

تأثير اضافة هيبوكلوريت الصوديوم على تركيز المذيلات الحرج للمواد الفعالة سطحياً الأيونية السالبة والموجبة

فهد جمعة حماد^{1*}، رباح علي خليل²

1- قسم الكيمياء التطبيقية، كلية العلوم التطبيقية، جامعة سامراء، العراق

2- قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة الموصل، العراق

البحث مستل من أطروحة دكتوراه الباحث الاول



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

<https://doi.org/10.54153/sjpas.2024.v6i1.582>

الخلاصة:

تضمن البحث دراسة تأثير اضافة تراكيز مختلفة من هيبوكلوريت الصوديوم على تركيز المذيلات الحرج (CMC) critical micelles concentration لكل من صوديوم دوديسيل سلفيت (SDS) sodium dodecylsulfite وسيتايل ثلاثي ميثيل امونيوم برومايد Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB) عند درجات حرارية مختلفة. تم ايجاد قيم درجة التأين (α) وقيم (β) والتي تمثل نسبة عدد الأيونات المرافقة المرتبطة بالمذيل الى عدد الجزئيات المكونة للمذيل (m/n). وتم حساب الدوال الترموديناميكية الخاصة بالمذيلات وتشمل الأنتالبي (ΔH_m°) والطاقة الحرة (ΔG_m°) والأنتروبي (ΔS_m°) لعملية تكوين المذيلات بوجود وعدم وجود هيبوكلوريت الصوديوم. وظهرت النتائج ان هنالك تأثير ايجابي على الـ CMC حيث تنخفض قيم الـ CMC مع الزيادة في تركيز هيبوكلوريت الصوديوم لكلا النوعين من المواد الفعالة سطحياً السالبة والموجبة. وفي نفس الوقت هنالك علاقة طردية بين الـ CMC ودرجة الحرارة. وقد لوحظ هنالك نقصان في قيم درجة التأين (α) بالنسبة للـ SDS بسبب وجود هيبوكلوريت الصوديوم وبالتالي زيادة في قيم (β) (m/n) وقد تم اعزاء سببه الى النقصان الحاصل في التناثرات الكهروستاتيكية بين الرؤوس القطبية لجزئيات الـ SDS المكونة للمذيل. بينما لا يوجد تأثير ملحوظ على قيم (α) و (β) بالنسبة للـ CTAB بسبب وجود هيبوكلوريت الصوديوم وقد تم اعزاء سببه الى تأثير الأيون المشترك.

معلومات البحث:

تأريخ الاستلام: 2023/07/05

تاريخ التعديل: 2022/07/30

تأريخ القبول: 2023/08/10

تاريخ النشر: 2024/03/30

الكلمات المفتاحية:

درجة التأين، هيبوكلوريت الصوديوم، كبريتات دوديسيل الصوديوم، سيتايل ثلاثي ميثيل امونيوم برومايد، الدوال الترموديناميكية للمذيل

معلومات المؤلف

الايميل:

fahad.jumaa@uosamarra.edu.iq

المقدمة

يحظى هيبوكلوريت الصوديوم من بين جميع محاليل غسل وتعقيم لب الانسان بأهمية كبيرة من وقت اكتشافه والى يومنا هذا وذلك بسبب صفاته الفيزيائية والكيميائية [1]. ومن اهم صفاته هي كفاءته ضد انواع مختلفة من الاحياء المجهرية [2]. ويكون غير سام نسبياً ومحاليله عديمة اللون وسهولة الحصول عليه [3] وقابلية ذوبانه في الماء وسهولة الاستخدام والكلفة المنخفضة [4] فضلا عن قدرته على اذابة الانسجة الرقيقة وأزالة طبقات بقايا المواد المتراكمة على الاسنان [5].

تتكون جزئيات المواد الفعالة سطحياً من جزئين وهما مجموعة الرأس المحبة للماء ومجموعة الذيل الكارهة للماء [6]. حيث ان التعارض المتبادل بين طبيعة مجموعة الرأس ومجموعة الذيل في المواد الفعالة سطحياً هو جوهر خصائص هذه المواد والصفات الفريدة لمحاليلها ونتيجة لذلك يمكن استخدامها في مجالات عديدة [7,8] كعوامل استحلاب وعوامل رغوة وترطيب [9] وتطبيقاتها في الكيمياء التحليلية [10]. ومن أهم صفاتها قدرتها على تكوين المذيلات عند الوصول الى تركيز محدد يعرف بتركيز المذيلات الحرج ويختصر بالرمز CMC [11]. والذي يعتمد على نوع المادة الفعالة سطحياً وظروف النظام التي تتم الإذابة فيه [12]. ويعد تأثير المضافات على التجمع الذاتي لأنظمة المواد الفعالة سطحياً من أهم العوامل المؤثرة على تركيز المذيلات الحرج

لأنها ستؤثر على قوى التداخل داخل المذيلات وكذلك على قوى التداخل مع الوسط [13]. فقد تتضمن مضافات عضوية كما في دراسة تأثير اضافة أربع انواع من الامينات على تركيز المذيلات الحرج للمواد الفعالة سطحياً الايونية [14]. وكذلك اربعة مركبات عضوية (سلسيلات المثل، البنزين، التولوين والسايكلوهكسان) [7] فضلاً عن خلاص الهيدروكورتيزون [15]. أو مضافات لاعضوية حيث تم دراسة تأثير اضافة هاليدات الصوديوم على خصائص بعض المواد الفعالة سطحياً الايونية الموجبة [16]. وبصورة عامة زيادة تركيز المضافات القطبية سوف تعمل على تقليل التناثرات بين مجاميع الرأس الايونية مما يؤدي الى تكوين المذيلات عند قيم CMC أقل [17]. وهذا يبين اهمية كيمياء السطوح من خلال استخدام المواد الفعالة سطحياً أو الجسيمات النانوية في استقرارية سطوح المواد [18].

في هذا البحث تم دراسة تأثير اضافة تراكيز مختلفة من هيبوكلوريت الصوديوم على الـ CMC لكل من سيتايل ثلاثي مثيل امونيوم برومايد (CTAB) الموجب وصوديوم دوديسيل سلفيت (SDS) السالب. فضلاً عن تأثيره على درجة التآين وبيتا وعلى الدوال الثرموداينميكية. بموجب الأدبيات، لا توجد دراسة تهتم بموضوع البحث حول تأثير وجود هيبوكلوريت الصوديوم على تركيز المذيلات الحرج للمواد الفعالة سطحياً قد تم نشرها مسبقاً.

المواد وطرائق العمل

الأجهزة والمواد الكيميائية المستعملة

استخدم جهاز قياس التوصيلية (Conductivity meter) نوع (J.P.Selecta, CD-2005)، وحمام مائي مثبت للحرارة (Thermostatic Water Bath) نوع (YCW-04M) للسيطرة على درجة حرارة المحاليل أثناء قياس التوصيلية. وكانت المواد المستخدمة على درجة عالية من النقاوة بحدود (99%) سيتايل ثلاثي مثيل امونيوم برومايد (Cetyltrimethylammonium Bromide) المجهزة من شركة HIMEDIA، صوديوم دوديسيل سلفيت (Sodium Dodecyl Sulfate) المجهزة من شركة Alpha Chemika وهيبوكلوريت الصوديوم (Sodium Hypochlorate) المجهزة من شركة JAS-ANZ.

تحضير المحاليل

محلول مادة الـ CTAB

وزن (0.1823 gm) من الـ CTAB لتحضير محلول بتركيز (0.005 M) وبحجم (100 mL) من خلال اذابته في اقل كمية من الماء المقطر وبعد ذلك باستخدام قنينة حجمية (100mL) أكمل الحجم إلى العلامة بالماء المقطر.

محلول مادة الـ SDS

وزن (1.4419 gm) من الـ SDS لتحضير محلول بتركيز (0.05 M) وبحجم (100 mL) من خلال اذابته في اقل كمية من الماء المقطر وبعد ذلك باستخدام قنينة حجمية (100mL) أكمل الحجم إلى العلامة بالماء المقطر.

محلول هيبوكلوريت الصوديوم

حدد تركيز مادة هيبوكلوريت الصوديوم للعبوة الاصلية بطريقة التسحيح الابدوميتري [19]. ثم حضر محلول الأصل بتركيز (0.01 M) وحجم (100 mL) من مادة هيبوكلوريت الصوديوم باستخدام قانون التخفيف، إذ سحب حجم معين من القنينة الاصلية وأكمل الحجم إلى العلامة بالماء المقطر. ثم حضرت المحاليل التالية (5×10^{-6} , 1×10^{-5} , 5×10^{-5} , 1×10^{-4} and 5×10^{-4} M) وبحجم (500 mL) من مادة هيبوكلوريت الصوديوم باستخدام قانون التخفيف، إذ سحب حجم معين من محلول الأصل المحضر وأكمل الحجم إلى العلامة بالماء المقطر. حيث أخذ في كل مرة (40 mL) منها ووضع في خلية قياس التوصيلية عند البدء في قياس التوصيلية للنماذج التي تحتوي على مزيج من هيبوكلوريت الصوديوم والمادة الفعالة سطحياً عند درجات الحرارة المحددة (293, 298, 303 and 308 K) وأستخدم ايضاً في تحضير المحاليل الموضحة في الفقرتين اللاحقتين.

مادة الـ CTAB المذاب في محلول هيبوكلوريت الصوديوم

بعد تحضير محلول هيبوكلوريت الصوديوم بالتركيز المطلوب (5×10^{-6} , 1×10^{-5} , 5×10^{-5} , 1×10^{-4} and 5×10^{-4} M) حسب الطريقة الموضحة في الفقرة السابقة. وزن (0.1823 gm) من الـ CTAB لتحضير محلول بتركيز (0.005M) وبحجم (100 mL) من خلال اذابته في اقل كمية من محلول هيبوكلوريت الصوديوم بالتركيز المختار من التراكيز اعلاه، ثم باستخدام قنينة حجمية (100 mL) أكمل الحجم إلى العلامة بنفس المحلول المختار. وطبقت هذه الطريقة في تحضير جميع النماذج. علماً ان تحضير واستخدام جميع المحاليل يكون آنياً عند اجراء التجربة.

مادة الـ SDS المذاب في محلول هيبوكلوريت الصوديوم

بعد تحضير محلول هيبوكلوريت الصوديوم بالتركيز المطلوب (5×10^{-6} , 1×10^{-5} , 5×10^{-5} , 1×10^{-4} and 5×10^{-4} M) حسب الطريقة الموضحة في الفقرة السابقة. وزن (1.4419 gm) من الـ SDS لتحضير محلول بتركيز (0.05 M) وبحجم (100 mL) من خلال اذابته في اقل كمية من محلول هيبوكلوريت الصوديوم بالتركيز المختار من التراكيز اعلاه، ثم باستخدام قنينة حجمية (100 mL) أكمل الحجم إلى العلامة بنفس المحلول. وطبقت هذه الطريقة في تحضير جميع النماذج. علماً أن تحضير واستخدام جميع المحاليل يكون أنياً عند إجراء التجربة.

طريقة عمل قياسات التوصيلية لتحديد تركيز المذيلات الحرج بدون وجود هيبوكلوريت الصوديوم

ضبط الحمام المائي على إحدى درجات الحرارة المطلوبة للقياس (293, 298, 303 and 308 K) ويترك فترة من الزمن حتى يصل إلى درجة الحرارة المحددة، من ثم إضافة (40 mL) من ماء التوصيلية خالي من الايونات في خلية القياس المربوطة بالحمام المائي والمثبتة على هيتز ذو التحريك المغناطيسي والحاوية على محرك مغناطيسي وقطب قياس التوصيلية ويترك لفترة خمسة دقائق ليتجانس المحلول حرارياً، من ثم إضافة (0.5 mL) من محلول الـ CTAB أو الـ SDS المحضرين في الفقرتين السابقتين حسب النموذج المراد قياسه بوساطة سحاحة سعة (25 mL) إلى خلية القياس ثم يحرك حتى يتجانس المحلول وتؤخذ قيمة التوصيل النوعي من ثم إضافة (0.5 mL) مرة أخرى ثم يحرك حتى يتجانس المحلول وتؤخذ قيمة التوصيل النوعي وهكذا تكرر العملية إلى نهاية السحاحة. وتم إعادة العملية من أجل التأكد من تكرارية النتائج.

طريقة عمل قياسات التوصيلية لتحديد تركيز المذيلات الحرج بوجود هيبوكلوريت الصوديوم:

طبقت نفس طريقة العمل الموضحة في الفقرة السابقة مع الأخذ بنظر الاعتبار لأمرين: الأول أن المحلول الموجود في السحاحة هو مزيج من هيبوكلوريت الصوديوم بتركيز معين مع الـ CTAB أو مزيج من هيبوكلوريت الصوديوم بتركيز معين مع الـ SDS حسب النموذج المراد قياسه، أما الثاني فأن خلية قياس التوصيلية سوف تحتوي على (40 mL) من محلول هيبوكلوريت الصوديوم لوحده بنفس تركيزه في المزيج الموجود في السحاحة بدل من ماء التوصيلية الخالي من الايونات.

النتائج والمناقشة

تأثير وجود هيبوكلوريت الصوديوم على تركيز المذيلات الحرج للـ SDS

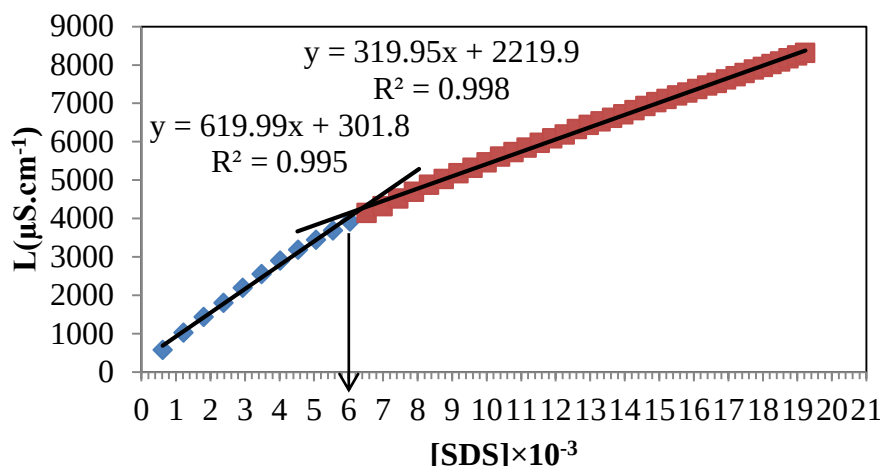
درس تأثير إضافة تراكيز مختلفة من هيبوكلوريت الصوديوم (5×10^{-6} , 1×10^{-5} , 5×10^{-5} , 1×10^{-4} and 5×10^{-4} M) على الـ CMC للـ SDS. حيث تم إيجاد الـ CMC من العلاقة بين التوصيل النوعي وتركيز الـ SDS عند تراكيز مختلفة من هيبوكلوريت الصوديوم وبدرجات حرارية مختلفة (293, 298, 303 and 308 K) والموضحة في الشكل 1. ومن خلالها تم حساب درجة التآين (α) من خلال قسمة ميل الخط المستقيم الناتج فوق الـ CMC على ميل الخط المستقيم الناتج تحت الـ CMC وكما موضح في الشكل 1. ثم تم حساب قيم (β) والتي تمثل نسبة عدد الأيونات المرافقة المرتبطة بالمذيل إلى عدد الجزيئات المكونة للمذيل (m/n) من خلال تطبيق المعادلة $\beta = (1-\alpha)$ [10,2]. بعد ذلك تم حساب الدوال الترموديناميكية الخاصة بالمذيلات وتشمل الأنثالي والحرارة الحرة والأنتروبي القياسية لتكوين المذيلات باستخدام المعادلات الآتية [20]:

$$\ln X_{CMC} = \text{intercept} - \frac{\Delta H_m^\circ}{(2 - \alpha)RT} \quad (1)$$

$$\Delta G_m^\circ = (2 - \alpha)RT \ln X_{CMC} \quad (2)$$

$$\Delta S_m^\circ = \frac{(\Delta H_m^\circ - \Delta G_m^\circ)}{T} \quad (3)$$

حيث أن T درجة الحرارة المطلقة، ($R=8.314 \text{ J/mol.K}$) ثابت الغاز و $\ln X_{CMC}$ لوغاريتم الكسر المولي لتركيز المذيلات الحرج. والجدول 1 يعرض قيم الـ CMC للـ SDS بوجود تراكيز مختلفة من هيبوكلوريت الصوديوم وعند درجات حرارية مختلفة. والجدول 2 قيم الميل الأعلى (slope_1) والأسفل (slope_2) للخط المستقيم الناتج من رسم التوصيلية مقابل تركيز الـ SDS بوجود تراكيز مختلفة من هيبوكلوريت الصوديوم وعند درجات حرارية مختلفة.



الشكل 1: العلاقة بين التوصيل النوعي والتركيز المولاري لـ SDS عند درجة حرارة (298 K).

وتبين النتائج في الجدول 1 الى ارتفاع في قيم الـ CMC لـ SDS مع زيادة درجة الحرارة عند وجود أو عدم وجود تراكيز مختلفة من هيبوكلوريت الصوديوم وقد يعزى السبب في ذلك الى ان زيادة درجة الحرارة تؤدي الى زيادة الطاقة الحركية لجزيئات الـ SDS والتي تؤدي الى صعوبة تكوين المذيلات بسبب التداخلات الجزيئية التي تؤدي الى التجمع الذاتي لينتج عنها ارتفاع في قيم الـ CMC. وكذلك تشير النتائج في الجدول 1 الى انخفاض في قيم الـ CMC مع زيادة تركيز هيبوكلوريت الصوديوم. وقد يكون السبب هو زيادة تركيز الايون المرافق (ايون الصوديوم) نتيجة اضافة هيبوكلوريت الصوديوم والذي سيتواجد بالقرب من سطح المذيلات وهذا سيعمل على خفض قوى التنافر بين مجاميع الرأس ذات الشحنة السالبة في الـ SDS مما يسهل عملية التجمع الذاتي لها لينتج عن ذلك انخفاض في قيم الـ CMC. وهذا يتوافق مع تأثير وجود (NaCl) على الـ CMC لـ SDS والـ CTAB [21]. والجدول 3 يعرض قيم درجة التأين (α) و (β) لـ SDS بوجود تراكيز مختلفة من هيبوكلوريت الصوديوم وعند درجات حرارية مختلفة.

الجدول 1: قيم الـ CMC لـ SDS بوجود تراكيز مختلفة من هيبوكلوريت الصوديوم وعند درجات حرارية مختلفة.

[NaClO]	CMC(M) × 10 ³			
	T= 293 K	T= 298 K	T= 303 K	T= 308 K
0	6.2	6.4	6.4	6.57
5 × 10 ⁻⁶	6.65	6.3	6.48	6.6
1 × 10 ⁻⁵	6.39	6.1	6.3	6.58
5 × 10 ⁻⁵	6.24	6.23	6.14	6.48
1 × 10 ⁻⁴	6.19	6.3	6.15	6.4
5 × 10 ⁻⁴	5.91	6	6	6.28

الجدول 2: قيم الميل الاعلى (slope₁) والاسفل (slope₂) للخط المستقيم الناتج من رسم التوصيلية مقابل تركيز الـ SDS بوجود تراكيز مختلفة من هيبوكلوريت الصوديوم وعند درجات حرارية مختلفة.

[NaClO]	T= 293 K		T= 298 K		T= 303 K		T= 308 K	
	slope ₁	slope ₂	slope ₁	slope ₂	slope ₁	slope ₂	slope ₁	slope ₂
0	311.84	606.34	319.95	619.99	332.34	656.8	356.49	672.15
5 × 10 ⁻⁶	301.91	585.51	311.67	620.05	323.86	619.49	338.05	662.15
1 × 10 ⁻⁵	303.63	605.57	315.12	636.88	324.72	636.19	335.68	656.98
5 × 10 ⁻⁵	306.88	608.51	317.74	623.59	329.99	658.09	338.29	654.14
1 × 10 ⁻⁴	308.89	615.12	321.39	618.36	329.2	658.65	342.51	648.71
5 × 10 ⁻⁴	311.33	632.5	319.72	636.47	330.75	654.32	340.9	654.17

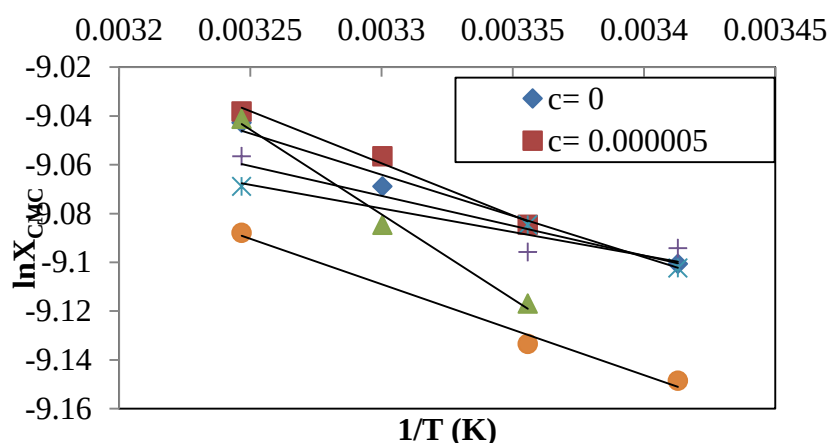
الجدول 3: قيم درجة التأين (α) و (β) لـ SDS بوجود تراكيز مختلفة من هيبوكلوريت الصوديوم وعند درجات حرارية مختلفة.

[NaClO]	T= 293 K		T= 298 K		T= 303 K		T= 308 K	
	α	β	α	β	A	β	A	B
0	0.514	0.486	0.516	0.484	0.506	0.494	0.53	0.47
5×10^{-6}	0.516	0.484	0.503	0.497	0.523	0.477	0.511	0.489
1×10^{-5}	0.501	0.499	0.495	0.505	0.51	0.49	0.511	0.489
5×10^{-5}	0.504	0.496	0.51	0.49	0.501	0.499	0.517	0.483
1×10^{-4}	0.502	0.498	0.52	0.48	0.5	0.5	0.528	0.472
5×10^{-4}	0.492	0.508	0.502	0.498	0.505	0.495	0.521	0.479

وتشير النتائج في الجدول 3 ان قيم درجة التأين (α) ترتفع قليلاً مع زيادة درجة الحرارة بوجود وعدم وجود هيبوكلوريت الصوديوم وهذا نتيجة لزيادة الطاقة الحركية والتي تعني زيادة المسافة بين المذيلات والايونات المرافقة لتمتلك الاخير حرية اكثر. وهذا يعني الانخفاض في عدد الايونات المرافقة المرتبطة في المذيلات والذي يعني زيادة قوى التنافر بين مجاميع الرأس وهذا يعطي سبباً آخر لأرتفاع قيم الـ CMC. اما زيادة تركيز هيبوكلوريت الصوديوم فإنه يسبب انخفاضاً في قيم درجة التأين (α), وذلك لأن زيادة تركيز هيبوكلوريت الصوديوم سينتج عنها زيادة في تركيز الأيون المرافق الذي سيرتبط بأعداد اكبر بسطح المذيلات ليقبل من قيم درجة التأين (α). وهذا ينعكس على قيم (β) حيث يلاحظ زيادة بسيطة في قيمها مع زيادة تركيز هيبوكلوريت الصوديوم الذي يعطي مؤشراً لزيادة عدد الايونات المرافقة المرتبطة نسبياً الى عدد جزيئات الـ SDS, بينما يلاحظ انخفاضها مع زيادة درجة الحرارة, لان زيادة درجة الحرارة تقلل من عملية الارتباط بين الايونات المرافقة وسطح المذيلات [23,22]. ومن أجل ايجاد الدوال الترموديناميكية لعملية التمثيل لـ SDS تم رسم العلاقة بين لوغارتم الكسر المولي ($\ln X_{CMC}$) مقابل مقلوب درجة الحرارة ($1/T$) وقد تم حذف نقطة واحدة عند الرسم لتحسين العلاقة الخطية وكما موضحة في الجدول 4 والشكل 2 وفي حال عدم حذف نقطة ستكون العلاقة نوعاً ما بعيدة عن الخطية. وتم حساب المتغيرات الترموديناميكية لعملية تكوين المذيلات لـ SDS بوجود تراكيز مختلفة من هيبوكلوريت الصوديوم وعند درجات حرارية مختلفة والموضحة في الجدول 5.

الجدول 4: قيم التقاطع والميل ومعامل الارتباط والخطأ القياسي لنتائج رسم $\ln X_{CMC}$ لـ SDS مقابل $1/T$ بوجود تراكيز مختلفة من هيبوكلوريت الصوديوم.

[NaClO]	intercept	Slope	R ²	R	S.E.
0	-7.9473	-338.39	0.9785	0.989192	0.006024
5×10^{-6}	-7.649	-427.39	0.9876	0.993781	0.003696
1×10^{-5}	-6.7884	-694.52	0.991	0.99549	0.005092
5×10^{-5}	-8.2654	-244.68	0.8611	0.927955	0.011737
1×10^{-4}	-8.44	-193.3	0.9566	0.978059	0.004918
5×10^{-4}	-7.8804	-372.31	0.9891	0.994535	0.004666

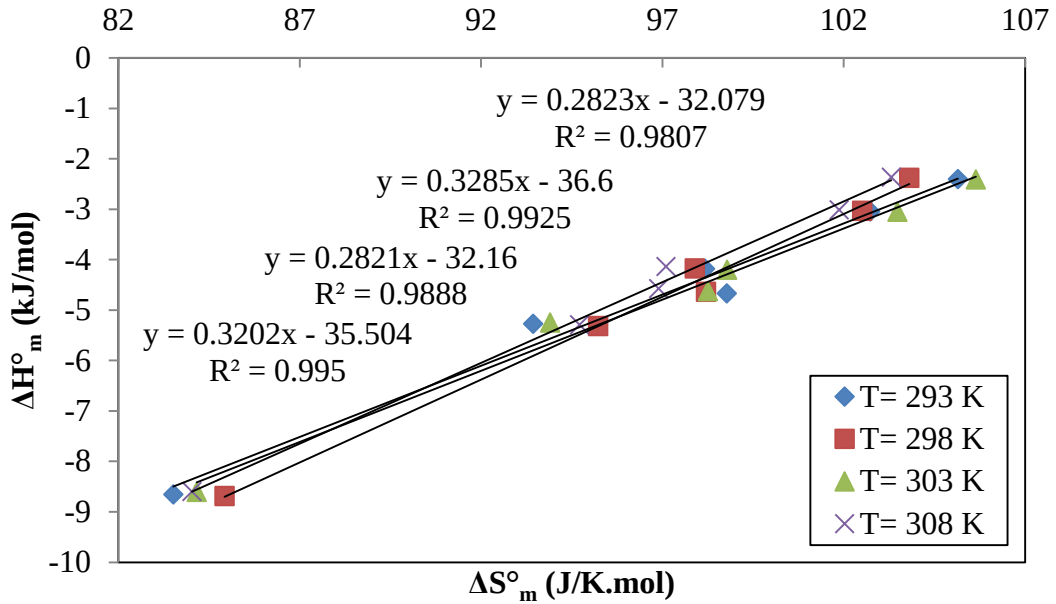


الشكل 2: العلاقة بين لوغارتم الكسر المولي لتركيز المذيلات الحرج لـ SDS مع مقلوب درجة الحرارة عند تراكيز مختلفة من هيبوكلوريت الصوديوم.

تبين النتائج في الجدول 5 ان قيم الانتالبي القياسي (ΔH_m°) ذات اشارة سالبة اي ذات طبيعة باعثة للحرارة وهذا يشير الى زيادة الترابطات بين جزيئات الـ SDS وكذلك مع الايونات المرافقة فتعمل على تحرير طاقة في حال وجود وعدم وجود هيبوكلوريت الصوديوم. في حين كانت قيم الانتروبي القياسي (ΔS_m°) ذات اشارة موجبة والتي تدل على حالة زيادة العشوائية بسبب تكوين المذيلات التي تقلل من الزيادة الحاصلة في الترابطات بين جزيئات الماء نتيجة لوجود مجموعة الذيل العضوية في الـ SDS . اضافة الى وجود هيبوكلوريت الصوديوم الذي يزيد من عدد ايونات الصوديوم المرافقة الحرة. ويلاحظ ان قيم الطاقة الحرة القياسية (ΔG_m°) هي ذات اشارة سالبة والتي تعني تلقائية عملية تكوين المذيلات وهذا بسبب منع التماس المباشر بين مجموعة الذيل الاكيليية مع جزيئات الماء [25,24,23]. ويلاحظ من الجدول 5 ان قيمة ($-T\Delta S_m^\circ$) كان لها الدور الاكبر في تلقائية عملية تكوين المذيلات بالمقارنة مع قيم الانتالبي القياسي (ΔH_m°) والموضحة في الشكل 3.

الجدول 5: القيم الترموديناميكية لعملية التمثيل للـ SDS بوجود تراكيز مختلفة من هيبوكلوريت الصوديوم وعند درجات حرارية مختلفة.

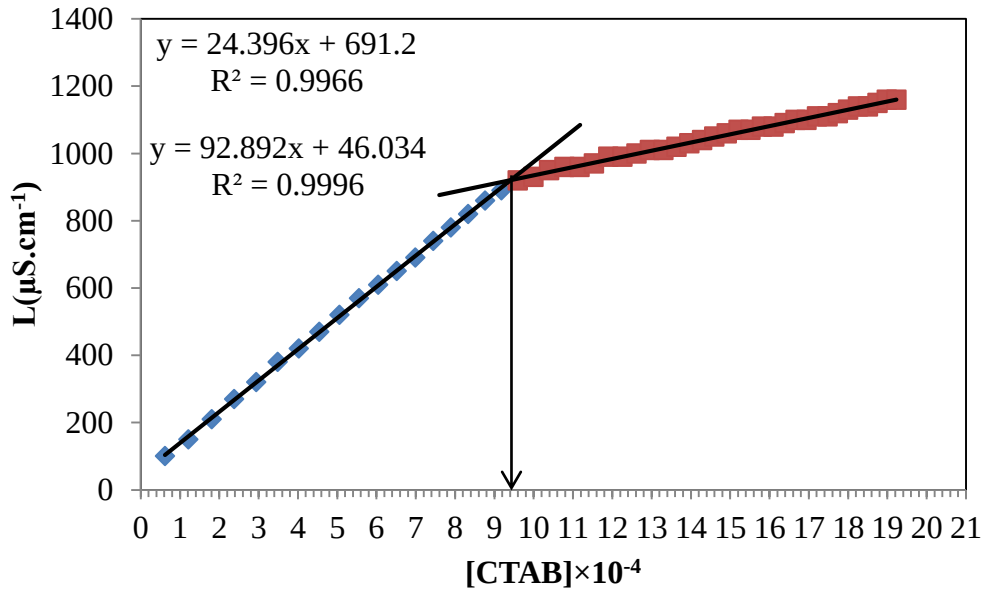
[NaClO]	T K	ΔH_m° kJ/mol	ΔG_m° kJ/mol	ΔS_m° J/K.mol	$-T\Delta S_m^\circ$ kJ/K.mol
0	293.15	-4.18067	-32.9605	98.17436	-28.7798
	298.15	-4.17505	-33.3608	97.88939	-29.1857
	303.15	-4.20318	-34.1488	98.78154	-29.9456
	308.15	-4.13566	-34.0557	97.09569	-29.92
5×10^{-6}	293.15	-5.27313	-32.6627	93.43204	-27.3896
	298.15	-5.31932	-33.7114	95.22766	-28.3921
	303.15	-5.24825	-33.714	93.89985	-28.4657
	308.15	-5.29089	-34.4785	94.71881	-29.1876
1×10^{-5}	293.15	-8.65558	-33.1386	83.51692	-24.483
	298.15	-8.69023	-34.0119	84.92944	-25.3217
	303.15	-8.60362	-34.1165	84.15931	-25.5129
	308.15	-8.59784	-34.4901	84.02476	-25.8922
5×10^{-5}	293.15	-3.04327	-33.1589	102.731	-30.1156
	298.15	-3.03106	-33.5951	102.5122	-30.564
	303.15	-3.04937	-34.4198	103.4814	-31.3704
	308.15	-3.01682	-34.4093	101.8739	-31.3925
1×10^{-4}	293.15	-2.40743	-33.2326	105.1514	-30.8251
	298.15	-2.3785	-33.3286	103.8072	-30.9501
	303.15	-2.41064	-34.4366	105.6439	-32.0259
	308.15	-2.36565	-34.2009	103.3109	-31.8352
5×10^{-4}	293.15	-4.66784	-33.6245	98.77775	-28.9567
	298.15	-4.63689	-33.9152	98.19977	-29.2783
	303.15	-4.6276	-34.4149	98.25911	-29.7872
	308.15	-4.57807	-34.4353	96.89176	-29.8572



الشكل 3: العلاقة بين الانتروبي القياسية والأنثاليبي القياسية للـ SDS بوجود تراكيز مختلفة من هيبوكلوريت الصوديوم عند درجات حرارية ثابتة.

تأثير وجود هيبوكلوريت الصوديوم على تركيز المذيلات الحرج للـ CTAB

بعد دراسة تأثير وجود هيبوكلوريت الصوديوم على الـ CMC للـ SDS في البند السابق تم دراسة تأثير وجود تراكيز مختلفة من هيبوكلوريت الصوديوم على الـ CMC للـ CTAB. يبين الشكل 4 العلاقة بين التوصيل النوعي وتركيز الـ CTAB عند درجة حرارة (298 K) لوحده. والجدول 6 يعرض قيم الـ CMC للـ CTAB بوجود تراكيز مختلفة من هيبوكلوريت الصوديوم وعند درجات حرارية مختلفة والجدول 7 يعرض قيم الميل الاعلى (slope1) والاسفل (slope2) للخط المستقيم الناتج من رسم التوصيلية مقابل تركيز الـ CTAB بوجود تراكيز مختلفة من هيبوكلوريت الصوديوم وعند درجات حرارية مختلفة.



الشكل 4: العلاقة بين التوصيل النوعي والتركيز المولاري للـ CTAB عند درجة حرارة (298 K).

الجدول 6: قيم الـ CMC للـ CTAB بوجود تراكيز مختلفة من هيبوكلوريت الصوديوم وعند درجات حرارية مختلفة.

[NaClO]	CMC(M)×10 ⁴			
	T= 293 K	T= 298 K	T= 303 K	T= 308 K
0	9.33	9.47	9.7	10.34
5×10 ⁻⁶	9.19	9.35	9.43	9.93
1×10 ⁻⁵	9.19	9.2	9.63	10.04
5×10 ⁻⁵	8.91	9.22	9.4	9.98
1×10 ⁻⁴	8.88	9.22	9.6	9.4
5×10 ⁻⁴	8.6	8.96	9.19	9.47

وتظهر النتائج في الجدول 6 ان قيم الـ CMC للـ CTAB تزداد مع زيادة درجة الحرارة في حال وجود وعدم وجود تراكيز مختلفة من هيبوكلوريت الصوديوم وقد يكون السبب هو زيادة الطاقة الحركية لجزيئات الـ CTAB والتي تعمل على زيادة صعوبة تكوين المذيلات, بينما تنخفض قيم الـ CMC للـ CTAB مع زيادة تركيز هيبوكلوريت الصوديوم وقد ينسب السبب في ذلك الى زيادة تركيز أيون الهيبوكلوريت السالب (OCl^-) الذي يعمل على خفض قوى التنافر بين مجاميع الرأس للموجبة للـ CTAB لينتج عن ذلك انخفاض في الـ CMC وبما ان الـ CTAB يمتلك مجموعة ذيل اطول من الـ SDS اي يمتلك قيم CMC اقل. بمعنى اخر ان التأثير الكاره للماء سيكون له دور اقوى, ولذلك يلاحظ تأثير وجود هيبوكلوريت الصوديوم على قيم الـ CMC للـ CTAB اكبر [23]. والجدول 8 يعرض قيم درجة التأين (α) و (β) للـ CTAB بوجود تراكيز مختلفة من هيبوكلوريت الصوديوم وعند درجات حرارية مختلفة.

الجدول 7: قيم الميل الاعلى ($slope_1$) والاسفل ($slope_2$) للخط المستقيم الناتج من رسم التوصيلية مقابل تركيز الـ CTAB بوجود تراكيز مختلفة من هيبوكلوريت الصوديوم وعند درجات حرارية مختلفة.

[NaClO]	T= 293 K		T= 298 K		T= 303 K		T= 308 K	
	$slope_1$	$slope_2$	$slope_1$	$slope_2$	$slope_1$	$slope_2$	$slope_1$	$slope_2$
0	22.981	89.948	24.396	92.892	25.726	95.669	28.577	95.615
5×10 ⁻⁶	23.682	91.459	24.811	95.336	27.064	96.67	28.362	97.184
1×10 ⁻⁵	23.468	92.705	25.29	94.678	25.624	95.183	28.07	96.446
5×10 ⁻⁵	24.925	92.849	24.826	95.479	26.846	95.712	27.176	96.054
1×10 ⁻⁴	25.27	90.472	24.48	91.94	25.579	93.163	28.961	102.52
5×10 ⁻⁴	23.146	91.194	91.746	91.746	25.255	93.368	23.611	95.346

الجدول 8: قيم درجة التأين (α) و (β) للـ CTAB بوجود تراكيز مختلفة من هيبوكلوريت الصوديوم وعند درجات حرارية مختلفة.

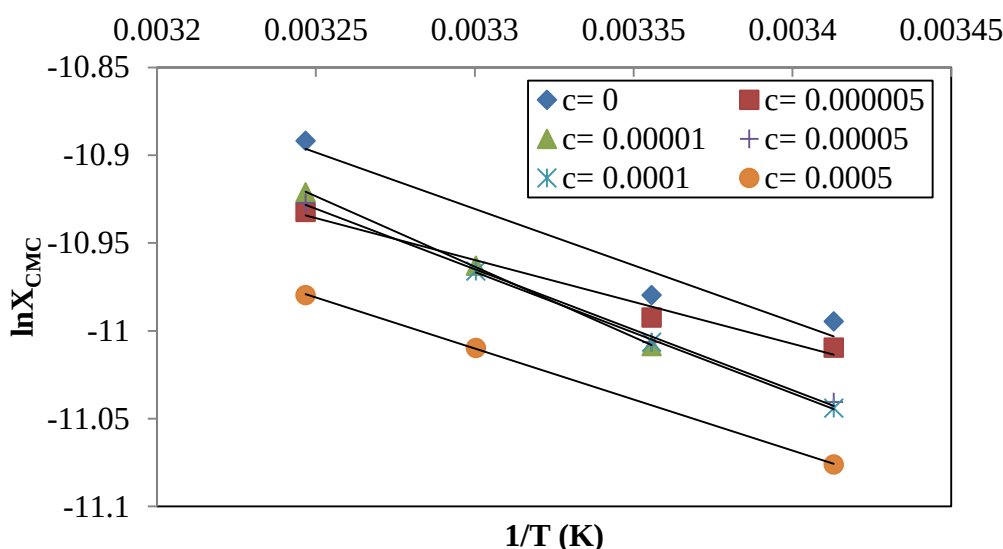
[NaClO]	T= 293 K		T= 298 K		T= 303 K		T= 308 K	
	α	β	α	β	α	β	A	β
0	0.255	0.745	0.263	0.737	0.269	0.731	0.299	0.701
5×10 ⁻⁶	0.259	0.741	0.26	0.74	0.28	0.72	0.292	0.708
1×10 ⁻⁵	0.253	0.747	0.267	0.733	0.269	0.731	0.291	0.709
5×10 ⁻⁵	0.268	0.732	0.26	0.74	0.28	0.72	0.283	0.717
1×10 ⁻⁴	0.279	0.721	0.266	0.734	0.275	0.725	0.282	0.718
5×10 ⁻⁴	0.254	0.746	0.259	0.741	0.27	0.73	0.248	0.752

وتظهر النتائج في الجدول 8 ان قيم درجة التأين (α) بشكل عام لا تتأثر بصورة ملحوظة بسبب وجود هيبوكلوريت الصوديوم بالمقارنة مع الـ SDS وقد يكون السبب في ذلك انه في حالة الـ SDS سيظهر تأثير الايون المشترك (أيون الصوديوم) والذي يعمل على خفض قوى التنافر بين مجاميع الرأس السالبة, أما في حالة الـ CTAB فإن الـ CTAB يمتلك مجموعة ذيل اطول من الـ SDS اي يمتلك قيم CMC اقل. بمعنى اخر ان التأثير الكاره للماء سيكون له دور اقوى فيصبح تأثير وجود هيبوكلوريت

الصوديوم محدود على درجة التأين (α). وهذا ينعكس على قيم (β) اي لا تتأثر نسبة عدد الأيونات المرافقة المرتبطة بالمذيل الى عدد الجزيئات المكونة للمذيل m/n [22]. ومن أجل ايجاد الدوال الترموديناميكية لعملية التمثيل للـ CTAB تم رسم العلاقة بين لوغارتم الكسر المولي ($\ln X_{CMC}$) مقابل مقلوب درجة الحرارة ($1/T$) وقد تم حذف نقطة واحدة عند الرسم لتحسين العلاقة الخطية وكما موضحة في الجدول 9 والشكل 5 وفي حال عدم حذف نقطة ستكون العلاقة نوعاً ما بعيدة عن الخطية.

الجدول 9: قيم التقاطع والميل ومعامل الارتباط والخطأ القياسي لنتائج رسم $\ln X_{CMC}$ للـ CTAB مقابل $1/T$ بوجود تراكيز مختلفة من هيبوكلوريت الصوديوم.

[NaClO]	intercept	Slope	R ²	r	S.E.
0	-8.8081	-643.16	0.9559	0.977701	0.016488
5×10^{-6}	-9.3846	-477.3	0.9827	0.991312	0.007571
1×10^{-5}	-8.3166	-802.06	0.9997	0.99985	0.001039
5×10^{-5}	-8.6939	-688.17	0.9977	0.998849	0.003914
1×10^{-4}	-8.6831	-691.92	0.9991	0.99955	0.001683
5×10^{-4}	-9.0922	-581.19	0.9999	0.99995	0.000839

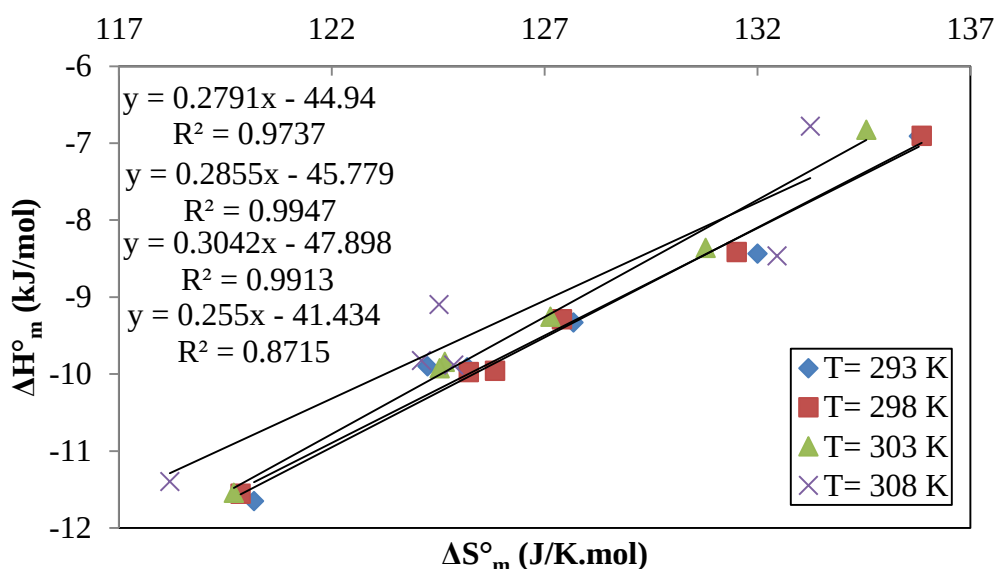


الشكل 5: العلاقة بين لوغارتم الكسر المولي لتراكيز المذيلات الحرج للـ CTAB مع مقلوب درجة الحرارة عند تراكيز مختلفة من هيبوكلوريت الصوديوم.

وتم حساب المتغيرات الترموديناميكية لعملية تكوين المذيلات للـ CTAB بوجود تراكيز مختلفة من هيبوكلوريت الصوديوم وعند درجات حرارية مختلفة والموضحة في الجدول 10. ويلاحظ من الجدول 10 ان قيم الانثالبي القياسي (ΔH_m°) ذات اشارة سالبة اي ذات طبيعة باعثة للحرارة وكانت قيم الانتروبي القياسي (ΔS_m°) ذات اشارة موجبة والتي تدل على حالة زيادة العشوائية بسبب تكوين المذيلات وان قيم الطاقة الحرة القياسية (ΔG_m°) هي ذات اشارة سالبة والتي تعني تلقائية عملية تكوين المذيلات وقد يعزى ذلك الى نفس السبب المذكور في البند السابق [26,24,23]. ويلاحظ من الجدول 10 ان قيمة ($-T\Delta S_m^\circ$) كان لها الدور الاكبر في تلقائية عملية تكوين المذيلات بالمقارنة مع قيم الانثالبي القياسية (ΔH_m°) والموضحة في الشكل 6.

الجدول 10: القيم الترموديناميكية لعملية التمثيل للـ CTAB بوجود تراكيز مختلفة من هيبوكلوريت الصوديوم وعند درجات حرارية مختلفة.

[NaClO]	T K	ΔH_m° kJ/mol	ΔG_m° kJ/mol	ΔS_m° J/K.mol	$-T\Delta S_m^\circ$ kJ/K.mol
0	293.15	-9.33092	-46.7596	127.6777	-37.4287
	298.15	-9.28814	-47.275	127.4086	-37.9869
	303.15	-9.25606	-47.7971	127.1352	-38.541
	308.15	-9.09564	-47.465	124.5151	-38.3693
5×10^{-6}	293.15	-6.90876	-46.7166	135.7934	-39.8078
	298.15	-6.90479	-47.4117	135.8607	-40.5069
	303.15	-6.82543	-47.6157	134.5549	-40.7903
	308.15	-6.77781	-47.8373	133.2452	-41.0595
1×10^{-5}	293.15	-11.6496	-46.8776	120.1707	-35.228
	298.15	-11.5562	-47.2904	119.8531	-35.7342
	303.15	-11.5429	-47.8287	119.6959	-36.2858
	308.15	-11.3962	-47.8171	118.1922	-36.4209
5×10^{-5}	293.15	-9.90954	-46.6057	125.1788	-36.6962
	298.15	-9.95531	-47.4721	125.8318	-37.5167
	303.15	-9.84089	-47.6295	124.6533	-37.7887
	308.15	-9.82372	-48.0673	124.107	-38.2436
1×10^{-4}	293.15	-9.90026	-46.3239	124.2491	-36.4236
	298.15	-9.97505	-47.3084	125.2166	-37.3333
	303.15	-9.92327	-47.6765	124.5364	-37.7532
	308.15	-9.88301	-48.3588	124.8607	-38.4758
5×10^{-4}	293.15	-8.4367	-47.1332	132.0023	-38.6965
	298.15	-8.41254	-47.6228	131.5119	-39.2103
	303.15	-8.35938	-48.005	130.7789	-39.6456
	308.15	-8.46569	-49.2826	132.458	-40.8169



الشكل 6: العلاقة بين الانتروبي القياسية والأنثالي القياسية للـ CTAB بوجود تراكيز مختلفة من هيبوكلوريت الصوديوم عند درجات حرارية ثابتة.

لوحظ بان قيم الـ CMC للـ SDS والـ CTAB تقل مع زيادة تركيز هيبوكلوريت الصوديوم وكانت العلاقة طردية بين زيادة درجة الحرارة والـ CMC بوجود وعدم وجود هيبوكلوريت الصوديوم. وان قيم درجة التأين (α) وقيم (β) في حالة الـ SDS تنخفض مع زيادة تركيز هيبوكلوريت الصوديوم نتيجة لوجود تأثير الايون المشترك (أيون الصوديوم) والذي يعمل على خفض قوى التنافر بين مجاميع الرأس السالبة، أما في حالة الـ CTAB فإن التأثير طفيف لان الـ CTAB يمتلك مجموعة ذيل اطول من الـ SDS اي يمتلك قيم CMC اقل. بمعنى اخر ان التأثير الكاره للماء سيكون له دور اقوى فيصبح تأثير وجود هيبوكلوريت الصوديوم محدود على درجة التأين (α) وقيم (β) اي لا تتأثر نسبة عدد الأيونات المرافقة المرتبطة بالمذيل الى عدد الجزيئات المكونة للمذيل m/n . فضلا على ذلك ان وجود هيبوكلوريت الصوديوم لم يؤثر اشارات الدوال الترموديناميكية (الانثالبي) حيث لم تتغير من الاشارة السالبة الى الاشارة الموجبة كما تم ملاحظته في الدراستين السابقتين بسبب التأثير الكاره للماء (Hydrophobic effect) مقارنة بمادة هيبوكلوريت الصوديوم غير العضوية.

References

1. Braitt, G. R., de Almeida Rodrigues, E., da Silveira Bueno, C. E. & Braitt, A. H. (2013). Evaluation of active chlorine releasing of sodium hypochlorite during seven days, stored at different temperatures. *RSBO Revista Sul-Brasileira de Odontologia*, 10(2), 143-148.
2. Costa, B. M. B., da Silva, M. K. P., Maia, S. M. A. S., de Melo Júnior, P. M. R., de Oliveira, N. G., Castro, L. F. E. & Ribeiro Filho, J. M. A. (2021). Evaluation of pH stability, concentration and antimicrobial activity in commercial brands of sodium hypochlorite solution. *Research, Society and Development*, 10(3), e54910313658-e54910313658.
3. Ramanauskaite, E., Machiulskiene, V., Eliezer-Shatz, M. & Sculean, A. (2020). Sodium hypochlorite as an adjunct to nonsurgical treatment of periodontitis: A systematic review. *Oral health & preventive dentistry*, 18(1), 881-887.
4. Gonzaga, F. B. & Cordeiro, L. R. (2014). Precise determination of hypochlorite in commercial bleaches with established traceability using automatic potentiometric titration. *Accreditation and Quality Assurance*, 19, 283-287.
5. Mohammadi, Z., Shalavi, S., Moeintaghavi, A. & Jafarzadeh, H. (2017). A review over benefits and drawbacks of combining sodium hypochlorite with other endodontic materials. *The open dentistry journal*, 11, 661-669.
6. Chen, W., & Schechter, D. S. (2021). Surfactant selection for enhanced oil recovery based on surfactant molecular structure in unconventional liquid reservoirs. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 196, 107702.
7. Khalil, R. A. & Hashim, A. M. (2011). The role of organic additives in changing the sign of standard enthalpy of micellization, *Physical Chemistry An Indian Journal*, 6(3), 105-112.
8. Khalil, R. A. & Zarari, A. A. (2015). Theoretical investigations for the behavior of hydrotropes in aqueous solution, *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*, 2(4), 42-52.
9. Zhang, X., Li, F. & Zhao, X. (2022). Treatment of surfactants with concentrations below critical micelle concentration by ultrafiltration: A mini-review, *Water Cycle*, 3, 50-55.
10. Khalil, R. A. & Hussain, S. A. (2010). Surfactant enhanced reaction between benzocaine and p-dimethylaminobenzaldehyde: kinetic study and its analytical application, *The Arabian Journal for Science and Engineering*, 35 (2A), 55-66.
11. Wu, S., Liang, F., Hu, D., Li, H., Yang, W. & Zhu, Q. (2020). Determining the critical micelle concentration of surfactants by a simple and fast titration method. *Analytical chemistry*, 92(6), 4259-4265.

12. Salem, J. K., El-Nahhal, I. M. & Salama, S. F. (2019). Determination of the critical micelle concentration by absorbance and fluorescence techniques using fluorescein probe. *Chemical Physics Letters*, 730, 445-450.
13. Rub, M. A. (2020). Effect of additives on the aggregation phenomena of amphiphilic drug and hydrotrope mixtures. *Journal of Molecular Liquids*, 298, 112049.
14. Jiang, B. Y., Du, J., Cheng, S. Q., Wang, Q. & Zeng, X. C. (2003). Effects of amine additives on critical micelle concentration of ionic surfactants. *Journal of dispersion science and technology*, 24(6), 755-760.
15. Khalil, R. A. & Hassan, M.Q. (2010). Exploration for micelles driving force from determination of critical micelle concentration of ionic surfactants in presence of hydrocortisone acetate, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 31, 1195-1201.
16. Kumar, B., Tikariha, D. & Ghosh, K. K. (2012). Effects of electrolytes on micellar and surface properties of some monomeric surfactants. *Journal of dispersion science and technology*, 33(2), 265-271.
17. Khimani, M. & Vora, S. (2011). Effect of inorganic additives on a conventional anionic–nonionic mixed surfactants system in aqueous solution. *Journal of Surfactants and Detergents*, 14(4), 545-554.
18. Husain, A. A., Alwan, L. H. & Ahmed, A. A. (2022). Effect of prepared carbon nanotube as photo stabilizer of poly (vinyl chloride), *Samarra Journal of Pure and Applied Science*, 4(1), 12-20.
19. Machado, C. M. L., Braitt, A. H., Braitt, G. R., Rodrigues, E. A. & da Silveira Bueno, C. E. (2014). Analysis of active chlorine releasing and pH of sodium hypochlorite solutions used in Endodontics. *RSBO Revista Sul-Brasileira de Odontologia*, 11(3), 252-259.
20. Hoque, M. A., Rahman, M. M., Alam, M. M., Mahbub, S., Khan, M. A., Kumar, D. & Wabaidur, S. M. (2021). Interaction of cephalixin monohydrate with surfactants in aqueous and sodium chloride solution at variable temperatures: conductivity and spectroscopic measurements. *Journal of Molecular Liquids*, 326, 115337.
21. Hoque, M. A., Mahbub, S., Hossain, M. D., Khan, M. A., Khan, J. M., Malik, A., Ahmed, A. & Ahmed, M. Z. (2021). Influence of NaCl and temperature on the interaction between cephradine monohydrate and surfactants: Conductivity and UV-visible measurements, *Journal of Molecular Liquids*, 328, 115418.
22. Khalil, R. A. (2006). A new approach to micellization parameters using iterative mathematical method, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 286, 51-56.
23. Ghimire, Y., Amatya, S., Shah, S. K. & Bhattarai, A. (2020). Thermodynamic properties and contact angles of CTAB and SDS in acetone–water mixtures at different temperatures, *SN Applied Sciences*, 2, 1-19.
24. El-Dossoki, F. I., Gomaa, E. A. & Hamza, O. K. (2019). Solvation thermodynamic parameters for alkyl benzyl dimethyl ammonium chloride and cetyl trimethyl ammonium chloride surfactants in water and alcoholic-water solvents, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 64(10), 4482-4492.
25. El-Dossoki, F. I., Gomaa, E. A. & Hamza, O. K. (2019). Solvation thermodynamic parameters for sodium dodecyl sulfate (SDS) and sodium lauryl ether sulfate (SLES) surfactants in aqueous and alcoholic-aqueous solvents, *SN Applied Sciences*, 1, 1-17.
26. Akbas, H. & Kartal, C. (2006). Conductometric studies of hexadecyltrimethylammonium bromide in aqueous solutions of ethanol and ethylene glycol, 68(2), 125-130.

The effect of adding sodium hypochlorite on the critical micelles concentrations for anionic and cationic surfactants

Fahad Jumaah Hammad^{1*}, Rabah Ali Khalil²

1- Department of Applied Chemistry, College of Applied Science, University of Samarra, Iraq

2- Department of Chemistry, College of Science, University of Mosul, Iraq

Article Information

Received: 05/07/2023

Revised: 30/07/2023

Accepted: 10/08/2023

Published: 30/03/2024

Keywords:

degree of ionization, sodium hypochlorite, sodium dodecyl sulfate, cetyltrimethylammonium bromide, thermodynamics of micellization.

Corresponding Author

E-mail:

Abstract

The present paper included studying the effect of adding different concentrations of sodium hypochlorite on the critical micelle concentration (CMC) for each of the sodium dodecylsulfite (SDS) and Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB) at different temperatures. The values of ionization degree (α) and (β) were found, which represent the ratio of the number of counter ions associated with the micelles to the number of molecules which form the micelles (m/n). The thermodynamics functions of micellization, including standard enthalpy (ΔH_m°), free energy (ΔG_m°), and entropy (ΔS_m°) for the micelle formation process were estimated in the absence and presence of sodium hypochlorite. The results showed there is a positive effect on CMC for both types of surfactants due to presence of sodium hypochlorite as the CMC decreased with increasing the concentration of the additive. At the same time, there is a direct relationship between CMC and the temperature. It was observed that there was a decrease in the ionization degree (α) values for SDS due to the presence of sodium hypochlorite, and thus an increase in the (β) (m/n) values, which was attributed to the decrease in the electrostatic repulsions between the polar heads of the SDS molecules. While there is no significant effect on the values of (α) and (β) for CTAB due to the presence of sodium hypochlorite which may be due to the common ion effect.