Perturbed Hard Chain Theory

Prigogine (1957)은 회전과 진동에 관한 운동이 밀도에 의존 하고 상태방정식에 영향을 줄 것이라는 전제에 기초하여 사슬 분자들의 특성을 설명하는 이론을 소개하였다. Flory (1965)는 Prigogine 의 생각에 기초하여 고분자의 거동에 관한 간단한 이론을 소개하였다. Flory 의 연구 결과는 Prigogine 의 생각과 유사하지만 그는 분자간 인력을 고려하는 표현을 격자 이론 대신 자유부피로부터 얻었다. 그러나 그들의 이론들은 고밀도에서만, 그리고 액체상의 물성에 대한 계산에만 적용할 수 있다는 한계를 가지고 있다. 그들의 이론은 zero density 에서 이상기체 법칙을 만족시키지 못하기 때문에 저밀도에서는 정량적으로 틀린 결과를 보인다.

저분자들을 위한 perturbed hard-sphere theory (모든 밀도에 유효한) 과 사슬 분자들의 위한 Prigogine 의 이론(액상에만 유효한) 에 근거하여, 1975 년 Beret 와 Prausnitz 는 저분자 뿐만 아니라 고분자 물질들에도 적용 가능한 perturbed hard-chain theory (PHCT) 상태방정식을 개발하였다. 이 상태방정식은 액상뿐 아니라 기상에도 적용 가능하며, 두 가지의 주요한 점에서 Prigogine 과 Flory 의 이론들과 차이를 보인다. 우선 그들은 넓은 밀도와 온도에서 적용 가능하게 하기 위해 좀 더 정확한 반발력 및 인력항의 분배 함수를 사용하였다. 또한 그들의 이론은 저밀도에서의 이상기체 법칙을 만족시킨다.

PHCT 상태방정식은 다음의 분배 함수로부터 얻어진다.

$$Q = \frac{V^N}{N!\Lambda^{3N}}\left(\frac{V_f}{V}\right)^N\left[\exp\left(\frac{-\phi}{2kT}\right)\right]^N (q_{r,v})^N$$

여기서 $q_{r,v}$ 는 분자들의 회전 및 진동에 관한 기여항이다. V_f 는 자유부피를 나타내며 이 값은 1972 년 Carnahan 과 Starling 이 제시한 hard sphere 를 위한 표현으로부터 구할 수 있다.

$$V_f = V \exp\left[\frac{(\tau/\tilde{\upsilon})(3\tau/\tilde{\upsilon}-4)}{(1-\tau/\tilde{\upsilon})^2}\right]$$

일반적으로 PHCT 상태방정식은 다음과 같이 쓰여질 수 있는데

$$Z = Z(hard \quad chain) - \frac{a}{RTV}$$

여기서 a 는 Alder (1972) 가 square-well 단량체들을 위한 분자 전산 모사의 결과를 맞추기 위해 제안한 식으로부터 얻을 수 있다.

$$Z = 1 + c\frac{4(\tau/\tilde{\upsilon}) - 2(\tau/\tilde{\upsilon})^2}{(1-\tau/\tilde{\upsilon})^3} + \left(\frac{\varepsilon q}{kTV}\right)(r\upsilon^0)\sum_{n=1}^{4}\sum_{m=1}^{M}\left(\frac{mA_{nm}}{\tilde{\upsilon}^{m-1}}\right)\left(\frac{1}{\tilde{T}^{n-1}}\right)$$

이 식에 있는 세 개의 매개 변수들 $(r\upsilon^0, (\varepsilon q/k), c)$ 은 기체와 액체들의 PVT 자료와 증기압 자료로부터 얻을 수 있다. 1978 년 Donohue 와 Prausnitz 는 혼합물을 위한 PHCT 상태 방정식의 유도 과정에서 반발력과 인력에 의한 회전 및 진동의 자유도의 효과를 고려하기 위해 기존의 분배함수를 약간 수정하였다.

$$Q = \frac{V^N}{N!\Lambda^{3N}}\left[\frac{V_f}{V}\exp\left(\frac{-\phi}{2ckT}\right)\right]^{N_c}$$

그들은 이 상태방정식이 분자의 크기나 형태 그리고 에너지에 있어 많은 차이를 보이는 혼합물에도 적용됨을 보였다. Kaul (1980)등은 이 식을 사용하여 Henry 상수와, 순수 및 혼합물의 제 2 차 비리얼 계수를 예측하였다. Liu 와 Prausnitz (1979,1980)는 액체 고분자에서의 가스들의 용해도를 잘 예측함을 보였으며, 고분자계들의 상평형 계산에서도 좋은 결과를 보임을 보였다. 그러나 이식은 Carnahan- Starling 자유부피와 Alder 의 식을 사용함으로써 복잡한 수학적 계산이 필요하게 된다.

Simplified Perturbed Hard Chain Theory

Kim (1986) 등은 Lee (1985)등이 제안한 local composition model 에 근거한 이론적이면서도 간단한 표현을 사용하여 기존의 반발력을 대체함으로써 단순화된 PHCT 상태방정식 (SPHCT) 을 개발 하였다.

$$Z = 1 + c\left(Z^{rep} - Z_m \frac{V^* Y}{V + V^* Y} \right)$$

$$Z^{rep} = \frac{4\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^3}, \quad Y = \exp\left(\frac{T^*}{2T} \right) - 1$$

기존 식의 장점을 그대로 가진 이 식은 Peters(1988) 등에 의해 크기가 매우 다른 분자들의 혼합물계에 적용되었으며, 1991,1992 년에는 Van Pelt 등에 의해 이성분 임계 상평형에 적용 되었다. 1991 년과 1995 년에는 Ponce-Ramirez 등과 Plackov 등에 의해 상평형 계산에 사용되었다.

Perturbed Anisotropic Chain Theory

Vimalchand 등은 (Vimalchand 과 Donohue, 1985; Vimalchand 등,1986) PHCT 상태방정식 내에 anisotropic multipolar force 효과를 포함시켜 Perturbed Anisotropic Chain Theory (PACT) 를 개발 하였다. 이 식은 크기나 형태 그리고 anisotropic dipole 과 quadrupolar force 를 포함하고 있는 분자간 힘의 차이에 대한 효과를 고려한다. PACT 상태방정식은 다음과 같이 표현된다.

$$Z = 1 + Z^{rep} + Z^{iso} + Z^{ani}$$

Attractive Lennard-Joned anisotropic interaction 은 Barker-Henderson (1967)의 섭동항을 확장하여 얻을 수 있다.

$$Z^{iso} = \left[Z_1^{LJ} + Z_2^{LJ} - Z_1^{LJ} \left(\frac{A_2^{LJ}}{A_1^{LJ}} \right) \right] / \left(1 - \frac{A_2^{LJ}}{A_1^{LJ}} \right)^2$$

여기서 A 는 Helmholtz 함수이다.

$$\frac{A_1^{LJ}}{NkT} = \frac{c}{\tilde{T}} \sum_m \frac{A_{1m}}{\tilde{\upsilon}^m}$$

$$\frac{A_2^{LJ}}{NkT} = \frac{c}{\tilde{T}^2}\sum_m \frac{C_{1m}}{2\tilde{\upsilon}^m} + \frac{C_{2m}}{\tilde{\upsilon}^m} + \frac{C_{3m}}{2\tilde{\upsilon}^{m+2}}$$

Anisotropic multipolar interaction 은 Gubbins 와 Twu (1978)이 제안한 식들로부터 얻을 수 있다. (자세한 내용은 Gubbins 와 Twu (1978)을 참조할 것)

$$Z^{ani} = \left[Z_2^{ani} + Z_3^{ani} - Z_2^{ani}\left(\frac{A_3^{ani}}{A_2^{ani}}\right)\right] / \left(1 - \frac{A_3^{ani}}{A_2^{ani}}\right)^2$$

$$\frac{A_2^{ani}}{NkT} = -12.44\frac{cJ^{(10)}}{\tilde{T}_Q^2\tilde{\upsilon}}$$

$$\frac{A_3^{ani}}{NkT} = 2.611\frac{cJ^{(15)}}{\tilde{T}_Q^3\tilde{\upsilon}} + 77.716\frac{cK}{\tilde{T}_Q^3\tilde{\upsilon}^2}$$

Vimalchand (1986)등은 이 식이 비극성 및 극성 분자들을 포함하는 계에 잘 적용됨을 보였다.

Associated Perturbed Anisotropic Chain Theory

Ikonomou 와 Donohue (1986)는 PACT 상태방정식에 무한 평형 모델과 단량체-이량체 모델을 사용하여 Associated Perturbed Anisotropic Chain Theory (APACT) 을 유도하였다. 이 모델은 isotropic 반발력과 인력과, 분자들의 dipole 과 quadrupole 모멘텀과 수소결합에 기인한 anisotropic 인력을 고려하였으며, 수소 결합을 하는 물질을 포함하는 계의 열역학적 물성의 예측(Ikonomou 와 Donohue ,1988)에 유용하다. 이 식은 이러한 인력들에 의한 기여항들의 합으로 나타낼 수 있다.

$$Z = 1 + Z^{rep} + Z^{att} + Z^{assoc}$$

Z^{assoc} 는 각 분자들에 있는 하나 또는 두개의 결합 점들을 위한 것으로 물질 수지와 화학 평형으로부터 얻어진다. (Ikonomou 와 Donohue, 1986, Economou 와 Donohue, 1991,1992)

$$Z^{assoc} = \frac{n_T}{n_0} - 1$$

여기서 n 은 수소결합 전 후의 분자수이다.

Z^{rep}, Z^{att} 는 Vamalchand 등(1985,1986)과 Economou 등(1995)등에 의해 주어진다. 1992 년, Economou 와 Donohue 는 이 식을 3 개의 수소결합 점이 있는 분자들까지 가능하도록 확장하였으며, 물과 탄화수소 혼합물계의 기액, 액액 상평형에 적용하였다. Smits 등(1994)은 이 식을 사용하여 물의 초임계 및 임계 근방에서의 물성 예측에 사용하여 이 식이 예측력이 뛰어남을 보였다. Economou 등(1995)은 water-salt 계의 상평형 계산에 이 식을 사용하였으며, 이 식이 물과 salt 분자들간의 강한 dipole-dipole 인력을 고려할 수 있음을 보였다.