

# 상온 및 상압하에서 3성분계 {1,2-dichloropropane + 1,3-dioxolane + 1,4-dioxane}의 과잉 몰엔탈피 예측 Excess Molar Enthalpies for the Ternary System {1,2-dichloropropane + 1,3-dioxolane + 1,4-dioxane} at $T=298.15$ K and $p=101.3$ kPa

이영세<sup>1</sup>, 김문갑<sup>2\*</sup>  
Young-Sei Lee<sup>1</sup>, Moon-Gab Kim<sup>2\*</sup>

## <Abstract>

The excess molar enthalpies  $H_m^E$  at  $T=298.15$  K and  $p=101.3$  kPa of ternary system {1,2-dichloropropane (1,2-DCP) + 1,3-dioxolane+ 1,4-dioxane} were predicted by using the binary contribution model of Radojkovič with correlated sub-binary Redlich-Kister parameters. Excess partial molar enthalpies  $\bar{H}_i^E$  were also calculated for the binary systems {1,2-dichloropropane + 1,3-dioxolane}, {1,2-dichloropropane + 1,4-dioxane} and {1,3-dioxolane + 1,4-dioxane} using adjustable parameters of Redlich-Kister equation. By extrapolation of excess partial molar enthalpies to infinite dilution, limiting excess partial molar enthalpies  $\bar{H}_i^{E,\infty}$  of each component were also obtained. The ternary excess molar enthalpies excess partial molar enthalpies of these sub-binary systems have been calculated by using our previously reported results.

**Keywords :** Excess partial molar enthalpy, Excess molar enthalpy, 1,2-Dichloropropane, 1,3-Dioxolane, 1,4-Dioxane

## 1. 서 론

1,2-Dichloropropane (1,2-DCP)는 perchloroethylene이나 carbon tetrachloride 혹은 여러 관련 염소계 화합물을 제조하는데 중간체 화합물로 이용되고 있으며, 산업현장에서는 금속 및 비철금속 등을 세정하기 위해 다른 화합물과 혼합하여 세척에 필요한 세정제로 사용되고 있다. 혼합공정에 있어서 열·물리적 성질(thermophysical properties)은 공정설계에 중요한 정보를 제공하며 혼합물의 분자간 상호작용

(molecular interaction)의 형태와 크기 등을 결정하는데 유용하다<sup>1-2)</sup>. 더욱이 과잉몰성질(excess molar properties)을 통한 성분들의 분자간 상호작용(molecular interaction)의 예측은 혼합공정에 필수적인 인자를 제공한다.

1,2-DCP를 기질로 하여 2성분계 과잉몰성질 측정에 관한 일련의 연구로서<sup>3-8)</sup>, 본 연구에서는 상온 및 상압하에서 3성분계 {1,2-DCP(1) + 1,3-dioxolane(2) + 1,4-dioxane(3)}의 과잉몰엔탈피  $H_{m,123}^E$ 를 예측하였다. 이를 위해 3성분계를 구성하는 3개의 각 2성분계 간에 상관된

<sup>1</sup>중신회원, 경북대학교 나노소재공학부, 교수, 工博

<sup>2</sup>교신저자, 중신회원, 경북대학교 나노소재공학부, 교수, 工博  
E-mail address: mg\_kim@knu.ac.kr

<sup>1</sup>Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University, Professor, Ph. D.

<sup>2</sup>Corresponding Author, Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University, Professor, Ph. D.

Redlich-Kister<sup>9)</sup> parameters를 이용하였고, Radojković의 binary contribution model<sup>10)</sup>에 적용하여 예측하였다. 그리고 3성분계를 구성하는 각 2성분계 {1,2-DCP + 1,3-dioxolane}, {1,2-DCP + 1,4-dioxane} 및 {1,3-dioxolane + 1,4-dioxane}에 대해 상온 및 상압에서 과잉부분몰엔탈피 (excess partial molar enthalpies)  $\bar{H}_i^E$ 를 구하였다. 또한 무한희석에서의 각 성분의 한계과잉부분몰엔탈피 (limiting excess partial molar enthalpies)  $\bar{H}_i^{E,\infty}$ 를 구하였다. 여기서 3성분계를 구성하는 2성분계 {1,2-DCP + 1,3-dioxolane}, {1,2-DCP + 1,4-dioxane}의 과잉몰엔탈피  $H_m^E$ 는 기 발표된 자료 [3]를 이용하였으며, 2성분계 {1,3-dioxolane + 1,4-dioxane}의 과잉몰엔탈피는 Kim<sup>11)</sup>의 data를 이용하여 계산하였다.

## 2. 이론

### 2.1. 부분몰성질(partial molar properties)

혼합물의 성질은 일정한 온도와 압력에서는 유지되므로, 같은 조건하에서 어떤 크기인자 (extensive property)든 부분몰성질로부터 얻어질 수 있다. 또한 혼합물 속에 있는 분자들의 주변 환경은 조성에 따라 변하기 때문에 혼합물 중 각 성분의 부분몰성질 (partial molar properties)는 혼합물의 조성에 따라 변하며, 균일상에서 열역학적 성질  $M$  (thermodynamic properties)은 온도, 압력 및 상을 구성하는 개별 화학종의 몰수의 함수이며 Eq. (1)과 같다.

$$nM = M(T, P, n_1, n_2, \dots) \quad (1)$$

$nM$ 의 전미분은 Eq. (2)와 같다.

$$d(nM) = \left[ \frac{\partial(nM)}{\partial P} \right]_{T,n} dP + \left[ \frac{\partial(nM)}{\partial T} \right]_{P,n} dT + \sum_i \left[ \frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} dn_i \quad (2)$$

여기서 마지막 항이 부분몰성질을 나타내며 Eq. (3)과 같이 정의된다.

$$\bar{M}_i = \left[ \frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad (3)$$

Eq. (2)에서  $T$ 와  $P$ 를 일정하게 두고, 순수물질 1 mole에 대해 적용하여 정리하면 잘 알려진 혼합물의 성질  $M$ 을 부분몰성질  $\bar{M}_i$ 의 함으로 구할 수 있는 Eq. (4)가 얻어진다.

$$M = \sum_i x_i \bar{M}_i \quad (4)$$

여기서  $M$ 은 다양한 열역학 특성치(U, H, S, G, V 등)의 일반기호로서  $H$ 로 대체될 수 있다.

### 2.2. 과잉몰성질(excess molar properties)

과잉몰성질은 용액의 실제 열역학적 특성치  $M$ 과 같은  $T$ ,  $P$  및 조성에 있는 이상용액(순수용액)의 특성치 값  $M^o$ 와의 차이로 정의되며, 이를 본 연구의 대상인 엔탈피로 적용시키면 과잉몰엔탈피(excess molar enthalpies)  $H_m^E$ 는 Eq. (5)와 같다.

$$H_m^E = H - H^o \quad (5)$$

유사하게 과잉부분몰엔탈피(excess partial molar enthalpies)  $\bar{H}_i^E$ 는 Eq. (6)과 같다.

$$\bar{H}_i^E = \bar{H}_i - H_i^o \quad (6)$$

여기서  $\bar{H}_i$ 와  $H_i^o$ 는 각각 부분몰엔탈피와 순수성분의 몰엔탈피이다.

Eq. (4)를 2성분계에 대해 적용하여 양변을 미분하고, Gibbs/Duhem 식의 특별한 경우(일정한  $T$ 와  $P$ )와 함께 정리하면 2성분계 각 성분의 부분몰엔탈피는 Eqs. (8-9)와 같다.

$$\bar{H}_1 = H_m^E + H_1^o + (1-x_1) \left( \frac{\partial H_m^E}{\partial x_1} \right)_{T,P} \quad (7)$$

$$\bar{H}_2 = H_m^E + H_2^o + (1-x_2) \left( \frac{\partial H_m^E}{\partial x_2} \right)_{T,P} \quad (8)$$

Eqs.(8-9)의  $H_m^E$ 는 조성의 함수로 나타낼 수

있는 Redlich-Kister 식(Eq.(9))을 이용하여 구한다.

$$H_m^E = x_1 x_2 \sum_{j=1}^n A_j (2x_1 - 1)^{j-1} \quad (9)$$

여기서 파라미터  $A_j$ 는 실험값  $H_m^E$ 에 대해 선형회귀법을 사용하여 Eq. (9)에 의해 얻어진 값과의 차의 합을 최소자승법을 이용하여 구하였다. 최적의 파라미터  $A_j$ 의 수는 F-test<sup>12)</sup>와 표준편차  $\sigma$ 의 변동을 고려하여 결정하였다.

$$\sigma = \left[ \frac{\sum_{i=1}^N \{H_m^E(\text{exptl}) - H_m^E(\text{calcd})\}^2}{(N-n)} \right]^{1/2} \quad (10)$$

여기서  $n$ 은 파라미터의 수이며  $N$ 은 실험 data수이다.

각 성분의 부분몰엔탈피(partial molar enthalpies)는 Redlich-Kister equation (Eq. (9))을 각 조성  $x_i$ 에 대해 미분한 결과를 Eqs. (7-8)에 대입하여 정리하면 Eqs. (11-12)가 된다.

$$\begin{aligned} \bar{H}_1 = H_1^o + (1-x_1)^2 \sum_{j=1}^n A_j (2x_1 - 1)^{j-1} \\ + x_1 (1-x_1)^2 \sum_{j=1}^n 2(j-1) A_j (2x_1 - 1)^{j-2} \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \bar{H}_2 = H_2^o + (1-x_2)^2 \sum_{j=1}^n A_j (1-2x_2)^{j-1} \\ + x_2 (1-x_2)^2 \sum_{j=1}^n (-2)(j-1) A_j (1-2x_2)^{j-2} \end{aligned} \quad (12)$$

여기서  $H_i^o$ 는 각 순수성분의 표준생성열(standard molar enthalpy of formation)  $\Delta H_f^o$ 을 이용하여 계산할 수 있다.

2성분계 각 성분의 과잉부분몰엔탈피(excess partial molar enthalpies)  $\bar{H}_1^E$ 와  $\bar{H}_2^E$ 는 정의에 따라  $\bar{H}_1^E = (\bar{H}_1 - H_1^o)$ 와  $\bar{H}_2^E = (\bar{H}_2 - H_2^o)$ 의 관계식으로부터 Eqs. (13-14)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} \bar{H}_1^E = (1-x_1)^2 \sum_{j=1}^n A_j (2x_1 - 1)^{j-1} \\ + x_1 (1-x_1)^2 \sum_{j=1}^n 2(j-1) A_j (2x_1 - 1)^{j-2} \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \bar{H}_2^E = (1-x_2)^2 \sum_{j=1}^n A_j (1-2x_2)^{j-1} \\ + x_2 (1-x_2)^2 \sum_{j=1}^n (-2)(j-1) A_j (1-2x_2)^{j-2} \end{aligned} \quad (14)$$

무한희석(infinite dilution)에서 각 성분의 부분몰엔탈피  $\bar{H}_i^\infty$ 는 Eq. (11)에 대해서는  $x_1=0$  그리고 Eq. (12)에 대해서는  $x_2=0$ 를 각각 적용하여 얻어지며 Eqs. (15-16)이 된다.

$$\bar{H}_1^\infty = \bar{H}_1^o + \sum_{j=1}^n A_j (-1)^{j-1} \quad (15)$$

$$\bar{H}_2^\infty = \bar{H}_2^o + \sum_{j=1}^n A_j \quad (16)$$

또한 무한희석(infinite dilution)에서의 과잉부분몰엔탈피  $\bar{H}_i^{E,\infty}$ 는 Eq. (6)과 유사하게  $\bar{H}_i^{E,\infty} = (\bar{H}_i^\infty - H_i^o)$ 의 관계로부터 Eqs. (17-18)이 얻어진다.

$$\bar{H}_1^{E,\infty} = \sum_{j=1}^n A_j (-1)^{j-1} \quad (17)$$

$$\bar{H}_2^{E,\infty} = \sum_{j=1}^n A_j \quad (18)$$

### 2.3. 3성분 과잉몰엔탈피(ternary excess molar enthalpies) 예측

3성분계 이상 다성분계의 열역학적 특성치를 실험에 의하지 않고 다성분계를 구성하는 순수 성분들의 성질로부터 예측하는 것이 편리하기는 하나 실제적으로는 혼합에 따른 효과(mixing effects) 때문에 종종 부정확한 결과를 가져온다. 따라서 다성분계를 구성하는 2성분계들 사이의 성질을 이용하여 다성분계의 혼합에 따른 성질을 추산하기 위해 제시된 식은 Radojkovic *et al.*<sup>8)</sup> 외에 Scatchard *et al.*<sup>13)</sup>, Tsao and Smith<sup>14)</sup>, Kohler<sup>15)</sup>, Rastogi *et al.*<sup>16)</sup>, Jacob and Fitzner<sup>17)</sup> 등이 있다. 본 연구에서는 Redlich-Kister 식을 근거로 제시된 Radojkovic 식을 이용하여 3성분계  $\{x_1, 1, 2\text{-DCP} + x_2$

1,3-dioxolane +  $x_3$ 1,4-dioxane)의 과잉몰엔탈피  $H_{m,123}^E$  를 추산하였다. 3성분계를 구성하는 3개의 2성분계 {1,2-DCP + 1,3-dioxolane}, {1,2-DCP + 1,4-dioxane} 및 {1,3-dioxolane + 1,4-dioxane} 사이로부터 얻어진 상관관계를 이용하여 Radokjović의 binary contribution model에 적용하여 계산하였다.

Radokjovic식은 Eq.(19)와 같다.

$$H_{m,123}^E = H_{m,12}^E + H_{m,13}^E + H_{m,23}^E \quad (19)$$

**Table 1. Adjustable parameters,  $A_j$  of in Eq. (10) and standard deviations,  $\sigma$  in Eq. (11) at  $T=298.15$  K and  $P=101.3$  kPa**

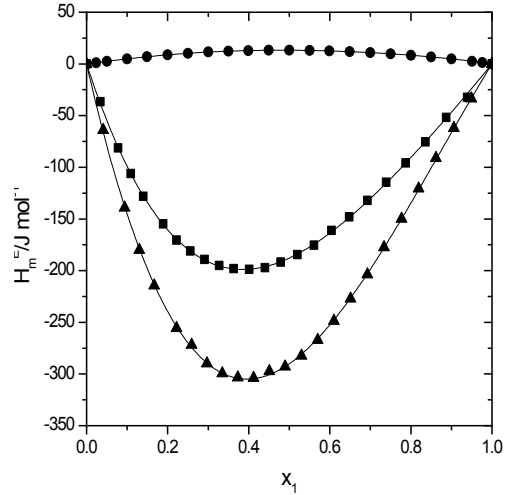
Binary systems	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$\sigma / Jmol^{-1}$
1,2-DCP+1,3-dioxolane	-751.2	364.2	-91.7		1.1
1,2-DCP+1,4-dioxane	-1160.3	546.3	-24.4		1.4
1,3-dioxolane+1,4-dioxane	53.1	-3.9	2.1	5.8	0.06

여기서  $H_{m,12}^E$ ,  $H_{m,13}^E$  및  $H_{m,23}^E$ 는 Table 1의 Redlich-Kister 식의 2성분 파라미터를 이용하였고, 3성분 몰분율  $x_1$ ,  $x_2$ , 및  $x_3$ 을 Eq. (9)에 적용시켜 구한 과잉몰엔탈피이다.

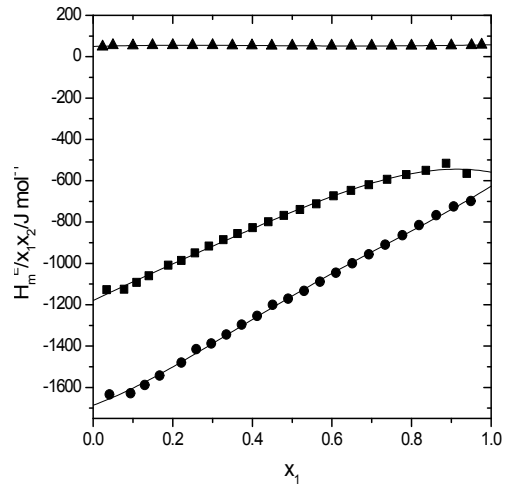
### 3. 결과 및 고찰

2성분계 {1,2-DCP(1) + 1,3-dioxolane(2)}, {1,2-DCP(1) + 1,4-dioxane(3)} 및 {1,3-dioxolane(2) + 1,4-dioxane(3)}의 과잉부분몰엔탈피  $\bar{H}_i^E$ 와 무한 희석에서의 과잉부분몰엔탈피  $\bar{H}_i^{E,\infty}$ 를 계산하기 위해 사용된 Redlich-Kister 파라미터는 전술한 바와 같이 최적의 파라미터수를 F-test와 표준편차의 변동을 고려하여 재계산하였다. 실험값  $H_m^E$ [3, 10]의 fitting 결과값과 표준편차와 함께 Table 1에 나타내었다. 또한 3개의 2성분계의 과잉몰엔탈피  $H_m^E$ 를 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 2의  $H_m^E/x_1x_2$ 로부터, {1,3-dioxolane(2) + 1,4-dioxane(3)}의 경우 다른 2성분계에 비해 조성에 대한 의존성이 거의 없음을 알 수 있다. 이 두 분자는 물리-화학적 성질이 유사하여 혼합시의 거동은 이상성(ideality)으로부터 거의



**Fig.1. Excess molar enthalpies for the three binary systems at  $T=298.15$  K. Experimental results; (▲),  $\{x_1, 1,2\text{-DCP} + x_2, 1,3\text{-dioxolane}\}$ ; (■),  $\{x_1, 1,2\text{-DCP}(1) + x_2, 1,4\text{-dioxane}\}$ ; (●),  $\{x_1, 1,3\text{-dioxolane}(2) + x_2, 1,4\text{-dioxane}\}$ . Continuous curves were calculated from Eq. (9) using parameters listed in Table 1. The horizontal axis shows the first component, For  $H_{m,12}^E$  and  $H_{m,13}^E$  see Ref. [3], and for  $H_{m,23}^E$  see Ref. [11].**



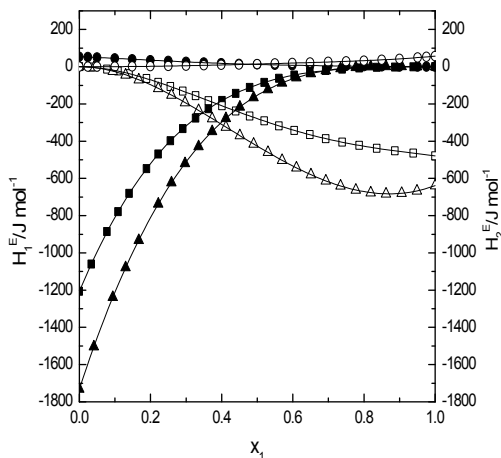
**Fig. 2. Variation of  $H_m^E/[x_1(1-x_1)]$  for the binary systems at  $T=298.15$  K as a function of mole fraction  $x_1$ : (▲),  $\{x_1, 1,2\text{-DCP} + x_2, 1,3\text{-dioxolane}\}$ ; (■),  $\{x_1, 1,2\text{-DCP} + x_2, 1,4\text{-dioxane}\}$ ; (●),  $\{x_1, 1,3\text{-dioxolane} + x_2, 1,4\text{-dioxane}\}$ ; (-), calculated with Eq. (9) using parameters listed in Table 1.**

벗어나지 않는 양상을 보이고 있음을 알 수 있다. 각 2성분계에 대한 과잉부분몰엔탈피를 Fig. 3에 나타내었다.

**Table 2. Excess partial molar enthalpies  $\bar{H}_1^{E,\infty}$  ( $\text{Jmol}^{-1}$ ) of 1st component at infinite dilution in 2nd component and excess partial molar enthalpies  $\bar{H}_2^{E,\infty}$  ( $\text{Jmol}^{-1}$ ) of 2nd component at infinite dilution in 1st component at  $T=298.15$  K and  $P=101.3$  kPa**

Systems:	$\bar{H}_1^{E,\infty} /$	$\bar{H}_2^{E,\infty}$
$x_1$ 1,2-DCP + $x_2$ 1,3-dioxolane	-1207.1	-478.7
$x_1$ 1,2-DCP + $x_2$ 1,4-dioxane	-1731.0	-638.3
$x_1$ 1,3-dioxolane + $x_2$ 1,4-dioxane	53.3	57.1

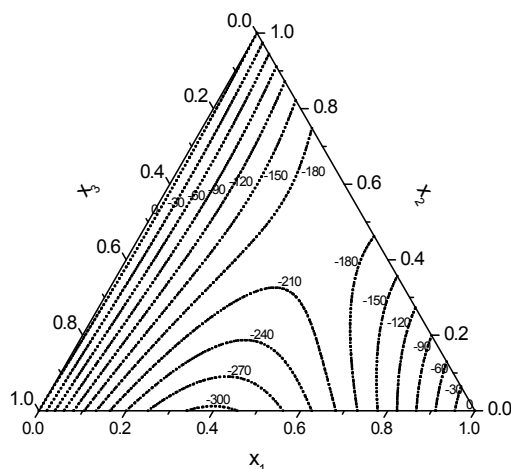
2성분계 {1,2-DCP(1) + 1,3-dioxolane(2)}, {1,2-DCP(1) + 1,4-dioxane(3)}에 대한 과잉부분몰엔탈피  $\bar{H}_i^E$  경우 1,4-dioxane이 1,3-dioxolane 보다 구배가 큰 현상은 혼합시 이종의 분자간 상호작용이 동종의 분자간 상호작용보다 우세함을 나타내는데, 이는 양 분자의 구조상 1,3-dioxolane 분자의 동종 간 회합효과 (association effect)가 1,4-dioxane의 효과보다 강하여 1,2-DCP와의 상호작용이 상대적으로 미약하여 나타나는 결과로 설명되어 질 수 있다. 이는 Fig. 1과도 일치하고 있다.



**Fig. 3. Excess partial molar enthalpies  $\bar{H}_1^E$  (black symbols) and  $\bar{H}_2^E$  (white symbols) and their values at infinite dilution for the three binary systems at  $T=298.15$  K as a function of mole fraction  $x_1$ : ( $\blacktriangle$ ,  $\triangle$ ), { $x_1$  1,2-DCP +  $x_2$  1,3-dioxolane}; ( $\blacksquare$ ,  $\square$ ), { $x_1$  1,2-DCP +  $x_2$  1,4-dioxane}; ( $\bullet$ ,  $\circ$ ), { $x_1$  1,3-dioxolane +  $x_2$  1,4-dioxane}; (—), calculated with Eqs. (14) and (15) using parameters listed in Table 1.**

무한희석(infinite dilution)에서 각 성분의 과잉부분몰엔탈피  $\bar{H}_i^\infty$ 를 Table 2에 나타내었다.

3성분계 {1,2-DCP(1) + 1,3-dioxolane(2) + 1,4-dioxane(3)}의 과잉몰엔탈피  $H_{m,123}^E$ 는 Fig. 4에 나타내었다. 3성분계를 구성하는 각 2성분계 사이의 과잉몰엔탈피  $H_m^E$ 로부터 예측된 결과와 같이 2성분계 {1,3-dioxolane + 1,4-dioxane}이 주로 존재하는 일부 영역을 제외하고는 전 조성범위에서 이상성으로부터 음의 편차를 보여 주고 있다.



**Fig. 4. Predicted contours for constant values  $H_{m,123}^E$  ( $\text{Jmol}^{-1}$ ) for the ternary system { $x_1$  1,2-DCP +  $x_2$  1,3-dioxolane +  $x_3$  1,4-dioxane} at  $T=298.15$  K.**

#### 4. 결론

상온 및 상압에서 3성분계 {1,2-DCP(1) + 1,3-dioxolane(2) + 1,4-dioxane(3)}의 과잉몰엔탈피를 3성분계를 구성하는 3개의 각 2성분계 사이의 상관된 Redlich-Kister 파라미터를 이용하여 Radojkovič의 binary contribution model에 적용하여 예측하였다. 그리고 3성분계를 구성하는 각 2성분계에 대해 과잉부분몰엔탈피 (excess partial molar enthalpies)  $\bar{H}_i^E$ 를 구하였다. 또한 무한희석에서의 각 성분의 한계과잉부분몰엔탈피 (limiting excess partial molar enthalpies)  $\bar{H}_i^{E,\infty}$ 를 구하였다. 계산된 3성분계 과잉몰엔탈피는 구성하는 2성분계들 사이의 과잉몰엔탈피  $H_m^E$ 로부터 예측된 결과와 같이 2성분계 {1,3-dioxolane + 1,4-dioxane}이 주로 존재

하는 일부 영역을 제외하고는 전 조성범위에서 이상성으로부터 음의 편차를 보여 주고 있다.

### [사사]

「이 논문은 2009년도 경북대학교 학술연구비에 의하여 연구되었음」

### List of symbols

$A_j$  : adjustable parameters in the Eq. (9)

$H_m^E$  : excess molar enthalpy [ $\text{Jmol}^{-1}$ ]

$n$  : number of adjustable parameter

$N$  : number of experimental data point

$x_i$  : liquid phase mole fraction of component  $i$

### Greek letters

$\sigma$  : standard deviation

### subscripts/superscripts

$E$  : excess properties

$o$  : ideal state

$i, j$  : components of a mixture

### 참 고 문 헌

- 1) A. Bondi, A. "Physical Properties of Molecular Crystals, Liquid, and Glasses", John Wiley & Sons, Inc, NY (1968)
- 2) Rowlinson, J. S. "Liquids and Liquid Mixtures", Butterworth, London (1971)
- 3) Kim, Y. W. and Kim, M. G. *Korean Chem. Eng. Res.* 42, 426, (2004)

- 4) Kim, J. W. and Kim, M. G. *Korean Chem. Eng. Res.* 44, 444, (2006)
- 5) Sen, D. and Kim, M. G. *Thermochim. Acta* 471, 20, (2008)
- 6) Sen, D. and Kim, M. G. *Fluid Phase Equilib.*, 280, 94, (2009)
- 7) Sen, D. and Kim, M. G. *Korean J. Chem. Eng.*, 26, 806, (2009)
- 8) Sen, D. and Kim, M. G. *Fluid Phase Equilib.*, 285, 30, (2009)
- 9) Redlich, O. and A.T. Kister, A.T. *Ind. Eng. Chem.*, 40, 345, (1948)
- 10) Radojkovic, N., Tasic, A., Grozdanic, D., Djordjevic, B. and Malic, D. *J. Chem. Thermodyn.* 9, 349, (1977)
- 11) Kim, M. G. Theses Collection, Kyungpook National University, vol 17 (in press) (2010)
- 12) Kirkup, L. "Data Analysis with Excel", Cambridge University Press, Cambridge, (2002)
- 13) Scatchard, G., Ticknor, L. B., Goates, J. R. and McCartney, E. *J. Am. Chem. Soc.* 74, 3721, (1952)
- 14) Tsao, C. C. and Smith, J. M. Heats of Mixing of Liquids. "Applied Thermodynamics", Chem. Eng. Prog. Symp. Ser. 49, 107-117, (1953)
- 15) Kohler, F. *Monatsh. Chem.* 91, 738, (1960)
- 16) Rastogi, R. P., Nath, J. and Das, S. S. *J. Chem. Eng. Data*, 22, 249, (1977)
- 17) Jacob, K. T. and Fitzner, K. *Thermochim. Acta*, 18, 197, (1977)

(접수:2010.11.23, 수정:2011.01.14, 게재확정:2011.02.18)