

УДК 532.73

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
УГЛЕВОДОРОДОВ C₁₂—C₁₈

© 2009 Ю.А. Миргород*

*Курский государственный университет**Статья поступила 30 июля 2008 г.*

Построены термодинамические циклы, включающие инкременты $\Delta G_{\text{CH}_2}^0$, $\Delta H_{\text{CH}_2}^0$, $T\Delta S_{\text{CH}_2}^0$ процессов растворения, испарения, гидрофобной гидратации углеводородов C₅—C₉ и переноса из пара ($\Delta G_{\text{CH}_2}^0 = -0,7$ кДж·моль⁻¹, $\Delta H_{\text{CH}_2}^0 = 2,9$ кДж·моль⁻¹, $T\Delta S_{\text{CH}_2}^0 = 3,6$ кДж·моль⁻¹) и воды ($\Delta G_{\text{CH}_2}^0 = -1,4$ кДж·моль⁻¹, $\Delta H_{\text{CH}_2}^0 = 5,8$ кДж·моль⁻¹, $T\Delta S_{\text{CH}_2}^0 = 7,2$ кДж·моль⁻¹) в мицеллы углеводородов C₁₂—C₁₈. Образование бистабильных гидратированных мицелл C₁₂—C₁₈ объясняется переходом между двумя состояниями порядок—беспорядок в ансамбле малых (нано) систем воды. Обсуждаются предсказываемые теорией флуктуации экстенсивных параметров малых систем и критические явления.

Ключевые слова: углеводороды C₅—C₉ и C₁₂—C₁₈, мицеллы, термодинамические циклы, гидрофобное взаимодействие, бистабильная структура.

Знания о природе растворимости и структуры водных растворов углеводородов необходимы при анализе процессов загрязнения воды, почвы [1], нефтедобычи, понимания процессов гидрофобной гидратации и гидрофобного взаимодействия. Так, до сих пор не ясно [2], обусловлено ли уменьшение энтропии в процессе гидрофобной гидратации водой или замедлением торсионных колебаний в молекулах углеводородов.

Растворимость жидких *n*-углеводородов в воде исследовали в работах [3—7]. Растворимость при 298 К постепенно уменьшается с увеличением молярного объема, который пропорционален числу атомов углерода в молекуле алкана. Это постепенное уменьшение растворимости с увеличением числа атомов углерода (*N_C*) описывается уравнением [7]

$$\ln x_{hc} = -3,9069 - 0,518N_C \quad (1)$$

для $5 \leq N_C \leq 9$.

Хотя растворимость продолжает уменьшаться для $N_C > 10$ [5], данные, представленные на рис. 1, указывают на значительный их разброс и изменение зависимости $\ln x_{hc}(N_C)$ для $N_C > 11$. Эти изменения растворимости *n*-углеводородов C₁₂—C₁₈ объясняют образованием мицелл. Образование таких микрофаз может значительно увеличить кажущуюся (неравновесную) растворимость [8, 9]. С другой стороны, явление может быть результатом перехода *n*-углеводородов C₁₂—C₁₈ в "сжатые" конформации, которые уменьшают поверхность контакта алканов с водой и делают их растворимость в воде больше, чем прогнозирует уравнение (1). Такие конформационные переходы обсуждались для полимеров в плохих растворителях [10].

В данной работе с помощью метода сдвоенных термодинамических циклов энергий Гиббса процессов растворения и мицеллообразования на метиленовую группу $\Delta G_{\text{CH}_2}^0$ приводятся доводы в пользу единой точки зрения на это явление.

* E-mail: yu_mirgorod@mail.ru

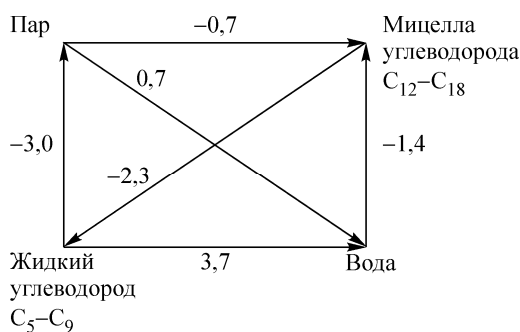
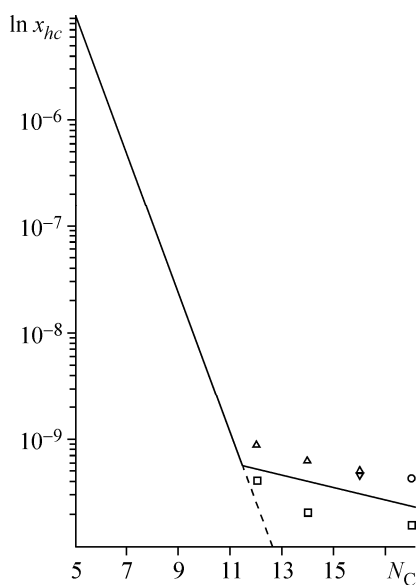


Рис. 1 (слева). Зависимость натурального логарифма растворимости (в мольных долях) n -углеводородов C₅—C₉ и C₁₂—C₁₈ от числа атомов углерода.

Прямая линия для C₅—C₉ построена по уравнению (1). Прямая линия для C₁₂—C₁₈ построена по усредненным данным [2]

Рис. 2 (справа). Термодинамические циклы инкрементов $\Delta G_{\text{CH}_2}^0$ (кДж·моль⁻¹) процессов растворения, испарения и гидрофобной гидратации n -углеводородов C₅—C₉ и переноса из пара воды в мицеллы C₁₂—C₁₈

Предположим, что если молекулы алканов вступают в внутримолекулярное гидрофобное взаимодействие, они переходят из цепочной в "сжатую" конформацию. Если молекулы алканов вступают в межмолекулярное гидрофобное взаимодействие, то образуются мицеллы алканов. При равновесии химические потенциалы углеводородов в растворе μ_P и в мицелле μ_M равны

$$\mu_P = \mu_M,$$

или

$$\mu_P^0 + RT \ln S_{12} = \mu_M^0 + RT \ln a_M.$$

Считая мицеллу микрофазой чистого углеводорода, можно принять ее активность равной единице. Тогда получим

$$\mu_M^0 - \mu_P^0 = RT \ln S_{12}, \quad (2)$$

где S_{12} — растворимость n -алкана C₁₂—C₁₈. По уравнению (2) и зависимости $\Delta G^0(N_C)$ были рассчитаны $\Delta G_{\text{CH}_2}^0$. Для этого усредняли данные трех исследований [2] (см. рис. 1). Инкремент оказался неожиданно малым, $\Delta G_{\text{CH}_2}^0 = -0,7$ кДж·моль⁻¹. Так, $\Delta G_{\text{CH}_2}^0$ мицеллообразования ПАВ равен $-3,0$ кДж·моль⁻¹, сольбилизации n -углеводородов в контактной мицелле $-3,7$ кДж·моль⁻¹, а в гидратированной $-1,4$ кДж·моль⁻¹ [11]. Отрицательный знак инкремента $\Delta G_{\text{CH}_2}^0$ принят в соответствии с увеличением растворимости алканов C₁₂—C₁₈ по сравнению с процессом поведения алканов C₅—C₉ с $N_C = 12$ —18.

Для объяснения явления обратимся к объединенным термодинамическим циклам растворения и мицеллообразования (рис. 2). Энергия Гиббса растворения жидких алканов C₅—C₉ рассчитана по уравнению (2). Энергия Гиббса испарения алканов C₅—C₉ получена по уравнению

$$\Delta G_g^0 = RT \ln P,$$

где P — давление насыщенного пара алкана [12]. Инкременты, представленные на рис. 2, не зависят от стандартного состояния систем и поэтому удобны для включения в термодинамические циклы. Четырехугольный цикл состоит из двух треугольных. Левый соответствует процессу растворения алканов C₅—C₉, а правый — процессу мицеллообразования алканов C₁₂—C₁₈. Инкременты, соответствующие испарению, растворению алканов C₅—C₉ и мицеллообразованию алканов C₁₂—C₁₈ — экспериментальные величины. Остальные рассчитаны из термодинамического цикла. Как видно из рис. 2, инкремент $\Delta G_{\text{CH}_2}^0$ растворения алканов C₅—C₉

3,7 кДж·моль⁻¹ ($\Delta H_{\text{CH}_2}^0 = 2,7$ кДж·моль⁻¹, $T\Delta S_{\text{CH}_2}^0 = -1,6$ кДж·моль⁻¹) включает инкремент испарения 3,0 кДж·моль⁻¹ ($\Delta H_{\text{CH}_2}^0 = 5,0$ кДж·моль⁻¹, $T\Delta S_{\text{CH}_2}^0 = 3,0$ кДж·моль⁻¹) и гидрофобной гидратации 0,7 кДж·моль⁻¹ ($\Delta H_{\text{CH}_2}^0 = -2,9$ кДж·моль⁻¹, $T\Delta S_{\text{CH}_2}^0 = -3,6$ кДж·моль⁻¹). Гидрофобная гидратация наступает при концентрации, которую можно получить из уравнения (1), подставив в него количество атомов углерода, равное одному из алканов C₅—C₉. На этой границе для углеводов C₁₂—C₁₈ (на рис. 1 показано пунктиром) начинается переход от полной гидрофобной гидратации (0,7 кДж·моль⁻¹) к границе полной гидрофобной дегидратации (-0,7 кДж·моль⁻¹), т.е. гидрофобному взаимодействию. Эту концентрацию получают из уравнения (2). Растворы алканов C₁₂—C₁₈ в таком процессе выигрывают $\Delta G_{\text{CH}_2}^0 = -1,4$ кДж·моль⁻¹.

Это соответствует "чистому" межмолекулярному гидрофобному взаимодействию [11]. Оно сопровождается $\Delta H_{\text{CH}_2}^0 = 5,8$ кДж·моль⁻¹ и $T\Delta S_{\text{CH}_2}^0 = 7,2$ кДж·моль⁻¹, т.е. ослаблением Н-связи и увеличением энтропии воды. Далее видим, что при переносе метиленовой группы из пара в мицеллу будет получен выигрыш в энергии -0,7 кДж·моль⁻¹, а при переносе таковой из мицеллы в чистый жидкий алкан C₅—C₉ -2,3 кДж·моль⁻¹. Термодинамический цикл одинаков с термодинамическим циклом гидратационного гидрофобного взаимодействия ПАВ [11].

Термодинамический цикл не может однозначно подтвердить одну из структур углеводов C₁₂—C₁₈: "сжатую" мономолекулярную конформацию или ассоциат из молекул углеводов, разделенных молекулами воды с измененной структурой по сравнению с гидрофобной гидратацией. Выбор между этими структурами можно сделать, сравнивая энергетические барьеры внутреннего вращения в углеводородах для одной связи 12,2—18,5 кДж·моль⁻¹ [13] с инкрементом -1,4 кДж·моль⁻¹. Как видно, для сжатия молекулы углеводорода необходимы большие энергии.

Таким образом, перед образованием жидкой фазы из раствора углеводороды C₁₂—C₁₈ образуют ассоциаты из молекул, разделенных молекулами воды. Для интерпретации процесса образования этих структур, обусловленных структурой воды, мы привлекаем теорию перехода между двумя состояниями в ансамбле малых систем воды [14, 15]. Малой системой является совокупность n молекул структурированной воды, окружающих молекулы углеводов C₁₂—C₁₈. Представим ансамбль из N малых (нано) систем с "окружающими переменными" n , x , T , где T — температура. Каждая малая система в предлагаемой модели может находиться в состоянии A , когда молекулы воды структурированы с инкрементом 0,7 кДж·моль⁻¹, или в B , когда молекулы воды деструктурированы с инкрементом -0,7 кДж·моль⁻¹. Эти инкременты получаются при переносе метиленовой группы из пара углеводорода в воду и из пара в мицеллу (см. рис. 2). Как утверждает теория [14], переход порядок—беспорядок с возмущающей переменной концентрацией x обычно растянут (см. рис. 1). Там, где происходят плавные переходы, велика роль флуктуаций экстенсивных параметров, наблюдаются неустойчивости. Область перехода рассматривается как композиция двух простых состояний A и B , т.е. система бистабильна. Физическая причина, по которой промежуточное состояние малой системы из n молекул воды с двумя состояниями A и B у одной молекулы углеводорода C₁₂—C₁₈ неустойчиво, заключается в том, что между молекулами воды в малой системе будет существовать поверхность раздела, которая дает избыточную поверхностную энергию Гиббса.

При концентрациях вдали от критической точки и области перехода между двумя состояниями распределение экстенсивного параметра $P(V)$ малой системы воды имеет единственный пик около \bar{V} (рис. 3, а). Для макроскопической системы он характеризует отклонение от средней величины экстенсивного параметра. Для малых (нано) систем воды флуктуации V около \bar{V} становятся значительными. На середине перехода $P(V)$ имеет два отдельных равных пика с одинаковыми площадями (см. рис. 3, б). Такая концентрация в растворах алканов C₁₂—C₁₈ находится посередине между границами предельной гидрофобной гидратации и дегидратации (см. рис. 1). Она не фиксируется методом растворимости. Фиксируется концентрация, при ко-

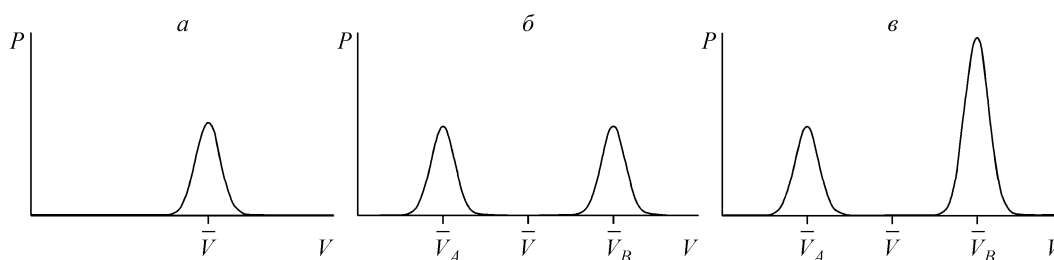


Рис. 3. Распределение экстенсивных параметров малых (нано) систем (без численных значений) особой структуры воды n -углеводородов C₁₂—C₁₈ около средних величин: *a* — при концентрации вдали от критической точки и перехода между двумя состояниями; *б* — на середине перехода между двумя состояниями порядок—беспорядок ближней структуры воды у поверхности C₁₂—C₁₈; *в* — вблизи появления жидкой фазы C₁₂—C₁₈

торой все малые системы воды находятся в состоянии \bar{V}_B . На рис. 3, *в* представлена ситуация вблизи предельного состояния \bar{V}_B .

Переход порядок—беспорядок происходит в области концентраций между спинодально и бинадально. Для алканов C₅—C₉ они совпадают, а в критической точке (концентрации x_{hc}) для C₁₁ они расходятся (см. рис. 1). Эта область концентрации углеводородов C₁₂—C₁₈ является критической [16], а раствор может применяться в качестве эффективного растворителя в процессе экстракции. Особенность околокритического состояния вещества создает уникальные возможности для реализации путей извлечения, разделения и концентрирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бродский Е.С., Савчук С.А. // Журн. аналит. химии. — 1998. — **53**. — С. 1238.
2. Tsonopoulos C. // Fluid Phase Equilibria. — 1999. — **156**. — P. 21.
3. Baker E.G. // Science. — 1959. — **129**. — P. 871.
4. Franks F. // Nature. — 1966. — **210**. — P. 87.
5. Sutton C., Calder J.A. // Environ. Sci. Technol. — 1974. — **8**. — P. 654.
6. Yoshida F. Yamane T. // Biotechnol. Bioeng. — 1971. — **13**. — P. 691.
7. Shaw D.G. Hydrocarbons with Water and Seawater: Part I. Hydrocarbons C₅ to C₇; Part II. Hydrocarbons C₈ to C₃₆, Vol. 37 and 38, IUPAC Solubility Data Series, Pergamon Press, Oxford. — 1989.
8. Peake E., Hodgson G.W. // J. Amer. Oil Chem. Soc. — 1966. — **43**. — P. 215.
9. Peake E., Hodgson G.W. // Ibid. — 1967. — **44**. — P. 696.
10. Szleifer I., O'Toole E.M., Panagiotopoulos A.Z. // J. Chem. Phys. — 1992. — **97**. — P. 6802.
11. Миргород Ю.А. // Журн. структур. химии. — 2008. — **49**. — С. 920.
12. Миргород Ю.А. // Журн. общей химии. — 2005. — **75**. — С. 36.
13. Волькенштейн М.В. Биофизика. — М.: Наука, 1988.
14. Hill T.L. Thermodynamic of small system. V. 1. — N. Y., Amsterdam: Benjamin, 1963.
15. Миргород Ю.А. // Журн. общей химии. — 1994. — **64**. — С. 189.
16. Юркин В.Г. // Успехи химии. — 1995. — **64**. — С. 237.