

액체론. Roulette 모델로 설명되는 액체의 본질

崔東植 · 朴炳錫* · 金明子**

고려대학교 이공대학 화학과

(1977. 10. 12 접수)

A Liquid Theory. Nature of Liquid by Roulette Model

D. Chio, H. Pak* and M. Kim

Department of Chemistry, Korea University, Seoul, Korea

(Received Oct. 12, 1977)

요약. 주위의 분자들이 형성하는 포텐셜 field에서 움직이는 액체 분자의 운동은 포텐셜 에너지가 낮아지는 쪽으로 진행된다는 타당성 있는 기본 가정을 세우고 Lennard-Jones와 Devonshire⁶가 그려 낸 세가지 특성있는 포텐셜에 적합한 분배함수를 유도해 내었다. 이 분배함수는 cell 이론보다 더 타당한 근거에서 유도되었으며, 계산 결과는 특성 구조론 보다 좋았다.

ABSTRACT. Feeling the potential field within a cell for various environments, every liquid molecule moves to minimize its potential energy. With this simple and fundamental concept, liquid molecules may be treated as a combination of three kinds of typical molecules characterized by Lennard-Jones and Devonshire's earlier work⁶. We can get a partition function which has better functional from and less defects compared to the cell theory and the significant structure theory.

서 론

물질의 세가지 상태중, 기체와 고체에 대해서는 통계역학적인 설명이 잘 되어 있다. 그러나 액체 상태의 분자가 지니는 특성은 매우 유별나서, 고체처럼 규칙적인 배열이나 조화단진동 같은 움직임도 보여주지 않고, 또 기체처럼 자유로운 분포와 무질서한 충돌을 하며 공간을 넓게 차지하고 있지도 않다. 이러한 액체를 간단 명료하게 설명하고자 하는 노력은 1907년 Einstein

의 고체 모델에 자극을 받아 그 후 꾸준히 계속 되었으나 아직 획기적인 연구 결과는 없다 하겠다.

통계역학에 의하면 평형 상태에 관한 한 그 체계가 완결되어 있다고 생각된다. 즉 계의 Hamiltonian을

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m} + U(r_1, \dots, r_N) \quad (1)$$

로 취하여 분배함수를 Q 로 나타내면 다음과 같다.

$$Q = \frac{\lambda^{3N}}{N!} \int \dots \int e^{-\beta U(r_1, \dots, r_N)} dr_1 \dots dr_N \quad (2)$$

단, 여기서 $\lambda = (2\pi mkT)^{1/2}/h$ 이고 $\beta = 1/kT$ 이다. 이렇게 분배함수가 정해지면 열역학적 정의에

*Department of Chemistry, Seoul National University, Seoul, Korea

**Department of Chemistry, Sookmyung Women's University, Seoul, Korea

따라 여러가지 성질을 계산해 낼 수가 있다. 따라서 문제는 식으로 표현하거나 계산이 불가능한 U 를 어떻게 구하느냐에 달려 있다. 즉 Q 값을 어떻게 근사 계산하거나 T 와 V 의 좋은 함수꼴로 표현해 내느냐에 귀착된다. 이런 근사의 방법들은 크게 두가지 흐름으로 나뉘어 진다.

그 첫 흐름인 formal approach는 다시 세분되어 Ursell-Mayer 등처럼 불완전 기체의 밀도가 더 커진 것이 액체라 믿고 cluster sum을 해주는 방법이 있다². 분배 함수를 구하는 대신 Born, Green, Kirkwood 및 Yvon³ 등과 같이 분포함수를 근사적으로 구하여 관련된 열역학적 양을 계산하려는 방법도 있으며, 끝으로 Kac, Uhlenbeck 및 Choh 등처럼 기체와 액체 또 그 상 변화까지 설명하는 van der Waals 방정식의 근원이 되는 분배함수가 어떤 정확한 함수의 근사 형태로 나타난 것인가를 밝혀 내려는 노력이다⁴.

다른 또 하나의 흐름은 model approach이다. 이 방법은 액체의 구조 혹은 액체 분자의 움직임을 아주 간단히 단순화하여 그 가정에 적합한 분배함수를 엄밀 정확하게 구하자는 것이다. 이러한 방법중 가장 널리 알려진 것은 Lennard-Jones와 Devonshire의 cell 이론이다. 또한 Eyring 등이 주장하는 Hole 이론은 나중에 특정 구조론⁶으로 발전되어 소개되고 있다.

그러나 이 두가지 액체 모델들은 너무 과감한 가정과 단순화 때문에 실험 사실과 부합하는 분배함수를 유도하는 과정에서 communal entropy나 positional degeneracy 같은 납득하기 어려운 보정항을 도입하고 있다.

이러한 상황에서 본 논문은 누구나 인정할 수 있는 기본적 사실에 근거를 둔 모델을 제시하고 그 계산 결과를 보이코자 한다.

액체의 특성과 Roulette 개념

정상적인 액체는 고체가 녹아 형성될때 약 12% 정도의 부피 증가를 자유공간으로 지니게 된다. X선 회절실험으로 확인된 바로는 액체분자간 거리는 고체 때의 분자간 거리와 거의 같으나 그 규칙적 배열이 넓은 범위로 계속되지 못

한다고 한다. 녹는점에서의 상평형 조건은 비교적 큰 녹음엔트로피를 설명하기 위해서도 액체속 분자간의 거리가 균일하게 멀어짐으로써 자유 공간을 골고루 차지하는 팽창은 적합하지 않다. 액체란 분자간의 거리는 고체 때나 다름없이 제일 가까이 접하는 분자들의 수가 줄어드는 경우가 잦은 형태의 집합체로 풀이될 수 있겠다. 어떤 입자던 포텐셜 에너지가 낮은 곳에서 발견될 확률이 크다는 것은 양자 역학에서나 고전 역학에서나 당연한 사실이다. 따라서 항상 분자들이 다른 분자 혹은 분자들 곁에서 발견되는 경우가 잦다는 이야기는 1차원만 따지더라도 떨어진 두 분자 가운데보다는 어느 한 쪽에 가까운 곳의 포텐셜이 낮다는 걸 알려주고 있다. 주위의 분자들에 의해 주어지는 potential field에서 움직이는 액체 분자들은 마치 Roulette판의 구슬이 낮은 바닥쪽을 향해 구르듯 다른 분자들이 밀집해 있는 곳을 향해 움직이고, 이러한 변위는 다른 분자들의 움직임도 연쇄적으로 야기시킨다. 바로 이러한 mechanism을 통해 액체의 유동성과 X선 실험 결과, 녹을 때의 엔트로피 증가를 설명할 수 있다. 더 구체적으로 액체 분자가 주위의 분자들로 이루어진 cell속에서 느끼는 포텐셜을 Lennard-Jones, 6-12 포텐셜 식으로 구해 본 결과, 이 경우물의 깊이는 중심 분자가 어느 방향으로 향하느냐에 따라 아주 크게 다르며, 그 깊이는 Lennard-Jones와 Devonshire가 계산한 여러 방향의 평균치⁵보다 훨씬 깊은 것이 많았으며 따라서 그들이 cell속의 분자운동을 상자속 입자로 취급하는 것이 좋은 근사라고 여기기 힘들다는 사실을 지적할 수 있었다. 공처럼 생긴 cell속에 갇힌 분자는 포텐셜이 낮은 공속의 가장자리 근처에서 발견될 확률이 높다. 따라서 Roulette판 표현이 적합하다 하겠다.

물론 몇 경우 외에도 고체의 상태처럼 어떤 순간 주위에 뭉뚱히 분자들이 차 있게 되면 중심 분자의 운동은 단진동처럼 될 것이며 주위의 분자가 성글게 모이면 그들 사이로 빠져 달아날 수도 있게 된다. 그러나 이러한 움직임들 까지도 그 기본 원칙은 포텐셜이 낮은 곳으로 분자

들이 가고자 한다는 데 두고 있다. 즉 운동에너지가 커지면서 고체의 규칙적인 배열을 유도하는 포텐셜 에너지를 넘어서게 되자 뿔뿔이 포텐셜 에너지가 낮은 쪽으로 방향을 정해 달리게 되고 그러다 분자끼리 부딪치면 행로가 바뀌게 된다. 그러한 행로도 새로운 주위의 포텐셜이 낮은 쪽으로 수정되면서 달리게 된다. 이러한 녹는점에서의 움직임은 온도가 더 올라가서 부피가 커지게 되면 더욱 활발해 진다. 즉 cell 속의 분자는 속벽을 따라 구르다가 드디어는 벽에서 맞은쪽 벽으로 될 수도 있게 되고 온도와 부피가 더 커지면 cell 바깥으로 새어 나갈 가능성이 훨씬 더 커지게 된다. 임계점 보다 높은 온도에서 기체와 액체가 연속적으로 상태 변화를 한다는 사실을 이 model은 아주 쉽게 받아들인다. 즉 압력을 크게하여 부피를 줄이면 cell 속에 갇히는 경우가 늘어난다. 따라서 액체와 기체의 차이란 일반적으로 없는 것이되, 임계온도 이하에서 같은 자유 에너지와 같은 평형증기압을 보여주는 부피값이 둘 생겨난다는 특이한 경우라 여기고 그 중 cell 속에 갇히는 분률이 많은 경우를 액체라 부르고 밖으로 새어 나가는 분률이 많은 것을 기체라 부를 뿐이다.

Roulette Model 에 의한 분배함수

앞에 언급된 바와 같이 액체 분자의 주위 환경과 분자의 에너지 상태에 따라 그 움직임을 크게 셋으로 구분할 수 있다.

그 첫째는 고체에서나 비슷하게 분자들에 둘러싸여 진동운동밖에 못하는 경우로 그 때의 포텐셜 에너지와 이상기체 분자와의 에너지 차이의 평균치를 E_s 라 적기로 하고 어떤 순간에 이런 움직임을 하는 분자의 수를 N_s 라 하자. 그러면 고체와 비슷하게 움직이는 분자들의 움직임을 기술해 주는 분배함수 q_s 는 다음과 같이 Einstein의 고체 모델의 식으로 나타낼 수 있다.

$$q_s = (1 - e^{-\theta/T})^{-3} e^{E_s/RT} \quad (3)$$

다음은 cell 속에 갇혀서 굴러다니거나 튀어 다니되 평균적으로 cell 중심을 벗어나지 못하는 경우의 분자수를 N_c 라 하고 그 때의 포텐셜 에

너지 평균값을 E_c 라 한다면 분배함수 q_c 는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$q_c = \left\{ \frac{\lambda^2 c (V^{1/3} - V_s^{1/3})^2}{(1 - e^{-\theta_s/T})} (1 - e^{-\theta_s/T}) + e^{-\theta_s/T} \lambda^3 \frac{(V - V_s)}{N} \right\} e^{E_c/RT} \quad (4)$$

여기서 c 는 기하학적으로 계산되는 상수이며, λ 은 Roulette 속 분자가 갖는 양자화된 에너지층의 수, θ_s 은 Roulette 속 분자의 Einstein 특성 온도이다.

끝으로 빈 공간 혹은 주위 분자들 사이로 새어 나갈 수 있는 경우의 분자수를 N_g 라 하고 그때 느끼는 포텐셜 에너지의 평균치를 E_g 라 한다면 다음 식이 성립한다.

$$q_g = \lambda^3 (V - V_s) e^{E_g/RT} \quad (5)$$

이제 액체 1몰의 분배함수를 다음과 같이 모아 정리해 보자.

$$Q = \sum_{N_s+N_c+N_g=N} \frac{(N_s+N_c)!}{N_s! N_c!} q_s^{N_s} q_c^{N_c} q_g^{N_g} \frac{1}{N_g!} \quad (6)$$

윗 식에서 \sum 기호는 $N_s+N_c+N_g=N$ 이 되는 모든 경우에 대해서 합한다는 뜻이다. 이를 우선 $N_s+N_c=N-N_g$ 가 되는 모든 경우에 대해서 합하고 다음에 $N_g=0$ 에서부터 $N_g=N$ 까지 합한다.

$$\begin{aligned} Q &= \sum_{N_g=0}^N \sum_{N_s+N_c=N-N_g} \frac{(N_s+N_c)!}{N_s! N_c!} q_s^{N_s} q_c^{N_c} q_g^{N_g} \frac{1}{N_g!} \\ &= \sum_{N_g=0}^N (q_s + q_c)^{N-N_g} q_g^{N_g} \frac{1}{N_g!} \\ &= (q_s + q_c)^N \sum_{N_g=0}^N \left(\frac{q_g}{q_s + q_c} \right)^{N_g} \frac{1}{N_g!} \\ &= (q_s + q_c)^N \exp \left(\frac{q_g}{q_s + q_c} \right) \end{aligned} \quad (7)$$

이 (7)식은 (6)식 중 가장 큰 항을 취해도 얻어진다.

즉 $(\partial \ln Q / \partial N_s)_{N, N_g} = 0$ 으로부터 $N_s/N_c = q_s/q_c$ 를 얻고 이를 대입하여 다음 식을 얻는다.

$$\begin{aligned} \ln Q &= (N - N_g) \ln (q_s + q_c) + N_g \ln q_g \\ &\quad - N_g \ln N_g + N_g \end{aligned} \quad (8)$$

Table 2. Calculated fractions of N_s , N_c and N_g at the melting, boiling and critical points respectively.

	T (°K)	$f(N_s)$	$f(N_c)$	$f(N_g)$
Argon	$T_m=83.81^\circ$	0.37682	0.62275	0.00033
	$T_b=87.29^\circ$	0.32174	0.67772	0.00054
	$T_c=162.3^\circ$	0.01525	0.84260	0.12154
Nitrogen	$T_m=63.15$	0.43601	0.56384	0.00015
	$T_b=77.35$	0.19438	0.80414	0.00148
	$T_c=134.0$	0.01098	0.83678	0.15224
Ammonia	$T_m=195.40$	0.16317	0.83654	0.00029
	$T_b=239.73$	0.06759	0.93056	0.00135
	$T_c=427.4$	0.00354	0.83879	0.15767
Benzene	$T_m=278.68$	0.15041	0.84886	0.00073
	$T_b=353.25$	0.04791	0.94713	0.00496
	$T_c=575.5$	0.00268	0.82082	0.17650

$$\left. \begin{aligned} E_g &= E_g' / x^n T \quad (\text{단 } x = V/V_s) \\ E_c &= a/x^n \\ E_s &= E + E_c \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Ar, N₂, NH₃, C₆H₆에 대해서 파라미터를 정하고 몇가지 중요한 열역학적 양을 끊는점과 임계점에서 실험치와 비교하였더니 좋은 일치도를 보였다(Table 1).

온도에 따른 N_s , N_c , N_g 를 계산하여 물분율로 표시한 결과를 (Table 2)에 실었다. 보통 80% 정도를 차지하는 cell 속에 갇힌 입자를 기술해 주는 (4')식을 (4)식으로 대체한다면 훨씬 좋은 계산 결과를 얻을 수 있음이 확실하다.

이 model의 우수성을 입증하는 또 하나의 논의 사항은 이 액체의 분배함수가 고체나 기체의 분배함수로도 쓰일 수 있다는 것이다.

즉 계의 부피를 V_s 로 줄여 주면 q_c 와 q_g 는 없어지게 되어 q_s 만이 남게되어 Einstein의 고체모델로 유도한 분배함수만 남게되며, 계의 부피를 V_g 로 늘여 주면 $\exp(q_g/q_s + q_c)$ 는 e^N 이 되고 $q_s \ll q_c$ 가 되는 까닭에 분배함수는 다음과 같이 된다.

$$Q = \left\{ \lambda^3 \frac{(V - V_3)}{N} e_c e_c / RT \right\}^N \quad (7')$$

이러한 기체의 분배함수로 부터 얻은 압력에 관한 표현식은 $n=1$ 로 놓았을 때 완전히 van der

Waals 식으로 되어 진다.

따라서 자연스럽게 기체 상태식이 되면서 e 라는 communal entropy가 들어가는 점, 즉 액체일 때에는 여러가지 형태의 분자운동을 가정하여 entropy를 늘여 주었기 때문에 cell 이론처럼 communal entropy를 도입할 필요가 없었지만 기체 상태에 접근해 가면서 저절로 분배함수가 기체의 분배함수로 바뀌게 된다는 점은 식 자체에서 $P = -(dA/dV)$ 의 상평형을 이용한 P, V 결정법⁶을 갖출 수 있게 한다.

결론적으로 cell 이론과 특성구조 이론을 통합한 형태의 새로운 액체론이 진정한 액체의 구조와 특성을 다 잘 설명하며, 그러한 모델의 기본 개념은 Roulette 형의 포텐셜을 느끼는 액체 분자가 항상 낮은 포텐셜 에너지를 갖는 쪽으로 가고자 하는 움직임을 쉬지 않고 한다는 것이다.

끝으로 이 연구를 지원하여 준 산학협동재단에 깊은 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. A Einstein, *Ann Physik*, **22**, 180 (1907).
2. J.E. Mayer et al., *J. Chem. Phys.*, **5**, 67 (1937).
3. J.G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **3**, 300 (1935); M. Born and H.S. Green, *Proc. Roy. Soc.*

- London), **A118**, 10 (1946).
4. (a) M. Kac, G.E. Uhlenbeck and P.C. Henomev, *J. Math. Phys.* **4**, 216 (1960). (b) S.T. Choh, unpublished work.
 5. J.E. Lennard-Jones and A.F. Devonshire, *Proc. Roy. (London)*, **A163**, 53 (1937)
 6. H. Eyring and M.S. John, "Significant Liquid Structures", Wiley, NewYork, U.S.A. 1969.
 7. D. Choi, C. Lee, M. Kim, to be published in this journal.
 8. T.S Ree, T. Ree and H. Egrng, *Proc. Natl. Acad. Sci (US)*, **48** 501 (1962).