

Determinación de magnitudes termodinámicas de micelización en soluciones acuosas de un tensioactivo iónico

Universidad de Buenos Aires

Química Física II - 1^{er}C-2024

Juan Manuel Balderrama Abelleira, Maximiliano Stork, Patricio Parada

1. Introducción

Los tensioactivos, también conocidos como detergentes, son moléculas compuestas por dos partes, una cabeza polar y una cola apolar. Esta estructura le permite generar micelas, estructuras polimoleculares donde, en agua, las colas apolares se unen en el centro formando una esfera y las cabezas polares apuntan hacia afuera, esto se ve facilitado por el hecho de que la cabeza de la molécula es la parte mas voluminosa.

El SDS, dodecilsulfato sódico, es un tensioactivo aniónico compuesto por una cola de 12 carbonos y un sulfato como cabeza. Este, al ser un tensioactivo.

La conductividad eléctrica (κ) es una propiedad de las soluciones donde los electrolitos funcionan como portadores de carga entre puntos del espacio con diferente potencial eléctrico. La conductividad aumenta linealmente con la concentración de portadores de carga en la solución.

Debido a que la conductividad depende de los portadores, al formarse las micelas la conductividad de la solución debe cambiar. Este cambio sucede supera la concentración micelar crítica (CMC).

La CMC es la concentración a partir la cual el compuesto comienza a formar micelas de manera apreciable. Al agregar tensioactivo a una solución en esta concentración, como se ve en la **Figura 1**, se comienza a formar micelas, mientras que sucesivos aumentos de la concentración de tensioactivo **no afectan la concentración de tensioactivo libre**.

Como resultado, la conductividad de la solución tiene un quiebre al llegar a la CMC, ya que las micelas son portadores de carga menos eficientes que el tensioactivo libre.

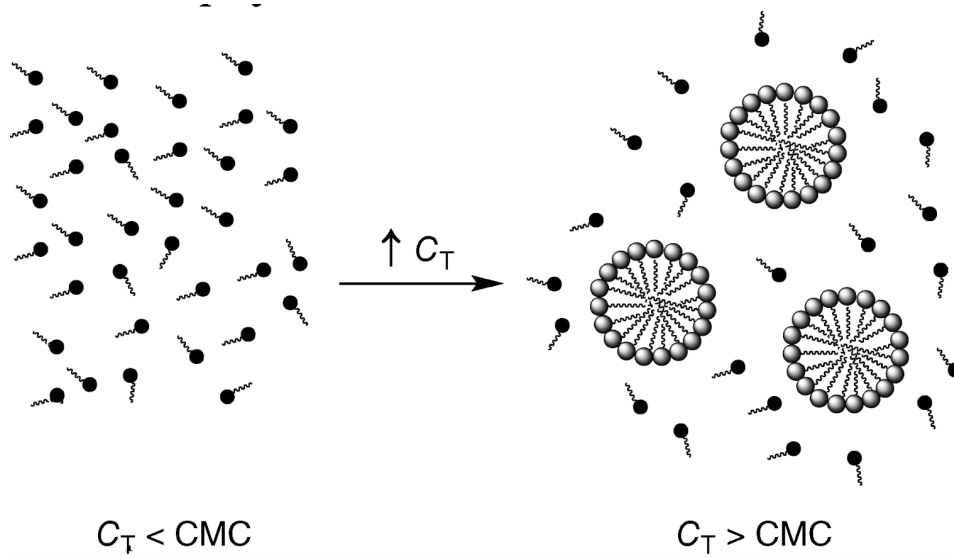


Figura 1: Esquematización del efecto de aumentar la concentración de tensioactivo por encima de la CMC

La conductividad de la solución se puede calcular como:

$$\kappa = C_{SC} (\lambda^s + \lambda^c) = P_1 C_{SC} \quad (1)$$

$$\kappa = CMC (\lambda^s + \lambda^c) + \frac{C_{SC} - CMC}{n} \lambda^{mic} + (C_{SC} - CMC) \alpha \lambda^c \quad (2)$$

Donde C_{sc} es la concentración de tensiactivo, α es el grado de ionización del SDS, n es la cantidad de monómeros que conforman la micela y λ es la conductividad iónica. Los superíndices s , c y mic hacen referencia a el surfactante/tensioactivo libre, su contraion y las micelas respectivamente.

La **Ecuación 1** a concentración de SMS menor a la CMC y la **Ecuación 2** a concentraciones mayores a la CMC.

Debido a que no conocemos λ^{mic} lo podemos aproximar usando la ley de Stokes, dado que las micelas poseen n moléculas de tensioactivo y un grado de ionización α , la

carga de las micelas es $z^{mic} = n\alpha$, también el radio de las micelas es desconocido pero se considera proporcional a $n^{1/3}$. Suponiendo que la aproximación que estas aproximaciones se cumplen para $n = 1$ es posible llegar a la **Ecuación 3** y reemplazando en la **ecuación 2** se obtiene la **ecuación 4**:

$$\frac{\lambda^{mic} n^{1/3}}{(n\alpha)^2} \approx \frac{\lambda^s 1}{(-1)^2} \quad (3)$$

$$\kappa = CMC (\lambda^s + \lambda^c - n^{2/3} \alpha^2 \lambda^s - \alpha \lambda^c) + (n^{2/3} \alpha^2 \lambda^s + \alpha \lambda^c) C_{SC} = q + P_2 C_{SC} \quad (4)$$

Como ya mencionado, la relación lineal de κ en función de C_{SC} presenta un punto de quiebre en $C_{SC} = CMC$. Esta relación lineal cumple con la **Ecuación 1** por debajo de la CMC y con las **Ecuación 4** por encima de la CMC.

A partir de estas ecuaciones se puede utilizar los datos de la pendiente previa al punto de quiebre (P_1) y posterior al punto de quiebre (P_2) para calcular el grado de ionización (α) de la solución según la **ecuación 5**:

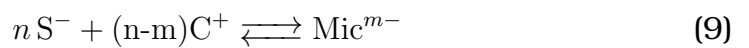
$$n^{2/3} \alpha^2 (P_1 - \lambda^c) + \alpha \lambda^c - P_2 = 0 \quad (5)$$

Para poder utilizar la **Ecuación 5** se debe obtener n a partir de la **Ecuación 6**, además suponiendo λ^c igual a su valor de dilución infinita y como el contraion del tensioactivo es sodio λ^c se puede calcular con la **Ecuación 7**.

$$T/^{\circ}C = -0,28n + 5,3 * 10^5 n^{-7/3} + 7,5 \quad (6)$$

$$\lambda_0^{Na} = 22,24 + 1,135(T/^{\circ}C) \quad (7)$$

Según el modelo de asociación cerrada, las micelas se forman por la asociación de un número esencialmente fijo, n , de moléculas. La formación y la ionización de la micela formada por un tensioactivo aniónico se pueden representar en base a los siguientes equilibrios:



$$k_{Mic} = \frac{[Mic^{m-}] C_0^{2n-m-1}}{[S^-]^n [C^+]^{n-m}} \quad (10)$$

Donce Mic es la micela formada por n moléculas de tensioactivo aniónico y $(n - m)$ contraiones positivos. C_0 es la concentración estándar (1M). Los coeficientes de actividad aniónicos se aproximan a 1, lo cual es una aproximación acertada cerca del CMC. La energía libre de Gibbs molar estandar de micelización, $\Delta_{mic}G^0$, puede expresarse, por mol de tensioactivo, como:

$$\Delta_{mic}G^0 = -\frac{RT}{n} \ln(K_{Mic}) \quad (11)$$

Reemplazando la constante de equilibrio en la **Ecuación 11**:

$$\Delta_{mic}G^0 = -\frac{RT}{n} \ln[Mic^{m-}] + RT \ln[S^-] + (1 - \alpha) RT \ln[C^+] \quad (12)$$

En este caso, n es muy grande, la constante de micelización no puede determinarse directamente midiendo las concentraciones. En este caso $\Delta_{mic}G^0$ puede aproximarse utilizando la CMC, cuando la concentración de tensioactivo alcanza la CMC y se comienzan a formar las primeras micelas, $[Mic^{m-}] < [S^-]$ y $[S^-] \approx [C^+] \approx CMC$. Como n es muy grande el primer termino de la **Ecuación 12** es despreciable y sumando los otros terminos:

$$\Delta_{mic}G^0 = RT(2 - \alpha) \ln CMC \quad (13)$$

Aplicando la ecuacion de Gibbs-Helmholtz a la **Ecuación 13** se puede despejar la entalpia molar estanda de micelación ($\Delta_{mic}H^0$) según la **ecuación 14**:

$$\Delta_{mic}H^0 = -RT^2 \left[(2 - \alpha) \left(\frac{\partial \ln CMC}{\partial T} \right) - \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right) \ln CMC \right] \quad (14)$$

Por último, se obtiene la entropía molar estandar de micelización ($\Delta_{mic}S^0$):

$$\Delta_{mic}G^0 = \Delta_{mic}H^0 - T \Delta_{mic}S^0 \quad (15)$$

Con todas estas aproximaciones es posible obtener α y los parámetros termodinámicos. Sin embargo, el radio de la micela escala con $n^{1/3}$, pero esto solo funciona para n grande, pero si $n = 1$, tensioactivo libre, esto deja de cumplirse. Al mismo tiempo, $\Delta_{mic}G^0$ se calcula en base a k_{mic} suponiendo coeficientes de actividad unitarios, esto deja de cumplirse a CMC altos.

2. *Materiales y Métodos*

- Se **usarán** 11 diluciones de SDS por encima y por debajo de la C_{mC} , 0.026 m, 0.021 m, 0.017 m, 0.014 m, 0.012 m, 0.005 m, 0.003 m, 0.003 m, 0.0021 m, 0.0014 m y 0.00035 m.
- Se calibra el conductímetro con dos soluciones estándar de cloruro de sodio.
- Se sumergen las soluciones en diferentes baños termoestabilizados a 10, 15, 20, 26.5, 35.5, 45.25, 52 y 60 °C.
- Medir la conductividad de todas las muestras, comenzando por la más diluida para evitar la contaminación de éstas por las más concentradas. Enjuagar el electrodo luego de cada medición y secar antes de sumergir.
- Se aproxima la desviación estándar del material de medición como la última cifra medible al no poder realizar realizar replicados.

3. *Resultados Experimentales y Discusiones*

3.1. CMC

Se midió y realizo un gráfico de la conductividad κ en función de la concentración de tensioactivo a diferentes temperaturas.

En la **Figura 2** se puede apreciar, tal y como era esperado, un punto de quiebre en la relación lineal entre κ y C_s . Este quiebre se da debido a la diferente eficiencia de transporte de carga entre las micelas y las moléculas de tensioactivo libre.

En la **Figura 3** se muestran las curvas de todas las conductividades de las soluciones a las diferentes temperaturas. Se realizó un ajuste lineal segun la **Ecuación 1** ($C_s < C_{mC}$) y la **Ecuación 4** ($C_s > C_{mC}$), luego se extrapolaron ambas rectas con el fin de obtener gráficamente el valor de CMC en la intersección o punto de quiebre. Los valores de CMC calculados se expresan en la **tabla 1**.

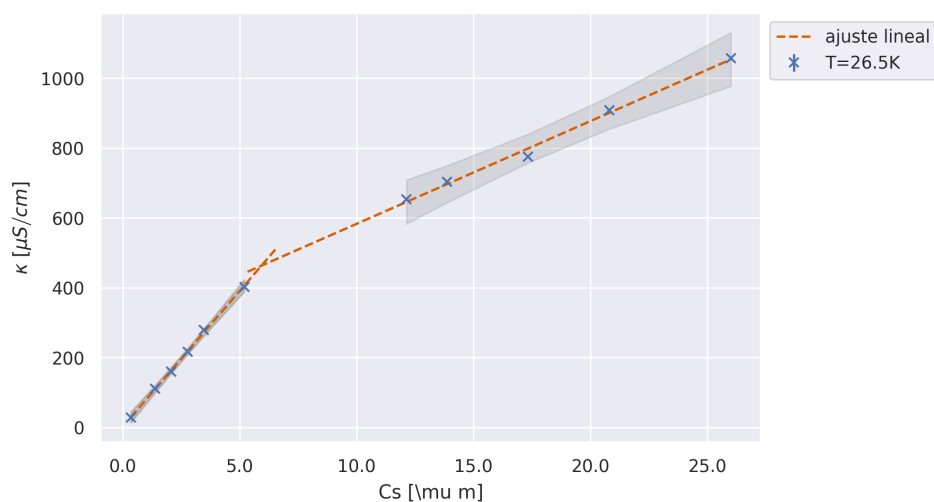


Figura 2: Ajuste lineal de κ en función de C_s

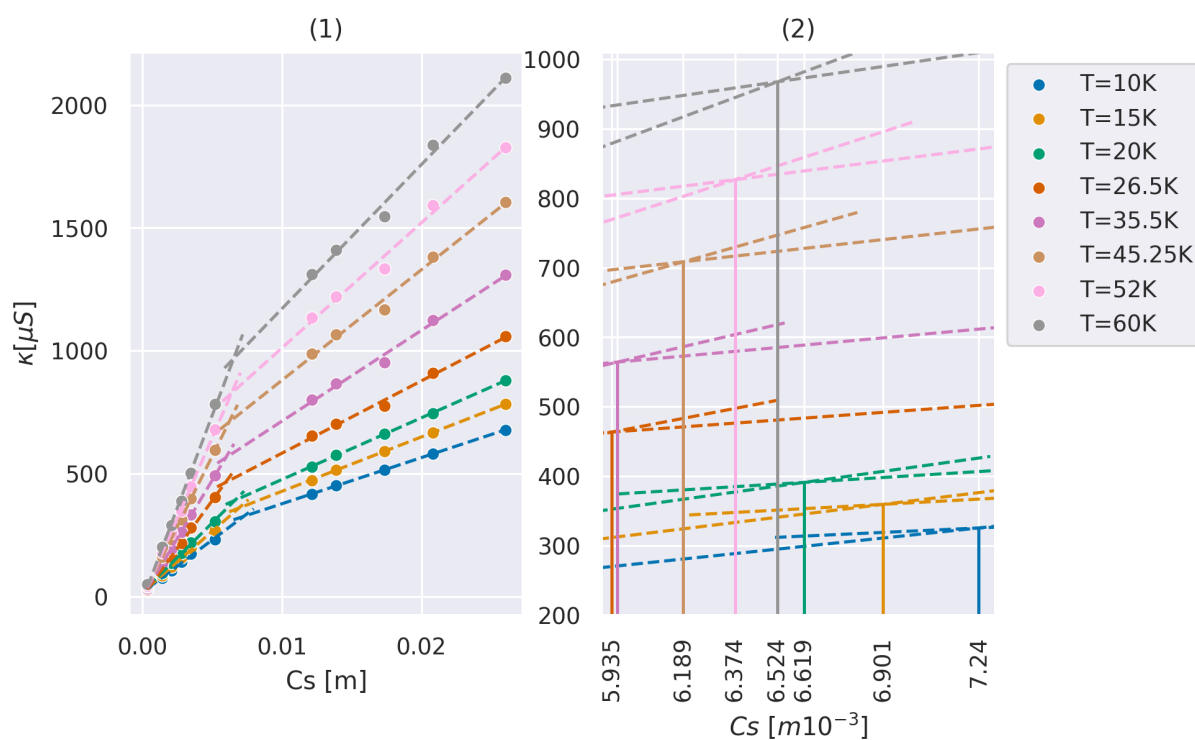


Figura 3: (1)Gráfico de conductividad en función de la concentración de tensioactivo.
(2)acercamiento a las intersecciones de las dos pendientes.

T [K]	CMC [$\frac{mg}{L}$]
283.0	7.2 ± 0.8
288.0	6.9 ± 0.7
293.0	6.6 ± 0.5
299.5	5.9 ± 0.9
308.5	6.0 ± 1.0
318.25	6.19 ± 1.01
325.0	6.4 ± 1.2
333.0	6.5 ± 1.3

Tabla 1: valores de CMC calculados

3.2. Parámetros Termodinámicos

3.2.1. Energía libre de Gibbs

Recordando la **ecuación 13**, para calcular la $\Delta_{mic}G^0$ es necesario estimar los valores de α para cada T de trabajo. Esto se logró obteniendo las raíces de la **ecuación 5** pero como se puede observar en la **figura 4** esta función no presenta raíz real para dos de las temperaturas de trabajo. Por lo cual no se pudo calcular valores de α para dichas temperatura, lo que impide obtener las parámetros termodinámicos correspondientes.

Esto puede deberse a:

- Error en el procesamiento de datos o adquisición.
- alguna de las suposiciones no resulta correcta para esas condiciones experimentales. Lo cual descartamos pues en la bibliografía recomendada[1].

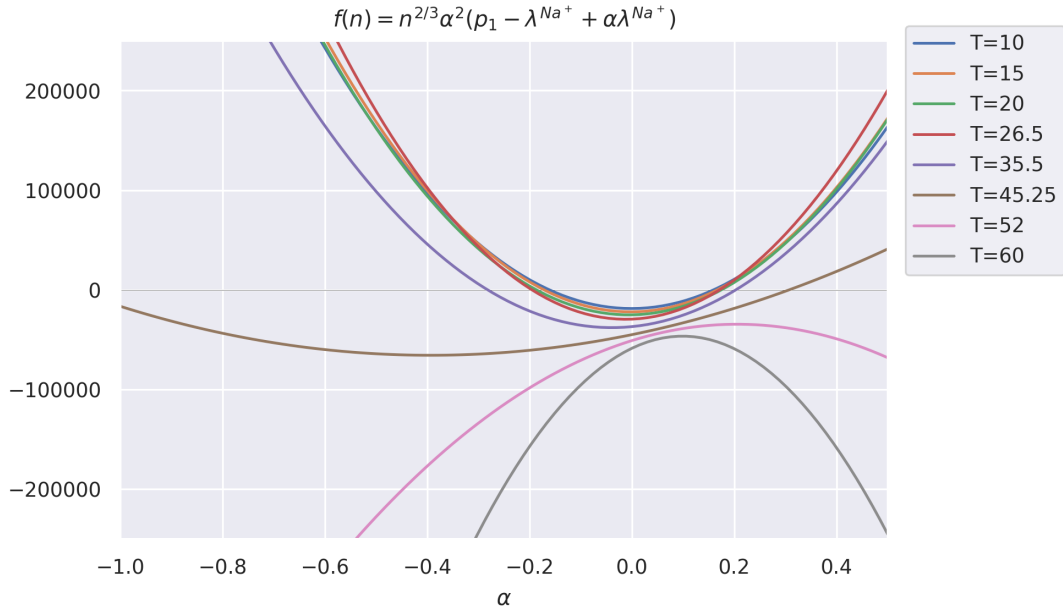


Figura 4: Gráfico de la ecuación 5 a las temperaturas de trabajo

3.2.2. Entalpía

Recordando la **ecuación 14**, para calcular la $\Delta_{mic}H^0$ es necesario calcular la $\Delta_{mic}G^0$ como se detallo anteriormente.

$$\Delta_{mic}H^0 = -RT^2 \left[(2 - \alpha) \left(\frac{d \ln CMC}{dT} \right) - \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) \ln CMC \right] \quad (14)$$

Para obtener $\frac{\partial \ln CMC}{\partial T}$ se graficó el $\ln CMC$ en función de la temperatura de trabajo como se muestra en la **figura 5** y se derivó el analíticamente el polinomio resultante del ajuste.

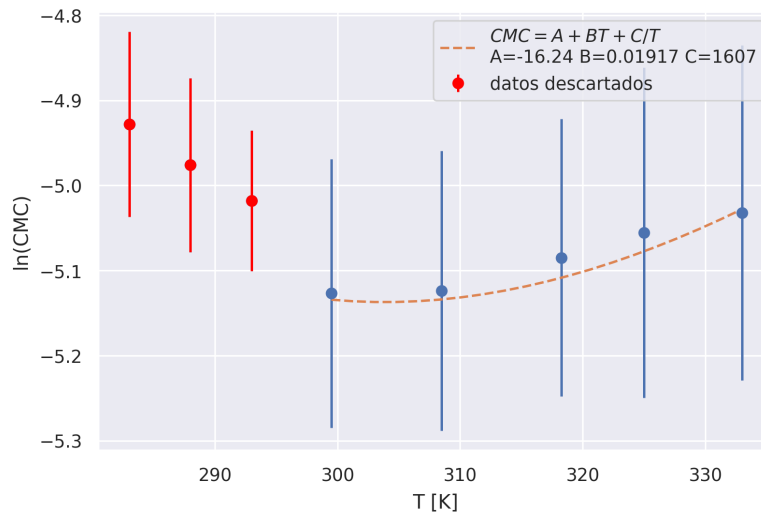


Figura 5: $\ln(CMC)$ en función de T ajustado por el polinomio $\ln(CMC) = A + B.T + C/T$

Debido a la amplia diferencia entre la serie de datos experimental y los entregados por el docente se **descartaron estos últimos** y se utilizó el valor de $\frac{\partial \ln CMC}{\partial T}$ obtenido para calcular la $\Delta_{mic}H^0$ a $T < 300K$. Si bien esto no es correcto se decidió intentarlo para fines didácticos.

A partir de las α calculadas se realizó el ajuste lineal de α en función de la temperatura para obtener $\frac{\partial \alpha}{\partial T}$ de la pendiente como se muestra en la **figura 6**.

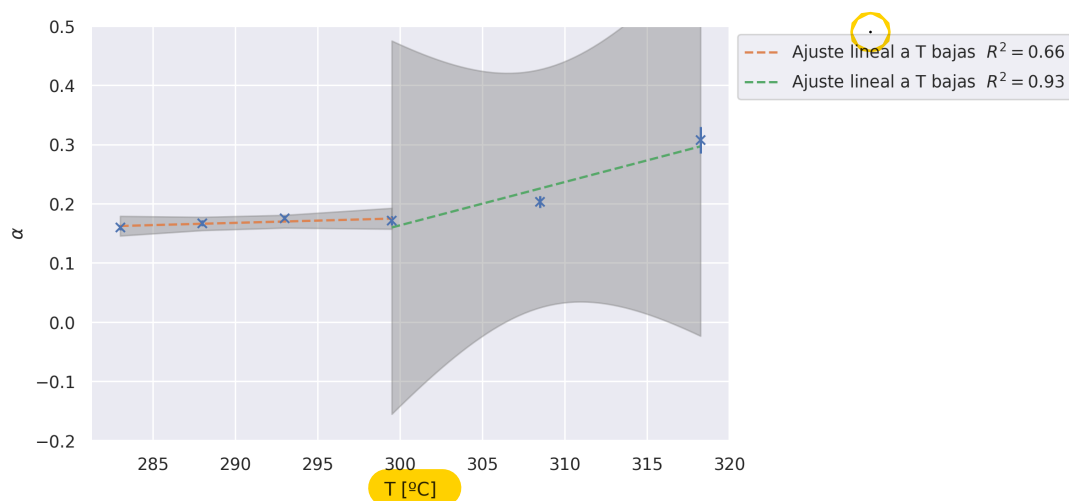


Figura 6: Ajuste lineal de α en función de la temperatura

Ya que al tener en cuenta las α experimentales y entregadas por el docente pareciera ser posible ajustarlas por un polinomio se decidió usar ambas series de valores por separado para obtener otra estimación de los parámetros termodinámicos a modo de réplica. Siguiendo las indicaciones de la guía de trabajos prácticos se ajustó cada serie de datos por una ecuación lineal, siendo su pendiente la $\frac{\partial \alpha}{\partial T}$.

Finalmente, con los valores obtenidos se calculó $\Delta_{mic}H^0$ y $\Delta_{mic}S^0$ con la ecuación **14** y **15** respectivamente. Estos valores se detallan en la **tabla 2**.

T [K]	$\Delta_{mic}G^0 [KJ/mol]$	$\Delta_{mic}H^0 [KJ/mol]$	$\Delta_{mic}S^0 [KJ/mol]$
283.0	-21 ± 0.5	-1.4 ± 100	0.07 ± 0.5
288.0	-22 ± 0.5	-2.3 ± 100	0.068 ± 0.5
293.0	-22 ± 0.4	-3.3 ± 100	0.065 ± 0.4
299.5	-23 ± 0.8	-9.6 ± 200	0.046 ± 0.7
308.5	-24 ± 0.9	-12 ± 200	0.039 ± 0.8
318.25	-23 ± 1	-14 ± 200	0.029 ± 0.8

Tabla 2: Parámetros termodinámicos calculados

Como se aprecia en la **figura 7**, la $\Delta_{mic}G^0$ es negativa, en cada temperatura, por lo tanto en las temperaturas de trabajo la formación de micelas es un proceso espontáneo tal y como era esperado. Además, comparando con $\Delta_{mic}S^0$ y $\Delta_{mic}H^0$ se puede considerar que la $\Delta_{mic}G^0 = -22.5 \pm 0.8$ [KJ/mol], el cual coincide con el valor bibliográfico[1] de -22.6 [KJ/mol].

Este comportamiento de la $\Delta_{mic}G^0$ se debe a que la contribuciones de las variaciones entálpicas y entrópicas se contrarrestan entre sí.

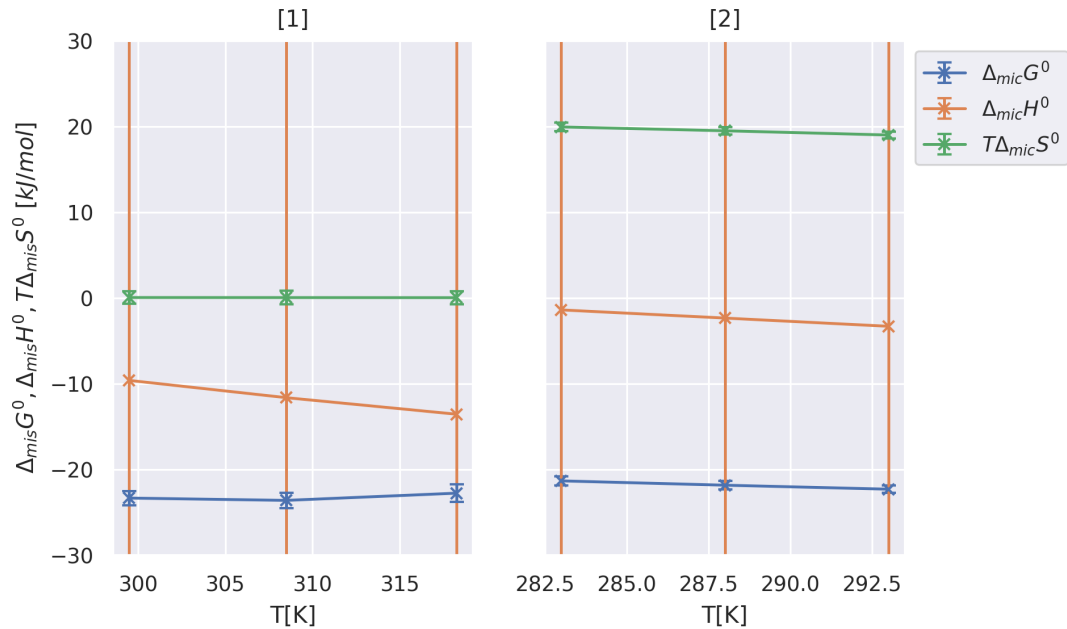


Figura 7: Parámetros termodinámicos en función de la temperatura.[1] datos experimentales, [2] datos entregados por el docente

Por otro lado, $T\Delta_{mic}S^0 > 0$ pese a que el proceso consiste en la formación de una estructura polimérica **ordena**. Esto sucede porque alrededor de la región lipofílica de las

moléculas de tensioactivo libre las moléculas de agua forman un sistema de solvatación altamente ordenado, que pasan a ser moléculas "libres" luego de que se forma la micela al disminuirse interacciones agua-SDS hidrofóbico.

4. Conclusiones

Se logró calcular la CMC en a distintas temperaturas dando los valores expresados en la tabla 1.

Si bien no se pudo estimar un valor del grado de ionización (α) para $T = 52$ y 60 °C el valor de $\Delta_{mic}G^0$ calculado (-22.5 ± 0.8 [KJ/mol]) coincide con el bibliográfico[1] (-22.6 [KJ/mol]).

5. Bibliografía

- [1] Juan P. Marcolongo y Martín Mirenda. "Thermodynamics of Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) Micellization: An Undergraduate Laboratory Experiment". En: *Journal of Chemical Education* 88.5 (feb. de 2011), págs. 629-633. ISSN: 1938-1328. DOI: 10.1021/ed900019u. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/ed900019u>.

6. Apéndice

6.1. Propagación de errores

$$\lambda_0^{Na} = 22,24 + 1,135(T/^{\circ}C)$$

$$\varepsilon_{\lambda_0^{Na}} = \left| \frac{\partial \lambda_0^{Na}}{\partial T} \right| \varepsilon_T = |1,135| \varepsilon_T \quad (16)$$

$$\begin{aligned}
CMC &= \frac{o_1 - o_2}{p_1 - p_2} \\
\varepsilon_{CMC} &= \left| \frac{\partial CMC = \frac{o_1 - o_2}{p_1 - p_2}}{\partial o_1} \right| \varepsilon_{o_1} + \left| \frac{\partial CMC = \frac{o_1 - o_2}{p_1 - p_2}}{\partial o_2} \right| \varepsilon_{o_2} + \left| \frac{\partial CMC = \frac{o_1 - o_2}{p_1 - p_2}}{\partial p_1} \right| \varepsilon_{p_1} + \left| \frac{\partial CMC = \frac{o_1 - o_2}{p_1 - p_2}}{\partial p_2} \right| \varepsilon_{p_2} \\
&= \frac{\varepsilon_{o_1}}{|p_1 - p_2|} + \frac{\varepsilon_{o_2}}{|p_1 - p_2|} + \varepsilon_{p_1} \left| \frac{o_1 - o_2}{(p_1 - p_2)^2} \right| + \varepsilon_{p_2} \left| \frac{o_1 - o_2}{(p_1 - p_2)^2} \right|
\end{aligned} \tag{17}$$

$$\begin{aligned}
\alpha &= \frac{-\lambda \pm \sqrt{\lambda^2 + 4n^{2/3}(p_1 - \lambda)p_2}}{2n^{2/3}(p_1 - \lambda)} \\
\varepsilon_\alpha &= \left| \frac{\partial \alpha}{\partial \lambda} \right| \varepsilon_\lambda + \left| \frac{\partial \alpha}{\partial n} \right| \varepsilon_n + \left| \frac{\partial \alpha}{\partial p_1} \right| \varepsilon_{p_1} + \left| \frac{\partial \alpha}{\partial p_2} \right| \varepsilon_{p_2} \\
&= \frac{\varepsilon_{o_1}}{\left| \left(\lambda_{na}^2 - 4n^{\frac{2}{3}}p_2(\lambda_{na} - p_1) \right)^{0.5} \right|} + \varepsilon_{o_2} \left| \frac{\frac{1,0\lambda_{na} - 2,0n^{\frac{2}{3}}p_2}{\left(\lambda_{na}^2 - 4n^{\frac{2}{3}}p_2(\lambda_{na} - p_1) \right)^{0.5}} - 1}{2n^{\frac{2}{3}}(\lambda_{na} - p_1)} + \frac{\lambda_{na} - \left(\lambda_{na}^2 - 4n^{\frac{2}{3}}p_2(\lambda_{na} - p_1) \right)^{0.5}}{2n^{\frac{2}{3}}(\lambda_{na} - p_1)^2} \right| \\
&\quad + \varepsilon_{p_1} \left| \frac{\frac{2}{3}p_2}{n \left(\lambda_{na}^2 + 4n^{\frac{2}{3}}p_2(-\lambda_{na} + p_1) \right)^{0.5}} - \frac{-\lambda_{na} + \left(\lambda_{na}^2 + 4n^{\frac{2}{3}}p_2(-\lambda_{na} + p_1) \right)^{0.5}}{3n^{\frac{5}{3}}(-\lambda_{na} + p_1)} \right| \\
&\quad + \varepsilon_{p_2} \left| \frac{p_2}{(\lambda_{na} - p_1) \left(\lambda_{na}^2 - 4n^{\frac{2}{3}}p_2(\lambda_{na} - p_1) \right)^{0.5}} - \frac{\lambda_{na} - \left(\lambda_{na}^2 - 4n^{\frac{2}{3}}p_2(\lambda_{na} - p_1) \right)^{0.5}}{2n^{\frac{2}{3}}(\lambda_{na} - p_1)^2} \right|
\end{aligned} \tag{18}$$

$$\Delta_{\text{mic}}G^0 = RT(2 - \alpha)\ln(CMC)$$

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{\Delta_{\text{mic}}G^0} &= \left| \frac{\partial \Delta_{\text{mic}}G^0}{\partial T} \right| \varepsilon_T + \varepsilon_{\Delta_{\text{mic}}G^0} = \left| \frac{\partial \Delta_{\text{mic}}G^0}{\partial \alpha} \right| \varepsilon_\alpha + \varepsilon_{\Delta_{\text{mic}}G^0} = \left| \frac{\partial \Delta_{\text{mic}}G^0}{\partial CMC} \right| \varepsilon_{CMC} \\
&= \left| \frac{\Delta_{\text{mic}}G^0}{T} \right| \varepsilon_T + \left| \frac{-\Delta_{\text{mic}}G^0}{2 - \alpha} \right| \varepsilon_{\alpha} + \left| \frac{RT(2 - \alpha)}{CMC} \right| \varepsilon_{CMC}
\end{aligned} \tag{19}$$

$$\begin{aligned}
\Delta_{\text{mic}}H^0 &= -RT^2 \left[(2 - \alpha) \frac{\partial \ln(CMC)}{\partial T} - \frac{\partial \alpha}{\partial T} \ln(CMC) \right] \\
\varepsilon_{\Delta_{\text{mic}}H^0} &= \left| \frac{\partial \Delta_{\text{mic}}H^0}{\partial T} \right| \varepsilon_T + \left| \frac{\partial \Delta_{\text{mic}}H^0}{\partial \alpha} \right| \varepsilon_\alpha + \left| \frac{\partial \Delta_{\text{mic}}H^0}{\partial \ln CMC} \right| \varepsilon_{\ln CMC} + \left| \frac{\partial \Delta_{\text{mic}}H^0}{\partial \frac{\partial \alpha}{\partial T}} \right| \varepsilon_{\frac{\partial \alpha}{\partial T}} + \left| \frac{\partial \Delta_{\text{mic}}H^0}{\partial CMC} \right| \varepsilon_{CMC} \\
&= \left| \frac{2\Delta_{\text{mic}}H^0}{T} \right| \varepsilon_T + \left| RT^2 \frac{\partial \ln CMC}{\partial T} \right| \varepsilon_\alpha + \left| -RT^2(2 - \alpha) \right| \varepsilon_{\ln CMC} + \left| RT^2 \ln CMC \right| \varepsilon_{\frac{\partial \alpha}{\partial T}} \\
&\quad + \left| \frac{RT^2 \frac{\partial \alpha}{\partial T}}{CMC} \right| \varepsilon_{CMC}
\end{aligned} \tag{20}$$