Journal of the Korean Chemical Society
2007, *Vol. 51, No. 4*
Printed in the Republic of Korea

난수 모의실험을 통한 격자용액의 과잉깁스에너지에 대한 고찰

정 해 영*
덕성여자대학교 화학과
(2007. 5. 12 접수)

Study of Excess Gibbs Energy for a Lattice Solution by Random Number Simulation

Hae-Young Jung*
Department of Chemistry, DukSung Women's University, Seoul 132-714, Korea
(Received May 12, 2007)

요 약. 난수 모의실험을 수행하여 격자 위에 분자를 무작위하게 배열하는 경우의 수의 분포를 다른 분자간의 최근린 상호작용수 N_{12}에 대한 정규분포로 근사하였다. 이 분포로부터 논랜덤 혼합 격자용액의 과잉깁스에너지 G^E에 대한 근사식을 유도하였다. 이를 이용하여 여러 이성분용액의 액체-증기 상평형 계산을 하였고 기존의 식들의 계산 결과와 비교하여 보았다.

주제어: 논랜덤혼합, 과잉깁스에너지, 격자

ABSTRACT. Performing random number simulations, we approximated that the distribution of the number of ways for arranging molecules randomly on a lattice is a normal distributon for N_{12}, the number of interactions between the nearest neighbors of different molecules. From this distribution, an approximate equation of the excess Gibbs energy G^E for a lattice solution of nonrandom mixing was derived. Using the equation, liquid-vapor equilibria of several binary solutions were calculated and compared with the calculated result of other equations.

Keywords: Nonrandom Mixing, Excess Gibbs Energy, Lattice

서 론

액체용액에 대한 열역학적 설명을 하기 위하여 cell, hole, free volume 또는 격자(lattice)의 개념에 근거를 둔 여러 모델들이[1] 제안되어 왔다. 특히 격자 모델의 경우 취급과 이해가 용이하여 많은 연구가 진행되어 왔으며 현재도 격자에 근거를 둔 이론들이 폭넓게 사용되고 있다.

실제용액에서는 이상적인 경우와는 달리 분자들의 혼합이 랜덤하게 이루어 지지 않으며, 이러한 논랜덤 혼합은 용액의 열역학적 성질에 많은 영향을 주고 있다. 용액에서 일어나는 분자간의 상호작용에 의한 논랜덤 혼합효과를 설명하는 대표적인 이론중의 하나가 격자의 개념에 근거를 둔 quasi-chemical 이론[2]이다. 이론의 결과가 화학평형의 관점에서 직관적으로 유추가 되는 까닭에 quasi-chemical 이론이라 불리우고 있다. 이를 바탕으로 하여 여러 모델[3]이 제시되어 왔으며, Wilson[4]이 제안한 수정된 식은 이성분 액체-증기 상평형의 실험적인 값들을 잘 계산해 주고 있다. 이 후 Wilson식에 근거를 둔 여러 이론들이 제시되어 왔으며 UNIQUAC 이론[3]은 공학적으로 상당한 성과를 거두었으나 이론적인 관점에서 논랜덤 혼합효과를 정확하게 설명하고 있지는 못하다.

본 연구에서는 난수발생기를 이용하여 5가지 종류의 격자에서 입자를 무작위하게 배열하는 모의실험을 수행하였다. 이렇게 해서 입자를 격자에 배열하

는 경우의 수의 분포를 다른 분자간의 최근린 상호작용수 N_{12}에 대한 정규분포로 근사하였고, 논랜덤혼합 격자용액에서의 과잉깁스에너지 G^E에 대한 근사식을 유도하였다. 이 식을 사용하여 10가지 이성분계의 액체-증기에 대한 상평형을 계산하였고, Redlich-Kister식, Van Laar식, Wilson식 등[3]의 계산 결과와 비교하여 보았다.

난수 모의실험을 통한 N_{12}분포

모의실험은 난수발생기를 통하여 생성된 난수를 이용하여 N_1개의 입자-1과 N_2개의 입자-2를 N_1+N_2개의 격자에 무작위로 배열하는 것이다. 1차원 선형격자, 2차원 평방격자, 입방격자, 체심방격자, 면심방격자의 5가지 격자에 대하여 모의실험이 이루어 졌다. 각 격자에서 최근린 분자수 z는 2, 4, 6, 8, 12이다. 1차원 선형격자에 대하여서는 정확한 해가 나와 있으며 비교를 위하여 실험에 포함시켰다. 1차원 선형격자의 경우 N이 매우 클 때 배열에 대한 정확한 확률밀도함수를 입자-1과 입자-2의 최근린 상호작용수 N_{12}에 대하여 쓰면 다음과 같다.[5]

$$H(X) = \frac{N_1!N_2!}{(N_1-X)!(N_2-X)!X!^2}\frac{N_1!N_2}{(N_1+N_2)!};\ X = \frac{N_{12}}{2} \quad (1)$$

식 (1)의 확률분포는 초기하분포에 해당하여 X에 대한 평균과 표준편차는 다음과 같다.[6]

$$\text{평균}\ \langle X\rangle = \frac{N_1N_2}{N};\ N = N_1+N_2 \quad (2)$$

$$\text{표준편차}\ \sigma_X = \frac{N_1N_2}{N\sqrt{N-1}} \approx \frac{N_1N_2}{N\sqrt{N}} \quad (3)$$

모의실험은 입자의 개수 N은 대략 10000~80000 범위, 입자-1의 몰분율 $x_1=N_1/N$은 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5에 대하여 수행하였다. 무작위 배열에 대한 시행횟수는 모두 10^6으로 하였다. *Fig.* 1에서 보는 바와 같이 입자의 수가 클 경우, X에 관한 확률분포는 정규분포에 수렴하게 되는 데, 이는 표본의 수가 매우 큰 이산분포의 경우 중심극한정리[6]에 의하여 정규분포에 수렴한다는 사실에 부합되는 것이다. 그리고 *Fig.* 2에서 보는 바와 같이 X의 평균과 편차, x_1 사이에는 다음과 같은 비례관계가 성립함을 알 수 있다.

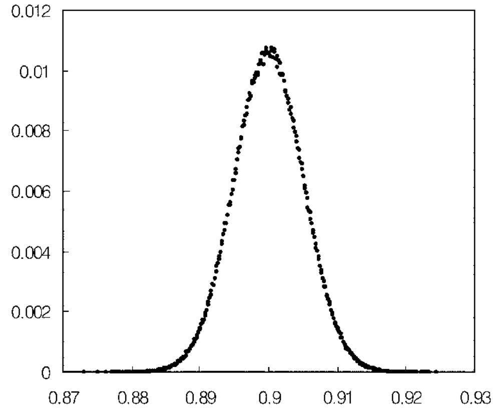

Fig. 1. Probability distribution of X/N_2 from 10^6 trials when x_1=0.3, N=10648 for a cubic lattice.

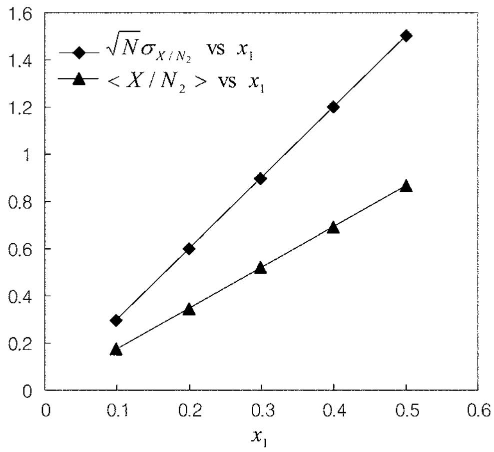

Fig. 2. $\sqrt{N}\,\sigma_{X/N_2}$, X/N_2 *vs* x_1 from 10^6 trials when N=10648 for a cubic lattice.

$$\langle\frac{X}{N_2}\rangle \propto x_1 \quad (4)$$

$$\sqrt{N}\sigma_{\frac{X}{N_2}} \propto x_1 \quad (5)$$

모의실험을 통해 얻어진 식 (4), (5)의 비례상수는 *Table* 1, 2에 수록되어 있다. *Table* 1, 2에서 Linear, Square, Cubic, BCC, FCC 는 각각 1차원 선형격자, 2차원 평방격자, 입방격자, 체심입방격자, 면심입방격자를 나타내며 입자의 개수 N은 1차원 선형격자를 제외하고는 대략적인 값이다. *Table* 1, 2의 값과 1차원 선형격자에 대한 정확한 식 (2), (3)과의 비교를 통하여 식 (4), (5)의 비례상수는 격자의 차원이나 구조와 무

Table 1. Slope of $<X/N_2>$ *vs* x_1 for 5 different lattice structures

N	Linear	Square	Cubic	BCC	FCC
10000	1.00008	2.00020	3.00028	4.00041	6.00057
20000	1.00004	2.00010	3.00015	4.00018	6.00031
40000	1.00002	2.00005	3.00008	4.00010	6.00014
80000	1.00000	2.00003	3.00004	4.00005	6.00008

N in the 1st column are approximate values except for a linear lattice

Table 2. Slope of $\sqrt{N}\,\sigma_{X/N_2}$ *vs* x_1 for 5 different lattice structures

	Linear	Square	Cubic	BCC	FCC
10000	1.00003	1.41426	1.73130	1.99870	2.44947
20000	1.00018	1.41365	1.73121	2.00002	2.44845
40000	0.99954	1.41461	1.73319	1.99907	2.44864
80000	1.00012	1.41372	1.73170	1.99986	2.45022
average	0.99997	1.41406	1.73185	1.99941	2.44920
deviation	0.00029	0.00046	0.00092	0.00063	0.00081

N in the 1st column are approximate values except for a linear lattice

관하게 각각 $z/2$, $\sqrt{z/2}$ 임을 알 수 있다. 따라서, N이 매우 커지면 무작위 배열에 대한 X의 확률분포는 다음의 평균과 편차를 갖는 정규분포에 수렴하게 된다.

$$\langle X\rangle = \frac{Nz}{2}x_1x_2 \tag{6}$$

$$\sigma_X = \sqrt{\frac{Nz}{2}}x_1x_2 \tag{7}$$

식 (6), (7)은 N이 매우 클 때 무작위 배열의 경우의 수에 대한 확률분포는 격자의 차원이나 구조와는 무관하게 몰분율과 최근린 입자수 z에 의존한다는 것을 보여 주고 있다.

정규분포를 이용한 과잉깁스에너지 G^E의 근사

본 연구에서는 X에 대한 확률분포를 정규분포로 근사하기로 한다.

그러면, 입자배열에 대한 경우의 수 Ω는 다음과 같이 된다.

$$\Omega(N_1,N_2,X) \approx \frac{(N_1+N_2)!}{N_1!N_2!}\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_X}\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{X-\langle X\rangle}{\sigma_X}\right)^2\right] \tag{8}$$

격자용액에 대한 통계역학적인 분배함수 Q는 다음과 같다.[5]

$$Q = \sum_{\{X\}}\Omega(N_1,N_2,X)e^{-\beta E(X)};\ \beta = \frac{1}{kT} \tag{9}$$

식 (9) 우변에서 총에너지 $E(X)$는 입자-i,j간의 상호작용에너지 ε_{ij}를 사용하여 다음과 같이 표시된다.

$$E(X) = 2\beta\Delta\varepsilon X + \frac{\beta z}{2}(N_1\varepsilon_{11}+N_2\varepsilon_{22}) \tag{10}$$

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{12} - \frac{\varepsilon_{11}+\varepsilon_{12}}{2};\ \varepsilon_{ij}<0 \tag{11}$$

Q는 다음과 같이 식 (9) 우변의 최대항으로 근사할 수 있다.[5]

$$Q \approx \Omega(N_1,N_2,X^*)e^{-\beta E(X^*)} \tag{12}$$

식 (12)에서 X^*는 다음을 만족하는 X값이다.

$$\frac{\partial}{\partial X}[\ln\Omega(N_1,N_2,X) - \beta E(X)] = 0 \tag{13}$$

식 (8), (10), (13)으로부터

$$X^* = \langle X\rangle - 2\beta\Delta\varepsilon\sigma_X^2 \tag{14}$$

식 (8), (12), (14)으로부터

$$\ln Q = \ln\frac{(N_1+N_2)!}{N_1!N_2!} - \ln(\sqrt{2\pi}\sigma_X) - 2\beta\Delta\varepsilon\langle X\rangle + 2\beta^2\Delta\varepsilon^2\sigma_X^2 - \frac{\beta z}{2}(N_1\varepsilon_{11}+N_2\varepsilon_{22}) \tag{15}$$

N_1, N_2가 매우 클 경우 식 (15)은 다음과 같이 근사할 수 있다.

$$\ln Q \approx -N_1 \ln x_1 - N_2 \ln x_2 - 2\beta\Delta\varepsilon\langle X\rangle + 2\beta^2\Delta\varepsilon^2\sigma_X^2 - \frac{\beta z}{2}(N_1\varepsilon_{11} + N_2\varepsilon_{22}) \qquad (16)$$

식 (16)에 식 (6), (7)을 대입하여 정리하면

$$\frac{\ln Q}{N} \approx -x_1 \ln x_1 - x_2 \ln x_1 - z\beta\Delta\varepsilon x_1 x_2(1 - \beta\Delta\varepsilon x_1 x_2) - \frac{z\beta}{2}(N_1\varepsilon_{11} + N_2\varepsilon_{22}) \qquad (17)$$

격자용액에서 혼합부피변화 ΔV_{mix}를 무시하고 통계열역학의 공식[3]을 사용하여 식 (17)으로부터 혼합깁스에너지 ΔG_{mix}와 G^E는 다음과 같이 표시된다.

$$\frac{\Delta G_{mix}}{RT} = x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + x_1 x_2(A - Bx_1 x_2) \qquad (18)$$

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2(A - Bx_1 x_2) \qquad (19)$$

식 (18), (19)에서

$$A = z\beta\Delta\varepsilon,\ B = z\beta^2\Delta\varepsilon^2 = A^2/z \qquad (20)$$

식 (20)에서 최근린 분자수 z를 12로 고정시키면 식 (19)은 1-매개변수의 식이 됨을 알 수 있다. B는 랜덤혼합의 경우에는 나타나지 않으므로 논랜덤효과를 나타내는 항이라는 것을 알 수 있다. 그리고 식 (19)은 다음의 3-매개변수 Redlich-Kister식에서 두 번째 매개변수 B'=0인 경우에 해당된다는 것을 알 수 있다.

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2[A' + B'(x_1 - x_2) + C'(x_1 - x_2)^2] \qquad (21)$$

식 (19)을 보면 x_1=0.5에 대하여 대칭적인 관계를 나타내는 데 이것은 분자의 크기,구조등이 고려되지 않았기 때문이다. 그래서 본 연구에서는 몰분율 x_1 대신 분자의 구조, 크기등을 고려한 식 (22)의 분율을 사용하기로 한다.

$$\phi_1 = \frac{r_1 N_1}{r_1 N_1 + r_2 N_2} = \frac{x_1}{x_1 + r x_2};\ r = \frac{r_2}{r_1} \qquad (22)$$

식 (22)에서 r_1, r_2는 고분자용액을 설명하는 Flory-Huggins 격자이론[7]에서 고분자-1과 2의 사슬길이를 나타내는 매개변수로 저분자용액에서는 분자 크기, 구조등을 고려한 실험적 매개변수의 의미를 가지고 있다.

식 (19), (22)으로부터

$$\frac{G^E}{RT} = \phi_1\phi_2(A - B\phi_1\phi_2), B = A^2/z \qquad (23)$$

즉 식 (23)은 z를 12로 놓아 A, r의 2 매개변수를 갖는 식이 된다. A는 에너지, B는 논랜덤혼합에 의한 효과를 나타내며, r은 분자의 크기, 구조등에 의한 효과를 나타내는 매개변수라 할 수 있다. 그런데 식 (23)은 근사적인 식 (8)으로부터 유도되었으므로 A, B를 각각 독립적인 반실험적 매개변수로 생각하여 A, B, r의 3-매개변수 식으로 취급하는 것이 더 적합하다고 볼 수 있다.

계산 및 결과

본 연구에서는 CH_3NO_2+CCl_4[8], EtOH +chloroform[9], MeOH+benzene[10], benzene+methylcyclohexane[11], cyclohexane +toluene[11], cyclopentane+benzene[11], propanol+benzene[12], EtOH+benzene[12], methylcyclopentane+benzene[11], methylcyclopentane+toluene[11]의 10가지 이성분계 용액에 대한 상평형 계산을 하였다. 계산에는 식 (23)을 포함하여 Redlich-Kister식, Van Laar식, Wilson식을 사용하였다. Redlich-Kister식, Van Laar식, Wilson식에 대하여는 참고문헌[3]에 잘 정리되어 있다. 그리고 각 식에 나타나는 매개변수를 최적화하기 위해서 증기압에 대한 실험값과 계산값의 근평균평방오차 식 (24)을 최소화시키는 Barker[13]의 방법을 사용하였다.

$$\Delta P = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_{data}} (P - P_{calc})_i^2}{N_{data}}} \qquad (24)$$

식 (24)에서 증기압 계산값 P_{calc}은 다음의 식을 사용하여 계산한다.

$$P_{calc} = \gamma_1 x_1 P_1^{s'} + \gamma_2 x_2 P_2^{s'} \qquad (25)$$

γ_1, γ_2는 활동도 계수로 과잉깁스에너지 G^E로부터 계산된다.[3]

식 (25)에서

Table 3. relative error % in vapor pressure calculated for 10 binary mixtures

	RK-2	RK-3	Eqn.(23)	Eqn.(23)-B	Van Laar	Wilson
CH_3NO_2+CCl_4 at 45 °C	2.34	0.48	1.51	0.23	2.30	0.44
EtOH+chloroform at 35,45,55 °C	1.03	1.12	1.51	1.27	1.66	1.97
MeOH+benzene at 35,55 °C	3.17	2.03	2.46	1.89	2.78	1.68
benzene+methylcyclohexane at 1 atm	0.15	0.15	0.17	0.16	0.18	0.18
cyclohexane+toluene at 1 atm	0.29	0.28	0.29	0.28	0.29	0.29
cyclopentane+benzene at 1 atm	0.38	0.27	0.39	0.28	0.38	0.38
propanol+benzene at 1 atm	1.30	0.86	1.15	0.96	1.26	1.08
EtOH+benzene at 1 atm	1.66	1.19	1.41	0.79	1.55	0.87
methylcyclopentane+benzene at 1 atm	0.12	0.09	0.13	0.09	0.12	0.12
methylcyclopentane+toluene at 1 atm	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
average [%]	1.08	0.69	0.94	0.64	1.09	0.74

Table 4. Δy calculated for 10 binary mixtures

	RK-2	RK-3	Eqn.(23)	Eqn.(23)-B	Van Laar	Wilson
CH_3NO_2+CCl_4 at 45 °C	0.0148	0.0122	0.0119	0.0119	0.0145	0.0121
EtOH+chloroform at 35,45,55 °C	0.0064	0.008	0.0113	0.0094	0.0123	0.0145
MeOH+benzene at 35,55 °C	0.0255	0.0139	0.0183	0.0126	0.0218	0.0112
benzene+methylcyclohexane at 1 atm	0.0040	0.0039	0.0042	0.0039	0.0042	0.0042
cyclohexane+toluene at 1 atm	0.0044	0.0043	0.0044	0.0043	0.0044	0.0044
cyclopentane+benzene at 1 atm	0.0025	0.0028	0.0025	0.0028	0.0025	0.0025
propanol+benzene at 1 atm	0.0100	0.0071	0.0088	0.0076	0.0097	0.0082
EtOH+benzene at 1 atm	0.0158	0.0081	0.0111	0.0077	0.0132	0.0049
methylcyclopentane+benzene at 1 atm	0.0027	0.0026	0.0028	0.0026	0.0027	0.0027
methylcyclopentane+toluene at 1 atm	0.0042	0.0041	0.0042	0.0041	0.0042	0.0042
average of Δy	0.0090	0.0067	0.0080	0.0067	0.0090	0.0069

$$P_1^{s'} = P_1^s \exp\left[\frac{(v_1 - B_{11})(P_{calc} - P_1^s) - P_{calc}\delta_{12}y_2^2}{RT}\right] \quad (26)$$

$$P_2^{s'} = P_2^s \exp\left[\frac{(v_2 - B_{22})(P_{calc} - P_2^s) - P_{calc}\delta_{12}y_1^2}{RT}\right]$$

$$\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22} \quad (27)$$

식 (26)에서 v_1, v_2는 액체성분의 몰부피로 modified Rackett식[14]을 사용하였으며, P_1^s, P_2^s는 각 성분의 평형증기압으로 참고문헌[14]에 수록되어 있다. B_{11}, B_{22}, B_{12}는 각 성분의 비리얼 계수로 Hayden과 O'Connell[15]의 방법을 사용하여 상당히 정확히 계산되며 계산에 필요한 식과 매개변수들은 참고문헌[16]에 수록되어 있다.

계산 결과는 *Table* 3, 4에 나타내었다. *Table* 3에는 증기압에 대한 상대오차%, *Table* 4에는 증기상 몰분율에 대한 근평균평방오차 Δy가 수록되어 있다. *Table* 3, 4에서 RK-2, RK-3는 각각 매개변수가 2개, 3개인 Redlich-Kister식을 나타내며 Eqn. (23)-B는 식 (23)에서 B를 독립된 매개변수로 취급하여 총 3개의 매개변수를 사용한 경우를 나타낸다. *Table* 3, 4에서 보는 바와 같이 3개의 매개변수를 사용하는 식 (23)이 가장 좋은 결과를 보여주고 있으며, 전반적으로는 본 연구의 식 (23)은 Redlich-Kister식보다 정량적으로 약간 개선된 결과를 보여 주고 있다. 매개변수를 2개만 사용하는 경우에는 Wilson식이 가장 좋은 결과를 보여 주고 있음을 알 수 있다.

결 론

본 연구에서는 난수 모의실험을 수행하여 격자용액에서 분자의 무작위 배열에 대한 경우의 수의 분포를 N_{12}에 대한 정규분포로 근사하였다. 이로부터 논랜덤 혼합 격자용액의 과잉깁스에너지 G^E에 대한 반실험적인 공식을 구하였으며, 식에서 나타나는

3개의 매개변수는 각각 에너지, 논랜덤혼합, 분자 구조 및 크기의 효과를 나타내는 정성적인 의미를 가지고 있다. 계산 결과는 기존의 널리 사용되던 Redlich-Kister식 보다 다소 개선된 결과를 보여줌을 알 수 있었다. 그런데 서로 다른 분자 간에 발생할 수 있는 특정상호작용등에 의한 효과를 고려하지 않았으므로 이런 부분을 고려하게 되면 보다 개선된 결과를 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

본 연구는 2006년도 덕성여자대학교 교내연구비 지원으로 수행되었음.

인 용 문 헌

1. Hirschfelder, J. O.; Curtiss, C. F.; Bird, R. B. *The Molecular Theory of Gases and Liquids*; John Wiley & Sons, 1954.
2. Guggenheim, E. A. *Mixtures;* Clarendon Press, Oxford, 1952.
3. Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; de Azevedo, E. G. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 2nd Ed.; Prentice-Hall, 1986.
4. Wilson, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 127.
5. Hill, T. L. *An Introduction to Statistical Thermodynamics*; Dover Publications, 1987.
6. Mendenhall, W.; Sincich, T. *Statistics for Engineering and the Sciences,* 4th Ed.; Prentice-Hall, 1995.
7. Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell Univ. Press, 1953.
8. Brown, I; Smith, F. *Aust. J. Chem.* **1957**, *10*, 423.
9. Scatchard, G.; Raymond, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 1279.
10. Scatchard, G.; Wood, S.; Mochel, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 1957.
11. Myers, H. S. *Ind. Eng. Chem.* **1956**, *48*, 1104.
12. Wehe, A.; Coates, J. *AICHE J.* **1955**, *1*, 241.
13. Barker, J. A. *Aust. J. Chem.* **1953**, *6*, 207.
14. Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Sherwood, T. K. *The Properties of Gases and Liquids*, 4th Ed.; McGraw-Hill, 1988.
15. Hayden, J. G.; O'Connell, J. P. *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.* **1975**, *14*, 209.
16. Prausnitz, J. M. et al. *Computer calculations for multicomponent vapor-liquid and liquid-liquid equilibria*; Prentice-Hall, 1980.