

УДК 541.18 (076.5)

Составитель: Г.В.Бурых

Рецензент

Кандидат химических наук, доцент С.Д.Пожидаева

Методы определения критической концентрации мицеллообразования: методические указания к выполнению лабораторных работ по дисциплине «Коллоидная химия» /Юго-зап.гос.ун-т; сост.: Г.В.Бурых. Курск, 2016. 13 с.: табл.2, рис 1. Библиогр.: с.13

Содержат теоретические сведения и практические рекомендации по выполнению лабораторных работ по курсу «Коллоидная химия». Рассматриваются лабораторные работы по определению критической концентрации мицеллообразования в растворах поверхностно-активных веществ.

Методические указания предназначены для использования в текущем контроле лабораторных работ для студентов направления 18.04.01 (240100.62);04.03.01 (020100.62); 04.05.01

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать

. Формат 60x84 1/16.

Усл.печ.л.

. Уч.-изд.л.

. Тираж 30 экз. Заказ

.Бесплатно.

Юго-Западный государственный университет

305040 Курск, ул.50 лет Октября, 94.

Содержание

Критическая концентрация мицеллообразования в растворах поверхностно-активных веществ	4
Лабораторная работа 1	
Определение ККМ в растворе ПАВ по изменению электро- проводности	7
Лабораторная работа 2	
Определение ККМ по изменению окраски	8
Лабораторная работа 3	
Определение ККМ коллоидного ПАВ с помощью рефракто- метра	9
Контрольные вопросы	12
Библиографический список	13

Критическая концентрация мицеллообразования в растворах поверхностно-активных веществ

Все поверхностно-активные вещества (ПАВ), согласно представлениям Ребиндера, можно разделить на два класса с достаточно резким, хотя и непрерывным, переходом между ними.

1. Неполюсценные, истинно растворимые в воде ПАВ. Полярные группы молекул этих ПАВ недостаточно гидрофильны, а углеводородные радикалы невелики. Они обладают высокой поверхностной активностью, т. е. адсорбируются на границе раздела фаз, снижая поверхностное натяжение. Объемные свойства их растворов ничем не отличаются от свойств растворов поверхностно-инактивных веществ. Их практическое применение как поверхностно-активных веществ весьма ограничено.

2. Полноценные коллоидные (мылоподобные) ПАВ, обладающие полярными группами высокой гидрофильности и достаточно большими гидрофобными радикалами. Они характеризуются небольшой истинной растворимостью в воде, а при более высоких концентрациях образуют в ней термодинамически равновесные коллоидные системы. Эти системы возникают выше некоторой определенной концентрации - критической концентрации мицеллообразования (ККМ).

Мицеллы в образующихся выше ККМ коллоидных растворах представляют собой сферические агрегаты, в которых молекулы слиплись своими углеводородными концами и обращены наружу (в воду) полярными группами. При дальнейшем увеличении концентрации строение мицелл изменяется, они приобретают эллипсоидальную, а затем пластинчатую форму. Образование мицелл термодинамически выгодно, так как при этом происходит снижение свободной энергии системы, связанное с переходом углеводородных групп из полярной среды (воды) во внутреннюю углеводородную (неполярную) часть мицеллы.

Растворы полноценных ПАВ являются коллоидными, так как им присущи основные признаки коллоидного состояния - коллоидная дисперсность и двухфазность. В отличие от обычных коллоидных систем они термодинамически равновесны и образуются самопроизвольно, в связи с чем раньше их называли полукolloидными рас-

творами. Благодаря наличию мицеллярных структур растворы полноценных ПАВ обладают особыми свойствами. Они способны обеспечивать коллоидное растворение практически нерастворимых лиофобных веществ (солюбилизация).

Наряду с образованием мицеллярных структур в объеме раствора при концентрациях вблизи ККМ завершается образование адсорбционных слоев молекул ПАВ на границе раздела фаз в дисперсных системах. Это обеспечивает стабилизирующее действие растворов полноценных ПАВ и также является одной из причин моющего действия. Таким образом, практическое использование ПАВ обычно возможно лишь при концентрациях, превышающих ККМ. Величина ККМ определяет также минимальный расход ПАВ, необходимый для обеспечения наиболее эффективного действия.

Определение ККМ основано на том, что при этой концентрации происходит резкое изменение свойств растворов ПАВ.

Поверхностное натяжение растворов ПАВ снижается с возрастанием их концентрации до ККМ, а затем при дальнейшем увеличении концентрации перестает существенно меняться. Это обусловлено тем, что при возрастании концентрации выше ККМ все добавляемое ПАВ переходит в мицеллы, концентрация же молекулярно растворенного ПАВ остается постоянной и равной ККМ. Мицеллы поверхностно неактивны и не переходят в адсорбционные слои. Следовательно, при концентрациях выше ККМ состав поверхностного адсорбционного слоя перестает меняться, т. е. неизменным остается и поверхностное натяжение.

Удельная электропроводность растворов ионогенных ПАВ при концентрациях ниже ККМ линейно возрастает с увеличением концентрации в результате повышения количества диссоциированных молекул ПАВ в растворе. При концентрациях выше ККМ концентрационный градиент удельной электропроводности значительно уменьшается, так как вновь вводимое мыло переходит в мицеллы, которые обладают малой подвижностью. Малая подвижность мицелл обусловлена большим размером и тем, что степень диссоциации молекул ПАВ падает при их агрегации мицеллы.

При определении ККМ по изменению электропроводности не обязательно находить удельную или эквивалентную электропроводность, а достаточно установить характер изменения электропро-

водности системы при изменении концентрации растворенного мыла.

Мутность растворов ПАВ при ККМ резко возрастает, что вполне понятно, так как при этой концентрации образуются мицеллы, т.е. раствор приобретает коллоидные свойства.

При ККМ наблюдается изменение окраски некоторых введенных в раствор водорастворимых красителей, как, например, пинацианолхлорида, пинацианолиодида или родамина G. Это связано с тем, что при ККМ краситель частично переходит в мицеллы и взаимодействует с молекулами ПАВ, что приводит к изменению абсорбционного спектра красителя. Использование красителей как индикаторов на переход ПАВ из молекулярно-дисперсного состояния в мицеллярное основано на явлении солюбилизации.

Солюбилизацией называется процесс растворения веществ, нерастворимых или плохо растворимых в воде, в растворах ПАВ. Некоторые красители могут растворяться как в воде, так и в углеводородах, причем в воде могут образовываться ассоциированные или коллоидные растворы, а у углеводородов - истинные растворы. С изменением состояния красителя в растворах изменяется окраска раствора. Если краситель имеет дифильную природу и лучше растворяется в углеводородах, чем в воде, то при растворении в мицеллярных растворах ПАВ происходит солюбилизация, красителя углеводородной частью мицелл. При этом происходит изменение окраски красителями. Следовательно, изменение окраски может служить критерием образования мицеллярного раствора. Такой краситель как родамин используется для определения ККМ анионактивных веществ.

При изменении температуры может наблюдаться как повышение, так и понижение ККМ. Влияние температуры на ККМ можно также наблюдать по изменению окраски красителя, растворенного в растворе ПАВ.

Лабораторная работа 1
Определение ККМ в растворе ПАВ
по изменению электропроводности

Цель работы: Определить критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) в водных растворах ПАВ кондуктометрическим методом, ознакомится с работой кондуктометра

Оборудование:

Прибор для измерения электропроводности водных растворов, мерные колбы емкостью 100мл, пипетки емкостью 25 мл, раствор ионогенного ПАВ, например олеата натрия.

Порядок выполнения работы

Предварительно определяют константу кондуктометрической ячейки. В ячейку наливают такой объем раствора KCl точно известной концентрации, чтобы электрода были полностью погруженный в него. Измеряют сопротивление R_0 раствора KCl. Константу K рассчитывают по формуле (1):

$$K = \chi_0 R_0,$$

где χ_0 -удельная электропроводность раствора KCl при температуре опыта.

Значения удельной электропроводности 0,01 М раствора KCl при различных температурах находят по справочнику.

После измерения электропроводности раствора KCl ячейку многократно промывают дистиллированной водой.

Из исходного раствора ПАВ путем последовательного разбавления вдвое готовят 10 растворов. Для этого в мерную колбу вносят 50 мл исходного раствора ПАВ известной концентрации и доводят его объем до 100 мл дистиллированной водой. Из приготовленного раствора отбирают 50 мл и переносят в другую мерную колбу с последующим доведением объема до метки дистиллированной водой. Растворы готовят непосредственно перед измерением электропроводности (для предотвращения гидролиза ПАВ). Измерение электропроводности начинают с раствора наименьшей концентрации и заканчивают раствором самой высокой концентрации по методике, приведенной выше. Таким образом, проводят измерение электропроводности всех растворов.

Результаты записывают в таблицу 1.

Таблица 1 -Результаты измерений

Концентрация ПАВ, $C_{ПАВ}, \text{ЭКВ/л}$	Удельная электро- проводность, $X, \text{См} \cdot \text{м}^{-1}$	Эквивалентная электропроводность $\Lambda, \text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{ЭКВ}$

По полученным результатам строят графики зависимости $\lambda = f(\sqrt{C_{ПАВ}})$, $x = f(C_{ПАВ})$. По точке излома на графике и находят ККМ исследуемого ПАВ. Делают соответствующие выводы

Лабораторная работа 2

Определение ККМ ПАВ по изменению окраски

Цель работы: Определить критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) в водных растворах ПАВ по изменению окраски красителя, являющегося индикатором на переход от молекулярного раствора ПАВ к мицеллярному. Определить влияние температуры на ККМ.

Оборудование: пробирки, пипетки разных объемов, растворы ПАВ, электролитов, 0.01-0.1%-ый раствор красителя.

Порядок выполнения работы

Готовят 25 мл исходного раствора мыла с концентрацией 0,02 мг/мл. Для этого, в мерную колбу вносят соответствующую навеску мыла, растворяют в некотором количестве воды при нагревании на водяной бане и после охлаждения доводят объем до метки водой. Из приготовленного раствора готовят 10 растворов мыла разбавлением исходного раствора. В пробирки наливают по 5 мл раствора мыла приготовленной концентрации и в каждую пробирку вводят по 5 мл красителя. Наблюдают изменение окраски. ККМ лежит в интервале значений концентраций тех растворов, где произошло изменение окраски. Для уточнения ККМ готовят несколько растворов мыла промежуточных концентраций. Это рекомендуется де-

лать следующим образом. Пусть a - наименьшая концентрация интервала перехода окраски, а наибольшая – $2a$. Берут четыре пробирки. В первую вводят 1 мл раствора концентрации a и 4 мл раствора концентрации $2a$; во вторую – 2мл раствора концентрации a и 3 мл раствора концентрации $2a$; в третью – 3мл раствора концентрации a и 2 мл раствора концентрации $2a$ и, наконец, в четвертую 4 мл раствора концентрации a и 1 мл раствора концентрации $2a$. Концентрации растворов мыла, приготовленных таким образом, составляют соответственно $1,8a$; $1,6a$; $1,4a$ и $1,2a$. Затем в каждую пробирку приливают по 0,5 мл раствора красителя и наблюдают изменение окраски.

Рассчитывают ККМ, беря среднее значение между концентрациями растворов мыла, соответствующими интервалу перехода окраски. При расчете необходимо учесть разбавление раствора мыла раствором красителя. Результаты оформляют в виде таблицы. Делают соответствующие выводы.

Лабораторная работа 3 ***Определение критической концентрации мицеллообразования коллоидного ПАВ с помощью рефрактометра***

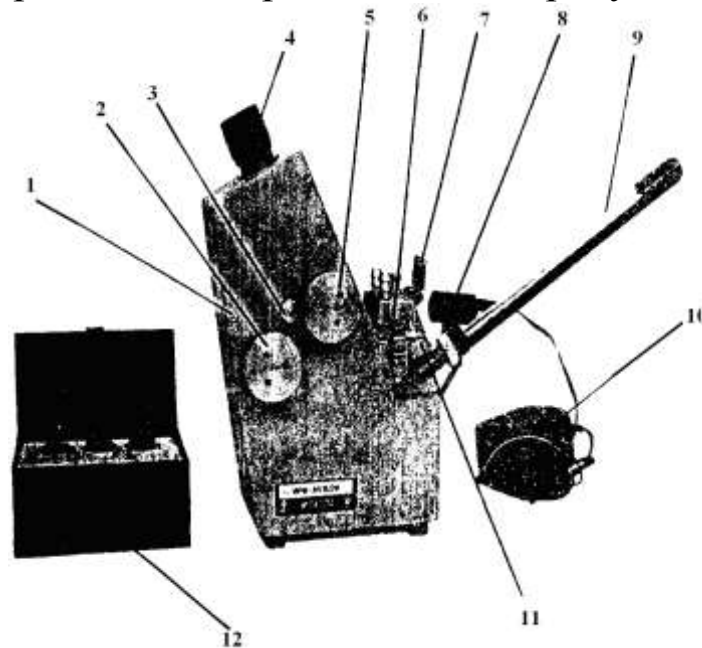
Цель работы: определить ККМ коллоидного ПАВ, ознакомиться с принципом работы рефрактометра, изучить методику определения показателя преломления раствора ПАВ,.

Оборудование: рефрактометр, стеклянные пробирки, штатив, пипетки на 5 и 10 мл.

Определение ККМ с помощью рефрактометра основано на изменении показателя преломления раствора ПАВ с изменением концентрации. График зависимости показателя преломления (n) от концентрации ПАВ имеет излом. По излому на этой зависимости находят ККМ.

Порядок работы на рефрактометре

Схема используемого в работе рефрактометра для определения показателя преломления представлена на рисунке 1.



1- корпус; 2 - маховик; 3 - заглушка; 4- окуляр; 5 - маховик; 6 - камера осветительной призмы; 7 - заслонка; 8 - осветитель; 9 - термометр; 10 - блок питания; 11 - оправа измерительной призмы; 12 – упаковка

Рисунок 1 – Рефрактометр ИРФ-454 Б2М

Измерения прозрачных жидкостей проводят в проходящем свете, когда он проходит через открытое окно осветительной призмы, при этом окно измерительной призмы закрыто зеркалом.

Измерение окрашенных и мутных проб проводят в отраженном свете. Для этого закрывают заслонкой входное окно осветительной призмы и с помощью зеркала направляют свет в измерительную призму, при этом темное и светлое поля меняются местами.

К работе с рефрактометром допускаются лица, усвоившие необходимый инструктаж. Порядок работы на приборе включает:

1. Установку нуля-пункта рефрактометра по дистиллированной воде. Граница светотени должна находиться на делении 1,33299. Для установки нуля-пункта надо:

- промыть камеру 6 дистиллированной водой и насухо вытереть льняной салфеткой;

- оплавленным концом стеклянной палочки нанести на плоскость измерительной призмы одну-две капли дистиллированной воды и закрыть крышку камеру 6;
- закрыть заслонку 7 и откинуть зеркало;
- вращением маховика 2 границу светотени установить в поле зрения окуляра 4;
- вращением маховика 5 установить резкость границ светотени;
- вращением маховика 2 установить границу светотени точно на перекрестие и по шкале показателей преломления снять отсчет.

2. Измерение показателя преломления исследуемого образца проводят аналогично измерению показателя преломления дистиллированной воды при установке нуль-пункта. После совмещения границы светотени с перекрестием сетки производят отсчет по шкале показателей преломления. Измерение необходимо проводить 3 раза. Среднее арифметическое трех обчислений является конечным результатом измерений.

3. После проведения измерений протереть камеру, промыть, досуха вытереть. Плавно закрыть крышку камеры

Порядок выполнения работы

1. Изучить порядок выполнения эксперимента и тщательно ознакомиться с правилами работы на рефрактометре.

2. Получить допуск к работе и задание на выполнение эксперимента.

3. Определить показатель преломления жидких растворов ПАВ на рефрактометре.

4. Полученные результаты оформить в виде таблицы.

Таблица 2- Экспериментальные данные по определению показателя преломления

Номер раствора	Поверхностно-активное вещество (ПАВ)	Концентрация ПАВ, (С _м , моль/л)	Показатель преломления, п

5. По экспериментальным данным построить зависимость показателя преломления от концентрации ПАВ.

6. Из графика по излому зависимости $n - C_m$ найти ККМ. Сделать соответствующие выводы.

7. Привести рабочее место в порядок и приступить к оформлению отчета.

Контрольные вопросы

1. Критическая концентрация мицеллообразования. Методы определения ККМ.

2. Методика выполнения работы по определению ККМ .

3. Факторы, влияющие на ККМ.

4. Влияние концентрации раствора ПАВ на строение мицеллы. Мицеллы Гартли и Мак-Бена.

5. Солюбилизация в растворах ПАВ. Стабилизирующее и моющее действие ПАВ.

6. Современные представления о лиофильных коллоидных системах как о термодинамически устойчивых микрогетерогенных системах.

7. Поляризация и поляризуемость молекул. Назовите их составляющие.

8. Механизм возникновения электронной, атомной, ориентационной поляризации.

9. Что такое рефракция молекул?

10. Как зависит рефракция от агрегатного состояния?

11. Покажите, что рефракция обладает свойством аддитивности. Как из свойств аддитивности определить молярную рефракцию вещества?

12. Удельная рефракция и ее связь с молярной рефракцией.

13. Порядок работы на фотоэлектроколориметре

14. Порядок работы на кондуктометре

15. Порядок работы на рефрактометре.

Библиографический список

1. Щукин Е. Д. Коллоидная химия: учебник / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. - 4-е изд., испр. - М. : Высшая школа, 2006. - 444 с.
2. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии (поверхностные явления и дисперсные системы). -М.: Химия, 1989.- 487 с.
3. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии/ Под ред. Ю.Г.Фролова. -М.: МХТИ им. Д.И.Менделеева, 1986. -310 с.
4. Баранова В.И., Бибик Е.Е., Кожевникова Н.М. Практикум по коллоидной химии. -М.: Высшая школа, 1983. -215 с.
5. Меерсон С.И., Хавкина Б.Л. Коллоидная химия. -М.: Изд-во Моск. текстильной академии, 1981.- 112с.