

Ćwiczenie nr IV-S

WYZNACZANIE SWOBODNEJ ENERGII ADSORPCJI SURFAKTANTU NA GRANICY FAZ WODNY ROZTWÓR SURFAKTANTU – POWIETRZE

I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie CMC , nadmiarowego stężenia powierzchniowego (Γ) i standardowej swobodnej energii adsorpcji ΔG_{ad}^0 na granicy faz roztwór wodny – powietrze na podstawie pomiarów napięcia powierzchniowego wodnych roztworów surfaktantu.

II. Zagadnienia wprowadzające

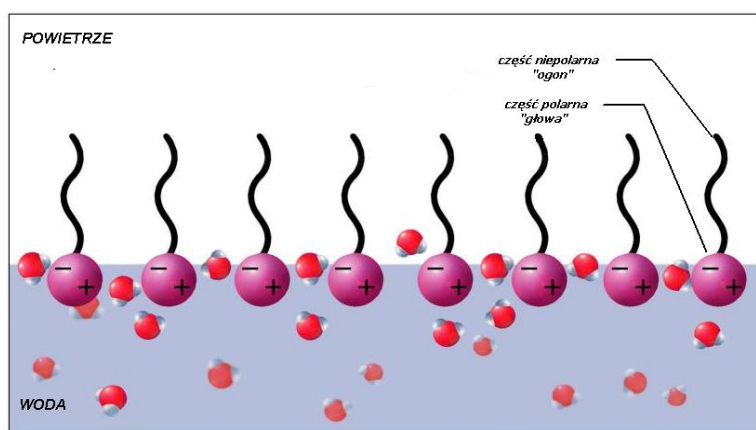
- Definicja napięcia powierzchniowego:
 - mechaniczna (poprzez siłę),
 - termodynamiczna (poprzez pracę).
- Metody pomiaru napięcia powierzchniowego:
 - metoda kapilarnego wzniesienia,
 - metoda kroplowa (stalagmometryczna),
 - metoda odrywania pierścienia (tensjometryczna),
 - metoda odrywania płytki Wilhelmy'ego,
 - metoda maksymalnego ciśnienia baniek (metoda Rebindera).
- Budowa związków powierzchniowo czynnych:
 - rodzaje grup hydrofobowych, hydrofilowych i łącznikowych,
 - położenie grup hydrofilowych i łącznikowych w cząsteczce.
- Adsorpcja na granicy faz roztwór-powietrze:
 - równanie izotermy adsorpcji Gibbsa,
 - swobodna energia adsorpcji.

Literatura obowiązuja:

- J. Ościk, „*Adsorpcja*”, PWN Warszawa, 1979, str.15–52.
- B. Jańczuk, Wykład z fizykochemii surfaktantów i biosurfaktantów.
- S. Anastasiu, E. Jelescu, „*Środki powierzchniowo czynne*”, WNT Warszawa, 1973.
- L. Hołysz, „*Ćwiczenia laboratoryjne z fizykochemii granic faz*”, Wydawnictwo UMCS, Lublin, 2000, éw. nr IX str. 131-158.
- B. Jańczuk, W. Wójcik, A. Zdziennicka, M.L.González-Martín, J.M.Bruque, *Wiadomości chemiczne*” 54, 9 - 10, 2000.

III. Część teoretyczna

Surfaktanty lub inaczej związki powierzchniowo czynne stanowią dużą grupę związków chemicznych, których cząsteczki odznaczają się dwubiegunową budową. Cząsteczka surfaktantu składa się z dwóch części o zupełnie odmiennych właściwościach: części niepolarniej i części polarnej. Dzięki swej asymetrycznej (amfifilowej) budowie surfaktanty posiadają zdolność do tworzenia micel oraz do gromadzenia się w obszarze międzyfazowym, dzięki czemu mogą zmieniać jego właściwości już przy bardzo niskich stężeniach. Cząsteczki surfaktantu wprowadzone do układu zachowują się odmiennie w stosunku do faz wchodzących w jego skład, a tworząca się warstwa adsorpcyjna na granicy faz może służyć, jako łącznik pomiędzy niemieszającymi się fazami np. woda i olej. W warstwie powierzchniowej cząsteczki związków powierzchniowo czynnych orientują się grupą hydrofilową do wody, a grupą hydrofobową do powietrza lub fazy mniej polarnej (rys. 1).



Rys. 1. Cząsteczka surfaktantu na granicy faz woda-powietrze.

Bezpośrednie określenie ilości surfaktantu zaadsorbowanego na jednostkę powierzchni na granicy faz ciecz-gaz lub ciecz-ciecz jest możliwe lecz nie zawsze daje dobre wyniki z powodu trudności w oddzieleniu obszaru międzyfazowego od fazy objętościowej. Ilość surfaktantu można wyznaczyć m.in. **metodą mikrotomową** zaproponowaną przez Mc Baina, która polega na oddzieleniu ostrzem przyrządu zwanego mikrotomem cienkiej warstwy powierzchniowej roztworu. Do badań pobiera się około 1m^2 warstewki roztworu o grubości $0,1\text{nm}$ i masie kilku gramów.

Inną metodą jest opracowana przez Salley, Dixona i współpracowników metoda wykorzystująca **wskaźniki promieniotwórcze**. W metodzie tej badaną próbkę znaczy się za pomocą izotopu ^{14}C lub ^{35}S , które emitują promieniowanie β i mierzy się promieniowanie pochodzące praktycznie od warstwy powierzchniowej.

Bardzo często ilość substancji powierzchniowo czynnej w obszarze międzyfazowym przypadającą na jednostkę powierzchni granicznej wyznacza się pośrednio z równania adsorpcji Gibbsa na podstawie pomiarów napięć międzyfazowych.

III. 1. Równanie izotermy adsorpcji Gibbsa

Najogólniejszą postać równania izotermy Gibbsa przedstawia następująca zależność:

$$d\gamma = -\sum \Gamma_i d\mu_i \quad (1)$$

Równanie to będące fundamentalnym dla wszystkich procesów adsorpcji wiąże zmiany napięcia powierzchniowego (γ) z nadmiarowym stężeniem powierzchniowym Gibbsa (nadmiarem powierzchniowym Γ) i zmianą potencjału chemicznego składników roztworu (μ).

Dla układu dwuskładnikowego równanie to przyjmuje postać:

$$d\gamma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 \quad (2)$$

Przyjmując, że składnik 1 jest obecny w roztworze w dużym nadmiarze ($\Gamma_1 = 0$) to zgodnie z założeniem Gibbsa otrzymamy:

$$d\gamma = -\Gamma_2^{(1)} d\mu_2 \quad (3)$$

gdzie indeks (1) przy Γ_2 oznacza, że $\Gamma_1 = 0$.

Z definicji potencjału chemicznego wynika, że:

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2 \quad (4)$$

gdzie μ_2^0 jest to standardowy potencjał chemiczny składnika 2 w roztworze, a a_2 jego aktywność, która równa się $X_2 \cdot f_2$ (X_2 jest to ułamek molowy składnika 2, a f_2 jest to jego współczynnik aktywności). Ułamek molowy X_2 dla roztworu dwuskładnikowego spełnia zależność:

$$X_2 = \frac{C_2}{C_1 + C_2} \quad (5)$$

gdzie C_1 i C_2 są to odpowiednio molowe stężenia składnika 1 i 2 w roztworze. Jeśli $C_2 \leq 10^{-2}$ M, wówczas $C_1 \cong \omega$ i równanie (5) przybiera postać:

$$X_2 \cong \frac{C_2}{\omega} \quad (6)$$

gdzie ω jest to liczba moli rozpuszczalnika w dm^3 .

Po podstawieniu w równaniu (4) $a_2 = X_2 \cdot f_2$ i $X_2 \cong \frac{C_2}{\omega}$ otrzymamy:

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln \frac{C_2 \cdot f_2}{\omega} \quad (7)$$

Różniczkując równania (4) i (7) (ω jest praktycznie wielkością stałą dla $C_2 \leq 10^{-2}$ M) dochodzimy do następujących zależności:

$$d\mu_2 = RTd \ln a_2 \quad (8)$$

i

$$\mu_2 = RTd \ln C_2 \cdot f_2 \quad (9)$$

Podstawienie równania (8) lub (9) do równania (3) daje:

$$d\gamma = -\Gamma_2^{(1)} RTd \ln a_2 \quad (10)$$

lub

$$d\gamma = -\Gamma_2^{(1)} RTd \ln C_2 \cdot f_2 \quad (11)$$

Z równania (10) wynika:

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{a_2}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial a_2} \right) = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln a_2} \right) \quad (12)$$

W przypadku, gdy $f_2 \approx 1$ równanie (12) przyjmuje postać:

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{C_2}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial C_2} \right) = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln C_2} \right) \quad (13)$$

Równania (12) i (13) zwane są **równaniami izotermy adsorpcji Gibbsa**. Wiążą one nadmiarowe stężenie powierzchniowe składnika 2 ($\Gamma_2^{(1)}$) ze zmianą jego aktywności lub stężenia.

Nad zastosowaniem równania Gibbsa do wyznaczania adsorpcji na granicy faz z wodnych roztworów związków powierzchniowo czynnych prowadzone są liczne badania, z których wynika, że dla surfaktantów jonowych jest ono mniej pewne niż dla surfaktantów niejonowych. Dla jonowego surfaktantu typu AB będącego mocnym elektrolitem całkowicie zdysocjowanym w wodzie na jony A^+ i B^- , równanie izotermy adsorpcji Gibbsa jest następujące:

$$d\gamma = -RT(\Gamma_{A^+} d \ln a_{A^+} + \Gamma_{B^-} d \ln a_{B^-}) \quad (14)$$

gdzie a_{A^+} i a_{B^-} jest to aktywność jonów A^+ i B^- w roztworze. Przyjmując, że $a_{A^+} = a_{B^-} = a_{AB}$ i $\Gamma_{A^+} = \Gamma_{B^-} = \Gamma_{AB}$ z równania (14) otrzymamy wyrażenie:

$$d\gamma = -2RT\Gamma_{AB} d \ln a_{AB} \quad (15)$$

W przypadku roztworów surfaktantów o stężeniu mniejszym lub równym 10^{-2} M $C_1 \cong \omega$ oraz f_{A+}, f_{B-} i $f_{AB} \cong 1$. Stąd, $a_2 \cong \frac{C_{AB}}{\omega}$ i równanie (15) przyjmuje postać:

$$\Gamma_{AB} = -\frac{1}{4,606RT} \frac{d\gamma}{d \log C_{AB}} \quad (18)$$

Znając Γ_{AB} możemy określić minimalną powierzchnię przypadającą na cząsteczkę surfaktantu w obszarze międzyfazowym, A_m :

$$A_m = \frac{1}{N\Gamma_{AB}} \quad (19)$$

gdzie: N jest to liczba Avogadro.

III. 2. Standardowa swobodna energia adsorpcji

Standardową swobodną energię adsorpcji ΔG_{ad}^0 na granicy faz woda - powietrze lub woda – ciecz apolarna można określić różnymi metodami w zależności od przyjętego układu odniesienia. Najczęściej stosowaną metodą jest metoda oparta na teorii adsorpcji Langmuira, która zakłada, że cząsteczki związku powierzchniowo czynnego nie przemieszczają się w monowarstwowym filmie powierzchniowym i nie oddziałują pomiędzy sobą. Zgodnie z tą teorią swobodna energia powierzchniowa będąca funkcją stężenia i powierzchni zajmowanej przez cząsteczkę surfaktantu w monowarstwie dana jest równaniem:

$$\frac{A_0}{A - A_0} = \frac{C_2}{\omega} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ad}^0}{RT}\right) \quad (18)$$

gdzie: A jest to powierzchnia przypadająca na cząsteczkę surfaktantu i A_0 – powierzchnia niedostępna dla danej cząsteczki na granicy faz w obecności innej cząsteczki.

De Boer uwzględniając fakt, że cząsteczki w filmie powierzchniowym są mobilne zmodyfikował równanie Langmuira (18) do następującej postaci:

$$\frac{A_0}{A - A_0} \exp\left(\frac{A_0}{A - A_0}\right) = \frac{C_2}{\omega} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ad}^0}{RT}\right) \quad (19)$$

W przypadku bardzo rozcieńczonych wodnych roztworów surfaktantów, dla których ciśnienie filmu π równe różnicy pomiędzy napięciem powierzchniowym rozpuszczalnika i

napięciem powierzchniowym roztworu wynosi od 0 do 3 mN/m, obserwuje się prostoliniową zależność π od stężenia. Swobodną energię adsorpcji można wówczas obliczyć ze wzoru:

$$\Delta G_{ad}^0 = -2.303RT \log \left(\frac{\partial \pi}{\partial C_2} \right)_{C_2 \rightarrow 0} \quad (20)$$

Równania (19) i (20) mają zastosowanie do roztworów surfaktantów o niskim stężeniu, przy którym obserwuje się małe zamiany napięcia powierzchniowego.

Rosen i Aronson do wyznaczenia ΔG_{ad}^0 dla roztworów surfaktantów proponują zastosowanie ich napięcia powierzchniowego w zakresie stężenia odpowiadającego liniowej zależności tego napięcia od logarytmu ze stężenia. Wyprowadzone przez nich równanie dla niejonowych surfaktantów ma następującą postać:

$$\Delta G_{ad}^0 = 2.303RT \log \left(\frac{C_2}{\omega} \right) - N\pi A_m \quad (21)$$

Dla surfaktantów jonowych typu AB, dla których stężenie $C_2 \leq 10^{-2}$ M ΔG_{ad}^0 spełnia równanie:

$$\Delta G_{ad}^0 = 2,303RT \left(\log \frac{C_{A^+}}{\omega} + \log \frac{C_{B^-}}{\omega} \right) - N\pi A_m \quad (22)$$

Przyjmując, że surfaktant jonowy jest całkowicie zdysocjowany na jony $C_{A^+} = C_{B^-} = C_{AB}$ równanie (22) przybiera następującą postać:

$$\Delta G_{ad}^0 = 4,606RT \log \frac{C_{AB}}{\omega} - N\pi A_m \quad (23)$$

gdzie A_m wyrażona jest w m^2 , a π jest równe różnicy pomiędzy napięciem powierzchniowym wody i napięciem powierzchniowym roztworu w mJ/m^2 .

IV Część doświadczalna

A. Aparatura i odczynniki

Aparatura: zestaw do pomiaru napięcia powierzchniowego metodą maksymalnego ciśnienia baniek.

Sprzęt:

- kolbka miarowa o pojemności 100 cm^3 – 1 szt.,
- kolbka miarowa o pojemności 25 cm^3 – 1 szt.,
- pipety miarowe o pojemności: 1, 5 i 10 cm^3 ,
- plastikowe pojemniki z nakrętkami – 12 szt.,
- zlewka o pojemności 400 cm^3 ,
- zlewka o pojemności 250 cm^3 ,
- czajnik elektryczny,
- tryskawka,
- bibuła.

Odczynniki:

- bromek cetylotrimetyloamoniowy $\text{CH}_3[(\text{CH}_2)_{15}](\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ (CTAB) – $M_{cz} = 364.46\text{ g}$
lub siarczan dodecylosodowy $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$ (SDS) – $M_{cz} = 288,4\text{ g}$ (do wyboru przez prowadzącego ćwiczenia)

B. Program ćwiczenia

1. Przygotowanie wodnych roztworów surfaktantu.
2. Wyznaczenie napięcia powierzchniowego wodnych roztworów surfaktantu metodą maksymalnego ciśnienia baniek.

C. Obsługa przyrządów

1. Zestaw Rebintera

Schemat zestawu do pomiaru napięcia powierzchniowego metodą maksymalnego ciśnienia baniek przedstawia Rys 2.

Przed przystąpieniem do pomiarów należy sprawdzić czy woda z dolnego zbiornika (7) została przelana do zbiornika górnego (6) i czy kran (8) jest zamknięty. Następnie po dokładnym umyciu naczynko pomiarowe (1) napełnić wodą destylowaną i ustawić kapilarę (2) (po dokładnym umyciu, opłukaniu i osuszeniu bibułą) w takiej pozycji by dotykała powierzchni cieczy. Następnie otworzyć kran (3) tak aby woda wydobywała się do zbiornika dolnego po jednej kropli i zamknąć kran (4).

UWAGA! W trakcie wykonywania ćwiczenia nie należy regulować szybkości wypływu wody ze zbiornika (6).



Rys. 2. Zestaw Rebintera do pomiaru napięcia powierzchniowego metodą maksymalnego ciśnienia baniek.

Przy wykonywaniu pomiaru należy doprowadzić do takiego wzrostu ciśnienia, przy którym u wylotu kapilary pojawiają się pęcherzyki gazu. W celu zachowania jednakowych warunków dla wszystkich pomiarów odczyt wysokości słupka cieczy w lewym i prawym ramieniu manometru (5) należy wykonywać, gdy poziom menisku cieczy będzie maksymalny.

Przy następnym pomiarze otworzyć kran (4), by doprowadzić do wyrównania ciśnienia w aparaturze z ciśnieniem zewnętrznym (jednakowy poziom cieczy w obu manometrach). Ponownie zamknąć kran (4), po czym doprowadzić do takiego wzrostu ciśnienia, przy którym u wylotu kapilary pojawiają się pęcherzyki gazu i odczytać różnicę poziomów cieczy w manometrze.

Δh_w i Δh_x (dla wody i badanych roztworów) równa się sumie wysokości słupów cieczy w lewym i prawym ramieniu manometru (począwszy od zera manometru).

Po zakończeniu ćwiczenia przelać wodę z dolnego zbiornika do górnego, a kapilarę dokładnie umyć wodą destylowaną.

D. Sposób wykonania ćwiczenia

1. Sporządzić roztwór wyjściowy CTAB o stężeniu $5 \cdot 10^{-3}$ M lub SDS o stężeniu $2 \cdot 10^{-2}$ M. W tym celu należy na wadze analitycznej odważyć odpowiednią odważkę, przenieść ilościowo do kolby miarowej o pojemności 100 cm^3 i dopełnić wodą destylowaną do kreski.
2. Z przygotowanego roztworu podstawowego pobrać $0,3 \text{ cm}^3$ roztworu i wlać do kolbki miarowej o pojemności 25 cm^3 , a następnie uzupełnić wodą destylowaną do kreski. Roztwór z kolbki przelać do plastikowego pojemnika oznaczonego nr 1.
3. Analogicznie przygotować następne roztwory pobierając kolejno: 0,4; 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 12,5; 15 i 20 cm^3 roztworu podstawowego surfaktantu. Pozostały roztwór podstawowy surfaktantu przelać do ostatniego pojemnika oznaczonego nr 12.

4. Posługując się zestawem Rebindera wyznaczyć różnicę poziomów cieczy w manometrze, odpowiadającą ciśnieniu niezbędnemu do wypchnięcia banieczki powietrza z kapilary dla wody destylowanej według punktów opisanych w „obsłudze przyrządu”.
5. Posługując się zestawem Rebindera wyznaczyć różnicę poziomów cieczy w manometrze, odpowiadającą ciśnieniu niezbędnemu do wypchnięcia banieczki powietrza z kapilary dla badanych roztworów. Pomiary wykonywać dla roztworów od najmniejszego do największego stężenia.
6. Po zakończeniu wszystkich pomiarów kapilarę dokładnie umyć i osuszyć. Badane roztwory surfaktantów wylać do zlewu, a kolbki i plastikowe pojemniki umyć pod bieżącą wodą i przepłukać wodą destylowaną.
7. Zmierzyć temperaturę wody w celu odczytania z tabeli I jej napięcia powierzchniowego.

E. Opracowanie wyników

1. Obliczyć stężenia przygotowanych roztworów CTAB lub SDS.
2. Odczytać napięcie powierzchniowe wody, γ_w , z Tabeli I, uwzględniając temperaturę, w której odbywały się pomiary.

Tabela I.

T [°C]	γ_w [mN/m]	T [°C]	γ_w [mN/m]
11	74,07	21	72,59
12	73,93	22	72,44
13	73,78	23	72,28
14	73,64	24	72,13
15	73,49	25	71,97
16	73,34	26	71,82
17	73,19	27	71,66
18	73,05	28	71,50
19	72,90	29	71,35
20	72,75	30	71,18

3. Obliczyć stałą k dla kapilary według wzoru:

$$k = \frac{\gamma_w}{\Delta h_w} \quad (24)$$

4. Obliczyć wartości napięcia powierzchniowego badanych roztworów surfaktantu korzystając z równania (25):

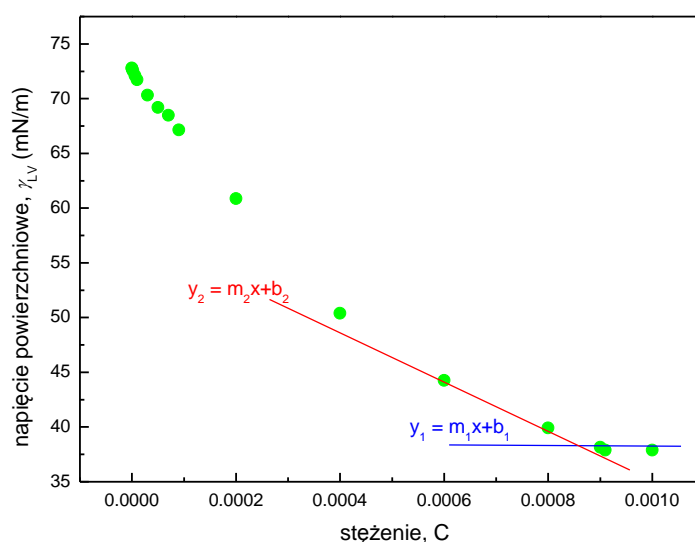
$$\gamma_x = k \Delta h_x \quad (25)$$

Otrzymane wyniki zamieścić w Tabeli II.

Tabela II.

stężenie, c [mol/dm ³]	$\log C$	Δh_x [cm]	γ_x [mN/m]

5. Sporządzić wykres zmian napięcia powierzchniowego w funkcji stężenia surfaktantu.



Rys. 3. Zależność napięcia powierzchniowego od stężenia surfaktantu.

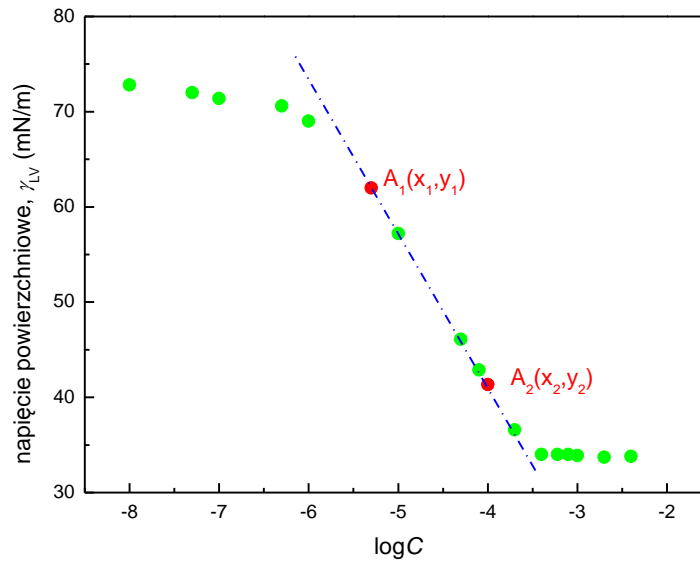
6. Metodą najmniejszych kwadratów wyznaczyć równania prostych poniżej i powyżej przewidywanego CMC. Wartość krytycznego stężenia micelizacji wyznaczyć z następującego równania (26):

$$CMC = \frac{b_2 - b_1}{m_1 - m_2} \quad (26)$$

gdzie: m_1 i m_2 są to współczynniki kierunkowe prostych, b_1 i b_2 są to wartości wyrazów wolnych.

7. Sporządzić wykres zależności napięcia powierzchniowego badanych roztworów od logarytmu ze stężenia związku powierzchniowo czynnego $y = f(\log C)$. Z prostoliniowej części wykresu $y = f(\log C)$ odpowiadającej największym zmianom napięcia powierzch-

niowego wybrać dwa dowolne punkty $A_1(x_1, y_1)$ i $A_2(x_2, y_2)$, i korzystając z równania (16) obliczyć wartość Γ_{AB} , a następnie wyznaczyć minimalną powierzchnią cząsteczki surfaktantu z równania (17).



Rys.4. Zależność napięcia powierzchniowego od log ze stężenia surfaktantu.

8. Na podstawie odpowiednich wartości stężenia i napięcia powierzchniowego dla obydwu wybranych wcześniej punktów A_1 i A_2 , obliczyć wartość standardowej swobodnej energii adsorpcji surfaktantu z równania (23) .