

커크우드-버프 용액 이론

임경희[†]

중앙대학교 화학신소재공학부
(2010년 9월 30일 접수 ; 2010년 12월 7일 채택)

Kirkwood-Buff Solution Theory

Kyung-Hee Lim[†]

College of Engineering, Chung-Ang University
221 Huksuk-dong, Dongjak-gu, Seoul 156-756, Korea
(Received September 30, 2010 ; Accepted December 7, 2010)

Abstract : Any theory of liquid should account for interactions between molecules, since molecules in a liquid are close to each other. For this matter statistical-mechanical methodology has been used and various models have been proposed on the basis of this methodology. Among them Kirkwood-Buff solution theory has attracted a lot of interest, because it is regarded as being the most powerful.

In this article Kirkwood-Buff solution theory is revisited and its key equations are derived. On the way to these equations, the concepts of pair correlation function, radial distribution function, Kirkwood-Buff integration are explained and implemented. Since complexity of statistical mechanics involved in this theory, the equations are applied to one-component systems and the results are compared to those obtained by classical thermodynamics. This may be a simple way for Kirkwood-Buff solution theory to be examined for its validity.

Keywords : Kirkwood-Buff solution theory, One-component system, Pair correlation function, Radial distribution function, Kirkwood-Buff integration.

1. 서론

커크우드-버프 용액 이론은 1951년에 발표된 논문을 통해서 소개되었다 [1]. 이 이론은 분자 분포 함수(molecular distribution function), 또는 더욱 정확하게는 짝 상관 함수(pair correlation function)와 열역학 변수들 사이의 관계를 확립한다 [2,3]. 이의 대표적인 예가 단일 성분 계에 대한 압축률 식(compressibility

equation)이다. 이 결과는 물론 다성분 계로 확장될 수 있지만, 커크우드-버프 용액 이론에서는 이런 확장이 보통 쉽게 이루어지지 않는 다. 화학 포텐셜 μ 도 압축률 κ_T 와 사정이 사뭇 비슷하다. 그러므로 본 논문에서는 커크우드-버프 용액 이론을 소개하고, 이를 단일 성분 계에 적용하여 이의 타당성을 검토하고자 한다. 그리고 커크우드-버프 용액 이론을 2성분 계와 다성분 계에 활용하는 작업은 다른 논문에서 다루고자 한다.

액체 이론 또는 용액 이론은 가장 간단한 이

[†]교신저자 : (E-mail : khlim@cau.ac.kr)

상 용액 이론부터 본 논문에서 다루는 복잡한 이론까지 매우 다양하다. 액체나 용액은 분자들이 가까이 있으므로 분자 사이의 서로 작용(molecular interaction)을 본질적으로 고려하지 않을 수 없다. 그러므로 분자 관점에서 액체나 용액을 고찰하는 것이 현명하며, 따라서 통계역학(statistical mechanics)에 기초한 이론들이 자연히 관심의 대상일 수밖에 없다.

통계 역학에 기초한 액체 이론들은 정규 용액 이론(regular solution theory) [4,7], 플로리-허긴스 이론(Flory-Huggins theory) [4,8,9], 작은 방 이론(cell theory) [4,10], 구멍 이론(hole theory) [4,11], 그리고 맥밀란-마이어 이론(McMillan-Mayer theory) [4,12] 등을 망라하고 있다. 이 이론들은 각자 나름대로 장점이 있다. 예를 들면 정규 용액 이론은 분자 서로 작용을 평균장 이론(mean field theory) [4] 관점에서 다루기 때문에 상대적으로 간단하다. 그리고 플로리-허긴스 이론은 분자의 크기가 상당히 비대칭적이어서 엔트로피 효과가 중요한 요소인 액체의 성질을 잘 설명해준다. 맥밀란-마이어 액체 이론은 이들 중에서 가장 정교한 것으로 여겨지고 있지만, 이론의 전개 과정 상 물은 용액이나 삼투 계에 적용되기에 합당하다. 전해질 용액에 대해서는 데바이-휘켈 이론(Debye-Hückel theory)이 바탕이 되고 있다 [4,13].

본 논문에서 다루는 커크우드-버프 용액 이론은 맥밀란-마이어 액체 이론(McMillan-Mayer solution theory) 보다도 활용 면에서 더 우수하다. 이것은 커크우드-버프 용액 이론은 용액 이론 중에서는 가장 일반적이고 또 가장 강력하다는 사실을 말해준다. 또한 커크우드-버프 용액 이론은 전해질 용액으로도 확장할 수 있어서 용액 이론 중에서 가장 관심을 많이 받고 있다. 그러므로 본 논문에서 커크우드-버프 용액 이론의 핵심 사항들을 살펴보고자 한다. 다성분 계에 대한 식들을 유도함으로써 일반화를 꾀하고, 구체적으로는 단일 성분 계에 적용하여 이 이론의 타당성을 음미해 보고자 한다.

커크우드-버프 용액 이론은 한 마디로 요약하면 등은 압축률 κ_T , 부분 몰 부피 \bar{V}_i , 화학 퍼텐셜 μ_i 와 같은 열역학 변수들을

$$\begin{aligned} G_{ij} &= \int_0^\infty [g_{ij}(R) - 1] 4\pi R^2 dR \\ &= \int_0^\infty h_{ij}(R) 4\pi R^2 dR \end{aligned} \quad [1]$$

로 표현되는 커크우드-버프 적분(Kirkwood-Buff Integral)으로 나타내는 것이다. 여기에서 $g_{ij}(R)$ 은 분자 i 에서 거리 R 만큼 떨어진 분자 j 의 짝 상관 함수(pair correlation function)를 말하고, h_{ij} 는

$$h_{ij} \equiv g_{ij} - 1 \quad [2]$$

와 같이 정의되는 상관 함수이다. 그러므로 커크우드-버프 용액 이론은 결과적으로 열역학 변수들을 g_{ij} 로 나타내는 것과 마찬가지이다. (열역학에서 G 는 보통 깁스 자유 에너지를 가리킨다. 혼동을 최소화하기 위하여 식 [1]에서 G_{ij} 대신에 다른 문자를 쓰는 것이 바람직하나 커크우드와 버프의 원 논문에 사용된 것을 존중하여 이 기호를 그대로 쓰기로 한다).

짝 상관 함수는 분자 분포 함수(molecular distribution function) $\rho^{(n)}$ 으로 표현된다. 그런데 불행하게도 분자 분포 함수가 기껏해야 적분 방정식을 풀거나 컴퓨터 모사(simulation)를 통하여 얻어지는 단점이 있다. 이런 일이 결코 쉽지 않아서 커크우드-버프 이론이 유망하지만, 이 이론이 발표되고도 20 년이나 활용되지 못하였던 이유는 여기에 있다. 그러나 이제 컴퓨터의 발달로 말미암아 커크우드-버프 용액 이론의 활용 범위는 점차 확대될 것이므로 [14-17] 이 이론을 심도 있게 살펴보는 것은 의미 있는 일이라고 생각된다.

2. 커크우드-버프 식(Kirkwood-Buff Equation)의 유도

부피가 V 이고 N 개의 분자로 이루어진 액체 계를 생각하자. 부피 ΔV 안에서 어떤 특정한 분자를 발견할 수 있는 확률은 $\Delta V/V$ 이므로 ΔV 안에 들어 있는 분자 수는

$$N(\Delta V/V) = \rho \Delta V \quad [3]$$

이다. $\rho (= N/V)$ 는 농도를 가리키는데 부피 ΔV 안에서 분자를 발견할 확률 밀도

(probability density)와 같은 구실을 한다. (ρ 가 기존의 확률 밀도와 다른 점은 정규화 되어 있지 않다는 것이다).

식 [3]은 계의 농도가 어디에서나 똑같은 균일한 계에서 성립한다. 계면 근처에서와 같이 농도가 장소에 따라 다른 비균일 계에서는 거리 r 에서의 부피 dV 안의 평균 분자 수를 $\rho^{(1)}(r)dV$ 와 같이 나타낸다. 이 때 $\rho^{(1)}(r)$ 은 단일 입자 수 밀도(single particle number density)로서 단일 입자 분포 함수(singlet distribution function)이라고 한다. $\rho^{(1)}(r)$ 은 고체 결정에서는 격자 구조로부터 구할 수 있고, 벌크 액체에서는 밀도 ρ 와 같으며 상수이다. 즉

$$\rho^{(1)}(r) = \rho = N/V (= \text{constant}) \quad [4]$$

이다.

벌크 액체를 규정하기 위해서는 액체 안의 다른 장소에서 분자를 발견할 결합 확률(joint probability)을 사용하여야 한다. 분자 사이의 서로 작용이 없는 경우에는 분자들이 독립적으로 행동하므로 거리 r_1 만큼 떨어진 곳에 있는 ΔV_1 안에서 한 분자를 발견하고 또 r_2 만큼 떨어진 ΔV_2 안에서 다른 분자를 발견할 확률은 단순히 각각의 확률을 곱한 $(\Delta V_1/V)(\Delta V_2/V)$ 와 같다. 그러므로 ΔV_1 과 ΔV_2 에 들어 있는 분자 수는

$$\begin{aligned} \text{분자 수} &= N(N-1) \\ &\times (\Delta V_1/V)(\Delta V_2/V) \quad [\rightarrow \rho^2 \Delta V_1 \Delta V_2] \end{aligned} \quad [5]$$

이다. 이 식에서 $N(N-1)$ 은 첫 번째 분자를 선택하는 방법은 N 가지가 있고, 두 번째 분자를 선택하는 방법은 $(N-1)$ 가지가 있음을 가리킨다. 열역학적 극한(thermodynamic limit)에서는

$$\lim_{N, V \rightarrow \infty} \frac{N}{V} = \rho (= \text{상수}) \quad [6]$$

이므로, 식 [5]는 $\rho^2 \Delta V_1 \Delta V_2$ 에 수렴한다. 즉

$$\lim_{N, V \rightarrow \infty} N(N-1) \left(\frac{\Delta V_1}{V} \right) \left(\frac{\Delta V_2}{V} \right) = \rho^2 \Delta V_1 \Delta V_2 \quad [7]$$

이다. 이 식에서 N 은 1보다 훨씬 크므로 $N-1 \approx N$ 으로 어렵되었다.

그런데 분자 사이에 서로 작용이 있으면 한 지점에 있는 분자가 그 분자 가까운 곳에서 다른 분자를 발견할 확률에 영향을 미친다. 이런 경우에 r_1 만큼 떨어진 dV_1 안에서 한 분자를 발견하고 r_2 만큼 떨어진 dV_2 안에서 다른 분자를 발견할 확률은

$$\begin{aligned} \text{확률} &= (dV_1/V)[dV_2/V \cdot g^{(2)}(r_1, r_2)] \\ &= g^{(2)}(r_1, r_2) \frac{dV_1}{V} \frac{dV_2}{V} \end{aligned} \quad [8]$$

이다. r_2 의 dV_2 안에서 제 2의 분자를 발견할 확률은 r_1 의 제 1 분자에 의해서 영향을 받을 것인데 이를 반영한 것이 $g^{(2)}(r_1, r_2)$ 이다. $g^{(2)}(r_1, r_2)$ 는 두 분자 사이의 서로 작용을 설명하는 함수이며 짝 상관 함수(pair correlation function)라고 불린다. 위 첨자 (2)는 분자 2개가 관계됨을 의미한다. dV_1/V 은 r_1 에 위치한 dV_1 에서 분자를 발견할 확률이므로 $g^{(2)}(r_1, r_2)dV_2/V$ 는 r_1 의 dV_1 안에 특정한 분자가 있을 때 r_2 의 dV_2 안에서 다른 분자를 발견할 조건부 확률(conditional probability)이다.

일반적으로 통계 역학적 관점은 모듬(ensemble)으로 구분된다. 여기에서는 T, V, μ 를 독립 변수로 하는 큰 정준 모듬(grand canonical ensemble)이 사용된다. 그러면 단일 분자 분포 함수 $\rho^{(1)}$ 은 일반적으로

$$\int \rho_\alpha^{(1)}(r) dr = \langle N_\alpha \rangle \quad [9]$$

와 같이 나타낼 수 있다. 여기에서 α 는 분자종(molecular species)을 가리키고, r 은 원점에서 거리 r 만큼 떨어진 곳을 의미하며, dr 는 원점에서 r 에 위치한 곳에서의 미분 부피로서

$$dr = r dr \sin \theta d\theta d\phi \quad [10]$$

이다. 여기에서 $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$ 는 미분 고체 각(solid angle)을 가리킨다. 그리고 $\langle N_\alpha \rangle$ 는 α 분자의 평균 분자 수이다. 큰 정준 모듬은 계가 외부와 물질을 교환하는 열린 계(open system)에 대한 것이므로 분자 수에는 요동(fluctuation)이 존재하고, 따라서 평균 분자 수를 고려해야 한다.

원점에 분자 하나가 있고 이 분자로부터 r' 에 위치하는 곳의 분자 수를 $\rho^{(2)}(r')$ 으로 나타낸다. 두 분자 사이에 서로 작용이 없으면 $\rho^{(2)}(r')$ 는 식 [7]과 관계있으며, 분자 사이에 서로 작용이 있으면 식 [8]과 관계있다. 액체에서는 분자들이 가까이 있으므로 후자를 사용해야 하는 것은 당연하다. 원점에 있는 분자는 실제로는 어떤 분자의 중심을 원점으로 설정한 것이나 다름없으므로 이 분자의 좌표를 r 로, 두 번째 분자의 좌표는 r' 으로 표기하는 것이 일반적이며, 따라서 $\rho^{(2)}(r')$ 는 $\rho^{(2)}(r, r')$ 가 된다. 그러면 짝 분포 함수(pair distribution function) $\rho^{(2)}(r, r')$ 는 다음과 확률 관계에서의 의미가 뚜렷해진다.

$$\rho^{(2)}(r, r') = \left\{ \begin{array}{l} \text{분자가 } dr \text{ 에 있을 확률} \\ \text{분자가 } dr' \text{ 에 있을 확률} \end{array} \right\} \quad [11]$$

그런데 분자가 dr 에 있을 확률은 $\rho^{(1)}(r)dr = \rho dr$ 이고, 분자가 dr' 에 있을 확률은 분자 사이의 서로 작용을 반영하여 조건부 확률을 사용해야 하므로 $\rho^{(1)}(r)g^{(2)}(r, r')dr dr' = \rho g^{(2)}(r, r')dr dr'$ 이다. 그러므로 식 [11]을

$$\rho^{(2)}(r, r') = \rho^2 g^{(2)}(r, r'), \quad [12]$$

또는 분자종이 다를 경우에는

$$\rho_{\alpha\beta}^{(2)}(r, r') = \rho_\alpha \rho_\beta g_{\alpha\beta}^{(2)}(r, r') \quad [13]$$

와 같이 나타낼 수 있다.

이제 다음 식을 생각해 보자.

$$\begin{aligned} \int \rho_{\alpha\beta}^{(2)}(r, r') dr dr' - \int \rho_\alpha^{(1)}(r) dr - \int \rho_\beta^{(1)}(r') dr' \\ = \int [\rho_{\alpha\beta}^{(2)}(r, r') - \rho_\alpha^{(1)}(r) \rho_\beta^{(1)}(r')] dr dr' \end{aligned} \quad [14]$$

그러면 이 값은

$$\begin{aligned} \int \rho_{\alpha\beta}^{(2)}(r, r') dr dr' - \int \rho_\alpha^{(1)}(r) dr - \int \rho_\beta^{(1)}(r') dr' \\ = \langle N_\alpha N_\beta \rangle - \langle N_\alpha \rangle \delta_{\alpha\beta} - \langle N_\alpha \rangle \langle N_\beta \rangle \end{aligned} \quad [15]$$

이 된다. 그것은 식 [9] 그리고

$$\begin{aligned} \int \rho_{\alpha\beta}^{(2)}(r, r') dr dr' &= \begin{cases} \langle N_\alpha N_\beta \rangle, & \text{if } \alpha \neq \beta \\ \langle N_\alpha (N_\alpha - 1) \rangle, & \text{if } \alpha = \beta \end{cases} \\ &= \langle N_\alpha N_\beta \rangle - \langle N_\alpha \rangle \delta_{\alpha\beta} \end{aligned}$$

[16]

를 적용한 결과이다 [3]. $\rho_{\alpha\beta}^{(2)}(r, r')$ 는 α 와 β 가 같으나 (같은 종류의 분자이나), 또는 다르나 (다른 종류의 분자이나)에 따라 첫 번째 등호에 보인 바와 같이 결과가 달라지는데,

$$\delta_{\alpha\beta} = \begin{cases} 1, & \alpha = \beta \\ 0, & \alpha \neq \beta \end{cases} \quad [17]$$

인 크로네커 델타 (Kronecker delta) $\delta_{\alpha\beta}$ 를 사용하면 두 번째 등호에서 보듯이 이들을 한꺼번에 표현할 수 있다. 이제 식 [9]와 식 [13]을 식 [14]에 대입하면 우리는

$$\int [g_{\alpha\beta}^{(2)}(r, r') - 1] dr dr' = \langle N_\alpha N_\beta \rangle - \langle N_\alpha \rangle \delta_{\alpha\beta} - \langle N_\alpha \rangle \langle N_\beta \rangle \quad [18]$$

을 얻는다. 그런데 분자 α 와 β 사이의 거리를 R 이라고 하면, 즉

$$R = |r - r'| = |R| \quad [19]$$

이면, $g_{\alpha\beta}^{(2)}(r, r')$ 는 R 만의 함수가 되고, 미분 부피의 곱 $dr dr'$ 은

$$dr dr' = dR dr' \quad [20]$$

로 바꿀 수 있다. 그러므로 식 [18]의 왼쪽 변의 적분은

$$\begin{aligned} \int [g_{\alpha\beta}^{(2)}(R) - 1] dR dr' &= \int dr' \int [g_{\alpha\beta}^{(2)}(R) - 1] dR \\ &= V \int [g_{\alpha\beta}^{(2)}(R) - 1] dR \end{aligned} \quad [21]$$

이 된다. 이 결과와 더불어 $\rho_\alpha = \langle N_\alpha \rangle / V$, $\rho_\beta = \langle N_\beta \rangle / V$ 를 대입하고 정리하면 커쿠우드-버프 적분 $G_{\alpha\beta}$ 는

$$G_{\alpha\beta} = V \left(\frac{\langle N_\alpha N_\beta \rangle - \langle N_\alpha \rangle \langle N_\beta \rangle}{\langle N_\alpha \rangle \langle N_\beta \rangle} - \frac{\delta_{\alpha\beta}}{\langle N_\beta \rangle} \right) \quad [22]$$

와 같이 얻어진다. 이것이 커쿠우드-버프 식을 유도하는데 있어서 중간 단계에 등장하는 중요한 결과이다. 이 식에서 α 와 β 를 바꾸어도 결과는 변하지 않는다. 즉, $G_{\alpha\beta} = G_{\beta\alpha}$ 로서 커쿠우드-버프 적분은 α 와 β 에 대칭이다.

식 [22]에 이르기까지 사용된 분포 함수들은 독립 변수가 T, V, μ 인 열린 계에서 정의된 큰 정준 분배 함수(grand canonical partition

function) $\Xi(T, V, \mu)$ 에 기초한 것이다. 그것은 분자종 α 의 수 $\langle N_\alpha \rangle$ 가 고정된 값이 아니라 평균 값이라는 사실을 통해서도 감지할 수 있다. 분배 함수는 모두에 따라 다르므로 분포 함수도 모두에 따라 달라진다. 예를 들면 독립 변수가 T, V, N 인 닫힌 계에 적용되는 정준 모듬(canonical ensemble) 분배 함수 $Q(T, V, N)$ 을 사용하면 식 [9]와 식 [16]은

$$\int \rho_\alpha^{(1)}(r) dr = N_\alpha \quad \text{[닫힌 계]} \quad [23]$$

$$\int \rho_{\alpha\beta}^{(2)}(r, r') dr dr' = N_\alpha N_\beta - N_\alpha \delta_{\alpha\beta} \quad \text{[닫힌 계]} \quad [24]$$

와 같이 바뀐다. 이 결과로 말미암아 열린 계에서 성립하는 식 [22]는 닫힌 계에서는

$$G_{\alpha\beta} = -\frac{V}{N_\alpha} \delta_{\alpha\beta} = \begin{cases} \rho_\alpha G_{\alpha\alpha} = -1 \\ \rho_\alpha G_{\alpha\beta} = 0 \end{cases} \quad \text{[닫힌 계]} \quad [25]$$

로 된다.

통계 열역학에 의하면 큰 정준 분배 함수 $\Xi(T, V, \mu)$ 와 정준 분배 함수 $Q(T, V, N)$ 사이에는

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_N Q(T, V, N) \exp(\beta\mu \cdot N) \quad [26]$$

의 관계가 성립한다 [4]. 여기에서 $\mu = (\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n)$ 과

$N = (N_1, N_2, \dots, N_n)$ 은 성분의 수가 n 인 다 성분 계에서 간략하게 나타내기 위하여 벡터 표현을 차용한 것이다. 따라서 $\mu \cdot N$ 은

$$\mu \cdot N = \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2 + \dots + \mu_n N_n = \sum_i \mu_i N_i$$

와 같다. 그리고 β 는 $(kT)^{-1}$ 을 가리키고, k 는 볼츠만 상수이다. 식 [26]으로 주어진 큰 정준 분배 함수 Ξ 에 대해서 $\langle N_\alpha \rangle$ 는

$$\begin{aligned} \langle N_\alpha \rangle &= \sum_N \mathbb{P}_N N = \sum_N \frac{Q(T, V, N) \exp(\beta\mu \cdot N)}{\Xi(T, V, \mu)} N \\ &= kT \left[\frac{\partial \ln \Xi(T, V, \mu)}{\partial \mu_\alpha} \right]_{T, V, \mu_{j \neq \alpha}} \end{aligned} \quad [27]$$

로 주어진다 [4]. 여기에서 \mathbb{P}_N 은

$$\mathbb{P}_N \equiv \frac{Q(T, V, N) \exp(\beta\mu \cdot N)}{\Xi(T, V, \mu)} \quad [28]$$

와 같이 정의되는, 계가 온도 T , 부피 V , 그리고 분자 수 N 으로 이루어질 확률이며, 아래 첨자 $\mu_{j \neq \alpha}$ 는 μ_α 가 아닌 모든 μ_j 를 상수로 간주하고 편도함수를 취함을 의미한다. 이제 식 [27]의 양 변을 μ_β 로 미분하면 다음 식이 얻어진다.

$$\begin{aligned} kT \left[\frac{\partial \ln \langle N_\alpha \rangle}{\partial \mu_\beta} \right]_{T, V, \mu_{j \neq \beta}} &= \sum_N \frac{Q(T, V, N) \exp(\beta\mu \cdot N)}{\Xi} N_\alpha N_\beta \\ &\quad - \langle N_\alpha \rangle \langle N_\beta \rangle \\ &= \sum_N \mathbb{P}_N N_\alpha N_\beta - \langle N_\alpha \rangle \langle N_\beta \rangle \\ &= \langle N_\alpha N_\beta \rangle - \langle N_\alpha \rangle \langle N_\beta \rangle \end{aligned} \quad [29]$$

그런데 이 식의 오른쪽 변은 α 와 β 의 순서를 바꾸어도 변하지 않음을 알 수 있다. 다시 말하면 식 [29]는 α 와 β 에 대해서 대칭이다. 그러므로 식 [29]의 왼쪽 변도 α 와 β 를 바꾸어도 원래와 마찬가지로, 즉,

$$\begin{aligned} kT \left[\frac{\partial \ln \langle N_\alpha \rangle}{\partial \mu_\beta} \right]_{T, V, \mu_{j \neq \beta}} &= kT \left[\frac{\partial \ln \langle N_\beta \rangle}{\partial \mu_\alpha} \right]_{T, V, \mu_{j \neq \alpha}} \\ &= \langle N_\alpha N_\beta \rangle - \langle N_\alpha \rangle \langle N_\beta \rangle \end{aligned} \quad [30]$$

이다.

이제 식 [29]에 근거하여 새로운 변수 $B_{\alpha\beta}$ 를 다음과 같이 정의한다.

$$B_{\alpha\beta} \equiv \frac{kT}{V} \left(\frac{\partial \ln \langle N_\alpha \rangle}{\partial \mu_\beta} \right)_{T, V, \mu_{j \neq \beta}} = kT \left(\frac{\partial \ln \rho_\alpha}{\partial \mu_\beta} \right)_{T, V, \mu_{j \neq \beta}} \quad [31]$$

($B_{\alpha\beta}$ 도 커쿠우드와 버프가 그들의 논문에서 사용한 기호이므로 그대로 유지하기로 한다). 그러면 $B_{\alpha\beta}$ 는 식 [22]와 식 [29]에서

$$\begin{aligned} B_{\alpha\beta} &= \frac{1}{V} (\langle N_\alpha N_\beta \rangle - \langle N_\alpha \rangle \langle N_\beta \rangle) \\ &= \frac{1}{V} \left[\frac{G_{\alpha\beta}}{V} \langle N_\alpha \rangle \langle N_\beta \rangle + \langle N_\alpha \rangle \delta_{\alpha\beta} \right] \\ &= G_{\alpha\beta} \frac{\langle N_\alpha \rangle \langle N_\beta \rangle}{V} + \frac{\langle N_\alpha \rangle}{V} \delta_{\alpha\beta} \\ &= \rho_\alpha \rho_\beta G_{\alpha\beta} + \rho_\alpha \delta_{\alpha\beta} \end{aligned} \quad [32]$$

와 같이 표현된다.

$B_{\alpha\beta}$ 는 분자 분포 함수와 열역학 변수를 맺어주는 중요한 구실을 하지만, 식 [30]과 식 [31]에서 보듯이 일정한 화학 포텐셜 조건에서 편도함수가 취해지기 때문에 삼투 현상에 한정하여 이용될 수 있다. 또한 실제 계에서는 부피 대신에 압력을 제어하는 것이 편리하므로 식 [30]의 편도함수에 있는 아래 첨자에서 부피 V 를 압력 P 로 바꾸는 일이 바람직하다. 이를 위하여

$$M_{\alpha\beta} \equiv \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial \langle N_\beta \rangle} \right)_{T, P, N_{j \neq \beta}} \quad [33]$$

로 정의되는 또 하나의 중요한 변수 $M_{\alpha\beta}$ 를 정의한다. 이 식에서 $M_{\alpha\beta}$ 는 일정한 부피 대신에 일정한 압력에서 계산됨을 주목할 필요가 있다. 그러면 편도함수의 성질에 의하여 [18,19]

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial \langle N_\beta \rangle} \right)_{T, P, N_{j \neq \beta}} &= \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial \langle N_\beta \rangle} \right)_{T, P, N_{j \neq \beta}} \\ &+ \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial P} \right)_{T, N} \left(\frac{\partial P}{\partial \langle N_\beta \rangle} \right)_{T, V, N_{j \neq \beta}} \end{aligned} \quad [34]$$

가 성립한다. 그런데 삼중 곱의 법칙(triple products rule)에 의하여 [18-20]

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \langle N_\beta \rangle} \right)_{T, V, N_{j \neq \beta}} \left(\frac{\partial \langle N_\beta \rangle}{\partial V} \right)_{T, P, N} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, N} = -1 \quad [35]$$

인데, 부분 몰 부피(partial molar volume) \bar{V}_i 와 등온 압축률(isothermal compressibility) κ_T 의 정의인

$$\bar{V}_i \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial \langle N_i \rangle} \right)_{T, P, N_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, N} \quad [36]$$

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, N} \quad [37]$$

과 더불어 식 [35]에서 우리는

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \langle N_\beta \rangle} \right)_{T, V, N_{j \neq \beta}} \frac{1}{\bar{V}_\beta} (-V\kappa_T) = -1$$

또는

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \langle N_\beta \rangle} \right)_{T, V, N_{j \neq \beta}} = \frac{\bar{V}_\beta}{V\kappa_T} \quad [38]$$

를 얻는다. 따라서 식 [36]과 식 [38]을 식 [34]에 대입함으로써 $M_{\alpha\beta}$ 는

$$\begin{aligned} M_{\alpha\beta} &\equiv \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial \langle N_\beta \rangle} \right)_{T, P, N_{j \neq \beta}} \\ &= \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial \langle N_\beta \rangle} \right)_{T, V, N_{j \neq \beta}} - \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial P} \right)_{T, N} \left(\frac{\partial P}{\partial \langle N_\beta \rangle} \right)_{T, V, N_{j \neq \beta}} \\ &= \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial \langle N_\beta \rangle} \right)_{T, V, N_{j \neq \beta}} - \frac{\bar{V}_\alpha \bar{V}_\beta}{V\kappa_T} \end{aligned} \quad [39]$$

와 같이 된다. 이 결과는 열역학적 변수들 $M_{\alpha\beta}$, \bar{V}_i 와 κ_T 사이의 관계를 보여주고 있다.

$M_{\alpha\beta}$ 를 규정하는 식 [39]에서 오른쪽 첫 번째 항은 $B_{\alpha\beta}$ 와 관련이 있다. 이들의 실제 관계를 밝히기 위하여 우리는 $M_{\alpha\beta}$ 와 $B_{\alpha\beta}$ 가 행렬의 원소임을 인식할 필요가 있다. 다시 말하면 이들은 2차 행렬 M 과 B 의 원소로서

$$M = [M_{\alpha\beta}], \quad B = [B_{\alpha\beta}] \quad [40]$$

이다. 이제 $B_{\alpha\beta}$ 를 정의하는 식 [31] 그리고 식 [39]의 오른쪽 첫 번째 항을 비교하면 편도함수가 역수 관계에 있음을 알 수 있다. 따라서 새로운 행렬 A 의 원소 $A_{\alpha\beta}$ 를

$$A_{\alpha\beta} \equiv \frac{V}{kT} \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial \langle N_\beta \rangle} \right)_{T, V, N_{j \neq \beta}} = \frac{1}{kT} \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial \rho_\beta} \right)_{T, \rho_{j \neq \beta}} \quad [41]$$

와 같이 정의하자. 그러면 사슬 규칙에 의하여

$$\sum_{\beta=1}^n \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial \rho_\beta} \right)_{T, \rho_{j \neq \beta}} \left(\frac{\partial \rho_\beta}{\partial \mu_\gamma} \right)_{T, \rho_{j \neq \gamma}} = \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial \mu_\gamma} \right)_{T, \mu_{j \neq \gamma}} = \delta_{\alpha\gamma}$$

또는

$$\sum_{\beta=1}^n kT A_{\alpha\beta} \cdot \frac{1}{kT} B_{\beta\gamma} = \sum_{\beta=1}^n A_{\alpha\beta} B_{\beta\gamma} = \delta_{\alpha\gamma} \quad [42가]$$

인데, 이를 행렬로 나타내면

$$A_{\alpha\beta} B_{\beta\gamma} = I \quad [42나]$$

가 된다. 여기에서 I 는

$$I = \begin{bmatrix} 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & \cdots & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & \cdots & 1 \end{bmatrix} \quad [43]$$

로 주어지는 단위 행렬(identity matrix)이다.

식 [42]는 행렬 A 가 행렬 B 의 역행렬이고, 또한 동시에 행렬 B 가 행렬 A 의 역행렬임을 말해준다. 즉,

$$A = B^{-1}, \quad B = A^{-1} \quad [44]$$

이고, 이를 원소로 나타내면

$$A_{\alpha\beta} = \frac{B^{\alpha\beta}}{|B|}, \quad B_{\alpha\beta} = \frac{A^{\alpha\beta}}{|A|} \quad [45]$$

이다. 이 식에서 $|A|$ 와 $|B|$ 는 행렬식을 말하고, $A^{\alpha\beta}$ 와 $B^{\alpha\beta}$ 는 각각 $A_{\alpha\beta}$ 와 $B_{\alpha\beta}$ 의 여인수(cofactor)이다. 예를 들면, 여인수 $B^{\alpha\beta}$ 는 행렬식 $|B|$ 에서 $B_{\alpha\beta}$ 가 들어 있는 행과 열을 빼고 만든 행렬식에 $(-1)^{\alpha+\beta}$ 을 곱한 것과 같다.

이제 위의 결과들을 이용하여 식 [39]의 오른쪽 첫 번째 항을 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial \langle N_\beta \rangle} \right)_{T, V, N_j \neq \beta} &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial \rho_\beta} \right)_{T, \rho_j \neq \beta} \\ &= \frac{kT}{V} A_{\alpha\beta} = \frac{kT}{V} \frac{B^{\alpha\beta}}{|B|} \end{aligned} \quad [46]$$

따라서 식 [39]의 $M_{\alpha\beta}$ 는

$$\begin{aligned} M_{\alpha\beta} &= \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial \langle N_\beta \rangle} \right)_{T, V, N_j \neq \beta} - \frac{\bar{V}_\alpha \bar{V}_\beta}{V \kappa_T} \\ &= \frac{kT}{V} \frac{B^{\alpha\beta}}{|B|} - \frac{\bar{V}_\alpha \bar{V}_\beta}{V \kappa_T} \end{aligned} \quad [47]$$

와 같이 표현된다.

커쿠우드-버프 용액 이론은 식 [47]과 더불어 n 개의 깁스-듀엠 식(Gibbs-Duhem equation)

$$\sum_{\alpha=1}^n \rho_\alpha M_{\alpha\beta} = 0, \quad [48]$$

그리고 부피에 대한 관계식

$$\sum_{i=1}^n \rho_i \bar{V}_i = 1 \quad [49]$$

에 근거하여 열역학 변수들을 커쿠우드-버프 적분 G_j 로 나타낸다. $M_{\alpha\beta}$ 는 n^2 개가 존재하므로 풀어야 할 전체 방정식의 수는 식 [47]-식 [49]의 n^2+n+1 이다. 이제 이 식들을 풀면

$$\kappa_T = \frac{|B|}{kT \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \rho_i \rho_j B^{ij}} \quad [50]$$

$$\bar{V}_\alpha = \frac{\sum_{i=1}^n \rho_i B^{i\alpha}}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \rho_i \rho_j B^{ij}} \quad [51]$$

$$M_{\alpha\beta} = \frac{kT}{V|B|} \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \rho_i \rho_j [B^{\alpha\beta} B^{ij} - B^{i\alpha} B^{j\beta}]}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \rho_i \rho_j B^{ij}} \quad [52]$$

가 얻어지는데, 이것이 커쿠우드-버프 용액 이론이 제공하는 결과이다.

3. 결과와 논의

식 [50]에서 식 [52]에 이르는, 커쿠우드-버프 용액 이론이 제공하는 결과들을 가장 단순한 단일 성분 계에 적용하여 이들이 합당한지를 살펴보는 것은 매우 중요하다. 단일 성분 계에서 $\alpha = \beta$ 이므로,

$$\begin{aligned} G_{\alpha\beta} &= G_{\alpha\alpha} = G, \quad M_{\alpha\beta} = M_{\alpha\alpha} = M, \\ \rho_\alpha &= \rho_\beta = \rho, \quad \langle N_\alpha \rangle = \langle N_\beta \rangle = N \end{aligned} \quad [53]$$

과 같이 변수들을 간단하게 표시할 수 있으며, 또한 식 [32]에서

$$B_{\alpha\beta} = B_{\alpha\alpha} = B = \rho^2 G + \rho,$$

$$|B| = \rho^2 G + \rho, \quad B^{ij} = 1$$

이다. 그러므로 식 [50]에 의해서 등온 압축률 κ_T 는

$$\kappa_T = \frac{\rho^2 G + \rho}{kT \rho^2} = \frac{\rho G + 1}{kT \rho} \quad [54]$$

이고, 식 [51]에 의해서 부분 몰 부피 \bar{V} 는

$$\bar{V} = \frac{\rho}{\rho^2} = \rho \left(= \frac{V}{N} \right) \quad [55]$$

이다. 그리고 식 [52]에 의해서는

$$M = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T, P} = \frac{kT}{V|B|} \frac{\rho^2 [B^2 - B^2]}{\rho^2} = 0 \quad [56가]$$

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right)_{T,V} = M + \frac{\bar{V}^2}{V\kappa_T} = 0 + \frac{1/\rho^2}{V[(\rho G+1)/kT\rho]}$$

$$= \frac{kT}{V(\rho^2 G + \rho)} \quad [56나]$$

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial\rho}\right)_T = V\left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right)_{T,V} = \frac{kT}{\rho^2 G + \rho} \quad [56다]$$

가 얻어진다.

단일 성분 계에서 부분 몰 부피는 몰 부피와 같은데, 커쿠우드-버프 용액 이론에 의한 결과인 식 [55]는 이런 사실을 정확하게 표현하고 있다. 식 [56가]의 결과도 사실을 정확히 표현하고 있다. 단일 성분 계에서는 자유도가 2이므로 온도와 압력이 고정되면, 화학 포텐셜 μ 는 세기 변수(intensive variable)이므로 몰 수 N 에 의존하지 않는다. 따라서 $(\partial\mu/\partial N)_{T,P} = 0$ 이어야 하는데 커쿠우드-버프 용액 이론도 이를 정확히 보여준다.

그리고 식 [37]에 주어진 정의에 의하면 등온 압축률 κ_T 는 편도함수 $(\partial V/\partial P)_{T,N}$ 에 의존한다. 그런데 식 [54]에서 보듯이 커쿠우드-버프 용액 이론은 κ_T 를 짝 상관 함수(pair correlation function) g_{ij} 와 G 를 통하여 맺어주고 있다. 그러므로 커쿠우드-버프 용액 이론의 진정한 시험은 원론적인 면에서는 κ_T 를 통해서 이루어질 수 있다. 그러나 현재까지도 짝 상관 함수 g_{ij} 가 확립되지 않고 있어서 이런 일은 가까운 장래에 이루어질 것 같지 않다. 그리고 다성분 계로 확장하는 일이 여간 만만치 않아서 문제를 더욱 어렵게 만들고 있다.

그러나 g_{ij} 를 가정하고 커쿠우드-버프 용액 이론에서 얻어지는 κ_T 를 측정된 κ_T 와 비교함으로써 간접적으로 커쿠우드-버프 용액 이론의 타당성을 검증할 수 있다. 오히려 이와 반대로 측정된 κ_T 를 식 [50]에 맞추어, 이로부터 B_{ij} 또는 G_{ij} (또는 g_{ij})를 계산함으로써 분자 서로 작용을 규명하려는 작업도 활발히 진행되고 있다.[20-26]

4. 결론

커쿠우드-버프 용액 이론은 $G_{\alpha\beta}$ 에 공간 좌

표로 규정되는 공간 짝 상관 함수만이 사용됨으로 분자가 공 모양이 아닌 다른 모양이라도 적용될 수 있으며, 보통 g_{ij} 에서는 짝 가산성(pair additivity)이나 중첩 어림(superposition approximation)이 가정되는데 [27,28], 커쿠우드-버프 용액 이론에서는 이런 가정이 사용되지 않는다. 또한 이 이론은 양자 계에도 적용될 수 있다. 이러한 장점 때문에 커쿠우드-버프 용액 이론은 용액 이론 중에서 가장 강력한 것으로 간주되고 있다. 그러므로 이 이론을 이해하는 것은 용액과 혼합물의 이해도를 높이는 데 크게 기여한다고 생각된다.

참고문헌

1. J. G. Kirkwood and F. P. Buff, Statistical-Mechanical Theory of Solutions. I, *J. Chem. Phys.*, **19**(6), 774 (1951).
2. K. E. Newman, Kirkwood-Buff Solution Theory: Derivation and Applications, *Chem. Soc. Rev.*, **23**(1), 31 (1994).
3. A. Ben-Naim, "Molecular Theory of Solutions", Oxford University Press, Oxford, 2006.
4. K.-H. Lim, "Statistical Thermodynamics", Hantee Media, Seoul, Korea, 2008.
5. J. H. Hildebrand, Solubility. XII Regular Solutions, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 66 (1929).
6. J. H. Hildebrand, The Entropy of Solutions of Molecules of Different Sizes, *J. Chem. Phys.*, **15**(5), 225 (1947).
7. G. Scatchard, Equilibrium in Non-Electrolyte Mixtures, *Chem. Rev.*, **44**, 7 (1949).
8. P. J. Flory, Thermodynamics of High Polymers, *J. Chem. Phys.*, **10**, 51 (1942).
9. M. L. Huggins, Some Properties of Solutions of Long-chain Compounds., *J. Phys. Chem.*, **46**, 151 (1942).
10. Lennard-Jones, J. E.; Devonshire, A. F., *Proc. Royal Soc. (London)*, **A163**, 53 (1937); **A165**, 1 (1938).
11. F. Cernuschi and H. Eyring, An

- Elementary Theory of Condensation, *J. Chem. Phys.*, **7**, 547-551 (1939).
12. W. G. McMillan and J. E. Mayer, The Statistical Thermodynamics of Multicomponent Systems, *J. Chem. Phys.*, **13**(7), 276 (1945).
 13. P. Debye and E. Hückel, The theory of electrolytes. I. Lowering of freezing point and related phenomena, *Physik Z.*, **24**, 185 (1923).
 14. V. Pierce, M. Kang, M. Aburi, S. Weerasinghe, and Paul E. Smith, Recent Applications of Kirkwood-Buff Theory to Biological Systems, *Cell Biochem Biophys.*, **50**(1), 1-22 (2008).
 15. S. Shimizu and C. L. Boon, The Kirkwood-Buff theory and the effect of cosolvents on biochemical reactions, *J. Chem. Phys.*, **121**, 9147 (2004).
 16. M. C. A. Donkersloot, The Structure of Binary Liquids. The Kirkwood-Buff Theory of Liquid Mixtures, Illustrated on the Basis of the Systems Water/Methanol, Water/Ethanol, and Cyclohexane/2,3-Dimethylbutane, as a Link Between Thermodynamic Data and X-ray and Neutron Scattering Results, *J. Sol. Chem.*, **8**, 293 (1979).
 17. K. J. Patil, Application of Kirkwood-Buff Theory of Liquid Mixtures to Water-Butanol System, *J. Sol. Chem.*, **10**, 315 (1981).
 18. Lim, K.-H., "Engineering Mathematics (Lecture Note)", Chung-Ang University, 2010.
 19. Lim, K.-H., "Mathematical Methods in Thermodynamics", in preparation.
 20. Lim, K.-H., "Thermodynamics (for Scientists and Engineers)", Free Academy, Seoul, 2010.
 21. A. Ben-Naim, Inversion of the Kirkwood-Buff theory of solutions: Application to the water-ethanol system, *J. Chem. Phys.*, **67**, 4884 (1977).
 22. T. Kato, *J. Chem. Phys.*, **88**, 1248 (1984).
 23. A. L. Zaitsev, Y. M. Kessler, and V. E. Petrenko, *Russian J. Phys. Chem.*, **59**, 1631 (1985).
 24. A. L. Zaitsev, V. E. Petrenko, and Y. M. Kessler, Solution structure and Kirkwood-Buff theory: Informativity and sensitivity to specific interactions, *J. Sol. Chem.*, **18**, 115 (1989).
 25. E. Matteoli and L. Lepori, Solute-solute interactions in water. II. An analysis through the Kirkwood-Buff integrals for 14 organic solutes, *J. Chem. Phys.*, **80**, 2856 (1984).
 26. T. Nakagawa and M. Umemura, Derivative Processes of Inversion of Kirkwood-Buff Theory in Binary Liquid Mixture, *Science Rep. Fac. Ed. Gunma University*, **52**, 123 (2004).
 27. B. J. Alder, Triplet Correlations in Hard Spheres, *Phys. Rev. Lett.*, **12**, 317 (1964).
 28. A. Rahman, Triplet Correlations in Liquids, *Phys. Rev. Lett.*, **12**, 575 (1964).