

진한 전해질 수용액에서 액체의 표면장력에 관한 연구

김학균

서남대학교 환경화학공학과
(su2kimhg@naver.com)

Study of the surface tension of high concentration electrolyte solutions.

Hag-Geum, Kim

Department of Environmental & Chemical Engineering, Seonam University, Seoul
590-170, Korea.
(su2kimhg@naver.com)

서론

수용성 전해질 용액의 표면장력은 계면사이의 물질전달이나 열전달 그리고 다공성 고체의 유체 흐름에 크게 영향을 미친다. 이런 공학적 요소를 만족시키기 위해서는 광범위한 농도 범위에서 정확하게 표면장력을 추산하는 방법이 필요하다. 비전해질 용액에 관하여 표면장력을 구하는 연구는 많이 이루어져 왔다. 그러나 단일 또는 혼합 전해질 용액의 표면장력을 구하는 연구는 많지 않다. 이온이 전해질 용액 안에 있는 경우 정확하게 표면장력을 구하는 것은 복잡해지며, 용액 내 양이온, 음이온 등의 이온의 특성에 따라 다른 거동을 나타낸다.

본 연구는 계면에 있어서 Gibbs 식, 액체에 있어서 Langmuir 흡착모델 그리고 평균이온 활동도를 나타내는 Pitzer 식을 이용하여 표면장력을 구하고 계산된 결과를 많이 사용되는 HCl, NaOH, NaCl 용액의 표면장력 데이터 와 비교 검토하여 보았다.

이론 및 고찰

본 모델에서는 기체와 수용액사이의 계면에서 이온과 물분자 거동을 계면흡착으로 가정하고 계면에서 액체의 농도를 단분자 흡착식인 Langmuir식¹⁾의 액체형을 사용하여 추산하였다.

계면에서 Adsorption rate = Desorption rate

$$k_{a,CA}(1-\theta_{CA})a_{CA} = k_{d,CA}\theta_{CA}, \quad \theta_{CA} = \frac{n_{CA}^w}{n_{CA}^{w0}} \quad (1)$$

$$n_{CA}^w = n_{CA}^{w0} \frac{K_{CA}a_{CA}}{1 + K_{CA}a_{CA}} \quad (2)$$

기체와 액체상 사이에서 일어나는 가역적 표면장력 변화²⁾는

$$-d\sigma = n_w d\mu_w^\sigma + \sum_i n_i d\mu_i^\sigma \quad (3)$$

단일 전해질 용액인 경우

$$-d\sigma = n_w d\mu_w^\sigma + n_{CA} d\mu_{CA}^\sigma \quad (4)$$

평형상태에서는 계면과 액 본체사이 화학퍼텐셜은 같으므로

$$\mu_w^\sigma = \mu_w^L = \mu_w^{L0} + RT \ln a_w \quad (5)$$

$$\mu_{CA}^\sigma = \mu_{CA}^L = \mu_{CA}^{L0} + RT \ln a_{CA} \quad (6)$$

위식을 미분하여 전해질 용액 식 (4)에 대입하면 다음 식이 된다.

$$-d\sigma = n_w RT d \ln a_w + n_{CA} RT d \ln a_{CA} \quad (7)$$

Gibbs 분리 표면에서는 $n_w = 0$ 가되며

$$-d\sigma = n_{CA}^w RT d \ln a_{CA} \quad (8)$$

$$-d\sigma = n_{CA}^{w0} \frac{K_{CA} a_{CA}}{1 + K_{CA} a_{CA}} RT d \ln a_{CA} \quad (9)$$

위 식을 적분하면 다음 식을 얻을 수 있다.

$$\sigma = \sigma_w + RT n_{CA}^{w0} \ln \frac{1}{1 + K_{CA} a_{CA}}, \quad a_{CA} = (\nu_C)^{\nu_C} (\nu_A)^{\nu_A} (\gamma_{CA} m)^\nu \quad (10)$$

식(10)에 사용된 활동도 계수를 구하기 위하여 Pitzer식³⁾을 사용 하였으며 식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{CA} = & -|Z_C Z_A| A^\phi \left[\frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right] \\ & + 4m \left(\frac{\nu_C \nu_A}{\nu} \right) (B_{CA} + \frac{I}{2} B'_{CA}) \\ & + 6m \left(\frac{\nu_C \nu_A}{\nu} \right) \nu_C Z_C C_{CA} \end{aligned} \quad (11)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i Z_i^2, \quad A^\phi = \frac{1}{3} \left(\frac{2\pi N_0 d_w}{1000} \right)^{0.5} \left(\frac{e^2}{DkT} \right)^{3/2} \quad (12)$$

$$B_{CA} = \beta_{CA}^{(0)} + \beta_{CA}^{(1)} f(\alpha_1 I^{1/2}) + \beta_{CA}^{(2)} f(\alpha_2 I^{1/2}) \quad (13)$$

$$B'_{CA} = \beta_{CA}^{(1)} f'(\alpha_1 I^{1/2})/I + \beta_{CA}^{(2)} f'(\alpha_2 I^{1/2})/I \quad (14)$$

$$f(x) = 2[1 - (1+x)e^{-x}]/x^2 \quad (15)$$

$$f'(x) = -2[1 - (1+x+0.5x^2)e^{-x}]/x^2 \quad (16)$$

$$C_{CA} = C_{CA}^\phi / (2|Z_C Z_A|^{1/2}) \quad (17)$$

사용된 계수 $b=1.2$, $\alpha_1=2$ 이며 이온 특성치 파라미터 $\beta_{CA}^{(0)}$, $\beta_{CA}^{(1)}$, $\beta_{CA}^{(2)}$, n_{CA}^{w0} , K_{CA} 는 각각 이온에 따른 문헌치 값을 이용하였다.

Pitzer모델은 용액의 비 이상성이 많이 나타나는 고농도 용액의 표면장력 추산에 적합하다. 따라서 표면장력 데이터^{4), 5), 6)}는 1 molal 이상의 고농도 데이터를 사용하였다. 계산된 표면장력 값은 문헌데이터와 비교하였다. 이중 NaCl, HCl, 수용액은 계산된 값과 문헌 데이터가 잘 일치하였으며, NaOH 실험데이터는 약간의 차이가 있었다. 중성 전해질 NaCl용액은 용액의 농도 증가에 따라 표면장력이 증가하였으며, 강산성 HCl 용액은 농도

증가에 따라 표면 장력이 감소하였다. NaOH는 농도 증가에 따라 표면장력이 증가하였으며, 모델로부터 구한 곡선은 5molal 이하의 데이터 영역에서는 약간 차이가 있었다.

결론

Gibbs 계면식과 Langmuir 흡착모델 그리고 활성화 계수를 나타내는 Pitzer 식으로부터 표면장력을 계산하였다. 계산된 표면장력은 진한 NaCl 수용액과 진한 강산 HCl의 농도에 따른 표면 장력 데이터와 잘 일치하였다. 그러나 NaOH의 표면장력 값은 데이터와 약간 차이가 있었다.

참고문헌

1. C.E. Jan, "Advances in Chemical Physics"(I. Prigogine, Ed.), vol7, p166. Interscience, London(1964).
2. C. Desnoyer, O. Masbernat, C. Gourden, J. Colloid Interface Sci., 191, 22(1997).
3. K.S. Pitzer, J. Phys. Chem. 77, 268(1973).
4. L. Philippe, L. Arnault, A. Mohamed, A. Laurent, Geochim. Cosmochim. Acta 74, 5427(2010).
5. J.D. Norton, L.R. Pederson, "Ammonia in Simulated Hanford Double-shell Tank Wastes; Solubility and Effects on Surface Tension" U.S. Dep. Energy DE-AC06-76RLO 1830 september(1994).
6. www.solvaychemicals.com/EN/LiteratureList.aspx PCH-1300-0008-W-EN(WW) December 2005.

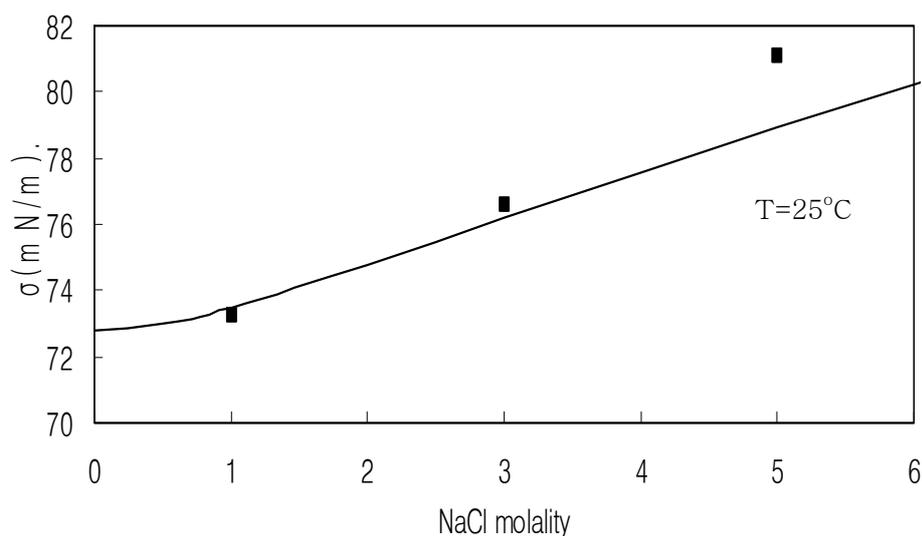


Fig. 1. The surface tension of an aqueous NaCl solution versus its molality in the bulk water. Symbols correspond to the experimental data⁴⁾ for the surface tension. Plain lines correspond to the model predictions.

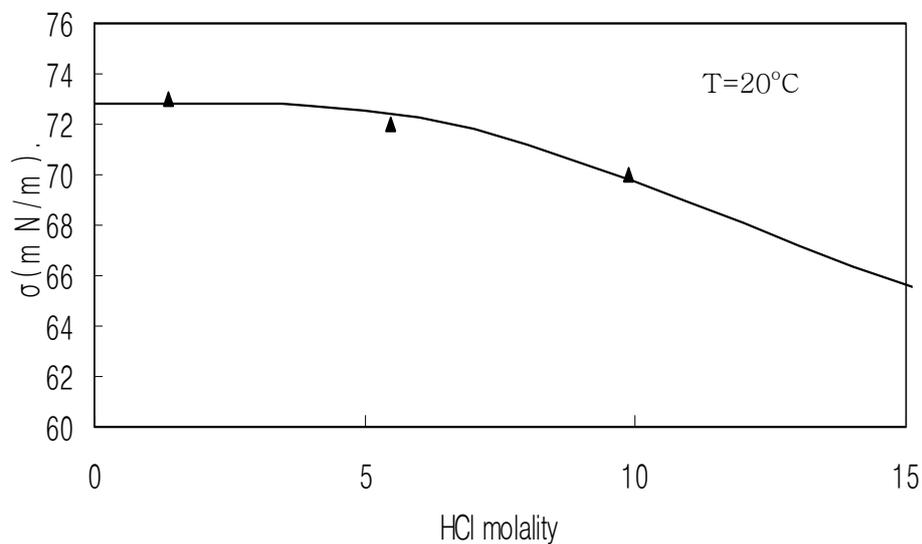


Fig. 2. The surface tension of an aqueous HCl solution versus its molality in the bulk water. Symbols correspond to the experimental data⁵⁾ for the surface tension. Plain lines correspond to the model predictions.

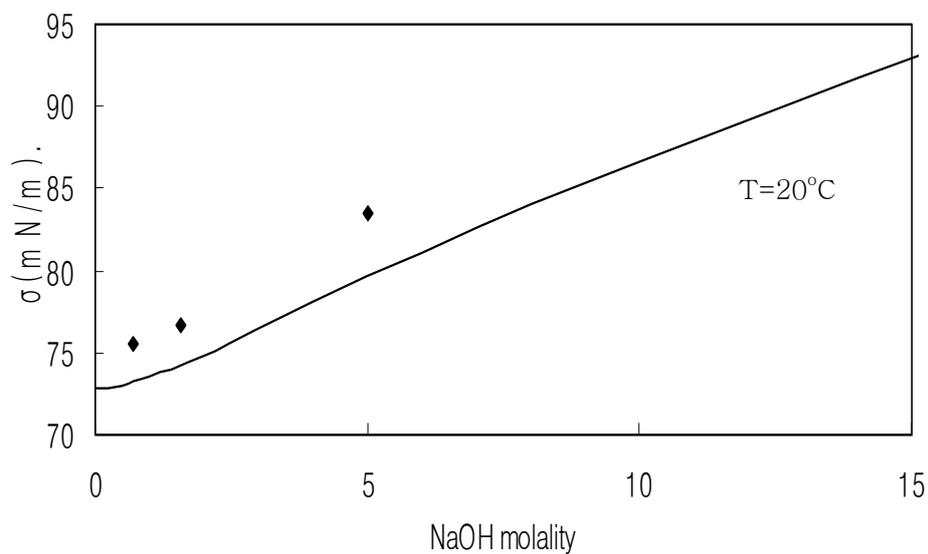


Fig. 3. The surface tension of an aqueous NaOH solution versus its molality in the bulk water. Symbols correspond to the experimental data⁶⁾ for the surface tension. Plain lines correspond to the model predictions.