14.4 Solid / Liquid Equilibrium(SLE)

고액상평형의 기본식은 다음과 같다.

$$\hat{f}_i^l = \hat{f}_i^s \qquad (all \quad i)$$

여기서 온도와 압력은 균일하다고 보며 액액평형에서 묘사되었듯이 활동도 계수로 윗 식을 나타내면 다음과 같다.

$$x_i \gamma_i^l f_i^l = z_i \gamma_i^s f_i^s \qquad (all \quad i)$$

여기서 x_i 와 z_i 는 각각 액상과 고체용액에서 i 성분의 몰분율이다. 위 식을 다음과 같이 나타낸다.

$$x_i \gamma_i^l = z_i \gamma_i^s \psi_i \qquad (all \quad i) \qquad (14.17)$$

여기서

$$\psi_i \equiv f_i^s / f_i^l \qquad (14.18)$$

이다. 여기서 식 (14.18)은 다음과 같은 형태로 확장가능하다.

$$\frac{f_i^s(T,P)}{f_i^l(T,P)} = \frac{f_i^s(T,P)}{f_i^s(T_{m_i},P)} \cdot \frac{f_i^s(T_{m_i},P)}{f_i^l(T_{m_i},P)} \cdot \frac{f_i^l(T_{m_i},P)}{f_i^l(T,P)}$$

여기서 T_{m_i} 는 순수성분 i 의 녹는점이며 즉 순수성분 i 의 고액평형의 온도를 뜻한다. 따라서 우변의 두번째 항은 1 이며 다음과 같이 된다.

$$\psi_i = \frac{f_i^s(T,P)}{f_i^s(T_{m_i},P)} \cdot \frac{f_i^l(T_{m_i},P)}{f_i^l(T,P)} \qquad (14.19)$$

식 (14.19)에서 ψ_i 를 구하기 위해서는 퓨개시티에 관한 온도의 영향을 고려해야한다. 여기서 식 (10.31)에 의하면

$$\ln \phi_i = \frac{G_i^R}{RT}$$

이고 $\phi_i = f_i / P$ 이므로

$$\ln f_i = \frac{G_i^R}{RT} + \ln P$$

따라서

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T}\right)_P = \left[\frac{\partial (G_i^R / RT)}{\partial T}\right]_P = -\frac{H_i^R}{RT^2}$$

이 식을 T_{m_i} 에서 T 까지 한 상에 대해서 적분하면

$$\frac{f_i(T,P)}{f_i(T_{m_i},P)} = \exp\int_{T_{m_i}}^{T} -\frac{H_i^R}{RT^2}dT \qquad (14.20)$$

식 (14.20)을 고체와 액체상에 대하여 따로 적용하고 식 (14.19)에 대입하고 다음 식을 생각할 때

$$-(H_i^{R,s} - H_i^{R,l}) = -[(H_i^s - H_i^{ig}) - (H_i^l - H_i^{ig})] = H_i^l - H_i^s$$

다음 식이 얻어진다.

$$\psi_i = \exp\int_{T_{m_i}}^{T} \frac{H_i^l - H_i^s}{RT^2}dT \qquad (14.21)$$

적분을 하기 위해서 각 상에 대해서 다음 식들을 적용한다.

$$H_i(T) = H_i(T_{m_i}) + \int_{T_{m_i}}^{T} C_{P_i} dT$$

그리고

$$C_{P_i}(T) = C_{P_i}(T_{m_i}) + \int_{T_{m_i}}^{T}\left(\frac{\partial C_{P_i}}{\partial T}\right)_P dT$$

따라서 하나의 상에 대해서

$$H_i(T) = H_i(T_{m_i}) + C_{P_i}(T_{m_i})[T - T_{m_i}] + \int_{T_{m_i}}^{T}\int_{T_{m_i}}^{T}\left(\frac{\partial C_{P_i}}{\partial T}\right)_P dTdT \qquad (14.22)$$

식 (14.22)를 고체와 액체에 대해서 각각 적용하고 식 (14.21)의 적분을 수행하면

$$\int_{T_{m_i}}^{T}\frac{H_i^l - H_i^s}{RT^2}dT = \frac{\Delta H_i^{sl}}{RT_{m_i}}\left(\frac{T - T_{m_i}}{T}\right) + \frac{\Delta C_{P_i}^{sl}}{R}\left[\ln\frac{T}{T_{m_i}} - \left(\frac{T - T_{m_i}}{T}\right)\right] + I \qquad (14.23)$$

여기서 적분상수 I 는 다음과 같다.

$$I \equiv \int_{T_{m_i}}^{T}\frac{1}{RT^2}\int_{T_{m_i}}^{T}\int_{T_{m_i}}^{T}\left[\frac{\partial (C_{P_i}^l - C_{P_i}^s)}{\partial T}\right]_P dTdTdT$$

식 (14.23)에서 ΔH_i^{sl} 과 $\Delta C_{P_i}^{sl}$ 은 각각 녹는점에서의 녹는 과정에서의 엔탈피변화와 열용량변화이다.

식 (14.17), (14.21), (14.23)은 고액상평형 계산에서의 기본식이다. 식 (14.23)에서 열용량과 적분상수는 일반적으로 구하기 힘들거나 무시되어진다. 따라서 식 (14.23)을 다음과 같이 나타낸다.

$$\psi_i = \exp\frac{\Delta H_i^{sl}}{RT_{m_i}}\left(\frac{T - T_{m_i}}{T}\right) \tag{14.24}$$

식 (14.24)와 함께 활동도계수 γ_i^l 과 γ_i^s 의 온도와 압력의존성들이 고액상평형을 계산하는데 필요한 모든 것들이다. 일반적으로 액체 및 고체에 대한 과잉깁스에너지에 대한 표현식을 요구한다. 다음 두 가지 제한적인 경우를 생각해보자.

I. 두 상 모두를 이상용액으로 가정한다. 즉 모든 온도와 조성에서 고상과 액상의 활동도계수는 1 이다.
II. 액상에 대해서만 이상용액을 가정하고 고체의 경우에 모든 성분들은 완전한 불용성을 갖는다. 즉 $z_i\gamma_i^s = 1$ 이다.

Case I

식 (14.17)은 다음과 같이 된다.

$$x_1 = z_1\psi_1 \tag{14.25a}$$

$$x_2 = z_2\psi_2 \tag{14.25b}$$

2 성분계에 대해서 식 (14.25)는 다음과 같이 된다.

$$x_1 = \frac{\psi_1(1-\psi_2)}{\psi_1 - \psi_2} \tag{14.26}$$

$$z_1 = \frac{1-\psi_2}{\psi_1 - \psi_2} \tag{14.27}$$

여기서

$$\psi_1 = \exp\frac{\Delta H_1^{sl}}{RT_{m_{i1}}}\left(\frac{T - T_{m_1}}{T}\right) \tag{14.28a}$$

$$\psi_2 = \exp \frac{\Delta H_2^{sl}}{RT_{m_2}} \left(\frac{T - T_{m_2}}{T} \right) \tag{14.28b}$$

식 (14.25)로 나타나는 계에 대해서 그림 14.13 에 나타내었다.

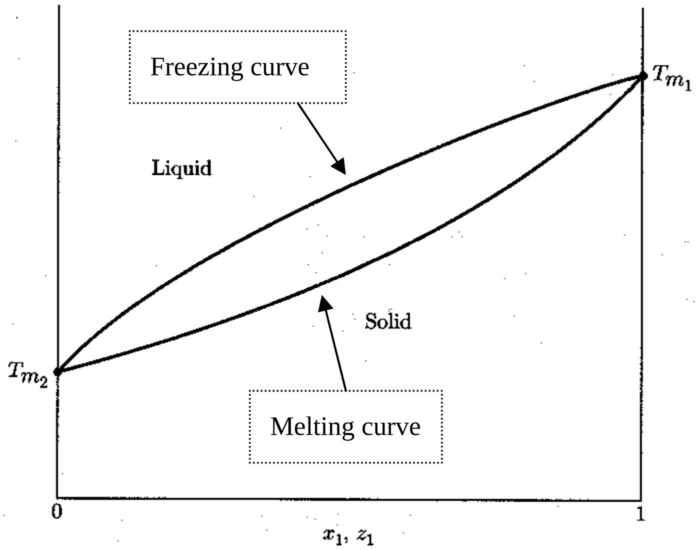

Figure 14.13: *Txz* diagram for Case I (ideal liquid and solid solutions).

Case II

식 (14.17)로부터 다음 식이 유도된다.

$$x_1 = \psi_1 \tag{14.29}$$

$$x_2 = \psi_2 \tag{14.30}$$

위 식에서 ψ_1과 ψ_2이 온도만이 함수이므로 조성 역시 온도만의 함수이다. 식 (14.29)와 식(14.30)은 특정한 온도에서만 적용되는데 이 온도에서 $\psi_1 + \psi_2 = 1$이고 따라서 $x_1 + x_2 = 1$이다. 다음의 3 가지 경우를 들 수 있다.

1. 식 (14.29)만이 적용된다. 이 식과 식 (14.28a)로부터

$$x_1 = \exp \frac{\Delta H_1^{sl}}{RT_{m_{i1}}} \left(\frac{T - T_{m_1}}{T} \right)$$

이 식은 성분 1 의 조성이 1 이고 성분 1 의 녹는점부터 공융조성인 $x_1 = x_{1e}$ 이고 $T = T_e$ 인 지점까지 유효하다. 이는 그림 14.14 의 I 영역에 표시되며 곡선 BE 상의 조성 x_1인 액체용액은 순수한 고체 1 과 평형을 이룬다.

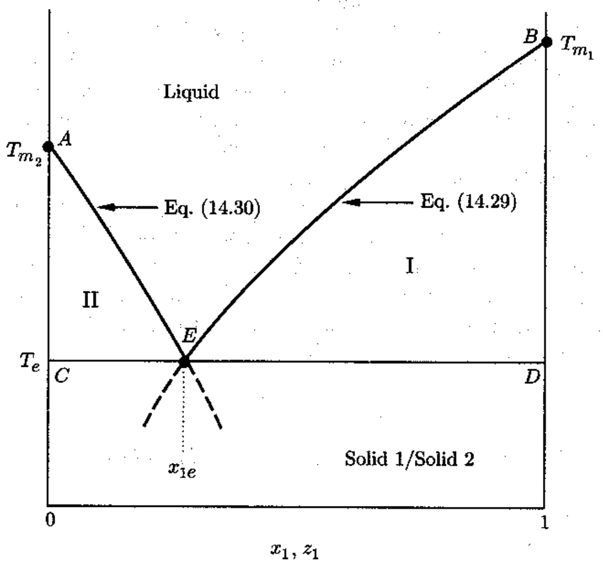

Figure 14.14: *Txz* diagram for Case II (ideal liquid solution; immiscible solids).

2. 식 (14.30)만이 적용된다. 이 식과 식 (14.28b)에서 $x_2 = 1 - x_1$ 이므로

$$x_1 = 1 - \exp\frac{\Delta H_2^{sl}}{RT_{m_2}}\left(\frac{T - T_{m_2}}{T}\right) \tag{14.32}$$

경우 1 과 마찬가지로 해석가능하며 그림 14.14 의 영역 II 에 해당한다.

3. 식 (14.29)와 식 (14.30)이 동시에 적용하며 공융조성값에서 이 등식은 성립한다.

$$\exp\frac{\Delta H_1^{sl}}{RT_{m_{i1}}}\left(\frac{T - T_{m_1}}{T}\right) = 1 - \exp\frac{\Delta H_2^{sl}}{RT_{m_2}}\left(\frac{T - T_{m_2}}{T}\right) \tag{14.33}$$

공융조성에서 액체는 순수한 고체 1 과 순수한 고체 2 와 함께 존재하며 고체/고체/액체평형을 이룬다.

14.5 Solid/Vapor Equilibrium(SVE)

3 중점 이하에서 고체순물질은 기화할 수 있다. 순물질에 대한 고/기 평형은 승화곡선에 의한 PT 선도로 나타난다. 여기서 VLE 의 경우에서와 같이 특정한 온도에 대한 평형압력을 (고/기) 포화압력 P^{sat} 이라고 한다.

이 절에서는 성분 1 과 성분 2 가 혼합된 기상과 순수 고체성분 1 의 평형을 고려한다. 여기서 성분 2 는 고체상에 녹지 않는다.고 가정한다. 보통 성분 2 는 기상에서 주요 성분이므로 용매로 지칭하고 성분 1 은 용질로 지

칭한다. 따라서 기상에서 몰분율 y_1은 용매에 대한 용해도를 나타낸다. 여기서는 주로 y_1을 기체용매에 대해서 온도와 압력의 함수로 나타내는 방법에 대하여 알아본다.

성분 2 는 고체상에 존재하지 않고 고체상은 순수성분 1 로만 구성되므로 다음 식만을 이용한다.

$$\hat{f}_1^s = \hat{f}_1^v$$

순수 액체에 대한 식 (10.41)은 고체에 대해서 다음 형태로 쓸 수 있다.

$$f_1^s = \phi_1^{sat} P_1^{sat} \exp\frac{V_1^s (P - P_1^{sat})}{RT}$$

여기서 P_1^{sat}는 온도 T 에서 고체/기체 포화증기압이고 V_1^{sat}는 고체의 몰분율이다. 기상에 대해서는 식 (10.47)에 의해서

$$\hat{f}_1^v = y_1 \hat{\phi}_1 P$$

위 세식을 조합하고 y_1에 대해서 쓰면

$$y_1 = \frac{P_1^{sat}}{P} F_1 \qquad (14.34)$$

여기서

$$F_1 \equiv \frac{\phi^{sat}}{\hat{\phi}_1} \exp\frac{V_1^s (P - P_1^{sat})}{RT} \qquad (14.35)$$

압력이 낮은 경우에 대해서는 F_1 은 1 이며 따라서 $y_1 \approx P_1^{sat} / P$ 이다. 식 (14.34)에서 일반적으로 F_1은 1 보다 큰 값을 가지고 강화인자(enhancement factor)라고 한다.

Estimation of Solid Solubility at High Pressure

계의 조건이 용매의 임계값 이상일 때 용해도는 초임계 분리공정에서 중요한 데이터이다. 전형적인 고체/기체 평형문제에서 고체/기체 포화증기압 P_1^{sat}은 매우 작은 값이고 포화증기는 실질적인 목적상 이상기체로 가정하는 것이 편하다. 따라서 이러한 압력에서 순수용질 기체의 퓨개시티 계수는 1 에 근접한 값을 갖는다. 또한 계의 압력이 매우 낮은 때를 제외하고는 고체의 용해도는 매우 작으므로 $\hat{\phi}_1$은 무한희석 상태에의 용질의 기상 퓨개시티 계수 $\hat{\phi}_1^\infty$ 로 대체할 수 있다. 최종적으로 p_1^{sat} 는 매우 작기 때문에

Poynting factor 에서 압력차 $P - P_1^{sat}$ 는 이러한 factor 가 중요한 어떤 압력에서도 P 와 거의 같은 값을 갖는다. 이러한 가정들을 통하여 공학적인 목적상 식 (14.35)는 다음과 같이 단순화된다.

$$F_1 = \frac{1}{\hat{\phi}_1^\infty} \exp \frac{PV_1^s}{RT} \tag{14.36}$$

여기서 P_1^{sat} 와 V_1^{sat} 는 순수성분의 물성치이고 핸드북이나 적절한 상관식에 의해서 구할 수 있다. 또한 $\hat{\phi}_1^\infty$ 는 고압 기상에 적절한 상태방정식을 이용하여 계산된다.

일반적으로 SRK 나 PR 상태방정식이 이런 계산목적에 적당하며 여기서는 Wong/Sandler mixing rule 대신에 식 (14.37)과 (14.38)을 이용한다. 이것은 용매기체가 임계점 이상이나 근처에 존재할 때 포화증기압이 존재하지 않고 따라서 Wong/Sandler mixing rule 에서 필요한 과잉깁스에너지 값을 구할 수 없기 때문이다. 물론 외삽을 하여 사용할 수도 있으나 이 경우에 큰 오차를 가질 수 있기 때문에 바람직하지 않다.

$$a(T) = \sum_p \sum_q y_p y_q a_{pq}(T) \tag{14.37}$$

$$b = \sum_p y_p b_p \tag{14.38}$$

식 (14.38)에서 b_p 는 순수성분 p 에 대한 값이다. 식 (14.37)에서 a_{pq} 는 다음과 같은 경험적인 방법에 의해서 구해진다.

$$a_{pq} = (1 - l_{pq})(a_p a_q)^{1/2} \tag{14.39}$$

이성분 매개변수 l_{pq} 는 실험데이터를 이용하여 구해져야 한다. 관례적으로 $l_{pq} = l_{qp}, \quad l_{pp} = l_{qq}$ 이다.

식 (14.37)과 (14.38)로부터 다음 식들이 정의된다.

$$\bar{a}_i = -a + 2\sum_p y_p a_{pi} \tag{14.40}$$

$$\bar{b}_i = b_i \tag{14.41}$$

위의 식들을 식 (13.38)에 대입하면 SRK 와 PR 에 적합한 $\hat{\phi}$ 를 구할 수 있다.

$$\ln\hat{\phi}_1 = \frac{b_i}{b}(Z-1) - \ln\frac{(V-b)Z}{V} + \frac{a/bRT}{\varepsilon-\sigma}\left(\frac{2\sum_p y_p a_{pi}}{a} - \frac{b_i}{b}\right)\ln\frac{V+\sigma b}{V+\varepsilon b} \qquad (14.42)$$

여기서 하첨자가 없는 값들은 계의 온도, 압력 그리고 혼합물의 조성에서 계산된 값들이다.

이성분계에서 무한희석 상태에서 성분 1 에 대해서 혼합물은 성분 2 의 순수값과 같다. 이러한 가정하에서 다음 식이 유도된다.

$$\ln\hat{\phi}_1^{\infty} = \frac{b_1}{b_2}(Z_2-1) - \ln\frac{(V_2-b_2)Z_2}{V_2}$$

$$+\frac{a_2/b_2RT}{\varepsilon-\sigma}\left(2(1-l_{12})\left(\frac{a_1}{a_2}\right)^{1/2} - \frac{b_1}{b_2}\right)\ln\frac{V_2+\sigma b_2}{V_2+\varepsilon b_2} \qquad (14.43)$$

그림 14.15 에서는 35°C 에서 300 bar 까지의 나프탈렌(1)과 이산화탄소(2)의 상평형 계산 결과를 나타낸 것이다.

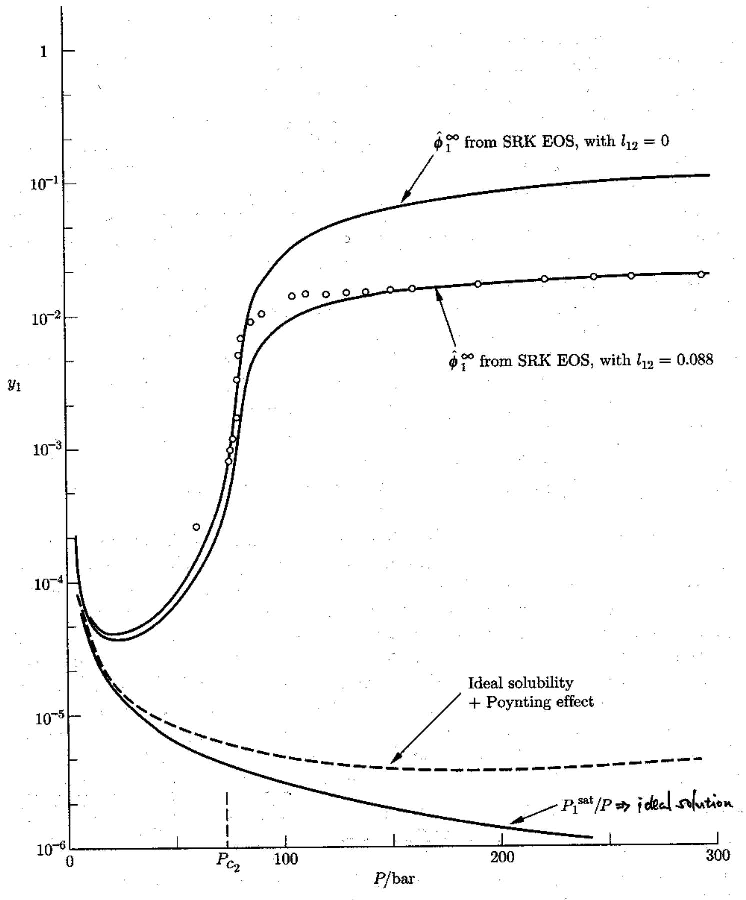

Figure 14.15: Solubility of naphthalene(1) in carbon dioxide(2) at 35°C. Circles are data. Curves are computed from Eqs. (14.34) and (14.36) under various assumptions.

14.6 Equilibrium Adsorption of Gases on Solids

흡착

1. 공극성의 고체물질이 많은 분자들을 고체표면에 고정시키는 공정
2. 적 용
   - 분리공정 : 저농도의 불순물이나 오염물질을 유체상에서 제거, 크로마토그래피에 적용
   - 표면촉매반응 : 초기단계에서는 반응물의 흡착, 최종단계에서는 생성물의 탈착

흡착제

1. 고체의 단위질량당 표면적이 커야함
2. 활성탄소, 실리카겔, 알루미나, 제올라이트 같은 나노미터 정도로 작은 직경의 많은 공강과 기공을 포함한 공극성의 고체가 적당

흡착의 종류

1. 물리흡착 : 비교적 약한 정전기, 유도력, 분산력 등에 의해서 흡착
2. 화학흡착 : 준화학적 힘에 의하여 분자를 표면에 고정
3. 물리흡착과 화학흡착은 결합력의 세기에 바탕을 둔 것으로 실험적으로 흡착열 크기의 차에 의해 관찰됨

흡착평형에 대한 열역학적 해석

기체/흡착질평형의 열역학적 해석은 기액상평형과 비슷한 면이 있다. 그러나 열역학방정식을 적용하는 계의 정의에 있어서 문제점이 있다. 고체 흡착제의 힘이 미치는 장은 인접한 기상의 물성에 영향을 미치지만 그 영향은 거리가 멀어질수록 빠르게 감소한다. 그래서 기체의 물성은 고체 표면에 근접한 부분에서는 빠르게 변화하나 갑자기 변화하지는 않는다. 즉 고체가 기상에 영향을 미치는 범위가 정확히 확립된 것은 아니다.

J. W. gibbs 는 이러한 문제점을 해결하였으며 결과적으로 다음과 같은 가정을 도입하였다.

1. 고체는 불활성으로 가정되며 가스/흡착질 평형에는 관여하지 않는다.
2. 열역학적인 분석을 위한 흡착질은 이차원상, 그리고 기상과 평형관계에 있는 열린계로 가정하였다.

열린 PVT 계에 대한 기초물성의 상관관계는 식 (10.2)에 주어진다.

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i dn_i$$

비슷한 식을 이차원상에 대해서 적용한다. 여기서는 압력을 전개압력 Π, 몰부피를 몰면적 a 로 대체한다.

$$d(nG) = (na)d\Pi - (nS)dT + \sum_i \mu_i dn_i \qquad (14.44)$$

이 식은 고체흡착제의 단위 질량을 기준으로 한다. 따라서 n 은 단위 흡착량, 즉 흡착제 단위 질량당 흡착된 흡착질의 몰수를 나타낸다. 면적 A 는 단위 표면적, 즉 어떠한 흡착제의 특성을 나타내는 흡착제 단위 질량당 면적으로 정의된다. 몰면적, $a \equiv A/n$ 은 흡착질 1 몰당의 표면적이다.

전개압력은 단위 길이당 힘의 단위를 가지며 역학적 평형을 유지하기 위해, 가장자리 단위 길이당 수직으로 작용하는 표면에서의 힘이다. 실험적으로 구할 수 없으며 계산에 의해서 구한다.

전개압력은 또 하나의 변수가 되므로 기체/흡착제 평형에 대한 자유도는 다음과 같이 결정된다.

$$F = N - \pi + 3 = N - 2 + 3 = N + 1$$

이다. 따라서 순수물질의 흡착에 대해서는 2 이다. 따라서 평형상태를 정립하기 위해서 2 개의 상률변수 T 와 P, 또는 T 와 n 이 고정되어야 한다.

식 (10.8)과 식 (10.12)로부터 깁스에너지에 대한 혼합관계식을 보면

$$nG = \sum_i n_i \mu_i$$

이것을 미분하고 식 (14.44)에 적용하면

$$(nS)dT - (na)d\Pi + \sum_i n_i d\mu_i = 0$$

또는

$$SdT - ad\Pi + \sum_i x_i d\mu_i = 0$$

이 식이 흡착질에 관한 Gibbs/Duhem 식이다. 일정한 온도에 대해서 적용하면 다음과 같은 깁스 흡착등온식을 얻는다.

$$-ad\Pi + \sum_i x_i d\mu_i = 0 \qquad (const \quad T) \qquad (14.45)$$

흡착질과 기체의 평형조건은 2 상의 경우에 같은 온도를 가정하고 다음 관계식을 만족해야 한다.

$$\mu_i = \mu_i^g$$

여기서 μ_i^g 는 기상의 화학포텐샬을 나타낸다. 평형조건에서 변화가 수반될 때에는

$$d\mu_i = d\mu_i^g$$

기상이 이상기체라면 이 때 일정온도에서 식 (10.28)의 미분은 다음과 같다.

$$d\mu_i^g = RTd\ln y_i P$$

마지막 두 식을 깁스 흡착등온식과 결부시키면 다음 식을 얻을 수 있다.

$$-\frac{a}{RT}d\Pi + d\ln P + \sum_i x_i d\ln y_i = 0 \qquad (const \quad T) \qquad (14.46)$$

Pure-Gas Adsorption

순수기체의 흡착에 대한 실험은 일정 온도에서 흡착된 기체의 몰수, n 을 기상의 압력, P 로써 나타내는 것이다.각 데이터들은 특정한 고체흡착제에 대한 순수 기체의 흡착등온식을 표현한다.

순수 화학종에 대해서 식 (14.46)은 다음과 같이 된다.

$$\frac{a}{RT}d\Pi = d\ln P \qquad (const \quad T) \qquad (14.47)$$

흡착질에 대한 압축인자는 다음과 같이 정의된다.

$$z \equiv \frac{\Pi a}{RT} \qquad (14.48)$$

일정 온도에서 미분하면

$$dz = \frac{\Pi}{RT}da + \frac{a}{RT}d\Pi$$

마지막 항을 식 (14.47)로 대체하고 식 (14.48)을 이용하면

$$-d\ln P = z\frac{da}{a} - dz$$

$a = A/n, \quad da = -Ada/n^2$ 이므로

$$-d\ln P = -z\frac{dn}{n} - dz$$

양변에 dn/n을 더하고 정리하면

$$d\ln\frac{n}{P}=(1-z)\frac{dn}{n}-dz$$

P=0(여기서 n=0 이고 z=1)에서 P=P 와 n=n 까지 적분을 하면

$$\ln\frac{n}{P}-\ln\lim_{P\to 0}\frac{n}{P}=\int_0^n(1-z)\frac{dn}{n}+1-z$$

n→0 과 P→0 일 때 n/P 의 극한값은 실험 데이터를 외삽하여 구해야만 한다. l'Hôpital's 법칙을 적용하면

$$\lim_{P\to 0}\frac{n}{P}=\lim_{P\to 0}\frac{dn}{dP}\equiv k$$

k 는 압력 P→0 일 때 기울기로 정의되며 흡착에 대한 헨리상수로 부른다. 이것은 주어진 흡착제와 흡착질에 대해서 온도만의 함수이며 특정한 흡착제와 흡착질 간의 상호작용에 대한 성질을 나타낸다. 따라서 앞의 식은 다음과 같이 된다.

$$\ln\frac{n}{kP}=\int_0^n(1-z)\frac{dn}{n}+1-z$$

또는

$$n=kP\exp\left[\int_0^n(1-z)\frac{dn}{n}+1-z\right] \qquad (14.49)$$

흡착된 물질의 몰수 n 과 기상압력 P 간의 일반적 관계식은 흡착질의 압축인자 z 를 포함하며 이것은 흡착질의 상태방정식에 의해 나타낸다. 가장 간단한 형태로서 이상기체와 비슷한 형식으로 식 (14.49)를 나타내면 z=1 일 때

$$n=kP$$

이다.

Langmuir Adsorption

이상-격자-기체방정식으로 알려진 상태방정식이 흡착질에 대해서 알려져있다.

$$z=-\frac{m}{n}\ln\left(1-\frac{n}{m}\right)$$

여기서 m 은 상수이다. 이 방정식은 에너지를 동등하게 갖는 사이트(위치)에 대한 2 차원적인 격자를 가정하고 각각의 사이트는 한 개만의 분자들과 결합하며 결합된 분자간의 상호작용은 없다고 가정한다. 따라서 이 모델은 단층 흡착에 대해 적용가능하며 이 식을 식(14.49)에 대입하고 정리하면 다음과 같은 Langmuir 등온식을 얻는다.

$$n = \left(\frac{m-n}{m}\right)kP$$

n 에 대해서 풀면

$$n = \frac{mP}{\frac{m}{k} + P} \qquad (14.50)$$

또는

$$n = \frac{kbP}{b+P} \qquad (14.51)$$

이 식에서 P→□일 때 n→m 이며 이 값은 흡착된 물질의 포화값이며 전체 표면이 완전히 단층흡착된 상태를 나타낸다.

이상-격자-기체 방정식에서의 가정을 도입하여 Langmuir 는 식 (14.50)을 유도하였다. 여기서는 평형상태에서 기체의 흡착과 탈착속도는 같다는 것을 이용하였다. 단층흡착의 경우에 사이트의 수는 기체분자에 의해 점유된 분율 θ와 점유되지 않는 분율 1-θ로 나누다. 정의에 의해서

$$\theta \equiv \frac{n}{m} \qquad \text{and} \qquad 1-\theta \equiv \frac{m-n}{m}$$

가정에 의해서 흡착속도는 분자들이 표면을 공격하는 정도 즉 압력과 흡착되지 않는 사이트에 비례한다. 또한 탈착속도는 흡착된 분율에 비례한다. 따라서 다음과 같은 식이 유도된다.

$$\kappa P \frac{m-n}{m} = \kappa' \frac{n}{m}$$

이 식을 n 에 대해서 정리하면

$$n = \frac{\kappa m P}{\kappa P + \kappa'} = \frac{mP}{\frac{1}{K} + P}$$

이 식은 가정에 의해서 θ→0 이고 n→0 일 때 적용되지만 n 과 P 에 대한 데이터를 전체적으로 잘 만족시킨다.

식 (14.47)에서 a=A/n 으로 치환하면

$$\frac{Ad\Pi}{RT} = nd\ln P$$

P=0 에서 P=P 까지 적분하면

$$\frac{\Pi A}{RT} = \int_0^P \frac{n}{P}dP \qquad (14.52)$$

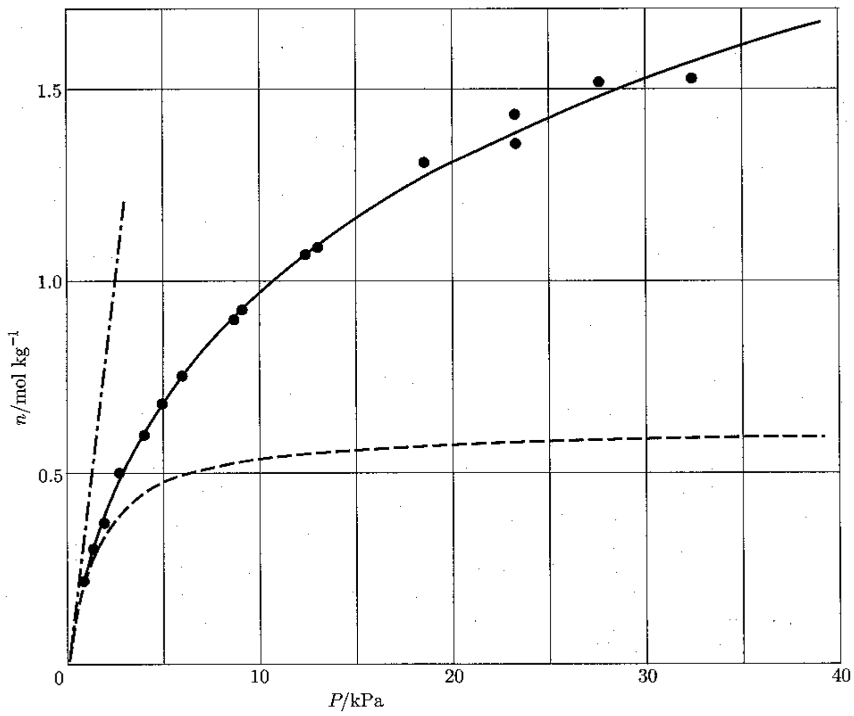

Figure 14.16: Adsorption isotherm for ethylene on a carbon molecular sieve at 50°C. Legend: ● experimental data; ——— Toth equation; — — — Langmuir equation for $n \to 0$; — • — • — Henry's law.

이 식은 전개압력의 계산에 이용할 수 있다.

어떠한 상태방정식도 0 에서부터 표면전체가 단층흡착될 때까지의 전체 n 의 범위에 대한 실험데이터에 적합한 흡착등온식을 이끌어 낼 수는 없다. 그래서 매개변수가 3 개인 흡착등온식을 이용하기도 한다. 예를 들면 Toth 식이 있다.

$$n = \frac{mP}{(b + P^t)^{1/t}} \tag{14.54}$$

Heat of Adsorption

순수성분에 대한 상전이의 잠열에 관한 Clapeyron 식이 흡착평형에 적용될 수 있다. 여기서는 2 상평형 압력이 온도 뿐만 아니라 흡착면적이나 흡착량에도 의존한다. 흡착에 대해서 다음과 같이 쓴다.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_n = \frac{\Delta H^{av}}{T\Delta V^{av}} \tag{14.56}$$

여기서 하첨자 n 은 일정흡착량에서 미분을 나타내며 av 는 탈착물성변화, 즉 증기상과 흡착상 물성 간의 차이를 나타낸다. $\Delta H^{av} = H^v - H^a$ 는 isoteric 흡착

열로 정의되고, 대개 양의 값을 갖는다.

Clausius/Clapeyron 식을 전개한 방식으로 낮은 압력에서 이상기체이고 흡착질의 부피가 기체상의 부피에 비해 무시할만하다고 가정하면 식 (14.56)은 다음과 같다.

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_n = \frac{\Delta H^{av}}{RT^2} \qquad (14.57)$$

이 식을 이용하기 위해서는 그림 14.16 에 50°C 에서의 데이터가 나와있는 것처럼 여러 온도에 대하여 등온식을 알아야 한다. 일정한 n 에 대하여 P 대 T 의 관계를 도시하여 식 (14.57)의 편미분값을 얻을 수 있다. 화학흡착의 경우 ΔH^{av} 는 대략 170kJ/mol 이며 물리흡착은 더 작다.

Mixed-Gas Adsorption

혼합기체 흡착은 기액평형에서 gamma/phi 방법과 유사한 방법을 이용한다. 퓨개시티에 관한 정의식에서 기상에 대하여 상첨자 g 로 나타낼 때

$$G_i^g = \Gamma_i^g(T) + RT \ln f_i^g \qquad (14.58)$$

$$\mu_i^g = \Gamma_i^g(T) + RT \ln \hat{f}_i^g \qquad (14.59)$$

식 (10.33)과 (10.48)의 결과에서

$$\lim_{P \to 0} \frac{f_i^g}{P} = 1 \quad and \quad \lim_{P \to 0} \frac{\hat{f}_i^g}{y_i P} = 1$$

흡착질에 대해서

$$G_i = \Gamma_i(T) + RT \ln f_i \qquad (14.60)$$

$$\mu_i = \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i \qquad (14.61)$$

여기서

$$\lim_{\Pi \to 0} \frac{f_i}{\Pi} = 1 \quad and \quad \lim_{\Pi \to 0} \frac{\hat{f}_i}{x_i \Pi} = 1$$

식 (14.58)과 식 (14.60)에 의해서 주어지는 깁스에너지는 순수기체/흡착질 평형에서

$$\Gamma_i^g(T) + RT \ln f_i^g = \Gamma_i(T) + RT \ln f_i$$

이것은 다음과 같이 정리된다.

$$\frac{f_i}{f_i^g} = \exp\left(\frac{\Gamma_i^g(T) - \Gamma_i(T)}{RT}\right) \equiv F_i(T) \qquad (14.62)$$

P 와 Π가 0 으로 근접할 때 f_i / f_i^g 의 극한값으로부터 $F_i(T)$ 를 구한다. 따라서

$$\lim_{\substack{P\to 0\\ \Pi\to 0}} \frac{f_i}{f_i^g} = \lim_{\substack{P\to 0\\ \Pi\to 0}} \frac{\Pi}{P} = \lim_{\substack{n_i\to 0\\ P\to 0}} \frac{n_i}{P} \lim_{\substack{n_i\to 0\\ \Pi\to 0}} \frac{\Pi}{n_i}$$

마지막 항에서 첫번째 극한값은 헨리상수이며 두번째는 식 (14.48)에서 구한다. 즉 $\Pi / n_i = z_i RT / A$ 이므로

$$\lim_{\substack{n_i\to 0\\ \Pi\to 0}} \frac{\Pi}{n_i} = \frac{RT}{A}$$

식 (14.62)와 결부시키면 이 식은

$$F_i(T) = \frac{k_i RT}{A} \qquad (14.63)$$

$$f_i = \frac{k_i RT}{A} f_i^g \qquad (14.64)$$

마찬가지로 식 (14.59)와 식(14.61)에서

$$\Gamma_i^g(T) + RT \ln \hat{f}_i^g = \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i$$

$$\frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^g} = \exp\left(\frac{\Gamma_i^g(T) - \Gamma_i(T)}{RT}\right) \equiv F_i(T)$$

식 (14.63)에 의해서

$$\hat{f}_i = \frac{k_i RT}{A} \hat{f}_i^g \qquad (14.65)$$

이 식은 기체/흡착질 평형에서 퓨개시티가 같다는 것이 적절하지 않음을 보여준다. 따라서 화학포텐샬을 이용하는 것이 상평형에서 기본임을 알 수 있다.

혼합기체 흡착질에 대한 활동도계수는 다음과 같이 정의된다.

$$\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^\circ}$$

여기서 각각의 퓨개시티는 같은 온도 T 와 전개압력 Π에서 계산된다. 상첨자 (°)는 혼합물의 전개압력에서 순수물질 i 의 평형흡착에 대한 값임을 나타낸다. 식 (14.64)와 (14.65)에 의해서

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i^g(P)}{x_i f_i^g(P_i^\circ)}$$

각각의 퓨개시티는 괄호안에 표시된 압력에서 계산되며 P 는 평형 혼합기체의 압력이고 P_i° 는 같은 전개압력을 만들어내는 평형 순수기체 압력이다. 기상 퓨개시티를 퓨개시티 계수로 대체하면

$$\gamma_i = \frac{y_i \hat{\phi}_i P}{x_i \phi_i P_i^\circ}$$

또는

$$y_i \hat{\phi}_i P = x_i \phi_i P_i^\circ \gamma_i \qquad (14.66)$$

일반적인 가정은 퓨개시티 계수가 1 인 기상을 이상기체로 가정하는 것이다.

$$y_i P = x_i P_i^\circ \gamma_i \qquad (14.67)$$

이 식들은 혼합기체 흡착 데이터로부터 활동도계수를 구하는 방법이다. 또한 활동도계수가 예측될 수 있으면 흡착질의 조성을 계산할 수 있다. 특히 혼합기체 흡착질이 이상용액을 형성한다면 이 때 활동도계수는 1 이고 결과식은 흡착에 대한 Raoult's law 를 얻는다.

$$y_i P = x_i P_i^\circ \qquad (14.68)$$

$P \rightarrow 0$ 이고 헨리의 법칙이 적당한 근사에 해당하는 압력 범위에 대하여 이 식은 유효하다.

식 (14.52)는 순수기체 흡착 뿐 아니라 일정조성 기체 혼합물에 대해서도 적용 가능하다. 헨리의 법칙이 유효한 범위에서

$$\frac{\Pi A}{RT} = kP \qquad (14.69)$$

동일한 전개압력에서 순수성분 i 의 흡착에 대해서

$$\frac{\Pi A}{RT} = k_i P_i$$

이 두 식을 식 (14.68)과 결합하고 모든 i 에 대해서 더해주면

$$k = \sum_i y_i k_i \tag{14.70}$$

$$x_i = \frac{y_i k_i}{\sum_i y_i k_i} \tag{14.71}$$

순수기체에 대한 데이터만 이 식에서 필요하며 압력이 0 에 근접하는 영역에서 흡착질의 조성을 예측한다.

이상흡착 용액에서 부피에 대한 식 (10.82)와 유사하게

$$a = \sum_i x_i a_i^\circ$$

여기서 a 는 혼합기체 흡착질의 몰면적이며 a_i° 는 같은 온도와 전개압력에서 순수기체 흡착질의 몰면적이다. 이 식은 다음과 같이 된다.

$$\frac{1}{n} = \sum_i \frac{x_i}{n_i^\circ}$$

또는

$$n = \frac{1}{\sum_i (x_i / n_i^\circ)} \tag{14.72}$$

<u>흡착평형의 계산</u>

이상-흡착-용액 이론에 의한 상평형은 식 (14.68)과 (14.72)에 기초를 둔다. N+1 의 자유도를 가지므로 온도와 압력 그리고 기상의 조성이 결정되어야 한다. 해는 흡착질의 조성과 흡착된 양이다. 각 순수성분에 대한 흡착등온식이 전 압력범위에서 혼합기체 흡착질의 전개압력을 생기게 하는 압력까지 알려져야 한다. 이러한 과정을 설명하기 위해 식 (14.51)에 의한 Langmuir 흡착등온식을 가정하고 각각의 순수성분에 대해 적용한다.

$$n_i^\circ = \frac{k_i b_i P_i^\circ}{b_i + P_i^\circ} \tag{A}$$

식 (14.53)의 역은 P_i° 에 대한 표현식을 나타내며 혼합기체 흡착질의 전개압력에 해당하는 값을 준다.

$$P_i^\circ = b_i \left(\exp \frac{\psi}{k_i b_i} - 1 \right) \tag{B}$$

여기서

$$\psi \equiv \frac{\Pi A}{RT}$$

해를 구하는 과정은 다음의 각 단계를 따른다.

1. ψ의 초기치는 헨리의 법칙에서 구한다. 식 (14.69)와 (14.70)을 ψ의 정의식과 조합하면 다음과 같다.

$$\psi = P\sum_i y_i k_i$$

2. 이 초기치를 이용하여 식 (B)에 의해서 각 성분에 대한 P_i^o 를 구하고 식 (A)를 이용하여 각 성분에 대한 n_i^o 를 구한다.

3. ψ에서의 오차는 다음 식에 의해 근사됨을 알 수 있다.

$$\delta\psi = \frac{P\sum_i \frac{y_i}{P_i^o} - 1}{P\sum_i \frac{y_i}{P_i^o n_i^o}}$$

또한 오차가 감소함에 따라서 근사는 더 정확해진다. 만약 δψ가 미리 설정된 오차한계보다 작으면 계산은 마지막 단계로 진행한다. 그렇지 않다면 ψ=ψ+δψ가 결정되고 앞의 단계로 되돌아간다.

4. 식 (!4.68)에 의해서 각 성분에 대한 x_i 를 구한다.

$$x_i = \frac{y_i P}{P_i^o}$$

식 (14.72)에 의해서 흡착량을 구한다.