

## 임계온도와 반전점들 사이의 경계조건에서 구한 기체의 상태방정식

金昇喜 · 金元洙<sup>†</sup> · 崔東植

고려대학교 화학과

<sup>†</sup>홍익공업전문대학 금속과

(1991. 5. 1 접수)

## An Equation of State to Meet the Boundary Conditions between Critical Point and Inversion Points

Seung-Hee Kim, Wonsoo Kim<sup>†</sup>, and Tong-Seek Chair

Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea

<sup>†</sup>Department of Metallurgy, Hong Ik Technical College, Seoul 121-791, Korea

(Received May 1, 1991)

**요 약.** 이상기체방정식을 수정, 보완하는 방법으로 실제기체를 설명하려는 노력은 van der Waals eqn. 이 후 100년이 지나도록 별 진전을 보이지 못하고 있다. 이제 기체란 연속적인 변화를 통해 액체가 되는 유체임에 근거하여 액체론으로부터 실제기체방정식을 유도하였다. 이 때 적용된 액체이론은 Roulette 이론적으로 액체분자를 퍼텐셜우물의 깊이에 따라 Einstein분자, Lennard-Jones분자, van der Waals 분자로 나누어 액체의 다양한 특성을 잘 설명해 준 바 있다. 이 이론을 통해 얻어진 기체상태방정식은 임계점의 경계조건과 반전온도의 실험값에서  $a$ ,  $b$ ,  $n$ 을 구하여 52가지의 물질에 대해 두루 통용되는 식임을 알 수 있었다. 또한 Dense gas, 초임계유체와 같이 밀도가 큰 영역에서도 잘 맞는 것을 알 수 있었다.

**ABSTRACT.**  $[P + a(b/v)^n] = RT/(V - b)$

Above equation of state had been derived from Roulette theory. Three parameters- $a$ ,  $b$ ,  $n$  are estimated from the critical point and the inversion temperature. When it is applied to 52 materials and to the regions of high density such as dense gas and supercritical gas, the results are good.

### 서 론

물질의 세 가지 상태인 기체 액체 고체 중에서 기체는 17세기 초부터 많은 관심의 대상이 되어 연구가 활발하게 진행되었던 분야로서, 낮은 밀도의 기체는 분자 운동론을 통하여 여러 성질을 잘 설명되고 있다. 고체는 금세기 초에 들어서야 양자론의 출현으로 말미암아 비로소 그 물리화학적 특성과 골격이 밝혀지게 되었으며, 분배함수를 구성하여 열역학적 성질을 계산할 수 있게 되었다.

그러나 액체에 대해서는 그 분자운동의 복잡성으로 말미암아 이론의 구성부터 어려워져서, 비록 여러 액체 이론들이 제시되었다고는 하지만 계산이 곤란

하거나 액체분자의 움직임을 부분적으로 설명하였을 뿐, 아직도 분자운동을 잘 기술하면서 실용성 있는 획기적인 이론은 나타나고 있지 않다고 하겠다. 이것은 복잡하게 얽혀 있는 수 많은 액체분자간의 상호작용, 인력을 포함하고 있는 분배함수를 풀어낼 수 없기 때문이다.

Dense gas에 대한 설명도 액체의 경우와 마찬가지로 분자간의 인력에 대한 명확한 규정과 그 계산방법이 밝혀지지 않으므로 비록 그 성질을 계산하는 실험식이 다수<sup>2-4</sup> 출현하였다고 하나, 이 식들은 한결같이 분자구조에 대한 이론적 설명도 부족하며 따라서 정확한 성질 계산도 가능하지 않다.

Dense gas의 구조를 밝히고 그 성질을 계산하기 위한 방법으로는 기체로부터의 접근법과 액체로부터의 접근법 두 가지를 생각할 수 있는데 액체의 구조가 밝혀지지 않으므로 말미암아 액체에서의 접근보다는 분자간의 인력을 고려하는 기체로부터의 접근법이 보다 일찌기 활발하게 이루어지고 있다.

기체분자의 성질을 분자간의 인력으로부터 설명하였던 것은 1758년 Boscovich<sup>5</sup>가 처음이었으나 그는 분자간의 인력과 척력이 거리에 따라 반복된다는 잘못된 가정을 세웠으며, 1822년 Laplace<sup>6</sup>는 그럴 듯한 aotmic force model을 제시하였으나 단거리 인력, 원거리 반발력이라는 잘못된 주장을 하였을 뿐 아니라 그가 제시한 상태방정식의 계산치는 실험치와는 상당히 달랐다. 1867년 Maxwell<sup>7</sup>이 제시한 모델은 단거리 반발력은 잘 나타내며 이로부터 기체의 viscosity의 설명방법을 이끌어 냈으나 원거리 인력은 생각지 못했다.

지금까지 실제기체를 나타내는 식 중에서 가장 팔목할 만한 상태식이라 할 수 있는 것은 1873년 van der Waals가 제시한 식이라 할 수 있다. van der Waals<sup>8</sup>는 이상기체의 상태식에다 물리적 의미를 갖춘 인력항의 영향을 고려하여 식을 구성하였는데, 식이 간결함에도 불구하고 실제기체의 행동을 잘 나타내고 있고 액체-기체의 상전이나 임계점을 예측할 수 있으므로 실제기체의 가장 대표적인 근사식으로 자리를 굳혀왔다. 그러나 이로부터 계산된 반전온도 값이나 임계점에서의 압축인자의 값이 실험치에 비해 엄청나게 틀리는 등 높은 밀도하에 기체현상을 설명하는 데는 여전히 많은 차이를 나타내고 있다.

따라서 van der Waals의 식과 같이 좋은 근사식을 dense gas 영역에서 확대하여 적용시키고자 할 때에는 당연히 van der Waals 식의 인력항이 보정되어야 할 것이며 더 정확히 표현한다면 분자간의 인력 때문에 나타나는 영향을 엄밀하게 수학적으로 표현함으로써 가능할 것이라 생각된다. 액체이론으로부터 기체의 상태식을 구하려는 시도는 일찌기 없었으나, 액체분자의 움직임울 잘 기술하는 이론이 있다면 액체와 인접해 있는 dense gas 영역에도 당연히 잘 적용이 되어야 할 것이다. 액체분자의 움직임을 다른 액체이론에 비해 비교적 다양하게

표현하고 있는 Roulette 액체이론<sup>9</sup>은 부피를 크게한 경우엔 dense gas 영역에서의 상태를 나타낼 수 있다. 본 연구에서는 Roulette 액체론을 통하여 기체의 상태방정식을 구하고 이렇게 얻어진 상태방정식을 van der Waals의 상태식과 비교하면서 기체의 전 영역에서의 타당성과 실용성을 조사하고자 한다.

## 이 론

Roulette 액체이론에 의하면 고체분자, 액체분자, 기체분자는 단지 분자상호간에 작용하는 퍼텐셜의 차이만으로 구분되며, 고체상태와 액체상태, 액체상태와 기체상태는 퍼텐셜만의 변화로 연속적으로 상태변화 한다는 사실을 쉽게 알 수 있다. 기체에 압력을 크게 작용시켜 부피를 줄이면 cell 속에 갇히는 분자가 늘어나게 되며 자유에너지가 같은 평형압력이 둘 생겨나는 경우에 퍼텐셜의 깊이가 다소 깊어 cell 속에 갇히는 분율이 많은 경우를 액체라 부르고 퍼텐셜의 깊이가 얕아 밖으로 새어나가는 분율이 많은 경우를 기체라 규정하고 있다. 액체와 고체와의 관계도 마찬가지로 분자간의 거리가 짧아져서 퍼텐셜의 깊이가 깊어 조화 단진동만을 하는 경우는 고체, 분자간의 상호작용 인력이 다소 느슨해져 분자들의 cell 속을 비교적 자유스럽게 다니는 경우를 액체라 할 수 있다.

Roulette 액체이론을 수식으로 나타내기 위해서 조화단진동만을 하는 분자(=Einstein 분자)의 갯수를  $N_s$ , 그 상태합을  $q_s$ , cell 속에 갇힌 분자(=Lennard-Jones 분자)의 갯수를  $N_c$ , 그 상태합을  $q_c$ , 빈 공간이나 cell 밖으로 새어나가는 분자(=van der Waals 분자)의 수를  $N_g$ , 그 상태합을  $q_g$ 라 하면 액체의 상태합  $Q$ 는 다음과 같이 표현된다.

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

이것을 정리하면

$$Q = (q_s + q_c)^N \exp\left(-\frac{q_c}{q_c + q_s}\right) \quad (2)$$

한편

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

$$q_c = \lambda^3 \frac{V - V_s}{N} \exp(E_c/RT) \quad (4)$$

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

여기서  $\theta$ 는 Einstein의 특성온도이며,  $E_s$ ,  $E_c$ ,  $E_g$ 는 각각 고체와 같은 분자, cell 속에 갇혀 있는 분자, 기체와 같은 분자들의 ground state energy이다. 또  $\lambda$ 는  $\{(2\pi mkT)^{1/2}/h\}$ 이고,  $V_s$ 는 고체의 몰 부피이다.

ground state energy는 분자간 거리의 승수에 비례한다고 보면 다음과 같이 놓을 수 있다.

$$E_g = E_g' / X^{n'} T \quad (6)$$

$$E_c = a' / X^{n'} \quad (7)$$

$$E_s = E + E_c \quad (8)$$

여기서  $X = V/V_s$ ,  $a'$ ,  $E_g'$ ,  $E$ 는 상수이다.

(2)식으로부터 유도된 상태방정식은

$$P = - \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = kT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T \\ = \left[ \frac{RT}{V - V_s} - \frac{n'E_c}{V} \left( 1 + \frac{q_s}{q_c} \right) \right] \frac{q_c}{q_c + q_s} \quad (9)$$

로 표현된다.

그러나 계의 부피가  $3V_s$ 만 되어도  $q_c$ 에 비해  $q_s$ 는 무시할 만한 값이므로 일반적인 기체방정식은

$$P = \frac{RT}{V - V_s} - \frac{n'V_s^{n'} a'}{V^{n'+1}} \quad (10)$$

(10)식은 Roulette 모델로부터 얻어지는 실제기체의 상태방정식이다. 계산의 편리를 위해  $V_s$ 를  $b$ 라 놓고  $n'a'/b$ 를  $a$ 로 하고  $n'+1=n$ 로 놓으면

$$P = \frac{RT}{V - b} - a \left( \frac{b}{V} \right)^n \quad (11)$$

$n$ 을 상수로 생각하고 임계점에서의 값을 경계조건  $(\partial P/\partial V)_T = 0$ ,  $(\partial^2 P/\partial V^2)_T = 0$ 을 적용해서 구하면 임계점에서의  $a$ ,  $b$ ,  $n$ 은 다음과 같이 표현된다.

$$a = \left( \frac{n_c + 1}{n_c - 1} \right)^{n_c + 1} P_c \quad (12)$$

$$a = \left( \frac{n_c - 1}{n_c + 1} \right) V_c \quad (13)$$

$$n_c = 2Z_c + (4Z_{c2} + 1)^{1/2} \quad (14)$$

여기서  $P_c$ ,  $V_c$ 는 각각 임계압력과 임계부피 그리고  $n_c$ ,  $Z_c$ 는 임계점에서의  $n$ 값과 압축인자이다.

### 결과 및 고찰

액체이론을 통해서 얻어진 (11)식은 van der Waals식과 유사하며 다만 그 인력의 항의 승수가 2가 아니고, 임계점에서는 압축인자로 결정되는 상수라는 점이 다르다 할 수 있다.

지금까지의 van der Waals의 상태방정식에 관한 논의 중 인력항의 승수가 2라는 것은 너무나 당연한 사실로 받아들여져 왔다. 그러나 이 값은 분자 상호간에 작용하는 인력을 엄밀한 수학적인 관계식으로 표현한 것에서 나온 결론이 아니고<sup>10</sup> 물리적 의미가 그럴듯한 현상학적인 설명을 통해서 얻은 것이라 할 수 있다. 따라서 그 값은 새로운 실험적 사실을 통하여 그 변화가 가능하며 이것은 van der Waals의 식이 임계점 근처에서는 압력, 부피, 온도 변호에 대해서 정성적인 설명만 가능할 뿐 정량적인 계산값에 있어서는 실험값과 많은 오차를 나타내고 있다는 사실을 통해서도 변화 가능성을 엿볼 수 있다. 사실 임계점에서 압축인자의 계산값이 실험값과 상당히 다른 이유는 분자간의 인력을 나타내고 있는  $V$ 의 승수를 밀도가 낮은 기체의 경우와 같이 2로 고정시켜 놓았다는데 기인하고 있다.

이와 관련하여 임계점 근처에서는 많은 이론들이<sup>11,12</sup> 인력의 승수를 2가 아닌 다른 값으로 놓고 분자간의 인력을 잘 설명하고 있다. (11)식에서의  $n$ 값은 분자간의 거리에 따라서 당연히 달라져야 하는 값으로 액체 영역에서의 값은 임계점에서의 값  $n_c$ 보다 약간 적으나 별 차이 없는 값을 나타내리라 예상된다. 왜냐하면 액체의 부피와 임계점에서의 몰부피는 그 크기에 있어서 별 차이가 없기 때문이다.

그러나 부피가 임계부피보다 매우 커질 때 그 값은 2에 근접한 값을 나타내고 있다. 이 값이 2와 근접한 값이라는 사실은 van der Waals의 설명이 외에도 다음과 같은 수학적 관계식을 통해서도 그

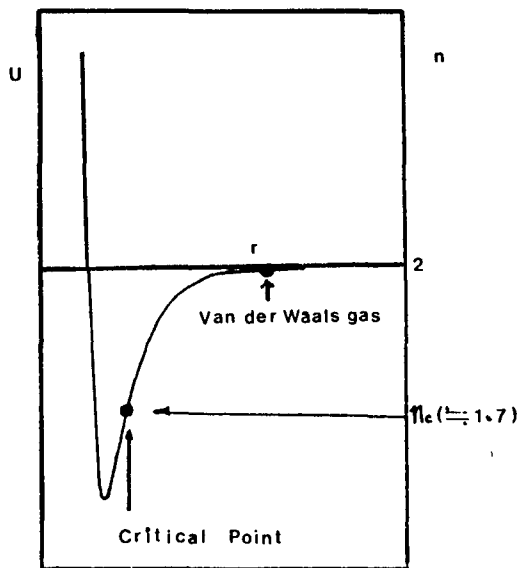


Fig. 1. Schematic diagram of Lennard Jones potential representing critical poing region and van der Waals gas region.

타당성을 입증할 수 있다. 즉 이상기체에서는

$$P=RT/V \quad (15)$$

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{V}{RT} = \frac{1}{P} \quad (16)$$

여기서  $\beta_T$ 는 등온압축률을 나타낸다. 만일 (11)식이 이상기체에서도 적용이 된다면 그 때의  $n$ 은 다음과 같은 방법을 통해 얻어진다. (11)식에서는

$$\beta_T = \frac{1}{\frac{VRT}{(V-b)^2} = \frac{nab^n}{V^n}} \quad (17)$$

(17)식과 (15, 16)식에서

$$n = 1 + \frac{V}{V-b} \doteq 2 \quad (18)$$

가 됨을 알 수 있다. 따라서  $n$ 은 거리만의 함수로서, 분자간의 거리에 따른 변화는 Fig. 1의 Lennard-Jones Potential 그림과 같이 표현할 수 있으며, 이 그림은 대략  $V$ 가  $\infty$ 일 때 2에 근접하며  $V=V_c$ 일 때  $n_c$ 를 나타내는 다음과 같은 형태의 실험식으로 표현할 수 있으리라 생각된다.

$$n = 2 - (2 - n_c) \exp\{-u(V_r - 1)\} \quad (19)$$

여기서  $u$ 는 임의의 상수이다.

(11)식에서  $a$ ,  $b$ 는 상수라 할 수 있으며 (19)식으로 표현되는  $n$ 만을 변수라 할 때 (12), (13)식을 (11)에 대입하면 다음과 같은 형태의 reduced equation을 얻을 수 있다.

$$P = \frac{4n_c T_r}{[(n_c - 1)^2 \left( \frac{n_c + 1}{n_c - 1} V_r - 1 \right)]} \frac{\left( \frac{n_c + 1}{n_c - 1} \right)^{n_c - n + 1}}{V_r^n} \quad (20)$$

(19), (20)식으로 모든 물질에 대해 전 기체 영역에서  $P$ ,  $V$ ,  $T$  관계의 정량적 계산이 가능하지만 구체적으로 물질마다 각각 다른  $n_c$ 값을 사용하면 우선 임계점 근처의  $P$ ,  $V$ ,  $T$  관계를 알 수 있다. 임계점에서 실제적으로 응용할 수 있는 각종 물질의  $n$ ,  $a$ ,  $b$ 값을 van der Waals 상수와 비교하여 Table 1에 표시했다. Table 1의  $\alpha$ 는  $a$ 와 같이 압력을 단

Table 1. Parametric values of the equation of state used in the critical point region

	a/atm		bcm <sup>3</sup>		n
	Roulette (V. d. Waals) ( $\alpha$ )	Roulette (V. d. Waals)	Roulette (V. d. Waals)	Roulette (V. d. Waals)	
Ar	1739	(1299)	20.2	(25.0)	1.74
Br <sub>2</sub>	4048	(2754)	32.1	(42.3)	1.68
Cl <sub>2</sub>	2948	(2052)	31.9	(41.3)	1.69
SF <sub>6</sub>	1401	(1002)	51.8	(66.0)	1.71
HCl	3610	(2214)	19.1	(27.0)	1.62
H <sub>2</sub> O	10697	(5875)	12.2	(18.7)	1.56
H <sub>2</sub> S	3287	(2381)	26.0	(32.8)	1.72
NH <sub>3</sub>	3085	(3005)	16.6	(24.2)	1.59
4He	78	(60)	15.9	(19.1)	1.77
H <sub>2</sub>	437	(346)	18.3	(21.7)	1.78
HI	2579	(2214)	37.2	(43.7)	1.79
F <sub>2</sub>	1886	(1391)	17.7	(22.1)	1.73
I <sub>2</sub>	4673	(3105)	38.5	(51.7)	1.66
N <sub>2</sub>	1217	(905)	24.1	(29.8)	1.74
N <sub>2</sub> O	2786	(1931)	24.9	(32.5)	1.69
Ne	908	(734)	11.9	(13.9)	1.80
O <sub>2</sub>	1824	(1345)	19.6	(24.5)	1.73
CCl <sub>4</sub>	1770	(1215)	70.2	(92)	1.68
CO	1227	(9315)	25.4	(31.0)	1.75

COS	2415	(1566)	34.2	(46.7)	1.65
CO <sub>2</sub>	2837	(1966)	24.1	(31.3)	1.69
CS <sub>2</sub>	2798	(2106)	46.1	(56.7)	1.75
CF <sub>4</sub>	1418	(996)	36.2	(46.7)	1.70
CHCl <sub>3</sub>	1937	(1458)	64.9	(79.7)	1.75
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2306	(1620)	49.9	(64.3)	1.70
CH <sub>3</sub> I	2412	(1755)	50.3	(63.3)	1.72
CH <sub>4</sub>	1663	(1226)	26.5	(33.0)	1.73
CH <sub>3</sub> OH	4046	(2157)	25.2	(39.3)	1.54
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	3155	(1682)	37.0	(57.7)	1.54
CH <sub>3</sub> -N <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	1731	(2141)	106.0	(90.3)	2.29
C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	1537	(1050)	44.4	(58.3)	1.68
C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	1971	(1350)	53.6	(85.3)	1.66
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2394	(1636)	28.7	(37.7)	1.68
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	2231	(1728)	40.2	(48.3)	1.77
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl	2247	(1493)	32.0	(56.3)	1.66
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ClO	2200	(1566)	53.2	(68.0)	1.71
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> F	1987	(1396)	37.2	(48.0)	1.69
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1919	(1342)	33.2	(43.0)	1.69
CH <sub>3</sub> COOH	3378	(1542)	32.9	(57.0)	1.48
CH <sub>3</sub> CHO	2854	(1485)	32.4	(51.3)	1.53
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1788	(1301)	39.2	(49.3)	1.72
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	1950	(1431)	47.5	(59.3)	1.73
CH <sub>2</sub> (HO)					
-CH <sub>2</sub> OH	3016	(2052)	47.0	(62.0)	1.68
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	2788	(1701)	39.1	(59.7)	1.61
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	2266	(1499)	44.1	(59.3)	1.66
CH <sub>2</sub> =CHCN	2488	(1215)	42.3	(70.0)	1.50
Propylene	1759	(1231)	46.5	(60.3)	1.69
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	2242	(1253)	46.1	(69.1)	1.57
Glycerol	2503	(1782)	66.5	(85.0)	1.71
N-Butane	1461	(1013)	65.3	(85.0)	1.69
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	1480	(969)	68.9	(93.3)	1.65
Pyridine	2137	(1501)	65.7	(84.7)	1.70

위로 한 상수로서 van der Waals의 상태식을  $\{P + \alpha (b/V)^2\} (V - b) = RT$ 로 나타낼 때 값에 해당된다.

(19)식에서의  $u$ 값은 실제기체 영역에서 기체의 특성을 나타내는 반전온도의 실험치<sup>13</sup>와 비교해서 그 값을 정할 수 있다. Joule-Thomson 계수  $\mu$ 는  $C_p$ 를 일정압력하의 열용량이라 할 때 다음과 같이 정의된다.

$$\mu = \frac{1}{C_p} \left\{ T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right\} \quad (21)$$

식 (21)에서  $\mu = 0$ 를 구하여 반전온도인  $1/T_i = (1/V)(\partial V/\partial T)_p$ 를 (11)식을 통해 구하고 reduced form으로 나타내면

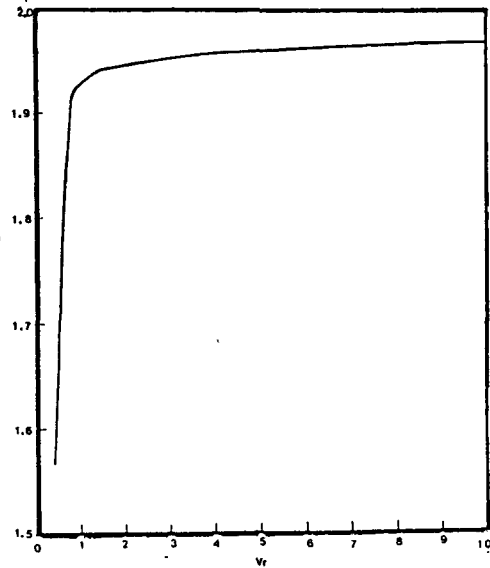


Fig. 2. Variation of parameter  $n$  fitting the experimental values of the inversion temperature versus reduced volume.

$$T_{ir} = \frac{(n_c^2 - 1) \left( \frac{n_c + 1}{n_c - 1} V_r - 1 \right)^2 \left( \frac{n_c + 1}{n_c - 1} \right)^{n_c - n}}{4V_r^n} \quad (22)$$

(22)식의  $T_{ir}$ 가 실험값  $T_{ir}$ 와 일치하는  $n$ 값을  $V_r$  변화에 따라 그 변화 모양을 살펴보면 Fig. 2와 같이 나타내어 진다. 이  $n$ 값의 변화 모양은 Fig. 1의 Lennard-Jones Potential 그림의 임계점에서 van der Waals 영역구간의 변화모양과 유사하며 (19)식에서  $u = 0.45/V_r^{0.8}$ 로 놓은 것과 같다.

모든 물질에 공통적인 값으로 표현되었으며 실험 값으로부터 구한 반전온도의 reduced form<sup>13</sup>이 본래 물질에 따라 다소의 차이가 있는 값 중에서도부터 얻었던 것처럼 (19), (20)식을 (22)식에 대입해서 얻어진 반전온도의 reduced form은 모든 물질에 동일한 값을 나타내지 않고 Table 1의  $n$ 값이 물질마다 다른 것처럼 각각 다소의 다른 값을 나타내고 있다. 실험값과 일치시키기 위해 모든 물질에 동일 하게 적용할 수 있는  $P, V, T$  관계와 반전온도를 잘 맞추는 식은 다음과 같다.

$$P_r = \frac{6.6T_r}{1.72V_r - 0.42} = \frac{41.4}{(4.08V_r)^n} \quad (23)$$

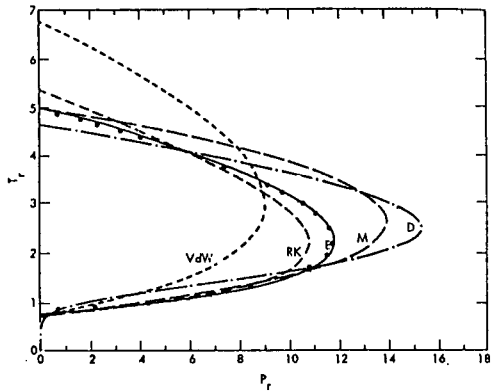


Fig. 3. Inversion curve. ···· Our equation, ----- van der Waals, - · - Dieterici, ----- Redlich-Kwong, --- Martin, ——— Empirical Equation.

$$T_{iv} = \frac{4.38(4V_r - 1)^2}{(4.08V_r)^n} \quad (24)$$

여기서  $n$ 는  $2 - 0.07\exp\{-0.45(V_r - 1)/V_r^{0.8}\}$ 이다.

(23), (24)식을 이용하여 반전온도를 계산하고 실험값과 비교한 것이 Fig. 3이다. Fig. 3에서 알 수 있는 것처럼 (23)식을 통해서 얻은 반전온도는 van der Waals나 Redlich Kwong 등 여타의 상태방정식을 통해 구한 반전온도보다 실측치에 더욱 근접하고 있음을 쉽게 알 수 있으며, 이 상태방정식은 임계점 근처의 유체에서 적용됨을 물론 dense gas 영역에서의 반전온도를 훌륭해 예측하고 계산하며 밀도가 낮은 실제기체에서는 자연스럽게 van der Waals 상태식의 형태가 된다.

### 결 론

실제기체의 상태방정식은 밀도가 낮은 기체의 상태방정식으로부터의 접근방법으로 구하기 보다는 분자간의 인력을 비교적 엄밀하게 고려하여 식을 구성한 액체이론에서의 접근법이 좀 더 기체의 구조를 합리적으로 설명하여 실용적인 계산에 응용될 수 있다. 기체와 액체, 액체와 고체는 각각 독립적인

실체라기 보다는 퍼텐셜 우물의 깊이에만 의존하여, 연속적으로 변화한다는 관점에서 관찰하는 Roulette 이론의 관점에서 van der Waals 식의 인력항에서 그 승수가 2에 한정되어 있지 않고, 분자간의 인력에 따라 변화하는 변수임을 알 수 있다.

이러한 사고를 바탕으로 하여 dense gas 영역을 포함한 실제기체 영역에서 응용할 수 있는 상태방정식을 얻을 수 있다.

본 연구에 많은 도움을 준 동양화학의 광종윤 연구원과 고려대학교 대학원의 이재국군에 감사드린다.

### 인 용 문 헌

1. E. A. Meolwyn-Hughes, "Physical Chemistry", Pergamon Press Ltd. N. Y. 688 (1961).
2. M. Benedict, G. B. Webb, and L. C. Rubin, *Chem. Eng. Prog.* **47**, 419 (1951).
3. O. Redlich and J. N. S. Kwong, *Chem. Rev.*, **44**, 233 (1949).
4. H. E. Barner and S. B. Adler, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **9**, 521 (1970).
5. R. J. Boscovich, A Theory of Natural Philosophy (Chicago: Open Court, 1922, reprinted by MIT Press, Cambridge, 1966).
6. M. J. Klein, *Physica* **73**, 28 (1974).
7. J. C. Maxwell, *Phil. Trans.* **157**, 49 (1867).
8. S. G. Brush, "The Kind of Motion we call heat", North-Holland Publishing Co., Amsterdam, N. Y. 406 (1976).
9. 최동식, 박형석, 김명자, *본지*, **22**, 1 (1978).
10. 김명자, 최동식, *한국과학사학회지*, **7**, 25 (1985).
11. H. S. Frank, *J. Chem. Phys.*, **13**, 493 (1985).
12. P. J. Flory, R. A. Orwoll, and A. Vrij, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3507 (1964).
13. D. G. Miller, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **9**, 585 (1970).