

МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)  
Физтех-школа биологической и медицинской физики

## Лабораторная работа по физической химии

Адсорбция и мицеллообразование в растворах  
ПАВ: определение ККМ по измерению  
электропроводности и поверхностного  
натяжения

Выполнила студентка группы Б06-103:  
Фитэль Алена

# 1 Введение

## Цели работы:

- Освоение методик определения критической концентрации мицеллообразования ионогенных и неионогенных ПАВ по измерениям электропроводности и поверхностного натяжения растворов.
- Оценка степени ионизации мицелл ионогенных ПАВ по результатам кондуктометрических измерений.
- Построение изотермы поверхностного натяжения и адсорбции ПАВ на поверхности раствор/воздух. Определение площади, занимаемой молекулой ПАВ в насыщенном адсорбционном слое.
- Исследование влияния температуры и электролитов на мицеллообразование в растворах ПАВ.

## 2 Теоретические сведения

### 2.1 Кондуктометрический метод

Рассмотрим зависимость удельной электропроводности  $\kappa$  от концентрации ионогенного ПАВ на примере SDS (анионный ПАВ):

- При  $C < KKM$  мицеллы не образуются:

$$\kappa = \lambda_{Na}[Na^+] + \lambda_{DS}[DS^-] = (\lambda_{Na} + \lambda_{DS})[SDS] \quad (1)$$

где  $\lambda_{Na}$ ,  $\lambda_{DS}$  - соответствующие эквивалентные электропроводности.

- При  $C > KKM$  начинают образовываться мицеллы.

$$\kappa = \lambda_{Na}[Na^+] + \lambda_{DS}[DS^-] + \lambda_{mic}[mic^-] \quad (2)$$

где:  $[Na^+]$ ,  $[DS^-]$  - концентрации свободных ионов (не в мицелле),  $[mic^-]$  - концентрация мицелл. Пусть:

- $N$  - число агрегаций (количество молекул, из которых образуется 1 мицелла ПАВ)
- $M$  - число  $Na^+$ , связанных с мицеллой. Тогда заряд мицеллы  $-(N - M)$
- $\alpha = \frac{N-M}{N}$  - степень ионизации мицеллы

Тогда:

- $[DS^-] = KKM$
- $[Na^+] = KKM + \alpha N[mic^-]$ , где  $\alpha N[mic^-]$  - число  $[Na^+]$ , не связанных с мицеллами
- $\lambda_{mic} = \alpha N \lambda_{DS}$ , так как  $\alpha N$  - число  $DS^-$  в мицелле, не связанных с  $Na^+$
- $[mic^-] = \frac{[SDS] - KKM}{N}$ , так как  $[SDS]$  - полная концентрация молекул ПАВ,  $KKM$  - концентрация свободных молекул ПАВ. На  $N$  делим потому, что в 1 мицелле  $N$  молекул ПАВ

Подставляя полученные выражения в (2) получаем:

$$\begin{aligned}\kappa &= \lambda_{Na}(\text{KKM} + \alpha N \frac{[SDS] - \text{KKM}}{N}) + \lambda_{DS}\text{KKM} + \alpha N \lambda_{DS} \frac{[SDS] - \text{KKM}}{N} = \\ &= [SDS]\alpha(\lambda_{Na} + \lambda_{DS}) + \text{KKM}(\lambda_{Na} - \alpha\lambda_{Na} + \lambda_{DS} - \alpha\lambda_{DS}) = \\ &= [SDS]\alpha(\lambda_{Na} + \lambda_{DS}) + (1 - \alpha)\text{KKM}(\lambda_{Na} + \lambda_{DS})\end{aligned}$$

В итоге при  $C > \text{KKM}$

$$\kappa = [SDS]\alpha(\lambda_{Na} + \lambda_{DS}) + (1 - \alpha)\text{KKM}(\lambda_{Na} + \lambda_{DS}) \quad (3)$$

Значит, график зависимости  $\kappa(C)$  выглядит следующим образом (уравнение (1) при  $C < \text{KKM}$  и (3) при  $C > \text{KKM}$ )

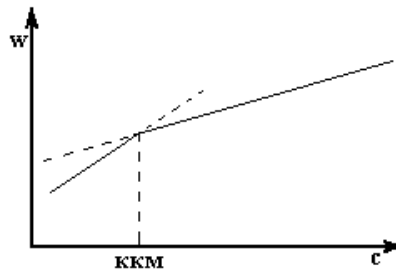


Рисунок 1: График зависимости удельной электропроводности  $W$  от концентрации ПАВ (уравнение (1) при  $C < \text{KKM}$  и уравнение (3) при  $C > \text{KKM}$ )

Таким образом, измерив удельную электропроводность ПАВ от концентрации, мы сможем найти  $\text{KKM}$  по излому получившегося графика

## 2.2 Метод измерения поверхностного натяжения раствора ПАВ

Рассмотрим зависимость поверхностного натяжения ПАВ (ионогенного или неионогенного) от концентрации. Вспомогательные сведения:

- Адсорбция - это изменение концентрации вещества в растворе вблизи поверхности
- Поверхностный избыток  $\Gamma = \frac{N_d - N}{S}$ , где  $N_d$  - число молекул вещества вблизи поверхности раздела фаз,  $N$  - число молекул вещества в глубине раствора,  $S$  - площадь поверхности раздела фаз
- Изотерма адсорбции Ленгмюра. В данной теории используются следующие приближения:
  - молекулы растворенного вещества взаимодействуют с активными центрами на поверхности раздела фаз
  - адсорбированные молекулы образуют монослой на поверхности раздела фаз
  - нет взаимодействия между соседями в монослое

Уравнение адсорбции Ленгмюра

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{KC}{KC + 1} \quad (4)$$

где  $\Gamma_{\infty}$  - предельное значение адсорбции (когда все активные центры заняты),  $C$  - концентрация адсорбирующегося вещества в глубине раствора,  $K$  - константа

- Поверхностное натяжение - это работа образования единицы площади поверхности (границы раздела фаз)
- Коэффициент поверхностного натяжения - сила, действующая на единицу длины линии, ограничивающей поверхность жидкости

$$\sigma = \frac{F_{\text{пов}}}{l} \quad (5)$$

- Уравнение Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC} = -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln C} \quad (6)$$

- Поверхностная активность (при  $C \rightarrow 0$ )

$$g = -\frac{d\sigma}{dC} \quad (7)$$

У ПАВ  $g > 0$ .

Подставим в (6) уравнение (4):

$$d\sigma = -\Gamma RT dC = -\frac{KC}{KC+1} \Gamma_{\infty} RT d \ln C = -\Gamma_{\infty} RT \frac{d(1+KC)}{(1+KC)}$$

Получим уравнение Шишковского:

$$\sigma = \sigma_0 - \Gamma_{\infty} RT \ln(KC + 1) \quad (8)$$

Построим уравнение (6) в полулогарифмических координатах

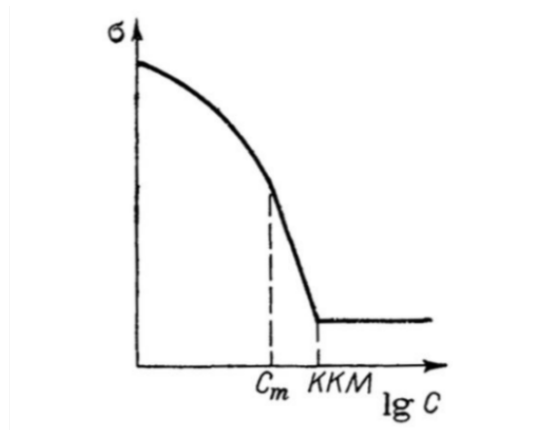


Рисунок 2: График зависимости коэффициента поверхностного натяжения от логарифма концентрации ПАВ

$C_m$  - пороговая концентрация, выше которой  $\Gamma = \Gamma_{\infty}$  (адсорбционный слой становится насыщенным) Все вышесказанное работает при концентрациях ниже ККМ, так как при  $C > \text{ККМ}$  концентрация свободных частиц в растворе перестает меняться и  $\sigma = \text{const}$  Таким образом, измерив поверхностное натяжение ПАВ от концентрации, мы сможем найти ККМ по излому получившегося графика.

### 2.2.1 Метод пластины Вильгельма

Для определения коэффициента поверхностного натяжения в данной работе используется метод пластины Вильгельма. Методика эксперимента:

- опускаем небольшую пластинку, подвешенную к весам, в раствор заданной концентрации
- измеряем  $\Delta m$  пластинки в жидкости и свободно подвешенной
- для измерения массы пластинки в жидкости пластинка с помощью специального механизма медленно опускается к краю жидкости до касания

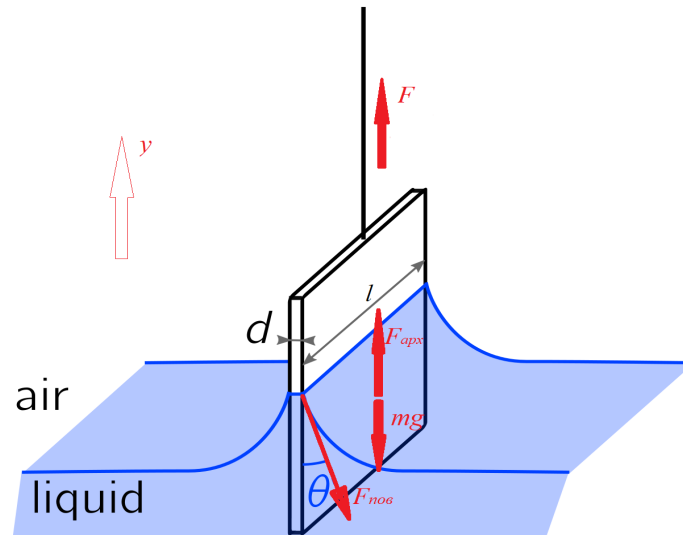


Рисунок 3: Схема установки по методу пластины Вильгельма

Распишем силы, действующие на пластинку вне жидкости ( $F_1$ ) и в жидкости ( $F_2$ )

$$y : F_1 - mg = 0$$

$$y : F_2 - mg + F_{\text{арх}} - F_{\text{пов } y} = 0$$

$$F_2 - F_1 = \Delta F = F_{\text{пов } y} - F_{\text{арх}}$$

Сила Архимеда

$$F_{\text{арх}} = \rho V_{\text{погр в жидк}} g = \rho x l d g$$

где  $\rho$  - плотность жидкости.

Считаем, что при аккуратном проведении опыта  $x \approx 0$ , поэтому силой Архимеда можно пренебречь.

Сила поверхностного натяжения (из (5)) :

$$F_{\text{пов } y} = F_{\text{пов}} \cos(\theta) = 2\sigma(d + l) \cos(\theta)$$

где  $\theta$  - угол смачивания

Для того, чтобы не рассчитывать угол смачивания, возьмем поверхность пластинки с полным смачиванием (стекло), т.е  $\theta = 0$ ,  $\cos(\theta) = 1$

С учетом  $d \ll l$  получим

$$F_{\text{пов } y} = 2\sigma$$

Тогда

$$\Delta F = 2\sigma l$$

$$\sigma = \frac{9.8 \Delta m}{2l}, \quad [\sigma] = \frac{\text{мН}}{\text{м}}, \quad [\Delta m] = \text{г}, \quad [l] = \text{м}. \quad (9)$$

### 3 Ход работы и обработка данных

#### 3.1 Используемое ПАВ в работе

В данной работе был использован катионный ПАВ ТТАВ(тетрадецилтриметиламмоний бромид).

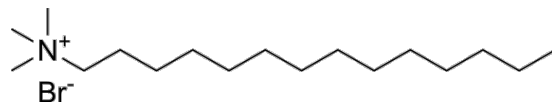


Рисунок 4: ТТАВ(тетрадецилтриметиламмоний бромид)

Ожидаемое значение ККМ ТТАВ [1]:

$$\text{ККМ} = 3.5 \text{ мМ} \quad (10)$$

Ожидаемое значение числа агрегаций ТТАВ [1]:

$$N = 75 \quad (11)$$

#### 3.2 Определение ККМ в растворе ПАВ кондуктометрическим методом

Для выполнения работы использовались растворы катионного ПАВ тетрадецилтриметиламмония бромида (ТТАВ) в различных концентрациях. После измерения удельной электропроводности чистой воды и всех приготовленных растворов были получены данные, которые представлены в Таблице 1 (погрешности). По полученным данным был построен график зависимости удельной электропроводности от концентрации раствора (Рисунок 5).

№	C, мМ	$\kappa_{down}$ , мкСм/см	C, мМ	$\kappa_{up}$ , мкСм/см
1	10.5	517	0.35	42.8
2	9.275	489	0.98	112
3	8.05	461	1.61	183
4	6.825	433	2.24	252
5	5.6	403	2.87	323
6	4.375	371	3.5	378
7	3.5	333	4.375	419
8	2.87	286	5.6	458
9	2.24	227	6.825	492
10	1.61	165.1	8.05	524
11	0.98	103.7	9.275	555
12	0.35	38	10.5	588

Таблица 1: Результаты измерения удельной электропроводности кондуктометрическим методом.

Излом графика соответствует критической концентрации мицеллообразования - 3.67 мМ. Степень ионизации мицелл определяется отношением наклонов зависимостей  $\kappa$  от полной концентрации ТТАВ и численно равна:  $\alpha = \frac{\kappa_2}{\kappa_1} = \frac{25.47}{101.2} = 0.090$ .

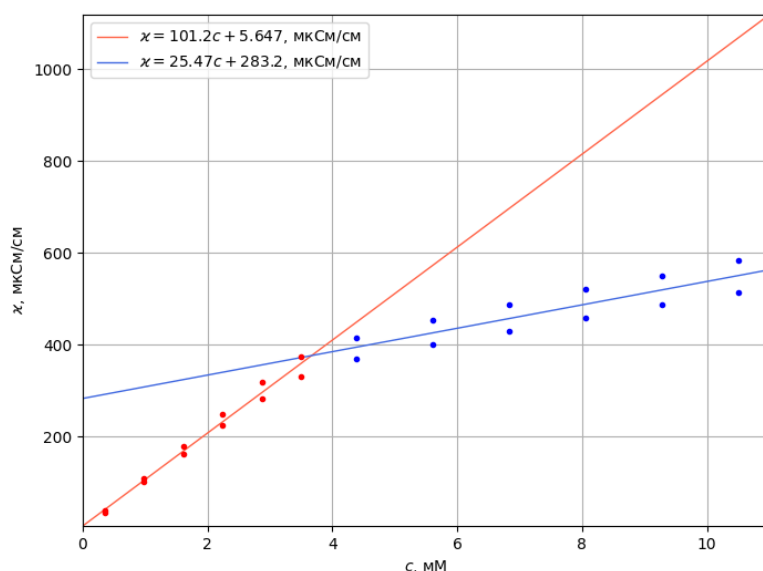


Рисунок 5: График зависимости удельной электропроводности от концентрации ПАВ.

### 3.3 Определение ККМ методом измерения поверхностного натяжения

В данной части работы измерено поверхностное натяжение 12 растворов, используя метод пластины Вильгельми с помощью весов.

1. Снимем показания весов при различных концентрациях раствора ТТАВ, а затем рассчитаем поверхностное натяжение, занесем результаты в Таблицу 2. Построим график зависимости поверхностного натяжения от концентрации раствора (Рисунок 6, Рисунок 7).

№	$c$ , мм	$\ln c$	$\sigma$ , мН/м
1	8.751	2.16916798	36.09618815
2	6.563	1.881447815	35.56208919
3	4.375	1.47590652	33.38118509
4	3.508	1.255046075	31.91241295
5	3.126	1.139754232	31.02224801
6	2.744	1.00941671	30.44364081
7	2.362	0.8595087178	30.88872327
8	1.98	0.6830968447	34.84995724
9	1.216	0.1955667835	41.659719
10	0.834	-0.1815218766	46.37759316
11	0.452	-0.7940730991	55.19022602
12	0.07	-2.659260037	65.69417227

Таблица 2: Поверхностное натяжение в зависимости от концентрации ПАВ

2. В отличие от теоретического графика (Рисунок 2) на полученной зависимости (Рисунок 7) есть минимум. Его появление можно объяснить тем, что в растворе были примеси, обладающие большей поверхностной активностью, чем ТТАВ. Так как примеси более поверхностно активны, то они лучше адсорбируются на поверхности, и, следовательно, поверхностное натяжение уменьшается.

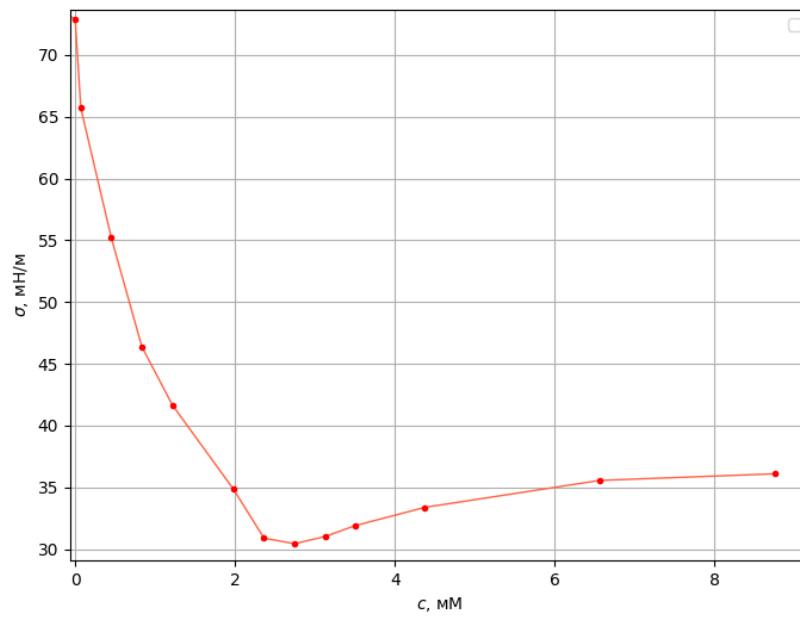


Рисунок 6: Зависимость поверхностного натяжения от концентрации ПАВ.

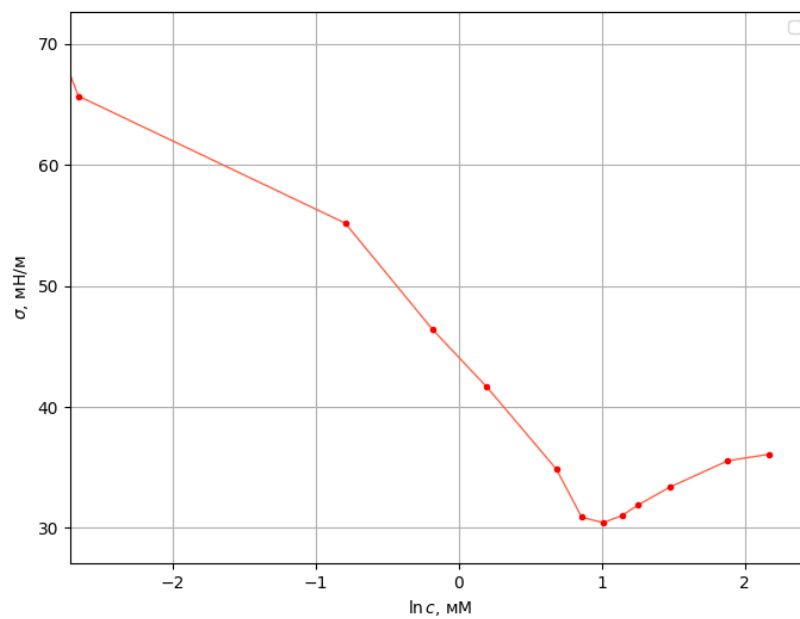


Рисунок 7: Зависимость поверхностного натяжения от концентрации ПАВ в полулогарифмических координатах.

- Для приблизительной оценки значения ККМ проведем 2 прямые, на пересечении которых должна получиться ККМ (согласно теории)(Рисунок 8)

Прямые пересекаются при:

$$\ln(\text{ККМ}) = 0.678 \Rightarrow \text{ККМ} = 1.97 \text{ мм}$$

Полученное значение ККМ слабо согласуется с теоретическим.



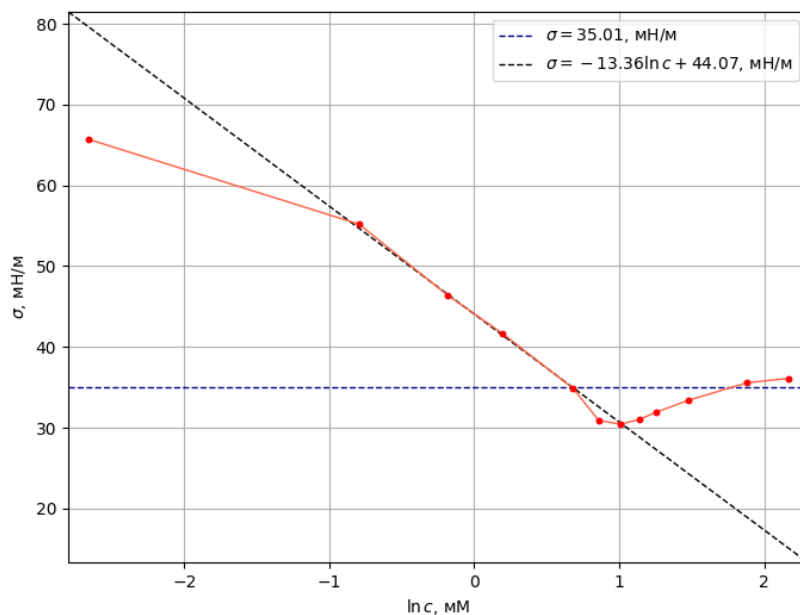


Рисунок 8: Зависимость поверхностного натяжения от концентрации ПАВ в полулогарифмических координатах, аппроксимация предельных точек прямыми.

4. Определим предельное значение адсорбции  $\Gamma_\infty$  по наклону прямолинейного участка графика перед предельным участком. Из уравнения Гиббса (6):

$$\Gamma_\infty = -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln C}$$

Из полученного графика в полулогарифмических координатах():

$$\frac{d\sigma}{d \ln C} = -13.36 \cdot 10^{-3} \frac{H}{M}$$

Температура в лаборатории:  $T = 298K$ , тогда:

$$\Gamma_\infty = -\frac{1}{8.31 \cdot 298} \cdot (-13.36 \cdot 10^{-3}) \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^2} = 5.39 \cdot 10^{-6} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^2}$$

5. Определим площадь, приходящуюся на одну молекулу в монослой ( $N_a = 6.02 \cdot 10^{23} \text{МОЛЬ}^{-1}$ )

$$S_0 = \frac{1}{N_a \Gamma_\infty} = \frac{1}{6.02 \cdot 10^{23} \cdot 5.39 \cdot 10^{-6}} \text{М}^2 = 3.08 \cdot 10^{-19} \text{М}^2$$

6. Оценим длину молекулы в монослой  $l$ . Рассмотрим объем  $\nu$  молей монослоя

$$V = N S_0 l$$

С другой стороны, если  $d$  - плотность монослоя ( $d = 1 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$ ,  $M$  - молярная масса ТТАВ ( $M = 256.5 \frac{\text{г}}{\text{МОЛЬ}}$ ))

$$V = \frac{m}{d} = \frac{\nu M}{d} = \frac{N M}{N_a d}$$

Тогда:

$$S_0 l = \frac{M}{N_a d} \Rightarrow l = \frac{M}{N_a S_0 d} = \frac{M \Gamma_\infty}{d}$$

$$l = \frac{256.5 \frac{\Gamma}{\text{МОЛЬ}} \cdot 5.39 \cdot 10^{-6} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^2}}{\frac{\Gamma}{10^{-6} \text{М}^3}} = 1.38 \cdot 10^{-9} \text{М}$$

Сравним полученное значение  $l$  с геометрической оценкой [2]:

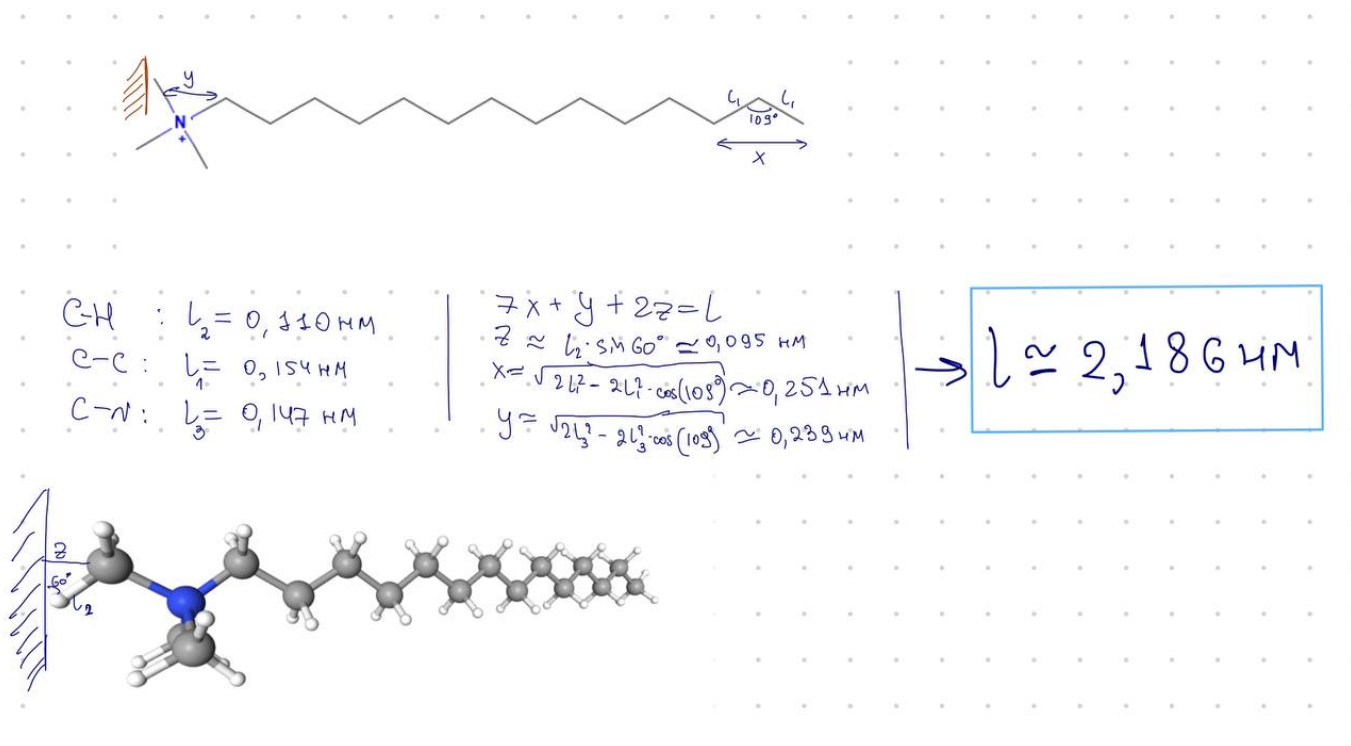


Рисунок 9: Геометрическая оценка длины ТТАВ.

Найденное из предельной адсорбции значение  $l$  сопоставимо по порядку с оценкой, но оно немного меньше. Это произошло потому, что в оценке размеры углов взяты приближенными, не было учета того, как именно (какое конкретно расположение групп головы при этом) идет адсорбция, а так же из-за неточности нахождения  $\Gamma_\infty$ , связанных с появлением поверхностно активных примесей.

7. Построим зависимость  $\Gamma(C)$ . Нас интересуют точки при  $C < \text{ККМ}$  и до минимума, вызванного примесями. Из уравнения Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln C} \quad \frac{d\sigma}{d \ln C} = \frac{\sigma_i - \sigma_{i-1}}{\ln C_i - \ln C_{i-1}}$$

№	$c$ , мМ	$\Gamma$ , $10^{-5} \text{МОЛЬ}/\text{М}^2$
1	1.26	0.4118
2	0.974	0.4010
3	0.754	0.4217
4	0.584	0.3413
5	0.452	0.2090
6	0.07	0.1290

Таблица 3: Избыток Гиббса в зависимости от концентрации ПАВ

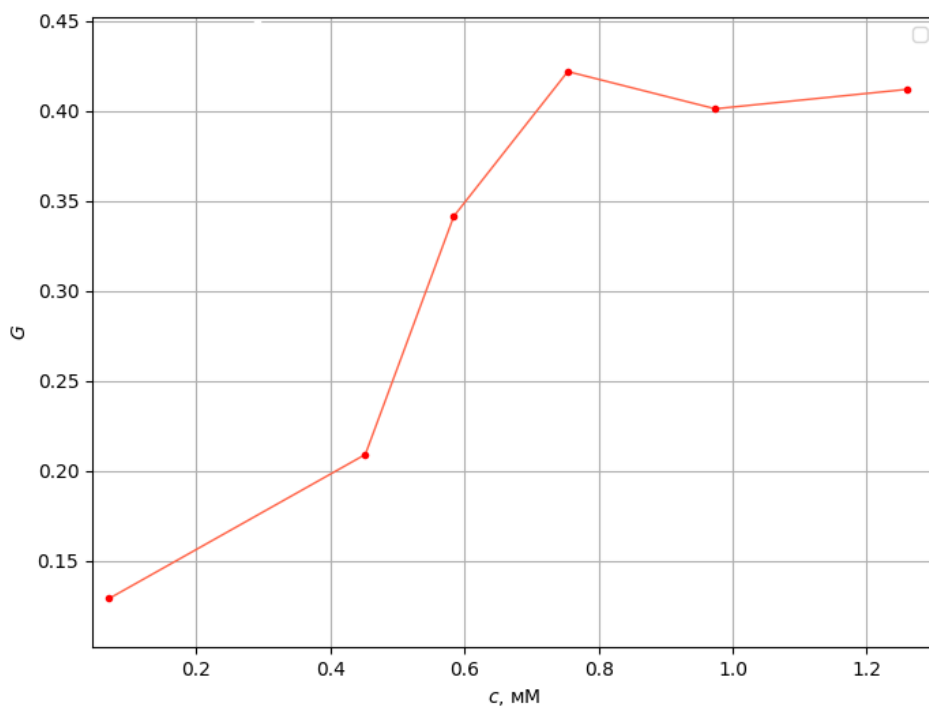


Рисунок 10: Зависимость поверхностного избытка Гиббса от концентрации.

В предположении адсорбции Ленгмюра (4)

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{KC}{KC + 1}$$

Тогда

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Gamma} &= \frac{1}{\Gamma_{\infty}} \left( 1 + \frac{1}{KC} \right) \\ \frac{C}{\Gamma} &= \frac{C}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{K\Gamma_{\infty}} \end{aligned} \quad (12)$$

Построим изотерму адсорбции в линеаризующих координатах  $\frac{1}{\Gamma} = f\left(\frac{1}{C}\right)$  и найдем из графика  $\Gamma_{\infty}$  и  $K$

№	с, мм	$\frac{c}{G}, \frac{10^6}{\text{г}}$
1	0.584	0.2414
2	0.452	0.2090
3	0.07	0.1290

Таблица 4: Избыток Гиббса в зависимости от концентрации ПАВ в линеаризующих координатах.

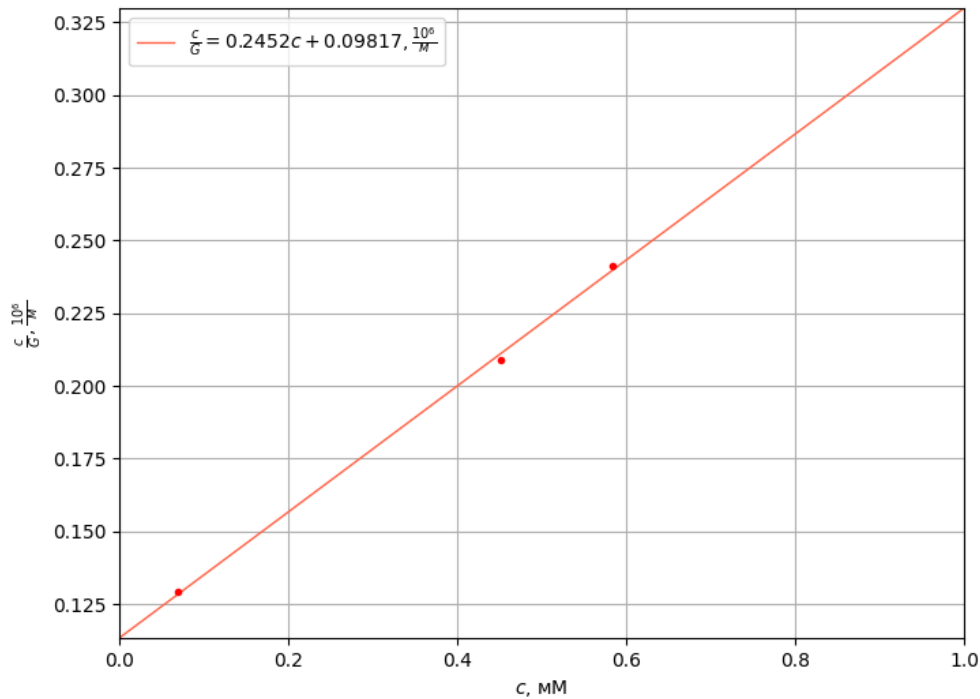


Рисунок 11: Зависимость адсорбции от концентрации в линеаризующих координатах

С учетом формулы (12) и МНК

$$\Gamma_{\infty} = \frac{1}{0.2452} \frac{10^{-6} \text{моль}}{\text{м}^2} = 4.07 \cdot 10^{-6} \frac{\text{моль}}{\text{м}^2}$$

$$\frac{1}{K} = \frac{0.2452}{0.0982} \cdot 10^3 \text{М}$$

$$K \approx 2498 \text{М}^{-1}$$

Предельная адсорбция сравнима с получившейся при аппроксимации предельного участка, однако они не совпадают. Различия могли возникнуть из-за того, что в данном расчете брались дискретные производные, не равные обычным (т.е. было недостаточно данных для более точного расчета), а также аппроксимация проводилась лишь по двум точкам в силу быстрого заполнения монослоя адсорбирующимся веществом (линейный участок на кривой зависимости поверхностного натяжения от концентрации в полулогарифмических координатах). В первом методе определения предельной адсорбции точек было достаточно, так как там уже сформировался насыщенный монослой и кривая адсорбции стала прямой. Исходя из этих рассуждений можно сделать вывод о том, что значение  $\Gamma_{\infty}$ , полученное в первом случае, более достоверно, чем во втором.

#### 8. Рассчитаем стандартную свободную энергию адсорбции

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K = -8.31 \cdot 298 \cdot \ln(2498) = -19.4 \text{кДж/моль}$$

Для оценки полученного результата воспользуемся правилом Дюкло-Траубе для ионогенных ПАВ

$$\frac{g_{n+1}}{g_n} = 2.1$$

где  $g_n = -\frac{d\sigma}{dC}$  при  $C \rightarrow 0$  для  $n$ -го гомолога ПАВ Из уравнения Гиббса при  $C \rightarrow 0$

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC} = \frac{C}{RT} g$$

Значит,

$$\frac{\Gamma_{n+1}}{\Gamma_n} = \frac{g_{n+1}}{g_n} = 2.1$$

При  $C \rightarrow 0$  уравнение адсорбции Ленгмюра переходит в уравнение адсорбции Генри

$$\Gamma = KC$$

Тогда

$$\frac{K_{n+1}}{K_n} = 2.1$$

Найдем разность стандартных энергий адсорбции для соседних гомологов ПАВ

$$\delta = \Delta G_{n+1}^{\circ} - \Delta G_n^{\circ} = -RT \ln K_{n+1} + RT \ln K_n = RT \ln \frac{K_n}{K_{n+1}} \approx -1.84 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Считаем, что  $\Delta G_0^{\circ} = 0$ , тогда  $\Delta G_n^{\circ} = n\delta$ . Тогда для ТТАВ с  $n = 14$

$$\Delta G_{14}^{\circ} = n\delta = 14 \cdot (-1.84) = -25.72 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \approx -26 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Таким образом, экспериментальный результат и теоретическая оценка согласуются друг с другом (погрешность расхождения результата - 27 %). Разница могла возникнуть из-за того, что оценка производится при  $c \rightarrow 0$ , в то время как экспериментальный расчет - при конечных небольших концентрациях.

## 4 Обсуждение результатов и выводы

- Определение ККМ в растворе ПАВ кондуктометрическим методом показало довольно точные результаты, практически совпадающие с табличными. При измерениях наибольший вклад в погрешность могло внести приготовление растворов.
- Определение ККМ в растворе ПАВ методом определения поверхностного натяжения существенно менее точен, так как очень сложно избавиться от примесей в растворе ПАВ, которые из-за лучшей адсорбции уменьшают поверхностное натяжение, что приводит к минимуму на изотерме поверхностного натяжения. В результате мы не имеем чёткого излома, по которому можно точно определить ККМ и можем лишь очень приблизительно оценивать это значение.
- В процессе работы были произведены: оценка длины молекулы ПАВ в монослое  $l_{scaled} = 2.186$  нм,  $l_{exp} = 1.38$  нм, оценка стандартной свободной энергии адсорбции  $\Delta G_{scaled}^{\circ} = -26$  кДж/моль,  $\Delta G_{exp}^{\circ} = -19.4$  кДж/моль. Были получены значения для константы адсорбции:  $K \approx 2498 \text{М}^{-1}$ , предельного избытка Гиббса:  $\Gamma_{\infty 1} = 5.39 \cdot 10^{-6} \frac{\text{моль}}{\text{м}^2}$ ,  $\Gamma_{\infty 2} = 4.075.39 \cdot 10^{-6} \frac{\text{моль}}{\text{м}^2}$ , площадь, приходящаяся на одну молекулу:  $S_0 = 3.08 \cdot 10^{-19} \text{м}^2$ .

## 5 Список используемой литературы

- [1] Департамент химии МФТИ - "Адсорбция и мицеллообразование в растворах ПАВ: определение ККМ по измерению электропроводности и поверхностного натяжения"
- [2] Лекции по теории элементарного акта химических реакций в конденсированной фазе, Москва 2000 - <https://www.chem.msu.su/rus/teaching/vorob'ev/pril.html>