

电导法测定临界胶束浓度及 胶束电动力学模型的建立

蔡亮

(复旦大学生命科学学院99级 上海 200433)

摘要 采用电导法测定了30℃十二烷基硫酸钠(水溶阴离子型表面活性剂)的临界胶束浓度,并由文献的cmc值估算了形成临界胶束的热效应 ΔH 与温度的关系。同时根据30℃在cmc点以上的摩尔电导率 λ_m 随浓度 c 变化的趋势,尝试建立了一个胶束电动力学的模型,认为在合适的浓度范围内,当离子吸附常数 α 与 c 成 e 指数关系 $\alpha = e^{Bc}$ 时,能很好符合 λ_m 与 c 的关系。

凡能降低界面张力的由亲水基、亲油基组成的化合物称为表面活性剂。表面活性剂是一类使用十分广泛的物质,有润湿、乳化、增溶、发泡、去污等诸多作用,在日常生活、工业生产上都有应用。表面活性剂可分为离子型(包括阴离子型、阳离子型、两性型)和非离子型两大类。本文对水溶阴离子型表面活性剂——十二烷基硫酸钠的电化学性质进行讨论。

1 材料、方法和结果

在恒温水浴30℃的条件下,用0.01 mol/L的KCl溶液(电导率为0.01552 S/m)标定电导率仪(DDS-6700型,电导池常数为0.994 cm⁻¹);而后从稀到浓分别测量恒温30℃的0.002, 0.004, 0.006, 0.007, 0.008, 0.009, 0.010, 0.012, 0.014, 0.016, 0.018, 0.020 mol/L的C₁₂H₂₅SO₄Na溶液(配液用蒸馏水的 κ 为0.0010 S/m)的电导率。通过绘制 κ - c 图(图1),找到曲线转折点,求出了30℃时C₁₂H₂₅SO₄Na溶液的 c_{cmc} 为 7.90×10^{-3} mol/L;后再利用文献的

cmc值(表1)^[1],根据 $\frac{-\Delta H}{2RT^2} = \frac{d \ln c_{cmc}}{dT} \approx \frac{\Delta \ln c_{cmc}}{\Delta T}$ 作出热效应 ΔH 与 t 的关系图(图2)。显然,随温度的升高,体系形成临界胶束浓度的热效应是增加的,而在15~30℃的平台区正好对应了cmc值的最低处。

表1 不同温度时C₁₂H₂₅SO₄Na溶液的cmc点

$t/^\circ\text{C}$	$c_{cmc} \times 10^3 / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
10	8.67
25	8.08
40	8.60
65	10.91

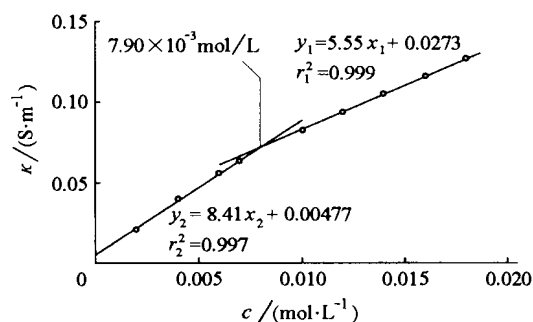


图1 十二烷基硫酸钠的 κ - c 图(30℃)

2 思考与讨论

下面利用 cmc 点后摩尔电导率 λ_m 与 c 的关系 (表 2), 对胶束的电动力学规律展开讨论。首先有如下假设: 胶束表面是由有效极性离子“头”紧密“包裹”而成, 其间不存在任何空间上的间隔; 每一体系都经过足够长的恒温时间使体系中所有胶束的颗粒大小一致; 由于采用 λ_m , 故可认为体系中的 $C_{12}H_{25}SO_4Na$ 量一致, 设为 N ; 并认为测量时电导池体系中有匀强的电场强度 E 。

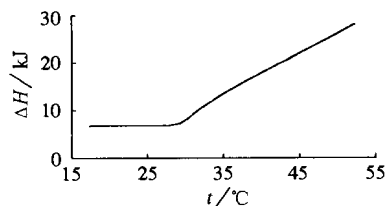


图 2 十二烷基硫酸钠的 $\Delta H-t$ 图

表 2 30°C, $C_{12}H_{25}SO_4Na$ 体系 λ_m 与 c 的关系

$c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\lambda_m/(\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	$c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\lambda_m/(\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$
0.008	0.008775	0.014	0.007536
0.009	0.008333	0.016	0.007288
0.010	0.008220	0.018	0.007078
0.012	0.007842	0.020	0.006885

结合电导率测定原理, 考虑到 $C_{12}H_{25}SO_4Na$ 体系中主要有 3 类导电离子: (1) 水的水解离子。由于水的 κ 值为 0.0010 S/m , 对应浓度为 55.55 mol/L , 则 λ_m 为 $1.8 \times 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$, 可以忽略, 同时还忽略了加入 $C_{12}H_{25}SO_4Na$ 后可能产生的水电离变化。(2) Na^+ 。假设 Na^+ 的导电作用与 K^+ 、 Cl^- 一致, 而 KCl 溶液的 λ_m 为 $0.01552 \text{ S} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$, 则 Na^+ 的 λ_m 为 $0.00726 \text{ S} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$ 。(3) 不同大小的胶束阴离子。注意到 $\kappa = GJ = \frac{J}{R} = \frac{J}{U}I = \frac{J}{Ut}(Q_+ + Q_-)$, 阴阳离子的作用有叠加性。

在电场作用下, 胶束可能存在规则球形和非球形两种形态。先对胶束的规则球形的状态进行讨论, 在这种情况下, 各个颗粒相互聚集, 形成规则的球状; 颗粒的亲水极性头部露在外层, 彼此紧密联系, 形成单层的亲水外层, 构成了胶束的空间外形; 而颗粒的疏水的非极性尾部在胶束内部相互作用, 使整个胶束的结构更为紧凑。而对于每个颗粒来讲, 亲水的极性头部是由 $C_{12}H_{25}SO_4Na$ 水解产生的阴离子构成, 而疏水的非极性部分不带电荷。于是有如下的计算: 单个 $C_{12}H_{25}SO_4^-$ 受到的电场力为 $F_0 = Ee$ (e 为单个 $C_{12}H_{25}SO_4^-$ 所带的电量), 设每个胶束上有 n 个 $C_{12}H_{25}SO_4^-$ 粒子 (易证 $n \propto c$), 胶束半径为 r (易证 $r^2 \propto n$), 引入表面吸附常数 α (因为不能排除释放的 Na^+ 由于异种电荷相互吸引而与阴离子作用), 则吸附的 Na^+ 粒子数为 $\alpha \times n$, 并有胶束受的电场力 $F_e = n(1 - \alpha)F_0 = n(1 - \alpha)Ee$; 而运动中受到的介质阻力为 $F_f = f\dot{v} = 6\pi\eta r\dot{v}$ 。由于 $F_e = F_f$, 得到 $\dot{v} = \frac{Ee}{6\pi\eta} \frac{n(1 - \alpha)}{r}$ 。综上有 $Q_- \propto N(1 - \alpha)\dot{v} \propto (1 - \alpha)^2 \frac{n}{r} \propto (1 - \alpha)^2 \sqrt{c}$, $Q_+ \propto (1 - \alpha)c$ 。 α 是一个与 c 有关的量, 当 α 与 c 成 e 指数关系 $\alpha = e^{Bc}$ 时, 能够很好地满足表 2 中前半部分的数据。本体系中 B 值为 63。有一点必须指出, 本模型并未考虑 $C_{12}H_{25}SO_4^-$ 在水中不同程度的水解对体系所造成的影响; 如果需要加以分析, 应当引入一个与体系的 pH 相关的参量 d 对上述公式进行修正。

当 r 到达一定程度后, 胶束本身由于运动中的受力等因素无法再保持规则的球形, 有向椭

球方向发展的趋势,以更好地迎合运动中的力学要求。由于在实验中没有得到高浓度时 κ_m 与 c 的相关数据,因而无法展开进一步的讨论。从理论上进行预测,应该可以通过设定椭球的 X 、 Y 、 Z 轴方向的半径长度,导出 F_1 、 Q 与 r_x 、 r_y 、 r_z 的关系,得到 α 与 c 的关系式;而且当 $r_x = r_y = r_z$ 时,应当满足 $\alpha = e^{Bc}$ 的方程。

上面提出的模型仅仅对 30℃ 的十二烷基硫酸钠(水溶阴离子型表面活性剂)有良好吻合;鉴于电导法测定 cmc 时可能存在的实验精度上的问题,包括在 cmc 附近的数值波动的问题,尚需要开展进一步的实验,以进一步验证这一胶束的电动力学模型——胶束表面吸附常数 α 与体系浓度 c (当 c 不是很大时)有 e 指数关系: $\alpha = e^{Bc}$,并通过扩大体系浓度 c 的范围,以得到更为普适的结果。

参 考 文 献

- 1 姚允斌,裘祖楠. 胶体与表面化学导论. 天津:南开大学出版社,1988

(上接第 48 页)

$$j = j_- - j_+ = j^0 \left(\exp\left(-\frac{\beta n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-\beta)n F \eta}{RT}\right) \right)$$

由于阴极反应速率常数 k_- 和阳极反应速率常数 k_+ 分别为:

$$k_- = \left(\frac{kT}{h}\right) \exp\left(-\frac{\overrightarrow{\Delta^\ddagger G^\ominus}}{RT}\right) \quad k_+ = \left(\frac{kT}{h}\right) \exp\left(-\frac{\overleftarrow{\Delta^\ddagger G^\ominus}}{RT}\right)$$

代入(7)、(8)式,并设 $\psi_1 = 0$,则电极电势对反应速率影响关系式又可表示为:

$$j = j_- - j_+ = nF \left(k_- a_o \exp\left(-\frac{\beta n F \varphi}{RT}\right) - k_+ a_R \exp\left(\frac{(1-\beta)n F \varphi}{RT}\right) \right)$$

通过以上讨论可以将电化学反应速率与电极电势之间的关系及表达式阐述得更加清晰,为今后专业课学习打下坚实的基础。

参 考 文 献

- 1 傅献彩,沈文霞,姚天扬. 物理化学. 第 4 版. 北京:高等教育出版社,1990
- 2 查全性. 电极过程动力学导论. 北京:科学出版社,1976
- 3 杨文治. 电化学基础. 北京:北京大学出版社,1982
- 4 胡英. 物理化学(下册). 第 4 版. 北京:高等教育出版社,1999
- 5 Adamson A W. A Textbook of Physical Chemistry. New York:Academic Press,1973

(上接第 53 页)

参 考 文 献

- 1 天津大学无机化学教研室. 无机化学(上册). 第 2 版. 北京:高等教育出版社,2000
- 2 南京大学《无机及分析化学》编写组. 无机及分析化学. 第 3 版. 北京:高等教育出版社,2000
- 3 武汉大学,吉林大学. 无机化学(上册). 第 3 版. 北京:高等教育出版社,1994
- 4 无机化学编写组. 无机化学(上册). 北京:人民教育出版社,1978
- 5 北京师范大学,华中师范大学,南京师范大学. 无机化学(上册). 第 3 版. 北京:高等教育出版社,1993
- 6 登比 K G. 化学平衡原理. 第 4 版. 戴冈夫,谭曾振,韩德刚译. 北京:化学工业出版社,1981
- 7 万洪文. 化学平衡基本原理. 武汉:华中师范大学出版社,1989