

Ćwiczenie nr VI-S

WYZNACZANIE SWOBODNEJ ENERGII MICELIZACJI DODECYLOSIARCZANU SODOWEGO

I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest eksperymentalne wyznaczenie krytycznego stężenia micelizacji dodecylosiarczanu sodowego metodą spektrofotometryczną oraz wyznaczenie jego swobodnej energii micelizacji.

II. Zagadnienia wprowadzające

1. Budowa związków powierzchniowo czynnych:
 - a) rodzaje grup hydrofobowych i hydrofilowych,
 - b) rodzaje grup łącznikowych,
 - c) położenie grup hydrofilowych w cząsteczce.
2. Krytyczne stężenie micelizacji surfaktantów (CMC):
 - a) rodzaje micel,
 - b) termodynamiczny opis powstawania micel,
 - c) czynniki wpływające na wartość CMC,
 - d) metody wyznaczania CMC.

Literatura obowiązuująca:

1. A. Dominguez, A. Fernandez, N. Gonzalez, E. Iglesias, L. Montenegro, *Journal of Chemical Education*, vol. 74, 10, 1997, str. 1227 – 1231.
2. B. Jańczuk, Wykład z fizykochemii surfaktantów i biosurfaktantów.
3. S. Anastasiu, E. Jelescu, „*Środki powierzchniowo czynne*”, WNT Warszawa, 1973.
4. L. Hołyś, „*Ćwiczenia laboratoryjne z fizykochemii granic faz*”, Wydawnictwo UMCS, Lublin, 2000, ćw. nr IX str. 131-158.
5. A. Zdziennicka, K. Terpiłowski, „*Wyznaczanie krytycznego stężenia micelizacji – CMC*” – Ćwiczenia z fizykochemii surfaktantów i biosurfaktantów, ćw. nr II-S.
6. M.J. Rosen „*Surfactants and Interfacial Phenomena*”, 2003.
7. R. Zieliński „*Surfaktanty, towaroznawcze i ekologiczne aspekty ich stosowania*”, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Poznaniu, 2000.
8. W. Malinka „*Zarys chemii kosmetycznej*” Volumed, Wrocław, 1999.
9. R. Zieliński „*Surfaktanty, budowa, właściwości, zastosowania*” Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Poznaniu, 2009.

III. Część teoretyczna

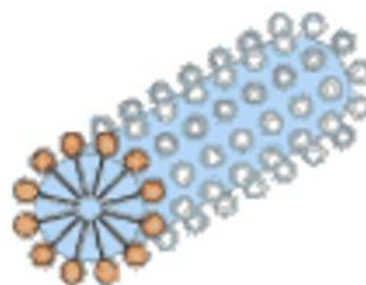
III. 1. Rodzaje micel

Powstające w roztworze micelle różnią się wielkością, liczbą i ciężarem micelarnym, a różne właściwości roztworu surfaktantu takie jak np.: lepkość czy punkt „zmętnienia” wynikają z ich kształtu. Micele mogą mieć różne struktury takie jak (rys. 1):

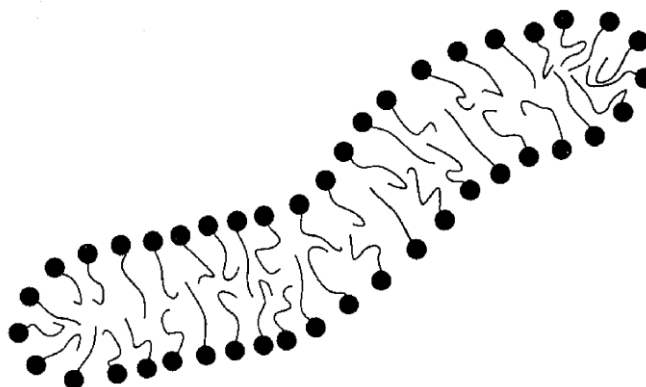
- cylindryczna,
- kulista,
- „drutopodobna”,
- płaska, dwuwarstwowa lub wielowarstwowa,
- „pęcherzykowa”,
- heksagonalna,
- w kształcie dysków,



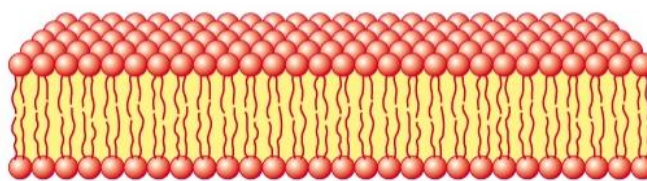
a) micela kulista



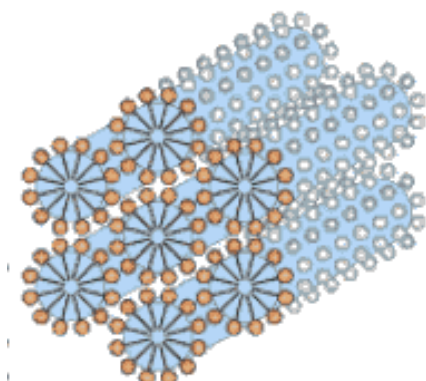
b) micela cylindryczna



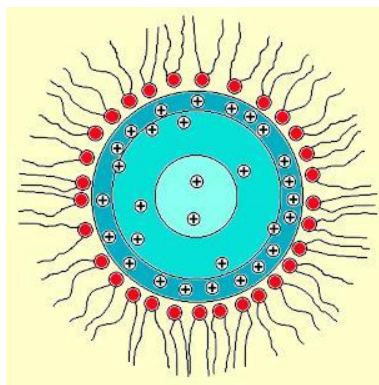
c) micela drutopodobna



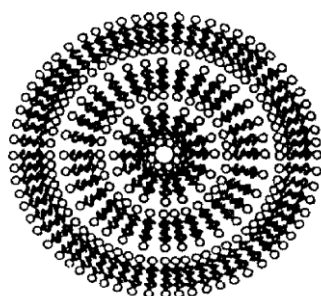
d) micela dwuwarstwowa



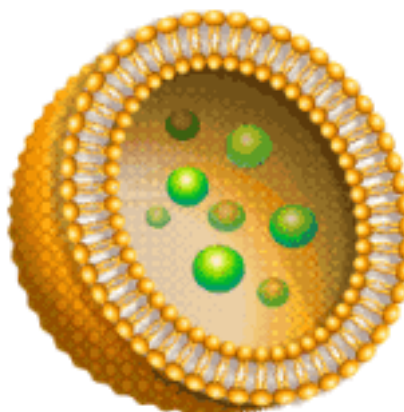
e) micela heksagonalna



f) micela odwrócona



g) „pęcherzyk”

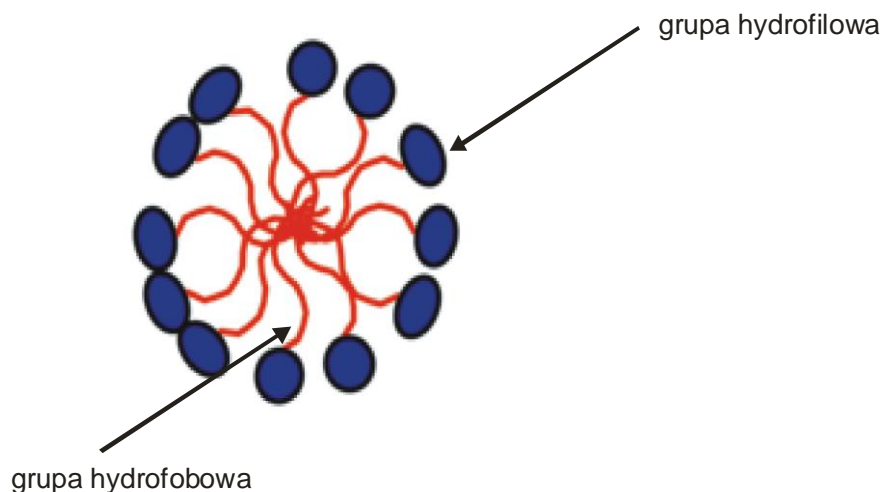


liposom

Rys. 1. Rodzaje micel.

Micelle o mniejszych rozmiarach nazywane są **mikromicelami**, zaś micelle większe **makromicelami**. Mikromiceli nie można wykryć metodami rentgenograficznymi w przeciwieństwie do makromiceli.

Jonowe micelle kuliste (bardzo dobrze przewodzące) prąd elektryczny składają się przeciętnie z 30 - 100 molekuł i mają średnicę kilku nanometrów. W micelach tych cząsteczki surfaktantów uporządkowane są w ten sposób, że ich części hydrofobowe tworzą rdzeń miceli, zaś części hydrofilowe skierowane są w kierunku fazy wodnej.

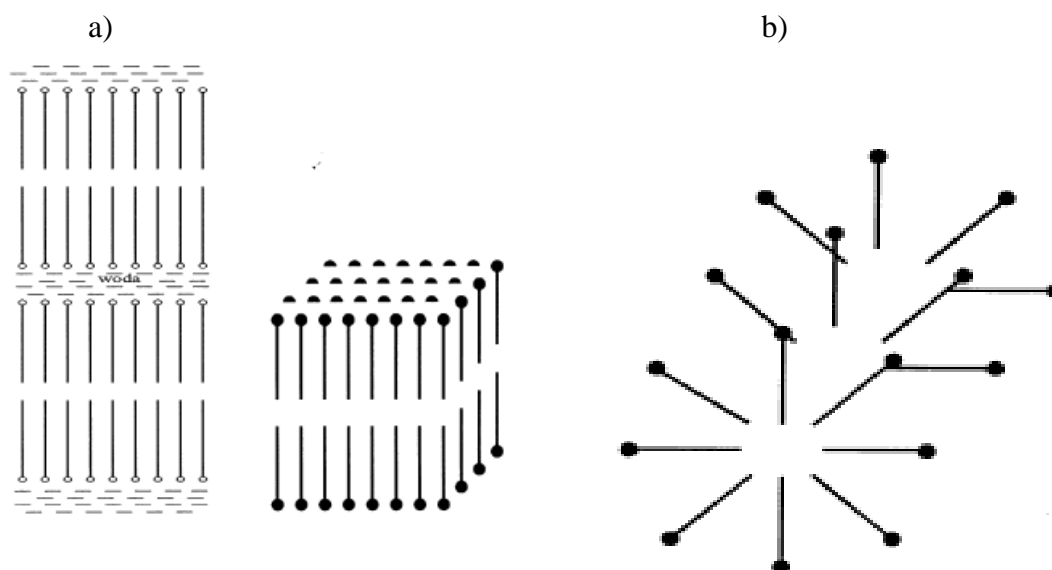


Rys. 2. Budowa miceli kulistej.

Promień wewnętrznego obszaru micel kulistych zawierający grupy hydrofobowe jest w przybliżeniu równy długości całkowite wyprostowanego łańcucha hydrofobowego. Możliwa jest penetracja do micel (poza głowami hydrofilowymi) fazy wodnej, w wyniku której powstaje obszar zhydratyzowany miceli, obejmujący poza grupą hydrofilową kilka pierwszych grup metylenowych hydrofobowego łańcucha. Stąd wynika podział wewnętrznego obszaru miceli na dwie części, tj. część, do której mogą penetrować cząsteczki wody i część gdzie taka penetracja nie zachodzi.

W rozpuszczalnikach niepolarnych powstają micelle odwrócone, w których części polarne skierowane są do wnętrza miceli, a części hydrofobowe na zewnątrz. Micela taka często zawiera kilka cząsteczek wody, które ją stabilizują.

Makromicelle mają wyższą liczbę agregacyjną i odznaczają się większym stopniem uporządkowania niż mikromicelle. Mogą one powstawać z mikromicel wskutek ich dalszej asocjacji, a ich liczba i rozmiary zwiększają się wraz ze wzrostem stężenia. Makromicelle mają strukturę płytkową (rys. 3a), która charakteryzuje się równoległym ułożeniem poszczególnych cząsteczek w równoległych warstwach oddzielonych warstwami wody. W każdej warstwie cząsteczki zorientowane są grupami hydrofilowymi na zewnątrz, a częściami hydrofobowymi w drugą stronę. Warstwy sąsiednie ułożone są częściami hydrofobowymi do siebie, a silne przyciąganie pomiędzy łańcuchami zespala je ze sobą. Powstała w ten sposób płaska podwójna warstwa cząsteczek z grupami hydrofilowymi skierowanymi na zewnątrz układa się równolegle do drugiej analogicznej podwójnej warstwy oddzielonej warstwą wodną.



Rys. 3. Schemat ułożenia cząsteczek mydła w micelach płatkowych oleinianu sodu (a) oraz postać cylindryczna miceli (b).

[S. Anastasiu, *Środki powierzchniowo czynne*, WNT, Warszawa 1973].

Podobną strukturę mają micelle „pęcherzykowe”, które mogą tworzyć surfaktanty posiadające pewne grupy strukturalne niepozwalające na ścisłe upakowanie grup hydrofobowych w miceli.

Oprócz miceli kulistej, płatkowej i pęcherzykowej stwierdzono także istnienie postaci cylindrycznej (rys. 2b). Postacie płatkowa i cylindryczna przechodzą łatwo jedna w drugą w zależności od pH, postać płatkowa jest przy tym mniej hydrofilowa.

Czynniki takie jak stężenie surfaktantu, siła jonowa, pH, temperatura oraz dodatki do fazy ciekłej związków organicznych o małych cząsteczkach mogą zmieniać rozmiar i liczbę agregacji miceli, a przez to jej kształt od postaci kulistej poprzez cylindryczną aż do warstwowej.

Strukturę miceli można przewidzieć na podstawie teorii zaproponowanej przez Israelachvili, Mitchell’a i Ninham’a, która oparta jest na geometrii różnych kształtów micelarnych i przestrzeni zajmowanych przez hydrofilowe i hydrofobowe grupy cząsteczek surfaktantów. Zgodnie z nią kształt miceli określa tzw. parametr upakowania (*packing parametr*) – $V_H / L_C A_0$ gdzie: V_H jest to objętość zajmowana przez grupy hydrofobowe w rdzeniu miceli, L_C - długość grupy hydrofobowej w rdzeniu miceli i A_0 - powierzchnia przekroju poprzecznego zajmowana przez grupę hydrofilową na granicy faz micela-roztwór. Według Tanforda objętość V_H można obliczyć z następującego równania:

$$V_H = 27,4 + 26,9N [A^3] \quad (1)$$

gdzie N jest to ilość atomów węgla w łańcuchu w rdzeniu miceli, która może się równać całkowitej liczbie atomów węgla w łańcuchu lub wynosić mniej.

Wartość A_0 zależy zarówno od struktury grupy hydrofilowej, ale także od temperatury, pH, obecności elektrolitu i innych związków dodanych do roztworu. Dodanie do roztworu

surfaktantów średnio-łańcuchowych alkoholi powoduje wzrost wartości A_0 . W przypadku surfaktantów jonowych A_0 maleje wraz ze wzrostem stężenia elektrolitu obecnego w roztworze co sprzyja zmianie kształtu miceli ze sferycznej w cylindryczną. Dla surfaktantów niejonowych wzrost temperatury może powodować zmianę kształtu miceli jeśli zachodzi wzrost dehydratacji łańcucha POE.

Gdy wartość parametru $V_H / L_C A_0$ osiąga w przybliżeniu wartość równą 1 (Tabela I) surfaktant może tworzyć micle warstwowe lub pęcherzykowe w roztworze wodnym natomiast odwrócone w rozpuszczalniku niepolarnym. Wzrost wartości $V_H / L_C A_0$ powyżej 1 powoduje, że micle odwrócone w rozpuszczalnikach niepolarnych mają tendencję do stawania się mniej asymetrycznymi i przyjmują bardziej sferyczny kształt.

Tabela I. Wartości parametru $V_H / L_C A_0$

Wartość parametru $V_H / L_C A_0$	Struktura miceli
$0 - \frac{1}{3}$	Kulista w roztworze wodnym
$\frac{1}{3} - \frac{1}{2}$	Cylindryczna w roztworze wodnym
$\frac{1}{2} - 1$	Warstwowa w roztworze wodnym
> 1	Odwrócona w rozpuszczalniku niepolarnym

W roztworach wodnych surfaktanty posiadające w swoich cząsteczkach luźno upakowane grupy hydrofilowe i długie łańcuchy hydrofobowe wykazują tendencję do tworzenia micel kulistych, podczas gdy surfaktanty o krótkich grupach hydrofobowych i małych ciasno upakowanych grupach hydrofilowych tworzą micle lamelarne lub cylindryczne.

III. 2. Termodynamiczny opis tworzenia micel

Tworzenie micel jest ważnym procesem odgrywającym dużą rolę w wielu dziedzinach przemysłowych (flotacja pianowa), biologicznych (nośniki leków) oraz życiu codziennym (detergencja). Badania wykazały, że proces ten jest samorzutny, a tym samym entalpia swobodna (ΔG) tworzenia micel powinna być ujemna. Z definicji swobodnej entalpii wiadomo:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

Jeśli ΔG jest ujemna wówczas $\Delta H - T\Delta S < 0$, a $T\Delta S > \Delta H$ i w związku z tym wkład entropowy w swobodną entalpię musi mieć dużą dodatnią wartość. Na entropię micelizacji wpływają dwa procesy:

- a) wprowadzenie do wody surfaktantu związane jest ze wzrostem uporządkowania cząsteczek wody wokół grup hydrofobowych związku powierzchniowo czynnego, który powoduje, że hydrofobowy ogon surfaktantu ma stosunkowo małą możliwość ruchu w

obecności polarnych cząsteczek wody. Procesowi temu towarzyszy ujemna zmiana entropii.

- b) w tworzących się micelach części hydrofobowe surfaktantu skierowane są do wnętrza miceli i w wyniku tego cząsteczki wody otaczające hydrofobowy ogon surfaktantu ponownie tworzą mniej uporządkowaną strukturę, w efekcie czego wzrasta entropia rozpuszczalnika.

Entropia micelizacji ma wartość dodatnią $\Delta S = S_{mic} - S_{roztworu}$ ponieważ wartość entropii układu micelnego jest większa niż roztworu, w którym nie tworzą się micelle. Zachodzące w czasie micelizacji zjawisko przyciągania się grup hydrofobowych, któremu towarzyszy wzrost entropii polarnego rozpuszczalnika nazywane jest oddziaływaniem hydrofobowym.

Ponieważ proces micelizacji zachodzi przeważnie w stałej objętości, temperaturze i pod stałym ciśnieniem możemy powiedzieć, że swobodna entalpia micelizacji równa się swobodnej energii micelizacji. Swobodna energia micelizacji jest ważnym parametrem charakteryzującym dany surfaktant, w literaturze często określanym jako ΔG . Swobodną energię micelizacji można obliczać na kilka sposobów w zależności od przyjętego układu odniesienia. Najczęściej stosuje się tzw. „*phase separation model*” oraz „*mass action model*”.

W pierwszym z wymienionych modeli przyjmuje się, że potencjał chemiczny surfaktantu w miceli w danej temperaturze jest stały i może być traktowany jako standardowy (μ_m^0). W stanie równowagi termodynamicznej pomiędzy micelami a monomerami surfaktantu potencjał ten może być wyrażony w postaci równania:

$$\mu_m^0 = \mu_1^0 + RT \ln a_1 \quad (3)$$

gdzie: μ_1^0 – standardowy potencjał chemiczny surfaktantu w postaci monomerycznej, R – stała gazowa, T – temperatura w stopniach Kelvina, a_1 – aktywność surfaktantu w roztworze.

Wiedząc, że: $a_1 = f_1 \cdot X_1$ (f – współczynnik aktywności, X – ułamek molowy surfaktantu w roztworze) z równania (3) otrzymamy następujące wyrażenie:

$$\mu_m^0 = \mu_1^0 + RT \ln f_1 \cdot X_1 \quad (4)$$

W stanie równowagi termodynamicznej różnica pomiędzy standardowym potencjałem chemicznym surfaktantu w miceli i w postaci monomerycznej w roztworze jest równa standardowej swobodnej energii micelizacji przypadającej na mol monomeru. Zatem:

$$\Delta G_m^0 = \mu_m^0 - \mu_1^0 = RT \ln f_1 \cdot X_1 \quad (5)$$

Proces micelizacji w większości przypadków zachodzi przy małych stężeniach surfaktantu, dla których $f_1 \approx 1$, stąd z równania (5) wynika, że:

$$\Delta G_m^0 = RT \ln X_1 \quad (6)$$

Jeśli X_1 jest równy ułamkowi molowemu, przy którym zachodzi proces micelizacji (X_1^{cmc}) wtedy możemy napisać:

$$X_1^{cmc} = \frac{CMC}{CMC + \omega} \quad (7)$$

gdzie CMC jest to krytyczne stężenie micelizacji wyrażone w mol/dm³, a ω liczba moli wody w 1 dm³ roztworu.

W większości przypadków krytyczne stężenie micelizacji jest mniejsze od 1×10^{-2} M i wtedy $X_1^{cmc} = CMC / \omega$, a równanie (6) sprowadza się do postaci:

$$\Delta G_m^0 = RT \ln \frac{CMC}{\omega} = RT \ln CMC - RT \ln \omega \quad (8)$$

Równanie (8) bardzo często stosowane jest w krótszej formie z pominięciem członu $RT \ln \omega$:

$$\Delta G_m^0 = RT \ln CMC \quad (9)$$

W „**mas action model**” przyjmuje się, że stan równowagi przejścia n cząsteczek surfaktantu niejonowego z postaci monomerycznej (S) w micelną (S_n) i odwrotnie ($nS \leftrightarrow S_n$) można opisać za pomocą stałej (K_m), która jest dana równaniem:

$$K_m = \frac{[S_n]}{[S]^n} \quad (10)$$

Standardowa swobodna energia przejścia surfaktantu z postaci monomerycznej w micelną wyrażona na mol ($\Delta G/n$) spełnia równanie:

$$-\Delta G_m^0 = \frac{\Delta G}{n} = \frac{RT}{n} \ln K_m = \frac{RT}{n} \ln [S_n] - RT \ln [S] \quad (11)$$

Dla wielu układów micelarnych $n > 50$ i człon $\frac{RT}{n} \ln [S_n]$ w równaniu (11) można zaniedbać i wówczas otrzymamy:

$$\Delta G_m^0 = RT \ln [S] = RT \ln X_1^{cmc} = RT \ln \frac{CMC}{\omega} = RT \ln CMC - RT \ln \omega \quad (12)$$

Pomijając człon $RT \ln \omega$ dochodzimy do równania (9).

Model „**mas action**” można również łatwo zastosować do surfaktantów jonowych. Dla surfaktantów typu AB, które dysocjują w wodzie na jony A^+ i B^- spełnione jest następujące równanie:

$$K_m = \frac{[B_n^{p-}]}{[B^-]^n [A^+]^{(n-p)}} \quad (13)$$

gdzie p jest to ilość niezwiązanych przeciwjonów (A^+) w miceli.

Standardowa swobodna energia micelizacji surfaktantu AB ściśle związana ze stałą K_m jest wyrażona poprzez równanie:

$$-\Delta G_m^0 = \frac{RT}{n} \ln \frac{[B_n^{p-}]}{[B^-]^n [A^+]^{(n-p)}} \quad (14)$$

Dla $n > 50$ można pominąć wyrażenie $\frac{RT}{n} \ln [B_n^{p-n}]$ i wówczas otrzymamy:

$$\Delta G_m^0 = \left(2 - \frac{p}{n}\right) RT \ln [B^-] = \left(2 - \frac{p}{n}\right) RT \ln x_1^{cmc} = \left(2 - \frac{p}{n}\right) RT \ln \frac{CMC}{\omega} \quad (15)$$

gdzie p/n oznacza stopień dysocjacji surfaktantu AB w miceli.

Dla wielu surfaktantów jonowych stopień dysocjacji wynosi około 0,2 i równanie (15) ma postać:

$$\Delta G_m^0 = 1,8RT \ln \frac{CMC}{\omega} \quad (16)$$

Przyjmując, że micela jest niezdysojowana i pomijając człon $\left(2 - \frac{p}{n}\right) RT \ln \omega$ otrzymujemy wyrażenie często stosowane do obliczania swobodnej energii micelizacji surfaktantów jonowych typu AB:

$$\Delta G_m^0 = 2RT \ln CMC \quad (17)$$

Funkcje termodynamiczne charakteryzujące proces tworzenia się micel można przedstawić jako sumę udziałów poszczególnych elementów strukturalnych cząsteczki surfaktantu:

$$\Delta G_m^0 = \Delta G_m^0(CH_3) + (N-1)\Delta G_m^0(CH_2) + \Delta G_m^0(HG) \quad (18)$$

gdzie $\Delta G_m^0(CH_3)$ – wkład końcowej grupy CH_3 , $\Delta G_m^0(CH_2)$ – wkład grupy metylenowej, $\Delta G_m^0(HG)$ – wkład części polarnej do zmian swobodnej energii tworzenia się micel kulistych, N – liczba atomów węgla w nierozgałęzionym łańcuchu węglowodorowym. Zakładając, że dla surfaktantów jonowych wkład elementów strukturalnych grupy polarnej tj. jonu i przeciwjonu jest addytywny równanie (18) można zapisać w następującej postaci:

$$\Delta G_m^0 = \Delta G_m^0(\text{CH}_3) + (N-1)\Delta G_m^0(\text{CH}_2) + \Delta G_m^0(+)+ \Delta G_m^0(-) \quad (19)$$

gdzie: $\Delta G_m^0(+)$ – udział kationu grupy polarnej, $\Delta G_m^0(-)$ – udział anionu grupy polarnej.

W Tabeli II zamieszczono wartości udziałów wybranych elementów strukturalnych cząsteczki jonowego związku powierzchniowo czynnego do swobodnej energii procesu tworzenia się micel.

Tabela II. Wartości udziałów wybranych elementów strukturalnych.

Element strukturalny	Temperatura [⁰ C]	Wartość udziału [kJ/mol]
grupa (CH ₂) w szeregu homologicznym C _n H _{2n+1} -OSO ₃ ⁻	25	-1,569
grupa (CH ₂) w szeregu homologicznym C _n H _{2n+1} -SO ₃ ⁻	40	-1,766
grupa (CH ₂) w szeregu homologicznym [C _n H _{2n+1} N(CH ₃) ₃] ⁺	25	-1,757
grupa (CH ₂) w szeregu homologicznym C _n H _{2n+1} -N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂ O	25	-2,059
grupa (CH ₃) końcowa	25	-3,39
-COO ⁻	25	-1,080
-OSO ₃ ⁻	25	-5,234
Na ⁺	25	1,135
K ⁺	25	0,364
Cl ⁻	25	2,646
Br ⁻	25	1,943

Dane zaczerpnięto z R. Zieliński „*Surfaktanty towaroznawcze i ekologiczne aspekty ich stosowania*” Poznań 2000

Dla pełniejszego poznania procesu micelizacji danego surfaktantu istotna jest nie tylko znajomość swobodnej energii micelizacji lecz również entalpii (ΔH_m^0) i entropii (ΔS_m^0) tego procesu.

Jeśli ΔH_m^0 jest stała w zakresie temperatur w jakich prowadzono pomiary wówczas możemy wyznaczyć standardową entropię micelizacji z następującego równania:

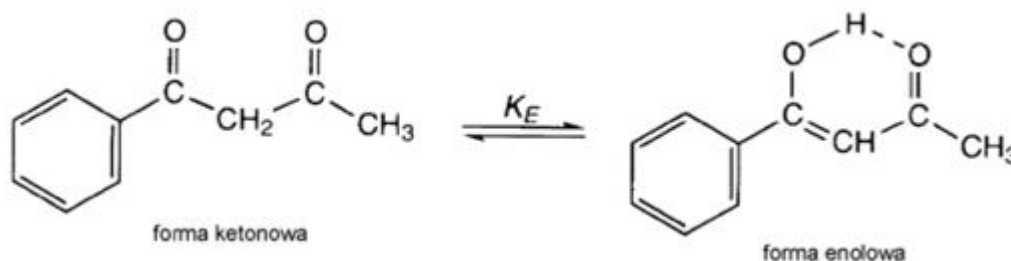
$$\frac{d\Delta G_m^0}{dT} = -\Delta S_m^0 \quad (20)$$

Natomiast jeśli entropia nie ulega zmianie w takim zakresie temperatur to otrzymamy:

$$T^2 \frac{d\frac{\Delta G_m^0}{T}}{dT} = -\Delta H_m^0 \quad (21)$$

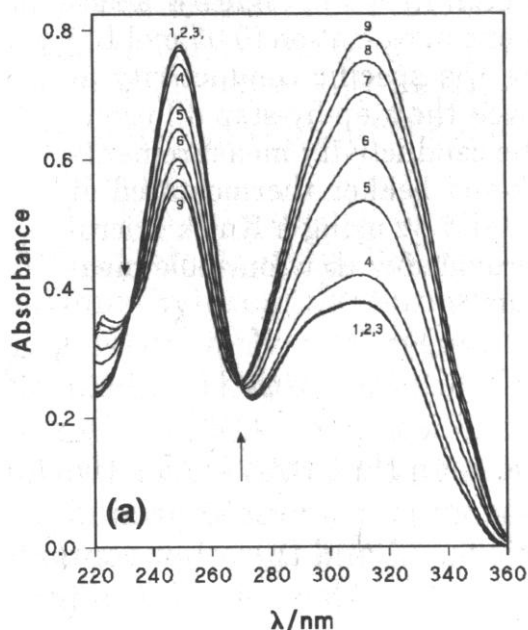
III. 3. Metody wyznaczania CMC

Do wielu metod wyznaczania krytycznego stężenia micelizacji związków powierzchniowo czynnych należy również zaliczyć między innymi **metodę spektrofotometryczną**. Stosując tą metodę do wyznaczania CMC dodecylosiarczanu sodowego korzysta się z pomiarów absorbancji w zakresie ultrafioletu wobec 1-fenylo-1,3-butadionu (BZA). BZA może występować w dwóch formach tautomerycznych: ketonowej i enolowej. W roztworze wodnym BZA występuje jako mieszanina obydwu form, forma ketonowa stanowi ok. 62,5%.



Rys. 4. Schemat przejścia BZA z formy ketonowej w enolową

Kiedy surfaktant zostanie wprowadzony do wody w ilości mniejszej niż wynosi wartość jego krytycznego stężenia micelizacji wówczas BZA obecny jest głównie w formie ketonowej. Wzrost stężenia surfaktantu do wartości CMC i wyższej powoduje tworzenie się micel oraz przejście BZA do hydrofobowego wnętrza miceli, w którym dominuje forma enolowa. Przejście BZA z formy ketonowej w wodzie do formy enolowej w miceli zachodzi gwałtownie dla stężenia równego CMC i może być śledzone przez pomiar absorbancji światła.



Rys. 5. Zależność absorpcji BZA w roztworach surfaktantu o różnym stężeniu.

A. Dominguez, A. Fernandez, N. Gonzalez, E. Iglesias, L. Montenegro, *Journal of Chemical Education*, 1997

Rysunek 5 przedstawia wpływ stężenia surfaktantu na spectrum UV-absorbancji w wodnym roztworze BZA. W roztworach rozcieńczonych poniżej *CMC* (krzywe 1 - 3) nie obserwuje się zmian w obecności surfaktantów w postaci monomerycznej. Po przekroczeniu stężenia równego *CMC* (krzywe 4 - 9) obserwuje się pik przy długości fali 250 nm wywołany obecnością formy ketonowej BZA i przy długości fali 320 nm spowodowany obecnością formy enolowej BZA.

IV. Część doświadczalna

Aparatura i odczynniki

- a) Aparatura: spektrofotometr SPECORD UV-VIS.
- b) Sprzęt:
 - kuwety kwarcowe,
 - kolbka miarowa o pojemności 10 cm^3 – 2 szt.,
 - pipeta miarowa o pojemności 2 cm^3 ,
 - pipeta pełna o pojemności $0,5\text{ cm}^3$.
- c) Odczynniki:
 - roztwór wodny 1-fenyl-1,3-butadionu (BZA),
 - wodny roztwór dodecylosiarczanu sodowego ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$): 0,1 M.

B. Program ćwiczenia

1. Sporządzić roztwory wodne dodecylosiarczanu sodowego oraz dodecylosiarczanu sodowego z BZA.
2. Zmierzyć przy pomocy spektrofotometru SPECORD UV-VIS absorbancję roztworów dodecylosiarczanu sodowego z BZA.

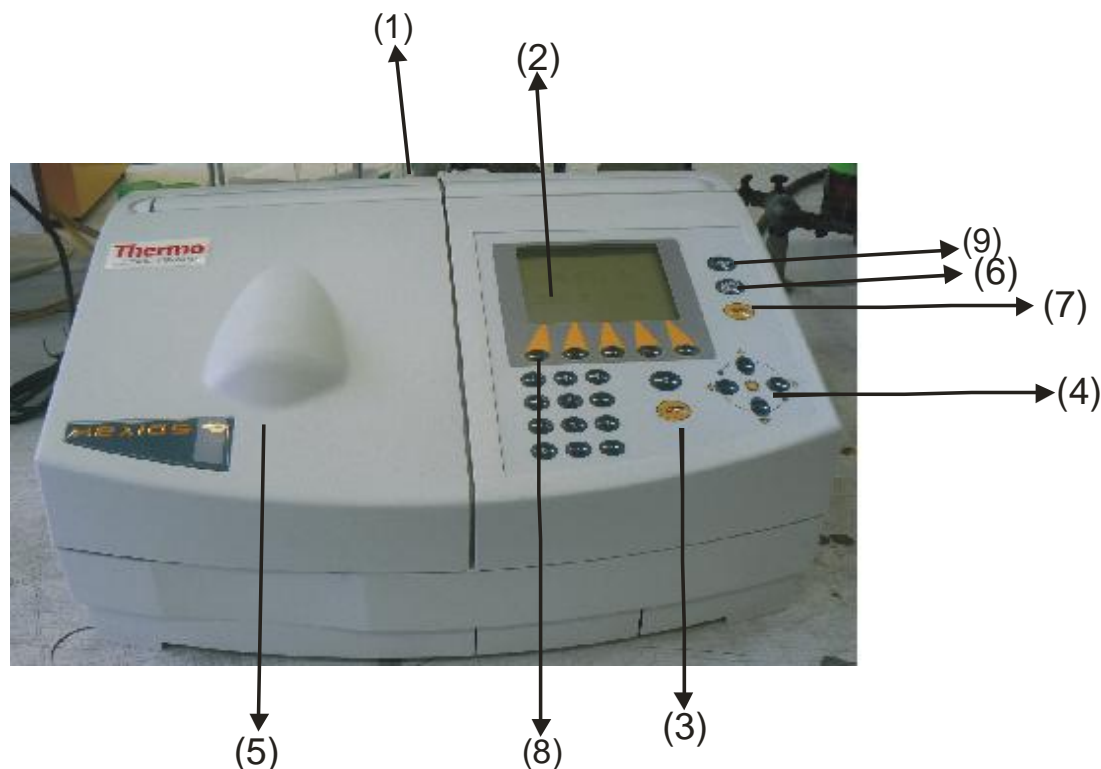
Obsługa przyrządu

Pomiar absorbancji przy użyciu spektrofotometru SPECROFOTOMETR HELIOS (rys.6)

należy wykonać następująco:

- a) włączyć przyrząd przełącznikiem (1) znajdującym się z tyłu przyrządu i odczekać około 3 min. kiedy trwa procedura testowania aparatu,
- b) na wyświetlaczu (2) za pomocą jednego z przycisków (8) wybrać **[menu]**, a następnie **[metody]** i zatwierdzić klawiszem **[enter]** (3),
- c) za pomocą strzałek (4) wybrać **[widmo BZA]** i zatwierdzić klawiszem (3),
- d) następnie należy wybrać **[wczytaj]** i również zatwierdzić klawiszem (3),
- e) gdy na wyświetlaczu aparatu zniknie napis **[aparat zajęty proszę czekać]** należy otworzyć pokrywę (5) i wstawić kuwetę z roztworem wzorcowym SDS, **UWAGA! Kuwetę należy trzymać za matowe ścianki.**
- f) po zamknięciu pokrywy aparatu nacisnąć klawisz **[zero base]** (6),
- g) po zakończeniu pomiaru i zniknięciu napisu **[aparat zajęty proszę czekać]** wyjąć kuwetę z roztworem wzorcowym i wstawić kuwetę z badanym roztworem (SDS+BZA) i nacisnąć klawisz **[run]** (7),
- h) po zakończeniu pomiaru wybrać **[pokaż wyniki]** za pomocą jednego z klawiszy (8),
- i) spisać wyniki dla odpowiednich długości fali z wyświetlacza aparatu (2),
- j) następnie kuwety przepłukać odpowiednio roztworem wzorcowym i badanym, i nalać kolejne porcje roztworów do pomiaru,
- k) zmierzyć absorbancję roztworów według punktów e – j,
- l) po wykonaniu pomiarów nacisnąć klawisz **[home]** (9) i wyłączyć aparat przełącznikiem (1),

m) kuwety i kolbki umyć pod bieżącą wodą i przepłukać wodą destylowaną.



Rys. 6. Spektrofotometr HELIOS

D. Sposób wykonania ćwiczenia

1. Przygotować roztwór wzorcowy pobierając pipetą z roztworu podstawowego dodecylosiarczanu sodowego $0,1 \text{ cm}^3$ roztworu. Wlać do kolby miarowej o pojemności 10 cm^3 oznaczonej jako **(0)** i uzupełnić wodą destylowaną do kreski. Po wykonaniu oznaczenia, przed sporządzeniem kolejnego roztworu kolbkę miarową przepłukać wodą destylowaną.
2. Przygotować roztwór badany SDS z dodatkiem BZA. W tym celu z roztworu podstawowego dodecylosiarczanu sodowego o stężeniu $0,1 \text{ M}$ pobrać pipetą $0,1 \text{ cm}^3$ roztworu i wlać do kolby miarowej o pojemności 10 cm^3 oznaczonej jako **(1)**, następnie dodać $0,5 \text{ cm}^3$ BZA i uzupełnić wodą destylowaną do kreski. Po wykonaniu oznaczenia, przed sporządzeniem kolejnego roztworu kolbkę miarową przepłukać wodą destylowaną.
3. Zmierzyć absorbancję przy pomocy spektrofotometru SPECORD UV–VIS.
4. Analogicznie jak w punkcie 1 przygotować kolejne roztwory wzorcowe pobierając z roztworu podstawowego dodecylosiarczanu sodowego odpowiednio $0,25$; $0,5$; $0,75$; 1 ; $1,25$; $1,5$; 2 oraz $2,5 \text{ cm}^3$ roztworu i wlać do kolby miarowej o pojemności 10 cm^3 **(0)** i dopełnić wodą destylowaną do kreski.
5. Przygotować kolejne roztwory do badań analogicznie jak w punkcie 3. W tym celu z roztworu podstawowego dodecylosiarczanu sodowego pobrać kolejno pipetą miarową $0,25$;

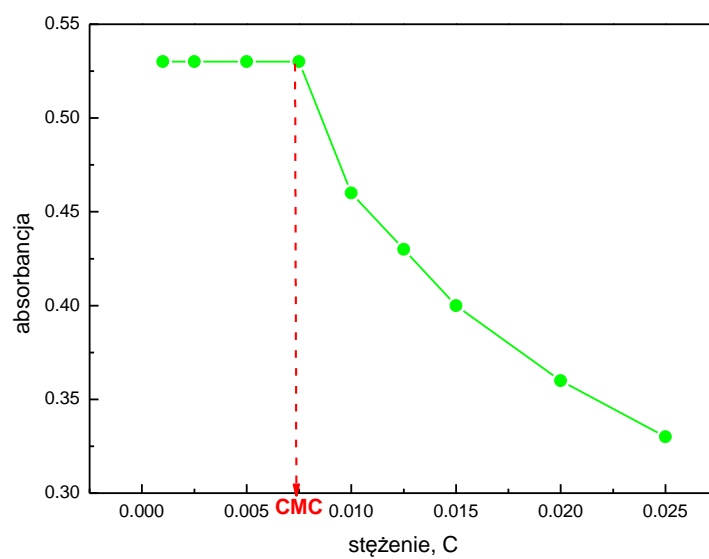
0,5; 0,75; 1; 1,25; 1,5: 2 cm³ oraz 2,5 cm³ roztworu, wlać do kolby miarowej o pojemności 10 cm³ i dodać 0,5 cm³ BZA. Roztwory uzupełnić wodą destylowaną do kreski.

UWAGA!!! Jako roztwór wzorcowy do każdego pomiaru stosować roztwór SDS o takim samym stężeniu jak w badanej próbce.

6. Po wykonaniu pomiarów roztwory wylać do zlewu, kolbki i kuwety umyć bieżącą wodą i przepłukać wodą destylowaną.

E. Opracowanie wyników

1. Obliczyć stężenia przygotowanych roztworów dodecylosiarczanu sodowego.
2. Jeśli pomiary prowadzone są przy użyciu aparatu SPECORD UV-VIS obliczyć absorbancję (A) na podstawie wysokości pików (od podstawy do maksimum pików) (1cm odpowiada 0,1 A). W przypadku prowadzenia pomiarów z wykorzystaniem aparatu HELIOS otrzymujemy bezpośrednio wartość absorbancji danego roztworu.
3. Sporządzić wykresy zależności absorbancji wyznaczonych z obydwu pików od stężenia roztworów dodecylosiarczanu sodowego.
4. W punkcie przegięcia wykresu $A = f(C)$ odczytać wartość stężenia odpowiadającego CMC .
5. Z odczytanych z wykresów wartości krytycznego stężenia micelizacji obliczyć wartość średnią CMC , a następnie podstawiając ją do wzoru (17) obliczyć wartość swobodnej energii micelizacji SDS.
6. W oparciu o równanie (19) i dane zamieszczone w Tabeli II obliczyć teoretyczną wartość swobodnej energii micelizacji i porównać z wartością otrzymaną na drodze eksperymentalnej.



Rys. 7. Zależność absorbancji od stężenia surfaktantu.