

## 일반화된 van der Waals 유체의 밀도 비이상성

여 상 도 · Pablo G. Debenedetti\*

경북대학교 화학공학과, \*프린스턴대학교 화학공학과  
(1996년 3월 5일 접수, 1996년 7월 4일 채택)

### Density Anomalies of Generalized van der Waals Fluid

Sang-Do Yeo and Pablo G. Debenedetti\*

Dept. of Chem. Eng., Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

\*Dept. of Chem. Eng., Princeton University Princeton, NJ 08544, U.S.A.

(Received March 5, 1996, Accepted July 4, 1996)

**요 약 :** 일반화된 van der Waals류의 3차 상태방정식에 사용되는 인력 및 반발력 상수항을 온도의존 함수로 나타내는 core-softening 이론을 도입하여 van der Waals 유체의 비이상적 열팽창, 즉 밀도 비이상성을 설명하였다. 온도의존 함수로는 온도의 증가에 따라 hard-core의 직경이 줄어드는  $db_c/dT < 0$ 을 만족하는 형태와, 분자간의 반발력이 강해지는  $da_c/dT > 0$ 을 만족하는 식을 사용하였다. 온도에 따른 밀도 최대점은 전자의 경우 전 범위의 압력하에서 나타났으며 후자의 경우 유체에 장력(tension)이 가해질때만 존재하였다.

**Abstract:** Generalized van der Waals equation of state combined with the core-softening theory and temperature dependent repulsive and attractive terms exhibit the anomalous thermal expansion, i.e. density anomaly. Density maxima occur at both positive and negative pressure when the hard-core diameter decreases with increasing temperature,  $db_c/dT < 0$ , and at negative pressure when the repulsive force increases with increasing temperature,  $da_c/dT > 0$ .

#### 1. 서 론

일반적으로 액체상태인 대부분의 유체는 가열과 함께 그 밀도가 감소하지만(positive thermal expansion), 그 반대로 가열로 인하여 밀도가 증가하는(negative thermal expansion) 유체들이 존재하는데 물( $H_2O$ )[1], 중수(重水,  $D_2O$ )[2], silica( $SiO_2$ )[3] 등이 그 부류에 속한다. 이 유체들은 액체상태로 존재할 때 어느 일정 온도범위 내에서 등압냉각시키면 팽창하게 되는 밀도 비이상성(density anomaly)을 가지고 있으며 이러한 경향은 지금까지 소개된 일반적인 3차 상태방정식으로는 설명이 불가능하다. 즉 고전적인 van der Waals류의 인력과 반발력 상수의

물리적 의미를 바탕으로 이러한 비이상적 열팽창을 갖는 유체는 간단한 구형의 대칭적인 분자 모델의 범주에 속하지 않음을 알 수 있다.

밀도 비이상성을 수식화하기 위하여 수십개의 계수를 가진 방정식과 실험치를 접근시키는 방법이 이용되어 왔으나[4, 5], 사용된 계수의 수가 너무 많고 일반성이 부족한 단점이 있다. Chakravarthi 등은 전보[6]에서 core-softening 이론[7], 즉 구형 분자간격이 줄어들수록 반발력이 커지지만 어느 거리의 범위내에서는 구형 분자의 중심부가 연성(軟性)을 갖게됨과 동시에 수축하여, 분자간격이 줄어들수록 그 반발력이 작아진다는 가설에 근거하여 van der Waals 유체의 열팽창과 안정성의 한계를 해석하였

다. 저자들은  $(\partial s/\partial \rho)_T = -\alpha_b/\rho^2 K_T$ 의 열역학 관계식 (여기서  $s$ 는 단위 분자당의 엔트로피,  $\alpha_b$ 는 열팽창계수,  $K_T$ 는 등온압축계수)을 이용하여 등온하에서 밀도에 따른 엔트로피 변화율과 열팽창계수의 부호는 반대임을 보였고, van der Waals 유체가 밀도 비이상성을 가진다면, 즉  $\alpha_b < 0$ 이면, 그 유체는 등온 압축 되었을 때 더욱 무질서해 진다고( $ds > 0$ ) 하였다. 본 연구에서는 유체가 밀도 비이상성을 갖기 위한 조건으로, 온도의존 함수로 표시된 일반화된 van der Waals 상태방정식의 인력 및 반발력 상수항을 도입하여 온도와 압력의 함수로서의 밀도 비이상성의 행태를 조사하였다.

2. 이 론

일반화된 형태의 van der Waals 상태방정식은 다음과 같다.

$$P_r = \frac{C_1 T_r}{(v_r - x b_r)} - \frac{C_2 a_r}{v_r^2} \tag{1}$$

여기서  $C_1 = 8/3$ ,  $C_2 = 3$ ,  $x = 1/3$  그리고  $a_r = a(T_r)/a_c$ ,  $b_r = b(T_r)/b_c$ 이며  $a_c$ ,  $b_c$ 는 임계점에서의 인력 및 반발력 상수이다. Core-softening 현상은 온도의 증가에 따라 분자의 hard-core의 지름이 감소하여 분자상호간의 반발력이 감소한다는 이론으로, 식(1)의 반발력 항,  $b_r$ 을 core-softening 이론에 부합하는 온도의존 함수로 표시하기 위하여 Lennard-Jones potential을 고려하면,

$$\Gamma = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{\gamma} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{\gamma} \right)^6 \right] \tag{2}$$

여기서  $\Gamma$ 는 거리  $\gamma$ 인 두 분자 사이의 위치에너지,  $\sigma$ 는  $\Gamma=0$  일때의  $\gamma$ 값이며  $\epsilon = -\Gamma_{min}$ 이다. 만일 분자간 격이 매우 작다면( $\gamma \ll \sigma$ ) 인력보다 반발력이 우세하여 식(2) 우변의 둘째항을 무시할 수 있게 된다. 두 분자가 최대한 근접했을때의 위치에너지는 분자의 운동에너지와 같게 둘 수 있으므로,  $k$ 가 Boltzmann 상수이고  $\Gamma$ 가  $kT^*$ 에 비례한다고 하면  $a$ 를 상수라 할때 식(2)에 의해 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$T \sim r^{-\alpha} \tag{3}$$

분자간의 반발력을 나타내는 분자의 hard-core 부피 항  $b_r$ 는  $\gamma^3$ 에 비례하므로  $\gamma \sim b_r^{1/3}$  과 같이 되고 식(3)

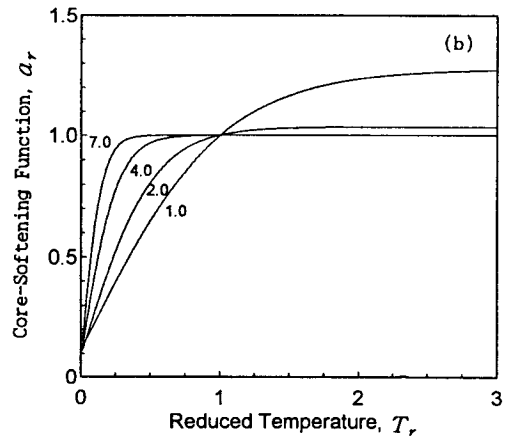
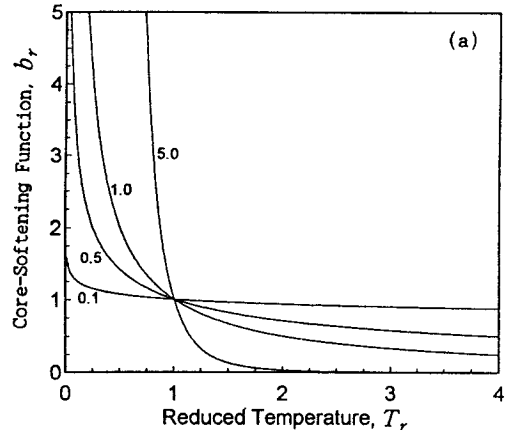


Fig. 1. Behavior of core-softening functions as a function of reduced temperature for different values of core-softening parameters. (a) eq.(4),  $\alpha$  as a parameter. (b) eq.(5),  $\omega=10$ ,  $\xi$  as a parameter.

에 의해  $b_r \sim T^{-3/\alpha}$ 이 성립하게 된다. 그러므로 hard-core 부피항  $b_r$ 과 온도의 관계를 다음과 같이 환산온도를 사용하여 일반적으로 나타낼 수 있다.

$$b_r = \beta T_r^{-\alpha} \tag{4}$$

여기서  $\alpha$ 는 core-softening 계수이며  $\beta$ 는 상수이다. Fig. 1(a)는 식(4)를  $\beta=1$  일 때 온도와  $a_r$ 값에 따라 나타낸 것으로 core-softening의 개념, 즉  $db_r/dT_r < 0$ 을 만족함을 보이고 있다.

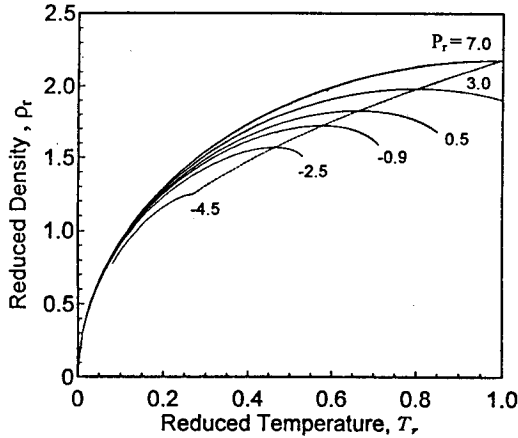


Fig. 2. Density-temperature diagram with pressure as a parameter when attractive term is temperature independent and repulsive term is eq.(4) with  $\alpha=0.5$  (—) : isobars, (---) : density maxima locus.

만일 온도의 증가에 따라 hard-core의 지름이 줄어들지 않고( $db_r/dT_r=0$ ) 분자간의 반발력만 감소한다면, 이는 분자간의 인력이 증가함을 의미한다. 그러므로 인력 상수항  $a_r$ 은  $da_r/dT_r > 0$ 을 만족하게 되며 또한 온도가 극대화됨에 따라 인력은 일정한 값에 수렴하게 된다는 가정하에 그 조건을 만족하는  $a_r$ 을 다음과 같은 형태의 함수로 나타낼 수 있다.

$$a_r = \frac{1 + \omega \tanh(\xi T_r)}{1 + \omega \tanh(\xi)} \quad (5)$$

여기서  $\omega$ 는 상수로서  $T_r$ 이 0에서  $\infty$ 까지 변할때  $a_r$ 의 한계값을 나타내며

$$\frac{a_r(\infty)}{a_r(0)} = 1 + \omega \quad (6)$$

$\xi$ 는 Fig. 1(b)와 같이 온도의 영향에 대한 민감도를 나타내는 상수이다.

### 3. 결과 및 고찰

van der Waals의 인력과 반발력 상수의 온도의존성을 다음의 두 형태로 나누어 고려하였다. 첫째, 인력항은 온도에 무관하고( $a_r=1$ ) 온도에 따라 hard-core이 수축하는( $db_r/dT_r < 0$ ) 경우와 둘째, hard-core 반경은 온도에 무관하고( $b_r=1$ ) 온도에 따라 인

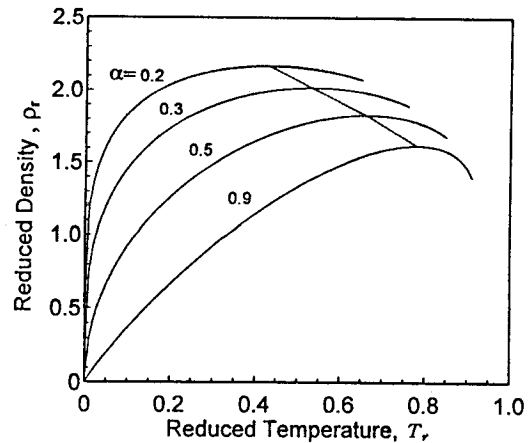


Fig. 3. Effect of core-softening parameter  $\alpha$  in eq. (4) on the isobars of  $P_r=0.5$ . (—) : isobars of  $P_r=0.5$ , (---) : density maxima locus.

력이 증가하는( $da_r/dT_r > 0$ ) 경우로서  $b_r$ 과  $a_r$ 의 함수 형태는 식(4)와 식(5)를 각각 사용하였다. Fig. 2는 첫째 경우의 결과로서 식(4)의  $\beta=1$  일 때 각 등압선은 온도에 따라 밀도 최대점을 보이고 있다. 각 등압선의 밀도 최대점을 잇는 최대밀도궤적(density maxima locus)은  $(\partial P/\partial T)_\rho = \alpha_r/K_T$ 의 관계식에 따라 좌변과  $\alpha_r$ 의 부호는 일치하게 되므로( $K_T > 0$ ) 밀도 최대점을 가지는 조건인  $\alpha_r=0$ 을 만족하는, 즉  $(\partial P/\partial T)_\rho = 0$ 인 선을 나타내고 있다. 최대밀도궤적은 양의 기울기를 가지고 있으며 이는 압력이 증가할수록 비이상성의 영역이 증가함을 의미한다. 유체에 가해지는 압력의 영향은 유체가 압력하에 있을때( $P_r > 0$ )와 장력하에 있을때( $P_r < 0$ )의 모든 경우에 밀도 비이상성을 나타내었다. Fig. 3은 식(4)에서  $\beta=1$  일 때 사용된 core-softening 계수  $\alpha$ 값에 따른 환산압력 0.5 일때의 등압선의 변화를 나타내고 있으며  $\alpha$ 값이 증가할수록 밀도 최대점이 높은 온도로 전이함을 알 수 있다. 이는 Fig. 1(a)에서 보듯이  $\alpha$ 값이 증가함에 따라 core-softening이 온도에 대하여 더욱 민감해지므로 온도에 대한 밀도 비이상성의 영역이 증가함을 의미한다.

Fig. 4는 둘째 경우의 결과로서 첫째 경우와는 달리 최대밀도궤적은 음의 기울기를 보이고 있으며 이는 압력이 감소할수록 밀도 비이상성의 영역이 증가함을 의미한다. 또한 이 경우에는 양의 압력하에서는 어느 온도영역에서도 밀도 비이상성을 보이지 않았으

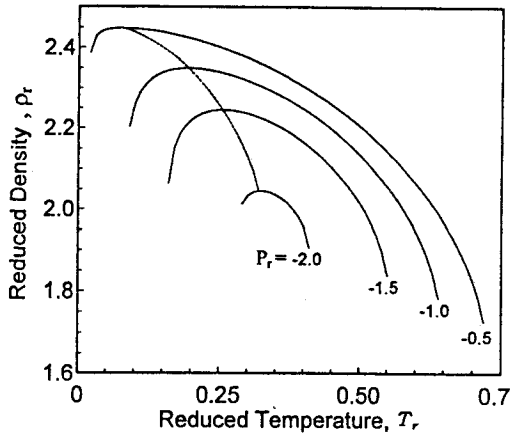


Fig. 4. Density-temperature diagram with pressure as a parameter when repulsive term is temperature independent and attractive term is eq.(5) with  $\omega=40$  and  $\xi=2$ . (—) : isobars, (---) : density maxima locus.

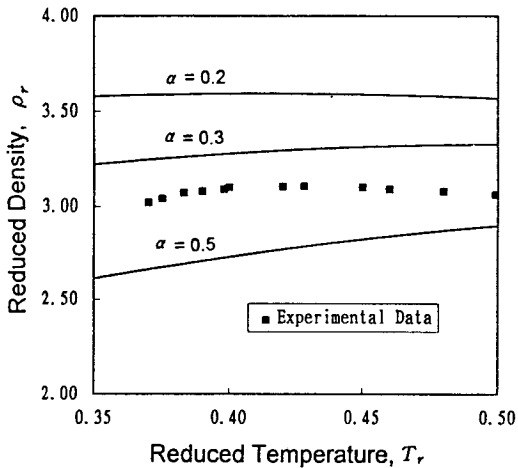


Fig. 5. Comparison of experimental data of water and theoretical values at atmospheric pressure( $P_r=0.0045$ ) when attractive term is temperature independent and repulsive term is eq.(4) with  $\beta=0.6$ .

며 음의 압력하에서만 밀도 비이상성을 보였다. 이는

온도의 증가에 따라 hard-core의 반경은 불변하고 그 사이의 인력만 증가한다면 유체가 장력하에 있을 경우에만 밀도 비이상성을 갖게되고 따라서 그 유체는 준안정(metastable) 상태로 존재함을 의미한다. 유체에 가해지는 장력의 예로는 액체의 공동화(cavitation)현상에 수반되는 장력과 수목내의 수액(樹液)이 이동할 때 장력하에 존재한다는 사실이 보고된바 있다[8]. Fig. 5는 식(4)에 사용된 상수,  $\beta=0.6$  일 때 이론적으로 예측된 밀도와 Angell[9]에 의하여 대기압하에서 측정된 물의 밀도값을 비교한 결과이다.

결론적으로 van der Waals 상수의 온도의존화는 유체의 밀도 비이상성을 설명하였으며 물, 중수, 액체금속 등 실제 유체의 행태를 보다 정확히 예측하기 위해서는 수정된 형태의 core-softening 함수와 다른 형태의 상태방정식의 사용이 필요하다고 사료된다.

#### 참고 문헌

1. R. J. Speedy, *J. Phys. Chem.*, **91**, 3354(1987).
2. H. Kanno and C. A. Angell, *J. Phys. Chem.*, **73**, 1940(1980).
3. C. A. Angell and H. Kanno, *Science*, **193**, 1121 (1976).
4. A. Saul and W. J. Wagner, *Phys. Chem. Ref. Data*, **18**, 1537(1989).
5. P. G. Hill, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **19**, 1233 (1990).
6. A. S. Chakravarthi, P. G. Debenedetti, S. Sastry, and S. Yeo, *J. Phys. Chem.*, **98**, 6876(1994).
7. P. G. Debenedetti, V. S. Raghavan, and S. S. Borick, *J. Phys. Chem.*, **95**, 4540(1991).
8. P. F. Scholander, H. T. Hammel, E. D. Bradstreet, and E. A. Hemmingsen, *Science*, **148**, 339, (1965).
9. C. A. Angell, *Water: A Comprehensive Treatise*, Vol 7, ed. Franks, F., Plenum, New York and London (1982).