

01;03

## **Фазовый переход жидкость—жидкость в водных растворах n-углеводородов и амфифилов**

© Ю.А. Миргород

Курский государственный технический университет

E-mail: yu\_mirgorod@mail.ru

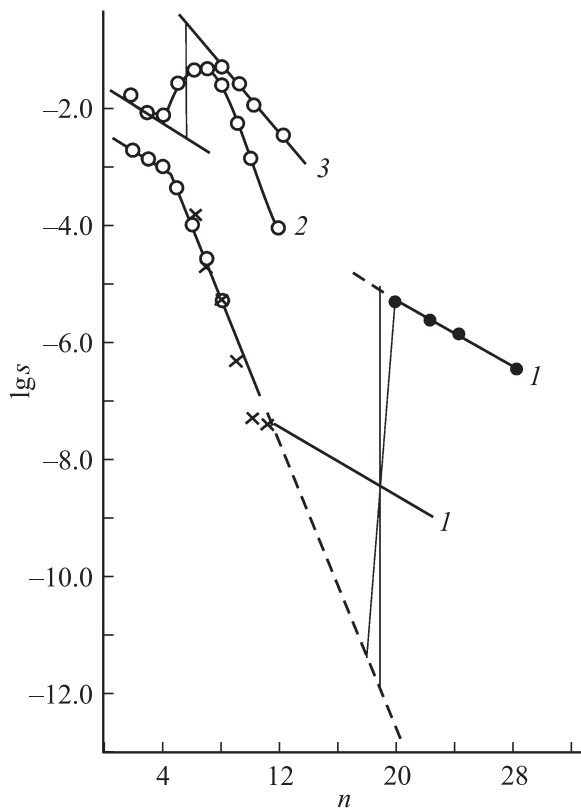
*Поступило в Редакцию 12мая 2010 г.*

Исследованы фазовые переходы в ансамблях кластеров воды в водных растворах n-углеводородов C11–C28 и амфифилов C2–C12 в зависимости от концентрации и размера молекул. Определен критический размер кластера воды, соответствующий примерно объему молекулы ундекана, запускающий фазовый переход, который в свою очередь формирует бистабильные мицеллы амфифилов.

В последние десять лет увеличился интерес к фазовым переходам жидкость—жидкость (LL-переход). Обнаружен LL-переход между флюидами малой и большой плотности фосфора. Методами молекулярной динамики и Монте-Карло интенсивно исследуются LL-переходы в ограниченной воде в нанопорах, между твердыми стенками, в переохлажденной воде в связи с их большим значением в биологии, геохимии, технике [1]. Мы исследуем LL-переходы в водных растворах углеводородов, амфифильных молекул. К последним относятся поверхностно-активные вещества (ПАВ). LL-переход происходит в тонком слое воды вокруг углеводородных групп ПАВ, в концентрационной зоне их агрегации, когда проявляются их практически важные свойства: моющее действие, смачивание, пенообразование и др.

По теории [2] фазовый переход в ансамбле малых систем имеет свою специфику. Трудность экспериментального доказательства существования фазового LL-перехода в воде состоит в малой чувствительности физических методов измерения состояния воды в наносистемах. В данной работе представлены экспериментальные доказательства существования LL-перехода в ансамбле наносистем воды.

Рассмотрим процесс растворения нормальных углеводородов в воде. Его делят на два процесса: образование полости в воде определенного

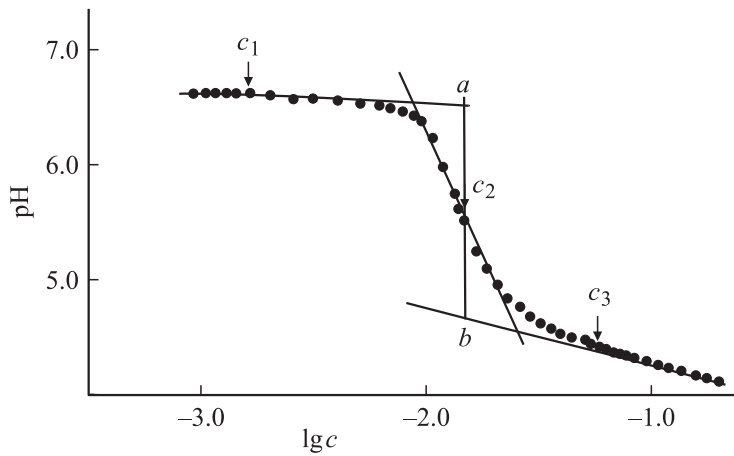


**Рис. 1.** Зависимость логарифма истинной растворимости (молярная концентрация) АТХ и растворимости *n*-углеводородов в зависимости от длины цепи: 1 — углеводороды, 2 — АТХ, 3 — ККМ<sub>1</sub> АТХ.

размера и взаимодействие вытолкнутых из полости молекул воды с поверхностью углеводорода. Эту совокупность молекул воды будем называть кластером или малой системой. Образование кластеров увеличивает растворимость углеводородов в воде [3]. Поведение воды в кластерах в настоящее время не выяснено и является предметом дискуссий. Например, считают, что структура и динамика молекул поверхностной воды при комнатной температуре подобна переохла-

жденной воде [4]. По нашему мнению, размер кластеров коррелирует с размером растворенной молекулы. Вокруг *n*-углеводородов формируются „чистые“ кластеры, не искаженные влиянием гидрофильных групп амфифилов. Растворимость углеводородов в воде удобно представить в виде  $\lg s = f(n)$ , где *s* — растворимость углеводорода в mol/l, а *n* — число метиленовых групп (рис. 1). Все данные растворимости взяты из независимых источников [5]. Величина  $\lg s$  пропорциональна энергии Гиббса растворения и гидратации углеводородов. Для *n*-углеводородов C2–C4 изображен  $\lg s$  газов. Если бы C2–C4 растворялись в жидком состоянии, то их  $\lg s$  легла бы на такую же жидких углеводородов C5–C11. Как видно из рис. 1, растворимость C12–C18 увеличивается, начиная с C11, так как  $\lg s = f(n)$  меняет тангенс наклона. Сетка H-связей воды уже не может интегрировать в себе большие молекулы углеводородов и выталкивает их в макрофазу. Происходит LL-переход в ансамбле кластеров воды между их состояниями при концентрациях, которые располагаются на прерывистой и сплошной линиях. LL-переход формирует зародыши жидкой фазы углеводорода. Мы рассчитали [5] инкременты термодинамических функций на метиленовую группу в процессе LL-перехода для C12–C18 ( $\Delta G_{\text{CH}_2}^0 = -1.4$ ,  $\Delta H_{\text{CH}_2}^0 = 5.8$ ,  $T\Delta S_{\text{CH}_2}^0 = 7.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Инкременты не зависят от стандартного состояния раствора и поэтому удобны для расчета в различных процессах. Процесс можно рассматривать как переход между двумя состояниями ансамблей кластеров воды. LL-переход сопровождается увеличением энтальпии и энтропии кластеров воды. Растворимость углеводородов C20–C28 (рис. 1) увеличивается еще больше, чем C12–C18. Температура плавления  $T_m$  эйкозана C20 равна 36°C. Возможно, твердые при 25°C углеводороды C20–C28 выталкиваются водой в виде „пачек“ молекул, которые можно уподобить контактными ассоциатам, обсуждаемым далее.

Идентифицировать LL-переход и определить его параметры можно, растворяя в воде амфифилы *s*-алкилизотиуроний хлориды  $\text{RSC}(\text{NH}_2)_2\text{Cl}$  (АТХ) и измеряя свойство воды (водородный показатель). Ошибка в определении pH не превышает  $\pm 0.05$ . Исследуемая функция  $\text{pH}(\lg c)$  для всех АТХ не монотонна, а имеет несколько особых точек (рис. 2). Первая особая точка  $c_1$  на  $\text{pH}(\lg c)$  у АТХ C8–C12 соответствует истинной растворимости АТХ без ассоциации углеводородными группами, т. е. гидрофобного взаимодействия. Средняя концентрация  $c_2$  — критической концентрации мицеллообразования (ККМ<sub>1</sub>), когда образуются

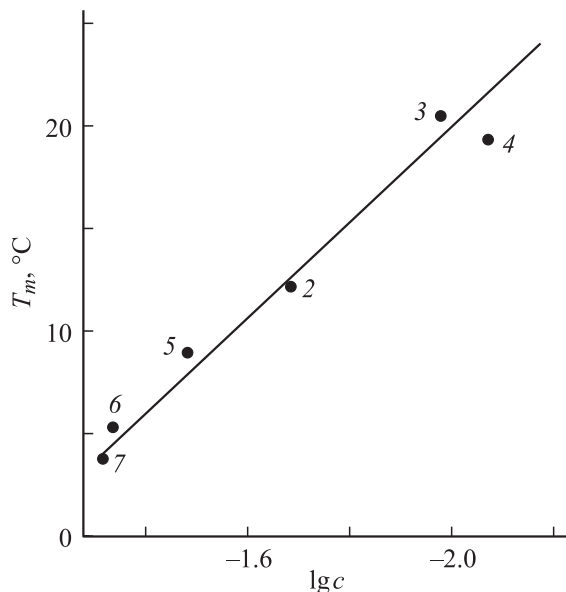


**Рис. 2.** Зависимость pH от логарифма молярной концентрации водного раствора *s*-децилтиоуроний хлорида при 25°C.  $c_1$  — концентрация начала LL-перехода,  $c_2$  — средняя концентрация LL-перехода,  $c_3$  — концентрация окончания LL-перехода.

сферические мицеллы. Третья  $c_3$  — ККМ<sub>2</sub>, когда образуются цилиндрические мицеллы. Степень кооперативности LL-перехода  $d \lg a(\text{H}^+)/d \lg c$  (где  $-\lg a(\text{H}^+)$  — отрицательный логарифм активности  $\text{H}^+$  или pH) увеличивается пропорционально увеличению  $n$ , т.е. размеру кластера воды. Добавление неорганического электролита NaCl сдвигает  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$  в сторону меньших концентраций и увеличивает глубину фазового перехода  $ab$ .

По функциям pH ( $\lg c$ ) для каждого члена гомологического ряда АТХ мы получили зависимость логарифма концентраций особых точек от  $n$  (рис. 1). Зависимость имеет s-образный характер. Эта зависимость дает право сделать вывод о том, что природа LL-перехода зависит не только от числа кластеров (концентрации АТХ), но и от их размера. Кроме того, в системах есть устойчивые и неустойчивые состояния. Можно предполагать, что LL-переход от устойчивого состояния у АТХ С2–С4 эволюционирует через неустойчивые состояния АТХ С5–С6 к новому устойчивому состоянию АТХ С7–С12.

Напомним, что прогнозирует теория [2] для фазовых переходов в ансамбле малых систем. Малая система в ансамбле может быть в



**Рис. 3.** Корреляция логарифма истинной растворимости АТХ с  $T_m$  кристаллических гидратов (клатратов) карбоксилатов тетрабутиламмония. Номера точек соответствуют числу метиленовых групп в соединениях.

положении или А, или В. В малой системе при переходе не должна существовать поверхность раздела, иначе вносится неблагоприятный фактор Больцмана. Область перехода рассматривается как композиция двух простых состояний А и В. Термодинамические параметры ансамбля малых систем в области перехода есть линейные комбинации термодинамических параметров ансамбля в состоянии А и состоянии В, например:

$$(\partial G/\partial p)_{N,T} = \bar{V} = p_A \bar{V}_A + p_B \bar{V}_B,$$

где  $G$  — энергия Гиббса ансамбля,  $N$ ,  $\bar{V}$  — объем ансамбля,  $p_A = N_A/N$  — вероятность системы быть в положении А, а  $p_B = 1 - p_A$  — вероятность системы быть в положении В. Экстенсивные свойства кластеров значительно флуктуируют по сравнению со средним распределением в макросистеме.

Рассмотрим природу LL-переходов в наших системах. В термодинамике гидратообразования углеводородов используют термин „давление диссоциации гидрата“, под которым следует понимать минимальное значение давления углеводорода, при котором гидрат еще сохраняет термодинамическую стабильность. Зная давление диссоциации гидрата, можно вычислить изменение энергии Гиббса в процессе образования гидрата. Аналогично для АТХ С2–С6 под  $c_1$  можно понимать минимальную концентрацию, при которой гидрат АТХ сохраняет еще свою стабильность в растворе. Если природа гидратной воды около углеводородной группы в растворе и в клатратном кристаллическом гидрате одинакова, тогда между  $\lg c_1$  и  $T_m$  кристаллических гидратов другого, подобного АТХ, гомологического ряда должна быть корреляция. Нами показано (рис. 3), что корреляция между  $\lg c_1$  АТХ и  $T_m$  кристаллических гидратов (клатратов) карбоксилатов тетрабутиламмония выполняется для С2–С6. Следовательно, можно считать, что LL-переход соответствует „плавлению“ кластеров. Начиная с С4  $T_m$  уменьшается, а с середины перехода по длине цепи АТХ, т. е. примерно с С7, природа LL-перехода меняется (рис. 1). Не впадая в спекуляцию, можно сказать, что свойства LL-перехода меняются из-за его зависимости от концентрации и размеров кластеров или объемов растворенной молекулы. Критический объем молекулы равен объему ундекана С11 или амфифилов с С7. Амфифилы с углеводородным радикалом С7, гидрофильной группой и одной молекулой воды, связанной химической связью с ней, примерно равны объему н-углеводорода С11.

Нами показано [6], что LL-переход формирует две разные структуры мицеллы амфифилов С7–С12: контактную ( $\Delta G_{\text{CH}_2(\text{M})}^0 = -3.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), и гидратированную ( $\Delta G_{\text{CH}_2(\text{M})}^0 = -1.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Вода не усиливает межмолекулярного взаимодействия метиленовых групп ПАВ в мицелле по сравнению с дисперсионным взаимодействием в жидком углеводороде. Другими словами, вклад воды в межмолекулярное взаимодействие имеет место в двух структурах мицеллы и приводит к суммарному эффекту термодинамических функций со своим статистическим весом  $\Delta G_{\text{CH}_2(\text{M})}^0 = -3.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_{\text{CH}_2(\text{M})}^0 = 1.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $T\Delta S_{\text{CH}_2(\text{M})}^0 = 4.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Вода „группирует“ молекулы ПАВ в два типа мицелл. При этом она меняет свое межмолекулярное взаимодействие таким образом, чтобы сосуществовать с мицеллами, углеводородные группы которых взаимодействуют особым образом:  $\Delta G_{\text{CH}_2}^0$  этого взаимодействия равно  $\Delta G_{\text{CH}_2}^0$  дисперсионного взаимодействия в жидком

углеводороде, но имеет другую, особую природу благодаря LL-переходу. Интересно, что у эйкозана средняя точка LL-перехода по длине цепи лежит на  $\lg s$  углеводородов C12–C18 (рис. 1). Можно полагать, что при этой концентрации формируется гидратированный ассоциат, а вблизи концентрации растворимости C20–C28 — контактный.

В заключение рассмотрим, как полученные результаты согласуются с общей теорией разделения фаз. Истинная растворимость амфифилов лежит на бинадали, а  $\text{ККМ}_1$  — на спинодали, так как при этой концентрации коэффициент взаимной диффузии амфифилов и воды достигает минимума. Как видно на рис. 1, бинадаль и спинадаль стягиваются в одну критическую точку для  $n$ -углеводорода C11 и амфифила C7. Это означает, что в ансамбле нанокластеров воды размером ундекана при определенной их концентрации, температуре и давлении можно достичь критического состояния.

## Список литературы

- [1] Stanley H.E. // *Z. Phys. Chem.* 2009. V. 223. P. 939.
- [2] Hill D.G. *Thermodynamic of small system.* N.Y.: W.A. Benjamin, 1963. V. 1.
- [3] Mirgorod Yu.A. // *Russ. J. Phys. Chem.* 2002. V. 76. P. 130.
- [4] Zanotti J.M., Bellissent-Funel M.C., Kolesnikov A.I. // *Eur. Phys. J. Topics.* 2007. V. 141. P. 227.
- [5] Mirgorod Yu.A. // *J. Struct. Chem.* 2009. V. 50. P. 456.
- [6] Mirgorod Yu.A. // *J. Struct. Chem.* 2008. V. 49. P. 889.