

## 두액 혼합에 同伴되는 부피變化와 溶媒選擇度와의 關係(I)

林 鎮 男\* · 朴 聖 信\* · 李 夏 政\*

### Relation between Binary Excess Volume on Mixing and Solvent Selectivity in Ternary Extraction System(I)

\*J. N. Rhim · \*S. S. Park · \*H. C. Lee

Dept. of Chem. Eng., Hanyang Univ.

#### Abstract

Solvent selectivity for the solvent-solute-water systems is decided most simply by the ratios of the mole fraction of the solute dissolved in the solvent-rich layer to the mole fraction of the solute dissolved in the water-rich layer.

The ability to predict these ratios would be of great value in selecting a potential solvent for a separation process. The volume changes of mixing for solute-solvent and solute-water systems were determined by pycnometric technique over the entire range of compositions except for 2-butanone (methyl ethyl ketone) - water and also were measured at 25°C under atmospheric pressure for the following eight binaries: acetone-water, acetone-*n*-heptane, acetone-monochlorobenzene, acetone-1, 1, 2-trichloroethane, 2-butanone-water, 2-butanone-*n*-heptane, 2-butanone-monochlorobenzene and 2-butanone-1, 1, 2-trichloroethane.

Partial molal volume changes of mixing at infinite dilution of ketone to solvent were calculated from the above data. These values were compared with partial molal heat of mixing and distribution coefficients at infinite dilution which had already been reported for the same systems and the previously published distribution coefficients were correlated qualitatively with the trends of these values interpreted from a view-point of the intermolecular attraction forces which arised from the hydrogen bonding based on Ewell's theory. The solvents having the greater contraction of volume changes of mixing at infinite dilution were found to be more efficient as extracting agents.

#### 1. 序 論

Hildebrand 와 Scott<sup>1)</sup>가指摘한바와 같이 混合過程에 있어서의 여러가지 熱力學的 函數에서 두 液混合에 同伴되는 定壓下에서 부피變化  $\Delta V$ 는 아직도 잘 알려져 있지 않는 分野中의 하나이며, 또 溶媒抽出, 蒸溜, 吸收等 擴散分離工學의 基礎가 되는 溶液論과 直結되어 있어서 最近 새로운 關心事로서 注目을 끌게 되었다.

\*漢陽工大 化學工學科

다.

여기서는 부피變化를 測定하여 液-液平衡等과 相關시키는 研究로서, Ketone-Solvent系와 Ketone-Water系의 相互溶解되는 濃度範圍에 對하여 25°C, 1 氣壓下에서 부피變化를 密度法으로 測定하였다. 이 부피變化로부터 無限稀釋에서 부피變化를 얻어서 이를 無限稀釋에서의 既存混合熱<sup>2)</sup>과 分配係數와 比較하였으며 그 對應性を 水素結合의 觀點에서 檢討하였고 이 結果, 同一한 溶質 (Acetone 또는 2-Butanone)에 對한 溶媒選擇度를 定性的으로 表示할 수 있음을 알게 되었다.

## 2. 實驗方法

두 液의 混合에 따르는 부피變化를 測定함에 있어서 測定精密度가 높은 Single-arm Pycnometer<sup>2)</sup> (Fig. 1 參照)를, 그리고 이 Pycnometer에 試料注入을 爲하여 皮下注射用長針을 使用하였다. Pycnometer의 球은 約 10 cm<sup>3</sup>의 부피로서 試料使用量이 節約할 수 있도록되

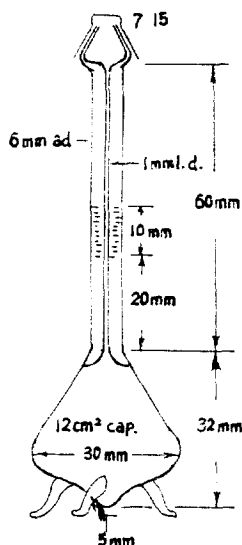


Fig. 1 Single-arm Pycnometer

여 있고, 또 이 球에는 부피補正이 容易하게끔 內徑이 1mm이고 1mm 간격으로 11個의 눈금이 새겨져 있는 毛細管이 달려있다. 이 管속에 있는 試料의 位置는 擴大鏡을 通하여 精密하게 測定되었다. 여기서 使用된 試料들의 物性은 表 1에 表示하였다. 特히 acetone은 再蒸溜하여 처음의 溜出部分과 後半의 殘留部分을 除去한 中間部分을 取하였고, Pycnometer의 補正에는 蒸溜와

ion 交換樹脂 通過等으로 精製된 물을 使用하였다. 물의 比重値는  $d_4^{25}=0.997077^3)$ 을 採擇하였다. 모든 實驗에서 誤差의 介入을 最小로 줄이기 爲하여 試料속에 溶存하는 氣스의 除去, 揮發損失의 排除, 두 液의 全完混合, 浮力에 對한 補正等은 勿論, 恒溫水槽의 溫度調節 ( $\pm 0.005^\circ\text{C}$ ) 및 熱的平衡의 確認 그리고 自動天秤의 溫度에 對한 特性把握等을 土台로한 嚴密한 操作을 注意깊게 實施하였으며 同一點에 對하여 充分한 反覆測定으로 데이타의 信憑性을 增進시켰다. 이 密度測定으로부터 얻은 分子容은 다음 (1)式에 代入하여 두 液의 混合에 따르는 부피變化를 計算하였다.

$$\Delta V = V - (x_1 V_1^0 + x_2 V_2^0) \quad (1)$$

이 實驗은  $25^\circ\text{C}$ , 1 氣壓下에서 實施되었으며, 相互制限 溶解되는 2-Butanone-Water 系를 除外하고는 모두 全組成範圍에 걸쳐서 부피變化가 測定되었다.

## 3. 結果 및 考察

8 個의 2 成分系에 對한 實驗結果는 表 II와 III에 表示되었다. 이 데이타는 最小自乘法 (the method of least square)을 適用하여 電算計算機 (CDC 3300) 處理로서 다음과 같은 多項式으로 得었으며

$$\Delta V = x_1 x_2 [A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2] \quad (2)$$

이 節次에서 決定된 定數  $A, B, C$ 는 表 IV에 表示하였다. 한편 이 實驗直의 信憑性을 檢討하기 爲하여 測定된 부피變化  $\Delta V$ 와 (2)式으로 부터 計算한 부피 변화와 의 差 ( $r$ )로 부터 總括的인 標準偏差 ( $\sigma$ )를 얻어서 表 IV에 添記하였다. 이 實驗直中에서 가장 큰 標準偏差는 2-Butanone-*n*-Heptane 系의 0.0141인데, 文獻<sup>4)</sup>에 報告된 Acetone-Water 系의  $25^\circ\text{C}$ 에서의 密度測定值로 부

Table 1. Properties of Materials

Material	Source	Density, $d_4^t$		Refractive Index	
		Measured	Literature	Measured	Literature
Acetone	Showa Chemicals reagent grade	$d^{25}=0.7849$	0.7848 <sup>(4)</sup>	$n_D^{25}=1.3563$	1.35609 <sup>(5)</sup>
2-Butanone	Merk reagent grade	$d^{20}=0.8055$	0.805 <sup>(3)</sup>	$n_D^{15.9}=1.3794$	1.3807 <sup>(6)</sup>
<i>n</i> -Heptane	Wako Pure Chemicals Pure grade (99 mol% min)	$d^{20}=0.6835$	0.6840 <sup>(3)</sup>	$n_D^{25}=1.3850$	1.38517 <sup>(5)</sup>
Chlorobenzene	Fisher Scientific Co. reagent grade	$d^{20}=1.1068$	1.107 <sup>(3)</sup>	$n_D^{20}=1.5236$	1.5251 <sup>(6)</sup>
1, 1, 2-trichloroethane	Tokyo Kasei Kogyo pure grade (99 mol% min)	$d^{20}=1.4350$	1.4380*	$n_D^{25}=1.4681$	1.46867 <sup>(5)</sup>

\*Manufacturer's measurement

Table II. Volume Changes of Mixing at 25°C

Mole Fraction Acetone	$\Delta V$ , Cubic Centimeter per Mole	Mole Fraction Acetone	$\Delta V$ , Cubic Centimeter per Mole
Acetone-Water		Acetone- <i>n</i> -Heptane	
0.0499	-0.3781	0.1020	0.5008
0.1076	-0.7602	0.1027	0.5207
0.1519	-0.9922	0.1501	0.6715
0.1992	-1.1800	0.1992	0.7999
0.2448	-1.3112	0.2014	0.8075
0.3000	-1.4228	0.2508	0.9187
0.3453	-1.4613	0.2983	0.9942
0.3995	-1.4883	0.2992	0.9980
0.4420	-1.4863	0.3501	1.0668
0.4980	-1.4414	0.4001	1.1107
0.5455	-1.3789	0.4005	1.1200
0.6983	-1.0995	0.4990	1.1452
0.8141	-0.7288	0.5005	1.1546
0.8982	-0.4173	0.5509	1.1382
		0.6000	1.1095
		0.6007	1.1041
Acetone-Chlorobenzene		0.6521	1.0482
0.1011	-0.0688	0.7494	0.8911
0.1005	-0.0679	0.7993	0.7707
0.1992	-0.1458	0.8500	0.6211
0.1994	-0.1362	0.8979	0.4458
0.3020	-0.2076	0.8991	0.4489
0.3998	-0.2604		
0.3999	-0.2639	Acetone-1, 1, 2-Trichloroethane	
0.4994	-0.2620	0.0969	-0.1000
0.4998	-0.2741	0.1993	-0.1979
0.5990	-0.2880	0.3002	-0.2597
0.5986	-0.2824	0.4005	-0.3365
0.6985	-0.2507	0.5002	-0.3597
0.7995	-0.1977	0.6064	-0.3414
0.7993	-0.1962	0.7000	-0.2847
0.8990	-0.1206	0.7992	-0.1992
0.8993	-0.1136	0.8997	-0.1165

Table III. Volume Changes of Mixing at 25°C

Mole Fraction 2-Butanone	$\Delta V$ , Cubic Centimeter per Mole	Mole Fraction 2-Butanone	$\Delta V$ , Cubic Centimeter per Mole
2-Butanone-Water		2-Butanone- <i>n</i> -Heptane	
0.0250	-0.2071	0.1045	0.3889
0.0250	-0.2085	0.1999	0.5703
0.0496	-0.3980	0.2014	0.5866
0.0496	-0.3995	0.3015	0.7459
0.0691	-0.5304	0.4005	0.7867
0.0691	-0.5345	0.4965	0.7986
0.6920	-0.8484	0.5000	0.7782
0.6934	-0.8407	0.6000	0.7326

0.7902	-0.6373	0.7004	0.6156
0.8832	-0.3672	0.8002	0.4691
0.8825	-0.3729	0.8997	0.2364
		0.8998	0.2559
2-Butanone-Chlorobenzene			
0.0261	-0.0177	2-Butanone-1, 1, 2-Trichloroethane	
0.0487	-0.0349	0.0265	-0.0198
0.0927	-0.0804	0.0499	-0.0387
0.0983	-0.0986	0.0763	-0.0801
0.2001	-0.1943	0.1015	-0.1006
0.2004	-0.1958	0.1996	-0.1681
0.3068	-0.2785	0.3003	-0.2447
0.3999	-0.3445	0.4003	-0.3119
0.4002	-0.3505	0.4481	-0.3513
0.4989	-0.3766	0.5000	-0.3636
0.5025	-0.3737	0.6499	-0.3446
0.5996	-0.3690	0.6998	-0.3156
0.7060	-0.3317	0.7005	-0.3120
0.7995	-0.2692	0.7993	-0.2252
0.7993	-0.2819	0.8987	-0.1386
0.9000	-0.1701		
0.9002	-0.1764		

Table IV. Constants for Equation 2 and Standard Deviations

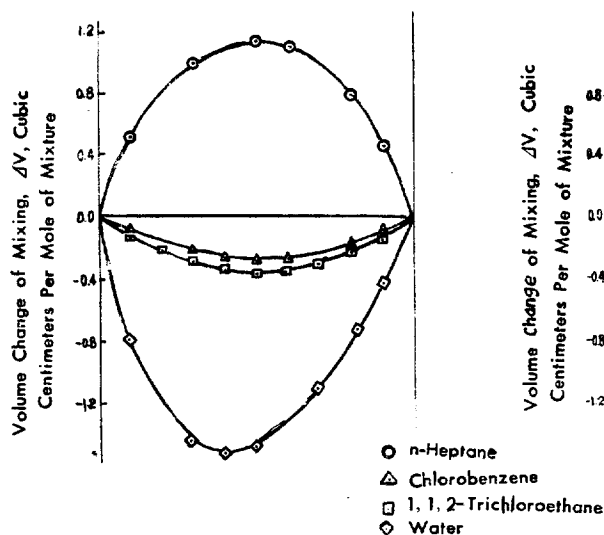
System	A	B	C	Standard Deviations
Acetone-Water	-5.8189	2.0540	-0.6467	0.0135
n-Heptane	4.5681	-0.2805	1.0090	0.0121
Chlorobenzene	-1.1172	-0.3114	0.1522	0.0070
1, 1, 2-Trichloroethane	-1.3939	-0.0575	0.0100	0.0100
2-Butanone-				
Water	-4.8718	2.7104	-1.3374	0.0082
n-Heptane	3.1472	-0.7548	0.3740	0.0141
Chlorobenzene	-1.5226	-0.5425	0.1927	0.0122
1, 1, 2-Trichloroethane	-1.4110	-0.3807	0.2779	0.0102

터 위와 같은節次를 거쳐서 얻은 데이터에 對한 標準 偏差 0.0143 과 對比된다는 點을 附言해 둔다. 또 全 데이터 115 個中에서 6 個를 除外하고 모두가 偏差  $\pm 2\%$  을 넘지않는 正確性을 나타내고 있는 데 Powell 과 Swinton<sup>7)</sup>이 指摘한바에 依하면 密度法에 依할 경우  $\nabla$  의 값을  $\pm 2\%$  以內로 줄이는 것이 至難하다고 하는 點으로 因하여 보면 이 實驗은 誤差의 介入이 相當히 排除되었음을 나타내고 있다.

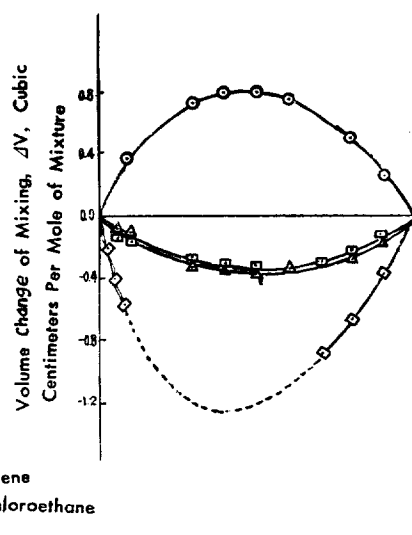
여기서 無限稀釋範圍라 함은 溶質分子(中心分子)가 完全히 溶媒로 둘러싸인 가장 單純한 溶媒 모-델을 나타내는 것으로서 이와 같은 경우에 混合에 따르는 부피變化는

$$\lim_{N_1 \rightarrow 0} J\bar{V}_1 = \lim_{N_1 \rightarrow 0} \bar{V}_1 - V_1^0 = \lim_{N_1 \rightarrow 0} \partial(N\Delta V) / \partial N_1$$

로 表示되며 이 값은 式(2)의  $\Delta V$ 를 使用하여  $\lim_{N_1 \rightarrow 0} \partial(N\Delta V) / \partial N_1$ 을 얻어서 求하였으며  $\lim_{N_1 \rightarrow 0} \bar{V}_1$ 은 無限稀釋에서의 溶質의 Partial Molal Volume 인 것이다. 無限稀釋範圍에서 混合熱의 경우도 同一한 溶液 모-델이 될것임으로 配位數(둘레의 溶媒分子數)에 큰 差異가 없는 限 이와 같은 單純화된 溶液 모-델에 對한 부피變化和 混合熱은 勿論, 溶媒抽出에 있어서의 溶媒選擇度 등이 中心의 溶質分子와 周圍의 溶媒分子 사이의 分子間引力으로 相互比較가 可能함은 當然하며 이는 表V에 表示된 바와 같다. 一方, 混合에 同伴되는 부피變化的 極限值가 Ewell<sup>9)</sup> 등의 溶液分類表에 있어서의 水素結合形成 및 破壞가 表VI에서와 같이 分子間引力의 觀點에서 잘 對應하는 點을 考慮할때 여기서 다른

Fig. 2  $\Delta V$  and  $\Delta H$  for Acetone-Solvent

Systems

Fig. 3  $\Delta V$  and  $\Delta H$  for 2-Butanone-Solvent

Systems

諸系는 無限稀釋 濃度範圍에서 水素結合이 分子間引力의 主役을 擔當하는 것으로 解釋되며, 또한 모두 正則溶液系에 屬하는 것으로 解釋된다. 이와 같은 事實은 여기서 다룬 모든系에 對하여 全組成에서의 混合熱 ( $\Delta H$ )에 比하여  $P\Delta V$ 가 거의 無視될 程度의 값으로 나타나는 事實로 보아도 明白하다. 卽 이 研究에서 다룬諸系는 대개가 水素結合이 優勢한 正則溶液에 屬한다고 생각된다.

#### 4. 結 論

溶質分子와 溶媒分子로 이루어지는 2 成分系의 混合에 따르는 부피變化的 測定值가 溶質分子의 全 濃度範圍에 對하여 準備되었다면 이로부터 가장 單純하다고 생각되는 溶質分子가 無限稀釋되어 있는 溶液 모-델에 對한 부피變化는 이 濃度範圍에서 混合熱과

Table V. Limiting Values of Volume Changes and Heats of Mixing for Ketone-Solvent Systems and Distribution Coefficients for Ketone-Water-Solvent Systems

System	$\lim_{N_1 \rightarrow 0} \Delta \bar{V}_1$	$\lim_{N_1 \rightarrow 0} \Delta \bar{H}_1^{(8)}$	$\lim_{x_1 \rightarrow 0} K^{(8)}$
Acetone--			
n-Heptane	5.86	9.1	1.57
Chlorobenzene	-0.65	-0.1	5.6
1, 1, 2-Trichloroethane	-1.00	-4.5	9.3
Water	-8.63	-10.0	
2-Butanone--			
n-Heptane	4.56	7.2	4.85
Chlorobenzene	-0.787	-0.9	9.75
1, 1, 2-Trichloroethane	-0.824	-4.2	39.0
Water	-8.92	-10.5	

Table VI. Comparison between Hydrogen Bond and Volume Change of Mixing

Ewell's Classification <sup>(9)</sup>	This Experiment	
Class	Hydrogen Bonding	Volume Change
III (acetone, 2-butanone) + IV (1, 1, 2-trichloroethane)	H bonds formed only	- deviations
III (acetone, 2-butanone) + I (water) III (acetone, 2-butanone) + II (chlorobenzene)	H bonds both broken and formed	- deviations
III (acetone, 2-butanone) + V (n-heptane)	no H bonds involved	+ deviations

잘對應되며, 한편 이 濃度範圍에서의 부피變化的 收縮이 甚할수록 溶媒分子에 依한 溶質分子의 引力의 強度가 甚해짐을 나타내는 것으로 解釋되므로, 結局 無限稀釋에 있어서의 溶質과 溶媒로 이루어지는 2 成分係의 부피變化는 Solvent의 Selectivity 決定에 對한 尺度가 될 수 있다.

### Nomenclature

A, B, C=Empirical constants for Equation 2.

H=Molal enthalphy, k joules per mole.

$\Delta \bar{H}$ =Partial molal heat of mixing, k joules per mole of mixture.

K=Distribution coefficient, the ratios of mole fraction of ketone in solvent-rich layer to the mole fraction in water-rich layer.

N=Number of total moles

P=Pressure

V=Molal volume, cm<sup>3</sup> per mole.

$\Delta \bar{V}$ =Partial molal volume change of mixing, cm<sup>3</sup> per mole of mixture.

x=Mole fraction.

$\Gamma$ =Difference between experimental  $\Delta V$  and the value calculated from Equation 2.

$\sigma$ =Over-all standard deviation

0=As superscript, designation of a pure component.

1=As subscript, designation of ketone, component 1.

2=As subscript, designation of solvent, component 2.

### Literature cited

1. J.H. Hildebrand and R.L. Scott; "regular solutions," Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1962, Chap. 8.
2. Battino, R.; Chemical Reviews, **71**, 7 (1971).
3. John H. Perry; "Chemical Engineers' Handbook," 4th Ed., 3-70, McGraw-Hill Book Co.
4. F. Mato and J.L. Hernandez; An. Real Soc. Espan. Fis. Quim., Ser. B, **65**, 9 (1969).
5. Dreisbach, R.R.; "Physical Properties of Chemical Substances," Dow Chemical Co., Midland, Mich., 1952.
6. Lange; "Handbook of Chemistry," 10th., p. 1289-1376, McGraw-Hill Book Co.
7. R.J. Powell, and F.L. Swinton; J. of Chem. and Eng. Data, **13**, 260 (1968).
8. D.O. Hanson and M.V. Winkle; J. of Chem. and Eng. Data, **5**, 30 (1960).
9. Ewell, Harrison and Berg; Ind. Eng. Chem., **36**, 871 (1944).