

극성이 상이한 용질-용매계에서 무한희석 활동도 계수의 가스크로마토그래피에 의한 측정

김 철 우* · 김 희 덕** · 박 준 옥*** · 남 세 종****

*한국가스공사 연구개발원

**력키중앙연구소

***인하공업전문대학 공업화학과

****인하대학교 공과대학 화학공학과

(1992년 5월 6일 접수, 1993년 7월 7일 채택)

Infinite Dilution Activity Coefficients by Gas Chromatography for Variously Polarized Solute-Solvent Systems

Chol-Woo Kim, Hee-Duk Kim, Jun-Ok Park, and Se-Jong Nam

*Korea Gas Corporation, Ansan 425-150, Korea

**Lucky R & D Center, Daejeon 305-343, Korea

***Dept. of Ind. Chem., Inha Technical Junior College, Incheon 402-752, Korea

****Dept. of Chem. Eng., Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received May 6, 1992, Accepted July 7, 1993)

요 약: 무극성, 극성 용매 중 무극성, 극성용질의 무한희석 활동도계수를 가스 크로마토그래피에 의하여 60°C로부터 100°C 범위에서 측정하였다. 무극성용매(n-octadecane)와 극성용매(n-hexadecyl alcohol)에 있어서 무극성용질(alkanes, cyclohexane, benzene, toluene과 CCl₄)의 $\ln\gamma^\infty$ 는 1/T에 따라 비례하여 증가하였으며, 일정온도에서 동족렬의 $\ln\gamma^\infty$ 는 용질의 탄소수 증가에 따라 비례하여 증가하였다. 극성용질(alcohols, esters and ketones)과 약극성용매(di-2-ethyl adipate and di-2-ethylhexylsebacate)계에서, 용질의 $\ln\gamma^\infty$ 는 1/T 증가에 따라 변화율이 증가하였으며, 또 일정온도에서 동족렬 용질의 $\ln\gamma^\infty$ 는 탄소수 증가에 따라 반비례하여 감소하였다. 극성용질(alcohols, esters and ketones)은 극성이 큰 용매(triphenyl-phosphate and tricresyl phosphate)계에 있어서, $\ln\gamma^\infty$ 는 1/T 증가에 따라 변화율이 증가하였으며, 일정온도에서 동족렬의 $\ln\gamma^\infty$ 는 용질의 탄소수 증가에 따라 비례하여 증가하였다.

Abstract: The infinite dilution activity coefficients(γ^∞) of nonpolar and polar solutes have been determined in different solvents at temperature between 60 and 100°C by using gas chromatography. The $\ln\gamma^\infty$ values of nonpolar solutes(alkanes, cyclohexane, benzene, toluene and CCl₄) were linearly increased as 1/T in the nonpolar solvent (n-octadecane) and the polar solvent(n-hexadecyl alcohol) systems and the $\ln\gamma^\infty$ values at the constant temperature were increased with the number of carbon atoms of solute molecule. For the polar solutes(alcohols, esters and ketones) and the weak polar solvent(di-2-ethyl adipate and di-2-ethylhexyl sebacate) systems, the relations of $\ln\gamma^\infty$ vs. 1/T were found to be curved with increased slope, and the $\ln\gamma^\infty$ values at constant temperature were linearly diminished as increasing the number of carbon atoms of solute molecule. For the polar solutes(alcohols, esters and ketones) and the

strong polar solvents(triphenyl phosphate and tricresyl phosphate)systems, the relations of $\ln \gamma^\infty$ vs. $1/T$ were found to be curved with increased slope but the $\ln \gamma^\infty$ values at constant temperature were linearly increased as increasing the number of carbon atoms of solute molecule.

1. 서 론

무한희석 활동도 계수(γ^∞)는 액체혼합물의 비이상성을 나타내는 척도이고 열역학적 특성을 나타낸다. 따라서 정확한 γ^∞ 값은 평형추정식의 파라미터를 결정하는데, 추출, 추출종류에 있어서 용매를 선정하는데, 공비점을 예측하는데 유용하게 쓰이나 γ^∞ 의 정확한 실측값은 충분하지 못하다.

γ^∞ 를 측정하는 실험적 방법은 ebulliometry[1, 2] gas-liquid chromatography(G.C)[3, 4]법 등이 있으나, G. C법은 γ^∞ 를 직접 발견할 수 있고, 상용 G. C 장치로 가능하며, 용질은 순수하지 않아도, 소량의 시료로 단시간에 측정할 수 있는 이점이 있다. G. C 이용방법 중에서는 지연시간법(retention time method)이 지배적으로 채용되고 있다.

γ^∞ 를 추정하는데 여러 가지 방법이 제안되고 있으나 대표적으로 ASOG[5]법, UNIFAC[6~8]법 등 Group contribution parameters에 의한 방법과 Thomas 등이 제안한 소위 Modified separation of cohesive energy density (MOSCED)[9]모델이 있다. 그러나 이들은 기능기에 대한 Group parameter와 특성치를 예측할 수 없는 경우 등 때문에 γ^∞ 의 측정 결과는 용액 열역학에 기초를 둔 절대온도와의 관계[2, 9, 11]에 의하여 나타내고 있다.

본 연구는 무극성, 극성용매에 있어서 무극성, 극성 용질의 γ_2^∞ 를 온도에 따라 측정하여 용매-용질간의 극성에 따른 변화, 온도와의 관계, 용질의 동족렬에 대한 관계를 검토하였다.

2. 이 론

G. C에 의하여 측정된 지연시간으로부터 무한희석 활동도계수는 Pecsar & Martin[11] 등이 기체측의 비이상성을 고려하여 제안한 다음 식으로 구할 수 있다.

$$\ln \gamma_2^\infty = \ln \left(\frac{273.15 R}{P_2^0 M_1 V_g^0} \right) - \left(\frac{B_{22} - V_2^0}{RT_{exp}} \right) P_2^0 \quad (1)$$

여기서 V_g^0 는 specific retention volume으로 불활성

담체기체와 용질의 지연시간 t_a 와 t_r 에 의하여 다음 식으로 구한다[12].

$$V_g^0 = J \frac{F}{W_s} \frac{P_0 - P_w}{760} \frac{273.15}{T_f} (t_r - t_a) \quad (2)$$

여기서 J는 압축성 보정인자로 James-Martin[13]에 의하면 다음과 같다.

$$J = \frac{3}{2} \cdot \frac{(P_i/P_0)^2 - 1}{(P_i/P_0)^3 - 1} \quad (3)$$

γ_2^∞ 와 온도와의 관계는 용액의 열역학적 관계로부터 구할 수 있다.

퓨가시티와 부분 몰 엔탈피 사이의 관계에 의하여

$$\left[\frac{\partial \ln(f_i/f_{purei})}{\partial T} \right]_{P, x_i} = - \frac{h_i - h_{purei}}{RT^2} \quad (4)$$

이고 활동도 계수의 정의식($\gamma_i \cdot f_{purei}$)= f_i 를 대입하면

$$\left[\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right]_{P, x_i} = - \frac{h_i - h_{purei}}{RT^2} = - \frac{h_i^e}{RT^2} \quad (5)$$

이 된다. 여기서 $x_i \rightarrow 0$ 로 하고 변형하면

$$\frac{\partial \ln \gamma_i^\infty}{\partial (1/T)} = \frac{h_i^\infty}{R} \quad (6)$$

이 되며 이는 문헌[2, 11]에 인용된 식과 일치한다.

3. 실 험

본 실험에 사용한 18종의 용질은 WAKO사제 E.P 급이며 용매 (n-octadecane (ODC), n-hexadecylalcohol (HDA), di-2-ethylhexyladiphate (EHA), di-2-ethylhexylsebacate (EHS)는 TOKYO KASEI제 G. R급이며 triphenyl phosphate (TPP), tricresylphosphate (TCP)는 YAKULI제 G.R급을 사용하였다. 사용한 G.C는 SHIMADZ Co.의 Model GC-RIA이며 검출기는 T. C. D.를 썼으며 전류는 용매 ODC, HDA일 때는 150mA, 그외에는 100-120mA로 하였다. column은 용매 ODC, HDA일 때는 내경 3mm, 길이 1m로 하고 그외는 내경 3mm, 길이 2m로 하였다. 용매도포 담체는 JOHN-MANVILLE제품인 chromosorb PAW(60/80 mesh)에 ODC, HDA는 고

체에 대하여 20wt%, 다른 용매는 25wt%를 도포하였다. 이때 chromosorb에 용매를 균일하게 도포하기 위하여 chromosorb가 잠길 정도로 에테르에 용매를 용해하여 가하고 회전진공증발기에 넣은 다음 에테르를 기화 제거하여 제조하였다.

G.C에 일회용질의 주입량은 0.15-0.2 μ l로 하였으며 담체 비활성 기체의 유량은 대기압, 실온에서 비누거품유량계로 측정하였다. G.C칼럼의 온도는 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 오차범위로 조절하였다.

4. 결과 및 고찰

식(1)에 있어서 용질의 몰용적 v_3° 와 증기압 P_2° 는 문헌치[14]와 추정식을 병용하여 구하였다[15].

제 2 virial계수 B_{22} 는 Pitzer and Curl이 제안하고 Tsionopoulos가 수정한 식으로 구하였다[16].

G.C의 컬럼온도를 일정하게 조절하고 일정량의 용질을 주입한 다음 지연시간을 구하여 식(2)로부터 V_g° 를 구하고 용질의 물성을 (1)식에 대입하여 γ_2^{∞} 를 구하였다(Apndix Table 1). 식(6)의 관계를 보기 위하여 $\ln\gamma_2^{\infty}$ 대 $1/T$ 를 Fig. 1-6에 작도하였다.

무극성 용매 ODC에 있어서 무극성 용질(n-pentane, n-hexane, n-heptane)의 γ_2^{∞} 값은 문헌

치[17-20]와 평균오차 1.4%로 일치하였다. $\ln\gamma_2^{\infty}$ 대 $1/T$ 는 Fig. 1과 같이 직선관계가 성립하여 동족렬인 경우는 평행하여 탄소수에 따라 비례하여 증가함을 볼 수 있다.

쌍극자모멘트 1.67를 갖는 극성용매 HDA인 경우에 있어서 무극성 용질(n-hexane, n-benzene, toluene)의 γ_2^{∞} 값 중 문헌치[21]가 있는 것을 비교하면 3.1%의 오차를 나타내었으나, Fig. 2와 같이 $\ln\gamma_2^{\infty}$ 대 $1/T$ 의 관계는 좋은 직선관계가 성립하여 본 실험값이 신뢰할 수 있음을 보여주고 있다. $\ln\gamma_2^{\infty}$ 대 $1/T$ 에서 alkane 동족렬을 비교하면 대체로 평행이며, 탄소수 증가에 비례하여 증가함을 볼 수 있는데, 이는 Pecsar & Alessi[11, 18]의 경향과도 일치한다.

약한 극성용매 EHA(μ , $D=0.923$), EHS(μ , $D=0.924$)와 극성이 큰 TPP(μ , $D=2.79$), TCP(μ , $D=2.84$) 용매에 있어서, 역시 극성용질 알코올류: methanol(MOH)(μ , $D=2.87$), ethanol(EOH)(μ , $D=2.89$), propanol(POH)(μ , $D=3.09$), butanol(BOH)(μ , $D=2.98$)와 케톤류: Acetone(μ , $D=3.11$), methylethyl ketone(MEK)(μ , $D=3.20$), methylpropyl ketone(MPK)(μ , $D=2.72$), methylisobutyl ketone(MIBK)(μ , $D=2.77$), 에스테르류: methylacetate(MA)(μ , $D=1.74$), ethyl-acetate(EA)(μ , D

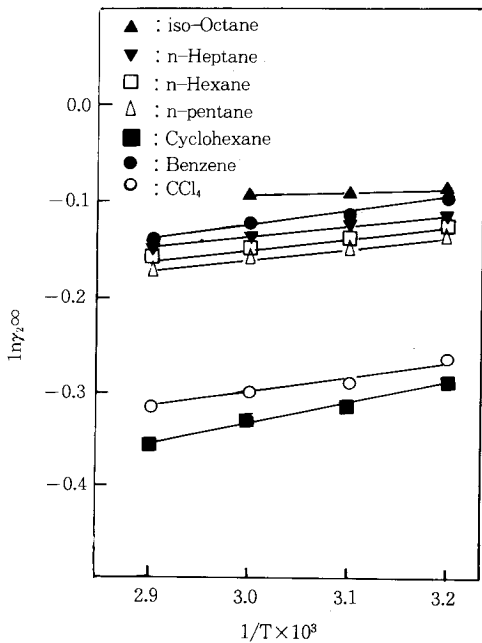


Fig. 1. γ_2^{∞} of solutes in n-Octadecane.

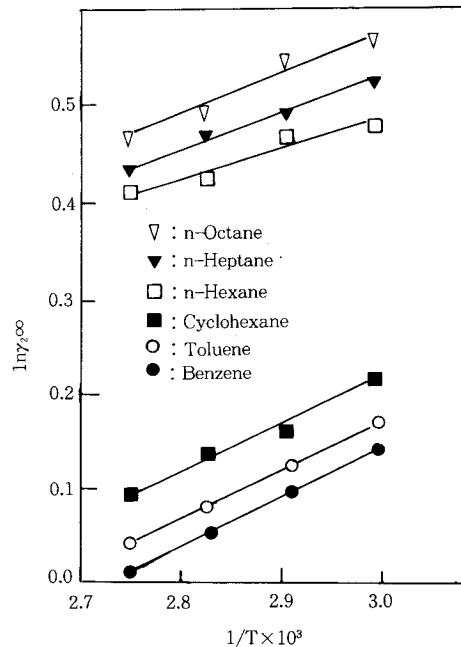


Fig. 2. γ_2^{∞} of solutes in n-hexadecyl alcohol.

Table 1. Activity Coefficient at Infinite Dilution and Specific Retention Volume

Solute					Solvent					
					n-Octadecane ($\mu, D=0.0$)			n-Hexadecyl Alcohol ($\mu, D=1.67(B, 25^\circ C)$)		
Component	T	B_{22}	P_2°	V_o°	V_g°	γ_2^∞	γ_{lit}^∞	V_g°	γ_2^∞	γ_{lit}^∞
n-Pentane (* $\mu, D=0.0$)	35					▲0.88	0.88(17)	46.46	1.52	
	40	1023.6	873.53	119.02	92.75	0.87				
	50	948.95	1193	121.12	69.5	0.86				
	60	882.61	1605	123.33	53.03	0.85				
	70	823.22	2119	125.72	41.31	0.84				
n-Hexane ($\mu, D=0.0$)	40	1647.5	276.6	134.39	281.91	0.88				
	50	1515.55	400.9	136.39	198.32	0.87	0.85(18)			
	60	1400.52	566.2	138.51	143.35	0.86	0.86(18)	80.88	1.60	1.62(21)
	70	1299.25	787	140.75	105.5	0.85	0.88(18)	59.2	1.59	
	80	1209.33	1062	143.09				46.46	1.52	
	90	1128.89	1407	145.61				36.03	1.50	
	120	931.14	2982	154.21			18.54	1.45	1.55(21)	
n-Heptane ($\mu, D=0.0$)	40	2446.55	92.51	150.34	281.91	0.89				
	45						0.89(19)			
	50	2230.63	141.64	152.28	198.32	0.88	0.86(18)			
	60	2046.63	210.32	154.3	143.35	0.87	0.89(18)	203.33	1.68	
	70	1885.37	303.79	156.51	105.5	0.86	0.89(18)	146.06	1.63	
	80	1745.09	428.2	158.77				107.09	1.59	
	90	1621.2	590.14	161.15			80.98	1.54		
n-Octane ($\mu, D=0.0$)	60	2883.79	77.55	170.63				523.67	1.75	
	70	2639.32	117.9	172.77				351.88	1.72	
	80	2428.27	174.48	175.05				253.75	1.62	
	90	2244.19	253.5	177.42				179.1	1.59	
iso-Octane ($\mu, D=2.87$)	40	2533.75	100	169.27	737.67	0.92				
	50	2315.95	148	171.28	506.14	0.91				
	60	2128.95	215	173.72	350.36	0.91				
Cyclohexane ($\mu, D=0.2$) (25°C)	40	1516.94	184.3	110.81	491.73	0.75				
	50	1394.95	272.02	112.89	343.99	0.73				
	60	1289.55	389.6	113.64	244.97	0.72		149.31	1.24	
	70	1197.64	544.23	115.21	181.66	0.70		114.09	1.17	
	80	1116.24	743.27	116.81			85.69	1.15		
CCl ₄ ($\mu, D=0.0$)	40	1343.93	210.9	98.88	418.64	0.77				
	50	1237.26	317	100.22	287.51	0.75				
	60	1144.99	439	101.46	211.54	0.74				
	70	1094.29	613.8	102.99	154.47	0.73				
Benzene ($\mu, D=0.0$)	40	1326.47	182.93	91.08	407.46	0.91	0.961(19)			
	50	1213.72	217.52	92.26	281.91	0.89	0.927(20)			
	60	1124.11	391.74	93.47	198.67	0.88	1.03 (18)	159.58	1.15	1.15(21)
	70	1042.62	551.25	94.69	143.71	0.87	1.03 (18)	119.31	1.10	
	80	970.96	753.62	95.90				232.42	1.05	
	90	907.39	1016.12	97.14				71.62	1.01	
	120	753.03	2249	101.55			35.20	0.96	1.03(21)	
Toluene ($\mu, D=0.34$)	60	1745.75	140	111.07				430.66	1.18	
	70	1607.32	203	112.37				311.33	1.13	
	80	1487.45	292	113.72				227.57	1.08	
	90	1382.57	405	115.02				171.34	1.04	
	120	1133.59	908	119.76				79.85	0.94	1.03(21)

* : A. L. McClellan, Table of Experimental Dipole Moments, N. H. Freeman and Company San Francisco and London(1963)

▲ : Extrapolated from experinemtal data.

Solute					Solvent											
					di-2-ethylhexyl adipate **($\mu, D=0.923$)			di-2-ethylhexyl sebacate **($\mu, D=0.924$)			Triphenyl phosphate **($\mu, D=2.79$)			Tricresyl phosphate **($\mu, D=2.84 \pm 0.06$)		
Component	T	B ₂₂	P ₂ ^o	V ₂ ^o	V _g ^o	γ_2^{∞}	$\gamma_{H_2O}^{\infty(2)}$	V _g ^o	γ_2^{∞}	$\gamma_{H_2O}^{\infty(2)}$	V _g ^o	γ_2^{∞}	$\gamma_{H_2O}^{\infty(2)}$	V _g ^o	γ_2^{∞}	$\gamma_{H_2O}^{\infty(2)}$
MOH ($\mu, D=2.87$)	60	1217.33	634.53								54.48	1.57		59.45	1.27	
	70	1016	939.9		31.64	1.56		30.31	1.56		40.29	1.44		44.39	1.16	
	80	851.76	1358.33		25.5	1.34		24.63	1.38		30.21	1.34		33.57	1.07	
	90	729.53	1919.57		19.66	1.30		19.75	1.23		22.85	1.27		25.17	1.02	
	100	627.54	2657.9		15.67	1.19	1.19	15.82	1.12	1.12	17.57	1.21	1.20	19.08	0.99	0.98
EOH ($\mu, D=2.89$)	60	1385.55	351.03								88.54	1.77		98.09	1.38	
	70	1154.68	541.2		57.53	1.52		54.32	1.53		62.34	1.61		69.52	1.27	
	80	984.54	811.52		42.37	1.39		42.73	1.31		44.57	1.51		50.39	1.18	
	90	843.76	1186.57		31.82	1.28		32.5	1.19		32.96	1.38		36.98	1.11	
	100	737.39	1695.63		24.95	1.15	1.15	25.22	1.08		24.71	1.35	1.35	26.99	1.07	1.09
POH ($\mu, D=3.09$)	60	1783.65	152.71								196.18	1.72		233.46	1.32	
	70	1504.65	243.78		142.64	1.35		137.54	1.32		135.79	1.60		159.53	1.21	
	80	1276.24	382.01		101.33	1.22		99.33	1.18		92.48	1.50		109	1.14	
	90	1098.16	575.52		73.13	1.13		73.09	1.07		65.74	1.40		76.90	1.08	
	100	964.09	843.15		53.9	1.05	1.04	54.8	0.98	0.98	47.56	1.32	1.03	54.72	1.04	1.04
BOH ($\mu, D=2.98$)	60	2590.86	58.85								452.66	1.97		573.76	1.38	
	70	2144.4	99.82		354.86	1.31		348.46	1.27		295.78	1.79		366.17	1.28	
	80	1819.86	162.53		241.85	1.18		239.52	1.14		197.96	1.64		244.37	1.18	
	90	1552.08	255.2		168.33	1.09		168.77	1.04		134.5	1.55		168.96	1.12	
	100	1342.41	387.96		118.84	1.02	1.02	120.31	0.96	0.95	94.14	1.46	1.46	114.37	1.07	1.08
MA ($\mu, D=1.74$)	60	1042.11	842.43								63.98	1.01		70.76	0.81	
	70	947.08	1168.62		54.03	0.77		52.65	0.75		46.99	1.01		51.95	0.81	
	80	865.47	1585.77		40.93	0.76		40.07	0.73		35.07	1.01		39.11	0.8	
	90	794.74	2109.47		31.46	0.75		30.87	0.73		27.08	1.00		29.93	0.8	
	100	735.85	2756.04		24.66	0.75	0.75	24.59	0.71	0.69	20.87	1.00	1.00	24.35	0.79	0.79
EA ($\mu, D=1.83$)	60	1497.8	420.35								113.52	1.13		130.56	0.87	
	70	1357.52	598.61		102.34	0.77		102.73	0.74		81.71	1.11		94.98	0.85	
	80	1237.41	832.34		76.99	0.75		76.65	0.72		59.58	1.11		68.28	0.86	
	90	1133.62	1134.65		57.15	0.76		58.13	0.7		44.49	1.11		51.58	0.84	
	100	1043.22	1511.57		43.89	0.75	0.76	44.68	0.7	0.71	33.66	1.11	1.12	38.85	0.84	0.86
PA ($\mu, D=1.88$)	60	2590.86	172.31								251.68	1.23		287.81	0.95	
	70	2144.4	256.32		240.20	0.76		241.7			171.94	1.21		196.16	0.94	
	80	1819.86	370.95		170.01	0.75		172.04	0.7		121.04	1.2		136.97	0.94	
	90	1552.08	523.73		122.17	0.75		124.78	0.69		86.2	1.2		98.19	0.94	
	100	1342.41	732.11		94.21	0.73	0.77	92.31	0.69	0.68	63.27	1.2	1.21	71.44	0.93	0.93
Acetone ($\mu, D=3.11$)	60	1264.33	861.87								75.08	0.82		86.56	0.65	
	70	1138.67	1189.27		48.63	0.85		48.76	0.8		55.77	0.82		64.11	0.65	
	80	1026.35	1608.06		36.91	0.83		37.3	0.78		42.03	0.83		48.19	0.64	
	90	930.56	2134.6		29.01	0.81		28.85	0.77		32.41	0.84		36.71	0.64	
	100	852.03	2786.34		22.85	0.8		23.04	0.76		25.23	0.85		28.64	0.64	
MEK ($\mu, D=3.20$)	60	1892.15	392.78								141.73	0.97		157.73		
	70	1681.72	555.52		110.29	0.78		109.73	0.75		102.58	0.95		114.32		
	80	1513.79	768.67		82.19	0.76		81.99	0.73		75.45	0.95		83.97		
	90	1363.14	1042.66		61.45	0.76		61.97	0.72		56.41	0.94		62.8		
	100	1234.63	1388.92		47.22	0.75		47.72	0.7		42.99	0.94		47.74		
MPK ($\mu, D=2.27$ ± 0.03 in benzene)	60	2194.14	175.8								291.05	1.04		324.92	0.83	
	70	1970.92	258.53		237.51	0.77		237.57	0.73		200.83	1.03		225.09	0.82	
	80	1771.46	370.25		168.33	0.76		169.64	0.72		142.4	1.02		160.73	0.8	
	90	1602.39	517.73		122.29	0.75		124.49	0.7		103.14	1.02		115.52	0.8	
	100	1457.77	708.52		92.04	0.74		93.13	0.69		76.03	1.01		85.53	0.8	
MIBK ($\mu, D=2.77$ ± 0.02)	60	299.05	108.73								399.37	1.22		463.55	0.93	
	70	2599.86	162.99		379.82	0.76		391.67	0.7		270.42	1.21		313.18	0.92	
	80	2339.04	237.42		267.74	0.74		273.19	0.69		188.53	1.2		218.27	0.92	
	90	2105.07	337.06		192.39	0.73		197.31	0.68		134.06	1.19		154.82	0.92	
	100	1906.04	467.56		140.98	0.72		144.3	0.67		97.53	1.19		112.13	0.92	

* * Calculated value from : D. W. Van Krevelen, Properties of Polymers, P 233 Elsevier Scie. Pub. Comp.(1976)

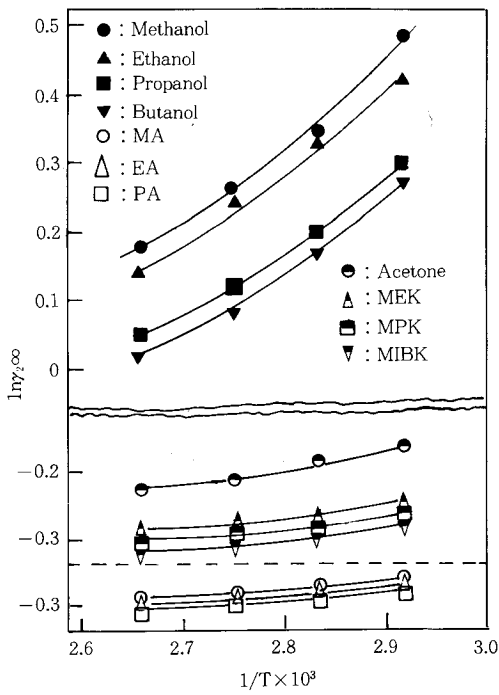


Fig. 3. $\gamma_{2\infty}$ of solutes in di-2-ethylhexyl adipate.

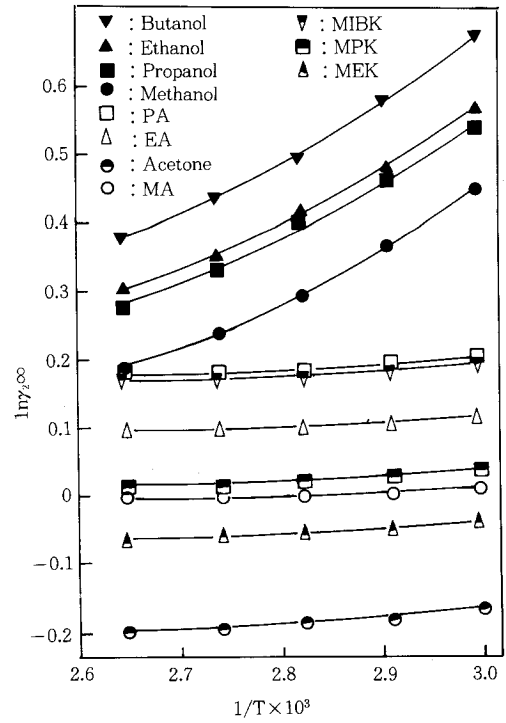


Fig. 5. $\gamma_{2\infty}$ of solutes in triphenyl phosphate.

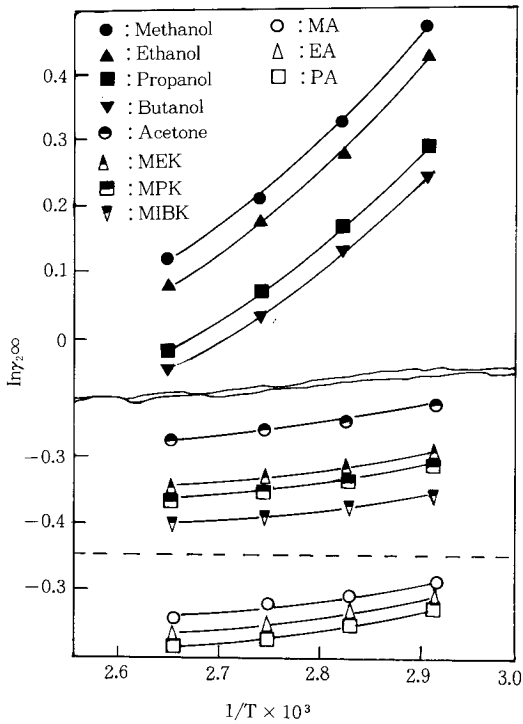


Fig. 4. $\gamma_{2\infty}$ of solutes in di-2-ethylhexyl sebacate.

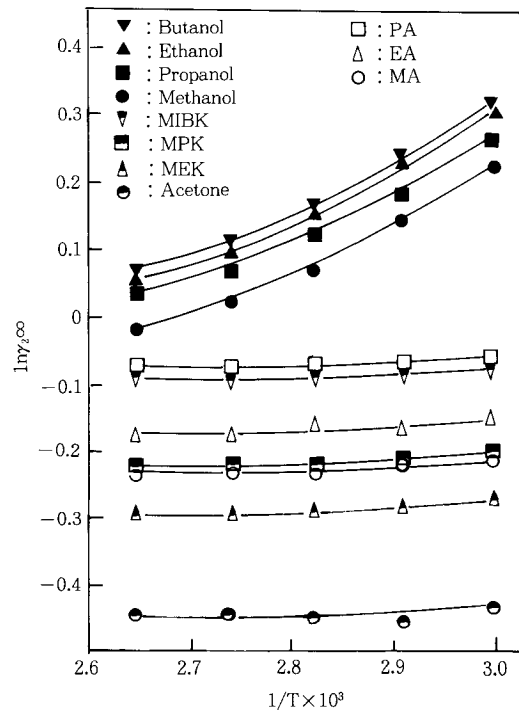


Fig. 6. $\gamma_{2\infty}$ of solutes in trioctyl phosphat.

=1.83), propylacetate(PA)(μ , $D=1.88$)의 활동도 계수 γ_2^∞ 를 70°C, 80°C, 90°C, 100°C에서 측정하였다. 알코올류, 에스테르류의 γ_2^∞ 값을 문헌치 [22, 23]와 비교하면 용매 EHA에서 평균오차 1.0%이고, 용매 EHS일때는 0.7%오차를 보였으며, 용매 TCP에서 0.8%, 용매 TPP에서 1.1%의 오차로 잘 일치함을 보였다.

Fig. 3-6에서 케톤류와 에스테르류는 비슷하며 온도에 따른 영향은 적으나 약간 곡선을 나타낸다. 알코올류는 다른 동족렬에 비하여 큰 값을 나타내며 1/T 증가에 따라 기울기가 증가하였다. 용매 EHA, EHS에서 각 동족렬의 $\ln\gamma_2^\infty$ 는 탄소수 증가에 비례하여 감소하며 감소율은 알코올류가 제일 크고 에스테르류는 큰변화가 없었다. 그러나 TCP, TPP에 있어서 동족렬의 $\ln\gamma_2^\infty$ 는 탄소수 증가에 따라 비례하여 증가하는 것을 볼 수 있고 증가율은 알코올류, 케톤류, 에스테르 순으로 감소하였다.

γ_2^∞ 의 추정식 MOSCED모델식[9]에서 이상의 결과를 살펴보면, 극성이 작은계에서 polar parameter의 온도에 의한 변화가 적기 때문에 $\ln\gamma_2^\infty$ 대 1/T가 직선이 되리라는 것을 알 수 있으며, 극성-극성계에 서는 온도에 따라 변하는 polar parameter(τ)와 acidity and basicity parameter(α, β)의 영향때문에 $\ln\gamma_2^\infty$ 대 1/T는 직선관계가 성립하지 않으리라는 것이 추찰된다.

5. 결 론

무극성, 극성용매에 있어서 무극성, 극성용질의 γ_2^∞ 를 온도를 달리하여 G. C 시간지연법으로 측정하고 $\ln\gamma_2^\infty$ 대 1/T를 고찰하였다.

1. 무극성용매(ODC)와 극성용매(HDA)에 있어서, 무극성용질의 $\ln\gamma_2^\infty$ 대 1/T는 직선으로 증가하였고, 동족렬 용질에 있어서는 평행하였으며, $\ln\gamma_2^\infty$ 는 탄소수에 비례하여 증가하였다.

2. 극성이 작은 용매 EHA, EHS에 있어서 용질 알코올류, 에스테르류, 케톤류의 $\ln\gamma_2^\infty$ 대 1/T는 기울기가 증가하는 곡선이었고, $\ln\gamma_2^\infty$ 는 동족렬에 있어서 탄소수 증가에 따라 비례하여 감소하였다.

3. 극성이 큰 용매 TCP, TPP에 있어서 용질 알코올류, 에스테르류, 케톤류의 $\ln\gamma_2^\infty$ 대 1/T 관계는 기울기가 증가하는 곡선이며, $\ln\gamma_2^\infty$ 는 동족렬에 있어서 탄소수 증가에 따라 비례하여 증가함을 보였다.

4. 같은 용매에 대한 $\ln\gamma_2^\infty$ 값은 알코올류가 케톤과 에스테르에 비하여 큰값을 나타내었고, 탄소수가 낮은 경우에는 케톤과 에스테르가 비슷한 값을 나타내었으며, 동족렬의 $\ln\gamma_2^\infty$ 의 증감률은 에스테르-케톤류-알코올류 순으로 증가하였다.

Nomenclature

B_{22}	= Second virial coefficient
F	= Measured flow of carrier gas, $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
f	= Fugacity
h^E	= Excess partial molar enthalpy of i
J	= Compressibility factor
MOSCED	= Modified separation of cohesive energy density(model)
M_1	= Molecular weight of solvent, g mol^{-1}
P_2^0	= Vapor pressure of the solute at T
P_i	= Inlet pressure of the column, mmHg
P_o	= Outlet pressure of the column, mmHg
P_w	= Vapor pressure of the water at T_f
R	= Gas constant
T_{exp}	= Column temperature, °K
T_f	= Temperature of the film soap flow meter, °K
t_r	= Retention time of the solute, s
t_a	= Retention time of the air or inert gas, s
V_k^0	= Specific retention volume, $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
v_2^0	= Molar volume of the solute at T, $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
W_s	= Weight of the solvent, g
x	= Mole fraction
γ_2^∞	= Infinite dilution activity coefficient of solute

참고문헌

1. G. M. Loblen and J. M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **21**, 109 (1982).
2. C. A. Eckert, B. A. Newman, G. L. Nicolaidis, and T. C. Long, *AIChE J.*, **27**, 33 (1981).
3. J. C. Leroi, J. C. Masson, H. Renon, J. F. Fabries, and H. Sannier, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **16**, 139 (1977).

4. J. Bastos, M. E. Soares, and A. G. Medina, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **24**, 420 (1985).
5. K. Kojima and T. Tochigi, "Prediction of Vapor-Liquid Equilibria by the ASOG Method", Kodansha-Elsevier, Tokyo (1979).
6. Aa. Fredenslund, R. L. Jones, and J. M. Prausnitz, *AIChE J.*, **31**, 1086 (1975).
7. Aa. Fredenslund, J. Gmehling, and P. Rasmussen, "Vapor-liquid Equilibria using UNIFAC", Elsevier, Amsterdam (1977).
8. P. Alessi, I. Kikic, As. Fredenslund, and P. Rasmussen, *Can. J. Chem. Eng.*, **60**, 300 (1982).
9. E. R. Thomas and C. A. Eckert, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **23**, 194 (1984).
10. E. Sanlancesaria, D. Berkendis, and S. Carra, *Fluid Phase Equilibria*, **3**, 167 (1979).
11. R. E. Pecsar and J. J. Martin, *Analy. Chem.*, **38**, 1661 (1966).
12. D. H. Desty and W. T. Swanton, *J. Phys. Chem.*, **65**, 766 (1961).
13. A. T. James and A. J. P. Martin, *Biochem. J.*, **50**, 679 (1952).
14. J. Timmermans, "Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds", Elsevier, New York, Vol. 1-2 (1950).
15. J. M. Prausnitz, et al., "Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria", Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, N. J. (1980).
16. C. Tsonopoulos, *AIChE J.*, **20**, 263 (1974). **21**, 827 (1975). **24**, 1112 (1978).
17. A. J. B. Cruickshank, B. W. Gainey, and C. L. Young, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 337 (1968).
18. P. Alessi, I. Kikic, A. Alessandrini, and M. Fermeglia, *J. Chem. Eng. Data*, **27**, 445 (1982).
19. G. M. Janini and D. E. Martire, *J. Phys. Chem.*, **78**, 1644 (1974).
20. B. W. Gainey and C. L. Young, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 349 (1968).
21. E. A. Turek, R. A. Greenkorn, and K. C. Chao, *J. Chem. Eng. Data*, **24**, 296 (1979).
22. P. Alessi, I. Kikic, and G. Torriano, *J. of Chromato.*, **133**, 190 (1977).
23. P. Alessi, I. Kikic, A. Papo, and G. Torriando, *J. of Chem. Eng. Data*, **23**, 29 (1978).