Journal of the Korean Chemical Society
2009, *Vol. 53, No. 6*
Printed in the Republic of Korea

특정 상호작용을 갖는 논랜덤 혼합 격자 용액의 깁스 에너지

정 해 영*
덕성여자대학교 화학과
(접수 2009. 10. 6; 수정 2009. 10. 27; 게재확정 2009. 11. 6)

Gibbs Energy of Nonrandomly Mixed Lattice Solutions with a Specific Interaction

Hae-Young Jung*
Department of Chemistry, DukSung Women's University, Seoul 132-714, Korea
(Received October 6, 2009; Revised October 27, 2009; Accepted November 6, 2009)

요약. 논랜덤 혼합의 2-성분 격자용액에서 특정상호작용을 갖는 경우의 수에 대한 분포를 난수 모의실험을 통하여 구하였다. 이 분포로부터 2-성분격자용액의 과잉깁스에너지 G^E에 대한 근사식을 유도하였다. 이 식을 사용하여 15개의 2-성분용액에 대한 일정압력에서의 액체-증기 상평형 계산을 하였고 Wilson식, Van Laar식, Redlich-Kister식의 계산 결과와 비교하여 보았다.

주제어: 특정상호작용, 논랜덤혼합, 과잉깁스에너지, 격자

ABSTRACT. Performing random number simulations, we obtained an approximate distribution of the number of ways arranging molecules in a binary lattice solution of nonrandom mixing with a specific interaction. From the distribution an approximate equation of excess Gibbs energy for a binary lattice solution was derived. Using the equation, liquid-vapor equilibrium at constant pressure for 15 binary solutions were calculated and compared with the result from Wilson equation, Van Laar equation and Redlich-Kister equation.

Keywords: Specific interaction, Nonrandom mixing, Excess Gibbs Energy, Lattice

서론

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 용액의 경우와는 달리 분자들의 혼합이 랜덤하게 이루어지지 않으며, 이러한 논랜덤 혼합(nonrandom mixing)은 용액의 열역학적 성질에 상당한 영향을 주고 있다. 논랜덤 혼합은 분자간 상호작용(주로 인력)이 혼합 후 차이가 나면서 미시적 수준에서 분자들의 응집현상이 일어나 분포가 균일하지 않게 되는 경우를 말한다.[2,3] 이것을 설명하는 대표적인 이론중의 하나가 격자의 개념에 근거를 둔 quasi-chemical 이론[2]이다. 이를 바탕으로 하여 여러 모델[3]이 제시되어 왔으며, Wilson[4]이 제안한 수정된 식은 2성분 액체-증기 상평형의 실험적인 값들을 잘 계산해 주고 있다. 이후 Wilson식에 근거를 둔 여러 이론들이[3] 제시되어 왔으며 공학적으로 많이 응용되고 있다. 저자는[5] 난수모의실험을 통하여 2성분 격자용액에서 입자를 격자에 배열하는 경우의 수의 분포는 서로 다른 입자간의 최근린 상호작용 수 N_{12}에 대한 정규분포로 근사할 수 있음을 보이고, 2성분 논랜덤 혼합 격자용액에서의 과잉깁스 에너지 G^E에 대한 근사식을 유도한 바 있다. 그리

고 이 결과를 확장하여 3성분 격자용액에서 입자 배열에 대한 경우의 수의 분포가 서로 다른 입자 간의 최근린 상호작용수 N_{12}, N_{23}, N_{13}의 일차결합에 대한 정규분포로 근사할 수 있음을 난수모의 실험을 통하여 보인 바 있다.[6] 그런데 실제 용액에서는 분자간 상호작용 차이에 의한 논랜덤 혼합 이외에도 혼합 전에는 존재하지 않던 수소결합과 같은 강한 특정상호작용(specific interaction)[3,7]이 서로 다른 분자 사이에 나타날 수가 있다. Sanchez와 Lacombe은[8] 고분자용액에 특정상호작용 효과를 고려하여 고분자용액에서 나타나는 원형모양 온도-조성 상태도의 부분 혼합도(partial miscibility)를 설명한 바 있다. 본 연구에서는 이전 연구[5]를 바탕으로 하여 2-성분 격자용액에서 서로 다른 분자 사이에 특정상호작용이 존재하는 경우에 대한 경우의 수를 난수모의실험을 통해 정규분포로 근사하였고 이로부터 특정상호작용을 갖는 논랜덤 혼합 2-성분 격자용액의 과잉깁스에너지에 대한 근사식을 유도하였다. 이를 이용하여 여러 2-성분용액의 액체-증기 상평형 계산을 하였고 기존 식들의 계산 결과와 비교하여 보았다.

랜덤 혼합 격자 용액에서 특정 상호작용을 갖는 경우의 수에 대한 분포

먼저 N_1개의 입자-1과 N_2개의 입자-2가 N_1+N_2개의 격자에 무작위하게 배열되는 랜덤 혼합의 2-성분 격자용액에서 특정상호작용을 갖는 경우의 수에 대한 근사적인 분포를 알아보기로 한다. 입자간의 상호작용은 최근린 입자에 대한 것만 고려하였다. N_1과 N_2가 매우 클 때 입자-1,2간의 상호작용 수 N_{12}에 대한 분포는 격자의 종류에 상관없이 다음과 같은 정규분포에 수렴한다.[5]

$$f(X)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_X}}\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{X-<X>}{\sigma_X}\right)\right] \quad (1)$$

식(1)에서

$$X=\frac{N_{12}}{2};\ N_{12}\text{는 입자-1,2간의 총 상호작용수} \quad (2)$$

$$\frac{<X>}{Nz/2}=x_1x_2\ ;\ <X>\text{는 } X\text{의 평균값} \quad (3)$$

$$\frac{\sigma_X^2}{Nz/2}=x_1^2x_2^2\ ;\ \sigma_X^2\text{는 } X\text{의 분산} \quad (4)$$

식(3),(4)에서 x_1, x_2는 각 성분의 몰분율, z는 최근린 입자의 수이며 N은 전체 입자의 수 N_1+N_2를 나타낸다. 입자-1,2 사이에 특정상호작용이 존재하고 특정상호작용의 수를 N_{12}^s라 하자. 문제를 단순화시키기 위하여 동일 종류의 입자사이에 나타날 수 있는 특정상호작용은 고려하지 않았다. 그러면 중심극한정리[9] 의해 N_1과 N_2가 매우 클 때 N_{12}와 마찬가지로 N_{12}^s 도 정규분포에 수렴하고 두 변수 N_{12}, N_{12}^s 에 대한 분포는 이변량 정규분포[9]에 수렴할 것으로 직관적인 예상을 할 수 있다. 그래서 두 변수에 대한 확률분포를 다음과 같은 이변량 정규분포로 가정해본다.

$$F(X,Y)=\frac{1}{2\pi\sigma_X\sigma_Y\sqrt{1-\rho^2}}\exp\left[-\frac{1}{2(1-\rho^2)}(\widetilde{X}^2-2\rho\widetilde{X}\widetilde{Y}+\widetilde{Y}^2)\right] \quad (5)$$

식(5)에서 Y는 다음과 같이 정의되며 σ_X와 σ_Y는 X와 Y의 표준편차이다.

$$Y=\frac{N_{12}^s}{2} \quad (6)$$

그리고, $\widetilde{X}$와 $\widetilde{Y}$는 다음과 같이 정의된다.

$$\widetilde{X}=\frac{X-<X>}{\sigma_X} \quad (7)$$

$$\widetilde{Y}=\frac{Y-<Y>}{\sigma_Y}\ ;\ <Y>\text{는 } Y\text{의 평균값} \quad (8)$$

즉, $\widetilde{X}$와 $\widetilde{Y}$는 평균 0, 표준편차 1인 정규분포를 따른다.

ρ는 X와 Y의 상관계수로 다음과 같이 정의된다.[9]

$$\rho\equiv\frac{\mathrm{Cov}(X,Y)}{\sigma_X\sigma_Y} \quad (9)$$

식(9)에서 $\mathrm{Cov}(X,Y)$는 X, Y의 공분산으로 다

음과 같이 정의된다.

$$\mathrm{Cov}(X,Y) \equiv <XY> - <X><Y> \qquad (10)$$

난수 모의 실험 결과

본 연구에서 가정한 식(5)를 엄밀히 유도하기는 어려우므로 난수모의실험을 통하여 얻은 (X,Y)의 분포로부터 식(5)의 매개변수를 구하였다. 입자-1,2사이의 상호작용이 특정상호작용일 확률을 p라 놓았다. 특정상호작용의 여부는 엄밀하게 따지면 3차원 공간에서 입자-1,2간의 배향을 다각도로 고려하여야 하지만 문제가 매우 복잡해지므로 본 연구에서는 0과 1사이의 실수 난수를 발생시켜 그 값이 p보다 작거나 같으면 특정상호작용으로 간주하는 방식을 취하여 문제를 단순화하였다. 이 방식은 p가 커질수록 오차가 커지는 문제가 있으나 관계식이 단순화되어 최종적으로 반실험적인 열역학적 방정식을 만드는데 편리한 점이 있다.

난수모의실험은 선형(Linear), 평방(Square), 입방(Cubic), 체심입방(Body Centered Cubic), 면심입방(Face Centerd Cubic) 격자에 대하여 폭넓게 시행하였다. 입자의 수 N은 10,000 정도의 값을 택하였다. 특정상호작용 확률 p는 0.1 ~ 0.5 범위의 5개 값, x_1x_2는 0.05 ~ 0.25 범위의 5개 값을 택하였고 난수발생을 통한 격자위에서 입자의 무작위 배열은 10^7회씩 시행하였다. 본 논문에서는 면심입방격자의 결과만을 *Table* 1~3에 수록하였다. 다른 격자의 경우도 결과에서 차이는 거의 없다. *Table* 1~3에서 R^2은 난수모의실험값 $\frac{<Y>}{Nzp/2}$, $\frac{\sigma_Y^2}{Nzp/2}$, $\frac{\mathrm{Cov}(X,Y)}{Nzp/2}$의 식(11~13)에 대한 결정계수로 1에 가까울수록 실험값이 식에 일치한다는 것을 뜻한다.

$$\frac{<Y>}{Nzp/2} = x_1x_2 \qquad (11)$$

$$\frac{\sigma_Y^2}{Nzp/2} = x_1x_2\left(\frac{1-p}{2} + px_1x_2\right) \qquad (12)$$

$$\frac{\mathrm{Cov}(X,Y)}{Nzp/2} = x_1^2x_2^2 \qquad (13)$$

*Table*의 R^2값에서 보는 바와 같이 모의실험값은 식(11~13)과 거의 일치한다. 즉, 입자의 개수가 매우 클 때 X, Y의 평균, 분산, 공분산, 상관계수를

Table 1. $\frac{<Y>}{Nz/2}$ for p = 0.1 ~ 0.5 and x_1x_2 = 0.05 ~ 0.25

x_1x_2	Probability of a specific interaction, p				
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
0.05	0.049974	0.049973	0.049974	0.049974	0.049973
0.10	0.100009	0.100008	0.100008	0.100008	0.100008
0.15	0.150011	0.150010	0.150011	0.150010	0.150009
0.20	0.200030	0.200030	0.200031	0.200031	0.200030
0.25	0.250021	0.250021	0.250020	0.250021	0.250022
R^2	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000	1.000000

Table 2. $\frac{\sigma_Y^2}{Nz/2}$ for p = 0.1 ~ 0.5 and x_1x_2 = 0.05 ~ 0.25

x_1x_2	Probability of a specific interaction, p				
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
0.05	0.022750	0.020464	0.018243	0.015999	0.013748
0.10	0.045989	0.041970	0.038001	0.034017	0.029977
0.15	0.069717	0.064530	0.059271	0.054021	0.048711
0.20	0.094057	0.087985	0.082059	0.076033	0.069984
0.25	0.118639	0.112519	0.106207	0.099994	0.093729
R^2	0.999997	0.999999	0.999999	1.000000	1.000000

Table 3. $\frac{\mathrm{Cov}(X,Y)}{Nz/2}$ for p = 0.1 ~ 0.5 and x_1x_2 = 0.05 ~ 0.25

x_1x_2	Probability of a specific interaction, p				
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
0.05	0.002500	0.002491	0.002493	0.002491	0.002493
0.10	0.010000	0.009989	0.009999	0.009977	0.009981
0.15	0.022455	0.022527	0.022475	0.022495	0.022453
0.20	0.040004	0.039960	0.040080	0.040024	0.039942
0.25	0.062636	0.062639	0.062520	0.062439	0.062430
R^2	0.999991	0.999990	0.999997	0.999998	0.999995

$Nzp/2$로 나눈 값은 격자의 종류와 무관하다는 것을 알 수 있다.

특정 상호작용을 갖는 논랜덤 혼합 격자 용액의 과잉 깁스 에너지

2-성분 격자용액의 에너지는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$E = N_{11}\epsilon_{11} + N_{22}\epsilon_{22} + N_{12}\epsilon_{12} + N_{12}^{s}\,\delta\epsilon \tag{14}$$

N_{ij}는 분자-i,j간의 상호작용 수, N_{12}^{s}는 1-2 분자간의 특정상호작용의 수, ϵ_{ij}는 분자-i,j간의 상호작용에너지, ϵ_{12} + $\delta\epsilon$은 분자-1,2사이에 특정상호작용이 나타나는 경우의 상호작용 에너지를 나타낸다. 본 연구에서는 분자간의 상호작용 범위를 최근린 분자로 국한시켰으므로 식(14)는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$E(X,Y) = \frac{z}{2}(N_1\epsilon_{11} + N_2\epsilon_{22}) + 2\Delta\epsilon\, X + 2\delta\epsilon\, Y \tag{15}$$

$$\Delta\epsilon_{ij} = \epsilon_{ij} - \frac{\epsilon_{ii} + \epsilon_{jj}}{2} \tag{16}$$

실제 용액에 대한 통계역학적인 분배함수 Q는 다음과 같이 정의된다.[10]

$$Q = \sum_{X,Y} \Omega(X,Y)\exp[-\beta E(X,Y)]\,;\beta = \frac{1}{kT} \tag{17}$$

식(17)에서 k는 볼쯔만 상수, T는 절대온도이다. Ω는 격자공간에서 입자배열에 대한 경우의 수로 근사적으로 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$\Omega(X,Y) = \frac{(N_1+N_2)!}{N_1!N_2!}F(X,Y) \tag{18}$$

분배함수 Q는 최대항 법칙[10]을 적용하여 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$Q \approx \Omega(X^*,Y^*)\exp[-\beta E(X^*,Y^*)] \tag{19}$$

식(19)에서 X^*와 Y^*는 $\Omega(X,Y)\exp[-\beta E(X,Y)]$가 최대일 경우의 X, Y값이다.

즉 X^*와 Y^*는 다음 식을 만족하는 값이다.

$$\frac{\partial}{\partial X}(\ln\Omega - \beta E) = 0,\ \frac{\partial}{\partial Y}(\ln\Omega - \beta E) = 0 \tag{20}$$

식(5), (18)로부터 N_1과 N_2가 매우 클 때

$$\ln Q \approx -N_1\ln x_1 - N_2\ln x_2 - \frac{1}{2(1-\rho^2)}(\widetilde{X^{*2}} - 2\rho\widetilde{X^*}\,\widetilde{Y^*} + \widetilde{Y^{*2}}) \tag{21}$$

식(7), (8), (20)으로부터

$$\begin{aligned}\widetilde{X}^* &= -2\beta(\Delta\epsilon\,\sigma_X + \rho\,\delta\epsilon\,\sigma_Y),\\ \widetilde{Y}^* &= -2\beta(\rho\,\Delta\epsilon\,\sigma_X + \delta\epsilon\,\sigma_Y)\end{aligned} \tag{22}$$

식(22)를 식(21)에 대입하여 정리하면

$$\begin{aligned}\ln Q =& -N_1\ln x_1 - N_2\ln x_2 - 2\beta(\Delta\epsilon < X > + \delta\epsilon < Y >)\\ &+ 2\beta^2(\Delta\epsilon^2\sigma_X^2 + 2\rho\,\delta\epsilon\,\Delta\epsilon\,\sigma_X\sigma_Y + \delta\epsilon^2\sigma_Y^2)\\ &- \frac{\beta z}{2}(N_1\epsilon_{11} + N_2\epsilon_{22})\end{aligned} \tag{23}$$

격자용액에서 혼합부피에너지의 변화가 없다고 가정하면 통계열역학적인 관계식[3]을 이용하여 식(23)으로부터 과잉깁스에너지 G^E는 다음과 같이 표시된다.

$$\beta G^E = 2\beta(\Delta\epsilon < X > + \delta\epsilon < Y >) - 2\beta^2(\Delta\epsilon^2\sigma_X^2 + 2\rho\,\delta\epsilon\,\Delta\epsilon\,\sigma_X\sigma_Y + \delta\epsilon^2\sigma_Y^2) \tag{24}$$

식(24)를 정리하면

$$\frac{G^E}{RT} = z\left\{\left(\frac{A}{T} - \frac{B^2}{T^2}\right)x_1x_2 - \left(\frac{A}{T}x_1x_2\right)^2\right\} \tag{25}$$

식(25)에서

$$A = \frac{\Delta\epsilon + p\,\delta\epsilon}{k},\ B = \sqrt{\frac{p(1-p)}{2}}\left|\frac{\delta\epsilon}{k}\right| \tag{26}$$

식(25)는 x_1과 x_2의 교환에 대하여 대칭적인 성질을 갖는데 이것은 분자-1,2의 크기, 구조등의 차이를 고려하지 않았기 때문이다. 본 연구에서는 분자의 구조, 크기등을 고려한 식(27)의 분율을 사용하기로 한다.[5]

$$\phi_1 = \frac{x_1}{x_1 + r x_2};\ \phi_2 = 1 - \phi_1 \tag{27}$$

식(27)에서 r은 분자-1,2의 크기, 구조등의 차이를 고려한 반실험적인 매개변수이다.

식(25)에서 x_i를 ϕ_i로 대체하면 다음과 같은 식이 최종적으로 나온다.

$$\frac{G^E}{RT} = z\left\{\left(\frac{A}{T} - \frac{B^2}{T^2}\right)\phi_1\phi_2 - \left(\frac{A}{T}\phi_1\phi_2\right)^2\right\} \tag{28}$$

식(28)은 z를 일정한 값으로 놓으면 r, A, B의 3-매개변수를 갖는 식이 된다.

일정압력에서의 액체-증기 상평형 계산 및 결과

본 연구에서는 1-Propanol+2-Propanol,[11] Acetone+Benzene,[12] Acetone+Chloroform,[13] Acetone+Methanol,[14] Chloroform+Benzene,[13] Chloroform+Methanol,[14] Ethanol+Methylcyclohexane,[15] Ethanol+p-Xylene,[15] Ethanol+Water,[16] Methylcyclohexane+p-Xylene,[15] Methanol+Ethanol,[16] Methanol+Water,[16] Methanol+Benzene,[12] Water+1-Propanol,[11] Water+2-Propanol[11]의 15개 이성분계 용액에 대하여 액체-증기 상평형 계산을 하였다. 1-Propanol+2-Propanol, Water+1-Propanol, Water+2-Propanol의 경우는 1bar, 나머지계는 1atm에서 온도에 따른 액체-증기 상평형을 나타내고 있다. 계산에는 식(28)을 포함하여 Wilson 식, Van Laar식, 3-매개변수 Redlich-Kister식을 사용하였다. 식들에 대한 설명은 인용문헌[3]에 상세하게 나와 있다.

Wilson 식

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) \tag{29}$$

Van Laar 식

$$\ln\gamma_1 = \frac{A'}{\left(1 + \frac{A'x_1}{B'x_2}\right)^2},\ \ln\gamma_2 = \frac{B'}{\left(1 + \frac{B'x_2}{A'x_1}\right)^2} \tag{30}$$

식(30)에서 γ_1, γ_2는 각 성분의 활동도계수를 나타낸다.

3-매개변수 Redlich-Kister 식

$$\frac{G^E}{RT} = x_1x_2\left(A'' + B'(x_1 - x_2) + C'(x_1 - x_2)^2\right) \tag{31}$$

식(28)에서 z는 12의 값을 사용하였다. 실제 z는 10~12 근방의 값으로 계산결과에는 큰 영향을 주지 않는다. 각 식에서 최적화된 매개변수는 상평형 온도에 대한 실험값과 계산값의 근평균평방오차인 식(32)를 최소화시키는 방법을 사용하여 구하였다.

$$\Delta T = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_{data}}(T_{\mathrm{expt'l}} - T_{calc})^2}{N_{data}}} \tag{32}$$

주어진 평형증기압 P와 액상의 몰분율 x_i로부

Table 4. Parameters for 2-parameter equations used in this work

	Wilson		VanLaar	
	Λ_{12}	Λ_{21}	A'	B'
1-Propanol+2-Propanol	1.2234	0.7365	1.2156	0.0236
Acetone+Benzene	0.7136	0.8760	0.4626	0.4151
Acetone+Chloroform	1.1132	1.5874	-0.6912	-0.5715
Acetone+MeOH	0.7578	0.6657	0.6076	0.6427
Chloroform+Benzene	0.7805	1.4296	-0.1835	-0.1367
Chloroform+MeOH	0.8166	0.1203	0.9969	2.0872
EtOH+MCHXN	0.1489	0.2463	2.4547	1.8013
EtOH+p-Xylene	0.4180	0.2557	1.5664	1.7091
EtOH+Water	0.1522	0.8890	1.8432	0.9110
MCHXN+p-Xylene	1.2084	0.6439	0.1625	0.2378
MeOH+EtOH	1.5430	0.5768	-3.665E-03	-4.039E-03
MeOH+Water	0.3564	1.1018	0.9139	0.5379
MeOH+Benzene	0.1511	0.3420	2.2027	1.7027
Water+1-Propanol	0.6545	0.0536	1.1180	2.8923
Water+2-Propanol	0.6298	0.1226	1.1510	2.3266

MCHXN means Methylcyclohexane

Table 5. Parameters for 3-parameter equations used in this work

Eqn. (28)			Redlich-Kister		
r	A	B	A''	B'	C'
2.8926	2.2868	0	0.0428	6.947E-03	0.1887
0.9188	12.512	0.7867	0.4340	-0.0306	0.0630
0.9016	-17.408	0	-0.6422	0.0693	0.1610
1.0156	19.149	23.687	0.6217	0.0171	0.0251
0.8398	-4.5469	0	-0.1652	0.0179	0.0886
1.4384	46.706	47.903	1.3477	0.4723	0.2329
0.9083	110.22	120.64	2.0465	-0.1594	0.3561
1.0084	51.131	0	1.6406	0.0448	-0.0609
0.6926	43.231	40.630	1.2117	-0.4162	0.1929
1.1572	6.4009	0.5677	0.1914	0.0292	0.0390
1.0377	-0.1106	0	-4.647E-03	-6.200E-05	6.226E-03
0.7435	22.684	26.425	0.6781	-0.1880	9.781E-03
0.8877	84.508	93.388	1.8961	-0.1913	0.2734
1.5137	112.29	138.32	1.5902	0.6368	0.6132
1.4186	62.923	68.593	1.5291	0.4543	0.3484

터 평형온도 T와 증기상의 몰분율 y_i을 구하기 위해서는 다음 식을 사용한다.[15]

$$P=\frac{x_1\gamma_1P_1^{sat}}{\Phi_1}+\frac{x_2\gamma_2P_2^{sat}}{\Phi_2} \tag{33}$$

식(33)에서 Φ_i는 인용문헌[17]의 식(6-84)으로 정의되는 변수이고 P_i^{sat}는 성분-i의 평형증기압이다. 계산과정은 인용문헌[6]의 방법을 사용하였다. 사용한 매개변수의 값과 계산 결과는 *Table* 4~7에 수록하였다. *Table* 5에서 이성분계는 *Table* 4와 같은 순서로 지정되어 있다. *Table* 6, 7에서 보는 바와 같이 2-매개변수인 Wilson식과 Van Laar식보다 3-매개변수인 식(28)과 3-매개변수 Redlich-Kister식이 약간 작은 오차를 보여 주고 있으나 네 식 모두 큰 차이 없이 상평형에서의 온도와 증기상의 몰분율을 잘 맞추어 주고 있음을 알 수 있다. 이전 연구[5]에 비해 계산 결과는 크게 개선되지는 않았다는 것을 알 수 있다. 이것은 식(28)의 형태가 이전 연구와 마찬가지로 기존의 3-매개변수 Redlich-Kister식과 유사하게 조성에 대한 다항식으로 표시되었기 때문이다. 그러나 특정상호작용 효과가

Table 6. Root mean square error in equilibrium temperature, Eqn. (32)

	Wilson	Van Laar	Eqn.(28)	RK
1-Propanol+2-Propanol	0.240	0.229	0.232	0.140
Acetone+Benzene	0.081	0.083	0.078	0.030
Acetone+Chloroform	0.177	0.174	0.174	0.093
Acetone+MeOH	0.040	0.043	0.040	0.035
Chloroform+Benzene	0.167	0.166	0.166	0.125
Chloroform+MeOH	0.120	0.105	0.117	0.138
EtOH+MCHXN	0.445	0.720	0.337	0.374
EtOH+p-Xylene	0.979	0.859	0.660	0.840
EtOH+Water	0.099	0.083	0.076	0.078
MCHXN+p-Xylene	0.133	0.132	0.133	0.120
MeOH+EtOH	0.023	0.014	0.014	0.012
MeOH+Water	0.116	0.100	0.101	0.070
MeOH+Benzene	0.024	0.311	0.108	0.091
Water+1-Propanol	0.335	0.396	0.189	0.442
Water+2-Propanol	0.432	0.341	0.294	0.272
average error	0.227	0.250	0.181	0.191

RK means 3-parameter Redlich-Kister equation.

Table 7. Root mean square error in vapor mole fraction

	Wilson	Van Laar	Eqn.(28)	RK
1-Propanol+2-Propanol	0.0079	0.0050	0.0086	0.0079
Acetone+Benzene	0.0058	0.0060	0.0070	0.0067
Acetone+Chloroform	0.0093	0.0091	0.0086	0.0044
Acetone+MeOH	0.0014	0.0014	0.0013	0.0017
Chloroform+Benzene	0.0044	0.0044	0.0042	0.0040
Chloroform+MeOH	0.0085	0.0057	0.0058	0.0079
EtOH+MCHXN	0.0109	0.0191	0.0080	0.0093
EtOH+p-Xylene	0.0154	0.0147	0.0149	0.0148
EtOH+Water	0.0109	0.0099	0.0111	0.0104
MCHXN+p-Xylene	0.0175	0.0174	0.0179	0.0180
MeOH+EtOH	0.0053	0.0056	0.0056	0.0057
MeOH+Water	0.0083	0.0082	0.0094	0.0079
MeOH+Benzene	0.0015	0.0142	0.0040	0.0045
Water+1-Propanol	0.0127	0.0126	0.0081	0.0181
Water+2-Propanol	0.0184	0.0149	0.0150	0.0157
average error	0.0092	0.0099	0.0086	0.0091

추가되면서 기존의 식에 비해 매개변수의 의미가 보다 명확하고 세밀해졌다. *Table* 4, 5에 수록된 매개변수 값들은 식(32)를 최소화시키기 위하여 수학적으로 최적화된 값이므로 정량적으로는 반실험적인 매개변수의 의미를 갖는다.

결론

본 연구에서는 랜덤 혼합의 2-성분 격자용액에서 입자를 무작위하게 배열하는 난수모의실험을 통하여 상호작용 수 N_{12}와 특정상호작용 수 N_{12}^s에 대한 분포를 이변량 정규분포로 근사하여 구하였다. 이것으로부터 특정상호작용을 갖는 논랜덤 혼합의 2-성분 격자용액의 과잉깁스에너지 G^E에 대한 반실험적인 식(28)을 구하였다. 계산 결과는 기존의 3-매개변수 Redlich-Kister식과 비슷한 오차를 보여 주었다. Redlich-Kister식의 매개변수는 단순한 실험상수인데 비해 식(28)에서 나타나는 3개의 매개변수는 논랜덤 혼합, 특정상호작용, 분자의 구조와 크기 등의 정성적인 의미를 나타

내고 있다. 정량적으로 기존의 식보다 크게 개선된 점은 없지만 난수모의실험을 통하여 얻은 간단한 모델을 사용하여 이전 연구[5]에서 고려되지 않았던 특정상호작용에 대한 항을 첨가하여 용액의 열역학적 성질을 정성적으로 이해하는 데 유용하게 사용될 수 있는 하나의 방정식을 얻어냈다는 점에서 의의를 찾을 수 있다. 그런데 특정상호작용이 일어나는 배향에 대한 경우의 수를 확률 p로 처리하여 단순화시켰는데 이것은 p값이 클 때는 실제 상황과 많이 차이가 나게 된다. 또한 난수모의실험을 할 때 격자를 빈틈없이 꽉 채워진 것으로 가정하였으나 실제로는 비어있는 격자도 존재한다고 보는 것이 더 실제적이라고 볼 수 있다. 이러한 부분들에 대한 개선을 하게 되면 더 정확하고 실제적인 격자용액 모델이 될 것으로 생각된다.

본 연구는 2008년도 덕성여자대학교 교내연구비 지원으로 이루어졌음.

REFERENCES

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. Jung, H. Y.; *J. Korean Chem. Soc.* **2007**, *51*, 312.
6. Jung, H. Y.; *J. Korean Chem. Soc.* **2008**, *52*, 601.
7. Graf, J. F; Coleman, M. M; Painter, P. C. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 6710.
8. Sanchez, I. C.; Balas, A. C. *Macromolecules* **1989**, *22*, 2325.
9. Kreyszig, Erwin; *Introductory Mathematical Statistics*; John Wiley & Sons, 1970.
10. Hill, T. L. *An Introduction to Statistical Thermodynamics*; Dover Publications, 1987.
11 Carmen Gabaldon, C.; Marzal, P.; Monton, J. B.; Rodrigo, M. A. *J. Chem. Eng. Data* **1996**, *41*, 1379.
12. Kurihara, K.; Hori, H.; Kojima, K. *J. Chem. Eng. Data* **2000**, *45*, 410.
13. Kojima, K.;Tochigi, K.; Kurihara, K.; Nakamichi, M. *J. Chem. Eng. Data* **1991**, *36*, 343.
14. Hiaki, T.; Kurihara, K.; Kojima, K. *J. Chem. Eng. Data* **1994**, *39*, 714.
15. Sanchez-Russinyol, M.; Aucejo, A.; Loras, S. *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49*, 1258.
16. Kurihara, K.; Nakamichi, M.; Kojima, K. *J. Chem. Eng. Data* **1993**, *38*, 446.
17. Van Ness, H. C.; Abbot, M. M. *Classical Thermodynamics of Non Electrolyte Solutions,* McGraw-Hill, 1982, p. 353.