

발 표 요 지

1 9 8 4

第27回 全國歷史學大會

科學史部會

1984. 6. 2

판 데르 발스상태식의 재조명

고려대 최 동 식

I. 머리말

실험을 바탕으로 한 현대과학은 Robert Boyle (1627-1691) 등의 이상기체상태식으로 시작되었다고 해도 무방하다.

$$Pv=RT$$

이 간단한 식을 실제 기체에 적용했을 때 고압, 저온에서는 기체분자가 차지하는 부피 b 를 보정해 주는 것이 좋다.

$$P(v-b)=RT$$

위 식을 Jean Bernoulli(1738)가 제안한지 100년도 더 지난 1873년에 이르러 Johannes Diderik van der Waals(1837-1923)가 압력까지 보정한 실험식을 그의 박사학위논문에서 선보이게 된다.

$$\left(P+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=RT$$

이 식은 나타나자마자 대단한 반향을 불러 일으켰다. 당시 영국의 석학 Clerk Maxwell(1831-1879)은 그의 제자들에게 『앞으로 다들 네덜란드말을 배우라.』고 말하고 그 이유를 『van der Waals의 논문을 읽어야 할테니까.』라고 밝혔다

한다.

실제로 Maxwell은 이 상태방정식을 써서 액화현상을 설명했으며 그때 액체와 기체의 밀도를 구하기 위해 Maxwell equal area rule을 고안하였다. 그후 1960년까지 100여종의 상태방정식이 문헌상에 나타났으며 아직도 이러한 노력은 계속되고 있다.

II. 식의 평가

van der Waals의 유체상태식은 실험식일 뿐이다. 즉 엄밀한 통계역학적 유도를 거쳐 만들어지지 않았기 때문에 처음부터 논란이 많았다. 대표적인 것이 b 라는 상수를 구할 때 $\frac{4}{3}\pi r^2$ 에 왜 4배 해 주어야만 되는가 하는 것이었다. 요즘은 대학과정 물리화학 교과서에도 이 설명이 잘 나와 있지만 당시에는 옳은 설명을 하지 못했었다. 또 임계점에서의 실험값과는 너무 거리가 먼 계산값(3/8)을 보이고 있는 압축인자(z)를 a 라는 상수만 가지교서는 설명해 낼 길이 없다. 따라서 a/v^2 대신 a/v^2 을 도입하고 값을 조정해 주는 것이 바람직하다.

Table 1. The Compressibility Factor $P_c v_c / RT_c$ at the Critical Point*

Simple, Almost Spherical Nonpolar Molecules			
Substance	$P_c v_c / RT_c$	Substance	$P_c v_c / RT_c$
He	0.300	Xe	0.293
H ₂	0.304	N ₂	0.292
Ne	0.307	O ₂	0.292
A	0.291	CH ₄	0.290
		CO ₂	0.287

Hydrocarbons

Substance	$P_c v_c / RT_c$	Substance	$P_c v_c / RT_c$
Ethane	0.267	Benzene	0.265
Propane	0.270	Cyclohexane	0.276
Isobutane	0.276	Diisopropyl	0.266

<i>n</i> -Butane.....0.257	Diisobutyl 0.262
Isopentane 0.268	Ethyl ether.....0.262
<i>n</i> -Pentane 0.266	Ethylene 0.291
<i>n</i> -Hexane.....0.260	Propylene 0.273
<i>n</i> -Heptane 0.258	Acetylene 0.275
<i>n</i> -Octane 0.258	

Polar Molecules

Substance	$P_c v_c / RT_c$	$t^* = n^2 / (\epsilon \sigma^3 \sqrt{8})$
CH ₃ CN	0.181	1.2
H ₂ O	0.224	1.2
NH ₃	0.238	1.0
CH ₃ OH	0.220	0.8
CH ₃ Cl	0.258	0.6
C ₂ H ₅ Cl	0.269	0.2

* J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, and R.B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, New York: Wiley, 1954, p. 237.

그러나 이 실험식은 이상기체의 상태방정식이 설명 못하는 대응상태의 원리, 임계현상, 액화현상, 액체와 기체의 상태연속성 등을 정성적으로 설명해 내었고, Boyle 온도(a/Rb), 반전온도($2a/Rb$)를 근사적으로 계산해 내며 분자적인 해석을 통해 열역학적 변수에 영향이 온다는 것을 보여주었다는 점에서 워낙 반응이 좋았기 때문에 아직 모든 통계역학 입문서적에서 한장 정도의 비중으로 다루어 주고 있다.

III. 수정 및 보완

1898년에 a/v^2 대신 a/Tv^2 으로 고친 D. Berthelot 와 $P+a/v^2$ 대신 $Pe^{a/VRT}$ 로 고친 C. Dieterici 의 식이 유명하고 1949년에 a/v^2 대신 $a/v(v+b)T^{1/2}$ 을 주장한 Redlich and Kwong 의 식이 타당성이 있다. 이밖에도 100여가지 알려진 식의 형태가 있으나 그중 10개만 출전을 밝히고자 한다.

¹ D. Berthelot, *Compt. rend.*, 126, 954 (1898).

² C. Dieterici, *Ann. Physik*, 66, 826 (1898).

³ A. Wohl, *Z. physik. Chem.*, 87, 1 (1914). ⁴F.G. Keyes, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.*, 3, 323 (1917).

⁵ K. Wohl, *Z. physik. Chem.*, 133, 305 (1927).

「한국과학사학회지」, 제 6 권 제 1 호 (1984)

⁶ J.A. Beattie and O.C. Bridgeman, *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, 63, 229 (1928).

⁷ J.A. Beattie, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.*, 16, 14 (1930).

⁸ M. Benedict, G.B. Webb, and L.C. Rubin, *J. Chem. Phys.*, 8, 334 (1940).

⁹ O. Redlich and J.N.S. Kwong, *Chem. Rev.*, 44, 233 (1949).

¹⁰ J.J. Martin and Y.C. Hou, *AIChE J.*, 1, 142 (1955).

재해석 및 통계역학적 보완은 모든 통계역학 책에서 찾아 볼 수 있겠으나 1940년판 Mayer 의 *Statistical Mechanics* 가 친절하다. 여기서는 액체의 상태방정식으로 van der Waals 식이 쓰 이려면 어떠한 보정이 필요한지를 중점적으로 따 지기 위해 박형석, 「통계열역학」, 정음사(1983) 의 186, 187 쪽을 참고하기로 한다.

IV. 고체와 액체의 상태식

1907년에 Einstein 은 고체의 상태식을 3차원 조화진동자 모델을 택해 유도하였다. 1912년 Debye 가 진동자의 진동수에 분포가 있다는 점 을 강조하여 적은 부분의 개선을 피하였다. Debye 이후 여러가지 보정이 있었으나 그 결과 나 이론 자체의 진전은 없었기 때문에 고체의 상 태방정식으로는 두 대가의 모형에 근거를 둔 식 들이 줄여 소개된다.

1937년 Lennard - Jones 와 Devonshire 가 액 체속 분자가 주위의 둘러싼 분자들로부터 느끼 는 퍼텐셜을 구하였다. 그때는 컴퓨터가 없었기 때문에 균일한 분포를 가정하여 적분이 쉽도록 했다. 그래도 세포 속의 퍼텐셜 그림을 보면 가 운데가 블록 솟아 오른 W자형이 되어 있다. 이 퍼텐셜을 요즘에 와서 다시 그리고 세가지 유형 에 따른 분배함수 유도 결과 나타난 액체론이 Roulette 이론이다. 이 두 이론의 자세한 내용을 박형석의 「통계열역학」을 빌어 소개한다.

특히 액체의 몇가지 섭동이론을 소개하여 van der Waals 식을 어떻게 수정하여 액체로 설명하 고 있나를 보여 주고 Roulette 이론으로 van der Waals 식 형태로 갖추면 a, b 의 표현이 어떻게 되는지를 알아 본다.

V. 시대적 배경

van der Waals가 상태식을 내어 놓은 1873년을 전후한 시대적 배경을 살펴 보자. 19세기에 태어나 열역학을 정리하고, 열역학적 변수의 이름을 짓고, 열역학을 학문으로 성립시킨 학자들 중 눈에 띄게 활발한 몇사람은 다음과 같다.

James Prescott Joule(1818-1889), Rudolf Clausius(1822-1888), William Thomson(Lord Kelvin)(1824-1907), Clerk Maxwell(1831-1879)

이들의 업적은 「열역학의 성립과 에너지 물리학의 발전」이란 제목으로 번역된 P.M. Harman의 *Energy, Force and Matter: The Conceptual Development of 19th Century Physics* 45-71쪽에 잘 나타나 있다.

van der Waals와 비슷한 나이의 J. Willard Gibbs(1839-1903)와 Ludwig Boltzmann(1844-1906) 역시 열역학의 정리와 통계역학의 기초를 닦는 데 있어 두드러진 업적을 남겼다. 물리학에 관한 한, 학문의 중심은 영국에서 서서히 독일로 넘어 오고 있었으니 Max Planck(1858-1947)와 Einstein(1879-1955)으로 맥을 잇는 데 큰 기여를 했다고 하겠다.

통계 Clausius와 Maxwell의 분자적 구조나 배열이 열역학법칙들과 어떤 연관을 갖게 되는지에 대해 견해의 차이를 두고 있던 때였기에 분자의 부피나 인력을 고려하여 열역학적 변수의 양을 보정하는 van der Waals의 실험식은 주목을 받을 만했으리라 여겨진다.

VI. 과학사적 재조명

이상기체의 상태방정식은 현대과학의 초창기를 대변하고, van der Waals의 상태방정식은 분자구조가 부피·인력의 형태를 통해 열역학적 양에 영향을 미친다는 사실을 인식시킴으로써 통계역학의 새 바람을 간접적으로 불러 일으켰다.

특히 이 성공적 상태방정식에 자극받아 Einstein의 고체모형과 LJD의 액체 모형이 나왔고 그 개량형인 Debye 모형과 Ronlette 이론이 나타났다.

특히 액체의 상태방정식으로 van der Waals 식이 가장 좋다는 섭동이론자들의 주장이 비교적 최근것(1960-1970)이고 보면 상태방정식에 관한 한, van der Waals 식은 인기와 공헌이 가장 크다고 하겠다. van der Waals의 상태방정식은 열역학적 변수들을 미시적 분자 관찰로부터 계산해 낸 첫 성공적 시도였으며 비교적 간단한 형태를 갖추었다는 점에서도 높이 평가받는다고 보겠다.

상황공간의 관점에서 본 과학발전의 구조

서울대 장 회 의

Kuhn의 과학혁명이론은 과학발전의 과정을 이해함에 있어서 중요한 새로운 안목을 제시하였다. 그러나 paradigm 변화에 관한 사회적·심리적 맥락의 중요성을 강조하고 있는 그의 이론은 paradigm 변화의 인식론적 과정에 대해서는 만족스런 설명을 하고 있지 않다. 이 연구에서는 과학발전의 구조를 인식론적인 관점에서 고찰해 보려고 하였으며, 특히 “상황공간”이란 개념을 도입하여 paradigm의 Gestalt적 치환이 가능해지는 인식구조의 일부를 해명하려고 시도하였다.

이를 위하여 먼저 인간의 보편적 인식구조를 간단히 모형화해 보면 다음과 같다. 인간이 인식기구를 통하여 지각하는 외계의 정보내용은 대체로 「무엇이 어떻다.」고 하는 서술문의 형식을 취한다. 그런데 이 서술문이 의미있는 정보를 제공해 주기 위해서는 몇가지 기존의 지식이 전제되지 않으면 안된다.

첫째로, 무엇이라고 하는 주어가 의미를 지니기 위해서는 이것이 대상 실체에 관해 어느정도 개념화된 지식내용을 포함하고 있어야 한다. 가령 “사과”라고 할 때 이미 사과란 대체로 어떤 것인가 또는 적어도 어떻게 정의된 것인가에 관한 얼마간의 사전 지식이 전제되고 있다.