

양친매성 2-butoxyethanol과 물 혼합계에서의 과잉 엔탈피 및 활동도 계수

임 경 희

중앙대학교 공과대학 화학공학과
(2000년 6월 9일 접수, 2000년 6월 20일 채택)

Excess Enthalpies and Activity Coefficients for the Binary Nonionic Amphiphile 2-Butoxyethanol/Water System

Kyung-Hee Lim

Department of Chemical Engineering, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea
(Received, June 9, 2000 ; Accepted June 20, 2000)

Abstract : Excess enthalpies (H^E) were measured by isothermal flow calorimetry for the nonionic amphiphile 2-butoxyethanol/water mixtures at 10 different temperatures (48.5 to 70°C) around and above the lower consolute solution temperature, T_{LC} . H^E exhibits U-shape for the binary mixtures, and is large and negative which reflects substantial interaction between two chemical species.

When the commonly used, semi-empirical Redlich-Kister (RK) polynomials were fitted to the measured H^E , plots of H^E vs. weight fraction provided more accurate fitting with fewer parameters than conventionally drawn H^E vs. mole fraction plots. This was due to the enhanced symmetry of H^E vs. weight fraction plots.

Using the fitted Redlich-Kister polynomials and the Gibbs-Helmholtz relation, temperature dependence of the activity coefficients were found and compared to the values determined from vapor-liquid equilibria. The activity coefficients were in the range of one to three, indicating that the binary system deviates from ideality but not substantially. They slightly depended on temperature and the temperature effect was equivalent to 10 % change in the activity coefficients.

Key words: Excess enthalpy, Partial molar enthalpy, Redlich-Kister polynomial, LLE phase composition, Activity coefficient

1. 서론

과잉 자유 에너지, 과잉 엔탈피 및 과잉 부피와 같은 열역학적 과잉 함수들은 혼합물의 비이상적 거동을 이해하는데 중요하다. 이 비이상성은 혼합물을 이루고 있는 분자들의 크기와 상호 작용에 주로 영향을 받는다.¹⁾ 혼합물의 과잉 부피가 분자 크기 정보를 제공해 주는 반면, 과잉 엔탈피는 분자 상호 작용과 실제 혼합물이 이상성으로부터 벗어난 정도에 대한 정보를 제공해 준다. 따라서 과잉 엔탈피는 비이상성을 설명하는 분자 모델을 기술하는데 있어서 매우 중요하다.

과잉 함수는 같은 조건에서 실제 양과 이상 혼합물에 대한 양 사이의 차이로 정의된다. 이상 혼합물이 이루어질 때 엔탈피 변화는 없으므로, 과잉 엔탈피와 혼합열은 같은 의미로 사용된다.¹⁾ 이런 이유로, 이 두 용어는 이 논문에서 상호교환되어 사용되었다.

과잉 엔탈피, H^E 는 다른 과잉 양,²⁾ 평형 상 조성,³⁻⁴⁾ 활동도 계수의 온도 의존성 및 임계 미셀 농도의 결정⁵⁾과 같이 다양하게 사용된다. 이 연구에서는 혼합열 혹은 과잉 엔탈피를 T_c 부근과 그 이상의 10개 다른 온도 (48.5에서 70°C)에서 비이온 양친매성 물질 2-butoxyethanol과 물의 혼합계에 대하여

등은 흐름 열량계로 측정하였으며 이로부터 활동도 계수의 온도의존성을 조사하였다. 2-butoxyethanol과 물의 혼합계에 대한 과잉 엔탈피들은 이미 문헌에 보고된 바 있으나 대부분의 데이터가 T_c 이하의 온도에서 즉 단일상 구역에서 측정되었다. T_c 이상의 온도에서는 1959년 Onken⁶⁾이 60, 80, 100°C에서, 1964년 Scachard 및 Wilson⁷⁾이 5, 25, 45, 65, 85°C에서 몇 개의 데이터를 보고하였을 뿐이다.

이성분 혼합물의 과잉 엔탈피의 조성에 대한 거동은 단일상 영역에서는 곡선의 거동을 나타내고 2-상 영역에서는 직선을 나타낸다. 2-상 영역의 직선 거동은 지레 법칙으로 잘 설명될 수 있으나 단일상 영역에서의 거동은 관습적으로 Redlich-Kister 나 Padé 다항식으로 fitting하여 기술하였다. 최근에는 Lim 등에 의하여 critical-scaling 이론을 이용한 모델이 보고되기도 하였다.⁸⁾

본 연구에서는 Redlich-Kister (RK) 다항식을 이용하여 과잉 엔탈피를 fitting하고 이 식과 Gibbs-Helmholtz 관계식으로부터 활동도 계수의 온도의존성을 구하였으며, 기-액 평형⁷⁾으로부터 구한 값과 비교 검토하였다. RK 다항식을 과잉 엔탈피에 fitting 할 때에 조성으로는 통상적으로 사용되는 물 분을 대신 무게 분율을 사용하였다. 물 분율에 대한 과잉 엔탈피의 그래프는 두 성분의 분자량 사이의 불균형(2-butoxyethanol/water = 118/18)으로 인하여 매우 비대칭이 되지만, 무게 분율에 대하여 그리면 대칭성이 현저히 증가한다. 이러한 대칭성은 작은 수의 매개변수를 사용하고도 훨씬 좋은 fitting 결과를 얻게 해준다.

2. 실험

2.1 시약

양쪽성 물질, 2-butoxyethanol, $C_4H_9OC_2H_4OH$ 를 Aldrich로부터 구입하였다. 2-butoxyethanol은 C_4E_1 으로 표기되기도 하는데 C_4 및 E_1 은 각각 소수성 사슬 및 친수성 부분의 ethoxylate 기에서의 탄소수를 가리킨다. C_4E_1 은 99%의 순도가 명시되어 있었으며 이를 gas chromatography로 확인하였다. 물은 탈이온시킨 증류수를 사용하였다.

2.2 과잉 엔탈피의 측정

Hart Scientific(Provo, Utah) 모델 503 등은 유량 열량계를 사용하여 상압에서 과잉 엔탈피를 측정하였다. 열량계의 주요 구성은 반응기(또는 혼합기), 등은 보호차단(isothermal shields), 공기조(air bath),

등은 제어 장치(isothermal control unit), 공급 펌프(feeding pump) 및 유량 조절 프로그램(flow controller programmer)이다.⁹⁾ 반응(혼합)용기는 혼합 wire와 평형 코일로 구성되어 있다. Wire는 유체가 코일을 통과하며 흘러갈 때 혼합을 증진시켜주고 안 쪽에 wire가 없는 평형 코일은 불충분한 혼합의 원인이 된다.^{10, 11)} 유체의 혼합과정 중 과잉 엔탈피는 등은 제어 장치에 있는 조절 열판의 열맥(heat pulse)의 수를 헤아림으로서 ± 0.005 J 오차 범위 안에서 측정되었다. 조절 열판은 혼합에 의해 흡수되거나 방출된 에너지를 상쇄시켜 반응기 온도를 ± 5 mK로 일정하게 유지시킨다. 농도 측정 오차는 ± 0.1 % 이며, 과잉 엔탈피 측정 오차는 ± 2 %이다. Desktop 컴퓨터가 펌프(LC-5000 Precision Pump, ISCO Inc., Lincoln, NE), 등은 제어기 및 제어 프로그램 등을 제어한다.

3. H^E 에 대한 Fitting 식

3.1 단일상 영역에서의 H^E 의 Redlich-Kister Fitting 식

각 온도에서 측정된 엔탈피들은 Redlich-Kister 다항식에 의해 fitting된다.

$$\begin{aligned} H^E &= w_1 w_2 \sum_{i=0}^j A_i (w_1 - w_2)^i \\ &= w_1 (1 - w_1) \sum_{i=0}^j A_i (2w_1 - 1)^i \end{aligned} \quad (1)$$

그리고 Padé 근사 함수는 유리 함수인데, 1974년 Malanowski에 의해 처음으로 제안되었고 1977년 Marsh에 의해 완성되었다. 이 근사 함수는

$$\begin{aligned} H^E &= w_1 w_2 \frac{\sum_{m=0}^j B_m (w_1 - w_2)^m}{1 + \sum_{n=0}^j C_n (w_1 - w_2)^n} \\ &= w_1 (1 - w_1) \frac{\sum_{m=0}^j B_m (2w_1 - 1)^m}{1 + \sum_{n=0}^j C_n (2w_1 - 1)^n} \end{aligned} \quad (2)$$

로 표현된다. 여기에서 w_1 과 w_2 는 성분 1과 성분 2의 조성이며 A_i , B_i , C_i 는 fitting 매개 변수이다. 식 1과 2에서 Redlich-Kister 다항식은 Padé 다항식의 특별한 경우임을 알 수 있다. 식 2는 $j \geq 0$ 일 때 $C_j = 0$ 일 경우에 식 1로 수렴한다. 식 2는 좀 더 복잡한 거동일 때 이용된다. 식 1과 2에서 사용된 항의 수는 미리 알려져 있지 않으며 데이터를 정확하게 표현하면서 가능한 한 가장 적은 수의 매개 변

수를 사용하는 것이 가장 좋다. 식 2에서 $m=3$ 그리고 $n=2$ (일곱개의 인자) 일 때가 아마도 현재 사용하는 것 중 가장 복잡한 유리 함수일 것이다.

3.2. 부분 몰 과잉 엔탈피 계산식

J/g으로 표현된 과잉 엔탈피로부터 J/mol인 부분 몰 엔탈피를 계산하는 식들을 나타내었다. 측정된 H^E 에 다항식을 fitting하여 얻은 식을 $h(w_1)$ 라 하자. 즉

$$H^E(w_1) = h(w_1) \quad [J/g]. \quad (3)$$

여기에서 H^E 의 단위는 J/g 이고, w_1 은 성분 1의 무게 분율이다. H^E 를 몰 과잉 엔탈피, \bar{H}^E 로 바꾸면 다음 식과 같이 표현된다.

$$\bar{H}^E = \frac{h(w_1)}{w_1/M_1 + w_2/M_2} = \frac{M_1 M_2 h(w_1)}{(M_2 - M_1)w_1 + M_1} \quad [J/mol] \quad (4)$$

여기에서, M_1 과 M_2 는 성분 1과 2의 분자량이다. 성분 1의 부분 몰 엔탈피, \bar{H}_1^E 는 $\bar{H}_1^E = \partial(N \bar{H}^E)/\partial N_1$ 로 정의된다. 여기에서 총 몰수 N 은 성분 1의 몰수 N_1 과 성분 2의 몰수 N_2 의 합이다. 그러므로

$$\begin{aligned} \frac{\bar{H}_1^E}{M_1 M_2} &= \frac{\partial(N \bar{H}^E)}{\partial N_1} = \frac{\partial}{\partial N_1} \left[\frac{N h(w_1)}{(M_2 - M_1)w_1 + M_1} \right] \quad (5) \\ &= \frac{h(w_1)}{(M_2 - M_1)w_1 + M_1} + N \frac{\partial}{\partial N_1} \frac{h(w_1)}{(M_2 - M_1)w_1 + M_1} \\ &= \frac{h(w_1)}{(M_2 - M_1)w_1 + M_1} + Term_2 \\ &= \frac{h(w_1)}{(M_2 - M_1)w_1 + M_1} + Term_3 \end{aligned}$$

를 얻는다. 여기에서

$$Term_2 = \quad (5a)$$

$$= N \frac{h'(w_1)[(M_2 - M_1)w_1 + M_1] - h(w_1)(M_2 - M_1)}{[(M_2 - M_1)w_1 + M_1]^2} \frac{\partial w_1}{\partial N_1}$$

$$Term_3 = \quad (5b)$$

$$= N \left[\frac{h'(w_1)}{(M_2 - M_1)w_1 + M_1} - \frac{h(w_1)(M_2 - M_1)}{[(M_2 - M_1)w_1 + M_1]^2} \frac{\partial w_1}{\partial N_1} \right]$$

이다. 그런데

$$\begin{aligned} \frac{\partial w_1}{\partial N_1} &= \frac{\partial}{\partial N_1} \left(\frac{N_1 M_1}{N_1 M_1 + N_2 M_2} \right) = \frac{N_2 M_1 M_2}{(N_1 M_1 + N_2 M_2)^2} \quad (6) \\ &= \frac{w_2 M_1}{N_1 M_1 + N_2 M_2} \end{aligned}$$

이므로 이를 식 5에 대입하면

$$\frac{\bar{H}_1^E}{M_1 M_2} = \frac{h(w_1)}{(M_2 - M_1)w_1 + M_1} + Term_4 \quad (7)$$

를 얻는데, 여기에서

$$Term_4 = \frac{f'(w_1)w_2 M_1}{[(M_2 - M_1)w_1 + M_1](x_1 M_1 + x_2 M_2)} - \frac{h(w_1)(M_2 - M_1)w_2 M_1}{[(M_2 - M_1)w_1 + M_1]^2 (x_1 M_1 + x_2 M_2)} \quad (7a)$$

이다. 그런데 $w_1 = N_1 M_1 / (N_1 M_1 + N_2 M_2)$ 이므로 N_2 에 관하여 정리하면

$$N_2 = \frac{N_1 M_1 (1 - w_1)}{w_1 M_2} = \frac{N_1 M_1 w_2}{w_1 M_2} \quad (8)$$

이다. 이로부터

$$\begin{aligned} x_1 &= \frac{N_1}{N_1 + N_2} = \frac{N_1}{N_1 + N_1 \left(\frac{M_1 w_2}{w_1 M_2} \right)} \quad (9a) \\ &= \frac{1}{1 + \left(\frac{M_1 w_2}{w_1 M_2} \right)} = \frac{w_1 M_2}{w_1 M_2 + w_2 M_1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} x_2 &= \frac{N_2}{N_1 + N_2} = \frac{N_2}{N_2 \left(\frac{M_2 w_1}{w_2 M_1} \right) + N_2} \quad (9b) \\ &= \frac{1}{1 + \left(\frac{M_2 w_1}{w_2 M_1} \right)} = \frac{w_2 M_1}{w_1 M_2 + w_2 M_1} \end{aligned}$$

를 얻는다. 식 9a와 9b를 식 7에 대입하면 다음 식을 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} \bar{H}_1^E &= \frac{M_1 h(w_1)[M_2(1 + w_2) - M_1 w_2]}{w_1 M_2 + w_2 M_1} \quad (10) \\ &\quad + h'(w_1) w_2 M_1 \end{aligned}$$

또한, x_1 과 x_2 몰분율을 가진 혼합계의 과잉 엔탈피는 $H^E = x_1 \bar{H}_1^E + x_2 \bar{H}_2^E$ 로 주어지므로 이로부터 우리는 다음과 같은 성분 2에 대한 부분 몰 엔탈피를 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} \bar{H}_2^E &= \frac{H^E - x_1 \bar{H}_1^E}{x_2} \\ &= \frac{(w_1 M_2 + w_2 M_1) H^E - w_1 M_2 \bar{H}_1^E}{w_2 M_1} \quad (11) \end{aligned}$$

4. 결과 및 고찰

C₄E₁/물 혼합계의 과잉 엔탈피를 48.5°C와 70°C 사이의 10 개의 온도에서 측정하였으며 이를 그림 1과 2에 나타내었다. 수치로 나타낸 측정치는 다른 문헌에서도 찾을 수 있다.¹²⁾ H^E 가 전체적으로는 U자형을 나타낸다. 이것은 부탄올과 같은 알코올이

나타내는 S자 형과 뚜렷이 구별되는 모습이다. 낮은 온도에서는 H^E 가 전 농도 영역에서 큰 음의 값을 갖는다. 이것은 C_4E_1 과 물이 상당한 상호작용이 있음을 나타내는 것이다. 이런 거동은 알코올/물,^{13, 16} 글리콜/물,^{15, 16} 글리세롤/물¹⁷ 혼합계에서와 유사하다. 그림 1과 2에 표시된 II는 2-상 영역을 나타내는데, 이 영역이 I로 표시되는 단일상 영역으로 둘러 싸여 있으며, 점선은 단일상 영역 I과 2-상 영역 II의 경계 즉 상 경계선(phase boundary)을 나타낸다. 2-상 영역에서 C_4E_1 는 선형적으로 변하는데 이것은 지레 법칙(lever rule)에 의하여 설명된다.

그림 2는 그림 1에 비하여 훨씬 대칭적이다. 즉 농도로 물분율을 사용하였을 때보다 무게분율을 사용하였을 때 대칭성이 현저히 증가한다. 이것은 C_4E_1 의 분자량 118.18이 물 분자량 18.016보다 6배 이상 크므로 물분율에 대하여 plot하면 대칭성이 떨어질 수밖에 없음을 말해준다. 대칭성은 이론을 전개하는 데에도 많은 잇점을 제공한다. 이러한 결과는 단일상 영역에서의 H^E 의 거동을 설명하기 위한 critical-scaling 이론식¹⁰의 전개나 Redlich-Kister 혹은 Padé 다항식으로 fitting할 때에 사용하여 증명한 바도 있다.¹¹

그림 1과 2의 측정치 중에서 55°C에서의 H^E 를 식 1로 fitting한 결과를 그림 3과 4에 나타내었다. 그림 3에서 다항식의 차수를 5차에서 9차로 증가시키면

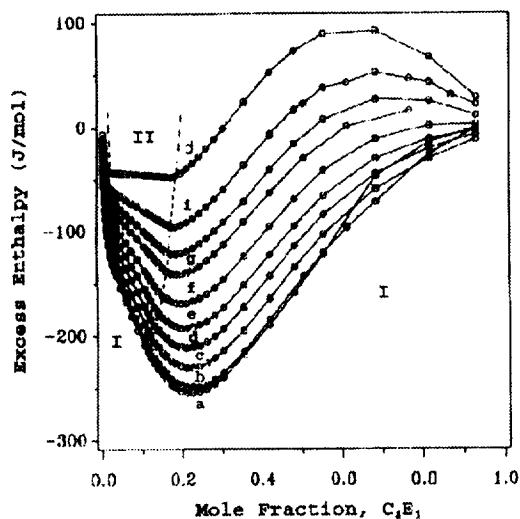


Fig. 1. Excess enthalpy in J/mol vs. mole fraction of 2-butoxyethanol at 48.472 (a), 48.978 (b), 50.982 (c), 52.992 (d), 54.972 (e), 57.507 (f), 60.192 (g), 62.507 (h), 64.995 (i), and 70.011 (j) °C. The roman numerals indicate the number of phases.

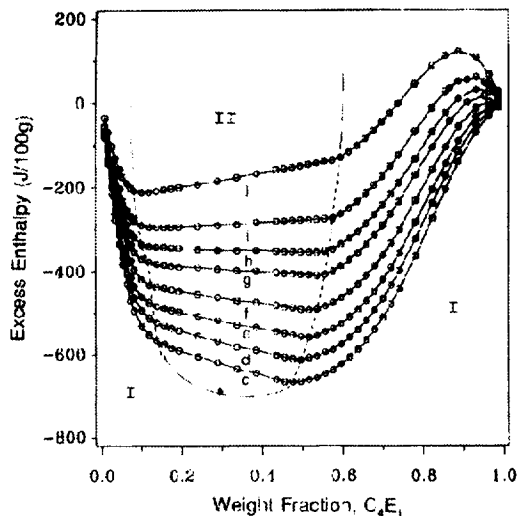


Fig. 2. Same as in Fig. 1, except that the units of the enthalpy and the concentration are J/(100 g) of the mixture and weight fraction of 2-butoxyethanol.

따라 fitting도 훨씬 좋아졌다. (상관계수는 5차, 7차, 9차의 다항식에 대해서 각각 0.9606, 0.9935, 0.9987이었다). 그러나 높은 차수의 다항식을 사용하였을 때는 각 데이터를 지나가는 하나 점과 점 사이가 곡선 모양이 되어 전체적으로 파도 모양을 형성함으로써 현실적이지 못하였다. 그러나 그림 4에서와 같이 농도를 물분율에서 무게분율로 바꾸어 fitting하면 다항식의 차수가 낮아도 훨씬 좋은 결과를 얻을 수 있었다. 5차의 다항식은 H^E 를 훌륭하게 fitting 하였으며, 7차의 다항식은 거의 완벽하게 H^E 를 fitting 하였다. 그러나 7차의 다항식은 6개의 매

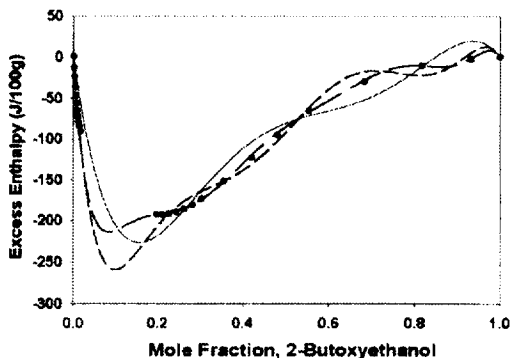


Fig. 3. Molar H^E vs. mole fraction for 2-butoxyethanol/water, measured at 55°C (filled circle) and the Redlich-Kister fitting equations, Eq. 1, of 5th (dotted line), 7th (broken line), and 9th (solid line) orders.

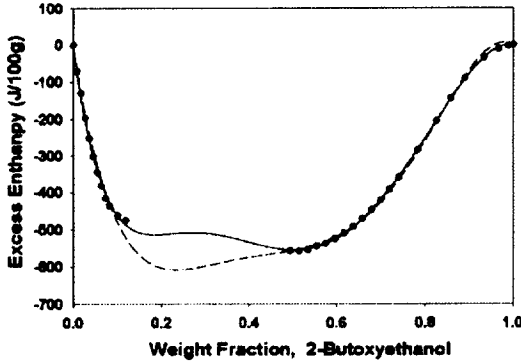


Fig. 4. Specific H^E vs. weight fraction 2-butoxyethanol/water, measured at 55°C (filled circle) and the Redlich-Kister fitting equations, Eq. 1, of 5th (broken line) and 7th (solid line) orders.

개변수를 필요로 하는데 이는 현실적으로 많은 숫자이다. 따라서 본 연구에서는 4개의 매개변수를 갖는 5차의 다항식의 상관계수가 0.9990 이어서 물 분율을 사용하였을 때의 9차의 다항식보다 좋은 결과를 주었으므로 이를 사용하였다.

H^E 를 5차의 Redlich-Kister 다항식으로 fitting한 결과로부터 부분 몰 과잉 엔탈피를 식 10과 11을 사용하여 계산하였다. 이 결과와 Gibbs-Helmholtz 식으로부터 활동도 계수의 온도 의존도를 구하였다. Gibbs-Helmholtz 식은

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{P,x} = -\frac{\overline{H}_i^E}{RT^2} \quad (12)$$

로 표현되므로 $\partial \ln \gamma_i / \partial T$ 를 구할 수 있으며 이 결과를 그림 5와 6에 나타내었다. 활동도 계수의 온도 의존도 $\partial \ln \gamma_i / \partial T$ 는 단일상 영역에서는 곡선 거동을 나타내나 2-상 영역에서는 일정한 값을 가진다. 그리고 상 경계점에서는 급작스런 변화를 나타내어서

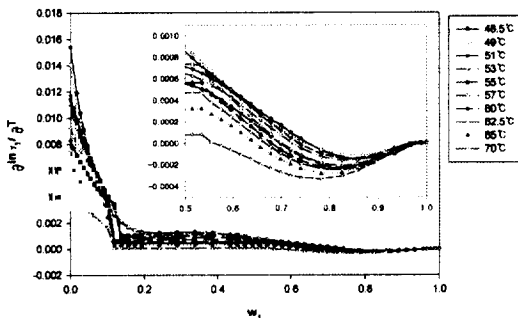


Fig. 5. Derivative of activity coefficient with respect to temperature, $\partial \ln \gamma_1 / \partial T$, of 2-butoxyethanol.

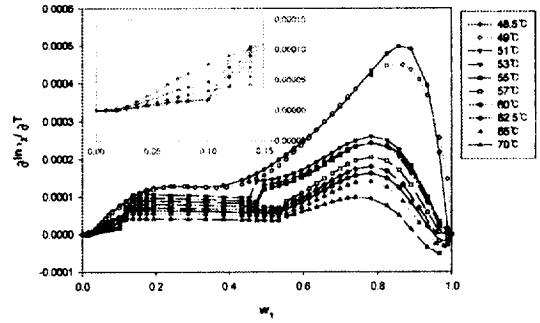


Fig. 6. Same as in Fig. 5, but for $\partial \ln \gamma_2 / \partial T$, of water.

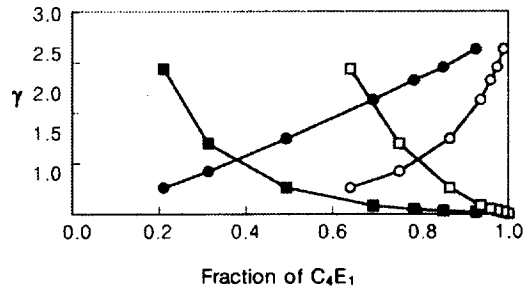


Fig. 7. Activity coefficients, γ , for 2-butoxyethanol (■, □) and γ_2 for water (●, ○) at 65°C. The concentration units are the mole fraction for the filled symbols and the weight fraction for the open symbols.

이것으로 상경계를 구할 수도 있다. C_4E_1 의 무게분율 w_1 이 증가함에 따라 C_4E_1 에 대한 $\partial \ln \gamma_1 / \partial T$ 는 감소하고, 물에 대한 $\partial \ln \gamma_1 / \partial T$ 는 증가하여 $w_1=0.8$ 일 때 최고치를 나타내고 이 후에는 감소한다. 전체적으로 $\partial \ln \gamma_1 / \partial T$ 는 물에 대한 것보다 C_4E_1 에 대하여 더 크고 특히 C_4E_1 의 농도가 작을 때는 훨씬 크다.

C_4E_1 /물 혼합계의 활동도 계수는 기액 평형 (Vapor-Liquid Equilibrium, VLE)에 의해서도 결정되었으므로 이와 비교할 수 있다. Scatchard와 Wilson은 C_4E_1 의 무게 분율이 0.425 이상인 단일상 영역의 여덟 농도와 다섯 온도 (5, 25, 45, 65, 85°C)에서 기액 평형을 조사하였다.⁷⁾ 이 평형 데이터로부터 $\gamma_i = y_i P / (x_i P_i^{sat})$ 에 의하여 활동도 계수를 결정하였다. 여기에서 x_i 와 y_i 는 액상과 기상에서의 i 성분의 몰분율이고 P 와 P_i^{sat} 는 평형 압력과 i 성분의 포화증기압이다. 그림 7은 65°C에서의 활동도 계수를 몰분율과 무게분율에 대하여 plot한 것이다. 다른 온도에 대해서도 γ_i 는 거의 동일한 양상을 나타내었다. 활동도 계수 γ_i 의 온도에 대한 의존성은 그림 8과 9에 표현되었다. 여기에서 γ_i 은 C_4E_1 의 활동

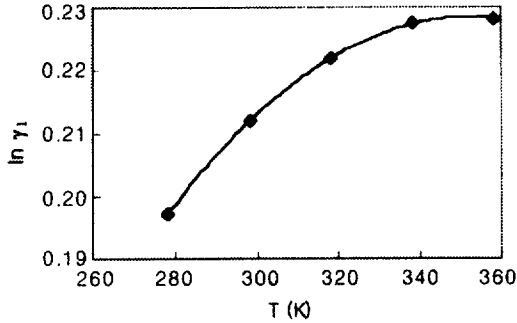


Fig. 8. Activity coefficient γ_1 of C_4E_1 at its weight fraction of 0.6376 and at various temperatures. The solid line represents the 3rd order polynomial fitted to the data.

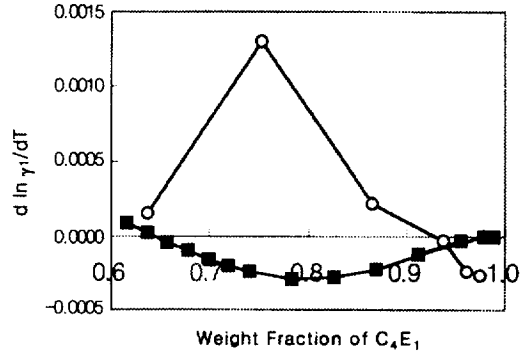


Fig. 9. Activity coefficient γ_2 of water at the C_4E_1 weight fraction of 0.6376 and at various temperatures. The solid line represents the 4th order polynomial fitted to the data.

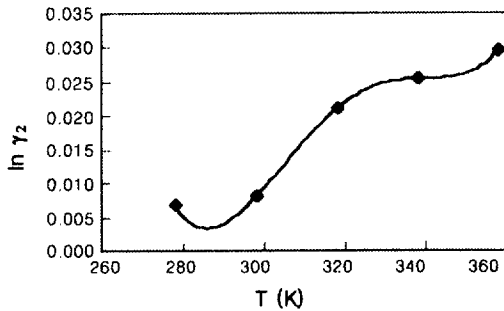


Fig. 9. Activity coefficient γ_2 of water at the C_4E_1 weight fraction of 0.6376 and at various temperatures. The solid line represents the 4th order polynomial fitted to the data.

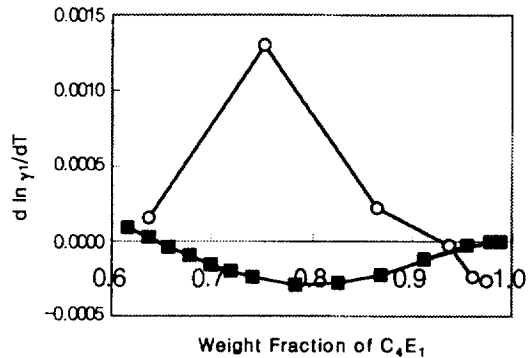


Fig. 10. Temperature dependence of $\ln \gamma_1$ of C_4E_1 . The solid symbols are from LLE of this study and the open symbols are from VLE in the literature.⁷⁾

도 계수이며 γ_2 는 물의 활동도 계수이다. C_4E_1 에 대해서는 3차의 다항식으로 fitting 할 수 있으며 물에 대해서는 4차의 다항식으로 fitting 하였음을 보여준다. 각각의 경우에 상관계수는 1이므로 거의 완벽하게 fitting 되었음을 말해준다. 이로부터 $d \ln \gamma_i / dT$ 를 구하였다. 액-액 평형 (LLE)에 의하여 $d \ln \gamma_i / dT$ 를 구한 본 연구와 기-액 평형에 의한 연구는 65°C 만이 공통된 온도이므로 비교하기 위하여 이 온도에서의 값들을 그림 10과 11에 나타내었다. 이 그림들에서 두 방법으로 구한 $d \ln \gamma_i / dT$ 가 크기 (order of magnitude)에서는 일치하는 것으로 판단된다. 어떤 농도에서 실제값이 차이를 나타내는데 이것은 아마도 기-액 평형에 의하여 구한 $d \ln \gamma_i / dT$ 가 다섯 온도에서의 데이터를 사용한 것이므로 정확하지 않기 때문일 수도 있다. 본 연구를 통하여 얻은 $d \ln \gamma_i / dT$ 는 훨씬 많은 온도에서의 데이터를 사용하였으므로 객관적으로도 훨씬 더 정확한 것으로 판단된다.

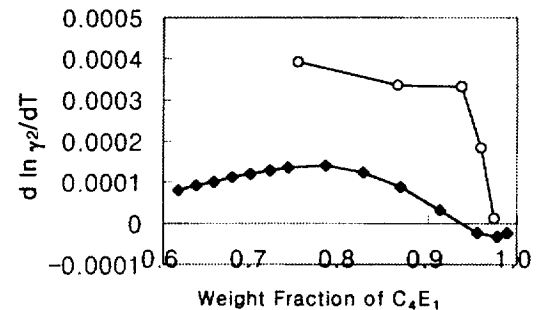


Fig. 11. Temperature dependence of $\ln \gamma_2$. The solid symbols are from LLE of this study and the open symbols are from VLE in the literature.⁷⁾

5. 결론

C_4E_1 /물 혼합계의 과잉 엔탈피는 큰 음의 값을

나타내었다. 이것은 C_iE_i 과 물의 상호작용이 상당함을 말해 주며, 온도가 낮을수록 상호작용이 증가하였다. 이런 거동은 알코올/물, 글리콜/물, 글리세롤/물 혼합계에서와 유사하다.

C_iE_i /물 혼합계에서의 C_iE_i 과 물의 활동도 계수는 1과 3 사이의 값을 나타내었으며 따라서 이상용액으로부터 아주 크게 벗어나지는 않았다. 과잉 엔탈피로부터 Gibbs-Helmholtz 식을 사용하여 구한 $d \ln \gamma_i / dT$ 는 대개 10^4 의 크기이므로 주어진 온도 범위에서 활동도 계수에 10 % 정도 영향을 미치는 것으로 나타났다.

감사

이 연구는 1996년도 중앙대학교 특별 교내 연구비에 의하여 수행되었기에 감사드립니다.

참고 문헌

1. S. I. Sandler, *Chemical and Engineering Thermodynamics*, 3rd ed., Wiley, New York, USA (1999).
2. J. J. Christensen, Rowley, R. L., and Izatt, R. M., Eds., *Handbook of Heat of Mixing*, Supplementary Volume, John Wiley, New York, USA (1988).
3. C. J. Pando, A. R. Renuncio, R. S. Schofield, R.M. Izatt, J. J. Christensen, *J. Chem. Thermodyn.*, **15**, 747 (1983).
4. R. L. Rowley and J. R. Battler, *Fluid Phase Equilibria*, **18**, 111 (1984).
5. S. I. Andersen and K. S. Birdi, *J. Colloid Interface Sci.*, **142**, 497 (1991).
6. U. Z. Onken, U. Z., *Elektrochem.*, **63**, 321 (1959)
7. G. Scatchard and G. M. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 133 (1964).
8. K.-H. Lim, M. Ferer, and D. H. Smith, *J. Chem. Phys.*, **100**, 8284 (1994).
9. Hart Scientific; Instruction Manual Model 501 Flow Calorimeter, Provo, Utah, USA (1987).
10. J. J., Christensen, L. D. Hansen, R. M. Izatt, D. J. Eatough, R. M. Hart, *Rev. Sci. Instrum.*, **52**, 1226 (1981).
11. K.-H. Lim and D. H. Smith, Manuscript in preparation (2000).
12. K.-H. Lim, W. B. Wallace, and D. H. Smith, *J. Chem. Eng. Data*, **39(2)**, 399 (1994).
13. K. N. Marsh and A. E. Richards, *Aust. J. Chem.*, **33**, 2121 (1980).
14. L. Abello, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.*, **70**, 1355 (1973).
15. H. Cox and W. L. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 1080 (1927).
16. H. Nakayama and K. Shinoda, *J. Chem. Thermodyn.*, **3**, 402 (1971).
17. D. F. Stedman, *Trans. Faraday Soc.*, **24**, 289 (1928).