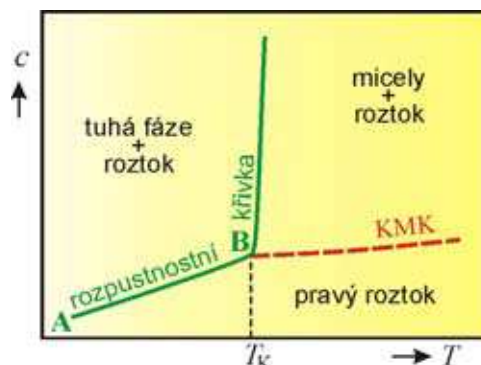


10.2.3 Vliv teploty a tlaku

Hodnota KMK se s rostoucí teplotou může zvyšovat (obvykle u ionogenních PAL) nebo snižovat (obvykle u neionogenních PAL) a teplotní závislost KMK může vykazovat i zřetelné minimum.

Závislost rozpustnosti většiny látek s amfipatickou stavbou molekul má neobvyklý průběh. Při nízkých teplotách je koncentrace nasyceného roztoku často nižší než kritická micelární koncentrace, takže se nemohou tvořit micely, dokud teplota nestoupne na hodnotu, při níž je rozpustnost rovna KMK. Tato teplota je označována jako **Krafftova teplota** T_K . Příklad teplotní závislosti rozpustnosti ionogenních PAL je uveden na obr. 10-2. Rozpustnost stoupá nejprve mírně - křivka AB popisuje rovnováhu mezi pevnou látkou a pravým roztokem. Od Krafftovy teploty rozpustnost PAL velmi rychle stoupá, neboť dochází ke tvorbě micel (proto mýdla pod Krafftovou teplotou nejsou účinná). Hodnota T_K výrazně závisí na délce hydrofobní části molekuly a druhu opačně nabitého iontu. V homologické řadě se posouvá s rostoucí molární hmotností směrem k vyšším teplotám. Neionogenní PAL se chovají odlišně.



Obr. 10-2 Závislost rozpustnosti PAL a kritické micelární koncentrace na teplotě
 T_K - Krafftova teplota, — rozpustnost PAL, --- teplotní závislost KMK

Změna KMK s rostoucím tlakem je poměrně malá i v oblastech velmi vysokých tlaků.

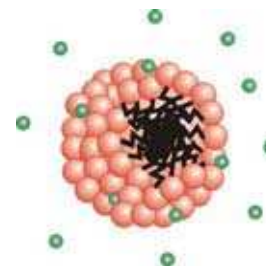
10.2.4 Struktura, velikost a tvar micel

Ve vodném prostředí tvoří jádro micely navzájem propletené uhlovodíkové řetězce molekul PAL; jejich polární skupiny jsou rozmístěny na vnějším povrchu micely. Tím je dosaženo minimálního styku mezi molekulami vody a hydrofobní částí molekuly. Za základní příčinu vzniku agregátů z uhlovodíkových řetězců ve vodných roztocích jsou považovány velké kohezní síly mezi molekulami vody, které jsou daleko vyšší než vzájemná přitažlivost uhlovodíkových řetězců i přitažlivost mezi molekulami vody a uhlovodíkovými řetězci. Molekuly vody jakoby „vytěsňovaly“ uhlovodíkové řetězce z roztoku, což je spojeno s poklesem Gibbsovy energie soustavy. Jde-li o ionogenní PAL, polární skupiny disociují. Vznikají nabité micely obklopené elektrickou dvojrivrstvou (odst. 4.4) tvořenou disociací vzniklými protiionty.

Zatímco existence micel byla potvrzena řadou experimentálních zkušeností, o jejich velikosti a tvaru, zvláště v koncentrovanějších roztocích, existuje mnoho různých představ. Velikost a tvar micel závisí na koncentraci, teplotě, molekulární struktuře PAL, charakteru mezimolekulárních sil atd.

Metodami rozptylu světla bylo dokázáno, že ve **zředěných vodných roztocích** (ale nad KMK) vznikají **malé**, tzv. **Hartleyovy micely**, kulovité agregáty molekul PAL jejichž uhlovodíkové řetězce jsou navzájem propleteny - tvoří jádro micely - a jejichž polární skupiny směřují navenek (do vody) - obr. 10-3. Poloměr takového agregátu je přibližně roven délce molekuly PAL. **Asociační číslo** závisí na několika faktorech. Roste s délkou uhlovodíkového řetězce a klesá s velikostí plochy, kterou na povrchu micely zaujímá jedna polární skupina. Ta závisí nejen na velikosti polární skupiny, ale také na odpudivých silách, kterými na sebe sousední povrchové skupiny případně působí. Počet molekul PAL v Hartleyových micelách se nejčastěji pohybuje mezi 50 a 150 a závisí i na fyzikálních podmínkách.

Obr. 10-3 Malá (Hartleyova) micela
● molekula PAL, ● protiiont



Koncentrovanější roztoky vykazují dvojlom při toku, což nasvědčuje tomu, že jsou přítomny i micely jiného tvaru než kulovité. S rostoucí koncentrací roztoku se zvětšuje rozměr micel a uhlovodíkové řetězce se v nich stále více orientují navzájem rovnoběžně. Nejprve se kulovité micely pře-