

제 4강좌 : Liquid Activity Coefficient Models (1)

1. 서론

액체 용액론에서 가장 중요한 작업은 G^{ex} 또는 ΔG 를 측정하는 것이다. 혼합물에 따른 일반적인 거시적인 물성치의 변화인 ΔM 은 다음의 (1)식과 같이 표현할 수 있다.

$$\Delta M = M - \sum_i x_i M_i \quad (1)$$

여기에서 M 은 일정한 온도와 압력하에서 혼합물 1mole의 특성치를 나타내고, M_i 는 역시 일정한 온도와 압력조건에서 순수성분 i 의 1mole의 특성치를 나타낸다. 즉, 혼합에 따른 특성치의 변화는 혼합후의 물성치와 혼합전에 물성치들의 합과의 차이와 같다. 또한 과잉량은 다음의 (2)식과 같이 표현할 수 있다.

$$M^{ex} = M - M^{id} \quad (2)$$

위의 (2)식에 의하면 어떤 특성치의 과잉량 M^{ex} 는 실제혼합용액 1mole의 특성치와 이상적인 혼합물 1mole의 특성치와의 차이로써 정의되어질 수 있다. 위에서 (1)식과 (2)식을 각각 M 에 대해서 정리하면 다음의 (3)식을 얻는다.

$$M = \Delta M + \sum_i x_i M_i = M^{ex} - M^{id} \quad (3)$$

또한 위의 (3)식을 변형해서 혼합에 따른 특성치 변화인 ΔM 에 대해서 정리하면 다음을 얻는다.

$$\Delta M = M^{id} - \sum_i x_i M_i + M^{ex} \quad (4)$$

그런데 위의 (4)식에서

$$\Delta M^{id} = M^{id} - \sum_i x_i M_i \quad (5)$$

이므로 (4)식과 (5)식을 연립해서 정리하면 최종적으로 다음의 (6)식을 얻는다.

$$\Delta M = \Delta M^{id} + M^{ex} \quad (6)$$

그런데, 용액열역학에서 거시적 열역학 특성치중에서 가장 유용한 함수는 Gibbs 자유에너지이다. 따라서 (6)식을 G 에 대해서 적용해 보면 다음의 (7)식을 얻는다.

$$\Delta G = \Delta G^{id} + G^{ex} = RT \sum_i x_i \ln x_i + G^{ex} \quad (7)$$

(7)식에서 보아도 알 수 있듯이 ΔG^{id} 은 이론적으로 계산할 수 있다. 따라서 우리의 목적은 ΔG 또는 G^{ex} 를 실험데이터와 잘 일치하도록 온도와 압력 조성 및 파라미터의 함수로 표현하는 작업이다.

$$G^{ex} = G - G^{id} = \sum_i x_i (\bar{G}_i - \bar{G}_i^{id})$$

$$= \sum_i x_i [(\overline{G}_i - G_i^0) - (\overline{G}_i^{id} - G_i^0)] \quad (8)$$

여기에서, G_i^0 는 표준상태에서 i 성분의 Gibbs 자유에너지이다.

실제용액의 경우에 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\overline{G}_i - G_i^0 = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \quad (9)$$

여기에서 \hat{f}_i 는 혼합물 중의 i 성분에 대한 퓨개시티를 나타내고, f_i^0 는 순수성분 i 에 대한 표준상태에서의 퓨개시티를 나타낸다. 또한 이상용액의 경우에는 위의 (9)식은 다음과 같이 표현된다.

$$\overline{G}_i^{id} - G_i^0 = RT \ln \frac{x_i P}{f_i^0} \quad (10)$$

또한 위의 (9)식에서 이상용액의 경우에 $f_i^0 = P$ 와 같다고 놓을 수 있다. 위의 (9)식에서 (10)식을 빼면 다음을 얻는다.

$$\overline{G}_i - \overline{G}_i^{id} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^0} \quad (11)$$

그런데 (11)식의 우변에서 혼합물 중의 i 성분의 활동도는 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$\hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \quad (12)$$

또한 활동도계수 γ_i 는 다음과 같이 정의된다.

$$\gamma_i = \frac{\hat{a}_i}{x_i} = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^0} \quad (13)$$

따라서 (11)식과 (13)식을 원식인 (8)식에 대입하면 다음을 얻는다.

$$\frac{G^{ex}}{RT} = \sum_i (x_i \ln \gamma_i) \quad (14)$$

우리가 용액 열역학에서 주로 시행하는 작업은 실험을 통해서 G^{ex} 에 대한 모델식의 파라미터를 결정한 다음에 이로부터 활동도계수인 γ_i 에 대한 수학적 표현식을 얻어내는 일이므로 G^{ex} 와 γ_i 의 관계식을 구하면 매우 유용하다. 위의 (14)식에서

위의 (15)식에서

$$\frac{G^{ex}}{RT} = \frac{G - G^{id}}{RT} = \frac{\sum_i x_i \overline{G}_i - \sum_i x_i \overline{G}_i^{id}}{RT} = \frac{\sum_i x_i (\overline{G}_i - \overline{G}_i^{id})}{RT}$$

$$= \frac{\sum_i x_i [(\bar{G}_i - G_i^0) - (\bar{G}_i^{id} - G_i^0)]}{RT} = \frac{\sum_i x_i \bar{G}_i^{ex}}{RT} \quad (15)$$

위의 (15)식에서

$$\frac{\bar{G}_i^{ex}}{RT} = \frac{(\bar{G}_i - G_i^0)}{RT} - \frac{(\bar{G}_i^{id} - G_i^0)}{RT} = \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^0} - \ln x_i = \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^0} = \ln \gamma_i \quad (16)$$

$$\ln \gamma_i = \frac{\bar{G}_i^{ex}}{RT} \quad (17)$$

또한 부분몰량의 정의에 의하면 다음 식이 성립한다.

$$\bar{G}_i^{ex} = \left[\frac{\partial(nG^{ex})}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (18)$$

위의 (18)식과 (19)식을 연립하면 최종적으로 다음을 얻는다.

$$\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial(nG^{ex}/RT)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (19)$$

2. 과잉 Gibbs 에너지 모델 (Excess Gibbs Energy Models)

일반적으로 G^{ex}/RT 는 온도, 압력 및 조성의 함수이지만 액체 혼합물의 경우에 낮은 압력이나 중간 정도의 압력까지는 압력에 의한 영향은 매우 작다. 따라서 과잉 Gibbs 자유에너지를 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{G^{ex}}{RT} = g(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (20)$$

2.1 One Constant Margules 식

2성분계 액체 용액의 비이상적 거동을 나타내는 과잉 Gibbs 자유에너지 표현식 중에서 가장 단순한 관계식은 One Constant Margules 식으로써 다음과 같이 표현된다.

$$G^{ex} = Ax_1x_2 \quad (21)$$

위의 (21)식은 $\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial(nG^{ex}/RT)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_{j \neq i}}$ 로부터 각 성분의 활동도계수를 구할 수 있다.

$$\ln \gamma_1 = \left[\frac{\partial(nG^{ex}/RT)}{\partial n_1} \right]_{T, P, n_2} = \frac{\partial}{\partial n_1} \left(\frac{An_1n_2}{n_1+n_2} \right) = A \left\{ \frac{n_2}{n_1+n_2} - \frac{n_1n_2}{(n_1+n_2)^2} \right\} = Ax_2^2 \quad (22)$$

(22)식으로부터

$$\gamma_1 = \exp\left(\frac{Ax_2^2}{RT}\right) \quad (23)$$

와

$$\gamma_2 = \exp\left(\frac{Ax_1^2}{RT}\right) \quad (24)$$

이 식은 각 성분의 활동도계수 표현식에서 나타나듯이 각 성분의 활동도계수가 다른 성분의 활동도계수와 서로 거울상(mirror image)이다. 이 식은 두 성분이 서로 화학적으로 다르지 않은 이성분계에 적용할 수 있다.

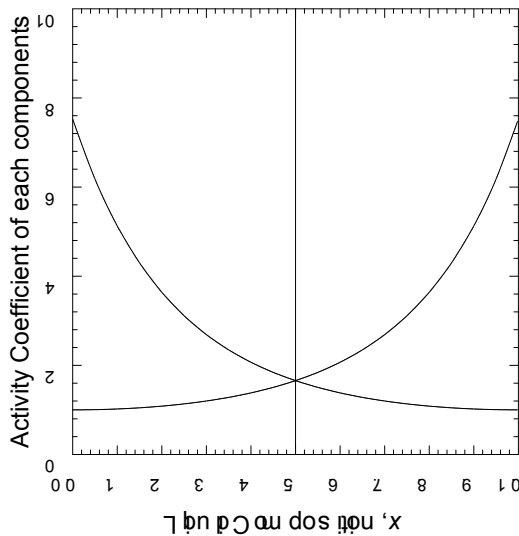


Fig. 1 조성의 함수로 나타낸 각 성분의 활동도계수

2.2 정규용액이론 (Regular Solution Theory)

Gibbs 자유에너지는 에너지와 엔트로피의 두 가지 측면에서의 기여로 구성되어 있다. 따라서 과잉 Gibbs 자유에너지는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$G^{ex} = H^{ex} - TS^{ex} = U^{ex} + PV^{ex} - TS^{ex} \quad (25)$$

실제용액은 분자간의 크기나 모양이 다르므로 혼합에 따른 엔트로피 효과인 S^{ex} 도 무시할 수 없고 동종 간 및 이종간 상호작용 에너지의 차이도 있다면 H^{ex} 도 무시할 수 없을 것이다. 그러나 만일, 용액을 이루는 용매와 용질간의 크기와 모양이 서로 매우 비슷하다면 S^{ex} 및 V^{ex} 는 무시할 수 있을 것이고, 에너지 효과인 U^{ex} 만 고려하면 될 것이다. 이러한 용액을 우리는 정규용액(Regular Solution)이라고 부른다.

이와는 반대로 고분자 용액과 같이 용액을 이루는 각 성분의 분자 크기 차이가 매우 커서 혼합에 따르는 에너지 효과는 무시할 수 있으므로 과잉 Gibbs 자유에너지를 S^{ex} 에 국한할 수 있는 경우를 Athermal Solution이라고 부르기로 하자. 현재까지 개발된 용액이론은 따라서, Regular Solution 개념을 강조하는 용액이론과 Athermal 개념을 강조하는 이론들로 양분하여 생각할 수 있다.

2.3 정규용액 이론에 근거한 용액이론 I: (van Laar equation)

네덜란드의 석학 van der Waals의 제자 중 한사람이었던 van Laar는 두 액체가 일정한 온도와 압력 하에서 혼합될 때 혼합시의 부피변화 ($V^{ex}=0$)와 엔트로피 변화 ($S^{ex}=0$)를 무시한다는 가정 하에 다음과 같은 정규용액의 경우를 생각하였다. 즉, 식 (25)에 의하면

$$G^{ex} \cong U^{ex} \tag{26}$$

이를 토대로 두 성분의 혼합에 의한 내부에너지 변화를 계산하기 위해서 다음과 같은 3단계의 등온 열역학 주기를 생각하였다.

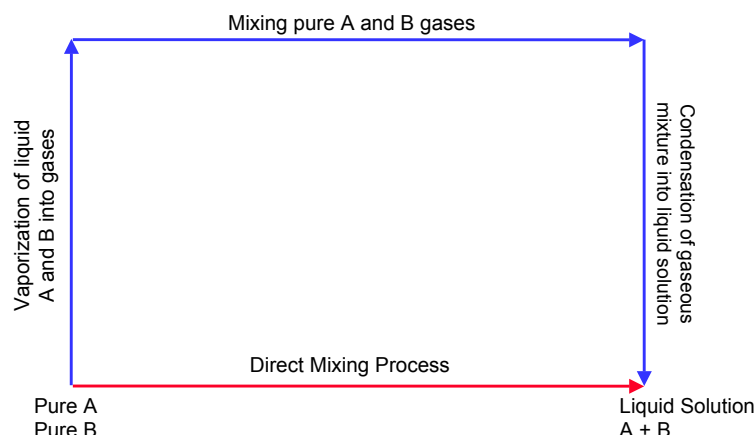


Fig. 2 van Laar가 사용한 가정

- 단계 I: 주어진 압력 및 온도에서 각각의 두 액체가 등온 팽창 기화하여 압력이 매우 낮은 이상기체 영역까지 팽창.
- 단계 II: 두 이상기체가 혼합하여 이상기체 혼합물의 형성.
- 단계 III: 혼합 이상기체를 등온압축 액화하여 주어진 온도와 압력의 용액으로 만드는 단계.

그렇다면 위의 3단계에 걸친 내부에너지 변화는

$$\Delta U = U^{ex} = \Delta U_I + \Delta U_{II} + \Delta U_{III} \tag{27}$$

이제 각 단계에서의 내부 에너지의 변화를 정량화하여 보자.

단계 I은 액체가 등온 팽창하여 이상기체가 되는 경로의 내부에너지 변화이므로 고전 열역학의 관계로부

터 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad (28)$$

van Laar는 van der Waals의 제자 중 한사람이었고 또한 스승인 van der Waals는 자신의 이론으로 Nobel상을 수상하였으므로, van Laar는 자신의 스승의 상태방정식을 적용하였다. 따라서 (28)식은 다음과 같다.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -\frac{a}{V^2} \quad (29)$$

그러면 위의 (29)식을 제 1단계에 적용하기 위해서 액체 1의 x_1 몰과 액체 2의 x_2 몰이 혼합하여 1몰의 용액을 형성하기 위해서는 다음과 같이 생각할 수 있다.

$$x_1(U^{id} - U)_1 = \int_{V_1^L}^{\infty} \left(\frac{a_1 x_1}{V^2}\right) dV = \frac{a_1 x_1}{V_1^L} \quad (30)$$

$$x_2(U^{id} - U)_2 = \int_{V_2^L}^{\infty} \left(\frac{a_2 x_2}{V^2}\right) dV = \frac{a_2 x_2}{V_2^L} \quad (31)$$

그런데 여기에서 순수성분의 액체의 몰당 부피를 각 성분의 van der Waals 매개변수 b 와 같다고 가정하면 다음의 관계식을 도출할 수 있다.

$$\Delta U_I = \frac{a_1 x_1}{b_1} + \frac{a_2 x_2}{b_2} \quad (32)$$

단계 II는 이상기체가 등온하에서 혼합하는 과정이다. 이 경우의 내부에너지 변화는 영이다. 그렇다면,

$$\Delta U_{II} = 0 \quad (33)$$

마지막으로 단계 III은 이상기체가 등온하에서 압축하여 액화하는 과정이다. 이 경우 역시 앞서 사용한 열역학 관계식인 (28)식이 사용된다. 그러면 단계 III에 대해서는 다음과 같은 관계식이 얻어진다.

$$\Delta U_{III} = -\frac{a_{mix}}{b_{mix}} \quad (34)$$

여기에서 a 와 b 는 van der Waals식의 상수로써 다음과 같은 혼합규칙을 사용하여 혼합물에 대해서도 구할 수 있다.

$$a_{mix} = x_1^2 a_1 + x_2^2 a_2 + 2x_1 x_2 \sqrt{a_1 a_2} \quad (35)$$

$$b_{mix} = x_1 b_1 + x_2 b_2 \quad (36)$$

지금까지의 결과를 (36)식에 대입하고 정리하면 과잉 Gibbs 자유에너지에 대한 다음 관계식이 도출된다.

$$G^{ex} = U^{ex} = \Delta U = \frac{a_1 x_1}{b_1} + \frac{a_2 x_2}{b_2} - \frac{x_1^2 a_1 + x_2^2 a_2 + 2x_1 x_2 \sqrt{a_1 a_2}}{x_1 b_1 + x_2 b_2} \quad (37)$$

위의 식을 통분하면 다음을 얻는다.

$$\begin{aligned} \Delta U &= \frac{x_1 a_1 b_2 (x_1 b_1 + x_2 b_2) + x_2 a_2 b_1 (x_1 b_1 + x_2 b_2) - b_1 b_2 (x_1^2 a_1 + x_2^2 a_2 + 2x_1 x_2 \sqrt{a_1 a_2})}{b_1 b_2 (x_1 b_1 + x_2 b_2)} \\ &= \frac{a_1 b_1 b_2 x_1^2 + a_1 b_2^2 x_1 x_2 + a_2 b_1^2 x_1 x_2 + a_2 b_1 b_2 x_2^2 - a_1 b_1 b_2 x_1^2 - a_2 b_1 b_2 x_2^2 - 2b_1 b_2 \sqrt{a_1 a_2} x_1 x_2}{b_1 b_2 (x_1 b_1 + x_2 b_2)} \end{aligned} \quad (38)$$

위의 (38)식을 정리하면 다음과 같아진다.

$$\begin{aligned} \Delta U &= \frac{x_1 x_2 (a_1 b_2^2 + a_2 b_1^2 - 2b_1 b_2 \sqrt{a_1 a_2})}{b_1 b_2 (x_1 b_1 + x_2 b_2)} \\ &= \frac{x_1 x_2}{(x_1 b_1 + x_2 b_2)} \left[\frac{a_1 b_2}{b_1} + \frac{a_2 b_1}{b_2} - 2\sqrt{a_1 a_2} \right] \end{aligned} \quad (39)$$

또한 위의 (39)식의 우변에서 $b_1 b_2$ 를 꺼내면 다음과 같아진다.

$$\begin{aligned} G^{ex} &= \frac{b_1 b_2 x_1 x_2}{(x_1 b_1 + x_2 b_2)} \left[\frac{a_1}{b_1^2} - \frac{2\sqrt{a_1 a_2}}{b_1 b_2} + \frac{a_2}{b_2^2} \right]^2 \\ &= \frac{b_1 b_2 x_1 x_2}{(x_1 b_1 + x_2 b_2)} \left[\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right]^2 \end{aligned} \quad (40)$$

이제 $\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial (nG^{ex}/RT)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_{j \neq i}}$ 식을 적용하여 van Laar식에 대하여 각 성분의 활동도계수를 구해 보자.

$$\frac{nG^{ex}}{RT} = \frac{b_1 b_2}{RT} \left[\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right]^2 \frac{n_1 n_2}{n_1 b_1 + n_2 b_2} \quad (41)$$

여기에서 각 성분의 활동도계수를 구하기 위해 우선 $\frac{n_1 n_2}{n_1 b_1 + n_2 b_2}$ 를 각 성분의 몰수로 미분해 보자.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial n_1} \left(\frac{n_1 n_2}{n_1 b_1 + n_2 b_2} \right) &= \frac{n_2 (n_1 b_1 + n_2 b_2) - b_1 (n_1 n_2)}{(n_1 b_1 + n_2 b_2)^2} \\ &= \frac{x_2 (x_1 b_1 + x_2 b_2) - b_1 (x_1 x_2)}{(x_1 b_1 + x_2 b_2)^2} = \frac{b_2 x_2^2}{(x_1 b_1 + x_2 b_2)^2} \end{aligned} \quad (42)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial n_2} \left(\frac{n_1 n_2}{n_1 b_1 + n_2 b_2} \right) &= \frac{n_1(n_1 b_1 + n_2 b_2) - b_2(n_1 n_2)}{(n_1 b_1 + n_2 b_2)^2} \\ &= \frac{x_1(x_1 b_1 + x_2 b_2) - b_2(x_1 x_2)}{(x_1 b_1 + x_2 b_2)^2} = \frac{b_1 x_1^2}{(x_1 b_1 + x_2 b_2)^2} \end{aligned} \quad (43)$$

지금까지 구한 식을 각 성분의 활동도계수 표현식에 대입하면 다음의 식들을 얻는다.

$$\ln \gamma_1 = \frac{b_1 b_2}{RT} \left[\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right]^2 \frac{b_2 x_2^2}{(x_1 b_1 + x_2 b_2)^2} \quad (44)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{b_1 b_2}{RT} \left[\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right]^2 \frac{b_1 x_1^2}{(x_1 b_1 + x_2 b_2)^2} \quad (45)$$

위의 (44)식의 우변의 분자와 분모를 $(b_2 x_2)^2$ 으로 나누면 다음을 얻는다.

$$\ln \gamma_1 = \frac{b_1}{RT} \left[\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right]^2 \frac{1}{\left(1 + \frac{x_1 b_1}{x_2 b_2}\right)^2} \quad (46)$$

위의 (45)식의 우변의 분자와 분모를 $(b_1 x_1)^2$ 으로 나누면 다음을 얻는다.

$$\ln \gamma_2 = \frac{b_2}{RT} \left[\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right]^2 \frac{1}{\left(1 + \frac{x_2 b_2}{x_1 b_1}\right)^2} \quad (47)$$

여기에서

$$\alpha = \frac{b_1}{RT} \left[\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right]^2 \quad (48)$$

$$\beta = \frac{b_2}{RT} \left[\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right]^2 \quad (49)$$

라 놓으면 각 성분의 활동도계수는 최종적으로 다음과 같아진다.

$$\ln \gamma_1 = \frac{\alpha}{\left(1 + \frac{\alpha x_1}{\beta x_2}\right)^2} \quad (50)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{\beta}{\left(1 + \frac{\beta x_2}{\alpha x_1}\right)^2} \quad (51)$$

2.4 정규용액 이론에 근거한 용액이론 II: (Scachard-Hildebrand 용액모델, 1929)

앞 절에서 검토한 바와 같이 van Laar는 실제 용액의 과잉 부피 효과 및 과잉 엔트로피 효과를 무시할 수 있을 때 간결하고 단순한 용액이론을 유추해 낼 수 있었다. 수년 후 미국의 버클리대의 Hildebrand 교수는 몇 가지의 비극성 용매 내 요오드의 용액의 열역학적 물성 실험결과에 따르면 van Laar가 도입하였던 가정들이 비교적 합당하다는 점을 발견하게 되었다. Hildebrand는 이들 용액을 정규(regular)하다는 용어를 동비하고 이후 “혼합에 의한 과잉 엔트로피 효과가 없고 과잉부피 효과가 없는 용액을 정규용액 (Regular Solution)이라 정의하게 되었다.” 동시기에 미국의 하버드대 교수였던 Scatchard는 독립적인 연구결과 van Laar의 이론은 van der Waals 상태방정식과의 관계를 무관한 것으로 가정하면 모델의 신축적인 이용도가 크게 향상될 수 있다는 점을 알아내게 되었다. 이들 두 학자의 연구 결과에 의하면 다음과 같은 성질 c 를 정의하면서 출발한다.

$$c = \frac{\Delta U^v}{V^L} \quad (52)$$

여기서 ΔU^v 는 완전 증발에 필요한 에너지이며 포화 액체가 이상기체로 등온 증발하는데 필요한 에너지의 변화이다. 이들은 상수 c 를 응집에너지 밀도(Cohesive Energy Density)로 정의한 바 있다. 위에 정의된 상수 c 를 활용하여 두 성분이 혼합하여 혼합물을 형성할 때 몰당의 에너지의 변화를 다음과 같이 나타내었다.

$$(U_{ideal\ gas} - U_{liquid})_{Binary\ Mixture} = \frac{C_{11} V_1^2 x_1^2 + 2C_{12} V_1 V_2 x_1 x_2 + C_{22} V_2^2 x_2^2}{x_1 V_1 + x_2 V_2} \quad (53)$$

위의 식 (53)에 의하면 2성분 액상 혼합물의 에너지 혼합물과 동일한 온도와 압력에서의 이상기체를 기준으로 한)는 부피 분율의 2차 함수로 나타낼 수 있다고 가정한 결과이다. 또한, 2성분 용액의 부피는 몰 분율로 평균화한 순수 성분의 부피의 합과 같다. ($V^{ex} = 0$)는 가정이 내포되어 있다. 상수 C_{11} 은 분자종 1 사이의 상호작용 에너지를 나타내며 C_{22} 는 분자종 2 사이의, C_{12} 는 이종분자간의 인력을 나타낸다. 포화액체의 경우 C_{11} , C_{22} 는 단지 온도만의 함수이다.

이제 표현을 좀 더 간략히 하기 위하여 성분의 부피 분율을 다음과 같이 정의하자.

$$\Phi_1 = \frac{x_1 V_1}{x_1 V_1 + x_2 V_2} \quad (54)$$

$$\Phi_2 = \frac{x_2 V_2}{x_1 V_1 + x_2 V_2} \quad (55)$$

위의 (54)와 (55)식을 (53)식과 연립하면 다음을 얻는다.

$$(U_{ideal\ gas} - U_{liquid})_{Binary\ Mixture} = (x_1 V_1 + x_2 V_2)[C_{11}\Phi_1^2 + 2C_{12}\Phi_1\Phi_2 + C_{22}\Phi_2^2] \quad (56)$$

혼합에 의한 몰당 내부에너지 변화(과잉 내부에너지와 동일)를 다음과 같이 정의하면,

$$U^{ex} = U_{Binary\ Mixture} - (x_1 U_1 + x_2 U_2) \quad (57)$$

을 얻을 수 있다. 여기에서 van Laar식의 유도과정과 마찬가지로 각각의 이성분계 순수한 액체를 혼합하는 과정에 대한 과잉 내부에너지 변화(U^{ex})는 다음의 3단계로 나누어서 생각할 수 있다.

제 1단계: 각각의 순수한 성분의 액체가 이상기체 상태로 증발하는데 필요한 에너지의 변화를 (12.2.34)의 정의에 유추하여 단일성분계에 적용하면 다음의 식들을 얻을 수 있다.

$$(U_{ideal\ gas} - U_{liquid})_1 = \frac{C_{11} V_1^2 x_1^2}{x_1 V_1} = C_{11} V_1 x_1 \quad (58)$$

$$(U_{ideal\ gas} - U_{liquid})_2 = \frac{C_{22} V_2^2 x_2^2}{x_2 V_2} = C_{22} V_2 x_2 \quad (59)$$

제 2단계: 각각의 순수한 이상기체의 혼합($U^{ex} = 0$)

제 3단계: 이성분계 이상기체 혼합물의 냉각 응축 후 이성분계 액체용액의 생성

$$(U_{liquid} - U_{ideal\ gas})_{이성분계} = -(x_1 V_1 + x_2 V_2)[C_{11}\Phi_1^2 + 2C_{12}\Phi_1\Phi_2 + C_{22}\Phi_2^2] \quad (60)$$

이 전과정에 대한 과잉 내부에너지 변화를 구해 보면 다음과 같아진다.

$$\begin{aligned} U^{ex} &= (C_{11} V_1 x_1 + C_{22} V_2 x_2) - \frac{C_{11} V_1^2 x_1^2 + 2C_{12} V_1 V_2 x_1 x_2 + C_{22} V_2^2 x_2^2}{x_1 V_1 + x_2 V_2} \\ &= \frac{C_{11} V_1^2 x_1^2 + C_{11} V_1 V_2 x_1 x_2 + C_{22} V_1 V_2 x_1 x_2 + C_{22} V_2^2 x_2^2 - C_{11} V_1^2 x_1^2 - 2C_{12} V_1 V_2 x_1 x_2 - C_{22} V_2^2 x_2^2}{x_1 V_1 + x_2 V_2} \\ &= \frac{C_{11} V_1 V_2 x_1 x_2 + C_{22} V_1 V_2 x_1 x_2 - 2C_{12} V_1 V_2 x_1 x_2}{x_1 V_1 + x_2 V_2} \\ &= (C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) \frac{V_1 V_2 x_1 x_2}{x_1 V_1 + x_2 V_2} \\ &= (C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) \Phi_1 \Phi_2 (x_1 V_1 + x_2 V_2) \quad (61) \end{aligned}$$

여기에서 교차상수 C_{12} 를 다음과 같이 가정하자.

$$C_{12} = (C_{11}C_{22})^{1/2} \quad (62)$$

이 결과를 위의 (62)식에 대입하면 다음과 같은 식에 이르게 된다.

$$U^{ex} = G^{ex} = (x_1V_1 + x_2V_2)\Phi_1\Phi_2[\delta_1 - \delta_2]^2 \quad (63)$$

여기에서,

$$\delta_1 = C_{11}^{1/2} = \left(\frac{\Delta U^v}{V} \right)_1^{1/2} \quad (64)$$

$$\delta_2 = C_{22}^{1/2} = \left(\frac{\Delta U^v}{V} \right)_2^{1/2} \quad (65)$$

이제 각 성분의 활동도계수를 구하기 위해 다음식을 미분해 보자.

$$\frac{nG^{ex}}{RT} = \frac{[\delta_1 - \delta_2]^2}{RT} (n_1V_1 + n_2V_2) \left(\frac{n_1V_1}{n_1V_1 + n_2V_2} \right) \left(\frac{n_2V_2}{n_1V_1 + n_2V_2} \right) \quad (66)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 = & \frac{[\delta_1 - \delta_2]^2}{RT} \left\{ \frac{\partial(n_1V_1 + n_2V_2)}{\partial n_1} \left(\frac{n_1V_1}{n_1V_1 + n_2V_2} \right) \left(\frac{n_2V_2}{n_1V_1 + n_2V_2} \right) \right. \\ & + (n_1V_1 + n_2V_2) \left[\frac{\partial}{\partial n_1} \left(\frac{n_1V_1}{n_1V_1 + n_2V_2} \right) \right] \left(\frac{n_2V_2}{n_1V_1 + n_2V_2} \right) \\ & \left. + (n_1V_1 + n_2V_2) \left(\frac{n_1V_1}{n_1V_1 + n_2V_2} \right) \left[\frac{\partial}{\partial n_1} \left(\frac{n_2V_2}{n_1V_1 + n_2V_2} \right) \right] \right\} \quad (67) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_2 = & \frac{[\delta_1 - \delta_2]^2}{RT} \left\{ \frac{\partial(n_1V_1 + n_2V_2)}{\partial n_2} \left(\frac{n_1V_1}{n_1V_1 + n_2V_2} \right) \left(\frac{n_2V_2}{n_1V_1 + n_2V_2} \right) \right. \\ & + (n_1V_1 + n_2V_2) \left[\frac{\partial}{\partial n_2} \left(\frac{n_1V_1}{n_1V_1 + n_2V_2} \right) \right] \left(\frac{n_2V_2}{n_1V_1 + n_2V_2} \right) \\ & \left. + (n_1V_1 + n_2V_2) \left(\frac{n_1V_1}{n_1V_1 + n_2V_2} \right) \left[\frac{\partial}{\partial n_2} \left(\frac{n_2V_2}{n_1V_1 + n_2V_2} \right) \right] \right\} \quad (68) \end{aligned}$$

이제 위의 (67)식와 (68)식 안의 각각의 미분을 구하기 위해서 다음 식을 적용하자.

$$\frac{\partial}{\partial n_1} (n_1V_1 + n_2V_2) = V_1 \quad (69)$$

$$\frac{\partial}{\partial n_1} \left(\frac{n_1V_1}{n_1V_1 + n_2V_2} \right) = \frac{V_1(n_1V_1 + n_2V_2) - V_1^2n_1}{(n_1V_1 + n_2V_2)^2} = \frac{n_2V_1V_2}{(n_1V_1 + n_2V_2)^2} \quad (70)$$

$$\frac{\partial}{\partial n_1} \left(\frac{n_2V_2}{n_1V_1 + n_2V_2} \right) = \frac{-V_1V_2n_2}{(n_1V_1 + n_2V_2)^2} \quad (71)$$

$$\frac{\partial}{\partial n_2} (n_1V_1 + n_2V_2) = V_2 \quad (72)$$

$$\frac{\partial}{\partial n_2} \left(\frac{n_1 V_1}{n_1 V_1 + n_2 V_2} \right) = \frac{-V_1 V_2 n_1}{(n_1 V_1 + n_2 V_2)^2} \quad (73)$$

$$\frac{\partial}{\partial n_2} \left(\frac{n_2 V_2}{n_1 V_1 + n_2 V_2} \right) = \frac{V_2(n_1 V_1 + n_2 V_2) - V_2^2 n_2}{(n_1 V_1 + n_2 V_2)^2} = \frac{n_1 V_1 V_2}{(n_1 V_1 + n_2 V_2)^2} \quad (74)$$

(67)식을 구하기 위해서 (69)에서 (71)식을 적용하면 다음을 얻는다.

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= \left\{ V_1 \Phi_1 \Phi_2 + (n_1 V_1 + n_2 V_2) \frac{n_2 V_1 V_2}{(n_1 V_1 + n_2 V_2)^2} \Phi_2 + (n_1 V_1 + n_2 V_2) \Phi_1 \frac{-n_2 V_1 V_2}{(n_1 V_1 + n_2 V_2)^2} \right\} \\ &= \frac{[\delta_1 - \delta_2]^2}{RT} \{ V_1 \Phi_1 \Phi_2 + V_1 \Phi_2^2 - V_1 \Phi_1 \Phi_2 \} \end{aligned} \quad (75)$$

(75)식은 최종적으로 다음과 같아진다.

$$\ln \gamma_1 = V_1 \Phi_2^2 \frac{[\delta_1 - \delta_2]^2}{RT} \quad (76)$$

(68)식을 구하기 위해서 (72)에서 (74)식을 적용하면 다음을 얻는다.

$$\begin{aligned} \ln \gamma_2 &= \left\{ V_1 \Phi_1 \Phi_2 + (n_1 V_1 + n_2 V_2) \frac{-n_2 V_1 V_2}{(n_1 V_1 + n_2 V_2)^2} \Phi_2 + (n_1 V_1 + n_2 V_2) \Phi_1 \frac{n_1 V_1 V_2}{(n_1 V_1 + n_2 V_2)^2} \right\} \\ &= \frac{[\delta_1 - \delta_2]^2}{RT} \{ V_2 \Phi_1 \Phi_2 - V_2 \Phi_1 \Phi_2 + V_2 \Phi_1^2 \} \end{aligned} \quad (77)$$

(71)식은 최종적으로 다음과 같아진다.

$$\ln \gamma_2 = V_2 \Phi_1^2 \frac{[\delta_1 - \delta_2]^2}{RT} \quad (78)$$

(76)과 (78)식은 정규용액 모델이고 이 식에 의하면 항상 $\gamma_i \geq 1$ 로 계산되며 Raoult의 법칙으로부터 양의 편차를 나타내는 계에 한정적으로 사용할 수 있다. 정규용액 모델은 다음과 같은 가정이 도입될 때 용해도 매개변수를 실험 데이터가 아닌 순수 성분의 물성 상수로부터 이론적으로 계산해 낼 수 있는 장점을 지닌 모델이다.

$$\delta = \left(\frac{\Delta U^v}{V_L} \right)^{1/2} = \left[\frac{(\Delta H^v - RT)}{V_L} \right]^{1/2} \quad (79)$$

이 모델은 예측력이 있는 모델이기 때문에 각 성분의 액상에서의 몰당 부피와 증발잠열만 알면 쉽게 계산할 수 있다. 정규용액 모델의 정확도를 향상시키기 위한 일환으로 관심을 두고 있는 계의 상평형 데이터가 있는 경우 다음과 같은 매개변수를 도입할 수 있다.

$$C_{12} = (C_{11} C_{22})^{1/2} (1 - L_{12}) \quad (80)$$

여기에서 L_{12} 는 영 부근의 값으로 실험데이터로부터 결정할 수 있는 경험 상수이다. 이들을 원래의 모델 식에 대입하면 다음과 같은 개선된 식으로 나타낼 수 있다.

$$\ln \gamma_1 = V_1 \Phi_2^2 \frac{[(\delta_1 - \delta_2)^2 + 2I_{12}\delta_1\delta_2]}{RT} \quad (81)$$

$$\ln \gamma_2 = V_2 \Phi_1^2 \frac{[(\delta_1 - \delta_2)^2 + 2I_{12}\delta_1\delta_2]}{RT} \quad (82)$$

2.5 국부조성(Local Composition) 개념

But, for strongly interacting molecules, regardless of size and shape, there are large deviations from random mixing (in liquid solutions); such molecules are far from 'color-blind' because their choice of neighbors is heavily influenced by idea towards describing this influence was introduced by (Grand M.) Wilson with his notion of local composition....

John M. Prausnitz, 1977

정규용액 이론에 의해서 잘 맞출 수 없는 이성분계 혼합물들이 있다. 이는 각 분자들의 크기나 모양도 좀 다를 뿐만 아니라 두 분자들 간의 극성도 서로 달라서 정규용액을 이룬다는 가정에 많이 어긋나기 시작하는 혼합물들이 것이다.

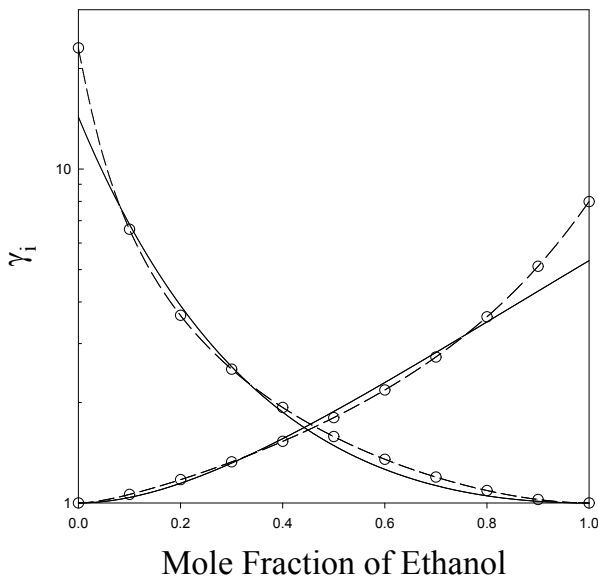


Fig. 3 에탄올과 n-hexane 이성분계에 대하여 실험데이터와 van Laar식(curved line)과 Wilson(dotted line)식을 이용하여 추산한 결과 비교

위의 그림을 보면 1기압에서 에탄올과 n-hexane 이성분계에 대한 액상에서의 에탄올의 조성의 함수로

각 성분의 실험적인 활동도계수와 van Laar식과 Wilson식을 이용해서 각각 추산한 결과를 나타낸 것이다. 액상에서 에탄올의 조성이 0.1이상과 0.8이하에서는 van Laar식도 비교적 실험데이터를 잘 추산하는 것처럼 보인다. 하지만 에탄올이 희석된 영역이나 농축된 영역에서는 van Laar 식은 실험데이터를 잘 추산하지 못한다. 이것은 바로 정규용액 이론의 한계점을 나타낸 것으로 볼 수 있다. 그 이유는 분자들의 크기와 모양이 서로 차이가 있을뿐더러 혼합하는 과정에서 기인하는 'Non-randomness' 때문이라고 볼 수 있다. 우리는 여기에서 국부조성 개념을 도입할 필요가 있다. 국부조성 개념을 도입하기 위해서 다음 그림과 같은 2차원 격자를 생각하자. 격자의 각 cell에는 1분자 type 또는 2분자 type이 들어 차 있다고 가정하자. 아래의 그림처럼 1분자 15개와 2분자 15개가 들어가 있으므로 $x_1=0.5$ 이고 $x_2=0.5$ 이다. 그리고 조성의 합 조건에 의해서 $x_1 + x_2 = 1$ 이다. 즉, 총괄조성은 각각 50:50이다. 그러나 가운데 있는 1분자의 주변을 생각해 보자. 2차원 격자이므로 Coordination number, $Z=8$ 이다. 즉, 아주 작은 격자인 1분자와 이웃한 1분자의 수와 1분자 주변에 이웃한 2분자의 수는 다르다. 여기에서 국부조성을 다음과 같이 정의하자.

$$x_{21}: \text{1분자와 이웃한 2분자의 분율} = \frac{3}{8}$$

$$x_{11}: \text{1분자와 이웃한 1분자의 분율} = \frac{5}{8}$$

$$x_{11} + x_{21} = 1$$

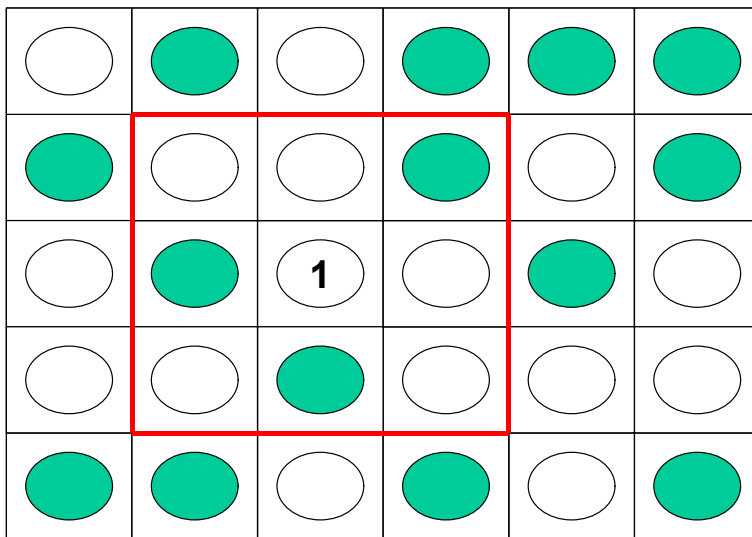


Fig. 4 국부조성 개념을 도식적으로 나타낸 그림

국부조성 개념은 1964년도에 Wilson에 의해 처음으로 도입되었다. 이론을 전개하기 위해 만일 국부조성을 전체 조성에 대한 가중치 ω_{ij} 에 의해 다음과 같이 나타낼 수 있다고 가정하면 다음의 관계식을 얻는다.

$$\frac{x_{21}}{x_{11}} = \frac{x_2}{x_1} \Omega_{21} \quad (83)$$

$$\frac{x_{12}}{x_{22}} = \frac{x_1}{x_2} \Omega_{12} \quad (83)$$

$$x_{11} + x_{21} = 1 \quad (84)$$

$$x_{22} + x_{12} = 1 \quad (85)$$

(83)식을 다시 쓰면 다음을 얻는다.

$$x_{21} = x_{11} \frac{x_2}{x_1} \Omega_{21} \quad (86)$$

(86)식을 (84)식에 대입하면

$$x_{11} \left(1 + \frac{x_2}{x_1} \Omega_{21} \right) = 1 \quad (87)$$

이를 다시 정리하면 다음을 얻는다.

$$x_{11} = \frac{x_1}{x_1 + x_2 \Omega_{21}} \quad (88)$$

(88)식을 다시 (86)식에 대입하면 다음을 얻는다.

$$x_{21} = \frac{x_2 \Omega_{21}}{x_1 + x_2 \Omega_{21}} \quad (89)$$

'2' 분자 주위의 국부조성도 마찬가지로 방법으로 유도하면 다음과 같아진다.

$$x_{22} = \frac{x_2}{x_1 \Omega_{12} + x_2} \quad (90)$$

$$x_{12} = \frac{x_1 \Omega_{12}}{x_1 \Omega_{12} + x_2} \quad (91)$$

다음에 다루어야 할 내용은 분자 수준, 즉, 미시적 조건(국부조성)에서 혼합물에 대한 거시적 에너지수준으로 규모를 증가시켜야 한다. 분자 상호작용 에너지에 대해 분자 분배의 곱에 대한 적분의 상세한 과정이 필요하게 된다. 두 유체이론(Two Fluid Theory)에 의하며 2성분계에서 편차함수는 다음과 같이 주어진다.

$$(U - U^{ig}) = x_1 (U - U^{ig})^{(1)} + x_2 (U - U^{ig})^{(2)} \quad (92)$$

여기에서

$$(U - U^{ig})^{(1)} = \frac{N_A}{2} N_{c1}(x_{11}\varepsilon_{11} + x_{21}\varepsilon_{21}) \quad (93)$$

$$(U - U^{ig})^{(2)} = \frac{N_A}{2} N_{c2}(x_{12}\varepsilon_{12} + x_{22}\varepsilon_{22}) \quad (94)$$

위의 (93)과 (94)식을 (92)식에 대입하면 다음을 얻는다.

$$(U - U^{ig}) = \frac{N_A}{2} [N_{c1}(x_{11}\varepsilon_{11} + x_{21}\varepsilon_{21}) + N_{c2}(x_{12}\varepsilon_{12} + x_{22}\varepsilon_{22})] \quad (95)$$

여기에서 $x_1 \rightarrow 1$ 일 때, $x_2 \rightarrow 0$ 이 된다. (83)식으로부터 $x_{21} \rightarrow 0$ 이고 $x_{11} \rightarrow 1$ 임을 알 수 있다. 이러한 극한치를 (95)식에 대입하면 다음을 얻을 수 있다.

$$(U - U^{ig})_{Pure\ 1} = \frac{N_A}{2} N_{c1}\varepsilon_{11} \quad (96)$$

이와 유사하게 $x_2 \rightarrow 1$ 일 때, $x_1 \rightarrow 0$ 이 된다. (84)식으로부터 $x_{12} \rightarrow 0$ 이고 $x_{22} \rightarrow 1$ 임을 알 수 있다. 이러한 극한치를 (95)식에 대입하면 다음을 얻을 수 있다.

$$(U - U^{ig})_{Pure\ 2} = \frac{N_A}{2} N_{c2}\varepsilon_{22} \quad (97)$$

이상용액에 대해서 (94)식을 적용하면 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$(U - U^{ig})^{is} = x_1(U - U^{ig})_{Pure\ 1} + x_2(U - U^{ig})_{Pure\ 2} = \frac{N_A}{2} [x_1 N_{c1}\varepsilon_{11} + x_2 N_{c2}\varepsilon_{22}] \quad (98)$$

따라서 혼합에 따른 과잉 내부에너지는 (95)식에서 (97)식을 빼면 얻을 수 있다.

$$U^{ex} = U - U^{is} = \frac{N_A}{2} [x_1 N_{c1}((x_{11}\varepsilon_{11} + x_{21}\varepsilon_{21}) - \varepsilon_{11}) + x_2 N_{c2}((x_{12}\varepsilon_{12} + x_{22}\varepsilon_{22}) - \varepsilon_{22})] \quad (99)$$

위의 (99)식의 우변의 중괄호 안을 풀어쓰면 다음과 같아진다.

$$\begin{aligned} & x_1 N_{c1}(x_{11}\varepsilon_{11} + x_{21}\varepsilon_{21} - \varepsilon_{11}) + x_2 N_{c2}(x_{12}\varepsilon_{12} + x_{22}\varepsilon_{22} - \varepsilon_{22}) \\ &= x_1 N_{c1}[(x_{11} - 1)\varepsilon_{11} + x_{21}\varepsilon_{21}] + x_2 N_{c2}[x_{12}\varepsilon_{12} + (x_{22} - 1)\varepsilon_{22}] \end{aligned} \quad (100)$$

위의 식으로부터 다음 관계식이 성립한다.

$$x_{11} - 1 = -x_{21} \quad (101)$$

$$x_{22} - 1 = -x_{12} \quad (102)$$

위의 두 식을 (99)식에 대입하면 다음과 같아진다.

$$U^{ex} = \frac{N_A}{2} [x_1 x_{21}(\varepsilon_{21} - \varepsilon_{11}) + x_2 x_{12}(\varepsilon_{12} - \varepsilon_{22})] \quad (104)$$

위의 식에서 x_{21} 과 x_{12} 에 관한 식을 위해서 앞서 유도한 (89)식과 (91)식을 대입하면 다음을 얻는다.

$$U^{ex} = \frac{N_A}{2} \left[\frac{x_1 x_2 \Omega_{21} (\varepsilon_{21} - \varepsilon_{11})}{x_1 + x_2 \Omega_{21}} + \frac{x_2 x_1 \Omega_{12} (\varepsilon_{12} - \varepsilon_{22})}{x_1 \Omega_{12} + x_2} \right] \quad (105)$$

12.2.6 국부조성 개념에 근거한 용액이론 I: (Wilson 모델, 1964)

Wilson은 용액내에서 분자간의 상호작용은 국부조성에 의존한다는 것을 감지하였다. 그는 확률개념을 도입하여 다음과 같은 식을 가정하였다.

$$P_{ii} = x_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_{ii}}{RT}\right) \quad (106)$$

$$P_{ij} = x_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_{ij}}{RT}\right) \quad (107)$$

여기에서 P_{ii} 는 i 분자 근처에서 같은 종인 i 분자를 찾을 확률이고, P_{ij} 는 j 분자 근처에서 다른 종인 i 분자를 찾을 확률이다.

따라서 위의 식을 변형하면 다음의 관계식을 얻을 수 있다.

$$\frac{P_{11}}{P_{21}} = \frac{x_1 \exp\left(-\frac{\varepsilon_{11}}{RT}\right)}{x_2 \exp\left(-\frac{\varepsilon_{21}}{RT}\right)} \quad (108)$$

$$\frac{P_{12}}{P_{22}} = \frac{x_1 \exp\left(-\frac{\varepsilon_{12}}{RT}\right)}{x_2 \exp\left(-\frac{\varepsilon_{22}}{RT}\right)} \quad (109)$$

위의 확률로 표현한 각 성분의 부피 분율을 정의하면 다음과 같다.

$$\Phi_1 = \frac{P_{11} V_1}{P_{11} V_1 + P_{21} V_2} = \frac{1}{1 + \frac{P_{21} V_2}{P_{11} V_1}} \quad (110)$$

$$\frac{P_{21} V_2}{P_{11} V_1} = \frac{x_2 V_2}{x_1 V_1} \exp\left[\frac{-(\varepsilon_{21} - \varepsilon_{11})}{RT}\right] \quad (111)$$

위의 (111)식을 (110)식에 대입하고 정리하면 다음을 얻는다.

$$\Phi_1 = \frac{1}{1 + \frac{x_2 V_2}{x_1 V_1} \exp\left[\frac{-(\varepsilon_{21} - \varepsilon_{11})}{RT}\right]} = \frac{x_1}{x_1 + x_2 \frac{V_2}{V_1} \exp\left[\frac{-(\varepsilon_{21} - \varepsilon_{11})}{RT}\right]} \quad (112)$$

여기에서

$$\Lambda_{12} = \frac{V_2}{V_1} \exp\left[\frac{-(\varepsilon_{21} - \varepsilon_{11})}{RT}\right] \quad (113)$$

또한 성분 2에 대해서도 마찬가지로 적용해 보자.

$$\Phi_2 = \frac{P_{22} V_2}{P_{12} V_1 + P_{22} V_2} = \frac{1}{\frac{P_{12} V_1}{P_{22} V_2} + 1} \quad (114)$$

$$\frac{P_{12} V_1}{P_{22} V_2} = \frac{x_1 V_1}{x_2 V_2} \exp\left[\frac{-(\varepsilon_{12} - \varepsilon_{22})}{RT}\right] \quad (115)$$

위의 (115)식을 (114)식에 대입하고 정리하면 다음을 얻는다.

$$\Phi_2 = \frac{1}{\frac{x_1 V_1}{x_2 V_2} \exp\left[\frac{-(\varepsilon_{12} - \varepsilon_{22})}{RT}\right] + 1} = \frac{x_2}{x_1 \frac{V_1}{V_2} \exp\left[\frac{-(\varepsilon_{12} - \varepsilon_{22})}{RT}\right] + x_2} \quad (116)$$

여기에서

$$\Lambda_{21} = \frac{V_1}{V_2} \exp\left[\frac{-(\varepsilon_{12} - \varepsilon_{22})}{RT}\right] \quad (117)$$

그 다음 가정은 다음과 같다. 즉, 실제 용액의 Gibbs 자유에너지는 부피분율 $\ln \Phi_i$ 에 의존하고 이상적인 Gibbs 자유에너지는 $\ln x_i$ 에 의존한다고 가정하면 다음을 얻을 수 있다.

$$\frac{G^{ex}}{RT} = \frac{G - G^{is}}{RT} = \sum_i x_i \ln\left(\frac{\Phi_i}{x_i}\right) \quad (118)$$

Wilson식을 이성분계에 적용하면 다음을 얻는다.

$$\frac{G^{ex}}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) - x_2 \ln(\Lambda_{21} x_1 + x_2) \quad (119)$$

위의 (119)식을 이용해서 각 성분의 활동도 계수 표현식을 구하기 위해 다음을 쓰면

$$\frac{nG^{ex}}{RT} = -n_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) - n_2 \ln(\Lambda_{21} x_1 + x_2) \quad (120)$$

각 성분의 활동도계수를 구해 보자.

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= \left\{ \frac{\partial}{\partial n_1} [-n_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) - n_2 \ln(\Lambda_{21} x_1 + x_2)] \right\}_{T, P, n_2} \\ &= -\ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) - n_1 \frac{\partial}{\partial n_1} [\ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2)]_{T, P, n_2} \\ &\quad - n_2 \frac{\partial}{\partial n_1} [\ln(\Lambda_{21} x_1 + x_2)]_{T, P, n_2} \end{aligned} \quad (121)$$

위의 식을 좀 더 정리하면 다음을 얻는다.

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= -\ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) - \frac{n_1}{(x_1 + \Lambda_{12} x_2)} \left[\frac{\partial(x_1 + \Lambda_{12} x_2)}{\partial n_1} \right]_{T, P, n_2} \\ &\quad - \frac{n_2}{(\Lambda_{21} x_1 + x_2)} \left[\frac{\partial(\Lambda_{21} x_1 + x_2)}{\partial n_1} \right]_{T, P, n_2} \end{aligned} \quad (122)$$

다시 한번 정리하면 다음을 얻는다.

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= -\ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) \\ &\quad - \frac{n_1}{(x_1 + \Lambda_{12} x_2)} \left[\left(\frac{\partial x_1}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} + \Lambda_{12} \left(\frac{\partial x_2}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} \right] \\ &\quad - \frac{n_2}{(\Lambda_{21} x_1 + x_2)} \left[\left(\frac{\partial x_2}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} + \Lambda_{21} \left(\frac{\partial x_1}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} \right] \end{aligned} \quad (123)$$

여기에서, $x_1 = n_1/n$ 이고 $x_2 = n_2/n$ 이다. 따라서,

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2} = \left[\frac{\partial}{\partial n_1}\left(\frac{n_1}{n}\right)\right]_{T,P,n_2} = \frac{1}{n} - \frac{n_1}{n^2} \quad (124)$$

$$\left(\frac{\partial x_2}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2} = \left[\frac{\partial}{\partial n_1}\left(\frac{n_2}{n}\right)\right]_{T,P,n_2} = -\frac{n_2}{n^2} \quad (125)$$

위의 (124)식과 (125)식을 (123)식에 대입하면 다음을 얻는다.

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) \\ &\quad - \frac{n_1}{(x_1 + \Lambda_{12}x_2)} \left[\frac{1}{n} - \frac{n_1}{n^2} + \Lambda_{12} \left(-\frac{n_2}{n^2} \right) \right] \\ &\quad - \frac{n_2}{(\Lambda_{12}x_1 + x_2)} \left[-\frac{n_2}{n^2} + \Lambda_{21} \left(\frac{1}{n} - \frac{n_1}{n^2} \right) \right] \end{aligned} \quad (126)$$

좀 더 정리하면 다음을 얻는다.

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) \\ &\quad - \frac{x_1}{(x_1 + \Lambda_{12}x_2)} [1 - x_1 - \Lambda_{12}x_2] \\ &\quad - \frac{x_2}{(\Lambda_{12}x_1 + x_2)} [\Lambda_{21}(1 - x_1) - x_2] \end{aligned} \quad (127)$$

$$\begin{aligned} &= -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) \\ &\quad - \frac{x_1}{(x_1 + \Lambda_{12}x_2)} [x_2 - \Lambda_{12}x_2] \\ &\quad - \frac{x_2}{(\Lambda_{12}x_1 + x_2)} [\Lambda_{21}x_2 - x_2] \end{aligned} \quad (128)$$

$$\begin{aligned} &= -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) \\ &\quad - \frac{x_1x_2}{(x_1 + \Lambda_{12}x_2)} [1 - \Lambda_{12}] \\ &\quad - \frac{x_2^2}{(\Lambda_{12}x_1 + x_2)} [\Lambda_{21} - 1] \end{aligned} \quad (129)$$

$$\begin{aligned} &= -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) \\ &\quad - x_2 \left[\frac{x_1(1 - \Lambda_{12})}{(x_1 + \Lambda_{12}x_2)} + \frac{x_2(\Lambda_{21} - 1)}{(\Lambda_{21}x_1 + x_2)} \right] \end{aligned} \quad (130)$$

$$\begin{aligned} &= -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) \\ &\quad + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}x_1 - x_1}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}x_2 - x_2}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right) \end{aligned} \quad (131)$$

그런데 조성의 합은 1이므로 다음과 같다. $x_1 = 1 - x_2$, $x_2 = 1 - x_1$ 이다.

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2)$$

$$+ x_2 \left[\frac{\Lambda_{12}(1-x_2) - x_1}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}(1-x_1) - x_2}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right] \quad (132)$$

$$= -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left[\frac{\Lambda_{12}(1-x_2) - x_1}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}(1-x_1) - x_2}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right] \quad (123)$$

$$= -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left[\frac{\Lambda_{12} - \Lambda_{12}x_2 - x_1}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21} - \Lambda_{21}x_1 - x_2}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right] \quad (134)$$

$$= -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left[\frac{\Lambda_{12} - \Lambda_{12}x_2 - x_1}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21} - \Lambda_{21}x_1 - x_2}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right] \quad (135)$$

$$= -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right] + x_2 \left[-\frac{\Lambda_{12}x_2 + x_1}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} + \frac{\Lambda_{21}x_1 + x_2}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right] \quad (136)$$

$$= -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right] + x_2(-1+1) \quad (137)$$

최종적으로 다음을 얻는다.

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right] \quad (138)$$

마찬가지 방법으로 성분 2에 대해서도 다음의 관계식을 얻는다.

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) + x_1 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right] \quad (139)$$

만일 이성분계에 대해서 $x_1 \rightarrow 0$ 이면 $x_2 \rightarrow 1$ 이다.

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} (\ln \gamma_1) = \ln \gamma_1^\infty = -\ln \Lambda_{12} + 1 - \Lambda_{21} \quad (140)$$

여기에서 γ_1^∞ 는 1성분의 농도가 무한 희석용액일때 활동도계수이다.

만일 이성분계에 대해서 $x_2 \rightarrow 0$ 이면 $x_1 \rightarrow 1$ 이다.

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} (\ln \gamma_1) = \ln \gamma_2^\infty = -\ln \Lambda_{21} + 1 - \Lambda_{12} \quad (141)$$

여기에서 γ_2^∞ 는 1성분의 농도가 무한 희석용액일때 활동도계수이다.

