

液體溶液系の 混合熱

林 鎮 男 · 金 基 昌*

漢陽大學校 工科大学 化學工學科

*蔚山工科大学 工業化學科

Heats of Mixing for the Liquid Mixtures

Jin Nam Rhim and Ki Chang Kim*

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering
Hanyang University, Seoul 133, Korea*

and

**Department of Industrial Chemistry, Ull San Institute
of Technology, Ulsan 690, Korea*

要 旨

液體混合物의 非理想性에 關한 究明은 氣液平衡 關係의 理論의 解析에 基礎가 된다. 混合熱은 主로 液相의 非理想性에 基因되는 現象으로서 分子크기의 差異, 分子의 分布形態, 分子間의 引力 等에 依하여 支配的인 影響을 받는다. 따라서 混合熱에 關한 研究는 液體溶液論에 根據를 두게 된다. 本稿에서는 混合熱에 關한 研究를 group溶液論과 會合溶液論을 中心으로 綜合하고 그 理論的 背景을 서술하고자 하였다.

Abstract

Heats of mixing are the sensitive representation of the nonidealities of the liquid mixtures, which appear to be caused from the differences in molecular size, the type of molecular distribution and the interaction energy of molecules. The vapor-liquid equilibria as well as the heats of mixing for the liquid mixtures have been studied by many authors and the results of those studies were analyzed from the viewpoint of the nonidealities of the liquid mixtures. In this review it is intended to summarize mainly the theoretical background of the heats of mixing based on both the group solution theory and the association theory which were developed in recent years.

1. 緒 論

液體混合물의 기·액평형 및 액·액평형을 이론적으로 다루는데 있어서 가장 중요視되는 점은 용액혼합물 액상에서의 비이상성이며 이에 대한 究明은 용액의 過剩熱力學的 性質의 理論的 解析이 그 바탕이 되고 있다. 液體혼합물에 이와 같은 비이상성이 發生하는 要因은 液體혼합물을 構成하는 化學成分 分子들의 크기 差, 液體혼합물 狀態에서 의 分子配列의 變化 또는 構成 分子間의 相互作用에너지의 差異에서 오는 non-random 分布現象, 그리고 液體혼합물內의 分子들間의 擬似化學反應의 一種인 會合現象 등으로 생각된다. 이러한 液體혼합물의 비이상성에 관한 研究는 中전의 實驗的 方法보다는 分子熱力學的 觀點에서 液體혼합물內의 分子舉動 및 分子分布形態에 適合한 溶液의 模型을 設定하고 過剩熱力學的 性質을 合理的으로 相關시킴으로써 混合熱 및 기·액평형등의 實驗的 現象을 보다 精密하게 表示하는 것이 最近의 이 分野의 研究趨勢이다.

以上에서 言及된 바와 같은 液體혼합물의 비이상성에 가장 銳敏한 熱力學的 性質이 混合熱(heats of mixing)現象이다.

따라서 純成分 液體들의 混合에 同伴되는 熱力學的 性質의 變化중에서 混合엔탈피 變化는 溶液의 비이상성을 測定하는데 適合한 尺度가 되며 이로부터 液體혼합물의 分子配列과 分子間의 相互作用을 檢討하는데 混合熱데이터가 대단히 重要的 役割을 함을 알 수 있는 것이다. 특히 최근의 研究에 依하면 기·액평형데이터도 이를 理論적으로 解析하는데는 實測된 混合熱데이터가 緊要하게 要求됨을 알 수 있다.

混合熱에 관한 研究는 溶液理論으로부터 出發하고 있으며 代表的인 論文들을 살펴보면 다음과 같다.

炭化水素系の 無極性 溶液에 대하여는 cell 理論을 적용시키는 Flory^{1,2)}의 論文과 格子理論을 적용시킨 McGlashan³⁾, Larkin⁴⁾ 등의 論文, 準格子理論을 적용시키는 Barker^{5,6)}, Singh⁷⁾의 論

文 등이 있으며 또한 congruence 理論을 提示한 Brönsted-Koefoed⁸⁾의 論文 등이 있다. 한편 비이상성이 비교적 큰 알코올-파라핀系에 대한 混合熱 解析에는 group溶液論 또는 會合論을 適用한 論文들이 있다. 앞의 無極性溶液에 대하여는 Battino⁹⁾의 總說과 Akihiro¹⁰⁾의 總說 등에서 說明되어 있으므로 여기서는 割愛하기로 한다. 다만 本稿에서는 비이상성이 큰 系에 대하여 좋은 結果를 나타내고 있는 group溶液論과 會合論을 中心으로 그 內容을 綜合하고 關連論文들을 紹介하기로 한다.

2. 混合熱 測定裝置

混合熱을 測定하기 위하여는 微量熱量計를 사용한다. 混合熱 測定을 목적으로 한 微量熱量計에 있어서는 混合熱에 의한 蒸氣凝縮現象 또는 液의 蒸發現象 등을 避하기 위하여 mixing cell 內에 蒸氣相을 완전히 제거시켜야 하는 問題와 液混合에 同伴되는 부피變化를 考慮하여 一定壓力下에서 混合過程이 이루어지도록 하는 問題, 等 裝置上的 중요한 難點¹¹⁾들이 있다. 熱量計의 形態에는 斷熱熱量計와 等溫熱量計의 두 종류가 있으며 前者는 發熱, 吸熱, 發熱-吸熱 등 모든 過程에 사용할 수 있는 利點이 있으나 熱量計의 熱容量을 測定해야 하므로 이에 따른 誤差가 發生하는 短點이 있다.

한편 後者は 主로 吸熱過程에만 사용이 편리한 點이 있는 反面, 熱量計 熱容量의 測定없이 직접 混合熱을 얻을 수 있는 利點이 있다. 그러나 최근 測定技術이 發達하여 等溫熱量計에 小型의 冷凍素子를 부착시켜 發熱, 吸熱 兩過程에서도 混合熱 測定이 可能해졌다¹²⁾.

斷熱熱量計를 사용하여 混合熱을 測定한 경우로는 Hanson¹³⁾, Mears¹⁴⁾, Scatchard¹⁵⁾ 등의 論文이 있으나 正確도가 떨어지며, Larkin¹⁶⁾과 Howell¹⁷⁾ 등의 論文에서는 위에서 言及된 裝置上的 問題點을 比較的 잘 해결함으로써 높은 正確도로 混合熱을 測定하는 方法이 言及되어 있다. 等溫熱量計를 사용하여 混合熱을 測定한 例로는 Savani¹⁸⁾, Van Ness¹⁹⁾, Watts²⁰⁾, Ramalho²¹⁾,

Nguyen²²⁾, Murakami²³⁾ 등의 논문이 있으며, 특히 높은 正確度를 보이고 있어 최근의 混合熱測定에는 자주 利用되고 있다. 此外에 Calvet²⁴⁾ 등이 考案한 雙電子形熱量計와 McGlashan²⁵⁾이 製作한 흐름熱量計 등이 있다.

3. group 溶液論의 適用

Group interaction 理論은 Langmür²⁶⁾의 논문 이후 여러 形態로 發展되었으며^{27, 28, 29)} Redlich, Derr and Pierotti³⁰⁾ 등은 이를 非電解質溶液에 適用하여 混合熱을 考察하였다. 그후 Papadopoulos³¹⁾는 二成分 炭化水素系에서 Redlich의 group 溶液모델을 利用하여 無限稀釋의 活動度係數를 얻고 이를 實驗値와 比較하였다.

이들의 논문에서는 分子間的 相互作用에너지는 group 雙의 相互作用에너지의 合으로 表示하고, group 雙의 相互作用에너지는 分子의 性質이나 濃度에는 無關하며 단지 group parameter 인 “group cross section”과 “group interaction 係數”에만 의존한다는 假定을 세웠다. 이때 group cross section, S 는 group의 크기차를 고려한 係數로써 group의 molar 부피의 2/3剩에 比例하며 한편 group interaction 係數, k 는 Scatchard-Hildebrand의 凝集에너지密度 c 와 $k^{uv} = c^{uv} - 0.5(c^{uu} + c^{vv})$ 인 關係를 갖으며 절대온도에 逆比例한다고 明示하고 있다. 그러나 이들의 理論에서는 group 雙間的 相互作用에너지에 대한 이웃 group의 化學的 影響과 混合물의 종류가 달라질때 나타나는 group 間的 거리變化에 의한 影響, group의 空間的 條件에 따른 group 雙의 選擇의인 相互作用에 의한 影響等を 고려치 않고 있다. Chao³²⁾의 논문에서는 이 點들을 改善하여 group 間的 相互作用의 確率은 group의 表面積 分率에 比例한다고 假定하고 group u 주위에 존재하는 v group 間的 相互충돌확률분율을

$$A_u \exp\left[-\left(\frac{S_u S_v}{S_u + S_v}\right) \frac{\lambda_{uv}}{kT}\right] \sum_w A_w \exp\left[-\left(\frac{S_w S_v}{S_w + S_v}\right) \frac{\lambda_{wv}}{kT}\right] \quad (1)$$

라 定義하였다. 따라서 純成分 液體 1몰이 진

공상태로 蒸發하는데 나타나는 内部에너지 變化는

$$-\Delta U^v = \frac{N}{2} \sum_u \sum_v [A_u A_v \exp(-S_{uv} \lambda_{uv}/kT) / \sum_w A_w \exp(-S_{wv} \lambda_{wv}/kT)] \lambda_{uv} \quad (2)$$

라 表示되고, 液體混合物 1몰에 대하여는

$$-\Delta U^{vM} = \frac{N}{2} \sum_j \sum_k \sum_u \sum_v \left[\frac{x_j x_k A_{uj} A_{vk} \exp(-S_{uv} \lambda_{uv}/kT)}{\sum_w \sum_i x_i A_{wi} \exp(-S_{wv} \lambda_{wv}/kT)} \right] \lambda_{uv} \quad (3)$$

(j, k : 化學分子種, u, v : group 種)

라 表示하였으며,

$$\Delta H^M \equiv \sum_i x_i (\Delta U^M)_i - \Delta U^{vM} \quad (4)$$

의 關係에서 混合熱은 定義되었다. 또한 이 논문에서는 알코올—파라핀系에서 위 式을 사용하여 CH_3 , CH_2 , OH 基間的 相互作用에너지 파라미터가 計算되었고, 이 들을 이용하여 얻어진 混合熱의 計算値는 低級알코올의 低濃度 附近에서는 심한 誤差를 나타내고 있다. 한편 Wilson과 Deal³³⁾은 위와 같은 一連의 group 溶液모델과는 다른 見地에서 部分물 Gibbs 自由에너지를 分子의 크기차에 基因하는 項과, 分子內 group 間的 相互作用에 基因되는 項과의 合으로 생각한 analytical group 溶液모델을 提示하였고 活動度係數를

$$\log \gamma_i = \log \gamma_i^S + \log \gamma_i^G \quad (5)$$

(skeletal contribution) (group contribution)

라 表示하였다. 이때 $\log \gamma_i^S$ 項은 Flory-Huggins의 關係式에서 얻고 있으며 $\log \gamma_i^G$ 項은 i 分子內에 存在하는 각 group의 活動度係數의 對數値의 合이라 假定하고

$$\log \gamma_i^G = \sum_k N_{ki} (\log \Gamma_k - \log \Gamma_k^*) \quad (6)$$

라 定義하였다. 한편 Ratcliff³⁴⁾는 分子크기 差에 基因되는 項인 $\log \gamma_i^S$ 를 Brönsted-Koefoed⁸⁾의 congruence 理論으로부터

$$\log \gamma_i^S = B(N_i - \sum_j x_j N_j)^2 \quad (7)$$

라 하였다. 또한 Rong³⁵⁾, Selin³⁶⁾ 등은 Wilson 식에서와 마찬가지로 group의 局部 부피分率을 定義하여 group의 活動度係數를

$$\log f_1 = -\log(X_1 + a_{12}X_2) + 0.4343 \left[\frac{a_{12}}{X_1 + a_{12}X_2} - \frac{a_{21}}{X_2 + a_{21}X_1} \right] \quad (8)$$

라 表示하므로써 analytical group溶液모델을 發展시켰다.

Nguyen, Ratcliff^{37, 38, 39)} 등은 이와 같은 溶液 모델을 混合熱에 適用시켜 다음과 같이

$$\Delta H^M = \Delta H^S + \Delta H^G \quad (9)$$

表示하고 混合熱에 대한 理論式을 얻었다. 이들은 알코올-파라핀系에 대하여 混合熱데이터로부터 wilson group파라미터 (a_{12} , a_{21})을 계산하고 이를 溫도의 函數形態로 表示하였다. 以上の analytical group 溶液論에서는 分子內에 存在하는 모든 group의 相互作用을 同等하게 취급한 點과 分子內 group의 위치가 變化하게 되는 異性體에 대한 影響을 고려하지 않은 點, 또는 chain branching 效果 등을 고려하지 않은 短點 등이 있으며 앞으로 이에 대한 研究가 期待된다. 以上の group 溶液모델이 混合熱에 適用된 論文을 中心으로 說明하였으나 group 溶液모델의 全般的 內容에 對하여는 Deal⁴⁰⁾의 總說에 잘 要約되어 있다.

4. 會合溶液論의 適用

會合論은 液體混合物에서 構成分子間에 擬似化學反應이 存在한다고 본 Dolezalek⁴¹⁾의 論文 이후 熱力學的 性質을 解析하는데 많은 寄與와 發展이 있었다.

會合論에 關한 全般的인 內容은 Prigogine⁴²⁾ Prausnitz⁴³⁾, Katayama⁴⁴⁾ 등에 의하여 잘 說明되고 있으므로 本章에서는 會合溶液論을 混合熱에 適用시킨 論文들을 中心으로 그 內容을 살펴보기로 한다.

會合溶液論에 關한 研究는 會合平衡定數의 定義, 會合體(association complex)生成에 따른 混合溶液의 非理想性, 同種分子間的 會合現象 또

는 異種分子間的 會合現象 등을 考慮해야하며, 또한 分子들의 會合形態에 따라 鎖狀會合, 環狀會合, 二次元會合 등이 存在하게 되어 그 內容이 상당히 복잡하므로 液體混合物 狀態에 대하여 많은 假定이 수반되고 있다.

Redlich⁴⁵⁾는 알코올-炭化水素系에서 連續鎖狀會合모델을 생각하였으며, 同族系列成分의 部分物量(또는 非理想性)은 分子크기에 比例하고 會合平衡定數 K 는 會合次數에 無關하다고 假定하였다. 한편 Kretschmer⁴⁶⁾ 등은 Redlich의 論文에서 會合平衡定數를 물분율比로 表示한 것에 反하여 濃度比로 表示하고 過剩自由에너지를 Flory-Huggins 式으로 부터 誘導하였다. 위의 두 論文은 主로 活動度係數에 대하여 理論式과 實驗值를 比較하였으나 Renon⁴⁷⁾의 論文에서는 이를 混合熱에 適用시켜 理論的인 檢討를 하였다. Renon의 論文에서는 Redlich 및 Kretschmer의 假定에 2가지 假定을 추가하고 會合平衡定數의 溫度 依存性을 水素結合에 대한 엔탈피變化($-\Delta h^\circ_A$)와 연관시켰으며, 過剩 Gibbs 自由에너지를 物理的 相互作用項과 化學的인 寄與項의 合

$$g^E = g^E_{chem.} + g^E_{phys.} \quad (9')$$

으로 表示하였다.

化學的 寄與項은 無熱會合溶液論의 Flory理論으로부터 誘導되었고 物理的 相互作用項에는 Hildebrand-Scatchard 式이 使用된다.

$$g^E_c/RT = x_A \ln \left(\frac{\phi_A}{x_A} \right) + x_B \ln \left(\frac{\phi_B}{\phi_{B1}^* x_B} \right) + K \phi_B \phi_{B1} \left(\frac{x_A v_A + x_B v_B}{v_A} \right) - K \phi_{B1}^* \frac{v_B x_B}{v_A} \quad (10)$$

$$g^E_p/RT = \beta \phi_A \phi_B (x_A v_A + x_B v_B) \quad (11)$$

한편 混合熱에 대하여는 (9)式은

$$H^E = H^E_c + H^E_p \quad (12)$$

와 같이 되고 (10), (11)式을 混合熱에 關하여 誘導하면 다음과 같아진다.

$$H^E_c = -K \Delta h^\circ \left\{ x_B \frac{\partial \ln(\phi_{B1}/\phi_{B1}^*)}{\partial K} + \left(x_A + \frac{v_B}{v_A} x_B \right) \phi_B \phi_{B1} \left(1 + K \frac{\partial \ln \phi_{B1}}{\partial K} \right) \right\}$$

$$-x_B \frac{v_B}{v_A} \phi_{B1}^* \left(1 + \frac{\partial \ln \phi_{B1}^*}{\partial K} \right) \quad (13)$$

$$H^E_p = \beta' \phi_A \phi_B (x_A v_A + x_B v_B) \quad (14)$$

$$\beta' = \beta - T \frac{d\beta}{dT} \quad (15)$$

(단, subscript B : 自己會合成分)

이때 液體溶液內에서 自己會合現象을 갖는 B 成分의 부피분율은

$$\phi_{B1} = \frac{1 + 2K\phi_B - \sqrt{1 + 4K\phi_B}}{2K^2\phi_B} \quad (16)$$

이며 純成分狀態에서는

$$\phi_{B1}^* = \frac{1 + 2K - \sqrt{1 + 4K}}{2K^2} \quad (17)$$

라 表示된다. 한편 Renon 은 11 個의 알코올-炭化水素系의 混合熱데이터를 위식과 比較하였으며 溫度가 높은 경우 또는 알코올의 濃도가 稀薄한 附近(會合次數가 적은 경우)의 濃도에서는 Flory의 理論이 잘 적용되지 않음을 밝히고 있다. 또한 會合平衡定數의 溫度依存性을

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = - \frac{\Delta h^0}{R} \quad (18)$$

라 表示하고 水素結合 엔탈피變化($-\Delta h^0$)를 -7.5 Kcal/g mole 로 얻었으며, 混合熱의 化學的 寄與는 水素結合에 의한 影響이 主가 되며, 物理的 相互作用項에 의한 影響보다 크다고 結論짓고 있다.

Wiehe⁴⁸⁾는 위에 說明된 Renon 의 內容과는 달리 物理的 相互作用을 無視하였다. 즉 알코올-inert 溶媒系에서 알코올分子間的 會合體는 inert 溶媒分子들과 無熱溶液을 形成하게 되며 따라서 活動度係數나 混合熱은 알코올 分子間的 會合現象(水素結合의 生成 및 파괴)에 의해서만 支配된다고 假定하였다. 會合平衡定數를

$$K_A = \exp \left(S_A + 1 - \frac{h_A}{RT} \right) \quad (19)$$

라 定義하고 混合熱에 대한 表現을

$$H^E = H_R^M + \left(- \frac{\partial \rho}{\partial T} \left[\left(\frac{RTx_B}{K_A} \right) \ln \left(1 + \frac{x_A K_A}{\rho x_B + x_A} \right) - RT \frac{x_A x_B}{\rho(\rho x_B + x_A)} \right] \right) \quad (20)$$

$$H_R^M = (-h_A/K_A) \left[(\rho x_A + x_B) \ln \left(1 - \frac{x_A K_A}{\rho x_B + x_A} \right) - x_A \ln(1 + K_A) \right] \quad (21)$$

와 같이 表現하였다. 活動度係數에 대하여는 좋은 結果를 나타내나 混合熱에 대하여는 많은 誤差를 나타내고 있다. 한편 Wiehe 等⁴⁹⁾은 Wiehe⁴⁸⁾의 理論을 發展시켜 異種分子間的 會合現象까지 考慮하고 있다. 以上の Renon 및 Wiehe 의 論文에서는 同種分子(主로 알코올分子)間的 會合現象에 대하여만 생각했으나 Harris⁵⁰⁾의 論文에서는 異種分子間的 會合現象을 理論적으로 취급하고 있다. 이 論文에서는 溶媒分子와 溶質分子와의 會合作用을 會合平衡定數로써 補定하였고 會合體와, 溶質, 溶媒分子間的 物理的 相互作用을 van Laar 式으로부터 얻고 있다. 이 論文에서는 活動度係數에 대하여 理論式과 實驗値를 比較하고 있으나 混合熱에 대하여도 適用이 可能하리라고 생각한다.

5. 統計熱力學의 適用

混合熱을 포함한 液體溶液의 熱力學的 性質을 統計力學의 方法으로 解析한 많은 種類의 論文이 發表되었다. 이들 중 group 溶液論과 會合溶液論에 關한 論文들의 內容을 살펴 보았다.

Lee, Greenkorn Chao⁵¹⁾는 液體溶液系에서 分子들의 configurational partition 函數를 cell 理論으로부터 定義하였고, 分子內에 存在하는 group 들의 相互作用에너지差를 考慮하여 combinatorial factor 와 cell 에너지를 Guggenheim⁶⁹⁾의 quasichemical 理論에 依하여 修正하고 있다. 이 論文에서는 group 雙의 충돌횟수(N_{ii} , N_{ij})를 Guggenheim 의 理論으로부터

$$\frac{N_{ij}^2}{N_{ii} N_{jj}} = 4 \exp(-2W_{ij}/kT) \quad (22)$$

라고 했으나 이 關係는 $|W/kT|$ 값이 比較的 작은 경우(즉, methyl 基 methylene 基間)에는 成立되나, hydroxyl 基間的 水素結合이 形成되는 경우에는 $|W/kT|$ 값이 커서 많은 誤差를 나타내므로 水素結合에 대한 orientation factor t

를 도입하여 윗식을 다음과 같이

$$\frac{N_{O\cdots\cdots H}}{N_{O\cdots\cdots O} N_{H\cdots\cdots H}} = 4 \exp(-2t_{O\cdots\cdots H} W_{O\cdots\cdots H}/kT) \quad (23)$$

變形시켰다⁵²⁾. 이들은 t 값을 0.7이라고假定하였으며 alkane-alcohol, alcohol-alcohol 系의 混合熱에서 좋은 結果를 얻고 있다. 또한 이들은 이 理論을 alkanone-alkane 系에까지 適用시키고 있다⁵³⁾. 이와 같은 계통의 研究로는 Kuo⁵⁴⁾의 論文이 있다.

한편 Prausnitz 等^{55,56)}은 quasicheical 理論으로 出發한 理論전개 과정에서 局部表面積分率을 사용하여 過剩 Gibbs 自由에너지를 $g^E = g^E(\text{combinatorial}) + g^E(\text{residual})$ 라 表示하였다. 이때 combinatorial項은 分子 또는 group의 크기나 形態에 支配받는 項이며 residual項은 分子 또는 group間的 相互作用에너지差에 基因되는 項이다. 또한 이들은 residual項을 analytical group 溶液 모델로 假定하고 主로 活動度係數에 대한 考察을 하였으나 이들의 理論을 混合熱에도 適用할 수 있으리라고 생각된다.

한편 Prigogine 等⁵⁷⁾은 會合溶液에 統計力學을 適用하여 分子 또는 會合體間的 物理的 相互作用을 無視하고 quasi-lattice 理論으로부터 partition function을 정의하였다. 또한 Sarolée-Mat-hot⁵⁸⁾는 會合溶液에 統計力學을 適用시켜 알코올分子間에 會合現象, 알코올分子와 他分子 分子間的 會合現象等を 다루었으나 최근에 Nitta에 依해서 자세한 理論의 內容이 發表되었다⁵⁹⁾.

이들은 ① 液體狀態는 quasi-lattice model 이며 ② 會合體는 random-mixing 을 하며 ③ 會合現象은 鎖狀會合이다. 라는 假定下에서 partition function 을 cell 모델로부터

$$Q = w \{ \prod_i \phi_i^{N_i} \} \exp(-E_0/kT) \quad (24)$$

定義하고 combinatorial factor w 는 Flory 理論으로부터 얻었다. 한편 lattice 에너지 E_0 는

$$E_0 = - \sum_i N_i \xi_i (\sum_j \beta_{ij} \phi_j) \quad (25)$$

라 假定하였으며 이로부터 混合熱을 化學的項과 物理的項으로 區分하여 각각에 대한 理論式을

얻었다. 또한 이들은 異種分子間的 會合現象을 考慮하기 위하여 會合體 相互間的 凝集에너지密度를 會合體들의 부피比로 補定하였다. 이 論文에서 이들은 18個의 알코올溶液系에 適用하여 알코올 分子들의 會合은 連續鎖狀會合이 支配적임을 규명하였다. 이들에 의한 以後의 研究⁶⁰⁾에서는 混合熱의 物理的 項을 補定하기 위하여 physical interaction parameter b 를 solubility parameter δ 와 branching parameter $\gamma^{(61)}$ 로 修正하였으며, 이 結果를 Renon의 理論과 比較하고 있다. Nitta의 理論式은 복잡한 形態를 띠고 있어 平衡定數(K), 水素結合엔탈피變化 (Δh), physical interaction parameter b 등을 구하기가 약간 어려운 점은 있으나 他의 理論式보다 實驗値와 잘 맞는 長點이 있다. 특히 異種分子間的 會合現象이 큰 알코올-알코올 용액, 알코올- α -ketone 용액系 等等的 混合熱은 물론 活動度係數에 대하여 좋은 結果를 나타내고 있다.

6. 其他의 理論

이 章에서는 同族系列 液體混合物의 熱力學的 性質에 자주 適用되는 congruence 理論과 三成分 液體溶液의 混合熱에 대한 論文의 內容을 살펴 보고자 하였다.

Brönsted-Koefoed⁸⁾에 의해서 提示된 congruence 理論은 同族列 液體溶液의 熱力學的 性質은 平均 chain 길이 (average chain length) \bar{n} 에

$$\bar{n} = n_i x_i + n_j x_j$$

(n : 分子內에 存在하는 炭素原子의 數)

比列하다는 內容이며, McGlashan⁶²⁾은 過剩函數를

$$\Delta X^M = (n_i, n_j, x_i, x_j) = f(\bar{n}) - x_i f(n_i) - x_j f(n_j) \quad (26)$$

$$f(n) = \sum_{r=0}^r A_r n^{r+2} \quad (27)$$

라 表示하였다. 그러나 위의 關係에서 係數 A_r 의 값이 炭素原子數에 따르는 變化가 상당히 커서 그의 正確性이 적음으로 Pena, Martin^{70), 71)} 등은 이 點을 補完하여 다음과 같이

$$f(n) = \sum_{r=0} C_{r-2} n^{1-r} \quad (28)$$

修正하였다. Hijman 等^{63, 64, 65}은 이들의 研究를 發展시켜 混合熱을

$$\Delta H^E(n_i, n_j, \bar{n}) = \Delta H^E(n_1, n_2, \bar{n}) - \frac{n_j - \bar{n}}{n_j - n_i} \Delta H^E(n_1, n_2, n_j) \quad (29)$$

로 表示하였다. 그러나 Ramalho⁶⁶의 論文에서 는 이식이 약간 수정되었다.

三成分 液體溶液系에 대하여 Scatchard¹⁵는 三成分系의 混合熱로부터 다음과 같은

$$\Delta H_{123}^E = \frac{x_1 x_2}{x_1' x_2'} \Delta H_{12}^E + \frac{x_1 x_3}{x_1' x_3'} \Delta H_{13} + \frac{x_2 x_3}{x_2' x_3'} \Delta H_{23} \quad (30)$$

$$x_1' = \frac{1+x_1-x_2}{2}, \quad x_2' = 1-x_1' \quad (\Delta H_{12} \text{에 대하여})$$

關係를 發表하였고 Taso⁶⁷, Knobloch⁶⁸ 등은 삼각圖表를 利用하여 三成分系의 混合熱을 二成分系의 混合熱데이터로부터 關聯짓는 方法을 모색하였다.

7. 結 言

以上에서 概觀한 바와 같이 溶液의 性質은 複雜하기 이틀데 없어 어느 理論의인 모델도 完璧하게 實際溶液을 表現하지는 못하고 있는 實情이다. 그러나 Margules 또는 Van Lear 等の 始初에서의 正則溶液모델과 같은 素朴한 分子間的 引力으로부터 出發한 溶液의 모델은 分子가 지니는 복잡한 性質을 감안하는 등 group 論, analytical group 論 등을 거치는 사이에 精巧한 度가 高度로 加해져 있음을 볼 수 있으며 앞으로 계속 이들 溶液의 모델理論은 多角的으로 풍부한 展開가 있을 것이 豫想되는 바이다.

使 用 記 號

- S Free surface area of the group
A Total free surface area of the group in

the molecule

- λ Interaction energy between the groups per unit surface area of contacts
 Γ Activity coefficient of the group
 ϕ Group volume fraction
 v Molar Volume
 S_A Entropy change of the hydrogen bonded formed
 h_A Enthalpy change of the hydrogen bond formed
 x Mole fraction
 β Interaction parameter
 ρ Density
 ξ Molecular volume

引 用 文 獻

1. P.J. Flory, R.A. Orwoll and A. Vrij, *J. of Amer. Chem. Soc.*, **86** (1964), 3507/3515.
2. P.J. Flory, *J. of Amer. Chem. Soc.*, **87** (1965), 1833.
3. M.L. McGlashan, K.W. Morcon and A. G. Williamson, *Trans. Faraday Soc.*, **57** (1961), 601.
4. J.A. Larkin, D.V. Fenby, T.S. Gilman and R.L. Scott, *J. of phys. chem.*, **70** (1966), 1959.
5. J.A. Barker, *J. of Chem. phys.*, **20** (1952), 1526.
6. J. A. Barker, *J. of Chem. phys.*, **21** (1953), 1391.
7. J. Singh, H.D. Pfung and G.C. Benson, *J. of phys. chem.*, **72** (1968), 1939.
8. J.N. Brönsted and J. Koefoed, *Kgl. Danske Videnskab, Selskab., Mat. fysa. Medd.*, **27** (1946), 1.
9. R. Battino, *Chem. Rev.*, **71** (1971), 5.
10. I. Akihiro, Kagaku Kogaku, **35** (1971), 1171.
11. M. Ruel, Ph. D. Thesis, University of Ottawa (1968).

12. D.R. Winterhalter and H.C. Van Ness, *J. of Chem. Eng. Data*, **11** (1966), 189.
13. D.O. Hanson and M.V. Winkle, *J. of Chem. Eng. Data*, **5** (1960), 30.
14. P. Mears, *Trans. Faraday Soc.*, **45** (1949), 1066.
15. G.S. Scatchard, L.B. Ticknor and J.R. Goates, *J. of Amer. Chem. Soc.*, **74** (1952), 3721.
16. J.A. Larkin and M.L. McGlashan, *J. of Chem. Soc.*, (1961), 3425.
17. P.J. Howell and D. Stubley, *J. of Chem. Soc. (A)*, (1969), 2489.
18. C.G. Savani, D.R. Winterhalter and H.C. Van Ness, *J. of Chem. Eng. Data*, **11** (1966), 40.
19. R.V. Margek and H.C. Van Ness, *AIChE J.*, **7** (1961), 190.
20. H. Watts, E.C.W. Clarke and D.N. Glew, *Canadian J. of Chem. Eng.*, **46** (1968), 815.
21. R.S. Ramalho and M. Ruel, *Canadian J. of Chem. Eng.*, **46** (1968), 456.
22. T.H. Nguyen and G.A. Ratcliff, *J. of Chem. Eng. Data*, **20** (1975), 252.
23. S. Murakami and G.C. Benson, *J. of Chem. Thermodynamics*, **1** (1969), 559.
24. E. Calvet and H. Part, "Recent progress in microcalorimetry," Pergamon Press, Oxford (1963).
25. M.L. McGlashan and H.F. Stoeckli, *J. of Chem. Thermodynamics*, **1** (1969), 589.
26. I. Langmür, *Colloid Symposium Monograph*, **3** (1925), 48.
27. H. Tompa, *Trans. Faraday Soc.*, **45** (1949), 101.
28. J.A. Barker, *J. of Chem. Phys.*, **20** (1952), 794.
29. I. Brown, W. Fock and F. Smith, *Aust. J. of Chem.*, **17** (1964), 1106.
30. O. Redlich, E.L. Derr and G.J. Pierotti, *J. of Amer. Chem. Soc.*, **81** (1959), 2283.
31. M.N. Papadopoulos and E.L. Derr, *J. of Amer. Chem. Soc.*, **81** (1959), 2285.
32. K.C. Chao, R.L. Robinson, Jr., M.L. Smith and C.M. Kuo, *Chem. Eng. Progress Symposium Series*, **63** (1967), 121.
33. G.M. Wilson and C.H. Deal, *I.E.C. Fundam.*, **1** (1962), 20.
34. G.A. Ratcliff and K.C. Chao, *Canadian J. of Chem. Eng.*, **47** (1969), 148.
35. M. Rong and G.A. Ratcliff, *Canadian J. of Chem. Eng.*, **49** (1971), 825.
36. Selim G. Sayegh and G.A. Ratcliff, *J. of Chem. Eng. Data*, **21** (1976), 71.
37. T.H. Nguyen and G.A. Ratcliff, *Canadian J. of Chem. Eng.*, **49** (1971), 120.
38. T.H. Nguyen and G.A. Ratcliff, *Canadian J. of Chem. Eng.*, **52** (1974), 641.
39. T.H. Nguyen and G.A. Ratcliff, *J. of Chem. Eng. Data*, **20** (1975), 256.
40. C.H. Deal and E.L. Derr, *I.E.C.*, **60** (1968), 28.
41. F. Dolezalek, *Z. Physik Chem.*, **64** (1908), 727.
42. I. Prigogine and R. Defay, "Chemical Thermodynamics," Longmans Green, London (1960).
43. J.M. Prausnitz, "Molecular Thermodynamics of Fluid phase Equilibria" Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, N.Y. (1969).
44. T. Katayama, *Kagaku Kogaku*, **37** (1973), 989.
45. O. Redlich and A.T. Kister, *J. of Chem. Phys.*, **15** (1947), 849.
46. C.B. Kretschmer and R. Wiebe, *J. of Chem. Phys.*, **22** (1954), 1697.
47. H. Renon and J.M. Prausnitz, *Chem. Eng. Sci.*, **22** (1967), 299.
48. I.A. Wiehe and E.B. Bagley, *I.E.C. Fundam.*, **6** (1967), 209.
49. I.A. Wiehe, S. Dorai, C.G. Rader and

- Chandrasekhar, *Chem. Eng. Sci.*, **26** (1971), 901.
50. H. G. Harris and J. M. Prausnitz, *I. E. C. Fundam.*, **8** (1969), 180.
 51. T. W. Lee, R. A. Greenkorn and K. C. Chao, *I. E. C. Fundam.*, **11** (1972), 293.
 52. T. W. Lee, R. A. Greenkorn and K. C. Chao, *Chem. Eng. Sci.*, **28** (1973), 1005.
 53. T. W. Lee, R. A. Greenkorn and K. C. Chao, *Canadian J. of Chem. Eng.*, **51** (1973), 81.
 54. C. M. Kuo, R. L. Robinson, Jr. and K. C. Chao, *I. E. C. Fundam.*, **9** (1970), 564.
 55. D. S. Abrams and J. M. Prausnitz, *AIChE J.*, **21** (1975), 116.
 56. A. Fredenslund, R. L. Jones and J. M. Prausnitz, *AIChE J.*, **21** (1975), 1086.
 57. I. Prigogine, V. Mathot and A. Desmyter, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **58** (1949), 547.
 58. L. Sarolea-Mathot, *Trans. Faraday Soc.*, **49** (1953), 8.
 59. T. Nitta and T. Katagama, *J. of Chem. Eng. of Japan*, **6** (1973), 1.
 60. T. Nitta and T. Katayama, *J. of Chem. Eng. of Japan*, **6** (1973), 224.
 61. E. W. Funk and J. M. Prausnitz, *I. E. C.*, **62** (1970), 8.
 62. M. L. McGlashan, *Mol. Phys.*, **4** (1961), 87.
 63. J. Hijman, *Mol. Phys.*, **1** (1958), 307.
 64. J. Hijman and Th. Holleman, *Mol. Phys.*, **4** (1961), 4.
 65. Th. Holleman and J. Hijman, *Physica*, **31** (1965), 49, 64.
 66. R. S. Ramalho and M. Ruel, *Canadian J. of Chem. Eng.*, **46** (1968), 167.
 67. C. C. Taso and J. M. Smith, *Chem. Eng. Progress Symposium Series*, **49** (1953), 107.
 68. J. B. Knobleloch and C. E. Schwartz, *J. of Chem. Eng. Data*, **7** (1962), 386.
 69. E. A. Guggenheim, *Trans. Faraday Soc.*, **44** (1948), 1007.
 70. D. Pena, M. Fernandez and F. Martin, *Anales Real Soc. Espan. Fis. Quim. Madrid*, Sec. B, **59** (1963), 323/331.
 71. D. Pena, M. Fernandez and F. Martin, *Anales Real Soc. Espan. Fis. Quim. Madrid*, Sec. B, **60** (1964), 9.

