

Ćwiczenie nr I-S

WYZNACZANIE KRYTYCZNEGO STĘŻENIA MICELIZACJI SDS PRZEZ POMIAR NAPIĘCIA POWIERZCHNIOWEGO METODĄ STALAGMOMETRYCZNĄ

I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest eksperymentalne wyznaczenie krytycznego stężenia micelnego (CMC) anionowego surfaktantu (dodecylosiarczanu sodu – SDS) na podstawie pomiarów napięcia powierzchniowego roztworów związku powierzchniowo czynnego.

II. Zagadnienia wprowadzające

1. Charakterystyka i budowa związków powierzchniowo czynnych:
 - a) rodzaje grup hydrofobowych i hydrofilowych,
 - b) położenie grup hydrofilowych w cząsteczce.
2. Klasyfikacja związków powierzchniowo czynnych ze względu na charakter chemiczny grup funkcyjnych.
3. Właściwości roztworów substancji powierzchniowo czynnych.
4. Napięcie powierzchniowe cieczy.
5. Metody wyznaczenia krytycznego stężenia micelizacji (CMC).
6. Zastosowanie związków powierzchniowo czynnych.

Literatura obowiązuja:

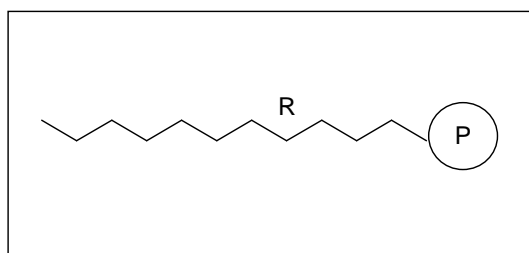
1. R. Zieliński, *Surfaktanty, towaroznawcze i ekologiczne aspekty ich stosowania*, Wydawnictwo AR Poznań, 2000.
2. W. Malinka, *Zarys chemii kosmetycznej*, Volumed Wrocław, 1999.
3. *Ćwiczenia laboratoryjne z fizykochemii granic faz*, Wydawnictwo UMCS Lublin, 2000 – teoria do ćwiczenia IX.
4. J. Ościak, *Adsorpcja*, PWN Warszawa, 1979.
5. E.T. Dutkiewicz, *Fizykochemia powierzchni*, WNT Warszawa, 1998.

III. Część teoretyczna

III. 1. Charakterystyka i budowa związków powierzchniowo czynnych

Związki (substancje) powierzchniowo czynne zwane także **surfaktantami** (**SURFace AC-Tive AgeNT — SURFACTANT**), **detergentami**, **tensydami**, **kolektorami** spotykamy bardzo często w życiu codziennym. Jedną z ich nazw – detergenty – jest powszechnie używana jako wspólne określenie wszystkich środków myjąco-czyszczących. Związki powierzchniowo czynne występują w wielu spożywanych przez nas pokarmach, kosmetykach, środkach higieny osobistej, nawet nasz organizm wytwarza pewne substancje o charakterze powierzchniowo czynnym, które pełnią ważne funkcje fizjologiczne. Należy wspomnieć również o szerokim zastosowaniu surfaktantów w przemyśle chemicznym, a szczególnie tworzyw sztucznych i kauczuku syntetycznego, syntezy chemicznej i przetwórstwa różnych włókien tekstylnych i skóry. Jeżeli uwzględnimy jeszcze zapotrzebowanie na środki pomocnicze potrzebne do przerobu ropy naftowej i na odczynniki flotacyjne to widać jak dynamicznie musi rozwijać się produkcja coraz nowszych związków powierzchniowo aktywnych, aby zaspokoić te wszystkie potrzeby. Wszechstronne zastosowanie surfaktantów wynika z ich budowy i właściwości.

Pod pojęciem substancji powierzchniowo czynnych mieści się wiele różnorodnych związków chemicznych o stosunkowo dużej cząsteczce i *amfifilowym* lub inaczej *amfipatycznym* (hydrofilowo-hydrofobowym) charakterze, które gromadząc się na granicach faz mogą w znacznym stopniu zmieniać napięcie międzyfazowe. Wszystkie surfaktanty mają cząsteczki o budowie asymetrycznej, składające się z dwóch części o skrajnie różnych właściwościach: niepolarniej (lub słabo polarnej) – R oraz silnie polarnej – P. W rezultacie wykazują one odmienne zachowanie w stosunku do faz polarnych i niepolarnych.



Rys. 1. Budowa cząsteczki związku powierzchniowo czynnego.
R – grupa niepolarna, hydrofobowa, łańcuch alifatyczny;
P – grupa polarna, hydrofilowa, grupa funkcyjna

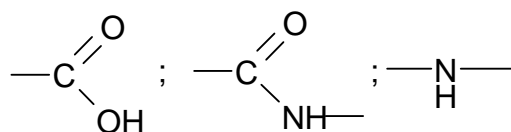
Część niepolarna – lipofilowa (hydrofobowa) surfaktantu utworzona jest najczęściej z łańcucha alifatycznego zawierającego na ogół od 8 do 18 atomów węgla. W przypadku kwasów tłuszczowych i tłuszczów naturalnych, a także ich pochodnych, łańcuchy są nierozgałęzione, natomiast w przypadku reszt węglowodorowych pochodzenia naftowego lub syntetycznego łańcuchy te są bardziej rozgałęzione. Wiele substancji powierzchniowo czynnych zawiera resztę hydrofobową utworzoną z węglowodoru aromatycznego alkiłowanego. Spośród nich największe znaczenie mają alkiłbenzeny, alkiłtolueny i alkiłfenole jednoalkilowe o łańcuchach o 8–12 atomach węgla oraz naftalen dwualkiłowy o alkiłach od 3–5 atomów węgla. W skład członu hydrofobowego dość często wchodzi pirydyna. Budowa części hydrofobowej, jej długość i rozgałęzienia mają decydujący wpływ na właściwości produktów otrzymywanych syntetycznie.

Część polarna – lipofobowa (hydrofilowa) surfaktantu, która zapewnia cząsteczce rozpuszczalność w wodzie i rozpuszczalnikach polarnych stanowi najczęściej grupę kwasową lub zasadową. W przypadku grup hydrofilowych, kwasowych lub zasadowych, działanie rozpuszczające surfaktantu oparte jest przede wszystkim na tworzeniu soli. Najważniejsze rodzaje grup polarnych zestawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Rodzaje grup hydrofilowych

Grupy kwasowe	Grupy zasadowe
grupa karboksylowa –COOH	grupa aminowa pierwszorzędowa –NH ₂
grupa siarczanowa –OSO ₃ H	grupa aminowa drugorzędowa =NH
grupa sulfonowa –SO ₃ H	grupa aminowa trzeciorzędowa ≡N
	grupa amoniowa czwartorzędowa N ⁺
	grupa pirydyniowa C ₆ H ₅ N ⁺

Szereg grup kwasowych lub zasadowych w cząsteczkach związków powierzchniowo czynnych spełnia rolę grup łączących, np.:



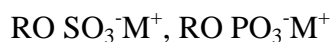
Najczęściej spotykaną grupą hydrofilową, która nie tworzy soli jest grupa alkoholowa w postaci –CH₂OH, nadająca cząsteczce niewielką rozpuszczalność. W związku z tym dla większych reszt węglowodorowych do uzyskania określonej rozpuszczalności konieczna jest obecność większej ilości grup hydrofilowych.

Na aktywność powierzchniową ma wpływ nie tylko **charakter i rodzaj grup hydrofilowych**, lecz także ich **położenie w cząsteczce**. W przypadku istnienia takiej samej reszty węglowodorowej w cząsteczce, gdy grupa nadająca jej rozpuszczalność znajduje się bliżej końca reszty hydrofobowej, wtedy rozpuszczalność w wodzie cząsteczki jest mniejsza, natomiast im bliżej środka łańcucha, tym ta rozpuszczalność jest większa.

III. 2. Klasyfikacja związków powierzchniowo czynnych

Związki powierzchniowo czynne dzieli się ze względu na charakter chemiczny ich grupy funkcyjnej, która w dużej mierze decyduje o ich właściwościach i zastosowaniu. Wyróżniamy cztery podstawowe grupy surfaktantów;

1. **Anionowe**- grupa hydrofilowa posiada ładunek ujemny np. RCOO^-M^+ , RSO_3^-M^+ ,



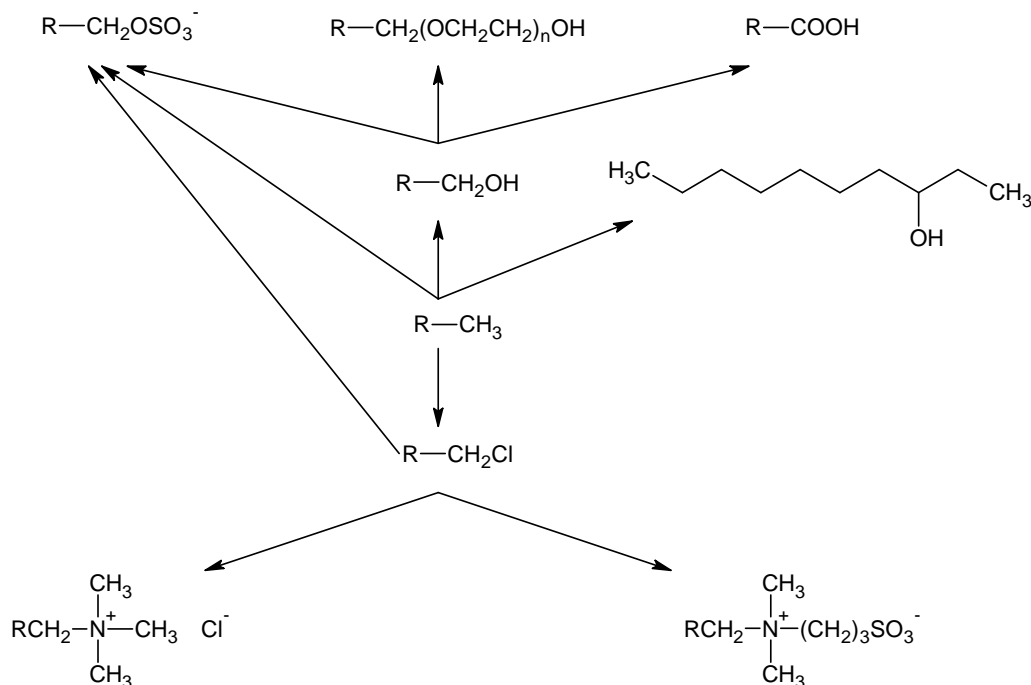
2. **Kationowe**- grupa hydrofilowa posiada ładunek dodatni np. $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$

3. **Niejonowe**- grupa hydrofilowa nie posiada charakteru jonowego np. $\text{R-OCH}_2\text{CH}_2\text{O-}$

4. **Amfoteryczne**- posiadają jednocześnie grupy kationowe lub anionowe np.



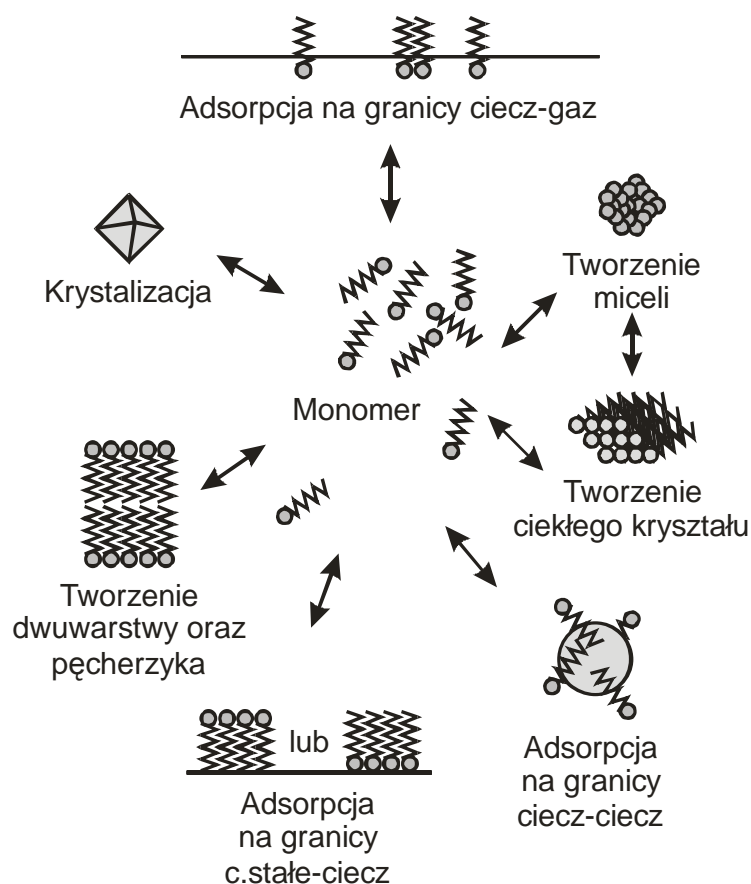
Na rysunku 2 przedstawiono schemat pokazujący, jak poprzez proste przemiany dodekanu można otrzymać surfaktanty różnego typu.



Rys. 2. Hipotetyczny schemat różnego typu surfaktantów będących pochodnymi dodekanu ($\text{R}=\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}$) [D. Myers, Surfactant Science and Technology, Third Edition, Wiley, New York 2006, str. 34]

III. 3. Krytyczne stężenie micelarne (CMC)

W roztworach rozcieńczonych związki powierzchniowo czynne (surfaktanty) występują w postaci pojedynczych jonów lub cząsteczek, a w roztworach bardziej stężonych monomery ulegają samoasocjacji (samoagregacji) w większe agregaty zwane micelami (Rys. 3). Samoasocjacja zachodzi po przekroczeniu stężenia charakterystycznego dla danej substancji powierzchniowo czynnej. Jest to tzw. **krytyczne stężenie micelarne** – CMC (ang. *Critical Micellization Concentration*). Powstałe w roztworze micelle mogą mieć różne struktury. Mogą występować micelle sferyczne, cylindryczne, w kształcie dysków, płaskie, dwuwarstwowe lub wielowarstwowe.

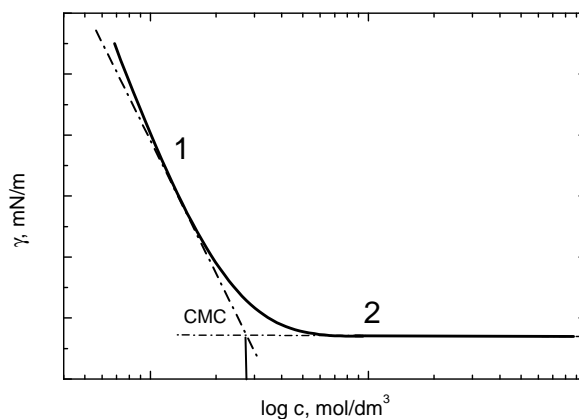


Rys. 3. Mechanizmy redukcji napięcia powierzchniowego i międzyfazowego przez cząsteczki surfaktantów [D. Myers, *Surfactant Science and Technology*, Third Edition, Wiley, New York 2006, str. 108]

Przy stężeniu odpowiadającemu CMC, (które może być określone przez pomiar **napięcia powierzchniowego**, przewodnictwa elektrycznego współczynnika załamania światła, natężenia światła rozproszonego, absorbancji, lepkości i innych wielkości fizycznych), następuje całkowite pokrycie powierzchni cieczy cząsteczkami surfaktantu, a dalszy jego dodatek powoduje jedynie tworzenie się skupisk (miceli) tego związku wewnątrz cieczy. Przy rozcień-

czaniu micelle ulegają ponownemu rozpadowi. Tworzenie się miceli w roztworze surfaktantu związane jest z obniżeniem entalpii swobodnej ($\Delta G < 0$) i wydzielaniem ciepła micelizacji.

Do określenia CMC wykorzystuje się fizykochemiczne właściwości roztworów surfaktantów, które po pojawieniu się miceli zmieniają się w sposób mniej lub bardziej skokowy. Na ogół przedstawia się graficznie zmierzoną wielkość fizykochemiczną jako funkcję stężenia. Na rys. 4 przedstawiono zmiany napięcia powierzchniowego roztworów surfaktantu w funkcji logarytmu jego stężenia.



Rys. 4. Zmiany napięcia powierzchniowego roztworów surfaktantu w funkcji logarytmu jego stężenia

Krytyczne stężenie micelarne znajduje się przez ekstrapolację przecięcia krzywych poniżej i powyżej CMC. W oparciu o współczynniki a i b równań prostych opisujących zależność napięcia powierzchniowego od stężenia w zakresie małych i większych stężeń można wyznaczyć dokładnie krytyczne stężenie micelarne.

Jeżeli równanie prostej szybkich zmian ma postać:

$$y_1 = a_1x + b_1 \quad (1)$$

a równanie prostej wolnych zmian postać:

$$y_2 = a_2x + b_2 \quad (2)$$

to obie proste przecinają się w punkcie odpowiadającym CMC, które wylicza się ze wzoru:

$$\text{CMC} = \frac{b_2 - b_1}{a_1 - a_2} \quad (3)$$

Jest wiele metod wyznaczania krytycznego stężenia micelnego, nie zawsze jednak prowadzą one do otrzymania jednakowych wartości CMC. Wynik pomiaru będzie zadowalający, gdy nachylenia prostych będą się dostatecznie różnić.

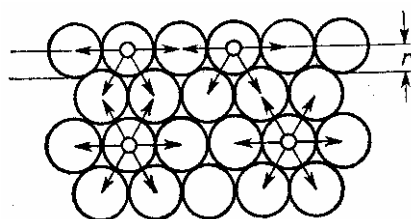
W tabeli II zestawiono wartości krytycznego stężenia micelnego dla wybranych związków powierzchniowo czynnych.

Tabela II. Krytyczne stężenia micelizacji dla niektórych związków powierzchniowo czynnych w roztworze wodnym w temperaturze 25°C

Związek	CMC [mmol·dm ⁻³]
surfaktanty anionowe	
Oktylosiarczan sodowy	134
Decylosiarczan sodowy	30
Dodecylosiarczan sodowy – SDS	8,14
Tetradecylosiarczan sodowy	2,0
Heksadecylosiarczan sodowy	2,1
Oktanosulfonian sodowy	155
Dekanosulfonian sodowy	41
Sulfobursztynian di- <i>n</i> -butylu	53
Sulfobursztynian di- <i>n</i> -heksylu	20
Sulfobursztynian di- <i>n</i> -oktylu	0,9
Laurynian sodowy	24
Mirystynian sodowy	6,9
Oleinian sodowy	1,1
Heksadecylodietoksysiarczan sodowy	0,1
Heksadecylotetraetoksysiarczan sodowy	0,08
surfaktanty kationowe	
Bromek decylotrimetyloamoniowy	68
Bromek dodecylotrimetyloamoniowy	15
Bromek tetradecylotrimetyloamoniowy	3,0
Bromek cetylotrimetyloamoniowy – CTAB	0,92
Bromek tetradecylopirydyniowy	2,9

III. 3. Napięcie powierzchniowe i metody jego pomiaru

Pomiędzy cząsteczkami lub atomami (jeżeli faza zbudowana jest z atomów) w danej fazie działają siły ogólnie zwane siłami van der Waalsa czyli są to siły kohezji. Ich zasięg wynosi kilka nm. Jeżeli tworzymy powierzchnię cieczy lub ciała stałego to cząsteczki, atomy lub jony znajdujące się na tej powierzchni będą pod działaniem niezrównoważonych sił. Wypadkowa tych sił będzie prostopadła do płaszczyzny granicznej. Powyższą sytuację ilustruje schemat na rys. 5.



Rys. 5. Warstwka powierzchniowa na granicy faz ciecz-gaz

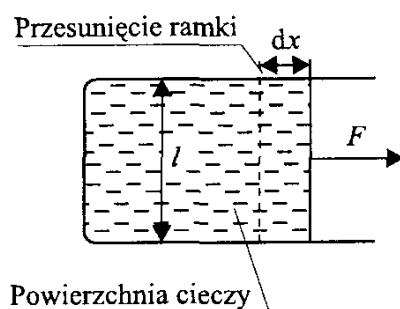
W przypadku czystych cieczy zasięg niezrównoważonych sił wynosi kilka wymiarów cząsteczek, a równowaga ustala się w ciągu milisekundy lub krócej. Proces tworzenia powierzchni przebiega dwustopniowo:

- pierwszy etap polega na rozdzieleniu cieczy (rozłupaniu ciała stałego) na dwie części z utworzeniem powierzchni, przy czym atomy lub cząsteczki pozostają na swoich miejscach,
- w drugim etapie cząsteczki w obszarze powierzchniowym przegrupowują się do położeń równowagowych.

Dla cieczy oba te etapy przebiegają równocześnie, natomiast dla ciał stałych etap drugi zachodzi powoli i powierzchnia nie jest w stanie równowagi. Na cząsteczki znajdujące się na powierzchni, których część sfer oddziaływań znajduje się w fazie gazowej (o mniejszym skupieniu cząsteczek), a pozostała część w cieczy, działają dwie siły wypadkowe, przeciwnie skierowane (do góry i do dołu). Przeważają jednak silniejsze oddziaływania ze strony cząsteczek znajdujących się w cieczy. W wyniku działania tych dwóch sił, powstaje nowa siła wypadkowa, prostopadła do powierzchni i skierowana do fazy ciekłej, powodująca wciąganie cząsteczek z warstwy górnej w głąb cieczy. Cząsteczki znajdujące się na powierzchni będą wciągane do wnętrza fazy i powierzchnia swobodna cieczy będzie wykazywać tendencję do zmniejszania się, a warstwka powierzchniowa będzie wywierać pewne ciśnienie na pozostałą ciecz. Jest to tzw. **ciśnienie powierzchniowe**.

Ponieważ pomiędzy cząsteczkami istnieją siły kohezji, to obok tych sił prostopadłych do powierzchni działa siła styczna, przeciwdziałająca jej powiększaniu. Jeżeli wyrazimy ją na jednostkę długości przekroju powierzchni to nosi ona nazwę **napięcia powierzchniowego**.

Istnienie napięcia powierzchniowego najłatwiej zaobserwować rozciągając bańkę mydlaną na drucianej ramce. Jedna krawędź ramki drucianej jest przesuwalna.



Rys. 6. Schemat drucianej ramki z mydlaną bańką

Jeżeli chcemy powiększyć powierzchnię bańki (błonki) mydlanej to należy przyłożyć pewną siłę, ponieważ błonka samoczynnie dąży do samokurczenia się. Jeżeli siłę przypadającą na jednostkę długości oznaczymy symbolem γ (lub σ) ($\gamma = F/l$), wtedy praca, którą należy wykonać, aby odciągnąć ruchomą krawędź na odległość dx wyniesie:

$$W = \gamma l dx \quad (4a)$$

lub

$$W = \gamma dA \quad (4b)$$

gdzie $dA = l dx$ wyraża zmianę wielkości powierzchni.

Utworzenie nowej powierzchni swobodnej wiąże się z wykonaniem pracy nieobjętościowej przeciwko napięciu powierzchniowemu, które działa w kierunku zmniejszenia powierzchni swobodnej. Praca ta jest ściśle związana z rozerwaniem wiązań międzycząsteczkowych w głębi fazy, gdyż utworzenie nowej powierzchni swobodnej polega na wyniesieniu na powierzchnię cząsteczek z fazy objętościowej.

W przypadku quazi-statycznego procesu izotermiczno-izobarycznego, praca ta będzie równa zmianie entalpii swobodnej ($G = f(T, p)$):

$$dG = \gamma dA \quad (5)$$

czyli

$$G^s = \gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, p, n} \quad (6)$$

a dla procesu izotermiczno-izochorycznego przyrostowi energii swobodnej ($F = f(T, V)$):

$$dF = \gamma dA \quad (7)$$

czyli

$$F^s = \gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T, V, n} \quad (8)$$

Napięcie powierzchniowe odpowiada pracy potrzebnej do utworzenia nowej powierzchni swobodnej lub inaczej przyrostowi entalpii swobodnej związanej z utworzeniem nowej powierzchni.

Wszystkie podane wyżej definicje są równoważne. Jednostkami napięcia powierzchniowego są: N/m (definicja za pomocą siły) lub J/m^2 (definicja za pomocą pracy).

Najczęściej do wyznaczania napięcia powierzchniowego cieczy stosuje się następujące metody:

1. **metoda kapilarnego wzniesienia,**
2. **metoda kropłowa** (stalagmometryczna),
3. **metoda tensjometryczna,**
4. **metoda maksymalnego ciśnienia baniek** (metoda Rebindera).

W tym miejscu omówiona zostanie jedynie metoda stalagmometryczna. Opis pozostałych metod można znaleźć w literaturze uzupełniającej.

Metoda kropłowa (stalagmometryczna)

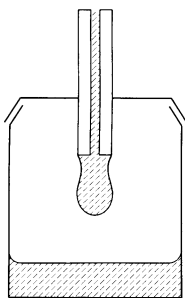
Jest to jedna z najdokładniejszych i najbardziej dogodnych metod pomiaru napięcia powierzchniowego. Polega na wyznaczeniu masy kropli (lub jej objętości) wypływającej z rurki kapilarnej stalagmometru z płaskim lub stożkowym końcem.

Istota metody stalagmometrycznej ważenia kropli polega na tym, że na końcu kapilary (stopki stalagmometru) tworzą się krople cieczy, które po osiągnięciu pewnej wielkości spadają do naczynka. Po wyciśnięciu kilku kropli naczynko z cieczą waży się, aby można było dokładnie określić ciężar pojedynczej kropli.

Podstawą do opracowania tej metody był wzór Tate'a, wiążący ciężar kropli W z napięciem powierzchniowym cieczy γ :

$$W = 2\pi r \gamma \quad (9)$$

gdzie: r – promień kapilary.



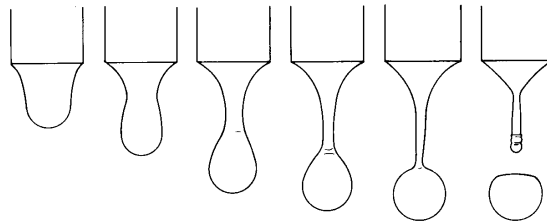
Rys. 7. Metoda stalagmometryczna ważenia kropli

W przypadku cieczy zwilżających powierzchnię stopki stalagmometru r jest promieniem stopki, natomiast dla cieczy nie zwilżających jest promieniem wewnętrznym kapilary.



Rys. 8. Wypływ kropli dla cieczy zwilżającej powierzchnię stopki stalagmometru i cieczy nie zwilżającej [H. Sonntag, *Koloidy*, PWN Warszawa, 1982, str. 48]

W rzeczywistości ciężar kropli W' jest mniejszy, co wynika z procesu formowania się kropli na końcu kapilary.



Rys. 9. Migawkowe zdjęcia spadającej kropli

[A.W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley, New York 1990, wydanie 5, str. 22]

Jak widać z rys. 9 po oderwaniu się kropli na stopce stalagmometru może pozostać nawet do 40% cieczy. Harkins i Brown wprowadzili współczynnik „ f ”, który jest funkcją promienia kapilary, objętości odrywającej się kropli v , oraz pewnej stałej a charakterystycznej dla danego stalagmometru:

$$f = f(r, a, v) \quad W' = 2\pi r\gamma f \quad (10)$$

Równocześnie $W' = m \cdot g$ (m – masa kropli), a zatem:

$$\gamma = \frac{m g}{2\pi r f} \quad (11)$$

Wielkość poprawki nie zależy tylko od danego stalagmometru, ale także od rodzaju badanej cieczy, dlatego nie można stosować tutaj pomiarów porównawczych (tj. wobec cieczy o znanym γ)¹. Jeżeli znana jest dokładnie objętość kropli v oraz jej gęstość d , to można otrzymać:

$$\gamma = \frac{m g}{2\pi r f} = \frac{v d g}{2\pi r f} \quad (12)$$

lub dla n kropli o objętości V :

$$\gamma = \frac{V d g}{2\pi r f n} \quad (13)$$

¹ Stosunek ciężarów dwóch kropli różnych cieczy można traktować jako proporcjonalny do ich napięcia powierzchniowego z dokładnością do 0.1%, jeśli zakończenie kapilary jest stożkowe.

IV. Część doświadczalna

A. Aparatura i odczynniki

1. Aparatura: stalagmometr.
2. Sprzęt: naczynka pomiarowe po 3 szt. do każdego pomiaru.
3. Odczynniki: roztwory wodne dodecylosiarczanu sodu – SDS [$C_{12}H_{25}SO_4Na$]: $5 \cdot 10^{-5}$; 10^{-4} ; $2,5 \cdot 10^{-4}$; $5 \cdot 10^{-4}$; $7,5 \cdot 10^{-4}$; 10^{-3} ; $2,5 \cdot 10^{-3}$; $5 \cdot 10^{-3}$; $7,5 \cdot 10^{-3}$; 10^{-2} ; $2,5 \cdot 10^{-2}$; $5 \cdot 10^{-2}$ M (mol/dm³).

B. Program ćwiczenia

1. Wyznaczenie wartości napięcia powierzchniowego wodnych roztworów SDS.
2. Sporządzenie wykresu zależności napięcia powierzchniowego roztworu od logarytmu ze stężenia substancji rozpuszczonej $\gamma = f(\log C)$.
3. Wyznaczenie krytycznego stężenia micelnego (CMC) na podstawie zależności $\gamma = f(\log C)$.
4. Porównanie otrzymanej wartości CMC z danymi literaturowymi.

C. Sposób wykonania ćwiczenia

1. Zważyć naczynko pomiarowe.
2. Zmierzyć napięcie powierzchniowe każdego roztworu metodą stalagmometryczną. W tym celu należy:
 - a) Bardzo dokładnie umyć stalagmometr wodą – stopkę stalagmometru zanurzyć w wodzie i przy pomocy śruby mikrometrycznej wciągnąć i wycisnąć wodę z bańki stalagmometru; czynności powtórzyć 2-krotnie.
 - b) Stopkę stalagmometru zanurzyć w badanym roztworze (zaczynając od najniższego stężenia); przepłukać stalagmometr badanym roztworem, napełniając go do ok. połowy bańki.
 - c) Napełnić ponownie stalagmometr, a następnie podstawić pod stopkę naczynko wagowe i wycisnąć trzy krople badanego roztworu, po czym zważyć ponownie naczynko z roztworem.

UWAGA !!!

ABY UNIKNĄĆ BŁĘDÓW POMIAROWYCH SPOWODOWANYCH PRZYWIERANIEM CIECZY DO STOPKI STALAGMOMETRU, WYCISKANIE JEDNEJ KROPLI NIE MOŻE TRWAĆ KRÓCEJ NIŻ JEDNĄ MINUTĘ !

Dla każdego roztworu pomiar powtórzyć **dwukrotnie**, używając za każdym razem innego naczynka pomiarowego. Jeżeli dwa pomiary znacznie różnią się między sobą to należy wykonać trzeci.

- d) Po zakończeniu pomiarów stalagmometr i naczynka przepłukać dokładnie wodą destylowaną.
- e) Wyniki pomiarów przedstawić w Tabeli:

Stężenie c [mol/dm ³]	1 pomiar		2 pomiar		3 pomiar		\overline{M}
	m_1	M_1	m_2	M_2	m_3	M_3	
$5 \cdot 10^{-5}$							
10^{-4}							
.....							

gdzie: m – masa trzech kropli, M – masa jednej kropli.

D. Opracowanie wyników

1. Znając średnią masę kropli \overline{M} policzyć objętość kropli dla każdego badanego roztworu.
2. Obliczyć napięcie powierzchniowe według wzoru zaproponowanego przez Wilkinsona do wyznaczania napięcia powierzchniowego metodą stalagmometryczną ważenia kropli²:

$$\gamma = \frac{r^2 \Delta d g}{2 x^2} \quad (14)$$

gdzie: r – promień stopki stalagmometru (0.308 cm); g – przyspieszenie ziemskie (980.7 cm/s²); Δd – różnica gęstości wody i powietrza; x – współczynnik korekcyjny, który jest funkcją ilorazu $r / \sqrt[3]{v}$, gdzie: v jest objętością pojedynczej kropli.

Wartości funkcji $x = f(r / \sqrt[3]{v})$ umieszczone są w tabeli I. Dla każdego badanego roztworu policzyć stosunek $r / \sqrt[3]{v}$, a następnie – korzystając z tabeli I, odczytać odpowiednie wartości x . Policzone wartości umieścić w tabeli:

Nr	c [mol/dm ³]	\overline{M} [g]	d [g/cm ³]	v [cm ³]	$r / \sqrt[3]{v}$	x	γ [mN/m]
1	$5 \cdot 10^{-5}$		0,9983				
2	10^{-4}		0,9983				
3	$2,5 \cdot 10^{-4}$		0,9983				
4	$5 \cdot 10^{-4}$		0,9983				
5	$7,5 \cdot 10^{-4}$		0,9983				
6	10^{-3}		0,9983				
7	$2,5 \cdot 10^{-3}$		0,9983				
8	$5 \cdot 10^{-3}$		0,9984				
9	$7,5 \cdot 10^{-3}$		0,9986				
10	10^{-2}		0,9987				
11	$2,5 \cdot 10^{-2}$		0,9993				
12	$5 \cdot 10^{-2}$		1,0003				

- a) Wykreślić przebieg zmian napięcia powierzchniowego w funkcji stężenia związku powierzchniowo czynnego $\gamma = f(\log C)$.
 - b) Wyznaczyć punkt CMC przez ekstrapolację przecięcia krzywych poniżej i powyżej CMC (równanie (3)).
3. Porównać otrzymaną wartość CMC dodecylosiarczanu sodu z danymi literaturowymi.

² M.C. Wilkinson, *J. Colloid Interface Sci.*, **40**, 14 (1972)

Tabela I. Wartości współczynników korekcyjnych „x” dla określonych wartości $r/\sqrt[3]{v}$
 [M.C. Wilkinson, *J. Colloid Interface Sci.*, **40**, 14 (1972)]

$r/\sqrt[3]{v}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.06	0.0242	0249	0256	0263	0269	0276	0283	0290	0297	0304
0.07	0311	0318	0325	0332	0340	0347	0354	0361	0368	0376
0.08	0383	0390	0398	0405	0412	0420	0427	0435	0442	0450
0.09	0457	0465	0472	0480	0487	0495	0503	0511	0518	0526
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.10	0.0534	0542	0549	0557	0565	0573	0581	0589	0597	0605
0.11	0613	0621	0629	0637	0645	0653	0661	0669	0678	0686
0.12	0694	0702	0711	0719	0727	0736	0744	0752	0761	0769
0.13	0778	0786	0795	0803	0812	0820	0829	0838	0846	0855
0.14	0864	0872	0881	0890	0898	0907	0916	0925	0934	0943
0.15	0952	0960	0969	0978	0987	0996	1005	1014	1023	1032
0.16	1042	1051	1060	1069	1078	1087	1097	1106	1115	1121
0.17	1134	1143	1152	1162	1171	1180	1190	1199	1209	1218
0.18	1218	1237	1247	1256	1266	1276	1285	1295	1304	1314
0.19	1324	1333	1343	1353	1363	1373	1382	1392	1402	1412
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.20	0.1422	1432	1442	1451	1461	1471	1481	1491	1501	1511
0.21	1521	1532	1542	1552	1562	1572	1582	1592	1603	1613
0.22	1623	1633	1644	1654	1664	1674	1685	1695	1706	1716
0.23	1726	1737	1747	1758	1768	1779	1789	1800	1810	1821
0.24	1831	1842	1853	1863	1874	1885	1895	1906	1917	1927
0.25	1938	1949	1960	1970	1981	1992	2003	2014	2025	2036
0.26	2047	2057	2068	2079	2090	2101	2112	2123	2134	2115
0.27	2156	2168	2179	2190	2201	2212	2223	2234	2246	2257
0.28	2268	2279	2290	2302	2313	2324	2334	2347	2358	2370
0.29	2381	2392	2404	2415	2427	2438	2450	2461	2473	2484
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.30	0.2496	2507	2519	2530	2542	2553	2565	2577	2588	2600
0.31	2612	2623	2635	2647	2658	2670	2682	2694	2705	2717
0.32	2729	2741	2753	2765	2776	2788	2800	2812	2824	2836
0.33	2848	2860	2872	2884	2896	2908	2920	2932	2944	2956
0.34	2968	2980	2992	3005	3017	3029	3041	3053	3065	3078
0.35	3090	3102	3114	3137	3139	3151	3163	3176	3188	3200
0.36	3213	3225	3237	3250	3262	3275	2387	3299	3312	3324
0.37	3337	3349	3362	3374	3387	3399	3412	3425	3437	3450
0.38	3462	3475	3488	3500	3513	3526	3538	3551	3564	3576
0.39	3589	3602	3615	3627	3640	3653	3666	3679	3691	3704
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.40	0.3717	3730	3743	3756	3769	3782	3795	3808	3820	3833
0.41	3846	3859	3872	3885	3898	3911	3925	3938	3951	3964
0.42	3977	3990	4003	4016	4029	4043	4056	4069	4082	4095
0.43	4108	4122	4135	4148	4161	4175	4188	4201	4215	4228
0.44	4241	4255	4268	4281	4295	4308	4322	4335	4348	4362
0.45	4375	4389	4402	4416	4429	4443	4456	4470	4483	4497
0.46	4510	4524	4538	4551	4565	4578	4592	4606	4619	4633
0.47	4647	4660	4674	4688	4702	4715	4729	4743	4757	4770
0.48	4784	4798	4812	4826	4840	4853	4867	4881	4895	4909
0.49	4923	4937	4951	4965	4979	4993	5007	5021	5035	5049
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.50	0.5063	5077	5091	5105	5119	5133	5147	5161	5175	5189
0.51	5203	5218	5232	5246	5260	5274	5288	5303	5317	5331
0.52	5345	5360	5374	5388	5403	5417	5431	5446	5460	5474
0.53	5489	5503	5517	5532	5546	5561	5575	5589	5604	5618
0.54	5633	5647	5662	5676	5691	5705	5720	5734	5749	5764
0.55	5778	5793	5807	5822	5837	5851	5866	5881	5895	5910

cd Tabeli I.

$r/\sqrt[3]{v}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.56	5925	5940	5954	5969	5984	5998	6013	6028	6043	6058
0.57	6072	6087	6102	6117	6132	6147	6162	6177	6191	6206
0.58	6221	6236	6251	6266	6281	6296	6311	6326	6341	6356
0.59	6371	6386	6401	6417	6432	6447	6462	6477	6492	6507
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.60	0.6523	6538	6553	6568	6583	6599	6614	6629	6644	6660
0.61	6675	6690	6706	6721	6736	6752	6767	6782	6798	6813
0.62	6829	6844	6859	6875	6890	6906	6921	6937	6952	6968
0.63	6983	6999	7014	7030	7046	7061	7077	7092	7108	7124
0.64	7139	7155	7171	7186	7202	7218	7234	7249	7265	7281
0.65	7297	7312	7328	7344	7360	7376	7392	7407	7423	7439
0.66	7455	7471	7487	7503	7519	7535	7551	7567	7583	7599
0.67	7615	7631	7647	7663	7679	7695	7712	7728	7744	7760
0.68	7776	7792	7809	7825	7841	7857	7873	7890	7906	7922
0.69	7939	7955	7971	7988	8004	8020	8037	8053	8070	8086
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.70	0.8102	8119	8135	8152	8168	8185	8201	8218	8235	8251
0.71	8268	8284	8301	8318	8334	8351	8367	8384	8401	8418
0.72	8434	8451	8468	8485	8501	8518	8535	8552	8569	8586
0.73	8602	8619	8636	8653	8670	8687	8704	8721	8738	8755
0.74	8772	8789	8806	8823	8840	8857	8874	8892	8909	8926
0.75	8943	8960	8977	8995	9012	9029	9046	9064	9081	9098
0.76	9116	9132	9150	9168	9185	9202	9220	9237	9255	9272
0.77	9290	9307	9325	9342	9360	9377	9395	9413	9430	9448
0.78	9466	9483	9501	9519	9536	9554	9572	9590	9607	9625
0.79	9643	9661	9679	9697	9715	9733	9751	9769	9787	9804
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.80	0.9822	9840	9858	9876	9894	9912	9930	9949	9967	9985
0.81	1.000	1.002	1.004	1.006	1.008	1.009	1.011	1.013	1.015	1.017
0.82	1.019	1.020	1.022	1.024	1.026	1.028	1.030	1.031	1.033	1.035
0.83	1.037	1.039	1.041	1.043	1.044	1.046	1.048	1.050	1.052	1.054
0.84	1.056	1.058	1.059	1.061	1.063	1.065	1.067	1.069	1.071	1.073
0.85	1.074	1.076	1.078	1.080	1.082	1.084	1.086	1.088	1.090	1.092
0.86	1.093	1.095	1.097	1.099	1.101	1.103	1.105	1.107	1.109	1.111
0.87	1.113	1.115	1.117	1.118	1.120	1.122	1.124	1.126	1.128	1.130
0.88	1.132	1.134	1.136	1.138	1.140	1.142	1.144	1.146	1.148	1.150
0.89	1.152	1.154	1.156	1.158	1.160	1.162	1.164	1.166	1.168	1.170
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.90	1.172	1.174	1.176	1.178	1.180	1.182	1.184	1.186	1.188	1.190
0.91	1.192	1.194	1.196	1.198	1.200	1.202	1.204	1.206	1.208	1.210
0.92	1.212	1.214	1.216	1.218	1.220	1.222	1.224	1.226	1.228	1.230
0.93	1.233	1.235	1.237	1.239	1.241	1.243	1.245	1.247	1.249	1.251
0.94	1.253	1.255	1.257	1.260	1.262	1.264	1.266	1.268	1.270	1.272
0.95	1.274	1.276	1.279	1.281	1.283	1.285	1.287	1.289	1.291	1.293
0.96	1.296	1.298	1.300	1.302	1.304	1.306	1.308	1.311	1.313	1.315
0.97	1.317	1.317	1.321	1.324	1.326	1.328	1.330	1.332	1.335	1.337
0.98	1.339	1.341	1.343	1.345	1.348	1.350	1.352	1.354	1.357	1.359
0.99	1.361	1.363	1.365	1.368	1.370	1.372	1.374	1.377	1.379	1.381
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.00	1.383	1.386	1.388	1.390	1.392	1.395	1.397	1.399	1.401	1.404
1.01	1.406	1.408	1.410	1.413	1.415	1.417	1.420	1.422	1.424	1.427
1.02	1.429	1.431	1.433	1.436	1.438	1.440	1.443	1.445	1.447	1.450
1.03	1.452	1.454	1.457	1.459	1.461	1.464	1.466	1.469	1.471	1.473
1.04	1.476	1.478	1.480	1.483	1.485	1.487	1.490	1.492	1.495	1.497