

Stanovení kritické micelární koncentrace

TEORIE

➤ KONDUKTOMETRIE

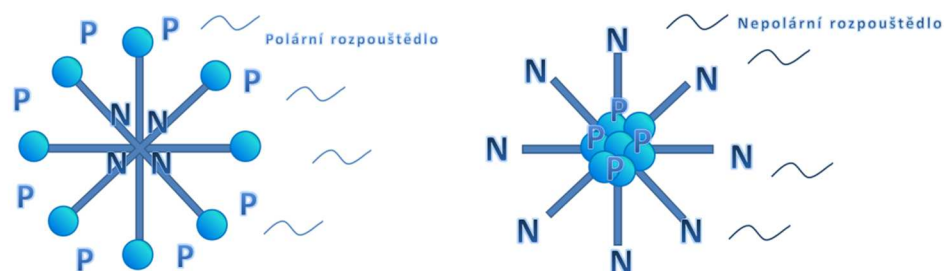
Měrná elektrická vodivost neboli konduktivita je fyzikální veličinou, která popisuje schopnost látek vést elektrický proud. Látky snadno vedoucí elektrický proud, mají vysokou hodnotu konduktivity, naopak látky, které elektrický proud nevedou, mají hodnotu konduktivity nulovou. Měrnou elektrickou vodivost označujeme symbolem γ a základní jednotkou SI je siemens na metr ($S \cdot m^{-1}$); metodou odvozenou od měření konduktivity je konduktometrie.

Hodnota vodivosti závisí na množství přítomných iontů a na jejich pohyblivosti k elektrodám měřícího zařízení. Konduktometrii je proto možné využít k zjišťování koncentrací látek v roztoku, čistoty roztoků nebo ke konduktometrickým titracím. Zkouška vodivosti je také součástí Českého lékopisu, kde se využívá např. k ověření čistoty *aqua purificata*.

➤ KRITICKÁ MICELÁRNÍ KONCENTRACE

Měřením elektrické vodivosti je také možné zjistit kritickou micelární koncentraci tenzidů. Tenzidy jsou povrchově aktivní sloučeniny, které mají tzv. bipolární chemickou strukturu. Jedna část molekuly má polární charakter, druhá pak charakter nepolární. Podle typu polární skupiny se dělí na ionogenní a neionogenní tenzidy. Ionogenní tenzidy je možné dále dělit podle náboje hydrofilní skupiny na anionaktivní, kationaktivní a amfolytické tenzidy.

Po dosažení určité koncentrace tenzidu v roztoku dochází k asociaci molekul tenzidů do tzv. micel. Příslušná část molekuly tenzidu se orientuje k rozpouštědлу: v polárním rozpouštědle (např. voda) se do rozpouštědla orientuje polární část molekuly, do nepolárního rozpouštědla se orientuje nepolární část molekuly (viz obrázek). Koncentrace, při níž dochází ke vzniku micel, se nazývá kritická micelární koncentrace. Tenzidy se ve velkém množství používají ve farmaceutické technologii jako pomocné látky skupiny emulgátorů při přípravě a výrobě kapalných, polotuhých, ale také pevných lékových forem.



Ionogenní tenzidy při nižších koncentracích tvoří pravý roztok a chovají se podobně jako jednoduché elektrolyty. To mimo jiné znamená, že vedou elektrický proud. Pro průběh molární vodivosti roztoku pak platí Kohlrauschův vztah:

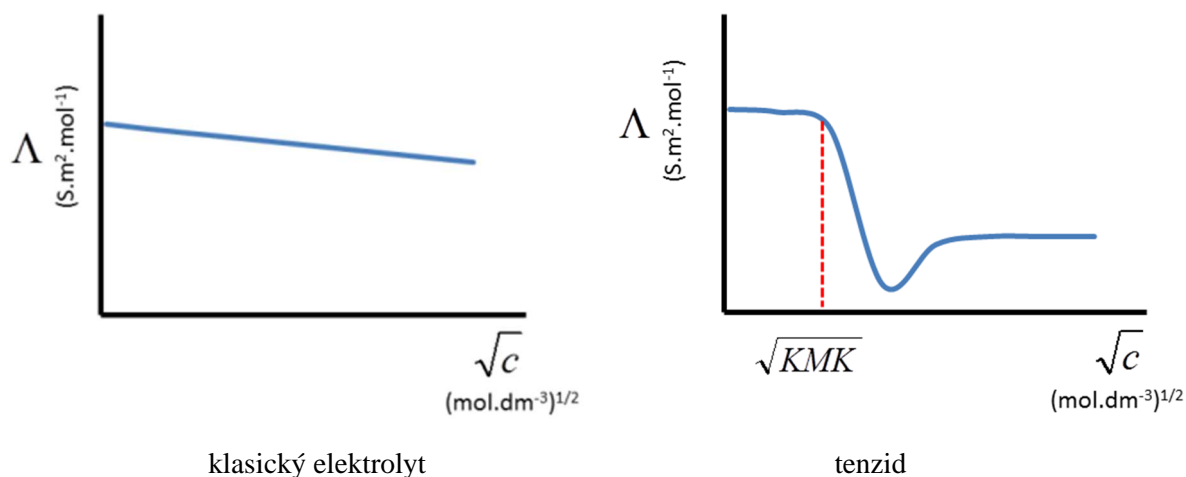
$$\lambda = \lambda_0 - a \cdot \sqrt{c},$$

kde λ je molární vodivost, λ_0 je molární vodivost při nekonečném zředění, c je koncentrace a a je empirická konstanta.

Molární vodivost je možné vypočítat z měrné elektrické vodivosti a koncentrace a její jednotkou je tedy $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$.

$$\lambda = \frac{\gamma}{c}$$

Závislost molární vodivosti na odmocnině z koncentrace je pro klasický elektrolyt lineární. U tenzidů však při dosažení kritické micelární koncentrace (KMK) dochází vlivem asociace molekul tenzidu do micel a následnému snížení pohyblivosti vázaných iontů k významnému poklesu molární vodivosti. V bodě, kde křivka závislosti molární vodivosti na odmocnině z koncentrace tenzidu začne prudce klesat, můžeme odečíst odmocninu z kritické micelární koncentrace.

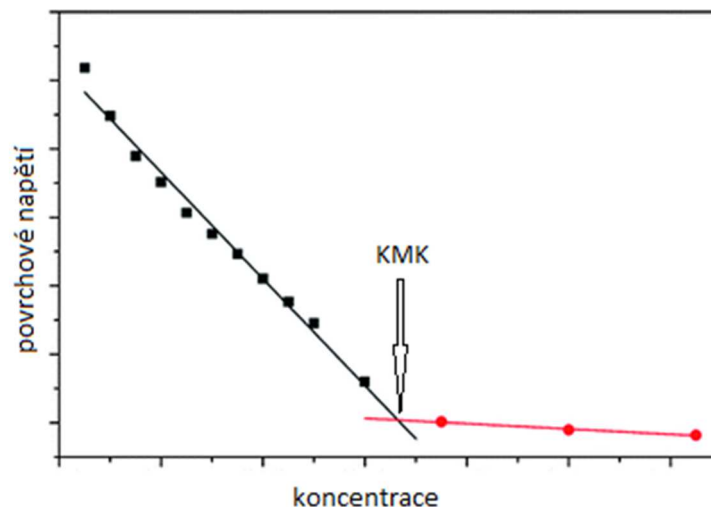


Kritická micelární koncentrace lze také zjistit z naměřených hodnot povrchového napětí **pomocí stalagmometru**. Povrchové napětí můžeme definovat jako podíl síly působící kolmo na jednotku délky v povrchu kapaliny, značí se sigma σ a jednotkou je $N \cdot m^{-1}$.

Jelikož jsou těsně před odkápnutím kapky ze stalagmometru síla povrchového napětí a tíhová síla kapaliny v rovnováze, můžeme využít metodu vážení kapek ke zjištění povrchového napětí neznámé kapaliny. Poměr hmotností určitého počtu kapek n pro srovnávací kapalinu m_1 a pro měřený vzorek m_2 je roven poměru povrchových napětí těchto kapalin. Jako srovnávací kapalina se často používá destilovaná voda, jejíž hodnotu povrchového napětí zjistíme z tabulek.

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \rightarrow \sigma_2 = \frac{m_2}{m_1} \cdot \sigma_1$$

Sestrojením grafu závislosti povrchového napětí na koncentraci roztoku potom můžeme určit kritickou micelární koncentraci. Je to hodnota x -ové souřadnice bodu, v němž se protnou dvě přímkové větve.



Tabulka pro odečet povrchového napětí destilované vody (do protokolu neuvádějte)

Teplota (°C)	Povrchové napětí (N · m ⁻¹)
18	1,0530
19	1,0270
20	1,0020
21	0,9779
22	0,9548
23	0,9325
24	0,9111
25	0,8930

ÚKOL

- Stanovte kritickou micelární koncentraci Septonexu pomocí měrné elektrické vodivosti a metodou stalagmetrie. Výsledky obou metod vzájemně porovnejte.

POMŮCKY A CHEMIKÁLIE

- Konduktometr; stalagmetr; 18× 50ml odměrná baňka; 100ml odměrná baňka; 1000ml odměrná baňka; dělená pipeta (5, 10, 25 ml); 2× pipetovací nástavec; stojan; 4× kádinka; lžička; navažovací lodička; váženka s víčkem; Septonex ($M_r = 422,48$); KCl ($M_r = 74,551$); neznámé vzorky A, B, C.

POSTUP

➤ KONDUKTOMETRIE

- Hlavním vypínačem on/off zapneme konduktometr a vyčkáme 30 vteřin, dokud přístroj neprovede test displeje a sériového rozhraní. Poté je už možno přístroj použít k měření. Sondu vždy nejprve opláchneme měřeným roztokem a teprve poté provedeme samotné měření vložením sondy do kádinky se vzorkem a odečtením hodnoty na displeji, včetně jednotek.
- Ověříme funkčnost přístroje změřením měrné elektrické vodivosti kalibračního roztoku 0,01M KCl, který sami připravíme navážením pevné látky na analytických vahách a doplněním destilovanou vodou po rysku ve 100ml odměrné baňce. Výsledek zkontrolujeme s vedoucím cvičení.
- Prostřednictvím měření vodivosti identifikujeme neznámé vzorky A, B, C přiřazením k následujícím látkám: vodovodní voda, vodný roztok soli, *aqua purificata*. V lékopise vyhledáme článek pro *aqua purificata* a rozhodneme, jestli vzorek splňuje podmínky stanovené lékopisem.
- Z pevného Septonexu připravíme zásobní roztok o vhodné koncentraci (nejlépe $0,002 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) do 1000ml odměrné baňky. Ředěním zásobního roztoku do 50ml odměrných baněk poté připravíme devět roztoků o koncentracích $3 \cdot 10^{-4}$ až $11 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Připravené roztoky protřepeme. Poté změříme jejich měrnou elektrickou vodivost a po ukončení práce s konduktometrem sondu omyjeme destilovanou vodou, osušíme buničitou vatou a přístroj stiskem tlačítka on/off vypneme.

➤ STALAGMOMETRIE

- Stanovíme hmotnost prázdné váženky (i s víčkem).
- Kádinku se vzorkem umístíme pod ústí stalagmometrické trubice a pomocí pipetovacího nástavce nasajeme měřený roztok nad rysku stalagmometru. Nástavec z trubice odebereme, pod ústí stalagmometrické trubice položíme váženku tak, abychom viděli odkapávat jednotlivé kapky roztoku. Do váženky necháme odkapat 30 kapek a stanovíme jejich hmotnost (z rozdílu hmotností naplněné a prázdné váženky). Stalagmometr vždy nejprve propláchneme měřeným roztokem, potom provedeme samotné měření (pro destilovanou vodu a všechny roztoky Septonexu, vždy 3×). Do vzorce pro výpočet povrchového napětí dosazujeme průměrné hodnoty naměřených hmotností m .
- Po skončení měření stalagmometr promyjeme destilovanou vodou.

PROTOKOL

- Výpočet ředění/navážky pro přípravu veškerých roztoků.
- Naměřené hodnoty měrné elektrické vodivosti γ pro všechny měřené roztoky, dopočítané hodnoty molární vodivosti λ v jednotkách $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

- Graf závislosti molární vodivosti λ na odmocnině z koncentrace \sqrt{c} ; odečet kritické micelární koncentrace z grafu.
- Naměřené hodnoty hmotnosti 30 kapek m pro všechny měřené roztoky, jejich průměrné hodnoty, dopočítané hodnoty povrchového napětí σ .
- Graf závislosti povrchového napětí σ na koncentraci roztoku c ; odečet kritické micelární koncentrace z grafu.