

켈빈 식과 이의 나노 계에서의 구실

임경희[†]

중앙대학교 화학공학과
(2005sus 9월 29일 접수 ; 2006년 2월 28일 채택)

Kelvin Equation and Its Role in Nano Systems

Kyung-Hee Lim[†]

*Department of Chemical Engineering, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea
(Received September 29, 2005 ; Accepted February 28, 2006)*

Abstract: Kelvin equation is revisited, which accounts for important phenomena observed frequently in nano-dispersion systems. They include vapor pressure increase for curved interfaces, nucleation, capillary condensation, Ostwald ripening and so on. The smaller the radius of curvature is, the more significant Kelvin equation becomes. Therefore, its meaning, curvature effect, and importance are examined and discussed.

Keywords : Kelvin equation, nano-dispersion system, curvature effect, critical size, Young-Laplace equation.

1. 서론

켈빈 식[1]은 영-라플라스 식[2]과 더불어 계면의 곡률(curvature) 효과를 설명해 주는 식이다. 나노 계의 현상을 설명하는데 필수적인 학문 분야인 콜로이드 계면과학에서도 켈빈 식은 이미 언급한 영-라플라스 식 그리고 깁스 흡착 식[3]과 함께 3대 방정식을 이룬다. 이러한 사실은 켈빈 식의 위치와 구실이 얼마나 큰가를 짐작하게 한다.

굽은 계면을 갖는 분산된 나노 입자의 증기압이나 용해도는 평평한 계면을 갖는 같은 입자와는 상당히 다른 결과를 보이는데 켈빈 식은 이에 대한 해석을 제공한다. 뿐만 아니라 켈빈 식은 접촉각 히스테레시스 [4,5], 모세관 응축

[4,6], 오스트발트 숙성(Ostwald ripening) [7]과 같은 계면 과학의 기본 현상을 이해하는 데에도 필요하다 [8]. 더욱이 요즘에는 나노 기술에 대한 관심이 커짐에 따라 작은 핵 생성(nucleation)으로부터 나노 입자를 만들기 위하여 많은 노력을 쏟고 있다. 켈빈 식의 효용도와 중요성은 이와 같이 순수하고 결정성이 높은 나노 입자를 만들고자 할 때 더욱 빛이 난다.

그러므로 이 논문에서는 켈빈 식을 유도하고 이 식이 의미하는 바를 살펴보고자 한다. 켈빈 식은 영-라플라스 식의 결과를 사용하므로 이에 대해서 먼저 살펴보고 여러 가지 경우에 대한 켈빈 식을 이끌어냄으로써 새로운 현상을 해석하고 다른 분야로 이용하는 데에 보탬이 되겠다.

[†] 주저자 (e-mail:khlim@cau.ac.kr)

2. 영-라플라스 식 (Young-Laplace Equation)

계면에 대한 깃스의 정의를 이용하여 영-라플라스 식을 얻는 것이 보통의 방법이다. 이 방법은 콜로이드 계면 과학 서적에서 흔히 볼 수 있으므로 여기에서는 구겐하임의 정의에 따른 계면과 기계적 평형을 고려하여 영-라플라스 식을 유도하고자 한다. 깃스의 계면과 구겐하임의 계면은 본질적으로 다른데, 전자는 계면을 나눔 막으로, 후자는 두 벌크 상 사이에 있는 사이 상(interphase)으로 간주하기 때문이다. 이들에 대한 자세한 사항은 다른 문헌을 참고하는 것이 좋다 [9-12].

두 평형상 α , β 와 계면으로 이루어진 계에서의 에너지 변화량 dU 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$dU_\alpha = T_\alpha dS_\alpha - P_\alpha dV_\alpha + \mu_\alpha dN_\alpha \dots\dots\dots (1)$$

$$dU_\beta = T_\beta dS_\beta - P_\beta dV_\beta + \mu_\beta dN_\beta \dots\dots\dots (2)$$

$$dU_\sigma = T_\sigma dS_\sigma - P_\sigma dV_\sigma + \sigma dA + \mu_\sigma dN_\sigma \dots\dots\dots (3)$$

여기에서 σ 는 계면 장력, A 는 계면의 넓이를 말하고 그 밖의 기호들은 열역학에서 관습적으로 사용되는 것들이다. 식 (3)은 계면에 대한 구겐하임의 정의를 사용하여 계면이 부피 V^σ 를 갖는 사이 상임을 반영한 것이며, 깃스의 계면에 대해서 $P_\sigma V_\sigma$ 항은 존재하지 않는다.

엔트로피, 부피와 몰 수의 각각의 합은 일정하므로

$$dS_\alpha + dS_\beta + dS_\sigma = 0 \dots\dots\dots (4)$$

$$dV_\alpha + dV_\beta + dV_\sigma = 0 \dots\dots\dots (5)$$

$$dN_\alpha + dN_\beta + dN_\sigma = 0 \dots\dots\dots (6)$$

이어야 한다. 그런데 계가 평형에 도달해 있으므로 계의 총 에너지는 최소 값을 가져야 하며 따라서

$$dU = dU_\alpha + dU_\beta + dU_\sigma = 0 \dots\dots\dots (7)$$

이 된다. 이 식에 식 (4)-(6)을 대입하여 정리하면 다음을 얻는다.

$$\begin{aligned} 0 = dU &= (T_\beta - T_\alpha) dS_\beta + (T_\sigma - T_\alpha) dS_\sigma \\ &+ (\mu_\beta - \mu_\alpha) dN_\beta + (\mu_\sigma - \mu_\alpha) dN_\sigma \\ &+ (P_\beta - P_\alpha) dV_\beta + (P_\sigma - P_\alpha) dV_\sigma + \sigma dA \end{aligned}$$

$$\dots\dots\dots (8)$$

이 식의 각 변화량은 독립적이므로 $dU = 0$ 이기 위해서는 각 계수가 소멸되어야 한다. 즉

$$T_\alpha = T_\beta = T_\sigma = T \dots\dots\dots (9)$$

$$\mu_\alpha = \mu_\beta = \mu_\sigma = \mu \dots\dots\dots (10)$$

$$(P_\beta - P_\alpha) dV_\beta + (P_\sigma - P_\alpha) dV_\sigma - \sigma dA = 0 \dots\dots\dots (11)$$

이어야 한다. 평형 상태에서 온도와 성분의 화학 포텐셜은 각 상에서 같아야 하므로 식 (9)와 (10)은 예상했던 결과이다. 이 결과는 계면을 포함하지 않는 계에 대한 평형 조건과 다를 바가 없다. 그러나 식 (11)은 β 상의 기하학적 변수에 의존하는 V_β, V_σ, A 사이를 맺어주는 기계적 평형 조건을 나타내고 있다.

우리가 나눔 면을 $P_\sigma \approx P_\alpha$ 가 되도록 설정하면 $(P_\sigma - P_\alpha) dV_\sigma$ 항은 실제로 소멸된다. 그러나 대부분의 경우가 그러하듯이 계면이 분산상(여기서는 β 상이라고 간주함)과 관련이 있으면 $(P_\sigma - P_\alpha) dV_\sigma$ 는 $(P_\beta - P_\alpha) dV_\beta$ 에 비하여 매우 작으므로 후자에 포함시킬 수 있다. 이 경우에 식 (11)은 다음과 같이 간단한 모양으로 나타낼 수 있다.

$$P_\beta - P_\alpha = \sigma \frac{dA}{dV_\beta} \dots\dots\dots (12)$$

이 식이 바로 영-라플라스 식의 일반적인 표현이며 평형 상태에서의 굽은 계면 양 쪽의 압력 차이를 결정할 수 있게 해준다. 둥근 계면(spherical interface)에 대해서는 넓이와 부피는 각각 $A = 4\pi R^2$, $V = 4\pi R^3/3$ 이므로 $dA/dV = 2/R$ 이 되어서 식 (12)는

$$\bullet \text{ 둥근 계면: } P_\alpha - P_\beta \equiv \Delta P = \frac{2\sigma}{R} \dots\dots\dots (13)$$

이 된다. 마찬가지로 방법으로 원통형 계면(cylindrical interface)에 대해서는 $A = 2\pi R h$, $V = \pi R^2 h$, $dA/dV = 1/R$ 이므로 식 (11)은

$$\bullet \text{ 원통형 계면: } P_\beta - P_\alpha = \frac{\sigma}{R} \dots\dots\dots (14)$$

이 된다. 그런데 계면이 공 모양이거나 원통 모양이 아닌 일반적인 모양일 때에는 두 곡률 반지름 R_1 과 R_2 를 사용하여야 한다 [13,14].

Fig. 1은 일반적인 굽은 계면(curved interface)의 일부분을 나타낸 것이다. 넓이가

xy인 나뭇 면을 z 방향으로 dz만큼 확장시키면 계면의 넓이와 부피는 다음과 같이 변한다.

$$dA = (x + dx)(y + dy) - xy = xdy + ydx \quad \dots\dots\dots (15)$$

$$dV = xydz \quad \dots\dots\dots (16)$$

그런데 얇은 세모꼴의 성질로부터

$$\frac{x + dx}{R_1 + dz} = \frac{x}{R_1} \quad \text{또는} \quad dx = \frac{x dz}{R_1} \quad \dots\dots\dots (17)$$

$$\frac{y + dy}{R_2 + dz} = \frac{y}{R_2} \quad \text{또는} \quad dy = \frac{y dz}{R_2} \quad \dots\dots\dots (18)$$

를 얻으므로 이들을 식 (15)에 대입하면 다음을 얻는다.

• 일반적인 굽은 계면:

$$P_\beta - P_\alpha = \sigma \frac{dA}{dV_\beta} = \sigma \left(\frac{xdy + ydx}{xydz} \right) = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad \dots\dots\dots (19)$$

이 식은 일반적인 모양의 굽은 계면에 대한 영-라플라스 식의 구체적인 표현이다. 그런데 둥근 계면에 대해서는 $R_1 = R_2 = R$ 이므로 식 (13)과 같아지며, 원통형 계면에 대해서는 $R_1 = R, R_2 = \infty$ 이므로 식 (14)와 일치한다.

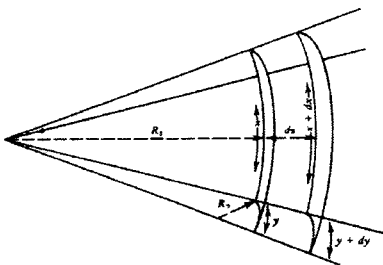


Fig.1. An arbitrary curved interface and its extension by dz to the positive z direction.

3. 켈빈 식(Kelvin Equation)

계면이 굽은 면으로 되어 있는 계에서는 굽은 면의 곡률(curvature)이 압력에 미치는 영향 때

문에 열역학적 활동도도 달라진다. 액체의 경우에는 증기압으로써 이 영향을 쉽게 이해할 수 있는데 이 때에 곡면과 증기압 사이의 관계를 켈빈 식으로 설명할 수 있다. 켈빈 식은 영-라플라스 식을 화학 평형과 결합함으로써 유도할 수 있으며, 단일 성분 계와 다성분 계에 대하여 이를 살펴보고자 한다.

3.1. 단일 성분계

매우 큰 부피의 벌크 상 α 안에 작은 영역의 β 상이 평형을 이루고 있는 경우를 생각해 보자. Fig. 2는 α 상과 β 상이 평평한 계면과 굽은 계면을 이루며 평형 상태에 있는 상황을 나타내고 있다. 평평한 계면의 곡률 반지름은 ∞ 이고 굽은 계면은 곡률 반지름 R1과 R2로 대표되므로 이들에 해당하는 변수들을 위첨자 ∞ 와 R을 사용하여 구분한다.

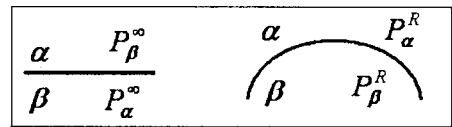


Fig 2. Phases in equilibrium with each other on a plane and a curved interface.

두 상이 평형을 이루고 있으므로 화학 포텐셜은 각 상에서 동일하여야 한다. 그러므로

• 평평한 계면: $\mu_\alpha^\infty = \mu_\beta^\infty \quad \dots\dots\dots (20)$

• 굽은 계면: $\mu_\alpha^R = \mu_\beta^R \quad \dots\dots\dots (21)$

이다. 이 두 식으로부터

$$\mu_\alpha^R - \mu_\alpha^\infty = \mu_\beta^R - \mu_\beta^\infty \quad \dots\dots\dots (22)$$

를 얻으며, 이 식은 다시 다음과 같이 고쳐 쓸 수 있다.

$$\int_{R=\infty}^{R=R} d\mu_\alpha = \int_{R=\infty}^{R=R} d\mu_\beta \quad \dots\dots\dots (23)$$

온도가 일정할 때

$$d\mu_i = \bar{V}_i dP_i \quad \dots\dots\dots (24)$$

이고 \bar{V}_i 는 부분 몰 부피(partial molar volume)를 말하는데 단일 성분 계에서는 몰 부피(molar volume)와 같다. 식 (23)과 (24)로부터

$$\bar{V}_\alpha dP_\alpha = \bar{V}_\beta dP_\beta \dots\dots\dots (25)$$

을 얻는다. 그런데 영-라플라스 식에 의하여 P_α^R 과 P_β^R 사이에는

$$P_\beta^R = P_\alpha^R + \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \dots\dots\dots (26)$$

이 성립하고 이를 또한

$$dP_\beta - dP_\alpha = d \left[\sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \right] \dots\dots\dots (27)$$

로 나타낼 수 있으므로 식 (25)와 (27)을 결합하여

$$\begin{aligned} d \left[\sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \right] &= \frac{\bar{V}_\alpha - \bar{V}_\beta}{\bar{V}_\beta} dP_\beta \\ &= \frac{\bar{V}_\beta - \bar{V}_\alpha}{\bar{V}_\alpha} dP_\alpha \\ &\dots\dots\dots (28) \end{aligned}$$

를 얻는다. 이 식을 미분형 켈빈 식 (differential form of the Kelvin equation)이라고 한다.

3.2. 적분형 켈빈 식

적분형 켈빈 식 (integral form of the Kelvin equation)은 본질적으로는 식 (28)을 그 때 그 때의 상황에 맞게 적분하여 얻을 수 있다. 그러나 이보다는 휘산도(fugacity)를 이용한 평형 관계식으로부터 이끌어내는 것이 더욱 편리하다. 이제 (가) 기상에 분산되어 있는 액체 방울, (나) 액상에 분산되어 있는 기포, 그리고 (다) 액상에 분산되어 있는 고체 입자에 대한 경우를 생각해 보자.

3.2.1. 기상에 분산되어 있는 액체 방울

β 상 액체 방울이 압력 P_α , 온도 T_α 인 증기상 α 와 평형을 이루고 있다. 액체 방울 안의 압력 P_β 는 P_α 와는 같지 않으며 영-라플라스 식[식 (27)]로 주어지지만 온도 T_β 는 T_α 와 같다 ($T_\beta = T_\alpha = T$). 그러므로 평형 조건인 식 (21)을

$$f_\beta(P_\beta, T) = f_\alpha(P_\alpha, T) \dots\dots\dots (29)$$

와 같이 휘산도의 관계로 나타낼 수 있다.

이제 두 상의 휘산도를 구하여 식 (29)에 적용하면 된다. 순수한 기체상 α 의 휘산도는

$$f_\alpha = \phi_\nu(P_\alpha, T) P_\alpha \dots\dots\dots (30)$$

로 주어지나 분산상인 액상 β 의 휘산도는 두

단계로 구하여야 한다. 먼저 압력 P_β , 온도 T 에서의 휘산도 $f_\beta(P_\beta, T)$ 는 온도 T 와 그 때의 포화 증기압 P_{sat} 에서의 휘산도 $f_\beta(P_{sat}, T)$ 와의 관계식 [15]

$$f_\beta(P_\beta, T) = f_\beta(P_{sat}, T) \exp \left[\left(\frac{1}{R_g T} \right) \int_{P_{sat}}^{P_\beta} V_\beta dP \right] \dots\dots\dots (31)$$

을 이용한다. 여기에서 지수 함수로 나타낸 부분은 포인팅 인자(Poynting factor)로 알려져 있다. 그런데 포화 상태에서의 액상의 휘산도는 동일한 온도와 압력에서의 기상의 휘산도와 똑 같다. 즉

$$f_\beta(P_{sat}, T) = f_\alpha(P_{sat}, T) = \phi_\alpha(P_{sat}, T) P_{sat} \dots\dots\dots (32)$$

이다. 그러므로 식 (30)부터 식 (32)까지를 결합하면 우리는

$$\begin{aligned} \phi_\alpha(P_{sat}, T) P_{sat} \exp \left[\left(\frac{1}{R_g T} \right) \int_{P_{sat}}^{P_\beta} V_\beta dP \right] \\ = \phi_\alpha(P_\alpha, T) P_\alpha \\ \dots\dots\dots (33) \end{aligned}$$

를 얻는다. 이 식은 P_β 를 P_α , P_{sat} , 그리고 다른 열역학 변수들과 맺어주고 있다.

이 시점에서 우리가 (1) 기상은 이상기체처럼 거동하고, (2) 액상의 부피는 압력의 변화에 민감하지 않다고 가정하면 식 (33)을 짧게 표현할 수 있다. 첫 번째 가정에 의하여 휘산도 계수는 $\phi_\nu(P_{sat}, T) = \phi_\nu(P_\alpha, T)$ 이고 두 번째 가정에 의하여 적분은 $V_\beta(P_\beta - P_{sat})$ 가 되므로 이들을 대입한 후 정리하면

$$P_\alpha = P_{sat} \exp \left[\frac{V_\beta(P_\beta - P_{sat})}{R_g T} \right] \dots\dots\dots (34)$$

를 얻는다. 이제 이 식에 굽은 계면에 대한 영-라플라스 식에 의하여 주어지는 P_β 를 대입하면

$$P_\alpha = P_{sat} \exp \left[\frac{V_\beta}{R_g T} \left(P_\alpha - P_{sat} + \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \right) \right] \dots\dots\dots (35)$$

를 얻는다. 이 식이 적분형 켈빈 식이다. 대부분의 경우에

$$P_\alpha - P_{sat} \ll \sigma(1/R_1 + 1/R_2) \dots\dots\dots (36)$$

이므로 식 (35)는 더욱 간단히

$$P_a = P_{sat} \exp \left[\frac{V_\beta \sigma}{R_g T} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \right] \dots\dots (37)$$

로 나타낼 수 있다. 지수 함수로 나타낸 부분은 1보다 크므로 굽은 계면이 있는 경우에 증기압이 커짐을 이 식은 말해주고 있다. 특히 분산된 액체 방울이 반지름이 r 인 둥근 공 모양이면 $1/R_1 + 1/R_2 = 2/r$ 이므로 이 경우에는

- 둥근 공 모양 액체 방울:

$$P_a = P_{sat} \exp \left(\frac{2 V_\beta \sigma}{r R_g T} \right) \dots\dots\dots (38)$$

이 된다.

이제 미분형 켈빈 식에 이르는 방법을 사용하여 적분형 켈빈식[식 (35), (37), (38)]을 유도할 수도 있다. 그런데 이 방법을 적용하면 P_a^R , P_β^R , P_a^∞ , P_β^∞ , P_a , P_{sat} 사이의 관계를 더욱 뚜렷이 이해할 수 있다.

기상이 이상 기체처럼 거동하므로 식 (23)과 (24)로부터

$$\begin{aligned} \int_{R=\infty}^{R=R} d\mu_a &= \int_{P_a^\infty}^{P_a^R} \bar{V}_a dP_a = \int_{P_a^\infty}^{P_a^R} \frac{R_g T}{P_a} dP_a \\ &= \int_{P_a^\infty}^{P_a^R} R_g T \ln P_a = R_g T \ln \frac{P_a^R}{P_a^\infty} \\ &\dots\dots\dots (39) \end{aligned}$$

를 얻는다. 그리고 액상은 비압축성 유체이어서 몰 부피가 압력에 따라 그다지 변하지 않는다는 가정으로부터

$$\int_{R=\infty}^{R=R} d\mu_\beta = \int_{P_\beta^\infty}^{P_\beta^R} \bar{V}_\beta dP_\beta \approx \bar{V}_\beta (P_\beta^R - P_\beta^\infty) \dots\dots\dots (40)$$

이다. 그러므로 식 (23), (29) 그리고 (30)으로부터

$$\bar{V}_\beta (P_\beta^R - P_\beta^\infty) = R_g T \ln \left(\frac{P_a^R}{P_a^\infty} \right) \dots\dots (41)$$

를 얻는다. 그런데 평면 계면에서는 $P_a^\infty = P_\beta^\infty$ 이며 이를 P^∞ 로 표시하면 P^∞ 는 주어진 온도에서의 포화 증기압과 같다. 즉

$$P_a^\infty = P_\beta^\infty = P^\infty = P_{sat} \dots\dots\dots (42)$$

이다. 이 식과 P_β^R 에 대한 표현[식 (26)]을 식 (41)에 대입하면

$$P_a^R = P^\infty \exp \left[\frac{\bar{V}_\beta}{R_g T} \left(P_a^R + \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) - P^\infty \right) \right] \dots\dots\dots (43)$$

를 얻는다. 이 식에서

$$P_a^R \leftrightarrow P_a, P_\beta^R \leftrightarrow P_\beta, P^\infty \leftrightarrow P_{sat} \dots\dots\dots (44)$$

로 대응하므로 식 (43)은 다른 방법으로 유도한 식 (35)와 일치함을 알 수 있다.

이제 식 (35) 또는 (43)의 효용도를 간단한 예를 통하여 조사해 보자. 온도 313 K에서 반지름이 10 nm인 물방울이 분산되어 있을 때의 증기압은 포화 증기압과 비교하여 얼마나 커지는지 살펴보자. 벌크 물이 수증기와 313 K에서 평형을 이루고 있을 때의 포화 증기압은 $P^\infty = P_{sat} = 7375 \text{ Pa}$ 이다. 10 nm 물방울 일 때의 증기압은 식 (38)로 구하는데, 313 K에서 $\sigma = 69.6 \text{ mN/m}$, $V_\beta = 1.089 \text{ ml/g}$ $= 19.62 \text{ ml/mol}$ 이므로 이 값들을 식 (38)에 대입하면 다음을 얻는다.

$$\frac{2 V_\beta \sigma}{r R_g T} = \frac{(2)(19.62 \times 10^{-6})(0.0696)}{10^{-8} 8.314 313} = 0.10495$$

$$\exp \left(\frac{2 V_\beta \sigma}{r R_g T} \right) = 1.1107$$

$$P_a = 1.1107 (P_{sat}) = 8191 \text{ Pa}$$

작은 물방울로 되면 물이 평면 계면일 때보다 증기압이 7375 Pa에서 8191 Pa로 11 % 정도 상승함을 알 수 있다.

3.2.2. 액상에 분산되어 있는 기포

이 경우는 벌크 상이 액상이고 분산상이 증기상이므로 이미 살펴 본 3.2.1 항의 경우에 대한 식 (34)에 $\alpha \leftrightarrow \beta$ 로 치환하여 얻을 수 있다. 즉

$$P_\beta = P_{sat} \exp \left[\frac{V_a (P_a - P_{sat})}{R_g T} \right] \dots\dots\dots (45)$$

그러나 이 식을 이용한 해석은 이전의 경우와는 사뭇 다르다. 다음의 예를 통하여 이를 살펴보자. 온도 270 K와 압력 1 bar에서 반지름이 r 인 작은 에탄 기포가 에탄 액체와 평형을 이루고 있을 때 기포의 크기와 기포 안의 압력을 구하여 보자. 270 K와 1 bar에서 에탄의 포화 증기압은 $P^\infty = P_{sat} = 22.1 \text{ bar}$, 몰 부피 $V_a = 73.8 \text{ ml/mol}$, 표면 장력 $\sigma = 3.5 \text{ mN/m}$ 이므로 이들을 식 (45)에 대입하여

$$\begin{aligned} P_\beta &= (22.1 \times 10^5) \exp \\ &\left[\frac{(7.38 \times 10^{-5})(10^5 - 22.1 \times 10^5)}{8.314(270)} \right] \\ &= 20.6 \times 10^5 \text{ Pa} \end{aligned}$$

를 얻는다. 기포의 반지름 r 은 영-라플라스 식으로부터 3.6 nm를 얻는다.

$$r = \frac{2\sigma}{P_\beta - P_\alpha} = \frac{(2)(0.0035)}{(20.6 \times 10^5 - 10^5)} = 3.6 \text{ nm}$$

그러므로 기포의 반지름은 3.6 nm, 압력은 20.6 bar이다. 기포 안의 압력(20.6 bar)은 에탄 방울이 에탄 증기에 분산되어 있을 때의 압력(0.082 bar)보다 매우 크다. 그러나 기포를 이루지 않고 에탄의 증기상과 액상이 평평한 계면을 통하여 접촉할 때보다는 7 % 정도 오히려 작다 (22.1 bar vs. 20.6 bar).

평형에 이른 기포의 크기를 결정하는 문제는 핵 형성(nucleation) 이론을 다루는데 매우 중요하며, 이와 같은 방법으로 과포화 액체 혼합물에서의 기포의 크기와 압력을 구할 수도 있다.

3.2.3. 액상에 분산되어 있는 고체 입자

이 경우에는 작은 고체 입자가 액상과 평형을 이루고 있다. 분산된 고체 입자가 크고 평면에 가까우면 이 때의 온도는 액체의 어는 점과 같다. 그러나 고체 입자가 작으면 빙점 강하가 일어나고, 고체 입자가 반지름이 r 인 공 모양이면 다음 식이 성립한다.

$$\Delta T = T_f - T_m = \frac{-V^{(s)}\sigma T_m}{r\Delta H_{fus}} \dots\dots\dots (46)$$

여기에서 T_f 는 작은 고체 입자가 있을 때의 어는 온도, T_m 은 정상 어는 온도, $V^{(s)}$ 는 액체의 압력과 T_m 에서의 고체의 몰 부피, σ 는 고체/액체 계면 장력, 그리고 ΔH_{fus} 은 용해열이다.

σ 가 잘 알려져 있지 않아서 실제로 ΔT 를 구하기는 쉽지 않다. 오히려 반지름 r 이 알려진 고체 입자에 대하여 ΔT 를 측정하고 식 (45)를 이용하여 σ 를 구하기도 한다.

혼합계에 대한 켈빈 식은 단일 성분 계에 대한 켈빈 식을 유도한 방법과 똑같다. 그러나 중요한 차이점은 몰 당 열역학적 변수 대신에 부분 몰 변수를 사용하여야 한다는 것이다. 미분형 켈빈식을 얻은 방법으로 2-성분계에 대한 켈빈 식을 유도할 수 있지만 여기에서는 휘산도를 이용하여 (가)의 경우에 대해서만 기술하고자 한다.

온도 T_β , 압력 P_β 의 액체 혼합물 방울이

온도 T_α , 압력 P_α 의 기상 혼합물과 평형을 이루고 있다. 이미 설명한 바와 같이 $P_\beta \neq P_\alpha$ 이지만 $T_\alpha = T_\beta = T$ 이다. 그러므로 이러한 계의 평형 조건을

$$\tilde{f}_{\beta,j}(P_\beta, T, x_{\beta,j}) = \tilde{f}_{\alpha,j}(P_\alpha, T, y_{\alpha,j}) \dots\dots\dots (47)$$

으로 나타낼 수 있다. 여기에서 $\tilde{f}_{\beta,j}$, $\tilde{f}_{\alpha,j}$, $x_{\beta,j}$ 와 $y_{\alpha,j}$ 는 각각 성분 j 의 β 상과 α 상에서의 휘산도와 몰 분율을 가리킨다.

그런데 기상 혼합물인 α 상에서의 성분 j 의 휘산도 $\tilde{f}_{\alpha,j}$ 는

$$\tilde{f}_{\alpha,j}(P^\alpha, T, y_{\alpha,j}) = \hat{\phi}_{\alpha,j}(P_\alpha, T, y_{\alpha,j}) P_\alpha y_{\alpha,j} \dots\dots\dots (48)$$

로 주어지고 액상 혼합물 β 상에서의 성분 j 의 휘산도 $\tilde{f}_{\beta,j}$ 는

$$\begin{aligned} \tilde{f}_{\beta,j}(P_\beta, T, x_{\beta,j}) &= \phi_{\alpha,j}(P_{sat,j}, T) P_{sat,j} \gamma_{\beta,j} x_{\beta,j} \exp \\ &\left[\left(\frac{1}{R_g T} \right) \int_{P_{sat,j}}^{P_\beta} \bar{V}_{\beta,j} dP \right] \dots\dots\dots (49) \end{aligned}$$

로 주어진다 [15]. 여기에서 $\hat{\phi}_{\alpha,j}$ 는 증기상인 α 상에서의 성분 j 의 휘산도 계수이고, $\phi_{\alpha,j}(P_{sat,j}, T)$ 는 성분 j 만으로 이루어진 증기상의 $P_{sat,j}$ 와 T에서의 휘산도 계수이며, $\gamma_{\beta,j}$ 는 P_β 와 $x_{\beta,j}$ 에 의존하는, 액상 혼합물인 β 상에서의 성분 j 의 활동도 계수이다. 식 (48)과 (49)를 식 (47)에 대입하면 우리가 바라는 식을 얻을 수 있다. 그러나 결과가 복잡하게 표현되므로 이전과 같이 몇 가지 가정을 통하여 단순화시키고자 한다.

- 기상은 이상 기체 혼합물이고 ($\hat{\phi}_{\alpha,j} = 1$),
 - 액체 방울은 이상 용액이며 ($\gamma_{\beta,j} = 1$),
 - 각 성분의 순수한 증기상은 이상 기체이고 ($\phi_{\alpha,j} = 1$),
 - $\bar{V}_{\beta,j}$ 는 압력에 의존하지 않으며 거의 상수
- 라고 간주하면 우리는 식 (45)와 비슷한 다음 식을 얻는다.

$$P_\alpha y_{\alpha,j} = P_{sat,j} x_{\beta,j} \exp \left[\frac{\bar{V}_{\beta,j}(P_\beta - P_{sat,j})}{R_g T} \right]$$

$$\dots\dots\dots (50)$$

이 식이 혼합계에 대한 켈빈 식이며 부분압 $P_a y_{a,j}$ 는 기상 혼합물에서의 증기압이다. 단일 성분계에서와 마찬가지로 액체 방울과 같은 굽은 계면이 있으면 $P_a y_{a,j}$ 는 $P_{sat,i} y_{a,j}$ 보다 커진다.

고체 입자가 액체 용액에 분산되어 있는 계에 대한 켈빈 식. 압력 P_β 인 성분 2의 작은 고체 입자가 성분 1과 2로 이루어진 압력 P_a 의 2-성분 계 용액과 평형을 이루고 있다고 하자. 이 경우에 평형 조건은

$$f_{\beta,2}(P_\beta) = \tilde{f}_{a,2}(P_a, x_{a,2}) \dots\dots\dots (51)$$

으로 나타낼 수 있다. 그런데 2-성분계 용액이 평평한 벌크 고체와 평형 상태에 있으면 이 때에 용액 속의 고체 농도는 용해도 $x_{a,2}^{eq}$ 가 된다. 그러므로 우리는 다음 식을 얻는다.

$$f_{\beta,2}(P_a) = \tilde{f}_{a,2}(P_a, x_{a,2}^{eq}) \dots\dots\dots (52)$$

그런데 고체의 휘산도는 액체의 휘산도와 마찬가지로 포인팅 인자를 써서 나타내고 용액에서의 성분 j 의 휘산도 $\tilde{f}_{a,j}$ 는 $\tilde{f}_{a,j} = a_j f_{a,j}$ 이므로 식 (51)과 (52)는 각각 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\phi_{sat,2} P_{sat,2} \exp\left[\frac{V_\beta(P_\beta - P_{sat,2})}{R_g T}\right] = a_{a,2} f_{a,2} \dots\dots\dots (53)$$

$$\phi_{sat,2} P_{sat,2} \exp\left[\frac{V_\beta(P_a - P_{sat,2})}{R_g T}\right] = a_{a,2}^{eq} f_{a,2} \dots\dots\dots (54)$$

여기에서 $a = \gamma x$ 는 활동도를 말한다. 이 두 식을 나눈 후 그 결과를 log를 취하고 정리하면 우리는 (α , 용액; β , 고체)

$$\ln \frac{a_{a,2}}{a_{a,2}^{eq}} = \frac{V_\beta}{RT} (P_\beta - P_a) \dots\dots\dots (55)$$

를 얻는다. 이 식에서 활동도를 농도로 대신하고 $P_\beta - P_a$ 를 라플라스 압력 $2\sigma/r$ 로 대체한 후 정리하면 우리는 최종적으로

$$C_{a,2} = C_{a,2}^{eq} \exp\left(\frac{2\sigma V_\beta}{rRT}\right) \dots\dots\dots (56)$$

를 얻는다. 지수 부분은 1보다 크므로 작은 고체 입자는 벌크 고체 입자보다 용해도가 증가한다. 고체가 용해될 때 이온으로 전리되면 지수 부분의 괄호 안은 증가된 입자 수로 나누어 주

어야 한다.

식 (56)은 논쟁의 여지가 있다. 작은 고체 입자는 거의 공 모양이지 않기 때문에 $C_{a,2}/C_{a,2}^{eq}$ 가 상당히 영향을 받을 수 있다. 또한 활동도 대신에 농도로 대체한 부분도 잘 녹는 고체에 대해서는 적용할 수 없다. 그러나 이보다도 더욱 중요한 것은 σ 를 고체/액체의 계면 장력으로 간주하는 것이다. 고체 입자가 몇 개의 분자로 이루어진 것이면 계면 장력은 그 의미를 잃어버리기 때문이다. 하아베리 [16]는 σ 대신에 이보다 훨씬 작은 σ' 을 쓸 것을 제안하기도 하였다.

식 (56)을 수정한 모델은 핵 생성과 성장 이론을 전개하는데 사용되었다. 이 이론에서는 결정의 성장은 매우 크고 평평한 결정체 표면에 빈대떡 모양의 핵들이 생성되는 속도에 의하여 조절된다고 가정한다. 이런 모양의 입자에서는, 이미 살펴 본 바와 같이, $P_\beta - P_a = \sigma/r$ 이므로 식 (56)의 지수 부분에서 2를 떨어버려야 한다. 그리고 고체 용질의 용액 과포화도 S를

$$S \equiv \frac{C_{a,2} - C_{a,2}^{eq}}{C_{a,2}^{eq}} \dots\dots\dots (57)$$

로 정의하면 평형 상태에서의 빈대떡 모양의 핵의 반지름 r 은

$$r = \frac{\sigma V^{(s)}}{RT \ln(1 + S)} \dots\dots\dots (58)$$

과 같이 나타낼 수 있다. 여기에서 $V^{(s)} = V_\beta$ 이며 고체의 몰 부피를 말한다.

4. 켈빈 식에 대한 고찰

4.1. 켈빈 식과 곡률

켈빈 식에 곡률을 사용할 때 유의하여야 한다. 기체 매질에 들어 있는 액체 방울에서는 액체 방울의 압력이 높다. 이 경우에는 곡률 반지름 R 이 양수이어야 한다. 그러나 이와 반대로 액상에 기포가 들어 있을 때에는 기포 안의 압력이 액상의 압력보다 작으므로 이 경우에 R 은 $-R$ 로 대체되어서 식 (38)은

$$\ln\left(\frac{P_G^R}{P^\infty}\right) = -\frac{\bar{V}_L \sigma}{R_g T} \cdot \frac{2}{R} \dots\dots\dots (59)$$

로 고쳐진다. 이 두 가지 예를 통하여 우리는 곡률에 대하여 다음과 같이 정리할 수 있다. 계

면의 어떤 점에서 곡률이 액상 안에 존재하면 양수이고 기상 안에 존재하면 음수이다.

그런데 일반적으로 곡면 계면은 회전 대칭 (rotational symmetry)을 나타내지 않으므로 $2/R$ 대신에 $1/R_1+1/R_2$ 를 써야 한다 [식 (16) 참조]. 만일 계면이 갈라져 있으면 곡률 반지름 중의 하나는 매우 크게 되므로 $1/R_1+1/R_2$ 은 $1/R$ 이 된다. 이 때 R 은 갈라진 방향의 수직 방향으로의 곡률 반지름이다.

4.2. 켈빈 식의 의미

$P^R > P^\infty$ 이면 굽은 계면의 증기압이 평평한 계면의 증기압보다 높은 것을 의미한다. 그러나 Table 1에 보인 바와 같이 곡률 반지름이 매우 작은 경우를 제외하고는 굽은 계면에 의한 증기압의 증가는 그리 크지 않다. 대체로 곡률 반지름이 10 nm 이하일 때 곡률의 영향은 뚜렷해진다.

Table 1. Effect of curvature on vapor pressures

$R(nm)$	P^R/P^∞ (droplet)	P^R/P^∞ (bubble)
1000	1.001	0.999
100	1.011	0.989
10	1.111	0.897
1	2.968	0.337

반지름이 일정한 많은 액체 입자들이 부피가 매우 크고 분압이 일정한 증기상 안에 있으면 평형은 불안정하게 된다. 이것은 액체 입자에 응축이 일어나면 액체 입자의 반지름은 증가하고 그 결과로 증기압은 감소하여 액체 입자는 계속 커지게 되기 때문이다. 이와 반대로 액체 입자에서 증발이 일어나면 액체 입자는 작아지고 따라서 증기압은 커져서 입자는 더욱 작아지게 된다. 이를 불안정한 평형(unstable equilibrium)이라고 한다. 이 현상은 증기상의 부피가 커서 증발이나 응축이 일어나도 분압이 변하지 않은 경우에 일어날 수 있다. 더욱 주목하여야 할 것은 주어진 분압에 대하여 이 분압과 평형을 이루는 액체 입자의 임계 크기(critical size)가 존재하므로 이 크기 이상에서

는 입자가 커지고 이하에서는 증발이 일어난다.

5. 결론

콜로이드 계면 과학의 3대 방정식 중의 하나인 켈빈 식을 살펴보았다. 나노 입자가 관계된 현상에서 켈빈 식은 빠지지 않고 등장하므로 이에 대한 이해가 깊을수록 연구와 기술 개발에 더욱 이바지할 수 있을 것으로 기대된다. 특히 결정, 유화, 용해도 상승이 관련된 분야에서의 중요한 구실이 이루어질 것이다.

참고문헌

1. Lord Kelvin (W. Thomson), *Phil. Mag.*, **42**, 48 (1971); *Proc. Roy. Soc. (Edinburgh)*, **7**, 63 (1870).
2. P. S. de Laplace, *Mechanique Celeste, Suppl. Au X Livre*, Courier, Paris, 1805.
3. J. W. Gibbs, *Collected Works*, 2nd ed., Longmans, New York, 1928.
4. F. Tiberg, J. Daicic, and J. Fröberg, Surface Chemistry of Paper, in *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*, K. Holmberg, ed., Wiley, New York, Vol. 1, pp. 123-173, 2001.
5. P. J. Pomonis and A. K. Ladavos, Adsorption of Gases at Porous Solid Surfaces, in *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, A. T. Hubbard, ed., Marcel Dekker, New York, Vol. 1, pp. 354-384, 2002.
6. H.-J. Butt, K. Graf, and M. Kappel, *Physics and Chemistry of Interfaces*, Wiley-VCH, 2004.
7. I. M. Lifshitz and V. V. Slezov, *J. Phys. Chem. Solids*, **19**, 35 (1961).
8. K.-H. Lim, *Colloids, Interfaces, and Polymers*, in preparation (2006).
9. R. Defay, I. Prigogine, A. Bellemans, and D. H. Everett, *Surface Tension and Adsorption*, Longmans Green and Co., 1966.
10. M. J. Jaycock and G. D. Parfitt,

- Chemistry of Interfaces*, Ellis Horwood, New York, 1981.
11. R. J. Hunters, *Foundations of Colloid Science*, Clarendon, Oxford, Vol. 1, 1987.
 12. J. Lyklema, *Fundamentals of Interfaces and Colloid Science*, Academic, New York, Vol. 1, 1991.
 13. B. O'Neill, *Elementary Differential Geometry*, Harcourt Academic, 2nd ed., New York, 1997.
 14. M. L. Lipschultz, *Differential Geometry*, Schaum's Outline Series, McGraw-Hill, New York, 1969.
 15. K.-H. Lim, *Chemical Engineering Thermodynamics*, Lecture Note, 2006.
 16. L. Harbury, Solubility and melting point as functions of particle size, *J. Phys. Chem.*, **50**, 190 (1946).