

A bináris vegyes micellák termodinamikája

1. Bevezetés

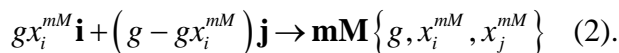
A szurfaktánsok bináris keverékének a termodinamikája általában a reguláris elegyek elméletén alapszik (*regular solution theory*, RST) [1-3]. Az RST szerint a bináris vegyes micella többlet szabad entalpiája entalpia eredetű. Míg a többlet entrópia értéke nulla $S_{ij}^E = 0$ [4,5]. A valóságban a $S_{ij}^E = 0$ ritkán fordul elő [6-9], ezért aktuális egy modell független többlet Gibbs energiát (G_{ij}^E) meghatározó módszer kidolgozása.

2. Modell-független G_{ij}^E

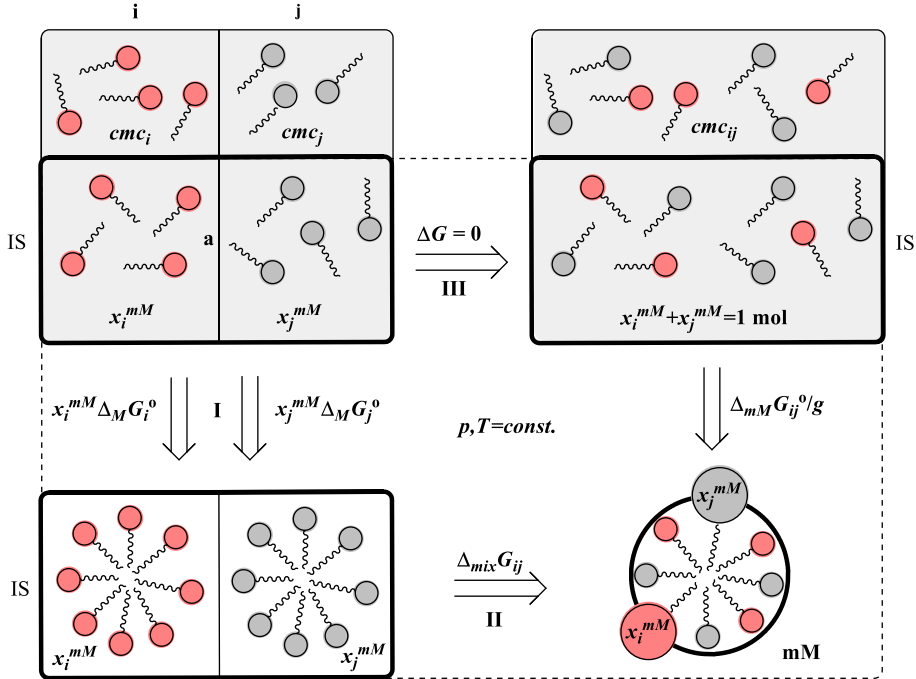
Az **1. ábrán** bemutatott körfolyamat szerint a bináris vegyes micella képződési szabad entalpiája ($\Delta_{mM} G_{ij}^\bullet$) $p, T = const.$ a következő részfolyamatok összege:

$$\frac{\Delta_{mM} G_{ij}^\bullet}{g} = \underbrace{x_i^{mM} \Delta_M G_i^\bullet + x_j^{mM} \Delta_M G_j^\bullet}_I + \underbrace{\Delta_{mix} G_{ij}}_{II} + \underbrace{\Delta G}_{III} \quad (1).$$

Egy mol g aggregációs számú és x_i^{mM}, x_j^{mM} összetételű vegyes micella képződésének a reakciója (meghatározott összetételű bináris detergens **i** és **j** keverékből, melynek moltörtje α_i):



* Dr. Pósa Mihály, egyetemi rendkívüli tanár, tanszékvezető helyettes, Újvidéki Egyetem, Orvostudományi Kar, Gyógyszerésztudományi Tanszék, a fizikai-kémiai kutató csoport vezetője, Újvidék



1. ábra
A bináris vegyes micella képződése

Ha a (2) reakció egyensúlyban van, azaz ha első típusú vegyes micella képződik, akkor:

$$0 = \mu_{mM}^{\bullet} - g x_i^{mM} \mu_i^b - (g - g x_i^{mM}) \mu_j^b \quad (3),$$

$$\mu_{mM}^{\bullet} = g x_i^{mM} \mu_i^{\bullet} + g x_i^{mM} RT \ln \alpha_i cmc_{ij} + (g - g x_i^{mM}) \mu_j^{\bullet} + (g - g x_i^{mM}) RT \ln (1 - \alpha_i) cmc_{ij},$$

$$\mu_{mM}^{\bullet} - g x_i^{mM} \mu_i^{\bullet} - (g - g x_i^{mM}) \mu_j^{\bullet} = \Delta_{mM} G_{ij}^{\bullet} = g x_i^{mM} RT \ln \alpha_i cmc_{ij} + (g - g x_i^{mM}) RT \ln (1 - \alpha_i) cmc_{ij},$$

$$\frac{\Delta_{mM} G_{ij}^{\bullet}}{gRT} = x_i^{mM} \ln \alpha_i cmc_{ij} + (1 - x_i^{mM}) \ln (1 - \alpha_i) cmc_{ij} \quad (4).$$

Mivel a bináris vegyes micella mint pszeudofázis jelentkezik a rendszerben, így a fenti kifejezésekben a vegyes micella standard kémiai potenciálja szerepel.

Az **I. ábra** szerint a (2) reakció úgy is értelmezhető mint 1 mol vegyes micela képződése x_i^{mM} mol **i** monomér alakú detergentből és x_j^{mM} mol **j** monomér alakú detergentből.

Az I-es folyamat (**I. ábra**) formálisan x_i^{mM} mol **i** monomérből és x_j^{mM} mol **j** monomérből 1 mol két alrendszerből álló rendszer képződését jelenti. Az egyik alrendszer tiszta (egykomponensű) **i** micellát tartalmaz, míg a másik alrendszer tiszta **j** micellát tartalmaz. A monomérek (**i** és **j**) olyan vizes oldatban vannak ahol koncentrációjuk nagyobb a kritikus miceláris koncentrációnál (cmc_i és cmc_j):

$$x_i^{mM} \Delta_M G_i^\bullet + x_j^{mM} \Delta_M G_j^\bullet = x_i^{mM} RT \ln cmc_i + x_j^{mM} RT \ln cmc_j \quad (5).$$

A II-es folyamat (**I. ábra**) során 1 mol bináris vegyes micella **mM** keletkezik x_i^{mM} mol tiszta **i** micellából mint pszeudofázisból és x_j^{mM} mol tiszta **j** micellából mint pszeudofázisból:

$$\Delta_{mix} G_{ij} = \left(x_i^{mM} \mu_i^M + x_i^{mM} RT \ln x_i^{mM} f_i^{mM} + x_j^{mM} \mu_j^M + x_j^{mM} RT \ln x_j^{mM} f_j^{mM} \right) - \left(x_i^{mM} \mu_i^M + x_j^{mM} \mu_j^M \right),$$

$$\Delta_{mix} G_{ij} = RT \left(x_i^{mM} RT \ln x_i^{mM} f_i^{mM} + x_j^{mM} RT \ln x_j^{mM} f_j^{mM} \right) = \Delta_{mix} G_{ij}^{id} + G_{ij}^E.$$

A III-as folyamatban (**I. ábra**) az IS-ben (izolált rendszerben), amely x_i^{mM} mol **i** és x_j^{mM} mol **j** monomért tartalmaz, az **a** kényszer feltételt megszüntetjük, így az **i** és **j** összetételű bináris felületaktív anyag elegyének a híg vizes oldatát kapjuk. Mivel az oldat híg és amelyben Roul törvénye érvényes, továbbá az **a** kényszerfeltétel megszüntetése után

kapott rendszer térfogata egyenlő az alrendszer térfogatával, így $\Delta G = 0$ mivel **i** és **j** kémiai potenciálja nem változik.

A fenti egyenletek alapján a többlet szabad entalpia G_{ij}^E :

$$G_{ij}^E = x_i^{mM} RT \ln \alpha_i c m c_{ij} + (1 - x_i^{mM}) RT \ln (1 - \alpha_i) c m c_{ij} - \\ - (x_i^{mM} RT \ln c m c_i + x_j^{mM} RT \ln c m c_j) - (x_i^{mM} RT \ln x_i^{mM} + x_j^{mM} RT \ln x_j^{mM}),$$

$$G_{ij}^E = x_i^{mM} RT \ln \alpha_i c m c_{ij} + (1 - x_i^{mM}) RT \ln (1 - \alpha_i) c m c_{ij} - \\ - x_i^{mM} RT \ln c m c_i - (1 - x_i^{mM}) RT \ln c m c_j - x_i^{mM} RT \ln x_i^{mM} - \\ - (1 - x_i^{mM}) RT \ln (1 - x_i^{mM}),$$

$$G_{ij}^E = x_i^{mM} RT (\ln \alpha_i c m c_{ij} - \ln c m c_i x_i^{mM}) + \\ + (1 - x_i^{mM}) RT (\ln (1 - \alpha_i) c m c_{ij} - \ln c m c_j (1 - x_i^{mM})),$$

$$G_{ij}^E = x_i^{mM} RT \left(\ln \frac{\alpha_i c m c_{ij}}{c m c_i x_i^{mM}} \right) + (1 - x_i^{mM}) RT \left(\ln \frac{(1 - \alpha_i) c m c_{ij}}{c m c_j (1 - x_i^{mM})} \right) \quad (6).$$

A (6)-os kifejezés már RST modell független. Az x_i^{mM} meghatározása pedig a Rodenas-féle Gibbs-Duham módszeren alapszik [9].

A vegyes micellák termodinamikai stabilitásának a többlet Gibbs energia az indikátora, ezért fontos a G_{ij}^E pontos meghatározása.

Felhasznált irodalom:

1. *Poša, M., Ćirin, D., 2012.* Mixed micelles of sodium salts of bile acids and Tween 40: Effect of the steroid skeleton on the coefficient of interaction in mixed micelles. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 14722-14728.
2. *Poša, M., Ćirin, D., Krstonošić, V., 2013.* Physico-chemical properties of bile salt-Tween 80 mixed micelles in the viewpoint of regular solution theory. *Chemical Engineering Science* 98, 195-202.
3. *Poša, M., Tepavčević, V., 2011.* Mixed micelles of 7,12-dioxolithocholic acid and selected hydrophobic bile acids: interaction parameter, partition coefficient of nitrazepam and mixed micelles haemolytic potential. *Colloids Surf. Biointerface* 86, 285-291.
4. *Holland, P.M., Rubingh, D.N., 1983.* Nonideal multicomponent mixed micelle model. *J. Phys. Chem.* 87, 1984-1990.
5. *Holland, P.M., 1986.* Nonideal mixed micellar Solutions. *Advances in Colloid and Interface Science* 26, 111-129.
6. *Hoffmann, H., Pössnecker, G., 1994.* The mixing behavior of surfactants. *Langmuir* 10, 381-389.
7. *Letellier, P., Mayaffre, A., Turmine, M., 2008.* Thermodynamics of mixed micelles: determination of the aggregate composition. *J. Colloid Interface Sci.* 327, 186-199.
8. *Letellier, P., Mayaffre, A., Turmine, M., 2008.* Thoughts on the ideal behavior of mixed micelles and the appropriate application of regular solution theory (RST). *J. Colloid Interface Sci.* 354, 248-255.
9. *Rodenas, E., Valiente, M., Del Sol Villafuela, M., 1999.* Different theoretical approaches for the study of the mixed tetraethylene glycol mono-n-dodecyl ether/hexadecyltrimethylammonium bromide micelles. *J. Phys. Chem. B* 103, 4549-4554.