

МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

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

работу выполнили:

Заргаров Степан
Коротков Антон

2025 г.

Цели работы:

- Освоение методик определения критической концентрации мицеллообразования ионогенных и неионогенных ПАВ по измерению электропроводности и поверхностного натяжения растворов.
- Оценка степени ионизации мицелл ионогенных ПАВ по результатам кондуктометрических измерений.
- Построение изотерм поверхностного натяжения и адсорбции ПАВ на поверхности раствор/воздух. Определение площади, занимаемой молекулой ПАВ в поверхностном адсорбционном слое.

Задачи работы:

- Измерить ККМ ПАВа разными способами: кондуктометрически и по изменению поверхностного натяжения.
- Проверить изотерму адсорбции Ленгмюра. Измерить предельную адсорбцию, константу равновесия адсорбции.

1 Теоретическая справка

1.1 Основные формулы

Кондуктометрия

В кондуктометрических измерениях мы будем пользоваться формулой для удельной электропроводности:

$$\kappa = \lambda nC \quad (1)$$

Зависимость удельной электропроводности для раствора ПАВ до ККМ и после - разные, на этом и основан принцип измерения ККМ. Формула до ККМ:

$$\kappa = C(\lambda_+ + \lambda_-) \quad (2)$$

Формула после ККМ:

$$\kappa = KKM(\lambda_+ + \lambda_-) + \frac{\alpha(C - KKM)}{N}(\lambda_{mic} + \lambda_+) \quad (3)$$

При концентрациях до ККМ в растворе находятся только отдельные молекулы ПАВ, которые в нашем предположении полностью продиссоциированы. После ККМ начинают образовываться мицеллы, в которых собирается ровно N молекул ПАВ. Для них необходимо ввести некоторую степень диссоциации, так как после агрегации ПАВ диссоциирует хуже, и итоговое выражение для удельной электропроводности выглядит так как написано выше.

Тензиометрия

Рассчитывать поверхностное натяжение будем по формуле:

$$\sigma = \frac{\Delta mg}{2l} \quad (4)$$

где Δm - изменение массы в результате измерения (подробнее в разделе: методика измерений), а L - длина пластиинки.

Также при обработке результатов мы будем строить изотерму поверхностного натяжения и изотерму адсорбции, для этого используются следующие формулы: Фундаментальное уравнение Гиббса:

$$d\sigma = -RT\Gamma \ln C \quad (5)$$

Определение поверхностной активности:

$$g = \left. \frac{d\sigma}{d \ln C} \right|_{C \rightarrow 0} \quad (6)$$

Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{KC}{1 + KC} \quad (7)$$

Формула для нахождения предельной адсорбции по линейному участку изотермы натяжения:

$$\Gamma_\infty = -\frac{1}{RT} \left. \frac{d\sigma}{d \ln C} \right|_{C \approx KKM} \quad (8)$$

Линеаризующие координаты для изотермы адсорбции:

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty K} + \frac{C}{\Gamma_\infty} \quad (9)$$

Правило Дюкло-Траубе (соотношение поверхностных активностей для соседних гомологов):

$$\frac{g_1}{g_2} \approx \alpha \quad (10)$$

Где $\alpha \approx 3.2$ для неионогенных ПАВ и 2.1 для ионогенных.

2 Используемое оборудование и методика измерений

Кондуктометрия

Для кондуктометрических измерений мы используем 4-х электродную схему, в которой 2 крайних электрода создают переменное напряжение, а 2 внутренних снимают падение напряжения, и по нему находят удельную электропроводность.

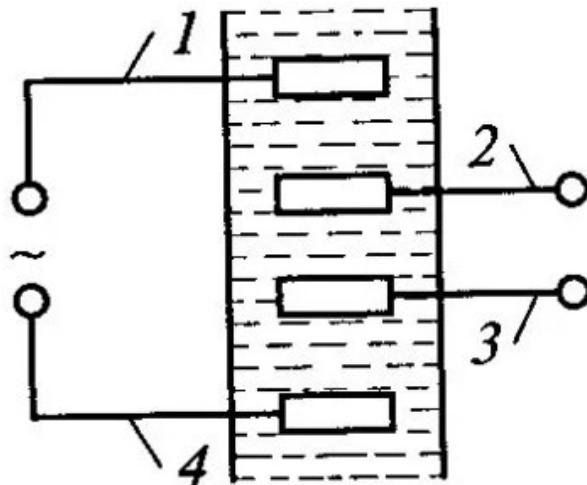


Рис. 1: Схема кондуктометра

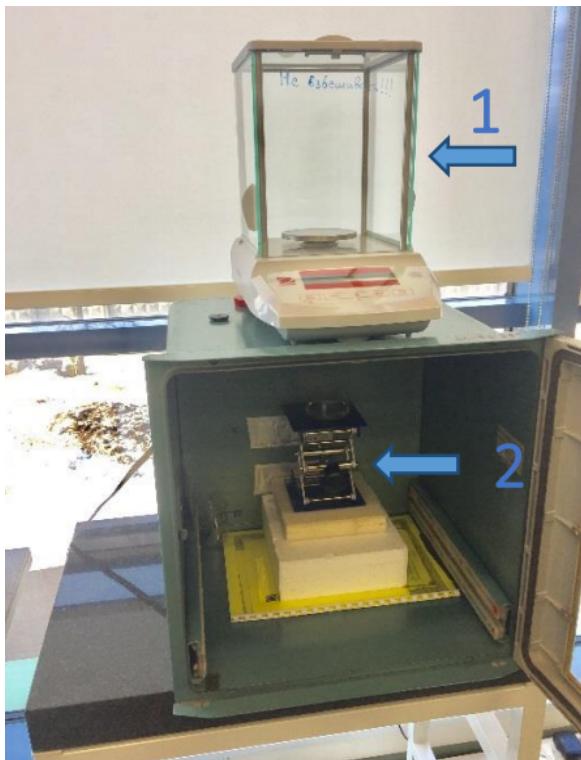
Методика измерения ККМ заключается в изменении концентрации **методом замещенного объема**. Т.е. сначала мы измеряем проводимость чистой воды, далее отбираем определенную порцию раствора и добавляем такое же количество ПАВ известной концентрации. Таким образом мы будем получать новые концентрации нашего ПАВ. А потом мы сольем этот раствор и будем разбавлять его по такому же принципу, тем самым уменьшая погрешности наших измерений. После мы построим график зависимости электропроводности от концентрации и найдем ККМ по точке излома прямой.

Формулы для метода замещенного объема:

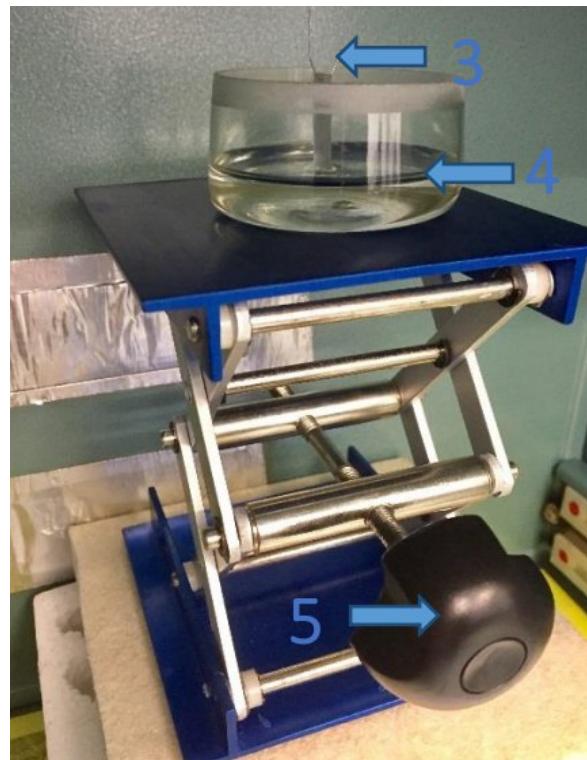
$$\frac{C_i(V_0 - V_i) + C_0V_i}{V_0} = C_{i+1} \quad \Rightarrow \quad V_i = \frac{C_{i+1} - C_i}{C_0 - C_i} V_0 \quad (11)$$

Тензиометрия

Для измерения поверхностного натяжения мы будем использовать специальную установку:



(a) Вся установка



(b) Столик с регулировкой высоты

Рис. 2: Установка для определения поверхностного натяжения

Поясним обозначения на картинках: (1) - аналитические весы, снизу на них подвешена пластиинка (3), она погружается в раствор (4), а далее с помощью столика (5) меняется высота и можно снимать показания с весов.

Измерения

Методика измерений следующая: мы подготавливаем раствор определенной концентрации, затем смачиваем нашу пластиинку в этом растворе и опускаем ее на 2-3 мм под раствор. Далее, с помощью столика, опускаем раствор, а пластиинка начинает подниматься относительно раствора, и в какой-то момент она отрывается от поверхности раствора и резко меняет показания весов, это изменение мы фиксируем и далее обрабатываем. Такой способ измерений удобен, так как он нивелирует вклад силы Архимеда за счет того, что мы снимаем показания в момент отрыва, когда пластиинка не испытывает эту силу. Таким образом, мы измеряем только силу поверхностного натяжения. Для пластиинки мы не знаем параметров (размеры, плотность и т.д.) поэтому мы сделаем измерение с водой, считая ее поверхностное натяжение известным.

3 Результаты измерений и обработка данных

3.1 Кондуктометрия

Построим графики зависимости удельной электропроводности раствора СДС (таблицу с исходными данными см. в приложении):

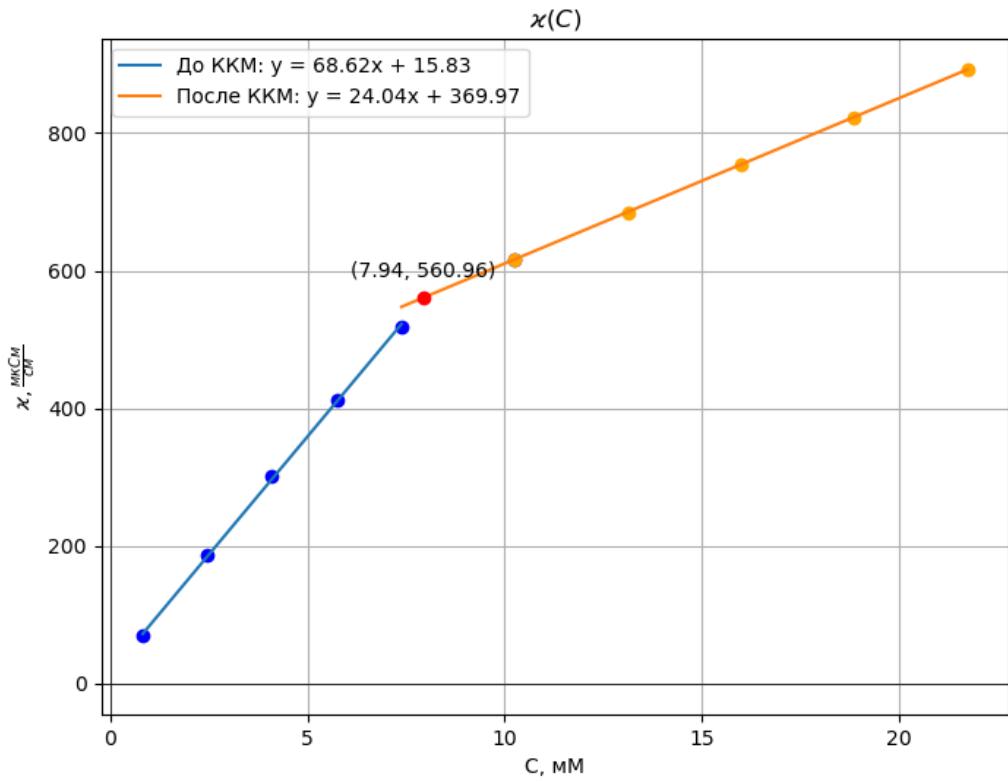


Рис. 3: График зависимости $\chi(C_{SDS})$ при увеличении концентрации

По точке излома определим ККМ:

$$\text{KKM}_1 \approx 7.94 \text{ mM} \quad (12)$$

По отношению коэффициентов угла наклона прямых оценим степень ионизации:

$$\alpha_1 \approx 35\% \quad (13)$$

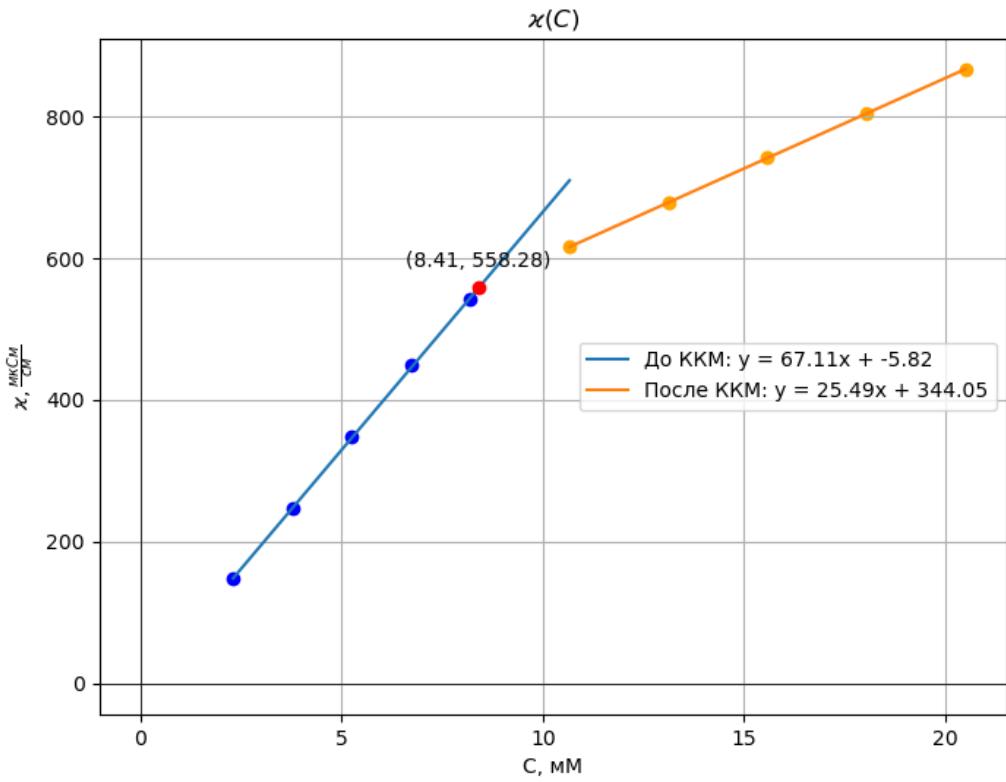


Рис. 4: График зависимости $\eta(C_{SDS})$ при уменьшении концентрации

По точке излома определим ККМ:

$$KKM_2 \approx 8.41 \text{ mM} \quad (14)$$

По отношению коэффициентов углов наклона прямых оценим степень ионизации:

$$\alpha_2 \approx 38\% \quad (15)$$

Итоговое значение ККМ кондуктометрическим методом:

$$KKM = \frac{7.94 + 8.41}{2} \approx 8,18 \text{ mM} \quad (16)$$

Итоговое значение степени ионизации:

$$\alpha = \frac{35 + 38}{2} \approx 36.5\% \quad (17)$$

3.2 Тензиометрия

Рассчитаем значения поверхностного натяжения для всех растворов, используя среднее значение массы (таблицу с результатами см. в приложении), построим график зависимости поверхностного натяжения от концентрации:

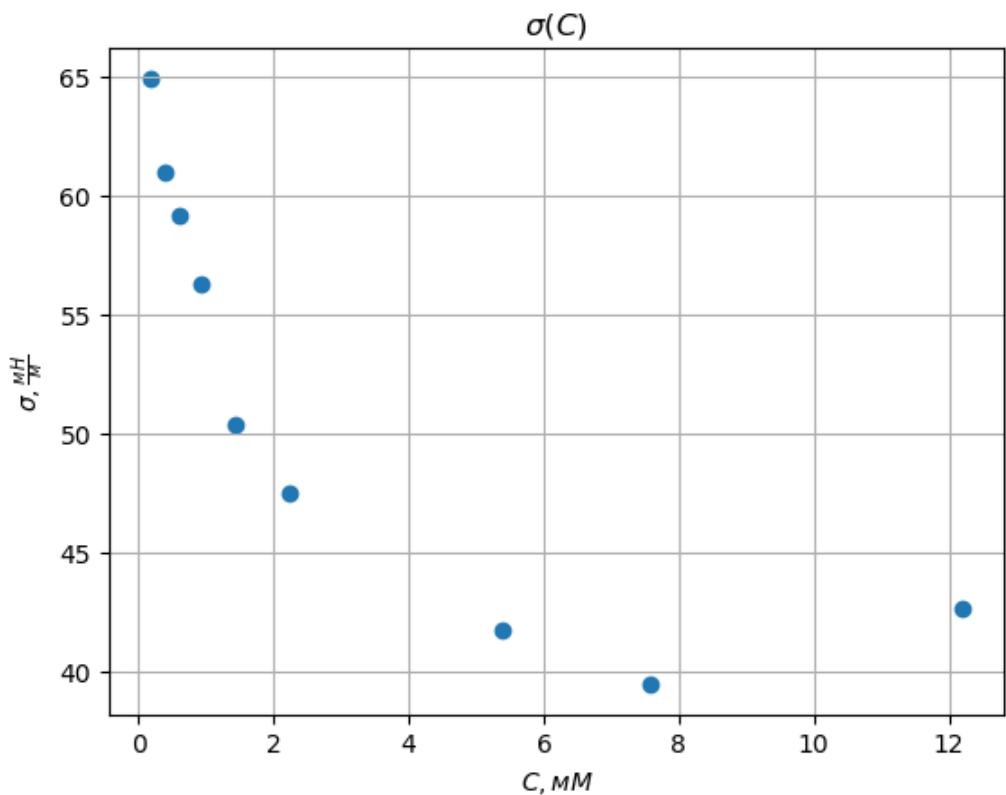


Рис. 5: График зависимости $\sigma(C)$

Построим график зависимости поверхностного натяжения от логарифма концентрации:

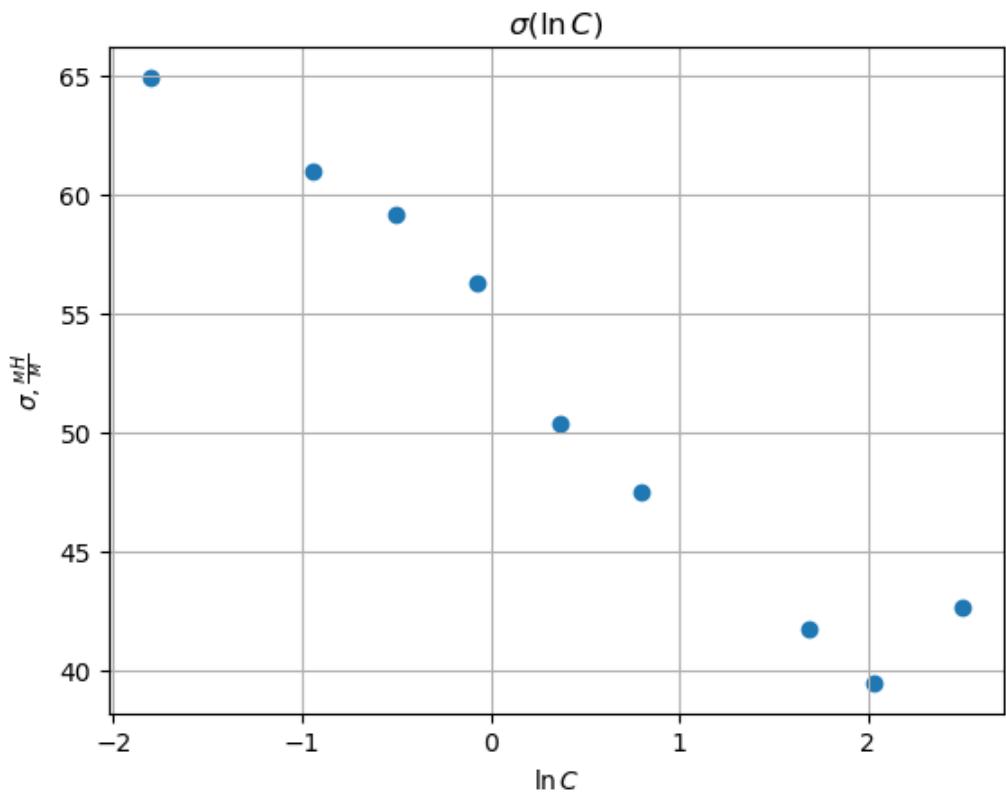


Рис. 6: График зависимости $\sigma(\ln C)$

По данным графикам достаточно проблематично определить ККМ, т.к. в диапазоне от 7.6 мМ до 12.2 мМ нет ни одной точки, а точка излома явно находится где-то в этом диапазоне.

Линеаризуем участок изотермы поверхностного натяжения в конце перед выходом на горизонтальный участок:

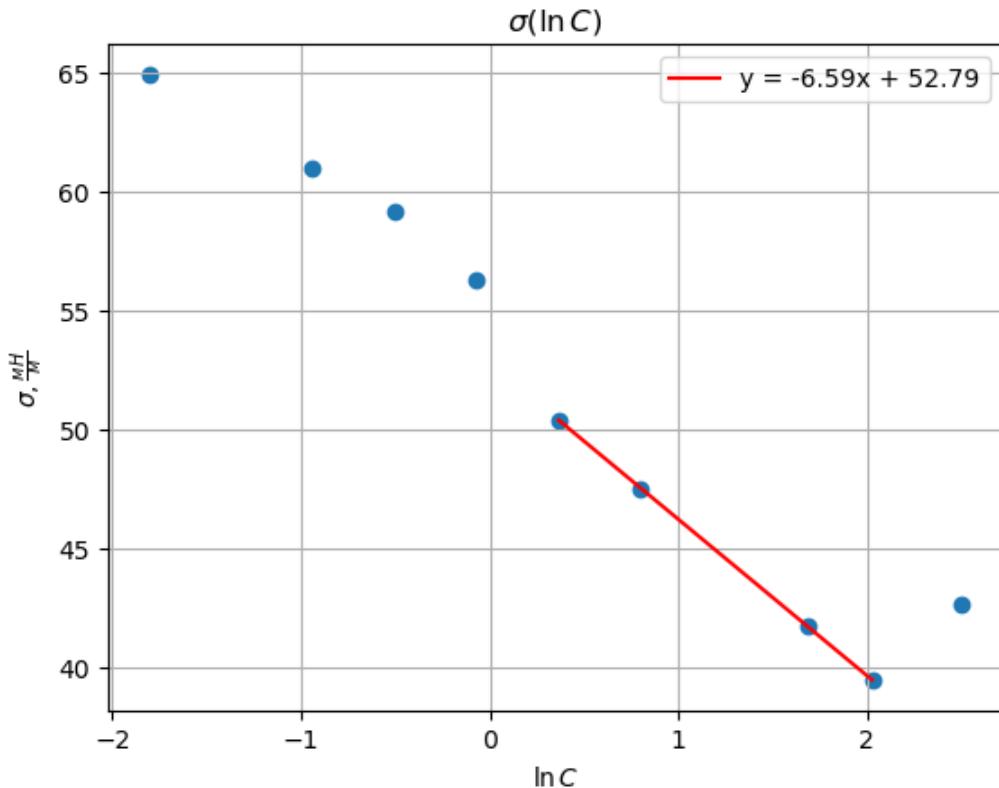


Рис. 7: График зависимости $\sigma(\ln C)$ с линеаризацией

По коэффициенту угла наклона определим величину предельной адсорбции:

$$\Gamma_\infty = -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln C} \approx 2.7 \cdot 10^{-6} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^2} \quad (18)$$

Зная величину предельной адсорбции можно оценить площадь, приходящуюся на одну молекулу:

$$S_0 = \frac{1}{N_A \cdot \Gamma_\infty} \approx 0.625 \frac{\text{НМ}}{\text{частица}} \quad (19)$$

Зная плотность адсорбированного ПАВ $d \sim 1 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$, можем оценить длину молекулы в плоском монослое:

$$L = \frac{\Gamma_\infty \cdot \mu}{d} \approx 7.6 \text{ \AA} \quad (20)$$

При этом рассчитанное теоретически значение:

$$L = 1.256 \cdot (n - 1) + 2 \approx 15.8 \text{ \AA} \quad (21)$$

Далее вычислим значения адсорбции во всех точках изотермы натяжения и построим график зависимости $\Gamma(C)$:

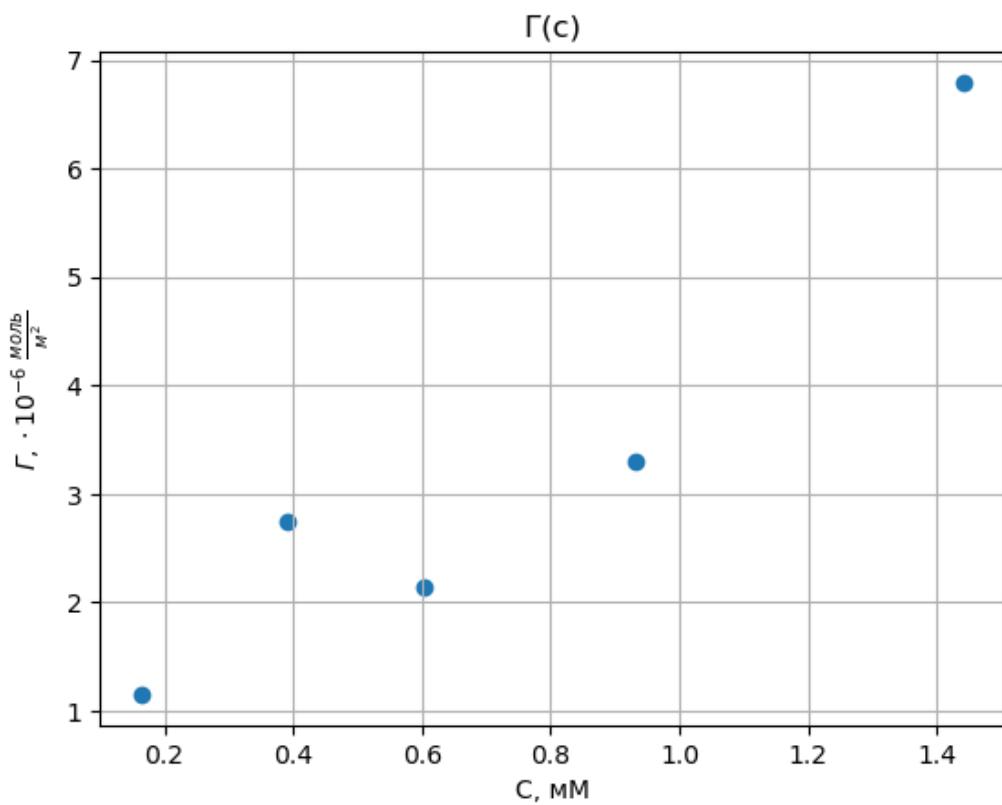


Рис. 8: График зависимости $\Gamma(C)$

Затем в предположении изотермы Ленгмюра построим график зависимости $\frac{1}{\Gamma}(1/C)$ и линеаризуем его:

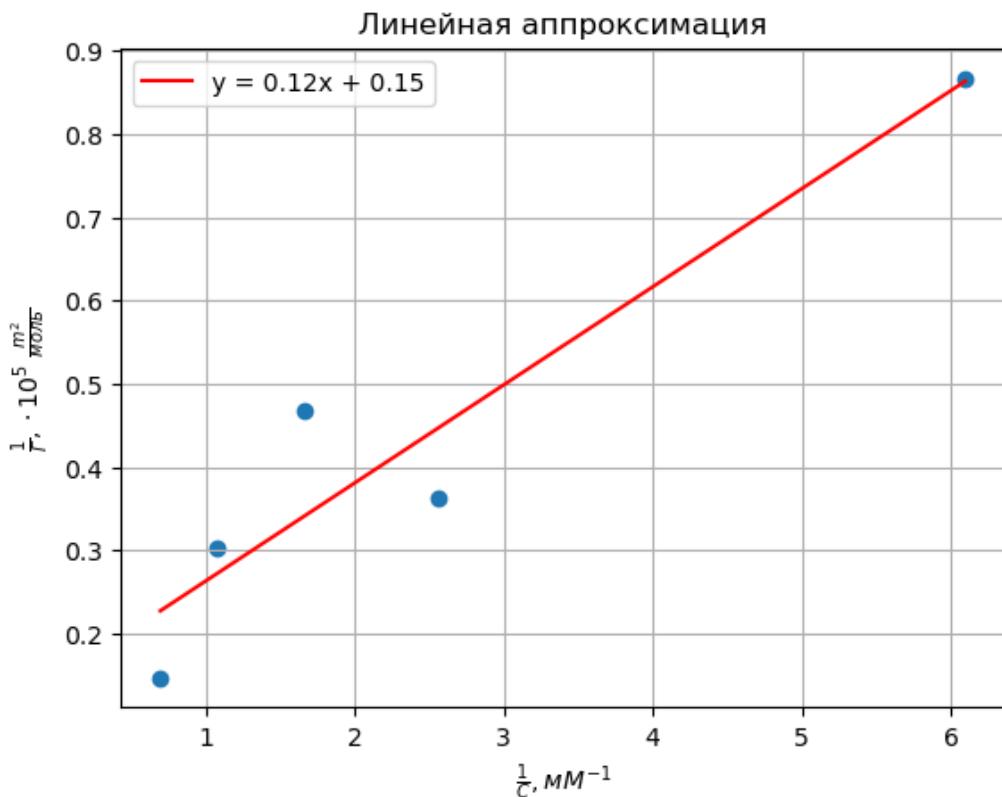


Рис. 9: Изотерма адсорбции в линеаризующих координатах

Зная коэффициенты прямой a и b найдем константу равновесия адсорбции и предельную адсорбцию:

$$\Gamma_{\infty} = -\frac{1}{b} \approx 6.87 \cdot 10^{-6} \frac{\text{моль}}{\text{м}^2} \quad (22)$$

$$K = -\frac{\Gamma_{\infty}}{a} \approx 12370 M^{-1} \quad (23)$$

Зная константу равновесия найдем стандартную энергию адсорбции Гиббса:

$$\Delta G_0 = -RT \ln K \approx -23.2 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad (24)$$

Проведем теоретический расчет стандартной энергии Гиббса, пользуясь правилом Дюкло-Траубе (с увеличением углеродного хвоста поверхностная активность для ионогенных пав растет примерно в 2,1 раза):

$$\Delta G_0 = -12RT \ln \alpha \approx -22 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad (25)$$

Значит, если экстраполировать наше значение энергии к нулевому хвосту, свободный член будет отрицательный, что показывает правильность нахождения этой энергии.

4 Выводы

- В ходе данной работы мы с помощью кондуктометрической ячейки измерили зависимость удельной электропроводности раствора раствора от концентрации, и по полученным графикам оценили величину критической концентрации мицеллообразования: ККМ = 8.18 mM, что хорошо согласуется со справочными данными: ККМ = 8.20 mM, что говорит о точности данного метода. Также мы оценили степень ионизации мицелл: 36.5 %.
- С помощью тензиометрического метода мы построили графики изотермы натяжения и изотермы адсорбции, двумя способами оценили предельную константу адсорбции, значение, полученное через изотерму адсорбции оказалось ближе к истинному: $\Gamma_{\infty} = 6.87 \cdot 10^{-6} \frac{\text{моль}}{\text{м}^2}$. Также мы нашли константу равновесия адсорбции и стандартную энергию адсорбции Гиббса, полученное значение хорошо согласуется с теоретическим: $\Delta G_0 = -23.2 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, что в свою очередь говорит о справедливости полученных изотерм и правила Дюкло-Траубе.

5 Приложения

Таблица 1: Кондуктометрические измерения при увеличении концентрации

№	$\kappa, \frac{\text{мкСм}}{\text{см}}$	C, mM
0	68.70	0.82
1	186.20	2.46
2	301.00	4.10
3	411.00	5.74
4	519.00	7.38
5	617.00	10.25
6	685.00	13.12
7	754.00	15.99
8	823.00	18.86
9	893.00	21.73

Таблица 2: Кондуктометрические измерения при уменьшении концентрации

№	$\kappa, \frac{\text{мкСм}}{\text{см}}$	C, mM
0	866.35	20.50
1	804.35	18.04
2	741.35	15.58
3	677.35	13.12
4	616.35	10.66
5	541.35	8.20
6	449.35	6.72
7	347.35	5.25
8	246.35	3.77
9	147.55	2.30

Таблица 3: тензиометрические измерения

№	C, mM	lnC	$\sigma, \frac{mH}{m}$
0	0.16	-1.81	64.94
1	0.39	-0.94	61.01
2	0.60	-0.50	59.16
3	0.93	-0.07	56.30
4	1.44	0.37	50.40
5	2.23	0.80	47.49
6	5.37	1.68	41.70
7	7.58	2.03	39.46
8	12.21	2.50	42.60