

중수의 열역학적 성질과 흡착특성

조 창 현 · 박 형 석 · 장 세 현

서울대학교 문리과대학 화학과

(1971. 8. 4 接受)

Statistical Thermodynamical Properties and Adsorption Characteristics of Heavy Water

Chang-Hyun Jho, Hyungsuk Pak and Seihun Chang

Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Sciences, Seoul National University

(Received, Aug. 4, 1971)

Abstract The statistical thermodynamical properties of heavy water are calculated according to the transient state theory of significant liquid structure. The calculated values are shown to be in good agreement with the observed ones.

The grand canonical ensemble partition function for the adsorbed phase of heavy water on graphite surface is derived using the theory. The adsorption isotherm, the surface pressure, the molar entropy and the molar internal energy for the adsorbed phase and then the molar heat of adsorption are calculated according to the derived partition function.

The thermodynamic properties of the adsorbed water are also calculated and the results are compared with those of heavy water and discussed in view of the experimentally observed phenomena.

서 론

물이 그러하듯이 중수도 여러가지 특이한 성질을 가지고 있다. 중수는 11.2°C 부근에서 밀도가 최대가 되고, 산소족의 다른 중수소화물과 비교해 볼 때, 중수의 녹는점, 끓는 점이 높고 열용량 그리고 증발열등의 값도 훨씬 크다. 물의 경우와 마찬가지로 이러한 중수가 갖고 있는 여러 특이한 성질들을 정성적으로 또는 정량적으로 설명하기 위하여 많은 이론들이 제안되어 왔다.¹⁻⁵

최근에 박형석등은 액체구조에 관한 천이상태

이론을 써서 물의 성질을 계산하는 데 성공하였다.^{6,7} 본 연구에서는 천이상태이론을 중수에 적용하여 상태함을 유도하고 이로 부터 열역학적 성질들을 계산하였다.

또한 이 이론을 흑연 표면에 흡착된물과 중수에 적용하여, 흡착등온곡선 및 흡착에 따르는 여러 열역학적양들을 계산하였다.

여러 종류의 탄소흡착체에 대한 물의 흡착은 흡착체의 종류에 따라 흡착 특성이 다르나, 탄소흡착체가 non-porous 한 경우는 물의 증기의 상대압력이 낮은 범위에서는 거의 흡착이 일어나지 않는다는 사실이 알려졌다.⁸⁻¹³ 특히 흑연은 소수성(hydrophobic) 흡착체¹⁴로써 물이 흡착

될 경우 Brunauer의 분류¹⁵에 따르는 Type III 등은 흡착곡선을 보여준다.¹¹ 고체 표면상의 기체의 물리흡착에 관한 여러 이론들이¹⁶⁻¹⁹ 단분자층 흡착현상을 잘 다루고 있으나, 다분자층 흡착을 다룰 경우에는 액체상태를 알지 못하므로 해서 오는 문제가 난점으로 따르고 있다는 사실이 지적되었다.²⁰

중수의 열역학적 성질과 흡착 특성을 밝히는 일은 물과 중수를 분리해 내는데 필요한 기초자료를 주므로 매우 큰 의미를 갖는다고 하였다.

이론

액체중수의 상태함 (천이상태이론의 중수에의 적용) 천이상태이론에 의하면 액체 분자들은 세 가지 종류의 자유도를 가지고 있다고 가정한다. 즉 액체내의 분자들 중에서 주위의 다른 분자들

에 의해 구속되어 평형점에서 진동하고 있는 분자는 고체와 같은 자유도를 갖게 되고, 액체내의 분자가 충분한 에너지를 얻어서 평형점에서 벗어나 자기만의 빈자리로 뛰어 들 때는 기체와 같은 자유도를 갖는다. 한편 자기 주위에 있는 빈자리를 이용할 수 있을 만큼 큰 변형에너지를 갖는 분자들은 천이상태에 있다고 가정한다.

고체와 같은 분자와 천이상태에 있는 구속된 분자들에 대해서 Einstein의 고체 모델을 적용하고, 한편 물의 경우 이들 구속된 분자들의 액체내에서의 회전운동은 자유롭지 못하므로 이들 회전운동을 진동으로 보아 그 진동수를 각 상태의 격자진동수와 같게 놓으면 다음과 같은 물에 대한 상태함을 얻는다.⁷

여기서 기체와 같은 분자는 이상기체와 같이 행동한다고 보았다.

$$F = \left(\frac{e^{E_s/RT}}{(1 - e^{-E_s/RT})^6} (1 + \lambda^0 (x-1) e^{-aE_s/n(G-1)RT}) \prod_{i=1}^3 \frac{1}{1 - e^{-h\nu_i/RT}} \right)^{(1/\alpha)N} \times \left(\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \frac{eV}{N} \frac{\pi^{1/2} (8\pi^2 kT)^{3/2} (I_A I_B I_C)^{1/2}}{2h^3} \prod_{i=1}^3 \frac{1}{1 - e^{-h\nu_i/RT}} \right)^{(1-(1/\alpha)N)} \quad (1)$$

여기서,

$$\lambda^0 = n \left(\frac{1 - e^{-E_s/RT}}{1 - e^{-E_s/T}} \right)^6, \quad x = \frac{V}{V_s} \quad (1a)$$

V 는 액체의 몰부피이고 V_s 는 구속된 분자들의 몰부피로써, 고체와 같은 분자들이 차지하는 몰부피 V_s 와 천이상태의 분자들의 몰부피 V_s 의 기중평균치로 다음과 같이 취할 수 있다.

$$V_s = \alpha V_s + (1 - \alpha) V_s \quad (1b)$$

여기서 α 는 고체와 같은 자유도를 갖는 분자들의 분율이다. E_s 는 승화에너지로써 a , n 과 함께 파라미터이다.

혹연 표면에 흡착된 중수에 대한 Grand Canonical Ensemble Partition Function 기체 흡착질 분자가 고체 표면에 충돌하였을 때 흡착체 분자와의 흡착함에 의하여 고체 표면에 붙잡히게 되

면 분자의 병진운동의 자유도의 하나가 고체표면에 수직인 방향으로의 진동운동으로 바뀌게 된다. 고체 흡착체와 기체 흡착질 사이의 상호작용 에너지는 흡착체 분자와 흡착질 분자 사이의 거리에 의존한다. 첫째 흡착층의 분자들과 흡착체 사이의 상호작용 에너지는 둘째층 이상에 흡착되어 있는 분자들과 흡착체 사이의 상호작용 에너지와는 현저히 다른 값을 가지게 된다. 따라서 고체 표면에 수직인 방향으로의 진동수와 이들의 기저에너지가 상이하게 된다.

고체 표면상에서의 운동(xy 평면상)은 2차원적이며, 흡착된 분자들의 상태는 흡착질의 온도와 압력에 따라 2차원적인 고체나 액체 또는 기체와 같이 행동할 것이다. 이 2차원적 액체 분자도 3차원의 액체와 마찬가지로 고체와 같은 자유도, 천이상태의 자유도 및 기체와 같은 자유도를 갖는다고 가정하면 액체구조의 천이상태이론을 2차원 액체에 적용시킬 수 있다. 그리고 2차원 액체에 관한 식은 2차원 기체나 고체에 연장하여 적용시킬 수 있다.

박 형석등은 앞서의 흡착모델과 천이상태이론을 사용하여 고체 표면에 흡착된 흡착상에 대한

grand canonical ensemble partition function을 다음과 같이 얻었다.²¹

$$\Xi = \sum_{N_1=0}^M \frac{M!}{(M - (N_1/x_1))!(N_1/x_1)!} \left\{ \sum_{(N_1/x_1)} \frac{(N_1/x_1)!}{N_{1s}! N_{1t}!} f_{1s}^{N_{1s}} f_{1t}^{N_{1t}} \times \frac{1}{[(1 - (1/x_1))N_1]!} f_{1g}^{N_1} \right\} \lambda^{N_1} \sum_{N_m=0}^{\infty} \left\{ \sum_{(N_m/x_m)} \frac{(N_m/x_m)!}{N_{ms}! N_{mt}!} f_{ms}^{N_{ms}} f_{mt}^{N_{mt}} \times f_{mg}^{N_m} \frac{1}{[1 - (1/x_m)N_m]!} f_{mg}^{N_m} \right\} \lambda^{N_m} \quad (2)$$

식(2)에서 N은 흡착된 총분자수로서 첫째층에 흡착된(첨자 1로 표시) 분자수 N_1 과 나머지 흡착층(첨자 m으로 표시)의 분자수 N_m 과는 다음의 관계가 있다.

$$N = \sum_{i=1}^{\infty} N_i = N_1 + \sum_{i=2}^{\infty} N_i = N_1 + N_m$$

첫째 흡착층과 나머지 흡착층에 있는 구속된 분자들의 총 수는 각각 다음과 같다.

$$N_{1s} + N_{1t} = \frac{N_1}{x_1} \quad (2a)$$

$$N_{ms} + N_{mt} = \frac{N_m}{x_m} \quad (2b)$$

여기서 첨자 s, t, 그리고 g는 앞서의 천이상태이론에서의 세가지 자유도를 표시한다. x도 이미 정의된 것과 같은 의미를 갖는다. λ 는 흡착질의 절대활동도로써 상대압력 $\xi (= \frac{P}{P_0})$ 와는 다음과 같은 관계가 있다.

$$\lambda = e^{\mu^*/kT} = e^{\mu^*/kT\xi} = \lambda^* \xi \quad (2c)$$

μ^* , λ^* 는 각각 상대압력이 1일때 ($\xi=1$), 즉 포화 증기압력 P_0 에서의 화학 포텐셜과 절대활동도이다. f_z 는 고체 흡착체 표면에 수직인 방향으로의 운동(첨자 z로 표시)에 대한 분자 상태함으로 다음과 같이 주어진다.

$$f_{1z} = \frac{e^{E_{1z}/RT}}{1 - e^{-\theta_{1z}/T}} \quad (2d)$$

$$f_{mz} = \frac{e^{E_{mz}/RT}}{1 - e^{-\theta_{mz}/T}} \quad (2e)$$

식 (2)에 나타난 합을 계산하여 정리하면 다음과 같이 된다.

$$\ln \Xi \cong M \ln \left\{ 1 + (f_1 \lambda)^{x_1} \exp \left[(f_m \lambda)^{\frac{x_1 x_m}{x_m - 1}} \right] \right\} \quad (3)$$

식 (3)에서

$$f_{1s} = (f_{1s} + f_{1t})^{1/x_1} \left(f_{1s} \frac{e}{N_{1s}} \right)^{(1 - (1/x_1))} f_{1g} \quad (3a)$$

$$f_{ms} = (f_{ms} + f_{mt})^{1/x_m} \left(f_{ms} \frac{1}{N_{1s}} \right)^{(1 - (1/x_m))} \cdot f_{mg} \quad (3b)$$

이다.

계 산

중수의 열역학적 성질 중수의 열역학적 성질을 계산하기 위해서는 (1)식으로 주어지는 상태함에 들어있는 파라미터 값들을 먼저 정해야 한다. 이들 파라미터 값들은 박 형석등이⁷ 제안한 방법으로 삼중점에서 정하였다. Table I에 중수 분자의 기준 진동수²², 관성능율²³ 그리고 파라미터 값들을 실어놓았다.

Table I. Parametric values and fundamentals for heavy water

$E_s = 11455 \text{ cal/mole}$	$V_s = 18.13 \text{ cc}$
$a = 0.6651 \times 10^{-4}$	$V_t = 15.96 \text{ cc}$
$\theta_s = 195.5^\circ \text{ K}$	$I_s = 1.790 \times 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$
$\theta_t = 211.6^\circ \text{ K}$	$I_t = 3.812 \times 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$
$\tilde{\nu}_1 = 2666 \text{ cm}^{-1}$	$I_g = 5.752 \times 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$
$\tilde{\nu}_2 = 1178.7 \text{ cm}^{-1}$	
$\tilde{\nu}_3 = 2789 \text{ cm}^{-1}$	

증기압과 몰부피 계산 Helmholtz 자유에너지 A는 다음과 같이 주어지므로,

$$A = -kT \ln F \quad (4)$$

(1)식을 (4)식에 대입하여 일정한 온도 T 에서 액체에서 기체에 이르는 여러 부피에서 A 를 구하여 V 의 함수로 도식한다. 액체와 기체에 해당하는 두 곡선의 공통접선을 긋고, 이 접선의 기울기를 구하면, $P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$ 이므로 증기압을 얻는다. 두 곡선의 접점에 해당하는 부피를 취하면 액체와 기체의 평형 몰부피가 된다.

계산된 결과를 Table II, III에 주어 실험치와 비교하였다.

Table II. Vapor pressure of heavy water.

$T^\circ K$	$P_{cal}(atm)$	$P_{obs}^{24}(atm)$	$\Delta\%$
276.95(mp)	0.006575	0.006574	0.02
283.15	0.01021	0.01020	0.10
284.36	0.01109	0.1108	0.09
293.15	0.01985	0.01981	0.20
303.15	0.03675	0.03659	0.44
323.15	0.1108	0.1097	1.00
343.15	0.2884	0.2841	1.52
363.15	0.6653	0.6521	2.02
374.57(bp)	1.0231	1.0000	2.31
413.15	3.5813	3.4742	3.08

Table III. Molar volume of heavy water.

$T^\circ K$	$V_{cal}(cc)$	$V_{obs}^{24}(cc)$	$\Delta\%$
276.95(mp)	18.122	18.122	0.00
283.15	18.118	18.113	0.03
284.36	18.117	18.111	0.04
293.15	18.123	18.123	0.00
303.15	18.143	18.157	-0.08
323.15	18.229	18.281	-0.28
343.15	18.349	18.467	-0.63
363.15	18.498	18.702	-1.09
374.57(bp)	18.579	18.865	-1.51
413.15	19.019	19.466	-2.30

증발 엔트로피와 증발열의 계산 엔트로피는 (1)식, (4)식과 다음의 관계식을 이용하여 계산할 수 있다.

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V \quad (5)$$

$$\Delta S_v = S_g - S_l \quad (6)$$

식 (6)에서 S_g 와 S_l 는 각각 온도 T 에서의 기체와 액체의 엔트로피이다.

증발열은 다음식에서 곧 얻을 수 있다.

$$\Delta H_v = T\Delta S_v \quad (7)$$

계산 결과를 실험치와 함께 Table IV, V에 보였다.

Table IV. Entropy of vaporization of heavy water

$T^\circ K$	$\Delta S_{cal}(eu)$	$\Delta S_{obs}^{24}(eu)$	$\Delta\%$
276.95(mp)	39.86	39.86	0.00
283.15	38.73	38.72	0.03
284.36	38.54	38.52	0.05
293.15	37.06	37.04	0.05
303.15	35.49	35.46	0.08
323.15	32.63	32.58	0.15
343.15	30.12	30.02	0.33
363.15	27.91	27.71	0.72
374.57(bp)	26.78	26.48	1.17
413.15	23.29	22.68	2.70

Table V. Heat of vaporization of heavy water

$T^\circ K$	$\Delta H_{cal}(cal/mole)$	$\Delta H_{obs}^{24}(cal/mole)$	$\Delta\%$
276.95(mp)	11040	11040	0.00
283.15	10966	10963	0.03
284.36	10959	10954	0.05
293.15	10864	10857	0.06
303.15	10759	10749	0.09
323.15	10544	10527	0.16
343.15	10336	10302	0.33
363.15	10136	10062	0.74
374.57(bp)	10031	9919	1.33
413.15	9622	9370	2.69

정압비열 증수의 정압비열은 (5)식을 다음식에 이용하여 계산한다.

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v = -T \left(\frac{\partial^2 A}{\partial T^2} \right)_v \quad (8)$$

$$C_p = C_v + T \left(\frac{v\alpha^2}{\beta} \right) \quad (9)$$

식 (9)에서 α , β 는 각각 열팽창계수 압축율이다. 계산치를 실험치와 함께 Table VI에 보였

Table VI. Heat capacity of heavy water at constant pressure

$T^\circ K$	$C_p(\text{cal})$ cal/mole. $^\circ K$	$C_p(\text{obs})^{26}$ cal/mole. $^\circ K$	$\Delta\%$
276.95(mp)	20.15	20.40	-1.23
283.15	19.12	20.22	-5.44
293.15	17.45	20.15	-13.4
303.15	17.26	20.13	-14.3
323.15	18.37	20.03	-8.29
343.15	18.62	19.97	-6.76
363.15	18.92	19.91	-4.97
374.57(bp)	19.05	19.89	-4.22
413.15	22.08	19.96	-10.6

임계점에서의 성질 임계 온도 T_c , 임계압력 P_c , 및 임계부피 V_c 는 (1)식을 이용하고 아래와 같은 임계점에서의 조건으로부터 계산하였다

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T \quad (10)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = 0 \quad (11)$$

계산결과를 실험치와 같이 Table VII에 실었다.

Table VII. Critical properties of heavy water

	$T_c(^\circ K)$	$P_c(\text{atm})$	$V_c(\text{cc})$
Obs. ^{23,27}	644.6	218.6	55.2
Cal.	730.0	412.2	54.0
$\Delta\%$	13.2	88.6	2.03

흡착된 증수의 흡착등온곡선과 열역학적 성질 식 (3)을 사용하여 고체 표면에

흡착된 증수의 흡착등온식과 열역학적 성질을 얻기 위해서는 (3)식에 들어있는 모든 파라미터 값들을 결정해야 한다. 이들 파라미터 값들은 앞서 인용한 박형석등의²¹ 방법을 사용하여 계산하였다.

파라미터 중 θ_{1z} 는 $\theta_{mz} = \theta_z$ 로 놓고, $E_m = \frac{1}{3} E_1$ 라고 놓을수 있으므로 다음식에서 구할 수 있다.

$$\frac{\theta_{1z}}{\theta_{mz}} = \sqrt{\frac{E_{1z}}{E_{mz}}} \quad (12)$$

후연에 흡착된 증수나 물의 E_{1z} 값은 근사으로써 E_{mz} 와 같게 놓고 θ_{mz} 를 계산하였다. 결정된 증수의 x_1 , x_m 값들을 물의 값들과 함께 Table VIII에 실었다.

Table VIII. The calculated values of X_m and X for waters adsorbed on graphite X_c at $298.15^\circ K$

Heavy water			Ordinary water		
ϵ	X_m	X_1	ϵ	X_m	X_1
0.29	1.98485	242.82	0.52	1.49054	159.15
0.29	1.98485	1.02028	0.52	1.49054	1.01912
0.30	1.94314	1.01532	0.60	1.38163	1.01000
0.40	1.63957	1.01093	0.70	1.27829	1.00852
0.50	1.45564	1.00944	0.80	1.19777	1.00763
0.60	1.33109	1.00857	0.90	1.13079	1.00693
0.70	1.23987	1.00795	1.00	1.06851	1.00611
0.80	1.16854	1.00745			
0.90	1.10858	1.00692			
0.95	1.08028	1.00653			
0.98	1.06269	1.00618			
1.00	1.04593	1.00582			

흡착등온곡선 고체 표면에 흡착된 흡착질에 대한 열역학적 관계식은 다음과 같다.

$$dE = TdS - \phi dM + \mu dN \quad (13)$$

흡착질 분자 한개가 차지하는 면적을 a_s 라고 하면 $\phi/a_s (= \phi)$ 는 표면압력이다. S 는 N 개의 흡

착질 분자에 대한 엔트로피이다.

통계 열역학적 관계식에 의하여 흡착등온 곡선을 다음과 같이 얻는다.

$$\sigma \equiv \frac{N}{M} = \frac{\lambda}{M} \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda} \right)_{T, M} = \frac{x_1 f (1 + (\Omega x_m / x_m - 1))}{1 + f} \quad (14)$$

식 (14)에서 $\Omega = (f_m \lambda)^{\frac{z-1}{z}}$, $f = (f_1 v e^{\Omega})^z$ 으로 두었다.

25°C에서 계산된 흡착등온곡선을 같은 온도에서 계산된 물의 등온곡선과함께 Fig. 1에 주었다.

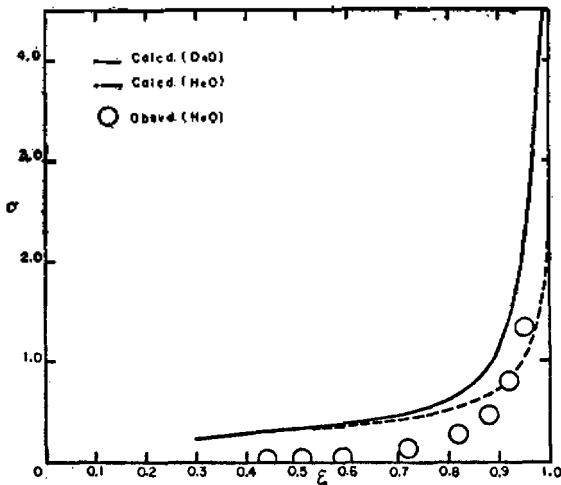


Fig. 1. Comparison of the calculated adsorption isotherms with the observed values^{11,6} for waters adsorbed on graphite at 298.15°K.

흡착에 따르는 열역학적 성질 표면압력 (ϕ)는 다음과 같은 통계 열역학적 관계식에 의해 계산된다.

$$\phi M = \phi a_s M = kT \ln \Xi \quad (15)$$

엔트로피는 다음식을 이용하여 계산된다.

$$S = \left(\frac{\partial(\phi M)}{\partial T} \right)_{p, M} \quad (16)$$

따라서 흡착된 중수분자의 몰엔트로피 S_o 는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$S_o = S \frac{N_o}{N} = \frac{S}{M} \frac{N_o}{\sigma} \quad (17)$$

흡착된 중수의 몰흡착열은 다음식에 의해 구해진다.

$$\Delta H_o = (S_t - S_o) T \quad (18)$$

윗식에서 S_o 는 중수증기의 몰엔트로피이다. 식 (13)의 적분식과 (14)식, (15)식 및 (17)식을 함께 사용하면 흡착된 분자들의 내부 에너지를 다음식에 의하여 얻을 수 있다.

$$E_o = \frac{E}{\sigma} \frac{N_o}{M} \quad (19)$$

결 과

천이상태이론을 적용하여 얻어진 상태함을 사용하여 계산된 중수의 열역학적 성질들은 실험

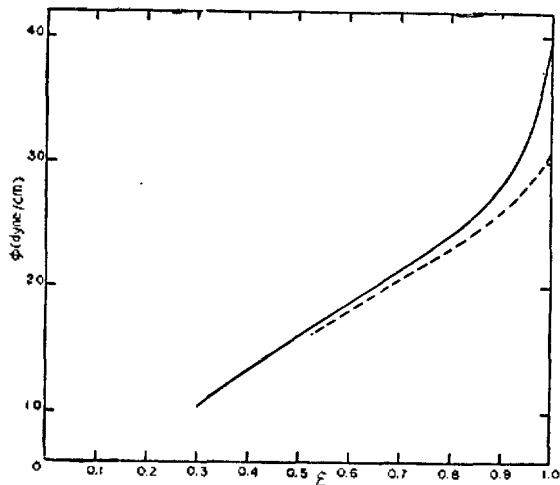


Fig. 2. The calculated surface pressures for heavy water (solid line) and ordinary water (dotted line), adsorbed on graphite at 298.15°K.

치와 함께 Table II에서 Table VII까지에 실었다. 또 (15), (17), (18)식 및 (19)식을 사용하여 계산된 흑연 표면에 흡착된 중수의 표면압력 몰엔트로피, 몰흡착열 및 몰내부에너지를 물에 대하여 얻어진 값들과 비교 도시하였다.

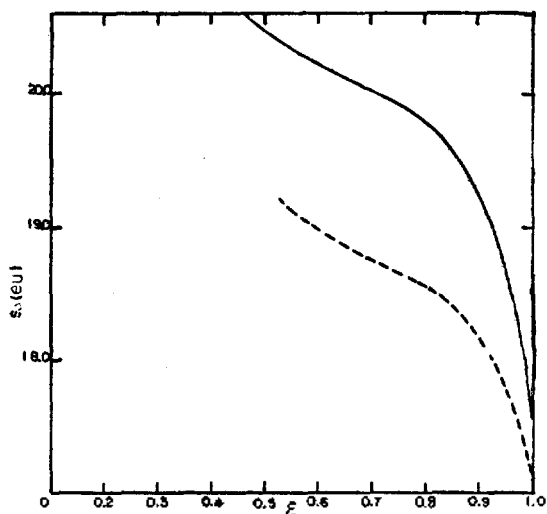


Fig. 3. The calculated molar entropy for heavy water (solid line) and ordinary water (dotted line) adsorbed on graphite at 298.15°K.

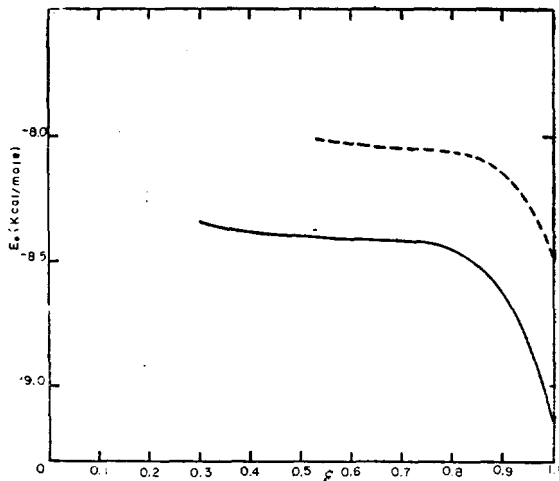


Fig. 5. The calculated molar internal energies for heavy water (solid line) and ordinary water (dotted line) adsorbed on graphite at 298.15°K.

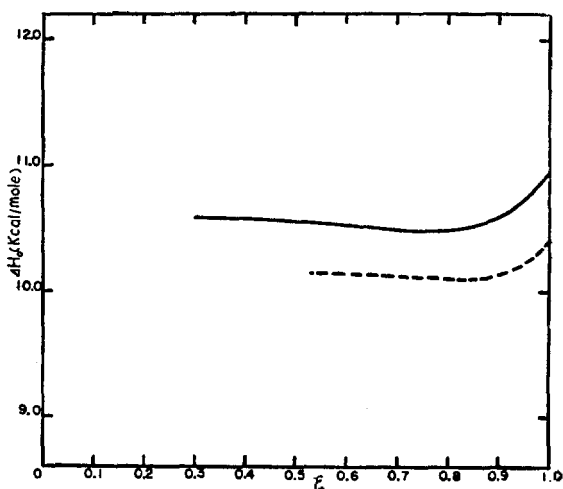


Fig. 4. The calculated heats of adsorption for heavy water (solid line) and ordinary water (dotted line) adsorbed on graphite at 298.15°K.

논 의

고체와 같은 분자들과 천이상태에 있는 분자들은 그들이 이루는 구조가 각각 다르므로 그들의 몰부피가 다를 것임을 앞서 지적하였다.⁷ 지금 삼중점에서 결정된 파라미터 값들 중에서 구조에 예민하게 의존하는 V_s 와 V_L 값을 비교

하여 보면 후자, 즉 천이상태의 분자들의 몰부피는 V_s 보다 훨씬 적은 값을 갖는다. 이는 주위의 빈자리로 인하여 변형을 받고 있는 천이상태의 분자들은 더 밀집되어 있음을 말해 준다.

계산된 열역학적 성질들은 실험치와 좋은 일치율을 보여준다. 몰부피는 11.2°C 부근에서 최소값을 보여주어 실험치와 잘 맞는 결과이다. 열용량의 경우, 실험치는 끓는점 부근에서 최소값을 보여주고 있고 계산 결과는 조금 낮은 온도로 치우쳐 있다는 점을 제외하면 계산된 전 온도범위에서 잘 맞고 있다.

임계점에서의 성질은 실험치와 잘 맞지 않는다. 이는 계산에 사용된 상태함에서 기체에 해당하는 부분을 이상기체로 가정함으로써 오는 결과라고 생각된다.

흡착 표면에 흡착된 중수에 대한 grand partition function에 들어있는 파라미터들 중에서 E_{1z} 는 그 값을 E_{mz} 와 같게 놓았었다. 탄소에 의한 물의 흡착 실험에서 여러 저자들은^{9,12,13} 흡착초기에는 알짜흡착열¹⁵(net heat of adsorption; BET 식에서 E_1-E_L 에 해당, 여기서 E_1 은 흡착열, E_L 은 액화열이다)이 영이 됨을 밝히고 있다. 이러한 결과들은 균일한 탄소 표면상에서 얻은 결과로서 type III 흡착등온식을 보여주는 흡착체에서 관찰된 것이다. Fig. 1에서는 이론

적으로 구한 흡착곡선을 실험치와 비교하였다. 계산으로 얻은 흡착등온곡선과는 비교적 큰 벗어남을 보여준다. 이러한 벗어남은 E_{1z} 을 E_{mz} 와 같게 놓은 첫째 가정에서 그 원인을 찾을 수 있을 것이다. 지금 E_{1z} 과 E_{mz} 의 비율 r , 즉, $E_{1z}/E_{mz}=r$ 로 놓으면 이미 인용한 논문에서²¹ 볼 수 있는 바와같이 r 의 값에 따라 흡착등온곡선의 모양이 달라진다. $r=1$ 일때 type III 흡착을 보여주고 r 의 값이 1보다 작아질에 따라 상대 압력축으로 더 치지는 곡선을 보여준다. r 의 값이 1보다 작다는 사실은 알짜흡착열이 영보다 작다는 것을 의미한다. 즉 $E_{1z} < E_{mz}$ 가 된다. 소수성 흑연 표면에서 관찰된 실험에¹³ 의하면 흡착 초기에는 알짜흡착열이 영이되나 흡착량이 증가 함에 따라 음의 값을 갖는다($E_1 < E_L$). 이러한 사실들로 보아 r 의 값을 1보다 작게 취하므로써 실험치와 더 잘 일치하는 결과를 얻을 수 있을 것이다.

물과 증수의 흡착등온곡선은 상대압력이 각각 0.52와 0.30 부근에서 일차 상전이 (1st order phase transition)를 보여주고 있다.

이러한 전이가 일어나는 상대압력이하에서는 흡착량은 실제로 무시할 만큼 작게 나온다. 실제로 0.3 이하의 낮은 상대압력에서는 흡착량이 작아¹¹ 흡착된 분자들은 거의 모두 기체와 같은 상태에 있게 될 것이다. 따라서 액체상태함의 적용이 조금 무리할 것이 예상된다. 등온곡선에서의 일차 상전이는 물흡착열 곡선에서도 확인할 수 있다. 곧 상전이가 일어나는 상대압력에서 물흡착열 값의 불연속을 보여준다. (Fig. 에는 0.3 미만의 상대압력에서의 물흡착열의 값은 도시하지 않았다)

물과 증수의 흡착등온곡선을 비교하여보면 낮은 상대압력에서는 이들 각각의 흡착량은 매우 적고 그 크기도 거의 같다. 상대압력이 커 질수록 증수는 물보다 훨씬 더 많이 흡착되어 포화 압력 근처에서는 흡착량이 거의 4배에 이르고 있다. 숯(Charcoal) 표면에서의 증수의 선택적인 흡착은 이미 잘 알려진 사실이다.⁹ 이러한 선택적인 흡착은 증수가 물보다도 편극율이 크다는 사실로 설명이 되고 있다.^{9,28} 본 계산의 결과는

이러한 사실들과 잘 일치하고 있을 뿐더러 흡착 성질을 이용하여 물과 증수를 분리할 수 있음을 보여준다.

한편 이론적으로 계산된, 단분자층이 형성될 때의 상대압력은 증수가 0.89 근방이고 물의 경우는 0.93 부근이다. 물의 단분자층 형성 상대 압력은 실험적으로 예측한 결과와 잘 일치하고 있다.

물흡착열은 단분자층이 형성될 때 최소 값에 가까워짐을 Fig. 2에서 볼 수 있다. 이는 또한 실험치와 근사한 결과이다.²⁹

본 연구는 원자력청 연구보조금에 의한 지원을 받았으며, 이에 대하여 심심한 사의를 표하는 바이다.

참 고 문 헌

1. H. S. Frank and W. Y. Wen, *Diss. Faraday Soc.*, **24**, 133 (1957).
2. H. S. Frank, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A247**, 481 (1958).
3. A. J. Darnell and J. Greyson, *J. Phys. Chem* **72**, 3032(1968).
4. G. Nemethy and H. A. Scheraga, *J. Chem. Phys.*, **36**, 3382 (1962).
5. G. Nemethy and H. A. Scheraga, *ibid*, **41**, 680 (1964).
6. H. Pak, W. Ahn and S. Chang, *J. Korean Chem. Soc.*, **10**, 26 (1966).
7. H. Pak and S. Chang, *ibid*, **10**, 91 (1966).
8. A. S. Coolidge, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 69 (1935).
9. A. King et al, *J. Chem. Soc.*, 1545 (1935).
10. P. H. Emmet, *Chem. Revs.*, **43**, 69 (1948).
11. (a) W. D. Harkins, G. Jura and E. H. Loeser, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 554 (1946).
(b) P. R. Basford, G. Jura and W. D. Harkins *ibid*, **70**, 1444 (1948).
(c) G. E. Boyd and H. K. Livingston, *ibid*, **64** 2383 (1942).
12. C. Pierce et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4550 (1951).

13. B. Millard et al, *J. Phys. Chem.*, **59**, 976(1955).
14. W. D. Harkins, Physical Chemistry of surface Films (Reinhold Publishing Corp., 1957).
15. S. Brunauer, Physical Adsorption (Princeton Univ. Press, 1945).
16. I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361 (1918).
17. W. A. Steele and G. D. Jr. Halsey, *J. Chem Phys.*, **22**, 979 (1954); *J. Phys. Chem.*, **59**, 57 (1955); N. P. Freeman and G. D. Jr. Halsey, *ibid*, **59**, 181 (1955); G. Constabaris and G. D., Jr., Halsey, *J. Chem. Phys.*, **27**, 1434 (1957).
18. S. Ross and J. P. Olivier, *J. Phys. Chem.*, **65**, 608 (1961); On Physical Adsorption (Interscience Publishing Comp., New York, 1964).
19. W. A. Steele, Solid Surfaces and the Gas Solid Interface (Adv. in Chem. Ser. 33, *Am. Chem. Soc.*, Washington, D. C., 1961).
20. D. M. Young and A. D. Crowell, Physical Adsorption of Gases (Butterworth, Washington, D. C., 1st ed., 1962).
21. S. Chang and H. Pak, *J. Korean Chem. Soc.*, **14**, 111 (1970).
22. Herzberg, Infrared and Raman Spectra (D. Van Nostrand Comp. Ltd., 0th printing, 1962).
23. M. Hughes, Physical Chemistry (Pergamon Press, Inc., New York, 1961).
24. F. T. Miles and A. W. C. Mengie, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1069 (1936).
25. Tsing-Lien Chang and Jen-Yuan Chien, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1709 (1941); Tsing-Lien Chang and Lu-Ho Tung, *Nature*, **163**, 737 (1949).
26. (a) B. L. Baker, U. S. Energy Comm., AECU 4738, 50pp (1959); (b) I. Kirshenbaum, Physical Properties and Analysis of Heavy Water Nat. Nuc. Energy Ser. (McGraw-Hill Book Comp., Inc., New York 1951).
27. G. D. Oliver and J. W. Grisard, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 561 (1951).
28. J. W. McBain, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 2294 (1933).
29. C. C. Horton and L. E. J. Roberts, Atomic Energy Research Estab. (Gt Brit), C/R 2219, 23 (1958). ; *Chem. Abs.*, 15186e (1958).
30. A. C. Zettlemyer et al, *J. Phys. Chem.*, **5**, 313 (1954)

DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
 (Journal of the Korean Chemical Society)
 Vol. 15, No. 6, 1971
 Printed in Republic of Korea

Kinetics of Thixotropy of Aqueous Bentonite Suspension

Kisoon Park* and Taikyue Ree

Department of Chemistry, University of Utah, Salt Lake City, Utah, U. S. A.

(Received Oct. 21, 1971)

Abstract The rheological properties of aqueous suspensions of Black Hills bentonite were measured by using a Couette-type viscometer. Three kinds of flow units in aqueous bentonite suspension were postulated. Each has a different average relaxation time, one Newtonian and the other two non-Newtonian. One of the non-Newtonian types is thixotropic, and the other is non-thixotropic. The thixotropic non-Newtonian unit is transformed to a Newtonian unit by shear stress. If the stress is relieved, the transformed unit returns to its original state. Two flow equations were derived by introducing chemical kinetics consideration for such a transition into the generalized theory of viscous flow. One equation describes the "upcurve," a diagram of rate of shear versus shear stress, obtained by increasing the rate of shear, and the other relates to the "downcurve"

* Present Address: Union Carbide Corporation, Chemicals and Plastics Division, South Charleston, W. Va., U. S. A.