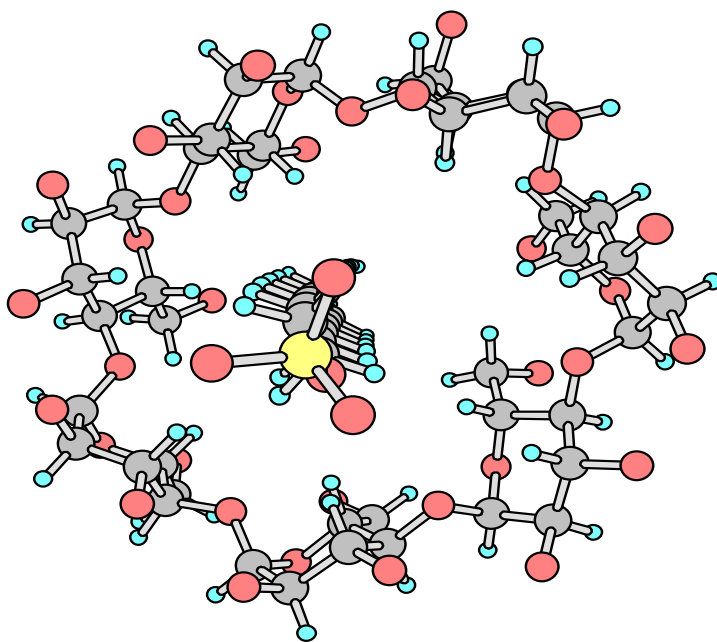


INKLUSJONSKOMPLEKS MELLOM
 β -SYKLODEKSTRIN OG SURFAKTANTENE
NATRIUM DODEKYL SULFAT OG
NATRIUM DEKANOAT



Hovedfagsoppgave i fysikalsk kjemi
Magny Bjørsvik

Kjemisk Institutt
Universitetet i Bergen

November 2002



Forord

Arbeidet med denne oppgaven tok så smått til i oktober 2000. Min første kjemiske kunnskap ble imidlertid ervervet gjennom studie ved Bergen Ingeniørhøgskole hvor jeg tok eksamen våren 1983. Deretter ble det mange år som yrkesaktiv. Etter å ha blitt rammet av en alvorlig sykdom i november 1997, fikk jeg god tid til å tenke over hva jeg ville framover. Beslutningen var å si opp jobben, som jeg da hadde hatt i nær 10 år, og prøve å lære mer.

Dette hovedfagsarbeidet er utført ved kjemisk institutt, universitetet i Bergen. Jeg vil takke professor Harald Høiland for veiledning og verdifull kunnskap. Takk også til overingeniør Einar Høgseth for god hjelp i forbindelse med ultralydsapparatene, og for alltid å være blid og ta seg tid.

Det er enda flere ved instituttet som på en eller annen måte har bidratt til å få denne oppgaven i havn, hvorav noen bør nevnes: Asbjørn Aarflot hjalp til i forbindelse med trykkmålingene og Anne Mette Irgens viste meg i gang meg skrivingen. Karl Wilhelm Tørnroos og Knut Børve var behjelpelige da jeg ville lage bilde av komplekset, som blant annet er vist på forsiden. Så vil jeg bringe en takk til Sylvi Høiland, som etter hvert ble en god støtte for meg. Tusen takk til dere alle, studenter, tidligere studenter og ansatte.

Til slutt vil jeg takke min familie som fortsatt holder ut med meg. Med mann, tre barn og et barnebarn kan det fort røyne på tålmodigheten for enhver, så jeg er glad for at dette arbeidet nå er i havn. Takk også til mine foreldre som alltid har hatt tro på meg.

UiB, november 2002

Magny Bjørsvik

Innholdsfortegnelse

Forord	i
Innholdsfortegnelse	iii
Oppsummering	v
1 INNLEDNING	1
1.1 Syklodekstriner	1
1.1.1 Struktur	1
1.1.2 Fysikalske og kjemiske egenskaper til syklodekstriner i løsning	4
1.2 Surfaktanter	5
1.2.1 Klassifisering av surfaktanter	7
1.2.2 Miceller	7
1.2.3 Drivkraften bak micelledannelse	9
1.2.4 Pakningsparameteren	10
1.3 Inklusjonskompleks	13
1.3.1 Bruken av inklusjonskompleks	13
1.3.2 Typer av kompleks	14
1.3.3 Drivkreftene bak kompleksdannelsen	15
1.3.4 Dannelsesprosessen for inklusjonskompleksene	16
1.3.5 Kompleks mellom syklodekstrin og surfaktant – Litteraturstudie	17
1.3.6 Tredimensjonal presentasjon av et komplekset	23
1.3.7 Problemstilling	25
2 EKSPERIMENTELT	26
2.1 Kjemikalier	26
2.2 Tetthet	27
2.2.1 Prinsipp for metoden	27
2.2.2 Apparatur og oppsett	28
2.2.3 Betingelser for målingene	29
2.2.4 Termodynamiske størrelser og beregninger	29
2.3 Lyd og lydens hastighet	33
2.3.1 Introduksjon til lydhastighet	33
2.3.2 Terminologi	35
2.3.3 Ultralyd	36
2.3.4 Prinsipp for måling av lydhastighet	37
2.3.5 Apparatur og oppsett	38
2.3.6 Betingelser for målingene	41
2.3.7 Termodynamiske størrelser og beregninger	42
2.4 Ledningsevne	49
2.4.1 Prinsipp	49
2.4.2 Apparatur og oppsett	49
2.4.3 Betingelser for målingene	50
2.4.4 Terminologi og beregninger	50
2.5 Usikkerhet	52
3 RESULTATER OG DISKUSJON	53
3.1 Lydhastighet	54
3.2 Kritisk micelle konsentrasjon	54
3.2.1 Beregning av støkiometrien A til kompleksene	61

3.2.2	Tilsynelatende kritisk micelle konsentrasjon CMC* og frie surfaktantmonomerer $[S]_f$ som funksjon av syklodekstrinkonsentrasjon.....	65
3.3	Termodynamiske egenskaper	66
3.3.1	Tilsynelatende molare volum – innledning	67
3.3.2	Tilsynelatende molart volum for ren SDS og ren dekanolat.....	67
3.3.3	Partiell molar volum	70
3.3.4	Det partielle molare volum for kompleksert surfaktant	72
3.3.5	En vurdering av volumøkning som følge av kompleksdannelse	73
3.3.6	Tilsynelatende molar kompresjon	74
3.3.7	Partiell molar kompresjon.....	77
3.3.8	Den partielle molare kompresjon for kompleksert surfaktant	78
3.3.9	En vurdering av økning i kompresjon som følge av kompleksdannelse	79
3.4	Likevektskonstanten for dannelse av inklusjonskompleks	80
3.4.1	Bestemmelse av K ved bruk av ikke-lineær metode	80
3.4.2	Bestemmelse av K ved bruk av lineær modell og iterasjon.....	83
3.4.3	Beregning av α	84
3.4.4	Beregning av likevektskonstantene	85
3.5	Påvirkning av trykk.....	89
	KONKLUSJON	92
	REFERANSER	93
	APPENDIKS.....	96
	A1: Symbolforklaring	96
	A2: Måledata ved 25° C.....	97
A2.1	C10 ved 25°C, $m_{start} > cmc$	97
A2.2	C10 ved 25°C, $m_{start} < cmc$	101
A2.3	C10 ved 25°C, $m_{start} \ll cmc$	105
A2.4	SDS ved 25°C, $m_{start} > cmc$	107
A3:	Måledata ved 35 grader	111
A3.1	SDS ved 35 grader, $m_{start} > cmc$	111
A4:	Lyddata for bestemmelse av kompleks	115
A4.1	$\Delta u = u(C10_{CD/vann} - CD_{vann})$	115
A4.2	$\Delta u = u(SDS_{CD/vann} - CD_{vann})$ 25°C.....	116
A4.3	$\Delta u = u(SDS_{CD/vann} - CD_{vann})$ 35°C.....	117
A4.4	f -verdi	118
A5.	Trykkdata.....	119

Oppsummering

Det er utført tetthets- og ultralydsmålinger på fortynningsserier av natrium dekanooat og natrium dodekyl sulfat i vann- og i β -syklodekstrin/vann- løsninger, med konsentrasjoner over og under kritisk micelle konsentrasjon, CMC. Måledata fra hele konsentrasjonsskalaen ble brukt til å bestemme CMC. Tilsynelatende CMC er kritisk micelle konsentrasjon når syklodekstrin er til stede, og betegnes med CMC*. Tilsynelatende kritisk micelle konsentrasjon ble bestemt til en høyere surfaktantkonsentrasjon enn kritisk micelle konsentrasjon for surfaktanter i rent vann. Forandring i CMC for dekanooat ble i tillegg studert med hensyn på trykk.

Kompleksdannelse mellom syklodekstrin og surfaktant ble studert fra måledata basert på konsentrasjoner under CMC. Likevektskonstanter for kompleksdannelsen ble beregnet fra partiell molar volum og kompresjon. Kompleksdannelsen ble ikke studert med hensyn på trykk.

1 INNLEDNING

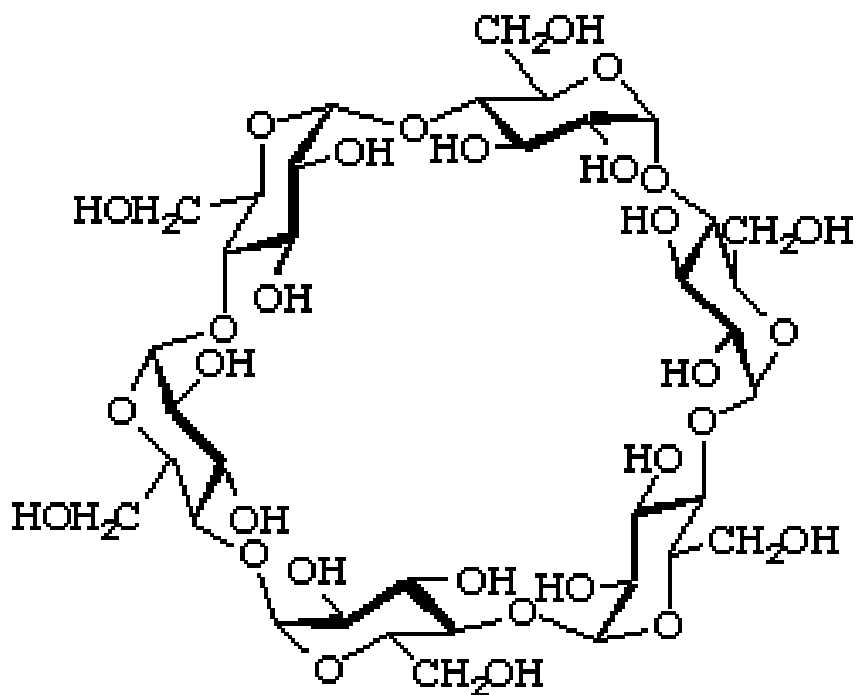
1.1 Syklodekstriner

Ifølge Szejtli [1] er det fantastiske ved syklodekstriner at de kan danne inklusjonskompleks med gjestemolekyler. Inklusjonskompleks er molekylære forbindelser som har karakteristisk struktur som en lukkemuskel, hvor et molekyl romslig omslutter et annet. Det var Villiers [2] som i 1891 oppdaget syklodekstriner, og den første detaljerte beskrivelse av hvordan forbindelsene fremstilles ble publisert av Schardinger i 1903 [3].

1.1.1 Struktur

Syklodekstriner er sykliske oligosakkarider som er bygget opp av 6-7 eller 8 glukopyranose enheter, og kan sees på som smultringlignende makroringer. β -syklodekstrin er det viktigste og lettest tilgjengelig av denne gruppen, og består av 7 glukopyranose enheter [4, 5].

Oligosakkarider er forbindelser der monosakkarid enheter er satt sammen med glukosidiske ledd. Alt etter antall enheter blir de kalt disakkarider, tri sakkarider, tetra sakkarider, penta sakkarider og så videre. Det finnes rette, forgrenede og sykliske oligosakkarider. Et eksempel er α -syklodekstrin som er vist i figur 1. Figuren er hentet fra internet [6].



Figur 1: α -syklodekstrin (α -CD, Syklomaltohexaose)

Syklodekstrinene har mange synonymnavn, hvor noen nevnes her sammen med antall glukosidiske ledd: α -CD (Schardingers α -dekstrin, sykloheksaglukan, sykloheksaamylose, α -CD, ACD, C6A) består av 6 glukose pyranose enheter, β -syklodekstrin (Schardingers β -dekstrin, syklo hepta amylose, β -CD, BCD, C7A) av 7 glukose enheter og til slutt γ -syklodekstrin (Schardingers γ -dekstrin, syklo okta glukan, syklo okta amylose, γ -CD, GCD, C6A) består av 8 slike enheter. I denne oppgaven brukes betegnelsen syklodekstrin som noen ganger forkortes til CD.

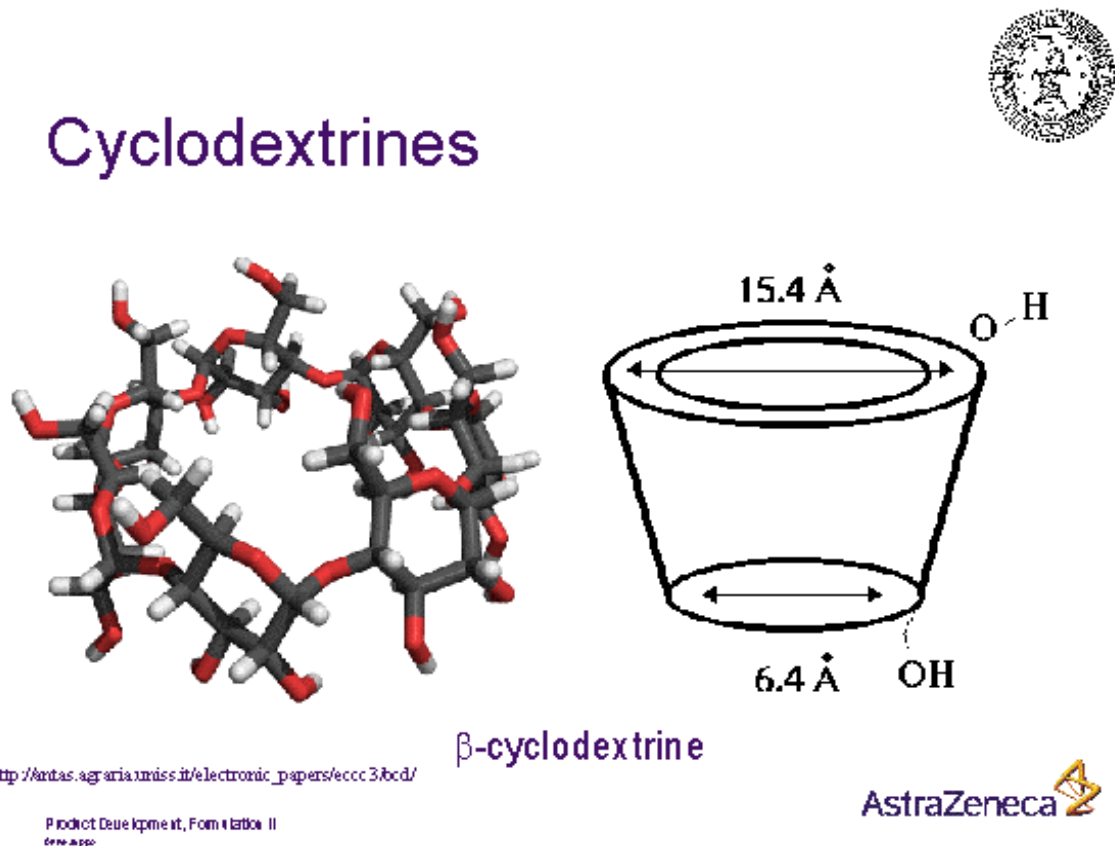
Wilson og Verrall [7] påpeker at syklodekstriner viser en amfifil karakter med et hydrofobt hulrom og en hydrofil ring som består av en rekke hydroksylgrupper. Ringfasongen til syklodekstriner er en konsekvens av C_1 stolkonformasjon til glukose pyranose subenheter og deres α -1,4-type glukosidiske ledd. Både i krystallinsk tilstand og i løsning vil syklodekstrinmolekylet ha en fasong som ligner en trakt, hvor åpningene har forskjellig diameter [1]. Karbonatomene nummereres med klokken, og starter med nummer 1 etter glukosidisk oksygen. De sekundære hydroksylgruppene på karbon nummer 2 og 3 er lokalisert ved den vide åpningen og de primære hydroksylgruppene på karbon nummer 6 er

Error! Style not defined.

lokalisert ved den smaleste åpningen og peker bort fra hulrommet [1]. Samme strukturelle enhet kan finnes i stivelse [4]. Syklodekstriner kan danne hulrom som ligner kanaler, hvor stabler av CD-ringer er ordnet som mynter i en rull [8].

Syklodekstriner er vannløselige, siden alle de frie hydroksylgruppene befinner seg på den ytre overflaten til ringen, og det indre hulrommet til det smultringlignende molekylet er svakt apolart. Syklodekstriner kan produseres ved en relativ enkel teknikk fra gjæring av stivelse. Syklodekstriner var lenge laboratoriekuriositeter og var svært dyre, men nå kan de imidlertid produseres i store kvanta og selges til en fornuftig pris [4].

En figur av β -syklodekstrin er vist i figur 2, som også er hentet fra Internett [9].



Figur 2: β -syklodekstrin

<http://www.pharmtech.helsinki.fi/laakvalm/annejuppo/sld024.htm>

1.1.2 Fysikalske og kjemiske egenskaper til syklodekstriner i løsning

De mest karakteristiske egenskapene til syklodekstriner er deres løselighet, den katalytiske aktivitet og deres muligheten til å danne inklusjonskompleks.

1.1.2.1 Løselighet

Løseligheten til syklodekstriner i vann er varierende, og øker med økende temperatur. Løselighetsdata til de vanligste syklodekstrinene i vann ved romtemperatur er gitt i Tabell 1 [4].

Tabell 1: Løselighetsdata for syklodekstriner i vann.

Syklodekstrin	g/100 ml
α -CD	14,5
β -CD	1,8
γ -CD	23,2

Tabell 1 viser at det er β -syklodekstrin som har lavest løselighet i vann.

1.1.2.2 Katalytisk aktivitet

I noen anledninger kan det a-polare hulrommet til syklodekstrin og hydroksylgruppene som omgir hulrommet vekselvirke ved å gjøre bruk av spesifikke katalytiske effekter. Slik kan syklodekstriner bli sett på som enzym modell [4].

1.1.2.3 Dannelse av inklusjonskompleks

Inklusjonskompleks er molekylære forbindelser hvor et molekyl romslig omslutter et annet. Slike komplekser dannes kun ved fysiske krefter, det vil si uten kovalent binding. Informasjon om dette finnes blant annet i ”syklodekstrin chemistry” og i *Thermochimia Acta* [4, 10].

Et stort antall komponenter stabiliseres i væske og fast form ved kompleksering med syklodekstriner. Avhengig av diameter på hulrommet som er 5 og 8 Å for henholdsvis α - og β -CD kan syklodekstriner danne inklusjonskompleks med en rekke substrater [4, 11, 12].

En grundigere beskrivelse om komplekseringen blir gitt i kapittel 1.3.

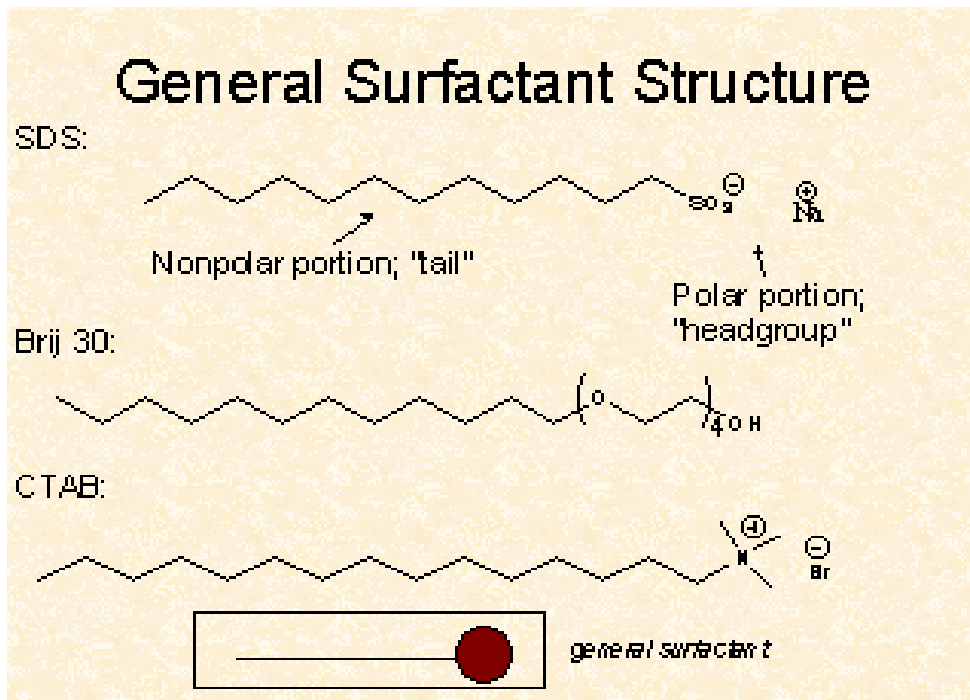
I denne oppgaven er det syklodekstrinene sin evne til å danne inklusjonskompleks i løsning som studeres.

1.2 Surfaktanter

En surfaktant er et molekyl som er overflateaktivt, og søker til grense- og overflater. Dette er fordi molekylet er bygget opp av en polar eller hydrofil del og en a-polar, hydrofob del. Den polare delen kan være en ionisk gruppe, eller den kan være ikke-ionisk. Eksempel er vist i kapittel 1.2.1.

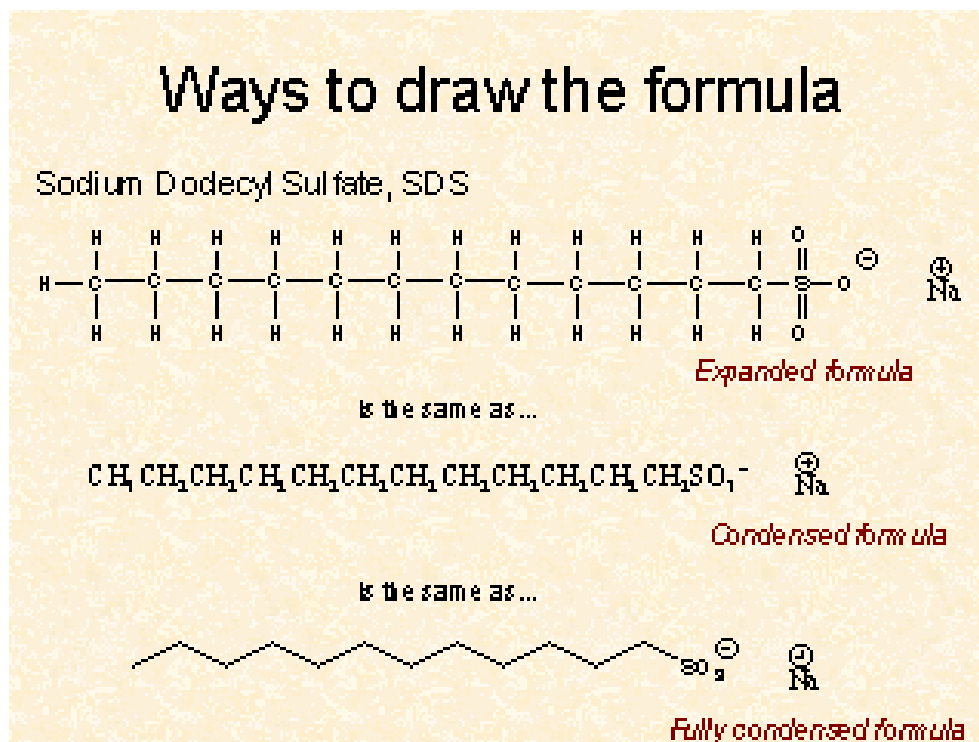
Den a-polare delen er oftest en eller to mer eller mindre forgrenede og substituerte hydrokarbonkjeder. Som regel er lengden på den hydrofobe delen minst lik lengden på et lineært hydrokarbon med 7-8 karbonatomer. Avhengig av balansen mellom den hydrofile og den hydrofobe karakteren vil surfaktanten være løselig i vann, i olje, eller i både vann og olje. Det finnes også surfaktanter som er lite løselige i både olje og vann. Generelt kan det sies at for en gitt hodegruppe blir surfaktanten mer og mer hydrofob jo lenger den hydrofobe halen er.

Struktur av en generell surfaktant er vist i figur 3, som også er hentet fra Internett [13].



Figur 3: surfaktant, generell struktur

I dette arbeidet er surfaktantene natrium dodekyl sulfat (SDS) og natrium dekanolat (C10) studert. Strukturformelen til SDS er vist i figur 4, internett [14].



Figur 4: strukturformel SDS

1.2.1 Klassifisering av surfaktanter

Surfaktanter inndeles som regel i ioniske og ikke-ioniske surfaktanter etter den polare hodegruppens karakter [15]. De ioniske surfaktantene deles videre inn i anioniske, kationiske og zwitterioniske alt etter hvilken ladning hodegruppen har.

Anioniske surfaktanter er mest brukt, hovedsakelig fordi de er billigere å produsere i forhold til de andre. De vanligste er sulfat ($-\text{SO}_4^-$), sulfonat (SO_3^-) og karboksylat ($-\text{CO}_2^-$).

Når det gjelder kationer, så er de vanligste ($-\text{NR}_3^+$).

Så finnes en særklasse når det gjelder de mest benyttede ikke-ioniske surfaktanter. Det er polyetylen oksidene, med generell formel $\text{R}(-\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OH}$, der R som regel er en n -alkankjede med en lengde typisk på 8-16 karbonatomer.

1.2.2 Miceller

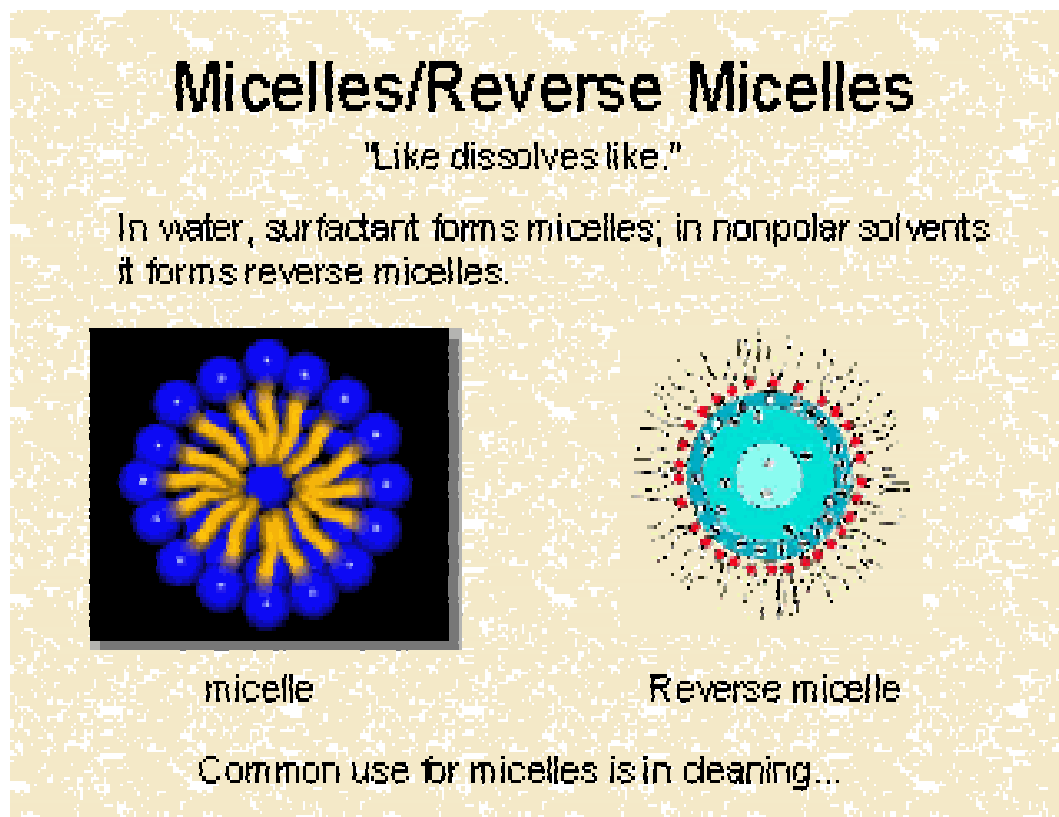
Dersom man foretar en fortykningsserie med surfaktanter i vandig løsning og måler parametere som for eksempel osmotisk trykk, turbiditet, lydshastighet, ledningsevne eller overflatespenning, vil det kunne observeres en kurve med et karakteristisk knekkpunkt. Dette knekkpunktet forekommer ved samme konsentrasjonsområde uavhengig av målemetode. Konsentrasjonen er kritisk micelle konsentrasjon, som ofte betegnes med CMC. Ved kritisk micelle konsentrasjon dannes surfaktant aggregater som kalles miceller, og er av kolloidal størrelse. I micellen er den energetiske ufordelaktige kontakten mellom de hydrofobe hydrokarbonkjedene og vannet minimert. Energigevinsten på grunn av dette er større enn entropitapet som følge av en mer ordnet struktur for surfaktant molekylene. Miceller er en av flere aggregattilstander som dannes av surfaktanter i løsning.

I micellens indre er forholdene omtrent som i en ren hydrokarbonfase. Dette gir opphav til micellens evne til å solubilisere forbindelser, det vil si å øke løseligheten i vannfasen av en ellers lite løselig komponent.

Ved temperaturer under Kraft-temperaturen, også kalt Kraftpunktet, vil løseligheten av surfaktanter være liten, og løseligheten øker bare sakte med økende temperatur. Ved Kraft-temperaturen er løseligheten av surfaktanten lik CMC, og vi får en kraftig økning i løseligheten. Denne økningen skyldes at så lenge konsentrasjonen av surfaktanter er over CMC, vil vi få dannet miceller. Når surfaktanter er bundet opp i miceller, kan man fortsette å løse opp mer surfaktant uten at monomer konsentrasjonen blir for høy.

Ifølge Hiemenz [15] vil store miceller dannes hurtig ved CMC i vandige løsninger, og konsentrasjonen varierer lite over CMC. Denne type oppførsel er typisk for fase likevekter. Det er derfor vanlig å anvende en pseudofasemodell ved beskrivelse av micelleringsprosessen. Her blir micelleløsningen betraktet som et tofasesystem, hvor fase separasjon skjer ved CMC.

Eksempel på micelle og omvendt micelle er vist i figur 5, Internett [16].



Figur 5: Micelle og omvendt micelle

1.2.3 Drivkraften bak micelledannelse

For en anionisk surfaktant som løses i vann kan micelledannelse skrives som:



hvor S^- er selve surfaktanten og M^+ er et motion, her Na^+ . Micellens aggregasjonstall n angir antall surfaktantmonomerer pr. micelle, og m er antall motioner som er bundet til micellen. Mic er micellen, og $(n - m) = z$, er den totale ladningen til micellen.

Likevektskonstanten blir da:

$$K = \frac{a_{Mic}}{a_s^n \cdot a_M^m} \quad (2)$$

hvor a står for aktiviteter.

Fra termodynamikken har vi at:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (3)$$

ΔG^0 er Gibbs frie energi, R er gasskonstanten, T er absolutt temperatur og $\ln K$ er den naturlige logaritmen til likevektskonstanten fra ligning (2).

Dette gir oss Gibbs frie energi for micelledannelse:

$$\Delta G_{Mic}^0 = RT \left(1 + \frac{m}{n} \right) \ln CMC \quad (4)$$

For ikke-ioniske miceller er $m = 0$. Det gir at:

$$\Delta G_{Mic}^0 = RT \ln CMC \quad (5)$$

For micelledannelse gjelder det at:

- $\Delta G_{Mic}^0 < 0$ som betyr at micelleprosessen er spontan
- ΔH_{Mic}^0 kan være både positiv og negativ
- ΔS_{Mic}^0 er positiv, det er stor positiv entropiendring forbundet med micelledannelse, i de fleste tilfeller er micelledannelsen entropidrevet.

Samtidig som surfaktantene danner aggregater og entropien til surfaktant molekylene reduseres, så vil kontakten mellom vannmolekyler og de hydrofobe delene av surfaktanten også bli redusert. Når vann kommer nært en hydrofob surfaktant hale, vil vannmolekylene bli organisert i et hydrogenbundet nettverk. Dette er ikke mye ulikt strukturen til is. Denne organiseringen kalles den hydrofobe effekt [17].

Økningen i entropi for vannmolekylene som har vært i en ordnet tilstand på grunn av den hydrofobe effekten oppveier entropitapet for surfaktant molekylene når disse danner miceller. Vi kan si at den hydrofobe effekten er hoveddrivkraften for micelledannelse [15,17].

1.2.4 Pakningsparameteren

Sfæriske miceller er ikke den eneste formen for assosiasjons kolloide som kan dannes av surfaktanter. En parameter, den såkalte pakningsparameteren, er i mange tilfeller bestemmende for hvilke strukturer man får.

Pakningsparameteren P er definert som:

Error! Style not defined.

$$P = \frac{V_{HC}}{a_H \cdot l_c} \quad (6)$$

der a_H er det optimale hodegruppearealet, l_c er den ”kritiske” lengden på hydrokarbonkjeden og V_{HC} er volumet tilgjengelig for hydrokarbonkjeden(e) i en gitt geometrisk struktur.

Det optimale hodegruppearealet som en surfaktant opptar på overflaten av et gitt assosiasjonskolloid avhenger av en rekke faktorer. Noen vil redusere, og andre vil forsøke å øke arealet pr surfaktant. Den dominerende attraktive kraften som søker å redusere arealet pr surfaktantmolekyl, er den hydrofobe attraksjonen som oppstår mellom de delene av de hydrofobe kjedene som er nærmest hodegruppene. Hydrokarbongrupper hos nabosurfaktant vil tiltrekke hverandre, og arealet pr surfaktant vil bli redusert.

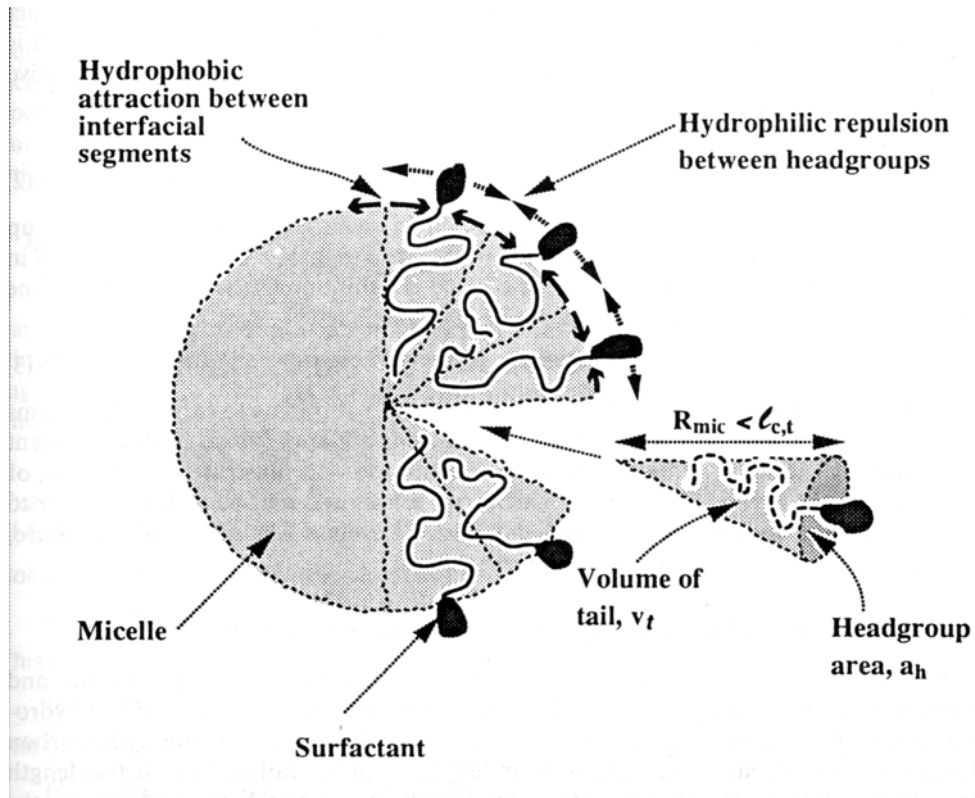
Repulsjon mellom hodegruppene leder til et økt areal pr surfaktant, men er mer komplekst sammensatt. For ioniske surfaktanter er det klart at en viss elektrostatiske repulsjon vil være til stede. Etersom hodegruppene pr definisjon er polare, vil de være mer eller mindre hydratisert. Dette vil også gi opphav til en repulsjon.

Det optimale hodegruppearealet er bestemmende for hvor mange surfaktanter som kan få innpass i et aggregat av en gitt geometri, og volumet som er tilgjengelig for V_{HC} .

Kritisk kjedelengde l_c er som regel mindre enn l_{max} , som er lengden for en tilsvarende hydrokarbonkjede uten den polare hodegruppen.

Pakningsbetingelsene som må være oppfylt, er at kjernen av micellen eller strukturen er lik en flytende HC-fase [15, 17].

En illustrasjon av geometriske parametere for en surfaktant og hvordan de påvirker størrelsen til micellen er gitt i figur 6, som er hentet fra Hiementz og Rajagopalan [15].



Figur 6: Pakningsparameter

Størrelse på pakningsparameteren viser hvilket aggregat vi har. En oversikt over parameterstørrelse og tilhørende assosiasjonskolloid er vist i tabell 2.

Tabell 2: Pakningsparameter for assosiasjonskolloid.

Pakningsparameter	Assosiasjonskolloid
$P \leq 1/3$	sfærisk
$1/3 < P < 1/2$	sylinderisk
$1/2 < P < 1$	fleksible biplan, vesikler
$P = 1$	lamellære flytende krystall
$P > 1$	omvendte strukturer

1.3 Inklusjonskompleks

Syklodekstriner er i stand til å vekselvirke med en stor mengde ioniske og molekylære forbindelser som har størrelse som er kompatibel med dimensjonen til hulrommet. Det resulterende inklusjonskomplekset tilhører typen vert-gjest kompleks.

Gjestemolekylet er plassert i hulrommet til vertsmolekylet uten å forandre rammestrukturen til verten. Det er et karakteristisk trekk at størrelse og fasong til det tilgjengelige hulrommet oftest forblir uforandret, når en ser bort fra en svak deformasjon [5].

For å realisere vert : gjest sammenhengen, er det flere krav som må være oppfylt. Et av dem er at bindingssetene til vert og gjest må være komplementært på stereoelektronisk måte. Karakteristisk for vertsmolekylet er at bindingssetene er orientert i samme retning i rommet, og for gjestemolekylet at bindingssetene går i forskjellig retning i komplekset. Det er forening av disse bindingssetene som avgjør om et kompleks av type vert : gjest blir dannet, men det vil også avhenge av graden av polariserbarhet hos gjestemolekylet [5].

Tendensen som syklodekstriner har til å lage hus for gjestemolekyler, resulterer i to viktige egenskaper: Den ene er deres evne til å beskytte, stabilisere eller løse gjestemolekyler, og den andre er til selektivt å orientere gjestemolekylet.

1.3.1 Bruken av inklusjonskompleks

Syklodekstrin ikke er giftig. Derfor er deres egenskap til å beskytte, stabilisere eller løse gjestemolekylet av stor verdi av hensyn til mat, medisiner og jordbruk.

Inklusjonskomplekset kan medføre forandring i tilstand og stabilitet hos gjestemolekylet, og har medført at inklusjon av β -syklodekstrin med mange organiske forbindelser med hell har vært brukt i farmasøytisk industri og i matvare industri. Kompleksene brukes også ved produksjon av organiske kjemikalier generelt. Det er videre indikert et potensielt bruk i

landbruket, i kosmetikk og i tobakkindustri, samt til miljøbeskyttelse [4]. Ifølge Saenger [18] kan syklodekstriner også tjene som modell for polymer stivelse som krystallinsk kompleks.

1.3.2 Typer av kompleks

Saenger [12] har satt opp to modeller for kompleksdannelse mellom syklodekstrin og substrat:



Hulrommet til syklodekstriner kan fange passende molekyler til og med i løsning. Det betyr at en homogen løsning kan ha to faser [1]. I løsning er vann det mest brukte løsemiddelet. En vandig syklodekstrin løsning tilsettes en forbindelse som er mindre polar enn vann, hvor størrelse og fasong er forenlig med verten. Her vil energetisk mindre favoriserte vannmolekyler fra hulrommet til syklodekstrinen bli byttet ut med et gjestemolekyl, og inklusjonskompleks dannes. For å studere inklusjonskompleks i løsning, måles termodynamiske egenskaper som for eksempel diffusjon, tetthet, viskositet og ultralydhastighet [19]. I denne oppgaven blir inklusjonskomplekset studert ved måling av tetthet og ultralydhastighet.

Strukturen til syklodekstrin sine inklusjonskompleks er forskjellig i krystallinsk tilstand og i løsning. I løsning vil gjestemolekylet bli værende i syklodekstrinen sitt hulrom, og hele komplekset er omgitt av et hydratskall. I krystallinsk fase kan gjestemolekylene forankres ikke bare i hulrommet til syklodekstrinen, men også i de intermolekylære hulrommene som er dannet av krystallstrukturen. Noen av syklodekstrinmolekylene vil også forbli uokkupert, eller de inkluderer vann. Krystallinske syklodekstrinkomplekser vil sjelden være av

støkiometrisk sammensetning, mens i løsning er molforholdet mellom vert og gjest vanligvis 1:1 [4, 5, 20, 21, 22].

1.3.3 Drivkreftene bak kompleksdannelsen

Drivkreftene bak kompleksdannelsen forblir uklare, selv om det generelt menes at van der Waals krefter virker som hoveddrivkraften for vekselvirkningen mellom syklodekstrin : gjest forbindelser [23]. Dette er attraktive krefter som virker mellom alle molekyler. Styrken på kreftene avhenger både av avstanden mellom de to vekselvirkende komponenter, og av komponentenes dipolmoment/polariserbarhet. Bidraget fra van der Waals krefter til stabiliteten av CD : gjest kompleksene er sterkt avhengig av gjestemolekylets kjemiske egenskaper og strukturen til komplekset.

Hydrogenbindinger kan oppstå mellom eventuelle elektronegative atom i et gjestemolekyl og hydrogenatom i syklodekstrinens utvendige hydroksylgrupper ved kompleksdannelsen. Det antas at disse bindingene er av stor betydning ved kompleksering mellom syklodekstriner og molekyler med en eller flere hydroksylgrupper [24].

Hydratisering er et stoff sin evne til å trekke til seg vannmolekyler. Ved hjelp av hydratiseringstallet kan vi få fram viktig informasjon om et stoff. Galema og Høiland [25] definerte hydratiseringstallet som ” antall vannmolekyler som forstyrres ved at et molekyl av karbohydrater er tilstede i løsningen”. Karbohydrater som passer godt inn i vannstrukturen har lavt hydratiseringstall og trekker få vannmolekyler med seg rundt i løsningen.

Når hydratisering av et kompleks er energetisk fordelaktig sammenlignet med hydratisering av komponentene separat, kaller Szejtli dette hydrofobe vekselvirkninger [5]. Blokzijl og Engebarts [26] så også på den hydrofobe effekten som en av nøkkelfaktorene som bidrar til dannelsen av de relativt sterke ikke-kovalente kompleksene mellom β -syklodekstrin og a-polare gjestemolekyler.

Linder og Saenger [27] hevder at β -syklodekstrin inneholder 6.5 vannmolekyler som er fordelt mellom åtte mulige bindingssteder. Krystallografiske data indikerer ikke konformasjonsendringer når vann erstattes av gjestemolekyler [20].

1.3.4 Dannelsesprosessen for inklusjonskompleksene

Når et gjestemolekyl inkluderes i syklodekstrinens hulrom, vil følgende prosess foregå:

- * Vannmolekylene forsvinner fra syklodekstrinens hulrom. Som en konsekvens blir van der Waals interaksjoner og et antall hydrogenbindinger redusert.
- * Det a-polare gjestemolekylet feller sitt hydratskall, og det tomme hydratskallet kollapser og reorganiseres.
- * Gjestemolekylet går nå inn i det tomme hulrommet til syklodekstrin, og komplekset stabiliseres av van der Waals krefter og noen ganger av en forandring i konformasjonsenergien til hydrogenbindingene.
- * Vannstrukturen rundt den frie delen av gjestemolekylet blir så gjenopprettet.

Beskrivelsen av dannelsesprosessen er hentet fra Szejtli [5]. Han viser videre en enkel metode for preparering av inklusjonskompleks. Det mest vanlige er å røre eller riste en løsning av syklodekstrin med gjestemolekylet, eller en løsning av dette. Syklodekstrin løsningen kan være kald eller varm, nøytral eller sur. Likevektskonstanten K for dannelse av inklusjonskompleks mellom syklodekstrin og gjestemolekyl er et passende begrep for karakterisering av stabiliteten til inklusjonskomplekset.

1.3.5 Kompleks mellom syklodekstrin og surfaktant – Litteraturstudie

Studier av inklusjonskompleks vil gi informasjon om ikke-kovalente intermolekylære krefter som eksisterer i inklusjonskomplekset. Inklusjon av surfaktant i hulrommet til syklodekstriner får fortsatt en økende oppmerksomhet, blant annet fordi disse systemene er potensielle modeller for å studere effekten som syklodekstrin har på fosforlipider, som er en hovedbestanddel i cellemembraner [21].

Assosiasjonsprosessen involverer inklusjonsfenomenet og kritisk micelle konsentrasjon som blir forskjøvet til en høyere konsentrasjon. Syklodekstrin og surfaktant danner i hovedsak 1:1 kompleks når kjedelengden er mindre enn C_{10} , med unntak av α -CD som danner 2:1 syklodekstrin : surfaktant kompleks med fluorkarbon surfaktanter. Videre ble det funnet at interaksjonen øker med størrelsen på surfaktant opp til metning av syklodekstrinen sitt hulrom. Utdrag fra noen arbeid oppsummeres nedenfor.

Flere forfattere, som for eksempel Szejtli, Saenger og medarbeidere og Okubo og medarbeidere [8, 12, 28] har studert forholdstallet mellom vert og gjest i kompleksene med syklodekstrin og surfaktant. Larsen og medarbeidere [29] sammenlignet bindingskonstanter for α -, β - og γ - syklodekstrin ved hjelp av elektroforese, og fant at β -CD var best til å danne komplekser. Gjestemolekyler var forskjellige benzoat av salisylat. Også Junquera og medarbeidere [30] bekrefter at β -CD er det mest interessante av de tre viktigste syklodekstrinene. Det skyldes at hulrommet gir best tilpasning for mange gjestemolekyler slik som karbonkjeden til surfaktanter. Dette gir en økende bruk i mat- og farmasøytisk industri, samt i jordbruk.

Syklisk voltametri kan brukes i nærvær av elektroaktiv sonde siden det ikke inngår noen reduksjons- eller oksidasjons reaksjon mellom syklodekstrin og surfaktant. Raj og Ramaraj [21] har utført et slikt elektrokjemisk arbeid for å studere kompleksering mellom syklodekstrin og surfaktant. SDS i Polipyridyl metallkomplekser [rutenium(II) og kobolt(III)] var brukt som elektroaktiv sonde, blant annet fordi disse kompleksene er inert i forhold til syklodekstrin. Inklusjon av SDS i hulrommet til syklodekstrinen eliminerer interaksjon av SDS med metallkomplekset. Den elektrokjemiske oppførselen til metallkomplekset i nærvær av SDS og i overskudd av syklodekstrin er svært lik det som observeres i fravær av både SDS

og syklodekstrin. Det tyder på at inklusjonskomplekset ikke er involvert i micelle prosessen. CMC bestemt i nærvær av β -CD finnes å øke med β -CD konsentrasjonen. CD konsentrasjonen som trengs for å bryte interaksjonen mellom SDS og metallkomplekset ble bestemt. SDS molekylene foretrekker å okkupere hulrommet til syklodekstrin i stedet for å binde seg til metall komplekset. Dette studiet avslører at syklodekstriner er i stand til å skjerme den hydrofobe delen til et surfaktant molekyl i vann, og metoden kan brukes til å bestemme surfaktant konsentrasjon i løsning.

Aman og Serve [31] studerte assosiasjon mellom α - og β -syklodekstrin og noen surfaktanter (alkylsulfater, C_6 - C_{12} , fluorkarbonsurfaktanter, C_3 - C_9) ved hjelp av ledningsevne målinger. De tilhørende likevektskonstantene ble bestemt. Ut fra dette arbeidet ble det foreslått to områder for verdier av likevektskonstanten mellom β -syklodekstrin og SDS. Den ene er verdier større enn 3000, og den andre er verdier nær opp til 300. Likevektskonstantene er basert på konsentrasjoner i mol dm^{-3} . Målingene er oppnådd ved å sammenligne CMC i nærvær av syklodekstrin med CMC uten tilsetning. For målingene som gav den laveste verdien med hensyn på likevektskonstanten, viste det seg å være en betydelig eksperimentell feil. Sammenligningen mellom CMC ble ikke gjort ved samme ionestyrke siden der er et overskudd av frie motioner i løsningen med CD i forhold til løsningen uten CD. Det er velkjent at CMC-verdier er avhengig av ionestyrken i løsningen. Verdier under 3000 for assosiasjonskonstanten mellom β -CD og SDS er ikke i samsvar med verdier for andre surfaktanter med C_{12} hydrokarbon hale.

Park og Song [22] bestemte inklusjonskomplekset for β -CD og forskjellige anioner ved en fluorescensmetode. Resultater viste av alkylsulfater med $n \geq 8$ og alkansulfonater med $n \geq 10$ danner 2:1 CD : surfaktant kompleks med β -CD. Disse målingene gav en høyere verdi for likevektskonstanten. For eksempel er likevektskonstanten for kompleks mellom CD og SDS beregnet til 25600, hvor usikkerhet ikke var oppgitt. Assosiasjonskonstantene øker mer eller mindre hurtig når den totale surfaktant konsentrasjonen avtar. Det samme resultatet er vist for assosiasjon mellom β -CD:SDS kompleks av Palepu og Rensborough [32]. Assosiasjon mellom syklodekstrin og surfaktant kan ikke forklares bare ved inklusjon av alkylkjedelengden, fordi den observerte variasjonen i verdien til likevektskonstanten er for stor til å kunne justeres bare med variasjoner i ionestyrken, og er da ikke i samsvar med egenskapene til en likevektskonstant. En lignende konsentrasjonseffekt ble vist av Park og

Error! Style not defined.

Song for serien med alkylsulfat [22]. En tolkning av konsentrasjonseffekten kan være forstyrrelse av 2:1 assosiasjonskompleks mellom β -syklodekstrin og surfaktant. Assosiasjonsforholdet 2:1 er imidlertid alltid svakere enn 1:1 assosiasjon og er en mindre viktig prosess for kompleksdannelse av surfaktanter under C_{10} .

Wilson og medarbeidere [7] har undersøkt tilsynelatende molare volum for en homolog serie av hydrokarbon- og fluorkarbon surfaktanter i vann og i ternær vandig løsning av β -syklodekstrin. De tilhørende molare volum for β -CD i vann og i binær vandig blanding av hydrokarbon- og fluorkarbon surfaktanter ble også undersøkt. Resultatene viste at tilsynelatende molar volum i ternær løsning var større enn i vann i alle tilfeller hvor det ble dannet kompleks. Overføringsvolumet ΔV^0 er differansen mellom tilsynelatende molar volum i ternær løsning og i vann. Det ble funnet at ΔV^0 vanligvis økte med kjedelengden n_x og var avhengig av størrelsen til likevektskonstanten K , fysiokjemiske egenskaper til surfaktanten og molforholdet mellom vert og gjestemolekyl. Ved uendelig fortytning vil hydrokarbon- og fluorkarbon surfaktanter danne 1:1 kompleks når $n_x < 11$, og fluorkarbon surfaktantene danner 1:1 kompleks når $n_x \leq 6$. I følge massebalanse vil molforholdet mellom vert og gjest under disse forhold favoriserer dannelse av 1:1 kompleks. Jo lenger kjedelengden blir, vil imidlertid både hydrokarbon- og fluorkarbon surfaktantene danne 1:1 og 2:1 kompleks, og når $[CD]_{total} \gg [S]_{total}$, altså ved uendelig fortytning, vil molforholdet vert : gjest favoriserer dannelse av 2:1 syklodekstrin : surfaktant kompleks for systemer med lange karbonkjeder. Verdier for likevektskonstantene for 1:1 og 2:1 kompleks ble funnet, og var i samsvar med verdier beregnet fra veletablerte spektroskopiske metoder.

Wilson og Verrall [33] foretok også målinger av tilsynelatende molar volum for homologe serier av hydrokarbon og perfluorkarbon surfaktanter i vann og binær solvent (H_2O + modifisert β -CD). Størrelsen på tilsynelatende molar volum var også her større i ternære løsninger enn i binære vandige systemer. Målingene av tilsynelatende molare volum ble brukt til å finne likevektskonstanten for a-polare gjestemolekyler.

Bruk av tilsynelatende molare volum av vert : gjest kompleks representerer en nyttig og enkel metode for å oppnå gode estimat for likevektskonstanten. Dette er spesielt riktig for a-polare gjestemolekyler som viser en signifikant volumforandring ved kompleksdannelse, og ikke har en egnet kromofor som kan studeres ved hjelp av spektroskopiske teknikker [7, 34].

Wilson, Siddall og Verrall [34] bestemte 1:1 likevektskonstantene for homologe serier av anioniske hydrokarbon- og fluorkarbon surfaktanter ved bruk av en spektral fortengningsteknikk, hvor fenolftalein ble brukt som kromofor. Innen hver homologe serie øker likevektskonstanten når alkylkjedelengden øker. Det viste seg at likevektskonstanten var størst for hydrokarbonsurfaktanter. Bindingen avhenger blant annet av egenskapene til gjestemolekylet, som hydrofobisitet, geometrisk størrelse, konformasjon, polariserbarhet og løseligheten til hodegruppen. Absorpsjonsmålinger i det synlige området ble utført ved å bruke et spektrofotometer hvor bølgelengden var satt til 550 nm og ved romtemperatur. En ikke lineær minste kvadraters tilpassingsprosedyre ble brukt for å bestemme 1:1 likevektskonstantene for henholdsvis kromofor og surfaktant. Metoden er basert på applikasjon av Beer-Lamberts lov med antagelse om at absorbansen for komplekset mellom syklodekstrin og fenolftalein er 0.

Junquera og medarbeidere [23, 30, 35, 36] har utført flere ultralyds målinger for ternære systemer som er dannet av β -syklodekstrin eller modifisert β -syklodekstrin (DIMEB) og surfaktant. I et av arbeidene er SDS brukt som surfaktant [30]. Siden β -syklodekstrin har lav løselighet i vann, er bruken av DIMEB (2,6-di-*o*-methul- β -syklodekstrin) eller hydroksypropyl- β -syklodekstrin derivater økt betraktelig de siste tiår [37]. Grunnen er at disse stoffene har løselighet på henholdsvis 30 og 20 ganger mer. Ultralydsmålingene [23, 30, 35, 36] er utført som funksjon av følgende konsentrasjoner: surfaktantkonsentrasjon når syklodekstrin er tilstede med konstant konsentrasjoner innen hver serie, som funksjon av syklodekstrin konsentrasjon for ulike micellære løsninger av surfaktantkonsentrasjon og som funksjon av konsentrasjonen til inklusjonskompleksene β -CD:surfaktant og DIMEB:surfaktant. Fra disse data er dannelsesprosessen hvor surfaktant monomerer inkluderes i syklodekstrinen sitt hulrom og effekten dette har på micelledannelse studert. Kritisk micelle konsentrasjon øker lineært ved tilsetning av syklodekstrin, mens konsentrasjonen av frie surfaktanter som er tilgjengelig for micelledannelse avtar sakte når β -CD er til stede, eller forblir omtrent konstant ved tilstedeværelse av DIMEB. Fra beregning av molforholdet mellom syklodekstrin og surfaktant ble kompleksets sammensetning funnet, og likevektskonstanten ble beregnet ved å benytte en ikke lineær minste kvadraters metode. Det ble konkludert med at likevektskonstanten er uavhengig av konsentrasjonen til syklodekstrin, som tyder på at

Error! Style not defined.

syklodekstrinen ikke inngår i micellen [20, 30]. Jo lenger kjedelengden til surfaktanten er, jo større er bidraget fra 2:1 kompleks som finnes for SDS.

Junquera og medarbeidere [37] har også studert inklusjonsprosessen mellom syklodekstrin og surfaktant ved hjelp av ledningsevne målinger. Verdier på likevektskonstanten K som vanligvis rapporteres, er ikke bare avhengig av de eksperimentelle forhold som er brukt ved bestemmelsen, men også av metode. For eksempel, så er to metoder som begge antar 1:1 støkiometri for komplekset blitt brukt til å bestemme likevektskonstanten fra ledningsevne målinger. Den ene metoden er foreslått av Okubo og medarbeidere. Metoden er basert på antagelse om at økningen i kritisk micelle konsentrasjon i nærvær av syklodekstrin kun skyldes økning i konsentrasjonen til surfaktanter i assosiert form, $[S]_{\text{ass}}$, og dermed antar at konsentrasjonen til frie surfaktanter, $[S]_f$ er konstant og lik CMC for ren surfaktant i vann. Antagelse er ikke helt riktig, men den har blitt brukt for en rekke vert : gjest system. I dette tilfellet er det ingen stor feil, fordi $[SDS]_f$ er tilnærmet konstant med økende syklodekstrin konsentrasjon. Lav konsentrasjon av frie surfaktanter i løsningen kan resultere i feile K -verdier. K -verdier som er funnet ved denne metoden, er de laveste som er rapportert. Den andre metoden er foreslått av Satake og medarbeidere, og brukes også av flere forskningsgrupper [38]. Satake antar en lineær sammenheng mellom $\Delta\Lambda = \Lambda_f - \Lambda$, hvor f er fraksjon av gjestemolekylet som er kompleksert:

$$\Delta\Lambda = \Lambda_f - \Lambda = (\lambda_f - \lambda_a) \cdot f \quad (9)$$

Her er Λ_f og Λ er molar konduktivitet henholdsvis i fravær av og i nærvær av syklodekstrin, og λ_f og λ_a tilhørende molar ionisk konduktivitet til henholdsvis frie og assosierte surfaktant ioner. Som tidligere ble likevektskonstanten K bestemt ved hjelp av en ikke-lineær minste kvadraters metode, og gir betraktelig høyere verdier enn fra beregninger etter modellen til Okubo. Avhengigheten til konsentrasjonen av de involverte forbindelser er imidlertid i uoverensstemmelse med definisjonen av en likevektskonstant. Dette betyr at verdier for λ_f og λ_a som er oppnådd med Satake sin modell varierer med konsentrasjonen.

Junquera og medarbeidere ønsket å forbedre beregningen av bindingskonstanten, og foreslo beregning fra konduktivetsdata ved en metode hvor en unngår problemer med avhengighet av λ_i med konsentrasjonen og delvis assosiasjon av motioner ved dannelse av inklusjons

kompleks. På bakgrunn av eksperimentelle data ble 1:1 støkiometri for komplekset antatt. Følgende uttrykk for kompleksdannelsen ble da satt opp: $CD + S^+ \rightleftharpoons CDS^+$. Delvis assosiasjon av motionet med inklusjonskomplekset ifølge likevekten: $CDS^+ + Br^- \rightleftharpoons CDSBr$. Dette gav resultater som viste at motionet assosierte 1% med komplekset, og måtte tas hensyn til ved beregning av likevektskonstanten K .

Georges og Desmettre [39] bekreftet assosiasjon av β -CD med SDS fra økning i CMC for SDS med økende syklodekstrinkonsentrasjon. Dette ble studert ved bruk av konduktivitetsmåling og av pNa måling, som er måling av elektrodepotensial. Fra konduktivitetsmålingen ble logaritmen til konduktiviteten plottet som funksjon av logaritmen til SDS-konsentrasjonen, og pNa målingene gav plott hvor elektrodepotensialet ble framstilt som funksjon av logaritmen til SDS-konsentrasjonen. Felles for begge plott er at en signifikant knekk på kurven vises ved CMC. Kritiske micelle konsentrasjonen for surfaktant i nærvær av syklodekstrin, CMC^* , ble funnet ved en høyere surfaktantkonsentrasjon enn CMC. Tilsynelatende kritisk micelle konsentrasjon øker med økende syklodekstrin konsentrasjon. Ved SDS-konsentrasjoner mindre enn CMC^* ble konduktiviteten til SDS i CD/vann- løsning funnet til å avhenge i hovedsak av frie natrium motioner og frie surfaktantioner. Variasjonen i konduktivitet med SDS-konsentrasjon er ikke uniform, og kurven indikerer en økning i ikke assosierte monomere for SDS konsentrasjonen på 0,008-0,009M. Som miceller tillater syklodekstriner og normalt vannløselige forbindelser å solubilisere i vandige løsninger og danne et hydrofobt miljø for gjestemolekylet. Men ulikt miceller, som er i dynamisk likevekt med de monomere surfaktantene de er dannet av, er syklodekstriner stabile enheter. Som konklusjon har Georges og Desmettre [39] vist at tilsetting av SDS til en vandig løsning av β -CD først og fremst fører til en assosiasjon av surfaktantionet med syklodekstrin molekylet. Ved en konsentrasjon av SDS som er like under konsentrasjonen til β -CD ser det ut som om det finner sted en metningseffekt. Dette er indikert ved en økning i surfaktantionene som ikke er assosiert, og som de påvist ved elektrokjemisk oksidasjon av tetra thio fulvalene, TTF [39].

Guo Rong og medarbeidere [40] studerte hvilken effekt β -syklodekstrin har på egenskapen til SDS-miceller ved hjelp av diffusjon. Ved SDS-konsentrasjoner mindre enn CMC danner β -CD 1:1 inklusjons kompleks med SDS. Ved SDS-konsentrasjon større enn CMC kan det

Error! Style not defined.

etter deres betraktning dannes blandede sfæriske miceller hvor molforholdet er 1:8 med hensyn på β -CD:SDS.

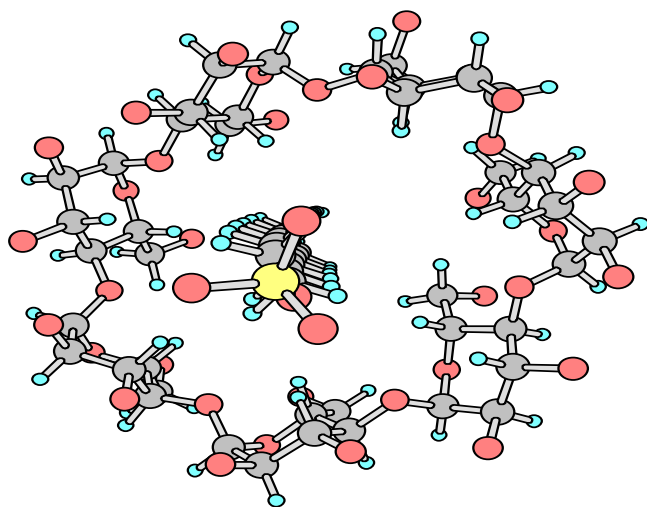
Auzely-Velty og medarbeidere [41] undersøkte assosiasjon av gjestemolekyler i aggregat av modifisert syklodekstrin. Fire svakt vannløselige molekyler og en anionisk surfaktant, SDS, ble undersøkt ved å bruke NMR. Fra de analytiske data ble det påvist at hulrommet til syklodekstrin var tilgjengelig for solubilisering og transport.

Zhang og medarbeidere [42] har utført et kinetisk studie på den termiske dissosiasjonen av inklusjonskomplekset β -syklodekstrin:ethylbenzoat. Konklusjonen var at β -syklodekstrin kan danne et stabilt inklusjonskompleks med ethylbenzoat.

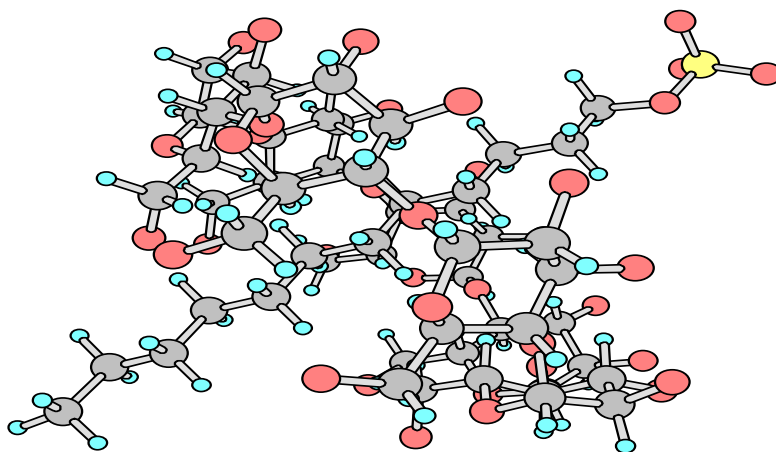
I motsetning til de velkjente små syklodekstrinene (α -CD, β -CD og γ -CD), er begrenset informasjon tilgjengelig med hensyn til større syklodekstriner og deres tilhørende dannelse av inklusjonskompleks. Larsen og medarbeidere [29] har studert dette ved å bruke kapillær sone elektroforese. Derav ble inklusjonskonstantene for kompleks av δ -CD, ϵ -CD, ξ -CD, η -CD og θ -CD med forskjellige anioner bestemt, og resultatet ble sammenlignet med de tilhørende likevektskonstanter for α -, β - og γ -CD. Alle de store syklodekstrinene var i stand til å danne inklusjonskompleks. Avhengig av type gjestemolekyl, var δ - og ϵ -CD de svakeste kompleksdannere. Muligheten som ϵ -CD, ξ -CD, η -CD og θ -CD hadde til å danne kompleks, økte med økende størrelse på ringstrukturen. Kompleks med θ -CD viste likevektskonstant for dannelse av inklusjonskompleks som kunne sammenlignes med tilsvarende for γ -CD.

1.3.6 Tredimensjonal presentasjon av et kompleks

Her presenteres to bilder av hvordan komplekset mellom SDS og β -syklodekstrin kan se ut. Bildene er laget ved hjelp av dataprogrammet Prax for Windows, versjon 2.01. Ved hjelp av atomkoordinatene til SDS og β -CD har dataprogrammet tegnet tredimensjonale molekylære kompleks som vises i figurene 7 og 8.



Figur 7: kompleks sett forfra



Figur 8: kompleks sett fra siden

1.3.7 Problemstilling

I denne oppgaven har komplekseringen mellom β -syklodekstrin og surfaktantene natrium dodekyl sulfat (SDS) og natrium dekanolat (C10) blitt undersøkt, og en vurdering av β -syklodekstrin sin betydning for micelledannelse ble foretatt.

Formålet var å se på endringer i partielle molare størrelser som følge av kompleksdannelsen, for derved å bestemme likevektskonstantene for dannelse av inklusjonskompleks.

For å oppnå dette ble det utført tetthets- og ultralydsmålinger ved ulike temperaturer og trykk.

2 EKSPERIMENTELT

2.1 Kjemikalier

Kjemikaliene som er brukt i det eksperimentelle arbeidet er vist i Tabell 3. Surfaktantene ble tørket i eksikator før bruk, uten videre rensing eller annen behandling. Syklodekstrin ble brukt som den var uten tørking.

Tabell 3: molekylvekter og renhet for kjemikaliene

Kjemikalier	Molekylvekt, g cm ⁻³	Formel	Renhet	Leverandør
β-syklodekstrin (β-CD)	1135 + 7·18=1261	Se figur 2	Min 98	SIGMA-ALDRICH
Natrium Dekanoat (C10)	194,2	C ₁₀ H ₁₉ O ₂ Na	99-100 %	SIGMA-ALDRICH
Natrium Dodekyl Sulfat (SDS)	288,38	C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na	99 %	BDH Chemicals

Syklodekstrin inneholder hydratvann i krystallinsk form. Dette ble tatt hensyn til ved beregning av løsningenes molalitet, og molekylvekten til $\beta\text{-CD} \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 1261 \text{ g mol}^{-1}$. Løsningene ble laget ved å veie inn stoff og destillert vann ved hjelp av vekt av type Mettler AE 163 med nøyaktighet $\pm 0,0002 \text{ g}$ og Mettler PE 3600 med nøyaktighet $\pm 0,01 \text{ g}$.

Av surfaktantene ble det laget fortynninger ved hjelp av den mest nøyaktige vekten. En viss mengde ble tatt ut til målingene, og restmengden ble veid før løsemiddel ble tilsatt og ny vekt registrert. Neste konsentrasjon ble utregnet ved å gå veien om mol pr kg løsning. Fra innveid stoff og løsemiddel ved start finnes startkonsentrasjon i mol pr kg løsemiddel (m) og i mol pr kg løsning (m*). Ved å multiplisere vekt av restløsning med mol pr kg løsning (m*) finnes antall mol surfaktant i løsningen, som så multipliseres med molekylvekten for å gi hvor mange gram dette utgjør. På denne måten kan en trekke ut og finne mengde løsemiddel i løsningen, som trengs for å beregne neste konsentrasjon i mol pr kg løsemiddel (m). Slik fortsettes utregningen med alle fortynningene. Litt kronglete, men helt greit.

Stoffene er vannløselige og ikke giftige, slik at rester av løsningene ble skylt i vasken.

2.2 Tetthet

Hvis en prøve av et materiale har en masse m og et volum V er tettheten gitt ved forholdet:

$$\rho = \frac{\text{masse}}{\text{volum}} = \frac{m}{V} \quad (10)$$

I SI enheter er tetthet målt i kg pr kubikkmeter (kg m^{-3}). Tetthet varierer med temperatur og trykk [43].

Tettheten til en løsning er avhengig av de inter molekylære kreftene i løsningen. For å beregne partielle molare volum vil løsningens tetthet kunne gi informasjon med hensyn på interaksjoner mellom løsemiddel og løst stoff, og mellom løst stoff og løst stoff.

2.2.1 Prinsipp for metoden

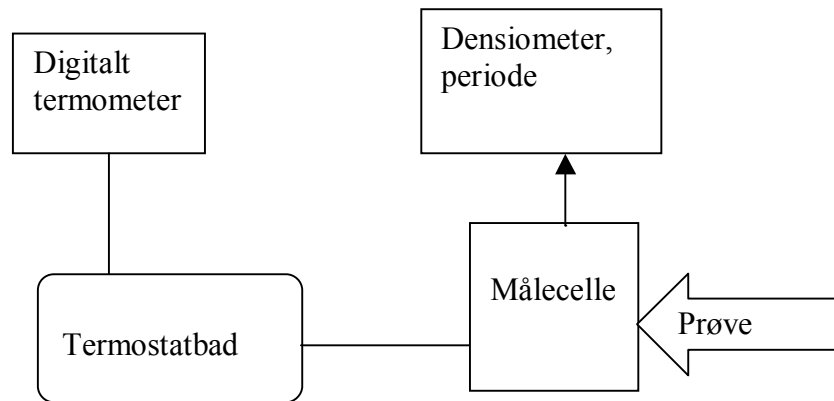
Densimeteret består av en hul oscillator og en frekvensmåler. Oscillatoren blir fylt med løsningen som skal undersøkes, og frekvensen vil være relatert til massen av oscillatoren, og dermed til mediet den inneholder. Ved konstant temperatur vil frekvensen kun avhenge av massen til stoffet i hulrommet .

Instrumentet måler tidsavstanden for et gitt antall oscillatorperioder. Dette avleses som periodetallet T for løsningen.

2.2.2 Apparaturl og oppsett

Anton Paar DMA60 tetthetsmåler med en Anton Paar DMA602 målecelle ble brukt til å måle tettheten til løsningsene. Tettheten til en løsning er sterkt temperaturavhengig, og det er derfor viktig å holde konstant temperatur under målingene. Dette ble oppnådd ved at vann fra et termostatbad, som var styrt av en Heto Birkerød termostat, fikk sirkulere rundt oscillatoren. Temperaturen ble målt med et digitalt termometer, det samme som ble brukt ved ultralydsmålingene. Løsningen som skulle måles, holdt da en temperatur på $t \pm 0,005 \text{ }^\circ\text{C}$ under forsøkene.

Instrumentoppsett er vist ved figur 9.



Figur 9: Instrumentoppsett for måling av tetthet, skjematisk

2.2.3 Betingelser for målingene

Før måling av den ukjente løsningen kan starte, må apparatkonstanten A bestemmes. Dette forklares i kapittel 2.2.4.

Hver prøve ble injisert i målecellen ved hjelp av en 2 eller 2,5 ml engangssprøyte. Med luft i prøven vil periodetallet fluktuere, slik at en nøyaktig bestemmelse av T er umulig. Dette var spesielt problematisk ved målinger ved $35\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ved å forbehandle prøvene (gjerne oppvarming av prøven til omtrent 5 grader over måletemperatur, og/eller ha prøvene 10-15 minutter i ultralydbad) ble problemer med luftbobler minimert. Hver prøve ble termostatert i omtrent 5 minutter før periodetallet ble avlest. Mellom hver prøve ble målecellen vasket med destillert vann og etanol for så å tørke med luft.

Vannperioden ble sjekket med jevne mellomrom i løpet av en dag, apparatkonstanten ble sjekket daglig. Apparatkonstanten viste seg å være konstant for hvert temperaturnivå.

2.2.4 Termodynamiske størrelser og beregninger

Dette kapittelet gjennomgår beregning av tetthet og partiell molar volum.

2.2.4.1 Beregning av tetthet ved konstant trykk

Differansen mellom tettheten i to fluider er gitt ved følgende formel:

$$\rho_1 - \rho_2 = (T_1^2 - T_2^2) / A \quad (11)$$

hvor ρ_1 og ρ_2 er tettheten til henholdsvis fluid 1 og fluid 2 (f. eks. løsning og rent løsemiddel) i g cm^{-3} , T_1 og T_2 er de tilsvarende oscillatorperiodene. A er apparatkonstanten.

Tettheten til et løst stoff, ρ_l , kan bestemmes når A og ρ_2 er kjent, ved å måle T_1 og T_2 . A bestemmes ved kalibreringsmålinger med prøver som har kjent tetthet. Til dette formål er det vanlig å måle periodene for luft og vann. Tettheten til vann ved 25° C er $0,997048 \pm 0,000005$ g cm⁻³ som er hentet fra Chen og Millero [44], mens tettheten til luft ved en gitt temperatur er avhengig av lufttrykk og luftfuktighet.

Tettheten til luft er her beregnet fra ligningen:

$$\rho_{\text{luft}} = 0,046464 \cdot \frac{B - F \cdot 0,08987}{t + 273,15} \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \quad (12)$$

der B er barometertrykk i med mmHg, F er reletiv fuktighet i % og t er temperatur i °C.

Formelen er hentet fra Laborariehefte fysikalsk kjemi [45]. I denne formelen er det ikke tatt høyde for at damptrykket til fuktigheten i luft (e , mmHg) er avhengig av temperaturen. Ved de temperaturer som er anvendt i denne oppgaven (25 og 35 ° C) gjør dette imidlertid ingen forskjell.

Feilen i tetthet ble estimert til $\pm 0,000005$ g cm⁻³ for målinger ved 25 °C og $\pm 0,00001$ gcm⁻³ for målinger ved 35 °C. Tettheten er oppgitt med henholdsvis 6 og 5 desimaler.

2.2.4.2. Tetthet – varierende trykk og konstant temperatur

Tetthet er relatert til lyddata. En metode for å beregne tetthet som funksjon av trykk vises i kapittel 2.3.7.5, altså etter at lydastighet er omtalt.

Tetthet ved ulike trykk gir en nøyaktighet på $\pm 0,00002$ g cm⁻³.

2.2.4.3 Det partielle molare volum

Volumet av en løsning er gitt ved:

$$V = \frac{n_1 \cdot M_1 + n_2 \cdot M_2}{\rho} \quad (13)$$

hvor n_1 og n_2 er antall mol for henholdsvis løsemiddel og oppløst stoff, og M_1 og M_2 er molekylvektene til samme. V er total volum av løsningen, og ρ er tettheten.

Ved å dividere med hensyn på mengde løst stoff, komponent 2, får vi det partielle molare volumet til det løste stoffet. Det partielle molare volum for en komponent er definert ved endringen i det totale volum pr mol stoff når en liten mengde, ∂n , av løst stoff blir tilsatt. Det partielle molare volum kan uttrykkes ved ligning 14, som vist blant annet i Atkins [46].

$$V_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} \quad (14)$$

Det partielle molare volum V_2 er en nyttig parameter når man vil studere vekselvirkninger mellom løst stoff og løsemiddel. Det er mest hensiktsmessig å bruke det partielle molare volum ved uendelig fortytning V_2^0 , hvor V_2 er ekstrapolert til null konsentrasjon, det vil si til uendelig fortytning.

Det partielle molare volumet kan deles inn i flere bidrag:

$$V_2 = V_2(\text{int}) + V_2(\text{vv}) \quad (15)$$

hvor $V_2(\text{int})$ er "intrinsic volum" eller volumet som komponent 2 opptar (egenvolumet), og $V_2(\text{vv})$ er volum fra vekselvirkninger. Vekselvirkninger kan her være fra elektrostriksjon, eller det kan være vekselvirkninger rundt surfaktanten.

Ved å bruke Eulers Teorem er det totale volumet gitt ved:

$$V = n_1 \cdot V_1 + n_2 \cdot V_2 \quad (16)$$

hvor V er det totale volumet og V_2 er det partielle molare volumet for komponent 2, og n_1 og n_2 er antall mol av henholdsvis løsemiddel og løst stoff. Ligningen kan omformes ved å bruke det molare volumet til rent løsemiddel:

$$V = n_1 \cdot V_1^0 + n_2 \cdot V_{\phi,2} \quad (17)$$

V er totalvolumet av løsningen, V_1^0 er det molare volumet til rent løsemiddel og $V_{\phi,2}$ er der tilsynelatende molare volumet til løst stoff (komponent 2). Det er vanskelig å bestemme det partielle molare volum i praksis, fordi det er avhengig av lineære sammenhenger. Derfor innføres ofte et tilsynelatende partielt molart volum, V_{ϕ} .

2.2.4.4 Tilsynelatende partiell molar volum

Partiell molar volum kan beregnes ved å bruke det tilsynelatende molare volum V_{ϕ} . Harned og Owen [47] viste at når en kjenner tettheten til en løsning med kjent molal konsentrasjon, så kan en finne det tilsynelatende molare volum til det oppløste stoffet, gitt ved følgende formel:

$$V_{\phi,2} = \frac{V - n_1 \cdot V_1^0}{n_2} = \frac{1000 \cdot (\rho^0 - \rho)}{\rho \cdot \rho^0 \cdot m_2} + \frac{M_2}{\rho} \quad (18)$$

Her er ρ og ρ^0 tettheten til løsning og rent løsemiddel, M_2 er molar masse til løst stoff og m er molar konsentrasjon.

Det partielle molare volum kan nå uttrykkes ved hjelp av det tilsynelatende molare volum:

$$V_2 = V_{\varphi,2} + m_2 \cdot \left(\frac{\partial V_{\varphi,2}}{\partial m_2} \right) \quad (19)$$

Grenseverdien til det partielle molare volum ved uendelig fortykning blir lik grenseverdien til det tilsynelatende molare volum. Det betyr at ved uendelig fortykning er $V_2 = V_{\varphi,2}$ og jo mindre $V_{\varphi,2}$ forandrer seg med konsentrasjonen, jo mindre er forskjellen mellom V_2 og $V_{\varphi,2}$.

2.3 Lyd og lydens hastighet

Lyd er kompressible bølger som vandrer gjennom for eksempel et metall. En annen type lydbølge blir dannet i luft ved en mekanisk bevegelse av et objekt i kontakt med luft. Det kan være vibrasjonen fra et stemmebånd, en oscillerende fiolinstreng eller en varmluftskolonne som klapper sammen etter et lynnedslag [48].

Bølgene påfører substansmolekylene vibrasjon, og de kolliderer med hverandre når bølgen går forbi. Bevegelsene er koordinerte, da molekylene inntar samme gjennomsnittsposisjon. Den resulterende bølgen transporterer energi, selv om ingen netto partikler er blitt forflyttet.

Lydhastigheten avhenger av de fysiske egenskapene til substansen hvor bølgene vandrer. Bølger transporterer energi, som så kan tas opp av et annet mekanisk system slik som en trommehinne. Intense lydbølger kan skade det menneskelige øre. Når lyden går gjennom en fase hvor lydshastigheten forandres, blir noe energi tatt opp og noe reflektert.

2.3.1 Introduksjon til lydshastighet

Kane og Sternheim [43] har funnet det upraktisk å bruke Newtons bevegelseslov direkte på små segmenter av fluid eller individuelle molekyler. Istedenfor introduseres relasjonen

mellom tetthet og trykk. Tetthet og trykk er nyttige i karakteriseringen av en lydbølge, som har millioner av molekylere på en enkel bølgelengde.

Produksjonen av en lydbølge i et medium kan sees på som et stempel som oscillerer fram og tilbake med en frekvens f . Når stempelet skyves framover blir mediet komprimert, og en trykkbølge sprer seg utover i mediet. Når stempelet går tilbake oppstår en region med redusert trykk, som også sprer seg utover. Merk at et individuelt molekyl ikke flytter seg merkbart, men oscillerer rundt sin gjennomsnittsposisjon.

Hastigheten u som en lydbølge beveger seg med i et medium er bestemt av styrken på kreftene mellom molekylene. På makroskopisk nivå er disse kreftene karakterisert ved en bulkparameter K . Denne størrelsen K er et mål på hvor vanskelig det er å presse sammen en substans. Når trykket på et objekt økes, avtar volumet. Tettheten, som er forholdet mellom masse og volum, vil da økes. Bulkparameteren relaterer forandringen i den fraksjonelle tettheten $\frac{\partial \rho}{\rho}$ til forandring i trykk ∂p gitt ved:

$$\partial p = K \frac{\partial \rho}{\rho} \quad (20)$$

hvor ∂p er forandring i trykk og $\frac{\partial \rho}{\rho}$ er fraksjonell tetthet. Luft er lett å komprimere og har en liten bulkparameter, mens vann er vanskeligere å komprimere og har derved en større bulkparameter.

Lydhastigheten i et fluid avhenger bare av bulkparameter K og tettheten ρ , som vist ved:

$$u = \sqrt{\frac{K}{\rho}} \quad (\text{fluid}) \quad (21)$$

Lydhastigheten er stor for materialer med stor bulkparameter. Slike materialer er stive eller vanskelig å komprimere. Eksempel på lydhastighet for ulike materialer er hentet fra [43] og vist i tabell 4.

Tabell 4: Lydhastighet for noen materialer ved 20 °C.

MATERIALE	LYDHASTIGHET (m s ⁻¹)
Hydrogen	344
Etanol	1207
Bensin	1295
Vann	1498
Blod (37 grader C)	1570
Kobber	3750
Aluminium	5000

Lydhastighet kan dermed si noe om fysiske eller kjemiske egenskaper hos et materiale eller en løsning. Sensitiviteten kan i mange tilfeller være stor, og små endringer i en løsning kan gi store utslag på lydhastigheten.

På Kjemisk institutt ved Universitetet i Bergen er lydhastighetsmålinger mye brukt i forskning på miceller, oljer, peptider og annet. Målingene skjer ofte i kombinasjon med målinger av tetthet, og blir da gjerne målt ved forskjellige temperaturer og trykk [49]. Slik er det også i denne oppgaven.

2.3.2 Terminologi

Frekvens f er gitt ved antall bølger som passerer et punkt pr sekund. Perioden T er tiden mellom suksessive bølgetopper, og er den inverse av frekvensen. Hastigheten u er den farten en bølgetopp beveger seg med. λ er bølgelengden, som er gitt ved avstanden mellom to bølgetopper.

Dette gir følgende relasjoner:

$$u = \frac{\lambda}{T} \quad \text{og} \quad u = f \cdot \lambda \quad (22)$$

som gjerne skrives som:

$$u = \frac{S}{t} \quad (23)$$

hvor S er avstand og t er tid.

Lydens hastighet i et medium avhenger av forandring i trykk som funksjon av tetthet. For å karakterisere bølgen undersøkes derfor sammenhengen mellom tetthet og trykk.

2.3.3 Ultralyd

Hentet fra [43].

Ultralyd er lyd med frekvenser over 20.000 Hz. Ultralyd kan i dag lett produseres med frekvenser så høye som over 10^9 Hz.

I tillegg til å måle lydhastighet brukes ultralyd blant annet i diagnostikk, terapeutisk og som kirurgisk verktøy i medisin, så vel som til industrielle formål.

2.3.4 Prinsipp for måling av lydhastighet

I denne oppgaven er det utført målinger for å beregne lydhastighet ved varierende temperatur / konstant trykk, og ved varierende trykk / konstant temperatur. Disse målingene krever to ulike metoder. De aktuelle metodene er Puls ekko og Sing Around, som beskrives under.

Hovedprinsippet for de aller fleste lydhastighetsmålinger er å sende en lydimpuls over en kjent avstand, måle tiden, og ut fra dette beregne lydhastigheten. Til dette brukes korte lydimpulser som bare inneholder noen få perioder av en sinussvingning. Impulsene blir generert av en transduser. Det er en innretning som fungerer som en omformer mellom elektrisk og mekanisk energi. Transduseren eksiteres med en elektrisk spenningsimpuls og sender ut en vibrasjon fra en tynn plate som sitter i fronten på transduseren. Vibrasjonen forplanter seg derfra og ut i prøvematerialet som en kort lydimpuls. Transduseren er montert i en målecelle på fast avstand fra en reflektor [49].

2.3.4.1 Puls ekko metoden

En lydimpuls fra Transduseren vil reflekteres fram og tilbake gjennom prøven som en serie av ekko som etter hvert absorberes i prøven og dør ut. På den måten kan vi få målt hvor lang tid det er mellom to påfølgende ekko. Dette er mulig ettersom transduseren også fungerer som en mottaker som registrerer hvert enkelt ekko som den blir truffet av, og sender det elektronisk videre til et oscilloskop. Oscilloskopet behandler hvert enkelt ekko som en tidsmarkering, og måler tiden mellom dem. I praksis er det bare tiden mellom første og andre ekko som måles. En detaljert beskrivelse av prinsippet for selve tidsmålingen er beskrevet av Høgseth og medarbeidere [50].

2.3.4.2 Sing Around metoden

Dette er en variant av Puls ekko metoden. En lydimpuls går gjennom en prøve og blir reflektert tilbake til transduseren igjen, hvor det så utløses en ny lydimpuls til prøven. Slik blir hele prosessen gjentatt, lydimpulsen ”synger rundt” og danner en oscillator med en

repetisjonsfrekvens, f , som ideelt bare avhenger av tiden til lydimpulsen, t . Her måles altså tiden fra pulsen sendes ut til første ekko.

2.3.5 Apparat og oppsett

I dette avsnittet beskrives apparatur og oppsett for Puls ekko metoden og Sing Around metoden.

2.3.5.1 Måling av ultralyd ved varierende temperatur / konstant trykk

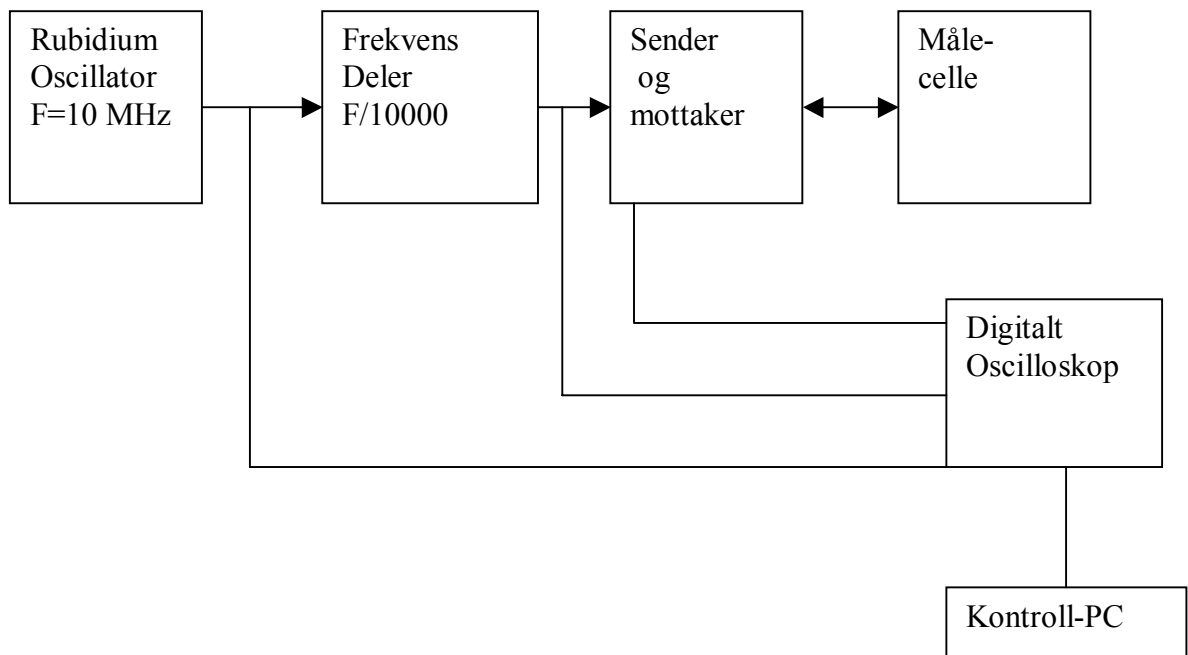
Målingene ble utført ved hjelp av Rubidium Clock Sound Velocity Meter, som er konstruert av Einar Høgseth ved Universitetet i Bergen i 1995. Målingene er basert på Puls ekko metoden.

Instrumentoppsettet er vist i figur 10 , og består av følgende:

- AST 386 SX kontroll-PC med program RUB, tidligere ULTRA
- digitaliserende oscilloskop av type HP 54504 A
- ultrasonisk tidsintervallometer av type Panametric 5053 A
- programmerbar synthesizer/funksjonsgenerator av typen Philips PM 5192S

En Panametric V312 10MHz undervannstransduser og reflektor er innebygget i en målecelle, som er forgyllt for å hindre korrosjon. Prøven ble overført til målecellen ved hjelp av pipette, og deretter satt til termostatering i en LKB Bromma 7600 Precision Thermostat for målinger ved 25° C. For målinger ved 35° C ble det benyttet to sammenkoblede Fetofrig termostatbad med pumpe/røre motor. Vannbadet holdt en temperatur med nøyaktighet på $\pm 0,005^{\circ}\text{C}$.

Skjematisk oppsett over apparatur for måling av ultralyd ved varierende temperatur / konstant trykk er vist i figur 10.



Figur 10: Skjematisk oppsett av apparatur for måling av lydshastighet ved atmosfæretrykk

2.3.5.2 Måling av ultralyd ved varierende trykk / konstant temperatur

Et Sing Around Velocity Meter ble brukt til målingene. Apparaturen ble satt opp av hovedfagstudent Asbjørn Aarflot ved Universitetet i Bergen i 2000.

Apparatoppsettet er vist i figur 11, og består av:

- hydraulisk utstyr
- trykktransduser type Hottinger – Baldwin P3M
- tidsintervallometer av type Philips 6666
- oscillockop av type Telequipment
- ultrasoniske celler som blir plassert i en stålsylinder

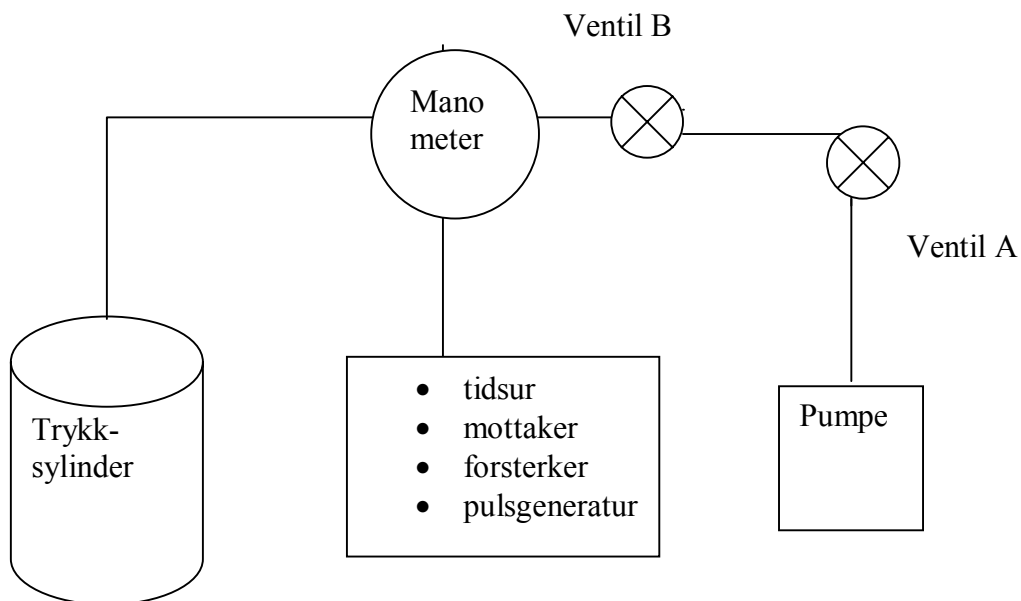
Det hydrauliske utstyret er konstruert for å tåle trykk opp til 2000 bar.

Sylindren er fylt med Hydraulikkolje Texaco RANDO HD Z15 SH15 DIN HLP 15.

Trykktransduseren har en nøyaktighet på 0,2 %.

Målecellene ble plassert i en trykksylinder i en beholder fylt med olje. En termostat type Heto Birkerød var tilknyttet karet, samt en rører og et HP 2804 Quartz termometer med oppløsning på 0,001. For å stabilisere temperaturen var det også knyttet til et vannbad med termostat og en Hetofrig kjøler. En håndpumpe av typen A 228 ble brukt til å presse olje inn i sylindren. Trykksylindren hadde plass til tre måleceller, hvorav den ene ble brukt til vann. Denne cellen var merket 7, og var den cellen som gav det svakeste signalet ved testing av alle cellene med vann. Denne cellen ble hele tiden brukt som referansecelle hvor vann var referanseløsningen. De ultrasoniske cellene er konstruert av E. Høgseth og S. Vatne ved UiB.

Oppsett av apparatur for måling av ultralyd under trykk er vist i figur 11.



Figur 11: Skjematisk oppsett av utstyr for måling av lyd hastighet under trykk.

2.3.6 Betingelser for målingene

God temperaturkontroll er grunnlaget for gode og nøyaktige målinger. Betingelser for hver av de aktuelle måleforhold beskrives henholdsvis i kapittel 2.3.6.1 og kapittel 2.3.6.2.

2.3.6.1 Betingelser – varierende temperatur / konstant trykk

For målingene ved konstant trykk fikk løsningene termostater i 15 minutter før hastighetsmålingene ble utført. Hver måling ble foretatt med 20 paralleller, hvor dataprogrammet leverte gjennomsnittet av disse. Dataprogrammet "RUB" tillot fjerning av eventuelle uteliggere. Eksperimentene som ble utført i denne oppgaven hadde en temperaturvariasjon på $\pm 0,004$ °C.

Vannmålinger ble utført for referanse før og etter en måleserie. For serier med mange prøver ble det også tatt referansemåling imellom.

Nøyaktighet i måling av lydshastighet var $\pm 0,005$ ms⁻¹.

2.3.6.2 Betingelser – varierende trykk / konstant temperatur

For målingene ved ulike trykk måtte løsningene stå i trykksylinderen i en time før avlesning ved hvert trykk. Metoden ble testet ved å måle forskjell i lydshastighet for rent vann i hver av cellene. Når trykket øker, blir cellelengden redusert. For å korrigere cellelengden, ble det brukt en referansecelle fylt med vann, og antagelse om at reduksjon i cellelengde er lik for hver celle.

For målingene i denne oppgaven ble feilen i lydshastighet estimert til $\pm 0,05$ m s⁻¹.

2.3.7 Termodynamiske størrelser og beregninger

For å finne lydhastigheten generelt, må strekningen som lydimpulsen vandrer være kjent. Beregning av lydhastighet avhenger av målebetingelser. For de aktuelle betingelser vises beregning av lydhastighet i kapittel 2.3.7.1 og kapittel 2.3.7.2.

2.3.7.1 Beregning av lydhastighet ved varierende temperatur / konstant trykk

Tilbakelagt strekning i målecellen kalles gjerne cellelengde, som finnes ved:

$$s = u \cdot t \quad (24)$$

hvor s er cellelengden, u er lydhastigheten og t er tiden. Ved å måle på vann med kjent lydhastighet, kan lydhastigheten for en prøve finnes:

$$u = u_w \cdot \frac{t_w}{t} \quad (25)$$

der u_w er lydhastigheten for vann, t er tiden som måles i prøven og t_w er tiden i vann.

2.3.7.2 Beregning av lydhastighet ved varierende trykk / konstant temperatur

For målinger ved høye trykk får vi en tidsforsinkelse i kretsen, som kan uttrykkes ved:

$$t_m = t + \tau \quad (26)$$

hvor t_m er målt tid og τ er summen av elektronisk tidsforsinkelse og tiden den elektriske pulsen bruker i kretsen.

Error! Style not defined.

Når en så kjenner distansen som trykkpulsene vandrer, kan lyd hastigheten finnes:

$$u = \frac{s}{t} = \frac{s}{(t_m - \tau)} \quad (27)$$

Cellelengden bestemmes ved å måle på vann, og lyd hastigheten for løsningen kan beregnes:

$$u = \frac{s}{t} = \frac{u^* \cdot (t_m^* - \tau)}{(t_m - \tau)} \quad (28)$$

Notasjonen * indikerer rent vann (referanseløsning), og tidsforsinkelsen τ ble beregnet til $1,62 \cdot 10^{-6}$ s av Asbjørn Aarflot i mars 2001 [51].

Som nevnt antar man at alle cellene forandres like mye med endring i trykket. Forholdet mellom prøveløsning og referanseløsning brukes for å beregne lyd hastigheten ved et gitt trykk:

$$u(p) = u_m(p) \cdot \frac{u^*(p)}{u_m^*(p)} \quad (29)$$

der $u(p)$ er lyd hastigheten til prøven, korrigert for endring av cellelengde ved påvirkning av trykk, $u_m(p)$ er den målte lyd hastigheten til prøven, $u^*(p)$ er korrigert lyd hastighet til referanseløsningen og $u_m^*(p)$ er målt lyd hastighet til referanseløsningen. Referanseverdiene for vann er hentet fra Chen, Fine og Millero [44].

2.3.7.3 Den partielle molare kompresjon

Partiell molar kompresjon reflekterer kreftene mellom løst stoff og løsemiddel, det vil si at egenvolumet kan bli sett på som inkompressibel.

Den partielle molare kompresjon til en komponent er gitt ved [52] :

$$K_2 = - \left(\frac{\partial V_2}{\partial P} \right)_{T, n_1} \quad (30)$$

der K_2 er den partielle molare kompresjon, V_2 er det partielle molare volum, P er trykk, T er temperatur og n_1 er antall mol løsemiddel.

Partiell molar kompresjon K_2 består av bidrag fra $K_2(\text{int})$ og fra $K_2(\text{vv})$, men $K_2(\text{int}) \ll K_2(\text{vv})$ slik at $K_2 \approx K_2(\text{vv})$.

$K_2(\text{int})$ er "intrinsic" kompresjon, eller hvor mye komponent 2 kan komprimeres i seg selv, og $K_2(\text{vv})$ er kompresjon som følge av vekselvirkninger. Vekselvirkninger kan være fra elektrostriksjon, eller vekselvirkninger rundt surfaktanten. Den partielle molare kompresjon kan være både positiv og negativ. Dette er fordi det ikke er den totale kompresjonen som blir målt, men kompresjon av hydratasjonslaget i forhold til rent vann. Partiell molar kompresjon lik null vil si at hydratasjonslaget er like kompressibelt som rent vann. Negativ partiell molar kompresjon betyr at hydratasjonslaget er mindre kompressibelt enn rent vann, og positiv partiell molar kompresjon betyr at hydratiseringslaget er lettere å komprimere enn vann.

2.3.7.4 Tilsynelatende partiell molar kompresjon

Som for volum er det vanlig å bruke tilsynelatende partiell molar kompresjon, K_ϕ . Før tilsynelatende partiell molar kompresjon kan beregnes, må en kjenne partielle molar kompressibilitet.

Isentropisk partiell kompressibilitet er gitt fra Newton Laplace ligningen [53]:

Error! Style not defined.

$$\kappa_{S,2} = \frac{100}{u^2 \cdot \rho} \quad (31)$$

hvor $\kappa_{S,2}$ er partiell isentropisk kompressibilitet, u er lydhastighet og ρ er tetthet.

Da kan den isentropiske tilsynelatende partielle molare kompresjon, $K_{\varphi,S,2}$, finnes ved følgende ligning:

$$K_{S,\varphi,2} = \frac{1000}{\rho} \cdot \left(\frac{\kappa_{S,2} - \kappa_S^0}{m_2} \right)_{S,P} + V_{\varphi,2} \cdot \kappa_{S,2} \quad (32)$$

Hvorfra en så kan finne $K_{S,2}$:

$$K_{S,2} = K_{S,\varphi,2} + m_2 \cdot \left(\frac{\partial K_{S,\varphi,2}}{\partial m_2} \right) \quad (33)$$

Også her gjelder det at ved uendelig fortynning så er $K_{S,2} = K_{S,\varphi}$.

Man skulle gjerne tro at det ville være et lignende uttrykk for tilsynelatende isentropisk molar kompresjon slik som for tilsynelatende isotermisk kompresjon. Entropien er ikke konstant når konsentrasjonen varieres, og derved vil entropien til rent løsemiddel og til løsning være forskjellig [54].

Blandamer [55] definerte størrelsen som en praktisk tilsynelatende isentropisk kompresjon, som han også viste var ingen termodynamisk korrekt variabel.

$$K_{S,\varphi,2,praktisk} \equiv \frac{\kappa_{S,2} - \kappa_S^0}{m_2 \cdot \rho^0} + V_{\varphi,2} \cdot \kappa_{S,2} \quad (34)$$

Den termodynamisk korrekte tilsynelatende isentropiske kompresjon er da:

$$\kappa_{S,\varphi,2} = \frac{\kappa_{S,2} - \kappa_S^0}{m_2 \cdot \rho^0} + V_{\varphi,2} \cdot \kappa_{S,2} + \frac{1}{m\rho^0} \cdot T\alpha^0 \cdot \left(\frac{\alpha}{\sigma} - \frac{\alpha^0}{\sigma^0} \right) \quad (35)$$

hvor α er ekspansivitet og σ er spesifikk varmekapasitet.

Av arbeid som er rapportert vedrørende isentropisk kompresjon, er mesteparten utført som $K_{S,\varphi}$ praktisk, men rapportert som $K_{S,\varphi}$. Det samme gjelder for arbeid i denne oppgaven.

Da entropien til løsemiddel og løsning er forskjellig, må en være forsiktig med å diskutere slike verdiene ved uendelig fortykning.

2.3.7.5 Metode for å estimere tetthet som funksjon av trykk

Integrerte serier av lyddata ved påsatt trykk ville gi tetthet som funksjon av trykk.

Relasjonen mellom tetthet og lydshastighet kan sees ved å kombinere ligningene mellom isotermisk og isentropisk kompressibilitet. Isotermisk er målinger ved konstant temperatur, og isentropisk er målinger ved konstant entropi. Isotermisk kompressibilitet κ_T er gitt ved:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T \quad (36)$$

og isentropisk kompressibilitet er gitt ved:

$$\kappa_S = \frac{100}{u^2 \cdot \rho} \quad (37)$$

For begge ligningene gjelder at V er volum, P er trykk, u er lydshastighet gjennom løsningen og ρ er tetthet.

Error! Style not defined.

Adiabatkonstanten γ er et en størrelse som beskriver forholdet mellom isotermisk og isentropisk kompressibilitet, gitt ved følgende formel:

$$\gamma = \frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \frac{\kappa_S + \frac{\alpha^2 T}{\sigma}}{\kappa_S} \quad (38)$$

Overgang fra isentropisk til isotermisk kompressibilitet blir da:

$$\kappa_T = \kappa_S + \frac{\alpha^2 \cdot V \cdot T}{C_p} = \kappa_S + \frac{\alpha^2 T}{\sigma_p} \quad (39)$$

hvor c_p er varmekapasiteten ved konstant trykk, σ_p er spesifikk varmekapasitet ved konstant trykk og α er ekspansivitet. Det betyr at κ_T er avhengig av κ_S , ekspansivitet og varmekapasitet.

$K_{S,2,0}$ og $K_{T,2,0}$ kan ha forskjellig verdi men vil ha samme trend. Isotermisk kompresjon er større enn den isentropiske. Det er som følge av at i et adiabatisk system vil temperaturen øke med trykket og føre til en ekspansjon som motvirker kompresjonen.

Videre forutsettes at γ endrer seg like mye med trykket som γ^0 gjør. γ^0 er adiabatkonstanten i referanseløsningen. Dette er vist ved:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial p} = \frac{\partial \gamma^0}{\partial p} \quad (40)$$

Adiabatkonstanten ved et gitt trykk $\gamma(P)$ beregnes da på følgende måte:

$$\gamma(P) = \gamma(0) - \gamma^0(0) + \gamma^0(P) \quad (41)$$

Dette gir da at:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T = \frac{100\gamma}{u^2} \quad (42)$$

Ved høye trykk antas at tettheten til to løsninger varierer like mye med trykket, og får derved at:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \rho^0}{\partial P}\right)_T \quad (43)$$

som sammen med ligning (36) gir følgende uttrykk:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial \rho^0}{\partial P}\right)_T = \frac{100\gamma}{u^2} - \frac{100\gamma}{(u^0)^2} = a + b(P-1) + c(P-1)^2 + d(P-1)^3 \quad (44)$$

Differansen $\frac{100\gamma}{u^2} - \frac{100\gamma}{(u^0)^2}$ plottes mot (P-1), og en tredjegrads funksjon tilpasses. Ved å integrere denne ligningen fra trykk = 1 til P fås et uttrykk for tettheten til prøveløsningen som funksjon av trykk :

$$\rho(P) = \int_{p=1}^p (a + bP + cP^2 + dP^3) dP = \rho(1) + a(P-1) + \frac{1}{2}b(P-1)^2 + \frac{1}{3}c(P-1)^3 + \frac{1}{4}d(P-1)^4 \quad (45)$$

Da tettheten til prøveløsningen er kjent ved alle trykk, kan tilsynelatende partielt molart volum V_ϕ og tilsynelatende partiell molar kompresjon K_ϕ beregnes som tidligere. I denne oppgaven er isentropiske verdier beregnet.

2.4 Ledningsevne

Måling av ledningsevne er i dette arbeidet brukt som et verktøy for å finne kritisk micelle konsentrasjon, CMC. Metoden er brukt for å sammenligne kritisk micelle konsentrasjon bestemt fra ledningsevнемåling med kritisk micelle konsentrasjon bestemt fra målinger av lydhastighet.

2.4.1 Prinsipp

Ledningsevnen bestemmes ved å sende vekselstrøm med spenning 230 V gjennom en løsning. Strømmen vil være proporsjonal med spenningen over elektroden, og cellen oppfyller Ohms lov:

$$U = RI \tag{46}$$

der U er spenning målt i Volt, og R er motstand (resistans). R har en enhet Ω (ohm), eller gjerne S^{-1} (Sievert⁻¹).

2.4.2 Apparat og oppsett

Til å måle ledningsevne ble det benyttet en ledningsevne celle med platinaelektroder. Et WK Wayne Kerr Automatic LCR Meter 4210 var koblet til cellen, og dette målte resistansen i løsningen. Et termostat bad med pumpe/røremotor var tilkoblet, og en Hetofrig kjølefinger var så koblet til termostatbadet.

2.4.3 Betingelser for målingene

Cella ble fylt med løsning, og væskeni vået måtte være over elektrodene for å få optimal kontakt. Det ble foretatt fortyninger ved å tilsette løsemiddel, og vekt av celle før og etter tilsats ble registrert. Målecellen ble vasket i destillert vann etter bruk. Tilstedeværelse av luftbobler forstyrrer målingene, men forsiktig bevegelse på cella får en eventuell boble ut.

Ledningsevne er temperaturavhengig. Termostatbadet holdt en temperatur som varierte mindre enn $\pm 0,03$ °C.

2.4.4 Terminologi og beregninger

Ledningsevnen G (konduktansen) er den inverse av resistansen R :

$$G = \frac{1}{R} \quad (47)$$

og er et mål på hvor godt løsningen leder elektrisk strøm. R har enhet Ω (ohm), så da får G enheten Ω^{-1} ($1\Omega^{-1} = 1\text{S}$, som er 1 Sievert).

For en homogen løsning der konduktansen er proporsjonal med elektrodearealet A og omvendt proporsjonal med lengden l mellom elektrodene i cella, kan G uttrykkes som:

$$G = \frac{1}{R} = \frac{\kappa \cdot A}{l} \Leftrightarrow \kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A} = \frac{K}{R} \Leftrightarrow K = \kappa \cdot R \quad (48)$$

hvor κ er konduktiviteten ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1} = 1\text{Sm}^{-1}$) og K er cellekonstanten i m^{-1} . Cellen kalibreres ved å måle resistansen for en løsning med kjent konduktivitet. Konduktivitet betyr spesifikk konduktans.

Error! Style not defined.

Den molare konduktiviteten for en elektrolyttløsning er gitt ved:

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \cdot \frac{1000 \text{ cm}^3}{1 \text{ dm}^3} \quad (49)$$

hvor c er molar konsentrasjon.

Den molare konduktiviteten til en elektrolytt er summen av bidragene fra anioner og kationer. Ved uendelig fortynning vil elektrolyttkonsentrasjonen gå mot null, og den karakteristiske Λ_m for en sterk elektrolytt kan beregnes [45]. Sterke elektrolytter er fullstendig ionisert i løsning og har små variasjoner i Λ_m sammenlignet med variasjonene for svake elektrolytter som funksjon av konsentrasjon. For svake elektrolytter kan vi finne at den molare konduktiviteten ved uendelig fortynning kan beregnes fra verdiene for molar konduktivitet fra en fortynningsserie:

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - k \cdot \sqrt{c} \quad (50)$$

der c er molar konsentrasjon og k er en koeffisient som avhenger av støkiometrien til elektrolytten. Ved å plote den molare konduktiviteten mot kvadratroten av konsentrasjonen, finnes verdien ved uendelig fortynning, Λ_m .

I dette arbeidet ble måling av ledningsevne brukt som å finne kritisk micelle konsentrasjon. Etersom løsningene var tynne, ble det nyttet molal konsentrasjon som for øvrig i oppgaven. Kritisk micelle konsentrasjon ble bestemt som den konsentrasjonen hvor kurven viste en karakteristisk knekk .

2.5 Usikkerhet

Når y er en funksjon av n eksperimentelle variabler, der x_i er de individuelle eksperimentelle variablene: $y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$ er det generelle uttrykket for beregning av den absolutte usikkerheten til funksjonen y gitt ved [45]:

$$\Delta y = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \right)^2 (\Delta x_i)^2} \quad (51)$$

når variablene x_i har usikkerhet Δx_i og disse usikkerhetene er uavhengige av hverandre og skyldes tilfeldige feil. Variabler som ikke inneholder usikkerhet behandles som konstanter.

$\left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \right)$ er den partiellderiverte av y med hensyn på x_i . Ligning 51 er gyldig for alle typer av funksjoner så lenge kravet om uavhengighet for usikkerheten i variablene er oppfylt. For en kvotient eller et produkt der alle de uavhengige variablene inneholder usikkerhet, kan den absolutte usikkerheten i y skrives som:

$$\Delta y = y \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta x_1}{x_1} \right)^2 + \left(\frac{\Delta x_2}{x_2} \right)^2 + \dots + \left(\frac{\Delta x_n}{x_n} \right)^2} \quad (52)$$

Denne formelen er brukt til å beregne usikkerhet i konsentrasjon ved tillaging av løsninger (syklodekstrin og surfaktant). For fortynningsseriene vil Δm øke for hvert ledd:

$$\Delta m_n = \Delta m_{(n-1)} + \Delta m(\text{fortynning})_n \quad (53)$$

Beregninger har imidlertid vist at $\Delta m(\text{fortynning}) \ll \Delta m(\text{opprinnelig})$ og kan elimineres.

For de øvrige størrelsene er usikkerheten estimert. Usikkerheten til de partielle molare størrelsene er estimert på bakgrunn av verdiene for tilsynelatende molare volum og kompresjon. Da systemet ikke opptrer lineært, vil verdiene ved uendelig fortykning være forbundet med en større usikkerhet enn hva som gjelder ved høyere konsentrasjoner.

3 RESULTATER OG DISKUSJON

Dette kapittelet presenterer resultater fra følgende forsøk:

- 1) Måling av tetthet og lydhastighet for natrium dodekyl sulfat (SDS) løst i destillert vann og i ulike konsentrasjoner av β -syklodekstrin (β -CD) ved 25 °C / konstant trykk.
- 2) Ledningsevne målinger fra SDS i destillert vann og i 0,015 M β -CD løsning.
- 3) Tetthet og lydhastighet for natrium dodekyl sulfat (SDS) løst i destillert vann og i ulike konsentrasjoner av β -syklodekstrin (β -CD) ved 35 °C / konstant trykk.
- 4) Tetthet og lydhastighet for natrium dekanolat (C10) løst i destillert vann og i ulike konsentrasjoner av β -CD ved 25 °C / konstant trykk.
- 5) Tetthet og lydhastighet for forskjellige konsentrasjoner av natrium dekanolat løst i 0,010 M β -syklodekstrin (β -CD) med varierende trykk fra 1 til 1400 bar / konstant temperatur.

Resultatene er presentert i tabellform og ved hjelp av figurer.

3.1 Lydhastighet

Fra litteraturen er det funnet en lineær sammenheng mellom lydhastighet og konsentrasjon både når det gjelder ren surfaktant og ren syklodekstrin [30, 56]. Dette stemmer overens med observasjoner i denne oppgaven.

Lydhastigheten for SDS i destillert vann og for SDS i β -syklodekstrin/vann løsninger er målt ved 25 og 35°C, og viser at lydhastigheten er temperaturavhengig. Lydhastighet er høyere ved 35 °C enn ved 25 °C.

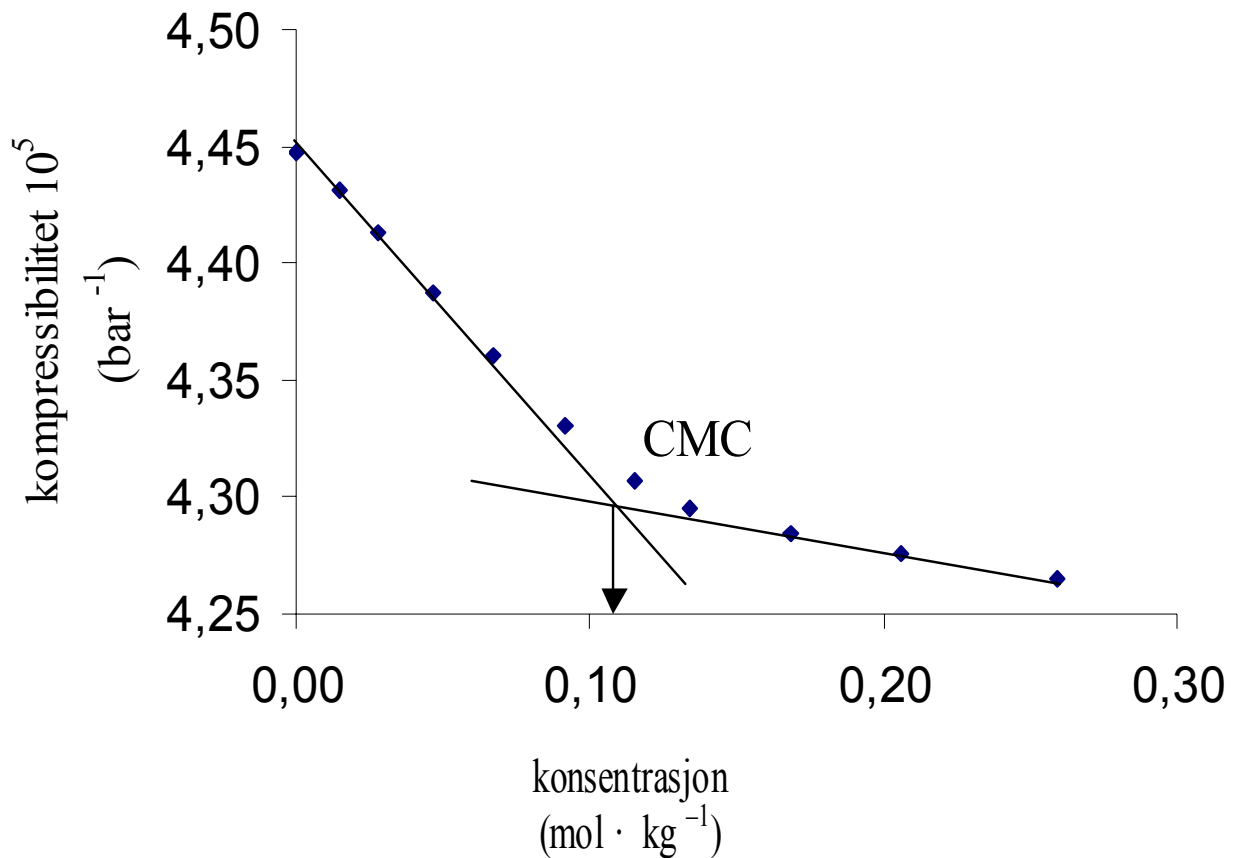
Lydhastighetsmålingene fra dette arbeidet er benyttet til å bestemme kritisk micelle konsentrasjon (kapittel 3.2), og til å beregne partiell molar kompresjon (kapittel 3.3).

3.2 Kritisk micelle konsentrasjon

Kritisk micelle konsentrasjon, CMC, ble bestemt for ren surfaktantløsning og for surfaktant i β -syklodekstrin/vann løsning. Når β -syklodekstrin er tilstede, er dette definert som tilsynelatende kritisk micelle konsentrasjon, CMC* blant annet av Junquera og medarbeidere [23, 30].

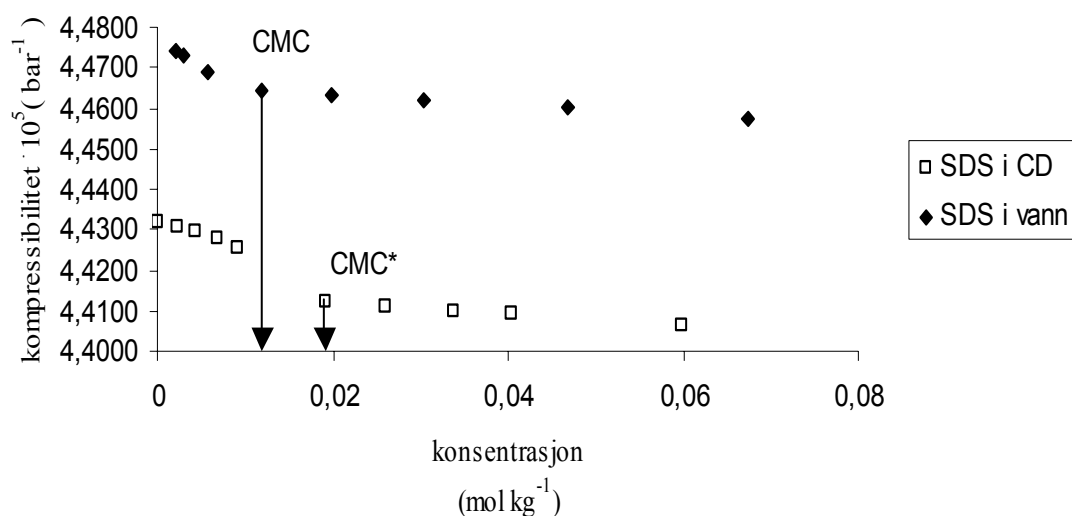
Ultralydsmålinger ble brukt til å bestemme kritisk micelle konsentrasjon for SDS og dekanat. I tillegg ble ledningsevne måling brukt til å bestemme CMC for SDS i destillert vann og i 0,015 m CD. Miceller og bestemmelse av kritisk micelle konsentrasjon er beskrevet i kapittel 1.2.2

Kritisk micelle konsentrasjon fra ultralydsmålinger ved konstant trykk er bestemt fra plott av isentropisk kompressibilitet mot surfaktantkonsentrasjon. Eksempel på et slikt plott er vist i figur 12.



Figur 12: Isentropisk kompressibilitet som funksjon av surfaktantkonsentrasjon for C10 i 0,010 m β -CD.

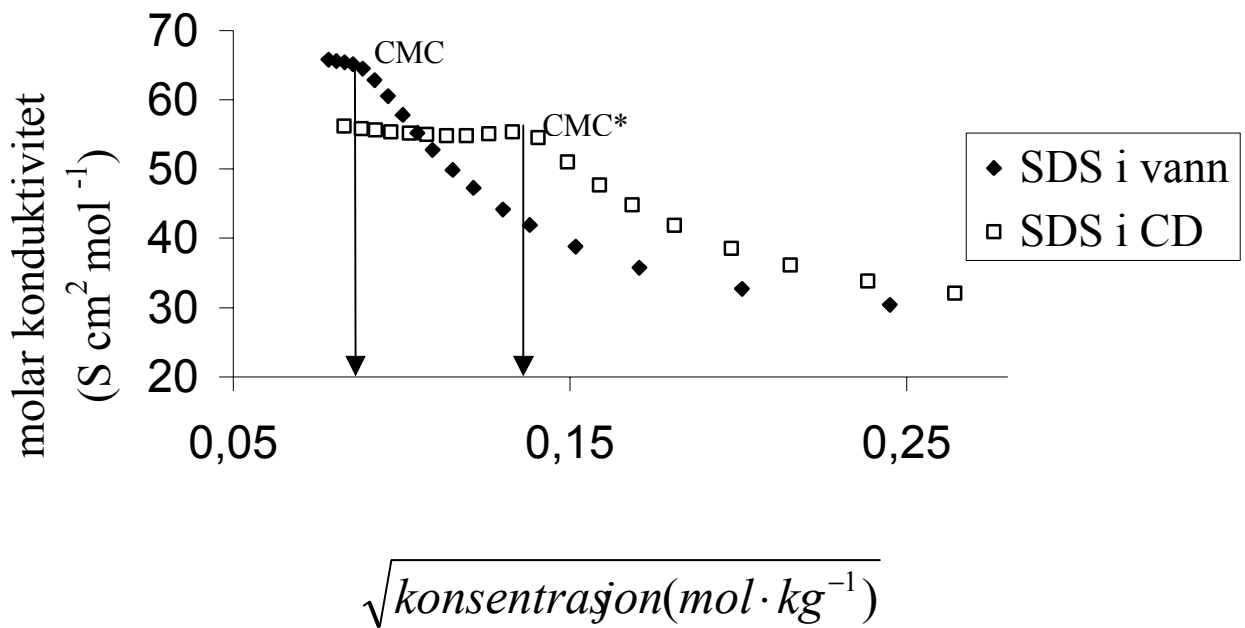
Figuren viser hvordan isentropisk kompressibilitet for dekanolat i 0,010 m CD-løsning varierer med surfaktantkonsentrasjonen. Kompressibiliteten avtar med økende konsentrasjon. Ved en bestemt surfaktantkonsentrasjon skjer en signifikant forandring i stigningen til kurven. Skjæringspunktet mellom kurvenes stigning før og etter denne konsentrasjonen angir CMC.



Figur 13: framstilling av isentropisk kompressibilitet som funksjon av surfaktantkonsentrasjon for SDS i destillert vann og i 0,015 m β -CD ved 25 °C.

Isentropisk kompressibilitet som funksjon av surfaktantkonsentrasjonen for to måleserier av SDS er vist i figur 13. Resultater for SDS i destillert vann beskrives ved kurven med svarte punkter, og den andre kurven beskriver hvordan isentropisk kompressibilitet for SDS varierer med konsentrasjonen når surfaktanten er løst i 0,015 m β -CD. CMC for ren SDS-løsning og SDS i 0,015 m β -CD bestemmes på samme måte som forklart ved figur 12.

Ved ledningsevne måling blir resistansen R avlest direkte som funksjon av surfaktantkonsentrasjon. Plott av resistans mot konsentrasjon gir en glidende kurve hvor det kan være vanskelig å finne CMC. En annen måte å finne CMC fra ledningsevne måling, er å gå veien om molar konduktivitet, Λ_m . I følge Kohlrauschs lov om konduktivitet ved uendelig fortykning blir den molare konduktiviteten plottet som funksjon av kvadratroten til surfaktantkonsentrasjonen. Ved en bestemt konsentrasjon, CMC, skjer en signifikant endring i stigningen til kurven. For beregninger av molar konduktivitet henvises det til kapittel 2.4.4. Denne metoden er brukt til å beregne CMC fra ledningsevne målinger i denne oppgaven. Resultater er presentert grafisk i figur 14.



Figur 14: molar konduktivitet som funksjon av kvadratroten av surfaktantkonsentrasjon for SDS i destillert vann og i 0,015 m β -CD.

Figur 14 viser hvordan den molare konduktiviteten for SDS varierer med konsentrasjonen. Kurven med de svarte punktene representerer SDS løst i destillert vann, mens den andre kurven representerer SDS i 0,015 m β -CD. Begge kurvene viser en knekk ved en bestemt surfaktantkonsentrasjon. Surfaktantkonsentrasjonen ved dette knekkpunktet angir henholdsvis CMC og CMC*. At CMC* finnes ved en høyere surfaktantkonsentrasjon enn CMC, skyldes kompleksdannelse mellom syklodekstrin og surfaktant når syklodekstrin er til stede i løsningen. Assosiasjon med β -CD gjør at mengden av frie surfaktanter som er tilgjengelige for micelledannelse avtar. For å få dannet miceller i dette syklodekstrin/surfaktant miljøet må da surfaktantkonsentrasjonen økes, og det medfører at CMC* får større verdi enn CMC. Jo større konsentrasjonen av syklodekstrin tilstede, jo større verdi får CMC*. Denne observasjonen samsvarer med Junquera og medarbeidere [23, 30, 36, 56].

Resultatet for CMC for rene løsninger av SDS og dekanolat fra dette arbeidet er vist i tabell 5 sammen med litteraturverdier.

Tabell 5: CMC for rene løsninger av SDS og dekanooat.

REFERENT	CMC			METODE
	Molal (mol kg ⁻¹)			
	SDS-25	SDS-35	Dekanoat	
Egne observasjoner	0,0083 0,0084	0,0082	0,109	ultralyd ledningsevne
Junquera [36]	0,00827	0,00822		ultralyd
Georges [39]	0,00776			ledningsevne
Serve [31]	0,0081			ledningsevne
Wilson [34]			0,096	spektral fortrennings
Vikingstad [62]			0,109	ultralyd

Det var ikke oppgitt usikkerhet for litteraturverdiene. For egne data er usikkerheten estimert til $\pm 0,0003$ for SDS og $\pm 0,002$ for Dekanoat. Det største bidraget til feilen i CMC ligger i kurveavlesningen.

Tilsynelatende kritisk micelle konsentrasjon CMC* for de to surfaktanter er bestemt fra isentropisk kompressibilitet, og i tillegg ved molar konduktivitet for SDS i 0,015 M β -CD. Bestemmelsene er utført som beskrevet over. Resultatene for bestemmelse av CMC* for SDS og dekanooat er presentert i tabell 6.

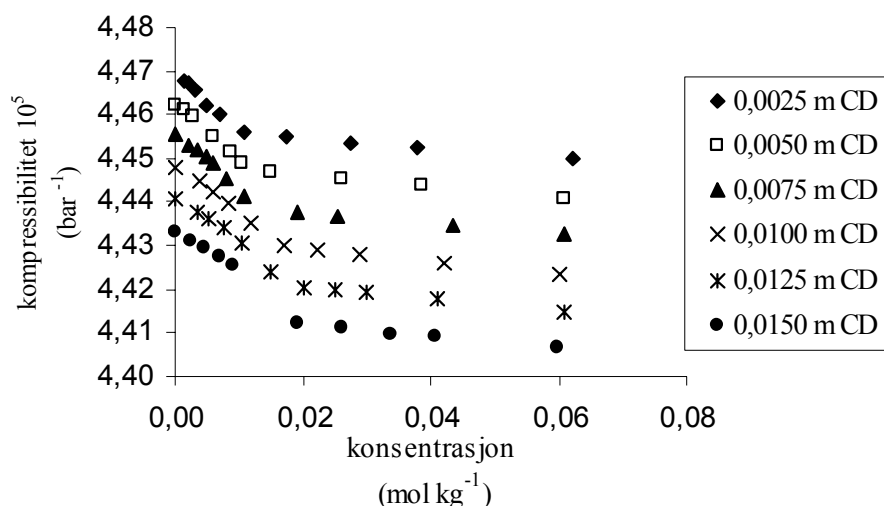
Tabell 6: CMC* for SDS og dekanooat

		CMC*	
		REFERANSE	
SURFAKTANT	CD tilstede, molal	Egne observasjoner	Georges [39]
SDS - 25	0,00250	0,0103	
	0,00500	0,0116	
	0,00750	0,0138	
	0,01000	0,0151	0,0148 *
	0,01250	0,0177	
	0,01501	0,0195	
	0,01500	0,0192 *	
SDS - 35	0,00249	0,0090	
	0,00500	0,0111	
	0,00751	0,0129	
	0,00997	0,0144	
	0,01250	0,0164	
	0,01495	0,0184	
Dekanoat, C10	0,00264	0,1110	
	0,00500	0,1125	
	0,00750	0,1150	
	0,01006	0,1168	
	0,01259	0,1186	
	0,01504	0,1207	

* betegner resultatene fra ledningsevne målinger, de andre er resultater fra ultralydsmålinger

Det kan nevnes at resultatene fra ledningsevne målingene er noe lavere enn de tilsvarende resultatene målt ved ultralyd. Forskjellen er imidlertid innenfor feilgrensen på $\pm 0,0003$ med hensyn til SDS.

Hvilken påvirkning tilstedeværelse av syklodekstrin har på de to surfaktantene SDS og C10 ble studert ved å se på isentropisk kompressibilitet. Resultater fra SDS er framstilt grafisk i figur 15.



Figur 15: Isentropisk kompressibilitet som funksjon av surfaktantkonsentrasjon for SDS i β -syklodekstrin, hvor CD-konsentrasjonen er konstant innen hver serie.

Figur 15 viser hvordan isentropisk kompressibilitet for SDS endres som funksjon av surfaktantkonsentrasjonen med tilsats av β -CD. Beregning av kompressibilitet er vist i kapittel 2.3.7.4. I regionen hvor surfaktantkonsentrasjonen er større enn CMC*, observeres det at stigningen er konstant uavhengig av syklodekstrinkonsentrasjonen. Stigningstallet er beregnet ved lineær regresjon for SDS og dekanooat ved 25°C, og presentert i tabell 7 som Micellær stigning S_m .

Tabell 7: Micellær stigninger $S_m \cdot 10^5$ ($\text{kg bar}^{-1} \text{mol}^{-1}$).

m CD	$S_m \cdot 10^5$ ($\text{kg bar}^{-1} \text{mol}^{-1}$)	
	SDS-25	Dekanoat
0,00250	-0,11	-0,19
0,00500	-0,14	-0,20
0,00750	-0,13	-0,22
0,01000	-0,14	-0,22
0,01250	-0,13	-0,16
0,01500	-0,14	-0,20
0,00002	0,02	0,02

Tabell 7 viser Micellær stigning S_m oppnådd fra målinger av lydshastighet, der isentropisk kompressibilitet er plottet som funksjon av surfaktantkonsentrasjon. Syklodekstrinkonsentrasjonen er konstant innen hver serie. Benevnningen for S_m er $\text{kg bar}^{-1} \text{mol}^{-1}$. For alle konsentrasjoner av syklodekstrin er stigningen svakt negativ. Når usikkerheten

Error! Style not defined.

tas i betraktning, kan man si at alle kurvene har samme stigningstall, S_m , uavhengig av β -CD konsentrasjon.

Junquera og medarbeidere [30] utførte et lignende arbeid med SDS og β -CD. Fra beregninger av lydshastigheten u ble det rapportert en S_m rundt null. Dette forklares med at all forandring i u , og derved i κ_S i denne regionen bare kan forklares ved miceller. Den samme stigningen for alle kurvene vil da indikere at komplekskonsentrasjonen også holdes konstant, hvis tolkes til at det ikke er kompleksdannelse når surfaktantkonsentrasjonen er større enn CMC*. Videre tyder det på at micellene er uavhengig av CD-konsentrasjon, og at syklodekstrinen ikke tar del i micelledannelse.

Figur 15 viser også at i den premicellære regionen observeres en forandring i stigningen til isentropisk kompressibilitet som funksjon av surfaktantkonsentrasjonen når β -syklodekstrin er tilstede i forhold til hos ren surfaktant. Dette blir nå studert ved å se nærmere på lydshastighet ved lave surfaktantkonsentrasjoner.

3.2.1 Beregning av støkiometrien A til kompleksene

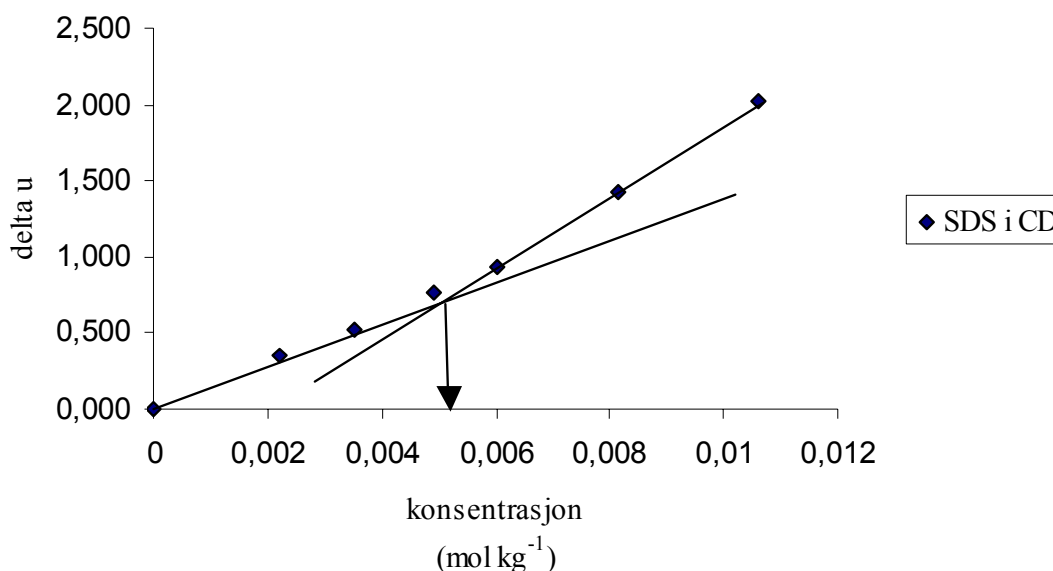
Junquera og medarbeidere [36] viste at ved en gitt surfaktantkonsentrasjon kan det observeres en svak forandring i stigningen til u som funksjon av surfaktantkonsentrasjonen. Støkiometrien til kompleksene, A , ble definert som følgende forholdstall:

$$[A] = \frac{[CD]}{[S]} \quad (54)$$

hvor $[CD]$ er initiell CD-konsentrasjon som holdes konstant for hver fortyningsserie og $[S]$ er surfaktantkonsentrasjon ved skjæringspunktet. A bestemmes da fra plott hvor to rette linjer med ulik stigning skjærer hverandre. Det ser ut for at kurven bøyer av når all CD er brukt opp, hvis forutsetter en stor likevektskonstant.

Junquera og medarbeidere [23] har i et annet arbeid bestemt A fra eksperimentelle verdier av Δu som plottes mot surfaktantkonsentrasjonen i den premicellære regionen. $\Delta u = u - u_0$, hvor u_0 er lydshastigheten ved initiell β -CD løsning, altså uten at noen surfaktant er tilstede. Ved en spesiell surfaktantkonsentrasjon kan det observeres en forandring i stigningen til Δu som funksjon av surfaktant konsentrasjon. Junquera forklarer denne forandringen ved dannelse av inklusjonskompleks mellom β -CD og surfaktant.

I dette arbeidet er A bestemt fra plott av Δu mot surfaktantkonsentrasjon, eksempel er vist i figur 16.



Figur 16: Δu som funksjon av SDS-konsentrasjon når CD-konsentrasjonen er 0,0075 m. Initiell $[CD]$ og $[S]$ fra skjæringspunktet brukes til å bestemme A .

Når syklodekstrin blir tilsatt en surfaktantløsning, fås en molekylær innkapsling av monomerer i hulrommet til syklodekstrinen ved dannelse av inklusjonskompleks i den premicellære regionen av kurven. Dette ser en også ved at kritisk micelle konsentrasjon CMC forskyves mot høyere surfaktantkonsentrasjon når syklodekstrin er til stede.

CMC* kan deles inn i to bidrag. Det ene er fra surfaktant som er assosiert med syklodekstrin $[S]_{ass}$, og det andre er fra frie surfaktantmonomerer $[S]_f$ som er tilgjengelige for micelleringsprosessen.

Error! Style not defined.

Verdien til $[S]_f$ ved hver initielle $[CD]$ kan bestemmes fra molforholdet A til komplekset og den tilhørende CMC^* for hver kurve etter følgende formel [30, 56]:

$$[S]_f = cmc^* - [S]_{ass} = cmc^* - \frac{[CD]}{A} \quad (55)$$

Verdiene som er funnet for A og $[S]_f$ i denne oppgaven er presentert i tabell 8 sammen med de tilhørende verdiene for CMC^* .

Tabell 8: A-verdi og konsentrasjon av frie surfaktanter $[S]_f$ med tilhørende CMC^ som funksjon av CD-konsentrasjon for CD:SDS ved 25 og 35 °C og CD: C10 ved 25 °C.*

SURFAKTANT	CD tilstede, molal	CMC*, molal	A	$[S]_f$, molal
SDS - 25° C	0,00250	0,0103	1,25	0,0083
	0,00500	0,0116	1,25	0,0076
	0,00750	0,0138	1,25	0,0078
	0,01000	0,0151	1,25	0,0071
	0,01250	0,0177	1,25	0,0077
	0,01501	0,0195	-	0,0075
SDS - 35° C	0,00249	0,0090	-	0,0071
	0,00500	0,0111	1,1	0,0073
	0,00751	0,0129	-	0,0071
	0,00997	0,0144	1,3	0,0067
	0,01250	0,0164	1,3	0,0068
	0,01495	0,0184	1,4	0,0069
Dekanoat, C10 - 25° C	0,00264	0,1110		0,1085
	0,00500	0,1125	1,00	0,1075
	0,00750	0,1150	1,00	0,1075
	0,01006	0,1168	1,00	0,1068
	0,01259	0,1186	1,00	0,1061
	0,01504	0,1207	1,00	0,1057

Tabell 8 viser at de to surfaktanter SDS og dekanooat har forskjellige A -verdier. I følge Junquera og medarbeidere [30] tyder dette på at surfaktanter danner ulike kompleks med

β -syklodekstrin. Fra denne metoden oppnås A -verdi for SDS og C10 på henholdsvis 1,25 og 1,00 ved 25°C. Ut fra disse verdiene kan en si at C10 har samme molforholdet mellom CD og surfaktant, og komplekset vil være av typen 1:1. SDS sin A -verdi er større enn 1, og i følge denne enkle modellen vil det i hovedsak dannes 1:1 kompleks, men i tillegg vil det også være omtrent 25 % av type 2:1 kompleks tilstede [30].

A -verdier ved 35 grader gav større usikkerhet da punktmengden er begrenset, men det ser ut som forholdene er de samme som ved 25 °C.

Resultater fra Junquera sitt arbeid på SDS og β -syklodekstrin ved 25 °C er vist i tabell 9 [30].

Tabell 9: Resultater for SDS fra [30].

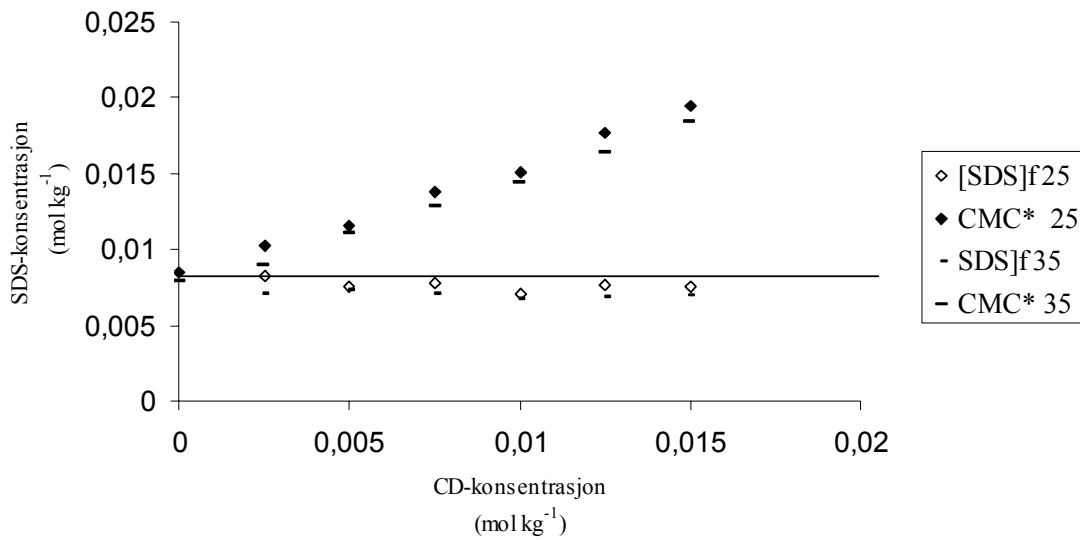
CD tilstede, M	CMC* , M	[SDS] _f , M	A
0,000000	0,0084	0,0084	-
0,003273	0,01079	0,00824	1,28
0,008900	0,01532	0,00784	1,20
0,012050	0,01736	0,00766	1,26
0,015083	0,0203	0,00857	1,29

Junquera og medarbeidere kom fram til en gjennomsnittsverdi for A på 1,3. Denne verdien overensstemmer godt med verdien for A som er funnet i denne oppgaven (1,25).

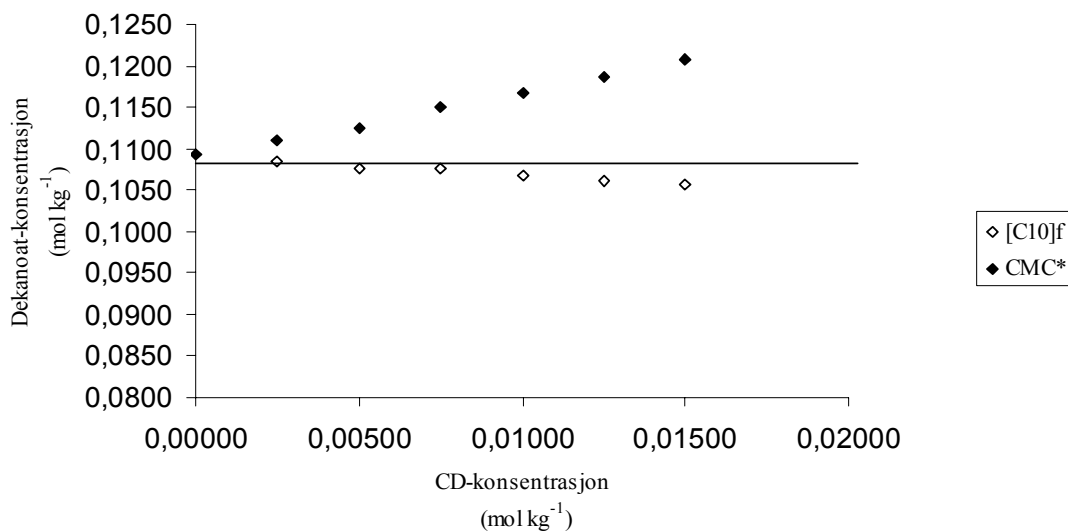
Komplekseringen er avhengig av egenskapene til gjestemolekylet. Kompleksering mellom β -syklodekstrin og henholdsvis dekanolat og SDS må derfor studeres hver for seg.

3.2.2 Tilsynelatende kritisk micelle konsentrasjon CMC^* og frie surfaktantmonomerer $[S]_f$ som funksjon av syklodekstrinkonsentrasjon

Tilsynelatende kritisk micelle konsentrasjon CMC^* og frie surfaktantmonomerer $[S]_f$ som funksjon av syklodekstrinkonsentrasjon for SDS og dekanooat er vist grafisk henholdsvis i figur 17 og i figur 18.



Figur 17: CMC og frie SDS-monomerer som funksjon av CD-konsentrasjon.



Figur 18: CMC og frie dekanooat monomerer som funksjon av CD-konsentrasjon.

Den rette linjen gjennom kurvene indikerer CMC. CMC^* øker lineært med CD-konsentrasjonen for begge surfaktanter. Ekstrapolering til syklodekstrinkonsentrasjon lik 0 gir en verdi for CMC som tilsvarer verdien for CMC når surfaktanten er løst i vann.

$[SDS]_f$ forblir omtrent konstant med verdi rett under CMC. Det indikerer at tilstedeværelse av syklodekstrin ikke endrer mengden av monomere surfaktanter som danner miceller. Konstant $[SDS]_f$ fører til at en økning i $[SDS]_{ass}$ resulterer i en økning i CMC^* . Ved 35 °C observeres at verdiene for tilsynelatende CMC er noe lavere enn ved 25 °A, men at disse linjene er parallelle. Det samme gjelder for frie surfaktanter.

$[C10]_f$ har en høyere verdi for CMC. De frie surfaktanter $[C10]_f$ avtar svakt med syklodekstrinkonsentrasjonen, men har verdi rett under CMC.

Verdiene fra ekstrapolering er i samsvar med de målte verdiene og med litteraturverdier.

3.3 Termodynamiske egenskaper

Molar egenskap er definert som egenskapen til et mol av et stoff, og kan bare måles for rene stoff. Har vi en løsning som består av flere stoff, er det definert en partiell molar egenskap for det løste stoffet i løsningen. Når et løsemiddel blir tilsatt løst stoff vil vi få endringer i de termodynamiske egenskapene til både løst stoff og løsningsmiddel. Dette skjer på grunn av vekselvirkninger mellom løst stoff og løsemiddel (kortdistansekrefter), mellom molekyler fra løsemiddelet (kortdistansekrefter) og mellom molekyler i det løste stoffet (langdistansekrefter).

Målinger av de partielle molare egenskapene kan gi verdifull informasjon om både løsemiddel og løst stoff. Partielle molare egenskaper ved uendelig fortynning kan gi oss informasjon om vekselvirkninger fra kortdistanse krefter, og vekselvirkninger fra langdistanse krefter finnes ved å studere endringer i partielle molare egenskaper som funksjon av konsentrasjonen.

3.3.1 Tilsynelatende molare volum – innledning

Som nevnt i kapittel 1.3.5 gjorde Wilson og medarbeidere volumetriske analyser på syklodekstrin og surfaktant [7, 33]. V_{ϕ}^0 for β -CD og surfaktant i vann ble oppnådd fra lineær regresjons analyse av V_{ϕ} mot konsentrasjon eller mot kvadratrot av konsentrasjon. Dette er en vanlig metode, men den forutsetter linearitet.

Simulering av volumetriske data for ternær løsning ble gjort ved hjelp av en ikke lineær minste kvadraters regresjon, med Marquard-Levenberg algoritme.

3.3.2 Tilsynelatende molart volum for ren SDS og ren dekanooat

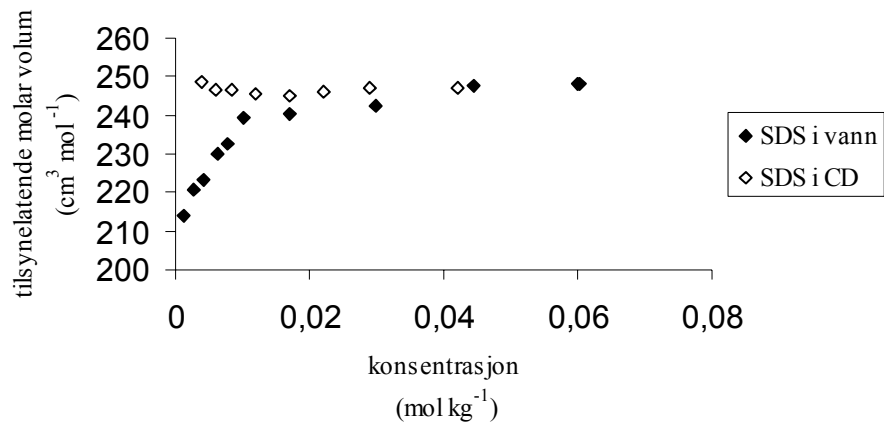
Forandring i det partielle molare volum som følge av kompleksdannelse kalles gjerne overføringsvolum, og betegnes som ΔV_S^0 [33].

$$\Delta V_S^0(\text{vann} \rightarrow \text{vann} + CD) = V_{\phi,S}(CD)_{aq} - V_{\phi,S}(H_2O) \quad (56)$$

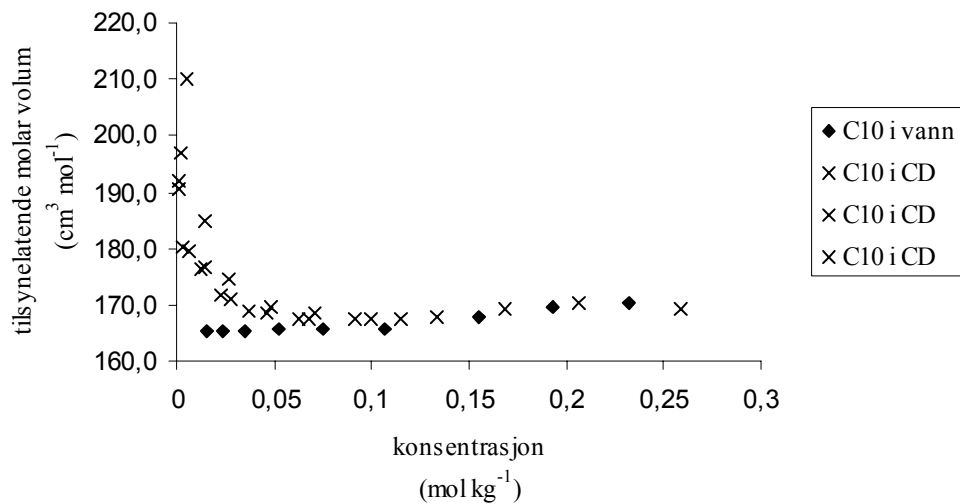
Positiv ΔV_S^0 indikerer at inklusjonskompleks er dannet siden prosessen involverer overføring av karbonkjedesegmenter fra et vandig til et a-polart miljø. Overføringsvolumet øker vanligvis når kjedelengden øker, og er avhengig av størrelse på likevektskonstanten K , de fysiokjemiske egenskapene til surfaktant og molforholdet mellom syklodekstrin og gjestemolekyl [33].

I denne oppgaven er det oppnådd volumdata fra henholdsvis ren surfaktant i vann, ren surfaktant i syklodekstrin/vann løsning og ren syklodekstrin i vann. Som hos Wilson og medarbeidere [7, 33] ble en lineær sammenheng mellom V_{ϕ} og konsentrasjon for rene stoffer i vann (binære løsninger) funnet. I tillegg er det oppnådd volumetriske data fra ternære løsninger, der surfaktant er løst i et binært løsemiddel; syklodekstrin og vann. Det ble her ingen lineær sammenheng mellom V_{ϕ} og konsentrasjon, også her i samsvar med Wilson og

medarbeidere [7, 33]. Resultater av $V\phi$ for SDS og C10 ved 25 °C er presentert grafisk i figurene 19 og 20.



Figur 19: $V\phi$ som funksjon av surfaktant konsentrasjon for ren SDS-løsning og SDS i 0,010 m β -syklodekstrin løsning ved 25 °C.



Figur 20: $V\phi$ som funksjon av surfaktantkonsentrasjon for ren C10-løsning og C10 i 0,010 m β -syklodekstrin løsning.

Error! Style not defined.

Surfaktanter i vandig løsning har en hydrofil og en hydrofob del. De eksperimentelle data viser at V_{ϕ} for ren surfaktant øker med surfaktantkonsentrasjonen over og under CMC. Ved CMC registreres en kraftig forandring i V_{ϕ} . Dette skyldes at surfaktant molekylene har ulike omgivelser i micellær tilstand og som frie molekyler i vann. Økningen i V_{ϕ} tilskrives vanligvis gjenopprettelsen av det frie rom mellom de hydrofobe hydrokarbonkjedene i micellen. Dette indikerer at den indre kjernen i en micelle minner om flytende hydrokarbon [57].

Figur 19 viser at V_{ϕ} for ren løsning av SDS øker med økende surfaktantkonsentrasjon. I regionen under CMC er økningen stor, og en kraftig forandring markerer CMC. V_{ϕ} øker deretter svakt mot en konstant verdi. For SDS i vandig løsning av β -CD er verdien til det tilsynelatende molare volum større ved uendelig fortytning. V_{ϕ} avtar med økende surfaktant konsentrasjon inntil CMC*, for så å falle sammen med V_{ϕ} for SDS i vannløsning.

Figur 20 viser V_{ϕ} -kurven fra målingene av C10, og det er tatt med data fra tre serier for å få tilstrekkelig punktmengde. Vannmålingene gir en moderat økning i V_{ϕ} når surfaktant konsentrasjonen øker. For målingene hvor β -syklodekstrin er til stede, avtar V_{ϕ} raskt fra uendelig fortytning til omkring 0,04 molal. For videre konsentrasjonsøkning er det liten forandring i V_{ϕ} fram til kritisk micelle konsentrasjon, hvor verdien for V_{ϕ} faller sammen med V_{ϕ} for ren dekanooat. Dette er en metningskonsentrasjon som avhenger av syklodekstrinkonsentrasjon og likevektskonstanten K .

ΔV_{ϕ} er differansen mellom $V_{\phi,S}(CD)_{aq}$ og $V_{\phi,S}(H_2O)$. Verdien til $V_{\phi,S}$ i ternær løsning er større enn i vann, særlig ved uendelig fortytning, og avtar inntil verdier ved høye konsentrasjoner faller sammen med målinger oppnådd i vann. Fra figur 20 kan det observeres at ved konsentrasjoner større enn CMC* er det liten forskjell på V_{ϕ} -ternær og V_{ϕ} -binær. Det skyldes at det ikke er kompleksdannelse i dette området, slik at komplekskonsentrasjonen er konstant.

V_{ϕ} for kompleksert surfaktant er større enn V_{ϕ} for frie surfaktanter, og det er et økende bidrag fra frie surfaktanter ettersom konsentrasjonen økes. Resultatene overensstemmer med litteraturen [7].

SDS ser ut for å danne komplekser i hele den premicellære regionen, da verdien til V_{ϕ} -ternær er større enn V_{ϕ} -binær i hele området. For dekanooat er V_{ϕ} -ternær større enn V_{ϕ} -binær ved uendelig fortynning og opp til rundt 0,04 molal. Ved videre konsentrasjonsøkning blir disse verdiene sammenfallende, og viser at kompleksdannelse kun observeres ved lave konsentrasjoner. Begrensede målepunkter ved lave konsentrasjoner og en ikke-lineær funksjon gjør usikkerheten for verdiene ved uendelig fortynning stor.

Wilson og Verrall [7] har foretatt volumetriske analyser av dekanooat i β -syklodekstrin, hvor noen data fra dekanooat i 0,005 M β -syklodekstrin finnes i tabell 10.

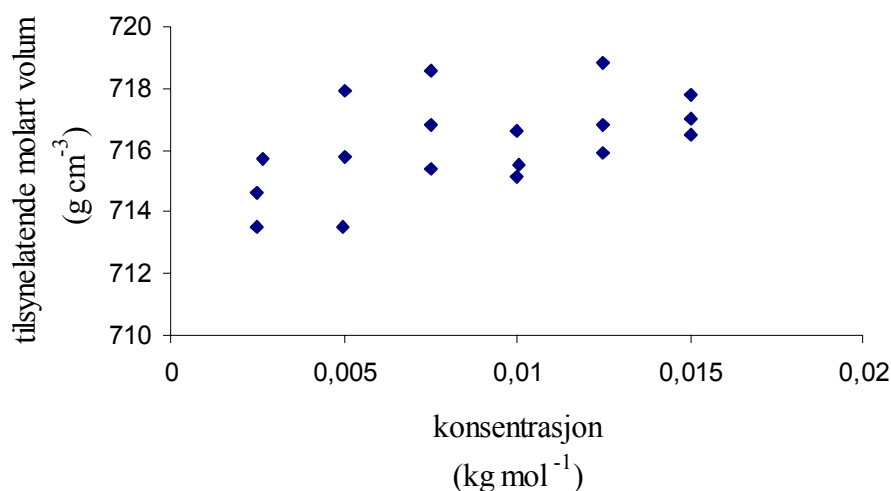
Tabell 10: Data fra Wilson og Verrall, C10 i β -CD [7].

$V_{\phi}^0(\text{C10})$ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	$V_{\phi}^0(\text{C10})$ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	ΔV ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	$V_{\phi}^0(\text{CD})$ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	$V_{\phi}^0(\text{CD})$ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	ΔV ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)
i vann	i CD		i vann	i C10	
165,1	188,6	23,5	706,4	726	19,6

Tabellen viser positiv ΔV for både surfaktant og syklodekstrin som følge av kompleksdannelse.

3.3.3 Partiell molar volum

Det partielle molare volumet av β -syklodekstrin ble i dette arbeidet funnet fra figur 21, hvor eksperimentelle verdier av tilsynelatende molar volum er plottet som funksjon av syklodekstrinkonsentrasjonen. V_2^0 er den verdien som en rett linje skjærer volumaksen ved 0 konsentrasjon. Verdien, sammen med litteraturverdier er gitt i tabell 11.



Figur 21: Det tilsynelatende partielle molare volum av β -CD i vann som funksjon av $m(\beta\text{-CD})$. Ekstrapolasjon til uendelig fortykning gir det partielle molare volum.

Tabell 11: Det partielle molare volumet og litteraturverdier av dette for β -CD i vann.

V_2^0 (cm ³ mol ⁻¹)			
Referanser			
Egne observasjoner	Spildo [20]	Høiland [58]	Verrall [7]
715 ± 2	717 ± 1	709 ± 2	706,4

Figur 21 viser stor spredning i de målte data. Nøyaktigheten i eksperimentelle verdier av V_2^0 for syklodekstrin er avhengig av at vanninnholdet i forbindelsen er nøyaktig bestemt [20]. En høy usikkerhet i vanninnholdet vil da gi en tilsvarende høye usikkerheter i verdien av V_2^0 . Et annet moment som angår usikkerheten er basert på den lave løseligheten til syklodekstrin [4], og derav om stoffet er tilstrekkelig løst. Og til slutt, at det er snakk om lave konsentrasjoner. Da vil differansen mellom ρ_0 og ρ som inngår i formelen for V_ϕ være liten, og kan resultere i en stor feil i beregnet V_ϕ . I denne oppgaven er usikkerheten i de eksperimentelle størrelsene anslått til ± 2 , noe som kanskje er litt i underkant tatt i betraktning spredningen i data.

I tillegg er det partielle molare volumet for surfaktanter i vann og i syklodekstrin/vann løsninger funnet fra tilsynelatende molare volum som ekstrapoleres til uendelig fortykning.

For vannløsningene var dette lite problematisk, da systemet opptrer lineært. For surfaktantene løst i syklodekstrin/vann var dette ikke enkelt. De ternære systemene er ikke lineære, og ekstrapolasjonen er vanskelig. Dette medfører derved en betydelig større feil i den avleste verdien til V_2^0 . For C10 ble V_2^0 funnet ved å koble data fra tre måleserier, mens en måleserie ble benyttet for SDS.

3.3.4 Det partielle molare volum for kompleksert surfaktant

Når en kjenner det partielle molare volumet til surfaktantmolekylet ved flere ulike konsentrasjoner av syklodekstrin, kan det etableres en metode til å bestemme $V_2^0(CD : S)$ [20]. Utgangspunktet for metoden er å plote V_2^0 som funksjon av $1/m_{CD,tot}$. Når $1/m_{CD,tot} \rightarrow 0$, eller alternativt når $m_{CD,tot} \rightarrow \infty$, er det rimelig å anta at alle surfaktantmolekylene er fullstendig kompleksert av syklodekstrinen. Dersom antagelsen holder, vil volumet en finner ved ekstrapolasjon til $1/m_{CD,tot} \rightarrow 0$ være det partielle molare volumet av surfaktanten etter kompleksdannelse. Ekstrapolasjonen er forbundet med en del usikkerhet etter som β -syklodekstrin har relativ lav løselighet [4]. Metoden gir likevel et godt estimat av $V_2^0(CD : S)$. For å sjekke estimatet av $V_2^0(CD : S)$, benyttes følgende ligning:

$$V_2^0 = \alpha \{V_2^0(CD : S) - V_2^0(S)\} + V_2^0(S) \quad (57)$$

Plott av V_2^0 som funksjon av α skal gi en rett linje med stigningstall $\{V_2^0(CD : S) - V_2^0(S)\}$ og skjæring med V_2^0 akse gitt ved $V_2^0(S)$, og estimatet av $V_2^0(CD : S)$ kan sjekkes. α er fraksjon av surfaktantmolekylet som er kompleksert ved likevekt, og vil bli beregnet i kapittel 3.4.4.

I denne oppgaven fås ingen entydig lineær funksjon når V_2^0 plottes mot $1/m_{CD,tot}$, men det gir et estimat av $V_2^0(CD : S)$. Den endelige verdien av $V_2^0(CD : S)$ ble deretter bestemt ved iterasjon. Det partielle molare volumet for surfaktanter i vann $V_2^0(S)$, for surfaktanter etter

Error! Style not defined.

kompleksdannelse med β -CD $V_2^0(CD:S)$ og endringen i surfaktantenes partielle molare volum ved kompleksdannelse ΔV^0 er vist i tabell 12.

Tabell 12: Partiell molar volum for surfaktanter i vann, for surfaktanter inkludert i β -CD og endring i surfaktantenes partielle molare volum ved kompleksdannelse.

Surfaktant	$V_2^0(S)$ ($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)	$V_2^0(CD:S)$ ($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)	ΔV^0 ($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)
C10 ved 25°C	165,2	256,0	90,8
SDS ved 25°C	235,0	310,0	75
SDS ved 35°C	205	269	64

Tabellen viser store positive verdier med hensyn til ΔV for surfaktantene. Størst volumendring har dekanolat, og ΔV for SDS avtar med temperaturen.

3.3.5 En vurdering av volumøkning som følge av kompleksdannelse

For å kunne beregne total endring i volum som følge av kompleksdannelse, må det tas hensyn til opprinnelige vannmolekyler i syklodekstrinens hulrom. β -syklodekstrin i vannløsning har 6,5 vannmolekyler i hulrommet. Disse vannmolekylene må avgis helt eller delvis til fordel for gjestemolekylet ved kompleksdannelse. Total endring i volum ved kompleksdannelse er gitt ved [20]:

$$\Delta V_{,total} = \Delta V^0_{H_2O} - \Delta V^0 \quad (58)$$

Inklusjonsprosessen kan da beskrives på følgende måte:

- 1) Vannmolekylene i hulrommet flyttes ut i rent vann. Hvis samtlige 6,5 vannmolekyler er med i denne prosessen, betyr det en volumøkning på $117 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.
- 2) Deler av surfaktantmolekylet dehydreres og plasseres i hulrommet til syklodekstrinen. Basert på en beregnet verdi av CD-hulrommets lengde, er det plass til maksimum 6 CH_2 -grupper i hulrommet [59]. Volum pr CH_2 -gruppe i vann

er $16 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ [60, 61], og om 6 CH_2 -grupper plasseres i hulrommet utgjør dette en volumdifferanse på $-96 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Til sammen utgjør dette en ΔV på $21 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

For C10 gjelder da:

Eksperimentelt er det funnet $\Delta V^0 = 90,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Forskjellen mellom teoretisk og eksperimentell verdi er signifikant og må bety at den enkle modellen beskrevet i punkt 1 og 2 ikke er korrekt. Alternativt kan det tenkes at færre enn 6,5 vannmolekyler flyttes, eller at færre enn 6 CH_2 -grupper er inkludert i CD-hulrommet. Det er imidlertid vanskelig å se at antall CH_2 -grupper i hulrommet kan være vesentlig mindre enn 6. For å oppnå overensstemmelse med eksperimentelt måtte antall CH_2 -grupper reduseres til omtrent 1,5. Dersom færre vannmolekyler forlater hulrommet, blir avviket fra eksperimentelle data enda større.

For SDS ved 25° C gjelder følgende:

Eksperimentelt er det funnet $\Delta V^0 = 75,0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Forskjellen mellom teoretisk og eksperimentell verdi er fortsatt signifikant.

For SDS ved 35° C gjelder at:

Eksperimentelt er det funnet $\Delta V = 64,0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Forskjellen mellom teoretisk og eksperimentell verdi er mindre, men fortsatt signifikant.

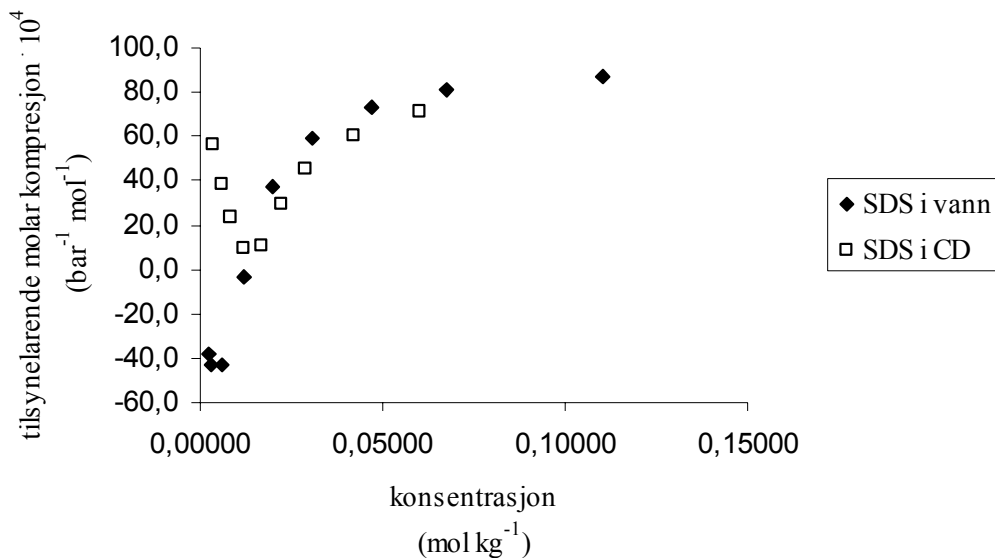
Alle surfaktantene viser stor forskjell mellom den teoretiske modellen basert på punkt 1 og 2 og på eksperimentelle verdier. Det mest nærliggende er at hodegruppen til surfaktanten vil vekselvirke med CD-molekylet, slik at det blir en økning av dette gruppevolumet.

3.3.6 Tilsynelatende molar kompresjon

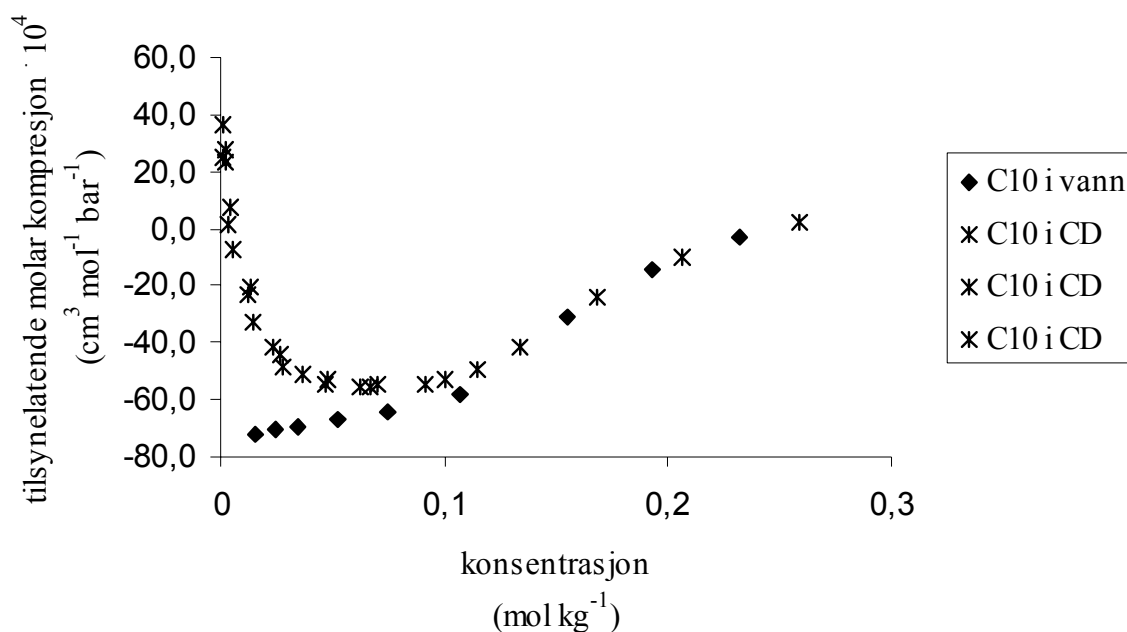
Tilsynelatende isentropisk partiell molar kompresjon $K\phi$ viser samme trend som $V\phi$. Den partielle molare kompresjonen til surfaktant i vann øker med konsentrasjonen opp til CMC.

Error! Style not defined.

Her observeres en knekk, hvoretter kompresjonen øker ytterligere med økende konsentrasjon. Når syklodekstrin er til stede, vil $K\phi$ ved uendelig fortynning være mye større enn tilsvarende i vann, og kompresjonen avtar raskt når surfaktantkonsentrasjonen økes. Forandring i $K\phi$ for surfaktanter i CD-løsning i forhold til i vannløsningen forklares ved kompleksdannelse mellom surfaktant og syklodekstrin. Ved konsentrasjoner større enn CMC er kurvene sammenfallende, som kan forklares ved at det ikke dannes kompleks ved disse konsentrasjoner. Differansen i $K\phi$ er størst ved uendelig fortynning, slik tilfellet er for volumendring. Som eksempel er $K\phi$ for SDS og dekanolat i 0,010 m β -syklodekstrin vist henholdsvis i figurene 22 og 23.



Figur 22: Kompresjon $K\phi$ til SDS i vannløsning og SDS i β -syklodekstrinløsning som funksjon av surfaktantkonsentrasjon. m CD er 0,010.



Figur 23: Kompresjon $K\phi$ til dekanooat i vannløsning og i β -syklodekstrinløsning som funksjon av surfaktant konsentrasjon. m_{CD} er 0,010.

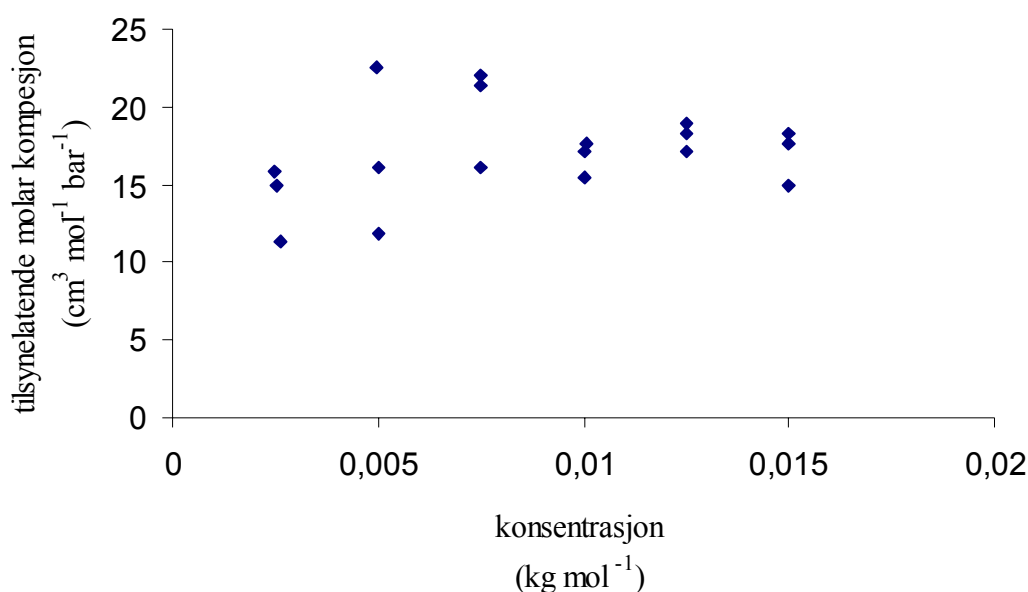
Den partielle molare kompresjon av enkle molekyler har kun bidrag fra vekselvirkninger mellom molekylet og dets omgivelse [20]. Dersom molekylet er løst i vann, gir $K_2^0(S)$ informasjon om kompresjonen til molekylets hydratasjonslag i forhold til kompresjon i vann. Rent vann har en kompresjon på $8,17 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ bar}^{-1}$. Når en a-polar forbindelse hydratiseres, vil vannmolekyler i hydratasjonslaget danne sterkere hydrogenbindinger med hverandre enn i bulkvann. Dette fører til at hydratvannet vil være mindre kompressibelt enn rent vann.

Molekylet kan være inkludert i syklodekstrinen, og $K_2^0(CD : S)$ reflekterer da kompresjonen til surfaktantmolekylets solvasjonslag i forhold til kompresjon av rent vann.

I denne oppgaven var det interessant å se på endring i kompresjon ved inklusjon av en surfaktant i syklodekstrinens hulrom. ΔK^0 vil da inneholde informasjon om eventuelle endringer i vekselvirkningskreftene når surfaktanten går over fra å være i vannløsning til å være inkludert i syklodekstrinens hulrom.

3.3.7 Partiell molar kompresjon

Den partielle molare kompresjonen av β -syklodekstrin i vann ble i dette arbeidet funnet fra figur 24, hvor eksperimentelle verdier av tilsynelatende molar kompresjon er plottet som funksjon av syklodekstrinkonsentrasjonen. Verdien er gitt i tabell 13 sammen med litteraturverdier.



Figur 24: Den tilsynelatende partielle molare kompresjon av β -CD i vann som funksjon av $m(\text{CD})$. Ekstrapolasjon til uendelig fortynning gir den partiell molare kompresjon.

Også her er det stor spredning i måledata. Usikkerheten er estimert til ± 3 . Den partielle molare kompresjon som her er funnet for β -syklodekstrin i vann er satt opp i tabell 13 sammen med referanseverdi.

Tabell 13: Den partielle molare kompresjon med litteraturverdi for β -CD i vann.

$K_2^0 \cdot 10^4 \text{ (cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ bar}^{-1}\text{)}$	
REFERANSER	
Egne observasjoner	Spildo [20]
16 ± 3	14 ± 2

Partiell molar kompresjon for surfaktanter i vann og i CD/vann løsninger ble i denne oppgaven funnet fra tilsynelatende molar kompresjon som ekstrapoleres til uendelig fortynning. Resultater vises i tabell 14.

3.3.8 Den partielle molare kompresjon for kompleksert surfaktant

Metode som er brukt til å beregne den partielle molare kompresjon etter kompleksdannelse, er den samme som ble brukt til å bestemme det partielle molare volum etter kompleksdannelsen. Denne metoden ble beskrevet i kapittel 3.3.4.

Den partielle molare kompresjon for surfaktanter i vann $K_2^0(S)$, for surfaktanter etter kompleksdannelse med β -CD $K_2^0(CD:S)$ og endring i surfaktantens partielle molare kompresjon ved kompleksdannelse ΔK^0 er vist i tabell 14.

Tabell 14: Partielle molare volum for surfaktanter i vann, for surfaktanter inkludert i β -CD og endring i surfaktantenes kompresjon ved kompleksdannelse.

Surfaktant	$K_2^0(S) \cdot 10^4$ ($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ bar}^{-1}$)	$K_2^0(CD:S) \cdot 10^4$ ($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ bar}^{-1}$)	ΔK^0 ($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ bar}^{-1}$)
C10 ved 25°C	-78,0	64,0	142,0
SDS ved 25°C	-45,6	89,0	134,6
SDS ved 35°C	-100,0	45,0	145,0

Tabell 14 viser at alle surfaktantene har en kraftig positiv endring i kompresjon som følge av kompleksdannelse. Nærmere forklaring følger (3.3.9).

3.3.9 En vurdering av økning i kompresjon som følge av kompleksdannelse

For å beregne den totale kompresjon ved kompleksdannelse benyttes tilsvarende ligning som ved beregning av total volumendring ved kompleksdannelse:

$$\Delta K_{,total} = \Delta K^0_{H_2O} - \Delta K^0 \quad (59)$$

Det er rimelig å anta at avgivelsen av vannmolekyler ikke endrer vannstrukturen i bulken, og derfor heller ikke kompresjonen. Endring i kompresjon blir da:

$$\Delta K_{,total} = -\Delta K^0 \quad (60)$$

Endring i den partielle molare kompresjon ved kompleksdannelse ble funnet eksperimentelt til 142,0 134,6 og 145,0 cm³ mol⁻¹ bar⁻¹ for henholdsvis C10, SDS (25°) og SDS (35°) (tabell 14).

Endring i surfaktantmolekylets partielle molare kompresjon ved overgang fra en tilstand i vann til en tilstand der surfaktanten er inkludert i syklodekstrinen sitt hulrom, er sterkt avhengig av endringer i vekselvirkningskreftene mellom molekylet og omgivelsen rundt. Positiv endring i kompresjon ($K_{\text{kompleks}} > K_{\text{vannløsning}}$) viser at solvasjonslaget er mer kompressibelt når surfaktantmolekylet er inkludert i hulrommet enn hva hydrasjonslaget rundt surfaktanten er når denne er løst i vann. Når surfaktanten er løst i vann, er hydrokarbonkjeden hydratisert, og hydrogenbindingene mellom vannmolekylene i hydrasjonslaget er så sterke at hydrasjonslaget er relativt lite kompressibel. Etter kompleksdannelse er dette laget sannsynligvis borte, og karbonkjeden er i stedet solvatisert i syklodekstrinens hulrom. Vekselvirkningskreftene vil i hovedsak være:

- 1) elektrostriksjon, som oppstår ved at et tett vannlag dannes rundt hodegruppen som resultat av ladninger fra hodegruppen og dipol-dipol bindinger.
- 2) Hydrofob hydrasjon rundt surfaktanthalen. Vannmolekylene vil organiseres i et hydrogenbundet nettverk, som er lite kompressibelt.

For en ionisk forbindelse i vann vil den partielle molare kompresjon være sterkt negativ. Det er fordi at vann omslutter ladningene, og det oppstår elektrostriksjon. Når surfaktanten er inkludert i hulrommet, vil ladningene skjermes av syklodekstrinen, og elektrostriksjon oppheves. Hodegruppen vil da heller vekselvirke med syklodekstrinmolekylet, og bidra til en kraftig positiv kompresjon.

3.4 Likevektskonstanten for dannelse av inklusjonskompleks

Verdiene for likevektskonstanten K for inklusjon mellom surfaktant og syklodekstrin er svært omstridt. I dette kapittelet vil det bli presentert to metoder for beregning av likevektskonstanten K .

3.4.1 Bestemmelse av K ved bruk av ikke-lineær metode

Ved å anta at dannelsen av inklusjonskomplekset foregår via et enkelt steg, har mange forfattere, deriblant Junquera og medarbeidere [23] foreslått at bindingskonstanten K kan uttrykkes ved:

$$K = \frac{[CD : S]}{[CD][S]} = \frac{f}{(1-f)(A \cdot C_s - Ch \cdot f)} \quad (61)$$

hvor f er grad av reaksjon med hensyn på initiell CD-konsentrasjon Ch , og C_s er total tilsatt surfaktantkonsentrasjon. f blir også kalt metningsgrad. A er molforholdet mellom syklodekstrin og surfaktant i komplekset.

I arbeidet til Junquera er det foreslått en semiempirisk modell til å bestemme assosiasjonskonstanten fra målinger av ultralyd. På basis av den tangentielle funksjonen som Δu har med f :

Error! Style not defined.

$$\Delta u = a_2 \tan(a_3 \cdot f) \quad (62)$$

hvor a_2 og a_3 er konstanter.

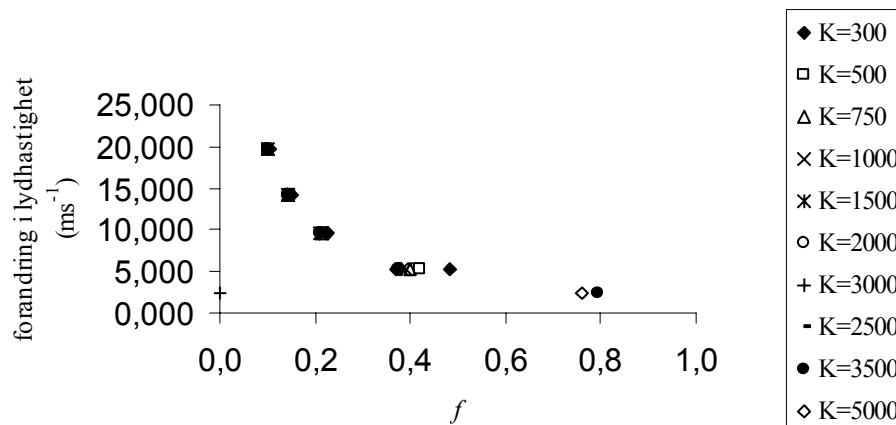
Variasjonen i f med C_s , Ch og K finnes ved å løse ligning 61 med hensyn på f :

$$f = \frac{[K(A \cdot C_s + Ch) + 1] \pm \sqrt{[K(A \cdot C_s + Ch) + 1]^2 - 4 \cdot K^2 \cdot A \cdot C_s \cdot Ch}}{2 \cdot K \cdot C_s} \quad (63)$$

De eksperimentelle verdiene for Δu mot konsentrasjon ble tilpasset ved å bruke en ikke lineær minste kvadraters metode hvor a_1 , a_2 og a_3 var koeffisientene, og $a_1=K$, og resultatene viste at assosiasjonskonstanten K var uavhengig av β -CD konsentrasjonen.

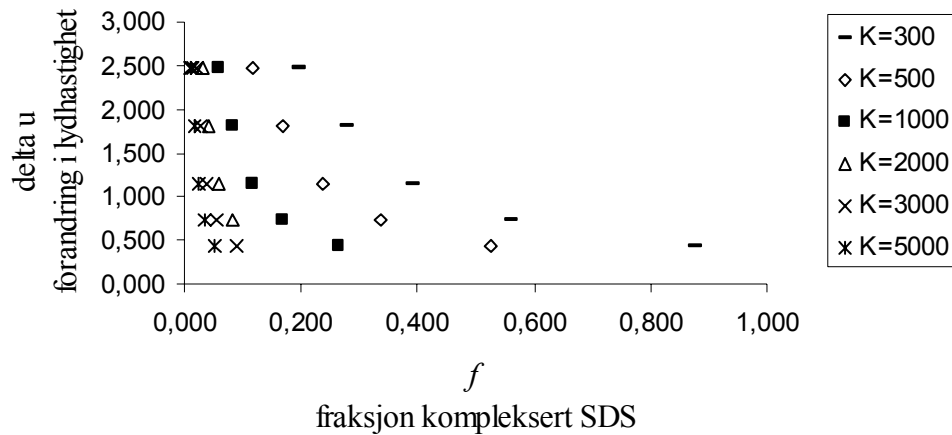
I denne oppgaven er f beregnet etter ligning 62 for SDS ved 25 og 35 °C, og for dekanooat ved 25 °C. Fra kapittel 3.2.1 ble støkiometrien A til kompleksene beregnet til henholdsvis 1 og 1,25 for dekanooat og SDS, og satt inn i ligning 62. Grunnlaget for beregning av f er valgte verdier av K i området 300 til 5000. De beregnede f -verdiene er plottet mot Δu for hver CD-konsentrasjon.

Eksempel på talloppsett for å beregne f er vist for 0,010 m CD, og finnes i appendiks A5. Plott av Δu mot f fra tilsvarende CD-konsentrasjon er vist i Figur 25.



Figur 25: forandring i lydshastighet som funksjon av kompleksert dekanooat.

Plott av Δu mot f for SDS ved 25 °C er vist i figur 26.



Figur 26: forandring i lydshastighet som funksjon av kompleksert SDS.

CD-konsentrasjonen holdes konstant når surfaktantkonsentrasjonen varieres. Den største forandring i lydshastighet måles ved høye surfaktantkonsentrasjoner, og da vil f avta. Når Δu avtar, vil f øke. Verdien til f avhenger også av likevektskonstanten K . Kurven som dannes er ikke lineær. Det har i denne oppgaven ikke latt seg gjøre å beregne koeffisientene og derav likevektskonstanten K . Likevektskonstanten kan tenkes som den verdi hvor kurvene faller sammen, men det er vanskelig å se av et slikt plott. K -verdier for begge surfaktantene ble estimert, og gav store K -verdier med tilsvarende store usikkerheter.

Det ble observert en noe lavere K -verdi for SDS ved 35 °C enn ved 25 °C. Estimerte K -verdier for inklusjonskompleks mellom β -syklodekstrin og surfaktant etter denne metoden er henholdsvis 4000 ± 1000 og 3000 ± 1000 for SDS ved henholdsvis 25 °C og 35 °C, og til 5000 ± 1000 for dekanooat. Likevektskonstantene er basert på molal konsentrasjon.

3.4.2 Bestemmelse av K ved bruk av lineær modell og iterasjon

Den ikke-lineære modellen for bestemmelse av likevektskonstanten K er komplisert. For dette arbeidet er den enkle modellen til Saenger [18] benyttet i tillegg, med antagelse om et enkelt steg. Prosessen kan da beskrives som:



der CD er β -syklodekstrin, S er et surfaktantmolekyl og $CD:S$ er komplekset dannet av syklodekstrin og surfaktant. Likevektskonstanten K vil da kunne uttrykkes som

$$K = \frac{m_{CD:S}}{m_{CD} \cdot m_S} \quad (65)$$

Her symboliserer m molaliteter. Foreløpig er ingen av konsentrasjonene som inngår i uttrykket for likevektskonstanten K kjent. En størrelse α innføres, som er fraksjonen av gjestemolekylet som er kompleksert ved likevekt.

$$\alpha = \frac{m_{CD:S}}{m_{S,tot}} \quad (66)$$

hvor $m_{S,tot}$ er startkonsentrasjonen til surfaktantmolekylet. $(1-\alpha)$ vil da være fraksjonen av surfaktantmolekylet som er ukompleksert ved likevekt.

$$(1 - \alpha) = \frac{m_{S,tot} - m_{CD:S}}{m_{S,tot}} = \frac{m_S}{m_{S,tot}} \quad (67)$$

Ved å kombinere de to siste ligningene fås da et nytt uttrykk for likevektskonstanten:

$$K = \frac{\alpha}{(1 - \alpha) \cdot m_{CD}} \quad (68)$$

hvor m_{CD} kan uttrykkes som:

$$m_{CD} = m_{CD,tot} - m_{CD:S} \quad (69)$$

Ved uendelig fortykning av S er $m_{CD,tot} \gg m_{CD:S}$, slik at m_{CD} er tilnærmet lik $m_{CD,tot}$.

Likevektskonstanten kan da skrives som:

$$K = \frac{\alpha}{(1-\alpha) \cdot m_{CD,tot}} \quad (70)$$

Den totale molaliteten av syklodekstrin er kjent, så det gjenstår nå å sette opp en modell for å bestemme α .

3.4.3 Beregning av α

Det partielle molare volumet av et surfaktantmolekyl i syklodekstrin/vann løsninger består av to bidrag: Et fra kompleksert og et annet fra ukompleksert surfaktant. Når en ser bort fra eventuelle relaksasjonseffekter kan V_2^0 skrives som:

$$V_2^0 = \alpha V_2^0(CD : S) + (1-\alpha)V_2^0(S) \quad (71)$$

her er V_2^0 det partielle molare volum til surfaktant i CD/vann løsninger, $V_2^0(S)$ er det partielle molare volumet til surfaktanten i vann og $V_2^0(CD : S)$ er det partielle molare volumet til surfaktanten etter kompleksdannelse. Løst med hensyn på α gir dette følgende uttrykk:

$$\alpha = \frac{V_2^0 - V_2^0(S)}{V_2^0(CD : S) - V_2^0(S)} \quad (72)$$

I denne oppgaven er $V_2^0(S)$ bestemt fra fortynningsserier av de aktuelle surfaktanter. Ved ekstrapolasjon av tilsynelatende molar volum som funksjon av konsentrasjon til uendelig fortynning finnes da $V_2^0(S)$.

V_2^0 ble bestemt på samme måte, men her ble det brukt data for variasjon i $V\phi$ for surfaktant i CD/vann løsning som funksjon av konsentrasjon. Konsentrasjonen til syklodekstrin i vann var konstant under en slik serie.

Slik ble altså det partielle molare volumet til gjestemolekylet funnet ved flere ulike konsentrasjoner av syklodekstrin. En metode til å bestemme $V_2^0(CD : S)$ er beskrevet i kapittel 3.3.4 [20].

3.4.4 Beregning av likevektskonstantene

Beskrivelsen over viser at både $K_2^0 / K_2^0(CD : S)$ og $V_2^0 / V_2^0(CD : S)$ kan brukes til å beregne α og derav likevektskonstanten K . I denne oppgaven er K bestemt fra både partielle molare volum og partiell molar kompresjon, hvor middelveiden er oppgitt som det endelige resultatet. En oversikt over partielle molare volum og kompresjon med tilhørende α og K for de aktuelle CD-konsentrasjonene er satt opp i tabellene 15-20, og et oppsett av de bestemte K -verdiene sammen med noen litteraturverdier er gitt i tabell 21.

Tabell 15: Parametrer for beregning av likevektskonstanten K for dekanooat ved 25 °C, basert på partiell molar volum.

m CD mol kg ⁻¹	V_2^0 cm ³ mol ⁻¹	ΔV cm ³ mol ⁻¹	alfa	beregnet K
0,0000	165,2	-	-	-
0,0025	248	82,8	0,9119	4140
0,0050	251	85,8	0,9449	3432
0,0075	253	87,8	0,9670	3902
0,0100	254	88,8	0,9780	4440
0,0125	254	88,8	0,9780	3552
0,0150	255	89,8	0,9890	5987
CD:C10	256	90,8	-	4240

Tabell 16: Parametrer for beregning av likevektskonstanten K for dekanooat ved 25 °C, basert på partiell molar kompresjon.

m CD mol kg ⁻¹	K_2^0 cm ³ bar ⁻¹ mol ⁻¹	ΔK cm ³ bar ⁻¹ mol ⁻¹	alfa	beregnet K
0,0000	-78	-	-	-
0,0025	52	130	0,9155	4333
0,0050	56	134	0,9437	3350
0,0075	59	137	0,9648	3653
0,0100	60	138	0,9718	3450
0,0125	62	140	0,9859	5600
0,0150	62	140	0,9859	4667
CD:C10	64	142	-	4180

Tabell 17: Parametrer for beregning av likevektskonstanten K for SDS ved 25 °C, basert på partiell molar volum.

m CD mol kg ⁻¹	V_2^0 cm ³ mol ⁻¹	ΔV cm ³ mol ⁻¹	alfa	beregnet K
0,0000	235	-	-	-
0,0025	305	70	0,9333	5600
0,0050	306	71	0,9467	3550
0,0075	307	72	0,9600	3200
0,0100	308	73	0,9733	3650
0,0125	290	55	-	-
0,0150	278	43	-	-
CD:SDS-25	310	75	-	4010

Error! Style not defined.

Tabell 18: Parametarer for beregning av likevektskonstanten K for SDS ved 25 °C, basert på partiell molar kompresjon.

m CD mol kg ⁻¹	K_2^0 cm ³ bar ⁻¹ mol ⁻¹	ΔK cm ³ bar ⁻¹ mol ⁻¹	alfa	beregnet K
0,0000	-45,6	-	-	-
0,0025	75	120,6	0,90269	3711
0,0050	83	128,6	0,96257	5144
0,0075	84	129,6	0,97006	4320
0,0100	84	129,6	0,97006	3240
0,0125	85	130,6	0,97754	3483
0,0150	86	131,6	0,98503	4387
CD:SDS25	88	133,6	-	4048

Tabell 19: Parametarer for beregning av likevektskonstanten K for SDS ved 35 °C, basert på partiell molar volum.

m CD mol kg ⁻¹	V_2^0 cm ³ mol ⁻¹	ΔV cm ³ mol ⁻¹	alfa	beregnet K
0,0000	205	-	-	-
0,0025	260	55	0,8594	2444
0,0075	265	60	0,9375	2000
0,0100	267	62	0,9688	3100
0,0125	268	63	0,9844	5040
0,0150	268	63	0,9844	4200
CD:SDS-35	269	64	-	3357

Tabell 20: Parametarer for beregning av likevektskonstanten K for SDS ved 35 °C, basert på partiell molar kompresjon.

m CD mol kg ⁻¹	K_2^0 cm ³ bar ⁻¹ mol ⁻¹	ΔK cm ³ bar ⁻¹ mol ⁻¹	alfa	beregnet K
0,0000	-100	-	-	-
0,0025	30	130	0,8966	3467
0,0075	40	140	0,9655	3733
0,0100	40	140	0,9655	2800
0,0125	42	142	0,9793	3787
0,0150	43	143	0,9862	4767
CD:SDS-35	45	145	-	3711

Verdier for likevektskonstanten for dannelse av inklusjonskompleks mellom de aktuelle surfaktanter og β -syklodekstrin er beregnet som snittet fra de beregnede verdiene basert på partiell molar volum og partiell molar kompresjon. Likevektskonstanter fra dette arbeidet basert på denne modellen er satt opp i tabell 21 sammen med litteraturverdier.

Tabell 21: Likevektskonstanter med litteraturverdier for surfaktanter

LIKEVEKTSKONSTANT K1:1							
REFERENT	SDS-25	usikkerhet	SDS-35	usikkerhet	dekanoat	usikkerhet	Metode
Egne observasjoner	4024	500	3530	500	4200	500	ultral lyd
Junquera [30]	500	100					ultral lyd
Serve [31]	6600						ledningsevne
Wilson [34]	15000	200			5100	60	spektral fortrennings
Wilson [7]					2140	1940	Volumetrisk
Wilson [33]					3530		Volumetrisk

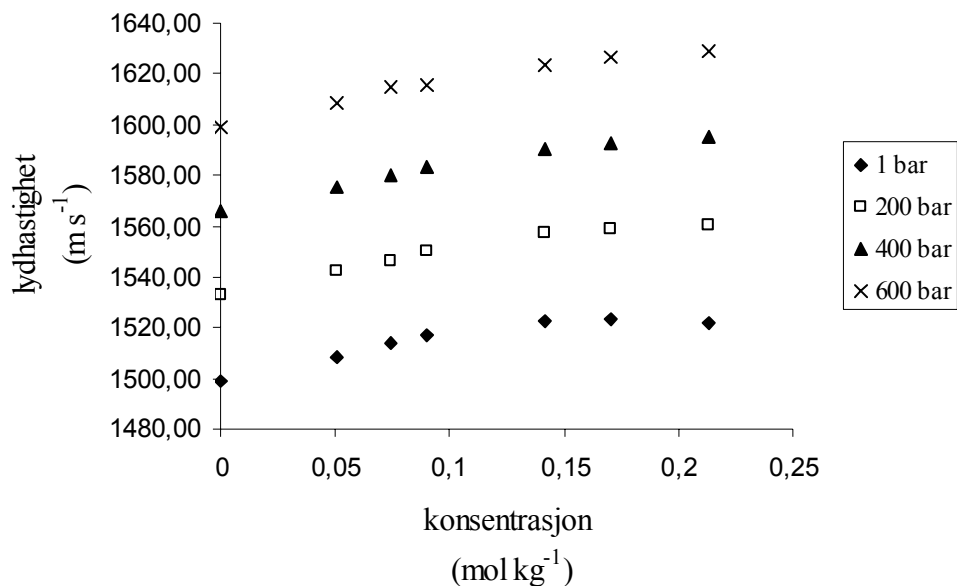
Teorien om at likevektskonstanten øker med økende antall CH_2 -grupper i kjeden som mange forfattere viser til gjelder for homologe serier. SDS er et sulfat $-(SO_4^-)$ mens dekanooat er et karboksylat $-(CO_2^-)$, og hører derved til forskjellige homologe serier. Sammenligning av likevektskonstanten er derfor vanskelig.

Likevektekonstanten for dekanooat er funnet til å være større enn for SDS.

3.5 Påvirkning av trykk

Seks forskjellige konsentrasjoner av dekanooat løst i 0,01 m β -syklodekstrin samt løsemiddelet (0,01 m β -syklodekstrin) ble studert med hensyn på lyd hastighet ved varierende trykk fra 1 til 1400 bar / konstant temperatur. Av de valgte dekanooat konsentrasjoner var tre under CMC, og tre var over CMC. Formålet her var å se hvilken virkning trykket har på CMC. De ulike trykkdata er vist i Appendix A6.

CMC ble funnet fra lyd hastighet. Plott av lyd hastighet som funksjon av konsentrasjon er vist grafisk i figur 27. I denne figuren er det bare tatt med fire trykk, for illustrasjon.



Figur 27: lyd hastighet som funksjon av konsentrasjon og trykk for dekanooat ved $P=1-600$ bar.

Figuren viser hvordan lyd hastigheten varierer med trykket som funksjon av konsentrasjon. De oppnådde verdiene for CMC er vist i tabell sammen med referanseverdier fra Vikingstad [62].

Tabell 22: CMC som funksjon av trykk for dekanooat.

	REFERANSER	
trykk (bar)	Egne observasjoner (mol kg ⁻¹)	Vikingstad [62] (mol kg ⁻¹)
1	0,109	0,109
200	0,112	0,112
400	0,113	0,114
600	0,114	-
800	0,116	0,116
1000	0,117	-
1200	0,118	0,117
1400	0,117	-
1600	-	0,116

Tabell 22 viser at resultatene av CMC fra dette arbeidet er i samsvar med arbeidet til Vikingstad. Det observeres en økning i CMC ved påsatt trykk, og et maksimum oppnås ved 1200 bar. Usikkerheten fra egne observasjoner er estimert til $\pm 0,001$.

Fra dette arbeidet er de tilsynelatende partielle molare størrelsene basert på 6 ulike konsentrasjoner av dekanooat i syklodekstrin/vannløsning beregnet. Resultatene er satt opp i tabell 23 og 24. De tilhørende resultater som tetthet, lydshastighet og isentropisk kompressibilitet finnes i appendiks A5.

Tabell 23: tilsynelatende molart volum $V\phi$ (cm³ mol⁻¹) som funksjon av konsentrasjon og trykk.

konsentrasjon mol kg ⁻¹	trykk, bar							
	1	200	400	600	800	1000	1200	1400
0,00000	715,5	714,9	714,2	713,6	713,0	712,3	711,7	711,0
0,05045	170,3	170,8	171,4	171,9	172,4	172,9	173,4	174,0
0,07460	167,3	168,2	169,1	170,0	170,9	171,8	172,8	173,7
0,08966	168,2	169,3	170,3	171,1	171,7	172,2	172,5	172,7
0,14160	168,3	169,0	169,5	169,9	170,2	170,3	170,2	169,9
0,17017	169,6	170,2	170,7	171,2	171,5	171,8	172,0	172,1
0,21365	171,0	171,2	171,3	171,4	171,4	171,4	171,4	171,3
$\pm 0,00002$	$\pm 0,3$	$\pm 0,3$	$\pm 0,3$	$\pm 0,3$	$\pm 0,3$	$\pm 0,3$	$\pm 0,3$	$\pm 0,3$

Error! Style not defined.

Tabell 24: isentropisk tilsynelatende molar kompresjon $K\phi$ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{bar}^{-1}$) som funksjon av konsentrasjon og trykk.

konsentrasjon mol kg^{-1}	trykk, bar							
	1	200	400	600	800	1000	1200	1400
0,00000	18,9	26,3	40,8	67,2	75,5	86,6	94,6	97,6
0,05045	-48,6	-44,7	-39,3	-32,7	-27,1	-21,8	-17,2	-67,7
0,07460	-57,8	-46,7	-46,1	-49,2	-52,1	-54,7	-55,9	-58,4
0,08966	-5,4	-4,8	-4,2	-6,2	-3,0	-2,4	-1,9	-1,5
0,14160	-39,9	-40,4	-34,3	-28,2	-22,4	-17,2	-12,6	52,4
0,17017	-22,1	-23,4	-36,3	-20,4	-17,6	-14,2	-10,8	-7,8
0,21365	1,9	-10,2	-10,9	-11,0	5,3	-7,3	-5,3	-3,4
$\pm 0,00002$	$\pm 0,5$	$\pm 0,5$	$\pm 0,5$	$\pm 0,5$	$\pm 0,5$	$\pm 0,5$	$\pm 0,5$	$\pm 0,5$

A. Skauge og medarbeidere [63] har utført arbeid med dekanooat under trykk. Resultater av tilsynelatende molar volum og kompresjon ved uendelig fortynning av dekanooat i vann er vist i tabell 25.

Tabell 25: Tilsynelatende partiell molar volum V_2^0 og kompresjon K_2^0 for dekanooat i vann av A. Skauge og medarbeidere.

P (bar)	Referanse [63]	Referanse [63]
	$V_2^0(\text{vann})$ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	$K_2^0(\text{vann})$ ($\text{cm}^3 \text{bar}^{-1} \text{mol}^{-1}$)
1	164,7	-78,0
200	166,0	-58,0
400	167,0	-44,0
800	168,0	-27,0
1200	168,8	-18,0
1600	169,2	-8,0
	$\pm 0,2$	$\pm 0,4$

Arbeidet med dekanooat under trykk kan ikke direkte sammenlignes med arbeidet til Skauge og medarbeidere. Verdiene for tilsynelatende molar volum og kompresjon funnet i dette arbeidet er høyere fordi syklodekstrin er til stede. Da er det også kompleks av syklodekstrin og dekanooat til stede i løsningen. Dette arbeidet gir ingen informasjon om kompleksdannelsen som funksjon av trykk. Det skyldes at de brukte dekanooat konsentrasjoner er for høye for observering av kompleksdannelse, og at de kun er basert på CMC.

KONKLUSJON

Måling av tetthet og lydshastighet har blitt brukt til å studere micelleringsprosessen samt endring i volum og kompresjon i forbindelse med inklusjonskompleks mellom β -syklodekstrin og de to surfaktantene natrium dodekyl sulfat og natrium dekanooat. Metoden er rask og gir gode resultater. Tilstedeværelse av β -syklodekstrin i en vandig surfaktantløsning påvirker micelleprosessen ved at kritisk micelle konsentrasjon forskyves til en høyere surfaktantkonsentrasjon. Dette er et resultat av at det dannes inklusjonskompleks mellom syklodekstrin og surfaktant.

Likevektskonstanter K for inklusjonskompleks mellom β -syklodekstrin og surfaktantene er beregnet til 4200 ± 500 (C10), 4024 ± 500 (SDS-25°) og 3530 ± 500 (SDS-35°). Videre er det målt endring i volum og kompresjon som følge av kompleksdannelsen, med følgende resultat:

$$\begin{array}{llll} \Delta V^0: & 90,8 \pm 5 \text{ (C10)} & 75,0 \pm 5 \text{ (SDS-25°)} & 64,0 \pm 5 \text{ (SDS-35°)} \quad \text{cm}^3\text{mol}^{-1} \\ \Delta K^0: & 142,0 \pm 5 \text{ (C10)} & 134,6 \pm 5 \text{ (SDS-25°)} & 145,0 \pm 5 \text{ (SDS-35°)} \quad \text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{bar}^{-1} \end{array}$$

Resultatene viser store positive verdier både med hensyn til ΔV^0 og ΔK^0 . Dette kan forklares ved at syklodekstrinen skjermes hodegruppen til surfaktanten, når den er kompleksert. Elektrostriksjonslaget rundt hodegruppen blir påvirket, de store positive ΔK -verdiene tyder på at dette lite komprimerbare vannlaget blir borte når surfaktanten komplekseres med syklodekstrin.

REFERANSER

1. J. Szejtli i „, Proceeding of the first international symposium on cyclodextrins”, *Chinon Pharmaseutical-Chemical Works, Budapest, Hungary, 1981*
2. A. Villiers, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris*, **1891**, 112, 536
3. F. Schardinger, *Z. Unters. Nahrungs-. Genussmittel, Gebrauchsgegenstände*, **1903**, 6, 865
4. M. L. Bender og M. Komiyama, ”cyclodextrin chemistry”, *Springer Verlag, New York, 1978*
5. J. Szejtli, „Syklodekstrin and their Inclusion Complexes“, Akademiaio Kiodo, Budapest, **1982**
6. www.esf.edu/faculty/che/links/cell-lnk.htm
7. L. D. Wilson og R. E. Vedrall, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 9270
8. W. Saenger i „, Proceeding of the first international symposium on cyclodextrins”, *Chinon Pharmaseutical-Chemical Works, Budapest, Hungary, 1981*
9. www.pharmtech.helsinki.fi/laakvalm/annejuppo/sld024.htm
10. I. Gomez-Orellana og D. Hallen, *Thermochimia Acta*, **1993**, 221, 183
11. M. J. Tait, A. Sugget, F. Franks, S. Ablet, P. A. Quickenden, *J. Sol. Chem.*, **1972**, 1, 131
12. W. Saenger og P. C. Manor, *J. Am. Chem. Soc*, **1974**, 96, 11, 3630
13. [http:// enterprice.is.tcu.edu/thanna/1122/lesture11/sld006.htm](http://enterprice.is.tcu.edu/thanna/1122/lesture11/sld006.htm)
14. <http:// enterprice.is.tcu.edu/thanna/1122/lesture11/sld005.htm>
15. Hiemenz og Rajagopalan: *Principles of colloid and Surface Chemistry*, **1997**, Third Edition, New York
16. <http:// enterprice.is.tcu.edu/thanna/1122/lesture11/sld005.htm>
17. T. Skodvin, *Forelesningsnotater K314, UiB*, **2000**
18. W. Saenger, *Angew. Chem.*, **1980**, 92, 343
19. C. Delitala, B. Marongiu, B Pittau og S. Porcedda, *Fluid Phase Equilibra*, **1996**, 126, 257
20. K. Spildo, ”Hovedfagsoppgave i fysikalsk kjemi”, Universitetet i Bergen, **1996**
21. C. R. Raj og R. Ramaraj, *Electrochimia Acta* , 1998, 44, 279
22. J. W. Park og H. J. Song, *J. Phys. Chem*, **1989**, 93, 6454

23. E. Junquera, E. Aicart og Tarajos, *J. Phys. Chem*, **1992**, 96,4533
24. G. L. Bertrand, J. R. Faulkner, S. M. Han og B. W. Armstrong, *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93, 6863
25. S. A. Galema, H. Høiland, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 5321
26. W. Blokzijl, J. F. B. N. Engberts, *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.*, **1993**,32,1545
27. K. Linder og W. Saenger, *Angew. Chem.*, **1978**, 90, 738
28. T. Okubo, H. Kitano og N. Ise, *J. Phys. Chem.*, **1976**, 80(24), 2661
29. K. L. Larsen, T. Endo , H. Ueba og W. Zimmermann, *Carbohydrat research*, **1998**, 309, 153
30. E. Junquera, G. Tardajos og E. Aicart, *Langmuir*, **1993** ,9, 1213
31. E. Saint Aman og D. Serve, *J. Coll. Int. Sci.*, **1990**, 138(2), 365
32. R. Palepu og V. C. Rensborough, *Canad. J. Chem.* **1988**, 66, 325
33. L. D. Wilson og R. E. Verrall, *J. Phys. Chem. B.*, 1998, 102, 480
34. L. G. Wilson, D. R. Siddall og R. E. Verrall, *Can. J. Chem.*, **1997**, 75, 927
35. L. Pena, E. Junquera og E. Aicart, *J. Sol. Chem.* **1995**, 24(10), 1075
36. E. Junquera, L. Pena og E. Aicart, *J. Sol. Chem.*, **1994**, 23(3), 421
37. E. Junquera, L. Pena og E. Aicart, *Langmuir*, **1995**, 1, 4685
38. I. Satake, T. Ikenoue, T. Takeshita, K. Hayakawa og T. Meada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1985**, 58, 2746
39. J. Georges og S. Desmettre, *J. Coll. Interf. Sci.*, **1987**, 118, 192
40. G. Rong, Z. Xiao-Jun og S. Gen-Ping, *Acta Phys. Chim, Sin.*, **2001**,17, 4, 319
41. R. Auzely-Velty, C. Pean, F. Djedaini-Pilard, Th. Zemb og B. Perly, *Langmuir*, **2001**, 17, 504
42. G. E. Zhang, X. T. Li, S. J. Tian, J. H. Li, J. Y. Wang, X. D. Lou og Q. T. Cheng, *J. Th. Anal.*, **1998**, 54, 947
43. Sternheim og Kane, "*General Physics*" second edition, John Wiley & Sons, Inc., Canada, **1991**
44. C. T. Chen, R. A. Fine og F. J. Millero, *J. Chem. Physics*, **1997**, 66, 5, 2142
45. Laboratoriehefte fysikalsk kjemi, (K104), **1998**, 81
46. P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 6 Ed., Oxford University Press, **1998**
47. H. S. Harned og B. B. Owen, "*The Physical Chemistry of Electrolytic Solution*", 3. ed., Renhold Publishing Co., New York, **1958**, 375-386
48. Fishbane, Garcoroxicz og Thornton, "*Physics for Scientists and Engineers*", 1996
49. E. Høgseth, personlig kommunikasjon, Kjemisk Institutt, UiB, **2002**

-
50. E. Høgseth, G. Hedwig og H. Høiland, *Review of Sci. Instr*, **2000**, 71, 12, 1
 51. A. Aarflot, "Hovedfagsoppgave i fysikalsk kjemi", Universitetet i Bergen, **2000**
 52. H. Høiland, i "*Thermodynamic Data for Biochemistry and Biotechnology*", H.J. Hinz (ED), Springer Verlag, Berlin Heidelberg, **1986**, 129
 53. A. B. Wood, *A textbook of sound* G. Bell and Sons, **1941**
 54. M. J. Blandamer, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 73
 55. M. J. Blandamer, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1998**, 94, 8 1057
 56. E. Junquera, J. Gonzales, L. Pena go E. Aircraft, *J. Coll., Interface Sic.*, **1993**, 163, 355
 57. S. Høiland, "hovedfagsoppgave i fysikalsk kjemi", **1995**
 58. H. Høiland, L. H. Hald og O. J. Kvammen, *J. Sol. Chem.*, **1981**, 10,775
 59. I. Satake, S. Yoshida, K. Hayakawa, T. Meada og Y. Kusumoto, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **1986**, 59, 3991
 60. H. Høiland og E. Vikingstad, *Acta Chemica Scandinavica A* 30, **1976**, 182
 61. H. Høiland og E Vikingstad, *Acta Chemica Scandinavica A* 30, **1976**, 692
 62. E. Vikingstad, „*Micelle formation of alkyl carboxylates*”, Dr. Scient thesis, Kjemisk Institutt, Universitetet I Bergen, 1979
 63. E. Vikingstad, A. Skauge og H. Høiland, *J. Coll. Int. Sci*, **1997**, 72, 1, 59

APPENDIKS

A1: Symbolforklaring

Tabell A 1: Oversikt over symboler med forklaring og benevning

Symbol	Betydning	Benevning
CD	syklodekstrin	
S	surfaktant	
SDS	Natrium Dodecyl Sulfat	
C10	Natrium Dekanoat	
V	volum	cm ³
n ₁	mol løsemiddel	mol
n ₂	mol løst stoff	mol
M	molekylvekt	g mol ⁻¹
m	molal konsentrasjon	mol kg ⁻¹
ρ	tetthet	g cm ⁻³
ρ ⁰	tetthet til løsemiddel	g cm ⁻³
V ₂	partiell molal volum	cm ³ mol ⁻¹
V _φ	tilsynelatende molal volum	cm ³ mol ⁻¹
K _{T,2}	partiell molal isothermisk kompresjon	cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹
K _{S,2}	partiell molal isentropisk kompresjon	cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹
K _φ	tilsynelatende partiell molar kompresjon	cm ³ mol ⁻¹ bar ⁻¹
κ	kompressibilitet	bar ⁻¹
Ledningseven:		
G	konduktans	Ω ⁻¹ (S)
R	resistans	Ω
κ	konduktivitet	Ω ⁻¹ cm ⁻¹
K	cellekonstant	m ⁻¹
Λ _m	molar konduktivitet	Ω ⁻¹ cm ² mol ⁻¹
Λ _m ⁰	molar konduktivitet ved uendelig fortykning	Ω ⁻¹ cm ² mol ⁻¹

A2: Måledata ved 25° C

Appendiks A2 inneholder rådata for måling av tetthet og ultralyd for beregning av molar volum og kompressibilitet. Usikkerheten i konsentrasjonene og de eksperimentelle størrelsene ble beregnet eller estimert som beskrevet i avsnitt 2.5. Konsentrasjonen refererer til molaliteten (mol kg^{-1}) av surfaktant i vann- og syklodekstrin/vann løsningene. Ved molalitet = 0 er måledata for syklodekstrin/vann løsningene ført opp. Tomme rubrikker indikerer at måling har uteblitt eller at verdien er en uteligger.

A2.1 C10 ved 25°C, $m_{\text{start}} > \text{cmc}$

Tetthet (ρ), lydshastighet (u), isentropisk kompressibilitet (κ_s), tilsynelatende molart volum ($V\phi$) og tilsynelatende molal kompresjon ($K\phi$) som funksjon av molal konsentrasjon.

Tabell A2 viser data for C10 i destillert vann. Data for C10 i ulike konsentrasjoner av β -CD finnes i tabellene A3-A8.

Tabell A2: C10 i destillert vann ved 25 °C, $m_{\text{start}} > \text{cmc}$.

konsentrasjon mol kg^{-1}	ρ g mol^{-1}	u m s^{-1}	$\kappa_s \cdot 10^5$ bar^{-1}	$V\phi$ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$K\phi \cdot 10^4$ $\text{cm}^{-3} \text{mol}^{-1} \text{bar}^{-1}$
0,23208	1,002466	1522,784	4,3018	170,4	-2,6
0,19304	1,001715	1522,037	4,3093	169,7	-14,2
0,15498	1,001071	1521,151	4,3171	168,0	-31,2
0,10671	1,000071	1518,089	4,3389	165,8	-58,3
0,07470	0,999183	1512,401	4,3754	165,7	-64,4
0,05236	0,998551	1507,892	4,4044	165,6	-66,8
0,03472	0,998056	1504,231	4,4281	165,4	-69,1
0,02408	0,997747	1501,972	4,4428	165,4	-70,5
0,01544	0,997499	1500,117	4,4549	165,3	-72,3
0,00000	0,997048	1496,678	4,4774	-	-
$\pm 0,00002$	$\pm 0,000005$	$\pm 0,005$	$\pm 0,0001$	$\pm 0,2$	$\pm 0,5$

Tabell A3: C10 i 0,00264 m β -CD ved 25 °C, $m_{start} > cmc$.

konsentrasjon mol kg ⁻¹	ρ g mol ⁻¹	u m s ⁻¹	$k_S \cdot 10^5$ bar ⁻¹	V ϕ cm ³ mol ⁻¹	K $\phi \cdot 10^4$ cm ⁻³ mol ⁻¹ bar ⁻¹
0,06233	1,000287	1498,839	4,4501	253,2	81,0
0,03800	0,999624	1498,949	4,4524	248,3	64,6
0,02763	0,999227	1499,057	4,4535	247,7	51,2
0,01743	0,998832	1499,122	4,4549	246,6	24,0
0,01085	0,998558	1499,129	4,4560	246,5	-17,1
0,00682	0,998383	1498,538	4,4603	247,2	-28,6
0,00484	0,998276	1498,305	4,4622	252,3	-44,6
0,00314	0,998184	1497,816	4,4655	262,3	-18,8
0,00213	0,998137	1497,524	4,4675	271,6	12,8
0,00140	0,998060	1497,465	4,4682	317,6	29,0
0,00000	0,998100	1497,165	4,4698	714,6	15,8
$\pm 0,00002$	$\pm 0,000005$	$\pm 0,005$	$\pm 0,0001$	$\pm 0,2$	$\pm 0,5$

Tabell A4: C10 i 0,00497 m β -CD ved 25 °C, $m_{start} > cmc$.

konsentrasjon mol kg ⁻¹	ρ g mol ⁻¹	u m s ⁻¹	$k_S \cdot 10^5$ bar ⁻¹	V ϕ cm ³ mol ⁻¹	K $\phi \cdot 10^4$ cm ⁻³ mol ⁻¹ bar ⁻¹
0,06084	1,001481	1499,537	4,4406	249,5	75,2
0,03844	1,000637	1499,668	4,4436	249,3	62,2
0,02612	1,000168	1499,739	4,4452	249,0	45,6
0,01495	0,999708	1499,797	4,4469	250,5	9,0
0,01043	0,999545	1499,580	4,4490	249,7	-16,4
0,00862	0,999464	1499,189	4,4516	251,0	-11,2
0,00607	0,999343	1498,677	4,4552	255,2	-1,9
0,00275	0,999204	1498,042	4,4596	265,8	23,5
0,00124	0,999146	1497,856	4,4610	285,0	26,7
0,00000	0,999141	1497,650	4,4622	715,8	16,1
$\pm 0,00002$	$\pm 0,000005$	$\pm 0,005$	$\pm 0,0001$	$\pm 0,2$	$\pm 0,5$

Tabell A5: C10 i 0,00750 m β -CD ved 25 °C, $m_{start} > cmc$.

konsentrasjon mol kg ⁻¹	ρ g mol ⁻¹	u m s ⁻¹	$k_S \cdot 10^5$ bar ⁻¹	V ϕ cm ³ mol ⁻¹	K $\phi \cdot 10^4$ cm ⁻³ mol ⁻¹ bar ⁻¹
0,06097	1,002450	1500,179	4,4325	250,6	74,1
0,04358	1,001823	1500,290	4,4346	250,3	64,1
0,02546	1,001216	1500,376	4,4368	247,5	38,1
0,01923	1,000953	1500,403	4,4378	248,1	20,4
0,01062	1,000564	1500,088	4,4414	252,4	-16,5
0,00816	1,000430	1499,495	4,4455	258,0	-2,4
0,00601	1,000305	1499,012	4,4490	268,0	17,2
0,00492	1,000259	1498,833	4,4502	272,9	22,6
0,00351	1,000203	1498,587	4,4519	282,6	35,9
0,00223	1,000162	1498,420	4,4531	297,9	44,0
0,00000	1,000136	1498,071	4,4551	716,8	21,4
$\pm 0,00002$	$\pm 0,000005$	$\pm 0,005$	$\pm 0,0001$	$\pm 0,2$	$\pm 0,5$

Tabell A6: C10 i 0,01006 m β -CD ved 25 °C, $m_{start} > cmc$.

konsentrasjon mol kg ⁻¹	ρ g mol ⁻¹	u m s ⁻¹	$k_S \cdot 10^5$ bar ⁻¹	V ϕ cm ³ mol ⁻¹	K $\phi \cdot 10^4$ cm ⁻³ mol ⁻¹ bar ⁻¹
0,06033	1,003467	1500,931	4,4236	250,4	71,4
0,04195	1,002792	1501,006	4,4261	250,4	60,3
0,02903	1,002283	1501,058	4,4281	251,4	45,0
0,02214	1,002023	1501,074	4,4291	251,9	29,3
0,01693	1,001823	1501,060	4,4301	252,7	10,1
0,01195	1,001606	1500,405	4,4349	256,2	9,6
0,00848	1,001448	1499,745	4,4395	261,8	24,0
0,00596	1,001341	1499,316	4,4425	268,7	38,6
0,00380	1,001246	1499,023	4,4447	282,8	55,8
0,00000	1,001226	1498,590	4,4474	715,1	28,9
$\pm 0,00002$	$\pm 0,000005$	$\pm 0,005$	$\pm 0,0001$	$\pm 0,2$	$\pm 0,5$

Tabell A7: C10 i 0,01259 m β -CD ved 25 °C, $m_{start} > cmc$

konsentrasjon mol kg ⁻¹	ρ g mol ⁻¹	u m s ⁻¹	$k_S \cdot 10^5$ bar ⁻¹	V ϕ cm ³ mol ⁻¹	K $\phi \cdot 10^4$ cm ⁻³ mol ⁻¹ bar ⁻¹
0,25709	1,007973	1526,470	4,2577	167,0	0,5
0,21040	1,007521	1525,939	4,2626	167,9	-12,4
0,17413	1,006792	1524,983	4,2710	167,0	-25,3
0,14580	1,006224	1523,993	4,2790	166,0	-38,9
0,11493	1,005545	1521,837	4,2940	164,7	-55,7
0,08297	1,004665	1516,363	4,3288	164,4	-62,0
0,05982	1,003981	1511,542	4,3595	164,7	-61,9
0,04340	1,003491	1508,012	4,3820	165,1	-60,0
0,03218	1,003144	1505,539	4,3980	166,0	-56,1
0,02310	1,002867	1503,525	4,4110	167,1	-50,0
0,00000	1,002251	1499,129	4,4396	718,8	18,3
$\pm 0,00002$	$\pm 0,000005$	$\pm 0,005$	$\pm 0,0001$	$\pm 0,2$	$\pm 0,5$

Tabell A8: C10 i 0,01504 m β -CD ved 25 °C, $m_{start} > cmc$.

konsentrasjon mol kg ⁻¹	ρ g mol ⁻¹	u m s ⁻¹	$k_S \cdot 10^5$ bar ⁻¹	V ϕ cm ³ mol ⁻¹	K $\phi \cdot 10^4$ cm ⁻³ mol ⁻¹ bar ⁻¹
0,05995	1,005426	1502,397	4,4064	250,3	67,6
0,04052	1,004723	1502,471	4,4090	250,2	53,7
0,03378	1,004474	1502,515	4,4099	250,2	44,9
0,02604	1,004188	1502,530	4,4110	250,2	29,9
0,01922	1,003932	1502,487	4,4124	250,4	8,6
0,00908	1,003462	1500,641	4,4253	260,7	41,6
0,00696	1,003388	1500,317	4,4276	263,2	52,5
0,00442	1,003318	1500,022	4,4296	265,1	62,8
0,00234	1,003267	1499,833	4,4310	266,9	72,3
0,00000	1,003268	1499,649	4,4320	717,0	14,9
$\pm 0,00002$	$\pm 0,000005$	$\pm 0,005$	$\pm 0,0001$	$\pm 0,2$	$\pm 0,5$

A2.2 C10 ved 25°C, $m_{\text{start}} < \text{cmc}$

Tetthet (ρ), lydshastighet (u), isentropisk kompressibilitet (κ_s), tilsynelatende molalt volum ($V\phi$) og tilsynelatende molal kompresjon ($K\phi$) som funksjon av molal konsentrasjon.

Tabell A9 viser data for C10 i destillert vann. Data for C10 i ulike konsentrasjoner av β -CD finnes i tabellene A10-A15.

Tabell A9: C10 i destillert vann ved 25 °C, $m_{\text{start}} < \text{cmc}$.

konsentrasjon mol kg ⁻¹	ρ g mol ⁻¹	u m s ⁻¹	$\kappa_s \cdot 10^5$ bar ⁻¹	$V\phi$ cm ³ mol ⁻¹	$K\phi \cdot 10^4$ cm ⁻³ mol ⁻¹ bar ⁻¹
0,10069	0,999919	1517,278	4,3441	165,6	-60,7
0,07467	0,999187	1512,562	4,3745	165,6	-65,8
0,05608	0,998660	1508,773	4,3988	165,6	-67,7
0,04104	0,998223	1505,613	4,4192	165,8	-68,8
0,02955	0,997882	1503,170	4,4351	166,3	-69,6
0,02033	0,997617	1501,165	4,4481	166,5	-70,0
0,01396	0,997459	1499,804	4,4569	165,1	-73,2
0,00998	0,997283	1498,929	4,4629	-	-
0,00774	0,997271	1498,405	4,4661	165,8	-71,9
0,00589	0,997225	1498,231	4,4700	164,6	-52,0
0,00000	0,997048	1496,687	4,4774	-	-
$\pm 0,00002$	$\pm 0,000005$	$\pm 0,005$	$\pm 0,0001$	$\pm 0,2$	$\pm 0,5$

Tabell A10: C10 i 0,00251 m β -CD ved 25 °C, $m_{start} < cmc$.

konsentrasjon mol kg ⁻¹	ρ g mol ⁻¹	u m s ⁻¹	$k_S \cdot 10^5$ bar ⁻¹	V ϕ cm ³ mol ⁻¹	K $\phi \cdot 10^4$ cm ⁻³ mol ⁻¹ bar ⁻¹
0,1002	1,000905	1517,369	4,3393	166,2	-58,3
0,08217	1,000375	1514,213	4,3598	166,6	-61,5
0,06414	0,999817	1510,603	4,3831	167,7	-61,9
0,04576	0,999399	1506,847	4,4068	166,2	-64,6
0,02964	0,998906	1503,365	4,4294	167,7	-62,1
0,01882	0,998607	1501,019	4,4446	168,3	-59,1
0,01111	0,998388	1499,277	4,4559	170,0	-49,1
0,00564	0,998179	1498,133	4,4637	183,4	-26,4
0,00308	0,998096	1497,578	4,4673	201,4	11,4
0,00165	0,997991	1497,282	4,4700	270,8	121,1
0,00000	0,998116	1497,158	4,4698	713,5	15,0
$\pm 0,00002$	$\pm 0,000005$	$\pm 0,005$	$\pm 0,0001$	$\pm 0,2$	$\pm 0,5$

Tabell A11: C10 i 0,00501 m β -CD ved 25 °C, $m_{start} < cmc$

konsentrasjon mol kg ⁻¹	ρ g mol ⁻¹	u m s ⁻¹	$k_S \cdot 10^5$ bar ⁻¹	V ϕ cm ³ mol ⁻¹	K $\phi \cdot 10^4$ cm ⁻³ mol ⁻¹ bar ⁻¹
0,10068	1,001868	1517,932	4,3320	166,9	-56,9
0,07805	1,001198	1513,492	4,3603	167,7	-57,2
0,05274	1,000449	1508,466	4,3927	169,5	-56,9
0,03036	0,999847	1503,811	4,4226	171,2	-53,9
0,01729	0,999508	1501,061	4,4403	173,6	-48,0
0,00847	0,999239	1499,132	4,4530	183,9	-24,1
0,00366	0,999146	1498,215	4,4589	195,6	2,4
0,00169	0,999088	1497,958	4,4606	231,6	103,3
0,00082	0,999069	1497,840	4,4614	293,4	130,9
0,00000	0,999150	1497,690	4,4620	719,8	11,9
$\pm 0,00002$	$\pm 0,000005$	$\pm 0,005$	$\pm 0,0001$	$\pm 0,2$	$\pm 0,5$

Tabell A12: C10 i 0,00751 m β -CD ved 25 °C, $m_{start} < cmc$.

konsentrasjon mol kg ⁻¹	ρ g mol ⁻¹	u m s ⁻¹	$k_S \cdot 10^5$ bar ⁻¹	V ϕ cm ³ mol ⁻¹	K $\phi \cdot 10^4$ cm ⁻³ mol ⁻¹ bar ⁻¹
0,09991	1,002777	1517,846	4,3285	167,8	-53,5
0,07322	1,002014	1512,890	4,3602	168,8	-55,1
0,04944	1,001363	1508,129	4,3907	170,1	-54,5
0,03303	1,000870	1504,732	4,4127	173,2	-50,3
0,02097	1,000538	1502,199	4,4291	177,1	-43,1
0,01275	1,000361	1500,435	4,4403	180,1	-32,0
0,00735	1,000257	1499,340	4,4472	184,0	-17,8
0,00441	1,000198	1498,857	4,4503	190,5	-10,5
0,00256	1,000168	1498,654	4,4517	199,6	-22,8
0,00000	1,000182	1498,162	4,4545	718,6	15,4
$\pm 0,00002$	$\pm 0,000005$	$\pm 0,005$	$\pm 0,0001$	$\pm 0,2$	$\pm 0,5$

Tabell A13: C10 i 0,00995 m β -CD ved 25 °C, $m_{start} < cmc$.

konsentrasjon mol kg ⁻¹	ρ g mol ⁻¹	u m s ⁻¹	$k_S \cdot 10^5$ bar ⁻¹	V ϕ cm ³ mol ⁻¹	K $\phi \cdot 10^4$ cm ⁻³ mol ⁻¹ bar ⁻¹
0,09995	1,003816	1518,280	4,3216	167,6	-52,9
0,07055	1,002995	1512,772	4,3567	168,5	-54,5
0,04782	1,002370	1508,176	4,3860	169,8	-53,1
0,02711	1,001744	1503,833	4,4141	174,5	-44,3
0,01391	1,001347	1500,959	4,4328	184,8	-20,4
0,00487	1,001140	1499,410	4,4429	210,2	7,9
0,00218	1,001093	1499,053	4,4452	251,3	27,5
0,00000	1,001219	1498,649	4,4470	715,2	12,4
$\pm 0,00002$	$\pm 0,000005$	$\pm 0,005$	$\pm 0,0001$	$\pm 0,2$	$\pm 0,5$

Tabell A14: C10 i 0,01249 m β -CD ved 25 °C, $m_{start} < cmc$.

konsentrasjon mol kg ⁻¹	ρ g mol ⁻¹	u m s ⁻¹	$k_s \cdot 10^5$ bar ⁻¹	V ϕ cm ³ mol ⁻¹	K $\phi \cdot 10^4$ cm ⁻³ mol ⁻¹ bar ⁻¹
0,10003	1,004828	1518,606	4,3154	167,7	-51,8
0,07110	1,004005	1513,128	4,3502	168,9	-52,2
0,05538	1,003593	1510,020	4,3700	169,4	-51,9
0,03942	1,003126	1506,722	4,3912	171,5	-47,9
0,02800	1,002786	1504,381	4,4063	174,7	-42,4
0,01932	1,002560	1502,415	4,4189	177,8	-29,8
0,01276	1,002377	1501,068	4,4276	183,9	-14,2
0,00778	1,002226	1500,225	4,4332	197,0	2,8
0,00478	1,002149	1499,782	4,4362	215,1	19,6
0,00000	1,002251	1499,093	4,4398	716,2	16,6
$\pm 0,00002$	$\pm 0,000005$	$\pm 0,005$	$\pm 0,0001$	$\pm 0,2$	$\pm 0,5$

Tabell A15: C10 i 0,01496 m β CD ved 25 °C, $m_{start} < cmc$.

konsentrasjon mol kg ⁻¹	ρ g mol ⁻¹	u m s ⁻¹	$k_s \cdot 10^5$ bar ⁻¹	V ϕ cm ³ mol ⁻¹	K $\phi \cdot 10^4$ cm ⁻³ mol ⁻¹ bar ⁻¹
0,10016	1,005806	1518,924	4,3094	165,7	-52,0
0,07260	1,005035	1513,717	4,3424	166,0	-52,9
0,05259	1,004484	1509,736	4,3677	166,1	-52,0
0,03846	1,004070	1506,833	4,3864	166,8	-48,7
0,02796	1,003781	1504,612	4,4006	167,1	-43,4
0,02066	1,003584	1503,031	4,4107	167,3	-35,5
0,01509	1,003437	1501,885	4,4181	167,3	-27,1
0,01078	1,003321	1501,141	4,4230	167,6	-22,0
0,00687	1,003219	1500,555	4,4269	167,7	-19,8
0,00414	1,003146	1500,171	4,4295	167,9	-19,6
0,00000	1,003039	1499,591	4,4334	731,0	29,3
$\pm 0,00002$	$\pm 0,000005$	$\pm 0,005$	$\pm 0,0001$	$\pm 0,2$	$\pm 0,5$

A2.3 C10 ved 25°C, $m_{\text{start}} \ll \text{cmc}$

Tetthet (ρ), lydshastighet (u), isentropisk kompressibilitet (κ_S), tilsynelatende molalt volum ($V\phi$) og tilsynelatende molal kompresjon ($K\phi$) som funksjon av molal konsentrasjon.

Her presenteres data fra en serie ved spesielt lave konsentrasjoner. Data for C10 i ulike konsentrasjoner av β -CD finnes i tabellene A16-A19.

Tabell A16: C10 i 0,0075 m β -CD ved 25°C, $m_{\text{start}} \ll \text{cmc}$.

konsentrasjon mol kg ⁻¹	ρ g mol ⁻¹	u m s ⁻¹	$\kappa_S \cdot 10^5$ bar ⁻¹	$V\phi$ cm ³ mol ⁻¹	$K\phi \cdot 10^4$ cm ⁻³ mol ⁻¹ bar ⁻¹
0,06436	1,001735	1511,101	4,3718	169,6	-55,2
0,02883	1,000910	1503,735	4,4184	168,4	-52,7
0,01737	1,000559	1501,282	4,4344	171,8	-42,7
0,00839	1,000336	1499,394	4,4465	174,5	-23,6
0,00368	1,000254	1498,593	4,4517	171,4	-15,3
0,00217	1,000243	1498,382	4,4530	161,0	-23,7
0,00137	1,000129	1498,270	4,4541	224,7	34,9
0,00104	1,000029	1498,241	4,4548	330,5	120,8
0,00000	1,000171	1498,088	4,4550	719,6	22,0
$\pm 0,00002$	$\pm 0,000005$	$\pm 0,005$	$\pm 0,0001$	$\pm 0,2$	$\pm 0,5$

Tabell A 17: C10 i 0,010 m β -CD ved 25 °C, $m_{start} \ll cmc$.

konsentrasjon mol kg ⁻¹	ρ g mol ⁻¹	u m s ⁻¹	$k_s \cdot 10^5$ bar ⁻¹	V ϕ cm ³ mol ⁻¹	K $\phi \cdot 10^4$ cm ⁻³ mol ⁻¹ bar ⁻¹
0,06223	1,002872	1511,047	4,3672	167,3	-55,2
0,03717	1,002153	1505,876	4,4003	168,9	-51,1
0,02295	1,001733	1502,844	4,4200	171,8	-41,8
0,01242	1,001444	1500,599	4,4345	176,4	-22,7
0,00609	1,001314	1499,473	4,4417	179,5	-7,4
0,00355	1,001275	1499,079	4,4442	180,2	1,4
0,00226	1,001219	1498,893	4,4456	197,0	23,4
0,00139	1,001230	1498,779	4,4462	190,6	25,4
0,00117	1,001279	1498,738	4,4465	192,0	36,5
0,00000	1,001226	1498,643	4,4470	716,6	14,6
$\pm 0,00002$	$\pm 0,000005$	$\pm 0,005$	$\pm 0,0001$	$\pm 0,2$	$\pm 0,5$

Tabell A 18: C10 i 0,0125 m β -CD ved 25 °C, $m_{start} \ll cmc$.

konsentrasjon mol kg ⁻¹	ρ g mol ⁻¹	u m s ⁻¹	$k_s \cdot 10^5$ bar ⁻¹	V ϕ cm ³ mol ⁻¹	K $\phi \cdot 10^4$ cm ⁻³ mol ⁻¹ bar ⁻¹
0,06481	1,003921	1511,792	4,3583	167,8	-52,3
0,03298	1,003021	1505,295	4,3999	170,4	-45,6
0,01235	1,002395	1500,935	4,4283	182,1	-12,2
0,00545	1,002270	1499,830	4,4354	190,4	3,7
0,00284	1,002153	1499,480	4,4380	228,0	37,1
0,00158	1,002228	1499,281	4,4388	208,4	31,0
0,00076	1,002237	1499,165	4,4395	212,0	50,8
0,00000	1,002251	1499,099	4,4398	716,8	17,1
$\pm 0,00002$	$\pm 0,000005$	$\pm 0,005$	$\pm 0,0001$	$\pm 0,2$	$\pm 0,5$

Tabell A 19: C10 i 0,01500 m β -CD ved 25 °C, $m_{start} \ll cmc$.

konsentrasjon mol kg ⁻¹	ρ g mol ⁻¹	u m s ⁻¹	$\kappa_S \cdot 10^5$ bar ⁻¹	V ϕ cm ³ mol ⁻¹	K $\phi \cdot 10^4$ cm ⁻³ mol ⁻¹ bar ⁻¹
0,07050	1,004992	1513,250	4,3453	169,0	-49,9
0,03275	1,003987	1505,752	4,3930	171,6	-44,7
0,01777	1,003589	1502,539	4,4136	175,6	-28,6
0,00811	1,003387	1500,819	4,4246	179,0	-17,8
0,00401	1,003328	1500,190	4,4286	178,6	-18,6
0,00241	1,003282	1499,958	4,4302	187,8	-14,1
0,00146	1,003238	1499,821	4,4312	214,2	2,7
0,00093	1,003166	1499,739	4,4320	302,9	75,8
0,00000	1,003268	1499,571	4,4325	716,5	17,7
$\pm 0,00002$	$\pm 0,000005$	$\pm 0,005$	$\pm 0,0001$	$\pm 0,2$	$\pm 0,5$

A2.4 SDS ved 25°C, $m_{start} > cmc$

Tetthet (ρ), lydshastighet (u), isentropisk kompressibilitet (κ_S), tilsynelatende molalt volum (V ϕ) og tilsynelatende molal kompresjon (K ϕ) som funksjon av molal konsentrasjon.

Tabell A20 viser data for SDS i destillert vann. Data for SDS i ulike konsentrasjoner av β -CD finnes i tabellene A21-A26.

Tabell A20: SDS i destillert vann ved 25 °C, $m_{start} > cmc$.

konsentrasjon mol kg ⁻¹	ρ g mol ⁻¹	u m s ⁻¹	$k_S \cdot 10^5$ bar ⁻¹	V ϕ cm ³ mol ⁻¹	K $\phi \cdot 10^4$ cm ⁻³ mol ⁻¹ bar ⁻¹
0,10998	1,001338	1497,808	4,4515	248,9	87,2
0,06750	0,999755	1498,012	4,4573	248,2	80,9
0,04686	0,998971	1498,139	4,4601	247,5	73,4
0,03045	0,998353	1498,264	4,4621	245,8	59,4
0,01980	0,997928	1498,392	4,4632	244,3	37,5
0,01182	0,997615	1498,444	4,4643	240,9	-3,0
0,00573	0,997345	1497,894	4,4688	236,9	-43,8
0,00287	0,997201	1497,285	4,4731	235,5	-43,5
0,00211	0,997164	1497,106	4,4743	233,9	-39,1
0,00139	0,997125	1496,934	4,4755	233,8	-26,5
0,00000	0,997048	1496,687	4,4774	-	-
$\pm 0,00002$	$\pm 0,000005$	$\pm 0,005$	$\pm 0,0001$	$\pm 0,2$	$\pm 0,5$

Tabell A21: SDS i 0,00250 M β -CD ved 25 °C, $m_{start} > cmc$.

konsentrasjon mol kg ⁻¹	ρ g mol ⁻¹	u m s ⁻¹	$k_S \cdot 10^5$ bar ⁻¹	V ϕ cm ³ mol ⁻¹	K $\phi \cdot 10^4$ cm ⁻³ mol ⁻¹ bar ⁻¹
0,06233	1,000287	1498,839	4,4501	253,2	81,0
0,03800	0,999624	1498,949	4,4524	248,3	64,6
0,02763	0,999227	1499,057	4,4535	247,7	51,2
0,01743	0,998832	1499,122	4,4549	246,6	24,0
0,01085	0,998558	1499,129	4,4560	246,5	-17,1
0,00682	0,998383	1498,538	4,4603	247,2	-28,6
0,00484	0,998276	1498,305	4,4622	252,3	-44,6
0,00314	0,998184	1497,816	4,4655	262,3	-18,8
0,00213	0,998137	1497,524	4,4675	271,6	12,8
0,00140	0,998060	1497,465	4,4682	317,6	29,0
0,00000	0,998100	1497,165	4,4698	714,6	15,8
$\pm 0,00002$	$\pm 0,000005$	$\pm 0,005$	$\pm 0,0001$	$\pm 0,2$	$\pm 0,5$

Tabell A22: SDS i 0,00500 m β -CD ved 25 °C, $m_{start} > cmc$.

konsentrasjon mol kg ⁻¹	ρ g mol ⁻¹	u m s ⁻¹	$k_s \cdot 10^5$ bar ⁻¹	V ϕ cm ³ mol ⁻¹	K $\phi \cdot 10^4$ cm ⁻³ mol ⁻¹ bar ⁻¹
0,06084	1,001481	1499,537	4,4406	249,5	75,2
0,03844	1,000637	1499,668	4,4436	249,3	62,2
0,02612	1,000168	1499,739	4,4452	249,0	45,6
0,01495	0,999708	1499,797	4,4469	250,5	9,0
0,01043	0,999545	1499,580	4,4490	249,7	-16,4
0,00862	0,999464	1499,189	4,4516	251,0	-11,2
0,00607	0,999343	1498,677	4,4552	255,2	-1,9
0,00275	0,999204	1498,042	4,4596	265,8	23,5
0,00124	0,999146	1497,856	4,4610	285,0	26,7
0,00000	0,999141	1497,650	4,4622	715,8	16,1
$\pm 0,00002$	$\pm 0,000005$	$\pm 0,005$	$\pm 0,0001$	$\pm 0,3$	$\pm 0,5$

Tabell A23: SDS i 0,00750 m β -CD ved 25 °C, $m_{start} > cmc$.

konsentrasjon mol kg ⁻¹	ρ g mol ⁻¹	u m s ⁻¹	$k_s \cdot 10^5$ bar ⁻¹	V ϕ cm ³ mol ⁻¹	K $\phi \cdot 10^4$ cm ⁻³ mol ⁻¹ bar ⁻¹
0,06097	1,002450	1500,179	4,4325	250,6	74,1
0,04358	1,001823	1500,290	4,4346	250,3	64,1
0,02546	1,001216	1500,376	4,4368	247,5	38,1
0,01923	1,000953	1500,403	4,4378	248,1	20,4
0,01062	1,000564	1500,088	4,4414	252,4	-16,5
0,00816	1,000430	1499,495	4,4455	258,0	-2,4
0,00601	1,000305	1499,012	4,4490	268,0	17,2
0,00492	1,000259	1498,833	4,4502	272,9	22,6
0,00351	1,000203	1498,587	4,4519	282,6	35,9
0,00223	1,000162	1498,420	4,4531	297,9	44,0
0,00000	1,000136	1498,071	4,4551	716,8	21,4
$\pm 0,00002$	$\pm 0,000005$	$\pm 0,005$	$\pm 0,0001$	$\pm 0,2$	$\pm 0,5$

Tabell A24: SDS i 0,01000 m β -CD ved 25 °C, $m_{start} > cmc$.

konsentrasjon mol kg ⁻¹	ρ g mol ⁻¹	u m s ⁻¹	$k_S \cdot 10^5$ bar ⁻¹	V ϕ cm ³ mol ⁻¹	K $\phi \cdot 10^4$ cm ⁻³ mol ⁻¹ bar ⁻¹
0,06033	1,003467	1500,931	4,4236	250,4	71,4
0,04195	1,002792	1501,006	4,4261	250,4	60,3
0,02903	1,002283	1501,058	4,4281	251,4	45,0
0,02214	1,002023	1501,074	4,4291	251,9	29,3
0,01693	1,001823	1501,060	4,4301	252,7	10,1
0,01195	1,001606	1500,405	4,4349	256,2	9,6
0,00848	1,001448	1499,745	4,4395	261,8	24,0
0,00596	1,001341	1499,316	4,4425	268,7	38,6
0,00380	1,001246	1499,023	4,4447	282,8	55,8
0,00000	1,001226	1498,590	4,4474	715,1	17,2
$\pm 0,00002$	$\pm 0,00001$	$\pm 0,005$	$\pm 0,00001$	$\pm 0,2$	$\pm 0,5$

Tabell A25: SDS i 0,01250 m β -CD ved 25 °C, $m_{start} > cmc$.

konsentrasjon mol kg ⁻¹	ρ g mol ⁻¹	u m s ⁻¹	$k_S \cdot 10^5$ bar ⁻¹	V ϕ cm ³ mol ⁻¹	K $\phi \cdot 10^4$ cm ⁻³ mol ⁻¹ bar ⁻¹
0,06095	1,004479	1501,641	4,4150	249,9	69,2
0,04106	1,003744	1501,719	4,4177	249,8	56,0
0,02979	1,003323	1501,799	4,4191	249,8	40,1
0,02519	1,003151	1501,836	4,4197	249,7	29,4
0,02031	1,002974	1501,811	4,4206	249,4	14,4
0,01506	1,002751	1501,372	4,4242	250,9	5,3
0,01056	1,002534	1500,412	4,4308	255,7	25,2
0,00777	1,002409	1499,966	4,4340	260,3	36,7
0,00527	1,002311	1499,617	4,4364	265,7	49,0
0,00333	1,002239	1499,405	4,4379	274,5	60,1
0,00000	1,002251	1499,048	4,4409	715,9	18,9
$\pm 0,00002$	$\pm 0,000005$	$\pm 0,005$	$\pm 0,0001$	$\pm 0,2$	$\pm 0,5$

Tabell A26: SDS i 0,0151 M β -CD ved 25 °C, $m_{start} > cmc$.

konsentrasjon mol kg ⁻¹	ρ g mol ⁻¹	u m s ⁻¹	$\kappa_s \cdot 10^5$ bar ⁻¹	V ϕ cm ³ mol ⁻¹	K $\phi \cdot 10^4$ cm ⁻³ mol ⁻¹ bar ⁻¹
0,05995	1,005426	1502,397	4,4064	250,3	67,6
0,04052	1,004723	1502,471	4,4090	250,2	53,7
0,03378	1,004474	1502,515	4,4099	250,2	44,9
0,02604	1,004188	1502,530	4,4110	250,2	29,9
0,01922	1,003932	1502,487	4,4124	250,4	8,6
0,00908	1,003462	1500,641	4,4253	260,7	41,6
0,00696	1,003388	1500,317	4,4276	263,2	52,5
0,00442	1,003318	1500,022	4,4296	265,1	62,8
0,00234	1,003267	1499,833	4,4310	266,9	72,3
0,00000	1,003268	1499,649	4,4320	717,0	14,9
$\pm 0,00002$	$\pm 0,000005$	$\pm 0,005$	$\pm 0,0001$	$\pm 0,2$	$\pm 0,5$

A3: Måledata ved 35 grader

A3.1 SDS ved 35 grader, $m_{start} > cmc$.

Tetthet (ρ), lydshastighet (u), isentropisk kompressibilitet (κ_s), tilsynelatende molalt volum (V ϕ) og tilsynelatende molal kompresjon (K ϕ) som funksjon av molal konsentrasjon.

Tabell A27 viser data for C10 i destillert vann. Data for C10 i ulike konsentrasjoner av β -CD finnes i tabellene A28-A32.

Tabell A27: SDS i destillert vann ved 35 °C, $m_{start} > cmc$.

konsentrasjon mol kg ⁻¹	ρ g mol ⁻¹	u m s ⁻¹	$k_S \cdot 10^5$ bar ⁻¹	V ϕ cm ³ mol ⁻¹	K $\phi \cdot 10^4$ cm ⁻³ mol ⁻¹ bar ⁻¹
0,09852	0,99772	1519,193	4,3428	251,4	96,3
0,06618	0,99657	1519,995	4,3432	250,7	90,4
0,04830	0,99595	1520,426	4,3434	249,5	83,6
0,03318	0,99535	1520,826	4,3438	249,8	73,4
0,02097	0,99490	1521,155	4,3438	248,1	52,6
0,01135	0,99456	1521,430	4,3438	243,2	3,1
0,00601	0,99442	1521,218	4,3456	225,2	-65,3
0,00349	0,99431	1520,979	4,3474	209,9	-137,0
0,00209	0,99423	1520,522	4,3504	197,7	-151,4
0,00128	0,99416	1520,206	4,3525	189,2	-140,7
0,00000	0,99404	1519,808	4,3553	-	-
$\pm 0,00002$	$\pm 0,00001$	$\pm 0,005$	$\pm 0,0001$	$\pm 0,3$	$\pm 0,5$

Tabell A28: SDS i 0,00249 M β -CD ved 35 °C, $m_{start} > cmc$.

konsentrasjon mol kg ⁻¹	ρ g mol ⁻¹	u m s ⁻¹	$k_S \cdot 10^5$ bar ⁻¹	V ϕ cm ³ mol ⁻¹	K $\phi \cdot 10^4$ cm ⁻³ mol ⁻¹ bar ⁻¹
0,08825	1,79628	1520,113	4,3353	252,8	94,4
0,05367	1,79577	1520,897	4,3359	251,8	85,3
0,03495	1,79548	1521,375	4,3361	251,4	73,0
0,02389	1,79528	1521,641	4,3381	253,2	65,5
0,01479	1,79515	1521,641	4,3380	251,8	36,6
0,00919	1,79507	1521,950	-	249,9	-
0,00575	1,79501	1521,160	4,3412	250,2	-21,3
0,00356	1,79497	1520,791	4,3447	254,2	-2,2
0,00232	1,79494	1520,575	4,3461	257,4	2,2
0,00154	1,79493	1520,188	4,3487	260,9	114,9
0,00000	1,79491	0,005	4,3486	722,8	44,3
$\pm 0,00002$	$\pm 0,00001$	$\pm 0,005$	$\pm 0,0001$	$\pm 0,3$	$\pm 0,5$

Tabell A29: SDS i 0,00751 m β -CD ved 35 °C, $m_{start} > cmc$.

konsentrasjon mol kg ⁻¹	ρ g mol ⁻¹	u m s ⁻¹	$k_s \cdot 10^5$ bar ⁻¹	V ϕ cm ³ mol ⁻¹	K $\phi \cdot 10^4$ cm ⁻³ mol ⁻¹ bar ⁻¹
0,09940	1,00063	1521,326	4,3180	252,2	92,2
0,06837	0,99955	-	-	252,0	-
0,04387	0,99865	1522,608	4,3193	252,4	74,1
0,02740	0,99806	1522,988	4,3197	252,3	54,6
0,01704	0,99769	1523,179	4,3202	251,9	24,4
0,01141	0,99748	1522,925	4,3225	252,3	3,7
0,00733	0,99735	-	-	252,6	-
0,00458	0,99722	1521,770	4,3302	253,5	15,4
0,00279	0,99714	1521,551	4,3318	260,7	15,5
0,00173	0,99710	-	-	263,5	-
0,00000	0,99706	1521,136	4,3345	732,1	38,9
$\pm 0,00002$	$\pm 0,00001$	$\pm 0,005$	$\pm 0,0001$	$\pm 0,3$	$\pm 0,5$

Tabell A30: SDS i 0,00997 m β -CD ved 35 °C, $m_{start} > cmc$.

konsentrasjon mol kg ⁻¹	ρ g mol ⁻¹	u m s ⁻¹	$k_s \cdot 10^5$ bar ⁻¹	V ϕ cm ³ mol ⁻¹	K $\phi \cdot 10^4$ cm ⁻³ mol ⁻¹ bar ⁻¹
0,10008	1,00136	1521,851	4,3119	253,9	92,4
0,06481	1,00017	1522,650	4,3124	254,0	84,1
0,03791	0,99919	1523,249	4,3133	256,0	69,3
0,02432	0,99902	1523,557	4,3123	244,6	37,0
0,01401	0,99856	1523,453	4,3149	245,2	5,4
0,01012	0,99839	1522,809	4,3193	246,0	10,9
0,00748	0,99829	1522,378	4,3221	243,7	14,6
0,00475	0,99816	1522,005	4,3248	246,2	20,7
0,00295	0,99803	1521,798	4,3266	262,9	34,1
0,00169	0,99796	1521,658	4,3276	283,5	48,3
0,00096	0,99794	1521,584	4,3290	301,1	52,4
0,00000	0,99795	1521,444	4,3289	741,2	54,3
$\pm 0,00002$	$\pm 0,00001$	$\pm 0,005$	$\pm 0,0001$	$\pm 0,3$	$\pm 0,5$

Tabell A31: SDS i 0,01250 m β -CD ved 35 °C, $m_{start} > cmc$.

konsentrasjon mol kg ⁻¹	ρ g mol ⁻¹	u m s ⁻¹	$k_s \cdot 10^5$ bar ⁻¹	V ϕ cm ³ mol ⁻¹	K $\phi \cdot 10^4$ cm ⁻³ mol ⁻¹ bar ⁻¹
0,10034	1,00267	1522,588	4,302	251,8	89,3
0,07474	1,00180	1523,159	4,303	251,4	83,3
0,04808	1,00086	1523,752	4,303	251,0	70,9
0,03122	1,00026	1524,126	4,304	250,2	51,9
0,01584	0,99969	1524,133	4,306	250,0	13,2
0,00964	0,99943	1523,117	4,313	251,8	24,6
0,00744	0,99933	1522,814	4,315	254,1	29,6
0,00503	0,99924	1522,483	4,317	256,2	37,6
0,00335	0,99917	1522,285	4,319	260,8	45,3
0,00178	0,99912	1522,116	4,320	262,5	52,1
0,00000	0,99908	1521,961	4,321	729,9	39,9
$\pm 0,00002$	$\pm 0,00001$	$\pm 0,005$	$\pm 0,0001$	$\pm 0,3$	$\pm 0,5$

Tabell A32: SDS i 0,01495 m β -CD ved 35 °C, $m_{start} > cmc$.

konsentrasjon mol kg ⁻¹	ρ g mol ⁻¹	u m s ⁻¹	$k_s \cdot 10^5$ bar ⁻¹	V ϕ cm ³ mol ⁻¹	K $\phi \cdot 10^4$ cm ⁻³ mol ⁻¹ bar ⁻¹
0,09922	1,00353	1523,209	4,2949	249,6	85,7
0,07224	1,00261	1523,830	4,2953	248,4	77,7
0,05011	1,00173	1524,317	4,2963	248,8	67,1
0,03479	1,00124	1524,649	4,2966	245,9	49,0
0,02292	1,00086	1524,889	4,2968	240,5	18,5
0,01614	1,00059	1524,564	4,2998	237,4	0,2
0,01075	1,00033	1523,540	4,3068	236,4	13,2
0,00765	1,00013	1523,096	4,3101	241,8	24,0
0,00519	0,99999	1522,800	4,3124	245,4	30,9
0,00332	0,99989	1522,617	4,3139	251,3	35,5
0,00201	0,99983	1522,511	4,3159	258,3	43,2
0,00000	0,99977	1522,307	4,3161	749,2	60,5
$\pm 0,00002$	$\pm 0,00001$	$\pm 0,002$	$\pm 0,0001$	$\pm 0,3$	$\pm 0,5$

A4: Lyddata for bestemmelse av kompleks

A4.1 $\Delta u = u(C10_{CD/vann} - CD_{vann})$ Tabell A33: Δu som funksjon av m C10 når m CD er konstant.

m CD	m C10	$\Delta u =$ $u(C10-CD)$		m CD	m C10	$\Delta u =$ $u(C10-CD)$
0,00251	0,10020	20,211		0,00501	0,10068	20,242
0,00251	0,08217	17,056		0,00501	0,07805	15,801
0,00251	0,06414	13,445		0,00501	0,05274	10,776
0,00251	0,04576	9,689		0,00501	0,03036	6,121
0,00251	0,02964	6,207		0,00501	0,01729	3,371
0,00251	0,01882	3,861		0,00501	0,00847	1,442
0,00251	0,01111	2,119		0,00501	0,00366	0,524
0,00251	0,00564	0,975		0,00501	0,00169	0,268
0,00251	0,00308	0,420		0,00501	0,00082	0,150
0,00251	0,00165	0,124				
0,00750	0,06436	13,013		0,01000	0,06223	12,403
0,00750	0,02883	5,647		0,01000	0,03717	7,233
0,00750	0,01737	3,194		0,01000	0,02295	4,200
0,00750	0,00839	1,305		0,01000	0,01242	1,956
0,00750	0,00368	0,505		0,01000	0,00609	0,830
0,00750	0,00217	0,294		0,01000	0,00355	0,435
0,00750	0,00137	0,182		0,01000	0,00226	0,250
0,00750	0,00104	0,152		0,01000	0,00139	0,136
				0,01000	0,00117	0,095
0,01251	0,06481	12,693		0,01500	0,07050	13,679
0,01251	0,03298	6,196		0,01500	0,03275	6,181
0,01251	0,01235	1,836		0,01500	0,01777	2,968
0,01251	0,00545	0,731		0,01500	0,00811	1,249
0,01251	0,00284	0,381		0,01500	0,00401	0,620
0,01251	0,00158	0,182		0,01500	0,00241	0,388
0,01251	0,00076	0,066		0,01500	0,00146	0,251
				0,01500	0,00093	0,169
$\pm 0,00002$	$\pm 0,00002$	$\pm 0,005$		$\pm 0,00002$	$\pm 0,00002$	$\pm 0,005$

A4.2

$$\Delta u = u(\text{SDS}_{\text{CD/vann}} - \text{CD}_{\text{vann}}) \quad 25^\circ\text{C}$$

Tabell A34: Δu som funksjon av m SDS ved 25°C når m CD er konstant.

m CD	m SDS	$\Delta u =$ $u(\text{SDS}-\text{CD})$		m CD	m SDS	$\Delta u =$ $u(\text{SDS}-\text{CD})$
0,00250	0,01085	1,964		0,00500	0,01043	1,930
0,00250	0,00682	1,373		0,00500	0,00862	1,539
0,00250	0,00484	1,140		0,00500	0,00607	1,027
0,00250	0,00314	0,651		0,00500	0,00275	0,392
0,00250	0,00213	0,359		0,00500	0,00124	0,206
0,00250	0,00140	0,300				
0,00750	0,01062	2,018		0,01000	0,01195	1,815
0,00750	0,00816	1,425		0,01000	0,00848	1,155
0,00750	0,00601	0,942		0,01000	0,00596	0,726
0,00750	0,00492	0,763		0,01000	0,00380	0,433
0,00750	0,00351	0,517				
0,00750	0,00223	0,350				
0,01250	0,01056	1,362		0,01501	0,00908	0,991
0,01250	0,00777	0,916		0,01501	0,00696	0,667
0,01250	0,00527	0,567		0,01501	0,00442	0,372
0,01250	0,00333	0,355		0,01501	0,00234	0,183
$\pm 0,00002$	$\pm 0,00002$	$\pm 0,005$		$\pm 0,00002$	$\pm 0,00002$	$\pm 0,005$

A4.3 $\Delta u = u(\text{SDS}_{\text{CD/vann}} - \text{CD}_{\text{vann}})$ 35°C.

Tabell A35: Δu som funksjon av m SDS ved 35 °C når m CD er konstant.

m CD	m SDS	$\Delta u =$ u(SDS-CD)		m CD	m SDS	$\Delta u =$ u(SDS-CD)
0,00249	0,00919	1,762		0,00500	0,01053	1,562
0,00249	0,00575	0,972		0,00500	0,00706	0,970
0,00249	0,00356	0,603		0,00500	0,00470	0,436
0,00249	0,00232	0,387		0,00500	0,00220	0,154
0,00751	0,01141	1,789		0,00997	0,01012	1,365
0,00751	0,00733	-		0,00997	0,00748	0,934
0,00751	0,00458	0,634		0,00997	0,00475	0,561
0,00751	0,00279	0,415		0,00997	0,00295	0,354
0,00751	0,00173	-		0,00997	0,00169	0,214
0,01250	0,01584	2,172		0,01495	0,01614	2,257
0,01250	0,00964	1,156		0,01495	0,01075	1,233
0,01250	0,00744	0,853		0,01495	0,00765	0,789
0,01250	0,00503	0,522		0,01495	0,00519	0,493
0,01250	0,00335	0,324		0,01495	0,00332	0,310
0,01250	0,00178	0,155				
$\pm 0,00002$	$\pm 0,00002$	$\pm 0,005$		$\pm 0,00002$	$\pm 0,00002$	$\pm 0,005$

A4.4 f -verdi

Tabell A36: f -verdi for dekanoot ved 0,010 m CD.

Valgt K	m C10	delta u	f
300	0,09995	19,631	0,103
300	0,07055	14,123	0,149
300	0,04782	9,527	0,229
300	0,02711	5,184	0,481
500	0,09995	19,631	0,102
500	0,07055	14,123	0,146
500	0,04782	9,527	0,220
500	0,02711	5,184	0,421
750	0,09995	19,631	0,101
750	0,07055	14,123	0,144
750	0,04782	9,527	0,216
750	0,02711	5,184	0,400
1000	0,09995	19,631	0,101
1000	0,07055	14,123	0,143
1000	0,04782	9,527	0,214
1000	0,02711	5,184	0,391
1500	0,09995	19,631	0,100
1500	0,07055	14,123	0,143
1500	0,04782	9,527	0,212
1500	0,02711	5,184	0,382
2000	0,09995	19,631	0,100
2000	0,07055	14,123	0,142
2000	0,04782	9,527	0,211
2000	0,02711	5,184	0,378
2500	0,09995	19,631	0,100
2500	0,07055	14,123	0,142
2500	0,04782	9,527	0,210
2500	0,02711	5,184	0,376
3000	0,09995	19,631	0,100
3000	0,07055	14,123	0,142
3000	0,04782	9,527	0,210
3000	0,02711	5,184	0,374
3500	0,09995	19,631	0,100
3500	0,07055	14,123	0,142
3500	0,04782	9,527	0,210
3500	0,02711	5,184	0,373
3500	0,01391	2,310	0,795
5000	0,09995	19,631	0,100
5000	0,07055	14,123	0,142
5000	0,04782	9,527	0,209
5000	0,02711	5,184	0,371
5000	0,01391	2,310	0,761

A5. Trykkdata

Her vises data for dekanooat som funksjon av konsentrasjon og trykk. Resultater satt inn ved konsentrasjon = 0 er av 0,010 m β -syklodekstrin, som dekanooat er løst i.

Tabell A37: tetthet ρ (g cm^{-3}) som funksjon av konsentrasjon og trykk.

konsentrasjon mol kg^{-1}	trykk, bar							
	1	200	400	600	800	1000	1200	1400
0,00000	1,00123	1,01004	1,01849	1,02662	1,03444	1,04197	1,04922	1,05623
0,05045	1,00243	1,01113	1,01949	1,02751	1,03524	1,04269	1,04987	1,05680
0,07460	1,00320	1,01185	1,02014	1,02812	1,03578	1,04314	1,05023	1,05707
0,08966	1,00350	1,01225	1,02055	1,02872	1,03631	1,04391	1,05086	1,05757
0,14160	1,00479	1,01333	1,02152	1,02940	1,03698	1,04430	1,05136	1,05819
0,17017	1,00526	1,01378	1,02195	1,02980	1,03736	1,04464	1,05166	1,05845
0,21365	1,00596	1,01449	1,02265	1,03048	1,03802	1,04530	1,05232	1,05908
$\pm 0,00002$	$\pm 0,00002$	$\pm 0,00002$	$\pm 0,00002$	$\pm 0,00002$	$\pm 0,00002$	$\pm 0,00002$	$\pm 0,00002$	$\pm 0,00002$

Tabell A38: lydshastighet u (m s^{-1}) som funksjon av konsentrasjon og trykk.

konsentrasjon mol kg^{-1}	trykk, bar							
	1	200	400	600	800	1000	1200	1400
0,00000	1498,92	1532,43	1565,60	1593,83	1631,88	1664,86	1697,42	1729,81
0,05045	1508,51	1542,07	1575,44	1608,68	1641,82	1674,75	1707,29	1739,31
0,07460	1513,73	1546,44	1580,37	1614,52	1648,91	1683,02	1716,71	1750,43
0,08966	1516,66	1550,14	1583,15	1615,92	1648,61	1681,02	1713,04	1744,97
0,14160	1522,79	1557,04	1590,28	1623,28	1655,94	1688,25	1720,10	1751,71
0,17017	1523,62	1558,81	1592,73	1626,28	1659,18	1691,65	1723,89	1755,52
0,21365	1521,80	1560,66	1595,04	1628,88	1665,08	1694,94	1727,33	1758,93
0,00002	$\pm 0,05$	$\pm 0,05$	$\pm 0,05$	$\pm 0,05$	$\pm 0,05$	$\pm 0,05$	$\pm 0,05$	$\pm 0,05$

Tabell A39: Partiell isentropisk kompressibilitet κ_s (bar^{-1}) som funksjon av trykk.

konsentrasjon mol kg^{-1}	trykk, bar							
	1	200	400	600	800	1000	1200	1400
0,00000	4,4474	4,2182	4,0071	3,8131	3,6321	3,4650	3,3102	3,1666
0,05045	4,3837	4,1590	3,9520	3,7608	3,5835	3,4194	3,2678	3,1279
0,07460	4,3503	4,1325	3,9248	3,7314	3,5509	3,3844	3,2309	3,0875
0,08966	4,3322	4,1118	3,9102	3,7241	3,5514	3,3917	3,2439	3,1059
0,14160	4,3071	4,0838	3,8824	3,6967	3,5255	3,3675	3,2216	3,0858
0,17017	4,2852	4,0594	3,8573	3,6716	3,5017	3,3451	3,1997	3,0656
0,21365	4,2924	4,0471	3,8435	3,6575	3,5169	3,3300	3,1849	3,0519
$\pm 0,00002$	$\pm 0,0001$	$\pm 0,0001$	$\pm 0,0001$	$\pm 0,0001$	$\pm 0,0001$	$\pm 0,0001$	$\pm 0,0001$	$\pm 0,0001$

