

總 說
REVIEW

화학공학과 응용통계역학

李 哲 洙

한국원자력 연구소

Applied Statistical Mechanics in Chemical Engineering

Chul Soo Lee

Korea Atomic Energy Research Institute, Seoul 132, Korea

Abstract

Some aspects of applied statistical mechanics in chemical engineering have been discussed together with a brief introduction to the methods of statistical mechanics. References on several specific examples of application are also given.

1. 서 론

통계역학은 분자의 입장에서 시작하여 현상적으로 관찰되는 사항들에 대한 설명을 부여하는 것이라고 우선 생각할 수 있다. 응용통계역학은 통계역학의 방법을 흥미있는 현상에 응용한 것이라 생각할 수 있으며 이론의 엄밀성이나 아름다움에 얽매이지 않고 실제의 계에 응용할 수 있다.

예로 Virial Equation 으로 알려진 기체의 상태방정식을 생각하자.

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \dots \quad (1)$$

이 식은 경험적 사실로 받아 들여질 수 있으며 $B(T)$, $C(T)$ 는 실험적으로 측정될 수 있다. 혼합물에 대해서도 실험적으로 $B_m(T)$, $C_m(T)$ 를 측정할 수 있다. 필요한 실험치를 전부 취할 수 없다는 점에서 우리는 종종 Correlation 방법을 사용하며 만약에 대응상태의 원리를 사용한다면 B 가 부피의 단위를 가지고 있으며

로 어떤 특성부피 v_c 와 특성온도 T_c 를 사용하여

$$B/v_c = h_1(T/T_c) \quad (2)$$

의 관계를 생각하여 볼 수 있고 사실 식(2)는 타당성을 가진다는 것이 실험적으로 증명될 수 있다. 혼합물의 경우는 v_{cm} , T_{cm} 을 정할 수 있으면

$$B_m/v_{cm} = h_1(T/T_{cm}) \quad (3)$$

의 관계를 검토해 볼 수 있으며 v_{cm} 또는 T_{cm} 을 계산하는 방법을 발견하여야 한다.

여기에 대하여 통계역학적 방법을 사용하면 우선(1)식을 유도할 수 있고, 또 B 가 intermolecular potential $u(r)$ 의 함수로 다음과 같이 주어짐을 안다.

$$B = -\frac{1}{2} \int_0^\infty (e^{-u(r)/kT} - 1) 4\pi r^2 dr \quad (4)$$

만약에 $u(r)$ 이 다음과 같이 표시될 수 있다면

$$u(r) = \epsilon h_2(r_0/r) \quad (5)$$

B 는

$$B/r_0^3 = h_3(\epsilon/kT) \quad (6)$$

로 주어질 수 있음이 증명되며 여기서 h_3 는 이미 계산된 함수로 실현치에서 구할 필요가 없다. 또 혼합물에 대하여는 물분율 x_i 의 함수로

$$B_m = \sum_i \sum_j x_i x_j B_{ij} \quad (7)$$

로 엄밀히 주어짐을 안다.

다음 예로 Fick의 확산법칙을 생각하자.

$$j = -D \frac{dc}{dx} \quad (8)$$

식 (8)은 경험적으로 대개 일정한 확산계수 D 와 함께 정의되어 있다. 우리는 D 의 값을 실험조건에 따른 물성치로 측정할 수 있으며 역시 correlation의 필요가 있는 경우에는 물질에 따른 특성치 D_c 를 정하여

$$D/D_c = h_4(T/T_c, v/v_c) \quad (9)$$

와 같은 형의 관계를 확인해 볼 수 있다. 두물질의 자기확산계수가 주어져 있을때 이중 한 물질이 다른 물질 속에서 확산하는 확산계수의 계산방법은 식 (9)에 의해서는 분명치가 않다.

여기에 대하여 통계역학은 밀도가 낮은 기체에 대하여 식 (8)이 유도될 수 있음을 보이고 확산계수 D 는 식 (5)와 같은 intermolecular potential의 경우

$$D = h_5(r_0, \epsilon/kT) \quad (10)$$

로 주어진다. 이 식은 r_0 와 ϵ 가 알려지면 어떤 물질의 자기확산계수나 또한 물질이 다른 물질속에서 확산하는 경우에도 쓸수 있다.

위의 두 예에서 통계역학적 방법을 사용하면 식 (5)로 주어지는 intermolecular potential의 함수형과 각 물질에 대한 ϵ 와 r_0 가 결정되면 나머지는 전부 계산된다. (서로 다른 분자간의 작용에 대하여 ϵ 와 r_0 를 계산하는 근사방법이 연구되어 있다.) 그러나 경험적 방법을 사용하면 식 (2)와 식 (9)의 함수형을 결정하고 v_c , T_c 및 D_c 등의 상수를 결정해야 하고, 또 혼합물의 취급방법을 새로 생각해야 한다.

이미 해(解)가 알려져 있어 사용할 수 있는 경우를 제외하고는 통계역학의 방법은 결과유도에 힘든 경우도 많으며 또 근본원리에서 유도된 결과는 때로는 경험적 방법이 자랑하는 유연성이 결여되어 실험결과를 경험적 방법만큼 잘 처리할 수 없는 경우도 있다. 그러나 통계역학은 유도된 결과가 어떤 가정하에서 유도되었는지를 표시하며 따라서 부적합한 가정을 개선하여 나온 결과를 얻을 수 있는 길을 표시하기도 하며 사용되고 있는 식의 유용범위를 지정해 주기도 한다. 통계역학의 방법은 필요한 물성치를 분자의 성질로부터

계산할 수 있게하여 식 (7)과 같은 혼합물의 취급에 필요한 mixing rule을 제시하며 문제의 근본적 이해에 도움을 준다. 또 통계역학의 방법은 실험적으로 밝혀지지 않은 사실들을 예견케 하기도 하고 측정된 결과의 correlation에 필요한 방법을 제시해 주기도 한다.

분자모델을 형태에 따라 구분하면 구형(spherical), 비구형(nonspherical), polymer 등으로 나눌 수 있겠고 전기적 성질에 따라 구분하면 극성(polar), 비극성(nonpolar), 하전입자(charged)등으로 구분할 수 있다. intermolecular potential은 비극성 구형분자들간에 가장 간단한 형태를 가지며 (5)식의 형으로 잘 표시된다. 따라서 통계역학적 취급도 다른 경우보다 용이하다. 또 밀도가 낮은 기체상태에서는 분자간의 인력이 두분자간의 작용의 화로 계산되어 통계역학적 취급이 용이하나, 밀도가 높은 경우도 여러분자간에 작용력이 동시에 작용하여 서로 영향을 주기때문에 엄밀한 취급에 문제가 있다.

다음 두장에서는 전달현상과 평형현상을 취급하는 통계역학의 방법에 대한 설명을 하고 그다음 장에서는 특수문제에 대한 설명을 몇가지 하고자 한다. 처음 3장에 관해서는 일반현문 1~6을 참조한다.

2. 비평형현상의 통계역학

물질, 열, 운동량등의 전달특성은 화학공학의 문제들과 밀접한 관계가 있으며 통계역학의 방법이 어떻게 적용되는지 살펴본다. 먼저 함수 $f_1(\mathbf{R}, \mathbf{v}, t)$ 을 어느 입자가 시간 t 에 속도 \mathbf{v} 를 가지고 좌표 \mathbf{R} 에서 발견될 확률함수라 하고 다음 관계에 의하여 정규화 되었다 하자.

$$N/V = \int f_1(\mathbf{R}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{v} \quad (11)$$

그러면 A 라는 물성의 평균치 $\langle A \rangle$ 는

$$\langle A \rangle = \frac{V}{N} \int A f_1 d\mathbf{v} \quad (12)$$

로 주어진다. 기체의 열전달의 경우를 생각해 보자. 온도함수 θ 와 열속 q 를 다음과 같이 정의한다.

$$\theta = \frac{1}{3} m \langle v^2 \rangle \quad (13)$$

$$q = \frac{1}{2} m \rho \langle v v^2 \rangle \quad (14)$$

우리가 f_1 을 평형치 $f_1^{(0)}$ 와 Δf_1 의 합으로 생각하여 다음과 같이 표시할 수 있다면

$$f_1 = f_1^{(0)} + \Delta f = f_1^{(0)} + f_1^{(0)} \frac{1}{\theta} \frac{\partial \theta}{\partial x} G(v) \quad (15)$$

Fourier의 법칙을 적용하여

$$q = -k \nabla \theta \quad (16)$$

라 할때 전열계수 k 는

$$k = - \int dv f_1^{(0)} G(v) / \theta \quad (17)$$

임을 증명할 수 있다. 여기에서 우리는 f_1 을 알면 k 를 구할 수 있음을 보였으며 Fick의 법칙에서 D 를 구하는 문제 또는 Newton의 법칙에서 점도 계수 η 를 구하는 문제도 비슷한 방법을 사용하여 가능하다. 일반적으로 f_1 뿐만 아니라 f_2 도 필요하며, f_2 는 한 입자가 (R_1, v_1) 에 있을 때 다른 한 입자가 (R_2, v_2) 에 있을 확률을 표시하며

$$f_2(R_1, R_2, v_1, v_2, t) = f_1(R_1, v_1, t) \times f_1(R_2, v_2, t) g(R_1, R_2, v_1, v_2, t) \quad (18)$$

(18)식에 의하여 정의되는 상관함수 g 는 $g(r_{12})$ 형으로 근사적으로 취급된다.

다음은 f_1 및 g 또는 f_2 를 어떻게 구하느냐의 문제이며 먼저 F_N 을 정의한다. 즉 N 개의 입자로 구성된 계에서 입자 1이 (R_1, v_1) , 입자 2가 (R_2, v_2) , ..., 에서 시간 t 에 발견될 확률함수를 $F_N(R, v, t)$ 라 하면 F_N 은 Liouville equation을 만족한다는 것을 증명할 수 있으며

$$-\frac{\partial F_N}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\partial F_N}{\partial v_i} \dot{v}_i + \frac{\partial F_N}{\partial R_i} \dot{R}_i \right] = 0 \quad (19)$$

또 F_h 를 입자 1에서 입자 h 까지가 일정한 운동량 및 좌표에서 발견되고 $h+1$ 에서 N 까지의 입자에는 흥미가 없을때의 확률함수라 하면 F_h 은 (19)식을 적분하여 다음과 같이 얻는다.

$$-\frac{\partial F_h}{\partial t} + \mathcal{H}_h F_h = V^h \int \dots \int \mathcal{H}_{N-h} F_N dv_{h+1} \dots dv_N \quad (20)$$

여기에서 연산자 \mathcal{H}_{N-h} 는

$$\mathcal{H}_{N-h} = - \sum_{i=h+1}^N v_i \cdot \frac{\partial}{\partial R_i} + \sum_{\substack{i \neq j \\ i, j \leq N}} \theta_{ij} \quad (21)$$

이며 θ_{ij} 는 입자 i 와 입자 j 의 작용을 표시한다. 이런 방법을 계속적용하여 BBGKY hierarchy라 부르는 일련의 미분 방정식에 도달하게 되며

$$-\frac{\partial F_1}{\partial t} + v_1 \cdot \frac{\partial F_1}{\partial R_1} = \frac{1}{v} \int dv_2 dR_2 \theta_{12} F_2(R_1, R_2, v_1, v_2, t) \quad (22-1)$$

$$\begin{aligned} & -\frac{\partial F_2}{\partial t} + v_1 \cdot \frac{\partial F_2}{\partial R_1} + v_2 \cdot \frac{\partial F_2}{\partial R_2} - \theta_{12} F_2 \\ & = \frac{1}{v} \int dv_3 dR_3 (\theta_{13} + \theta_{23}) F_3 \end{aligned} \quad (22-2)$$

이상의 논의에서 N 개의 입자로 구성된 계를 정확히 기술하는 방법으로부터, 한개의 입자 및 한 입자와 다른 입자간의 관계를 표시하는 식을 유도할 수 있음을 보였다. N 개 입자계의 입자 개개의 행동에 대한해를 구하는 것은 불가능할 뿐만 아니라 필요도 없게 된다. 문제는 한개의 입자의 상태는 입자상호간의 문제를 해결하여야 해결이 되고 3개입자의 관계는 4개입자의 문제를 알아야 해결되는 난점이 있다.

Boglubob는 식(22-1)의 θ_{12} 에 관한 논의 및 기타가정과 $F_2 = F_1 F_1$ 의 가정하에서 기체상태의 전달 현상을 기술하는 Boltzmann Equation을 유도하였으며

$$-\frac{\partial f_1}{\partial t} = 2\pi \int dv_2 \int gb db [f_1'(1)f_2'(2) - f_1(1)f_2(2)] \quad (23)$$

이식의 해는 잘 알려진 Chapman-Enskog 방법에 의하여 구해질 수 있고 식 (5)와 같은 intermolecular potential의 경우 D, η 및 k 를 다음과 같이 구할 수 있다. 여기에서 $\Omega^*(T^*)$ 도 표시되는 함수는 식(5)의 함수형에 따라 계산될 수 있다.

$$D = \frac{(3/8)(kT/2\pi m_R)^{1/2}}{pr_0^2 \Omega^{(1,1)*}(T^*)}, \quad m_R = m_1 m_2 / (m_1 + m_2) \quad (24)$$

$$\eta = \frac{(5/16)(mkT/\pi)^{1/2}}{r_0^2 \Omega^{(2,2)*}(T^*)} \quad (25)$$

$$k = \frac{15k}{4m} \eta \quad (26)$$

밀도가 높은 기체 및 액체상태에 관하여는 Enskog가 Boltzmann Equation을 보완한 Enskog Equation이 근사적으로 성립함이 알려져 있는데, 여기서는 g 물고형의 구형입자(hard sphere)에서 유도하여 사용하였으며, 전달계수들의 밀도에 따른 변화에 대하여는 대략 옳은 경향을 보이나, 인력을 무시한 이유등으로 온도에 따른 변화를 옳게 설명하지 못하는 단점이 있다.

일반적으로 액체상태는 기체상태보다 취급이 힘들다는 것을 서론에서도 얘기하였으나, Enskog Equation에서와 같이 입자를 hard sphere로 가정하는 경우는 기체 경우보다 과히 복잡하지 않음이 설명될 수 있다. Fig. 1 (a)에 일반 intermolecular potential의 모형이, Fig. 1 (b)에 Square-well 모형이, Fig. 1(c)에

Rice-Allnatt의 모형이 표시되어 있는데, Square Well Theory로 알려진 방법은 포함되어 있는 인력부분때문에 Enskog Equation을 개량한 것이라고 생각할 수 있으나 인력의 범위가 한정되어 있으므로 비교적 용이한 취급이 가능하다.

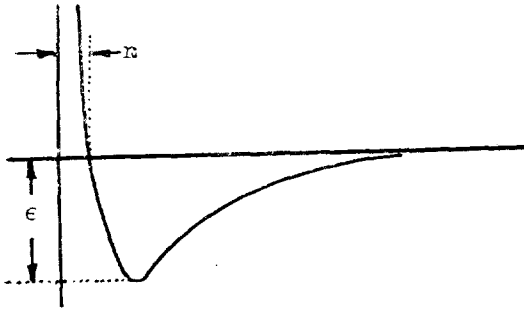


Fig. 1. (a) Intermolecular potential.

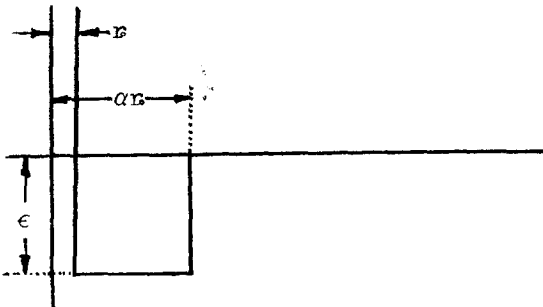


Fig. 1. (b) Square well model.

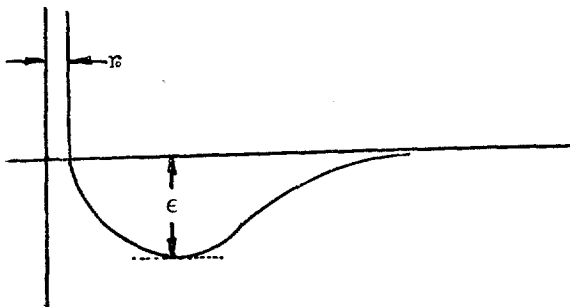


Fig. 1. (c) Rice-allnatt model.

Fig. 1 (c)에 표시된 모형은 Rice-Allnatt Theory에서 사용되는 모형으로 반발력 부분은 고형의 구형입자로, 인력이 작용하는 부분은 Brown 운동과 비슷한 방법으로 기술되어 있는데 유도방법과 결과가 상당히 복잡하여 몇가지 간단한 예에만 적용이 시도되어 있다.

위에서 설명된 방법은 확률함수를 사용하였으며 같은 Liouville Equation에서 시작하여 다른 방법을 사용하여 Time Correlation Function을 사용하는 방법에도달할 수 있는데 예를 들어 D 는

$$D = \int_0^{\infty} \langle v(o)v(t) \rangle dt \quad (27)$$

로 주어짐을 증명할 수 있다. $\langle \rangle$ 는 입자들 전체에 대한 평균치를 의미하며 한 입자의 속도에는 아주 짧은 시간동안 일정한 correlation이 지속됨을 의미한다. 식 (27)은 기체상태의 물성계산에도 쓰일 수 있으나 다음과 같이 변형되어 대응상태의 원리에 이용될 수도 있다.

$$D = \frac{r_0 \epsilon^{1/2}}{m^{1/2}} \int_0^{\infty} dt^* \langle v^*(o)v^*(t^*) \rangle$$

무차원변수 v^* 와 t^* 는 각각 $v^* = v(m/\epsilon)^{1/2}$, $t^* = t\epsilon^{1/2}/r_0 m^{1/2}$ 와 같이 정의되어 있다.

3. 평형현상의 통계역학

Ensemble을 먼저 설명하자. Ensemble이란 아주 큰 수인 N 개의 계의 합으로 생각하고, 각각의 계는 부피 V , 입자수 N 을 가지고 온도 T 인 heat bath에 들어 있다. 우리가 측정하는 기계적 물성(부피, 압력, 에너지등)은 어떤 시간동안의 평균치 임을 생각하고 처음 가정으로 이 시간에 대한 평균치는 Ensemble 평균치와 같다는 가정에서 시작한다. Canonical Ensemble의 경우는 Ensemble 전체가 열적으로 고립되었다고 생각한다. 어느 순간 각 계가 에너지 상태 $E_1, E_2, \dots, E_i, \dots$ 에 있고 여기에 대응하는 계의 수가 $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots$, 라 하면

$$\sum n_i = N \quad (29)$$

$$\sum n_i E_i = E \quad (30)$$

에너지 E_i 상태가 관찰될 확률은 n_i/N 이다. 그러나 N, V, E 가 일정한 Ensemble에서 E_i 가 관찰될 확률은 n_i 가 fluctuation하고 있으므로 most probable한 값 n_i 로 대체되어

$$P_i = n_i/N \quad (31)$$

가 된다. 이런 경우 에너지 E 와 압력 p 의 Ensemble 평균치는

$$\bar{E} = \sum P_i E_i$$

$$\bar{P} = \sum P_i p_i$$

로 주어진다. (Canonical Ensemble 에 관해 Fig. 2 참조)

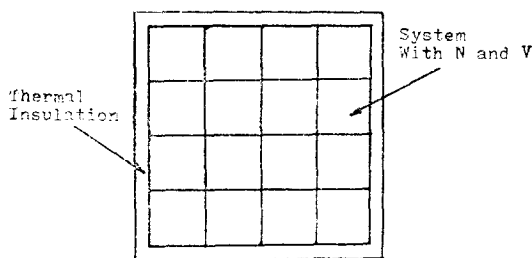


Fig. 2. Canonical ensemble.

여기에 다음 가정 즉 각 계가 어느 에너지 상태 E_i 에서 발견될 확률은 E_i 값에 관계없다는 가정을 사용하여 P_i 의 값을 구한다.

$$P_i = n_i/N = e^{-E_i/AT}/Q \quad (34)$$

$$Q = \sum e^{-E_i/kT} \quad (35)$$

N, V 가 확정되면 E_i 도 확정되며, degeneracy가 있는 경우 즉 같은 에너지 값에서 여러 상태가 존재할 수 있는 경우에는 그 각각에 대하여 다른 i 값을 가지는 E_i 를 배당하였다. Q 는 canonical partition function이라 불리며 우리가 알고자 하는 여러 열역학함수들은 Q 의 함수로 표시됨을 쉽게 증명할 수 있다. 즉 예로

$$E = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (36)$$

$$P = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{T,N} \quad (37)$$

일반적으로 Q 는 개입자에 관한 부분과 입자간의 작용에 의한 부분으로 나눌 수 있으며

$$Q = (q^N/N!)Z_N$$

작용에 의한 부분은 N 입자의 potential energy U 의 함수로 표시된다.

$$Z_N = \int_V e^{-U/kT} dR \quad (39)$$

특히 V 를 두 입자간의 작용의 합으로 생각하면 해가 간단해진다.

평형상태를 기술하는 또 하나의 방법은 (19)식에서 $\partial F_N / \partial t = 0$ 라 하고 평형에서의 확률함수 f_1, f_2 또는 g 를 구하여 계산하는 방법이 있으며 예를 들어 계의 에너지는 E 은

$$\frac{E}{KkT} = \frac{3}{2} + \frac{p}{2kT} \int_0^\infty u(r) g(r, p, T) 4\pi r^2 dr \quad (40)$$

로 주어짐을 증명할 수 있다.

4. 특정계에의 적용

2장 및 3장에서 개략적으로 설명된 일반적인 방법은 비극성 구형분자들의 기체에서의 상태이외에 적용될 때는 힘든 경우가 많으며 몇가지 흥미있는 문제들에 대한 간략한 소개를 한다.

액체상태는 cell model 등의 방법이 사용되기도 하는데 이 방법들은 액체에 대한 모형을 도입하여야 하므로 덜 엄밀하다고 말할 수 있으나 취급이 비교적 용이하다. 참고 문헌 1과 2를 참조할 수 있다.

극성기체의 취급도 어려운 문제의 하나이며 특히 수소가결합등의 화학적 작용 때문에 문제가 더 복잡해진다. Mason & Monchick⁷⁾, O'Connell⁸⁾등의 취급방법을 참고할 수 있다.

비구형분자들의 액체상태에서의 취급은 Perturbation 방법들이 사용될 수 있으며 평형 및 비평형 현상에 관한 Gubbins의 총설⁹⁾에 잘 취급되어 있다.

액체혼합물의 취급은 Kirkwood와 Buff, 또는 Mac-Millan과 Mayer의 용액이론들을 참조할 수 있다. 참고 문헌 2에 소개되어 있다.

전해질 용액의 취급은 Debye-Hückel의 극한 경우를 제외하고는 힘든 문제의 하나로 문헌 10을 참고할 수 있다.

Polymer의 취급은 Prigogine의 r-mer¹¹⁾이론이 평형상태를 설명하며 비평형상태에 관해서는 Bird의 최근 총설¹²⁾을 참조한다.

계면현상에 관한 응용으로 표면장력의 계산에 관한 응용례 및 몇가지 흡착모델에 관한 취급법이 문헌 2에 설명되어 있고, 계면확산에 관한 모델이 문헌 13에 취급되어 있다.

참 고 문 헌

1. J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss and R. B. Bird, "Molecular Theory of Gases and Liquids," Wiley (1964).
2. T. Hill, "Introduction to Statistical Thermodynamics," Addison-wesley (1960).
3. R. M. Mazo, "Statistical Mechanical Theories of

- Transport Processes," Pergamon (1967).
4. K. Huang, "Statistical Mechanics," Wiley (1967).
 5. S. A. Rice and P. Gray, "The Statistical Mechanics of Simple Liquids," Interscience (1965).
 6. S. Chapman and T. G. Cowling, "The Mathematical Theory of Nonuniform Gases," Cambridge (1960).
 7. L. Monchick and E. A. Mason, *J. Chem. Phys.*, **35** (1961), 1676.
 8. J. P. O'Connell and J. M. Prausnitz, "Thermodynamics and Transport Properties at Extreme Temperatures and Pressures," S. Gratch ed., p. 19, ASME, New York (1965).
 9. K. E. Gubbins, *AIChE J.*, **19** (1973), 684.
 10. R. Resibois, "Electrolyte Theory," Harper and Row (1968).
 11. D. C. Bonner, A. Bellemans and J. M. Prausnitz, *J. Polym. Sci., Part C*, **39** (1972), 1.
 12. R. B. Bird, O. Hassager and S. I. Abdel-Khalik, *AIChE J.*, **20** (1974), 1041.
 13. C. S. LEE and J. P. O'Connell, *J. Colloid and Interface Sci.*, **48** (1970), 2993.