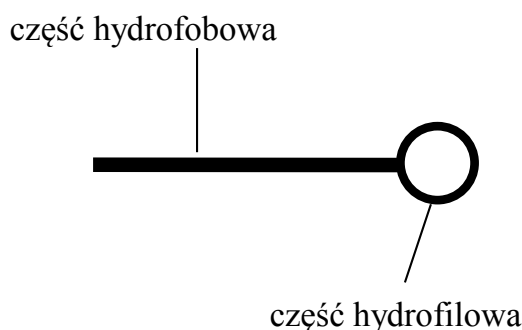


KRYTYCZNE STĘŻENIE MICELIZACJI SURFAKTANTU

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie krytycznego stężenia micelizacji (KSM) surfaktantu kationowego metodą konduktometryczną.

Podstawy teoretyczne

Zdolność surfaktantów (związków powierzchniowo czynnych) do tworzenia micel, czyli wielocząsteczkowych agregatów wynika z ich specyficznej budowy. Zawierają one fragment hydrofobowy oraz polarną grupę funkcyjną o charakterze hydrofilowym (Rys. 1).

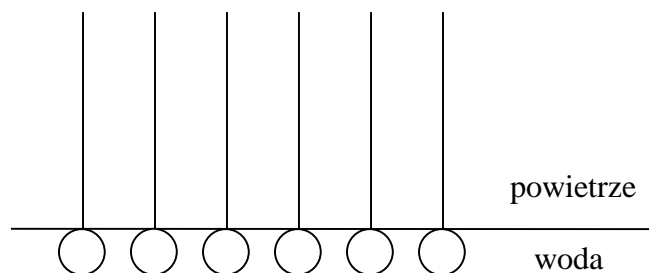


Rys.1. Ogólna budowa cząsteczki surfaktantu

Ze względu na rodzaj tej ostatniej wyróżniamy surfaktanty:

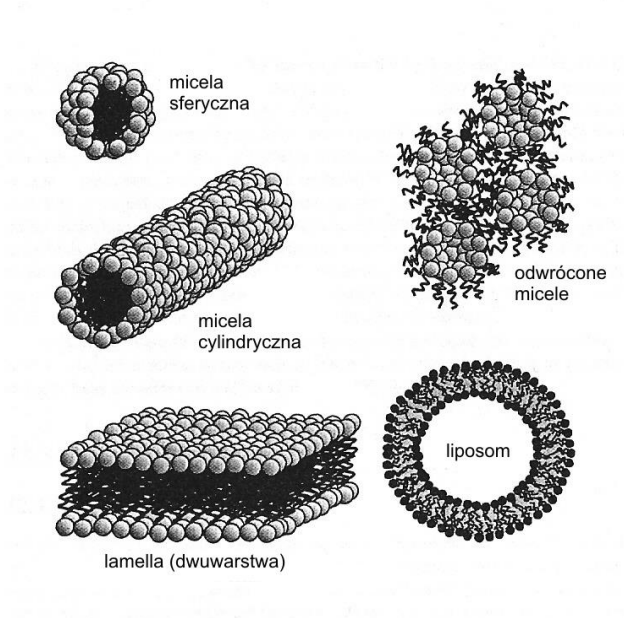
- 1) kationowe, np. czwartorzędowe sole amoniowe
- 2) anionowe, np. siarczan dodecylosodowy $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ (SDS)
- 3) o charakterze jonów obojnych (ang. *zwitterionic surfactants*)
- 4) niejonowe, np. alkohole posiadające łańcuch poli(oksoetylenowy)
 $RO(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2OH$

Surfaktanty zachowują się w specyficzny sposób w roztworze wodnym. Ugrupowanie o charakterze polarnym jest silnie solwatowane przez cząsteczki wody, natomiast reszta hydrofobowa nie wykazuje takiego powinowactwa. Odmienny charakter oddziaływań dwóch fragmentów cząsteczki z wodą prowadzi do tworzenia różnego typu uporządkowanych struktur. Jedną z nich jest monomolekularna warstwa na swobodnej powierzchni wody – część hydrofilowa skierowana jest do wnętrza fazy wodnej, natomiast hydrofobowa – w kierunku fazy gazowej (Rys. 2).



Rys. 2. Schemat monomolekularnej warstwy cząsteczek surfaktantu na granicy faz woda-powietrze.

W rozcieńczonych roztworach, poniżej wartości KSM (ang. *critical micelle concentration* – CMC) występują wyłącznie cząsteczki monomeryczne. Po osiągnięciu wartości KSM w głębi roztworu powstają tak zwane micelle. Części hydrofobowe grupują się tworząc wewnętrzny rdzeń agregatu, natomiast części hydrofilowe zwrócone są w kierunku fazy wodnej. Micelle mogą mieć różne kształty – najczęściej spotykane są micelle sferyczne, elipsoidalne i cylindryczne, liposomy oraz twory dwuwymiarowe, tzw. lamelle. (Rys. 3)



Rys.3. Typowe micelle tworzone przez surfaktanty (*Physics and Chemistry of Interfaces*, H.-J. Butt, M. Kappl, 2003 Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA)

Micelle sferyczne składają się przeciętnie z 30–100 molekuł i mają średnicę kilku nanometrów. Średnia liczba cząsteczek tworzących micellę nazywana jest liczbą agregacji miceli.

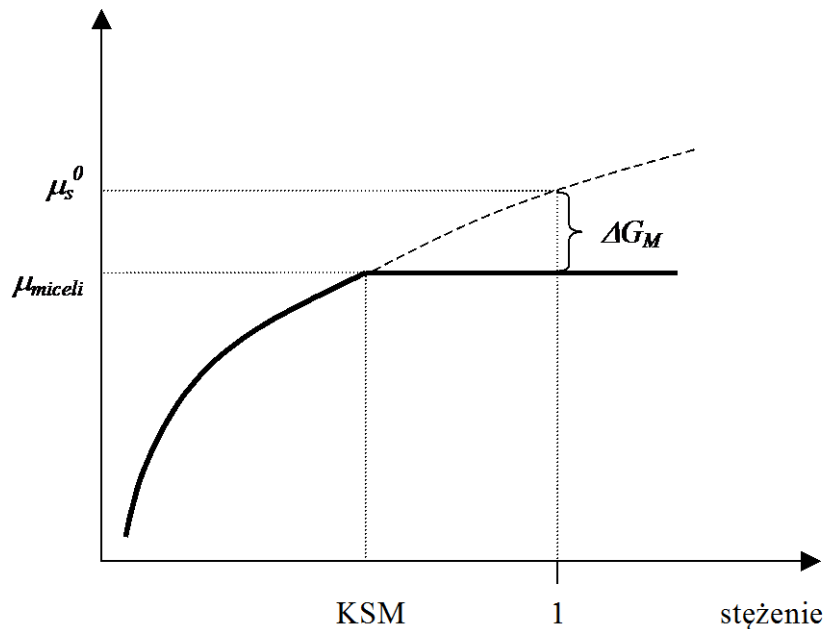
Termodynamika tworzenia miceli

Standardowa entalpia swobodna tworzenia miceli ΔG_M jest parametrem termodynamicznym charakteryzującym dany surfaktant i jest ściśle powiązana z wartością KSM.

Dla niskich stężeń surfaktantu (poniżej KSM) jego potencjał chemiczny (μ_s^r) zmienia się logarytmicznie ze stężeniem (przy założeniu doskonałości roztworu), co wyrażone jest równaniem (1) oraz przedstawione na Rys.4:

$$\mu_s^r = \mu_s^0 + RT \ln c \quad (1)$$

gdzie μ_s^0 - standardowy potencjał chemiczny surfaktantu w danym rozpuszczalniku (przyjmujemy, że stanem standardowym jest stężenie 1 mol/dm^3)



Rys. 4. Zależność potencjału chemicznego surfaktantu od stężenia.

Po osiągnięciu stężenia surfaktantu równego KSM w roztworze współistnieją cząsteczki rozpuszczone oraz tworzące micelle. W takiej sytuacji potencjały chemiczne dla stężenia KSM cząsteczek wolnych oraz tworzących micelle muszą być sobie równe (ze względu na termodynamiczny warunek równowagi):

$$\mu_{miceli} = \mu_s^r(c=KSM) \quad (2)$$

gdzie μ_{miceli} oznacza potencjał chemiczny surfaktantu tworzącego micelę, $\mu_s^r(c=KSM)$ oznacza potencjał chemiczny surfaktantu w roztworze (nie tworzącego miceli) przy stężeniu KSM .

Po podstawieniu $c = KSM$ do równania (1) otrzymujemy:

$$\mu_s^r(c=KSM) = \mu_s^0 + RT \ln KSM \quad (3)$$

Na podstawie zależności (2) i (3) otrzymujemy wyrażenie na potencjał chemiczny surfaktantu w miceli:

$$\mu_{miceli} = \mu_s^0 + RT \ln KSM \quad (4)$$

Zauważmy, że wartość μ_{miceli} w danej temperaturze (przynajmniej formalnie) jest stała (μ_s^0 oraz KSM są stałymi), a więc niezależna od stężenia. Przedstawione jest to schematycznie na Rys. 4.

Znając wyrażenie na μ_{miceli} możemy wyznaczyć standardową entalpię swobodną micelizacji ΔG_M .

Entalpia swobodna micelizacji równa jest różnicy potencjału chemicznego surfaktantu w miceli i standardowego potencjału chemicznego surfaktantu w roztworze:

$$\Delta G_M = \mu_{miceli} - \mu_s^0 \quad (5)$$

Podstawiając wyrażenie na μ_{miceli} z równania (4) otrzymujemy:

$$\Delta G_M = RT \ln KSM \quad (6)$$

Ustalając jako stan standardowy surfaktantu stężenie 1 mol/dm³ (przy założeniu oddziaływań między cząsteczkami takich jak w roztworze nieskończenie rozcieńczonym) ΔG_M oznacza pracę utworzenia miceli z (hipotetycznego) roztworu rzeczywistego o stężeniu 1 mol/dm³.

Równanie (6) spełnione jest dla miceli z surfaktantów niejonowych. Dla surfaktantów jonowych równanie to przyjmuje postać:

$$\Delta G_M = RT(1+\beta) \ln KSM \quad (7)$$

gdzie β – ułamek jonów zneutralizowanych przeciwjonami (tworzących pary jonowe)

Zastosowanie metody konduktometrycznej do wyznaczania KSM surfaktantów jonowych

Metoda konduktometryczna wykorzystuje inny charakter zależności przewodności roztworu surfaktantu dla dwóch zakresów stężeń, tj. poniżej i powyżej KSM. Efekt ten związany jest z różnym stopniem jonizacji substancji powierzchniowo czynnej poniżej oraz powyżej KSM. Dla rozcieńczonych roztworów ($c_s < KSM$) przewodność właściwa jest określona następującym wzorem:

$$\kappa = \kappa(\text{H}_2\text{O}) + l_1 c_s \quad (1)$$

gdzie κ – przewodność właściwa roztworu; $\kappa(\text{H}_2\text{O})$ – przewodność właściwa wody; c_s – stężenie surfaktantu; l_1 – współczynnik proporcjonalności.

Po osiągnięciu KSM część jonów współtworzących micelle tworzy pary jonowe z przeciwjonami. Stopień jonizacji α równy jest liczbie cząsteczek zjonizowanych w stosunku do liczby wszystkich cząsteczek. W związku ze zmniejszeniem się liczby nośników ładunku (jonów) przewodność właściwa jest opisana równaniem:

$$\kappa = \kappa_0 + l_2 c_S \quad (2)$$

gdzie κ_0 – punkt przecięcia prostej $\kappa = f(c_S)$ z osią rzędnych; l_2 – współczynnik proporcjonalności

Współczynnik l_2 równy jest iloczynowi stopnia jonizacji surfaktantu (α) oraz współczynnika l_1 :

$$l_2 = \alpha l_1 \quad (3)$$

Na podstawie powyższych zależności oraz definiując $\beta = 1 - \alpha$ otrzymujemy wyrażenie:

$$\beta = 1 - l_2 / l_1 \quad (4)$$

Wartość KSM może być wyznaczona jako punkt przecięcia prostych opisanych równaniami (1) oraz (2). Znając wartość KSM oraz β można wyznaczyć standardową entalpię swobodną micelizacji.

Do dyspozycji są wodne roztwory następujących surfaktantów kationowych:

Surfaktant	$c / \text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$
Bromek (heksadecylo)trimetyloamoniowy, $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}]\text{Br}$ (CTAB)	7,50
Chlorek (heksadecylo)trimetyloamoniowy, $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}]\text{Cl}$ (CTAC)	10,0
Bromek (tetradecylo)trimetyloamoniowy, $[\text{C}_{14}\text{H}_{29}(\text{CH}_3)_3\text{N}]\text{Br}$ (TTAB)	20,0

Wykonanie ćwiczenia

1. Włączyć termostat i nastawić temperaturę w uzgodnieniu z osobą prowadzącą ćwiczenie.
2. Odmierzyć pipetą miarową 50 cm³ wody destylowanej i wlać do termostowanego naczynia pomiarowego.
3. Włączyć konduktometr; po 5 min wprowadzić elektrodę do naczynia pomiarowego i zmierzyć kilkakrotnie przewodność właściwą wody, do osiągnięcia stałej wartości.
4. Włączyć mieszadło magnetyczne i dodać z biurety 1 cm³ roztworu surfaktantu o podanym stężeniu. Wybór badanej substancji należy uzgodnić z osobą prowadzącą ćwiczenie.
5. Po 2–3 min wyłączyć mieszadło i zanotować wskazanie konduktometru; ponownie włączyć mieszadło i powtarzać pomiary w odstępach 1 min (przy wyłączonym mieszadle) – do osiągnięcia stałej wartości.

6. Powtarzać czynności opisane w p. 4 i 5. Zakończyć pomiary po dodaniu 20 cm³ roztworu.
7. Wyłączyć termostat pamiętając o zakręceniu zaworu doprowadzającego wodę do chłodnicy!
8. Wyjąć elektrodę i opłukać starannie wodą destylowaną. Opróżnić naczynie pomiarowe, przemyć kilkakrotnie wodą destylowaną i na koniec acetonem.

Opracowanie wyników

1. Wykreślić zależność przewodności właściwej κ od stężenia surfaktantu.
2. Poprowadzić przez punkty pomiarowe dwie proste (dla punktów poniżej oraz powyżej KSM) i wyznaczyć ich parametry stosując metodę najmniejszych kwadratów. Z punktu przecięcia tych prostych wyznaczyć KSM.
3. Na podstawie wartości współczynników kierunkowych dwu prostych wyznaczyć parametr β .
4. Na podstawie uzyskanych danych obliczyć wartość standardowej entalpii swobodnej micelizacji. Porównać otrzymane wyniki z danymi literaturowymi.

Najistotniejsze zagadnienia do opracowania przed wykonaniem ćwiczenia:

- rodzaje surfaktantów
- struktura i wielkość miceli
- krytyczne stężenie micelizacji (KSM)
- zależność entalpii swobodnej micelizacji od KSM dla surfaktantów jonowych i niejonowych
- przewodność roztworów elektrolitów mocnych i słabych, przewodność roztworów elektrolitów, przewodność właściwa, przewodność molowa
- konduktometryczne wyznaczanie KSM.

Literatura

1. E. T. Dutkiewicz, *Fizykochemia powierzchni*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne.
2. H. Sonntag, *Koloidy*, PWN, W-wa 1982.
3. P. W. Atkins, *Podstawy chemii fizycznej*, PWN.