ГЛАВА II

Ефект от нейонни амфифилни примеси върху адсорбцията на йонни ПАВ на флуидни фазови граници

Публикувано в: *Langmuir* **19** (2003) 5004–5018

Анотация: Главната цел в тази глава е разработването на теоретичен метод за определяне на малки количества додеканол в проби от натриев додецилсулфат (SDS), чрез детайлен анализ на изотерми на повърхностното напрежение. Като средство за анализ използвахме адсорбционния модел на ван дер Ваалс. Прилагането му към данни за алканоли и анионни ПАВ, позволява определянето на изключената площ на молекула, равна на геометричната площ на напречното сечение на молекулата и адсорбционната енергия, съгласно правилото на Траубе. Тъй като додеканолът и SDS имат различни изключени площи, ние обобщихме модела на ван дер Ваалс за случая на двукомпонентен адсорбционен слой, с отчитане на свързването на противойони в слоя на Щерн. Получихме съответни изрази за повърхностната свободна енергия, двумерното уравнение на състоянието, повърхностния химичен потенциал, адсорбционните изотерми и повърхностната дилатационна еластичност. Напасването на експерименталните данни към изотермите извършихме с варирането на само един параметър. Моделът е тестван успешно върху данни за разтвори на SDS с предварително известно съдържание на додеканол. Знаейки параметрите на модела, изчислихме различни свойства на повърхностния слой. Резултатите показаха, че присъствието на додеканол, повишава значително пълната адсорбция и повърхностната еластичност. Дори сравнително малки количества (0.2 mol %) додеканол в пробата от SDS, предизвикват доминиране (до 86 mol %) на додеканол в смесения адсорбционен слой. Приложихме модела и за определяне на неизвестно количество додеканол в проби от SDS за различни стадии на пречистване. Установихме, че добавянето на NaCl довежда до значително намаляване на молната част на додеканола в адсорбционния слой. Разработеният от нас теоретичен модел и изчислителна процедура са подходящи за количествен анализ и компютърно моделиране на адсорбцията на смесени разтвори от нейонни и йонни ПАВ, както на повърхността въздух/вода, така и на повърхността масло/вода.

1. Увод

Напредъкът в теоретичното изучаване на адсорбцията от разтвори на йонни ПАВ [1–10], позволява детайлен анализ и компютърно моделиране на повърхностните свойства. Могат да бъдат описани количествено ефекти, като намаляването на повърхностното напрежение, нарастването на плътността на повърхностния заряд, образуването на двойния електричен слой и свързването на противойони в слоя на Щерн [5–10]. По-нови теоретични модели и тяхното описание, могат да бъдат намерени в [11–13]. Обработката на експерименталните изотерми на повърхностното напрежение чрез адекватен теоретичен адсорбционен модел, би могла да даде числена информация за стойностите на величините характеризиращи адсорбцията и адсорбционния слой. Тя може да бъде приложена за теоретично описание и компютърно моделиране както на динамични така и на равновесни адсорбционни слоеве, както и на свойствата на тънки течни филми, получени от съответните разтвори на ПАВ. За целта трябва да се определят стойностите на параметрите в теоретичния адсорбционен модел. Това се извършва чрез интерполация на експерименталната изотерма на повърхностното напрежение, с теоретичния модел по метода на най-малките квадрати. Както в Глава 1, за краткост, числената процедура реализираща се чрез метода на най-малките квадрати, ще бъде наричана „напасване“. След като стойностите на параметрите в модела бъдат изчислени, те се подават като входни параметри на компютърна програма, чрез която се пресмятат стойностите на величините, характеризиращи адсорбционния слой и процеса на адсорбция. Например, за всяка комбинация от концентрации на ПАВ и добавен електролит (напр. NaCl), може да се пресметнат стойностите на повърхностното напрежение, адсорбцията на всеки повърхностно активен компонент, повърхностния електричен потенциал, Гибсовата еластичност [7–9], дебелината на равновесните пенни и емулсионни филми, получени от съответния разтвор и др.

Въпреки, че е лесно да бъде формулирана подобна работна програма, реализацията й се натъква на различни трудности. Една от тях произтича от факта, че изследваните проби почти винаги съдържат някакви количества нейонни ПАВ. Последните често променят драстично повърхностното напрежение и други повърхностни свойства, а тяхното отстраняване (чрез

пречистване), изисква значителни усилия. Типичен пример е присъствието на додеканол в проби от натриев додецилсулфат (SDS) [14–24]. Въз основа на казаното до тук става ясно, че има два алтернативни начина за постигане на съгласие между теорията и експеримента: (i) да се пречисти пробата от ПАВ (да се премахнат примесите оказващи влияние върху процеса на адсорбция), и (ii) да се определи количеството на примесите и да се отчете тяхното присъствие в теоретичния адсорбционен модел. В настоящата работа е описана реализацията на втория начин, понеже той е по-близо до нуждите на практиката.

За отчитане на количеството на примесите в теоретичния адсорбционен модел, в тази глава е разработен теоретичен метод включващ числена процедура, за определяне на малки количества (следи) от додеканол в проби от натриев додецилсулфат (SDS). Методът се основава на детайлен анализ на изотермата на повърхностното напрежение на SDS. Използван е теоретичен адсорбционен модел на ван дер Ваалс. Прилагането на този модел към експериментални данни за смеси от алканоли и анионни ПАВ, позволява да се оцени "изключената" площ за адсорбирана молекула, равна на геометричната площ на сечението на молекулата (спрямо адсорбционния слой) и адсорбционната енергия, в съответствие с правилото на Траубе. Поради това, че додеканолът и SDS имат различни изключени площи, моделът на ван дер Ваалс е разширен за случая на *двукомпонентен* адсорбционен слой, с отчитане на свързването на противойони в слоя на Щерн. На базата на теоретичния адсорбционен модел, са получени аналитични изрази за свободната повърхностна енергия, двумерното уравнение на състоянието, повърхностния химичен потенциал и гибсовата еластичност. При извършване на числената процедура, експериментални изотерми на повърхностното напрежение на SDS се напасват с теоретичния модел. Предимство на процедурата е използването на само един параметър, чиято стойност се варира при напасване на данните. Този факт води до значително опростяване на числената задача и повишаване на изчислителната стабилност на алгоритъма. Числената процедура е приложена спрямо данни за разтвори на SDS с познато съдържание на додеканол, при което са изчислени стойностите на параметрите в теоретичния адсорбционен модел на ван дер Ваалс. След това с тяхна помощ са пресметнати стойностите на различни величини – характеристики на

адсорбционния слой. Анализът на получените числени резултати показва, че присъствието на малки количества додеканол води до значително нарастване на пълната адсорбция и гибсовата еластичност. Дори сравнително малки (0.2 mol. %) следи додеканол в изходната проба от SDS, могат да доведат до доминиращо (до 86 mol. %) съдържание на додеканол в смесения адсорбционен слой.

В допълнение към това, методът е приложен за определяне на непознато съдържание на додеканол в проби от SDS на различни етапи от процеса на пречистването им. Показано е, че прибавянето на NaCl може да доведе до значително намаляване на молната част на додеканола в адсорбционния слой. Разработеният теоретичен метод е приложим за количествен анализ и компютърно моделиране на процеса на адсорбция и на други смесени йонни-нейонни разтвори на ПАВ, както на границата въздух–вода, така и на масло–вода.

2. Минимална площ за молекула в адсорбционния модел на ван дер Ваалс

Какво вече споменахме, целта на тази глава е да се разработи и провери адекватността на теоретичен модел, който да позволява определянето на концентрацията на додеканол в проби от SDS, чрез напасването на експерименталните данни за повърхностното напрежение, σ, на разтвори на SDS. Критерий за качеството на напасването е не само стойността на стандартното отклонение на теоретичните криви от оптитните данни (която трябва да е ниска при добро напасване), но и това дали получените стойности на параметрите на модела имат физичен смисъл. За да бъде проверено дали теоретичният адсорбционен модел на ван дер Ваалс дава физически адекватно описание на една конкретна система, по-долу е сравнена минималната площ за молекула, определена чрез напасване на данни, със стойността й пресметната от молекулните размери. Направено е отделно разглеждане за случаите на нормални алканоли и чист SDS (без додеканол).

2.1. Минимална площ за молекула на алканоли на повърхността въздух-вода

Следва да се отбележи, че дефиницията, а оттам и стойността на минималната площ на молекула, могат да бъдат различни в различните теоретични адсорбционни модели. В Глава 1 бе направено сравнение между моделите на Фрумкин [27] и ван дер Ваалс [28]. Там бе споменато, че адсорбционният модел на Фрумкин съответства на локализирана адсорбция, т.е. на двумерен решетъчен статистически модел в приближението на Браг-Уилямс [28]. В рамките на този модел адсорбционната изотерма и двумерното уравнение на състоянието за еднокомпонентно ПАВ, са съответно (виж също така [7,12]):

$$Kc = \frac{\alpha \Gamma}{1-\alpha \Gamma} \exp\left(-\frac{2\beta \Gamma}{kT}\right) \tag{2.1}$$

$$\pi_s = -\frac{kT}{\alpha} \ln\left(1-\alpha \Gamma\right) - \beta \Gamma^2 \tag{2.2}$$

Тук K е адсорбционна константа, k е константата на Болцман, T е абсолютната температура, c е обемната концентрация на ПАВ, Γ е адсорбцията на ПАВ на фазовата граница, π_s е двумерното (повърхностно) налягане: $\pi_s = \sigma_0 - \sigma$, σ_0 и σ са междуфазовите напрежения на чистата вода и на разтвора на ПАВ; α е минималната възможна площ (изключена площ) на молекула на повърхността (Γ_∞^{-1}, [7–9]), която отчита моделни взаимодействия между твърди дискове, с каквито се представят молекулите ПАВ в двумерния адсорбционен модел; остатъкът от взаимодействията между молекулите се отчита в параметъра β. Той отчита вандервалсовото привличане между въглеводородните опашки на молекулите ПАВ във въздушната фаза [1,3]. Уравненията 2.1 и 2.2 описват зависимостта $\pi_s = \pi_s(c)$ в параметрична форма: $\pi_s = \pi_s(\Gamma)$, $c = c(\Gamma)$.

Моделът на ван дер Ваалс, наричан още модел на Хил-де Бур [28–30], е получен при предположението за нелокализирана адсорбция на два вида повърхностно активни компонента [28,31,32]. Съответно връзката между подповърхностната концентрация и адсорбцията на ПАВ е:

$$Kc = \frac{\alpha \Gamma}{1-\alpha \Gamma} \exp\left(\frac{\alpha \Gamma}{1-\alpha \Gamma} - \frac{2\beta \Gamma}{kT}\right) \tag{2.3}$$

$$\pi_s = \frac{kT\Gamma}{(1-\alpha \Gamma)} - \beta \Gamma^2 \tag{2.4}$$

Значението на параметрите в ур. 2.3 и 2.4 е подобно на това в 2.1 и 2.2. И в двата случая адсорбционният параметър K може да бъде записан във вида [33]

$$K = \alpha \delta \exp\left(\frac{\Delta \mu^{(0)}}{kT}\right) \tag{2.5}$$

където δ е дължината на адсорбираната молекула (по нормалата към повърхността) и $\Delta \mu^{(0)}$ е стандартната свободна енергия на адсорбция на молекула от идеално разреден разтвор в идеален адсорбционен слой. За удобство въвеждаме безразмерните параметри:

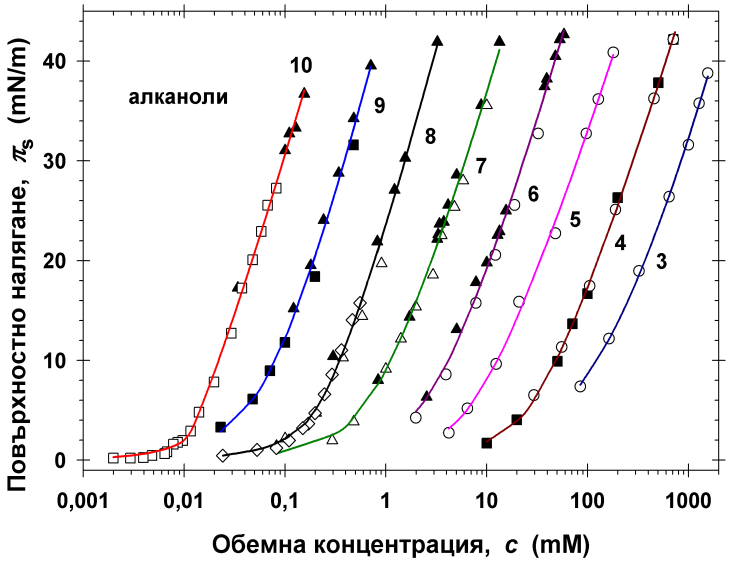
$$E = \frac{\Delta \mu^{(0)}}{kT} \qquad \hat{\beta} = \frac{2\beta}{\alpha kT} \tag{2.6}$$

Молекулната дължина, δ, която влиза в ур. 2.5, може да бъде определена от геометричните молекулни размери. Съгласно Танфорд [34,35], дължина на молекулата на нормален алканол с n въглеродни атома, може да се определи по следния начин:

$$\delta(n) = (0.154 + 0.1265\, n + 0.29) \qquad ([\delta] = \text{nm}) \tag{2.7}$$

където последното събираемо, със стойност 0.29 nm, отчита диаметъра на функционалната група OH [36].

И моделът на Фрумкин, ур. 2.1 и 2.2, и този на ван дер Ваалс, ур. 2.3 и 2.4, съдържат по три неизвестни параметъра, E, $\hat{\beta}$ и α, чиито стойности трябва да бъдат определени чрез напасване на опитните данни за двумерното (повърхностното) налягане, π_s, като функция на обемната концентрация, c, с помощта на теоретичния модел.



Фигура 1. Равновесното повърхностно налягане, π_s, като функция на обемната концентрация на ПАВ, *c*, за нормални алканоли, от пропанол до деканол (броят на въглеродните атоми е отбелязан до съответната крива). Данните са от Фиг. 1 в [37] и са от различни автори: (○) от [38] при 20 ºC; (▲) от [39] при 20 ºC; (△) от [40] при 25 ºC; (◊) от [41] при 25 ºC; (■) от [42] при 20 ºC; (□) от [43] и [44] при 25 ºC; теоретичните криви са построени според обясненията в текста, а параметрите на модела са представени в Таблица 1.

Стойностите на параметрите в модела на Фрумкин, посочени в Табл. 1, са литературни данни (Табл. 3.1, от главата на Файнерман в [37]). Експерименталните данни, на Фигура 1, са събрани от различни източници, [38–44], и поради тази причина са представени на фигурата с различни символи. Ние напаснахме опитните данни с модела на ван дер Ваалс. Получените параметри на модела също са представени в Табл. 1. С тези параметри са пресметнати теоретичните криви на повърхностното налягане, представени с непрекъснати линии на Фиг. 1. Стойностите на стандартните отклонения и за двата теоретични модела, са много близки, но теоретичните криви на модела на ван дер Ваалс по-добре следват хода на експерименталните данни. Всички стойности на параметрите в Табл. 1 са пресметнати поотделно за изотермата на съответния алканол. Съществува и алтернативен метод, представен по-долу, при който експерименталните данни за всички изотерми се напасват едновременно с теоретичния модел.

Таблица 1. Адсорбционни параметри за нормални алканоли, получени от напасването, представено графично на Фиг. 1.

C_nOH	Модел на Фрумкин [37], ур. 2.1, 2.2			Модел на ван дер Ваалс, ур. 2.3, 2.4			ур. 2.8
	E	$\hat{\beta}$	α (Å^2)	E	$\hat{\beta}$	α (Å^2)	α (Å^2)
C_3OH	3.987	0.32	29.06	3.167	0.4262	18.14	20.26
C_4OH	4.512	1.20	28.40	3.545	3.508	22.86	20.45
C_5OH	5.742	1.04	29.06	4.896	3.510	24.10	20.58
C_6OH	6.388	2.08	28.56	6.118	2.999	20.99	20.68
C_7OH	7.783	1.60	27.73	7.397	3.151	20.95	20.75
C_8OH	8.491	2.74	27.40	8.242	4.455	19.61	20.81
C_9OH	10.01	2.40	27.40	10.08	2.868	17.95	20.85
$C_{10}OH$	10.65	3.60	27.73	10.29	6.750	22.53	20.89
Средно:			**28.17**			**20.89**	**20.66**

Последната колона на Табл. 1 съдържа стойностите на минималната (изключената) площ за молекула, пресметната по формулата на Танфорд, като отношение на обема, v, и дължината, l, на въглеводородните опашки на алканолите [34,35]:

$$\alpha(n)=\frac{v(n)}{l(n)}=\frac{(0.0274+0.0269n)\,\mathrm{nm}^3}{(0.154+0.1265n)\,\mathrm{nm}} \tag{2.8}$$

Трябва да отбележим още следното. (i) В [37], стойностите на K са дадени за модела на Фрумкин. Съответните стойности на E в Табл. 1 са пресметнати от K и α, с помощта на ур. 2.5–2.7. (ii) Част от данните на Фиг. 1 са получени при температура 20 °C, докато други–при 25 °C. По тази причина, теоретичните криви $\pi_s(c)$ са изчислени при междинна температура, 22.5 °C.

Най-важният резултат в Табл. 1 е, че стойностите за минималната площ на молекула, α, пресметнати с използване на модела на ван дер Ваалс, се съгласуват добре със стойностите пресметнати по уравнението на Танфорд, ур. 2.8. Средната стойност на минималната площ на молекула по модела на ван дер Ваалс е α = 20.89 ± 2.23 Å^2. От друга страна, стойностите на α,

получени от експерименталните данни, чрез прилагане на модела на Фрумкин, са значително по-високи.

Приведените в Табл. 1 стойности на α и $\hat{\beta}$, са твърде разсеяни около средната им стойност. Разсейването може да бъде снижено чрез подобряване на процедурата за обработка на данните. Например, Фиг. 1 съдържа 125 експериментални точки, групирани в 8 изотерми, всяка от които поотделно е напасвана с теоретичния модел. Сумарно това са осем отделни напасвания, с вариране на стойностите на 3 параметъра за всяко от тях. Следователно за напасването на осемте изотерми са варирани стойностите на 24 параметъра. По-долу ще покажем, че с теоретичния модел може да напаснем едновременно целия набор от 125 експериментални точки, а не всяка от изотермите поотделно. По такъв начин се варират само стойностите на три параметъра и подобно снижаване на броя на варираните параметри позволява по-бързо извършване на числената процедура и повишава надеждността на получените най-вероятни стойности на варираните параметри.

По-долу ще използваме модела на ван дер Ваалс, ур. 2.3 и 2.4, като изключената площ, α, ще определяме от уравнението на Танфорд, ур. 2.8. Допълнително ще използваме изразите:

$$E(n) = E_0 + n E_1 \tag{2.9}$$

$$\hat{\beta}(n) = n \hat{\beta}_1 \tag{2.10}$$

Уравнение 2.9 е еквивалентно на правилото на Траубе [45], в интерпретацията му направена от Лангмюр [46] (виж [1] и [47] за повече подробности). В това уравнение E_1 е работата (в kT единици) за пренос на една CH_2 група от обема на разтвора в повърхностния слой, а E_0 е адсорбционната енергия на главата на ПАВ [1], като се отчита и фактът, че адсорбцията на една молекула ПАВ намалява контактната площ вода/въздух. Уравнение 2.10 отразява факта, че енергията на взаимодействие между две адсорбирани молекули на ПАВ се очаква да бъде пропорционална на дължината на въглеводородните им вериги. С помощта на ур. 2.3, 2.4 и 2.8–2.10, е извършено напасване с модела на ван дер Ваалс на всички 125 експериментални

точки от Фиг. 1. При напасването са варирани стойностите само на три параметъра: E_0, E_1 и $\hat{\beta}_1$. Получените теоретични криви много добре се съгласуват с експерименталните данни: стойността на стандартното отклонение при варирането на 3 параметъра е $\Delta\sigma$ = 0.78 mN/m, срещу 0.70 mN/m при 24 параметъра. Получените оптимални стойности за параметрите в модела са:

$$E_0 = 0.3286 \text{ (= 193.8 cal/mol)} \qquad E_1 = 1.025 \text{ (= 604.5 cal/mol)} \tag{2.11}$$

$$\hat{\beta}_1 = 0.6077 \text{ (= 358.4 cal/mol)} \tag{2.12}$$

Стойността на E_1 = 604.5 cal/mol, се съгласува много добре с резултата на Лангмюр $E_1 \approx 600$ cal/mol [46]. Също така безразмерната величина (в kT единици), E_1 = 1.025, като стойност е близка до класическия резултат на Траубе: $E_1 \approx \ln 3 = 1.099$. (Правилото на Траубе гласи, че наклонът на изотермата $\pi_s(c)$ при ниски c нараства три пъти, ако увеличим дължината на опашката на ПАВ с една CH_2 група.)

От друга страна, след като стойностите на трите параметъра E_0, E_1 и $\hat{\beta}_1$ са известни, чрез използването им в ур. 2.3, 2.4 и 2.8–2.10, могат да бъдат предсказани стойностите на повърхностното напрежение и адсорбцията за всеки от алканолите, чиито изотерми на повърхностното напрежение са показани на Фиг. 1.

Едно от заключенията, важно за нашия анализ по-долу е, че изключената площ, α, в модела на ван дер Ваалс, ур. 2.3 и 2.4, може да бъде свързана с площта на напречното сечение на адсорбирана молекула, определено от геометричните размери на молекулата. Конкретно за алканолите такава геометрична оценка на площта може да бъде извършена чрез използването на ур. 2.8. По-нататък ще бъде показано, че горното заключение е валидно само за някои йонни ПАВ.

Следва да се отбележи, че обработените литературни данни са за алканоли, които притежават ясно изразена разтворимост в чиста вода (обемните им концентрации са нанесени

по абсцисата на Фиг. 1). Не са намерени такива данни за додеканол, който има много ниска разтворимост в чиста вода. Въпреки това, установената приложимост на ур. 2.8 (формула на Танфорд) за $3 \leq n \leq 10$, го прави използваемо и при определяне на изключената площ $\alpha(n)$ за алканоли с $n > 10$. Трябва да се има предвид, че за $n \geq 10$, ур. 2.8 предсказва $\alpha(n) \approx 21$ Å^2.

2.2. Минимална изключена площ при адсорбция на ПАВ

Най-напред ще бъде извършена съпоставка на минималната изключена площ за додецилсулфатния йон, DS^-, определена от напасването на данните с теоретичния модел, с размера на сулфатната група („главата“ на молекулата на SDS). Радиусът, r_{SO4}, на йона SO_4^{2-} във вода може да се определи от данни за еквивалентната проводимост и хидратираните радиуси на другите йони, r_i, по следния начин. Стойността на еквивалентна проводимост, $\Lambda_i^{(0)}$ на i-тия вид йони се пресмята чрез израза [48,49]:

$$\Lambda_i^{(0)} = \frac{z_i e^2 N_A}{6 \pi \eta r_i} \tag{2.13}$$

Таблица 2. Стойности на r_{SO4}, пресметнати от литературни данни за r_i и $\Lambda_i^{(0)}$ за различни йони.

йон	$\Lambda_i^{(0)}/z_i$, **[49,50]** **(Ω^{-1}.cm^2.mol^{-1})**	r_i **, [36]** **(Å)**	r_{SO4}**, ур. 2.14** **(Å)**
K^+	73.52	3.3	3.04
Cs^+	77.20	3.3	3.19
Mg^{2+}	53.06	4.3	2.85
Ca^{2+}	59.47	4.1	3.06
Cl^-	76.34	3.3	3.16
Br^-	78.10	3.3	3.23
I^-	76.80	3.3	3.18
NO_3^-	71.44	3.4	3.04

Средноариметрична стойност: 3.09 ± 0.11

в който z_i е валентността на i-тия вид йони, e е зарядът на електрона, N_A е числото на Авогадро, а η е вискозитетът на водата. От ур. 2.13 следва, че

$$r_{SO4} = \frac{\Lambda_i^{(0)}/z_i}{\Lambda_{SO4}^{(0)}/z_{SO4}} r_i \tag{2.14}$$

За сулфатния йон стойността на знаменателя е [49]:

$$\frac{1}{2}\Lambda_{SO4}^{(0)} = 79.8\ \Omega^{-1}.\mathrm{cm}^2.\mathrm{mol}^{-1}.$$

В последната колона на Табл. 2 са показани стойностите на r_{SO4}, пресметнати с помощта на ур. 2.14, публикуваните в [49] и [50] стойности на $\Lambda_i^{(0)}$ и тези за r_i от [36].

От друга страна, в Глава 1 с модела на ван дер Ваалс напасвахме едновременно 11 експериментални изотерми на повърхностното напрежение за SDS (данните за които са получени в [51–53] при 11 фиксирани концентрации на NaCl). От приближението е получена стойността: $\alpha \equiv \Gamma_\infty^{-1} = 29.8$ Å$^2 = \pi r_{SO4}^2$, чрез която може да се пресметне, че $r_{SO4} = 3.08$ Å, ако се допусне, че изключената площ за молекула SDS е определена спрямо сулфатната група. Пресметнатата по този начин стойност на r_{SO4} се съгласува отлично със средната стойност получена в Табл. 2. Също така, приведената по-горе стойност на α е блика до стойността 28 Å^2, публикувана в [54] и потвърдена от Таджима и съавтори [51] за напречната площ на хидратиран сулфатен йон. Хидратационното число е равно на броя водни молекули, „свързани“ към даден вид йон, във воден разтвор [36]. Тъй като определената стойност на r_{SO4} е незначително по-малка от r_{NO3} (Табл. 2), а е известно, че хидратационното число на йона NO_3^- е 0, би могло да се очаква, че и хидратационното число на йона SO_4^{2-} ще е също 0.

Трети пример за близост между стойностите на изключената площ, α, изчислени чрез напасването с модела на ван дер Ваалс на данни за повърхностното напрежение, и α определено от молекулните размери, е резултатът получен в [25] за анионния ПАВ натриев додецилбензенсулфонат (DDBS): $\alpha = 35.55$ Å^2. Тази площ отговаря на площта на кръг с

диаметър $2r = 6.73$ Å. От литературата [55] е известно, че външният диаметър на бензеновия пръстен е точно 6.7 Å. Последната стойност е по-голяма отколкото при сулфонатния и сулфатния йони, $2r \approx 6.2$ Å (виж Табл. 2), и по тази причина изключената площ за молекула DDBS в адсорбционния слой се определя от размера на бензеновия пръстен. Други примери дадени в Табл. 2 са за кокоамидопропил бетаин (CAPB) [78], мастни киселини [76,77] и алкилтриметиламониеви бромиди [77,79]. Във всички тези случаи е налице отлично съгласие между стойностите на α получени по двата различни начина.

2.3. Обсъждане на резултатите

Дефинирани са три случая (виж Табл. 3), при които изключената площ за молекула, α, определена чрез напасване на теоретичния адсорбционен модел на ван дер Ваалс към данните за изотермата на повърхностното напрежение, съвпада с геометричната площ

$$\alpha = \pi r^2 \tag{2.15}$$

където r е напречния радиус, определен от молекулните размери. Най-вероятно това съвпадение не е случайно. Резултатите изнесени в Табл. 3 сочат, че вандервалсовото

Таблица 3. Сравнение на стойностите на изключената площ за молекула, α, определени от напасване на адсорбционния модел на ван дер Ваалс към данни за изотермата на повърхностното напрежение, и тези определени от молекулните размери.

Амфифил	**Група**	**α от молекулни размери, (Å^2)**	**α от напасване, (Å^2)**	**Цитиран източник**
Алканоли	Парафинова верига	21.0	20.9	тук
Алканови киселини	COO^-	22–24	22.6	[75,76]
SDS	SO_4^{4-}	30.0	30	[9,77]
DDBS	Бензенов пръстен	35.3	35.6	[25]
CAPB	$CH_3–N^+–CH_3$	27.8	27.8	[78]
C_nTAB (n = 12,14,16)	$N(CH_3)_4^+$	37.8	36.5–39.5	[77,79]

двумерно уравнение на състоянието, дава адекватно описание на повърхностния адсорбционен слой, поне за случая на „двумерен газ“, преди появата на фазов преход в слоя. Трябва да се отбележи, че при статистическия извод на уравнението на ван дер Ваалс се използва предположението, че α държи сметка за близките взаимодействия (зависещи от размерите на молекулите), докато β държи сметка за далекодействащите сили [28]. Поради тази причина е за очакване стойността на α да не зависи от плътността на „двумерния газ“. В литературата може да бъде намерена друга и формула: $\alpha = 2\pi r^2$ (ур. 16.14 в [28]). Последната е изведена при предположението, че енергията на междумолекулно взаимодействие е сума от енергиите на взаимодействие на молекулите „по двойки“:

$$U\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_N\right) \approx \sum_{1 \le i < j \le N} u\left(\left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right|\right) \tag{2.16}$$

където u е енергията на взаимодействие на „изолирана“ двойка молекули, и $\vec{r}_i$ са техните радиус-вектори. Подобна апроксимация е валидна само при достатъчно ниски концентрации на ПАВ (при които $\alpha\Gamma \ll 1$), когато членовете от трета и по-висока степен във вириалното развитие за повърхностното налягане, π_s, са пренебрежими. При високи концентрации вириалните членове от по-висок ред стават значими и тогава описаната по-горе апроксимация не е валидна. Не случайно най-доброто уравнение на състоянието на газ от твърди сфери, това на Карнахан и Стърлинг, е получено при сумиране на всички членове във вириалното развитие [56,57].

Съотношението $\alpha \approx \pi r^2$, може да бъде използвано по два начина. Първият начин е при обработка на експериментални данни с използване на адсорбционния модел на ван дер Ваалс, да се провери дали стойността на α, получена при напасването, удовлетворява съотношението $\alpha \approx \pi r^2$, където радиусът r е определен от размерите на молекулата (виж например Фиг 7.1 в [36]). Вторият начин е да се използва съотношението $\alpha \approx \pi r^2$ за редуциране броя на варираните параметри на многопараметричен теоретичен адсорбционен модел, при напасването на експериментални данни. В този случай чрез връзката $\alpha \approx \pi r^2$ могат да бъдат оценени стойностите на някои от параметрите в модела (да се фиксират и да

не бъдат варирани), въз основа на данни за размера на молекулите. Тези обстоятелства позволяват да се прилага успешно моделът на ван дер Ваалс и към многокомпонентни системи, които често се срещат в експеримента и практиката (виж следващия раздел).

3. Двукомпонентен модел на ван дер Ваалс за смес от йонни и нейонни ПАВ

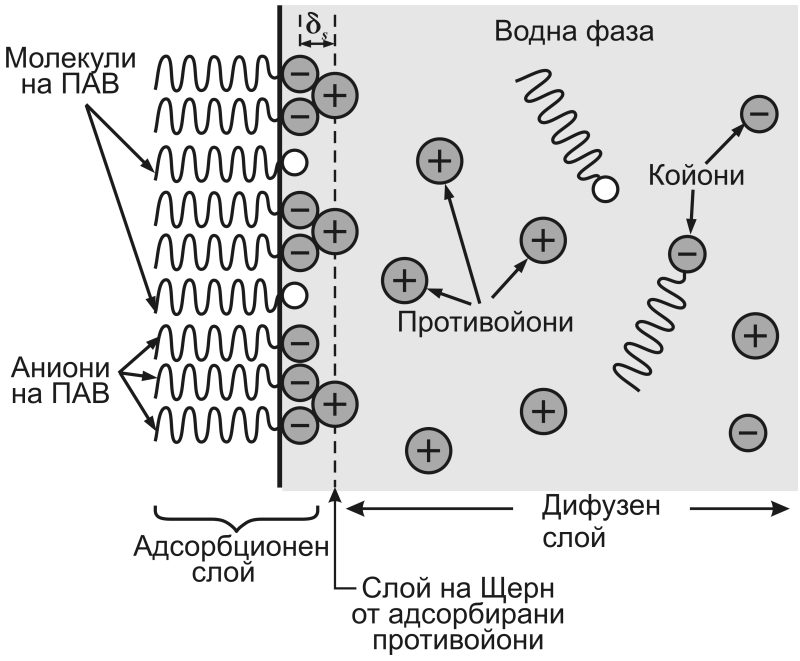
3.1. Основни уравнения

Целта ни в този раздел е да разширим модела на ван дер Ваалс (ур. 2.3 и 2.4) за теоретично описание на адсорбцията на две ПАВ, едно йонно (напр. SDS) и едно нейонно (напр. додеканол), в присъствие на неамфифилен електролит (напр. NaCl). Разгледана е четирикомпонентна система [7,9]: компонент 1 – йон на ПАВ (напр. додецилсулфатен, DS^-); компонент 2 – неамфифилен противойон (Na^+); компонент 3 – неамфифилен койон (Cl^-); компонент 4 – нейонен ПАВ (додеканол). Независимо, че целта на настоящата работа е изследване на процеса на адсорбцията на SDS и додеканол на повърхността въздух–вода, представения модел би могъл да има по-широка приложимост както към анионни така и към катионни ПАВ, а също така и към повърхности масло-вода.

В нашия случай зарядът на йоните е $Z_i = (-1)^i$, $i = 1,2,3$. Подповърхностната активност на i-тия вид йони в разтвора, $a_{i\mathrm{s}}$, се дефинира чрез уравнението [59]:

$$a_{i\mathrm{s}} = a_{i\infty} \exp\left(-\frac{Z_i e \psi_\mathrm{s}}{kT}\right) \qquad (i = 1,2,3) \qquad (3.1)$$

което следва от постоянството на електрохимичния потенциал по протежение на двойния електричен слой; $a_{i\infty}$ е активността на йона в обема на разтвора (обемната активност); e е зарядът на електрона; ψ_s е повърхностният електричен потенциал; k е константата на Болцман, и T е абсолютната температура. Обемната активност на i-тия вид йони е свързана с обемната им концентрация, $c_{i\infty}$, посредством формула $a_{i\infty} = \gamma_\pm c_{i\infty}$, в която $\gamma_\pm$ е активитетният коефициент, виж ур. 5.1 по-долу.



Фигура 2. Схематично представяне на двойния електричен слой в близост до смесен адсорбционен монослой от анионно и нейонно ПАВ, напр. SDS + додеканол. Дифузният слой съдържа свободни йони извършващи брауново движение, а слоят на Щерн е изграден от адсорбирани (неподвижни) противойони; δ_s е разстоянието между слоя на Щерн и равнината на главите на адсорбираните йони на ПАВ.

Повърхностното налягане, $\pi_s = \sigma_0 - \sigma$, ($\sigma_0$ - повърхностно напрежение на чистата вода) може да бъде представено във вида (виж [1,2,7]):

$$\pi_s = \pi_a + \pi_d \qquad \pi_d = \frac{\epsilon}{4\pi}\int_0^\infty dx\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 \tag{3.2}$$

където π_d е приносът на дифузния двоен електричен слой, π_a е приносът на адсорбционния слой съдържащ молекули/йони на ПАВ, адсорбирани на повърхността, а също така и от противойоните свързани в слоя на Щерн (Фиг. 2). В ур. 3.2, ψ е електричният потенциал, x е нормалната към повърхността координата като координатното начало, x = 0, се намира на границата между слоя на Щерн и дифузния слой. По подобен начин повърхностното напрежение може да бъде представено като сума от два приноса: $\sigma_s = \sigma_a + \sigma_d$, където $\sigma_a = \sigma_0 - \pi_a$ и $\sigma_d = -\pi_d$. Пълната адсорбция на i-тия вид йони също може да бъде представена по аналогичен начин чрез израза $\tilde{\Gamma}_i = \Gamma_i + \Lambda_i$, в който Γ_i и Λ_i са съответните приноси от

адсорбционния и дифузния слой [2,7]. Разбира се, за нейонно ПАВ $\Lambda_4 = 0$. От друга страна, не се очаква неамфифилния койон (Cl^-) да има присъствие в адсорбционния слой и следователно $\Gamma_3 = 0$ (виж [7] за детайли).

Съгласно термодинамиката на повърхностите разработена от Гибс [60] и разширена от Борувка и Нойман [61], адсорбционният слой може да бъде третиран като отделна повърхностна фаза с нейн собствен излишък на повърхностна свободна енергия, F_s, и фундаментално термодинамично уравнение; виж [32] за детайли. Нека с

$$N_i = A\Gamma_i \qquad (i = 1,2,4) \tag{3.3}$$

означим броят молекули на i-тия компонент в адсорбционния слой с площ A. Тогава, ако функцията $F_s = F_s(T, A, N_1, N_2, N_4, \psi_s)$ е известна, могат да бъдат изведени изрази за повърхностното налягане, π_a, и повърхностния химичен потенциал, μ_{is}, (виж също така и [32]):

$$\pi_a = -\left(\frac{\partial F_s}{\partial A}\right)_{T, A, N_1, N_2, N_4, \psi_s} \tag{3.4}$$

$$\mu_{is} = \left(\frac{\partial F_s}{\partial N_i}\right)_{T, A, N_j \neq N_i, \psi_s} \qquad (i = 1,2,4) \tag{3.5}$$

Повърхностният електричен заряд се дава с уравнението на Липман [35]:

$$e(Z_1 N_1 + Z_2 N_1) = \left(\frac{\partial F_s}{\partial \psi_s}\right)_{T, A, N_1, N_2, N_4} \tag{3.6}$$

3.2. Израз за повърхностната свободна енергия

Описваният в тази глава модел, се основава на следните важни допускания:

(i) Адсорбцията на *взаимодействащите* си молекули ПАВ (йонни и нейонни) се разглежда като *нелокализирана*, с различни минимални площи за различните видове молекули. Такова допускане води до уравнение на състоянието от тип за описание на адсорбцията на компонентите [28,32]. (ii) Противойоните се свързват към функционалните групи на йоните на ПАВ в повърхностния монослой, което представлява *локализирана* адсорбция. Следователно може да бъде използвана изотермата на Щерн за адсорбцията на противойони [1,7,32]. (iii) Повърхностният електричен потенциал, ψ_s, в равнината на свързаните противойони (слоя на Щерн), би могъл да не е идентичен с електричния потенциал, ψ_h, в равнината на функционалните групи на адсорбираните йони на ПАВ; разстоянието между тези две равнини е означено с δ_s (Фиг. 2). Въз основа на горните три допускания, свободната повърхностна енергия може да бъде изразена като сума от три члена:

$$F_s = F_{1,4} + F_2 + F_{el} \tag{3.7}$$

Смисълът на всеки един от трите члена в дясната част на ур. 3.7 е както следва: $F_{1,4}$ е свободната енергия на двумерна бинарна смес от нелокализирани взаимодействащи молекули. Съгласно Гърков и съавтори [62], $F_{1,4}$ може да се представи във формата:

$$\frac{F_{1,4}}{kT} = -N_1 \ln\left(\frac{e\,Aq_1}{N_1}\right) - N_4 \ln\left(\frac{e\,Aq_4}{N_4}\right)$$

$$-(N_1+N_4)\ln\left[1-\frac{\alpha}{A}(N_1+N_4)\right] - \frac{\beta}{kTA}(N_1+N_4)^2 \tag{3.8}$$

(виж също така и [28,32]). Тук, числото на Непер е означено с „e“; $q_i = q_i(T)$ е статистическата сума за съответната молекула; α и β са съответно средната изключена площ за молекула и осреднения параметър на взаимодействие, който са дефинирани както следва [62]:

$$\alpha \equiv \alpha_{11} X_1^2 + 2\alpha_{14} X_1 X_4 + \alpha_{44} X_4^2 \tag{3.9}$$

$$\beta \equiv \beta_{11} X_1^2 + 2\beta_{14} X_1 X_4 + \beta_{44} X_4^2 \tag{3.10}$$

където

$$X_i = \frac{N_i}{N_1 + N_4} = \frac{\Gamma_i}{\Gamma_1 + \Gamma_4} \qquad (i = 1, 4) \tag{3.11}$$

е молната част на съответния повърхностно активен компонент в адсорбционния слой; α_{ij} и β_{ij} са константи, които са аналогични на α и β в еднокомпонентното уравнение на ван дер Ваалс, ур. 2.4, т.е. α_{ij} са изключени площи и β_{ij} са параметри на взаимодействие; виж раздел 4.2. за повече детайли.

Членът F_2 в ур. 3.7 отчита локализираната (от лангмюров тип) адсорбция на противойони, напр. Na^+, върху функционалните групи на йоните на ПАВ. Следователно, F_2 може да се представи във вида (виж Табл. 4 в [32]):

$$\frac{F_2}{kT} = -N_2 \ln\left(\frac{q_2}{N_2}\right) + (N_1 - N_2)\ln(N_1 - N_2) - N_1 \ln N_1 \tag{3.12}$$

където q_2 е статистическата сума за отделен свързан противойон. И накрая, F_{el} отчита електростатичната енергия:

$$F_{\mathrm{el}} = Z_1 e N_1 \psi_{\mathrm{h}} + Z_2 e N_2 \psi_{\mathrm{s}} \tag{3.13}$$

Като се има предвид, че $Z_2 = -Z_1$ и се използва израза за потенциалната разлика при плоскопаралелен кондензатор,

$$\psi_{\mathrm{h}} - \psi_{\mathrm{s}} = \frac{4\pi Z_1 e}{\epsilon_{\mathrm{s}}} \frac{\delta_{\mathrm{s}}}{A}(N_1 - N_2) \tag{3.14}$$

(ϵ_{s} = диелектрична проницаемост на слоя на Щерн), ур. 3.13 може да бъде записано във вида:

$$F_{\mathrm{el}} = Z_1 e \psi_{\mathrm{s}}(N_1 - N_2) + \frac{\beta_{\mathrm{e}}}{kTA}(N_1^2 - N_1 N_2) \tag{3.15}$$

където

$$\beta_{\mathrm{e}} \equiv 4\pi Z_1^2 e^2 \frac{\delta_{\mathrm{s}}}{\epsilon_{\mathrm{s}}} \tag{3.16}$$

3.3. Повърхностно уравнение на състоянието и повърхностен химичен потенциал

Чрез диференциране на ур. 3.7 и отчитане на ур. 3.4, 3.8 – 3.15, достигаме до вандервалсовото повърхностно уравнение на състоянието :

$$\frac{\pi_{\mathrm{a}}}{kT} = \frac{\Gamma_1 + \Gamma_4}{1 - \alpha(\Gamma_1 + \Gamma_4)} - \frac{\beta}{kT}(\Gamma_1 + \Gamma_4)^2 + \frac{\beta_{\mathrm{e}}}{kT}(\Gamma_1^2 - \Gamma_1 \Gamma_2) \tag{3.17}$$

където α, β и β_{e} са дефинирани с ур. 3.9, 3.10 и 3.16. За нейонно ПАВ ($\Gamma_1 = \Gamma_2 = 0$), ур. 3.17 се свежда до конвенционалното уравнение на ван дер Ваалс, ур. 2.4, в термини на Γ_4. Освен това, при $\beta_{\mathrm{e}} = 0$ ур. 3.17 се редуцира до съответния резултат на Гърков и съавтори [62].

Чрез диференциране на ур. 3.7 и отчитане на ур. 3.5, 3.8 – 3.15, получаваме следните изрази за повърхностния електрохимичен потенциал:

$$\frac{\mu_{1\mathrm{s}}}{kT} = \frac{\mu_{1\mathrm{s}}^{(0)}}{kT} + \ln\left(\frac{\alpha_{11}(\Gamma_1 - \Gamma_2)}{1 - \alpha(\Gamma_1 + \Gamma_4)}\right) + \frac{(2\alpha_{11} - \alpha)\Gamma_1 + (2\alpha_{14} - \alpha)\Gamma_4}{1 - \alpha(\Gamma_1 + \Gamma_4)}$$

$$- \frac{2}{kT}\left(\beta_{11}\Gamma_1 + \beta_{14}\Gamma_4\right) + \frac{\beta_{\mathrm{e}}}{kT}\left(2\Gamma_1 - \Gamma_2\right) + \frac{Z_1 e \psi_{\mathrm{s}}}{kT} \tag{3.18}$$

$$\frac{\mu_{2\mathrm{s}}}{kT} = \frac{\mu_{2\mathrm{s}}^{(0)}}{kT} + \ln\left(\frac{\Gamma_2}{\Gamma_1 - \Gamma_2}\right) - \frac{\beta_{\mathrm{e}}\Gamma_1}{kT} + \frac{Z_1 e \psi_{\mathrm{s}}}{kT} \tag{3.19}$$

$$\frac{\mu_{4\mathrm{s}}}{kT} = \frac{\mu_{4\mathrm{s}}^{(0)}}{kT} + \ln\left(\frac{\alpha_{44}\Gamma_4}{1 - \alpha(\Gamma_1 + \Gamma_4)}\right)$$

$$+ \frac{(2\alpha_{14} - \alpha)\Gamma_1 + (2\alpha_{44} - \alpha)\Gamma_4}{1 - \alpha(\Gamma_1 + \Gamma_4)} - \frac{2}{kT}\left(\beta_{14}\Gamma_1 + \beta_{44}\Gamma_4\right) \tag{3.20}$$

където стандартният химичен потенциал е дефиниран като

$$\mu_{is}^{(0)} = -kT\ln(\alpha_{ij}\, q_i) \qquad (i = 1,4) \qquad \mu_{2s}^{(0)} = -kT\ln(q_2) \tag{3.21}$$

Накрая, чрез диференциране на ур. 3.7 и използване на ур. 3.8 – 3.15 и равенството $Z_2 = -Z_1$, може да се получи уравнението на Липман, ур. 3.6.

3.4. Адсорбционни изотерми

Адсорбционните изотерми могат да бъдат получени чрез приравняването на израза за повърхностния химичен потенциал, μ_{is}, на i-тия повърхностно активен компонент, към химичния му потенциал в разтвора, т.е. при предположение за наличие на равновесие между повърхността и подповърхността [28]:

$$\mu_{is} = \mu_i^{(0)} + kT\ln\left(a_i\,\delta_i\,\alpha_{ii}\right) + Z_i\, e\,\psi_s \tag{3.22}$$

Тук активността на съответната молекула/йон в подповърхностния слой, a_{is}, е обезразмерена с обема на молекулата в плътния адсорбционен слой, $v_i = \delta_i\,\alpha_{ii}$, където δ_i е дължината на адсорбираната молекула. В термини на подповърхностна активност, a_{1s}, ур. 3.22 може да бъде прилагано не само за квазистатичен процес, но също така и за динамика на адсорбция при дифузионен контрол. За нейонни ПАВ $a_{4s} = c_{4\infty}$, където $c_{4\infty}$ е съответната обемна концентрация, заместването на ур. 3.18 и 3.20 в ур. 3.22 води до израза за адсорбционната изотерма на съответния повърхностно активен компонент:

$$K_1 a_{1s} = \frac{\alpha_{11}(\Gamma_1 - \Gamma_2)}{1-\alpha(\Gamma_1+\Gamma_4)}\exp\left[\frac{(2\alpha_{11}-\alpha)\Gamma_1 + (2\alpha_{14}-\alpha)\Gamma_4}{1-\alpha(\Gamma_1+\Gamma_4)}\right]$$

$$-\frac{2}{kT}\left(\beta_{11}\Gamma_1 + \beta_{14}\Gamma_4\right) + \frac{\beta_e}{kT}(2\Gamma_1 - \Gamma_2) \tag{3.23}$$

$$K_4 a_{4s} = \frac{\alpha_{44}\Gamma_4}{1-\alpha(\Gamma_1+\Gamma_4)}\exp\left[\frac{(2\alpha_{14}-\alpha)\Gamma_1 + (2\alpha_{44}-\alpha)\Gamma_4}{1-\alpha(\Gamma_1+\Gamma_4)} - \frac{2\beta_{14}\Gamma_1 + 2\beta_{44}\Gamma_4}{kT}\right] \tag{3.24}$$

където:

$$K_i = \alpha_{ii}\,\delta_i \exp(E_i) \qquad E_i \equiv \frac{\Delta\mu_i^{(0)}}{kT} \tag{3.25}$$

По подобен начин, чрез комбиниране на ур. 3.19 и 3.22, получаваме обобщена форма на изотермата на Щерн за противойоните:

$$K_2\,a_{2\mathrm{s}} = \frac{\Gamma_2}{\Gamma_1 - \Gamma_2}\exp\left(-\frac{\beta_\mathrm{e}\Gamma_1}{kT}\right) \tag{3.26}$$

която може да бъде редуцирана до конвенционалната изотерма на Щерн за $\beta_\mathrm{e}=0$ ($\delta_\mathrm{s}=0$ на Фиг. 2), виж ур. 3.16.

Адсорбционното уравнение на Гибс, което трябва да се удовлетворява от всеки термодинамичен модел, може да бъде представено във вида [7]:

$$\frac{d\pi_\mathrm{a}}{kT} = \Gamma_1\,d\ln a_{1\mathrm{s}} + \Gamma_2\,d\ln a_{2\mathrm{s}} + \Gamma_4\,d\ln a_{4\mathrm{s}} \qquad (T = \text{const.}) \tag{3.27}$$

Ако в ур. 3.27 се замести π_a от ур. 3.17 и активностите $a_{i\mathrm{s}}$, $i = 1, 2, 4$, от уравнения 3.23, 3.24 и 3.26, може да се провери, че ур. 3.27 се удовлетворява от представения по-горе модел, както и трябва да бъде. Друг начин за проверка на коректността на получения теоретичен израз е дали той удовлетворява уравнението на Ойлер [7]:

$$\frac{\partial\Gamma_i}{\partial\ln a_{j\mathrm{s}}} = \frac{\partial\Gamma_j}{\partial\ln a_{i\mathrm{s}}} \qquad (i \neq j;\ i,j = 1,2,4) \tag{3.28}$$

Уравнение 3.28 следва от факта, че $d\pi_\mathrm{a}$ в ур. 3.27 е пълен диференциал. От гледна точка на формата на горните адсорбционни изотерми, е по-удобно да се използва друг запис на ур. 3.28:

$$\frac{\partial \ln a_{i\mathrm{s}}}{\partial \Gamma_j} = \frac{\partial \ln a_{j\mathrm{s}}}{\partial \Gamma_i} \qquad (i \neq j;\ i,j = 1,2,4) \tag{3.29}$$

За да бъде получено ур. (3.29), е извършена трансформация на Льожандър върху ур. 3.27, от променливи ($a_{1\mathrm{s}}$,$a_{2\mathrm{s}}$,$a_{4\mathrm{s}}$) към променливи (Γ_1,Γ_2,Γ_4). Заместването на $a_{1\mathrm{s}}$, $a_{2\mathrm{s}}$, и $a_{4\mathrm{s}}$ от уравнения 3.23, 3.24 и 3.26 в ур. 3.29 показва след доста пресмятания, че уравнението на Ойлер се удовлетворява за предлагания модел.

3.5. Пълна система от уравнения

Крайната цел в настоящата работа е да се получи пълна система от уравнения за изчисляване на повърхностното напрежение като функция на обемната концентрация и концентрацията на добавен електролит, $\sigma = \sigma\left(a_{1\infty}, a_{2\infty}, a_{4\infty}\right)$. Тъй като за нейонния компонент е в сила $a_{4\infty} = c_{4\infty}$, то остава да се пресметнат стойностите на $\sigma, \psi_s, a_{1\mathrm{s}}, a_{2\mathrm{s}}, \Gamma_1, \Gamma_2$ и Γ_4, посредством съставянето и решаването на система от седем уравнения. Пет от тях са както следва: ур. 3.1 за i = 1,2, и адсорбционните изотерми, уравнения 3.23, 3.24 и 3.26. Останалите две уравнения са повърхностното уравнение на състоянието, ур. 3.30, и уравнението на Гуи, ур. 3.31 (виж също така [7]):

$$\sigma = \sigma_0 - \pi_{\mathrm{a}} - \frac{8kTI}{\kappa}\left[\cosh\left(\frac{\Phi_{\mathrm{s}}}{2}\right) - 1\right] \tag{3.30}$$

$$\Gamma_1 - \Gamma_2 = \frac{4I}{\kappa}\sinh\left(\frac{\Phi_{\mathrm{s}}}{2}\right) \tag{3.31}$$

където π_{a} се дефинира чрез ур. 3.17, I е йонната сила на разтвора, а κ и Φ_{s} са съответно параметърът на Дебай и безразмерният повърхностен потенциал, дефинирани като:

$$\kappa^2 = \frac{8\pi e^2 I}{\epsilon kT} \qquad \Phi_{\mathrm{s}} = \frac{Z_1 e \psi_{\mathrm{s}}}{kT} \tag{3.32}$$

ϵ е диелектричната проницаемост на водата. За описваната система от йонни и нейонни ПАВ

в присъствие на прибавен неамфифилен електролит, моделът на ван дер Ваалс, развит в предишния раздел на тази глава, съдържа 10 неизвестни параметъра: $E_1, E_2, E_4, \alpha_{11}, \alpha_{14}, \alpha_{44}, \beta_{11}, \beta_{14}, \beta_{44}$ и β_e виж ур. 3.25 за дефиницията на E_i). В следващия раздел е показано, че за система SDS+NaCl+додеканол могат да бъдат определени предварително стойностите на 9 от тези параметъра от налични данни или от връзки между параметрите. На базата на такова предварително определяне на стойностите на параметрите в модела, в раздел 4.3 са напаснати данни с помощта на разработения модел с използването на *само един* параметър за напасване, α_{44}.

Мълкуин и Бланкщайн са публикували алтернативен модел за адсорбцията от разтвори на смеси на йонни и нейонни ПАВ [64]. Той се основава на молекулярно-термодинамичното разглеждане, публикувано в [65]. В частност, техният израз за π_a, адаптиран към описания в тази глава модел изглежда както следва (виж ур. 5 в [64]):

$$\frac{\pi_a}{kT} = \frac{\Gamma_1 + \Gamma_4}{1 - \left(\alpha_{11}\Gamma_1 + \alpha_{44}\Gamma_4\right)} + \frac{\pi\left(r_1\Gamma_1 + r_4\Gamma_4\right)^2}{\left[1 - \left(\alpha_{11}\Gamma_1 + \alpha_{44}\Gamma_4\right)\right]^2} - \frac{\beta}{kT}\left(\Gamma_1 + \Gamma_4\right)^2 \tag{3.33}$$

където r_j е радиусът на твърд диск с площ α_{jj} (j = 1,4). Уравнение 3.33 може да бъде сравнено с ур. 3.17, без участието на члена $\propto \beta_e$. Ако се вземе предвид дефиницията на α, ур. 3.9, става ясно, че само последният член, който е пропорционален на β, е идентичен за двата модела. Вторият член в дясната част на ур. 3.33 няма аналог в ур. 3.17. С други думи, това са два различни модела, макар и двата да държат сметка за взаимодействия между твърди дискове, чрез α, и за далекодействащите сили, чрез β. В частния случай на еднокомпонентна система, моделът разбработен в настоящата глава се опростява до конвенционалния модел на ван дер Ваалс, докато за модела описан в [64] и [65] подобно опростяване не може да бъде извършено. Има и някои разлики в разглеждането на електростатичните ефекти. Например, енергията на адсорбция на противойоните в слоя на Щерн не е отчетена в [64], което е равносилно на полагането $E_2 = 0$ в уравнения 3.25 и 3.26.

4. Сравнение на двукомпонентния модел на ван дер Ваалс с експериментални данни

4.1. Определяне на стойността на параметъра β_e

Стойностите на параметъра β_e са пропорционални на разстоянието, δ_s, между равнините, в които се намират главите на адсорбираните молекули ПАВ и свързаните противойони, виж ур. 3.16 и Фиг. 2. Заради това, δ_s може да се нарече "дебелина на слоя на Щерн". За да се определи стойността на β_e (и δ_s) извършихме напасване с теоретичния модел на набор от експериментални данни за изотермата на повърхностното напрежение на натриев додецилсулфат (SDS), за 11 различни концентрации на NaCl (добавен електролит). Използваните експериментални данни са получени от Таджима и съавтори [51–53], в отсъствие на додеканол, т.е. $\Gamma_s = 0$. Същият набор от експериментални данни бе използван в Глава 1, при допускането, че $\delta_s = 0$, а получените стойности на параметрите са представени в първия ред на Таблица 4.

Таблица 4. Стойности на параметрите на адсорбционния модел, получени чрез напасване на експериментални данни при допускането, че $\delta_s = 0$ (Глава 1) и $\delta_s \neq 0$ (настоящата глава)

модел	E_1	α, (Å^2)	$\hat{\beta}$	$\hat{\beta}_e$	стандартно отклонение (mN/m)
$\delta_s = 0$	12.53	29.76	2.73	0	0.81
$\delta_s \neq 0$	13.52	29.76	2.47	1.45	0.62

Вторият ред на Табл. 4, показва стойностите на параметрите в модела, описан в раздел 3.5, с който са напасвани експерименталните данни на Таджима и съавтори, при допускането, че $\delta_s \neq 0$. И при двата модела са зададени стойностите на следните параметри: E_2 = 1.64, $\delta_1 = 2$ nm и $\delta_2 = 0.7$ nm (същите като в [7]). При модела, в който $\delta_s \neq 0$, са варирани стойностите на 4 параметъра: безразмерната адсорбционна енергия за DS^- йона, E_1; изключената площ за DS^- йона, $\alpha \equiv \alpha_{11}$; безразмерния параметър на взаимодействие $\hat{\beta} = 2\beta_{11}/kT\alpha_{11}$, виж ур. 2.6, и безразмерния параметър $\hat{\beta}_e$:

$$\hat{\beta}_{\mathrm{e}} \equiv \frac{\beta_{\mathrm{c}}}{kT\alpha} = \frac{4\pi e^2 \delta_{\mathrm{s}}}{\epsilon_{\mathrm{s}} kT\alpha} \tag{4.1}$$

виж ур. 3.16. Стойността на стандартното отклонение е дадена в последната колона на Табл. 4 за всеки от използваните модели. Тя е по-ниска за модела с $\delta_{\mathrm{s}} \neq 0$, което не е неочаквано, тъй като в този модел има 4, а не 3 параметъра за напасване (повече степени на свобода). Независимо от това, стойностите и на двете стандартни отклонения са ниски (като мярка за сравнение може да бъде използвана стойността на стандартното отклонение при измерването на повърхностното напрежение), което показва добро съгласие между теоретичните модели и данните. Що се касае до стойностите на останалите параметри, публикувани в таблицата, следствие от главното допускане, че $\delta_{\mathrm{s}} \neq 0$, са получените по-високи стойности на E_1 (втори стълб на Табл. 4). От друга страна, напасването и по двата модела, дава еднакви стойности на параметъра α (трети стълб на Табл. 4). Ако стойностите на α и $\hat{\beta}_{\mathrm{e}}$ се заместят в ур. 4.1, ще се получи

$$\delta_{\mathrm{s}} = \frac{\epsilon_{\mathrm{s}} kT\alpha}{4\pi e^2} \hat{\beta}_{\mathrm{e}} < \frac{\epsilon kT\alpha}{4\pi e^2} \hat{\beta}_{\mathrm{e}} = 0.048\mathrm{nm} \tag{4.2}$$

В числителя на този израз, диелектричната константа на слоя на Щерн, ϵ_{s}, е заменена с диелектричната константа на водата фаза, $\epsilon = 78.2$. Уравнение 4.2 показва, че стойността на δ_{s} е много по-малка, отколкото диаметъра на водната молекула. От физична гледна точка това означава, че практически $\delta_{\mathrm{s}} = 0$, т.е. равнините на функционалните групи на ПАВ и на противойоните съвпадат. Последният резултат може да бъде обяснен по различни начини: (i) противойоните се вмъкват между функционалните групи, (ii) 50% от противойоните са разположени под и 50% над равнината на функционалните групи, или (iii) монослоят на адсорбирания ПАВ е нагънат от флуктуиращи капилярни вълни и индивидуални молекулни изпъкналости [63], които размиват разликата между двете равнини. Каквато и да е причината, оттук нататък ще се приема, че $\delta_{\mathrm{s}} = 0$ и съответно $\beta_{\mathrm{e}} = 0$. Така броят параметри в теоретичния адсробционен модел, които ще бъдат варирани при напасване на ескпериментални данни, се намалява с един.

4.2. Връзки между параметрите α_{ij} и β_{ij}

За намирането на връзки между α_{ij} и β_{ij} ще използваме подхода на Гърков и съавтори [62], за намиране на връзки между параметрите $\alpha_{11}, \alpha_{14}, \alpha_{44}, \beta_{11}, \beta_{14}$ и β_{44}. Първо, α_{ij} е пропорционално на квадрата от разстоянието, r_{ij}, между центровете на две съседни молекули, което довежда до следния израз за α_{14} [62]:

$$\alpha_{14} = \left(\frac{\sqrt{\alpha_{11}} + \sqrt{\alpha_{44}}}{2} \right)^2 \tag{4.3}$$

Второ, коефициентът β_{ij} може да бъде определен от израза [62]

$$\beta_{ij} \approx -\pi \int_{r_{ij}}^{\infty} u_{ij}(r)\, r\, \mathrm{d}\, r \tag{4.4}$$

където $u_{ij}(r)$ е енергията на взаимодействие между две адсорбирани молекули, разстоянието между центровете на които, е r. Както бе обяснено в раздел 2, коефициентите β_{ij} отчитат вандервалсовите взаимодействия между въглеводородните опашки на адсорбираните молекули ПАВ. Енергията на взаимодействие между две еднакви паралелни въглеводородните вериги се дава с израза [36]:

$$u_{ij} = -\frac{a}{r^5} \tag{4.5}$$

където a е параметър на взаимодействие, за който се приема, че има едни и същи стойности за SDS и додеканол, тъй като въглеводородните вериги в молекулите им са идентични. Заместването на ур. 4.5 в ур. 4.4 води до израза:

$$\beta_{ij} = \frac{\pi a}{3 r_{ij}^3} \tag{4.6}$$

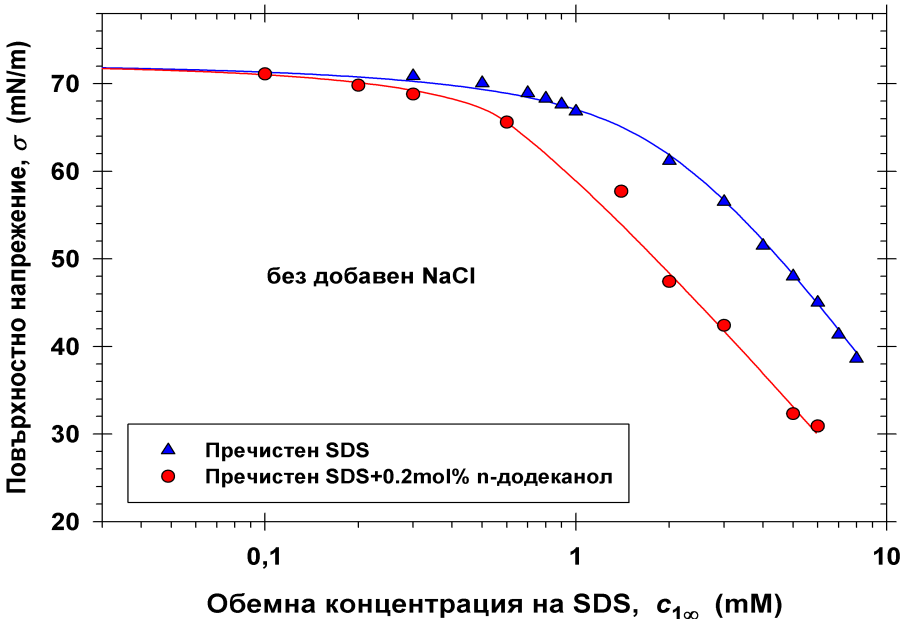
Отново, с използването на връзката $\alpha_{ij} \propto r_{ij}^2$, от ур. 4.6 могат да бъдат получени следните полезни изрази:

$$\beta_{14}=\left(\frac{\alpha_{11}}{\alpha_{14}}\right)^{3/2}\beta_{11} \qquad \beta_{44}=\left(\frac{\alpha_{11}}{\alpha_{44}}\right)^{3/2}\beta_{11} \tag{4.7}$$

В нашия случай полагаме $\alpha_{11}=\alpha$ и $\beta_{11}=\alpha_{11}kT\hat{\beta}/2$, където стойностите на α и $\hat{\beta}$ се взимат от първия ред на Табл. 4 (за $\delta_s=0$); това са данните получени от напсването на данните за чист SDS (без додеканол). След това α_{14} се пресмята по ур. 4.3 и накрая за зададена стойност на α_{44}, чрез ур. 4.7, се пресмятат стойностите на β_{14} и β_{44}. Следователно от всичките шест параметър α_{ij} и β_{ij} само един, α_{44}, остава все още неопределен. В следващия раздел, стойността на параметъра α_{44} е получена при напасването на данните за изотермата на повърхностното напрежение на смес от SDS и додеканол.

4.3. Тест на теоретичния модел спрямо данни за смес от SDS и додеканол

Навсякъде в изложението под “додеканол” се има предвид “n-додеканол” (нормален додеканол). Експерименталните точки на Фигура 3 са (i) данни на Таджима и сътрудници [51]



Фигура 3. Сравнение на данните на Таджима и съавтори [51] за пречистен SDS без додеканол, с данните на Фолхард и Емрих [22] за SDS, който съдържа 0.2 мол.% додеканол. Непрекъснатите криви представят теоретичните криви получени: (i) чрез модела от Глава 1 за чист SDS и (ii) чрез модела от раздел 3 за смес от SDS и додеканол.

за пречистен (от додеканол) SDS и (ii) данни на Фолхард и Емрих [22] за SDS, който съдържа 0.2 mol.% додеканол. Тази концентрация на додеканол съответства на областта на „разширена течност“ (Liquid Expanded) във фазовата диаграма на адсорбционния слой [22]. При по-високи концентрации на додеканол се наблюдава фазов преход от първи род, към „кондензирана течност“ (Liquid Condensed), който е наблюдаван с брюстерова микроскопия [22,23]. Фолхард и Емрих [22], са получили също така и изотерма на повърхностното напрежение за техния пречистен (от додеканол) SDS, която е много близка до тази на Таджима и сътрудници [51], показана на Фиг. 3.

В тази глава данните на Таджима и съавтори [51–53], ще бъдат използвани като стандартен (еталонен) набор от данни за чист SDS, без додеканол. Теоретичната крива, която ги описва (на Фиг. 3), е пресметната с използването на стойностите на параметрите от първия ред на Табл. 4. Напасването на данните с 0.2 mol.% додеканол е извършено по следния начин:

Полага се $E_2 = 1.64$, $\delta_4 \approx \delta_1 = 2$ nm и $\delta_2 = 0.7$ nm, както това е направено в [7]. Тъй като молекулите на SDS и додеканола имат идентични въглеводородни опашки, с основание може да се приеме, че техните адсорбционни енергии са равни, т.е. $E_4 = E_1 = 12.53$, виж Табл. 4. От същата таблица се взимат стойностите на параметрите $\alpha_{11} = \alpha = 29.76$ Å^2 и $\beta_{11} = \alpha_{11} kT\hat{\beta}/2 = 1.013 \times 10^{-15}$ J.m^2.mol^{-1}. След това, за зададена стойност на α_{44}, се пресмятат стойностите на α_{14}, β_{14} и β_{44} от уравнения 4.3 и 4.7. По-нататък се изчислява теоретичната зависимост $\sigma\left(c_{1\infty}, c_{4\infty}\right)$ с използването на пълната система уравнения, описана в раздел 3.5, а изключената площ за молекула додеканол, α_{44}, е единственият параметър, чиято стойност се варира. Най-доброто напасване за смес от SDS и 0.2 mol.% n-додеканол (долната крива на Фиг. 3) се реализира при $\alpha_{44} = 20.19$ Å^2, която стойност съвпада с площта на напречното сечение на молекулата на нормален алканол, в рамките на експерименталната грешка, виж последните две колони на Табл. 4. Стандартното отклонение на теоретичните данни от експерименталните е $\Delta\sigma = 0.63$ mN/m за втория модел. Разумната стойност на α_{44}, относително малкото стандартно отклонение $\Delta\sigma$ и фактът, че е използван само един параметър за напасване, са солидни аргументи в полза на адекватността на двукомпонентния

модел на ван дер Ваалс, развит в раздел 3. Последните резултати позволяват да използваме този модел за определяне на непознато съдържание на додеканол в проби от SDS, виж раздел 5.

Допълнително, качеството на напасването на данните с адсорбционния модел за сместа от SDS и 0.2 mol.% додеканол, е проверявано в още два аспекта. Първият е свързан с проверката на хипотезата, че $E_4 = E_1$. Ако хипотезата не е правилна и E_4 се третира като параметър за напасване, то отношението E_4/E_1 трябва да е различно от единица. Резултатът от напасването обаче показва, че дори E_4 да се третира като параметър за напасване, то получената стойност на E_4/E_1 е почти единица ($E_4/E_1 = 1.002$), и следователно допускането, че $E_4 = E_1$ е коректно. Вторият аспект е свързан с проверката на възможността вместо ур. 4.7 да се използва полагането $\beta_{14} = \beta_{44} = \beta_{11}$. Проверката показва, че такова полагане влошава качеството на напасването, повишавайки значително стойността на стандартното отклонение ($\Delta\sigma = 1.85$ mN/m), а също така води до стойност на изключената площ за молекула, която няма физически смисъл ($\alpha_{44} = 13.06$ Å^2). С други думи, описаната в предишния параграф процедура за напасване, дава най-доброто моделно описание на данни за смес от SDS и додеканол (виж също така и раздел 5.2).

4.4. Числени резултати и обсъждането им

В тази част от раздел 4 ще обобщим резултатите и ще обсъдим на тяхна основа адекватността и приложимостта на предложения модел. Първо, моделът описва много добре данните от изотермата на повърхностното напрежение за разтвори на SDS при различни концентрации на добавен електролит, и дава стойност за изключената площ на молекула равна на площта на напречното сечение на сулфатната група (виж раздел 2.2). Второ, чрез модела може да извърши едновременно напасване на изотермите за повърхностното напрежение за 8 различни алканола, с изключена площ на молекула равна на пресметнатата геометрична площ на молекулното напречно сечение, виж ур. 2.8, и адсорбционна енергия определена чрез правилото на Траубе, ур. 2.9; виж раздел 2.1 и Фиг. 1. Трето, за разтвори на смеси от SDS и алканоли (напр. додеканол), може да се извърши напасване на

експерименталните данни, с варирането само на един параметър изключената площ за молекулата на додеканола, която се получава равна на площта на напречното й сечение. Следователно моделът предлага адекватно описание и позволява еднозначно определяне на стойностите на всички негови параметри. Естествено е следващата стъпка да бъде описание и проверка на предвижданията, които могат да бъдат направени въз основа на модела.

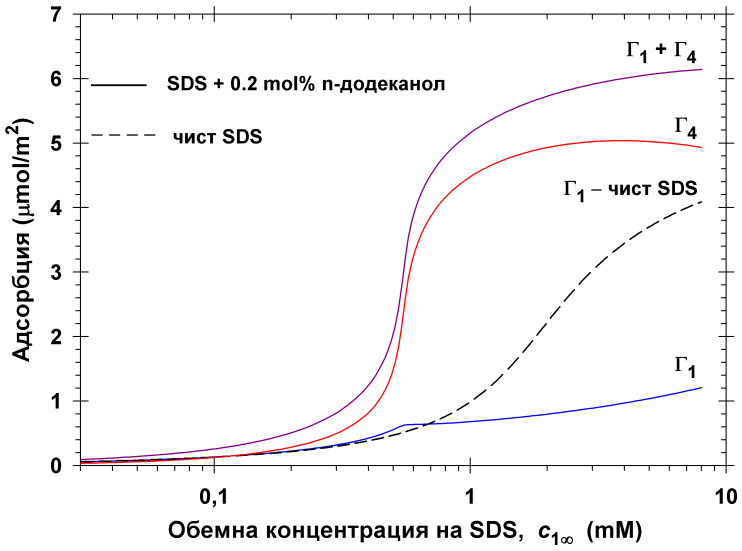
Както бе споменато по-горе, след като стойностите на параметрите на модела бъдат определени, е възможно чрез тях да се пресметнат различни свойства на адсорбционния слой, като стойностите на адсорбцията на SDS и додеканол, Γ_1 и Γ_4, Гибсовата еластичност, E_G, запълването на слоя на Щерн с адсорбирани противойони, Γ_2/Γ_1, повърхностния електричен потенциал, ψ_s, и др., виж Фигури 4–6. На фигурите са сравнени пресметнатите стойности за разтвори на смеси от SDS и додеканол, с тези за разтвори на чист SDS. Всички теоретични криви са пресмятани с използването на пълната система от уравнения, описана в раздел 3.5, представяща модела на ван дер Ваалс за смес от йонно и нейонно ПАВ (виж раздел 5.2 за използваната изчислителна процедура).

При пресмятанията, стойността на молната част на додеканола в обема на разтвора

$$x_4 = \frac{c_{4\infty}}{c_{1\infty} + c_{4\infty}} \tag{4.8}$$

е зададена, съответно, 0 и 0.002 за кривите за чист SDS и сместа от SDS и додеканол. Използваните стойности на параметрите са тези от раздел 4.3: $E_1 = E_4 = 12.53$; $E_2 = 1.64$; $\alpha_{11} = 29.76$ Å^2; $\alpha_{14} = 24.74$ Å^2; $\alpha_{44} = 20.19$ Å^2; $\beta_{11} = 1.013 \times 10^{-15}$ J.m^2.mol^{-1}; $\beta_{14} = 1.336 \times 10^{-15}$ J.m^2.mol^{-1}, $\beta_{44} = 1.813 \times 10^{-15}$ J.m^2.mol^{-1} и $\beta_e = 0$; $\delta_1 = \delta_4 = 2$ nm; $\delta_2 = 0.7$ nm.

Фигура 4 показва пресметнатите стойности за адсорбцията на додецилсулфат, Γ_1, додеканол, Γ_4, и пълната адсорбция, $\Gamma_1 + \Gamma_4$, като функция на концентрацията на SDS. Вижда се, че в случая на смес от SDS и 0.2 mol.% додеканол, адсорбцията Γ_4 е значителна, и дори е преобладаваща в адсорбционния слой ($\Gamma_4 > \Gamma_1$). Причината е, че DS^- са изтласкани от



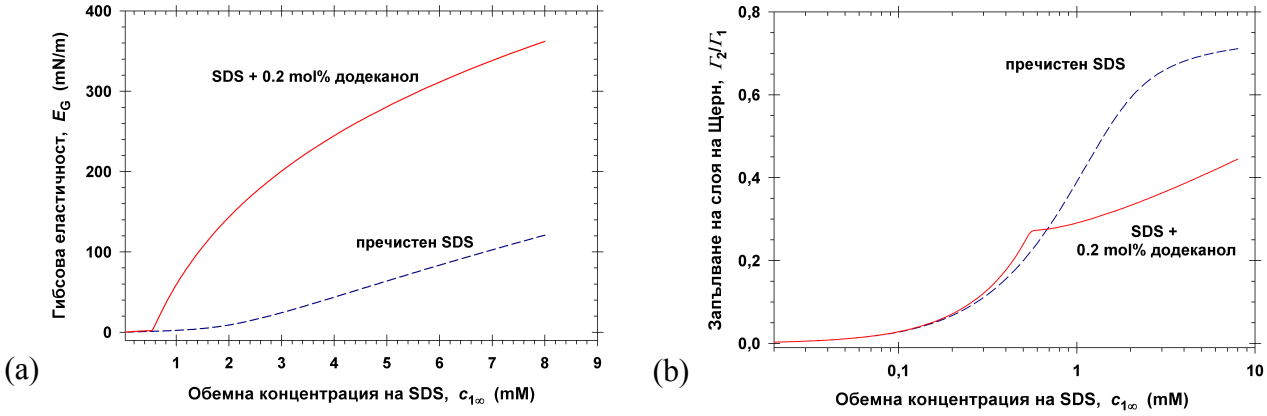
Фигура 4. Теоретични криви за адсорбцията на додецилсулфат (Γ_1) и додеканол (Γ_4) пресметнати с използването на пълната система от уравнения (от раздел 3.5) и стойностите на параметрите от напасването, показани на Фиг. 3. Непрекъснатите линии са пресметнати за смес от SDS и 0.2 mol.% додеканол, а прекъснатите – за чист DDS.

отрицателно заредения адсорбционен слой, и подповърхностната концентрация на DS^-, $a_{1s}=a_{1\infty}\exp(-\Phi_s)$, става по-малка от концентрацията на нейонния додеканол: $c_{4s}=c_{4\infty}$. С нарастване на обемната концентрация на SDS, $c_{1\infty}$, адсорбцията Γ_1 също нараства, което води до нарастване на Φ_s (Фиг. 6а) и степента на отблъскване на йоните DS^- от повърхността. Това води до по-ниски стойности на Γ_1 от тези за Γ_4 в целия диапазон на концентрации, под критичната концентрация на мицелообразуване (Фиг. 4). Прекъсната линия на Фиг. 4 показва, че при една и същата обемна концентрация на SDS, адсорбцията на додецилсулфатните йони, Γ_1, е по-голяма за разтвора на чист SDS. Това не е изненадващо, понеже за $x_4 = 0.002$ значителна част от повърхността е недостъпна за адсорбция на DS^- йоните, защото е заета от молекулите на додеканола.

Горните предвиждания са в съгласие с експерименталните наблюдения на Фолхард и Емрих [22], който откриват (чрез брюстерова микроскопия), че дори следи от n-додеканол в разтвора имат значим ефект върху смесения адсорбционен слой на SDS.

Наблюдавано е, че в зависимост от отношението на смесване и условията в системата (обемна концентрация, температура), може да се наблюдава или да не се наблюдава фазов преход. При извършването на фазов преход, започват да се образуват области с двумерни „капки“ от n-додеканол. Те се сливат в хомогенна течна фаза, която съдържа 100% додеканол и измества напълно SDS от повърхността [22].

На Фигура 5а са сравнени стойностите на Гибсовата еластичност, E_G, за разтвори на SDS с или без додеканол. Гибсовата еластичност характеризира ефекта на Марангони, който се изразява в нарастване на повърхностното напрежение при разтягане на повърхността:



Фигура 5. Гибсовата еластичност, E_G, и запълването на слоя на Щерн, Γ_2/Γ_1, като функции на обемната концентрация на SDS в разтвора, в случая на отсъствие на додеканол и присъствие на 0.2 mol. % додеканол; виж текста за подробности.

$$E_G \equiv -A\left(\frac{\partial \pi_a}{\partial A}\right)_{N_1,N_4} = \Gamma_1\left(\frac{\partial \pi_a}{\partial \Gamma_1}\right)_{\Gamma_4} + \Gamma_4\left(\frac{\partial \pi_a}{\partial \Gamma_4}\right)_{\Gamma_1} \tag{4.9}$$

Тук с A е означена площта на повърхността. Подробно обсъждане на дефиницията на E_G в случая на йонни ПАВ, може да бъде намерено в [8] и [66]. Ако повърхностното налягане, π_a, от ур. (3.17) (при $\beta_e = 0$), се замести в ур. 4.9, след преобразувания се получава

$$E_G = \frac{kT\left(\Gamma_1+\Gamma_4\right)}{\left[1-\alpha\left(\Gamma_1+\Gamma_4\right)\right]^2} - 2\beta\left(\Gamma_1+\Gamma_4\right)^2 \tag{4.10}$$

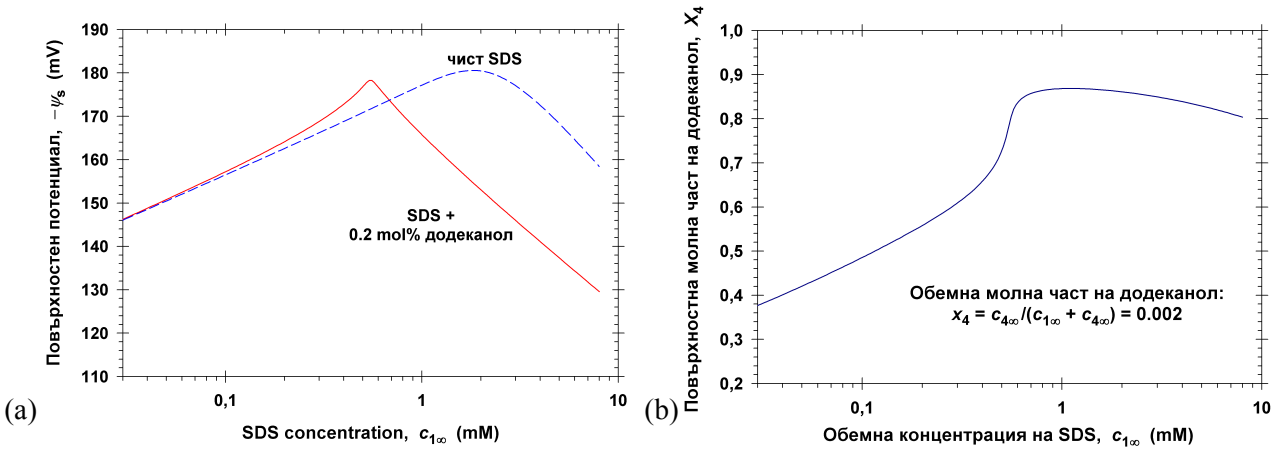
α и β, които зависят от структурата на адсорбционния слой, са дефинирани с уравнения 3.9 и 3.10. Изчислените по ур. 4.10 стойности на Гибсовата еластичност, за чист SDS и за смес от SDS и 0.2 mol.% додеканол, са показани на Фиг. 5a. Вижда се, че за високи концентрации на SDS, $c_{1\infty}$ > 0.7 mM, стойностите на E_G са по-високи за разтвора, който съдържа додеканол. Резултатът е свързан с факта, че в присъствието на додеканол, пълната адсорбция, $\Gamma_1 + \Gamma_4$, е значително по-висока отколкото при разтвор на чист SDS: сравнение на горната крива на Фиг. 4 с прекъснатата линия на същата фигура. Кривите на Фиг. 5a, показват стабилното нарастване на стойностите на E_G при прибавянето на додеканол към разтворите на SDS, което е в съгласие с резултатите получени в [67–70], описващи подобен ефект и неговото влияние върху пени и пенни филми. Например, в [69] е описано как прибавянето на 1 mol.% додеканол към чист SDS, води до време на живот на филмите, което е 10 пъти по-дълго, отколкото в случая на отсъствието на додеканол.

Фигура 5b показва запълването на слоя на Щерн, Γ_2/Γ_1, от адсорбирани противойони, като функция на обемната концентрация на SDS. Количествено, отношението Γ_2/Γ_1 следва поведението на кривите описващи Γ_1 като функция на $c_{1\infty}$ (Фиг. 4): числените резултати за разтвори със и без додеканол за близки при $c_{1\infty} \leq$ 0.7 mM, но при високи концентрации на SDS, стойностите и на Γ_1 и на Γ_2/Γ_1, са по-високи за разтвор на чист SDS. Това може да се обясни с факта, че когато адсорбцията на додецилсулфатни йони, Γ_1, е висока, се поражда висок повърхностен електричен потенциал, Φ_s (виж Фиг. 6a и ур. 3.32), който предполага висока подповърхностна концентрация на противойони, $a_{1s} = a_{1\infty}\exp(-\Phi_s)$, което от гледна точка на изотермата на Щерн, ур. 3.26, води до висока стойност на запълването, Γ_2/Γ_1. Трябва да се отбележи, че запълването на слоя на Щерн е значително: стойността на Γ_2/Γ_1 може да варира от 0.4 до 0.7, съответно за разтвори със и без додеканол (Фиг. 5b).

Фигура 6a показва изчисления повърхностен електричен потенциал, като функция на обемната концентрация на SDS, $c_{1\infty}$, за разтвори на чист SDS и за разтвор на SDS и 0.2 mol.% додеканол. Кривите на Фиг. 6a показват максимум при различни стойности на $c_{1\infty}$. Подобна немонотонна зависимост е наблюдавана в [3] и [7]. Такова поведение може да се дължи на

конкуренцията на два ефекта [7]: (i) нарастването на повърхностния електричен потенциал с нарастване на адсорбцията, Γ_1, и (ii) намаляването на повърхностния електричен потенциал с нарастване на йонната сила, I, причинено от прибавянето на ПАВ, който сам по себе си е електролит. При високи концентрации на SDS, ефектът (ii) става преобладаващ, което обяснява наблюдавания максимум. Освен това, ефектът (i) е слаб при разтвори, които съдържат додеканол (стойността на Γ_1 е по-ниска за такъв разтвор, Фиг. 4), което довежда до изместването на максимума наляво (Фиг. 6a).

Фиг. 6b изобразява зависимостта на молната повърхностна част на додеканола,



Фигура 6. (a) Повърхностният електричен потенциал, ψ_s,като функция на обемната концентрация на SDS, $c_{1\infty}$. (b) Повърхностната молна част на додеканола, $X_4 = \Gamma_4/(\Gamma_1+\Gamma_4)$, като функция на обемната концентрация на SDS, $c_{1\infty}$, за разтвори със съдържание на додеканол 0.2 mol%.

$X_4 = \Gamma_4/(\Gamma_1+\Gamma_4)$, от обемната концентрация, $c_{1\infty}$, за разтвори на смес от SDS и 0.2 mol.% додеканол. Най-интересният за отбелязване факт е, че неочаквано за ниската стойност на обемна молна част на додеканол, $x_4 = c_{4\infty}/(c_{1\infty}+c_{4\infty})$ = 0.002, съответната повърхностна молна част е много висока, $0.38 \le X_4 \le 0.86$. Освен това, при високите концентрации на SDS, $c_{1\infty} > 0.1\,\mathrm{mM}$, повърхностната молна част на додеканола е по-висока от тази на додецилсулфатните йони, чиято обемна молна част е x_1 = 0.998. Последният факт може да бъде използван за определяне на следи от додеканол в дадена проба от SDS чрез анализ на данните за повърхностното напрежение (виж раздел 5); такъв метод би бил много по-

чувствителен, отколкото който и да е обемен аналитичен метод.

Както е отбелязано по-горе, относително високата повърхностна молна част на додеканола, се дължи на отрицателния повърхностен електричен потенциал, който отблъсква DS^- йоните в близост до повърхността, но не засяга концентрацията на молекулите додеканол. Следователно, X_4 нараства с нарастване на $c_{1\infty}$ и $|\psi_s|$, но при високи концентрации на ПАВ, стойността на X_4 показва максимум (Фиг. 6b). Последното се случва поради конкуренция на две противоположни тенденции: (i) намаляване на X_4 с намаляване на $|\psi_s|$ при високи стойности на $c_{1\infty}$ (виж Фиг. 6a), и (ii) нарастване на X_4 с нарастване на стойностите на $c_{4\infty}$ пропорционално на нарастване на обемната концентрация на SDS.

Един начин за намаляване на повърхностната молна част на додеканола е добавянето на електролит (например NaCl), който понижава повърхностния електричен потенциал $|\psi_s|$ и това позволява главният ПАВ, SDS, да се адсорбира и измества додеканола от адсорбционния слой, виж раздел 5.4.

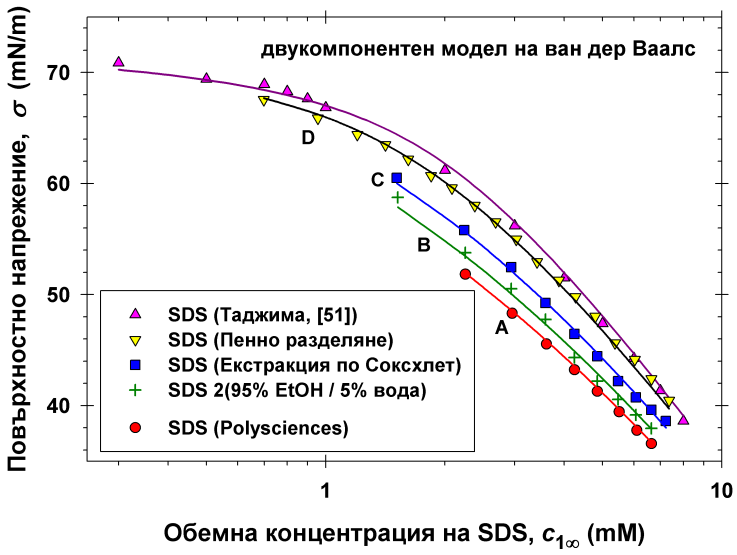
5. Определяне на неизвестно количество додеканол

5.1. Анализ на додеканол в проби от SDS

Такъв анализ е важен, защото наличието дори на следи от додеканол в дадена проба от SDS, може да има голям ефект върху свойствата на адсорбционния слой, виж Фиг. 4–6. Съответно, повърхностното напрежение на разтворите на SDS, може да служи като най-чувствителния индикатор за наличието на следи от додеканол.

В раздел 4 са определени всички параметри на двукомпонентния модел на ван дер Ваалс за системата “SDS+додеканол”. Техните стойности са дадени след ур. 4.8. Следователно, ако са налице данни за изотермата на повърхностното напрежение на дадена проба от SDS, както е показано на Фиг. 7, е възможно да се определи молната част на додеканола, x_4, чрез напасване с модела на експерименталните данни. В този случай се

използва *само един* параметър за напасване в модела, x_4. Числената процедура, описана в раздел 5.2 е бърза, така че най-бавният етап е получаването на данните за изотермата на повърхностното напрежение, $\sigma\left(c_{1\infty}, c_{2\infty}\right)$, и тяхното въвеждане в компютъра.



Фигура 7. Зависимост на повърхностното напрежение, σ, от обемната концентрация на SDS, $c_{1\infty}$: горната крива описва данните на Таджима и съавтори [51], а долните, данните на Хайнс [21] за проби от SDS с различни степени на пречистване. Напасването е извършено чрез двукомпонентния модел на ван дер Ваалс (раздел 5.2); определените от приближението молни части додеканол са нанесени в Табл. 5.

5.2. Принципно описание на числената процедура

Целта на процедурата е да се определи молната част, x_4, на примес от нейонно ПАВ (например додеканол) в проба от йонно ПАВ (например SDS). Разтворът на ПАВ може да съдържа и добавен неамфифилен електролит (например NaCl). Прилага се двукомпонентният адсорбционен модел на ван дер Ваалс (раздел 3).

(1) За входящи данни се използват експерименталните точки от изотермата на повърхностното напрежение, $\sigma = \sigma\left(c_{1\infty}, c_{2\infty}\right)$, при дадена температура, T, където $c_{1\infty}$ и $c_{2\infty}$ са обемните концентрации на йоните на ПАВ (DS^-) и на противойоните (Na^+). Концентрацията на неамфифилните койони (Cl^-) е $c_{3\infty} = c_{2\infty} - c_{1\infty}$; йонната сила на разтвора е $I = c_{2\infty}$.

(2) Фиксираните входящи параметри са α_{11}, α_{44}, β_{11}, δ_1, δ_2, δ_4, E_1, E_2 и E_4,. За системата „SDS+додеканол“, на повърхността въздух-вода (виж раздел 4.3), са в сила следните стойности на параметрите: α_{11} = 29.76 Å^2, α_{44} = 20.19 Å^2, $\beta_{11}/(kT\,\alpha_{11})$ = 1.365, $E_1 = E_4$ = 12.53 kT, E_2 = 1.64 kT, $\delta_1 \approx \delta_4$ = 2.0 nm, δ_2 = 0.7 nm и β_e = 0.

(3) Стойностите на параметрите α_{14}, β_{14} и β_{44} се пресмятат от ур. 4.3 и 4.7. Активностите на йоните се определят от израза $a_{1\infty} = \gamma_{\pm}\, c_{1\infty}$, ($i$ = 1,2,3), където [71]

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{A\left|Z_+ Z_-\right|\sqrt{I}}{1 + Bd_i\sqrt{I}} + bI \tag{5.1}$$

A = 0.5115 M$^{-1/2}$, Bd_i = 1.316 M$^{-1/2}$, b = 0.055 M^{-1}; логаритъмът в ур. 5.1 е десетичен.

(4) Задаваме пробна стойност на обемната молна част на нейонното ПАВ (додеканол), x_4, която е параметър за напасване. След това се пресмята $c_{4\infty} = x_4\, c_{1\infty}$.

(5) Задаваме пробни стойности на Γ_1 и Γ_4 в интервалите $0 \le \Gamma_1 \le 1/\alpha_{11}$ и $0 \le \Gamma_4 \le 1/\alpha_{44}$; след което α и β се пресмятат от ур. 3.9 и 3.10.

(6) Уравнение 3.24 се привежда във вида

$$\delta_4 c_{4\infty} \exp(E_4) =$$

$$\frac{\Gamma_4}{1-\alpha(\Gamma_1+\Gamma_4)} \exp\left[\frac{(2\alpha_{14}-\alpha)\Gamma_1 + (2\alpha_{44}-\alpha)\Gamma_4}{1-\alpha(\Gamma_1+\Gamma_4)} - \frac{2\beta_{14}\Gamma_1 + 2\beta_{44}\Gamma_4}{kT}\right] \tag{5.2}$$

и се решава числено за определяне на стойността на Γ_4 за дадена стойност на Γ_1. Използваме метода за разполовяване на интервала, като числен метод за решаване на нелинейното ур. 5.2.

(7) За да изчислим безразмерния повърхностен електричен потенциал, Φ_s, в ур. 3.23 заместваме Γ_2 от ур. 3.26 и $a_{i\,s}$ (i = 1,2) от ур. 3.1 и 3.32. По този начин получаваме явен израз

за Φ_s:

$$\exp\left(-\Phi_s\right)=-\delta_2\alpha_{11}\exp\left(E_2\right)a_{2\infty}+\frac{\Gamma_1\exp\left(-E_1\right)}{\left[1-\alpha\left(\Gamma_1+\Gamma_4\right)\right]\delta_1 a_{1\infty}}$$

$$\times\exp\left[\frac{\left(2\alpha_{11}-\alpha\right)\Gamma_1+\left(2\alpha_{14}-\alpha\right)\Gamma_4}{1-\alpha\left(\Gamma_1+\Gamma_4\right)}-\frac{2\beta_{11}\Gamma_1+2\beta_{14}\Gamma_4}{kT}\right] \tag{5.3}$$

(8) Пресметнатите стойности на $\Phi_s\left(\Gamma_1\right)$ се заместват в уравнението

$$\Gamma_1=\frac{4I}{\kappa}\sinh\left(\frac{\Phi_s}{2}\right)\left[1+\delta_2\alpha_{11}a_{2\infty}\exp\left(E_2+\Phi_s\right)\right] \tag{5.4}$$

което се получава от ур. 3.31 след заместването на Γ_2 и a_{2s} от уравнения 3.26 и 3.1. Уравнение 5.4 съдържа неявна зависимост на Φ_s от Γ_1, поради което за решаването му се използва числен метод за решаване на нелинейни уравнения (метода на разполовяването).

(9) Теоретичната стойност на повърхностното напрежение $\sigma\left(c_{1\infty}^{(m)},c_{2\infty}^{(m)},x_4\right)$, съответстваща на двойката експериментални точки $\left(c_{1\infty}^{(m)},c_{2\infty}^{(m)}\right)$, се изчислява от ур. 3.30. Тук с горен индекс m е означена m-тата двойка експериментални данни.

(10) Търсената стойност на молната част на нейонното ПАВ, x_4, е тази, при която целевата функция

$$\Psi\left(x_4\right)=\sqrt{\frac{1}{N-1}\sum_{m=1}^{N}\left[\sigma^{(m)}-\sigma\left(c_{1\infty}^{(m)},c_{2\infty}^{(m)},x_4\right)\right]^2} \tag{5.5}$$

има минимум. Данните се напасват като числено се търси минимумът на функцията $\Psi(x_4)$ за всевъзможните стойности на $x_4\in(0,1)$. В ур 5.5, $\sigma^{(m)}$ е експерименталната стойност на повърхностното напрежение, съответстваща на концентрациите $c_{1\infty}^{(m)}$ и $c_{2\infty}^{(m)}$, сумирането се извършва за всички набори експериментални точки $\left(c_{1\infty}^{(m)},c_{2\infty}^{(m)},\sigma^{(m)}\right)$, а N е броят експериментални точки.

(11) Гибсовата еластичност се пресмята чрез ур. 4.10.

В раздел 4.3 същата процедура бе използвана за напасване на данните от долната крива на Фиг. 4 с тази разлика, че там стойността на x_4 е фиксирана (0.2 mol.%), а като параметър за напасване е използван α_{44}.

5.3. Числени резултати за проби от SDS с различни степени на пречистване

Тук ще демонстрираме приложение на числената процедура, описана в предишния раздел, с цел определяне на съдържанието на додеканол в проби от SDS, с различна степен на пречистване. Използвани са данни на Хайнс [21]. Първата проба е SDS (екстра пречистен), закупен от Polysciences Inc. (Warrington, PA) и описан със степен на чистота 99.5% (най-долната крива на Фиг. 7). Първо, материалът е бил двойно прекристализиран из разтвор от 95% етанол и 5% вода; съответните данни на Фигура 7 са отбелязани със символа „+“. Следващата степен на пречистване е извършена чрез тридесет и шест часова екстракция с диетилов етер в екстрактор на Соксхлет [21,72] – квадратчетата на Фиг. 7. Последната степен на пречистване е извършена в апарат за пенно разделяне. Изотермите на повърхностното напрежение за всичките степени на пречистване, са сравнени с данните на Таджима и съавтори [51], които са избрани за еталонни за чист SDS. Теоретичните криви са построени с помощта на двукомпонентния адсорбционен модел на ван дер Ваалс (раздел 3), с използването на числената процедура от раздел 5.2. От напасването на данните с модела, е определена обемната молна част на додеканола, x_4, за всяка от пробите SDS.

Таблица 5. Изчислени стойности на обемната молна част на додеканол, x_4, в проби от натриев додецилсулфат (SDS). Експерименталните данни за изотермите на повърхностното напрежение и теоретичните криви са представени на Фиг. 7.

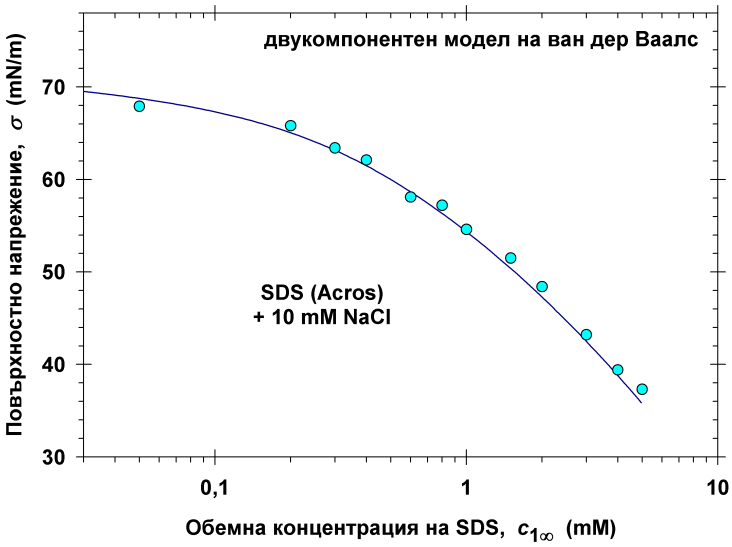
Произход на пробата от SDS	x_4 ($\times 10^{-4}$)	Ψ_{min} (mN/m)
(A) Polysciences	9.59 ± 0.45	0.40
(B) 95% EtON / 5% H_2O	7.97 ± 0.42	0.39
(C) Екстракция по Соксхлет	5.71 ± 0.49	0.46
(D) Пенно разделяне	2.30 ± 0.65	0.54

Втората колона на Таблица 5 показва как съдържанието на додеканол намалява при последователните степени на пречистване (процедурите по пречистването са описани в [21]). В частност, първият ред показва, че пробите от търговския продукт на Polysciences, са с чистота 99.90 %, ако за еталон за чист SDS се използват данните на Таджима и съавтори [51–53]. Трябва да се отбележи, че всички стойности за x_4 от Табл. 5 попадат в интервала $0 < x_4 < 0.2$ mol.%, чиито граници съответстват на двете криви от Фиг. 3, които са използвани за определяне на параметрите в теоретичния модел (раздел 4.3). Последната колона в Табл. 5 съдържа стойностите на стандартното отклонение, $\Psi_{\min}$, за всяка от теоретичните криви на Фигура 7. При стойностите на x_4 от Табл. 5, функцията $\Psi(x_4)$ от ур. 5.5, има минимум. Експерименталната грешка на x_4, е оценена от стойностите на $\Psi_{\min}$, както това е показано в Приложението.

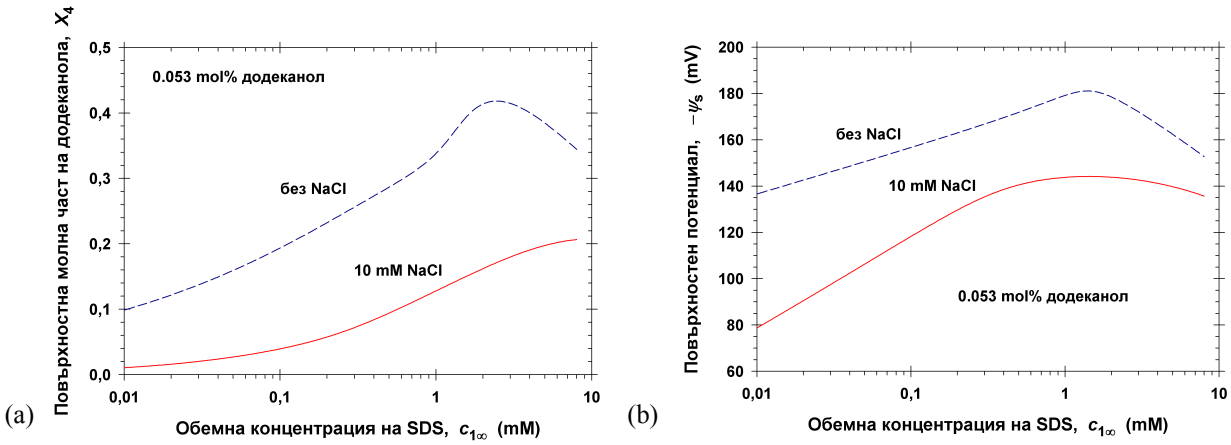
5.4. Ефект от добавянето на електролит върху съдържанието на додеканол в адсорбционния слой

Двукомпонентният модел на ван дер Ваалс (раздел 3) е приложим към разтвори на ПАВ, който съдържат добавен неамфифилен електролит, като NaCl. За пример, на Фигура 8 е показано напасване с модела на данните на Тодорова [73] за изотермата на повърхностното напрежение на разтвор на SDS, в присъствие на 10 mM NaCl. Теоретичната крива на модела е построена с помощта на процедурата описана в раздел 5.2. Стойността на молната обемна част на додеканола в изследваната проба SDS (Acros Organics, Pittsburgh, PA), определена като параметър за данните от Фиг. 8, е $x_4 = (5.3\pm2.3)\times10^{-4}$, ако в качеството на еталонни, се използват данните на Таджима и съавтори [51–53] за чист SDS. Пресметнатото стандартното отклонение, което съответства на минимална стойност на Ψ в ур. 5.5, е $\Psi_{min} = 0.71$ mN/m; виж Приложението за подробности по изчислителната процедура.

Фигура 9 показва как добавянето на 10 mM NaCl се отразява на стойността на повърхностния електричен потенциал, ψ_s, и на повърхностната молна част на додеканол, $X_4 = \Gamma_4/(\Gamma_1+\Gamma_4)$, за разтвори на SDS, които съдържат $x_4 = 0.053$ mol.% додеканол. Кривите са изчислени с използване на процедурата описана в раздел 5.2. Вижда се, че добавянето на



Фигура 8. Зависимост на повърхностното напрежение, σ, от обемната концентрация, $c_{1\infty}$: с точките са експерименталните данни на Тодорова [73], за разтвори на SDS в присъствието на 10 mM NaCl. Теоретичната кривата е прекарана с двукомпонентния адсорбционен модел на ван дер Ваалс (раздел 5.2), от където за молната част на додеканол в пробата се получава x_4 = 0.053 mol%.



Фигура 9. Зависимост на (a) повърхностния потенциал, ψ_s, и (b) повърхностната молна част, X_4, от обемната концентрация на SDS, $c_{1\infty}$, за разтвори на SDS, съдържащи примес от 0.053 mol.% додеканол.

NaCl води до значително понижаване на стойностите на $|\psi_s|$ и X_4. Както вече бе отбелязвано, при ниски стойности на $|\psi_s|$, електростратичното отблъскване на DS^- йони от повърхността е слабо и следователно тяхната част в адсорбционния слой, $1-X_4$, нараства. Интересно е, че дори при следи от додеканол, напр. x_4 = 0.053 mol.%, повърхностната молна част, X_4, може да

има стойности 42 и 20 mol.% съответно, за разтвори с 0 и 10 mM NaCl.

В заключение, добавянето на NaCl към разтвори на смеси от SDS и додеканол, води до значително намаляване на количеството на додеканола в адсорбционния слой. От гледна точка на анализа на данните, добавянето на NaCl понижава точността на определяне на количеството додеканол в проби от SDS.

Накрая би следвало да отбележим, че по принцип е възможно прилагането на теоретичния модел за решаването и на *обратната* задача, т.е. пресмятането на данните за изотермата на повърхностното напрежение от данни за адсорбцията, получени чрез експериментални методи, като радиоактивно маркиране или неутронно разсейване, виж [74]. Обикновено стойностите на σ изчислени по този метод имат голяма разсейка, от порядъка на ±50 mN/m (!) спрямо очакваните стойности. Изключителната чувствителност на зависимостта $\sigma(\Gamma)$ от експерименталната грешка на Γ, се дължи на следното. При не твърде ниски концентрации на ПАВ, за които $\alpha\Gamma \to 1$, в повърхностното уравнение на състоянието присъстват разходящи членове: $\ln(1-\alpha\Gamma) \to \infty$, в уравнението на Фрумкин, ур. 2.2, и $(1-\alpha\Gamma)^{-1} \to \infty$, в уравнението на ван дер Ваалс, ур. 2.4; подобни разходящи членове има и в уравненията за смеси от ПАВ, виж ур. 3.17. Тяхното присъствие води до твърде завишени стойности на пресмятаната зависимост $\sigma(\Gamma)$, като завишението се влияе значително от разсейката на експерименталните данни за Γ. Ситуацията е точно обратната за зависимостта $\Gamma(\sigma)$, която има малка стойност на наклона и по тази причина е възможно определянето с висока точност на Γ от експериментални стойности за σ, при използването на адекватен теоретичен модел. Последният факт е в основата на определянето на чистотата на ПАВ от експерименталните данни за изотермата на повърхностното напрежение.

6. Резюме и заключения

Детайлният анализ на изотермата на повърхностното напрежение, е използван като метод за пълно количествено охарактеризиране на адсорбционния слой, включително определяне на адсорбцията на ПАВ, повърхностния електричен потенциал, гибсовата

еластичност и др. Инструментът за теоретичен анализ е адсорбционният модел на ван дер Ваалс. Той дава възможност за прецизни количествени описания на параметрите на адсорбционния слой и това е сериозно негово предимство пред по-сложни модели, чрез които биха се получили практически същите резултати, но с по-бавни, по-сложи и тежки изчислителни процедури. Напасването на експерименталните данни за изотермата на повърхностно напрежение за алканоли и два анионни ПАВ, дава стойности на изключената площ за молекула, които са равни на геометричната площ на молекулното напречно сечение (Табл. 1 и 3), и като стойности на адсорбционните енергии в съгласие с правилото на Траубе, ур. 2.9 и 2.11.

Главната цел на описаната в тази глава работа, е разработването на теоретичен метод за определяне на малки количества (следи) от додеканол в проби от SDS. Тъй като молекулите на додеканола и SDS имат различни изключени площи, в раздел 3 на тази глава, е направено обобщение на адсорбционния модел на ван дер Ваалс за случая на двукомпонентен адсорбционен слой, с отчитане на свързването на противойони в слоя на Щерн. От пълния израз за повърхностния излишък на свободната енергия, ур. 3.7–3.15, чрез диференциране, е получено двумерното уравнение на състоянието, ур. 2.17, и изрази за повърхностния химичен потенциал, ур. 3.18–3.20, за адсорбционните изотерми на различните компоненти, ур. 3.23–3.25, и за повърхностната еластичност на разтягане, ур. 4.10. Въпреки че двукомпонентният модел на ван дер Ваалс съдържа 10 параметъра, показахме, че 9 от тях могат да бъдат определени предварително от експериментални данни и теоретични връзки. По този начин напасването на данните с модела се извърша чрез варирането един единствен параметър. Адекватността на модела е проверена успешно спрямо данни за изотермата на повърхностното напрежение на разтвори на SDS с известно съдържание на додеканол (раздел 4.3. и Фиг. 3).

След като определим стойностите на параметрите в модела, можем да пресметнем различни свойства на повърхностния адсорбционен слой, като функция на обемната концентрация на SDS, додеканол и добавен неамфифилен електролит. Пресметнатите криви

показват, че присъствието на малки количества додеканол, като примес в изходната проба от SDS, води до значително нарастване на пълната адсорбция и повърхностната еластичност (Фиг. 4 и 5a), но причиняват понижаване на стойността на повърхностния електричен потенциал и запълването на слоя на Щерн (Фиг. 5b и 6a). По-интересният резултат е, че наличието на относително малки (0.2 mol.%) количества додеканол в пробите от SDS, може да доведе до доминиращо съдържание на додеканол (до 86 mol.%) в смесения адсорбционен слой (Фиг. 6b).

Накрая, моделът бе приложен за определянето на непознато съдържание на додеканол в проби от SDS, всяка от които с различни степени на пречистване (Фиг. 7 и Табл. 5). Освен това, напаснахме с модела експериментални данни за изотермата на повърхностното напрежение, в присъствие на NaCl (добавен електролит) и известно количество додеканол (раздел 5.4). Резулатите показват, че прибавянето на електролит може да доведе до чуствително понижаване на молната част на додеканола в адсорбционния слой (Фиг. 9b).

Разработеният теоретичен модел и изчислителната процедура, които бяха приложени към системата „SDS + додеканол“ на повърхността въздух-вода, са подходящи и за количествен на адсорбцията от разтвори на други смеси от йонни и нейонни ПАВ, както и за повърхност масло-вода. Прилагането им за системата натриев додецилбензенсулфонат + несулфониран додецилбензен, е представено в [25].

Приложение: Определяне на експерименталната грешка на x_4

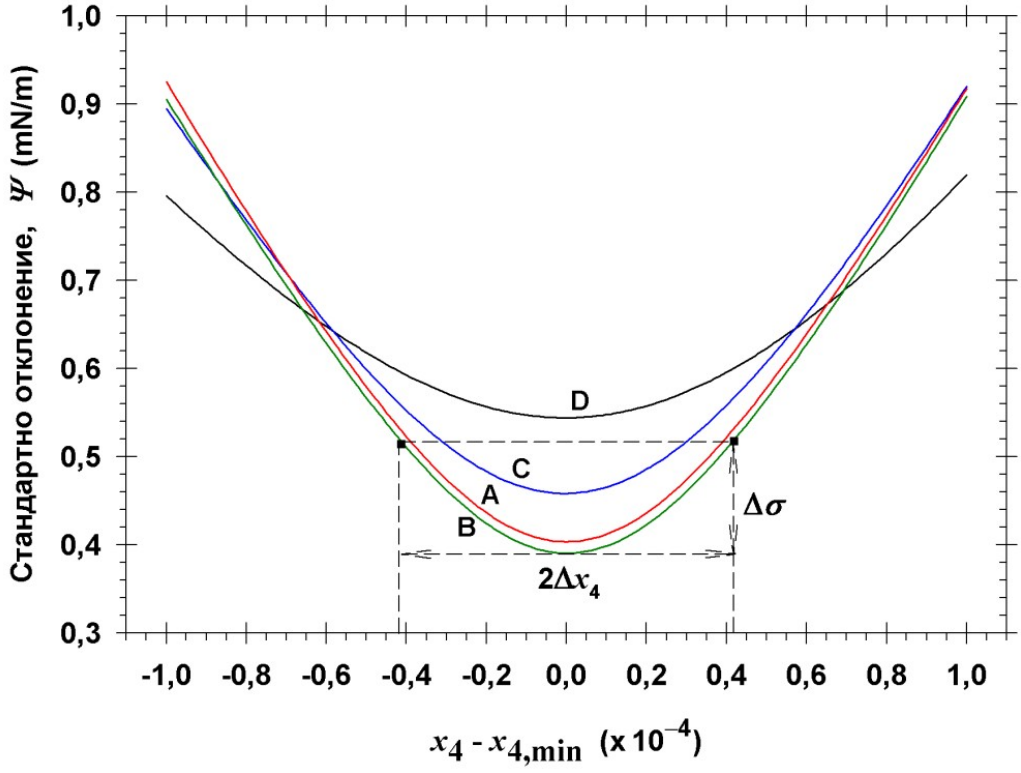
Фигура 10 показва зависимостта $\Psi(x_4)$ изчислена с използването на ур. 5.5 за долните четири криви от Фиг. 7. Стойността на минимума на $\Psi(x_4)$ за всяка една от кривите, получена в хода на варирането на параметрите, и съответните оптимални стойности $x_4 = x_{4,\min}$, са показани в Табл. 5.

Няма общоприета процедура за оценяване на грешката (означена с Δx_4) при определянето на получената стойност на $x_{4,\min}$ при подобен *нелинеен* модел. В разработената

изчислителна процедура, е използван следният начин за оценка на Δx_4. Първо се определя грешката на повърхностното напрежение за най-доброто средноквадратично приближение:

$$\Delta\sigma=\sqrt{\frac{\sum_{m=1}^{N}\left[\sigma^{(m)}-\sigma\left(c_{1\infty}^{(m)},c_{2\infty}^{(m)},x_{4,\min}\right)\right]^2}{N(N-1)}} \tag{A.1}$$

Чрез комбиниране на ур. A.1 и 5.5 се получава $\Delta\sigma=\sqrt{\Psi_{\min}^2/N}$. Оттук за експерименталните криви A–D в Табл. 5, се получават съответно стойностите $\Delta\sigma=$0.14, 0.13, 0.14, and 0.13 mN/m. След това се определя стойността на $2\Delta x_4$ като дължина на отсечката получена при прекарване на права успоредна на абсцисната ос през кривата $\Psi\left(x_4\right)$, на височина $\Delta\sigma$ относно минимума: това е илюстрирано на Фиг. 10 за кривата B. Получените по този начин резултати са представени като $x_4\pm\Delta x_4$ във втората колона на Табл. 5.



Фигура 10. Зависимостта $\Psi\left(x_4\right)$, изчислена с използването на ур 5.5, за експерименталните криви A, B, C, и D в Табл. 5 и Фиг. 7. Илюстрирано е определянето на стойността за Δx_4 за най-долната крива, B, виж текста по-горе за детайли.

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. Kalinin, V. V.; Radke, C. J. *Colloids Surf. A* **1996**, *114*, 337.
6. Warszynski, P.; Barzyk, W.; Lunkenheimer, K.; Fruhner, H. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 10948.
7. Kralchevsky, P. A.; Danov, K. D.; Broze, G.; Mehreteab, A. *Langmuir* **1999**, *15*, 2351.
8. Danov, K. D.; Kolev, V. L.; Kralchevsky, P. A.; Broze, G; Mehreteab, A. *Langmuir* **2000**, *16*, 2942.
9. Kolev, V. L.; Danov, K. D.; Kralchevsky, P. A.; Broze, G; Mehreteab, A. *Langmuir* **2002**, *18*, 9106.
10. Karakashev, S. I.; Manev, E. D. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *248*, 477.
11. Prosser, A. J.; Franses, E. I. *Colloids Surf. A* **2001**, *178*, 1.
12. Fainerman, V. B.; Möbius, D.; Miller, R. *Surfactants: Chemistry, Interfacial Properties, Applications*; Elsevier: Amsterdam, 2001.
13. Fainerman, V. B.; Lucassen-Reynders, E. H. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2002**, *96*, 295.
14. Elworty, P. H.; Mysels, K. J., *J. Colloid Interface Sci.* **1966**, *21*, 331.
15. Vollhardt, D.; Czichocki, G. *Colloids Surf.* **1984**, *11*, 209.
16. Mysels, K. J. *Langmuir* **1986**, *2*, 423.
17. Miller, R.; Lunkenheimer, K. *Colloid Polym. Sci.* **1986**, *264*, 273.
18. Lunkenheimer, K.; Miller, R. *J. Colloid Interface Sci.* **1987**, *120*, 176.
19. Vollhardt, D.; Czichocki, G. *Langmuir* **1990**, *6*, 317.
20. Fang, J.; Joos, P. *Colloids Surf.* **1992**, *65*, 113.
21. Hines, J. D., *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *180*, 488.
22. Vollhardt, D.; Emrich, G. *Colloids Surf. A* **2000**, *161*, 173.
23. Fainerman, V. B.; Vollhardt, D.; Emrich, G. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 4324.
24. Vollhardt, D.; Brezesinski, G.; Siegel, S.; Emrich, G. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 12061.
25. Danov, K. D.; Kralchevska, S. D.; Kralchevsky, P. A.; Broze, G; Mehreteab, A. *Langmuir* **2003**, *19*, 5019.
26. Modler, R. F., Willhalm, R., and Yoshida, Y., “Linear Alkylate Sulfonates”, *Chemical Economics Handbook*, SRI International, Menlo Park, CA, 1998.
27. Frumkin, A. *Z. Phys. Chem.* **1925**, *116*, 466.

28. Hill, T. L. *An Introduction to Statistical Thermodynamics*; Addison-Wesley: Reading, MA, 1962.
29. Jaycock, M. J.; Parfitt, G. D. *Chemistry of Interfaces*; Wiley: New York, 1981.
30. de Boer, J. H. *The Dynamical Character of Adsorption*; Clarendon Press: Oxford, 1953.
31. Baret, J. F., *J. Colloid Interface Sci.* **1969**, *30*, 1.
32. Kralchevsky, P. A.; Danov, K. D.; Denkov, N. D. In *Handbook of Surface and Colloid Chemistry*, 2nd ed.; Birdi, K. S., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2002; Chapter 5.
33. Shchukin, E. D.; Pertsov, A. V.; Amelina, E. A. *Colloid Chemistry*, Moscow Univ. Press: Moscow, 1982 (Russian); Elsevier: 2001 (English).
34. Tanford, C. *The Hydrophobic Effect. The Formation of Micelles and Biological Membranes,* 2nd ed.; Wiley: New York, 1980.
35. Hiemenz, P. C.; Rajagopalan, R. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, 3rd ed.; M. Dekker: New York, 1997.
36. Israelachvili, J. N., *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd ed.; Academic Press: London, 1992.
37. Fainerman, V. B.; Miller, R.; Aksenenko, E. V.; Makievski, A. V. In *Surfactants: Chemistry, Interfacial Properties, Applications*; Fainerman, V. B.; Mobius, D.; Miller, R., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2001.; Chapter 3.
38. Addison, C. C. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1945**, *41*, 98
39. Hommelen, J. R. *J. Colloid Sci.* **1959**, *14*, 385.
40. Fainerman, V. B.; Lylyk, S. V. *Koll. Zh.* **1983**, *45*, 500.
41. Aratono, M.; Uryu, S.; Hayami, Y.; Motomura, K.; Matuura, R. *J. Colloid Interface Sci.* **1984**, *98*, 33.
42. Wüstneck, R.; Miller, R. *Colloids Surf.* **1990**, *47*, 15.
43. Lin, S.-Y.; MsKeigue, K.; Maldarelli, C. *Langmuir* **1991**, *7*, 1055.
44. Lin, S.-Y.; Lu, T.-L.; Hwang, W.-B. *Langmuir* **1994**, *10*, 3442.
45. Traube, I. *Annalen* **1891**, *265*, 27.
46. Langmuir, I. *J. Amer. Chem. Soc*. **1917**, *39*, 1848.
47. Adamson, A. W.; Gast, A. P. *Physical Chemistry of Surfaces*, 6th ed.; Wiley-Interscience: New York, 1997.
48. Daniels, F.; Alberty, R. A. *Physical Chemistry*, 4th ed.; Wiley: New York, 1975.
49. Gorshkov, V. I.; Kuznetsov, I. A. *Physical Chemistry*, Moscow Univ. Press: Moscow, 1986 (Russian).
50. Weast, R. C., Ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Press: Boca Raton, FL, 1988.
51. Tajima, K.; Muramatsu, M.; Sasaki, T. *Bul. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, *43*, 1991.
52. Tajima, K. *Bul. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, *43*, 3063.
53. Tajima, K. *Bul. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 1767.
54. Vold, R. D.; Vold, M. J., Eds., *Colloid Chemistry*, Reinhold Pub. Corp.: New York, 1964; p. 100.

55. Choudhary, V. R.; Nayak, V. S.; Choudhary, T. V. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 1812.
56. Carnahan, N.F.; Starling, K.E. *J. Chem. Phys*. **1969**, *51*, 635.
57. Balescu, R. *Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics*, Wiley: New York, 1975.
58. Lu, J. R.; Li, Z. X.; Thomas, R. K.; Binks, B. P.; Crichton, D.; Fletcher, P.D.I.; McNab, J. R.; Penfold, J., *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 5785.
59. Kirkwood, J. G.; Oppenheim, I. *Chemical Thermodynamics*; McGraw-Hill: New York, 1961.
60. Gibbs, J.W. *The Scientific Papers of J. W. Gibbs*, Vol. 1; Dover: New York, 1961.
61. Boruvka, L.; Neumann, A. W. *J. Chem. Phys*. **1977**, *66*, 5464.
62. Gurkov, T. D; Kralchevsky, P. A.; Nagayama, K. *Colloid Polym. Sci.* **1996**, *274*, 227.
63. Israelachvili, J. N.; Wennerström, H. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 520.
64. Mulqueen, M.; Blankschtein, D. *Langmuir* **1999**, *15*, 8832.
65. Nikas, Y.J.; Puvvada, S.; Blankschtein, D. *Langmuir* **1992**, *8*, 2680.
66. Kralchevsky, P. A.; Nagayama, K. *Particles at Fluid Interfaces and Membranes*; Elsevier: Amsterdam, 2001; Chapter 1.
67. Jones, M. N.; Reed, D. A., *J. Colloid Interface Sci.* **1969**, *30*, 577.
68. Bergeron, V., Ph.D. Thesis, Univ. of California, Berkeley, 1993.
69. Brown, A.G.; Thuman, W. C.; McBain, J. W., *J. Colloid Sci.* **1953**, *8*, 491.
70. Angarska, J. K.; Tachev, K. D.; Kralchevsky, P. A.; Mehreteab, A.; Broze, G., *J. Colloid Interface Sci*. **1998**, *200*, 31.
71. Robinson, R. A.; Stokes, R. H. *Electrolyte Solutions;* Butterworths: London, 1959.
72. Miles, G.; Shedlovsky, L. *J. Phys. Chem.* **1944**, *48*, 57.
73. Todorova, D. T., M.S. Thesis, Univ. of Sofia, Sofia, 2002.
74. 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.
75. Danov, K.D., Kralchevsky, P.A., Ananthapadmanabhan, K.P., and Lips, A., *J. Colloid Interface Sci.*, **300**, **809**, 2006.
76. Lunkenheimer, K., Barzyk, W., Hirte, R., and Rudert, R., *Langmuir*, **19**, 6140, 2003.
77. Christov, N.C., Danov, K.D., Kralchevsky, P.A., Ananthapadmanabhan, K.P., and Lips, A., *Langmuir*, **22**, 7528, 2006.
78. Danov, K.D., Kralchevska, S.D., Kralchevsky, P.A., Ananthapadmanabhan, K.P., and Lips, A., *Langmuir*, **20**, 5445, 2004.
79. Valkovska, D.S., Shearman, G.C., Bain, C.D., Darton, R.C., and Eastoe, J., *Langmuir*, **20**, 4436, 2004.