

## ASOG 모델과 NRTL 모델을 사용한 전해질 용액에서의 용매의 활동도

김태경 · 이호태 · 배성렬\* · 임진남

한양대학교 공과대학 화학공학과

\*한양대학교 이공대학 화학공학과

(1986년 3월 11일 접수, 1987년 1월 13일 채택)

## Activities of Solvent in Electrolyte Solutions Using ASOG Model and NRTL Model

Tae Kyeong Kim, Ho Tae Lee, Seong Youl Bae\* and Jin Nam Rhim

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

\*Dept. of Chem. Eng., College of Sci. and Eng., Hanyang Univ.

(Received 11 March 1986; accepted 13 January 1987)

### 要 約

30°C와 40°C에서 가스크로마토그래프를 이용하여 단일용매(water, methanol, ethanol, 1-propanol)에  $\text{CaCl}_2$ 를 첨가한 전해질 용액의 평형증기압을 전해질농도의 전 범위에 걸쳐서 구하였다.

Scatchard-Raymond 식으로 계산된 용매의 활동도를 실험치로 하였다. group contribution 개념에 의한 ASOG 모델로 활동도를 계산하였으며 또한 local composition 개념에 의한 NRTL 모델을 사용하여 활동도를 계산하였다.

활동도의 실험치와 두 모델에 의한 각각의 계산치는 좋은 일치치를 보이고 있으나 ASOG 모델이 NRTL 모델보다 더욱 양호하였다.

**Abstract**—Over the entire range of electrolyte concentration, the equilibrium vapor pressures of an electrolyte solution consisting of a single solvent (water, methanol, ethanol, 1-propanol) and calcium chloride ( $\text{CaCl}_2$ ) were obtained by using gas chromatograph at 30°C and 40°C.

The Scatchard-Raymond equation was introduced to obtain activities of solvents. These values were compared with those calculated by two theoretical models: the ASOG model and NRTL model based on the concepts of group contribution and new local composition respectively.

Calculated values by two models and experimental values obtained from Scatchard-Raymond equation were found to be in a good agreement with the ASOG model showing a slightly better fit.

### 1. 緒 論

증류분리를 행할 때에 alcohol 수용액처럼 공비점을

가지는 경우에는 적당한 전해질을 첨가하여 비휘발도를 증대시킴으로써 분리를 용이하게 할 수 있다. 이러한 전해질 용액을 취급하는 공정의 설계에는 이 용액의 공

학적 물성치가 필요하게 되며 특히 전해질과 용매의 활동도나 활동도 계수가 중요하게 된다. 지금까지 주로 전해질 수용액계에서 ionic 활동도 계수에 관한 연구 [1-5]가 수행되어 오고있으나 비수용액계에 대한 연구는 비교적 많지 않다. 최근에는 다성분 용매를 포함한 전해질 용액계에서 전해질의 고농도영역까지 활동도 계수를 계산하는 연구[6]와 용액모델을 기초로 하여 비전해질 용액의 활동도 계수를 추산하기 위해 제안된 상평형 상관식들을 전해질 용액에 확장하여 전해질 용액의 활동도를 추산하기 위한 연구가 활발히 수행되고 있다 [7-10].

따라서 본 연구에서는 water, methanol, ethanol, 1-propanol의 각각의 단일용매에 calcium chloride ( $\text{CaCl}_2$ )를 첨가한 전해질 용액에 대하여 ASOG 모델 [11, 12]을 전해질 용액의 활동도를 추산하기 위하여 확장한 모델[7, 9]과 NRTL 모델[13]을 전해질 용액의 활동도를 추산하기 위하여 확장한 모델[10]을 각기 사용하여 용매의 활동도를 계산하였다.

## 2. 實驗裝置 및 方法

본 연구에서 전해질 용액의 용매의 증기압은 가스크

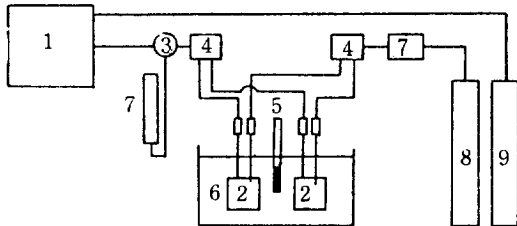


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

- |                            |                  |
|----------------------------|------------------|
| 1. Gas chromatograph       | 2. Saturator     |
| 3. Gas sampler             | 4. Threeway cock |
| 5. Thermometer             |                  |
| 6. Const. temp. water bath |                  |
| 7. Flow meter              | 8. Sampling gas  |
| 9. Carrier gas             |                  |

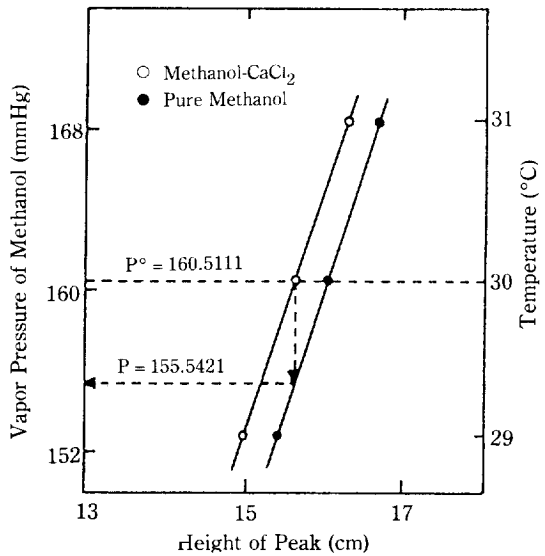


Fig. 2. An example for methanol- $\text{CaCl}_2$  system at  $30^\circ\text{C}$  ( $m = 0.5 \text{ mol/Kg}$ ).

로마토그래프(G.C.)를 이용하는 방법[14]으로 구하였다. Fig. 1과 같이 항온수조내에 단일용매와 전해질을 각각 넣은 saturator 두 개를 병렬로 설치하여 일정한 온도로 유지시킨 뒤 각 saturator의 평형증기를 sampling gas인 질소와 함께 heated gas sampler로 일정한 양을 취하여 G.C.에 유입시켜 각각의 peak의 높이를 측정하였다. 이때 평형증기가 흐르는 부분은 응축을 막기 위하여 실험온도보다  $10^\circ\text{C}$  정도 높게 유지시켰다. Sampling gas의 유속은 needle valve가 달린 flow meter를 설치하여 일정하게 하였다. 또한 G.C.의 column은 chromosorb 101을 직경 3mm, 길이 2m의 stainless steel column에 충전하여 사용하였고 동반기체로는 He를 사용하였다. 본 실험에서 사용한 시료의 물성치는 Table 1에 나타내었다. G.C.를 사용하여 측정된 peak의 높이와 단일용매의 포화증기압과의 관계로부터 전해질 용액의 평형증기압을 구하는 방

Table 1. Properties for the experimental materials.

Materials	Density		Refractive index		source
	measured	literature[14]	measured	literature[14]	
Water	$d_{20}^{20} = 0.9983$	0.9982	$n_d^{20} = 1.3328$	1.3320	Merck
Methanol	$d_{25}^{25} = 0.7861$	0.7866	$n_d^{25} = 1.3260$	1.3265	"
Ethanol	$d_{25}^{25} = 0.7859$	0.7851	$n_d^{25} = 1.3597$	1.3594	"
1-Propanol	$d_{25}^{25} = 0.8011$	0.8016	$n_d^{20} = 1.3859$	1.3862	"
$\text{CaCl}_2$	$d_{15}^{15} = 2.149$	2.152	—	—	Kokusan

법을 Fig. 2에 나타내었다.

### 3. 實驗結果 및 考察

#### 3-1. 實驗데이터

30°C와 40°C에서 단일용매인 water, methanol, ethanol, 1-propanol에 calcium chloride를 첨가한 전해질 용액의 활동도를 다음의 Scatchard-Raymond 식[16]으로 부터 구하였다.

$$a_{exp} = \frac{P}{P_i^o} \exp \frac{(B-V)(P-P_i^o)}{RT} \quad (1)$$

이때 사용된 제 2 virial 계수는 Hayden과 O'connell [17]이 제안한 방법으로 구하여 Table 2에 나타내었고 단일용매의 포화증기압은 다음 (2)식으로 구하여 Table 3에 나타내었으며 상수값은 문헌치[18]를 이용하였다.

$$\ln P_i^s = C_1 + C_2/T + C_3T + C_4 \ln T + C_5 T^2 \quad (2)$$

Fig. 2의 방법으로 구한 전해질 용액의 평형증기압과 (1)식으로 구한 활동도를 Table 4와 Table 5에 나타내었고 이때의 활동도를 실험치로 한다.

#### 3-2. 電解質 溶液에서 ASOG 모델을 사용한 溶媒의 活動度

액체 용액에서 성분 i의 활동도 계수를 구하기 위한 ASOG 식은 다음과 같다.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{FH} + \ln \gamma_i^C \quad (3)$$

$$\ln \gamma_i^{FH} = \ln (\nu_i^{FH} / \sum_j X_j \nu_j^{FH}) + 1 - \nu_i^{FH} / \sum_j X_j \nu_j^{FH} \quad (4)$$

$$\ln \gamma_i^C = \sum_l \nu_{il} (\ln \Gamma_l - \ln \Gamma_l^{(i)}) \quad (5)$$

Table 2. Second virial coefficient (cm<sup>3</sup>/mol).

Materials	30°C	40°C
Water	-1060.91	-917.86
Methanol	-2445.10	-1942.32
Ethanol	-1950.39	-1631.54
1-Propanol	-2354.02	-1987.59

Table 3. Vapor pressure of pure solvents by eq.(2) (mmHg).

Materials	30°C	40°C
Water	31.7504	55.1468
Methanol	160.5111	257.2484
Ethanol	77.6017	132.4084
1-Propanol	27.9196	50.8761

$$\ln \Gamma_i = -\ln \sum_m X_m a_{i/m} + 1 - \sum_m X_m a_{m/i} / \sum_n X_n a_{i/n} \quad (6)$$

$$X_i = \sum_l x_i \nu_{il} / \sum_l x_i \sum_l \nu_{il} \quad (7)$$

이를 전해질 용액에 확장하면 전해질은 (+)ion과 (-)ion으로 완전히 해리되고 용매분자는 각 ion에 구속되며 구속된 용매분자의 수를 용매화수  $n_+$ ,  $n_-$ 로 한다. 따라서 전해질 용액은 자유로운 용매분자, 용매화된 (+)ion, 용매화된 (-)ion의 3 성분이 존재하는 계로 가정한다. 이에 따른 water-CaCl<sub>2</sub>, alcohol-CaCl<sub>2</sub>계에 대한 Schematic diagram을 Fig. 3에 나타내었다. 이때 용매분자, (+)ion, (-)ion의 물 분율은 다음과 같으며

$$x_s^o = (1,000/M_s) / \{m\bar{\nu} + (1,000/M_s)\} \quad (8)$$

$$x_c^o = m\bar{\nu}_c / \{m\bar{\nu} + (1,000/M_s)\} \quad (9)$$

$$x_A^o = m\bar{\nu}_A / \{m\bar{\nu} + (1,000/M_s)\} \quad (10)$$

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_c + \bar{\nu}_A \quad (11)$$

그러나 전해질 용액에서 자유로운 용매분자, 용매화된 (+)ion, 용매화된 (-)ion의 물 분율은 다음과 같다.

$$x_s = \frac{x_s^o - (n_+ x_c^o + n_- x_A^o)}{x_s^o - x_c^o (n_+ - 1) - x_A^o (n_- - 1)} \quad (12)$$

$$x_c = x_c^o / \{x_s^o - x_c^o (n_+ - 1) - x_A^o (n_- - 1)\} \quad (13)$$

$$x_A = x_A^o / \{x_s^o - x_c^o (n_+ - 1) - x_A^o (n_- - 1)\} \quad (14)$$

전해질 용액중에서 용매의 활동도 계수는 종래의 ASOG 식인 (3)식에 Debye-Hückel 이론을 기초로 하여 Fowler와 Guggenheim[19]이 통계열역학적으로 도출한 다음과 같은 electrostatic contribution 항을 더하여 구하였다.

$$\ln \gamma_s^{el} = \frac{\bar{\nu}_s}{24 \pi N_A \bar{a}^3} (k\bar{a})^3 \sigma (k\bar{a}) \quad (15)$$

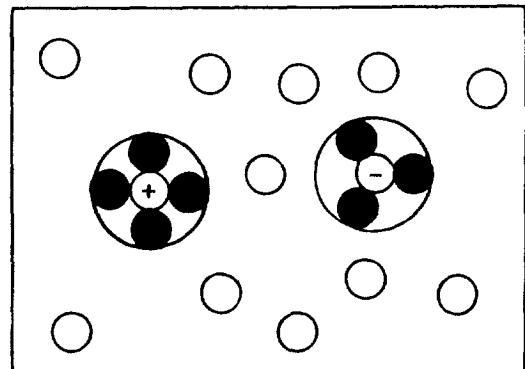


Fig. 3. Schematic model for electrolyte solution.

Table 4. Experimental data and calculated values for the solvent-CaCl<sub>2</sub> system at 30°C.

system	molality	P(mmHg)	$a_{exp}$	$a_{cal}$		DA	
				ASOG	NRTL	ASOG	NRTL
Water-CaCl <sub>2</sub>	0.600	30.6954	0.967	0.968	0.982	0.1034	1.5512
	1.000	29.9287	0.943	0.943	0.962	0.0000	2.0148
	1.501	28.7861	0.907	0.905	0.924	0.2205	1.8743
	2.001	27.2012	0.857	0.863	0.873	0.7001	1.8670
	2.502	25.8004	0.813	0.817	0.817	0.4920	0.4920
	2.999	23.9841	0.756	0.767	0.756	1.4550	0.0000
	3.484	22.6318	0.713	0.717	0.702	0.5610	1.5428
	4.006	20.8430	0.657	0.660	0.645	0.4566	1.8265
	4.422	19.5514	0.616	0.615	0.602	0.1623	2.2727
	4.801	18.2149	0.574	0.573	0.566	0.1744	1.3937
	5.219	16.7502	0.528	0.527	0.529	0.1894	0.1894
	5.510	15.7308	0.496	0.495	0.504	0.2016	1.6129
	6.000	14.1592	0.446	0.442	0.466	0.8969	4.4843
	6.531	12.2009	0.385	0.387	0.430	0.5195	11.6883
	7.140	10.3465	0.326	0.327	0.392	0.3067	20.2454
				MDA		0.4293	3.5370
Methanol-CaCl <sub>2</sub>	0.500	155.5421	0.970	0.973	0.983	0.3093	1.3402
	0.790	152.7302	0.952	0.951	0.960	0.1050	0.8403
	1.010	149.4512	0.932	0.933	0.940	0.1073	0.8584
	1.300	145.3631	0.907	0.906	0.909	0.1103	0.2205
	1.500	141.2894	0.882	0.887	0.887	0.5669	0.5669
	1.800	136.8419	0.855	0.856	0.853	0.1170	0.2340
	2.000	133.0173	0.832	0.835	0.831	0.3606	0.1202
	2.220	130.5792	0.817	0.811	0.808	0.7344	1.1016
	2.521	123.9285	0.776	0.777	0.777	0.1289	0.1289
	2.753	119.6034	0.749	0.750	0.754	0.1335	0.6676
				MDA		0.2673	0.6079
Ethanol-CaCl <sub>2</sub>	0.301	76.5834	0.987	0.989	0.999	0.2026	1.2158
	0.501	75.9407	0.979	0.976	0.990	0.1021	1.1236
	0.652	75.2343	0.970	0.966	0.980	0.4124	1.0309
	0.812	74.4105	0.959	0.956	0.967	0.3128	0.8342
	1.037	73.3991	0.946	0.940	0.947	0.6342	0.1057
	1.203	72.2016	0.931	0.927	0.931	0.4296	0.0000
	1.502	70.4318	0.908	0.904	0.904	0.4405	0.4405
	1.806	68.4031	0.882	0.879	0.877	0.3401	0.5669
	2.001	66.7740	0.861	0.863	0.862	0.2323	0.1161
	2.207	65.9461	0.851	0.846	0.846	0.5875	0.5875
	2.407	63.9573	0.825	0.828	0.832	0.3636	0.8485
				MDA		0.3689	0.6245
1-Propanol-CaCl <sub>2</sub>	0.403	27.5007	0.985	0.983	0.997	0.2030	1.2183
	0.601	27.0673	0.970	0.970	0.980	0.0000	1.0309
	0.803	26.6209	0.954	0.955	0.960	0.1048	0.6289
	1.002	26.2376	0.940	0.938	0.940	0.2128	0.0000
	1.186	25.7008	0.921	0.921	0.922	0.0000	0.1086
	1.364	25.3502	0.908	0.904	0.906	0.4405	0.2203
	1.501	24.9481	0.894	0.890	0.895	0.4474	0.1119
				MDA		0.2012	0.4741

$$DA = \frac{|a_{exp} - a_{cal}|}{a_{exp}}, \quad MDA = \sum \frac{DA}{n}$$

Table 5. Experimental data and calculated values for the solvent-CaCl<sub>2</sub> system at 40°C.

system	molality	P(mmHg)	$a_{exp}$	$a_{cal}$		DA	
				ASOG	NRTL	ASOG	NRTL
Water-CaCl <sub>2</sub>	0.612	53.5661	0.971	0.968	0.983	0.3090	1.2358
	1.034	52.3159	0.949	0.940	0.963	0.9484	1.4752
	1.509	50.2871	0.912	0.903	0.927	0.9868	1.6447
	2.013	47.6513	0.864	0.861	0.877	0.3472	1.5046
	2.405	45.7102	0.829	0.825	0.833	0.4825	0.4825
	2.899	42.5360	0.772	0.777	0.775	0.6477	0.3886
	3.461	39.6918	0.720	0.719	0.710	0.1389	1.3889
	3.985	36.5109	0.663	0.664	0.652	0.1508	1.6591
	4.397	34.1374	0.620	0.620	0.609	0.0000	1.7742
	4.791	31.8361	0.578	0.580	0.571	0.3460	1.2111
	5.246	29.2940	0.532	0.530	0.530	0.3759	0.3759
	5.501	27.6139	0.501	0.503	0.508	0.3992	1.3972
	5.984	24.8322	0.451	0.453	0.471	0.4434	4.4346
	6.507	21.7041	0.394	0.401	0.434	1.7766	10.1523
	7.188	18.3009	0.332	0.337	0.391	1.5060	17.7711
					MDA	0.5906	3.1264
Methanol-CaCl <sub>2</sub>	0.496	250.1349	0.973	0.973	0.986	0.0000	1.3361
	0.812	244.0413	0.951	0.950	0.965	0.1052	1.4721
	1.053	239.8603	0.934	0.930	0.943	0.4283	0.9636
	1.476	228.9518	0.893	0.891	0.899	0.2240	0.6719
	1.825	220.7362	0.861	0.856	0.861	0.5807	0.0000
	2.034	215.3057	0.841	0.834	0.838	0.8323	0.3567
	2.292	210.0391	0.820	0.807	0.811	1.5854	1.0976
	2.712	194.4208	0.761	0.761	0.768	0.0000	0.9198
					MDA	0.4695	0.8522
Ethanol-CaCl <sub>2</sub>	0.405	130.4543	0.985	0.982	0.998	0.3046	1.3198
	0.804	127.9031	0.966	0.959	0.973	0.7246	0.7246
	1.042	125.6072	0.949	0.943	0.952	0.6322	0.3161
	1.202	124.0029	0.937	0.931	0.938	0.6403	0.1067
	1.457	121.0945	0.915	0.913	0.915	0.2186	0.0000
	1.749	117.6348	0.890	0.891	0.890	0.1124	0.0000
	1.986	115.2670	0.872	0.872	0.871	0.0000	0.1147
	2.189	113.4391	0.858	0.857	0.856	0.1166	0.2331
	2.443	110.4206	0.836	0.837	0.838	0.1196	0.2392
					MDA	0.3188	0.3394
1-Propanol -CaCl <sub>2</sub>	0.412	50.1684	0.986	0.986	1.000	0.0000	1.4199
	0.607	49.5637	0.975	0.974	0.986	0.1026	1.1282
	0.824	48.7761	0.958	0.959	0.966	0.1044	0.8351
	1.013	48.5637	0.944	0.946	0.947	0.2119	0.3178
	1.221	47.3038	0.927	0.930	0.929	0.3236	0.2157
	1.437	46.3982	0.908	0.912	0.912	0.4405	0.4405
					MDA	0.1972	0.7262

$$DA = \frac{|a_{exp} - a_{cal}|}{a_{exp}}$$

$$MDA = \sum^n DA/n$$

Table 6. Group Wilson parameter.

	30°C	40°C
$a_{OH/OH^*}$	2.3256	2.8364
$a_{OH^*/OH}$	1.7718	2.2560
$a_{OH/CH_2}$	0.0118	0.0142
$a_{CH_2/OH}$	0.2930	0.2938
$a_{OH^*/CH_2}$	2.5768	2.7474
$a_{CH_2/OH^*}$	0.2623	0.2761

$$\sigma(y) = \frac{3}{y} \left\{ 1 + y - \frac{1}{1+y} - 2 \ln(1+y) \right\} \quad (16)$$

$$k = (4\pi e^2 \sum_n N_n Z_n^2 / DKT)^{1/2} \quad (17)$$

여기서  $\bar{a}$  값은 Stokes 와 Robinson[21]이 제시한  $4 \times 10^{-8} \text{ cm}$ 를 사용하였고  $\text{CaCl}_2$ -water계에 대한  $\bar{v}_s$ 는 밀도데이터[22]로 부터,  $\text{CaCl}_2$ -alcohol 용액에 대한  $\bar{v}_s$ 는 Arai 등[23, 24]이 제시한 밀도데이터를 이용한 식으로 구하여 사용하였다.

전해질 용액에서 용매의 활동도는

$$a_s = \gamma_s \cdot x_s \quad (18)$$

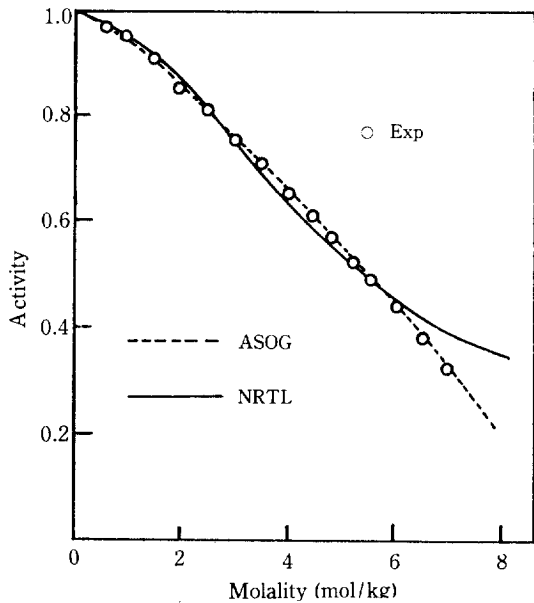
로 (3), (15), (18) 식으로 부터 목적함수  $\Sigma(a_{cal} - a_{exp})^2$ 을 최소화하는 Group Wilson 파라미터와 각 용매의 용매화수를 결정하여 Table 6, 7에 나타내었다. 전해질-alcohol 용액에 대한 Group Wilson 파라미터  $a_{OH/OH^*}$ ,  $a_{OH/OH}$ ,  $a_{OH/CH_2}$ ,  $a_{CH_2/OH}$ ,  $a_{OH^*/CH_2}$ ,  $a_{CH_2/OH^*}$  중에서  $a_{OH/OH^*}$ ,  $a_{OH^*/OH}$  값은  $\text{CaCl}_2$ -water계의 구하였고  $a_{OH/CH_2}$ ,  $a_{CH_2/OH}$  값은 Kojima와 Tochigi[24]가 제안한 파라미터의 온도의존성으로 부터 구하였다.

$$\ln a_{kl} = m_{kl} + n_{kl}/T \quad (19)$$

$m_{kl}$ ,  $n_{kl}$ 은 문헌치[24]를 인용 사용하였다. 이들은 alcohol계에 사용하여 미지파라미터  $a_{OH^*/CH_2}$ ,  $a_{CH_2/OH^*}$ 를 결정하였다. 파라미터 결정에 따라 계산된 각 용매의 활동도, 실험치와의 %편차(DA) 및 평균편차(MDA)를 Table 4와 Table 5에 나타내었으며  $\text{CaCl}_2$ -water계의 경우는 Fig. 4와 Fig. 5에 도시하였

Table 7. Hydration number and solvation number.

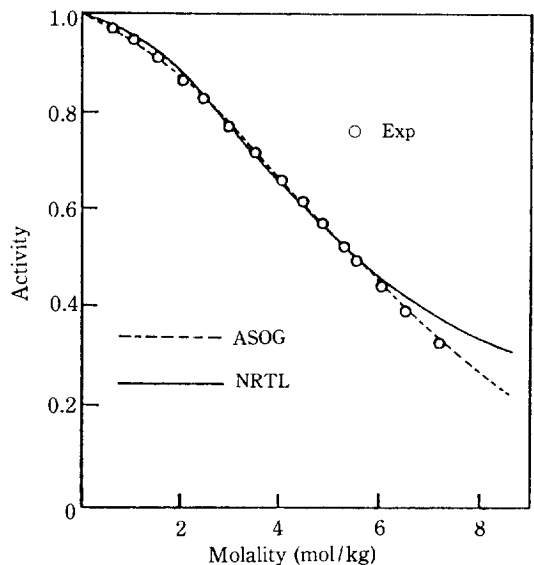
Solvent	30°C		40°C	
	$n_+$	$n_-$	$n_+$	$n_-$
Water	3.1092	0.4429	2.6154	0.4632
Methanol	1.7452	0.3692	1.4185	0.3307
Ethanol	0.4878	0.2497	0.3547	0.1885
1-Propanol	0.4731	0.2753	0.3582	0.1824

Fig. 4. Activities of water for water- $\text{CaCl}_2$  system at 30°C.

다. 이들로 부터 ASOG 모델식에 의한 활동도의 추산은 양호함을 알 수 있다.

### 3-3. 電解質 溶液에서 NRTL 모델을 사용한 溶媒의 活動度

전해질 용액에서 성분 i의 활동도 계수는

Fig. 5. Activities of water for water- $\text{CaCl}_2$  system at 40°C.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{pdh} + \ln \gamma_i^{ic} \quad (20)$$

이고  $\ln \gamma_i^{pdh}$ 는 Debye-Hückel 이론을 확장하여 Pitzer[25]가 제시한 long range interaction contribution 항으로써 다음과 같으며

$$\ln \gamma_i^{pdh} = - (1000/M_s)^{1/2} A_\phi \{ (2Z_i^2/\rho) \ln(1 + \rho I_x^{1/2}) + (Z_i^2 I_x^{1/2} - 2I_x^{3/2}) / (1 + \rho I_x^{1/2}) \} \quad (21)$$

$$A_\phi = \left(\frac{1}{3}\right) (2\pi N_A d / 1000)^{1/2} / (e^2 / D k T)^{3/2} \quad (22)$$

$$I_x = \left(\frac{1}{2}\right) \sum Z_i^2 x_i \quad (23)$$

$\ln \gamma_i^{ic}$ 는 Chen 등[5]이 제시한 Fig. 6과 같은 전해질 용액 모델에서 (+)ion 주위의 (+)ion의 local composition은 0 이고 [(-)ion 주위의 (-)ion의 local composition도 0], 중심 용매분자 주위의 (+), (-) ion의 분포는 net local ionic charge도 0 이라고 가정한 local composition 개념에 따르면 NRTL 식인 short range interaction contribution 항으로 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \ln \gamma_s^{ic} = & x_{cs} \tau_{cs} + x_{as} \tau_{as} \\ & + Z_c x_c^0 G_{sc} \tau_{sc} x_a^0 / (x_a^0 + G_{sc} x_s^0)^2 \\ & + Z_a x_a^0 G_{sa} \tau_{sa} x_c^0 / (x_c^0 + G_{sa} x_s^0)^2 \\ & - x_c^0 x_s^0 G_{cs} \tau_{cs} / (x_c^0 G_{cs} + x_a^0 G_{as} + x_s^0)^2 \\ & - x_a^0 x_s^0 G_{as} \tau_{as} / (x_c^0 G_{cs} + x_a^0 G_{as} + x_s^0)^2 \end{aligned} \quad (24)$$

이때 중심 성분 i와 근접하고 있는 i와 j의 local mole fraction  $x_{ji}$ 와  $x_{ii}$ 의 관계는 다음과 같다.

$$x_{ji}/x_{ii} = (x_j^0/x_i^0) G_{ji} \quad (25)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha \tau_{ji}) \quad (26)$$

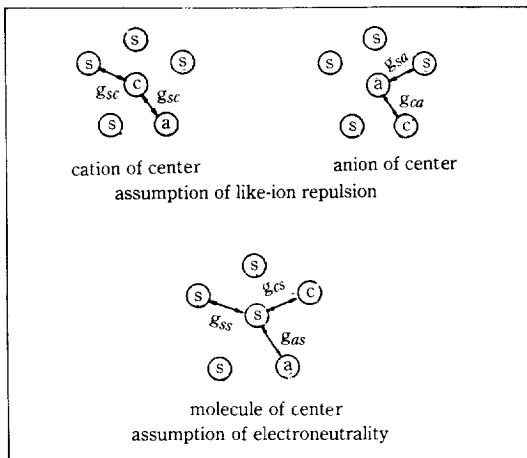


Fig. 6. Three types of cells according to assumptions of like-ion repulsion and electroneutrality.

Table 8. NRTL interaction parameter.

Solvent	30°C		40°C	
	$\tau_{ca,s}$	$\tau_{s,ca}$	$\tau_{ca,s}$	$\tau_{s,ca}$
Water	-6.2501	12.2944	-6.2475	12.3832
Methanol	-5.5823	9.4359	-5.6226	9.6610
Ethanol	-5.1074	8.2726	-5.4175	8.3786
1-Propanol	-4.8582	7.2081	-4.6831	6.5694

$$\tau_{ji} = (g_{ji} - g_{ii}) / RT \quad (27)$$

여기서 local electroneutrality assumption과 like-ion repulsion assumption에 따른 interaction energy는 symmetric으로 다음과 같은 결과를 얻는다.

$$\tau_{as} = \tau_{cs} = \tau_{ca, s} \quad (28)$$

$$\tau_{sc} = \tau_{sa} = \tau_{s, ca} \quad (29)$$

따라서 용매에 대한 활동도의 계산은 nonrandomness factor  $\alpha$ 를 0.2로 고정시키고 (20)식, 즉 (21)식과 (24)식, 그리고 (18)식으로 부터 목적함수  $\Sigma(a_{cal} - a_{exp})^2$ 을 최소로 하는 (24)식의 NRTL interaction 파라미터를 결정하여 Table 8에 나타내었다. 파라미터 결정에 따라 계산된 각 용매의 활동도, 계산치와 실험치의 % 편차 (DA), 평균편차(MDA)를 Table 4와 Table 5에 아울러 나타내었으며 이들 중에서 water-CaCl<sub>2</sub>계의 결과를 ASOG 모델에 의한 결과와 비교하여 Fig. 4와 Fig. 5에 아울러 도시하였다.

활동도의 실험치와 계산치를 비교하여 볼 때 Table 4와 Table 5에 나타난 바와 같이 alcohol-CaCl<sub>2</sub>계에 대해서는 NRTL 식이 ASOG 식 보다는 약간 큰 편차를 나타내지만 두 식 모두 잘 일치시키고 있다. 그러나 water-CaCl<sub>2</sub>계에 대해서는 Fig. 4와 Fig. 5(Table 4와 5)에 나타난 바와 같이 포화농도 부근에서 ASOG 식에 의해서는 비교적 잘 일치되나 NRTL 식에 의해서는 상당한 차이를 나타냄을 알 수 있다.

#### 4. 結 論

Water-CaCl<sub>2</sub>, alcohol-CaCl<sub>2</sub>계에 대하여 용매의 활동도를 ASOG 모델식과 NRTL 모델식으로 계산하였다. 실험치와 계산치는 비교적 잘 일치하지만 ASOG 모델식이 더욱 잘 일치시키고 있으며 특히 NRTL 모델식에 의한 결과는 수용성계의 포화농도 부근에서 상당한 차이를 보이고 있다.

그러나 ASOG 모델식을 전해질 용액에 확장하여 기

- 액 평형데이터를 추산하는 데에 있어서 본 연구에서 결정한 group Wilson 파라미터 이외에 각 functional group을 포함하는 전해질 용액에 대한 많은 연구가 필요하다고 생각되며 NRTL 모델식과 함께 다성분 전해질 용액에로의 확장이 요구된다고 하겠다.

## NOMENCLATURE

a	: Activity
$a_{l/m}$	: Group Wilson parameter
$\bar{a}$	: Ion size parameter, $4 \times 10^{-8}(\text{cm})$
$A_\phi$	: Debye-Hückel constant for the osmotic coefficient
B	: Second virial coefficient ( $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ )
d	: Solvent density ( $\text{g cm}^{-3}$ )
D	: Dielectric constant ( $\text{c}^2\text{J}^{-1}\text{m}^{-1}$ )
e	: Protonic charge (opposite in sign to that of an electron), (c)
g	: Molar excess Gibbs free energy (cal)
$I_x$	: Ionic strength in mole fraction scale ( $\text{mol kg}^{-1}$ )
K	: Boltzman constant ( $\text{Jk}^{-1}$ )
k	: Reciprocal of average radius of ionic atmosphere (the Debye reciprocal length), ( $\text{cm}^{-1}$ )
m	: Molality ( $\text{mol kg}^{-1}$ )
$M_s$	: Solvent molecular weight ( $\text{kg mol}^{-1}$ )
$n_+$	: Number of solvent molecules bound to a cation
$n_-$	: Number of solvent molecules bound to an anion
N	: Number of ions per unit volume of solution ( $\text{cm}^{-3}$ )
$N_A$	: Avogadro number ( $\text{mol}^{-1}$ )
P	: Pressure (mmHg)
R	: Gas constant ( $\text{cm}^3 \text{mmHg K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ )
T	: Absolute temperature (K)
V	: Molar volume ( $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ )
$\bar{v}$	: Partial molar volume ( $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ )
X	: Group fraction
x	: Mole fraction in liquid phase
Z	: Algebraic valence

## Greek Letters

$\alpha$	: NRTL nonrandomness factor
$\gamma$	: Activity coefficient
$\phi$	: Osmotic coefficient
$\rho$	: The closest approach parameter of the Pitzer-Debye-Hückel eq.
$\nu$	: Number of groups
$\bar{\nu}$	: $\bar{\nu}_+ + \bar{\nu}_-$

$\bar{\nu}_+, \bar{\nu}_-$	: Numbers of cations and anions produced by dissociation of one molecule of electrolyte
$\nu_i^{FH}$	: Number of atoms other than hydrogen in molecule i
$\nu_{li}$	: Number of interacting groups of kind l in molecule i
$\tau$	: NRTL binary interaction energy parameter

## Superscripts

el	: Electrostatic contribution
FH	: Size contribution given by the Flory-Huggins eq.
G	: Group contribution
lc	: Short range contribution, represented by the local composition model
pdh	: Long range contribution, represented by the Pitzer-Debye-Hückel eq.
o	: Pure component
(i)	: Standard state

## Subscripts

A,a	: Anion
c	: Cation
i,j,k	: Any molecule of species
l,m,n	: Group l,m and n
s	: Solvent
cal	: Calculated value
exp	: Experimental value
$\phi$	: Osmotic coefficient

## REFERENCES

1. Pitzer, K.S. and Mayorga, G.: *J. Phys. Chem.*, **77**, 2300 (1973).
2. Pitzer, K.S. and Kim, J.J.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 5701 (1974).
3. Beutier, D. and Renon, H.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **17**, 220 (1978).
4. Edwards, T.J., Maurer, G., Newman, J. and Prausnitz, J.M.: *AIChE J.*, **24**, 966 (1978).
5. Chen, C.C., Britt, H.I., Boston, J.F. and Evans, L.B.: *AIChE J.*, **25**, 820 (1979).
6. Kim, H.D., Chung, O.S. and Lee, C.S.: *KIChE autumn general assembly, Proceeding*, 251 (1985).
7. Kawaguchi, Y., Kanai, H., Kajiwar, H. and Arai, Y.: *J. Chem. Eng. Japan*, **14**, 243 (1981).
8. Kawaguchi, Y., Tashima, Y. and Arai, Y.: *J. Chem. Eng. Japan*, **15**, 62 (1982).
9. 内菌雄一, 甲斐雅行, 田嶋裕子, 荒井康彦: 化学工学論文集(日本), **9**, 485 (1983).

10. Chen, C.C., Britt, H.I., Boston, J.F. and Evans, L.B.: *AIChE J.*, **28**, 588 (1982).
11. Wilson, G.M. and Deal, C.H.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **1**, 20 (1962).
12. Ronc, M. and Ratcliff, G.A.: *Canadian J. Chem. Eng.*, **49**, 825 (1971).
13. Renon, H. and Prausnitz, J.M.: *AIChE J.*, **14**, 135 (1968).
14. Teruya, K., Hosako, S., Nakano, T. and Nakamori, I.: *J. Chem. Eng. Japan*, **9**, 1 (1976).
15. Dean, J.A.: "Lange's Handbook of Chemistry" 12th ed. McGraw-Hill book Co., (1979).
16. Scatchard, G. and Raymond, C.L.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 1278 (1938).
17. Hayden, G.J. and O'Connell, J.P.: *Ind. Chem. Eng. process Des. Dev.*, **14**, 209 (1975).
18. Prausnitz, J.M., Anderson, J.F., Grens, E.A., Eckert, C.A., Hsieh, R. and O'Connell, J.P.: "Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria" Prentice-Hall, Inc., (1980).
19. Fowler, R.H. and Guggenheim, E.A.: "Statistical Thermodynamics" Cambridge Univ. Press, (1949).
20. Robinson, R.A. and Stokes, R.H.: "Electrolyte Solutions", 2nd. ed., Butterworths, (1965).
21. Stokes, R.H. and Robinson, R.A.: *J. Solution Chem.*, **2**, 173 (1973).
22. Perry, R.H. and Chilton, C.H.: "Chemical Engineers' Handbook" 5th. ed., McGraw-Hill Kogakusha, Ltd., (1973).
23. Tashima, Y. and Arai, Y.: *Memories of the Faculty of Eng., Kyushu Univ.*, **41**, 217 (1981).
24. Fukuchi, K., Ogiwara, K., Tashima, Y., Yonezawa, S. and Arai, Y.: *Res. Rep. of Ube Tech. Coll.*, **29**, 93 (1983).
25. Kojima, K. and Tochigi, K.: "Prediction of Vapor-Liquid Equilibria using ASOG (in Japanese)", Kodansha sci., (1979).
26. Pitzer, K.S.: *J. of Amer. Chem. Soc.*, **102**, 2902 (1980).