ГЛАВА I

Сравнение на адсорбционните изотерми на ван дер Ваалс и Фрумкин за натриев додецилсулфат при различни концентрации на добавен електролит

Публикувано в: *Langmuir* **18** (2002) 9106-9109.

Анотация: Тази глава описва разбработен от нас теоретичен метод за изчисляване на параметрите в адсорбционните изотерми на Фрумкин и ван дер Ваалс, на основата на обработка на експериментални данни за изотермите на повърхностното напрежение на разтвори на натриев додецил сулфат при различни концентрации на добавен електролит. За да отчетем влиянието на добавен електролит, сме разглеждали свързването на противойоните в слоя на Щерн. С цел повишаване на надеждността на определяните параметри в теоретичните модели, сме обработвали едновремено набор от изотерми - данните на Таджима и съавтори [16–18] за изотермите на повърхностното напрежение на разтвори на SDS при единадесет различни концентрации на NaCl. Чрез получените стойности на параметрите в адсорбционните модели, сме изчислявали величините, характеризиращи адсорбционния слой. Установихме, че двата адсорбционни модела предсказват приблизително еднакви стойности за адсорбцията на ПАВ, но моделът на ван дер Ваалс е по-адекватен за разглежданите от нас експериментални системи. В сравнение с него, моделът на Фрумкин завишава стойностите на гибсовата еластичност и повърхностния потенциал, което най-добре се вижда при високи концентрации на добавен електролит.

1. Увод

Адсорбцията на йонни повърхностно активни вещества (йонни ПАВ) от водни разтвори, води до намаляване на повърхностното напрежение, до нарастване на повърхностната плътност на заряди и до създаването на двоен електричен слой [1–10]. Прибавянето на неамфифилен електролит към разтвора на йонно ПАВ е съпроводено с адсорбция (свързване) на противойоните към противоположно заредените функционални групи на адсорбираните молекули на повърхностно активното вещество. По този начин противойоните се явяват втори повърхностно активен компонент [6–8] и тяхната адсорбция понижава значително стойността на повърхностния електричен заряд, намалявайки го с повече от 50% [8,11–13]. Понижението на повърхностния електричен заряд води до нарастване на повърхностната плътност на адсорбираното йонно ПАВ, но едновременно с това подтиска образуването на двоен електричен слой. Един по-пълен обзор на тази тема е направен от Файнерман и Лукасен-Рейндърс в [14].

В [8] и Глава III [15] е показано, че обработката на експерименталните данни от изотермите на повърхностното напрежение, с използването на адекватен теоретичен адсорбционен модел, може да даде сравнително пълна информация за редица физикохимични параметри на разглежданата система. Чрез използване на числена процедура, основаваща се на интерполация на експерименталните данни с подходящ теоретичен модел на базата на метода на най-малките квадрати, може да се определят най-вероятните стойности. След като тези параметри бъдат определени, се изчислява композицията на адсорбционния слой и повърхностния потенциал. По този начин за всяка комбинация от ПАВ и неамфифилен електролит, могат да се изчислят стойностите на равновесното повърхностното напрежение, адсорбцията на всеки от повърхностно активните компоненти (включително и свързаните противойони), гибсовата еластичност и други физични величини, характеризиращи конкретната система.

В [8] са предложени теоретичен модел и процедура за интерполация (напасване) на опитни данни за повърхностно напрежение на разтвори. Методиката е приложена към данни

на Таджима и съавтори [16–18] за разтвори на натриев додецилсулфат (SDS) при 11 различни фиксирани концентрации на NaCl. В настоящата глава си поставяме следните цели: (i) С помощта на теоретичния модел, като се варират само четири параметъра, да се напаснат едновремено всички 11 експериментални изотерми; (ii) Да се сравнят получените стойности на параметрите и постигнатата степен на съгласие между теория и експеримент при използване на моделите на Фрумкин и ван дер Ваалс, от гледна точка на определените стойности на параметрите и качеството на приближението на теорията към експеримента.

2. Теоретични основи

В изложението по-долу се използва следната конвенция за индексите: компонент с индекс 1 е додецилсулфатен йон, DS^-; компонент с индекс 2 е Na^+, и компонент с индекс 3 е Cl^-. Валентността на йоните е означена със $Z_i = (-1)^i$, $i = 1,2,3$; а подповърхностната активност на i-тия вид йони в разтвора, $a_{i\mathrm{s}}$, е дефинирана чрез уравнението [19]:

$$a_{i\mathrm{s}} = a_{i\infty} \exp\left(-\frac{Z_i e \psi_\mathrm{s}}{kT}\right) \qquad (i=1,2,3) \qquad (1)$$

което следва от постоянството на електрохимичния потенциал във всяка точка от двойния електричен слой; $a_{i\infty}$ е обемната активност на на компонента i; e е зарядът на електрона; ψ_s е повърхностния електричен потенциал; k е константата на Болцман, и T е абсолютната температура. Обемната активност е свързана със съответната обемна концентрация, $c_{i\infty}$, чрез формулата

$$a_{i\infty} = \gamma_\pm \mathrm{c}_{i\infty}$$

където $\gamma_\pm$ е коефициентът на активност на i-тия йон (за подробности виж [3] и [8]).

Адсорбционният модел на *ван дер Ваалс*, известен още като модел на Хил-де Бур [20–22], съответства на *нелокализирана адсорбция* на два повърхностно активни компонента [22–

24]. Той определя следната връзка между подповърхностната концентрация (активност) и адсорбцията:

$$Ka_{1s} = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_\infty - \Gamma_1} \exp\left(\frac{\Gamma_1}{\Gamma_\infty - \Gamma_1} - \frac{2\beta\Gamma_1}{kT} \right) \tag{2a}$$

където Γ_1 е концентрацията на ПАВ в адсорбционния монослой; K е адсорбционен параметър, който зависи от подповърхностната активност на противойоните, виж ур. 4 по-долу; Γ_∞^{-1} е изключената площ за адсорбирана молекула. Взаимодействието между адсорбираните молекули се отчита от параметъра β. За повърхности *масло*-вода, най-доброто напасване на опитните данни, дава $\beta \approx 0$, докато за повърхности *въздух*-вода се получава най-често $\beta > 0$; стойността на β в последния случай се обяснява с вандерваалсово привличане между намиращите се във въздушната фаза въглеводородни опашки на адсорбираните молекули [1,3].

Алтернативен адсорбционен модел е моделът на Фрумкин [25], който предполага наличието на *локализирана* адсорбция и може да се изведе чрез двумерна решетъчна статистика като се използва приближението на Браг-Уилямс [22–24]. Моделът на Фрумкин води до следния израз за адсорбционната изотерма:

$$Ka_{1s} = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_\infty - \Gamma_1} \exp\left(-\frac{2\beta\Gamma_1}{kT} \right) \tag{2b}$$

Смисълът на параметрите в ур. 2a и 2b е сходен. Тъй като адсорбцията на ПАВ на течна повърхност е нелокализирана, може да се очаква, че за повърхностното напрежение на разтвори, моделът на ван дер Ваалс е по-адекватен от този на Фрумкин. От друга страна, някои автори, напр. [26], публикуват добри резултати от напасвания на данни с модела на Фрумкин. За да се изследва тази привидно еднаква приложимост и на двата модела, в рамките на настоящата работа са напасвани едни и същи данни с помощта и на двата теоретични модела (уравнения 2a и 2b). Получените числени резултати са сравнени и обсъдени в следващия раздел на тази глава.

Независимо от типа на използваната адсорбционната изотерма (ван дер Ваалс или Фрумкин), свързването на противойоните може да бъде описано чрез изотермата на Щерн [1,27]. Съгласно тази изотерма, повърхностната концентрация на свързаните Na^+ йони (компонент 2), за единица площ от слоя на Щерн, се описва с израза:

$$\Gamma_2 = \Gamma_1 \frac{K_2 a_{2s}}{K_1 + K_2 a_{2s}} \tag{3}$$

където K_1 и K_2 са адсорбционни параметри. Понеже не се очаква свързване на койоните, напр. Cl^-, в слоя на Щерн, се приема, че $\Gamma_3 = 0$. Условията за термодинамична съвместимост (виж уравнения 2.7 и 5.3 в [8]) на адсорбционните изотерми на ПАВ и на противойоните, уравнения 2 и 3, водят до връзката [8,28]:

$$K = K_1 + K_2 a_{2s} \tag{4}$$

Стойностите на константите K_1 и K_2 са свързани със съответните адсорбционни енергии посредством изразите [8,29]:

$$K_1 = \frac{\delta_1}{\Gamma_\infty} \exp\left(\frac{\Delta \mu_1^{(0)}}{kT}\right) \qquad \frac{K_2}{K_1} = \frac{\delta_2}{\Gamma_\infty} \exp\left(\frac{\Delta \mu_2^{(0)}}{kT}\right) \tag{5}$$

δ_i (i = 1,2) е дебелината на адсорбционния слой, чиято стойност може да бъде приета за равна на характерния за дадена молекула или йон размер; $\Delta \mu_i^{(0)}$ е стандартната свободна енергия на адсорбция на молекулата (или йона) от идеален разтвор в идеален адсорбционен слой.

Повърхностното напрежение, може да се представи във вида [2,8]:

$$\sigma = \sigma_a + \sigma_d \tag{6}$$

където σ_a е приносът на адсорбционния слой, който се състои от монослой ПАВ и противойоните свързани в слоя на Щерн, а σ_d е приносът на дифузния двоен електричен

слой. За адсорбционните модели на ван дер Ваалс и Фрумкин се получават следните изрази за σ_a [8,22,25]:

$$\sigma_a = \sigma_0 - kT \frac{\Gamma_1}{1-\Gamma_1/\Gamma_\infty} + \beta \Gamma_1^2 \qquad \text{(ван дер Ваалс)} \qquad (7a)$$

$$\sigma_a = \sigma_0 + kT\,\Gamma_\infty \ln(1-\Gamma_1/\Gamma_\infty) + \beta \Gamma_1^2 \qquad \text{(Фрумкин)} \qquad (7b)$$

където σ_0 е повърхностното напрежение на чистия разтворител (например вода). Поотделно, моделите на ван дер Ваалс, ур. 2a и 7a, или на Фрумкин, ур. 2b и 7b, са самосъгласувани понеже уравненията от всяка една от изброените двойки, са свързани чрез уравнението на Гибс [8]:

$$d\sigma_a = -kT \sum_i \Gamma_i \, d \ln a_{is}$$

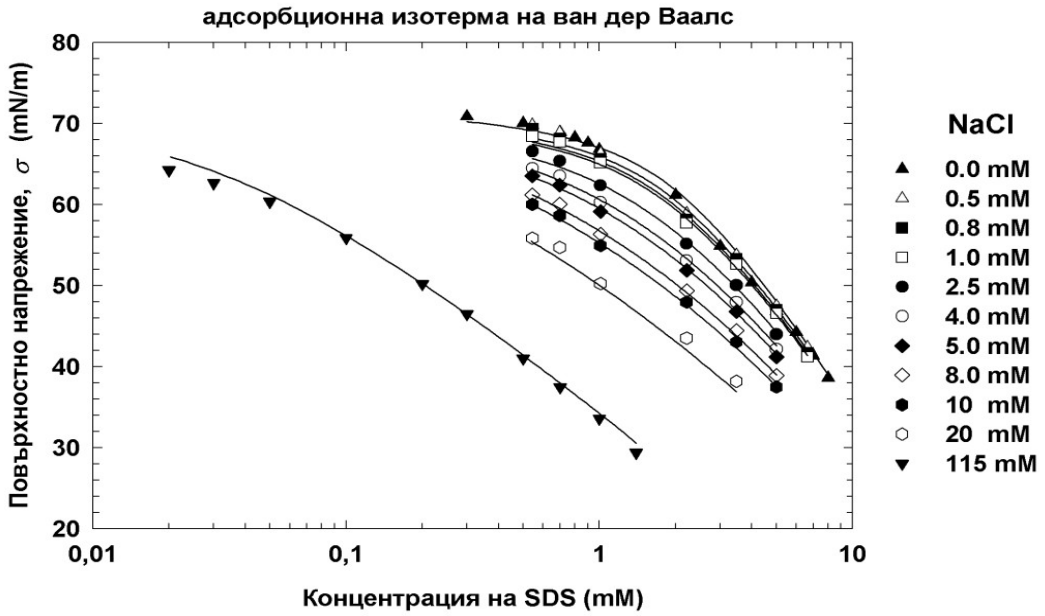
В допълнение, стойността на σ_d може да бъде изчислена от израза [1,2,8]:

$$\sigma_d = -\frac{8}{\kappa_c} kT \sqrt{a_{2\infty}} \left[\cosh\left(\frac{Z_1 e \psi_s}{2kT} \right) - 1 \right] \qquad (8)$$

където

$$\kappa_c^2 = \frac{8\pi e^2}{\epsilon kT}$$

а ϵ е стойността на диелектричната проницаемост на водата. Пълната система от уравнения и числената процедура за пресмятане на стойностите на параметрите на адсорбционните изотерми, са описани и обяснени в [8].



Фигура 1. Зависимост на стойността на равновестното повърхностно напрежение, σ, на повърхност въздух/вода от обемната концентрация на ПАВ (SDS), $c_{1\infty}$, при 11 фиксирани концентрации на NaCl, отбелязани на фигурата; t = 25 °C. Със символите са означени експерименталните данни на Таджима и съавтори [16–18]; кривите дават представа за качеството на извършеното напасване на експерименталните данни с модела на ван дер Ваалс, виж текста.

3. Резултати от напасването на опитни данни

Точките на Фигура 1, представляват експерименталните данни от единадесетте изотерми на повърхностното напрежение, на разтвори на натриев додецилсулфат (SDS) получени от Таджима и сътрудници [16–18], при единадесет различни фиксирани концентрации на NaCl (добавен електролит), в границите от 0 до 115 mM. Всички експериментални точки съответстват на стойности на обемната концентрация на ПАВ под критичната концентрация на мицелообразуване (CMC). Данните за всички концентрации на SDS и NaCl са обработени заедно като нашата цел е да определим стойностите на параметрите в модела K_1, Γ_∞ и β. За целта е използвана числената процедура публикувана в [8]. В хода на напасването е установено, че няма подчертана чувствителност към варирането на стойността на параметъра K_2, т.е. към вариране на стойността на енергията на свързване, $\Delta\mu_2^{(0)}$, на Na^+ противойони към функционалните групи на адсорбираните DS^- йони. При промяна на стойностите на параметъра в K_2 интервала $1.5<\Delta\mu_2^{(0)}/kT<2$, получените стойности на стандартно отклонение са практически равни (макар да се наблюдава слабо

изразен минимум). Това поведение позволява фиксирането на стойността на параметъра K_2 и тя е приравнена на адсорбционната енергия на Na^+ определена в [8]:

$$\Delta \mu_2^{(0)} = 1.64\, kT \tag{9}$$

Също от [8] са взети и стойностите на параметрите δ_1 и δ_2, в ур. 5: $\delta_1 = 2$ nm и $\delta_2 = 0.7$ nm.

Непрекъснатите линии на Фиг. 1 представят теоретично изчислените изотерми на повърхностното напрежение с помощта на модела на ван дер Ваалс. Те съответстват на стойности на параметрите на модела, дадени в Таблица 1. Подобни криви могат да се получат и за модела на Фрумкин. Съгласието между теория и експеримент е практически едно и също за двата модела, което се вижда от стойностите на стандартното отклонение, дадени в последната колона на Табл. 1. Нещо повече, изчислените криви $\sigma\left(c_{1\infty}\right)$ за двата модела са толкова близки, че на Фигура 1 те са визуално неразличими.

Разликите в стойностите на Γ_∞^{-1} в Табл. 1, могат да бъдат обяснени с различната дефиниция на Γ_∞^{-1} в двата теоретични модела. В модела на ван дер Ваалс (нелокализирана адсорбция), стойността на Γ_∞^{-1} е дефинирана като изключена площ на молекула, докато в модела на Фрумкин (локализирана адсорбция), Γ_∞^{-1} има за стойност площта, която се пада на една молекула в плътен адсорбционен слой [22].

Таблица 1. Параметри получени чрез напасване на опитните данни с двата теоретични модела.

Модел/изотерма	$\frac{\Delta \mu_1^{(0)}}{kT}$	Γ_∞^{-1}, (Å^2)	$\frac{2\beta\Gamma_\infty}{kT}$	**Стандартно отклонение, (mN/m)**
ван дер Ваалс	12.53	29.8	2.73	0.815
Фрумкин	12.51	39.5	0.81	0.817

Обстоятелството, че стойностите на β, определени по двата адсорбционни модела са различни, не е изненадващо, защото всеки от моделите дефинира по различен начин

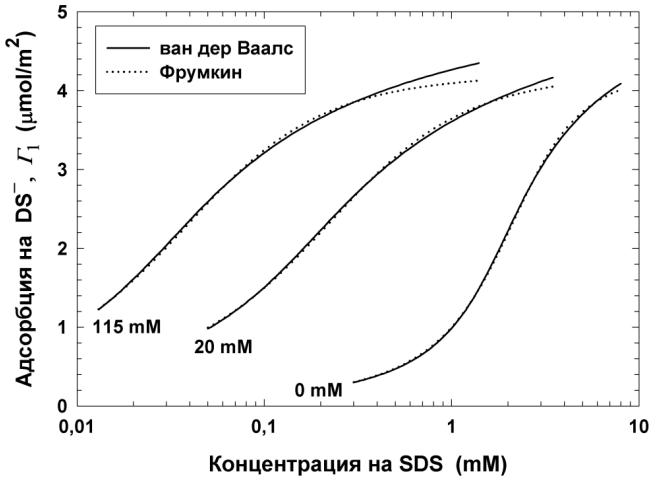
параметъра на взаимодействие. Това води и до различни критични стойности на безразмерния параметър $2\beta\Gamma_\infty/kT$, които са съответно 4 за модела на Фрумкин и 6.75 за този на ван дер Ваалс [22]. Следователно стойностите на $2\beta\Gamma_\infty/kT$ в Табл. 1 са доста под критичните стойности (съответстващи на критичната изотерма), или казано с други думи, от разглеждания набор данни може да се направи извод, че в изследваната система има една повърхностна фаза (двумерен газ) и няма фазов преход (течност/газ) в повърхностния адсорбционен монослой.

Фактът, че теоретичният модел описва много добре единадесетте изотерми на повърхностното напрежение (Фиг. 1), е убедително доказателство за адекватността на теоретичносто разглеждане, отчитащо свързването на противойоните. В [8] теоретичният модел на Фрумкин е приложен само към данни за две от тези изотерми, при концентрации на NaCl съответно 0 и 115 mM. Пресметнатите стойности на параметрите на модела, $\Delta\mu_2^{(0)}/kT=$ 12.8, $\Gamma_\infty^{-1}=37.6$ Å^2 и $2\beta\Gamma_\infty/kT=0.80$, са много близки до тези публикувани в Таблица 1. Този факт може да бъде разглеждан като индикатор за стабилността на числената процедурата за определяне параметрите на модела, тъй като чрез нея само от експерименталните данни за две изотерми на повърхностното напрежение, едната при ниска концентрация на добавен NaCl, а другата при висока, могат да се получат стойностите на параметрите в използвания модел. Разбира се, едновременната обработка на няколко експериментални изотерми на повърхностното напрежение повишава надеждността на получените стойности на параметрите в модела.

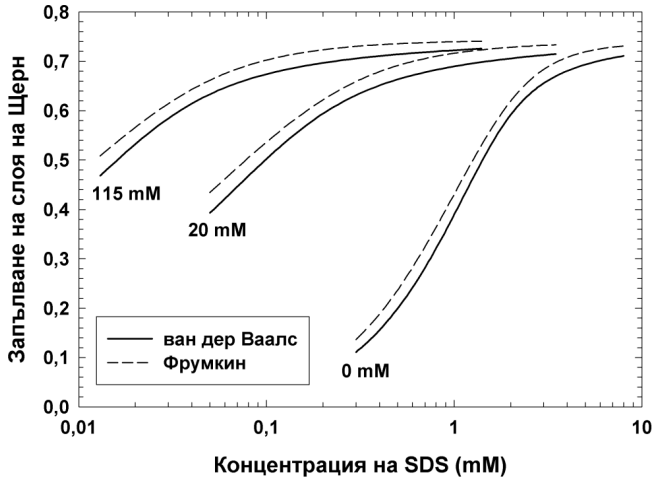
4. Числени резулати и анализ

След като веднъж са определени стойностите на параметрите в модела (Γ_∞, β, K_1 и K_2), е възможно да се изчислят различни физични величини: равновестното повърхностно напрежение σ, адсорбцията на повърхностно активното вещество Γ_1; адсорбцията на противойоните в слоя на Щерн, Γ_2; повърхностният електричен потенциал ψ_s; гибсовата еластичност, и др., при зададен набор стойности на обемната концентрация на ПАВ (под CMC) и на добавен електролит (в случая NaCl); виж Фиг. 2 и 3.

Фигура 2а показва адсорбцията на ПАВ, Γ_1, като функция на обемната концентрация, изчислена с дадените в Табл. 1 стойности на параметрите за двата използвани модела. Въпреки различните физични модели, които стоят зад адсорбционните изотерми на Фрумкин

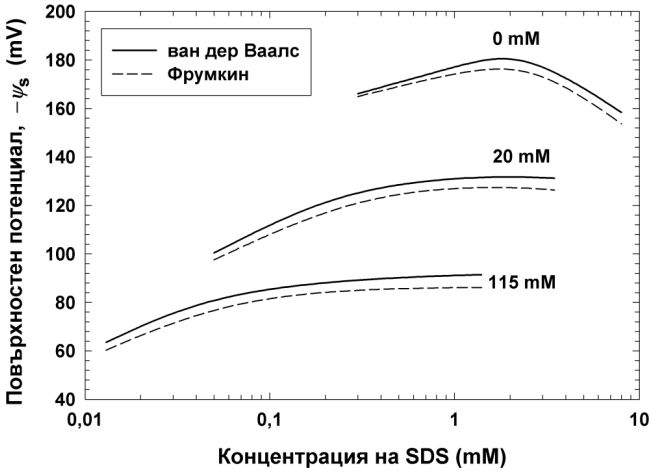


(a)



(b)

(c)



Фигура 2. Концентрационна зависимост на (a) адсорбцията на ПАВ, Γ_1; (b) запълването на слоя на Щерн от адсорбирани противойони, Γ_2/Γ_1, и (c) повърхностния електричен потенциал, ψ_s, изчислени с използването на параметрите от най-доброто средноквадратично приближение на моделите на ван дер Ваалс и Фрумкин към експерименталните данни (виж Табл. 1); отделните криви съответстват на фиксираните концентрации на добавен NaCl: 0, 20 и 115 mM.

(локализирана адсорбция) и ван дер Ваалс (нелокализирана адсорбция), и следващите от това различни теоретични изрази за параметите на изследваната система, и двата модела дават практически еднакви стойности на адсорбцията и повърхностния потенциал в целия диапазон от обемни концентрации на ПАВ и добавен NaCl. Разлики между стойностите на адсорбцията, се наблюдават само при високи обемни концентрации на ПАВ и добавен NaCl. При това трябва да се отбележи, че относителната адсорбция, Γ_1/Γ_∞, е различна за двете

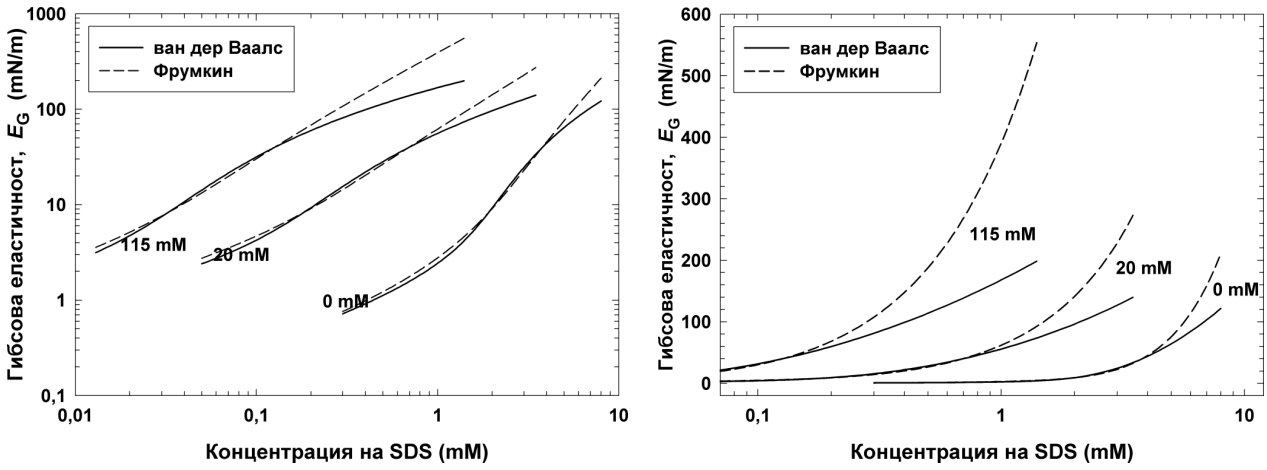
изотерми, тъй като за изчисляването на стойностите й се използват различни стойности на Γ_∞ (виж Табл. 1). Таджима и съавтори [16–18] са измерили стойностите на Γ_1 директно, чрез използването на радиоактивни изотопи. Например, за концентрация на NaCl 115 mM при CMC ($c_{1\infty}$ = 1.62 mM SDS), те са измерили стойност $\Gamma_{1,\mathrm{CMC}} = 4.33$ μmol/m^2, което е в много добро съгласие със стойностите изчислени чрез процедурата по напасване на изотермите на ван дер Ваалс и Фрумкин към експерименталните данни, съответно $\Gamma_{1,\mathrm{CMC}} = 4.38$ и 4.13 μmol/m^2.

В отсъствие на NaCl ($c_{3\infty}$ = 0), при CMC ($c_{1\infty}$ = 8.12 mM SDS), Таджима и съавтори [16–18] са измерили $\Gamma_{1,\mathrm{CMC}} = 3.19$ μmol/m^2, докато от напасването на опитните данни с адсорбционните изотерми на ван дер Ваалс и Фрумкин получихме стойности съответно $\Gamma_{1,\mathrm{CMC}} = 4.10$ и 4.02 μmol/m^2 (Фиг. 2a). Разликите от приблизително 20% между експериментално измерените стойности и изчислените за теоретичните модели на ван дер Ваалс и Фрумкин, могат да бъдат обяснени или с някаква неадекватност на теоретичния модел, или с присъствието на следи от нейоногенен амфифилен електролит (напр. додеканол), в използваните проби от SDS. В полза на последното предположение е фактът, че в условията на отсъствие на електролит, структурата на адсорбционния слой става много чувствителна към наличието на додеканол. От друга страна теоретично изчислените стойности на $\Gamma_{1,\mathrm{CMC}}$, са в много добро съгласие с експерименталните стойности получени от Уилсън и съавтори [30], който са използвали пенен анализ и тези на Лу и съавтори [31], които са използвали метода на неутронно разейване. Техните резултати са съответно $\Gamma_{1,\mathrm{CMC}} = 4.2$ и 4.1 μmol/m^2.

Фигура 2b показва степента на запълване на слоя на Щерн с Na^+ йони. Забелязва се, че тя има стойности над 0.7 при високи обемни концентрации на SDS и NaCl. Двата адсорбционни модела дават близки предсказания, макар по модела на Фрумкин да се изчисляват малко по-високи стойности на запълването (Фиг. 2b) и по-ниски стойности на повърхностния електричен потенциал ψ_s (Фиг. 2c). Функцията $\left|\psi_\mathrm{s}(c_{1\infty})\right|$, изчислена в отсъствие на добавен NaCl в разтвора на ПАВ, има максимум при $c_{1\infty} \approx 2$ mM. Подобно

поведение може да бъде обяснено с конкуренцията на два ефекта [8]: (i) нарастване на повърхностния електричен заряд с нарастване на адсорбцията на ПАВ и (ii) намаляване на повърхностния потенциал с нарастване на йонната сила при прибавянето на йоногенен ПАВ, който сам по себе си играе ролята на електролит. Ако в разтвора на ПАВ няма добавен NaCl, ефектът (ii) доминира при високи стойности на $c_{1\infty}$, което обяснява наблюдавания максимум. Различно е поведението на зависимостта $\left|\psi_s\left(c_{1\infty}\right)\right|$ за разтвори на ПАВ със стойности на концентрацията на NaCl съответно 20 и 115 mM. В тези два случая няма максимум, защото йонната сила е практически фиксирана от голямото количество добавен електролит (NaCl) и ефектът (ii) е силно подтиснат.

Що се отнася до гибсовата еластичност, то двата модела дават близки стойности за E_G, при ниски концентрации, но моделът на Фрумкин дава съществено по-големи E_G при



(a) (b)

Фигура 3. Зависимост на гибсовата еластичност, E_G, от концентрацията на SDS, изчислена чрез параметрите на моделите на Фрумкин (с прекъснати линии) и ван дер Ваалс (с непрекъснати линии), публикувани в Табл. 1; кривите съответстват на фиксирани концентрации на NaCl: 0, 20 и 115 mM. (a) стойностите на E_G са в логаритмична скала; (b) стойностите на E_G са в линейна скала.

високите концентрации на ПАВ (Фиг. 3b). За изчисляването на стойностите на гибсовата еластичност, са използвани следните изрази [15,28]:

$$E_G = kT\,\Gamma_1 \left[\frac{\Gamma_\infty^2}{(\Gamma_\infty - \Gamma_1)^2} - \frac{2\beta\Gamma_1}{kT} \right] \qquad \text{(ван дер Ваалс)} \qquad (10a)$$

$$E_G = kT\,\Gamma_1 \left(\frac{\Gamma_\infty}{\Gamma_\infty - \Gamma_1} - \frac{2\beta\Gamma_1}{kT} \right) \qquad \text{(Фрумкин)} \qquad (10b)$$

Би могло да се предположи, че при високи обемни концентрации на ПАВ, по-надеждни ще са стойностите на E_G изчислени чрез адсорбционната изотерма на ван дер Ваалс, тъй като този модел се основава на допускането за нелокализирана адсорбция, която е характерна за случаите на течни повърхности. Въпреки това, само сравнението на изчислените стойности на E_G с експеримента, може да даде отговор кой от двата използвани теоретични модела дава по-адекватно описание. Такова сравнение за случай на адсорбция на мастни киселини дава съвпадение с модела на ван дер Ваалс [32].

5. Заключение

Теоретичният подход от [8] описва изключително добре данните за всичките единадесет изотерми на повърхностното напрежение на разтвори на SDS, получени от Таджима и съавтори [16–18] при единадесет различни концентрации на NaCl (виж Фиг. 1).

Теоретичните модели на Фрумкин и ван дер Ваалс описват еднакво добре експерименталните данни. Макар и двата модела да дават приблизително еднакви стойности за адсорбцията на ПАВ (виж Фиг. 2a), моделът на Фрумкин леко завишава стойностите на запълването на слоя на Щерн от противойони и занижава стойностите на повърхностния потенциал, в сравнение със съответните стойности, предсказани от модела на ван дер Ваалс (виж Фиг. 2b и Фиг. 2c).

Най-значителната разлика между предсказанията на двата модела, е при стойностите на повърхностната еластичност, E_G, при високи стойности на концентрацията на добавен електролит (Фиг. 3b). Изчислените чрез използването на изотермата на Фрумкин стойности на E_G са твърде високи.

Литература

1. Davies, J. T.; Rideal, E. K. *Interfacial Phenomena*; Academic Press: London, 1963.
2. Hachisu, S. *J. Colloid Interface Sci.* **1970**, *33*, 445.
3. Borwankar, R. P.; Wasan, D. T. *Chem. Eng. Sci.* **1988**, *43*, 1323.
4. Eriksson, J. C.; Ljunggren, S. *Colloids Surf.* **1989**, *38*, 179.
5. Diamant, H.; Andelman, D. *J. Phys. Chem*. **1996**, *100*, 13732.
6. Kalinin, V. V.; Radke, C. J. *Colloids Surf. A* **1996**, *114*, 337.
7. Warszynski, P.; Barzyk, W.; Lunkenheimer, K.; Fruhner, H. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 10948.
8. Kralchevsky, P. A.; Danov, K. D.; Broze, G.; Mehreteab, A. *Langmuir* **1999**, *15*, 2351.
9. Prosser, A. J.; Franses, E. I. *Colloids Surf. A* **2001**, *178*, 1.
10. Karakashev, S. I.; Manev, E. D. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *248*, 477.
11. Cross, A. W.; Jayson, G. G. *J. Colloid Interface Sci.* **1994**, *162*, 45.
12. Johnson, S. B.; Drummond, C. J.; Scales, P. J.; Nishimura, S. *Langmuir* **1995**, *11*, 2367.
13. Alargova, R. G.; Danov, K. D.; Petkov, J. T.; Kralchevsky, P. A.; Broze, G.; Mehreteab, A. *Langmuir* **1997**, *13*, 5544.
14. Fainerman, V. B.; Lucassen-Reynders, E. H. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2002**, *96*, 295.
15. Danov, K. D.; Kolev, V. L.; Kralchevsky, P. A.; Broze, G; Mehreteab, A. *Langmuir* **2000**, *16*, 2942.
16. Tajima, K.; Muramatsu, M.; Sasaki, T. *Bul. Chem. Soc. Japan* **1970**, *43*, 1991.
17. Tajima, K. *Bul. Chem. Soc. Japan* **1970**, *43*, 3063.
18. Tajima, K. *Bul. Chem. Soc. Japan* **1971**, *44*, 1767.
19. Kirkwood, J. G.; Oppenheim, I. *Chemical Thermodynamics*; McGraw-Hill: New York, 1961.
20. Jaycock, M. J.; Parfitt, G. D. *Chemistry of Interfaces*; Wiley: New York, 1981.
21. de Boer, J. H. *The Dynamical Character of Adsorption*; Clarendon Press: Oxford, 1953.
22. Hill, T. L. *An Introduction to Statistical Thermodynamics*; Addison-Wesley: Reading, MA, 1962.
23. Baret, J. F., *J. Colloid Interface Sci.* **1969**, *30*, 1.
24. Kralchevsky, P. A.; Danov, K. D.; Denkov, N. D., In *Handbook of Surface and Colloid Chemistry*, 2nd Edition; Birdi, K. S., Ed.; CRC Press: Boca Raton, 2002; Chapter 5.
25. Frumkin, A. *Z. Physikal. Chem.* **1925**, *116*, 466.
26. Fainerman, V. B.; Möbius, D.; Miller, R. *Surfactants: Chemistry, Interfacial Properties, Applications*; Elsevier: Amsterdam, 2001.

27. Stern, O., *Ztschr. Elektrochem.* **1924**, *30*, 508.
28. Kralchevsky, P. A.; Nagayama, K. *Particles at Fluid Interfaces and Membranes*; Elsevier: Amsterdam, 2001; Chapter 1.
29. Shchukin, E. D.; Pertsov, A. V.; Amelina, E. A. *Colloid Chemistry*, Moscow Univ. Press: Moscow, 1982 (Russian); Elsevier, 2001 (English).
30. Wilson, A.; Epstein, M. B.; Ross, J. *J. Colloid Sci.* **1957**, *12*, 349.
31. Lu, J. R.; Purcell, I. P.; Lee, E. M.; Simister, E. A.; Thomas, R. K.; Rennie, A. R.; Penfold, J. *J. Colloid Interface Sci.* **1995**, *174*, 441.