

제 11장 용액 열역학: 이론

- * 화학공학에서 조성의 변화가 중요한 이유
 - 다성분계 기체의 혼합, 분리 공정, 계면을 통한 물질의 이동, 화학 반응 등이 수반됨
 - 조성의 변화가 필수적으로 발생함 (화학, 섬유, 제약,...)
 - 온도와 압력은 중요한 변수로 작용
- * 조성이 변하는 계에 대한 새로운 열역학적 개념의 도입
 - 화학 퍼텐셜(chemical potential): 상평형과 화학 평형의 처리를 쉽게 하는 기본적인 성질
 - 부분 몰성질(partial molar property)
 - : 조성에 따라 좌우되며 순수성분의 몰성질들과 구별됨
- * 실제 기체 혼합물의 처리
 - 휘산도(fugacity): 화학 퍼텐셜과 관련하여 상평형 및 반응 평형의 수학적 구축에 필요
- * 실제 용액의 거동
 - 과잉 물성: 과잉 Gibbs 에너지,...
 - 활동도 계수(activity coefficient)

11.1 성질들 간의 기본 관계식

* 화학 퍼텐셜의 개념

- 임의의 닫힌계에 대해서 n몰의 물질에 대한 Gibbs 자유 에너지의 미소 변화는 $d(nG) = (nV)dP - (nS)dT$

$\longrightarrow \left[\frac{\partial(nG)}{\partial P} \right]_{T,n} = nV \qquad \left[\frac{\partial(nG)}{\partial T} \right]_{P,n} = -nS$

- 단상 열린계에 대해서 성분 물질들이 제거되거나 더해질 수 있으므로 nG는 존재하는 화학 성분들의 몰수의 함수가 됨 $\rightarrow nG = g(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots)$

$$d(nG) = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial P} \right]_{T,n} dP + \left[\frac{\partial(nG)}{\partial T} \right]_{P,n} dT + \sum_i \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} dn_i$$

- 우변 마지막 항의 미분에 대하여 화학 퍼텐셜을 정의할 수 있음

$$\overline{G}_i = \mu_i \equiv \left(\frac{\partial nG}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j(i)}} \qquad \therefore d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i dn_i$$

- 1몰의 용액에 대해 $n = 1, n_i = x_i$ 이므로

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dx_i \qquad \therefore G = G(T, P, x_1, x_2, \dots, x_i, \dots)$$

$\longrightarrow V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,x} \qquad -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,x} \qquad H = G + TS = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,x}$

- Gibbs 자유 에너지는 미분 및 대수 등 간단한 수학적 연산을 통해 다른 모든 열역학적 물성들을 계산할 수 있는 생성함수(generation function)의 역할을 수행함

11.2 상평형과 화학 퍼텐셜

* 화학 퍼텐셜과 평형의 조건

- 두 상(α , β)으로 구성된 평형에 있는 닫힌계에서 두 상의 계면을 통해 물질의 교환이 가능할 때,

$$d(nG)^\alpha = (nV)^\alpha dP - (nS)^\alpha dT + \sum \mu_i^\alpha dn_i^\alpha$$

$$d(nG)^\beta = (nV)^\beta dP - (nS)^\beta dT + \sum \mu_i^\beta dn_i^\beta$$

- Gibbs 자유 에너지 변화는 각 상의 Gibbs 자유 에너지 변화와 같으므로,

$$dG = d(nG)^\alpha + d(nG)^\beta$$

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum \mu_i^\beta dn_i^\beta$$

$$(nM = (nM)^\alpha + (nM)^\beta)$$

- 평형 상태에서 $d(nG) = (nV)dP - (nS)dT$ 이므로,

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

- 질량 보존의 법칙에 의해, $dn_i^\alpha + dn_i^\beta = 0 \implies \sum (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha = 0$

- 평형 상태에서 각 상에서의 화학 퍼텐셜 값이 같아야 한다. ($\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$)

- 일정한 온도와 압력의 조건에서 π 개의 상이 존재할 때 평형의 조건은 다음과 같다.

$$\therefore \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad (i = 1, 2, 3, \dots, N)$$

11.3 부분성질

* 부분 성질의 정의

- 부분 몰성질: 단위 몰당 어떤 열역학적 함수를 M 이라면 성분 i 에 대한 부분 몰성질(partial molar property)은 다음과 같이 정의됨

$$\overline{M}_i \equiv \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j}$$

→ 부분몰 성질은 일정한 온도와 압력 조건에서 일정량의 용액에 미분량의 성분 i 를 첨가할 때 용액의 총 성질 nM 이 보이는 변화에 대한 응답 함수임

- 부분 특성 성질: 부분 몰성질의 정의에서 성분 i 의 몰수가 아닌 질량으로 대체하면 부분 특성 성질을 정의할 수 있음

- 부분성질 → 부분몰 성질과 부분 특성 성질을 통칭하는 용어

- 화학 퍼텐셜은 Gibbs 자유 에너지에 대한 부분 몰성질에 해당함

$$\mu_i = \left(\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} = \overline{G}_i$$

11.3 부분성질

* 몰 성질과 부분몰 성질의 사이의 관계식

- 열역학적 성질 M은 온도, 압력, 각 상을 구성하는 각 성분의 몰수의 함수가 될 때,

$$nM = \mu(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i)$$

→
$$d(nM) = \left[\frac{\partial(nM)}{\partial P} \right]_{T,n} dP + \left[\frac{\partial(nM)}{\partial T} \right]_{P,n} dT + \sum_i \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} dn_i$$

- 일정한 몰수 n에서 부분몰 성질의 정의에 의해,

$$d(nM) = n \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T,x} dP + n \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,x} dT + \sum_i \bar{M}_i dn_i$$

$$n_i = x_i n \rightarrow dn_i = x_i dn + n dx_i$$

$$d(nM) \equiv n dM + M dn$$

$$\therefore n dM + M dn = n \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T,x} dP + n \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,x} dT + \sum_i \bar{M}_i (x_i dn + n dx_i)$$

- n을 포함하는 항과 dn을 포함하는 항으로 묶어서 정리하면,

$$[dM - \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T,x} dP - \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,x} dT - \sum_i \bar{M}_i dx_i] n + [M - \sum_i x_i \bar{M}_i] dn = 0$$

$$\therefore dM = \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T,x} dP + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,x} dT + \sum_i \bar{M}_i dx_i \qquad M = \sum_i x_i \bar{M}_i$$

11.3 부분성질

* 몰 성질과 부분몰 성질의 사이의 관계식

- 합 의 관계식

$$M = \sum_i x_i \overline{M}_i$$

→ 양변에 n을 곱하면

$$nM = \sum_i n_i \overline{M}_i$$

↓

$$dM = \sum_i x_i d\overline{M}_i + \sum_i \overline{M}_i dx_i$$

↓

$$dM = \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,x} dP + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,x} dT + \sum_i \overline{M}_i dx_i$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,x} dP + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,x} dT - \sum_i x_i d\overline{M}_i = 0 \quad (\text{Gibbs-Duhem 식})$$

일정한 온도와 압력 조건에서

↓

$$\sum_i x_i d\overline{M}_i = 0$$

11.3 부분성질

* 부분물 성질에 대한 이론적 설명

- 용액의 물성은 부분물 성질의 합으로 주어진다.

$$M = \sum x_i \overline{M}_i$$

- 부분 물성들은 개별적인 성분들이 용액에 존재하는 경우 이들의 성질들이 지니는 모든 특성들을 그대로 갖는다.

$$\overline{M}_i \equiv \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j}$$

- 용액이 성분 i로 순수해지는 극한에서 M은 부분물 성질과 순수성분 물성 M_i 에 접근한다.

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} M = \lim_{x_i \rightarrow 1} \overline{M}_i = M_i$$

- 무한 희석 극한에서 부분물 성질은 다음과 같이 정의한다.

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \overline{M}_i = M_i^\infty$$

11.3 부분성질

* 부분물 성질에 대한 요약

1. 정의: 총 성분으로부터 부분 물성을 제시

$$\overline{M}_i = \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j}$$

2. 합 관계식: 부분 물성으로부터 총 물성을 제시

$$M = \sum_i x_i \overline{M}_i$$

3. Gibbs-Duhem 식: 용액을 구성하는 부분 물성들이 서로 독립적이지 않음을 제시

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

11.3 부분성질

* 이성분 용액의 부분 성질

- 이성분 용액은 합의 관계식으로부터 총 물성을 간략히 나타낼 수 있음

$$M = \sum x_i \overline{M}_i \longrightarrow M = x_1 \overline{M}_1 + x_2 \overline{M}_2$$

$$dM = x_1 d\overline{M}_1 + \overline{M}_1 dx_1 + x_2 d\overline{M}_2 + \overline{M}_2 dx_2$$

- 이성분 용액의 Gibbs-Duhem 식은 일정한 온도와 압력에서

$$\begin{aligned} x_1 d\overline{M}_1 + x_2 d\overline{M}_2 &= 0 \\ x_1 + x_2 &= 1, \quad dx_1 = -dx_2 \end{aligned} \longrightarrow dM = x_1 d\overline{M}_1 + \overline{M}_1 dx_1 + x_2 d\overline{M}_2 - \overline{M}_2 dx_1$$

$$\therefore \frac{dM}{dx_1} = \overline{M}_1 - \overline{M}_2$$

- 합의 관계식에서 x_1 과 x_2 를 각각 따로 소거하여 다음 식을 얻을 수 있다.

$$M = (1 - x_2) \overline{M}_1 + x_2 \overline{M}_2 = \overline{M}_1 - x_2 (\overline{M}_1 - \overline{M}_2)$$
$$M = x_1 \overline{M}_1 + (1 - x_1) \overline{M}_2 = \overline{M}_2 + x_1 (\overline{M}_1 - \overline{M}_2)$$

$$\frac{dM}{dx_1} = \overline{M}_1 - \overline{M}_2$$

$$\overline{M}_1 = M + x_2 \frac{dM}{dx_1} \quad \overline{M}_2 = M - x_1 \frac{dM}{dx_1}$$

→ 부분몰 성질은 일정한 온도와 압력 조건에서 용액의 성질과 조성의 함수로 계산 가능

11.3 부분성질

* 이성분 용액의 부분 성질

- 이성분 용액에 대하여 Gibbs-Duhem 식을 미분형으로 나타내면 다음과 같다.

$$x_1 d\overline{M}_1 + x_2 d\overline{M}_2 = 0 \quad \longrightarrow \quad x_1 \frac{d\overline{M}_1}{dx_1} + x_2 \frac{d\overline{M}_2}{dx_1} = 0 \quad \longrightarrow \quad \frac{d\overline{M}_1}{dx_1} = - \frac{x_2}{x_1} \frac{d\overline{M}_2}{dx_1}$$

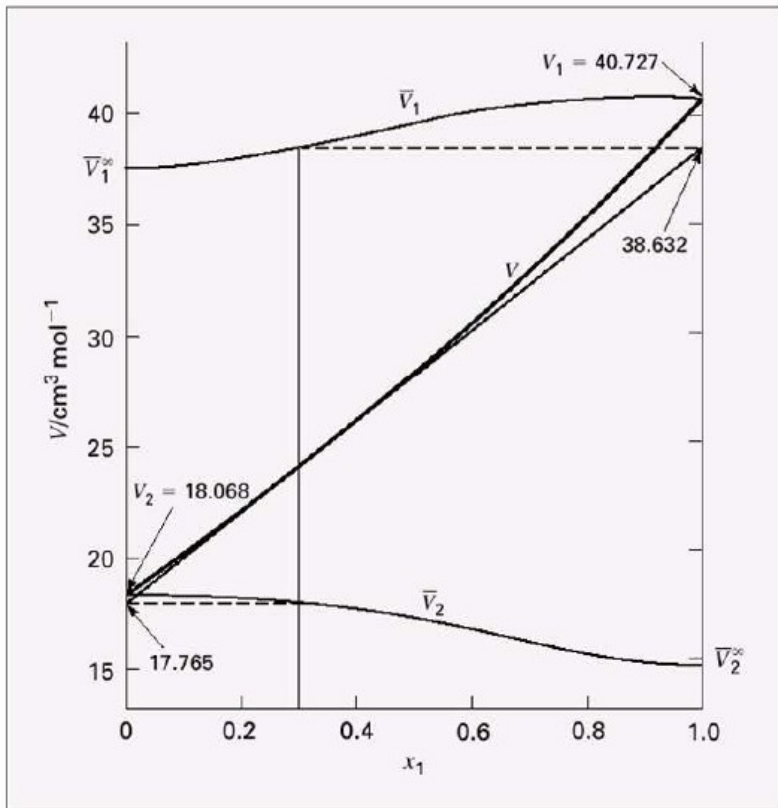
→ x_1 에 대한 부분 몰성질들의 기울기는 부호가 명백히 서로 반대가 됨
→ $x_1 \rightarrow 1$ 일때 $x_2 \rightarrow 0$ 이므로 다음이 성립

$$\lim_{x_1 \rightarrow 1} \frac{d\overline{M}_1}{dx_1} = 0$$

→ $x_2 \rightarrow 1$ 일 때 $x_1 \rightarrow 0$ 이므로 다음이 성립

$$\lim_{x_2 \rightarrow 1} \frac{d\overline{M}_2}{dx_1} = 0$$

(순수 성분으로 접근함에 따라 각 성분에 대한 부분몰 성질은 그래프가 수평이 됨 (기울기 = 0))



Ex 11 - 4) $H = 400x_1 + 600x_2 + x_1x_2(48x_1 + 20x_2)$ (J/mol)

$\bar{H}_1, \bar{H}_2$ as functions of x_1

$H_1, H_2, \bar{H}_1^\infty, \bar{H}_2^\infty$: numerical values

eliminating x_2

$$H = 600 - 180x_1 - 20x_1^3, \quad \frac{dH}{dx_1} = -180 - 60x_1^2$$

$$\bar{H}_1 = H + x_2 \frac{dH}{dx_1} = 420 - 60x_1^2 + 40x_1^3$$

$$\bar{H}_2 = H - x_1 \frac{dH}{dx_1} = 600 + 40x_1^3$$

$$x_1 = 1 \rightarrow H_1 = \bar{H}_{1x_1=1} = 400 \text{ J / mol}$$

$$x_2 = 1 \rightarrow H_2 = \bar{H}_{2x_1=0} = 600 \text{ J / mol}$$

$$\bar{H}_1^\infty = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \bar{H}_1 = 420 \text{ J / mol}$$

$$\bar{H}_2^\infty = \lim_{x_1 \rightarrow 1} \bar{H}_2 = 640 \text{ J / mol}$$

11.3 부분성질

* 부분 성질들 사이의 관계

- Gibbs 자유 에너지가 온도, 압력, 성분 물질들의 몰수의 함수일 때,

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum \mu_i dn_i \quad (\mu_i = \overline{G}_i)$$

$$\Rightarrow d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum \overline{G}_i dn_i$$

- 완전성의 판별 기준으로부터 다음 식을 얻을 수 있다 (Maxwell relation).

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,n} = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,n}$$

- 다음 두 식 또한 유도 가능 (← 미분의 순서를 바꾸어서 유도 가능)

$$\left(\frac{\partial \overline{G}_i}{\partial P}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial (nV)}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j} \Rightarrow \overline{V}_i$$

$$\left(\frac{\partial \overline{G}_i}{\partial T}\right)_{P,n} = -\left(\frac{\partial (nS)}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j} \Rightarrow -\overline{S}_i$$

- 부분몰 성질의 정의로부터 아래 식이 유도 가능

$$\left(\frac{\partial \overline{G}_i}{\partial T}\right)_{P,x} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,x} = -\overline{S}_i$$

$$\left(\frac{\partial \overline{G}_i}{\partial P}\right)_{T,x} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,x} = \overline{V}_i$$



일정한 조성의 용액에서 열역학적 성질 사이의 대응 관계식은 부분 성질에 대해서도 유사하게 성립

11.3 부분성질

* 부분 성질들 사이의 관계

- 엔탈피를 정의하는 식에 바탕을 둔 한 가지 예: $H = U + PV$ 이므로, n 몰에 대하여 $nH = nU + P(nV)$

→ 양변을 일정한 온도, 압력, n_j 에 대해 n_i 로 편미분하면,

$$\left[\frac{\partial(nH)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j} = \left[\frac{\partial(nU)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j} + P\left[\frac{\partial(nV)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j} \Rightarrow \overline{H}_i = \overline{U}_i + P\overline{V}_i$$

- 조성이 일정한 용액에 대하여,

$$d\overline{G}_i = \left(\frac{\partial \overline{G}_i}{\partial P}\right)_{T,x} dP + \left(\frac{\partial \overline{G}_i}{\partial T}\right)_{P,x} dT$$

$$\left(\frac{\partial \overline{G}_i}{\partial P}\right)_{T,n} = -\left(\frac{\partial(nV)}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j} \Rightarrow \overline{V}_i$$

$$\left(\frac{\partial \overline{G}_i}{\partial T}\right)_{P,n} = -\left(\frac{\partial(nS)}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j} \Rightarrow -\overline{S}_i$$


$$d\overline{G}_i = \overline{V}_i dP - \overline{S}_i dT$$

11.4 이상기체 혼합물 모델

* 이상기체 혼합물의 몰부피에 대한 부분몰 성질

- 이상기체의 분자 몰부피는 종류에 무관하게 다음과 같다.

$V = \frac{RT}{P}$ → 이상 기체는 순수한 상태이건 혼합물이건 동일한 온도와 압력에서 동일한 부피를 갖음

- 이상기체의 부피에 대한 부분몰 성질은 다음과 같이 정의된다.

$$\overline{V}_i^{ig} = \left[\frac{\partial(nV^{ig})}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} = \left[\frac{\partial(nRT/P)}{\partial n_i} \right] = \frac{RT}{P} \left(\frac{\partial n}{\partial n_i} \right)_{n_j} = \frac{RT}{P}$$

↑
 $n = n_i + \sum n_j$

→ (이상기체 부피의 부분몰 성질) = (성분 i의 이상 기체 몰부피) = (이상기체 혼합물의 부피)

$$\overline{V}_i^{ig} = V_i^{ig} = V^{ig} = \frac{RT}{P}$$

- 이상 기체의 부분 압력: 이상 기체 혼합물에 대해 부분 압력의 합은 전압과 같다.

$$P = \frac{nRT}{V^t} \quad P_i = \frac{n_i RT}{V^t} \quad \longrightarrow \quad \frac{P_i}{P} = \frac{n_i}{n} = y_i \quad \longrightarrow \quad p_i = y_i P$$

$$\sum_{i=1}^N p_i = \sum_{i=1}^N y_i P = P \sum_{i=1}^N y_i = P$$

11.4 이상기체 혼합물 모델

* Gibbs의 정리

– “이상기체 혼합물에서 한 구성 성분의 부분몰 성질(부피는 제외)은 혼합물과 같은 온도 및 혼합물에서의 해당 성분 물질의 부분 압력과 같은 조건의 순수 이상 기체에 대응하는 그 성분의 몰 성질과 같다.”

$$\overline{M}_i^{ig}(T, P) = M_i^{ig}(T, P_i)$$

– 이상기체 혼합물의 엔탈피 대한 Gibbs 정리의 적용 예

$$\overline{H}_i^{ig}(T, P) = H_i^{ig}(T, P_i) = H_i^{ig}(T, P) \quad \therefore \overline{H}_i^{ig} = H_i^{ig}$$

↑

이상기체의 엔탈피는 압력에 무관

– 이상기체 혼합물의 엔트로피에 대한 Gibbs 정리의 적용 예

$$dS^{ig} = C_p^{ig} \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} \xrightarrow{\text{일정 온도}} dS_i^{ig} = -R d \ln P = -R \frac{dP}{P}$$

– p_i 에서 P 까지 적분하면,

$$S_i^{ig}(T, P) - S_i^{ig}(T, p_i) = -R \ln \frac{P}{p_i} = -R \ln \frac{P}{y_i P} = R \ln y_i \quad \therefore S_i^{ig}(T, p_i) = S_i^{ig}(T, P) - R \ln y_i$$

↓

$$\overline{S}_i^{ig} = S_i^{ig} - R \ln y_i$$

11.4 이상기체 혼합물 모델

* 이상기체 혼합물의 Gibbs 자유 에너지

- 이상기체의 Gibbs 자유 에너지와 부분물 성질에 대한 대등 관계를 활용한다.

$$G^{ig} = H^{ig} - TS^{ig} \Rightarrow \overline{G}_i^{ig} = \overline{H}_i^{ig} - T\overline{S}_i^{ig}$$

$\overline{H}_i^{ig} = H_i^{ig}$

↓

$\overline{S}_i^{ig} = S_i^{ig} - R \ln y_i$

$$\overline{G}_i^{ig} = H_i^{ig} - TS_i^{ig} + RT \ln y_i \Rightarrow \mu_i^{ig} \equiv \overline{G}_i^{ig} = G_i^{ig} + RT \ln y_i$$

- 합 규칙을 적용하면 이상기체 혼합물의 엔탈피, 엔트로피, Gibbs 자유에너지는 다음과 같다.

$M = \sum x_i \overline{M}_i$

→

$$\begin{aligned} H^{ig} &= \sum y_i H_i^{ig} \\ S^{ig} &= \sum y_i S_i^{ig} - R \sum y_i \ln y_i \\ G^{ig} &= \sum y_i G_i^{ig} + RT \sum y_i \ln y_i \end{aligned}$$

→ 이상기체의 혼합에 따른 엔탈피 변화 = 0 (이상기체의 혼합 과정에서 열출입이 없음)

$$H^{ig} - \sum y_i H_i^{ig}$$

→ 이상기체의 혼합에 따른 엔트로피 변화 > 0
(혼합 과정은 비가역적이며 열역학 제 2법칙과 부합됨)

$$S^{ig} - \sum y_i S_i^{ig} = R \sum y_i \ln \frac{1}{y_i}$$

11.4 이상기체 혼합물 모델

* 이상기체 혼합물의 Gibbs 자유 에너지

– 일정한 온도에서 성분 i의 이상기체 상태에서 Gibbs 자유 에너지의 미소 변화는 다음과 같다.

$$dG_i^{ig} = V_i^{ig}dP - S_i^{ig}dT \Rightarrow VdP$$

$$\therefore dG_i^{ig} = V_i^{ig}dP = \frac{RT}{P}dP = RTd \ln P$$

↓ 적분

$$G_i^{ig} = \Gamma_i(T) + RT \ln P$$

$$\mu_i^{ig} \equiv \overline{G}_i^{ig} = G_i^{ig} + RT \ln y_i$$



$$\therefore \mu_i^{ig} = \Gamma_i(T) + RT \ln(y_i P)$$

– 합 의 관계식을 적용하면 다음을 유도할 수 있다.

$$G^{ig} = \sum y_i \Gamma_i(T) + RT \sum y_i \ln(y_i P)$$

11.5 순수 성분의 휘산도와 휘산도 계수

* 휘산도 및 휘산도 계수의 정의

- 이상기체의 Gibbs 자유에너지에 대한 아래 식의 한계

$$\therefore \mu_i^{ig} = \Gamma_i(T) + RT \ln(y_i P) \quad P \rightarrow 0 \quad \text{or} \quad y_i \rightarrow 0 \quad \Rightarrow \quad \mu_i \rightarrow -\infty$$

→ 화학퍼텐셜을 대신할 수 있는 새로운 열역학적 함수의 도입이 필요

- 휘산도의 개념: 이상기체의 순수성분 i에 대해 성립하는 아래 식에 대해, 실제 유체에 대해 휘산도 f_i 를 도입하여 보정 (압력 P를 압력의 단위를 갖는 새로운 물성 f_i 로 대체됨)

$$G_i^{ig} = \Gamma_i(T) + RT \ln P \quad \longrightarrow \quad G_i \equiv \Gamma_i(T) + RT \ln f_i$$

- 휘산도 계수의 개념: 무차원화된 비 f_i/P 를 휘산도 계수 ϕ_i 로 정의

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

- 이상기체에 대하여 휘산도는 압력과 같으며, 활동도 계수는 1이 된다. 또한 잔류 Gibbs 자유 에너지는 0이 된다.

$$f_i^{ig} = P, \quad G_i^R = 0 \& \quad \phi_i = 1$$

- 압력이 0에 수렴하는 극한 조건에서 잔류 Gibbs 자유에너지에 대해 J 값을 다음과 같이 정의한 바 있다.(제 6장 참조)

$$\left(\frac{G_i^R}{RT}\right)_{P=0} = J \quad \longrightarrow \quad \therefore \lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{G_i^R}{RT}\right) = \lim_{P \rightarrow 0} \ln \phi_i = J \quad \longrightarrow \quad \lim_{P \rightarrow 0} \ln \phi_i = \lim_{P \rightarrow 0} \ln \left(\frac{f_i}{P}\right) = 0$$

→ $P \rightarrow 0$ 인 극한에서 $J = 0$ 이 됨

11.5 순수 성분의 휘산도와 휘산도 계수

* 순수 성분의 휘산도 및 휘산도 계수의 정의

· 이상기체 $\rightarrow G_i^{ig} = \Gamma_i(T) + RT \ln P \quad (const\ T)$

· 실제기체 $\rightarrow G_i = \Gamma_i(T) + RT \ln f_i \quad (const\ T)$

$\Rightarrow$

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

→ 순수 성분 i에 대한 Gibbs 자유 에너지에 대한 표현으로 부터 실제 기체에 대한 식은 휘산도 f_i 를 정의하여 나타낼 수 있음

$G_i - G_i^{ig} = G_i^R \quad \phi_i \equiv \frac{f_i}{P}$

$\Rightarrow$

$G_i^R = RT \ln \phi_i$

→ 휘산도 계수 ϕ_i 를 압력에 대한 휘산도의 비로 정의할 때, 잔류 Gibbs 자유 에너지는 다음과 같이 표현됨

- 이상기체에 대하여 다음이 성립함

$$f_i^{ig} = P, \quad G_i^R = 0, \quad \phi_i = 1$$

- $\ln \phi_i$ 를 구하기 위하여 다음을 적용할 수 있다.

$\frac{G^R}{RT} = \int_0^P (Z-1) \frac{dP}{P}$

$\Rightarrow$

$\ln \phi_i = \int_0^P (Z_i-1) \frac{dP}{P} \quad (const\ T)$

- 비리얼 상태 방정식을 적용하는 경우, 다음과 같이 성분 i의 휘산도 계수를 구할 수 있다.

$Z_i-1 = \frac{B_{ii}P}{RT}$

$\Rightarrow$

$\ln \phi_i = \frac{B_{ii}}{RT} \int_0^P dP = \frac{B_{ii}P}{RT} \quad (const\ T)$

- 3차 상태 방정식을 적용하는 경우, β, q, I 의 정의에 의해 다음과 같이 성분 i에 대한 휘산도 계수를 구할 수 있다.

$\frac{G^R}{RT} = Z - 1 - \ln(Z - \beta) - qI$

$\Rightarrow$

$\ln \phi_i = Z_i - 1 - \ln(Z_i - \beta_i) - q_i I_i$

11.5 순수 성분의 휘산도와 휘산도 계수

* 순수 성분에 대한 기액 평형

- 어떤 성분 i에 대하여 포화 액체상과 포화 증기상에 대한 Gibbs 자유 에너지는 휘산도 f_i 를 활용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$G_i^v = \Gamma_i(T) + RT \ln f_i^v \qquad G_i^l = \Gamma_i(T) + RT \ln f_i^l$$



$$G_i^v - G_i^l = RT \ln \frac{f_i^v}{f_i^l}$$

- 상평형에서 성분 i의 Gibbs 자유 에너지는 증기상과 액체상에서 같으므로, 상평형에 대한 조건을 다음과 같이 휘산도를 활용하여 나타낼 수 있다.

$$f_i^v = f_i^l = f_i^{sat}$$

- 순수 성분 i의 포화 상태에서의 휘산도와 휘산도 계수를 다음과 같이 정의할 때, 포화 휘산도 계수는 아래와 같이 표현할 수 있다.

$$\phi_i^{sat} = \frac{f_i^{sat}}{P_i^{sat}} \quad \longrightarrow \quad \ln \phi_i^{sat} = \int_0^{P^{sat}} (Z_i - 1) \frac{dP}{P} \quad (const \ T)$$

→ 상평형에서 순수 성분 i의 액상과 기상에서의 휘산도 계수는 포화 휘산도 계수와 같아야 한다.

$$\phi_i^v = \phi_i^l = \phi_i^{sat}$$

11.5 순수 성분의 휘산도와 휘산도 계수

* 순수 액체의 휘산도

- 성분 i의 증기압 보다 압력 P가 큰 경우, 순수한 액상으로 존재하게 되며, 이 때의 휘산도는 다음과 같이 두 단계로 나누어 구할 수 있다.

a. 단계 1: 포화 증기압 P_i^{sat} 까지의 휘산도 계수와 휘산도는 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\ln \phi_i^{sat} = \int_0^{P_i^{sat}} (Z_i - 1) \frac{dP}{P} \quad (const \ T) \quad \longrightarrow \quad f_i^{sat} = \phi_i^{sat} P_i^{sat}$$

b. 단계 2: 압력이 포화 증기압 P_i^{sat} 부터 P 까지 변할 때 휘산도는 다음과 같이 구할 수 있다.

$$dG_i = V_i dP - S_i dT \quad \Rightarrow \quad dG_i = V_i dP \quad (const \ T)$$

적분

$$G_i - G_i^{sat} = \int_{P_i^{sat}}^P V_i dP \quad (const \ T)$$

$$G_i = \Gamma_i(T) + RT \ln f_i$$
$$G_i - G_i^{sat} = RT \ln \frac{f_i}{f_i^{sat}}$$

$$\ln \frac{f_i}{f_i^{sat}} = \frac{1}{RT} \int_{P_i^{sat}}^P V_i dP$$

→ 액체의 몰부피는 압력에 대해 거의 일정한 값(V_i^l)을 갖으므로, 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\ln \frac{f_i}{f_i^{sat}} = \frac{V_i^l (P - P_i^{sat})}{RT} \quad \xrightarrow{f_i^{sat} = \phi_i^{sat} P_i^{sat}} \quad f_i = \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp \left[\frac{V_i^l (P - P_i^{sat})}{RT} \right]$$

- 위 식에서 지수 함수를 포인팅 인자라 부름

$$\exp \left[\frac{V_i^l (P - P_i^{sat})}{RT} \right] : \text{Poynting Factor}$$

11.6 용액 중 성분의 휘산도와 휘산도 계수

* 실제 기체 혼합물이나 액체 용액 중의 휘산도

- 성분 i가 혼합된 기체나 용액 중에 존재할 때, 혼합계에서 성분 i의 휘산도를 정의하여, 이상기체의 식과 유사한 다음 관계식을 쓸 수 있다.

$$\mu_i^{ig} = \overline{G}_i^{ig} = \Gamma_i(T) + RT \ln(y_i P) \longrightarrow \mu_i \equiv \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i$$

- 상평형에서는 성분 i가 각각의 상에서 동일한 화학 퍼텐셜을 갖으므로, 다음과 같은 상평형에 대한 기준이 성립된다.

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \dots = \hat{f}_i^\pi$$

- 기액 상평형에 대해서는 다음과 같이 성분 i의 휘산도가 같아야 한다.

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l$$

- 잔류 성질에 대한 정의식에 대해 n을 곱한 뒤 n_i로 편미분할 때 잔류 성질에 대한 부분몰 성질 사이의 관계를 알 수 있다.

$$M^R = M - M^{ig} \longrightarrow \left[\frac{\partial(nM)^R}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} = \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} - \left[\frac{\partial(nM^{ig})}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \Rightarrow \overline{M}_i^R = \overline{M}_i - \overline{M}_i^{ig}$$

- 따라서 Gibbs 자유 에너지 사이에는 다음 관계가 성립한다.

$$\overline{G}_i^R = \overline{G}_i - \overline{G}_i^{ig}$$

- 휘산도의 정의를 활용하여 다음을 유도할 수 있다.

$$\begin{aligned} \mu_i^{ig} = \overline{G}_i^{ig} &= \Gamma_i(T) + RT \ln(y_i P) \\ \mu_i \equiv \overline{G}_i &= \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i \end{aligned} \longrightarrow \mu_i - \mu_i^{ig} = \overline{G}_i^R = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{y_i P}$$

- 휘산도 계수를 혼합물에 대해 정의할 때, 잔류 Gibbs 자유 에너지를 다음과 같이 표현 가능하다.

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{y_i P} \longrightarrow \overline{G}_i^R = RT \ln \hat{\phi}_i \qquad \overline{G}_i^R = 0 \quad \& \quad \hat{\phi}_i^{ig} = 1 \quad \Rightarrow \hat{f}_i^{ig} = y_i P \quad (\text{이상기체})$$

11.6 용액 중 성분의 휘산도와 휘산도 계수

* 기본적인 잔류 성질 관계

$$d\left(\frac{nG}{RT}\right) \equiv \frac{1}{RT}d(nG) - \frac{nG}{RT^2}dT$$

$$G = H - TS$$

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum \mu_i dn_i$$



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

- a. 왼쪽 식에서 모든 항들은 몰 단위를 갖음
- b. 우변에 엔트로피가 아닌 엔탈피 항이 나타남
- c. G/RT를 알면 다른 열역학 함수들을 계산 가능

- 단일 성분계에 대해서는 위 식 대신 아래 식이 성립

$$d\left(\frac{G}{RT}\right) = \frac{V}{RT}dP - \frac{H}{RT^2}dT$$

- 이상기체 혼합물에 대해서는 다음 식이 성립하며 잔류 성질에 대한 표현도 얻어진다.

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

- 혼합물에 대한 휘산도 계수의 정의로부터 잔류 성질에 대한 표현을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$[\bar{G}_i^R = RT \ln \hat{\phi}_i] \quad \longrightarrow \quad d\left(\frac{nG^R}{RT}\right) = \frac{nV^R}{RT}dP - \frac{nH^R}{RT^2}dT + \sum_i \ln \hat{\phi}_i dn_i$$

→ 완전 미분의 정의로부터 다음을 유도할 수 있다.

$$\Rightarrow \frac{V^R}{RT} = \left[\frac{\partial (G^R / RT)}{\partial P} \right]_{T,x}, \quad \frac{H^R}{RT} = -T \left[\frac{\partial (G^R / RT)}{\partial T} \right]_{P,x}, \quad \ln \hat{\phi}_i = \left[\frac{\partial (nG^R / RT)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j}$$

→ G^R/RT의 부분몰 성질

11.6 용액 중 성분의 휘산도와 휘산도 계수

* 비리얼 상태방정식으로부터의 휘산도 계수

- 비리얼 상태방정식은 제 2 비리얼 계수까지 고려하면 다음과 같다.

$$z = 1 + \frac{BP}{RT} \longrightarrow \ln \hat{\phi}_i = \int_0^P (\bar{Z}_i - 1) \frac{dP}{P} \quad (\bar{Z} \text{에 대한 부분몰 성질을 구한 뒤, 성분 } i \text{의 휘산도 계수를 계산할 수 있음})$$

- 혼합 유체에 대하여 제2 비리얼 계수는 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$B = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij}$$

→ 혼합 유체에 대한 제 2 비리얼 계수는 온도와 조성의 함수가 된다.
→ B_{ij} 는 성분 물질 i와 j 분자 사이의 상호 작용을 나타내며, $B_{ij} = B_{ji}$ 가 성립한다.

- 이성분 혼합 유체에서 B는 다음과 같이 구할 수 있다.

$$B = y_1 y_1 B_{11} + y_1 y_2 B_{12} + y_2 y_1 B_{21} + y_2 y_2 B_{22}$$

$$= y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22}$$

→ B_{11} 과 B_{22} 는 순수한 성분 1과 2의 제 2 비리얼 계수를 나타냄
→ $B_{12} = B_{21}$ 이며 온도만의 함수임 (교차 계수)

- 압축 인자 Z에 대한 식으로부터 압축 인자에 대한 부분몰 성질을 구할 수 있다.

$$nZ = n + \frac{nBP}{RT} \longrightarrow \bar{z}_1 \equiv \left[\frac{\partial (nz)}{\partial n_1} \right]_{P,T,n_2} = 1 + \frac{P}{RT} \left[\frac{\partial (nB)}{\partial n_1} \right]_{T,n_2}$$

- 따라서 성분 i의 휘산도 계수는 다음과 같이 얻어진다.

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{1}{RT} \int_0^P \left[\frac{\partial (nB)}{\partial n_i} \right]_{T,n_2} dP \Rightarrow \frac{P}{RT} \left[\frac{\partial (nB)}{\partial n_i} \right]_{T,n_2}$$

11.6 용액 중 성분의 휘산도와 휘산도 계수

* 비리얼 상태방정식으로부터의 휘산도 계수

- 이성분 혼합 유체에 대하여 제 2 비리얼 계수를 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$\begin{aligned} B &= y_1(1 - y_2)B_{11} + 2y_1y_2B_{12} + y_2(1 - y_1)B_{22} \\ &= y_1B_{11} - y_1y_2B_{11} + 2y_1y_2B_{12} + y_2B_{22} - y_1y_2B_{22} \\ &= y_1B_{11} + y_2B_{22} + y_1y_2\delta_{12}, \quad \delta_{12} \equiv 2B_{12} - B_{11} - B_{22} \end{aligned}$$

X n

→ $nB = n_1B_{11} + n_2B_{22} + \frac{n_1n_2}{n}\delta_{12}$

↓ n1으로 편미분

$$\left[\frac{\partial(nB)}{\partial n_1}\right]_{T,n_2} = B_{11} + \left(\frac{1}{n} - \frac{n_1}{n^2}\right)n_2\delta_{12} = B_{11} + (1 - y_1)y_2\delta_{12} = B_{11} + y_2^2\delta_{12}$$

$$\therefore \ln \hat{\phi}_1 = \frac{P}{RT}(B_{11} + y_2^2\delta_{12}) \qquad \text{Similarly} \quad \ln \hat{\phi}_2 = \frac{P}{RT}(B_{22} + y_1^2\delta_{12})$$

- 일반적으로 다성분계 혼합 유체에 대하여 성분 k의 휘산도 계수는 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\ln \hat{\phi}_k = \frac{P}{RT}\left[B_{kk} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j y_i y_j (2\delta_{ik} - \delta_{ij})\right]$$

$$\begin{aligned} \delta_{ik} &\equiv 2B_{ik} - B_{ii} - B_{kk} & \delta_{ii} &= 0 & \delta_{ki} &= \delta_{ik} \\ \delta_{ij} &\equiv 2B_{ij} - B_{ii} - B_{jj} & \delta_{kk} &= 0 \end{aligned}$$

11.8 이상 용액

* 이상 용액의 정의와 이상 용액에서의 열역학적 함수들

- 이상 용액의 정의
 - a. 모든 분자들은 같은 크기를 갖는다.
 - b. 모든 분자 사이의 상호 작용하는 힘이 같다.
- 이상 기체에 대한 성분 물질 i의 화학 퍼텐셜의 정의식으로부터, 이상 용액에 대한 정의를 자연스럽게 확장할 수 있다.

$$\mu_i^{ig} \equiv \overline{G}_i^{ig} = G_i^{ig}(T,P) + RT \ln y_i \quad \longrightarrow \quad \mu_i^{id} \equiv \overline{G}_i^{id} = G_i(T,P) + RT \ln x_i$$
$$G_i^{ig}(T,P) \Rightarrow G_i(T,P) \text{ (순수 성분 i의 Gibbs 자유 에너지로 정의되는 값)}$$

- 이상 용액에 대한 성분 i의 부분몰 Gibbs 자유 에너지는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$d\overline{G}_i^{id} = \overline{V}_i^{id} dP - \overline{S}_i^{id} dT$$

- 전미분의 정의로부터 이상 용액의 부피와 엔트로피에 대한 부분몰 성질은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\overline{V}_i^{id} = \left(\frac{\partial \overline{G}_i^{id}}{\partial P} \right)_{T,x} = \left(\frac{\partial G_i}{\partial P} \right)_T = V_i \quad \therefore \overline{V}_i^{id} = V_i$$

$$\overline{S}_i^{id} = - \left(\frac{\partial \overline{G}_i^{id}}{\partial T} \right)_{P,x} = - \left(\frac{\partial G_i}{\partial T} \right)_P - R \ln x_i = S_i - R \ln x_i$$

- 엔탈피에 대한 성분 i의 부분몰 성질의 정의로부터 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\overline{H}_i^{id}, \quad \overline{H}_i^{id} = \overline{G}_i^{id} + T\overline{S}_i^{id} \quad \longrightarrow \quad \overline{H}_i^{id} = G_i + RT \ln x_i + TS_i - RT \ln x_i$$
$$= G_i + TS_i = H_i$$

11.8 이상 용액

* 이상 용액에서의 열역학적 함수들

– 합의 규칙을 활용하여 이상 용액에서 열역학적 함수들을 구한다.

$$M = \sum_i x_i \bar{M}_i \quad \longrightarrow \quad G^{\text{id}} = \sum_i x_i G_i + RT \sum_i x_i \ln x_i$$

$$S^{\text{id}} = \sum_i x_i S_i - R \sum_i x_i \ln x_i$$

$$V^{\text{id}} = \sum_i x_i V_i$$

$$H^{\text{id}} = \sum_i x_i H_i$$

11.8 이상 용액

* Lewis Randall 법칙

- 혼합물에서 성분 물질 i의 화학 퍼텐셜과 순수한 상태에서 물질 i의 Gibbs 자유에너지는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\mu_i \equiv \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i \qquad G_i \equiv \Gamma_i(T) + RT \ln f_i$$



$$\mu_i^{id} = \overline{G}_i^{id} = G_i + RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i^{id}}{f_i} \right)$$

- 이상 용액의 화학 퍼텐셜은 다음과 같이 나타낼 수 있으므로,

$$\mu_i^{id} = G_i + RT \ln x_i \quad \longrightarrow \quad \hat{f}_i^{id} = x_i f_i$$

→ 이상 용액의 휘산도는 그 성분 물질이 순수한 상태로 존재할 때의 휘산도와 몰분율의 곱과 같다 (Lewis/Randall 규칙)

- 위 식의 양변을 Px_i 로 나누고 휘산도 계수의 정의를 활용하면 다음을 도출할 수 있다.

$$\therefore \hat{\phi}_i^{id} = \phi_i$$

→ 이상 용액의 휘산도 계수는 같은 온도와 압력에서 그 성분 물질이 순수한 상태로 존재할 때의 휘산도 계수와 같다.

- Raoult의 법칙: 이상 용액의 가정 하에 도출된 법칙
→ 분자의 크기가 비슷하고 화학적 성질이 유사한 액체 사이에 성립함

11.9 과잉 물성 (excess property)

* 과잉 물성의 개념 및 필요성

– 액체 용액들은 이상 기체로부터의 편차 보다는 이상 용액으로부터의 편차를 통해 물성을 나타내는 것이 더 유리함 → 다음과 같이 임의의 열역학적 함수 M 에 대하여 과잉 물성(excess property)을 정의할 수 있음

$$M^E \equiv M - M^{id}$$

→ $G^E = G - G^{id}, H^E = H - H^{id}, S^E = S - S^{id}, G^E = H^E - TS^E$

– 과잉 물성은 용액의 실제 물성값과 용액과 같은 온도, 압력 및 조성에서 이상용액으로 존재할 때 가지게 될 값과의 차이로 정의됨

11.9 과잉 물성

* 과잉 물성의 잔류 성질의 비교

- 임의의 열역학적 함수 M에 대하여 과잉 물성과 잔류 성질의 차를 구하면 다음과 같다.

$$M^E - M^R = -(M^{id} - M^{ig})$$

$$H^{ig} = \sum y_i H_i^{ig}$$
$$S^{ig} = \sum y_i S_i^{ig} - R \sum y_i \ln y_i$$
$$G^{ig} = \sum y_i G_i^{ig} - RT \sum y_i \ln y_i$$

$$H^{id} = \sum x_i H_i$$
$$S^{id} = \sum x_i S_i - R \sum x_i \ln x_i$$
$$G^{id} = \sum x_i G_i - RT \sum x_i \ln x_i$$

$$\therefore M^{id} - M^{ig} = \sum_i x_i M_i - \sum_i x_i M_i^{ig} = \sum_i x_i M_i^R$$
$$M^{id} - M^{ig} \Rightarrow M^R - M^E \quad \therefore M^E = M^R - \sum_i x_i M_i^R$$

- 과잉 물성에 대한 부분물 성질은 다음 관계식이 성립한다.

$$\overline{M}_i^E = \overline{M}_i - \overline{M}_i^{id}$$
$$d\left(\frac{nG^E}{RT}\right) = \frac{nV^E}{RT} dP - \frac{nH^E}{RT^2} dT + \sum_i \frac{\overline{G}_i^E}{RT} dn_i$$

Table 11.1: Summary of Equations for the Gibbs Energy and Related Properties

M in Relation to G	M^R in Relation to G^R	M^E in Relation to G^E
$V = (\partial G / \partial P)_{T,x} \quad (11.4)$	$V^R = (\partial G^R / \partial P)_{T,x}$	$V^E = (\partial G^E / \partial P)_{T,x}$
$S = -(\partial G / \partial T)_{P,x} \quad (11.5)$	$S^R = -(\partial G^R / \partial T)_{P,x}$	$S^E = -(\partial G^E / \partial T)_{P,x}$
$H = G + TS$ $= G - T(\partial G / \partial T)_{P,x}$ $= -RT^2 \left[\frac{\partial(G/RT)}{\partial T} \right]_{P,x}$	$H^R = G^R + TS^R$ $= G^R - T(\partial G^R / \partial T)_{P,x}$ $= -RT^2 \left[\frac{\partial(G^R/RT)}{\partial T} \right]_{P,x}$	$H^E = G^E + TS^E$ $= G^E - T(\partial G^E / \partial T)_{P,x}$ $= -RT^2 \left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial T} \right]_{P,x}$
$C_P = (\partial H / \partial T)_{P,x}$ $= -T(\partial^2 G / \partial T^2)_{P,x}$	$C_P^R = (\partial H^R / \partial T)_{P,x}$ $= -T(\partial^2 G^R / \partial T^2)_{P,x}$	$C_P^E = (\partial H^E / \partial T)_{P,x}$ $= -T(\partial^2 G^E / \partial T^2)_{P,x}$

ex 11-10) (a) C_P^E is const. and indep of T.

Find expressions for G^E , S^E and H^E as functions of T.

(b) equimolar solution of benzene(1)/n-hexane(2)

Find values of G^E , S^E and H^E at 323.15 K.

$$C_P^E = -2.86 \text{ J/mol K}, H^E = 897.9 \text{ J/mol}, G^E = 384.5 \text{ J/mol at 298.15 K}$$

$$(a) C_P^E = a, \quad C_P^E = -T \left(\frac{\partial^2 G^E}{\partial T^2} \right)_{P,x}, \quad \left(\frac{\partial^2 G^E}{\partial T^2} \right)_{P,x} = -\frac{a}{T}$$

$$\text{Integration} \rightarrow \left(\frac{\partial G^E}{\partial T} \right)_{P,x} = -a \ln T + b$$

$$G^E = -a(T \ln T - T) + bT + c$$

$$S^E = -\left(\frac{\partial G^E}{\partial T} \right)_{P,x} = a \ln T - b, H^E = G^E + TS^E = aT + c$$

$$(b) a = C_{P_0}^E = -2.86 \text{ at 298.15 K}, \quad c = H_0^E - aT_0 = 1,750.6,$$

$$b = \frac{G_0^E + a(T_0 \ln T_0 - T_0) - c}{T_0} = -18.0171$$

$$G^E = 344.4 \text{ J/mol}, S^E = 1.492 \text{ J/mol K}, H^E = 826.4 \text{ J/mol K}$$

11.9 과잉 물성

* 과잉 Gibbs 에너지와 활동도 계수

- 혼합물에서 성분 물질 i의 휘산도를 활용하여 화학 퍼텐셜을 나타내면 다음과 같다.

$$\mu_i = \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i \qquad \overline{G}_i = \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i$$

- 이상용액은 정의에 의해 다음이 성립하므로,

$$\overline{G}_i^{id} = \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i^{id} = \Gamma_i(T) + RT \ln x_i f_i \quad \longrightarrow \quad \overline{G}_i - \overline{G}_i^{id} = \overline{G}_i^E = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i}$$

- 여기서 새로운 열역학적 함수인 활동도 계수(activity coefficient)가 다음과 같이 정의된다.

$$(\gamma_i) \equiv \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \qquad \therefore \overline{G}_i^E \equiv RT \ln \gamma_i$$

→ 활동도 계수는 액상의 비이상성을 보정하기 위하여 수정된 Raoult의 법칙에 도입된 인자임

- (활동도 계수와 과잉 Gibbs 자유 에너지의 부분물 성질과의 관계)
= (휘산도 계수와 잔류 Gibbs 자유 에너지에 대한 부분물 성질과의 관계)

$$\overline{G}_i^R = RT \ln \hat{\phi}_i \quad \longleftrightarrow \quad \overline{G}_i^E \equiv RT \ln \gamma_i$$

- 이상 용액에 대해서는 활동도 계수는 1이 된다.

$$\overline{G}_i^E = 0, \gamma_i = 1$$

11.9 과잉 물성

* 과잉 Gibbs 에너지와 활동도 계수

- 활동도 계수에 대한 또 다른 정의식은 다음과 같다.

$$\overline{G}_i - \overline{G}_i^{\text{id}} = RT \ln \gamma_i, \quad \overline{G}_i^{\text{id}} = G_i + RT \ln x_i \quad \longrightarrow \quad \overline{G}_i = G_i + RT \ln \gamma_i x_i$$

$$\mu_i^{\text{ig}} = G_i^{\text{ig}} + RT \ln y_i \quad \rightarrow \text{이상기체 혼합물에 대한 정의 식}$$

$$\mu_i^{\text{id}} = G_i + RT \ln x_i \quad \rightarrow \text{이상용액 혼합물에 대한 정의 식}$$

(조성 의존성에 관한 항과 물리적 실재를 나타내는 순수 성분 항의 합)

$$\mu_i = G_i + RT \ln \gamma_i x_i \quad \rightarrow \text{실제용액 혼합물에 대한 정의 식}$$

(활동도 계수를 포함시켜 용액의 실제 거동을 완벽하게 나타낼 수 있음)

11.9 과잉 물성

* 과잉 물성 관계

- G^E/RT 의 미소 변화는 온도, 압력, 조성의 미소 변화에 대하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} d\left(\frac{nG^E}{RT}\right) &= \frac{nV^E}{RT} dP - \frac{nH^E}{RT^2} dT + \sum_i \frac{\overline{G}_i^E}{RT} dn_i \\ &= \frac{nV^E}{RT} dP - \frac{nH^E}{RT^2} dT + \sum_i \ln \gamma_i dn_i \quad (\overline{G}_i^E = RT \ln \gamma_i) \end{aligned}$$

$$\therefore \frac{V^E}{RT} = \left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial P} \right]_{T,x} \quad \frac{H^E}{RT} = -T \left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial T} \right]_{P,x}$$

$$\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial(nG^E/RT)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j}$$

→ $\ln \gamma_i$ 는 G^E/RT 의 부분 물성이 됨



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

- 합 규칙을 활용하면 활동도 계수에 대하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$M = \sum x_i \overline{M}_i \quad \longrightarrow \quad \frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \gamma_i$$

- 활동도 계수에 대한 Gibbs-Duhem 식은 다음과 같다.

$$\sum x_i d\overline{M}_i = 0 \quad \longrightarrow \quad \sum_i x_i d \ln \gamma_i = 0$$

11.9 과잉 물성

* 과잉 물성의 성질

- 과잉 물성 중 우선적으로 관심의 대상이 되는 것은 H^E , G^E , S^E 임

- a. 과잉 Gibbs 에너지 $\rightarrow$ 기/액 평형 데이터 분석으로 얻어짐
- b. 과잉 엔탈피 $\rightarrow$ 혼합 실험으로부터 구해짐
- c. 과잉 엔트로피 $\rightarrow S^E = (H^E - G^E)/T$ 로부터 구할 수 있음

- 과잉 물성의 특징

- a. 모든 과잉 물성은 어느 한 성분이 순수해지면 0이 됨
- b. 조성에 대한 과잉 Gibbs 에너지의 관계는 포물선의 형태, 과잉 엔탈피와 과잉 엔트로피는 조성 의존성을 보임
- c. 과잉 물성이 한 가지 부호를 갖는 경우 극값은 등몰 조성 근처에 존재함

