

SAFT 상태 방정식과 회합성 유체 혼합물의 기액 상평형

장재언[†]

서울시립대학교 화학공학과
02504 서울시 동대문구 서울시립대로 163
(2018년 7월 16일 접수, 2018년 9월 8일 수정본 접수, 2018년 9월 12일 채택)

SAFT Equation of State for Vapor-liquid Phase Equilibria of Associating Fluid Mixtures

Jaeon Chang[†]

Department of Chemical Engineering, University of Seoul, 163 Seoulsiripdae-ro, Dongdaemun-gu, Seoul, 02504, Korea
(Received 16 July 2018; Received in revised form 8 September 2018; accepted 12 September 2018)

요 약

SAFT 상태 방정식이 기초하는 TPT 이론과 통계역학적 원리를 개괄하고, 회합성 유체 혼합물의 기액 상평형을 예측하는 유용한 도구로 사용될 수 있음을 확인한다. PC-SAFT 상태 방정식의 이론적 구조를 상세히 검토하고, 비극성 혼합물, 극성 혼합물, 회합성 혼합물에 단계적으로 적용하는 과정을 통하여, 상태 방정식의 적용성과 성능을 평가한다. PC-SAFT 상태 방정식은 기존의 공학용 상태 방정식과는 대조적으로, 경험적인 이성분 상호작용 매개변수의 사용 없이 다양한 혼합물들의 비이상적 거동을 정확하게 예측할 수 있다. 이는 SAFT 이론이 분자들 사이의 다양한 상호작용을 효과적으로 반영하는 분자 수준의 엄밀한 이론 체계에 기초하기 때문이며, 다성분 혼합물의 복잡한 열역학적인 현상에 대한 응용에서 실질적 이점을 제공한다.

Abstract – We review SAFT equation of state (EOS) which is based on TPT theory and statistical-mechanical principles, and confirm that it can be used as a useful tool to predict vapor-liquid phase equilibria of associating fluid mixtures. We examine theoretical structure of PC-SAFT EOS in great detail, and then assess the applicability and performance of the EOS while applying it to various mixtures containing nonpolar components, polar components and associating components in a stage-wise manner. In contrast to the conventional engineering EOS, PC-SAFT EOS can accurately predict nonideal behaviors of those mixtures without using semi-empirical binary interaction parameter. This is because the SAFT theory is based on a rigorous theoretical framework at molecular level which effectively accounts for various intermolecular interactions, and it thus provides substantial benefits in applying the SAFT EOS to complex thermodynamic phenomena of multi-component mixtures.

Key words: SAFT, PC-SAFT, TPT, Equation of state, Association, VLE

1. 서 론

유기 화합물의 열역학적 물성에 대한 지식은 증류, 추출 등의 화학 공정 설계에서 필수적인 기반 요소이다. 기체와 액체 상의 온도, 압력, 밀도 (부피), 조성 등은 상평형 실험에서 측정하는 주요 열역학 물성들이다. 하지만, 수많은 성분 조합을 가질 수 있는 다성분 혼합물들에 대해서 광범위한 조건에서 실험을 수행하는 것은 현실적으로 어렵다. 따라서, 순수한 물질 또는 이성분 혼합물의 실험 데이터를 바탕으로 열역학 물성들의 수학적 관계를 명확하게 나타

내는 상태 방정식을 개발하고, 이를 이용하여 실제의 다성분 혼합물의 상평형을 예측하는 기술을 확보하는 것이 바람직하다[1]. 1970년대에 개발되어 화학공학 분야에서 널리 사용되어지는 Soave-Redlich-Kwong (SRK) 상태 방정식[2], Peng-Robinson (PR) 상태 방정식[3]은 유기 화합물이 비극성이거나 극성이 약한 경우에는, 공학적인 용도의 정밀도로 계의 열역학적인 거동을 잘 표현할 수 있다. 하지만, 극성이 강한 물질과 수소 결합을 형성하는 회합성 (associating) 물질에 대해서는, 상태 방정식들의 신뢰성이 크게 떨어진다. 이러한 단점을 보완하기 위해서, 상태 방정식의 혼합 규칙에 이성분 상호작용 가변상수(binary interaction parameter)를 도입하고 경험식 또는 데이터베이스에 의해 가변상수를 추정하거나, 혼합 규칙을 깁스 에너지 모델과 결합하여 상태 방정식의 예측성을 개선하기도 한다.

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: changjaee@uos.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

SRK 또는 PR 상태 방정식은 van der Waals (VDW) 상태 방정식 계열에 속하며, 분자 수준의 통계역학적 관점에서 볼 때 이론적 한계를 가지고 있다. VDW 계열의 상태 방정식들은 분자간 척력에 기인하는 배타적 부피 효과를 정확하게 표현하지 못한다. 그 이유는 삼차 비리얼 계수 이상의 고차 항에 대해서 부정확하다고 알려진 VDW 상태 방정식의 척력 항을 차용하였기 때문이다. 최근의 연구 경향은, 엄밀한 통계역학에 기반한 상태 방정식을 개발하여 다양한 물질들에 대하여 적용성을 확장하고, 이를 응용한 재료 및 공정에 관한 연구가 활발히 수행되고 있다.

회합(association)은 두 분자 사이에 반데르발스 인력에 비해서 훨씬 강하고 국소적인 인력이 작용하여 두 분자들이 일시적으로 결합하는 현상을 말한다. 회합의 대표적인 예는 물, 알코올, 불산, 카르복실산, 암모니아, 아민 화합물 등이 형성하는 수소 결합이다. 수소 결합은 부분적으로 공유 결합의 성질을 가지고 있어서, 극성 분자의 쌍극자들 사이의 정전기적인 상호작용으로 표현하기에는 한계가 있다. 수소 결합을 형성하는 유체의 열역학적 성질에 대한 이론적인 이해가 필요한 상황에서, 1980년대 중반에 Wertheim이 회합성 유체를 다룰 수 있는 통계역학적 이론을 개발하였다[4-7]. 그는 독창적인 그래프 해석법을 사용하여 국소적이고 강한 인력을 나타내는 분자들의 통계역학적 거동을 설명할 수 있는 다밀도(multi-density) 적분 방정식 이론을 확립하였고, 그 과정에서 파생된 근사법으로서 TPT (thermodynamic perturbation theory) 이론을 제안하였다[5,7,8]. TPT 이론은 회합성 분자를 다룰 수 있을 뿐만 아니라, 사슬 분자(또는 고분자)를 회합 현상의 특별한 경우로서 취급할 수 있다. 즉, 사슬 분자를 단량체(monomer)들의 회합으로 형성된 물리적 응집물로 간주하여, 단량체 유체의 알려진 열역학적, 구조적 특성으로부터 사슬 유체의 열역학적 특성을 근사적으로 예측할 수 있다. 이러한 관점으로부터, Wertheim은 자유 관절로 연결된 강구 사슬(hard-sphere chain) 유체의 TPT 상태 방정식을 개발하였다[9,10]. TPT 이론에 기초하여, 이량체(dimer) 유체를 준거계(reference system)로 사용하는 TPT-D (또는 SAFT-D) 이론이 개발되었다[11,12]. 일련의 연구들에 의해서, 강구 사슬 유체와 그 혼합물의 열역학적 특성과 다밀도 적분 방정식 이론 및 TPT 상태 방정식이 분자 시뮬레이션 결과와 부합한다는 사실이 검증되었다[13-19]. 최근에 저자는 Wertheim의 다밀도 전개에 관한 그래프 해석법과 TPT 이론의 기본 원리를 개괄하였다[20].

한편, 실제의 유기 화합물의 열역학적 성질을 예측하기 위한 목적으로, TPT 이론에 기반한 초기 형태의 SAFT (statistical associating fluid theory) 상태 방정식의 연구가 시도되었다[21,22]. 1990년대 초에, 다양한 유기 화합물과 고분자 물질에 적용이 가능한, 공학적 용도의 SAFT 상태 방정식이 개발되었다[23,24]. 1990년대부터 현재까지 많은 연구자들에 의하여 세부 변경이 이루어진 다양한 버전의 SAFT 계열의 상태 방정식들이 개발되어 왔다. 몇 가지 예로서, SAFT-VR [25], soft-SAFT [26], PC-SAFT (perturbed chain SAFT) [27,28], TPT-SP [29] 및 최근의 SAFT-VR Mie [30] 상태 방정식 등이 있다. 그리고, SAFT 상태 방정식의 응용 범위가 점차 넓어져 극성 물질, 전해질, 유기 이온성 유체, 공중합 고분자 및 생체 물질에 대한 열역학적 물성 연구도 활발히 이루어지고 있다. SAFT 이론의 연구 개발은 이제 성숙한 단계로 진입하였으며, 관련 문헌 자료도 방대해지고 있다. 때때로 보고되는 리뷰 논문들을 통하여 최근의 연구 동향을 파악해 볼 수 있다[31-33].

본 리뷰에서는 공학적 정밀도와 범용성을 갖춘 PC-SAFT 상태 방정식을 이용하여 혼합물의 기액 상평형에 적용하는 방법을 논의하고자 한다. PC-SAFT 상태 방정식은 화학 공정 설계에서도 그 신뢰성을 인정 받아서, Aspen Plus와 같은 상용 소프트웨어에서 지원될 정도이다. 하지만, PC-SAFT 상태 방정식의 세부적 원리를 설명하는 국내 자료는 많지 않다. 본 리뷰의 관점과 목표는 다음과 같다. 다양한 종류의 SAFT 상태 방정식들을 열거하거나 계통을 분류하는 방식은 지양하고, TPT 이론과 SAFT 상태 방정식에 관련하여 선별된 논문들을 중심으로 이론 구조에 대한 상세한 이해를 도모하고자 한다. 응용의 측면에서는, 다양한 기액 상평형 실험 데이터에 대하여 상태 방정식의 예측과 비교함으로써, 그 성능과 신뢰도를 확인해 볼 것이다.

본 리뷰는 다음의 순서로 전개 된다. 첫 번째 단계로, SAFT 상태 방정식의 골격을 구성하는 TPT 이론을 살펴보고, 강구 사슬 유체의 상태 방정식을 유도하는 과정을 보인다. 두 번째 단계로, 강구 사슬 유체의 상태 방정식을 일반화하여 혼합물에 대한 척력항을 유도하고, PC-SAFT 상태 방정식에서 분산 상호작용(dispersion interaction)의 효과를 구현한 방법을 설명한다. 실제 응용의 예로, 이산화탄소의 고압 PVT 특성을 PC-SAFT 상태 방정식으로 예측한다. 다음으로는, 혼합물의 상평형 계산에 필요한 플레시티(fugacity) 계수를 구하는 이론적 원리를 살펴본다. 헬름홀츠(Helmholtz) 에너지에서 압축 인자와 화학퍼텐셜을 얻고, 이러한 특성들로부터 플레시티 계수가 도출되는 과정을 자세히 보인다. 혼합물에 대한 응용의 예로서, 비극성 혼합물의 기액 상평형 예측을 실험 결과와 비교한다. 세 번째 단계로, 극성을 나타내는 성분을 포함하는 경우에 대하여, SAFT 상태 방정식에서 극성이 혼합물의 열역학적 성질에 미치는 영향을 고려하는 방법을 설명하고, 극성 혼합물의 기액 상평형 예측을 실험과 비교한다. 네 번째 단계로, 회합성 혼합물을 다루는 방법을 논한다. 잘 알려진 예로서, 물, 알코올 등의 회합성 성분을 포함하는 혼합물의 기액 상평형을 검토한다. 매우 큰 비이상성을 보이는 이러한 회합성 혼합물들에 대하여, 이성분 상호작용 가변상수를 도입하지 않고도 상평형에 대한 정확한 예측이 가능함을 보인다. 마지막으로, 순수한 성분 자체로는 회합성을 보이지 않지만, 혼합물의 다른 성분과의 상호작용에 의하여 교차 회합이 유도되는 사례를 논한다.

2. TPT 이론

TPT (또는 SAFT) 이론은 응집체를 만드는 회합성을 가진 계의 열역학적 성질을 통계역학적인 모델로 해석한다. 열역학적 성질을 잘 알고 있는 준거계에 국소적이고 강한 회합성 퍼텐셜 에너지를 섭동(perturbation) 항으로 부과하여 회합 현상을 묘사한다. 회합 퍼텐셜 에너지, 회합되는 단량체들의 분율, 그리고 회합에 따르는 헬름홀츠 에너지 변화와의 관계를 이론적으로 나타내는 것이 TPT 이론의 핵심이다. 중요한 부가적인 특징으로서, TPT 이론은 회합성 유체 뿐만 아니라 사슬(또는 고분자) 유체의 열역학적 성질도 나타낼 수 있다.

Fig. 1에 보인 것처럼, 구형의 단량체 표면에 두 개의 결합점(bonding site)을 가지는 분자 모델을 고려한다. 서로 다른 종류(A 형과 B 형)의 결합점 사이에서만 회합이 일어나고, 같은 종류의 결합점들은 서로 회합하지 않는다. 계가 평형 상태에 도달하면, 회합에 의하여 선형 사슬 모양의 응집체들이 만들어진다. 결합점 A로

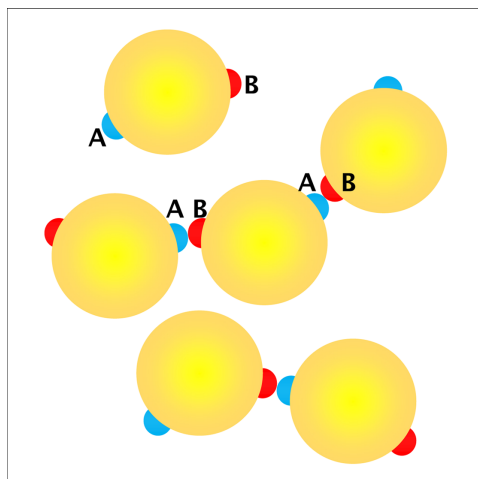


Fig. 1. Associating fluid model with two bonding sites. Two bonding sites of different types *A* and *B* can associate with each other, and linear polydisperse chains are formed at equilibrium. As shown in the figure, the fraction of monomers not bonded at site *A*, X^A , is 1/2 because the sites of type *A* of three monomers among six monomers are not used in bonding. The role of type *B* is identical to that of type *A*, and hence $X^B = X^A = X$. Average chain length is equal to the inverse of nonbonded fraction, $1/X = 2$. To first order, thermodynamic properties of the polydisperse chain system are the same as those of a system containing three dimer molecules at the same monomer density.

회합을 하지 않은 단량체의 분율 X^A 는 그림에서 여섯 개의 단량체 중에 세 개의 단량체가 이에 해당하므로 1/2이다. 결합점 *B*의 역할은 *A*와 동등하므로 $X^B = X^A = X$ 이다. 평균 사슬 길이 m 은 회합하지 않은 단량체의 분율 X 의 역수와 같은데, $m = 1/X = 2$ 이다. TPT (SAFT)와 같은 일차 이론에서는 사슬 길이의 분포가 열역학적 성질에 미치는 세밀한 영향은 고려되지 않으며, 평균 사슬 길이에 의해서 열역학적인 성질이 결정된다(사슬 길이의 분포와 그 평균 값의 관계는 부록 A에서 상술하였다). Fig. 1의 회합성 유체는 세 개의 이량체 분자들을 가지는 단분산(monodisperse) 사슬 유체와 열역학적 성질이 근사적으로 같다.

TPT (SAFT) 이론에서는 계의 헬름홀츠 에너지를 다양한 상호작용에 의한 항들의 합으로 나타낸다.

$$A = A^{ig} + A^{res} = A^{ig} + A^{hc} + A^{disp} + A^{polar} + A^{assoc} \quad (1)$$

여기서 A 는 계의 헬름홀츠 에너지, A^{ig} 은 계와 부피, 온도가 같은 이상기체의 헬름홀츠 에너지이고, A^{res} 는 계와 이상기체의 헬름홀츠 에너지의 차이로서 정의되는 “잔류 헬름홀츠 에너지”이다. (1)식의 우변에 보인 것과 같이, 잔류 헬름홀츠 에너지는 모두 네 가지 기여도의 합으로 표현되는데, A^{hc} 는 강구 사슬의 척력 항, A^{disp} 는 분산 상호작용(반데르발스 인력)의 항, A^{polar} 는 극성에 의한 항, 그리고 A^{assoc} 은 회합에 의한 항이다. 계의 압력은 헬름홀츠 에너지의 부피에 대한 편도함수로 주어진다.

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{N,T} \quad (2)$$

P 는 압력, V 는 부피, N 은 분자들의 갯수, T 는 온도이다. (2)식을 압축 인자로 다시 표현하면

$$Z = 1 + \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\frac{A^{res}}{NkT} \right) = 1 + \rho \frac{\partial \tilde{A}^{res}}{\partial \rho} \quad (3)$$

Z 는 압축 인자($=PV/NkT$), k 는 볼츠만 상수, ρ 는 분자의 갯수 밀도($=N/V$)이다. \tilde{A}^{res} 는 잔류 헬름홀츠 에너지를 NkT 로 나누어서 무차원의 환산된(reduced) 형태로 나타낸 것이다. 압축 인자의 각 항은 잔류 헬름홀츠 에너지의 각 항에 대한 편도함수에 대응된다.

$$\begin{aligned} Z &= 1 + Z^{hc} + Z^{disp} + Z^{polar} + Z^{assoc} \\ &= 1 + \rho \frac{\partial \tilde{A}^{hc}}{\partial \rho} + \rho \frac{\partial \tilde{A}^{disp}}{\partial \rho} + \rho \frac{\partial \tilde{A}^{polar}}{\partial \rho} + \rho \frac{\partial \tilde{A}^{assoc}}{\partial \rho} \end{aligned} \quad (4)$$

이상기체의 헬름홀츠 에너지에 대응되는 압축 인자의 항은 1이며, 분자의 종류에 무관하다.

2-1. 결합 헬름홀츠 에너지

사슬 분자의 분자간 척력에 의한 효과를 표현하는데 있어서, 열역학적 특성이 잘 알려져 있는 강구(hard sphere) 유체를 준거계로 사용하는 것이 편리하다. 강구 사슬 분자는 강구들을 자유로운 관절로 연결한 분자 모델이며, 자유 관절 사슬(freely jointed chain)이라고도 한다. 이론의 편의상, 두 강구 사이의 결합 길이가 구의 지름과 같은 경우를 고려한다. 이 절에서는 물리적 의미가 직관적으로 파악될 수 있는 평균힘의 포텐셜(potential of mean force)을 이용하여, 결합의 형성에 필요한 헬름홀츠 에너지의 변화량을 도출할 것이다. 부가적으로, 회합 이론으로 기술한 사슬 유체의 열역학적 해석을 부록 A에 첨부하였다.

진공 상태에서 구형의 두 분자들 사이에 미치는 힘의 크기는 분자간 상호작용 포텐셜 에너지의 거리에 대한 미분으로 나타내어진다.

$$f(r) = - \frac{du(r)}{dr} \quad (5)$$

여기서 r 은 분자의 중심 사이의 거리, f 는 분자간 힘(intermolecular force)의 크기, u 는 분자간 포텐셜 에너지이다. 분자간 포텐셜 에너지 함수는 온도, 압력 등의 열역학적인 변수와 무관한 분자의 기본 속성으로서, 분자들 간의 척력, 비극성 분자의 반데르발스 인력, 이온의 정전기적인 힘, 극성 분자의 쌍극자에 의한 정전기적인 힘 등을 표현한다. 비극성 분자들의 상호작용을 표현하는 포텐셜 함수로는 가장 단순한 강구 포텐셜 모델, 강구 모델에 반데르발스 인력을 덧붙인 사각 우물(square well) 포텐셜, 연속적인 포텐셜 함수로는 Lennard-Jones 포텐셜, Mie 포텐셜, Exp-6 포텐셜 등이 있다.

진공이 아닌 매질 안에서 두 분자 사이에 미치는 힘을 “평균힘”(mean force)이라고 한다. 평균힘은 두 분자들의 직접적인 상호작용에 의한 힘 뿐만 아니라, 매질 안의 다른 모든 분자들에 의해서 매개된 간접적인 영향까지 포함한다. 따라서, 평균힘은 두 분자 사이의 거리에 의존할 뿐만 아니라 계의 전체적 거동과도 관련 있으며, 수학적으로 거시적 요인의 온도와 밀도에 의존한다. (5)식과 비슷하게, 평균힘의 크기 f_m 는 평균힘 포텐셜 w 의 거리에 대한 미분으로 주어진다.

$$f_m(r; \rho, T) = - \frac{dw(r; \rho, T)}{dr} \quad (6)$$

평균힘 포텐셜 함수는 통계역학적으로 유체의 구조를 나타내는 방사분포 함수(radial distribution function)의 로그 함수이다.

$$w(r; \rho, T) = -kT \ln g(r; \rho, T) \quad (7)$$

여기서 g 는 방사분포 함수로서, 한 분자의 중심으로부터 거리 r 만큼 떨어진 위치에 존재하는 다른 분자들의 국지적 밀도를 나타내는 구조 특성이다. 기체의 밀도가 희박해지면, 두 분자 사이에 개입하는 제 삼의 분자의 영향이 사라진다. 밀도가 0 이 되는 극한의 경우에 평균힘 포텐셜은 상호작용 포텐셜과 같아지고, 방사분포 함수는 볼츠만 인자가 된다.

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} w(r; \rho, T) = u(r) \quad (8)$$

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} g(r; \rho, T) = \exp[-u(r)/kT] \quad (9)$$

매질 내에서 두 분자를 이동 시키려면, 적어도 평균힘과 같은 크기의 외부 힘을 반대 방향으로 작용시켜야 한다. 매질 내에서 무한히 떨어져 있는 두 분자를 거리 r 만큼 가까이 이동 시키는데 필요한 가역적 일의 양은, 평균힘의 음의 값을 거리에 대하여 적분함으로써 얻어진다.

$$W_{\infty \rightarrow r} = -\int_{\infty}^r f_m(s) ds = \int_{\infty}^r \frac{dw(s)}{ds} ds = w(r) \quad (10)$$

(10)식의 유도에서, 무한한 거리에서의 평균힘 포텐셜 에너지의 값을 0으로 정하였다. 두 분자를 이동시키는 과정이 온도와 부피가 일정한 상태에서 일어난다고 가정하면, 가역적 일 W 는 두 분자의 이동 과정에 따르는 계의 헬름홀츠 에너지의 변화와 같다. (7), (10) 식으로부터

$$\Delta A_{\infty \rightarrow r} = W_{\infty \rightarrow r} = w(r) = -kT \ln g(r) \quad (11)$$

Fig. 2에 강구 유체의 두 밀도에서 (7)식으로 주어지는 평균힘 포텐셜을 도시하였다. 편의상, kT 는 생략하였으며, 강구 유체의 방사분

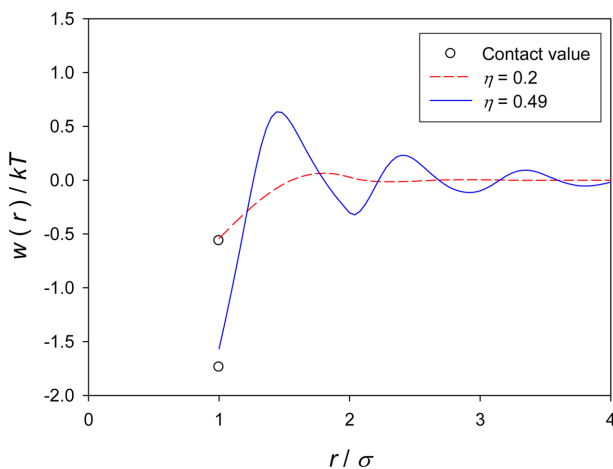


Fig. 2. The potential of mean force for the hard sphere fluid in units of kT . Lines are calculated from the radial distribution function of Chang and Sandler [34], and symbols are the contact values given by eq. (13) from the Carnahan-Starling equation of state [35].

포 함수는 PY (Percus-Yevick) 적분식 이론에서 유도된 Chang-Sandler 식으로 계산하였다[34]. 강구 유체의 밀도는 충진율(계의 부피에 대한 구체들이 차지하는 부피의 비율)로 나타낸다.

$$\eta = \frac{\pi}{6} \rho_s \sigma^3 \quad (12)$$

여기서 η 는 충진율(packing fraction), σ 는 구의 지름, ρ_s 는 구의 갯수 밀도($=N_s/V$, N_s 는 구의 갯수이다. 강구 포텐셜 모델은 척력만 있어서 강구 유체는 기체-액체 상전이를 보이지 않으며, 유체의 최대 밀도 $\eta = 0.49$ 에서 유체-고체 상전이를 나타낸다. Fig. 2에서 밀도가 클수록 지름 근처의 방사분포 함수의 값이 증가하므로, 평균힘 포텐셜은 감소한다. 접촉 거리($r = \sigma$)에서 방사분포 함수의 값은 Carnahan-Starling 상태 방정식[35]에서 도출된 식으로 표현된다[36].

$$g(\sigma) = \frac{1 - \frac{1}{2}\eta}{(1 - \eta)^3} \quad (13)$$

Fig. 2에서 접촉 거리에서의 평균힘 포텐셜이 기호로 표시되었다. 낮은 밀도에서는 적분식 이론과 (13)식이 거의 일치하지만, 유체의 최대 밀도 $\eta = 0.49$ 에서는 다소 차이를 보인다. 평균힘 포텐셜의 값이 음수인 것은 두 구 사이에 간접적으로 인력이 작용한다는 뜻이다. 진공 상태의 두 구는 충돌 직전까지 아무런 상호작용이 없지만, 매질 내에서는 다른 모든 구들의 상호작용의 결과로, 마치 두 구가 서로 끌어당기는 듯한 겉보기 효과를 보인다. 실제의 예로, 물에 미량으로 녹아 있는 두 개의 메탄 분자들이 용매인 물 분자들과의 엔트로피 작용으로 인하여, 진공에서보다 더 강한 인력을 느끼는 소수성 상호작용의 효과가 잘 알려져 있다.

접촉 거리에서의 평균힘 포텐셜은 두 구를 접촉 거리까지 가까이 이동시키는데 필요한 가역적 일과 같고, 이동 과정에 수반되는 헬름홀츠 에너지의 변화이다. 강구 유체는 계의 포텐셜 에너지가 0 이므로, 이는 온전히 엔트로피 효과이다. 접촉 거리에 있는 두 구를 서로의 표면에 붙어 있게 하는 국소적 회합 에너지의 직접적인 효과는 이상기체의 기여도에 흡수되므로[20], 비이상기체의 잔류 성질로서 한 개의 결합을 형성하는데 필요한 “결합 헬름홀츠 에너지”는 $-kT \ln g(\sigma)$ 이다.

2-2. 강구 사슬 유체

사슬 길이가 m 인 N 개의 사슬들로 이루어진 강구 사슬 유체를 고려해 보자. 사슬들의 모든 결합들의 갯수는 $N(m-1)$ 이다. 강구 유체에서 한 개의 결합을 만드는데 요구되는 결합 헬름홀츠 에너지가 $-kT \ln g(\sigma)$ 이므로, 이 값에 결합의 총 갯수 $N(m-1)$ 를 곱하면 사슬 유체의 모든 결합들을 만드는데 필요한 결합 헬름홀츠 에너지를 얻는다.

$$A^{bond} = -NkT(m-1) \ln g(\sigma) \quad (14)$$

(14)식은 위와 같이 단순 추산으로 얻은 근사식인데, 그 근저에 있는 가정은 “결합을 형성하는 일련의 과정들에서 결합 헬름홀츠 에너지가 일정하다”는 것이다. 이러한 근사적 이론은, 척력만 존재하는 짧은 강구 사슬 유체의 경우에 대해서 만족스러운 정확도로 열역학적 특성을 예측하며, 실제 화합물의 경우에는 분산 상호작용의 기여도를 효과적으로 고려하면 복잡한 고분자 물질에도 적용이

가능하다.

강구 사슬 유체의 잔류 헬름홀츠 에너지는 같은 충진율의 강구 유체의 헬름홀츠 에너지에 사슬을 만드는데 필요한 결합 헬름홀츠 에너지를 더한 것과 같다.

$$A^{hc} = A^{hs} + A^{bond} \quad (15)$$

여기서 A^{hs} 와 A^{hc} 는 강구 유체와 강구 사슬 유체의 잔류 헬름홀츠 에너지이다. 강구 유체의 잔류 헬름홀츠 에너지는 Carnahan-Starling 상태 방정식[35]으로부터 주어진다.

$$\frac{A^{hs}}{N_s kT} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} \quad (16)$$

여기서 $N_s (=mN)$ 는 강구들의 갯수이다. (14)식을 (15)식에 대입하면 강구 사슬 유체의 잔류 헬름홀츠 에너지가 얻어진다.

$$\tilde{A}^{hc} = \frac{A^{hc}}{N_s kT} = m \frac{A^{hs}}{N_s kT} - (m-1) \ln g(\sigma) \quad (17)$$

강구 사슬 유체의 압축 인자는 (3)식에서와 같이, (17)식의 잔류 헬름홀츠 에너지를 밀도(또는 충진율)에 대해서 미분하여 얻는다.

$$Z = 1 + Z^{hc} = 1 + \eta \frac{\partial \tilde{A}^{hc}}{\partial \eta} \quad (18)$$

(17)식을 (18)식에 대입하여 정리하면

$$Z = 1 + m(Z^{hs} - 1) - (m-1) \eta \frac{\partial \ln g(\sigma)}{\partial \eta} \quad (19)$$

사슬 유체의 압축 인자 Z 는 $PV/N_s kT$ 로 정의되어 사슬의 갯수 N 에 기초하는 반면에, 준거계의 압축 인자 Z^{hs} 는 $PV/N_s kT$ 로 정의되는 것으로서 구의 갯수 N_s 에 기초한다. (19)식은 강구 유체의 압축 인자와 방사분포 함수를 사용하여, 강구 사슬 유체의 압축 인자를 외삽의 형태로 나타낸 근사식이다. 강구 유체의 압축 인자는 잘 알려진 Carnahan-Starling 상태 방정식으로 표현된다[35].

$$Z^{hs} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1-\eta)^3} \quad (20)$$

이제 (13)식과 (20)식을 (19)식에 대입하고 도함수를 구하면, 강구 사슬 유체의 TPT 상태 방정식을 얻는다.

$$Z = 1 + m \frac{\eta(4-2\eta)}{(1-\eta)^3} - (m-1) \frac{\eta(5-2\eta)}{(1-\eta)(2-\eta)} \quad (21)$$

강구 사슬 유체의 TPT 상태 방정식은 최초에 Wertheim의 회합 이론에서 유도되었다[9]. 유사한 방식으로, 회합 이론에서 출발하여 (19)식이 유도되는 간결한 과정을 부록 A에 보였다. 순수한 회합성 물질의 열역학적 특성을 구하거나, 다음 절의 혼합물 회합 이론을 이해하는데 유용하다.

3. 혼합물

3-1. 강구 사슬의 척력 항

앞 절에서 강구 사슬 유체의 열역학적 특성을 이해하였고, 지금

부터는 실제 성분들의 혼합물에 적용하는 방법을 논의한다. 알케인 같은 실제의 분자는 완전한 강체가 아니므로, 척력에 의한 효과를 강구 사슬 모델로 표현하는데 있어서 온도의 영향을 고려한다. 온도가 올라가면 분자의 열 운동이 더 활발해지므로, 충돌하는 분자들이 척력을 거슬러 서로의 외곽 전자 영역에 침투하는 경향이 커진다. PC-SAFT 이론에서는 이러한 침투 효과를 강체 구의 지름이 온도에 따라 미세하게 감소하는 것으로 반영한다. 구 지름의 온도의존성은 부드러운 척력이 작용하는 포텐셜 에너지의 구간을 고려하여, 다음과 같은 수식으로 표현한다[27].

$$d_i = \sigma_i \left[1 - 0.12 \exp \left(-3 \frac{\epsilon_i}{kT} \right) \right] \quad (22)$$

여기서 d_i 는 강체 구의 유효 지름이고, σ_i 는 성분 i 의 크기 특성상수, ϵ_i 는 분산 상호작용의 에너지 특성상수이다. σ_i 와 ϵ_i 는 구형 분자에 대한 Lennard-Jones 포텐셜 함수의 특성상수와 비슷한 것이다.

혼합물의 각 성분은 크기가 같은 구체들로 구성된, 동종핵(homonuclear) 강구 사슬 분자들로 이루어져 있다고 가정한다. 서로 다른 성분에 속하는 사슬 분자들은 구체의 크기가 다르지만, 같은 성분의 사슬을 구성하는 구체들은 모두 똑같은 크기를 가지는 것으로 단순화한 것이다. 강구 사슬 항에 대한 (17)식을 혼합물로 확장하면

$$\tilde{A}^{hc} = \frac{A^{hc}}{N_s kT} = \bar{m} \frac{A^{hs}}{N_s kT} - \sum_i x_i (m_i - 1) \ln g_{ii} \quad (23)$$

여기서 x_i 는 성분 i 의 몰분율, m_i 는 성분 i 의 사슬 길이, \bar{m} 는 모든 성분들에 대하여 평균한 사슬 길이로서 $\bar{m} = \sum_i x_i m_i$ 로 정의된다. g_{ii} 는 성분 i 에 대한 방사분포 함수의 접촉값이다. 강구 유체 혼합물의 잔류 헬름홀츠 에너지는 다음의 식으로 주어진다[37,38].

$$\tilde{A}^{hs} = \frac{A^{hs}}{N_s kT} = \frac{1}{\zeta_0} \left[\frac{3\zeta_1 \zeta_2}{(1-\zeta_3)} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3 (1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln(1-\zeta_3) \right] \quad (24)$$

여기서

$$\zeta_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i x_i m_i d_i^n \quad n = 0, 1, 2, 3 \quad (25)$$

이고, 특히 ζ_3 은 혼합물의 충진율을 나타낸다. 강구 유체 혼합물의 두 성분 i 와 j 에 대한 방사분포 함수의 접촉값 g_{ij} 는 다음 식으로 주어진다.

$$g_{ij} = \frac{1}{(1-\zeta_3)} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{2\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} \quad (26)$$

(24)식과 (26)식은 단일 성분의 경우에 (16), (13)식과 같아진다. (24), (26)식을 (23)식에 대입하면 척력에 의한 잔류 헬름홀츠 에너지를 얻게 되고, (3)식에 의해 밀도에 대해서 편미분하면, 사슬 혼합물의 척력에 의한 압축 인자를 얻는다.

$$Z^{hc} = \bar{m} (Z^{hs} - 1) - \sum_i x_i (m_i - 1) \rho \frac{\partial \ln g_{ii}}{\partial \rho} \quad (27)$$

Z^{hs} 는 강구 유체 혼합물의 (이상기체의 항 1을 포함하는) 압축 인자이며, 다음과 같다[37,38].

$$Z^{hs} = \frac{1}{(1-\zeta_3)} + \frac{3\zeta_1\zeta_2}{\zeta_0(1-\zeta_3)^2} + \frac{3\zeta_2^3 - \zeta_3\zeta_2^3}{\zeta_0(1-\zeta_3)^3} \quad (28)$$

(26), (28)식을 (27)식에 대입하고 정리하면, 강구 사슬 유체 혼합물의 척력 항이 얻어진다[14,24].

$$Z^{hc} = \bar{m} \left[\frac{\zeta_3}{(1-\zeta_3)} + \frac{3\zeta_1\zeta_2}{\zeta_0(1-\zeta_3)^2} + \frac{3\zeta_2^3 - \zeta_3\zeta_2^3}{\zeta_0(1-\zeta_3)^3} \right] - \sum_i x_i (m_i - 1) \frac{\rho}{g_{ii}} \frac{\partial g_{ii}}{\partial \rho} \quad (29)$$

여기서

$$\rho \frac{\partial g_{ij}}{\partial \rho} = \frac{\zeta_3}{(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \left[\frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{6\zeta_2\zeta_3}{(1-\zeta_3)^3} \right] + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \left[\frac{4\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} + \frac{6\zeta_2^2\zeta_3}{(1-\zeta_3)^4} \right] \quad (30)$$

(29)식의 Z^{hc} 는 이상기체의 항 ($Z^{hg}=1$)을 포함하지 않은 척력 항을 나타낸 것이며, 강구 사슬 혼합물의 압축 인자는 $Z=1+Z^{hc}$ 로 주어진다.

3-2. 분산 인력

원자들이 근접하면, 외곽 전자들의 양자역학적 간섭 효과를 유발하고, 그 결과로 원자들이 서로 끌어당기는 인력을 나타내게 되는 데, 이를 반데르발스 인력 또는 분산 인력 (상호작용)이라 한다. 분산 인력의 범위는 원자 직경의 서너 배에 불과하며 약 1 nm 이내이다. 이러한 이유로, 일반적인 물체들 사이에서 분산 인력의 효과를 관찰하기는 어렵다. 하지만, 물질의 내부에서는 척력과 더불어 원자들 사이의 근거리 상호작용의 주 요소이며, 비극성 물질이 응축, 액화하는 원인이 된다. 또한, 액체 표면에서는 표면 근처의 분자들 사이에 힘의 비대칭을 유발하여 표면 장력을 나타내게 한다.

분산 인력이 열역학적 성질에 미치는 영향을 해석하는 대표적인 이론은 Barker-Henderson 섭동 이론을 들 수 있다[36,39]. 준거계로서의 강구 유체에 분산 인력을 나타내는 섭동 포텐셜을 도입하고, 이에 따르는 헬름홀츠 에너지의 변화를 온도의 역수에 대한 급수로 표현하는 이론이다. 섭동 이론의 분산항을 완전히 해석적인 방법으로 다루는 경우는 사각우물 포텐셜과 같이 단순한 분자 모델에 국한되며[40], SAFT 계열 상태 방정식에서는 단량체 유체의 분산항을 온도와 밀도의 급수 형태로 경험식을 구성하고, 그 계수들을 섭동 이론으로 결정하거나[25,30], 분자 동역학 시뮬레이션 결과와 실제 아르곤의 열역학 실험 데이터에 근거하여 결정하기도 한다[23].

PC-SAFT 상태 방정식에서는, 분산 인력의 효과를 표현하는 경험식을 만들고, 알케인 화합물들의 열역학 데이터를 이용하여 경험식의 상수들을 결정하는 실용적인 방법을 취하였다. Barker-Henderson 섭동 이론[39]에 근거하여, 분산 헬름홀츠 에너지를 온도의 역수에 대한 이차 섭동 항까지 전개한다.

$$\tilde{A}^{disp} = \frac{A_1}{NkT} + \frac{A_2}{NkT} \quad (31)$$

여기서

$$\frac{A_1}{NkT} = -2\pi \rho I_1(\eta, \bar{m}) \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right) \sigma_{ij}^3 \quad (32)$$

$$\frac{A_2}{NkT} = -\pi \rho \bar{m} C_1 I_2(\eta, \bar{m}) \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad (33)$$

A_1 와 A_2 는 각각 일차 및 이차 섭동 항이다. 두 성분 간의 크기 특성상수 σ_{ij} 와 에너지 특성상수 ε_{ij} 는 Lorentz-Berthelot 조합 규칙을 따른다.

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \quad \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} (1 - k_{ij}) \quad (34)$$

추가로 도입된 k_{ij} 는 이성분 상호작용 가변상수(binary interaction parameter)로서 경험적인 값이다. 섭동 이론에서 I_1 과 I_2 는 준거계인 강구 사슬 유체의 방사분포 함수의 적분과 관련 있는 특성이지만[41], PC-SAFT 상태 방정식에서는 사슬의 길이와 밀도의 급수로 전개한 경험식을 사용한다.

$$I_1(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 a_i(\bar{m}) \eta^i = \sum_{i=0}^6 \left[a_{0i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} a_{1i} + \frac{(\bar{m}-1)(\bar{m}-2)}{\bar{m}^2} a_{2i} \right] \eta^i \quad (35)$$

$$I_2(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 b_i(\bar{m}) \eta^i = \sum_{i=0}^6 \left[b_{0i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} b_{1i} + \frac{(\bar{m}-1)(\bar{m}-2)}{\bar{m}^2} b_{2i} \right] \eta^i \quad (36)$$

상수 a_{0i} , a_{1i} , a_{2i} , b_{0i} , b_{1i} , b_{2i} 들은 알케인 화합물들의 열역학 데이터를 이용하여 결정하였다[27]. 충진율 η 는 혼합물의 경우에 ζ_3 와 같고, C_1 은 강구 사슬 유체의 압축성을 나타내는 특성으로 다음과 같이 주어진다.

$$C_1 = kT \frac{\partial \rho}{\partial P^{hc}} = \left(1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho} \right)^{-1} = \left[1 + \bar{m} \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} - (\bar{m}-1) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{(1-\eta)^2 (2-\eta)^2} \right]^{-1} \quad (37)$$

분산 인력에 의한 압축 인자는 분산 헬름홀츠 에너지의 밀도에 대한 편도함수를 취하여 얻는다.

$$Z^{disp} = \rho \frac{\partial \tilde{A}^{disp}}{\partial \rho} \quad (38)$$

Z^{disp} 의 자세한 수식 표현은 PC-SAFT 논문에서 찾아볼 수 있다 [27].

강구 사슬 항과 분산 인력의 항을 가지고 비극성 화합물의 열역학적 성질을 나타낼 수 있다. 비극성 분자의 열역학적인 속성을 표현하는 세 개의 특성상수는 m , σ , ε 이다. 사슬의 길이 m 은 이론상 정수이나, 실제 물질에 적용할 때는 실수로 취급한다. 부록의 Table A1에 본 연구에서 다루어진 물질들의 특성상수를 수록하였다.

Fig. 3에 이산화탄소의 PVT 특성을 300 K, 325 K, 350 K의 등온선으로 나타내고 실험 데이터[42]와 비교하였다. PR 상태 방정식은 낮은 압력에서는 충분한 정확성을 보이지만, 수 백 기압 이상의 높은 압력에서는 실험값과 잘 맞지 않는다. PR 상태 방정식은 중간 정도의 밀도에서는 실험값보다 높은 압력을 예측하고, 큰 밀도에서

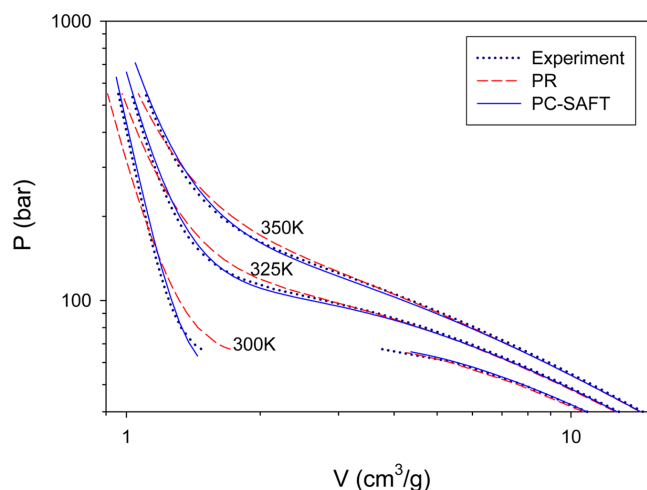


Fig. 3. PVT properties of carbon dioxide. PVT data at high pressure region are well represented by the PC-SAFT equation of state in agreement with experiment [42].

는 실험값에 비해서 낮은 압력을 예측한다. 이는 반데르발스 계열 상태 방정식들이 공통으로 가지는 척력 항의 부정확성으로 인하여, 고압 상태에서 실제 계의 열역학적 거동을 정확하게 나타내기 어렵기 때문이다. 반면에, PC-SAFT 상태 방정식은 모든 압력 범위에서 실험값과 잘 일치하는 거동을 보이는데, 그 이유는 분자의 척력을 기술하는 강체 사슬 모델이 원리적으로 더 합당한 물리적 근거를 가지기 때문이다.

혼합물의 상평형을 결정하는 열역학적 기준은 모든 상의 온도가 같고, 모든 상의 압력이 같으며, 각 성분에 대하여 모든 상에서의 퓨게시티(또는 화학포텐셜)가 같아야 하는 것이다[1]. 공학 계산에서는 화학포텐셜을 대신하여 퓨게시티가 더 편리하게 사용되는데, SAFT 이론과 같은 헬름홀츠 에너지 모델에 대해서 퓨게시티 계수를 다음의 식으로 나타낼 수 있다(부록 B 참조).

$$\ln \phi_k = \frac{\mu_k^{res}(V)}{RT} - \ln Z \quad (39)$$

여기서 ϕ_k 는 성분 k 의 퓨게시티 계수이며, μ_k^{res} 는 성분 k 의 단위 몰당 잔류 화학포텐셜이다. 괄호 안의 인자 V 는 계와 동일한 부피를 가지는 이상기체를 기준으로 정의한 잔류 특성임을 명시한 것이다. 잔류 화학포텐셜은 다시 잔류 헬름홀츠 에너지와 압축 인자로 나타낼 수 있다.

$$\frac{\mu_k^{res}(V)}{RT} = \tilde{A}^{res} + \left(\frac{\partial \tilde{A}^{res}}{\partial x_k} \right)_{\rho, T, x_{ik}} - \sum_j x_j \left(\frac{\partial \tilde{A}^{res}}{\partial x_j} \right)_{\rho, T, x_{ij}} + (Z-1) \quad (40)$$

여기서 몰분율에 대한 편도함수는 $\sum x_i = 1$ 의 제한 조건에 상관없이 (마치 모두 독립 변수인 것 처럼) 편미분을 취하는 것을 뜻한다. 순수한 물질의 경우는, (40)식의 몰분율에 대한 편도함수가 부재하므로 퓨게시티 계수가 다음 식으로 간략하게 주어진다.

$$\ln \phi^{pure} = \tilde{A}^{res} + (Z-1) - \ln Z \quad (41)$$

Fig. 4에 에테인과 노말헥세인 이성분 혼합물의 기액 상평형을 65.55 °C에서 Pxy 선도로 나타내었다. 계의 온도가 에테인의 임계

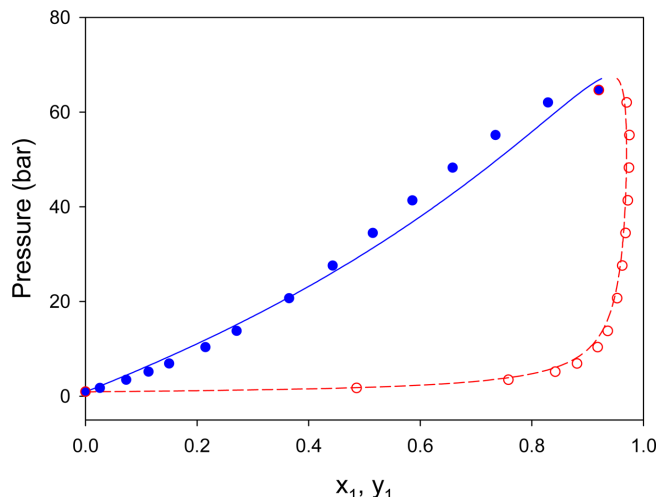


Fig. 4. Pxy diagram for the binary mixture of ethane (1) and n-hexane (2) at 338.7 K (65.55 °C). Symbols are experimental data [43], and curves are obtained from the PC-SAFT equation of state with $k_{12} = 0$.

온도보다 높아서 순수한 에테인 성분은 기체-액체 전이를 보이지 않는다. 이 온도에서 순수한 헥세인의 증기압은 대기압에 가깝지만, 액상 혼합물의 에테인 분율이 커짐에 따라 혼합물의 증기압이 높아진다. 실험 데이터[43]에 의하면, 에테인의 몰분율 0.92에서 혼합물이 임계점에 도달하는데, PC-SAFT 상태 방정식은 이성분 상호작용 가변상수의 사용 없이($k_{12}=0$), 혼합물의 상평형 거동을 잘 표현하고 있다. 에테인과 헥세인은 알케인 동족 화합물로서 메틸렌기의 갯수만 차이 나는데, PC-SAFT 상태 방정식이 사슬 길이의 차이에 따르는 열역학적 변화를 잘 설명한다.

3-3. 극성

케톤, 에테르, 에스테르 화합물은 분자의 전자 밀도의 비대칭으로 인하여 쌍극자 모멘트(dipole moment)를 가지는 극성 물질이다. 분자의 극성은 혼합물의 기액 상평형에 상당한 영향을 미친다. 잘 알려진 정성적인 설명은, 비슷한 극성의 물질들을 혼합하면 이상 용액에 가까운 거동을 보이고, 극성 물질과 비극성 물질을 혼합하면 비이상적인 거동을 보인다는 것이다. 극성 성분에 의한 혼합물의 비이상성을 정량적으로 예측하기 위해서는, 극성이 사슬 혼합물의 압력과 퓨게시티에 미치는 영향을 고려하는 열역학적인 모델이 필요하다.

SAFT 상태 방정식의 범주 안에서 영구 쌍극자, 유도 쌍극자, 사극자 등의 극성 효과를 설명하는 다양한 이론들이 개발되었고, 최근의 리뷰 논문[33]에서 각 이론의 특징과 계통적 분류에 대한 총괄적인 설명을 찾아볼 수 있다. 극성 혼합물의 열역학적 성질에 가장 큰 영향을 미치는 극성 효과는 영구 쌍극자에 의한 것이다. 벡터로 표시되는 영구 쌍극자들은 정전기적인 상호작용으로 인하여 극성 분자(또는 극성기)들이 서로 정렬하려는 경향을 보이며, 거시적으로는 계의 헬름홀츠 에너지 변화를 유발한다. 영구 쌍극자를 포함하는 사슬 분자에 대한 열역학적 모델의 대표적인 예는 Jog-Chapman 극성형이다[44]. 이 방법은 쌍극성 강구 모델에 대한 선행 이론[45]의 결과를 강구 사슬 분자에 적용하는 과정에서 개발되었다. 실제의 극성 혼합물에 대해서, 극성향을 SAFT 및 PC-SAFT

상태 방정식들에 접목한 일련의 연구들이 수행되었다[46-48]. 그 주요 결과로서, 이성분 상호작용 매개변수를 사용하지 않거나 매우 작은 값으로 다양한 극성 혼합물의 기액 상평형을 잘 묘사할 수 있는 것으로 보고되었으며, 이는 예측 도구로서의 상태 방정식의 효용성을 현저하게 높이는 것이다. Jog-Chapman 극성항을 PC-SAFT 상태 방정식에 접목한 방법을 극성 (polar) PC-SAFT 또는 PC-SAFT-JC 상태 방정식이라 부르며, 본 리뷰에서 그 이론 구조를 살펴보고 극성 및 회합성 혼합물들에 대한 성능을 평가해 볼 것이다. 이와는 별개로, PC-SAFT 연구 그룹에 의해 개발된 유사한 형태의 극성항을 가지는 PCP-SAFT (perturbed-chain polar SAFT) 상태 방정식도 참고할 만하다[49]. PCP-SAFT 상태 방정식의 극성항은 쌍극자가 축 방향으로 위치한 LJ 이원자 분자의 시뮬레이션 결과에 기초하여 개발되었는데, Jog-Chapman 극성항에서 사슬 분자의 축 방향에 수직으로 위치한 쌍극자를 모델링한 것과 대조된다. 두 이론 모델의 쌍극자의 배향 차이로 인하여, Jog-Chapman 극성항이 상대적으로 더 큰 열역학적 효과를 나타낸다[50].

Jog-Chapman 극성항은 영구 쌍극자를 사슬 내부에 포함하는 분자에 대한 섭동 이론에 기초한다. 극성으로 인한 헬름홀츠 에너지는 다음과 같이 Páde 수식의 형태로 주어진다[45,48].

$$\tilde{A}^{polar} = \frac{\tilde{A}_2}{1 - \tilde{A}_3/\tilde{A}_2} \quad (42)$$

여기서 \tilde{A}_2 와 \tilde{A}_3 는 각각 이차 및 삼차 섭동 항으로, 다음 식으로 주어진다.

$$\tilde{A}_2 = -\frac{2\pi}{9} \frac{\rho}{(kT)^2} \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j x_{pi} x_{pj} \frac{\mu_i^2 \mu_j^2}{d_{ij}^3} I_2^p(\rho^*) \quad (43)$$

$$\tilde{A}_3 = \frac{5\pi^2}{162} \frac{\rho^2}{(kT)^3} \sum_i \sum_j \sum_k x_i x_j x_k m_i m_j m_k x_{pi} x_{pj} x_{pk} \frac{\mu_i^2 \mu_j^2 \mu_k^2}{d_{ij} d_{jk} d_{ik}} I_3^p(\rho^*) \quad (44)$$

μ_i 는 성분 i 의 쌍극자 모멘트이고, $d_{ij} = (d_i + d_j)/2$ 이다. x_{pi} 는 한 분자의 구체들 중에 존재하는 극성기의 분율로서, 이론적으로는 길이가 m_i 인 사슬 분자가 하나의 구체에 극성을 가지는 경우에 $1/m_i$ 가 된다. 하지만, 실제로는 극성 분자의 특성상수로 취급된다. I_2^p 과 I_3^p 는 섭동 이론에서 강구 유체의 방사분포 함수와 관련된 적분으로서 다음의 식으로 주어진다[45,48].

$$I_2^p(\rho^*) = \frac{1 - 0.3618\rho^* - 0.3205\rho^{*2} + 0.1078\rho^{*3}}{(1 - 0.5236\rho^*)^2} \quad (45)$$

$$I_3^p(\rho^*) = \frac{1 + 0.62378\rho^* - 0.11658\rho^{*2}}{1 - 0.59056\rho^* + 0.20059\rho^{*2}} \quad (46)$$

여기서 ρ^* 는 환산 밀도로서

$$\rho^* = \rho \sum_i x_i m_i d_i^3 \quad (47)$$

로 정의되는데, 혼합물의 충진율 ζ_3 과의 관계는 $\zeta_3 = (\pi/6)\rho^*$ 이다. 극성으로 인한 압축 인자는 극성 헬름홀츠 에너지를 밀도에 대해서 편도함수를 구하여 얻는다.

$$Z^{polar} = \rho \frac{\partial \tilde{A}^{polar}}{\partial \rho} \quad (48)$$

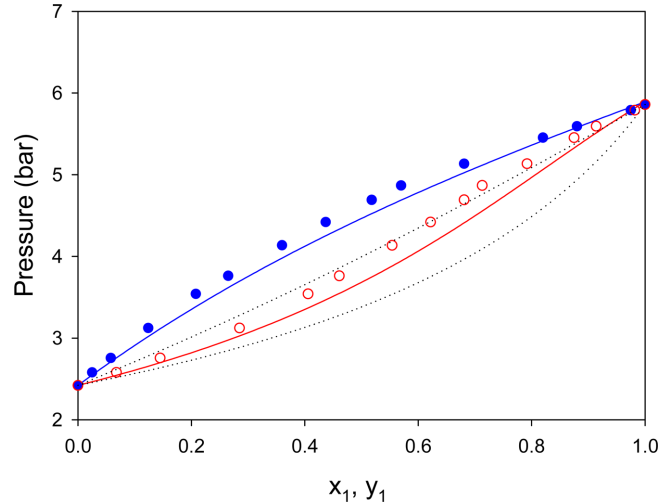


Fig. 5. Pxy diagram for the binary mixture of dimethyl ether (1) and n-butane (2) at 297.86 K (24.7 °C). Symbols are experimental data [43], solid curves are obtained from the polar PC-SAFT equation of state with $k_{12} = 0$, and dotted curves are obtained from the PC-SAFT equation of state with $k_{12} = 0$.

극성을 나타내는 성분을 포함하는 혼합물의 기액 상평형을 Fig. 5와 6에 도시하였다. Fig. 5에 약한 극성($\mu = 1.3$ D)을 보이는 디메틸에테르와 비극성의 뷰테인 혼합물에 대하여 24.7 °C에서 Pxy 선도를 나타내었다. 실험 데이터는 Px 선이 이상 용액과 비교하여 양의 방향으로 작은 편향을 보이며, 이는 두 성분이 혼합하지 않으려는 경향이 약간 존재한다는 것을 뜻한다. 극성항이 없는 PC-SAFT 상태 방정식은 순수한 성분들의 증기압을 정확히 예측하지만, 이성분 상호작용 가변상수를 사용하지 않으면 혼합물의 비이상성을 잘 설명하지 못하며, 거의 이상 용액에 가까운 거동을 예측한다. 이와 대조적으로, 극성 PC-SAFT 상태 방정식은 실험 데이터와 같은 추세를 나타내는 예측을 하고 있으며, 디메틸에테르의 극성의 영향을 잘 반영한다.

Fig. 6에 에틸아세테이트와 사이클로헥세인의 혼합물에 대하여

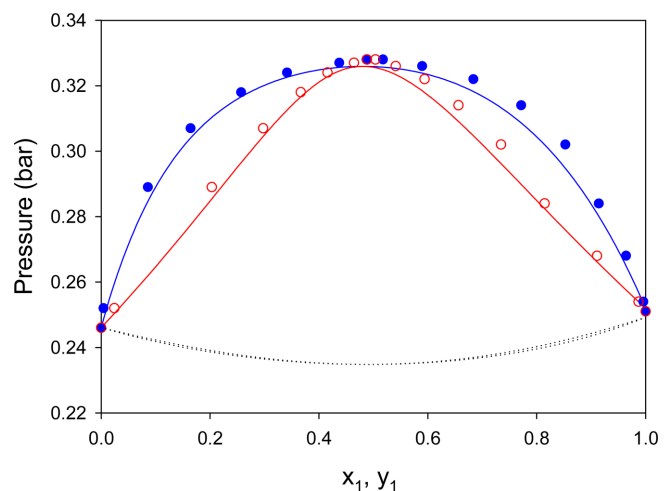


Fig. 6. Pxy diagram for the binary mixture of ethyl acetate (1) and cyclohexane (2) at 313.15 K (40 °C). Symbols are experimental data [43], solid curves are obtained from the polar PC-SAFT equation of state with $k_{12} = 0$, and dotted curves are obtained from the PC-SAFT equation of state with $k_{12} = 0$.

40 °C에서 Pxy 선도를 나타내었다. 이 극성-비극성 혼합물은 서로 혼합하지 않으려는 경향이 높아서 공비 혼합물을 형성한다. 극성 PC-SAFT 상태 방정식으로 기액 상평형을 예측할 때, 에틸아세테이트의 쌍극자 모멘트를 1.79 D로 조정하여(실험값은 1.78 D), 순수한 에틸아세테이트의 증기압이 잘 재현되도록 하였다. Fig. 6의 극성-비극성 혼합물은 공비물을 형성하는 비이상적인 상평형 거동을 보이는데, 극성 효과를 포함하는 PC-SAFT 상태 방정식은 이성분 상호작용 가변상수의 사용 없이도($k_{12}=0$) 상평형 거동을 정량적으로 잘 예측한다. 반면에, 극성향이 없는 PC-SAFT 상태 방정식은 에틸아세테이트-사이클로헥세인 혼합물의 비이상성을 제대로 예측하지 못한다. 순수한 성분의 증기압은 정확하게 예측하지만, 혼합물에 대해서는 이상 용액에서 음의 압력 편차를 보이는 잘못된 결과를 예측한다. 결론으로서, 극성 성분을 포함하는 혼합물의 비이상성을 정량적으로 예측하려면, SAFT 상태 방정식에 극성 효과를 반영하는 물리적 항을 포함하는 것이 필수적이며, 이성분 상호작용 가변상수의 사용 의존도를 최소화하는 방법이다.

3-4. 회합

회합성이 있는 성분의 분자 표면에 두 개의 결합점 A, B 가 있다고 가정한다. 이러한 회합 모델은 SAFT 이론에서 2B 회합 모델이라고도 하며[23], 선형 사슬 응집체를 형성할 수 있다. 같은 성분 i 의 두 분자들은 결합점 A_i 와 B_i 사이에 자체 회합을 형성할 뿐만 아니라, 성분 i 의 결합점 A_i 와 성분 j 의 결합점 B_j 는 교차 회합을 형성할 수 있다. 두 결합점들의 거리가 가까워지면 서로 회합이 이루어지며, 이 때 포텐셜 에너지가 $\epsilon^{A_i B_j}$ 만큼 낮아진다. 교차 회합의 특성상수는 자체 회합의 특성상수들의 조합 규칙으로 주어진다[51].

$$\epsilon^{A_i B_j} = \frac{1}{2} (\epsilon^{A_i B_i} + \epsilon^{A_j B_j}) \quad (49)$$

$$\kappa^{A_i B_j} = \sqrt{\kappa^{A_i B_i} \kappa^{A_j B_j}} \left[\frac{\sqrt{\sigma_i \sigma_j}}{(\sigma_i + \sigma_j)/2} \right]^3 \quad (50)$$

여기서 $\epsilon^{A_i B_i}$ 는 성분 i 의 결합점 A_i 와 B_i 의 자체 회합 에너지 특성상수이며, $\kappa^{A_i B_i}$ 는 성분 i 의 결합점의 부피를 나타낸 회합 부피 특성상수로서 무차원 특성이다.

계가 평형 상태에 이르면, 자체 회합 및 교차 회합에 의하여 분자들의 응집체가 형성된다. 성분 i 의 분자들 중에 결합점 A_i 로 회합을 이루지 않은 분자들의 분율을 “비결합 분율” X^{A_i} 라고 한다. 분자들이 전혀 회합을 하지 않으면 비결합 분율이 1이고, 모든 결합점들이 회합을 이루어 무한히 긴 사슬 모양의 응집체를 형성하는 경우에는 비결합 분율이 0이 된다. 회합에 의한 헬름홀츠 에너지는 결합점들의 비결합 분율에 의해서 결정된다[5,7,20,23,24].

$$\tilde{A}^{assoc} = \frac{A^{assoc}}{NkT} = \sum_i x_i \left[\sum_{A_i} \left(\ln X^{A_i} - \frac{X^{A_i}}{2} + \frac{1}{2} \right) \right] \quad (51)$$

여기서 우변은 각 성분에 속한 모든 종류의 비결합 분율들에 대한 합산이다. 회합에 의한 압축 인자는 회합 헬름홀츠 에너지의 밀도에 대한 편도함수로서 얻어진다.

$$Z^{assoc} = \rho \frac{\partial \tilde{A}^{assoc}}{\partial \rho} = \sum_i x_i \left[\sum_{A_i} \left(\frac{1}{X^{A_i}} - \frac{1}{2} \right) \rho \frac{\partial X^{A_i}}{\partial \rho} \right] \quad (52)$$

비결합 분율 X^{A_i} 는 “질량-작용 법칙” (mass-action law) 이라고 하는 비선형 연립 방정식으로 결정된다.

$$X^{A_i} = \frac{1}{1 + \rho \sum_j \sum_{B_j} x_j X^{B_j} \Delta^{A_i B_j}} \quad (53)$$

여기서

$$\Delta^{A_i B_j} = \sigma_{ij}^3 \kappa^{A_i B_j} \left[\exp \left(\frac{\epsilon^{A_i B_j}}{kT} \right) - 1 \right] g_{ij}(d_{ij}) \quad (54)$$

$\Delta^{A_i B_j}$ 는 회합의 세기를 나타내는 양으로서, 회합 에너지 상수 $\epsilon^{A_i B_j}$ 가 세지거나, 회합이 일어나는 결합점의 크기를 나타내는 회합 부피 특성상수 $\kappa^{A_i B_j}$ 가 커질수록 증가한다. 또, 회합 세기는 회합 영역($r \approx d_{ij}$)에 존재할 수 있는 단량체들의 상대적 밀도를 나타내는 방사분포 함수의 접촉값 g_{ij} 에 비례한다. 혼합물의 온도, 밀도와 조성이 주어지면, 비결합 분율 X^{A_i} 들의 비선형 연립방정식인 (53)식을 반복 기법을 사용하여 수치해를 구한다. 비결합 분율들이 결정되면, (51)식으로 회합 헬름홀츠 에너지를 구하게 되며, 이들의 밀도 및 조성에 대한 편도함수에 의해서 회합에 의한 압축 인자와 플러그시티가 구해진다[24,27].

회합성 성분을 포함하는 혼합물의 기액 상평형의 사례로서, Fig. 7에 이소부테인-메탄올 혼합물에 대하여 100 °C에서 Pxy 선도를 나타내었다. 이소부테인은 비극성인 반면에, 메탄올 분자는 극성과 회합성을 나타낸다. 메탄올의 쌍극자 모멘트는 실험값인 1.7 D로 설정되었다[50]. 메탄올은 수소 결합을 형성하는 회합성 물질로서, 회합 에너지 특성상수가 2,000 K 이상으로 일반적인 분산 상호작용 에너지 상수보다 열 배 이상의 강한 인력을 보인다. 메탄올의 분자량이 이소부테인의 분자량에 비해서 작음에도 불구하고(분자량은 분산 인력의 척도로 생각할 수 있다), 수소 결합을 하는 메탄올의 증기압은 이소부테인의 증기압보다 상당히 낮다. 그림에서 보듯이, 이소부테인-메탄올 혼합물은 비이상적인 상평형 거동을 보이고, 서로 혼합하지 않으려는 경향이 높아서 최대 압력 공비 혼합물을 형

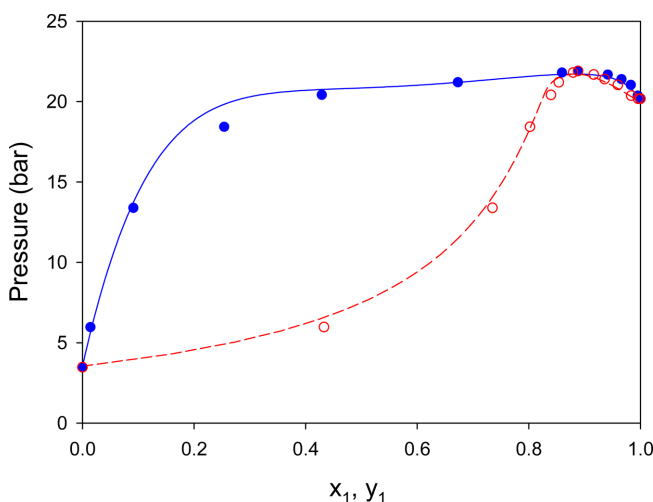


Fig. 7. Pxy diagram for the binary mixture of isobutane (1) and methanol (2) at 373.15 K (100 °C) [28]. Symbols are experimental data [43], and curves are obtained from the polar PC-SAFT equation of state with $k_{12} = 0$.

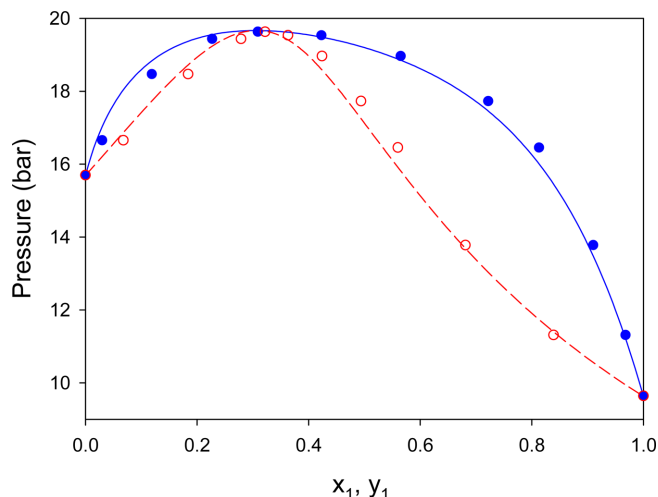


Fig. 8. Pxy diagram for the binary mixture of ethanol (1) and n-pentane (2) at 422.6 K (149.45 °C) [50]. Symbols are experimental data [43], and curves are obtained from the polar PC-SAFT equation of state with $k_{12} = 0$.

성한다. 극성 PC-SAFT 상태 방정식은 이성분 상호작용 가변상수의 사용 없이 ($k_{12}=0$), 상평형 실험 데이터를 정량적으로 잘 예측한다.

Fig. 8에 에탄올-펜테인 혼합물의 Pxy 선도를 149.45 °C에서 나타내었다. 에탄올의 분자량이 펜테인의 분자량에 비해서 상당히 작음에도 불구하고, 수소 결합으로 인하여 에탄올의 증기압은 펜테인의 증기압보다 오히려 낮다. 에탄올-펜테인 혼합물은 비이상적인 상평형 거동을 보이고, 서로 혼합하지 않으려는 경향이 높아서 최대 압력 공비 혼합물을 형성한다. 극성 PC-SAFT 상태 방정식은 이성분 상호작용 가변상수의 사용 없이 ($k_{12}=0$), 기액 상평형 데이터를 정량적으로 잘 예측하고 있다. 특히, 에탄올의 몰분율이 약 0.3 인 공비 혼합물의 조성과 압력이 정확히 재현된다.

Fig. 9에 에탄올-옥테인 혼합물의 Pxy 선도를 75 °C에서 나타내었다. 옥테인의 증기압이 에탄올보다 낮은 이유는, 옥테인의 분자량이 상당히 커서 분자간 분산 인력이 강하기 때문이다. 에탄올-옥

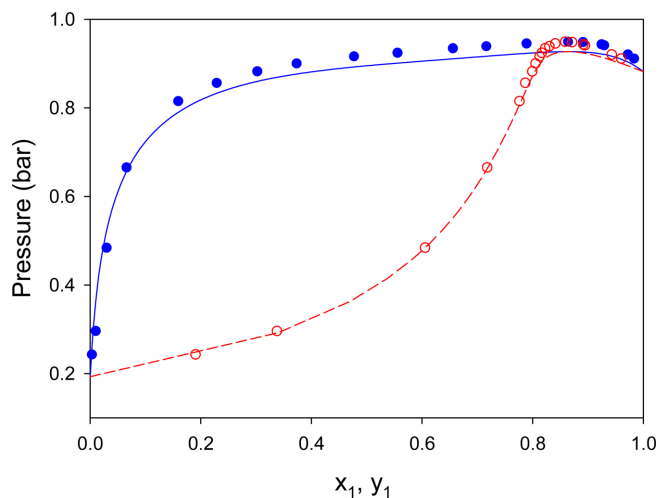


Fig. 9. Pxy diagram for the binary mixture of ethanol (1) and n-octane (2) at 348.15 K (75 °C) [50]. Symbols are experimental data [43], and curves are obtained from the polar PC-SAFT equation of state with $k_{12} = 0$.

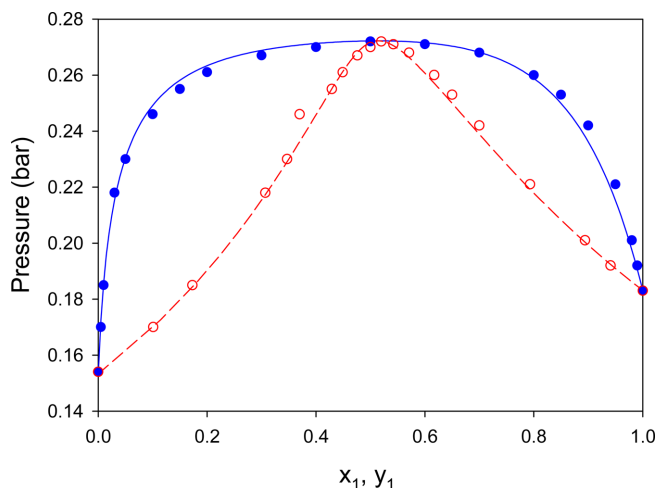


Fig. 10. Pxy diagram for the binary mixture of 2-propanol (1) and n-heptane (2) at 318.15 K (45 °C) [50]. Symbols are experimental data [43], and curves are obtained from the polar PC-SAFT equation of state with $k_{12} = 0$.

테인 혼합물은 비이상적인 상평형 거동을 보이고, 서로 혼합하지 않으려는 경향이 높아서 공비 혼합물을 형성한다. 극성 PC-SAFT 상태 방정식은 이성분 상호작용 가변상수의 사용 없이 ($k_{12}=0$), 기액 상평형 데이터를 정량적으로 잘 예측하고 있다. 액상의 압력이 약간 낮게 예측되는 경향이 있으나, 에탄올의 몰분율이 약 0.8 인 공비 혼합물의 조성이 잘 재현된다.

Fig. 10에 2-프로판올-헵테인 혼합물의 Pxy 선도를 45 °C에서 나타내었다. 2-프로판올의 분자량이 헵테인의 분자량에 비해서 상당히 작음에도 불구하고, 수소 결합을 하는 2-프로판올의 증기압은 헵테인의 증기압과 비슷하다. 2-프로판올-헵테인 혼합물은 비이상적인 상평형 거동을 보이고, 서로 혼합하지 않으려는 경향이 높아서 최대 압력 공비 혼합물을 형성한다. 극성 PC-SAFT 상태 방정식은 이성분 상호작용 가변상수의 사용 없이 ($k_{12}=0$), 기액 상평형 데이터를 정량적으로 잘 예측하고 있다. 특히, 2-프로판올의 몰분율이 약

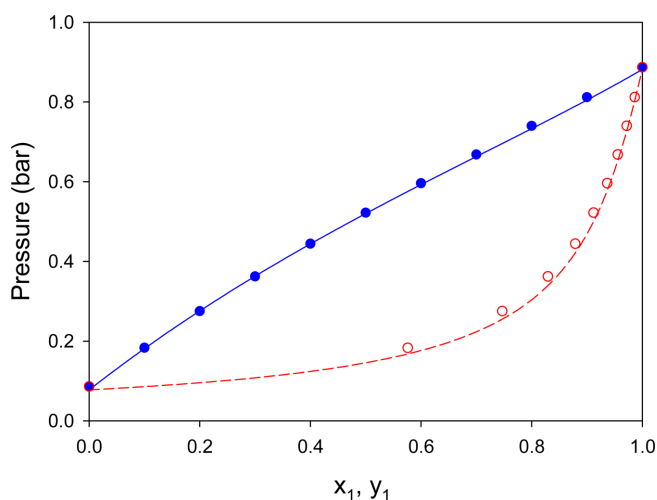


Fig. 11. Pxy diagram for the binary mixture of ethanol (1) and 1-pentanol (2) at 348.15 K (75 °C) [50]. Symbols are experimental data [43], and curves are obtained from the polar PC-SAFT equation of state with $k_{12} = 0$.

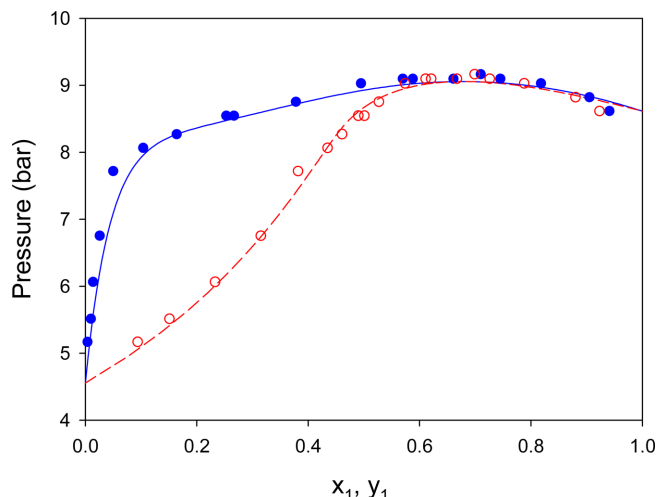


Fig. 12. Pxy diagram for the binary mixture of 2-propanol (1) and water (2) at 423.15 K (150 °C) [50]. Symbols are experimental data [43], and curves are obtained from the polar PC-SAFT equation of state with $k_{12} = 0$.

0.5 인 공비 혼합물의 조성과 압력이 매우 잘 재현된다.

Fig. 11에 에탄올-펜탄올 혼합물의 Pxy 선도를 75 °C에서 나타내었다. 에탄올과 펜탄올은 수소 결합을 하는 회합성 물질로서 복잡한 열역학적 거동을 보인다. 하지만, Fig. 11에서 보는 바와 같이, 혼합물에서는 증기압이 액상의 조성에 거의 비례하는 경향을 보이는데, 이는 라울의 법칙을 따르는 이상 용액에 가까운 것이다. 그 이유는 두 성분의 분자들 사이의 상호작용이 순수한 성분의 분자들의 상호작용과 크게 다르지 않기 때문이다. 에탄올과 펜탄올은 한 개의 수산화기를 가져서 유사한 회합성을 보이고, 크기가 조금 다른 알킬기를 가졌을 뿐이다. 극성 PC-SAFT 상태 방정식은 이성분 상호작용 가변상수의 사용 없이, 라울의 법칙에서 양의 압력 편차를 약간 보이는 기액 상평형 데이터를 정량적으로 잘 예측한다.

Fig. 12에 2-프로판올-물 혼합물의 Pxy 선도를 150 °C에서 나타내었다. 2-프로판올과 물은 모두 수소 결합을 하는 회합성 물질들이지만, 선형 사슬을 형성하는 알코올 계열의 물질들과는 달리 물은 삼차원 그물망 구조의 응집체를 형성할 수 있다. PC-SAFT 상태 방정식은 두 개의 결합점을 갖는 회합 모델을 채택하였으므로, 그물망 회합 구조를 직접적으로 표현하지는 못한다. 사실, 모든 일차 TPT (SAFT) 이론은 더 많은 결합점을 도입하더라도, 삼차원 구조의 회합을 표현하는데 한계가 있다. Table A1에서 보는 바와 같이, 물의 결합점의 부피를 나타내는 특성상수 κ^{AB} 의 값이 알코올의 결합점의 부피 상수보다 상당히 크다는 사실은 물 분자의 예외적으로 강한 회합성을 반영하는 것이다. 두 성분의 회합성의 큰 차이로 인하여, 2-프로판올-물 혼합물은 비이상적인 상평형 거동을 보이고 최대 압력 공비 혼합물을 형성한다. 극성 PC-SAFT 상태 방정식은 이성분 상호작용 가변상수의 사용 없이 ($k_{12}=0$), 기액 상평형 데이터를 정량적으로 잘 예측하고 있다. 특히, 2-프로판올의 물분율이 약 0.7 인 공비 혼합물의 조성과 압력이 잘 재현된다.

Fig. 13에 메탄올-물 혼합물의 Txy 선도를 1.013 bar 에서 나타내었다. 메탄올은 알코올 계열의 화합물 중에 가장 작은 소수성 메틸기를 가지고 있어서, 공간적으로 수산화기에 대한 접근이 용이하다. 또, 메틸기에 의한 물의 수소 결합 그물망 구조의 교란이 적다. 이

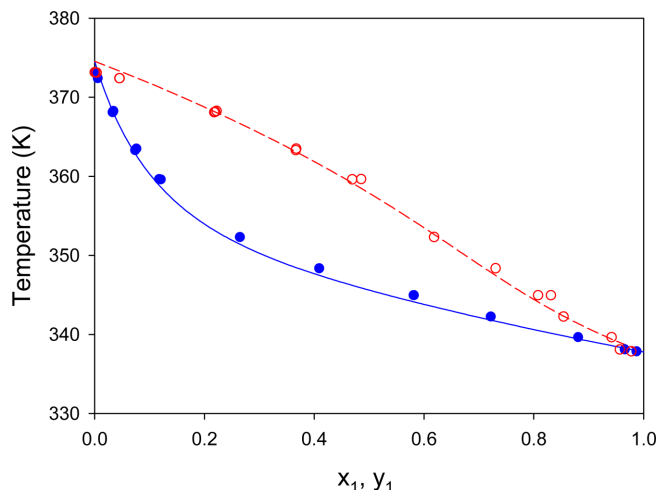


Fig. 13. Txy diagram for the binary mixture of methanol (1) and water (2) at 1.013 bar. Symbols are experimental data [43], and curves are obtained from the polar PC-SAFT equation of state with $k_{12} = 0$.

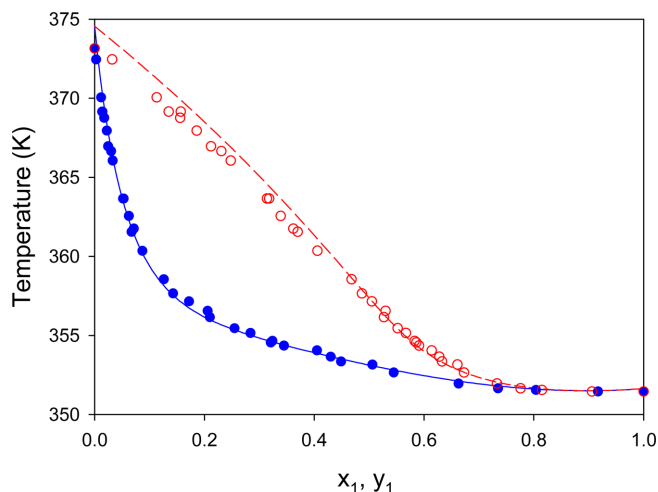


Fig. 14. Txy diagram for the binary mixture of ethanol (1) and water (2) at 1.013 bar. Symbols are experimental data [43], and curves are obtained from the polar PC-SAFT equation of state with $k_{12} = 0$.

러한 특성 때문에 메탄올의 회합 부피 상수 κ^{AB} 의 값은 다른 알코올 화합물에 비교하여 상당히 크며, 물의 회합 부피 상수의 약 70%에 달한다. 따라서, 메탄올-물 혼합물은 두 성분의 회합성이 유사하여 용액의 비이상성이 크지 않고, 실제로 공비 혼합물을 형성하지 않는다. 극성 PC-SAFT 상태 방정식은 이성분 상호작용 가변상수의 사용 없이 ($k_{12}=0$), 메탄올-물 혼합물의 기액 상평형 데이터를 정량적으로 잘 예측한다.

Fig. 14에 에탄올-물 혼합물의 Txy 선도를 1.013 bar 에서 나타내었다. 에탄올은 메탄올보다 상대적으로 더 큰 소수성 기를 가지므로 물과 혼합물을 형성할 때 더 큰 비이상성을 보이는데, 그림에서 보듯이 에탄올의 물분율이 약 0.9 에서 최소 온도 공비 혼합물을 형성한다. 순수한 성분의 끓는점보다 더 낮은 온도에서 기화하는 공비 혼합물의 존재는, 혼합물의 두 성분들이 서로 섞이지 않으려는 경향이 크다는 것을 나타낸다. 극성 PC-SAFT 상태 방정식은 이성

분 상호작용 가변상수의 사용 없이 ($k_{12}=0$), 에탄올-물 혼합물의 기액 상평형 데이터를 정량적으로 잘 예측하고 있다. 특히, 에탄올의 물분율이 약 0.9 인 공비 혼합물의 조성 and 온도가 매우 잘 재현된다.

극성 물질들 중에는 순수한 물질에는 회합성이 없지만, 혼합물에서 다른 성분과 교차 회합을 하는 경우가 있는데, 이를 유도 회합(induced association)이라 한다. (49), (50)식으로 주어지는 Wolbach-Sandler 조합 규칙은 두 성분들이 모두 자체적인 회합성이 있는 경우에 대해서 제안된 것이다. 만약, 한 성분에만 자체 회합성이 있는 경우는, 교차 회합 에너지 ϵ^{A,B_i} 는 (49)식에 의해 자체 회합 성분 i 의 회합 에너지 ϵ^{A,B_i} 의 절반에 해당하지만, 교차 회합 부피 κ^{A,B_i} 는 (50)식에 의해 0 이 되어서, 유도 회합을 설명할 수 없다. 더 곤란한 경우는 자체 회합성이 없는 두 성분들을 혼합할 때 유도 회합이 생기는 경우인데, 아세톤과 클로로포름의 혼합물이 대표적인 예이다. 이런 경우에 Wolbach-Sandler 조합 규칙을 적용하면, 회합 에너지 상수와 회합 부피 상수의 값들이 모두 0 이 되어서, 유도 회합을 전혀 설명할 수 없다. 분자의 관점에서 보면, 유도 회합은 이중 분자들이 화학 반응과 비슷할 정도로 전자 구조의 현격한 변화를 일으키며 상호작용을 하는 것이므로, 이 분자들 사이에는 특별한 상호 의존성이 있다. 개별적이고 상호 의존적인 유도 회합을 순수한 물질들의 특성으로만 예측하기는 어려운 것이다.

이러한 한계에도 불구하고, 유도 회합을 나타내는 혼합물의 한 성분에 자체 회합성이 있는 경우에는 Wolbach-Sandler 조합 규칙이 유용한 측면이 있다. 교차 회합 부피 κ^{A,B_i} 로는 회합성이 있는 성분 i 의 자체 회합 부피 κ^{A,B_i} 를 사용하고, 교차 회합 에너지 ϵ^{A,B_i} 로는 (49)식에 의해서 회합 성분의 자체 회합 에너지 ϵ^{A,B_i} 의 절반의 값을 사용하는 방법이다[52]. 다소 임시방편적인 처방이지만, 혼합물의 열역학적 거동이 회합 부피 상수에 민감하지 않다는 점을 감안하면 시도해 볼 만하다. 이 방법의 유효성을 평가하기 위하여, 본 리뷰에서는 교차 회합의 부피 상수 κ^{A,B_i} 는 자체 회합 성분의 값 κ^{A,B_i} 로 고정하고, 교차 회합의 에너지 상수 ϵ^{A,B_i} 를 가변상수로 취급하였다. 기액 상평형 데이터를 재현하는 가변상수의 최적값을 구하여, (49)식으로 주어지는 교차 회합 에너지 상수와 비교해 보았다.

Fig. 15에 에틸아세테이트-에탄올 혼합물의 Txy 선도를 1.013 bar에

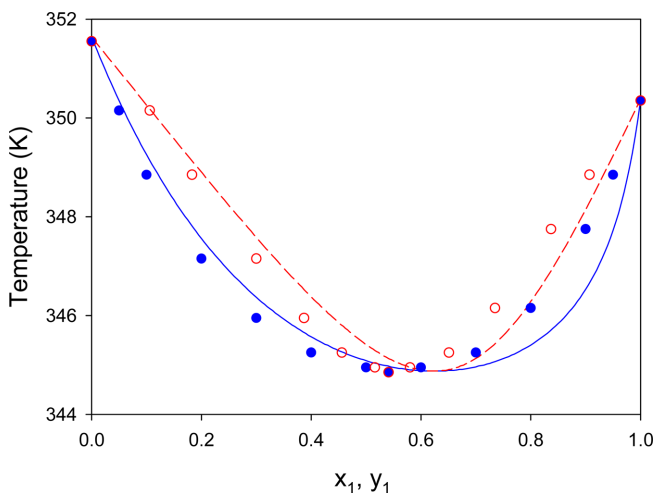


Fig. 15. Txy diagram for the binary mixture of ethyl acetate (1) and ethanol (2) at 1.013 bar. Symbols are experimental data [43], and curves are obtained from the polar PC-SAFT equation of state with cross association parameter $\epsilon^{A1B2}/k=1450$ K.

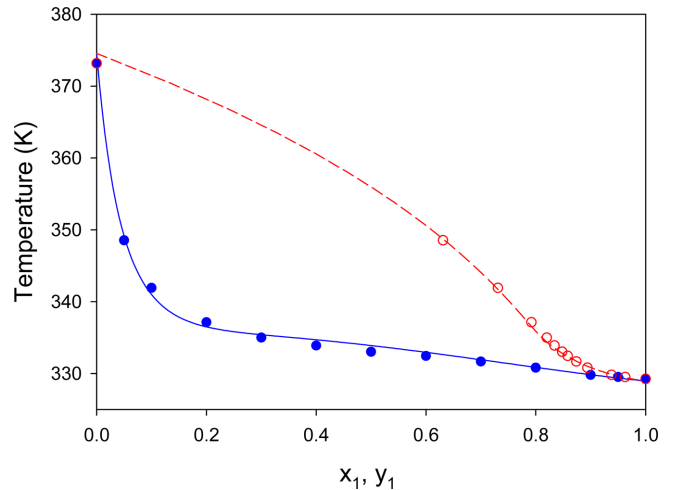


Fig. 16. Txy diagram for the binary mixture of acetone (1) and water (2) at 1.013 bar. Symbols are experimental data [43], and curves are obtained from the polar PC-SAFT equation of state with cross association parameter $\epsilon^{A1B2}/k=1510$ K.

서 나타내었다. 에틸아세테이트-에탄올 혼합물의 끓는점은 순수한 성분들의 끓는점보다 낮아서, 최소 온도 공비 혼합물을 형성한다. 이는 두 성분이 서로 섞이지 않으려는 경향이 있음을 나타낸다. 에탄올은 수소 결합을 하는 회합성 물질이지만, 에틸아세테이트는 에스테르 화합물로서 자체적으로는 회합성이 없고 극성만 나타낸다. 하지만, 에틸아세테이트가 수소 결합을 하는 회합성 물질인 에탄올과 섞이면, 에스테르기의 산소와 수산화기의 수소 사이에 수소 결합(유도 회합)을 형성하여 액체의 안정성이 다소 증가한다. 유도 회합을 고려하지 않고 기액 상평형을 예측하면, 순수한 성분들의 끓는점은 정확히 예측되는 반면에, 공비 혼합물의 끓는점이 실험값보다 약 5 °C 더 낮게 예측된다. 유도 회합을 고려하여 실험 데이터를 잘 재현하는 교차 회합 에너지 상수를 구하면 $\epsilon^{A,B_2}/k=1450$ K로서, 이 값은 에탄올의 자체 회합 에너지 상수의 55%에 해당하고, (49)식에 의해 주어지는 값보다 10% 크다.

Fig. 16에 아세톤-물 혼합물의 Txy 선도를 1.013 bar 에서 나타내었다. 아세톤-물 혼합물은 공비 혼합물을 형성하지는 않으나, 아세톤의 물분율이 작을 때 혼합물의 끓는점이 조성 에 민감하게 변화하는 경향을 보인다. 이는 아세톤 분자의 유입으로 물의 삼차원 그물망 구조가 크게 교란된다는 것을 의미한다. 아세톤은 케톤 화합물로서 자체적으로는 회합성이 없고 극성만 나타낸다. 하지만, 아세톤이 회합성 물질인 물과 섞이면, 케톤기의 산소와 수산화기의 수소 사이에 유도 회합을 형성하여 액체의 안정성이 다소 증가한다. 극성 PC-SAFT 상태 방정식으로 유도 회합을 고려하면, 실험 데이터를 잘 재현하는 교차 회합 에너지 상수는 $\epsilon^{A,B_2}/k=1510$ K로 구해진다. 이 값은 물의 자체 회합 에너지 상수의 56%에 해당하고, (49)식에 의해 주어지는 값보다 12% 크다.

Fig. 17에 메탄올-아세톤 혼합물의 Txy 선도를 1.013 bar 에서 나타내었다. 메탄올-아세톤 혼합물의 끓는점은 순수한 성분들의 끓는점보다 낮고, 최소 온도 공비 혼합물을 형성한다. 이는 두 성분이 서로 섞이지 않으려는 경향이 있음을 나타내는 것이다. 메탄올은 수소 결합을 하는 회합성 물질이지만, 아세톤은 케톤 화합물로서 자체적으로는 회합성이 없고 극성만 나타낸다. 하지만, 아세톤이

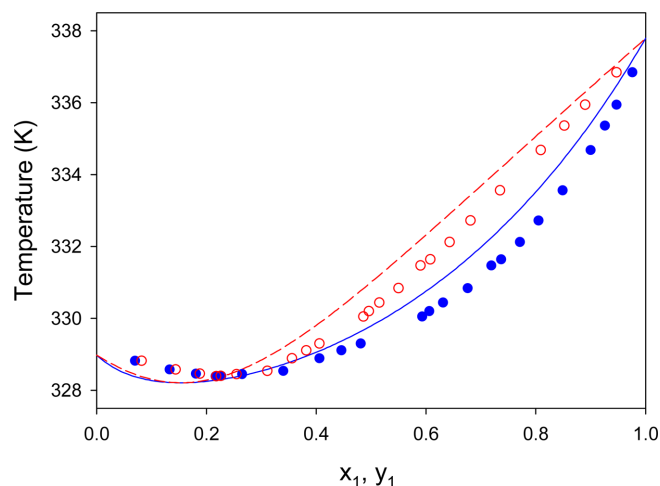


Fig. 17. Txy diagram for the binary mixture of methanol (1) and acetone (2) at 1.013 bar. Symbols are experimental data [43], and curves are obtained from the polar PC-SAFT equation of state with cross association parameter $\varepsilon^{A1B2}/k=1445$ K.

회합성 물질인 메탄올과 섞이면, 케톤기의 산소와 수산화기의 수소 사이에 유도 회합을 형성하여 액체의 안정성이 다소 증가한다. 유도 회합을 고려하지 않고 기액 상평형을 예측하면, 공비 혼합물의 끓는점이 실험값보다 약 7 °C 더 낮게 예측된다. 유도 회합을 고려하여 실험 데이터를 잘 재현하는 교차 회합 에너지 상수를 구하면 $\varepsilon^{A1B2}/k=1445$ K로서, 이는 메탄올의 자체 회합 에너지 상수의 56%에 해당하고, (49)식에 의해 주어지는 값보다 12% 크다.

유도 회합성 혼합물들의 교차 회합 에너지 상수에 대하여 Wolbach-Sandler 조합 규칙은 자체 회합 에너지 상수의 50%의 값을 예측하는 것에 비해서, Fig. 5-17에서 살펴 본 바와 같이, 교차 회합 에너지 상수를 가변상수로 취급하면 자체 회합 에너지 상수의 55-56%에 해당하는 값들을 얻었다. 이 사실은 유도 회합에 대해서 Wolbach-Sandler 조합 규칙이 어느정도 타당함을 의미하는 것이다. 한편으로는, 자체 회합성이 없으나 유도 회합되는 성분의 분자는 한 종류의 결합점만 가지는 것으로 생각한다면, 거의 절반에 불과한 교차 회합 에너지 상수에 대한 설명이 될 수도 있다.

유도 회합의 교차 회합 에너지 상수는 실험 데이터를 잘 표현하는 임의적인 가변상수가 아니라 실제 현상을 기술하는 물리화학적 특성이다. 성분들의 개별적 특성과 상호 의존성에 의한 유도 회합의 특성은, 분자의 관점에서는 이중 분자들 사이의 특수한 상호작용에 기인하며, 거시적으로는 혼합물 그 자체의 열역학적 성질이다. 따라서, 유도 회합의 열역학적 특성을 명확히 파악하려면, 혼합물의 열역학 실험 데이터에 근거하는 그룹 기여도 방식의 접근법이 필요하며, 양자화학 계산 결과의 활용이 올바른 방향성을 제공할 것이다.

4. 결 론

본 리뷰에서는 SAFT 상태 방정식이 기초하는 TPT 이론의 통계 역학적 원리를 고찰하였고, PC-SAFT 상태 방정식을 기액 상평형에 적용하는 구체적인 방법을 설명하였다. TPT 이론은 구형 분자로 구성된 준거계에 국소적이고 강한 인력을 섭동 항으로 도입함으로써, 회합 현상을 보이는 복잡계의 열역학적 성질을 해석하는 통계 역학 이론이다. 1980년대에 시작된 회합 유체 이론은 장기간에 걸

쳐 많은 개선과 검증을 거쳐서, 다성분 혼합물의 복잡한 열역학적 현상을 설명하는 실용적인 도구가 되었다. PC-SAFT 상태 방정식은 분산 상호작용의 기여도를 정교하게 구현함으로써, 비극성 분자들의 크기 효과에 의한 혼합물의 열역학적 거동을 성공적으로 예측한다. 이러한 바탕 위에, 극성 효과와 회합성에 의한 효과를 상태 방정식에 도입하여, 복잡한 분자간 상호작용을 나타내는 혼합물의 열역학적 물성을 예측할 수 있게 되었다. PC-SAFT 상태 방정식을 순수한 물질, 비극성 혼합물, 극성 혼합물, 회합성 혼합물에 단계적으로 적용하는 구체적인 사례 연구를 통하여, 열역학 도구로서의 적용성과 성능을 평가하였다. 혼합물의 기액 상평형에 대하여, 경험적인 이성분 상호작용 매개변수를 사용하지 않고도, 다양한 혼합물들의 비이상적인 거동을 정량적으로 잘 예측할 수 있었다. 국내에서도, SAFT 상태 방정식에 대한 저변이 확대되고, 관련 응용 연구가 활성화되기를 기대한다.

감 사

이 논문은 2017년도 서울시립대학교 연구년교수 연구비에 의하여 연구되었습니다.

Nomenclature

A	: Helmholtz energy, bonding site
B	: bonding site
C	: constant
d	: diameter
f	: force
g	: radial distribution function
I	: integral in perturbation term
k	: Boltzmann constant, binary interaction parameter
m	: chain length
n	: number of moles
N	: number
p	: probability
P	: pressure
r	: distance
R	: gas constant
T	: temperature
u	: intermolecular potential energy
V	: volume
w	: potential of mean force
W	: work
x	: mole fraction, fraction of polar groups
X	: nonbonded fraction
Z	: compressibility factor

Greek letter

δ	: Kronecker delta
Δ	: association strength
ε	: energy parameter
ϕ	: fugacity coefficient

η	: packing fraction
κ	: association volume parameter
μ	: chemical potential, dipole moment
v	: chain length
ρ	: density
σ	: size parameter
ζ	: density

Superscript

<i>assoc</i>	: association
<i>bond</i>	: bonding
<i>disp</i>	: dispersion
<i>hc</i>	: hard-sphere chain
<i>hs</i>	: hard sphere
<i>ig</i>	: ideal gas
<i>polar</i>	: polar
<i>res</i>	: residual
*	: reduced

Subscript

1	: first order
2	: second order
3	: third order
<i>c</i>	: chain
<i>i</i>	: component
<i>j</i>	: component
<i>k</i>	: component
ℓ	: component
<i>n</i>	: integer
<i>p</i>	: polar
<i>s</i>	: sphere, segment

References

- Sandler, S. I., *Chemical, Biochemical and Engineering Thermodynamics* 4th ed., John Wiley & Sons (2006).
- Soave, G., "Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State," *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 1197-1203(1972).
- Peng, D.-Y. and Robinson, D. B., "A New Two-constant Equation of State," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**, 59-64(1976).
- Wertheim, M. S., "Fluids with Highly Directional Attractive Forces. I. Statistical Thermodynamics," *J. Stat. Phys.*, **35**, 19-34 (1984).
- Wertheim, M. S., "Fluids with Highly Directional Attractive Forces. II. Thermodynamic Perturbation Theory and Integral Equations," *J. Stat. Phys.*, **35**, 35-47(1984).
- Wertheim, M. S., "Fluids with Highly Directional Attractive Forces. III. Multiple Attraction Sites," *J. Stat. Phys.*, **42**, 459-476 (1986).
- Wertheim, M. S., "Fluids with Highly Directional Attractive Forces. IV. Equilibrium Polymerization," *J. Stat. Phys.*, **42**, 477-492(1986).
- Wertheim, M. S., "Fluids of Dimerizing Hard Spheres, and Fluid Mixtures of Hard Spheres and Dispheres," *J. Chem. Phys.*, **85**, 2929-2936(1986).
- Wertheim, M. S., "Thermodynamic Perturbation Theory of Polymerization," *J. Chem. Phys.*, **87**, 7323-7331(1987).
- Chapman, W. G., Jackson, G. and Gubbins, K. E., "Phase Equilibria of Associating Fluids. Chain Molecules with Multiple Bonding Sites," *Mol. Phys.*, **65**, 1057-1079(1988).
- Chang, J. and Sandler, S. I., "An Equation of State for the Hard-sphere Chain Fluid: Theory and Monte Carlo Simulation," *Chem. Eng. Sci.*, **49**, 2777-2791(1994).
- Ghonasgi, D. and Chapman, W. G., "A New Equation of State for Hard Chain Molecules," *J. Chem. Phys.*, **100**, 6633-6639(1994).
- Chang, J. and Sandler, S. I., "The Correlation Functions of Hard-sphere Chain Fluids: Comparison of the Wertheim Integral Equation Theory with the Monte Carlo Simulation," *J. Chem. Phys.*, **102**, 437-449(1995).
- Chang, J. and Sandler, S. I., "The Wertheim Integral Equation Theory with the Ideal Chain Approximation and the TPT-Dimer Equation of State: Generalization to Mixtures of Hard-sphere Chain Fluids," *J. Chem. Phys.*, **103**, 3196-3211(1995).
- Kalyuzhnyi, Y. V. and Cummings, P. T., "Solution of the Polymer Percus-Yevick Approximation for the Multicomponent Totally Flexible Sticky Two-point Model of Polymerizing Fluid," *J. Chem. Phys.*, **103**, 3265-3267(1995).
- Chang, J. and Kim, H., "The Correlation Function of Hard-sphere Chains: Monodisperse Chains as a Complete Association Limit," *J. Chem. Phys.*, **109**, 2579-2587(1998).
- Stell, G., Lin, C. T. and Kalyuzhnyi, Y. V., "Equations of State of Freely Jointed Hard-sphere Chain Fluids: Theory," *J. Chem. Phys.*, **110**, 5444-5457(1999).
- Stell, G., Lin, C. T. and Kalyuzhnyi, Y. V., "Equations of State of Freely Jointed Hard-sphere Chain Fluids: Numerical Results," *J. Chem. Phys.*, **110**, 5458-5468(1999).
- Kalyuzhnyi, Y. V., McCabe, C., Whitebay, E. and Cummings, P. T., "Equation of State and Liquid-vapor Equilibria of one- and Two-yukawa Hard-sphere Chain Fluids: Theory and Simulation," *J. Chem. Phys.*, **121**, 8128-8137(2004).
- Chang, J., "Supplementary Graphical Analysis for the Multi-density Expansion of Associating Fluids," *Kor. J. Chem. Eng.*, **31**, 374-380(2014).
- Chapman, W. G., Gubbins, K. E., Jackson, G. and Radosz, M., "SAFT: Equation-of-state Solution Model for Associating Fluids," *Fluid Phase Equilib.*, **52**, 31-38(1989).
- Chapman, W. G., Gubbins, K. E., Jackson, G. and Radosz, M., "New Reference Equation of State for Associating Liquids," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 1709-1721(1990).
- Huang, S. H. and Radosz, M., "Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 2284-2294(1990).
- Huang, S. H. and Radosz, M., "Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules: Extension to Fluid Mixtures," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 1994-2005(1991).
- Gil-Villegas, A., Galindo, A., Whitehead, P. J., Mills, S. J., Jackson, G. and Burgess, A. N., "Statistical Associating Fluid Theory for Chain Molecules with Attractive Potentials of Variable Range," *J. Chem. Phys.*, **106**, 4168-4186(1997).
- Blas, F. J. and Vega, L. F., "Prediction of Binary and Ternary Diagrams Using the SAFT Equation of State," *Ind. Eng. Chem.*

- Res.*, **37**, 660-674(1998).
27. Gross, J. and Sadowski, G., "Perturbed-chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 1244-1260(2001).
 28. Gross, J. and Sadowski, G., "Application of the Perturbed-chain SAFT Equation of State to Associating Systems," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 5510-5515(2002).
 29. Yeom, M. S., Chang, J. and Kim, H., "Equation of State Based on the Thermodynamic Perturbation Theory of Sequential Polymerization for Associating Molecules and Polymers," *Fluid Phase Equilib.*, **194-197**, 579-586(2002).
 30. Lafitte, T., Apostolakou, A., Avendaño, C., Galindo, A., Adjiman, C. S., Müller, E. A. and Jackson, G., "Accurate Statistical Associating Fluid Theory for Chain Molecules Formed from Mie Segments," *J. Chem. Phys.*, **139**, 154504(2013).
 31. Wei, Y. S. and Sadus, R. J., "Equations of State for the Calculation of Fluid-phase Equilibria," *AIChE J.*, **46**, 169-196(2000).
 32. Müller, E. A. and Gubbins, K. E., "Molecular Based Equations of State for Associating Fluids: A Review of SAFT and Related Approaches," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 2193-2211(2001).
 33. Tan, S. P., Adidharma, H. and Radosz, M., "Recent Advances and Applications of Statistical Associating Fluid Theory," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 8063-8082(2008).
 34. Chang, J. and Sandler, S. I., "A Real Function Representation for the Structure of the Hard Sphere Fluid," *Mol. Phys.*, **81**, 735-744(1994).
 35. Carnahan, N. F. and Starling, K. E., "Equation of State for Non-attracting Rigid Spheres," *J. Chem. Phys.*, **51**, 635-636(1969).
 36. McQuarrie, D. A., *Statistical Mechanics*, Harper and Row, New York(1976).
 37. Boublík, T., "Hard-sphere Equation of State," *J. Chem. Phys.*, **53**, 471-472(1970).
 38. Mansoori, G. A., Carnahan, N. F., Starling, K. E., and Leland, T. W., "Equilibrium Thermodynamic Properties of the Mixture of Hard Spheres," *J. Chem. Phys.*, **54**, 1523-1525(1971).
 39. Barker, J. A. and Henderson, D., "Perturbation Theory and Equation of State for Fluids: The Square-well Potential," *J. Chem. Phys.*, **47**, 2856-2861(1967).
 40. Chang, J. and Sandler, S. I., "A Completely Analytical Perturbation Theory for the Square-well Fluid of Variable Well Width," *Mol. Phys.*, **81**, 745-765(1994).
 41. Gross, J. and Sadowski, G., "Application of Perturbation Theory to a Hard-chain Reference Fluid: An Equation of State for Square-well Chains," *Fluid Phase Equilib.*, **168**, 183-199(2000).
 42. Lemmon, E. W., McLinden M. O. and Friend, D. G., "Thermophysical Properties of Fluid Systems," in NIST Chemistry Web-Book, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>, (retrieved April 10, 2018).
 43. ChERIC Korea Thermophysical Properties Data Bank, <https://www.cheric.org/research/kdb>.
 44. Jog, P. K. and Chapman, W. G., "Application of Wertheim's Thermodynamic Perturbation Theory to Dipolar Hard Sphere Chains," *Mol. Phys.*, **97**, 307-319(1999).
 45. Rushbrooke, G. S., Stell, G. and Høye, J. S., "Theory of Polar Liquids I. Dipolar Hard Spheres," *Mol. Phys.*, **26**, 1199-1215(1973).
 46. Jog, P. K., Sauer, S. G., Blaessing, J. and Chapman, W. G., "Application of Dipolar Chain Theory to the Phase Behavior of Polar Fluids and Mixtures," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 4641-4648(2001).
 47. Sauer, S. G. and Chapman, W. G., "A Parametric Study of Dipolar Chain Theory with Applications to Ketone Mixtures," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 5687-5696(2003).
 48. Dominik, A., Chapman, W. G., Kleiner, M. and Sadowski, G., "Modeling of Polar Systems with the Perturbed-chain SAFT Equation of State. Investigation of the Performance of Two Polar Terms," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 6928-6938(2005).
 49. Gross, J. and Vrabec, J., "An Equation-of-state Contribution for Polar Components: Dipolar Molecules," *AIChE J.*, **52**, 1194-1204(2006).
 50. Al-Saifi, N. M., Hamad, E. Z. and Englezos, P., "Prediction of Vapor-liquid Equilibrium in Water-alcohol-hydrocarbon Systems with the Dipolar Perturbed-chain SAFT Equation of State," *Fluid Phase Equilib.*, **271**, 82-93(2008).
 51. Wolbach, J. P. and Sandler, S. I., "Using Molecular Orbital Calculations to Describe the Phase Behavior of Cross-associating Mixtures," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 2917-2928(1998).
 52. Kleiner, M. and Sadowski, G., "Modeling of Polar Systems Using PCP-SAFT: An Approach to Account for Induced-association Interactions," *J. Phys. Chem. C*, **111**, 15544-15553(2007).
 53. Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press(1953).

부록 A. 회합에 의한 사슬 형성

A-1. 사슬 길이의 확률 분포와 평균값

두 종류의 결합점 A 와 B 의 회합으로 선형 사슬이 만들어지는 경우를 고려한다. 두 결합점 A, B 가 동등한 역할을 하는 회합 모델에서는 비결합 분자들의 값이 동일하므로 $X^A = X^B = X$ 이다. 한 종류의 결합점이 회합을 형성하여 사용된 분율(또는 회합 반응의 전환율) p 는 비결합 단량체의 분율로 나타내면 다음과 같다.

$$p = 1 - X \quad (\text{A.1})$$

회합에 의해 만들어지는 사슬 응집체들은 길이가 일정하지 않다. 이들은 모두 선형 사슬로서, 사슬의 양 끝에는 회합에 참여하지 않은 결합점 A 와 B 가 하나씩 있다(Fig. 1 참조). 사슬 응집체들의 총 갯수 N_c 는 회합에 참여하지 않은 한 종류의 (A 또는 B) 결합점들의 갯수와 같다.

$$N_c = N(1-p) \quad (\text{A.2})$$

N 은 단량체 분자들의 갯수로서 한 종류의 결합점들의 갯수와 같으며, $(1-p)$ 는 결합점이 회합에 참여하지 않은 분율로서 X 와 같다. 사슬 길이의 평균값 $\bar{\nu}$ 는 사슬 안에 포함된 단량체들의 평균적인 갯수이다.

$$\bar{\nu} = \frac{N}{N_c} = \frac{1}{1-p} = \frac{1}{X} \quad (\text{A.3})$$

즉, 평균 사슬 길이 $\bar{\nu}$ 는 비결합 분율 X 의 역수와 같다.

무작위로 선택된 어떤 사슬이 정확히 ν 개의 단량체들로 이루어질 확률을 구해 보자. 이 사슬은 $\nu-1$ 개의 결합을 포함하고 있다. 한 종류의 결합점들의 회합 상태를 살펴보면, $\nu-1$ 개의 결합점들이 회합에 사용되고, 말단의 1 개의 결합점이 회합하지 않은 상태에 있게 된다. 각 단계의 회합은 사슬의 길이에 무관하고 서로 독립적이라는 가정 하에서, 사슬이 $\nu-1$ 개의 결합으로 이루어질 확률(또는 ν 개의 단량체들로 이루어질 확률) P_ν 는 다음과 같다[53].

$$P_\nu = p^{\nu-1}(1-p) \quad (\text{A.4})$$

평균 사슬 길이는 확률 분포 P_ν 에 대하여 사슬 길이 ν 의 평균 값을 취함으로써 얻을 수 있다.

$$\bar{\nu} = \sum_{\nu=1}^{\infty} \nu P_\nu = \sum_{\nu=1}^{\infty} \nu p^{\nu-1}(1-p) \quad (\text{A.5})$$

다음의 수학 공식을 이용하여

$$(1-x)^{-2} = 1 + 2x + 3x^2 + 4x^3 + \cdots = \sum_{n=1}^{\infty} nx^{n-1} \quad -1 < x < 1 \quad (\text{A.6})$$

(A.5)식의 급수를 구하면

$$\bar{\nu} = \sum_{\nu=1}^{\infty} \nu P_\nu = \frac{1}{1-p} \quad (\text{A.7})$$

가 되어 (A.3)식의 결과와 같다.

A-2. 회합성 유체의 압축 인자

두 개의 결합점 A, B 를 가지는 단량체 분자들이 회합을 이루는

경우에, 회합에 의한 헬름홀츠 에너지는 다음과 같이 주어진다.

$$\frac{A^{assoc}}{NkT} = \sum_{\alpha=A,B} \left(\ln X^\alpha - \frac{X^\alpha}{2} + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{A.8})$$

여기서 N 은 단량체 분자들의 갯수, X^α 는 결합점 α 가 사용되지 않은 단량체들의 분율이며, 우변은 모든 종류의 결합점에 대한 합을 나타낸 것이다. (3), (4)식에 의하여 회합에 의한 압축 인자는 회합 헬름홀츠 에너지의 밀도에 대한 편도함수로 주어진다.

$$Z^{assoc} = \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\frac{A^{assoc}}{NkT} \right) = \sum_{\alpha=A,B} \left(\frac{1}{X^\alpha} - \frac{1}{2} \right) \rho \frac{\partial X^\alpha}{\partial \rho} \quad (\text{A.9})$$

여기서 ρ 는 단량체 분자들의 갯수 밀도이다. 비결합 분율 X^α 는 “질량-작용 법칙”이라고 일컬어지는 다음의 연립 방정식에 의하여 결정된다.

$$X^\alpha = \frac{1}{1 + \sum_{\beta=A,B} \rho X^\beta \Delta^{\alpha\beta}} \quad (\text{A.10})$$

$\Delta^{\alpha\beta}$ 는 회합의 전체적인 세기를 나타내는 양으로서, 본 회합 모델에서는 같은 종류의 결합점들은 서로 회합하지 않는다.

$$\Delta^{AA} = \Delta^{BB} = 0 \quad (\text{A.11})$$

다른 종류의 결합점들은 회합을 형성하며, 회합 세기 Δ^{AB} 는 다음의 식으로 주어진다.

$$\Delta^{AB} = \Delta^{BA} = \sigma^3 \kappa^{AB} \left[\exp\left(\frac{\epsilon^{AB}}{kT}\right) - 1 \right] g(\sigma) \quad (\text{A.12})$$

Δ^{AB} 는 회합 세기로서, 회합 에너지 특성상수 ϵ^{AB} 가 세지거나, 결합점의 회합 부피 특성상수 κ^{AB} 가 커지면 더 커진다. 실제 회합성 유체의 경우에는 두 특성상수들이 특정한 값을 갖는다. 하지만, 회합 이론으로 사슬 유체의 열역학적 거동을 묘사할 때에는, 회합 특성상수에 값을 부여할 필요가 없다.

두 결합점 A, B 가 동등한 역할을 하는 회합 모델에서는 비결합 분율들의 값이 동일하므로, 이 값을 X 라 하면

$$X^A = X^B = X \quad (\text{A.13})$$

회합 헬름홀츠 에너지와 회합 압축 인자에 대한 (A.8), (A.9)식은 다음과 같이 간략하게 된다.

$$\frac{A^{assoc}}{NkT} = 2 \left(\ln X - \frac{X}{2} + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{A.14})$$

$$Z^{assoc} = 2 \left(\frac{1}{X} - \frac{1}{2} \right) \rho \frac{\partial X}{\partial \rho} \quad (\text{A.15})$$

마찬가지로, (A.10)식의 “질량-작용 법칙”은 다음 식으로 간략하게 쓰여진다.

$$X = \frac{1}{1 + \rho \Delta X} \quad (\text{A.16})$$

여기서 Δ 는 (A.12)식의 회합 세기이며, 위첨자를 간단히 생략하였다. (A.16)식을 이차방정식 형태로 정리하면 다음과 같고

$$\rho \Delta X^2 + X - 1 = 0 \quad (\text{A.17})$$

방정식의 양의 해로서 비결합 분율 X 가 결정된다.

$$X = \frac{-1 + (1 + 4\rho\Delta)^{1/2}}{2\rho\Delta} \quad (\text{A.18})$$

회합성 유체의 경우에는, 특성상수 ε^{AB} , κ^{AB} 의 값이 주어지면, 계의 온도와 밀도에서 (A.12)식에 의해 회합 세기 Δ 가 결정된다. (A.18)식으로 비결합 분율 X 를 구하고, (A.14)식에 대입하여 회합 헬름홀츠 에너지를 얻는다.

회합에 의한 압축인자를 구하기 위해서는 X 의 밀도에 대한 도함수가 필요하다. (A.17)식을 밀도에 대하여 미분을 취하면

$$\frac{\partial(\rho\Delta)}{\partial\rho}X^2 + 2\rho\Delta X \frac{\partial X}{\partial\rho} + \frac{\partial X}{\partial\rho} = 0 \quad (\text{A.19})$$

가 되고, 이 식을 정리하면

$$\frac{\partial X}{\partial\rho} = -\frac{X^2}{1 + 2\rho\Delta X} \frac{\partial(\rho\Delta)}{\partial\rho} \quad (\text{A.20})$$

회합 세기 Δ 의 밀도 의존성은 방사분포 함수 g 에 의한 것임을 상기하면, 우변의 마지막 항은

$$\frac{\partial(\rho\Delta)}{\partial\rho} = \Delta \left(1 + \frac{\rho}{g} \frac{\partial g}{\partial\rho} \right) \quad (\text{A.21})$$

로 나타내어진다. 이를 (A.20)식에 대입하고 양변에 밀도를 곱하면

$$\rho \frac{\partial X}{\partial\rho} = -\frac{\rho\Delta X^2}{1 + 2\rho\Delta X} \left(1 + \frac{\rho}{g} \frac{\partial g}{\partial\rho} \right) \quad (\text{A.22})$$

가 된다. (A.17)식을 이용하여 분자, 분모에 있는 회합 세기 Δ 를 제거하면 다음과 같다.

$$\rho \frac{\partial X}{\partial\rho} = \frac{X-1}{2\left(\frac{1}{X} - \frac{1}{2}\right)} \left(1 + \frac{\rho}{g} \frac{\partial g}{\partial\rho} \right) \quad (\text{A.23})$$

(A.23)식을 (A.15)에 대입하면, 회합 압축 인자에 대한 더 간결한 표현을 얻는다.

$$Z^{assoc} = (X-1) \left(1 + \rho \frac{\partial \ln g}{\partial\rho} \right) \quad (\text{A.24})$$

Fig. 1에 보인 것처럼, 두 개의 결합점을 갖는 회합성 강구 유체 (associating hard-sphere fluid)에 대하여 (A.24)식을 적용해서 계의 압축 인자를 나타내면 다음과 같다.

$$Z^{ahs} = Z^{hs} + (X-1) \left(1 + \eta \frac{\partial \ln g}{\partial\eta} \right) \quad (\text{A.25})$$

갯수 밀도 대신에 충전율 η 로 대체하였으며, 계의 압축 인자 Z^{ahs} 는 PV/NkT 로서 단량체 분자들의 갯수 N 을 기준으로 나타낸 것이다. 사슬의 갯수 N_c 를 기준으로 나타낸 압축 인자 $PV/N_c kT$ 를 Z 라고 하면

$$Z = \bar{v} Z^{ahs} = \bar{v} Z^{hs} + \bar{v} \left(\frac{1}{\bar{v}} - 1 \right) \left(1 + \eta \frac{\partial \ln g}{\partial\eta} \right) \quad (\text{A.26})$$

(A.3)식을 사용하여 비결합 분율 X 를 $1/\bar{v}$ 로 치환하였다. 사슬의 길이가 정해져 있는 사슬 유체의 경우에는, (A.26)식에서 평균값

\bar{v} 를 고정된 사슬 길이 m 으로 대체하면, 사슬 유체의 상태 방정식을 얻는다.

$$Z = mZ^{hs} + m \left(\frac{1}{m} - 1 \right) \left(1 + \eta \frac{\partial \ln g}{\partial\eta} \right) \quad (\text{A.27})$$

우변을 정리하면

$$Z = 1 + m(Z^{hs} - 1) - (m-1)\eta \frac{\partial \ln g}{\partial\eta} \quad (\text{A.28})$$

이 되어 (19)식과 같아진다.

부록 B. 퓨개시티

혼합물의 퓨개시티 계수는 화학포텐셜과 다음의 식으로 관계된다.

$$RT \ln \phi_i = \mu_i(P, T, \mathbf{x}) - \mu_i^{ig}(P, T, \mathbf{x}) \quad (\text{B.1})$$

우변은 성분 i 의 화학포텐셜에서 같은 압력, 온도, 조성의 이상기체의 성분 i 의 화학포텐셜을 뺀 것이다. 비교의 대상인 이상기체는 실제 계와 압력은 같지만 부피는 다르다. 표기의 편의를 위해서, 온도, 조성을 생략하고 물 부피 V 를 명시적으로 나타내면 다음과 같다.

$$RT \ln \phi_i = \mu_i(V(P)) - \mu_i^{ig}(V^{ig}(P)) \quad (\text{B.2})$$

계의 부피와 같은 부피를 가지는 이상기체를 도입하여 (B.2)식을 다시 쓰면

$$\begin{aligned} RT \ln \phi_i &= \mu_i(V(P)) - \mu_i^{ig}(V(P^*)) + \mu_i^{ig}(V(P^*)) - \mu_i^{ig}(V^{ig}(P)) \\ &= \mu_i^{res}(V) + [\mu_i^{ig}(V) - \mu_i^{ig}(V^{ig})] \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

여기서 P^* 는 이상기체의 부피가 계의 부피와 같아지게 하는 어떤 압력이다. (B.3)식의 잔류 화학포텐셜 μ_i^{res} 는 같은 부피, 온도, 조성을 가지는 실제 계와 이상기체의 화학포텐셜의 차이이고, 대괄호로 표시한 마지막 항은 같은 온도, 조성에서 부피가 다른 두 이상기체의 화학포텐셜의 차이이다. 마지막 항은 이상기체 상태 방정식을 이용하면, 계의 압축인자로 표시된다.

$$\mu_i^{ig}(V) - \mu_i^{ig}(V^{ig}) = RT \ln \left(\frac{V^{ig}}{V} \right) = RT \ln \left(\frac{RT/P}{V} \right) = -RT \ln Z \quad (\text{B.4})$$

따라서, (B.3)과 (B.4)식으로부터 퓨개시티 계수는 다음과 같이 주어진다.

$$RT \ln \phi_i = \mu_i^{res}(V) - RT \ln Z \quad (\text{B.5})$$

화학포텐셜은 헬름홀츠 에너지의 몰수에 대한 편도함수로서 정의된다.

$$\mu_i = \left[\frac{\partial(nA)}{\partial n_i} \right]_{\mathbf{V}, T, n_{i \neq i}} = A + n \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{\mathbf{V}, T, n_{i \neq i}} \quad (\text{B.6})$$

여기서 A 는 단위 몰 당 헬름홀츠 에너지, n_i 는 성분 i 의 몰수, n 은 총 몰수이며, \mathbf{V} 는 계의 총 부피(=nV)이다. (B.6)의 편도함수를 구하기 위하여 몰수의 의존성을 명시적으로 나타내면

$$A(V, T, x_1, x_2, \dots) = A \left(\frac{\mathbf{V}}{n}, T, \frac{n_1}{n}, \frac{n_2}{n}, \dots \right) \quad (\text{B.7})$$

이 되고, 연쇄 규칙을 이용하여 (B.6)식의 편도함수를 구하면 다음과 같다.

$$\frac{\partial A\left(\frac{\mathbf{V}}{n}, T, \frac{n_1}{n}, \frac{n_2}{n}, \dots\right)}{\partial n_i} = \sum_j \frac{\partial A\left(\frac{\mathbf{V}}{n}, T, \frac{n_1}{n}, \frac{n_2}{n}, \dots\right)}{\partial (n_j/n)} \frac{\partial \left(\frac{n_j}{n}\right)}{\partial n_i} + \frac{\partial A\left(\frac{\mathbf{V}}{n}, T, \frac{n_1}{n}, \frac{n_2}{n}, \dots\right)}{\partial (\mathbf{V}/n)} \frac{\partial \left(\frac{\mathbf{V}}{n}\right)}{\partial n_i} \quad (\text{B.8})$$

간결함을 위하여 편도함수를 나타내는 괄호와 아래 첨자들을 생략하였다. (B.8)식의 n_i 에 대한 편도함수는 다음과 같고,

$$\frac{\partial \left(\frac{n_j}{n}\right)}{\partial n_i} = \frac{\delta_{ij}}{n} - \frac{n_j}{n^2}, \quad \frac{\partial \left(\frac{\mathbf{V}}{n}\right)}{\partial n_i} = -\frac{\mathbf{V}}{n^2} \quad (\text{B.9})$$

여기서 δ_{ij} 는 Kronecker 델타이다. (B.9)식을 (B.8)식에 대입하고 정리하면

$$n \frac{\partial A\left(\frac{\mathbf{V}}{n}, T, \frac{n_1}{n}, \frac{n_2}{n}, \dots\right)}{\partial n_i} = \frac{\partial A\left(\frac{\mathbf{V}}{n}, T, \frac{n_1}{n}, \frac{n_2}{n}, \dots\right)}{\partial (n_i/n)} - \sum_j \frac{\partial A\left(\frac{\mathbf{V}}{n}, T, \frac{n_1}{n}, \frac{n_2}{n}, \dots\right)}{\partial (n_j/n)} \frac{n_j}{n} - \frac{\partial A\left(\frac{\mathbf{V}}{n}, T, \frac{n_1}{n}, \frac{n_2}{n}, \dots\right)}{\partial (\mathbf{V}/n)} \frac{\mathbf{V}}{n} \quad (\text{B.10})$$

(B.10)식을 몰분율과 몰부피로 바꿔서 다시 쓰면 다음과 같다.

$$n \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{\mathbf{V}, T, n_{i \neq i}} = \left(\frac{\partial A}{\partial x_i} \right)_{V, T, x_{i \neq i}} - \sum_j x_j \left(\frac{\partial A}{\partial x_j} \right)_{V, T, x_{i \neq j}} - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, x} V \quad (\text{B.11})$$

여기서 우변의 몰분율에 대한 편도함수는 $\sum_k x_k = 1$ 의 제한 조건에 상관없이 (마치 모두 독립 변수인 것 처럼) 통상적인 방식으로 편미분을 취하는 것을 뜻한다. (B.11)식의 마지막 편도함수는 압력이다. (B.11)식을 (B.6)식에 대입하고 정리하면 다음과 같다.

$$\mu_i = A + \left(\frac{\partial A}{\partial x_i} \right)_{\rho, T, x_{i \neq i}} - \sum_j x_j \left(\frac{\partial A}{\partial x_j} \right)_{\rho, T, x_{i \neq j}} + PV \quad (\text{B.12})$$

여기서 편도함수의 아래 첨자에 몰부피와 같은 의미를 가지는 밀도로 대체하였다. (B.12)식의 양변을 RT 로 나누어 환산된 형태로 나타내면 다음과 같다.

$$\frac{\mu_i}{RT} = \tilde{A} + \left(\frac{\partial \tilde{A}}{\partial x_i} \right)_{\rho, T, x_{i \neq i}} - \sum_j x_j \left(\frac{\partial \tilde{A}}{\partial x_j} \right)_{\rho, T, x_{i \neq j}} + Z \quad (\text{B.13})$$

잔류 특성은 실제 계와 이상기체와의 차이로서 정의되므로, (B.13)식에 의해서 잔류 화학포텐셜을 잔류 헬름홀츠 에너지와 압축 인자로 표현할 수 있다.

$$\frac{\mu_i^{res}}{RT} = \tilde{A}^{res} + \left(\frac{\partial \tilde{A}^{res}}{\partial x_i} \right)_{\rho, T, x_{i \neq i}} - \sum_j x_j \left(\frac{\partial \tilde{A}^{res}}{\partial x_j} \right)_{\rho, T, x_{i \neq j}} + (Z-1) \quad (\text{B.14})$$

(B.14)식을 (B.5)식에 대입하면, 플러그시티 계수가 다음의 식으로 표현된다.

$$\ln \phi_i = \tilde{A}^{res} + \left(\frac{\partial \tilde{A}^{res}}{\partial x_i} \right)_{\rho, T, x_{i \neq i}} - \sum_j x_j \left(\frac{\partial \tilde{A}^{res}}{\partial x_j} \right)_{\rho, T, x_{i \neq j}} + (Z-1) - \ln Z \quad (\text{B.15})$$

부록 C. PC-SAFT 상태 방정식의 특성상수

본 리뷰의 응용 사례에서 다룬 화합물들에 대하여, PC-SAFT 상태 방정식의 특성상수를 Table A1에 수록하였다.

Table A1. Pure component parameters for substances used in this work

Substance	M_w [g/mol]	m	σ [Å]	ϵ/k [K]	κ^{AB}	ϵ^{AB}/k [K]	μ [D]	x_p	Ref.
carbon dioxide	44.01	2.0729	2.7852	169.21	—	—	—	—	[27]
ethane	30.07	1.6069	3.5206	191.42	—	—	—	—	[27]
isobutane	58.12	2.2616	3.7574	216.53	—	—	—	—	[27]
n-butane	58.12	2.3316	3.7086	222.88	—	—	—	—	[27]
n-pentane	72.15	2.6896	3.7729	231.20	—	—	—	—	[27]
n-hexane	86.18	3.0576	3.7983	236.77	—	—	—	—	[27]
n-heptane	100.21	3.4831	3.8049	238.40	—	—	—	—	[27]
n-octane	114.23	3.8176	3.8373	242.78	—	—	—	—	[27]
cyclohexane	84.16	2.5303	3.8499	278.11	—	—	—	—	[27]
dimethyl ether	46.07	2.3071	3.2528	211.06	—	—	—	—	[27]
	46.07	2.0090	3.4343	215.98	—	—	1.3	0.4977	[48]
ethyl acetate	88.11	3.5375	3.3079	230.80	—	—	—	—	[27]
	88.11	2.7481	3.6511	236.99	—	—	1.79*	0.5458	[48]
acetone	58.00	2.2210	3.6079	259.99	—	—	2.7	0.2258	[48]
methanol	32.04	1.7266	3.1369	168.84	0.06311	2585.9	1.7	0.35128	[50]
ethanol	46.07	2.2049	3.2774	187.24	0.03363	2652.7	1.7	0.29466	[50]
2-propanol	60.10	2.6856	3.3800	199.10	0.02237	2473.8	1.7	0.26065	[50]
1-pentanol	88.15	3.8133	3.3911	239.76	0.01303	2079.4	1.7	0.18357	[50]
water	18.02	1.0405	2.9657	175.15	0.08924	2706.7	1.85	0.66245	[50]

*Adjusted to reproduce the vapor pressure of pure substance, close to the experimental value of 1.78 D.