

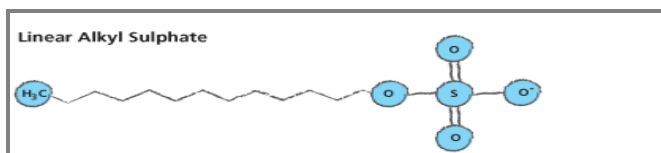
ĆWICZENIE 3

TERMODYNAMICZNY OPIS AGREGACJI SURFAKTANTÓW W ROZTWORACH WODNYCH: WYZNACZANIE CMC, ŚREDNIEJ LICZBY AGREGACJI I ROZKŁADU AGREGATÓW WG ROZMIARÓW

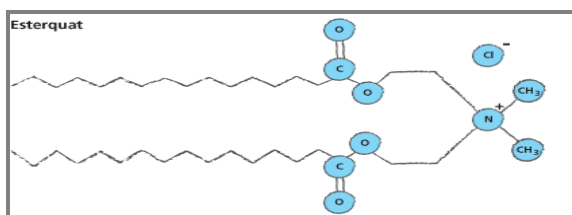
I. WSTĘP

Cząsteczki surfaktantów zbudowane są z części polarnej (tzw. głowy) wykazującej powinowactwo do wody oraz części niepolarniej (hydrofobowej) wykazującej powinowactwo do fazy olejowej. Ta dwoista natura jest przyczyną szeregu interesujących właściwości roztworów surfaktantów oraz ich specyficznego zachowania się na różnych granicach faz. Na przykład w rozcieńczonych roztworach wodnych surfaktanty tworzą agregaty, charakteryzujące się tym, że części hydrofobowe surfaktantu są w miarę możliwości odizolowane od fazy wodnej. Struktura powstających agregatów ma istotny wpływ na szereg właściwości wodnych roztworów surfaktantów takich jak ich zdolność do solubilizacji związków organicznych, lepkość, itp.

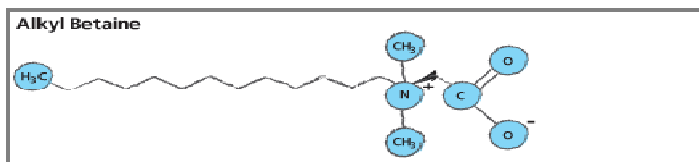
Przykłady surfaktantów:



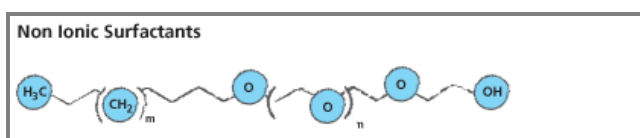
anionowy



kationowy



zwitterjonowy



niejonowy

W zależności od typu surfaktantu i właściwości roztworu (tj. temperatury, ciśnienia, mocy jonowej, obecności innych związków organicznych i nieorganicznych) mogą powstawać agregaty o różnych kształtach i rozmiarach. Zamknięte agregaty sferyczne, globularne i cylindryczne, posiadające hydrofobowe wnętrza, nazywamy micelami, zaś agregaty tworzące sferyczne dwuwarstwy, zamykające wewnątrz fazę wodną, noszą nazwę pęcherzyków.

Wybór surfaktantu tworzącego agregaty o pożądanej geometrii i wielkości wymaga wiedzy na temat wpływu struktury cząsteczki surfaktantu i właściwości roztworu na kształt i rozmiary powstających agregatów. Pierwsze prace dotyczące tego zagadnienia opublikowali około 40 lat temu Tanford [1] oraz Israelachvili, Mitchell i Ninham [2]. Tanford zaproponował wyrażenie na zmianę standardowej swobodnej energii w procesie agregacji, które w połączeniu z równaniami opisującymi określone struktury geometryczne agregatów, pozwoliło wyjaśnić dlaczego agregaty powstają i rosną ze wzrostem stężenia surfaktantu oraz dlaczego ich rozmiary są skończone, a kształt określony. Israelachvili, Mitchell i Ninham wprowadzili koncepcję parametru upakowania i wykorzystali ją w obliczeniach mających na celu przewidywanie kształtów i rozmiarów agregatów w stanie równowagi. Nie ulega wątpliwości, że prace Tanforda oraz Israelachvili'ego i współpracowników przyczyniły się w istotny sposób do rozwoju teoretycznych badań właściwości wodnych roztworów surfaktantów. Opierając się na ich pionierskich pracach, Nagarajan i Ruckenstein [3] zaproponowali w 1991 najpełniejszy pod względem termodynamicznym opis agregacji surfaktantów w roztworach wodnych, który wymaga jedynie znajomości molekularnej struktury surfaktantu i właściwości roztworu. Połączenie praw termodynamiki rządzących procesem agregacji z dokładnymi molekularnymi modelami poszczególnych wkładów do swobodnej energii agregacji pozwoliło im skonstruować teorię, która w sposób jakościowy przewiduje:

- zachowanie się surfaktantów tworzących w roztworach wodnych sferyczne lub globularne agregaty o wąskim rozkładzie rozmiarów,
- przejście od małych sferycznych agregatów do dużych polidispersyjnych agregatów o strukturze prętopodobnej,
- zachowanie się surfaktantów zawierających polimerowe głowy polarne takich jak np. szeroko stosowane niejonowe surfaktanty z łańcuchami polioksyetylenowymi,
- solubilizację cząsteczek hydrofobowych w agregatach,
- indukowane solubilizacją przejście od agregatów prętopodobnych do sferycznych,
- temperaturową zależność micelizacji i solubilizacji.

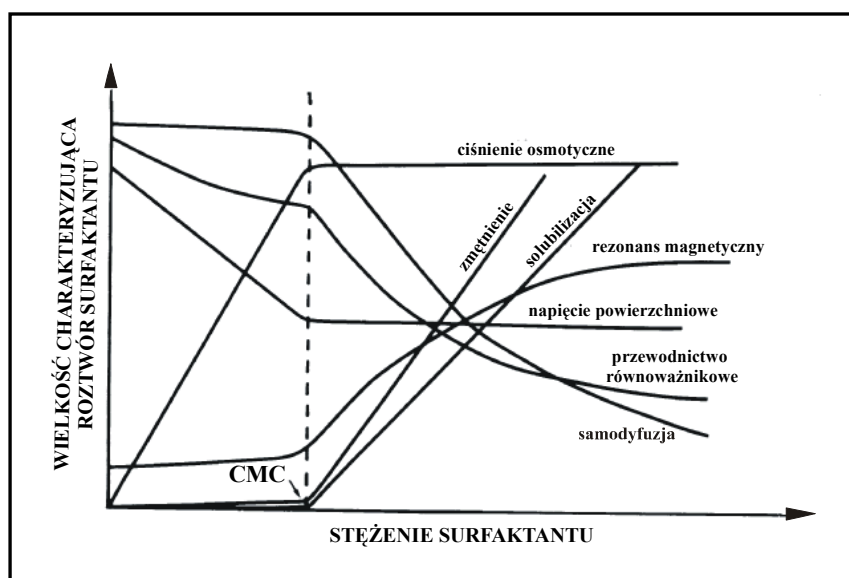
W celu zilustrowania słuszności swojej teorii, Nagarajan i Ruckenstein wykonali obliczenia dla szeregu surfaktantów obojnaczych (zwitterjonowych), niejonowych i jonowych i porównali je z danymi eksperymentalnymi pochodzącymi z ponad 20 laboratoriów na całym świecie. Zgodność ich teorii z doświadczeniem była w wielu przypadkach ilościowa, choć wystąpiły także istotne rozbieżności. Dotyczyły one przede wszystkim przewidywania temperaturowej zależności krytycznego stężenia micelizacji.

II. MCELIZACJA: KRYTYCZNE STĘŻENIE MICELIZACJI

Gdy stężenie surfaktantu w roztworze osiągnie odpowiednią wartość, jego cząsteczki agregują w micelle. Początkowo mogą one być bardzo małe i składać się z zaledwie kilku cząsteczek. Niewielki wzrost stężenia surfaktantu powoduje, iż osiągają one rozmiar optymalny, determinowany strukturą cząsteczki surfaktantu (długość łańcucha alkilowego, rodzaj głowy polarnej, itp.) oraz właściwościami roztworu. Proces micelizacji jest więc procesem samorzutnym i uprzywilejowanym termodynamicznie, co wiąże się z ujemnymi zmianami energii swobodnej Gibbsa, $\Delta G_{mic} < 0$.

Metody wyznaczania CMC

Stężenie, przy którym w roztworze tworzą się micelle, nazywamy **krytycznym stężeniem micelizacji (CMC)**. Eksperymentalnie wyznaczona wartość CMC zależy od metody jaką stosuje się do jego wyznaczania. Wyznaczanie CMC polega zazwyczaj na obserwacji zmian jednej z cech roztworu takich jak: napięcie powierzchniowe, zmętnienie, przewodnictwo równoważnikowe i inne ze zmianą stężenia surfaktantu.



Rys.1. Zależności różnych wielkości fizykochemicznych od stężenia surfaktantu.

Z rysunku 1 wynika, że różne wielkości charakteryzujące roztwór surfaktantu wykazują szczególną zależność od jego stężenia w roztworze. W tym samym wąskim przedziale stężeń surfaktantu obserwujemy gwałtowną zmianę ich przebiegu. Własności roztworu ulegają wyraźnej zmianie wskutek pojawienia się w nim agregatów surfaktantu. Aby wyznaczyć CMC stosuje się liniową ekstrapolację danych eksperymentalnych przed i po załamaniu do punktu przecięcia.

Czynniki wpływające na CMC:

- * długość łańcucha hydrofobowego surfaktantu,
- * struktura łańcucha hydrofobowego surfaktantu,
- * rodzaj i rozmiar głowy polarnej,
- * rodzaj i ładunek przeciwjonu,
- * obecność soli nieorganicznej,
- * dodatek nieelektrolitu lub związku amfifilowego do roztworu
- * temperatura
- * zmiany ciśnienia – w niewielkim stopniu wpływają na CMC.

III. CHARAKTERYSTYKA GEOMETRYCZNA AGREGATÓW SURFAKTANTÓW

W agregacie utworzonym przez cząsteczki surfaktantu możemy wyróżnić rdzeń, w którym są upakowane węglowodorowe łańcuchy surfaktantu i koronę utworzoną przez głowy polarne znajdujące się na jego powierzchni. Powierzchnia rdzenia granicząca z wodą ma charakter hydrofobowy. Zakłada się, że jeden z wymiarów hydrofobowego rdzenia agregatu nie może być większy niż długość rozciągniętego łańcucha surfaktantu, l_s . Oznacza to, że co najmniej jeden wymiar miceli powinien być mniejszy lub równy $2l_s$. Tanford [1] zaproponował aby długość rozciągniętego łańcucha surfaktantu w temperaturze 298K obliczać ze wzoru:

$$l_s = 1.50 + 1.265n_c \quad (1)$$

zaś objętość łańcucha hydrofobowego, v_s , ze wzoru:

$$v_s = v_{CH_3} + (n_c - 1)v_{CH_2} \quad (2)$$

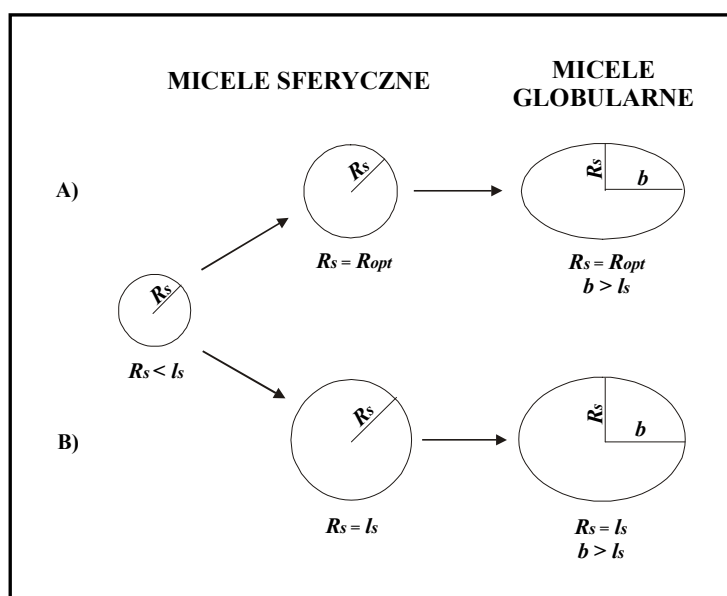
gdzie v_{CH_3} i v_{CH_2} oznaczają odpowiednio objętości grup CH_3- i $-CH_2-$ w łańcuchu hydrofobowym surfaktantu. Według Tanforda zależność tych objętości od temperatury T dobrze opisują równania:

$$v_{CH_3} = 54.6 + 0.124(T - 298) \quad (3)$$

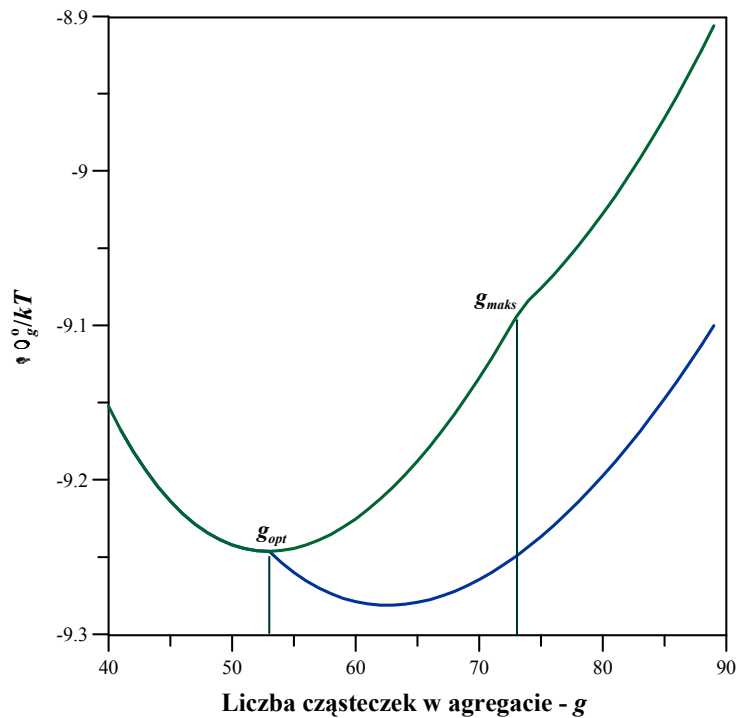
$$v_{CH_2} = 26.9 + 0.0146(T - 298) \quad (4)$$

Przyjmuje się, że micelle o małej liczbie agregacji g mają kształt sferyczny (Rys.2). Kiedy micela sferyczna osiągnie maksymalne upakowanie, czyli taką liczbę agregacji, dla której sferyczny agregat będzie miał promień nie większy niż l_s , (i jeżeli nie jest jeszcze w danych warunkach uprzywilejowane tworzenie się miceli prętopodobnej), tworzą się małe agregaty globularne, niewiele większe od największych agregatów sferycznych. Kształt

globuli otrzymujemy przez obrót elipsy wokół jednej z jej osi. Jeżeli obrót następuje wokół krótszej osi, mówimy o globulach spłaszczonych, a jeśli dokonujemy obrotu wokół dłuższej osi, otrzymujemy globule wydłużone. Według rozważań teoretycznych przeprowadzonych przez Israelachvili'ego [2], dla liczby agregacji trzy razy większej niż liczba agregacji dla największego agregatu sferycznego, przeciętna powierzchnia przypadająca na cząsteczkę w agregacie globularnym spłaszczonym jest praktycznie taka sama jak dla globuli wydłużonej. Globule są formą przejściową pomiędzy agregatami sferycznymi i agregatami prętopodobnymi. Agregaty prętopodobne tworzą się przy dużych stężeniach surfaktantu, znacznie przewyższających CMC. Przyjmuje się, że ich środkowa część jest cylindryczna, a zakończenia są częściami sfery. Powierzchnie przekroju cylindra i zakończeń mają zwykle różne średnice.



Rys.2. Wzrost miceli sferycznej i zmiana jej kształtu na globularny przy A) R_s równym optymalnej długości promienia miceli sferycznej, R_{opt} , która odpowiada minimum swobodnej energii micelizacji dla agregatów sferycznych, $R_{opt} \leq l_s$, B) R_s równym długości rozciągniętego łańcucha surfaktantu, l_s .



Rys.3. Zależność standardowej energii micelizacji $\Delta\mu_g^0$ od liczby agregacji g . Krzywa zielona odpowiada założeniu, że przejście od miceli sferycznej do globularnej ma miejsce przy $R_s = l_s$ (g_{maks} odpowiada największej możliwej miceli sferycznej), a krzywa granatowa – założeniu, że micelle globularne zaczynają się tworzyć, gdy $R_s = R_{opt}$ (g_{opt} odpowiada miceli sferycznej, dla której $\Delta\mu_g^0$ osiąga minimum).

Micelle sferyczne

Promień rdzenia hydrofobowego miceli sferycznej, R_s , jest mniejszy lub równy l_s . Całkowitą objętość rdzenia hydrofobowego agregatu, V_g , oraz jego pole powierzchni, A_g , dla micel sferycznych zbudowanych z g cząsteczek surfaktantu obliczamy z równań:

$$V_g = 4\pi R_s^3 / 3 = g v_s \quad (5)$$

$$A_g = 4\pi R_s^2 = g a \quad (6)$$

gdzie v_s oznacza objętość łańcucha hydrofobowego cząsteczki surfaktantu, zaś a jest polem powierzchni hydrofobowego rdzenia przypadającym na jedną cząsteczkę. W dalszych rozważaniach będziemy wykorzystywać także powierzchnię rdzenia przypadającą na cząsteczkę surfaktantu, a_δ , określoną w odległości δ od powierzchni rdzenia hydrofobowego miceli. Pole powierzchni agregatu w odległości δ od powierzchni rdzenia hydrofobowego $A_{g\delta}$ wynosi:

$$A_{g\delta} = 4\pi(R_s + \delta)^2 = g a_\delta \quad (7)$$

Parametr P , który określa upakowanie cząsteczek w agregacie, definiowany jest równaniem [3]:

$$P = V_g / A_g R_s = v_s / a R_s \quad (8)$$

Parametr ten decyduje o wartości swobodnej energii deformacji łańcucha surfaktantu w rdzeniu miceli. Dla agregatów sferycznych, dla których $R_s = l_s$, $P=1/3$. (Należy zauważyć, że analogiczny geometryczny parametr upakowania zdefiniowany przez Israelachvili'ego jako v_s/al_s będzie zawsze dla micel sferycznych mniejszy lub równy $1/3$ [3]).

Micelle globularne

Dla globul wydłużonych, których krótsza oś ma długość $R_s \leq l_s$ a dłuższa b , mimośród E wynosi:

$$E = [1 - (R_s / b)^2]^{1/2} \quad (9)$$

Całkowita objętość hydrofobowego rdzenia agregatu dana jest jako:

$$V_g = 4\pi R_s^2 b / 3 = g v_s \quad (10)$$

a jego całkowita powierzchnia:

$$A_g = 2\pi R_s^2 \left[1 + \frac{\sin^{-1} E}{E(1-E^2)^{1/2}} \right] = g a \quad (11)$$

Pole powierzchni agregatu w odległości δ od powierzchni rdzenia hydrofobowego $A_{g\delta}$ obliczymy z równania:

$$A_{g\delta} = 2\pi (R_s + \delta)^2 \left[1 + \frac{\sin^{-1} E_\delta}{E_\delta (1-E_\delta^2)^{1/2}} \right] = g a_\delta \quad (12)$$

gdzie E_δ oznacza mimośród w odległości δ od rdzenia hydrofobowego:

$$E_\delta = \left[1 - \left(\frac{R_s + \delta}{b + \delta} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (13)$$

Gdyby agregat globularny miał kształt kuli, to promień tej kuli, R_{eq} , wyniósłby:

$$R_{eq} = (3V_g / 4\pi)^{1/3} \quad (14)$$

Współczynnik upakowania dla agregatu globularnego jest dany jako:

$$P = V_g / A_g R_s = v_s / aR_s \quad (15)$$

Dla globul parametr upakowania P jest zawsze większy od $1/3$. Do obliczania P używany jest promień R_s , nie R_{eq} . Wiąże się to z założeniem, że promień miceli nie może być większy niż długość łańcucha $R_s = l_s$. Współczynnik upakowania P występuje w wyrażeniu na swobodną energię deformacji łańcucha.

IV. TERMODYNAMIKA PROCESU MICELIZACJI

Termodynamiczny opis procesu micelizacji

Wyjściowy roztwór surfaktantu jest roztworem wieloskładnikowym, złożonym z cząsteczek wody, pojedynczo zdyspergowanych cząsteczek surfaktantu i agregatów surfaktantu wszystkich możliwych rozmiarów i kształtów, traktowanych jako indywidualne struktury. Stanem standardowym wody jest stan czystej cieczy, zaś stanem standardowym dla wszystkich pozostałych składników jest roztwór nieskończenie rozcieńczony. Z warunku minimum energii swobodnej Gibbsa dla roztworu w stanie równowagi wynika następująca relacja:

$$\mu_g = g\mu_1 \quad (16)$$

gdzie μ_g oznacza potencjał chemiczny agregatu, a μ_1 – potencjał chemiczny monomeru. Wzór ten możemy zapisać jako:

$$\mu_g^o + kT \ln X_g = g[\mu_1^o + kT \ln X_1] \quad (17)$$

W powyższym równaniu μ_g^o oznacza standardowy potencjał chemiczny agregatu składającego się z g cząsteczek surfaktantu, μ_1^o oznacza standardowy potencjał chemiczny monomeru, X_g - ułamek molowy agregatów o rozmiarze g w roztworze, X_1 - ułamek molowy monomeru w roztworze, k jest stałą Boltzmanna, a T temperaturą wyrażoną w K. Relacja powyższa mówi, że potencjał chemiczny cząsteczki surfaktantu w stanie pojedynczo zdyspergowanym równy jest potencjałowi chemicznemu przypadającemu na cząsteczkę wewnątrz agregatu. Relację tę możemy zapisać w formie równania określającego rozkład rozmiarów agregatów:

$$X_g = X_1^g \exp\left(-\frac{\mu_g^o - g\mu_1^o}{kT}\right) = X_1^g \exp\left(-\frac{g\Delta\mu_g^o}{kT}\right) \quad (18)$$

gdzie $\Delta\mu_g^o$ stanowi różnicę standardowych potencjałów chemicznych cząsteczki surfaktantu znajdującej się w agregacie o rozmiarze g i pojedynczo zdyspergowanej cząsteczki surfaktantu.

Z równania (18) można obliczyć przeciętny rozmiar agregatu korzystając z definicji:

$$g_n = \frac{\sum gX_g}{\sum X_g} \quad (19)$$

$$g_w = \frac{\sum g^2 X_g}{\sum gX_g} \quad (20)$$

gdzie g_n i g_w oznaczają liczbową i masową przeciętną liczbę agregacji. **Można przyjąć, że CMC jest wartością stężenia monomeru surfaktantu, przy którym stężenia pojedynczo zdyspergowanych cząsteczek surfaktantu i surfaktantu w formie agregatów są sobie równe, mianowicie $X_I = \sum gX_g = X_{cmc}$.**

Wkłady do swobodnej energii micelizacji

Z uwagi na to, że roztwory surfaktantów są roztworami rozcieńczonymi, przyjmuje się powszechnie, że oddziaływania pomiędzy różnymi formami surfaktantu w roztworze można zaniedbać. Oddziaływania surfaktantu z wodą są uwzględnione poprzez dobór nieskończenie rozcieńczonego roztworu jako stanu standardowego.

Dla założonej geometrii agregatu można wyprowadzić wyrażenia na różnicę standardowej swobodnej energii cząsteczki surfaktantu w agregacie i w stanie pojedynczo zdyspergowanym w roztworze. Tę różnicę tworzą następujące wkłady [3]:

- * wkład związany z przejściem łańcucha surfaktantu z roztworu do wnętrza miceli, $(\Delta\mu_g^o)_{tr}$,
- * wkład związany z deformacją łańcucha w rdzeniu hydrofobowym, $(\Delta\mu_g^o)_{def}$,
- * wkład związany z utworzeniem się granicy faz rdzeń agregatu/roztwór $(\Delta\mu_g^o)_{int}$,
- * wkład związany z oddziaływaniami sterycznymi głów $(\Delta\mu_g^o)_{ster}$,
- * wkład związany z oddziaływaniami elektrostatycznymi głów jonowych $(\Delta\mu_g^o)_{jon}$ lub dipoli $(\Delta\mu_g^o)_{dipol}$.

Całkowita swobodna energia micelizacji jest sumą powyższych wkładów:

$$\Delta\mu_g^o = (\Delta\mu_g^o)_{tr} + (\Delta\mu_g^o)_{def} + (\Delta\mu_g^o)_{int} + (\Delta\mu_g^o)_{ster} + (\Delta\mu_g^o)_{jon} \text{ (lub } (\Delta\mu_g^o)_{dipol} \text{)} \quad (21)$$

Swobodna energia przejścia łańcucha surfaktantu z roztworu do wnętrza miceli $(\Delta\mu_g^o)_{tr}$

Podczas agregacji, hydrofobowy łańcuch surfaktantu przechodzi z roztworu, gdzie kontaktował się z wodą, do hydrofobowego rdzenia agregatu. By oszacować odpowiadającą temu przejściu zmianę energii swobodnej, zakłada się, że rdzeń agregatu składający się z łańcuchów węglowodorowych surfaktantu zachowuje się jak ciekły węglowodór.

Na podstawie danych eksperymentalnych dotyczących temperaturowej zależności rozpuszczalności węglowodorów gazowych (od metanu do oktanu) w wodzie, wyznaczono następujące standardowe energie swobodne przejścia z fazy wodnej (*aq*) do fazy gazu idealnego:

$$(\Delta\mu^{\circ} / kT)(aq \rightarrow gaz) = 3.61 \ln T + 1326/T - 25.3 \quad \text{dla grupy } \text{CH}_3\text{—} \quad (22)$$

$$(\Delta\mu^{\circ} / kT)(aq \rightarrow gaz) = 19.84 \ln T + 7361/T - 142.8 \quad \text{dla grupy } \text{—CH}_2\text{—} \quad (23)$$

W powyższych relacjach temperatura T jest wyrażona w Kelvinach. Zależności temperaturowe (22) i (23) dobrze opisują nie tylko rozpuszczalność węglowodorów w wodzie, ale także pozwalają obliczyć dokładne wartości innych wielkości termodynamicznych takich jak ciepło właściwe, zmiany entalpii oraz entropii dla heksanu, heptanu i oktanu.

Zmianę standardowej energii swobodnej związaną z przejściem węglowodoru ze stanu gazu idealnego przy ciśnieniu 1atm do stanu czystej cieczy można obliczyć z równania:

$$(\Delta\mu^{\circ} / kT)(gaz \rightarrow ciecz) = \ln p \quad (24)$$

gdzie p jest ciśnieniem pary, wyrażonym w atmosferach. Z równania (24) otrzymano następujące wkłady do energii swobodnej przejścia ze stanu gazowego do ciekłego, odpowiednio, dla grupy $\text{CH}_3\text{—}$:

$$(\Delta\mu^{\circ} / kT)(gaz \rightarrow ciecz) = 2,24 \ln T - 430/T - 10,85 - 0,0056T \quad (25)$$

i dla grupy $\text{—CH}_2\text{—}$:

$$(\Delta\mu^{\circ} / kT)(gaz \rightarrow ciecz) = -16,46 \ln T - 3297/T + 98,67 + 0,02595T \quad (26)$$

Zmianę swobodnej energii przy przejściu łańcucha węglowodorowego z fazy wodnej do fazy ciekłego węglowodoru wewnątrz miceli można obliczyć przez dodanie różnic energii swobodnych wyznaczonych dla dwóch procesów opisanych powyżej. W ten sposób otrzymujemy następujące wkłady do energii swobodnej:

$$(\Delta\mu_g^{\circ})_{tr(\text{CH}_3)} / kT = 5.85 \ln T + 896/T - 36.15 - 0.0056T \quad \text{dla grupy } \text{CH}_3\text{—} \quad (27a)$$

$$(\Delta\mu_g^{\circ})_{tr(\text{CH}_2)} / kT = 3.38 \ln T + 4064/T - 44.13 + 0.02595T \quad \text{dla grupy } \text{—CH}_2\text{—} \quad (27b)$$

Po zsumowaniu wkładów dla wszystkich grup wchodzących w skład łańcucha węglowodorowego surfaktantu otrzymujemy wkład do energii swobodnej przejścia łańcucha surfaktantu z roztworu do wnętrza miceli

$$(\Delta\mu_g^o)_{tr} = (\Delta\mu_g^o)_{tr(CH_3)} + (n_c - 1)(\Delta\mu_g^o)_{tr(CH_2)} \quad (28)$$

Wkład ten może się różnić od wkładu rzeczywistego, ponieważ rdzeń agregatu różni się właściwościami od ciekłego węglowodoru.

Swobodna energia deformacji łańcucha surfaktantu $(\Delta\mu_g^o)_{def}$

Wewnątrz rdzenia agregatu zakłada się jednolitą gęstość łańcuchów, podobnie jak w ciekłym węglowodorze. Łańcuch surfaktantu nie jest jednak w stanie identycznym jak w ciekłym węglowodorze. Spowodowane jest to tym, że jeden koniec łańcucha węglowodorowego łączy się z głową polarną i pozostaje przy powierzchni woda/agregat, zaś drugi koniec łańcucha zakończony grupą CH₃— zajmuje dowolną pozycję w objętości rdzenia agregatu. Łańcuchy są miejscowo zdeformowane aby zapewnić jednakowe ich upakowanie i jednolitą gęstość w całej objętości rdzenia. W konsekwencji otrzymujemy dodatni wkład do energii swobodnej, związany z konformacyjnym skręceniem łańcucha surfaktantu, tzw. swobodną energią deformacji. Można ją uzyskać przez obliczenie całki z lokalnej energii deformacji po całej objętości agregatu. Energia swobodna jest funkcją liczby agregacji. Wyrażenie na wkład deformacyjny do swobodnej energii micelizacji dla micel sferycznych przyjmuje postać:

$$\frac{(\Delta\mu_g^o)_{def}}{kT} = \frac{9P\pi^2}{80} \frac{R_s^2}{NL^2} \quad (29)$$

L - liniowy wymiar segmentu około 4.6 Å, odpowiadający 3.6 grupom -CH₂-.

L² - powierzchnia przekroju łańcucha polimetylenowego

Łańcuch surfaktantu zawiera n_c-1 grup —CH₂— i końcową grupę CH₃—, które tworzą N segmentów, gdzie N = (n_c+1)/3.6.

P – parametr upakowania

Ta sama relacja jest stosowana także w odniesieniu do micel globularnych.

Swobodna energia międzyfazowa granicy faz rdzeń agregatu/woda

$$(\Delta\mu_g^o)_{int}$$

Kiedy tworzy się agregat micelarny, powstaje nowa granica faz pomiędzy hydrofobowym rdzeniem, zawierającym łańcuchy surfaktantu i otaczającym ośrodkiem wodnym. Energia swobodna związana z utworzeniem tej granicy faz i powstaniem makroskopowego napięcia międzyfazowego dana jest równaniem:

$$\left(\Delta\mu_g^o\right)_{\text{int}} / kT = \left(\sigma_{\text{agg}} / kT\right)(a - a_o) \quad (30)$$

W powyższym równaniu σ_{agg} oznacza makroskopowe napięcie powierzchniowe na granicy faz rdzeń agregatu/woda, a oznacza wielkość powierzchni rdzenia hydrofobowego przypadającą na cząsteczkę surfaktantu (Równ.6), zaś a_o oznacza wielkość powierzchni rdzenia, ekranowaną przed kontaktem z wodą przez polarną głowę surfaktantu.

Napięcie powierzchniowe na granicy faz rdzeń agregatu/woda, σ_{agg} , można uważać za równe napięciu powierzchniowemu σ_{sw} występującemu na granicy faz pomiędzy alifatycznym węglowodorem o tym samym ciężarze cząsteczkowym co łańcuch surfaktantu (s) i wodą (w). Napięcie międzyfazowe σ_{sw} można obliczyć znając napięcia powierzchniowe alifatycznego łańcucha surfaktantu (σ_s) i wody (σ_w) z zależności:

$$\sigma_{\text{sw}} = \sigma_s + \sigma_w - 2.0\psi(\sigma_s\sigma_w)^{1/2} \quad (31)$$

gdzie ψ jest stałą o wartości około 0.55. Dla węglowodorów alifatycznych napięcie powierzchniowe σ_s wykazuje słabą zależność od długości łańcucha węglowodorowego, zaś jego pochodna po temperaturze - od długości łańcucha i od temperatury. Stwierdzono, że

$$\partial\sigma_s / \partial T = -0.098 \text{ dyn} / (\text{cmK}) \quad (32)$$

Z danych eksperymentalnych dla alifatycznych węglowodorów w temperaturze 293K i z powyższej zależności temperaturowej napięcia powierzchniowego, otrzymano wyrażenie na napięcie powierzchniowe σ_s w postaci:

$$\sigma_s = 35.0 - 325M^{-2/3} - 0.98(T - 298) \quad (33)$$

gdzie M jest masą cząsteczkową łańcucha surfaktantu, temperatura T wyrażona jest w stopniach Kelvina, a σ_s jest napięciem powierzchniowym wyrażonym w dynach (1 dyna = 10^{-5} N) na centymetr. Równanie (33) przewiduje wartości napięcia z dokładnością do 2%.

Zależność napięcia powierzchniowego wody (w dynach na centymetr) od temperatury ma postać:

$$\sigma_w = 72.0 - 0.16(T - 298) \quad (34)$$

gdzie temperatura wyrażona jest w stopniach Kelvina.

Powierzchnia a_o , która występuje w równaniu (30) zależy od stopnia w jakim głowa polarna ekranuje powierzchnię przekroju łańcucha surfaktantu. Wspomnieliśmy już podczas definiowania modelu siatkowego rdzenia agregatu, że rozmiar sieci L jest związany z typowym rozmieszczeniem cząsteczek alkanu w stanie ciekłym. Taka definicja wymiaru sieci oznacza, że L^2 odpowiada powierzchni przekroju łańcucha surfaktantu. Ta powierzchnia jest ekranowana całkowicie przed kontaktem z wodą, jeśli głowy polarne mają powierzchnię przekroju a_p większą niż L^2 . Dla takich surfaktantów przyjmuje się, że a_o równe jest L^2 . Jeżeli powierzchnia przekroju grupy polarnej a_p jest mniejsza niż L^2 ,

wtedy osłania ona tylko część powierzchni przekroju łańcucha przed kontaktem z wodą. W tym przypadku przyjmuje się a_o równe a_p .

Swobodna energia oddziaływań jonowych głów surfaktantu $(\Delta\mu_g^o)_{jon}$

Surfaktanty jonowe posiadają naładowane głowy znajdujące się przy powierzchni miceli, co jest przyczyną oddziaływań elektrostatycznych. Obliczenie teoretyczne tych oddziaływań jest skomplikowane, ponieważ należy wziąć pod uwagę dużą liczbę czynników takich jak: rozmiar, kształt i orientacja naładowanych grup, wartość stałej dielektrycznej w miejscu, gdzie są one ulokowane, występowanie warstwy Sterna, efekty nieciągłości ładunku, itp. Szczegółowe wyprowadzenie wzoru na energię swobodną oddziaływań jonowych głów surfaktantu można znaleźć w literaturze [3]. Efektem końcowym jest wyrażenie:

$$(\Delta\mu_g^o)_{jon} / kT = 2[\ln(s/2 + \{1 + (s/2)^2\}^{1/2}) - (2/s)(\{1 + (s/2)^2\}^{1/2} - 1) - (2/s)(\{1 + (s/2)^2\}^{1/2} - 1) - (2c/\kappa s) \ln(1/2 + (1/2)\{1 + (s/2)^2\}^{1/2})] \quad (35)$$

gdzie

$$s = 4\pi e^2 / \epsilon \kappa a_\delta kT \quad (36)$$

a_δ oznacza wielkość powierzchni w odległości δ od hydrofobowego rdzenia, przypadającą na pojedynczą cząsteczkę, e jest ładunkiem elementarnym. Parametr δ jest odległością od powierzchni rdzenia hydrofobowego do powierzchni przechodzącej przez środek przeciwnionów, κ jest odwrotnością długości Debay'a, zależną od temperatury i związaną z siłą jonową roztworu:

$$\kappa = \left(\frac{8\pi n_o e^2}{\epsilon kT} \right)^{1/2} \quad (37)$$

W równaniach (36) i (37) ϵ jest stałą dielektryczną czystej wody, n_o jest liczbą przeciwnionów przypadających na centymetr sześcienny roztworu:

$$n_o = \frac{(C_l + C_{add})}{10^3} N_{Av} \quad (38)$$

gdzie C_l jest stężeniem molowym pojedynczo zdyspergowanych cząsteczek surfaktantu, C_{add} jest stężeniem molowym soli dodanej do roztworu surfaktantu, N_{Av} jest liczbą Avogadro.

Ostatni człon z prawej strony równania (35) jest członem wynikającym z krzywizny powierzchni agregatu, podczas gdy pozostałe człony tworzą dokładne rozwiązanie równania Poissona-Boltzmana dla geometrii planarnej. Wielkość c zależy od krzywizny agregatu i dana jest wzorami:

$$c = \frac{2}{R_s + \delta} \quad \text{dla micel sferycznych} \quad (39)$$

$$c = \frac{2}{R_{eq} + \delta} \quad \text{dla micel globularnych.} \quad (40)$$

Swobodna energia oddziaływania dipoli $(\Delta\mu_g^0)_{dipol.}$

Podobnie jak w przypadku wkładu elektrostatycznego są to odpychające oddziaływania pomiędzy głowami surfaktantu, posiadającymi trwały moment dipolowy. Przykładami takich surfaktantów są surfaktanty obojnacze (zwitterjonowe) oraz tlenki amin i fosfin. Wkład ten wyraźnie wzrasta wraz ze wzrostem liczby agregacji. Wynika to stąd, iż wraz ze wzrostem wymiaru agregatu upakowanie głów surfaktantu staje się coraz ciaśniejsze i odpychanie między dipolami wzrasta.

$$(\Delta\mu_g^0)_{dipol.} = \frac{2\pi k T e^2 R_s}{\epsilon a} \left(\frac{d}{d + R_s} \right) \quad (41)$$

gdzie:

d – odległość między biegunami dipola,

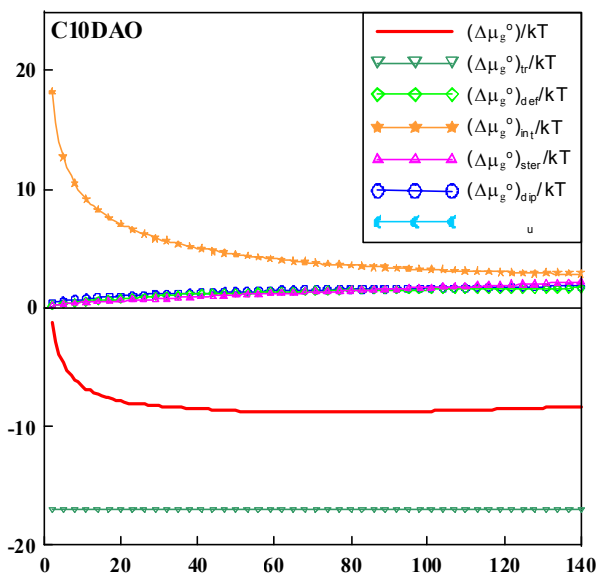
a – pole powierzchni rdzenia na cząsteczkę surfaktantu.

Swobodna energia wynikająca z oddziaływań sterycznych między głowami surfaktantu $(\Delta\mu_g^0)_{ster}$

Powierzchnia zajmowana przez głowę polarną na powierzchni agregatu jest wykluczona dla translacji pozostałych głów cząsteczek surfaktantu tworzących agregat. Powoduje to powstawanie odpychania sterycznego pomiędzy głowami. Jeżeli głowy są z natury zwarte, a ich powierzchnię przekroju lub objętość można dokładnie określić, wtedy oddziaływania steryczne mogą być oszacowane przez użycie jednego z dostępnych w literaturze modeli. Najprostszym przybliżeniem jest przybliżenie van der Waals'a, na podstawie którego wkład oddziaływań sterycznych do energii swobodnej dany jest jako:

$$\frac{(\Delta\mu_g^0)_{ster}}{kT} = -\ln \left(1 - \frac{a_p}{a} \right) \quad (42)$$

a_p jest rzeczywistą powierzchnią przekroju grupy polarnej blisko powierzchni miceli. To przybliżenie nie jest słuszne, kiedy grupy polarne nie są zwarte, tak jak w przypadku surfaktantów niejonowych zawierających długie łańcuchy etoksyłowe.



Rys.4. Wkłady do entalpii swobodnej micelizacji $C_{10}H_{21}N(CH_3)_2O$ (C10DAO) w roztworze wodnym.

Rysunek 4 przedstawia przykładową zależność standardowej swobodnej energii micelizacji od liczby cząsteczek surfaktantu w agregacie g , dla surfaktantu niejonowego $C_{10}H_{21}N(CH_3)_2O$ w temperaturze 298K. Dla wszystkich wartości g standardowy potencjał chemiczny przejścia molekuly surfaktantu z roztworu do miceli, $\Delta\mu_g^0$, przyjmuje wartości ujemne, co oznacza, że micelizacja jest procesem samorzutnym. Minimum potencjału występuje dla liczb agregacji wynoszących około 80.

Potencjał całkowity, $\Delta\mu_g^0$, jest sumą wkładów opisanych w tym rozdziale. Zasadniczy wpływ na jego wartość ma ujemny wkład związany z przejściem łańcucha surfaktantu z roztworu wodnego do hydrofobowego rdzenia, $(\Delta\mu_g^0)_{ir}$. Wkład ten decyduje o tym, że cząsteczki surfaktantu tworzą w roztworze wodnym agregaty. Nie zależy on od liczby agregacji, zależy natomiast od liczby atomów węgla w łańcuchu alkilowym (Równ. 28). Im dłuższy łańcuch węglowy tym bardziej ujemna wartość tego wkładu.

Pozostałe wkłady przyjmują wartości dodatnie i decydują o tym, że powstające w roztworze agregaty surfaktantu mają skończone rozmiary. Wkładem mającym istotny wpływ na całkowitą energię swobodną micelizacji jest wkład związany z utworzeniem powierzchni międzyfazowej oddzielającej hydrofobowy rdzeń agregatu od fazy wodnej, $(\Delta\mu_g^0)_{int}$, który wyraźnie maleje wraz ze wzrostem liczby agregacji. Jego wartość zależy od wielkości powierzchni rdzenia przypadającej na pojedynczą cząsteczkę surfaktantu a i od wielkości powierzchni rdzenia ekranowanej przez głowę polarną a_o według relacji (30). Kiedy micela rośnie (wzrasta liczba cząsteczek w agregacie – g) zmniejsza się powierzchnia rdzenia hydrofobowego przypadająca na pojedynczą cząsteczkę a , zaś a_o pozostaje niezmiennione. Ponieważ wkład $(\Delta\mu_g^0)_{int}$ jest proporcjonalny do różnicy $(a-a_o)$

więc jego wartość maleje gdy a zbliża się do a_o . Wkład ten preferuje powstawanie dużych agregatów.

Wkład elektrostatyczny do energii swobodnej związany jest z odpychającymi oddziaływaniami pomiędzy dipolami głów polarnych, $(\Delta\mu_g^o)_{dip}$. Wkład ten rośnie wraz ze wzrostem g , jest więc odpowiedzialny za skończone rozmiary agregatów. Gdy micela rośnie, głowy polarne są coraz bardziej stłoczone. Rośnie więc odpychanie między nimi, co wiąże się ze wzrostem energii swobodnej.

Wkład do energii swobodnej związany z odpychaniem sterycznym głów surfaktantu na powierzchni miceli, $(\Delta\mu_g^o)_{ster}$, również zależy od powierzchni a . Ze wzrostem miceli maleje powierzchnia rdzenia przypadająca na pojedynczą cząsteczkę, a wkład do energii swobodnej związany ze sterycznym wykluczeniem zgodnie z relacją (42) rośnie do $+\infty$, gdy a dąży do a_p . Podobnie jak wkład dipolowy (jonowy), odpowiada za skończone rozmiary agregatów.

Wkład do energii swobodnej związany z deformacją łańcucha wewnątrz rdzenia hydrofobowego, $(\Delta\mu_g^o)_{def}$, jest bardzo niewielki, ma więc mały wpływ na wartość całkowitego potencjału, $\Delta\mu_g^o$.

V. SYMULACJE KOMPUTEROWE SWOBODNEJ ENTALPII MICELIZACJI, FUNKCJI ROZKŁADU ROZMIARÓW AGREGATÓW, ŚREDNIEJ LICZBY AGREGACJI I CMC

Wykorzystując obliczone wartości swobodnej entalpii micelizacji (równ. 21, rys. 4) można, na przykład, obliczyć rozkłady agregatów micelarnych (równ. 18), średnie liczby agregacji (równ. 19 lub 20), zależność stężenia surfaktantu w formie monomerycznej od całkowitego stężenia surfaktantu. Przykładowe wyniki obliczeń przedstawiono na rys. 5-7. Na rys. 5 pokazano zależność stężenia monomeru i średniej liczby agregacji od całkowitego stężenia surfaktantu, na rys. 6 zależność stężenia monomeru od całkowitego stężenia surfaktantu dla trzech różnych temperatur. Na rys. 7 pokazano wykresy zależności ułamka molowego surfaktantu w agregacie o danym rozmiarze (gX_g) od liczby agregacji g dla trzech stężeń surfaktantu w temp. 298K. **W obliczeniach założono, że powstające agregaty mają kształt sferyczny dopóki promień agregatu R , nie osiągnie wartości równej l_s (Rys. 3), a następnie przechodzą w globule, przy czym jeden z wymiarów globuli jest równy l_s (Rys. 2). Jak widać, rozkłady posiadają dwa maksima. Pierwsze maksimum odpowiada agregatom sferycznym zaś drugie globularnym.**

Opis parametrów programu

Program „**surfactant**” wyznacza średnią liczbę agregacji i stężenie monomeru w zależności od stężenia całkowitego surfaktantu w roztworze oraz rozkłady wielkości micel.

Parametry:

nc (n_c) – ilość atomów węgla w łańcuchu hydrofobowym

ion – **ion=1** dla surfaktantu jonowego, **ion = 0** dla surfaktantu dwubiegunowego

ap (a_p) – pole powierzchni głowy polarnej w \AA^2

T (T) – temperatura w Kelvinach

dl (d) – odległość między ładunkami dla surfaktantów dwubiegunowych w \AA

delta (δ) – odległość między rdzeniem hydrofobowym a przeciwjonem w \AA

n00 (n_0) – stężenie elektrolitu w mmol/dm^3

krok – krok z jakim jest zmieniane stężenie monomeru stężenia surfaktantu

cmax – maksymalne stężenie monomeru surfaktantu.

Typowe wartości parametrów:

nc – 10 – 16

ap – 17 – 60 \AA^2

dl – 2 – 5 \AA

delta – 3 – 6 \AA

T – 293 – 313 K

Program generuje następujące pliki:

1. **monomer.dat** – zależność stężenia monomeru od stężenia całkowitego surfaktantu
2. **srednia.dat** – zależność średniej liczby agregacji od stężenia całkowitego surfaktantu
3. **mi.dat** – zależność składowych potencjału chemicznego od wielkości agregatu
4. **agregaty*.dat** – rozkłady wielkości agregatów dla różnych stężeń

Zadanie

Dla surfaktantu o zadanych przez prowadzącego parametrach wyznacz CMC oraz zbadaj zależność CMC od (do wyboru):

- długości łańcucha hydrofobowego
- wielkości głowy polarnej
- stężenia elektrolitu
- temperatury

W sprawozdaniu należy umieścić tabelę z parametrami i wyznaczonym CMC oraz wykresy zależności stężenia monomeru i średniej liczby agregacji od stężenia całkowitego oraz rozkład wielkości agregatów.

Przykładowe wykonanie zadania.

Wykonaj obliczenia dla surfaktantu z głową jonową ($\text{ion}=1$, $\text{nc}=12$, $\text{ap}=40$, $\text{delta}=3$, $\text{krok}=0.02$) w trzech różnych temperaturach: 293, 303, 313.

1. Zakładam katalog surfa a w nim 3 podkatalogi: 293, 303 , 313
2. W katalogu surfa uruchamiam program „**surfactant**”. Na ekranie pojawia się startowe wartości parametrów:

nc=0 ion= 0

ap= 0.00 T= 0.00 dl= 0.00 delta= 0.00

n00= 0.00 krok= 0.00 cmax= 0.00

Co chcesz zmienić?

Aby zmienić parametr **nc** wpisuję **nc** i wciskam **enter**. Na ekranie pojawia się aktualna wartość parametru.

nc (enter)
nc=0

Wpisuję nową wartość i wciskam enter:

12 (enter)

Na ekranie pojawiają się wszystkie parametry ze zmienioną wartością nc

**nc= 12 ion= 0
ap= 0.00 T= 0.00 dl= 0.00 delta= 0.00
n00= 0.00 krok= 0.00 cmax= 0.00**

Co chcesz zmienić?

T (enter)
T=0.00

293.0 (enter)

**nc= 12 ion= 0
ap= 0.00 T= 293.00 dl= 0.00 delta= 0.00
n00= 0.00 krok= 0.00 cmax= 0.00**

Co chcesz zmienić?

itd., aż wszystkie z listowanych parametrów będą miały odpowiednią wartość.

Uruchamiam program (enter) i po chwili otrzymuję (na przykład):

Xmono=11.8600 suma g*Xg = 11.9105
stezenie calkowite: 23.7705
srednia l. agreg.: 47.4523 ilość punktów: 586
zapis rozkladu agregatow dla punktow: 30 40 60
Liczyz dalej? (n - koniec, enter - dalej)

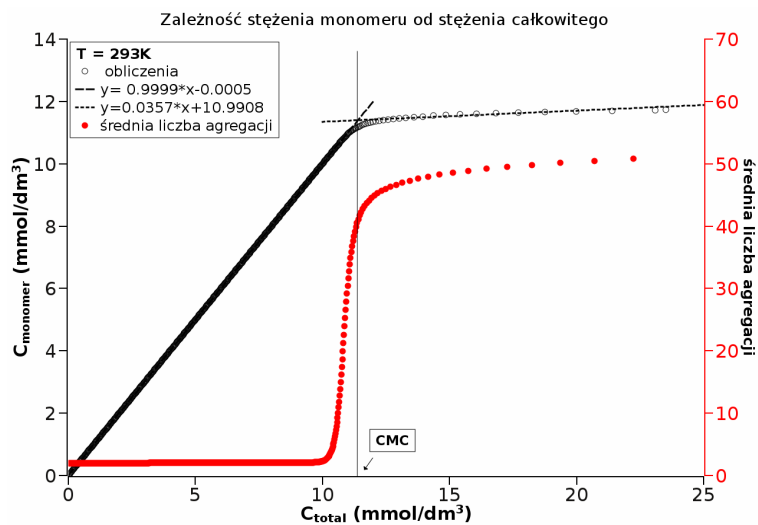
Obliczenia kończą się, gdy stężenie całkowite przekroczy cmax. W pierwszym wierszu mam stężenia surfaktantu w formie monomerycznej (Xmono) i zagregowanej (suma g*Xg). Drugi wiersz podaje całkowite stężenie surfaktantu, trzeci średnią liczbę agregacji w ostatnim policzonym punkcie oraz liczbę punktów. Czwarty - punkty, w których zostały zapisane rozkłady agregatów. W tym przypadku widać, że punkty, w których zostały zapisane rozkłady agregatów są daleko od CMC, więc można przypuszczać, że nic ciekawego na nich nie zobaczymy. Przeliczmy nasze wyniki jeszcze raz (klikając 2 razy enter):

Xmono=11.8600 suma g*Xg 11.9105
stezenie calkowite 23.7705
srednia l. agreg. 47.4523 ilość punktów: 586
rozklad agregatow: 586 571 566
Liczyz dalej? (n - koniec, enter - dalej)

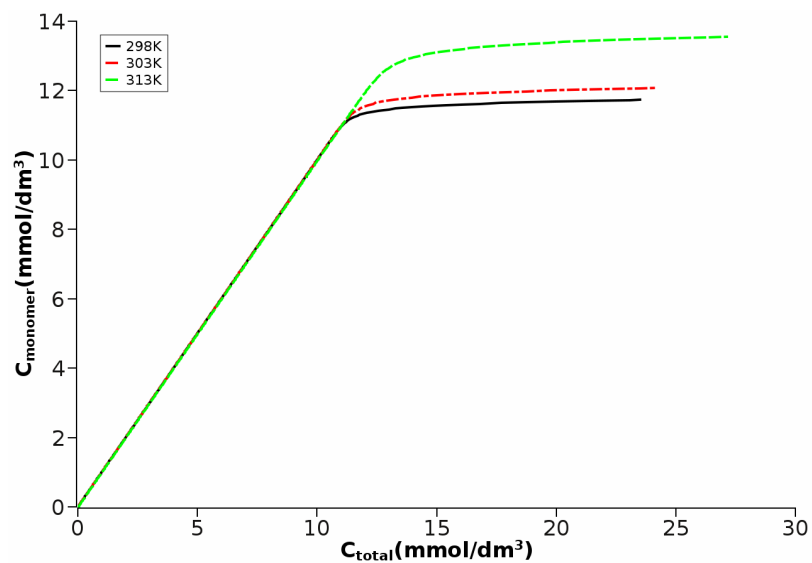
Tym razem rozkłady zostały zapisane bliżej ostatniego punktu obliczeniowego. Kopiuje wszystkie pliki z rozszerzeniem *.dat do podkatalogu 293.

Powtarzam czynności dla pozostałych dwóch temperatur pamiętając o dwukrotnym przeliczeniu wyników i przekopiowaniu danych do odpowiednich katalogów. Sporządzam rysunki i przygotowuję tabelę z parametrami i wynikami.

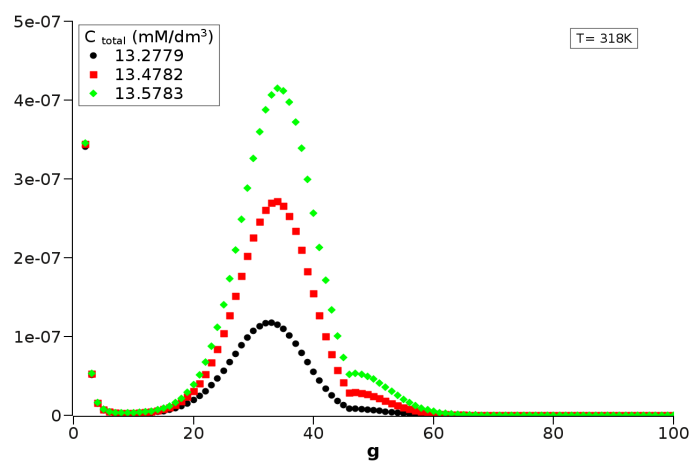
Przykłady wykresów:



Rys. 5 Zależność stężenia monomeru i i średniej liczby agregacji od stężenia całkowitego surfaktantu w roztworze.



Rys. 6 Zależność stężenia monomeru od stężenia całkowitego surfaktantu w roztworze dla trzech różnych temperatur.



Rys. 7 Zależność ułamka molowego surfaktantu w agregatach gX_g od liczby agregacji g dla różnych stężeń surfaktantu w 298 K.

VI. LITERATURA

1. C.Tanford – *The Hydrophobic Effect*; Wiley-Interscience, New York, 1973;
2. J.N.Israelachvili, D.J.Mitchell, B.W.Ninham – *Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 1976, 72, 1525;
3. R.Nagarajan, E.Ruckenstein – *Langmuir* 1991, 7, 2934.