

УДК 541.1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. А. ПЧЕЛИН

**О ГИДРОФОБНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯХ В ПРОЦЕССЕ
АДСОРБЦИИ ДИФИЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ***(Представлено академиком П. А. Ребиндером 11 XI 1971)*

Гидрофобные взаимодействия в растворах имеют особое значение в связи со специфической ролью структуры воды (^{1-3, 5}). Это относится и к адсорбции поверхностноактивных молекул на границе водный раствор / воздух. Поведение молекул п.а.в. в водной среде определяется как полярными группами, так и не полярными радикалами, а именно характером их взаимодействия с водой. Взаимодействие полярных групп с водой изучено значительно подробнее, чем поведение воды вблизи неполярных радикалов. Руководствуясь принципом независимости поверхностного действия Ленгмюра (⁴), мы сосредоточим внимание только на неполярных группах дифильных молекул, оставляя за полярными группами их роль как фактора, увеличивающего растворимость в воде молекулы в целом.

Таким образом, молекулы п.а.в., растворяясь в воде, образуют как бы раствор углеводорода, концентрация которого может варьировать в широких пределах. Из теории гидрофобных взаимодействий известно, что углеводороды, растворяясь в воде, вызывают сильное понижение энтропии системы ΔS вследствие возникновения дополнительных водородных связей (образование упорядоченных зон «кластеров») (¹). Реакцией системы на понижение ΔS является ее самопроизвольная перестройка, направленная на максимальное сокращение поверхности контактов неполярных групп с водой. Такая перестройка достигается двумя путями: выталкиванием неполярных групп на поверхность раствора (адсорбция) и объединение (слипание) неполярных радикалов в агрегаты (мицеллообразование). Чем больше длина углеводородной цепи, тем больше образуется Н-связей (кластеров) в воде и тем легче эти цепи будут выталкиваться на поверхность, т. е. тем выше будет поверхностная активность вещества. Тепловое движение молекул воды препятствует выталкиванию и в результате устанавливается адсорбционное равновесие.

В данной работе была поставлена задача выяснить роль гидрофобных взаимодействий в процессе адсорбции простейших дифильных молекул из их водных растворов. Критерием являлась зависимость адсорбции от температуры. Известно, что гидрофобные взаимодействия, в противоположность всем другим видам слабых взаимодействий, имеют эндотермический характер и усиливаются с повышением температуры (¹⁻³).

В качестве примера, мы воспользовались данными Ребиндера (⁶) для поверхностной активности *n*-капроновой кислоты в водных растворах. Эти данные нами были дополнительно обработаны.

На рис. 1 приведено семейство σ (поверхностное натяжение) — *C* (молярная концентрация)-кривых, которое отчетливо показывает, что повышение температуры приводит к усилению начального перегиба (*S*-образности) на изотермах. Перегиб на изотермах адсорбции ранее объяснялся взаимным ван-дер-ваальсовым притяжением углеводородных цепей в адсорбционном слое (^{7, 8}). Основываясь на положительной температуре зависимости этого эффекта (рис. 1) можно считать, что межмолекулярное притяжение в адсорбционном слое при малых концентрациях, когда углеводород-

ные цепи лежат на поверхности воды, объясняется гидрофобным взаимодействием. На модельных опытах нами было показано, что гидрофобные микро-частицы политрифторхлорэтилена, плавающие на поверхности воды, испытывают взаимное притяжение, усиливающееся при повышении температуры ⁽⁹⁾.

Далее была рассмотрена зависимость $FA/RT = f(F)$ от температуры. Значения FA/RT рассчитывались по уравнению Гиббса ⁽¹⁰⁾. Здесь $F = (\sigma_0 - \sigma)$ двухмерное давление; A — площадь на молекулу в поверхностном слое рассчитывалась по упрощенному уравнению Гиббса

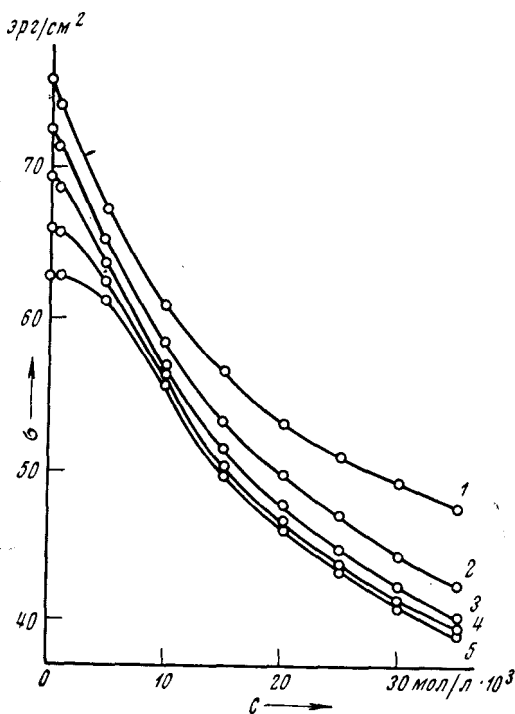


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения растворов *n*-капроновой кислоты от концентрации и температуры; 1 — 0°; 2 — 20°; 3 — 40°; 4 — 60°; 5 — 80° C

на 1 молекулу. С ростом концентрации температурная зависимость A быстро ослабевает и практически исчезает при $C = 0,0325$ мол/л (кривая 4). Значения A в этом случае близки к предельной величине, отвечающей вертикальной ориентации молекул в поверхностном слое. Так, при 20° и $C = 0,0325$ мол/л мы нашли $A = 31 \text{ \AA}^2$. Для конденсированных монослоев жирных кислот $A = 20,5 \text{ \AA}^2$, а для раствора *n*-гептиловой кислоты по данным ⁽¹⁰⁾, $A = 25 \text{ \AA}^2$. Несколько большие значения A , приведенные нами для *n*-капроновой кислоты, вероятно, связаны с неполным насыщением адсорбционного слоя.

Все приведенные данные по *n*-капроновой кислоте указывают на состояние адсорбционного слоя, которое аналогично состоянию реальных газов *. При повышении температуры благодаря гидрофобному взаимодействию усиливается межмолекулярное притяжение. В результате в поверхностном слое происходит образование агрегатов молекул (двухмерных мицелл),

* Что касается других гомологов ряда жирных кислот, то очевидно, что описанные здесь эффекты будут усиливаться с увеличением длины углеводородной цепи и ослабляться с ее уменьшением. Дифильные молекулы иной химической природы качественно должны вести себя аналогично с *n*-капроновой кислотой.

число которых увеличивается с повышением температуры. Таким образом, в адсорбционном слое уменьшается концентрация частиц — свободных кинетических элементов. Это, по-видимому, и находит свое отражение при расчете величины A по Гиббсу. Следовательно, физический смысл кривых рис. 3 (особенно кривых 1 и 2) состоит не в том, что повышение температуры приводит к увеличению площади на молекулу, а в том, что при этом происходит увеличение свободной поверхности воды в результате двухмерного мицеллообразования.

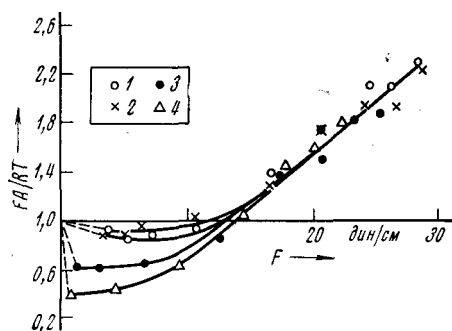


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость FA/RT от F для n -капроновой кислоты; 1 — 10° ; 2 — 20° ; 3 — 60° ; 4 — 80° C

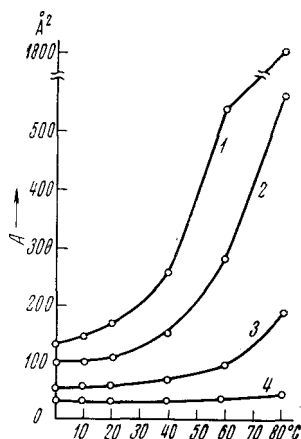


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость площади A , занимаемой молекулой n -капроновой кислоты в поверхностном слое от температуры и концентрации; 1 — $1,5 \cdot 10^{-3}$; 2 — $2,5 \cdot 10^{-3}$; 3 — $4,5 \cdot 10^{-3}$; 4 — $32,5 \cdot 10^{-3}$ мол/л

Вопрос о двухмерном мицеллообразовании уже давно поднимался (⁴, ¹¹, ¹²) в связи с изучением мономолекулярных слоев. Здесь не представляется возможным рассмотреть эти положения Лэнгмюра применительно к адсорбционным слоям. Необходимо лишь отметить, что мицеллообразование в адсорбционных слоях представляет большой интерес, так как касается образования межфазных слоев в биологических системах.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
9 XI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Nemethy, H. Scheraga, J. Chem. Phys., **36**, 3382, 3401 (1962). ² G. Nemethy, H. Scheraga, J. Phys. Chem., **66**, 1773 (1962). ³ G. Nemethy, Angew. Chem., **79**, 260 (1967). ⁴ J. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., **38**, 2222 (1916); Coll. Symp. Monogr., III, 48 (1925). ⁵ W. Kauzmann, Adv. Protein Chem., **14**, 1 (1959). ⁶ П. А. Ребиндер, ЖПФ, **1**, в. 1—4, 191 (1924). ⁷ А. Н. Фрумкин, Сборн. работ физико-химич. инст. им. Л. Я. Карпова, № 4, 56, 75 (1925). ⁸ А. Н. Фрумкин, А. Донде, Р. Кульверская, там же, № 5, 17 (1926). ⁹ В. А. Пчелин, ДАН, **194**, 621 (1970). ¹⁰ R. K. Schofield, E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. A, **109**, 57 (1925); **110**, 167 (1926). ¹¹ Н. К. Адам, Физика и химия поверхностей, М., 1947, стр. 95. ¹² D. L. Talmud, S. D. Ssuhowolskaja, Zs. phys. Chem., **154**, 277 (1931).