

판 데르 발스 상태식의 역사적 고찰

김 명 자 최 동 식
숙명여대 화학과 고려대 화학과

A Historical Study on the van der Waals Equation of State

KIM Myungja
Department of Chemistry
Sookmyung Women's University

CHAIR Tong-Seek
Department of Chemistry
Korea University

ABSTRACT

Van der Waals proposed his equation of state for denser fluids, $(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$ in his 1873 dissertation, "On the Continuity of Gaseous and Liquid States of Matter." He tackled the problem anew by considering the two effects of molecules occupying space and of attracting each other. What van der Waals did in 1873 was to fit both gaseous and liquid states with one equation of state, and it was meaningful enough to make him one of the pioneers in theoretical studies of gases and liquids. His ideas being clearer than those of his predecessors, his theory gave a satisfactory molecular explanation for the then - known phenomena observed in vapors and liquids by many experimenters. The purpose of this paper is to show what he did in his life's work in the context of his days along with its historical background, and to investigate the emerging interconnections of his theory with other disciplinary topics such as kinetic theory and statistical thermodynamics, and finally to describe value and influence of van der Waals' work which inspired his successors to do both experimental and theoretical work.

판 데르 발스 상태식이 발표된 지는 1세기가 더 지났다.¹⁾ 그 이후로 백여개가 넘는 상태식들이 출

* 1985년 11월 16일 접수; 1985년 12월 1일 게재 결정.

1) J. D. van der Waals, *Over die continuïteit van de Gas-en vloeistoftoestand*, thesis, Univ. Leiden, Leiden (1873); English trans. by R. Threlfall and J. F. Adair, in *Physical Memoirs*, London (1890).

이하 본 논문의 인용에서는 "van der Waals, thesis, 1873"으로 표시될 것임.

현하여 유체의 압력, 온도, 부피 사이의 대수적 관계를 나타내고 있으나, 판 데르 발스식은 실제기체의 행동을 나타냄에 있어 가장 단순한 근사식으로서 자리를 굳혔다.²⁾ 그리고 컴퓨터를 쓰는 현대의 이론적 계산에서도 유체의 기본성질을 이해함에 있어 가장 유용한 기본식이며, 이것을 기초로 하여 대부분의 상태식들이 유도됐다 해도 과언이 아니다.³⁾ 판 데르 발스의 연구는 중요하면서도 매우 복잡한 까닭에 있는 그대로 다루기 어려웠던 현상에 적절한 근사법을 도입함으로써 이론 및 실험연구의 새로운 장을 열었다는 점에서 무엇보다도 높게 평가된다.

판 데르 발스(Johannes Diderik van der Waals, 1837-1923)는 액체와 기체의 물리적 상태에 대한 선구적 연구자로서 주요 업적을 남겼고, 상태식 연구의 진전 결과인 대응상태의 원리(law of corresponding states), 혼합물의 상태식이론(theory of equation of state of mixture), 모세관현상 이론(theory of capillarity) 등은 아직도 기본적인 과학의 법칙으로 여겨지고 있다. 그의 논문은 주로 분자물리학과 열역학에 관한 주제를 다루면서, 19세기말 네덜란드 물리과학에 자극제의 구실을 했다. 그리하여 「대응상태의 원리」를 비롯한 기체와 액체의 물성과 연속성에 관한 연구는 그에게 1910년 물리학 분야의 노벨상을 안겨 주었다.⁴⁾

독학의 무명 과학자였던 판 데르 발스는 1873년 네덜란드의 라이든대학(University of Leiden)에 제출한 논문 「액체와 기체 상태의 연속성에 관하여」(On the Continuity of the Liquid and Gaseous State)에서 기체와 액체 상태는 물질의 연속의 양 극단일 뿐, 물성의 불연속적인 변화 없이 두 상태 사이의 변화가 가능하다는 것을 보여 주었다.⁵⁾ 그리고 몇개의 상수를 도입한 단순한 수학적 관계식으로 기체 및 액체의 압력, 온도, 부피를 다음과 같이 관련지었다.

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

이러한 판 데르 발스의 박사학위논문은 당시의 실험적 관찰결과를 뒷받침해 주는 분자수준의 설명을 최초로 제공함으로써 탁월한 과학자들의 즉각적인 관심을 모았다.⁶⁾

이 글에서는 판 데르 발스 상태식의 출현배경과 아울러, 그것이 어떻게 출현했는가, 상태식의 유도과정에서 그의 견해들은 무엇이었는가, 발표 이후 연구를 확장시킴에 있어 그 자신의 노력이 어떠한가를 살펴되, 주로 1910년의 그의 노벨강연(Nobel Lecture)을 중심으로 논의를 전개하고자 한다.⁷⁾ 그리고 19세기 중반으로 말하면 여러가지 현상들의 연구가 독자성을 갖추면서 개별과학 분야

2) A. S. Rao and D. S. Viswanath: *Ind. J. Tech.*, 9: 476 (1971).

3) Vera와 Prausnitz는 일반화시킨 판 데르 발스 이론을 논의하고, 몇몇 가정에 의해 현재 쓰는 상태식들을 유도할 수 있음을 증명해 보였다: J. H. Vera, and J. M. Prausnitz, *Chem. Eng. J.*, 3: 1(1972).

4) 1910년 Royal Swedish Academy of Sciences의 회장인 O. Montelius 교수의 Presentation Speech에서는 판 데르 발스의 노벨상 수상 업적이 「액체와 기체의 물리적 상태에 대한 선구적 연구」라고 밝히면서 특히 "law of corresponding states"의 중요성을 강조하고 있다.

5) van der Waals, thesis, 1873.

6) 맥스웰은 1874년 6월 Plateau의 책의 리뷰에서 Plateau의 거시적 접근과 판 데르 발스의 분자적 설명을 대조시켰다(이에 관해서는 J. C. Maxwell, *Nature*, 10, 119 (1874) 참조). 10월에 맥스웰은 판 데르 발스 이론을 지지하는 입장에서 그의 논문을 리뷰하였고, 『판 데르 발스의 많은 연구가 지극히 창의적이고 명쾌한 방식으로 이루어졌으며 계속해서 새롭고 시시적인 발상들을 내어놓고 있다. 그러므로 그의 명성이 곧 분자과학의 최고 위치에 걸 것은 의심할 나위가 없다.』고 평가했다. (J. C. Maxwell, *Nature*, 10, 477 (1874) 참조). 네덜란드어로 쓰인 논문인지라 더러는 과학자들의 애를 먹었던 것 같다. 영국의 실험과학자 토머스 앤드루스는 딸의 도움을 청해 판 데르 발스 논문을 해독하느라 애썼고, 1874년 2월 제임스 톰슨에게 쓴 편지에서 『Bessy와 나는 Diderik van der Waals를 읽느라 고생이요.』라고 적고 있다. (J. Thomson, *Collected Papers*, Cambridge (1912), lxxi 참조).

7) J. D. van der Waals, "The Equation of State for Gases and Liquids," *Nobel Lectures in Physics*(Dec. 12, 1910), 1901-1921, Amsterdam (1967). 이후 본 자료의 인용에서는 "van der Waals, *Nobel Lecture*, 1910"으로 표시될 것임.

를 형성하던 시기이므로 그런 논의를 통해 판 데르 발스 상태식의 출현과 인접분야들 사이의 연결에 대해서도 살피게 될 것이며, 아울러 판 데르 발스 상태식이 어떻게 수용되어 왔는가, 판 데르 발스의 연구가 어떤 영향을 미쳤는가를 다루고자 한다.

I. 판 데르 발스 이전의 유체의 상태 및 상태식에 관한 연구

판 데르 발스가 1873년 논문에서 다루었던 하나의 주제인 기체와 액체 사이의 상전이(phase transition)는 17세기 말부터 이어졌던 증기기관에 관한 실험적 연구에서 그 전통을 찾을 수 있다.

프랑스의 파팽(Denis Papin, 1647-1712)은 밀폐용기 속에서 가열된 물은 정상 끓는점보다 훨씬 높은 온도에서도 액체로 존재한다는 것을 알아냈다.⁸⁾ 그러나 당시에는 고온, 고압에 견디는 용기 재료가 개발되지 못했던 까닭에 고온, 고압에서의 유체의 성질은 활발하게 실험되지 못했다.

그뒤 높은 압력에서의 액체와 기체 사이의 전이에 관한 실험 연구는 1783년 와트(James Watt, 1736-1819)의 실험에서 구체화되기 시작했다. 그리고 이미 그에 앞서 와트와 블랙(Joseph Black, 1728-1799)은 독자적으로 끓는점까지 가열된 물이 그 온도에서 증기로 바뀌는 데 열이 공급돼야 한다는 것을 알아낸 바 있었다.

이런 사실의 발견에서 블랙은 녹는점에서 고체를 액체로 바꾸는 데 드는 열을 「용해의 숨은 열」(latent heat of fusion)이라 명명했으며,⁹⁾ 와트는 수증기 데이터를 분석한 결과로부터 「증발의 숨은 열」(latent heat of vaporization)이 압력에 따라 달라진다는 것을 발견했다. 그리하여 고압에서는 물의 끓는점이 상승함에 따라 「증발의 숨은 열」이 감소되어 결국 영으로까지 떨어질 것이고, 실험 데이터의 외삽에 의하면 압력이 충분히 높다면 물과 수증기의 밀도가 같아질 것으로 나타났다.¹⁰⁾ 말하자면, 이것은 액체와 기체의 연속성을 시사하는 실험 결과였던 것이다.

판 데르 발스 식의 하나의 결과인 임계점에 대해서도 그것에 관한 실험적 증명은 1822년 프랑스의 드 라 투르(Baron Cagniard de la Tour, 1777-1859)에 의해 이미 드러나고 있었다. 그는 액체가 어느 온도 이상이 되면 압축시키더라도 기체로 되는 한계온도가 있다는 사실을 일반적 현상으로 확립하기 위해 여러가지 액체 시료를 대상으로 실험했다.¹¹⁾ 그 결과 모든 물질에는 외관상 액체가 기체로 변하는 특정한 압력, 부피, 온도의 값이 있다는 결론을 얻게 되었다.¹²⁾

그 후로도 임계점에서의 현상은 여러 물질에 대해 실험되었으나, 대부분의 과학자들은 임계점에서 액체가 실제로 기체로 바뀌는 것으로 믿고 있었다. 그러던 중 앤드루스(Thomas Andrews, 1813-85)에 의해서 이산화탄소의 상전이에 대한 실험결과가 발표되었다. 그 요지는 액체와 기체의 경계면이 사라진 뒤에 실험용기는 액체라고도 부를 수 없고, 기체라고도 부를 수 없는, 그러나 어딘가 양쪽 상과 연속되는 균질의 유체로 채워졌다는 것이다. 이런 내용은 1869년 런던의 왕립학회(Royal Society)에서 「물질의 기체와 액체 상태의 연속성에 관하여」(On the Continuity of the

8) J. R. Partington, *An Advanced Treatise on Physical Chemistry* II, London: Longmans, Green (1957), p. 276.

9) 블랙은 이 열이 물질의 상태변화에만 관계될 뿐, 온도계 눈금에 영향을 나타내지 않는다는 의미에서 「숨은 열」이라 이름을 지었다.

10) *Partners in Science: Letters of James Watt and Joseph Black*, eds. E. Robinson and D. McKie, Harvard Univ. Press, Cambridge, Mass. (1970), pp. 117-118.

11) 그의 실험과정은 다음과 같았다. 유리관으로부터 공기를 빼고 부피의 2/5 가량을 액체(에컨대 알코올)를 채운다. 봉한 뒤 가열하던 액체의 부피가 팽창하는 것을 볼 수 있다. 그러다가 갑자기 액체와 기체의 경계면이 사라진다. 그는 이것을 액체가 기체로 변한 것으로 해석했다: S. G. Brush, *The Kind of Motion We Call Heat*, 1, Amsterdam: North Holland, (1976), pp. 256-263.

12) J. R. Partington, *op. cit.* I, p. 623.

Gaseous and Liquid States of Matter)라는 제목으로 공표되었다. 이는 사실상 임계점 근처에서의 압력, 부피, 온도의 변화에 대해 정성적이지만 근본적으로 옳게 설명한 이론이었으며,¹³⁾ 판 데르 발스의 연구에 직접적인 기여를 하게 되었다.

이어서 1871년 톰슨(James Thomson, 1822-92)은 임계점 위에서뿐만 아니라 그 아래에서도 액체와 기체 사이의 연속적인 전이가 일어날 것이라고 보면서, S모양의 등온(isotherm)곡선을 제안했다. 이는 물질의 외관상의 불연속성을 깨뜨리고 연속성을 인정하는 견해로서 판 데르 발스 이론을 정성적 수준에서 예기한 것으로도 보인다.¹⁴⁾ 그러나 여기서는 연속성의 이해에 필요한 분자적 설명은 주어지지 않았다.¹⁵⁾

한편 판 데르 발스가 이러한 실험적 결과에 근거하여 물질의 기체와 액체상태 사이의 연속성에 관해서 깨닫고, 유체의 상태방정식을 제안하기에 이르렀던 과정은 실제 유체의 성질을 표현하기 위해서 이상기체식(ideal gas equation of state)을 보정한 것으로 풀이할 수 있다. 따라서 판 데르 발스식의 배경을 이해하려면 이상기체식 자체가 어떤 근거에서 형성되어 변형되어 갔는지를 간략하게 살펴 볼 필요가 있다. 물리화학에서 가장 유용한 관계식 중의 하나가 바로 $PV=nRT$ 로 표현되는 이상기체의 상태방정식인데, 이 식은 실상 기체에 관한 세가지 관계식, 즉 보일, 게이뤼삭, 아보가드로의 식들을 결합시켜 놓은 결과가 된다.

17세기 기계적 철학(Mechanical Philosophy)의 대표적 학자로서 근대화학의 효시라 할 수 있는 보일(Robert Boyle, 1627-91)은 새로운 기구를 이용하는 실험연구에 의해 기력학(pneumatics)에서도 공헌을 남겼다. 그는 게리케(Otto von Guericke)의 공기 펌프 제작에 관해 읽고 그 중요성을 인식하게 되었다. 보일은 개량 펌프를 고안하여 토리첼리(Evangelista Torricelli, 1608-47)의 실험을 재현시켜 시험하기에 이르렀다.¹⁶⁾ 그리고 펌프의 개량은 공기의 알려진 성질을 시험하고 물성을 확립하려는 일련의 방대한 연구로 이어졌다.

보일의 진공(vacuum Boylium)으로 불리운 공기펌프에 의해 진공 속에서 토리첼리의 기압계의 행동을 관찰한 보일은 공기의 압력과 수은의 무게 사이의 관계식을 나타내는 가설을 얻을 수 있으리라 생각했다. 그리하여 1660년에 「기체의 압력과 팽창을 반비례 관계로 상상하는 가설」(the hypothesis that supposes the pressures and expansions to be in reciprocal proportions)의 정확성이 실험에 의해 입증되고 발표되었다.¹⁷⁾

한편 열에 의해 기체가 팽창된다는 사실은 17세기 이전부터 알려졌던 것으로 보이지만, 부피와 온

13) Andrews의 이 논문은 *Phil. Trans.* 159, 575 (1869)에 실렸고, *Cooperative Phenomena near Phase Transitions*, ed. H.E. Stanley, Cambridge, Mass.: MIT Press (1973)에 재수록되었다.

14) J. R. Partington, *op. cit.*, p. 675.

15) 기체와 액체 사이의 연속성(continuity)이란 기체가 응축(condensation)을 거치지 않고 액체로 되는 것, 액체가 끓음(boiling)을 거치지 않고 기체로 되는 것을 말한다.

16) 토리첼리는 1644년 수은이 담긴 그릇에 수은을 채운 유리관(30인치 길이)을 거꾸로 세우는 지극히 간단한 실험에 의해 진공을 만들어내는 데 성공했다. 진공의 존재를 인정치 않았던 당시로서는 10여년의 찬반 논쟁이 있었으나, 1657년에 이르러 마그네부르크의 시장 게리케의 늦은 반구 실험을 통한 공기펌프 발명이 소개되었다(저서명 : *Mechanica Hydraulico Pneumatica*).

17) *New Experiments Physics-mechanical, Touching the Spring of the Air and Its Effects*, 1662 (2nd ed.); *addendum called A Defence of the Doctrine Touching the Spring and Weight of the Air*. 위 저서에서, 비판에 대한 답변으로 내어놓게 된 이른바 보일의 법칙은 보일의 편유에 고취돼 실험연구에 몰두했던 기구 제작자 타운리(Richard Towneley)의 데이타로부터 얻어졌던 까닭에 이 법칙은 이름이 잘못 지어진 것이라 주장하는 이도 있다. 보다 심한 주장은 프랑스에서는 「보일의 법칙」이 아니라 「마리오트의 법칙」이라 부르는 것이다 : Marie Boas Hall, *Robert Boyle on Natural Philosophy*, Bloomington: Indiana University Press (1965), pp. 94-109, 336-342.

도 사이의 근대적인 관계식이 얻어진 것은 18세기말에 이르러서였다.¹⁸⁾ 예를 들어 1802년 게이-뤼삭(Joseph-Louis Gay-Lussac, 1778-1850)은 그의 비망록에서 이제껏 여러 해에 걸친 기체 팽창에 관한 연구 결과가 크게 차이가 나서 이렇다 할 결론을 내리지 못하고 있다면서, 그의 실험에 의하던 모든 기체가 열에 의해서 똑같이 팽창하는 것으로 나타났으며, 기체의 팽창계수를 얻기 위한 연구를 종결짓겠다고 적고 있다.¹⁹⁾

게이-뤼삭의 법칙은 샤를(J.A.C. Charles, 1746-1823)의 법칙이라고도 불리우는데, 압력(일정한 부피에서) 또는 부피(일정한 압력에서)가 온도와 어떤 상수의 합, $(t+c)$ 에 비례한다는 것으로 요약되었다. 이 법칙이 모든 온도에서 모든 기체에 적용된다는 것이 받아들여지자 다음 단계는 $(t+c)$ 를 절대온도(absolute temperature, T)로 정의하는 연구로 연결되었다.²⁰⁾

한편, 1811년 아보가드로(Amedeo Avogadro, 1776-1856)는 같은 온도와 압력 하에서 같은 부피 속에 들어 있는 여러 종류의 기체들의 분자수는 같다는 가설을 내어 놓았으나 그 수를 결정하는 데는 오랜 세월이 흘러야 했다.

19세기에 들면 여러가지 방법에 의해 원자의 실제 크기를 결정하려는 시도가 이루어지지만, 분자 크기에 관해 믿을 만한 계산으로는 1865년 로슈미트(Josef Loschmidt, 1821-95)가 점성도 측정에서 구한 평균자유행로와 분자 자체의 부피를 고려해서 얻은 값이었다. 로슈미트가 표준상태에서 이상기체 1cm³에 든 분자수를 계산한 값은 현재의 값보다 작게 얻어졌다.²¹⁾ 이렇듯이 1870년 이전 아보가드로수(Avogadro's number)는 결정되고 있었으나 좀 더 정확한 방법을 제시한 것은 20세기 초 브라운 운동(Brownian Movement)을 이용한 페랭(Jean Perrin, 1870-1942)이었다.²²⁾

앞에서 살펴본 바와 같이 이상기체의 상태식은 17세기 중반부터 나타나기 시작하여 19세기 초반에 형태를 갖추었다. 그런 과정에서 17세기 들어 유체에 대한 실험적 연구가 활기를 띠면서 18세기 중반부터는 여러가지 기체가 발견되고 성질이 밝혀지기 시작했다. 그리하여 실제 기체를 다루게 되면서, 1738년에 베르누이(Daniel Bernoulli, 1700-82)는 기체의 운동이론을 적용한 수력학(hydrodynamics)에 관한 연구를 발표했으며, 보일의 법칙에 도입되는 부피항은 분자의 부피를 뺀 값으로 바뀌야 한다고 제안함으로써²³⁾ 상태식에서의 부피 보정을 시도했다.

한걸음 더 나아가 헤라파드(John Herapath, 1790-1868)는 베르누이가 처음 내어 놓았던 $PV = \frac{1}{3} Nmv^2$ 에 덧붙여 분자속도를 절대온도에 관련시켰다. 그는 1820년에 왕립학회에 제출한 논문에서 단단한 분자들의 충돌을 가정하면서 온도가 분자속도에(속도의 제곱이 아니라) 비례하는 것으로 잘못 관련시켰다. 그러나 분자 크기를 고려하여 보정을 시도한 점과 운동이론에 의해 상태의 변화 등의

18) 1699년에 프랑스의 물리학자 아몽통(Guillaume Amontons, 1663-1705)은 기체 팽창에 관한 일반식을 제안하고, 공기가 압력이나 부피를 갖지 않는 「절대영도」(absolute zero)가 있을 것임을 설명했으나 당시로서는 받아들여지지 않았다 : G. Amontons, *Mem. Acad. Roy. Sci. Paris*, 112 (1699).

19) Ecole Polytechnique 출신인 게이-뤼삭은 1802년 모교의 데먼스트레이터(demonstrator)로 임명되었다가 1809년에는 화학교수가 되었다. 현재 게이-뤼삭 법칙으로 알려진 내용이 처음 언급된 것은 *Annalen der Chemie*, Vol. 43, p. 137이었다.

20) 그러나 역사적으로 보면 샤를과 게이-뤼삭의 관계식에서 곧바로 절대온도의 개념이 확립된 것은 아니었다. 19세기 중반 열역학(thermodynamics)의 형성에 기여했던 톰슨(William Thomson, 1824-1907)에 이르러서야 카르노(Sadi Carnot)의 열의 동력이론에 바탕하여 절대온도의 척도가 매겨졌다. 이에 관해서는 "Dynamic Theory of Heat," *Philosophical Magazine*, Vol. 4, (1852); *Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, March (1851)에 실려 있다.

21) 그러나 Loschmidt의 이러한 기여로 해서 독일에서는 「아보가드로수」라는 이름 대신 「로슈미트수」라고 부르는 관습이 있다.

22) 1908년 그가 얻은 값은 6.4×10^{23} 이었다 : J. Perrin, *C. R. Paris*, 147, 530 (1908).

23) J. P. Kuenen, *Die Eigenschaften des Gase*, 203, Leipzig (1919).

다양한 현상을 간단히 설명할 수 있으리라 본 점에서는 중요한 의미를 지닌 발표였다.²⁴⁾

1843년에는 워터스톤(John James Waterston, 1811-83)은 온도와 분자의 비스 비바(vis viva, mv^2) 사이에 상관관계가 있으며, 탄성체 구형(elastic sphere)으로 된 매질은 구형의 속도의 제곱에 비례하고 밀도에 비례하는 탄성을 지닌 힘을 나타낼 것이라고 제안했다.²⁵⁾ 2년 뒤 그는 탄성체 구형 매질을 실제 기체의 모델로 본다면 그 절대온도는 v^2 에 비례할 것이라는 내용 등이 쓰인 운동이론을 다룬 논문을 왕립학회에 제출했다. 그러나 이 논문은 수록을 거부당했을 뿐만 아니라 당시의 분자운동이론 전개에 거의 아무런 영향을 미치지 못했다.²⁶⁾

한편, 상태식에서 분자간 인력에 관한 보정을 삽입하려는 시도는 스위스의 물리학자 리터(Elie Ritter, 1801-62)에 의해 나타났으나,²⁷⁾ 칼로릭(calorique)이 이상기체처럼 행동한다고 본 그의 이론은 실험 데이터를 뒷받침해 주지 못해 살아남지 못했다. 이런 형편에서 1850년대 들어 분자의 운동이론을 부활시켜 관련연구에 활력을 불어넣은 것은 크뢰니히(August Karl Krönig, 1822-79)의 논문으로부터 비롯된다.²⁸⁾

그는 직교하는 세 축에 나란히 보통 v 속도로 운동하는 완전 탄성의 구를 가정하여 이상기체식을 유도했다.²⁹⁾ 그러나 이상기체식을 유도하고 절대온도를 분자들의 병진운동(translational motion)의 비스 비바(vis viva)와 같다고 놓았으므로 이렇다 할 진전은 아니었다. 이렇게 본다면 근대적 의미의 상태식의 출현은 이제껏 분자를 무한히 작은 탄성의 공 모양으로 가정했던 것에서 나아가 분자 자체의 실재에 대한 인식과 분자속도의 통계적 분포를 고려하는 작업을 필요로 했던 것이다.

II. 판 데르발스 상태식의 출현과 영향

1910년 12월 12일에 행해진 노벨강연 “기체와 액체에 관한 상태식”(The Equation of State for Gases and Liquids)에서 판 데르 발스는 네가지 주제로 논의를 전개하고 있다.³⁰⁾ 그가 언급한 순서에 따라 당시 이론의 맥락에서 내용을 살펴보면 아래와 같다.

(1) 판 데르 발스 상태식의 요약 및 유도과정

그 생애의 이 업적에 이르게 한 최초의 유인은 라이든대학에서 공부를 마친 뒤,³¹⁾ 「열이라 부르

24) 1832년 헤라파드는 $PV = \frac{1}{3}Nm\bar{v}^2$ 으로부터 몇 가정을 써서 최초로 분자의 속도를 직접 계산해 냈다. 존히 줄(James Prescott Joule, 1818-89)이 이 계산을 해 낸 것으로 얘기되지만, 줄은 헤라파드의 저술인 *Mathematical Physics* (1847)에서 발상을 얻은 것으로 보인다. S. G. Brush, *op.cit.*, 1, pp. 69-71.

25) 이것은 워터스톤이 1843년에 에딘버러에서 익명으로 출판한 책 *Thoughts on the Mental Functions*에 실렸다. 원래 이 책은 중추신경계의 생리학에 관한 에세이지만, 분자에 관한 견해가 피력되었다.

26) S. G. Brush, *op. cit.*, 1, pp. 134-144.

27) E. Ritter, *Men. Soc. Phys. Genève* 11, 99 (1846).

28) A. K. Krönig, *Ann. Phys.* [2] 99, 315 (1856). 그의 연구는 별로 새로운 것은 없었으나, 당시 독일에서 잘 알려진 과학자였으므로 영향을 미쳤던 점은 주목할 만하다. S. G. Brush, *op. cit.*, 1, p. 167.

29) 그의 유도과정에서는 인수를 구하는 데 대단치는 않지만 두가지 오류가 있었고, 최종적으로 $P = nmc^2/v$ 라는 식으로 귀결되었다(m : 질량, c : 속도, n : 분자수, v : 부피). *ibid.*, p. 166.

30) 그는 기체와 액체의 본질에 관한 이론적 연구에 대해 말한다면, 우선 일반적으로 인정되지 못한 그의 관점도 단언적으로 설명하는 것을 용서해 달라고 진제했다.

31) 1837년 11월 23일 네덜란드 라이든에서 태어난 판 데르 발스는 초급학교를 마친 뒤 교사생활을 하다가, 1862년부터 3년간 라이든대학에서 시간제로 수학과 물리학을 공부했다. 그러나 라틴어와 그리스어를 배우지 못해 정규대학 시험을 치를 자격을 갖지 못하다가 라이든대학이 교전이 필수를 면제하는 새로운 제도를 채택한 덕분에 1873년 박사학위 논문을 완성할 수 있었다. 1875년에는 왕립 네덜란드 과학 및 문학 아카데미의 회원으로 추대되었고, 1877년에는 암스터담대학의 물리학 석좌(First Professor of Physics)

는 운동의 본질에 관하여」(Über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen)라는 1857년의 클라우지우스(Rudolf Julius Emmanuel Clausius, 1822-88)의 논문³²⁾을 알게 된 것에서 비롯된다. 당시의 배경을 살펴 보면, 열의 본질에 관한 물질이론인 칼로릭이론(caloric theory)은 1840년대에 퇴조했으며, 이는 기체의 운동이론이 전개되는 데 있어 유리한 환경을 제공하게 되었다.³³⁾

기체들의 운동이론에 대한 19세기의 견해와 전망을 요약해 놓은 클라우지우스의 논문으로부터 판 데르 발스는 분자 사이에 미치는 힘의 영향이 무한히 작으면서 빠른 속도로 운동하는 질점(material points)으로 기체가 이루어진다는 가정 아래³⁴⁾ 보일의 법칙이 쉽게 유도되는 것을 보았다.

곧 이어 판 데르 발스는 맥스웰(James Clerk Maxwell, 1831-79)의 속도분포법칙에 관해 알게 되었다. 초기의 분자운동론에서는 모든 분자들이 같은 속도로 움직이며, 규칙적인 양상으로 위치한다는 가정되고 있었는데, 맥스웰은 최초로 분자운동이론에 통계적 접근을 도입한 것이다.³⁵⁾ 그리고 맥스웰과 같은 방식의 속도분포에 관한 논의를 거쳐 보다 일반화한 볼츠만(Ludwig Boltzmann, 1844-1906)은 1868년의 논문에서

$$f(v) = (\text{const}) \exp[-h(mv^2/2 + V[x])]$$

라는 맥스웰 - 볼츠만식의 분포함수를 유도하기에 이르렀다.³⁶⁾

판 데르 발스는 분자운동이론에 바탕한 열의 본체론에 접하게 되면서 직접적으로는 클라우지우스로부터 액체와 기체의 연속성에 관한 개념을 얻게 되었다. 판 데르 발스의 표현에 따르면 :³⁷⁾

부피가 매우 커서 분자들은 점으로 생각될 수 있는 지극히 묽은 상태의 기체가 운동하는 작은 입자들로 이루어진다면, 부피가 줄어드는 경우에도 여전히 그리해야 한다는 생각이 동시에 떠오르는 했지만, 클라우지우스의 논문은 나에게 하나의 계시였다. 최대 압축에서 그리고 저온의 압축된 기체라고 볼 수 있는 액체에서도 그것은 여전히 성립해야 한다. 그리하여 나는 물질의 기체와 액체상 사이에는 본질적인 차이가 없다는 발상을 하게 됐다. 분자들의 운동을 제외하고는, 압력을 결정짓는 요인들은 밀도가 변할 때, 그리고 아마도 온도가 변할 때도 정량적으로 차이 나는 것으로 보아야 하고, 그러나 그것들은 바로 내 영향할 미치는 요인들이어야 한다고 생각되었다. 그래서 연속성의 개념이 내게 떠오른 것이었다. 이제 기체와 액체 상태 사이의 연속성이 존재함은 거의 의심할 여지가 없다.

1873년까지는 분자들의 속도, 질량, 크기 등에 대해 상당한 지식이 얻어지고 있었으나, 밀도가 큰

교수로 취임했다. 그는 수리물리학과 실험물리학 등에서 선생으로서 크게 칭송을 받았으며 1907년 은퇴한 뒤 같은 이름을 가진 그의 아들이 승계했다. 1896년부터 1912년까지는 암스터르담의 왕립 과학아카데미의 수석 및 물리학부 간사로 일했으며, 당시의 기체분자 운동론의 선구자들이 그랬듯이 당구를 좋아했고 산책과 독서 취미에다가 혼자서 카드 게임을 즐겼다고 한다. W. Lendertz, *De Gids* 87 (2), (1923), p. 151.

32) 클라우지우스가 기체의 운동이론에 관한 그 자신의 견해를 밝히기로 작정한 것은 1856년에 발표된 크뢰니히의 논문이 계기가 되었으나, 클라우지우스는 이미 1850년에 발표된 열에 관한 첫 논문을 쓰기 전부터 열이라고 부르는 운동의 본질에 대해 뚜렷한 개념을 '얻고 있었다고 1857년 논문의 서두에서 밝히고 있다. R. Clausius, *Ann. Phys.* [2] 100, (1857), p. 353.

33) 판 데르 발스 강연에 의하면 클라우지우스의 1857년 논문은 1870년대의 네덜란드 고등학교에서는 거의 수정없이 가르쳐졌다고 한다.

34) 여기서 질점이라 함은 질량을 지니되 부피를 갖지 않는 점을 말하며, 분자속도는 음속의 수준이고, $T^{1/2}$ 에 비례한다.

35) 맥스웰이 속도분포 법칙을 유도하게끔 자극을 주었던 것은 허셸(John Herschel)경의 Quetelet 연구에 관한 리뷰(J. Herschel, *Edinburgh Review*. 92, 1, 1950)였던 것으로 보인다 : L. Campbell and W. Garnett, *The Life of James Clerk Maxwell*, London, 1882; New York, 1969.

36) *Wien, Ber.* 58, 517 (1868); *Wien. Anz.* 5, 196 (1868). 현재 쓰이는 식에서 h 는 $1/kT$ 이고 k 는 볼츠만 상수이다.

37) van der Waals, *Nobel Lecture*(1910), p. 255.

유체의 이론에 대해서는 거의 황무지인 형편이었다. 그런 점에서 기체와 액체의 연속성을 제안하면서 기체와 액체를 포괄하는 유체의 상태식을 얻어낸 판 데르 발스의 연구는 특기할 만한 것이었다.

판 데르 발스는 「운동하는 입자들의 몹지 않은 집단」(nondilute aggregate)이 보일의 법칙을 만족시키지 않는 요인을 두가지로 보았다. 첫째는 입자 사이의 인력(attraction), 둘째는 분자 자체의 부피(proper volume)였다.

분자 간의 상호인력에 대해 판 데르 발스는 라플라스(Marquis Pierre Simon de Laplace, 1749-1827)의 모세관현상 이론의 방식을 채택해서 전 부피에서 작용하는 인력을, (내부를 향해 작용하는) 운동하는 입자들을 붙잡는 표면력으로 환원시켰다. 그러나 라플라스가 표면장력이나 모세관현상 등을 설명하기 위해 가정한 힘들은 가까운 거리(고체나 액체)에서 작용하는 인력과 거리가 멀어지면서(기체처럼) 우세하게 되는 반발력이었다.³⁸⁾ 다시 말해서 이것은 오늘날 우리가 받아들이는 단거리 반발력(short-range repulsive forces)과 원거리 인력(long-range attractive forces)에 반대되는 개념이었으며, 열의 본질에 있어서도 분자의 운동이론에 입각한 것이 아니라 칼로릭 이론에 근거한 것이었다.

하지만 라플라스의 이론은 수십년간 모세관현상의 설명에 이용되고 있었으며, 역사적으로 판 데르 발스로 하여금 물리적 현상에 대한 보다 만족스런 분자적 설명을 시도하게끔 작용했던 것이다.³⁹⁾ 판 데르 발스는 분자 간에 작용하는 힘에 관해 수학적 관계식을 세우지 않은 채로 다음과 같이 가정했다.⁴⁰⁾

……우리는 중심되는 입자에서 매우 작은 반지름의 구, 즉 ‘작용구’(sphere of action) 안에 위치한 다른 분자들만 고려해 주면 된다. 구의 반지름보다 먼 거리에서의 힘들이란 느낄 수 없게 되기 때문이다.……

실제 기체에서 분자 사이에 작용하는 응집력에 대해 판 데르 발스는 이렇게 설명한다.⁴¹⁾

……그러므로 용기 벽 근처의 분자는 다른 분자들이 벽의 반대쪽으로 잡아당기는 인력에 의한 평균적 힘을 느낌에 틀림없다. 따라서 기체의 압력은 감소될 것이고, 기체를 잡아당기는 정도는 잡아당겨지는 분자들의 수효에 비례하고, 각 분자를 잡아끄는 분자들 수에 비례할 것이므로 압력의 감소는 기체의 밀도의 제곱에 비례해야 한다. 따라서 이런 감소는 N^2a/V^2 으로 나타낼 수 있으며, 여기서 a 는 인력의 정확한 법칙에 따라 결정되는 상수이다.

판 데르 발스 이전에도 기체의 내부압력이 밀도의 제곱에 비례한다고 제안한 사람들은 있었으나,⁴²⁾ 판 데르 발스처럼 단순한 물리적 의미를 부여하면서 간명하게 압력을 보정한 적은 없었다.

판 데르 발스 식의 출현에 있어서 분자간 상호인력의 보정은 이런 방식으로 비교적 순탄하게 진행된 편이나 부피의 보정, 즉 b 의 설정에서는 난관을 겪고 있던 것이 그의 서술에서 뚜렷하게 드러난다.⁴³⁾

당초 나는 분자들 자체의 총 부피만큼 줄어든 것이 운동에 주어진 부피가 될 것이라고 생각했다. 그러나 좀

38) P. S. de Laplace, *Ann. Chim. Physic*, 21, 22 (1822)

39) 라플라스와 판 데르 발스의 방식에는 차이가 있다. 라플라스는 액체를 사실상 연속체로 보았고 분자에 관해 알지 못했다. 그러나 판 데르 발스는 분자들이 운동하고 있으므로 공간을 “mean-normal-density”의 물질로 채워졌다고 생각했고 표면력으로 바꿀 수 있었다. J. S. Rowlinson, *Nature* 244(1973), p. 414.

40) van der Waals, thesis, in *Physical Memories*, 1 London(1890), p. 342.

41) E. H. Kennard, *Kinetic Theory of Gases*, N.Y.: McGraw-Hill (1938), pp. 206-207에 실린 이 인용구는 판 데르 발스의 표현을 의역한 것이다. E. R. Tuttle, *Am. J. Phys*, 43, 644 (1975).

42) W. J. Rankine, in a letters to J. P. Joule, and W. Thomson, *Phil. Trans. R. Soc.*, 144, 321 (1854); J. Thomson, unpublished notes (1869) in *Collected Papers*, 333, Cambridge (1912).

43) van der waals, *Nobel Lecture*, (1910), p. 255.

더 살펴 보니 문제는 그리 단순치가 않았다. 놀랍게도 줄어야 하는 부피의 양이 변수라는 것, 극히 높은 상태에서는 b 값이 분자 부피의 4배라는 것, 그러나 이 값은 외부 부피 감소와 더불어 줄어들어서 결국 1/2배까지로 떨어진다는 것을 알게 되었다. 그러나 이런 감소를 나타내는 관계식은 아직 모르는 형편이다. 바로 이 문제가 상태식 연구에서의 최대 난제로 드러났다.

판 데르 발스가 낮은 밀도에서 보조부피(covolume) b 의 값을 분자들 부피의 4배로 얻은 것은 분자의 평균자유행로(mean free path)에 미치는 분자 크기의 영향을 계산함으로써 구한 것이었다.⁴⁴⁾

그의 논문이 발표된지 20여년 후 그는 분자들이 질점이 아니라 실제 부피를 지닌 작은 입자들로 고려되어야 한다는 사실의 또 다른 결과로서 밀도가 큰 유체의 부피 보정에서 다음 식에 도달했다.

$$b = b_g \left\{ 1 - \alpha \left(\frac{b_g}{v} \right) + \beta \left(\frac{b_g}{v} \right)^2 \dots \right\}$$

여기서 b_g 는 분자부피의 4배에 해당한다.

그러나 이 관계식은 곧바로 비판의 대상이 되었다. 볼츠만은 이 식이 적절치 못함을 증명했고⁴⁵⁾ 후에 콘스탐(P.A. Kohnstamm)은 이 식이 b_g/v 의 역이 나타나는 복잡한 식이 될 것임을 증명했다.⁴⁶⁾

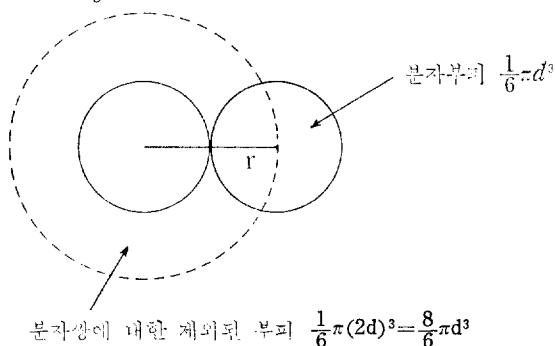
1896년의 논문에서 판 데르 발스는 그의 상태식을 수정하여 다음의 비리알식(virial equation)으로 얻었다.⁴⁷⁾

$$Pv = RT \left[1 + (b/v) + (15b^2/32v^2) + \dots \right]$$

그러나 이 관계식에 대해 볼츠만 등은 제 3 비리알 계수가 15/32가 아니라 5/8라야 한다는 주장을 폈고,⁴⁸⁾ 후에 판 데르 발스의 아들에 의해 볼츠만의 결과가 옳기는 하나 적절히 수정된 판 데르 발스식에 의해서도 계산될 수 있다는 결론이 얻어짐으로써⁴⁹⁾ 일단락되었다.

한편 영국보다 뒤늦게 1877년에 판 데르 발스 논문의 독어 초록부터 소개되었던 독일에서는 클라우지우스가 1876년 판 데르 발스의 계산에 관해 모르는 채로 보조부피 b 의 값을 분자부피의 8배라고 계산해 냈으며,⁵⁰⁾ 판 데르 발스는 곧바로 그의 결과를 수정해 주었다.⁵¹⁾ 그리고 맥스웰은 판 데

44) 이에 대한 유도는 분자운동론을 다루는 교과서에서 대개 다루는 내용이다. 분자쌍에 대해 제외되는 부피는 $\frac{8}{6}\pi d^3$, 분자부피는 $\frac{1}{6}\pi d^3$ 이므로, 분자당 b 의 값은 분자부피의 4배가 된다.



W. J. Moore, *Physical Chemistry*, Englewood Cliffs: Prentice-Hall, p. 126(1972).

45) L. Boltzmann, *Vorlesungen über Gastheorie* II. Teil, Leipzig, (1898), p. 164.

46) P. A. Kohnstamm, *Amsterdam Verslagen* [4] 12, 961 (1904).

47) J. D. van der Waals, *Amsterdam Verslagen* [4] 5, 150 (1896).

48) L. Boltzmann, *Wien. Ber.* 105, 695 (1896).

49) J. D. van der Waals, Jr., *Amsterdam Verslagen* [4] 11, 640 (1903).

50) R. Clausius, *Ann. Phys. Ergbd.*, 7, 215(1876), p. 249.

51) J. D. van der Waals, *Arch. néerl.*, 12, 201 (1877).

르 발스의 결과에 대해 비판하면서 유도과정을 보이지 않은 채 b 의 값을 분자부피의 16배로 구했다.⁵²⁾

b 에 관한 수학적 관계식의 유도는 여러 명의 과학자들을 붙잡아 두고 있었으나,⁵³⁾ α, β 등의 계수를 결정하는 것은 매우 어려워서 판 라르(Johannes Jacobus van Laar)는 β 의 결정에 끔찍히 긴 계산을 해야만 했다.⁵⁴⁾ 판 데르 발스의 표현을 빌면 ;⁵⁵⁾

이 때문에 나는 더 진행하지를 못했다. 여기서 상태식 연구의 취약점에 이른 것이다. 나는 아직도 [1910년] 더 나은 방법이 있는 것인지를 알 수가 없다. 실로 이 문제는 줄곧 나를 괴롭혀서 꿈속에서조차 떠나질 않는다.

그리하여 밀도가 큰 유체에서의 b 의 보정은 난관에 부딪친 채로 다음의 관계식이 유도된 것이다.⁵⁶⁾

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

그의 말년에 가서 판 데르 발스는 부피의 보정은 분자 자체의 실제 압축에 관련된다는 쪽으로 견해를 굳히게 되었으며,⁵⁷⁾ 오랜 세월의 논란 끝에 결국 오늘날까지도 b 의 결정은 미결인 채로 남게 된 것이다.

판 데르 발스의 상태식은 v 에 관한 3차방정식이므로 주어진 P, T, a, b 에 대해 하나 또는 3개의 근을 준다. 계의 온도가 임계온도 T_c 이상인 경우, 즉 $RT > RT_c = \frac{8a}{27b}$ 인 경우, 이 식은 주어진 압력에 대해 하나의 실수값의 부피를 주었고, 이것은 앞에서 언급한 드 라 투르나 앤드루스 등의 실험결과에 부합됨으로써 임계점에서 액체와 기체의 구별이 없어지는 현상을 설명해 주었다. 그리고 판 데르 발스는 온도를 몇가지로 변화시키면서 부피에 대해 압력을 도식한 결과, 앤드루스가 이산화탄소에 대해 실험적으로 얻었던 등온곡선과 아주 비슷한 형태의 곡선을 얻어 내었다.⁵⁸⁾ 다시 말해 임계값보다 낮은 온도에서 얻게 되는 3개의 부피값 가운데 하나는 앤드루스의 등온곡선을 나타냈던 것이며, 나머지 2개의 부피값은 톰슨이 발견했던 과냉각된 액체와 과열된 기체의 불안정한 상태를 나타내는 S형태의 등온곡선을 주었던 것이다. 이렇게 되어 판 데르 발스식은 당시의 유체실험에서 얻어진 결과를 뒷받침하는 이론적 바탕이 될 수 있었다.

(2) 판 데르 발스 상태식에 관한 그 자신의 견해

판 데르 발스는 그의 상태식 유도에 대한 해석상의 오해를 지적하면서 해명하고 있다. 그의 연구에서는 결코 a 와 b 를 상수로 매기고 그 상태식이 실험결과와 일치하리라고 기대한 적이 없음에도 불구하고 사람들은 대부분이 그러했던 것으로 받아들인다는 것이다. 분명히 1873년 논문에서 b 가 변수라는 점이 강조되었을 뿐만 아니라, 부피가 작은 경우 부피에 따르는 b 의 변화를 계산한 앤드루스(Thomas Andrews, 1813-85)의 실험 데이터⁵⁹⁾로부터 b 에 대한 일련의 수치들을 제시했으

52) J. C. Maxwell, *Nature*, 10, 477 (1874) and *Sci. Pap.*, 2, 407 (1890).

53) 판 데르 발스가 지적하기로는 코르테벡(Korteweg), 로렌츠(Lorentz), 볼츠만(Boltzmann), 진즈(Jeans), 그리고 그의 제자 가운데 판 라르, 판 데르 발스의 아들, 콘스탄 등이다.

54) J. J. van Laar, *Amsterdam Verslagen* [4] 7, 350 (1899); *Arch. Mus. Teyler* 6, 237 (1900).

55) van der Waals, *Nobel Lecture*(1910), p. 256.

56) 당시 이 관계식은 비테만(Eilhard Wiedemann)의 연구 결과로만 널리 알려지게 되었다고 판 데르 발스는 말한다. van der Waals, *Nobel Lecture*, (1910).

57) J.D. van der waals, *Amsterdam Verslagen* [4] 21, 800, 1074 (1912-13).

58) 판 데르 발스의 연구는 앤드루스의 실험과 밀접하게 관련되는 것으로서, 그의 논문제목은 앤드루스의 베이커 강연(Bakerian lecture)의 제목을 번역한 것이었다. T. Andrews, *Phil. Trans. R. Soc.*, 159, 575 (1869).

59) T. Andrews, *Phil. Trans. R. Soc.*, 159, 575 (1869). 이산화탄소에 대해서 판 데르 발스가 든 값은 $bg = 0.0023$ 으로부터 $b = 0.001565$ 까지 내려갔다.

므로 왜 그런 오해들을 하는지 놀랍다고 술회했다.

판 데르 발스는 b 를 변수로 놓은 그의 견해가 뜻대로 인정받지 못한 것은 임계변수(critical parameters)의 결정과정 때문일 것이라고 보았다. 그는 앤드루스의 값들이 임계부피에서 한계값 b_g 를 b 로 놓는 것을 정당화한다고 믿었기 때문에 임계값 계산에서 b 를 변수가 아닌 것으로 가정했다. 그러나 판 데르 발스는 그것이 실수였음을 알게 되었고, 실제로 임계부피에서 b 의 값은 약간 감소했다.

판 데르 발스는 임계부피 v_c 를 결정하는 과정에서 다음 식을 얻었다.⁶⁰⁾

$$\frac{v}{v-b} \left(1 - \frac{db}{dv}\right) + \frac{1}{2} \frac{v \frac{d^2b}{dv^2}}{1 - \frac{db}{dv}} = \frac{3}{2}$$

여기서 db/dv 와 d^2b/dv^2 이 무시되는 경우에만 $v_c = 3b$ 가 된다. 따라서 판 데르 발스가 b 의 결정이 난제라고 표현했던 것은 임계부피의 계산에서도 다시 문제가 되었던 것이다. b 에 대한 근사식을 쓴 결과 그는 v_c 를 $2.2b_g$ 로 결정할 수 있었다.

임계부피 산출에서의 식의 벗어남은 그로 하여금 임계점에서의 온도와 압력인 T_c , P_c 의 관계식과 실험 데이터 사이에서도 불일치가 생길 것이라는 두려움을 갖게 했다. 그러나 판 데르 발스 식에서 얻어진 $RT_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b_g}$ 와 $P_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b_g^2}$ 는 공존하는 증기와 액체 상의 부피들에 대한, 그리고 여러 온도에서의 포화 증기압 수준에 대한 영(Sydney Young, 1857-1937)의 실험결과와 잘 맞는다는 것이 밝혀졌다.

영은 $P_c v_c / RT_c$ 의 값을 $1/3.77$ 로 구했다. 판 데르 발스는 b 가 상수라는 가정 아래 P 와 T 가 그의 이론에서와 같은 값을 갖는다면, 그가 구한 값 $3/8$ 과 영의 결과 사이의 차이는 전적으로 부피에 기인되는 것으로 보았다. 그리하여 임계부피는 $3b_g$ 가 아니라 $(3/\sqrt{2})b_g = 2.125b_g$ 로 구해졌다. 따라서 Pv/RT 는 $(3/8 \cdot \sqrt{2})$ 가 된 것이었다.

판 데르 발스로서는 그의 상태식이 완결된 형태로 매듭지어졌다고 생각한 적이 없었으며 줄곧 다른 연구를 하다가도 그것으로 되돌아가곤 했다. 그는 이미 1873년부터 a, b 가 온도에 따라 달라질지도 모른다는 것의 가능성을 깨달았으며, 클라우지우스가 a 값이 T 에 반비례한다고 가정한 것도 고려했다.⁶¹⁾

나는 오랫동안 나의 식과 실험 사이의 완전한 일치를 얻는 데 b 를 변수로 만드는 것만으로 충분할 것인지, 식이 틀어맞지 않는 경우에서 a 와 b 의 온도에 따르는 변화를 가정하는 것이 필요한 것인지를 밝히기 위해서 어떤 특성을 찾아내려고 애썼다. 그러면서 나는 상태식에 관한 최신헌구[1910년]에까지 이른 것이다.

(3) 판 데르 발스의 상태식 수정 노력

판 데르 발스는 b 를 부피에 따르는 변수로 놓는 것만으로 그의 식과 영의 실험 데이터 사이의 일치를 가져올 수 있을지 검토하는 과정에서 클라페이롱(B.P. Emile Clapeyron, 1799-1864) 이론으로부터 다음 식에 이르렀다.⁶²⁾

60) van der Waals, *Nobel Lecture*, (1910), p. 257.

61) *Ibid.*, p. 259.

62) 이 부분은 판 데르 발스가 1906년 암스터담의 왕립과학아카데미에서 강연한 내용이다. 그것은 그의 제자인 Dr. Hallo에 의해 속기되었고, 훗날 Dr. Van Rij가 그의 inaugural dissertation에 포함시키면서 주제를 더욱 확장했다.

$$\left(\frac{T}{p} \frac{dp}{dT} - 1\right) p = \frac{\frac{a}{v_1} - \frac{a}{v_2}}{v_2 - v_1} = \frac{a}{v_1 v_2}$$

$$\left(\frac{T}{p} \frac{dp}{dT} - 1\right) p v_1 v_2 = a$$

이때 실험(주로 영의 실험)에 의해 결정될 수 있는 변수만을 왼쪽 항에 포함시키면, 임계온도에서 다음 관계가 성립된다.

$$\frac{\left(\frac{T}{p} \frac{dp}{dT} - 1\right) p v_1 v_2}{\left(\frac{T}{p} \frac{dp}{dT} - 1\right) p v_c^2} = 1$$

온도가 내려가는 경우에는 왼쪽 항의 값은 증가되는데, 처음에는 매우 빨리 증가하다가 증가율이 둔화된다.

영의 실험은 $T/T_c = 2/3$ 범위까지만 다루었는데, 판 데르 발스는 이 때 오른쪽 항은 1.4까지 올랐다가 그 다음에는 점근적으로 1.5에 접근하는 결과를 얻었다. T/T_c 를 m 이라 하면 위 식의 오른쪽 항은 실험식 $(1 + \sqrt{1-m} - (1-m)/2)$ 으로 구해졌다.

다음에 판 데르 발스는 a 또는 b 가 온도의 함수라는 가정이 위 식의 오른쪽 항의 증가를 옹계 설명할 수 있는가를 검토했다. 그 결과 오른쪽 항의 초기의 급속한 증가에 맞추려면, a 와 b 의 온도 함수는 $\sqrt{1-m}$ 을 포함해야 한다는 결과를 얻었다. 그러나 임계온도 이상에서는 그 값은 a 와 b 의 허수를 줄 것이었다. 판 데르 발스는 다른 방식으로 a/v^2 를 고쳐 가정함으로써 그런 급격한 증가를 나타낼 수 있는가를 검토했으나 결국 관계식을 찾지 못하였다. 그리하여 a 와 b 의 문제에 대한 그의 결론은,⁶³⁾

.....실험 데이터와 꼭 맞는 상태식은 완전히 불가능하다. 어떤 가정, 즉 분자들이 결합해서 더 큰 착물(complex)을 만든다고 덧붙이지 않는다면 그런 식은 얻을 수 없다. 그리하여 금년[1910년]에 나는 이런 가능한 결합(association)에 관한 두 논문을 암스테르담 아카데미에서 발표했다. 화학적 결합과 구별짓기 위해 나는 그것을 “유사결합”(pseudo association)이라 이름지었다. 불행히도 나의 시도는 아직 미완성이다. 그것은 꽤 힘든 작업임이 드러났다.

판 데르 발스가 “유사결합”을 가정하는 데 있어 이론적 배경으로 삼은 것은 볼츠만의 견해였다. 판 데르 발스는 1910년 11월호 「물리학연보」(*Annalen der Physik*)에서 드바이(Peter J. W. Debye 1884-1966)의 언급으로부터 볼츠만의 말을 기억해 냈다.⁶⁴⁾

판 데르 발스는 분자간 인력을 표면력(surface force)으로 환원시킬 수 없음을 토론했던 볼츠만의 의미를 뒤늦게 깨달았다고 술회했다. 볼츠만은 인력의 결과로서 표면력을 가정하는 것이 인력이 그리 빠르게 감소하지 않는 경우에만 허용되는 것임을 뜻했고, 드바이의 언급은 볼츠만이 복합체 형성을 예측했음을 시사하는 것으로 파악했던 것이다. 판 데르 발스는 이미 1873년 논문에서도 그러했지만, 실제 인력은 분자의 크기와 비슷한 거리에서만 상당한 값이라고 놓고, 보통의 분자적 힘에 의해 복합체가 형성되며 표면압력을 낮게 한다고 생각하게 되었다. 그리고 임계점에서는 극소수의 분자들만이 복합체로 존재한다는 결론에 이르렀다.

63) van der Waals, *Nobel Lecture* (1910), p. 260.

64) 볼츠만은 판 데르 발스에게서 머물면서 여러가지 사항에 관해 논의한 적이 있으며, 볼츠만의 1898-99년 논문에서는 판 데르 발스 이론을 다룬 것이 주종을 이룬다. “Over de afleiding der toestandsvergelijking. Discussie met Prof. Boltzmann. (On the deduction of the equation of state. Discussion with Prof. Boltzmann). *Amsterdam Verslagen* [4] I, 537 (1899).

이리하여 단일화합물의 상태식을 다루던 판 데르 발스는 다음 단계로 단순분자와 n -배분자의 복합체를 가정하는 이성분혼합물로 자연스럽게 넘어가게 되었다. 이런 연유에서 그는 다년간 이성분 혼합물에 대한 법칙을 심각히 연구해 왔던 것이 다행이라고 피력했다.⁶⁵⁾

(4) 판 데르 발스의 혼합물 상태식 연구

판 데르 발스가 그의 상태식을 혼합물에 적용시키려는 발상은 수십년 묵은 것이었으나, 공식발표는 그의 수제자인 온즈(Kamerlingh Onnes, 1853-1926)의 강요에 따라 이성분계에 대해 1890년에 이루어졌다.⁶⁶⁾ 왜 그렇게 발표를 꺼렸는가의 이유로는 『상태식의 연구가 완결되기 이전에 그것을 혼합물에 적용하는 것이 무슨 소용인가』 하는 회의 때문이었다. 그러나 불완전한 채로라도 a, b 의 적절한 값을 혼합물에 대해 도입한다면 많은 현상이 설명될 것이라는 희망에서, 특히 1889-1912년에 활발하게 연구가 계속되었다.⁶⁷⁾

이런 과정에서 판 데르 발스는 출판과 함께 곧장 보내준 불균질물질의 평형에 관한 깁즈(Josiah Willard Gibbs, 1839-1903)의 논문들로부터 큰 도움을 받았다고 했으며, 그 중 물체의 자유에너지가 주어진 온도, 부피에서 극소인 경우, 평형이 이루어진다는 원리를 받아들였다.

그리하여 여지껏 흔히 「미로」(labyrinth)에 비교돼 온 이성분혼합물이 판 데르 발스의 이론과 정성적으로 일치된다는 것이 알려졌고, 판 데르 발스는 그 식이 제기하는 실험연구와 관련하여 특별히 토론할 기회를 많이 가졌다. 그 결과 1907-1909년에는 그런 종류의 논문 15편이 암스터담 아카데미 회보에 게재되었으며 라이든 등지에서 대규모 실험계획으로 연결되었다.

원리상으로는 판 데르 발스의 혼합물 이론은 매우 간단해서, a 와 b 가 2성분의 상호작용에서 나타난다고 봄으로써 다음 관계가 성립되는 것이다.

$$a_x = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad b_x = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij}$$

그는 파라미터 a_{ij} 와 b_{ij} 의 선택에 의해 이성분혼합물에서까지도 세가지 유체상과 세가지 임계선을 갖는 계에 대한 수많은 상평형을 표현할 수가 있었다.⁶⁸⁾ 그런데 역사적으로 보면 1914년을 기점으로 판 데르 발스 상태식의 이론 및 실험연구는 거의 자취를 감추다시피 사라졌으며, 1945년 이후에 화학자와 화공학자들에 의해 재발굴되는 과정을 거치면서⁶⁹⁾ 부활되었다.

Ⅲ. 결론 : 판 데르 발스 상태식의 과학사적 의미

판 데르 발스의 상태식은 운동이론으로부터 엄밀하게 연역된 수학적 관계식이 아니었다. 그러나 판 데르 발스 이전에는 아무도 동일한 분자이론에 의해서 물질의 액체와 기체상태의 성질을 둘 다 설명할 수 있으리라고는 생각치 못했던 형편이었다. 따라서 분자간 인력과 분자 자체 부피를 고려하는 간접한 발상으로 당시 알려졌던 실험적 결과들을 설명해 주는 최초의 상태식을 구한 판 데르 발스의 일은 분명히 획기적인 업적으로 평가되고도 남음이 있다.

판 데르 발스가 도입한 a/v^2 라는 보정항은 식의 성공에 크게 기여했으며, 물리적 의미에 있어서

65) van der Waals, *Nobel Lecture* (1910), p. 262.

66) J. D. van der Waals, "Molekulaire-theorie voor een mengsel van twee stoffen"(Molecular theory of binary mixtures), *Arch. Néerl.* 24, 1 (1891); *Z. phys. Chem.* 5, 133 (1890).

67) *Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes*, 2nd ed. of his thesis, Part 1, Leipzig (1899); J. S. Rowlinson, *Liquids and Liquids Mixtures*, 2nd ed., London (1969), chaps. 6 & 9.

68) R. L. Scott and P. H. van Konyneburg, *Discuss. Faraday Soc.*, 49, 87 (1970).

69) T. W. Leland and B. W. Gamson, *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 8, 482 (1962).

도 당시나 지금이나 이해되기가 비교적 쉬웠다.⁷⁰⁾ 그러나 판 데르 발스가 가정했던 것은 분자크기에 전주어 비교적 짧은 거리에서 작용하는 인력이라고만 표현될 뿐, 분자간 상호작용의 수학적 관계식에 바탕한 것은 아니었다.

판 데르 발스 상태식의 출현에서⁷¹⁾ 그 자신을 괴롭혔을 뿐만 아니라 수용과정에서 오해를 낳았던 개념은 보조부피에 관한 결정이었다. 그러나 낮은 밀도에서 b 의 값을 분자부피의 4 배로 구한 것은 커다란 진전이었으려니와, 이것을 분자들의 평균자유행로로부터 구할 수 있었다는 사실은 판 데르 발스가 클라우지우스, 맥스웰, 볼츠만 등의 분자운동이론을 이해할 수 있었기 때문에 가능한 일이었다.

밀도가 커짐에 따라 b 의 값이 감소되어야 한다는 것을 알았고, b 의 함수관계를 결정할 수 없었던 사실은 판 데르 발스식을 불완전한 경험식으로 떨어뜨린 듯한 점도 있으나, 다른 한편으로는 이런 문제를 해결하려는 시도로써 유체의 이론적·실험적 연구가 활발하게 이어졌던 계기가 되기도 했다. 그리고 b 항은 분자가 딱딱한 크기(hard core)를 갖는다고 가정하여 도입된 것이므로 분자간의 상호작용에서 반발력을 허용하려는 시도로 해석되기도 하나⁷²⁾ 판 데르 발스 자신은 단거리 반발력에 대한 명확한 개념이나 수학적 관계식을 제시하지는 않았다.

판 데르 발스는 그의 상태식에 이론 경로를 우회(detour)라고 고백하고 있다. 「유사결합」을 가정할 필요성이 뚜렷해지자 그는 상태식을 이성분혼합물에 대한 것으로 유추, 확장시켰고, 새로운 변수인 결합도가 포함되었다. 그는 이것을 우회라고 표현했다.

그는 자신의 연구를 통해 분자의 실재에 다가서게 된 것에 큰 의미를 부여했다. 1873년 이전에 분자의 속도, 질량, 크기 등에 관한 지식이 어느 정도 쌓였던 것은 사실이나, 판 데르 발스의 표현으로는 그가 연구를 시작했을 때에는 거의 그런 견해를 가진 외물로 느낄 정도였다고 술회했다.⁷³⁾ 그의 연구에서 분자는 가상적 허구이거나 힘효과(force effect)의 단순한 중심이 아니었다. 그는 연구를 통해 분자들의 실제적 존재에 대해 점점 확신을 갖게 되었으며, 사람들이 결국 그런 생각을 받아들여지게 되는 데 그의 이론이 크게 기여했다고 평가했다.

판 데르 발스 상태식은 뒤이어 1880-81년에 「대응상태의 원리」를 낳았다. 이 원리는 임계상수 P_c, T_c, V_c 를 R, a, b 의 관계식으로 나타내어 임계온도 줄-톰슨 반전온도 등을 계산할 수 있게 해 줌으로써⁷⁴⁾ 기체를 액화시키는 조건을 계산할 수 있게 했다. 실제로 듀와(Sir James Dewar, 1842-1923)의 수소 액화법, 온즈의 헬륨 액화법⁷⁵⁾ 등 「영구기체」(permanent gases)의 액화에 이론적 근거가 되었다. 이런 방식으로 판 데르 발스의 연구는 당시의 경제와 산업에서 중요한 요소였던 현대식 냉동기술의 이론적 바탕이 됐다는 점도 과학이론이 산업기술에 연결됐다는 측면에서 주목할 만하며, 실제로 그런 점이 그의 노벨상 수상에도 큰 몫을 한 것으로 보인다.

70) 판 데르 발스가 a/v^2 보정에 대해 논의한 것에 대해서는 몇가지 의문이 따를 수 있는데, 이에 관해서는 E. R. Tuttle, *Am. J. Phys.* 43, 644 (1975) 참조.

71) 판 데르 발스 상태식은 1873년 그의 박사학위 논문의 클라이막스를 이루는데, *Encyclopaedia Britannica*에 의하면, 1881년 이상기체식에 두 상수 a 와 b 를 도입하여 판 데르 발스식이 얻어졌다고 써어 있다. 이것은 그의 원래 상태식과 「대응상태의 원리」를 혼동한 탓으로 보인다.

72) A. F. M. Barton, *The Dynamic Liquid State*, London: Longman(1974), p.10.

73) 1890년대에는 물질이 원자로 구성된다는 생각이 대체로 수용되었다. 그러나 19세기 말의 원자이론은 기계적 철학에 대한 반발로 궁지에 몰리면서 볼츠만의 원자 개념이나 분자의 운동이론은 대륙과학자들로부터 무시당하고 있었다. 판 데르 발스 상태식이 유도된 것을 증거로 들면서 운동이론을 옹호하던 볼츠만은 과학자들과의 격렬한 논쟁에 말려들었고, 심한 좌절감에 사로잡혀 결국 1906년에 자살하고 말았다: L.S. Feuer, *Einstein and the Generations of Science*, New York: Basic Books, (1974), pp. 335-41.

74) J. D. van der Waals, *Ann Phys. Beibl.*, 5, 27 (1881); "Condensation of Gases," *Encyclopaedia Britannica*, 10th ed. (1902).

75) H. K. Onnes, *Arch néerl.*, 30, 101 (1881).

판 데르 발스의 초기 성공은 유체의 상태식에 관한 실험 연구를 촉진시켰을 뿐만 아니라, 여러가지 분자모형에 대한 상태식의 계산을 정련화했다. 19세기말, 예컨대 판 데르 발스 그룹과 볼츠만 그룹의 만남은 분자운동론의 목표로서 완전한 상태식을 얻고 상전이에 대한 예측을 옳게 하는 것으로 집약되었고, 결국 20세기의 통계역학에로의 길을 트게 된 것이다.⁷⁶⁾ 판 데르 발스가 영감적으로 제시한 새로운 접근은 물질의 상태연구의 장을 열었고, 기체이론에서 평형의 문제를 다룸에 있어 볼츠만 등의 통계역학적 접근으로 이행할 수 있었던 것이다.

앞에서도 언급한 바와 같이 판 데르 발스와 그의 후계자들의 연구는 1914년을 고비로 잊혀지다시피 했다. 아마도 네덜란드의 물리과학은 판 데르 발스가 길을 마련해 준 저온물리학으로 전환됐고, 이론학자들이 양자역학으로 옮겨간 것도 그 원인이라 할 수 있을 것이다. 그러나 최근 들어 판 데르 발스의 아이디어는 다시 부활되어 액체상태물리학의 르네상스를 이룬 감이 있어 사라질 줄 모르는 판 데르 발스의 영향을 느끼게 한다.

76) 분자운동이론에 있어 판 데르 발스가 네덜란드 물리학자들에게 미친 영향은 대단했으며, 20세기 통계역학에 큰 공헌을 세운 온스타인(Ornstein), 드바이(Debye), 크라머스(Kramers), 울른벡(Uhlerbeck) 등 많은 학자들의 배출을 증거로 들 수 있다.