

## 두 종류의 특정상호작용을 갖는 이성분 용액의 부분 혼합도

정해영

덕성여자대학교 화학과

(접수 2015. 10. 2; 게재확정 2016. 1. 11)

### Partial Miscibilities in Binary Solutions with Two Kinds of Specific Interactions

Hae-Young Jung

Department of Chemistry, Duksung Women's University, Seoul 01369, Korea. E-mail: hjjung@duksung.ac.kr

(Received October 2, 2015; Accepted January 11, 2016)

**요약.** 본 연구에서는 이성분 격자 용액에서 용매-용질, 용질-용질 분자 사이에 특정상호작용이 존재하는 경우에 대한 새로운 혼합자유에너지식을 유도하였다. 특정상호작용이 일어날 확률은 이항분포를 만족한다고 가정하였다. 이 혼합자유에너지식을 이용하여 나타낼 수 있는 부분혼합도에 대한 유형을 조사하였고  $\Omega$ -모양의 온도-조성 상도가 존재할 수 있음을 보여 주었다. 그리고 물-2-부탄올에 대한  $\Omega$ -모양의 온도-조성 상도를 계산하여 Hino<sup>5</sup>의 방법에 의한 계산값, 실험값과 비교하여 보았다.

**주제어:** 부분 혼합도,  $\Omega$ -모양 온도조성상도, 특정상호작용, 물-2-부탄올

**ABSTRACT.** In this article, new Gibbs free energy of mixing is derived when there are specific interactions between solvent-solute molecules and between solute-solute molecules in binary solutions. It is assumed that a probability of specific interactions satisfies a binomial distribution. Using this Gibbs free energy of mixing, we investigate possible types of partial miscibilities and show that  $\Omega$ -shaped temperature-composition phase diagrams can exist. We calculate  $\Omega$ -shaped temperature-composition phase diagram of water-2-butanol system and compare that with result calculated by the method of Hino<sup>5</sup> *et al.* and the experimental data.

**Key words:** Partial miscibility, Closed miscibility loop,  $\Omega$ -shaped miscibility, Specific interaction, Water-2-butanol

## 서론

물-니코틴<sup>1</sup> 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. 용액 안에서 일어나는 분자간의 상호작용은 분자 종류 뿐 아니라 분자간의 배향에 따라서도 달라지는 데 경우에 따라 상호작용이 특별히 강하게 나타나는 경우를 특정상호작용(specific interaction) 그렇지 않은 경우를 비특정상호작용(non-specific interaction)으로 분류한다. 특정상호작용은 동종 분자간에 일어날 수도 있고, 이종 분자간에도 일어날 수도 있다. Barker와 Fock<sup>2</sup>는 분자간에 수소결합 같은 강한 특정상호작용이 존재하는 경우 물-니코틴 용액에서와 같은 현상이 나타날 수 있다는 것을 정성적으로 입증하였다. 이것은 저온에서 물-니코틴 분자 사이에 수화(hydration)가 많이 일어나게 되어

물-니코틴 사이의 용해도가 증가하기 때문이다. Sanchez와 Balazs<sup>3</sup>은 ten Brinke와 Karasz<sup>4</sup>가 제안한 특정상호작용 개념을 고분자 격자용액 이론에 도입하여 원형모양의 온도조성 상도가 나올 수 있다는 것을 보여 주었다. Hino<sup>5</sup>은 Monte-Carlo 모의실험<sup>6</sup>을 통하여 얻어낸 고분자 용액에 대한 혼합자유에너지의 식에 ten Brinke와 Karasz의 특정상호작용 개념을 추가하여 몇몇 원형모양의 온도-조성 상도를 계산하였으며 좋은 결과를 얻어냈다. 이후 UCST와 LCST가 동시에 존재하는 상도를 설명하기 위해 물리적 의미보다는 실험값에 기반을 둔 혼합자유에너지에 대한 다소 복잡한 형태의 상관 관계식들<sup>7,8,9</sup>이 나오고 있다. 본 연구자<sup>10</sup>는 서로 다른 분자 사이에 특정상호작용이 존재하고 특정상호작용의 확률이 이항분포를 만족한다고 가정하여 물-니코틴에서와 같은 원형모양의 온도-조성 상도가 존재하는 경우에 대한 수학적 조건을 유도한 바 있다. 그런데 물-2-부탄올의 경우에는 저온으로 갈수록 용해도가 증가하다 다시 감소하는  $\Omega$ -모양의 온도-조성

상도를 보여주고 있다. Heftler<sup>11</sup>는 물-2-부탄올<sup>11,12</sup>의 Ω-모양의 온도-조성 상도는 저온에서 물과 2-부탄올 분자 사이의 수화와 2-부탄올 분자 사이의 응집(agggregation)이 많이 일어나기 때문이라고 지적하였다. 서로 다른 분자 사이의 특정상호작용만을 고려하였을 때는 이러한 상도가 나타날 수 없음을 본 연구자<sup>10</sup>는 입증한 바 있다. 여기서는 지난 연구의 방법<sup>10</sup>을 확장하여 동일 분자 사이의 특정상호작용도 존재하는 경우에 대한 혼합자유에너지를 유도하였고 이로부터 나올 수 있는 상분리 현상에 대한 조사를 하였다. 계산을 통하여 물-2-부탄올에서와 같은 Ω-모양의 온도-조성 상도도 나올 수 있음을 보여 주었다. 그리고 Hino<sup>5</sup>의 방법을 사용하여서도 계산을 하였다. 본 연구의 계산결과는 Hino<sup>5</sup>의 방법에 의한 계산결과와 비슷한 정도로 실험값과 근사하게 나왔다.

**분자-1,2 사이에 특정상호작용이 존재하는 이성분 격자용액**

$N_1$ 개의 분자-1과  $N_2$ 개의 분자-2가  $N_1+N_2$ 개의 격자점에 무작위하게 분포되어 있는 이성분 격자용액에 최근접 분자간의 상호작용에너지를 고려한 regular용액<sup>13</sup>의 통계역학적인 분배함수  $Q$ 는 다음과 같이 표시된다.

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

식 (1)에서

$$\beta = \frac{1}{kT}; k \text{는 Boltzman상수, } T \text{는 절대온도} \tag{2}$$

$E$ 는 분자가 무작위 분포할 때 총격자에너지의 평균값이다.

$$E = N_{11}\epsilon_{11} + N_{12}\epsilon_{12} - N_{22}\epsilon_{22} \tag{3}$$

$N_{ij}$ 는 분자- $i, j$  간의 상호작용수를  $\epsilon_{ij}$ 는 상호작용에너지를 나타낸다. 분자의 무작위 분포를 가정하므로

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

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

분자-1,2 사이에만 특정상호작용이 존재하고 특정상호작용이 일어날 확률을  $p_{12}$ , 특정상호작용에너지를  $\epsilon_{12} + \delta\epsilon_{12}$ 라 하고, 분자-1,2 사이의 상호작용수  $N_{12}$  중 특정상호작용수  $N_{SP_{12}}$ 의 확률분포를 이항분포로 가정하면 regular용액의 혼합자유에너지는 다음<sup>10</sup>과 같이 표시된다.

$$\frac{\Delta G_{mix}}{NkT} = x_1 \ln x_1 - x_2 \ln x_2 - z x_1 x_2 W_{12} \tag{5}$$

식 (5)에서

$$W_{12} = \beta \Delta \epsilon - \ln(1 - p_{12} - p_{12} e^{\beta \delta \epsilon_{12}}) \tag{6}$$

식 (6)에서

$$\Delta \epsilon = \epsilon_{12} - \frac{\epsilon_{11} + \epsilon_{22}}{2}; \epsilon_{ij} < 0 \tag{7}$$

$N_1$ 개의  $r_1$ -mer와  $N_2$ 개의  $r_2$ -mer로 구성된 Flory-Huggins 격자용액<sup>14,15</sup>에 분자-1,2 사이의 특정상호작용을 적용시키면 혼합자유에너지는 다음<sup>10</sup>과 같이 표시된다.

$$\frac{\Delta G_{mix}}{(N_1 r_1 + N_2 r_2) kT} = \frac{\phi_1}{r_1} \ln \phi_1 - \frac{\phi_2}{r_2} \ln \phi_2 - z \phi_1 \phi_2 W_{12} \tag{8}$$

식 (8)에서

$$\phi_1 = \frac{N_1 r_1}{N_1 r_1 + N_2 r_2}, \phi_2 = \frac{N_2 r_2}{N_1 r_1 + N_2 r_2} \tag{9}$$

$r_1$ 과  $r_2$ 가 같을 경우  $\phi_1$ 는 몰분율  $x_1$ 와 같게 되고 식 (8)은 식 (5)와 동일하게 된다. 실제  $r_1$ 과  $r_2$ 는 반실험적인 매개변수로 사용된다.

**동일 분자 사이에도 특정상호작용이 존재하는 이성분 격자용액**

분자- $i, j$  사이에 특정상호작용이 일어날 확률을  $p_{ij}$ , 특정상호작용에너지를  $\epsilon_{ij} + \delta\epsilon_{ij}$ 라 하고, 분자- $i, j$  사이의 상호작용수  $N_{ij}$  중 특정상호작용수  $N_{SP_{ij}}$ 의 확률분포를 이항분포로 가정한다. 그리고  $N_{SP_{11}}, N_{SP_{12}}$ 과  $N_{SP_{22}}$ 은 서로 독립적임을 가정한다. 그러면  $N_{SP_{ij}}$ 의 확률  $P(N_{ij}, N_{SP_{ij}})$ 는 다음과 같이 표시된다.

$$P(N_{ij}, N_{SP_{ij}}) = \frac{N_{ij}!}{N_{SP_{ij}}!(N_{ij} - N_{SP_{ij}})!} p_{ij}^{N_{SP_{ij}}} (1 - p_{ij})^{N_{ij} - N_{SP_{ij}}}; i, j = 1, 2 \tag{10}$$

총격자에너지  $E_{SP}$ 는 다음과 같이 표시된다.

$$E_{SP} = N_{12} \Delta \epsilon - N_{SP_{11}} \delta \epsilon_{11} - N_{SP_{12}} \delta \epsilon_{12} - N_{SP_{22}} \delta \epsilon_{22} \tag{11}$$

배함수  $Q$ 는 다음과 같이 표시된다.

$$Q = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!} \sum_{N_{SP_{11}}} \sum_{N_{SP_{12}}} \sum_{N_{SP_{22}}} P(N_{11}, N_{SP_{11}}) P(N_{12}, N_{SP_{12}}) P(N_{22}, N_{SP_{22}}) \exp(-\beta E_{SP}) \tag{12}$$

식 (12)의  $Q$ 는 최대항 법칙<sup>16</sup>에 의해 다음과 같이 식 (12) 우변의 최대항으로 근사할 수 있다.

$$Q \approx \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!} P(N_{11}, N_{SP_{11}}^*) P(N_{12}, N_{SP_{12}}^*) P(N_{22}, N_{SP_{22}}^*) \exp(-\beta E_{SP}^*) \tag{13}$$

식 (13)에서

$$E_{SP}^* = N_{12}\Delta\varepsilon + N_{SP,1}^*\delta\varepsilon_{11} + N_{SP,2}^*\delta\varepsilon_{12} + N_{SP,22}^*\delta\varepsilon_{22} - \frac{z}{2}(N_1\varepsilon_{11} - N_2\varepsilon_{22}) \quad (14)$$

식 (13), (14)에서  $N_{SP,i}^*$  는 식 (12)의 우변을 최대가 되게 하는  $N_{SP,i}$  값이다. 따라서 다음의 조건을 만족한다.

$$\frac{\partial}{\partial N_{SP,i}^*} [\ln P(N_{ij}, N_{SP,i}^*) - \beta E_{SP}^*] = 0; i, j=1,2 \quad (15)$$

식 (15)에 식 (10)를 대입하여 풀면  $N_{SP,i}^*$  는 다음과 같이 나온다.

$$N_{SP,i}^* = N_{ij} \frac{P_{ij}}{(1-p_{ij})e^{\beta\delta\varepsilon_{ij}} + P_{ij}} \quad (16)$$

식 (13)에 로그를 취하면 다음과 같이 된다.

$$\ln Q \approx -N_1 \ln x_1 - N_2 \ln x_2 - \beta E_{SP}^* + \ln P(N_{11}, N_{SP,1}^*) + \ln P(N_{12}, N_{SP,2}^*) + \ln P(N_{22}, N_{SP,22}^*) \quad (17)$$

식 (4), (14), (16)를 식 (17)에 대입하여 정리하면

$$\ln Q \approx -N_1 \ln x_1 - N_2 \ln x_2 - N z x_1 x_2 W - \beta \frac{z}{2} (N_1 \varepsilon_{11} - N_2 \varepsilon_{22}) \quad (18)$$

식 (18)에서

$$W = \beta \Delta\varepsilon - \ln(1-p_{12} + p_{12} e^{\beta\delta\varepsilon_{12}}) + \frac{1}{2} [\ln(1-p_{11} + p_{11} e^{\beta\delta\varepsilon_{11}}) - \ln(1-p_{22} + p_{22} e^{\beta\delta\varepsilon_{22}})] \quad (19)$$

식 (18)과 통계역학적 관계식<sup>16</sup>으로부터 혼합자유에너지는 다음과 같이 나온다.

$$\frac{\Delta G_{mix}}{NkT} = x_1 \ln x_1 - x_2 \ln x_2 - z x_1 x_2 W \quad (20)$$

식 (20)는 식 (5)와 유사한 형태임을 알 수 있다.

$N_1$ 개의  $r_1$ -mer와  $N_2$ 개의  $r_2$ -mer로 구성된 Flory-Huggins의 격자용액에 같은 방식으로 분자- $i, j$  사이의 특정상호작용을 모두 고려하면 유사한 절차를 거쳐서 혼합자유에너지는 다음과 같이 식 (8)과 유사한 형태로 나온다.

$$\frac{\Delta G_{mix}}{(N_1 r_1 - N_2 r_2) kT} = \frac{\phi_1}{r_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{r_2} \ln \phi_2 + z \phi_1 \phi_2 W \quad (21)$$

Hino등<sup>5</sup>의 특정상호작용

Lambert등<sup>6</sup>은 3차원 입방격자공간( $z=6$ )에 놓여있는  $N_1$ 개의 단위체(monomer)와  $N_2$ 개의  $r_2$ -mer 혼합물에 대하여 Monte-Carlo 시뮬레이션을 수행하여 단위체-1과 단위체-2

사이의 최근접 상호작용수  $N_{12}$  대한 다음의 관계식을 얻었다.

$$N_{12} = (N_1 + N_2 r_2) \phi_1 \phi_2 [A' - B'(\phi_2 - \phi_1) - C(\phi_2 - \phi_1)^2] \quad (22)$$

식 (22)에서

$$A' = a_0 + a_1 \left[ \exp\left(\frac{2\Delta\varepsilon}{kT}\right) - 1 \right] \quad (23)$$

$$B' = \frac{0.8186(r_2 - 1)}{1 - 0.76494(r_2 - 1)} \quad (24)$$

$$C' = 1.2 \left[ \exp\left(\frac{2\Delta\varepsilon}{kT}\right) - 1 \right] \quad (25)$$

식 (23)에서

$$a_0 = 6 - \frac{0.9864(r_2 - 1)}{1 - 0.8272(r_2 - 1)}$$

$$a_1 = -1.2374 - \frac{0.09616(r_2 - 1)}{1 - 0.14585(r_2 - 1)} \quad (26)$$

그리고 Guggenheim<sup>17</sup>의 비온도의존 혼합엔트로피(athermal entropy of mixing)<sup>17</sup>를 사용하고 Gibbs-Helmoltz 관계식<sup>18</sup>을 이용하여 다음과 같은 혼합자유에너지식을 얻어냈다.

$$\frac{\Delta G_{mix}}{(N_1 r_1 + N_2 r_2) kT} = \frac{\phi_1}{r_1} \ln \phi_1 - \frac{\phi_2}{r_2} \ln \phi_2 - \frac{z}{2} \left( \phi_1 \frac{q_1}{r_1} \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} + \phi_2 \frac{q_2}{r_2} \ln \frac{\theta_2}{\phi_2} \right) - \frac{\Delta G}{kT} \phi_1 \phi_2 [A + B(\phi_2 - \phi_1) + C(\phi_2 - \phi_1)^2] \quad (27)$$

식 (27)에서  $z$ 는 6이 사용되었으며

$$A = a_0 - a_1 + a_1 \frac{\exp(2\Delta\varepsilon/kT) - 1}{2\Delta\varepsilon/kT} \quad (28)$$

$$B = \frac{0.8186(r_2 - 1)}{1 - 0.76494(r_2 - 1)} \quad (29)$$

$$C = -1.2 + 1.2 \frac{\exp(2\Delta\varepsilon/kT) - 1}{2\Delta\varepsilon/kT} \quad (30)$$

Hino등<sup>5</sup>은 단위체- $i, j$  사이에 특정상호작용이 존재할 분율  $f_{ij}$ 를 볼츠만 분포법칙을 적용하여 다음과 같이 제안하였다. 이것은 ten Brinke와 Karasz<sup>4</sup>의 아이디어에 기반을 둔 것이다.

$$\frac{1-f_{ij}}{f_{ij}} = g_{ij} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{ij}}{kT}\right) / \exp\left(-\frac{\varepsilon_{ij} + \delta\varepsilon_{ij}}{kT}\right) \quad (31)$$

식 (31)에서  $g_{ij}$ 는 비특정상호작용  $i, j$ 의 퇴화도와 특정상호작용  $i, j$ 의 퇴화도의 비로 정의된다. 식 (31)로부터

$$f_{ij} = \frac{1}{1 - g_{ij} \exp(\delta\varepsilon_{ij}/kT)} \quad (32)$$

식 (27), (28), (30)에서 나타나는  $\Delta\varepsilon$ 를 다음과 같은  $\Delta\varepsilon_{sp}$ 로

대체하므로써 식 (27)에 특정상호작용을 추가하였다.<sup>5</sup>

$$\Delta\epsilon_{sp} = A\epsilon \left[ f_{12}\delta\epsilon_{12} - \frac{f_{11}\delta\epsilon_{11} - f_{22}\delta\epsilon_{22}}{2} \right] \quad (33)$$

단위체-1,2 사이에만 특정상호작용이 존재하는 경우에  $\Delta\epsilon_{sp}$ 는 다음과 같이 된다.

$$\Delta\epsilon_{sp} = \Delta\epsilon + f_{12}\delta\epsilon_{12} \quad (34)$$

Hino등<sup>5</sup>은 식 (27), (34)을 이용하여 이성분용액 원형모양의 온도조성상도가 나타날 수 있음을 보여 주었다.

**이성분 용액의 상분리 조건**

식 (21)의 이성분 용액에서 상분리가 일어나는 열역학적 조건<sup>19</sup>은 다음과 같다.

$$\left( \frac{\partial^2 \Delta G_{mix}}{\partial \phi_1^2} \right)_{T,P} < 0 \quad (35)$$

따라서 식 (21), (35)로부터 다음의 부등식이 성립하는 경우 상분리가 일어난다.

$$\frac{1}{r_1\phi_1} + \frac{1}{r_2\phi_2} < 2zW \quad (36)$$

식 (36) 좌변의 최소값은  $\phi_1 = 1/(1 + \sqrt{r_1/r_2})$  일 때  $(1/\sqrt{r_1} + 1/\sqrt{r_2})^2$  이므로 상분리가 일어나기 위해서 다음과 같은 부등식이 만족되어야 한다.

$$W > \frac{1}{2z} \left( \frac{1}{\sqrt{r_1}} + \frac{1}{\sqrt{r_2}} \right)^2 \quad (37)$$

특정상호작용이 전혀 존재하지 않는 경우 식 (19)에서  $W = \beta A\epsilon$  이므로 상분리가 일어나기 위해서는 식 (37)으로부터  $\Delta\epsilon > 0$ 이 필요조건임을 알 수 있다. 특정상호작용은 수소 결합과 같은 강한 결합의 일종이므로  $\delta\epsilon_{ij}$ 는 0 보다 작은 값이다. 그래서 본 연구에서는 분자를  $\Delta\epsilon > 0$ 이고  $\delta\epsilon_{ij} < 0$ 인 경우로 한정하였다.

**$p_{ij}$ ,  $\delta\epsilon_{ij}$  값에 따른 온도-조성 상도의 계산**

용액이 두 상 I, II로 분리될 경우 온도-조성 상도를 계산하기 위하여 다음과 같은 binodal식<sup>19</sup>을 사용한다.

$$\begin{aligned} \Delta\mu_1^I(\phi_1) &= \Delta\mu_1^{II}(\phi_1) \\ \Delta\mu_2^I(\phi_1) &= \Delta\mu_2^{II}(\phi_1) \end{aligned} \quad (38)$$

식 (38)에서  $\Delta\mu_i$ 는 성분-*i*의 혼합화학퍼텐셜로 다음과 같이 정의 된다.

$$\Delta\mu_i = \left( \frac{\partial \Delta G_{mix}}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} ; i = 1,2 \quad (39)$$

식 (21), (27)에서 최근접 분자수  $z$ 는 보통 6-12의 값을 갖는데 본 연구에서 식 (21)의 경우에는 6, 12를 모두 사용하여 계산하였고, 식 (27)의 경우에는  $z=6$ 의 값을 사용하여 계산하였다.

(i) 분자-1,2 사이의 특정상호작용이 존재하는 경우

이 경우  $p_{11}=0, p_{22}=0$ 이고  $p_{12}>0$  이므로 식 (19)은 다음과 같이 된다.

$$W = \beta \Delta\epsilon - \ln(1 - p_{12} + p_{12}e^{-\beta \delta\epsilon_{12}}) \quad (40)$$

식 (40)은 식 (6)과 같은 형태로 이에 대한 해석은 본 연구자<sup>16</sup>에 의해 수행된 바 있다. 이 경우에  $p_{12} < -\Delta\epsilon/\delta\epsilon_{12} < 1$ 의 조건에서 원형모양의 온도-조성 상도가 나타날 수 있다. Fig. 1~4에 원형모양 온도-조성 상도가 나타나는 경우의 예를 나타내었다. Fig. 1은  $p_{12} = 10^{-6}$ 이고,  $-\delta\epsilon_{12}/A\epsilon = 45.5, 47.0, 48.5, 50.0$ 일 경우  $W$  vs  $kT/\Delta\epsilon$ 을 나타내었고  $r_1=1, r_2=1, z=12$ 인 경우 이에 대응하는 온도-조성 상도를 Fig. 2에 나타내었다. 식 (37)으로부터  $W > 0.1667$ 인 경우 상분리가 일어난다.

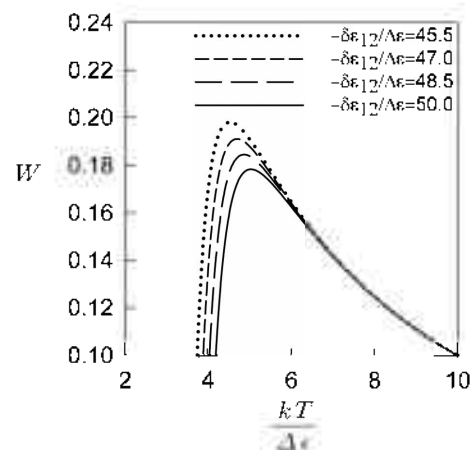


Figure 1.  $W$  vs  $\frac{kT}{\Delta\epsilon}$  when  $p_{12} = 10^{-6}$  and  $p_{22} = 0$ .

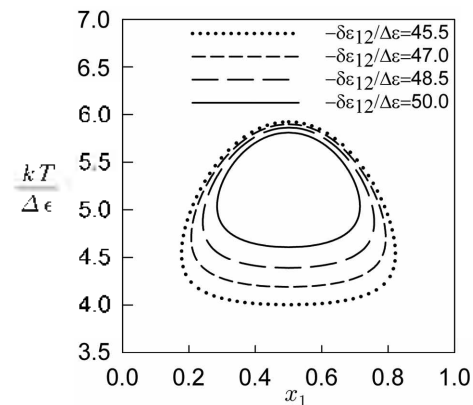


Figure 2.  $\frac{kT}{\Delta\epsilon}$  vs  $x_1$  when  $r_1 = r_2 = 1, p_{12} = 10^{-6}$  and  $p_{22} = 0$ .

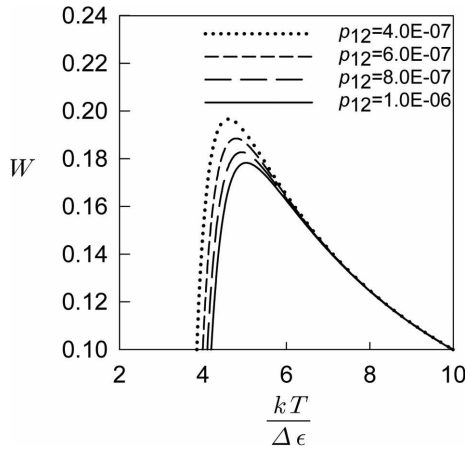


Figure 3.  $W$  vs  $\frac{kT}{\Delta\epsilon}$  when  $-\delta\epsilon_{12}/\Delta\epsilon = 50.0$  and  $p_{22} = 0$ .

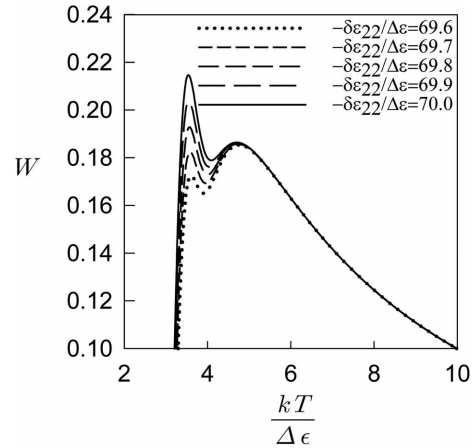


Figure 5.  $W$  vs  $\frac{kT}{\Delta\epsilon}$  when  $p_{12} = 10^{-6}$ ,  $\delta\epsilon_{12}/\Delta\epsilon = 50.0$  and  $p_{22} = 10^{-6}$ .

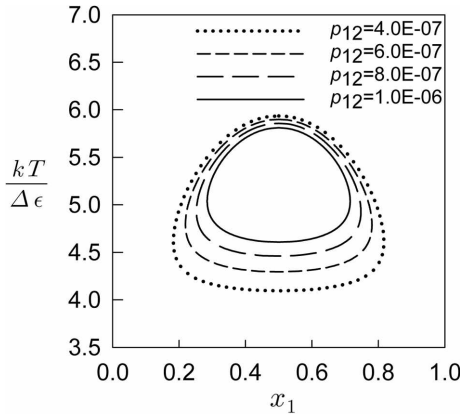


Figure 4.  $\frac{kT}{\Delta\epsilon}$  vs  $x_1$  when  $r_1 = r_2 = 1$ ,  $-\delta\epsilon_{12}/\Delta\epsilon = 50.0$  and  $p_{22} = 0$ .

Fig. 3에서는  $-\delta\epsilon_{12}/\Delta\epsilon = 50.0$ 이고  $p_{12} = 4.0 \times 10^{-7}$ ,  $6.0 \times 10^{-7}$ ,  $8.0 \times 10^{-7}$ ,  $10^{-6}$  일 경우  $W$  vs  $kT/\Delta\epsilon$ 을 나타내었고  $r_1 = 1, r_2 = 1, z = 12$  일 경우 이에 대응하는 온도-조성 상도를 Fig. 4에 나타내었다.  $p_{12}$ 가 증가할수록,  $-\delta\epsilon_{12}/\Delta\epsilon$  증가할수록 용해도가 증가하여 상분리가 일어나는 지역의 크기가 감소하는 것을 알 수 있다. Fig. 1, 3에서 보는 바와 같이 저온으로 갈수록 특정상호작용  $\delta\epsilon_{12}$ 의 효과로 인해  $W$ 가 감소하여 용해도가 증가하므로 원형모양의 온도-조성 상도가 나타날 수 있다.

(ii) 분자-1,2와 분자-2,2 사이의 특정상호작용이 존재하는 경우

이 경우  $p_{11}=0$ 이고  $p_{22} > 0, p_{12} > 0$  이므로 식 (19)은 다음과 같이 된다.

$$W = \beta\Delta\epsilon - \ln(1 - p_{12} + p_{12}e^{-\beta\delta\epsilon_{12}}) - \frac{1}{2}\ln(1 - p_{22} + p_{22}e^{-\beta\delta\epsilon_{22}}) \quad (41)$$

식 (41)에서 우변의 두 번째 항은 저온으로 갈수록 용해도를 증가시켜주는 효과를 나타내고 세 번째항은 용해도를 감

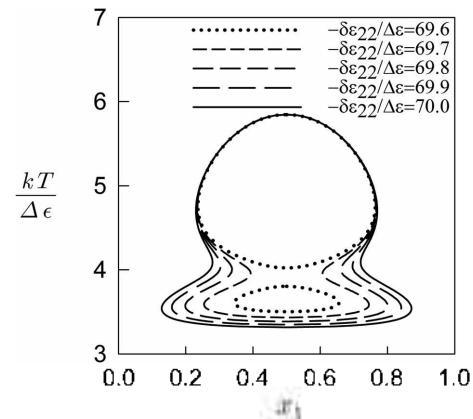


Figure 6.  $\frac{kT}{\Delta\epsilon}$  vs  $x_1$  when  $r_1 = r_2 = 1, p_{12} = 10^{-6}, -\delta\epsilon_{12}/\Delta\epsilon = 50.0$  and  $p_{22} = 10^{-8}$ .

소시켜주는 효과를 나타내고 있다. 따라서 이 두 효과의 크기에 따라 저온으로 갈수록 용해도가 증가하다가 다시 용해도가 감소하는 경우도 존재할 수 있다. 즉 Ω-모양의 온도-조성 상도가 존재할 수 있다. 이 경우에는 (i)의 경우와 다르게 엄밀한 수학적 조건이 얻어지지 않는다. 그래서 본 연구에서는 수치계산을 통해서 Ω-모양의 온도-조성 상도가 나타날 수 있음을 보여주려고 한다. Fig. 5는  $p_{12} = 10^{-6}, -\delta\epsilon_{12}/\Delta\epsilon = 50.0, p_{22} = 10^{-8}$ 이고  $-\delta\epsilon_{22}/\Delta\epsilon = 69.6, 69.7, 69.8, 69.9, 70.0$  일 경우  $W$  vs  $kT/\Delta\epsilon$ 을 나타내었고  $r_1 = 1, r_2 = 1, z = 12$  일 경우 이에 대응하는 온도-조성 상도를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 7은  $p_{12} = 10^{-6}, -\delta\epsilon_{12}/\Delta\epsilon = 50.0, -\delta\epsilon_{22}/\Delta\epsilon = 70.0$  이고  $p_{22} = 9.00 \times 10^{-9}, 9.25 \times 10^{-9}, 9.50 \times 10^{-9}, 9.75 \times 10^{-9}, 1.00 \times 10^{-8}$  일 경우  $r_1 = 1, r_2 = 1, z = 12$  일 경우  $W$  vs  $kT/\Delta\epsilon$ 을 나타내었고 이에 대응하는 온도-조성 상도를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 6,8에서 보는 바와 같이 용액의 어는점이 LCST보다 크면 (예: 용액의 어는점에서  $kT/\Delta\epsilon = 3.8$  일때) Ω-모양의 온도-조성 상도가 나타날 수 있음을 알 수 있다. 또한 Fig. 6에서

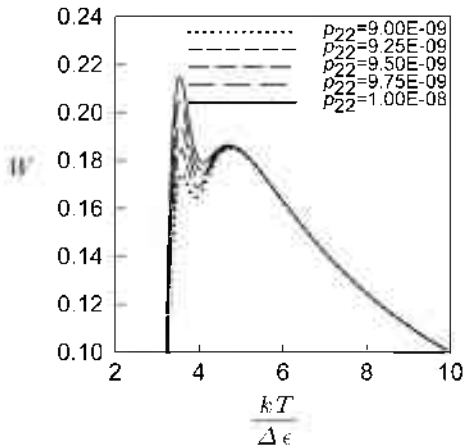


Figure 7.  $W$  vs  $\frac{kT}{\Delta\epsilon}$  when  $p_{12} = 10^{-6}$ ,  $-\delta\epsilon_{12}/\Delta\epsilon = 50.0$  and  $-\delta\epsilon_{22}/\Delta\epsilon = 70.0$ .

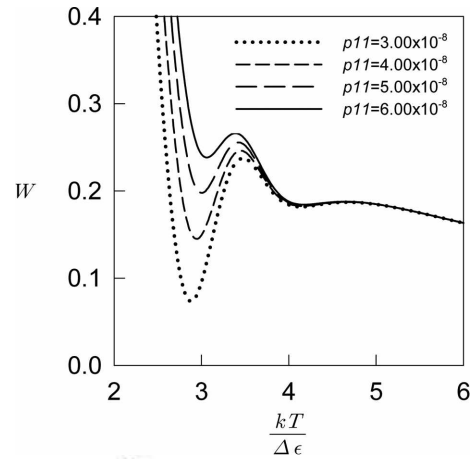


Figure 9.  $W$  vs  $\frac{kT}{\Delta\epsilon}$  when  $-\delta\epsilon_{12}/\Delta\epsilon = 50.0$ ,  $p_{12} = 1.00 \times 10^{-6}$ ,  $-\delta\epsilon_{22}/\Delta\epsilon = -70.0$ ,  $p_{22} = 1.00 \cdot 10^{-6}$  and  $-\delta\epsilon_{11}/\Delta\epsilon = -50.0$ .

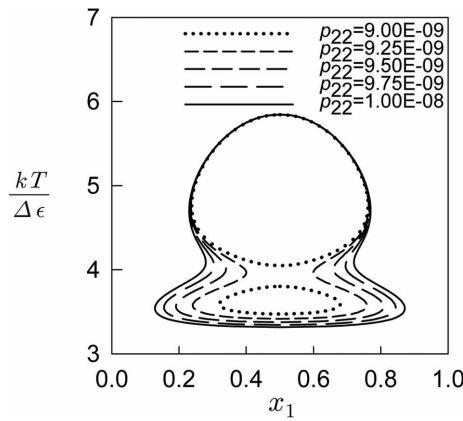


Figure 8.  $\frac{kT}{\Delta\epsilon}$  vs  $x_1$  when  $r_1 = r_2 = 1$ ,  $p_{12} = 10^{-6}$ ,  $\delta\epsilon_{12}/\Delta\epsilon = 50.0$  and  $-\delta\epsilon_{22}/\Delta\epsilon = 70.0$ .

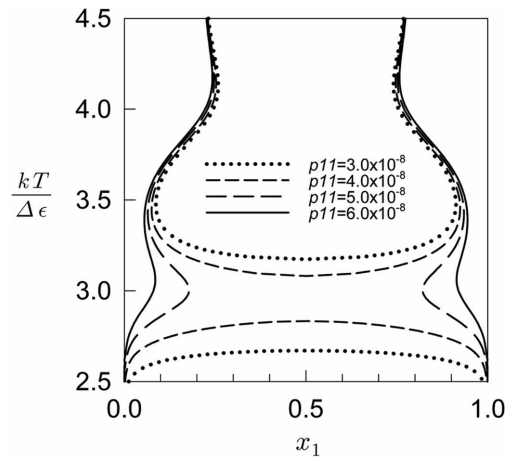


Figure 10.  $\frac{kT}{\Delta\epsilon}$  vs  $x_1$  when  $r_1 = r_2 = 1$ ,  $z = 12$  and the other parameters are the same as in Fig. 9.

$\delta\epsilon_{22}/\Delta\epsilon = 69.6$ 인 경우와 Fig. 8에서  $p_{22} = 9.00 \times 10^{-9}$ 인 경우에는 온도-조성 상도가 분리된 두 개의 형태로 나타남을 알 수 있다. 이에 대한 실험은 13.8 MPa의 물-2-부탄올<sup>20</sup> 용액에서 찾아볼 수 있다. 즉 두 개의 UCST가 존재한다. Fig. 6, 8에 나타낸 유형의 온도-조성 상도는  $p_{12} < -\Delta\epsilon/\delta\epsilon_{12} < 1$ 인 경우에  $p_{22}$ 와  $\delta\epsilon_{22}/\Delta\epsilon$  값에 따라서 나타나게 된다는 것을 알 수 있다.

(iii) 분자-1,2와 분자-2,2 그리고 분자-1,1 사이에 특정한 상호작용이 존재하는 경우

이 경우 식 (19) 우변의 모든 항이 사용되므로 다양한 형태의 온도-조성 상도가 나타날 수 있다. 하나의 예로 Fig. 9에  $-\delta\epsilon_{12}/\Delta\epsilon = 50.0$ ,  $p_{12} = 1.00 \times 10^{-6}$ ,  $-\delta\epsilon_{22}/\Delta\epsilon = -70.0$ ,  $p_{22} = 1.00 \times 10^{-6}$ ,  $-\delta\epsilon_{11}/\Delta\epsilon = -50.00$  이고  $p_{11}$ 이  $3.00 \times 10^{-8}$ ,  $4.00 \times 10^{-8}$ ,  $5.00 \times 10^{-8}$ ,  $6.00 \times 10^{-8}$  일 경우  $W$  vs  $kT/\Delta\epsilon$ 을 나타내었고  $r_1 = 1$ ,  $r_2 = 1$ ,  $z = 12$  일 경우 이에 대응하는 온도-조성 상도를 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10과 유사한 유형의 온도-조성 상도는 아직 발견된 바 없으나 존재할 가능성은 있다는 것을 알 수 있다.

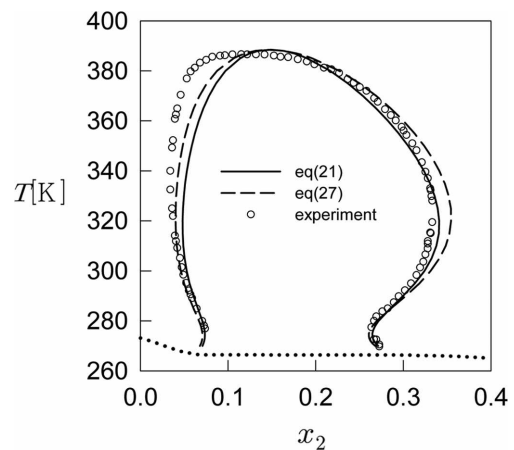


Figure 11.  $T$  vs  $x_2$  of water (1)-2-butanol (2); Circles are experimental data.<sup>12</sup> Solid line and dashed line are calculated from eq. (21) and eq. (27), respectively. Dotted line is a freezing point curve.<sup>12</sup> The used parameters are listed in Table 1 and 2.

Table 1. Used parameters in eq. (21) for calculation of Fig. 11

$z$	$r_1$	$r_2$	$\Delta\epsilon/k$	$\delta\epsilon_{12}/k$	$p_{12}$	$\delta\epsilon_{22}/k$	$p_{22}$
12	1	3.20	40.64K	-3222K	$1.00 \times 10^{-6}$	-4532 K	$1.10 \times 10^{-8}$
6	1	3.20	80.91K	-3443	$1.00 \times 10^{-6}$	-4770 K	$1.10 \times 10^{-8}$

Table 2. Used parameters in eq. (27) for calculation of Fig. 11

$z$	$r_1$	$r_2$	$\Delta\epsilon/k$	$\delta\epsilon_{12}/k$	$g_{12}$	$\delta\epsilon_{22}/k$	$g_{22}$
6	1	4.30	106.0 K	-2248 K	$1.00 \times 10^5$	-3430 K	$1.00 \times 10^7$

Fig. 11에는 1기압에서 물-2-부탄올의 온도-조성 상도에 대한 실험값<sup>12</sup>과 식 (21)을 이용한 계산값, 그리고 식 (27)을 사용하여 계산한 결과를 나타내었다. 식 (21)을 사용한 경우는  $z$ 가 6, 12인 두 경우 모두 계산하였으나 온도-조성상도가 그래프상에서 거의 일치하기 때문에 Fig. 11에는  $z=12$ 의 경우의 계산결과만 수록하였고 사용한 매개변수는 Table 1에 모두 수록하였다.  $z$ 가 두 배가 차이가 나므로  $\Delta\epsilon/k$ 의 값도 두 배 정도 차이가 나고 나머지 매개변수는 엇비슷하게 나오는 것을 알 수 있다. 식 (27) 계산에 사용한 매개변수 값은 Table 2에 수록하였다. 물-2-부탄올 용액의 어는점<sup>12</sup>은 약 265 K이다. 식 (21), (27)이 용액의 어는점을 설명하지는 못하므로 265 K 까지의 계산만 의미가 있다고 할 수 있다. Fig. 11에서 보는 바와 같이 본 연구 식 (21)에 의한 계산결과는 Hino<sup>5</sup>등의 방법 식 (27)에 의한 계산 결과와 비슷한 정도로 실험값에 근사함을 알 수 있다.

### 결 론

본 연구에서는 이성분 격자용액에서 분자사이에 특정 상호작용이 존재하는 경우에 대한 새로운 혼합자유에너지식을 유도하였다. 이 식을 이용하여 분자-1,2와 분자-2,2 사이에 특정상호작용이 존재하는 경우  $\Omega$ -모양의 온도-조성 상도가 나타날 수 있음을 보여 주었다. 즉 저온에서 분자-1,2 사이의 특정상호작용  $\delta\epsilon_{12}$ 은 용해도를 증가시켜주고 분자-2,2 사이의 특정상호작용  $\delta\epsilon_{22}$ 은 용해도를 감소시켜주기 때문에 이 두 효과의 크기에 따라 저온으로 갈수록 용해도가 증가하다가 감소하는  $\Omega$ -모양의 온도-조성 상도가 존재할 수 있음을 수치계산을 통해 입증하였다. 계산 결과는 Hino<sup>5</sup>등의 방법을 사용한 계산결과와 비슷한 정도로 실험값에 근사하게 나왔으나 본 연구의 식이 더 간단하여 이해하기 쉽다는 것을 알 수 있다. 본 연구를 통하여 분자사이에 특정상호작용이 존재하는 경우  $\Omega$ -모양의 온도-조성 상도가 어떻게 나타나는지를 명확히 이해할 수 있게 되었다. 또한 분자-1,2와 2,2 그리고 1,1 사이에 모두 특정상호작용이 존재할 경우에는 아직 발견된 바 없는 유형의 온도-조성 상도가 나타날 수 있다는 가능성을 수치계산 예를 통하여 보여주었다.

**Acknowledgments.** 본 연구는 2014년도 덕성여자대학교 교내연구비 지원으로 수행되었음.

### REFERENCES

- 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.
- Sanchez, I. C.; Balazs, A. C. *Macromolecules* **1989**, *22*, 2325.
- ten Brinke, G.; Karasz, F. E. *Macromolecules* **1984**, *17*, 815.
- Hino, T.; Lambert, S. M.; Soane, D. S.; Prausnitz, J. M. *AIChE J.* **1993**, *39*, 837.
- Lambert, S. M.; Soane, D. S.; Prausnitz, J. M. *Fluid Phase Equilibria* **1993**, *83*, 59.
- Yang, J.; Peng, C.; Liu, H.; Hu, Y. *Fluid Phase Equilib.* **2006**, *249*, 192.
- Yang, J.; Peng, C.; Liu, H.; Hu, Y. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 6811.
- Xu, X.; Peng, C.; Cao, G.; Liu, H.; Hu, Y. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 7828.
- Jung, H. Y. *J. Korean Chem. Soc.* **2014**, *58*, 528.
- Hefter, G. T.; Barton, A. F. M.; Chand, A. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1991**, *87*, 591.
- Ochi, K.; Saito, T.; Kojima, K. *J. Chem. Eng. Data* **1996**, *41*, 361.
- 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.
- Hill, T. L. *An Introduction to Statistical Thermodynamics*; Dover, 1987.
- Guggenheim, E. A. *Mixtures*; Clarendon Press: Oxford, 1952.
- Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; de Azevedo, E. G. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 3rd Ed.; Prentice-Hall, 1999.
- Olabisi, O.; Robeson, L. M.; Shaw, M. T. *Polymer-Polymer Miscibility*; Academic Press: 1979.
- Bozdog, D.; Lamb, J. B. *J. Chem. Thermodyn.* **1983**, *15*, 165.