

Laboratorium Chemii Fizycznej II

Ćwiczenie nr 1:

Badanie adsorpcji substancji powierzchniowo czynnej na powierzchni cieczy metodą płytkową Wilhelmięgo.

Ćwiczenie nr 2:

Wyznaczanie izotermy adsorpcji błękitu metylenowego na węglu aktywnym metodą spektrofotometryczną.

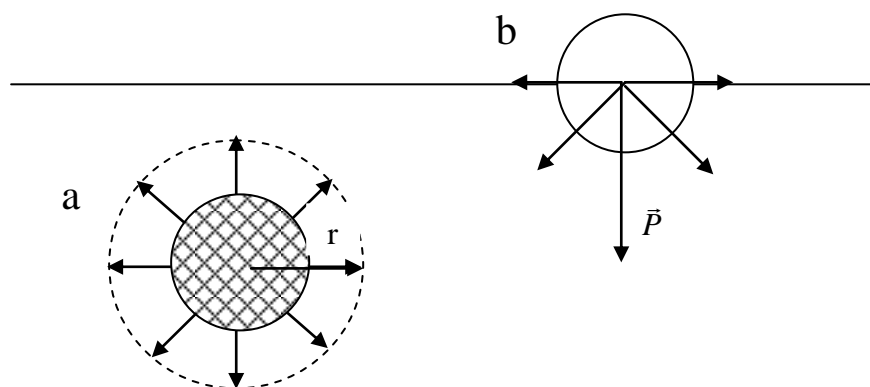
Ćwiczenie nr 3:

Wyznaczanie stężenia krytycznego micelizacji.

I. Zjawiska powierzchniowe

I.1. Napięcie powierzchniowe

Ciecze wykazują tendencję do przyjmowania kształtów, którym odpowiada najmniejsza powierzchnia i wówczas największa liczba cząsteczek znajduje się w ich wnętrzu, gdzie są one otoczone przez oddziałujące z nimi cząsteczki sąsiadów.



Rys. I.1.1. Napięcie powierzchniowe cieczy jako wynik działania niezrównoważonych sił na granicy faz ciecz/gaz

Jeżeli wyodrębnimy wewnątrz cieczy cząsteczkę „a” i opiszemy wokół niej kulę o promieniu r (Rys. I.1.1) równym największej odległości od cząsteczki, gdzie jeszcze przejawiają się siły przyciągania między tą cząsteczką a cząsteczkami ją otaczającymi, to siły te działają symetrycznie we wszystkich kierunkach. Wypadkowa ich równa się zero i w efekcie cząsteczka pozostaje w stanie równowagi. Dla cząsteczki „b” znajdującej się w pobliżu powierzchni cieczy, siły przyciągania dolnych warstw nie są zrównoważone działaniem górnych, a więc wypadkowa \vec{P} jest skierowana ku dołowi i dąży do wciągnięcia cząsteczki „b” w głąb cieczy.

Widzimy więc, że przeniesienie cząsteczki z głębi cieczy na powierzchnię wymaga wykonania pewnej pracy przeciwko sile \vec{P} . Zauważmy też, że w wyniku przeniesienia molekuly zwiększeniu ulega pole powierzchni cieczy, gdyż molekula posiada niezerowe rozmiary. Przeniesienie cząsteczki na powierzchnię wiąże się więc z dwoma efektami: koniecznością wykonania pracy oraz powiększeniem pola powierzchni otaczającej fazę. Im więcej przeniesiemy cząsteczek z głębi fazy, tym większą wykonamy pracę, a jednocześnie tym większą utworzymy powierzchnię. Na podstawie takiego intuicyjnego rozumowania możemy stwierdzić, że praca konieczna do zmiany powierzchni w wyniku przeniesienia cząsteczek z głębi cieczy jest proporcjonalna do pola tej nowej powierzchni:

$$W_p = \gamma dA \quad (\text{I.1.1})$$

gdzie W_p – praca przeniesienia cząsteczek z głębi fazy na powierzchnię, dA – pole utworzonej powierzchni w wyniku pracy W_p , γ - współczynnik proporcjonalności.

Wyobraźmy sobie teraz proces odwrotny: faza ciekła (której nadano uprzednio kształt niesferyczny) ulega samorzutnemu procesowi zmniejszenia pola powierzchni. Proces taki zachodzi spontanicznie, gdyż cząsteczki na skutek działania siły \vec{P} są przenoszone z powierzchni fazy do jej głębi (aż do momentu, gdy faza osiągnie kształt kuli). Załóżmy, że proces taki zachodzi w stałej temperaturze oraz że objętość całej fazy nie ulega zmianie (warunki izotermiczno-izochoryczne). Przeanalizujmy, jak zmieni się wartość energii swobodnej F w wyniku takiego procesu.

Energia swobodna zdefiniowana jest zależnością:

$$F = U - TS \quad (\text{I.1.2})$$

a jej zmianę można zapisać podając wyrażenie na różniczkę zupełną:

$$dF = dU - TdS - SdT \quad (\text{I.1.3})$$

ze względu na założoną stałą temperaturę wyrażenie przyjmuje następującą postać:

$$dF = dU - TdS \quad (\text{I.1.4})$$

W warunkach stałej temperatury i stałej objętości zmiana energii wewnętrznej (dU) równa jest wartości ciepła wymienionego przez układ w wyniku zachodzenia danego procesu – w naszym przypadku procesu zmniejszenia pola powierzchni fazy ciekłej. Ze względu na samorzutność tego procesu, w dalszej części dyskusji będzie on nazywany procesem nieodwracalnym.

Z kolei człon TdS , na mocy klasycznej definicji entropii, równy jest wartości ciepła wymienianego przez układ w wyniku hipotetycznego procesu odwracalnego (a więc takiego, w którym pobierana jest maksymalna ilość ciepła przy jednoczesnym wykonaniu przez układ maksymalnej pracy).

Aby wyznaczyć zmianę energii wewnętrznej dF należy obliczyć różnicę pomiędzy ciepłem wymienianym w procesie nieodwracalnym i odwracalnym.

$$dF = Q_{nodw} - Q_{odw} \quad (\text{I.1.5})$$

W przypadku procesu odwracalnego, cząsteczki przechodząc z powierzchni fazy do jej głębi wykazują nierównowagowe obsadzenie poziomów energetycznych (ze względu na inne obsadzenie poziomów na powierzchni i w głębi), które jest wykorzystane do wykonania przez

układ hipotetycznej nieobjętościowej pracy zewnętrznej¹. Praca ta jest równa γdA (zwróćmy uwagę, że wartość liczbowa γdA ma znak ujemny, gdyż $dA < 0$).

Wykonanie tej pracy wiąże się z kolei z dostarczeniem do układu ciepła o znaku przeciwnym (dla zachowania stałości temperatury układu)

$$Q_{odw} = -W_{odw} \quad (\text{I.1.6})$$

Stąd

$$Q_{odw} = -W_{odw} = -\gamma dA \quad (\text{I.1.7})$$

Do pełnego obliczenia dF potrzebne jest jeszcze ustalenie wartości Q_{nodw} . W wyniku procesu nieodwracalnego cząsteczki przechodząc z powierzchni fazy do jej głębi, podobnie jak w przypadku procesu odwracalnego, wykazują nierównowagowe obsadzenie poziomów energetycznych. Tym razem nierównowagowe obsadzenie nie jest wykorzystywane do wykonania pracy zewnętrznej (i pobrania ciepła Q_{odw}) lecz jest „tracone” w wyniku chaotycznych zderzeń molekuł. Osiągnięcie równowagowego obsadzenia odbywa się więc nie na drodze wykonania pracy/pobrania ciepła, lecz w wyniku spontanicznego rozproszenia energii.

Z powyższych rozważań wynika, że w wyniku nieodwracalnego (a więc realnie zachodzącego) procesu przeniesienia molekuł z powierzchni do głębi fazy nie jest wykonywana przez układ żadna praca, ani nie jest wymieniane ciepło. Stąd wnioskujemy, że

$$Q_{nodw} = 0 \quad (\text{I.1.8})$$

Możemy teraz określić zmianę energii swobodnej omawianego procesu na podstawie równania (I.1.5):

$$dF = 0 - (-\gamma dA) = \gamma dA \quad (\text{I.1.9})$$

lub w innej notacji:

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V,n} \quad (\text{I.1.10})$$

gdzie T – oznacza temperaturę, V – objętość, n- liczbę moli.

Otrzymane równanie wiąże zmianę energii swobodnej ze zmianą pola powierzchni fazy ciekłej oraz definiuje parametr γ , który nazywamy napięciem powierzchniowym.

Napięcie powierzchniowe jest wielkością charakterystyczną dla cieczy o danym składzie w danej temperaturze. W interpretacji fizycznej, określa ono pracę konieczną do zwiększenia

¹ Możemy wyobrazić sobie hipotetyczną maszynę, która napędzana byłaby ruchem cząsteczek przemieszczających się z powierzchni w kierunku głębi fazy. Wprawienie w ruch takiej maszyny (wykonanie na niej pracy przez cząsteczki) wiąże się z pobraniem przez układ ciepła Q_{odw} .

powierzchni fazy o wartość dA . W układzie SI napięcie powierzchniowe wyraża się w N m^{-1} lub J m^{-2} .

Powyższy wywód prowadzący do obliczenia dF zakładał, że proces prowadzony jest w warunkach izotermiczno-izochorycznych. Pojawia się pytanie, jaka będzie zmiana entalpii swobodnej dG , jeżeli proces prowadzony jest w warunkach izotermiczno-izobarycznych. Prowadząc analogiczne rozumowanie można wykazać, że:

$$dG = Q_{nodw} + \gamma dA \quad (\text{I.1.11})$$

W ogólności, jeżeli w danym procesie zmiana ulega objętość układu, praca objętościowa wykonywana przez układ równa jest $-pdV$, stąd $Q_{nodw} = pdV$. Ponieważ jednak w procesie tworzenia nowej powierzchni objętość fazy ciekłej praktycznie nie ulega zmianie, stąd $Q_{nodw} = 0$.

W efekcie otrzymujemy:

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p,n} = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V,n} \quad (\text{I.1.12})$$

Formalnie identyczny opis termodynamiczny można stosować nie tylko do swobodnych powierzchni cieczy, ale również do granic faz pomiędzy niemieszającymi się cieczami. W tym ujęciu wielkością analogiczną do napięcia powierzchniowego jest napięcie międzyfazowe.

W przypadku faz stałych mechaniczne zwiększenie powierzchni fazy powoduje nie tylko proporcjonalne zwiększenie liczby atomów/molekuł na powierzchni, ale również zmianę odległości pomiędzy nimi. W efekcie opis termodynamiczny stałych powierzchni jest bardziej skomplikowany i nie jest tu szczegółowo omawiany.

I.2. Adsorpcja

Odmienne właściwości obszaru powierzchniowego w stosunku do wnętrza graniczących ze sobą faz powodują, że na granicy faz mogą gromadzić się w nadmiarze, w stosunku do stężenia w głębi faz, cząsteczki jednego (lub więcej) składników fazy objętościowej. Ten fakt oznacza, że zachodzi zjawisko adsorpcji. Adsorpcję należy odróżniać od przenikania jednej substancji w masę drugiej substancji, które to zjawisko nazywa się absorpcją.

Substancję ulegającą adsorpcji nazywamy adsorbatem. W przypadku gdy jedna z faz jest stała, nazywa się ją adsorbentem. Adsorpcja może być wynikiem procesu fizycznego lub chemicznego. W pierwszym przypadku mamy do czynienia z adsorpcją fizyczną, która

zachodzi pod wpływem sił van der Waalsa, głównie sił dyspersji lub w wyniku powstawania wiązań wodorowych. W drugim przypadku mamy do czynienia z adsorpcją chemiczną (chemisorpcją), która zachodzi w wyniku działania sił natury chemicznej prowadzących do powstania wiązań chemicznych. Oddziaływania chemiczne występują głównie między ciałem stałym a zaadsorbowaną cząsteczką – powstaje wtedy wiązanie kowalencyjne lub koordynacyjne. W tym przypadku możliwa jest tylko adsorpcja w postaci monowarstwy (ze względu na oddziaływania z powierzchnią). Oczywiście obok sił natury chemicznej równocześnie zawsze występują siły dyspersji i odpychania, niezależnie od charakteru adsorpcji i granic fazowych.

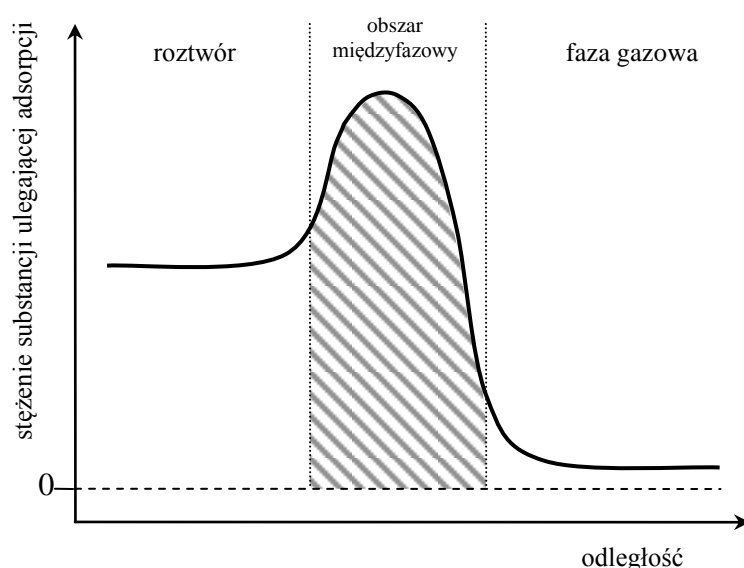
Molowa entalpia adsorpcji chemicznej jest większa niż fizycznej (definicja entalpii adsorpcji podana jest w rozdziale I.5). Różnica ta może sięgać nawet rzędu wielkości. Oznacza to, że cząsteczki ulegające adsorpcji chemicznej są silniej związane z powierzchnią adsorbenta i trudniej ulegają wymianie z cząsteczkami roztworu (lub gazu). Na podstawie porównania efektów energetycznych towarzyszących adsorpcji możemy więc określić jej charakter – czy jest to adsorpcja fizyczna czy chemiczna. Adsorpcja może być monowarstwowa (jedna, niekoniecznie pełna warstwa adsorbentu na powierzchni adsorbenta) bądź wielowarstwowa.

Procesy adsorpcji bardzo często towarzyszą reakcjom zachodzącym na granicy faz. Szczególnie często jest to spotykane w przypadku reakcji na granicy faz ciało stałe/ciecz i ciało stałe/gaz. Ponieważ adsorpcji chemicznej czasami towarzyszy zrywanie bądź osłabianie wiązań w cząsteczce ulegającej adsorpcji, to zaadsorbowana cząsteczka może wykazywać inną podatność na reakcje chemiczne niż swobodna cząsteczka znajdująca się w głębi fazy. Sprawia to, że adsorbent może pełnić rolę katalizatora. W przypadku adsorpcji z fazy, która jest mieszaniną różnych substancji należy pamiętać o tym, że może mieć miejsce adsorpcja konkurencyjna bądź też adsorpcja jednej substancji może być połączona z desorpcją drugiej. Jest to często spotykane w przypadku adsorpcji z roztworów rozpuszczalników – często sam rozpuszczalnik, jak np. woda, może ulegać adsorpcji. Ważnym działem chemii, w którym zjawisko adsorpcji znalazło szerokie zastosowanie jest chromatografia adsorpcyjna, gdzie wykorzystuje się różnice zdolności różnych substancji do adsorpcji w celu ich wyizolowania z mieszaniny i późniejszego oznaczenia.

Ilość substancji zaadsorbowanej można wyrazić poprzez stężenie powierzchniowe. Określa ono liczbę moli zaadsorbowanej substancji przypadającą na jednostkę powierzchni (Stężenie powierzchniowe może być też wyrażane jako liczba moli adsorbentu przypadająca na masę adsorbentu).

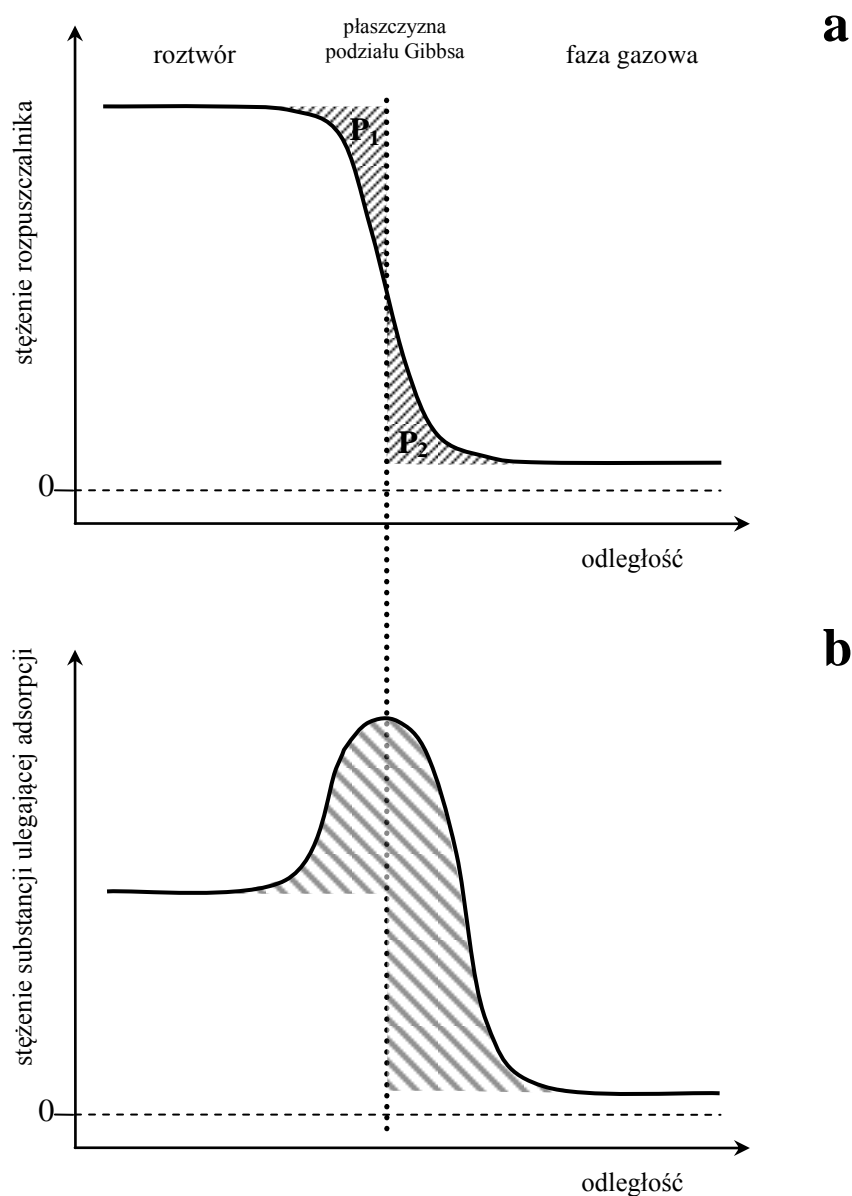
$$S = \frac{n}{A} \quad (\text{I.2.1})$$

Zilustrujmy pojęcie stężenia powierzchniowego na przykładzie powierzchni swobodnej roztworu. Przechodząc od głębi fazy ciekłej do fazy gazowej stężenie molekuł ulegających adsorpcji zmienia się zazwyczaj tak jak jest to przedstawione na Rys. I.2.1. Jeżeli ograniczymy obszar międzyfazowy dwiema (arbitralnie wybranymi) płaszczyznami, pole nimi ograniczone (zakreskowane na Rys. I.2.1) odpowiada liczbie moli adsorbentu. Liczba moli przypadająca na pole powierzchni granicy fazowej równa jest stężeniu powierzchniowemu.



Rys. I.2.1. Schemat wyjaśniający pojęcie stężenia powierzchniowego.

Inną wielkością określającą ilość zaadsorbowanych molekuł jest nadmiar powierzchniowy Γ . Ponownie wyobraźmy sobie powierzchnię swobodną roztworu. Przechodząc od głębi fazy stężenie molekuł rozpuszczalnika w sposób nagły spada w obszarze granicy fazowej i osiąga wartość bliską zeru w fazie gazowej (Rys. I.2.2a). Skonstruujmy płaszczyznę w obszarze między fazą ciekłą i gazową w taki sposób, aby pola oznaczone jako P_1 i P_2 (Rys. I.2.2a) były sobie równe. Tak skonstruowana płaszczyzna nosi nazwę płaszczyzny podziału Gibbsa. Jeżeli stężenie substancji ulegającej adsorpcji zmienia się tak, jak to jest przedstawione na Rys. I.2.2b, zakreślone pole odpowiada nadmiarowej liczbie moli adsorbentu. Tak wyznaczona liczba moli przypadająca na pole powierzchni granicy fazowej odpowiada nadmiarowi powierzchniowemu.



Rys. I.2.2. Schemat wyjaśniający pojęcie nadmiaru powierzchniowego.

Wielkość adsorpcji na granicy fazowej można też wyrazić wprowadzając pojęcie stopnia pokrycia. Stopień pokrycia definiuje się jako iloraz stężenia powierzchniowego i maksymalnego stężenia powierzchniowego na granicy fazowej.

$$\theta = \frac{S}{S_{maks}} \quad (I.2.3)$$

Stopień pokrycia można również w przybliżeniu wyrazić poprzez nadmiary powierzchniowe:

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{maks}} \quad (I.2.4)$$

I.3. Zależność między adsorpcją a napięciem powierzchniowym

Adsorpcja różnego rodzaju molekuł zmienia szereg właściwości powierzchni fazowych, w tym wartość napięcia powierzchniowego (międzyfazowego). W przypadku granic fazowych gaz-ciecz oraz ciecz-ciecz w oparciu o odpowiednie rozważania termodynamiczne układu międzyfazowego można wyprowadzić relację pomiędzy napięciem powierzchniowym (międzyfazowym), nadmiarem powierzchniowym oraz stężeniem adsorbentu w głębi fazy.

Rozważmy swobodną granicę cieczy (granicę faz ciecz-gaz), w której rozpuszczone są substancje mogące ulegać adsorpcji. Utwórzmy prostopadłościan obejmujący w swej objętości obszar międzyfazowy (podobnie jak na Rys. I.2.1). W objętości tej znajduje się odpowiednio n_i moli każdego ze składników. Dla takiego układu Gibbs wyprowadził w 1878 roku równanie wiążące napięcie powierzchniowe cieczy z ilością poszczególnych składników:

$$d\gamma = -\sum_i \left(\frac{n_i}{A} \right) d\mu_i \quad (\text{I.3.1})$$

gdzie μ_i oznaczają potencjały chemiczne poszczególnych składników, n_i – liczby moli poszczególnych składników, A – pole powierzchni obszaru międzyfazowego.

W przypadku układu dwuskładnikowego (jedna substancja rozpuszczona w rozpuszczalniku) równanie to przyjmuje postać:

$$d\gamma = -\Gamma RT d \ln c \quad (\text{I.3.2})$$

gdzie Γ – nadmiar powierzchniowy substancji rozpuszczonej, c – stężenie molowe substancji rozpuszczonej w głębi fazy ciekłej, R – stała gazowa, T – temperatura.

Równanie to często zapisywane jest w następującej formie:

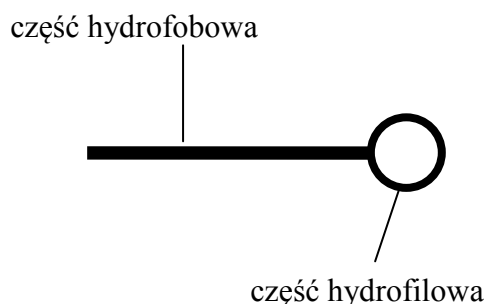
$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln c} \right)_T \quad (\text{I.3.3})$$

Jest to równanie adsorpcji Gibbsa.

Równanie adsorpcji Gibbsa przewiduje, że jeżeli wraz ze wzrostem stężenia substancji rozpuszczonej w głębi fazy maleje napięcie powierzchniowe (pochodna $(\partial\gamma/\partial \ln c)_T$ jest mniejsza od zera) to substancja rozpuszczona akumuluje się w obrębie obszaru międzyfazowego (nadmiar powierzchniowy jest większy od zera). W sytuacji odwrotnej, gdy $(\partial\gamma/\partial \ln c)_T > 0$, substancja rozpuszczona jest usuwana z granicy i wciągana w głąb fazy.

W przypadku roztworów wodnych zazwyczaj ze wzrostem stężenia substancji rozpuszczonej zmniejszeniu ulega napięcie powierzchniowe. Wynika to z relatywnie

wysokiej wartości γ dla wody ($72,8 \text{ mJ/m}^2$). Cząsteczki substancji rozpuszczonej akumulują się w obszarze powierzchniowym oddziałując z molekułami rozpuszczalnika przeciwdziałając sile „wciągającej” je w głąb fazy. Szczególne właściwości akumulacji na granicy faz i zmniejszania napięcia powierzchniowego wykazują molekuły organiczne, które składają się z dwu fragmentów różniących się powinowactwem do rozpuszczalnika (Rys. I.3.1). Jeden fragment cząsteczki ma wysokie powinowactwo w stosunku do rozpuszczalnika polarnego, takiego jak woda (część hydrofilowa). Drugi fragment molekuły (najczęściej łańcuch węglowodorowy) ma powinowactwo do rozpuszczalnika niepolarnego (część hydrofobowa). Takie cząsteczki, zawierające zarówno grupy hydrofilowe jak i hydrofobowe nazywane są związkami amfifilowymi lub powierzchniowo czynnymi. Jeśli dodatkowo związki amfifilowe wykazują zdolność tworzenia agregatów micelarnych, nazywane są surfaktantami.



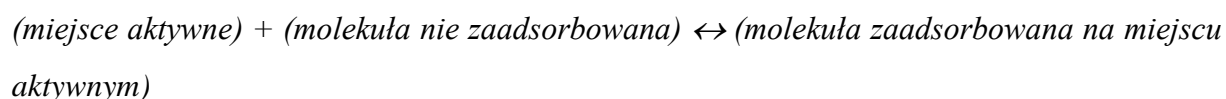
Rys. I.3.1. Schemat cząsteczki amfifilowej.

I.4. Teoretyczne modele adsorpcji

Na podstawie pomiarów napięcia powierzchniowego można wyznaczyć nadmiar powierzchniowy wykorzystując równanie adsorpcji Gibbsa (dla granic fazowych ciecz-ciecz oraz gaz-ciecz). Istnieje oczywiście szereg innych metod określania ilości substancji na granicy faz, w oparciu o pomiary bezpośrednie lub pośrednie. Przykładowo, jeżeli adsorpcja zachodzi z fazy ciekłej to pomiar stężenia w roztworze dostarcza danych o ilości substancji jaka ubyła z roztworu, czyli uległa adsorpcji. W tym przypadku można wybrać dowolną technikę analityczną czułą na zmiany stężenia adsorbentu: spektrometria, miareczkowanie, konduktometria itd. W przypadku adsorpcji z fazy gazowej analogiczny pomiar dotyczy ciśnienia gazu. Inny sposób wyznaczania ilości adsorbentu związany jest z oznaczeniem ilości substancji desorbującej się z adsorbentu. Desorpcję można wywołać zmianami temperatury czy też konkurencyjną adsorpcją innych substancji wypierających pierwotny adsorbat z

powierzchni adsorbenta. Ze względu na fakt, iż adsorpcja może prowadzić do zmian niektórych właściwości fizykochemicznych adsorbenta (np. praca wyjścia) badanie tego procesu może odbywać się również poprzez badanie indukowanych adsorpcją zmian właściwości adsorbenta. Osobną problematykę stanowi przestrzenne rozmieszczenie adsorbentu: ułożenie cząsteczek/atomów adsorbentu – przypadkowe czy w skupiskach (tzw. wyspy), ilość warstw tworzonych przez adsorbat - adsorpcja mono- bądź wielowarstwowa. W badaniach tych stosuje się m.in. skaningowy mikroskop tunelowy (STM) i mikroskop sił atomowych (AFM).

Do ilościowego opisu procesu adsorpcji konieczne jest wyprowadzenie zależności ilości zaadsorbowanej substancji na granicy fazowej od jej stężenia w głębi fazy. Funkcji takiej nie spełnia równanie adsorpcji Gibbsa, które wiąże wielkości Γ i c , ale nie pozwala teoretycznie obliczyć pochodnej $(\partial\gamma/\partial\ln c)_T$. Rozwój współczesnych modeli adsorpcji zapoczątkował Langmuir w roku 1916. Stosując metody statystyczne wyprowadził równanie izotermy zakładając, że na granicy fazowej znajduje się określona liczba miejsc aktywnych, przy czym na każdym z nich może zaadsorbować się tylko jedna cząsteczka adsorbentu. Proces adsorpcji można opisać równaniem uwzględniając jednocześnie akumulowanie się molekuł na granicy faz oraz proces odwrotny – desorpcję:



Po pewnym, charakterystycznym dla danego układu czasie, ustala się równowaga, w której szybkość adsorpcji zrównuje się z szybkością desorpcji. Na granicy fazowej powstaje jednocząsteczkowa warstwa adsorpcyjna. Po wypełnieniu wszystkich miejsc aktywnych przez zaadsorbowane cząsteczki następuje nasycenie obszaru międzyfazowego i z dalszym wzrostem stężenia adsorbentu adsorpcja nie zwiększa się. Przyjmijmy, że jednostką stężenia powierzchniowego adsorbentu jest stopień pokrycia powierzchni θ (zdefiniowany jako ilość miejsc adsorpcyjnych zajętych przez adsorbat do całkowitej ilości miejsc adsorpcyjnych istniejących na granicy fazowej). Ponieważ w miarę postępu adsorpcji ilość dostępnych miejsc adsorpcyjnych (czyli wartość $1-\theta$) maleje, efekt ten należy uwzględnić w opisie kinetyki procesu – wolne miejsca adsorpcyjne są więc traktowane jako jeszcze jeden substrat. Szybkość procesu adsorpcji opisana jest równaniem kinetycznym:

$$v_a = k_a c (1-\theta) \tag{I.4.1}$$

gdzie v_a – szybkość adsorpcji, k_a – stała szybkości adsorpcji, c – stężenie adsorbentu w głębi fazy.

Analogicznie dla procesu desorpcji:

$$v_d = k_d \theta \quad (\text{I.4.2})$$

gdzie v_d – szybkość desorpcji, k_d – stała szybkości desorpcji

Gdy szybkości procesu adsorpcji i desorpcji zrównają się, wtedy

$$v_a = v_d \quad (\text{I.4.3})$$

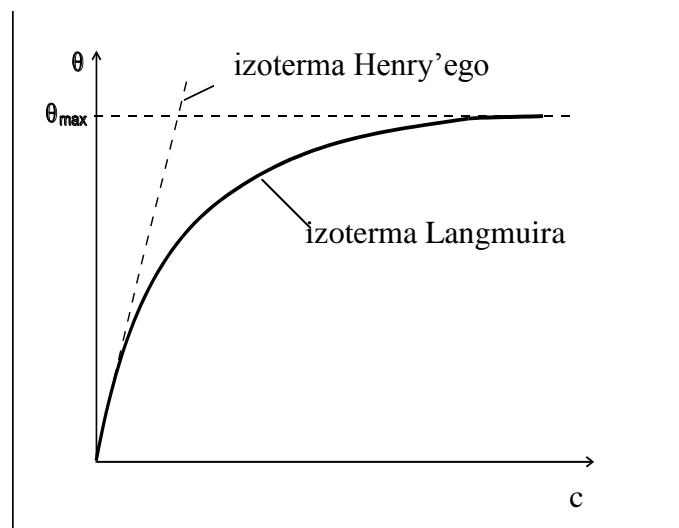
$$k_a c (1 - \theta) = k_d \theta \quad (\text{I.4.4})$$

gdzie k_a i k_d są odpowiednio stałymi szybkości adsorpcji i desorpcji, a c jest stężeniem (lub aktywnością) adsorbentu w głębi fazy. W przypadku adsorpcji z fazy gazowej stężenie zastępuje się ciśnieniem (lub prężnością). Przekształcając powyższą zależność można otrzymać równanie izotermy Langmuira.

$$\theta = \frac{k_a c}{k_d + k_a c} \quad (\text{I.4.5})$$

Dla małych wartości stężenia c , i tym samym małych wartości θ , równanie izotermy Langmuira upraszcza się do liniowej izotermy Henry'ego:

$$\theta = \frac{k_a}{k_d} c \quad (\text{I.4.6})$$



Rys. I.4.1. Izoterma Langmuira

Przy wyprowadzeniu izotermy Langmuira przyjęte zostały następujące założenia. Po pierwsze, powierzchnia międzyfazowa jest homogeniczna, tj. każdy jej fragment

charakteryzuje się takimi samymi zdolnościami do adsorpcji. Gdyby było inaczej, początkowo zajmowane byłyby najkorzystniejsze energetycznie miejsca (centra aktywne), np. związane z określonymi orientacjami krystalograficznymi powierzchni adsorbenta. Oznaczałoby to, że entalpia procesu adsorpcji (entalpia adsorpcji została zdefiniowana w rozdziale I.5.) zależałaby od stopnia pokrycia powierzchni przez adsorbat. Po drugie, zaadsorbowane molekuly nie oddziałują między sobą. Gdyby było inaczej, entalpia adsorpcji zależałaby od stopnia pokrycia powierzchni przez adsorbat – stawałaby się bardziej ujemna (oddziaływanie przyciągające) bądź bardziej dodatnia (oddziaływanie odpychające) wraz z postępem procesu adsorpcji.

Efekty te są uwzględniane w równaniach innych izoterm, np. izotermy Frumkina. Izoterma Frumkina została wyprowadzona z kombinacji równań stanu Langmuira i van der Waalsa. Uwzględnia ona zmiany w energii adsorpcji ze zmianą stopnia pokrycia powierzchni w wyniku oddziaływań między zaadsorbowanymi cząsteczkami. Najczęściej izoterma ta jest przedstawiana w postaci:

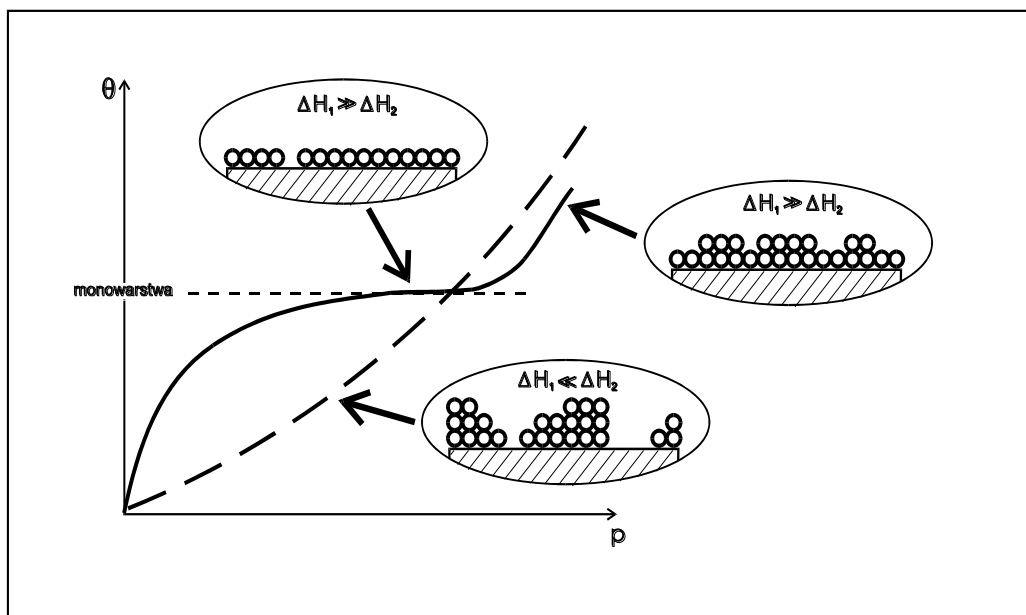
$$\alpha\theta + \frac{\theta}{1-\theta} = \frac{k_a}{k_d} c \quad (\text{I.4.7})$$

gdzie α jest bezwymiarowym parametrem charakteryzującym typ oddziaływań i ich wielkość między zaadsorbowanymi cząsteczkami (wartość ujemna – przyciąganie, wartość dodatnia – odpychanie).

Adsorpcję wielowarstwową najczęściej opisuje się za pomocą izotermy Brunauera, Emmetta i Tellera (BET).

Adsorpcja wielowarstwowa jest uwarunkowana działaniem sił międzycząsteczkowych, analogicznych do sił powodujących kondensację pary w ciecz. Jej przebieg jest silnie uzależniony od rodzaju oddziaływania pomiędzy kolejnymi warstwami adsorbentu – czy jest ono silniej czy słabiej przyciągające niż oddziaływanie pomiędzy pierwszą warstwą i adsorbentem. Wygodnie jest tutaj posługiwać się pojęciami entalpii adsorpcji ΔH_1 (dotyczy to 1-szej warstwy na adsorbencie) i entalpii kondensacji par adsorbentu w ciecz $-\Delta H_2$ (czyli ciepła adsorpcji w dalszych warstwach, które dla uproszczenia, zostało przyjęte za stałe). Zależnie od stosunku obydwu tych wartości, po wytworzeniu monowarstwy, na krzywej izotermy obserwuje się przegięcie z mniej lub bardziej wyraźną częścią poziomą bądź też jest ono niewidoczne (Rys. I.4.2). Gdy $\Delta H_1 > \Delta H_2$ to występuje typ I izotermy adsorpcji, a gdy $\Delta H_1 < \Delta H_2$ to występuje typ II izotermy adsorpcji. Występowanie wyraźnego odcinka poziomego na izotermie wykorzystuje się do wyznaczania powierzchni rzeczywistej

adsorbenta, jeżeli zna się powierzchnię zajmowaną przez jedną cząsteczkę adsorbentu. W metodzie tej substancjami ulegającymi adsorpcji są wtedy niereaktywne gazy, np. gazy szlachetne.



Rys. I.4.2. Izotermy adsorpcji BET: linia ciągła – typ I, linia przerywana – typ II.

I.5. Efekty energetyczne adsorpcji

Adsorpcja jest procesem samorzutnym i wiąże się ze zmianą wartości funkcji termodynamicznych. Aby opisać efekty energetyczne związane z adsorpcją definiuje się szereg wielkości termodynamicznych takich jak entalpia swobodna adsorpcji, entropia adsorpcji czy entalpia adsorpcji.

Załóżmy, że X^0 oznacza funkcję termodynamiczną w stanie standardowym, układu obejmującego obszar międzyfazowy, w którym adsorpcji ulega jeden ze składników. Standardową funkcją termodynamiczną adsorpcji nazywamy wielkość:

$$\Delta X_{ads}^0 \equiv \left(\frac{\partial X^0}{\partial n_{ads}} \right)_{T,A,Y} \quad (I.5.1)$$

gdzie n_{ads} oznacza liczbę moli substancji przenoszonej z głębi fazy na granicę fazową.

Określa ona zmianę danej funkcji termodynamicznej układu w stanie standardowym przy przeniesieniu nieskończenie małej liczby moli n_{ads} substancji ulegającej adsorpcji, w warunkach stałej temperatury, powierzchni obszaru międzyfazowego oraz innych zmiennych charakterystycznych dla danej funkcji (w powyższym wzorze zmienne te określone są symbolem Y).

W powyższy sposób możemy zdefiniować jedną z najważniejszych wielkości termodynamicznych charakteryzujących adsorpcję – standardową entalpię swobodną adsorpcji:

$$\Delta G_{ads}^0 \equiv \left(\frac{\partial G^0}{\partial n_{ads}} \right)_{T,A,p} \quad (I.5.2)$$

Wartość ΔG_{ads}^0 wyznacza się z danych eksperymentalnych poprzez dopasowanie ich do odpowiedniego równania izotermi. Przedyskutujemy to na przykładzie izotermi Langmuira. Przy wyprowadzeniu izotermi zakładamy, że ustala się stan dynamicznej równowagi pomiędzy procesem adsorpcji i desorpcji, przy czym każdy z tych procesów charakteryzowany jest stałą szybkości, odpowiednio k_a i k_d .

Iloraz $\frac{k_a}{k_d}$ równy jest więc stałej równowagi procesu adsorpcji/desorpcji:

$$K_{ads} \equiv \frac{k_a}{k_d} \quad (I.5.3)$$

Znając wartość stałej równowagi procesu łatwo możemy obliczyć standardową entalpię swobodną adsorpcji:

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln K_{ads} = RT \ln \frac{k_a}{k_d} \quad (I.5.4)$$

Wartości k_a i k_d można wyznaczyć dopasowując dane eksperymentalne (zależność θ od c) do równania Langmuira (I.4.5).

Iloraz $\frac{k_a}{k_d}$ można też wyznaczyć graficznie z eksperymentalnej zależności θ od c jako

współczynnik kierunkowy prostej stycznej do krzywej $\theta = f(c)$ w punkcie $c = 0$.

Obliczmy pochodną różniczkując równanie Langmuira:

$$\frac{d\theta}{dc} = \frac{d}{dc} \left(\frac{k_a}{k_d + k_a c} \right) = \frac{k_a (k_d + k_a c) - k_a^2 c}{(k_d + k_a c)^2} \quad (I.5.5)$$

stąd pochodna w punkcie $c = 0$ wynosi:

$$\frac{d\theta(0)}{dc} = \frac{k_a}{k_d} \quad (I.5.6)$$

Widzimy więc, że współczynnik kierunkowy prostej stycznej do krzywej $\theta = f(c)$ w punkcie $c = 0$ równy jest wielkości K_{ads} .

Z pomiarów zależności temperaturowej standardowej entalpii swobodnej adsorpcji można wyznaczyć entropię adsorpcji ΔS_{ads}^0 oraz entalpię adsorpcji ΔH_{ads}^0 . Korzystając ze znanej zależności termodynamicznej otrzymujemy:

$$\Delta S_{ads}^0 = - \left(\frac{\partial \Delta G_{ads}^0}{\partial T} \right)_{p, A, n_i} \quad (I.5.7)$$

Znając wartość entropii i entalpii swobodnej adsorpcji, wyznaczamy entalpię adsorpcji z wyrażenia:

$$\Delta H_{ads}^0 = \Delta G_{ads}^0 + T \Delta S_{ads}^0 \quad (I.5.8)$$

Przedyskutujmy teraz, jaki znak mają poszczególne funkcje termodynamiczne adsorpcji. Jeżeli adsorpcja zachodzi spontanicznie, to w oczywisty sposób ΔG_{ads}^0 musi przyjmować wartości mniejsze od zera. Cząsteczki ulegające adsorpcji z reguły tracą swobodę translacji w niektórych kierunkach. Zazwyczaj oznacza to spadek entropii układu ($\Delta S_{ads}^0 < 0$). Zatem zgodnie z równaniem I.5.8 proces adsorpcji musi być więc w takich warunkach egzoenergetyczny ($\Delta H_{ads}^0 < 0$).

II. Procesy agregacji w układach surfaktantów

II.1. Podział surfaktantów

Cząsteczki amfifilowe charakteryzują się szczególnym zachowaniem w obecności wody. Polarna część molekuly wykazuje powinowactwo do wody i jest silnie solwatowana przez jej cząsteczki. Z kolei niepolarny fragment molekuly nie wykazuje takiego powinowactwa, dlatego też cząsteczki wody go unikają. Przyciągające oddziaływania części hydrofilowej oraz odpychające hydrofobowej z wodą powodują porządkowanie się cząsteczek w określone struktury asocjacyjne. Cząsteczki, które mają zdolność tworzenia takich struktur nazywamy surfaktantami. Surfaktanty można podzielić generalnie na cztery grupy:

Surfaktanty anionowe – grupa hydrofilowa ma charakter jonu ujemnego, np. zjonizowana grupa karboksylowa, sulfonowa lub siarczanowa. Przykłady: dodecylosiarczan sodu (SDS), palmitynian sodu.

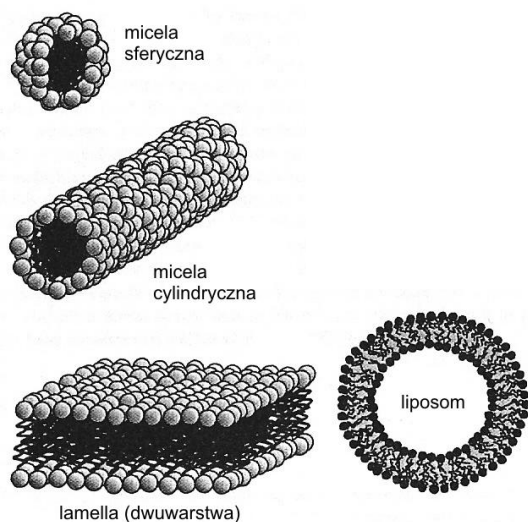
Surfaktanty kationowe – grupa hydrofilowa ma charakter jonu dodatniego, np. kationy alkiloamoniowe. Przykłady: bromek heksadecylotrimetyloamoniowy (CTAB – z ang. cetyl ammonium bromide).

Surfaktanty niejonowe – grupa hydrofilowa nie ma charakteru jonowego, np. grupy cukrowe (sorbitol, glukoza), polioksoetylenowe. Przykłady: $C_{10}H_{21}(OCH_2CH_2)_8OH$, $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_8OH$.

Surfaktanty amfoteryczne – posiadają jednocześnie grupy kationowe oraz anionowe.

II.2. Struktury asocjacyjne tworzone przez surfaktanty

W odpowiednich warunkach cząsteczki surfaktantów tworzą agregaty nazywane micelami lub koloidami asocjacyjnymi. Jedną z takich struktur są micelle sferyczne. Są to agregaty cząsteczek o kształcie zbliżonym do kuli uporządkowanych w ten sposób, że części hydrofobowe tworzą rdzeń agregatu, natomiast części hydrofilowe zwrócone są w kierunku fazy wodnej. Dzięki temu, wewnątrz miceli jest hydrofobowe natomiast jej powierzchnia zewnętrzna jest hydrofilowa. Micelle mogą mieć również inne kształty, stąd wyróżnia się m. in. micelle elipsoidalne i cylindryczne. Poza wymienionymi wyżej agregatami mogą tworzyć się struktury pęcherzykowate, zwane liposomami bądź twory dwuwymiarowe, tzw. lamelle. (Rys.II.2.1)



Rys.II.2.1. Przykłady agregatów surfaktantów (*Physics and Chemistry of Interfaces*, H.-J. Butt, M. Kappl, 2003 Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA)

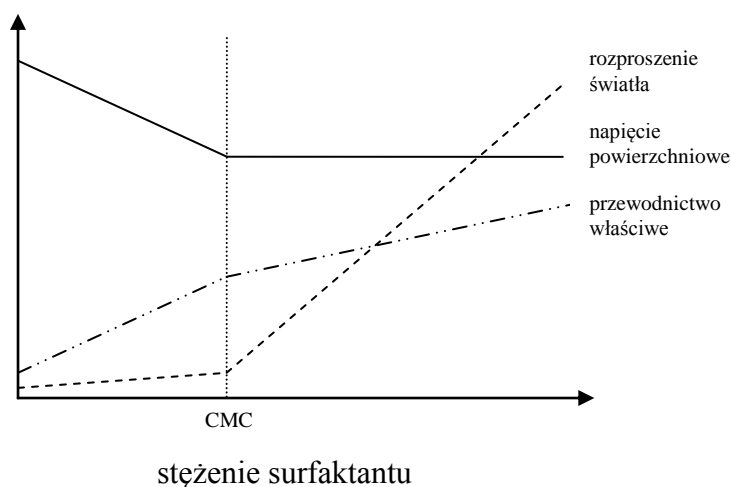
Micelle sferyczne składają się przeciętnie z 30-100 molekuł i mają średnicę kilku nanometrów. Średnia liczba cząsteczek tworzących micelę nazywana jest Liczbą Agregacji Miceli. Tworzenie miceli ma duże znaczenie przemysłowe, gdyż umożliwia przeprowadzenie związków hydrofobowych do roztworów wodnych. Z tego też względu związki tworzące micelle znajdują zastosowanie m. in. jako detergenty i nośniki leków.

II.3. Stężenie Krytyczne Micelizacji

Warunkiem koniecznym utworzenia miceli przez surfaktant jest jego odpowiednio wysokie stężenie w fazie polarnej. Dla niskich stężeń agregaty się nie tworzą i cząsteczki występują w formie monomerów. Dopiero osiągnięcie odpowiednio wysokiego stężenia surfaktantu powoduje samorzutne tworzenie fazy micelarnej. Stężenie związku amfifilowego, powyżej którego samorzutnie tworzą się micelle nazywane jest stężeniem krytycznym micelizacji (CMC; od ang. Critical Micelle Concentration). Wartość CMC zależna jest od wielu czynników, między innymi rodzaju surfaktantu i fazy dyspergującej, obecności jonów i innych cząsteczek organicznych i temperatury.

Stężenie krytyczne micelizacji wyznaczane jest najczęściej poprzez wykreślenie zależności wybranej wielkości fizykochemicznej (takiej jak m. in. lepkość, gęstość, przewodnictwo, ciśnienie osmotyczne, napięcie powierzchniowe, współczynnik załamania

światła, rozproszenie światła), w zależności od stężenia (Rys. II.3.1). W pobliżu CMC następuje zazwyczaj załamanie na krzywej, co jest podstawą wyznaczenia wartości stężenia krytycznego.

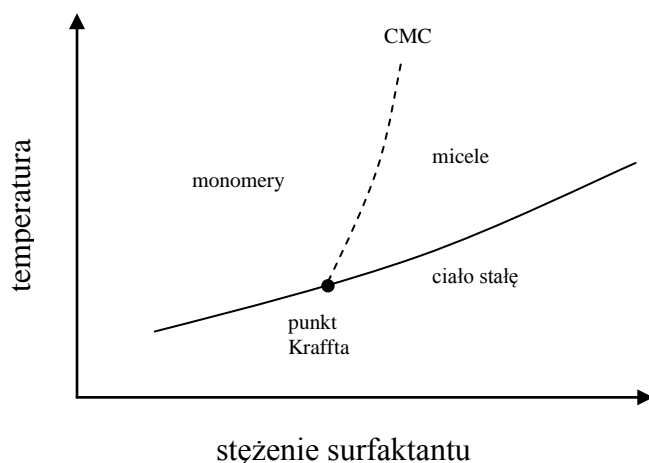


Rys.II.3.1. Zależność wybranych wielkości fizykochemicznych od stężenia surfaktantu.

Inna metoda polega na dodaniu do układu micelnego hydrofobowego barwnika i pomiarach absorbancji lub fluorescencji roztworu w zależności od stężenia surfaktantu. Zależność wielkości mierzonej od stężenia w punkcie równym (lub bliskim) CMC charakteryzuje się zazwyczaj skokową zmianą tej wielkości.

Czynnikiem warunkującym tworzenie się miceli jest, jak zostało to wyżej powiedziane, również temperatura. Rozważmy diagram fazowy ilustrujący równowagę w roztworze surfaktantu (Rys. II.3.2). Stężenie krytyczne micelizacji zależy od temperatury, a punkty mu odpowiadające dla konkretnego składu oraz temperatury układają się na linii równowagi pomiędzy monomerami a micelami (oznaczone linią przerywaną).

Zwróćmy teraz uwagę, że dla danego stężenia surfaktantu (pozostającego w formie monomerów lub miceli), poniżej określonej temperatury jego rozpuszczalność w rozpuszczalniku staje się tak niska, że wytrąca się on z roztworu w postaci odrębnej fazy. Punkty równowagi pomiędzy układem dwufazowym (wytrącony surfaktant oraz rozpuszczalnik) a jednofazowym (monomery) i micelnym tworzą linię równowagi, oznaczoną na Rys. II.3.2 linią ciągłą.

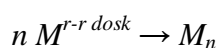


Rys. II.3.2. Diagram fazowy typowego surfaktantu jonowego.

Widzimy więc, że dwie linie równowagi przecinają się dla określonej wartości temperatury i stężenia. Punkt przecięcia tych linii nazywany jest punktem Kraffta*. Określa on stan, w którym rozpuszczalność surfaktantu równa jest wartości CMC.

II.4. Termodynamika tworzenia miceli

Tworzenie miceli przez cząsteczki surfaktantu wiąże się ze zmianami funkcji termodynamicznych układu. W celu scharakteryzowania tego procesu wprowadza się pojęcie standardowej funkcji termodynamicznej micelizacji. Wyobraźmy sobie hipotetyczny proces, w którym z roztworu doskonałego surfaktantu tworzy się (rzeczywisty) układ micelarny.²



gdzie $M^{r-r \text{ dosk}}$ oznacza monomer w roztworze doskonałym, M_n oznacza micelę.

Założmy, że roztwór doskonały znajduje się w stanie standardowym i przypisana jest mu standardowa wartość danej funkcji termodynamicznej X^0 .

Zmiana tej funkcji termodynamicznej przy przeniesieniu nieskończenie małej ilości surfaktantu z roztworu doskonałego do rzeczywistego (tworzącego micelle) oznaczana jest symbolem ΔX_M^0 i definiowana jako standardowa funkcja termodynamiczna micelizacji.

* Friedrich Krafft (1852 – 1923) niemiecki chemik, profesor chemii organicznej i chemii fizycznej w Heidelbergu (Niemcy).

² Zwróćmy tutaj uwagę, że w roztworze doskonałym niezależnie od stężenia surfaktant występuje w formie monomerów, gdyż zgodnie z definicją roztworu doskonałego ma on właściwości takie jak roztwór nieskończenie rozcieńczony.

$$\Delta X_M^0 \equiv \left(\frac{\partial X^0}{\partial n_{surf}} \right)_{T,Y} \quad (\text{II.4.1})$$

gdzie n_{surf} oznacza liczbę moli surfaktantu przeniesionego z roztworu doskonałego do układu micelarnego, T – temperatura, Y – zmienna charakterystyczna dla danej funkcji stanu.

Zgodnie z tą definicją możemy wprowadzić pojęcie odpowiednio standardowej entalpii swobodnej micelizacji ΔG_M^0 , standardowej entropii micelizacji ΔS_M^0 , standardowej entalpii micelizacji ΔH_M^0 , itd.

Zastanówmy się teraz, jakie wartości mogą przyjmować poszczególne funkcje termodynamiczne micelizacji. Wiemy, że dla danego surfaktantu powyżej stężenia krytycznego proces micelizacji jest procesem samorzutnym. W takiej sytuacji wartość ΔG_M^0 musi być mniejsza od zera. W przypadku entalpii micelizacji ΔH_M^0 , trudno na podstawie apriorycznych rozważań określić jej znak. Z pomiarów doświadczalnych wiadomo jednak, że proces micelizacji jest zazwyczaj procesem endotermicznym ($\Delta H_M^0 > 0$).

Wiedząc, że $\Delta G_M^0 < 0$ i $\Delta H_M^0 > 0$ łatwo możemy określić znak entropii micelizacji ΔS_M^0 . Ponieważ $\Delta G_M^0 = \Delta H_M^0 - T\Delta S_M^0 < 0$, stąd $T\Delta S_M^0 > \Delta H_M^0$, a więc ΔS_M^0 musi być większa od zera (ponieważ $T > 0$).

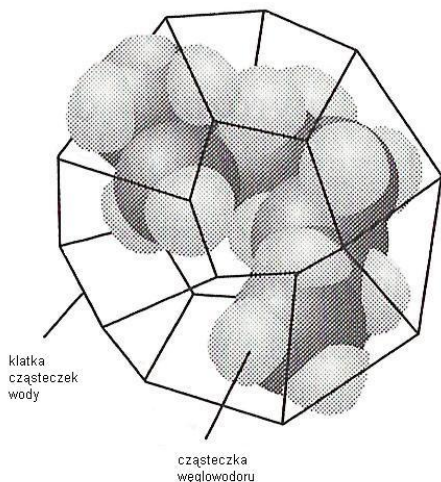
Wniosek taki może się wydawać sprzeczny z intuicją, gdyż w procesie tym cząsteczki surfaktantu łączą się tworząc agregaty. Aby wyjaśnić, dlaczego entropia micelizacji ma wartość dodatnią przeprowadzimy następujące rozumowanie.

1. Dla cząsteczek nie tworzących miceli hydrofobowy fragment cząsteczki surfaktanta wymusza wytworzenie się luki w strukturze wody, przy czym organizacja cząsteczek rozpuszczalnika wokół luki jest inna niż w czystej wodzie. Innymi słowy, cząsteczki wody w pobliżu luki są bardziej ustrukturalizowane (Rys.II.4.1), co jest powodem niskiej wartości entropii rozpuszczalnika (i tym samym wpływa na niską wartość entropii całego układu surfaktant-rozpuszczalnik). Niską wartość entropii wywołuje również fakt, iż hydrofobowy „ogon” molekuly surfaktantu ma stosunkowo małą możliwość ruchu w obecności polarnych cząsteczek wody.

2. Tworząc micelę cząsteczki surfaktantu samoorganizują się w ten sposób, że „ogony” hydrofobowe zwrócone są do wnętrza miceli. Wobec powyższego, luki w strukturze wody zanikają, a w efekcie wartość entropii rozpuszczalnika wzrasta.

Biorąc pod uwagę powyższą dyskusję łatwo zrozumieć, że entropia micelizacji ma wartość dodatnią, gdyż wartość entropii układu micelarnego jest większa niż roztworu

doskonałego (nie micelnego). Opisywane tu zjawisko przyciągania się grup hydrofobowych związane ze zwiększaniem się entropii rozpuszczalnika polarnego nazywane jest oddziaływaniem hydrofobowym.



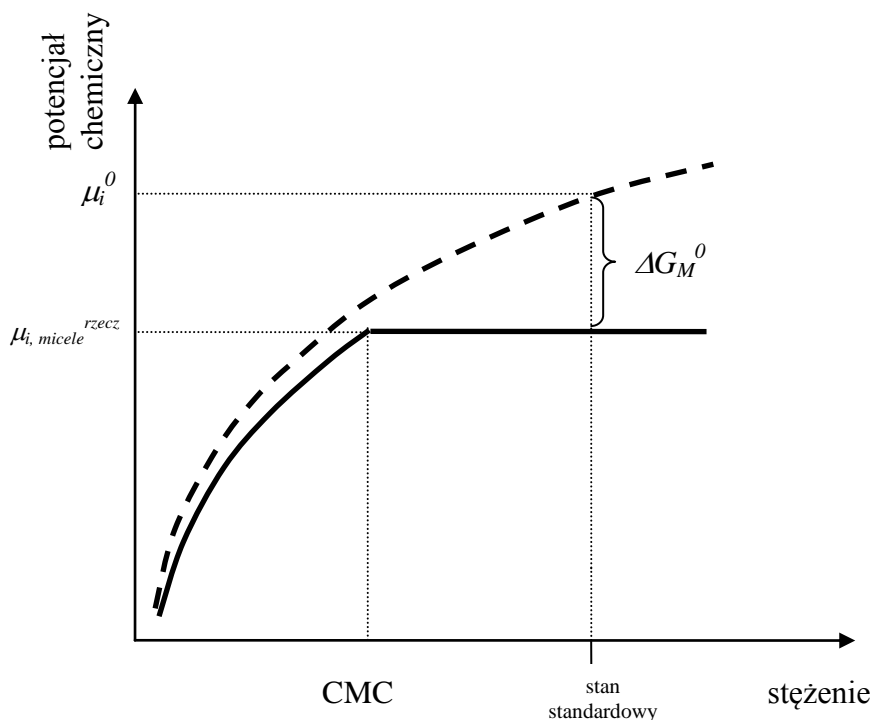
Rys. II.4.1. Cząsteczka węglowodoru w wodzie otoczona przez cząsteczki wody tworzące klatkę klatratu. (Podstawy chemii fizycznej, P. W. Atkins, PWN)

Standardowa entalpia swobodna tworzenia miceli ΔG_M^0 jest parametrem termodynamicznym charakteryzującym dany surfaktant i jest ściśle powiązana z wartością CMC. Przeprowadźmy następujące rozważanie.

Dla roztworu doskonałego surfaktantu jego potencjał chemiczny (μ_i^{dosk}) zmienia się logarytmicznie ze stężeniem, co wyrażone jest równaniem (II.4.2) oraz przedstawione na Rys. II.4.2 linią przerywaną:

$$\mu_i^{dosk} = \mu_i^0 + RT \ln c \quad (II.4.2)$$

gdzie μ_i^0 - standardowy potencjał chemiczny surfaktantu w danym rozpuszczalniku, R – stała gazowa, T – temperatura wyrażona w K, c – stężenie molowe surfaktantu tworzącego roztwór doskonały.



Rys. II.4.2. Zależność potencjału chemicznego surfaktantu od stężenia: linia przerywana – roztwór doskonały, linia ciągła – układ rzeczywisty.

W przypadku układu rzeczywistego, dla stężeń poniżej CMC , potencjał chemiczny surfaktantu (w formie monomerów) opisany jest równaniem:

$$\mu_{i, monomery}^{rzecz} = \mu_i^0 + RT \ln f c \quad (II.4.3)$$

gdzie f jest współczynnikiem aktywności surfaktantu.

Natomiast po osiągnięciu stężenia krytycznego oraz powyżej CMC , potencjał chemiczny pozostaje na praktycznie stałym poziomie dla dość szerokiego zakresu stężeń, co związane jest z utworzeniem miceli. Schematycznie przedstawione jest to na Rys. II.4.2 (linia ciągła).*

$$\mu_{i, micelle}^{rzecz} \approx const \quad (II.4.4)$$

Widzimy więc, że dla układu rzeczywistego, dla stężeń poniżej CMC (monomery) potencjał chemiczny opisany jest równaniem (II.4.3), a powyżej CMC (micelle) przyjmuje wartość stałą, co wyrażone jest równaniem (II.4.4). Natomiast dla stężenia równego dokładnie CMC

* Stałość wartości $\mu_{i, micelle}^{rzecz}$ jest spełniona dla pewnego zakresu stężeń powyżej CMC , a należy ją interpretować w ten sposób, że otoczenie cząsteczki tworzącej micelę nie zmienia się ze względu na stałe rozmiary i kształt miceli oraz niewielkie oddziaływania pomiędzy poszczególnymi micelami. Dla odpowiednio wysokich stężeń surfaktantu, oddziaływania pomiędzy micelami wzrastają, co jest przyczyną wzrostu wartości potencjału chemicznego surfaktantu. Może się to objawiać deformacją sferycznego kształtu miceli lub prowadzić do utworzenia innego rodzaju struktur micelarnych, np. miceli cylindrycznych.

monomery i micelle pozostają w stanie równowagi i potencjały chemiczne $\mu_{i, monomery}^{rzecz}$ i $\mu_{i, micelle}^{rzecz}$ są sobie równe.

$$\mu_{i, monomery}^{rzecz}(c=CMC) = \mu_{i, micelle}^{rzecz} \quad (II.4.5)$$

Podstawiając do równania (II.4.3) wartość stężenia równą CMC otrzymujemy:

$$\mu_{i, monomery}^{rzecz}(c=CMC) = \mu_i^0 + RT \ln f CMC \quad (II.4.6)$$

Stąd wstawiając równanie (II.4.6) do (II.4.5) dostajemy:

$$\mu_{i, micelle}^{rzecz} = \mu_i^0 + RT \ln f CMC \quad (II.4.7)$$

Znając wyrażenie na μ_{miceli} możemy teraz wyznaczyć standardową entalpię swobodną micelizacji ΔG_M^0 . Standardowa entalpia swobodna micelizacji równa jest różnicy potencjału chemicznego surfaktantu tworzącego micelle i potencjału chemicznego surfaktantu w roztworze doskonałym (będącego w stanie standardowym). Przyjmijmy za stan standardowy stężenie równe 1 mol/dm³.

$$\Delta G_M^0 = \mu_{micelle}^{rzecz} - \mu_i^{dosk} (c=1 \text{ mol/dm}^3) \quad (II.4.8)$$

Dla układu rzeczywistego:

$$\mu_{i, micelle}^{rzecz}(c=1 \text{ mol/dm}^3) = \mu_i^0 + RT \ln f CMC \quad (II.4.9)$$

Dla roztworu doskonałego:

$$\mu_i^{dosk} (c=1 \text{ mol/dm}^3) = \mu_i^0 + RT \ln 1 = \mu_i^0 \quad (II.4.10)$$

Stąd podstawiając równania (II.9) i (II.10) do (II.8) otrzymujemy:

$$\Delta G_M^0 = RT \ln f CMC \quad (II.4.11)$$

Jeśli przyjmiemy, że współczynnik aktywności surfaktantu (w formie monomerów) dla stężenia CMC jest bliski 1, otrzymujemy wyrażenie na standardową entalpię swobodną micelizacji:

$$\Delta G_M^0 = RT \ln CMC \quad (II.4.12)$$

Równanie (II.4.12) spełnione jest dla miceli z surfaktantów niejonowych. Dla surfaktantów jonowych równanie to przyjmuje postać:

$$\Delta G_M^0 = RT(1+\beta) \ln CMC \quad (II.4.13)$$

gdzie β oznacza procent ładunku miceli zneutralizowanego przez przeciwjony z roztworu (w przypadku surfaktantu anionowego przeciwjonami są kationy, a w przypadku kationowego - aniony).

Instrukcje wykonania ćwiczeń

Ćwiczenie nr 1

Badanie adsorpcji substancji powierzchniowo czynnej na powierzchni cieczy metodą płytkową Wilhelmięgo.

Wymagania kolokwialne

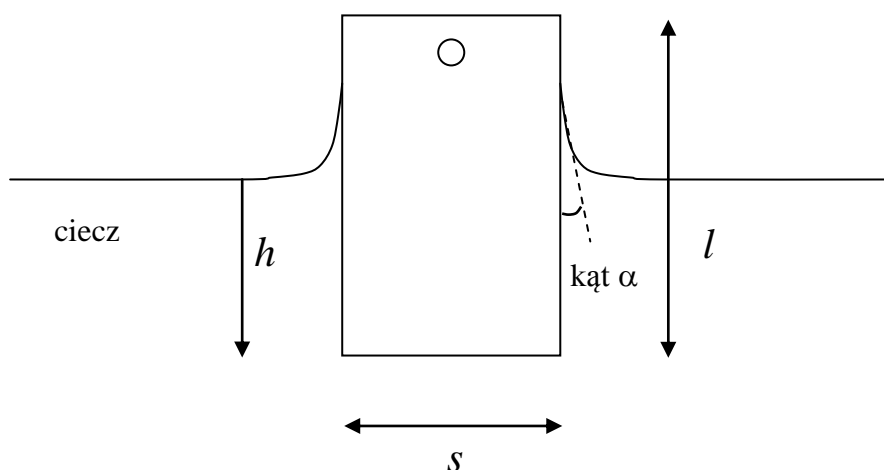
Definicja napięcia powierzchniowego, jednostki; zależność od temperatury i stężenia. Termodynamika fazy powierzchniowej. Substancje powierzchniowo aktywne i mechanizm ich działania. Metody wyznaczania napięcia powierzchniowego (pęcherzykowa, stalagmometryczna, płytkowa Wilhelmięgo, odrywania pierścienia du Noüy'a). Równanie adsorpcji Gibbsa. Izotermy adsorpcji. Efekty energetyczne adsorpcji.

Instrukcja wykonania ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wykonanie pomiarów napięcia powierzchniowego cieczy w funkcji zmian stężenia substancji powierzchniowo aktywnej w wodnym roztworze w stałej temperaturze oraz wyznaczenie parametrów izotermy adsorpcji dla badanej substancji.

Zasada pomiaru napięcia powierzchniowego metodą płytkową

W metodzie tej mierzy się maksymalną siłę potrzebną do oderwania płytki od powierzchni cieczy. Rozważmy siły działające na płytkę zawieszoną w cieczy (Rys. 1).



Rys. 1. Płytkę Wilhelmięgo zanurzona w cieczy

Siły działające na płytkę to: siła ciężkości płytki, siła wyporu działająca na zanurzoną część płytki i siła napięcia powierzchniowego γ cieczy. Jeżeli rozmiary płytki są: l s b (gdzie b oznacza grubość), a głębokość zanurzenia wynosi h , to siłę S działającą na płytkę można wyrazić równaniem:

$$S = (d_p l s b) g - (d_c h s b) g + 2(s + b) \gamma \cos \alpha \quad (1)$$

/siła ciężkości/ /siła wyporu/ /siła napięcia pow./

gdzie: d_p – gęstość płytki, d_c – gęstość cieczy, α – kąt zetknięcia cieczy z płytką (kąt zwilżania), g – przyspieszenie ziemskie

Przed przystąpieniem do pomiarów należy przyrząd wyzerować, żeby wyeliminować z równania (1) człon związany z ciężarem płytki. W absolutnych pomiarach płytka zanurzana jest w cieczy tak, żeby jej dolna krawędź była na poziomie powierzchni cieczy, co eliminuje 2-gi człon w równaniu (1). Ostatecznie, jeżeli kąt zwilżania jest 0° wtedy wyrażenie (1) redukuje się do:

$$S = 2 (s + b) \gamma \quad (2)$$

czyli napięcie powierzchniowe cieczy wynosi:

$$\gamma = S / 2 (s + b) \quad (3)$$

gdzie napięcie powierzchniowe jest wyrażone w mN/m (siła w mN, a obwód w metrach).

Praktyczne uwagi w celu uzyskiwania dokładnych wyników

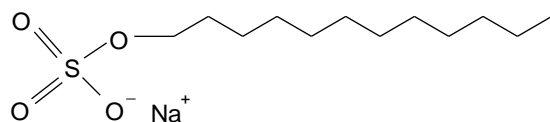
1. Zanieczyszczenie płytki palcami lub kurzem z powietrza ma wpływ na pomiar napięcia powierzchniowego cieczy. Wszystkie czynności należy wykonywać posługując się szczypcami.
2. Pomiarów powinny być wykonywane w stałej temperaturze.
3. Przy wyznaczaniu napięcia powierzchniowego są nieznane 3 parametry, wymagające określenia: obwód płytki, kąt zwilżania θ oraz napięcie powierzchniowe

Napięcie powierzchniowe można zmierzyć tylko wtedy, gdy znany jest obwód i kąt zwilżania. Przy stosowaniu metody płytkowej trzeba mieć pewność, że kąt α jest równy zeru. Stosując płytkę bibułową należy najpierw ją zanurzyć całkowicie w cieczy, żeby kompletnie nasiąkła cieczą, co zapewnia zerowy kąt zwilżania. Przy stosowaniu płytki z platyny, powierzchnia płytki musi być bardzo czysta, ale to nie oznacza, że nie może ona zanieczyścić się przy pierwszym zanurzeniu, a więc kąt zwilżania może zmieniać się podczas kolejnego

zanurzania (płytką platynową przed użyciem powinna być wyżarzana w redukującym płomieniu – czerwonym).

Przygotowanie roztworów

W ćwiczeniu jako substancję powierzchniowo aktywną stosuje się dodecyłowy siarczan sodu (SDS). Należy przygotować serię wodnych roztworów o różnych stężeniach SDS w zakresie $1 \times 10^{-5} - 2 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^{-3}$ (7 stężeń).



Rys. 2. Wzór strukturalny SDS.

Wykonanie pomiarów napięcia powierzchniowego

Pomiary napięcia powierzchniowego wykonuje się za pomocą tensjometru NIMA ST 9000, przyrządu mierzącego siłę działającą na płytkę pomiarową. Rys. 3 przedstawia ogólny widok tego przyrządu. Przyrząd, przed wykonaniem właściwych pomiarów, wcześniej został wykalibrowany przy użyciu płytki bibułowej o obwodzie dolnej krawędzi 0,0203 m (czyli grubości 0,15 mm i szerokości 10 mm) z zastosowaniem 100 mg ciężarka kalibracyjnego (100 mg jest równoważne 48,3 mN/m dla płytki bibułowej o obwodzie 20,3 mm). Tensjometr NIMA ST 9000 może służyć tylko do ważenia ciężarów do 500mg. Oznacza to w praktyce możliwość stosowania bibułowych płytek do szerokości 20 mm.



Rys. 3. Tensjometr NIMA ST 9000

Przyrząd NIMA włącza się 5 minut przed rozpoczęciem pomiarów. Posługując się szczypcami zawiesza się na wystającym z wagi kółeczku metalowe haczyki pozwalające na dobranie odpowiedniej wysokości zawieszenia na nich płytki (by można było ją zanurzać i wynurzać z cieczy kręcąc odpowiednią śrubą). Płytkę bibułową powinna być tak zawieszona, by jej dolna krawędź była równoległa do powierzchni cieczy (tzn. by wynurzała się z cieczy całą krawędzią jednocześnie). W trakcie pomiarów stanowisko pomiarowe nie może być narażone na drgania oraz przeciągi. Następnie:

1. Pod wiszącą płytkę podstawia się zlewkę z cieczą (zaczyna się od wody destylowanej).
2. Za pomocą pokrętła zanurza się płytkę w wodzie i pozostawia w niej przez pewien czas w celu dobrego nasiąknięcia płytki, co pozwoli na uzyskanie kąta zwilżania równego zeru.
3. Ponownie korzystając z pokrętła podnosi się płytkę do góry i po ustabilizowaniu odczytu zeruje się odczyt przyciskiem „zero”.
4. Ponownie zanurza się płytkę w cieczy.
5. Powoli kręcąc śrubą wynurza się płytkę z cieczy prowadząc jednocześnie odczyt - największa odczytana wartość jest napięciem powierzchniowym badanej cieczy (γ).
6. Po wynurzeniu płytki z roztworu sprawdza się czy miernik ponownie wskazuje „zero” i w przypadku odchylenia dokonuje się korekcji zera
7. Po wynurzeniu płytki z roztworu sprawdza się czy miernik ponownie wskazuje „zero” i w przypadku odchylenia dokonuje się korekcji zera.
8. Pomiar powtarza się 3 razy i odczyt uśrednia. Pojedynczy pomiar daje odczyt z dokładnością 0,5 mN/m.
9. Należy zapisać temperaturę, w której wykonywane były pomiary, gdyż wartości γ zależą od temperatury.

Literatura

1. K. Pigoń, Z. Ruziewicz, Chemia Fizyczna, PWN, Warszawa 2005
2. P.W. Atkins, Chemia Fizyczna, PWN, Warszawa, 2001.
3. J. Ościk, Adsorpcja, PWN, Warszawa, 1979.
4. E.T. Dutkiewicz, Fizykochemia powierzchni, WNT, Warszawa, 1998.
5. H.-J. Butt, M. Kappl, Physics and Chemistry of Interfaces, 2003 Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA

Instrukcja wykonania opisu

1. Wszystkie dane liczbowe zebrać w tabeli.
2. Wykreślić zależność γ od c_{SDS} . Wyznaczyć z interpolowanej krzywej wartości γ dla badanych lub wybranych siedmiu stężeń SDS.
3. Wykreślić zależność $(\gamma^0 - \gamma)$ od $\ln c_{SDS}$, gdzie γ^0 – wartość dla czystej wody.
4. Korzystając z równania adsorpcji Gibbsa obliczyć nadmiary powierzchniowe SDS (Γ_{SDS}) dla badanych stężeń. Nadmiary powierzchniowe powinny być wyrażone w jednostkach mol/m^2 lub cząsteczka/ nm^2 .
5. Obliczyć stopień pokrycia powierzchni $\theta = \Gamma/\Gamma_{max}$, przyjmując, że $\Gamma_{max} = 6,7$ cząsteczka/ nm^2 .
6. Wykreślić izotermę adsorpcji w wartościach bezwymiarowych t.j. θ względem ułamka molowego adsorbentu w roztworze (x_{SDS}).
7. Zapisując tę izotermę równaniem: $\theta/\theta^0 = K_{ads} (x_{SDS}/x_{SDS}^0)$ przyjmujemy zarazem, że stanem standardowym do obliczania entalpii adsorpcji Gibbsa jest pełne pokrycie powierzchni $\theta^0 = 1$ oraz czysty adsorbat w głębi fazy, czyli $x_{SDS}^0 = 1$. Obliczyć stałą równowagi adsorpcji (K_{ads}) traktując początkowy odcinek izotermę jako liniowy. Znając wartość K_{ads} obliczyć standardową swobodną entalpię adsorpcji z równania $\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln K_{ads}$.
8. Przeprowadzić dyskusję wyników.

Ćwiczenie nr 2

Wyznaczanie izotermy adsorpcji błękitu metylenowego na węglu aktywnym metodą spektrofotometryczną.

Wymagania kolokwialne

Adsorpcja – definicja; adsorpcja fizyczna i chemiczna; izotermy adsorpcji –Langmuira, Henry’ego, Freundlicha, BET; efekty energetyczne adsorpcji; metody badania procesów adsorpcji; termodynamika procesów adsorpcji; praktyczne wykorzystanie procesu adsorpcji. Podstawy spektrometrii UV-VIS (bez szczegółów budowy spektrometru); absorpcja promieniowania; cząsteczki absorbujące promieniowanie; prawo Lamberta-Beera; wyznaczenie stężenia badanej próbki, definicje wielkości wykorzystywanych przy pomiarach spektrofotometrycznych: absorbancja, transmitancja.

Instrukcja wykonania ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie izotermy adsorpcji substancji organicznej z roztworu wodnego na węglu aktywnym

Praktyczne uwagi do wykonania ćwiczenia

Wszystkie czynności związane z przygotowaniem próbek należy wykonywać w fartuchu i rękawicach. Z węglem aktywnym należy pracować pod działającym wyciągiem. Wszystkie naczynia wykorzystywane do pracy z błękitem metylenowym należy po wylaniu roztworów natychmiast dokładnie opłukać wodą destylowaną.

Wykonanie pomiarów

1. Należy przygotować 7 roztworów wodnych błękitu metylenowego o różnych stężeniach. W tym celu trzeba przygotować roztwór 0,1 mM jako podstawowy i następnie rozcieńczać w następujący sposób: pobrać 15 ml roztworu podstawowego i dopełnić wodą w kolbce do 50 ml i tak kolejno pobierając 10, 6, 5, 4, 2 i 1 ml dopełniać wodą kolbki do 50 ml. Potem obliczyć stężenia przygotowanych roztworów wyrażonych jako liczba moli błękitu przypadająca na 1 g roztworu.
2. Zarejestrować widmo jednego z roztworów błękitu metylenowego. Widmo należy zarejestrować w zakresie 550-750 nm i na podstawie jego przebiegu wybrać długość fali do pomiarów absorbancji. Należy zwrócić uwagę na to, jakie są mierzone wielkości: absorbancja, transmitancja czy natężenie wiązki.

3. Zmierzyć absorbancję kilku (4 - 5) z przygotowanych roztworów przy wybranej długości fali. Po pomiarze każdy roztwór należy z powrotem wlać do odpowiedniej kolbki.
4. Do każdej z kolbek dodać po ok. 0,2 g gruboziarnistego węgla aktywnego (dokładną masę należy zapisać). Dodawanie węgla najlepiej zacząć od najbardziej rozcieńczonego roztworu. Kolbki należy wytrząsać przez ok. 2 godz. Zbadać przebieg procesu adsorpcji w czasie mierząc absorbancję (dla jednego roztworu) co 10 minut i ocenić, czy został osiągnięty stan równowagi procesu.
5. Po zakończeniu procesu adsorpcji, z każdej z przygotowanych próbek należy ostrożnie odpipetować ok. 1,5 cm³ roztworu do kuwety UV-VIS. Zmierzyć absorbancję próbek dla długości fali wybranej w pkt. 2.

Literatura

1. K. Pigoń, Z. Ruziewicz, Chemia Fizyczna, PWN, Warszawa 2005
2. P.W. Atkins, Chemia Fizyczna, PWN, Warszawa 2001
3. J. Ościk, Adsorpcja, PWN, Warszawa 1979
4. E.T. Dutkiewicz, Fizykochemia powierzchni, WNT, Warszawa, 1998.
5. H.-J. Butt, M. Kappl, Physics and Chemistry of Interfaces, 2003 Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA
6. Z. Kęcki, Podstawy spektroskopii molekularnej, PWN, Warszawa 1992

Instrukcja wykonania opisu

1. Sporządzić krzywą wzorcową –zależność absorbancji od stężenia błękitu metylenowego w roztworze.
2. Korzystając z krzywej wzorcowej odczytać stężenia błękitu pozostającego w roztworze po adsorpcji na węglu aktywnym (nie zaadsorbowanego). Różnica pomiędzy stężeniem początkowym (przed adsorpcją) a końcowym (po adsorpcji) (po przeliczeniu na objętość 50 ml) jest równoważna ilości błękitu zaadsorbowanego na węglu. Z tej różnicy wyliczyć liczbę moli błękitu, jaka została zaadsorbowana na określonej masie węgla aktywnego.
3. Obliczyć stężenia powierzchniowe zaadsorbowanego błękitu wyrażone jako $S = \Delta n / m$, gdzie Δn - liczba moli zaadsorbowanego błękitu, m - masa węgla aktywnego w gramach.
4. Wykreślić izotermę adsorpcji jako zależność stężenia powierzchniowego S błękitu od stężenia w głębi roztworu c_r (wyrażonego w molach na 1 gram roztworu). Do wykresu należy dołączyć tabelkę z wynikami. Skomentować, w którym miejscu wykres izotermy

powinien przecinać osie współrzędnych. Narysować prostą styczną do wykresu izotermy dla stężenia $S=0$. Z nachylenia prostej wyznaczyć K_{ads} i standardową entalpię swobodną adsorpcji ΔG_{ads}^0 . Wyjaśnić, dlaczego sposób wyznaczenia wartości ΔG_{ads}^0 narzucił wybór stanów standardowych jako: $(S)^0 = 1 \text{ mol/gram węgla}$ i $c_r^0 = 1 \text{ mol/gram roztworu}$.

5. Wykreślić izotermę adsorpcji jako zależność θ od ułamka molowego błękitu w roztworze, gdzie $\theta = \Gamma/\Gamma_{max}$, przyjmując Γ_{max} jako maksymalną liczbę moli zaadsorbowanego błękitu, przypadającą na 1 gram węgla, uzyskaną z przeprowadzanych eksperymentów. Narysować prostą styczną do wykresu izotermy dla ułamka molowego błękitu równego 0. Z wykresu tego obliczyć K_{ads} oraz ΔG_{ads}^0 . Skomentować, dlaczego wyniki różnią się od tych uzyskanych w pkt. 4. Wyjaśnić, dlaczego porównywanie wartości ΔG_{ads}^0 dla różnych procesów adsorpcji jest możliwe tylko przy zastosowaniu tych samych stanów standardowych. Porównać otrzymane wyniki z wartością ΔG_{ads}^0 dla adsorpcji SDS na swobodnej powierzchni roztworu wyznaczonego w ćwiczeniu nr 1 (o ile ćwiczenie było wykonywane).

Ćwiczenie nr 3

Wyznaczanie stężenia krytycznego micelizacji.

Wymagania kolokwialne

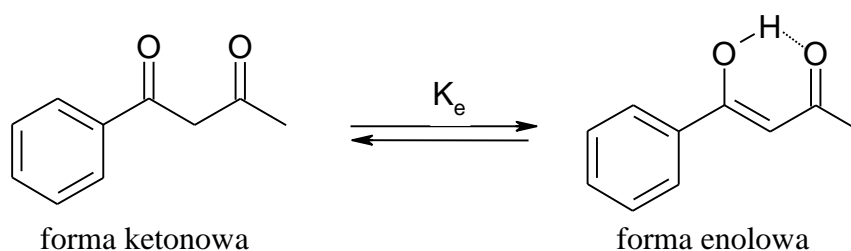
Rodzaje surfaktantów, struktury asocjacyjne surfaktantów, stężenie krytyczne micelizacji, punkt Kraffta, liczba agregacji miceli, metody wyznaczania krytycznego stężenia micelizacji, termodynamiczna interpretacja tworzenia miceli, zależność entalpii swobodnej micelizacji od CMC dla surfaktantów jonowych i niejonowych, oddziaływanie hydrofobowe, spektroskopia absorpcyjna UV-VIS, prawo Lamberta-Beera, przewodnictwo i opór roztworów elektrolitów mocnych i słabych, przewodnictwo właściwe, przewodnictwo molowe, przewodnictwo jonowe.

Instrukcja wykonania ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie stężenia krytycznego oraz oszacowanie standardowej entalpii swobodnej micelizacji dodecylosiarczanu sodu (SDS) metodą spektrofotometryczną i konduktometryczną.

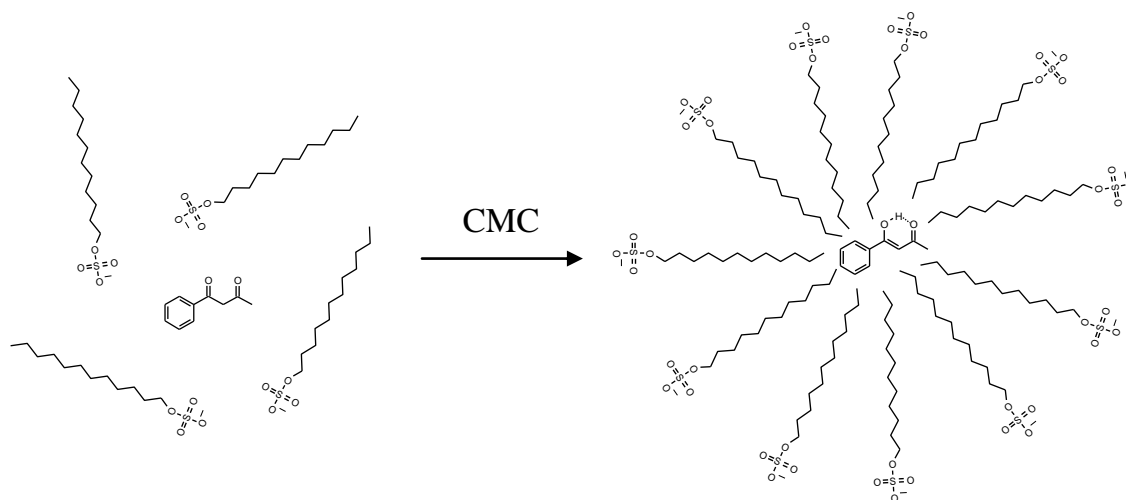
Wyznaczanie CMC metodą spektrofotometryczną

Metoda wyznaczania wartości CMC oparta jest na reakcji tautomerizacji benzoiloacetonu (1-fenyl-1,3-butadionu) – BZA. BZA może występować w dwóch tautomerycznych formach: ketonowej i enolowej.



W roztworze wodnym BZA występuje głównie w formie ketonowej (ok. 62,5%), natomiast w środowisku niepolarnym przekształca się w formę enolową.

W roztworze wodnym surfaktantu o stężeniu mniejszym od CMC zawierającym niewielką ilość benzoiloacetonu, BZA występuje głównie w formie ketonowej. Po przekroczeniu CMC i utworzeniu miceli BZA kumuluje się o obrębie hydrofobowego rdzenia miceli i wobec hydrofobowego środowiska przechodzi w formę enolową.



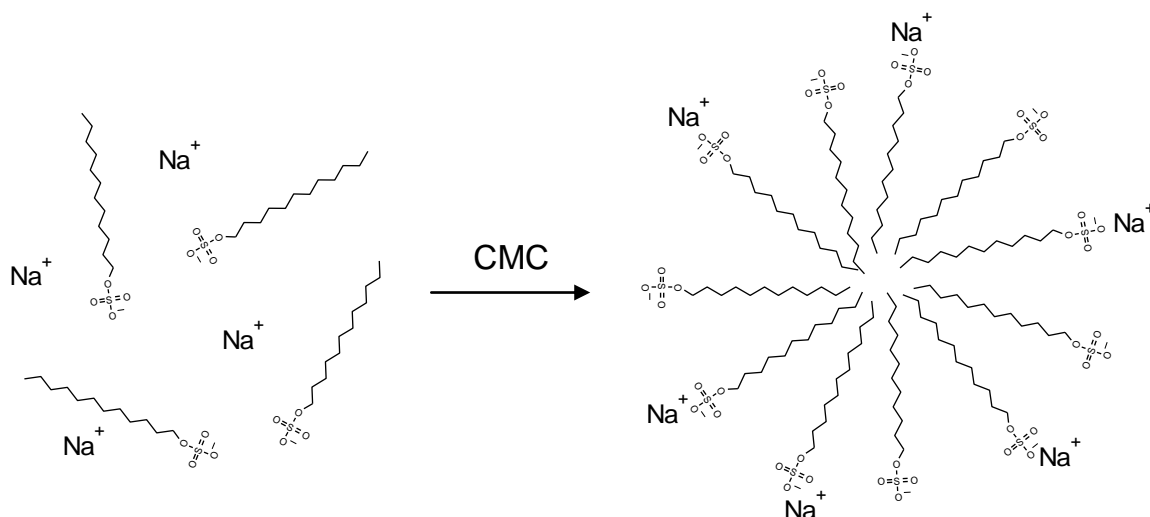
Przejście formy ketonowej BZA (w roztworze wodnym) w formę enolową (do wnętrza miceli) zachodzi skokowo dla stężenia równego CMC i może być ślędzone metodą spektroskopii absorpcyjnej w zakresie ultrafioletu. Forma ketonowa BZA posiada pasmo absorpcji z maksimum przy 250 nm, natomiast forma enolowa pasmo z maksimum przy 312 nm. Na podstawie zmian intensywności tych pasm dla różnych stężeń surfaktanta można wyznaczyć stężenie, przy którym następuje skokowa zmiana absorbancji, co związane jest z utworzeniem się miceli oraz przejściem BZA z formy ketonowej w enolową.

Procedura

Przygotować wodne roztwory SDS o stężeniach odpowiednio 0,5 mM, 1 mM, 2,5 mM, 5 mM, 7,5 mM, 10 mM, 12,5 mM, 15 mM, 20 mM i 25 mM, każdy zawierający BZA o stężeniu $3,6 \times 10^{-5}$ M. Z wykorzystaniem spektrofotometru zarejestrować widma absorpcyjne roztworów w zakresie 220-360 nm (w kolejności od stężenia najmniejszego do największego). Studenci powinni mieć ze sobą dyskietkę lub przenośny dysk zewnętrzny do zapisania danych.

Wyznaczanie CMC oraz parametru β metodą konduktometryczną

Metoda konduktometryczna pozwala wyznaczać wartość CMC surfaktantów jonowych. Zmiana przewodnictwa roztworu surfaktanta (w przeliczeniu na 1 mol) związana jest z różnym stopniem jego jonizacji poniżej oraz powyżej CMC.



Poniżej CMC przewodnictwo roztworu jest (w przybliżeniu) proporcjonalne do stężenia co może być zapisane w postaci równania:

$$L = m_1 c_{SDS} \quad (1)$$

gdzie L oznacza przewodnictwo, c_{SDS} oznacza stężenie surfaktanta (tutaj: SDS), natomiast m_1 jest współczynnikiem proporcjonalności.

Powyżej CMC, wraz z powstaniem miceli część cząsteczek dodecylosiarczanu (anionu) tworzy pary jonowe z kationami sodu. Stopień jonizacji α równy jest liczbie cząsteczek zjonizowanych w stosunku do liczby wszystkich cząsteczek. W związku ze zmniejszeniem się liczby nośników ładunku (jonów) przewodnictwo opisane jest równaniem:

$$L = m_2 c_{SDS} + L_0 \quad (2)$$

gdzie m_2 jest współczynnikiem proporcjonalności, a L_0 oznacza punkt przecięcia prostej $L = f(c_{SDS})$ z osią rzędną.

Współczynnik m_2 równy jest iloczynowi stopnia ionizacji SDS (α) oraz współczynnika m_1 :

$$m_2 = \alpha m_1 \quad (3)$$

Na podstawie powyższych zależności oraz definiując $\beta = 1 - \alpha$ jako ułamek anionów SD^- zneutralizowanych kationami sodu (tworzących pary jonowe) otrzymujemy wyrażenie:

$$\beta = 1 - \frac{m_2}{m_1} \quad (4)$$

Wartość KSM może być wyznaczona jako punkt przecięcia się prostych definiowanych równaniami (1) oraz (2). Znając wartość CMC oraz β , można wyznaczyć standardową entalpię swobodną micelizacji.

Procedura

Należy zmierzyć w naczynku konduktometrycznym przewodnictwo roztworów SDS o różnych stężeniach (przygotowanych wcześniej w pierwszej części ćwiczenia) w kolejności od stężenia najmniejszego do największego.

Literatura

1. K. Pigoń, Z. Ruziewicz, *Chemia Fizyczna*, PWN, Warszawa 2005
2. E.T. Dutkiewicz, *Fizykochemia powierzchni*, WNT, Warszawa, 1998.
3. H. Sonntag, *Koloidy*, PWN, W-wa 1982.
4. P. W. Atkins, *Podstawy chemii fizycznej*, PWN.
5. H.-J. Butt, M. Kappl, *Physics and Chemistry of Interfaces*, 2003 Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA
6. A. Dominiguez, A. Fernandez, N. Gonzales, E. Iglesias, L. Montenegro, *Journal of Chemical Education* 74 (1997) 1227.
7. R. Zana, *Langmuir* 12 (1996) 1208.
8. J. Koryta, J. Dvorak, V. Bohackowa, *Elektrochemia*, PWN.
9. W. Libuś, Z. Libuś, *Elektrochemia*, PWN.
10. Praca zbiorowa, *Chemia fizyczna*, PWN.
11. Z. Kęcki, *Podstawy spektroskopii molekularnej*, PWN, Warszawa 1992

Instrukcja wykonania opisu

1. Przedstawić na jednym wykresie widma absorpcyjne dla kolejnych stężeń SDS.
2. Wykreślić zależność stosunku absorbancji dla długości fali 312 nm do absorbancji przy 250 nm w funkcji stężenia SDS. Na podstawie wykresów wyznaczyć wartość CMC.
3. Wykreślić zależność przewodnictwa od stężenia SDS. Korzystając z metody najmniejszych kwadratów poprowadzić przez punkty pomiarowe dwie proste (dla punktów poniżej oraz powyżej CMC). Z punktu przecięcia się tych prostych wyznaczyć CMC, a na podstawie wartości współczynników kierunkowych wyznaczyć parametr β .
4. Na podstawie uzyskanych danych obliczyć wartość standardowej entalpii swobodnej micelizacji (ΔG_M^0 należy obliczyć zarówno z wartości CMC wyznaczonej metodą spektrofotometryczną jak i konduktometryczną, o ile wyniki z obydwu metod się różnią).
5. Porównać otrzymane wyniki (wyznaczone parametry) z danymi literaturowymi.

6. Przeprowadzić dyskusję wyników:

a) Czy wartości CMC otrzymane metodą spektrofotometryczną jak i konduktometryczną różnią się od siebie, a jeżeli tak, jakie mogą być przyczyny tych różnic?

b) Jaki znak ma wartość ΔG_M^0 ? O czym to świadczy? Jaki byłby znak ΔG_M^0 gdyby jako stan standardowy SDS w roztworze ustalić stężenie 1 mM? Jak można to wytłumaczyć?