

4°C 근처에서 물의 점성의 이상변화의 예측

金元洙 · 崔東植^{*}

홍익대학교 금속공학과

^{*}고려대학교 화학과

(1996. 8. 12 접수)

A Prediction of the Abnormal Behavior in the Viscosity of Liquid Water Near 4°C

Wonsoo Kim and Tong-Seek Chair[†]

Department of Metallurgical Engineering, Hong Ik University, Chochiwon 339-800, Korea

[†]Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received August 12, 1996)

물은 다른 물질과는 다른 특이한 성질을 가지고 있다. 4°C에서 최고의 밀도를 나타내는 것이라든가, 다른 산소족 원소들의 수소 결합 화합물에 비해서 더 높은 녹는점과 끓는점, 더 높은 용융열과 증발열 그리고 더 높은 열용량과 표면장력을 나타내고 있다.

물의 점성역시 매우 큰 값을 나타내며, 온도 증가에 따른 점성의 변화 경향은 다른 액체의 변화 경향과는 다르기 때문에 물의 점성 변화를 예측키 위해 많은 점성학자들이 한때 고심하기도 하였다. 더욱이 액체 물의 점성은 4°C 근처에서 압력 증가에 따라 이상하게도 감소경향을 나타내는데¹⁻⁴ 이것은 어떤 다른 물질에서도 발견되지 않았던 특이한 현상이기도 하다. 이러한 현상을 설명하기도 어렵고 또 이를 규명하는 이론도 별로 없는 형편이다. 그런데 새롭게 발견된 실험 사실 중에 물의 온도 변화에 따르는 점성의 변화중 4°C 근처에서 그림과 같은(Fig. 1-4) 점성의 변화 역시 다른 온도 구간이나, 다른 물질에서도 그 예를 찾기 힘들다. 이처럼 물은 물리적으로 설명하기 어려운 많은 특성을 가지고 있다. Fig. 1에서는 4°C 근처에서 점성의 특이한 변화를 발견할 수 없으나 Fig. 2에서는 점성이 온도에 관한 일차 도함수에서 4°C 근처에서 변곡점이 발견되며, Fig. 3에서는 점성의 온도에 관한 2차 도함수가 4°C를 중심으로 기울기가 변화하고 있음을 발견할 수 있고, Fig. 4에서는 점성의 온도에 관한 3차 도함수가 4°C를 중심으로 +에서 -로 바뀔 수 있다. 4°C 근처에서

점성의 이상 변화가 일어난다는 것은, 4°C 전후하여 물의 열팽창계수의 절대값이 매우 작으며 이것은 물에 압력을 가할 때 점성의 이상 감소 현상이 4°C 전후에서만 나타난다는 사실(Fig. 5)과 유사성이 있음을 발견할 수 있다. 이처럼 물의 경우를 제외하고도, 임계점 근처의 이상증가나 액체 헬륨의 λ 점 이하의 온도에서 초유체성을 나타내는 등 물질에 따라 여러 가지 설명하기 어려운 점성변화를 발견할 수 있다.

저자들에 의해서 제시된 점성이론⁵은 임계점 근처의 이상증가⁶나, 액체 헬륨의 초유체성⁷을 잘 설명해 왔으며, 액체 물의 점성이 온도에 따르는 변화와 수증기의 점성이 온도에 따르는 점성의 변화를 계산하여 실험치와의 오차를 Fig. 6과 같이 2% 이내로 계산해 낸 바 있었다.⁸ 또 물의 점성의 값이 4°C 전후에서 이상 감소 현상에 적용하여 타당성 있는 설명을 한 바도 있었다.⁹ 이 이론에서 나타난 점성은 다음과 같이 표현된다.

$$\eta = (|T\alpha_p/\beta_T| + |T\alpha_p/\beta_T - P|)(\rho\beta_T/\gamma)^{1/2}(\pi d^2 N_{ph})^{-1} \quad (1)$$

여기서 || 기호는 절대값의 표시이며 α_p 는 열팽창계수, β_T 는 등온 압축률, P 는 압력, ρ 는 유체의 밀도, γ 는 C_p/C_v , d 는 충돌 직경, N_{ph} 는 포논의 수밀도이다. 온도나 압력 변화에 따르는 α_p , β_T , γ 값을 안다면 온도나 압력 변화에 따르는 점성의 값을 계산할 수 있다. 식 (1)에서 α_p 값이 0에 근접하면 η 값도 0에 근접한다는 사실을 알 수 있다. 액체상태의 'He의 초유체

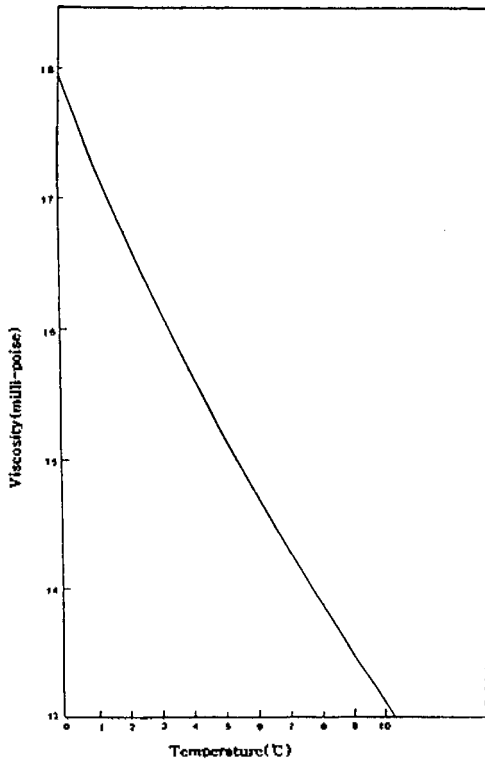


Fig. 1. Viscosity of liquid water as a function of temperature(0~10°C).¹²

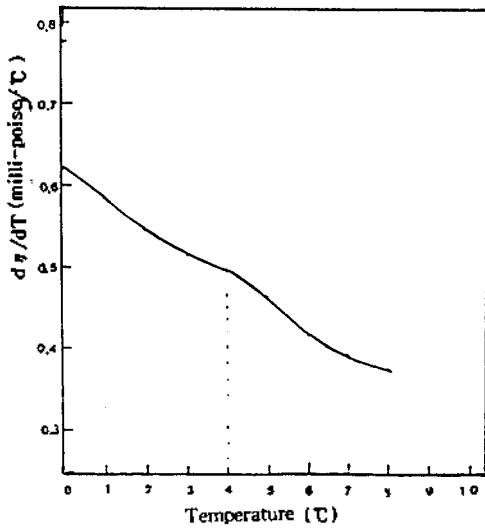


Fig. 2. $d\eta/dT$ of liquid water as a function of temperature(0~10°C).¹²

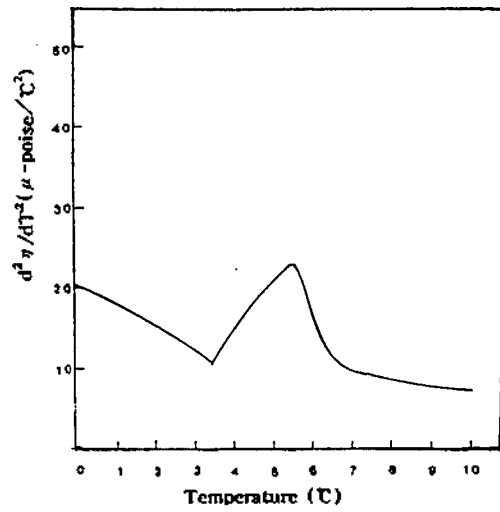


Fig. 3. $d^2\eta/dT^2$ of liquid water as a function of temperature(0~10°C).¹²

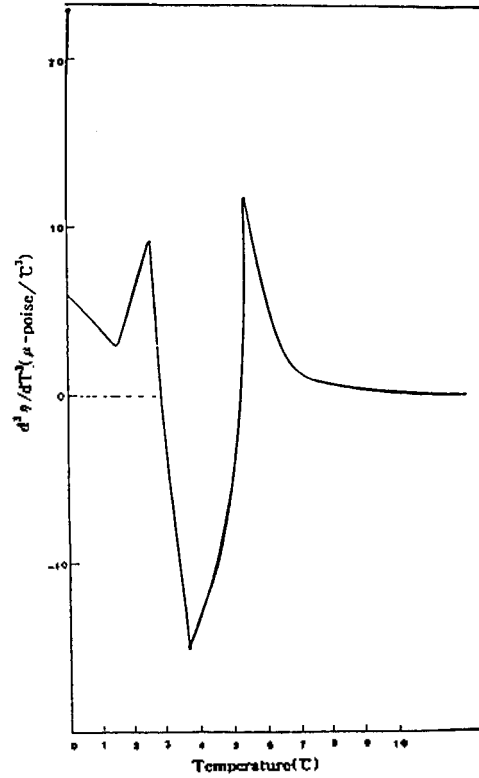


Fig. 4. $d^3\eta/dT^3$ of liquid water as a function of temperature(0~10°C).¹²

성을 실험값과 유사하게 계산할 수 있었던 것은 λ 점 이하에서 액체 헬륨의 열팽창계수값이 0에 근접했기

때문이었다. 또한 물의 점성이 압력 증가시 이상감소하는 현상도 열팽창계수의 절대값이 매우 작을 뿐

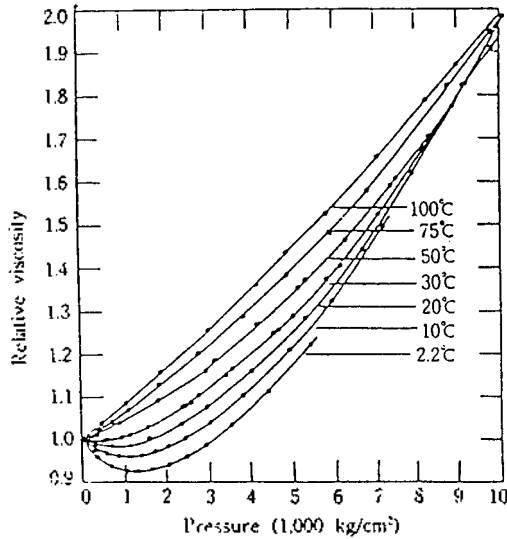


Fig. 5. Experimental values of relative viscosity of liquid water as a function of pressure.¹

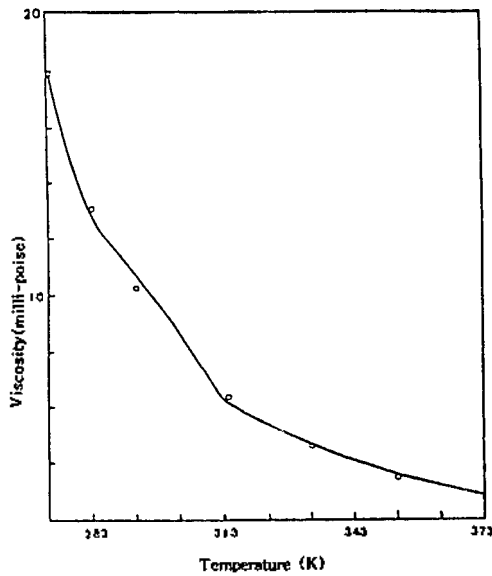


Fig. 6. Comparison of calculated and experimental viscosity of liquid water.⁸ Solid line: calculated, Open circles: observed.

만 아니라 압력 증가에 따라 그 값이 감소하였기 때문에 실험값과 유사한 계산 결과가 가능하였다.⁹ 이러한 두 가지 사실과, 물의 점성의 변화를 계산하여 실험치와의 오차를 2% 이내로 계산해 내었다는 사실⁸을 종합할 때, 식 (1)의 타당성은 더욱 확고해진다. 더욱이 1996년 노벨 물리학상으로 유명해진

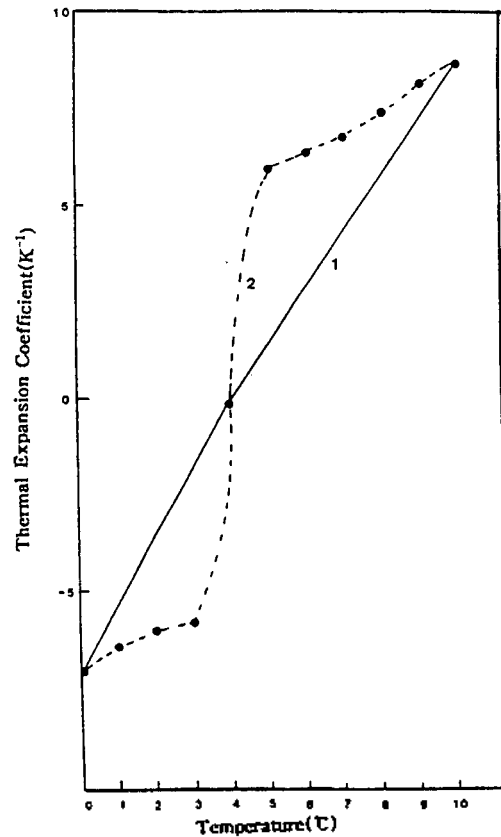


Fig. 7. Prediction of thermal expansion coefficient of liquid water as a function of temperature (0-10°C).

Lee, Richardson, 그리고 Osheroff가 발견한 극저온에서의 액체 ^3He 에서의 초유체 현상¹⁰에서 액체 ^3He 의 열팽창 계수값도 0에 근접했다는 사실¹¹ 역시 식 (1)의 타당성을 뒷받침한다고 할 수 있다. 따라서 Fig. 2~4에서 4°C 근처의 이상변화 역시 4°C 전후에서 식 (1)에 대입한 열팽창계수의 실험값이 0에 근접하기 때문에 나타난 점성의 감소 현상이라고 판단된다. 그러나 4°C 근처에서 계산된 점성변화를 명확히 계산하기 위하여서는 0-10°C 사이의 온도 구간에서 적어도 1°C 변화마다 엄밀하게 측정된 α , β , γ 값을 알아야 한다. 그러나 이들의 실험값을 발견하기 어려우므로, 이들값이 0-10°C 구간에서 Fig. 7의 1과 같이 온도 증가에 따라 직선적으로 증가한다고 가정하여 점성을 계산한다면 Fig. 8과 같다. Fig. 8에 표현된 점성의 변화는 Fig. 1의 점성 변화와도 너무 다르다. 0-10°C 구간에서 α_p 값이 직선적으로 변화하지 아니

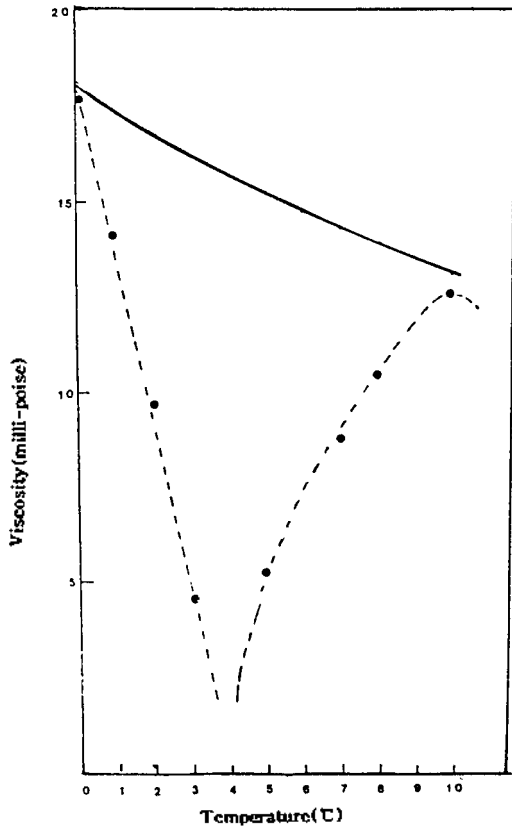


Fig. 8. Comparison of calculated and experimental viscosity of liquid water from 1 of Fig. 7. Solid line: experimental, ●●●●●: calculated.

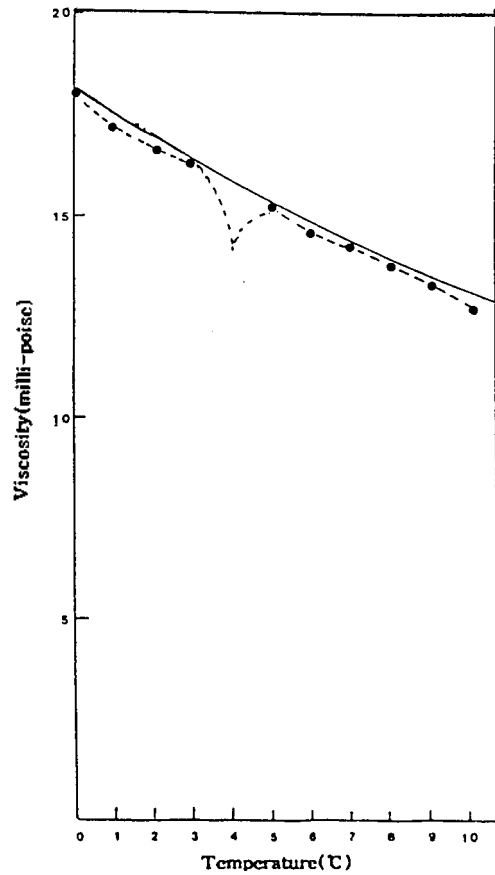


Fig. 9. Comparison of calculated and experimental viscosity of liquid water from 2 of Fig. 7. Solid line: experimental, ●●●●●: calculated.

하고 Fig. 7의 2와 같이 변화한다고 가정하여 점성을 계산하면, Fig. 9과 같다. Fig. 9는 실험값의 변화는 Fig. 1과 같은 것이나, 4°C에서 점성의 이상변화 현상을 계산하여 나타낸 것이 차이로 할 수 있다. Fig. 8은 실험치와는 많이 다르지만 Fig. 9와의 공통적인 특징은 4°C에서 점성의 이상감소 현상이다. 이상의 사실을 종합해서 다음과 같이 정리할 수 있다.

(1) 식이 특정온도에서 α_p 의 실험값이 0에 근접하므로 예상할 수 있는 결과는

(가) 이 온도에서 점성의 이상 감소 현상

(나) 이 온도 근처(α_p 의 값이 -에서 0 그리고 +로 변하면서 절대값이 작은 영역)에서 점성의 이상변화이다. 그런데 (나)의 사실은 이 온도 범위에서 압력에 따르는 점성을 계산함으로써 예상했던 사실이 실제임을 발견한 바 있었고,⁹ (가)의 경우 λ 점 이하에서 액체 헬륨의 α_p 값이 0에 가까우므로 초유체성이

나타난 것을 밝힌 바 있기 때문에⁷ 이러한 사실을 종합하고, Fig. 2-4에서 4°C 근처에서 다른 온도 범위에서 나타나지 않는 이상 변화 현상을 고려할 때, 비록 Fig. 1에서 나타나지 않았지만 1/10 K의 온도 구간 간격으로 점성변화를 엄밀하게 측정한다면 Fig. 9의 계산값과 같이 점성의 이상 감소 현상을 발견할 수 있으리라 기대되며, 실험 학자들에 의한 정밀한 실험 결과를 촉구해 본다.

본 연구는 '96 기초과학연구소 학술조성연구비 (BSRI-96-3404)로 이루어진 연구의 일부이며, 연구비 지원에 감사를 드린다.

인 용 문 헌

1. Bridgman, P. W. *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* 1926,

- 61, 57.
2. Tammann, G.; Rabe, H. *Z. Allgem. Chem.* **1927**, *168*, 73.
 3. Bett, K. E.; Cappi, J. B. *Nature* **1965**, *207*, 602.
 4. Webber, W. Z. *Angew. Phys.* **1963**, *15*, 342.
 5. Kim, W.; Chair, T. S.; Park, H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1988**, *9*, 213.
 6. Kim, W.; Chair, T. S.; Park, H. *ibid.* **1989**, *10*, 372.
 7. Kim, W.; Kim, J. Y.; Chair, T. S. *J. Korean Chem. Soc.* **1992**, *36*, 376.
 8. Kim, W.; Chair, T. S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1990**, *11*, 180.
 9. Kim, W.; Chair, T. S. *Korean J. Chem. Eng.* **1993**, *10*, 124.
 10. Osheroff, D. N.; Richardson, R. C.; Lee, D. M. *Phys. Rev. Lett.* **1972a**, *28*, 885.
 11. Tilley, D. R.; Tilley, J. *Superfluidity and Superconductivity*; Adam Hilger Ltd.: Bristol, 1986; Chap. 9.
 12. Washborn, E. W. *et al. International Critical Table*; Mc-Graw-Hill Book Co.: New York, 1928.