

Tetraethylorthosilicate(TEOS) 혼합계의 과잉 몰부피에 관한 연구

오종혁 · 도미선 · 박소진[†]

충남대학교 공과대학 화학공학과
(1995년 2월 7일 접수, 1995년 8월 1일 채택)

Study on the Excess Molar Volumes for the Systems of Tetraethylorthosilicate(TEOS) Mixtures

Jong-Hyeog Oh, Mi-Seon Do and So-Jin Park[†]

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University
(Received 7 February 1995; accepted 1 August 1995)

요 약

혼합물의 과잉 몰부피는 각 구성 성분의 상호관계를 이해하는데 뿐만 아니라 열역학적 설계에도 중요한 의미를 지닌다. TEOS는 실리카 섬유, 박막, 세라믹스 등의 분야에 있어서 매우 중요한 원료로 사용되는 물질이다. 본 연구에서는 298.15 K 등온에서 alcohol(C₁-C₄) + TEOS 혼합계의 과잉 몰부피를 digital vibrating tube densimeter를 이용하여 측정하였다. 본 실험에서 측정한 모든 alkan-1-ol + TEOS 혼합계의 과잉 몰부피는 이상성으로부터 음의 편차를 보였지만, alkan-2-ol + TEOS 혼합계의 경우에는 양의 편차를 보였다. 실험결과는 Redlich-Kister 다항식을 5개의 매개변수를 이용하여 그 상관관계를 알아보았고 그 편차(S_d)는 약 0.01 cm³/mol 정도로 나타났다.

Abstract—Excess molar volume(V^E) of mixture is very important in the thermodynamic design as well as understanding the relation between constituent components. TEOS is usually used as essential raw materials of silica fibers, thin films, new ceramics, and so on. In this work, excess molar volumes have been measured for binary mixtures of alcohol (C₁-C₄) + TEOS at 298.15 K by using a digital vibrating tube densimeter. Excess molar volumes showed negative deviation from the ideality in the alkan-1-ol + TEOS systems studied in this work. Those of alkan-2-ol + TEOS mixtures showed small positive deviation. Experimental data were fitted by 5 parameter Redlich-Kister equation, and their standard deviations(S_d), from the experimental data were about 0.01 cm³/mol.

Key words: Excess Molar Volume, TEOS, Alcohol, Digital Vibrating Tube Densimeter, Redlich-Kister Equation

1. 서 론

유체와 혼합물의 부피성질(volumetric property)은 공정설계에 중요한 변수로 작용된다. 이들은 동점도나 표면장력과 같은 유용한 thermophysical property와 연관이 되며 또한 정압하의 열량적 측정값들을 등용하의 데이터로 바꾸는데도 이용될 뿐만 아니라, 상태방정식 이론에 사용되는 interaction parameter 등의 결정에도 사용되고 있다[1, 2].

혼합물의 열역학적 성질은 혼합물을 구성하는 각 성분의 분자간력(interaction force)에 의존하며 이에 따라 전 농도 범위에서 측정된 과잉 몰부피(V^E)는 혼합물 조성들 사이의 상호작용을 이해하는데 뿐만 아니라 열역학적 설계에도 중요한 의미를 지니게 된다. Alkane, alcohol 혼합계의 열역학적 데이터들은 비교적 적은 관능기를 갖는 구조적인 단순성 때문에 새로운 이론의 접근이나 기액평형 데이터의 상관관계 연구, 그리고 검증 등에 자주 사용되는 자료이다.

본 연구에서 사용한 TEOS[Tetra Ethyl Ortho Silicate; Si(OC₂H₅)₄]는 졸-겔법에 의한 실리카섬유, 광섬유, 각종 세라믹스 등의 합성 원료로써 필수적인 물질이 되었으며[3, 4], 최근에는 TEOS가 16MD램 이상의 초고도 전자제품의 VLSI 디바이스용 절연막 형성재료로 가장 우수함이 인정되고 있다. 그러나 고순도 TEOS는 그 값이 상당히 비싸고 무수 ethanol과 SiCl₄를 이용한 TEOS 합성시 그 수율은 70% 정도에 불과하므로, 이러한 TEOS 합성공정에 이용할 수 있는 열역학적 성질 데이터들이 필수적이라 할 수 있다. 그러나 기 발표된 TEOS 혼합계의 열역학적 성질 데이터들은 극히 소수에 불과하므로 본 연구에서는 TEOS 혼합계의 등온 기액평형 데이터[5]에 이어서, C₁-C₄ alcohol과 TEOS 혼합계의 과잉 몰부피 데이터에 관한 연구를 실시하고자 한다.

2. 이 론

모든 유체를 상태방정식으로 편리하게 취급할 수 있다면 이미 제시된 열역학적 성질의 관계식만으로써 충분히 상관관계를 규정

지를 수 있게 된다. 그러나 용액의 경우 mixing rule 등의 불완전으로 이의 완벽한 적용이란 요원하게 보이며, 이상용액의 성질이 순수한 구성성분의 성질에만 의존한다 할 때, 실제용액의 이해를 위해서는 이상용액으로부터 벗어나는 정도를 나타내는 과잉성질(excess property)을 사용하는 것이 더 편리할 때가 많다.

혼합물의 과잉성질은 용액의 실제값과 같은 온도, 압력 및 조성에서 이상용액이 갖는 값과의 차로 정의되며, 시량 열역학적 과잉성질 중에 과잉 몰부피(V^E)와 과잉 몰엔탈피(H^E)는 직접 측정이 가능한 항목으로 여러 다른 과잉성질에 비해 특히 유용하다. 과잉 몰성질의 일반식으로부터 몰당 과잉부피에 대한 표현식은 식 (1)과 같으며 상첨자 id는 이상용액의 값을 표시한다.

$$V^E \equiv V - V^{id} \quad (1)$$

몰당 과잉부피의 측정은 일반적으로 밀도를 측정하여 환산하는 방법을 취하며 밀도측정 방법 중에 정확성 면에서 좀더 인정받고 있는 방법에는 magnetic method와 vibrator method의 두 가지가 있다. 이들 중에서 본 실험에서 사용한 방법인 vibrator method는 다음과 같다[6].

시료의 밀도가 진동하는 튜브의 진동수 f 와 관계있다고 O. Kratky가 제안한 방법으로 진동수 f 는 튜브와 시료의 질량 m 의 제곱근에 반비례하고 이를 식으로 나타내면 다음과 같다.

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{y}{m}} \quad (2)$$

여기서 y 는 탄성계수(elasticity coefficient)이다. 진동수 f 와 진동주기 T 사이에는 다음 (3)식과 같은 관계를 가지며, 질량은 밀도와 부피의 곱으로 나타내어 (4)식으로 정리할 수 있다.

$$f = \frac{1}{T} \quad (3)$$

$$T^2 = 4\pi^2 \frac{\rho V}{Y} \quad (4)$$

여기서 ρ 는 밀도, 그리고 V 는 부피이다. (4)식은 정리하여 (5)식과 같이 나타낼 수 있으며, 상수항을 K 라고 놓으면 식 (6)과 같이 표현된다.

$$\Delta\rho = \frac{Y}{4\pi^2 V} (T_2^2 - T_1^2) \quad (5)$$

$$\Delta\rho = K\Delta T^2 \quad (6)$$

K 는 비례상수이고, T 는 진동주기를 나타낸다. 밀도를 알고 있는 기준 유체(액체, 기체) 물질 두 가지를 사용하여 장치의 특성치 K 를 구할 수 있으며, 공기를 기준물질로 사용할 경우에는, 공기는 압축성 유체이므로 온도와 압력의 영향을 고려한 식 (7)을 사용하여 공기의 밀도를 계산할 수 있다[7]. 식 (7)에서 P 와 t 는 각각 압력(mm Hg)과 온도($^{\circ}\text{C}$)를 나타낸다.

$$\rho_{Air} = \frac{0.001293}{(1 + 0.00367t)} \times \frac{P(\text{mmHg})}{760} \quad (7)$$

Densimeter로 측정된 두 기준유체의 진동주기와 각각의 밀도를 식 (6)과 연결하면 식 (8)과 같이 되고, 이로써 기기의 특성치인 비례상수 K 값을 구할 수 있으며,

$$\rho_{1ref} - \rho_{2ref} = (T_{1ref}^2 - T_{2ref}^2)K \quad (8)$$

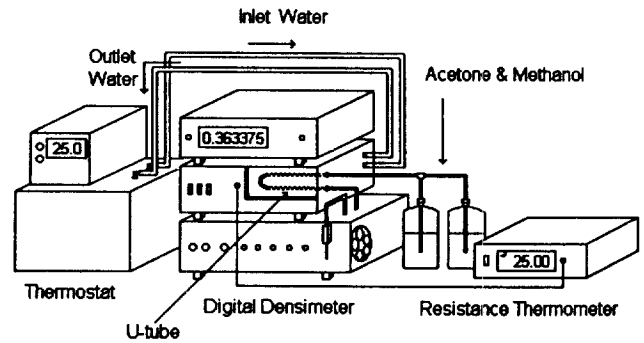


Fig. 1. Schematic diagram for the digital vibrating tube densimeter.

따라서 순수성분 및 혼합물의 밀도(ρ)는 측정된 진동주기와 식 (8)에서 구한 K 값을 식 (9)에 대입하여 구할 수 있다.

$$\rho = K(T_i^2 - T_{2ref}^2) + \rho_{2ref} \quad (9)$$

순수성분 및 혼합물의 밀도가 구해지면 식 (10)을 이용하여 과잉 몰부피를 계산할 수 있으며[8], ρ_m 은 혼합물의 밀도를 나타낸다.

$$V^E = \left(\frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho_m} \right) - \frac{x_1 M_1}{\rho_1} - \frac{x_2 M_2}{\rho_2} \quad (10)$$

식 (11)은 실험결과와 상관관계를 보기 위한 Redlich-Kister의 다항식[9]이며, 실험값과 Redlich-Kister 다항식을 이용하여 합치한 값과의 평균편차(S_d)는 식 (12)를 이용하여 계산할 수 있다. 여기서 N 은 실험 데이터의 수, 그리고 n 은 Redlich-Kister 다항식의 매개변수의 수로써 본 실험에서는 5개의 매개변수를 이용하여 합치해 보았다.

$$V^E = x_1 x_2 \sum_{i=1}^n A_i (x_1 - x_2)^{i-1} \quad (11)$$

$$S_d = \left[\frac{\sum_i (V_{calc}^E - V_{exp}^E)^2}{(N - n)} \right]^{1/2} \quad (12)$$

3. 실험

3-1. 실험장치

실험에 사용한 Fig. 1의 digital vibrating tube densimeter는 Anton Paar사의 DMA 60과 DMA 602모델 및 SP2 자동 시료공급장치를 연결한 것으로 $\pm 1 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ 의 정확도로 유체의 밀도를 측정할 수 있다. DMA 602에는 U자형의 borosilicate tube가 들어있어 그 안에 자동공급장치에 의해 시료를 채우고 진동주기를 측정하게 된다. 측정된 진동주기는 앞의 이론에서 살펴본 바에 의해 시료의 밀도를 계산하게 된다. 밀도는 온도의 영향을 받게 되므로 항온조에서 항온된 물을 이용하여 U-tube를 항온시키고 이 때의 온도를 HP digital resistance thermometer를 이용하여 $\pm 1 \times 10^{-2} \text{ K}$ 의 정확한 값을 읽었다. 혼합시료의 제조 시에는 Satorius사의 A 200S microbalance를 사용하여 $\pm 1 \times 10^{-4} \text{ g}$ 까지 정확하게 측정하였다. 한 시료의 밀도 측정 후에 U-tube는 methanol과 acetone으로 세척하고 압축공기로 건조시킨 후, 다음 시료의 측정을 하게 된다.

3-2. 시약

기준 물질로 사용된 물은 이온교환수를 두번 증류한 bidistilled

Table 1. Measured densities of the pure component with the lit. value

Component	Supplier	ρ (g/cm ³)	
		Present study	Lit. value
TEOS	Korea Yamanaka	0.92852	0.9290 ^a
methanol	Merck	0.78645	0.78637 ^b
ethanol	Aldrich	0.78503	0.78500 ^c
1-propanol	Aldrich	0.79948	0.79957 ^c
2-propanol	Aldrich	0.78101	0.78082 ^c
			0.78126 ^b
1-butanol	Merck	0.80599	0.8060 ^d
2-butanol	Merck	0.80256	0.8026 ^d

a: reference 11, b: reference 12, c: reference 13, d: reference 14

water를 사용하였으며, 그 밀도값은 문헌[10]의 값(25°C에서 $\rho = 0.997045$ g/cm³)을 직접 사용하였다.

각 이성분계 기액평형 실험에 사용한 시약은 Aldrich, Merck사의 시판시약으로 모두 사용 전에 molecular sieve 3 Å를 사용하여 drying하였고 TEOS는 한국 산중소재(주)로부터 99.9%의 시약을 공급받아서 전처리과정없이 사용하였다. 실험에 사용된 시약의 처리후 순도는 G.C분석을 통해 모두 99.8-99.9 wt% 정도를 보였다. Digital densimeter를 사용하여 밀도비교를 통해 순도를 평가하여 Table 1에 나타내었는데, 문헌치[11-14]와 약 1×10^{-4} g/cm³ 정도의 작은 오차를 보이므로 시약의 순도를 확인할 수 있었다.

3-3. 실험방법

Vibrating tube를 이용한 밀도측정은 기준물질의 진동주기와 밀도를 이용한 비교측정법으로 본 실험에서는 기준물질로 건조공기와 물을 선택하여 순수물질 및 혼합시료의 밀도를 측정하였다. alcohol+TEOS 혼합시료의 제조시에는 휘발에 의한 몰수 변화로 발생하는 오차를 줄이기 위해서, 혼합용기에 휘발성이 낮은 물질을 먼저 계산된 양만큼 syringe를 이용하여 주입시킨 후에 밀봉하고 microbalance로 무게를 측정한다 다음, 휘발성이 높은 물질을 septum을 통해 주입하여 전체 약 3 cm³의 시료를 만들었다. 제조된 시료는 자동 시료공급장치에 의해 U-tube 내에 공급되고, 온도 평형에 도달한 후의 진동주기를 측정하게 된다.

각 농도 혼합물에 대하여 densimeter로 측정된 진동주기는 식 (9)에 대입하여 혼합물의 밀도를 계산하고, 이 밀도를 식 (10)에 대입하여 혼합물의 과잉 몰부피를 계산하였다. 계산된 과잉 몰부피는 매개변수를 5개 사용한 Redlich-Kister의 다항식에 합치시켜 보았다. 실험으로 얻은 과잉 몰부피값과 Redlich-Kister 식으로 계산한 과잉 몰부피값과의 편차 S_v 는 식 (12)를 이용하여 계산할 수 있다.

4. 결과 및 고찰

Digital densimeter를 사용하여 측정된 각 순수성분의 밀도값과 문헌값을 명시한 비교표(Table 1)로써, 문헌치와의 밀도 편차는 methanol, ethanol과 1-propanol, 1-, 2-butanol의 경우 모두 1×10^{-4} g/cm³ 이하였으며, TEOS, 2-propanol의 경우는 이 수치를 약간 상회하는 정도로, 문헌값과의 밀도의 최대오차는 0.05% 이하로써 본 실험에 사용한 시약과 밀도 측정 방법의 신빙성을 나타내준다.

Table 2에는 실험을 통해 측정된 혼합물의 밀도값과 이 밀도값으로써 식 (10)을 이용하여 계산한 몰당 과잉몰부피의 실험값들을

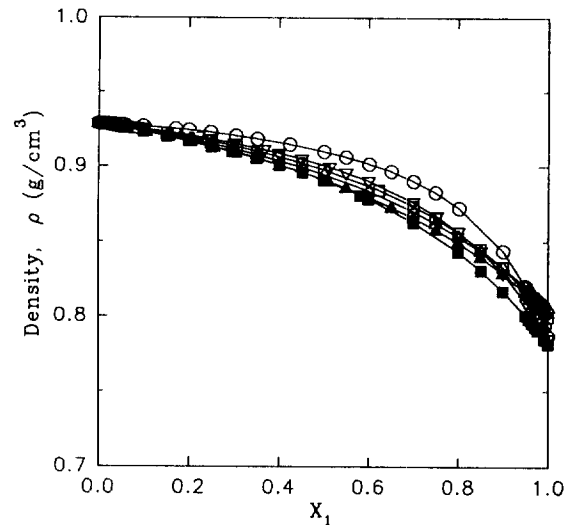


Fig. 2. Measured densities for the binary systems of alcohols(X_1 ; ○ methanol, ▽ ethanol, □ 1-propanol, ■ 2-propanol, △ 1-butanol, and ▲ 2-butanol) with TEOS at 298.15 K.

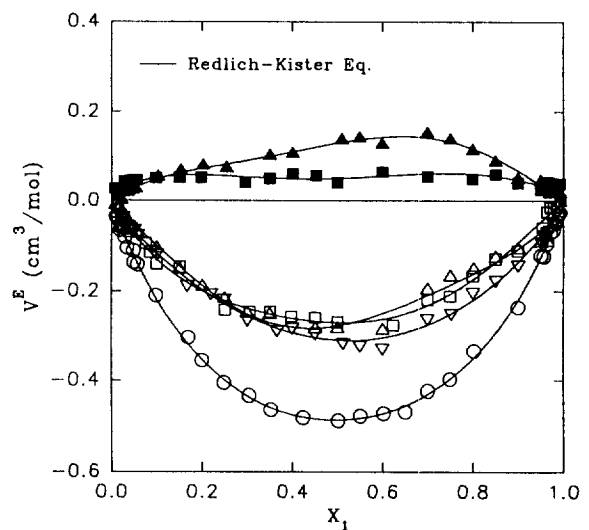


Fig. 3. Excess molar volumes for the binary systems of alcohols(X_1 ; ○ methanol, ▽ ethanol, □ 1-propanol, ■ 2-propanol, △ 1-butanol, and ▲ 2-butanol) with TEOS at 298.15 K.

나타내었다. 실험을 통해 본 연구에 사용한 alcohol+TEOS 혼합계에서는 불용영역을 보이지 않음을 알 수 있었다. 표에서 보는 바와 같이 측정된 모든 n-alcohol(C_1 - C_4)+TEOS 혼합계에서는 과잉 몰부피값들은 전 농도범위에서 이상성으로부터 음의 편차를 보이고 있음을 알 수 있었다. 그러나 직쇄형 알콜이 아닌 alkan-2-ol+TEOS 혼합물계에서는 과잉 몰부피값들이 모두 양의 편차를 보임을 알 수 있었다.

Methanol-TEOS 혼합계의 경우 methanol조성 약 0.501정도에서 최대 음의 편차를 보였는데, 이 때의 값은 -0.487 cm³/mol 정도였다. 나머지 n-alcohol계인 ethanol, 1-propanol, 1-butanol과 TEOS와의 혼합계는 각각 alcohol조성 0.60, 0.62, 0.60 부근에서 최대 음의 편차 -0.328 , -0.277 , -0.287 cm³/mol 정도의 값을 보였다. 그리고 직쇄형 알콜인 2-propanol, 2-butanol과 TEOS 혼합계의 과잉 몰부피값은 각각 alcohol조성 0.40, 0.70정도에서 최대 양의 편차 0.06,

Table 2. Measured densities and excess molar volumes of the alcohol+TEOS systems at 298.15 K; X_1 denotes the mole fraction of the alcohol

X_1	ρ (g/cm ³)	V^E (cm ³ /mol)	X_1	ρ (g/cm ³)	V^E (cm ³ /mol)	X_1	ρ (g/cm ³)	V^E (cm ³ /mol)
methanol+TEOS								
0.0097	0.92832	-0.0360	0.1995	0.92405	-0.3562	0.7494	0.88268	-0.3973
0.0192	0.92820	-0.0661	0.2481	0.92252	-0.4049	0.8024	0.87218	-0.3347
0.0226	0.92809	-0.0607	0.3038	0.92040	-0.4326	0.9000	0.84403	-0.2364
0.0295	0.92799	-0.0803	0.3520	0.91839	-0.4635	0.9502	0.82065	-0.1219
0.0345	0.92795	-0.1044	0.4235	0.91477	-0.4801	0.9567	0.81725	-0.1232
0.0479	0.92762	-0.1110	0.5009	0.90997	-0.4870	0.9640	0.81270	-0.0950
0.0495	0.92768	-0.1366	0.5503	0.90622	-0.4768	0.9708	0.80825	-0.0704
0.0571	0.92749	-0.1412	0.6015	0.90173	-0.4717	0.9779	0.80382	-0.0659
0.0980	0.92663	-0.2098	0.6506	0.89668	-0.4680	0.9847	0.79890	-0.0455
0.1696	0.92482	-0.3045	0.7002	0.89024	-0.4230	0.9919	0.79354	-0.0263
ethanol+TEOS								
0.0252	0.92760	-0.0346	0.3007	0.91531	-0.2636	0.8511	0.84421	-0.1748
0.0280	0.92756	-0.0502	0.3662	0.91120	-0.2873	0.9002	0.82922	-0.1410
0.0369	0.92726	-0.0615	0.3999	0.90875	-0.2815	0.9516	0.80944	-0.0908
0.0412	0.92708	-0.0595	0.4503	0.90490	-0.2947	0.9571	0.80689	-0.0743
0.0505	0.92672	-0.0633	0.5125	0.89954	-0.3162	0.9645	0.80353	-0.0672
0.0582	0.92646	-0.0739	0.5500	0.89585	-0.3223	0.9710	0.80052	-0.0639
0.1000	0.92490	-0.1179	0.6000	0.89035	-0.3282	0.9784	0.79682	-0.0492
0.1673	0.92214	-0.1865	0.7000	0.87618	-0.2611	0.9848	0.79370	-0.0526
0.2197	0.91959	-0.2045	0.7528	0.86702	-0.2497	0.9916	0.78994	-0.0330
0.2494	0.91804	-0.2165	0.8005	0.85680	-0.2022			
1-propanol+TEOS								
0.0214	0.92763	-0.0349	0.3060	0.91315	-0.2470	0.7997	0.85623	-0.1662
0.0277	0.92746	-0.0597	0.3508	0.91003	-0.2465	0.8501	0.84534	-0.1288
0.0363	0.92711	-0.0687	0.3980	0.90653	-0.2570	0.8991	0.83317	-0.1114
0.0759	0.92539	-0.0951	0.4507	0.90221	-0.2597	0.9540	0.81663	-0.0597
0.0858	0.92500	-0.1144	0.5007	0.89773	-0.2700	0.9633	0.81323	-0.0246
0.1000	0.92442	-0.1395	0.6241	0.88435	-0.2767	0.9711	0.81053	-0.0151
0.1509	0.92187	-0.1472	0.7001	0.87363	-0.2194	0.9781	0.80806	-0.0136
0.2503	0.91668	-0.2423	0.7499	0.86564	-0.2114	0.9848	0.80565	-0.0128
2-propanol+TEOS								
0.0141	0.92792	0.0130	0.0984	0.92317	0.0513	0.6001	0.87832	0.0657
0.0216	0.92750	0.0215	0.1501	0.92006	0.0527	0.7000	0.86295	0.0549
0.0288	0.92703	0.0432	0.1982	0.91696	0.0529	0.7997	0.84334	0.0489
0.0344	0.92674	0.0416	0.2955	0.91000	0.0421	0.8509	0.83085	0.0599
0.0419	0.92633	0.0454	0.3496	0.90555	0.0503	0.8998	0.81731	0.0405
0.0487	0.92598	0.0410	0.4004	0.90096	0.0612	0.9500	0.80093	0.0259
0.0556	0.92558	0.0466	0.4521	0.89594	0.0571			
1-butanol+TEOS								
0.0081	0.92829	-0.0103	0.1506	0.92103	-0.1520	0.7502	0.86212	-0.1675
0.0155	0.92796	-0.0199	0.2010	0.91807	-0.1896	0.8018	0.85322	-0.1511
0.0231	0.92758	-0.0234	0.2499	0.91496	-0.2167	0.8502	0.84382	-0.1258
0.0274	0.92741	-0.0363	0.3001	0.91155	-0.2491	0.9002	0.83294	-0.1066
0.0348	0.92706	-0.0430	0.3500	0.90776	-0.2523	0.9506	0.82055	-0.0920
0.0425	0.92671	-0.0567	0.4509	0.89932	-0.2850	0.9645	0.81686	-0.0905
0.0488	0.92639	-0.0593	0.5002	0.89458	-0.2837	0.9780	0.81282	-0.0512
0.0566	0.92603	-0.0737	0.6003	0.88367	-0.2872	0.9854	0.81035	-0.0083
0.0998	0.92379	-0.1055	0.6999	0.86999	-0.1964	0.9918	0.80844	-0.0010
2-butanol+TEOS								
0.0268	0.92709	0.0189	0.2543	0.91272	0.0742	0.7999	0.84937	0.1142
0.0360	0.92659	0.0203	0.3500	0.90520	0.1017	0.8502	0.83968	0.0883
0.0398	0.92637	0.0239	0.4006	0.90084	0.1066	0.9498	0.81652	0.0447
0.0475	0.92594	0.0249	0.5099	0.89001	0.1377	0.9569	0.81469	0.0359
0.0541	0.92557	0.0279	0.5496	0.88562	0.1413	0.9780	0.80880	0.0328
0.1034	0.92264	0.0537	0.5995	0.87975	0.1275	0.9853	0.80673	0.0288
0.1528	0.91957	0.0682	0.6997	0.86588	0.1526	0.9920	0.80483	0.0176
0.2020	0.91632	0.0800	0.7505	0.85791	0.1380			

Table 3. Fitted Redlich-Kister parameters and standard deviation(S_d) for the systems alcohol+TEOS at 298.15 K

	methanol +TEOS	ethanol +TEOS	1-propanol +TEOS	2-propanol +TEOS	1-butanol +TEOS	2-butanol +TEOS
A_1	-1.9601	-1.2708	-1.0853	0.2323	-1.1655	0.5214
A_2	0.0433	-0.0779	-0.0311	0.1193	0.3617	0.3227
A_3	-0.4165	0.4111	-0.2041	-0.0954	0.9646	0.1313
A_4	-0.0956	-0.1285	0.4515	-0.3349	-0.6388	-0.2113
A_5	-0.6280	-1.1468	-0.0659	-0.9740	-1.7113	0.2343
S_d	0.0089	0.0108	0.0123	0.0073	0.0129	0.0082

0.15 cm³/mol의 값을 나타내었다.

Fig. 2에는 내삽의 용이성을 위해 실험한 모든 혼합계에 대해 densimeter로 측정된 밀도를 도사하였으며 Fig. 3에는 측정된 혼합물의 밀도로부터 계산된 몰당 과잉몰부피의 농도에 대한 의존성을 나타내었다. 여기서 볼 수 있는 바와 같이 methanol+TEOS 혼합계의 경우 과잉 몰부피값은 거의 좌우 대칭형으로 나타나며, 이는 다른 n-alcohol+TEOS 혼합계에서도 비슷한 모양을 보임을 알 수 있다. n-Alcohol 혼합계와는 다르게 alkan-2-ol+TEOS 혼합계의 경우는 이상성으로부터 크지 않은 양의 편차를 보이며, 이는 TEOS와 혼합되는 알콜의 분자구조에 따른 영향으로 생각된다[15]. 그리고 2-butanol+TEOS 혼합계의 경우는 TEOS가 농후한 지역으로 약간 편향된 형태임을 알 수 있다.

Fig. 3을 통해 알 수 있듯이 TEOS와 혼합되는 alcohol의 탄소수가 증가할수록 이상성으로부터의 음의 편차가 감소하는 경향을 보이고 있으며, 그림에서 기호들은 각 혼합물계의 실험 데이터이고, 실선은 5개의 매개변수를 사용하여 Redlich-Kister 다항식에 의해 계산된 과잉 몰부피값을 나타낸다.

Table 3에는 이성분계에 대하여 이들 과잉 몰부피값을 식 (11)의 Redlich-Kister 다항식에 상관시켜 얻은 5개의 매개변수값과, 이를 이용하여 재계산했을 때의 과잉 몰부피값과 실험값과의 편차 S_d (cm³/mol)를 명시하였다.

실험값과 Redlich-Kister의 다항식에 의한 계산값과의 S_d 는 methanol+TEOS 혼합계와 2-propanol+TEOS 혼합계의 경우 약 0.0089, 0.0073 cm³/mol의 작은 편차로 일치하였으나, 다른 혼합계의 경우에는 실험데이터의 분산에 따라 0.01 cm³/mol를 약간 상회하는 편차를 보이며 합치됨을 알 수 있었다.

5. 결 론

각종 세라믹스의 합성원료로 필수물질이며, 초고도 전자제품의 VLSI 디바이스용 절연막 형성재료로 가장 우수함이 인정되고 있는 TEOS를 이용하여 TEOS와 alcohol(C₁-C₄) 혼합물의 과잉 몰부피에 대한 측정연구에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다. 본 연구에서 측정된 모든 n-alcohol(C₁-C₄)+TEOS 혼합계의 과잉몰부피는 이상성으로부터 음의 편차를 보였으나 alkan-2-ol+TEOS 혼합계의 경우에는 양의 편차를 보임을 알 수 있었다. 실험을 통해 얻은 결과와 Redlich-Kister의 다항식에 의한 상관관계를 살펴본 결과 각 혼합계에 대해 약 1% 내외의 과잉 몰부피 편차로써 잘 합치되었다.

사용기호

A_i : i th parameter of the Redlich-Kister equation

f : vibration frequency
 K : proportionality constant
 m : mass of the tube and its contents [g]
 M : molecular weight [g/mol]
 n : number of fitted parameter for the Redlich-Kister equation
 N : number of experimental data
 P : pressure [mmHg]
 S_d : standard deviation between calc. V^E and exp. V^E [cm³/mol]
 t : temperature [°C]
 T : vibration period
 V : molar volume of the real solution [cm³/mol]
 V^E : excess molar volume [cm³/mol]
 V^{id} : molar volume of the ideal solution [cm³/mol]
 x_i : liquid phase mole fraction of the component i
 y : elasticity coefficient

그리스 문자

ρ : density [g/cm³]
 ρ_{ref} : density of the reference i [g/cm³]

참고문헌

1. Papaioannou, D., Ziakes, D. and Panayiotou, C.: *J. Chem. Eng. Data*, **36**, 35(1991).
2. Anand, S. C., Grolier, J. E., Kiyohara, O., Halpin, C. J. and Benson, G. C.: *J. Chem. Eng. Data*, **20**, 2(1975).
3. Dislich, H.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **10**, 363(1971).
4. Mazdiyasn, K. S.: *Ceramics International*, **8**, 42(1982).
5. Oh, J. H., Park, S. J., Do, M. S. and Rho, J. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **33**, 4(1995).
6. "McGraw-Hill Encyclopedia of Science & Technology", McGraw-Hill, New York(1987).
7. Weast, R. C.: "CRC Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press(1986).
8. Grolier, J. E., Karballai, M. H. and Inglese, A.: *Int. DATA Ser.*, Ser. B., Guideline 2c(1977).
9. Redlich, O. and Kister, A. T.: *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 345(1948).
10. Perry, R. H. and Green, D. W.: "Perry's Chemical Engineers's Handbook", McGraw-Hill, New York, Sixth edn(1984).
11. Kato, M. and Tanaka, H.: *J. Chem. Eng. Data*, **34**, 2(1989).
12. Riddick, J. A. and Bunger, E. B.: "Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification", Wiley-Interscience, New York, 4th Ed.(1986).
13. Pettenati, C., Alessi, P., Fermeglia, M. and Kikic, I.: *Thermochemical Acta*, **162**, 203(1990).
14. Dean, J. A.: "Handbook of Organic Chemistry", Donelly & Sons Co.(1987).
15. Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N. and Azevedo, E. G.: "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New York(1986).