

化學反應을 同伴하는 氣體의 熱傳導度

李 載 聖*

流體力學, 熱傳達 및 物質傳達와 같은 基本單位操作에 關係되는 問題를 캐들어가면 流體의 粘度(viscosity), 熱傳導度(thermal conductivity), 그리고 擴散度(diffusivity), 卽 transport properties의 究明이란 問題로 落着이 될 것이다.

이 方面의 研究報文은 이미 數千을 헤아린다고 보아야 하지만 科學과 工學의 發展에 따라 이와같은 properties를 必要로 하는 溫度나 壓力範圍는 大幅擴張되어 helium이나 argon과 같은 單原子分子로 되어있는 稀有가스를 除外하고는 純粹한 流體라 하더라도 特別히 氣體物質은 그 自體가 溫도와 壓力에 따라 dissociation이나 association 또는 ionization과 같은 化學反應을內包한 氣體라고 보아야 하게 됩니다. 特別히 space technology의 發展에 따르는 plasma physics의 發展 및 space power cycle의 working substance로서의 金屬蒸氣의 登場이 要望되고 있다는 事實, 그리고 fast reactor의 transient analysis를 하는데 있어서의 이들 properties들의 必要性이 增大해 가는 現今에 있어서 더욱 極端의 條件下에서의 data가 要望되기 始作한 以來, 氣體는 하나의 化學反應이나 物理的變化를 內包한 가스로서 取扱을 받게 되었습니다.

그런데 極端의인 條件, 그 中에서도 特別히 高溫下에서 이와같은 物質의 transport properties의 測定이란 너무나 制限을 많이 받기 때문에 이들 性質의 測定은 至難事로 되어 있습니다. 高溫下에서는 첫째 測定裝置를 構成하는 材料로 부터 큰 制約을 받으며, 대개의 境遇 滿足할 만한 것을 求得하기가 어려울 뿐만 아니라, 加工工作이 어렵습니다. 둘째로 高溫에서는 모든 物質의 chemical activity가 크기 때문에 sensing element나 容器의 腐蝕이 問題가 됩니다. 또 氣體가 ionize할 정도의 높은 溫度에 있어서는 氣體가 띠게되는 電氣傳導性이 測定에 interfere하는 경우가 있습니다. 特別히 hot wire method에 依한 熱傳導度의 測定은 이 干涉을 받는 좋은 例가 됩니다. 셋째로 高溫에서는 溫도와 壓力의 正確한 測定이 困難해집니다.

以上과 같은 困難은 이미 攝氏 1000°가 넘으면 問題

가 되기 始作하며 이보다 數百度만 溫度가 높아져도 거의 이와같은 性質의 實測이란 不可能에 가까워 집니다.

이럴때 흔히 呼訴되는 것은 理論的計算입니다. 그러나 이 理論的인 計算도 液體에 있어서는 아직 遼遠한 바가 있고 氣體에 있어서는 極히 簡單한 model에 對하여서만 計算이 可能하다는 것으로 되어 있습니다.

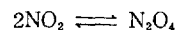
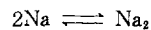
그 簡單한 model이란 :

(i) 單原子의 球型分子

(ii) ionization 또는 化學反應이 없다.

(iii) Maxwellian distribution law가 適用되는 稀薄한 가스.

등의 條件이 滿足되어야 하며 이와같은 概念 밑에서 發展된 Chapman-Enskog에 의한 氣體의 kinetic theory는 helium이나 argon같은 單原子分子에 適用시켰을때는 實測値와 아주 잘맞는 計算値를 준다는 것이 證明되어있고, 또 비록 單原子分子가 아니라도 Chapman-Enskog의 理論을 多原子分子에 使用했을때 viscosity나 diffusivity의 計算에 關한限 잘 맞는 값을 준다는 것이 알려져 있습니다. 그러나 thermal conductivity의 計算에 있어서는 多原子分子에는 잘 맞지않아 所謂 Eucken型의 修正을 해주어야 하며, 또 特別히 다음과 같이 association이나 dissociation과 같은 化學反應이 이루어질 때에는 Eucken型의 修正을 加했다 하더라도



엄청나게 다른 結果가 나오며, 이 事實이 酸化窒素系에 있어서의 異常的인 熱傳導値가 化學反應에 對한 고려가 없는 普通의 計算値와는 全然 닮지도 않는다는 것으로 알려지게 되었습니다. 그러나 이와같은 化學反應에 對한 考慮가 最近의 理論値計算에서는 原來的 Chapman-Enskog의 理論과 平行하여 加하여지게 되어 熱傳導度 計算에 있어서 進一步를 成就하게 되었습니다. 그런데 問題는 이것에서 끝나는 것이 아닙니다. 熱傳導度가 測定容器的 dimension에 따라서 다르다면 疑牙하게 생각하시겠지요? 그것은 熱傳導度가 하나의 物性으로서 system의 geometry와는 關係가 없어

* 서울大學校 工科大學 化學 工學科

야 한다는 認識이 너무나 크게 우리의 머리속에 박혀 있기 때문입니다. 이것에 對한 說明은 다음과 같이 試圖해 볼 수가 있으리라 봅니다. 卽, 容器的 dimension 은 高低兩端溫度 사이에 낀 가스內에 있어서의 溫度勾配를 支配하며 이 溫度勾配의 大小는 結局 同一한 溫度差를 橫斷한 氣體分子의 化學反應進行度를 決定하기 때문에 反應 結果 放出되는 反應熱의 擴散速度를 左右하게 되며 따라서 被試가스의 總括熱傳導度를 左右하게 될 것입니다. 그러나 萬一 反應速度가 매우 빠르거나 또는 非可逆의 反應이어서 反應이 언제나 系內의 局部溫度에서 平衡을 이루고 있다면 放出되는 反應熱이 溫度勾配의 影響을 받지않기 때문에 熱傳導度는 容器的 크기와는 아무 關係가 없을 것입니다. 또 萬一 熱傳導度를 frequency response 의 原理로 測定할 境遇에는 同一한 理致로 測定된 熱傳導度는 使用한 電流의 frequency 에 따라 다르게 나올 것입니다.

이상의 이야기는 氣體의 熱傳導度는 그 氣體가 內包하는 化學反應의 速度와 密接한 관계가 있다는 것을 말하고자 한 것입니다.

이상의 理由로 viscosity 와 diffusivity 는 氣體分子의 移行運動에만 關係되는 性質이기 때문에 Chapman-Enskog 의 kinetic theory 로의 取扱이 比較的 簡便하지만 熱傳導度는 이 밖에도 多原子分子일때 그의 回轉 및 振動의 自由度를 考慮에 넣은 所謂 Eucken 型의 非 kinetic theory 的인 修正이 必要하고, 또 反應熱과 反應速度를 考慮한 熱力學的 및 反應速度論的인 處理를 하지 않으면 眞正한 熱傳導度의 計算值을 낼 수 없기 때문에 實驗의으로나 理論의으로나 매우 어려운 問題로 看做되어 왔습니다. 그러나 앞서 말한바와같이 時代의 變遷이 이의 實測이나 理論的인 prediction 을 促求하기 때문에 이와같은 transport properties 의 研究는 最近激烈의 度가 加重해진 美蘇兩國의 科學 contest 種目中의 하나라고 看做되어 있습니다.

著者は 오래前 부터 發展시킨바가 있는 frequency response 에 依한 熱傳導度測定法을 알칼리 金屬蒸氣에 適用하여 매우 興味있는 몇 點을 測定했음과 同時에 알칼리 金屬蒸氣全般에 對하여 그의 熱傳導度의 理論值인 計算值을 내려고 極히 最近까지의 文獻을 調査, 이 方面의 가장 發展된 理論을 綜合하여 이것을 알칼리金屬蒸氣에 適用하여 아직까지 存在하지 않았던 理論值를 세슘(Cs), 루비듐(Rb), 포타슘(K), 소듐(Na), 및 리튬(Li)等 5 個 金屬蒸氣에 對하여 計算하여 實測結果와 함께 昨年 11 月에 Washington 에서 發表한바가 있습니다. 이들 畧中 Cs, Rb 의 것은 著者의 實驗值로 confirm 이 되었고, Na 와 K 의 것은 蘇聯人 Stefanov⁽¹⁾의 實驗值로 近似하게 confirm 이 되었습니다.

알칼리 金屬은 水銀다음으로 融點이 높아 普通液體 金屬에 關한 研究에서 흔히 對象이 되는 金屬이며 重量이 가볍고 化學性은 強하나 毒性이 없으므로 前記한 power cycle 의 working substance 로서 囑望을 받고 있으며 또 Cs 金屬蒸氣는 이온化포텐셜이 낮은 金屬이기 때문에 thermionic power converter 에 利用이 됩니다. 또 Na 나 K 는 reactor 의 coolant 로 使用되는데, 特히 fast reactor 에서와 같은 高溫 reactor 에서는 이들 알칼리金屬蒸氣가 發生하므로 reactor analysis 에 이들 蒸氣의 熱傳導度가 必要하다고 합니다.

알칼리金屬의 蒸氣는 單原子分子와 二原子分子를 主로 하는 polymer 分子의 混合物로 되어 있는 것으로 알려져 있습니다. 그러나 三原子分子以上の polymer 의 存在는 거의 無視할 수가 있는 것으로 알려져 結局 알칼리金屬蒸氣를 單原子分子와 二原子分子만의 混合物이라고 看做하여도 理論值計算에 큰 支障이 없을 것이라고 現在는 意見이 統一되어 있습니다. 따라서 알칼리 金屬이라 하면



의 平衡系라고 modeling 할수가 있는데 Rb 의 경우約 0.2 氣壓의 蒸氣壓 밑에서 二原子分子의 含量이 約 2% 가량 된다는 計算이 나옵니다. 이 反應은 結局 association 反應이며 이것이 어느 程度의 速度로 進行되는가에 關한 仔細한 報告가 없으나 이 反應이 充分히 빠른速度로 이루어져 局部溫度에서 上記 反應系가 언제나 平衡을 이루고 있다고 볼 수 있는 事實이 蘇聯系의 報告에 音速測定으로 밝혀 졌다는 이야기를 듣고 있습니다.

또 週期律表에서 보면 알칼리 金屬은 水素와 같은 族에 屬하므로 原子의 最外電子殼에 있는 s 軌道에 電子 하나가 들어있기 때문에 두 原子 사이의 interaction potential 을 생각할때 그들 spin 이 parallel 인가 또는 antiparallel 인가에 따라 potential energy curve 가 달라야 하기 때문에, 從前의 手法과 같이 알칼리 金屬原子間의 interaction 에 對하여 Lennard-Jones potential 이 適用됨을 가정하고 沸騰點과 蒸氣密接值로부터 potential 式的 parameter 를 定하여 collision integral 計算에 使用하고 이로부터 Chapman-Enskog 의 式에 依하여 熱傳導度를 計算한다는 것은 여태까지의 計算을 代表한 것이지만 物理的으로 無意味하다고 밖에 볼 수 없습니다. spin 이 parallel 한 두 原子間에는 斥力이 作用하고, spin 이 antiparallel 한 두 原子間에는 引力이 作用할 것이기 때문에, 純全히 單原子分子만의 transport properties 를 求할때라도 實際로 effective 한 collision integral 은 各已 potential energy curve 로 求한 collision integral 의 統計力學的인 加重平均值인

$$\Omega_{11}^{(i,i)} = \frac{1}{4} \Omega_1 \Sigma^{(i,i)} + \frac{3}{4} \Omega_3 \Sigma^{(i,i)}$$

이타야 할 것입니다. 여기서 $^1\Sigma$ 는 antiparallel 한 spin을 가진 원자들의 ground state 또는 singlet state를, 그리고 $^3\Sigma$ 는, parallel spin을 가진 원자들의 ground state, 다시 말해서 triplet state를 의미하므로, $\Omega_1 \Sigma^{(i,i)}$ 와 $\Omega_3 \Sigma^{(i,i)}$ 는 각각의 상태에 해당하는 collision integral을 의미하고 $\Omega_{11}^{(i,i)}$ 는 원자분자간의上記 두 collision integral의統計力學的加重平均을意味하는 것입니다. i 가 1인 경우의 collision integral $\Omega_{11}^{(i,i)}$ 는 diffusivity 계산에 사용되고, i 가 2인 경우의 collision integral $\Omega_{11}^{(2,2)}$ 는 viscosity나熱傳導度計算에 사용 됩니다.

이點은最近 Vanderslice 一行⁽²⁾이發展시킨一部解離狀態에 있는 水素가스의 transport properties 計算法을 그대로 Davies⁽³⁾가純單原子分子만으로假定한 알칼리金屬蒸氣의 transport properties 計算에適用한데서 밝혀진 것이며, 이로써 이 以前의 모든 計算法은 결국 無效化되었다고 보아야 하겠읍니다. 著者의 研究⁽⁴⁾에서는 이에다가 二原子分子의 共存을考慮에 넣고 分子의 移行運動에 依한 單原子 및 二原子의 熱傳導에 對한 寄與, 二原子分子의 回轉 및 振動의 自由度에 依한 熱傳導度에 對한 寄與, 그리고 會合熱, 다시 말해서 化學反應에 依한 熱傳導度에 關한 寄與를

計算하여 처음으로 單原子分子의 model 이 아니라 實存 model인 單原子 및 二原子分子의 混合蒸氣에 對한 熱傳導度를 計算하여 알칼리金屬蒸氣의 熱傳導度에 關한 概念을 確立했다고 생각합니다.

本計算에 使用한 알칼리金屬蒸氣分子간의 potential energy 函數는 同一한 研究室에서 viscosity 測定을 擔當하고 있던 李憲翊博士가 Law of corresponding states의 適用을 前提로 水素의 potential energy의 data를 scaling 하여 推算한 것을 使用하였읍니다. 이 potential energy function은 그後 第二 및 第三 virial coefficient의 計算과 viscosity data로부터 推算한 critical properties의 計算値가 實測 data로 부터 計算한 값과 近似하게 들어맞는다는 것으로 그 有用性이 證明되었던 것입니다.

第 1 및 第 2 表에는 각각 digital computer로 計算한 루비듐과 소듐蒸氣의 平衡熱傳導度(equilibrium thermal conductivity)의 값을 본보기로 주었읍니다. 過熱蒸氣의 값은 두 값의 單原子蒸氣 및 飽和蒸氣의 값 사이에 있으며, 單原子蒸氣의 값은 前述한 Davies의 값과 一致하는 것입니다.

第 1 및 第 2 圖는 以上の 計算値를 壓力을 parameter로 하여 溫度에 對하여 플롯트 한것이며 點線으로表示한 曲線은 過冷却蒸氣에 對한 平衡熱傳導度値를 나

Table 1 Equilibrium Thermal Conductivity of Rubidium Vapor
(cal/sec. cm. °C) $\times 10^4$

T(°K)	Monomer	Pressure, atm									Saturation
		0.02	0.05	0.1	0.2	0.5	1	2	5	10	
500	0.1118										0.1325
600	0.1271										0.1702
700	0.1419	0.1946									0.2105
800	0.1562	0.1725	0.1951	0.2286							0.2485
900	0.1703	0.1765	0.1856	0.1999	0.2259						0.2812
1000	0.1841	0.1869	0.1911	0.1979	0.2109	0.2451	0.2897				0.3081
1100	0.1978	0.1992	0.2014	0.2050	0.2120	0.2315	0.2595	0.3028			0.3297
1200	0.2113	0.2122	0.2134	0.2155	0.2196	0.2313	0.2491	0.2791	0.3388		0.3469
1300	0.2247	0.2253	0.2260	0.2274	0.2299	0.2374	0.2491	0.2698	0.3162	0.3617	0.3729
1400	0.2381	0.2385	0.2390	0.2398	0.2416	0.2466	0.2546	0.2692	0.3045	0.3439	0.3729
1500	0.2514	0.2517	0.2520	0.2526	0.2538	0.2574	0.2630	0.2736	0.3006	0.3334	0.3832
1600	0.2647	0.2649	0.2652	0.2656	0.2665	0.2690	0.2732	0.2811	0.3019	0.3288	0.3284
1700	0.2780	0.2782	0.2784	0.2787	0.2793	0.2813	0.2844	0.2903	0.3067	0.3288	0.4014
1800	0.2913	0.2914	0.2916	0.2918	0.2923	0.1938	0.2963	0.3010	0.3139	0.3321	0.4099
1900	0.3046	0.3047	0.3049	0.3050	0.3054	0.3066	0.3086	0.3123	0.3228	0.3379	0.4183
2000	0.3180	0.3181	0.3181	0.3183	0.3186	0.3296	0.3211	0.3242	0.3328	0.3454	0.4266
2100	0.3313	0.3314	0.3315	0.3316	0.3319	0.3327	0.3339	0.3365	0.3439	0.3542	0.4350
2200	0.3448	0.3448	0.3449	0.3450	0.3452	0.3458	0.3490	0.3490	0.3550	0.3641	0.4436
2300	0.3582	0.3582	0.3583	0.3584	0.3586	0.3591	0.3600	0.3618	0.3669	0.3747	0.4522
2400	0.3717	0.3717	0.3718	0.3719	0.3720	0.3725	0.3732	0.3748	0.3791	0.3859	0.4610
2500	0.3852	0.3854	0.3853	0.3854	0.3855	0.3859	0.4000	0.3879	0.3917	0.3975	0.4700
2600	0.3988	0.3990	0.3989	0.3990	0.3991	0.3994	0.4011	0.4011	0.4096	0.4096	0.4791
2700	0.4125	0.4126	0.4125	0.4126	0.4127	0.4130	0.4135	0.4145	0.4174	0.4219	0.4884

2800	0.4262	0.4262	0.4262	0.4263	0.4263	0.4266	0.4271	0.4279	0.4279	0.4305	0.4345	0.4979
2900	0.4399	0.4401	0.4400	0.4400	0.4401	0.4403	0.4407	0.4415	0.4415	0.4438	0.4473	0.5075
3000	0.4537	0.4538	0.4538	0.4538	0.4539	0.4541	0.4544	0.4551	0.4551	0.4571	0.4603	0.5172

Table 2 Equilibrium Thermal Conductivity of Sodium Vapor
(cal/sec. cm. °C)×10⁴

T(°K)	Monoer	Pressure, atm									Saturation
		0.02	0.05	0.1	0.2	0.5	1	2	5	10	
500	0.3072										0.4909
600	0.3489										0.7525
700	0.3889										1.0384
800	0.4277										1.2891
900	0.4656	0.9611	1.4624								1.4761
1000	0.5027	0.6772	0.9022	1.2008	1.6067						1.5993
1100	0.5393	0.6092	0.7073	0.8547	1.0995	1.5736					1.6719
1200	0.5754	0.6072	0.6535	0.7266	0.8595	1.1729	1.5100				1.7093
1300	0.6111	0.6273	0.6512	0.6898	0.7630	0.9539	1.1985	1.5136			1.7244
1400	0.6466	0.6556	0.6690	0.6908	0.7332	0.8496	1.0141	1.2610	1.6487		1.7264
1500	0.6819	0.6873	0.6954	0.7085	0.7343	0.8076	0.9170	1.0973	1.4398	1.6965	1.7214
1600	0.7171	0.7206	0.7256	0.7341	0.7506	0.7985	0.8724	1.0015	1.2798	1.5369	1.7134
1700	0.7523	0.7547	0.7579	0.7636	0.7747	0.8072	0.8584	0.9513	1.1693	1.4016	1.7047
1800	0.7874	0.7890	0.7913	0.7953	0.8030	0.8258	0.8623	0.9301	1.0989	1.2980	1.6968
1900	0.8225	0.8238	0.8253	0.8282	0.8338	0.8503	0.8770	0.9275	1.0584	1.2244	1.6904
2000	0.8577	0.8588	0.8599	0.8620	0.8661	0.8784	0.8984	0.9367	1.0390	1.1759	1.6859
2100	0.8930	0.8935	0.8947	0.8962	0.8994	0.9088	0.9241	0.9537	1.0345	1.1471	1.6836
2200	0.9284	0.9289	0.9297	0.9310	0.9334	0.9407	0.9526	0.9759	1.0406	1.1334	1.6833
2300	0.9639	0.9643	0.9650	0.9660	0.9679	0.9736	0.9832	1.0018	1.0541	1.1311	1.6850
2400	0.9996	1.0000	1.0035	1.0013	1.0028	1.0074	1.0151	1.0332	1.0371	1.1373	1.6887
2500	1.0355	1.0360	1.0362	1.0368	1.0381	1.0419	1.0482	1.0606	1.0961	1.1501	1.6941
2600	1.0715	1.0717	1.0722	1.0727	1.0737	1.0768	1.0820	1.0924	1.1221	1.1678	1.7011
2700	1.1077	1.1078	1.1084	1.1086	1.1095	1.1122	1.1165	1.1232	1.1503	1.1893	1.7096
2800	1.1441	1.1448	1.1446	1.1450	1.1456	1.1479	1.1516	1.1590	1.1804	1.2138	1.7195
2900	1.1808	1.1815	1.1813	1.1815	1.1821	1.1840	1.1871	1.1935	1.2118	1.2407	1.7305
3000	1.2176	1.2187	1.2180	1.2182	1.2187	1.2204	1.2231	1.2285	1.2444	1.2696	1.7426

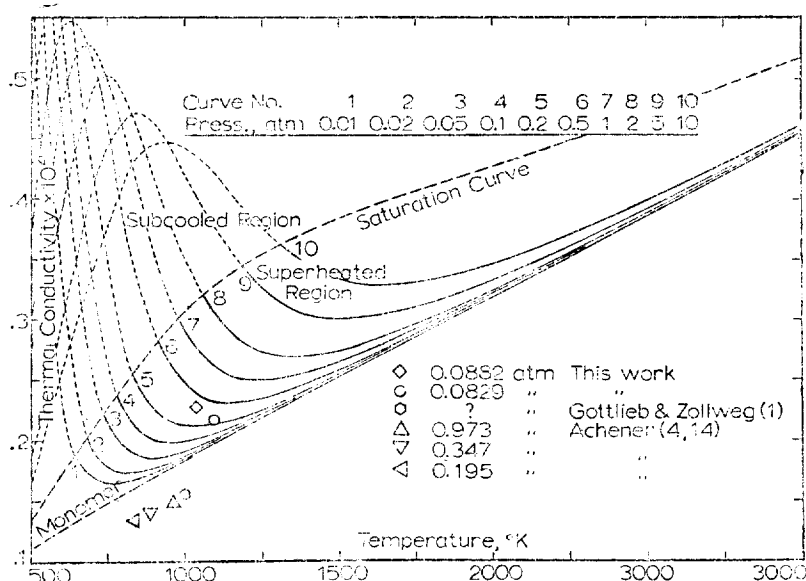


Fig. 1 Experimental and Calculated Thermal Conductivity
Results for Rubidium Vapor (cal/sec. cm. °C)

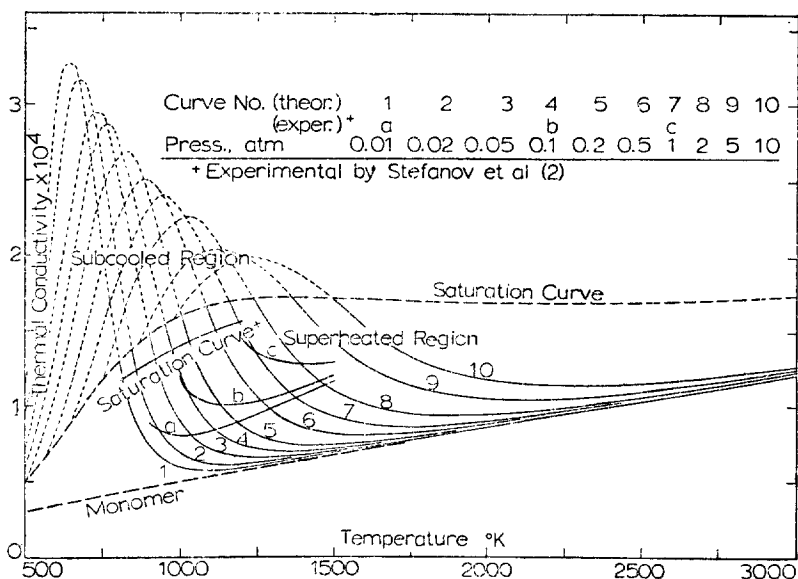


Fig. 2 Experimental and Calculated Thermal Conductivity Results for Sodium Vapor (cal/sec. cm. °C)

타낸 것입니다. 이 부분의 곡선은 實存하는 蒸氣에 對한 것은 아니지만 實存蒸氣에 對한 曲線의 形態를 說明하는데 큰 도움이 되는 것이라고 보아야 하겠읍니다. 여기서 平衡熱傳導도는 비록 過冷却領域이기는 하지만 極大值를 이루었다가 飽和線을 건너 過熱蒸氣領域으로 들어감에 있어서 急降下를 하며 極小值를 거쳐 다시 上昇하는 것을 볼 수 있습니다. 卽 熱傳導도는 溫度에 따라 올라가는 것으로 알려져 있었지만 이들 曲線群은 溫度에 따라 急激히 떨어지는 부분과 溫度에 따라 거의 變化하지 않는 부분, 그리고 溫度에 따라 徐徐히 올라가는 부분이 있음을 알려주고 있습니다. 이 事實은 세슘 및 루비듐 蒸氣의 實測值로 著者が 證明한바가 있고(第 1 圖 參照). 또 Stefanov의 實測曲線(第 2 圖)으로서도 證明이 되었습니다. Stefanov의 曲線은 不過 몇點 안되는 實測值로 부터 interpolation에 의하여 求해진 것이지만 著者の 理論的인 計算値와 曲線의 趨勢가 놀랄만큼 잘 一致함을 強調하고 싶습니다. 著者が 取한 方法은 實測이 至難한 點을 여러개 얻느니보다 廣範圍한 領域內의 理論値를 計算하고 小數의 實測值로 그의 眞否를 가려본 데 있습니다. 이와 같은 理論曲線이 前述한 바와 같이 5 個의 알칼리金屬 蒸氣全部에 對하여 마련되었고, 또 數值表로도 주어졌기 때문에 우선 아쉬운대로 實測值 대신 使用할 수가 있을 것입니다. 本人의 研究結果에 依하면 第 1 圖의 루비듐 平衡熱傳導도의 경우에는 實測値와 理論値는 5% 以內에서 一致했으며, 소듐의 경우에는 約 20% 以內 特히 飽和蒸氣의 경우에는 約 10% 以內에서 一致함을

볼때 理論의 힘이 얼마나 強한가를 알수가 있습니다. 特히 Stefanov 自身이 自己의 實測値의 誤差範圍를 20% 以內外로 잡았고, 本人의 實測値의 誤差範圍는 6%인 點을 參酌할때, 理論과 實測은 現在 人力으로 可能한 範圍內에서 完全한 一致를 보이고 있다고 해야겠읍니다. 또 第 1 圖의 單原子分子에 對한 曲線(dashed-line) 밑에 있는 4 個의 點이 過去에 實測된 것의 全部라고 보는데 이들中 Gottlieb 및 Zollweg⁽⁵⁾의 한點은 該當溫度의 세슘의 값보다 낮게 나온것으로 거의 信憑性이 없으며 이들은 單原子分子만으로 되어 있다고 볼 수 있을 정도로 낮은壓力(2~3 torr)에서 行한 實驗結果이기 때문에 이 點은 거의 틀림없이 monomer 라고 表示한 線上에 떨어져야 했을 것입니다. 또 三角形으로 表示한 Achener⁽⁶⁾의 세點은 아직 分析이 未完成된 狀態의 값이므로 크게 論議의 對象이 될 수 없지만 그의 實驗條件이 거의 飽和蒸氣狀態下라고 한 點을 考慮할때 本理論値와는 너무나 크게 떨어져 있음을 알수가 있습니다. Achener가 이 實驗에 從事하고 있다는 事實을 알기에도 이미 5 年이 된데도 不拘하고 그 結果가 이 程度밖에 안된다는 事實은 金屬蒸氣의 熱傳導測定이 얼마나 難題인가를 말해주고 있습니다.

마지막으로 第 3 圖는 나트륨의 飽和蒸氣의 平衡熱傳導도에 寄與하는 各種 熱傳導도에 對比하여 나타낸 曲線입니다. 먼저 移行運動의 寄與分인 Translational thermal conductivity는 純單原子分子와 純二原子分子蒸氣의 熱傳導도의 中間位置에 놓여져있고 그것에다 回轉 및 振動의 自由度的 寄與分이 加해져서 所謂 凍結熱

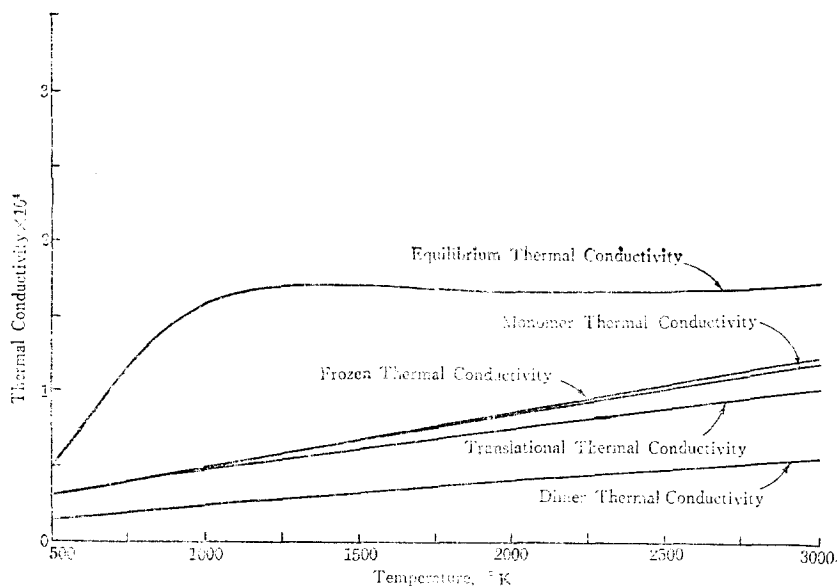


Fig. 3 Relative Magnitudes of Different Contributions to Equilibrium Thermal Conductivity of Saturated Sodium Vapors (cal/sec. cm. °C)

傳導度 또는 Frozen thermal conductivity의 값을 주게 되고, 이것에다 化學反應(여기서는 會合)의 擴散에 의한 寄與가 합쳐져서 平衡熱傳導度曲線을 주게 되는 것입니다. 알칼리金屬蒸氣에서와 같이 $2M \rightleftharpoons M_2$ 反應系가 各 局部溫度에서 平衡에 達했 있을 경우(會合反應速度가 빠른 경우)에는 우리가 實測하는 값은 平衡熱傳導度일 것이며, 萬一 $2M \rightleftharpoons M_2$ 反應系가 局部溫度에서 平衡에 到達하지 못 할 경우(會合反應速度가 늦은 경우)에는 우리가 實測하는 값은 平衡熱傳導도와 凍結熱傳導度사이에 들어야 할 것이며 그의 正確한 位置는 反應速度定數如何에 따른 것이며 이에 對한 理論的인 計算法은 文獻에서 찾아 볼 수가 있을 것이지만 實際로 計算에는 反應速度定數의 實測 data가 있어야 함은 더 말할 것이 안되리라고 봅니다. 著者の 研究에서 實測에 使用된 方法이 Frequency response 法인데 上記한 會合反應이 느리다면 測定値는 使用한 Frequency에 따라 달라나을 것이지만, 그 反應이 前述한바와 같이 빨리 일어난다면 역시 測定値는 平衡熱傳導度的 값으로 나오는 것입니다. 이런 式으로 하면 어느 簡單한氣相反應系의 反應速度를 frequency response 테크닉에 의한 熱傳導度測定으로 알아 낼 수가 있게 마련이지만 이일이 容易한 일이 아닐 것은 누구나 짐작이 가신바입니다.

이 投稿는 著者가 1965년부터 67년까지 美國 Columbia 大學에서 行한 研究中에서 結果의 一部分을 講演式으로 再編하여 1968年 5月 韓國化學工學會總會에서 發表한 것이며 理論的인 計算法과 測定實驗에 關한 자

세한 內容은 Columbia 大學에서 著者の 學位論文이나, 美國標準局主催의 7th Conference on Thermal conductivity의 Proceedings(近日 出刊豫定)을 參照하시거나, 또는 앞으로 化學公學會誌에 發表될 報文을 參照하시기 바랍니다.

引用文獻

- (1) Stefanov, V. T., D. L. Timrot, E. E. Totskee and Ch. Venkhao, Thermophysics of High Temperature 4, 141 (1966), Academy of Science, U S S R
- (2) Vanderslice, J. T., Weissman, S., Mason, E. A. and Fallon, R. J. Phys. Fluids, 5, 2, 155(1962)
- (3) Davies, R. H. Mason, E. A. and Munn, R. J., Phys. Fluids, 8, 3, 444 (1965)
- (4) Lee, C. S., Eng. Sc. D. Dissertaion Dept. of Chem. Eng., Columbia Univ. (1968) available through University Microfilms, Inc., Ann Arbor, Mich.
- (5) Gottlieb, M. and R. J. Zellweg, J. Chem. Phys. 39, 10, 2773—2774 (Nov. 1963)
- (6) Achener, P. Y., Private communication (Nov. 1, 1967)