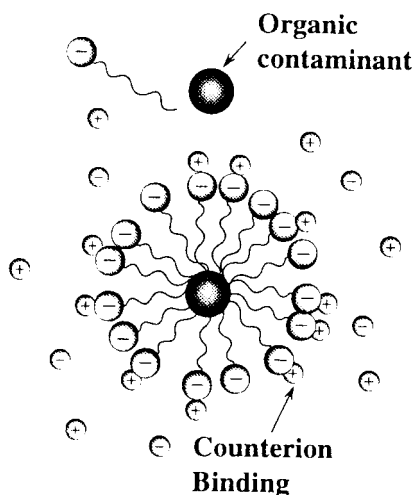


WYZNACZANIE KRYTYCZNEGO STĘŻENIA MICELIZACJI SURFAKTANTÓW JONOWYCH W OBECNOŚCI SILNEGO ELEKTROLITU

Surfaktantem czyli *substancją powierzchniowo czynną* (z ang. *surface active agent*) nazywamy substancję, która gromadząc się na granicy rozdziału faz, zmienia w zdecydowany sposób, nawet przy niewielkich stężeniach, właściwości powierzchniowe cieczy, w której jest rozpuszczona. Surfaktanty należą do szerokiej klasy substancji *amfipatycznych* (zwanych także *amfifilami*, z grec. dosłownie *obolubne*), które w swojej asymetrycznej strukturze molekularnej posiadają polarne lub jonotwórcze grupy atomów i jednocześnie grupy niepolarne lub słabo polarne (pochodzenia węglowodorowego). W rezultacie wykazują one odmienne zachowanie się w stosunku do faz polarnych i niepolarnych. Ugrupowanie niepolarne chętnie otacza się cząsteczkami niepolarnymi n.p. cząsteczkami substancji oleistych, unika natomiast sąsiedztwa cząsteczek polarnych, n.p. wody, stąd nazywane jest często ugrupowaniem *lipofilowym* a jednocześnie *hydrofobowym*. Odwrotne zachowanie wykazuje część polarna zwana w związku z tym ugrupowaniem *lipofobowym* a zarazem *hydrofilowym*. Jedną z konsekwencji tych zachowań jest adsorpcja cząsteczek surfaktantu na granicy rozdziału faz roztwór wodny-powietrze, roztwór wodny-inna faza ciekła lub roztwór wodny-faza stała, inną jest powstawanie ciekłych faz krystalicznych lub dużych agregatów molekularnych zwanych micelami (z łac. *micella* – okruszek), które określa się także mianem *pseudofaz* krystalicznych. To ostatnie określenie wynika z faktu, iż proces agregacji cząsteczek surfaktantu w micle wykazuje podobieństwo do procesu rozdziału faz.



Warunkiem wstępnym dla procesu micelizacji jest nie tylko konieczność istnienia w cząsteczce surfaktantu grupy hydrofilowej i grupy hydrofobowej, ale również spełnienie odpowiednich wymogów sterycznych, okazuje się bowiem iż proces micelizacji związków *amfipatycznych* w roztworach wodnych zachodzi z łatwością dla cząsteczek posiadających długie pojedyncze łańcuchy alkilowe, nie prowadzi natomiast do tworzenia się micel, gdy grupy niepolarne są silnie rozgałęzione. W tym ostatnim przypadku obserwuje się natomiast intensywne wchłanianie cząsteczek wody, co w rezultacie prowadzi do powstania licznych nieuporządkowanych obszarów *hydrofilowych* i *hydrofobowych* w formujących się ciekłych

fazach krystalicznych. Substancje o takich właściwościach, w odróżnieniu od typowych tworzących micelle surfaktantów, określa się często mianem *pęczniejących amfifili*. Normalne *niepęczniejące amfifile* dzieli się zazwyczaj na *amfifile jonowe* i *amfifile niejonowe*. Te pierwsze ulegają w roztworach wodnych dysocjacji, przy czym *amfifile anionowe* (np. sole kwasów karboksylowych, alkilosiarczany lub alkilosulfoniany) dysocjują tworząc długołańcuchowe aniony, natomiast *amfifile kationowe* (np. sole alkilopirydyniowe lub alkiloamoniiowe) dysocjują tworząc długołańcuchowe kationy. *Amfifile niejonowe* mogą mieć charakter związków dipolarnych lub zwitterjonowych tzn. łączących w jednej strukturze zarówno dodatnio jak i ujemnie naładowane duże fragmenty cząsteczkowe.

Właściwości fizykochemiczne roztworów surfaktantów wykazują osobliwe zależności stężeniowe obserwowane już w latach dwudziestych ubiegłego stulecia. Tak na przykład napięcie powierzchniowe obniża się nieomal liniowo ze wzrostem logarytmu ze stężenia, aż do osiągnięcia pewnego krytycznego stężenia, po czym praktycznie nie ulega już żadnym zmianom. Podobne skokowe zmiany w funkcji stężenia obserwuje się dla ciśnienia osmotycznego, zmętnienia, przewodnictwa właściwego i równoważnikowego, spektralnych cech widmowych NMR i wielu innych. Z obserwacji tych wysnuto wniosek, iż w chwili osiągnięcia krytycznego stężenia surfaktantu powstają, na granicy rozdziału faz bądź w fazie objętościowej roztworu surfaktantu, nowe twory strukturalne o rozmiarach koloidalnych, czyli *micelle*, których własności fizykochemiczne w zdecydowany sposób odbiegają od własności fizykochemicznych *amfipatycznych monomerów*. Progowe stężenie surfaktantu, przy którym zaczyna się proces micelizacji nosi nazwę krytycznego stężenia micelizacji (z ang. *critical micelle concentration* – w skrócie CMC). CMC wyznacza się zazwyczaj nanosząc na wykres zmierzone wartości badanej wielkości fizykochemicznej w funkcji stężenia, a następnie ekstrapolując do punktu przecięcia zależności z obszaru nisko- i wysoko-stężeniowego. Wartości CMC uzyskane tą drogą z analizy różnych własności fizykochemicznych nie muszą być ze sobą absolutnie zgodne, zazwyczaj są one bardziej zgodne dla surfaktantów z niskimi wartościami CMC, a mniej zgodne dla surfaktantów posiadających wysokie CMC.

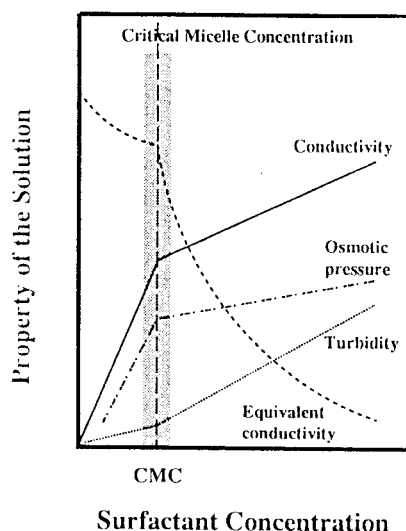


Table 2.1. Selected critical micelle concentrations at 25 °C (mainly from Ref.³⁾)

Amphiphile	CMC ^a
Sodium tetradecylsulfate	$2.1 \cdot 10^{-3}$ M
Sodium dodecylsulfate	$8.3 \cdot 10^{-3}$ M
Sodium decylsulfate	$3.3 \cdot 10^{-2}$ M
Sodium octylsulfate	$1.33 \cdot 10^{-1}$ M
Dimethyldodecylamineoxide	$2.1 \cdot 10^{-3}$ M
Dodecylammonium chloride	$1.47 \cdot 10^{-2}$ M
Dodecyltrimethylammonium chloride	$2.03 \cdot 10^{-2}$ M
Sodium octanoate	$4 \cdot 10^{-1}$ m
Sodium nonanoate	$2.1 \cdot 10^{-1}$ m
Sodium decanoate	$1.09 \cdot 10^{-1}$ m
Sodium undecanoate	$5.6 \cdot 10^{-2}$ m
Sodium dodecanoate	$2.78 \cdot 10^{-2}$ m
Sodium p-octylbenzenesulfonate	$1.47 \cdot 10^{-2}$ m
Sodium p-dodecylbenzenesulfonate	$1.20 \cdot 10^{-3}$ m
Decyltrimethylammonium bromide	$6.5 \cdot 10^{-2}$ m
Dodecyltrimethylammonium bromide	$1.56 \cdot 10^{-2}$ m
Hexadecyltrimethylammonium bromide	$9.2 \cdot 10^{-4}$ m
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_6\text{OH}$	$9 \cdot 10^{-4}$ M
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_9\text{OH}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$ M
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_6\text{OH}$	$8.7 \cdot 10^{-5}$ M
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_6\text{OH}$	$2.05 \cdot 10^{-4}$ M
Dodecylpyridinium chloride	$1.47 \cdot 10^{-2}$ M
Potassium perfluorooctanoate	$2.88 \cdot 10^{-2}$ m

^a In moles/dm³ (M) or moles/kg H₂O (m)

Wartości CMC wykazują silną zależność od struktury chemicznej surfaktantu, parametrów intensywnych opisujących układ takich jak temperatura i ciśnienie, oraz obecności w roztworze surfaktantu innych indywiduów chemicznych.

Długość łańcucha węglowodorowego. W przypadku surfaktantów posiadających pojedyncze łańcuchy węglowodorowe głównym czynnikiem determinującym wartość CMC jest wielkość części hydrofobowej. Zależność CMC od ilości atomów węgla (n_C) w nierozgałęzionym łańcuchu alkilowym dla większości *amfifili* należących do tej klasy można opisać równaniem

$$\log \text{CMC} = a - bn_C \quad (1)$$

gdzie a i b to stałe. Typowe wykresy dla tej zależności przedstawiono na Rys. 3.

Dla wielu surfaktantów niejonowych i zwitterjonowych stała b wynosi ok. 0.5 (używając 10 dla podstawy logarytmu), jest natomiast mniejsza (ogólnie 0.29 – 0.30) dla surfaktantów jonowych. W tym ostatnim przypadku wzrasta ona w obecności dodanej soli.

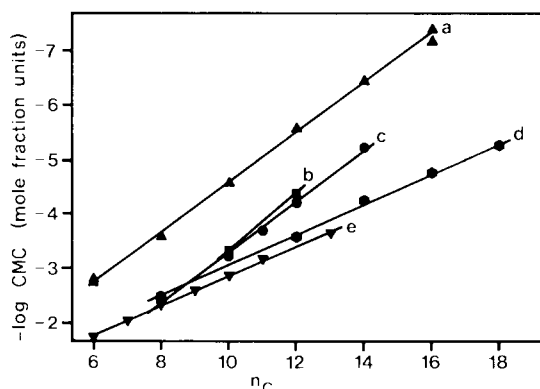


Fig. 2.3. Plots of log CMC (in mole fraction units) versus n_C , the number of carbon atoms in the alkyl chain. (Temperature in general 25 °C).
a. Alkyl hexaoxyethylene glycol monoethers (Data from Ref. ¹¹³). *b.* Alkyl trimethylammonium bromides in 0.5 M NaBr (Data from Refs. ^{28, 114}). *c.* N-alkyl betaines (Data from Ref. ¹¹⁵). *d.* Sodium alkyl sulfates (40 °C) (Data from Ref. ¹¹⁶). *e.* Sodium alkylcarboxylates (Data from Ref. ⁴¹)

Struktura łańcucha węglowodorowego. Rozgałęzienie łańcucha węglowodorowego oraz obecność wiązań podwójnych prowadzi do wzrostu CMC w porównaniu do odpowiednich związków n-alkilowych. CMC wzrasta na przykład dla alkilosiarczanów sodowych, gdy grupę siarczanową przesunie się z pozycji końcowej do środka łańcucha. Pojawienie się podwójnego wiązania w anionach kwasów karboksylowych zwiększa CMC nawet 3- lub 4-krotnie. Obecność pierścienia benzenowego, jak zaobserwowano porównując alkilkosulfoniany sodowe z odpowiednimi alkilobenzosulfonianami sodowymi, prowadzi do obniżenia CMC równoważnego wprowadzeniu do łańcucha węglowodorowego $3\frac{1}{2}$ grup metylenowych. Przyłączenie grup polarnych do łańcucha węglowodorowego zwiększa wartość CMC, w szczególności na przykład wprowadzenie grupy $-OH$ podwyższa wartość CMC prawie 4-krotnie, co odpowiada usunięciu z tego łańcucha dwóch grup metylenowych.

Łańcuchy fluorowęglowe. Częściowa lub całkowita fluorynacja łańcucha węglowodorowego prowadzi do odmiennych skutków jeśli chodzi o wartość CMC. Okazuje się bowiem, że chociaż perfluorowane surfaktanty posiadają CMC obniżone w stosunku do odpowiednich związków bez atomów fluoru, to jednak można tak dobrać stosunek atomów fluoru do sumy atomów wodoru i fluoru w łańcuchu hydrofobowym, iż doprowadzi się do optymalnego w danych warunkach wzrostu CMC.

Polarna głowica łańcucha – grupa hydrofilowa. Wpływ tego ugrupowania atomów na wartość CMC wynika głównie z charakterystycznego rozkładu ładunków. W konsekwencji przy zachowaniu tej samej długości łańcucha alkilowego CMC jest znacznie mniejsze dla surfaktantów niejonowych niż dla jonowych. Surfaktanty zwitterjonowe wykazują tutaj efekt pośredni. Dla surfaktantów jonowych różnice wynikające z wymiany tego ugrupowania nie są zbyt duże, na przykład dla surfaktantów n-dodecyłowych (przeciwjon ujęty w nawiasie) mamy

- 8 mM dla $-SO_4^-(Na^+)$
- 15 mM dla $-NH_3^+(Cl^-)$
- 20 mM dla $-N^+(CH_3)_3(Cl^-)$
- 10 mM dla $-SO_3^-(Na^+)$
- 12 mM dla $-CO_2^-(K^+)$

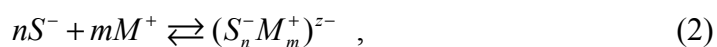
W przypadku surfaktantów niejonowych znaczny wpływ na CMC może wywierać rozmiar i charakter grupy hydrofilowej. CMC surfaktantów jonowych wyraźnie wzrasta po wprowadzeniu dodatkowych grup jonowych, na przykład dla $C_{10}CH(COOK)_2$ wynosi 0.13 M, ale dla $C_{11}COOK$ tylko 0.024 M.

Przeciwjon. Wpływ tego czynnika na CMC związany jest głównie z wartościowością jonu, i tak na przykład CMC wielu dodecylsiarczanów z dwuwartościowymi przeciwjonami (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} itd.) wynosi ok. 2 mM, podczas gdy dla alkalicznych dodecylsiarczanów jest bliskie 8 mM. Zmiany CMC surfaktantów anionowych z przeciwjonami pochodzącymi z tej samej grupy okresowej pierwiastków są nieznaczne, CMC nieznacznie wzrasta z obniżeniem liczby atomowej przeciwjonu. Bardziej wyraźne zmiany można zaobserwować dla surfaktantów kationowych, i tak na przykład dla soli n-dodecylotrimetyloamoniowych CMC wzrasta zgodnie z sekwencją $NO_3^- < Br^- < Cl^-$. Dla halogenków alkilopirydyniowych zaobserwowano natomiast, iż ze wzrostem rozmiaru przeciwjonu CMC maleje. Zdecydowany wpływ w tym aspekcie zaobserwowano, gdy przeciwjonami są jony organiczne. Zastąpienie na przykład przeciwjonu Br^- w solach heksadecylotrimetyloamoniowych przez anion kwasu salicylowego lub pewne inne aniony zmodyfikowanego kwasu benzoowego obniża CMC o faktor 5-10. Niskie wartości CMC znaleziono także dla soli tetradecylpirydyniowych z przeciwjonami organicznymi takimi jak alkilosulfoniany i alkilobenzosulfoniany.

Temperatura i ciśnienie. Zależność CMC od temperatury nie jest zbyt silna i nie wykazuje znamion jakiegś ogólnej prawidłowości. Ze wzrostem temperatury obserwowano przypadki gdy CMC malało, wzrastało, lub jedno i drugie. Jeszcze słabszą zależność znaleziono przy zmianach ciśnienia.

Dodatek prostych elektrolitów. O ile efekt dodatku nieorganicznej soli jest niewielki w przypadku surfaktantów niejonowych, to jest on wyraźny i duży w przypadku surfaktantów jonowych. Nie ma w tym nic dziwnego jeśli weźmie się pod uwagę znaczne różnice w oddziaływaniach micela – mały jon w obu przypadkach. Problem ten zostanie rozważony poniżej nieco dokładniej na przykładzie surfaktantów anionowych w roztworach wodnych.

Proces skupiania się cząsteczek surfaktantu anionowego o niskim ciężarze cząsteczkowym prowadzący do powstania micel można opisać następującym równaniem:



w którym n oznacza liczbę agregacji, natomiast wypadkowy ładunek z miceli określa równanie $z = n - m$. Należy zauważyć, że ładunek miceli można również wyrazić poprzez ułamek efektywnej jonizacji, $\alpha = (n - m) / n$. Formalizm ten można z łatwością rozszerzyć na micelle powstające z surfaktantów kationowych; dla surfaktantów niejonowych, m i z są równe zero.

Gdyby proces powstawania micel z monomerów odpowiadał zwykłej reakcji chemicznej, należałoby się spodziewać ciągu wydarzeń w wyniku których powstawałyby w roztworze surfaktantu najpierw dimery, później trimery, tetramery itd. aż do końcowego produktu jakim jest n -merowa micela. Zakładając równowagowy charakter tych przemian, opisanych w każdym przypadku przez prawo działania mas, można by się spodziewać istnienia w roztworze wodnym wszystkich rozważanych produktów. Żadne obserwacje doświadczalne nie potwierdzają tego modelu, przeciwnie, duże micelle z $n > 50$ tworzą się

nagle, gdy stężenie surfaktantu osiąga pewną wartość krytyczną. Co więcej, powyżej charakterystycznej wartości CMC stężenie monomerów praktycznie nie ulega zmianie. Takie zachowanie się układu jest typowe dla równowagi fazowej. Inne przypadki podobnego zachowania można znaleźć gdy weźmie się na przykład pod uwagę (stałe) stężenie roztworu nasyconego oraz (stałe) ciśnienie pary nasyconej nad cieczą.

Badania doświadczalne wykazują, że gdy śledzi się zmiany CMC surfaktantu M^+S^- w zależności od ilości dodanej soli, powiedzmy M^+X^- , to wykres $\log$ CMC względem $\log ([MX] + \text{CMC})$ tworzy linię prostą o nachyleniu $(\alpha - 1)$. Zależność tę można wywieść z równania (2) przyjmując, że przedstawiona przemiana opisuje zarówno równowagę chemiczną, jak i fazową.

Gdy rozważa się równowagę chemiczną, to wówczas reakcję (2) można opisać przy pomocy odpowiedniej stałej równowagi K

$$K = \frac{[\text{micelle}]}{[S^-]^n [M^+]^m} \quad (3)$$

gdzie nawiasy kwadratowe oznaczają stężenia molowe wpisanych weń indywiduów chemicznych; efekty aktywnościowe zaniedbuje się. Po zlogarytmowaniu i przegrupowaniu otrzymuje się

$$n \log [S^-] + m \log [M^+] = \log ([\text{micelle}] / K) \quad (4)$$

Gdy weźmie się pod uwagę równowagę fazową, to wówczas stężenie surfaktantu w równowadze z micelną *pseudofazą* równa się CMC bez względu na jego nominalne stężenie tak długo jak długo tworzą się micle. Zaznaczając tę wartość odpowiadającą CMC przy pomocy dolnego wskaźnika można napisać

$$\log [S^-]_{\text{CMC}} = (1/n) \log ([\text{micelle}] / K) - (m/n) \log [M^+] \quad (5)$$

Gdy osiągnięte zostaje CMC, całkowite stężenie kationów równa się wartości CMC plus stężenie dodanej soli o stechiometrii 1:1, czyli: $[M^+] = [M^+]_{\text{CMC}} + [M^+]_{\text{sól}}$. Ponieważ $m/n = 1 - \alpha$, wyniki te można ze sobą połączyć i wówczas otrzymuje się ostatecznie następującą zależność

$$\log [S^-]_{\text{CMC}} = (1/n) \log ([\text{micelle}] / K) - (1 - \alpha) \log \{ [M^+]_{\text{CMC}} + [M^+]_{\text{sól}} \} \quad (6)$$

Przedstawiony tutaj obraz ładunku micelnarnego pozostaje w dobrej zgodności z tym, który daje się ustalić innymi metodami. Dla jonów dwuwartościowych nachylenie wykresu $\log$ CMC względem $\log$ stężenia przeciwjonów odpowiada połowie nachylenia otrzymanego dla jonów jednowartościowych. W Tabeli II przedstawiono wpływ dodatku NaCl na CMC dla kilku typowych surfaktantów.

TABLE 8.1 Critical Micelle Concentration, Degree of Aggregation, and Effective Fractional Ionization for Several Surfactants With and Without Added Salt

Surfactant	Solution	Critical micelle concentration (mole liter ⁻¹)	Aggregation number n	Ratio of charge to aggregation number, z/n
Sodium dodecyl sulfate	Water	0.00810	80	0.18
	0.02 M NaCl	0.00382	94	0.14
	0.03 M NaCl	0.00309	100	0.13
	0.10 M NaCl	0.00139	112	0.12
	0.20 M NaCl	0.00083	118	0.14
	0.40 M NaCl	0.00052	126	0.13
Dodecylamine hydrochloride	Water	0.01310	56	0.14
	0.0157 M NaCl	0.01040	93	0.13
	0.0237 M NaCl	0.00925	101	0.12
	0.0460 M NaCl	0.00723	142	0.09
Decyl trimethyl ammonium bromide	Water	0.06800	36	0.25
	0.013 M NaCl	0.06340	38	0.26
Dodecyl trimethyl ammonium bromide	Water	0.01530	50	0.21
	0.013 M NaCl	0.01070	56	0.17
Tetradecyl trimethyl ammonium bromide	Water	0.00302	75	0.14
	0.013 M NaCl	0.00180	96	0.13

Source: J. N. Phillips, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 561 (1955).

Dodatek nieelektrolitu i innego surfaktantu. Jak można oczekiwać wpływ dodatku nieelektrolitu będzie skrajnie odmienny w zależności od tego czy dodany związek ma większą szansę znaleźć się we wnętrzu miceli czy też w roztworze międzymicelnym. Szczegółowo przebadano na przykład wpływ dodatku normalnych alkoholi. Okazuje się, że wszystkie badane alkohole obniżają wartość CMC, przy czym trend ten nasila się przy przejściu od etanolu do dekanolu. Podobny wpływ wywierają węglowodory takie jak cykloheksan, n-heptan, toluen i benzen. Substancje silnie hydrofilowe takie jak dioksan i mocznik wywierają wpływ niewielki i bardziej złożony. Przy wysokich stężeniach wyraźnie podwyższają one wartość CMC, a nawet uniemożliwiają tworzenie się micel. Dodatek innej substancji powierzchniowo czynnej o podobnej strukturze chemicznej zazwyczaj umieszcza CMC takiej mieszaniny pomiędzy wartościami CMC wyznaczonymi dla obu surfaktantów.

Z praktyki życia codziennego wiadomo, iż rozpuszczalność mydeł wapniowych w wodzie jest niska, podczas gdy wiele surfaktantów posiadających jednowartościowe jony cechuje wyjątkowo dobra rozpuszczalność w wodzie. O dobrej lub złej rozpuszczalności decydują zwykle warunki istniejące w fazie stałej. W niskich temperaturach rozpuszczalność substancji amfipatycznych jest zazwyczaj niska, lecz zaczyna gwałtownie wzrastać począwszy od pewnej temperatury zwanej *punktem Kraffta*. Wyjaśnienie tego faktu jest następujące: w niskich temperaturach o całkowitej rozpuszczalności surfaktantu decyduje niska rozpuszczalność monomerów, podczas gdy w wyższych temperaturach, kiedy stężenie monomerów przekracza CMC, o rozpuszczalności decyduje rozpuszczalność micel, która jest znacznie wyższa. *Punkt Kraffta* określa się często mianem *krytycznej temperatury micelizacji* (z ang. *critical micelle temperature* – w skrócie CMT). Wykazuje on silną zależność od długości łańcucha alkilowego i rodzaju przeciwjonu; ulega także znacznym przesunięciom w obecności nawet niewielkich ilości zanieczyszczeń. Przykładowe wartości CMT dla kilku wybranych surfaktantów są następujące: 20°C dla dodecylosiarczanu sodowego, 22.5°C dla decylosulfonianu sodowego, 27°C dla bromku heksadecylotrimetyloamoniowego, 36°C dla

dodekanianu sodowego, 53°C dla tetradekanianu sodowego i 8°C dla tetradekanianu potasowego. Badania wykazują, iż pomiędzy *punktem Kraffta* a temperaturą topnienia fazy stałej surfaktanta istnieje bliski związek.

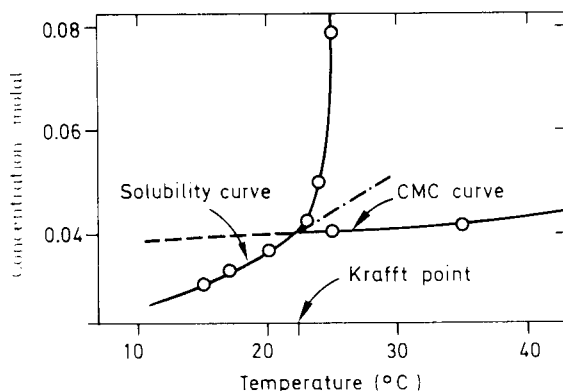


Fig. 2.8. Temperature dependence of surfactant solubility in the region of the Krafft point. (From Ref.²⁾)

Jak łatwo zauważyć w Tabeli II podano dla każdego układu określoną doświadczalnie liczbę agregacji n . Wielkość tę można wyznaczyć na przykład na drodze pomiarów turbidymetrycznych oszacowując masę cząsteczkową M powstającej miceli w oparciu o zmodyfikowane równanie Debye'a

$$\frac{H(c - c_{CMC})}{\tau - \tau_{CMC}} = \frac{1}{M} + 2B(c - c_{CMC}) \quad (7)$$

W powyższym równaniu τ odpowiada zmiennej pomiarowej określonej jako stosunek intensywności światła rozproszonego przez układ do ilości światła doprowadzonego do układu, czyli tzw. zmętnieniu. Pomiary zmętnienia przeprowadza się dla stężeń surfaktanu c większych niż krytyczne stężenie micelizacji c_{CMC} . B jest stałą empiryczną, natomiast H jest tzw. „stałą Einsteina” określona równaniem

$$H = \frac{32\pi^2 n^2 \left(\frac{dn}{dc} \right)^2}{3N_A \lambda^4} \quad (8)$$

gdzie n jest współczynnikiem załamania światła dla długości światła padającego λ , (dn/dc) jest gradientem współczynnika załamania światła, a N_A jest liczbą Avogadro. Jak zatem widać H jest zawsze funkcją współczynnika załamania światła, który należy zmierzyć dla każdego stężenia c . Trzeba również bardzo dokładnie określić wartość gradientu (dn/dc) . Jest to zadanie bardzo trudne, ponieważ zależność n od c jest bardzo słaba (linia prawie horyzontalna). Można je wykonać stosując wyłącznie bardzo precyzyjne refraktometry różnicowe. Ostatecznie ekstrapolując wykres zależności opisanej równaniem (7) do c_{CMC} można wyznaczyć M , a stąd liczbę agregacji n .

Zagadnienia do opracowania

1. Budowa cząsteczek powierzchniowo czynnych (surfaktantów) – ich własności, klasyfikacja.
2. Zjawisko micelizacji, krytyczna temperatura micelizacji (CMT), krytyczne stężenie micelizacji (CMC), rodzaje micel.
3. Wpływ różnych czynników na wartość CMC, a w szczególności dodatku silnego elektrolitu.
4. Metody wyznaczania krytycznego stężenia micelizacji.
5. Definicja i wyznaczanie przewodnictwa właściwego, stała naczynka, jednostki przewodnictwa.

Część doświadczalna

Aparatura

Konduktometr, naczynko z elektrodami, biurety, pipety.

Odczynniki

Woda 2-krotnie destylowana, 0.01 M KCl, 0.1 M NaCl, dodecylosiarczan sodowy (SDS).

Wykonanie ćwiczenia

1. Za pomocą konduktometru zmierzyć przewodnictwo wody, która zostanie wykorzystana do sporządzenia roztworów oraz 0.01 M roztworu KCl.
2. Do czterech kolb miarowych na 50 ml wprowadzić po 20 ml sporządzonego wcześniej 0.2 M roztworu wodnego SDS (przechowywanego w kolbie na 100 ml). Do pierwszej kolby dodać 30 ml wody, do drugiej, trzeciej i czwartej kolby dodać odpowiednio 2.5, 5.0 i 7.5 ml 0.1 M roztworu NaCl. Uzupełnić kolby wodą do kreski miarowej.
3. Do trzech kolb na 100 ml przenieść odpowiednio 5.0, 10.0 i 15.0 ml roztworu wodnego 0.1 M NaCl. Kolby uzupełnić wodą do kreski miarowej.
4. Napełnić naczynko konduktometryczne 100 cm³ wody. Dozując z biurety porcje o objętości 1 cm³ roztworu 0.08 M SDS i mieszając mierzyć przewodnictwo. Pomiar zakończyć po dodaniu 25 cm³ roztworu SDS. Umyć elektrodę wodą, sprawdzić jej czystość mierząc przewodnictwo wody.
5. Napełnić naczynko konduktometryczne 100 cm³ roztworu 0.005 M NaCl. Dozować z biurety 1 cm³ porcje roztworu 0.08 M SDS z 0.005 M NaCl i mieszając mierzyć przewodnictwo otrzymanych roztworów. Pomiar zakończyć po dodaniu 25 cm³ tego roztworu. Umyć elektrodę wodą, sprawdzić jej czystość mierząc przewodnictwo wody.
6. Analogiczne pomiary jak w pkt. 5 wykonać dla pozostałych 2 roztworów SDS z NaCl, napełniając naczynko konduktometryczne 100 cm³ odpowiedniego roztworu NaCl

(0.010 lub 0.015 M). Pomiary zakończyć po dodaniu z biurety każdorazowo 25 cm³ odpowiedniego roztworu SDS z NaCl o takim samym stężeniu.

Uwaga: Wszystkie pomiary dla roztworów SDS wykonywać w temperaturze stałej i wyższej niż 22.5°C (najlepiej w 25°C).

Opracowanie wyników

1. Na podstawie pomiaru przewodnictwa 0.01M roztworu KCl, L_{KCl} , wyznaczyć stałą naczynka pomiarowego

$$k = \kappa_{KCl} / L_{KCl} \text{ [m}^{-1}\text{]}$$

Wartość κ_{KCl} w temperaturze 25°C odczytać z tabeli w *Handbook of Physics and Chemistry*.

2. Obliczyć przewodnictwo właściwe dla wszystkich zmierzonych roztworów.
3. Narysować wykres zależności κ od stężenia dla roztworów SDS bez dodatku soli. W tym celu obliczyć aktualne stężenie surfaktantu w naczynku konduktometrycznym według wzoru

$$c_i = \frac{c_0 V_i}{V + V_i}$$

gdzie c_0 oznacza stężenie SDS w biurecie, a V_i całkowitą objętość dodanego z biurety roztworu surfaktantu po i -tym dozowaniu, V jest początkową objętością wody w naczynku. Stosując metodę regresji liniowej znaleźć równania prostych dla punktów doświadczalnych z zakresów poniżej i powyżej przewidywanego CMC. Z przecięcia się tych prostych wyznaczyć dokładną wartość CMC.

4. W analogiczny sposób jak w pkt. 3 wyznaczyć wartości CMC dla 3 serii pomiarowych roztworów SDS z ustalonym dodatkiem soli.
5. Na podstawie wartości CMC wyznaczonych w pkt. 4 sporządzić wykres zależności $\log \text{CMC}$ versus $\log (\text{CMC} + c_{NaCl})$ z uwzględnieniem oraz po odrzuceniu wartości CMC określonej dla roztworu SDS bez dodatku soli. Stosując metodę regresji liniowej wyznaczyć nachylenie tej prostej równe $\alpha - 1$, a stąd stosunek efektywnego ładunku do liczby agregacji, $\alpha = \frac{z}{n}$.
6. Korzystając z Tabeli II sporządzić wykres zależności liczby agregacji n od stężenia NaCl w wodnych roztworach SDS. Poprzez interpolację określić przybliżone wartości liczby agregacji dla stężeń NaCl odpowiadających stężeniom wybranym dla każdej pomiarowej serii roztworów SDS z ustalonym dodatkiem tej soli. Otrzymane liczby agregacji połączyć z wartością α i wyznaczyć w każdym przypadku efektywne ładunki micel, z .

Literatura podstawowa

1. Sonntag H.: *Koloidy*, PWN Warszawa 1982, s. 210-223.
2. Adamson, A. W.: *Chemia fizyczna powierzchni*, PWN, Warszawa 1983, s. 323-333.
3. *Chemia fizyczna*, Praca zbiorowa, PWN, Warszawa 1980, s. 943-946.

Literatura uzupełniająca

4. Shinoda, K.: *Colloidal Surfactants. Some Physico-Chemical Properties*. New York: Academic 1963.
5. Lindman, B., Wennerström, H.: w *Topics in Current Chemistry* **87**: Micelles, str. 1 – 84, Springer Verlag Berlin 1980.
6. Hiemenz, P. C., Rajagopalan, R.; *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Wyd. 3, Marcel Dekker, Inc. New York 1997.