Chap. 11 Solution Thermodynamics : Applications

11.1 Liquid-Phase Properties from VLE Data

Fugacity

저압 기액상평형의 경우에 기상은 일반적으로 이상기체로 가정할 수 있고 이 경우 기상성분의 퓨개시티 계수는 1 로 가정한다. 따라서 액상성분의 퓨개시티는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\hat{f}_i^{\,l} = y_i P$$

Activity Coefficient

용액 중 한 성분의 활동도 계수란 같은 온도 압력 및 조성하에서 Lewis /Randall 법칙에 따른 값과 실제 퓨개시티 값의 비이다.

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} = \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{id}}$$

저압 기액상평형 실험데이터로부터 활동도계수를 구하기 위해서 다음 식이 적당하다.

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i f_i} = \frac{y_i P}{x_i P_i^{sat}} \qquad (i = 1,2,\ldots,N) \tag{11.1}$$

• Henry's law

헨리 상수는 다음과 같이 $x_i \to 0$ 일 때 $\hat{f}_i - vs - x_i$ 의 기울기이다.

$$\lim_{x_i \to 0} \frac{\hat{f}_i}{x_i} = \left(\frac{d\hat{f}_i}{dx_i}\right)_{x_i = 0} \equiv k_i \tag{11.2}$$

따라서 헨리상수는 x_i 가 작은 경우에 적용될 수 있는 값이다.

•Lewis/Randall rule

$$\left(\frac{d\hat{f}_1}{dx_1}\right)_{x_1 = 1} = f_1 \tag{11.4}$$

이 식은 Lewis/Randall rule 의 정확한 표현식이며 x_i 이 1 근처의 값에서 올바른 표현식이다.

Excess Gibbs Energy

이성분계의 과잉깁스에너지는 다음과 같이 주어진다.

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 \tag{11.5}$$

용액내에 존재하는 성분이 순수해질 때($x_i \rightarrow 1$) $\ln \gamma_i$ 값은 0 이 되고 반대의 극한점 $x_i \rightarrow 0$ 일 때 즉 무한희석 상태일 때 $\ln \gamma_i$ 는 유한한 값을 갖고 $\ln \gamma_i^\infty$ 로 나타낸다.

$x_1 \rightarrow 0$ 일 때 식 (11.5)로 주어지는 무차원 과잉깁스에너지 G^E / RT 는 다음과 같다.

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \frac{G^E}{RT} = (0) \ln \gamma_1^\infty + (1)(0) = 0$$

$x_2 \rightarrow 0$ 일 때 마찬가지 결과를 얻을 수 있고 따라서 $x_1 = 0$ 과 $x_1 = 1$ 인 양 끝점에서 G^E / RT 는 0 의 값을 갖는다.

이성분계의 경우 Gibbs/Duhem 식은 dx_1 으로 나누어 줄 때 다음 식으로 쓸 수 있다.

$$x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dx_1} = 0 \qquad (const \quad T, P) \tag{11.6}$$

여기서 다루어지는 데이터들은 일정한 온도임에도 다양한 압력에 대한 경우이고 따라서 식 (11.6)은 적용되지 않는다. 그러나 액상에서 활동도계수는 저온의 경우 압력에 비교적 비의존적이고 이식의 사용에 의한 에러는 무시할만하다. 따라서 식 (11.6)과 식 (B)의 적절한 수학적 조작에 의해 $x_1 \rightarrow 0$ 인 경우에

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{d(G^E / RT)}{dx_1} = \lim_{x_i \rightarrow 0} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \ln \gamma_1^\infty$$

이고 $$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = \ln \gamma_1^\infty .$$

Data Reduction

그림 11.7 의 경우에 다음과 같은 모델을 적용하여 데이터를 정리할 수 있다.

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = A_{21}x_1 + A_{12}x_2 \qquad (11.7a)$$

이 식을 이용하여 활동도계수를 구하면 다음과 같다.

$$\ln\gamma_1 = \left[\frac{\partial\left(nG^E/RT\right)}{\partial n_1}\right]_{P,T,n_2} = x_2^2\left[A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1\right] \qquad (11.8a)$$

같은 방법으로 성분 2 에 대하여 활동도계수를 구하면

$$\ln\gamma_2 = \left[\frac{\partial\left(nG^E/RT\right)}{\partial n_2}\right]_{P,T,n_1} = x_1^2\left[A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2\right] \qquad (11.8b)$$

이 식들을 Margules 식이라고 한다. 무한희석 상태에서 $x_1 = 0$ 일 때 $\ln\gamma_1^\infty = A_{12}$ 이며 $x_2 = 0$ 일 때 $\ln\gamma_2^\infty = A_{21}$ 이다. 이러한 과정을 통해 VLE data 를 간단한 Gibbs 모델로 나타낸 것이다.

식 (11.1)로부터 다음의 식들을 얻을 수 있다.

$$P = x_1\gamma_1 P_1^{sat} + x_2\gamma_2 P_2^{sat} \qquad (11.9)$$

$$y_1 = \frac{x_1\gamma_1 P_1^{sat}}{x_1\gamma_1 P_1^{sat} + x_2\gamma_2 P_2^{sat}} \qquad (11.10)$$

이러한 Margules 식으로 데이터를 정리하는 경우 잘못되는 경우가 있는데 이것은 첫째로 과잉깁스 모델을 선형적으로 가정한 것 자체가 잘못된 것일 수 있고 두번째로 실험데이터 자체에 체계적인 오차가 있을 수 있다. 보통 온도와 압력 측정은 큰 문제가 없으나 액상과 증기상의 조성을 측정하는 경우에 문제가 발생할 소지가 많다.

Barker's method

$P - x_1$ 데이터만을 이용하는 방법으로 여러가지 과잉깁스모델을 이용하여 적용될 수 있다.

$$P = x_1\gamma_1 P_1^{sat} + x_2\gamma_2 P_2^{sat} \qquad (11.9)$$

과잉깁스모델을 이용하여 활동도계수를 구하고 (11.9)식을 이용하여 계산한 압력과 실험데이타의 압력을 비교하여 에러의 총합이 최소로 하는 매개변수 (Margule's equation 에서 A21 과 A12)를 구한다. 따라서 이 방법을 이용할 때는 컴퓨터를 필요로 한다.

11.2 Models for the Excess Gibbs Energy

일반적으로 과잉깁스모델은 온도, 압력, 조성의 함수이다. 그러나 저압에서 중압의 범위에서의 액체의 경우 압력의존성은 약하며 따라서 활동도계수의 압력의존성은 대체로 무시된다.

Redlich/Kister expansion, Margules equation, van Laar equation

유리함수 즉 다항식의 비로 표시된 과잉깁스모델의 식에 근거한 아주 일반적인 취급방법 중 특수한 경우이다. 이식들은 2 성분계의 기액상평형에 많은 유연성을 갖지만 이론적 근거는 미약하며 다성분계에 확장할 때 합리적인 근거를 제시하지 못한다. 또한 계수의 온도의존성은 각 경우마다 알려져야 하며 식에 분명하게 포함된 것은 아니다.

Local Composition Model

Wilson Model : 2 성분계에 대해 2 개의 매개변수를 가지며 비교적 혼합물의 거동을 잘 설명하나 액액상평형의 경우에 사용하지 않는다.

NRTL(Non-Random Two Liquid) : 2 성분계에 대하여 3 개의 매개변수를 갖고 있으며 액액상평형에도 적용될 수 있다.

UNIQUAC(Universal Quasi-Chemical Theory) : 서로 다른 크기의 분자를 갖는 혼합물에 대하여 Guggenheim 의 이론을 확장한 식으로 2 개의 매개변수를 갖는다.

11.3 Property Changes of Mixing

과잉성질에 관한 정의식을 나타내면

$$G^E = G - \sum_i x_i G_i - RT \sum_i x_i \ln x_i \qquad (11.25)$$

$$S^E = S - \sum_i x_i S_i - R \sum_i x_i \ln x_i \qquad (11.26)$$

$$V^E = V - \sum_i x_i V_i \qquad (11.27)$$

$$H^E = H - \sum_i x_i H_i \qquad (11.28)$$

혼합의 성질변화(Property change of Mixing)을 ΔM 으로 표시하면

$$\Delta M \equiv M - \sum_i x_i M_i \tag{11.29}$$

따라서, 식(11.25)에서 (11.28)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$G^E = \Delta G - RT\sum_i x_i \ln x_i \tag{11.30}$$

$$S^E = \Delta S - R\sum_i x_i \ln x_i \tag{11.31}$$

$$V^E = \Delta V \tag{11.32}$$

$$S^E = \Delta S \tag{11.33}$$

일반적으로 혼합후 엔트로피는 항상 증가하며 깁스에너지는 감소하는 방향으로 변화는 진행된다. 혼합후 엔탈피는 혼합물의 성질에 따라서 증가 또는 감소하게 된다.

11.4 Heat Effects of Mixing Processes

혼합열은 다음과 같이 정의된다.

$$\Delta H = H - \sum_i x_i H_i \tag{11.38}$$

이 식은 일정온도와 압력에서 순수물질이 혼합하여 1 몰을 형성할 때 엔탈피 변화량을 정의한다.

$$H = x_1 H_1 + x_2 H_2 + \Delta H \tag{11.39}$$

식 (11.39)는 순수물질 1 과 2 의 엔탈피 데이터와 혼합열로부터 2 성분계 혼합물의 엔탈피를 계산해준다. 이러한 엔탈피 계산에서 저압계의 경우 압력에 대한 의존성을 무시할 수 있다.

혼합열은 많은 점에서 반응열과 유사하다. 화학반응이 일어날 때 생성물의 에너지는 같은 온도와 압력에서 반응물의 에너지와 다른데 이것은 반응 구성물의 화학배열이 달라지기 때문이다. 혼합물이 생성될 때 같은 분자와 다른 분자들간의 작용력장의 상호작용이 다르므로 에너지 변화가 일어난다. 이 에너지 변화는 화학결합과 관련된 것보다는 일반적으로 아주 작으므로 혼합열은 보통 반응열보다 작은 값은 갖는다.

2 성분계의 엔탈피 데이터를 표현하는 가장 편리한 방법은 엔탈피/농도선도(Hx diagram)를 이용하는 것이다. 이 선도는 온도를 매개변수로 해서 엔탈피

를 농도의 함수로 표시한 그림이다. 압력은 일정하고 보통 1 기압니다. 그림 11.20 은 황산/물 계에 대한 부분선도를 보여준다.

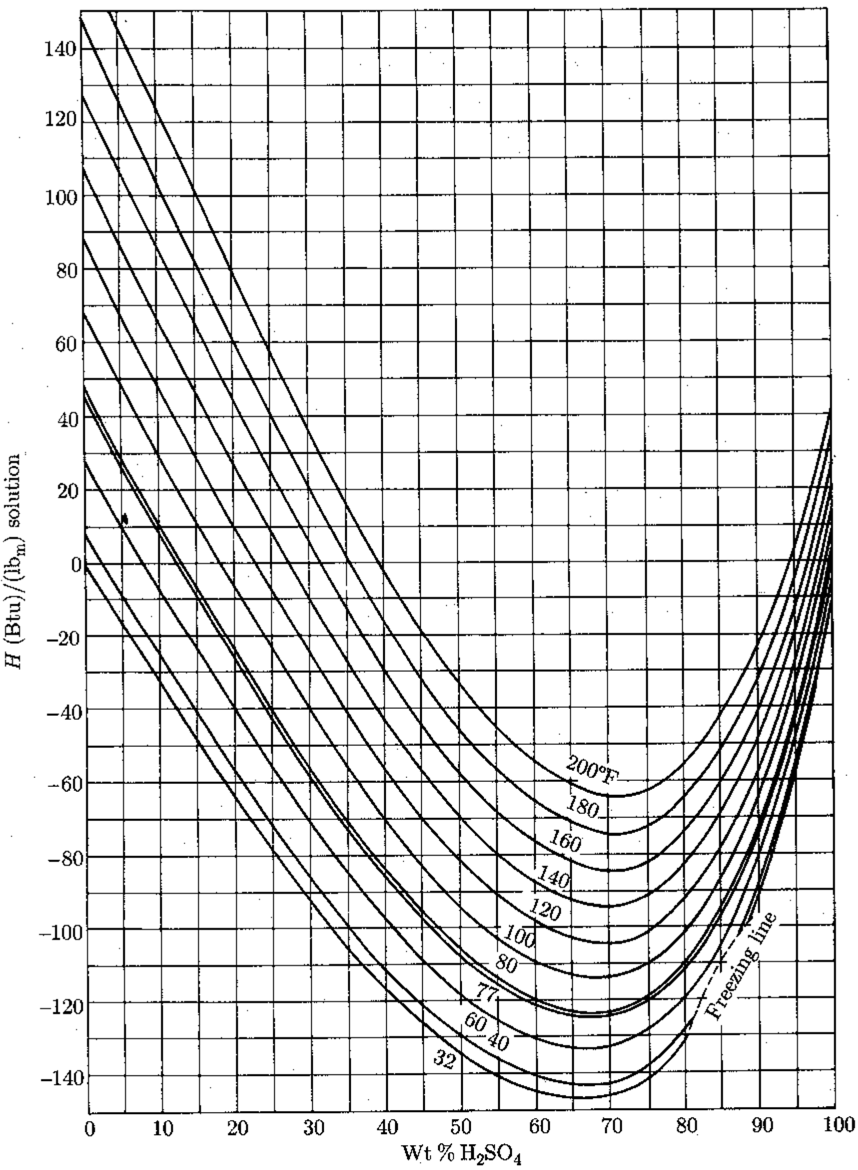

Figure 11.20: *Hx* diagram for H_2SO_4/H_2O. (Redrawn from the data of W. D. Ross, *Chem. Eng. Prog.*, vol. 48, pp. 314 and 315, 1952. By premission.)

이 그림에서 삼중점의 순수한 액체물에 대해 엔탈피값은 0 이며 황산의 경우 25 도에서의 엔탈피 값을 0 으로 한다. 순수한 물에 대해 삼중점에서 엔탈피 값을 0 으로 하면 수증기표의 값을 그대로 이용할 수 있다.

11.5 Molecular Basis for Mixture Behavior

엔탈피 변화의 부호와 크기는 같은 성분끼리의 작용력과 서로 다른 성분끼리의 작용력 차이를 대체로 나타내고 있다. 일반적인 혼합과정에서 같은 성분간의 작용력은 끊어지고 다른 성분간의 작용력이 조장되게 된다. 만일 다른 성분간의 작용력이 같은 성분간의 작용력보다 더 약하다면 혼합과정에서 같은 분자간의 작용력을 끊는데 다른 성분간의 작용력보다 더 많은 에너지가 필요하게 된다. 이 경우 엔탈피 변화량은 양수이며 혼합공정은 흡열과정이며 만일 다른 성분간의 작용력이 더 강하다면 엔탈피 변화량은 음수이고 혼합과정은 발열과정이다.

과잉엔트로피의 거동을 예상하기 위해서는 분자의 크기와 모양을 고려해야 한다.

<table>
<tr><th></th><th>NP/NP</th><th>NA/NP</th><th>AS/NP</th><th>NA/NA</th><th>AS/NA and AS/AS</th></tr>
<tr><td rowspan="2">H^E</td><td>> 0</td><td>> 0</td><td>> 0</td><td rowspan="2">< 0
순수상태에서는 수소결합이 없으나 혼합후 용매화가 발생한다.</td><td rowspan="2">> 0 or < 0
계에 따라서 다양한 거동을 보여준다.</td></tr>
<tr><td colspan="3">혼합후 분자간의 상호작용이 약해지게 되므로 과잉엔탈피는 0 보다 크게된다.</td></tr>
<tr><td>S^E</td><td>> 0 or < 0</td><td>대분분 > 0</td><td>< 0</td><td>< 0</td><td>> 0 or < 0</td></tr>
</table>