

11. Mikrodisperzní systémy

11.c. Kritická micelární koncentrace



Rozpouštíme-li některé vysokomolekulární látky (mýdla, škroby, tenzidy, ...) mohou se vytvořit tzv. nepravé roztoky, které vykazují Tyndallův jev. Tento jev je způsoben rozptylem světla na rozhraní mezi rozpouštědlem a v něm rozptýlenými objekty. Význačnou skupinu těchto nepravých roztoků tvoří koloidní roztoky. Molekuly látek, které obsahují lyofilní (polární) a lyofobní (nepolární) část, mohou v roztoku asociovat a vytvářet tzv. micely. Velikost částic dispergovaných v koloidním roztoku se pohybuje v rozmezí 2-100 nm.

Ke vzniku micel dochází v okamžiku, kdy koncentrace molekul přesáhne tzv. **kritickou micelární koncentraci (KMK)**. Tvar micel odpovídá stavu asociátu molekul v minimu energie, je proto často sférický.

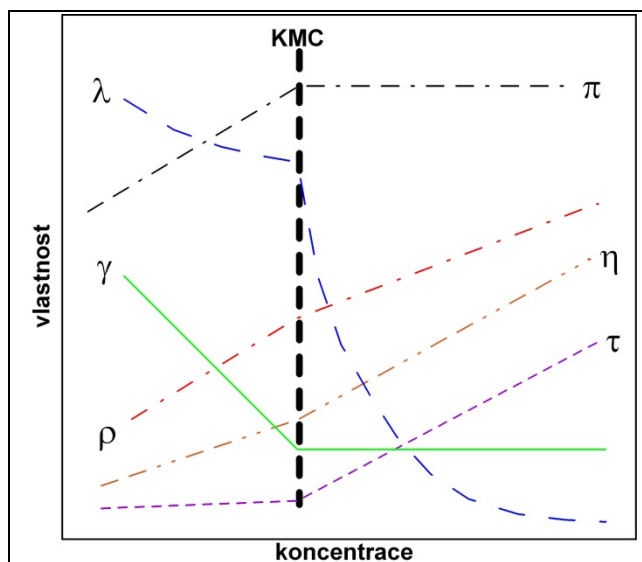
KRITICKOU MICELÁRNÍ KONCENTRACI je možné stanovit ze zlomů, které vykazují křivky závislosti různých fyzikálně chemických veličin (viz **OBRÁZEK 1**) na koncentraci molekul tvořících micely v koloidním roztoku.

V případě, že micela uvolňuje solvataci proti ion (tj. je ionogenní), je pro určení **KMK** vhodné použít vodivostní měření (metoda viz. **kap. 6.c**). Pod hodnotou **KMK** se rozpuštěná látka se chová jako jednoduchý elektrolyt. Průběh molární vodivosti λ v závislosti na odmocnině z koncentrace je v soulase s Onsagerovou teorií, podle níž se molární vodivost uni-univalentního elektrolytu řídí vztahem:

$$\Lambda = \Lambda_o - konst \cdot c^{1/2} \quad (1.1.)$$

kde Λ_o je limitní molární vodivost při nekonečném zředění, c je analytická koncentrace elektrolytu. Po překročení **KMK** molární vodivost roztoku s rostoucí koncentrací klesá a při ještě vyšších koncentracích buď prochází minimem, nebo se již dále s koncentrací nemění. Pokles vodivosti po dosažení **KMK** je způsoben především sníženou pohyblivostí proti iontům, které začnou být elektrostaticky poutány k povrchu micely s ionogenními skupinami.

Jiný způsob zjištění kritické micelární koncentrace spočívá v měření povrchového napětí roztoků, neboť látky schopné tvořit asociativní koloidy jsou povrchově aktivní. Dokud se v roztoku nevytvářejí micely, odpovídá závislost povrchového napětí na koncentraci semi



OBRÁZEK 1: Schematické znázornění závislosti různých fyzikálně chemických veličin (ρ –hustota, π –osmotický tlak, η –viskozita, γ –povrchové napětí, λ –molární vodivost, τ –turbidita) na koncentraci molekul tvořících micely koloidního roztoku.

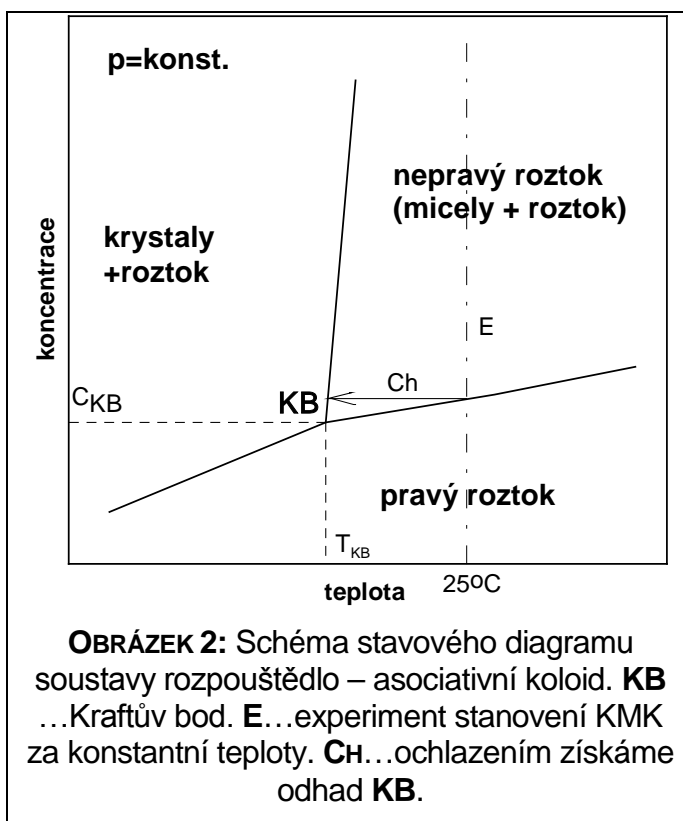
empirické rovnici Szyszkowského (viz. kapitola 5.B.):

$$\gamma_0 - \gamma = a \ln(1 + bc) \quad \text{je-li } (bc \ll 1) \quad \text{pak: } \gamma_0 - \gamma = a \cdot bc \quad (1.2.)$$

kde γ_0 je povrchové napětí rozpouštědla, γ je povrchové napětí roztoků o koncentracích c při stejné teplotě, a a b jsou konstanty.

Je-li překročena **KMK** a micely se vytváří, pak jsou přebývající molekuly asociačního koloidu zabudovány v micelách. Koncentrace volných molekul asociačního koloidu v roztoku zůstává stejná a to vede i ke konstantní koncentraci těchto molekul na volném povrchu roztoku. Nemění se tedy ani povrchové napětí.

Molekuly asociačního koloidu nemusí vždy tvořit micely s kulovitým tvarem. Za vhodných podmínek, například za nízkých teplot mohou vytvářet molekuly tuhou fázi se všemi znaky uspořádané krystalické struktury. Situaci dokládá stavový diagram (**OBRÁZEK 2**), ze kterého je zřejmé, že i **KMK** není teplotně nezávislá charakteristika. Závislost na tlaku je zanedbatelná.



?

ÚKOL: Stanovte kritickou micelární koncentraci povrchově aktivní látky (vhodný je laurylsíran sodný) a její Kraftův bod ve vodě vodivostní metodou a měřením povrchového napětí.

✂

POTŘEBY: Zásobní roztok 0,1M laurylsíranu sodného ($M_r = 288,38 \frac{g}{mol}$), 2 kádinky (250 cm^3), 2 pipety (20 cm^3), dělená pipeta (10 cm^3). Měření vodivosti: konduktometr, vodivostní elektroda, termostat, temperovaná nádobka s výtokem opatřeným kohoutem, teploměr. Kapilára stalagmometru (vhodný vnější průměr cca 8 mm, vnitřním průměr cca 2 mm), teploměr, nejméně 2 váženky s víčkem. Zkumavka, led.

📄

POSTUP: Vodivost je nutné měřit v nádobce temperované na konstantní teplotu (například 25°C). Kapiláru napojíme hadičkou přímo na vývod z temperované nádobky.

1. Měření specifické vodivosti vody. Několikrát propláchneme nádobku s kapilárou destilovanou vodou. Při tom sledujeme vodivost. Sestava je připravena k měření, pokud již nedochází k výraznějšímu poklesu vodivosti. Nalejeme cca 60ml vody a necháme temperovat. Ustálenou hodnotu specifické vodivosti si zaznamenáme, měla by se blížit čisté destilované vodě.

- 2. Měření povrchového napětí vody.** Pečlivě vypláchneme a tampónem do sucha vytřeme dvě označené váženky a zvážíme je. Odstraníme vzduchové bubliny mezi kohoutem vodivostní nádoby a koncem kapiláry. Nastavíme výpustní kohout vodivostní nádoby tak, aby se kapky odkapávající z konce kapiláry dobře počítaly. Přistavíme pod kapiláru první prázdnou váženku a zachytíme 20 kapek vody. Stejný počet zachytíme i do druhé váženky. Váženky s kapkami vody zvážíme. Rozdíl hmotností vody nesmí být horší nežli polovina váhy její kapky tj. cca 0,05g.
- 3. Měření specifické vodivosti a povrchového napětí roztoků.** Postupujeme stejně jako v případě měření čisté vody. Do vodivostní nádoby nalijeme cca 60ml zásobního roztoku. Nejprve provedeme měření vodivosti a pak povrchového napětí. Každý následující roztok si pak pro další měření připravíme následujícím způsobem. Z vodivostní nádoby odpipetujeme 40ml roztoku a v čisté a suché kádince jej smísíme s 20ml vody (zředění na 2/3). Zbývající obsah ve vodivostní nádobce vypustíme a nahradíme jej bez vyplachování nově připraveným roztokem, jehož vodivost a hmotnost 20-ti kapek opět změříme (obvyklou chybou je špatné spočítání kapek, nebo nedostatečné vysušování váženek). Ředěním na 2/3 postupně získáme data pro 12 různých koncentrací.
- 4. Měření v blízkosti kritické micelární koncentrace.** Z naměřených experimentálních výsledků pro povrchové napětí odhadneme (viz **OBRÁZEK 1**), mezi kterými již měřeními koncentracemi leží kritická micelární koncentrace. Připravíme roztok o této koncentraci a změříme jeho vodivost i dvakrát hmotnost 20-ti kapek.
- 5. Určení Kraftova bodu.** Roztok použitý v bodě 4. přelejeme do zkumavky, vložíme teploměr. Zkumavkou mícháme v kádince s ledovou tříští. V okamžiku objevení krystalů si poznamenáme teplotu na teploměru.



PROTOKOL: Tabulka 1: hodnoty koncentrace c , $c^{1/2}$, naměřené specifické vodivosti κ a molární vodivosti Λ . **Graf 1:** závislosti Λ na $c^{1/2}$. **Dále:** tabelovaná hodnota povrchového napětí vody γ^0 , hmotnost prázdných váženek a 20-ti kapek vody. **Tabulka 2:** hodnoty c , průměrné hmotnosti 20-ti kapek roztoků, povrchové napětí γ roztoků. **Graf 2:** závislosti γ na c . Ze zlomů na obou křivkách odečteme kritickou micelární koncentraci a výsledky porovnáme. Uvedeme teplotu a složení odpovídající Kraftovu bodu.

11.a. Výběr z odkazovaných úloh



Povrchové napětí roztoku γ vypočteme pomocí vztahu $\gamma_0/\gamma = m_0/m$, kde γ_0 je povrchové napětí a m_0 hmotnost 20-ti kapek vody při teplotě měření. K výpočtu povrchového napětí vody při teplotě t použijeme výraz:

$$\gamma_0 = [73,0 - 0,15 \cdot (t - 18,0)] \cdot 10^{-3} \text{ N m}^{-1} \quad (5.3.)$$

kde t je teplota ve $^{\circ}\text{C}$.



PROTOKOL: teplotu měření, hmotnost 20-ti kapek vody a její povrchové napětí při této teplotě. **Tabulka 1:** pro každý roztok koncentrace c , hmotnost 20-ti kapek roztoku, povrchové napětí roztoku γ [N m^{-1}], snížení povrchového napětí $\Delta\gamma = \gamma_0 - \gamma$.