

## 순수한 극성액체의 표면 장력에 관한 연구

김학금\*

서남대학교 환경화학공학과  
(sukimhg@paran.com\*)

## A study of the surface tension of pure polar liquids

Hag-Geum Kim\*

Department of Environmental & Chemical Engineering, Seonam University  
(sukimhg@paran.com\*)서론

표면장력은 과학적으로 표면과학에서 이용되는 중요하고 유용한 열역학적 인자이다. 산업적으로는 증류, 기체흡수, 저장조의 설계 와 석유화학공업의 장치를 설계하고 조작하는데 필요한 중요한 물성 값이다.

표면장력 이론의 발전에 있어서 현대 액체이론과 분자 시뮬레이션 방법들은 많은 공헌을 하였다. 그러나 적용 가능한 유체는 단순유체에 관한 것뿐이었다. 보다 최근에 분자구조와 극성 상호작용 등을 고려한 분자 모델의 연구가 이루어지고 있으나 적용 가능한 실제 유체는 한두 가지 정도이다.

본 연구는 먼저 SRK 상태방정식에서 밀도를 계산하고 이 값을 이용하여 고전적인 형태의 표면장력 식으로 표면 장력을 계산하였다. 분자모델식의 형태인 섭동법에 의하여 만들어진 표면장력 식에 이용하여 표면 장력을 계산하였다. 모델은 강체 구, 분산 그리고 극성 상호작용의 3가지의 항으로 이루어졌다. 계산은 극성 물질인 물과 메탄올 대하여 이루어 졌으며 계산 결과는 실험 데이터와 비교 검토 하였다.

이론 및 고찰

## 1) 고전적인 방법에 의한 표면작용 추산

SRK EOS(equation of state)<sup>1)</sup>에 의하여 액체와 기체의 밀도를 추산 하였다. 원식의 계산을 위해 다음 식과 같은 3차 방정식형태로 변환하였다.

$$ab\rho^3 + (Pb^2 + bRT - a)\rho^2 + RT\rho - P = 0 \quad (1)$$

$$a = \left(0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}\right) \left[1 + (0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2)(1 - T_r^{0.5})\right]^2$$

$$b = 0.8664 \frac{RT_c}{P_c}$$

계산에 사용된 포화 증기압은 Ambrose, Walton의 식<sup>2)</sup>을 사용 하여 계산하였다.

$$\ln(P/P_c) = \alpha_0 + \omega\alpha_1 + \omega^2\alpha_2 \quad (2)$$

$\omega$  : acentric factor

$$\alpha_0 = \frac{-5.97616\tau + 1.29874\tau^{1.5} - 0.60394\tau^{2.5} - 1.06841\tau^5}{T_r}$$

$$\alpha_1 = \frac{-5.03365\tau + 1.1105\tau^{1.5} - 5.41217\tau^{2.5} - 7.46628\tau^5}{T_r}$$

$$\alpha_2 = \frac{-0.64771\tau + 2.41739\tau^{1.5} - 4.26979\tau^{2.5} - 3.25259\tau^5}{T_r}$$

$$\tau = 1 - T_r$$

앞의 결과를 가지고 Sugden의 Macleod의 변형 식<sup>3)</sup>을 사용 표면장력을 계산 하였다.

$$\gamma = [P_{ch}(\rho_l - \rho_v)]^4 \quad (3)$$

계산에 사용된 Parachor는 Huggill & Welsesnes 의 상관관계<sup>4)</sup>를 이용하였다.

$$P_{ch} = \frac{40.1684(0.151 - 0.0046\omega) T_c^{13/12}}{P_c^{5/6}} \quad (4)$$

## 2) 분자열역학 표면장력 모델

표면장력을 강체 구, 분산 항, 쌍극자 모멘트 상관 항으로 분해하면 다음과 같다.

$$\gamma = \gamma_{HS} + \gamma_{DIS} + \gamma_{DD} \quad (5)$$

강체 구 관련 항은 다음과 같이 쓸 수 있으며,

$$\gamma_{HS} = -\frac{\pi k T}{8} \rho^2 \sum_{i=1} \sum_{j=1} x_i x_j d_{ij}^A g_{ij}^{HS}(d_{ij}) \quad (6)$$

Boublik<sup>5)</sup>에 의해 유도된  $g_{ij}^{HS}(d_{ij})$  값은 다음과 같다.

$$g_{ij}^{HS}(d_{ij}) = \frac{1}{1 - \eta_3} + \frac{3d_i d_j}{d_i + d_j} \frac{\eta_2}{(1 - \eta_3)^3} + 2 \left( \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{\eta_2^2}{(1 - \eta_3)^3} \quad (7)$$

$$\eta_n = \frac{\pi}{6} \sum_{i=1} \rho_i d_i^n, n = 2, 3.$$

(6)식을 풀어 순수한 유체에 대한 강체 구 관련 항을 쓰면 다음 식과 같다.

$$\gamma_{HS} = \frac{9kT\eta^2}{2\pi d^2} \left[ \frac{12 - 6\eta + \eta^2 - 2\eta^3}{12(1 - \eta)^3} \right] \quad (8)$$

$$\eta = \left( \frac{\pi}{6} \right) \rho d^3$$

분산 항은 다음 식과 같으며,

$$\gamma_{DIS} = 3\pi\rho^2 \sum_{i=1} \sum_{j=1} x_i x_j \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^4 \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}^2}{2r_{ij}^{**2}} - \frac{\sigma_{ij}^8}{4r_{ij}^{**8}} \right) + \frac{r_{ij}^{**3} - d_{ij}^3}{3r_{ij}^{*2}} \left( \frac{\sigma_{ij}^2}{r_{ij}^{*3}} - \frac{2\sigma_{ij}^8}{r_{ij}^{*9}} \right) \right] \quad (9)$$

순수한 유체에 있어서 분산 항은 다음 식과 같다.

$$\gamma_{DIS} = 3\pi\rho_s^2\epsilon\sigma^4 \left[ \left( \frac{\sigma^4}{2r^{**2}} - \frac{\sigma^8}{4r^{**8}} \right) + \frac{r^{**3} - d^3}{3r^{**2}} \left( \frac{\sigma^2}{r^{**3}} - \frac{2\sigma^8}{r^{**9}} \right) \right] \quad (10)$$

강체 구의 직경과 LJ(Lennard-Jones) 직경<sup>6)</sup>간에는 다음 식이 성립한다.

$$\frac{d}{\sigma} = \frac{1 + 0.2977 \left( \frac{T}{\epsilon/k} \right)}{1 + 0.3316 \left( \frac{T}{\epsilon/k} \right) + 0.0010477 \left( \frac{T}{\epsilon/k} \right)^2} \quad (11)$$

$$r^* = 1.150d, \quad r^{**} = 1.575d$$

쌍극자-쌍극자 상호작용 항은 다음 식과 같으며,

$$\gamma_{DD} = \frac{\pi}{2kT(4\pi\epsilon_0)^2} \rho^2 \sum_{i=1} \sum_{j=1} x_i x_j \mu_i^2 \mu_j^2 \left[ \frac{1}{2r_{ij}^{**2}} - \frac{(r_{ij}^{**3} - d^3)}{3r_{ij}^{**5}} \right] \quad (12)$$

순수한 유체에 있어서 쌍극자-쌍극자 상호작용 항은 다음 식이 된다.

$$r_{DD} = \frac{\pi}{2kT(4\pi\epsilon_0)^2} \rho^2 \mu^4 \left[ \frac{1}{2r^{**2}} + \frac{(r^{**3} - d^3)}{3r^{**5}} \right] \quad (13)$$

### 3)고찰

Fig.1은 메탄올의 SRK 상태 방정식에 의하여 얻어진 밀도 곡선이다. 상태 방정식의 계산을 위한  $P_c$ ,  $T_c$ ,  $\omega$  값은 문헌 값을 이용하였다. 얻어진 기체와 액체의 밀도로부터 고전적인 방법으로 표면장력을 구하였다. 온도에 따른 표면 장력 값은 Fig. 2에 나타내었다. 모두 문헌 값<sup>7), 8)</sup>보다 적은 값을 나타내었다. 다음 분자 모델에 의한 새로운 표면장력을 계산하였다. 계산에 사용된 밀도와 쌍극자 모멘트는 문헌 값을 이용하였다. 표면장력 문헌 값과 비교한 결과, 물은 쌍극자 모멘트가 1.05Debye일 때 데이터에 잘 맞았다. 0Debye나 1.84Debye에서 얻어진 표면장력의 값은 데이터와 많은 차이가 있었다.

### 결론

극성 액체중 하나인 물과 메탄올의 표면장력을 고전 이론식과 분자 열역학 적인 관계로부터 유도된 식을 이용하여 계산 하였다. 고전 이론식 계산 값은 문헌 데이터와 차이가 있었으며, 분자 열역학 유도 식의 계산 값은 계산에 사용된 인자의 값에 따라 큰 차이가 있었다. 물의 경우 계산에 사용된 쌍극자 모멘트 값의 차이가 계산 결과에 큰 영향을 주었다.

### 참고문헌

1. G. Soave, Chem. Eng. Sci. 27, 1197(1972).
2. D. Ambrose, J. Walton, Pure Appl. Chem. 61, 1395(1989).
3. S. Sugden, J. Chem. Soc. 125, 1167(1924).
4. J.A. Hugill, A.J. van Welsenes, Fluid Phase Equilib. 29, 383(1986).
5. T. Boublik, J. Chem. Phys. 53, 471(1970).
6. R.L. Cotterman, B.J. Schwarz and J.M. Prausnitz, A.ICh.E. J.32, 1787(1986).
7. J.J. Jasper, J. Phys. Chem. Ref. Data 1, 841(1972).
8. N.B. Vargaftik, "Handbook of Physical Properties of Liquids and Gases", 2nd ed.;

Hemisphere Pub. Co.: New York (1983).

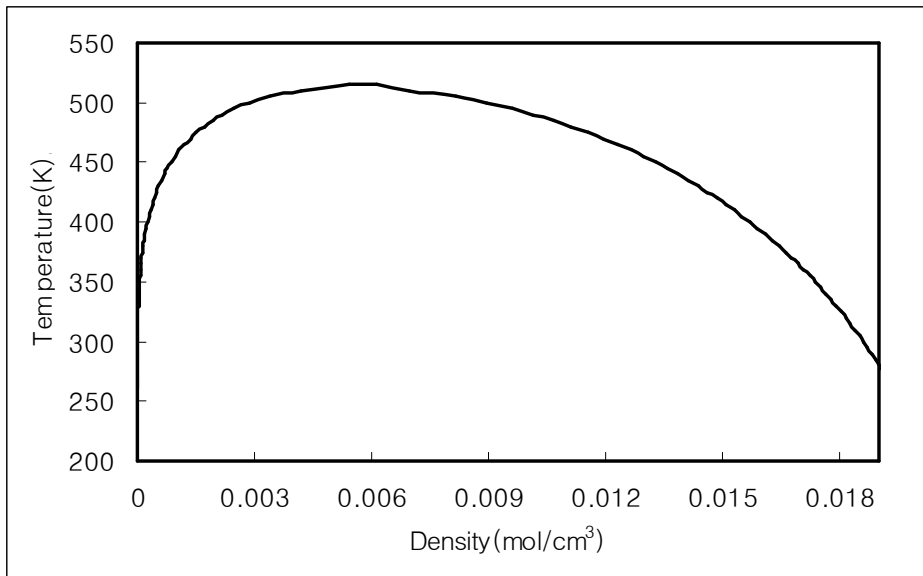


Fig.1 Coexisting liquid and gas densities for methanol from SRK EOS.

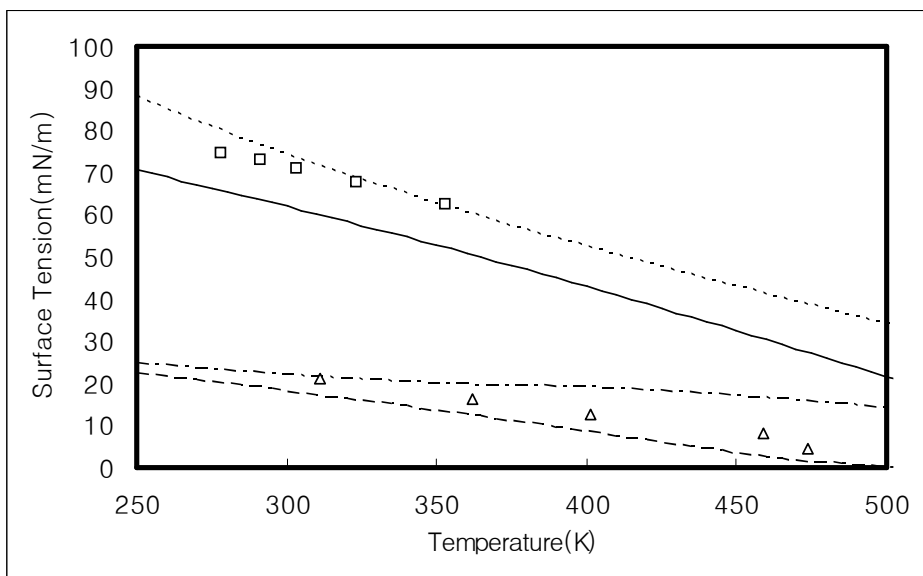


Fig.2 The surface tensions of methanol and water as a function of temperature by the new model and SRK EOS ;square -water experimental data, triangle -methanol experimental data ; solid curve water Eq.(3), dashed curve methanol Eq.(3), dotted curve water Eq.(5), dot dashed curve methanol Eq. (5).