

## 이성분 용액에서의 고체 표면에 대한 흡착

장 세 훈 · 박 형 석 · 박 상 윤

서울 대학교 문리과대학 화학과

(1972. 11. 27 접수)

## Adsorption on Solid Surface from Binary Liquid Solutions

Seihun Chang, Hyungsuk Pak and Sangyoun Park

Department of Chemistry, Seoul National University, Seoul, Korea

(Received Nov. 27, 1972)

요약 고체-액체 경계면에서의 흡착은 흡착층을 단일 분자층으로 생각하고 흡착체에 평행한 방향에 대해서는 이차원 액체로 수직인 방향에 대해서는 조화단진동을 하는 것으로 보고 여기에 천이상태이론을 적용하여 흡착층에서의 용액의 상태함울 구성하고, 시클로헥산-벤젠 이성분 용액의 실리카-겔에 대한 흡착에 적용하여, 흡착량과 흡착층에서의 몰 엔트로피 및 흡착열의 값을 계산하여 얻었다.

**Abstract** In treating solid-liquid interfaces, it is assumed that the adsorbed layer consists of monolayer and the molecules of the adsorbed layer behave as two dimensional liquid and oscillate harmonically in the vertical direction to the adsorbent.

Applying the transient state theory of significant liquid structure to the adsorbed molecules, the adsorption isotherm, entropy and heat of adsorption for cyclohexane-benzene solutions adsorbed on silica-gel G are calculated. The calculated values are in good agreements with those of the observed ones.

### 서 론

이성분 액체의 고체-액체 경계면에서의 흡착에 대하여 열역학적으로 다루는 방법은 액체-증기 계면의 경우와 비슷하며, 특히 이상용액과 정규용액의 경우, 많은 연구가 있었다<sup>1-7</sup>.

초기에 제안된 용액에서의 등온흡착곡선을 나타내는 식으로는 Freundlich<sup>2</sup> 식이 있다.

이상용액에 대해서는 Erdős<sup>1</sup>, Everett<sup>8</sup> 등이 발전시킨 Langmuir 모양의 식이 있다.

정규용액의 경우에 Schay<sup>9</sup>는 용액중에서의 각

성분의 활동도 계수의 대수값이 각각의 물분울의 제곱에 비례한다고 가정하여 흡착층과 용액중에서의 농도 관계를 구했다.

이와 같이 종래의 열역학적인 방법은 액체의 상태함울과 직접 관련지워 생각하지 않고 있다.

최근에 박형석<sup>10</sup>은 액체구조의 천이상태 이론을<sup>11</sup> 써서 액체-증기 계면에서의 흡착량 및 열역학적인 양을 계산하였다.

저자들은 이 계산 방법을 고체-액체 경계면에 적용하여 고체-액체 경계면에서의 흡착등온식을 얻으려고 한다.

이론

(1) 액체 구조의 천이상태이론. 액체 분자는 세 가지 종류의 자유도를 갖고 있다고 가정한다. 액체의 분자들 중에서 주위의 다른 분자에 의해 구속되어 평형점에서 진동하고 있는 분자는 고체와 같은 자유도를 갖고, 액체 내의 분자가 충분한 에너지를 얻어 평형점에서 벗어나 주위의 빈 자리로 떨어지면 기체와 같은 자유도를 갖는다.

한편 일정한 자리에서 진동은 하나 빈 자리 때문에 변형에너지를 갖는 분자는 천이상태에 있다고 생각한다.

빈 자리의 크기가 분자의 크기만하고 이들이 무질서하게 분자와 섞여 있다면 분자 1몰 중의 빈 자리 수는  $N \cdot \frac{V_0 - V_{so}}{V_0}$ 가 되며 기체와 같은 자유도를 가진 분자수는  $N \cdot \frac{V_0 - V_{so}}{V_0}$ 가 된다. 여기서  $N$ 은 Avogadro 수이며  $V_0$ 는 액체의 몰부피,  $V_{so}$ 는 구속된 분자의 몰부피이다.

나머지 분자  $\frac{V_{so}}{V_0}N$ 중  $\beta$ 만큼의 분율이 고체와 같은 자유도를 갖는다면  $(1-\beta)$ 에 해당하는 분율은 천이상태의 분자들이 차지하게 된다. 여기서  $\beta$ 는 Helmholtz 자유에너지를 최소로 하는 조건으로부터 구해진다.

변형에너지  $\epsilon$ 은  $\frac{\alpha E_s}{n \left( \frac{V_0 - V_{so}}{V_{so}} \right)}$ 와 같다. 여기서  $E_s$ 는 고체와 같은 자유도를 갖는 분자의 기저상태 에너지이고  $n$ 은  $12 \cdot \frac{V_{so}}{V_0}$ 로 주어지는데,  $V_{so}$ 는 삼중점에서 액체의 몰부피이다.

고체와 같은 분자와 천이상태에 있는 분자들에 대해서는 Einstein의 고체 모델을 적용할 수 있다. 천이상태의 분자는 변형에너지에 해당하

는 양만큼 높은 에너지 상태에 있으므로 그들의 격자진동의 진동수는 고체와 같은 분자들의 진동수보다 작다.

천이상태이론에 의하면 액체의 상태함은 다음과 같다.

$$Q = \left[ \frac{e^{E_s/RT}}{(1 - e^{-\theta_s/RT})^3} b_s \left\{ 1 + n \left( \frac{V_0 - V_{so}}{V_{so}} \right) \left( \frac{1 - e^{-\theta_s/RT}}{1 - e^{-\epsilon/RT}} \right)^3 \frac{b_{ts} e^{-\epsilon/RT}}{b_s} \right\} \right]^{\frac{V_{so}}{V_0} N} \cdot \left[ \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} (V_0 - V_{so}) b_g \right]^{\frac{V_0 - V_{so}}{V_0} N} \cdot \frac{1}{\left[ \left( \frac{V_0 - V_{so}}{V_0} \right) N \right]!} \quad (1)$$

윗 식에서  $\theta$ 는 Einstein 특성온도이고 기체와 같은 분자는 이상기체와 같이 행동한다고 가정하였다.  $b_s, b_t, b_g$ 는 각각 고체와 같은, 천이상태에 있는, 그리고 기체와 같은 분자의 내부진동 상태합과 회전에 대한 상태합의 곱이다.

액체이론을 성분 1의 분자  $N_1$ 개와 성분 2의 분자  $N_2$ 개로 된 이성분 용액에 적용했을 때, 두 성분이 균일하게 섞이고 빈 자리의 크기는  $V_S/N$ 과 같다고 생각한다. 기체와 같은 분자의 수는 용액의 몰부피를  $V$ 라고 하면  $N(V - V_S)/V$ 가 되고 나머지 분자  $N \cdot \frac{V_S}{V}$ 는 고체와 같은 자유도를 갖는 것과 천이상태에 있는 것으로 나누어진다. 여기서  $N = N_1 + N_2$ 이고  $V_S$ 는 다음과 같이 주어진다.

$$V_S = N_1 v_{s1} + N_2 v_{s2} \quad (2)$$

$v_{s1}$ 과  $v_{s2}$ 는 각 성분의 고체상태에서의 분자부피이다. 이성분 용액에 대한 상태함은 다음과 같다<sup>12,13</sup>.

$$Q(N_1, N_2, V, T) = \frac{\left[ \frac{V_S}{V} (N_1 + N_2) \right]!}{\left[ \frac{V_S}{V} N_1 \right]! \left[ \frac{V_S}{V} N_2 \right]!} e^{E_s/RT \cdot V_S/V} \cdot \prod_i \left[ \frac{b_{si}}{(1 - e^{-\theta_{si}/RT})^3} \left\{ 1 + n_i \left( \frac{V - V_S}{V_S} \right) \left( \frac{1 - e^{-\theta_{si}/RT}}{1 - e^{-\epsilon_i/RT}} \right)^3 \frac{b_{t_i} e^{-\epsilon_i/RT}}{b_{si}} \right\} \right]^{\frac{V_S}{V} N_i} \cdot \left[ \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} (V - V_S) b_{gi} \right]^{\frac{V - V_S}{V} N_i} \cdot \frac{1}{\left[ \frac{V - V_S}{V} N_i \right]!} \quad (3)$$

식 (3)에서  $E_i$ 는 다음과 같이 주어진다.

$$E_i = x_1^2 E_{i1} + 2 \cdot x_1 x_2 E_m + x_2^2 E_{i2} \dots \dots \dots (4)$$

여기서  $x_1$ 과  $x_2$ 는 각 성분의 몰분율이며  $E_m$ 은 다음과 같이 줄 수 있다<sup>10</sup>.

$$E_m = (E_{i1} E_{i2})^{1/2} \left\{ \frac{4v_{i1}^{1/3} v_{i2}^{1/3}}{(v_{i1}^{1/3} + v_{i2}^{1/3})^2} \right\} \dots \dots \dots (5)$$

$$Q(N_1, N_2, a, T) = \frac{\left[ \frac{a_1}{a} (N_1 + N_2) \right]!}{\left[ \frac{a_1}{a} N_1 \right]! \left[ \frac{a_2}{a} N_2 \right]!} e^{E_i' / RT \cdot a_i / a} \cdot \prod_{i=1}^2 \left[ \frac{b_{si}}{(1 - e^{-\theta_{si}/T})^2} \left\{ 1 + n_i \left( \frac{a - a_i}{a_i} \right) \left( \frac{1 - e^{-\theta_{si}/T}}{1 - e^{-\theta_{si}/T}} \right)^2 \frac{b_{si}}{b_{si}} e^{-\theta_{si}/RT} \right\} \right]^{a_i N_i} \cdot \left[ \frac{(2\pi mkT)}{h^2} (a - a_i) b_{si} \right]^{a - a_i} N_i \cdot \frac{1}{\left[ \frac{a - a_i}{a} N_i \right]!} \cdot \left[ \frac{e^{-\theta_{si}/2T}}{1 - e^{-\theta_{si}/T}} e^{E_{si}/RT} \right]^{N_i} \quad (6)$$

(6)식에서  $a_i$ 와  $a$ 는 각각 흡착층에서 고체와 액체의 몰넓이이다.

$a_i = V_i/d$ ,  $a = V/d$ 로 각각 주어진다. 여기서  $d$ 는 흡착층의 두께며 다음과 같이 놓을 수 있다<sup>14</sup>.

$$d = 0.9165 (V_i/N)^{1/3} \quad (7)$$

흡착층에서 분자를 이차원적인 액체로 생각했으므로  $E_i'$ 는 이성분 용액의  $E_i$ 의  $\frac{2}{3}$ 이고  $n_i$ 는  $\pi_i$ 의  $\frac{1}{2}$ 이다. 따라서 변형에너지는 다음과 같이 주어진다.

$$\varepsilon_i = \frac{\alpha_i \cdot \frac{2}{3} E_{si}}{\frac{1}{2} n_i \left( \frac{a - a_i}{a_i} \right)} \quad (8)$$

(3)식과 (6)식으로부터 통계열역학적인 관계에 의해서 다음 식들을 얻을 수 있다.

$$\mu_i = -RT \left( \frac{\partial \ln Q(N_1, N_2, V, T)}{\partial N_i} \right)_{N_1, N_2, T} \quad (9)$$

$$\mu_i^* = -RT \left( \frac{\partial \ln Q(N_1, N_2, a, T)}{\partial N_i} \right)_{N_1, N_2, T} \quad (10)$$

여기서  $\mu_i$ 는 용액에서의  $i$ 성분의 화학포텐살이고  $\mu_i^*$ 는 흡착층에서  $i$ 성분의 화학포텐살이다.

용액중에서의 각 성분의 화학포텐살과 흡착층의 화학포텐살 사이에는 다음식이 성립한다.

$$\frac{\mu_1^* - \mu_1}{a_1} = \frac{\mu_2^* - \mu_2}{a_2} = \gamma \quad (11)$$

(ii) 흡착층에서의 상태함. 비전해질 용액의 고체-액체 경계면에서 흡착은 흡착층을 단일 분자층으로 보고 흡착체에 대해서 평행인 방향에 대해서는 이차원 액체로, 수직인 방향에 대해서는 조화단진동을 하는 것으로 생각하여 천 이상태이론을 적용하면 흡착층에서의 상태함은 다음과 같다.

여기서  $a_1$ ,  $a_2$ 는 흡착층에서 각 성분의 몰넓이이고  $\gamma$ 는 계면장력이다.

한편 열역학적인 평형에서는 다음 관계가 만족된다.

$$\left( \frac{\partial A}{\partial a} \right)_{N_1, N_2, T} = 0 (\equiv g) \quad (12)$$

그리고 몰넓이  $a_i$ 는 다음 관계식에 의해 얻어진다.

$$a_i = N \left( \frac{\partial a}{\partial N_i} \right)_{N_1, T, \varepsilon} = -N \left( \frac{\partial g}{\partial N_i} \right)_{N_1, T, a} / \left( \frac{\partial g}{\partial a} \right)_{N_1, N_2, T} \quad (13)$$

위의 (11)식과 (12)식을 연결하여 풀면 계면에서의 각 성분의 몰분율 즉 흡착량과  $a$ 들 동시에 알 수 있다.

**흡착량 및 열역학적 양의 계산**

위에 열거한 이론을 20°C에서 시클로헥산-벤젠 이성분 용액의 Silica-gel G에 대한 흡착에 적용했다.

식 (6)의  $\theta_{si}$ ,  $\theta_{ii}$ ,  $\alpha_i$ ,  $V_{si}$ 는 용액중에서나 흡착층에서도 순수한 액체의 경우와 같다고 가정하였다.

식 (6)의  $\theta_{si}$ 와  $E_{si}$ 들을 다음과 같이하여 정하

였다. 우선  $E_{si}$ 를 임의로 택하여  $\theta_{si} = \sqrt{\frac{E_{ri}}{\frac{1}{3}E_{si}}}$ .

$\theta_{si}$ 로부터  $\theta_{si}$ 를 얻어 이들을 (15)식과 (16)식에 대입하여 흡착량을 계산하고, 용액중에서의 시클로헥산의 몰분율이 0.5706 및 0.7837 일 때의 흡착량의 측정값과 계산값을 비교하여 서로 맞지 않으면 처음 택한  $E_{si}$ 의 값을 바꾸어서 계산값과 측정값이 잘 일치한 것을 택하였다.

흡착층에서의 용액중에서의 몰 엔트로피  $S^*$  및  $S$ 는 다음과 같이 주어진다.

$$S^* = k \ln Q(N_1, N_2, a, T) + kT \left( \frac{\partial \ln Q(N_1, N_2, a, T)}{\partial T} \right)_{N_1, N_2, a} \quad (14)$$

$$S = k \ln Q(N_1, N_2, V, T) + kT \left( \frac{\partial \ln Q(N_1, N_2, V, T)}{\partial T} \right)_{N_1, N_2, V} \quad (15)$$

$\Delta S$ 를 ( $S^* - S$ )라고 했을 때 흡착열은 근사적으로 다음과 같이 주어진다.

$$\Delta H = - \left\{ \bar{x}_1 \left( E_{s1} - \frac{1}{6} E_{s1} \right) + \bar{x}_2 \left( E_{s2} - \frac{1}{6} E_{s2} \right) \right\} + T \Delta S \quad (16)$$

여기서  $\bar{x}_1, \bar{x}_2$ 은 흡착층에서 두 성분의 몰분율이다.

파라미터 값들은 Table I에, 흡착층에서의 몰 엔트로피와 용액중에서의 몰 엔트로피의 차이 및 흡착열의 계산치를 Table II에 실었고, 흡착층에서의 농도와 용액중에서의 농도 관계를 Fig. 1에 그렸다.

Table I. Parametric values of cyclohexane and benzene

	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> <sup>11</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>10</sup>
$E_s$ (cal/mole)	8823.2	10424
$\alpha$	0.03187	0.07537
$\theta_1$ (°K)	76.271	54.88
$\theta_2$ (°K)	75.146	48.63
$V_s$ (cc/mole)	100.2	77.00
$n$	11.30	10.56
$\theta_2$ (°K)	92.39	73.08
$E_s$ (cal/mole)	4315	6160

Table II. Molar entropy change ( $\Delta S$ ) and molar heat of immersion ( $\Delta H$ )

Mole fraction of cyclohexane in bulk	$\Delta S$ (e. u.)	$-\Delta H$ (Kcal)
0.0	0.694	4.220
0.1	-0.012	4.423
0.3	-1.395	4.824
0.5	-2.589	5.119
0.7	-3.490	5.272
0.8	-3.853	5.295
0.9	-3.678	4.996
0.97	-2.162	4.936
1.0	-0.982	3.132

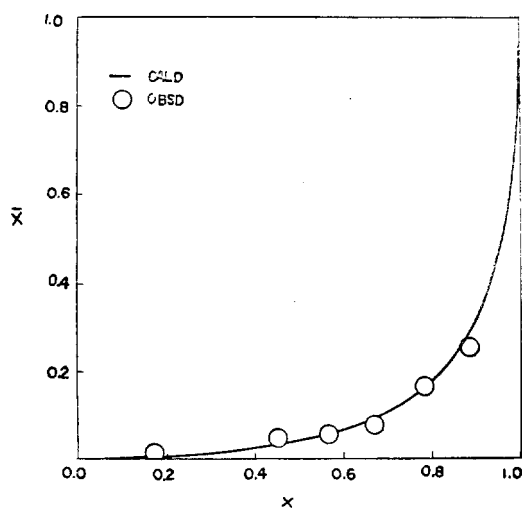


Fig. 1. Adsorption from Cyclohexane-Benzene mixtures by Silica-gel G at 20°C

$\bar{x}$ ; mole fraction of cyclohexane in interface  
 $x$ ; mole fraction of cyclohexane in bulk

논 의

액체-고체 경계면에서의 흡착층의 몰분율을 실험적으로 직접 측정할 수는 없다. 다만 고체 흡착체를 액체 용액에 담그었을 때 액체 용액의 몰분율의 변화량  $\Delta x_i$ 를 측정하여 흡착층의 몰분율  $\bar{x}_i$ 와 용액의 몰분율  $x_i$  및  $\Delta x_i$  사이의 관계식에 의해서  $\bar{x}_i$ 를 구하는 방법은 Everett<sup>15</sup>의 것과 Schay와 Nagi<sup>16</sup>의 것이 알려져 있다. 그러나 이 방법들은 실험적으로 얻은  $\Delta x_i$ 를 써서  $\bar{x}_i$ 를 구하는 것에 지나지 않으며, 아직까지 이론

적으로  $\sigma_i$  를 구할 수는 없었는데, 저자들은 통계열역학적인 계산에 의하여 구할 수 있음을 보여준 것이다. Fig. 1에서의 측정치는 Suri<sup>17</sup> 등이 측정된  $\Delta x_i$ 의 값을 써서 Everett의 방법에 의하여 구한 것이다.

비록 두 물질에서의 흡착량의 측정값을 써서 파라미터  $\theta_{si}$ 와  $E_{si}$ 를 결정하여 흡착량을 계산하였지만 Fig. 1에서 볼 수 있는 것처럼 실험값과 계산값이 전물질물에 걸쳐서 일치하는 경향을 나타낸다. 고체 흡착체의 표면 구조를 알 수 있고, 고체 흡착체와 액체 용액을 구성하는 성분과의 사이에 작용하는 에너지를 흡착량과 직접 관계없는 다른 양으로부터 얻을 수 있으면 본 이론의 타당성을 더 검토해 볼 수 있을 것이다.

참고로 Linde Silica Plugs-10에 대해 F. E. Bartell<sup>18</sup> 등이 26°C에서 측정된 흡착열과 본 논문에서 계산한 값을 비교해 보면 다음과 같다.

	시클로hexan	벤젠
Bartell의 측정값 (Kcal/mole)	3.51	4.47
본 이론에 의한 계산값 (Kcal/mole)	3.13	4.22

본 이론에서 사용한 흡착체는 Silica-gel G이므로 Bartell이 사용한 흡착체와는 달라서 정량적인 비교는 할 수 없으나 대략 서로 비슷한 값을 보여 주고 있다.

본 이론에서는 흡착층을 단분자층으로 보았으나 실제로는 여러 분자층들이 흡착체에 의해서 영향을 받을 것이며, 흡착체에 수직인 방향에 대한 분자 자유도는 간단한 조화진동으로 보기에는 다소 무리가 있으나 흡착량의 계산결과가 실험값과 잘 일치하는 것으로 보아 본 이론에서 택한 가정에 큰 모순은 없는 것으로 보인다.

이 연구에는 1972년도 문교부 학술연구 조성비의 도움을 받았으며 이에 대해 감사의 뜻을 포함한다.

## References

1. J. J. Kipling, Adsorption from solutions of non-electrolytes (London New York, Academic Press, 1965).
2. H. Freundlich, "Colloid and Capillary Chemistry," Methuen, London, 1926.
3. W. Oswald and R. de Izaguirre, *Kolloid Z.*, **30**, 279 (1922).
4. F. E. Bartell and C. K. Sloan, *J. A. C. S.*, **51**, 1637 (1929).
5. E. A. Guggenheim and N. K. Adam, *Proc. Roy. Soc.*, **A139**, 218 (1933).
6. J. J. Kipling and D. A. Tester, *J. Chem. Soc.*, 4123 (1952).
7. G. A. H. Elton, *J. Chem. Soc.*, 3813 (1954).
8. D. H. Everett, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 1803 (1964).
9. G. Schay, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **10**, 281 (1956).
10. H. Pak, *J. Korean Chem. Soc.*, **15**, 133 (1971).
11. H. Pak, W. Ahn and S. Chang, *ibid.*, **10**, 18 (1966).
12. W. Ahn, *ibid.*, **10**, 136 (1966).
13. C. Yu, W. Ahn, K. Kim and S. Chang, *ibid.*, **12**, 26 (1968).
14. S. Chang, T. Ree, H. Eyring and I. Matzner, in *Prog. in Inter. Research on Thermodynamics and Transport Prop.*, p 88, Masi and Tsai eds., Academic Press., New York, (1962).
15. D. H. Everett, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 1803 (1964); *ibid.*, **61**, 2478 (1965).
16. G. Schay, L. G. Nagi and T. Szekrenyesy, *Periodica Polytechnica*, **6**, 91 (1962); L. G. Nagi, *ibid.*, **7**, 75 (1963).
17. S. K. Suri and V. Ramakrishna, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 1690 (1969).
18. J. J. Voorhis, R. G. Craig and F. E. Bartell, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1513 (1957).