

Carbon tetrachloride-Cyclohexane-Benzene 系 및 Ethanol - n-Propanol - n-Heptane 系の 混合熱

林 鎮 男 · 郭 鐵*
漢陽大學校 工科學科 化學工學科
(접수 1982. 1. 31)

Heats of Mixing for the systems of Carbon tetrachloride-Cyclohexane-benzene and of Ethanol-n-Propanol-n-Heptane

J. N. Rhim and C. Kwak
*Department of Chemical Engineering, College of Engineering,
Hanyang Univesity, Seoul 133, Korea*
(Received; January 31, 1982)

요 약

Carbon tetrachloride-cyclohexane, carbon tetrachloride-benzene, cyclohexane-benzene, ethanol-n-propanol, ethanol-n-heptane 그리고 n-propanol-n-heptane 계에 대하여 2 성분계 혼합열을 25.0°C 에서 측정하였고 carbon tetrachloride-cyclohexane-benzene 계 및 ethanol-n-propanol-n-heptane 계의 3 성분계 혼합열을 25.0°C 에서 측정하였으며 2 성분계 데이터에서 구한 정수로부터 3 성분계 혼합열을 추산하는 방법을 제시하였고 추산치를 실험치와 기왕의 문헌치와 비교하였다.

ABSTRACT

The heats of mixing for the binary systems of carbon tetrachloride-cyclohexane, carbon tetrachloride-benzene, cyclohexane-benzene, ethanol-n-propanol, ethanol-n-heptane, and n-propanol-n-heptane were measured at 25.0°C. The heats of mixing for the ternary systems of carbon tetrachloride-cyclohexane-benzene and ethanol-n-propanol-n-heptane were also measured at 25.0°C. The heats of mixing for the ternary systems were estimated from the results of the corresponding binary systems and the predicted values were found to be in good agreement with experimental and literature data.

* 慶南大學 化學工學科

1. 서 론

액체혼합물의 기액 및 액액평형이론에서 혼합물의 액상에서의 비이상성은 용액을 구성하는 분자들의 크기, 혼합상태에서 구성분자 사이의 상호작용에너지, 그리고 회합현상 등의 여러 점에서 그 요인을 찾을 수 있다.¹⁾ 그리고 액체 혼합물의 비이상성에 가장 예민한 열역학적인 성질 중의 하나는 혼합엔탈피라고 할 수 있다. 그러므로 액체의 혼합에 동반되는 혼합엔탈피의 변화는 용액의 비이상성을 측정하는데 대한 중요한 자료가 되며 이로부터 액체혼합물의 분자배열 및 상호작용에너지를 검토할 수 있다.

액체 용액계의 혼합열에 대한 연구는 cell 이론을 적용시킨 Flory^{2,3)}의 연구와 격자이론을 적용시킨 McGlashan,⁴⁾ Larkin⁵⁾ 등이 있고 준격자이론을 적용시킨 Barker^{6,7)}의 연구가 있으며 무극성 용액에 대하여는 Battino⁸⁾ 등의 연구가 있다.

본 연구에서는 액상활동도계수를 analytical solution of group(ASOG)이론에 의하여 구하고 이로부터 2 성분계에 대한 과잉자유에너지를 얻고 여기서 Wilson 식에 대한 parameter를 계산하여 3 성분 용액계의 혼합열을 2 성분 데이터로부터 추산하려고 한다.

대상으로 잡은 계는 비극성 혼합제인 $\text{CCl}_4\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{-C}_6\text{H}_6$ 계와 극성-비극성 혼합제인 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH-n-C}_3\text{H}_7\text{OH-n-C}_7\text{H}_{16}$ 계를 택하였다.

2. 이 론

2-1. ASOG 에 의한 활동도계수

group model 용액^{9,10,11)}에 의하면 혼합용액 중의 각 group의 활동도계수 Γ 를 정의하고 Γ 를 최소한의 데이터로부터 결정하여 용액 중의 각 성분의 활동도계수 γ 를 구하는 것이다. 즉 용액 중의 성분 i 에 대한 $\ln\gamma_i$ 는 성분분자의 크기에 의한 $\ln\gamma_i^{FH}$ 와 상호작용력의 차이에 의한 $\ln\gamma_i^G$ 의 합으로 주어진다.

$$\ln\gamma_i = \ln\gamma_i^{FH} + \ln\gamma_i^G \quad (1)$$

$$\ln\gamma_i^{FH} = \ln \frac{\nu_i^{FH}}{\sum_j \nu_j^{FH} x_j} + 1 - \frac{\nu_i^{FH}}{\sum_j \nu_j^{FH} x_j} \quad (2)$$

$$\ln\gamma_i^G = \sum_k \nu_{ki} (\ln\Gamma_k - \ln\Gamma_{k(i)}) \quad (3)$$

group 활동도계수 Γ_k 는 온도와 용액 내의 각 group의 물분자의 함수이며, Wilson 식에 의하여 다음과 같이 해석적으로 주어진다.

$$\ln\Gamma_k = -\ln \sum_l X_l a_{kl} + 1 - \sum_l \frac{X_l a_{lk}}{X_m a_{lm}} \quad (4)$$

X_l 은 용액 중의 group l 의 group 분율로서 (5)식으로 주어진다.

$$X_l = \frac{\sum_i x_i \nu_{li}}{\sum_i x_i \sum_k \nu_{ki}} \quad (5)$$

(1)식 내지 (5)식과 group interaction parameter a_{kl} 을 이용하여 활동도계수를 구할 수 있다. a_{kl} 은 온도의 함수로서 다음 식으로 얻어진다.

$$\ln a_{kl} = m_{kl} + n_{kl}/T \quad (6)$$

ASOG에서 활동도계수를 예측하는데 (6)식을 적용하기 위한 group pair parameter m_{kl} , n_{kl} 은 온도에 독립적이며 최소한의 데이터로부터 결정된다. 본 연구에서 m_{kl} 과 n_{kl} 은 문헌치¹²⁾를 이용했다. (Table 1)

2-2. 혼 합 열

Wilson의 2 성분계에 대한 과잉자유에너지를 나타내는 식은 다음과 같다.

$$\Delta g^E/RT = -x_1 \ln(x_1 + A_{12}x_2) - x_2 \ln(A_{21}x_1 + x_2) \quad (7)$$

또한 과잉자유에너지 또는 함수 Q 는 활동도계수와 다음의 관계가 있다.

$$Q = \Delta g^E/RT = x_1 \ln\gamma_1 + x_2 \ln\gamma_2 \quad (8)$$

(2-1)절에서 구한 r 의 값을 (7), (8), (9)식과 관련시켜 목적함수를

$$F = \sum_{i=1}^N (Q - Q_{\text{calc.}})_i^2 \quad (9)$$

과 같이 놓고 parameter A_{12} 와 A_{21} 을 nonlinear regression method에 의하여 구한다. 여기서 Q 는 (8)식에서 구한 값이고 $Q_{\text{calc.}}$ 은 최적화의

Table 1. Group pair parameters

k	CH ₂		OH		CCl ₄		CyCH		ArCH	
	m	n	m	n	m	n	m	n	m	n
CH ₂ 0		0	-41.2503	7686.4						
OH 4.7125	-3090.0	0		0						
CCl ₄					0	0	0.0913	-78.1	0.8304	-374.5
CyCH					-0.0103	55.7	0	0	0.5301	-251.0
ArCH					-0.5769	270.4	-0.3288	156.3	0	0

과정에서 (7)식에 의하여 계산되는 값이다. 혼합열 ΔH^E 는

$$\Delta H^E = -T^2 \left(\frac{\partial \Delta g^{E/T}}{\partial T} \right)_{p,x} \quad (10)$$

과 같이 표시할 수 있으므로 (10)식과 (7)식을 연관시켜보면 2 성분계에 대하여는 다음 식과 같이 표시된다.

$$\Delta H^E = RT^2 \left(x_1 x_2 \left(\frac{A'_{12}}{x_1 + x_2 A_{12}} + \frac{A'_{21}}{x_1 A_{21} + x_2} \right) \right) \quad (11)$$

여기서

$$A'_{ij} = \partial A_{ij} / \partial T \quad (12)$$

이다. 또한 3 성분계에 대하여는 다음과 같이 표시된다.

$$\Delta H^E = RT^2 \left(x_1 \frac{x_2 A'_{12} + x_3 A'_{13}}{x_1 + x_2 A_{12} + x_3 A_{13}} + x_2 \frac{x_1 A'_{21} + x_3 A'_{23}}{x_1 A_{21} + x_2 + x_3 A_{23}} + x_3 \frac{x_1 A'_{31} + x_2 A'_{32}}{x_1 A_{31} + x_2 A_{32} + x_3} \right) \quad (13)$$

앞서 구한 A_{ij} 를 (11)식에 대입하여 (11)식에서 다시 parameter A'_{ij} 를 구하는데 (11)식에서 A'_{ij} 는 선형이므로 일반적인 최적화법에 의하여 계산할 수 있다. 이상과 같이 하여 구한 각 parameter A_{ij} 및 A'_{ij} 를 (13)식에 대입하여 3 성분계에 대한 혼합열을 추산할 수 있다.

3. 실험장치 및 방법

3-1. 실험장치

혼합열 측정장치로는 여러가지 형태가 있으나 본 연구에서는 mixing cell 내의 기상제거, 혼합

에 따르는 증기응축현상 및 부피변화를 고려하여 일정한 압력하에서 혼합이 이루어지도록 하므로써 그 정확성이 높은 Larkin-McGlashan¹⁴⁾ 열량계를 제작하여 사용하였다. 장치의 구조는 본인 등이 이전에 발표한 보문^{15,16)}에 상세히 기술되어 있으므로 생략한다.

3-2. 실험방법

실험방법은 mixing 내에 잘 정제된 수은을 채우고 완전히 탈기시킨 cell 이내의 시료들을 칭량하여 각각 분리 주입한 다음 mixing jacket 내에 장치하고 jacket 내부를 감압하여 진공이 되도록 한다. 또한 jacket 을 일정온도(25.0°C)로 유지된 항온조($\pm 0.05^\circ\text{C}$)내에서 4 내지 5 시간 동안 유지하여 mixing cell 내의 시료와 항온조 사이에 열평형이 이루어지도록 한다. 열평형이 이루어지는 것은 연결된 recorder 의 base line 에 의하여 확인한다. 열평형이 이루어진 후 jacket 을 $180^\circ \sim 270^\circ$ 로 회전시켜 시료가 완전 혼합되도록 하여 온도 변화를 측정한다. 다음 가 열용 코일에 약 60 초 동안 직류전류를 통하여 이 때의 온도변화를 측정하여 액체 혼합물의 열용량을 얻고 혼합시의 온도 변화로부터 혼합열을 구한다. 시료는 Merck 제 특급시약을 사용하였다.

본 실험을 위하여 제작된 열량계의 정확도를 검토하기 위하여 carbon tetrachloride(1)-benzene(2) 계에 대하여 Larkin¹⁴⁾ 등이 제안한 다음의 실험식을 본 열량계로부터

$$\Delta H^E = x_1(1-x_1) \{462.6 + 16(1-2x_1) + 25(1-2x_1)^2 + 10(1-2x_1)^3\} / (4.184) \quad (14)$$

Table 2. Heats of mixing for the binary systems at 25.0°C

system	x_1	ΔH^E			system	x_1	ΔH^E			system	x_1	ΔH^E		
		exp.	cal.	dev.			exp.	cal.	dev.			exp.	cal.	dev.
carbon tetrachloride(1) cyclohexane(2)	0.1051	12.38	13.25	-0.87	carbon tetrachloride(1) benzene(2)	0.0735	8.27	7.86	0.41	cyclohexane(1) benzene(2)	0.1035	73.50	68.42	5.08
	0.2348	26.25	26.25	0.25		0.1241	13.02	12.56	0.46		0.2076	125.48	122.45	3.03
	0.3517	35.14	34.32	0.82		0.2106	18.64	19.20	-0.56		0.3148	159.41	161.90	-2.49
	0.4180	37.71	37.21	0.50		0.3250	24.77	25.23	-0.46		0.4327	178.63	185.69	-7.06
	0.4911	39.56	38.96	0.60		0.4611	27.20	28.34	-1.14		0.4885	181.45	189.65	-8.20
	0.5536	39.80	38.97	0.83		0.5390	27.14	28.17	-1.03		0.5334	180.07	189.38	-9.31
	0.6782	35.75	35.32	0.43		0.6157	26.00	26.64	-0.64		0.6425	170.00	175.76	-5.76
	0.7324	32.00	32.06	-0.06		0.7403	21.13	21.39	-0.26		0.7347	151.39	149.78	1.61
ethanol(1) n-propanol(2)	0.8135	24.48	25.20	-0.72	ethanol(1) n-heptane(2)	0.8714	12.68	12.29	0.39	n-propanol(1) n-heptane(2)	0.8019	120.76	117.96	2.80
	0.9018	14.94	14.95	-0.01		0.9387	6.54	6.26	0.28		0.9028	71.04	67.89	3.15
	0.0750	1.15	1.19	-0.04		0.0511	84.51	87.94	-3.43		0.1915	138.91	144.65	-5.74
	0.1674	2.55	2.45	0.10		0.1372	118.14	120.46	-2.32		0.2054	140.83	145.82	-4.99
	0.3149	3.97	3.93	0.04		0.1938	132.93	129.57	3.36		0.3010	151.28	148.77	2.51
	0.4590	4.71	4.70	0.01		0.2650	142.21	135.20	7.01		0.4016	152.55	145.48	7.08
	0.5512	4.73	4.79	-0.06		0.3855	147.07	139.17	7.90		0.4758	146.40	139.83	6.57
	0.6334	4.50	4.59	-0.09		0.5100	142.36	136.90	5.46		0.5387	137.78	132.98	4.80
ethanol(1) n-propanol(2)	0.7556	3.70	3.77	-0.07	ethanol(1) n-heptane(2)	0.5989	134.50	130.95	3.55	n-propanol(1) n-heptane(2)	0.6193	124.54	121.26	3.28
	0.8210	3.01	3.05	-0.04		0.7109	118.00	116.53	1.47		0.7185	101.33	101.65	-0.32
	0.8854	2.17	2.14	0.03		0.8110	88.25	93.96	-5.71		0.7998	79.90	80.42	-0.52
	0.9300	1.44	1.38	0.03		0.9120	55.24	55.75	-0.51		0.8950	45.43	48.09	-2.66

Table 3. Heats of mixing for the ternary systems at 25.0°C

system	x_2^*	ΔH^E			system	x_2^*	ΔH^E		
		exp.	cal.	dev.			exp.	cal.	dev.
carbon tetrachloride(1) cyclohexane(2) benzene(3)	0.8926	45.96	43.90	2.06	ethanol(1) n-propanol(2) n-heptane(3)	0.9034	26.83	26.12	1.71
	0.8144	70.97	69.51	1.46		0.8964	28.34	26.83	1.51
	0.7344	92.20	90.25	1.95		0.7726	51.72	54.65	-2.93
	0.6514	104.26	106.01	-1.75		0.6418	76.78	79.47	-2.69
	0.5540	116.06	117.10	-1.04		0.6310	80.35	81.32	-0.97
	0.5144	118.74	119.33	-0.59		0.5732	88.75	90.74	-1.99
	0.4166	117.65	119.24	-1.59		0.3568	122.88	118.73	4.15
	0.3750	114.28	116.78	-2.50		0.2938	128.35	124.70	3.65
	0.1000	58.02	63.81	-5.79		0.1800	135.26	132.82	2.64
	0.0000	27.20	28.43	-1.23		0.0000	142.24	137.32	4.92

*The mole fraction of x_1 equals x_3

얻어진 실험치와 비교하여 보았으며, 양자간에
는 전 측정구간에서 약 1%의 오차를 나타내어
본 실험에 사용되기에 적합한 열량계 임을 알았
다.

4. 실험결과 및 고찰

2성분 액체 혼합물인 carbon tetrachloride

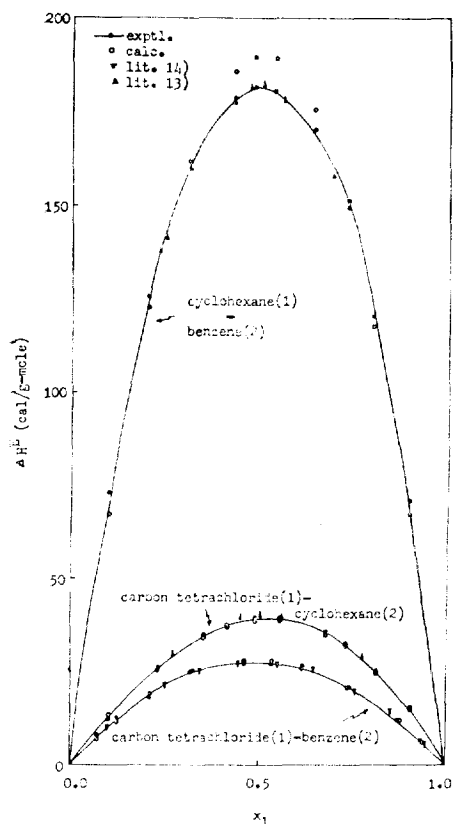


Fig. 1-a. Experimental and calculated values of heats of mixing at 25.0°C

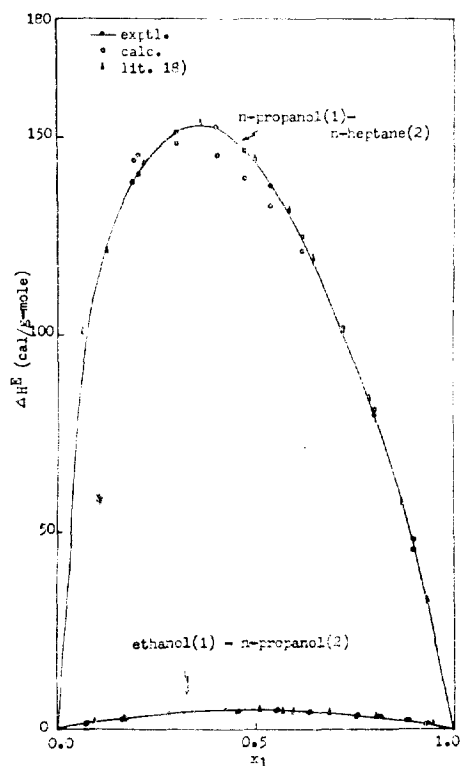


Fig. 1-b. Experimental and calculated values of heats of mixing at 25.0°C

Table 4. The Wilson parameters and their derivatives with respect to temperature

system	parameters			
	A_{12}	$A'_{12} \times 10^3$	A_{21}	$A'_{21} \times 10^3$
carbon tetrachloride(1) — cyclohexane(2)	0.84131	-1.23880	1.01573	2.24560
carbon tetrachloride(1) benzene(2) — cyclohexane(1)	0.60916	-0.38460	1.28805	1.28350
benzene(2) — ethanol(1)	0.53405	-0.28481	0.99599	4.66190
ethanol(1) — n-propanol(2)	1.03476	-0.21878	0.89798	0.30689
ethanol(1) — n-heptane(2)	0.03451	0.77163	0.26375	1.02540
n-propanol(1) — n-heptane(2)	0.03839	0.94357	0.45052	0.93903

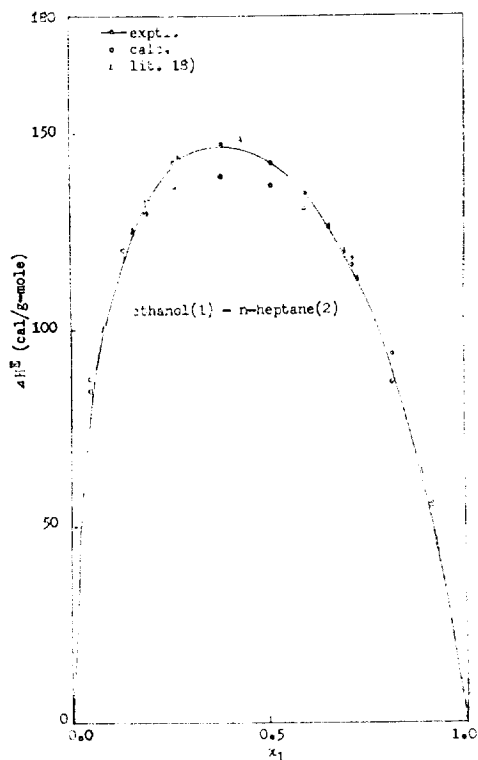


Fig. 1-c. Experimental and calculated values of heats of mixing at 25.0°C

(1)—cyclohexane(2), carbon tetrachloride(1)—benzene(2), cyclohexane(1)—benzene(2), ethanol(1)—n-propanol(2), ethanol(1)—n-heptane(2) 그리고 n-propanol(1)—n-heptane(2) 계에 대한 혼합열을 25.0°C에서 측정하였으며 (Table 2, Fig. 1), 3 성분 액체 혼합물인 carbon tetrachloride(1)—cyclohexane(2)—benzene(3) 계와 ethanol(1)—n-propanol(2)—n-heptane(3) 계에 대하여 25.0°C에서 혼합열을 측정하였다 (Table 3, Fig. 2), 2 성분계는 전 조성 범위에 걸쳐서 행하였으며, 3 성분계는 x_1 과 x_3 를 같은 물분율로 하고 x_2 의 물분율은 전 조성 범위에 걸쳐서 조사하였다.

2 성분계에 대한 parameter A_{ij} 및 A'_{ij} 는 (2-2)절에서 제시한 방법에 의하여 구하였고 계산된 parameter의 값은 Table 4에 나타내

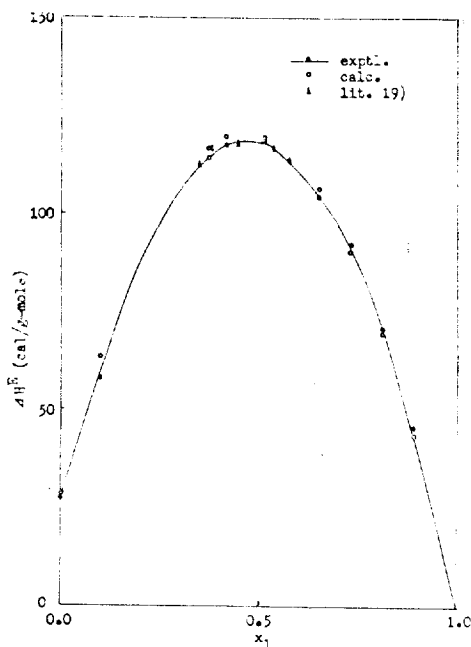


Fig. 2-a. Heats of mixing for the carbon tetrachloride(1) -cyclohexane(2) -benzene(2) system at 25.0°C

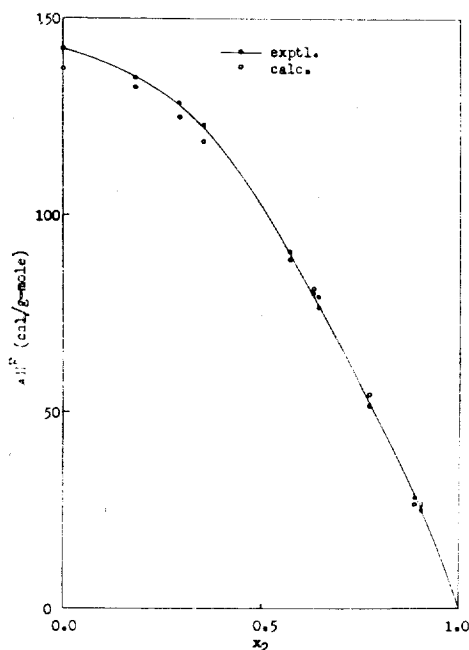


Fig. 2-b. Heats of mixing for the ethanol(1) - n-propanol(2) - n-heptane(3) system at 25.0°C

Table 5. The calculated values of $\ln r$ and Δg^E for the binary systems at 25.0°C

system	x_1	$\ln \gamma_1$	$\ln \gamma_2$	Δg^E	system	x_1	$\ln \gamma_1$	$\ln \gamma_2$	Δg^E	system	x_1	$\ln \gamma_1$	$\ln \gamma_2$	Δg^E
carbon tetrachloride(1) — cyclohexane(2)	0.1051	0.0840	0.0013	5.93	carbon tetrachloride(1) — benzene(2)	0.0735	0.1241	0.0013	6.09	cyclohexane(1) — benzene(2)	0.1035	0.4333	0.0076	30.61
	0.2348	0.0590	0.0064	11.12		0.1241	0.1042	0.0034	9.44		0.2076	0.3175	0.0288	52.57
	0.3517	0.0408	0.0140	13.86		0.2106	0.0758	0.0091	13.71		0.3148	0.2227	0.0622	66.77
	0.4180	0.0322	0.0194	14.64		0.3250	0.0473	0.0194	16.88		0.4327	0.1720	0.1098	73.44
	0.4991	0.0232	0.0270	14.86		0.4611	0.0245	0.0341	17.56		0.4886	0.1122	0.1357	73.59
	0.5536	0.0181	0.0327	14.56		0.5390	0.0157	0.0428	16.70		0.5334	0.0911	0.1578	72.39
	0.6782	0.0090	0.0472	12.60		0.6157	0.0094	0.0513	15.12		0.6425	0.0503	0.2157	64.84
	0.7324	0.0061	0.0541	11.22		0.7403	0.0033	0.0461	11.29		0.7347	0.0264	0.2685	53.69
	0.8135	0.0029	0.0651	8.57		0.8714	0.0006	0.0751	6.00		0.8019	0.0131	0.3133	41.31
	0.9018	0.0008	0.0777	4.92		0.9387	0.0001	0.0793	2.93		0.9028	0.0032	0.3718	23.14
ethanol(1) — n-propanol(2)	0.0750	0.0129	0.0001	0.60	ethanol(1) — n-heptane(2)	0.0511	2.6643	0.0344	100.01	n-propanol(1) — n-heptane(2)	0.1915	1.2525	0.1839	230.17
	0.1674	0.0110	0.0003	1.25		0.1372	1.7417	0.1240	204.94		0.2054	1.1865	0.2002	238.63
	0.3149	0.0081	0.0012	2.02		0.1983	1.3855	0.1954	255.35		0.3010	0.8316	0.3191	280.44
	0.4590	0.0056	0.0029	2.43		0.2650	1.1008	0.2801	294.79		0.4016	0.5737	0.4579	298.81
	0.5512	0.0041	0.0044	2.49		0.3855	0.7383	0.4532	333.58		0.4758	0.4292	0.5705	298.17
	0.6334	0.0029	0.0062	2.41		0.5100	0.4734	0.6664	336.74		0.5387	0.3286	0.6740	289.07
	0.7556	0.0014	0.0095	2.00		0.5989	0.3287	0.8475	318.02		0.6193	0.2231	0.8190	266.56
	0.8210	0.0008	0.0118	1.62		0.7109	0.1836	1.1235	269.75		0.7185	0.1234	1.0203	222.68
	0.8854	0.0003	0.0144	1.15		0.8110	0.0863	1.4348	232.12		0.7998	0.0638	1.2083	173.54
	0.9300	0.0001	0.0164	0.75		0.9120	0.0213	1.8441	107.65		0.8950	0.0183	1.4620	100.62

었다.

또한 이들 값으로부터 (13)식에 의하여 3성분계 혼합열을 추산하였다.

(11)식만을 사용하여 측정된 데이터로부터 parameter A_{ij} 및 A'_{ij} 를 최적화법에 의하여 구할 수 있으나 이것은 초기치의 설정에 따라 parameter의 값들이 다양하게 잡히워질 수 있고 이들 값으로부터 3성분계 혼합열의 추산은 정밀성이 떨어지므로¹⁷⁾ 본 연구에서와 같은 방법이 더욱 정밀함을 알 수 있었다. 이것은 ASOG에 의하여 계산한 과잉자유에너지의 값이 신빙성이 있으며 3성분계 및 3성분계의 혼합열 추산에 이러한 과잉자유에너지의 값을 기초로 하여 구한 A_{ij} 의 값을 이용하였기 때문이라고 생각한다. 각 계의 혼합열에 대한 열량편차 $|\Delta H^E_{exp} - \Delta H^E_{cal}|/N$ 의 값을 구해보면, $\text{CCl}_4-\text{C}_6\text{H}_{12}$ 계가 0.509cal, $\text{CCl}_4-\text{C}_6\text{H}_6$ 계가 0.563cal, $\text{C}_6\text{H}_{12}-\text{C}_6\text{H}_6$ 계가 4.489cal, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-n-\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 계가 0.054 cal, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-n-\text{C}_7\text{H}_{16}$ 계가 4.072cal, 그리고 $n-\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}-n-\text{C}_7\text{H}_{16}$ 계가 3.847cal로서 백

분율편차로 환산하면 1.7% 내지 3.5%에 해당한다.

또한 $\text{CCl}_4-\text{C}_6\text{H}_{12}-\text{C}_6\text{H}_6$ 계에 대하여는 2.00 cal(2.31%), 그리고 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-n-\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}-n-\text{C}_7\text{H}_{16}$ 계에 대하여는 2.72cal(3.08%)의 열량편차를 나타내었다. 또한 Fig. 1과 Fig. 2에서 보는 바와 같이 계산치가 문헌치와도 양호한 접근을 보이고 있어서 이러한 계산 방법이 타당함을 알 수 있었다.

참고로 (2-1)절에서 제시한 방법으로 구한 2성분계의 $\ln r_i$ 의 값과 이들 값으로부터 구한 과잉자유에너지의 값을 Table 5에 표시하였다.

이상의 모든 계산은 computer(NOVA3)로 처리했다.

5. 결 론

(1) 2성분계인 $\text{CCl}_4-\text{C}_6\text{H}_{12}$, $\text{CCl}_4-\text{C}_6\text{H}_6$, $\text{C}_6\text{H}_{12}-\text{C}_6\text{H}_6$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-n-\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-n-$

-C₇H₁₆ 그리고 n-C₃H₇OH-n-C₇H₁₆계에 대한 혼합열을 25.0°C에서 측정하였으며 이들 2성분계에 대한 활동도계수, 과잉자유에너지 그리고 2성분계 parameter A_{ij} , A'_{ij} 를 구하였다.

(2) 3성분계인 CCl₄-C₆H₁₂-C₆H₆과 C₂H₅OH-n-C₃H₇H-n-C₇H₁₆계에 대한 혼합열을 25.0°C에서 측정하였고 2성분 parameter로부터 3성분계의 혼합열을 추산하였는데 실험치 및 문헌치와 비교한바 양호한 일치를 보였다.

사 용 기 호

- a_{kl} group interaction parameter characteristic of group k and l
 F objective function defined by Eq. (9) (-)
 Δg^E excess free energy(cal/mole)
 ΔH^E heats of mixing(excess enthalpy)(cal/mole)
 m_{kl} group pair parameter characteristic of group k and l (-)
 n_{kl} group pair parameter characteristic of group k and l (K)
 N number of data points (-)
 P pressure (mmHg)
 Q a function defined by Eq. (8) (-)
 R gas constant (cal/mole°C)
 T temperature (K)
 X_i groupfraction of group i in liquid solution (-)
 x mole fraction of liquid solution (-)
 Γ group activity coefficient (-)
 ν_i^{FH} number of atoms(other than hydrogen atoms) in the molecule i (-)
 ν_{ki} number of atoms(other than hydrogen atoms) in group k in molecule i (-)
 A_{ij} parameters in Eq. (7) (-)
 A'_{ij} $\partial A_{ij} / \partial T$ (K⁻¹)
 γ molecular activity coefficient (-)

Subscript

- i, j molecule species i, j
 $1, 2$ molecule species 1, 2
 k, l, m group species

Superscript

- FH size contribution
 G group contribution
 (i) standard state of molecule i

참 고 문 헌

1. J.N. Rhim and K.C. Kim, Hwahak Konghak 15(1977), 333.
2. P.J. Flory, R.A. Orwoll and A.Vrig, J. of Amer. Chem. Soc., 86(1964), 3507/3515.
3. P.J. Flory, J. of Amer. Chem. Soc., 87(1965), 1833.
4. M.L. McGlashan, K.W. Morcon and A.G. Williamson, Trans. Faraday Soc., 57(1961), 601.
5. J.A. Larkin, D.V. Fenby, T.S. Gilman and R.L. Scott, J. of Phys. Chem., 70(1966), 1959.
6. J.A. Barker, J. of Chem. Phys., 20 (1952) 1526.
7. J.A. Barker, J. of Chem. Phys., 21 (1953) 1931.
8. R. Battino, Chem. Rev., 71 (1971), 5.
9. G.M. Wilson and C.H. Deal, Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 1 (1962), 20.
10. C.H. Deal and E.L. Derr, Inst. Chem. Eng. Symp. Ser. Lond., 3 (1969), 40.
11. K. Tochigi and K. Kojima, J. of Chem. Eng. Japan, 9 (1976), 267.
12. K. Kojima and K. Tochigi, "Prediction of Vapor-Liquid Equilibria by the ASOG Method," Kodansha, Ltd., Tokyo, 1979, p.15.
13. J.R. Goates, R.J. Sullivan and J.B. Ott, J. of Phys. Chem., 63 (1959), 589.

14. J.A. Larkin and M.L. McGlashan, J. of Amer. Chem. Soc., (1961), 3425.
15. J.N. Rhim and K.C. Kim, Hwahak Konghak 15 (1977), 33.
16. J.N. Rhim and S.Y. Bae, Hwahak Konghak 17 (179), 201.
17. S.Y. Hong, M.S. Thesis Dep't of Chem. Eng., Graduate School, Hanyang Univ., 1979.
18. R.S. Ramalho and M. Ruel, Canad. J. Chem. Eng. 46 (1968), 467.
19. C.S. Vijayaragavan, M.R.V. Krishan and G.S. Laddha, Indian J. Tech., 14 (1976), 282