

ĆWICZENIE NR 2

Pomiary przewodności związków powierzchniowo-czynnych

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest pomiar przewodności surfaktantów w obecności silnego elektrolitu.

Zakres wymaganych wiadomości

1. Charakterystyka, budowa i właściwości związków powierzchniowo-czynnych.
 - 1.1. Właściwości fizykochemiczne roztworów surfaktantów.
 - 1.2. Klasyfikacja związków powierzchniowo-czynnych ze względu na charakter chemiczny grup funkcyjnych.
 - 1.3. Zastosowanie związków powierzchniowo-czynnych.
2. Zjawisko micelizacji, krytyczne stężenie micelizacji (CMC).
3. Definicja i właściwości przewodnictwa właściwego roztworów, stała naczyńka, jednostki przewodnictwa.
4. Przebieg ćwiczenia.
 - 4.1. Wykonanie ćwiczenia.
 - 4.2. Opracowanie wyników.

Surfaktantem, czyli substancją powierzchniową czynną nazywamy substancję, która gromadząc się na granicy rozkładu faz, zmienia w znaczny sposób właściwości powierzchniowe cieczy, w której jest rozpuszczona.

Micelizacja to proces polegający na rozdrobnieniu substancji rozpuszczalnych jedynie w tłuszczach do postaci łatwo przyswajalnej przez środowisko wodne organizmu. Micelizację postrzega się jako unikalny proces technologiczny umożliwiający zaopatrzenie organizmu w wysokie dawki substancji nierozpuszczalnych w wodzie. Przy pomocy tego procesu substancje rozpuszczalne w tłuszczach zostają trwale przetworzone na micelle (kuliste twory zawierające od kilkudziesięciu do kilkuset cząsteczek, występujące w trwałych emulsjach), które szybko i w większych ilościach dostarczane są organizmowi.

1. Charakterystyka, budowa i właściwości związków powierzchniowo-czynnych.

Surfaktanty należą do szerokiej klasy substancji amfilowych, które w swojej asymetrycznej strukturze molekularnej posiadają polarne i jonotwórcze grupy atomów oraz grupy niepolarne lub słabo polarne. W rezultacie grupy te wykazują odmienne zachowanie w stosunku do faz polarnych i niepolarnych. Ugrupowanie niepolarne chętnie otacza się cząsteczkami niepolarnymi, unika natomiast sąsiedztwa cząsteczek polarnych, stąd często nazywane jest ugrupowaniem **lipofilowym (hydrofobowym)**. Odmienne zachowanie wykazuje część polarna zwana ugrupowaniem **lipofobowym (hydrofilowym)**. Konsekwencją tych zachowań są:

- adsorpcja cząsteczek surfaktantu na granicy rozdziału faz:
 1. roztwór wodny-powietrze,
 2. roztwór wodny-inna faza ciekła,
 3. roztwór wodny-faza stała,
- powstawanie ciekłych faz krystalicznych lub dużych agregatów molekularnych zwanych **micelami** (pseudofazy krystaliczne).

1.1. Właściwości fizykochemiczne roztworów surfaktantów.

- napięcie powierzchniowe obniża się niemal liniowo wraz ze wzrostem logarytmu ze stężenia, aż do osiągnięcia pewnego stężenia krytycznego,
- w chwili osiągnięcia krytycznego stężenia surfaktantu, na granicy rozdziału faz bądź w fazie objętościowej roztworu surfaktantu, powstają nowe twory strukturalne, czyli micelle (proces micelizacji).

1.2. Klasyfikacja związków powierzchniowo-czynnych ze względu na charakter chemiczny grup funkcyjnych.

Warunkiem wstępnym procesu micelizacji jest nie tylko konieczność istnienia w cząsteczce surfaktantu grupy hydrofilowej i hydrofobowej, ale również spełnienie odpowiednich wymogów sferycznych, ze względu na fakt, iż proces micelizacji związków amfipatycznych w roztworach wodnych zachodzi z łatwością dla cząsteczek posiadających długie pojedyncze łańcuchy alkilowe, nie prowadzi natomiast do tworzenia się micel, gdy grupy niepolarne są silnie rozgałęzione. W tym przypadku obserwuje się intensywne wchłanianie cząsteczek wody,

co prowadzi do powstania licznych nieuporządkowanych obszarów hydrofilowych i hydrofobowych w formujących się ciekłych fazach krystalicznych. Substancje o takich właściwościach, określa się mianem pęczniejących amfifili. Normalne niepęczniejące amfifile dzieli się zazwyczaj na amfifile jonowe i niejonowe, z których pierwsze ulegają dysocjacji w roztworach wodnych, przy czym amfifile anionowe dysocjują tworząc długie łańcuchowe aniony, natomiast amfifile kationowe dysocjują tworząc długie łańcuchowe kationy. Amfifile jonowe mogą mieć charakter związków dipolarnych, czyli łączących w jednej strukturze zarówno dodatnio jak i ujemnie naładowane duże fragmenty cząsteczkowe.

1.3. Zastosowanie związków powierzchniowo-czynnych.

Surfaktanty posiadają wiele praktycznych zastosowań. Są one stosowane m.in. jako:

- różnego rodzaju detergenty - podstawowy składnik wszelkich środków czyszczących,
- emulgatory - stosowane w farbách, kosmetykach i przemyśle spożywczym,
- środki pianotwórcze,
- niektóre rodzaje antybiotyków i herbicydów.

2. Zjawisko micelizacji, krytyczne stężenie micelizacji (CMC).

Jak zostało wspomniane w pkt. 1.1 w chwili osiągnięcia krytycznego stężenia surfaktantu powstają na granicy faz lub w fazie objętościowej roztworu, tworzą się micelle. Progowe stężenie surfaktantu, przy którym rozpoczyna się proces micelizacji nosi nazwę krytycznego stężenia micelizacji (CMC). Krytyczne stężenie micelizacji wyznacza się zazwyczaj nanosząc na wykres zmierzone wartości badanej wielkości fizykochemicznej w funkcji stężenia, a następnie ekstrapoluje się do punktu przecięcia zależności z obszaru niski- i wysokostężeniowego.

Wartości CMC wykazują silną zależność od struktury chemicznej surfaktantu, parametrów opisujących układ takich jak temperatura i ciśnienie oraz od obecności w roztworze innych związków chemicznych.

3. Definicja i wyznaczanie przewodnictwa właściwego, stała naczynka, jednostki przewodnictwa.

Obecność jonów jest przyczyną przewodnictwa elektrolitycznego roztworów. Miarą przewodnictwa elektrolitu jest przewodnictwo właściwe, które definiujemy jako przewodnictwo 1 cm³ roztworu. Przewodnictwo właściwe κ można obliczyć ze wzoru:

$$L = \frac{1}{k} \cdot \kappa$$

gdzie κ jest **przewodnością właściwą**, k zaś stałą naczynka konduktometrycznego. W układzie SI jednostką κ jest S·m⁻¹.

Przewodnictwo roztworu zależy od stężenia i ruchliwości jonów. Ta ostatnia wielkość limitowana jest rodzajem jonu (wielkość, ładunek) oraz rodzajem rozpuszczalnika. Dla roztworów rozcieńczonych wzrost stężenia powoduje wzrost przewodnictwa. W przypadku roztworów stężonych wzajemne oddziaływanie jonów ogranicza ich ruchliwość i może powodować zmniejszenie przewodnictwa.

Przy wysokich stężeniach przewodnictwo maleje wraz ze wzrostem koncentracji elektrolitu. W stężonych roztworach maleje bowiem „aktywność” jonów co jest spowodowane zmniejszeniem ich ruchliwości wskutek wzajemnego oddziaływania.

Ze względu na to, że szybkość wędrówki określa szybkość transportu ładunku przez roztwór można oczekiwać, że wraz ze wzrostem lepkości roztworu oraz rozmiarów jonów, przewodnictwo roztworu będzie maleć.

4. Przebieg ćwiczenia

4.1. Wykonanie ćwiczenia

1. Do czterech kolb miarowych na 50 ml wprowadzić po 20 ml 0,2 M roztworu wodnego SDS. Do pierwszej kolby należy dodać 30 ml wody, do drugiej, trzeciej i czwartej kolby dodać odpowiednio 2,5, 5,0, 7,5 ml 0,1 M roztworu NaCl, po czym uzupełnić kolby wodą do kreski miarowej.
2. Do trzech kolb na 100 ml przenieść odpowiednio 5,0, 10,0 i 15,0 ml 0,1 M roztworu wodnego NaCl (roztwór pochodzący z pkt. 2 z kolb drugiej, trzeciej i czwartej), po czym kolby uzupełnić wodą do kreski miarowej.
3. Naczynko konduktometryczne napełnić 100 cm³ wody. Dozując porcje o objętości 1 cm³ roztworu 0,08 M SDS i mieszając mierzyć przewodnictwo. Pomiar zakończyć po dodaniu 10 cm³ roztworu SDS. Następnie umyć elektrodę wodą, sprawdzić jej czystość mierząc przewodnictwo wody.

4. Naczynko konduktometryczne napełnić 100 cm³ 0,005 M NaCl. Dozując porcje 1 cm³ roztworu 0,08 M SDS i mieszając mierzyć przewodnictwo. Pomiary zakończyć po dodaniu 10 cm³ tego roztworu. Następnie umyć elektrodę wodą, sprawdzić jej czystość mierząc przewodnictwo wody.
5. Analogicznie pomiary jak w pkt. 4 wykonać dla pozostałych 2 roztworów SDS z NaCl, napełniając naczynko konduktometru 100 cm³ odpowiedniego roztworu NaCl (0,010 M i 0,015 M).

Uwaga: Wszystkie pomiary przewodnictwa dla roztworów SDS wykonywać w temperaturze stałej i wyższej niż 22,5°C (najlepiej w 25°C).

4.2. Opracowanie wyników

1. Obliczyć stężenia roztworów z pkt. 4, 5 i zapisać wyniki w tabeli.
W tym celu należy obliczyć stężenie surfaktantu w naczynku kondukcyjnym według wzoru:

$$c_i = \frac{c_0 V_i}{V + V_i}$$

gdzie: c_0 oznacza stężenie SDS w biurecie, V_i całkowitą objętość dodanego do biurety roztworu surfaktantu po i-tym dozowaniu, V jest początkową objętością wody w naczynku.

2. Narysować wykres przebiegu zmian przewodności w funkcji stężenia związku powierzchniowo-czynnego w wodzie i 0,1 M NaCl.
3. Opisać i porównać otrzymane wykresy.

Literatura

1. Sonntag H., *Koloidy*, PWN, Warszawa 1982.
2. Adamson, A. W., *Chemia fizyczna powierzchni*, PWN, Warszawa 1983.
3. Praca zbiorowa, *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1980.