

無限稀釋에 있어서의 活性度系數

林 鎮 男* · 李 根 泰* · 金 永 基**

Activity Coefficients at Infinite Dilution

*J. N. Rhim · K. T. Lee · *Y. K. Kim

*Dept. of Chem. Eng., Hanyang Univ.

**Dept. of Chem. Eng., Kon-Kuk Univ.

Abstract

Vapor-Liquid equilibrium data are frequently correlated in terms of activity coefficients. The equation derived by Gautreaux²⁾ for obtaining activity coefficients at infinite dilution in binary system was correlated to the x - T relation³⁾ resulting in simplified equation, and its conveniency and usefulness was verified. The use of the equation was also illustrated.

1. 序 論

溶液의 非理想性을 재는 尺度가 되는 活性度系數 γ 는 excess Gibbs Free Energy 와 相關되어 있으며 두 成分이 氣液平衡下에 있을 때 이 活性度係數는 相律에 따라 2 個의 自由度數를 갖는 函數가 된다. 이 때 自由度數로서는 壓力과 液相속의 한 成分의 濃度を 取하는 것이 便利하며 壓力은 大氣壓으로서 一定임으로 結局 活性度係數는 液相속의 한 成分의 濃度의 函數가 되는 것이다.

그런데 二成分系의 無限稀釋에 있어서의 活性度係數(γ^0)는 Margules 式과 Van Laar 式의 定數와 直結되어 있으므로 이는 二成分系 全濃度範圍에 걸친 氣液平衡의 全貌를 明示하여 줄 뿐만 아니라 多成分系의 氣液平衡의 推算을 爲하여도 大端히 重要한 量인 것이다.

따라서 이 無限稀釋의 活性度係數의 決定을 爲하여 數個의 方法이 提示되어 왔고 이들 중 主要한 것은 다음과 같다.

即 (1) 實測된 氣液平衡關係로 부터 外插하는 方法,¹⁾

(2) Gas-chromatograph를 使用하는 實驗의 方法,²⁾

(3) 沸點曲線을 利用하는 方法.^{2), 3)}

여기서 既往의 平衡實測值로 부터 γ^0 을 求하는 (1) 과 (3)의 方法과는 달리 Gautreaux²⁾ 등이 γ^0 에 對하여 誘導한 式과 二成分系에 있어서의 x - T 關係式³⁾으로 부터 γ^0 計算에 便利한 式을 얻었으며 實際計算例를 들어 이의 有用性을 報告한다.

2 γ^0 式의 誘導

Gautreaux²⁾에 依하면 低壓下에

$$\gamma_1^0 = \frac{\pi}{P_1'} \left[1 - \left(\frac{d \ln P_2'}{dT} \right)_{x_1=0} \left(\frac{dT}{dx_1} \right)_{x_1=0} \right] \quad (1)$$

$$\gamma_2^0 = \frac{\pi}{P_2'} \left[1 + \left(\frac{d \ln P_1'}{dT} \right)_{x_2=0} \left(\frac{dT}{dx_1} \right)_{x_2=0} \right] \quad (2)$$

一方 x - T 關係式³⁾은

$$\left(\frac{1}{1-\alpha_{12}} - x_1 \right) \left(\frac{1}{S} - \frac{q_s}{RT^2} \right) \left(\frac{dT}{dx_1} \right) = \left[\frac{d \ln \alpha_{12}}{dx_1} x_1 (1-x_1) + 1 \right] \quad (3)$$

$$\frac{1}{S} = x_1 \cdot \frac{d \ln P_1'}{dT} + x_2 \cdot \frac{d \ln P_2'}{dT} \quad (4)$$

$$x_1 \rightarrow 0 \text{ 이면 } x_2 \rightarrow 1, \quad q_s \rightarrow 0, \quad \frac{d \ln \alpha_{12}}{dx_1} x_1 (1-x_1) = 0$$

$$\frac{1}{S} = \left(\frac{d \ln P_2'}{dT} \right)_{x_1=0}$$

* Dept. of Chem. Eng., Hanyang Univ.

** Dept. of Chem. Eng., Kon-kuk Univ.

따라서 (3)식은

$$1 - \alpha_{12}^0 = \left(\frac{d \ln P_2'}{dT} \right)_{x_1=0} \left(\frac{dT}{dx_1} \right)_{x_1=0} = 0$$

$$\alpha_{12}^0 = 1 - \left(\frac{d \ln P_2'}{dT} \right)_{x_1=0} \left(\frac{dT}{dx_1} \right)_{x_1=0} \quad (5)$$

(5)를 (1)에代入하면

$$\gamma_1^0 = \frac{\pi}{P_1'} \alpha_{12}^0 \quad (6-1)$$

같은 방법으로 (2)식으로 부터는

$$\gamma_2^0 = \frac{\pi}{P_2'} \alpha_{21}^0 \quad (6-2)$$

가 각각誘導된다.

3. 計算方法과 實例

이 計算에 使用된 系는 各 文獻의 實驗值에서 x_1, y_1 을 얻고 이로부터 $X = \frac{x_1}{1-x_1}$, $Y = \frac{y_1}{1-y_1}$ 을 計算하여 $\frac{Y}{X} (= \alpha_{12})$ 의 값을 semilog paper의 縱軸에, x_1 을 等々금인 橫軸에 plot 하고 $x_1 \rightarrow 0$ 로 外插함으로써 α_{12}^0 을 얻는다. 이 α_{12}^0 를 式(6-1)에 넣어서 γ_1^0 을 求한다. 이 상과 같은 方法으로 計算한 γ_1^0 의 값을 他文獻에서 다른 方法으로 얻어진 γ_1^0 의 값과 比較하기 위하여 Table 1에 揭示하였다.

4. 考 察

二成分系에 있어서 一成分이 無限稀釋으로 들어있는 濃度範圍에 있어서는 아래와 같이 Gibbs-Duhem equation으로 부터, 溶媒成分에 關하여는 Raoult의 法則 그리고 溶質成分에 關하여는 Henry의 法則이 成立됨을 알 수 있다.

即 二成分系의 Gibbs-Duhem 式은

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \right)_{P,T} + x_2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_1} \right)_{P,T} = 0$$

이고 $x_1 \rightarrow 0$ 일 때, $x_1 \rightarrow 1$ 이 되므로

$$\bar{P}_2 = y_2 \pi = \gamma_2 x_2 P_2'$$

에서 $\gamma_2 = 1$ 로서 Raoult's Law가 成立한다.

即 $x_2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2^0}{\partial x_1} \right)_{P,T} = 0$ 가 되므로 $x_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1^0}{\partial x_1} \right)_{P,T} = 0$ 이다. 위 식에

$$\gamma_1^0 = \frac{\pi}{P_1'} \alpha_{12}^0 = \frac{\pi}{P_1'} \left(\frac{Y}{X} \right)_{x_1=0} \text{로 부터 얻은}$$

$$\ln \gamma_1^0 = \ln \frac{\pi}{P_1'} + \ln Y - \ln X \text{를 代入하면}$$

$T, P = \text{const.}$ 下에

$$\begin{aligned} x_1 \left(\frac{d \ln \gamma_1^0}{dx_1} \right) &= x_1 \left(\frac{d \ln \gamma_1^0}{dX} \right) \cdot \left(\frac{dX}{dx_1} \right) \\ &= x_1 \left(\frac{d \ln Y}{d \ln X} - 1 \right) \cdot \frac{1}{X} \cdot \frac{dX}{dx_1} = x_1 \left(\frac{d \ln Y}{d \ln X} - 1 \right) \\ &\quad \cdot \frac{1-x_1}{x_1} \cdot \frac{1}{(1-x_1)^2} = \left(\frac{d \ln Y}{d \ln X} - 1 \right) \frac{1}{1-x_1} = 0 \end{aligned}$$

이로 부터 $\frac{d \ln Y}{d \ln X} = 1$ 即 $Y = mX$ 로서 이 式으로 부터 Henry의 法則이 誘導된다.

何如間 溶質의 無限稀釋範圍에서는 $\frac{d \ln Y}{d \ln X} = 1$ 가 成立하며 Log-Log Plot上에서 Y對X의 傾斜가 1이 되어야 함을 理論上 알 수 있는데 이는 Hirati⁽⁴⁾와 Rhim⁽⁵⁾의 報文에서 볼 수 있는 바와 같다. 即 X對Y의 Log-Log Plot의 中間部를 除外한 兩端部는 大概 45°의 傾斜를 가지며, 이는 前述한 바와 같이 理論上 妥當한 것이다. Water-acetone系의 경우(No. 11)와 Acetone-Methanol의 경우(No. 13), Methanol-acetone의 경우(No. 15)는 Fig. 2에서 볼 수 있는 바와 같이 45°로부터 顯著한 偏

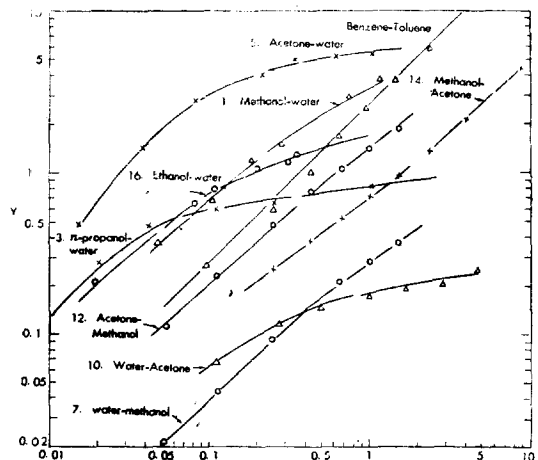


Fig. 1. Plot of Y vs. X

Table 1. Comparison of our results with Literatures

No.	Component		Temp. °C	P_1' mmHg	π mmHg	Data Source	$\left(\frac{\alpha_{12}^0}{-\frac{X}{Y}}\right)\left(\frac{\gamma_1^0}{P_1' \alpha_{12}^0}\right)$	Literature	
	1	2							
1	Methanol	Water	100	2 780	760	6	8.50	2.32	this calculation
2	Methanol	Water	100	2 780	760	7	8.30	2.27	this calculation
								2.39	5 (實測値)
								2.30	3
								2.32	7
								2.29	10
								2.12	11
								2.47	6
3	n-propanol	Water	100	810	760	7	17.0	16.0	this calculation
								20.9	5 (實測値)
								22.3	3
								12.6	10
								16.14	11
4	Iso-propanol	Water	100	1 430	760	7	30.0	15.9	this calculation
								15.9	5 (實測値)
								12.74	7
								11.0	10
								12.06	11
5	Acetone	Water	100	2 690	760	6	39.0	11.0	this calculation
6	Acetone	Water	100	2 690	760	6	39.0	11.0	this calculation
								10.7	5 (實測値)
								7.75	10
								13.5	11
								12.7	3
								9.6	7
								11.66	6
7	Water	Methanol	64.5	187.5	760	6	0.42	1.70	this calculation
8	Water	Methanol	64.5	187.5	760	6	0.42	1.70	this calculation
9	Water	Methanol	64.5	187.5	760	6	0.41	1.66	this calculation
								2.10	5 (實測値)
								1.70	3
								1.66	7
								1.66	10
								1.74	11
								1.44	6
10	Water	Acetone	56.5	126.8	760	6	0.75	4.50	this calculation
11	Water	Acetone	56.5	126.8	760	6	0.64	3.83	this calculation
								5.60	5 (實測値)
								4.90	3
								6.93	7
								4.46	10
								5.79	11
								4.06	6
12	Acetone	Methanol	64.5	992.5	760	7	2.27	1.74	this calculation
13	Acetone	Methanol	64.5	992.5	760	6	4.30	2.29	this calculation
								1.94	6
14	Methanol	Acetone	56.5	542.5	760	7	1.29	1.81	this calculation
15	Methanol	Acetone	56.5	542.5	760	6	1.45	2.03	this calculation
								1.85	6
16	Ethanol	water	100	1693	760	6	11.4	5.12	this calculation
								6.85	6
17	Water	Ethanol	78.4	332.8	760	6	1.16	2.65	this calculation
								2.58	6

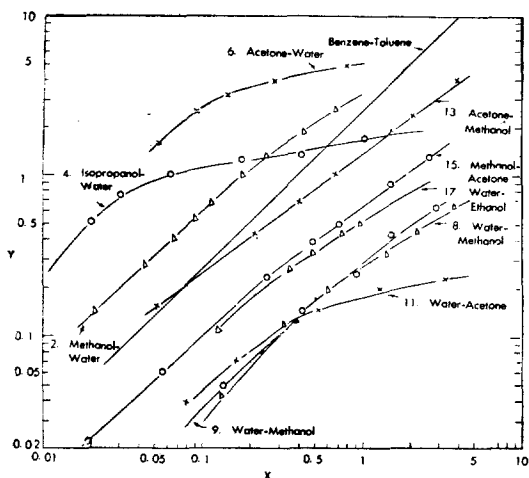


Fig. 2. Plot of Y vs. X

倚를 나타내고 있어 結果值도 他文獻에 비해 相當한 差異가 있고 信憑性이 적음을 볼 수 있다. 結局 γ_1^0 値는 實測 Data의 正確性 與否에 크게 左右됨은 勿論이나 이 方法은 α_{12}^0 의 外插이 比較的 容易하고 正確한 長點이 있다.

5. 結 論

無限稀釋에 對한 溶質成分의 活性度係數를 求할 수 있는 간단한 式(6-1, 6-2)이 誘導되었다. 稀釋部分의 氣液平衡 Data에 의거 Y/X 와 x_1 을 Semi-log paper에 plot 함으로서 α_{12}^0 를 쉽게 求할 수 있으며 이를 式(6-1) 혹은 (6-2)에 代入함으로서 無限稀釋範圍의 活性度係數를 比較的 正確하고 容易하게 求할 수 있다.

氣液平衡 Data는 X 對 Y 로서 log-log plot (Fig. 1 and 2) 하였을 때 大概 三個의 直線이 連結된 形態를 나타내는데 中間部分을 除外한 兩端의 傾斜는 理論上 이 graph上에서 45° 에 가까운 값을 가져야 하며 이에 對한 證據로서 45° 가 되지 않는 경우에 이 Data로부터 얻은 γ_1^0 가 正確하다고 認定되는 實測值 또는 他文獻值과 甚한 差異를 나타낸다. 卽 氣液平衡 Data의 信憑性 與否를 檢討할 수도 있다.

Nomenclature

p' : Vapor pressure
 p : Partial pressure
 q_s : Heat of solution

S : Slope factor

T : Absolute temperature

t : Temperature

X : $x/(1-x)$

Y : $y/(1-y)$

x : mole fraction of liquid

y : mole fraction of vapor

α : Relative volatility

γ : Activity coefficient

π : Total pressure

Subscript

1: Solute component

2: Solvent component

Superscript

O: Infinite dilution

References

- 1) Chu, J. C., R. J. Getty, L. F. Brenecke and R. Paul: "Distillation Equilibrium Data", Reinhold (1950).
- 2) Gautreaux, M. F. and Coats, J.: *A. I. Ch. E. Journal*, **1**, 494, (1955).
- 3) Hiranuma, M., Kugō, M.: *Chem. Eng.*, Japan, **30**, 613, (1966).
- 4) Hirati, M.: *Japan Sci. Rev.*, **2**(3), 265, (1952).
- 5) Hirose, Y., M. Ino, H. Hiraiwa and M. Hirata: *Chem. Eng.*, Japan, **31**, 123, (1967).
- 6) Kojima, K. and Tochigi, K.: *Chem. Eng.*, Japan, **34**, 845, (1970).
- 7) Kojima, K., K. Ochi and Y. Nakazawa: Preprint of the 31st Annual Meeting, Tokyo, p75, (1966).
- 8) Reid, R. C. and T. K. Sherwood: "The properties of Gases and Liquids" Mc Graw-Hill (1958).
- 9) Rhim, J. N.: *J. Korean Inst. Chem. Engrs.*, **6**, 22, (1968).
- 10) Perry, J. H.: "Chemical Engineers' Handbook", 4th ed., McGraw-Hill, (1963).
- 11) Pierotti, G. J., C. H. Deal, and E. L. Derr: *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 95, (1959).