

Ćwiczenie nr II-S

WYZNACZANIE KRYTYCZNEGO STĘŻENIA MICELIZACJI ZWIĄZKÓW POWIERZCHNIOWO CZYNNYCH

I. Zagadnienia wprowadzające

1. Klasyfikacja związków powierzchniowo czynnych ze względu na charakter chemiczny grup funkcyjnych:
 - a) surfaktanty jonowe:
 - anionowe,
 - kationowe,
 - amfoteryczne.
 - b) surfaktanty niejonowe.
2. Krytyczne stężenie micelizacji surfaktantów (CMC):
 - a) metody wyznaczania CMC,
 - b) czynniki wpływające na wartość CMC.
3. Rodzaje micel:
 - a) sferyczne,
 - b) cylindryczne,
 - c) warstwowe,
 - d) pęcherzykowe,
 - e) odwrócone.
4. Właściwości użytkowe związków powierzchniowo czynnych:
 - a) pieniące,
 - b) zwilżające,
 - c) dyspergujące,
 - d) piorące,
 - e) emulgujące,
 - f) antyemulgujące,
 - g) solubilizujące,
 - h) agregujące,
 - i) flokulujące.

Literatura obowiązująca:

1. B. Jańczuk, Wykład z fizykochemii surfaktantów i biosurfaktantów
2. J.M. Rosen, „*Surfactants and Interfacial Phenommena*” New York, 2003
3. R. Zieliński „*Surfaktanty, towaroznawcze i ekologiczne aspekty ich stosowania*”, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Poznaniu, 2000
4. M. Przybyt, „*Rynek Chemiczny*”, Nr 10, 22–25 (1997), Nr 2, 28–31 (1998).
5. L. Hołysz, „*Ćwiczenia laboratoryjne z fizykochemii granic faz*”, Wydawnictwo UMCS, Lublin, 2000, ćw. nr IX str. 131-158.
6. S. Anastasiu, E. Jelescu, „*Środki powierzchniowo czynne*”, WNT Warszawa, 1973.
7. W. Malinka, „*Zarys chemii kosmetycznej*”, Volumed, Wrocław, 1999.

Ćwiczenie nr IIa-S

BADANIE WPŁYWU ELEKTROLITU NA CMC SURFAKTANTU ANIONOWEGO

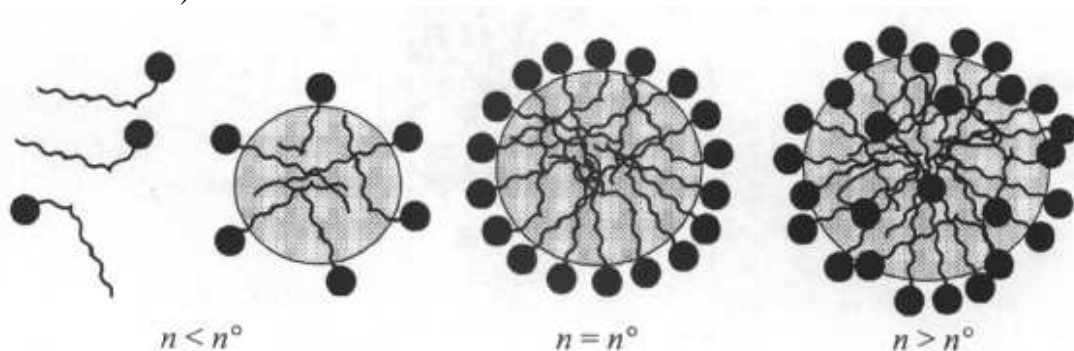
I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie krytycznego stężenia micelizacji (CMC) oraz określenie wpływu mocnego elektrolitu na jego wartość na podstawie pomiarów przewodności wodnych roztworów dodecylosiarczanu sodowego.

II. Część teoretyczna

I. 1. Krytyczne stężenie micelizacji (CMC)

W roztworach rozcieńczonych surfaktanty występują w postaci pojedynczych jonów lub cząsteczek (monomerów), które w roztworach bardziej stężonych ulegają samoasocjacji (samoagregacji) tworząc agregaty koloidalnych rozmiarów zwane micelami. Samoasocjacja zachodzi po przekroczeniu stężenia charakterystycznego dla danej substancji powierzchniowo czynnej. Jest to tzw. **krytyczne stężenie micelizacji** – CMC (ang. *Critical Micellization Concentration*).



Rys. 1. Schemat procesu powstawania miceli.

(n – liczba monomerów, n^0 – liczba agregacji miceli)

Powstające w roztworze micelle różnią się właściwościami fizykochemicznymi od monomerów, a zmiana tych właściwości w funkcji stężenia związków powierzchniowo czynnych jest wykorzystywana do wyznaczania CMC.

I. 2. Czynniki wpływające na wartość krytycznego stężenia micelizacji (CMC)

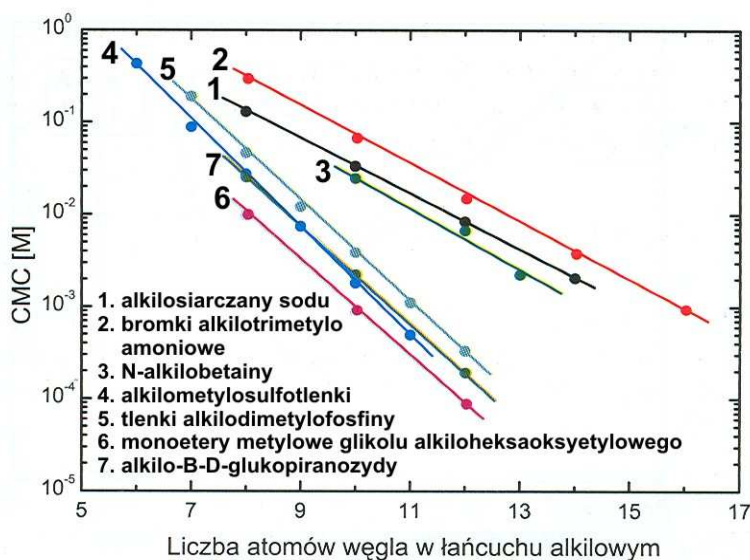
Krytyczne stężenie micelizacji zależy od wielu czynników, do których należą między innymi:

- budowa surfaktantu,
- rodzaj przeciwjonów,
- obecność dodatków organicznych,
- temperatura,
- ciśnienie,
- pH,
- rodzaj drugiej fazy,
- obecność elektrolitów.

Budowa części hydrofobowej surfaktantu. Dla surfaktantów danego szeregu homologicznego (np. mydła, bromki alkylotrimetyloamoniowe, alkanosulfoniany) posiadających nierozgałęzione łańcuchy węglowodorowe istnieje liniowa zależność pomiędzy $\log CMC$ a liczbą atomów węgla N_C w łańcuchu:

$$\log CMC = a - bN_C \quad (1)$$

gdzie: a i b są to stałe charakterystyczne dla danego szeregu homologicznego.



Rys. 2. Wpływ liczby atomów węgla w łańcuchu alkilowym surfaktantu na wartość CMC w roztworach wodnych w temp. 25°C.
[R.Zieliński, *Surfaktany*, WAE, Poznań 2000].

Na rys. 2 przedstawiono zależność $\log CMC$ surfaktantów należących do danego szeregu homologicznego od liczby atomów węgla w łańcuchu alkilowym.

Wzrost liczby grup metylenowych w łańcuchu hydrofobowym surfaktantu powoduje zwiększenie oddziaływań van der Waalsa obniżając CMC. W roztworach wodnych surfaktantów jonowych posiadających do 16 atomów węgla w nierozgałęzionym łańcuchu hydrofobowym i jedną grupę hydrofilową przyłączoną do skrajnego atomu węgla wprowadzenie jednej grupy $-\text{CH}_2$ powoduje spadek wartości CMC o połowę. Gdy liczba atomów węgla jest większa od 16 spadek CMC nie jest tak gwałtowny i po przekroczeniu 18 atomów węgla w łańcuchu jego zmiany są nieznaczne. W przypadku surfaktantów niejonowych lub obojnaczych (*zwitterionics*) wzrost łańcucha o dwie grupy $-\text{CH}_2$ obniża CMC o około 1/10 w stosunku do poprzedniej wartości.

Surfaktanty o łańcuchach rozgałęzionych mają wyższe CMC w porównaniu do odpowiednich związków n-alkilowych, a wpływ grupy metylenowej znajdującej się w łańcuchu bocznym na CMC jest o połowę niższy niż w łańcuchu prostym. Obecność wiązań podwójnych prowadzi również do wzrostu CMC, a izomery typu *cis* posiadają na ogół wyższe CMC niż izomery *trans*. Przyłączenie do łańcucha węglowodorowego grup polarnych takich jak $-\text{O}-$ lub $-\text{OH}$ w roztworach wodnych w temperaturze pokojowej powoduje znaczny wzrost wartości CMC. W przypadku, kiedy grupa polarna i część hydrofilowa są przyłączone do tego samego atomu węgla wówczas taki atom nie wpływa na CMC. Grupa fenolowa, która jest częścią łańcucha hydrofobowego z umieszczoną na jego końcu grupą hydrofilową wywiera wpływ na CMC równoważny 3,5 grupom metylenowym. Surfaktanty o łańcuchach, w których nastąpiła częściowa lub całkowita zamiana atomów wodoru na atomy fluoru posiadają CMC mniejsze w porównaniu do odpowiednich związków bez atomów fluoru.

Budowa głowy polarnej. Dla surfaktantów o takim samym łańcuchu hydrofobowym CMC zależy od charakteru głowy polarnej i zmienia się w następujący sposób:

surfaktanty niejonowe < surfaktanty amfoteryczne < surfaktanty jonowe.

Wodne roztwory np. surfaktantów jonowych o 12 atomach węgla w łańcuchu mają CMC około 10^{-2} M, podczas gdy niejonowe 10^{-4} M.

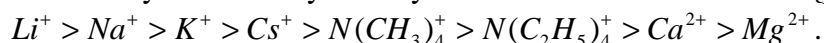
CMC surfaktantu z grupą hydrofilową położoną bardziej w środku łańcucha węglowodorowego jest większe w stosunku do CMC surfaktantu posiadającego tę samą liczbę atomów węgla w łańcuchu z grupą hydrofilową przyłączoną do skrajnego atomu węgla. Związki powierzchniowo czynne posiadające w cząsteczce więcej niż jedną grupę hydrofilową wykazują większe CMC w porównaniu do tych mających jedną grupę hydrofilową i równoważną grupę hydrofobową. Dla surfaktantów niejonowych z polarną grupą polieoksyetylenową CMC rośnie ze wzrostem liczby jednostek oksyetylenowych w łańcuchu, np:



Jednak wzrost ten w przeliczeniu na jednostkę oksyetylenową jest mniejszy niż spadek CMC przypadający na jedną na grupę metylenową w łańcuchu hydrofobowym. Większy wzrost CMC w przeliczeniu na jednostkę oksyetylenową można zaobserwować, kiedy łańcuch POE jest krótki a hydrofobowy długi.

Przeciwjony. Rodzaj przeciwjonu jest czynnikiem wpływającym na zdolność do tworzenia micel dla surfaktantów jonowych. Wpływ przeciwjonu na wartość CMC surfaktantów anionowych związany jest głównie z jego wartościowością. Na przykład w przypadku dodecylosiarczanów z dwuwartościowymi przeciwjonami (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} itp.) CMC jest niższe niż dla alkalicznych dodecylosiarczanów. Dla surfaktantów mających przeciwjony z tej samej grupy pierwiastków CMC nieznacznie wzrasta z obniżeniem liczby atomowej przeciwjonu. Krytyczne stężenie micelizacji w roztworach wodnych zależy także od stopnia wiązania przeciwjonu w miceli, który wzrasta ze wzrostem polaryzowalności i ładunku przeciwjonu, a maleje ze wzrostem promienia hydratacji.

Wzrost stopnia wiązania przeciwjonu powoduje spadek CMC, np. spadek ten w roztworach wodnych anionowych laurylosiarczanów zachodzi w następującej kolejności:



W przypadku surfaktantów kationowych stwierdzono również, że CMC wzrasta, ze wzrostem promienia hydratacji przeciwjonu powodującego spadek jego wiązania z jonem powierzchniowo czynnym, np. wśród halogenków alkilotrimetyloamoniowych największą wartość krytycznego stężenia micelizacji powinny posiadać chlorki, mniejszą bromki, a najmniejszą jodki.

Jednakże, kiedy porównamy surfaktanty różniące się strukturą wartość CMC nie zawsze wzrasta ze spadkiem stopnia wiązania przeciwjonu.

Wpływ dodatków organicznych. Nawet niewielka ilość substancji organicznych może mieć znaczny wpływ na CMC surfaktantów. Ze względu na mechanizm działania dodatki organiczne podzielano na dwie klasy:

I klasa – związki, które zmieniają CMC poprzez włączenie do miceli,

II klasa – związki, które zmieniają CMC poprzez modyfikację oddziaływań rozpuszczalnik-micela i rozpuszczalnik-surfaktant.

Do I klasy dodatków należą głównie alkohole i amidy, które zmieniają CMC przy mniejszych stężeniach fazy ciekłej niż związki II klasy. Obniżenie CMC przez związki o prostym łańcuchu jest większe niż przez związki rozgałęzione i rośnie z długością łańcucha osiągając maksimum, gdy długość grupy hydrofobowej w dodatku równa się długości grupy hydrofobowej surfaktantu.

Związki polarne, które penetrują do wnętrza rdzenia miceli mają tylko niewielki wpływ na obniżenie CMC, podobnie jak węglowodory solubilizowane w rdzeniu miceli.

Wpływ alkoholi alifatycznych stosowanych jako dodatki mające poprawić właściwości surfaktantów nie jest jednoznacznie określony. Zależy on głównie od długości i struktury łańcucha hydrofobowego alkoholu oraz stężenia stosowanego alkoholu.

Dodatki posiadające w swojej cząsteczce więcej niż jedną grupę zdolną do tworzenia wiązania wodorowego z cząsteczkami wody bardziej obniżają CMC niż te posiadające tylko jedną grupę polarną.

Do II klasy dodatków możemy zaliczyć takie związki jak np. mocznik, formamid, glikol etylenowy, fruktoza i ksyloza. Związki te modyfikują strukturę wody, stałą dielektryczną i parametr rozpuszczalności, przez co zmieniają oddziaływania wody z cząsteczką surfaktantu i micelą. Związki niszczące strukturę wody (np. formamid) powodują wzrost CMC szczególnie

w przypadku niejonowych polioksyetylenowych surfaktantów. Wzrost CMC może zachodzić z dwu powodów: po pierwsze, ze wzrostu stopnia hydratacji grupy hydrofilowej, który powoduje wzrost oddziaływań odpychających pomiędzy częściami hydrofilowymi surfaktantu; i po drugie wskutek mniejszej obniżki entropii związanej z orientacją cząsteczek wody wokół hydrofobowej części surfaktantu w obecności dodatku klasy II niszczącego strukturę wody. Zatem wzrost entropii w procesie micelizacji jest mniejszy niż bez obecności dodatku, co powoduje podobnie jak zwiększenie oddziaływań odpychających wzrost stężeniu surfaktantu, przy którym mogą tworzyć się micelle.

Natomiast związki budujące strukturę wody (np. fruktoza) obniżają CMC wskutek zmniejszenia oddziaływań odpychających pomiędzy grupami hydrofilowymi i zwiększania oddziaływań przyciągających pomiędzy częściami hydrofobowymi. Towarzyszy temu większy wzrost entropii w procesie micelizacji.

Temperatura. Wpływ temperatury na CMC surfaktantów zależy od ich budowy chemicznej. Na krzywych zależności CMC od temperatury występuje charakterystyczne minimum dla surfaktantów jonowych w temperaturze ok. 25°C, a dla niejonowych 50°C.

Wzrost temperatury zmniejsza stopień hydratacji grupy hydrofilowej, który faworyzuje proces powstawania micel. Z drugiej strony wzrost temperatury niszczy strukturę wody wokół grupy hydrofobowej, co nie sprzyja micelizacji. Te dwa procesy są przeciwstawne, tak więc stwierdzenie czy CMC wzrasta czy maleje zależy od wybranego zakresu temperatur.

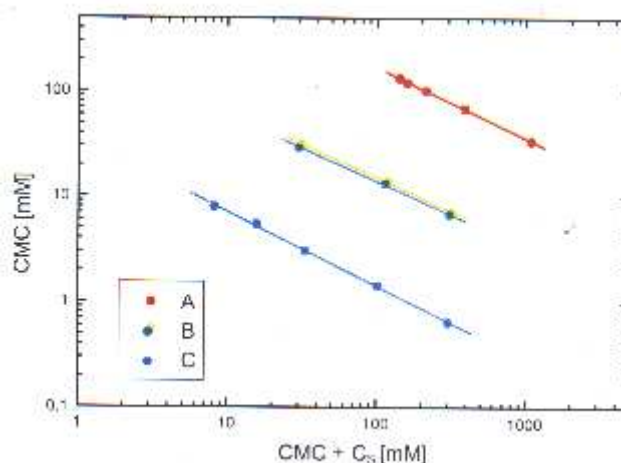
Ciśnienie ma niewielki wpływ na CMC, a zauważalny efekt obserwuje się dopiero przy bardzo wysokich ciśnieniach. Na krzywych obrazujących zależność CMC od ciśnienia występuje charakterystyczne maksimum, którego położenie przesuwa się w kierunku niższych ciśnień ze wzrostem liczby atomów węgla w łańcuchu alkilowym cząsteczki. Spadek wartości CMC obserwowany w zakresie bardzo wysokich ciśnień wyjaśnia się częściowym zestaleniem się wnętrza micel pod skrajnie wysokimi ciśnieniami.

pH roztworu powoduje znaczne zmiany w CMC jonowych surfaktantów. Ze spadkiem pH roztworu następuje wzrost CMC anionowych i spadek kationowych surfaktantów. Takie zachowanie się CMC surfaktantów może wynikać z wzrostu lub spadku stopnia dysocjacji surfaktantów, a tym samym ze wzrostu lub spadku oddziaływań odpychających pomiędzy ich grupami hydrofilowymi. Zmiana pH może także znacznie wpływać na CMC niejonowych surfaktantów posiadających polioksyetylenowy łańcuch, ponieważ ogniwa eterowe w tym łańcuchu mogą przyjmować protony przy niskim pH, co powoduje powstanie dodatnio naładowanych grup, które zwiększają odpychające oddziaływania pomiędzy głowami tych surfaktantów.

Rodzaj drugiej fazy. CMC surfaktantu w fazie wodnej zmienia się niewiele jeśli zamiast powietrza obecna jest druga faza ciekła, w której surfaktant rozpuszcza się nieznacznie, i która z kolei nieznacznie rozpuszcza się w fazie wodnej, a jednocześnie jest rozpuszczalna wewnątrz rdzenia miceli (np. nasycony alifatyczny węglowodór). W przypadku, gdy drugą fazą jest krótkołańcuchowy, nienasycony lub aromatyczny węglowodór wartość CMC jest

znacznie mniejsza od tej, gdy drugą fazą jest powietrze. Spadek wartości CMC jest tym większy im bardziej nienasycony węglowodór stanowi drugą fazę. Wynika to prawdopodobnie z tego, że niektóre ciecze stanowiące drugą fazę adsorbują się na zewnętrznej części miceli surfaktantu, zachowując się jak dodatki klasy I. Z drugiej strony bardziej polarny octan etylu powoduje wzrost CMC dodecylosiarczanu sodowego. Wzrost ten wynika prawdopodobnie z dwu powodów, a mianowicie: a) znacznej rozpuszczalności octanu etylu w wodzie powodującej wzrost parametru rozpuszczalności i b) znacznej rozpuszczalności surfaktantu w octanie etylowym, która obniża jego stężenie w fazie wodnej.

Elektrolit. Do czynników wpływających na wartość krytycznego stężenia micelizacji związków powierzchniowo czynnych należy jeszcze zaliczyć **wpływ elektrolitu**. Wpływ elektrolitu na wartość CMC zależy od budowy chemicznej surfaktantu i jest niewielki dla surfaktantów niejonowych, a wyraźny dla surfaktantów jonowych. Dodatek elektrolitu posiadającego w swojej cząsteczce jon wspólny z przeciwjonem surfaktantu powoduje obniżenie CMC. Jako przykład na rys. 3 przedstawiono zależność wartości krytycznego stężenia micelizacji od stężenia NaCl dla alkilosiarczanów sodu.



Rys. 3. Zmiany wartości krytycznego stężenia micelizacji wodnych roztworów alkilosiarczanów sodu w zależności od stężenia dodanego NaCl (A – C₈H₁₇OSO₃Na, B – C₁₀H₂₁OSO₃Na, C – C₁₂H₂₅OSO₃Na). [Backlund S., Rundt K., Birdi K.S., Dalsager S., "Colloid Polymer Sci.", 259, 1105, 1981].

Wpływ elektrolitu na CMC surfaktantów jonowych można opisać empirycznym równaniem zaproponowanym przez Corrina i Harkinsa w następującej postaci:

$$\log CMC = -a \log C_i + b \quad (2)$$

gdzie: a i b są to stałe zależne od rodzaju surfaktantu, dodanej soli i temperatury, C_i jest to całkowite stężenie przeciwjonu wyrażone w gramorównoważnikach na liter.

Obniżenie CMC spowodowane jest głównie zmniejszeniem oddziaływań odpychających pomiędzy grupami jonowymi surfaktantów.

Dodatek elektrolitu do roztworu surfaktantów niejonowych lub obojnaczych powoduje zmiany CMC, ale w znacznie mniejszym stopniu niż dla surfaktantów jonowych. Wpływ elektrolitu na CMC surfaktantów niejonowych dość dobrze opisuje równanie (3):

$$\log CMC = -KC_s + a \quad (3)$$

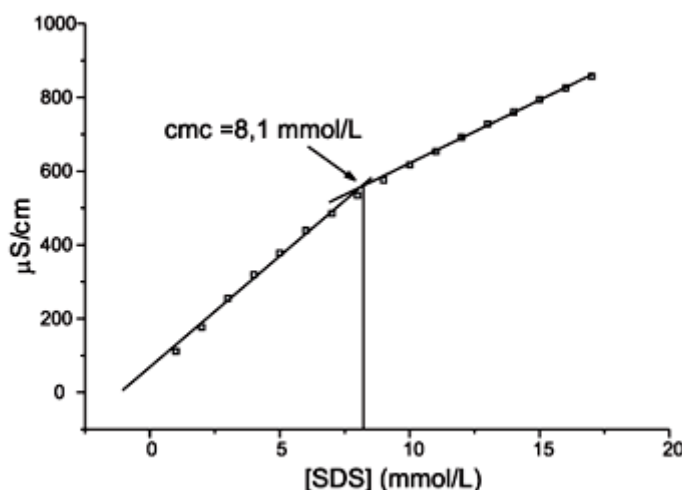
gdzie: K i a są to stałe zależne od rodzaju surfaktantu, elektrolitu i temperatury, C_s – stężenie molowe elektrolitu.

Dodatek elektrolitu może powodować zarówno wzrost jak i spadek CMC w zależności od jego rodzaju (stopnia hydratacji jonów). Jeśli dodany elektrolit buduje strukturę wody wówczas obserwujemy wzrost CMC, natomiast jeśli ją niszczy występuje spadek CMC. Związane jest to z uporządkowaniem cząsteczek wody wokół grup hydrofobowych surfaktantów, które zmienia oddziaływania przyciągające pomiędzy tymi grupami. Zatem wpływ mocnego elektrolitu na CMC surfaktantów niejonowych i obojnaczych w przeciwieństwie do surfaktantów jonowych związany jest ze zmianą wielkości sił przyciągających, a nieodpychających pomiędzy ich cząsteczkami.

I. 3. Metody wyznaczania krytycznego stężenia micelizacji

Istnieje wiele metod wyznaczania CMC, a wśród nich można wyróżnić klasyczną już metodę opartą na pomiarach **przewodności**. Polega ona na pomiarze przewodności wodnych roztworów surfaktantów o różnym stężeniu.

Jonowe związki powierzchniowo czynne dysocjują w roztworze wodnym na jony i zachowują się podobnie jak elektrolity mocne. Podczas asocjacji pojedynczych cząsteczek surfaktantu w większe agregaty część przeciwjonów zostaje związana z naładowaną micelą w warstwie Sterna co powoduje spadek przewodności.



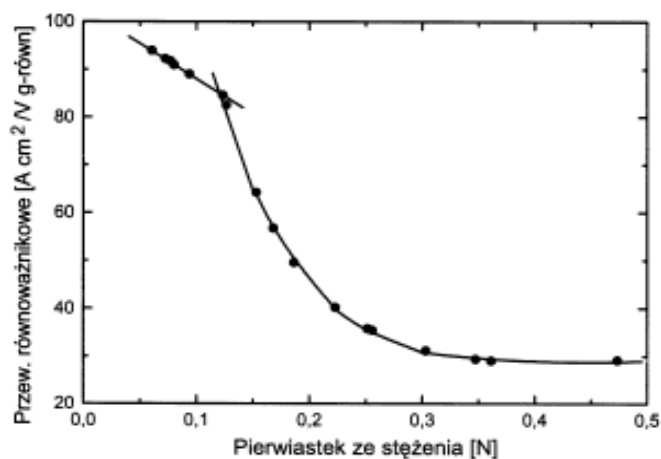
Rys. 4. Zależność przewodności wodnych roztworów siarczanu dodecylosodowego od stężenia

Na rys. 4 przedstawiono wykres zmian przewodności w funkcji stężenia dodecylosiarczanu sodowego, który składa się z dwu prostych o różnym nachyleniu. Poniżej CMC wprowadzenie surfaktantu do roztworu wodnego powoduje wzrost liczby nośników ładunków (jonów Na^+ i $C_{12}H_{25}SO_4^-$), a tym samym wzrost przewodności. Po przekroczeniu CMC dalsze wprowadzanie surfaktantu do roztworu zwiększa stężenie micel, część anionów SDS^- tworzy pary jonowe z kationami sodu i efektywna liczba nośników jonów jest wówczas mniejsza. Wartość CMC można wyznaczyć z punktu przecięcia się prostych w oparciu o następujące równanie:

$$CMC = (b_2 - b_1)/(a_1 - a_2) \quad (4)$$

gdzie: a_1 i a_2 są to współczynniki kierunkowe prostych, b_1 i b_2 są to wartości wyrazów wolnych.

Krytyczne stężenie micelizacji można również wyznaczyć z zależności przewodności równoważnikowej od pierwiastka kwadratowego ze stężenia. Przykładowy wykres takiej zależności przedstawiono na rysunku 5. Składa się on z dwóch części, które przecinają się w punkcie CMC. Pierwsza liniowa część odpowiada roztworom rozcieńczonym, w których związki powierzchniowo czynne obecne są w postaci monomerów. Przewodnictwo równoważnikowe maleje wówczas wprost proporcjonalnie do pierwiastka kwadratowego co oznacza, że cząsteczki surfaktantów są całkowicie zdysocjowane na jony. Powyżej CMC zależność ta nie jest liniowa, przewodnictwo równoważnikowe maleje szybciej ze wzrostem stężenia niż w roztworach rozcieńczonych, świadczy to o tym, że utworzone micelle są tylko częściowo zdysocjowane na jony.



Rys. 5. Zależność przewodnictwa równoważnikowego wodnych roztworów siarczanu dodecylotrimetyloamoniowego od pierwiastka kwadratowego ze stężenia normalnego roztworu.

[Vokes J.F., Tartar H.V., *J. Phys. Chem.*, 59, 1190, 1955]

IV. Część doświadczalna

A. Aparatura i odczynniki

1. Aparatura: konduktometr CC-501.
2. Sprzęt:
 - a) naczynko pomiarowe o pojemności 150 cm^3 - 1 szt.,
 - b) kolba miarowa o pojemności 50 cm^3 - 1 szt.,
 - c) buteleczki o pojemności 50 cm^3 - 3 szt,
 - d) kolba miarowa o pojemności 100 cm^3 - 1 szt.,
 - e) buteleczki o pojemności 100 cm^3 - 2 szt,
 - f) pipeta o pojemności 5 cm^3 - 1 szt,
 - g) pipeta o pojemności 10 cm^3 - 1 szt,
 - h) biureta o pojemności 25 cm^3 - 1 szt.
 - i) lejek - 1 szt.
3. Odczynniki:
 - a) wodny roztwór dodecylosiarczanu sodowego ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$): 0,2 M,
 - b) roztwór chlorku sodu (NaCl): 0,1 M.

B. Program ćwiczenia.

1. Sporządzenie wodnych roztworów chlorku sodu.
2. Sporządzenie wodnych roztworów dodecylosiarczanu sodowego.
3. Doświadczalne wyznaczenie wartości przewodności wodnych roztworów dodecylosiarczanu sodowego oraz wodnych roztworów dodecylosiarczanu sodowego z dodatkiem elektrolitu.

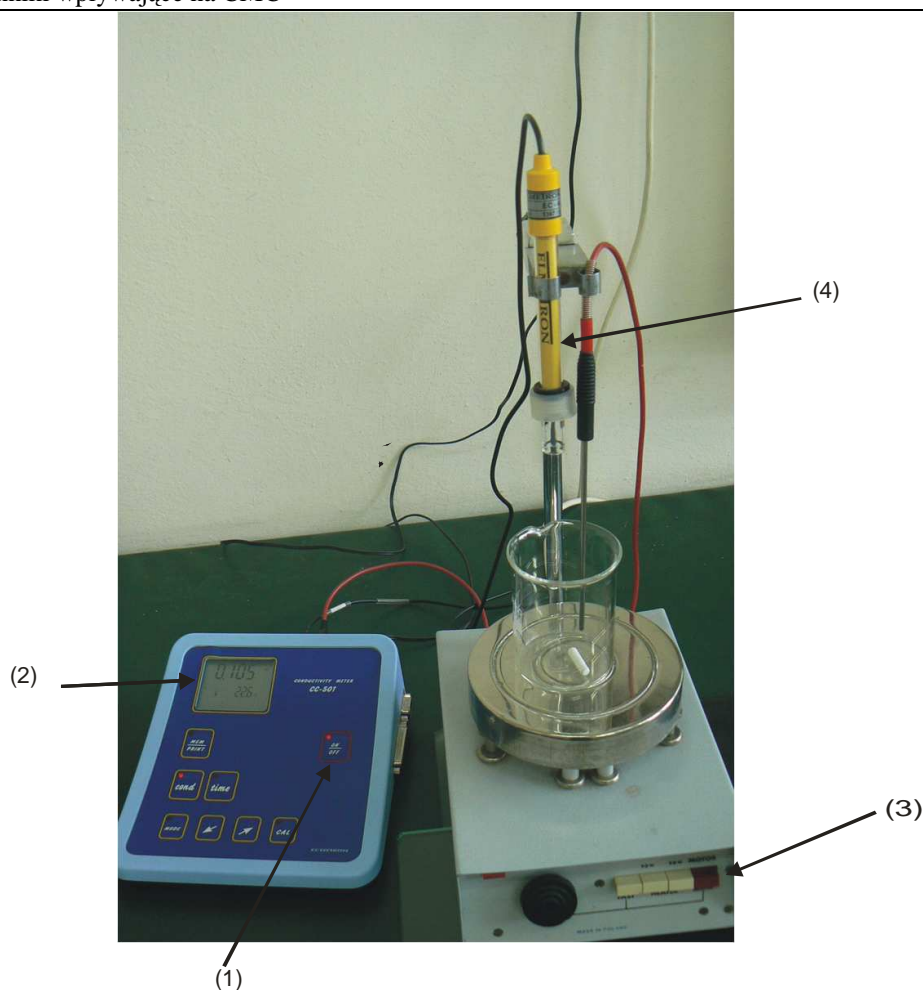
C. Obsługa przyrządów.

Pomiar przewodności należy przeprowadzić następująco:

- a) podłączyć konduktometr do sieci,
- b) naczynko pomiarowe napełnić badanym roztworem, ustawić na mieszadle magnetycznym (3) i zanurzyć w nim elektrodę (4) oraz czujnik temperatury,

UWAGA!!

ABY UNIKNĄĆ BŁĘDÓW POMIAROWYCH NALEŻY ZANURZYĆ CAŁĄ ELEKTRODĘ W BADANYM ROZTWORZE NA WYSOKOŚCI 1 cm OD DNA I BOKÓW NACZYNIA!!



Rys. 7. Zestaw do pomiaru przewodności badanych roztworów

- c) włączyć przyrząd klawiszem on/off (1),
- d) odczytać wartość przewodności (przy wyłączonym mieszadle) na wyświetlaczu konduktometru (2),
- e) przy zmianie roztworu na kolejny przepłukać wodą destylowaną naczynko pomiarowe i elektrodę,
- f) po wykonaniu pomiarów wyłączyć konduktometr przyciskiem on/off (1), elektrodę i naczynko pomiarowe umyć wodą destylowaną,
- g) założyć osłonkę z wodą destylowaną na elektrodę.

D. Sposób wykonania ćwiczenia.

1. Przygotować roztwory NaCl różnym stężeniu. W tym celu należy z roztworu podstawowego NaCl o stężeniu 0,1 M pobrać pipetą 5 cm³ i wlać do kolby o pojemności 100 cm³, następnie uzupełnić wodą destylowaną do kreski. Roztwór przelać do buteleczki oznaczonej 1(NaCl). Analogicznie przygotować następne roztwory pobierając 15 cm³ roztworu podstawowego NaCl. Przygotowane roztwory przelać do buteleczki oznaczonej jako 2(NaCl).

2. Sporządzić roztwór dodecylosiarczanu sodowego bez elektrolitu w następujący sposób: z roztworu poddawowego SDS o stężeniu 0,2 M pobrać pipetą 20 cm³ roztworu i wlać do kolby miarowej o pojemności 50 cm³, następnie uzupełnić wodą destylowaną do kreski. Roztwór przelać do buteleczki oznaczonej jako SDS.
3. Przygotować roztwory dodecylosiarczanu sodowego o różnym stężeniu dodanego elektrolitu. W tym celu z roztworu podstawowego dodecylosiarczanu sodowego o stężeniu 0.2 M pobrać pipetą 20 cm³ roztworu i wlać do kolby miarowej o pojemności 50 cm³, następnie dodać 2,5 cm³ roztworu podstawowego NaCl i uzupełnić wodą destylowaną do kreski. Roztwór przelać do buteleczki oznaczonej 1(SDS). Analogicznie przygotować następny roztwór pobierając kolejno 20 cm³ roztworu podstawowego dodecylosiarczanu sodowego i 7,5 cm³ roztworu podstawowego NaCl. Roztwór przelać do buteleczki oznaczonej jako 2(SDS).
4. Naczynko pomiarowe napełnić 100 ml wody destylowanej, a biuretę przygotowanym roztworem dodecylosiarczanu sodowego (SDS). Dodawać z biurety porcje badanego roztworu SDS o objętości 1 cm³ mieszając mieszadłem magnetycznym. Posługując się konduktometrem CC–501 zmierzyć przewodność roztworu w naczynku pomiarowym przy wyłączonym mieszadle. Pomiar zakończyć po dodaniu 25 cm³ badanego roztworu.
5. Naczynko pomiarowe napełnić 100 cm³ roztworu NaCl oznaczonego 1(NaCl), a biuretę roztworem dodecylosiarczanu sodowego z elektrolitem oznaczonego jako 1(SDS). Dodawać z biurety porcje badanego roztworu o objętości 1 cm³ mieszając mieszadłem magnetycznym. Posługując się konduktometrem CC–501 zmierzyć przewodność roztworu w naczynku pomiarowym przy wyłączonym mieszadle. Pomiar zakończyć po dodaniu 25 cm³ badanego roztworu.
6. Zmierzyć według punktu 5 przewodność dla drugiego roztworu dodecylosiarczanu sodowego z elektrolitem napełniając naczynko pomiarowe roztworem 2(NaCl), a biuretę odpowiednio roztworem oznaczonym jako 2(SDS).
7. Po wykonaniu pomiarów roztwory wylać do zlewu, buteleczki umyć bieżącą wodą i przepłukać wodą destylowaną.

E. Opracowanie wyników

1. Obliczyć stężenia przygotowanego roztworu dodecylosiarczanu sodowego i roztworów chlorku sodu.
2. Obliczyć aktualne stężenie dodecylosiarczanu sodowego, c_i w naczyniu konduktometrycznym po każdorazowym wprowadzeniu porcji surfaktantu korzystając ze wzoru (5):

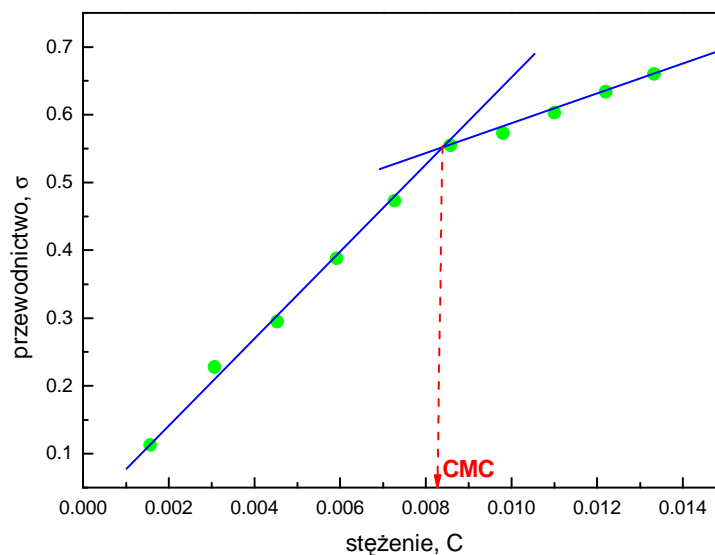
$$c_i = c_0 \frac{V_i}{V + V_i} \quad (5)$$

gdzie: c_0 – stężenie surfaktantu w biurecie, V_i – całkowita objętość dodanego roztworu surfaktantu po i -tym dozowaniu, V – początkowa objętość roztworu w naczyniu konduktometrycznym. Otrzymane wyniki zamieścić w Tabeli I.

Tabela I

Dodana objętość V_i [cm ³]	Stężenie SDS po i-tym dozowaniu c_i	Przewodność roztworu, σ [μ S]		
		SDS	1(SDS) + 1NaCl	2(SDS) + 2(NaCl)
1				
.				
.				
.				
25				

3. Sporządzić wykres zależności przewodności od stężenia c_i dla każdego z badanych roztworów $\sigma = f(c_i)$.

**Rys. 7.** Zależność przewodności od stężenia surfaktantu

4. Wyznaczyć krytyczne stężenie micelizacji poprzez ekstrapolację punktu przecięcia się prostych dla każdego z badanych układów.