

논랜덤 혼합의 3성분 격자용액에 대한 과잉깁스에너지

정해영*
덕성여자대학교 화학과
(2008. 9. 2 접수)

Excess Gibbs Energy for Ternary Lattice Solutions of Nonrandom Mixing

Hae-Young Jung*

Department of Chemistry, Doksung Women's University, Seoul 132-714, Korea
(Received September 2, 2008)

요약. 3 성분 격자용액에서 격자에 입자를 무작위하게 배열하는 경우의 수의 분포를 서로 다른 분자간의 최근린 상호작용수 N_{12} , N_{23} , N_{13} 의 일차결합에 대한 정규분포로 가정하였다. 난수모의 실험을 수행하여 이 가정이 타당하다는 것을 입증하였고, 이 분포로부터 3 성분 논랜덤 혼합 격자용액의 과잉깁스에너지에 대한 근사식을 유도하였다. 이를 이용하여 여러 3 성분용액의 액체-증기 상평형 계산을 하였고 다른 식들의 계산 결과와 비교하여 보았다.

주제어: 논랜덤 혼합, 삼성분계, 과잉깁스에너지, 격자

ABSTRACT. It is assumed for three components lattice solution that the number of ways of arranging particles randomly on the lattice follows a normal distribution of a linear combination of N_{12} , N_{23} , N_{13} which are the number of the nearest neighbor interactions between different molecules. It is shown by random number simulations that this assumption is reasonable. From this distribution, an approximate equation for the excess Gibbs energy of three components lattice solution is derived. Using this equation, several liquid-vapor equilibria are calculated and compared with the results from other equations.

Keywords: Nonrandom Mixing, Ternary Solution, Excess Gibbs Energy, Lattice

서론

액체용액에 대한 열역학적 설명을 하기 위하여 cell, hole, free volume 또는 격자(lattice)의 개념에 근거를 둔 여러 모델들이¹ 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 이론²이다. 이를 바탕으로 하여 여러 모델³이 제시되어 왔으며, Wilson⁴이 제안한 수정된 식은 2성분 액체-증기 상평형의 실험적인 값들을 잘 계산해 주고 있다. 이 후 Wilson식에 근거를 둔 여러 이론들이⁵ 제시되어 왔으며 공학적으로 많이 응용되고 있다.

본 저자는⁶ 난수모의 실험을 통하여 2성분 격자용액에서 입자를 격자에 배열하는 경우의 수의 분포는 격자의 종류에 무관하게 서로 다른 분자간의 최근린 상호작용수 N_{12} 에 대한 정규분포로 근사할 수 있음을 보이고, 2성분 논랜덤 혼합 격자용액에서의 과잉깁스에너지 G^E 에 대한 근사식을 유도한 바 있다. 본 연구에서는 이 연구 결과를 확장하여 3성분 격자용

액에서 입자 배열에 대한 경우의 수의 분포가 서로 다른 분자간의 최근린 상호작용수 N_{12}, N_{23}, N_{13} 의 일차결합에 대한 정규분포로 근사할 수 있음을 난수모의실험을 통하여 보였다. 그리고 이를 이용하여 여러 3성분용액의 액체-증기 상평형 계산을 하였고 기존 식들의 계산 결과와 비교하여 보았다

2 성분 격자용액의 난수모의실험 결과

N_1 개의 입자-1과 N_2 개의 입자-2로 구성된 2성분 격자용액에서 랜덤 혼합의 경우 입자배열에 대한 경우의 수 Ω 는 근사적으로 다음과 같이 된다.⁵

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

식 (1)에서 $\langle X \rangle$, σ_X 는 각각 X 의 평균값, 표준편차로

$$X = \frac{N_{12}}{2}, \langle X \rangle = \frac{z N_1 N_2}{2N}, N = N_1 - N_2 \quad (2)$$

$$\sigma_X = \frac{N_1 N_2}{N \sqrt{\frac{Nz}{2}}} \quad (3)$$

식 (2), (3)에서 z 는 최근린 입자의 수이다. 식 (1)은 다음과 같이 쓸수 있다.

$$\Omega(N_1, N_2, \tilde{X}) \approx \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\tilde{X}^2}{2}\right) \quad (4)$$

식 (4)에서

$$\tilde{X} = \frac{X - \frac{z N_1 N_2}{2N}}{\frac{N_1 N_2}{N \sqrt{\frac{Nz}{2}}}} \quad (5)$$

3 성분 격자용액의 랜덤 혼합 입자배열의 경우의 수에 대한 근사

일차원 2성분 격자용액의 경우 랜덤 혼합에 대해서는 다음과 같은 엄밀한 해가 존재한다.⁶

$$\Omega(N_1, N_2, X) = \frac{N_1! N_2!}{(N_1 - X)! (N_2 - X)! X!^2} \quad (6)$$

식 (6)은 일차원 2성분 격자용액에 한해서 다음과

같은 형태로 쓸수 있다.

$$\Omega(N_1, N_2, X_{12}) = \frac{N_1! N_2!}{N_{11}! N_{22}! \left(\frac{N_{12}}{2}\right)^2} \quad (7)$$

식 (7)에서 N_{ij} 는 최근린 i, j 입자간의 총 상호작용수를 나타낸다. 식 (7)의 형태는 일차원 선형격자의 경우에만 정확하게 적용되며 2,3차원에서는 적용되지 않는다. 식 (6-7)은 N 이 매우 커지게 되면 중심극한정리에 따라 식 (1)의 정규분포에 수렴하게 된다. 3성분 격자용액의 경우는 2성분의 경우와는 달리 식 (6-7)과 같은 엄밀한 해는 얻어지지 않고 있다.

본 연구에서는 3성분격자용액에 대한 근사로서 식 (7) 형태의 다음의 식을 가정하여 보기로 한다.

$$\Omega(N_1, N_2, N_3, N_{12}, N_{23}, N_{113}) = \frac{C}{N_{11}! N_{22}! N_{33}! \left(\frac{N_{12}}{2}\right)^2 \left(\frac{N_{23}}{2}\right)^2 \left(\frac{N_{13}}{2}\right)^2} \quad (8)$$

또는

$$\Omega(N_1, N_2, N_3, X, Y, Z) = \frac{C}{(N_1 - X - Z)! (N_2 - X - Y)! (N_3 - Y - Z)! (X!)^2 (Y!)^2 (Z!)^2} \quad (9)$$

식 (9)에서

$$X = \frac{N_{12}}{2}, Y = \frac{N_{23}}{2}, Z = \frac{N_{13}}{2} \quad (10)$$

식 (8-9)에서 C 는 다음 식을 만족하는 정규화 상수이다.

$$\sum_{X, Y, Z} \Omega(N_1, N_2, N_3, X, Y, Z) = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3!}; N = N_1 + N_2 + N_3 \quad (11)$$

최대항 법칙⁶을 사용하면 식 (11)은 다음과 같이 쓸수 있다.

$$\Omega(N_1, N_2, N_3, X^*, Y^*, Z^*) \sim \frac{N!}{N_1! N_2! N_3!} \quad (12)$$

식 (12)에서 X^*, Y^*, Z^* 는 Ω 를 최대로 하는 값이다. 즉 다음 식을 만족할 때의 값이다.

$$\frac{\partial \Omega}{\partial X} = 0, \frac{\partial \Omega}{\partial Y} = 0, \frac{\partial \Omega}{\partial Z} = 0 \quad (13)$$

식 (13)를 풀면

$$X^* = \frac{Nz}{2}x_1x_2, Y^* = \frac{Nz}{2}x_2x_3, Z^* = \frac{Nz}{2}x_1x_3 \quad (14)$$

식 (14)에서 x_i 는 i -입자의 몰분율로 N_i/N 이다.

식 (9), (12), (14)로부터

$$\Omega(N_1, N_2, N_3, X, Y, Z) \approx \frac{N!}{N_1!N_2!N_3!} F(N_1, N_2, N_3, X, Y, Z) \quad (15)$$

식 (15)에서 $F(N_1, N_2, N_3, X, Y, Z)$ 는 확률밀도함수로서 다음과 같다.

$$F(N_1, N_2, N_3, X, Y, Z) = \frac{(N_1 - X^* - Z^*)(N_2 - X^* - Z^*)(N_3 - Y^* - Z^*)(X^*)^2(Y^*)^2(Z^*)^2}{(N_1 - X - Z)!(N_2 - X - Y)!(N_3 - Y - Z)(X!)^2(Y!)^2(Z!)^2} \quad (16)$$

식 (5)의 \tilde{X} 와 유사하게 다음과 같이 \tilde{Y}, \tilde{Z} 를 정의하기로 한다.

$$\tilde{Y} = \frac{Y - \frac{z}{2} \frac{N_2 N_3}{N}}{\frac{N_2 N_3}{N \sqrt{\frac{Nz}{2}}}}, \tilde{Z} = \frac{Z - \frac{z}{2} \frac{N_1 N_2}{N}}{\frac{N_1 N_2}{N \sqrt{\frac{Nz}{2}}}} \quad (17)$$

그리고, 식 (16)에 자연로그를 취한 $\ln F$ 를 계승에 대한 Stirling의 근사공식을 이용하여 정리하고, $\tilde{X}, \tilde{Y}, \tilde{Z}$ 에 대한 Taylor급수로 전개한 후 $N \rightarrow \infty$ 의 극한을 취하면 다음과 같이 x_1, x_2, x_3 에 대한 2차항만 남게 된다.

$$\ln F \approx -\frac{\tilde{X}^2}{2}(1-x_3)^2 - \frac{\tilde{Y}^2}{2}(1-x_1)^2 - \frac{\tilde{Z}^2}{2}(1-x_2)^2 - \tilde{X}\tilde{Y}x_1x_3 - \tilde{Y}\tilde{Z}x_1x_2 - \tilde{X}\tilde{Z}x_2x_3 \quad (18)$$

식 (15)~(18)의 타당성을 난수모의실험으로 검증하기 위하여 식 (18)을 다음과 같은 형태로 고쳐보자.

$$\ln F \approx -\frac{1}{2}(u^2 + v^2 + w^2) \quad (19)$$

식 (19)에서

$$u = c_1\tilde{X} + c_2\tilde{Y}, v = c_3\tilde{Y} + c_4\tilde{Z}, w = c_5\tilde{Z} - c_6\tilde{X} \quad (20)$$

식 (18)~(20)로부터 $c_1 \sim c_6$ 은 다음의 식을 만족하는

값임을 알 수 있다.

$$c_1^2 + c_6^2 = (1-x_3)^2, c_2^2 + c_3^2 = (1-x_1)^2, c_4^2 + c_5^2 = (1-x_2)^2 \quad (21)$$

$$c_1c_2 = x_1x_3, c_3c_4 = x_1x_2, c_5c_6 = x_2x_3 \quad (22)$$

식 (19)을 사용하면 확률밀도함수 F 는 u, v, w 에 대한 정규분포함수가 되므로 F 를 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$F(N_1, N_2, N_3, u, v, w) = \frac{1}{2\pi\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{u^2 + v^2 + w^2}{2}\right) \quad (23)$$

따라서 식 (15), (20), (23)로부터

$$\Omega(N_1, N_2, N_3, \tilde{X}, \tilde{Y}, \tilde{Z}) = \frac{N!}{N_1!N_2!N_3!} \frac{1}{2\pi\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{u^2 + v^2 + w^2}{2}\right) \quad (24)$$

즉, 식 (24)는 본 연구에서 가정한 근사식이다.

난수모의실험결과

식 (24)의 타당성을 입증하기 위하여 난수모의실험을 실행하였다. 실험대상은 1차원 선형격자, 2차원 평방격자, 입방격자, 면심입방격자, 체심입방격자로 하였다. 각 격자에서 입자의 수가 대략 $10^4, 2 \times 10^4, 3 \times 10^4, 4 \times 10^4, 8 \times 10^4$ 의 5가지 경우에 대하여 난수모의실험을 실행하였다. 몰분율은 (x_1, x_2, x_3) 는 여러 경우에 대하여 시행하였으며 결과는 몰분율에 상관없이 대동소이하게 나왔다. 본 논문에서는 지면관계상 $x_1=0.5, x_2=0.3, x_3=0.2$ 인 체심입방입자의 경우만을 수록하였다. 입자의 무작위 배열에 대한 시행횟수는 모두 10^8 으로 하였다. Fig. 1과 Table 1에서 보는 바와 같이 u, v, w 는 각각 평균 0, 표준편차 1인 정규분포를 나타냄을 알 수 있다. 그리고 Table 1에서 보는 바와 같이 u, v 와 v, w 그리고 u, w 의 상관계수는 오차 범위내에서 모두 0임을 알 수 있다. 정규분포에서 두 변수의 상관계수가 0인 경우 두 변수는 독립이다. 따라서 u, v, w 는 서로 독립적임을 알 수 있다. 즉 난수모의실험의 결과는 N 이 매우 클때 식 (24)가 성립함을 보여 주고 있다.

3 성분 격자용액에 대한 과잉깁스에너지

격자용액에 대한 통계역학적인 분배함수 Q 는 다

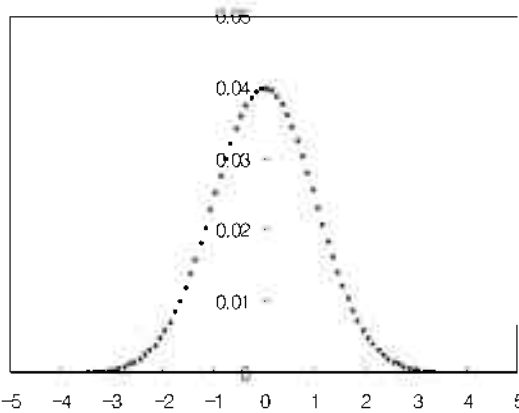


Fig. 1. Probability distribution u, v, w of from 10^6 trials when $x_1=0.5, x_2=0.3, x_3=0.2$ for Face Centered Cubic lattice of $N=78732$.

음과 같다.⁶

$$Q = \sum_{N_1, N_2, N_3, X, Y, Z} \Omega(N_1, N_2, N_3, X, Y, Z) e^{\beta E(X, Y, Z)} \cdot \beta \frac{1}{kT} \quad (25)$$

식 (25) 우변에서 총에너지 $E(X)$ 는 입자- i, j 간의 상호작용에너지 ϵ_{ij} 를 사용하여 다음과 같이 표시된다. 여기서 3분자간의 상호작용 ϵ_{123} 은 무시하였다.

$$E(X, Y, Z) = 2\beta(\Delta\epsilon_{12}X - \Delta\epsilon_{23}Y + \Delta\epsilon_{13}Z) + \frac{\beta z}{2}(N_1\epsilon_{11} + N_2\epsilon_{22} + N_3\epsilon_{33}) \quad (26)$$

$$\Delta\epsilon_{ij} = \epsilon_{ij} - \frac{\epsilon_{ii} + \epsilon_{jj}}{2}; \epsilon_{ij} < 0 \quad (27)$$

식 (25), (26)를 $\bar{X}, \bar{Y}, \bar{Z}$ 로 표시하면

$$Q = \sum_{N_1, N_2, N_3, \bar{X}, \bar{Y}, \bar{Z}} \Omega(N_1, N_2, N_3, \bar{X}, \bar{Y}, \bar{Z}) e^{-\beta E(\bar{X}, \bar{Y}, \bar{Z})} \quad (28)$$

식 (28)의 Q 는 다음과 같이 우변의 최대항으로 근사할 수 있다.

$$Q \approx \Omega(N_1, N_2, N_3, \bar{X}^*, \bar{Y}^*, \bar{Z}^*) e^{-\beta E(\bar{X}^*, \bar{Y}^*, \bar{Z}^*)} \quad (29)$$

식 (29)에서 $\bar{X}^*, \bar{Y}^*, \bar{Z}^*$ 는 다음을 만족하는 값이다.

$$\frac{\partial}{\partial X} [\ln \Omega(N_1, N_2, N_3, \bar{X}, \bar{Y}, \bar{Z}) - \beta E(\bar{X}, \bar{Y}, \bar{Z})] = 0 \quad (30)$$

$$\frac{\partial}{\partial Y} [\ln \Omega(N_1, N_2, N_3, \bar{X}, \bar{Y}, \bar{Z}) - \beta E(\bar{X}, \bar{Y}, \bar{Z})] = 0 \quad (31)$$

$$\frac{\partial}{\partial Z} [\ln \Omega(N_1, N_2, N_3, \bar{X}, \bar{Y}, \bar{Z}) - \beta E(\bar{X}, \bar{Y}, \bar{Z})] = 0 \quad (32)$$

식 (30)-(32)로부터

$$\bar{X}^* = -\sqrt{\frac{Nz}{2}} \beta \left[2 \sum_{i < j < k} x_i x_j \Lambda \epsilon_{ij} + x_3 (\Lambda \epsilon_{12} - \Lambda \epsilon_{23} - \Lambda \epsilon_{13}) \right] \quad (33)$$

$$\bar{Y}^* = \sqrt{\frac{Nz}{2}} \beta \left[2 \sum_{i < j < k} x_i x_j \Delta \epsilon_{ij} + x_1 (\Delta \epsilon_{12} + \Delta \epsilon_{23} - \Delta \epsilon_{13}) \right] \quad (34)$$

$$\bar{Z}^* = -\sqrt{\frac{Nz}{2}} \beta \left[2 \sum_{i < j < k} x_i x_j \Delta \epsilon_{ij} + x_2 (-\Delta \epsilon_{12} - \Delta \epsilon_{23} - \Delta \epsilon_{13}) \right] \quad (35)$$

랜덤 혼합일 경우에는 $\bar{X}, \bar{Y}, \bar{Z}$ 는 모두 0 이므로, 식 (33)-(35)의 우변은 격자용액에서 논랜덤 혼합이 일어나므로 발생하는 항임을 알 수 있다.

식 (33)-(35)를 식 (29)에 대입하여 정리하면 다음과 같다.

$$\frac{\ln Q}{N} = \sum_{i=1}^3 x_i \ln x_i - \frac{\beta z}{2} \sum_{i=1}^3 x_i \epsilon_{ii} - \beta \sum_{i < j < k} x_i x_j \Delta \epsilon_{ij} + \beta \left[2 \left(\sum_{i < j < k} x_i x_j \Delta \epsilon_{ij} \right)^2 + \left(\prod_{i=1}^3 x_i \right) \left\{ 2 \sum_{i < j < k} \Delta \epsilon_{ij}^2 \left(\sum_{i < j < k} \Delta \epsilon_{ij} \right)^2 \right\} \right] \quad (36)$$

따라서, 열역학적 관계식을 이용하여 과잉깁스에

Table 1. Means, deviations, correlation coefficients of u, v, w for Face Centered Cubic lattice according to N

N	mean			deviation			correlation coefficient		
	$\langle u \rangle$	$\langle v \rangle$	$\langle w \rangle$	σ_u	σ_v	σ_w	ρ_{uv}	ρ_{vw}	ρ_{uw}
10976	0.0158	0.0216	0.0198	0.9992	0.9989	0.9990	-1.7E-04	2.3E-04	1.4E-04
19652	0.0115	0.0159	0.0148	0.9994	0.9993	0.9997	6.4E-05	1.6E-04	6.8E-05
32000	0.0092	0.0124	0.0115	0.9997	0.9999	0.9997	-1.8E-04	7.0E-06	3.8E-05
42592	0.0079	0.0109	0.0101	1.0002	1.0000	0.9999	-1.8E-04	1.9E-04	1.5E-04
78732	0.0058	0.0079	0.0076	1.0000	0.9997	1.0001	-1.8E-05	-1.0E-06	-5.9E-05

너지 G^E 는

$$\frac{G^E}{RT} = -\beta \sum_{i < j \leq 3} x_i x_j \Delta \epsilon_{ij} - \frac{\beta}{2} \left[2 \left(\sum_{i < j \leq 3} x_i x_j \Delta \epsilon_{ij} \right)^2 + \left(\prod_{i=1}^3 x_i \right) \left\{ 2 \sum_{i < j \leq 3} \Delta \epsilon_{ij}^2 - \left(\sum_{i < j \leq 3} \Delta \epsilon_{ij} \right)^2 \right\} \right] \quad (37)$$

식 (37)에는 분자의 크기, 구조등이 고려되지 않고 있기 때문에 이를 고려하기 위하여 식 (37)에서의 몰분율을 x_i 대신 식 (38)의 ϕ_i 를 사용하기로 한다.

$$\phi_i = \frac{r_i N_i}{r_1 N_1 + r_2 N_2 + r_3 N_3} = \frac{r_{1i} x_i}{x_1 + r_{21} x_2 + r_{31} x_3}; r_{ij} = \frac{r_i}{r_j} \quad (38)$$

식 (38)에서 r_i 는 고분자용액을 설명하는 Flory-Huggins 격자이론⁸에서 고분자- i 의 사슬길이를 나타내는 매개변수로 저분자용액에서는 분자 크기, 구조 등을 고려한 실험적 매개변수의 의미를 가지고 있다.

식 (37)에서 x_i 를 ϕ_i 로 대체하면,

$$\frac{G^E}{-RT} = \sum_{i < j \leq 3} \phi_i \phi_j A_{ij} - \frac{1}{2} \left[\left(\sum_{i < j \leq 3} \phi_i \phi_j A_{ij} \right)^2 + \left(\prod_{i=1}^3 \phi_i \right) \left\{ 2 \sum_{i < j \leq 3} A_{ij}^2 - \frac{1}{2} \left(\sum_{i < j \leq 3} A_{ij} \right)^2 \right\} \right] \quad (39)$$

$$A_{ij} = \beta \Delta \epsilon_{ij} \quad (40)$$

식 (39)은 5개의 매개변수 A_{12} , A_{13} , A_{23} , r_{21} , r_{31} 를 갖는다.

3 성분 액체증기 상평형에 대한 계산 결과

본 연구에서는 Acetone-Chloroform-Benzene(1), Methanol - Ethanol - water(2), Acetone - Chloroform

- Methanol(3), Acetone - Methanol - Benzene(4), EthylAcetate - Hexane - Acetone(5), Ethanol+Methylcyclohexane + p-Xylene(6)의 6개의 3성분계에⁹⁻¹⁴ 대한 상평형계산을 하였다. 실험 데이터는 1기압에서 액상의 조성에 따른 평형온도(끓는점)와 증기상에서의 조성이다. Van Laar식, Wilson식을 사용하여서도 같은 계산을 하여 비교하여 보았다. 3성분 용액에서의 Van Laar식, Wilson식은 인용문헌²에 잘 정리되어 있으며, 총 6개의 매개변수를 갖게 된다. 본 연구의 식 (39)은 식 (38, 40)에서 보는 바와 같이 5개의 매개변수를 갖게 된다. 최근린 분자수 z 는 12의 값을 사용하였다.

1기압에서 주어진 액상의 조성에 따른 끓는점에 대한 실험값과 계산값의 근평균평방오차 식 (41)을 최소화시키는 방법을 사용하여 각 식에 나타나는 매개변수를 구하였다.

$$\Delta T = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_{data}} (T_{expt} - T_{calc})^2}{N_{data}}} \quad (41)$$

주어진 증기압 P 와 액상의 몰분율 x_i 로부터 평형온도 T 와 증기상의 몰분율 y_i 를 구하기 위해서는 다음 식을 사용한다.¹⁵

$$P = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{\Phi_1} + \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{sat}}{\Phi_2} + \frac{x_3 \gamma_3 P_3^{sat}}{\Phi_3} \quad (42)$$

식 (42)에서 Φ_i 는 인용문헌¹⁵의 식 (6-84)으로 정의되는 변수이고, γ_i 는 성분- i 의 활동도계수, P_i^{sat} 는 성분- i 의 평형증기압이다. 본 연구에서는 식 (43)의 Antoine식을 사용하여 P_i^{sat} 를 계산하였으며 계수 A_i , B_i , C_i 는 인용문헌¹⁶의 값을 사용하였다.

Table 2. Errors in calculated vapor-liquid equilibria for 6 ternary systems

Ternary systems	Wilson			Van Laar			Eqn.(39) of this article		
	$\Delta T[\%]$	Δy_1	Δy_2	$\Delta T[\%]$	Δy_1	Δy_2	$\Delta T[\%]$	Δy_1	Δy_2
1	0.0263	0.0062	0.0048	0.0288	0.0052	0.0054	0.0287	0.0061	0.0056
2	0.0234	0.0047	0.0057	0.0146	0.0054	0.0064	0.0164	0.0043	0.0046
3	0.0624	0.0061	0.0124	0.0625	0.0512	0.0324	0.0604	0.0114	0.0176
4	0.0186	0.0032	0.0047	0.0247	0.0054	0.0040	0.0236	0.0037	0.0029
5	0.1386	0.0195	0.0174	0.1367	0.0202	0.0206	0.1377	0.0199	0.0192
6	0.1885	0.0372	0.0384	0.1942	0.0330	0.0220	0.1876	0.0265	0.0353
mean of errors	0.0763	0.0128	0.0139	0.0769	0.0201	0.0152	0.0757	0.0120	0.0142

$\Delta T[\%]$: %error in temperature

Δy_i : error in mole fractions of a vapor phase for component- i

Table 3. Parameters used for Eqn. (39) of this article

Ternary systems	A_{12}	A_{13}	A_{23}	V_{21}	V_{31}
1	-0.05084	0.03896	-0.01382	0.94831	0.87495
2	-6.54E-04	0.05911	0.10799	1.07344	0.76971
3	-0.07686	0.04436	0.13478	0.38698	0.80039
4	0.05522	0.03723	0.16272	0.94464	0.84554
5	0.08325	0.01896	0.13459	0.81497	0.78252
6	0.18014	0.15149	-0.03673	0.85259	1.08188

$$\ln P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{T - C_i}; \quad i = 1, 2, 3 \quad (43)$$

Φ_i 계산에 필요한 액체성분의 몰부피 계산에는 modified Rackett식¹⁶을 사용하였고, 각 성분의 비리얼 계수는 Hayden과 O'Connell¹⁷의 방법을 사용하여 계산하였으며 계산에 필요한 식과 매개변수들은 인용문헌¹⁸ 부록에 잘 정리되어 있다. 계산결과는 Table 2에 나타나 있다. Table 3에는 식 (39)에 사용한 5개의 매개변수 값을 수록하였다. 매개변수의 값은 식 (41)을 최소화시켜서 나오는 값이므로 반실험적인 값이라고 볼 수 있다. Table 2에서 보는 바와 같이 6개의 3성분계 용액의 끓는점 계산은 Wilson식, Van Laar 식, 본 연구의 식 (39)을 이용하여 식 (41)을 최소화한 결과 평균 약 0.08% 정도의 오차로 상당히 정확하게 계산되었다. 이때 부수적으로 계산되어지는 증기상의 몰분율은 전반적으로 0.01~0.02 정도의 오차를 보여 주고 있으며, Wilson식과 식 (39)의 결과가 Van Laar식의 결과보다 다소 정확하게 나옴을 알 수 있다.

결 론

저자는 이전 논문⁵에서 난수모의실험을 통하여 랜덤 혼합의 2성분계 격자용액의 과잉깁스에너지에 대한 식을 유도한 바가 있는데, 본 연구에서는 이를 확장하여 3 성분계 격자용액에 난수모의실험을 수행하여 랜덤 혼합의 3성분계 격자용액에 대한 과잉깁스에너지를 구하였다. 이때 나타나는 매개변수의 물리적 의미는 2성분계 격자용액의 경우와 같다. 6개의 3성분계 용액에 대하여 식 (39)를 이용하여 온도-조성 상평형을 계산한 결과는 Van Laar식의 결과보다 다소 정확하고 Wilson식과는 비슷한 정도의 정확도를 나타내고 있음을 알 수 있다. 2성분의 경우에

서와 마찬가지로 3성분 용액에서도 서로 다른 분자 간에 작용할 수 있는 특정상호작용에 의한 효과를 고려한다면 보다 정확한 식이 될 것으로 생각된다.

본 연구는 2007년도 덕성여자대학교 교내연구비 지원으로 수행되었음.

인용 문헌

- Hirschfelder, J. O.; Curtiss, C. F.; Bird, R. B. *The Molecular Theory of Gases and Liquids*; John Wiley & Sons, 1954.
- Guggenheim, E. A. *Mixtures*; Clarendon Press, Oxford, 1952.
- Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; de Azevedo, E. G. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 2nd Ed.; Prentice-Hall, 1986.
- Wilson, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 127
- Jung, H. Y.; *J. Korean Chem. Soc.* **2007**, *51*, 312.
- Hill, T. L. *An Introduction to Statistical Thermodynamics*; Dover Publications, 1987.
- Kreyszig, Erwin; *Introductory Mathematical Statistics*; John Wiley & Sons, 1970.
- Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell Univ. Press, 1953.
- Kojima, K.; Tochigi, K.; Kurihara, K.; Nakamichi, M. *J. Chem. Eng. Data* **1991**, *36*, 343.
- Kurihara, K.; Nakamichi, M.; Kojima, K. *J. Chem. Eng. Data* **1993**, *38*, 446.
- Hiaki, T.; Kurihara, K.; Kojima, K. *J. Chem. Eng. Data* **1994**, *39*, 714.
- Kurihara, K.; Hori, H.; Kojima, K. *J. Chem. Eng. Data* **1998**, *43*, 264.
- Acosta, J.; Arce, A.; Martinez-Ageitos, J.; Rodil, E.; Soto, A. *J. Chem. Eng. Data* **2002**, *47*, 849.
- Sanchez-Russinyol, M.; Aucejo, A.; Loras, S. *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49*, 1258.
- Van Ness, H. C.; Abbot, M. M. *Classical Thermody-*

- namics of Non Electrolyte Solutions*. McGraw-Hill, 1982, p353, Figure 6-28.
16. Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Sherwood, T. K. *The Properties of Gases and Liquids*, 3rd Ed.; McGraw-Hill, 1977.
17. Hayden, J. G.; O'Connell, J. P. *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.* **1975**, *14*, 209.
18. Prausnitz, J. M. et al. *Computer calculations for multicomponent vapor-liquid and liquid-liquid equilibria*; Prentice-Hall, 1980.
-