

## 벤젠과 *p*-크실렌의 물리흡착에 대한 통계열역학적 고찰

安雲善 · 李廣純 · 郭賢泰

성균관대학교 이공대학 화학과

(1978. 2. 25 접수)

## Statistical thermodynamics of Physical Adsorption of Benzene and *p*-Xylene

Woon-Sun Ahn, Kwang-Soon Lee and Hyun-Tai Kwak

Department of Chemistry, Sung Kyun Kwan University, Seoul, Korea

(Received Feb. 25, 1978)

**요 약.** 흑연과 산화알루미늄(Alucor) 표면에 흡착된 벤젠이나 *p*-크실렌분자가 submonolayer 영역에서 어떤 흡착상태를 이루고 있는가를 이론적으로 살펴보기 위하여, 이들 흡착질 분자를 2 차원 기체와 조화진동자의 두가지 모형으로 가정하고 통계열역학적으로 흡착엔트로피를 계산하여 실험치와 비교하였다. 그 결과 벤젠은 흑연표면에서 조화진동 운동을 하며, 산화알루미늄 표면에서는 비편재된 상태에 있다는 것을 알게 되었다. 흡착제 표면에서 흡착된 분자가 조화진동 운동을 한다고 가정할 경우 조절가능한 파라미터로 도입된 분자진동수는  $10^{11} \text{ sec}^{-1}$ 로서 대단히 합리적인 값을 얻었다. *p*-크실렌분자가 흑연이나 산화알루미늄 표면에 흡착될 때는 단분자층이 이루어지기 훨씬 전에 비정상적인 값들이 나타난다.

**ABSTRACT.** In this paper, for the purpose of studying the adsorbed states of benzene and *p*-xylene molecules on both of the Spheron 6(graphitized carbon) and the Alucor(aluminium oxides), we have calculated the differential molar entropies of adsorption in the Submonolayer region, by the use of statistical thermodynamics. The models we have adopted are two-dimensional gases and the harmonic oscillators. The values calculated in this way are compared with experimental values.

As a result, it is believed that the adsorbed benzene molecules are localized on the Spheron 6, whereas on the Alucor it is nonlocalized. The molecular frequency, which is an adjustable parameter and is introduced as a result of oscillator model is  $10^{11} \text{ sec}^{-1}$  in the order of magnitude.

For the case of *p*-xylene molecules adsorbed on these adsorbents, an abnormal result is obtained quite prior to the monolayer coverage, contrarily to the expectation of similar results as for the case of benzene.

### 1. 서 론

Kiselev 등은<sup>1-3</sup> 동일한 흑연표면에 벤젠, *n*-헥

산 및 질소를 흡착시켜 그 흡착등온곡선으로부터 분자단면적을 계산한 결과, 그 값이 온도에 무관하게 일정하며, 또 열계량법으로 벤젠의 흡

연표면상에서의 흡착열을 측정하여 본 결과, submonolayer 영역에서는 그 값이 흡착량과 무관하게 일정하다는 사실을 알아내었다. 그리하여 벤젠은 흑연표면에 편재흡착할 것이라고 보고하였다.

이어서 Pierce<sup>4,6</sup>도 또한 벤젠, 톨루엔 및 핵사플루오로벤젠등이 흑연표면에 편재흡착된다는 실험적 근거를 보고하였다.

장세현과 저자도<sup>7</sup> 흡착질의 흡착단면적을 여러 온도에서 측정한 결과로부터 벤젠이 흑연표면에서 편재흡착을 하며, 특히 *p*-크실렌과 같은 흡착질은 편재흡착을 하면서도 19~19.2°C를 경계로 하여, 그 분자 회전운동의 자유도가 변한다고 보고하였다.

본 연구에서는 이러한 실험적 사실들을 이론적으로 뒷받침하기 위하여 submonolayer 영역에서 흡착층의 엔트로피를 몇 가지 모형에 입각하여 통계열역학적으로 구한 다음 실험치와 비교하였다.

이러한 종류의 시도는 이미 Hill<sup>8-10</sup> 및 Everett<sup>11</sup> 등이 아르곤, 암모니아 및 이산화탄소 등과 같이 비교적 간단한 분자를 가지고 행한 바 있다.

벤젠이나 *p*-크실렌 같은 다원자 분자의 흡착 엔트로피를 통계열역학적으로 취급하는 데는 흡착된 분자를 가능한 한 간단한 모형으로 나타낼 수 밖에 없다.

그러나 이와 같은 방법으로 구한 흡착엔트로피를 가지고도 이들 물질의 흡착상태를 충분히 짐작할 수 있을 것이다.

## 2. 이 론

고체-기체 계면에 흡착된 분자들은 2차원 기체, 2차원 액체 또는 고체중의 어느 한 상태에 있거나 또는 두 상이 평형을 이루고 있는 상태에 있을 것이다. 따라서 이러한 여러 흡착상태에 있을 때 나타낼 흡착엔트로피를 하나 하나 이론적으로 계산하여 실험치와 비교하면 흡착된 분자들이 실제로 어떤 상태에 있는가를 어느 정도 알아낼 수 있을 것이다. 이러한 흡착 엔트로피를 전체 흡착영역에 걸쳐서 계산하는 것은 대단히 어렵지만, 단분자층 이하의 영역에서는 비

교적 간단한다.

아단분자층 영역에서의 흡착상태를 이해하는 데는 흡착엔트로피를 2차원 기체 모형과 진동자 모형에 의해서 계산하여 실험치와 비교하더라도 충분히 소기의 목적을 달할 수 있다.

**편재흡착의 엔트로피.** 편의상 흡착제의 표면은 에너지적으로 균일하며 흡착분자에 의한 perturbation을 받지 않는다고 생각한다. 흡착된 분자들은 평형점에서 진동운동만을 하며 상호작용을 하지 않고 또한 "hopping"이나 "surface diffusion"을 하지 않는다고 가정한다. 그리하여 기체상태에서의 분자의 병진운동과 회전운동의 자유도는 진동운동의 자유도로 변한다.

단분자 용량에 해당하는 분자수를 *B*, 흡착분자수를 *N*, (*N*<sub>1</sub> ≤ *B*)라고 하면 위와 같은 모형의 흡착질에 대한 상태함 *Q*<sub>1</sub>를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$Q_1 = \frac{B!}{N_1!(B-N_1)!} q^N \quad (1)$$

윗 식을 Stirling 근사식을 사용하여 대수항으로 만든다.

$$\ln Q_1 = B \ln B - N_1 \ln N_1 - (B - N_1) \ln (B - N_1) - N_1 \ln q \quad (2)$$

*q*<sub>1</sub>는 흡착된 분자의 상태함이며, 일반적으로 다음과 같다.

$$q_1 = q_t q_r q_v e^{-U_0/KT} \quad (3)$$

*q*<sub>t</sub>, *q*<sub>r</sub>, *q*<sub>v</sub>는 각각 한 분자의 병진, 회전 및 내부진동에 대한 상태함이다.

*U*<sub>0</sub>는 영점 에너지로써 분자를 무한히 먼거리에서 표면에 끌려오는 데 필요한 에너지이다. *U*<sub>0</sub>( $\gg kT$ )는 엔트로피 계산 결과에는 영향을 미치지 않는다.

편재흡착을 한 상태에서는 기체분자의 회전자유도와 병진자유도가 모두 진동자유도로 바뀌므로, *q*<sub>t</sub>, *q*<sub>r</sub> 및 *q*<sub>v</sub>는 다음과 같다.

$$q_t = q_r = \left[ \frac{e^{-h\nu/2KT}}{1 - e^{-h\nu/KT}} \right]^3$$

$$q_v = \prod_{i=1}^{3n-6} \left[ \frac{e^{-h\nu_i/2KT}}{1 - e^{-h\nu_i/KT}} \right] \quad (4)$$

$\nu$ 는 흡착분자의 분자진동수이며,  $\nu_i$ 는 분자의 내부진동수이다.

흡착엔트로피  $S_s$ 는 다음과 같이 주어진다.

$$S_s = kT \left[ \frac{\partial \ln Q_s}{\partial T} \right]_{B, N_s} + k \ln Q_s \quad (5)$$

Bulk system에서는 몰엔트로피가 세기성질이 지만, 흡착된 물질의 몰엔트로피는 흡착량에 따라서 다르다. 그리하여 흡착엔트로피를 비교하는 때는 미분 몰흡착엔트로피,  $S_s$ 를 사용하는 것이 합리적이다. (5)식으로부터 구한 미분 몰흡착엔트로피는 다음과 같다.

$$S_s = 6R \left[ \frac{h\nu}{kT} \left( \frac{e^{-h\nu/kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}} \right) - \ln(1 - e^{-h\nu/kT}) \right] + R \sum_{i=1}^{3n-6} \left[ \frac{h\nu_i}{kT} \left( \frac{e^{-h\nu_i/kT}}{1 - e^{-h\nu_i/kT}} \right) - \ln(1 - e^{-h\nu_i/kT}) \right] - R \ln \frac{\theta}{1 - \theta}, \quad \theta = \frac{N_s}{B} \quad (6)$$

윗 식의 처음 두항은 thermal entropy, 즉 vibrational entropy이며, 세째항은 온도에 무관한 configurational entropy로서,  $\theta=0.5$ 에서 그 값이 영이 된다.

여기서  $\nu_i$ 는 기체분자에 대하여 분광학적으로 구한 값을 사용하였는데, 물리흡착에 의해서는 이러한 기본 진동방식이 변하지 않는다고 가정 하더라도 좋을 것이다. 분자진동수,  $\nu$ 는 adjustable parameter로 놓고,  $\theta=0.5$ 에서 맞추었다.

2차원 기체의 엔트로피, 흡착제 표면에 흡착된  $N_s$ 개의 분자가 이상기체와 같이 행동한다고 가정하면, 상태함  $Q_s$ 를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$Q_s = \frac{1}{N_s!} q_s^{N_s} \quad (7)$$

2차원 기체의 운동을 할 경우에 분자의 상태함  $q_s$ 는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$q_s = \left[ \frac{2\pi mkT}{h^2} a \right] q_r = \left[ \frac{8\pi^2 (I_A I_B)^{1/2}}{\sigma h^2} \right] q_v = \prod_{i=1}^{3n-6} \left[ \frac{e^{-h\nu_i/2kT}}{1 - e^{-h\nu_i/kT}} \right] \quad (8)$$

여기서  $a$ 는 submonolayer 영역에서 한 분자가 차지하는 단면적이며, 흡착량의 함수이다.  $I$ 는 관성모멘트이며,  $\sigma$ 는 분자대칭수이다. 이 상태함으로부터 우리는 면재흡착에서와 마찬가지로 2차원 기체의 미분 몰흡착엔트로피를 계산할 수 있다.

### 3. 결과 및 고찰

벤젠과 p-크실렌이 흑연과 산화알루미늄 표면에 흡착할 때, submonolayer 영역에서 미분 몰흡착엔트로피를 계산하는 데 사용한 파라미터  $\nu$ 의 값과 단분자 용량  $V_m$ 을 Table 1에 실었다. 파라미터  $\nu$ 는 분자진동수에 해당하는  $10^{11} \text{ sec}^{-1}$  order이다.

Hill<sup>9,14</sup>에 의하면 이 진동수의 order가  $10^{11} \sim 10^{12} \text{ sec}^{-1}$ 가 되어야 한다.

이  $\nu$ 값으로 계산한 흡착엔트로피와 isosteric heat of adsorption을 흡착량에 대하여 Fig. 1에서 Fig. 5에 도시하고, 적분 엔트로피를 Fig. 6에 각각 도시하였다.

벤젠이 흑연표면에 흡착할 경우, 흡착등온곡선으로부터 구한 isosteric heat of adsorption은

Table 1. Characteristics of benzene and p-xylene on Spheron 6 and Alucer.

	Spheron 6			Alucer		
	$\nu(\text{sec}^{-1})$	$V_m(\text{cm}^3/\text{g})$	$q_{st}(\text{kcal}/\text{mole}^{-1})$	$\nu(\text{sec}^{-1})$	$V_m(\text{cm}^3/\text{g})$	$q_{st}(\text{kcal} \cdot \text{mole}^{-1})$
Benzene 25°C	$6.21 \times 10^{11}$	7.96	9.80	$7.95 \times 10^{11}$	8.24	10.45
p-Xylene 19°C	$1.32 \times 10^{11}$	6.06	15.12	$1.71 \times 10^{11}$	6.10	15.25
p-Xylene 22°C	$1.62 \times 10^{11}$	5.82	15.92	—	—	—

(Fig. 1)  $\theta=0.2\sim 0.8$  사이에서  $9.8 \text{ kcal}\cdot\text{mole}^{-1}$  정도의 일정한 값을 가진다.  $\theta=0.2$  이하의 낮은 coverage에서 이 값이 점차적으로 증가하는 데 이는 흡착표면의 불균일성 때문일 것으로 짐작된다. 또한  $\theta=0.8$  근처에서부터 이 값이 감소하는 이유는 이미 그 다음 흡착층이 형성되기 시작하기 때문인 것으로 생각된다. isosteric heat를 일정하게 놓고 흡착분자를 조화진동자로 가정했을 때의 미분 몰흡착엔트로피를 계산한 결과는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이  $\theta=0.1$ 에서  $\theta=0.8$ 사이의 넓은 범위에서 실험치와 잘 일치하고 있다. 2차원의 기체로 놓고,  $V_m=66.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 으로 조절 하였을 때, 미분 흡착엔트로피의 계산결과는  $\theta=0.1$  이하에서만 일치할 뿐이다. 값  $V_m$ 은 엔트로피 도시결과를 아래 위로 조절해주는 역할만을 하므로 실험값과 다르게 취해도 무방하다. 따라서 통계열역학적으로 구한 미분 흡착엔트로피를 가지고 생각할 때 벤젠분자는 흡착표면에서 조화진동 운동을 한다고 볼 수 있다.

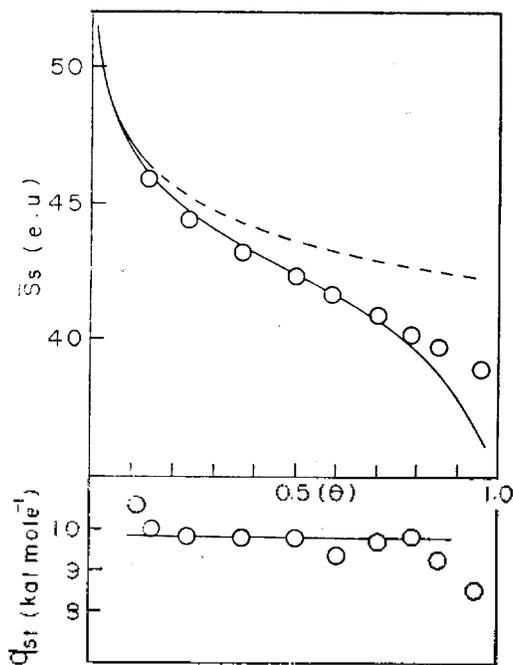


Fig. 1. Differential molar entropy and isosteric heat of adsorption of benzene on the Spheron 6 at  $25^\circ\text{C}$ . Dashed line is for a model of ideal two-dimensional gas, solid line for harmonic oscillators, and circles for experimental values. The same notations are used in the following figures.

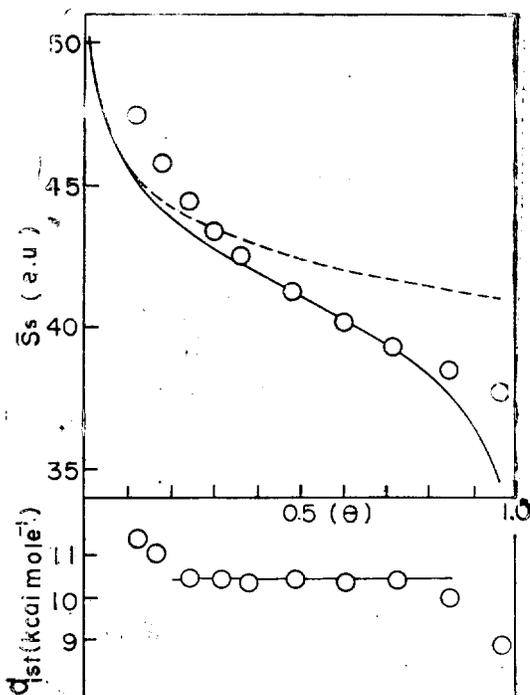


Fig. 2. Differential molar entropy and isosteric heat of adsorption of benzene on Alucer at  $25^\circ\text{C}$ .

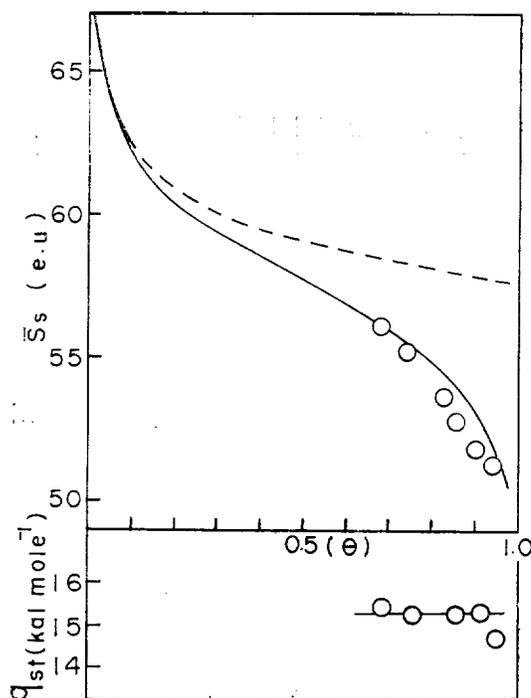


Fig. 3. Differential molar entropy and isosteric heat of adsorption of *p*-xylene on Spheron 6 at  $19^\circ\text{C}$ .

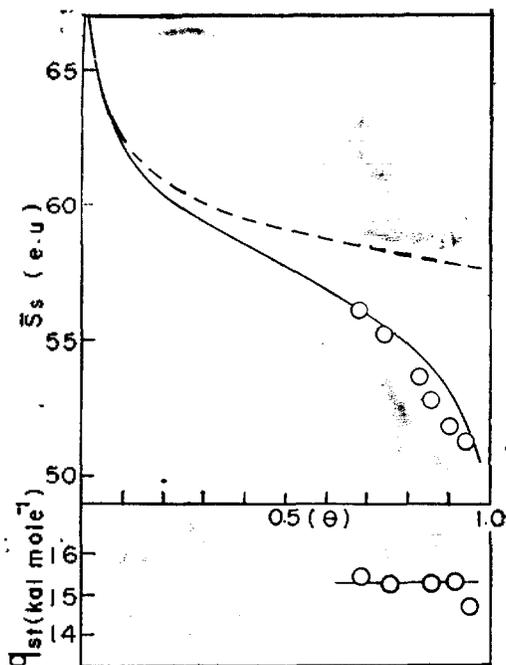


Fig. 4. Differential molar entropy and isosteric heat of adsorption of *p*-xylene on Spheron 6 at 22 °C.

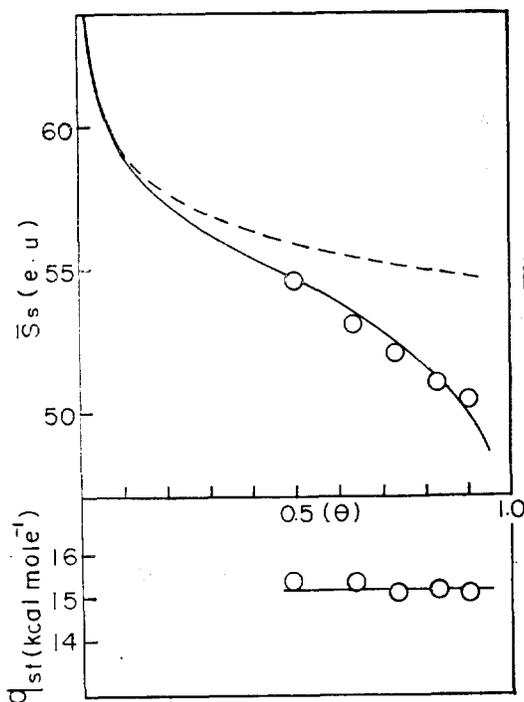


Fig. 5. Differential molar entropy and isosteric heat of adsorption of *p*-xylene on Alucer at 19 °C.

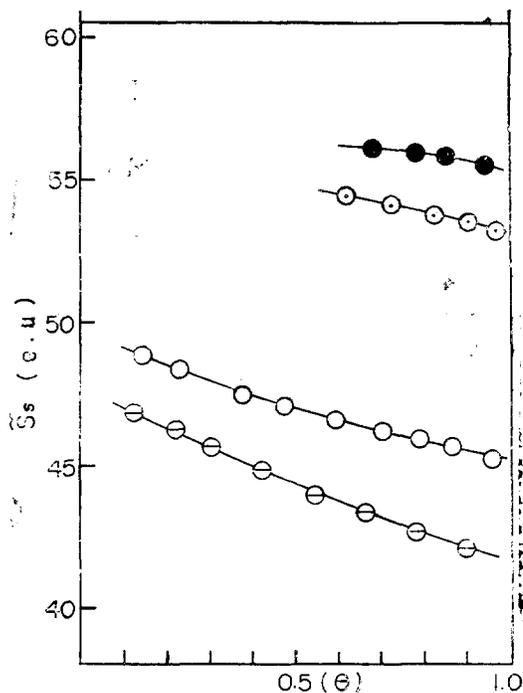


Fig. 6. Integral entropies of benzene and *p*-xylene, adsorbed on Spheron 6 and Alucer. ○ : benzene on Spheron 6 at 25 °C; ⊖ : benzene on Alucer at 25 °C; ● : *p*-xylene on Spheron 6 at 19 °C; ⊙ : *p*-xylene on Alucer at 19 °C.

이 때의 조화진동자의 vibrational entropy는 39.4 e.u.이며, 한 진동방식마다 6.6 e.u.의 기여를 한다.

벤젠이 산화알루미늄에 흡착할 경우(Fig. 2), isosteric heat는 10.5 kcal mole<sup>-1</sup> 정도의 일정한 값을 가지며, 그 경향이 흑연에서의 경우와 비슷하다. 조화진동자 모형을 가정했을 때의 미분 흡착엔트로피를 계산한 결과는  $\theta=0.4\sim 0.7$  사이의 좁은 범위에서만 실험결과와 일치할 뿐이며, 또한 2차원 기체모형을 가정했을 경우에도 Fig. 2에서 보는 바와 같이 실험결과와 잘 맞지 않는다.

벤젠의 액체상태에서의 엔트로피는 25 °C에서 41.3 e.u. 인데 흑연표면에서 적분 흡착엔트로피는 7~3 e.u. 정도가 더 높다(Fig. 6). 이것은 흡착된 벤젠분자가 액체상태에서 보다 훨씬 많은 진동자유도를 가지기 때문일 것이다. 산화알루

미늄 표면에서는 벤젠의 적분 흡착엔트로피가  $\theta=0.2$  근처에서 액체상태 엔트로피보다 5 e.u 정도가 높으나  $\theta=1.0$  근처에서는 거의 일치하고 있다. 이것은 산화알루미늄 표면에서 벤젠이 기체-액체 평형을 이루고 있을 가능성이 있기 때문이라고 해석된다.

$p$ -크실렌이 흑연과 산화알루미늄 표면에 흡착하는 경우를 보면 (Fig. 3~5),  $\theta=0.5$  이상의 높은 coverage에서 조화진동자로 가정했을 때의 미분 흡착엔트로피가 실험치와 비교적 잘 일치하고 있다. 이러한 결과가 나오는 것은 이미 이 영역에서 우리의 단분자층 모형이 성립되지 않기 때문이라고 생각된다.

Fig. 6에서 보는 바와 같이  $p$ -크실렌의 액체상태의 엔트로피는  $19^\circ\text{C}$ 에서 63.8 e.u. 인데 비하여 적분 흡착엔트로피는 8 e.u. 정도의 낮은 값을 가진다. 이러한 사실로 보아  $p$ -크실렌분자는 흑연이나 산화알루미늄표면에서 좀더 단단하게 흡착되기 때문일 것이라고 짐작된다. 그러나 보다 더 낮은 coverage에서 실험값을 가지고 이러한 비교를 하면 흑연이나 산화알루미늄표면에서 흡착엔트로피가 상당히 다른 양상을 나타낼 것으로 보이며, 여기에 대해서는 앞으로 더 실험결과를 얻은 다음에 보고 하겠다.

본 연구는 의석연구재단의 연구비로 이루어

진 것으로 이에 사의를 표합니다.

## REFERENCES

1. A. A. Isirikyan and A. V. Kiselev, *J. Phys. Chem.*, **65**, 601 (1961).
2. A. A. Isirikyan and A. V. Kiselev, *ibid.*, **66**, 205 (1962).
3. A. A. Isirikyan and A. V. Kiselev, *ibid.*, **66**, 210 (1962).
4. Conway Pierce and Bland Ewing, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2562 (1964).
5. Conway Pierce and Bland Ewing, *ibid.*, **71**, 3408 (1967).
6. Conway Pierce, *ibid.*, **73**, 813 (1969).
7. C. Chang, S. B. Lee, Y. S. Kim and W. Ahn., *J. Korean Chem. Soc.*, **20**, 351 (1976).
8. T. C. Hill, *J. Chem. Phys.*, **17**, 520 (1949).
9. T. C. Hill, *ibid.*, **17**, 762 (1949).
10. T. C. Hill, *ibid.*, **17**, 772 (1949).
11. D. H. Everett, *Proc. Chem. Soc.*, **37**, 38 (1957).
12. Moelwyn-Hughes, "Physical Chemistry", P. 157, Pergamon Press, 1961.
13. C. La Lauand R. G. Synder, *Spectrochimica Acta*, **27A**, 2073 (1971).
14. T. C. Hill, *J. Chem. Phys.*, **16**, 181 (1948).