

이항분포의 특정 상호작용을 갖는 이성분 용액에서의 부분혼합도

정해영*

덕성여자대학교 화학과

(접수 2014. 10. 10; 게재확정 2014. 11. 9)

Partial Miscibility of Binary Solution with Specific Interaction of Binomial Distribution

Hae-Young Jung*

Department of Chemistry, DukSung Women's University, Seoul 132-714, Korea.

*E-mail: hyjung@duksung.ac.kr

(Received October 10, 2014; Accepted November 9, 2014)

요 약. 어떤 이성분계용액에서는 상한임계용액온도와 하한임계용액온도가 동시에 나타나는 원형모양의 온도-조성 상도를 보인다. 이러한 현상은 분자간 특정상호작용이 존재하는 경우 나타나는 것으로 알려져 있다. 특정상호작용을 묘사하는 방법에는 여러 가지가 있다. 본 연구에서는 특정상호작용의 총수가 이항분포에 따라 분포한다고 가정하였다. 이 경우 특정상호작용을 Regular 용액이론, Quasichemical 이론 그리고 Flory-Huggins 격자이론에 적용하였을 때 원형모양의 온도-조성 상도를 보이는 경우에 대한 정확한 수학적 조건을 유도하였다. 그리고 매개변수들이 온도-조성상도에 미치는 영향을 조사하였고, 물-니코틴에 대한 온도-조성상도를 계산하여 실험값과 비교하여 보았다.

주제어: 부분혼합도, 원형모양상도, 특정상호작용, Quasichemical 이론, Flory-Huggins 이론

ABSTRACT. In some binary solution, closed miscibility loop of temperature-composition phase diagram occurs where both an upper critical solution temperature and a lower critical solution temperature exist. It is known that this phenomena occurs if specific interaction between molecules exists. There are several ways describing the specific interaction. In this work it is assumed that the total number of specific interactions is distributed according to binomial distribution. In this case, exact mathematical conditions for closed miscibility loop phase behavior are derived when the specific interaction is applied to regular solution theory, quasichemical theory and Flory-Huggins lattice theory. And we investigated the effect of parameters on the phase diagram. The phase diagram of water-nicotine is calculated and compared with experimental data.

Key words: Partial miscibility, Closed miscibility loop, Specific interaction, Quasichemical theory, Flory-Huggins lattice theory

서 론

용액의 열역학적 성질을 설명하기 위하여 cell, hole 또는 격자의 개념에 근거를 둔 많은 이론들이¹ 제안되어 왔다. 그 중 격자 모델은 취급과 이해가 용이하여 저분자 용액에서 고분자 용액에 이르기 까지 폭넓게 사용되며 연구되고 있다. 이상적인 격자용액에 최근접 분자간의 상호작용을 고려한 Hildebrand의 regular 용액이론²은 정량적으로는 다소 정확도가 떨어지지만 용액의 성질을 정성적으로 이해하는데 많은 기여를 하였다. 고분자 용액의 경우에는 Flory-Huggins 격자이론^{3,4}이 열역학적 성질을 설명하는 데 많은 기여를 하였고 아직도 널리 사용되고 있다. 또한 Guggenheim⁵의 quasichemical 이론은 분자간 인력에 의한 논랜덤분포의 영향을 고려한 초기이론으로 이를 정량적으로 개선한 식⁶들

은 응용열역학분야에서 널리 사용되고 있다.

물-니코틴⁷ 용액의 경우 고온에서는 상한임계용액온도(UCST, upper critical solution temperature), 저온에서는 하한임계용액온도(LCST, lower critical solution temperature)가 나타나는 원형모양의 온도-조성 상도(closed miscibility loop phase diagram)를 보이고 있다. Barker와 Fock⁸는 분자간에 수소결합 같은 특정상호작용이 존재하는 경우 이러한 현상이 나타날 수 있다는 것을 정성적으로 처음 입증하였는데, 그들은 분자 간에 작용하는 상호작용에너지의 크기가 2개 이상 다른 경우도 고려하여 quasichemical 근사⁵를 도입하여 원형모양의 상도가 나타날 수 있음을 보여 주었다. Wheeler와 Andersen^{9,10}은 decorated 격자모델이라 불리는 보다 엄밀한 방법을 사용하여 원형모양 상도의 현상을 설명하였다. 이 이론은 몇몇 저분자 이성분 용액에서 계산값과 실험값의

정성적인 일치를 보여 주었으나 수학적으로 매우 복잡하여 다성분계에 적용시키기에는 어려운 점이 있다. 격자모델에 기반을 둔 수학적으로 보다 간단한 여러 모델들¹¹⁻¹⁴도 제시되어 왔다. Hino¹⁵ 등은 고분자 격자용액에 대한 Monte-Carlo 컴퓨터 모사를 하여 얻은 자유에너지에 특정상호작용에 대한 Brinke와 Karasz¹³의 격자기체모델을 적용하여 고분자용액에서 나타나는 원형모양상도를 설명하기도 하였다. 이후에도 조금씩 변형된 여러 모델들이 제시되어 오고 있으나 기존 이론의 틀에서 벗어나지 못하고 있다.

본 연구에서는 앞서 언급한 regular 용액이론, Flory-Huggins 격자이론, quasichemical 이론에 서로 다른 분자간의 특정상호작용 효과를 고려할 경우 나타날 수 있는 원형모양의 온도-조성상도에 대한 엄밀한 수학적 조건을 유도하였다. 그리고 유도된 식들을 이용하여 원형모양의 온도-조성상도를 계산하였고 여기에 미치는 매개변수 값의 영향을 조사하였다. 또한 물-니코틴 용액의 온도-조성상도를 계산하여 실험값과 비교하여 보았다.

특정상호작용을 갖는 Regular 용액

N_1 개의 분자-1과 N_2 개의 분자-2가 N_1+N_2 개의 격자점에 랜덤하게 분포되어 있는 이상적인 이성분 격자용액에 최근접 분자간의 상호작용에너지를 고려한 regular 용액의 통계역학적인 분배함수 Q 는 다음과 같이 표시된다.

$$Q = \frac{N!}{N_1!N_2!} \exp(-\beta E); N = N_1 + N_2 \quad (1)$$

식 (1)에서

$$\beta = \frac{1}{kT}; k \text{는 Boltzman 상수, } T \text{는 절대온도} \quad (2)$$

E 는 분자가 랜덤분포할 때 총격자에너지의 평균값이다.

$$E = N_{11}\epsilon_{11} + N_{12}\epsilon_{12} + N_{22}\epsilon_{22} \quad (3)$$

N_{ij} 는 분자- i, j 간의 상호작용수 ϵ_{ij} 는 상호작용에너지를 나타낸다. 분자의 랜덤분포를 가정하므로

$$N_{12} = Nz x_1 x_2, N_{11} = \frac{Nz x_1^2}{2}, N_{22} = \frac{Nz x_2^2}{2} \quad (4)$$

식 (4)에서 x_1 과 x_2 는 각 성분의 몰분율이며 z 는 최근접 분자의 수이다.

식 (3), (4)로부터 E 는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$E = N_{12}\Delta\epsilon + \frac{z}{2}(N_1\epsilon_{11} + N_2\epsilon_{22}) \quad (5)$$

식 (5)에서

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{12} - \frac{\epsilon_{11} + \epsilon_{22}}{2}; \epsilon_{ij} < 0 \quad (6)$$

식 (1), (5)와 통계역학적인 관계식¹⁶으로부터 regular 용액의 혼합자유에너지는 다음과 같이 표시된다.

$$\frac{\Delta G_{mix}}{NkT} = x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + \frac{z\Delta\epsilon}{kT} x_1 x_2 \quad (7)$$

여기서 분자-1,2 사이에 특정상호작용이 존재하는 경우를 생각해 보자. 문제를 단순화하기 위해 분자-1,1과 분자-2,2 사이에는 특정상호작용이 존재하지 않는다고 가정한다. 분자-1,2 사이에서 특정상호작용이 일어날 확률을 p 라 표시하고 분자-1,2 사이의 상호작용수 N_{12} 중 특정상호작용수 N_{sp} 의 확률분포를 이항분포로 가정하기로 한다. 그러면 N_{sp} 일 확률 $P(N_{sp})$ 는 다음과 같이 표시된다.

$$P(N_{12}, N_{sp}) = \frac{N_{12}!}{N_{sp}!(N_{12}-N_{sp})!} p^{N_{sp}} (1-p)^{N_{12}-N_{sp}} \quad (8)$$

분자-1,2 사이의 특정상호작용 에너지를 $\epsilon_{12} + \delta\epsilon$ 라 표시하자. 그러면 총 격자에너지 E_{sp} 는 다음과 같이 표시된다.

$$E_{sp} = N_{12}\Delta\epsilon + N_{sp}\delta\epsilon + \frac{z}{2}(N_1\epsilon_{11} + N_2\epsilon_{22}) \quad (9)$$

분배함수 Q 는 다음과 같이 표시된다.

$$Q = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1!N_2!} \sum_{N_{sp}} P(N_{12}, N_{sp}) \exp(-\beta E_{sp}) \quad (10)$$

식 (10)의 Q 는 최대항 법칙¹⁶에 의해 다음과 같이 식 (10) 우변의 최대항으로 근사할 수 있다.

$$Q \approx \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1!N_2!} P(N_{12}, N_{sp}^*) \exp[-\beta E_{sp, RG}^*] \quad (11)$$

식 (11)에서 $N_{sp, RG}^*$ 는 $P(N_{12}, N_{sp}) \exp[-\beta E_{sp}]$ 를 최대가 되게 하는 N_{sp} 값이다. 따라서 다음의 조건을 만족한다.

$$\frac{\partial}{\partial N_{sp}} \left[\ln P(N_{12}, N_{sp}) - \beta \left\{ N_{12}\Delta\epsilon + N_{sp}\delta\epsilon + \frac{z}{2}(N_1\epsilon_{11} + N_2\epsilon_{22}) \right\} \right] = 0 \quad (12)$$

그리고

$$E_{sp, RG}^* = N_{12}\Delta\epsilon + N_{sp, RG}^*\delta\epsilon + \frac{z}{2}(N_1\epsilon_{11} + N_2\epsilon_{22}) \quad (13)$$

식 (12)에 식 (8)를 대입하여 풀면 $N_{sp, RG}^*$ 는 다음과 같이 나온다.

$$N_{sp, RG}^* = N_{12} \frac{p}{(1-p)e^{\beta\delta\epsilon} + p} \quad (14)$$

식 (14)는 Sanchez¹⁴가 고분자 용액에 적용한 특정상호작용의 경우와 유사한 형태이다.

식 (11)에 로그를 취하면 다음과 같이 표시된다.

$$\ln Q \approx -N_1 \ln x_1 - N_2 \ln x_2 + \ln P(N_{12}, N_{sp, RG}^*) - \beta E_{sp, RG}^* \quad (15)$$

식 (4), (13), (14)를 식 (15)에 대입하여 정리하면

$$\ln Q \approx -N_1 \ln x_1 - N_2 \ln x_2 - Nz x_1 x_2 W - \beta \frac{z}{2} (N_1 \varepsilon_{11} + N_2 \varepsilon_{22}) \quad (16)$$

식 (16)에서

$$W = \beta \Delta \varepsilon - \ln(1 - p + p e^{-\beta \delta \varepsilon}) \quad (17)$$

식 (16)과 통계역학적인 관계식으로부터 이항분포의 특정 상호작용을 갖는 regular-용액의 혼합자유에너지는 다음과 같이 표시된다.

$$\frac{\Delta G_{mix}}{NkT} = x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + z x_1 x_2 W \quad (18)$$

p 가 영일 경우 식 (18)은 식 (7)과 동일하게 된다.

이성분 용액에서 상분리가 일어나는 열역학적 조건⁶은 다음과 같다.

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_{mix}}{\partial x_1^2} \right)_{T,P} < 0 \quad (19)$$

따라서 식 (18), (19)로부터 다음의 부등식이 성립하는 경우 상분리가 일어난다.

$$\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} < 2zW \quad (20)$$

식 (20) 좌변의 최소값은 $x_1 = x_2 = 1/2$ 일때 4 이므로 상분리가 일어나기 위해서는 다음과 같은 조건이 만족되어야 한다.

$$W > W_{RG} \quad (21)$$

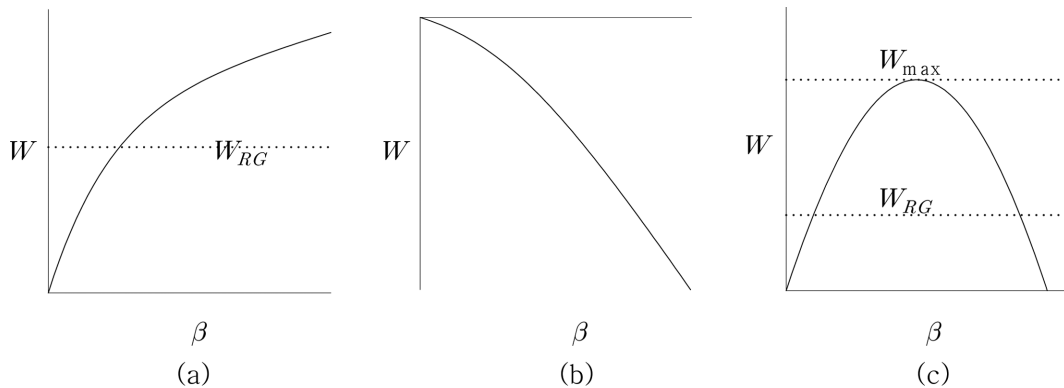


Figure 1. Three types of W vs β .

식 (21)에서

$$W_{RG} = \frac{2}{z} \quad (22)$$

β 값에 따른 W 의 변화는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 3가지 유형으로 나누어진다. 이에 따라 Fig. 2에서와 같은 온도-조성 상도가 나타날 수 있다. Fig. 1(c)의 W_{max} 는 식 (17)로부터 다음과 같이 구해진다.

$$W_{max} = -\theta \ln \left[\frac{p/(1-p)}{\theta/(1-\theta)} \right] + \ln \left[\frac{1-\theta}{1-p} \right] \text{ when } \beta = \frac{1}{\delta \varepsilon} \ln \left[\frac{p/(1-p)}{\theta/(1-\theta)} \right] \quad (23)$$

식 (23)에서

$$\theta = \frac{\Delta \varepsilon}{\delta \varepsilon} \quad (24)$$

식 (17), (20), (21)과 Fig. 1을 사용하여 $\Delta \varepsilon$, $\delta \varepsilon$, p 값에 따라 나타날 수 있는 온도-조성 상도 유형을 Table 1에 정리하였다. W vs β 가 Fig. 1(c)의 형태일 경우 Fig. 2(b)와 같은 원형 모양의 온도-조성 상도가 나타날 수 있는데 그러기 위해서는 Table 1에서 보는 바와 같이 $\delta \varepsilon < 0$ 일 때는 $p < \theta < 1$, $\delta \varepsilon > 0$ 일 때는 $0 < \theta < p$ 의 조건이 우선 만족되어야 한다. 이 조건에서 β 에 대한 W 의 최대값 W_{max} 가 W_{RG} 보다 크면 원형모

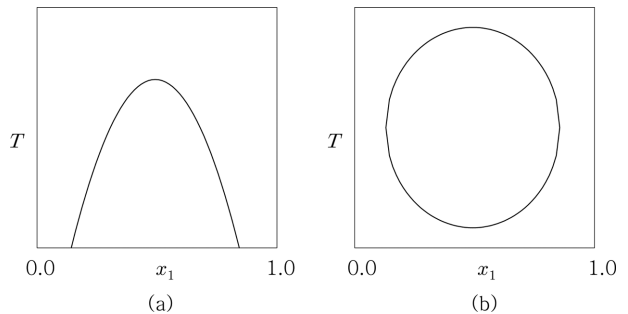


Figure 2. Types of T vs x_1 .

Table 1. Partial miscibilities determined according to $\Delta\epsilon$, $\delta\epsilon$ and p

Condition for $\Delta\epsilon$, $\delta\epsilon$ and p	W vs β	Type of partial miscibility
$\Delta\epsilon > 0, \delta\epsilon > 0$	Fig. 1(a)	Fig. 2(a)
$\Delta\epsilon \geq -\delta\epsilon$	Fig. 1(a)	Fig. 2(a)
$\Delta\epsilon > 0, \delta\epsilon < 0$	$-p\delta\epsilon < \Delta\epsilon < -\delta\epsilon$	Fig. 1(c) Fig. 2(b)
	$\Delta\epsilon \leq -p\delta\epsilon$	Fig. 1(b) miscible
$\Delta\epsilon < 0, \delta\epsilon < 0$	Fig. 1(b)	miscible
$\Delta\epsilon < 0, \delta\epsilon > 0$	$-\Delta\epsilon < p\delta\epsilon$	Fig. 1(c) Fig. 2(b)
	$-\Delta\epsilon \geq p\delta\epsilon$	Fig. 1(b) miscible

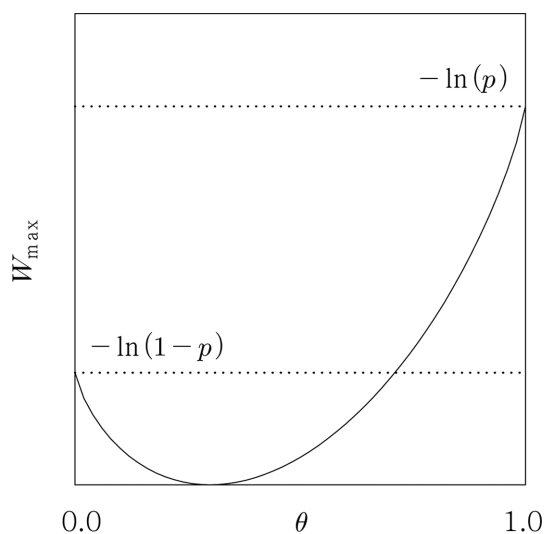


Figure 3. W_{\max} vs θ at fixed p .

양의 온도-조성 상도가 나타날 수 있다. 주어진 p 에서 W_{\max} vs θ 은 Fig. 3과 같이 된다. Fig. 3으로부터 $W_{\max} > W_{RG}$ 의 조건을 만족하는 θ 와 p 의 조건을 구하면 Table 2에서와 같이 된다.

특정상호작용을 갖는 Quasichemical 이론

분자간의 논랜덤분포를 고려한 Guggenheim⁵의 Quasichemical 이론에 의하면 이성분 용액의 혼합자유에너지는 다음과 같이 표시된다.

$$\frac{\Delta G_{mix}}{NkT} = x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + z \left[\frac{x_1}{2} \ln \left\{ \frac{D-1+2x_1}{(1+D)x_1} \right\} + \frac{x_2}{2} \ln \left\{ \frac{D-1+2x_2}{(1+D)x_2} \right\} \right] \quad (25)$$

Table 2. Necessary and sufficient conditions for closed miscibility loop phase behavior to occur

Condition for $\Delta\epsilon, \delta\epsilon, p$	Condition for θ when $W_{cr} < -\ln p$ and $W_{cr} < -\ln(1-p)$	Condition for θ when $W_{cr} \geq -\ln p$ or $W_{cr} \geq -\ln(1-p)$
$\Delta\epsilon > 0, \delta\epsilon < 0, p < \theta < 1$	$\theta < \theta_0$ or $\theta > \theta_1$	$\theta > \theta^*$ for $p < 0.5$
$\Delta\epsilon < 0, \delta\epsilon > 0, 0 < \theta < p$	where θ_0 and θ_1 are two roots of $W_{\max} = W_{cr}$ and $\theta_0 < \theta_1$	$\theta < \theta^*$ for $p > 0.5$
		where θ^* is a unique root of $W_{\max} = W_{cr}$

$W_{cr} = W_{RG}$ for regular solution, $W_{cr} = W_{QC}$ for quasichemical theory, $W_{cr} = W_{FH}$ for Flory-Huggins lattice theory

식 (25)에서

$$D = \sqrt{1 + 4(e^{2\beta\Delta\epsilon} - 1)x_1x_2} \quad (26)$$

분배함수 Q 는 다음과 같이 표시된다.

$$Q = \sum_{N_{12}} \Omega(N_{12}) e^{-\beta E} \quad (27)$$

식 (27)에서

$$\Omega(N_{12}) = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1!N_2!} F(N_{12}) \quad (28)$$

식 (28)에서

$$F(N_{12}) = \frac{\left(\frac{N_1z}{2}\right)! \left(\frac{N_2z}{2}\right)!}{\left(\frac{N_1z}{2} - N_{12}\right)! \left(\frac{N_2z}{2} - N_{12}\right)! N_{12}!^2} \frac{\left(\frac{Nz}{2}\right)!}{\left(\frac{N_1z}{2}\right)! \left(\frac{N_2z}{2}\right)!} \quad (29)$$

앞 절의 regular-용액에서와 같은 방식으로 분자-1,2 사이의 특정상호작용을 고려하면 Q 는 다음과 같이 표시된다.

$$Q = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1!N_2!} \sum_{N_{12}, N_{sp}} F(N_{12}) P(N_{12}, N_{sp}) e^{-\beta E_{sp}} \quad (30)$$

식 (30)의 Q 는 최대항 법칙을 적용하여 다음과 같은 우변의 최대항으로 근사할 수 있다.

$$Q \approx \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1!N_2!} F(N_{12}^*) P(N_{12}^*, N_{sp, QC}^*) \exp[-\beta E_{sp}^*] \quad (31)$$

식 (31)에서 N_{12}^* 와 $N_{sp, QC}^*$ 는 $P(N_{12}, N_{sp}) \exp(-\beta E_{sp})$ 를 최대가 되게 하는 N_{12} 와 N_{sp} 값으로 다음과 같이 유도된다.

$$N_{12}^* = Nz \frac{-1 + \sqrt{1 + 4(e^{2\beta W} - 1)x_1x_2}}{2(e^{2\beta W} - 1)} \quad (32)$$

$$N_{sp, QC}^* = N_{12}^* \frac{p}{(1-p)e^{\beta\delta\epsilon} + p} \quad (33)$$

식 (31)~(33)과 통계역학적인 관계식을 이용하면 혼합자유 에너지는 다음과 같이 나온다.

$$\frac{\Delta G_{mix}}{NkT} = x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + z \left[\frac{x_1}{2} \ln \left\{ \frac{D_{sp} - 1 + 2x_1}{(1 + D_{sp})x_1} \right\} + \frac{x_2}{2} \ln \left\{ \frac{D_{sp} - 1 + 2x_2}{(1 + D_{sp})x_2} \right\} \right] \quad (34)$$

식 (34)에서

$$D_{sp} = \sqrt{1 + 4(e^{2W} - 1)x_1x_2} \quad (35)$$

상분리가 일어나는 열역학적 조건으로 식 (19)의 부등식에 식 (34)를 대입하면 다음 부등식이 얻어진다.

$$\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} < 2zY \quad (36)$$

식 (36)에서

$$Y = \frac{1}{4} \left(\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} \right) + X^2 \left(\frac{1}{x_1 B_1^2} + \frac{1}{x_2 B_2^2} \right) - 2X \left(\frac{1}{B_1^2} - \frac{1}{B_2^2} \right) C + \left(\frac{x_1 + x_2}{B_1^2} - \frac{x_2}{B_2^2} \right) C^2 - \left(\frac{x_1 + x_2}{B_1} + \frac{x_2}{B_2} \right) \frac{e^{2W}}{2D_{sp}^3} \quad (37)$$

식 (37)에서

$$X = \frac{1}{4} \frac{D_{sp} - 1}{e^{2W} - 1} \quad (38)$$

$$B_1 = x_1 - 2X, \quad B_2 = x_2 - 2X \quad (39)$$

$$C = \frac{x_2 - x_1}{2D_{sp}} \quad (40)$$

Y 는 $x_1 = x_2 = 1/2$ 일 때 최소값 Y_{\min} 을 갖는다.

$$Y_{\min} = 1 - e^{-W} \quad (41)$$

상분리가 일어나는 조건 식 (36)을 만족하기 위해서는 다음 부등식을 만족하여야 한다.

$$Y_{\min} > 2/z \quad (42)$$

따라서 식 (41), (42)로부터 W 에 대한 조건은 다음과 같다.

$$W > W_{QC} \quad (43)$$

식 (43)에서

$$W_{QC} = \ln \left(\frac{z}{z-2} \right) \quad (44)$$

$\Delta\varepsilon, \delta\varepsilon, p$ 값에 따라 나타날 수 있는 온도-조성 상도의 형태에 대한 유도과정은 앞 절의 경우와 유사하며 결과도 마찬가지로 Table 1, 2의 내용이 동등하게 적용된다. 단, Table 2에 나오는 W_{cr} 값이 regular-용액의 경우와는 다르다.

특정상호작용을 갖는 Flory-Huggins 격자이론

Flory-Huggins의 격자이론에서 N_1 개의 r_1 -mer와 N_2 개의 r_2 -mer 혼합용액에 대한 혼합자유에너지는 다음과 같이 표시된다.

$$\frac{\Delta G_{\text{mix}}}{(N_1 r_1 + N_2 r_2) kT} = \frac{\phi_1}{r_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{r_2} \ln \phi_2 + \frac{z \Delta \varepsilon}{kT} \phi_1 \phi_2 \quad (45)$$

식 (45)에서 ϕ_1, ϕ_2 는 각 성분의 부피분율을 나타낸다. 이 식은 고분자 용액에 대해 유도된 것이지만 분자의 크기가 다른 저분자 용액에도 적용시킬 수 있다. 이 경우 크기가 작은 분자-1의 r_1 을 1로 놓으면 r_2 는 분자-2의 상대적 크기가 된다. 실제로는 r_1 과 r_2 는 반실험적인 매개변수의 의미를 가진다. 그리하여 분자의 크기를 동일하다고 가정된 regular-용액에서 분자 크기의 차이를 고려할 경우 혼합자유에너지에 대한 식 (7)은 Flory-Huggins 격자이론의 식 (45)로 바뀌게 된다.

앞 절에서와 같은 방식으로 분자-1, 2 사이의 특정상호작용을 고려하면 유사한 절차를 거쳐서 혼합자유에너지는 다음과 같이 나온다.

$$\frac{\Delta G_{\text{mix}}}{(N_1 r_1 + N_2 r_2) kT} = \frac{\phi_1}{r_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{r_2} \ln \phi_2 + z \phi_1 \phi_2 W \quad (46)$$

상분리가 일어나기 위한 열역학적 조건은 다음과 같다.

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_{\text{mix}}}{\partial \phi_1^2} \right)_{T,P} < 0 \quad (47)$$

식 (46), (47)로부터 다음의 부등식을 만족하는 경우 상분리가 일어난다.

$$\frac{1}{r_1 \phi_1} + \frac{1}{r_2 \phi_2} < 2z W \quad (48)$$

식 (48) 좌변의 최소값은 $\left(\frac{1}{\sqrt{r_1}} + \frac{1}{\sqrt{r_2}} \right)^2$ 이므로 상분리가 일어나기 위해서 다음과 같은 부등식이 만족되어야 한다.

$$W > W_{FH} \quad (49)$$

식 (49)에서

$$W_{FH} = \frac{1}{2z} \left(\frac{1}{\sqrt{r_1}} + \frac{1}{\sqrt{r_2}} \right)^2 \quad (50)$$

$\Delta\varepsilon, \delta\varepsilon, p$ 값에 따라 나타날 수 있는 온도-조성 상도의 형태에 대한 유도과정은 앞 절의 경우와 유사하며 결과도 마찬가지로 Table 1, 2의 내용이 동등하게 적용된다.

$\Delta\varepsilon, \delta\varepsilon, p$ 값에 따른 원형모양의 온도-조성 상도 계산

용액이 두 상 I, II로 분리될 경우 온도-조성 상도를 계산하기 위하여 다음과 같은 binodal식⁶을 사용하였다.

$$\begin{aligned} \Delta\mu_1^I(x_1) &= \Delta\mu_1^{II}(x_1') \\ \Delta\mu_2^I(x_1) &= \Delta\mu_2^{II}(x_1') \end{aligned} \quad (51)$$

식 (51)에서 x_1, x_1' 는 각 상에서 성분-1의 몰분율이며 $\Delta\mu_i$ 는

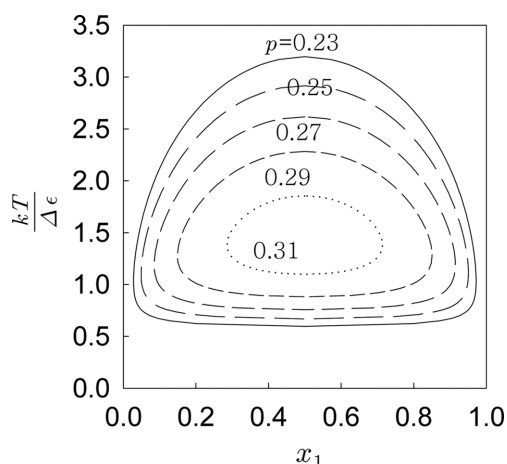


Figure 4. $kT/\Delta\epsilon$ vs x_1 calculated from eq. (18) when $\theta = 0.6$ and $p = 0.23, 0.25, 0.27, 0.29, 0.31$.

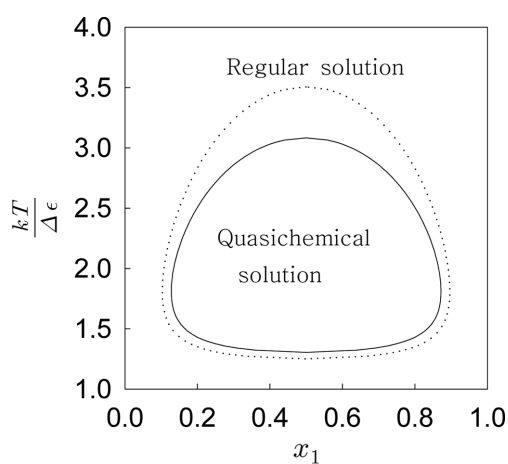


Figure 6. $kT/\Delta\epsilon$ vs x_1 calculated from eq. (18) and (34) when $\theta = 0.35$ and $p = 0.1$.

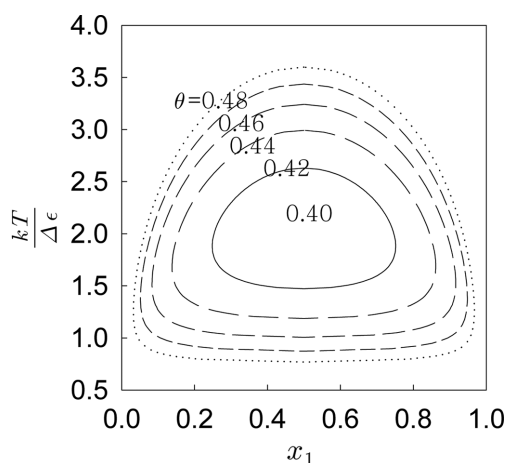


Figure 5. $kT/\Delta\epsilon$ vs x_1 calculated from eq. (18) when $p = 0.15$ and $\theta = 0.40, 0.42, 0.44, 0.46, 0.48$.

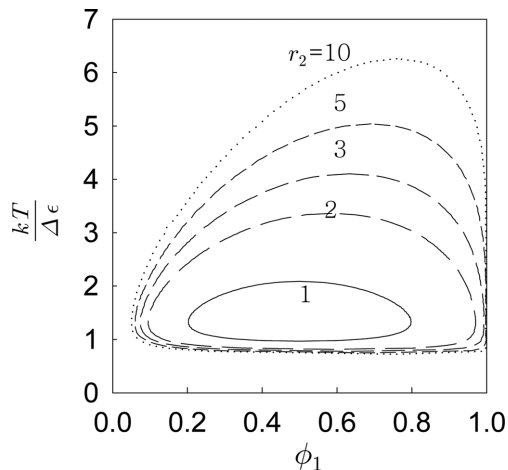


Figure 7. $kT/\Delta\epsilon$ vs ϕ_1 calculated from eq. (46) of $\theta = 0.6$ and $p = 0.3$ when $r_1 = 1$ and $r_2 = 1, 2, 3, 5, 10$.

성분- i 의 혼합화학포텐셜로 다음과 같이 정의 된다.

$$\Delta\mu_i = \left(\frac{\partial \Delta G_{mix}}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} ; i = 1, 2 \quad (52)$$

Flory-Huggins격자이론의 경우에는 물분율 x_1, x_1' 대신 부피 분율 ϕ_1, ϕ_1' 을 사용한다.

식 (18), (51)을 이용하여 특정상호작용을 갖는 regular 용액에서 $\theta=0.6$ 일 때 $p=0.23, 0.25, 0.27, 0.29, 0.31$ 에 대한 온도-조성상도를 계산하여 Fig. 4에 도시하였다. Fig. 5에는 $p=0.15$ 일 때 $\theta=0.40, 0.42, 0.44, 0.46, 0.48$ 에 대한 온도-조성상도를 도시하였다. Fig. 6에는 식 (18), (34)과 식 (51)을 이용하여 $\theta=0.35, p=0.10$ 일 때 특정상호작용을 갖는 regular 용액과 특정상호작용을 갖는 quasichemical용액에 대한 온도-조성상도를 계산하여 도시하고 비교하였다. Fig. 7에는 식 (46), (51)을 이용하여 특정상호작용을 갖는 Flory-

Huggins격자용액에서 $\theta=0.6, p=0.30$ 일 때 $r_1=1, r_2=1, 2, 3, 5, 10$ 에 대한 온도-조성상도를 계산하여 도시하였다. Fig. 4~7에서 y축은 $\Delta\epsilon > 0$ 인 경우의 $kT/\Delta\epsilon$ 이다. Table 2에서 보는 바와 같이 수학적으로는 $\Delta\epsilon < 0$ 이고 $\delta\epsilon > 0$ 인 경우에도 원형모양의 온도-조성상도가 나타날 수 있다. 그러나 실제 용액에서는 수소결합과 같이 강한 특정상호작용이 존재하는 경우에 원형모양의 온도-조성상도가 나타나게 되므로 본 논문에서 $\Delta\epsilon < 0$ 이고 $\delta\epsilon > 0$ 인 경우에 나타나는 원형모양의 온도-조성상도에 대한 계산 및 비교는 생략하였다. Fig. 8에는 특정상호작용을 갖는 Flory-Huggins격자이론의 식 (46)과 식 (51)을 사용하여 계산한 물-니코틴 용액의 온도-조성상도와 실험값⁷을 도시하여 비교하였다. 계산에 사용한 매개변수 값은 Table 3에 수록하였다. Table 3에 수록된 값들은 계산값을 실험데이터에 잘 맞추기 위해 선택한 값들이다.

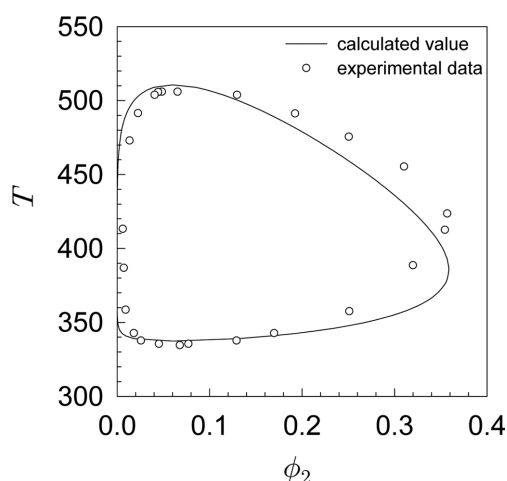


Figure 8. T vs ϕ_2 for water (1)-nicotine (2).

Table 3. Parameters of eq. (46) used for calculation of Fig. 8

$\Delta\epsilon/k$	$\delta\epsilon/k$	p	r_1	r_2
24.5 K	-3427 K	10^{-6}	1	245

Fig. 4, 5로부터 다음과 같은 것을 알 수 있다. 상한임계 용액온도/하한임계용액온도의 비는 전적으로 θ 와 p 에 의해 결정되고, 주어진 θ , p 에서는 상한임계용액온도와 하한임계용액온도의 차이는 $\Delta\epsilon$ 에 의해 결정되며 $\Delta\epsilon$ 이 클수록 두 온도의 차는 커진다. 주어진 θ 에서는 p 가 작을수록, 주어진 p 에서는 θ 가 클수록 원형모양의 온도-조성 상도는 커진다. 즉 p 가 작을수록 θ 가 클수록 상한임계용액온도는 증가하고 하한임계용액온도는 감소하여 상분리되는 지역이 넓어진다. 다시말하면 p 가 작을수록 θ 가 클수록 용해도가 감소하여 상분리 현상이 증가하게 됨을 뜻한다. p 가 작아진다는 것은 특정상호작용수가 줄어든다는 것을 의미하며, θ 가 커진다는 것은 식 (24)로부터 $|\beta\epsilon|$ 즉 특정상호작용에너지가 작아진다는 것을 의미한다. Fig. 6으로부터는 분자의 논랜덤분포를 고려한 quasichemical용액의 경우가 분자의 랜덤분포를 가정한 regular용액보다 상대적으로 상분리지역이 작다는 것을 알 수 있다. 이것은 분자의 논랜덤분포는 용액의 용해도를 증가시킨다는 것을 의미한다. Fig. 7로부터는 r_2 이 클수록 상분리 지역이 커지며 용액의 용해도가 감소한다는 것을 알 수 있다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 특정상호작용을 고려하여 계산한 온도-조성상도는 반실험적인 매개변수 $\Delta\epsilon$, $\delta\epsilon$, p , r_2 값을 적절히 조절하면 실험값과 근사한 결과를 준다는 것을 알 수 있다. 실험값과는 다소 오차가 발생하였는데 오차원인으로는 크게 두 가지를 들 수 있다. 첫째는 동종 분자간에 발생할 수 있는 특정상호작용은 고려하지 않았다. 둘째는 특정상호작용수가 이항분포를 한다고 가정한 것이다. 이러

한 것들에 대한 개선이 이루어진다면 보다 실제에 근사한 용액의 열역학적 관계식이 나올 것으로 기대할 수 있다.

결론

본 연구에서는 분자의 랜덤분포를 가정한 regular용액 이론, 분자의 논랜덤분포를 고려한 quasichemical이론, 분자크기의 차이를 고려한 Flory-Huggins격자이론에 이항 분포의 확률분포를 보이는 분자간 특정상호작용을 고려할 때 나타날 수 있는 온도-조성 상도의 유형과 이에 대한 엄밀한 수학적 조건을 유도하였다. 매개변수 $\Delta\epsilon$, $\delta\epsilon$, p , r_2 의 값에 따라 온도-조성 상도가 어떻게 영향을 받는지 계산을 통하여 알아보았고, 물-니코틴 용액의 온도-조성 상도를 계산하여 실험값과 비교하여 보았다. 결론적으로 본 연구를 통하여 특정상호작용이 존재하는 경우 어떤 조건하에서 원형모양의 온도-조성 상도가 어떻게 나타나 는지를 명확히 이해할 수 있게 되었다.

Acknowledgments. 본 연구는 2013년도 덕성여자대학교 교내연구비 지원으로 수행되었음.

REFERENCES

- Hirschfelder, J. O.; Curtiss, C. F.; Bird, R. B. *The Molecular Theory of Gases and Liquids*; John Wiley & Sons: 1954.
- Hildebrand, J. H.; Scott, R. L. *The Solubility of Nonelectrolytes*; Dover 1964.
- Flory, P. J. *J. Chem. Phys.* **1941**, *9*, 660.
- Flory, P. J. *J. Chem. Phys.* **1942**, *10*, 51.
- 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.
- Sorensen, J. M.; Arlt, W. *Liquid-liquid Equilibrium Data Collection*; Chemistry data series Volume V, Part 1; DECHEMA: 1979.
- Barker, J. A.; Fock, W. *Disc. Farad. Soc.* **1953**, *15*, 188.
- Wheeler, J. C. *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 433.
- Anderson, G. R.; Wheeler, J. C. *J. Chem. Phys.* **1978**, *69*, 3403.
- Matsuyama, A.; Tanaka, F. *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65*, 341.
- Waker, J. S.; Vause, C. A. *Phys. Lett.* **1980**, *79A*, 421.
- Brinke, G. T.; Karasz, F. E. *Macromolecules* **1984**, *17*, 815.
- Sanchez, I. C.; Balas, A. C. *Macromolecules* **1989**, *22*, 2325.
- Hino, T.; Lambert, S. M.; Soane, D. S.; Prausnitz, J. M. *AIChE J.* **1993**, *39*, 837.
- Hill, T. L. *An Introduction to Statistical Thermodynamics*; Dover: 1987.