

ОТЧЕТ О ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ

по теме:

Определение ККМ в растворах ПАВ
по измерению электропроводности и
поверхностного натяжения

Фролова Светлана
Киселев Анатолий

МФТИ
г. Долгопрудный

28 февраля 2018 г.

1 Цели работы

1. Освоение методик определения критической концентрации мицеллообразования ионогенных и неионогенных ПАВ по измерениям электропроводности и поверхностного натяжения раствора;
2. оценка степени ионизации мицелл ионогенных ПАВ по результатам кондуктометрических измерений;
3. построение изотермы поверхностного натяжения и адсорбции ПАВ на поверхности раствора. Определение площади, занимаемой молекулой ПАВ в насыщенном адсорбционном слое.

2 Теоретическая часть

ПАВ – химические соединения, которые, концентрируясь на поверхности раздела термодинамических фаз, вызывают снижение поверхностного натяжения. ПАВ делятся на ионогенные и неионогенные.

Спонтанное формирование монослойных и бислойных структур молекулами ПАВ: Молекулы ПАВ с длинными или крупными углеводородными радикалами обладают особенно выраженными поверхностно-активными свойствами. Известно, что высокое поверхностное натяжение воды обусловлено ее склонностью к образованию водородных связей. Вблизи неполярной фазы или неполярных частиц происходит искажение структуры воды, образованной сетью водородных связей. Соответственно, чем больше поверхность неполярного (олеофильного) объекта, тем менее выгодно его нахождение в воде. Вода стремится уменьшить площадь границы раздела, объединяя такие объекты в ассоциаты или крупные капли.

Тип формируемых липидами и другими ПАВ структур определяется их концентрацией и формой молекул. Давно замечено, что существенным является соотношение размеров (ширины) головки и хвоста молекулы. Если головка крупнее хвоста, молекулы липидов стремятся формировать мицеллы или занимать внешнюю сторону липосом или липидных трубок. Такие молекулы зачастую называют «мальчиками». Молекулы, у которых наоборот, хвост крупнее головки (так называемые «девочки»), стремятся собраться на внутренней стороне липосом или формировать обратные мицеллы. Плоские липидные бислои могут образовываться только из липидов с близкими размерами хвоста и головки, либо из смеси «мальчиков» и девочек».

Критическая концентрация мицеллообразования— концентрация поверхностно-активного вещества в растворе, при которой образуются устойчивые мицеллы. Факторы влияющие на ККМ:

1. Влияние УВ радикала на ККМ Склонность к мицеллообразованию, как и поверхностная активность, существенно увеличиваются с длиной углеводородного радикала. Для водных растворов – в соответствии с правилом Дюкло-Траубе поверхностная активность соседних членов гомологического ряда различается в 3,2 раза. Способность к ассоциации и мицеллообразованию проявляется у молекул ПАВ при $n > 8 - 10$ атомов углерода С.

2. Влияние посторонних электролитов на ККМ.

Введение электролитов в растворы ионогенных и неионогенных ПАВ вызывает различный эффект. В растворах ионогенных ПАВ с ростом концентрации индифферентных электролитов величина ККМ снижается. В этом эффекте можно выделить несколько причин. Основную роль играют концентрация и заряд противоионов, определяющие создаваемую ионную силу раствора. Облегчение мицеллообразования с ростом ионной силы объясняется сжатием диффузной части двойного электрического слоя противоионов и подавлением диссоциации молекул ПАВ. Кроме этого происходит частичная дегидратация заряженных головок ПАВ (конкуренция с ионами добавленного электролита). Все это облегчает сборку заряженных молекул ПАВ в мицеллы. При добавлении индифферентного электролита мицеллярная масса ионогенных ПАВ растет, величина ККМ снижается. Мицеллярная масса неионогенных ПАВ и их ККМ практически не изменяется при изменении ионной силы раствора. Наконец, противоионы постороннего электролита могут специфически взаимодействовать с заряженными группами ионогенных ПАВ, что также сказывается на величине ККМ. Меньшая гидратация противоионов способствует их меньшему отталкиванию и лучшей адсорбции на поверхности мицелл. В результате этой адсорбции уменьшается заряд мицелл, взаимное отталкивание составляющих их молекул ПАВ, а, следовательно, и величина ККМ. Ионы одинаковой валентности по способности снижать ККМ располагаются в так называемые лиотропные ряды.

3. Влияние добавки органических веществ.

4. Влияние температуры.

Исследования водных растворов ионогенных ПАВ показали, что мицеллообразование может происходить только выше некоторой температуры T_k , называемой точкой Крафта. Многие ПАВ с большим углеводородным радикалом из-за плохой растворимости в воде не образуют мицеллярных растворов. Однако при увеличении температуры их растворимость растет и может начаться мицеллообразование. По определению точкой Крафта называется температура, при которой резко увеличивается растворимость ионогенных ПАВ в результате образования мицелл. Ниже этой температуры растворимость ПАВ слишком мала для образования мицелл. Обычно точка Крафта лежит в интервале $10 - 20^\circ C$

Методы измерения ККМ

Кондуктометрический метод

Кондуктометрическое определение ККМ основано на измерении концентрационной зависимости электропроводности растворов ионогенных ПАВ. Если бы в водных растворах ионогенных ПАВ, отсутствовало мицеллообразование, то в согласии с уравнением Кольрауша, экспериментально измеренная эквивалентная электропроводность в зависимости от квадратного корня из концентрации описывалась бы линейной функцией. Это выполняется при малых концентрациях ПАВ (менее 10^{-3} М), а начиная с ККМ формируются ионные мицеллы, окруженные диффузным слоем противоионов, и на экспериментальной зависимости наблюдается излом, обусловленный образованием сферических ионных мицелл. Подвижности ионных мицелл меньше подвижности ионов. Кроме того, значительная часть противоионов находится в плотном адсорбционном слое, что существенно уменьшает электропроводность раствора ПАВ (заряд мицелл меньше суммарного заряда составляющих их молекул ионогенного ПАВ). Поэтому при увеличении концентрации ПАВ выше ККМ наблюдается уменьшение скорости роста удельной электропроводности.

Метод поверхностного натяжения

Поверхностное натяжение водных растворов ПАВ уменьшается с ростом концентрации вплоть до ККМ. Изотерма поверхностного натяжения, $\sigma = f(\ln c_{\text{пав}})$ в области низких концентраций ПАВ имеет криволинейный участок, на котором в соответствии с уравнением адсорбции Гиббса адсорбция Γ на межфазной границе возрастает с ростом концентрации:

$$-d\sigma = RT \cdot \Gamma \ln c_{\text{пав}}$$

При определенной пороговой концентрации см криволинейный участок изотермы переходит в линейный участок с постоянным наклоном, т.е. адсорбция достигает постоянного и максимального значения. В этой области на межфазной границе формируется насыщенный мономолекулярный адсорбционный слой. При дальнейшем увеличении общей концентрации ПАВ ($c_{\text{пав}} > \text{ККМ}$) концентрация молекулярного раствора ПАВ перестает расти, в объеме раствора увеличивается концентрация мицелл, и поверхностное натяжение остается практически постоянным. Величина ККМ определяется по излому изотермы при выходе ее на горизонтальный участок.

3 Ход работы

3.1 Кондуктометрический метод

Для проведения измерений были приготовлены растворы объемами по 25 мл заданных концентраций ТТАВ (тетрадецилтриметиламмония бромида). Для определения удельной электропроводности приготовленные растворы наливали в кондуктометрическую ячейку.

Таблица 1:

№	$C_{\text{пав}}$	$\sqrt{C_{\text{пав}}}$	$K, \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$	экв. элект-сть
1	0,1	0,316	15,7	157,000
2	0,5	0,707	51,9	103,800
3	1,5	1,225	148,3	98,867
4	3	1,732	297	99,000
5	5	2,236	372	74,400
6	6	2,449	395	65,833
7	8	2,828	418	52,250
8	12	3,464	552	46,000
9	15	3,873	600	40,000
10	18	4,243	672	37,333
11	20	4,472	722	36,100

По излому графиков определили значение ККМ: $\text{ККМ} = 8 \text{ мМ}$ Табличное значение ККМ: 6,8 мМ

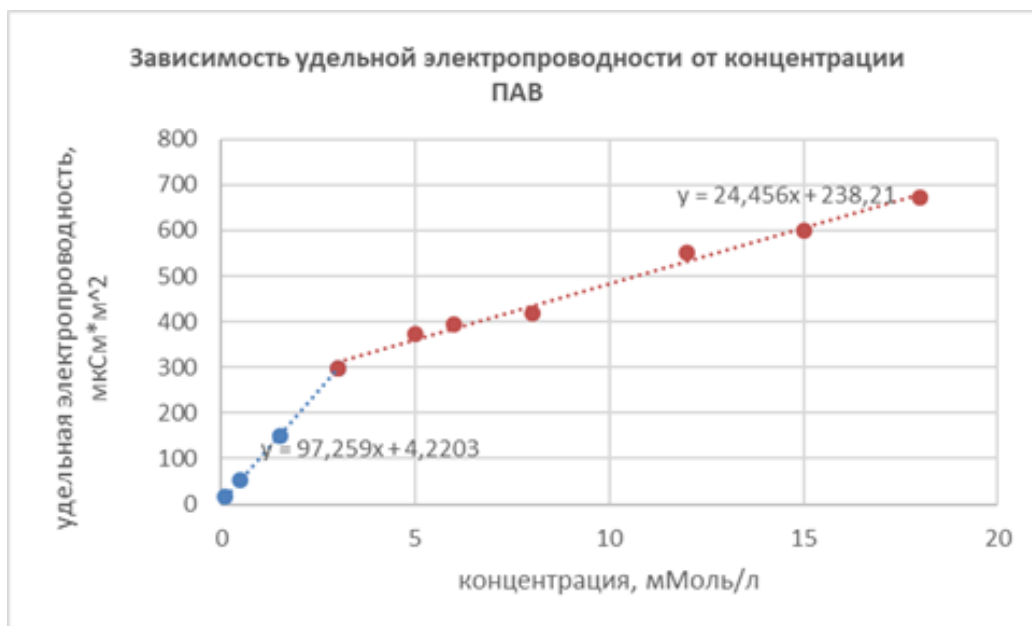


Рис. 1:

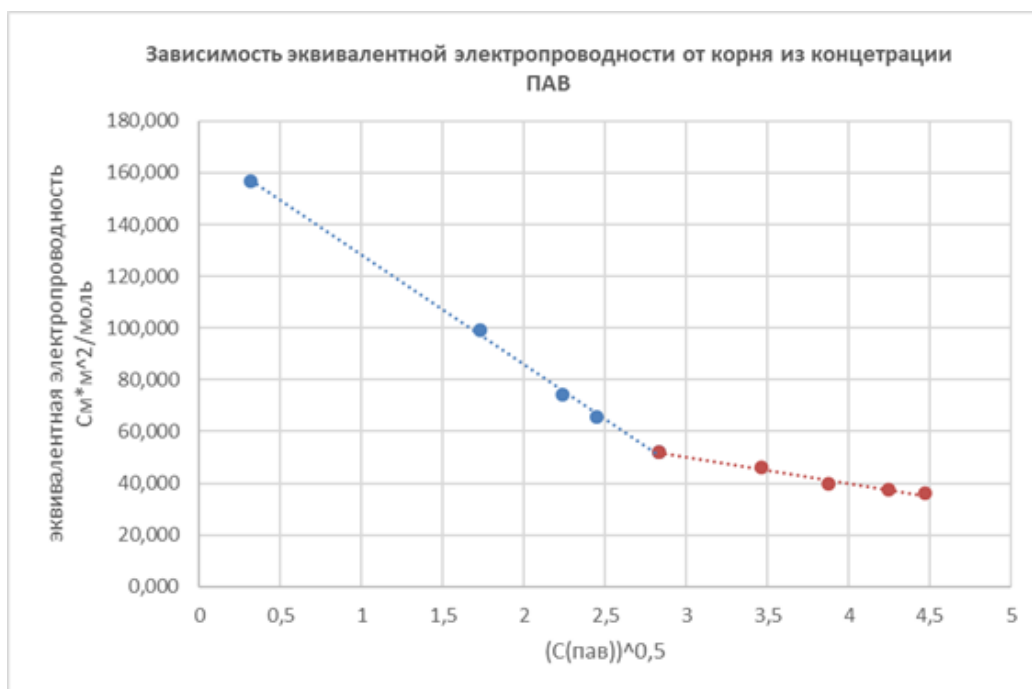


Рис. 2:

3.2 Метод поверхностного натяжения

Таблица 2:

$F_{\text{пов},1}/g$	$F_{\text{пов},2}/g$	$F_{\text{пов},3}/g$	$\langle F_{\text{пов}} \rangle /g$	C	$\sigma = F/2l$	$\lg C$
1503	1508	1506	1505,666667	0	73,777667	–
1387	1359	1368	1371,333333	0,1	67,195333	-1
1421	1433	1421	1425	0,2	69,825	-0,69897
1306	1299	1301	1302	0,6	63,798	-0,22185
1181	1186	1181	1182,666667	1	57,950667	0
980	983	979	980,666667	2	48,052667	0,30103
854	850	841	848,333333	4	41,568333	0,60206
819	832	823	824,666667	6	40,408667	0,778151
824	835	830	829,666667	8	40,653667	0,90309
826	829	830	828,333333	12	40,588333	1,079181
815	824	812	817	20	40,033	1,30103

Предельную адсорбцию определили из угла наклона графика зависимости поверхностного натяжения от логарифма концентрации.

$$\Gamma_{\infty} = 9 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$$

Площадь приходящаяся на одну частицу в плотном монослое на поверхности раствора: $S_0 = 1,8457 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$

Длина молекулы в плотном слое: $0,0030276 \cdot 10^{-3} \text{ м}$

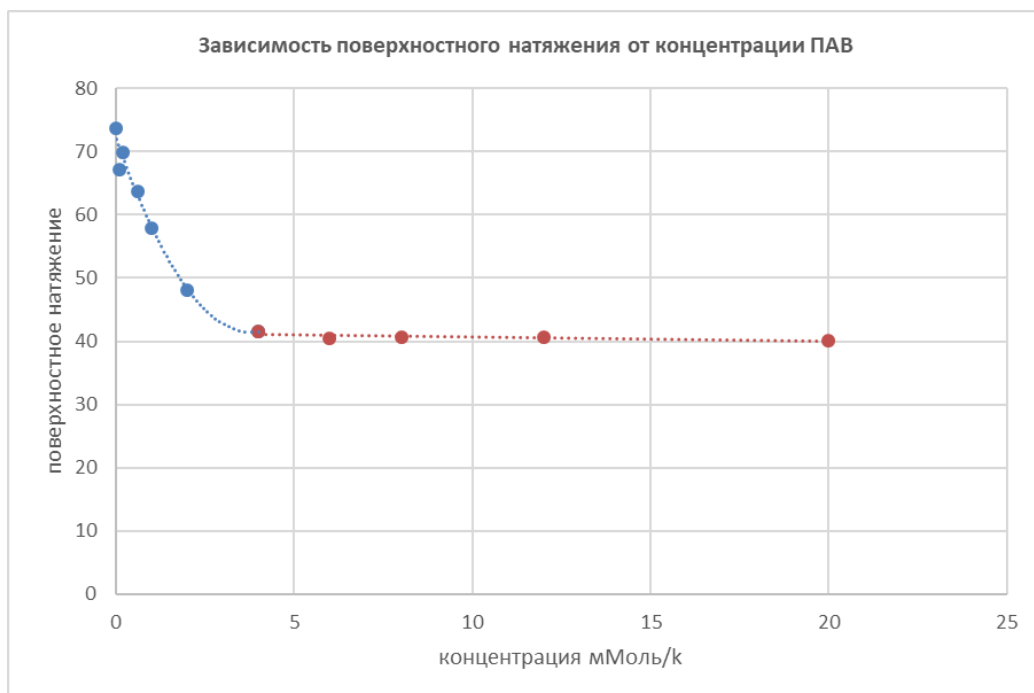


Рис. 3:

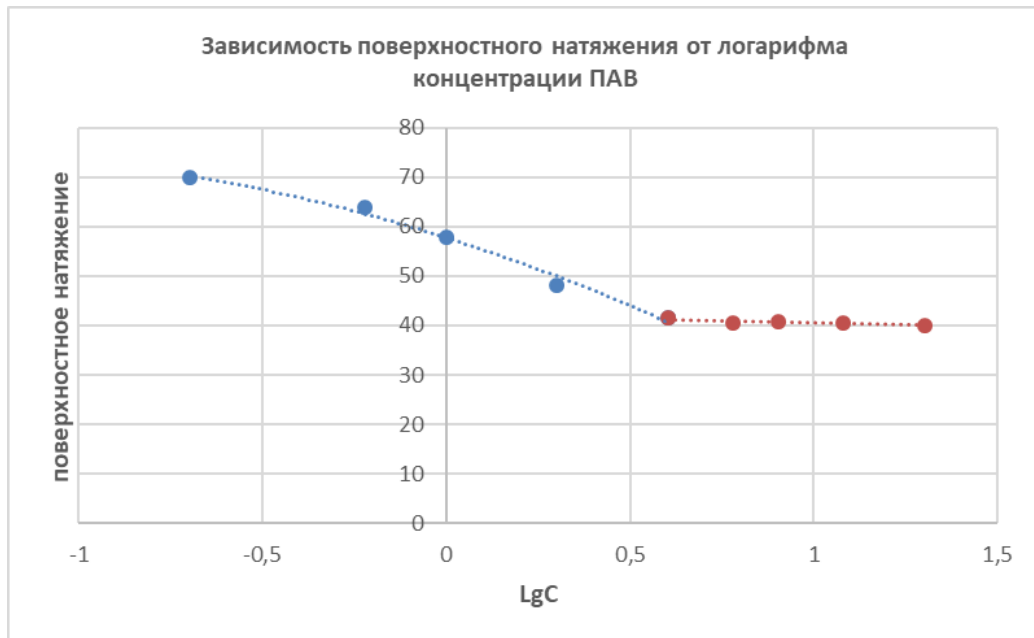


Рис. 4:

4 Вывод

1. Определили критическую концентрацию мицеллообразования ТТАВ двумя методами: Кондуктометрическим и методом поверхностного натяжения.
2. Определили предельную адсорбцию, площадь занимаемой одной молекулой ПАВ а также ее длину.
3. Построили изотерму поверхностного натяжения от концентрации и от логарифма концентрации.