

**c-hexane을 포함하는 이성분계 혼합물에서 활동도계수  
모델을 이용한 변동적분  $G_{ij}$ 의 계산 수치와  
실험 수치의 비교**

**Comparison of Experimental Data on the Fluctuation  
Integral  $G_{ij}$  with the Calculated Results Based  
on the Activity Coefficient Model in Binary Mixtures  
Containing c-Hexane**

허 광 일\* 권 영 중\*\*  
Hur, Kwang-Il Kwon, Yong-Jung

**Abstract**

The fluctuation integrals which give useful information in the structure of solution are associated with the mixed direct correlation integral ( $C_{12}$ ) known. Using its weighted arithmetic mean of  $C_{11}$  and  $C_{22}$  and the activity coefficient model, the fluctuation integrals on solute-solute, solvent-solute, and solvent-solvent can be calculated in the function of mole fraction. In this work, several binary mixtures containing c-hexane were tested and the results on the fluctuation integrals were rather good.

키워드 : 변동적분, 활동도계수모델, 직접상관적분

Keywords : *fluctuation integral, activity coefficient model, direct correlation integral*

**1. 서론**

산업기술의 발달로 더욱 정확한 유체의 특성치에 대한 연구의 필요성이 대두되어 왔고, 그에 대한 연구가 끊임없이 이어지고 있다. 그렇게 얻어진 많은 자료들이 지금까지 축적되어 왔으며 그 중에서도 실험의 역할이 중요한 위치를 차지하고 있다. 하지

만 오늘날에는 새로운 물질의 특성치의 필요성이 증대됨에 따라서 소요되는 인적, 물적 자원들에 대한 문제가 대두되면서, 통계역학의 등장과 컴퓨터의 기술적인 발달에 의해서 전산기 모사(Computer Simulation)의 중요성이 대두되었으며 더욱 명확한 해석이 가능해졌다. 하지만, 액상에 적용될 때에는 오차가 발생하여 잘 맞지 않는다는 점이 문제로 대두되면서, 기존의 approximation 방법에 새로운 모사방법을 절충시키기 시작하였다.[4] 또한, 이러한 전산기 모사의 역할은, 실험이 어렵고, 가정에 의한 결과를 얻기 어려운 영역에 있어서 더욱 중요한 비중을 차지하게 되었다.

\* 강원대학교 화학공학과 학부생

\*\* 강원대학교 화학공학과 교수, 공학박사

특히, 전산기모사 중에서도 동경분포함수(Radial Distribution Function,  $g(r)$ )를 이용하여 특성치를 구하는 경우는 아래의 두 가지 이유 때문에 액상용액이론(Liquid solution theory)의 전개·발전에서 중요한 위치를 차지하게 되었다.

첫째는, N-body system에서 총 위치 에너지(Total Potential Energy,  $U_N$ )가 Pair-Wise Additive라고 가정하면, 다음과 같은 관계를 유도할 수 있으며,

$$U_N(r_1, r_2, \dots, r_N) = \sum_{i,j} u(r_{ij}) \quad (I)$$

식 (I)에 의해, 계의 모든 열역학적 함수를  $g(r)$ 의 함수로 나타낼 수 있다는 것이다.

둘째는, 액상에서의 X-ray Diffraction 연구에 의해서 쉽게 동경분포함수가 결정될 수 있다는 것이다.[1]

또한, Kirkwood-Buff Solution Theory는 등온압축률(Isothermal compressibility), 부분몰부피(Partial molar volume)[5], 케미컬 포텐셜(Chemical Potential)의 입자수에 대한 변화율 등의 열역학적 성질간의 관계를 제공하는 등, 분자 움직임에 대한 연구에서 중요한 분야를 차지하고 있다.

다양한 열역학적 성질 값의 예측에 사용되는 상관관계들은 각각의 대응법칙을 가지고 있다. 특히, 특정 유체에 대한 매우 정확한 데이터를 필요로 하는 경우, 이러한 상관관계는 그 유체에 대한 실험 데이터에 상당부분 의지하게 될 것이다. 하지만 이러한 데이터는 특정 조건의 한정된 범위에서는 정확할 수 있지만, 만일 다른 유체나 다른 실험조건에서 적용된다면 동일한 정확성은 기대하기 어렵다. 따라서, 일반적인 관계식들은, 가능한 많은 유체와 넓은 온도·압력범위에서 정확한 값을 얻고자 하는 방향으로 발전되어 왔지만, 어떤 경우라 하더라도, 최소한의 오차는 무시될 수 없다.

본 논문의 목적은 approximation에 의해서 유도된 동경분포함수의 타당성을, Cyclo-Hexane(C-Hexane)-Hydrocarbon(HC) 용액에서 얻은 실험결과와, 최적화된 approximation에 따른 전산기 모사의 결과와 비교함으로써, 그 정확성을 검토하는 것이다.

## II. 이론적 배경

### II-1 동경분포함수의 적분들의 관계 유도[3]

Kirkwood-Buff 용액이론(Kirkwood-Buff Solution Theory)은 거시적 열역학적 성질들(macroscopic properties)과 미시적 열역학적 성질들(microscopic properties)간의 상관관계를 제공하는 이론으로, 등온압축률, 부분몰부피, 케미컬 포텐셜의 입자수에 대한 변화율 등의 열역학적 성질간의 관계를 동경분포함수를 이용하여 제공해 주며, 동경분포함수의 적분은 다음과 같이 나타낼 수 있다.[2]

$$G_{ij} = \int_0^\infty [g_{ij}(r) - 1] 4\pi r^2 dr \quad (II.1.1)$$

이때,  $g_{ij}(r)$ 는  $ij$ 쌍의 동경분포함수이며, 위의 Kirkwood-Buff 변동적분,  $G_{ij}$ 에  $i$  분자의 평균밀도,  $\rho_i$ 를 곱하면, 중심분자  $j$ 를 기준으로 한  $i$  분자의 숫자가 얻어진다.

Kirkwood-Buff solution theory에서의  $G_{ij}$ 와 열역학적 특성치의 기본적인 관계는 다음과 같다.

$$kT [\partial \langle N_i \rangle / \partial \mu_i]_{V, T, \mu_j} = \langle N_i \times N_j \rangle G_{ij} / V + \delta_{ij} \langle N_i \rangle \quad (II.1.2)$$

이때,  $k$ 는 Boltzmann Constant이며  $T$ 는 절대온도,  $V$ 는 부피,  $\langle N_i \rangle$ 는 Grand Canonical Ensemble에서 입자  $i$ 의 평균치,  $\delta_{ij}$ 는 Kronecker Delta, 그리고  $\mu_i$ 는  $\mu_j$ 를 제외한  $\mu_1, \mu_2, \mu_3, \dots, \mu_n$  케미컬 포텐셜의 집합을 나타낸다.

이성분계에 있어서,  $\langle N_1 \rangle$ 와  $\langle N_2 \rangle$ 의 두 성분의 혼합이차도함수의 식에 의해서 다음의 두 관계가 정의된다.

$$\partial^2 \langle N_i \rangle / \partial \mu_1 \partial \mu_2 = \partial^2 \langle N_i \rangle / \partial \mu_2 \partial \mu_1 \quad (II.1.3)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial [x_1 x_2 \rho^2 G_{12}]}{\partial \mu_1} = \frac{\partial [x_1^2 \rho^2 G_{11}]}{\partial \mu_2} + \frac{x_1 x_2 \rho^2 G_{12}}{kT} \quad (II.1.4)$$

$$\frac{\partial [x_1 x_2 \rho^2 G_{12}]}{\partial \mu_2} = \frac{\partial [x_2^2 \rho^2 G_{22}]}{\partial \mu_1} + \frac{x_1 x_2 \rho^2 G_{12}}{kT} \quad (II.1.5)$$

이때,  $x_1$ 은  $i$ 성분의 몰분율이며  $\rho$ 는 밀도, ( $\mu_1, \mu_2$ )는 독립변수를 나타낸다.

먼저, ( $P, x_1$ )나 ( $T, x_1$ )가 독립변수일 경우를 고려해보면,  $G_{ij}$ 에 따른 몰분율에 대한 케미컬 포텐셜의 도함수, 등온압축률, 부분몰부피의 상관관계가 필요하다. 따라서 두 성분의 혼합물에서 부분몰부피와, 분자의 케미컬 포텐셜의 분자수, 몰분율 각각에 대한 미분식을 아래와 같이 유도하였다(Kirkwood and Buff, 1951).

$$\bar{V}_1 = \frac{1 + x_2 \rho (G_{22} - G_{12})}{\rho [1 + x_1 x_2 \rho \Delta]} \quad (II.1.6)$$

$$\left[ -\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1} \right]_{V, T, N_2} = \frac{kT [1 + x_2 \rho G_{22}]}{[N_1 \xi]} \quad (II.1.7)$$

$$\left[ -\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right]_{P, T} = \frac{kT}{[x_1 (1 + x_1 x_2 \rho \Delta)]} \quad (II.1.8)$$

이때,  $\bar{V}_1$ 는 1성분의 부분몰부피이다.

$$\Delta = G_{11} + G_{22} - 2G_{12} \quad (II.1.9)$$

$$\xi = 1 + x_1 \rho G_{11} + x_2 \rho G_{22} + x_1 x_2 (G_{11} G_{22} - G_{12}^2) \quad (II.1.10)$$

위 관계들에 의해서, 독립변수( $V, N_j$ )의 관계는 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\frac{\partial^2 \mu_i}{\partial N_i \partial V} = \frac{\partial^2 \mu_i}{\partial V \partial N_i} = \frac{\partial \left[ \frac{\bar{V}_i \partial P}{\partial V} \right]}{\partial N_i} \quad (II.1.11)$$

c-hexane을 포함하는 이성분계 혼합물에서 활동도계수 모델을

이용한 변동적분  $G_{ij}$ 의 계산 수칙과 실험 수칙의 비교

$$\Rightarrow \frac{V\partial\left[\frac{(1+x_2\rho G_{22})}{\xi}\right]}{(\partial V)} = \frac{-N_1\partial\left[\frac{(1+x_2\rho G_{22}-x_2\rho G_{12})}{\xi}\right]}{\partial N_1} \quad (\text{II.1.12})$$

$$\frac{V\partial\left[\frac{(1+x_1\rho G_{11})}{\xi}\right]}{(\partial V)} = \frac{-N_2\partial\left[\frac{(1+x_1\rho G_{11}-x_1\rho G_{12})}{\xi}\right]}{\partial N_2} \quad (\text{II.1.13})$$

또한 독립변수( $P, x_1$ )의 관계는, 위와 같은 과정을 통해 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial^2\mu_i}{\partial x_1\partial P} = \frac{\partial^2\mu_i}{\partial P\partial x_1} = \frac{\partial^2\bar{V}_i}{\partial x_1} \quad (\text{II.1.14})$$

$$\Rightarrow \frac{\partial\left[\frac{x_2\rho\Delta}{(1+x_1x_2\rho\Delta)}\right]}{\partial P} = \frac{\partial\left[\frac{(1+x_2\rho G_{22}-x_2\rho G_{12})}{(\rho+x_1x_2\rho^2\Delta)}\right]}{\partial x_1} \quad (\text{II.1.15})$$

$$\frac{\partial\left[\frac{x_1\rho\Delta}{(1+x_1x_2\rho\Delta)}\right]}{\partial P} = \frac{\partial\left[\frac{(1+x_1\rho G_{11}-x_1\rho G_{12})}{(\rho+x_1x_2\rho^2\Delta)}\right]}{\partial x_2} \quad (\text{II.1.16})$$

2성분계 이상의 혼합물에서도, 위의 관계변화는 직접상관함수(Direct Correlation Function,  $C_{ij}$ )를 이용하여 간단히 나타낼 수 있다.

## II-2 직접상관함수의 적분들의 관계 유도[3]

독립변수( $T, P, x_1$ )에 따른, 혼합직접상관함수의 적분(Mixed Direct Correlation Integral)들로부터 유도된, 이성분계 혼합물의 관계식을 이용하면 아래 식(II.2.1), (II.2.2)을 구할 수 있다. (O'Connell, 1971)

$$\frac{-}{\rho V_1} = \frac{1-x_1\rho C_{11}-x_2\rho C_{12}}{1-\sum\sum x_i x_j \rho C_{ij}} \quad (\text{II.2.1})$$

$$x_1\left[\frac{\partial\mu_1}{\partial x_1}\right]_{P,T} = kT \frac{1-x_1\rho C_{11}-x_2\rho C_{12}+x_1x_2\rho^2(C_{11}C_{22}-C_{12}^2)}{1-\sum\sum x_i x_j \rho C_{ij}} \quad (\text{II.2.2})$$

위 식(II.2.2)에 식(II.1.14)를 도입하면, 아래와 같이 정리 할 수 있다.

$$\frac{kT\partial\left\{\frac{[1-x_1\rho C_{11}-x_2\rho C_{12}+x_1x_2\rho^2(C_{11}C_{22}-C_{12}^2)]}{[1-\sum\sum x_i x_j \rho C_{ij}]}\right\}}{\partial\rho} = \frac{x_1\partial\left\{\frac{[1-x_1\rho C_{11}-x_2\rho C_{12}]}{[1-\sum\sum x_i x_j \rho C_{ij}]}\right\}}{\partial x_1} \quad (\text{II.2.3})$$

$$\frac{kT\partial\left\{\frac{[1-x_1\rho C_{11}-x_2\rho C_{22}+x_1x_2\rho^2(C_{11}C_{22}-C_{12}^2)]}{[1-\sum\sum x_i x_j \rho C_{ij}]}\right\}}{\partial\rho} = \frac{x_2\partial\left\{\frac{[1-x_2\rho C_{22}-x_1\rho C_{12}]}{[1-\sum\sum x_i x_j \rho C_{ij}]}\right\}}{\partial x_2} \quad (\text{II.2.4})$$

위 식을, 농도변수( $\rho_i = \rho x_i$ )로 표현하면 더욱 간단

한 형태를 가지며, 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$\left[\frac{\partial\mu_i}{\partial\rho_i}\right]_{T,\rho_i} = kT\left(\frac{\delta_{ij}}{\rho_i} - C_{ij}\right) \quad (\text{II.2.5})$$

이때,  $\rho_i$ 는  $\rho_j$ 를 제외한  $\rho_1, \rho_2, \rho_3, \dots, \rho_{\omega}$  집합이다.

$$C_{ij} = \int c_{ij}(r)dr \quad (\text{II.2.6})$$

두 성분의 케미컬 포텐셜의 혼합이차도함수를 식화하면,

$$\frac{\partial^2\mu_i}{\partial\rho_1\partial\rho_2} = \frac{\partial^2\mu_i}{\partial\rho_2\partial\rho_1} \quad (\text{II.2.7})$$

$$\Rightarrow \frac{\partial C_{12}}{\partial\rho_1} = \frac{\partial C_{11}}{\partial\rho_2} \quad (\text{II.2.8})$$

$$\frac{\partial C_{12}}{\partial\rho_2} = \frac{\partial C_{22}}{\partial\rho_1} \quad (\text{II.2.9})$$

위의 두 식은 혼합물의 특성치를 구할 때 이용되며, 간단한 상수에 의해서 linear partial differential relation으로 일반화되는 장점이 있으며, 다성분계 혼합물의 분포함수들 사이의 관계 또한 유사한 방법으로 구할 수 있다.

## II-3 Approximation의 설정[3]

실제 유체에서의 Geometric Mean Approximation에 의한  $C_{12}$ 는 integral  $C_{11}$ 과  $C_{22}$ 가 서로 반대로 나타나므로 이용될 수 없다. 따라서 직접상관함수의 virial expansion을 고려해 보면 다음의 식으로 나타낼 수 있다.

$$C_{ij} = -(2B_{ij} + 3\sum_{k=1}^{\omega} C_{ijk} \rho_k + 4\sum_{k=1}^{\omega} \sum_{l=1}^{\omega} D_{ijkl} \rho_k \rho_l + \dots) \quad (\text{II.3.1})$$

이때,  $B_{ij}$ ,  $C_{ijk}$ , 그리고  $D_{ijkl}$ 은 각각 second, third, fourth virial coefficient이며, 낮은 농도에서  $C_{ijk}$ 는  $B_{ij}$ 와 같으며, 실제 유체에서의  $B_{ij}$ 는 온도에 의존하여 양수와 음수 그리고 'zero'의 값을 갖는다. 따라서,  $B_{11}$ 와  $B_{22}$ 가 온도가 반대로 표시되는 현상이 발생하여, 다음 식(II.3.2)의 우항이 음수가 되고 좌항이 양수가 되는 불연속 구간이 생기게 된다.

$$C_{12}^2 = C_{11} C_{22} \quad (\text{II.3.2})$$

또한, 이것은 virial coefficient가 항상 양수이므로 hard sphere에서 일어날 수 없으므로, 우리는 또 다른 approximation을 찾아야 한다. 우선, 용액을 비전해질 혼합용액으로 가정할 때, hard sphere mixture의 경우에  $C_{12}$ 는  $C_{11}$ 과  $C_{22}$ 의 사이에 놓이며 산술평균과 유사한 형태로 가정할 수 있다.

$$C_{12} = \alpha C_{11} + \beta C_{22} \quad (\text{II.3.3})$$

이때,  $\alpha$ 와  $\beta$ 는 adjustable parameter이다. 이 가정의 타당성은 Fig. 1의  $C_{22}/C_{11}$ 에 대한  $C_{12}/C_{11}$  그래프로서 알 수 있다.

**II-4. Approximation에 의한 동경분포함수의 유도[3]**

실제 유체의 직접상관함수는 Matteoi와 Lepori (1984)의 실험 데이터로부터 계산되어진  $G_{ij}$ 의 값을 이용하면 다음의 관계로 나타낼 수 있다.

$$\rho C_{ij} = \frac{\rho G_{ij} + (1-x_1)\rho^2(G_{11}G_{22} - G_{12}^2)}{1+x_1\rho G_{11} + x_2\rho G_{22} + x_1x_2\rho^2(G_{11}G_{22} - G_{12}^2)} \quad (\text{II.4.1})$$

$$\rho C_{12} = \frac{\rho G_{12}}{1+x_1\rho G_{11} + x_2\rho G_{22} + x_1x_2\rho^2(G_{11}G_{22} - G_{12}^2)} \quad (\text{II.4.2})$$

실제 혼합유체의 움직임상을 나타내는 일반식이 식 (II.4.2)이며, 이러한 혼합물의 파라미터  $\alpha$ 와  $\beta$ 는 그 모형의 혼합물의 특성치를 최적화하면서 얻을 수 있다. 일반화된 식은 먼저 분포함수의 적분 (Distribution Function Integral)을 계산하는데 이용되고 그 다음에 활동도계수(activity coefficient)를 구하기 위해 이용된다. 이런 목적으로 쓰이는 함수는, 일정 압력에서 효과적인 데이터를 두 경우에 대해서 다루어야 하기 때문에, 간결하게 표현된 식 (II.2.3), (II.2.4)보다는 식(II.2.8), (II.2.9)가 더 적합하다. 하지만, 두 식이 analytic form일 경우에는 nonlinear partial differential relation을 나타내므로  $G_{ij}$ 를 구하기에 매우 어려워지는 문제가 있으므로, 적당하게 압력을 낮출 때 활동도계수가 거의 압력에 무관하게 된다는 사실을 이용하여, 이를 수식화하면 다음과 같게 된다.

$$\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} = (kT)^{-1} \frac{\partial (\mu_{ir} - \mu_{ir,P})}{\partial P} \approx 0 \quad (\text{II.4.3})$$

위의 approximation을 이용하면 식(II.2.3)과 (II.2.4)의 좌항을 제거시키게 되며, 물분율에 대한 결과의 관계식을 적분하고, 적분상수를 구하기 위한 순수 성분의 특성치를 도입하면, 아래의 식이 유도된다.

$$\frac{[1-x_1\rho C_{11}x_2\rho C_{12}]}{[\rho(1-\sum\sum x_i x_j \rho C_{ij})]} = V_1 \quad (\text{II.4.4})$$

$$\frac{[1-x_2\rho C_{22}x_1\rho C_{12}]}{[\rho(1-\sum\sum x_i x_j \rho C_{ij})]} = V_2 \quad (\text{II.4.5})$$

여기서  $V_1$ 과  $V_2$ 는 순수 성분의 부피이다. 위의 두 식에 식(II.3.3)를 더하면, 3개의 직접상관함수와 하나의 mixture density,  $\rho$ 를 가지게 되며, 직접상관함수의 적분에 대한 등온압축률은 위 변수들간에 필요한 상관관계를 제공해 준다. 또한, mixture density는,  $x_1$ 에 대한 식(II.4.4)와  $x_2$ 에 대한 식 (II.4.5)을 결합시키면 아래와 같이 구할 수 있다.

$$\rho^{-1} = V = x_1V_1 + x_2V_2 \quad (\text{II.4.6})$$

이상혼합물(Ideal Solution Mixture)의 부피에 관한

위 식은 식(II.4.6)의 가정에 의해서 나온 결과이다. 따라서, 등온압축률을 대입하면 아래와 같이 유도되며, 압력에 대한 부피의 변화량을 구할 수 있다.

$$\frac{\partial V}{\partial P} = \frac{x_1 \partial V_1}{\partial P} + \frac{x_2 \partial V_2}{\partial P} = - [kT \rho^2 (1 - \sum\sum x_i x_j \rho C_{ij})]^{-1} \quad (\text{II.4.7})$$

여기서 식 (II.4.4), (II.4.5)과 (II.4.7)를 도입하면 아래의 관계를 얻을 수 있다.

$$\rho C_{11} = \frac{-x_2}{x_1 \rho C_{12}} + W \left( \frac{V_1}{V_2} + \frac{x_2}{x_1} \right) + \frac{1}{x_1} \quad (\text{II.4.8})$$

$$\rho C_{22} = \frac{-x_1}{x_2 \rho C_{12}} + W \left( \frac{V_2}{V_1} + \frac{x_1}{x_2} \right) + \frac{1}{x_2} \quad (\text{II.4.9})$$

$$W = V_1 V_2 \left( \frac{kT \partial V}{\partial P} \right)^{-1} = - [kT \left( \frac{x_1 k_{T,1}}{V_2} + \frac{x_2 k_{T,2}}{V_1} \right)]^{-1} \quad (\text{II.4.10})$$

여기서  $k_{T,1}$ 과  $k_{T,2}$ 는 순수 성분의 등온압축률이다. 식(II.4.8)과(II.4.9)에 식(II.3.3)을 도입시키면 다음과 같은 직접상관함수를 구할 수 있다.

$$\rho C_{11} = \frac{W(1-\beta \frac{V_2}{V_1})x_2^2 + Wx_1(\beta x_1 + x_2) \frac{V_1}{V_2} + (1-\beta)x_2 + \beta x_1}{\beta x_1^2 + x_1 x_2 + \alpha x_2^2} \quad (\text{II.4.11})$$

$$\rho C_{12} = \frac{W(\beta x_1^2 + \frac{\alpha x_1 x_2 V_1}{V_2} + \frac{\beta x_1 x_2 V_2}{V_1} + \alpha x_2^2) + \beta x_1 + \alpha x_2}{\beta x_1^2 + x_1 x_2 + \alpha x_2^2} \quad (\text{II.4.12})$$

$\rho C_{11}$ 식에서 파라미터  $\alpha$ 와  $\beta$ 를, 하첨자 1과 2로 서로 바꾸면  $\rho C_{22}$ 를 구할 수 있다.

$$\rho C_{22} = \frac{W(1-\frac{\alpha V_1}{V_2})x_1^2 + Wx_2(\alpha x_2 + x_1) \frac{V_2}{V_1} + (1-\alpha)x_1 + \alpha x_2}{\beta x_1^2 + x_1 x_2 + \alpha x_2^2} \quad (\text{II.4.13})$$

$\rho G_{ij}$ 에 대해서 식 (II.4.1), (II.4.2)을 풀면 다음과 같이 동경분포함수를 구할 수 있다.

$$\rho G_{ij} = \frac{\rho C_{ij} - (1-x_1)\rho^2(C_{11}C_{22} - C_{12}^2)}{1-x_1\rho C_{11} - x_2\rho C_{22} + x_1x_2\rho^2(C_{11}C_{22} - C_{12}^2)} \quad (\text{II.4.14})$$

$$\rho G_{12} = \frac{\rho C_{12}}{1-x_1\rho C_{11} - x_2\rho C_{22} + x_1x_2\rho^2(C_{11}C_{22} - C_{12}^2)} \quad (\text{II.4.15})$$

$$\rho G_{11} = \frac{\rho C_{11} - x_2\rho^2(C_{11}C_{22} - C_{12}^2)}{1-x_1\rho C_{11} - x_2\rho C_{22} + x_1x_2\rho^2(C_{11}C_{22} - C_{12}^2)} \quad (\text{II.4.16})$$

$$\rho G_{22} = \frac{\rho C_{22} - x_1\rho^2(C_{11}C_{22} - C_{12}^2)}{1-x_1\rho C_{11} - x_2\rho C_{22} + x_1x_2\rho^2(C_{11}C_{22} - C_{12}^2)} \quad (\text{II.4.17})$$

위의 결과식을 이용하여, 물분율에 대한  $\rho G_{11}$ ,  $\rho G_{12}$ 와  $\rho G_{22}$ 의 변화를 예측할 수 있다.

### III. 결과 및 토의

Fig. 1에서는 이성분혼합물계의  $C_{22}/C_{11}$ 에 따른  $C_{12}/C_{11}$ 의 그래프를 그렸다. Fig. 1을 보면, 식(II.3.3)은 이 계에 잘 맞는 approximation임을 알 수 있다. 이러한 가정에 의해 식(II.4.14)는 아래와 같이 유도된다.

$$\rho G_{ij} = \frac{\rho C_{ij} - (1-x_i)\rho^2(C_{11}C_{22} - C_{12}^2)}{1-x_1\rho C_{11} - x_2\rho C_{22} + x_1x_2\rho^2(C_{11}C_{22} - C_{12}^2)} \quad (\text{III-1.1})$$

또한, Table 1의 결과에 의한 타당성을 바탕으로 식(II.4.14)를 이용하여 Fig. 2-10을 나타냈다.

하지만, 상온·상압의 특정 조건에서 실험이 이루어졌기 때문에, 파라미터  $\alpha$ 와  $\beta$ 의 온도에 대한 의존성은 명확하게 알 수 없다.

실험치는 Matteoli와 Lepori(1984)의 실험 데이터를 이용하였으며, 계산치의 최적화를 위해서 ZXSSQD method를 이용하여 9가지의 혼합 성분들 -Hexane(1) + Ethylether(2), Dipropylether(2), Ethylether(2), Methylbutylether(2), Ethylbutylether(2), Dimethoxymethane(2), Diethoxymethane(2), 1,2-Diethoxyethane(2), Diglyme(COCCOCCOC)(2)-에 대한 수치를 fortran에 의해서 계산하여 이를 비교, 검토하였다.

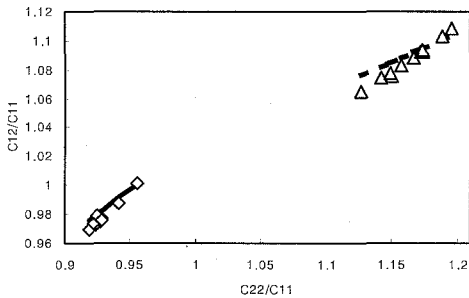


Fig. 1. A test of the linearity of  $C_{12}/C_{11}$  versus  $C_{22}/C_{11}$  for C-Hexane(1) + Ethylether(2) (circles) and C-Hexane(1)+ Methylbutylether(2)(squares). The data is taken from Matteoli and Lepori(1984) (T=298.15K).

### V. 결론

Fig 1. 에서는 C-Hexane(1)+Ethylether(2) (circles) 과 C-Hexane(1)+Methylbutylether(2) (squares)의 두 성분의 혼합물에 대해서  $C_{22}/C_{11}$ 에 대한

$C_{12}/C_{11}$ 의 그래프(선)와 식 (II.3.3)에 의한 그래프 (도형)를 비교하고 있다. 이를 보면 그래프의 분포와 기울기의 차이가 발생하여 다소의 오차가 발생하지만 수치를 연결하면 거의 유사한 그래프를 보임을 알 수 있다. 따라서 식 (II.3.3)에 이용된 approximation은 타당하다고 할 수 있다.

이를 바탕으로 전개된 식(II.4.14)에 의한 Fig. 2~10을 비교해 보면 실험치와 계산치가 거의 유사한 그래프를 나타내고 있으며, 그 중에서 온도가 298.15K, C-Hexane(1) + Dibuthylether(2) 경우에 실험치와 계산치가 거의 일치하는 경향을 보이고 있다.

또한,  $G_{11}$ 의 경우는  $G_{22}$ 과 반대로 농도가 진할 때 실험치와의 오차가 증가함을 보이고 있으며, 그러한 경향은 온도가 298.15K, 용질이 Dipropylether(2), Methylbutylether(2), Ethylbutylether(2), Dimethoxymethane(2), 1,2 -Diethoxyethane(2), Diglyme(COCCOCCOC)등에서 두드러지게 보이고 있다. 또한,  $\rho G_{ij}$ 의 극대, 극소점이나 무한 희석영역에 가까워질수록 더욱 커다란 편차를 보임을 알 수 있다.

하지만,  $G_{22}$ 의 그래프는 온도가 298.15K, 용질이 Ethylether(2), Dipropylether(2), Ethylbutylether(2), Dimethoxymethane(2), Diethoxymethane(2), 1,2 -Diethoxyethane(2)일 경우에 무한희석영역으로 갈수록 실험치와의 오차가 증가했다.

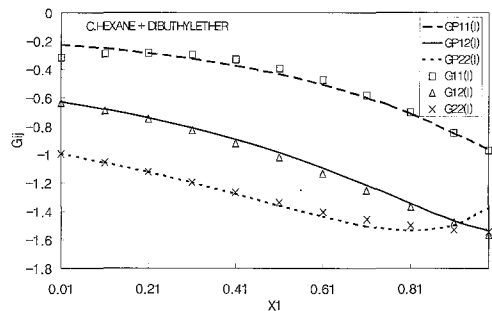


Fig.2 The variation of  $\rho G_{ij}$  with composition for C-Hexane(1) + Dibuthylether(2). The points represent the experimental data(Matteoli and Lepori, 1984) (T=298.15K).

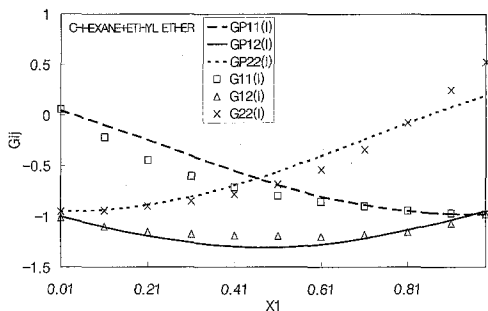


Fig. 3. The variation of  $\rho G_{ij}$  with composition for C-Hexane(1) + Ethylether(2). The points represent the experimental data(Matteoli and Lepori, 1984) (T=298.15K).

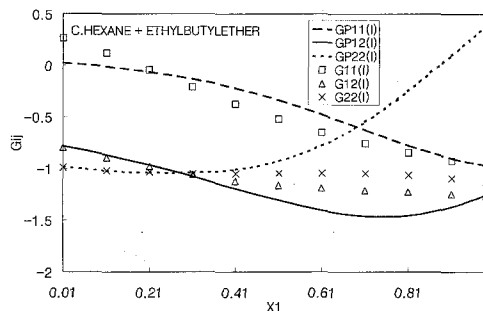


Fig. 6. The variation of  $\rho G_{ij}$  with composition for C-Hexane(1) + Ethylbutylether(2). The points represent the experimental data(Matteoli and Lepori, 1984) (T=298.15K).

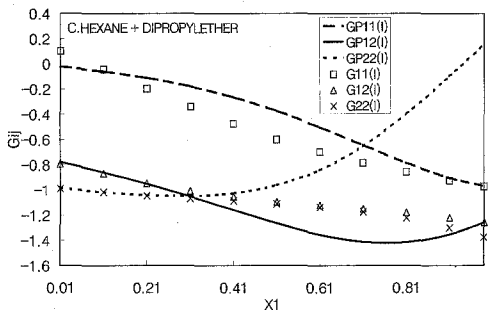


Fig. 4. The variation of  $\rho G_{ij}$  with composition for C-Hexane(1) + Dipropylether(2). The points represent the experimental data(Matteoli and Lepori, 1984) (T=298.15K).

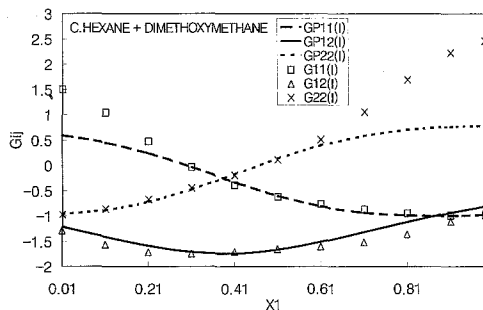


Fig. 7. The variation of  $\rho G_{ij}$  with composition for C-Hexane(1) + Dimethoxymethane(2). The points represent the experimental data(Matteoli and Lepori, 1984) (T=298.15K).

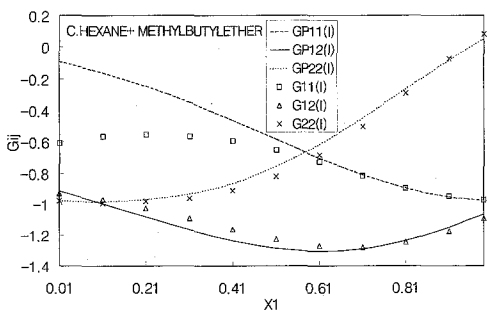


Fig. 5. The variation of  $\rho G_{ij}$  with composition for C-Hexane(1) + Methylbutylether(2). The points represent the experimental data(Matteoli and Lepori, 1984) (T=298.15K).

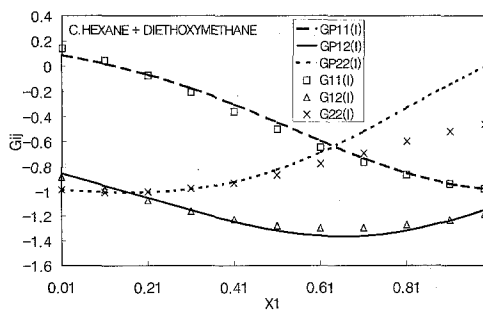


Fig. 8. The variation of  $\rho G_{ij}$  with composition for C-Hexane(1) + Diethoxymethane(2). The points represent the experimental data(Matteoli and Lepori, 1984) (T=298.15K).

c-hexane을 포함하는 이성분계 혼합물에서 활동도계수 모델을  
이용한 변동적분  $G_{ij}$ 의 계산 수치와 실험 수치의 비교

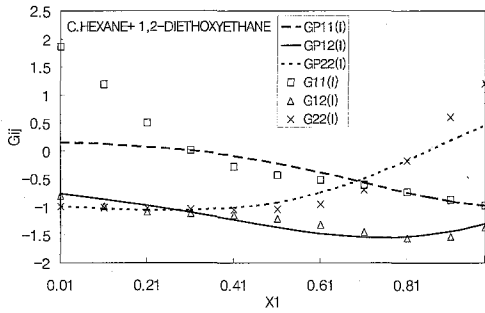


Fig. 9. The variation of  $\rho G_{ij}$  with composition for C-Hexane(1) + 1,2 -Diethoxyethane(2). The points represent the experimental data(Matteoli and Lepori, 1984) (T=298.15K).

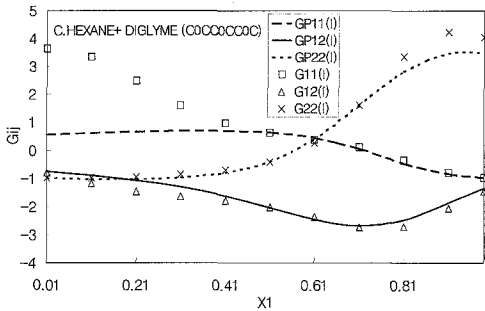


Fig. 10. The variation of  $\rho G_{ij}$  with composition for C-Hexane(1) + Diglyme(COCCOCCOC)(2). The points represent the experimental data(Matteoli and Lepori, 1984) (T=298.15K).

이러한 무한 희석 영역에서 큰 편차를 보이는 것은 가정된 approximation인 식(II.3.3)의 결합이나 무한희석영역에 가까운 극대, 극소점의 data를 forced-fitting하는 결과의 오차에서 비롯된 것으로 볼 수 있지만, 그 외의 경우, 특히  $G_{12}$ 의 경우에는 모든 데이터가 유사함을 보이고 있으며 그 편차 역시 적다는 것을 Table 1 에서 볼 수 있다.

결론으로, 실험치와 결과치 간에 편차가 다소 발생하는 것을 볼 수 있었으며 이러한 오차는 무한희석 상태에 가까울수록 커진다는 것을 알 수 있었다. 하지만 40%까지 최대 오차가 발생할 수 있는 데이터라는 것[6] 그래프에서 실험 수치와 계산 수치가 거의 일치하는 영역이 다수라는 것을 감안해 보면, 가정된 approximation, 식(II.3.3)에 의해 유도된 동경 분포 함수가 타당하다고 결론지을 수 있다.

Table 1 The deviations of real fluid direct correlation integrals from the relation ( $C_{12} = \alpha C_{11} + \beta C_{22}$ )

System	Temperature C	$S^a$	Max. Dev. <sup>b</sup>	$x_1$ at Max. Dev.
C-Hexane(1) + Ethylether(2)	25	0.286444	-2.93393	.91
C-Hexane(1) + Dipropylether(2)	25	0.545382	-8.62741	.11
C-Hexane(1) + Ethylether(2)	25	0.659786	-12.8835	.81
C-Hexane(1) + Methylbutylether(2)	25	0.322563	-3.12311	.99
C-Hexane(1) + Ethylbutylether(2)	25	0.451387	-5.60414	.21
C-Hexane(1) + Dimethoxymethane(2)	25	0.964263	-10.5822	.41
C-Hexane(1) + Diethoxymethane(2)	25	0.429327	-4.07755	.01
C-Hexane(1) + 1,2 -Diethoxyethane(2)	25	0.639627	-7.96627	.71
C-Hexane(1) + Diglyme (COCCOCCOC)(2)	25	0.666254	-14.9437	.81

### 참고 문헌

- [1] Verlet. L. Computer experiments on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. Phys. Rev. 159, 98-103 (1967)
- [2] Kirkwood, J.G., and Buff, F.P., J. Chem. Phys., 19, 744 (1951)
- [3] Hamad, Esam-al-Deen Zaki, Statistical mechanical modeling of complex mixtures: Distribution function approach, 1988
- [4] P.W. Atkins, Physical chemistry, Oxford university press, Ch. 19-20, 567-614 (1990)
- [5] Y.J. Kwon, and Mansoori, G.A., J. Supercritical Fluids. 6, 173 (1993)
- [6] Matteoli. E. and Lepori. L.: Solute-solute interactions in water. II. an analysis through the Kirkwood-buff integrals for 14 organic solutes, J. Chem. Phys., 80, 2856-2863.1984
- [7] Enrico Matteoli and Luciano Lepori, "Solute-solute interactions in water.II.An analysis through the Kirkwood - Buff integrals for 14 organic solutes", J. Chem. Phys., Vol.80, pp.2856-2863, 1984.