Površinski aktivni tvari

Mikelić, Ana

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:274967

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

ANA MIKELIĆ
Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

Kemijski odsjek
Prirodoslovno-matematički fakultet
Sveučilište u Zagrebu

POVRŠINSKI AKTIVNE TVARI

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za Fizikalnu kemiju

Mentor rada: izv. prof. dr. sc. Tajana Preočanin

Zagreb, 2016.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:	1. srpnja 2016.
Datum predaje korigirane verzije Završnog rada:	10. rujna 2016.
Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:	15. rujna 2016.

Mentor rada: izv. prof. dr. sc. Tajana Preočanin Potpis:

Sadržaj

§ Sažetak 4
§ 1. Uvod 5
§ 2. Općenito o površinski aktivnim tvarima 6
2.1. Podjela površinski aktivnih tvari 6
2.2. Primjena površinski aktivnih tvari 8
2.2.1. Primjena u kemijskoj industriji 8
2.2.2. Primjena u biološkim sustavima 9
§ 3. Samoorganizacija molekula površinski aktivnih tvari 10
3.1. Vodene otopine površinski aktivnih tvari 10
3.2. Micelizacija 11
3.3. Kritična micelizacijska koncentracija 11
3.4. Krafftova temperatura 14
3.5. Agregacijski broj 15
3.6. Svojstva otopina površinski aktivnih tvari 16
3.6.1. Površinska napetost 17
3.6.2. Raspršenje svjetlosti 18
3.6.3. Molarna provodnost 18
3.6.4. Osmotski tlak 19
3.7. Struktura micela 19
3.8. Termodinamika stvaranja micela 21
3.8.1. Gibbsova energija i kemijski potencijal 21
3.8.2. Entalpija i entropija micelizacije 26
§ 4. Literaturna vrela 29

§ Sažetak

Površinski aktivne tvari ili surfaktanti su spojevi koji smanjuju površinsku napetost adsorpcijom na međupovršine te stvaraju strukture koloidnih dimenzija u otopini, što je posljedica njihove amfipatske prirode. Surfaktanti se mogu podijeliti na više načina: s obzirom na primjenu, s obzirom na fizikalna svojstva te s obzirom na kemijsku strukturu. Imaju veoma raznoliku primjenu kako u industriji tako i u svakodnevnom životu.

Najviše istraživane su vodene otopine površinski aktivnih tvaru, a od oblika koji mogu nastati u otopini, nabolje su proučene micele. Otopine površinski akrivnih tvari u kojima dolazi do stvaranja micela mogu se okarakterizirati trima veličinama: kritičnom micelizacijskom koncentracijom (CMC), Krafftovom temperaturom (T_K) i agregacijskim brojem (*N*). Iznad kritične micelizacijske koncentracije dolazi do nagle promjene brojnih fizikalno-kemijskih svojstvava poput površinske napetosti, molarne provodnosti otopine itd. Te promjene ukazuju na to da su u otopini ispod odn. iznad CMC prisutne različite vrste. Ispod kritične micelizacijske koncentracije prisutni su samo monomeri površinski aktivne tvari, dok su iznad te koncentracije prisutne micele građene od *N* monomera, a nalaze se u ravnoteži sa slobodnim monomerima.

Struktura micela koje nastaju u razrjeđenim vodenim otopinama sastoji se od dva osnovna dijela: od nepolarnog sloja kojeg čine ugljikovodični dijelovi molekula površinski aktivnih tvari, te od polarnog sloja u kojem su prisutne i molekule vode. Nadalje, u slučaju ionskih micela postoji i treći sloj koji se sastoji od vezanih protuiona, budući da ionske micele sadrže nabijene skupine u polarnom sloju.

Pri opisu micelizacije koriste se dva termodinamička modela: agregacijski model i model separacije faza. Promjena Gibbsove energije za proces micelizacije ($\Delta_{mic}G^\circ$), kao ni izrazi za ostale termodinamičke veličine, ne ovise o modelu na temelju kojeg su izvedeni. Vrijednosti za entalpiju ($\Delta_{mic}H^\circ$) i entropiju ($\Delta_{mic}S^\circ$) micelizacije ukazuju na dominantan doprinos entropije spontanosti procesa agregacije, što se naziva hidrofobnim efektom.

§ 1. Uvod

Površinski aktivne tvari ili surfaktanti (engl. *surface active agents,* SAA) su molekule koje imaju veliku tendenciju ka nakupljanju (adsorpciji) na međupovršine (npr. zrak-voda, ulje-voda, voda-čvrsta tvar, ulje-čvrsta tvar itd.), ili ka stvaranju koloidnih nakupina u otopini već pri niskim koncentracijama čime smanjuju površinsku napetost pa su po tome i dobile ime. Posebna svojstva ovih tvari na kojima se temelji i njihova primjena, posljedica su njihove strukture.

Promatra li se kemijska struktura površinski aktivnih tvari, svaka se molekula sastoji od dva dijela: liofobnog dijela koji će biti slabo privučen od strane molekula koje ga okružuju (npr. molekula otapala), te liofilnog dijela kojeg snažno privlače okolne molekule. Iako se površinska aktivnost može razmatrati unutar svakog sustava koji se sastoji od barem jedne kondenzirane faze, u praksi su najznačajnije vodene otopine površinski aktivnih tvari. U tom se slučaju dio molekule kojeg slabo privlači voda naziva hidrofobnim, dok se hidrofilan dio snažno povezuje s molekulama vode preko dipol-dipol ili ion-dipol interakcija. Ovakve se molekule, koje se sastoje od dva dijela od kojih svaki ima afinitet prema drugoj fazi, nazivaju amfipatskim molekulama.



Slika 1. Shematski prikaz molekule površinski aktivne tvari

Molekule površinski aktivnih tvari se najčešće sastoje od linearnog ili razgranatog ugljikovodičnog lanca, tzv. *hidrofobnog repa* i neke polarne ili ionske skupine, tzv. *hidrofilne glave.* (Slika 1.)[1,2]

§ 2. Općenito o površinski aktivnim tvarima

2.1. Podjela površinski aktivnih tvari

Ne postoji jedinstvena klasifikacija površinski aktivnih tvari već više različitih podjela.[2]

1. Podjela s obzirom na primjenu: emulgatori, tvari za pjenjenje, tvari za vlažnjenje, tvari za dispergiranje, i sl.

   Nedostatak ove podjele je taj da ne govori puno o kemijskom sastavu površinski aktivnih tvari niti upućuje na druge moguće primjene materijala.

2. Podjela s obzirom na fizikalna svojstva poput topljivosti u polarnim odn. nepolarnim otapalima, stabilnosti pri ekstremnim uvjetima itd.

3. Podjela temeljena na kemijskoj strukturi. Primjerice podjela s obzirom na skupinu koja povezuje hidrofoban i hidrofilan dio: ta dva dijela molekule mogu biti povezana preko atoma kao npr. kisika, dušika, itd., ali i pomoću većih skupina poput amidne i sl.

4. Podjela s obzirom na cjelokupnu kemijsku strukturu molekule. Najjednostavnija „strukturna podjela“ podrazumijeva onu u kojoj se konkretne molekule najprije dijele prema vrsti hidrofilnog dijela:

   1. Anionske površinski aktivne tvari, u koje spadaju one površinski aktivne tvari koje sadrže neku negativno nabijenu hidrofilnu skupinu, primjerice karboksilnu skupinu ($R\text{-}COO^-$), sulfonatnu ($R\text{-}SO_3^-$), sulfatnu ($R\text{-}OSO_3^-$) itd.
   2. Kationske površinski aktivne tvari, čija je hidrofilna skupina pozitivno nabijena, kao što su npr. kvaterne amonijeve soli koje sadrže R_4N^+ kation.
   3. Neionske površinski aktivne tvari, koje sadrže nenabijenu, ali veoma polarnu hidrofilnu skupinu. U ovu skupinu spadaju polioksoetileni ($-OCH_2CH_2O-$), šećeri i slične skupine.
   4. *„Zwitterionske“* površinski aktivne tvari, kod kojih se na glavnom lancu molekule nalaze i pozitivno i negativno nabijene skupine. Primjer *„zwitterionskih“* površinski aktivnih tvari su sulfobetani ($RN^+(CH_3)_2CH_2CH_2SO_3^-$).

Ova se podjela smatra najkorisnijom jer se na temelju nje kemijska struktura jednostavno može povezati s površinskom aktivnošću, a prema tome se jednostavno mogu razviti i općenita pravila o povezanosti strukture i svojstava površinski aktivnih tvari.

U navedenim primjerima R označava hidrofoban dio molekule. Unutar svake skupine navedene „strukturne podjele“, spojevi se mogu dodatno podijeliti u različite podgrupe s obzirom na prirodu hidrofobnog lanca.

Primjeri nekih molekula koje čine površinski aktivne tvari dani su u Tablici 1.

Tablica 1. Najčešće korištene površinski aktivne tvari

Vrsta	Površinski aktivna tvar	Kemijska formula
Anionske SAA	Natrijev oktisulfat	$C_8H_{17}OSO_3Na$
	Natrijev decilsulfat	$C_{10}H_{21}OSO_3Na$
	Natrijev dodecilsulfat (SDS)	$C_{12}H_{25}OSO_3Na$
	Natrijev dodekanoat	$C_{12}H_{25}CO_2Na$
Kationske SAA	Dodeciltrimetilamonijev bromid	$C_{12}H_{25}N(Me)_3Br$
	Heksadeciltrimetilamonijev bromid (CTAB)	$C_{16}H_{32}N(Me)_3Br$
	Didecildimetilamonijev bromid (DDAB)	$(C_{12}H_{25})_2N(Me)_2Br$
	Diheksadecildimetilamonijev acetat (DHDAA)	$(C_{16}H_{33})_2N(Me)_2CH_3CO_2$
Zwitterionske SAA	Dimiristoil-lecitin (DMPC)	$C_{36}H_{72}NO_8P$
	Dipalmitoil-lecitin (DPPC)	$C_{40}H_{80}NO_8P$
	Distearoil-lecitin (DSPC)	$C_{44}H_{88}NO_8P$
	dodekandimetilpropansultain	$C_{12}H_{25}N(CH_3)_2(CH_2)_3SO_3$
Neionske SAA	Deciletilen glikol	$C_{10}H_{21}(OCH_2CH_2)_8OH$
	Dodeciletilen glikol	$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_6OH$
	Dodecildimetilamin oksid	$C^{12}H^{23}(Me)_2NO$
	β-D-decilglukozid	$C_{10}H_{21}C_6O_6H_{11}$

2.2. Primjena površinski aktivnih tvari

Na tržištu je dostupan velik broj površinski aktivnih tvari.[1] Glavna područja primjene dana su u Tablici 2.

Tablica 2. Primjena površinski aktivnih tvari

Svakodnevna primjena	Kemijska industrija
Detergenti	Industrija plastike
Proizvodi za pranje suđa	Boje, lakovi
Proizvodi za čišćenje	Celuloza i papir
Osobni proizvodi	Obrada kože
Industrijska primjena	Foto industrija
Hrana	Obrada metala
Farmaceutska industrija	Galvanotehnika
Zaštita biljaka	Naljepnice
Agrikultura	Materijali za izradu cesta i zgrada
Tekstilna industrija	Protupožarna sredstva

Na temelju navedenih primjera vidi se važnost površinski aktivnih tvari u različitim industrijskim granama kao i u svakodnevnom životu.

2.2.1. Primjena u kemijskoj industriji

Posebna svojstva micelarnih sustava iskorištena su u različitim industrijskim procesima kako bi se olakšala njihova izvedba. Jedan od slučajeva kada se primijenjuju površinski aktivne tvaru jesu reakcije u kojima sudjeluju reaktanti koji se međusobno ne miješaju. Izvedbom reakcije u micelarnoj otopini ona se može ubrzati što se onda naziva *micelarnom katalizom* (engl. *micellar catalysis).* U većini slučajeva u kojima se primijenjuje micelarna kataliza, jedan od reaktanata je veoma polaran, dok drugi nije uopće polaran i slabo je topljiv u vodi pa je teško pronaći odgovarajuće otapalo za izvedbu reakcije. Reakcija se zato izvodi u micelarnoj otopini gdje se nepolaran reaktant može otopiti u miceli, dok se polaran otapa u vodenom

okruženju. Ta dva reaktanta dolaze u dodir jedan s drugim na površini micele gdje onda dolazi do kemijske reakcije.[3, 4]

2.2.2. Primjena u biološkim sustavima

Druga važna primjena površinski aktivnih tvari jest u izradi tableta, granula, suspenzija, emulzija, i sl. pogodnih za primjenu, što se koristi u farmaceutskoj industriji, agrikulturi, kozmetici, itd. Osim ključne uloge u oblikovanju primijenjivog proizvoda i održavanju trajnosti, površinski aktivne tvari utječu i na biološku efikasnost lijeka ili pesticida. Mnogi slabo topljivi lijekovi i pesticidi se „prevode“ u topljiv oblik pomoću površinski aktivnih tvari što povećava njihovu efikasnost.

Bitna je također i kontrola otpuštanja biološki aktivnog spoja sadržanog u lijeku odn. pesticidu. To se postiže stvaranjem „barijere“ između tog spoja i okoline, a proces se obično naziva *mikroenkapsulacija* (engl. *microencapsulation*). Primjerice, kada se topljivi biološki aktivan spoj mikroenkapsulira s netopljivim materijalom, otpuštanje aktivnog spoja u vodeno okruženje kontrolira mogućnost difuzije i otapanja. Postoje različite vrste kapsula, a najčešće se koriste polimerni materijali.

Površinski aktivne tvari se koriste i u izradi posebnih lijekova i pesticida koji se dopremaju do ciljnog mjesta u organizmu i tek onda aktiviraju. Princip ciljnog dopremanja lijeka odn. pesticida sastoji se u tome da se biološki aktivna tvar ugradi u materijal koji specifično interagira s ciljnim tkivom. Primjer je uporaba liposoma kao sustava za ciljno dopremanje lijeka. Liposomi su vodeni odjeljci okruženi lipidnim dvoslojem. Pripremaju se suspendiranjem prikladnog lipida u vodenom mediju uz prisutnost biološki aktivne tvari, nakon čega se suspenzija sonificira, čime se dobiju zatvoreni mjehurići (vezikule) u kojima su zarobljene biološki aktivne molekule. Nažalost, vezikule su veoma osjetljive na prisutnost različitih komponenta seruma i površinski aktivnih tvari, što u mnogim slučajevima ograničava njihovu primjenu. Stoga, liposomi predstavljaju potencijalne sustave za ciljnu dopremu lijeka, ali je potrebno provesti još puno istraživanja kako bi se razumijela njihova stabilnost i specifičnost.[1,5]

U novije je vrijeme od posebnog interesa mogućnost upotrebe površinski aktivnih tvari za oponašanje bioloških struktura kao što su primjerice enzimi i biološke membrane.[6]

§ 3. Samoorganizacija molekula površinski aktivnih tvari

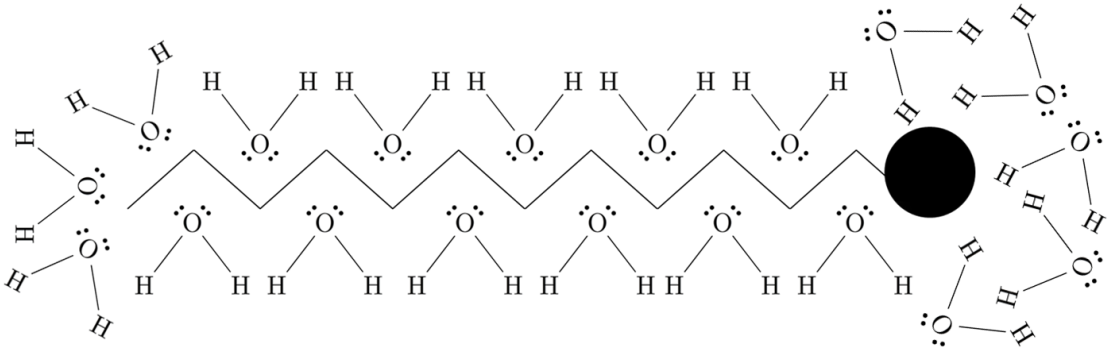
3.1. Vodene otopine površinski aktivnih tvari

Kada bi se molekule površinski aktivnog materijala u vodi nalazile u obliku monomera, došlo bi do smanjenja ukupne entropije sustava jer se molekule vode pravilno raspoređuju oko hidrofobnog dijela molekule površinski aktivne tvari (Slika 2). Otpuštanjem strukturiranih molekula vode koje okružuju molekulu surfaktanta, ukupna se entropija povećava, a to se može postići na dva načina:

1. Spontanom adsorpcijom molekula surfaktanata na međupovršine
2. Spontanim povezivanjem molekula u različite mikrostrukture, odn. samoorganizacijom, najčešće stvaranjem micela

U oba se slučaja smanjuje broj pravilno raspoređenih molekula vode oko molekula hidrofobnog dijela monomera površinski aktivne tvari što rezultira povećanjem entropije.

Zbog toga dolazi do spontante adsorpcije molekula surfaktanata na međupovršinama kao i do samoorganizacije, najčešće stvaranjem micela jer je na međupovršini i u miceli molekula površinsk aktivne tvari okružena s manje molekula vode.



Slika 2. Shematski prikaz molekule površinski aktivne tvari u vodi. Hidrofoban rep je „hidratiziran“ strukturom nalik ledu, dok je hidrofilna glava hidratizirana na uobičajen način.[1,2]

3.2. Micelizacija

Unatoč tome što su provedena brojna istraživanja s ciljem razumijevanja agregacije površinski aktivnih tvari, nije se uspio pronaći niti jedan model ili teorija koji bi istovremeno objasnio sve rezultate dobivene u eksperimentima s različitim površinski aktivnim tvarima. Stoga se principi samoorganizacije najčešće opisuju na primjeru najjednostavnijeg i najbolje proučenog tipy strukture koja nastaje, a to su micele. Proces nastanka micela naziva se *micelizacija.* Micele se međusobno razlikuju po obliku i veličini. Postoji nekoliko osnovnih strukturnih značajki primijenjivih na sve micele, hidrofilne glave su uvijek okrenute prema van, a hidrofobni repovi se nalaze u unutrašnjosti micele. Ostali oblici samoorganizacije su stvaranje tekućih kristala i dvosloja. Neovisno o obliku samoorganizacije, molekule površinski aktivnih tvari nisu povezane kemijskim vezama, pa se stoga veličina i oblik agregata mijenjaju ovisno o vanjskim uvijetima poput temperature, pH, ionske jakosti itd.[2,3]

Različitie površinski aktivnih tvari, koje se u vodenim otopinama povezuju u micele, imaju i različite vrijednosti triju karakterističnih veličina:

1. Kritične micelizacijske koncentracije (CMC)
2. Krafftove temperature (T_K)
3. Agregacijskog broja (N)

3.3. Kritična micelizacijska koncentracija

Nađeno je da pri nekoj, točno određenoj koncentraciji dolazi do značajne promjene u svojstvima otopina površinski aktivnih tvari i ta je koncentracija nazvana kritičnom micelizacijskom koncentracijom *(engl. critical micelle concentration,* CMC*)*. Kritična micelizacijska koncentracija je koncentracija molekula (odn. iona) površinski aktivnih tvari iznad koje se monomeri spontano povezuju u micele. Drugim riječima, ispod CMC su u otopini i na granicama faza prisutni samo monomeri površinski aktivne tvari. Povećanjem koncentracije iznad CMC nastaju micele koje se nalaze u ravnoteži s preostalim slobodnim monomerima.

Postojanje CMC rezultat je dvaju kompeticijskih faktora. S jedne strane, nastajanje micela potaknuto je prijenosom ugljikovodičnog lanca iz vode u hidrofobnu unutrašnjost micele, dok s druge strane, odbijanje između hidrofilnih glava zbog njihova međusobnog približavaja destabilizira ovaj sustav. Iz toga proizlaze još neke značajne karakteristike ovakvih sustava: broj molekula monomera koje se povezuju u micelu točno je određen za svaku površinski aktivnu tvar pri danim uvjetima i naziva se *agregacijskim brojem N*. Prilikom nastanka micela, broj monomer u sastavu jedne micele povećava se dok se ne dostigne agregacijski broj. Zbog toga su sve micele prisutne u otopini jedne površinski aktivne tvari približno jednake veličine, a maksimalan radijus kuglaste micele određen je duljinom ugljikovodičnog lanca.[3]

Kritična micelizacijska koncentracija postiže se dodatkom relativno male količine površinski aktivne tvari, kao što se može vidjeti na temelju eksperimentalno određenih vrijednosti CMC danih u Tablici 3.

Tablica 3. Vrijednosti kritičnih micelizacijskih koncentracija, c_{CMC} i agregacijskog broja, *N* nekih ionskih površinski aktivnih tvari u čistoj vodi i u vodenim otopinama NaCl različitih koncentracija, $c(\mathrm{NaCl})$ (Ref. 7)

Surfaktant	$c(\mathrm{NaCl})/\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}$	$c_{\mathrm{CMC}}\ /\ \mathrm{mmol\ dm^{-3}}$	*N*
Natrijev dodecil sulfat	0	8,1	60
	0,02	3,82	94
	0,10	1,39	112
	0,20	0,83	118
	0,40	0,52	126
Dodecilamin hidroklorid	0	13,1	56
	0,157	10,4	93
	0,237	9,25	101
	0,460	7,23	142
Decil trimetil amonijev bromid	0	68,0	36
	0,013	63,4	38

Dodecil trimetil amonijev bromid	0	15,3	50
	0,013	10,7	56
Tetradecil trimetil amonijev bromid	0	3,02	75
	0,013	1,80	96

Na temelju podataka danih u Tablici 3. moguće je iznijeti neke opće zaključke o agregacijskom broju ionskih micela pri kritičnoj micelizacijskoj koncentraciji.

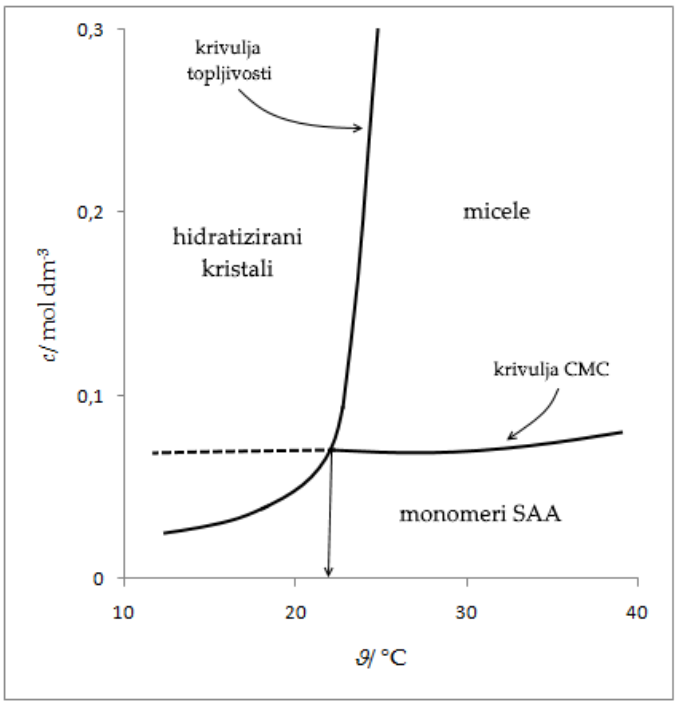
1. Usporede li se otopine jednakih ionskih jakosti, agregacijski broj se povećava što je ugljikovodični lanac dulji.
2. Agregacijski broj natrijeva dodecil sulfata povećava se s dodatkom jakog elektrolita NaCl.
3. Faktori koji povećavaju agregacijski broj, smanjuju CMC.

Dodatna istraživanja su pokazala da se agregacijski broj neionskih površinski aktivnih tvari smanjuje s povećanjem duljine polioksoetilenskog lanca.[6]

Ovi rezultati upućuju na to da faktori koji povećavaju hidrofobni karakter površinski aktivnih tvari (dulji ugljikovodični lanac odn. kraći polioksoetilenski lanac) povećavaju i tendenciju molekula surfaktanata ka agregaciji.

3.4. Krafftova temperatura

Budući da su iznad CMC monomeri površinski aktivnih tvari pretežito povezani u micele, topljivost tih tvari ne ovisi samo o topljivosti monomera, već i o „topljivosti“ nastalih micela. Zato ne postoji jednostavna linearna ovisnot topljivosti o temperaturi (Slika 4).



Slika 4. Shematski prikaz krivulje topljivosti tipične ionske površinski aktivne tvari. Iznad T_K topljivost se naglo povećava, što upućuje na bolju topljivost površinski aktivnih tvari u otopinama u kojima postoji mogućnost nastanka micela. [3]

Kao što se može vidjeti na Slici 4., pri određenoj temperaturi topljivost površinski aktivne tvari postaje jedanka CMC. Ta je temperatura poznata i kao Krafftova temperatura ili Krafftova točka, a uobičajena oznaka je T_K. Iznad Krafftove temperature površinski aktivne tvari mogu stvarati micele, dok ispod T_K pri većim koncentracijama kristaliziraju iz otopine u obliku hidratiziranih kristala.[3]

3.5. Agregacijski broj

Različite površinski aktivne tvari stvaraju micele s različitim brojem monomera, tzv. *agregacijskim brojem N.* Uobičajeni agregacijski brojevi većine površinski aktivnih tvari su između 50 i 100, a konkretne vrijednosti za neke površinski aktivne tvari dane su u Tablici 3.[2]

Tablica 4. Agregacijski brojevi reprezentativnih površinski aktivnih tvari u vodi

Površinski aktivna tvar	ϑ/ °C	*N*
$C_{10}H_{21}SO_3^-Na^+$	30	40
$C_{12}H_{25}SO_3^-Na^+$	40	54
$(C_{12}H_{25}SO_3^-)_2Mg^{2+}$	60	107
$C_{12}H_{25}SO_4^-Na^+$	23	71
$C_{14}H_{29}SO_3^-Na^+$	60	80
$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3^+Br^-$	23	50
$C_8H_{17}O(CH_2CH_2)_6OH$	30	41
$C_{10}H_{21}O(CH_2CH_2)_6OH$	35	260
$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2)_6OH$	15	140
$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2)_6OH$	25	400
$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2)_6OH$	35	1400
$C_{14}H_{29}O(CH_2CH_2)_6OH$	35	7500

N – agregacijski broj

Iako svojstva micela ovise o brojnim unutarnjim (struktura hidrofobnog lanca, vrsta polarne skupine) i vanjskim (temperatura, tlak, pH, ionska jakost) uvijetima, za sve otopine površinski aktivnih tvari u principu vrijede sljedeća opažanja:

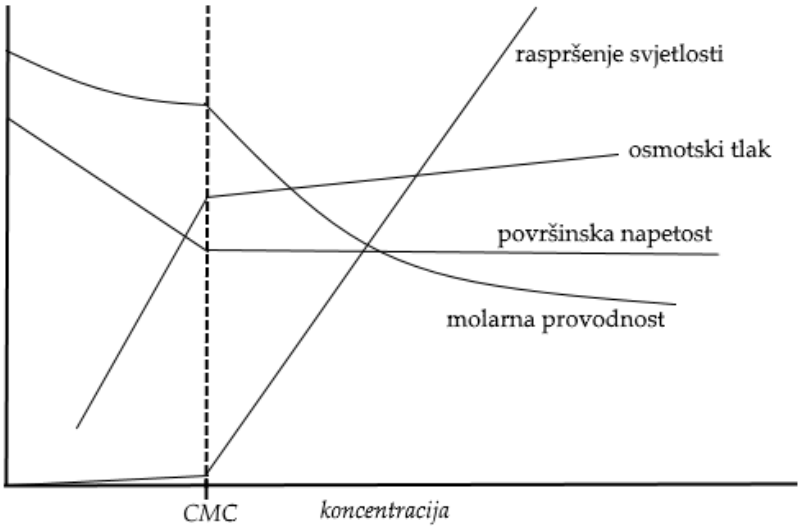
1. Što je hidrofobni lanac dulji, to će agregacijski broj micele u vodenoj otopini biti veći.
2. Površinski aktivne tavri s „hidrofobnijim“ polarnim glavama također imaju veći agregacijski broj. U slučaju ionskih micela, smanjenje hidrofilnosti može biti

primjerice uzrokovano jačim vezanjem protuiona ili povećanjem ionske jakosti otopine.

3. Promijene u temperaturi različito utječu na ionske i neionske površinski aktivne tvari. Pri visokim temperaturama agregacijski broj ionskih micela je nešto manji, dok je agregacijski broj neionskih micela značajno veći.
4. Dodatak malih količina organskih tvari koje nisu površinski aktivne i ne miješaju se s vodom, uzrokuje prividno povećanje micele, iako se zapravo broj monomera u miceli vjerojatno ne povećava nego je to posljedica procesa okruživanja micele molekulama organskog otapala (engl. *solubilization.)*
5. Dodatkom organskih tavri koje se miješaju s vodom, poput alkohola, u principu smanjuje agregacijski broj, što može biti posljedica smanjenja topljivosti površinski aktivne tvari u takvoj otopini i/ili nastanka miješanih micela.

3.6. Svojstva otopina površinski aktivnih tvari

Ispod kritične micelizacijske koncentracije otopine površinski aktivnih tvari ponašaju se poput jakih elektrolita, dok iznad kritične micelizacijske koncentracije dolazi do nagle promjene u mjerenim svojstvima otopina površinski aktivnih tvari, što upućuje na značajnu razliku između otopljenih vrsta prisutnih ispod odn. iznad te koncentracije. Upravo mjerenja različitih fizikalnih svojstava (molarna provodnost, površinska napetost, raspršenje svjetlosti, osmotski tlak itd.) služe kao dokaz stvaranja micela u otopinama površinski aktivnih tvari iznad CMC. Također, te se metode koriste za određivanje same vrijednosti CMC i agregacijskog broja *N*.[3]



Slika 5. Shematski prikaz nekih svojstava (raspršenje svjetlosti, τ, površinska napetost, η i molarna provodnost, Λ, osmotski tlak, Π) u ovisnosti o koncentraciji površinski aktivne tvari. Treba uočiti značajnu promjenu pri kritičnoj micelizacijskoj koncentraciji (CMC).[6]

3.6.1. Površinska napetost

Površinska napetost je sila po jediničnoj duljini presjeka površine, odn. sila koju bi trebalo primijeniti duž površine tekućine na jedinicu duljine, da bismo ju povećali za jedinicu površine, a javlja se na površini tekućine kao posljedica neuravnoteženih međumolekulskih sila.[8]

Zbog jakih vodikovih veza, voda ima veliku površinsku napetost. Dodatkom surfaktanata, površinska napetost se naglo smanjuje jer se monomeri počinju adsorbirati na površinu. Površinska napetost se nastavlja smanjivati s povećanjem koncentracije otopine surfaktanta dok se ne dostigne CMC.

Iznad CMC površinska napetost ostaje gotovo konstantna budući da se koncentracija monomera u otopini gotovo ne mijenja odnosno, sav višak monomera povezuju se u micele.

3.6.2. Raspršenje svjetlosti

Do raspršenja svjetlosti na česticama dolazi ukoliko je veličina čestica u sustavu usporediva s valnim duljinama vidljivog dijela spektra.[9] Micele spadaju u čestice koloidnih dimenzija, veličine između 10 Å i 1 μm [6], čime zadovoljavaju gore naveden uvjet, dok su primjerice molekule slobodnih monomera površinski aktivnih tvari premale da bi na njima došlo do raspršenja svjetlosti.

Turbidimetrijska mjerenja (mjerenja zamućenja) očekivano pokazuju da ispod kritične micelizacijske koncentracije ne dolazi do raspršenja elektromagnetskog zračenja kao što se može vidjeti na Slici 5. Propuštena svjetlost prolazi kroz otopinu površinski aktivne tvari budući da su ispod CMC prisutne samo molekule monomera.

Pri koncentracijama većim od kritične micelizacijske koncentracije dolazi do pojave raspršenja zračenja, što upućuje na prisutnost čestica koloidnih dimenzija. S povećanjem ukupne koncentracije površinski aktivne tvari povećava se i broj micela u otopini, a time i zamućenje.

3.6.3. Molarna provodnost

Kritična micelizacijska koncentracija može se odrediti konduktometrijski određivanjem molarne provodnosti koja je obrnuto proporcionalna koncentraciji iona prisutnih u otopini.[9]

Ispod CMC u otopini ionskih površinski aktivnih tvari nalaze se slobodni nabijeni monomeri i protuioni te se otopina ponaša poput otopine jakog elektrolita. U skladu s time, molarna provodnost površinski aktivne tvari ispod CMC može se opisati Kohlrauschovim zakonom koji predviđa da molarna provodnost jakog elektrolita linearno opada s drugim korijenom njegove koncentracije što se može uočiti na Slici 5.

Iznad kritične micelizacijke koncentracije, monomeri se povezuju u micelle, koje su puno veće i sporije se kreću od monomera, a njihov ukupni naboj nije jednak zbroju naboja molekula od kojih su građene jer se dio protuiona veže za micele. Zbog toga je molarna provodnost micela puno manja u odnosu na molarnu provodnost monomera površinski aktivnih tvari.

U otopini surfaktanata iznad kritične micelizacijske koncentracije glavni doprinos molarnoj provodnosti dolazi, dakle, od slobodnih molekula monomera koje su u ravnoteži s

micelama. Budući da je ta koncentracija monomera iznad CMC stalna, očekuje se da će i molarna provodnost biti stalna, no uslijed elektrostatskih interakcija i činjenice da i micele doprinose električnoj provodnosti, provodnost nastavlja opadati.

3.6.4. Osmotski tlak

Osmotski tlak, Π, je tlak potreban da se očuva osmotska ravnoteža između otopine i čistog otapala odvojenih polupropusnom membranom, propusnom samo za molekule otapala. Sustav se nalazi u ravnoteži kada su kemijski potencijali otapala u otopini i čistog otapala jednaki.[8]

Budući da za idealne razrijeđene otopine vrijedi $\Pi = cRT$, može se aproksimirati da je u otopinama površinski aktivnih tvari nagib funkcije $\Pi(c)$, prikazane na Slici 5, obrnuto proporcionalan molarnoj masi surfaktanta. Smanjenje nagiba pravca pri CMC ukazuje na povećanje prosječne molarne mase prisutnih otopljenih tvari što potvrđuje udruživanje monomera površinski aktivnih tvari u veće strukture, micele.

3.7. Struktura micela

U nevodenim sredinama i u koncentriranim vodenim otopinama ne dolazi do stvaranja jednostavnih micela, već nastaju složenije strukture. Struktura micele ovisit će i o tome radi li se o ionskim ili neionskim površinski aktivnim tvarima. Ograničimo li se na razrijeđene vodene otopine površinski aktivnih tvari, micele koje nastaju imaju nekoliko zajedničkih karakteristika:[6]

1. Središnji dio micele najvećim dijelom zauzimaju ugljikovodični lanaci
2. U slučaju ionskih micela tzv. *ugljikovodična jezgra* je okružena slojem koji po svojstvima nalikuje koncentriranoj otopini elektrolita. Ovaj sloj se naziva Sternovim slojem i sastoji se od polarnih glava monomera površinski aktivnih tvari i vezanih protuiona. U ovom je području prisutna i voda, u obliku slobodnih molekula, ali i vezana za pojedine ione.
3. U tipičnim neionskim micelama, ljuska koja okružuje središnju ugljikovodičnu jezgru predstavlja koncentriranu vodenu otopinu polioksoetilena. U ovom je

području također prisutna voda koja snažno hidratizira atome kisika, a lanci su maksimalno savinuti – onoliko koliko to dopušta njihova duljina i hidratacija.

4. Također, kod ionskih micela, izvan Sternova sloja nalaze se slobodni protuioni koji se gibaju u otopini. Na ove ione djeluju dvije sile: elektrostatsko privlačenje koje ih pomiče prema miceli i termalno gibanje koje ih dispergira. Rezultat djelovanja ovih sila je difuzni sloj iona oko micele.

U realnom sustavu strukturu micele ne predstvaljaju dva odn. tri statična i dobro definirana sloja, već se micele nalaze u stanju dinamičke ravnoteže, prvenstveno zbog stalnog povezivanja i otpuštanja monomera, ali i zbog jednostavne rotacije oko C-C veza u ugljikovodičnim lancima. Zato se prostor koji ti lanci zauzimaju stalno mijenja, a time se i polarne glave mogu naći dublje u ugljikovodičnoj jezgri ili se pak mogu više probiti u ljusku koja okružuje jezgru micele. Osim toga, u slučaju ionskih micela stalno dolazi do vezanja i otpuštanja protuiona i molekula vode što površinu micele čini relativno turbulentnom na molekularnoj razini. Jasno odjeljivanje područja dodatno otežava nesigurnost oko količine vode koja ulazi u jezgru. Struktura koja bolje opisuje realnu sliku dobije se uzme li se da se jezgra micele zapravo sastoji od dva dijela: unutrašnje jezgre koja je uglavnom bez prisutnosti vode i hidratizirane ljuske između unutrašnje jezgre i polarnih glava.

Iako se najčešće kao oblik micele uzima kugla, većina istraživanja ukazuje na to da zapravo kuglaste micele nisu pravilo nego iznimka. S obzirom na „geometrijske zahtjeve“, elipsoidne, poput-diska (engl. *disc-shaped*), i štapičaste (engl. *rodlike*) strukture su učestaliji oblici.[2]

3.8. Termodinamika stvaranja micela

3.8.1. Gibbsova energija i kemijski potencijal

Općenito su prihvaćena dva modela na temelju kojih se može razmatrati termodinamika procesa nastanka micela; to su agregacijski model i model separacije faza.

1. Model separacije faza

Model razmatra stvaranje micela kao razdvajanje faza, a CMC u tom slučaju predstavlja koncentraciju zasićene otopine monomera površinski aktivne tvari dok micele čine odvojenu pseudofazu. Također, model podrazumijeva da je puno više agregata s velikim agregacijskim brojem nego onih s malim. Ipak, agregati s velikim agregacijskim brojem ne dominiraju i nad monomerima već se s njima nalaze u ravnoteži. To se može prikazati jednadžbom (1):

$$\mathrm{S(aq)} \rightleftarrows \mathrm{S(mic)} \tag{1}$$

gdje S(aq) predstavlja monomer površinski aktivne tvari u vodenoj otopini, a S(mic) monomer u „micelarnom“ okruženju.

U ravnoteži su kemijski potencijali površinski aktivne tvari u miceli, $\mu(\mathrm{S, mic})$ i površinski aktivne tvari u vodenoj otopini, $\mu(\mathrm{S, aq})$ jednaki:

$$\mu(\mathrm{S, mic}) = \mu(\mathrm{S, aq}) \tag{2}$$

Općenito se kemijski potencijal *i*-te vrste može izraziti kao:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \tag{3}$$

gdje je μ_i° standardni kemijski potencijal *i*-te vrste, a a_i njezin aktivitet.

Nadalje, relativni aktivitet a_i tekućine u smjese može se zapisati kao umnožak molarnog udjela tvari x_i i koeficijenta aktiviteta γ_i:

$$a_i = x_i \gamma_i \tag{4}$$

Relativni aktivitet otopljene tvari u otopini jednak je umnošku koeficijenta aktiviteta *γ* otopljene tvari *i* množinske koncentracije c_i podijeljene sa standardnm koncentracijom *c*°:

$$a_i = \gamma_i \frac{c_i}{c^\circ} \tag{5}$$

Uvrštavanjem jednadžbi (4) i (5) u jednadžbu (3) dobiva se izraz za kemijski potencijal površinski aktivne tvari u vodenoj otopini:

$$\mu(\mathrm{S,\,aq}) = \mu^\circ(\mathrm{S,\,aq}) + RT\ln\frac{[\mathrm{S,\,aq}]}{c^\circ} + RT\ln\gamma(\mathrm{S,\,aq}) \tag{6}$$

gdje je $\mu^\circ(\mathrm{S,\,aq})$ standardni kemijski potencijal otopljene površinski aktivne tvari u otopini, koji se odnosi na solvatirani monomer u beskonačno razrjeđenoj otopini[10], odn. u tom slučaju vrijedi da su $\gamma(\mathrm{S,\,aq}) = 1$ i $x(\mathrm{S,\,aq}) = 1$ pa je $\mu(\mathrm{S,\,aq}) = \mu^\circ(\mathrm{S,\,aq})$. Kada je koeficijent aktiviteta otopljene površinski aktivne tvari $\gamma(\mathrm{S,\,aq}) = 1$ znači da se površinski aktivna tvar ponaša idealano, odn. da nema interakcije s drugim vrstama prisutnim u otopini, kao ni među istim vrstama. Dok uvjet $x(\mathrm{S,\,aq}) = 1$ ukazuje na to da su u vodenoj otopini prisutne samo molekule površinski aktivne tvari. Slučaj kada su $\gamma(\mathrm{S,\,aq})$ i $x(\mathrm{S,\,aq})$ jednaki jedan odgovara standardnom stanju otopine površinski aktivne tvari. Primjenom jednadžbi (3), (4) i (5) može se izraziti i kemijski potencijal površinski aktivne tvari u miceli:

$$\mu(\mathrm{S,\,mic}) = \mu^\circ(\mathrm{S,\,mic}) + RT\ln x(\mathrm{S,\,mic}) + RT\ln\gamma(\mathrm{S,\,mic}) \tag{7}$$

Kako su u miceli $\gamma(\mathrm{S,\,mic}) = 1$ i $x(\mathrm{S,\,mic}) = 1$ slijedi da da je kemisjki potencijal površinski aktivne tvari u miceli jednak standardnom kemijskom $\mu^\circ(\mathrm{S,\,mic})$:[10]

$$\mu(\mathrm{S,\,mic}) = \mu^\circ(\mathrm{S,\,mic}) \tag{8}$$

Uvrste li se jednadžbe (6) i (8) u uvijet za faznu ravnotežu (2), dobiva se:

$$\mu^\circ(\mathrm{S,\,aq}) + RT\ln\frac{[\mathrm{S,\,aq}]}{c^\circ} + RT\ln\gamma(\mathrm{S,\,aq}) = \mu^\circ(\mathrm{S,\,mic}) \tag{9}$$

Uz pretpostavku da se sustav ponaša idealno, što nije gruba aproksimacija budući da se radi o neionskim površinski aktivnim tvarima pri relativno niskim koncentracijama, koeficijent aktiviteta $\gamma(\mathrm{S,\,aq})$ u jednadžbi (9) jednak je jedan pa je $\ln\gamma(\mathrm{S,\,aq}) = 0$.

Nadalje, čim započne agregacija monomera, koncentracija površinski aktivne tvari u vodi ostaje približno konstantna i jednaka CMC: $[\mathrm{S,\,aq}] = c_{\mathrm{CMC}}$.

Uvrštavanjem ovih aproksimacija u jednadžbu (9) dobiva se:

$$\mu^{\circ}\left(\mathrm{S,\,mic}\right)-\mu^{\circ}\left(\mathrm{S,\,aq}\right)=RT\ln\frac{c_{\mathrm{CMC}}}{c^{\circ}} \tag{10}$$

pri tome vrijedi da je $\mu^{\circ}\left(\mathrm{S,\,mic}\right)-\mu^{\circ}\left(\mathrm{S,\,aq}\right)=\Delta_{\mathrm{mic}}G^{\circ}$ budući da $\Delta_{\mathrm{mic}}G^{\circ}$ opisuje upravo prijenos jednog mola neionske površinski aktivne tvari iz otopine u micelarno okruženje:

$$\Delta_{\mathrm{mic}}G^{\circ}=RT\ln\frac{c_{\mathrm{CMC}}}{c^{\circ}} \tag{11}$$

Model separacije faza dobro opisuje opaženu snažnu kooperativnost, jer jednom kada započne agregacija sve je više pogodno dodavanje novih monomera, dok se ne postigne karakterističan agregacijski broj. S druge strane, na temelju ovog modela ne može se objasniti zašto agregacijski broj micela nije beskonačan, budući da bi to teoretski bilo najpogodnije. Nadalje, model predviđa oštru promjenu u fizikalno-kemijskim svojstvima oko CMC, ali ne može tu promjenu objasniti.[6]

2. Agregacijski model

Ovaj model uzima u obzir da broj monomera koji čine micelu nije beskonačan nego da je jednak agregacijskom broju *N*. Micela s tim agregacijskim brojem u ravnoteži je s monomerima:

$$N\mathrm{S(aq)}\rightleftarrows\mathrm{S}_{N}\left(\mathrm{aq}\right) \tag{12}$$

Kao i kod separacijskog modela, i ovdje se uzima u obzir kooperativnost procesa nastanka micela. Osim toga, na temelju jednadžbe može se vidjeti da za veće agregacijske brojeve ponašanje sustava dobro opisuje proces razdvajanja faza. Najveći nedostatak agregacijskog modela je u tome što se razmatra samo slučaj kada sve nastale micele imaju jednak agregacijski broj, dok u realnom sustavu nastaju micele različitih veličina.

Nastajanje neionskih micela opisano kemijskom jednadžbom (12) može se proširiti na nastajanje ionskih micela agregacijom nabijenih monomera površinski aktivne tvari:

$$N\mathrm{S}^{-}\left(\mathrm{aq}\right)+m\mathrm{M}^{+}\left(\mathrm{aq}\right)\rightleftarrows\left(\mathrm{S}_{N}\mathrm{M}_{m}\right)^{(z-)}\left(\mathrm{aq}\right) \tag{13}$$

gdje *N* označava agregacijski broj, odn. broj molekula ionske površinski aktivne tvari S koje nose po jedan negativan naboj, dok *m* označava broj pozitivno nabijenih protuiona M. Ukupan naboj nastale micele jednak je *z = N–m*.

Jednadžba (13) opisuje slučaj agregacije *N* monomera anionskih površinski aktivnih tvari S^-, ali bi se analogni zaključci dobili i kada bi se razmatrale kationske površinski aktivne tvari pri čemu bi protuioni bili negativno nabijene molekule.

Standardna konstanta ravnoteže koja odgovara procesu agregacije opisanom jednadžbom (13) jednaka je:

$$K^{\circ}_{\mathrm{mic}} = \frac{a\left(\left(\mathrm{S}_N\mathrm{M}_m\right)^{z-}(\mathrm{aq})\right)}{\left[a\left(\mathrm{S}^-(\mathrm{aq})\right)\right]^N \times \left[a\left(\mathrm{M}^+(\mathrm{aq})\right)\right]^m} \qquad (14)$$

gdje *a* predstavlja aktivitet pojedine vrste prisutne u otopini.

Konstanta ravnoteže može se povezati sa standardnom reakcijskom Gibbsovom energijom pomoću jednadžbe:

$$\Delta_{\mathrm{r}}G^{\circ} = -RT\ln K^{\circ} \qquad (15)$$

gdje je *T* termodinamička temperatura sustava, a *R* opća plinska konstanta koja iznosi $R = 8{,}314\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1.}}$

Na taj se način može izraziti promjena Gibbsove energije $\Delta_{\mathrm{mic}}G^{\circ}$ koja odgovara nastajanju anionske micele što je opisano jednadžbom (13):

$$\Delta_{\mathrm{mic}}G^{\circ} = -RT\left(\ln a\left(\left(\mathrm{S}_N\mathrm{M}_m\right)^{z-}(\mathrm{aq})\right) - N\ln a\left(\mathrm{S}^-(\mathrm{aq})\right) - m\ln a\left(\mathrm{M}^+(\mathrm{aq})\right)\right) \qquad (16)$$

Nadalje, vrijedi da su pri kritičnoj micelizacijskoj koncentraciji aktiviteti slobodnih molekula površinski aktivne tvari i protuiona međusobno jednaki:

$$a(\mathrm{S}^-) = a(\mathrm{M}^+) \simeq a_{\mathrm{CMC}} \qquad (17)$$

te se mogu označiti s a_{CMC} što predstavlja aktivitet monomera pri kritičnoj micelizacijskoj koncentraciji.

Nastavi li se razmatranje procesa pri koncentraciji koja odgovara kritičnoj micelizacijskoj koncentraciji i uzime li se u obzir aproksimacija (17) prema kojoj su aktiviteti $a(\mathrm{S}^-)$ i $a(\mathrm{M}^+)$ približno jednaki a_{CMC}, jednadžba (16) poprima jednostavniji oblik:

$$\Delta_{\mathrm{mic}}G^\circ = RT\left[\left(1+\frac{m}{N}\right)\ln a_{\mathrm{CMC}} - \frac{1}{N}\ln a\left(\left(\mathrm{S}_N\mathrm{M}_m\right)^{z-}\right)(\mathrm{aq})\right] \qquad (18)$$

Budući da je agregacijski broj *N* velik, drugi član s lijeve strane u uglatoj zagradi znatno je manji od prvog i može se zanemariti:

$$\Delta_{\mathrm{mic}}G^\circ \simeq RT\left(1+\frac{m}{N}\right)\ln a_{\mathrm{CMC}} \qquad (19)$$

Nadalje, aktivitet otopljene tvari u otopini dan je jednadžbom (5) pa se relaticni aktivitet otopljenih monomera a_{CMC} može zapisati kao:

$$a_{\mathrm{CMC}} = \gamma_{\mathrm{CMC}}\frac{c_{\mathrm{CMC}}}{c^\circ} \qquad (20)$$

Budući da se CMC najčešće postiže u razrjeđenoj otopini, interakcije među monomerima se mogu zanemariti zbog čega je koeficijent aktiviteta jednak 1, a relativni aktivitet monomera u otopini jednak je:

$$a_{\mathrm{CMC}} = \frac{c_{\mathrm{CMC}}}{c^\circ} \qquad (21)$$

Uvrštavanjem izraza (21) u jednadžbu (19) dobiva se izraz za Gibbsovu energiju $\Delta_{\mathrm{mic}}G^\circ$ pri kritičnoj micelizacijskoj koncentraciji:

$$\Delta_{\mathrm{mic}}G^\circ = RT\left(1+\frac{m}{N}\right)\ln\frac{c_{\mathrm{CMC}}}{c^\circ} \qquad (22)$$

Jednadžba (22) je veoma korisna jer omogućava predviđanje reakcijske Gibbsove energije za proces nastajanja ionskih micela na temelju poznatih vrijednosti CMC. Ipak, nedostatak jednadžbe je što se ne uzima u obzir doprinos vezanja protuiona i zanemaruju se međusobne interakcije prisutnih vrsta.

U slučaju nastajanja neionskih micela, u otopini se ne nalaze protuioni, pa je broj *m,* koji označava broj protuiona, jednak nuli. Uvrštavanjem *m* = 0 u jednadžbu (22) dobiva se:

$$\Delta_{\mathrm{mic}}G^\circ = RT\ln\frac{c_{\mathrm{CMC}}}{c^\circ} \qquad (23)$$

Stoga su Gibbsove energije izračunate pomoću jednadžbe (21), koja uzima u obzir samo doprinos površinski aktivne tvari, korisne za usporedbu ionskih i neionskih micela.

Izraz (11) za Gibbsovu energiju dobiven na temelju modela separacije faza odnosi se samo na neionske micele te je jednak izrazu (23) dobivenom na temelju agregacijskog model. Time je pokazano kako se dobiva jednak izraz za promijenu Gibbsove energije neovisno o modelu agregacije na temelju kojeg se izraz izvodi.

3.8.2. Entalpija i entropija micelizacije

Na temelju ovisnosti CMC o temperaturi može se dobiti reakcijska entalpija micelizacije. Promjena entalpije $\Delta_{\mathrm{mic}}H^{\circ}$ se može izraziti pomoću Gibbs-Helmoltzove jednadže koja glasi:

$$\Delta_{\mathrm{r}}H^{\circ} = \left(\frac{\partial\left(\Delta_{\mathrm{r}}G^{\circ}/T\right)}{\partial(1/T)} \right)_{p} = -T^{2}\left(\frac{\partial\left(\Delta_{\mathrm{r}}G^{\circ}/T\right)}{\partial T} \right)_{p} \qquad (24)$$

Uvrštavanjem jednadžbe (11) odn. (23) u jednadžbu (24) dobiva se izraz za promijenu entalpije za proces stvaranja neionske micele:

$$\Delta_{\mathrm{mic}}H^{\circ} = -RT^{2}\left(\frac{\partial \ln c_{\mathrm{CMC}}}{\partial T} \right)_{p} \qquad (25)$$

Dok u slučaju ionskih površinski aktivnih tvari postoji dodatan član koji se odnosi na prisutnost *m* protuiona:

$$\Delta_{\mathrm{mic}}H^{\circ} = R\left(1+\frac{m}{N}\right)\left(\frac{\partial \ln c_{\mathrm{CMC}}}{\partial\left(1/T\right)} \right)_{p} = -RT^{2}\left(1+\frac{m}{N}\right)\left(\frac{\partial \ln c_{\mathrm{CMC}}}{\partial T} \right)_{p} \qquad (26)$$

Jednadžba (26) opisuje linearnu ovisnost $\ln c_{\mathrm{CMC}}$ o $1/T$, uz uvijet da su $\Delta_{\mathrm{mic}}H^{\circ}$ i m/N neovisni o temperaturi. Iz nagiba pravca može se odrediti $\Delta_{\mathrm{mic}}H^{\circ}$.

U slučaju ionskih micela temperaturna ovisnost agregacijskog broja može se zanemariti, no to ne vrijedi za otopine neionskih površinski aktivnih tvari kod kojih se N s temperaturom povećava.[1] U tom slučaju, kada ovisnost $\ln c_{\mathrm{CMC}}$ o $1/T$ nije linearna, moguće je procjeniti vrijednosti $\Delta_{\mathrm{mic}}H^{\circ}$ pri određenoj temperaturi na temelju nagiba tangente na funkcijsku ovisnost $\ln c_{\mathrm{CMC}}\left(T\right)$.

Nakon što se odrede $\Delta_{\mathrm{mic}}G^{\circ}$ i $\Delta_{\mathrm{mic}}H^{\circ}$, promijena entropije koja prati proces nastanka micele može se jednostavno dobiti pomoću izraza:

$$\Delta_{\mathrm{r}}G = \Delta_{\mathrm{r}}H - T\Delta_{\mathrm{r}}S \qquad (27)$$

Neke vrijednosti $\Delta_{\mathrm{mic}}G^{\circ}$, $\Delta_{\mathrm{mic}}H^{\circ}$ i $\Delta_{\mathrm{mic}}S^{\circ}$ preuzete iz literature dane su u Tablici 5.

Tablica 5. Termodinamički parametri micelizacije za alkil sulfokside u vodi pri 23,6°C [1]

Surfaktant	$\Delta_{\mathrm{mic}}G^{\circ}$ / kJmol^{-1}	$\Delta_{\mathrm{mic}}H^{\circ}$ / kJmol^{-1}	$\Delta_{\mathrm{mic}}S^{\circ}$ / J K^{-1} mol^{-1}
$C_6H_{13}S(CH_3)O$	-12,0	+10,6	+22,6
$C_7H_{15}S(CH_3)O$	-15,9	+9,2	+25,1
$C_8H_{17}S(CH_3)O$	-18,8	+7,8	+26,4
$C_9H_{19}S(CH_3)O$	-22,0	+7,1	+29,1
$C_{10}H_{21}S(CH_3)O$	-25,5	+5,4	+30,9
$C_{11}H_{23}S(CH_3)O$	-28,7	+3,0	+31,7

Vrijedi istaknuti neka opažanja donesena na temelju vrijednosti danih u Tablici 5.:

1. $\Delta_{\mathrm{mic}}G^{\circ}$ vrijednosti su negativne što ukazuje na spontanost micelizacije.
2. $\Delta_{\mathrm{mic}}H^{\circ}$ vrijednosti su relativno male što znači da ne utječu jako na Gibbsovu energiju micelizacije, uglavnom su pozitivne što je posljedica prevođenja molekula površinski aktivnih tvari iz solvatiranog monomernog oblika u sastav micela.[1]
3. $\Delta_{\mathrm{mic}}S^{\circ}$ vrijednosti su isključivo pozitivne.

Budući da su $\Delta_{\mathrm{mic}}S^{\circ}$ vrijednosti puno veće od vrijednosti $\Delta_{\mathrm{mic}}H^{\circ}$, one daleko više doprinose $\Delta_{\mathrm{mic}}G^{\circ}$, iz čega slijedi da je osnovna pokretačka snaga iza agregacije površinski aktivnih tvari velika pozitivna vrijednost $\Delta_{\mathrm{mic}}S^{\circ}$, kao što je već spomenuto u poglavlju 1.2.

Pogleda li se samo reakcija (12), na temelju koje je izveden izraz za $\Delta_{\mathrm{mic}}S^{\circ}$, ne bi se očekivale pozitivne vrijednosti $\Delta_{\mathrm{mic}}S^{\circ}$ nego smanjenje entorpije budući da se broj jedinki u sustavu smanjuje, iz *N* monomera nastaje jedna micela. To upućuje na činjenicu da nije dovoljno razmatrati samo entropijski doprinos povezivanja monomera, već treba uzeti u obzir i utjecaj vode koja okružuje micelu.

U čistom otapalu, molekule vode se snažno povezuju vodikovim vezama i pri tome nastaje rahla mreža tetraedara povezanih preko vrhova. Mreža koja nastaje u tekućoj vodi ne predstavlja čvrstu strukturu, već brojni dijelovi ove mreže konstantno pucaju i ponovno se povezuju.

Dodatkom površinski aktivne tvari hidrofoban rep se u početku nalazi okružen molekulama vode. Budući da se molekule vode ne mogu povezivati vodikovim vezama s ugljikovodičnim skupinama, repovi monomera zauzimaju šupljine u rahloj mreži tekuće vode. Zbog toga su molekule vode „uređenije“ oko ugljikovodičnog repa i stvaraju čvršću mrežu što smanjuje entropiju.

Stvaranjem micele uklanja se ugljikovodični rep iz vode što omogućuje ponovno povezivanje molekula vode u rahlu mrežu što pak uvodi nered u sustav, te dolazi do velikog povećanja ukupne entropije.

Osim toga, promatranjem stvaranja i kidanja vodikovih veza prilikom nastanka micele može se objasniti eksperimentalno uočena blaga promjena entalpije – bolje povezivanje vodikovim vezama na granicama kaveza u velikoj mjeri kompenzira kidanje vodikovih veza nužno za stvaranje kaveza.[6]

Ovakvo objašnjenje agregacije površinski aktivnih tvari, koje se temelji na dominantnom učinku entropije naziva se *hidrofobnim efektom*.[6] Upravo hidrofobni efekt igra bitnu ulogu u stabilizaciji velikog broja drugih struktura koje stvaraju površinski aktivne tvari u vodenim otopinama te je odgovoran za adsorpcijsko ponašanje amfipatskih molekula što je temelj njihove primjene.

§ 4. Literaturna vrela

[1] Th. F. Tadros, *Surfactants*, Academic Press Inc. (London Ltd), London, 1984.

[2] D. Myers, *Surfaces, Interfaces and Colloids: Principles and Applications*, Second Edition, John Wiley & Sons, USA, 1999.

[3] D. Fennel Evans, H. Wennerström, *The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology and Technology Meet*, Second Edition, Wiley-VCH, USA, 1999.

[4] J. Falbe, *Surfactants in Consumer Products:Theory, Technology and Application*, Springer-Verlag, Heidelberg, 1987.

[5] J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, *Biochemistry*, Sixth Edition, W. H. Freeman and Company, New York, 2007.

[6] P. C. Hiemenz, *Principles of Colloid and Surface Chemistry,* Second Edition, Marcel Dekker Inc., 1986.

[7] J. N. Phillips, *Trans. Faraday Soc.,* **51** (1955) 561.

[8] J. W. Moncrief, W. H. Jones, *Elements of Physical Chemistry*, Addison-Wesley Publishing Company Inc., Philippines, 1977

[9] P. Atkins, J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, Seventh Edition, Oxford University Press Inc., New York, 2002.

[10] D. Attwood, A.T. Florence, *Surfactant Systems: Their chemistry, pharmacy and biology*, Chapman and Hall Ltd, New York, 1983.