Journal of Education and Science
Vol. 28, No.3, 2019, pp.105-121
ISSN 1812-125X
http://edusj.mosuljournals.com

Determination of Critical Micelle Concentration of Sodium Dodecyl Sulfate in Magnrtic Water Medium by Electrical Conductivity

Marwa Mohammed Ali Al – Sayegh **Dr. Amer Abdel Hamed AL Hatem**
Department of Chemistry / College of Education for Girls
University of Mosul

Marwamohammed997788@gmail.com amer.alhatem@gmail.com

DOI: 10.33899/edusj.2019.162967

Received **Accepted**
27 / 01 / 2019 **10 / 04 / 2019**

Abstract

Anionic surfactant was investigated in magnetic water medium using conductometric technique. The critical micelle concentration (CMC) was determined both in absence and presence of different concentration percentages of short alcohol chains in a temperature range (293.15–308.15K). The thermodynamic parameters (ΔG^{o}_{m}, ΔH°_{m}, ΔS^{o}_{m}) were calculated and discussed.

Key words: Surfactants, Conductivity, Magnatic Water.

تقدير تركيز ألمذيل الحرج (CMC) لمركب سلفات الدوديسيل في الوسط المائي الممغنط باستخدام تقنية التوصيل الكهربائي

مروة محمد علي الصائغ **أ.م.د عامر عبد الحميد الحاتم**
قسم الكيمياء / كلية التربية للبنات
جامعة الموصل
Marwamohammed997788@gmail.com amer.alhatem@gmail.com

DOI: 10.33899/edusj.2019.162967

الاستلام **القبول**
2019 / 01 / 27 **2019 / 04 / 10**

الخلاصة

تمت دراسة المواد الفعالة سطحياً الايون السالب (SDS) في الوسط المائي الممغنط باستخدام تقنية التوصيل الكهربائي، كما تم تقدير تراكيز المذيل الحرج CMC لهذا المكون لوحده أولاً وبوجود عدة تراكيز مئوية من الكحولات قصيرة السلسلة، وتمت دراسة تأثير درجات الحرارة في المدى K(293.15-308.15) على تقدير CMC، وتم استخراج الثوابت الثرموداينميكية ($\Delta G^{o}m$, ΔH^{o}_{m}, ΔS^{o}_{m}) ودراسة تأثيرها على سلوك المادة الفعالة الأيونية السالبة على تقدير CMC للمركب قيد الدرس.

الكلمات المفتاحية: المواد الفعالة سطحيا، التوصيلية الكهربائية، الماء الممغنط.

المقدمة: Introduction

يعتبر مركب SDS من المركبات الفعالة سطحياً وهو من النوع الايون السالب الحاوي على مجموعة قطبية أيونية (المحبة للماء) مكونة من مجموعة كبريتات سالبة الشحنة (OSO_3-)، يطلق عليها Sodium dodecyl sulfate ومجموعة غير قطبية (الكارهة للماء) ممثلة بسلسلة هيدروكربونية مكونة من 12 ذرة كاربون. ويعتبر SDS مركباً عضوياً مصنعاً إذ يمكن استخلاصه طبيعياً من جوز الهند Coconut or Oil (Karnel) وهو يسبب التقليل من الشد السطحي للمحاليل المائية (Aqueous Solutions). وهو عبارة عن مسحوق أبيض اللون خالي من أية شوائب له الصيغة الكيميائية الأتية ($C_{12}H_{25}O_4S-\ Na+$) وله استخدامات علاجية مثل استخدامه لعلاج تقرحات الفم والقدم، ويستخدم كمبيد حشري طارد للبراغيث، كما يتم استخدامه في العديد من المنتجات الاستهلاكية، ولذا يستخدم عاملاً مرطباً (wetting agent)، كما يستخدم في المضادات الحيوية ومضادات البكتريا ويستخدم أيضاً بشكل موضعي أو فموي، ويستخدم على نطاق واسع كقواعد للمراهم وفي إنتاج الشامبو [1]، وهو خافض للتوتر السطحي وقابل للتحلل الحيوي بسهولة وعديم السمية، وله استخدامات أخرى كثيرة جداً لامجال لذكرها، لذلك واعتماداً على أهميته فقد تناول الباحثون هذا المركب بالتحليل والدراسة، حيث اجريت عليه دراسات وافرة. وقد حصل الباحثون على شواهد حول ظاهرة تجمع المذيلات في المجال الكيميائي واسعة النطاق في اختصاص الكيمياء العضوية والفيزيائية والصيدلانية، وفي مستحضرات التجميل وصناعة الأغذية [2-4]. تتجمع الجزيئات المتعادلة مثل المواد الفعالة سطحياً والبوليمرات والأدوية في المحاليلِ المائية على السطح البيني، وهو الحد الفاصل بين طورين بطريقة ذاتية ومنتظمة، لتكون ما يطلق عليها المذيلات (Micelles). يبقى تركيز الوحدات البنائية للمواد الفعالة (monomers of surfactants) ثابتاً بعد

تخطي قيمة التركيز المذيل الحرج (CMC)، ولا يتغير التركيز بإضافة المادة الفعالة، ولكن الذي يتغير هو تراكيز المذيلات فقط [5، 6]، وفي حالة المركب (SDS) تكون الجزيئات منفردة وموزعة في المحلول، وهذا يحدث تحت قيمة الـ (CMC)، أما فوقها فإن هذه الوحدات تتجمع ذاتياً (self–assembly) مكونة تجمع المذيلات (Micellization)، وذلك لاسباب عدة التداخل الكاره للماء بين المجاميع الكارهة للماء في جزيئات SDS، والحساسية العالية للمتغيرات في هيئة المركب الذي يعمل على تجمع المذيلات، والخاصية المتعادلة لجزيئة الـ SDS (Amphiphilic property). كما أن للمذيب (الماء الممغنط في هذه الحالة) دوراً واضحاً في عملية تجمع المذيل (Micellization) الذي يكون على شكل كرات (Spherical–Structure) لها قطر بحدود (5 nm) أو مذيلات بالقطر نفسه، وبسبب التنافر الالكتروستاتيكي بين المجاميع الرأسية المكونة للمذيلات تميل الجزيئات إلى تكوين مجاميع من المذيلات بحدود (10–100) جزيئة فقط، إذ تترتب جزيئات المادة الفعالة بشكل منتظم لتكون طبقتين خارجية ملامسة للطور المائي، وهي مكونة من المجاميع القطبية أو الأيونية وهي مجموعة ($-OSO_3$)، وداخلية مكونة من اتحاد المجاميع الهيدروكاربونية المكورة نحو الداخل. وقد تحوي الطبقة الأيونية جزيئات من الماء المتحد أثناء عملية الاذابة للمادة الفعالة سطحياً [7]. في حالة المركبات الايونية مثل SDS ذات الصفة المتعادلة (amphiphillic molecules) تمثل نوعية منفردة من المواد الفعالة سطحياً، ومجالاً لدراسة الجزيئات المتعادلة الحاوية على كلا النوعين من المجاميع القطبية وغير القطبية. ويبرز التأثير من خلال قوى التنافر بين المجاميع الرأسية [8]. وقوى التداخل بين المجاميع غير القطبية أو الهيدروكربونية أو الذيول [9]. تتجمع جزيئات SDS لتكوين ما يسمى البوليمر من جزيئات SDS

$$nS \leftrightarrow Sn \quad (1)$$

إذ إن n تمثل عدد الوحدات البنائية للبوليمر الموجود في المحلول، أما S فتمثل المادة الفعالة سطحياً .Sn تمثل البوليمر أو تجمع المذيلات المتكون، وتصبح معادلة التوازن في محلول SDS كالاتي:

$$K_m = \frac{[S_n]}{[S]_n} \quad \ldots\ldots\ldots(2)$$

إذ إن K_m يمثل ثابت التوازن المذيلات، و[S] يمثل تركيز المادة الفعالة سطحيا و$[S_n]$ تركيز تجمع المذيل، و(n) يمثل عدد الوحدات البنائية للتجمع أو ما يسمى بعدد التجميع من المعادلة (2) يمكن حساب الطاقة الحرة لهذا التجمع باستخدام المعادلة أدناه:

$$\Delta G^{\circ}m = -RT \ln K_m$$

$$= -RTLn[S_n] + nRTLn[S]_n \quad (3)$$

إذ إن R تمثل ثابت الغاز، و T درجة الحرارة المطلقة، ويمكن حساب الفرق في الطاقة الحرة للمول الواحد من المذيلات كالاتي:

$$G^{\circ}_m = -\frac{RT}{n} \ln \Delta [S_n] + RTLn[S]$$

كما يمكن حساب المحتوى الحراري والانتروبي باستخدام المعادلات الاتية:

$$\Delta H^{\circ}_{mic.} = -RT^2 \, d\ln CMC/dT \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

$$\Delta G^{\circ}_{mic.} = \Delta H^{\circ}_{mic.} - T\Delta S^{\circ}_{mic.} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

عند نقطة تجميع المذيلات $[S] \approx [S_n]$ لذلك يمكن التعويض عن القيم والحصول على المعادلات المذكورة سابقاً [1-5]. إن المحتوى الحراري للتجمع المذيلات في المحلول يكون ذا قيمة موجبة، أو اعتماداً على العملية البوليمرية في المحلول مع الأخذ بنظر الاعتبار، إذ إن العملية تعتمد بصورة رئيسة على الانتروبي [10] إن التجمع المذيلات يبدأ عند زيادة التركيز للمذيلات فيكون التجمع منتظماً لتكوين البوليمرات، ويكون بطريقة تكون فيها المجاميع القطبية نحو الماء، أما غير قطبية (العضوية) فتكون نحو الداخل، وعند التراكيز الواطئة تتواجد

جزيئات المذيلات أو المواد الفعالة سطحياً بشكل مستقل في المحلول ومرتبة بشكل منتظم على السطح البيني (Surfactant/ water) بشكل منفصل، ويكون التوتر السطحي على حاله بقيمة معينة عند زيادة تركيز المادة الفعالة سطحياً في المحلول يصاحبه اضافة المزيد من الجزيئات على السطح البيني (S/W) ويحدث انخفاض كبير في التوتر السطحي الى حالة الوصول لحالة الاشباع في السطح البيني عندها يبدا تكون المذيلات والوصول إلى حالة الاستقرار في التوتر السطحي وهذه المرحلة تسمى مرحلة التركيز المذيل الحرج [11] التي عندها يتم تكوين CMC، وهو أقل تركيز لازم لهذه الظاهرة. وهي صفة مميزة لكل مادة فعالة سطحياً [12 و 13].

المواد وطرق العمل: Materials and Methods

إن جميع المواد الكيميائية المستخدمة مجهزة من شركة (Oxford و Didactic و Scharlau)، بالإضافة الى استخدام الكحولات، وقد تم استخدام الماء المعالج مغناطيسيا مذيباً عند اجراء قياسات التوصيل الكهربائي.

توصيلية الماء Conductivity of Water

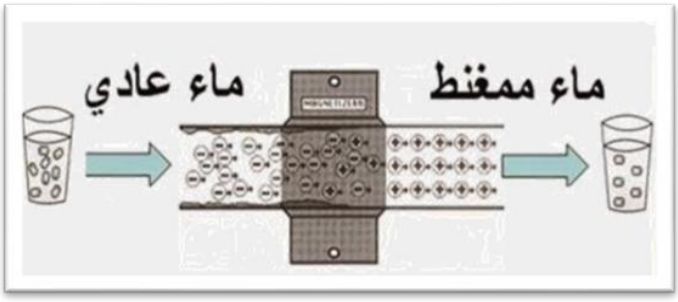
إن نقاوة الماء مهمة جداً لكون الماء مذيباً نموذجياً لأغلب الألكتروليتات التي يتم تقديرها فضلاً عن استخدامه في مجالات عديدة وخاصة في المجال الطبي، لذلك يجب التأكد من نقاوته ويجب تقدير توصيليته [14]

نقاوة الماء Purity of Water

إن أفضل طريقة للحصول على ماء عالي النقاوة إضافة كمية قليلة من برمنكنات البوتاسيوم وذلك بإعادة التقطير ثلاث مرات للحصول على ماء ذي مواصلة نوعية، تتراوح بين ($0.8-0.7\mu s.cm^{-1}$) [15,14].

طريقة عمل الماء الممغنط:

يوضح الشكل (1) طريقة تحضير الماء الممغنط يتم تحضير الماء الممغنط وذلك بملئ زجاجة بالماء المقطر (1.5L) ويوضع المغناطيس داخل الزجاجة (قوة المغناطيس المستخدمة 2000G) ويترك لمدة 24 ساعة، عندها نحصل على الماء الممغنط المطلوب الذي تتراوح مواصلته بين ($1-0.9\mu S.cm^{-1}$) [16،17].



شكل (1): طريقة الحصول على الماء الممغنط

محاليل قياسات التوصيلية Conductivity measurement solutions

تحضير محلول الايون السالب SDS **Preparation of anionic SDS solution**

حضر (250 ml) بتركيز (0.1M) كمحلول أصل (Stock solution) من ال SDS وذلك بإذابة (7.209 g) من المادة في أقل كمية من الماء الممغنط، ثم إكمال الحجم إلى (250 ml) باستخدام قنينة حجمية. ومن هذا (Stock Solutions) يتم تحضير عددٍ من المحاليل يتراوح تركيزها بين – (9×10^{-2}M) (1×10^{-3}M) باستخدام الماء الممغنط مذيباً.

تأثير وجود الكحولات للمادة الفعالة سطحيا السالبة SDS:

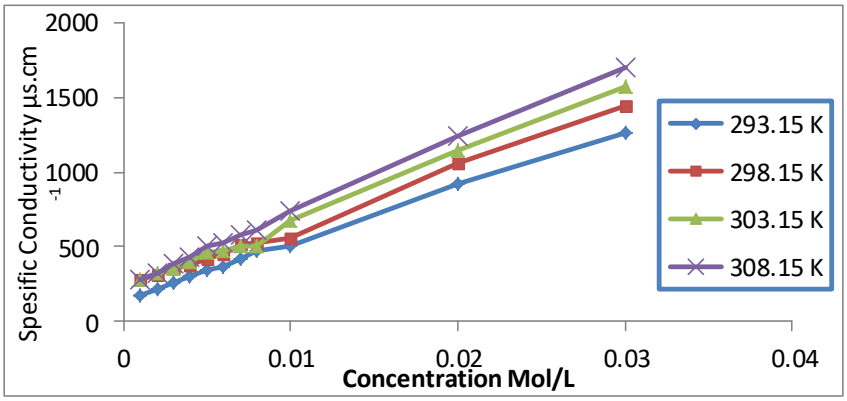
تم تحضير محاليل مختلفة التي تكون بحجم (50ml) وذلك بسحب حجوم معينة لمحلول مادة الأصل SDS [تم تحضير 500 ml بتركيز (5%) وذلك باذابة (7.209 g) من المادة] ومزجها مع محلول الأصل [تم تحضير (100 ml) بتركيز (5%) وذلك بإذابة (0.16g) من المادة]. مقدار الحجوم المسحوبة من محلول الأصل لكلتا المادتين تم توضيحهما في الجدول (1).

SDS (ml)	49.5	49.0	48.5	48.0	47.5	47.0	46.5	46.0	45.5	45.0
الكحول(ml)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0

الجدول (1): مقدار الحجوم المسحوبة من محاليل الأصل للمادتين SDS والكحول

دراسة توصيلية المادة الفعالة سطحياً SDS (الايون السالب) وتحديد قيمة CMC للمركب:

تم استخدام طريقة التوصيلية لتحديد قيمة CMC لمركب SDS بوجود المضافات العضوية وعدم وجودها إن بعض الخصائص الفيزيائية تتغير بصورة مفاجئة بتغير تركيز المواد المضافة التي تؤدي الى التجمع (Aggregation) للمذيلات حيث تتأثر هذه التجمعات ببعض التغيرات (المجاميع المحبة للماء، وطول السلسلة الهيدروكاربونية، والمضافات، والتغير في درجة الحرارة). إن التغير في درجة الحرارة يلعب دوراً مهماً في زيادة قيمة CMC ونقصانا للمواد الفعالة السطحية الأيونية إذ تعمل على تكسير الروابط الهيدروجينية بين جزيئات الماء والمجاميع الكارهة للماء مما يؤدي إلى خفض قيمة CMC بزيادة درجات الحرارة ومركب SDS مركب محب للماء نظراً لكونه يحوي سلسلة هيدروكاربونية قصيرة، لقد تمت الدراسة عند درجات حرارية تتراوح بين (293.15–308.15K)، ولم يتم تجاوز درجات حرارية أعلى، إذ إن المجال المغناطيسي يتأثر بارتفاع درجات الحرارة (يفقد الماء مغناطيسيته عند درجات الحرارة العالية). ويوضح الشكل (2) أدناه تأثير ارتفاع درجات الحرارة على قيمة CMC لمركب SDS في المحلول المائي الممغنط من خلال قياسات التوصيلية الكهربائية.



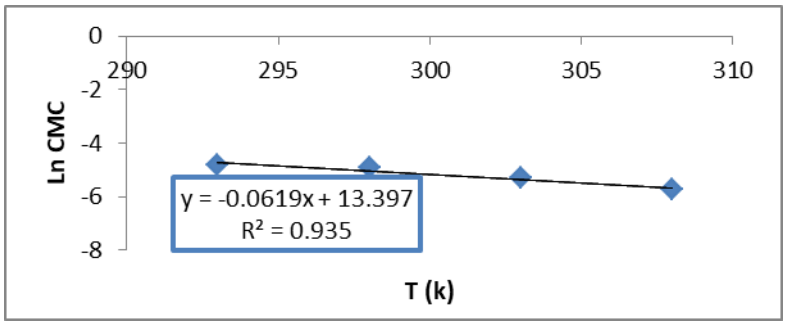
الشكل (2): قياس التوصيلية النوعية مقابل التركيز للمحلول المائي الممغنط للمادة الفعالة سطحيا SDS عند درجات حرارية مختلفة

إذ الذي تم حسابه وتحديده من خلال الرسم البياني يطابق إلى حد كبير ما تم إيجاده في الأدبيات المنشورة (18).

T(K)	SDS	
	CMC (M)	Ln CMC
293.15	0.008	-4.8283
298.15	0.0072	-4.9336
303.15	0.0051	-5.2785
308.15	0.0032	-5.7446

الجدول (2): قيم CMC عند درجات حرارية مختلفة للمادة الفعالة سطحياً SDS

وبرسم العلاقة ما بين درجة الحرارة T(K) ، Ln CMC إذ يعطي الميل خطاً مستقيماً الذي نحسب منه قيمة الانثالبي



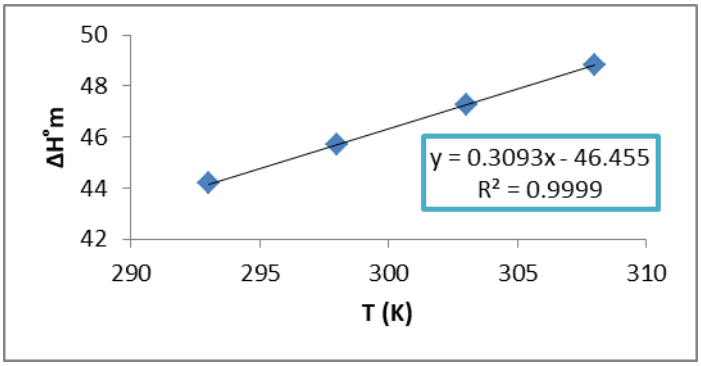
الشكل (3): قيم LnCMC مقابل درجات الحرارة المختلفة للمحلول المائي الممغنط للمادة الفعالة سطحياً SDS

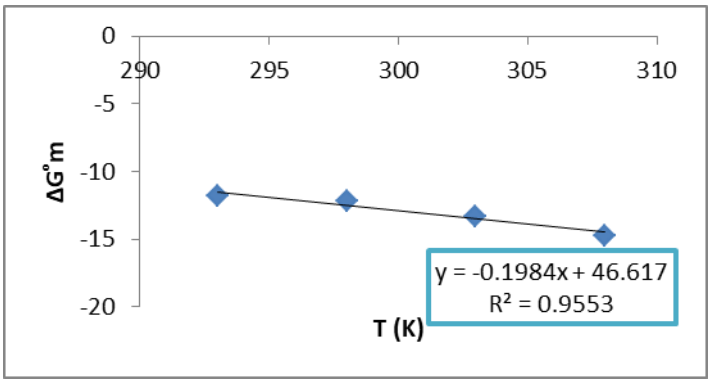
وقد تم حساب المتغيرات الثرموداينمكية في مدى من الدرجات الحرارية تتراوح (293.15 –308.15K) باستخدام المعادلات (6،5,4,3) ويبين الجدول (3) قيم المتغيرات الثرموداينمكية المستحصل عليها من دراسة المحاليل المائية للمادة الفعالة سطحياً SDS.

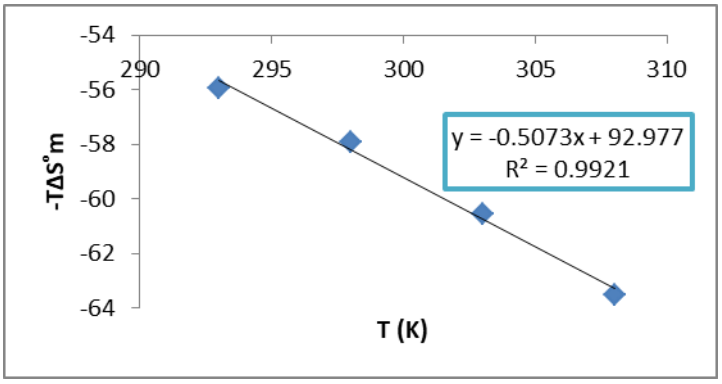
المادة الفعالة سطيا SDS				
المتغيرات الثرموداينمكية	T=293.15K	T = 98.15K	T =303.15K	T = 308.15K
ΔG°_m (KJ. Mol^{-1})	-11.7617	-12.2233	-13.2972	-14.7102
ΔH°_m (KJ. Mol^{-1})	44.1810	45.7017	47.2482	48.8204
ΔS°_m (KJ.Mol^{-1}.K^{-1})	0.1909	0.1943	0.1998	0.2062

الجدول (3): قيم المتغيرات الثرموداينمكية للمادة الفعالة سطحياً SDS عند درجات حرارية مختلفة

إذ رسمت المتغيرات الثرموداينمكية للمحاليل المائية للمادة الفعالة سطحياً SDS عند درجات حرارية مختلفة كما هو موضح في الشكل (4):





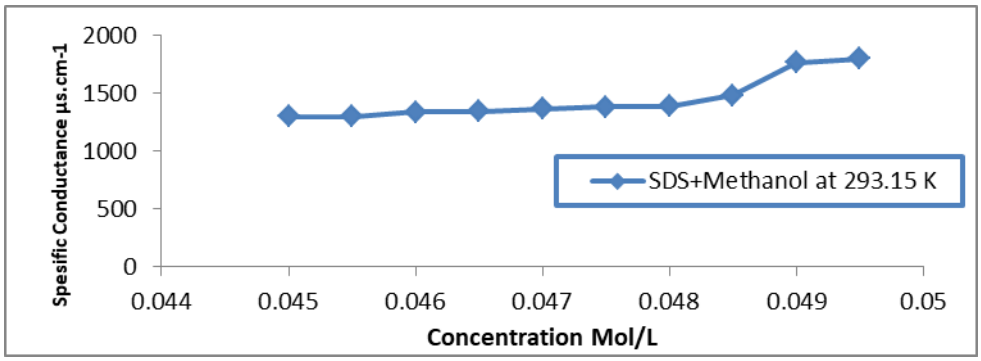


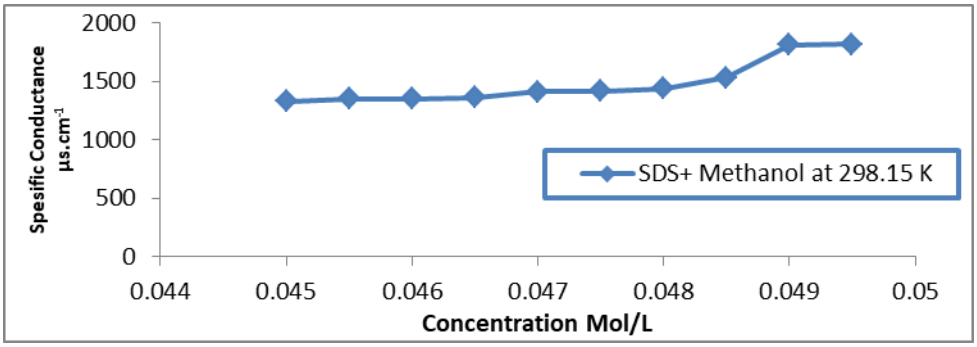
الشكل (4): العلاقة بين قيم المتغيرات الثرموداينمكية للمحاليل المائية الممغنطة عند درجات حرارية مختلفة للمادة الفعالة سطحياً SDS

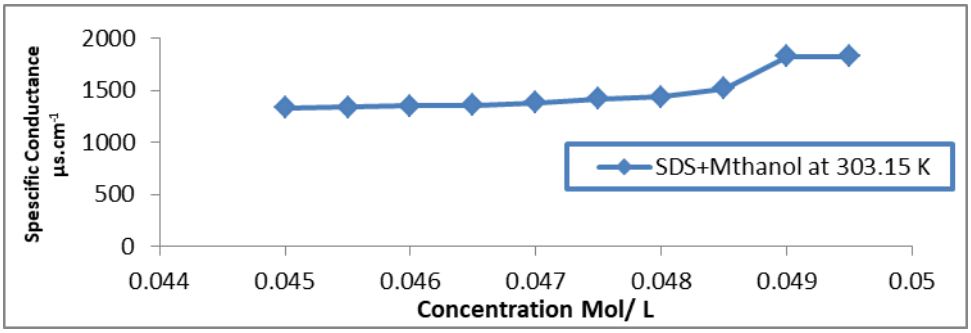
تأثير إضافة الكحولات (الميثانول، الايثانول، والبروبانول):

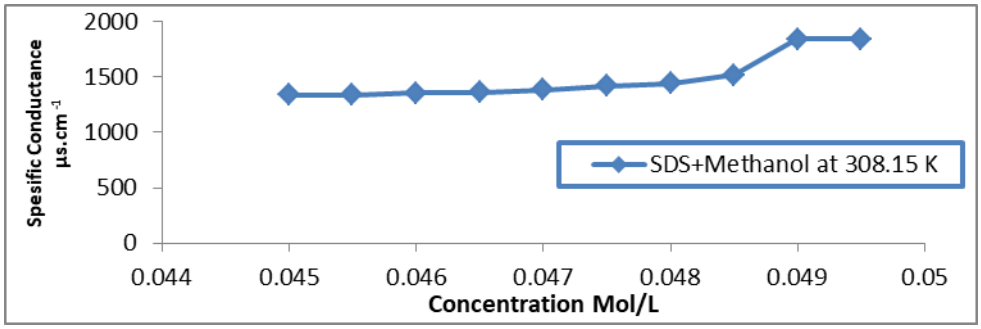
تستخدم الكحولات وخاصة ذات السلاسل القصيرة مثل (Methanol,Ethanol, and n-Propanol) التي لها القدرة والقابلية على تغيير صفات بعض المحاليل للمواد الفعالة سطحياً عند امتزاجها بنسب مختلفة، ومن اهم هذه الاسباب المؤدية إلى تغيير الصفات هي الروابط الهيدروجينية، والتداخلات الكارهة للماء، والارتباط بجزيئات الماء (hydration) [19] أي تحدث عملية التميؤ وظهور مركبات جديدة لها صلة وثيقة بالمركبات الكحولية قيد الدراسة، كما يؤدي ذلك الى التغيير في الكثير من الصفات الفيزيائية والكيميائية مثل اللزوجة، والكثافة، والمواصلة الكهربائية، والشد السطحي، ...الخ، إن تأثير إضافة الكحولات المختلفة عند درجات حرارية مختلفة من (293.15 – 308.15 K) كما هو موضح في الأشكال أدناه في الوسط المائي الممغنط، إذ من المعروف ان الكحولات المضافة إلى المواد الفعالة سطحياً تعاني من الارتباط مع المذيلات في منطقة السطح

مسببة التقليل من المساحة السطحية للمجاميع الراسية الأيونية للمواد الفعالة سطحياً، ولا يعتمد ذلك على نوع الكحول [20].

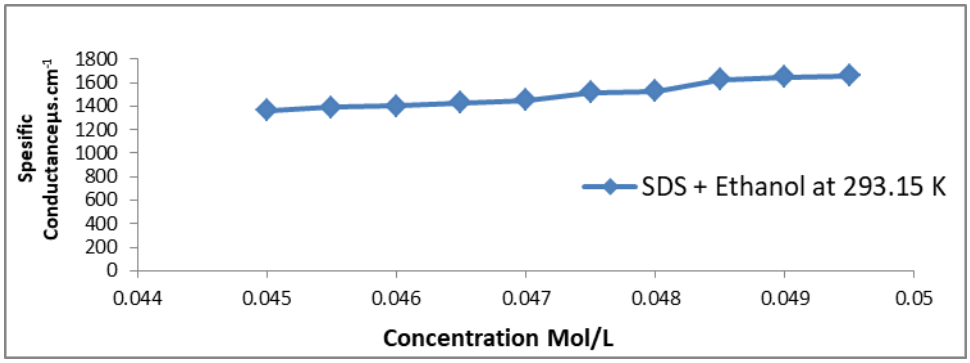


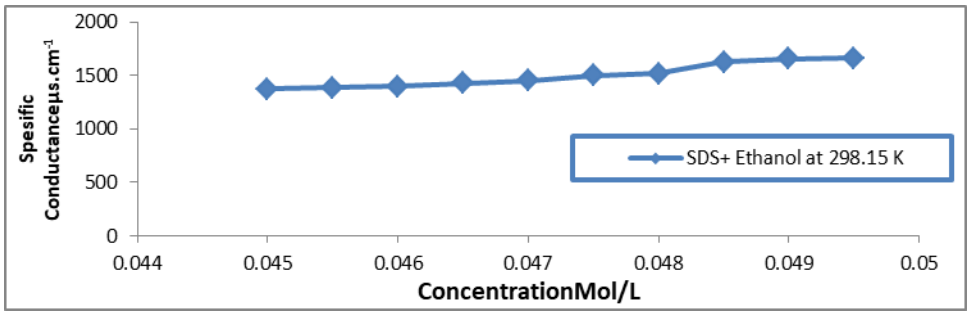


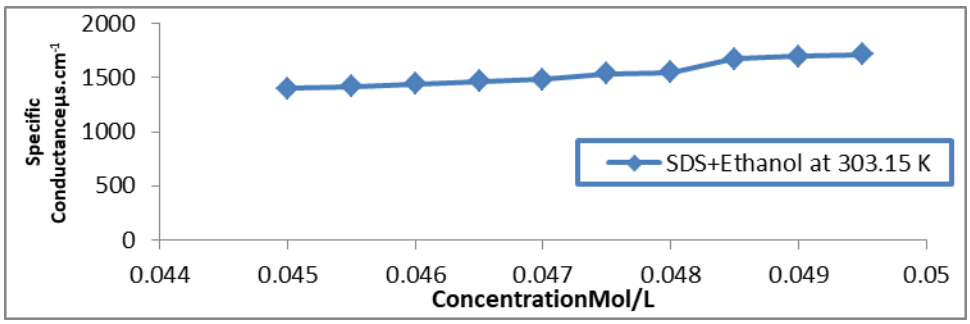


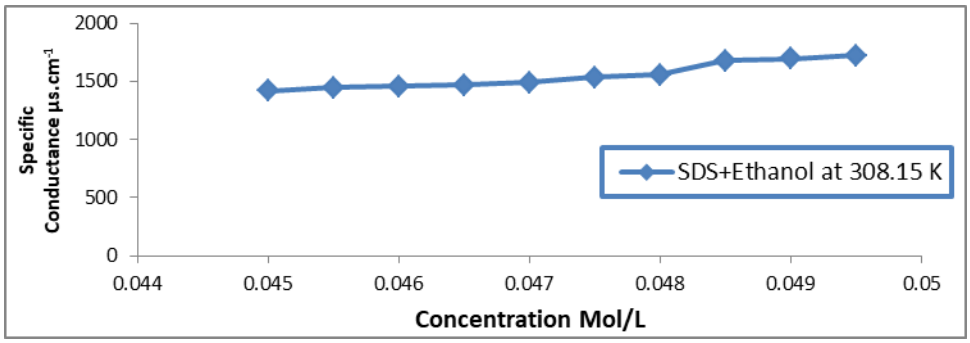


الشكل (5): قياس التوصيلية النوعية مقابل التركيز للمادة الفعالة سطحياً SDS المضاف إليها كحول الميثانول عند درجات حرارية مختلفة

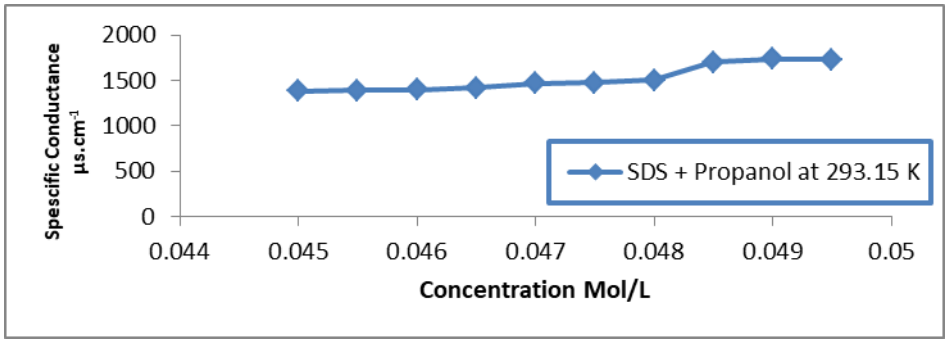


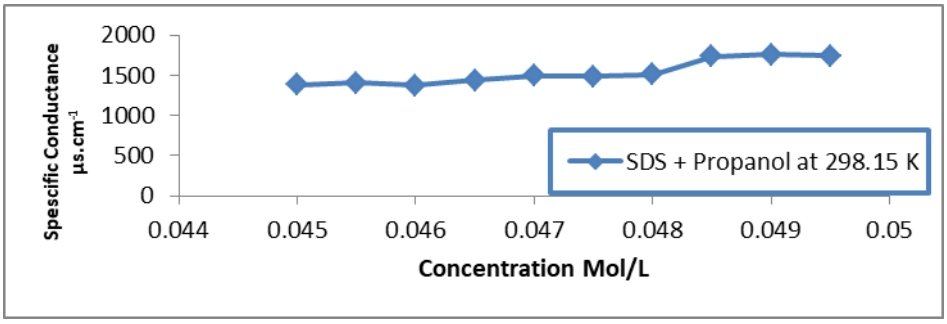


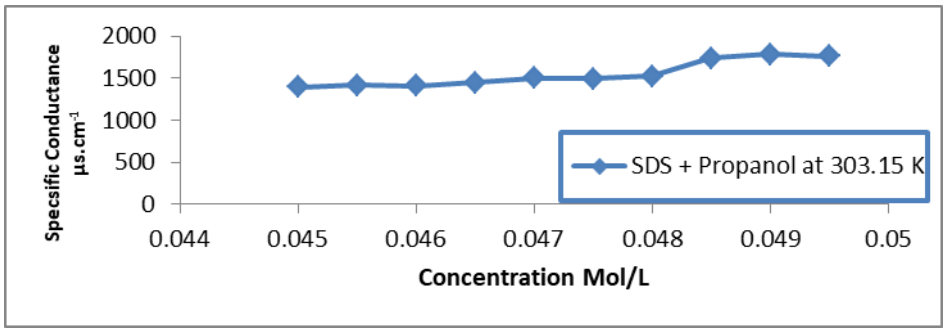


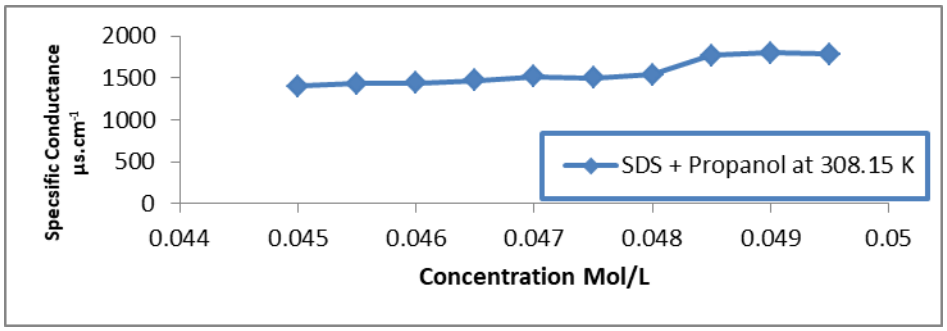


الشكل (6): قياس التوصيلية الكهربائية مقابل التركيز للمادة الفعالة سطحياً SDS المضاف إليها كحول الايثانول عند درجات حرارية مختلفة









الشكل (7): قياس التوصيلية النوعية مقابل التركيز للمادة الفعالة سطحياً SDS المضاف إليها كحول البروبانول عند درجات حرارية مختلفة

يتبين من رسم العلاقة في الأشكال السابقة بين كمية الكحول المضاف (الميثانول) ضد التوصيلية النوعية عند درجة حرارة 293.15k أن قيمة CMC بحدود (0.0480M) والتي تقل تدريجياً بإضافة الايثانول (0.04755M)، ثم تقل بإضافة البروبانول إلى SDS (0.0470M) وهي القيم التي يبدأ عندها تجمع المذيلات، إن السبب في ذلك هو أن إضافة الكحولات يؤدي الى زيادة لزوجة المحلول، وبالتالي تكون المذيلات

الديدانية (Worme Like) [21] وزيادة التشابك بين السلاسل في المحلول، إذ تتغلغل جزيئات الكحول بين جزيئات المذيلات الديدانية مما يؤدي إلى تداخلات بين السلاسل الهيدروكاربونية (تداخل المجاميع الكارهة للماء) التابعة لل SDS والنهايات الكارهة للماء للكحولات، وهذه التداخلات تؤدي بالتالي إلى تجمع جزيئات المذيلات، الذي يؤدي إلى سرعة تكون CMC وانخفاض قيمتها، كما أن للرؤوس القطبية أيضا دوراً في تجمع الجزيئات من خلال التداخل الحاصل بين المجاميع القطبية في SDS ومجموعة الهيدروكسيل للكحولات، وهذه التداخلات تؤدي إلى زيادة التجمع وسرعة تكون المجاميع المحبة للماء وسرعة ظهور CMC على المنحني، ومن جهة أخرى وجود ما يسمى بالتجمع الذاتي بالنسبة للجزيئات ذات الشحنتين الموجبة والسالبة، وهذا موجود في جزيئة SDS الذي يعمل عمل الجزيئات المتعادلة في بعض الأحيان (Amphiphilic Molecules) والذي قد يكون موجوداً في حالة SDS حسب رأي بعض الباحثين (6,5) وهذا يقودنا الى ظاهرة أكثر عمقاً هي التداخلات الأيونية المختلفة الموجودة في المحلول، التي لها دور في التجمع المذيلات (Micellization). من خلال مراجعة الأشكال (6,5,4)، يتبين أن إضافة الكحولات المختلفة (ميثانول، ايثانول، وبروبانول) إلى المحلول المائي الممغنط SDS يؤدي الى إنخفاض قيمة CMC. كما هو موضح في الجدول (4) أدناه وذلك بسبب التداخل المجاميع الكارهة للماء بين السلاسل الهيدروكاربونية للكحولات.

T(K)	SDS+Methanol CMC M	LnCMC	SDS+Ethanol CMC M	LnCMC	SDS+Propanol CMC M	LnCMC
293.15 K	0.0480	-3.0365	0.0475	-3.0470	0.0470	-3.0576
298.15 K	0.0475	-3.0470	0.0465	-3.0683	0.0460	-3.0791
303.15 K	0.0470	-3.0576	0.0455	-3.0900	0.0450	-3.1010
308.15 K	0.0465	-3.0683	0.0450	-3.1010	0.0450	-3.1010

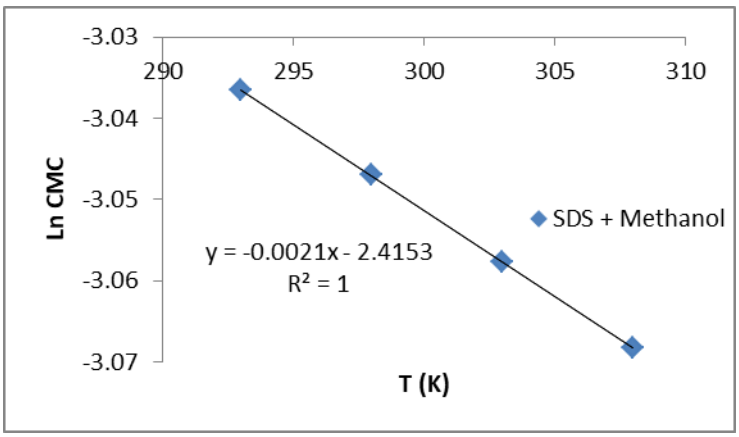
الجدول (4): يوضح قيم CMC للمادة لفعالة سطحياً SDS المضاف لها الكحولات (الميثانول، الايثانول، والبروبانول) عند درجات حرارية مختلفة

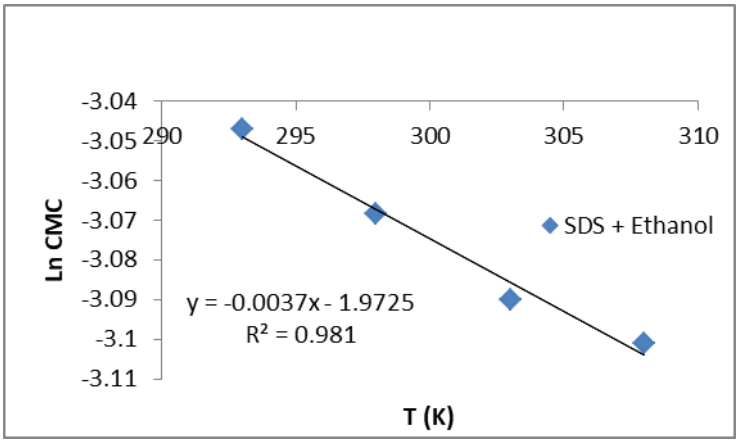
إن إضافة كمية قليلة من الكحول العضوي يعطي تغيرات واضحة وملموسة على قيمة CMC للمادة الفعالة سطحياً من النوع الأيوني مثل (SDS)، وذلك بفعل أحد التغيرين، إما كسر الروابط الهيدروجينية بين المذيب والمادة العضوية المضافة أو تكوين روابط بين الأجزاء الهيدروكاربونية للمذيبات [22،23]، وإن قابلية المذيبات على تكوين روابط هيدروجينية تعتبر مهمة لتكوين المذيلات. لقد تم حساب المتغيرات الثرموداينمكية في مدى الدرجات الحرارية التي تتراوح بين (293.15–308.15K) باستخدام المعادلات (5,4,3). ويبين الجدول (5) قيم الطاقة الحرة المستحصل عليها من دراسة تأثير اضافة الكحولات إلى المادة الفعالة سطحياً SDS.

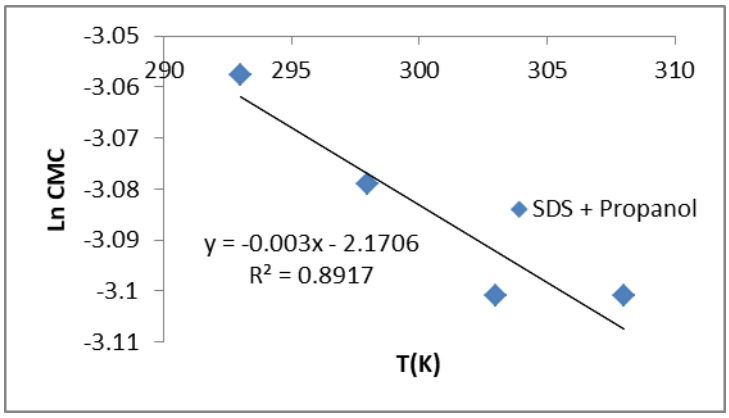
ΔG°_{m} (KJ. Mol^{-1})			
T(K)	SDS+Methanol	SDS+Ethanol	SDS+Propanol
293.15 K	-7.3969	-7.4224	-7.4483
298.15 K	-7.5491	-7.6019	-7.6286
303.15 K	-7.7025	-7.7841	-7.8118
308.15 K	-7.8570	-7.9407	-7.9407

الجدول (5): قيم الطاقة الحرة عند درجات حرارية مختلفة للمادة الفعالة سطحياً SDS المضاف لها الكحولات (الميثانول، الايثانول، والبروبانول)

وبرسم العلاقة بين LnCMC ودرجات الحرارة اذ يعطي الميل الذي نحسب منه قيمة الانثالبي ونلاحظ انها اعطت علاقة خطية كما في الشكل (8).







الشكل (8): يوضح LnCMC مقابل درجات الحرارة المختلفة للمادة الفعالة سطحياً SDS المضاف لها الكحولات (الميثانول، الايثانول، والبروبانول)

ΔH°_{m} (KJ. Mol^{-1})

T(K)	SDS+Methanol	SDS+Ethanol	SDS+Propanol
293.15 K	1.4988	2.6408	2.1412
298.15 K	1.5504	2.7317	2.2149
303.15 K	1.6029	2.8242	2.2899
308.15 K	1.6562	2.9181	2.3660

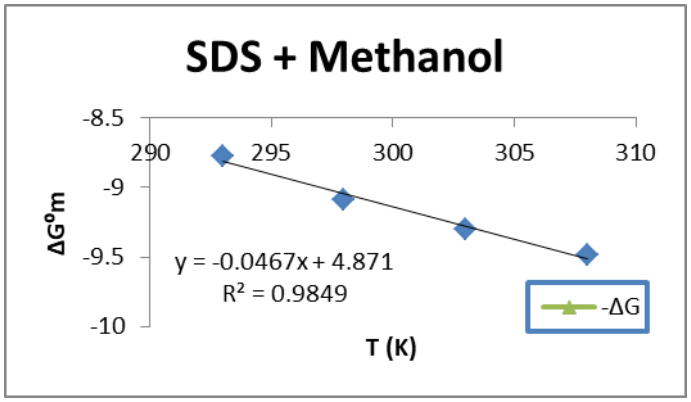
الجدول (6): قيم الانثالبي عند درجات حرارة مختلفة للمادة الفعالة سطحياً SDS المضاف لها الكحولات (الميثانول، الايثانول، والبروبانول)

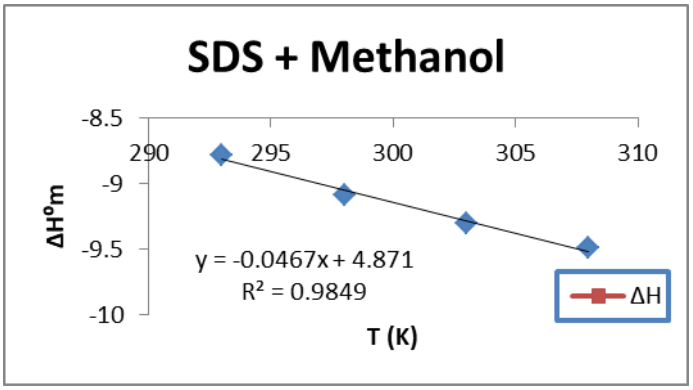
اما قيم الانتروبي الموضحة في الجدول فهي (7):

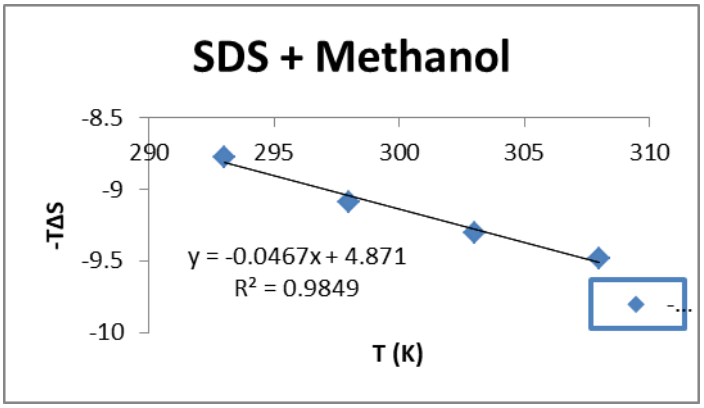
ΔS (KJ.Mol^{-1}.K^{-1})			
T (K)	SDS+Methanol	SDS+Ethanol	SDS+Propanol
293.15 K	0.0303	0.0343	0.03272
298.15 K	0.0305	0.0346	0.03303
303.15 K	0.0307	0.0350	0.03333
308.15 K	0.0308	0.0352	0.03346

الجدول (7): قيم الانتروبي عند درجات حرارية مختلفة للمادة الفعالة سطحياً SDS المضاف لها الكحولات (الميثانول، الايثانول،البروبانول)

إذ رسمت المتغيرات الثرموداينمكية عند درجات حرارية مختلفة للمادة الفعالة سطحياً المضاف لها كحول الميثانول كما موضح هو في الشكل (9):

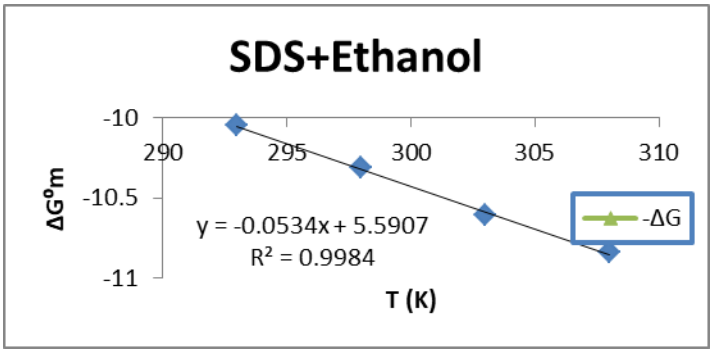


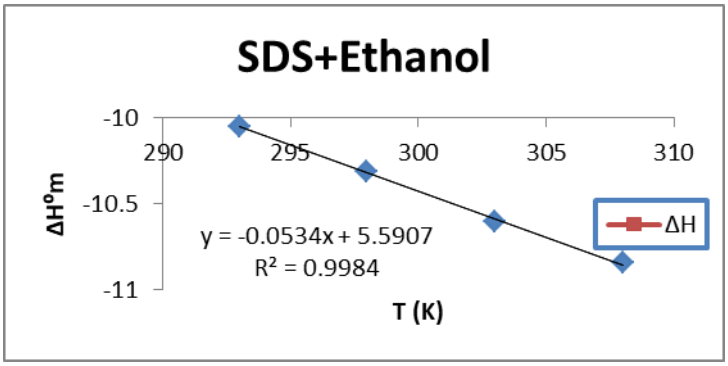


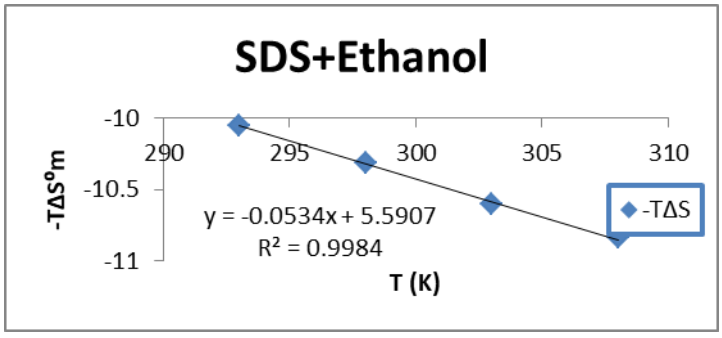


الشكل (9): المتغيرات الثرموداينمكية عند درجات حرارية مختلفة للمادة الفعالة سطحياً المضاف لها كحول الميثانول

إذ رسمت المتغيرات الثرموداينمكية عند درجات حرارية مختلفة للمادة الفعالة سطحياً المضاف لها كحول الايثانول كما موضح هو في الشكل (10):

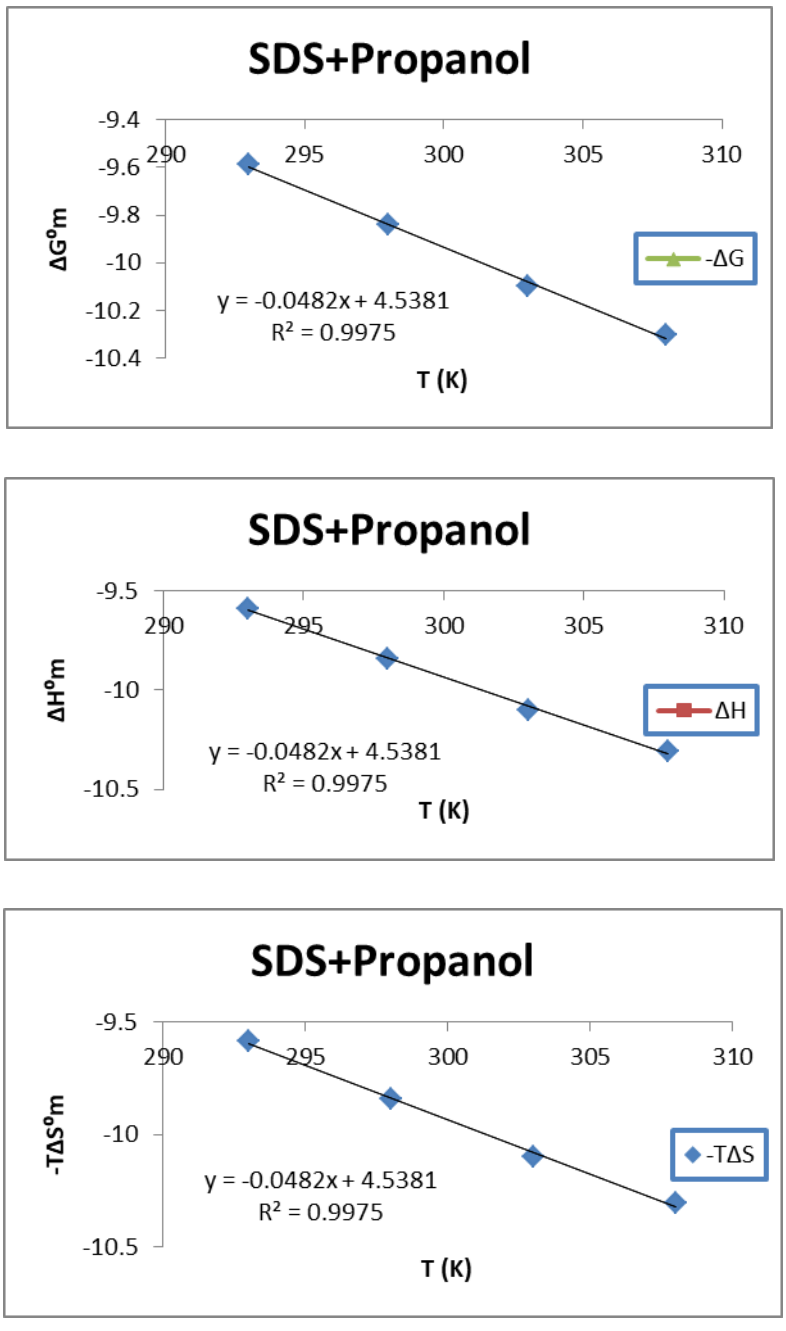






الشكل (10): المتغيرات الثرموداينمكية عند درجات حرارية مختلفة للمادة الفعالة سطحياً المضاف لها كحول الايثانول

إذ رسمت المتغيرات الثرموداينمكية عند درجات حرارية مختلفة للمادة الفعالة سطحياً المضاف لها كحول البروبانول كما موضح هو في الشكل (11):



الشكل (11): المتغيرات الثرموداينمكية عند درجات حرارية مختلفة للمادة الفعالة سطحياً SDS المضاف لها كحول البروبانول

المناقشة:

إن تجمع المذيلات (Micellization) يتأثر دائماً بعدة عوامل منها: طبيعة المادة الفعالة سطحياً من حيث طول السلسلة الهيدرو كربونية والمجموعة الرأسية، ودرجة الحرارة، والضغط، والقوة الأيونية، والدالة الحامضية....الخ. بالنسبة للمحاليل الايونية والمتعادلة تلعب درجة الحرارة دوراً مهماً للغاية من حيث التداخلات

الكارهة للماء والمجموعة الرأسية المحبة للماء القطبية. وبالنسبة للمحاليل غير الايونية فإن CMC تنخفض بزيادة درجة الحرارة نظراً لازدياد التأثير الكاره للماء بسبب تحطم الروابط الهيدروجينية بين المجاميع الرأسية وجزيئات الماء في حالة المركبات الأيونية، فإن CMC تنخفض إلى حد معين ثم ترتفع قيمتها عند الدرجات الحرارية العالية، لتشكل ما يشبه الجرس، وعلى هذا فقد تمت دراسة المتغيرات الثرموداينمكية لهذا التغير اعتماداً على المنحنيات. وقد تمت دراسة هذه المتغيرات اعتماداً على المعادلات (6،5,4,3)، إن قيمة ΔG^{o}_{m}، التي تمثل مجموع القيمتين (ΔH^{o}_{m}) و ($-T\Delta S^{o}_{m}$)، تقل بازدياد درجة الحرارة كما إن مجموع درجة الحرارة (T), و ($-T\Delta S^{o}_{m}$) تكون قيمتها أكبر من الانثالبي (ΔH^{o}_{m}) وحدها، وهذا يدل على أن العملية مسيطر عليها بالانتروبي (entropy – controled). إن القيمة العالية لـ (ΔH^{o}_{m}) بسبب الطاقة العالية اللازمة لتحرير جزيئات المذيب من الطبقة المائية المحيطة بالمذيلات المسؤولة عن المجاميع المحبة للماء المتواجدة في الجزيئة المتعادلة (Amphiphilic molecule) التابعة للمادة الفعالة سطحيا (Surfactant). إضافة الى ذلك هنالك طاقة تتحرر نتيجة لارتباط المذيلات بالسلاسل الهيدروكاربونية الموجودة في المحلول وإعادة تكوين الروابط الهيدروجينية للماء مع المذيلات. إن عملية تجميع المذيلات (Micellization) تعتمد بشكل كبير على الانتروبي إذ تقل جزيئات الماء حول شبكة المذيل مما يتسبب في زيادة ΔS^{o}_{m} وتقل قيمة ΔG^{o}_{m} ذلك حسب معادلة جبس– هلمهولتز، إذ إن ΔH^{o}_{m} و ΔS^{o}_{m} لهما تأثيرا متعاكسا مع قيمة ΔG^{o}_{m} [24] .

المصادر: **References**

1) Rossoff, S. (1974). *Handbook and Veternary Drugs. New york: Springer Publishing Comypany*, P 542.
2) Mosquera, M.G.; Varewla, L.M; Nalwa, H.S. (2001*). Association colloids:cmc apropertyto calculate, hand book of surface and interfaces of materials Acacemic press New York,* P 401.
3) Shah, S.S.; Laghari, G.M.; Naeem, K.; and Shah, S.W.H. (1998). *Colloids Surf.*, A, PP 143, 111.
4) Naseem, B.; Sabri, A.; Hasan, A.; and Shah, S.S. *Colloids Surf.*, B, 2004; 35:7.
5) Gunnrsson, G.; Jonsson, B.; and Wennerstrom, H. J Phys Chem., 1980; 84:3114 -3121.
6) Kundryashov, E.; Kapustina, T.; Morrissey, S.; Bucking, V.; and Dawson, K. J. (1998*). Colloid Interface* Sci., 203(1):59-68.
7) PATIL, T.J. and Mudawadkar, A.D. (2016). Conductometric Studies of Micellization of Sodium Dodecyl Sulfate in Presence of Non- Polar Additives at Various Temperatures, 5(1):14.
8) Dixit, S.B.; Bhasin, R.; Rajasekaran, E.; and Jayaram, B. J. Chem Soc Faraday Trans., 1997; 93:1105-1113.
9) Lehinger, A.L, Nelson, D.L, and Cox M.M. Worth Publishers, USA, 1993.
10) Mayers, D. *Surfactant in Cosmetic,* Marcel Dekker Ing., New york, 1997; 47.
11) Langeven,V. (1994). *Micelle and micro emulsions Annual Review of physical chemistry*; 43:341-369.
12) Moulik, S., Paul, B. (2001). *Uses and Application of micro emulsions Current Science*, 80:990-1001.
13) Chanrasiya, R. and Habbar, U. (2017). *Micelle of Nanoparticle Synthesis and Biomoleccule Separation–Nanoscience in food and Agrcal,* 4(24):181-211.

14) Al-Dabbagh, Abdul Majid and Aqraoui, Banan. (1992). Al-Harikiat and Electro- Chemistry, Dar al-Kitab for Printing and Publishing, Mosul University, Mosul, Iraq, 640-625
15) Dalmas, P. "Conductivity Theory and Practice", Radiometer Anlytical SAS France. 2004.
16) Ramachandran, H. and K,S.D.K. (2018). An Experimental Study on the Use of Magnetized Water in Concrete with M Sand as Fine Aggregate, Journal of Engineering, 8(6): 26-32
17) Nouri, Solaf Adnan. (2016). Aspects of they use of Magnetized Water technology in agriculture and public health in Iraq. Journal of the Faculty of basic Education University of Mustansiriya, 22(94).
18) Chetouani, A.; Tennouga, L.; Mansri1, A.; Medjahed, K.; and Warad, I. (2015). *The micelle formation of cationic and anionic surfactants in aqueous medium*: Determination of CMC and thermodynamic parameters at different temperatures; 6(10):2711–2716.
19) Chodzińska, A.; Zdziennicka, A.; and Jańczuk, B. (2012) *Volumetric and Surface Properties of Short Chain Alcohols in Aqueous Solution–Air Systems at 293 K*, J Solution Chem.; 41(12): 2226–2245.
20) Acar, G.K. and Sidim, T. (2013*). Alcohols Effect on Critic Micelle Concentration of Polysorbate 20 and Cetyl Trimethyl Ammonium Bromine Mixed Solutions*,16(4):601–607 .
21) Khalil, R. A. and Alsamarrai, L.H. (2015). *Study The Effect of Ethanol on The Formation of The Wormlike Micelle For a Mixture of Ionic Surfactants*; 12:2117-2121.
22) Chetouani, A. ;Tennouga, L.; Mansri1, A.; Medjahed, K.; and Warad, I.(2015). *The micelle formation of cationic and anionic surfactants in aqueous medium*: Determination of CMC and thermodynamic parameters at different temperatures, 6(10): 2711–2716.
23) Demissie, H. and Duraisamy H.(2016). *Effect of Electrolyte on The Surface and Micellar Characteritics of Sodium Dodecyl Sulphate Surfactant Solution, J.Sci.Inno.Res*, 5(6):208-214.
24) Nowicki, J.; Tuczak, J.; and Stanczyk, D.(2016). *Dual Functionality of Amphiphilic 1-alkyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate ionic liquids surfactant with catalytic function*; 6:11591-11601.