

## 303.15 K에서 $\text{CuCl}_2$ -Methanol-Ethanol계의 기액평형

오승교<sup>†</sup> · Scott W. Campbell\*

건양대학교 공과대학 화학공학과

\*Univ. of S. Florida

(1995년 1월 13일 접수, 1995년 4월 19일 채택)

## Vapor-Liquid Equilibrium of $\text{CuCl}_2$ -Methanol-Ethanol Systems at 303.15 K

Seung-Kyo Oh<sup>†</sup> and Scott W. Campbell\*

Dept. of Chem. Eng., Kon-Yang Univ.

\*Dept. of Chem. Eng., Univ. of South Florida

(Received 13 January 1995; accepted 19 April 1995)

### 요 약

등온조건 303.15 K에서 copper(II) chloride-methanol-ethanol 삼성분계의 전압이 액상조성의 함수로 보고되었다. 압력(무염 기준에서)은 실질적으로 일정한 methanol의 몰분율마다 염 농도의 함수로 측정된다. 실험값은 액상에 대하여 경험적 과잉 Gibbs 에너지 식을 적용하여, Barker의 방법을 이용한 확장회귀 절차를 통하여 환원된다. 계산된 두 가지 알코올의 기상조성을 살펴보면, methanol-ethanol 액체 혼합물에 copper(II) chloride이 추가됨에 따라 ethanol의 기상 몰분율이 증가한다(ethanol의 염석). 주어진 용매 혼합물의 조성에서, 염의 농도가 증가함에 따라 전압은 정규적으로 감소한다. 증기압저하 효과의 증가는 혼합용매에 대한 염 용해도의 증가와 대응한다.

**Abstract**—The behavior of vapor-liquid equilibrium for copper(II) chloride-methanol-ethanol at 303.15 K is presented by reporting the total pressure as a function of liquid phase composition. Pressure was measured as a function of salt concentration along various lines of essentially constant methanol mole fraction (on a salt-free basis). The data were reduced by Barker's method with extended fits using an empirical expression for the excess Gibbs energy of the liquid phase. Vapor phase compositions calculated for the two alcohols indicate that the vapor phase mole fraction of ethanol is increased (ethanol is salted out) by addition of copper(II) chloride to liquid mixtures of methanol and ethanol. Based on given solvent composition, the total pressures of the ternary mixture decrease regularly with increasing salt concentration. Increased vapor pressure depression effects correspond to increased salt solubilities in a mixed solvent.

### 1. 서 론

낮은 상대휘발성 혹은 등비현상을 보이는 비이상성 혼합물은 분별증류에 의한 분리가 불가능하다. 용매 성분의 상대휘발성은 염이 추가됨에 따라 변하기 때문

에, 하나의 염과 둘 혹은 그 이상의 용매로 구성된 계의 열역학적 실험값에 관심을 두었다. 따라서, 높은 비이상성을 보이는 용매 혼합물 중 하나의 용매를 선택적으로 염석(salt-out) 시킴으로서 등비점을 완전히 깨뜨릴 수 있는 염은 추출증류 혹은 등비증류 과정에서 분리

제로서 사용될 수 있다[1].

많은 연구자들이 염-혼합용매 용액의 기액평형 거동을 상관관계시키거나 이성분계 데이터로부터 삼성분계의 기액평형 거동을 예측하였다[2-5]. 그러나 실험값의 수가 제한되어 있기 때문에 상관관계식을 만들거나 혹은 그 관계식의 타당성을 조사하는데 많은 어려움이 있었다. 그 중 대부분은 염과 물로 이루어진 계에 대한 것이며 물 이외의 용매와 염으로 이루어진 계에 대한 실험값은 드물다. 특히, 혼합용매에 용해된 염으로 이루어진 계에 대해서는 더욱 연구가 이루어지지 않았다.

또한, 대부분 문헌상의 실험값들은 등온조건이 아닌 등압조건에서 측정되었다. 단일 용매에 용해된 염의 경우, 염이 추가됨에 따라 끓는 점이 현저히 변하지 않기 때문에 실험값의 중요성이 배제된다. 그러나 두 가지 용매와 염으로 이루어진 계의 경우, 용액에 존재하는 성분의 활동도계수가 온도에 의존한다고 가정하거나 혹은 온도 의존성을 명백하게 실험값 환원에 사용되는 용액모델에 포함시키지 않는다면, 등압(isobar) 실험의 온도는 넓은 영역에 걸쳐 변하므로, 실험값 환원과정이 아주 복잡해 진다. 그러므로 낮거나 적당한 압력에서 활동도계수의 압력 의존성이 무시될 수 있다는 가정을 효율성있게 유용할 수 있는 등온 실험값에 대해서는 그런 어려움은 존재하지 않는다.

두 개 이상의 용매와 염으로 구성된 계 또한 물이 아닌 단일용매(nonaqueous)와 염으로 구성된 계의 실험값 DB(data base)를 더하기 위하여, 303.15 K 등온조건에서 측정된 copper(II) chloride-methanol-ethanol 삼성분계의 전압을 보고하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험장치

실험장치는 이전에 비전해질계의 전압 측정에 사용되던 것[6, 7]을 수정한 것이다. 그림선도 Fig. 1에 나타난 실험장치는 두 개의 유리셀 즉, 평형셀(equilibrium cell : B)과 참조셀(reference cell : C)로 구성된다. 이들은 각자 미분형 압력변환기(differential pressure transducer : E)의 측면으로 연결되어 있다. 압력변환기(Omega linearity wet/wet, PX 820 series)는 미분압력을 0에서 5 psid까지 측정할 수 있다.

셀들은 온도제어기(Fisher model 7300 : D)에 의해 일정온도 303.15 K를 유지하는 탱크에 매달려 있다. 용매는 Ruska Instrument Corporation에서 제조한 피스톤주사기(모델 2200 : piston-injector : A)에서 평형셀 및 참조셀 속으로 주입된다. 본 연구에서는 Fig. 1의 오른쪽에 있는 피스톤-주사기만이 사용된다. 피스톤-주

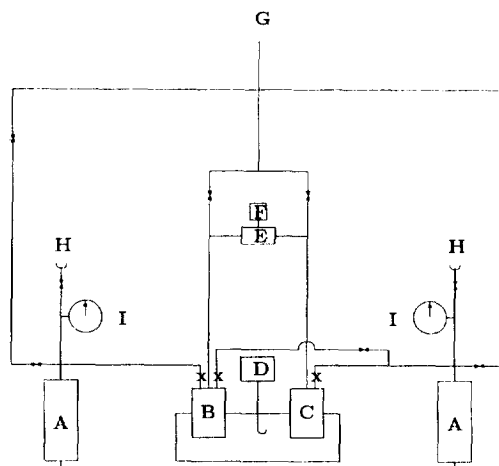


Fig. 1. Schematic of apparatus.

- |                                     |                             |
|-------------------------------------|-----------------------------|
| A: Piston injector                  | F: Digital strain indicator |
| B: Equilibrium cell                 | G: Vacuum pump              |
| C: Reference cell                   | H: Fill tube                |
| D: Heater-circulator                | I: Bourdon gauge            |
| E: Differential pressure transducer | J: Magnetic stirrer         |

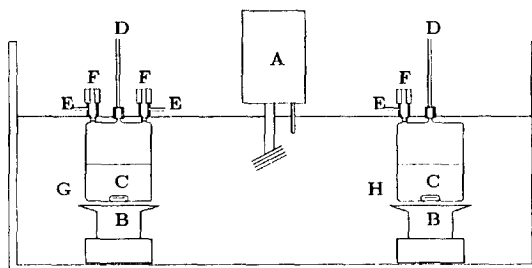


Fig. 2. Equilibrium and reference cells.

- |                                |                            |
|--------------------------------|----------------------------|
| A: Heating circulator          | E: Line to piston injector |
| B: Submersible stirrer         | F: Teflon valves           |
| C: Stirring bar                | G: Equilibrium cell        |
| D: Line to pressure transducer | H: Reference cell          |

사기는 탈기체된(degassed) 용매를 장치로 주입시킬 수 있는 fill tube와 피스톤-주사기 내의 압력을 일관성 있게 유지시키기 위해 사용되는 Bourdon 압력계를 가지고 있다. 모든 실험장치는 진공배출구(vacuum port : G)를 통하여 진공된다. Fig. 2는 평형셀과 참조셀을 더욱 자세히 보여주며, 각 셀의 내용물들은 잠수형 자석교반기(Troemner Inc., model 700 HV series)에 의해 교반된다. 압력변환기와 두 개의 유리셀 사이의 모든 연결관들은 열테이프로 싸여져 온도제어기(Omega CN

91210)에 의해, 셀의 온도보다 높은, 333.15 K에서 유지된다. 열테이프는 이 흐름속에서 증기상 용매가 응축하지 못하게 하며, 또한 압력변환기에 안정된 온도 환경을 제공한다.

## 2-2. 시약

Methanol(HPLC grade)과 copper(II) chloride는 Aldrich Chemical Company로부터 구입하였으며, 각각 질량으로 99.9+ 및 99.999%의 순도를 갖고 있다. Aaper Alcohol로부터 얻은 absolute ethanol은 질량으로 99.9+ %의 순도를 갖고 있다. Potassium chloride, lithium chloride 그리고 물은 실험장치를 시험하는데 사용되었다. Aldrich로부터 구입한 potassium chloride, lithium chloride는 각각 질량으로 99.99 및 99.98%의 순도를 갖고 있다. 물은 증류되고 탈이온화(deionized)된다. 모든 용매들은 참고문헌[6]에 설명된 것처럼 완전히 탈기체된 후 사용되었다.

## 2-3. 염-용매 이성분계의 측정절차

염의 농도가 낮은 경우, 염-용매 혼합물의 전압은 순수용매의 증기압과 비교하여 큰 차이를 보이지 않는다. 그러나 탱 온도의 편류(drifting)로 인한 영향을 최소화시키기 위하여, (평형셀 내의) 염-용매 혼합물의 압력은 직접 측정되지 않고, (참조셀 내의) 순수용매의 압력과 연관지어 상대적으로 측정된다. 우선, 일정량의 copper(II) chloride을 넣은 평형셀이 장치에 연결된다. 그리고, 모든 실험장치는 약 20시간동안 진공되어 염에 남아 있던 모든 습기들이 제거된다. 탈기체된 용매는 fill tube를 통하여 피스톤-주사기로 유입되며, 그 중 일부는 피스톤-주사기가 전진되면서 참조셀로 주입된다. 이 순간 평형셀 내에는 비휘발성 전해질인 염만을 담고 있기 때문에, 압력변환기는 참조셀 내 순수용매의 증기압을 나타낸다. 다음 단계로서 용매는 피스톤-주사기를 전진시키면서 평형셀로 주입되어 염과 혼합된다. 주입된 용매의 부피는 피스톤-주사기의 회전수로부터 계산된다. 충분한 용매가 가해짐으로써 혼합물은 염의 용해도 한계 이내에 있게 된다. 평형에 이르면(압력의 불변함으로 증거되듯이 용매가 가해진 후 약 15분 내지 20분 정도), 평형셀과 참조셀사이의 미분압력이 기록되며 평형셀 내의 절대압력은 그 이전에 측정된 순수용매의 증기압으로부터 계산된다. 이 절차는 몰랄농도가 대략 0.5씩 증가하도록 평형셀속으로 용매를 추가적으로 주입하면서 반복된다.

## 2-4. 염-용매-용매 삼성분계의 측정절차

삼성분계의 측정은 무염(salt-free) 기준으로 혼합용

매의 조성을 변화시키면서 행해진다. 일정 조성의 용매-용매 이성분 혼합물이 Bhethanabotla와 Campbell[6]의 방법을 이용하여 준비되며 탈기체된다. 혼합물은 피스톤-주사기를 후진시키면서 유입되며, 그 일부는 참조셀로 주입되어 methanol-ethanol 혼합물의 전압이 측정된다. 나머지 실험절차는 이성분계 실험방법과 거의 동일하다. 혼합용매의 조성을 변화시키면서, methanol-ethanol 조성의 모든 영역이 망라될 때까지 동일한 실험과정이 수행된다.

## 2-5. 실험값의 불확실성 및 액상조성의 보정

실험과정에서 기록되는 수치들은 평형셀 내 염의 질량, 피스톤-주사기로부터 평형셀로 주입된 용매의 부피(삼성분계의 경우에는 혼합용매의 부피) 및 평형셀과 참조셀사이의 미분압력으로 구성된다. 혼합물을 이루는 용매의 몰 수는 문헌[8]으로부터 취한 실온에서의 액체밀도와 용매의 부피로부터 결정된다. 피스톤-주사기 내 액체는 경미하게 압축되었기 때문에, 포화된 액체의 밀도가 사용되었다. 피스톤-주사기가 methanol-ethanol 혼합용매를 포함하는 삼성분계 측정의 경우, 액체밀도에 대한 혼합물의 과잉부피 효과는 문헌[8]에 보고된 혼합물의 몰부피로부터 계산되었다.

이 정보들은 평형셀 내 전체조성의 함수로 압력을 결정하기에 충분하다. 평형셀 내 기상의 밀도는 아주 낮으므로 전체조성과 액상조성은 실질적으로 일치한다. 그러나 더욱 정확한 액상조성을 얻기 위하여 보정이 이루어졌다.

비록 참조셀을 사용하여 실험 불확실성을 최소화시켰을지라도, National Institute of Standards and Technology 기준을 만족시키기 위하여 수은 온도계를 사용하여 눈금조정(calibration)을 하였을 때, 탱 온도의 최대불확실성은 0.02 K로 입증되었다. 압력변환기는 수은 압력계와 평행하게 연결되어, 진공상태로부터 압력을 반복적으로 적용할 때마다 변하는 cathetometer 위의 눈금을 읽음으로서 눈금조정 상관식을 얻었다. 압력의 절대 불확실성은 0.03 kPa로 추측된다. 평형셀 내 전체조성의 불확실성은 염의 질량(0.001 gram 미만), 문헌상 액체밀도(0.001 gram/cm<sup>3</sup> 미만으로 추측), 그리고 피스톤-주사기의 눈금읽기(매 번의 주입마다 0.001 cm<sup>3</sup>)의 불확실성들에 기인한다. 이러한 불확실성들은 염-용매 이성분계 측정에 대하여 0.0005 미만의 몰분율이 셀 내 전체조성의 불확실성으로 해석된다. 삼성분계 측정에 대해서는 용매 혼합물의 조성에 기인하는 불확실성(0.0002 정도의 몰분율)이 추가되어 셀 내 전체조성의 불확실성은 몰분율 0.0005 보다 경미하게 높다.

수정된 Barker의 방법[9]을 사용하여 셀 내 전체조



을 포함한다. Methanol 및 ethanol의 활동도계수( $\gamma_2$  및  $\gamma_3$ )는 식 (3)과 함께 다음 식을 적용하여 얻어진다.

$$\ln \gamma_j = \left( \frac{\partial n G^E / RT}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_{i \neq j}} \quad (4)$$

위에서 아래첨자  $j$ 는 용매를 나타내며,  $T$ 와  $P$ 는 각각 혼합물의 온도 및 압력이다. 또한, 주어진 액상조성에서 압력 및 기상조성은 다음 식을 통하여 계산된다.

$$P = \left( \frac{\gamma_2 x_2 P_2^{sat}}{\Phi_2} \right) + \left( \frac{\gamma_3 x_3 P_3^{sat}}{\Phi_3} \right) \quad (5)$$

$$y_2 = \frac{\gamma_2 x_2 P_2^{sat}}{\Phi_2 P} \quad (6)$$

위에서

$$\Phi_j = \left( \frac{\Phi_j}{\Phi_j^{sat}} \right) \exp \left[ - \frac{V_j^{sat} (P - P_j^{sat})}{RT} \right] \quad (7)$$

식 (7)에서,  $\Phi_j$ 는 기상 용매 성분  $j$ 의 플레시티계수이며  $\Phi_j^{sat}$ 는 혼합물 온도 및 순수 증기압에서 순수용매  $j$ 의 플레시티계수이다. 이 값들은 처음 두 항만을 취한 압력 (pressure-explicit) 비리알 상태방정식으로부터 계산된다. Tsonopoulos식으로부터 계산된 제 2비리알(교차) 계수  $B_{22}$ ,  $B_{33}$ ,  $B_{23}$ 은 각각  $-1830$ ,  $-2658$  그리고  $-2200$  cm<sup>3</sup>/mol이다. 식 (7)의 Poynting 보정인자에 사용되는 순수한 포화액체 몰부피  $V_j$ (methanol 및 ethanol에 대하여 각각 40.97 및 58.97 cm<sup>3</sup>/mol)는 문헌[8]으로부터 얻었다.

본 연구에서는, Marquardt 방법에 근거한 비선형회귀 프로그램이 변수예측에 사용되었으며, Oh와 Campbell [10]이 추천한 압력에 대한 확장회귀(extended fit) 방법이 사용되었다. 결과적인 목적함수(objective function)는 부록에 나타냈으며, 압력 편차가 최소화될 때,  $G^E$  모델에 나타난 매개변수들이 결정된다.

이 과정에서, methanol-ethanol계에 대한 이성분계 매개변수( $A_{23}$ ,  $A_{32}$ ,  $a_{23}$ ) 값들은 가중치를 주지 않고 methanol-ethanol 이성분계의 전압을 회귀시킴으로서 결정되어 확장회귀 과정에 입력으로 제공된다. 염-용매 이성분계 매개변수들( $A_{12}$ ,  $A_{13}$ ,  $E_{12}$ ,  $E_{13}$ )과 3개의 삼성분계 조정변수( $C_1^*$ ,  $C_2^*$ ,  $C_3^*$ )들은 삼성분계 실험값과 2쪽의 염-용매 이성분계 실험값을 동시에 회귀시킴으로서 얻어진다. 이 때 실험값은 Maximum Likelihood 방법에 의해 가중되었으며, 가중인자 표현식은 부록에 수록하였다.

이전의 연구에서[10], 위 식들에서 사용된 액상 물분율은 염이 완전히 해리한다는 가정 하에서 계산되었

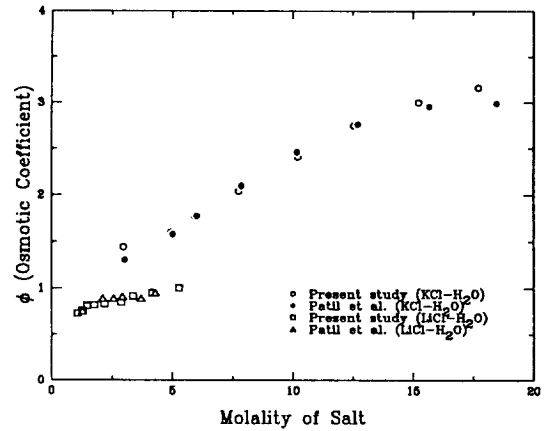


Fig. 4. Osmotic coefficient vs salt molality for lithium chloride-water at 303.15 K and for potassium chloride-water at 313.15 K.

다. 그 이후로 분석적 물분율(염이 전혀 해리하지 않는다는 가정에 기준한 물분율)을 사용한 회귀절차들도 연구되었다. 문헌상 실험값에 대한 조사[12]는 어느 한 가정이 다른 가정보다 월등히 우수하지 않고, 두 가정 모두 비슷한 결과를 산출한다는 것을 보여준다. 여기서 보고되는 계에 대해서는 분석적 물분율(염의 무해리 가정)을 사용하면 약간 낮은 편차의 압력을 보여주기 때문에, 본 연구는 그 결과를 보고하였다. 따라서 표에 보이는 모든 물분율은 이런 기준으로 계산되었다. 염의 해리가 간주되지 않을 때, Hala가 Debye-Hückel 이론을 모형화하기 위해 규정한 식 (2)의 첫 조항은 이론적 중요성을 갖지 못하며 단순히 경험적 조항이다.

#### 4. 결 과

실험장치 및 실험절차의 타당성을 입증하기 위하여, 문헌에 보고된 3가지 염-용매 이성분계(303.15 K에서 LiCl-H<sub>2</sub>O, 313.15 K에서 KCl-H<sub>2</sub>O, 303.15 K에서 LiCl-methanol)가 조사되었다. 삼투계수로 표현된 측정결과를 Fig. 4-5에서 각각 Patil 등[13] 및 Skabichevskii[14]의 결과와 비교하였다. 삼투계수  $\phi$ 는 다음과 같이 정의된다.

$$\phi = - \frac{\ln(a)}{M_w v_m} \quad (8)$$

위에서  $a$ 는 용매의 활동도이며 측정압력으로부터 계산된다. 또한  $M_w$ 는 용매의 몰질량(kg/mol),  $v$ 는 염을 이루고 있는 이온의 수, 그리고  $m$ 은 염의 몰랄농도

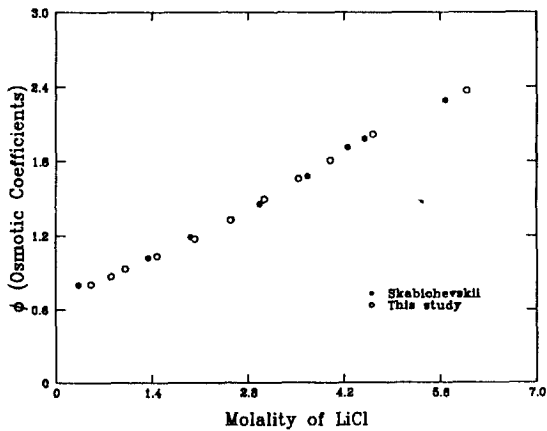


Fig. 5. Osmotic coefficient vs salt molality for lithium chloride-methanol at 303.15 K.

Table 1. Vapor-liquid equilibrium data for methanol-ethanol binary system at 303.15 K

$x_{\text{MeOH}}$	P(kpa)	$x_{\text{MeOH}}$	P(kpa)
0.09653	11.580	0.41327	15.189
0.20656	12.801	0.49972	16.105
0.23735	13.186	0.53894	16.560
0.26402	13.417	0.60233	17.253
0.32697	14.142	0.73585	18.855
		0.86559	20.363

(mol/kg)이다. 용매의 활동도는 다음 식으로부터 계산된다.

$$\ln(a) = \ln\left(\frac{P}{P^{\text{sat}}}\right) + \frac{(P - P^{\text{sat}})(B - V^L)}{RT} \quad (9)$$

위에서  $P^{\text{sat}}$ , B 및  $V^L$ 은 각각 순수용매의 증기압, 제2 비리알계수 및 포화액체의 몰부피이다. 삼투계수는 활동도계수와 비교하여 일련의 변화폭을 증폭시키기 때문에, 비교수단으로 이용되었다. Fig. 4와 5에서 보듯이, 본 연구에서 계산된 삼투계수와 문헌에 보고된 삼투계수는 서로 좋은 일치성을 보여준다.

Methanol의 몰분율마다 압력 편차들을 나타낸 Fig. 6에서, 염의 몰분율마다 압력편차에 치우침이 보여주지만, 전체적 용매의 몰분율에 관해서는 무작위적 편차를 보여주고 있다. 즉, 한 세트의 매개변수가 전체 계를 대표하기 때문에 선택한  $G^E$  모델에 불안정성이 있다고 볼 수 없다. 그리고 methanol 및 ethanol의 증기압은 각각 21.978 및 10.480 kPa로 측정되어, Ambrose[15]이 보고한 21.861 및 10.462 kPa와 좋은 일치를 보인다.

303.15 K에서 methanol-ethanol 이성분계의 실험결과

Table 2. Vapor-liquid equilibria data  $\text{CuCl}_2$ -methanol and  $\text{CuCl}_2$ -methanol binary systems at 303.15 K

$\text{CuCl}_2$ -methanol		$\text{CuCl}_2$ -ethanol	
$x_2^*$	P(kpa)	$x_1^*$	P(kpa)
0.87447	16.988	0.83042	8.016
0.88279	17.488	0.84120	8.254
0.89660	18.240	0.85802	8.579
0.91029	18.922	0.87674	8.909
0.92418	19.563	0.89543	9.222
0.93883	20.161	0.92196	9.592
0.95360	20.695	0.93479	9.778
0.96866	21.167	0.95570	10.008
0.98415	21.625	0.97740	10.240
1.00000	21.978 <sup>†</sup>	1.00000	10.480 <sup>‡</sup>

\*mole fraction of solvent with no dissociation.

<sup>†</sup>saturated pressure of pure MeOH

<sup>‡</sup>saturated pressure of pure EtOH

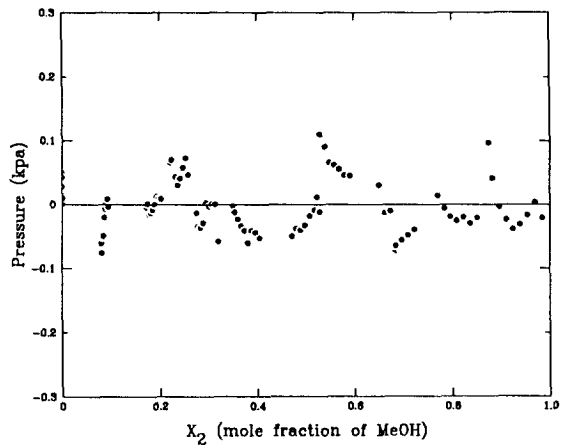


Fig. 6. Deviations between calculated and experimental pressure for copper(II) chloride-methanol(2)-ethanol(3) system at 303.15 K.

는 Table 1에 실었고, copper(II) chloride-methanol 및 copper(II) chloride-ethanol 이성분계의 전압 실험값을 Table 2에 주어진다. Table 3에는 copper(II) chloride-methanol-ethanol 삼성분 혼합물의 전압 실험값을 수록하였다. Fig. 7은 순수 용매를 포함하여(상하 두 극한), 각 용매 혼합물의 조성마다 전압을 염의 몰랄농도에 관하여 도시하였다. 염의 농도가 증가함에 따라 정규적으로 압력이 감소함을 보여준다. Table 2에서도 암시하듯이, 순수용매 methanol에  $\text{CuCl}_2$ 가 추가될 때 ethanol보다 더욱 큰 증기압저하(vapor pressure depression)를 보인다. 이는, ethanol보다 methanol에 대한 Cu-

Table 3. Vapor-liquid equilibrium data for CuCl<sub>2</sub>-MeOH-EtOH system at 303.15 K

$x_2^{\dagger}$	$x_1^{\dagger}$	P(kpa)	$x_2^{\dagger}$	$x_1^{\dagger}$	P(kpa)
0.08028	0.75466	8.708	0.35010	0.49899	10.966
0.08126	0.76410	8.968	0.35400	0.50475	11.293
0.08282	0.77927	9.320	0.36023	0.51388	11.796
0.08448	0.79532	9.693	0.36694	0.52360	12.313
0.08625	0.81206	10.030	0.37384	0.53342	12.813
0.08806	0.82885	10.355	0.38105	0.54351	13.316
0.09001	0.84653	10.672	0.38860	0.55383	13.770
0.09210	0.86492	10.974	0.39658	0.56448	14.238
0.09430	0.88376	11.277	0.40496	0.57532	14.703
0.17312	0.66761	9.422	0.47196	0.40669	12.963
0.17497	0.67500	9.661	0.48010	0.41382	13.483
0.17831	0.68829	10.106	0.48904	0.42149	14.040
0.18174	0.70175	10.517	0.49811	0.42908	14.560
0.18538	0.71582	10.921	0.50784	0.43699	15.074
0.18918	0.73030	11.308	0.51780	0.44481	15.566
0.19324	0.74540	11.682	0.52827	0.45274	16.060
0.19749	0.76084	12.055	0.52264	0.34698	13.092
0.20202	0.77679	12.417	0.52936	0.35154	13.424
0.22177	0.62024	9.730	0.53908	0.35807	14.042
0.22428	0.62756	10.004	0.54828	0.36415	14.606
0.23024	0.64471	10.657	0.55831	0.37062	15.161
0.23276	0.65189	10.911	0.56873	0.37719	15.703
0.23760	0.66548	11.383	0.57960	0.38385	16.231
0.24228	0.67835	11.784	0.59089	0.39056	16.731
0.24743	0.69220	12.185	0.65102	0.23524	14.928
0.25295	0.70663	12.581	0.66184	0.23918	15.578
0.25848	0.72066	12.988	0.67337	0.24329	16.188
0.27576	0.57006	10.309	0.68486	0.24729	16.813
0.27879	0.57660	10.619	0.69713	0.25145	17.370
0.28376	0.58719	11.077	0.70962	0.25555	17.891
0.28907	0.59837	11.533	0.72266	0.25969	18.386
0.29477	0.61018	11.971	0.77029	0.12060	16.451
0.30065	0.62209	12.427	0.78385	0.12272	17.174
0.30673	0.63415	12.857	0.79586	0.12456	17.774
0.31324	0.64669	13.286	0.80918	0.12654	18.385
0.32013	0.65957	13.768	0.82267	0.12848	18.941
			0.83666	0.13042	19.477
			0.85101	0.13234	19.949

<sup>†</sup> solvent mole fraction with no salt dissociation.Table 4. Value of parameters appearing in Eq. (1)-(3) for CuCl<sub>2</sub>-methanol-ethanol at 303.15 K

Parameter	Value	Parameter	Value
A <sub>23</sub>	-0.00357	A <sub>13</sub>	-4.66062
A <sub>32</sub>	-0.04126	E <sub>13</sub>	-3.21456
a <sub>23</sub>	-0.02220	C <sub>1</sub> *	13.55679
A <sub>12</sub>	-8.30310	C <sub>2</sub> *	13.26585
E <sub>12</sub>	-5.12655	C <sub>3</sub> *	12.45818

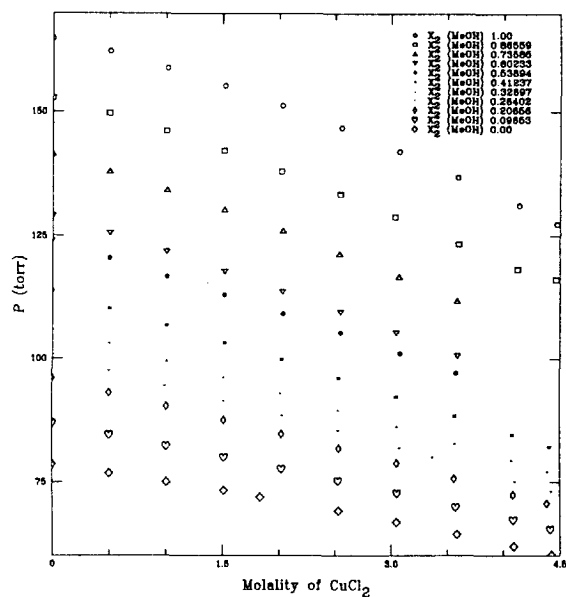


Fig. 7. Vapor-liquid equilibrium for copper(II) chloride-methanol(2)-ethanol(3) system at 303.15 K.

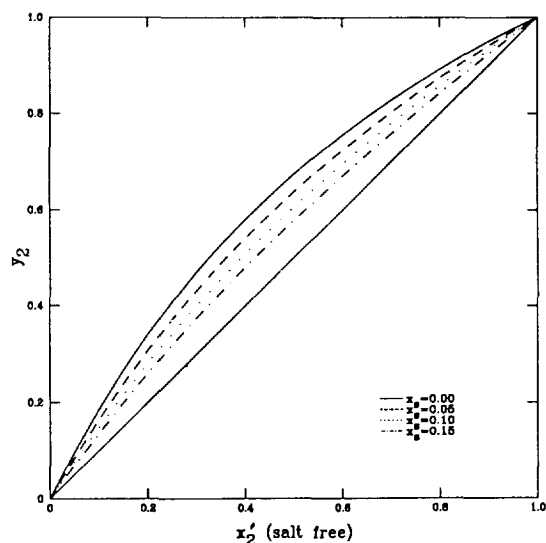


Fig. 8. Calculated vapor-phase mole fraction vs liquid-phase mole fraction(on salt-free basis) for copper (II) chloride-methanol(2)-ethanol(3) at 303.15 K.

Cl<sub>2</sub>의 용해도가 더 크다는 결과와 일치한다[1, 16]. 염-효과와 용해도와 비례하므로 용해도가 커질수록 염-효과가 커진다는 것을 예측할 수 있다[17].

Table 1은 본 연구에서 측정된 삼성분계의 전압을(염이 전혀 해리하지 않는다고 가정했을 때의) 액상물분

율에 관하여 나타났다. 식 (1)-(3)을 실험값에 응용했을 때 확장회귀 과정에 공급되는 변수값( $A_{23}$ ,  $A_{32}$ ,  $\alpha_{23}$ ) 및 확장회귀 과정에서 결정되는  $G^E$  모델변수들( $A_{12}$ ,  $A_{13}$ ,  $E_{12}$ ,  $E_{13}$ ,  $C_1^*$ ,  $C_2^*$ ,  $C_3^*$ )을 Table 4에 실었다. 이 때 결과적인 측정압력과 계산압력의 평균편차는 실험오차 이내인 0.03 kPa이었다.

앞에서 언급한 것처럼, 기상의 물분율은 실험값 환원과정에서 계산된다. 염의 물분율( $x_i$ )마다 계산된 기상조성을 무염기준 액상조성의,  $x_2' = x_2/(x_2 + x_3)$ , 함수로 Fig. 8에 나타났다. Fig. 8에서 아래첨자 2와 s는 각각 methanol 및 염을 나타내며, 염이 추가됨에 따라 methanol의 기상조성이 감소함을 보여 준다. 즉, ethanol-methanol 혼합용매에 대하여 비휘발성염  $\text{CuCl}_2$ 는 ethanol을 염색시킨다는 것을 의미한다.

## 부 록

본 부록에서는 회귀과정에 사용된 대상함수 및 가중인자 표현하였다. 압력에 대한 확장회귀 방법의 목적함수(objective function, F)는 삼성분계에 대하여,

$$F = P - \gamma_2 x_2 P_2^{sat} - \gamma_3 x_3 P_3^{sat} \quad (\text{A.1})$$

이성분계에 대한 함수 F는 물분율을 포함하는 항목 중 하나만이 사용될 것이다.

앞에서 언급하였듯이, 본 연구에서 보고한 모든 실험값(용매-용매 혼합물을 제외)은 Maximum Likelihood 방법에 의해 가중된 후에 회귀과정에 사용되었으며, 삼성분계에 대한 가중인자 표현식은 다음과 같다.

$$\omega = \left( \frac{\partial F}{\partial x_2} \right)^2 \sigma_{x_2}^2 + \left( \frac{\partial F}{\partial x_3} \right)^2 \sigma_{x_3}^2 + \left( \frac{\partial F}{\partial P} \right)^2 \sigma_P^2 + \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)^2 \sigma_T^2 + \left( \frac{\partial F}{\partial y_2} \right)^2 \sigma_{y_2}^2 \quad (\text{A.2})$$

이성분계에 대한 식은 압력, 온도, 그리고 오직 하나의 액상 물분율을 포함하는 항만을 포함하게 된다. 식 (A.2)의 표준편차( $\sigma$ 's)는 Oh[12]가 제안한, 전형적인 값들을 사용하였다.

$$\sigma_{x_2} = \sigma_{x_3} = 0.003; \sigma_P = 0.2 \text{ torr}; \sigma_T = 0.02 \text{ K}; \sigma_{y_2} = 0.008 \quad (\text{A.3})$$

가중인자 표현식 (A.2)의 도함수들은 다음 식으로부터 계산된다.

$$\left( \frac{\partial F}{\partial x_2} \right) = \gamma_2 P_2^{sat} - x_2 P_2^{sat} \left( \frac{\partial \gamma_2}{\partial x_2} \right) - \gamma_3 P_3^{sat} \left( \frac{\partial \gamma_3}{\partial x_2} \right) \quad (\text{A.4})$$

$$\left( \frac{\partial F}{\partial x_3} \right) = \gamma_3 P_3^{sat} - x_3 P_3^{sat} \left( \frac{\partial \gamma_3}{\partial x_3} \right) - \gamma_2 P_2^{sat} \left( \frac{\partial \gamma_2}{\partial x_3} \right) \quad (\text{A.5})$$

$$\left( \frac{\partial F}{\partial P} \right) = 1 \quad (\text{A.6})$$

$$\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right) = -\gamma_2 x_2 \left( \frac{\partial P_2^{sat}}{\partial T} \right) - \gamma_3 x_3 \left( \frac{\partial P_3^{sat}}{\partial T} \right) \quad (\text{A.7})$$

$$\left( \frac{\partial F}{\partial y_2} \right) = 0 \quad (\text{A.8})$$

## 참고문헌

1. Furter, N. F.: *Adv. Chem. Ser.*, **155**, 25(1976).
2. Hála, E.: *Fluid Phase Equilibria*, **13**, 311(1983).
3. Bekerman, E. and Tassios, D.: *Adv. Chem. Ser.*, **155**, 3(1976).
4. Engels, H.: *Fluid Phase Equilibria*, **35**, 93(1987).
5. Sander, B., Fredenslund, A. and Rasmussen, P.: *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 1171(1986).
6. Bhethanabotla, V. R. and Campbell, S. W.: *Fluid Phase Equilibria*, **62**, 232(1991).
7. Thomas, S., Bhethanabotla, V. R. and Campbell, S. W.: *J. Chem. Eng. Data*, **36**, 374(1991).
8. Stephan, K. and Hildwein, H.: Recommended Data of Selected Compounds and Binary Mixtures. DECHEMA Chemistry Data Series, Vol. VI, Part 1-2, Frankfurt(1987).
9. Barker, J. A.: *Austral. J. Chem.*, **6**, 207(1953).
10. Oh, S.-K. and Campbell, S. W.: *Fluid Phase Equilibria*, **76**, 237(1992).
11. Tsionopoulos, C.: *AIChE J.*, **20**, 263(1974).
12. Oh, S.-K.: Ph. D. Dissertation, University of South Florida(1993).
13. Patil, K. R., Tripathi, A. A., Pathak, G. and Katti, S. S.: *J. Chem. Eng. Data*, **35**, 166(1990).
14. Skabichevskii, P. A.: *Russ. J. Phys. Chem.*, **43**, 1432(1969).
15. Ambrose, D. and Sparake, C. H. S.: *J. Chem. Thermodynamics*, **2**, 631(1970).
16. Jenz, G. W. and Tomkins, R. P. T.: "Nonaqueous Electrolytes Handbook", Vol. II, Academic Press, Troy, N.Y.(1973).
17. Ohe, S.: "Vapor-liquid Equilibrium Data", Physical Sciences Data No. 43, Elsevier(1991).