

일반화된 반데르발스 상태방정식을 이용한 비이상적 입자 상호작용을 갖는 알칸(선형성) 및 알킬 아민류(쌍극자성)에 대한 임계 영역 특성분석

김지범* · 이석배** · 전준현*,†

*동국대학교 - 서울 IT학부 정보통신공학과

100-715 서울특별시 중구 필동 3가 26

**퀀텀에너지연구소

100-272 서울특별시 중구 필동 2가 82-1 충무로관 306호

(2009년 11월 7일 접수, 2010년 1월 26일 채택)

The Description of Near-Critical Region for the Non-Ideal Inter-Particle Interacting Molecules such as *n*-Alkane(linear) and Alkyl-Amine(dipolar) by using Generalized van der Waals Equation of States

Jibeom Kim*, Sukbae Lee** and Joonhyeon Jeon*,†

*Department of Information & Communications Engineering, Dongguk Univ-Seoul, 26, Pil-dong 3-ga, Jung-gu, Seoul 100-715, Korea

**Quantum Energy Research Centre, 306 Chungmuro-gwan, 82-1, Pil-dong 2-ga, Jung-gu, Seoul 100-272, Korea

(Received 7 November 2009; accepted 26 January 2010)

요 약

최근 발표된 GvdW(Generalized van der Waals) EOS에서는 상호작용이 vdWf(van der Waals force)뿐이라고 여겨지는 구체특성의 비선형적 입자에 대해 임계영역에서의 상태 특성이 잘 기술될 수 있음을 보였다. 그러나 기존의 논문에서는 선형성을 갖는 입자의 형태나 정전기적 인력 등 추가적인 상호작용이 존재하는 입자에 대해서도 GvdW가 정확성을 나타내는지에 대한 분석이 이루어지지 않아, GvdW의 범용성에 대한 논란의 여지가 남아있다. 따라서 본 논문에서는 선형성을 갖는 입자인 포화 알칸 유도체 류(R=methane, ethane, propane, butane)와 정전기적 인력이 극단적으로 나타나는 포화 아민 유도체 류(RNH₂, R=methyl-, ethyl-, propyl-amine)에 대한 임계영역 시뮬레이션을 위하여 이들 입자들에 대한 GvdW의 파라미터 값을 정의하였으며, 이를 바탕으로 최근에 발표된 기존의 상태방정식들과 비교 분석하였다. 시뮬레이션 결과 포화 알칸 유도체 류와 포화 아민 유도체 류 입자에 대하여 GvdW는 기존의 방정식들보다 측정값에 더 가까운 정확한 임계영역 특성이 나타남을 확인할 수 있었다. 특히 분자량이 큰 부탄에 있어서는 GvdW EOS만이 임계점에 정확하게 근접함을 알 수 있었다.

Abstract – In GvdW EOS, a recently presented paper, shows that the characteristic status for spherical non-linear particle, of which the mutual behavior is known to be vdWf(van der Waals force) only, could be described well enough in the critical region. However, in current papers, analysis has not been done on GvdW about whether it is accurate or not, even for the particles in the linear form or those with the additional mutual behavior such as static-electricity, so there's some argument about the wide use of that. Therefore, in this paper, for the simulation in the critical region of Normal-alkane group(R=methane, ethane, propane, butane) which are the particles that has a linear characteristic and Normal-amine group(RNH₂, R=methyl-, ethyl-, propyl-amine) where static-electricity is extremely shown, GvdW parameter values about these particles are defined, and based on this simulation, we compared results to the current EOS presented recently, and analyzed them. Through the simulation, it was shown that in case of Normal-alkane group and Normal-amine group molecules, GvdW presents an accurate critical region characteristic which is far more close to the measurement compared to current EOSs. Especially for butane with big amount in molecules, we found out that only GvdW EOS can reach close enough to the critical point.

Key words: GvdW, Equation of State, Critical Region, Amine, Alkane, Compressibility Factor, 3-Parameter System

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: memory@dongguk.edu

1. 서 론

GvdW EOS[1] 발표 이전에도 유체의 넓은 영역, 즉 넓은 압력, 온도, 부피 영역에 대해 열역학적 상태를 정확히 표현하기 위한 많은 연구가 있었다. 그 중 형태상으로 진보된 모습을 보이는 첫 이론으로는 반데르발스(vdW) 상태방정식[2]을 기반으로 한 “수정된 3차 상태 방정식(Modified Cubic Equation of States; MC EOS)”이 있으며 그 외에도 오랜 동안 각 상태방정식에 대한 다양한 이론적, 실험적 해석이 계속 되어 왔다. 그러나 이러한 접근들이 갖는 한계로, 입자(분자)간의 상호작용이 매우 심하게 일어나는 임계 영역에서는 유체 특성의 정확한 표현이 어렵다는 점이 있었다. 이것은 임계점 부근에서 나타나는 밀도의 유동(혹은 섭동, fluctuation)에 따라 각 상태 방정식의 파라미터가 변동되는 특성에 의해 정확한 기술에 어려움이 있었다고 볼 수 있다. 따라서 이러한 접근들로는 항상 임계영역에서 정확한 상태 방정식을 표현하는데 어려움을 겪어 왔으며 산업으로의 적용 또한 난제로 남아있다.

최근에 임계영역에서 정확한 상태 방정식을 표현하고자 많은 논문[3-7]이 발표되었다. 이러한 대부분의 상태방정식들은 임계영역 이외의 제한적인 영역에서는 입자의 형태가 구체(spherical shape)에 가깝고 입자의 상호작용이 일반적인 반데르발스 힘(van der Waals force; vdW)뿐이라 여겨지는 일반 유체(normal - fluid)들의 특성을 비교적 정확하게 기술하고 있으며, 특히 Chao[8]와 Redlich Kwong [9]은 분자의 형태나 각 입자간의 상호 작용의 형태에 따라 각 물질들의 열역학적 특성을 나타내는 상태방정식을 제안하여 임계영역에서도 물질 특성을 분석하였다. 그러나 위 방식들에서는 임계영역에서 물질과의 연관성이 떨어지는 파라미터들을 사용하기 때문에 물질 특성에 대한 부정확성을 나타내는 커다란 문제점을 갖고 있다. 이러한 임계영역에서의 문제점을 해결하고자 발표된 GvdW EOS는 각 입자들의 상호 작용에 따라 변동하는 포텐셜(potential)을 설정하여 통계 열역학적 이론 계산을 토대로 물리적으로 명확한 단위를 갖는 3개의 파라미터를 사용하였다. 그 결과 일반 유체(normal - fluid)에 적용하였을 때 임계영역을 기존의 다른 방정식에 비해 정확하게 나타내었다. 그럼에도 불구하고 GvdW EOS가 일반 유체를 벗어나는 물질들에 대해서도 임계영역에서 정확하게 물질특성을 나타낼 수 있는지에 대해서는 아직 분석이 이루어지지 않았다. 만일 일반 유체 형태가 아닌 물질들에 대해서도 GvdW EOS가 정의한 3개 파라미터인 a , b , c 가 식의 보정 없이 임계영역에서 정확하게 물질특성을 나타낼 수 있다면, GvdW EOS의 범용성을 뒷받침하는 기초가 될 수 있을 것이다.

GvdW EOS의 범용성을 분석하기 위하여 본 논문에서는 구형이 아닌 선형(linear shape)을 보이는 포화 알칸 유도체 류(C_nH_{2n+2} , methane, ethane, propane, butane)에 대해 새로운 a , b , c 파라미터를 구하여, 각 값의 물리적 의미로부터 물질의 선형적 변화와 어떠한 연관 관계가 있는지를 고찰함과 더불어 임계영역 근처를 잘 기술할 수 있는지 확인하여 보고, 이를 바탕으로 쌍극자 모멘트에 의한 정전기적 상호작용 및 수소결합 등에 의해 복잡한 형태의 입자간 상호작용을 갖고 있는 포화 아민 유도체 류(RNH_2 , R =methyl-, ethyl-, propyl-amine)에 대한 적용을 통해 복잡한 형태의 입자간 상호작용의 특성이 비이상성을 나타내는 c 값에 어떠한 형태로 반영되는지를 확인하였다. 또한 기존의 상태 방정식인 Chao[8], RK[9], PR[10]의 EOS 및 MRK(Modified-RK)[11], MPR(Modified-PR)[10] EOS들의 임계

영역의 데이터와의 비교를 통해 GvdW EOS의 부피변화에 따른 특성을 보이고, 선형과 극성을 갖는 다양한 형태의 분자들에 대해 임계영역에서의 표현이 가능한가를 확인해 보았다.

본 논문에서는 먼저 GvdW EOS에 대한 이론적 배경에 대해서 서술했으며, 이를 바탕으로 알칸(alkane)과 아민(amine) 류에 대한 분석을 위해 각 물질에 대한 대표 데이터를 바탕으로 본 논문의 목적으로 계산된 결과 값을 기존의 EOS들과 비교 분석하였으며, 마지막으로 결론을 맺었다.

2. 이론적 배경

2-1. GvdW EOS[1]

GvdW EOS[1]는 식 (1)과 같이 물질의 압력(P)을 구하기 위해 기체상수(R)와 물질의 온도 값(T), 부피(V) 그리고 3개의 파라미터(a , b , c)를 사용하여 일반화된다.

$$P = \frac{RT}{V-b} - a\left(\frac{b}{V}\right)^c \quad (1)$$

여기서 a 는 압력의 단위로 보정압의 특성을 가지고, b 는 부피의 단위를 가지는 배체부피(void volume)의 의미를 갖고 있으며, c 는 입자 사이에서의 상호작용의 비이상성(inharmonicity)을 나타내는 값이다. 단위가 없는 c 값은, 응집상태의 입자 간 상호작용이 조화 진동자(harmonic oscillator, $c=2$)를 따른다는 전제를 일반화한 것이라 할 수 있는데, c 의 값이 2인 경우 이상적 상호작용이 있는 경우이고 그로부터 벗어나는 정도에 따라 비이상성이 나타나는 것으로 해석된다. 따라서 식 (1)은 앞에서 언급된 바와 같이 Dieterici가 1899년에 제안한 3개 파라미터를 사용한 상태방정식과 유사한 형태가 됨을 알 수 있다[14].

여기서 임계점($T=T_c$)에서의 변수들을 P_c , V_c , a_c , b_c , c_c 라고 정의하였을 때, a_c 와 b_c 는 식 (1)을 이용한 식 (2), (3)의 미분 방정식을 사용하여

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_c} = 0 \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = 0 \quad (3)$$

식 (4), (5)와 같은 c_c 로 표현된 값으로 얻어진다[1].

$$a_c = \left(\frac{c_c+1}{c_c-1}\right)^{c_c+1} \times P \quad (4)$$

$$b_c = \left(\frac{c_c-1}{c_c+1}\right) \times V \quad (5)$$

따라서 임계점에서의 GvdW EOS는 c_c 에 의해 상태방정식의 정확성이 결정됨을 알 수 있다. 임계점에서의 식 (1)의 GvdW EOS가 기존 방정식들과 차별화되는 점은 c_c 를 구하기 위하여 식 (6)에서 정의된, 각 물질의 임계점에서의 압축인자(Compressibility factor at critical point: Z_{cc})를 데이터로 사용한다는 점이다.

$$Z_{cc} = PV/RT_c \quad (6)$$

이 때, Z_{cc} 를 사용하여 GvdW EOS에서 정의된 c_c 는 식 (7)과 같다.

$$c_c = 2Z_{cc} + \sqrt{4Z_{cc}^2 + 1} \quad (7)$$

결론적으로 a_c , b_c 는 c_c 를 기반으로 네 가지 열역학적 변수(P_c , V_c , T_c and Z_{cc})들로 표현됨을 알 수 있으며, 이에 따라 본 논문에서 사용한 임계영역에서의 GvdW EOS는 식 (8)과 같이 완성된 표현이 가능하다.

$$P_c = \frac{RT_c}{V_c - b_c} - a_c \left(\frac{b_c}{V_c} \right)^{c_c} \quad (8)$$

이것은 각 입자들이 열역학적 상태를 바꿈에도 불구하고 모두 같은 형태의 평균적 상호작용의 특성을 갖게 될 것이라는 개념으로부터 c_c 값을 설정함으로써 그 물질이 처한 상태에 따라 평균적으로 상호작용의 형태가 변화될 것이라는 점을 이용한 것이다. 이것은 임계점이 액체와 기체간의 구분이 존재하지 않는, 다시 말해서 액체의 상호 작용과 기체의 상호 작용이 일치한다는 개념 하에 이 점에서의 압축 인자(Z_{cc})로부터 c_c 값을 계산한 것이다. 여기서 c_c 는 임계점에서 실제 물질의 입자 상호작용에 의한 비이상성으로 정의되어 항상 양수이어야 하며, 임계점에서의 정확한 상태 규명을 위해 매우 중요한 파라미터가 된다.

본 논문에서는 선형(linear shape)을 갖고 있는 포화 알칸 유도체 류(C_nH_{2n+2} , methane, ethane, propane, butane)와 쌍극자 모멘트를 갖고 있는 포화 아민 유도체 류(RNH_2 , R=methyl-, ethyl-, propyl-amine)에 대해 c_c 를 구하고 이를 적용함으로써, GvdW가 임계영역에서 물질들을 정확하게 표현하는지에 대한 분석을 하였다. 계산을 위하여 우선 각 물질의 실험적 부피, 압력, 온도 값을 통해 Z_{cc} 를 구하고 이 값을 가지고 c_c 값을 계산하여 이로부터 a_c , b_c 를 구하고, 그 결과 값들을 식 (1)에 넣어 GvdW EOS의 정확도를 확인하였다. 여기서 세 값을 임계점에서 계산한 이유는 임계점이 기체 상태와 액체 상태의 연속성을 나타내는 유일한 점이며, 이 점에서 압력의 부피에 대한 1차 미분 및 2차 미분의 관계식이 물리적 의미에 의해 0이 되므로 이 영역에서 특성 값을 유일하게 구할 수 있기 때문이다.

임계점에서의 GvdW EOS의 정확도 분석은 이어지는 내용에서 포화 알칸 유도체 류와 포화 아민 유도체 류 물질들에 대하여 이루어졌으며, 이 때 앞서 설명한 식들을 이용하여 얻은 a_c , b_c , c_c 들을 적용하였다.

2-2. GvdW EOS에서의 c_c 파라미터

포화 가스나 액체 상태의 물질은 인접 입자들의 강한 상호작용 및 무질서한 운동을 가진다. 그러나 이러한 현상을 해석하기 위해 인접 입자들의 상태를 표현함에 있어서 삼중점에서 고체/액체/기체가 같은 에너지 상태에 존재하면서도 각각 다른 특성을 가진다고 생각해 GvdW EOS는 이를 바탕으로 c_c 를 정의하고 기체와 액체의 연속성을 포텐셜에 대한 표현을 통해 이루어 냄으로써 임계영역 근처의 유체에 대한 정확한 표현을 이끌어 낼 수 있다. 이러한 계산 방법을 통하여 본 논문에서는 입자간의 상호작용 예측이 어려운 선형적인 형태의 알칸들에 대해 고찰하고, 이를 바탕으로 쌍극자 모멘트에 의한 정전기적 인력과 수소 결합 등 상호작용이 매우 복잡적이면서도 강한 형태로 극단적 복잡성을 나타내는 알킬 아민류에 적용하여 그 특성이 c_c 에 어떤 영향을 주는지를 분석하였다. 특히 아민 류 물질의 분자 조성의 특징으로, 구형(globe)의 일반 유체와는 달리 선형(linear) 구조를 갖는 것을 고려할 때 먼저 계산된 알칸들의 c_c 의 변화에 대응하여 각 상호작용의 정도에 따른 c_c 의 변화량이 물리적으로 해석될 수 있을 것이다.

Table 1. Compared EOSs and parameters

- Equation of State which proposed by Chao[8] and needed Coefficients			
$P[\text{bar}] = \rho RT + RTB\rho^2$ $\text{where, } B = A_b + C_b e^{(D_b/T)}$			
Compound	A_b [cm^3/mol]	C_b [cm^3/mol]	D_b [K]
Methanamine	15.50	-30.28	822
Ethanamine	23.50	-46.74	852
1-Propanamine	29.45	-47.51	928
2-Propanamine	28.50	-44.43	881
- Equation of State which proposed by Redlich Kwong[9]			
$P[\text{bar}] = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{\sqrt{T}V_m(V - b)}$ $\text{where, } a = \frac{0.42748R^2T_c^{2.5}}{P_c}, b = \frac{0.08662RT_c}{P_c}$			
- Equation of State which proposed by Peng Robinson[10]			
$P[\text{bar}] = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + b) + b(V - b)}$ $\text{where, } a = \frac{0.457535R^2T_c^2}{P_c}, b = \frac{0.077796RT_c}{P_c}$			
- MRK(Modified Redlich Kwong)[11] Equation of State			
$P[\text{bar}] = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + b)}$ $\text{where, } a = \frac{0.42748023354R^2T_c^2}{P_c}, b = \frac{0.086640349965RT_c}{P_c}$			
- MPR(Modified Peng Robinson)[10] Equation of State			
$P[\text{bar}] = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2 + 2bV - b^2}$ $\text{where, } a = \frac{0.457235528921R^2T_c^2}{P_c}, b = \frac{0.0777960739039RT_c}{P_c}$			

본 논문에서는 GvdW EOS가 임계영역에서의 물질 종류에 따른 상태를 정확히 표현함을 보이기 위해 GvdW EOS뿐만 아니라 Table 1에 나타난 기존의 방식들 Chao EOS[8], RK EOS[9], PR EOS[10], MRK[11] and MPR[10] EOS에 대해서도 비교 분석하였다.

3. 시뮬레이션 결과 및 분석

3-1. 최적 파라미터 추출

이어지는 내용에서는 각 물질의 임계점에서 계산된 c_c 를 바탕으로 한 GvdW EOS가 임계영역에서의 물질 종류에 따른 상태를 정확히 표현함을 보이기 위해 기존에 발표된 상태방정식으로 Table 1에 정리되어 있는 Chao EOS, RK EOS와 PR 및 MRK, MPR EOS 결과 값들과 비교 분석하였다. 아래의 Table 2와 3은 앞서 설명된 이론에 의거하여 구한 GvdW EOS의 알칸 계열 및 아민 계열에 대한 a_c , b_c , c_c 결과 값을 나타낸다.

3-2. 선형성을 갖는 알칸들의 특성

Fig. 1, 2는 Table 2의 결과를 이용하여 알칸 류에 대한 GvdW EOS와 기존 EOS들과의 비교를 나타낸 것이다. 여기서 물질군은 선형성으로부터 큰 변화를 나타내지 않는, 주사슬 길이가 탄소 개수 4를 넘지 않는 범위까지 계산하였다.

Table 2. Parameters for some n-alkane molecules at critical point

molecule	formula	Z_{cc}	c_c	a_c [bar]	b_c [cm ³]
methane	CH ₄	0.288518	1.73158	1682.73338	26.59479
ethane	C ₂ H ₆	0.284221	1.71871	1816.82544	39.09854
propane	C ₃ H ₈	0.280378	1.70725	1608.76790	53.00614
butane	C ₄ H ₁₀	0.273781	1.68766	1480.93877	65.21824

Table 3. Parameters for some alkyl-amine molecules at critical point

molecule	formula	Z_{cc}	c_c	a_c [bar]	b_c [cm ³]
methylamine	CH ₅ N	0.321210	1.83099	2396.05081	45.20425
ethylamine	C ₂ H ₇ N	0.269882	1.67614	2233.39532	45.98312
<i>n</i> -propylamine	C ₃ H ₉ N	0.298392	1.76132	1663.62181	71.68452
<i>iso</i> -propylamine	C ₃ H ₉ N	0.255690	1.63455	1930.84009	53.22938
butylamine	C ₄ H ₁₁ N	0.289982	1.73597	1452.94334	83.38954

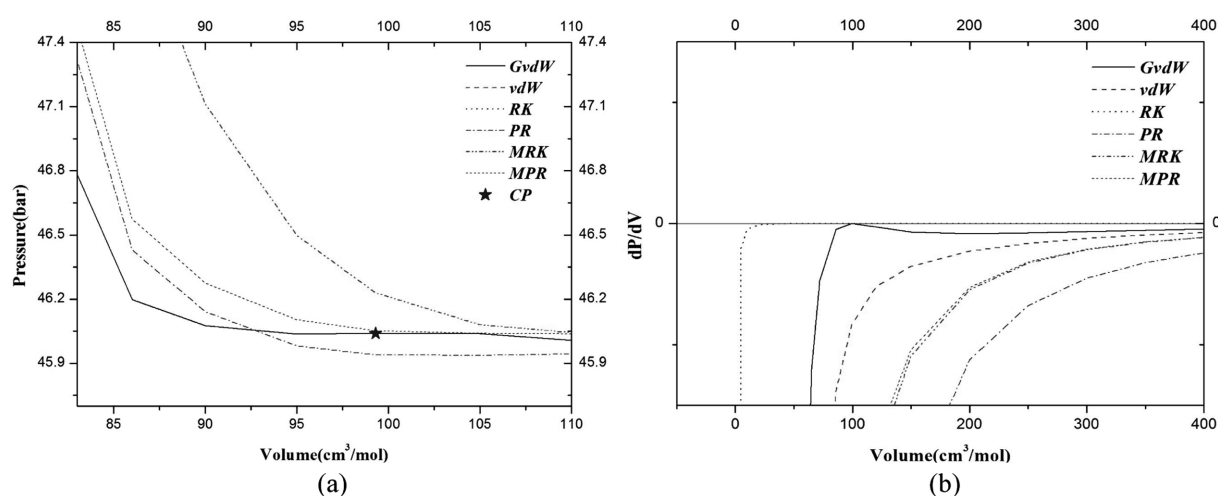


Fig. 1. Graphs for characteristic state of methane compared with GvdW, vdW, RK, PR, MRK and MPR at near critical point. (a)P-V graph; (b)(dP/dV)-V graph.

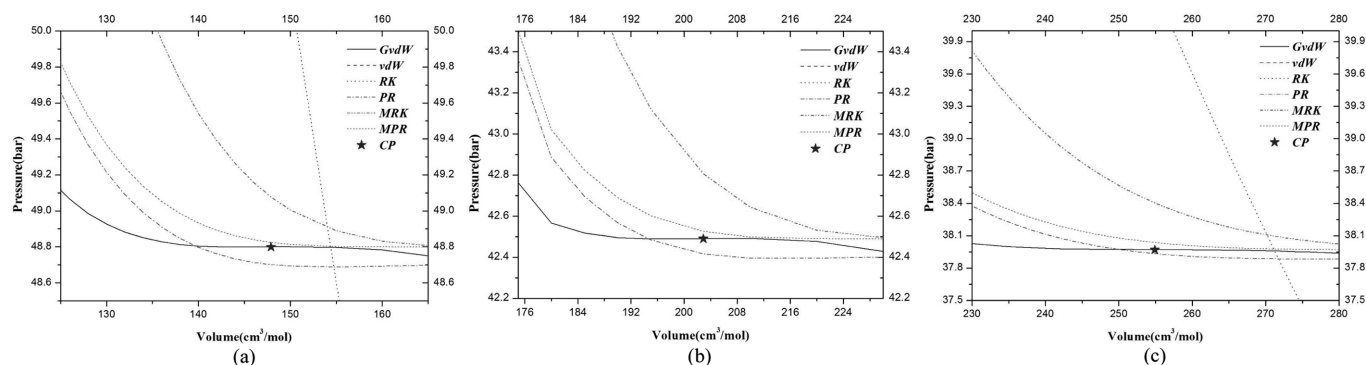


Fig. 2. Graphs for characteristic state of some n-alkane compared with GvdW, vdW, RK, PR, MRK and MPR at near critical point. (a)ethane; (b)propane; (c)butane.

선형성을 갖는 각 물질의 특성을 확인하기 전에 기준이 되는 메탄의 특성을 확인하여 그것을 기준으로 삼을 수 있다. 메탄(methane)에 대한 특성 곡선을 Fig. 1에 표현하였으며, 부피에 대한 일차 미분을 통해 다른 EOS들에 비해 임계점을 정확히 기술함을 알 수 있다. 그 외 에탄(ethane), 프로판(propane), 부탄(butane)의 특성 자료가 Fig. 2에 나와 있으며, 각 물질의 다른 EOS들과의 비교 또한 함께 볼 수 있다. 이를 통해 다른 방정식과는 달리 GvdW EOS는 탄소 길이가 짧을 때를 비롯하여 탄소 길이가 길어졌을 경우에도 잘

맞는 형태의 상태특성을 보임을 확인할 수 있다.

그래프를 통해 주목해야 하는 사실은 본 논문에서 사용한 GvdW EOS가 이러한 임계영역 근처의 값을 엄밀히 기술하는 것이 가능하다는 것과 특히 분자길이가 긴 물질에서도 잘 맞는 특성을 보이며 각 물질마다 새로이 계산된 파라미터 값들이 각 물질의 선형성의 정도에 따라 어떻게 변화되는가이다. 이러한 자료는 Table 2, 3에 나타나 있는 것과 같이 선형성이 증가할수록 Z_{cc} 값이 감소하고 이에 따라 c_c 파라미터 값이 감소하며 동시에 배제부피(void-volume)

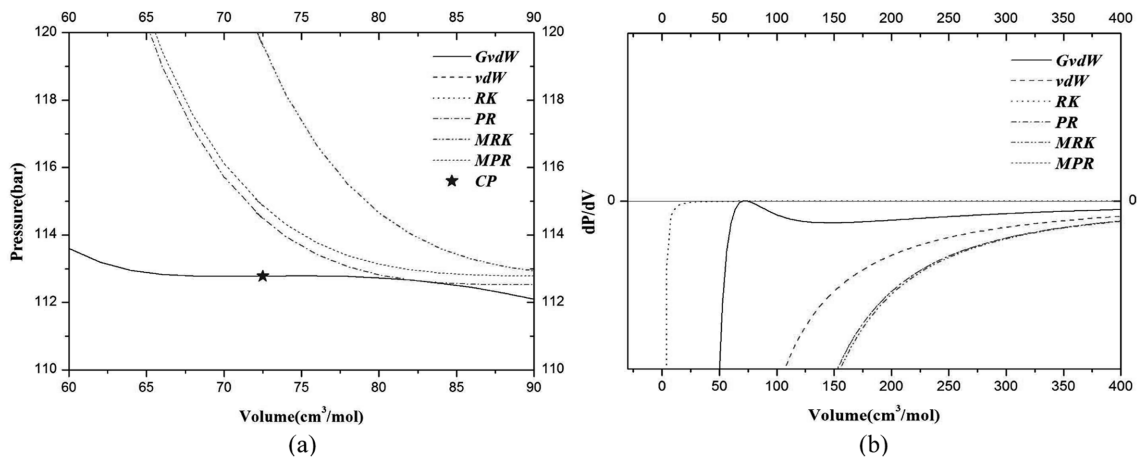


Fig. 3. Graphs for characteristic state of ammonia(NH_3) compared with GvdW, vdW, RK, PR, MRK and MPR at near critical point. (a)P-V graph; (b)(dP/dV)-V graph.

로 이론적으로 설정한 b_c 값이 탄소의 개수 하나가 증가함에 따라 12~13 cm^3 씩 선형적으로 증가하는 일관성을 볼 수 있다.

이것은 선형성이 증가함에 따라 부피가 증가한다는 이론적 설명에 부합하는 것이며, 입자간 상호작용의 비 이상성을 나타내는 c_c 파라미터 또한 탄소 수의 증가에 따라 이상성($c_c=2$)으로부터 멀어지는 형태의 상호작용을 한다는 해석을 가능케 한다. 이러한 형태의 간단한 비교를 할 수 있다는 것이 새로이 제안된 GvdW EOS의 장점이라 할 수 있는데, 이러한 특성은 이후의 쌍극자 모멘트를 갖는 알킬 아민 류의 해석에도 사용되어진다.

3-3. 복잡한 상호작용을 갖는 알킬 아민들의 특성

같은 방법으로 Fig. 3에는 GvdW EOS의 정확성을 보장하기 위해서 알킬 류의 기본이 되는 암모니아(NH_3)에 대해 실험한 결과로서 GvdW와 고전적 vdW, 그리고 실험에서 다룬 RK, PR, MRK, MPR 방정식과의 비교를 나타내었으며, Fig. 3(a)는 임계점을 포함한 영역에서의 P-V 그래프를, Fig. 3(b)에서는 1차 미분된 그래프를 보였다.

여기서 주목해야 할 것은 기체 상태에서 측정된 암모니아의 쌍극자 모멘트(Dipole Moment)가 1.47 Debye로 매우 큰데도 일반 유체

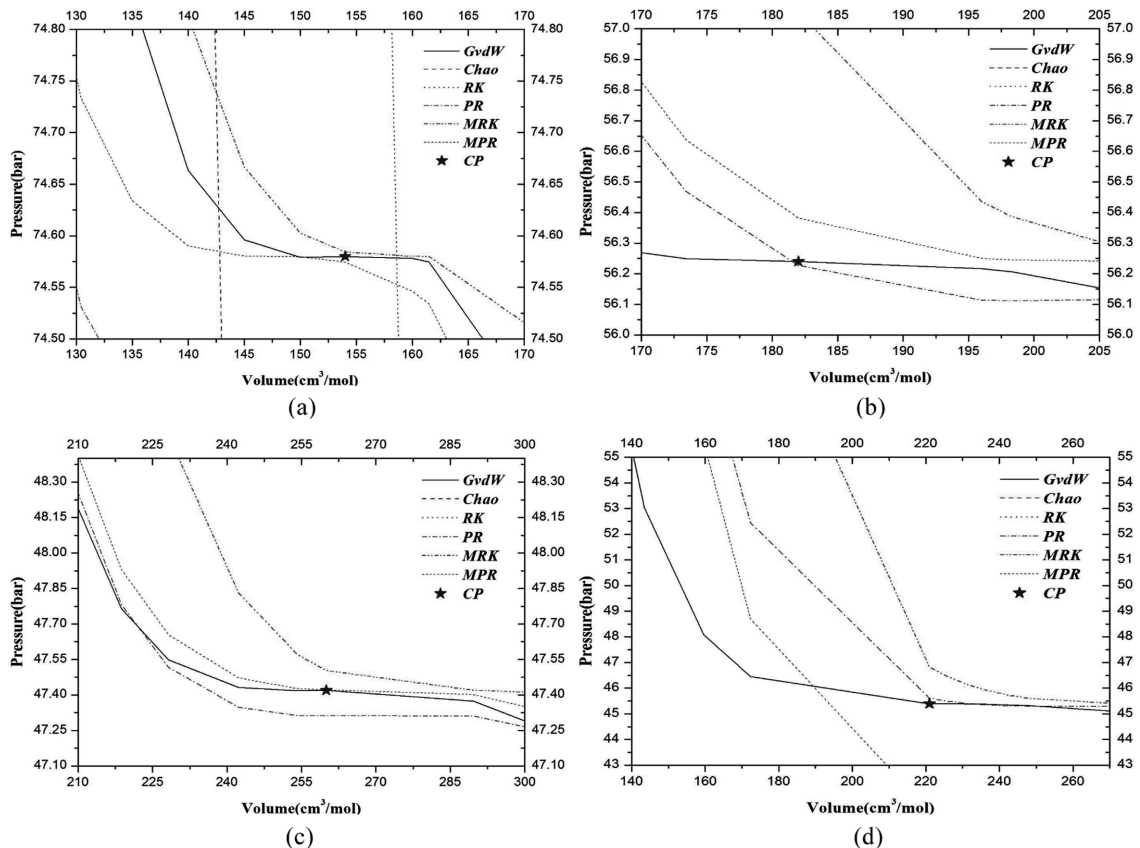


Fig. 4. Graphs for characteristic state of n -amine compared with GvdW, Chao, RK, PR, MRK and MPR at near critical point. (a)Methylamine; (b)Ethylamine; (c) n -Propylamine; (d) iso -Propylamine.

로 적용될 수 있었던 요인에 관한 것이다. 일반적으로 암모니아는 하나의 비 공유 전자쌍을 갖고 있어 쌍극자 모멘트가 있는 피라미드 형태를 갖는다. 그러나 수소원자와의 각 결합에 참여하지 않고 남아 있는 비 공유전자쌍의 불안정성에 의해 상온에서도 질소 원자의 상태반전(nitrogen inversion)이 매우 빠른 속도(23.79 GHz)로 이루어지게 된다. 이러한 두 공명 상태에 의해 열역학적 자료가 얻어지게 되기 때문에 쌍극자 모멘트의 영향을 무시할 수 있고 일반 유체로 적용이 가능하며 단지 비 이상성($c_c=2$ 로부터 벗어나는 성질)이 큰 물질이라고 설명될 수 있다.

아민 류에 있어서 이러한 상태 반전은 질소에 결합된 알킬기의 부피와 질량, 결합된 알킬기 개수에 의해 일어나는 빈도가 현저히 변화하는데, 일반적으로 포화 아민류의 경우 에틸아민 이후로는 이러한 빈도가 줄어들며, 쌍극자 모멘트 특성이 그대로 열역학적 특성에 반영된다고 알려져 있다[15]. 또한 포화 아민 류의 경우 실험에 의한 측정값이 일반 유체와는 많은 차이를 나타내게 되는데[16,17], 응축된 상이 존재하는 임계영역에서 각 아민 류는 수소 결합을 통해 dimer가 생성될 가능성이 있고 dimer들이 원형 형태(ring-form)의 분자 구조를 가짐으로 안정되게 되어 열역학적 자료의 일관성을 찾기 어렵게 된다. 따라서 이러한 물질에 대한 접근은 일반 유체의 virial EOS로는 실제 실험값과 일치하는 자료를 얻기 힘들다[16]. 따라서 측정에 의한 자료는 액체 영역부터 임계점까지[12,13]로 국한된 자료를 쓸 수 밖에 없으며, 비교를 위하여 실험적 측정에 의해 유도된 virial EOS 중 이 영역에서 잘 맞다고 알려진 Chao와 RK, PR, MRK, MPR EOS의 계산 결과를 Fig. 4에서 비교하였다.

위 Fig. 4에서 각 물질들의 비교실험 결과를 보면, 그래프 상의 임계점을 기준으로 각 방정식에 의한 계산 값이 나타나 있으며 GvdW EOS가 임계영역에서 다른 EOS와는 달리 물질의 고유 임계점 데이터와 가장 잘 맞는 것을 볼 수 있다. 또한 분자길이에 대한 영향을 받지 않는 모습을 확인할 수 있으며, 이렇게 임계점 근처의 엄밀한 기술이 가능한 것과 더불어 앞서 설명된 바와 같이 각 파라미터들의 특성변화를 살펴봄으로써 입자간 상호작용에 따른 결과가 각 값에 어떠한 영향을 나타내는가를 확인해 볼 수 있다는 장점을 바탕으로 각 물질들의 특성을 비교 분석할 수 있다.

분자 길이가 유사한 에탄(ethane)과 메틸아민(methylamine), 프로판(propane)과 에틸아민(ethylamine), 부탄(butane)과 *n*-프로필아민(*n*-propylamine) 사이의 특성 값 관계를 Table 4에 정리하였으며, 열역학적 측정 자료에 영향을 미칠 것이라고 판단되는 물질특성을 함께 열거하였다. 우선적으로 b_c 값의 변화를 보면 에틸아민의 경우

비슷한 길이의 알칸 류보다 대략 7 cm^3 정도 작은 것이 일반적이며, 이러한 특성은 쌍극자 모멘트와 수소결합 등의 입자간 인력에 의해 입자간의 척력이 줄어든 것으로 설명할 수 있다. 여기서 b_c 값의 비교에 있어 예외적인 메틸아민의 경우는 앞서 언급되었던 질소 원자의 상태반전(nitrogen inversion)에 의해 질소에 결합되어 있는 메틸기의 운동에 따른 배제 부피영역이 증가하여 에탄의 b_c 값보다 큰 특성이 나타나는 것으로 해석할 수 있다.

또한 비슷한 형태의 상태반전이 일어날 것으로 예상되는 에틸아민의 경우는 메틸아민보다는 상대적으로 상태반전의 속도가 느린 특성을 갖고 그에 따라 쌍극자 모멘트의 특성이 발현하여 상대적으로 에틸아민과 비슷한 배제부피를 갖는다고 설명할 수 있다.

입자 간 상호작용의 척도인 c_c 값의 변화를 살펴보면, 전반적으로 극성이 감소함에 따라 이상성으로의 변화가 나타나지만, 선형성 증가에 의한 비이상성으로 프로필아민에서는 값이 다시 약간 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 앞서 설명되었던 메틸아민의 특성인 상태반전에 의한 배제부피의 증가로 입자간의 척력이 증가하는 것에 대해 극성에 의한 인력 또한 증가하여 두 힘의 경쟁에 의해 이상성에 가장 가까운 값을 나타낸다는 것으로 설명될 수 있다. 이러한 값의 변화와 연관되어 있는 열역학적 자료로는 각 물질의 밀도를 들 수 있는데, 이는 물질의 밀도가 입자 상호간의 다양한 상호작용의 결과 이루어진 물질의 부피와 연관되어 있기 때문이다. 이러한 변화

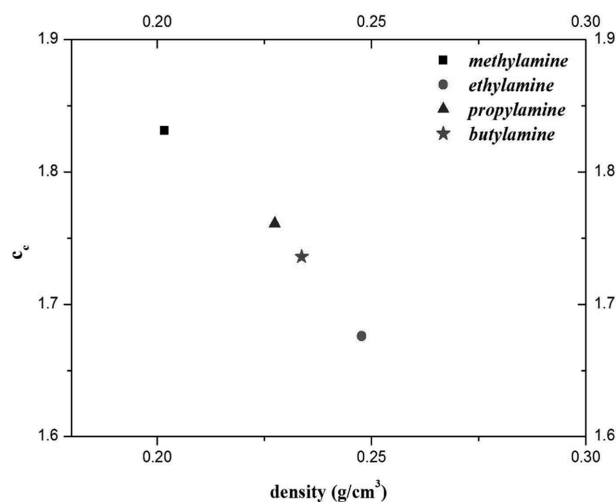


Fig. 5. Graph for changing phase in cc values by density of molecules.

Table 4. Compared table for some molecules which has similar molecule length

molecule	methane	ammonia	ethane	methyl-amine	propane	ethyl-amine	butane	propyl-amine	pentane	butyl-amine
formula	CH ₄	NH ₃	C ₂ H ₆	CH ₃ N	C ₃ H ₈	C ₂ H ₇ N	C ₄ H ₁₀	C ₃ H ₉ N	C ₅ H ₁₂	C ₄ H ₁₁ N
nitrogen inversion velocity	-	fast	-	midium	-	slow	-	-	-	-
ring form dimer	-	no	-	small	-	stable	-	unstable	-	unstable
dipole-moment [Debye]	0	1.47 (gas)	0	1.31 (gas)	0	1.22 (gas)	0	1.17 (gas)	0	1.0 (gas)
density [g/cm ³]	0.1616	0.2350	0.2033	0.2017	0.2174	0.2477	0.2280	0.2274	0.2310	0.2337
Z_{cc}	0.288518	0.19084	0.284221	0.321210	0.280378	0.269882	0.273781	0.29839	0.269442	0.28998
b_c	26.59479	13.3658	39.09854	45.20425	53.00614	45.98312	65.21824	71.6845	78.79053	83.3895
c_c	1.73158	1.4521	1.71871	1.83099	1.70725	1.6761	1.68766	1.7613	1.67484	1.7360

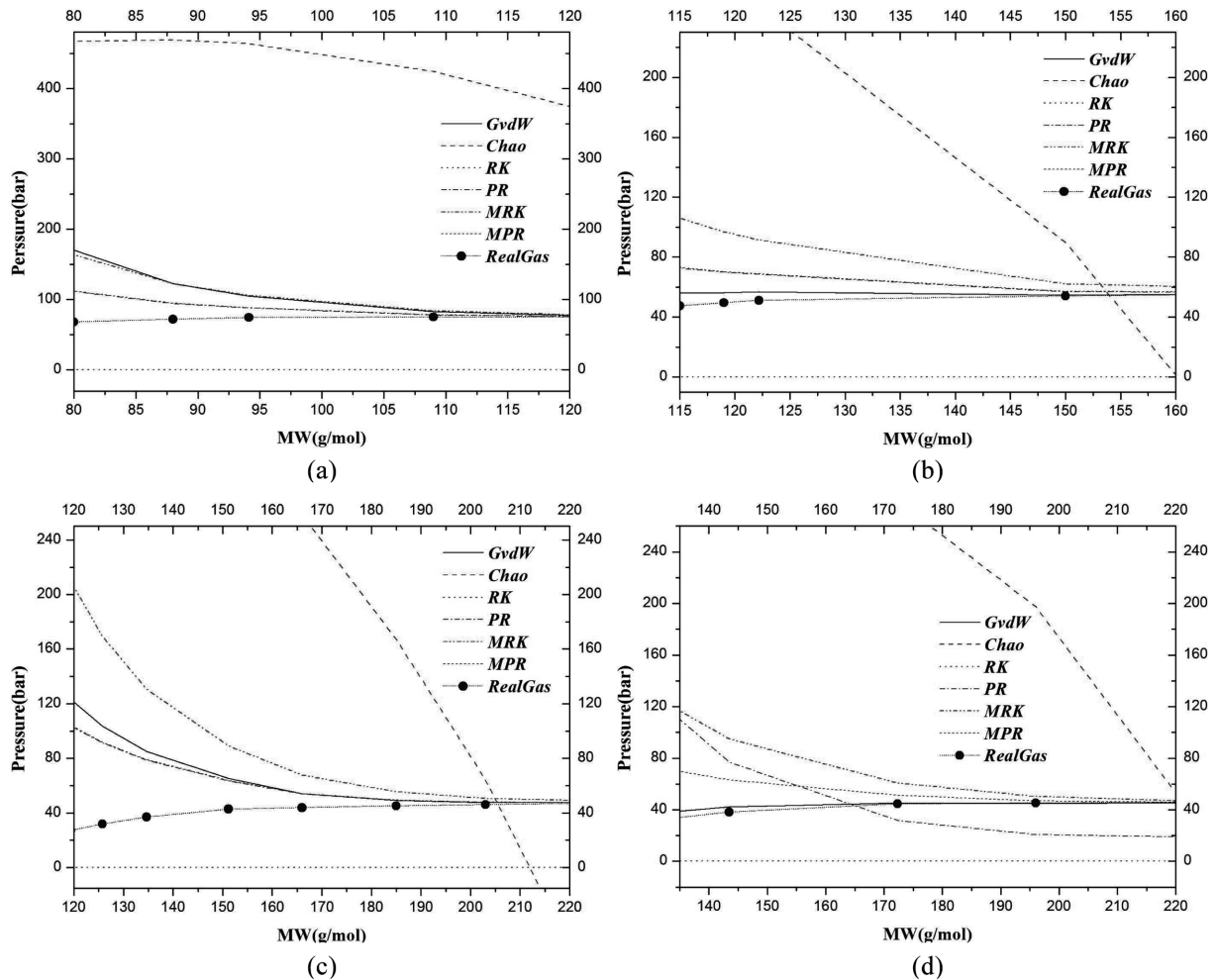


Fig. 6. Graphs for some *n*-amine compared with GvdW, Chao, RK, PR, MRK, MPR EOS and real gas data. (a)Methylamine; (b)Ethylamine; (c)*n*-Propylamine; (d)*iso*-Propylamine.

의 형태는 Table 4의 밀도 값과 각 파라미터 값의 변화 양상이 반 비례함으로써 알 수 있으며 이를 Fig. 5에 나타내었다. 또한 Fig. 6 에는 GvdW, Chao, RK, PR, MRK, MPR EOS를 실제 기체 데이터와 비교한 그래프가 나타나 있다. Fig. 6을 통해 실제 기체를 표현하는 상태 방정식의 정확성을 판단할 수 있다.

4. 결 론

본 논문에서는 GvdW EOS가 가진 임계영역에서의 유체의 부피 변동에 따른 상태특성 파악에 대한 결과, 선형적 특성을 갖는 알칸들의 파라미터 값의 변화를 확인하였으며 복잡한 형태의 상호작용을 갖는 선형 포화 아민 유도체에 대해서도 적용하여 임계 영역에서 상대오차가 기존의 다른 상태 방정식들에 비해 현저히 떨어지는 것을 볼 수 있었다.

특히 분자길이가 커진 형태의 물질에서 이 특성이 더 현저하게 나타났는데, 이는 분자구조 상 탄소의 개수가 많아지고 물질특성 상 쌍극자 모멘트 등 정전기적 인력이 극한적으로 나타나는 경우에도 정확한 특성을 나타낼 수 있었다. 이것은 일반 유체 형태가 아닌 물질들에 대해서도 GvdW EOS가 정의한 3개 파라미터들인 a , b , c 가 식의 보정없이 임계영역에서 정확하게 물질특성을 나타낼 수

있음을 증명한 것으로, GvdW EOS의 범용성을 뒷받침하는 기초가 되는 점을 보인 것이다.

감 사

본 연구는 2009학년도 동국대학교 학술연구비의 지원을 받아 수행된 연구입니다.

참고문헌

1. Lee, S. B., Jeon, J. H., Kim, W. S. and Chair, T. S., "A New Model Approach for the Near-Critical Point Region: 1.Construction of the Generalized van der Waals Equation of State," *J. Phys. Chem. B*, **112**(49), 15725-15741(2008).
2. Johannes, D. and Waals, V. D., "On the Continuity of the Gaseous and Liquid States(doctoral dissertation)," Universiteit Leiden (1873).
3. Fatiha, S., Salim, S., Samia, A. A., Fairuz, K. K. and Chems, E. C., "Development of a New form for the Alpha Function of the Redlich-Kwong Cubic Equation of State," *Fluid Phase Equilib.*, **153**(1), 73-80(1998).

4. Otilio, H. G., Fernando, G. S., David, A. M. and Richart, V. R., "Vapor Pressures of Pure Compounds Using the Peng-Robinson Equation of State with Three Different Attractive Terms," *Fluid Phase Equilib.*, **198**, 195-228(2002).
5. Martin, C. and Jorgen, M., "Development and Application for a Three-Parameter RK-PR Equation of State," *Fluid Phase Equilib.*, **232**, 74-89(2005).
6. Belyakov, M. Y. and Gorodetskii, E. E., "Universal Crossover Approach to Equation of State for Fluids," *Int. J. Thermophys.*, **27**(5), 1387-1405(2006).
7. Lee, Y. J., Shin, M. S., Yeo, J. K. and Kim, H. Y., "A Crossover Cubic Equation of State Near to and Far from the Critical Region," *J. Chem. Thermodyn.*, **39**(9), 1257-1263(2007).
8. Chao, J., Gadalla, N. A. M., Gammon, B. E., Marsh, K. N., Rodgers, A. S., Somayajulu, G. R. and Wilhoit, R. C., "Thermodynamic and Thermophysical Properties of Organic Nitrogen Compounds. Part 1. Methanamine, Ethanamine, 1- and 2- Propanamine, Benzenamine, 2-, 3-, and 4- Methylbenzenamine," *J. Phys. Chem.*, **19**(6), 1547-1615(1990).
9. Redlich, O. and Kwong, J. N. S., "On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions," *Chem. Rev.*, **44**(1), 233-244(1949).
10. Chornig, H. T., John, E. C. and John, R. C., "A New Generalized Alpha Function for a Cubic Equation of State : Part 1. Peng-Robinson," *Fluid Phase Equilib.*, **105**(1), 49-59(1995).
11. Chornig, H. T., John, E. C. and John, R. C., "A New Generalized Alpha Function for a Cubic Equation of State Part 2. Redlich-Kwong Equation," *Fluid Phase Equilib.*, **105**(1), 61-69(1995).
12. Yaws, C. L., *Chemical Properties Handbook*, McGRAW-HILL (1999).
13. Lide, D. R., *Handbook of Chemistry and Physics*, 76th, CRC Press(1995).
14. Dieterici, C., "Ueber Den Kritischen Zustand," *Annalen der Physik*, **305**(11), 685-705(1899).
15. Cleeton, C. E. and Williams, N. H., "Electromagnetic Waves of 1.1 cm Wave-Length and the Absorption Spectrum of Ammonia," *Phys. Rev.*, **45**(4), 234-237(1934).
16. Lambert, J. D., Roberts, G. A. H., Rowlinson, J. S. and Wilkinson, V. J., "The Second Virial Coefficients of Organic Vapours," *Proc. R. Soc.*, **196**, 113-196(1949).
17. Lambert, J. D. and Strong, E. D. T., "The Dimerization of Ammonia and Amines," *Proc. R. Soc.*, **200**, 566-572(1950).