

할로겐화 메틸의 액체구조와 성질

서울대학교 문리과대학 화학과

이 해 방* · 장 세 현

(1965. 11. 19 受理)

Significant Structure of Liquid Methyl Halides.

by

Hai Bang Lee* and Seihun Chang

Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Sciences,
 Seoul National University

(Received Nov. 19, 1965)

Abstract

The partition function of liquid methyl chloride and methyl bromide are developed by applying the significant structure theory of liquid.⁽¹⁻³⁾ The parameters therein are determined by the modified significant structure theory of liquid.⁽⁴⁾ The molar volume, the vapor pressure, and the entropy of vaporization of the liquids are calculated over a wide temperature range. The critical properties for the liquids are also calculated. The results show good agreement with experimental observations.

요 약

H. Eyring 과 그의 공동 연구자들이 발전시킨 액체이론⁽¹⁻³⁾에 따라서 할로겐화 메틸의 분배함수를 구하였으며 이에 포함된 parameters 은 장세현과 그의 공동 연구자들이 개정한 방법⁽⁴⁾에 따라서 구하였다. 이 분배함수로부터 여러가지 열역학적 양들을 계산하여 실험치와 비교하여 본 결과 매우 잘 맞았다.

서 론

액체분자는 고체와 같은 자유도를 가지며 주위에 있는 빈 자리로 뛰어 들어갈 때는 기체와 같은 자유도를 갖는다. 따라서 액체 1몰에 대한 분배함수는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$f = f_s \frac{V_s}{V} \cdot N \cdot f_v^{(1 - \frac{V_s}{V}) \cdot N}$$

$$f_s = \left\{ \frac{e^{E_s/RT}}{(1 - e^{-\theta/T})^6} \left[1 + n(x-1)e^{-\frac{\alpha E_s}{n(x-1)RT}} \right] \right\} \cdot f_i$$

$$f_v = \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{eV}{N} \cdot \frac{\sqrt{\pi} (8\pi^2 kT)^{3/2} I_A^{1/2} I_B}{3h^3} \right] \cdot f_v$$

여기서 f_s 는 고체 partition function 이고 f_v

는 기체 partition function 이다. $\frac{V_s}{V} \cdot N$,

$(1 - \frac{V_s}{V}) \cdot N$ 은 각각 고체와 같은 자유도 및 기체와 같은 자유도를 갖는 분자수이다. 고체상에서 할로겐화메틸 분자들은 자유롭게 회전할 수 없다는 실험적 사실이⁽⁷⁾ 알려져 있으므로 삼차원적인 진동을 한다고 생각할 수 있고 그 진동수를 근사적으로 격자진동의 진동수와 같다고 놓았다. 분배함수속의 E_s , θ , a , n 는 parameters 로써 위치에너지, Einstein 특성온도, 비례상수, 한분자 주위에 모여 올 수 있는 자리수를 뜻하며 T , R , k , N , h , m , I_A , I_B 는 각각 절대온도, 기체정수, Boltzman 의 정수, 아보가드로수.

* Department of Chemistry, Dong Guk University.

Plank의 정수, 분자의 질량, 각 축에 대한 관성 능률이다. 염화메틸과 브롬화메틸의 관성능률은 각각 $I_A=5.46 \times 10^{-40} \text{g} \cdot \text{cm}^2$, $I_B=I_C=61.36 \times 10^{-40} \text{g} \cdot \text{cm}^2$; ⁽⁵⁾ $I_A=5.36 \times 10^{-40} \text{g} \cdot \text{cm}^2$, $I_B=I_C=85.3 \times 10^{-40} \text{g} \cdot \text{cm}^2$ ⁽⁶⁾이다.

계 산

분배함수속에 들어있는 parameter는 modified significant structure theory of liquid ⁽⁴⁾에 의해

결정하고 이것을 써서 주어진 x 의 값에서 다음과 같은 관계식에 의하여 Helmholtz의 자유에너지를 구할 수 있다.

$$\frac{-A}{RT} = \ln f$$

x 에 대하여 $-A$ 를 계산하여 액체의 부분과 기체의 부분의 공통점선을 그리면 이 점선의 기울기는 증기압을 준다. 각각의 점점으로부터 액체 및 기체의 몰부피를 구했다.

Table I Methyl Chloride.

1. Triple Point Data and Parameters.

T : 175.44°K ⁽⁶⁾	E_p : 6413.3 cal/mole
P : 6.56 mmHg	θ : 52.030°K
V : 44.884 cc	V_s : 43.907 cc
S_l : 27.237 e. u.	n : 11.739
	a : 0.00300

증발엔트로피, 임계값 및 표면장력

증발엔트로피는 액체와 기체의 엔트로피를 계산하여 그 차로부터 구하였다.

$$S_{vap} = S_g - S_l = \left(\frac{\partial A_g}{\partial T} \right)_{vs} - \left\{ - \left(\frac{\partial A_l}{\partial T} \right)_{vl} \right\}$$

$$\text{임계값은 } P = \left(\frac{-\partial A}{\partial V} \right)_T, \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 0, \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = 0$$

2. Molar Volume and Vapor Pressure.

$T^\circ K$	V calc. (cc)	V obs. (cc) ⁽⁶⁾	$\Delta\%$	P calc. (atm)	P obs. (atm) ⁽⁵⁾	$\Delta\%$
175.44(T. P.)	44.88	(44.88)	0.00	0.00863	0.00863	0.00
194.56	45.85	46.26	0.89	0.04415	0.04415	0.00
230.15	47.87	49.02	-2.35	0.4049	0.4119	-1.70
248.93(B. P.)	49.18	50.67	-2.94	0.9720	1.000	-2.80
253.15	49.44	51.01	-3.08	1.157	1.18	-1.98
263.15	50.23	51.90	-3.22	1.713	1.74	-1.55
273.15	51.04	52.87	-3.46	2.444	2.50	-2.23
283.15	51.92	53.89	-3.68	3.392	3.49	-2.81
288.15	52.39	54.47	-3.82	3.953	4.02	-1.66
293.15	52.91	55.01	-3.82	4.578	4.75	-3.63

3. Entropy of Vaporization.

$T^\circ K$	Calc. (e. u.)	Obs. (e. u.) ⁽¹¹⁾	$\Delta\%$
248.93(B. P)	20.628	20.750	-0.59
288.15	16.258	16.823	-3.36
293.15	15.696	16.426	-4.44

4. Critical values.

	Calc.	Obs. ⁽⁶⁾	$\Delta\%$
$T^\circ K$	480.0	416.3	-15.4
V_c cc	134.8	148.0	-5.73
P_c atm	96.88	65.9	-47.0

5. Surface Tension.

$T^\circ K$	% of Contribution			Calc. (dyn/cm)	Obs. (dyn/cm) ⁽¹¹⁾	$\Delta\%$
	1st layer	2nd layer	3rd layer			
175.44(T. P.)	92.05	7.55	0.40	50.00	(36.0)	38.9
273.15	78.73	19.20	2.07	30.60	19.5	56.9
293.15	74.07	22.00	3.93	26.79	16.2	65.3

의 세조건을 사용해서 계산했으며 표면장력은 장세현과 그의 공동 연구자들이 제안한 방법⁽¹⁰⁾에 따라 계산했다.

결 과

결과는 Table I 및 II 와 같다.

Table I Methyl Bromide.

1. Triple Point Data and Parameters.

T : 179.44 °K ⁽⁶⁾	E_s : 7220.4 cal/mole
P : 1.49 mmHg	θ : 44.201 °K
V : 48.306 cc	V_s : 47.938 cc
S_f : 29.044 e. u.	a : 0.00380
	n : 11.909

2. Molar Volume and Vapor Pressure.

T °K	Calc. (cc)	Obs. (cc) ⁽⁸⁾	$\Delta\%$	Calc. (atm)	Obs. (atm) ⁽⁶⁾	$\Delta\%$
179.44(T. P.)	48.31	(48.31)	0.00	0.00196	(0.00196)	0.00
203.15	49.35	50.07	-1.44	0.01701	0.01705	-0.23
223.15	50.34	51.13	-1.55	0.07046	0.06984	-0.88
243.15	51.43	52.52	-2.08	0.2232	0.2203	-1.31
276.66(B. P.)	53.64	55.17	-2.77	1.002	1.000	0.20
283.15	54.10	55.72	-2.91	1.277	1.278	-0.09
303.15	55.66	57.58	-3.33	2.501	2.518	-0.77

3. Entropy of Vaporization at Boiling Point.

Calc. (e. u.)	Obs. (e. u.) ⁽⁹⁾	$\Delta\%$
20.751	20.657	0.45

4. Critical Values.

	Calc.	Obs. ⁽⁹⁾	$\Delta\%$
T_c °K	529	464.15	13.95
V_c cc	148.8
P_c atm	97.79

5. Surface Tension.

T °K	% of Contribution			Calc. (dyn/cm)	Obs. (dyn/cm)
	1st layer	2nd layer	3rd layer		
179.44(T. P.)	93.17	6.50	0.33	55.65	...
276.66(B. P.)	82.25	15.91	1.84	38.09	...
303.15	78.07	19.44	2.49	32.56	...

논 의

표에서 보여주는 바와 같이 온도범위가 녹는 점부터 끓는 점보다 높은 온도에 걸쳐서 물부피, 증기압이 실험치와 대단히 잘 맞는 결과를 보여주며 증발엔트로피 역시 B. P. 에서 염화메틸, 브롬화메틸이 각각 -0.59%, 0.45%의 오차로서 좋은 결과를 주었다. 임계값에 대한 오차가 크나 이것은 액체의 분배함수를 정할 때 기체와 같은 자유도를 갖는 분자가 이상적인 행동을 한다고 가정했기 때문이다. 염화메틸의 표면장력의 계산치가 실험치에서 상당히 큰 편차를 보이고 있다. 염화메틸은 비대칭 극성분자로서 표면에서 배향을 할 것으로 생각되는데 이 계산에서

는 이를 무시하였다. 이것이 편차의 주요원인으로 생각된다.

참 고 문 헌

- (1) H. Eyring, Taikyue Ree and N. Hirai, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **44**, 683 (1958).
- (2) E. Jack Fuller, Taikyue Ree and H. Eyring, *ibid.*, **45**, 1594 (1959).
- (3) H. Eyring and Taikyue Ree, *ibid.*, **47**, 529 (1961).
- (4) Seihun Chang et al., *This Journal*, **8**, 33 (1964).
- (5) H. Messerly and J. G. Aston, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 886 (1940).
- (6) Clark J. Egan and J.D. Kemp, *ibid.*, **60**, 2097 (1938).
- (7) Mc. Neight and C.P. Smith, *ibid.*, **58**, 1718 (1936).
- (8) Adan. Chem. Ser. No. 29.
- (9) Lange, *Handbook of Chemistry*, 9th ed. (McGraw Hill).
- (10) Seihun Chang, Taikyue Ree, H. Eyring and Ingrid Matzner, *Progress in International Research on Thermodynamics and Transport Properties* (A. S. M. E. Acad. Press, New York, 1962).
- (11) *International Critical Table*.