

**Solubilisering av 1 – pentanol og 1 – heksanol i
natriumkolat og i en blanding av natriumkolat og
natrium dodecylsulfat**



Masteroppgave i Reservoarkjemi

Hanne Halstenrud

Kjemisk Institutt

Universitetet i Bergen

Juni 2014

Forord

To begivenhetsrike år på masterstudiet i reservoarkjemi er snart omme og arbeidet med masteroppgaven avsluttes. Arbeidet har vært utfordrende og krevende, men veldig lærerikt.

Jeg vil først og fremst takke min veileder, Professor Harald Høiland, for dyktig veiledning og beundringsverdig optimisme. Overingeniør Einar Høgseth må også inderlig takkes, etter en fantastisk førstehjelpsoperasjon på lydastighetsapparaturen.

Mine medstudenter må fremheves for gode diskusjoner og sosialt samvær. Dette har bidratt til 5 fantastiske år ved Universitetet i Bergen. Jeg vil også takke venner og familie for god støtte og oppmuntring i den siste stressende tiden.

Spesielt vil jeg takke min kjære samboer Erlend Schiøtz Smørdal og min lille hund Milo for uvurderlig avkobling.

Hanne Halstenvud

Sammendrag

Micelledannelse og alkoholsolubilisering i vandig løsning NaC, natriumkolat, og ekvimolal blanding av NaC og NaDS, natrium dodecylsulfat, er undersøkt ved tetthets – og lyd hastighetsmålinger ved 25 °C og atmosfæretrykk.

Den kritiske micellekonsentrasjonen, CMC, til NaC ble estimert til 0,019 m fra lyd hastighetsmålinger. CMC til den ekvimolale blandingen av NaC og NaDS er estimert til 0,0086 m total surfaktantkonsentrasjon fra tetthetsmålinger. Dette gir en relativ NaDS – konsentrasjon på 0,0043 m. Det betyr at for det blandede systemet skjer det en assosiering av NaDS – monomerer ved en lavere konsentrasjon enn for ren NaDS. Det syntes å være en synergieffekt hvor ekvimolal blanding av NaC og NaDS vil gi en lavere CMC enn hva systemene har hver for seg.

En relativt liten volumforandring ved micelledannelse kan tyde på en kontinuerlig assosiering av NaC. På grunn av NaC – molekylets rigide struktur er kompressibilitetsforandringen ved micelledannelse mindre enn for klassiske surfaktanter.

Solubiliseringen av 1 – pentanol og 1 – heksanol i NaC – miceller og NaC og NaDS – miceller er undersøkt. Standard partielle molare volum og standard isentropisk partiell molar kompressibilitet for alkoholene i micelletilstand er bestemt. Partisjonskoeffisienten, K_x^o , er bestemt for hvert alkohol i hvert system.

K_x^o for solubilisat, 1 – pentanol og 1 – heksanol, i NaC er mindre sammenlignet med K_x^o for samme alkoholer i NaDS. Dette foreslår at solubilisert alkohol gjennomsnittlig oppholder seg i et mindre hydrofobt miljø i NaC enn i NaDS.

K_x^o for begge alkoholer i ekvimolal blanding av NaC og NaDS ligger mellom K_x^o – verdiene for ren NaC og ren NaDS. Dette tyder på at solubileringskapasiteten i det blandede systemet ikke er høyere enn for de rene surfaktantene i seg selv, og man kan se bort ifra synergieffekter for solubilisering.

$V_{2,mic}^o$ for begge alkoholer i begge system er større enn $V_{2,w}^o$ og mindre enn $V_{2,okt}^o$. $K_{2,s,mic}^o$ er større enn $K_{2,s,w}^o$ for begge alkoholer i begge systemer. Det kan tyde på at solubilisert alkohol har både hydrofile og hydrofobe samspill i micellær pseudofase i begge system.

$V_{2,mic}^o$ og $K_{2,s,mic}^o$ for begge alkoholer i NaC er mindre enn tilsvarende verdier i NaDS. Det tyder på at det hydrofobe samspillet er mer dominerende for alkoholene i NaC sammenlignet med NaDS.

$V_{2,mic}^o$ og $K_{2,s,mic}^o$ for begge alkoholer i NaC er mindre enn tilsvarende verdier i NaDC. Det kan bety at alkoholene er i mer kontakt med vann og at solubileringssetet er lenger ut i micellen i NaC enn i NaDC.

Tabelliste

Tabell 2.1: Tabellen viser en oversikt over surfaktanter og alkoholer brukt i oppgaven. Informasjonen er hentet fra kjemikalienes innpakning.....	11
Tabell 2.2: Tabellen viser en oversikt over spesifikasjoner for vektene Mettler Toledo AX205 [36] og Kern EW 1500-2M [37].	12
Tabell 4.1: Oversikt over standard partielt molart volum før og etter CMC og overføringsbidraget for det partielle molare volum fra vandig fase til micellær fase for vandig løsning av NaC og NaDC. Videre er standard isentropisk partiell molar kompressibilitet før og etter CMC og overføringsbidraget for den isentropiske partielle molare kompressibiliteten fra vandig fase til micellær fase for vandig løsning av NaC og NaDC presentert. Verdier for NaDC er hentet fra Høiland et al. [65].....	33
Tabell 4.2: Tabellen viser en oversikt over standard partielt molart volum og isentropisk partiell molar kompressibilitet ved forskjellige konsentrasjoner av NaC for alkoholene 1 – pentanol og 1 – heksanol.	38
Tabell 4.3: Tabellen viser en oversikt over standard partielle molare egenskaper for overføringen av alkoholene 1 – pentanol og 1 – heksanol i NaC fra vandig fase til micellær pseudofase, standard partielle molare egenskaper for alkoholene i micellefase og alkoholenes partisjonskoeffisient i NaC. 41	
Tabell 4.4: Tabellen viser en oversikt over micellær isentropisk partiell molar kompressibilitet for surfaktantene NaC, NaDC og NaDS og standard isentropisk partiell molar kompressibilitet ved uendelig fortykning for de solubiliserte alkoholene 1 – pentanol og 1 – heksanol i micellær løsning av NaC, NaDC og NaDS.....	41
Tabell 4.5: Tabellen viser en oversikt over standard partielle molare volum for alkoholene 1 – pentanol og 1 – heksanol i det blandede surfaktantsystemet av NaC og NaDS.....	48
Tabell 4.6: Tabellen viser en oversikt over standard partielle molare egenskaper i overføringen av alkoholene 1 - pentanol og 1 - heksanol fra vandig fase til micellær pseudofase, standard partielle molare egenskaper for alkoholene i micellefase og alkoholenes partisjonskoeffisient i det blandede systemet av NaC og NaDS.	50
Tabell 4.7: Tabellen viser en oversikt over K^o_x , $V^o_{2,mic}$ og $K^o_{2,s,mic}$ for 1 – pentanol og 1 – heksanol i NaC og i en ekvimolal blanding av NaC og NaDS. Andre solubiliseringssystemer tabulert er NaDS, NaDC, rent vann, alkohol i væskeform (molar egenskap) og oktan. Verdiene oppgitt for $V^o_{2,mic}$ og V^* har enhetene $[cm^3/mol]$ og verdiene oppgitt for $K^o_{2,s,mic}$ og K^* har enhetene $[\cdot 10^4 cm^3/mol \cdot bar]$. De uthevede verdiene er beregnet i denne oppgaven.....	52
Tabell A.1: Oversikt over målt tetthet og lydshastighet for vandig natriumkolat, samt beregnet partielt molart volum, isentropisk kompressibilitetskoeffisient og isentropisk partiell molar kompressibilitet.63	

Tabell B.1: Målt tetthet og lydshastighet for solubilisering av 1 - pentanol i 0,04795 m natriumkolat, samt beregnet partielt molart volum, isentropisk kompressibilitetskoeffisient og isentropisk partiell molar kompressibilitet.....	64
Tabell B.2: Målt tetthet og lydshastighet for solubilisering av 1 - pentanol i 0,09582 m natriumkolat, samt beregnet partielt molart volum, isentropisk kompressibilitetskoeffisient og isentropisk partiell molar kompressibilitet.....	64
Tabell B.3: Målt tetthet og lydshastighet for solubilisering av 1 - pentanol i 0,14361 m natriumkolat, samt beregnet partielt molart volum, isentropisk kompressibilitetskoeffisient og isentropisk partiell molar kompressibilitet.....	65
Tabell B.4: Målt tetthet og lydshastighet for solubilisering av 1 - pentanol i 0,19131 m natriumkolat, samt beregnet partielt molart volum, isentropisk kompressibilitetskoeffisient og isentropisk partiell molar kompressibilitet.....	65
Tabell B.5: Målt tetthet og lydshastighet for solubilisering av 1 - heksanol i 0,04795 m natriumkolat, samt beregnet partielt molart volum, isentropisk kompressibilitetskoeffisient og isentropisk partiell molar kompressibilitet.....	66
Tabell B.6: Målt tetthet og lydshastighet for solubilisering av 1 - heksanol i 0,09582 m natriumkolat, samt beregnet partielt molart volum, isentropisk kompressibilitetskoeffisient og isentropisk partiell molar kompressibilitet.....	66
Tabell B.7: Målt tetthet og lydshastighet for solubilisering av 1 - heksanol i 0,14361 m natriumkolat, samt beregnet partielt molart volum, isentropisk kompressibilitetskoeffisient og isentropisk partiell molar kompressibilitet.....	67
Tabell B.8: Målt tetthet og lydshastighet for solubilisering av 1 - heksanol i 0,19131 m natriumkolat, samt beregnet partielt molart volum, isentropisk kompressibilitetskoeffisient og isentropisk partiell molar kompressibilitet.....	67
Tabell B.9: Partielle molare volum og isentropisk partiell molar kompressibilitet ved uendelig 1 - pentanolfortynning i natriumkolat.....	68
Tabell B.10: Partielle molare volum og isentropisk partiell molar kompressibilitet ved uendelig 1 - heksanolfortynning i natriumkolat.....	68
Tabell C.1: Oversikt over innveing av natriumkolat, natrium dodecylsulfat og vann til stamløsning for undersøkelse av micelleannelse i det blandede systemet.....	69
Tabell C.2: Målt tetthet og lydshastighet for en ekvimolal blanding av natriumkolat og natrium dodecylsulfat. Løsningene er fortynningsserier av stamløsningen blandet i tabell C.1.	69

Tabell D.1: Innveid stamløsning med natriumkolat, natrium dodecylsulfat og vann for solubilisering	70
Tabell D.2: Målt tetthet og lydshastighet for solubilisering av 1 - pentanol i 0,05000 m ekvimolal blanding av natriumkolat og natrium dodecylsulfat, samt beregnet partielt molart volum, isentropisk kompressibilitetskoeffisient og isentropisk partiell molar kompressibilitet.	71
Tabell D.3: Målt tetthet og lydshastighet for solubilisering av 1 - pentanol i 0,10000 m ekvimolal blanding av natriumkolat og natrium dodecylsulfat, samt beregnet partielt molart volum, isentropisk kompressibilitetskoeffisient og isentropisk partiell molar kompressibilitet.	71
Tabell D.4: Målt tetthet og lydshastighet for solubilisering av 1 - pentanol i 0,15001 m ekvimolal blanding av natriumkolat og natrium dodecylsulfat, samt beregnet partielt molart volum, isentropisk kompressibilitetskoeffisient og isentropisk partiell molar kompressibilitet.	72
Tabell D.5: Målt tetthet og lydshastighet for solubilisering av 1 - pentanol i 0,20000 m ekvimolal blanding av natriumkolat og natrium dodecylsulfat, samt beregnet partielt molart volum, isentropisk kompressibilitetskoeffisient og isentropisk partiell molar kompressibilitet.	72
Tabell D.6: Målt tetthet og lydshastighet for solubilisering av 1 - heksanol i 0,05000 m ekvimolal blanding av natriumkolat og natrium dodecylsulfat, samt beregnet partielt molart volum, isentropisk kompressibilitetskoeffisient og isentropisk partiell molar kompressibilitet.	73
Tabell D.7: Målt tetthet og lydshastighet for solubilisering av 1 - heksanol i 0,10000 m ekvimolal blanding av natriumkolat og natrium dodecylsulfat, samt beregnet partielt molart volum, isentropisk kompressibilitetskoeffisient og isentropisk partiell molar kompressibilitet.	73
Tabell D.8: Målt tetthet og lydshastighet for solubilisering av 1 - heksanol i 0,15001 m ekvimolal blanding av natriumkolat og natrium dodecylsulfat, samt beregnet partielt molart volum, isentropisk kompressibilitetskoeffisient og isentropisk partiell molar kompressibilitet.	74
Tabell D.9: Målt tetthet og lydshastighet for solubilisering av 1 - heksanol i 0,20000 m ekvimolal blanding av natriumkolat og natrium dodecylsulfat, samt beregnet partielt molart volum, isentropisk kompressibilitetskoeffisient og isentropisk partiell molar kompressibilitet.	74
Tabell D.10: Partielle molare volum og isentropisk partiell molar kompressibilitet ved uendelig 1 - pentanolfortynning i ekvimolal blanding av natriumkolat og natrium dodecylsulfat.	75
Tabell D.11: Partielle molare volum og isentropisk partiell molar kompressibilitet ved uendelig 1 - heksanolfortynning i ekvimolal blanding av natriumkolat og natrium dodecylsulfat.	75

Figurliste

Figur 1.1: Til venstre er en illustrasjon av natriumkolaters kjemiske struktur og til høyre en illustrasjon av et natriumkolat – molekyl. Hentet fra Small, Penkett og Chapman [3]. Redigert av forfatter.	2
Figur 1.2: Illustrasjon av mulig primær micelle for natriumkolat. Hentet fra Small, Penkett og Chapman [3]. Redigert av forfatter.	3
Figur 1.3: Illustrasjon av en mulig primær og sekundær micelle av natriumkolat. Illustrasjon hentet fra Oakenfull et al. [11], men er av Small, Penkett og Chapmans modell.	4
Figur 1.4: Illustrasjon av en sfærisk micelle. Merkede områder er micellekjernen, palisadelaget og micellens overflate. Illustrasjonen er hentet fra Valasaraj et al. [19] og er redigert av forfatter.	6
Figur 1.5: Illustrasjon av en blandet micellær løsning med to surfaktanttyper (svart og hvit hodegruppe). I figuren ser man surfaktantmonomerene til begge surfaktanter, en blandet micelle, et blandet monolag ved grenseflaten mellom luft og løsning og et blandet bilagaggregat i grenseflaten mellom hydrofil, fast overflate og løsning. [32].	8
Figur 2.1: Til venstre er en Anton Paar DMA 60 prosesseringsenhet og til høyre er en Anton Paar DMA 602 målecelle [39].	13
Figur 2.2: Illustrasjon av rodium clock sound velocity meters instrumentoppsett [43]. Målecellen er koblet via det ultrasoniske tidsintervallometeret. Målingens inn – og utsignal er gitt og mottatt av bruker via programvaren UltraXP6. Rubidiumoscillatoren brukes som en presisjonstidsskala og er instrumentets hovedtidsbestemmelse.	16
Figur 2.3: Illustrasjon av den gullbelagte målecellen i messing for lydastighetsmåling i fluider. Til venstre er en 10 MHz piezoceramic transduser og reflektor, i midten er prøvecellen og til høyre vises den fleksible, gjennomsiktige silikontuben. Figuren er hentet fra Høgseths private notater [47] og er redigert av forfatter.	17
Figur 3.1: Oversikt over de plutselige forandringene ved CMC for forskjellige egenskaper for et surfaktantsystem [20].	19
Figur 4.1: Plott av målt tetthet for vandig løsning av NaC mot konsentrasjonen.	30
Figur 4.2: Plott av målt lydastighet for vandig løsning av NaC mot konsentrasjonen.	31
Figur 4.3: Plott av beregnet partielt molart volum, V_2 , for vandig løsning av NaC mot konsentrasjonen.	32

Figur 4.4: Plott av beregnet isentropisk partiell molar kompressibilitet, $K_{2,s}$, for vandig løsning av NaC mot konsentrasjonen.....	32
Figur 4.5: Graf av V_2 , det partielle molare volumet, mot konsentrasjonen for 1 - pentanol i vandig løsning av NaC.....	36
Figur 4.6: Graf av V_2 , det partielle molare volumet, mot konsentrasjonen for 1- heksanol i vandig løsning av NaC.....	37
Figur 4.7: Graf av $K_{2,s}$, isentropisk partiell molar kompressibilitet, mot konsentrasjon for 1 - pentanol i vandig løsning av NaC.....	37
Figur 4.8: Graf av $K_{2,s}$, isentropisk partiell molar kompressibilitet, mot konsentrasjon for 1 - heksanol i vandig løsning av NaC.....	38
Figur 4.9: $K^{\circ}_{2,s}$, standard isentropisk partiell molar kompressibilitet, for alkoholene 1 - pentanol og 1 - heksanol ved uendelig fortykning i vandig, micellær løsning av natriumkolat mot α , fraksjonen alkohol i micellær fase.....	39
Figur 4.10: V°_2 , standard partielt molart volum, for 1 - pentanol og 1 - heksanol ved uendelig fortykning i vandig, micellær løsning av NaC mot α , fraksjonen alkohol i micellær fase.....	40
Figur 4.11: Plott av målt tetthet for vandig løsning av det blandede systemet NaC og NaDS mot konsentrasjon.....	43
Figur 4.12: Plott av målt lydshastighet for vandig løsning av det blandede systemet av NaC og NaDS mot konsentrasjon.....	44
Figur 4.13: Illustrasjon av en micelle av ekvolumolar blanding av NaC og NaDS. Nederst i figuren er de enkelte monomerene i micellen. Hentet fra Schweitzer et al. [73]. Figuren er redigert av forfatter.	45
Figur 4.14: Graf av V_2 , det partielle molare volumet, mot konsentrasjonen for 1 - pentanol i et blandet surfaktantsystem av NaC og NaDS.....	46
Figur 4.15: Graf av V_2 , det partielle molare volumet, mot konsentrasjonen for 1- heksanol i et blandet surfaktantsystem av NaC og NaDS.....	47
Figur 4.16: Graf av $K_{2,s}$, isentropisk partiell molar kompressibilitet, mot konsentrasjon for 1 - pentanol i et blandet surfaktantsystem av NaC og NaDS.....	47
Figur 4.17: Graf av $K_{2,s}$, isentropisk partiell molar kompressibilitet, mot konsentrasjon for 1 - heksanol i et blandet surfaktantsystem av NaC og NaDS.....	48

Figur 4.18: $K^{\circ}_{2,s}$, standard isentropisk partiell molar kompressibilitet, for alkoholene 1 - pentanol og 1 - heksanol ved uendelig fortykning i vandig, micellær løsning av et blandet surfaktantsystem av NaC og NaDS mot α , fraksjonen alkohol i micellær fase.....	49
Figur 4.19: V°_2 , standard partielt molart volum, for 1 - pentanol og 1 - heksanol ved uendelig fortykning i vandig, micellær løsning av et blandet surfaktantsystem av NaC og NaDS mot α , fraksjonen alkohol i micellær fase.....	50
Figur 4.20: Den isentropiske kompressibilitetskoeffisienten ved solubilisering av 1 – heksanol i NaC - løsninger på A \approx 0,05 m, B \approx 0,10 m, C \approx 0,15 m og D \approx 0,20 m.	54
Figur 4.21: Illustrasjon av Small, Penkett og Chapmans [3] blandede micelle av lecithin og natriumkolat. Lechitinmonomere ligger innerst i micellen omringet av natriumkolatets monomerer. Hele utsiden av micellen er hydrofil; endene er dekket av de polare gruppene.	55
Figur F.1: Lydhastigheten ved solubilisering av 1 - heksanol i NaC - løsninger på A \approx 0,05 m, B \approx 0,10 m, C \approx 0,15 m og D \approx 0,20 m.....	77
Figur F.2: Den isentropiske kompressibilitetskoeffisienten ved solubilisering av 1 - heksanol i NaC - løsninger på A \approx 0,05 m, B \approx 0,10 m, C \approx 0,15 m og D \approx 0,20 m.	78
Figur F.3: Lydhastigheten ved solubilisering av 1 - heksanol i ekvimolal blanding av NaC og NaDS - løsninger på A 0,05 m, B 0,10 m, C 0,15 m og D 0,20 m.....	79
Figur F.4: Den isentropiske kompressibilitetskoeffisienten ved solubilisering av 1 - heksanol i ekvimolal blanding av NaC og NaDS - løsninger på A 0,05 m, B 0,10 m, C 0,15 m og D 0,20 m.....	80

Symboler

$\%H$	[%]	Relativ luftfuktighet
α	[-]	Andel additiv i micellær pseudofase
ΔG_t	[J/mol]	Fri energi i overføringen av additiv fra vandig til micellær pseudofase
$\Delta K_{2,s}^o$	[cm ³ /mol · bar]	Overføringsbidrag for isentropisk standard partiell molar kompressibilitet for additiv fra vandig til micellær pseudofase
ΔV_2^o	[cm ³ /mol]	Overføringsbidrag for standard partielt molart volum for additiv fra vandig til micellær pseudofase
ΔY_2^o	[-]	Overføringsbidrag for standard partiell molar egenskap for additiv fra vandig til micellær pseudofase
η	[-]	Antall perioder
$\kappa_{s,o}$	[bar ⁻¹]	Isentropisk kompressibilitetskoeffisient for rent løsemiddel for aktuelle prøveløsning
κ_s	[bar ⁻¹]	Isentropisk kompressibilitetskoeffisient
κ_T	[bar ⁻¹]	Isotermal kompressibilitetskoeffisient
$\mu_{2,aq}$	[J/mol]	Kjemisk potensial til additiv i vandig fase
$\mu_{2,mic}$	[J/mol]	Kjemisk potensial til additiv i micellær fase
ρ	[g/cm ³]	Prøvens tetthet
ρ_{luft}	[g/cm ³]	Tetthet til luft
ρ_o	[g/cm ³]	Tetthet for rent løsemiddel for aktuelle prøveløsning
τ	[s]	Perioden til oscillatoren med prøveløsning
τ_o	[s]	Perioden til oscillatoren med løsemiddel for aktuelle prøveløsning
$\gamma_{2,aq}$	[-]	Additivs aktivitetskoeffisient i vandig fase
$\gamma_{2,mic}$	[-]	Additivs aktivitetskoeffisient i micellær fase
A	[cm ³ · s ² /g]	Apparatkonstant (densimetri)
a	[s]	Overskytstid (ultralydvelocimetri)
B	[s ²]	Apparatkonstant (densimetri)

b	$[-]$	Regresjonskoeffisient(er)
C_p	$[J/K]$	Isobar varmekapasitet
D	$[m]$	Kompresjonsbølgens veilengde
E	$[K^{-1}]$	Ekspansibilitet
f	$[s^{-1}]$	Oscillasjonens frekvens
G	$[J/mol]$	Gibbs fri energi
k	$[g/s^2]$	Fjærkonstant
K^*	$[cm^3/mol \cdot bar]$	Molar kompressibilitet
$K_{2,s,mic}^o$	$[cm^3/mol \cdot bar]$	Standard isentropisk partiell molar kompressibilitet for additiv i micellær pseudofase
$K_{2,s,okt}^o$	$[cm^3/mol \cdot bar]$	Standard isentropisk partiell molar kompressibilitet for additiv i oktan
$K_{2,s}^o$	$[cm^3/mol \cdot bar]$	Standard isentropisk partiell molar kompressibilitet for additiv
$K_{2,s,w}^o$	$[cm^3/mol \cdot bar]$	Standard isentropisk partiell molar kompressibilitet for additiv i rent vann
$K_{2,s}$	$[cm^3/mol \cdot bar]$	Isentropisk partiell molar kompressibilitet for additiv
$K_{\phi,s}^o$	$[cm^3/mol \cdot bar]$	Standard isentropisk tilsynelatende molar kompressibilitet for additiv
$K_{\phi,s}$	$[cm^3/mol \cdot bar]$	Tilsynelatende isentropisk molar kompressibilitet for additiv
K_x^o	$[-]$	Standard molbrøkbasert distribusjonskoeffisient for additiv mellom vandig og micellær pseudofase
K_x	$[-]$	Molbrøkbasert distribusjonskoeffisient for additiv mellom vandig og micellær pseudofase
m	$[g]$	Masse for tom oscillator
m_1	$[mol/kg]$	Løsemiddels molale konsentrasjon
$m_{2,tot}$	$[mol/kg]$	Total molal additivkonsentrasjon
$m_{2,aq}$	$[mol/kg]$	Molal konsentrasjon for additiv i vandig fase
$m_{2,mic}$	$[mol/kg]$	Molal konsentrasjon for additiv i micellær pseudofase

M_2	[g/mol]	Additivs molekylvekt
m_2	[mol/kg]	Additivs molale konsentrasjon
$m_{S,aq}$	[mol/kg]	Molal konsentrasjon for umicellert surfaktant
$m_{S,mic}$	[mol/kg]	Molal konsentrasjon for miceller surfaktant
m_S	[mol/kg]	Total molal surfaktantkonsentrasjon
m_w	[mol/kg]	Molal konsentrasjon for vann
n_1	[mol]	Antall mol løsemiddel
$n_{2,aq}$	[mol]	Antall mol additiv i vandig fase
$n_{2,mic}$	[mol]	Antall mol additiv i micellær pseudofase
$n_{2,tot}$	[mol]	Totalt antall mol additiv i løøsning
n_2	[mol]	Antall mol additiv
n_i	[mol]	Antall mol komponent i
$n_{S,aq}$	[mol]	Antall mol umicellert surfaktant
$n_{S,mic}$	[mol]	Antall mol micellert surfaktant
n_w	[mol]	Antall mol vann
P	[bar]	Trykk
P_{luft}	[mmHg]	Lufttrykk
R	[J/K · mol]	Den ideelle gasskonstant
T	[K]	Temperatur
t	[s]	Kompresjonsbølgens generelle bevegelsestid
t_w	[s]	Kompresjonsbølgens bevegelsestid i rent vann
t_x	[s]	Kompresjonsbølgens bevegelsestid i prøveløsning
u	[m/s]	Kompresjonsbølgens generelle lydastighet
u_w	[m/s]	Kompresjonsbølgens lydastighet i rent vann
u_x	[m/s]	Kompresjonsbølgens lydastighet i prøveløsning

V	$[cm^3]$	Volum
V^*	$[cm^3/mol]$	Molart volum
$V_{2,aq}^o$	$[cm^3/mol]$	Standard partielt molart volum for additiv i vandig fase
$V_{2,mic}^o$	$[cm^3/mol]$	Standard partielt molart volum for additiv i micellær pseudofase
$V_{2,okt}^o$	$[cm^3/mol]$	Standard partielt molart volum for additiv i oktan
V_2^o	$[cm^3/mol]$	Standard partielt molart volum for additiv
V_ϕ^o	$[cm^3/mol]$	Standard tilsynelatende molart volum for additiv
V_2	$[cm^3/mol]$	Partielt molart volum for additiv
$V_{2,w}$	$[cm^3/mol]$	Partielt molart volum for additiv i rent vann
V_ϕ	$[cm^3/mol]$	Tilsynelatende molart volum for additiv
$X_{2,aq}$	$[-]$	Molbrøk for additiv i vandig fase
$X_{2,mic}$	$[-]$	Molbrøk for additiv i micellær pseudofase
$Y_{2,aq}^o$	$[-]$	Standard partiell molar egenskap for additiv i vandig fase
$Y_{2,mic}^o$	$[-]$	Standard partiell molar egenskap for additiv i micellær pseudofase
$Y_{2,w}^o$	$[-]$	Standard partiell molar egenskap for additiv i rent vann
Y_2^o	$[-]$	Standard partiell molar egenskap for additiv
$Y_{2,aq}$	$[-]$	Partiell molar egenskap for additiv i vandig fase
$Y_{2,mic}$	$[-]$	Partiell molar egenskap for additiv i micellær pseudofase
$Y_{2,w}$	$[-]$	Partiell molar egenskap for additiv i rent vann
$Y_{2/1}$	$[-]$	Additiv - løsemiddelinteraksjonsparameter (McMillian – Meyer)
Y_2	$[-]$	Partiell molar egenskap for additiv

Forkortelser

BSA	Proteinet Bovine Serum Albumin
CMC	Kritisk micellekonsentrasjon
NaC	Natriumkolat
NaCl	Natriumklorid
NaDC	Natrium deoksykolat
NaDS	Natrium dodecylsulfat
NaTCDOC	Natrium taurochenodeoksykolat
POE	Pulsekkooverlapp
TTAB	Tetradecyltrimethylammonium bromid

Innholdsfortegnelse

1	Innledning	1
1.1	Prosjektmål	1
1.2	Gallesalt: Natriumkolat	2
1.2.1	Struktur	2
1.2.2	Aggregering	2
1.3	Solubilisering generelt	6
1.3.1	Solubilisering i gallesalt	7
1.4	Blandede surfaktantsystem	8
2	Eksperimentelle metoder	11
2.1	Kjemikalier og løsninger	11
2.2	Densiometri med oscillerende rør	13
2.3	Ultralydvelocimetri ved pulsekkooverlapp	16
3	Teori	19
3.1	Pseudofasemodellen	19
3.2	Termodynamikk	21
3.2.1	Partielt molart volum	21
3.2.2	Partiell molar kompressibilitet	22
3.3	Termodynamisk modell for behandling av solubilisering	25
4	Resultat og diskusjon	29
4.1	Micelledannelse i natriumkolat	30
4.2	Effekten av alkoholsolubilisering på termodynamiske egenskaper i NaC	36
4.3	Micelledannelse i et blandet surfaktantsystem av NaC og NaDS	43
4.4	Effekten av alkoholsolubilisering på termodynamiske egenskaper i et blandet surfaktantsystem av NaC og NaDS	46
4.5	Sammenligning av resultater med andre surfaktantsystem	52
4.5.1	Alkoholdistribusjon	52
4.5.2	Standard partielle molare volum og isentropisk partiell molar kompressibilitet for alkohol i micellær pseudofase	53
4.6	Konsentrasjonseffekt ved solubilisering av 1 – heksanol	54
5	Konklusjon	57
	Referanser	59
	Appendiks	63
A	Data for micelledannelse for NaC	63
B	Data for solubilisering av 1 – pentanol og 1 – heksanol i NaC	64
C	Data for micelledannelse i ekvimolal blanding av NaC og NaDS	69
D	Data for solubilisering av 1 – pentanol og 1 – heksanol i en ekvimolal blanding av NaC og NaDS	70

E	Usikkerhet	76
F	Data for konsentrasjonseffekt ved solubilisering av 1 – heksanol i NaC og i ekvimolal blanding av NaC og NaDS	77

1 Innledning

1.1 Prosjektmål

Denne oppgaven gjør et forsøk på å bedre forstå micelleringsoppførselen til gallesaltet NaC, natriumkolat, og en ekvimolal¹ blanding av NaC og NaDS, natrium dodecylsulfat. Videre undersøkes solubiliseringen av 1 – pentanol og 1 – heksanol i NaC og i det blandede surfaktantsystemet NaC og NaDS.

NaC er et gallesalt som finnes i gallen. Gallesaltene er biologiske surfaktanter som virker som løsemiddel for lite løselige forbindelser som f. eks. kolesterol og lipider. Molekylets spesielle struktur gjør at micelleringsprosessen og aggregatets form er usikker. Mange forskjellige forslag til micellering og form er foreslått, men det er imidlertid enighet om, er at micelleringsprosessen for gallesaltene skiller seg fra klassiske surfaktanter.

I denne oppgaven er den kritiske micellekonsentrasjonen, CMC, til vandig løsning av NaC og en ekvimolal blanding av NaC og NaDS undersøkt. Forandringer i partielt molart volum og isentropisk partiell molar kompressibilitet ved micelledannelsen er bestemt ved 25 °C og atmosfæretrykk for NaC.

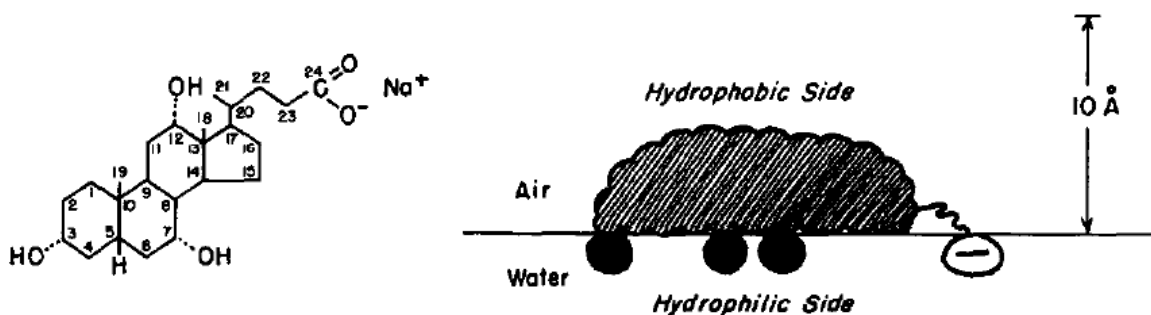
Videre er solubiliseringen av 1 – pentanol og 1 – heksanol i NaC – miceller og i NaC og NaDS – miceller undersøkt. Standard partielt molart volum og standard isentropisk partiell molar kompressibilitet for alkoholene i micelletilstand og partisjonskoeffisienten estimeres. Resultatene sammenlignes med andre surfaktantsystem.

¹ Ekvimolal brukes i denne oppgaven som en betegnelse på en blanding av 50 mol% NaC og 50 mol% NaDS.

1.2 Gallesalt: Natriumkolasat

1.2.1 Struktur

Gallesalt, som NaC undersøkt i denne oppgaven, har en flat struktur med én hydrofob og én hydrofil side [1, 2], se *figur 1.1*. Dette står i kontrast til konvensjonelle surfaktanters hydrofobe hale og hydrofile hodegruppe. De vanlige dihydroksyl – og trihydroksylgallesaltene er steroider, altså et lipid karakterisert ved et rigid karbonskjelett med fire sammenhengende karbonringer. På den konvekse siden av molekylet finnes det metylgrupper og på den konkave siden finnes det to eller tre hydroksylgrupper (avhengig av om det er et dihydroksylsalt eller trihydroksylsalt). Dette utgjør dermed henholdsvis en hydrofob og en hydrofil side av gallesaltmolekylet. På den ene enden av steroidekjeden finnes det en kort alifatisk kjede hvor det i enden er en sterk hydrofil gruppe, som oftest et natriumkarboksylat [2-4].



Figur 1.1: Til venstre er en illustrasjon av natriumkolasats kjemiske struktur og til høyre en illustrasjon av et natriumkolasat – molekyl. Hentet fra Small, Penkett og Chapman [3]. Redigert av forfatter.

1.2.2 Aggregering

Gallesalt vil selvaggregerere og kunne solubilisere andre stoffer. Aggregasjonstallet avhenger av gallesaltkonsentrasjonen, motioner og temperatur [5]. En av konsekvensene for gallesalters flate struktur er en generell tendens til å danne miceller med lave aggregasjonstall, fra 2 – 15. Aggregasjonstallet vil på samme måte som vanlige surfaktanter øke med økende gallesaltkonsentrasjon [2].

Siden gallesaltmolekylet har to sider med forskjellig polaritet, vil den ikke ha en distinkt hydrofob og hydrofil del, og dens CMC vil i stor grad være bestemt av balansen mellom de hydrofobe og hydrofile delene [6]. Ved aggregering er det vanlig å anta at gallesaltmolekylets hydrofobe ryggrad assosieres. Dette gjør at micellen og micellekjernen får en mer rigid og mindre fleksibel kjerne sammenlignet med den væskelignende kjernen vanlige surfaktanter har [7]. Dette fører til at det heller ikke vil være en like klar separasjon av en hydrofil og hydrofob del i selve gallesaltmicellen. Noen hydrofobe deler vil kunne være i kontakt med vann, og hydrofile deler vil kunne være vendt noe inn i micellene [2]. Effekten av antall og orientering av hydroksylgrupper og lengde og polaritet til sidekjedene vil bidra til denne balansen og spiller derfor en viktig rolle i forhold til gallesalts micelleringsoppførsel [2, 6].

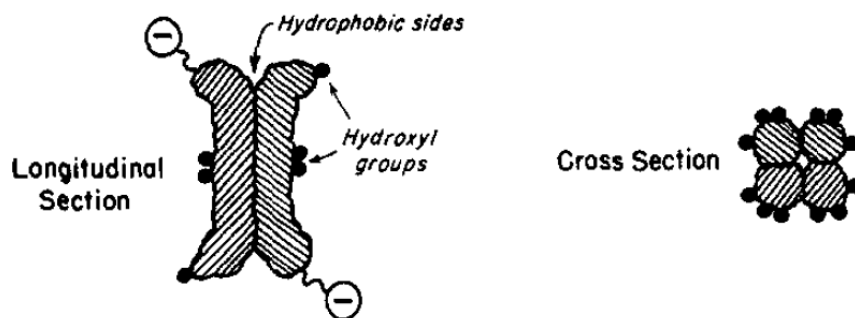
Mukerjee og Cardinal [8] har funnet at om CMC for gallesalter estimeres på vanlig måte ved å finne krysningspunktet mellom to lineære ekstrapoleringer av solubiliseringsdata over og under CMC, kan man få forskjellig resultat avhengig av hvilken seksjon data som brukes. Forfatterne viser et eksempel hvor CMC estimert for samme solubiliseringskurve kan være 16 mM, 20 mM eller 30 mM avhengig av ekstrapoleringvalg. Dette gjør det vanskelig å presist

bestemme galledalters CMC. For hydrofobt oppløst stoff med rigid struktur er det forventet å ha et utvidet konsentrasjonsområde hvor molekylære aggregasjonstall øker fra lave til høye verdier [8]. Dette har ført til at Mukerjee og Myseles [9] i deres oppslagsverk for CMC – verdier for rekke surfaktantløsninger, har valgt å ikke inkludere CMC – data for galledalt.

Dette medfører at rapportert CMC for galledalter varierer og avhenger av anvendt måleteknikk i større grad enn for vanlige surfaktantmiceller [2, 6]. Rapporterte CMC – verdier for NaC er på 4 – 20 mM [2].

Det finnes flere modeller for galledalts aggregeringsmekanisme hvor de eldste er Small et als. [10] primær – sekundær micellemodell og Oakenfulls et als. [11] hydrogenbindingsmodell.

Small, Penkett og Chapman [3] har studert galledaltmicellers struktur med NMR – spektroskopi. Micellenes størrelse varierer med parametere som motionkonsentrasjon, temperatur, pH og konsentrasjon urea i løsning. Resultatene viser at galledalt assosieres hydrofobt med de upolare delene på innsiden av micellen og hydroksyl – og ionedelen av molekylet på utsiden i kontakt med de vandige omgivelsene, se *figur 1.2*. Både dihydroksyl – og trihydroksylsalter i vandig løsning inneholder lave motionkonsentrasjoner og danner små miceller med lave aggregasjonstall.

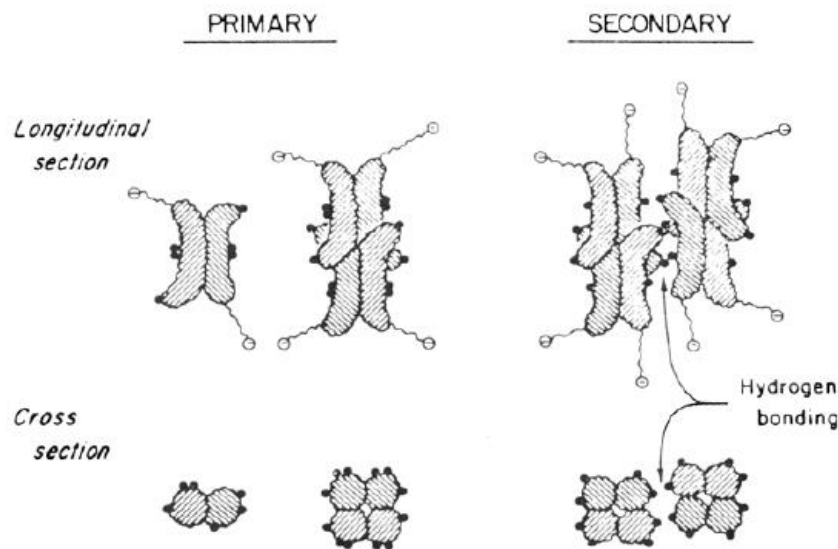


Figur 1.2: Illustrasjon av mulig primær micelle for natriumkolat. Hentet fra Small, Penkett og Chapman [3]. Redigert av forfatter.

Small [10] har derfor foreslått en aggregasjonsmodell for galledalt kalt *primær – sekundær micellemodell*. Modellen er en stegvis aggregeringsmekanisme hvor aggregatene er polydisperse. CMC vil da ikke fremstå som et veldefinert punkt, men heller et konsentrasjonsområde hvor det foregår en gradvis aggregering. Primære miceller dannes ved CMC ved at galledaltionenes hydrofobe rygger assosieres med hydrofobe interaksjoner i løsning, se venstre side i *figur 1.3*. På den måten får de primære micellene en hydrofob kjerne som er beskyttet fra den vandige fase ved at hydroksylgruppene ligger som et beskyttende hydrofilt lag på utsiden. Small mener det ikke finnes mer enn 10 monomerer i den primære micellen [3, 10].

Ved en høyere galledalkonsentrasjon vil hydroksylgruppene ytterst på de primære micellene danne hydrogenbindinger som resulterer i en større (langstrakt) sekundær micelle, se høyre side i *figur 1.3*. De sekundære micellene er dermed dannet av hydrogenbindinger mellom de stabiliserte primære micellene. Galledalters hydrofobe effekt er relativt liten, og hydrogenbindingene kan bidra som en ekstra mekanisme i assosieringen. Samspillet mellom de to drivkreftene avhenger av type galledalt og løsningsforhold som temperatur, galledalkonsentrasjon og motionkonsentrasjon [2].

Structure of Bile Salt Micelles



Figur 1.3: Illustrasjon av en mulig primær og sekundær micelle av natriumkolat. Illustrasjon hentet fra Oakenfull et al. [11], men er av Small, Penkett og Chapmans modell.

Smalls modell er imidlertid ikke universelt akseptert. Oakenfull og Fisher [11] har foreslått at hydrogenbånd er den primære mekanismen for dannelsen av gallesaltaggregat. Undersøkelsene deres viser at assosiasjon, sannsynligvis dimerisering, skjer ved en konsentrasjon før CMC. Denne premicellære assosieringen skjer også med tilstedeværelsen av høye etanolkonsentrasjoner, nok til å ødelegge hydrofobe interaksjoner. Forfatterne foreslår en premicellær aggregering mellom gallesaltmolekyler på grunn av polyfunksjonelle hydrogenbindinger framfor hydrofobe interaksjoner. De mener derfor at hydrogenbindingene spiller en viktig rolle i dannelsen av gallesaltmiceller, også for de primære micellene.

Madenci og Egelhaaf [2] har undersøkt gallesalts aggregatdannelse i vandige løsninger, og de har funnet ut at gallesalt danner aggregater på samme måte som andre ioniske surfaktanter. De viser også lignende avhengigheter av løsningsparametere som temperatur, ionestyrke og gallesaltkonsentrasjon. Forfatternes simuleringer har vist seg å stemme godt overens med Smalls primære – sekundære micellemodell og viser at gallesaltmicellene er dynamiske og uordnede. Primære miceller har varierende irregulære former og er forskjellig fra klassiske miceller. Samspillet mellom hydrofobe krefter og hydrogenbindinger resulterer i komplekse, sekundære aggregater. Primære miceller av NaDC, natriumdeoksykolat, stabiliseres av den hydrofobe effekt, mens for NaC vil både den hydrofobe effekt og hydrogenbindinger være drivkraft for primær micellering. Med andre ord vil begge drivkreftene være tilstede allerede ved dannelsen av primære miceller for NaC [2].

Kawamura et al. [5] har undersøkt gallesaltløsninger med spin – labelteknikk. De konkluderer med at en modell med sfæriske miceller ikke er passende for gallesalter. Om en slik sfærisk micelle ble dannet av gallesaltmolekyler, ville den hydrofile delen til gallesaltmolekylet vært en del av micellekjernen. For å forklare resultatene foreslo forfatterne en diskliggende micellemodell. Micellene består da av gallesaltmonomerer med den hydrofobe delen vendt innover i micellen og den hydrofile delen ut mot løsemiddelet, i tråd med Smalls primære

miceller. Forfatterne konkluderer med at en lignende micellær struktur, sannsynligvis disklihnende, eksisterer for alle galledalter under de undersøkte eksperimentelle betingelsene.

Seret og Bahri [12] har studert aggregeringsprosessen i vandige galledaltløsninger. Resultatet deres viser forskjellig micelleringsprosess avhengig av om galledaltet er et di – eller trihydroksylsalt. Aggregeringsprosessen til dihydroksylgalledaltene mener forfatterne skjer plutselig over et lite konsentrasjonsområde. For trihydroksylgalledaltet skjer aggregeringen gradvis og over et større konsentrasjonsområde. Miceller av dihydroksylgalledalt gir et mer hydrofobt mikromiljø for upolare stoffer enn det miceller av trihydroksylgalledalt gjør. Trihydroksylgalledalt er mer hydrofil med sine tre hydroksylgrupper (sammenlignet med dihydroksylgalledalts to grupper) og danner løsere og mindre miceller enn dihydroksylgalledalter [6, 12, 13]. Forfatterne konkluderer med at antall hydroksylgrupper er en avgjørende faktor i aggregeringsprosessen til galledalt, og at endekjeden er mindre viktig.

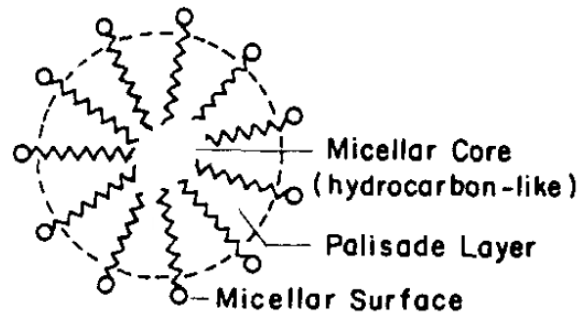
Campanelli et al. [14] har på bakgrunn av krystallstrukturer foreslått spiralformede aggregatstrukturer for NaDC og rubidium deoksykolat. De spiralformede aggregatstrukturene er stabilisert av polare interaksjoner. Den utvendige delen av spiralen er den hydrofobe delen av galledaltmonomerene, mens innsiden er hydrofil og består av kationer (Na^+) omringet av vannmolekyler. Dette gir en nøytral micelle. Spiralstrukturen er bygget opp på samme måte som klassiske inverterte miceller. Forfatterne mener spiralstrukturen også er representert for galledaltaggregater i vandig fase.

Galledalts aggregeringsmekanisme og micellære form er fortsatt et diskutert tema da aggregatene er mobile og dynamiske, og de vil kontinuerlig brytes opp og dannes på nytt. Systemets struktur varierer mellom de individuelle micellene, og måleresultater vil bli et gjennomsnitt av alle disse kontinuerlig forandrende former.

1.3 Solubilisering generelt

En av de viktigste egenskapene til vandige, micellære løsninger er deres evne til å øke solubiliteten til ellers dårlig løselige substanser [15]. Prosessen kalles solubilisering, og den ble først definert av J. W. McBain [16] i 1946 som «Prosessen der uløselig materiale spontant bringes i en termodynamisk stabil løsning.»

For at det skal kalles solubilisering, må minst tre komponenter være tilstede i systemet, nemlig løsemiddel, det micelledannende surfaktant med amfifil struktur og komponenten som solubileres [17, 18].



Figur 1.4: Illustrasjon av en sfærisk micelle. Merkede områder er micellekjernen, palisadelaget og micellens overflate. Illustrasjonen er hentet fra Valasaraj et al. [19] og er redigert av forfatter.

I micellære aggregat finnes det tre steder for solubilisering; micelleoverflaten, micellekjernen og micellens palisadelag. Se figur 1.4 for solubileringssted.

Polare, hydrofile molekyler solubileres på micelleoverflaten [20, 21].

Upolare molekyler, som n-alkaner, har generelt en tendens til å solubilisere i den upolare hydrokarbonmicellekjernen, men deler av solubilisert molekyl kan være nært hodegruppeområdet [18, 20]. Volumet og aggregasjonstallet til den sfæriske micellen vil normalt øke i denne type solubileringsprosess [18].

Solubiliseringen av amfifile molekyler, som alkoholer, i vandig surfaktantsystem er ganske kompleks. Om man holder seg til den vandige, micellære fase, vil komponentene generelt solubilisere i micellens palisadelag mellom hodegruppene og kjernen med den polare gruppen ankret til hodegruppeområdet. Om alkylkjeden er lang nok, vil den kunne strekke seg inn i micellekjernen [18, 20]. Det finnes undersøkelser som antyder at alkoholmolekyler vil strekke seg dypt inn i micellen (om alkoholets alkylkjede er lang nok) [18, 20, 22-24].

Når det kommer til aromatisk materiale, er det mindre enighet om solubileringsprosessen [18, 20]. Studier viser at f. eks. benzen er lokalisert i micellens indre, i palisadelaget, nær micelleoverflaten eller i alle disse områdene [18, 25].

Additiver kan forandre micellers form og størrelse. Ved bestemte punkt etter som surfaktant – eller additivkonsentrasjonen forandres, kan ioniske miceller forandre form fra sfærisk eller nesten sfærisk til stanglignende, sylindrisk form. Forandringen i størrelse og form kan også påvirke videre solubilisering av additiv [18]. Studier viser at solubilisering av upolare sammensetninger som alkaner, øker etter som micellene blir større, stanglignende aggregater, mens for amfifile additiver som alkoholer, vil solubiliseringen minke [18, 20]. Dette reflekteres i micellens forandrede overflate – volumforhold.

Micellens solubiliseringsevne avhenger av faktorer som polaritet, surfaktantets –, additivets – og løsemiddelets kjemiske struktur, ionisk styrke, temperatur og pH [26].

1.3.1 Solubilisering i gallesalt

Fysiokjemiske studier viser at gallesalt og dens fysiologiske funksjon for solubilisat har relativt lignende oppførsel in vitro og in vivo [4], noe som gjør studier svært anvendelige. Derfor er solubilisering av fosfolipidvesikler, aromatiske komponenter og solubilisering i blandede miceller grundig undersøkt [4]. De fleste solubiliseringstudier for gallesalt er gjort ved forskjellige forhold med tilstedeværelse av tilsatt salt i bufferløsning.

Spink og Colgan [27] har bestemt fri energi i overføring av butanol, pentanol, heksanol og heptanol fra vandig buffer til NaDC – miceller. Pseudofasemodellen er tatt i bruk, og partisjonskoeffisienten også kalt distribusjonskoeffisienten, K_x , for fordelingen av alkohol mellom micellær og vandig fase ble bestemt. Med økt NaDC – konsentrasjon øker også alkoholet i micellefasen. Partisjonskoeffisienten øker med alkoholet's økende hydrofobisitet og viser seg å være lavere for gallesaltet sammenlignet med klassiske surfaktanter.

Spink og Colgan [28] har også undersøkt solubiliseringsegenskapene for heptanol i gallesaltene NaDC og NaC sammenlignet med NaDS. Partisjonskoeffisienten viser at NaDS har høyere solubiliseringsevne for heptanol enn gallesaltene.

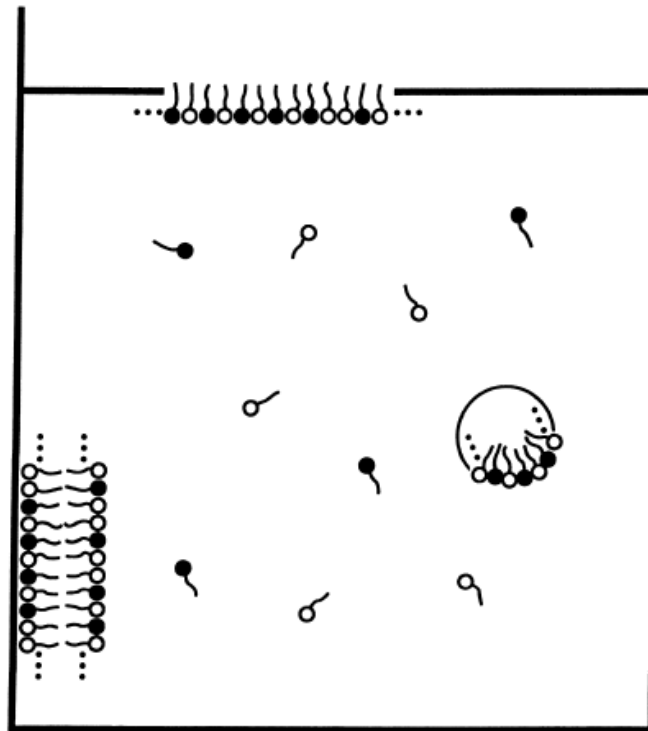
Zana og Guveli [29] har undersøkt pyren solubilisert i vandige, micellære løsninger av NaC, NaDC og NaTDCOC, natrium taurochenodeoksykolat. Resultatene støtter Smalls assosiasjonsmekanisme, og forfatterne mener gallesaltmicellene er dannet av små primærmiceller med omtrentlig 11 gallesaltmolekyler. Solubilisert pyren er mer upolart i gallesalter enn i klassiske surfaktantmiceller. Det observeres at pyren migrerer sakte fra en primær micelle til et annet nabopyren i en sekundær micelle. Det konkluderes med at bindingsområdet mellom primære miceller kan inkludere hydrogenbånd som gir en delvis hydrofil karakteristikk.

Fra studiet er det verdt å legge merke til at i miceller av vanlige surfaktanter vil aromatiske hydrokarboner som pyren solubiliseres i palisadelaget, siden aromatisk hydrokarbon er noe overflateaktive. Om gallesaltene hadde vært strukturert som vanlige surfaktantmiceller, ville man kunne antatt at pyren ville solubilisert i palisadelaget og vist måleverdier nærmere f. eks. natriumlaurat. Forfatterne mener de forskjellige måleverdiene viser til fraværet av et palisadelag, og dermed er organiseringen av gallesaltmolekyler i micellen annerledes enn for vanlige surfaktantmiceller. Dette kommer selvfølgelig fra forskjellen mellom gallesalt – og vanlige surfaktantmolekylers struktur. Et pyrenmolekyl i en gallesaltmicelle er sannsynligvis presset mellom de hydrofobe sidene av flere steroidekjerner som skjermer pyren effektivt mot vann. Et palisadelag som i vanlig surfaktantmiceller vil ikke kunne eksistere i gallesaltmiceller. Spesielt ikke for NaC og NaDC fordi monomerene kan ligge flatt ved micelleoverflaten på samme måte som de gjør i luft – vanngrenseflaten.

Kolehmainen [30] har undersøkt solubilisering av aromatiske forbindelser i gallesalt med NMR – spektroskopi. Resultatene viser at benzenmolekylene hovedsakelig lokaliseres i micellekjernen framfor å være adsorbent i micelle – vanngrenseflaten. Forfatteren konkluderer med at aromatenes effekt og solubiliseringssted i flere typer gallesalter er lignende, og at det finnes mer enn et solubiliseringssted for solubilisatet. Han påpeker også at man må ta hensyn til at solubilisatet kan forandre micellens struktur.

1.4 Blandede surfaktantsystem

Et system med to eller flere typer surfaktantforbindelser i samme løsning kalles et blandet surfaktantsystem. Micellene vil da bestå to en eller flere typer surfaktantmonomerer i en og samme micelle, se *figur 1.5*. For at det skal kunne kalles en blandet micelle, må begge eller alle surfaktantene alene kunne danne rene miceller i vandige løsninger [18, 31].



Figur 1.5: Illustrasjon av en blandet micellær løsning med to surfaktanttyper (svart og hvit hodegruppe). I figuren ser man surfaktantmonomerene til begge surfaktanter, en blandet micelle, et blandet monolag ved grenseflaten mellom luft og løsning og et blandet bilagaggregat i grenseflaten mellom hydrofil, fast overflate og løsning. [32]

Et blandet surfaktantsystem kan oppføre seg ideelt eller ikke – ideelt (med positivt eller negativt avvik fra idealitet) avhengig av hvilke typer surfaktanter som er blandet. Et ideelt blandet surfaktantsystem kan bestå av to surfaktanttyper med samme ladning og lignende struktur. Miljøet for de hydrofobe og hydrofile gruppene i denne blandede micellen er lignende det i en micelle av de rene komponentene. Det vil derfor ikke være spesifikke interaksjoner mellom monomerene i den blandede micellen [33, 34]. For et ideelt blandet surfaktantsystem vil blandingens totale monomerkonsentrasjon ligge mellom CMC til de individuelle surfaktantene involvert for surfaktantkonsentrasjoner ved eller over blandingens CMC.

Kommersielle surfaktanter er som oftest naturlig polydisperse, og av økonomiske grunner blir de ikke videre behandlet [32]. I mange tilfeller vil blandinger av ulike surfaktanter kunne gi lavere grenseflatespenning og CMC og/eller bedre solubiliseringsegenskaper enn de rene, individuelle surfaktantene involvert. Den observerte (positive) synergien kan være et resultat av den ikke – ideelle blandingseffekten i aggregatene [32, 35]. Når forskjellige surfaktanttyper blandes, kan elektrostatiske krefter mellom hodegruppene i aggregatet være grunnlaget for ikke – ideelle effekter [32]. Denne (positive) synergieffekten har gjort det interessant å studere samspillet mellom forskjellige surfaktanttyper [32, 35].

Surfaktanters individuelle tendens til å aggregere varierer fra surfaktant til surfaktant, og i en blandet løsning kan tendensen være annerledes enn det er for kun de rene surfaktanttypene [33]. Dermed vil det være av stor teoretisk interesse å undersøke termodynamikken ved micelledannelse i blandede surfaktantsystem. De termodynamiske egenskaper til blandede miceller er normalt beskrevet ved bruk av pseudofasemodellen [32, 33, 35].

Det er til nå undersøkt et vidt spekter av blandede surfaktantsystemer. Det er kombinasjoner av typiske ikke – ioniske, anioniske og kationiske surfaktanttyper, samt binære blandinger av hver av de nevnte med zwitterioniske surfaktanter som er mest undersøkt [32].

Om man antar et binært system av surfaktantene A og B, kan den blandede micelledannelsen modelleres ved å anta at termodynamikken i den blandede micellen følger ideell løsningsteori [33]. Fra definisjonen av pseudofasemodellen har man at om total surfaktantkonsentrasjon er ved det blandede systemets CMC (ved uendelig lite antall miceller i løsning), vil blandingens totale monomerkonsentrasjon være lik blandingens CMC. Dette gir en mulighet til å på forhånd estimere blandede micellers oppførsel for binære systemer av lignende surfaktanter [33]. Dette kan utvides til mer enn to komponenter. Man trenger ingen eksperimentelle blandingsdata for å evaluere dette. Om den generelle konsentrasjonen av de individuelle surfaktantene i løsning er kjent, kan denne teorien sammen med en materialbalanse brukes for å beregne konsentrasjonen for hver surfaktant i monomer – og micelletilstand.

Ifølge Scamehorn [33] vil en blanding i vandig løsning av de ulike surfaktanttypene: **1.** En ionisk og en ikke – ionisk surfaktant, **2.** En anionisk og en kationisk surfaktant og **3.** En zwitterionisk og en anionisk surfaktant, gi en lavere CMC enn hva som er forventet fra ideell blanding. Det betyr at dannelsen av miceller skjer ved en lavere konsentrasjon enn for de rene surfaktantene alene, og at blandingsprosessen i micellen viser et negativt avvik fra idealet. De elektrostatiske kreftene mellom hodegruppene i micellene vil kunne gi grunnlaget for ikke – ideell blanding [32].

2 Eksperimentelle metoder

2.1 Kjemikalier og løsninger

Surfaktantene brukt i denne oppgaven er de anioniske surfaktantene natriumkolat, NaC, og natrium dodecylsulfat, NaDS. Se *tabell 2.1* for kjemikalieinformasjon. Gallesaltet natriumkolat har en flat, rigid ringstruktur hvor det på den konvekse siden finnes metylgrupper og på den konkave siden finnes tre hydroksylgrupper. Natrium dodecylsulfat er brukt sammen med natriumkolat i et blandet surfaktantsystem. NaDS er en anionisk surfaktant som består av en halegruppe med 12 karboner og en hodegruppe med svovelatom omringet av fire oksygenatom og et positivt ladet natriumion. Dodecylsulfationet kan innta mange forskjellige konformasjoner da karbonkjeden har rotasjonsfrihet.

Alkoholene 1 – pentanol og 1 – heksanol ble brukt for å undersøke solubiliseringsevnen i vandig natriumkolat og i et blandet surfaktantsystem av natriumkolat og natrium dodecylsulfat.

Tabell 2.1: Tabellen viser en oversikt over surfaktanter og alkoholer brukt i oppgaven. Informasjonen er hentet fra kjemikalienes innpakning.

Kjemikalier	Produsent	Molekylvekt [g/mol]	Empirisk formel	Renhet
Natriumkolathydrat	Sigma Life Science	430,55	$C_{24}H_{39}NaO_5 \cdot xH_2O$	$\geq 99\%$
Natrium Dodecylsulfate	Sigma – Aldrich	288,38	$NaC_{12}H_{25}SO_4$	$\sim 92,5\%$
1 – pentanol	Sigma – Aldrich	88,15	$C_5H_{12}O$	$\geq 99\%$
1 – heksanol	Riedel – de Haën	102,18	$C_6H_{14}O$	98 %

I første omgang var det ønskelig å undersøke surfaktantsystemenes micelleringsegenskaper. En fortytningsserie av vandig NaC i konsentrasjonsområdet 0,002 m til 0,2 m og en fortytningsserie for ekvimolal blanding av NaC og NaDS i konsentrasjonsområdet 0,001 m til 0,015 m ble undersøkt ved tetthets – og lydshastighetsmålinger.

Et analysesett for hvert alkohol besto av fire binære surfaktant – vannløsninger. Fra hver surfaktantkonsentrasjon ble det blandet 5 ternære alkohol – surfaktant – vannløsninger. Dette gir totalt 20 individuelle ternære løsninger for hvert alkohol i hver surfaktantsystem. Tetthets – og lydshastighetsmålinger ble gjort på alle løsninger. Surfaktantsystemene undersøkt er NaC og et blandet surfaktantsystem av NaC og NaDS. Alkoholene 1 – pentanol og 1 – heksanol ble brukt som solubilisat. De binære surfaktant – vannløsningene ble blandet med surfaktantkonsentrasjoner på omtrentlig 0,05 m, 0,10 m, 0,15 m og 0,20 m. De 5 alkohol – surfaktant – vann – ternære løsninger ble blandet med alkoholkonsentrasjoner på omtrentlig 0,05 m, 0,07 m, 0,10 m, 0,12 m og 0,15 m.

Alle kolber brukt til løsningene ble grundig vasket, deretter skylt med destillert vann og tørket i varmeskap. Løsningene ble preparert på vekter ved å bruke deionisert og filtrert grad 1 + vann fra ONDEO Purilte ® Select og kjemikalier uten videre rensing eller prosessering. Innveiingen ble gjort på en Mettler Toledo AX205 analysevekt og Kern EW 1500-2M overskålsvekt. Vektene var plassert på vibrasjonsresistent materiale for å unngå forstyrrelser fra omgivelsene. Analysevekten ble brukt så lenge det lot seg gjøre, altså så lenge innveiing av total masse ikke oversteg maksimum kapasitet for analysevekten. Total masse var under denne grensen annet enn når vann skulle tilsettes i de binære løsningene. Relevante spesifikasjoner for vekter er gitt i *tabell 2.2*.

Tabell 2.2: Tabellen viser en oversikt over spesifikasjoner for vektene Mettler Toledo AX205 [36] og Kern EW 1500-2M [37].

	Mettler Toledo AX205 Analysevekt	Kern EW 1500-2M Skålvakt
Maksvekt	220 g	1500 g
Usikkerhet	$\pm 0,0002$ g	$\pm 0,02$ g

2.2 Densiometri med oscillerende rør

Alle tetthetsmålinger er gjort med en Anton Paar DMA 602 – målcelle og en Anton Paar DMA 60 prosesseringsenhet, se figur 2.1. En grundig beskrivelse av apparatet og måleprinsipp er gitt i brukerhåndboken [38] fra distributør. Målecellen er koblet til en Hetofrig (Heto Birkerød) vannbad med konstant temperatursirkulering. Temperaturen i målecellen måles indirekte i vannbadet med et ASL F250 MKII digitalt presisjonstermometer.



Figur 2.1: Til venstre er en Anton Paar DMA 60 prosesseringsenhet og til høyre er en Anton Paar DMA 602 målcelle [39].

Fordeler med denne typen densiometer er kort responstid, den er enkel i bruk, og man trenger kun et lite prøvevolum for å utføre målingene [40]. En av de negative sidene med metoden er at tetthetsmålingene ikke oppnås direkte og krever regelmessig kalibrering med et fluid med kjent tetthet. Apparatet er også sensitiv for ytre vibrasjoner.

Densiometri basert på oscillerende rør bygger på loven om harmoniske svingninger og måler perioden eller frekvensen til et u – rørformet prøvekarmer. Normalt er u – rørets lengde ca. 20 ganger rørdiameteren [38]. Mellom u – røret og sirkulerende vann fra vannbadet finnes det et midtre kammer fylt med en gass med høy termal konduktivitet. Gassen gir rask termal likevekt mellom prøven og det tempererte vannet fra vannbadet [38]. Et kapillarrør med temperaturmåler er plassert inne i målecellen for nøyaktig måling. I denne oppgaven ble imidlertid temperaturen i målecellen målt indirekte fra vannbadet. U – rørets to bein utgjør det elastiske elementet eller fjæren til en oscillator.

Oscillatoren er elektromagnetisk spent til å vibrere ved dens naturlige frekvens, mens endene av rørbeina står festet til målecellen. Selve målecellen er plassert på et vibrasjonsresistent materiale for å unngå fysiske forstyrrelser fra omgivelsene. Inne i oscillatoren er det et konstant prøvevolum på ca. 0,7 mL [38], men det totale prøvevolum er større på grunn av overfylling ved rørets inn – og utgang.

En prøves naturlige vibrasjonsfrekvens er en funksjon av dens masse. Med et begrenset prøvevolum i oscillatoren og konstant masse i røret, vil frekvensen være en funksjon av prøvens tetthet [38, 41], se ligning 2.1. Instrumentets naturlige frekvens vil derfor forandres når et prøvefluid føres inn i u – røret. Dette detekteres svært nøyaktig elektronisk og overføres som systemets periode til en prosesseringsenhet.

For et system med et hult rør suspendert på en fjær, vil den totale massen av det vibrerende delen av røret være av summen av massen til røret og massen til fluidet som er inni. Om man antar at det ikke er noe vibrasjon i resten av apparatet (apparatet har uendelig masse), vil oscillatorens naturlige frekvens, f , være gitt som [38]:

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m + \rho \cdot V}} \quad \text{Ligning 2.1}$$

Hvor k er fjærkonstanten basert på Hooks lov, m er oscillatorens masse, ρ er prøvens tetthet og V er oscillatorens volum. Densimeteret teller oscillatorens perioder, τ , som er den inverse av systemets naturlige frekvens og avhenger av tettheten til fluidet i oscillatoren [41].

Perioden er gitt av:

$$\tau = f^{-1} = 2\pi \sqrt{\frac{m + \rho \cdot V}{k}} \quad \text{Ligning 2.2}$$

Ligning 2.2 kvadrert gir et lineært forhold mellom oscillatorens periode og prøvens tetthet, hvor konstantene A og B er apparatkonstanter:

$$\tau^2 = A \cdot \rho + B \quad \text{Ligning 2.3}$$

$$A = \frac{4 \cdot \pi \cdot V}{k} \quad \text{Ligning 2.4}$$

$$B = \frac{4 \cdot \pi \cdot m}{k} \quad \text{Ligning 2.5}$$

Apparatkonstantene A og B inneholder fjærkonstanten for oscillatoren, k , den tomme oscillatorens masse, m , og volumet til prøvefluidet i oscillatoren, V . A bestemmes ved å måle perioden til to prøver med kjent tetthet (i denne oppgaven luft og destillert vann), og B elimineres ved differensiering. Forholdet mellom tetthet og periode for to separate prøver kan da uttrykkes som [38]:

$$\rho - \rho_0 = \frac{1}{A} \cdot (\tau^2 - \tau_0^2) \quad \text{Ligning 2.6}$$

Hvor ρ er tettheten og τ er perioden for prøvefluidet, ρ_0 er tettheten og τ_0 er perioden for referansesystemet og A er apparatkonstanten. Ligning 2.6 kan uttrykkes i form av apparatkonstanten:

$$A = \frac{\tau^2 - \tau_0^2}{\rho - \rho_0} \quad \text{Ligning 2.7}$$

Man kan først definere apparatkonstanten ved å undersøke to separate prøver, f. eks. vann og luft, som begge har kjent tetthet ved eksperimentelle betingelser. Vakuum og tørrluft kan brukes som referanse, men i oppgaven blir perioden til atmosfærisk luft målt, og tetthet beregnes ved å måle lufttrykket, P , relativ luftfuktighet, $\%H$, og romtemperatur, T .

Tettheten til luft beregnes fra [42]:

$$\rho_{luft} = 0,46464 \cdot \frac{P_{luft} - 0,08987 \cdot \%H}{T} \cdot 10^{-3} \quad \text{Ligning 2.8}$$

Hvor P_{luft} er lufttrykk [mmHg], $\%H$ er relativ luftfuktighet [%], og T er romtemperatur [K].

Når dette er gjort, brukes *ligning 2.6* ved å la ρ og τ være egenskaper for prøven og ρ_0 og τ_0 være egenskaper for kjent referansefluid.

Apparatkonstanten er avhengig av temperatur og noe avhengig av trykk [40], og er ikke stabil over tid. For å forsikre seg om at den bestemte tettheten er gyldig, bør apparatkonstanten undersøkes og justeres regelmessig.

Fluidets tetthet er sterkt avhengig av temperatur, og temperaturen i prøven bør være begrenset til et intervall på $\pm 0,01$ °C for å forsikre nøyaktige målinger [38]. Vannbadsirkuleringen har et estimert temperaturavvik på $\pm 0,007$ °C rundt 25 °C. Dermed kan man anta at svingninger i temperatur fra vannbadet ikke vil gi mindre nøyaktige målinger av tetthet. (Man antar at indirekte måling av temperatur i vannbadet ikke bidrar til dårligere målenøyaktighet.) Instrumentspesifikasjoner for tetthet [38] viser til en nøyaktighet på $\pm 3 \cdot 10^{-6}$ g/cm³. Likevel vil faktorer som uriktig prøvefylling, heterogene løsninger og forurensing i prøven resultere i større praktisk usikkerhet. Et godt estimat er $\pm 5 \cdot 10^{-6}$ g/cm³. Perioden vist på prosesseringsenheten er bestemt basert på 10 000 oscillasjoner. Det anbefales å bruke minst 5000 oscillasjoner for å få tilfredsstillende nøyaktighet.

Prøven føres inn i målecellen manuelt ved hjelp av en sprøyte i u – rørets nedre ben. U – rørets øvre ben fører til en kontinuerlig gjennomgang for fluidet mellom målecelle og omgivelsene. Målecellen har et vindu slik at prøven i glassrøret er synlig. På denne måten kan man kontrollere at prøvefluidet ikke inneholder luftbobler, da luftbobler vil påvirke prøvens tetthet. Det er viktig at prøven føres rolig og kontinuerlig inn i røret for at glassoverflaten skal våtes fullstendig. Gjøres ikke dette riktig, kan det resultere i (mikroskopiske og makroskopiske) fangede luftbobler som fører til feilaktige målinger. Dette kan man imidlertid oppdages ved at målt periode ikke konvergerer etter at prøven er temperert.

Ekspérimentell utførelse:

Før tetthetsmålingene startet, ble temperaturen i vannbadet innstilt på $25,000 \pm 0,007$ °C. Etter at temperaturen stabiliserte seg, ble det før hver måleserie målt perioden til luft og destillert vann for å kunne beregne apparatkonstanten, A . Under alle løsningsmålinger var det viktig å unngå at luftbobler entrer eller dannes inne i glassrøret, da dette påvirker prøvens tetthet og stabilitet. En steril sprøyte ble brukt til å føre prøveløsning sakte inn i det u – formede glassrøret. Under injeksjonen undersøker man i vinduet at ingen bobler er i røret. Om bobler ble observert, ble røret tømt, og en ny prøve ble injisert. Om luftbobler ikke oppdages direkte i u – røret under injeksjonen, kan det oppdages under selve målingen. Bobler i målecellen fører til at perioden aldri stabiliserer seg innenfor den akseptable svingningen på $\pm 2 \cdot 10^{-6}$ perioder. Etter at prøven var injisert i glassrøret, tok det 5 – 10 min før temperaturen stabiliserte seg ved $25,000 \pm 0,007$ °C. En målt periode var kun akseptert når den var stabil innen $\pm 2 \cdot 10^{-6}$ perioder i 4 – 5 målinger.

Før hver måling ble det u – formede glassrøret skylt med destillert vann og etanol, og deretter tørket ved hjelp av trykkluft for å minimalisere mulige eksperimentelle feilmålinger.

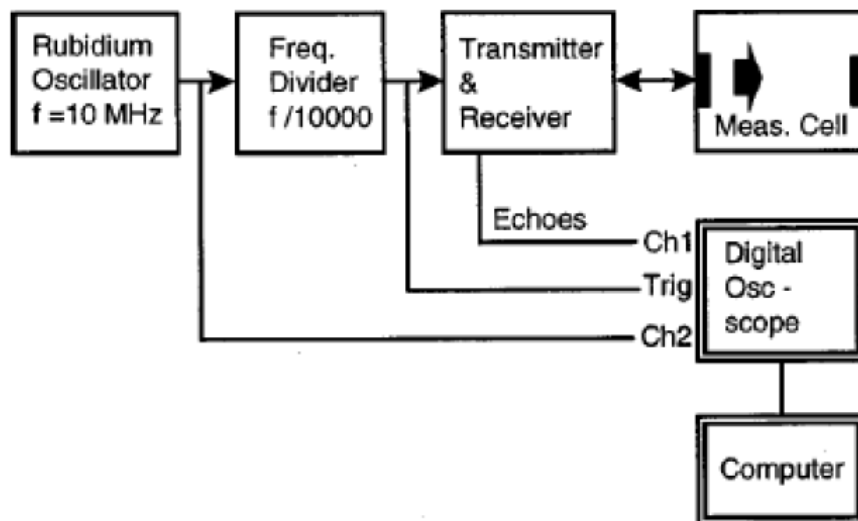
Det ble kalibrert med destillert vann for hver andre prøvemåling.

2.3 Ultralydvelocimetri ved pulsekkooverlapp

Alle lyd hastighetsmålinger er gjennomført på et kombinasjonsinstrument designet av Einar Høgseth med en pulsekkooverlapps metode, PEO. En detaljert beskrivelse av instrumentdesign er gitt i artikkelen av Høgseth et al. [43] og en detaljert beskrivelse av PEO – metoden er gitt av Papadakis [44].

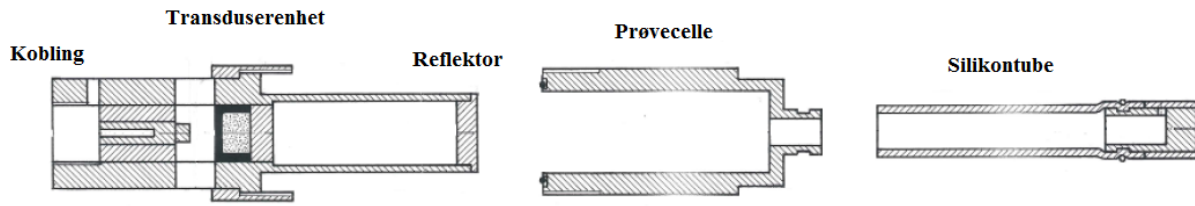
Instrumentet består av en Parametics 5053A ultrasonisk tidsintervallometer, ICS Electronics 4864 GPID relay interface, LeCroy 9386TMI GHz oscilloskop, Efraton Division FRK – LN 10 MHz rubidium oscillation, GW Instek GPS 3030D og LT RONIX B300D strømforsyning. For instrumentoppsett, se figur 2.2.

Målingens inn – og utsignal gis og mottas av brukeren gjennom et UltraXP6 softwareprogram. Rubidiumoscillatoren brukes som instrumentets hovedtidsbestemmelse da den er stabil over lang tid, er sensitiv og har høy presisjon [43]. Lyd hastighet i fluider, som for tetthet, avhenger av temperaturen [45]. Dette krever pålitelig og nøyaktig temperering for å få gode målinger. Målecellen senkes derfor ned i en LKB Bromma 7600 Precision Thermostat som er koblet til et Hetofig (Heto Birkeød) vannbad med konstant temperatursirkulering for å sørge for at temperaturavviket er innenfor det estimerte avviket på $25,000 \pm 0,002$ °C. Temperaturen måles indirekte i vannbadet med samme ASL F250 MKII digitale presisjonstermometer brukt til densimeteret.



Figur 2.2: Illustrasjon av rubidium clock sound velocity meters instrumentoppsett [43]. Målecellen er koblet via det ultrasoniske tidsintervallometeret. Målingens inn – og utsignal er gitt og mottatt av bruker via programvaren UltraXP6. Rubidiumoscillatoren brukes som en presisjonstidskala og er instrumentets hovedtidsbestemmelse.

En gullbelagt målecelle i messing er koblet til instrumentene via det ultrasoniske tidsintervallometeret. Hovedkomponentene i målecellen er en 10 MHz piezoceramic transduser, en reflektor, et prøvekammer og en fleksibel silikontube, se figur 2.3. Silikontubens hovedfunksjon er å utligne eventuelle trykk skapt når cellen kobles sammen. Avstanden mellom transduser og reflektor er ca. 40 mm [17, 43], og man trenger ca. 8 mL for å fylle cellen ordentlig [46].



Figur 2.3: Illustrasjon av den gullbelagte målecellen i messing for lydastighetsmåling i fluider. Til venstre er en 10 MHz piezoceramic transduser og reflektor, i midten er prøvecellen og til høyre vises den fleksible, gjennomsiktige silikontuben. Figuren er hentet fra Høgseths private notater [47] og er redigert av forfatter.

Med tilførsel av elektrisk spenning vil en kort lydimpuls genereres fra transduseren [45]. Pulsens frekvens er så høy som 5 MHz [43] og ligger i ultralydområdet i det akustiske spekter. Pulsen forplanter seg fram og tilbake mellom transduser og reflektor, og repeteres som en serie avtagende ekko [43, 45]. Ekkoene både transmitteres og mottas ved transduser. Dette gjør at strekningen blir to ganger avstanden mellom transduser og reflektor. Bevegelsestiden, t , er et mål på tiden mellom ekkoene og kan uttrykkes som produktet av antall perioder, η , og lydbølgens periode, τ , addert med en overskytstid, a , på grunn av elektronisk forsinkelse i instrumentet [43], se *ligning 2.9*.

$$t = \eta \cdot \tau + a \quad \text{Ligning 2.9}$$

Maksimum overskytstid er på 100 ns, og gjennomsnittlig bevegelsestid mellom ekkoer er typisk rundt 50 μ s, ifølge Høgseth et al. [43]. Dette gir en overskytstid i størrelsesordenen 1:500. Bevegelsestiden i fluidet bestemmes som tiden mellom påfølgende ekkoer av i 'te og $(i + 1)$ 'te puls, som er det samme som toveis forplantningstid:

$$t = (\eta_i \cdot \tau + a_i) - (\eta_{(i+1)} \cdot \tau + a_{(i+1)}) \quad \text{Ligning 2.10}$$

Flere pulser brukes for å gi et godt tidsestimat basert på gjentatte målinger og antall pulser kan velges i programmet UltraXP6.

Siden bevegelsestiden gjennom prøven gis av apparatet, trenger man kun veilengde, D , for å bestemme lydastigheten gjennom fluidet. For å estimere veilengden, gjøres en kalibreringsmåling med rent vann som har kjent lydastighet ved eksperimentelle betingelser. Referansedata for lydastigheten til vann ved 25 °C og atmosfærisk trykk er 1496,69 m/s og er hentet fra Del Grosso og Mader [48]. Veilengden, D , er gitt som produktet av lydastigheten i vann, u_w , og den målte bevegelsestiden, t_w :

$$D = u_w \cdot t_w \quad \text{Ligning 2.11}$$

Lydastigheten i prøvefluidet beregnes enkelt med kalibreringsresultatene:

$$u_x = \frac{D}{t_x} = \frac{u_w \cdot t_w}{t_x} \quad \text{Ligning 2.12}$$

Hvor u_x og t_x er henholdsvis lydastigheten og bevegelsestiden til prøvefluidet.

Temperering av målecellen er viktig før målingen utføres. Ved å gjøre gjentatte målinger av samme prøve, kan man forsikre seg om at det ikke finnes drift i bevegelsestiden som følger av for kort temperering.

Reis et al. [46] har målt bevegelsestiden til en surfaktantløsning ved 25 °C , først etter 20 min og igjen etter 10 min uten merkbar drift samme type instrument. Derfor tempereres prøven i ca. 20 min før målingen utføres.

Høgseth et al. [43] har empirisk estimert nøyaktigheten til lydhastigheten til å være $\pm 0,005$ m/s for fortynnet, vandige løsninger av triglycine, pentaglycine og destillert vann. Eksperimentell nøyaktighet er estimert til $\pm 0,05$ m/s, eller $\pm 0,001$ μ s, i denne oppgaven.

Eksperimentell utførelse:

Før målingene ble lydhastighetsinstrumentets vannbad innstilt på $25,000 \pm 0,002$ °C. For hver måleserie ble målecellen kalibrert med destillert vann for å bestemme veilengden til lydimpulsen. Som for tetthetsmålingene er det også her viktig å unngå at luftbobler entrer eller dannes under preparering og måling av prøven. Luftbobler i cellen vil påvirke lydimpulsen, som kan resultere i ustabile målinger eller signalfeil. For å unngå luftbobler ble prøveløsningen ført inn i en 10 mL sprøyte, og alle synlige luftbobler ble knipset ut av sprøyta. Målecellen ble først skylt med prøveløsning. Deretter ble den nedre halvdelen av målecellen fylt slik at en konveks menisk dannes over dens øvre kant. Underveis i fyllingen ble eventuelle luftbobler i det nedre silikonrøret knipset vekk. Etter fylling ventes det noen sekunder slik at eventuelt luftbobler når overflaten og fjernes ved hjelp av en glasspipette. Den øvre halvdelen av målecellen ble så forsiktig ført over menisken i en vinkel for å unngå at luft fanges under den. Målecellen ble så skrudd sammen og undersøkt for lekkasjer, deretter koblet til lydhastighetsinstrumentet.

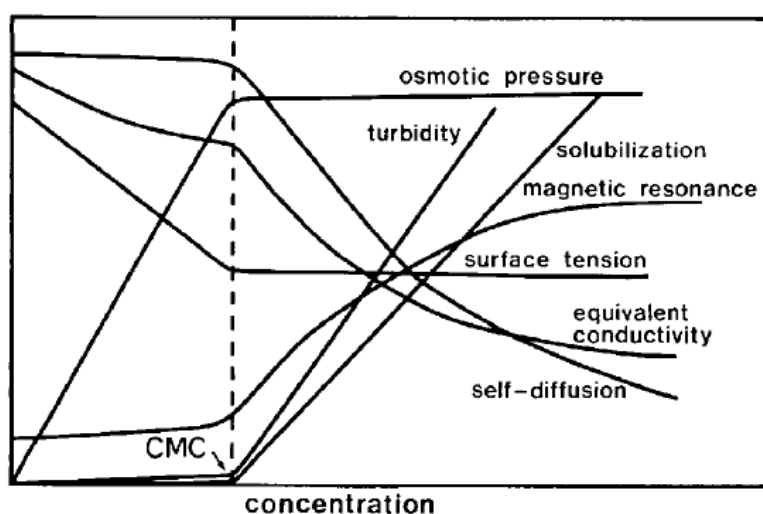
Målecellen var i vannbadet i 20 minutter for temperering av prøven før målingen ble gjennomført. Et minimum på 200 målinger ble gjennomført for hver prøve.

For hver andre prøvemåling ble det gjort en kalibrering av veilengde med destillert vann.

3 Teori

3.1 Pseudofasemodellen

Den enkleste termodynamiske modellen for solubilisering er pseudofase – eller fase-separasjonsmodellen. Micellene behandles som en separat pseudofase bestående av surfaktant og de solubiliserte molekylene som man antar har lignende egenskaper som en oljefase. Miceller er ikke en separat termodynamisk fase, men de har fase-lignende egenskaper ved at de kan opptre som «kilde» og «sluk» for surfaktantenheter i løsning [32]. Den kritiske micellekonsentrasjonen, CMC, vil være definert som konsentrasjonen der den micellære pseudofasen separeres ut av den vandige fasen. Flere forskjellige fysiske egenskaper som osmotisk trykk, turbiditet, solubilisering, magnetisk resonans, overflatespenning, konduktivitet og selvdifusjon har en plutselig forandring ved konsentrasjoner rundt CMC, se *figur 3.1*. Egenskapenes plutselige forandringer gir grunnlaget for definisjonen av pseudofasemodellen.



Figur 3.1: Oversikt over de plutselige forandringene ved CMC for forskjellige egenskaper for et surfaktantsystem [20].

Solubilisering i pseudofasemodellen er beskrevet som en fordelingslikevekt av kjemisk potensiale for additiv mellom micellær pseudofase og vandig fase [18]:

$$\mu_{2,mic} = \mu_{2,aq} \quad \text{Ligning 3.1}$$

Hvor $\mu_{2,mic}$ er det kjemiske potensialet til additiv i micellær pseudofase, og $\mu_{2,aq}$ er det kjemiske potensialet til additiv i vandig fase.

Ved å neglisjere aktiviteter og å bruke molbrøker, vil overføringen av fri energi fra vandig fase til micellær pseudofase, ΔG_t , være uttrykt direkte av den molbrøkbaserte partisjonskoeffisienten, K_X [18, 49, 50]:

$$\Delta G_t = \mu_{2,mic} - \mu_{2,aq} = -RT \ln K_X = -RT \ln \frac{X_{2,mic}}{X_{2,aq}} \quad \text{Ligning 3.2}$$

Hvor R er den ideelle gasskonstanten, T er temperatur og $X_{2,aq}$ og $X_{2,mic}$ er henholdsvis molbrøken for additiv i vandig fase og micellær pseudofase. Masseoverføringsmodellen kan også brukes til betraktning av overføringen av fri energi.

Partisjonskoeffisienten beskriver forholdet mellom additiv solubilisert i micellær pseudofase og additiv løst i den vandige fasen og defineres uavhengig av konsentrasjon enheter ved at molbrøkskalaen brukes [18, 22, 49, 50]. Dette kan omformes til molal konsentrasjon og uttrykkes som [18, 22]:

$$K_x = \frac{X_{2,mic}}{X_{2,aq}} = \frac{\frac{n_{2,mic}}{n_{2,mic} + n_{S,mic}}}{\frac{n_{2,aq}}{n_{2,aq} + n_{S,aq} + n_w}} = \frac{\frac{m_{2,mic}}{m_{2,mic} + m_{S,mic}}}{\frac{m_{2,aq}}{m_{2,aq} + m_{S,aq} + m_w}} \quad \text{Ligning 3.3}$$

Hvor $n_{2,mic}$ og $n_{2,aq}$ er antall mol additiv i micellær pseudofase og den vandige fase, mens $n_{S,mic}$ og $n_{S,aq}$ er antall mol surfaktantmonomerer i en micellære pseudofase og den vandige fase. $m_{2,mic}$ og $m_{2,aq}$ er molal konsentrasjon til additiv i micellær pseudofase og den vandige fase, mens $m_{S,mic}$ og $m_{S,aq}$ er molal konsentrasjon til surfaktantmonomerer i den micellære pseudofase og den vandige fase. n_w og m_w er henholdsvis antall mol og molal konsentrasjon for rent vann.

Merk at man betrakter ideell fordeling i faser ($\gamma_{2,mic}, \gamma_{2,aq} \rightarrow 1$).

Det finnes mange eksperimentelle metoder for å bestemme et systems partisjonskoeffisient, og de er delt inn i følgende hovedgrupper: løselighet, forandringer i surfaktantets egenskaper, spektroskopiske metoder, separasjonsmetoder og termodynamiske modeller [18]. De fleste metodene bruker pseudofasemodellen som tilnærming. Siden antall mol additiv i micellene, $n_{2,mic}$, ikke er direkte målbart, kan man presentere et uttrykk for andelen additiv i micellefase, α , definert som [18]:

$$\alpha = \frac{n_{2,mic}}{n_{2,tot}} = \frac{m_{2,mic}}{m_{2,tot}} \quad \text{Ligning 3.4}$$

Hvor $n_{2,tot}$ og $m_{2,tot}$ er henholdsvis totalt antall mol additiv og total additivkonsentrasjon i løsningen.

Ved å bruke ligning 3.4 og det faktum at $m_w \gg m_{2,aq}, m_{S,aq}$ i ligning 3.3 har man at forholdet mellom andelen additiv i micellefase, α , og partisjonskoeffisienten, K_x , er [23, 51]:

$$K_x = \frac{\frac{m_{2,mic}}{m_{2,mic} + m_{S,mic}}}{\frac{m_{2,aq}}{55.52}} = \frac{55.52 \cdot \alpha}{(1 - \alpha)(\alpha \cdot m_{2,mic} + m_{S,mic})} \quad \text{Ligning 3.5}$$

Hvor 55,52 er molaliteten til 1 kg rent vann.

Det er verdt å legge merke til at partisjonskoeffisienten vil være påvirket av hvilken tilnæringsmetode man bruker for å beregne den. Resultatet må derfor vurderes på bakgrunn av dette. Generelt sett ser man en trend hvor termodynamiske metoder gir en høyere partisjonskoeffisient enn andre tilnæringsmetoder [52].

Pseudofasemodellen er kritisert av Moroi [53], som mener modellen ikke tar hensyn til faseregelen. Likevel er pseudofasemodellen lett å ta i bruk og enkel å tolke, og modellen ser ut til å fungere termodynamisk.

3.2 Termodynamikk

Forandringer i partielt molart volum og isentropisk partiell molar kompressibilitet kan brukes til å tolke solubiliseringprosessen i forskjellige systemer da det gir informasjon om samspillet mellom løsemiddel – solute², solute – solute og løsemiddel – løsemiddel. Partielle molare egenskaper ved uendelig additivfortynning eliminerer solute – solutesamspillet, og det er mulig å undersøke samspillet mellom solute – løsemiddel og løsemiddel – løsemiddel. Ved å undersøke de partielle molare egenskapene som funksjon av surfaktantkonsentrasjon, kan man se nærmere på samspillet mellom solutemolekylene.

3.2.1 Partielt molart volum

Når en komponent tilsettes et uendelig volum ren løsning, vil de omkringliggende molekylene omorganisere seg på grunn av forskjellen i strukturer og krefter som virker mellom dem. Dette resulterer i en forandring i totalt volum for systemet. Alle komponenter i en blanding vil påvirke det partielle molare volumet til nabomolekyler. Summen av alle partielle molare volum betegnes som det totale volumet til systemet. Den formelle definisjonen av volum er den førstederiverte av Gibbs fri energi, G , med hensyn på trykk, P , ved konstant temperatur, T :

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \quad \text{Ligning 3.6}$$

Det partielle molare volumet til additiv (2) løst i løsemiddel (1) er definert som [54]:

$$V_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{P,T,n'} \quad \text{Ligning 3.7}$$

Hvor ∂V er blandingens totale volumforandring, ∂n_2 er forandringen i antall mol additiv, og n' er antall andre komponenter som forholder seg konstant i blandingen. Det er upraktisk å direkte måle forandringen i volum som funksjon av antall mol additiv. Dermed kan man uttrykke det partielle molare volum som en funksjon av tetthet som enkelt og nøyaktig kan måles [23, 55]:

$$V_2 = - \frac{(1000 + m_2 \cdot M_2)}{\rho^2} \cdot \left(\frac{\partial \rho}{\partial m_2} \right) + \frac{M_2}{\rho} \quad \text{Ligning 3.8}$$

Hvor m_2 er additivkonsentrasjonen, M_2 er additivs molekylvekt, ρ er løsningens tetthet, $\left(\frac{\partial \rho}{\partial m_2} \right)$ er stigningstallet for tetthet mot molal konsentrasjon additiv i løsningen. V_2 er gitt i enhetene cm^3/mol ved at faktoren på 1000 korrigerer for at inputenheter for tetthet er i g/cm^3 . Ved uendelig fortynning reduseres uttrykket til [55]:

$$V_2^o = - \frac{1000}{\rho_0^2} \cdot \left(\frac{\partial \rho}{\partial m_2} \right) + \frac{M_2}{\rho_0} \quad \text{Ligning 3.9}$$

Hvor V_2^o er det partielle molare volumet til additiv ved uendelig fortynning, og ρ_0 er tettheten til løsemiddelet.

² Det engelske uttrykket «solute» brukes for «oppløst stoff» for enkelhetens skyld.

Det partielle molare volumet vil avhenge av miljøet rundt hvert molekyl i blandingen, og det varierer derfor når løsnings sammensetning forandres. Ved å måle tettheten til en løsning ved forskjellige konsentrasjoner, kan det partielle molare volumet bestemmes eksperimentelt. Det er verdt å legge merke til at det partielle molare volumet kan være positivt eller negativt.

For et additiv – surfaktant – vann ternært system vil ρ_0 være tettheten til surfaktant – vann binære system. $\left(\frac{\partial \rho}{\partial m_2}\right)$ kan i mange tilfeller evalueres fra et kvadratisk polynom med minste kvadraters regresjon av eksperimentelle data:

$$\rho = b_0 + b_1 \cdot m_2 + b_2 \cdot m_2^2 \quad \text{Ligning 3.10}$$

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial m_2}\right) = 2 \cdot b_2 \cdot m_2 + b_1 \quad \text{Ligning 3.11}$$

Et lignende uttrykk for *ligning 3.8* kan brukes for tilsynelatende molart volum, V_ϕ^3 , som funksjon av tetthet:

$$V_\phi = \frac{1000(\rho_0 - \rho)}{m_2 \cdot \rho \cdot \rho_0} + \frac{M_2}{\rho} \quad \text{Ligning 3.12}$$

Legg merke til at V_ϕ , i motsetning til V_2 , er udefinert ved null additivkonsentrasjon. Dermed blir V_ϕ^0 estimert ved ekstrapolering av V_ϕ fra et område med lave til mellomlave additivkonsentrasjoner.

V_2 og V_ϕ er relatert gjennom [56]:

$$V_2 = V_\phi + m_2 \left(\frac{\partial V_\phi}{\partial m_2}\right) \quad \text{Ligning 3.13}$$

og går mot hverandre ved uendelig fortykning:

$$\lim_{m_2 \rightarrow 0} m_2 \left(\frac{\partial V_\phi}{\partial m_2}\right) = 0 \quad \text{Ligning 3.14}$$

3.2.2 Partielt molar kompressibilitet

For fluidblandinger vil total kompressibilitet avhenge av kompressibiliteten til hver komponent i blandingen. Partielt molar kompressibilitet for en komponent i en blanding er definert av den negative endringen i det partielle molare volum med endring av trykk ved konstant temperatur [57]:

$$K_{2,X} = -\left(\frac{\partial V_2}{\partial P}\right)_{X,n'} = -\frac{1}{\partial n_2} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{X,n'} \quad \text{Ligning 3.15}$$

Hvor ∂V_2 er forandringen i partielt molart volum for additiv, og ∂P er forandringen i trykk. Den partielle molare kompressibiliteten avhenger av om systemet er adiabatisk eller

³ $V_\phi = V_{2,\phi} \cdot V_\phi$ er tatt i bruk for enkelhetens skyld, da det er unødvendig å introdusere $V_{1,\phi}$.

isotermalt. X i *ligning 3.15* settes som s for adiabatisk systemer med konstant entropi (isentropisk partiell molar kompressibilitet) eller T for isoterme systemer med konstant temperatur (isotermal partiell molar kompressibilitet). For fast stoff er forskjellen mellom isentropisk og isotermal kompressibilitet neglisjerbar. n' betyr at antall andre stoffer holdes konstante. *Ligning 3.15* kan uttrykkes på en mer praktisk måte ved å introdusere tetthet og den isentropisk kompressibilitetskoeffisienten, κ_s [23, 57]:

$$K_{2,s} = \frac{(1000 + m_2 \cdot M_2)}{\rho} \cdot \left(\frac{\partial \kappa_s}{\partial m_2} \right) + \kappa_s \cdot V_2 \quad \text{Ligning 3.16}$$

Her er notasjonen s tatt i bruk da denne oppgaven bruker isentropisk partiell molar kompressibilitet. Uttrykket $\left(\frac{\partial \kappa_s}{\partial m_2} \right)$ er stigningstallet for løsnings isentropiske kompressibilitet mot additivets molale konsentrasjon. *Ligning 3.16* kan forenkles ved uendelig additivfortynning til [57]:

$$K_{2,s}^o = \frac{1000}{\rho_0} \cdot \left(\frac{\partial \kappa_s}{\partial m_2} \right) + \kappa_{s,0} \cdot V_2^o \quad \text{Ligning 3.17}$$

Hvor $K_{2,s}^o$ er den isentropiske partielle molare kompressibiliteten ved uendelig additivfortynning. V_2^o er det partielle molare volumet til additiv ved uendelig additivfortynning. $\kappa_{s,0}$ for et additiv – surfaktant – vann ternære system vil være isentropisk kompressibilitetskoeffisient for surfaktant – vann binære system.

$\left(\frac{\partial \kappa_s}{\partial m_2} \right)$ kan i mange tilfeller evalueres fra et kvadratisk polynom med minste kvadraters regresjon av eksperimentelle data:

$$\kappa_s = b_0 + b_1 \cdot m_2 + b_2 \cdot m_2^2 \quad \text{Ligning 3.18}$$

$$\left(\frac{\partial \kappa_s}{\partial m_2} \right) = 2 \cdot b_2 \cdot m_2 + b_1 \quad \text{Ligning 3.19}$$

Regresjonskoeffisientene b_0 , b_1 og b_2 i *ligningene 3.10* og *3.11* og *ligningene 3.18* og *3.19* er ikke de samme da de baserer seg på forskjellige typer målinger.

Den isentropiske kompressibilitetskoeffisienten kan beregnes direkte fra målinger av løsnings lydshastighet og tetthet gjennom Newton – Laplanceligningen [58]:

$$\kappa_s = -\frac{100}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_s = \frac{100}{u^2 \cdot \rho} \quad \text{Ligning 3.20}$$

Hvor u er lydshastigheten gjennom løsningen, og ρ er tettheten til løsningen. Faktoren på 100 brukes for å konvertere til SI – enhetssystemet.

Den isoterme kompressibilitetskoeffisienten, κ_T , kan beregnes og brukes som alternativ til κ_s . Beregninger av κ_T har en tendens til å ha lav presisjon og er langtekkelig å måle [58]. Den beregnes eksperimentelt ved å observere forandringen i volum med kjent økning i trykk, men et isotermalt forhold er vanskelig å opprettholde. Forholdet mellom den isentropiske og den isoterme kompressibilitetskoeffisienten kan uttrykkes ved følgende ligning [56, 57, 59]:

$$\kappa_T = \kappa_s + \frac{E^2 \cdot T \cdot V}{C_p} \quad \text{Ligning 3.21}$$

Hvor E er ekspansibilitet, og C_p er isobar varmekapasitet.

Et uttrykk for tilsynelatende isentropisk molar kompressibilitet, $K_{\phi,s}$ ⁴, som funksjon av tetthet og den isentropiske kompressibilitetskoeffisienten kan uttrykkes på denne måten:

$$K_{\phi,s} = - \left(\frac{\partial V_{\phi}}{\partial \rho} \right)_T = \frac{1000(\kappa_s - \kappa_{s,0})}{m_2 \cdot \rho_0} + \kappa_s \cdot V_{\phi} \quad \text{Ligning 3.22}$$

Som for volum er ikke $K_{\phi,s}^o$ definert, og ekstrapolering av $K_{\phi,s}$ fra lavere til mellomlave additivkonsentrasjoner må brukes.

$K_{2,s}$ og $K_{\phi,s}$ er relatert gjennom [56]:

$$K_{2,s} = K_{\phi,s} + m_2 \left(\frac{\partial K_{\phi,s}}{\partial m_2} \right) \quad \text{Ligning 3.23}$$

og går mot hverandre ved uendelig additivfortynning:

$$\lim_{m_2 \rightarrow 0} m_2 \left(\frac{\partial K_{\phi,s}}{\partial m_2} \right) = 0 \quad \text{Ligning 3.24}$$

⁴ $K_{\phi,s} = K_{2,\phi,s} \cdot K_{\phi,s}$ er tatt i bruk for enkelhetens skyld, da det er unødvendig å introdusere $K_{1,\phi,s}$.

3.3 Termodynamisk modell for behandling av solubilisering

Termodynamiske metoder er i utgangspunktet en god modell for solubilisering fordi standard molare egenskaper som volum, varmekapasitet, ekspansibilitet og kompressibilitet beskriver vekselvirkninger og indre geometriske egenskaper for additiv og dens omgivelser. Ved å sammenligne molare egenskaper i micelle med de i bulksolvent, kan solubiliseringstilstand beskrives.

Det er ønskelig å se på standard molare egenskaper for additiv, altså de molare egenskapene til additiv ved uendelig additivfortynning. Under disse betingelsene oppfører additiv seg som en probe som ikke påvirker de fysiokjemiske egenskapene til micellen [21, 60]. Samtidig vil den termodynamiske egenskap tilsvare den i micellefase fordi additiv er fullstendig solubilisert.

Ved å studere partielle molare egenskaper ved standardtilstand som funksjon av surfaktantkonsentrasjon, kan partisjonskoeffisienten og additivets partielle molare egenskap i micellefase evalueres.

Ved å bruke pseudofasemodellen for fordelingslikevekten til additiv, vil den generelle partielle egenskap til additiv⁵ i løsningen, Y_2 , være uttrykt som et vektet gjennomsnitt av de partielle molare egenskapene til additiv i hver enkelt fase [18].

$$Y_2 = \alpha \cdot Y_{2,mic} + (1 - \alpha)Y_{2,aq} \quad \text{Ligning 3.25}$$

Hvor $Y_{2,mic}$ og $Y_{2,aq}$ er additivs partielle molare egenskap i micellær pseudofase og vandig fase. α er andelen additiv i micellær pseudofase, se *ligning 3.4*.

Ligning 3.25 følger Youngs generelle blanderegul [61]. Dermed vil en økning i solubilisert additiv, bidraget fra $Y_{2,mic}$, øke generell partiell molar egenskap til systemet, Y_2 . For standard partielle molare egenskaper ved uendelig additivfortynning, Y_2^o , har man at [23]:

$$Y_2^o = \alpha \cdot Y_{2,mic}^o + (1 - \alpha)Y_{2,aq}^o \quad \text{Ligning 3.26}$$

Hvor $Y_{2,mic}^o$ og $Y_{2,aq}^o$ er den partielle molare egenskap for additiv i micellefase og vandig fase ved uendelig additivfortynning. Da kan man anta at partiell molar egenskap for additiv i vandig fase, $Y_{2,aq}^o$, er lik partiell molar egenskap for additiv i rent vann, $Y_{2,w}^o$, da dette er en kjent størrelse.

$$Y_2^o = \alpha \cdot Y_{2,mic}^o + (1 - \alpha)Y_{2,w}^o \quad \text{Ligning 3.27}$$

Om man likevel ønsker å bruke $Y_{2,aq}$, bør den bestemmes fra systemet når surfaktantkonsentrasjon ved CMC. Ved denne konsentrasjonen vil den vandige fasen være mest representativ da den er rundt micellene i systemet. $Y_{2,aq}$ kan korreleres til den tilsvarende egenskap i rent vann, $Y_{2,w}$, gjennom McMillan – Mayertilnæringen [60, 62, 63]. Da er det kun interaksjonsparameteren mellom additiv og surfaktant, $Y_{2/1}$, som brukes:

$$Y_{2,aq} = Y_{2,w} + 2 \cdot Y_{2/1} \cdot m_{S,aq} \quad \text{Ligning 3.28}$$

⁵ I denne oppgaven er den generelle partielle egenskap til additiv, Y_2 , det partielle molare volum, V_2 og den isentropiske partielle molare kompressibiliteten, $K_{2,s}$.

Forholdet mellom Y_2^o og α i *ligning 3.27* er lineær med et stigningstall på $(Y_{2,mic}^o - Y_{2,w}^o)$ og skjæringspunkt til $y -$ aksen lik $Y_{2,w}^o$. Dette vises bedre ved omformingen:

$$Y_2^o = Y_{2,w}^o + \alpha(Y_{2,mic}^o - Y_{2,w}^o) \quad \text{Ligning 3.29}$$

Overføringsbidraget, ΔY_2^o , for additiv ved uendelig fortykning fra rent vann til micellær pseudofase, er representert av stigningsleddet i *ligning 3.29*. Siden dette er en tilstandsfunksjon, trenger man kun kunnskap om parameterne i de respektive løsemiddel for bestemmelse.

$$\Delta Y_2^o = Y_{2,mic}^o - Y_{2,w}^o \quad \text{Ligning 3.30}$$

Alle parametere i *ligning 3.29* kan bestemmes eksperimentelt.

Dermed benyttes likevektbetingelsene mellom de to pseudofasene, forholdet mellom andelen additiv i micelfase, α , og partisjonskoeffisienten, K_x , fra *ligning 3.5*, ved standard forhold, uendelig additivfortynning:

$$\lim_{m_2 \rightarrow 0} K_x = K_x^o = \frac{55,52 \cdot \alpha}{(1 - \alpha) \cdot m_{S,mic}} \quad \text{Ligning 3.31}$$

Dermed blir α :

$$\alpha = \frac{K_x^o \cdot m_{S,mic}}{K_x^o \cdot m_{S,mic} + 55,52} \quad \text{Ligning 3.32}$$

Om CMC for surfaktantet er kjent, kan man enkelt finne $m_{S,mic}$. Alternativt, om CMC er lav, vil $m_{S,mic} \approx m_S$, og man kan bruke total surfaktantkonsentrasjon.

$$\alpha = \frac{K_x^o \cdot m_S}{K_x^o \cdot m_S + 55,52} \quad \text{Ligning 3.33}$$

Forandringen i Y_2^o mot α representerer variasjonen i micellært miljø hvor additivet kan oppholde seg. Derfor er det ønskelig å nøyaktig modellere dette forholdet. En kombinasjon av *ligning 3.29* og *ligning 3.33* kan brukes sammen til å finne løsningen til K_x^o og $Y_{2,mic}^o$.

Dette gjøres ved å iterere K_x^o , i *ligning 3.33*, for at en lineær tilpasning av Y_2^o mot α skal ha skjæringspunkt med $y -$ aksen i $Y_{2,w}^o$. $Y_{2,mic}^o$ kan beregnes fra stigningsleddet etter at en passende K_x^o er funnet (ved iterasjon) [60].

I praksis finner man fra hver surfaktantkonsentrasjon, ekvivalent til hver α , en Y_2^o . Dette bestemmes ved å ekstrapolere til uendelig additivfortynning, Y_2^o , ved en minste kvadraters lineær tilpasning til eksperimentelle Y_2 som funksjon av additivkonsentrasjon.

Nå kan *ligning 3.33* brukes til å estimere K_x^o . Verdiene for Y_2^o for hver surfaktantkonsentrasjon og Y_2^o for «null surfaktantkonsentrasjon», $Y_{2,w}^o$, plottes mot α (ved bruk av *ligning 3.33*) ved å velge en vilkårlig $K_x^o -$ verdi. Deretter itereres K_x^o i *ligning 3.33* fram til en minste kvadraters lineær tilpasning til datapunktene Y_2^o mot α skjærer med $y -$ aksen lik den partielle molare egenskapen for additivet i rent vann, $Y_{2,w}^o$. $K_x^o -$ verdien er estimert når skjæringspunktet med $y -$ aksen er lik $Y_{2,w}^o$. Etter at K_x^o er estimert, kan

stigningstallet til den lineære tilpasningen til Y_2^o mot α brukes i *ligning 3.29/3.30* til å beregne $Y_{2,mic}^o$.

Spesifikt vil forholdet mellom partisjonskoeffisienten, K_x^o , og den isentropiske partielle molare kompressibiliteten for additiv ved uendelig fortykning, $K_{2,s}^o$, uttrykkes ekvivalent med *ligning 3.29* [23]:

$$K_{2,s}^o = K_{2,s,w}^o + \alpha \cdot (K_{2,s,mic}^o - K_{2,s,w}^o) = K_{2,s,w}^o + \left[\frac{K_x^o \cdot m_s}{K_x^o \cdot m_s + 55,52} \right] \cdot (K_{2,s,mic}^o - K_{2,s,w}^o)$$

Ligning 3.34

Tilsvarende forhold oppnås for det partielle molare volum ved uendelig additivfortyning:

$$V_2^o = V_{2,w}^o + \alpha \cdot (V_{2,mic}^o - V_{2,w}^o) = V_{2,w}^o + \left[\frac{K_x^o \cdot m_s}{K_x^o \cdot m_s + 55,52} \right] \cdot (V_{2,mic}^o - V_{2,w}^o)$$

Ligning 3.35

En fordel med å bruke standard forhold er at man får et felles referansegrunnlag. Additiv – additivinteraksjonene er ikke tilstede da additivet er uendelig fortynnet i den respektive fase. Under disse forholdene vil additiv oppføre seg som en probe og vil derfor ikke påvirke micellen signifikant fysiokjemisk [21, 60].

4 Resultat og diskusjon

Tetthet og lyd hastighet for NaC og for en ekvimolal blanding av NaC og NaDS er målt ved 25 °C og atmosfæretrykk for å undersøke systemenes micelleringsoppførsel. NaC er undersøkt i konsentrasjonsområdet 0,002 m til 0,2 m og det blandede surfaktantsystemet er undersøkt i konsentrasjonsområdet 0,001 m til 0,015 m. Løsningsseriene er fortyningsserier.

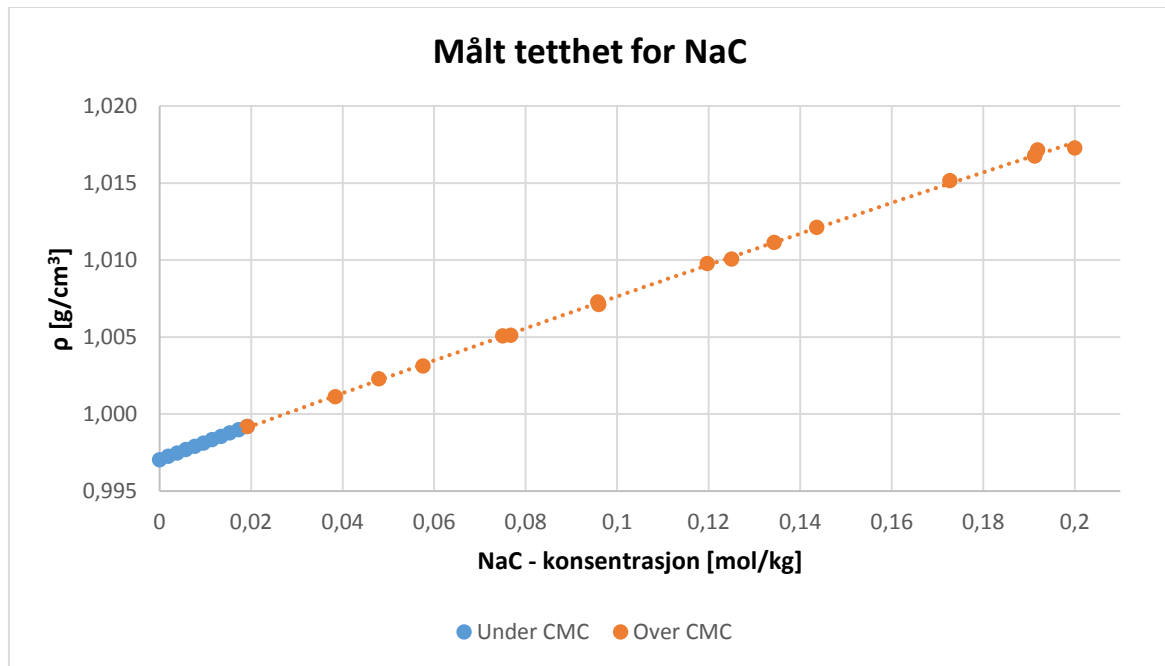
Videre er de termodynamiske egenskapene partielt molart volum og isentropisk partiell molar kompressibilitet undersøkt ved solubilisering av alkoholene 1 – pentanol og 1 – heksanol i micellær løsning i de nevnte surfaktantsystemene. Variasjonen i disse parameterne gir informasjon om den micellære fases innvirkning på alkoholsolubilisering og samspillet mellom dem.

Fordelingen av alkohol mellom micellær fase og vandig fase tallfestet ved partisjonskoeffisienten, K_x^o . Resultatene sammenlignes med andre surfaktantsystemer.

4.1 Micelledannelse i natriumkolasat

Tetthet og lydshastighet for natriumkolasat, NaC, er målt ved 25 °C og atmosfæretrykk i konsentrasjonsområdet 0,002 m til 0,2 m. Løsningene er en fortyningsserie, se *Appendiks A* for eksakte konsentrasjoner og måledata.

Når tetthet eller lydshastighet for surfaktanter i vann plottes mot konsentrasjon, observeres normalt et knekkpunkt [64]. Konsentrasjonen ved knekkpunktet kan tas som surfaktantsystemets CMC. Plott av tetthet for natriumkolasat viser ingen distinkt knekkpunkt, se *figur 4.1*.

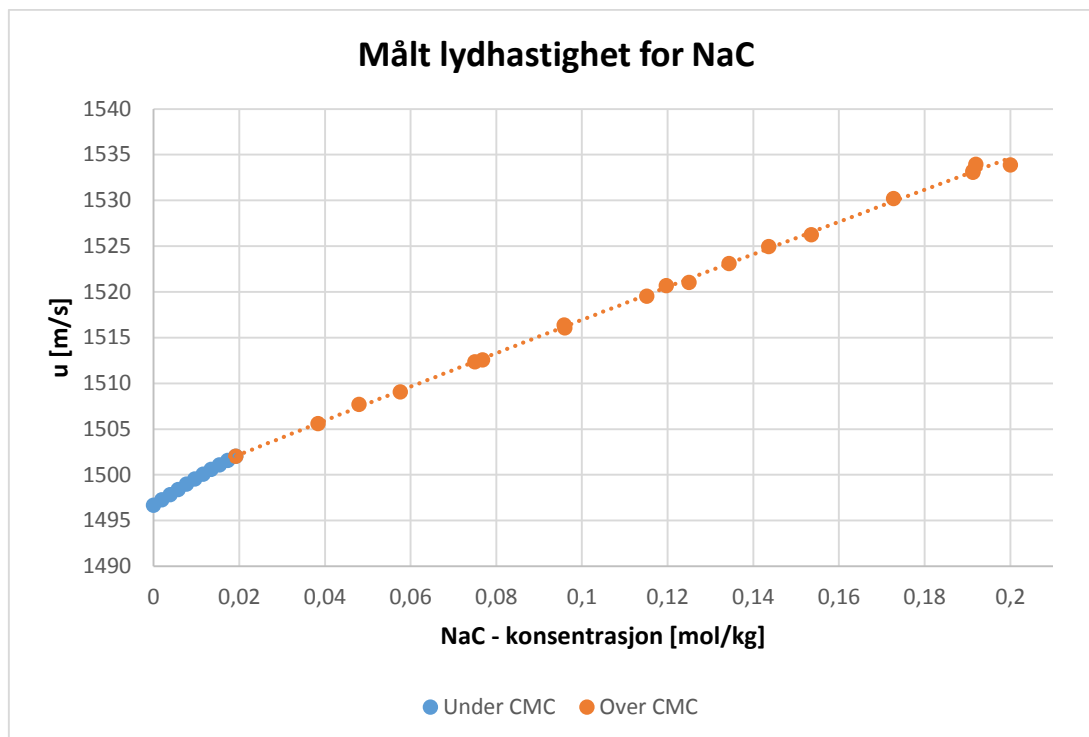


Figur 4.1: Plott av målt tetthet for vandig løsning av NaC mot konsentrasjonen.

Lydshastigheten mot konsentrasjonen for NaC er vist i *figur 4.2*. Her kan man se en begynnelse på en knekk i datapunktene ved en konsentrasjon på ca. 0,015 m. En regresjonslinje over og under knekkpunktet kan tilpasses ved hjelp av minste kvadraters metode. Under knekkpunktet tilpasses en lineær regresjon og over et andregradspolynom. Skjæringspunktet mellom regresjonslinjene antas å være den kritiske micellekonsentrasjonen. Krysningpunktet mellom regresjonene for lydshastighetsmålingene gir en CMC på 0,019 m, noe som er innenfor det typiske CMC – området rapportert for natriumkolasat på 4 – 20 mM [2].

Til sammenligning har natriumdeoksykolasat, NaDC, en CMC – verdi på 2 – 5 mM. NaC er mindre hydrofob enn NaDC, som er konsistent med den høyere CMC – verdien. [2]

Det rapporterte spennet i CMC – verdier for NaC kan tyde på at det ikke finnes en distinkt konsentrasjon hvor monomere assosieres til miceller. Mukerjee og Cardinal [8] foreslår at det heller er et utvidet konsentrasjonsområde hvor molekylært aggregasjonstill øker fra lave til høyere verdier.



Figur 4.2: Plott av målt lydhastighet for vandig løsning av NaC mot konsentrasjonen.

Partielt molart volum for additiv er definert i *ligning 3.7* og partiell molar kompressibilitet av *ligning 3.15*. De partielle molare volumene for NaC er beregnet ved hjelp av *ligning 3.8* og den isentropiske partielle molare kompressibiliteten er beregnet fra *ligning 3.16*. For å beregne partielle molare volum og isentropisk partiell molar kompressibilitet, må man vite hvordan tettheten og kompressibiliteten varierer med molalitet; $\left(\frac{\partial \rho}{\partial m}\right)$ og $\left(\frac{\partial \kappa_s}{\partial m}\right)$. Dette kan gjøres ved å tilpasse tetthets – og kompressibilitetsdata mot molalitet med et polynom ved minste kvadraters metode.

Under CMC ble det både for tetthet og kompressibilitet tilpasset lineære funksjoner, se *ligning 4.1* og *ligning 4.2*. Differansen mellom tilpasset regresjon og datapunkter er god, som forventet ved lave konsentrasjoner, og den ligger i størrelsesordenen $\pm 1 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$ for tetthet og $\pm 0,002 \cdot 10^{-4} \text{ bar}^{-1}$ for kompressibilitet.

$$\rho_{\text{Under CMC}} = 0,112393m + 0,997048 \quad \text{Ligning 4.1}$$

$$\kappa_{s\text{Under CMC}} = -22,405849m + 44,773 \quad \text{Ligning 4.2}$$

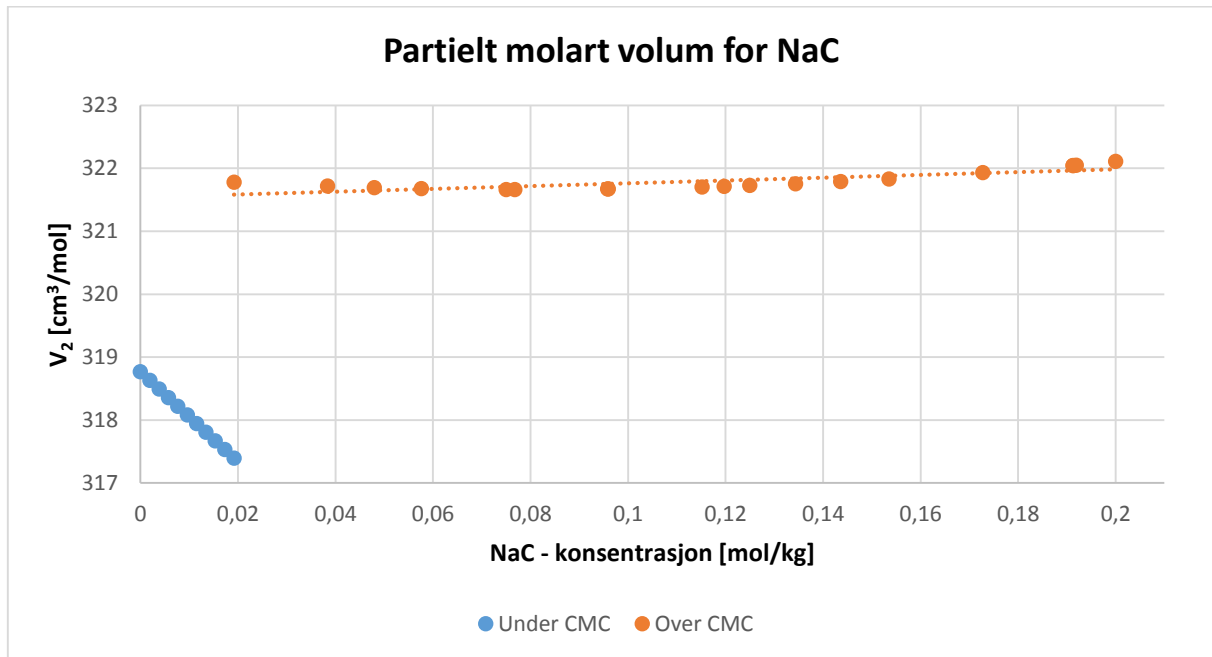
Over CMC ble det for både tetthet og kompressibilitet tilpasset andregradspolynom, se *ligning 4.3* og *ligning 4.4*. Differansen mellom regresjon og datapunkter ligger i størrelsesordenen $\pm 2 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$ for tetthet og $\pm 0,001 \cdot 10^{-4} \text{ bar}^{-1}$ for kompressibilitet.

Usikkerheten for tetthet og kurvetilpassning medfører en estimert feil i V_2 på $\pm 2 \text{ cm}^3/\text{mol}$ før CMC og $\pm 1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ etter CMC. Kurvetilpassningen til kompressibilitetsdata er god, men på grunn av høy usikkerhet i V_2 medfører dette en estimert feil i $K_{2,s}$ på $\pm 3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{mol} \cdot \text{bar}$ før CMC og $\pm 2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{mol} \cdot \text{bar}$ etter CMC, se *ligning 3.16*.

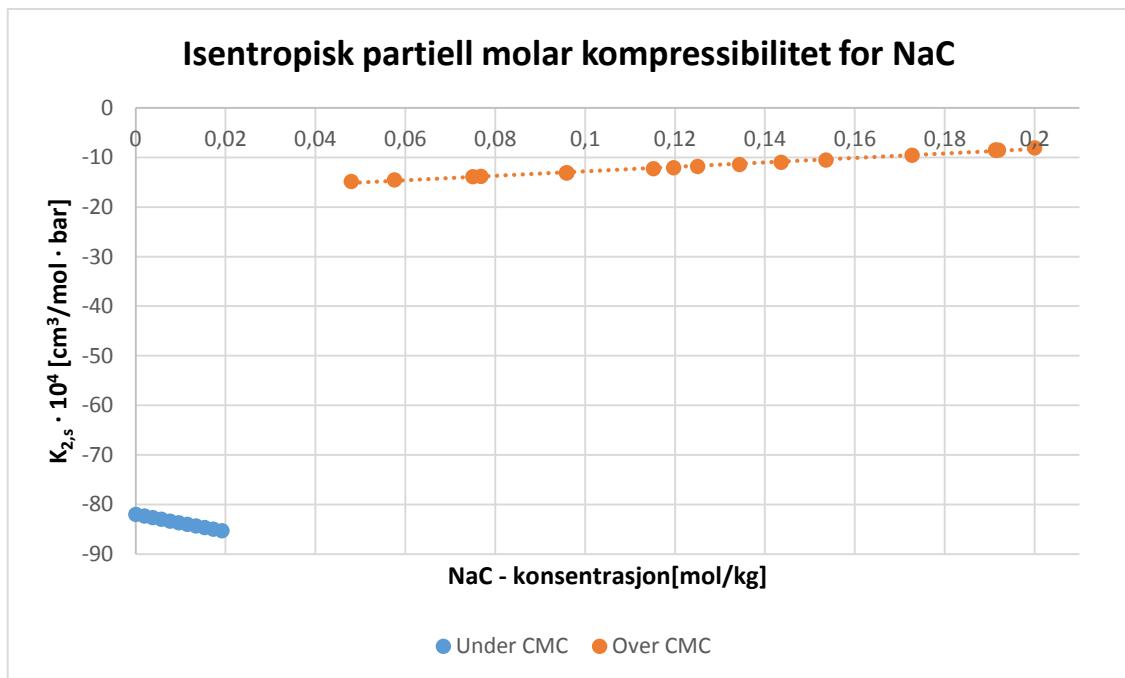
$$\rho_{\text{Over CMC}} = -0,03256m^2 + 0,10931m + 0,997067 \quad \text{Ligning 4.3}$$

$$\kappa_{s,\text{Over CMC}} = 6,5144m^2 - 15,952m + 44,653 \quad \text{Ligning 4.4}$$

Med disse kurvetilpasningene kan det partielle molare volum og isentropisk partiell molar kompressibilitet beregnes fra ligning 3.8 og ligning 3.16.



Figur 4.3: Plott av beregnet partielt molart volum, V_2 , for vandig løøsning av NaC mot konsentrasjonen.



Figur 4.4: Plott av beregnet isentropisk partiell molar kompressibilitet, $K_{2,s}$, for vandig løøsning av NaC mot konsentrasjonen.

Det partielle molare volumet og isentropisk partiell molar kompressibilitet for NaC er plottet mot konsentrasjon i *figur 4.3* og *figur 4.4*. Verdiene over og under CMC er ekstrapolert til uendelig fortykning og gitt i *tabell 4.1*. Der presenteres tilsvarende resultater for NaDC hentet fra Høiland et al. [65].

Tabell 4.1: Oversikt over standard partielt molart volum før og etter CMC og overføringsbidraget for det partielle molare volum fra vandig fase til micellær fase for vandig løsning av NaC og NaDC. Videre er standard isentropisk partiell molar kompressibilitet før og etter CMC og overføringsbidraget for den isentropiske partielle molare kompressibiliteten fra vandig fase til micellær fase for vandig løsning av NaC og NaDC presentert. Verdier for NaDC er hentet fra Høiland et al. [65].

	V_2^o [cm ³ /mol]	$V_{2(\text{før CMC})}^o$ [cm ³ /mol]	$V_{2(\text{etter CMC})}^o$ [cm ³ /mol]	$^*\Delta V_2^o$ [cm ³ /mol]
NaC	219 ± 2	319 ± 2	322 ± 1	3 ± 2
NaDC ^a	-	326 ± 2	327,2 ± 0,5	1,2
	$K_{2,s}^o \cdot 10^4$ [cm ³ /mol · bar]	$K_{2,s(\text{før CMC})}^o \cdot 10^4$ [cm ³ /mol · bar]	$K_{2,s(\text{etter CMC})}^o \cdot 10^4$ [cm ³ /mol · bar]	$^{**}\Delta K_{2,s}^o \cdot 10^4$ [cm ³ /mol · bar]
NaC	-76 ± 3	-82 ± 3	-17 ± 2	65 ± 3
NaDC ^a	-	-72,0	4,8	76,8

^a Høiland et al. [65]

* $\Delta V_2^o = V_{2(\text{etter CMC})}^o - V_{2(\text{før CMC})}^o$

** $\Delta K_{2,s}^o \cdot 10^4 = (K_{2,s(\text{etter CMC})}^o - K_{2,s(\text{før CMC})}^o) \cdot 10^4$

Det partielle molare volumet for solute ved uendelig fortykning vil være en sum av det indre volum og alle andre bidrag på grunn av solute – løsemiddelinteraksjoner [65].

$$V_2^o = V_2^o(\text{indre}) + V_2^o(\text{vekselvirkninger}) \quad \text{Ligning 4.5}$$

Vekselvirkningsdelen kan deles inn i flere bidrag om nødvendig. Hovedproblemet er imidlertid at det indre volumet normalt dominerer og på den måten maskerer vekselvirkningsdelen. Differensiering av *ligning 4.5* mot trykk gir den partielle molare kompressibiliteten:

$$K_2^o = K_2^o(\text{indre}) + K_2^o(\text{vekselvirkninger}) \quad \text{Ligning 4.6}$$

Den partielle molare kompressibiliteten for den indre delen i *ligning 4.6* er solutemolekylets kompressibilitet i seg selv, og det er derfor sannsynligvis flere størrelsesordener mindre enn vekselvirkningsdelen. Vekselvirkningsdelen i *ligning 4.6* vil i hovedsak utgjøre kompressibiliteten til hydrasjonslaget for monomerene og kompressibiliteten av aggregatet over CMC.

Det partielle molare volumet og den isentropiske partielle molare kompressibiliteten for monomerer i vandig løsning av NaC avtar signifikant med økende NaC – konsentrasjon. For enkle 1:1 elektrolytter er konsentrasjonsavhengigheten betydelig mindre. Det partielle molare volumet for NaCl avtar med mindre enn 0,2 cm³/mol fra uendelig fortykning til 0,01 m. [66]. Den observerte reduksjonen i V_2 og $K_{2,s}$ for kolat skyldes sannsynligvis vekselvirkninger mellom kolatmolekyler selv ved lave konsentrasjoner.

Den partielle molare kompressibiliteten for NaC er antatt å være mindre kompressibel i monomertilstand enn i micelleform. Dette gjelder generelt for ioniske surfaktanter i vann [64]. Under CMC har NaC negative partielle molare kompressibiliteter. Det samme gjelder for NaDC og NaDS [65]. Resultatene viser at NaC har en partiell molart kompressibilitet på - 82 ·

$10^{-4} \text{ cm}^3/\text{mol} \cdot \text{bar}$ under CMC, sammenlignet med NaDC på $-72,0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{mol} \cdot \text{bar}$, se tabell 4.1. Dette syntes å reflektere forskjellen i gallesaltenes struktur hvor NaC har en OH – gruppe mer enn NaDC. NaC er mer hydrofil og vil dermed være mindre kompressibel.

Klassiske surfaktanter som NaDS og natriumkarboksylater har en signifikant økning i partielt molart volum ved micellering [67]. Det observeres ikke for NaC, hvor forandringen er liten, på $3 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Til sammenligning har NaDC en forandring på $1,2 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Begge verdiene er omtrentlig det samme som usikkerheten i parameteren.

Den partielle molare kompressibiliteten øker signifikant ved micellering for NaC, $\Delta K_{2,s}^o = 65 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{mol} \cdot \text{bar}$. For NaDC er $\Delta K_{2,s}^o = 76,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{mol} \cdot \text{bar}$. Dette er signifikant lavere enn hva som er rapportert for klassiske surfaktanter, hvor NaDS har en $\Delta K_{2,s}^o = 151,9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{mol} \cdot \text{bar}$ [65]. Forskjellen kommer sannsynligvis på grunn av strukturelle forskjeller i surfaktantmolekyler og miceller og micellenes aggregasjonstall. Den store økningen i kompressibilitet for klassiske surfaktanter skyldes at micellens indre ligner flytende hydrokarbon, som er relativt lett kompressibelt. Gallesaltenes rigide micellære struktur vil være mindre kompressibel.

Den partielle molare kompressibiliteten for et surfaktant over CMC kan deles inn i tre bidrag:

$$K_2(\text{surf}) = K_2(\text{mic}) + K_2(\text{hode}) + K_2(\text{fri}) \quad \text{Ligning 4.7}$$

Hvor $K_2(\text{mic})$ er kompressibilitetsbidraget fra micellens indre del, $K_2(\text{hode})$ er bidraget fra hodegruppen og $K_2(\text{fri})$ er bidraget fra frie ioner i løsning, for eksempel Na^+ og negative kationer.

For klassiske surfaktanter som NaDS, vil en relativt stor andel (65%) Na^+ – ioner være assosiert til micellens hodegruppeområde [68, 69]. Dette øker den partielle molare kompressibiliteten merkbart fordi frie Na^+ – ioner fjernes fra deres vandige omgivelser og assosieres til det micellære aggregatet. Disse Na^+ – ionene fører til at ladningen på micelleoverflaten skjermes, elektrostriksjonseffekten reduseres signifikant og kompressibiliteten burde øke. Når micellen dannes, vil den hydrofobe delen av molekylet miste det hydrofobe hydrasjonslaget og vil i stor grad oppholde seg i et hydrofobt miljø, som for klassiske surfaktanter ligner hydrokarbon i væskeform. Dette vil også øke kompressibiliteten.

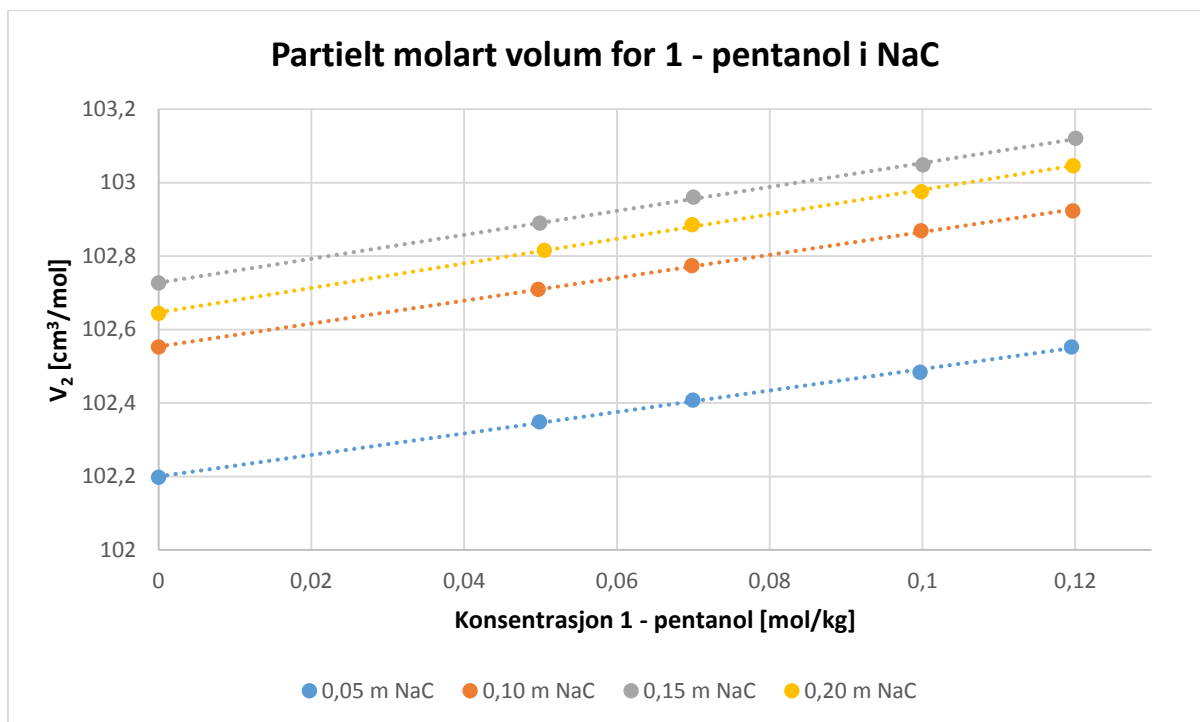
Den partielle molare kompressibiliteten for NaC og NaDC i micelleform lav sammenlignet med (klassiske surfaktanter som) NaDS, med henholdsvis verdier på $-17 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{mol} \cdot \text{bar}$ og $4,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{mol} \cdot \text{bar}$ mot $99,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{mol} \cdot \text{bar}$ [65]. Det er to effekter som kan forklare de to gallesaltenes lave kompressibilitet i aggregattilstand. For det første, om få (eller nesten ingen) motioner er assosiert til kolataggregater [70], vil elektrostriksjonseffekten være omtrent den samme før og etter aggregering. Det vil dermed ikke være noen endring fra Na^+ – ioner eller skjerming av ladningen på kolatmolekylet. For det andre, om kolataggregater kun inneholder få monomerer i en struktur med ryggradene mot hverandre, vil kun en side av kolatmolekylet være fjernet fra kontakt med vann. Hydroksylgruppene vil fortsatt være hydrert, og forandringen i partiell molar kompressibilitet ved aggregering vil være mindre markert enn for klassiske surfaktanter hvor hele den hydrofobe delen er skjermet fra vann. Den lave kompressibiliteten til kolataggregatene i vann støtter argumentene for at NaC har lavt aggregasjonstall [2] og lite eller ingen motionebinding til aggregatene [70].

Forskjellen i partiell molar kompressibilitet mellom NaC og NaDC i micelleform kan forklares ved at NaC har en ekstra OH – gruppe og er i utgangspunktet mer hydrofil enn det NaDC er. Dermed vil kompressibilitetsforandringen være enda mindre for NaC enn for NaDC, da NaC – monomerer i utgangspunktet har en mindre hydrasjonslag.

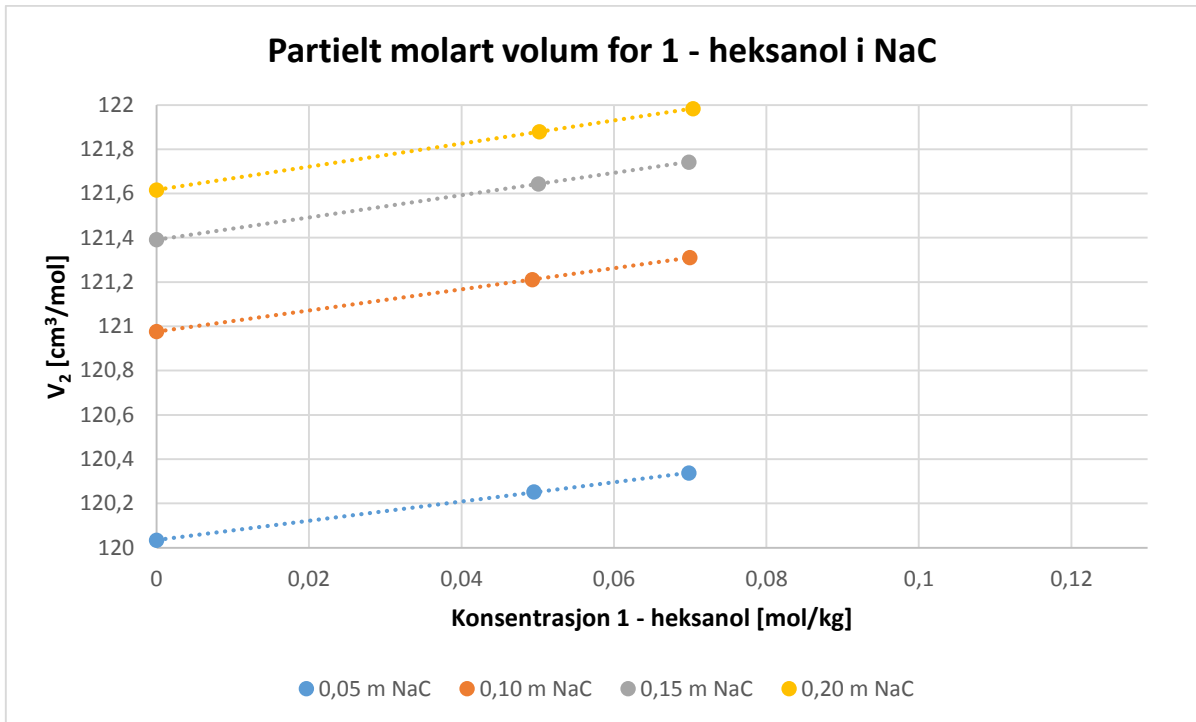
4.2 Effekten av alkoholsolubilisering på termodynamiske egenskaper i NaC

Solubilisatene, 1 – pentanol og 1 – heksanol, er tilsatt vandig løsning av NaC. Det partielle molare volum og den isentropiske partielle molare kompressibiliteten er beregnet fra tetthets – og lydshastighetsmålinger. Resultatene er presentert i *figur 4.5 – 4.8*. Figurene viser at for hver NaC – konsentrasjon er det linearitet mellom det partielle molare volum og den isentropiske partielle molare kompressibiliteten som funksjon av konsentrasjonen.

Med økende alkoholkonsentrasjon i vandig løsning av natriumkodat vil det partielle molare volumet til alkoholene 1 – pentanol og 1 – heksanol øke nesten lineært, som vist i *figur 4.5* og *figur 4.6*.

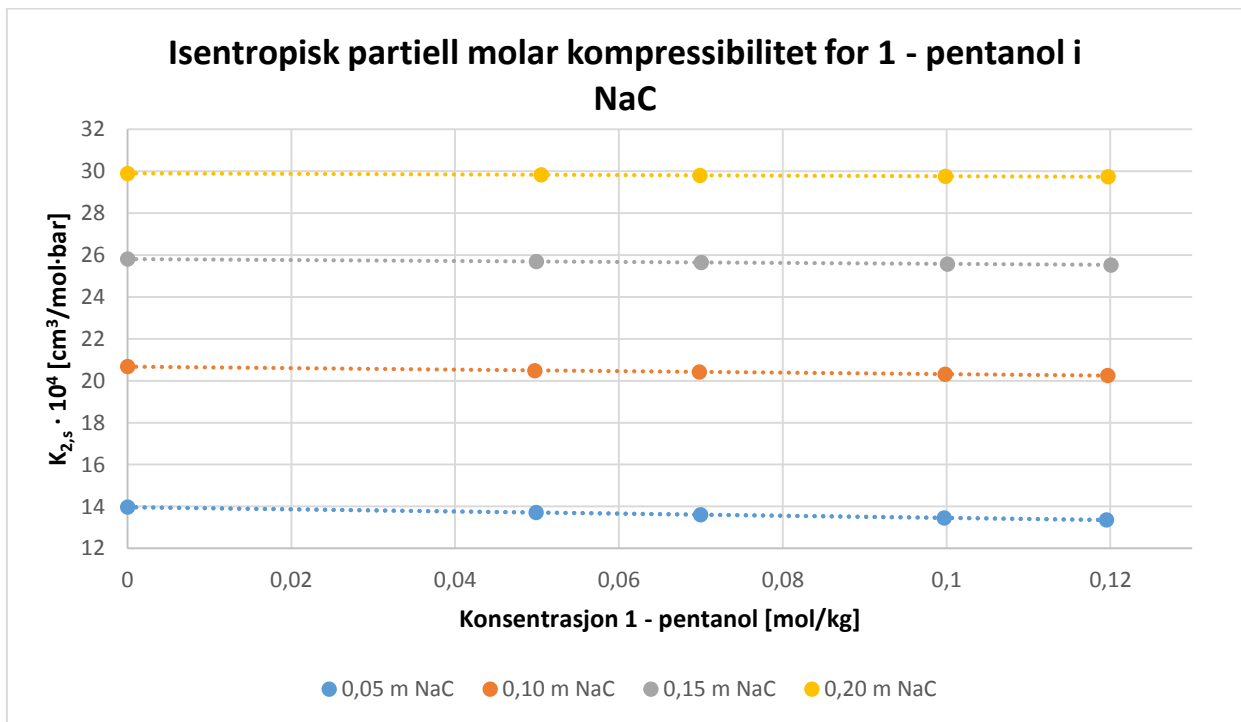


Figur 4.5: Graf av V_2 , det partielle molare volumet, mot konsentrasjonen for 1 - pentanol i vandig løsning av NaC.

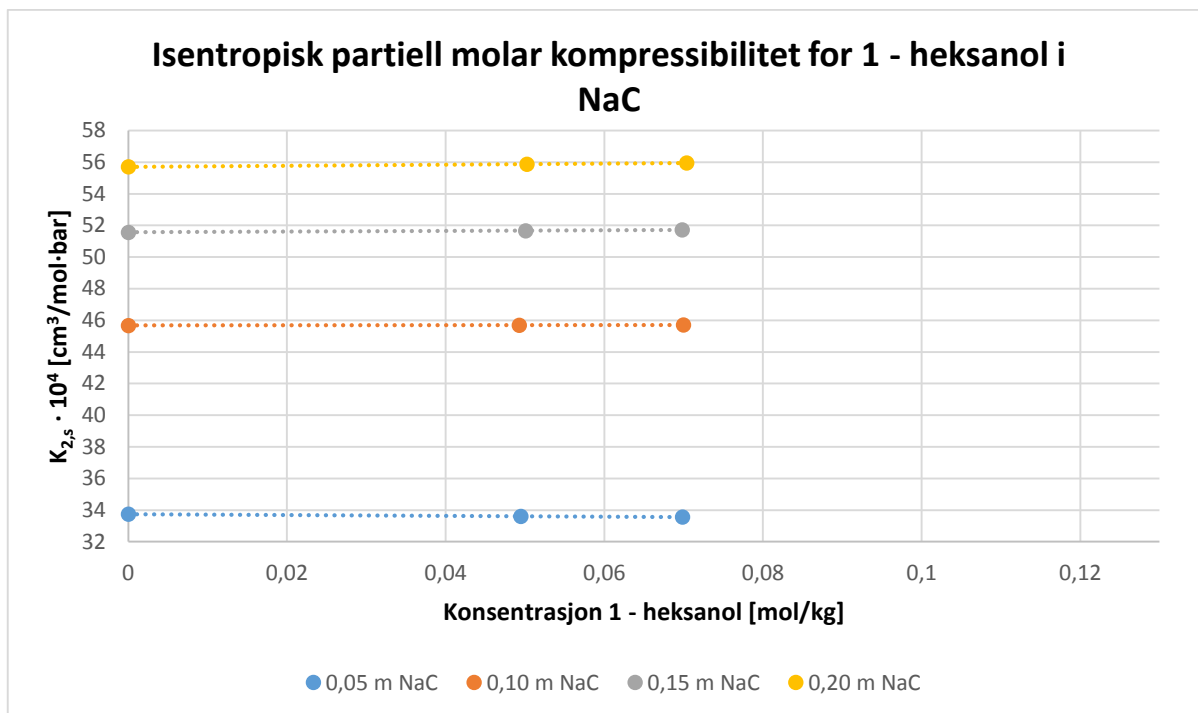


Figur 4.6: Graf av V_2 , det partielle molare volumet, mot konsentrasjonen for 1- heksanol i vandig løøsning av NaC.

Med økende alkoholkonsentrasjon i vandig løøsning av natriumkodat vil den isentropiske partielle molare kompressibiliteten til alkoholene 1 – pentanol og 1 – heksanol holde seg omtrentlig konstant, som vist i figur 4.7 og figur 4.8. Legg merke til at det er en positiv isentropisk partiell molar kompressibilitet for begge alkoholer i NaC.



Figur 4.7: Graf av $K_{2,s}$, isentropisk partiell molar kompressibilitet, mot konsentrasjon for 1 - pentanol i vandig løøsning av NaC.



Figur 4.8: Graf av $K_{2,s}$, isentropisk partiell molar kompressibilitet, mot konsentrasjon for 1 - heksanol i vandig løsnning av NaCl.

En kan finne det partielle molare volumet og den isentropiske partielle molare kompressibiliteten ved standard betingelse, uendelig alkoholfortynning, V_2^o og $K_{2,s}^o$, ved å ekstrapolere i figur 4.5 – 4.8. Resultatene er gitt i tabell 4.2.

Tabell 4.2: Tabellen viser en oversikt over standard partielt molart volum og isentropisk partiell molar kompressibilitet ved forskjellige konsentrasjoner av NaCl for alkoholene 1 – pentanol og 1 – heksanol.

$\approx m_1$ [mol/kg]	V_2^o [cm ³ /mol]		$K_{2,s}^o \cdot 10^4$ [cm ³ /mol · bar]	
	1 - pentanol	1 - heksanol	1 - pentanol	1 - heksanol
0	102,68 ^a	118,65 ^a	2,4 ^a	0,5 ^a
0,05	102,2	120,0	14,0	33,7
0,10	102,6	121,0	20,7	45,7
0,15	102,7	121,4	25,8	51,6
0,20	102,6	121,6	29,9	55,7
	± 0,5	± 0,5	± 0,3	± 0,3

^a Høiland et al. [18]

Tabell 4.2 viser at det partielle molare volumet og den isentropiske partielle molare kompressibiliteten ved uendelig alkoholfortynning øker med økende surfaktantkonsentrasjon. Dette skyldes at jo høyere surfaktantkonsentrasjon, jo større fraksjon solubilisat er i micelfase. Dette kan kvantifiseres ved ligning 3.33, hvor en økende surfaktantkonsentrasjon, m_s , øker fraksjonen solubilisat i micelfase, α .

Forandringen i Y_2^o , her V_2^o og $K_{2,s}^o$, mot α representerer variasjonen i micellært miljø for solubilisatet. En kombinasjon av ligning 3.29 og ligning 3.33 kan brukes til å finne løsningen på partisjonskoeffisienten, K_x^o , fordelingen av solubilisat mellom micellær og vandig fase, og $Y_{2,mic}^o$, standard partiell molar egenskap for solubilisat i micellen. Dette oppnås ved å iterere

K_x^o i ligning 3.33 slik at en lineær modell for Y_2^o mot α krysser verdien for $Y_{2,w}^o$ på y – akse. Itereringen er forklart i detalj under kapittel 3.3 **Termodynamisk modell for behandling av solubilisering** på side 26.

Forholdet mellom fraksjonen solubilisat i micelfase, α , surfaktantkonsentrasjonen, m_s , og partisjonskoeffisienten, K_x^o , kan uttrykkes etter ligning 3.33:

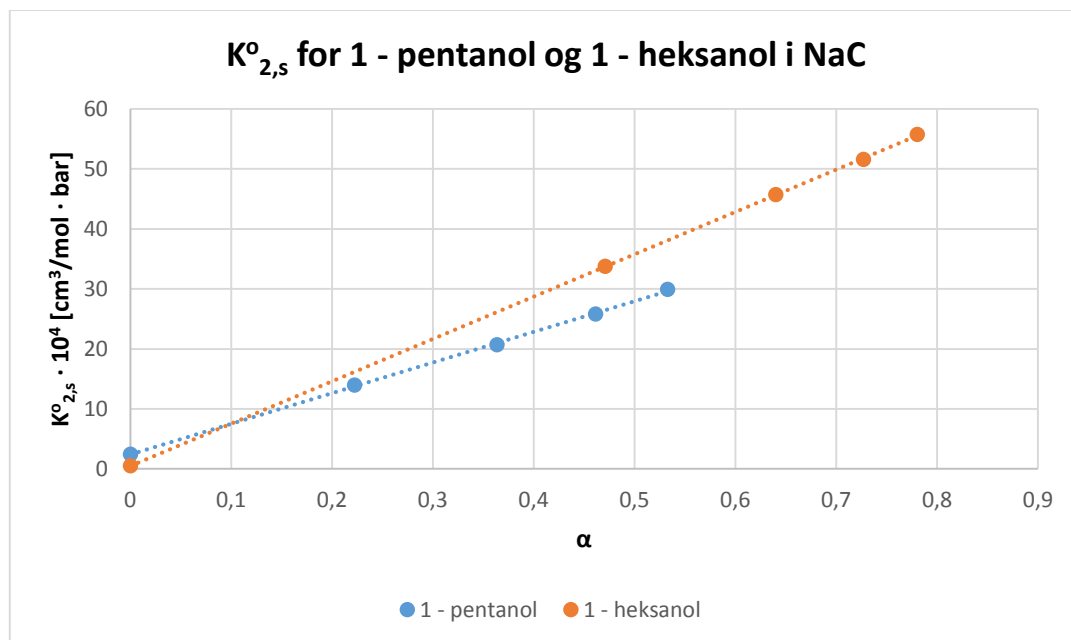
$$\alpha = \frac{K_x^o \cdot m_s}{K_x^o \cdot m_s + 55,52} \quad \text{Ligning 3.33}$$

Stigningstallet til den lineære ligningen i Y_2^o mot α , vist som $(Y_{2,mic}^o - Y_{2,w}^o)$ i ligning 3.29 brukes til å beregne $Y_{2,mic}^o$.

$$Y_2^o = Y_{2,w}^o + \alpha(Y_{2,mic}^o - Y_{2,w}^o) \quad \text{Ligning 3.29}$$

I tabell 4.2 ser en at variasjonen i V_2^o mot surfaktantkonsentrasjon er liten i forhold til usikkerheten i parameteren. For $K_{2,s}^o$ derimot, er det en signifikant økning. Dette gjør at beregning av K_x^o blir mer nøyaktig fra $K_{2,s}^o$. K_x^o – verdien itereres derfor fra $K_{2,s}^o$ – data. Skjæringspunktet med y – akse er angitt litteraturverdien for $K_{2,s,w}^o$. På denne måten hentes $\Delta K_{2,s}^o$ fra stigningstallet til den lineære ligningen, og $K_{2,s,mic}^o$ kan beregnes. Videre settes K_x^o – verdien beregnet fra $K_{2,s}^o$ inn i ligning 3.33 for tilpasning til standard partielt molart volum. Skjæringspunktet med y – akse er angitt litteraturverdien for $V_{2,w}^o$. ΔV_2^o hentes fra stigningstallet til den lineære ligningen, og $V_{2,mic}^o$ kan beregnes.

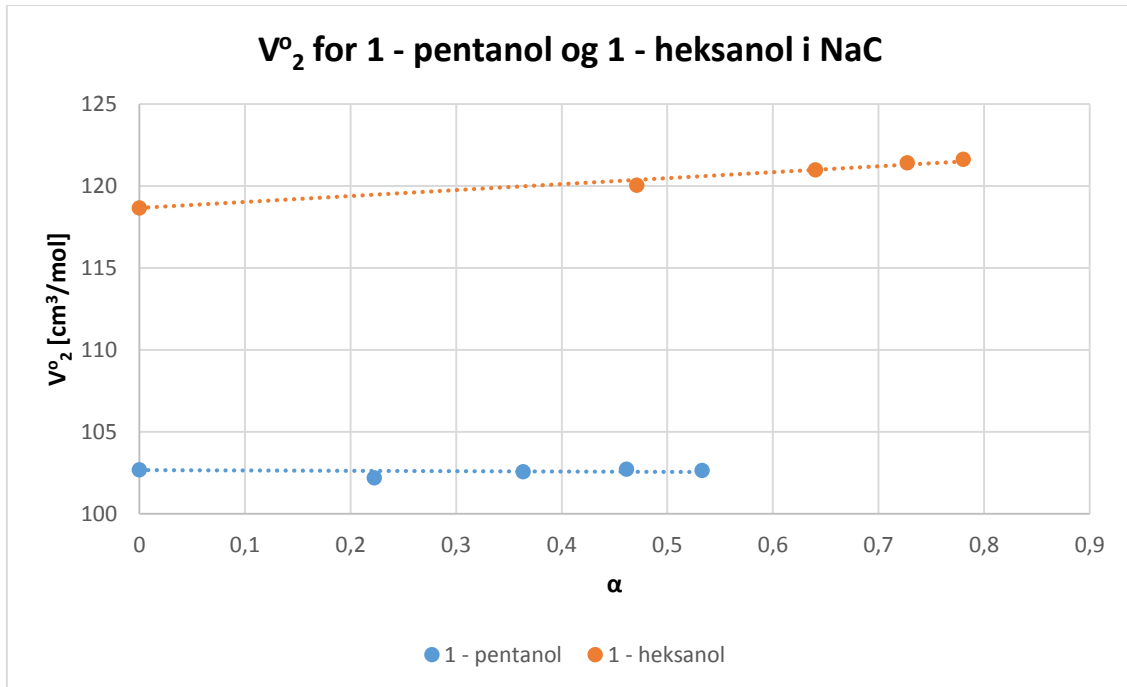
Kurvetilpasning for $K_{2,s}^o$ med iterering av K_x^o til ligning 3.33 er vist i figur 4.9.



Figur 4.9: $K_{2,s}^o$, standard isentropisk partiell molar kompressibilitet, for alkoholene 1 - pentanol og 1 - heksanol ved uendelig fortynning i vandig, micellær løsning av natriumkolat mot α , fraksjonen alkohol i micellær fase.

Figur 4.9 viser standard isentropisk partiell molar kompressibilitet for 1 – pentanol og 1 – heksanol i vandig, micellær løsning av natriumkolat mot α , fraksjonen alkohol i micellær fase

etter iterasjonene fra *ligning 3.33*. Resultatene indikerer at økt solubilisering av alkoholer er knyttet til en økning i isentropisk partiell molar kompressibilitet ved uendelig fortynning. Det samme gjelder for partielt molart volum ved uendelig fortynning for 1 – pentanol og 1 – heksanol. 1 – pentanol er viser svak nedgang, men er positiv innenfor usikkerhetsintervallet. Se *figur 4.10*.



Figur 4.10: V_2^o , standard partielt molart volum, for 1 - pentanol og 1 - heksanol ved uendelig fortynning i vandig, micellær løsning av NaC mot α , fraksjonen alkohol i micellær fase.

I *figur 4.9* er den lineære modellen for $K_{2,s}^o$ godt tilpasset datapunktene. V_2^o i *figur 4.10* er forventet å ha samme egenskaper, men den lineære trenden er mest sannsynlig maskert av den relativt store usikkerheten i parameteren.

Ved å gradvis øke surfaktantkonsentrasjonen ved en bestemt alkoholkonsentrasjon, altså ved å bevege seg fra venstre til høyre i *figur 4.9* og *figur 4.10*, får man en kontinuerlig overføring av alkohol inn i den micellære pseudofase [60]. Ved tilsats av surfaktant over CMC dannes flere eller større miceller, og solubiliseringsevnen til systemet øker. Ifølge *ligning 3.27* vil bidraget fra $Y_{2,mic}^o$ dominere mer og mer over bidraget fra $Y_{2,w}^o$ for den generelle partielle molare egenskapen til additiv Y_2^o .

Ved å bevege seg i motsatt retning, med minkende α , vil den micellære pseudofasen plutselig forsvinne ved skjæringspunktet på y – aksen, ettersom det ternære systemet transformeres til et korresponderende binært alkohol – vannsystem, $Y_{2,w}^o$.

Standard partielle molare egenskaper for overføringen av alkohol fra vandig fase til micellær pseudofase, ΔV_2^o og $\Delta K_{2,s}^o$, hentes fra stigningstallet til regresjonsmodellen for $V_2^o/K_{2,s}^o$ mot α . Solubilisatets partielle molare egenskap i micellen, $Y_{2,mic}^o$, kan beregnes fra *ligning 3.30*. Resultatene er presentert i *tabell 4.3*.

Tabell 4.3: Tabellen viser en oversikt over standard partielle molare egenskaper for overføringen av alkoholene 1 – pentanol og 1 – heksanol i NaC fra vandig fase til micellær pseudofase, standard partielle molare egenskaper for alkoholene i micellefase og alkoholenes partisjonskoeffisient i NaC.

	1 - pentanol	1- heksanol
$V_{2,w}^0$ [cm ³ /mol]	102,68 ^a	118,65 ^a
ΔV_2^0 [cm ³ /mol]	-0,2	3,7
$V_{2,mic}^0$ [cm ³ /mol]	102,5	122,3
	± 0,5	± 0,5
$K_{2,s,w}^0 \cdot 10^4$ [cm ³ /mol · bar]	2,4 ^a	0,5 ^a
$\Delta K_{2,s}^0 \cdot 10^4$ [cm ³ /mol · bar]	51,1	70,5
$K_{2,s,mic}^0 \cdot 10^4$ [cm ³ /mol · bar]	53,5	71,0
	± 0,3	± 0,3
K_x^0	330 ± 50	1030 ± 50

^a Høiland et al. [18]

K_x^0 er estimert til 330 ± 50 for 1 – pentanol og 1030 ± 50 for 1 – heksanol i NaC. Tabell 4.3 viser at overføringsbidragene er positive, som er en generell observasjon for overføring av alkoholer fra rent vann til micellær pseudofase for klassiske surfaktanter [18]. For 1 – pentanol er $\Delta V_2^0 = -0,2$ cm³/mol, men er dette innenfor usikkerhetsintervallet på ± 0,5 cm³/mol. Den økende partielle molare kompressibiliteten skyldes dehydrering av alkoholmolekyler ved overføringen fra vandig fase til micellefase. Hydrogenbåndnettverket ødelegges mellom vannmolekylene i løsningsmiljøet i overføringen fra vandig til micellær fase. Gitterstrukturen av vann rundt alkoholmolekylet i vandig fase begrenser alkoholet volum [71], og kan antas å være inkompressibelt sammenlignet med hva det ville vært i et upolart løsningsmiljø. I overføringen fra vandig til micellær fase øker alkoholmolekylene volum. Overføringsbidraget for 1 – heksanol er signifikant og tyder på en forandring i det omkringliggende miljøet i overgangen mellom de to fasene. Når alkoholet solubiliseres i miceller, har de mindre kontakt med vann, og det micellære miljøet gir mer favoriserbare forhold med høyere grad av bevegelsesfrihet. Med andre ord vil miljøet i micellær pseudofase for NaC være forskjellig fra miljøet i rent vann. For 1 – pentanol er overføringsbidraget lite, og mindre en parameterens usikkerhet.

Tabell 4.4: Tabellen viser en oversikt over micellær isentropisk partiell molar kompressibilitet for surfaktantene NaC, NaDC og NaDS og standard isentropisk partiell molar kompressibilitet ved uendelig fortykning for de solubiliserte alkoholene 1 – pentanol og 1 – heksanol i micellær løsning av NaC, NaDC og NaDS.

		NaC	NaDC ^a	NaDS ^b
$K_{2,s(\text{etter CMC})}^0 \cdot 10^4$ [cm ³ /mol · bar]		-17 ± 2	4,8	99,2
$K_{2,s,mic}^0 \cdot 10^4$ [cm ³ /mol · bar]	1 - pentanol	53,5 ± 0,3	-	67,5
	1 - heksanol	71,0 ± 0,3	92,4	81,4

^a Høiland et al. [65]

^b Høiland et al. [18]

De micellære isentropiske partielle molare kompressibilitetene ved uendelig fortykning for surfaktantene NaC, NaDC og NaDS og standard isentropisk partiell molar kompressibilitet

ved uendelig fortyning for de solubiliserte alkoholene 1 – pentanol og 1 – heksanol i micellær løsning av NaC, NaDC og NaDS er presentert i *tabell 4.4*.

Siden dette er primæralkoholer, vil de sannsynligvis solubiliseres parallelt med surfaktantmolekylene i micellen med den polare OH – gruppen mot vannfasen. For klassiske surfaktanter som NaDS, vil denne solubiliseringsstrukturen føre til at den isentropiske partielle molare kompressibiliteten for solubilisert alkohol ikke er langt unna micellær isentropisk partiell molar kompressibilitet for surfaktantmolekylene. Verdien vil være litt mindre for alkoholene siden den hydrofobe halen er kortere enn NaDS hydrofobe hale [65]. *Tabell 4.4* viser at verdiene er som forventet i nærheten av hverandre.

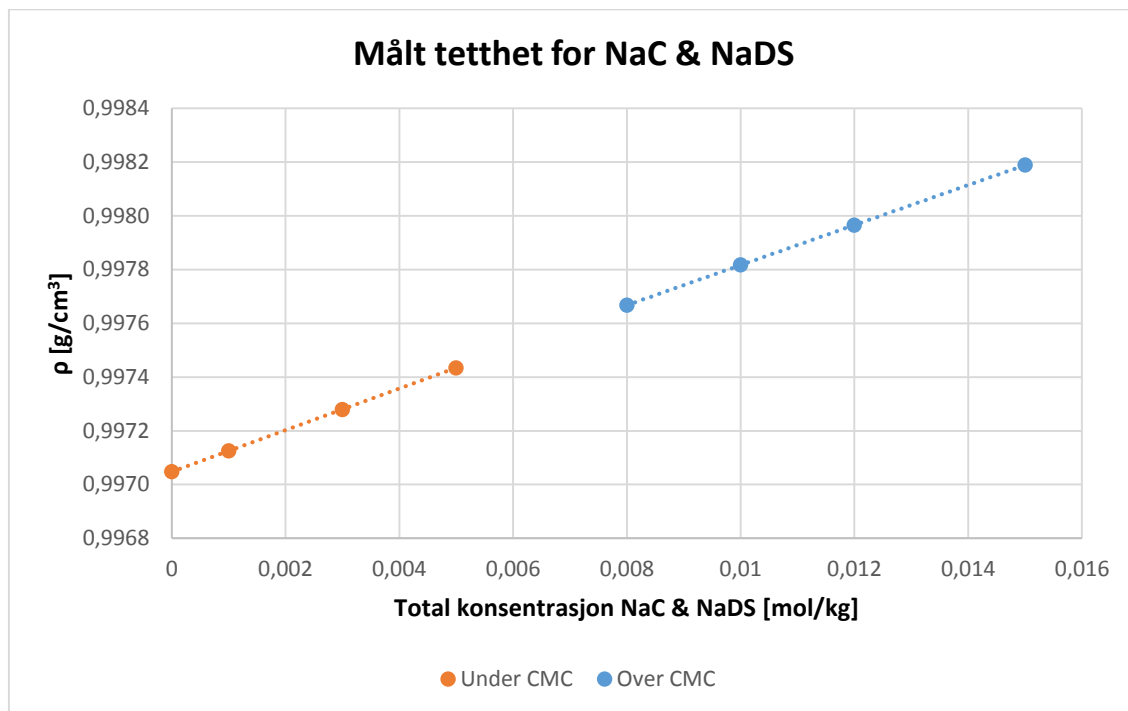
Det samme bør observeres for 1 – pentanol og 1 – heksanol solubilisert i NaC, men her er den micellære isentropiske molare kompressibiliteten for NaC i utgangspunktet lav, på $-17 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{mol} \cdot \text{bar}$. Siden aggregatene består av alkohol mellom NaC – molekyler, vil den isentropiske partielle molare kompressibiliteten være et mål på hvor enkelt det er å komprimere kolatmolekylene rundt alkoholet. I ren NaC vil den micellære isentropiske partielle molare kompressibiliteten være et mål på hvor enkelt kolatmolekylene kan komprimeres. Resultatene viser at når 1 – pentanol solubiliseres i NaC øker kompressibiliteten til kolatmolekylene med en faktor på 4, mens det for 1 – heksanol solubilisert i NaC øker med en faktor på 5.

Det er sannsynlig at den partielle molare kompressibiliteten til alkoholmolekylene er et mål på kompressibiliteten av den indre delen av aggregatet, se *ligning 4.6*, og at den kan sammenlignes med vanlige sfæriske miceller. 1 – pentanol og 1 – heksanols partielle molare kompressibilitet i micellen er i samme område som for NaDS, se *tabell 4.4*. Det er også mulig at når alkohol tilsettes, øker aggregasjonstallet til NaC.

4.3 Micelledannelse i et blandet surfaktantsystem av NaC og NaDS

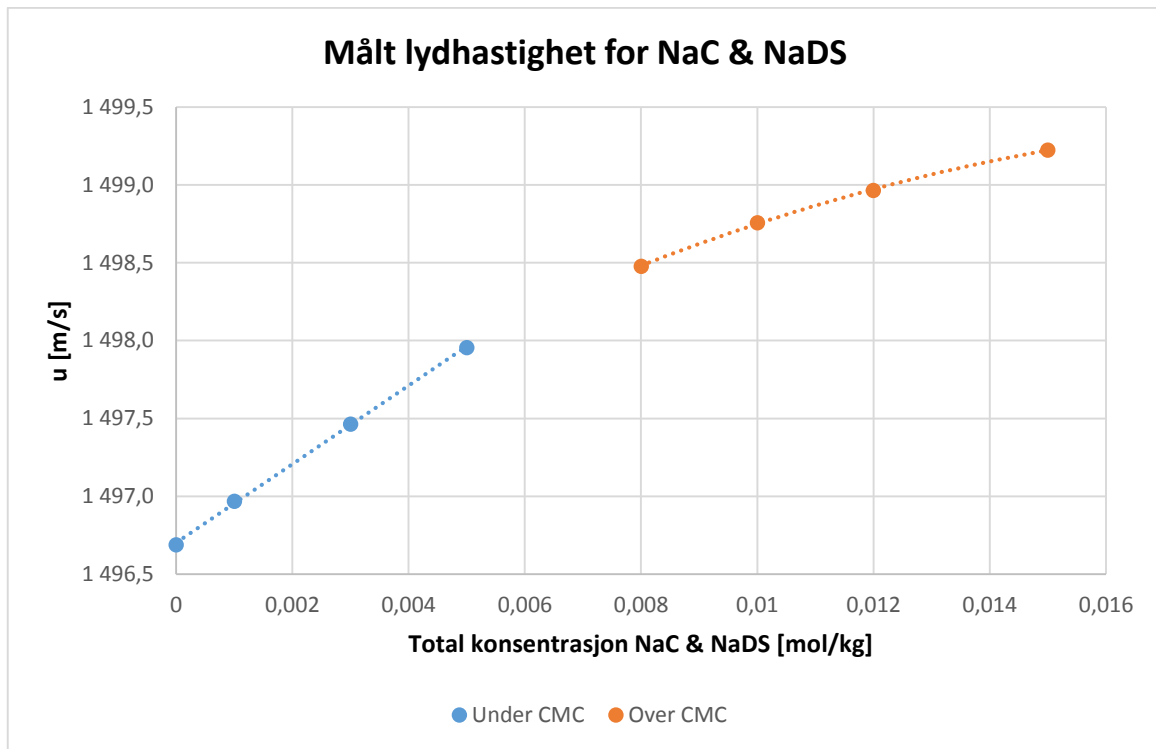
Tetthet og lydshastighet for en ekvimolal blanding av NaC og NaDS er målt ved 25 °C og atmosfæretrykk i konsentrasjonsområdet 0,001 m til 0,015 m. Løsningene er en fortyningsserie. Eksakte konsentrasjoner er oppgitt i *Appendiks C*.

Som for det rene systemet av vandig NaC viser ikke et plott av tetthet mot molal konsentrasjon noe distinkt knekkpunkt for vandig løsning av det blandede systemet av NaC og NaDS, se *figur 4.11*.



Figur 4.11: Plott av målt tetthet for vandig løsning av det blandede systemet NaC og NaDS mot konsentrasjon.

Lydshastigheten mot molal konsentrasjonen for det blandede systemet er presentert i *figur 4.12*. En begynnelse på en knekk i datapunktene observeres ved en konsentrasjon på ca. 0,005 m.



Figur 4.12: Plott av målt lyd hastighet for vandig løsning av det blandede systemet av NaC og NaDS mot konsentrasjon.

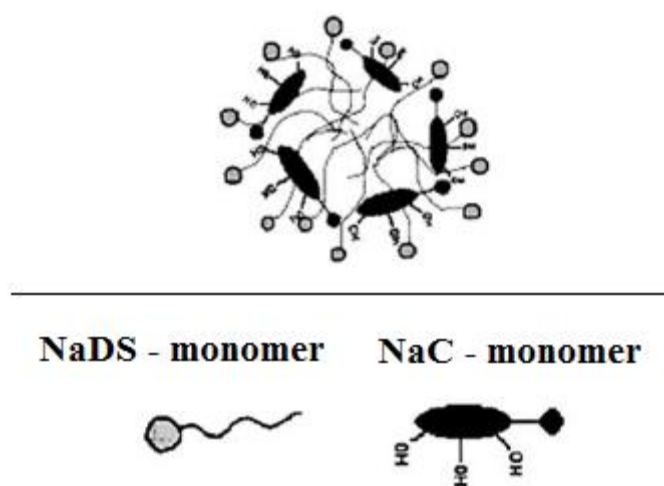
En regresjonslinje over og under knekkpunktet kan tilpasses ved minste kvadraters metode. Under knekkpunktet tilpasses en lineær regresjon, og over et andregradspolynom. Skjæringspunktet mellom regresjonslinjene antas å være den kritiske micellekonsentrasjonen for det blandede systemet. Skjæringspunktet mellom regresjonslinjene for tetthetsmålingene gir en CMC på 0,0086 m. Lyd hastighetsmålingene gir en CMC på 0,0055 m. Til sammenligning har Felipe et al. [72] funnet en CMC – verdi på 6,9 mM (total surfaktantkonsentrasjon), mens Schweitzer et al. [73] har funnet en CMC – verdi på $4,3 \pm 1$ mM (total surfaktantkonsentrasjon).

En total surfaktantkonsentrasjon i det blandede systemet på 0,0086 m gir en relativ NaDS – konsentrasjon på 0,0043 m. Det betyr at for det blandede systemet skjer det en assosiering av NaDS – monomerer ved en lavere konsentrasjon enn for ren NaDS som har en CMC på 0,008 M [74]. Det syntes å være en synergieffekt hvor ekvimolal blanding av NaC og NaDS vil gi en lavere CMC enn hva systemene har hver for seg.

En blanding av to like surfaktanttyper, i dette tilfellet to anioniske surfaktanter, vil normalt ikke gi synergieffekter da det ikke oppstår spesifikke interaksjoner mellom monomerene i den blandede micellen [33, 34]. Isaaq et al. [75] mener likevel at blandingen av NaC og NaDS er interessant fordi de rene surfaktantenes micelletyper og egenskaper er såpass forskjellige. NaDS danner sfæriske miceller hvor micellekjernen er hydrofob, og micellens utside er ladet. Forfatterne mener NaC danner spiralformede, inverterte miceller med den hydrofobe delen på utsiden og den hydrofile delen innover. Dermed vil en blanding av NaC og NaDS danne et micellært system med miceller som både er hydrofobe og hydrofile ut mot den vandige fasen og solubilisat. Dette gjør at det micellære systemet kan brukes til å løse blandinger av hydrofile og hydrofobe komponenter.

Felippe et al. [72], Schweitzer et al. [73] og Nydén et al. [1] har fått resultater som viser at interaksjonen mellom surfaktantene i en ekvimolar blanding av NaC og NaDS er attraktive, altså er interaksjonsparameteren, β , negativ. Nydén et al. [1] mener at en forklaring på den positive synergien kan komme av at den klumpete og rigide formen på NaCs hydrofobe del hemmer aggregering i vandig løsning av ren NaC. Men gitt et hydrokarbonmiljø, som i en NaDS – micelle, kan NaC – molekylene solubilisere inn i NaDS – micellene og minimalisere hydrokarbon – vannkontakten (ved en lavere konsentrasjon).

Schweitzer et al. [73] har undersøkt hvordan en blanding av NaC og NaDS kooperativt bindes til proteinet BSA. De har laget en illustrasjon av hvordan de kan tenke seg en ekvimolar micelle av NaC og NaDS uten BSA ser ut. Se figur 4.13.

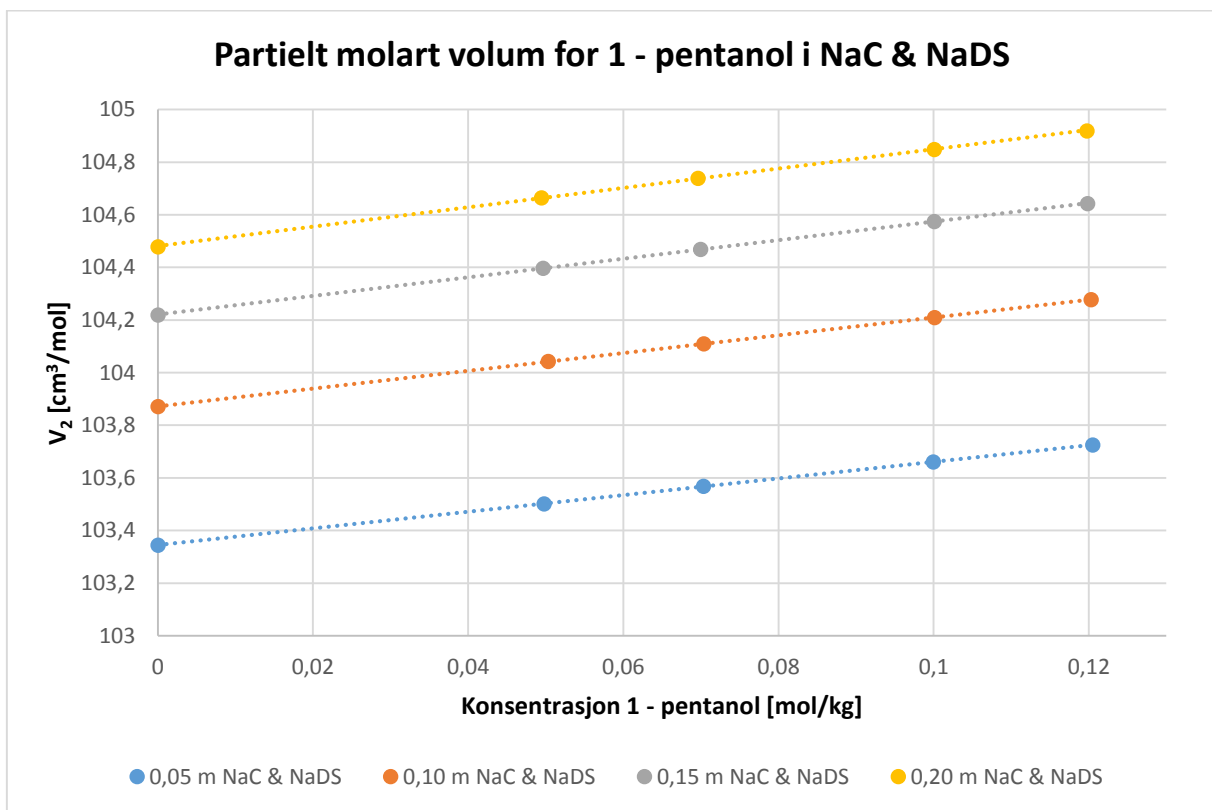


Figur 4.13: Illustrasjon av en micelle av ekvimolar blanding av NaC og NaDS. Nederst i figuren er de enkelte monomerene i micellen. Hentet fra Schweitzer et al. [73]. Figuren er redigert av forfatter.

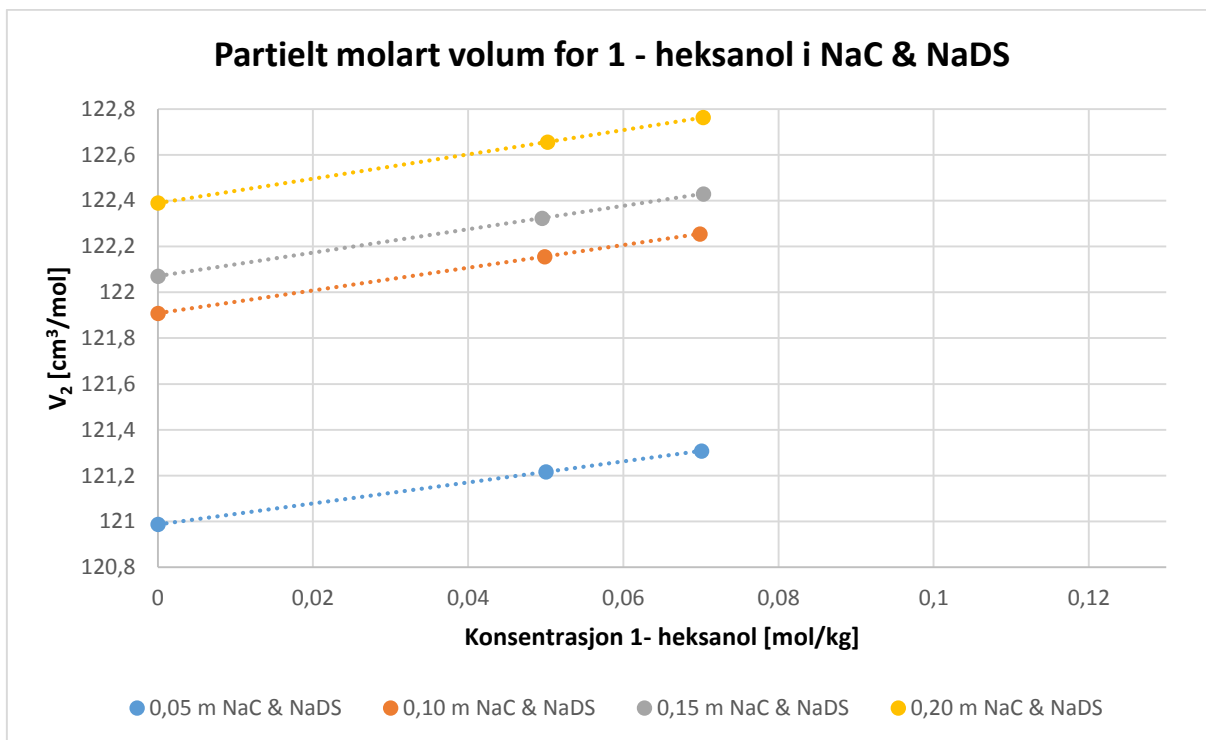
4.4 Effekten av alkoholsolubilisering på termodynamiske egenskaper i et blandet surfaktantsystem av NaC og NaDS

Solubilisatene, 1 – pentanol og 1 – heksanol, er tilsatt en vandig løsning ekvimolal blanding av NaC og NaDS. Pseudofasemodellen brukes for å beskrive de termodynamiske egenskapene for det blandede systemet. Det partielle molare volum og den isentropiske partielle molare kompressibiliteten er beregnet fra tetthet – og lydshastighetsmålinger. Resultatene er presentert i *figur 4.14 – 4.17*. Figurene viser at for hver surfaktantkonsentrasjon er det linearitet mellom det partielle molare volum og den partielle molare kompressibiliteten som funksjon av konsentrasjonen.

Med økende alkoholkonsentrasjon i vandig løsning av det blandede systemet NaC og NaDS vil det partielle molare volumet til alkoholene 1 – pentanol og 1 – heksanol øke nesten lineært som vist i *figur 4.14* og *figur 4.15*.

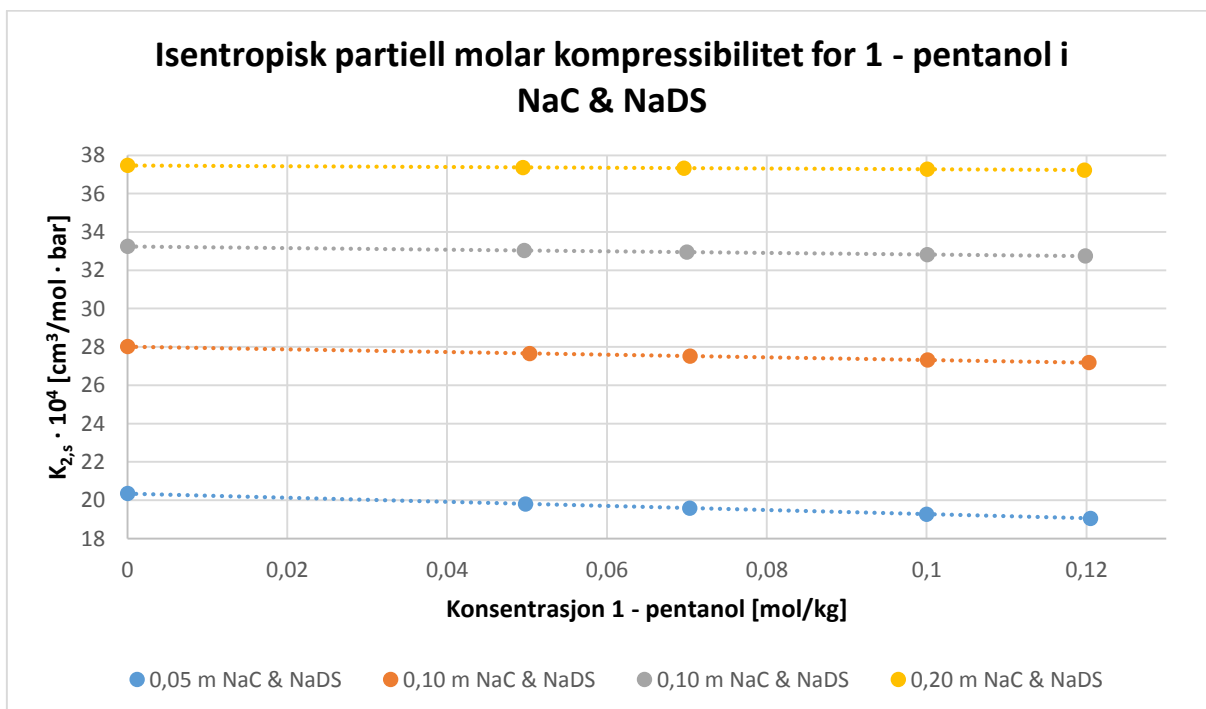


Figur 4.14: Graf av V_2 , det partielle molare volumet, mot konsentrasjonen for 1 - pentanol i et blandet surfaktantsystem av NaC og NaDS.

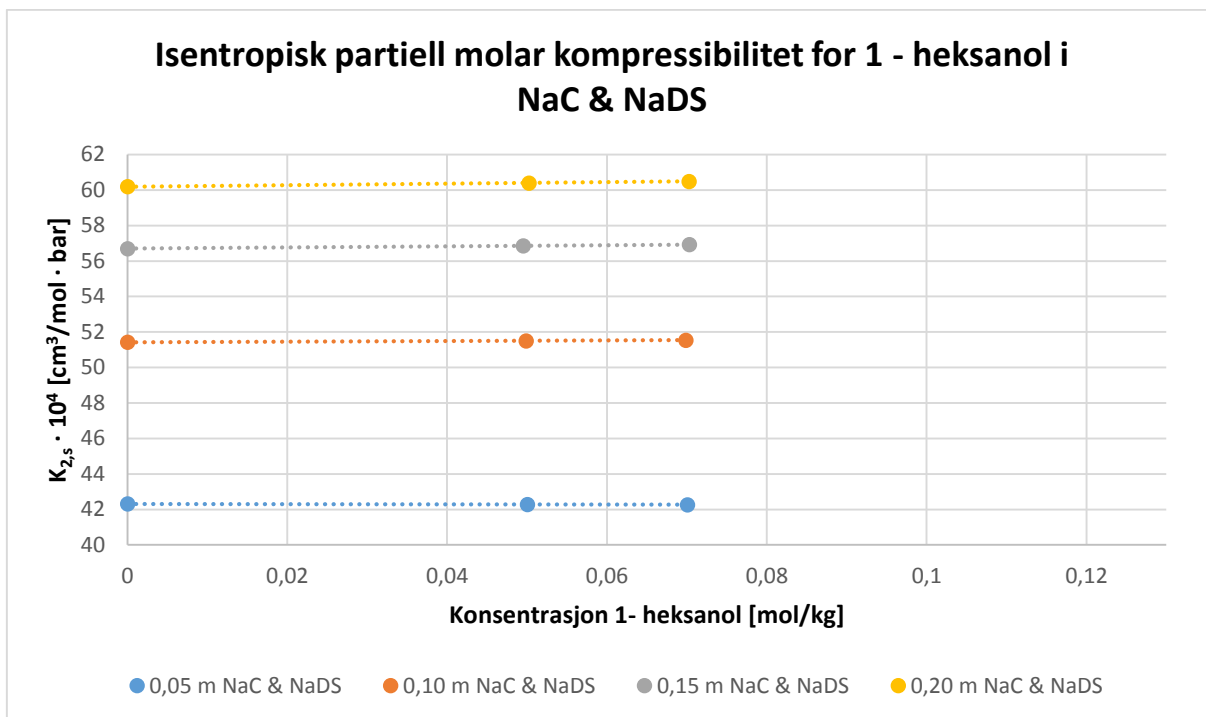


Figur 4.15: Graf av V_2 , det partielle molare volumet, mot konsentrasjonen for 1- heksanol i et blandet surfaktantsystem av NaC og NaDS.

Med økende alkoholkonsentrasjon i vandig løsning av det blandede systemet av NaC og NaDS vil den isentropiske partielle molare kompressibiliteten til alkoholene 1 – pentanol og 1 – heksanol holde seg omtrentlig konstant som vist i figur 4.16 og figur 4.17. Legg merke til at det er en positiv isentropisk partiell molar kompressibilitet for begge alkoholer i det blandede systemet av NaC og NaDS.



Figur 4.16: Graf av $K_{2,s}$, isentropisk partiell molar kompressibilitet, mot konsentrasjon for 1 - pentanol i et blandet surfaktantsystem av NaC og NaDS.



Figur 4.17: Graf av $K_{2,s}^o$, isentropisk partiell molar kompressibilitet, mot konsentrasjon for 1 - heksanol i et blandet surfaktantsystem av NaC og NaDS.

En kan finne det partielle molare volumet og den isentropiske partielle molare kompressibiliteten ved standard betingelse, uendelig alkoholfortynning, V_2^o og $K_{2,s}^o$, ved å ekstrapolere i figur 4.14 – 4.17. Resultatene er gitt i tabell 4.5.

Tabell 4.5: Tabellen viser en oversikt over standard partielle molare volum for alkoholene 1 – pentanol og 1 – heksanol i det blandede surfaktantsystemet av NaC og NaDS.

m_1 [mol/kg]	V_2^o [cm ³ /mol]		$K_{2,s}^o \cdot 10^4$ [cm ³ /mol · bar]	
	1 - pentanol	1 - heksanol	1 - pentanol	1 - heksanol
0	102,68 ^a	118,65 ^a	2,4 ^a	0,5 ^a
0,05	103,3	121,0	20,4	42,3
0,10	103,9	121,9	28,0	51,4
0,15	104,2	122,1	33,3	56,7
0,20	104,5	122,4	37,5	60,2
	± 0,5	± 0,5	± 0,3	± 0,3

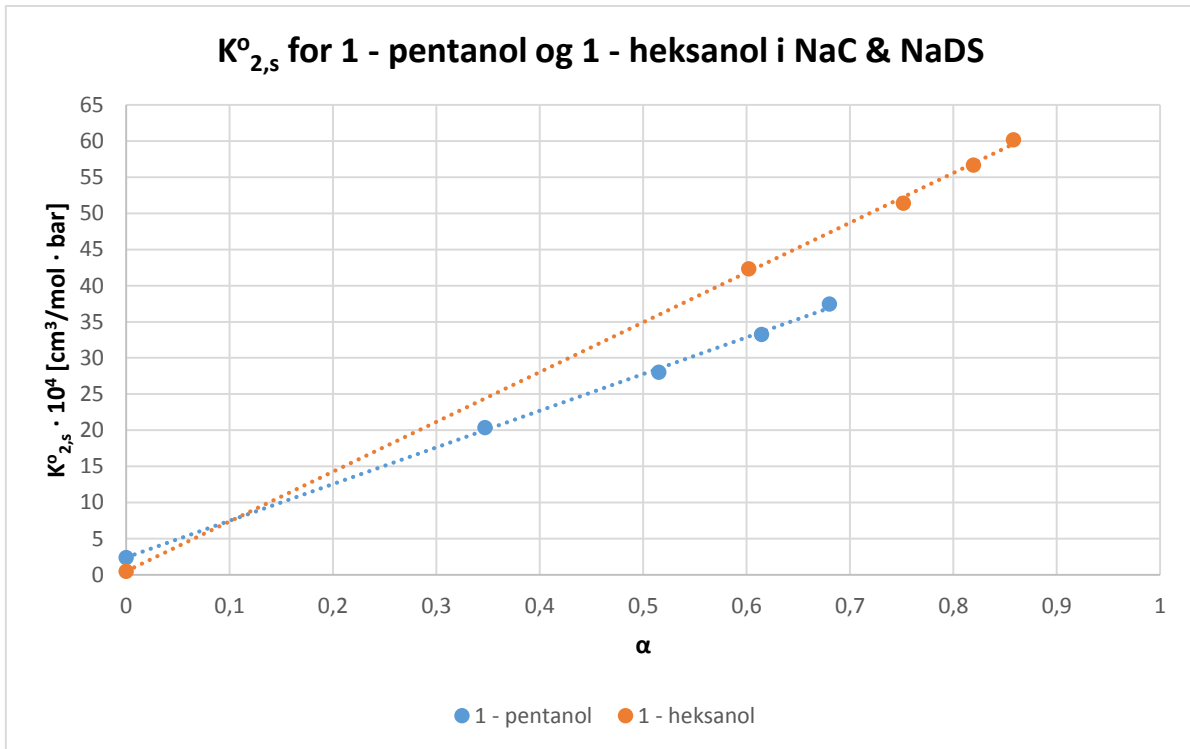
^a Høiland et al. [18]

Tabell 4.5 viser at det partielle molare volumet og den isentropiske partielle molare kompressibiliteten ved uendelig fortynning øker med økende surfaktantkonsentrasjon, som forklart for ren NaC.

Variasjonen i V_2^o mot surfaktantkonsentrasjon i tabell 4.5 liten i forhold til usikkerheten i parameteren. For $K_{2,s}^o$ derimot, er det en signifikant økning, akkurat som for ren NaC. Samme prosedyre brukes for dette systemet som for ren NaC. K_x^o – verdien itereres derfor fra $K_{2,s}^o$ – data. Skjæringspunktet med y – akse er angitt litteraturverdien for $K_{2,s,w}^o$. På denne måten

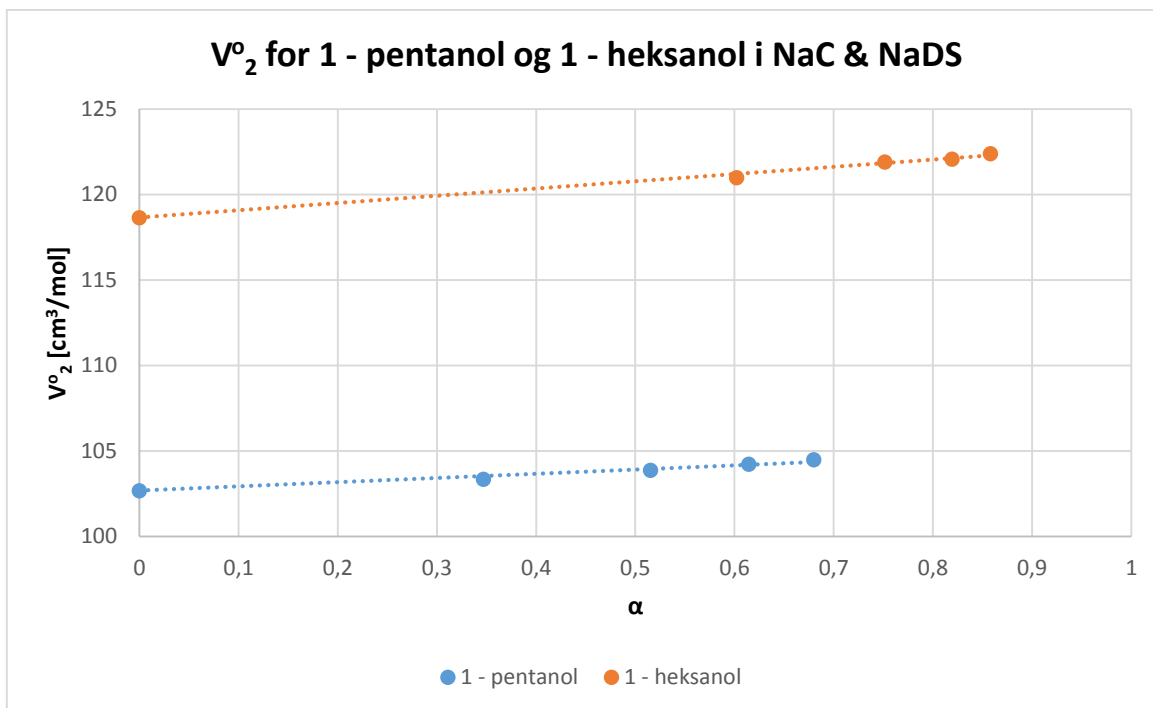
hentes ΔK_2^o fra stigningstallet til den lineære ligningen, og $K_{2,s,mic}^o$ kan beregnes. Videre settes K_x^o – verdien beregnet fra $K_{2,s}^o$ inn i *ligning 3.33* for tilpasning til standard partielt molart volum. Skjæringspunktet med y – akse er angitt litteraturverdien for $V_{2,w}^o$. ΔV_2^o hentes fra stigningstallet til den lineære ligningen, og $V_{2,mic}^o$ kan beregnes.

Kurvetilpasning for $K_{2,s}^o$ med iterering av K_x^o til *ligning 3.33* er vist i *figur 4.18*.



Figur 4.18: $K_{2,s}^o$, standard isentropisk partiell molar kompressibilitet, for alkoholene 1 - pentanol og 1 - heksanol ved uendelig fortytning i vandig, micellær løsning av et blandet surfaktantsystem av NaC og NaDS mot α , fraksjonen alkohol i micellær fase.

Figur 4.18 viser standard isentropisk partiell molar kompressibilitet for 1 – pentanol og 1 – heksanol i vandig, micellær løsning av det blandede systemet av NaC og NaDS mot α , fraksjonen alkohol i micellær fase. Resultatene indikerer at økt solubilisering av alkoholer er knyttet til økning i isentropisk partiell molar kompressibilitet ved uendelig fortytning. Det samme gjelder for partielt molart volum ved uendelig fortytning. Se *figur 4.19*.



Figur 4.19: V_2^o , standard partielt molart volum, for 1 - pentanol og 1 - heksanol ved uendelig fortykning i vandig, micellær løsning av et blandet surfaktantsystem av NaC og NaDS mot α , fraksjonen alkohol i micellær fase.

I figur 4.18 er den lineære modellen for $K_{2,s}^o$ godt tilpasset datapunktene. For V_2^o i figur 4.19 er den lineære trenden maskert av den relativt store usikkerheten i parameteren.

Standard partielle molare egenskaper for overføringen av alkohol fra vandig fase til micellær pseudofase, ΔV_2^o og $\Delta K_{2,s}^o$, hentes fra stigningstallet til regresjonsmodellen for $V_2^o/K_{2,s}^o$ mot α . Solubilisatets partielle molare egenskap i micellen, $V_{2,mic}^o$ og $K_{2,s,mic}^o$, kan beregnes fra ligning 3.30. Resultatene er presentert i tabell 4.6.

Tabell 4.6: Tabellen viser en oversikt over standard partielle molare egenskaper i overføringen av alkoholene 1 - pentanol og 1 - heksanol fra vandig fase til micellær pseudofase, standard partielle molare egenskaper for alkoholene i micellefase og alkoholenes partisjonskoeffisient i det blandede systemet av NaC og NaDS.

	1 - pentanol	1- heksanol
$V_{2,w}^o$ [cm ³ /mol]	102,68 ^a	118,65 ^a
ΔV_2^o [cm ³ /mol]	2,5	4,2
$V_{2,mic}^o$ [cm ³ /mol]	105,1	122,9
	± 0,5	± 0,5
$K_{2,s,w}^o \cdot 10^4$ [cm ³ /mol · bar]	2,4 ^a	0,5 ^a
$\Delta K_{2,s}^o \cdot 10^4$ [cm ³ /mol · bar]	50,8	68,8
$K_{2,s,mic}^o \cdot 10^4$ [cm ³ /mol · bar]	53,2	69,3
	± 0,3	± 0,3
K_x^o	590 ± 50	1680 ± 50

^a Høiland et al. [18]

K_x^o er estimert til 590 ± 50 for 1 – pentanol og 1680 ± 50 for 1 – heksanol i ekvimolal blanding av NaC og NaDS. Tabell 4.6 viser at alle overføringsbidrag er positive, noe som er konsistent med overføringen av alkoholer fra rent vann til micellær pseudofase for klassiske

surfaktanter [18]. Som for ren NaC er dette et tegn på en forandring i alkoholets omkringliggende miljø; det skjer en dehydrering av alkoholmolekylet ved overføringen fra vandig fase til micellefase.

ΔV_2^o og $\Delta K_{2,s}^o$ er høyere for 1 – heksanol enn for 1 – pentanol som betyr at forandringen i miljøet rundt 1 – heksanol er større enn for 1 – pentanol i overføringen fra vandig til micellefase. Dette kan komme av den ekstra metylgruppen til 1 – heksanol.

Siden aggregatene består av alkohol mellom NaC og NaDS i en blandet micelle, vil den partielle molare kompressibiliteten være et mål på hvor enkelt det er å komprimere surfaktantmolekylene rundt alkoholet. Det er mulig at kompressibiliteten til alkoholmolekylene er et mål på en indre delen av aggregatet, se *ligning 4.6*, og at dette vil ligne micellære aggregater fra andre surfaktantsystemer, se *tabell 4.7*. *Tabell 4.7* viser at $K_{2,s,mic}^o$ for NaC, NaDS og det blandede systemet av NaC og NaDS har relativt like verdier. Spesielt nære hverandre er de for NaC og det blandede systemet av NaC og NaDS, hvor $K_{2,s,mic}^o$ for 1 – pentanol overlapper hverandre med hensyn på usikkerheter.

4.5 Sammenligning av resultater med andre surfaktantsystem

K_x^o , $V_{2,mic}^o$ og $K_{2,s,mic}^o$ for 1 – pentanol og 1 – heksanol i NaC og i det blandede surfaktantsystemet av NaC og NaDS er presentert i tabell 4.7. Solubiliseringssystemene NaDS, NaDC, rent vann, alkohol i væskeform (molar egenskap) og oktan (okt.) er også tabulert.

Tabell 4.7: Tabellen viser en oversikt over K_x^o , $V_{2,mic}^o$ og $K_{2,s,mic}^o$ for 1 – pentanol og 1 – heksanol i NaC og i en ekvimolal blanding av NaC og NaDS. Andre solubiliseringssystemer tabulert er NaDS, NaDC, rent vann, alkohol i væskeform (molar egenskap) og oktan. Verdiene oppgitt for $V_{2,mic}^o$ og V^* har enhetene [cm^3/mol] og verdiene oppgitt for $K_{2,s,mic}^o$ og K^* har enhetene [$\cdot 10^4 cm^3/mol \cdot bar$]. De uthevede verdiene er beregnet i denne oppgaven.

	1 - pentanol	1 - heksanol
K_x^o (NaC)	330 ± 50	1030 ± 50
K_x^o (NaDC)	122 ^a	510 ^a , 370 ^b
K_x^o (NaDS)	780 ^c	2300 ^c
K_x^o (NaC & NaDS)	590 ± 50	1680 ± 50
$V_{2,mic}^o$ (NaC)	102,5 ± 0,5	122,3 ± 0,5
$V_{2,mic}^o$ (NaDC)	-	124,5 ^c
$V_{2,mic}^o$ (NaDS)	105,3 ^{c,d}	122,2 ^a , 122,0 ^d
$V_{2,mic}^o$ (NaC & NaDS)	105,1 ± 0,5	122,9 ± 0,5
$V_{2,w}^o$	102,7 ^c , 102,6 ^{d,e}	118,7 ^{c,d} , 118,65 ^e
V^*	108,7 ^{d,e}	125,3 ^d , 125,35 ^e
$V_{2,okt}^o$	115,8 ^d	131,9 ^d
$K_{2,s,mic}^o$ (NaC)	53,5 ± 0,3	71,0 ± 0,3
$K_{2,s,mic}^o$ (NaDC)	-	92,4 ^b
$K_{2,s,mic}^o$ (NaDS)	67,5 ^c	81,4 ^c
$K_{2,s,mic}^o$ (NaC & NaDS)	53,2 ± 0,3	69,3 ± 0,3
$K_{2,s,w}^o$	2,4 ^c , 4,5 ^d , 2,3 ^e	0,5 ^{c,e} , 5,8 ^d
K^*	82,6 ^{d,e}	90,6 ^{d,e}
$K_{2,s,okt}^o$	-	-

^a Spink og Colgan [27] ^d De Lisi et al. [60]

^b Høiland et al. [65] ^e Vikingstad [76]

^c Høiland et al. [18]

4.5.1 Alkoholdistribusjon

Fordelingen mot micellær pseudofase er større for 1 – heksanol sammenlignet med 1 – pentanol for både NaC og det blandede systemet av NaC og NaDS. Dette er konsistent med litteraturen for klassiske surfaktanter [18, 60, 77] og mer spesifikt hva som er rapportert for NaDS [18]. Det samme observeres for NaDC [27]. Dette kommer hovedsakelig av at det hydrofobe bidrag ved dehydrering av alkoholet i overføringen fra vandig til micellær pseudofase er proporsjonal med antall metylgrupper i alkoholet [60]. Solubiliseringen av 1 – heksanol krever overføring og plassering av én metylgruppe mer enn 1 – pentanol (i den micellære pseudofase).

Solubiliseringsevnen er lavere for (begge alkoholer) i NaC sammenlignet med NaDS. Dette kan komme av at NaC har en bulkete, rigid struktur, hvor micellene generelt har lavere aggregasjonstall enn klassiske surfaktanter. NaC er også mindre hydrofob enn NaDS.

Solubiliseringsevnen er høyere for (begge alkoholer) i NaC sammenlignet med NaDC. Verdiene for $V_{2,mic}^o$ og $K_{2,s,mic}^o$ i tabell 4.7 er lavere for NaC enn for NaDC. Det kan bety at solubiliseringsevnen for alkoholene er annerledes i de to systemene. Det er mulig at alkoholene er i mer kontakt med vann og er plassert lenger ute i micellen i NaC enn i NaDC, siden verdiene for $V_{2,mic}^o$ og $K_{2,s,mic}^o$ er nærmere vannverdiene, $V_{2,w}^o$ og $K_{2,s,w}^o$.

Alkoholfordelingen for begge alkoholer i det blandede systemet av NaC og NaDS ligger mellom verdiene for ren NaC og ren NaDS. Dette tyder på at solubiliseringsevnen i det blandede systemet ikke er høyere enn for de rene surfaktantene i seg selv, og man kan se bort fra synergieffekter for solubilisering. Dette er konsistent med undersøkelser gjort av Wiedmer et al. [78, 79] hvor et blandet system av NaC og NaDS viser seg å ha dårligere solubiliseringsevner for corticosteroider sammenlignet med hva rene NaDS – miceller har.

4.5.2 Standard partielle molare volum og isentropisk partiell molar kompressibilitet for alkohol i micellær pseudofase

$V_{2,mic}^o$ for 1 – heksanol i NaC og $V_{2,mic}^o$ for begge alkoholer i det blandede systemet av NaC og NaDS er større enn $V_{2,w}^o$ og mindre enn $V_{2,okt}^o$, se tabell 4.7. $V_{2,mic}^o$ for 1 – pentanol solubilisert i NaC er mindre enn $V_{2,w}^o$, men er over innenfor usikkerhetsintervallet på $\pm 0,5$ cm³/mol. For begge alkoholer i begge system er $K_{2,s,mic}^o$ større enn $K_{2,s,w}^o$. Disse observasjonene kan bety at solubilisert alkohol har både hydrofile og hydrofobe samspill i micellær pseudofase. Dermed kan man anta at deler av alkoholet må være i nærheten av den micellære overflaten, hvor konsentrasjonen av vann og ioniske hodegrupper ikke er neglisjerbare.

Det er verdt å legge merke til at $V_{2,mic}^o$ og $K_{2,s,mic}^o$ for begge alkoholer i begge system er mindre enn tilsvarende molar egenskap, V^* og K^* . Dette kan komme av forskjellen mellom miljøet i micellær pseudofase og miljøet for alkohol i væskeform. Micellær pseudofase er mer ordnet enn alkohol i væskeform. Det vil også være en varierende grad av hydrering i palisadelaget og motionebinding for miceller. Dette finnes ikke for rent alkohol i væskeform. Dermed vil en likhet mellom $V_{2,mic}^o$ og V^* og $K_{2,s,mic}^o$ og K^* være en indikasjon på at alkoholet solubiliseres i palisadelaget. Jo nærmere $V_{2,mic}^o$ og $K_{2,s,mic}^o$ er V^* og K^* , jo lenger inn i micellen strekker alkoholkjeden seg.

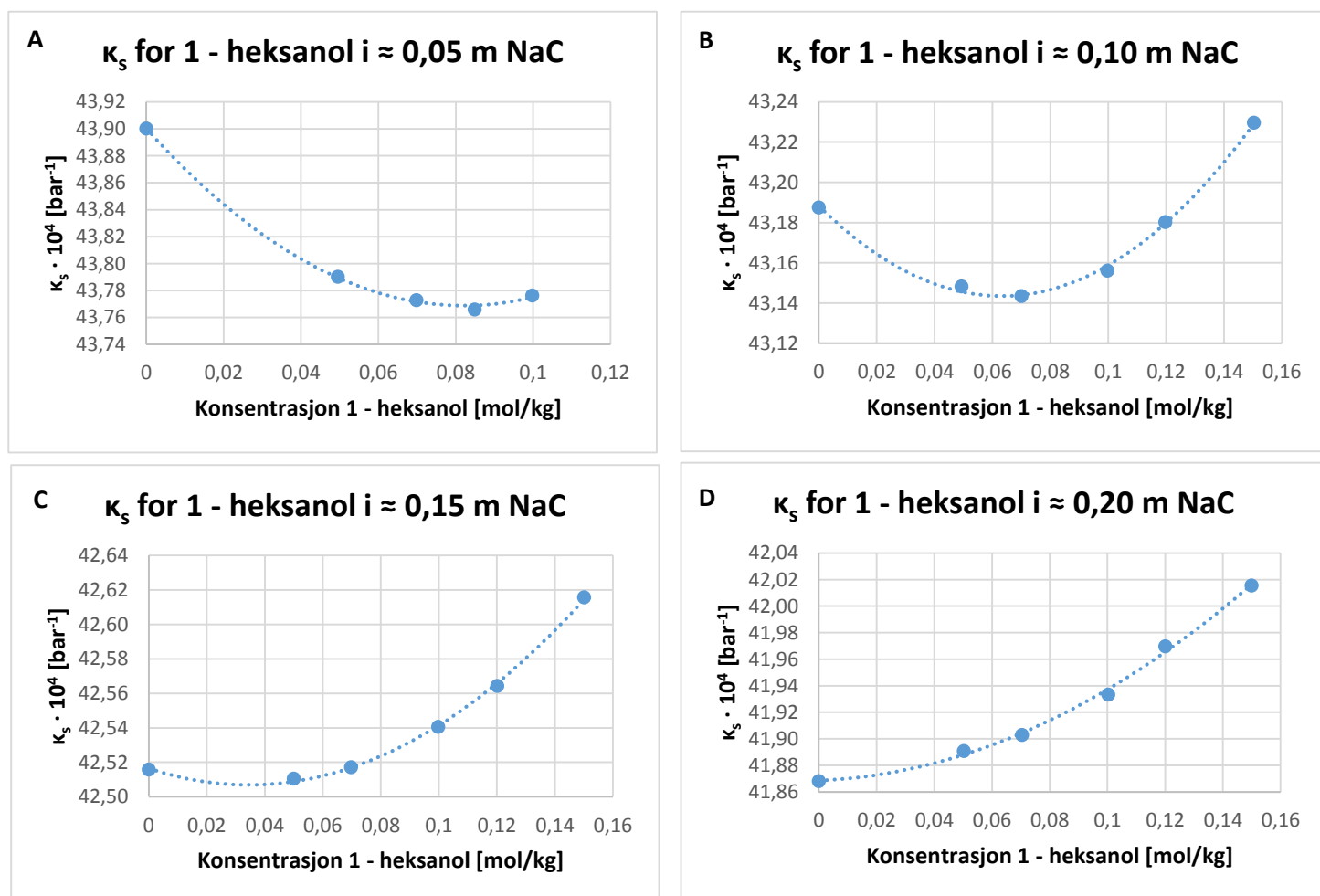
$V_{2,mic}^o$ og $K_{2,s,mic}^o$ for begge alkoholer i NaC er mindre enn de tilsvarende verdier for NaDS (med hensyn på usikkerheter for 1 – heksanol). Det tyder på at det hydrofobe samspillet er mer dominerende for alkoholene i NaC sammenlignet med NaDS.

Både $V_{2,mic}^o$ og $K_{2,s,mic}^o$ for begge alkoholer i NaC er mindre enn de tilsvarende verdier i NaDC. Det kan bety at solubiliseringsevnen for alkoholene er i mer kontakt med vann og er solubilisert lenger ut i micellen i NaC enn i NaDC.

I det blandede systemet er $V_{2,mic}^o$ for 1 – pentanol mellom tilsvarende verdier for ren NaC og NaDS, mens $V_{2,mic}^o$ for 1 – heksanol er høyere enn samme verdier for ren NaC og NaDS. $K_{2,s,mic}^o$ for begge alkoholer er mindre enn samme verdier for både ren NaC og ren NaDS.

4.6 Konsentrasjonseffekt ved solubilisering av 1 – heksanol

Det er tidligere observert at lyd hastigheten går igjennom et maksimum ved økende 1 – heksanolkonsentrasjon i surfaktantene NaDS, tetracycltrimethylammonium bromid, TTAB, og NaDC [65]. Dette observeres også for 1 – heksanol ved surfaktantkonsentrasjonene 0,05 m, 0,10 m, 0,15 m og 0,20 m for NaC i denne oppgaven, se figurer presentert i *Appendiks F*. Siden et maksimum i lyd hastighet reflekterer et minimum i kompressibiliteten, betyr det at den partielle molare kompressibiliteten for 1 – heksanol i NaC – løsninger plutselig øker ved en kritisk konsentrasjon. Dette vises tydelig for den isentropiske kompressibilitetskoeffisienten, κ_s , beregnet fra Newton – Laplaceligningen, se *ligning 3.20*. Den isentropiske kompressibilitetskoeffisienten for 1 – heksanol i natriumkolatløsninger på 0,05 m, 0,10 m, 0,15 m og 0,20 m er presentert i *figur 2.20*. Den samme trenden vises for 1 – heksanol i den ekvimolale blandingen av NaC og NaDS. Figurer er presentert i *Appendiks F*.



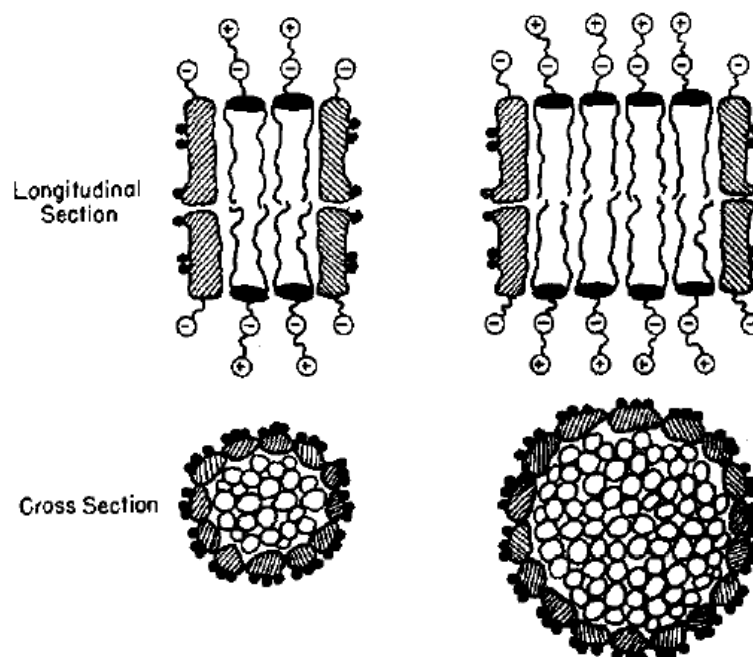
Figur 4.20: Den isentropiske kompressibilitetskoeffisienten ved solubilisering av 1 – heksanol i NaC - løsninger på **A** $\approx 0,05$ m, **B** $\approx 0,10$ m, **C** $\approx 0,15$ m og **D** $\approx 0,20$ m.

Den isentropiske kompressibiliteten ved lave kolatkonsentrasjoner, se *figur 4.20 A*, avtar med økende 1 – heksanolkonsentrasjon. Ved høyere kolatkonsentrasjon, se *figur 4.20 B* og *4.20 C* avtar den isentropiske kompressibiliteten, den går igjennom et minimum, for så å øke med økende 1 – heksanolkonsentrasjon. Ved enda høyere kolatkonsentrasjon, se *figur 4.20 D* øker den isentropiske kompressibiliteten med økende 1 – heksanolkonsentrasjon.

Kurven for den isentropiske kompressibiliteten mot alkoholkonsentrasjon er mer fremtredende ved lave kolatkonsentrasjoner. Dette kan ha noe med forholdet mellom alkohol – og kolatmolekyler i de forskjellige kolatløsningene. Studier viser at korte til medium lange alkoholer kan utnummerere surfaktantmonomerer i micellen med en faktor på 2 [23]. Løsninger med lav kolatkonsentrasjon vil ha flere 1 – heksanolmolekyl per kolatmolekyl sammenlignet med løsninger med høyere kolatkonsentrasjoner.

En økning i alkoholets kompressibilitetskoeffisient gir en økning i alkoholets isentropiske molare kompressibilitet, se *ligning 3.16*. Økningen i kompressibilitet er forbundet med et mer hydrofobt miljø rundt alkoholmolekylet [18]. Det er tidligere foreslått at alkoholsolubilisering ved lave surfaktantkonsentrasjoner er en mekanisme i to steg [23]. Først oppholder alkoholet seg i micellens palisadelag som generelt er akseptert for primære alkoholer. Ved høyere alkoholkonsentrasjoner blir solubileringsstedet gjennomsnittlig mer hydrofobt. Det betyr at noe av alkoholet blir solubilisert i micellens indre, hvor miljøet er hydrofobt, mens noen fortsatt er i palisadelaget som før.

Small, Penkett og Chapman [3] har undersøkt interaksjonen mellom natriumkolat og fosfolipidet lecithin i blandede miceller. Resultatene deres kan tyde på at lecithin – gallesaltmiceller eksisterer som bilag ved at gallesaltmolekyler omringer lecithin på dens hydrofobe overflate. Den hydrofobe siden til gallesaltmolekylene assosieres med noen av alkylkjedene til lecithin og skjærer dem fra et vandig miljø. Hele utsiden av micellen er hydrofil; endene er dekket av de polare gruppene til lecithin og sidene med de polare gruppene og hydroksylgruppene til gallesaltet, se *figur 4.21*.



Figur 4.21: Illustrasjon av Small, Penkett og Chapmans [3] blandede micelle av lecithin og natriumkolat. Lecithinmonomerene ligger innerst i micellen omringet av natriumkolatets monomerer. Hele utsiden av micellen er hydrofil; endene er dekket av de polare gruppene.

Det er mulig at 1 – heksanol vil solubilisere på samme måte som lecithin i natriumkolat. Da vil den hydrofobe siden til natriumkolatmolekylene assosieres til 1 – heksanols alkylkjede og skjærme den fra et vandig miljø. Micellens utside vil da være hydrofil ved at endene er dekket

av alkoholets polare hydroksylgruppe, og sidene er dekket av de polare kolatmolekylets hydroksylgrupper.

Ved lave kolatkonsentrasjoner vil det være flere 1 – heksanolmolekyl per kolatmolekyl enn ved høyere kolatkonsentrasjoner. Det vil være naturlig å tenke seg at ved lave kolatkonsentrasjoner kan micellene ligne illustrasjonen til høyre i *figur 4.21*. Dette kan forklare den signifikante forandringen, og den mulige solubiliseringmekanismen i to steg, i den isentropiske kompressibiliteten for lave kolatkonsentrasjoner. Ved høyere kolatkonsentrasjoner er det mulig at micellene ligner mer på illustrasjonen til venstre i *figur 4.21*, da det vil være færre 1 – heksanolmolekyl per kolatmolekyl.

Generelt øker kompressibiliteten med avtagende kolatkonsentrasjon. Dette er konsistent med at flere 1 – heksanolmolekyl solubiliseres i kolatmicellens kjerne, som vist i illustrasjonen til høyre i *figur 4.21*.

5 Konklusjon

Den kritiske micellekonsentrasjonen til natriumkolat ble estimert til 0,019 m fra lydshastighetsmålinger ved 25 °C og atmosfæretrykk. Lignede verdier er funnet i litteraturen.

Den kritiske micellekonsentrasjonen til den ekvimolale blandingen av NaC og NaDS er estimert til 0,0086 m total surfaktantkonsentrasjon fra tetthetsmålinger ved 25 °C og atmosfæretrykk. En total surfaktantkonsentrasjon i det blandede systemet på 0,0086 m gir en relativ NaDS – konsentrasjon på 0,0043 m. Det betyr at for det blandede systemet skjer det en assosiering av NaDS – monomerer ved en lavere konsentrasjon enn for ren NaDS. Det syntes å være en synergieffekt hvor ekvimolal blanding av NaC og NaDS vil gi en lavere CMC enn hva systemene har hver for seg.

En relativt liten volumforandring ved micelledannelse kan tyde på en kontinuerlig assosiering av natriumkolat. På grunn av NaC – molekylets rigide struktur, er også kompressibilitetsforandringen ved micelledannelse mindre enn for klassiske surfaktanter.

K_x^o for solubilisat, 1 – pentanol og 1 – heksanol, i NaC er mindre sammenlignet med K_x^o for samme alkoholer i NaDS. Dette foreslår at solubilisert alkohol gjennomsnittlig oppholder seg i et mindre hydrofobt miljø i NaC enn i NaDS.

K_x^o for begge alkoholer i ekvimolal blanding av NaC og NaDS ligger mellom K_x^o – verdiene for ren NaC og ren NaDS. Dette tyder på at solubileringskapasiteten i det blandede systemet ikke er høyere enn for de rene surfaktantene i seg selv, og man kan se bort ifra synergieffekter for solubilisering.

$V_{2,mic}^o$ for begge alkoholer i begge system er større enn $V_{2,w}^o$ og mindre enn $V_{2,okt}^o$. $K_{2,s,mic}^o$ er større enn $K_{2,s,w}^o$ for begge alkoholer i begge systemer. Det kan tyde på at solubilisert alkohol har både hydrofile og hydrofobe samspill i micellær pseudofase i begge system.

$V_{2,mic}^o$ og $K_{2,s,mic}^o$ for begge alkoholer i begge system er mindre enn tilsvarende molare egenskap V^* og K^* . Det kan komme av forskjellen mellom miljøet i micellær pseudofase og miljøet for alkohol i væskeform. En likhet mellom $V_{2,mic}^o$ og V^* , og $K_{2,s,mic}^o$ og K^* vil være en indikasjon på at alkoholet solubiliseres i palisadelaget.

$V_{2,mic}^o$ og $K_{2,s,mic}^o$ for begge alkoholer i NaC er mindre enn tilsvarende verdier i NaDS. Det tyder på at det hydrofobe samspillet er mer dominerende for alkoholene i NaC sammenlignet med NaDS.

$V_{2,mic}^o$ og $K_{2,s,mic}^o$ for begge alkoholer i NaC er mindre enn tilsvarende verdier i NaDC. Det kan bety at alkoholene er i mer kontakt med vann og at solubileringssetet er lenger ut i micellen i NaC enn i NaDC.

Referanser

1. Nyden, M., et al., *Mixed micelles of SDS and sodium cholate. A nuclear magnetic resonance diffusion and relaxation study*. Journal of Dispersion Science and Technology, 2000. **21**(2): p. 209-227.
2. Madenci, D. and S.U. Egelhaaf, *Self-assembly in aqueous bile salt solutions*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2010. **15**(1-2): p. 109-115.
3. Small, D.M., S.A. Penkett, and D. Chapman, *Studies on Simple and Mixed Bile Salt Micelles by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. Biochimica Et Biophysica Acta, 1969. **176**(1): p. 178-&.
4. Sugioka, H. and Y. Moroi, *Micelle formation of sodium cholate and solubilization into the micelle*. Biochimica Et Biophysica Acta-Lipids and Lipid Metabolism, 1998. **1394**(1): p. 99-110.
5. Kawamura, H., et al., *Spin-Label Studies of Bile-Salt Micelles*. Journal of Physical Chemistry, 1989. **93**(8): p. 3321-3326.
6. Subuddhi, U. and A.K. Mishra, *Micellization of bile salts in aqueous medium: A fluorescence study*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2007. **57**(1): p. 102-107.
7. De, S., S. Das, and A. Girigoswami, *Spectroscopic probing of bile salt-albumin interaction*. Colloids and Surfaces B-Biointerfaces, 2007. **54**(1): p. 74-81.
8. Mukerjee, P. and J.R. Cardinal, *Solubilization as a Method for Studying Self-Association - Solubility of Naphthalene in Bile-Salt Sodium Cholate and Complex Pattern of Its Aggregation*. Journal of Pharmaceutical Sciences, 1976. **65**(6): p. 882-886.
9. Mukerjee, P. and K.J. Mysels, *Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems*. NSRDS - NBS 36, U. S. Government Printing Office, Washington D. C., 1971.
10. Nair, P.P., D. Kritchevsky, and K.D.R. Setchell, *The Bile Acids: Chemistry*. 1971: Plenum Press.
11. Oakenfull, D.G. and L.R. Fisher, *Role of Hydrogen-Bonding in Formation of Bile-Salt Micelles*. Journal of Physical Chemistry, 1977. **81**(19): p. 1838-1841.
12. Seret, A. and M.A. Bahri, *The CMC-like behaviour of bile salts as probed by photoexcited Rose Bengal*. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2009. **339**(1-3): p. 153-158.
13. Li, G. and L.B. McGown, *Model for Bile Salt Micellization and Solubilization from Studies of a "Polydisperse" Array of Fluorescent Probes and Molecular Modeling*. The Journal of Physical Chemistry, 1994. **98**(51): p. 13711-13719.
14. Campanelli, A.R., et al., *From Crystal to Micelle - a New Approach to the Micellar Structure*. Journal of Inclusion Phenomena, 1989. **7**(4): p. 391-400.
15. McBain, M.E.L. and E. Hutchinson, *Solubilization and related phenomena*. Vol. 4. 1955: Academic Press.
16. McBain, J.W. and S.A.A. Green, *Solubilization of Water-Insoluble Dye in Soap Solutions: Effects of Added Salts*. Journal of the American Chemical Society, 1946. **68**(9): p. 1731-1736.
17. Douheret, G., et al., *Aggregative processes in aqueous solutions of isomeric 2-butoxyethanols at 298.15 K*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2002. **4**(24): p. 6034-6042.
18. Hoiland, H. and A.M. Blokhus, *Solubilization in aqueous surfactant systems*. Handbook of Surface and Colloid Chemistry, 2008: p. 379.
19. Valsaraj, K., et al., *Partitioning of chloromethanes between aqueous and surfactant micellar phases*. Water Research, 1988. **22**(9): p. 1173-1183.
20. Lindman, B. and H. Wennerström, *Micelles*, in *Micelles*. 1980, Springer Berlin Heidelberg. p. 1-83.
21. Delisi, R. and S. Milioto, *Thermodynamic Properties of Additive-Surfactant-Water Ternary-Systems*. Chemical Society Reviews, 1994. **23**(1): p. 67-73.
22. Blokhus, A.M., H. Hoiland, and S. Backlund, *Solubilization of Heptanols and Alpha, Omega-Alkanediols in Aqueous-Solutions of Sodium Dodecyl-Sulfate*. Journal of Colloid and Interface Science, 1986. **114**(1): p. 9-15.

23. Hoiland, H., et al., *Solubilization of alcohols in SDS and TTAB from isentropic partial molar compressibilities and solubilities*. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2001. **183**: p. 651-660.
24. Zana, R., et al., *Effect of Alcohol on the Properties of Micellar Systems .1. Critical Micellization Concentration, Micelle Molecular-Weight and Ionization Degree, and Solubility of Alcohols in Micellar Solutions*. Journal of Colloid and Interface Science, 1981. **80**(1): p. 208-223.
25. Mukerjee, P. and J.R. Cardinal, *Benzene-Derivatives and Naphthalene Solubilized in Micelles - Polarity of Micro-Environment, Location and Distribution in Micelles, and Correlation with Surface-Activity in Hydrocarbon-Water Systems*. Journal of Physical Chemistry, 1978. **82**(14): p. 1620-1627.
26. Torchilin, V.P., *Structure and design of polymeric surfactant-based drug delivery systems*. Journal of Controlled Release, 2001. **73**(2-3): p. 137-172.
27. Spink, C.H. and S. Colgan, *Thermodynamics of Alcohol Binding to Deoxycholate Micelles and the Hydrophobic Effect*. Journal of Physical Chemistry, 1983. **87**(5): p. 888-894.
28. Spink, C.H. and S. Colgan, *Comparison of Solubilizing Ability for Heptanol of Bile-Salts and Sodium Dodecyl-Sulfate*. Journal of Colloid and Interface Science, 1984. **97**(1): p. 41-47.
29. Zana, R. and D. Guveli, *Fluorescence probing study of the association of bile salts in aqueous solutions*. The Journal of Physical Chemistry, 1985. **89**(9): p. 1687-1690.
30. Kolehmainen, E., *Solubilization of Aromatics in Aqueous Bile-Salts .2. Benzene and Some Substituted Benzenes in Sodium Deoxycholate and Cholate - H-1 and F-19 Nmr-Studies*. Journal of Colloid and Interface Science, 1989. **127**(2): p. 301-309.
31. Nishikido, N., *Solubilization in Mixed Micelles*. In Solubilization in Surfactant Aggregates, Marcel Dekker, Inc. Surfactant Science Series, Chapter 5., 1995. **Volume 55**: p. 143 - 190.
32. Holland, P.M. and D.N. Rubingh, *Mixed Surfactant Systems - an Overview*. Acs Symposium Series, 1992. **501**: p. 2-30.
33. Scamehorn, J.F., *An Overview of Phenomena Involving Surfactant Mixtures*. Acs Symposium Series, 1986. **311**: p. 1-27.
34. Nishikido, N., *Mixed Micelles of Polyoxyethylene-Type Nonionic and Anionic Surfactants in Aqueous-Solutions*. Journal of Colloid and Interface Science, 1977. **60**(2): p. 242-251.
35. Holland, P.M., *Nonideal Mixed Micellar Solutions*. Advances in Colloid and Interface Science, 1986. **26**(2-4): p. 111-129.
36. Mettler Toledo, S., *A Quantum Leap: The New Microbalances and Analytical Balances*. Mai 2000.
37. Instructions, K.E.E.O., www.direct-scale.com/fic_bdd/.../BA_EW_gb.pdf. 2003.
38. WaMo, A.S., *Operation Manual - Digital Precision Density Measurement System for Liquid and Gases. External Measuring Cells*.
39. Paar, A., *DMA 60 + DMA 602 - High-Precision Digital Density Measuring System for Liquids and Gases*.
40. Hnedkovsky, L. and I. Cibulka, *An automated vibrating-tube densimeter for measurements of small density differences in dilute aqueous solutions*. International Journal of Thermophysics, 2004. **25**(4): p. 1135-1142.
41. Picker, P., E. Tremblay, and C. Jolicoeur, *A High-Precision Digital Readout Flow Densimeter for Liquids*. Journal of Solution Chemistry, 1974. **3**(5): p. 377-384.
42. Alagic, E., *Ultralydsmåliger under høyt trykk-En undersøkelse av solubilisering av 1-heksanol i natrium dodecylsulfat som funksjon av trykk*. 2005.
43. Hogseth, E., G. Hedwig, and H. Hoiland, *Rubidium clock sound velocity meter*. Review of Scientific Instruments, 2000. **71**(12): p. 4679-4680.
44. Papadakis, E.P., *New, Compact Instrument for Pulse-Echo-Overlap Measurements of Ultrasonic Wave Transit Times*. Review of Scientific Instruments, 1976. **47**(7): p. 806-813.
45. Pandey, D.K. and S. Pandey, *Ultrasonics: A technique of material characterization*. Acoustic Vaves: p. 397-430.

46. Reis, J.C.R., et al., *Isentropic expansion and related thermodynamic properties of non-ionic amphiphile-water mixtures*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2008. **10**(4): p. 561-573.
47. Høgseth, E., *Ultralyd tips*. Ikke publisert - Personlige notater.
48. Delgross, Va and C.W. Mader, *Speed of Sound in Pure Water*. Journal of the Acoustical Society of America, 1972. **52**(5): p. 1442-&.
49. Yoda, K., et al., *Solubilization of Alcohols in Single and Mixed Surfactant Aqueous-Solutions Containing Fluorocarbon Surfactant*. Colloids and Surfaces, 1991. **58**(1-2): p. 87-98.
50. Marangoni, D.G. and J.C.T. Kwak, *Solubilization of Alcohols and Ethoxylated Alcohols in Anionic and Cationic Micelles*. Langmuir, 1991. **7**(10): p. 2083-2088.
51. Lianos, P., et al., *Fluorescence Probe Study of Oil-in-Water Micro-Emulsions .1. Effect of Pentanol and Dodecane or Toluene on Some Properties of Sodium Dodecyl-Sulfate Micelles*. Journal of Physical Chemistry, 1982. **86**(6): p. 1019-1025.
52. G., M.D. and J.C.T. Kwak, *Comparison of Experimental Methods for the Determination of The Partition Coefficients of n - Alcohols in SDS and DTAB Micelles*. In Solubilization in Surfactant Aggregates, Marcel Dekker, Inc. Surfactant Science Series, Chapter 14., 1995.
53. Moroi, Y., *Distribution of Solubilizates among Micelles and Kinetics of Micelle - Catalyzed Reactions*. J. Phys. Chem., 1980. **84**: p. 2186-2190.
54. Atkins, P. and J. De Paula, *Atkins' physical chemistry, 9th edition*. 2010: Oxford University Press.
55. Blandamer, M.J., *Apparent molar isentropic compressions - A critical commentary*. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions, 1998. **94**(8): p. 1057-1062.
56. Reis, J.C.R., *New thermodynamic relations concerning apparent molar isentropic compression and apparent and partial isentropic compressibilities*. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions, 1998. **94**(16): p. 2385-2388.
57. Høiland, H., *Partial Molar Compressibilities of Organic Solutes in Water*, in *Thermodynamic Data for Biochemistry and Biotechnology*, H.-J. Hinz, Editor. 1986, Springer Berlin Heidelberg. p. 129-147.
58. Douheret, G., et al., *Isentropic compressibilities-experimental origin and the quest for their rigorous estimation in thermodynamically ideal liquid mixtures*. Chemphyschem, 2001. **2**(3): p. 149-161.
59. Blandamer, M.J., et al., *Apparent molar isentropic compressions and expansions of solutions*. Chemical Society Reviews, 2001. **30**(1): p. 8-15.
60. De Lisi, R. and S. Milioto, *Thermodynamics of Solubilization of Polar Additives in Micellar Solutions*. In Solubilization in Surfactant Aggregates, Marcel Dekker, Inc. Surfactant Science Series, Chapter 3., 1995. **Volume 55**: p. 59 - 114.
61. Wu, Y.C., *Youngs Mixture Rule and Its Significance*. Journal of Physical Chemistry, 1970. **74**(21): p. 3781-3786.
62. Haynes, C.A. and J. Newman, *On converting from the McMillan-Mayer framework I. Single-solvent system*. Fluid Phase Equilibria, 1998. **145**(2): p. 255-268.
63. Xu, H., H.L. Friedman, and F.O. Raineri, *Electrolyte-Solutions That Unmix - Hydrophobic Ions in Water*. Journal of Solution Chemistry, 1991. **20**(8): p. 739-773.
64. Brun, T.S., H. Hoiland, and E. Vikingstad, *Partial Molal Volumes and Isentropic Partial Molal Compressibilities of Surface-Active Agents in Aqueous-Solution*. Journal of Colloid and Interface Science, 1978. **63**(1): p. 89-96.
65. Høiland, H., et al., *Micelle Formation and Solubilization of alcohols in Aqueous Sodium Deoxycholate - a comparison to Aqueous Sodium dodecyl sulfate*. Unpublished.
66. Millero, F.J., *The apparent and partial molal volume of aqueous sodium chloride solutions at various temperatures*. The Journal of Physical Chemistry, 1970. **74**(2): p. 356-362.
67. Vikingstad, E., A. Skauge, and H. Hoiland, *Partial Molal Volumes and Compressibilities of Homologous Series of Sodium Alkylcarboxylates, R6coona-R13coona, in Aqueous-Solution*. Journal of Colloid and Interface Science, 1978. **66**(2): p. 240-246.

68. Munoz, M., et al., *Conductometric, surface tension, and kinetic studies in mixed SDS-Tween 20 and SDS-SB3-12 micellar solutions*. *Langmuir*, 2004. **20**(25): p. 10858-10867.
69. Ruiz, C.C., *Micelle formation and microenvironmental properties of sodium dodecyl sulfate in aqueous urea solutions*. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999. **147**(3): p. 349-357.
70. Matsuoka, K. and Y. Moroi, *Micelle formation of sodium deoxycholate and sodium ursodeoxycholate (Part 1)*. *Biochimica Et Biophysica Acta-Molecular and Cell Biology of Lipids*, 2002. **1580**(2-3): p. 189-199.
71. Dangelo, M., G. Onori, and A. Santucci, *Self-Association Behavior of Alcohols in Diluted Aqueous-Solutions*. *Nuovo Cimento Della Societa Italiana Di Fisica D-Condensed Matter Atomic Molecular and Chemical Physics Fluids Plasmas Biophysics*, 1994. **16**(9): p. 1499-1514.
72. Felipe, A.C., et al., *Self-association of sodium cholate with poly(ethylene oxide) cooperatively induced by sodium dodecyl sulfate*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007. **294**(1-3): p. 247-253.
73. Schweitzer, B., et al., *Sodium dodecyl sulfate promoting a cooperative association process of sodium cholate with bovine serum albumin*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006. **298**(1): p. 457-466.
74. Dominguez, A., et al., *Determination of critical micelle concentration of some surfactants by three techniques*. *Journal of Chemical Education*, 1997. **74**(10): p. 1227.
75. Issaq, H.J., et al., *Micellar electrokinetic chromatography using mixed sodium dodecyl sulfate and sodium cholate*. *Journal of liquid chromatography & related technologies*, 1997. **20**(2): p. 167-182.
76. Vikingstad, E., *Partial molal volumes and compressibilities of n-alcohols in micellar solutions of sodium alkylcarboxylates*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1979. **72**(1): p. 75-80.
77. Zana, R., *Aqueous surfactant-alcohol systems: a review*. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1995. **57**: p. 1-64.
78. Wiedmer, S.K., et al., *Mixed Micelles of Sodium Dodecyl Sulfate and Sodium Cholate: Micellar Electrokinetic Capillary Chromatography and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. *Analytical Chemistry*, 1997. **69**(8): p. 1577-1584.
79. Wiedmer, S.K., et al., *Optimization of selectivity and resolution in micellar electrokinetic capillary chromatography with a mixed micellar system of sodium dodecyl sulfate and sodium cholate*. *Electrophoresis*, 1996. **17**(12): p. 1931-7.

Appendiks

A Data for micelledannelse for NaC

Tabell A.1: Oversikt over målt tetthet og lydhastighet for vandig natriumkolat, samt beregnet partielt molart volum, isentropisk kompressibilitetskoeffisient og isentropisk partiell molar kompressibilitet.

Konsentrasjon	Tetthet	Lydhastighet	Partielt molart volum	Isentropisk kompressibilitetskoeff.	Isentropisk partiell molar kompressibilitet
m	ρ	u	V_2	$\kappa_s \cdot 10^4$	$K_{2,s} \cdot 10^4$
[mol/kg]	[g/cm ³]	[m/s]	[cm ³ /mol]	[bar ⁻¹]	[cm ³ /mol · bar]
0,00000	0,997048	1496,69	319	44,773	-82
0,00192	0,997263	1497,27	319	44,729	-82
0,00384	0,997479	1497,84	318	44,685	-83
0,00576	0,997695	1498,41	318	44,642	-83
0,00768	0,997911	1498,99	318	44,598	-83
0,00960	0,998128	1499,57	318	44,553	-84
0,01152	0,998341	1500,07	318	44,514	-84
0,01344	0,998554	1500,60	318	44,473	-84
0,01536	0,998777	1501,09	318	44,434	-85
0,01728*	0,998992	1501,58	318	44,396	-85
0,01920*	0,999204	1502,03	317	44,360	-85
0,03839*	1,001131	1505,60	322	44,051	-15
0,04795	1,002293	1507,71	322	43,903	-15
0,05759	1,003123	1509,07	322	43,756	-15
0,07500	1,005075	1512,37	322	43,493	-14
0,07678	1,005116	1512,57	322	43,467	-14
0,09582	1,007290	1516,41	322	43,184	-13
0,09598	1,007111	1516,07	322	43,182	-13
0,11517	1,009107	1519,56	322	42,902	-12
0,11970	1,009770	1520,70	322	42,837	-12
0,12500	1,010060	1521,06	322	42,761	-12
0,13436	1,011143	1523,10	322	42,627	-11
0,14361	1,012120	1524,96	322	42,497	-11
0,15355	1,013084	1526,27	322	42,357	-10
0,17274	1,015156	1530,21	322	42,092	-10
0,19130	1,016790	1533,10	322	41,840	-9
0,19131	1,016768	1533,22	322	41,840	-9
0,19193	1,017149	1533,95	322	41,831	-9
0,20000	1,017278	1533,90	322	41,723	-8
$\pm 0,00001$	$\pm 0,000005$	$\pm 0,05$	± 2	$\pm 0,003$	± 3

* Overgangssone ved micelledannelse

B Data for solubilisering av 1 – pentanol og 1 – heksanol i NaC

Tabell B.1: Målt tetthet og lydhastighet for solubilisering av 1 - pentanol i 0,04795 m natriumkolat, samt beregnet partielt molart volum, isentropisk kompressibilitetskoeffisient og isentropisk partiell molar kompressibilitet.

0,04795 m NaC

Konsentrasjon 1 - pentanol	Tetthet	Lydhastighet	Partielt molart volum	Isentropisk kompressibilitetskoeff.	Isentropisk partiell molar kompressibilitet
m_2 [mol/kg]	ρ [g/cm ³]	u [m/s]	V_2 [cm ³ /mol]	$\kappa_s \cdot 10^4$ [bar ⁻¹]	$K_{2,s} \cdot 10^4$ [cm ³ /mol · bar]
0,0000	1,002293	1507,71	102,2	43,891	14,0
0,0499	1,001539	1511,12	102,3	43,725	13,7
0,0700	1,001245	1512,37	102,4	43,666	13,6
0,0997	1,000916	1514,22	102,5	43,574	13,5
0,1195	1,000539	1515,40	102,6	43,522	13,4
0,1497	1,000095	1517,04	-	-	-
± 0,0001	± 0,000005	± 0,05	± 0,5	± 0,003	± 0,3

Tabell B.2: Målt tetthet og lydhastighet for solubilisering av 1 - pentanol i 0,09582 m natriumkolat, samt beregnet partielt molart volum, isentropisk kompressibilitetskoeffisient og isentropisk partiell molar kompressibilitet.

0,09582 m NaC

Konsentrasjon 1 - pentanol	Tetthet	Lydhastighet	Partielt molart volum	Isentropisk kompressibilitetskoeff.	Isentropisk partiell molar kompressibilitet
m_2 [mol/kg]	ρ [g/cm ³]	u [m/s]	V_2 [cm ³ /mol]	$\kappa_s \cdot 10^4$ [bar ⁻¹]	$K_{2,s} \cdot 10^4$ [cm ³ /mol · bar]
0,0000	1,007290	1516,41	102,6	43,173	20,7
0,0497	1,006508	1519,29	102,7	43,043	20,5
0,0698	1,006187	1520,37	102,8	42,996	20,4
0,0998	1,005721	1521,91	102,9	42,928	20,3
0,1197	1,005485	1522,78	102,9	42,889	20,3
0,1499	1,004962	1524,04	-	-	-
± 0,0001	± 0,000005	± 0,05	± 0,5	± 0,003	± 0,3

Tabell B.3: Målt tetthet og lydshastighet for solubilisering av 1 - pentanol i 0,14361 m natriumkodat, samt beregnet partielt molart volum, isentropisk kompressibilitetskoeffisient og isentropisk partiell molar kompressibilitet.

0,14361 m NaC

Konsentrasjon 1 - pentanol	Tetthet	Lydshastighet	Partielt molart volum	Isentropisk kompressibilitetskoeff.	Isentropisk partiell molar kompressibilitet
m_2 [mol/kg]	ρ [g/cm ³]	u [m/s]	V_2 [cm ³ /mol]	$\kappa_s \cdot 10^4$ [bar ⁻¹]	$K_{2,s} \cdot 10^4$ [cm ³ /mol · bar]
0,0000	1,012120	1524,90	102,7	42,490	25,8
0,0499	1,011310	1527,29	102,9	42,391	25,7
0,0700	1,010945	1528,15	103,0	42,359	25,6
0,1001	1,010553	1529,45	103,1	42,303	25,6
0,1201	1,010174	1530,26	103,1	42,274	25,5
0,1504	1,009641	1531,30	-	-	-
$\pm 0,0001$	$\pm 0,000005$	$\pm 0,05$	$\pm 0,5$	$\pm 0,003$	$\pm 0,3$

Tabell B.4: Målt tetthet og lydshastighet for solubilisering av 1 - pentanol i 0,19131 m natriumkodat, samt beregnet partielt molart volum, isentropisk kompressibilitetskoeffisient og isentropisk partiell molar kompressibilitet.

0,19131 m NaC

Konsentrasjon 1 - pentanol	Tetthet	Lydshastighet	Partielt molart volum	Isentropisk kompressibilitetskoeff.	Isentropisk partiell molar kompressibilitet
m_2 [mol/kg]	ρ [g/cm ³]	u [m/s]	V_2 [cm ³ /mol]	$\kappa_s \cdot 10^4$ [bar ⁻¹]	$K_{2,s} \cdot 10^4$ [cm ³ /mol · bar]
0,0000	1,016768	1533,22	102,6	41,838	29,9
0,0505	1,015905	1535,17	102,8	41,767	29,8
0,0699	1,015546	1536,01	102,9	41,736	29,8
0,0999	1,015138	1536,95	103,0	41,702	29,8
0,1197	1,014776	1537,63	103,1	41,680	29,7
0,1499	1,014252	1538,48	-	-	-
$\pm 0,0001$	$\pm 0,000005$	$\pm 0,05$	$\pm 0,5$	$\pm 0,003$	$\pm 0,3$

Tabell B.5: Målt tetthet og lydshastighet for solubilisering av 1 - heksanol i 0,04795 m natriumkolat, samt beregnet partielt molart volum, isentropisk kompressibilitetskoeffisient og isentropisk partiell molar kompressibilitet.

0,04795 m NaC

Konsentrasjon 1 - heksanol	Tetthet	Lydshastighet	Partielt molart volum	Isentropisk kompressibilitetskoeff.	Isentropisk partiell molar kompressibilitet
m_2 [mol/kg]	ρ [g/cm ³]	u [m/s]	V_2 [cm ³ /mol]	$\kappa_s \cdot 10^4$ [bar ⁻¹]	$K_{2,s} \cdot 10^4$ [cm ³ /mol · bar]
0,0000	1,002223	1507,60	120,0	43,900	33,8
0,0495	1,001305	1510,18	120,3	43,790	33,6
0,0698	1,000960	1510,74	120,3	43,773	33,6
0,0849	1,000678	1511,07	-	43,766	-
0,0997	1,000388	1511,11	-	43,776	-
± 0,0001	± 0,000005	± 0,05	± 0,5	± 0,003	± 0,3

Tabell B.6: Målt tetthet og lydshastighet for solubilisering av 1 - heksanol i 0,09582 m natriumkolat, samt beregnet partielt molart volum, isentropisk kompressibilitetskoeffisient og isentropisk partiell molar kompressibilitet.

0,09582 m NaC

Konsentrasjon 1 - heksanol	Tetthet	Lydshastighet	Partielt molart volum	Isentropisk kompressibilitetskoeff.	Isentropisk partiell molar kompressibilitet
m_2 [mol/kg]	ρ [g/cm ³]	u [m/s]	V_2 [cm ³ /mol]	$\kappa_s \cdot 10^4$ [bar ⁻¹]	$K_{2,s} \cdot 10^4$ [cm ³ /mol · bar]
0,0000	1,007166	1516,25	121,0	43,188	45,7
0,0493	1,006195	1517,67	121,2	43,148	45,7
0,0700	1,005779	1518,07	121,3	43,143	45,7
0,0997	1,005192	1518,29	-	43,156	-
0,1197	1,004774	1518,18	-	43,180	-
0,1504	1,004222	1517,73	-	43,230	-
± 0,0001	± 0,000005	± 0,05	± 0,5	± 0,003	± 0,3

Tabell B.7: Målt tetthet og lydshastighet for solubilisering av 1 - heksanol i 0,14361 m natriumkolat, samt beregnet partielt molart volum, isentropisk kompressibilitetskoeffisient og isentropisk partiell molar kompressibilitet.

0,14361 m NaC

Konsentrasjon 1 - heksanol	Tetthet	Lydshastighet	Partielt molart volum	Isentropisk kompressibilitetskoeff.	Isentropisk partiell molar kompressibilitet
m_2 [mol/kg]	ρ [g/cm ³]	u [m/s]	V_2 [cm ³ /mol]	$\kappa_s \cdot 10^4$ [bar ⁻¹]	$K_{2,s} \cdot 10^4$ [cm ³ /mol · bar]
0,0000	1,011921	1524,58	121,4	42,516	51,6
0,0501	1,010872	1525,47	121,6	42,511	51,7
0,0698	1,010463	1525,66	121,7	42,517	51,7
0,0999	1,009853	1525,7	-	42,541	-
0,1202	1,009434	1525,59	-	42,564	-
0,1501	1,008787	1525,16	-	42,616	-
± 0,0001	± 0,000005	± 0,05	± 0,5	± 0,003	± 0,3

Tabell B.8: Målt tetthet og lydshastighet for solubilisering av 1 - heksanol i 0,19131 m natriumkolat, samt beregnet partielt molart volum, isentropisk kompressibilitetskoeffisient og isentropisk partiell molar kompressibilitet.

0,19131 m NaC

Konsentrasjon 1 - heksanol	Tetthet	Lydshastighet	Partielt molart volum	Isentropisk kompressibilitetskoeff.	Isentropisk partiell molar kompressibilitet
m_2 [mol/kg]	ρ [g/cm ³]	u [m/s]	V_2 [cm ³ /mol]	$\kappa_s \cdot 10^4$ [bar ⁻¹]	$K_{2,s} \cdot 10^4$ [cm ³ /mol · bar]
0,0000	1,016533	1532,84	121,6	41,868	55,7
0,0502	1,015429	1533,26	121,9	41,891	55,9
0,0704	1,015002	1533,36	122,0	41,903	56,0
0,1002	1,014361	1533,29	-	41,933	-
0,1200	1,013918	1532,96	-	41,970	-
0,1499	1,013274	1532,61	-	42,016	-
± 0,0001	± 0,000005	± 0,05	± 0,5	± 0,003	± 0,3

Tabell B.9: Partielle molare volum og isentropisk partiell molar kompressibilitet ved uendelig 1 - pentanolfortynning i natriumkolat.

1 – pentanol

Konsentrasjon NaC	Standard partielt molart volum	Standard isentropisk partiell molar kompressibilitet
m_1	V°_2	$K^{\circ}_{2,s} \cdot 10^4$
[mol/kg]	[cm ³ /mol]	[cm ³ /mol · bar]
0,00000	102,7	2,4
0,04795	102,2	14,0
0,09582	102,6	20,7
0,14361	102,7	25,8
0,19131	102,7	29,9
$\pm 0,00001$	$\pm 0,5$	$\pm 0,3$

Tabell B.10: Partielle molare volum og isentropisk partiell molar kompressibilitet ved uendelig 1 - heksanolfortynning i natriumkolat.

1 - heksanol

Konsentrasjon NaC	Standard partielt molart volum	Standard isentropisk partiell molar kompressibilitet
m_1	V°_2	$K^{\circ}_{2,s} \cdot 10^4$
[mol/kg]	[cm ³ /mol]	[cm ³ /mol · bar]
0,00000	118,7	0,5
0,04795	120,0	33,8
0,09582	121,0	45,7
0,14361	121,4	51,6
0,19131	121,6	55,7
$\pm 0,00001$	$\pm 0,5$	$\pm 0,3$

C Data for micelledannelse i ekvimolal blanding av NaC og NaDS

Tabell C.1: Oversikt over innveiting av natriumkolat, natrium dodecylsulfat og vann til stamløsning for undersøkelse av micelleannelse i det blandede systemet.

NaC [g]	NaDS [g]	Vann [g]	Total konsentrasjon [mol/kg]
0,3229	0,2163	99,9970	0,01500
± 0,0002	± 0,0002	± 0,0002	± 0,00001

Tabell C.2: Målt tetthet og lydshastighet for en ekvimolal blanding av natriumkolat og natrium dodecylsulfat. Løsningene er fortynningsserier av stamløsningen blandet i tabell C.1.

Konsentrasjon m_1 [mol/kg]	Tetthet ρ [g/cm ³]	Lydshastighet u [m/s]
0,00000	0,997048	1496,69
0,00100	0,997126	1496,97
0,00300	0,997280	1497,47
0,00500	0,997434	1497,96
0,00800	0,997667	1498,48
0,01000	0,997818	1498,76
0,01200	0,997965	1498,97
0,01500	0,998189	1499,22
± 0,00001	± 0,000005	± 0,05

* Overgangssone ved micelledannelse

D Data for solubilisering av 1 – pentanol og 1 – heksanol i en ekvimolal blanding av NaC og NaDS

Tabell D.1: Innveid stamløsning med natriumkolat, natrium dodecylsulfat og vann for solubilisering.

NaC [g]	NaDS [g]	Vann [g]	Total konsentrasjon [mol/kg]
32,2914	21,6286	750,00	0,20000
$\pm 0,0002$	$\pm 0,0002$	$\pm 0,02$	$\pm 0,00001$

Tabell D.2: Målt tetthet og lydshastighet for solubilisering av 1 - pentanol i 0,05000 m ekvimolal blanding av natriumkolat og natrium dodecylsulfat, samt beregnet partielt molart volum, isentropisk kompressibilitetskoeffisient og isentropisk partiell molar kompressibilitet.

0,05000 m NaC & NaDS

Konsentrasjon 1 - pentanol	Tetthet	Lydshastighet	Partielt molart volum	Isentropisk kompressibilitetskoeff.	Isentropisk partiell molar kompressibilitet
m_2	ρ	u	V_2	$\kappa_s \cdot 10^4$	$K_{2,s} \cdot 10^4$
[mol/kg]	[g/cm ³]	[m/s]	[cm ³ /mol]	[bar ⁻¹]	[cm ³ /mol · bar]
0,0000	1,000721	1502,35	103,3	44,274	20,4
0,0498	0,999958	1505,25	103,5	44,137	19,8
0,0703	0,999635	1506,43	103,6	44,082	19,6
0,1000	0,999194	1507,92	103,7	44,014	19,3
0,1205	0,998880	1508,96	103,7	43,968	19,1
0,1497	0,998456	1510,36	-	-	-
$\pm 0,0001$	$\pm 0,000005$	$\pm 0,05$	$\pm 0,5$	$\pm 0,003$	$\pm 0,03$

Tabell D.3: Målt tetthet og lydshastighet for solubilisering av 1 - pentanol i 0,10000 m ekvimolal blanding av natriumkolat og natrium dodecylsulfat, samt beregnet partielt molart volum, isentropisk kompressibilitetskoeffisient og isentropisk partiell molar kompressibilitet.

0,10000 m NaC & NaDS

Konsentrasjon 1 - pentanol	Tetthet	Lydshastighet	Partielt molart volum	Isentropisk kompressibilitetskoeff.	Isentropisk partiell molar kompressibilitet
m_2	ρ	u	V_2	$\kappa_s \cdot 10^4$	$K_{2,s} \cdot 10^4$
[mol/kg]	[g/cm ³]	[m/s]	[cm ³ /mol]	[bar ⁻¹]	[cm ³ /mol · bar]
0,0000	1,004367	1506,98	103,9	43,842	28,0
0,0503	1,003535	1509,29	104,0	43,744	27,7
0,0704	1,003214	1510,14	104,1	43,709	27,5
0,1001	1,002741	1511,33	104,2	43,661	27,3
0,1203	1,002408	1512,10	104,3	43,631	27,2
0,1497	1,001930	1513,14	-	-	-
$\pm 0,0001$	$\pm 0,000005$	$\pm 0,05$	$\pm 0,5$	$\pm 0,003$	$\pm 0,3$

Tabell D.4: Målt tetthet og lydshastighet for solubilisering av 1 - pentanol i 0,15001 m ekvimolal blanding av natriumkolat og natrium dodecylsulfat, samt beregnet partielt molart volum, isentropisk kompressibilitetskoeffisient og isentropisk partiell molar kompressibilitet.

0,15001 m NaC & NaDS

Konsentrasjon 1 - pentanol m_2 [mol/kg]	Tetthet ρ [g/cm ³]	Lydshastighet u [m/s]	Partielt molart volum V_2 [cm ³ /mol]	Isentropisk kompressibilitetskoeff. $\kappa_s \cdot 10^4$ [bar ⁻¹]	Isentropisk partiell molar kompressibilitet $K_{2,s} \cdot 10^4$ [cm ³ /mol · bar]
0,0000	1,007998	1511,76	104,2	43,409	33,3
0,0496	1,007129	1513,60	104,4	43,340	33,0
0,0700	1,006784	1514,30	104,5	43,315	33,0
0,1001	1,006283	1515,25	104,6	43,282	32,8
0,1198	1,005955	1515,81	104,6	43,265	32,7
0,1498	1,005439	1516,59	-	-	-
± 0,0001	± 0,000005	± 0,05	± 0,5	± 0,003	± 0,3

Tabell D.5: Målt tetthet og lydshastighet for solubilisering av 1 - pentanol i 0,20000 m ekvimolal blanding av natriumkolat og natrium dodecylsulfat, samt beregnet partielt molart volum, isentropisk kompressibilitetskoeffisient og isentropisk partiell molar kompressibilitet.

0,20000 m NaC & NaDS

Konsentrasjon 1 - pentanol m_2 [mol/kg]	Tetthet ρ [g/cm ³]	Lydshastighet u [m/s]	Partielt molart volum V_2 [cm ³ /mol]	Isentropisk kompressibilitetskoeff. $\kappa_s \cdot 10^4$ [bar ⁻¹]	Isentropisk partiell molar kompressibilitet $K_{2,s} \cdot 10^4$ [cm ³ /mol · bar]
0,0000	1,011653	1516,58	104,5	42,977	37,5
0,0495	1,010740	1518,04	104,7	42,933	37,4
0,0696	1,010378	1518,58	104,7	42,918	37,3
0,1001	1,009860	1519,31	104,9	42,899	37,3
0,1197	1,009527	1519,77	104,9	42,887	37,2
0,1499	1,008994	1520,38	-	-	-
± 0,0001	± 0,000005	± 0,05	± 0,5	± 0,003	± 0,3

Tabell D.6: Målt tetthet og lydshastighet for solubilisering av 1 - heksanol i 0,05000 m ekvimolal blanding av natriumkolat og natrium dodecylsulfat, samt beregnet partielt molart volum, isentropisk kompressibilitetskoeffisient og isentropisk partiell molar kompressibilitet.

0,05000 m NaC & NaDS

Konsentrasjon 1 - heksanol	Tetthet	Lydshastighet	Partielt molart volum	Isentropisk kompressibilitetskoeff.	Isentropisk partiell molar kompressibilitet
m_2 [mol/kg]	ρ [g/cm ³]	u [m/s]	V_2 [cm ³ /mol]	$\kappa_s \cdot 10^4$ [bar ⁻¹]	$K_{2,s} \cdot 10^4$ [cm ³ /mol · bar]
0,0000	1,000721	1502,35	121,0	44,274	42,3
0,0500	0,999774	1504,13	121,2	44,211	42,3
0,0701	0,999396	1504,65	121,3	44,197	42,3
0,1002	0,998826	1505,20	-	44,190	-
0,1200	0,998425	1505,28	-	44,203	-
± 0,0001	± 0,000005	± 0,05	± 0,5	± 0,003	± 0,3

Tabell D.7: Målt tetthet og lydshastighet for solubilisering av 1 - heksanol i 0,10000 m ekvimolal blanding av natriumkolat og natrium dodecylsulfat, samt beregnet partielt molart volum, isentropisk kompressibilitetskoeffisient og isentropisk partiell molar kompressibilitet.

0,10000 m NaC & NaDS

Konsentrasjon 1 - heksanol	Tetthet	Lydshastighet	Partielt molart volum	Isentropisk kompressibilitetskoeff.	Isentropisk partiell molar kompressibilitet
m_2 [mol/kg]	ρ [g/cm ³]	u [m/s]	V_2 [cm ³ /mol]	$\kappa_s \cdot 10^4$ [bar ⁻¹]	$K_{2,s} \cdot 10^4$ [cm ³ /mol · bar]
0,0000	1,004367	1506,98	121,9	43,842	51,4
0,0499	1,003353	1508,01	122,2	43,827	51,5
0,0699	1,002945	1508,26	122,3	43,830	51,5
0,1001	1,002338	1508,51	-	43,842	-
0,1200	1,001945	1508,51	-	43,859	-
0,1500	1,001324	1508,36	-	43,895	-
± 0,0001	± 0,000005	± 0,05	± 0,5	± 0,003	± 0,3

Tabell D.8: Målt tetthet og lydshastighet for solubilisering av 1 - heksanol i 0,15001 m ekvimolal blanding av natriumkolat og natrium dodecylsulfat, samt beregnet partielt molart volum, isentropisk kompressibilitetskoeffisient og isentropisk partiell molar kompressibilitet.

0,15001 m NaC & NaDS

Konsentrasjon 1 - heksanol	Tetthet	Lydshastighet	Partielt molart volum	Isentropisk kompressibilitetskoeff.	Isentropisk partiell molar kompressibilitet
m_2 [mol/kg]	ρ [g/cm ³]	u [m/s]	V_2 [cm ³ /mol]	$\kappa_s \cdot 10^4$ [bar ⁻¹]	$K_{2,s} \cdot 10^4$ [cm ³ /mol · bar]
0,0000	1,007998	1511,76	122,1	43,409	56,7
0,0495	1,006953	1512,28	122,3	43,424	56,9
0,0703	1,006520	1512,39	122,4	43,436	56,9
0,1003	1,005893	1512,40	-	43,463	-
0,1199	1,005529	1512,35	-	43,481	-
0,1500	1,004858	1512,12	-	43,523	-
$\pm 0,0001$	$\pm 0,000005$	$\pm 0,05$	$\pm 0,5$	$\pm 0,003$	$\pm 0,3$

Tabell D.9: Målt tetthet og lydshastighet for solubilisering av 1 - heksanol i 0,20000 m ekvimolal blanding av natriumkolat og natrium dodecylsulfat, samt beregnet partielt molart volum, isentropisk kompressibilitetskoeffisient og isentropisk partiell molar kompressibilitet.

0,20000 m NaC & NaDS

Konsentrasjon 1 - heksanol	Tetthet	Lydshastighet	Partielt molart volum	Isentropisk kompressibilitetskoeff.	Isentropisk partiell molar kompressibilitet
m_2 [mol/kg]	ρ [g/cm ³]	u [m/s]	V_2 [cm ³ /mol]	$\kappa_s \cdot 10^4$ [bar ⁻¹]	$K_{2,s} \cdot 10^4$ [cm ³ /mol · bar]
0,0000	1,011653	1516,58	122,4	42,977	60,2
0,0502	1,010553	1516,78	122,7	43,013	60,4
0,0703	1,010116	1516,76	122,8	43,032	60,5
0,0999	1,009487	1516,69	-	43,063	-
0,1202	1,009045	1516,49	-	43,093	-
0,1503	1,008408	1516,21	-	43,137	-
$\pm 0,0001$	$\pm 0,000005$	$\pm 0,05$	$\pm 0,5$	$\pm 0,003$	$\pm 0,3$

Tabell D.10: Partielle molare volum og isentropisk partiell molar kompressibilitet ved uendelig 1 - pentanolfortynning i ekvimolal blanding av natriumkolat og natrium dodecylsulfat.

1 – pentanol

Konsentrasjon NaC & NaDS m [mol/kg]	Standard partielt molart volum V ^o ₂ [cm ³ /mol]	Standard isentropisk partiell molar kompressibilitet K ^o _{2,s} · 10 ⁴ [cm ³ /mol · bar]
0,00000	102,7	2,4
0,05000	103,3	20,4
0,10000	103,9	28,0
0,15001	104,2	33,3
0,20000	104,5	37,5
± 0,00001	± 0,5	± 0,3

Tabell D.11: Partielle molare volum og isentropisk partiell molar kompressibilitet ved uendelig 1 - heksanolfortynning i ekvimolal blanding av natriumkolat og natrium dodecylsulfat.

1 – heksanol

Konsentrasjon NaC & NaDS m [mol/kg]	Standard partielt molart volum V ^o ₂ [cm ³ /mol]	Standard isentropisk partiell molar kompressibilitet K ^o _{2,s} · 10 ⁴ [cm ³ /mol · bar]
0,00000	118,7	0,5
0,05000	122,0	42,3
0,10000	121,9	51,4
0,15001	122,1	56,7
0,20000	122,4	60,2
± 0,00001	± 0,5	± 0,3

E Usikkerhet

Generelt for alle typer målinger vil nøyaktigheten være begrenset av presisjonen til måleinstrumentene og teknikken og ferdigheten til brukeren.

Feilforplantningsformelen brukes for beregning av usikkerhet i molalitet for surfaktant – og alkoholløsninger og er basert på opplyste usikkerheter for analyse – og overskålsvekt.

Feilforplantningsformelen brukes også for beregning av usikkerhet for kompressibilitetskoeffisienten. Ellers er usikkerhetene et estimat.

Y som funksjon av n uavhengige variable, x_i , gir en absolutt usikkerhet i Y , ΔY uttrykt som:

$$\Delta Y = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial Y}{\partial x_i}\right)^2 \cdot \Delta x_i^2} \quad \text{Ligning E.1}$$

Ligning E.1 kan for addisjon og subtraksjon uttrykkes som:

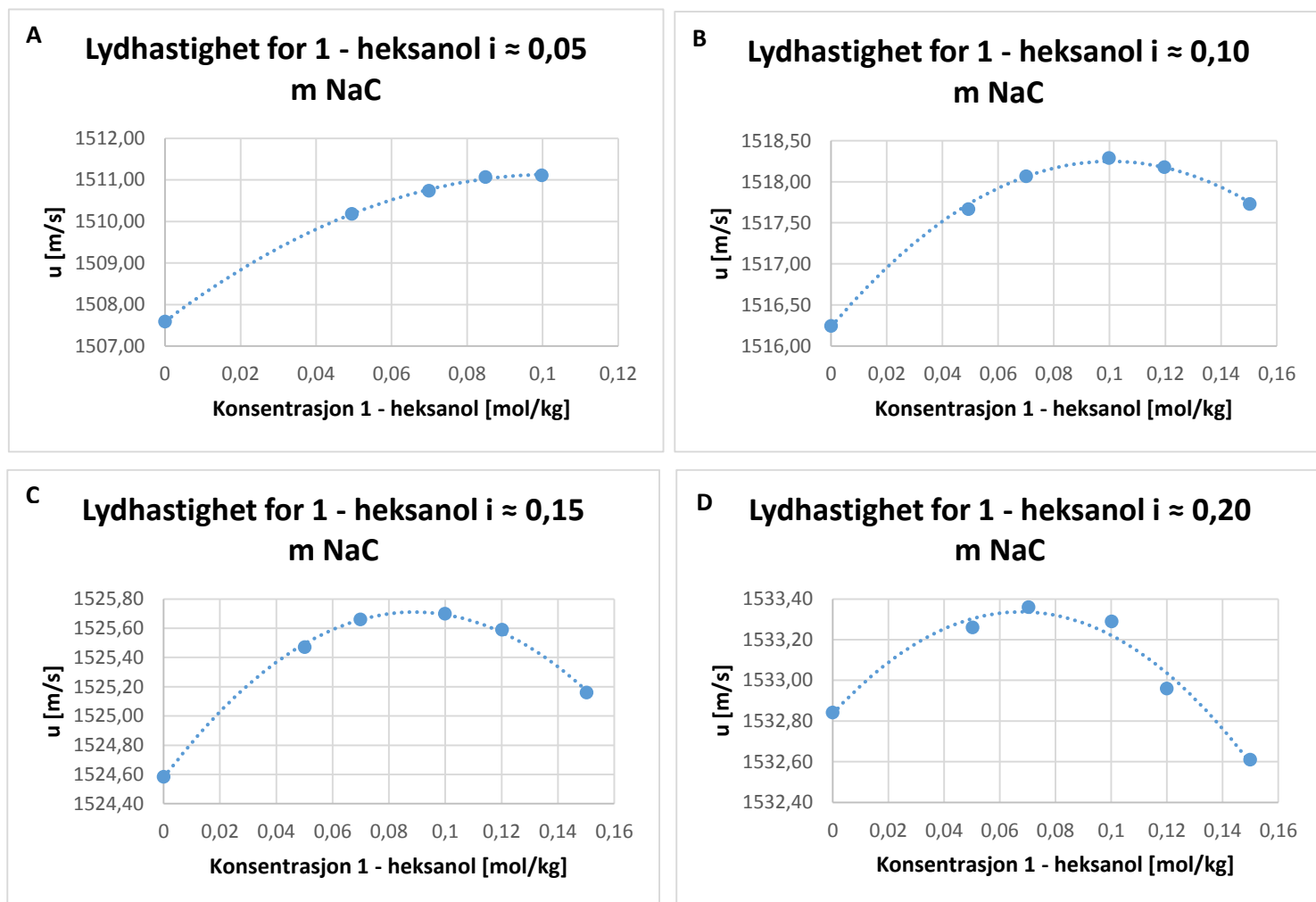
$$\Delta Y = \sqrt{\sum_{i=1}^n \Delta x_i^2} \quad \text{Ligning E.2}$$

Ligning E.1 kan for multiplisering og dividering uttrykkes som:

$$\frac{\Delta Y}{Y} = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\Delta x_i}{x_i}\right)^2} \quad \text{Ligning E.3}$$

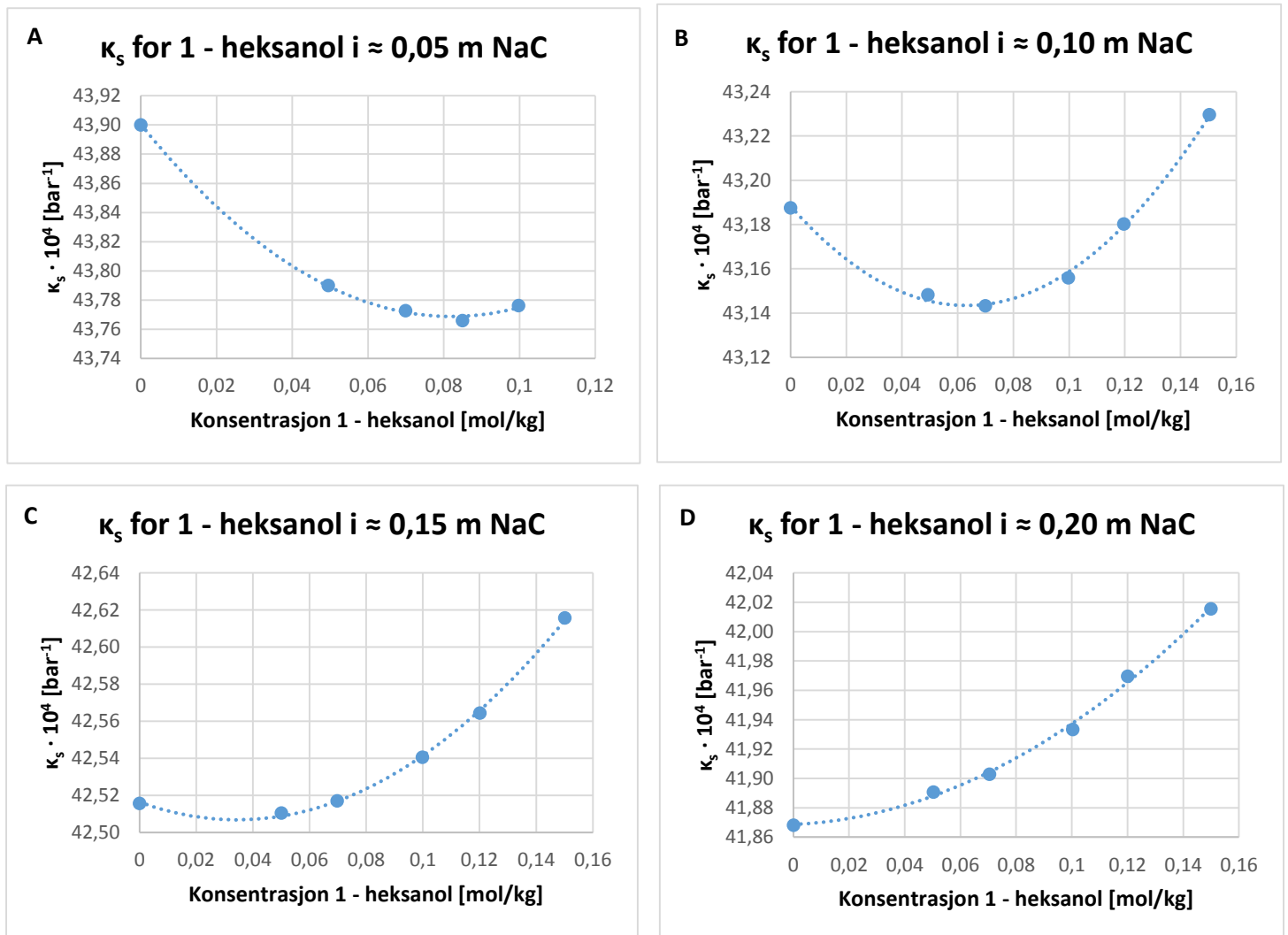
F Data for konsentrasjonseffekt ved solubilisering av 1 – heksanol i NaC og i ekvimolal blanding av NaC og NaDS

Konsentrasjonseffekt på lyd hastighet ved solubilisering av 1 – heksanol i NaC:



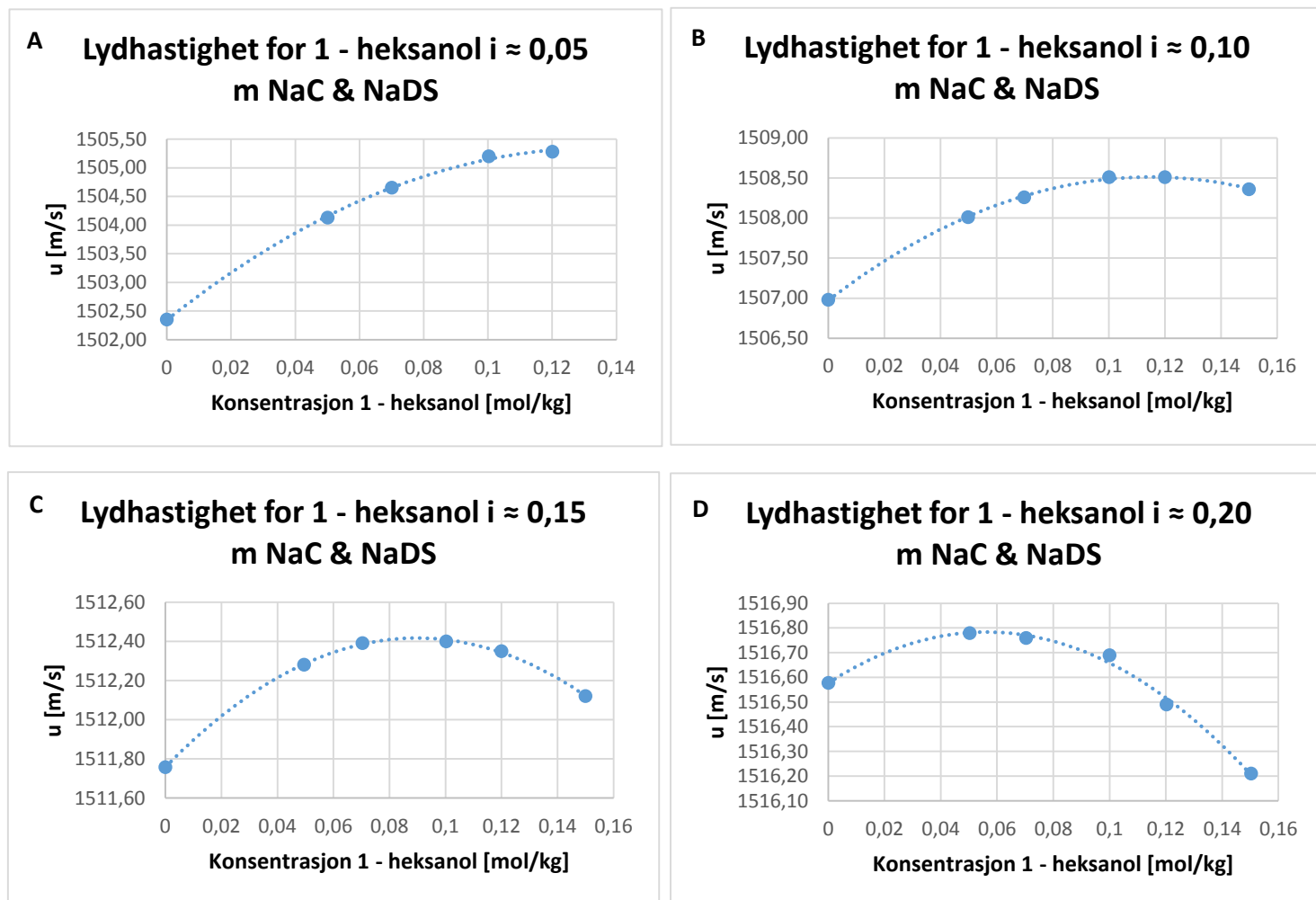
Figur F.1: Lyd hastigheten ved solubilisering av 1 - heksanol i NaC - løsninger på **A** $\approx 0,05$ m, **B** $\approx 0,10$ m, **C** $\approx 0,15$ m og **D** $\approx 0,20$ m.

Konsentrasjonseffekt på isentropisk kompressibilitetskoeffisient ved solubilisering av 1 – heksanol:



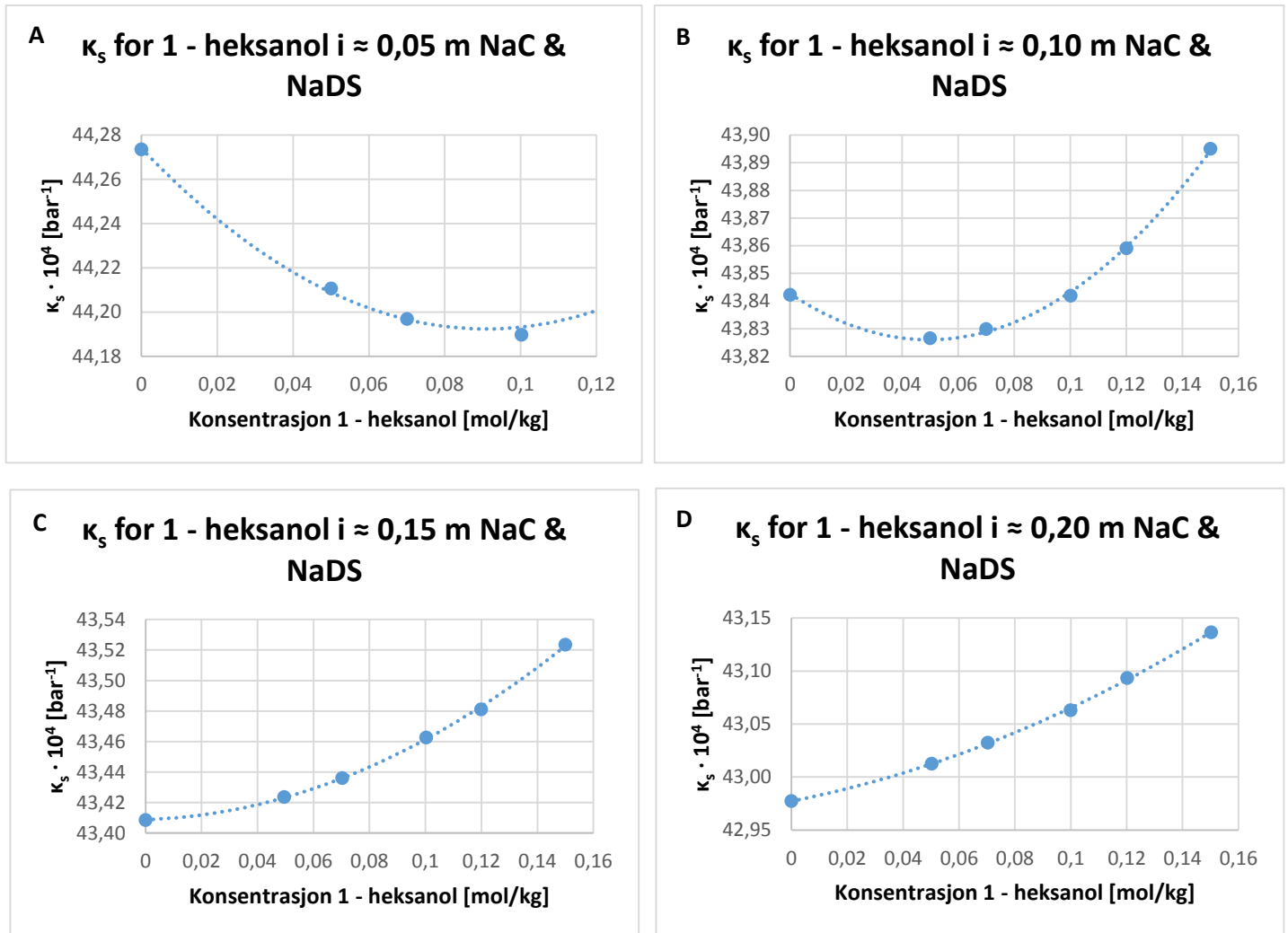
Figur F.2: Den isentropiske kompressibilitetskoeffisienten ved solubilisering av 1 - heksanol i NaC - løsninger på **A** $\approx 0,05$ m, **B** $\approx 0,10$ m, **C** $\approx 0,15$ m og **D** $\approx 0,20$ m.

Konsentrasjonseffekt på lyd hastighet ved solubilisering av 1 – heksanol i ekvimolal blanding av NaC og NaDS:



Figur F.3: Lydhastigheten ved solubilisering av 1 - heksanol i ekvimolal blanding av NaC og NaDS - løsninger på A 0,05 m, B 0,10 m, C 0,15 m og D 0,20 m.

Konsentrasjonseffekt på isentropisk kompressibilitetskoeffisient ved solubilisering av 1 - heksanol i ekvimolal blanding av NaC og NaDS:



Figur F.4: Den isentropiske kompressibilitetskoeffisienten ved solubilisering av 1 - heksanol i ekvimolal blanding av NaC og NaDS - løsninger på A 0,05 m, B 0,10 m, C 0,15 m og D 0,20 m.

