

PRÁCTICA 2

CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA:

DETERMINACIÓN DE LA CMC Y EL GRADO DE IONIZACIÓN DE UN TENSIOACTIVO.

1.– Objetivo.

2.– Fundamento teórico.

3.– Desarrollo del procedimiento experimental.

3.1.– Preparación de disoluciones.

3.2.– Instrucciones de uso del tensímetro DU NOUY.

3.3.– Medida de la tensión superficial por el método del anillo.

3.4.– Determinación del exceso superficial

3.5.– Medida de conductividad.

4.– Tabla de datos experimentales.

5.– Cálculos y gráficas.

6.– Discusión de los resultados y observaciones.

1.– OBJETIVO:

A.– Determinación de la CMC del tensioactivo bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) mediante medidas de tensión superficial y conductividad.

B.– Determinación del exceso superficial a concentraciones inferiores a la CMC.

C.– Determinación del grado de ionización micelar.

2.– FUNDAMENTO TEÓRICO:

En un fluido cada molécula interacciona con las que le rodean. El radio de acción de las fuerzas moleculares es relativamente pequeño, y abarca a las moléculas vecinas más cercanas.

Si la molécula se encuentra en el interior del líquido, la resultante de todas las interacciones será nula. Sin embargo, si la molécula se encuentra en la superficie o próxima a ella, por existir en valor medio menos moléculas arriba que abajo, la resultante de las fuerzas estará dirigida hacia el interior del líquido.

Termodinámicamente la tensión superficial es un fenómeno de superficie y es la tendencia de un líquido a disminuir su superficie hasta que su energía de superficie potencial es mínima, condición necesaria para que el

equilibrio sea estable. Como la esfera presenta un área mínima para un volumen dado, entonces por la acción de la tensión superficial, la tendencia de una porción de un líquido lleva a formar una esfera o a que se produzca una superficie curva o menisco cuando está en contacto un líquido con un recipiente.

A la fuerza que actúa por centímetro de longitud de una película que se extiende se le llama tensión superficial del líquido, la cual actúa como una fuerza que se opone al aumento de área del líquido. La tensión superficial es numéricamente igual a la proporción de aumento de la energía superficial con el área y se mide dinas · cm⁻¹.

Cuando la estructura molecular de un compuesto es tal que su molécula contiene partes solubles en agua y otras insolubles, el comportamiento del compuesto frente al disolvente cambia, ya que no se distribuyen uniformemente en el disolvente, siendo su concentración en la superficie de éste y en sus proximidades, mayor que en el resto del líquido.

Los tensioactivos debido a la estructura polar-apolar de su molécula presentan este fenómeno y disminuyen la tensión superficial del agua en concentraciones por debajo de la concentración en la que el tensioactivo ha cubierto la totalidad de la superficie. Por encima de esta concentración las moléculas del tensioactivo se dirigen hacia al interior del líquido formando agregados de moléculas sencillas de tensioactivos resultando una estructura con una orientación específica de alto peso molecular a partir de la cual se observan cambios bruscos en las propiedades fisicoquímicas como en su conductividad, presión osmótica, turbidez, tensión superficial. A esta concentración a la cual se da este cambio se le llama concentración micelar crítica (CMC).

3.- DESARROLLO DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL:

Para determinar la CMC del tensioactivo se va a utilizar el cambio brusco en la medida de tensión superficial y en la medida de conductividad en disoluciones acuosas del detergente a diferentes concentraciones.

3.1.– Preparación de disoluciones:

Se prepara 250 ml de una disolución madre de 0,05 M de CTAB ($\rho_m = 364,46 \text{ g/mol}$). A partir de esta se preparan 9 disoluciones hijas de 50 ml. con concentraciones; 0,0002; 0,0003; 0,0005; 0,0007; 0,0008; 0,0010; 0,0020; 0,0040; 0,0060M.

- Gramos necesarios de CTAB:

$$n^{\circ} \text{g.} = M \cdot PM \cdot V(\text{dis}) = 0,05 \text{ M} \cdot 364,46 \text{ g/mol} \cdot 0,250 \text{ l.} = 4,55 \text{ g.}$$

- Mililitros necesarios de madre:

$$C_m \cdot V_m = C_h \cdot V_h \quad V_m = \underline{C_h \cdot V_h}$$

$$C_m$$

Para la dilución 1, cogemos = 0,2 ml.

Para la dilución 2, cogemos = 0,3 ml.

Para la dilución 3, cogemos = 0,5 ml.

Para la dilución 4, cogemos = 0,7 ml. 50 ml. de agua.

Para la dilución 5, cogemos = 0,8 ml.

Para la dilución 6, cogemos = 1,0 ml.

Para la dilución 7, cogemos = 2,0 ml.

Para la dilución 8, cogemos = 4,0 ml.

Para la dilución 9, cogemos = 6,0 ml.

3.2.– Instrucciones de uso del tensiómetro DU NOUY.

Todo el material deberá estar perfectamente limpio ya que el aparato es muy sensible.

Al aparato estará nivelado lo cual se puede ver a través de la burbuja situada en la base.

El anillo de Pt–Ir hay que manejarlo con precaución.

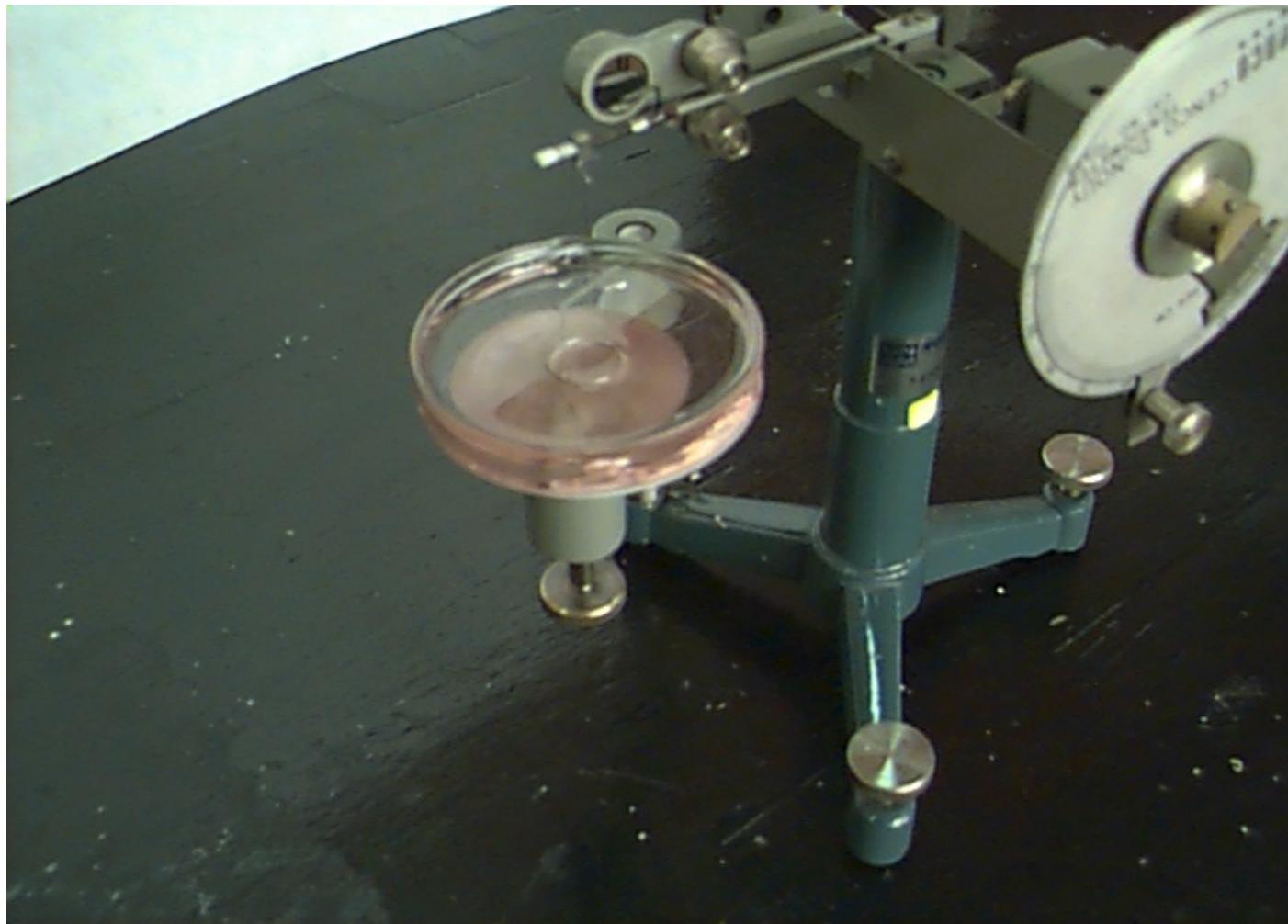


Figura 1.– Tensiómetro de DuNouy

A la hora de medir se pondrá la disolución en el recipiente y este sobre la plataforma, la cual se subirá sin que llegue a tocar el líquido. Con ayuda de la rueda se sube la plataforma hasta que toque la disolución. A continuación con la misma rueda giramos en el sentido contrario para que la plataforma baje y se salga que escala. Con la rueda de medición situada frontalmente giramos hasta que el anillo se desprenda del líquido. Finalmente se anota el valor de la tensión superficial (γ) obtenida.

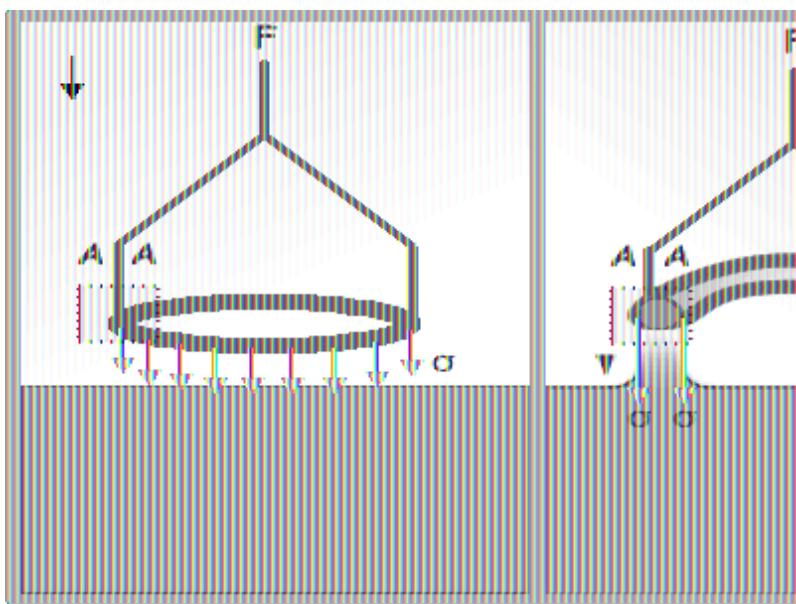


Figura 2.- Anillo de DuNoy, método para medir tensión superficial.

Mide la fuerza requerida para retirar el anillo de la superficie del líquido.

3.3.- Medida de la tensión superficial por el método del anillo.

Se han medido la tensión superficial de todas las disoluciones hijas de CTAB obteniendo valores γ , pero para tener valores absolutos a este valor hay que multiplicarlo por un factor de corrección F. Entonces:

$$\gamma \cdot F = \text{siendo } F = (\text{H}_2\text{O}) \text{ tabulado} / (\text{H}_2\text{O}) \text{ experimental}$$

$$F = 71,97 \text{ mN/m} / 68 \text{ mN/m} = 1,06$$

Inicialmente se observa que los valores de tensión superficial disminuyen bruscamente con la concentración de tensioactivo. Cuando la superficie del agua está saturada de moléculas tensioactivas, por enzima de la CMC, el resto de tensioactivo forma parte de las micelas y la tensión superficial ya no varía con la concentración.

La CMC corresponde al punto de corte de las dos rectas que se obtienen al representar γ frente a $\ln c$.

3.4.- Determinación del exceso superficial.

Cantidad de tensioactivo absorbido en la interfase aire/agua mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Exceso superficial} = \frac{\gamma_0 - \gamma}{2\gamma_0}$$

Se calculará el exceso superficial para dos concentraciones.

3.5.- Medida de conductividad.

Se mide la conductividad específica de las disoluciones hijas de CTAB. A partir de los resultados se determina la CMC del tensioactivo, que al igual que en el caso anterior corresponde con el punto de corte de las rectas obtenidas al representar σ (conductividad) frente a c (concentración).

También se obtiene el grado de ionización micelar haciendo la relación de pendientes antes y después del punto de corte (CMC):

$$= / \circ$$

Siendo la conductividad molar del tensioactivo miscelado y o la conductividad molar del tensioactivo a dilución infinita (sin miscelar).

El manejo del conductímetro es muy sencillo, una vez calibrado, el electrodo se pone en contacto con la disolución y tomamos el valor cuando se alcance el equilibrio.



4.- Tabla de datos experimentales.

• Tensión superficial:

c (M)	(mN/m)
$2 \cdot 10^{-4}$	35,0
$3 \cdot 10^{-4}$	50,0
$5 \cdot 10^{-4}$	43,0
$7 \cdot 10^{-4}$	40,0
$8 \cdot 10^{-4}$	39,0
$10 \cdot 10^{-4}$	38,0
$20 \cdot 10^{-4}$	37,0
$40 \cdot 10^{-4}$	37,0
$60 \cdot 10^{-4}$	37,0

• Conductividad:

$$(H_2O) = 1,7 \text{ S}$$

$$= \cdot (\text{experimental}) - \cdot (H_2O)$$

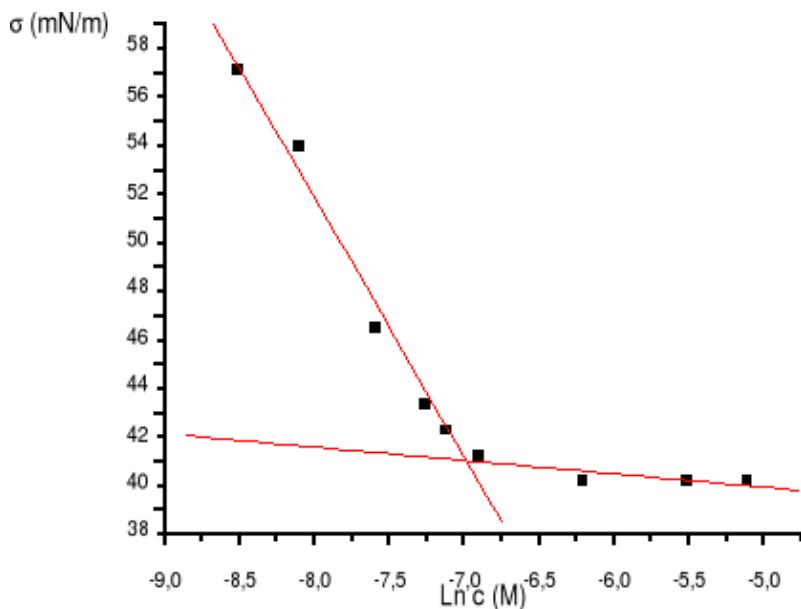
c (M)	' (S)
$2 \cdot 10^{-4}$	26,1
$3 \cdot 10^{-4}$	30,2
$5 \cdot 10^{-4}$	50,8
$7 \cdot 10^{-4}$	65,4
$8 \cdot 10^{-4}$	72,1
$10 \cdot 10^{-4}$	85,5
$20 \cdot 10^{-4}$	107,0
$40 \cdot 10^{-4}$	151,6
$60 \cdot 10^{-4}$	195,9

5.- Cálculos y gráficas.

- Representar la tensión superficial frente al logaritmo neperiano de la concentración del tensioactivo, para ello se elabora la siguiente tabla:

c (M)	' (mN/m)	(mN/m)	Ln c
$2 \cdot 10^{-4}$	35,0	56,18	-8,52
$3 \cdot 10^{-4}$	50,0	53,00	-8,11
$5 \cdot 10^{-4}$	43,0	45,58	-7,60
$7 \cdot 10^{-4}$	40,0	41,34	-7,26
$8 \cdot 10^{-4}$	39,0	42,40	-7,13
$10 \cdot 10^{-4}$	38,0	40,28	-6,91
$20 \cdot 10^{-4}$	37,0	39,28	-6,21
$40 \cdot 10^{-4}$	37,0	39,28	-5,52
$60 \cdot 10^{-4}$	37,0	39,28	-5,11

Representación gráfica:



Análisis lineal:

Linear Regression for tabTS_A:

$$Y = A + B * X$$

Parameter Value Error

A -34,02866 5,1904

B -10,60666 0,68207

R SD N P

-0,99183 0,94368 6 <0.0001

Análisis polinómico, después del punto de corte:

Polynomial Regression for tabTS_A:

$$Y = A + B1 * X$$

Parameter Value Error

A 36,21961 1,63401

B1 -0,54973 0,27329

R-Square(COD) SD N P

0,66922 0,37333 4 0,18194

Se calcula el punto de corte que corresponde a la concentración micelar crítica de las dos rectas:

$$y = -34,028 - 10,606 x$$

$$y = 36,22 - 0,55 x$$

$$\text{Igualando: } -10,606 x + 0,55 x = 34,028 + 36,22$$

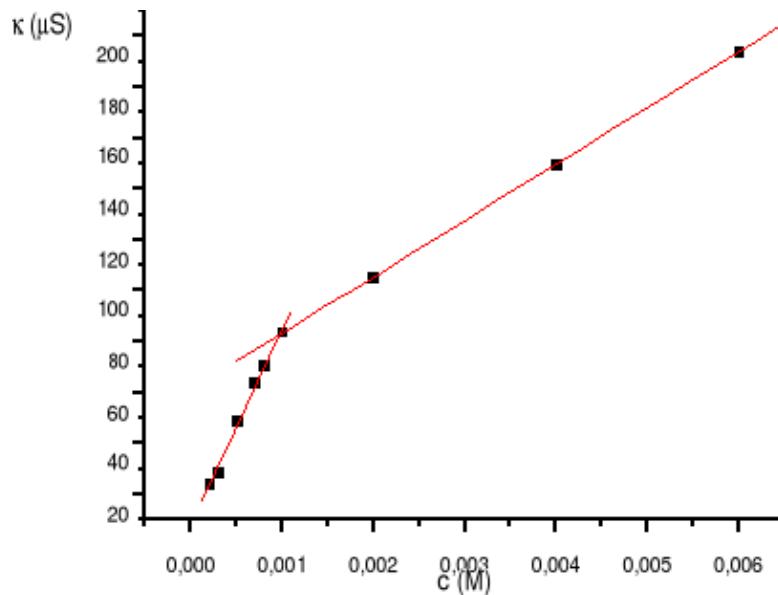
$$x = 70.248 / -10.056 = -6.98 \text{ CMC} = e^{-0.21} = 9.25 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

CMC = 9.25 · 10⁻⁴ M

- El exceso superficial a concentraciones inferiores a la concentración micelar crítica corresponde a:
- A continuación se representa la variación de la conductividad específica (κ') frente a la concentración de tensiactivo, para lo cual será necesario de la siguiente tabla:

c (M)	$\kappa' (\mu\text{S})$	(S)
$2 \cdot 10^{-4}$	26,1	24,4
$3 \cdot 10^{-4}$	30,2	28,5
$5 \cdot 10^{-4}$	50,8	49,1
$7 \cdot 10^{-4}$	65,4	63,7
$8 \cdot 10^{-4}$	72,1	70,4
$10 \cdot 10^{-4}$	85,5	83,8
$20 \cdot 10^{-4}$	107,0	105,3
$40 \cdot 10^{-4}$	151,6	149,9
$60 \cdot 10^{-4}$	195,9	194,2

– Representación gráfica:



Análisis lineal de las dos rectas:

Linear Regression for tabCond_B:

$$Y = A + B * X$$

Parameter Value Error

A 8,37509 2,05326

B 77042,70463 3174,56074

R SD N P

0,99662 2,17251 6 <0.0001

Después del cambio de pendiente:

Linear Regression for tabCond_B:

$$Y = A + B * X$$

Parameter Value Error

A 61,40339 0,31109

B 22122,0339 82,40845

R SD N P

0,99999 0,3165 4 <0.0001

Se calcula el punto de corte que corresponde a la concentración micelar crítica de las dos rectas:

$$y = 8,375 + 77042,7 x$$

$$y = 61,40 + 22122,03 x$$

Igualando:

$$77042,7 x - 22122,03 x = 8,37 - 61,40$$

$$x = 53,03 / 54920,67 = 9,65 \cdot 10^{-4} M$$

- Cálculo del grado de ionización micelar:

$$= / \quad o = 22122,03 / 77042,7 = 0,287 \text{ (adimensional)}$$

6.- Discusión de los resultados y observaciones.

En esta práctica se ha pretendido calcular la concentración de CMC de un tensioactivo mediante dos técnicas, tensión superficial y conductividad, por lo que se ha obtenido:

$9,25 \cdot 10^{-4}$ M. CMC del tensioactivo por el método de tensión superficial.

$9,65 \cdot 10^{-4}$ M CMC del tensioactivo por el método de conductividad.

Se observa que son valores muy parecidos de concentración, tanto para la medida de tensión superficial como para la medida de conductividad.

Observando la variación de la tensión superficial con la concentración, se aprecia que la tensión superficial disminuye de forma brusca a medida que la concentración de tensioactivo aumenta, hasta un punto donde se estabiliza. El significado físico de esto, es que el soluto, a medida que se va aumentando su concentración, se absorbe fuertemente en la interfase, hasta llegar a un punto (CMC) que la interfase se satura de tensioactivo y empieza a formar micelas.

Se ha obtenido un exceso superficial, para concentraciones menores a la CMC, positivos, lo que significa que el tensioactivo prefiere estar en la interfase que en el seno de la disolución.