

## 임계 축척 이론을 이용한 카타야마 식의 수정

임경희<sup>†</sup>

중앙대학교 공과대학 화학공학과  
(2006년 12월 5일 접수 ; 2006년 9월 4일 채택)

### Katayama Equation Modified on the Basis of Critical-Scaling Theory

Kyung-Hee Lim<sup>†</sup>

*Department of Chemical Engineering, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea  
(Received Jan. 5, 2006 ; Accepted Sept., 4, 2006)*

**Abstract:** It is desirable to have an accurate expression on the temperature dependence of surface(or interfacial) tension  $\sigma$ , because most of the interfacial thermodynamic functions can be derived from it. There have been proposed several equations on the temperature dependence of the surface tension,  $\sigma(T)$ . Among them Eötvös equation and the one modified by Katayama, which is called Katayama equation, for improving accuracies of Eötvös equation close to critical points, have been most well-known.

In this article Katayama equation is interpreted on the basis of the cell model to understand the nature of the equation. The cell model results in an expression very similar to Katayama equation. This implies that, although Eötvös and Katayama equations were obtained on the basis of experimental results, they have a sound theoretical background.

The Katayama equation is also modified with the phase volume replaced with a critical scaling expression. The modified Katayama equation becomes a power-law equation with the exponent slightly different from the value obtained by critical-scaling theory. This implies that Katayama equation can be replaced by a critical-scaling equation which is proven to be accurate.

*Keywords: critical-scaling equation, Katayama equation, surface tension, temperature dependence, cell model.*

### 1. 서론

표면 장력 또는 계면 장력은 넓이 당 계면 에너지이므로 이름이 의미하듯이 계면 현상에서 고찰하는 계의 에너지를 대표한다. 따라서 이의 중요성은 뚜렷하다고 생각된다.

계면 장력은 여러 인자에 의해서 변하지만 대부분의 연구와 공정에서 온도가 주된 변수 중의 하나이므로 계면 장력의 온도 의존성을 고찰할 필요가 있다. 이보다 더욱 중요한 것은 계면 장력을 온도의 함수로 얻음으로써 이 자료로부터 열역학 함수들을 이끌어 낼 수 있다. 계면 장력의 온도에 대한 도함수는

<sup>†</sup>주저자(e-mail: khlim@cau.ac.kr)

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_{P,A} = -s^\sigma \dots\dots\dots (1)$$

이고, 넓이 당 내부 에너지  $u^\sigma$ 는

$$u^\sigma = \sigma - T\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_{P,A} \dots\dots\dots (2)$$

이기 때문이다. 여기에서  $P, A, T$ 는 압력, 계면 넓이, 온도를 말하고  $\sigma$ 와  $s^\sigma$ 는 계면 장력과 넓이 당 계면의 엔트로피를 말한다.  $\sigma = \sigma(T)$ 를 이론적으로 확립하면 식 (1)과 (2)는 계면 열역학 함수들을 구할 수 있음을 보여주므로 계면 현상을 정확히 해석하고 분석할 수 있게 될 것이다.

계면 장력의 온도 함수로는 파라코어(parachor) 등 여러 가지가 있지만 실험에 기초하여 에오토보스(Eötvös)가 제안한 식이 가장 잘 알려져 있다[1]. 그런데 에오토보스 식은 임계점 부근에서 맞지 않으므로 카타야마(Katayama)가 평형상의 부피를 보정하여 수정하였다[2]. 이를 카타야마 식이라고 한다. 카타야마 식은 임계점 부근에서도 잘 맞는 것으로 알려져 있다.

본 논문에서는 카타야마 식의 이론적 배경을 작은 방 모델을 통하여 살펴봄으로써 이의 본질을 이해하고, 임계 축척 이론을 이용하여 카타야마 식을 다시 수정하고자 한다. 그런데 수정 카타야마 식은 임계 축척 이론에 의한 식과 거의 비슷한 것으로 판명되었으므로 임계점 부근에서 카타야마 식을 사용할 필요성이 없어졌다. 잘 확립된 임계 축척 이론으로부터 얻은 식이 매우 정확하기 때문이다. 이것은 이제까지 카타야마 식이 과대평가되었음을 의미할지도 모른다.

임계 축척 이론에 의한 식[3-5]은 임계점 부근에서만 성립하는 약점이 있다[6]. 그런데 보통 연구와 공정은 임계점에서 상당히 멀리 떨어진 곳에서 이루어지므로 이런 조건에서 사용할 수 있는  $\sigma(T)$ 를 얻어야 한다. 임계 축척 이론에 의한 식이 정확한 식이므로 이를 임계점에서 멀리 떨어진 곳에서도 이용할 수 있도록 확장하는 것이 바람직하다고 생각된다.

## 2. 이론

### 2.1. 카타야마 식(Katayama Equation)

표면 장력이 온도에 따라 거의 직선적으로 변하는 사실로부터 표면 장력과 온도에 대한 여러 가지 관계식이 제안되었다. 이 중에서 가장 오래되었으며 잘 알려진 식은 에오토보스가 제안한 식

$$\frac{d(\sigma V^{2/3})}{dT} = k_{ETV} \quad \text{또는}$$

$$\sigma V^{2/3} = k_{ETV}(T_C - T) \dots\dots\dots (1)$$

이다[7]. 여기에서  $\sigma$ 는 표면 장력,  $V$ 는 몰 부피,  $T_C$ 는 임계 온도, 그리고  $k_{ETV}$ 는 상수이며 대부분의 액체에 대해서  $k_{ETV} = 2.1 \text{ erg.K}^{-1}$ 이다[8]. 그러나 물 ( $k_{ETV} = 0.11$ ), 글리세롤 트리스테아레이트 ( $k_{ETV} = 5.7$ )와 같이 평균 값 2.1과는 전연 다른 경우도 있다.

에오토보스 식 (1)은 임계점 부근에서는 성립하지 않는다. 이 사실에 주목하여 카타야마는 1915년에 에오토보스 식에서의 몰 밀도( $1/V$ )를 평형을 이루고 있는 두 상  $\alpha$ 와  $\beta$ 의 몰 밀도의 차이( $\rho_H - \rho_L$ )로 대체하였다. 다시 말하면 그는

$$\frac{1}{V} \rightarrow \frac{1}{V_\alpha} - \frac{1}{V_\beta} \dots\dots\dots (2)$$

를 사용하여 수정한 식

$$\sigma(\rho_H - \rho_L)^{-2/3} = k_{KTY}(T_C - T) \dots\dots\dots (3)$$

를 제안하였다[2]. 여기에서 아래 첨자  $H$ 는 두 평형 상 중에서 무거운(heavy) 상 또는 밀도가 큰 상을 나타내고  $L$ 은 가벼운 상을 나타낸다. 이 식에서 비례 상수  $k_{KTY}$ 는 Table 1에 보인 바와 같이 물질에 따라 크게 변하지 않으며 대체로 평균값  $k_{KTY} = 2.044 \pm 0.107$ 로 대표된다. 이 값은 에오토보스 식에 등장하는 상수  $k_{ETV} = 2.1$ 과 다르지 않음을 알 수 있다. 그러므로 임계점에서 멀리 떨어진 경우에는  $1/V_L$ 이 커서  $\rho_L$ 은 무시할 만큼 작으므로 카타야마 식은 에오토보스 식과 같아진다.

Table 1. Values of  $k_{KTY}$  for Various Substances

$C_6H_6$	2.0359	$(C_2H_5)_2O$	2.0504
$C_6H_5Cl$	2.0193	$CH_3COOC_2H_5$	2.1467
$CCl_4$	2.0435	$HCOOCH_3$	1.9682
average		2.0444	

**2.2. 작은 방 모델(Cell Model)에 의한 카타야마 식의 이론적 배경**

표면 장력  $\sigma$ 는 통계 역학적으로 얻은 분배 함수를 통하여 이론적으로 구할 수 있다. 분배 함수  $Q$ 는 온도  $T$ 와 분자 수  $N$  뿐만 아니라 계에 주어진 기계적 제한 조건(예: 부피  $V$ )에 의해서 결정된다. 두 평형 상(equilibrium phase)이 공존할 때에는 두 상 사이에 존재하는 계면의 넓이  $A$ 도 분배 함수의 결정 요인이 된다.

분배 함수  $Q$ 가 얻어지면 이로부터 헬름홀츠 자유 에너지  $F$ 를

$$F = -kT \ln Q \dots\dots\dots (4)$$

에 의해서 구하고 ( $k$ : 볼츠만 상수), 또  $\sigma$ 는  $F$ 로부터 다음 식에 의하여 얻는다.

$$\sigma = \left( \frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T, V, N} \dots\dots\dots (5)$$

이제 작은 방 모델(cell) 모델[9,10]을 이용하여  $Q$ 를 얻고 위의 두 식을 통하여  $\sigma$ 를 구하여 카타야마 식과 비교하고자 한다.

작은 방 모델은 다음과 같은 실험 관찰에 기초하고 있다. (가) 각 분자는 이웃하는 분자들에 의하여 포텐셜 우물 또는 우리(cage)에 갇혀 있으며, (나) 분자들의 중심은 정규 격자(regular lattice)를 이루고, (다) 중심에서  $r_i$ 만큼 떨어진 분자  $i$ 는 평균 포텐셜 에너지  $w(r_i)$ 를 가진다.  $r_i = 0$ 일 때  $w(0)$ 는 최소이고 또 음수이다 [ $w(0) < 0$ ]. 또한 각 분자는 다른 분자의 영향을 받지 않고 독립적으로 움직인다고 가정하므로, 다시 말하면 분자들의 움직임 사이에는 어떠한 상관관계도 없으므로 이웃 분자들에 의한 평균 포텐셜의 영향 아래에 있는,  $N$  개의 분자로 이루어진 계의 분배 함수를 구할 수 있다.

먼저 각 분자들이 우물 중심에 위치하여 움직이지 않고 있다고 하자. 이 경우에 계의 전체

서로 작용 포텐셜 에너지는  $Nw(0)/2$ 가 된다. 이때 2로 나눈 것은 두 분자 사이의 서로 작용 에너지를 두 번 세지 않기 위함이다. 이제 분자들이 우물 또는 우리 안에서 움직여서 운동 에너지를 가지면 분자  $i$ 의 해밀토니안(Hamiltonian)  $H_i$ 는

$$H_i = \frac{p_i^2}{2m} + [w(r_i) - w(0)] \dots\dots\dots (6)$$

으로 나타낼 수 있다. 여기에서  $m$ 은 분자의 질량,  $p_i$ 는 분자  $i$ 의 운동량이다. 그러므로 계에 대한 해밀토니안  $H$ 는

$$H = \sum_i H_i$$

이고 따라서 이 경우의 분배 함수  $Q$ 는

$$Q = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \dots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-H/kT} dr_1 dp_1 \dots dr_n dp_n = \exp\left[-\frac{Nw(0)}{2kT}\right] \cdot Z^N \dots\dots\dots (7)$$

이 된다. 여기에서  $Z$ 는

$$Z = \frac{1}{h^3} \int dt \int e^{-H/kT} dp dr = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \int_{cage} \exp\left[-\frac{w(r) - w(0)}{kT}\right] dr = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} q(T, v) \dots\dots\dots (8)$$

이고 또한

$$q(T, v) \equiv \int_{cage} \exp\left[-\frac{w(r) - w(0)}{kT}\right] dr_1 dr_2 dr_3 \dots dr_n \dots\dots\dots (9)$$

은 온도와 분자 하나의 부피  $v$ 와 중심에서의 거리  $r$ 에만 의존하는 함수이다. 그러므로 식(4)와 (7)-(9)로부터 계의 헬름홀츠 자유 에너지를 다음과 같이 구할 수 있다.

$$F = N\left[\frac{1}{2} w(0) - kT \ln q - \frac{3}{2} kT \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)\right] \dots\dots\dots (10)$$

이제 각 면마다 격자의 수가  $N_{lp}$ 인 평면 격자가 쌓여서 3차원 격자를 이룬다고 하자. 그리고 제일 위에 있는 격자 면이 기상과 접촉하고 있는 계면이다. 계면의 분자는 기상과 접촉하고 있으므로 이의 서로 작용에너지는  $\tilde{w}(r)$ 로서  $w(r)$ 과는 다르다. 이 경우에는 가장 가까이 이웃하는 분자의 수가 다를 뿐만 아니라 대칭성에도 변화가 생기기 때문이다.

계의 최소 에너지  $E_{\min}$ 은 모든 분자가 포텐셜 우물의 중심에 있을 때이므로

$$E_{\min} = \frac{1}{2} (N - N_{lp}) w(0) + \frac{1}{2} N_{lp} \tilde{w}(0) \quad (11)$$

이다. 이 시점에서

$$\tilde{w}(0) < 0, \quad \tilde{w}(0) - w(0) > 0 \quad (12)$$

임을 주목할 필요가 있다. 첫 번째 부등호는  $w(0) < 0$ 인 사실이 반영된 것이며, 두 번째 부등호는 벌크의 분자보다 계면의 분자가 이웃하는 분자 수가 적다는 사실에서 비롯된다. 계면에 있는 분자들의,  $Z$ 에 대응하는 분배 함수  $Z$ 는

$$Z = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \int_{\text{surface cage}} \exp \left[ - \frac{\tilde{w}(\mathbf{r}) - \tilde{w}(\mathbf{0})}{kT} \right] d\mathbf{r} \\ = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \tilde{q}(T, v) \quad (13)$$

이다. 그러므로  $N - N_{lp}$ 의 벌크 분자들과  $N_{lp}$ 의 계면 분자로 이루어진 계의 분배 함수  $Q$ 를 식 (7), (8), (11)과 (13)으로부터

$$Q = \exp \left[ - \frac{(N - N_{lp}) w(0) - N_{lp} \tilde{w}(0)}{2kT} \right] \\ \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} q^{(N - N_{lp})} \tilde{q}^{N_{lp}} \quad (14)$$

와 같이 얻는다. 그리고 이에 대응하는 헬름홀츠 자유 에너지는 식 (4)를 이용하여

$$F = N \left[ \frac{1}{2} \epsilon(0) - kT \ln q - \frac{3}{2} kT \ln \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right) \right] \\ + N_{lp} \left[ \frac{1}{2} \{ \tilde{w}(0) - w(0) \} - kT \ln \frac{\tilde{q}}{q} \right] \quad (15)$$

와 같이 얻는다. 식 (15)의 첫 번째 항은  $N$ 개의 분자가 모두 벌크 안에 있을 때의 자유 에너지이므로 식 (10)과 같고 두 번째 항은 기상/액상 계면이 존재하여 야기되는 과잉 자유 에너지이다.

그러므로 계면 장력을 식 (5)를 이용하여 구한다. 계면의 넓이  $A$ 는

$$A = N_{lp} a \quad (16)$$

이다. 여기에서  $a$ 는 분자 하나가 차지하는 넓이이며 분자의 부피  $v$ 와

$$a = f_{\text{geo}} v^{2/3} \quad (17)$$

의 관계를 갖는다. 이 때  $f_{\text{geo}}$ 는 격자의 기하학적 모양에 따른 상수이다. 예를 들면 격자면이 (1, 0, 0)인 단순 입방격자(simple cubic lattice)에서는  $f_{\text{geo}} = 1$ 이고 (1, 1, 1)인 면심 입방 격자(face-centered cubic lattice)에서는  $f_{\text{geo}} \approx 1.09$ 이다.  $a$ 는 상수이어서  $\partial F / \partial A = (1/a) \partial F / \partial N_{lp}$ 이므로 식 (15)를  $N_{lp}$ 로 미분하면  $\sigma$ 를 다음과 같이 얻는다.

$$\frac{\partial F}{\partial N_{lp}} = a \frac{\partial F}{\partial A} = \sigma a = \frac{\tilde{w}(0) - w(0)}{2} - kT \ln \frac{\tilde{q}}{q}$$

즉

$$\sigma = \frac{1}{a} \left[ \frac{\tilde{w}(0) - w(0)}{2} - kT \ln \frac{\tilde{q}}{q} \right] \quad (18)$$

이다. 또한 이 식으로부터 계면에서의 넓이 당 엔트로피  $s^\sigma$ 와 내부 에너지  $u^\sigma$ 의 미분량을

$$ds^\sigma = \frac{\partial(F/A)}{\partial T} = k \ln \frac{\tilde{q}}{q} + kT \frac{\partial}{\partial T} \left( \ln \frac{\tilde{q}}{q} \right) \quad (19)$$

$$du^\sigma = \frac{1}{2} [\bar{w}(0) - w(0)] + kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \ln \frac{\bar{q}}{q} \right) \dots\dots\dots (20)$$

와 같이 얻는다. 식 (20)은  $u^\sigma = f^\sigma (\equiv F/A) + Ts^\sigma$  관계식을 이용한 결과이다.

작은 방 모델을 이용하여 얻은 결과들은 식 (18)-(20)으로 대표된다. 그런데 이 모델에서 서로 작용 에너지  $w(r)$  을 구하는 것이 쉽지 않으므로 반정량적인(semiquantitative) 방법으로 이들의 의미를 살펴보고자 한다.

먼저 벌크 분자에 대해서는 이 분자에 가장 가까이 이웃하는  $z$  분자 중에서  $lz$  수의 분자는 같은 평면에 있고  $z l_{nbr}$  수의 분자는 바로 이웃하는 평면에 있다고 가정한다. 여기에서  $l$  은 분율이다. 그러므로 보존의 법칙에 의해서

$$l + 2 l_{nbr} = 1 \dots\dots\dots (21)$$

이다. 반면에 계면에서는 가장 가까이 이웃하는 분자 수  $z^\sigma$  는

$$z^\sigma = (l + l_{nbr})z = (1 - l_{nbr})z \dots\dots\dots (22)$$

이다. 이 식에서  $z^\sigma < z$  임을 알 수 있다.

이 시점에서 가장 중요한 가정을 덧붙인다. 그것은 서로 작용 에너지의 비 [ $w(0)/\bar{w}(0)$ ]가 가장 가까이 이웃하는 분자의 수( $z/z^\sigma$ )와 같다는 것이다. 다시 말하면

$$\frac{w(0)}{w(0)} \simeq l + l_{nbr} = 1 - l_{nbr} \dots\dots\dots (23)$$

로 둔다. 그러면

$$\bar{w}(0) - w(0) \simeq - l_{nbr} w(0) \dots\dots\dots (24)$$

이 되는데, 비록 근사적이지만  $w(0)$ 와  $\bar{w}(0)$  사이의 관계를 제공한다.

이제  $q$ 와  $\bar{q}$  사이에 성립하는 관계식도 얻어야 한다. 프리고지니와 가리키안은  $q$  는  $w(r) - w(0)$ 에 거의 무관함을 보였다. 그리고 그들은  $w(r) - w(0)$ 를 등방성 조화 포텐셜이라고 가정하면 편리하다고 하였다. 다시 말하면

$w(r) - w(0)$  를

$$w(r) - w(0) = \frac{1}{2} m(2\pi\nu)^2(x^2 + y^2 + z^2) \dots\dots\dots (25)$$

로 나타낼 수 있다는 것이다. 여기에서  $m$ 은 분자의 질량이고  $\nu$ 는 이 분자가 우리 안에서 진동하는 진동수이며 계의 밀도에 의존한다. 이 식을 식 (8)에 대입하면  $q$ 를

$$q = \text{tint} \dots \int_{\text{cage}} \exp\left[-\frac{w(r) - w(0)}{kT}\right] dr = \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{3/2} \frac{1}{\nu^3} \dots\dots\dots (26)$$

과 같이 얻는다.

계면 분자와의 서로 작용 에너지  $\bar{q}$ 에 대해서도  $q$ 를 구한 방법을 사용한다. 그런데 이 경우에는 분자의 운동이 등방성이 아니다.  $xy$ -면에서의 운동은 벌크에서와 같은 용수철 상수로 규정될 수 있지만 계면에 수직인 방향으로는 용수철 상수가 작기 때문이다. 계면에 수직인 방향( $z$ 축 방향)으로의 진동수를  $\nu_v$ 라고 하면  $\nu_v < \nu$  이고, 따라서  $\bar{w}(r) - \bar{w}(0)$ 는

$$\bar{w}(r) - \bar{w}(0) = \frac{1}{2} m[(2\pi\nu)^2(x^2 + y^2) + (2\pi\nu_v)^2z^2] \dots\dots\dots (27)$$

이 된다. 그러므로 식 (26)에서 구한  $q$ 와 마찬가지로  $\bar{q}$ 를

$$\bar{q} = \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{3/2} \frac{1}{\nu^2 \nu_v} \dots\dots\dots (28)$$

와 같이 얻는다. 그리고

$$\frac{\bar{q}}{q} = \frac{\nu}{\nu_v} > 1 \dots\dots\dots (29)$$

이 되는데 이 결과는 계면의 분자가 벌크의 분자보다 더 자유롭게 움직인다는 사실을 반영하고 있다. 이제 식 (24)와 (29)를 식 (18)-(20)에 대입하면

$$\sigma = \frac{1}{a} \left[ -\frac{l_{nbr} w(0)}{2} + kT \ln \frac{\nu_v}{\nu} \right] \dots\dots\dots (30)$$

$$s^\sigma = -\frac{k}{a} \ln \frac{\nu_v}{\nu} \dots\dots\dots (31)$$

$$u^\sigma = -\frac{1}{2a} l_{nbr} \epsilon(0) \dots\dots\dots (32)$$

이 얻어진다. 식 (30)-(32)의 결과들은 응집 에너지(cohesive energy)  $w(0)$  와 우물 안에서의 분자의 진동수로 계면에서의 에너지와 엔트로피를 나타낼 수 있음을 보여준다.

식 (30)은 작은 방 모델과 식 (23)으로 나타낸 가정으로부터 구한 계면 장력을 말한다. 이 식을  $T = T_C$ 에서 적용하고 식(30)에서 빼면

$$\sigma = \frac{k}{a} \ln \frac{\nu_v}{\nu} (T - T_C)$$

또는

$$\rho v^{2/3} = k \ln \frac{\nu_v}{\nu} (T - T_C) \dots\dots\dots (33)$$

와 같이 된다. 이 식은 카타야마 식 (3)과 똑같다. 카타야마는 실험에 기초하여 식을 제안하였지만 작은 방 모델은 이론적으로 똑같은 결과를 제공하므로 작은 방 모델이 카타야마 식의 이론적 바탕이 된다.

**2.3. 카타야마 식의 수정**

계면 장력의 온도 의존성을 설명하는 카타야마 식 (3)은 에오토보스 식 (1)을 임계점부근에서도 성립하도록 만든 식이다. 그런데 재규격화 (renormalization) 이론에 의하면 밀도 차  $\rho_H - \rho_L$ 은 물질에 관계없이 온도의 함수로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\rho_H - \rho_L = A_{ren} |T - T_C|^\beta \dots\dots\dots (34)$$

여기에서  $\beta$ 는 만유 상수(universal constant)로서  $\beta \approx 0.312$  이고[11]  $A_{ren}$ 은 물질에 의존하는 진폭이다. 그러므로 식 (34)를 식 (3)에 대입한 후 정리하면

$$\begin{aligned} \sigma &= k_{KTY} A_{ren} (T_C - T)^{1+(2\beta/3)} \\ &= k_{MOD} (T_C - T)^{1.208} \dots\dots\dots (35) \end{aligned}$$

를 얻는다. 여기에서  $k_{MOD}$ 는 새로운 상수로서  $k_{MOD} = k_{KTY} \cdot A_{ren}$ 이다. 식 (35)는 카타야마 식이 임계점 부근에서 계면 장력  $\sigma$ 가 온도의 지수 함수로 변하고 이 때 지수는

$n_{KTY} = 1.208$  임을 말해준다. 그런데 재규격화 이론에 의하면  $\sigma$ 는

$$\sigma \sim (T_C - T)^{n_{cs}} \dots\dots\dots (36)$$

에 따라 변하고 지수  $n_{cs}$ 도 물질에는 관계없는 만유 상수로서  $n_{cs} = 1.256$  이다[12]. 식 (36)은 임계점 부근에서 성립하는 정확한 식이다. 그러므로 카타야마 식은 임계 축척 식과 거의 같지만 지수는 전자의  $n_{KTY} = 1.208$  와 후자의  $n_{cs} = 1.256$  가 잘 비교된다.

**3. 결과 및 고찰**

카타야마 식을 지수 함수로 표현한 식 (35)와 임계 축척 이론에  $\tilde{\sigma} (= |\sigma - \sigma_C| / \sigma_C)$  의한 식과 비교하면 지수가 1.208과 1.256으로 3.8 % 차이가 나지만, Fig. 1에서 보인 바와 같이 무차원으로 만든 계면 장력은 이보다 훨씬 차이가 작다. 그것은  $(T_C - T) / T_C \ll 1$  이기 때문이다.

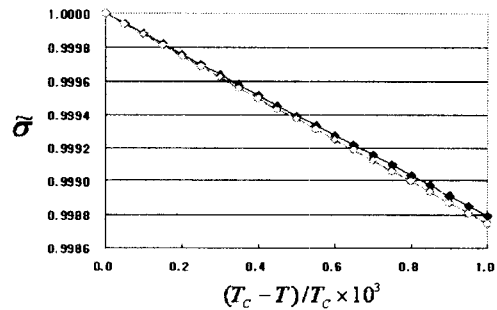


Fig. 1. Comparison of non-dimensional interfacial tensions  $\tilde{\sigma}$ 's calculated by Eq. (35) and Eq. (36).

이 결과는 실험적으로 발견된 카타야마 식이 임계점 부근에서도 계면 장력의 정확한 값을 제공하는 이유를 알게 해준다.

재규격화 이론에 의한 식은 일반적으로 임계점 부근에서만 성립하는 식이다. 그러므로 엄밀한 의미에서 카타야마 식 (35)와 임계 축척 이론 식 (36)은 임계점에 가까운 영역에서만 유효하다. 임계점에서 얼마나 멀리까지 이 식들이 성립하는지는 뚜렷하지 않으나 무차원 온도 변

수  $(T_c - T)/T_c = 1 - T_r$ 가 대략  $O(10^{-3})$  까지 유효하다고 믿고 있다[6]. 이 값은 실제 온도로는 임계점과 10°C 미만의 온도차를 의미하므로 실제적이지 못한 경우가 많다. 그러므로 식 (35) 또는 (36)이 수 십도의 온도 범위에서 성립하도록 수정하는 것이 바람직하다.

이를 위해서는 질서 변수(order parameter)  $\rho$ 를 새로운 질서 변수로 대체할 필요가 있다. 예를 들면 새로운 질서 변수  $OP$ 를 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$OP \equiv \frac{f_{OP}\rho}{1 + (f_{OP} - 1)\rho} \dots\dots\dots (37)$$

여기에서  $f_{op}$ 는 계의 특성을 나타내는 보조 변수이다.  $OP$ 를 사용하여 임계점에서 상당히 멀리 떨어진 영역에서도 에멀전 변환을 성공적으로 설명할 수 있었으므로[13], 계면 장력에 대해서도 비슷한 결과가 얻어질 것으로 기대된다. 이에 대해서는 다음 기회에 다른 논문으로 보고할 예정이다.

#### 4. 결론

계면 장력의 온도 의존성을 에노트보스 식이 잘 설명하였으나 임계점 부근에서는 그리 정확하지 않았으므로 카타야마가 에노트보스 식을 수정하여 다른 식을 제안하였다.

카타야마 식은 본질적으로 임계 축척 이론에 의한 식과 마찬가지로이다. 이런 이유로 카타야마 식 (35)가 임계점 부근에서도 비교적 정확한 계면 장력 값을 예측할 수 있다. 그러나 임계 축척 이론에 의한 식 (36)과 마찬가지로 이 식이 임계점에서 상당히 떨어진 곳에서는 부정확한 값을 제공할 수밖에 없으므로, 실제적으로 이용하기 위해서는 새로운 질서 변수를 이용한 다른 모델이 제안되어야 한다.

#### 참고문헌

1. R. V. Eötvös, *Wied. Ann.*, **27**, 456 (1886).
2. M. Katayama, *Sci. Rep. Tohoku Univ. Ser. 1*, **4**, 373 (1916).
3. B. Widom, Equation of State in the Neighborhood of the Critical Point, *J. Chem. Phys.*, **43**, 3898 (1965).
4. L. P. Kadanoff, Scaling Laws for Ising Models near  $T_c$ , *Physics*, **2**, 263 (1966).
5. R. B. Griffiths and J. C. Wheeler, Critical Points in Multicomponent Systems, *Phys. Rev. A*, **2**, 1047 (1970).
6. K.-H. Lim, M. Ferer, and D. H. Smith, Critical-Scaling Equations of Excess Enthalpies of Binary Liquid-Liquid Mixtures, *J. Chem. Phys.*, **100**, 8284 (1994).
7. R. Eötvös, Über den Zusammenhang der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten mit ihrem Molekularvolumen, *Ann. Phys. Chem. Neue Folge*, **27**, 448 (1886).
8. S. Sugden, "The Parachor and Valency", London, 1930.
9. R. Defay, I. Prigogine, A. Bellmans, and D. H. Everett, "Surface Tension and Adsorption", John Wiley, New York, 1966.
10. T. L. Hill, "An Introduction to Statistical Thermodynamics", Dover, New York, 1986.
11. I. Prigogine and G. Garikian, *J. Chim. Phys.*, **45**, 273 (1948).
12. J. Kestin, J. V. Sengers, B. Kamgar-Parsi, and J. M. H. Levelt Sengers, Thermophysical Properties of Fluid  $H_2O$ , *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **13**, 175 (1984).
13. K.-H. Lim and D. H. Smith, Experimental Test of Catastrophe Theory in Polar Coordinates: Emulsion Inversion for the Ethanol/Benzene/Water System, *J. Colloid Interface Sci.*, **142**, 278 (1991).