



Fakulteta za kemijo
in kemijsko tehnologijo

Navodila za vaje

STRUKTURNATA IN KOLOIDNA

KEMIJA

izred.prof.dr. Regina Fuchs-Godec

izred.prof. dr. Matjaž Kristl

September, 2018

Kazalo

Vaja 1: Podhlajene tekočine.....	3
Vaja 2: kristalizacija NaCl v prisotnosti uree	6
Vaja 3: Uporaba rentgenskega praškovnega difraktometra (XRD) za kvalitativno analizo vzorcev.....	8
Vaja 4: določanje sestave binarnega vzorca z uporabo rentgenskega praškovnega difraktometra (XRD)	10
Vaja 5: Vpliv temperature na kritično miceljno koncentracijo (CMC) površinsko aktivnih snovi PAS.....	12
Termodinamika micelizacije.....	13
Izračun standardnih termodinamskih količin micelizacije	16
Vaja 6: Vpliv dodanega elektrolita na premik CMC PAS.....	18

Vaja 1: Podhlajene tekočine

Teoretske osnove: tekočine ne zmrznejo vedno pri svoji teoretični temperaturi zmrzišča (npr. voda pri 0 °C), če nimajo na razpolago ustreznih kristalizacijskih jeder. Vodo, ohlajeno pod temperaturo zmrzišča, imenujemo *podhlajena* voda. Če znižujemo temperaturo čiste vode, le-ta kar nekaj časa ne zmrzne tudi globoko pod ničlo. Če v podhlajeno vodo vržemo kristalček ledu bo voda v trenutku začela zmrzovati in se spremenjati v led. Ta ledeni kristalček je vodnim molekulam posredoval 'informacijo' kako se pravilno urediti, da lahko nastane led. Tudi druge trdne snovi lahko delujejo kot kristalizacijska jedra in povzročijo *heterogeno nukleacijo* – hitro zmrzovanje podhlajene vode. Zelo čisto vodo v zelo čisti posodi lahko ohladimo do temperature približno -48 °C, ko nastopi *homogena nukleacija*.



Slika 1: Zamrzovanje podhlajene vode

Namen vaje: raziskati podhlajevanje vode. Ugotoviti do katere temperature lahko vodo podhladimo, ne da bi zmrznila, kako se pri podhlajevanju obnašajo različne vrste vode (demineralizirana, vodovodna, mineralna), kako na zmrzovanje vode vpliva predhodno prekuhanje vode, in ugotoviti vpliv kristalizacijskih jeder.

Kemikalije in steklovina:

- Demineralizirana voda
- Vodovodna voda

- Mineralna voda
- Led
- NaCl
- Električni grelnik
- Več manjših čaš (100 - 150 mL)
- Večja posoda (steklena kadička, čaša 500 mL ali več)
- Termometer
- Žlička
- Urna stekla

Potek dela:

Na začetku vaje napolni dve plostenki z volumnom 500 mL z demineralizirano vodo in jih previdno položi v zamrzovalnik za približno 2 uri.

V tri steklene čaše nalij približno 30 mL demineralizirane, vodovodne in mineralne vode. Pripravi vsaj 500 mL nasičene raztopine NaCl (topnost NaCl v vodi je pri sobni temperaturi približno 36 g / 100 g H₂O). Tri večje čaše do 2/3 višine napolni s fino zdrobljenim ledom in med mešanjem dodaj nasičeno vodno raztopino soli, pri čemer naj bo razmerje med ledom in raztopino NaCl približno 1 : 1. S termometrom izmeri temperaturo tako nastale hladilne mešanice. V večje čaše s hladilno mešanicou vstavi manjše čaše z demineralizirano, vodovodno in mineralno vodo. V manjše čaše vstavi termometer, ki naj bo obešen na stojalu, in spremljaj potek temperature. Zabeleži do katere temperature lahko ohladiš vodo, ne da bi nastopila kristalizacija. Kako se spremeni temperatura ob kristalizaciji? Vsako meritev izvedi vsaj v dveh paralelkah.

Enako meritev izvedi za demineralizirano, vodovodno in mineralno vodo, ki si jo predhodno prekuhal (5 minut naj vre) in ohladil na sobno temperaturo v večji čaši z vodovodno vodo.

Tri čaše z demineralizirano vodo na mešanici led - sol ohladi do temperature vsaj -5 °C (lahko tudi nižje, vendar pazite da ne pride do spontane kristalizacije). V prvo dodaj majhen košček ledu in opazuj dogajanje. V drugo dodaj zrno peska in opazuj dogajanje. V tretji poskusiti sprožiti kristalizacijo z mešanjem s stekleno palčko.

Plostenki z demineralizirano vodo po 2 – 2.5 h previdno odstrani iz zamrzovalnika, pri tem se izogibaj tresenju in sunkovitim gibom. Z eno od plostenk nato močno udari po delovnem pultu. Gibanje molekul poveča možnost za homogeno nukleacijo in povzroči zmrzovanje podhlajene vode. Vsebino druge plostenke previdno v tankem curku izlij v večjo skledo ali kadičko, v katero si predhodno položil košček ledu. Podhlajena tekočina ob stiku z ledom zmrzne v obliki 'kapnika'.

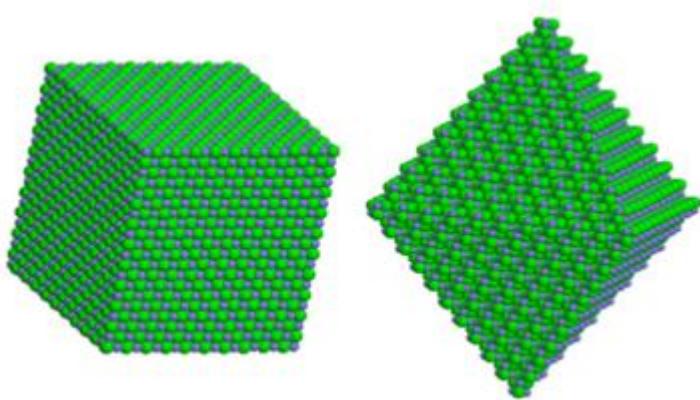
Dogajanja pri vseh eksperimentih zapisuj v dnevnik in opažanja komentiraj.

Dodatno branje:

- Heya, R.N. & Mori, Y. (1999). *Supercooling*. Retrieved March 20, 2007, from <http://homepage3.nifty.com/Kume/naru/044/naru044e.html>.
- Gregorius, R., Hoff, and V. Calder. (2004). *Supercooled Water Demonstration*. Ask A Scientist, General Science Archive, Argonne National Laboratory, U.S. Department of Energy Retrieved March 20, 2007, from <http://www.newton.dep.anl.gov/askasci/gen01/gen01672.htm>.
- Gourmetsleuth. (2006). *Gram Conversion Calculator*. Retrieved March 20, 2007, from http://www.gourmetsleuth.com/gram_calc.htm.
- Birmingham Grid for Learning. (n.d.). *Changing Matter*. Birmingham City Council. Retrieved March 28, 2014, from http://www.bgfl.org/bgfl/custom/resources_ftp/client_ftp/ks3/science/changing_matter/index.htm.
- <http://chemistry.about.com/od/chemistryhowtouse/a/how-to-supercool-water.htm>
- Katja Krnc: Izbrani termodinamični poskusi: znižanje ledišča vode s soljo in podhlajena voda. Diplomsko delo. Univerza v Ljubljani, Pedagoška fakulteta, 2014

Vaja 2: kristalizacija NaCl v prisotnosti uree

Teoretske osnove: Kristalizacija iz raztopin spada med osnovne pojave, ki imajo velik pomen v znanosti in industriji. NaCl kristalizira v ploskovno centrirani kubični strukturi, ki predstavlja enega od najpreprostejših načinov 'pakiranja' ionov v strukturi. NaCl iz vodnih raztopin navadno izkristalizira v obliki kock, kar ustreza njegovi kristalni zgradbi (rast kristalov vzdolž ploskev {100}). Že več kot dve stoletji pa je znano, da iz raztopin, ki vsebujejo ureo (in še nekatere spojine, npr. formamid), NaCl izkristalizira v obliki oktaedrov (rast kristalov vzdolž ploskev {111}). Kljub temu so teoretske osnove pojava še danes slabo raziskane.



Slika 2: Kubična in oktaedrična oblika NaCl.

Namen vaje: raziskati vpliv dodatkov na kristalizacijo NaCl. Ugotoviti kako na obliko kristalov NaCl vplivajo različni dodatki in njihove koncentracije.

Kemikalije in steklovina:

- Demineralizirana voda
- NaCl
- Urea
- $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
- Magnetni mešalnik
- Lij
- Filter papir
- Čaša 500 - 1000 mL
- Več čaš (200 - 250 mL)
- Žlička
- Steklena palčka

Potek dela: pripravite \approx 300 mL nasičene raztopine NaCl. Upoštevajte, da je topnost NaCl pri sobni temperaturi 36g / 100 g H₂O. Zmešajte preračunan volumen vode in preračunano maso NaCl z 10% prebitkom ter mešajte na magnetnem mešalniku vsaj 15 minut. Na dnu čaše mora ostati prebitek neraztopljene soli (v nasprotnem primeru dodajte nekaj NaCl). Raztopino prefiltrirate skozi filter papir, da odstranite neraztopljen NaCl. Filtrat razdelite na več manjših čaš tako, da bo v vsaki enak volumen raztopine (\approx 50 mL):

- a. Čaša 1 je kontrolna: pustite jo na zraku da topilo počasi izpareva. Dnevno kontrolirajte izločanje NaCl in lepo oblikovane kristale s pinceto odstranite iz raztopine.
- b. V čaše 2, 3 in 4 dodajte različne množine uree, in sicer tako, da bodo koncentracije uree približno 10%, 20% in 30%. Pomagajte si z magnetnim mešalom. Po raztopljanju uree raztopino ponovno filtrirajte skozi filter papir in filtrate pustite na zraku, kot je opisano pod točko a).
- c. V čaši 5 in 6 nasičeni raztopini dodajte K₄[Fe(CN)₆] in sicer tako, da bosta koncentraciji K₄[Fe(CN)₆] 1% in 5%. Pomagajte si z magnetnim mešalom. Po raztopljanju K₄[Fe(CN)₆] raztopino ponovno filtrirajte skozi filter papir in filtrate pustite na zraku, kot je opisano pod točko a).

Čaše z nastavljenimi raztopinami dobro vidno označite in jih pustite na pultu v laboratoriju. Vsak dan naj vsaj en član skupine kontrolira raztopine in spremlja kristalizacijo. Ko nastanejo kristali velikosti nekaj mm, jih s pinceto previdno poberite iz raztopine, odstranite matično lužino s previdnim dotikom koščka papirnate brisače in kristale položite na urno steklo. Opazujte razliko v obliki kristalov. Ko boste imeli zbrane kristale iz vseh 6 poskusov, jih tudi fotografirajte.

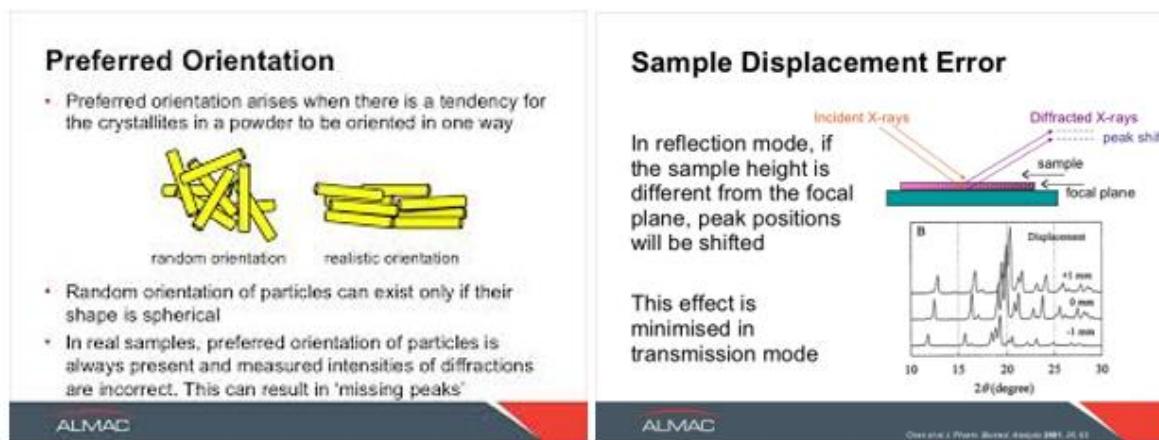
Dodatno branje:

- N. Radenović, W. van Enckevort, P. Verwer, E. Vlieg, Growth and characteristics of the {111} NaCl crystal surface grown from solution. Surface Science 523 (2003) 307 – 315.
- P. E. Smith, The effect of urea on the morphology of NaCl crystals: A combined theoretical and simulation study. Fluid Phase Equilibria 290 (2010) 36 – 42.
- S. Gupta, L. Pel, M. Steiger, K. Kopingga. The effect of ferrocyanide ions on sodium chloride crystallization in salt mixtures. Journal of Crystal Growth 410 (2015) 7 – 13.

Vaja 3: Uporaba rentgenskega praškovnega difraktometra (XRD) za kvalitativno analizo vzorcev

Teoretske osnove: rentgenska praškovna difracija (XRD = X-ray Powder Diffraction) je metoda, s katero kvalitativno in kvantitativno analiziramo kristalinične materiale v uprašeni obliki. Več o metodi je navedeno v literaturi: J. Stergar, I. Ban, Nanokemija in materiali - Navodila za laboratorijske vaje, FKKT 2011, str. 21 (gradivo je dostopno na spletni strani FKKT: <http://www.fkkt.um.si/egradiva/egradiva.php>).

Pravilna priprava vzorca je bistvenega pomena za pridobitev kvalitetnih podatkov. Pogosta napaka pri rentgenskih praškovnih meritvah je merjenje premalo uprašenega vzorca, kar je še posebej pomembno pri anizotropnih kristalih. Difraktogram posnet na ta način lahko ima nekatere vrhove preveč poudarjene, drugi so premajhni ali celo povsem odsotni. Možen vir napak je tudi nepravilen nanos vzorca v obliki predebele plasti, kar je delno možno odpraviti v ustremnem programu.



Slika 3: vpliv orientacije kristalov in višine nanosa vzorca na kvaliteto meritve.

Namen vaje: raziskati vpliv priprave vzorca na kvaliteto meritve. Ugotoviti kako na rezultate vpliva velikost kristalov, količina vzorca in uporabljeni nosilec.

Kemikalije in steklovina:

- Natrijev acetat, NaCH_3COO
- Ahatna terilnica

- Spatula
- Izopropanol
- Različni nosilci vzorca za rentgen: Si-monokristal, Al, polipropilen

Potek dela: Natrijev acetat brez predhodne priprave nanesite na polipropilenski nosilec po navodilih asistenta in izmerite difrakcijo. Medtem natrijev acetat zdrobite v fin prah in ponovite meritev v polipropilenskem nosilcu in na Si nosilcu. Rezultate primerjaj in komentiraj.

Vaja 4: določanje sestave binarnega vzorca z uporabo rentgenskega praškovnega difraktometra (XRD)

Teoretske osnove: rentgenska praškovna difrakcija (XRD = X-ray Powder Diffraction) poleg kvalitativnega omogoča tudi semikvantitativno delo, med drugim ocenjevanje sestave binarnih in celo ternarnih mešanic praškastih kristaliničnih vzorcev. V uporabi sta dve metodi: pri prvi merimo višine vrhov na difraktogramih, pri drugi pa površine pod vrhovi. Razmerje med višinami oz. med površinami vrhov ustreza razmerju množinskih deležev obeh komponent:

$$\frac{h_1}{h_2} = \text{konst} \times \frac{x_1}{x_2}$$

$$\frac{A_1}{A_2} = \text{konst} \times \frac{x_1}{x_2}$$

Pri tem h_1 in h_2 predstavlja višino vrha za komponenti 1 in 2, A_1 in A_2 površino ustreznih vrhov, x_1 in x_2 pa množinska deleža komponent 1 in 2.

Namen vaje: pripraviti umeritveno krivuljo za sistem : (sol 1 : sol 2) in določiti sestavo neznanega vzorca.

Kemikalije in steklovina:

- Sol 1*
 - Sol 2*
 - Ahatna terilnica
 - spatula
 - Izopropanol
 - Si nosilec vzorca za rentgen
- *: obe soli dobite pri asistentu

Potek dela: obe soli v terilnici dobro zdrobite. Za umeritveno krivuljo pripravite mešanice z množinskimi razmerji $n(1) : n(2) = 2 : 1, 1 : 1$ in $1 : 2$ ter izmerite njihove difraktograme. Pri pripravi vzorca upoštevajte izkušnje iz vaje 3. Z ustreznim programom po navodilih asistenta poiščite po en vrh ki pripada komponenti 1 in en vrh ki pripada komponenti 2. Če so vrhovi dobro ločeni navadno vzamemo za obe komponenti kar najmočnejši (najvišji) vrh, razen v primeru delnega prekrivanja vrhov, takrat raje izberemo drugi (tretji) najvišji vrh, ki je dobro ločen od ostalih. Pripravite dve umeritveni krivulji: na x os nanašajte razmerja množinskih deležev (x_1/x_2), na y os pa na prvi krivulji razmerja višin izbranih vrhov (h_1/h_2), na drugi pa

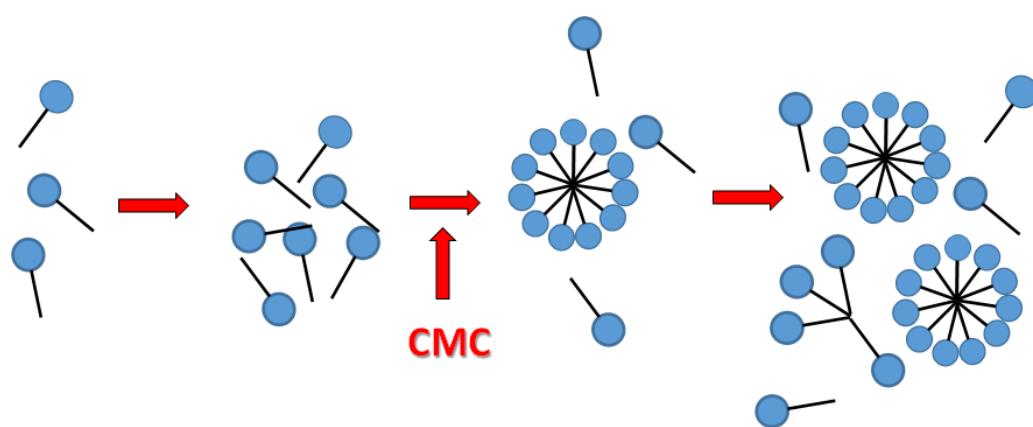
razmerja površin izbranih vrhov (A1/A2). Krivuljo lahko izdelate 'ročno' na milimetrski papir ali s pomočjo poljubnega računalniškega programa. Pod enakimi pogoji izmerite difraktogram neznanega vzorca in v njem ocenite množinske in masne deleže posameznih komponent.

Dodatno branje: S.R. Dickinson, K.M. McGrath, *Analyst* 2001, 126, 1118-1121.

Vaja 5: Vpliv temperature na kritično miceljno koncentracijo (CMC) površinsko aktivnih snovi PAS

Teoretske osnove: Površinsko aktivne snovi (PAS) ali surfaktanti so snovi, ki jih najdemo skoraj na vseh področjih vsakdanjega življenja. Osnovna uporaba površinsko aktivnih substanc je v proizvodnji detergentov za ročno in strojno pranje perila, mehčalcev za perilo, detergentov za ročno in strojno pomivanje posode, vseh vrst čistil, dezinfekcijskih sredstev, sredstev za nego telesa in las ter koncentratov za pripravo končnih proizvodov široko potrošnega tipa. Prav tako se uporabljajo kot koroziji inhibitorji, emulgatorji, dispergatorji in omakalci v najrazličnejših vejah industrije. Molekula PAS je sestavljena iz dveh delov. Na eni strani jo sestavlja polarna skupina , ki lahko vsebuje atome kisika, žvepla, fosforja ali dušika. Le-ti so vključeni v funkcionalne skupine kot so: alkoholi, tioli, etri, estri, kisline, sulfati, sulfonati, fosfati, amini, amidi itd. Na drugi strani ali na drugem koncu molekule jo dopolnjuje močno nepolarna skupina, običajno ogljikovodikove narave npr. alkilna veriga, ali alkilbenzenska veriga. Polarni del molekule se imenuje tudi 'hidrofilni del' in nepolarni kot 'hidrofobni del'.

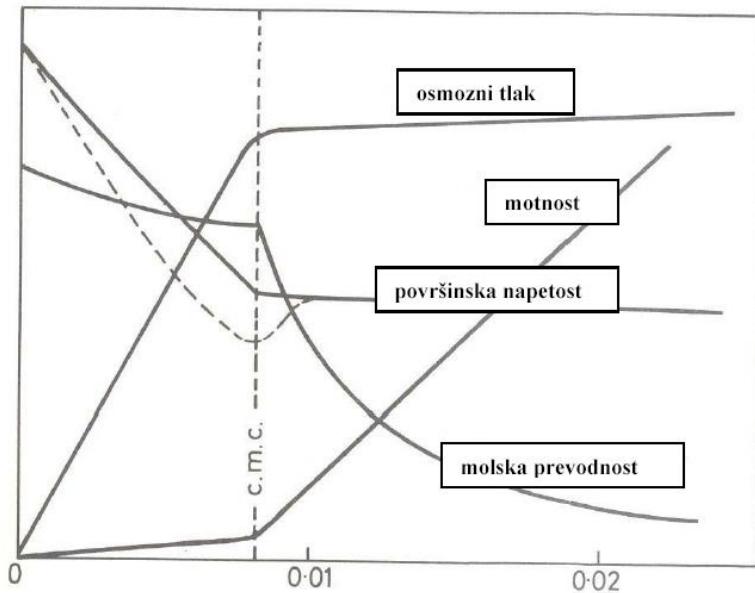
Zelo pomemben podatek, ki okarakterizira obnašanje PAS, je tako imenovana kritična miceljna koncentracija, CMC. Pri nizki koncentraciji PAS so molekule le-teh v monomerni obliki, ko pa je koncentracija surfaktanta dovolj visoka postane situacija za molekule PAS energetsko ugodnejša, če se začno združevati v gruče - *aggregate*, v tako imenovane '*micelije*'. V tem primeru so samo hidrofilne glave v stiku z vodo, medtem ko se hidrofobni repki potegnejo v notranjost micela (Slika.4).



Slika 4: Potek micelizacije amfifila.

Geometrija in velikost micela je odvisna od molekule surfaktanta in naboja, ki ga nosi. Kritično koncentracijo micelov lahko določimo z merjenjem površinske napetosti , molske

prevodnosti, osmoznim tlakom, motnosti ali z drugimi metodami, saj se vrednosti le-teh bistveno spremenijo ob koncentraciji, ki je večja od CMC (Slika 5).



Slika 5: Fizikalne lastnosti se ekstremno spremenijo, ko je v raztopini presežena kritična miceljna koncentracija CMC.

Termodinamika micelizacije

Proces micelizacije v vodni raztopini je pojav, ko koncentracija prostih amfifilov doseže CMC. Ta proces je običajno spontan, kar pomeni, da ima Gibbsova prosta energija negativen predznak oz. negativno vrednost.

Postavimo preprosto ravnotežje med surfaktantom S , ki je brez naboja in njegovo miceljno obliko M , kjer je n agregacijsko število



konstanta zgoraj zapisanega ravnotežja K je podana kot:

$$K = \frac{[M]}{[S]^n}. \quad (2)$$

Ravnotežna konstanta je lahko izražena tudi:

$$K = \frac{C_M}{C_S^n}, \quad (3)$$

kjer je:

- C_S molska koncentracija prostih molekul surfaktanta (mol L^{-1}),
 C_M molska koncentracija miceliziranih molekul surfaktanta (mol L^{-1}),

in skupna koncentracija (C) surfaktanta je: $C = C_M + C_S$.

Spremembra Gibbsove proste energije (ΔG_{mic}^0) je povezana z ravnotežno konstanto micelizacije na sledeč način:

$$-\Delta G_{mic}^0 = RT \ln(K) = RT \ln(C_M) - n^\circ RT \ln(C_S), \quad (4)$$

kjer je:

R plinska konstanta ($J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$),

T temperatura (K),

n° agregacijsko število

Če želimo oceniti termodinamične parametre micelizacije za ionske surfaktante, uporabimo ravnotežni model za oblikovanje micelij, kjer je potrebno upoštevati vpliv disociacije protionov. Le-ta predpostavlja, da proces micelizacije lahko opišemo z ravnotežjem med monomernimi enotami, proti-ioni in miceliji.

V primeru kationskega surfaktanta lahko zapišemo:



kjer je:

S^+ ion kationskega surfaktanta,

C^- proti-ion kationskega surfaktanta,

M^{p+} micelij, nastal iz n -monomernih enot z nabojem p .

Standardna prosta energija micelizacije na mol surfaktanta, ΔG_{mic}^0 , je podana z enačbo:

$$\Delta G_{mic}^0 = RT \left(-\frac{1}{n} \ln a_{M^{p+}} + \ln a_{S^+} + \left(1 - \frac{p}{n}\right) \ln a_{C^-} \right), \quad (6)$$

kjer so $a_{M^{p+}}$, a_{S^+} in a_{C^-} aktivnosti posameznih vrst.

Kadar so vrednosti za n velike vrednosti je izraz v prvem oklepaju zanemarljiv, tako se lahko a_{S^+} in a_{C^-} nadomesti z aktivnostjo pri CMC. Ker se oblikovanje oziroma nastanek micelij poteka v razredčenih raztopinah, se lahko aktivnost nadomesti s koncentracijo surfaktanta pri CMC (izraženo v molskem deležu). Ob upoštevanju tega se enačba 6 v nadaljevanju izrazi kot :

$$\Delta G_{mic}^0 = (2 - \alpha)RT \ln X_{CMC}, \quad (7)$$

kjer je:

α ($\alpha=p/n$) stopnja disociacije proti-iona,

X_{CMC} molski delež surfaktanta pri CMC, ki je enak :

$$X_{CMC} = \frac{c_s}{c_s + c_{vode}}, \quad (8)$$

kjer je:

c_{vode} molska koncentracija vode (mol L^{-1}), ki znaša $55,6 \text{ mol L}^{-1}$.

Spremembra entalpije micelizacije ΔH_{mic}^0 , je izražena na sledeč način:

$$\Delta H_{\text{mic}}^0 = -RT^2 \left[(2 - \alpha) \left(\frac{\partial \ln X_{\text{CMC}}}{\partial T} \right)_p - \ln X_{\text{CMC}} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_p \right]. \quad (9)$$

Če je spremembra α s temperaturo zanemarljivo majhna, lahko drugi člen izraza v oglatem oklepaju izpustimo in enačba 9 je v nadaljevanju sledeče oblike:

$$\Delta H_{\text{mic}}^0 = -(2 - \alpha)RT^2 \left(\frac{\partial \ln X_{\text{CMC}}}{\partial T} \right)_p. \quad (10)$$

S pomočjo dobljenih vrednosti za ΔH_{mic}^0 in ΔG_{mic}^0 lahko iz naslednje zveze ocenimo še spremembo entropije micelizacije ΔS_{mic}^0 :

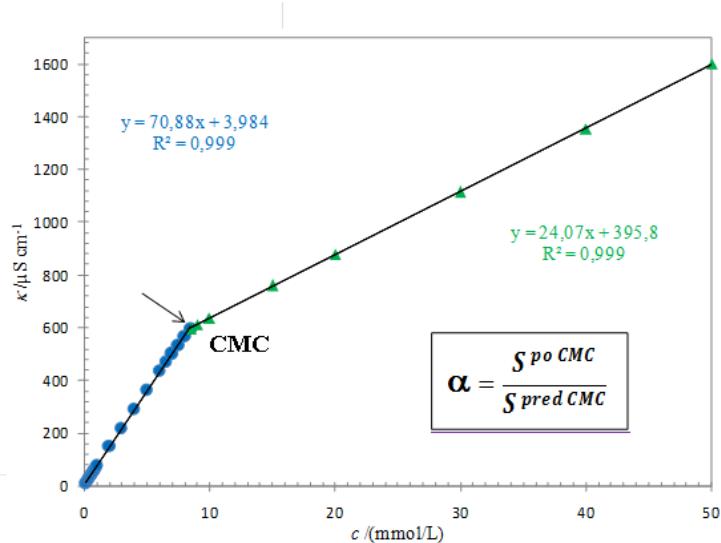
$$\Delta G_{\text{mic}}^0 = \Delta H_{\text{mic}}^0 - T\Delta S_{\text{mic}}^0 \quad (11)$$

Namen vaje: je določiti kritično miceljno koncentracijo (CMC) za anionski surfaktant natrijev dodecil sulfat (SDS) pri temperaturi $15, 20, 25$ in 35°C , ter izračunati standardne termodinamske količine micelizacije, za izbran sistem in sicer: spremembo standardne proste energije, spremembo standardne entalpije in spremembo standardne entropije. Za določitev CMC bomo uporabili klasično konduktometrično metodo.

Izvedba vaje: Pripravi 10 raztopin za anionski surfaktant Natrijev dodecil sulfat (SDS) s koncentracijo od $0,004 - 0,011 \text{ mol L}^{-1}$. Koncentracijo povečuj za $0,001$ oz. $0,0005 \text{ mol L}^{-1}$ (glej razpredelnico). Termostatiraj od 30 do 45 min na konstantni temperaturi ($15^\circ\text{C}, 20^\circ\text{C}, 25^\circ\text{C}$ in 35°C), ter s konduktometrom izmeri prevodnost raztopin (posamezna skupina izvede le pri eni temperaturi, za končen prikaz se podatki združujejo).

Določanje CMC, ter stopnjo disociacije proti-iona za ionski surfaktant

Na osnovi grafa specifične prevodnosti (κ) kot funkcije koncentracija (c) določi vrednosti CMC. Znano je, da se specifična prevodnost spreminja linearno s koncentracijo surfaktanta tako v pre-micelarnem kot tudi v post-micelarnem področju. Stopnjo disociacije protionca α , izračunaj kot razmerje naklonov premice v post-micelarni ($S^{\text{po CMC}}$) in pre-micelarni ($S^{\text{pred CMC}}$) področju (Slika 6).



Slika 6: Specifična prevodnost anionskega surfaktanta SDS kot funkcija koncentracije surfaktanta v raztopini pri temperaturi 283 K.

Izračun standardnih termodinamskih količin micelizacije

Standardne termodinamske količine micelizacije (ΔG_{mic}^o , ΔH_{mic}^o in ΔS_{mic}^o) izračunaj na osnovi enačb 7, 9 in 11, ter nariši grafe njihovih odvisnosti od temperature.

$c / \text{mol L}^{-1}$	$\kappa / \mu\text{S cm}^{-1}$
0.0040	
0.0050	
0.0060	
0.0070	
0.0075	
0.0080	
0.0085	
0.0090	
0.0100	
0.0110	

Nariši še graf κ v odvisnosti od koncentracije SDS pri izbranih temperaturah, določi CMC, ter izračunaj stopnjo disociacije protiona. (Od κ raztopine je potrebno odšteti κ topila).

Dodatno branje:

<https://www.sciencedirect.com/topics/biochemistry-genetics-and-molecular-biology/critical-micelle-concentration>: Learn more about Critical Micelle Concentration

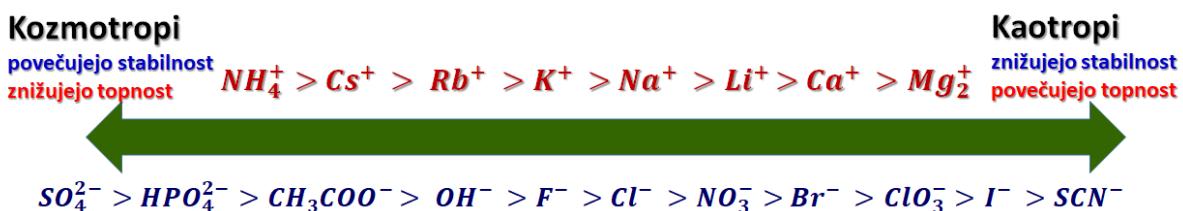
Juan P. Marcolongo and Martín Mirenda, Thermodynamics of Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) Micellization: An Undergraduate Laboratory Experiment, *J. Chem. Educ.* 2011, 88, 629–633.

[https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5452102/ Solubilization of Organic Dyes in Surfactant Micelles](https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5452102/)

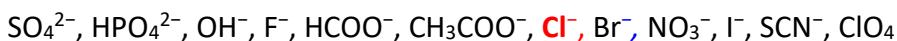
Mirgorod, T.A. Dolenko, Liquid Polyamorphous Transition and Self-Organization in Aqueous Solutions of Ionic surfactant, *Langmuir* 31 (2015) 8535-8547.

Vaja 6: Vpliv dodanega elektrolita na premik CMC PAS

Teoretske osnove: Znano je, da dodatek elektrolita, organskih snovi ali različnih vrst surfaktantov spremeni lastnosti vodnih raztopin surfaktantov, kot so topnost, CMC in agregacijsko število. Iz tega razloga je moč sklepati, da imajo vpliv tudi na adsorpcijo na medfazni površini trdno/tekoče. Ta pojav lahko razložimo s položajem iona v t.i. Hofmeisterjevi vrsti.



Slika 7: Razporeditev ionov v Hofmeister-jevi vrsti.



Npr. anioni, ki se nahajajo v vrsti levo od *kloridnega iona* velja, da so to ioni, ki utrjujejo strukturo vode (to so kosmotropi ali 'structure makers' in povzročajo izsoljevalni efekt – 'salting-out effect') in na druge, desno od kloridnega iona, ki strukturo vode razgrajujejo (chaotropi, 'structure breakers'). Le-ti imajo za posledico 'salting in effect' - povečana topnost amphiphilov). O izsoljevalnem efektu 'salting-out' efektu govorimo, kadar ioni soli, ki so prisotni v raztopini 'tekmujejo' s surfaktantom za proste molekule vode. V tem primeru ioni soli pritegnejo vodo nase in znižajo količino vode, ki bi naj bila na razpolago v miceliju za hidratacijo polarne verige. To ima za posledico, da se miceliji tvorijo pri nižji koncentraciji surfaktanta. Ta pojav je značilen za ione levo od kloridnega iona v Hofmeister-jevi vrsti. Obratno se zgodi v primeru kadar so v raztopini ioni soli desno od kloridnega iona ('salting-in' efekt).

Namen vaje: je ugotoviti vpliv nekaterih ionov iz Hofmeister-jeve vrste na premik CMC, ki je lahko višja ali nižja od CMC v vodni raztopini izbranega surfaktanta brez dodatka elektrolita.

Izvedba vaje:

Pripravi raztopine kationskega surfaktanta $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Cl})(\text{CH}_3)_3$ trimetilheksadecil amonijev bromid s koncentracijami od $0,0002 - 0,002 \text{ mol L}^{-1}$ (glej razpredelnico). Termostatiraj od 30 do 45 min na konstantni temperaturi 25°C , ter s konduktometrom izmeri prevodnost raztopin.

V nadaljevanju pripravi mešanice raztopin raztopin kationskega surfaktanta $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Cl})(\text{CH}_3)_3$ trimetilheksadecilamonijev bromid s koncentracijo od 0,0002 – 0,002 mol L⁻¹(glej razpredelnico), ki vsebujejo

- 1mM KBr
 - 1 mM KNO₃
 - 1 mM Na₂SO₄.
- (posamezna skupina pripravi le eno mešanico)

Nariši grafa:

- κ v odvisnosti od koncentracije surfaktanta (združen graf z in brez dodatka elektrolita),
- (κ/c_{sur}) v odvisnosti od $\sqrt{c_{\text{sur}}}$

(Od κ raztopine je potrebno odšteti κ topila), ter iz presečišča dveh premic določi CMC za izbran sistem PAS.

c / mol L⁻¹	$\kappa / \mu\text{S cm}^{-1}$
0.0002	
0.0005	
0.0006	
0.0007	
0.00082	
0.00088	
0.00092	
0.00096	
0.00100	
0.00150	
0.0020	

Pri mešanicah (dodatek elektrolita) po potrebi pripravi še kakšno dodatno koncentracijo v okolici CMC, za lažjo in natančnejšo določitev CMC mešanice.

Dodatno branje:

<https://commons.lib.jmu.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1180&context=honors201019>,

The Effect of Hofmeister Series Counterions on the Colloidal and Antimicrobial Properties of TripleHeaded Cationic Amphiphiles, 2016.

jungwirth.uochb.cas.cz/assets/papers/paper158.pdf

Nina Vlachy, Barbara Jagoda-Cwiklik, Robert Vácha, Didier Touraud, Pavel Jungwirth, Werner Kunza, Hofmeister series and specific interactions of charged headgroups with aqueous ions.