報 文
화학공학, 제 6 권 제 1 호
J. KIChE, Vol. 6, No. 1
March 1968

二成分系에 있어서의 x-t 關係式의 誘導

林 鎭 男*

Derivation of x-t Relations in a Binary System

by

Rhim, Chin Nam

Dept. of Chem. Eng., Hanyang Univ.

ABSTRACT

General relations between boiling points and liquid phase mole fraction in a binary system, $t=f(x)$ was derived by the aid of the relative volatility equations which was proposed by Lu[2], Clark[3] and Prahl.[4]

Predictions of correct boiling points by those relations depend not only upon the accuracy of the Lu—, Clark—and Prahl equation, but also upon the Hirati equation[5] which represents the effect of heat of mixing.

§1. 序 論

二成分系 蒸溜에 있어서 沸點과 溶液 內의 한 成分의 몰 分率 x 와의 關係는 重要한 것이다. 卽 例를 들어 알콜蒸溜의 境遇에서 볼 수 있는 바와 같이 精溜塔의 頂部 近處에 挿入되어 있는 溫度計를 外部에서 觀察함으로써 그 plate 上의 液의 組成을 알 수 있을 뿐만 아니라 所要 塔上生成物을 얻기 爲한 蒸溜塔 運轉 條件 調節에도 重要한 關鍵을 쥐게 된다는 것은 周知의 事實이다. 그러나 아직까지 組成 x 로부터 直接 沸點를 얻을 수 있는 關係式은 發表되지 않았음으로 이 關係式을 여기 誘導하였다.

本人은 Ibl 과 Dodge[1]等에 依하여 誘導된 §2의 (1)式으로 부터 出發하여 Redlich 와 Kister[9]와는 混合熱 q_s 를 包含하는 點에서 相異한 一般的인 溫度와 溶液 組成에 關한 微分方程式 (12)—1 과 (12)—2 式을 얻었고 이 微分方程式을 理想二成分系와 非理想的인 두 境遇, 그리고 非理想的인 境遇에는 混合熱을 包含하여 各各 Raoult 法則, Lu[2], Clark[3], Prahl[4], 그리고 Hirati[5] 式 等의 도움으로 積分하여 各各 二成分系에 있어서의 沸點과 溶液 內 한 成分의 組成과의 關係式을 誘導하였고, 實際 計算例를 들어 이들 式의 妥當性을 檢討한 結果 좋은 結論을 얻었음으로 이를 報告한다.

§2. x-t 關係式의 誘導

Ibl 과 Dodge[1]에 依하면 定壓下 二成分系에 對하여

$$x_1 d\ln\gamma_1 + x_2 d\ln\gamma_2 = -\left[H-(x_1H_1^0+x_2H_2^0)\right]\frac{1}{RT^2}\left(\frac{\partial T}{\partial x_1}\right)_p dx_1 \tag{1}$$

이므로, 이로부터

$$x_1\left(\frac{\partial \ln\gamma_1}{\partial x_1}\right)_p + x_2\left(\frac{\partial \ln\gamma_2}{\partial x_1}\right)_p = -\frac{q_s}{RT^2}\left(\frac{\partial T}{\partial x_1}\right)_p \tag{2}$$

여기 $x_1H_1^0+x_2H_2^0$ 項은 標準狀態(系의 溫度, 壓力)下의 純粹成分 1 과 2 의 x_1, x_2 몰의 enthalpy 이고, $H(=x_1\overline{H}_1+x_2\overline{H}_2)$ 項은 1 成分 x_1 몰과 2 成分 x_2 몰이 混合되었을 때의 混合物 1 몰當의 enthalpy 로서 두 項의 差는 混合物 1 몰當의 積分溶解熱(一名 混合熱) q_s 의 負値인 것이다. (2)式의 右項은 等壓 下에 溫度의 組成에 따르는 變化와 더불어 두 成分이 同族體가 아닌 경우에 無視될 수 없는 項인 것이다. (2)式으로부터 다음과 같은 式을 얻을 수 있다.

$$x_1\left(\frac{d\ln\gamma_1}{dT}\right)_p + x_2\left(\frac{d\ln\gamma_2}{dT}\right)_p = -\frac{q_s}{RT^2} \tag{3}$$

$\left(\frac{d\gamma_i}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial\gamma_i}{\partial x}\right)_T\left(\frac{dx}{dT}\right)_p$ 임을 念頭에 두고 또 低壓下에서는 $\gamma_i = \frac{yp}{xp_i^0}$ 임으로 1 과 2 成分에 對하여 對數

* 漢陽大學校 工科大學 化學工學科

를 取하여 T로 微分하면

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{d\ln\gamma_1}{dT}\right)_p&=\left(-\frac{1}{1-y_2}\frac{dy_2}{dT}+\frac{1}{1-x_2}\frac{dx_2}{dT}-\frac{d\ln p_1{}^0}{dT}\right)_p\\ \left(\frac{d\ln\gamma_2}{dT}\right)_p&=\left(\frac{1}{y_2}\frac{dy_2}{dT}-\frac{1}{x_2}\frac{dx_2}{dT}-\frac{d\ln p_2{}^0}{dT}\right)_p\end{aligned}\right\}\quad(4)$$

따라서 (3)式은 다음과 같이 된다.

$$\frac{x_2-y_2}{y_2(1-y_2)}\frac{dy_2}{dT}-\left[(1-x_2)\frac{d\ln p_1{}^0}{dT}+x_2\frac{d\ln p_2{}^0}{dT}\right]=-\frac{q_s}{RT^2}\quad(5)$$

이는 또 다음 型으로 쓸 수도 있다.

$$\frac{dy_2}{dT}=\frac{y_2(1-y_2)}{x_2-y_2}\left(\frac{1}{S}-\frac{q_s}{RT^2}\right)\quad(6)$$

여기

$$\frac{1}{S}=(1-x_2)\frac{d\ln p_1{}^0}{dT}+x_2\frac{d\ln p_2{}^0}{dT}\quad(7)$$

Clausius-Clapeyron 式에 따라 $\Delta H^{evp}=RT^2\left(\frac{d\ln p}{dT}\right)$

이므로 RT^2/S은 混合物 1몰의 蒸發潛熱이고 (6)式의 括弧 안을 若干 變更시켜서 얻은 $(RT^2/S-q_s)$는 어떤 溫度 下에서의 몰組成이 $x_1:x_2$인 混合物 1몰의 蒸氣가 凝縮하여 그 混合物 1몰을 얻는데 要하는 enthalpy 變化量이다.

相對揮發度가 다음과 같이 規定되므로

$$\alpha_{21}\equiv\frac{y_2(1-x_2)}{x_2(1-y_2)}\quad(8)$$

y_2를 α_{21}으로 表示하고 이를 (6)式에 代入하면

$$\frac{dT}{dy_2}=\frac{1}{\left(\frac{1}{S}-\frac{q_s}{RT^2}\right)}\frac{(1-x_2-\alpha_{21}x_2)(1-\alpha_{21})}{\alpha_{21}}\quad(9)$$

(8)式으로부터 그 對數를 微分하면 다음과 같은 式을 얻는다.

$$\frac{d\ln\alpha_{21}}{dx_2}=\frac{1}{y_2(1-y_2)}\frac{dy_2}{dT}\frac{dT}{dx_2}-\frac{1}{x_2(1-x_2)}\quad(10)$$

(9) (10) 두 式으로부터 dT/dy_2를 消去하면 다음 式이 나온다.

$$\begin{aligned}&\frac{d\ln\alpha_{21}}{dx_2}x_2(1-x_2)+1\\&=\frac{x_2(1-x_2)}{y_2(1-y_2)}\frac{\alpha_{21}}{(1-x_2+\alpha_{21}x_2)(1-\alpha_{21})}\\&\quad\times\left(\frac{1}{S}-\frac{q_s}{RT^2}\right)\left(\frac{dT}{dx_2}\right)\end{aligned}\quad(11)$$

(8)式으로부터 $y_2(1-x_2+\alpha_{21}x_2)=\alpha_{21}x_2$와

$1-y_2=1-\frac{\alpha_{21}x_2}{1-x_2+\alpha_{21}x_2}$를 얻어 (11)式을 變形하면

$$\left(\frac{1}{1-\alpha_{21}}-x_2\right)\left(\frac{1}{S}-\frac{q_s}{RT^2}\right)\frac{dT}{dx_2}=\left[\frac{d\ln\alpha_{21}}{dx_2}x_2(1-x_2)+1\right]\quad(12)-1$$

一般的으로

$$\left(\frac{1}{1-\alpha}-x\right)\left(\frac{1}{S}-\frac{q_s}{RT^2}\right)\frac{dT}{dx}=\left[\frac{d\ln\alpha}{dx}x(1-x)+1\right]\quad(12)-2$$

i) 理想二成分系의 境遇

Raoult 法則에 近似하게 따르는 理想二成分系에 있어서는 $q_s=0$, $d\ln\alpha_{21}/dx_2=0$ 이므로 (12)式은 다음과 같이 簡單해 진다.

$$\left(\frac{1}{1-\alpha_{21}}-x_2\right)\frac{dt}{dx_2}=S\quad(13)$$

但 $T=t+\text{const}$ 이므로 $dT=dt$

$$S\equiv\frac{0.4343}{(1-x_2)\frac{d\log p_1{}^0}{dt}+x_2\frac{d\log p_2{}^0}{dt}}$$

로도 表示되므로 이를 (13)式에 代入하면

$$\left(\frac{1}{1-\alpha_{21}}-x_2\right)\frac{dt}{dx_2}=\frac{0.4343}{(1-x_2)\frac{d\log p_1{}^0}{dt}+x_2\frac{d\log p_2{}^0}{dt}}\quad(14)$$

여기 $\alpha_{21}(=p_2{}^0/p_1{}^0)$은 兩純粹成分 沸點下의 α_{21}를 求해서 그 平均値 α_{av}를 使用하고 蒸氣壓과 溫度와의 關係로서는 다음의 Antoine 式 $\log p_i{}^0=A_i-\frac{B_i}{260+t}$을 使用하여 (14)式을 積分하면 다음 式이 된다.

$$-\frac{1}{260+t}=\frac{0.4343}{(B_2-B_1)\left(\frac{1}{1-\alpha_{av}}+\frac{B_1}{B_2-B_1}\right)}\times\ln\left(\frac{x_2+\frac{B_1}{B_2-B_1}}{\frac{1}{1-\alpha_{av}}-x_2}\right)+C\quad(15)$$

S가 $x_2=0\sim1.0$ 사이에서 크게 變化하지 않으므로 兩純粹成分 沸點下의 값의 平均値인 S_{av}를 使用하면 (15)式보다 더욱 簡單한 式을 얻을 수 있다. 卽

$$\left(\frac{1}{1-\alpha_{av}}-x_2\right)\frac{dt}{dx_2}=S_{av}\quad(16)$$

이를 積分하여

$$t=S_{av}\ln\frac{1}{\frac{1}{1-\alpha_{av}}-x_2}+C\quad(17)$$

ii) $RT^2/S\gg q_s$로서 q_s가 無視되는 境遇

(12)式으로 부터

$$\left(\frac{1}{1-\alpha}-x\right)\frac{dt}{dx}=S\left[\frac{d\ln\alpha}{dx}x(1-x)+1\right]\quad(18)$$

萬若 $\ln p_i{}^0=A_i-\frac{B_i}{T-33}$ (19)

이고 또 $T'=T-33=(t+273)-33=t+240$ 라면 (20)

$dt=dT'$ 이므로

$$\frac{dt}{dx}=\frac{dT'}{dx},\quad\frac{d\ln p_i{}^0}{dt}=\frac{d\ln p_i{}^0}{dT'}$$

(19)式에서

$$\ln p_i{}^0=A_i-\frac{B_i}{T'}\qquad\frac{d\ln p_i{}^0}{dT'}=\frac{B_i}{T'^2}\quad(21)$$

따라서

$$S=\frac{T'^2}{(B_2-B_1)x+B_1} \tag{22}$$

(22)式을 (18)式에 代入

$$\left(\frac{1}{1-\alpha}-x\right)\frac{dT'}{dx}=\frac{T'^2}{(B_2-B_1)x+B_1}\left[\frac{d\ln\alpha}{dx}x(1-x)+1\right] \tag{23}$$

여기서 B_i 는 다음과 같이 計算된다.

$$\ln p_1{}^0=A_1-\frac{B_1}{T_1-33}$$

$$\ln p_2{}^0=A_1-\frac{B_1}{T_2-33}$$

$$\ln(p_2{}^0/p_1{}^0)=B_1\left(\frac{1}{T_1-33}-\frac{1}{T_2-33}\right)$$

$$=B_1\frac{T_2-T_1}{(T_1-33)(T_2-33)}$$

$$\therefore\ B_1=\frac{(T_1-33)(T_2-33)}{T_2-T_1}\ \ln\ \frac{p_2{}^0}{p_1{}^0}$$

또는

$$B_1=\frac{(t_2+240)(t_1+240)}{t_2-t_1}\ \ln\ \frac{p_2{}^0}{p_1{}^0} \tag{24}$$

Lu[2]의 式을 使用할 境遇

$$\alpha=\frac{1+a(1-x)}{b+cx} \tag{25}$$

$$\ln\alpha=\ln[1+a(1-x)]-\ln(b+cx)$$

$$\frac{d\ln\alpha}{dx}=\frac{-(ab+ac+c)}{[(1+a)-ax](b+cx)}$$

$$\frac{d\ln\alpha}{dx}x(1-x)+1=\frac{(1+a)b-2abx+(ab+c)x^2}{[(1+a)-ax]\ (b+cx)} \tag{26}$$

$$\frac{1}{1-\alpha}=\frac{b+cx}{(b-a-1)+(a+c)x}$$

$$\frac{1}{1-\alpha}-x=\frac{b+(c+1+a-b)x-(a+c)x^2}{(b-a-1)+(a+c)x} \tag{27}$$

(26)式, (27)式을 (23)式에 代入

$$\frac{b+(a-b+c+1)x-(a+c)x^2}{(b-a-1)+(a+c)x}\frac{dT'}{dx}$$

$$=\frac{T'^2}{(B_2-B_1)x+B_1}\ \frac{(1+a)b-2abx+(ab+c)x^2}{[(1+a)-ax]\ (b+cx)}$$

$$\frac{dT'}{T'^2}=\frac{[(ab+c)x^2-2abx+(1+a)b]}{[(B_2-B_1)x+B_1][-ax+(1+a)](cx+b)}\cdot\frac{[(a+c)x+(b-a-1)]\,dx}{[-(a+c)x^2+(a-b+c+1)x+b]}$$

$$=\frac{\dfrac{[(ab+c)x^2-2abx+(1+a)b]\,[(a+c)x+(b-a-1)]}{ac(a+c)\ (B_2-B_1)}dx}{\left(x+\dfrac{B_1}{B_2-B_1}\right)\left(x-\dfrac{1+a}{a}\right)\left(x+\dfrac{b}{c}\right)\left(x^2-\left(\dfrac{a-b+c+1}{a+c}\right)x-\left(\dfrac{b}{a+c}\right)\right)}$$

$$\frac{dT'}{T'^2}=\frac{F(x)\ dx}{(x-\alpha_1)(x-\alpha_2)(x-\alpha_3)(x-\alpha_4)(x-\alpha_5)}$$

$$=\frac{F(x)}{G(x)}dx \tag{28}$$

여기

$$\left.\begin{aligned}
\alpha_1&=\frac{B_1}{B_1-B_2}\\
\alpha_2&=\frac{1+a}{a}\\
\alpha_3&=\frac{-b}{c}\\
\alpha_4&=\frac{(a-b+c+1)+\sqrt{(a-b+c+1)^2+4(a+c)b}}{2(a+c)}\\
\alpha_5&=\frac{(a-b+c+1)-\sqrt{(a-b+c+1)^2+4(a+c)b}}{2(a+c)}\\
&\text{但 } \alpha_4,\ \alpha_5\text{는 } x^2-\left(\frac{a-b+c-1}{a+c}\right)x-\frac{b}{a+c}=0\text{ 의 2 根}
\end{aligned}\right\} \tag{29}$$

$$F(x)=$$

$$\frac{[(ab+c)x^2-2abx+(ab+b)]\ [(a+c)x+(b-a-1)]}{ac(a+c)(B_2-B_1)} \tag{30}$$

$$G(x)=(x-\alpha_1)\ (x-\alpha_2)\ (x-\alpha_3)\ (x-\alpha_4)\ (x-\alpha_5)$$

$$=\prod_{i=1}^{5}(x-\alpha_i) \tag{31}$$

(28)式을 部分分數化하면 $\alpha_i\neq\alpha_j(i\neq j)$ 일 때

$$\frac{dT'}{T'^2}=\sum_{i=1}^{5}\frac{F(\alpha_i)}{G'(\alpha_i)}\ \frac{dx}{(x-\alpha_i)};\ \ i=1,2,3,4,5 \tag{32}$$

여기서

$$G'(\alpha_i)=\left.\frac{dG(x)}{dx}\right|_{x=\alpha_i}$$

$\dfrac{F(\alpha_i)}{G'(\alpha_i)}=\beta_i$ 라하면

$$\frac{dT'}{T'^2}=$$

$$\left[\frac{\beta_1}{x-\alpha_1}+\frac{\beta_2}{x-\alpha_2}+\frac{\beta_3}{x-\alpha_3}-\frac{\beta_4}{x-\alpha_4}+\frac{\beta_5}{x-\alpha_5}\right]dx \tag{33}$$

Case I: α_4, α_5 가 實數일 때 卽 $D>0$ 때

但 $D=(a-b+c+1)^2+4(a+c)b$

(33)式을 積分하면

$$C-\frac{1}{T'}=\sum_{i=1}^{5}\beta_i\ln(x-\alpha_i)$$

$x=1$ 일 때 $T'=T_{b1}'$

$$\frac{1}{T_{b1}'}-\frac{1}{T'}=\sum_{i=1}^{5}\beta_i\ \ln\frac{x-\alpha_i}{1-\alpha_i}$$

卽

$$\frac{1}{t_{b1}+240}-\frac{1}{t+240}=\sum_{i=1}^{5}\beta_i\ \ln\frac{x-\alpha_i}{1-\alpha_i} \tag{34}$$

$x=0$ 때 $T'=T_{b2}'$ 이므로

$$\frac{1}{t_{b2}+240}-\frac{1}{t+240}=\sum_{i=1}^{5}\beta_i\ \ln\frac{\alpha_i-x}{\alpha_i} \tag{35}$$

여기서 t_{b1} 은 成分 1의 沸點, °C

t_{b2} 는 成分 2의 沸點, °C

(34)式−(35)式

$$\frac{1}{t_{b1}+240}-\frac{1}{t_{b2}+240}=\sum_{i=1}^{5}\beta_i\ \ln\frac{\alpha_i}{\alpha_i-1} \tag{36}$$

여기 $\beta_i=\dfrac{F(\alpha_i)}{G'(\alpha_i)}$ 의 $F(\alpha_i)$와 $G'(\alpha_i)$는 다음과 같다.

$$F(\alpha_1)=$$

$$\left.\begin{array}{l}\dfrac{[(ab+c)\alpha_1^2-2ab\alpha_1+(ab+b)]\ [(a+c)\alpha_1+(b-a-1)]}{ac(a+c)(B_2-B_1)} \\ F(\alpha_2)= \\ \dfrac{[(ab+c)\alpha_2^2-2ab\alpha_2+(ab+b)]\ [(a+c)\alpha_2+(b-a-1)]}{ac(a+c)(B_2-B_1)} \\ F(\alpha_3)= \\ \dfrac{[(ab+c)\alpha_3^2-2ab\alpha_3+(ab+b)]\ [(a+c)\alpha_3+(b-a-1)]}{ac(a+c)(B_2-B_1)} \\ F(\alpha_4)= \\ \dfrac{[(ab+c)\alpha_4^2-2ab\alpha_4+(ab+b)]\ [(a+c)\alpha_4+(b-a-1)]}{ac(a+c)(B_2-B_1)} \\ F(\alpha_5)= \\ \dfrac{[(ab+c)\alpha_5^2-2ab\alpha_5+(ab+b)]\ [(a+c)\alpha_5+(b-a-1)]}{ac(a+c)(B_2-B_1)} \\ G'(\alpha_1)=(\alpha_1-\alpha_2)\ (\alpha_1-\alpha_3)\ (\alpha_1-\alpha_4)\ (\alpha_1-\alpha_5) \\ G'(\alpha_2)=(\alpha_2-\alpha_3)\ (\alpha_2-\alpha_4)\ (\alpha_2-\alpha_5)(\alpha_2-\alpha_1) \\ G'(\alpha_3)=(\alpha_3-\alpha_4)\ (\alpha_3-\alpha_5)\ (\alpha_3-\alpha_1)\ (\alpha_3-\alpha_2) \\ G'(\alpha_4)=(\alpha_4-\alpha_5)\ (\alpha_4-\alpha_1)\ (\alpha_4-\alpha_2)\ (\alpha_4-\alpha_3) \\ G'(\alpha_5)=(\alpha_5-\alpha_1)\ (\alpha_5-\alpha_2)\ (\alpha_5-\alpha_3)\ (\alpha_5-\alpha_4)\end{array}\right\} \quad 37$$

Case II : $D<0$ 때

$\alpha_4=\alpha_R+\alpha_I i$

$\alpha_5=\alpha_R-\alpha_I i$ 라고하면 (38)

$$\left.\begin{array}{l}\alpha_R=\dfrac{(a-b+c+1)}{2(a+c)} \\ \alpha_I=\dfrac{\sqrt{-(a-b+c+1)^2-4(a+c)b}}{2(a+c)}\end{array}\right\} \quad (39)$$

$\beta_4=\beta_R=\beta_I i$

$\beta_5=\beta_R-\beta_I i$ 라고 하면 (40)

$$\left.\begin{array}{l}\beta_R:\dfrac{F(\alpha_4)}{G'(\alpha_4)}=\dfrac{F(\alpha_R+\alpha_I i)}{G'(\alpha_R+\alpha_I i)}\text{ 의 實部} \\ \beta_I:\qquad\qquad //\qquad\qquad\text{ 의 虛部}\end{array}\right\} \quad (41)$$

(33)式의 끝 두 項은

$$\frac{\beta_4}{x-\alpha_4}+\frac{\beta_5}{x-\alpha_5}=\frac{\beta_R+\beta_I i}{x-(\alpha_R+\alpha_I i)}+\frac{\beta_R-\beta_I i}{x-(\alpha_R-\alpha_I i)}$$

$$=\frac{\beta_R+\beta_I i}{(x-\alpha_R)-\alpha_I i}+\frac{\beta_R-\beta_I i}{(x-\alpha_R)+\alpha_I i}$$

$$=\frac{2\beta_R(x-\alpha_R)-2\beta_I\alpha_I}{(x-\alpha_R)^2+\alpha_I^2}$$

$$=\beta_R\frac{2(x-\alpha_R)}{(x-\alpha_R)^2+\alpha_I^2}-\beta_I\frac{2\alpha_I}{(x-\alpha_R)^2+\alpha_I^2} \quad (42)$$

(42)式을 (33)式에 代入하고 積分하면

$$C-\frac{1}{T'}=\beta_1\ln(x-\alpha_1)+\beta_2\ln(x-\alpha_2)+\beta_3\ln(x-\alpha_3)$$
$$+\beta_R\ln[(x-\alpha_R)^2+\alpha_I^2]-2\beta_I\tan^{-1}\frac{x-\alpha_R}{\alpha_I}$$

$x=1$ 에서 $T'=T_{b1}'$

$$\frac{1}{T_{b1}'}-\frac{1}{T'}=\sum_{i=1}^{3}\beta_i\ln\frac{\alpha_i-x}{\alpha_i-1}+\beta_R\ln\frac{(x-\alpha_R)^2+\alpha_I^2}{(1-\alpha_R)^2+\alpha_I^2}$$
$$-2\beta_I\left[\tan^{-1}\frac{x-\alpha_R}{\alpha_I}-\tan^{-1}\frac{1-\alpha_R}{\alpha_I}\right]$$

또는

$$\frac{1}{t_{b1}+240}-\frac{1}{t+240}=\sum_{i=1}^{3}\beta_i\ln\frac{\alpha_i-x}{\alpha_i-1}+\beta_R\ln\frac{(x-\alpha_R)^2+\alpha_I^2}{(1-\alpha_R)^2+\alpha_I^2}$$
$$-2\beta_I\left[\tan^{-1}\frac{x-\alpha_R}{\alpha_I}-\tan^{-1}\frac{1-\alpha_R}{\alpha_I}\right] \quad (43)$$

$x=0$ 때 $T'=T_{b2}'$

$$\frac{1}{t_{b2}+240}-\frac{1}{t+240}=\sum_{i=1}^{3}\beta_i\ln\frac{\alpha_i-x}{\alpha_i}+\beta_R\ln\frac{(x-\alpha_R)^2+\alpha_I^2}{\alpha_R^2+\alpha_I^2}$$
$$-2\beta_I\left[\tan^{-1}\frac{x-\alpha_R}{\alpha_I}+\tan^{-1}\frac{\alpha_R}{\alpha_I}\right] \quad (44)$$

(43)式—(44)式

$$\frac{1}{t_{b1}+240}-\frac{1}{t_{b2}+240}=\sum_{i=1}^{3}\beta_i\ln\frac{\alpha_i}{\alpha_i-1}+\beta_R\ln\frac{\alpha_R^2+\alpha_I^2}{(1-\alpha_R)^2+\alpha_I^2}$$
$$+2\beta_I\left[\tan^{-1}\frac{1-\alpha_R}{\alpha_I}+\tan^{-1}\frac{\alpha_R}{\alpha_I}\right] \quad (45)$$

$\tan^{-1}A\pm\tan^{-1}B=\tan^{-1}\dfrac{A\pm B}{1\mp AB}$ 이므로 (43), (44), (45)式은 다음과 같이 된다.

$$\frac{1}{t_{b1}+240}-\frac{1}{t+240}=\sum_{i=1}^{3}\beta_i\ln\frac{\alpha_i-x}{\alpha_i-1}+\beta_R\ln\frac{(x-\alpha_R)^2+\alpha_I^2}{(1-\alpha_R)^2+\alpha_I^2}$$
$$+2\beta_I\tan^{-1}\frac{\alpha_I(1-x)}{\alpha_I^2+(\alpha_R-x)(\alpha_R-1)} \quad (46)$$

$$\frac{1}{t_{b2}+240}-\frac{1}{t+240}=\sum_{i=1}^{3}\beta_i\ln\frac{\alpha_i-x}{\alpha_i}+\beta_R\ln\frac{(x-\alpha_R)^2+\alpha_I^2}{\alpha_R^2+\alpha_I^2}$$
$$+2\beta_I\tan^{-1}\frac{(-\alpha_I)x}{\alpha_I^2+(\alpha_R-x)\alpha_R} \quad (47)$$

$$\frac{1}{t_{b1}+240}-\frac{1}{t_{b2}+240}=\sum_{i=1}^{3}\beta_i\ln\frac{\alpha_i}{\alpha_i-1}+\beta_R\ln\frac{\alpha_R^2+\alpha_I^2}{(\alpha_R-1)^2+\alpha_I^2}$$
$$+2\beta_I\tan^{-1}\frac{\alpha_I}{\alpha_I^2+(\alpha_R-1)\alpha_R} \quad (48)$$

Clark 式[3]을 使用할 경우

$$\left.\begin{array}{ll}\dfrac{y}{1-y}=f\,\dfrac{x}{1-x}+h & (1>x>x_G) \\ \dfrac{1-y}{y}=f'\,\dfrac{1-x}{x}+h' & (x_G>x>0)\end{array}\right\} \quad (49)$$

또는

$$\left.\begin{array}{ll}\alpha=\dfrac{h+(f-h)x}{x} & (1>x>x_G) \\ \alpha=\dfrac{1-x}{f'+(h'-f')x} & (x_G>x>0)\end{array}\right\} \quad (50)$$

但 $x_G=\sqrt{f'h/fh'}\ /(1+\sqrt{f'h/fh'})$ (51)

$1>x>x_G$ 인 경우의 解

$$\alpha=\frac{h+(f-h)(x-1+1)}{x}=\frac{f+(h-f)(1-x)}{x}$$
$$=\frac{1+(h/f-1)(1-x)}{(1/f)x} \quad (52)$$

(52)式의 係數와 (25)式의 係數를 比較하면

$$\left.\begin{array}{l}a=\dfrac{h}{f}-1=\dfrac{h-f}{f} \\ b=0 \\ c=\dfrac{1}{f}\end{array}\right\} \quad (53)$$

(53)式을 (28)式에 代入하여 整理하면

$$\frac{dT'}{T'^2}=\frac{\dfrac{f(h-f+1)x-fh}{(h-f)(h-f+1)(B_2-B_1)}dx}{\left[x+\dfrac{B_1}{B_2-B_1}\right]\left[x-\dfrac{h}{h-f}\right]\left[x-\dfrac{h-1}{h-f+1}\right]}$$

$$\frac{dT'}{T'^2}=\frac{F(x)dx}{[x-\alpha_1][x-\alpha_2][x-\alpha_3]}=\frac{F(x)}{G(x)}dx \tag{54}$$

여기서

$$\left.\begin{aligned}\alpha_1&=\frac{B_1}{B_1-B_2}\\ \alpha_2&=\frac{h}{h-f}\\ \alpha_3&=\frac{h+1}{h-f+1}\end{aligned}\right\} \tag{55}$$

$$F(x)=\frac{f[(h-f+1)x-h]}{(h-f)(h-f+1)(B_2-B_1)} \tag{56}$$

$$G(x)=(x-\alpha_1)\ (x-\alpha_2)(x-\alpha_3) \tag{57}$$

$$\frac{dT'}{T'^2}=\sum_{i=1}^{3}\frac{\beta_i}{x-\alpha_i}dx \tag{58}$$

但 $\beta_i=\dfrac{F(\alpha_i)}{G'(\alpha_i)}$; $i=1, 2, 3$

(58)式을 積分

$$C-\frac{1}{T'}=\sum_{i=1}^{3}\beta_i\ln(x-\alpha_i)$$

$x=1$ 때 $T'=T_{b1}$

$$\frac{1}{t_{b1}+240}-\frac{1}{t-240}=\sum_{i=1}^{3}\beta_i\ln\frac{\alpha_i-x}{\alpha_i-1} \tag{59}$$

여기서

$$\left.\begin{aligned}\beta_1&=-\frac{f(hB_2-fB_1+B_1)}{(hB_2-fB_1)(hB_2-fB_1+B_2)}\\ \beta_2&=\frac{h}{hB_2-fB_1}\\ \beta_3&=-\frac{(h-f+1)}{(hB_2-fB_1+B_2)}\end{aligned}\right\} \tag{60}$$

$x_G>x>0$ **인 경우의 解**

$$\alpha=\frac{1-x}{f'+(h'-f')x}$$

前과 同樣히 하여 얻은 結果는 다음과 같다.

$$\frac{dT'}{T'^2}=\frac{F(x)dx}{\prod_{i=1}^{3}(x-\alpha_i)}=\frac{F(x)}{G(x)}dx \tag{61}$$

$$\left.\begin{aligned}\alpha_1&=\frac{B_1}{B_1-B_2}\\ \alpha_2&=\frac{f'}{f'-h'}\\ \alpha_3&=\frac{-f'}{h'-f'+1}\end{aligned}\right\} \tag{62}$$

$$F(x)=\frac{f'[(h'-f'+1)x+(f'-1)]}{(B_2-B_1)\ (h'-f')(h'-f'+1)} \tag{63}$$

$$G(x)=\prod_{i=1}^{3}(x-\alpha_i) \tag{64}$$

$$C-\frac{1}{T'}=\sum_{i=1}^{3}\beta_i\ln(x-\alpha_i)$$

$x=0$ 일때 $T'=T_{b2}'(t=t_{b2})$

$$\frac{1}{t_{b2}+240}-\frac{1}{t+240}=\sum_{i=1}^{3}\beta_i\ln\frac{\alpha_i-x}{\alpha_i} \tag{65}$$

$$\left.\begin{aligned}\beta_1&=-\frac{f'(h'B_1-f'B_2+B_2)}{(h'B_1-f'B_2)(h'B_1-f'B_2+B_1)}\\ \beta_2&=\frac{h'}{(h'B_1-f'B_2)}\\ \beta_3&=-\frac{(h'-f'+1)}{(h'B_1-f'B_2+B_1)}\end{aligned}\right\} \tag{66}$$

Prahl 의 式[4]이 使用될 경우

$$\alpha=\frac{c(a-x)}{b+x} \tag{67}$$

Lu 의 式의 경우와 同樣히 $D=(ca-b+1)^2+4b(c+1)>0$ 인 경우에 다음과 같은 式을 얻는다.

$$\left.\begin{aligned}\frac{1}{t_{b1}+240}-\frac{1}{t+240}&=\sum_{i=1}^{5}\beta_i\ln\frac{x-\alpha_i}{1-\alpha_i}\\ \frac{1}{t_{b2}+240}-\frac{1}{t+240}&=\sum_{i=1}^{5}\beta_i\ln\frac{\alpha_i-x}{\alpha_i}\end{aligned}\right\} \tag{68}$$

$$\left.\begin{aligned}\alpha_1&=\frac{B_1}{B_1-B_2}\\ \alpha_2&=a\\ \alpha_3&=-b\\ \alpha_4&=\frac{(ca-b+1)+\sqrt{(ca-b+1)^2+4b(c+1)}}{2(c+1)}\\ \alpha_5&=\frac{(ca-b+1)-\sqrt{(ca-b+1)^2+4b(c+1)}}{2(c+1)}\\ F(x)&=\frac{[(a+b-1)x^2-2bx+ab][(c+1)x+(b-ca)]}{(B_2-B_1)(c+1)}\\ G(x)&=\prod_{i=1}^{5}(x-\alpha_i)\\ \beta_i&=\frac{F(\alpha_i)}{G'(\alpha_i)}\end{aligned}\right\} \tag{99}$$

iii) Hirati[5]는 (12)式의 $(RT^2/S-q_s)$에 相當하는 $\varDelta H_s$ 에 對하여 다음과 같은 略算式을 提示하였음으로 이를 (12)式에 代入하여 組成에 따르는 沸點關係式을 얻어본다.

$$\varDelta H_s\simeq x_1\frac{T}{T_{b1}}\ \frac{\ln T}{\ln T_{b1}}\varDelta H_1^{evp}+x_2\frac{T}{T_{b2}}\ \frac{\ln T}{\ln T_{b2}}\varDelta H_2^{evp} \tag{70}$$

$$\left.\begin{aligned}\varDelta H_1^{evp}&=RT^2\frac{d\ln p_1^0}{dT}=RT^2\frac{B_1}{T^2}=RB_1\\ \varDelta H_2^{evp}&=RT^2\frac{d\ln p_2^0}{dT}=RT^2\ \frac{B_2}{T^2}=RB_2\end{aligned}\right\} \tag{71}$$

$$\varDelta H_s=R\left(\frac{x_1B_1}{T_{b1}\ln T_{b1}}+\frac{x_2B_2}{T_{b2}\ln T_{b2}}\right)T\ln T \tag{72}$$

$$\frac{B_1}{T_{b1}\ln T_{b1}}=C_1,\quad \frac{B_2}{T_{b2}\ln T_{b2}}=C_2 \tag{73}$$

$$RT^2/S-q_s=\varDelta H_s=R[xC_1+(1-x)\ C_2]\ T\ln T \tag{74}$$

(12)式에 Lu 式과 같이 代入하여 整頓하면

$\ln Td(\ln T)=$

$$\frac{\dfrac{[(ab+c)x^2-2abx+(1+a)b]\,[(a+c)x+(b-a-1)]}{ac(a+c)(C_2-C_1)}\,dx}{\left(x-\dfrac{C_1}{C_1-C_2}\right)\left(x-\dfrac{1+a}{a}\right)\left(x+\dfrac{b}{c}\right)\left[x^2-\left(\dfrac{a-b+c+1}{a+c}\right)x-\left(\dfrac{b}{a+c}\right)\right]}$$

$$\ln Td(\ln T)=\frac{F(x)dx}{\prod_{i=1}^{5}(x-\alpha_i)}=\frac{F(x)dx}{G(x)} \tag{76}$$

$$\left.\begin{aligned}
&\alpha_1=\frac{C_1}{C_1-C_2}\\
&\alpha_2=\frac{1+a}{a}\\
&\alpha_3=\frac{-b}{c}\\
&\alpha_4=\frac{(a-b+c+1)+\sqrt{(a-b+c+1)^2+4(a+c)b}}{2(a+c)}\\
&\alpha_5=\frac{(\alpha-b+c+1)-\sqrt{(a-b+c+1)^2+4(a+c)b}}{2(a+c)}\\
&\alpha_4,\ \alpha_5 \text{ 는 } D>0 \text{ 인 경우의 } (a+c)x^2-(a-b+\\
&c+1)x-b=0 \text{ 의 2 根}\\
&\beta_i=\frac{F(\alpha_i)}{G'(\alpha_i)}
\end{aligned}\right\} \tag{77}$$

$$\int_{Tb1}^{T}(\ln T)\ d(\ln T)=\int_{x=1}^{x}\sum_{i=1}^{5}\frac{\beta_i}{x-\alpha_i}dx$$

$$\frac{1}{2}\Big[(\ln T)^2-(\ln T_{b1})^2\Big]=\sum_{i=1}^{5}\beta_i\ln\frac{x-\alpha_i}{1-\alpha_i} \tag{78}$$

Clark 式과 같이 (12)式에 代入하여 整頓한 結果는 아래와 같다.

$$1>x>x_G:\ \frac{1}{2}\Big[(\ln T)^2-(\ln T_{b1})^2=\sum_{i=1}^{3}\beta_i\ln\frac{\alpha_i-x}{\alpha_i-1} \tag{79}$$

$$\left.\begin{aligned}
&\alpha_1=\frac{C_1}{C_1-C_2}\\
&\alpha_2=\frac{h}{h-f}\\
&\alpha_3=\frac{h+1}{h-f+1}\\
&\beta_1=-\frac{f(hC_2-fC_1+C_2)}{(hC_2-fC_1)(hC_2-fC_1+C_2)}\\
&\beta_2=\frac{h}{hC_2-fC_1}\\
&\beta_3=-\frac{(h-f+1)}{(hC_2-fC_1+C_2)}
\end{aligned}\right\} \tag{80}$$

$$x_G>x>0:\ \frac{1}{2}\Big[(\ln T)^2-(\ln T_{b2})^2\Big]=\sum_{i=1}^{3}\beta_i\ln\frac{\alpha_i-x}{\alpha_i} \tag{81}$$

$$\left.\begin{aligned}
&\alpha_1=\frac{C_1}{C_1-C_2}\\
&\alpha_2=\frac{f'}{f'-h'}\\
&\alpha_3=\frac{-f}{h'-f'+1}\\
&\beta_1=-\frac{f'(h'C_1-f'C_2+C_2)}{(h'C_1-f'C_2)(h'C_1-f'C_2+C_1)}\\
&\beta_2=\frac{h'}{(h'C_1-f'C_2)}\\
&\beta_3=-\frac{(h'-f'+1)}{(h'C_1-f'C_2+C_1)}
\end{aligned}\right\} \tag{82}$$

§3. 計算例 및 考察

i) 理想二成分系의 境遇

Benzene(1)—toluene(2)系에 對한 計算例

Table 1.

Component	P_c, atm	T_c, °K	t_b, °C	B*
Benzene (1)	48.6	562	80.1	1499.44
Toluene(2)	41.6	594	110.6	1656.95

* B의 값은 그 앞 欄의 값을 使用하여 Antoine 式 $\log p_i^0=A_i-\dfrac{B_i}{T-13}$으로부터 計算한 것이다.

Antoine 式을 使用한 두 沸點에서의 α_{21} 값의 平均値는 0.40 이다.

(15)式의 定數를 決定하기 爲하여 境界條件으로서 $x=0$ 때 $t=80.1$°C 를 (15)式에 代入, $C=-3.37\times10^{-3}$ 을 얻는다. 따라서

$$-\frac{1}{260+t}=\frac{0.4343}{1762.57}\ln\frac{x_2+9.52}{\dfrac{1}{0.6}-x^2}-3.37\times10^{-3}$$

卽

$$-\frac{1}{260+t}=2.464\times10^{-4}\ln\frac{10.52-x}{2/3+x}-3.37\times10^{-3} \tag{83}$$

(83)式을 使用한 計算結果는 Table 2에 실렸다.

(17)式을 使用할 경우

$$S=\frac{0.4343}{(1-x_2)\dfrac{d\log p_1^0}{dt}+x_2\dfrac{d\log p_2^0}{dt}} \text{ 에 있어서}$$

$x=0$ 때 $t=80.1$°C 임으로

$$S_1=\frac{0.4343}{\dfrac{d\log p_1^0}{dt}}=\frac{0.4343}{\dfrac{B_1}{260+t}}=\frac{0.4343(260+80.1)}{1499.44}=33.502$$

$$S_2=\frac{0.4343}{\dfrac{d\log p_2^0}{dt}}=\frac{0.4343}{\dfrac{\beta_2}{260+t}}=\frac{0.4343(260+110.6)}{1656.95}=35.949$$

$$S_{av}=\frac{1}{2}(S_1+S_2)=34.70$$

亦是 (17)式에 境界條件 $x_2=0$ 때 $t=80.1$°C 를 代入하면 $C=97.80$ 을 얻는다. 卽

$$t=34.70\ \ln\frac{1}{\dfrac{1}{0.6}-x_2}+97.80$$

또는

$$t=34.70\ \ln\frac{1}{\dfrac{2}{3}+x}+97.80 \tag{84}$$

이 式을 使用한 計算結果도 Table 2에 실렸다.

Table 2에서 볼 수 있는 바와 같이 計算値가 實測

Table 2

Composition		Boiling Points, °C		
x	x_2	Eq. (83)	Eq. (84)	實測値
1.00	0	80.10	80.10	80.10
0.78	0.22	84.65	85.00	85.00
0.58	0.42	89.50	90.40	90.00
0.41	0.59	94.60	95.30	95.00
0.26	0.74	100.00	100.20	100.00
0.11	0.89	105.80	105.70	105.00
0	1.00	112.00	111.87	110.60

値에 相當히 良好한 一致를 나타내며 (84)式이 (83)式보다 使用하기에 便利한 잇점을 볼 수 있다.

ii) $RT^2/S \gg q_s$ **로서** q_s **가 無視되는 境遇**

Acetone(1)—Ethanol(2)系에 對한 計算例

Table 3

Component	P_c, atm	t_c, °C	t_b, °C	B*
Acetone(1)	47.0	235	56.2	3029.62
Ethanol(2)	63.1	243.1	78.4	3870.91

* B의 값은 그 앞 欄의 값을 使用하여 (24)式으로부터 計算한 것이다.

Table 4[6]

System	Lu Eq.			Clark Eq.			
Component [1] [2]	$D=(a-b+c)^2+4(a+b)b=17.94>0$			$1>x>x_G$		$x_G>x>0$	
	a	b	c	f	h	f'	h'
Acetone-Ethanol	3.30	1.53	−0.925	1.64	1.15	0.357	0.048

$D>0$의 경우에 對하여 Lu Eq.을 使用하여 얻은 (35)式 속의 α_i와 β_i의 값은 Table 5와 같다.

Table 5

i	α_i(Eq. 29)	$F(\alpha_i)$(Eq. 37)	$G'(\alpha_i)$(Eq. 37)	$\beta_i=F(\alpha_i)/G'(\alpha_i)$
1	−3.601	0.1790	390.1537	4.58790×10^{-4}
2	1.303	-1.5605×10^{-5}	−0.08680	1.79776×10^{-4}
3	1.654	-2.2331×10^{-4}	1.50440	-1.88180×10^{-4}
4	1.275	-1.7264×10^{-5}	0.09174	-1.48438×10^{-4}
5	−0.498	8.1857×10^{-3}	−21.32290	-3.83890×10^{-4}

따라서 (35)式을 使用한 計算 結果는 Table 7과 같다.

Clark式이 使用되었을 경우 Table 3, 4 속의 값을 (60)과 (66)式에 代入하여 얻은 β_i의 값들은 Table 6과 같다.

Table 5와 6의 값을 使用하여 (59), (65)式으로 計算한 結果도 Table 7에 실렸다.

이 計算例와 Table 7의 結果에서 볼 수 있는 바와

Table 6

i	$1>x>x_G$		$x_G>x>0$	
	α_i(Eq. 55)	β_i(Eq. 60)	α_i(Eq. 62)	β_i(Eq. 66)
1	−3.6012	2.3763×10^{-3}	−3.6012	4.2418×10^{-4}
2	−2.3469	-2.2242×10^{-3}	1.15534	-3.8820×10^{-5}
3	4.2157	-1.5206×10^{-4}	−0.5166	-3.8536×10^{-5}

Table 7

System Acetone (1)—Ethanol(2)[7], Pressure 760mmHg

Composition		Boiling Points, °C		
			Calculated	
x	y	Measured	by Clark Eq. (Eq. 65, 59)	by Lu Eq. (Eq. 35)
0.0	0.0	78.3	78.3	78.3
0.050	0.155	75.4	76.6	74.6
0.100	0.262	73.0	73.0	73.3
0.200	0.417	69.0	68.9	69.8
0.300	0.524	65.9	65.8	67.2
0.400	0.605	63.6	63.0	65.4
0.500	0.674	61.8	60.7	63.9
0.600	0.739	60.4	59.0	—
0.700	0.802	59.1	59.9	—
0.800	0.865	58.0	58.0	—
0.900	0.929	57.0	57.4	—
1.000	1.000	56.1	—	—

같이 Lu式의 경우는 Prahl式의 경우와 같이 5個項이 包含되어 있으므로 Clark式의 경우에 比하여 計算하기가 相當히 手苦로울 뿐만 아니라 全濃度 範圍가 無理하게 한 個의 式으로 表示되었으므로 計算値가 實測値로부터 甚한 偏倚를 나타내는 要因을 가지고 있다. 이는 Sherwood等[8]도 言及한 바 있으나 다음의 $D<0$인 경우의 acetone-chloroform과 같은 非理想系에 對한 log Y 對 log X의 線圖(Fig. 1)가 屈折한 模樣으로 부터도 氣液平衡을 2部分으로 區分 表示한 Clark式이 妥當함을 알 수 있으며 이 式을 使用하여 誘導한 溫度와 組成과의 關係式 [(59)式, (65)式]이 더욱 良好한 結果를 준다는 것도 前記 計算例(Table 7)에서 보는 바와 같다.

結局 $D>0$이든 또는 $D<0$이든 間에 Clark式의 경우가 妥當하나, $D<0$인 系에 對하여도 仔細한 考察이 必要하다고 생각된다. 이와 같은 系에 對한 2, 3의 例는 다음 Table 8과 같다.

Table 8 속의 系와 比較하기 爲하여 Chu等의 蒐錄으로 부터의 數個의 系에 對한 實測氣液平衡値(x-y)로 부터 $X=\dfrac{x}{1-x}$, $Y=\dfrac{y}{1-y}$를 計算하여 log-log paper의 縱軸에 Y를 橫軸에 X 對하여 plot 해본 結果(Fig. 1)다음과 같은 興味로운 事實을 찾아 볼 수 있다. 卽 D<0인 系 속에 모든 理想系와 一部의 非理想

Table 8[6]

System Component [1] [2]	Constants in Lu Eq. a	b	c	$D=(a-b+c+1)^2+4(a-c)b$	Ref.
Acetone-chloroform	−0.783	0.648	−0.331	$-2.307<0$	Non-ideal system
Benzene-toluene	−0.410	0.256	0.128	$-0.075<0$	Ideal system
2.2.4—Trimethyl pentane-n-octane	−0.507	0.234	0.234	$-0.085<0$	Ideal system

系가 包含되어 있으며 理想系는 Fig. 1속에서 直線을 그리고 非理想系는 屈折된 直線을 나타내므로 D<0 인 非理想系는 Clark 式을 使用하여 얻은 (59)와 (65)式을 使用함이 좋고 理想系는 (84)式을 使用하는 것이 좋다는 것을 알 수 있다.

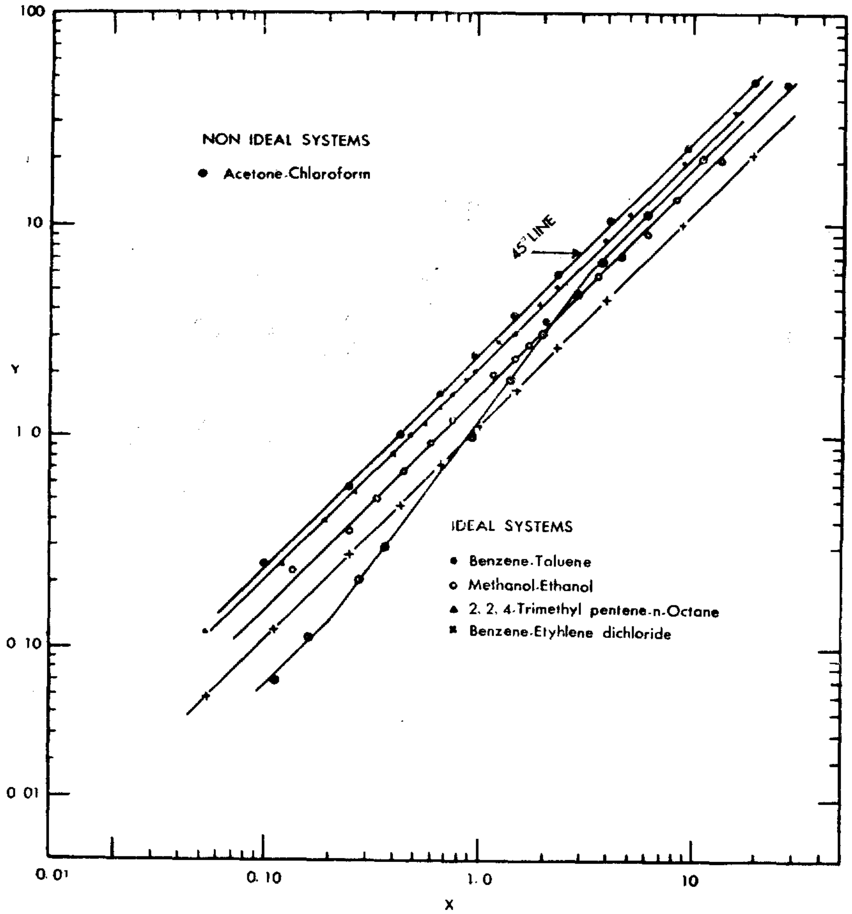

Fig. 1. Plot of Y vs. X on logarithmic paper for ideal and non-ideal binary system

Table 9

Component	P_c, atm	t_c, °C	t_b, °C	B by $\ln p_i^\circ = A_i - \frac{B_i}{T-33}$	B by $\ln p_i^\circ = A_i - \frac{B_i}{T}$	C by Eq. (73)
n-Heptane(1)	26.8	266.8	98.4	3348.970	3914.882	1.78137
Toluene (2)	41.6	320.6	110.8	3494.587	4048.388	1.77276

Table 10

System		Clark Eq.			
Component		$1>x>x_G$		$x_G>x>0$	
[1]	[2]	f	h	f'	h'
n-Heptane-Toluene		1.18	0.20	0.575	0.156

iii) $RT^2/S-q_s=\Delta H_s$ 의 ΔH_s 에 對하여 Hirati 等[5]의 略算式이 適用될 境遇

n-Heptane(1)—Toluene(2)系에 對한 計算例

Table 10과 11속의 값을 使用하여, (82)式과 (79)式으로 부터 算出한 結果를 $q_s=0$의 假定下에 誘導된 (65)와 (59)式으로 부터 算出한 結果와 比較하기 爲하여 Table 12에 실렸다.

Table 11

i	$1>x>x_G$				$x_G>x>0$			
	α_i		β_i		α_i		β_i	
	by Eq.(55)	by Eq.(80)	by Eq.(60)	by Eq.(80)	by Eq.(62)	by Eq.(82)	by Eq.(66)	by Eq.(82)
1	−22.9985	206.8954	1.4422×10^{-4}	0.90511	−22.9985	206.8954	4.66940×10^{-4}	0.76909
2	−0.2041	−0.2041	-6.1484×60^{-5}	−0.11445	1.3723	1.3723	-1.0491×10^{-5}	−0.21040
3	60	60	-8.2740×10^{-5}	−0.79067	−0.9897	−0.9897	-3.12026×10^{-4}	−0.56412

Table 12[7]

Composition		Boiling Points, °C		
x	y	Measured	Claculated	
			by Eq.(65)	by Eq. 82, 79
0.000	0.000	110.80	110.80	110.80
0.062	0.107	108.60	108.67	110.80
0.185	0.275	105.65	104.92	106.50
0.250	0.349	104.50	103.10	105.30
0.354	0.454	102.95	103.30	103.60
0.448	0.541	101.78	102.29	102.20
0.497	0.577	101.35	101.81	102.02
0.580	0.647	100.6	101.08	101.60
0.692	0.742	99.73	100.20	100.35
0.843	0.864	99.00	99.27	99.30
0.975	0.976	98.40	98.53	98.90
1.000	1.000	98.40	98.40	98.40

Table 12에서 ΔH_s 에 대해 Hirati의 略算式이 適用되었음을 想起하면 比較的 良好한 實測値와의 一致를 볼 수 있으며 이 n-heptane-toluene系는 q_s가 RT^2/S에 比해 無視되는 系(Table 13 參照)임을 沸點의 計算値가 實測値로부터 크게 偏倚하지 않은 것으로 부터 알 수 있다.

Table 13과 Table 7에서 볼 수 있는 바와 같이 $x=0.5$近處에서 溶解熱의 影響이 介入됨을 볼 수 있으며

Table 13

x	$T°K$	$RT^2/S=R(x_1B_1+x_2B_2)$ cal/mole	q_s cal/mole	$[q_s/(RT^2/S)]\times100\%$
0.1	380.6	8018.288	88	1.10
0.3	376.6	7964.564	201	2.52
0.5	374.4	7911.509	238	3.01
0.7	372.7	7858.453	204	2.60

[n-heptane(1)—toluene(2) 系에 있어서 $q_s=x_1x_2[953-19.3(x_1-x_2)+62.3(x_1-x_2)^2]$, 이는 理想溶液으로 부터의 偏倚가 甚할 수록 더욱 顯著할 것으로서 이와 같은 경우에 現在로서는 Hirati의 略算式을 適用하는 것[(79), (81)式] 이외에 別 道理가 없을 것으로 考慮된다.

§4. 結 論

定壓下에 모든 二成分系의 沸點이 溶液 속의 한 成分의 몰 分率의 函數로서 表示되는 一般的인 關係式을 誘導하였다.

理想系에 있어서는 相當히 正確하며 또 便利한 關係式을 얻었으며 非理想系에 있어서도 Lu式보다는 Clark式을 適用하여 誘導한 $t=f(x)$의 關係式이 더욱 便利하며, 溶解熱의 影響이 있는 모든 경우에 對하여도 Hirati의 略算式을 使用하여 Clark式과 더부러 使用하기에 便利한 沸點·濃度關係式을 얻었다.

그러나 이들 關係式의 精度는 Antoine式 等으로부터 介入되는 사소한 誤差를 除外하면 이 式誘導에 使用된 相對揮發度式[$\alpha=f(x)$]이 얼마나 그 氣液平衡을 近似하게 나타내는 가에 따라, 또 溶解熱의 效果를 如何히 適切하게 나타내는 式이 適用되었는가에 따라 決定되는 것이다.

끝으로, 最近의 文獻[6]에 나타난 바 있는 二成分系에 있어서의 構成成分의 物性値로부터 얻은 氣液平衡關係式 卽 Lu 또는 Clark 類型의 式으로부터 各 組成에 對한 沸點을 얻기란 繁雜을 免할 수 없는데 比해 이들氣液平衡關係式의 도움으로 誘導된 위의 各 $t=f(x)$의 關係式을 分明하고 直接的인 點에서 좋은 長點을 지닌 式이라는 것을 附言한다.

〔後記〕 이 論文 作成에 있어서 有益한 助言을 해주신 申允卿博士에게 深甚한 謝意를 表한다.

記 號

A_i, A_1, A_2, B_i, B_1, B_2: constants of component i, 1 and 2 in the equation, $\ln p_i{}^\circ = A_i - \frac{B_i}{T-33}$ and $\ln p_i{}^\circ = A_i - \frac{B_i}{T}$

a, b, c, : constants in Lu and Prahl equation

C: integral constant

C_1, C_2: constants in equation (73)

D: $\sqrt{(a-b+c+1)^2+4(a+c)}^{\,b}$

$F(x)$: function of x

$G(x)$: function of x

$G'(x)$: derivatives of $G(x)$ with respect to x

f, h, f', h': constants in Clark equation

H: enthalpy per mole mixture

$\overline{H_1}, \overline{H_2}$: partial molal enthalpy

$H_1{}^\circ$, $H_2{}^\circ$: enthalpy of pure component 1 and 2 per mole

$\Delta H_1{}^{evp}$, $\Delta H_2{}^{evp}$: latent heat of vaporization of component 1 and 2

P: pressure

$p_1{}^\circ$, $p_2{}^\circ$: vapor pressure of pure component 1 and 2

S: slope factor in equation(7)

q_s: heat of solution

T: absolute temperature

T': T−33

T_{b1}', T_{b2}': T' at boiling point of component 1 and 2

t: boiling point

t_{b1}, t_{b2}: boiling point of component 1 and 2

x: mole fraction of more volatile component in liquid phase

x_1, x_2: x of component 1 and 2

x_G: mole fraction at conjugate point,

$$x_G = \sqrt{f'h/fh'}\ (1+\sqrt{f'h/fh'})$$

X: $\frac{x}{1-x}$

y, y_1, y_2, : mole fraction of more valatile component and component 1 and 2 in vapor phase

Y: $\frac{y}{1-y}$

α_{12}, α_{21}: relative volatility, $\alpha_{12}=\alpha_{21}{}^{-1}$

α_i, α_1, α_2, α_3, α_4, α_5,: values in quation (29), (55) etc.

α_I: imaginary value of α

α_R: real value of α

β_i, β_1, β_2, β_3, β_4, β_5, : values calculated from the equation, $\beta_i = F(\alpha_i)/G'(\alpha_i)$, $i=1,2,3,4,5$

β_I: imaginary value of β

β_R: real value of β

γ_1, γ_2: activity coefficient of component 1 and 2

Π: factorial

引用文獻

1) Ibl. N. V. and Dodge, B. F. : *Chem. Eng. Sci.* **2**, 120 (1953)

2) Lu, B. C.—Y. et al: *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 219(1959)

3) Clark, A. M. : *Trans. Faraday Soc.*, **41**, 718 (1945)

4) Prahl, W. : *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 1767(1951)

5) Hirati, M. : *Japan Sci. Rev.*, **2**(3), 265 (1952)

6) Fujita et al: *Chem. Eng.* (Japan), **28**(1), 26 (1964)

7) Chu, J. C. et al: "*Distillation Equation Data*"

8) Scherwood and Ried: "*The Properties of Gases and Liquids*" McGraw-Hill (1958)

(9) Otto Redlich and A. T. Kister : *Ind. Eng.. Chem.*, **40**(2), 341 (1948)