

## 11c Kritická micelární koncentrace



Rozpouštíme-li některé nízkomolekulární látky (mýdla, škroby, tensidy, ...) nevytváří se pravé ale tzv. nepravé roztoky. Nepravý roztok vykazuje tzv. **Tyndallův jev**, tj. prochází-li jím intenzivní světelný paprsek, můžeme jeho dráhu sledovat jako opaleskující svítivý paprsek. Tento jev je způsoben rozptylem světla, který nastává pokud je soustava opticky nehomogenní, což je projev přítomnosti například pevných částic nebo asociátů molekul v sledovaném prostředí. Význačnou skupinu těchto nepravých roztoků tvoří koloidní roztoky. Velikost částic dispergovaných v koloidním roztoku se pohybuje v rozmezí 1-100 nm. Tyto částice nesedimentují, neboť je vliv gravitace na ně zanedbatelný ve srovnání s jejich kinetickou energií projevující se **Brownovým pohybem**.

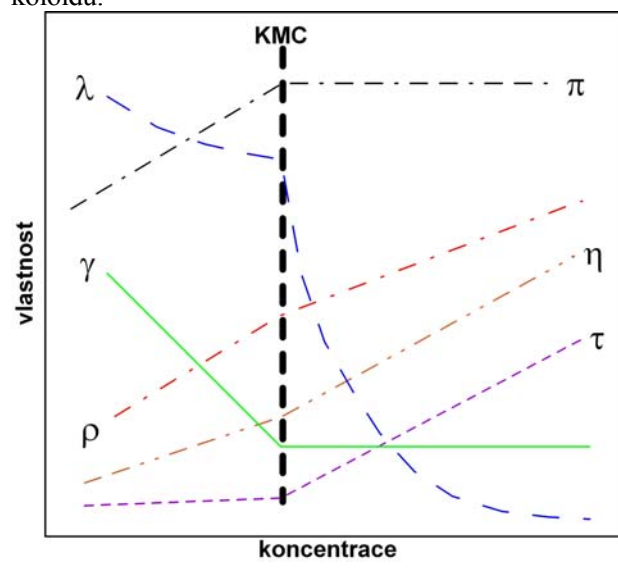
Molekuly látek, které obsahují jednak lyofilní část, která má velkou afinitu k rozpouštědлу, jednak lyofobní část tvořenou dlouhými alifatickými řetězci, mohou vytvářet agregaci nepravé roztoky obsahující zvláštní útvary tzv. micely. Podmínkou agregace je polárně-nepolární (amfiprotická) struktura molekul a existence Van der Waalsových síl. Ke vzniku micel dochází v okamžiku, kdy koncentrace molekul asociačního koloidu přesáhne tzv. **kritickou micelární koncentraci (KMK)**. Micely mohou být liofobní či lyofilní podle toho, která část je ve styku s rozpouštědlem. V případě liofilních micel ve vodném prostředí není potřeba ke vzniku micel umělá stabilizace, velikost a koncentrace micel je dána okamžitými stavovými veličinami: teplotou, koncentrací a tlakem (nikoliv historií soustavy). Takové liofilní micelární soustavy jsou termodynamicky stabilní a jejich vznik či zánik v důsledku změny koncentrace je reverzibilní.

**KMK** je možné stanovit ze zlomů na křivkách závislostí různých fyzikálně chemických veličin (viz **Obr. 1**) na koncentraci asociačního koloidu. V případě, že asociační koloid uvolňuje solvataci protiion (tj. je ionogenní), je pro určení **KMK** vhodné použít vodivostní měření (metoda viz. **kap. 6.c**). Při relativně nízkých koncentracích vzniká pravý roztok a rozpuštěná látka se chová jako jednoduchý elektrolyt. Průběh molární vodivosti v závislosti na odmocnině z koncentrace je v soulase s Onsagerovou teorií, podle níž se molární vodivost uni-univalentního elektrolytu řídí vztahem:

$$\Lambda = \Lambda_o - konst \cdot c^{1/2} \quad (1.1.)$$

$\Lambda_o$  je molární vodivost při nekonečném zředění,  $c$  je koncentrace asociačního koloidu. Po překročení určité hranice však molární vodivost roztoku s rostoucí koncentrací prudce klesá a při ještě vyšších koncentracích buď prochází minimem, nebo se již dále s koncentrací nemění. Pokles vodivosti po dosažení **KMK** je způsoben především sníženou pohyblivostí protiiontů,

**Obr. 1.:** Schematické znázornění závislostí různých fyzikálně chemických veličin ( $\rho$ –hustota,  $\pi$ –osmotický tlak,  $\eta$ –viskozita,  $\gamma$ –povrchové napětí,  $\lambda$ –molární vodivost,  $\tau$ –turbidita) na koncentraci asociačního koloidu.



kteře začnou být elektrostaticky poutány k povrchu micely s ionogenními skupinami. Minimum v závislosti molární vodivosti na odmocnině z koncentrace lze vysvětlit zpětným uvolňováním protiiontů při dalším zvýšení koncentrace asociačního koloidu.

Jiný způsob zjištění kritické micelární koncentrace spočívá v měření povrchového napětí roztoků, neboť látky schopné tvořit asociativní koloidy jsou povrchově aktivní. Pokud se v roztoku nevytvářejí micely, odpovídá závislost povrchového napětí na koncentraci poloempirické rovnici Szyszkowského (viz. kapitola 5.B.):

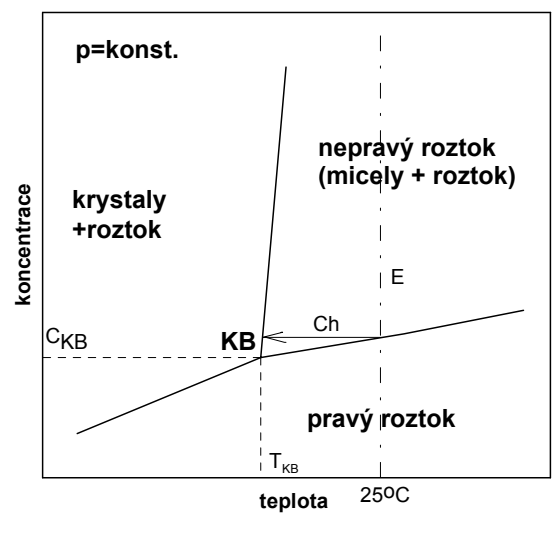
$$\gamma_0 - \gamma = a \ln(1 + bc) \quad \text{je-li } (bc \ll 1) \quad \text{pak: } \gamma_0 - \gamma = a \cdot bc \quad (1.2.)$$

kde  $\gamma_0$  je povrchové napětí rozpouštědla,  $\gamma$  je povrchové napětí roztoků o koncentracích  $c$  při stejné teplotě,  $a$  a  $b$  jsou konstanty.

Je-li překročena KMK a micely se vytvářejí, pak jsou přebývající molekuly asociačního koloidu zabudovány v micelách. Koncentrace volných molekul asociačního koloidu v roztoku zůstává stejná a to vede i ke konstantní koncentraci těchto molekul na volném povrchu roztoku. Nemění se tedy ani povrchové napětí.

Molekuly asociačního koloidu nemusí vždy tvořit micely s kulovitým tvarem. Za vhodných podmínek, například za nízkých teplot mohou vytvářet molekuly tuhou fázi se všemi znaky uspořádané krystalické struktury. Situaci dokládá stavový diagram na Obr. 2, ze kterého je zřejmé, že i KMK není teplotně nezávislá charakteristika. Závislost na tlaku je zanedbatelná.

**Obr. 2.:** Schéma stavového diagramu soustavy rozpouštědlo – asociativní koloid. KB ...Kraftův bod. E...experiment stanovení KMK za konstantní teploty. Ch...ochlazením získáme odhad KB.



**?** **ÚKOL:** Stanovte kritickou micelární koncentraci povrchově aktivní látky a Kraftův bod (vhodný je laurylsíran sodný) ve vodě vodivostní metodou a měřením povrchového napětí.

**✂** **POTŘEBY:** Zásobní roztok 0,1M laurylsíranu sodného (*m.hm.* 288,38) nebo  $1 \cdot 10^{-2}M$  Septonexu (*SPX m.hm.* 422,5), 2 kádinky ( $250 \text{ cm}^3$ ), 2 pipety ( $20 \text{ cm}^3$ ), dělená pipeta ( $10 \text{ cm}^3$ ). Měření vodivosti: konduktometr, vodivostní elektroda, termostat, temperovaná nádobka s výtokem opatřeným kohoutem, teploměr, roztok 0,01M KCl. Měření povrchového napětí: stalagmometr nebo kapilára, teploměr, 2 váženky s víčkem, tampony, zkumavka, ledová tříšť.

**📄** **POSTUP:** Vodivost je nutné měřit v nádobce termostátované na konstantní teplotu (například  $25^\circ C$ ). Stalagmometr bude nahrazen kapilárou, vhodné rozměry jsou délka cca 5cm, vnějším průměr cca 8mm, vnitřním průměr cca 2mm. Kapiláru napojíme hadičkou přímo na vývod z termostátované nádoby.

**1. Určení konstanty vodivostní elektrody** Zapneme konduktometr. Zapneme a nastavíme termostat na teplotu měření. Vodivostní nádobku propláchneme destilovanou vodou a 0,01M roztokem KCl. Nalejeme cca 60ml KCl. Vložíme vodivostní elektrodu. Sledujeme hodnotu

vodivosti a považujeme ji za správnou pokud je teplota termostatu již stabilní a hodnota vodivosti se nemění. Odporovou konstantu nádoby  $C$  vypočteme ze vztahu:

$$C = \frac{\kappa}{G} \quad (1.3.)$$

kde  $G$  je naměřená hodnota vodivosti a  $\kappa$  je specifická vodivost kalibračního roztoku (pro  $0,01M KCl$   $25^{\circ}C$  je specifická vodivost  $1,413 \cdot 10^{-3} S cm^{-1}$ ).

2. **Měření vodivosti vody.** Několikrát propláchneme nádobku s kapilárou destilovanou vodou. Při tom sledujeme vodivost. Sestava je připravena k měření pokud již nedochází k výraznějšímu poklesu vodivosti. Nalijeme cca  $60ml$  vody a necháme temperovat. Ustálenou hodnotu vodivosti si zaznamenáme.
3. **Měření povrchového napětí vody.** Pečlivě vypláchneme a tampónem do sucha vytřeme dvě označené váženky a zvážíme je. Odstraníme vzduchové bubliny mezi kohoutem vodivostní nádoby a koncem kapiláry. Nastavíme výpustní kohout vodivostní nádoby tak, aby se kapky odkapávající z konce kapiláry dobře počítaly. Přistavíme pod kapiláru první prázdnou váženku a zachytíme 30 kapek. Stejný počet zachytíme i do druhé váženky. Váženky s kapkami zvážíme. Nejsme-li si jisti, zda jsme pracovali správně měření ještě jednou opakujeme. Chyba vážení nesmí být horší nežli polovina váhy jedné kapky tj. cca  $0,05g$ .
4. **Měření vodivosti a povrchového napětí roztoků.** Postupujeme stejně jako v případě měření vody. Do vodivostní nádoby nalijeme cca  $60ml$  zásobního roztoku. Nejprve provedeme měření vodivosti a pak povrchového napětí. Každý následující roztok si pak pro další měření připravíme následujícím způsobem. Z vodivostní nádoby napipetujeme  $40ml$  roztoku a v čisté a suché kádince jej smísíme s  $20ml$  vody (zředění na  $2/3$ ). Zbývající obsah ve vodivostní nádobce vypustíme a nahradíme jej bez vyplachování nově připraveným roztokem, jehož vodivost a hmotnost  $30$ -ti kapek opět změříme. Ředěním na  $2/3$  postupně získáme data pro 11 různých koncentrací.
5. **Měření v blízkosti kritické micelární koncentrace.** Z naměřených experimentálních výsledků pro povrchové napětí odhadneme (viz **Obr. 1**), mezi kterými již měřeními koncentracemi leží kritická micelární koncentrace. Připravíme roztok o této koncentraci a změříme jeho vodivost i dvakrát hmotnost  $30$ -ti kapek.
6. **Určení kraftova bodu.** Roztok použitý v bodě 5. umístíme do zkumavky, vložíme teploměr do zkumavky mícháme jí v kádince s ledovou tříští. V okamžiku objevení krystalů zaznamenáme teplotu.



Z výsledků vodivosti vypočteme specifickou vodivost. Vypočteme povrchové napětí roztoků. Tyto výsledky zapíšeme do tabulky a vyloučíme ty výsledky u nichž došlo k hrubé chybě (obvykle chybným počítáním kapek). Pokud jsou jednotlivé dvojice povrchového napětí bez hrubé chyby, použijeme dále jejich průměr.



**PROTOKOL:** vodivost  $0,01 M KCl$ , vodivostní konstanta nádoby  $C$ . **Tabulka 1:** hodnoty  $c$ ,  $c^{1/2}$ , naměřené vodivosti  $G$ , specifické vodivosti  $\kappa$  a molární vodivosti  $\Lambda$ . **Graf 1:** závislosti  $\Lambda$  na  $c^{1/2}$ . Hmotnost prázdných váženek, vypočtené povrchové napětí vody  $\gamma^{\circ}$ . **Tabulka 2:** hodnoty koncentrace  $c$ , hmotnost  $30$ -ti kapek, povrchové napětí  $\gamma$  roztoků. **Graf 2:** závislosti  $\gamma$  na  $c$ , ze zlomů na obou křivkách odečteme kritickou micelární koncentraci a výsledky porovnáme. Uvedeme teplotu a složení odpovídající Kraftovu bodu.