

유체의 상태방정식과 극성액체의 표면장력

김학균

서남대학교 환경화학공학과
(su2kimhg@naver.com)

Fluid equation of state and polar liquid surface tension

Hag-Geum, KIm

Department of Environmental & Chemical Engineering, Seonam University, Seoul
590-170, Korea.
(su2kimhg@naver.com)

서론

밀도나 표면장력은 물리적 인자로 공학적인 연구와 이용에 있어서 중요한 역할을 하고 있다. 또한 모세관압, 상대투과도 그리고 잔류액체포화 등도 표면장력에 크게 의존한다. 표면장력의 이론은 단순유체에 관한 연구와 분자의 구조 및 특징에 근거한 식에 대한 연구로 이루어져왔다. 그리고 극성액체는 액체가 극성을 가지는 액체로 무극성 액체에 비하여 일반적으로 높은 표면장력 값을 가지고 있다.

본 연구는 상태방정식에 따른 표면장력의 영향을 알아보기 위하여 문헌 데이터를 식에 근사시킨 데이터근사 상태방정식과 SRK 상태방정식으로부터 물과 메탄올의 기체와 액체의 밀도를 구하였다. 그리고 얻어진 밀도를 이용하여 고전적인 표면장력식과 강체구, 분산, 그리고 극성상호작용 항을 가지고 있는 분자표면장력 식에 대입하여 각각의 표면장력을 구하였다. 얻어진 표면 장력 값은 상태방정식의 종류와 표면장력 식에 따라 비교 검토하였다.

이론 및 고찰

1) 물의 기체 및 액체 밀도 식

포화수증기 기체 밀도 식

$$\rho = \rho_c \exp(a_1 \tau^{2/6} + a_2 \tau^{4/6} + a_3 \tau^{8/6} + a_4 \tau^{18/6} + a_5 \tau^{37/6} + a_6 \tau^{71/6}) \quad (1)$$

$$\tau = 1 - T_r$$

포화 수증기 액체 밀도 식

$$\rho = \rho_c (1 + b_1 \tau^{1/3} + b_2 \tau^{2/3} + b_3 \tau^{5/3} + b_4 \tau^{16/3} + b_5 \tau^{43/3} + b_6 \tau^{110/3}) \quad (2)$$

계산에 사용된 계수 a 와 b는 문헌 값¹⁾을 사용하였다.

2) 메탄올의 기체 및 액체 밀도 식

포화메탄올 기체밀도 식

$$\rho = \rho_c \exp(c_1 (1 - 1/Tc) + c_2 \tau^{0.35} + c_3 \tau + c_4 \tau^2) \quad (3)$$

포화 메탄올 액체 밀도 식

$$\rho = \rho_c (1 + d_1 \tau^{0.35} + d_2 (Tr - 1) + d_3 (Tr^2 - 1) + d_4 (Tr^3 - 1)) \quad (4)$$

계산에 사용된 계수 c 와 d 는 문헌 값²⁾을 사용하였다.

3) SRK EOS(equation of state)³⁾

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)} \quad (5)$$

$$a = 0.42748 \frac{(RT_c)^2 (1 + \delta(1 - \sqrt{Tr}))^2}{P_c}$$

$$\delta = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2$$

$$\rho = 1/V$$

계산에 사용된 포화 증기압은 Ambrose Walton 식⁴⁾을 사용하였다.

4) 고전적인 방법에 의한 표면 장력 추산 식

$$\gamma = [P_{ch}(\rho_l - \rho_v)]^4 \quad (6)$$

계산에 사용된 Parachor는 Hugill & Welsesnes 상관관계⁵⁾를 이용하였다.

$$P_{ch} = \frac{40.1684(0.151 - 0.0046\omega) T_c^{13/12}}{P_c^{5/6}} \quad (7)$$

5) 분자열역학 표면장력모델

액체의 표면장력은 강체구, 분산항, 쌍극자 모멘트 상관 항으로 이루어져있다.

$$\gamma = \gamma_{HS} + \gamma_{DIS} + \gamma_{DD} \quad (8)$$

강체구 항은 Carnahan & Starling⁶⁾형태와 Kolafa⁷⁾ 형의 식을 사용하여 각각 구하였다.

$$\gamma_{hs} = -9kT\eta^2 \left[\frac{(2-\eta)}{2(1-\eta)^3} \right] / (2\pi d^2) \quad (9)$$

$$\gamma_{hs} = -9kT\eta^2 \left[\frac{12-6\eta+\eta^2-2\eta^3}{12(1-\eta)^3} \right] / (2\pi d^2) \quad (10)$$

분산 항은 다음 식으로 구하였다.

$$\gamma_{dis} = 3\pi\rho^2\epsilon\sigma^4 \left[\left(\frac{\sigma^4}{2r^{**2}} - \frac{\sigma^8}{4r^{**8}} \right) + \frac{r^{**3}-d^3}{3r^{*2}} \left(\frac{\sigma^2}{r^{*3}} - \frac{2\sigma^8}{r^{*9}} \right) \right] \quad (11)$$

쌍극자 모멘트 상관 항은 다음과 같다.

$$\gamma_{dd} = \frac{\pi}{2kT(4\pi\epsilon_0)^2} \rho^2 \mu^4 \left[\frac{1}{2r^{**2}} + \frac{r^{**3}-d^3}{3r^{*5}} \right] \quad (12)$$

계산에 사용된 강체구의 직경 d 와 Linaud-Jones 약체의 직경⁸⁾은 다음 식을 사용하여 구하였다.

$$\frac{d}{\sigma} = \frac{1 + 0.2977L_R}{1 + 0.3316L_R + 0.00104L_R^2} \quad (13)$$

$$L_R = kT/\epsilon$$

상태식에 따른 밀도 값을 Fig. 1. 에 나타내었다. 계산 결과 데이터근사 상태방정식은 문헌 데이터와 매우 가까운 값을 보여주었다. 그러나 SRK 계산 값은 문헌 데이터^{9), 10)}와 상당한 차이가 있었다.

분자모델 계산에서 강체구 식을 달리하여 표면장력을 계산하여 보았다. 강체구 식에 따른 표면장력 값의 차이는 없었다.

고전식과 분자모델 식으로 계산한 표면장력을 Fig. 2. 와 Fig. 3. 에 나타내었다. 이중 분자모델과 데이터근사 상태방정식을 이용하여 계산한 표면장력 값이 문헌데이터에 가장 근접하였다. 고전 모델로 계산한 표면장력 값은 SRK 상태방정식으로 얻은 밀도로부터

계산한 값이 데이터근사 상태 방정식을 이용 계산한 표면장력 값보다 데이터에 더 근접하였다. 이는 고전 표면장력 식은 밀도 차이에 의한 오차보다 상태식과 표면장력식간의 상호작용에 의한 효과가 큼을 의미하고 있다.

결론

물과 메탄올을 데이터근사 상태방정식, SRK 등의 상태방정식 과 고전표면장력 식, 분자표면장력 식을 이용하여 극성액체의 표면장력을 계산하였다.

이중 데이터근사 상태방정식과 분자표면장력 식을 이용하여 계산한 표면장력 값이 데이터 값에 가장 근접하였다.

분자표면장력 식에 의한 표면장력의 계산에 있어서는 강체구 식의 종류에 관계없이 표면장력이 일정하였다.

고전 식으로 계산한 표면장력 값은 상태방정식의 종류에 따른 영향이 적게 나타났다.

참고문헌

1. W. Wagner, A. Prub, J. Phys. Chem. Ref. Data 31, 387(2002).
2. R.D. Goodwin, J. Phys. Chem. ref. Data 16, 799(1987).
3. G. Soave Chem. Eng. Sci. 27, 1197(1972).
4. D. Ambrose, J. Walton, Pure Appl. Chem. 61, 1395(1989).
5. J.A. Hugill, A.J. van Welsenens, Fluid Phase Equilib. 29, 383(1986).
6. N.F. Carnahan, K.E. Starling, J. Chem. Phys. 51, 635(1969).
7. J. Kolafa, I. Nezbeda, Mol. Phys. 61, 161(1987).
8. R.L. Cotterman, B.J. Schwarz and J.M. Prausnitz, A.ICh.E. J. 32, 1787(1986).
9. J.J. Jasper, J. Phys. Chem. Ref. Data 1, 841(1972).
10. N.B. Vargaftik, "Handbook of Physical Properties of Liquids and Gases", 2nd ed.; Hemisphere Pub. Co.: New York(1983).

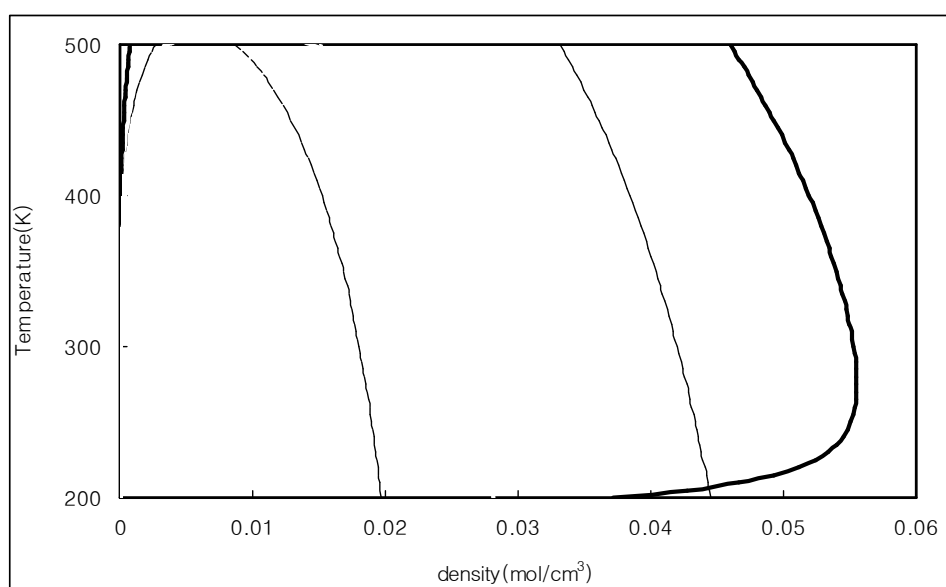


Fig. 1. Density of fluids calculated from equation of state; thin line - water from SRK EOS, thick line - water from water EOS(eq.1, eq.2), thin dot line - methanol from SRK EOS, thick dim line - methanol from methanol EOS(eq.3, eq.4).

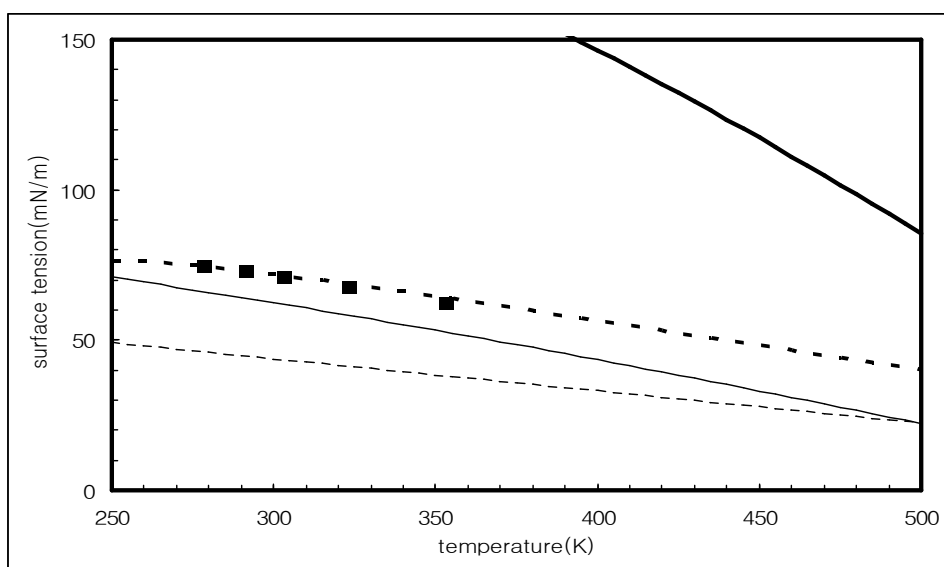


Fig. 2. Surface tension of water calculated from equations; thin line - SRK EOS and classic surface tension equation(eq.6), thick line - water EOS(eq.1, eq.2) and classic surface tension equation, thin dot - SRK EOS and molecular surface tension equation(eq.8), thick dot - water EOS and molecular surface tension equation. (Data^{9), 10)}

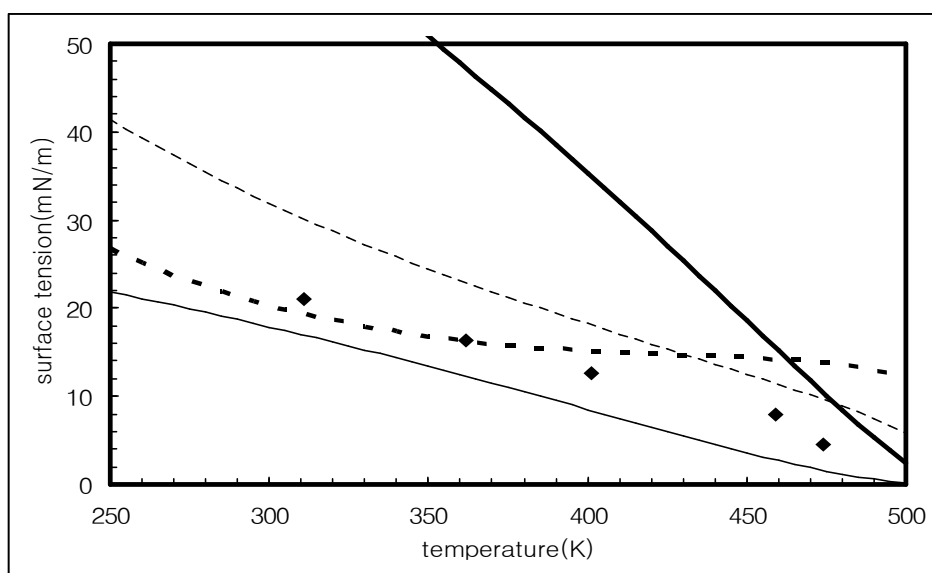


Fig. 3. Surface tension of methanol calculated from equations; thin line - SRK EOS and classic surface tension equation(eq.6), thick line - methanol EOS(eq.3, eq.4) and classic surface tension equation, thin dot - SRK EOS and molecular surface tension equation(eq.8), thick dot - methanol EOS and molecular surface tension equation. (Data^{9), 10)}