

Wyznaczanie krytycznego stężenia micelizacji (CMC) z pomiarów przewodnictwa elektrycznego

Koloid lub **układ dyspersyjny** jest układem zawierającym cząstki jednej substancji rozproszone (zdyspergowane) w innej substancji, zwanej fazą rozpraszającą lub fazą dyspersyjną. Cząstki koloidalne są agregatami dużej liczby atomów lub cząsteczek i mają średnice od kilku nm do około 500 nm. Układy koloidalne mogą tworzyć cząstki rozdrobionej fazy skondensowanej, polimery, a także asocjaty składające się z kilku do kilkudziesięciu monomerów. Zwykle nie da się ich zaobserwować przy pomocy mikroskopu optycznego, ale można je wykryć za pomocą metod opartych na zjawisku rozpraszania światła, sedymentacji i osmozy.

Wśród układów koloidalnych wyróżnia się:

- koloidy fazowe, cząsteczkowe i asocjacyjne,
- koloidy liofobowe i liofilowe (podział ze względu na charakter oddziaływań pomiędzy substancją rozdrobnioną a ośrodkiem dyspersyjnym).

Koloid nazywamy **liofobowym**, jeśli jego cząstki odpychają cząsteczki rozpuszczalnika. Gdy cząstki koloidu wykazują tendencję do przyciągania cząsteczek rozpuszczalnika, taki koloid nazywamy **liofilowym**. Jeśli rozpuszczalnikiem jest woda, koloidy dzielimy odpowiednio na **hydrofobowe** i **hydrofilowe**. Koloidy liofilowe wykazują zazwyczaj pewne chemiczne podobieństwo do rozpuszczalnika; posiadają one na przykład grupy –OH zdolne do tworzenia wiązań wodorowych. **Zolem** nazywa się dyspersję ciała stałego w cieczy lub ciele stałym. Termin **żel** oznacza częściowo zesztyniałą masę zolu liofilowego, powstałą na skutek całkowitej penetracji ośrodka rozpraszającego do cząstek zolu.

Koloidami fazowymi nazywamy układy, w których cząstki substancji zdyspergowanej tworzą z ośrodkiem rozpraszającym dwie oddzielne fazy. Koloidy fazowe są więc koloidami liofobowymi. W zależności od stanu skupienia faz wyróżniamy:

Tabela 1. Podział koloidów fazowych.

Faza rozproszona	Faza rozpraszająca	Nazwa układu (przykład)
ciecz	gaz	aerozol (mgły, „spraye”)
ciecz	ciecz	emulsja (mleko)
ciało stałe	gaz	aerozol (dymy, kurze)
ciało stałe	ciecz	zol
ciało stałe	ciało stałe	zol stały
gaz	ciało stałe	piana
ciecz	ciało stałe	piana

Koloidy cząsteczkowe (liofilowe) tworzą roztwory, które powstają w wyniku samorzutnego procesu rozpuszczania makrocząsteczek np. polimerów syntetycznych, białek, kwasów nukleinowych, polisacharydów i innych w rozpuszczalniku.

Koloidy asocjacyjne, zwane też **micelnymi** tworzą się w wyniku samorzutnego procesu asocjacji pojedynczych cząsteczek o charakterze amfifilowym rozpuszczonych w cieczy. Powstające asocjaty, zwane **micelami**, składają się z kilkudziesięciu lub więcej monomerów. Micele tworzą się jedynie po przekroczeniu **krytycznego stężenia micelizacji**, CMC, (ang. critical micelle concentration) i powyżej pewnej minimalnej temperatury, zwanej **temperaturą Kraffa**¹. Cząsteczki **związków amfifilowych** składają się z grupy hydrofilowej (jonowej lub nie naładowanej grupy polarnej, wykazującej elektryczny moment dipolowy) i z grupy hydrofobowej, która jest najczęściej łańcuchem alifatycznym, zawierającym zwykle 8 – 22 atomów węgla. Związki tego typu są aktywne powierzchniowo i noszą nazwę **surfaktantów**. (Zobacz: ćwiczenie pt. „*Napięcie powierzchniowe*”). Ze względu na ładunek grupy hydrofilowej **surfaktanty jonowe** dzielą się na **anionowe**, które dysocjują, tworząc długołańcuchowe aniony (np. sole kwasów karboksylowych, alkilosiarczany lub alkilosulfoniany), oraz **kationowe**, które dysocjują z utworzeniem długołańcuchowych kationów (np. sole alkilopirydyniowe lub alkiloamoniowe). Przykłady związków tworzących micele podano w tabeli 2, a budowę miceli przedstawiono na Rys. 1.

¹ Poniżej temperatury Kraffa micelizacja w ogóle nie zachodzi, a wzrost stężenia surfaktanta w roztworze prowadzi do wytrącenia się nadmiaru substancji rozpuszczonej.

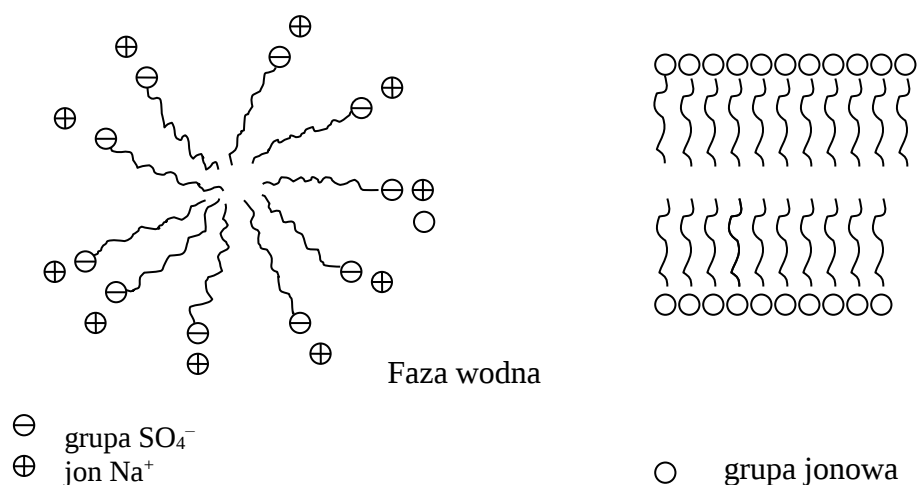
Tabela 2. Przykłady surfaktantów jonowych zdolnych do tworzenia micel.

Surfaktant		
Anionowy	$C_{12}H_{25} - O - SO_3^- Na^+$	Dodecylosulfonian sodowy (SDS)
Kationowy	$C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3 Br^-$	Bromek heksadecylotrimetyloamoniowy
Cząsteczkowy	$C_{12}H_{22} - (O - CH_2)_5 - OH$	Alkohol dodecylopentaoksetylenowy

Rozważając proces tworzenia micel musimy wziąć pod uwagę istnienie przeciwnych oddziaływań między cząsteczkami surfaktanta: jednoimiennie naładowane części hydrofilowe odpychają się kulombowskimi siłami dalekiego zasięgu, a między łańcuchami węglowodorowymi występuje przyciąganie w wyniku oddziaływań van der Waalsa (bliskiego zasięgu). Gdy stężenie surfaktanta jest niewielkie i odległości między cząsteczkami przekraczają zasięg sił van der Waalsa, cząsteczki surfaktanta występują w postaci monomerycznej, ponieważ przeważają siły kulombowskie. W miarę wzrostu stężenia surfaktanta odległości pomiędzy łańcuchami maleją i coraz większą rolę zaczyna odgrywać ich wzajemne przyciąganie. Gdy stężenie osiągnie odpowiednią wartość (CMC), siły van der Waalsa równoważą siły kulombowskiego odpychania i powstają micelle. Wytworzone agregaty pozostają w równowadze z monomerami. Cząsteczki niejonowych surfaktantów mogą tworzyć micelle zawierające 1000 lub więcej cząsteczek, substancje jonowe natomiast skupiają się w mniejsze ugrupowania (do 100 cząsteczek), gdyż siły odpychania pomiędzy grupami hydrofilowymi uniemożliwiają tworzenie większych agregatów. Micelle w roztworach przyjmują różne kształty; często są one kuliste o promieniu w przybliżeniu równym długości łańcucha węglowodorowego monomeru (Rys.1).

Niektóre micelle przy stężeniach znacznie przewyższających *CMC* występują w formie rozciągniętych równoległych warstw, zwanych **micelami lamelarnymi**, o grubości dwóch cząsteczek (rys. 2). W micelach lamelarnych poszczególne cząsteczki są usytuowane prostopadle do powierzchni warstwy, a ich grupy hydrofilowe są skierowane na zewnątrz w roztworach wodnych lub do wewnątrz w ośrodkach niepolarnych. Tego typu micelle wykazują bliskie podobieństwo do membran biologicznych.

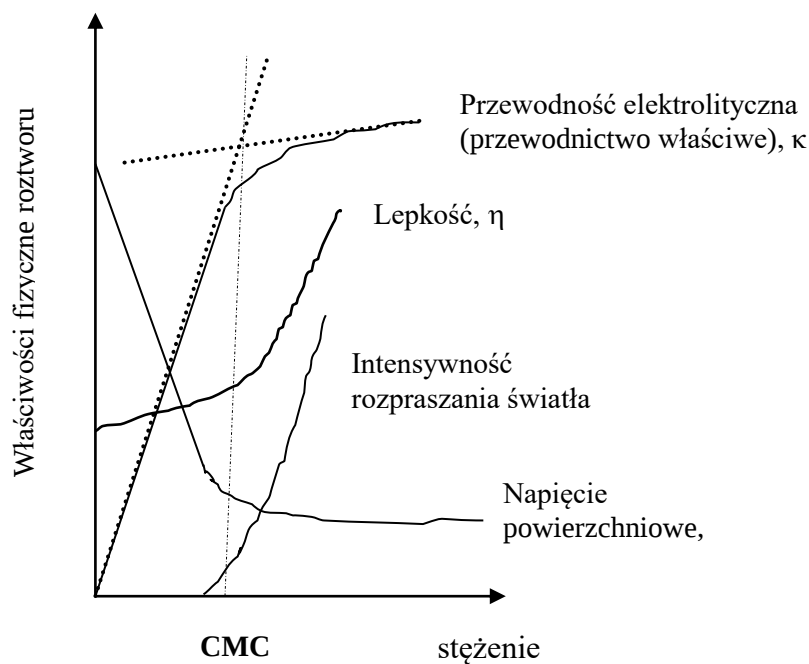
W stężonych roztworach micelle uformowane z cząsteczek surfaktanta mogą przybierać kształt długich cylindrów, tworząc blisko upakowane struktury (heksagonalne) zwane **liotropowymi fazami mezomorficznymi** lub potocznie – „fazami ciekłokrystalicznymi”.



Rys. 1. Schemat struktury miceli anionowego koloidu asocjacyjnego (alkilosiarczuanu sodowego). Rys. 2. Schemat struktury miceli lamelarnej w środowisku wodnym.

Dzięki charakterowi amfifilowemu surfaktanty rozpuszczone w wodzie ulegają adsorpcji na powierzchni roztworu, a gdy stężenie przekroczy wartość *CMC*, w roztworze zachodzi micelizacja. W miarę wzrostu stężenia surfaktanta zmieniają się niektóre właściwości fizyczne roztworu, takie jak napięcie powierzchniowe, lepkość, zdolność do rozpraszania światła, ciśnienie osmotyczne, przewodnictwo elektryczne, itp. Powstawaniu micel towarzyszy skokowa zmiana tych właściwości i na tej podstawie wyznacza się wartość *CMC* (zobacz Rys. 3).

W przypadku surfaktantów jonowych szczególnie wygodną metodą wyznaczania *CMC* jest pomiar przewodnictwa elektrycznego w funkcji stężenia. Jonowe micelle z powodu niecałkowitej dysocjacji i dużych rozmiarów wykazują mniejszą ruchliwość w polu elektrycznym niż monomery. Dlatego po przekroczeniu *CMC* wzrost przewodnictwa roztworów ze stężeniem jest znacznie mniejszy niż przed osiągnięciem *CMC*. Na rys. 3 pokazano sposób wyznaczania *CMC* z pomiarów przewodnictwa: *CMC* wyznacza się zazwyczaj prowadząc pomiary zależności $\kappa = f(c)$. Otrzymane zależności z zakresu niskich stężeń i wysokich stężeń ekstrapoluje się do punktu ich przecięcia, który odpowiada *CMC*.



Rys. 3. Zależność niektórych właściwości fizycznych roztworu od stężenia surfaktanta.

Na wartość CMC ma wpływ długość łańcucha węglowodorowego surfaktanta oraz stężenie dodanego elektrolitu. Wzrost długości łańcucha powoduje zwiększanie oddziaływań van der Waalsa, co powoduje tworzenie miceli przy niższych stężeniach surfaktanta w roztworze. Zależność CMC od liczby atomów węgla (n_C) w nierozgałęzionym łańcuchu węglowodorowym opisuje równanie

$$\log CMC = a - bn_C \quad (1)$$

Gdy łańcuch węglowodorowy jest zbyt krótki (zawiera mniej niż 8 atomów węgla), micelizacja w ogóle nie zachodzi.

Dodatek elektrolitu nieorganicznego do roztworu surfaktanta jonowego osłabia utrudniające micelizację odpychanie elektrostatyczne jonowych grup hydrofilowych, dzięki ekranującemu działaniu jonów o przeciwnym ładunku (tzw. przeciwjonów). Na skutek tego CMC ulega obniżeniu zgodnie z równaniem

$$\log CMC = k_1 - k_2 \log c_{pj} \quad (2)$$

gdzie: k_1, k_2 - wielkości stałe, c_{pj} - stężenie przeciwjonów. Przy określonym stężeniu przeciwjonów

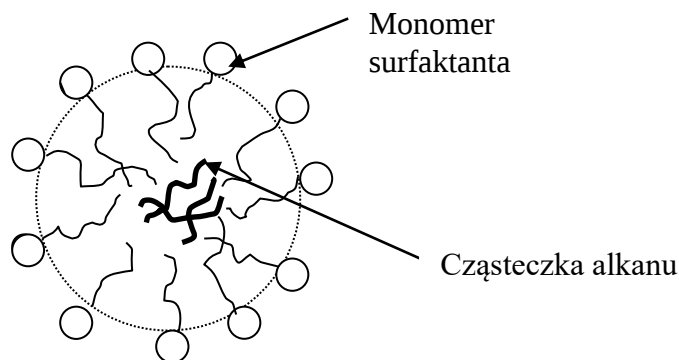
ich wpływ na obniżenie *CMC* jest tym większy, im wyższa jest ich wartościowość i mniejszy promień hydratacyjny.

Czynnikiem wpływającym na wartość *CMC* jest temperatura. Ze wzrostem temperatury rośnie energia ruchów termicznych cząsteczek i zmniejsza się ich tendencja do agregacji, dlatego ze wzrostem temperatury wartość *CMC* zazwyczaj rośnie, ale efekt ten jest stosunkowo niewielki.

Wpływ długości łańcucha i dodatku elektrolitu (chlorku sodu) na wartość *CMC* i liczbę agregacji (liczba cząsteczek surfaktanta tworzących micelę) dla siarczanów alkilowych ilustruje poniższe zestawienie.

Tabela 3. Wartości *CMC* i liczby agregacji dla siarczanów alkilowych przy różnych stężeniach NaCl.

Surfaktant	c_{NaCl} [mol/dm ³]	<i>CMC</i> [mol/dm ³]	Liczba agregacji, <i>m</i>
1-tetradecylosiarczan sodu NaC ₁₄ SO ₄	0	0,00210	80
1-dodecylosiarczan sodu NaC ₁₂ SO ₄	0	0,00810	64
	0,02	0,00382	94
	0,03	0,00309	100
	0,10	0,00139	112
	0,20	0,00083	118
	0,40	0,00052	126
1-decylosiarczan sodu NaC ₁₀ SO ₄	0	0,030	38
	0,1	0,0135	51
	0,3	0,0069	61
1-oktylosiarczan sodu NaC ₈ SO ₄	0	0,134	24
	0,03	0,121	25
	0,1	0,102	29
	0,3	0,069	31
	1,0	0,064	48
1-heksylosiarczan sodu NaC ₆ SO ₄	0	0,420	17
Chlorek dodecylopirydyniowy	0	0,0147	



Rys. 4. Solubilizacja węglowodoru alifatycznego we wnętrzu miceli jonowej.

Roztwory micelarne odgrywają znaczącą rolę w przemyśle i biologii ze względu na ich działanie solubilizujące. **Solubilizacja** polega na rozpuszczaniu związków trudno rozpuszczalnych w wodzie w węglowodorowych wnętrzach miceli (rys. 4). Niektóre leki, które są słabo rozpuszczalne w środowisku wodnym, wprowadza się do organizmu w postaci niejonowych roztworów micelarnych (np. antybiotyki, sulfonamidy). W procesie prania cząstki tłuszczu są otaczane przez cząsteczki surfaktantów i łatwiej ulegają oddzieleniu od tkaniny. Niekiedy proces eksploatacji złóż ropy naftowej prowadzi się wymywając ropę wodnym roztworem surfaktanta, a węglowodory rozpuszczone we wnętrzach micel odzyskuje się w dalszych etapach procesu technologicznego.

Aparatura

Konduktometr, naczynko z elektrodami, szkło laboratoryjne.

Odczynniki

Chlorek dodecylpirydyniowy, 0.01 M KCl, 1 m NaCl, woda 2-krotnie destylowana.

Wykonanie ćwiczenia

Uwaga: Roztwory sporządzamy z wody dwukrotnie destylowanej. Podczas rozpuszczania naważki chlorku dodecylopirydyniowego w wodzie destylowanej należy unikać energicznego mieszania roztworu ze względu na jego silne pienienie.

1. Sporządzić 200 cm³ roztworu chlorku dodecylopirydyniowego ($M = 283.89\text{g/mol}$) o stężeniu 0.05 mol/dm³.
2. Przez odpowiednie rozcieńczenie roztworu wyjściowego sporządzić po 50 cm³ roztworów o następujących stężeniach: 0.002, 0.004, 0.006, 0.008, 0.010, 0.012, 0.014, 0.016, 0.018, 0.020, 0.022, 0.024 mol/dm³.
3. Przy pomocy konduktometru zmierzyć przewodnictwa:
 - a) wody użytej do sporządzania roztworów (L_{H_2O}),
 - b) 0.01 M roztworu KCl (L_{KCl}),
 - c) kolejnych roztworów surfaktanta, zaczynając od roztworu o najniższym stężeniu ($L_{S,exp}$).
4. Odjąć od wartości zmierzonych przewodnictw roztworów surfaktanta ($L_{S,exp}$) przewodnictwo wody (L_{H_2O}).
5. Znając stałą naczynka obliczyć przewodność elektrolityczną roztworów chlorku dodecylopirydyniowego (κ_s)
6. Wyniki pomiarów zestawić w tabeli:

Surfaktant:

Temperatura pomiaru.....

Stała naczynka

Przewodnictwo wody (L_{H_2O})

Przewodność elektrolityczna (przewodnictwo właściwe) KCl w temperaturze pomiaru.....

Stężenie surfaktanta [mol/dm ³]	Zmierzone przewodnictwo roztworów surfaktanta ($L_{S,exp}$) [om ⁻¹]	Różnica zmierzonego przewodnictwa roztworu surfaktanta i przewodnictwa wody (L_S) [om ⁻¹]	Przewodność elektrolityczna surfaktanta (κ_S) [om ⁻¹ cm ⁻¹]

5. Pobrać po 25 cm³ roztworów przygotowanych wg. p.2. Dodać do każdego z nich, określoną przez prowadzącego ćwiczenie, objętość roztworu NaCl o stężeniu 1 mol/dm³.
6. Zmierzyć przewodnictwo tak sporządzonych roztworów (L'_S), zaczynając od roztworu o najniższym stężeniu surfaktanta.
7. Przeprowadzić obliczenia jak w p. 4 i 5.
8. Wyniki pomiarów zestawić w tabeli:

Surfaktant:

Stężenie NaCl.....

Temperatura pomiaru.....

Stała naczynka.....

Przewodnictwo właściwe KCl w temperaturze pomiaru.....

Stężenie surfaktanta [mol/dm ³]	Zmierzone przewodnictwo roztworów surfaktanta ($L'_{S,exp}$) [om ⁻¹]	Różnica zmierzonego przewodnictwa roztworu surfaktanta i przewodnictwa wody (L'_S) [om ⁻¹]	Przewodność elektrolityczna surfaktanta (κ'_S) om ⁻¹ cm ⁻¹]

Opracowanie wyników

1. Na podstawie pomiaru przewodnictwa 0.01 M roztworu KCl wyznaczyć stałą naczynka pomiarowego. Wartość κ_{KCl} w temperaturze pomiaru odczytać z tabeli zamieszczonej

w ćwiczeniu „Zależność przewodnictwa od stężenia”.

2. Obliczyć różnice zmierzonych przewodnictw roztworów chlorku dodecylopirydyniowego i wody użytej do rozcieńczania roztworów.
3. Obliczyć przewodność elektrolityczną badanych roztworów κ_s i κ'_s
4. Narysować wykresy zależności κ_s i κ'_s od stężenia i na podstawie ich przebiegów odczytać wartości CMC dla chlorku dodecylopirydyniowego.
5. Korzystając z danych zawartych w tabeli 3, narysować wykres zależności $\log CMC$ od liczby atomów węgla w łańcuchu alifatycznym dla szeregu alkilosiarczanów sodu.
6. Korzystając z danych zebranych w tabeli 3, narysować wykresy zależności $\log CMC$ od logarytmu ze stężenia $NaCl$ (c_{pi}) dla 1-dodecylosiarczanu sodu i 1-oktylosiarczanu sodu.

Dyskusja wyników

1. Narysować wzór strukturalny badanego surfaktanta, zaznaczyć jego część hydrofobową i hydrofilową.
2. Uzasadnić, dlaczego chlorek dodecylopirydyniowy może tworzyć micle. Jaki typ układu koloidalnego powstaje w tym przypadku? Narysować schematycznie kształt miceli tworzącej się przy stężeniach niezbyt przewyższających CMC .
3. Przedstawić metodę wyznaczania CMC zastosowaną w trakcie wykonywania ćwiczenia.
4. Porównać wartości CMC chlorku dodecylopirydyniowego w czystej wodzie i w roztworze zawierającym $NaCl$.
5. Opierając się na uzyskanych wynikach oraz na podstawie wartości literaturowych podanych w tabeli 3 przedyskutować zależność CMC od stężenia elektrolitu nieorganicznego.
6. Na podstawie danych z tabeli 3 przedyskutować zależność wartości CMC od liczby atomów węgla w łańcuchu węglowodorowym. Uzasadnić obserwowaną zależność rozważając oddziaływania międzycząsteczkowe.