

## 벤젠의 점성도에 대한 온도와 압력의 영향

金正林\* · 景鎭範 · 柳美鉉†

한양대학교 이과대학 화학과

† 한국과학기술연구원

(1993. 8. 13 접수)

## Effect of Temperature and Pressure on the Viscosity of Benzene

Jeong-Rim Kim\*, Jin-Burm Kyong, and Mi-Hyun Lew†

Department of Chemistry, Hanyang University, Ansan 425-791, Korea

† Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650, Korea

(Received August 13, 1993)

**요 약.** 여러 온도와 압력에서 벤젠의 점성도를 결정하여, 액체 벤젠의 점성도에 미치는 온도와 압력의 영향에 대하여 연구하였다. 여러 온도와 압력으로 유지되고 있는 일정한 밀도의 벤젠 속에서 공 낙하 시간을 측정함으로써 벤젠의 점성도를 산출할 수 있었다. 그 결과로부터 벤젠의 비부피에 미치는 온도와 압력의 영향, 자유부피에 미치는 온도와 압력의 영향에 대해서 알아보았으며, 결론적으로 벤젠의 점성도에 대한 온도와 압력의 영향을 온도와 압력의 변화에 따르는 자유부피의 변화에 의하여 고찰하였다.

**ABSTRACT.** The viscosities of benzene have been determined at several temperatures and pressures to investigate the effect of temperature and pressure on the viscosity of benzene in liquid phase. When a falling ball viscometer with a constant volume contained a given amount of liquid benzene at desired temperatures and pressures, the viscosities of benzene in the viscometer could be evaluated from the measurements of the falling time of a skinker. The variations of the specific volume and the free volume of liquid benzene with temperature and pressure were, from the results, searched out. Finally, the effects of temperature and pressure on the viscosity of benzene were discussed by means of the variations of free volume with temperature and pressure.

### 서 론

점성도는 모든 유체의 화학 공정에서 가장 중요하게 사용되는 성질이므로, 이미 오래전부터 많은 사람들에 의해 유체의 점성도에 대한 연구가 이루어졌다<sup>1-3</sup>.

그러나 몇몇 액체 탄화 수소에 대한 압력-온도-점성도 사이의 관계를 연구한 자료<sup>4,5</sup>를 제외하고는 압력에 대한 점성도의 자료는 드물고, 대부분이 온도-점성도에 관한 자료<sup>6,7</sup>들이다.

이것은 높은 압력을 오랫동안 안전하게 유지시킬 수 있는 측정 장치를 제작하는 것이 어렵기 때문이라고 생각한다. 이렇게 고압에서 실험할 수 있는 측정

장치가 아직 다양하지 못한 상태에서 실행하는 본 실험은 압력-온도-점성도의 관계를 연구한다는 점에서 의의를 찾을 수가 있다.

그래서 본 연구에서는 간단한 분자이면서도 화학 공정에서 중요하게 취급되고 있는 벤젠에 대하여 점성도에 미치는 온도와 압력의 영향을 조사하기 위하여 벤젠의 정상 끓는점 이하의 온도와 1000 bar 이하의 압력에서 점성도를 측정하는 실험을 하였다. 뿐만 아니라, 압력-부피-온도 관계도 알아보기 위하여 여러 온도와 압력에서 벤젠의 밀도를 측정하고 고찰하였다.

본 연구는 액체 점성도에 대한 자유부피<sup>8,9</sup>의 기

여도에 근거를 두고 접근하였다.

$$\ln \eta = A' + B' V_0 / V_f \quad (1)$$

여기서  $V_0$ 는 한계비부피이고,  $V_f$ 는 자유부피이다. 이 자유부피 이론은 액체 점성도에 대한 압력 의존성을 설명하기 위하여 적용되었으며, 과거에는 이 이론을 실험적으로 증명하는데 실패하여 근본적으로 적용할 수 없다고 제안되었으나<sup>10,12</sup> 이 논리는  $V_0$ 가 압력과 온도에 무관하다는 가정하에서의 결과<sup>13</sup>이므로 본 연구에서는  $V_0$ 의 향이 압력과 온도에 영향을 받는 성질이라고 가정하였다.

한편, Matheson 등도 자유부피에 관한 생각을 가지고 액체 점성도의 온도 의존성에 관한 다음과 같은 식을 이용하였다<sup>1</sup>.

$$\ln \eta = A'' + \frac{B''}{(T - T_0)} \quad (2)$$

여기서  $T_0$ 는 액체를 구성하고 있는 입자들이 완전 격자 형태로 되어서 계의 부피가 최소가 되는 온도를 가리키는데, 이 식은 액체 점성도의 온도 의존성을 정확하게 표현한 것이다.

본 연구의 목적은 이러한 이론들로부터 계산한 점성도의 값과 실제로 측정된 값들을 서로 비교하고, 그 결과를 이용하여 각 파라미터들을 결정하고 실제로 적용시킬 수 있는 점성도-압력-부피-온도 관계 식을 설정하는 것이다.

## 실 험

**실험장치.** 벤젠의 점성도를 측정하기 위해서 Fig. 1과 같은 실험 장치를 사용하였다. 측정 장치는 부피를 일정하게 유지시키고, 높은 압력을 유지시키기 위하여 스테인레스 강철(SUS316, 평균 열팽창계수  $1.7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , 강도  $130 \sim 180 \text{ N/mm}^2$ )로 만들었다. 측정 장치의 맨 위쪽에는 구리선이 있어서 여기에 꼬마 전구를 연결하였으며, 공이 낙하하여 스위치에 닿으면 전구에 불이 들어오도록 장치하였다.

이때 측정장치 내부의 부피는  $186 \text{ cm}^3$ 이고 공의 낙하 길이는  $30 \text{ cm}$ 되게 제작하였고, 제작된 측정 장치는 부피가 일정하다고 가정하여  $50^\circ\text{C}$ ,  $1000 \text{ bar}$ 에서 증류수의 밀도를 측정하면  $1.0263 \text{ g/cm}^3$ 가 되는데 이는 문헌<sup>14</sup>의 자료로부터 계산된 값과 일치

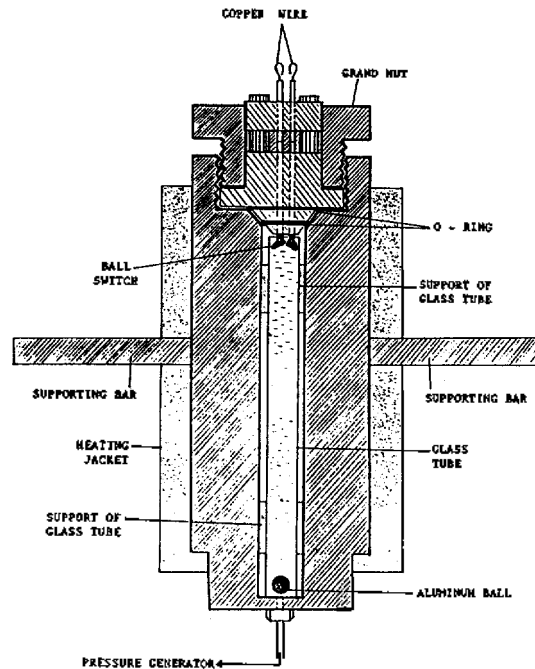


Fig. 1. Apparatus for the viscosity measurements.

하므로 본 실험의 온도, 압력 범위에서는 부피가 일정하다고 하였다.

고압 용기의 끝을 압력 장치에 연결하여 벤젠을 용기속으로 밀어넣을 수 있게 하였고, 압력은 strain 게이지에 의해  $\pm 10 \text{ bar}$  오차 범위 이내로 읽을 수 있도록 장치하였다.

**밀도 및 점성도 측정.** 벤젠은 Merck계 G.R.급을 정제하지 않고 사용하였으며, 점성도를 측정하기 위해서 압력 장치를 고압 용기의 끝에 연결하여, 공기를 제거시킨 후 벤젠을 넣으면 용기내에 들어간 벤젠의 질량을 알 수 있고, 이미 용기의 부피를 알고 있으므로 벤젠의 밀도를 구할 수가 있다. 밸브를 잠그고 압력 장치에서 고압 용기를 분리시켜 완전히 밀폐시킨 다음 온도를 서서히 올리면 내부의 압력도 상승하게 된다. 용기를 회전시켰을 때 공이 낙하하여 스위치에 닿아서 전구에 불이 켜질 때까지의 시간을 측정하여 공의 낙하 시간에 해당하는 벤젠의 점성도를 구한다.

## 결과 및 고찰

**벤젠의 밀도와 점성도 자료.** 대기압 하의  $20^\circ\text{C}$ 의

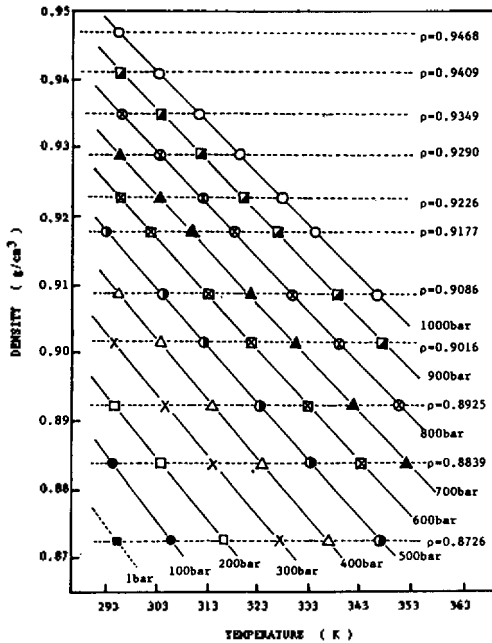


Fig. 2. Density-Temperature isobars for the liquid benzene.

증류수를 가지고 본 연구에서의 실험 장치를 이용하여 밀도를 측정하면 0.9982 g/cm<sup>3</sup>가 되었는데 이 값은 문헌치<sup>15</sup>와 잘 일치하였다. 이 때의 공낙하 시간이 1.59초이고, 점성도가 문헌<sup>15</sup>에서 1.002 cp임을 알 수 있기 때문에 이 값을 기준으로 삼았다.

여러 온도와 압력에서 측정된 공낙하 시간과 공의 밀도, 기준으로 삼고 있는 증류수의 점성도를 가지고 각각의 공낙하 시간에 해당하는 벤젠의 점성도를 구하였다.

압력이 일정할 때 벤젠의 밀도를 온도에 대해서 플롯트 하면 Fig. 2와 같고, 주어진 온도와 압력에서의 벤젠의 밀도를 결정할 수 있다. 한편, 온도에 대한 점성도의 등압곡선과 등밀도 곡선을 나타내면 Fig. 3과 같고, 각 온도와 압력에서 벤젠의 점성도를 결정할 수 있다.

여러 온도와 압력에서의 밀도를 가지고 벤젠의 비부피를 구해서 Table 1에 종합하였고, 벤젠의 점성도에 관한 자료는 Table 2에 나타내었다.

벤젠의 비부피에 미치는 온도와 압력의 영향. 여러 온도와 압력에서의 밀도값을 가지고 비부피를 온도와 압력의 함수로 나타내기 위하여 다음과 같은

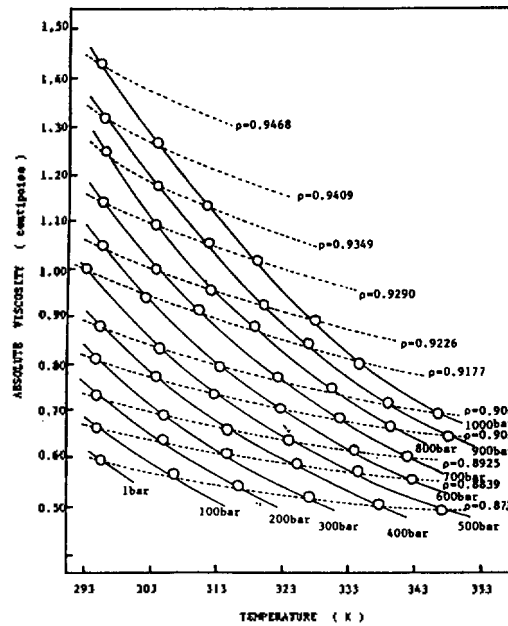


Fig. 3. Viscosity-Temperature isobars and isochores for the liquid benzene.

Table 1. Specific volume (cm<sup>3</sup>/g) of benzene at several temperatures and pressures

T(°C)	20	30	40	50	60	70
P(bar)						
1	1.1429	1.1557	1.1695	1.1839	1.1989	1.2143
100	1.1299	1.1418	1.1546	1.1681	1.1813	1.1957
200	1.1183	1.1294	1.1414	1.1541	1.1663	1.1795
300	1.1079	1.1183	1.1297	1.1421	1.1530	1.1654
400	1.0984	1.1083	1.1191	1.1314	1.1412	1.1529
500	1.0897	1.0991	1.1096	1.1204	1.1305	1.1416
600	1.0815	1.0906	1.1005	1.1109	1.1206	1.1312
700	1.0740	1.0827	1.0923	1.1012	1.1116	1.1218
800	1.0670	1.0754	1.0844	1.0934	1.1031	1.1131
900	1.0604	1.0686	1.0769	1.0858	1.0953	1.1050
1000	1.0542	1.0621	1.0702	1.0784	1.0883	1.0975

식을 가정하였다.

$$V(T, P) = a(T) + b(T)\Delta P + c(T)\Delta P^2 \quad (3)$$

여기서  $\Delta P = (P - 1)$ 이다.

Table 1의 자료를 가지고 온도에 의존하는 각 상수항들을 구하면 다음과 같다.

$$a(T) = 0.7268 + 1.413 \times 10^{-3} \cdot T$$

Table 2. Viscosities (cp) of benzene at several temperatures and pressures

T(°C)	20	30	40	50	60	70
1	0.630	0.566	0.513	0.451	0.411	0.365
100	0.688	0.605	0.536	0.475	0.427	0.386
200	0.760	0.658	0.575	0.507	0.460	0.416
300	0.835	0.717	0.622	0.545	0.494	0.447
400	0.912	0.781	0.675	0.587	0.534	0.481
500	0.993	0.850	0.730	0.638	0.575	0.518
600	1.087	0.928	0.800	0.695	0.620	0.558
700	1.191	1.013	0.870	0.763	0.670	0.597
800	1.287	1.101	0.947	0.827	0.722	0.634
900	1.379	1.188	1.030	0.888	0.771	0.680
1000	1.484	1.275	1.105	0.955	0.820	0.717

$$b(T) = 1.6103 \times 10^{-4} - 9.633 \times 10^{-7} \cdot T$$

$$c(T) = -9.005 \times 10^{-8} + 4.243 \times 10^{-10} \cdot T$$

이 상수항들을 (3)식에 대입하면 최종적으로 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$V(T, P) = 0.7268 + 1.413 \times 10^{-3} \cdot T + 1.6103 \times 10^{-4} \Delta P - 9.633 \times 10^{-7} \cdot T \Delta P - 9.005 \times 10^{-8} \Delta P^2 + 4.243 \times 10^{-10} \cdot T \Delta P^2 \quad (4)$$

이제 (4)식에 각 온도와 압력을 대입하여  $V(T, P)$ 를 구하고, 이 값을 실제로 측정된 비부피의 값과 비교해보면 Fig. 4와 같다.

Fig. 4는 압력과 부피 사이의 등온선을 나타낸 그래프인데, 실제로 측정된 값(○로 표시)과 (4)식으로부터 계산된 값(-로 표시)이 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

그러므로, (4)식을 이용하면 벤젠에 대해서 실험 범위의 임의의 온도와 압력에서의 비부피를 구할 수 있다.

벤젠의 자유부피에 미치는 온도와 압력의 영향. 자유부피는 액체의 비부피와 압축상의 비부피 사이의 차이로 나타낼 수 있다.

$$V_f = V - V_s \quad (5)$$

여기서  $V$ 는 액체의 비부피이고,  $V_s$ 는 압축상의 비부피이다. 압축상의 부피는 한계 비부피를 기준으로

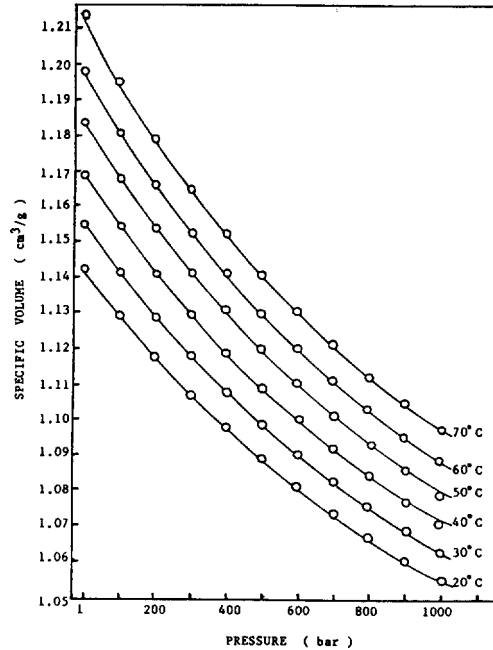


Fig. 4. Specific volume-Pressure isotherms for the liquid benzene. Circles indicate the measured values and the solid lines are calculated by Eq. (4).

로 온도와 압력에 따라 변한다고 가정하고 다음과 같이 나타내었다.

$$V_s = V_0 \{ a'(T) + b'(T) \Delta P + c'(T) \Delta P^2 + d'(T) \Delta P^3 \} = V^0 f(T, P) \quad (6)$$

여기서  $V_0$ 는 한계 비부피이고,  $\Delta P = (P - 1)$ 이다. 그리고  $a'(T)$ ,  $b'(T)$ ,  $c'(T)$  및  $d'(T)$ 는 온도에 의존하는 상수항이고,  $f(T, P)$ 는 각 온도에서의 압력 함수라고 부르기로 한다. 대기압하의 각 온도에서의 점성도 자료(Table 2)를 이용하여  $\ln \eta$ 의 항을  $(T - T_0)$ 의 역수의 항에 대하여 플롯 했을 경우 가장 좋은 직선을 취하여 (2)식의  $A''$ ,  $B''$  및  $T_0$ 를 먼저 구한다. 대기압하에서 (1)식을 다시 쓰면 다음과 같이 되고

$$\ln \eta = A' + [B' V_s / a'(T)] / (V - V_s) \quad (7)$$

부피 대신에 밀도의 항을 사용하여 나타내면 다음과 같이 된다.

$$\ln \eta = A' + (B' \rho) / (\rho_s - \rho) \quad (8)$$

여기서  $\rho_s$ 는  $V_s$ 의 역수이고  $B'$ 은  $B'' / a'(T)$ 이다.

Table 3. Pressure functions,  $f(T, P)$  of benzene at several temperatures and pressures

T(°C)	20	30	40	50	60	70
1	0.9990	1.0001	1.0020	0.9999	1.0009	0.9980
100	0.9954	0.9944	0.9938	0.9925	0.9912	0.9903
200	0.9932	0.9911	0.9893	0.9876	0.9873	0.9865
300	0.9910	0.9885	0.9864	0.9847	0.9839	0.9832
400	0.9888	0.9863	0.9842	0.9825	0.9818	0.9809
500	0.9866	0.9845	0.9823	0.9806	0.9798	0.9791
600	0.9849	0.9829	0.9812	0.9794	0.9781	0.9776
700	0.9835	0.9816	0.9800	0.9783	0.9770	0.9758
800	0.9815	0.9801	0.9786	0.9773	0.9757	0.9736
900	0.9791	0.9784	0.9773	0.9756	0.9738	0.9724
1000	0.9772	0.9765	0.9756	0.9738	0.9721	0.9701

밀도는 온도에 따라 다음과 같이 변한다고 가정하였다.

$$\begin{aligned} 1/V &= \rho = \rho_0 [1 - a_i(T - T_0)] \\ 1/V_i &= \rho_i = \rho_0 [1 - a_i(T - T_0)] \end{aligned} \quad (9)$$

$\rho_0$ 는  $T_0$ 에서의  $1/V_0$ 이므로 Table 1의 대기압하의 비부피의 역수를  $(T - T_0)$ 항에 대하여 플로트하면 기울기와 절편으로부터  $a_i$ 과  $V_0$ 를 구할 수가 있다.

(9)식을 (8)식에 대입하면 다음과 같이 되는데,

$$\ln \eta = \left[ A' - \frac{B'a_i}{a_i - a_s} \right] + \left[ \frac{B'}{a_i - a_s} \right] \frac{1}{T - T_0}$$

이것은 (2)식과 형태가 같다. 따라서 (2)식과 비교하면 상수  $A'$ 은  $A'' + a_i B''$ 과 같고  $B'$ 은  $(a_i - a_s)B''$ 과 같으므로,  $a_s \approx 0$ 으로 가정하고  $A'$ 과  $B'$ 을 구하였다.

이 상수들과  $V_0$ 를 (7)식에 대입하고,  $f(T, P)$ 에 대하여 정리하면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$f(T, P) = \frac{V(\ln \eta - A')}{V_0(B' + \ln \eta - A')} \quad (10)$$

각 온도와 압력에서 측정된 점성도와 비부피를 가지고 구한  $f(T, P)$ 의 값들을 Table 3에 나타내었다.

Table 3에서 보는 바와 같이 대기압하에서는 모든 온도에서 비슷한 값을 나타내었는데 그 값은 1에 가깝고, 높은 압력에서는 온도가 증가함에 따라 감

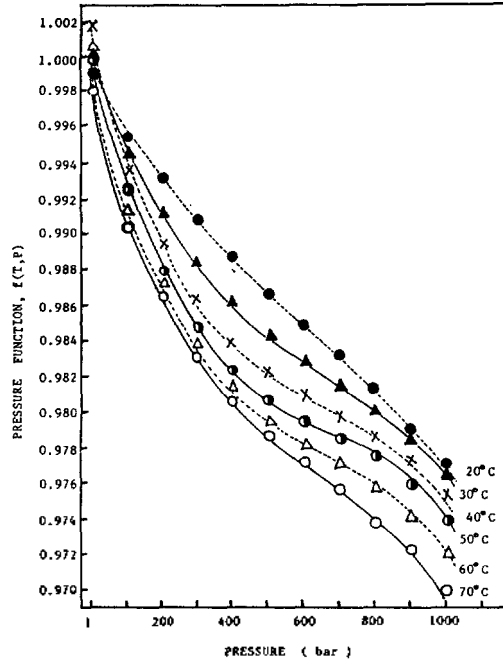


Fig. 5. Variation of pressure function with pressure for the liquid benzene at several temperatures. Points by the various shapes indicate the experimental values and the lines are calculated by Eq. (11).

소하였다. 또, 일정한 온도에서도 압력이 증가함에 따라서  $f(T, P)$ 의 값은 감소하였다.

(6)식에서 정의한 바에 따라  $f(T, P)$ 는 온도와 압력의 함수로서 다음과 같이 나타내었다.

$$f(T, P) = \{ a'(T) + b'(T)\Delta P + c'(T)\Delta P^2 + d'(T)\Delta P^3 \} \quad (11)$$

Table 3에 있는  $f(T, P)$ 의 값들을 이용하여 (11)식의 온도에 의존하는 각 상수항들을 구하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} a'(T) &= 0.6186 + 2.4903 \times 10^{-3} T \\ &\quad - 3.9545 \times 10^{-6} T^2 \\ b'(T) &= 4.406 \times 10^{-3} - 2.7443 \times 10^{-5} T \\ &\quad + 4.196 \times 10^{-8} T^2 \\ c'(T) &= -8.1141 \times 10^{-6} + 5.0404 \times 10^{-8} T \\ &\quad - 7.7232 \times 10^{-11} T^2 \\ d'(T) &= 3.9568 \times 10^{-9} - 2.4567 \times 10^{-11} T \\ &\quad + 3.7603 \times 10^{-14} T^2 \end{aligned}$$

이 상수항들을 가지고 임의의 온도와 압력에서 계산된  $f(T, P)$ 의 값을 압력에 대입하여 플롯한 것을 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5에서 각 점들을 Table 3의 측정치들이고, 실선은 (11)식에 온도와 압력을 대입하여 구한 계산치들이며 측정치와 계산치가 일치하고 있음을 볼 수 있다.

**벤젠의 점성도에 미치는 온도와 압력의 영향.**  
Doolittle<sup>8,9</sup>은 처음으로 non-Arrhenius 영역에서 점성도 자료를 정확하게 나타내는 경험적인 자유부피 식을 유도한 바 있는데, 본 연구에서는 점성도에 미치는 온도와 압력의 영향을 조사하기 위하여 (1)식 대신에 다음과 같이 나타내었다.

$$\ln \eta = A + B V_s / V_f \quad (12)$$

여기서  $V_f = V - V_s$ 이고,  $V_s = V_0 f(T, P)$ 이므로 여러 온도와 압력에서 (12)식을 변형시키면 다음과 같이 된다.

$$\ln \eta = A + B \left[ \frac{B_0 f(T, P)}{\{V(T, P) - V_0 f(T, P)\}} \right] \quad (13)$$

각 온도와 압력에서 얻어진  $\eta$ ,  $V(T, P)$  및  $V_0 f(T, P)$ 를 (13)식에 대입하여 상수  $A$ 와  $B$ 를 구하면 다음과 같다.

$$A = -7.520 + 8.896 \times 10^{-3} \ln T, \quad B = 0.6639$$

$A, B, V_0$ 를 각각 대입하면 최종적으로 다음과 같은 식이 된다.

$$\ln \eta = -7.520 + 8.896 \times 10^{-3} \ln T + \frac{0.595 f(T, P)}{\{V(T, P) - 0.8962 f(T, P)\}} \quad (14)$$

점성도의 측정치와 계산치를 비교하기 위하여 Fig. 6에 나타냈다.

Fig. 6에서 실선은 (14)식에 의해서 계산된 것이고 점들은 실험치를 나타내는데 잘 일치함을 알 수 있다.

처음에는 액체의 비부피를 일정하게 유지시키면서 액체의 온도와 압력을 동시에 증가시키면 점성도는 일정하게 되는 것을 주장했고 한계 비부피가 온도와

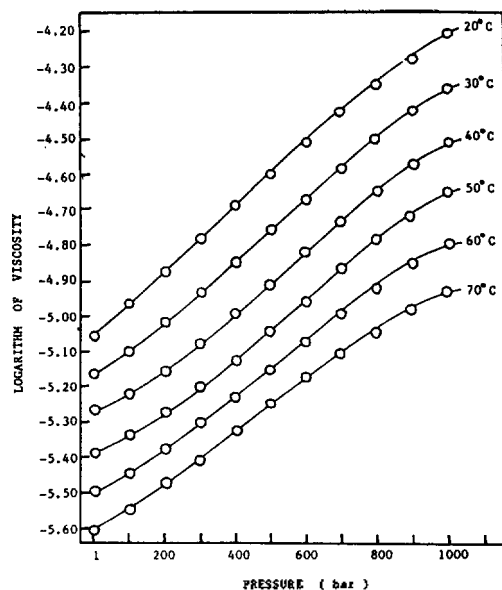


Fig. 6. Variations of the logarithmic viscosity of benzene with pressures at several temperature. Circles indicate the measured values and the solid lines are calculated by Eq. (14).

압력에 무관하다는 가정하에서 자유부피 모델은 액체 점성도의 압력 의존성에 적용할 수 없다고 결론 지었지만<sup>10-12</sup>, 본 연구에서는 한계 비부피  $V_0$  대신에 압축상의 비부피  $V_s$ 를 도입하여 이 항이 온도와 압력에 따라 변한다고 가정하고 액체의 자유부피에 미치는 온도와 압력의 영향을 고려하여 점성도-압력-온도 관계에 대한 실험식을 구성하여 측정치와 비교해 본 결과 서로 잘 일치함을 알았다. 따라서 벤젠의 점성도에 미치는 온도와 압력의 영향은 (14)식으로 나타낼 수 있다고 결론지을 수 있다.

## 인 용 문 헌

1. A. J. Barlow, J. Lamb, and A. J. Matheson, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A292**, 322 (1966).
2. A. Jobling and A. S. C. Lawrence, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A206**, 257 (1951).
3. S. G. Brush, *Chem. Rev.*, **62**, 513 (1962).
4. D. A. Lowitz, J. W. Spencer, W. Webb, and R. W. Schiessler, *J. Chem. Phys.*, **30**, 73 (1959).
5. D. L. Hogenboom, W. Webb, and J. A. Dixon, *J. Chem. Phys.*, **46**, 2586 (1967).

6. E. H. Archibald and W. Ure, *J. Chem. Soc.*, **610**, (1927).
7. A. A. Miller, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1031 (1963).
8. A. K. Doolittle, *J. Appl. Phys.*, **22**, 1471 (1951).
9. A. K. Doolittle and D. B. Doolittle, *J. Appl. Phys.*, **28**, 901 (1957).
10. G. McDuffie and M. Kelly, *J. Chem. Phys.*, **41**, 2667 (1964).
11. P. B. Macedo and T. A. Litovitz, *J. Chem. Phys.*, **42**, 245 (1965).
12. S. B. Brummer, *J. Chem. Phys.*, **42**, 4317 (1965).
13. A. J. Matheson, *J. Chem. Phys.*, **44**(2), 695 (1966).
14. R. W. Bridgman, "Collected Experimental Papers", Vol. IV, p. 89~2465, Harvard Univ. Press, 1964.
15. "Handbook of Chemistry and Physics", 55th Ed., P. F.-5, R. C. Weast, Ed., CRC Press, 1975.