

Laboratorio QFII

Determinación de magnitudes termodinámicas de micelización en soluciones acuosas de un tensioactivo iónico¹

OBJETIVOS

- Determinar la concentración micelar crítica de un tensioactivo iónico por medio de medidas conductimétricas a diferentes temperaturas.
- Determinar ΔG° , ΔH° y ΔS° para el proceso de micelización mediante el uso del modelo de asociación cerrada.

Conceptos: Conductividad eléctrica; equilibrio químico; energía de Gibbs, entalpía y entropía de reacción.

INTRODUCCIÓN

Tensioactivos y micelas

Un tensioactivo (o “surfactante”, *SURFaceACTiveAgeNT* según el acrónimo inglés) es un compuesto químico que reduce la tensión interfacial entre dos superficies en contacto; en particular, la disolución de un tensioactivo en un líquido permite su dispersión, contribuyendo así al mojado de superficies sólidas. Se trata de compuestos anfifílicos, que poseen una cabeza polar o iónica y una larga cola hidrofóbica (lipofílica) compuesta por una cadena hidrocarbonada. Ejemplos de este tipo de moléculas son el dodecilsulfato de sodio, $\text{NaOSO}_3\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ (SDS) y el bromuro de dodeciltrimetilamonio, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ (DTAB). Los tensioactivos son ampliamente usados como componentes de jabones, detergentes, pesticidas, etc., y son muy importantes, entre otras aplicaciones, en la industria del petróleo, la industria farmacéutica y la síntesis de materiales. La comprensión de la relación entre la estructura molecular de un tensioactivo y sus propiedades en solución permite la selección racional de un compuesto adecuado para cada aplicación en particular.

Existen moléculas que tienden a asociarse formando estructuras multiméricas, en que las unidades individuales –monómeros– se unen mediante interacciones físicas. La asociación puede ser abierta o cerrada.

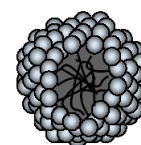


Figura 1

¹Práctica de laboratorio tomada de Marcolongo, J. P.; Mirenda, M. *J. Chem. Educ.* 2011, 88, 629-633.

En el primer caso, el número de agregación crece continuamente, mientras que en el segundo se forman estructuras monodispersas, con número de agregación prácticamente constante. Los tensioactivos pertenecen a esta última categoría, ya que forman en agua estructuras multiméricas caracterizadas por un número de agregación definido dentro de un estrecho margen. En la práctica este número varía normalmente en un 20-30% alrededor de su valor medio. Estas estructuras se denominan *micelas* (Figura 1) y comienzan a formarse luego de que la concentración de tensioactivo alcanza un cierto valor (*concentración micelar crítica*, CMC), usualmente mayor que 10^{-4} M. En las *micelas*, las moléculas de tensioactivo orientan sus cadenas lipofílicas hacia el centro y las cabezas hidrofílicas hacia el agua circundante. Las micelas presentan propiedades diversas e interesantes, tales como la capacidad de actuar como microreactores para la síntesis orgánica o agentes de transporte de moléculas hidrofóbicas en medio acuoso o moldes para la síntesis de materiales. En primera aproximación las micelas se consideran esféricas, aunque poseen estructuras relativamente desordenadas. Diversos experimentos, incluyendo técnicas de dispersión de luz y NMR, muestran que por debajo de la CMC las moléculas de tensioactivo se comportan como entidades independientes, mientras que por encima de la CMC coexisten el tensioactivo libre y las micelas en equilibrio dinámico. Las micelas no son, entonces, objetos estáticos, sino disposiciones moleculares en constante movimiento, con intercambio de tensioactivo con la solución acuosa y entre diferentes micelas.

La CMC está relacionada con la estructura molecular, la longitud de la cadena hidrocarbonada, la masa molar, la temperatura de la solución, la presencia de aditivos orgánicos o electrolitos, etc. Una relación empírica entre la CMC y la longitud de la cadena de un tensioactivo en términos del número de grupos metileno, N_c , está dada por la ecuación:

$$\log \text{CMC} = A - B \cdot N_c$$

La constante A depende del grupo que conforma la cabeza del tensioactivo, de la temperatura y de la adición de electrolitos inertes, mientras que B es una medida de la energía de Gibbs de micelización por grupo metileno: representa la contribución a la disminución de la CMC por cada grupo metileno adicionado a la cadena hidrofóbica. La CMC decrece en un factor 10 por cada par de grupos metileno. Cuando se alcanza la CMC, ciertas propiedades fisicoquímicas de la solución tales como la viscosidad, la conductividad eléctrica o la tensión interfacial cambian significativamente. Estos cambios permiten determinar el valor de la CMC.

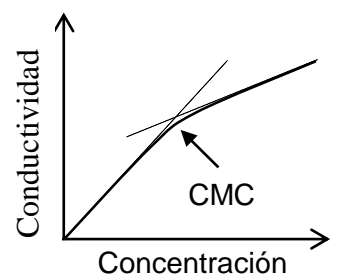


Figura 2

La adición de un tensioactivo iónico a una solución acuosa redundará en un aumento en el número de portadores de carga (aniones y cationes) y, consecuentemente, en un aumento de la conductividad eléctrica. Las moléculas aisladas de tensioactivo se comportan como electrolitos fuertes. Por encima de la CMC, la adición ulterior de tensioactivo redundará en la formación de micelas, mientras que la concentración de tensioactivo libre permanece aproximadamente constante. Las micelas se comportan como electrolitos débiles, cuya movilidad es menor que la del tensioactivo libre y son por ello portadores de carga menos eficientes, con lo que la conductividad aumenta más lentamente a partir de este punto.

Se determinará la CMC a partir del punto de quiebre en el gráfico de la conductividad eléctrica vs. la concentración de tensioactivo (Figura 2). Realizando determinaciones a distinta temperatura se calcularán los parámetros de micelización de acuerdo con un modelo de asociación cerrada.

Conductividad de soluciones de electrolitos

La *conductividad eléctrica*, κ , de un electrolito se determina experimentalmente a partir de medidas de *conductancia eléctrica*, G (la inversa de la resistencia eléctrica, R), en una celda apropiada. La conductancia de la solución depende de su naturaleza y composición y de las dimensiones de la celda. Idealmente, para una celda con electrodos de área A separados a distancia l en que las líneas de fuerza del campo eléctrico existente entre los electrodos son paralelas y están confinadas al cilindro indicado en la Figura 3:

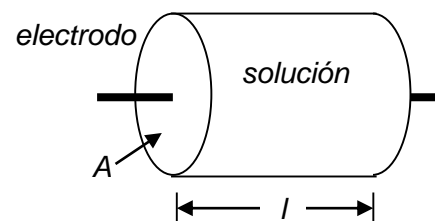


Figura 3

$$G = \frac{1}{R} = \frac{A}{l} \kappa$$

La unidad de conductancia en el SI se denomina Siemens y se abrevia S ($1 \text{ S} = 1 \Omega^{-1}$) y, por lo tanto, la conductividad eléctrica tiene como unidades S cm^{-1} (o bien $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$). El cociente l/A es conocido como constante de la celda, k_{cel} . En la práctica, dado que el campo eléctrico entre los electrodos no es uniforme, se calibrará el conductímetro con soluciones de NaCl de conductividad conocida.

A partir del valor de κ se define *conductividad molar* como el cociente:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c}$$

donde c es la concentración de la solución expresada en mol L^{-1} .² Ésta es una forma conveniente de cuantificar la conductividad dado que Λ guarda una relación muy estrecha con las propiedades intrínsecas del electrolito y en menor medida con su concentración. La conductividad molar de los electrolitos disminuye con la concentración debido a la existencia de interacciones coulómbicas entre los iones. Para electrolitos fuertes, en particular electrolitos 1:1, a bajas concentraciones se verifica la ley límite de Onsager (también conocida como ley límite de Debye-Hückel-Onsager):

$$\Lambda = \Lambda_0 - A c^{1/2}$$

donde Λ es una constante que depende del solvente, del electrolito y de la temperatura. Para electrolitos débiles (por ejemplo ácido acético), la disminución de la conductividad resulta también de la disminución del grado de ionización con la concentración del electrolito. A dilución infinita ($c \rightarrow 0$) ambos efectos se anulan, alcanzando la conductividad molar su valor máximo, Λ_0 . En estas condiciones, las interacciones entre iones son despreciables y los aniones y los cationes migran en forma independiente debido al campo eléctrico aplicado, de modo tal que la conductividad molar del electrolito se puede igualar a la suma de las conductividades de los iones por separado, λ_0 (*ley de Kohlrausch de migración independiente de iones*):

² En los textos antiguos y en muchos actuales suele definirse *conductividad equivalente* en lugar de *conductividad molar*. La definición es similar a la dada aquí, excepto que la conductividad eléctrica, κ , se divide por la concentración equivalente en lugar de la concentración molar. Para un electrolito binario, la relación entre la conductividad equivalente y la molar es $\Lambda = \nu^+ z^+ \Lambda_{\text{eq}}$, donde ν^+ es el número de cationes en que se disocia el electrolito y z^+ su carga (observar que $\nu^+ z^+ = \nu^- |z^-|$).

$$\Lambda_0 = \nu^+ \lambda_0^+ + \nu^- \lambda_0^-$$

donde + y - simbolizan al catión y al anión y ν^+ y ν^- son el número de cationes y aniones en que se disocia el electrolito, respectivamente. Así, por ejemplo, la conductividad molar del NaCl a dilución infinita es simplemente la suma de las conductividades iónicas de Na⁺ y Cl⁻. Esta ley es válida en tanto las conductividades iónicas se mantengan aproximadamente independientes de la concentración y el electrolito se disocie completamente.

La conductividad iónica a dilución infinita se puede estimar a partir de la ley de Stokes, que relaciona la velocidad v que adquiere una esfera de radio r cuando se mueve en un medio de viscosidad η por la acción de una fuerza F (en este caso, r es el radio del ion hidratado, considerado esférico):

$$v = F / 6\pi\eta r$$

La fuerza que ejerce un campo eléctrico de magnitud E sobre un ion de carga z es $F = z e E$, donde e es la carga eléctrica unitaria. Por otra parte, la velocidad del ion se relaciona con la conductividad iónica y el campo eléctrico aplicado según $v = (\lambda_0 / z F) E$, donde F es la constante de Faraday. Teniendo en cuenta ambas relaciones:

$$\lambda_0 = \frac{z^2 e F}{6\pi\eta r}$$

Conductividad eléctrica de soluciones de tensioactivo

Para una solución de tensioactivo por debajo de la CMC, la conductividad eléctrica puede calcularse según:

$$\kappa = c_{SC}(\lambda^S + \lambda^C) = p_1 c_{SC}$$

donde S representa al tensioactivo desprovisto de contracción, C su contracción y c_{SC} la concentración de tensioactivo. La representación de κ vs. c_{SC} se aproxima entonces a una recta de pendiente $p_1 = \lambda^S + \lambda^C$. En todo momento se supone que el tensioactivo es un electrolito 1:1 y que la solución es diluida, de modo que $\lambda \cong \lambda_0$ para todos los iones.

Por otra parte, por encima de la CMC la adición de tensioactivo resulta en un aumento de la concentración micelar, mientras la concentración de monómero (tensioactivo libre) permanece constante en un valor cercano a la CMC. La concentración molar de micelas es $(c_{SC} - CMC) / n$, donde n es el número de moléculas de tensioactivo por micela (número de agregación). Dado que la micela es un electrolito débil, la concentración de contracciones, además de los que neutralizan al tensioactivo libre, será $(c_{SC} - CMC) \alpha$, donde α es el grado de ionización de las micelas ($\alpha < 1$). Por lo tanto, la conductividad eléctrica puede representarse ahora como:

$$\kappa = CMC (\lambda^S + \lambda^C) + \frac{c_{SC} - CMC}{n} \lambda^{mic} + (c_{SC} - CMC) \alpha \lambda^C$$

donde λ^{mic} es la conductividad molar de la micela.

En principio, el valor de λ^{mic} es desconocido, pero puede estimarse empleando la ley de Stokes, que establece que la conductividad de un ion esférico es proporcional a su carga eléctrica al cuadrado sobre el radio iónico. Dado que la micela posee n moléculas de tensioactivo y el grado de ionización es α , la carga de la micela es $z^{\text{mic}} = n\alpha$. El radio también es desconocido pero puede considerarse proporcional a $n^{1/3}$.¹ Suponiendo que esta aproximación es válida para $n = 1$ (tensioactivo libre):

$$\frac{\lambda^{\text{mic}} n^{1/3}}{(n\alpha)^2} \approx \frac{\lambda^s \cdot 1}{(-1)^2}$$

y con ello:

$$\kappa = \text{CMC} (\lambda^S + \lambda^C - n^{2/3} \alpha^2 \lambda^S - \alpha \lambda^C) + (n^{2/3} \alpha^2 \lambda^S + \alpha \lambda^C) c_{\text{SC}} = q + p_2 c_{\text{SC}}$$

La representación κ vs. c_{SC} también es una recta, ahora con pendiente p_2 . A partir de las expresiones de κ para ambas rectas puede observarse que en el punto de cruce (ver Fig. 2), $c_{\text{SC}} = \text{CMC}$. Además, determinando p_1 y p_2 y conociendo n y λ^C es posible determinar el grado de ionización α a partir de:

$$n^{2/3} \alpha^2 (p_1 - \lambda^C) + \alpha \lambda^C - p_2 = 0$$

Debe tenerse en cuenta que tanto n como las conductividades iónicas dependen de la temperatura,^{2,3} por lo que n y λ^C deben conocerse a la temperatura media de trabajo. Además, λ^C se supondrá igual a su valor a dilución infinita.

La cantidad de moléculas de tensioactivo en las micelas (n) puede estimarse según la siguiente ecuación:

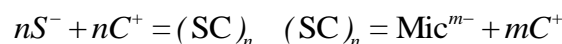
$$T / ^\circ\text{C} = -0,28n + 5,3 \cdot 10^5 n^{-7/3} + 7,5$$

la conductividad del contraión λ^C en siendo en este caso sodio obedece a:

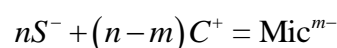
$$\lambda_o^{\text{Na}} = 22,24 + 1,135 (T / ^\circ\text{C}).$$

Modelo de asociación cerrada o modelo de acción de masa para un tensioactivo iónico

Las micelas no resultan del agregado sucesivo de moléculas de tensioactivo en forma de dímeros, trímeros, etc., sino que se forman mediante la asociación de un número esencialmente fijo, n , de moléculas. La formación y la ionización de la micela formada por un tensioactivo aniónico se pueden representar en base a los siguientes equilibrios:



donde Mic es la micela formada por n moléculas de tensioactivo aniónico y $(n - m)$ contraiones positivos (observar que $m / n = \alpha$ es el grado de ionización de las micelas). Reuniendo ambos equilibrios en una única reacción, queda:



cuya constante de equilibrio, K_{mic} , se puede expresar como cociente de concentraciones molares

de la siguiente manera:

$$K_{\text{mic}} = \frac{[\text{Mic}^{m-}] c_0^{2n-m-1}}{[S^-]^n [C^+]^{n-m}}$$

donde c_0 es la concentración estándar (1 M). En este caso, se aproximan los coeficientes de actividad iónicos a 1, lo cual es una aproximación relativamente buena en las cercanías de la CMC, cuando ésta es lo suficientemente baja. La energía de Gibbs molar estándar de micelización, $\Delta_{\text{mic}}G^0$, puede expresarse, por mol de molécula de tensioactivo, como:

$$\Delta_{\text{mic}}G^0 = -\frac{RT}{n} \ln K_{\text{mic}}$$

y, reemplazando la constante de equilibrio por el valor dado más arriba:

$$\Delta_{\text{mic}}G^0 = -\frac{RT}{n} \ln [\text{Mic}^{m-}] + RT \ln [S^-] + (1-\alpha) RT \ln [C^+]$$

Por simplicidad se obvió incluir a c_0 en esta expresión. Dado que n es muy grande, la constante de micelización no puede determinarse directamente midiendo las concentraciones. Sin embargo, $\Delta_{\text{mic}}G^0$ puede calcularse aproximadamente conociendo la CMC. Efectivamente, cuando la concentración de tensioactivo alcanza la CMC y recién comienzan a formarse las primeras micelas, $[\text{Mic}^{m-}] \ll [S]$ y $[S] \approx [C^+] \approx \text{CMC}$. Dado que n es grande ($n > 50$) el primer término del segundo miembro es despreciable frente a los otros. Sumando los dos últimos términos se llega a:

$$\Delta_{\text{mic}}G^0 = RT(2-\alpha) \ln \text{CMC}$$

Aplicando la ecuación de Gibbs-Helmholtz:

$$\left(\frac{\partial(\Delta G / T)}{\partial T} \right)_P = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

a la ecuación anterior se obtiene una expresión para la entalpía molar estándar de micelización $\Delta_{\text{mic}}H^0$:

$$\Delta_{\text{mic}}H^0 = -RT^2 \left[(2-\alpha) \left(\frac{\partial \ln \text{CMC}}{\partial T} \right) - \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right) \ln \text{CMC} \right]$$

Finalmente, se obtiene la de entropía molar estándar de micelización ($\Delta_{\text{mic}}S^0$) a partir de:

$$\Delta_{\text{mic}}G^0 = \Delta_{\text{mic}}H^0 - T\Delta_{\text{mic}}S^0$$

Vale recapitular las aproximaciones realizadas en la obtención de α y los parámetros termodinámicos. En primer lugar, se supuso que el radio de la micela escala con $n^{1/3}$. Esta suposición puede considerarse válida para n grande pero deja de cumplirse seguramente cuando $n = 1$ (tensioactivo libre). Por lo tanto, el valor de α es relativamente incierto. Por otra parte, $\Delta_{\text{mic}}G^0$ se

calcula en base a K_{mic} suponiendo que los coeficientes de actividad son unitarios, lo cual deja de cumplirse para valores de CMC altos. Ambas aproximaciones recaen sobre el resto de las propiedades termodinámicas.

Finalmente, debe notarse que $\Delta_{mic}G^0$ se calcula por mol de tensioactivo, mientras que la constante de equilibrio se calcula por mol de micelas y por ello $\Delta_{mic}G^0 \neq -RT \ln K_{mic}$. Observar que:

$$[S^-][C^+] = \left(\frac{[Mic^{m-}]}{K_{mic}} \right)^{1/n} [C^+]^\alpha$$

varía muy poco con la concentración de micelas cuando n es muy grande particularmente cuando α es pequeño. Por ello la concentración de tensioactivo libre permanece esencialmente constante, independientemente del número de micelas.

PARTE EXPERIMENTAL

PRECAUCIONES

Para las medidas de conductividad eléctrica el material a utilizar debe estar perfectamente limpio.

Preparación de las soluciones

Se usarán 10 diluciones de un tensioactivo, usualmente SDS, preparadas con antelación, por encima y por debajo de la CMC (concentraciones sugeridas: 0,75; 0,60; 0,50; 0,40; 0,35; 0,15; 0,10; 0,08; 0,06; 0,04; 0,01 % w/v; 100 mL de cada una). Se adopta este procedimiento ya que el equilibrio de micelización se alcanza lentamente.

Medidas de conductividad eléctrica

1. Sumergir las soluciones en un baño termostático. Las temperaturas sugeridas son 5, 15, 25, 35, 45 y 55°C. Conviene comenzar con la temperatura más baja.
2. Calibrar el conductímetro con dos soluciones Standard de NaCl termostaticada de conductividad conocida. Para ello es necesario medir la temperatura de la solución de NaCl y obtener su conductividad de tablas o empleando el siguiente ajuste:

$$\kappa / \mu\text{S/cm} = a(T/^\circ\text{C})^3 + b(T/^\circ\text{C})^2 + c(T/^\circ\text{C}) + d$$

Standard NaCl	a	b	c	d
---------------	---	---	---	---

Standard 1 (1413 $\mu\text{S/cm}$)	$-5,96 \cdot 10^{-4}$	$1,09 \cdot 10^{-1}$	$2,31 \cdot 10^1$	$7,76 \cdot 10^2$
Standard 2 (12,9 mS/cm)	$-4,72 \cdot 10^{-3}$	$8,34 \cdot 10^{-1}$	$2,13 \cdot 10^2$	$7,13 \cdot 10^3$

3. Medir la conductividad de todas las muestras, comenzando por la más diluida para evitar la contaminación de éstas por las más concentradas.
4. Enjuagar la celda con agua destilada y secar previo a sumergir
5. Repetir los pasos 2 a 4 para las temperaturas sugeridas.

TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS

1. Graficar la conductividad vs. la concentración de tensioactivo para cada temperatura y obtener la CMC a partir del punto de quiebre entre las líneas de tendencia trazadas en las regiones ubicadas por encima y por debajo de la CMC.
2. Calcular el grado de ionización resolviendo la ecuación $n^{2/3} \alpha^2 (p_1 - \lambda^{\text{Na}^+}) + \alpha \lambda^{\text{Na}^+} - p_2 = 0$. La ecuación $T / ^\circ\text{C} = -0,28n + 5,3 \cdot 10^5 n^{-7/3} + 7,5$ puede usarse para obtener los valores de n para SDS.^{2,4} Las conductividades del Na^+ a las distintas temperaturas pueden aproximarse por sus valores a dilución infinita, obtenidos mediante la ecuación: $\lambda_0^{\text{Na}^+} = 22,24 + 1,135 (T / ^\circ\text{C})$.³
3. Calcular $\Delta_{\text{mic}}G^0$ para cada una de las temperaturas.
4. Graficar el grado de ionización de la micela en función de T , ajustar mediante regresión lineal y obtener la derivada de α respecto de T .
5. Graficar $\ln \text{CMC}$ vs. T y ajustar los datos experimentales mediante un polinomio del tipo $A + B \cdot T + C / T$. Efectuar la derivada necesaria en forma analítica y calcular $\Delta_{\text{mic}}H^0$ y $\Delta_{\text{mic}}S^0$ para las temperaturas experimentales.
6. Interpretar los resultados obtenidos y evaluar las posibles fuentes de error.
7. Comparar los valores de CMC con datos de bibliografía.

CUESTIONARIO DE ORIENTACIÓN

1. Suponiendo que a 298 K la CMC de un dado tensioactivo es $6,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ y su número de agregación medio es 70, estimar la concentración de micelas cuando la concentración de tensioactivo en la solución es $0,0851 \text{ mol L}^{-1}$.
2. ¿A qué se debe el cambio de pendiente de las rectas trazadas antes y después de la CMC en los gráficos de conductividad vs. concentración de tensioactivo?
3. Indique las aproximaciones que se efectúan en el tratamiento detallado en la introducción

BIBLIOGRAFÍA

1. Thermodynamics of Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) Micellization: An Undergraduate Laboratory Experiment, Juan P. Marcolongo and Martín Miranda, Journal of Chemical Education 2011 88 (5),

629-633 DOI: 10.1021/ed900019u

2. Evans, H. C. *J. Chem. Soc.*, 1956, 579-586.
3. Benrraou, M.; Bales, B. L.; Zana, R. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, 13432-13440
4. R. Fernández Prini, E. Marceca, H. Corti, *Materia y Moléculas*, Eudeba, Bs.As., 2005.