報 文
화학공학 제12권, 제2호
J. KIChE. Vol. 12, No. 2
Apr. 1974

無限稀釋에 있어서 活性度係數의 推定

南 世 宗

仁荷大學校 工科大學 化學工學科

(접수 1974. 1. 29)

Prediction of Activity Coefficient at Infinite Dilution

Se-Jong Nam

Dept. of Chem. Engineering, Inha University, Inchon, Korea

Abstract

A correlation that is suitable for predicting infinite dilution binary activity coefficients of saturated, unsaturated and aromatic hydrocarbons from the pure physical constants of their components is presented.

The original equation was obtained by Weimer and Prausnitz by using the Scatchard-Hildebrand and Flory-Huggins activity equation. The equation was then revised by Helpinstill-Winkle and the present study improved it further by introducing the concept of Wilson's local volume fraction.

Data from over 180 binary hydrocarbon solvent systems were used to improve the correlation. The calculated infinite dilution activity coefficients were compared with those predicted by Helpinstill-Winkle. It has been proved that the new expression was more satisfactory in predicting the infinite dilution activity coeffcients.

요 약

飽和炭化水素, 不飽和炭化水素及 芳香族炭化水素의 無限稀釋에서 活性度係數를 純粹液體의 物性으로부터 推定할 수 있는 새로운 式을 提案하였다. 원래 Scatchard-Hildebrand 와 Flory-Huggins 의 式으로부터 Weimer-Prausnitz 가 誘導하고 Helpinstill-Winkle 가 修正한 관계식을 Wilson 의 局所容積分率의 槪念을 導入하여 더욱 발전시켰다. 이 相關關係를 導出하는데 180餘 炭化水素 2成分系 데타를 사용하였으며 140餘 成分系에 對한 無限稀釋에서 活性度係數를 推定하여 文獻値와 比較한 結果 Helpinstill-Winkle 의 方法 보다 誤差가 적다는 것이 입증되었다.

緖 論

抽出이나 抽出蒸溜에 있어 最適溶媒를 選定하는데는 于先 最小의 溶媒循環으로 要求되는 分離를 가장 効果的으로 할 수 있도록 하기 위하여 各溶媒에 對한 溶解力과 選擇度를 比較하여야 한다. 이 溶解力과 選擇度는 平衡實測値로부터 求할 수 있으나 溶媒選定을 하는데는 分離하려는 物質에 對해서 有力한 모든 溶媒와의 平衡値가 있어야 하기 때문에 방대한 實驗을 해야하는 難點을 內包하고 있다[18,25]. 한편 無限稀釋에 있어서 活性度係數 r^{∞}는 溶解力(solvency)을 나타내는 因子로

看做할수 있고 抽出蒸溜에 있어서 比揮發度 α°_{12}는

$$\alpha^{\circ}_{12}=r_1^{\circ}p_1^{\circ}/r_2^{\circ}p_2^{\circ} \cdots\cdots (1)$$

이고 抽出에 있어서 選擇度 β°_{12}는

$$\beta^{\circ}_{12}\cong r_1^{\circ}/r_2^{\circ} \cdots\cdots (2)$$

로 나타낼 수 있으며 또한 r_1°는 溶液의 非理想性을 代表하는 것으로 가장 簡單한 式으로 表示할 수 있을 뿐 아니라 溶液의 物性 혹은 成分構造로부터 推定될 수 있는 可能性때문에 溶媒選定의 尺度가 되고 있다[3,7,12,19]. 그리고 2成分系와 多成分系의 氣液平衡 及 液—液平衡을 推定하는데도 2成分系의 無限稀釋에서 活性度係數는 重要한 것이다[5,13,23].

r°는 實驗的으로 測定된 x—y[21], p—x 혹은 p—y[6], t_b—x[8,9], d—x[24] 等의 데타로부터도 求할 수 있으나, 이들을 溶媒選定에 使用할만큼 充分한 데타를 얻기는 容易한 일이 아니다. 따라서 文獻에서 容易하게 찾을 수 있는 純粹溶媒溶質의 物性定數로부터 r°를 正確하게 推定할 수 있는 方法이 바람직하다.

Barker[2], Pierotti et al[19]., Black[3]等의 溶媒溶質의 構造와 相關시킨 實驗式들에 依하면 限定된 範圍에서는 比較的 좋은 結果를 얻을 수 있으나 指定된 溫度以外의 溫度와 새로운 物質에 對하여는 推定할 수 없는 實驗定數를 많이 包含하고 있어 더 發展을 못하고 있다.

한편 最近에 Weimer-Prausnitz[27], Helpinstill-Winkle[14]의 準理論式은 溶媒와 溶質의 蒸發潛熱과 몰容積 그리고 溶質이 屬하고 있는 同族列에 對한 特性係數만으로 任意의 溫度에서 r^{0}를 求할 수 있다는 優秀性 때문에 發展할 수 있는 여지가 있다. Weimer-Prausnitz는 Scatchard-Hildebrand의 2成分系 溶液의 過剩 Gibbs 에너지式 中의 溶解度定數를 非極性溶解度定數와 極性溶解度定數로 分離하여 表示하고, 誘起에너지에 相當하는 補正項을 挿入한 다음, Flory-Huggins[10]의 混合엔트로피項을 加한 式을 提案하여 極性溶媒中 飽和炭化水素의 r°를 推定하였으며 그 후에 Helpinstill-Winkle가 이 方法에 修正을 加하여 極性—極性系에도 適用할 수 있도록 發展시켰다. 그러나 아직도 溶液內에서 分子相互間에 作用하는 에너지에 關하여 充分히 알수 없으며 分子特性으로부터 混合過剩에너지를 正確하게 推定할 수 없다.

著者는 溶液內에서 分子間 引力은 分子를 둘러싸고 있는 隣接分子間에 서로 作用하고 그 作用力에 따라 分子周圍에 分子가 配位하고 있을 것이므로 混合過剩에너지는 分子周圍의 濃度에 關係한다는 假定을하여 Helpinstill-Winkle의 方法에 局所容積分率(Local volume fraction)을 導入하여 簡單한 새로운 式을 誘導하였으며 이에 Helpinstill의 方法과 比較하였다.

熱力學的 모델

Scatchard-Hildebrand의 正規溶液論에[15,16] 依하면 混合過剩 Gibbs 에너지 g^E는 다음과 같다.

$$g^E=\phi_1\phi_2(x_1v_1+x_2v_2)(c_{11}+c_{22}-2c_{12}) \cdots\cdots (3)$$

여기서 ϕ_1과 ϕ_2는 成分 1, 2의 容積分率, x_1과 x_2는 成分 1, 2의 몰分率, v_1과 v_2는 1, 2 成分의 몰 容積이고, c_{11}과 c_{22}는 各各 同種分子間, c_{12}는 相異한 1-2分子間의 單位容積當 凝集에너지(cohesive energy density)이다. 分子 1, 2가 둘 다 非極性이면 c_{11}, c_{22}는 各純粹成分의 蒸發에너지로부터 求할 수 있다.

$$c_{11}=\Delta u_1/v_1\equiv\lambda_1^2 \cdots\cdots (4)$$

$$c_{22}=\Delta u_2/v_2\equiv\lambda_2^2 \cdots\cdots (5)$$

여기서 Δu_1과 Δu_2는 몰蒸發에너지, λ_1과 λ_2는 溶解度定數이다. 分子間의 引力이 London의 分散力만일 境遇는 geometric mean mixing rule에 依하여 c_{12}는

$$c_{12}=\lambda_1\lambda_2 \cdots\cdots (6)$$

이므로 式 (3)에서

$$c_{11}+c_{22}-2c_{12}=(\lambda_1-\lambda_2)^2 \cdots\cdots (7)$$

이다. 이상은 잘 알려진 Scatchard-Hildebrand의 式으로서 非極性 正規溶液의 Gibbs 에너지는 純粹成分의 蒸發에너지로부터 求할 수 있음을 示唆하고 있다.

Weimer-Prausnitz[27]는 이상의 式을 極性溶液에 適用하기 위하여 다음과 같은 修正을 하였다. 첫째 極性分子의 蒸發에너지를 分散力에 의한 非極性部分과 極性作用으로 因한 部分으로 分離하여

$$\frac{\Delta u_1}{v_1}=\frac{\Delta u_1(\text{nonpolar})}{v_1}+\frac{\Delta u_1(\text{polar})}{v_1}\equiv\lambda_1^2+\tau_1^2 \cdots\cdots (8)$$

로 表示하고 λ를 非極性溶解度定數, τ를 極性溶解度定數라 하였다. 두째로 極性—非極性分子間의 誘起效果(induction effect)로 因한 에너지項으로 ϕ_{12}를 挿入하고, 세째로는 Flory-Huggins[10]의 混合엔트로피에 相當하는 項을 加하여 다음 式

$$g^E=\phi_1\phi_2(x_1v_1+x_2v_2)\{(\lambda_1-\lambda_2)^2+\tau_1^2-2\phi_{12}\}+RT\left(x_1\ln\frac{\phi_1}{x_1}+x_2\ln\frac{\phi_2}{x_2}\right) \cdots\cdots (9)$$

를 提案하여 極性溶媒中 飽和炭化水素의 r°를 推定하였다.

다음에 Helpinstill-Winkle[14]는 溶質과 溶媒가 둘 다 極性일 때도 適用할 수 있도록 하기 위하여 Weimer-Prausnitz가 極性溶媒에 對하여 提案한 것과 같이 極性溶質에 對하여도 蒸發에너지를 非極性部分과 極性部分으로 分離하여

$$\frac{\Delta u_2}{v_2}=\frac{\Delta u_2(\text{nonpolar})}{v_2}+\frac{\Delta u_2(\text{polar})}{v_2}=\lambda^2{}_2+\tau^2{}_2 \quad \cdots\cdots(10)$$

로 表示하고 (9)式을 擴張하여 다음의 過剩 Gibbs 에너지式

$$g^E=\phi_1\phi_2(x_1v_1+x_2v_2)\{(\lambda_1-\lambda_2)^2+(\tau_1-\tau_2)^2-2\phi_{12}\}+RT\left(x_1\ln\frac{\phi_1}{x_1}+x_2\ln\frac{\phi_2}{x_2}\right) \quad \cdots\cdots(11)$$

을 얻었다. 이를 x_2에 對하여 微分하고 極限 $x_2\to 0$를 取하면 成分 2의 無限稀釋에서 活性度係數 r_2^∞는

$$RT\ln r_2^\infty=v_2\{(\lambda_1-\lambda_2)^2+(\tau_1-\tau_2)^2-2\phi_{12}\}+RT\left\{\ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right)+1-\frac{v_2}{v_1}\right\} \quad \cdots\cdots(12)$$

로 表示된다.

이상의 Helpinstill-Winkle 式을 考察하면 Scatchard-Hildebrand 項은 異種分子를 混合할 때 化學的 相互作用, 會合, 雙極子相互作用이 없으며 溶液中 各 分子는 相互의 分子間力差에 相當하는 熱에너지를 가지고 있으며 完全히 random 하게 混合되어 있다는 假定下에 展開되어 混合엔트로피의 變化와 容積變化가 無視된 正規溶液論으로부터 誘導된 項이고, Flory-Huggins 項은 分子의 크기는 相異해도 化學的特性은 같아서 混合엔탈피를 無視할 수 있다는 假定을 한 無熱溶液에 對하여 quasicrystalline lattice 의 槪念을 導入하여 誘導된 混合엔트로피項이다. 또 τ와 ϕ로써 雙極子 作用과 誘起效果는 考慮하였으나 分子의 引力때문에 일어날 nonrandomness 를 考慮하지 않고 있다.

溶液內에서 分子周圍의 分子配位는 分子 相互引力에 關係된다는 假定을 하면 總括的인 溶液의 濃度와 分子 隣接濃度는 相異할 것이다. 그런데 Wilson[29]과 Renon-Prausnitz[21]에 의하면 隣接分子의 濃度는 Boltzman 因子에 의하여 統計的으로 加重된(weighted) 容積分率 卽 局所容積分率로 表示할 수 있다. 따라서 極性分子種 1과 2의 各 同分子間의 單位體積當 凝集에너지를 各各

$$G_{11}=\frac{\Delta u_1}{v_1}=\lambda_1{}^2+\tau_1{}^2 \quad \cdots\cdots(13)$$

$$G_{22}=\frac{\Delta u_2}{v_2}=\lambda_2{}^2+\tau_2{}^2 \quad \cdots\cdots(14)$$

라 놓고 非極性溶解度定數 λ와 極性溶解度定數 τ에 各各 geometric mixing rule을 適用시키면 分子種 1—2間의 凝集에너지는

$$G_{12}=\lambda_1\lambda_2+\tau_1\tau_2+\phi_{12} \quad \cdots\cdots(15)$$

이 된다. 여기서 ϕ_{12}는 非極性—極性 혹은 極性—極性 分子間의 誘起에너지 補正項이다. 따라서 分子 1에 隣接한 分子의 몰分率 x_{11}과 x_{12}의 比는

$$\frac{x_{12}}{x_{11}}=\frac{x_2\exp(-G_{12}/RT)}{x_1\exp(-G_{11}/RT)} \quad \cdots\cdots(16)$$

이고, 分子 2에 隣接한 分子의 몰分率 x_{22}와 x_{21}의 比는

$$\frac{x_{21}}{x_{22}}=\frac{x_1\exp(-G_{12}/RT)}{x_2\exp(-G_{22}/RT)} \quad \cdots\cdots(17)$$

이다. 여기서 x_1과 x_2는 溶液의 總括몰分率이다. G_{11}, G_{22}와 G_{12}는 1—1, 2—2와 1—2分子間에 作用하는 相互作用에너지에 相當하므로 Wilson[29]의 假定과 一致한다. 따라서 局所容積分率 ξ_1, ξ_2는

$$\xi_1=\frac{x_1v_1\exp(-G_{11}/RT)}{x_1v_1\exp(-G_{11}/RT)+x_2v_2\exp(-G_{12}/RT)}=\frac{x_1}{x_1+x_2\Lambda_{12}} \quad \cdots\cdots(18)$$

$$\xi_2=\frac{x_2v_2\exp(-G_{22}/RT)}{x_2v_2\exp(-G_{22}/RT)+x_1v_1\exp(-G_{12}/RT)}=\frac{x_2}{x_2+x_1\Lambda_{21}} \quad \cdots\cdots(19)$$

여기서

$$\Lambda_{12}\equiv\frac{v_2}{v_1}\exp[-(G_{12}-G_{11})/RT] \quad \cdots\cdots(20)$$

$$\Lambda_{21}\equiv\frac{v_1}{v_2}\exp[-(G_{12}-G_{22})/RT] \quad \cdots\cdots(21)$$

또 다음의 關係가 成分한다.

$$(\lambda_1-\lambda_2)^2+(\tau_1-\tau_2)^2-2\phi_{12}=G_{11}+G_{22}-2G_{12}=RT\ln(\Lambda_{12}\Lambda_{21}) \quad \cdots\cdots(22)$$

式 (11)의 容積分率 ϕ를 局所容積分率 ξ로 置換하고 式 (22)의 關係를 代入하면 2成分溶液에 있어서 過剩 Gibbs 에너지는

$$g^E=RT\left[v_1\frac{x_1x_2}{x_1\Lambda_{21}+x_2}\ln(\Lambda_{12}\Lambda_{21})-\{x_1\ln(x_1+\Lambda_{12}x_2)+x_2\ln(x_1\Lambda_{21}+x_2)\}\right] \quad \cdots\cdots(23)$$

이 된다.

$$RT\ln r_2=\left(\frac{\partial n_T g^E}{\partial n_2}\right)_{p,\,t,\,n_1} \quad \cdots\cdots(24)$$

이므로 式 (24)에 式 (23)을 代入하여 풀면 溶質의 活性度係數 r_2를 얻는다.

$$\ln r_2=\Lambda_{21}v_1\left(\frac{x_1}{x_1\Lambda_{21}+x_2}\right)^2\ln(\Lambda_{12}\Lambda_{21})-\ln(x_1\Lambda_{21}+x_2)-x_1\left\{\frac{\Lambda_{12}}{x_1+x_2\Lambda_{12}}+\frac{\Lambda_{21}}{x_1\Lambda_{21}+x_2}\right\} \quad \cdots\cdots(25)$$

溶質의 無限稀釋에 있어서 活性度係數를 求하기 위하여 式 (25)에서 $x_2\to 0$의 極限 값을 取하면 다음과 같다.

$$\ln r_2^\infty=\frac{v_1}{\Lambda_{21}}\ln(\Lambda_{12}\Lambda_{21})-(\ln\Lambda_{21}-1+\Lambda_{12}) \quad \cdots\cdots(26)$$

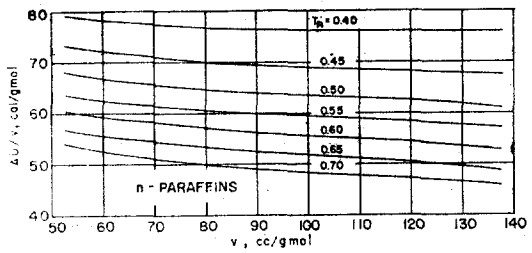

Fig. 1 Homomorph plot for paraffin hydrocarbons

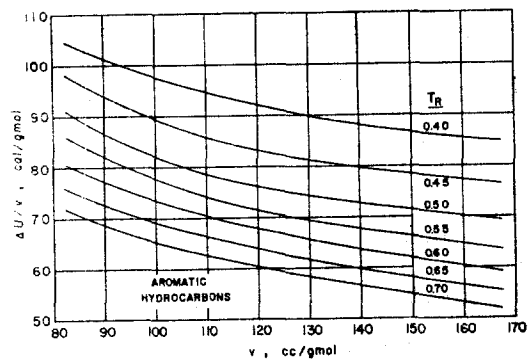

Fig. 2 Homomorph plot for cycloparaffin hydrocarbons

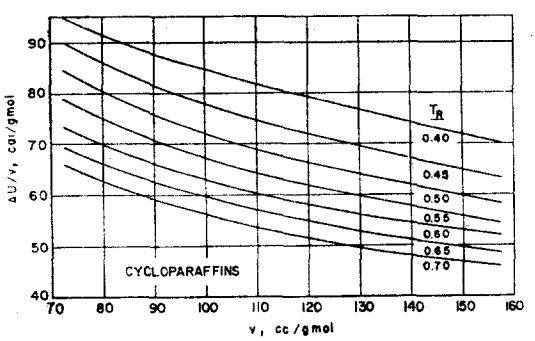

Fig. 3 Homomorph plot for aromatic hydrocarbons

여기서 r_2°는 成分 2의 無限稀釋에서 活性度係數이다.

定數의 算出

非極性溶解定數 λ의 값은 Weimer-Prausnitz가 Bondi-Simkin[4]과 Anderson[1]의 homomorph의 槪念을 應用하여 몰容積과 dispersion energy $\frac{\Delta u}{v}$關係를 等 對臨界溫度에 對하여 plot하여 스므스한 曲線關係를 얻었다. 따라서 이 圖表를 利用하면 몰용적과 對臨界 溫度로 부터 非極性溶解度定數를 求할 수 있다. 다음에 Helpinstill-Winkle는 같은 圖表를 修正하여 報告했다. 이를 紹介하면 Fig. 1은 飽和炭化水素系列, Fig. 2는 不飽和炭化水素系列, Fig. 3은 芳香族炭化水素系列에 對한 homomorph plot로서 各 線은 等 對臨界溫度에서 몰容積 對 非極性溶解度定數의 제곱 λ^2의 相關線이다.

이들 圖表의 作成法은 熱力學的인 關係

$$\Delta u=\Delta H^v-RT \quad \cdots\cdots(27)$$

에 Clausius-Clapeyron 式

$$\frac{\partial \ln P}{\partial T}=\frac{\Delta H^v}{RT^2} \quad \cdots\cdots(28)$$

를 代入하면 蒸發에너지 Δu는 壓力과 溫度만의 函數式

$$\Delta u=RT^2\frac{\partial \ln P}{\partial T}-RT \quad \cdots\cdots(29)$$

로 表示되고 蒸氣壓에 關한 式[20]

$$\ln P=C_1+\frac{C_2}{C_3+T}+C_4T+C_5T^2+C_6\ln T \quad \cdots(30)$$

를 代入하면 溫度만의 函數式

$$\Delta u=RT\left[C_6+2C_5T^2+C_4T-\frac{C_2T}{(C_3+T)^2}-1\right]^* \quad \cdots\cdots(31)$$

를 얻는다. 이 式으로부터 縱軸의 값 $\Delta u/v$를 任意의 몰容積에 對하여 計算할 수 있다. 몰容積은 多項式[20]

$$v=a+bT+cT^2 \quad \cdots\cdots(32)$$

에 의하여 任意의 溫度에서 求할 수 있다.

極性溶解度定數 τ는 于先 極性溶媒에 對한 全蒸發에너지 Δu를 (31)式에 의하여 計算하고 Fig. 1—3에서 이 物質의 몰容積과 주어진 對臨界溫度에 相當하는 非極性溶解度定數 λ를 求하여 Δu와 λ를 (13), (14)式에 代入하여 τ를 求한다.

誘起에너지項 ϕ_{12}는 $(\tau_1-\tau_2)^2$에 對하여 直交座標에 作圖하면 Fig. 4—6과 같이 同族列에 對하여는 良好한 直線關係가 얻어졌다. 이들 圖表를 作成하는데는 文獻値의 r_2^0를 式(26)에 代入하고 Newton 法으로 ϕ_{12}를決定했다. 여기에 引用된 r_2°값은 Gerster et al.[12], Deal—Derr[7]의 測定値이다.

*註 大部分의 溶媒에 對하여 $C_3=0$, $C_5=0$이므로 이때에 式 (31)은 $\Delta U=RT[C_6+C_4T-C_2/T-1]$로 되며 式(30) 대신에 Antoines vapor presure 式을 쓰면 $\Delta U=(2.303RT_2B)/(t+c)^2-RT$로 된다.

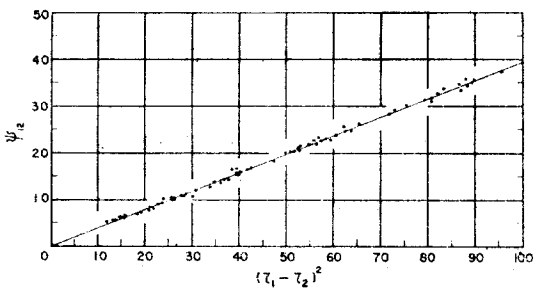

Fig. 4 Induction energy of saturated hydrocarbons

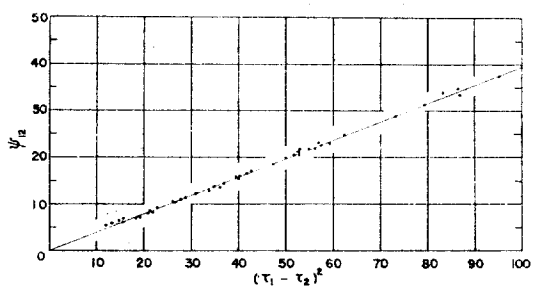

Fig. 5 Induction energy of unsaturated hydrocarbons

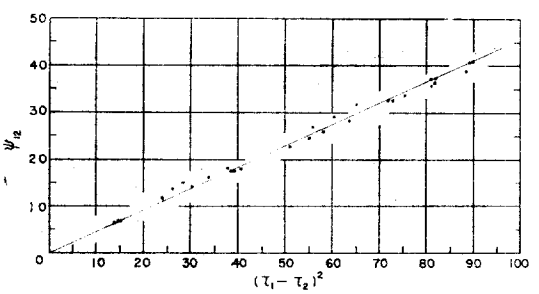

Fig. 6 Induction energy of aromatic hydrocarbons

Fig. 4는 0°C 에서 120°C 사이의 溫度範圍에 걸쳐飽和炭化水素와 80個 極性溶媒系의 實測値를 使用하여 作圖한 것이다. 이 直線의 傾斜는 0.398이므로 實驗式

$$\psi_{12}=0.398(\tau_1-\tau_2)^2 \quad \cdots\cdots(33)$$

로 表示된다.

Fig. 5는 0°C 에서 100°C 사이의 溫度範圍에 걸친 不飽和炭化水素와 49個 極性溶媒系의 實測値를 使用하여 作圖한 것으로서 그 傾斜는 0.393이므로 實驗式

$$\psi_{12}=0.393(\tau_1-\tau_2)^2 \quad \cdots\cdots(34)$$

로 表示된다.

Fig. 6는 0°C 에서 100°C 사이의 溫度範圍에 걸친 芳香族炭化水素와 39個 極性溶媒系의 實測値를 使用하여 作圖된 것으로 그 傾斜는 0.457이므로 實驗式

$$\psi_{12}=0.457(\tau_1-\tau_2)^2 \quad \cdots\cdots(35)$$

로 表示된다. 이들 傾斜들은 Newton 法으로 求해도 큰 差가 없었다.

計 算 例

非極性—非極性系, 非極性—極性系, 極性—極性系에 對한 $r_2°$의 計算을 다음에 例示하였다. Table 1의 a, b, c는 (32)式의 定數로서 세상의 密度溫度데타로부터 求한 것이고, $c_1 \sim c_6$는 (30)式의 定數로서 1-pentene의 것은 蒸氣壓데타[26]로부터 算出한 것이고 그 외의 것은 文獻値[20]이다. 이들 定數를 (32)式에 代入하여 各 溫度에서 v를 求하면 Table 2와 같다. 非極性 液體인 n-Heptane, n-Hexane, Benzene의 τ는 零이므로 Table 1의 定數와 溫度를 (31)式에 代入하여 Δu를 求하고 直接 $(\Delta u/v)^{\frac{1}{2}}=\lambda$에 의하여 λ를 求한다. 極性溶液 Methyl-acetate, Acetone, 1-pentene은 各各 v와 對臨界溫度 T_R에 相當하는 非極性溶解度定數 λ를 Fig. 1—3에서 求하고 (31)式에 의하여 $\Delta u/v$를 求하여 (13)式에 代入하면 τ를 求할 수 있다. 다음에 各系에 對한 $(\tau_1-\tau_2)^2$를 求하여 (33), (34) 혹은 (35)式에 代入하면 ψ_{12}를 求할 수 있다. 이들 값들을 (13), (14), (15), (21) (26)式에 順次로 代入하면 $r_2°$의 값을 求할 수 있다. 이들 結果를 Table 2에 實驗値와 比較表示하였다.

無限稀釋에서 活性度係數는 外挿値이기 때문에 信賴할 만한 正確한 값을 係統的으로 多數얻기 困難하나 여기서 새로 誘導된 (26)式과 Helpinstill-Winkle의 (12)式을 比較하기 위하여 146系에 對하여 兩方法으로 計算하여 Table. 3의 (A)에 飽和炭化水素와 極性溶媒系, (B)에 不飽和炭化水素와 極性溶媒系, (C)에 芳香族炭化水素와 極性溶媒系를 文獻値와 對照하여 表示하였다.

飽和炭化水素系의 誤差는 平均 1%程度 改善되었으며 相關係數도 增加하였다. 不飽和炭化水素系는 別로 뚜렷하지 않으나 芳香族炭化水素系는 10% 이상 改善되었고 相關係數도 크게 增加하였다.

이상의 모든 計算은 IBM 1130으로 하였다.

Table 1 Constants for Vapor Pressure Equation (30) and Molar Volume Equation (32)

Solvent	Constants of Equation (30)				Constants of Equation (32)			Lit.
	c_1	c_2	c_4	c_6	a	b	c	
n-Hexane	113.2828617	−7151.4899	0.019950338	−17.00000	125.960470	−0.144560	0.0005472	20
n-Heptane	122.7654028	−8141.3862	0.019576170	−18.27200	128.800049	−0.060278	0.0004116	20
Methyl Acetate	87.2105808	−6477.0645	0.013061397	−12.40000	135.987670	−0.466989	0.0009220	20
Benzene	133.3127518	−8026.2913	0.023929663	−20.29000	70.862775	0.0149076	0.0001588	20
Acetone	3.2157274	−3969.2218	−0.008368738	2.00000	56.866673	0.008413	0.0001651	20
1-Pentene*	105.060919	−6082.9894	0.0212231	−16.00000	46.870108	−0.584624	0.0012855	26, 28

*Calculated from vapor pressure and density data.

Table 2 Molar Volume, Solubility Parameters and Predicted Infinite Dilution Activity Coefficients

System	T °K	T_C °K	V cc/g mol	λ $(\text{cal/cc})^{\frac{1}{2}}$	τ $(\text{cal/cc})^{\frac{1}{2}}$	ϕ_{12} cal/cc	Calc. $r_2°$	Exp. $r_2°$	Lit.
n-Heptane (1)	298.15	540.2	147.42	7.466	0	0	0.998	1.0	7
n-Hexane (2)		507.9	131.50	7.333	0				
Methyl acetate (1)	329.95	506.85	82.280	7.287	5.557	14.114	1.95	1.7*	30
Benzene (2)		561.65	93.070	8.775	0				
Acetone (1)	298.15	508.7	74.051	7.68	5.963	10.482	2.75	3.16	7
1-Pentene (2)		481.15	110.285	7.24	0.799				

*Extrapolated value from the activity data in Lit. (30)

Table 3 Comparisn of Experimental and Calculated Ifinite Dilution Acticity Coefficient for Binary Systems

(A) Saturated Hydrocarbon-Polar Solvent Systems

No	System Solvent (1)	Solute (2)	T°K	Exp. $r_2°$	New Expression $r_2°$	Abs. Err.	Err. %	Helpinstill $r_2°$	Abs. Err.	Err. %
1	Acetone	Hexane	298	6.50	4.63	−1.96	28.73	4.53	−1.96	30.17
2	Acetone	Hexane	333	5.10	3.53	−1.56	30.67	3.49	−1.60	31.45
3	Acetone	Hexane	373	4.50	2.82	−1.67	37.23	2.80	−1.69	37.58
4	Acetonitrile	Hexane	298	25.50	25.64	0.14	0.55	23.13	−2.36	9.28
5	Acetonitrile	Hexane	333	15.80	13.89	−1.90	12.08	13.13	−2.66	16.89
6	Acetonitrile	Hexane	373	10.80	8.34	−2.45	22.70	8.12	−2.67	24.72
7	Aniline	Hexane	298	27.00	25.95	−1.04	3.88	22.48	−4.51	16.71
8	Aniline	Hexane	333	14.00	19.43	5.43	38.79	17.43	3.43	24.53
9	Cellosolve	Hexane	408	3.57	3.23	−0.33	9.42	3.15	−0.41	11.60
10	Cellosolve	Hexane	408	4.68	4.72	0.04	0.97	4.57	−0.10	2.24
11	Dimethylforamide	Hexane	298	17.00	21.73	4.73	27.83	19.19	2.19	12.93
12	Dimethylforamide	Hexane	333	11.50	14.44	2.94	25.63	13.25	1.75	15.26
13	Dimethylforamide	Hexane	373	8.00	9.98	1.98	24.78	9.42	1.42	17.79
14	Dimethyl sulfoxide	Hexane	298	75.00	79.16	4.16	5.55	61.81	−13.18	17.93
15	Ethylenediamine	Hexane	298	80.00	54.97	−25.02	31.28	45.16	−34.83	43.58
16	Ethylenediamine	Hexane	333	33.00	30.97	−2.02	6.12	27.09	−5.90	17.88
17	Ethylenediamine	Hexane	373	15.00	18.84	3.84	25.60	17.24	2.24	14.97
18	Furfural	Hexane	298	28.50	26.42	−2.07	7.27	22.77	−5.72	20.07

No	System Solvent (1)	Solute (2)	T°K	Exp. γ_2°	New Expression γ_2°	Abs. Err.	Err. %	Helpinstill γ_2°	Abs. Err.	Err. %
19	Furfural	Hexane	333	18.00	18.20	0.20	1.12	16.35	−1.64	9.14
20	Furfural	Hexane	373	12.00	12.71	0.71	5.95	11.80	−0.19	1.61
21	Methyl ethyl ketone	Hexane	298	4.00	3.42	−0.57	14.41	3.36	−0.63	15.85
22	Methyl ethyl ketone	Hexane	333	3.15	2.86	−0.28	9.01	2.83	−0.31	10.04
23	Methyl ethyl ketone	Hexane	373	2.60	2.44	−0.15	6.02	2.42	−0.17	6.69
24	Nitromethane	Hexane	298	48.00	41.83	−6.16	12.85	36.02	−11.97	24.95
25	Nitromethane	Hexane	333	22.00	23.19	1.19	5.42	21.12	−0.97	3.97
26	Nitromthance	Hexane	383	12.00	12.72	0.72	6.07	12.11	0.11	0.98
27	Pyrrolidone	Hexane	298	6.20	7.02	0.92	13.33	6.76	0.56	9.10
28	Pyrrolidone	Hexane	333	4.80	5.39	0.59	12.29	5.26	0.46	9.74
29	Pyrrolidone	Hexane	373	3.80	4.29	0.49	13.14	4.24	0.44	11.70
30	Acetone	*n*-Pentane	273	6.79	5.07	−1.71	25.29	4.90	−1.88	27.71
31	Acetone	*n*-Pentane	298	5.28	3.97	−1.30	24.72	3.89	−1.38	26.29
32	Acetone	*n*-Pentane	318	4.41	3.46	−0.94	21.38	3.41	−0.00	22.58
33	Acetonitrile	*n*-Pentane	273	27.29	32.55	5.26	19.30	27.95	0.66	2.45
34	Acetonitrile	*n*-Pentane	298	20.40	19.36	−1.03	5.07	17.54	−2.85	14.01
35	Acetonitrile	*n*-Pentane	318	15.42	13.64	−1.77	11.51	12.72	−2.60	17.45
36	Acetophenone	*n*-Pentane	298	6.24	6.08	−0.15	2.49	5.72	−0.51	8.23
37	Butyrolactone	*n*-Pentane	298	26.99	32.44	5.45	20.22	27.23	0.24	0.89
38	Butyronitrile	*n*-Pentane	273	6.44	5.97	−0.46	7.16	5.66	−0.77	12.02
39	Butyronitrile	*n*-Pentane	298	5.35	4.88	−0.46	8.71	4.69	−0.65	12.28
40	Butyronitrile	*n*-Pentane	313	4.58	4.28	−0.29	6.42	4.15	−0.42	9.36
41	Chloropropionitrile	*n*-Pentane	298	28.50	41.02	12.52	43.96	33.27	4.77	16.74
42	Cyclopentanone	*n*-Pentane	298	4.79	4.04	−0.74	15.57	3.92	−0.86	18.11
43	Dimethylacetamide	*n*-Pentane	298	9.16	10.89	1.82	19.87	9.95	0.79	8.72
44	Diethyl carbonate	*n*-Pentane	273	3.49	2.82	−0.66	19.09	2.74	−0.74	21.29
45	Diethyl carbonate	*n*-Pentane	298	2.90	2.39	−0.50	17.52	2.34	−0.55	19.12
46	Diethyl carbonate	*n*-Pentane	318	2.57	2.25	−0.31	12.18	2.21	−0.35	13.62
47	Dimethylcyanamide	*n*-Pentane	298	13.46	10.88	−2.57	19.13	9.98	−3.47	25.81
48	Dimethylformamide	*n*-Pentane	273	18.75	18.79	0.04	0.23	16.37	−2.37	12.64
49	Dimethylformamide	*n*-Pentane	298	14.06	12.76	−1.29	9.19	11.57	−2.48	17.64
50	Dimethylformamide	*n*-Pentane	318	11.33	9.69	−1.63	14.42	9.01	−2.31	20.47
51	Diethyl ketone	*n*-Pentane	273	2.94	3.22	0.28	9.59	3.13	0.19	6.59
52	Diethyl ketone	*n*-Pentane	298	2.56	2.65	0.09	3.64	2.60	0.04	1.71
53	Diethyl ketone	*n*-Pentane	318	2.33	2.43	0.10	4.63	2.40	0.07	3.05
54	Diethyl oxalate	*n*-Pentane	273	8.42	8.18	−0.23	2.77	7.37	−1.04	12.43
55	Diethyl oxalate	*n*-Pentate	298	6.67	6.70	0.03	0.57	6.17	−0.48	7.36
56	Diethyl oxalate	*n*-Pentane	318	5.56	5.70	0.14	2.62	5.33	−0.22	4.06
57	Ethylenediamine	*n*-Pentane	298	61.00	37.62	−23.37	38.32	31.27	−29.72	48.73
58	Furfural	*n*-Pentane	298	16.55	21.72	5.17	31.26	18.73	2.18	13.20
59	Furfural	*n*-Pentane	318	13.10	16.76	3.66	27.96	14.90	1.80	13.78
60	Methyl ethyl ketone	*n*-Pentane	273	4.15	3.82	−0.32	7.89	3.71	−0.43	10.52
61	Methyl ethyl ketone	*n*-Pentane	298	3.42	3.25	−0.16	4.90	3.18	−0.23	6.87
62	Methyl ethyl ketone	*n*-Pentane	318	2.99	2.80	−0.18	6.27	2.76	−0.22	7.62
63	Nitromethane	*n*-Pentane	298	53.50	44.89	−8.60	16.08	37.33	−16.16	30.20

No	System Solvent (1)	Solute (2)	$T°K$	Exp. $r_2°$	New Expression $r_2°$	Abs. Err.	Err. %	Helpinstill $r_2°$	Abs. Err.	Err. %
64	Methyl Cellosolve	*n*-Pentane	298	14.50	11.60	−2.98	19.89	10.61	−3.88	26.76
65	Pentanedione	*n*-Pentane	298	4.74	4.52	−0.21	4.53	4.32	−0.41	8.65
66	Propionitrile	*n*-Pentane	273	10.53	10.44	−0.08	0.76	9.66	−0.86	8.21
67	Propionitrile	*n*-Pentane	298	8.28	8.03	−0.24	2.92	7.59	−0.68	8.32
68	Propionitrile	*n*-Pentane	318	7.00	6.94	−0.05	0.73	6.63	−0.36	5.24
69	Pyridine	*n*-Pentane	298	6.19	7.62	1.43	23.16	7.25	1.06	17.18
70	Pyrrolidone	*n*-Pentane	298	33.49	27.40	−6.08	18.17	23.52	−9.96	29.75
71	Pyrrolidone	*n*-Pentane	318	26.94	27.82	0.88	3.28	24.25	−2.68	9.94
72	Tetrahydrofuran	*n*-Pentane	273	1.97	2.43	0.46	23.50	2.41	0.44	22.39
73	Tetrahydrofuran	*n*-Pentane	298	1.72	2.09	0.37	21.54	2.08	0.36	21.06
74	Tetrahydrofuran	*n*-Pentane	318	1.56	1.90	0.34	22.30	1.90	0.34	22.07
	Average absolute deviation in $r_2°$					2.32			2.86	
	Average absolute error % in $r_2°$						14.32			15.43
	Correlation coefficient				0.975			0.973		

(B) Unsatuated Hydrocarbon-Polar Solvent Systems

No	Sustem Solvent (1)	Solute (2)	$T°K$	Exp. $r_2°$	New Expression $r_2°$	Abs. Err.	Err. %	Helpinstill $r_2°$	Abs. Err.	Err. %
1	Acetone	1-Pentene	273	3.69	2.84	−0.84	22.92	2.97	−0.71	19.42
2	Acetone	1-Pentene	298	3.16	2.48	−0.67	21.46	2.59	−0.56	17.95
3	Acetone	1-Pentene	318	2.80	2.28	−0.51	18.24	2.38	−0.41	14.68
4	Acetonitrile	1-Pentene	273	12.00	13.22	1.22	10.19	13.92	1.92	16.07
5	Acetonitrile	1-Pentene	298	9.45	9.34	−0.10	1.14	10.03	0.58	6.17
6	Butyronitrile	1-Pentene	273	3.60	3.26	−0.33	9.43	3.35	−0.24	6.92
7	Butyronitrile	1-Pentene	298	3.30	2.95	−0.34	10.56	3.04	−0.25	7.83
8	Butyronitrile	1-Pentene	318	2.97	2.71	−0.25	8.58	2.80	−0.16	5.66
9	Chloropionitrile	1-Pentene	298	13.10	18.16	5.06	38.70	17.85	4.75	36.30
10	Cyclopentanone	1-Pentene	298	2.91	2.67	−0.23	8.12	2.69	−0.21	7.36
11	Dimethylacetamide	1-Pentene	273	5.95	8.79	2.84	47.79	8.71	2.76	46.50
12	Dimethylacetamide	1-Pentene	298	4.95	5.81	0.86	17.52	5.89	0.94	19.16
13	Dimethylacetamide	1-Pentene	318	4.23	4.81	0.58	13.87	4.92	0.69	16.38
14	Diethyl carbonate	1-Pentene	273	2.20	1.80	−0.39	17.98	1.82	−0.37	17.05
15	Diethyl carbonate	1-Pentene	298	1.91	1.66	−0.24	12.88	1.68	−0.22	11.83
16	Diethyl carbonate	1-Pentene	318	1.73	1.61	−0.11	6.69	1.63	−0.09	5.49
17	Dimethylcyanamide	1-Pentene	298	6.87	5.76	−1.10	16.13	5.94	−0.92	13.49
18	Dimethylformamide	1-Pentene	273	8.63	8.42	−0.20	2.31	8.50	−0.12	1.46
19	Dimethylformamide	1-Pentene	298	7.18	6.62	−0.55	7.67	6.79	−0.38	5.38
20	Dimethylformamide	1-Pentene	318	6.30	5.37	−0.92	14.64	5.55	−0.74	11.79
21	Diethyl ketone	1-Pentene	273	1.97	1.99	0.02	1.34	2.03	0.06	3.33
22	Diethyl ketone	1-Pentene	298	1.79	1.80	0.01	0.82	1.83	0.04	2.76
23	Diethyl ketone	1-Pentene	318	1.67	1.72	0.05	3.18	1.75	0.08	5.15
24	Diethyl oxalate	1-Pentene	273	4.61	4.19	−0.41	9.05	4.13	−0.47	10.25
25	Diethyl oxalate	1-Pentene	298	3.82	3.78	−0.03	1.04	3.79	−0.02	0.69
26	Diethyl oxalate	1-Pentene	318	3.40	3.36	−0.03	0.99	3.40	0.00	0.01

No	System Solvent (1)	Solute (2)	T°K	Exp. r_2°	New Expression r_2°	Abs. Err.	Err. %	Helpinstill r_2°	Abs. Err.	Err. %
27	Ethylene chlorhydrin	1-Pentene	298	13.40	16.72	3.32	24.78	16.97	3.57	26.68
28	Ethylenediamine	1-Pentene	298	28.90	16.80	−12.09	41.84	17.00	−11.89	41.14
29	Furfural	1-Pentene	298	8.85	10.72	1.87	21.19	10.52	1.67	18.89
30	Furfural	1-Pentene	318	7.49	8.67	1.18	15.75	8.64	1.15	15.37
31	Methyl cellosolve	1-Pentene	298	8.60	6.07	−2.52	29.33	6.29	−2.30	26.84
32	Methyl ethyl ketone	1-Pentene	273	2.40	2.28	−0.11	4.92	2.34	−0.05	2.15
33	Methyl ethyl ketone	1-Pentene	298	2.11	2.12	0.01	0.47	2.18	0.07	3.42
34	Methyl ethyl ketone	1-Pentene	318	1.92	1.93	0.01	0.62	1.98	0.06	3.58
35	n-Methylpyrrolidone	1-Pentene	318	4.90	2.24	−2.65	54.16	2.25	−2.64	54.01
36	Nitromethane	1-Pentene	298	21.05	19.53	−1.96	9.13	20.18	−1.31	6.09
37	Pentanedione	1-Pentene	298	2.75	2.83	0.08	2.98	2.85	0.10	3.96
38	Propionitrile	1-Pentene	273	5.72	5.12	−0.14	2.75	5.34	0.07	1.33
39	Propionitrile	1-Pentene	298	4.48	4.44	−0.33	0.67	4.66	0.18	4.04
40	Propionitrile	1-Pentene	318	4.00	4.06	0.06	1.51	4.26	0.26	6.62
41	Pyridine	1-Pentene	298	3.88	5.03	1.15	29.83	4.94	1.06	27.37
42	Pyrrolidone	1-Pentene	298	16.80	13.74	−3.05	18.17	13.18	−3.61	21.54
43	Pyrrolidone	1-Pentene	318	14.51	14.07	−0.43	3.00	13.51	−0.99	6.83
44	Tetrahydrofuran	1-Pentene	273	1.40	1.67	0.27	19.90	1.70	0.30	21.86
45	Tetrahydrofuran	1-Peotene	298	1.22	1.55	0.33	27.85	1.58	0.36	29.81
46	Tetrahydrofuran	1-Pentene	318	1.10	11.46	0.36	33.03	1.48	0.38	34.94
	Average absolute deviation in r°_2					1,081			1,085	
	Average absolute error % in r°_2						14.46			14.47
	Correlation coefficient				0.963			0.963		

(C) Aromatic Hydrocarbon-Polar Solvent Systems

No	System Solvent (1)	Solute (2)	T°K	Exp. r°_2	New Expression r°_2	Abs. Err	Err. %	Helpinstill r°_2	Abs. Err	Err%
1	Acetone	Benzene	298	1.70	2.26	0.56	32.99	1.81	0.11	6.77
2	Acetone	Benzene	333	1.60	2.13	0.53	33.24	1.77	0.17	11.23
3	Acetone	Benzene	373	1.50	1.78	0.28	19.29	1.53	0.03	2.19
4	Acetonitrile	Benzene	298	2.70	2.94	0.24	9.05	1.81	−0.88	32.91
5	Acetonitrile	Benzene	333	2.60	2.49	−0.10	4.17	1.66	−0.93	35.80
6	Acetonitrile	Benzene	373	2.40	1.94	−0.45	18.92	1.40	−0.99	41.61
7	Aniline	Benzene	298	2.20	1.84	−0.35	16.27	1.41	−0.78	35.67
8	Aniline	Benzene	333	2.00	1.69	−0.30	15.46	1.33	−0.66	33.21
9	Aniline	Benzene	373	1.80	1.65	−0.41	7.80	1.33	−0.46	25.60
10	Dimethylformamide	Benzene	333	1.40	2.40	1.00	71.82	1.69	0.29	20.72
11	Dimethyl sulfoxide	Benzene	298	3.40	3.44	0.04	1.23	1.92	−1.47	43.37
12	Ethylenediamine	Benzene	298	6.40	3.71	−2.68	41.94	2.11	−4.28	66.96
13	Ethylenediamine	Benzene	333	4.35	3.21	−1.13	26.19	1.98	−2.36	54.44
14	Ethylenediamine	Benzene	373	3.00	2.50	−0.49	16.58	1.66	−1.33	44.58
15	Furfural	Benzene	298	2.60	2.16	−0.43	16.61	1.49	−1.10	42.39
16	Furfural	Benzene	333	2.60	2.00	−0.59	22.85	1.44	−1.15	44.29
17	Furfural	Benzene	373	2.20	1.79	−0.40	18.22	1.35	−0.84	38.18

No	System Solvent(1)	Solute(2)	T°K	Exp. $r_2°$	New Expression $r_2°$	Abs. Err.	Err%	Helpinstill $r_2°$	Abs. Err.	Err. %
18	Methyl ethyl keton	Benzene	333	1.15	2.00	0.85	74.06	1.74	0.59	51.89
19	Methyl ethyl keton	Benzene	373	1.30	1.68	0.38	29.85	1.49	0.19	15.09
20	Nitrobenzene	Benzene	298	1.20	1.41	0.21	18.19	1.21	0.01	1.39
21	Nitromethane	Benzene	298	3.20	3.33	0.13	4.22	1.92	−1.27	39.71
22	Nitromethane	Benzene	333	2.90	2.82	−0.07	2.54	1.77	−1.12	38.84
23	Nitromethane	Benzene	373	2.60	2.15	−0.44	17.14	1.47	−1.12	43.37
24	Pyripine	Benzene	298	1.20	1.27	0.07	6.48	1.17	−0.02	1.98
25	Pyridine	Benzene	333	1.20	1.21	0.01	0.89	1.11	−0.08	7.00
26	Pyridine	Benzene	373	1.20	1.22	0.02	2.25	1.13	−0.06	5.54
	Average absolute deviation in $r°_2$					0.462			0.862	
	Average absolute error %in $r°_2$						20.32			30.18
	Correlation coefficient				0.965			0.934		

結 論

(1) 容積分率 대신에 局所容積分率을 使用하여 새로 誘導된 이 相關方法은 無限稀釋에서 活性度係數를 純粹成分의 蒸氣壓데타와 密度溫度데타 만으로 比較的 正確하게 求할 수 있었다.

(2) 飽和炭化水素, 不飽和炭化水素, 芳香族炭化水素에 對하여 非極性—非極性, 非極性—極性, 極性—極性系의 $r°$를 새로 誘導된 方法으로 計算하여 實驗値와 比較한 結果 Helpinstill-Winkle의 方法에 比하여 誤差가 減小하였다.

(3) 溶液의 混合過剩에너지를 表示하는데 있어서 溶液內의 分子相互間의 作用은 隣接分子間의 作用이 支配的이라고 假定하여 總括容積分率 대신에 局所容積分率을 使用하여 豫想한 대로 改善되었다.

(4) 이 式은 同族列의 $r°$를 推定하는데, 새로운 溶媒를 選擇하는데 充分한 實用性이 있다고 생각한다.

後 記

本 硏究는 仁荷産業科學技術硏究所의 硏究費에 의하여 이루어졌기에 이에 謝意를 表한다.

Literature Cited

1) Anderson, R., Ph.D. Dissertation, Dept. of Chem. Eng. Univ. of California, Berkeley, 1961
2) Barker, J.A.; *J.Chem. Phys.* **20** 1526 (1952)
3) Black, C., E.L. Derr and M.N. Papadopoulos; *Ind. Eng. Chem.* **55** 40 (1963)
4) Bondi, A., D.J. Simkin; *J.Chem. Phys.* **25** 1073 (1956)
5) Bruin, S.; *Ind. Eng, Chem. Fundam.* **9** 305 (1970)
6) Carlson, H.C., A.P. Colburn; *Ind. Eng. Chem.* **34** 581 (1942)
7) Dial, C.H., E.L. Derr; *Ind. Eng. Chem.* **3** 394 (1964)
8) Ellis, S.R.M., D.A. Jonah; *Chem. Eng. Sci.* **17** 971 (1962)
9) Ellis, S.R.M., D.Garbett; *Ind. Eng. Chem.* **52** 385 (1960)
10) Flory, P.J.; *J.Chem. Phys.* **10** 51 (1942)
11) Gautreaux, M.F. Jr., J. Goates; *AIChE J.* **17** 496 (1955)
12) Gerster, J.A., J.A. Gorton and R.B. Eklund; *J.Chem. Eng. Data* **5** 423 (1960)
13) Hala, E., etal.; "Vapor-Liquilibrium" Pergamon, (1958)
14) Helpinstill, J.G., M.V. Winkle; *Ind. Eng. Chem.* **7** 213 (1968)
15) ildebrand, J.H., R.L. Scott; "The solubility of Nonelectrolytes" Dover, New York, 1964
16) Hildebrand, J.H., R.L. Scott; "Regular Solutions" Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1962)
17) Huggins, M.L.; Ann. N.Y. *Acad. Soci* **43** 1 (1942)
18) Nam, S.J.; *J.KIChE* **10** 211 (1972)
19) Pierotti, G.J., C.H. Deal and E.L. Derr; *Ind*