

formě unimerních molekul, nad ní všechny přidávané molekuly PAL asociují do micel. **KMK je tedy nejvyšší možná koncentrace, při níž je PAL v roztoku v molekulové (iontové) formě**; není vysoká, pro různé PAL kolísá v rozmezí 10^{-5} až 10^{-3} mol dm⁻³.

Tvorba micel bývá popisována dvěma modely:

- První z nich považuje agregaci **za vratnou reakci**



kde ***n*** je **asociační** nebo **agregační číslo**, *S* je monomerní jednotka a *S_n* je micela, tj. agregát *n* monomerních jednotek. Předpokládá se, že asociace je vratná a zředěním se rovnováha posouvá k monomerní PAL. Rovnovážná konstanta asociace je vyjádřena vztahem

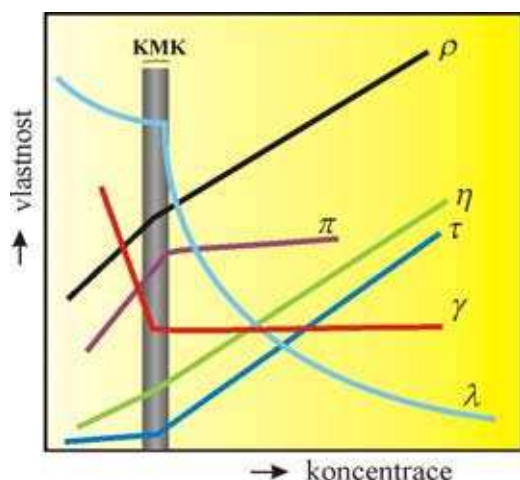
$$K = c_{S_n} / c_S^n \quad (10.2-2)$$

který však platí jen v nejjednodušších případech, kdy vznikají asociáty o stejné hodnotě asocičního čísla (ve složitějších případech je reakce (10.2-1) jen první z řady simultánních dějů).

- Druhý model považuje tvorbu micel **za vznik nové fáze**, tzv. pseudofáze, v níž je počet molekul PAL omezený. Tuto pseudofázovou teorii podporuje např. skutečnost, že nad KMK je koncentrace molekulárně rozpuštěné PAL prakticky konstantní. Také náhlé zlomy na křivkách závislosti fyzikálně-chemických vlastností na koncentraci v oblasti KMK odpovídají spíše vzniku nové fáze.

10.2.2 Stanovení kritické micelární koncentrace

Při kritické micelární koncentraci se v důsledku vzniku micel mění směrnice koncentračních závislostí mnohých fyzikálně-chemických vlastností roztoků PAL. Na obr.10-1 je schematicky ukázán průběh některých fyzikálně-chemických vlastností v závislosti na koncentraci pro vodné roztoky dodecylsulfátu sodného. Z výsledků měření takových vlastností může být stanovena nejen KMK (extrapolací dat, získaných při vysokých a nízkých koncentracích, do společného průsečíku) ale i



Obr. 10-1 Fyzikální vlastnosti roztoků koloidních PAL

ρ - hustota, π - osmotický tlak, η - viskozita,
 γ - povrchové napětí, λ molární vodivost,
 τ - turbidita

molární hmotnosti micel, jejich asociční čísla a náboj, popř. je možno získat informace o jejich tvaru a stupni hydratace (sedimentační a difuzních měření, měření optických vlastností) nebo o polydisperzitě systému (z poměru číselně střední a hmotnostně střední *M*). Hodnoty KMK stanovené z koncentračních závislostí různých veličin nemusí však být úplně shodné, protože vlastnosti systému jsou tvorbou micel ovlivňovány různým způsobem (obr. 10-1).

Povrchové napětí vodných roztoků PAL se s rostoucí koncentrací prudce zmenšuje až do KMK a pak se již téměř nemění. Koncentrace povrchově aktivního monomeru při zvyšování koncentrace roztoku zůstává totiž prakticky konstantní, neboť veškerý přidávaný monomer se spotřebuje na tvorbu micel, které nejsou povrchově aktivní.

Molární vodivost nejprve mírně klesá, stejně jako u silných elektrolytů. Dosažení KMK je cha-

rakterizováno prudkým poklesem λ . I když iontová vodivost vznikajících micel je větší než iontová vodivost primárních iontů, celková vodivost s postupující tvorbou micel prudce klesá, protože část elektrické dvojvrstvy, kterou vytvářejí kolem nabitých micel protiionty, na micle ulpívá (z experimentů plyne, že 60 až 90%), ztrácí tak schopnost samostatného pohybu a nemůže přispívat k vodivosti systému. V důsledku toho celková molární vodivost, která je součtem iontových vodivostí micely a volných protiiontů ($\lambda = \lambda_+ + \lambda_-$) klesá.

Osmotický tlak, který se pod KMK řídí alespoň přibližně van't Hoffovou rovnicí (6.4-7) - je úměrný koncentraci roztoku, stoupá nad kritickou micelární koncentrací značně pomaleji; přidávaná