

몰농도 또는 몰분율로 표시되는 임계 미셀 농도와 열역학적 포텐셜과의 관계

김 홍 운 · 임 경 희

중앙대학교 화학공학과
(2001년 11월 2일 접수 ; 2001년 11월 27일 채택)

Critical Micelle Concentration Expressed in Molarity or Mole Fraction and Its Relation to Thermodynamic Potentials

Hong-Un Kim · Kyung-Hee Lim

*Department of Chemical Engineering, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea
(Received November 2, 2001 ; Accepted November 27, 2001)*

Abstract : The critical micelle concentration (CMC) at which micelles start to form from a surfactant solution is usually measured in terms of conventional concentration units. However, the thermodynamic potentials are expressed in terms of mole fraction X_{CMC} and X_{CMC} cannot be directly measured experimentally. The Gibbs free energy, ΔG_{mic}^* , in particular is related to X_{CMC} through $\Delta G_{mic}^* = RT \ln X_{CMC}$. When it comes to CMC, the molar CMC, C_{CMC} , differs only by the proportionality C_w^{-1} with C_w being the molarity of water. Hence, C_{CMC} is found to be a proper representation of CMC. However, in calculation of ΔG_{mic}^* and other thermodynamic potentials from the CMC, X_{CMC} or C_{CMC}/C_w should be used.

Keywords : CMC, X_{CMC} , thermodynamic potentials, equilibrium constant, ΔG_{mic}^* .

1. 서론

계면활성제 수용액은 임계 미셀 농도(critical micelle concentration, CMC) 이상에서 미셀(micelles)을 형성한다. 수용액에서의 온도 변화가 임계 미셀 농도에 큰 영향을 주며[1-7], 온도 변화에 따르는 미셀화의 열역학적 포텐셜들은 CMC로부터 결정될 수 있음을 질량 작용 모델(mass action model, MAM)[8-12]과 상 분리 모델(phase separation model, PSM)[11-14]로 보여주었다.

MAM의 경우 미셀화가 닫힌 회합계(closed association)로 진행된다면 CMC에서 계면활성제 단분자(monomer), 반대 이온(counterion) 및 미셀이 평형상태에 있다는 가정으로부터 이 반응의 평형 상수를 구하고 이로부터 이온성 계면활성제인 경우에는 $\Delta G_{mic}^* = (1 + \beta)RT \ln X_{CMC}$, 비이온성인 경우에는 $\Delta G_{mic}^* = RT \ln X_{CMC}$ 를 각각 얻는다. 여기에서 ΔG_{mic}^* 는 미셀화에서의 Gibbs 자유 에너지이다.

이와 같이 Gibbs 자유 에너지에 포함된 CMC는 몰분율로 표시되는 것이 적합하지만, 다른 연구들은 몰농도(molarity) 향으로 이를 표현하였다. 몰분율로 나타낸 경우에는 단위가 다르더라도 비(ratio)로서 무차원식이 되므로 범용적(universal)으로 적용될 수 있으나, 농도로 표시된 경우에는 단위에 따라 다른 값들을 가질 수 있으므로 환산을 해야 하는 문제점이 있다. 그러나 보통 CMC는 계면활성제 농도에 대하여 물성의 추세가 변하는 점을 택하여 결정하므로 몰농도, 몰랄 농도, 또는 g/ml 등과 같은 일반적인 농도로 CMC가 측정된다. 그러므로 미셀화의 열역학적 포텐셜을 구하기 위해서는 일반 농도로 얻어진 CMC를 몰분율로 바꾸어야 한다.

본 논문에서는 따라서 몰농도로 결정된 CMC가 몰분율로 표시되는 CMC와 ΔG_{mic}^* 를 계산하는 데에는 어떻게 작용하는가를 살펴보고 이에 대하여 논의하고자 한다.

2. 이론

2.1. 표준 Gibbs 자유 에너지 변화 ΔG^* 와 평형 상수 K

일반적으로 일정한 온도와 압력에서 열역학적

으로 평형 상태에 있는 계는 Gibbs 자유 에너지가 최소인 것으로 정의된다. 그러므로 평형점에서

$$dG = 0 \tag{1}$$

이어야 한다. 계의 조성이 변하는 열린 계에서는 Gibbs 자유 에너지의 변화가

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \tag{2}$$

로 표현되므로 일정한 온도와 압력에서 평형 조건은

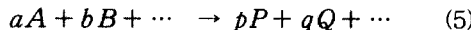
$$dG = 0 = \sum_i n_i \mu_i \tag{3}$$

이 된다. 여기에서, n_i 와 μ_i 는 각각 i -성분의 몰수와 화학 포텐셜로서

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i \tag{4}$$

이다. 이 때 μ_i^* 는 표준 상태에서의 화학 포텐셜이고, a_i 는 활동도(activity)이다.

식 (3)으로 주어지는 평형 조건을 일반적인 화학 반응



에 대하여 적용해 보자. 임의의 반응물 조성에서 Gibbs 자유 에너지는

$$G = (n_A \mu_A + n_B \mu_B + \dots) + (n_P \mu_P + n_Q \mu_Q + \dots) \tag{6}$$

이다. 이제 반응 진행 매개 변수 ξ 를 다음과 같이 정의한다.

$$d\xi \equiv \frac{dn_i}{\nu_i} \tag{7}$$

이 때 ν_i 는 반응 양론 계수를 나타내며 생성물에 대해서는 양수, 반응물에 대해서는 음수로 정의한다. 그러므로 반응 (1)에 관련되는 화학종을 ξ 를 사용하여

$$\begin{aligned} n_A &= n_A^0 - a\xi \\ n_B &= n_B^0 - b\xi \\ &\dots \\ n_P &= n_P^0 + a\xi \\ n_Q &= n_Q^0 + a\xi \\ &\dots \end{aligned}$$

로 표현할 수 있다. 여기에서 위 첨자는 초기 ($t=0$)의 농도를 말한다. 이 식들을 식 (6)에 대입하고 정리하면

$$G = (n_A^o \mu_A + n_B^o \mu_B + \dots + n_P^o \mu_P + n_Q^o \mu_Q + \dots) + \xi[(p\mu_P + q\mu_Q + \dots) - (a\mu_A + b\mu_B + \dots)] \quad (8)$$

이 된다. 식 (7)을 평형 조건을 나타내는 식 (3)에 대입하면

$$0 = \sum_i n_i \mu_i = \sum_i \nu_i \mu_i d\xi = \left(\sum_{\text{product}} \nu_i \mu_i - \sum_{\text{reactant}} \nu_i \mu_i \right) d\xi \quad (9)$$

이 얻어진다. 따라서 화학 반응에 따른 평형 조건은

$$\sum_{\text{product}} \nu_i \mu_i - \sum_{\text{reactant}} \nu_i \mu_i = 0 = \left(\frac{dG}{d\xi} \right)_{T,P} \quad (10)$$

이 된다. 일반적인 화학 반응 (5)에 대하여 식 (8)과 (10)으로부터

$$(p\mu_P + q\mu_Q + \dots) - (a\mu_A + b\mu_B + \dots) = 0 \quad (11)$$

이 얻어지며, 이 식이 바로 화학 평형을 나타내는 표현이다.

식 (4)로 주어지는 μ_i 를 식 (11)에 대입하면

$$(p\mu_P^* + q\mu_Q^* + \dots) - (a\mu_A^* + b\mu_B^* + \dots) = -RT \ln \left(\frac{a_P^p a_Q^q \dots}{a_A^a a_B^b \dots} \right)$$

이 구해진다. 이 식은 보통 다음과 같이 표현된다.

$$\Delta G^* = -RT \ln K \quad (12)$$

여기에서

$$\Delta G^* \equiv (p\mu_P^* + q\mu_Q^* + \dots) - (a\mu_A^* + b\mu_B^* + \dots) \quad (13)$$

$$K \equiv \ln \left(\frac{a_P^p a_Q^q \dots}{a_A^a a_B^b \dots} \right) = \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (14)$$

로 정의되는데, ΔG^* 는 표준 상태에서의 화학 반응에 따른 Gibbs 자유 에너지 변화이며 K 는 화학 반응의 평형 상수이다.

이 시점에서 평형 상수 K 에 대하여 고찰할 필요가 있다. K 는 어떤 특정한 반응에서 성분의 활동도로 표현되며 이런 경우에만 반응에 대한 상수가 된다. 만일 K 를 일반적인 농도로

표현한다면 그 때에는 반응에 대하여 상수값이 되지 않고 사용하는 농도 단위에 영향을 받게 된다[15]. 이 사실을 수학적으로 표현해 보자.

활동도 a_i 는 활동도 계수 γ_i 와 물분율 X_i 와는

$$a_i = \gamma_i X_i \quad (15)$$

의 관계가 있으므로 이를 식 (14)에 대입하면

$$K = \prod_i a_i^{\nu_i} = \prod_i (\gamma_i X_i)^{\nu_i} = \prod_i \gamma_i^{\nu_i} \prod_i X_i^{\nu_i} = K_\gamma K_X \quad (16)$$

를 얻는다. 이 때

$$K_\gamma \equiv \prod_i \gamma_i^{\nu_i} \quad (17)$$

$$K_X \equiv \prod_i X_i^{\nu_i} \quad (18)$$

로 정의된다. 마찬가지로 방법으로, $X_i = C_i/C$ 이므로 물농도 C_i 에 대해서는

$$K = K_\gamma K_X = K_\gamma \prod_i \left(\frac{C_i}{C} \right)^{\nu_i} = K_\gamma K_C C^{\Delta \nu_i} \quad (19)$$

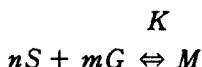
$$K_C = \prod_i C_i^{\nu_i} \quad (20)$$

$$\Delta \nu_i = \sum_{\text{product}} \nu_i - \sum_{\text{reactant}} \nu_i \quad (22)$$

를 얻는다. K 는 주어진 압력과 온도에서 반응에 대하여 변하지 않는 상수이므로, 식 (19)는 K 대신에 K_C 를 사용하면 $C^{\Delta \nu_i}$ 인자 때문에 사용하는 질량과 부피 단위에 따라 K_C 는 달라질 수 있음을 의미하고 있다. 만일 $\Delta \nu_i = 0$ 이면, 즉 반응에 의하여 몰수의 변화가 없으면, $C^{\Delta \nu_i} = 1$ 이 되므로 K_C 로 K 를 대체할 수 있다. 그러나, 미셀화에 있어서는 n 개의 계면활성제 분자가 하나의 미셀을 형성하므로 몰수의 변화가 매우 크므로 이 경우에는 K 대신에 K_C 를 사용할 수 없다.

2.2. 미셀화의 Gibbs 자유 에너지 ΔG_{mic}^* 와 평형 상수 K

계면활성제 이온들 S와 반대 이온 G (gegenion)인 이온성 계면활성제의 미셀화를 다음과 같은 화학 반응으로 표현하자.



이 식은 미셀이 여러 크기를 가질 수 있지만 n 개의 계면활성제로 이루어진 회합체만 존재한다고 가정한 것을 의미하며 closed association model 이라고 한다[12,16]. 이 반응에 대하여 평형 상수는 다음과 같이 표현된다.

$$K = \frac{a_M}{a_G^m a_S^n} = \frac{\gamma_M X_M}{\gamma_G^m X_G^m \gamma_S^n X_S^n} \quad (23)$$

$$= \frac{\gamma_M}{\gamma_G^m \gamma_S^n} \frac{X_M}{X_G^m X_S^n}$$

여기에서, a_G , a_S 와 a_M 은 각각 반대이온, 계면활성제 이온과 회합수 n 인 미셀의 활동도이다.

식 (23)에서 CMC의 농도는 mM 정도로 아주 희석되어 있으므로 미셀 용액은 이상 용액으로 간주될 수 있다. 그러므로 $K_\gamma = \gamma_M / \gamma_G^m \gamma_S^n \approx 1$ 이 된다. 따라서 식 (23)의 양변에 로그를 취하면

$$\ln K = \ln X_M - n \ln X_S - m \ln X_G \quad (24)$$

를 얻는다.

미셀화에 따르는 계면활성제 분자당 표준 자유에너지를 ΔG_{mic}^* 라 하면

$$\Delta G_{mic}^* = - \frac{RT}{n} \ln K \quad (25)$$

이다. 식 (24)를 식 (25)에 대입하면,

$$\Delta G_{mic}^* = \frac{RT}{n} (-\ln X_M + n \ln X_S + m \ln X_G)$$

$$= RT \left(\ln X_S + \frac{m}{n} \ln X_G - \frac{1}{n} \ln X_M \right) \quad (26)$$

이 된다. 일반적으로 회합수 n 이 1보다 상당히 크므로 식 (26)의 우변의 세 번째 항은 무시되고 CMC에서 평형에 도달했으므로 $X_S \sim X_G \sim X_{CMC}$ 로 볼 수 있다. 이를 식 (26)에 적용하면 미셀화에 따르는 자유 에너지를 CMC의 몰분율로 나타낼 수 있다.

$$\Delta G_{mic}^* = RT \left(1 + \frac{m}{n} \right) \ln X_{CMC} \quad (27)$$

또한, 비이온성인 경우에는 반대이온이 없으므로 식 (27)에서 $m/n = 0$ 이 되어

$$\Delta G_{mic}^* = RT \ln X_{CMC} \quad (28)$$

가 된다. 식 (27)과 (28)이 CMC를 Gibbs 자유 에너지와 맺어주는 관계식이다. 이 식은 회합수 n 이 60개 이상이면 꽤 정확한 것으로 알려져 있으며, 회합수 n 이 작은 경우에는 n 의 영향이 반영된 항을 포함하여야 하므로 좀 더 복잡해진다[16].

2.3. 몰농도로 CMC를 얻었을 때의 ΔG_{mic}^* 의 계산

평형 상수의 정의로부터 몰분율로 나타내는 것이 자유 에너지의 절대값을 구하는데 필수적이다. 그러나 온도와 CMC의 관계를 규명했던 여러 문헌들[2,3,5-7,17-20]에서는 몰농도로 표현한 CMC, C_{CMC} , 를 사용하였다. 그러므로, 수용액 상의 CMC에서 몰분율 (X_{CMC})과 농도 (C_{CMC}) 사이의 관계를 고찰해 볼 필요가 있다.

계면활성제 수용액의 CMC에서의 몰분율은 전체 몰수 (계면활성제와 물)에 대한 계면활성제만의 몰수로 다음과 같이 정의된다.

$$X_{CMC} = \frac{n_S}{n_S + n_w} \quad (29)$$

식 (29)의 우변의 분자와 분모를 부피로 나누면 몰농도가 되므로 다음으로 정리된다.

$$X_{CMC} = \frac{C_S}{C_S + C_w} = \frac{C_{CMC}}{C_{CMC} + C_w} \quad (30)$$

이 식 우변의 분모에서 C_w 를 묶으면, $C_w(1 + C_{CMC}/C_w)$ 로 된다. 그런데, C_{CMC}/C_w 의 값은 C_w 가 보통 55에서 55.5 M가 되므로 C_{CMC} 가 몇 mM에 비해 상당히 커서 무시될 수 있으므로, 즉 $C_{CMC}/C_w \ll 1$ 이므로 식 (30)은

$$X_{CMC} = \frac{C_{CMC}}{C_w} \quad (31)$$

가 되어, C_{CMC} 와 X_{CMC} 는 기울기를 C_w^{-1} 로 갖는 비례 관계의 직선식이 됨을 알 수 있다. 또한 C_{CMC} 로부터 ΔG_{mic}^* 를 계산하려면 식 (31)을 식 (27)과 (28)에 대입하여 구한 다음의 식을 사용하여야 한다.

$$\Delta G_{mic}^* = RT \left(1 + \frac{m}{n} \right) (\ln C_{CMC} - \ln C_w) \quad (32)$$

(이온성 계면활성제)

$$\Delta G_{mic}^* = RT (\ln C_{CMC} - \ln C_w) \quad (33)$$

(비이온성 계면활성제)

3. 결과 및 고찰

비이온 계면활성제 C_iE_j , ($i = 12$, $j = 4, 6, 8$) [21]에 대하여 C_{CMC} 와 X_{CMC} 의 관계를 Fig. 1에 나타내었다.

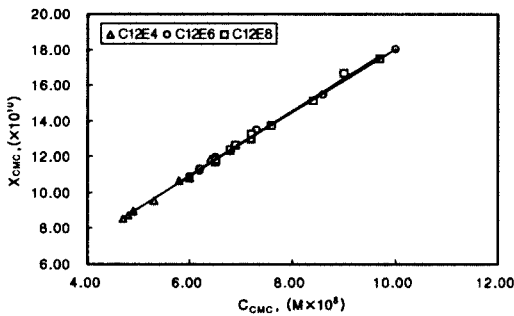


Fig. 1. plot of C_{CMC} versus X_{CMC} for $C_{12}E_j$ ($j = 4, 6, 8$).

Fig. 1의 세 경우에 대해서 직선의 기울기는 모두 약 0.018인데 이는 C_w^{-1} 에 해당하는 값이다. 물의 밀도 ρ 를 g/ml 단위로 표시하면 $C_w = 1000\rho/MW_w = 1000\rho/18.18$ 이 되므로 $C_w^{-1} = 18.18/(1000\rho) = 0.01818/\rho$ 이기 때문이다. 이 결과는 식 (31)의 타당성을 입증하는 것이다.

CMC에서의 계면활성제 단량체의 물분율 X_{CMC} 를 결정하기란 용이한 일이 아니다. 그러므로 CMC를 대개 물농도 C_{CMC} 로 측정한다. CMC로부터 열역학적 포텐셜을 구하려면 CMC의 농도 단위에 따라 사용하는 식이 달라야 한다. CMC를 대개 물농도 C_{CMC} 로 측정하므로 C_{CMC} 를 사용하여 미셀화에 따르는 열역학적 포텐셜을 구하려면 식 (27)과 (28) 대신 식 (32)와 (33)을 사용하여야 한다.

그런데 평형 상수 K 대신에 K_C 를 사용하여 식 (12)를

$$\Delta G^* = -RT \ln K_C \quad (34)$$

로 표현하는데 일반화학이나 물리화학 교과서 [22-25]에도 종종 이런 예를 관찰할 수 있다. 이 식을 미셀화에 적용하면 식 (32)와 (33)에서 $\ln C_{CMC}$ 관련 항만이 있게 된다. 다시 말하면

$$\Delta G_{mic}^* = RT \left(1 + \frac{m}{n} \right) \ln C_{CMC} \quad (35)$$

(이온성 계면활성제)

$$\Delta G_{mic}^* = RT \ln C_{CMC} \quad (36)$$

(비이온성 계면활성제)

를 사용하게 된다. 문헌에도 위의 두 식을 사용한 예가 관찰된다[2,3,5-7,17-20]. 이렇게 되면 엄연히 $\ln C_w$ 을 포함하는 항만큼 오차가 생기게 된다. 이것은 ΔG_{mic}^* 가 실제보다 더욱 양의 값으로 예측되는 것을 말한다.

평형 상수 K 대신에 K_C 를 사용하였을 때, 다시 말하면 ΔG_{mic}^* 를 식 (35)나 (36)으로 구하였을 때의 오차를 생각해 보자. Sodium dodecyl sulfate(SDS)의 CMC(8 mM)에 대하여 오차는

$$\left| \frac{\ln C_w}{\ln C_{CMC}} \right| = \left| \frac{\ln 55}{\ln 0.008} \right| = \left| \frac{1.74}{-2.097} \right| = 83\%$$

가 된다. CMC가 $O(10^{-4})$ 이면 오차가 40%대로 줄어들지만 아직도 상당한 오차를 보이고 있다. 그러므로 C_{CMC} 를 사용하여 ΔG_{mic}^* 를 구할 때에는 식 (32)와 (33)을 사용하여야 한다.

4. 결론

계면활성제 수용액의 임계 미셀 농도 (critical micelle concentration, CMC)는 대개 물농도 C_{CMC} 로 측정된다. CMC로부터 미셀화에 따른 Gibbs 자유 에너지의 변화 ΔG_{mic}^* 를 구하게 되는데, 이 때 이론적으로는 ΔG_{mic}^* 가 CMC에서의 계면활성제의 물분율 X_{CMC} 로 표현된다. 그러나 통상 X_{CMC} 대신에 C_{CMC} 를 결정하므로 이 때문에 비롯되는 다음의 두 가지 사항이 고

려되어야 한다.

첫 째, X_{CMC} 와 C_{CMC} 는 일차적으로 비례하며 이 때 비례 상수는 물의 몰농도의 역수 즉 C_w^{-1} 이다. 따라서 C_{CMC} 를 X_{CMC} 로 바꿀 때에는 C_w^{-1} 를 곱해주어야 한다.

둘 째, C_{CMC} 로부터 ΔG_{mic}^* 를 구할 때에는

$$\Delta G_{mic}^* = RT \left(1 + \frac{m}{n} \right) (\ln C_{CMC} - \ln C_w)$$

(이온성 계면활성제)

$$\Delta G_{mic}^* = RT (\ln C_{CMC} - \ln C_w)$$

(비이온성 계면활성제)

를 사용하여야 한다. 성분의 활동도로 정의되는 평형 상수 K 대신에 농도로 표현하는 K_C 를 사용하면 위 식에서 $\ln C_w$ 의 항이 없는 식으로 ΔG_{mic}^* 를 계산하게 된다. 이것은 ΔG_{mic}^* 를 40% - 80% 만큼 크게 평가하게 되는 결과를 초래한다.

감사의 글

이 연구는 2001년도 중앙대학교 교내 연구비로 수행되었기에 감사 드립니다.

참고문헌

1. P. Becher, "Nonionic Surfactants (M.J. Schick ed.)", Ch. 15, Marcel Dekker, New York (1967).
2. B. D. Flockhart, *J. Colloid Interface Sci.*, **16**, 484 (1961).
3. J. A. Stead and H. J. Taylor, *J. Colloid Interface Sci.*, **30**, 482 (1969).
4. A. Castedo, J. L. Del Castillo, M. J. Suarez-Fillooy, and J. R. Rodriguez, *J. Colloid Interface Sci.*, **196**, 148 (1996).
5. C. La Mesa, *J. Phys. Chem.*, **94**, 323 (1990).
6. E. N. Stasiuk and L. L. Schramm, *J. Colloid Interface Sci.*, **178**, 324 (1996).
7. K.-H. Kang, H.-U. Kim, and K.-H. Lim, *Colloid Surf. A*, **189**, 113 (2001).
8. J.-H. Fendler, "Membrane Mimetic Chemistry", p. 23, John Wiley & Sons., New York (1982).
9. P. C. Hiemenz and R. Rajagopalan, "Principles of Colloid and Surface Chemistry", 3rd ed., p. 370-372, Marcel Dekker, New York (1997).
10. S. D. Hamann, *Aust. J. Chem.*, **31**, 919 (1978).
11. Y. Moroi, "Micelles: Theoretical and Applied Aspects", p. 222, Plenum Press, New York (1992).
12. R. J. Hunter, "Foundations of Colloid Science", vol. 1, p. 565, Oxford Science Publications, New York (1987).
13. J. E. Desnoyers, G. Caron, R. DeLisi, D. Roberts, A. Roux, and G. Perron, *J. Phys. Chem.*, **87**, 1397 (1983).
14. D. Attwood and A. T. Florence, in "Surfactant Systems: Their Chemistry, Pharmacy and Biology", p. 107-108, Chapman and Hall, London and New York (1983).
15. S. I. Sandler, "Chemical and Engineering Thermodynamics", 2nd ed., Ch. 9, John Wiley & Sons, New York (1989).
16. H.-U. Kim and K.-H. Lim, manuscript in preparation (2001).
17. N. Yoshida, K. Matsuoka, and Y. Moroi, *J. Colloid Interface Sci.*, **187**, 388 (1997).
18. T. S. Brun, H. Høland, and E. Vikingstad, *J. Colloid Interface Sci.*, **63**(1), 89 (1978).
19. Y. Moroi, M. Takeuchi, N. Yoshida, and A. Yamauchi, *J. Colloid Interface Sci.*, **197**, 221 (1998).
20. D. J. Lee, *Colloid Polym. Sci.*, **273**, 539 (1995).
21. L.-J. Chen, S.-Y. Lin, C.-C. Huang, and E.-M. Chen, *Colloid Surface A*, **135**, 175 (1998).
22. W. J. Moore, "Physical Chemistry", 4th ed., p. 311-312, Prentice-Hall Inc., New Jersey (1992).
23. B. H. Mahan, "University Chemistry", p.

- 297, Addison-Wesley Publishing Co., Massachusetts and Ontario (1967).
24. L. G. Wade, Jr., "Organic Chemistry", 2nd ed., p. 128, Prentice-Hall Inc., New Jersey (1991).
25. D. Freifelder, "Principles of Physical Chemistry with Applications to the Biological Sciences", 2nd ed., p. 172-173, Jones and Bartlett Publishers, Inc. Boston (1982).