Chap. 10 Solution Thermodynamics : Theory

10.1 Fundamental Property Relation

$$d(nG) = -(nS)dT + (nV)dP + \sum_i \mu_i dn_i \tag{10.2}$$

열역학 제 1, 2 법칙을 결합한 기초식으로 온도, 압력, 조성의 함수로 열역학정보를 표시.

10. 2 Chemical Potential as a Criterion for Phase Equilibria

- 평형상태에 있는 α, β phase 로 구성된 닫힌 계의 경우 평형조건은 각 상의 온도와 압력이 같고 chemical potential 이 같아야 한다. 이 경우 계의 gibbs free energy 는 최소값을 갖는다.

- 평형조건에서

$$\sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta = 0$$

이고 질량보존의 법칙에 의해서 $dn_i^\alpha + dn_i^\beta = 0$ 이므로

$$\sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha = 0$$

dn_i^α 는 임의의 독립변수이므로

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \qquad (i = 1,2,\dots,N)$$

π개의 상이 존재하는 경우에 위식은

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \cdots = \mu_i^\pi \qquad (i = 1,2,\dots,N) \tag{10.6}$$

10.3 Partial Properties

- 부분몰성질 $\bar{M}_i \equiv \left[\dfrac{\partial (nM)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j}$ (10.7)

- $\bar{G}_i \equiv \mu_i = \left(\frac{\partial(nG)}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j}$ partial molar gibbs energy = chemical potential

- $M = \sum_i x_i \bar{M}_i$ (10.11)

  위 식을 통해서 계의 부분몰성질을 이용하여 혼합물의 총성질을 계산할 수 있다.

- Gibbs/Duhem equation

$$\left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,x} dP + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,x} dT - \sum_i x_i d\bar{M}_i = 0 \tag{10.13}$$

  온도와 압력이 일정할 경우 다음 식이 적용가능하고

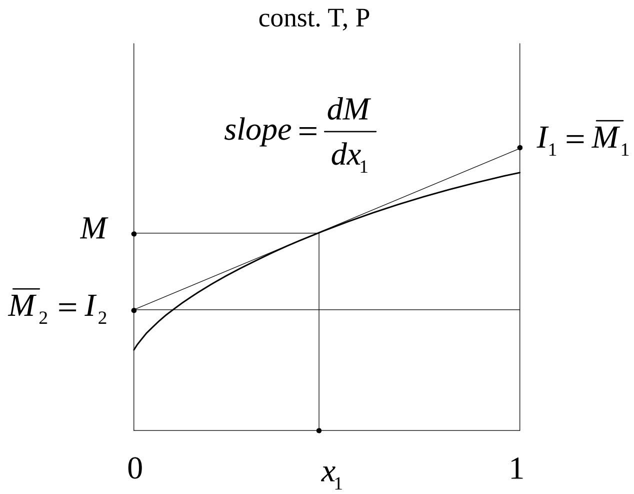
$$\sum_i x_i d\bar{M}_i = 0 \qquad (const \quad T, \quad P) \tag{10.14}$$

  이 식은 partial molar property 에서 제한조건이 된다. 즉 성분 1 의 성질이 바뀌게 되면 성분 2 의 성질 역시 바뀌게 됨을 보여준다.

- 성질 M 의 측정값을 조성에 대해 plot 하고 원하는 조성에서의 접선을 그으면 각 성분의 부분몰성질 $\bar{M}_1, \bar{M}_2$ 의 값을 구할 수 있다.

$$\bar{M}_1 = M + x_2 \frac{dM}{dx_1} \tag{10.15}$$

$$\bar{M}_2 = M - x_1 \frac{dM}{dx_1} \tag{10.16}$$



10.4 Ideal-Gas Mixture

- 부분압(Partial pressure) $p_i = x_i P \qquad (i = 1,2,\ldots,N)$ (10.20)

- Gibb's theorem
  이상기체 혼합물의 한 구성성분의 부분몰성질(부피 제외)은 혼합물의 온도와 분압과 같은 압력하의 순수이상기체에 상응하는 몰성질과 같다.

$$\bar{M}_i^{ig}(T,P) = M_i^{ig}(T,p_i) \tag{10.21}$$

10.5 Fugacity and Fugacity Coefficient for a Pure Species

- fugacity coefficient ϕ_i

$$G_i^R = G_i - G_i^{ig} = RT\ln\frac{f_i}{P} = RT\ln\phi_i$$

- 액상의 fugacity

$$f_i^L = \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp\frac{V_i^l (P - P_i^{sat})}{RT} \tag{10.41}$$

10.6 Fugacity and Fugacity Coefficient for Species in Solution

- fugacity coefficient of species in solution, $\hat{\phi}_i$

$$\bar{G}_i^R = \bar{G}_i - \bar{G}_i^{ig} = RT\ln\frac{\hat{f}_i}{x_i P} = RT\ln\hat{\phi}_i$$

- Fundamental residual-property relation

$$d\left(\frac{nG^R}{RT}\right) = \frac{nV^R}{RT}dP - \frac{nH^R}{RT^2}dT + \sum_i \frac{\bar{G}_i^R}{RT}dn_i \tag{10.51}$$

$\ln\hat{\phi}_i$ 가 G^R/RT 에 관한 부분성질이라는 점을 이용하면 다음 관계식들을 쉽게 유도할 수 있다.

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_i}{\partial P}\right)_{T,x} = \frac{\overline{V}_i^R}{RT} \tag{10.56}$$

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_i}{\partial T}\right)_{P,x} = -\frac{\overline{H}_i^R}{RT^2} \tag{10.57}$$

- Fugacity coefficient 의 압력의존성은 residual partial volume 을 알면된다.

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_0^P \frac{\overline{V}_i^R}{RT} dP \qquad (const. \quad T, x)$$

 따라서 PVT data 나 상태방정식을 이용하면 fugacity coefficient 를 구할 수 있다.

10. 7 Generalized Correlations for the Fugacity Coefficient

- 3.6 절의 압축인자 Z 와 6.6 절의 순수기체의 잔류엔탈피와 잔류엔트로피에 대하여 전개된 generalized method 를 이용하여 fugacity coefficient 를 구할 수 있다.

10. 8 Ideal Solution

- 이상기체는 기체거동을 설명하는 유용한 모델이며 실제기체의 현상을 비교하는 기준이 된다. 실제용액의 거동을 비교하는 기준으로 이상용액을 정하고 이곳에서는 과잉물성(excess property)를 도입하여 이에 대하여 알아본다.

- 이상용액의 경우에 다음 식이 성립된다.

$$\overline{G}_i^{ig} = G_i + RT \ln x_i \tag{10.76}$$

 이 식을 이용하여 다음 식들이 유도된다.

$$\overline{S}_i^{id} = S_i - R \ln x_i \tag{10.77}$$

$$\overline{V}_i^{id} = V_i \tag{10.78}$$

$$\overline{H}_i^{id} = H_i \tag{10.79}$$

- Rewis/Randall law

$$\hat{f}_i^{id} = x_i f_i \qquad (10.84)$$

이상용액에서 각 성분의 fugacity 는 그 순수성분의 fugacity 의 몰분율에 비례한다.

10.9 Excess Properties

- 보통 액체용액은 이상기체 거동으로부터의 편차가 아닌 이상용액 거동으로부터의 편차를 측정함으로써 잘 다루어진다.

- 만일 M 이 어떤 열역학적 extensive property 의 단위몰당 값을 나타낸다면 과잉물성치(excess property) M^E 는 실제용액에의 물성값과 같은 온도, 압력, 조성의 이상용액의 값과의 차이로 정의된다.

$$M^E = M - M^{id} \qquad (10.86)$$

- 활동도계수(activity coefficient)

$$\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \qquad (10.89)$$

$$\overline{G}_i^E = RT \ln \gamma_i \qquad (10.90)$$

10.10 Hydrogen Bonding and Charge-Transfer Complexing

- 분자상호력(intermolecular force)는 물리력(physical force)과 준화화력(quasichemical force)로 나눌 수 있다.

- 이중 quasichemical force 는 대표적으로 hydrogen bonding 과 chearge-transfer complexing 이 있다.

- Hydrogen Bonding
  1. hydogen donor(hydogen fluoride, hydrogen peroxide, alcohols, carboxylic acids, ammonia, primary and secondary amines)와 hydorgen acceptor(hydogen fluoride, hydrogen peroxide, alcohols, carboxylic acids, ammonia, secondary amines, aldehydes, ketones, ethers,esters, tertiary amines)로 구성된다.

2. hydogen bonding 을 하는 물질은 association (an attraction between molecules of the same kind)이나 solvation(an attractive interaction between unlike molecular species)을 한다.

- Charge-transfer complex : quasichemical interactions between certain non-hydrogen donor polar compounds(pyridine, ketones and aldehydes) and aromatic hydrocarbons(benzene)

10.11 Behavior of Excess Properties of Liquid Mixtures

- The common features of excess properties
  1. 모든 과잉물성은 어느 한 성분이 순수해지면 0 으로 된다.
  2. G^E vs. x_1은 대략 포물선형을 보여도 H^E와 TS^E는 각각의 조성의 존성을 보인다.
  3. 과잉물성 M^E는 보통 등몰조성 근처에서 극값을 갖는다.

- G^E의 거동을 수식화하고 이해하는데는 식 (10.99)와 (10.100)으로 구분되어진 엔탈피(에너지)와 엔트로피 영향으로 구분해 보는 것이 편리한다.

- 이러한 과잉물성치의 변화는 분자의 크기와 모양, 분자간의 상호력(hydrogen bonding 에 의한 solvation 또는 association, charge-transfer complexing), 전해질의 존재 등에 의해서 다양한 양상을 보인다.