Journal of the Korean Chemical Society 2003, Vol. 47, No. 6 Printed in the Republic of Korea

# 비활성 기체의 증기압 예측

# 정 재 관\*

성균관대학교 화학공학과 (2003. 11. 10 접수)

# Prediction of Vapor Pressure of the Inert Gases

Jaygwan G. Chung\*

Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University Suwon 440-746, Republic of Korea (Received November 10, 2003)

**요 약.** 문헌에 보고된 기존의 비활성 기체의 중기압 측정값을 이용하여 환원증기압과 환원온도 형태의 아래와 같 은 식의 상수 A, B, C, D와 지수 n을 구하는데 사용하였다:

$$\ln P_r = A + \frac{B}{T_r} + C \ln T_r + DT_r''$$

오차분석법에 의해 위 식에 적용되는 비활성 기체의 각 기체 Ar. Kr, Xe, He과 Ne에 대한 가장 정확한 지수와 4개의 상수를 얻었다. 위 식을 통해 각 기체의 증기압을 계산하기 위해서 필요한 것은 정상 끓는점, 임계압력 및 임계은도뿐 이며 5개의 비활성 기체의 406개 증기압 실험값에 적용하여 본 결과 전체 평균편차가 0.31% 였다. Ar. Kr. Xe에 대한 평균편치는 각각 0.24%, 0.09%, 0.22%였으며, Ne은 1.31%, He은 0.61%이다. 이러한 결과는 He과 연관된 큰 양자효 과와 Ne에 대한 적은 양자효과 때문에 예상된 것이다.

주제어: 증기압, 아르곤, 크립톤, 제논, 헤리움, 네온, 시뮬레이숀

**ABSTRACT.** Experimental vapor pressure measurements available in the literature for the inert gases have been rigorously analyzed and used to evaluate the constants A, B, C, D, and exponent of the following equation in the form of reduced vapor pressure and reduced temperature :

$$\ln P_r = A + \frac{B}{T_r} + C \ln T_r + D T_r^0$$

According to varying exponent n all four constants have been obtained for the inert gases by the error analysis. This has provided us the best n and four constants for each of the inert gases ; Argon, krypton, xenon, helium, and neon. In order to obtain the calculated vapor pressure by the above equation, only the normal boiling point and the critical pressure and critical temperature are necessary to get the vapor pressure for an overall average deviation of 0.31 % for 406 experimental vapor pressure points consisting of five gases available in the literature. The average deviation for argon, krypton, and xenon is 0.24%, 0.09%, and 0.22%, respectively, for neon 1.31% and for helium 0.61%. These results are not unexpected in view of the significant quantum effects associated with helium and to a lesser degree with neon. **Keywords:** Vapor Pressure, Argon, Krypton, Xenon, Helium, Neon, Simulation

### 서 론

공정설계에서 기초자료의 필요성은 널리 알려진 사 실이며 정확한 중기압에 대한 자료도 중요한 요소의 하 나이다. 비활성 기체 분자구조의 단순성, 이에 따른 운동 이론에 대한 적응성과 중기압에 대한 관심이 높아짐에 따라 본 연구에서 비활성 기체를 임의로 선정하였다. 따 라서 문헌에서 찾아볼 수 있는 실험값을 사용하여 중기 압을 예측하는 일이 주목을 받게되어 Frost-Kalkwarf 중 기압 방정식<sup>1</sup>을 재검토하는 계기가 되었다.

$$\ln P = A' + \frac{B'}{T} + C' \ln T + D' \frac{P}{T^2}$$
(1)

식 (1)은 양변에 P가 있으므로 직접 P의 값을 계산할 수 없고 P값을 구하기 위해서는 시행오차법에 의존해 야 된다. 이러한 불편을 없애기 위해서 중기압 P는 온 도의 함수이므로 D'P/T<sup>2</sup> 대신에 DT'을 사용할 수 있으 며<sup>2</sup>, DT'을 식 (1)에 적용하면 식 (2)가 된다.

$$\ln P = A' + \frac{B'}{T} + C' \ln T + D'T'$$
(2)

따라서 비활성 기체에 관하여 문헌에 보고된 측정값 전구간에 적용될 수 있는 지수 n의 값을 알아야 된다. 식 (2)를 문헌에 있는 비활성 기체의 증기압 측정값과 연관시켜 증기압을 예측할 수 있는지 여부를 알아보기 위하여 각각 독립적으로 측정 보고된 실험값을 사용하 여 비교 검토하였다.<sup>340</sup>

### 상수 및 지수 결정

$$\ln P_{r} = A + \frac{B}{T_{r}} + C \ln T_{r} + DT_{r}^{n}$$
(3)  
여기서  
$$A = A' - \ln P_{c} + C' \ln T_{c}$$
$$B = \frac{B'}{T_{c}}$$
$$C = C'$$
$$D = D'T_{c}^{n}$$
이다. 식 (3)을 임계점에 적용하면 다음과 같이된다.

 $\mathbf{A} = -\mathbf{B} - \mathbf{D} \tag{4}$ 

만일 Plank-Riedel 의 제안<sup>41,42</sup>에 따르면 식 (3)으로 부 터 식 (5)를 얻게된다.

$$B = -Dn^2 \tag{5}$$

상기 제안은 Goodwin 의 견해<sup>43</sup>와는 상이하다. 그러 나 Plank-Riedel의 제안을 받아들인다면, 식 (4)와 식 (5) 를 식 (3)에 대입하여 식 (6)을 얻게된다.

$$\ln P_r = C \ln T_r + D \left[ (T_r^n - 1) + n^2 \left( 1 - \frac{1}{T_r} \right) \right]$$
(6)

여기서 주어진 물질에 따라 결정되는 상수인 C, D와 지수 n 을 구하기 위해서 도해접근법을 사용하며 중기 압 측정값과 임의기준점(Pn, Tn)을 적용한다. 임의기준 점을 식 (6)에 대입하여 정리하면 식 (7)이 되며

$$Y = C + DX \tag{7}$$

여기서

$$X = \frac{(T_r^n - T_{r_1}^n) - n^2 \left(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T_{r_1}}\right)}{\ln \left(\frac{T_r}{T_{r_1}}\right)}$$
(8)

$$Y = \frac{\ln\left(\frac{P_r}{P_{r1}}\right)}{\ln\left(\frac{T_r}{T_{r1}}\right)}$$
(9)

이다. 식 (7)을 이용하여 temperature modulus X와 vapor pressure modulus Y를 계산하여 절편 C와 기울기 D인 상수 C와 D를 구할 수 있다. Y값은 (9)식에 의해 얻 어지나 X값은 임의의 n값을 설정하여 일차방정식인 식 (7)에 가장 부합되는 n을 선택한 후 식 (8)로부터 구함 수 있다. 임의기준점으로서는 믿을만한 측정값이 라면 어떠한 증기압 실험값도 사용 가능하지만 적접 사용의 편의성 때문에 문헌에서 소개하고 있는 정상 끓는 점을 사용하였고 임계점, 참고문헌과 함께 Table 1에 표시하였다. 상수 C와 D를 결정하기 위해 개개의 증기압 측정값에 대하여 Y 값을 계산하였으나 X 값을 계산하기 위해서는 n의 값을 알아야 된다. 따라서 n의 값을 가정하여 X를 계산하였으며 일차방정식인 식 (7) 이 성립될 때까지 X값에 대하여 Y값을 도시(plotting) 하였는데 예를 돌면 n=6일 때 krypton에 대하여 X와 Y의 직선 관계가 성립되었으며 계산된 X와 Y의 값을 Fig. 1에 나타내었다.

			-			
Substance	Tb(K)	Tc(K)	Pc(kPa)	Zc	۸*	Reference
Helium	4,205	5.206	229.00	0.306	2.74	3,5,45
Neon	27.066	44.45	2316.3	0.307	0.58	7,44,45
Argon	87.29	150.6	4863.6	0.291	0.182	21,22,46
Krypton	119.74	209.4	5489.8	0.288	0.096	7,45,46
Xenon	165.014	289.75	5840.4	0.286	0.062	39,45,46

Table 1. Normal boiling point, critical points, and reference of the inert gases



Fig. 1. Relationship between X and Y for the vapor pressure data of krypton (n=6).

1. Meihuizen and crommelin<sup>33</sup> 4. Lovejoy<sup>25</sup>

2. Chen et al.<sup>10</sup> 5. Michels and Prins<sup>26</sup>

3. Heastie<sup>23</sup>

임의 기준점(X=63.2) 근처에서 Y값이 상당히 흩어 진 것을 볼 수 있는데 이것은 임의기준점이 불연속점이 되는 것을 표시한다. l'Hopital's rule을 불연속점에 적 용하여 불연속점의 X값을 구하면 아래와 같이 된다.

$$\frac{\frac{d}{dT_r} \left[ (T_r^n - T_{r_1}^n) - n^2 \left( \frac{1}{T_r} - \frac{1}{T_{r_1}} \right) \right]}{\frac{d}{dT_r} \left[ \ln \left( \frac{T_r}{T_{r_1}} \right) \right]} = nT_r^n + \frac{n^2}{T_r}$$
(10)

n=6과 임의기준점으로 선택한 정상 끓는 점(T<sub>b</sub>=119.74 K)의 T<sub>rt</sub>=0.61463에 대하여 그 한계치는 X=63.17이 된 다. *Fig.* 1에서 표시된 관계는

$$Y = -1.17327 + 0.16667X$$
(11)

으로서 C=-1.17327, D=0.16667이 된다. 한편 식 (5)와 식 (4)로부터 B와 A를 구하면 B=-6.00012, A=5.83345 가 된다.

#### 결과 및 고찰

상수 A, B, C 및 D와 저수 n값의 신빙성은 본 연구에

2003, Vol. 47, No. 6

포함된 모든 증기압 측정값을 고려하여 검토되었다. 위 의 과정에 의한 결과의 예로서 krypton에 대한 선정된 증기압 계산값을 *Table 2*에 나타내었으며 이러한 계산 된 증기압 들은 대응되는 실험값과 비교되었다.

이들 중기압은 Fig. 1의 직선 부근에서 임의로 선정 되었다. 평균편차 c는 식 (12)와 같이 구했으며 각 기 체에 대하여 평균편차를 계산하였다.

$$\sigma = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \left( \frac{|P_{exp} - P_{calc}|}{P_{exp}} \times 100 \right)_{i}$$
(12)

여기서 N=data 개수이다.

이렇게 하여 비활성 기체에 대한 최소의 편차를 나타 내는 지수(n), 평균편차, 상수 A, B, C, D 그리고 전체 평균편차를 Table 3에 나타내었다.

Table 3에서 보면 5개의 비활성 기채로 구성된 406개 증기압 실험값에 대한 전체 평균편차는 0.31% 였다. 그 리고 Ar, Kr, Xc에 대한 평균편차는 각각 0.24%, 0.09%, 0.22%였으며, Ne은 1.31%, He은 0.61%이다. 또한 Table 3에서 Ar, Kr, Xc의 지수(n=6), 상수 A(5.83345), B(-6.00012)와 기울기 D(0.16667)가 같으며 절편 C(-1.13573 ~ -1.17327)도 대체로 비슷한 값을 보여 Ar, Kr. Xc은 거의 단일 직선을 나타내고 있음을 알 수있다(부록 Fig. A1).

Ne과 He의 경우에는 이들과는 다른 직선을 나타내고 있으며 각각 기체의 경우에 임의 기준점 근처에서 Y값 이 상당히 흩어진 것을 볼 수 있는데 이것은 임의기준 점이 불연속점이 되는 것을 표시하기 때문이다. l'Hopital's rule을 불연속점에 적용하여 구한 이들 불연속점의 X값 을 Table 3에 표시하였다. 이들 관계를 검정하기 위해 서 환원압력의 로그값( log<sub>10</sub> P,)과 환원온도의 역수(1/ T,)를 Fig. 2에 표시하였다.

Ar, Kr 및 Xe은 단일 상관관계를 나타내는 반면 Ne 은 거의 감지할 수 없을 정도로 조금 이동되어 있으며 약간의 곡률을 나타내고 있다. 한편 Hc의 중기압 거동 은 특이해서 상당한 곡률을 나타내고 검토중인 비활성 기체 들중의 다른 기체와 비교할 때 많이 이동되어 있

					=
Temp. [K]		Vapor pressure [kPa]			
	Exptl.	Calc.	Dev.(%)	200101	
115.743	73.369	72.904	0.63	26	
115.800	72.661	73.254	-0.82	23	
115.827	73.365	73.420	-0.07	10	
115.899	73.811	73.863	-0.07	10	
116.001	74,447	74.496	-0.07	10	
116.393	76.926	76.966	-0.05	10	
116.596	78.238	78.270	-0.04	10	
116.919	80.365	80.380	-0.02	10	
117.029	81.095	81.109	-0.02	10	
117.291	82.867	82.866	0.001	10	
117.457	83.996	83.994	0.002	10	
117.753	86.046	86.036	0.01	10	
118.087	88.402	88.385	0.02	10	
118.462	91.107	91.083	0.03	10	
118.707	92.918	92.880	0.04	10	
119.093	95.820	95.766	0.06	10	
119.506	98.992	98.931	0.06	10	
119.8084	101.33	101.30	0.03	25	
119.849	101.69	101.62	0.07	10	
120.086	103.59	103.51	0.08	10	
121.060	110.78	111.58	-0.72	33	
127.380	176.46	176.30	0.09	33	
137.250	331.64	329.86	0.54	33	
145.550	524.05	521.85	0.42	33	
153.910	790.34	786.99	0.42	33	
162.880	1168.3	1166.7	0.13	33	
169.810	1540.8	1538.2	0.17	33	
179.740	2208.7	2207.7	0.04	33	
191.540	3256.7	3251.0	0.17	33	
200.570	4273.9	<b>4268</b> .7	0.12	33	
208.300	5332.3	5323.9	0,16	33	
209.390	5490.0	5488.3	0.03	33	

Table 2. Experimental and calculated vapor pressures for krypton

Table 3. Vapor pressure constants for the inert gases with average deviation

Substance	Best n	Number of data points	A	В	С	D	Average deviation(%)	Point of di- scontinity, X
Helium	5	69	1.27999	-1.33333	2.20105	0.05333	0.61	32.67
Neon	5	13	4.38864	-4.57150	0.44350	0.18286	1.31	41.48
Argon	6	156	5.83345	-6.00012	-1.17255	0.16667	0.24	62.34
Krypton	6	85	5.83345	-6.00012	-1.17327	0.16667	0.09	63.17
Xenon	6	83	5.83345	-6.00012	-1.13573	0.16667	0.22	63.42
Total		406					0.31*	

\* Overall average deviation

다. Ar, Kr 및 Xc에 대한 단일 증기압기능은 이들 기체 들은 실질적으로 동일한 임계압축인자(Z<sub>e</sub>)(각각 0.291, 0.288, 0.286)를 갖고 있다는 사실로 설명할 수 있다 (*Table* 1). Neol 이 곡선으로부터 이탈된 것은 Ne의 높 은 임계압축인자 Zc=0.307뿐만아니라 양자 편차(quantum deviation)도 무시할 수 없기 때문이다. 한편 He과 Ne 의 Zc 값(각각 0.306, 0.307)은 거의 동일하기 때문에 He과 Ne의 현저한 중기압 거동의 차이는 양자 편차



Fig. A1. Relationship between X and Y for the vapor pressure data of the inert gases.



Fig. 2. Relationship between  $1/T_r$  and  $\log_{10} P_r$  for the inert gases.

(quantum deviation)때문이라는 것으로 설명할 수 있으 며 이러한 양자 효과(quantum effect)는 Ar, Kr, Xe에는 실질적으로 결여된 것이라는결론에 도달할 수 있다. 이 러한 양자 편차를 설명하기 위해서 de Boer와 Bird<sup>47</sup>는 식 (13)과 같은 양자기계매개변수(quantum-mechanical parameter), Λ\*를 제시하였다.

$$\Lambda^* = \frac{h}{\delta(m\varepsilon)^{1/2}} \tag{13}$$

여기서 h=Planck constant, 6.624×10<sup>-27</sup> erg sec; m= mass of molecule, g; ε=maximum energy of attraction for Lennard-Jones potential, erg; δ=collision diameter for Lennard-Jones potential, cm이다. 비활성 기체의 A\* 값은 *Table* 1에 표시되어있다. He은 가장 높은 A\*값(2.74)을 보였고, Ne의 A\* 값(0.58)은 He보다는 낮지만 간과할 수 없는 수준이며, Ar, Kr, Xe의 A\* 값은 작작 0.182, 0.096, 0.062으로서 무시할 수 있는 정도이다.

#### 결 론

지급까지 문헌에 발표된 비활성 기체에 대한 증기압 측정값을 사용하여 환원증기압과 환원온도 형태의 증 기압 방정식의 상수와 지수 n을 결정하기위해 분석하 였으며 결정된 식은 다음과 같다.

$$\ln P_r = A + \frac{B}{T_r} + C \ln T_r + D T_r^n$$

지수 n의 변화에 따른 위 식의 상수 A, B. C, D 들 이 비활성 기체 각각에 대해 오차분석을 통해 결정되었 다. 중기압을 계산하기 위해서 필요한 것은 정상 끓는 점, 임계압력과 임계온도뿐이며 406개 비활성 기체의 증기압 측정값에 적용한 결과 0.31%의 전체평균편차를 얻었다. Ar, Kr, Xe에 대한 평균편차는 각각 0.24%, 0.09%, 0.22%였으며, Ne은 1.31%, He은 0.61%이다. 이러한 결과는 He과 연관된 큰 양자효과와 Nc에 대한 적은 양자편차 때문으로 생각된다.

이 논문은 성균관대학교의 2002학년도 성균학술연구 비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

# 사용기호

A. B, C. D	: constants, Eq. (3) [-]
$A',\ B',\ C',\ D'$	: constants, Eq. (1) [-]
h	: Planck constant, 6.624×10 27, Eq. (13)
	[erg sec]
m	: mass of molecule, Eq. (13) [g]
N	: number of data point, Eq. (12) [-]
n	: exponent, Eq. (2) [-]
Р	; vapor pressure [kPa]
$\mathbf{P}_{calc}$	; calculated vapor pressure, Eq. (12) $\left[ kPa\right]$
Pexp	: experimental vapor pressure. Eq. (12) [kPa]
Pr	: reduced vapor pressure, P/Pc [-]
Т	: absolute temperature [K]
Tr	: reduced temperature, T/Te [-]
Х	: temperature modulus, Eq. (8) [-]
Y	: vapor pressure modulus. Eq. (9) [-]

#### 하첨자

1 : reference point

b : normal boiling point

c : critical point

r : reduced value

#### Greek letters

- A\* : quantum-mechanical parameter, Eq. (13) [-]
- δ : collision diameter for Lennard-Jones potential, Eq. (13) [cm]
- ε maximum energy of attraction for Lennard-Jones potential, Eq. (13) [erg]

 $\sigma$  : average deviation, Eq. (12) [-]

## 인 용 문 헌

- 1. Frost, A. A.; Kalkwarf, D. R. J. Chem. Phys., 1953, 21, 264.
- Chung, J. G.; Thodos, G. Chem. Eng. J. (Netherlands), 1976, 12, 219.
- 3. Berman, R.; Swenson, C. A. Phys. Rev., 1954, 95, 311.
- 4. Schmidt, G.; Keesom, W. H. Physica, 1937, 4, 971.
- Kamerlingh Onnes, H. Communs. Phys. Lab. University Leiden, 1911, No. 124b, 11.
- Cath, P. G.; Kamerlingh Onnes, H. Communs. Phys. Lab. University Leiden, 1921, No.152b, 21.
- Crommelin, C. A. Communs. Phys. Lab. University Leiden, 1923, No. 162c, 23.
- 8. Ancsin, J. Metrologia, 1973, 9, 147.
- 9. Born, F. Ann. Phys., 1922, 69, 473.
- Chen, H. H.; Lim, C. C.; Aziz, R. A. J. Chem. Thermodynamics, 1975, 7, 191.
- Clark, A. M.; Din, F.; Robb, J.; Michels, A.; Wassenaar, T.; Zwietering, T. H. *Physica*, **1951**, *17*, 876.
- 12. Clusius, K. Z. Phys. Chem., 1935, B31, 459.
- 13. Clusius, K. Z. Phys. Chem., 1941, B49, 1.
- Chusius, K.; Schleigh, K.; Vogelmann, M. Helv. Chim. Acta, 1963, 46, 1705.
- 15. Clusius, K.; Weigand, K. Z. Phys. Chem., 1940, B46, 1.
- Crommelin, C. A. Communs. Phys. Lab. University Leiden, 1910, No. 115a, 3.
- Crommelin, C. A. Communs. Phys. Lab. University Leiden, 1913, No. 138c, 23.
- Flubacher, P.; Leadbetter, A. J.; Morrison, J. A. Proc. Phys. Soc(London)., 1961, 78, 1149.
- 19. Frank, A.; Clusius, K. Z. Phys. Chem., 1939, B42, 395.
- 20. Freeman, M. P.; Halsey, G. D., Jr. J. Phys. Chem.,

1956, 60, 1119.

- 21. Goldman, K.; Scrase, N. G. Physica, 1969, 45, 1.
- Grigor, A. F.; Steele, W. A. Phys. Chem. Liq., 1968, 1, 129.
- 23. Heastie, R. Proc. Phys. Soc(London)., 1959, 73, 490.
- Kemp, R. C.; Kemp, W. R. G.; Cowan, J. A. Metrologia, 1976, 12, 93.
- 25. Lovejoy, D. R. Nature(London), 1963, 197, 353.
- 26. Michels, A.; Prins, C. Physica, 1962, 28, 101.
- Olszewski, K. Phil. Trans. R. Soc.(London), 1895, A186, 253.
- Pool, R. A. H.; Schields, B. D. C.; Staveley, L. A. K. Nature(London), 1958, 181, 831.
- Ramsay, W.; Travers, M. W. Phil. Trans. R. Soc.(London), 1901, A197, 47, 9
- Rogovaya, I. A.; Kaganer, M. G. Russ. J. Phys. Chem., 1961, 35, 1049.
- Teague, R. K.; Pings, C. J. J. Chem. Phys., 1969, 48, 4973.
- Verbeke, O. B.; Jansoone, V.; Gielen, R.; De Boelpaep, J. J. Phys. Chem., 1969, 73, 4076.
- Meihuizen, J. J.; Crommelin, C. A. Communs. Phys. Lab. University Leiden, 1937, No. 245c, 1.
- 34. Clusius, K. Z. Phys. Chem., 1941, B50, 403.
- 35. Filipe, E. J. M.; Deiters, U. K.; Calado, J. C. G. J. Chem. Thermodynamics, 1998, 30, 1543.
- 36. Filipe, E. J. M.; Gornes de Azevedo, E. J. S.; Martins, L. F. G.; Soares, V. A. M.; Calado, J. C. G. J. Phys. Chem., 2000, B104, 1315.
- Filipe, E. J. M.; Martins, L. F. G.; Calado, J. C. G; McCabe, C.; Jackson, G. J. Phys. Chem., 2000, B104, 1322.
- Habgood, H. W.; Schneider, W. G. Can. J. Chem., 1954, 32, 98.
- Martins, L. F. G.; Filipe, E. J. M.; Calado, J. C. G. J. Phys. Chem., 2002, B106, 1741.
- 40. Michels, A.; Wassenaar, T. Physica, 1950, 16, 253.
- 41. Plank, R.; Riedel, L. Ing. Arch., 1948, 16, 255.
- 42. idem.: Tex. J. Sci., 1949, 1, 86.
- Goodwin, R. D. J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A, 1969, 73A, 487.
- 44. Keesom, W. H. Physik. Ber., 1923, 4, 613.
- TRC TRC Thermodynamic Tables Non-Hydrocarbons, vol. V; Thermodynamic Research Center, The Texas A&M Univ., System College Station, TX 77843-3111, U.S.A., 1958; p.k-60, k-70, k-80.
- Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M. *butroduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 6th ed.; McGraw-Hill Book Co.: New York, U.S.A., 2001; p.655.
- 47. De Boer, J.; Bird, R. B. Phys. Rev., 1951, 83, 1259.

546