Chapter 14

TOPICS IN PHASE EQUILIBRIA

14.1 Equilibrium and Stability

평형의 판정기준

임의의 수의 성분과 상으로 구성된 온도와 압력이 균일한 (반드시 일정할 필요는 없다.) 폐쇄계를 고려하자. 계는 초기에 상간의 물질전달과 화학반응에 따라서 비평형상태에 있다고 가정한다. 계 내에서 발생하는 어떤 변화도 필연적으로 비가역이고 이 계는 평형상태에 접근한다. 계와 주위는 항상 열 및 기계적평형에 있다고 생각하면 열전달과 팽창일은 가역적으로 일어난다. 이러한 상황에서 주위의 엔트로피 변화는 다음과 같이 주어진다.

$$dS_{surr} = \frac{dQ_{surr}}{T_{surr}} = \frac{-dQ}{T}$$

여기서 계에 관한 열전달 dQ 는 dQ_{surr} 과 반대의 부호를 갖고 가역 열전달의 경우에 계와 주위는 같은 온도를 가지므로 계의 온도 T 는 주위의 온도 T_{surr} 을 대체한다. 제 2 법칙에 의해

$$dS^t + dS_{surr} \geq 0$$

여기서 S^t 는 계의 총 엔트로피이다. 이 식들을 이용하면

$$dQ \leq TdS^t \qquad (14.1)$$

제 1 법칙의 적용에 의해서

$$dU^t = dQ + dW = dQ - PdV^t$$

또는

$$dQ = dU^t + PdV$$

식 (14.1)과 위 식에서

$$dU^t + PdV \leq TdS^t$$

또는

$$dU^t + PdV - dS^t \leq 0 \qquad (14.2)$$

이 관계식은 성질에만 관계되기 때문에 유도과정에서 가정된 기계적

열적 평형이라는 제약에 상관없이 균일한 온도와 압력의 폐쇄계에서 상태변화에 항상 만족되는 식이다. 부등호는 비평형상태간의 계의 모든 변화에 대해 적용되며 평형을 형한 변화의 방향을 나타낸다. 또한 등호는 평형상태간의 변화(즉, 가역과정)에 대해 성립한다.

식 (14.2)는 너무도 일반적이어서 실제 문제에 적용하기 힘들다. 따라서 몇가지 제한된 경우를 설정한다.

계의 엔트로피와 부피가 일정한 경우에 식 (14.2)는 다음과 같다.

$$\left(dU^t\right)_{S^t,V^t} \le 0$$

또한 계의 내부에너지와 부피가 일정한 경우에는

$$\left(dS^t\right)_{U^t,V^t} \ge 0$$

고립계는 반드시 일정한 내부에너지와 부피를 갖도록 제한한다. 그리고 이러한 계에 대해서는 위의 식이 옳다는 것을 제 2 법칙에서 알 수 있다.

만약에 어떤 과정이 일정 온도와 압력하에서 수행된다면 식 (14.2)는 다음과 같이 써질 수 있다.

$$dU^t_{T,P} + d(PV^t)_{T,P} - d(TS^t)_{T,P} \le 0$$

$$d(U^t_{T,P} + PV^t - TS^t)_{T,P} \le 0$$

깁스에너지의 정의식에서 위 식은 다음과 같이 된다.

$$\left(dG^t\right)_{T,P} \le 0 \qquad (14.3)$$

식 (14.2)의 가능한 특수한 형식 중에서 이 식은 온도와 압력이라는 측정하기 쉽고 상수로 놓기도 쉬운 변수로 인하여 가장 유용하게 이용된다. 식 (14.3)은 일정한 온도와 압력에서 모든 비가역과정은 계의 깁스에너지가 감소하는 방향으로 진행한다는 것을 명시한다. 따라서

폐쇄계의 평형상태는 주어진 온도와 압력에서 모든 변화에 관해 총 깁스에너지가 최소인 상태이다.

이러한 기준은 평형상태의 결정에 대한 일반화된 방법을 제공한다. 예를 들면 여러 개의 상으로 구성된 계에서 성분들의 몰수로 총깁스에너지를 나타내고 질량보존을 만족시키는 상태에서 총깁스에너지를 최소화 시키는 몰수를 구하면 이것이 평형상태이다. 이러한 방법은 상평형, 화학반응, 또는 조합된 상과 화학반응평형에 적용될 수 있으며 15.9 절에서 제시되는 복잡한 화

학반응평형에도 적용될 수 있다.

평형상태에서 어떤 총깁스에너지의 변화 없이 일정한 온도와 압력에서 미소변화가 발생할 수 있다. 이것은 식 (14.3)에서 등호의 의미를 나타내며 다음과 같은 또 다른 평형에 대한 기준을 나타낸다.

$$(dG^t)_{T,P} = 0 \qquad (14.4)$$

이 판정기준을 적용하기 위해서 dG^t 를 여러 상의 성분들의 몰수로 표시하고 0 으로 놓는다. 질량보존을 나타내는 식과 이렇게 얻은 식은 평형문제를 풀기 위한 식이 된다. 식 (14.4)는 상평형에 대해서는 식 (10.6)이 되며 15.3 절에서는 화학반응에 적용된다.

Stability of binary system

식 (14.3)은 어떤 액상이 두 액상으로 분리되는 가능성에 관해 안정할 때 만족되어야 하는 판정기준을 제시한다. 이 식에 따르면 주어진 온도와 압력에서 평형상태의 깁스에너지는 모든 가능한 변화에 대해서 최소값을 가져야만 한다. 즉 일정 온도와 압력에서 두 액체의 혼합이 일어날 때 총 깁스에너지는 감소해야만 하고 이것은 혼합상태가 비혼합상태에 비해서 더 낮은 깁스에너지를 갖기 때문이다. 따라서 혼합의 깁스에너지 변화는 다음과 같다.

$$\Delta G = G - \sum_i x_i G_i < 0$$

이것을 그림 14. 1 에 나타내었다.

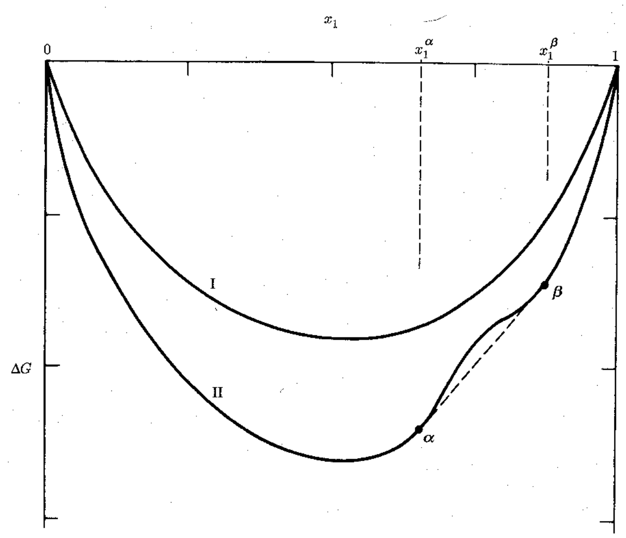

Figure 14.1: Gibbs energy change of mixing. Curve I, complete miscibility; curve II, two phases exist between a and b.

그림 14.1 에서 곡선 II 는 혼합이 일어났을 때 한 개의 상을 형성하지 않고 두개의 상으로 분리되는 경우를 나타낸 것으로 α와 β 사이에서 두 개의 상으로 분리된다.

이러한 경우를 생각해보면 이성분계에 대한 다음과 같은 안정성 판정기준이 도출된다. 일정한 온도와 압력에서 ΔG 와 이의 1 차 및 2 차 도함수는 조성에 대해 연속함수이어야 하며 다음 식을 만족해야 한다.

$$\frac{d^2(\Delta G/RT)}{dx_1^2} > 0 \qquad (const \quad T, P) \qquad (14.5)$$

이 식을 이용하면 많은 결과를 도출할 수 있다. 식 (11.30)을 이용하는 경우에

$$\frac{\Delta G}{RT} = x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + \frac{G^E}{RT}$$

이고 식 (14.5)를 이용하면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{d^2(G^E/RT)}{dx_1^2} > -\frac{1}{x_1 x_2} \qquad (const \quad T, P) \qquad (14.6)$$

식 (11.5)의 경우에

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

이고 이 식과 Gibbs/Duhem 식, 식 (14.6)을 이용하면 다음 결과를 도출할 수 있다.

$$\frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} > -\frac{1}{x_1} \qquad (const \quad T, P)$$

또한 다음과 같은 식도 성립한다.

$$\frac{d\hat{f}_1}{dx_1} > 0 \qquad (const \quad T, P)$$

$$\frac{d\mu_1}{dx_1} > 0 \qquad (const \quad T, P)$$

위의 마지막 세 식은 성분 2 에 대해서도 적용가능하며 따라서 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{d \ln \gamma_i}{dx_i} > -\frac{1}{x_i} \qquad (const \quad T, P) \qquad (14.7)$$

$$\frac{d\hat{f}_i}{dx_i} > 0 \qquad (const \quad T, P)$$

$$\frac{d\mu_i}{dx_i} > 0 \qquad (const \quad T, P)$$

14.2 Liquid/Liquid Equilibria (LLE)

많은 쌍의 화학성분들은 단일액상으로 섞이게 될 때 일정한 조성 범위에서 식 (14.5)의 안정성 조건을 만족시키지 못하는 경우가 있다. 이러한 계에서 다른 조성을 지닌 2 개의 액상으로 분리된다. 이러한 열역학적 평형상태는 용매추출과 같은 공정에 응용이 된다.

액액상평형도 기액상평형과 마찬가지로 같은 온도와 압력에서 같은 퓨개시티를 가지면 평형상태이다. 각각의 액상을 α와 β로 나타낼 때 평형상태를 다음 식으로 나타낸다.

$$\hat{f}_i^{\alpha} = \hat{f}_i^{\beta} \qquad (i = 1,2,\ldots,N)$$

이 식을 활동도 계수로 표현하면

$$x_i^{\alpha}\gamma_i^{\alpha} f_i^{\alpha} = x_i^{\beta}\gamma_i^{\beta} f_i^{\beta}$$

이고 순수성분이 계의 온도에서 액체로 존재하면 $f_i^{\alpha} = f_i^{\beta} = f_i$ 이므로 다음 식이 성립된다.

$$x_i^{\alpha}\gamma_i^{\alpha} = x_i^{\beta}\gamma_i^{\beta} \qquad (i = 1,2,\ldots,N) \qquad (14.10)$$

위의 식에서 각각의 활동도계수에 대한 모델은 동일하며 수학적으로 적용되는 몰분율만이 다를 뿐이다. N 개의 화학종을 포함하는 액액계의 경우에

$$\gamma_i^{\alpha} = \gamma_i(x_1^{\alpha}, x_2^{\alpha}, \ldots, x_{N-1}^{\alpha}, T, P) \qquad (14.11a)$$

$$\gamma_i^{\beta} = \gamma_i(x_1^{\beta}, x_2^{\beta}, \ldots, x_{N-1}^{\beta}, T, P) \qquad (14.11b)$$

식 (14.10)과 식 (14.11)에서 알 수 있듯이 2N 개의 시강변수(T, P, 각 상에 대한 N-1 개의 몰분율)로 N 개의 평형식을 쓰며 따라서 액액상평형에 대하여 N 개의 시강변수를 고정시켜야 한다.

<u>Solubility diagram</u>

일정한 압력이나 압력의 영향이 작을 경우에 이성분 액액평형은 온도와 조성으로 나타내는 용해도곡선(Solubility diagram)으로 나타낸다. 그림 14.2 는 3 가지 형태의 이성분 용해도곡선을 나타낸다.

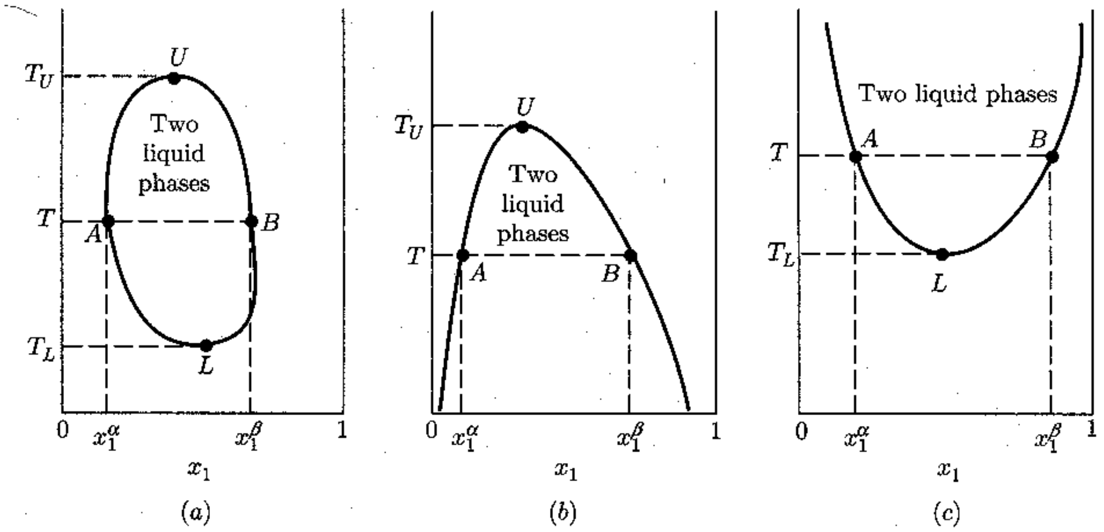

Figure 14.2: Three types of constant-pressure liquid/liquid solubility diagram.

그림 14.2(a)는 섬(island)이라고 정의된 용해도곡선(binodal curve)이다. 그림은 공존하는 상의 조성을 표시한다. 곡선 UAL 은 화학종 2 가 주성분인 α상의 조성을 표시하며 곡선 UBL 은 화학종 1 이 주성분인 β상의 조성을 표시한다. 어떤 온도 T 에서의 평형조성 x_1^α, x_2^β 는 tie-line 과 용해도곡선의 교차점으로 표시한다. 온도 T_L 은 하부임계용해온도(Lower Critical Solution Temperature, LCST), T_U 는 상부임계용해온도(Upper Critical Solution Temperature UCST)를 표시한다. 이 두 온도 사이에서 액액상평형이 존재한다. LCST 보다 낮은 온도와 UCST 보다 높은 온도에서는 전조성에 걸쳐서 단일상만 존재한다. 임계용해온도는 순수유체의 기액 임계점과 유사하다. 즉 두 평형상의 물성이 동일해지는 이상평형의 극한 상태이다.

실제로 그림 14.2(a)에서 나타나는 거동은 일반적인 것은 아니다. 용해도곡선이 용융곡선과 만나면 UCST 만 존재하며(그림 14.2(b)) VLE 기포점곡선과 만나면 LCST 만 존재한다(그림 14.2(c)). 또한 두 곡선과 만나면 임계용해점은 존재하지 않는다.

따라서 실제 계에 있어서 다양한 액액상평형 거동을 나타낸다. 액액상평형에 대한 상관관계는 과잉깁스에너지 모델을 이용한 열역학적 모델을 이용한다. 또한 이러한 모델에 대한 평가는 그림 14.2 에 나타난 다양한 거동을 표현할 수 있는가에 대한 것이다.

<u>예제 14.3</u>

액액상평형의 묘사에서 과잉깁스에너지를 식 (A)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{G^E}{RT} = Ax_1x_2 \qquad \text{(A)}$$

이 식에서 활동도계수를 유도하고 다음 식(14.14)를 이용하면 다음 식을 얻을 수 있다.

$$A(1-2x_1) = \ln\frac{1-x_1}{x_1} \qquad \text{(E)}$$

이 식에서 A 값이 2 보다 크면 세 개의 실근을 얻을 수 있다. 또한 A 가 2 보다 작으면 의미 없는 근(trivial solution)만을 가지며 2 일 때는 공용점(consolute point)이며 이 때의 조성은 0.5 이다.

또한 상수 A 에 다음과 같은 온도의존성을 주면 과잉깁스에너지 모델의 온도의존성을 알 수 있다.

$$A = a/T + b - c\ln T \qquad \text{(F)}$$

식 (10.93)에서 볼 수 있듯이 과잉엔탈피는 온도에 대해서 선형함수이며 과잉비열은 온도에 독립적이다.

식 (A)와 (F)를 이용하여 가상적인 이성분 액액상평형을 고려해본다.
그림 14.3 에서 A 와 온도에 대해서 나타낸 것을 (a)에 나타내고 (b)에는 조성과 온도에 대해서 나타내었다. 이 경우는 LCST 와 UCST 가 동시에 나타나는 경우이다.

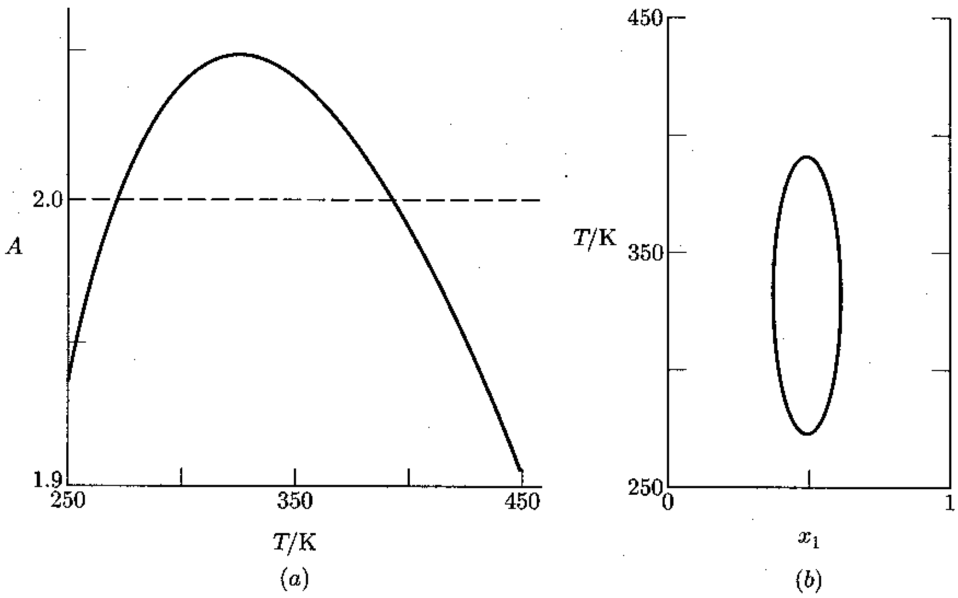

Figure 14.3: (a) A vs. T; (b) Solubility diagram for a binary system described by $G^E/RT = Ax_1x_2$ with $A = -975/T + 22.4 - 3\ln T$. ($H^E$ changes sign.)

이 경우 액액상평형이 일어나는 조성에서 과잉엔탈피는 부호가 바뀐다.

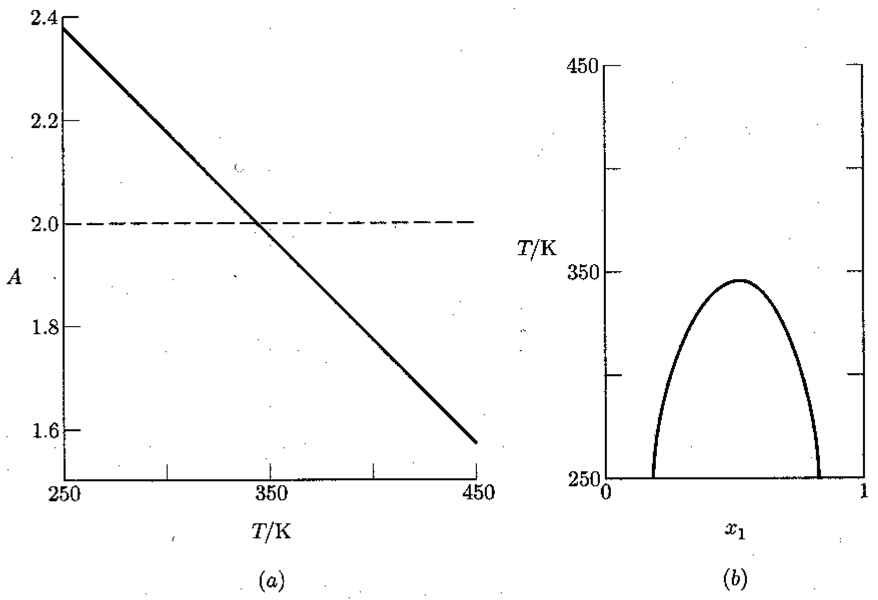

Figure 14.4: (*a*) A vs. T; (*b*) Solubility diagram for a binary system described by $G^E/RT = Ax_1x_2$ with $A = -540/T + 21.1 - 3\ln T$. ($H^E$ is positive.)

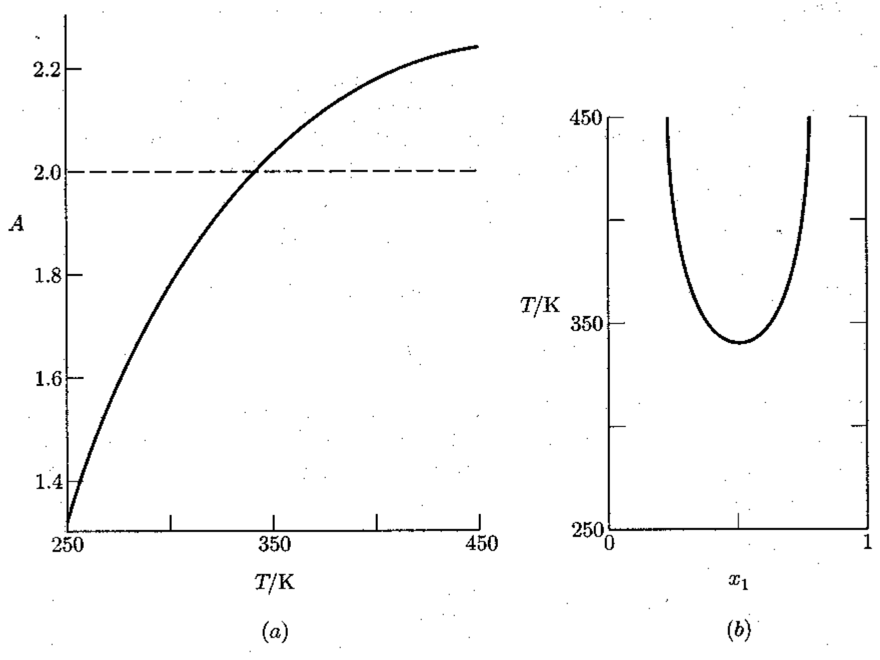

Figure 14.5: (*a*) A vs. T; (*b*) Solubility diagram for a binary system described by $G^E/RT = Ax_1x_2$ with $A = -1,500/T + 23.9 - 3\ln T$. ($H^E$ is negative.)

두 번째 경우를 그림 14.4 에 나타내었다. 이 경우 UCST 가 존재하며 이 온도에서 과잉엔탈피는 양의 값을 갖는다. 반대의 경우로 그림 14.5 를 나타내었다.

예제 14.4 에서는 14.1 절에서 제시된 안정성조건이 어떤 조건하에서 만족되는지를 나타내었다.

예제 14.4

예제 14.3 의 (A)식을 이용하면

$$\frac{d^2(G^E/RT)}{dx_1^2} = \frac{d^2(Ax_1x_2)}{dx_1^2} = -2A$$

안정성조건에 의해서

$$2A < \frac{1}{x_1x_2}$$

일 때 안정하다. 우변의 최소값은 4 이다(이 경우 성분 1 과 2 의 조성은 0.5 이다.). 따라서 A<2 일 때 전조성에 걸쳐서 단일상을 이루며 역으로 A>2 일 때 이성분계 혼합물은 액액상평형을 이룰 수 있다.

예제 14.5

어떤 과잉깁스에너지 모델은 액액상평형을 모사하지 못한다. Wilson 식을 이용하여 이것을 검증한다.

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1\ln(x_1 + x_2\Lambda_{12}) - x_2\ln(x_2 + x_1\Lambda_{21}) \qquad (11.16)$$

여기서 식 (14.7)을 이용할 때 성분 1 에 대해서

$$\frac{d\ln(x_1\gamma_1)}{dx_1} > 0$$

이 경우에 Wilson 식으로부터 성분 1 에 대한 활동도계수를 구하고 위 식에 대입하면 다음 식을 얻는다.

$$\frac{d\ln(x_1\gamma_1)}{dx_1} = \frac{x_2\Lambda_{12}^2}{x_1(x_1 + x_2\Lambda_{12})^2} + \frac{\Lambda_{21}^2}{(x_2 + x_1\Lambda_{21})^2} > 0$$

이며 성분 1 과 2 의 조성은 양수이며 다른 항들은 제곱으로 되어있으므로 항상 0 보다 크다. 따라서 Wilson 식은 액액상평형을 모사하지 못한다.

14.3 Vapor / Liquid / Liquid Equilibrium(VLLE)

LLEfmf 나타내는 용해도 곡선이 VLE 의 기포점 곡선을 만날 때 VLLE 현상이 일어난다. 이러한 두 액상과 하나의 기상으로 구성된 평형상태의 이성분계에 대해서는 상률에 의하여 하나의 자유도를 갖게된다. 따라서, 압력이 주어지면 온도와 3 상의 조성이 결정된다. 그림 14.6 에서 점 C 와 D 사이에 한 성분을 더 가하면 새로운 3 상 평형압력이 유지되고 온도와 각 상의 조성이 새로이 결정된다.

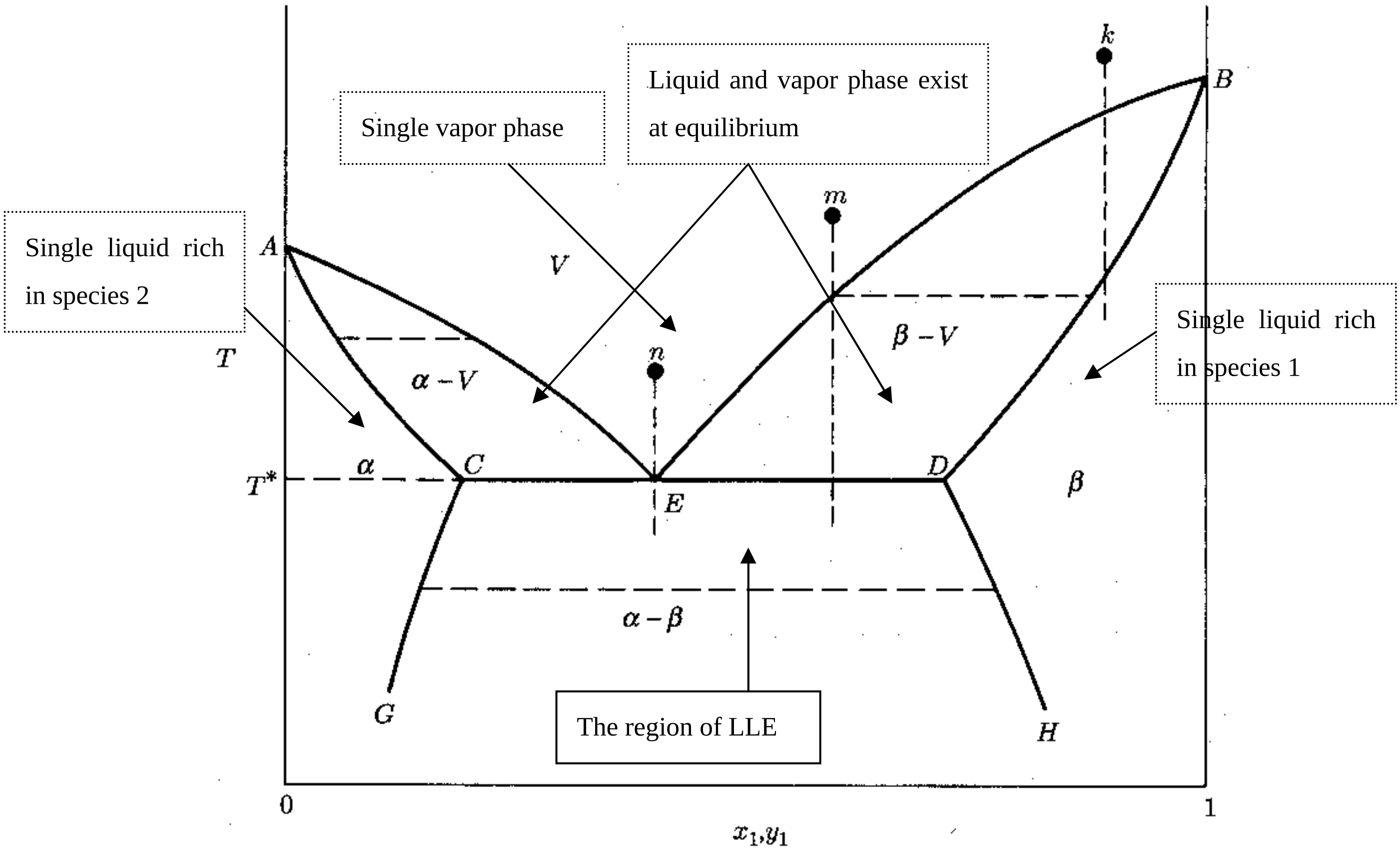

Figure 14.6: *Txy* diagram at constant *P* for a binary system exhibiting VLLE.

<u>Cooling of vapor at constant pressure</u>

Point k : 처음에 기체는 BE 선에서 이슬점에 도달하게 되고 단일액상 β로 완전히 응축되는 BD 선에서 기포점에 도달한다.

Point n : 온도 T^*에 이를 때가지 응축이 일어나지 않는다. 다음에 이 온도에서 응축이 완결되어 점 C 와 D 로 표시되는 두 액상을 생성한다.

Point m : 위의 두 경우를 합친 경우로 이슬점에 도달한 후 증기는 BE 의 경로를 따르면서 BD 선의 액상과 평형을 이룬다. 온도 T^*에 도달하면 기상은 점 E 에 있고 다른 모든 것은 이 온도에서 응축을 하게되고 점 C 와 D 의 두 액상을 형성한다.

<u>Txy diagram for several pressures</u>

그림 14.6 에서 나타난바와 같이 온도가 증가하면 CG 와 DH 는 서로 근접하게 되고 서로 잘 녹음을 알 수 있다. 이 선도를 계속 압력을 증가시키면서 그리면 해당하는 3 상 평형온도는 증가하고 CG 와 DH 는 점점 더 연장되고 그림 14.7 에서 볼 수 있는 것과 같이 액체/액체 임계점 M 에 도달한다.

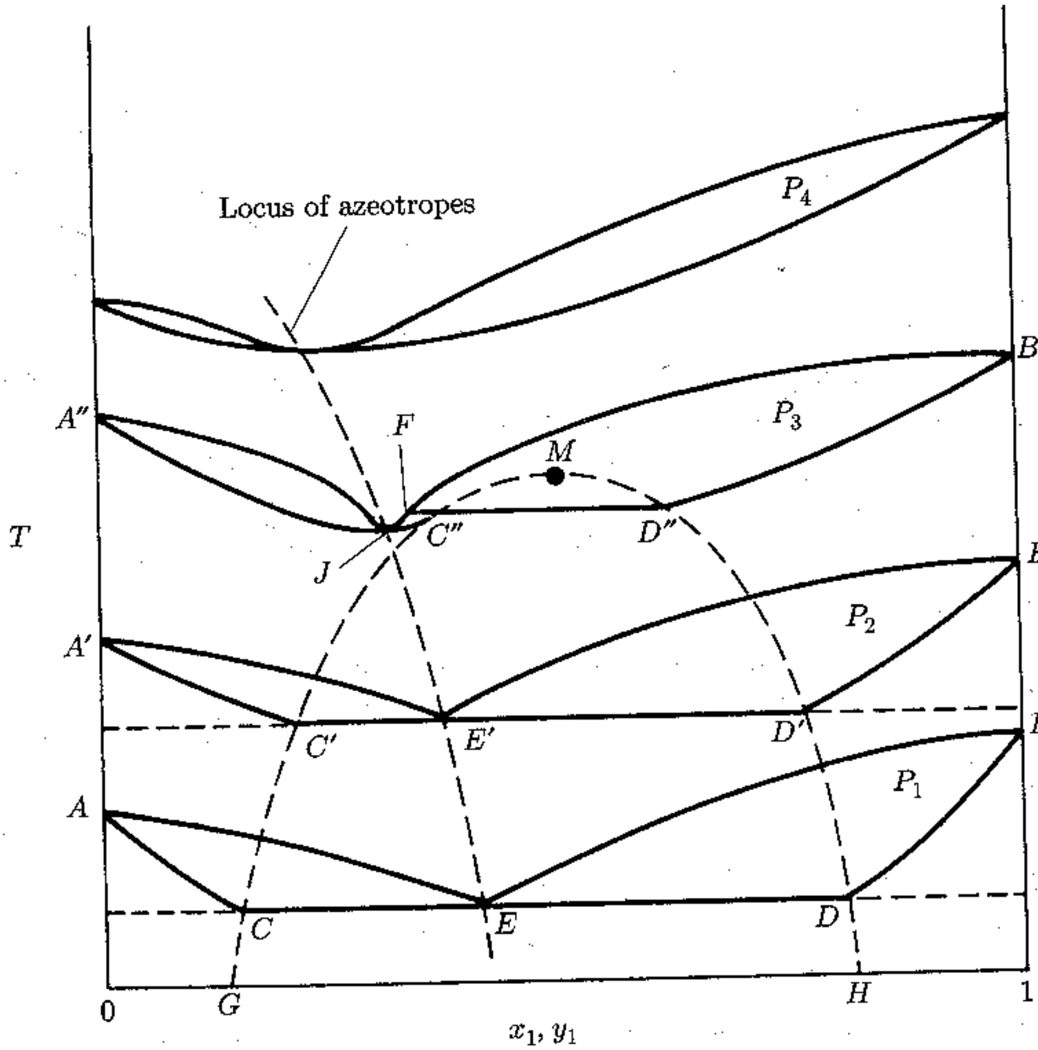

Figure 14.7: *Txy* diagram for several pressures.

그림 14.7 에서 볼 수 있듯이 압력이 계속 증가하게 되면 CD 는 점점 짧아지게 되고 압력이 P_4 가 되는 지점에서는 하나의 액상만 존재하고 최소비등 등비물을 갖는 2 상 VLE 를 나타낸다.

어떤 압력조건(P_3)에서는 기상의 조성이 두 액체의 조성 사이에 있지 않게 되는 경우가 있다. 이러한 경우 점 J 로 표시되는 공비물을 갖는다.

Pxy diagram at constant T for two partially miscible liquids

그림 14.8 은 그림 14.6 의 정압선도에 해당하는 정온상도이다. 대체로 그림 14.6 과 비슷한 의미들을 가지며 이 경우 세 개의 액상영역을 구분하는 상의

경계는 압력이 액체의 용해도에 큰 영향을 끼치지 않으므로 거의 수직에 가깝다.

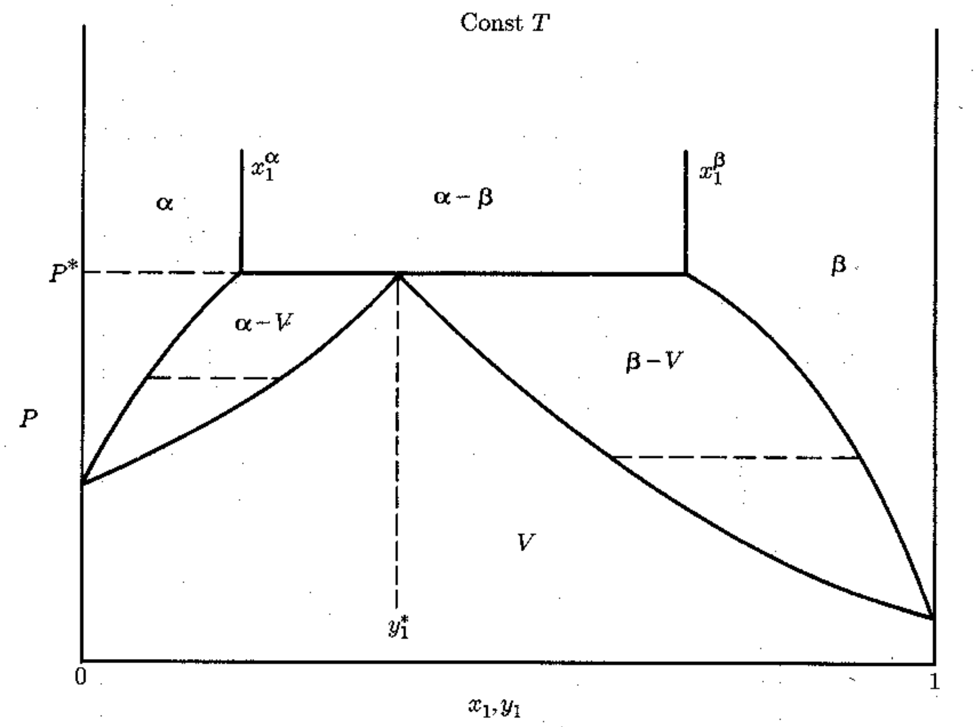

Figure 14.8: *Pxy* diagram at constant *T* for two partially miscible liquids.

The calculation of the compositions of the vapor and liquid phases in equilibrium for partially miscible systems

계산방법은 일반적으로 완전혼합계와 크게 다르지 않다. 그러나 이 경우 비제한적 혼합성을 갖는 혼합계는 액상의 심한 비이상 거동을 나타내므로 무한 희석상태에 유효한 Henry’s law 나 순수상태에 접근하는 Raoult’s law 의 적용은 바람직하지 않다. 이러한 경우에는 NRTL, UNIQUAC, UNIFAC 등의 과잉깁스에너지 모델이 바람직하다.

저압의 VLLE 의 경우에 변형된 Raoult’s law 를 적용하는 것도 가능하다. 온도 T 와 3 상 평형압력 P^* 에서 식 (12.20)을 적용하면 다음과 같다.

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha P_i^{sat} = y_i^* P^* \qquad \text{and} \qquad x_i^\beta \gamma_i^\beta P_i^{sat} = y_i^* P^*$$

이 식을 이성분계에 대해 적용하면

$$x_1^\alpha \gamma_1^\alpha P_1^{sat} = y_1^* P^* \qquad \text{(A)}$$

$$x_1^\beta \gamma_1^\beta P_1^{sat} = y_1^* P^* \qquad \text{(B)}$$

$$x_2^\alpha \gamma_2^\alpha P_2^{sat} = y_2^* P^* \qquad \text{(C)}$$

$$x_2^\beta \gamma_2^\beta P_2^{sat} = y_2^* P^* \qquad \text{(D)}$$

이들 식 중에서 좀더 이용하기에 편한 두개의 식을 이용한다.

$$x_1^\alpha \gamma_1^\alpha P_1^{sat} = x_1^\beta \gamma_1^\beta P_1^{sat} = y_1^* P^*$$

완전한 비혼합성에 근접하는 두 개의 성분에 대해

$$x_1^\alpha \to 0 \qquad \gamma_1^\alpha \to \gamma_1^\infty \qquad x_1^\beta \to 1 \qquad \gamma_1^\beta \to 1$$

따라서

$$(0)(\gamma_1^\infty) P_1^{sat} = P_1^{sat} = y_1^* P^*$$

이 식은 $\gamma_1^\infty \to \infty$ 임을 의미한다. 비슷한 유도방법은 $\gamma_2^\infty \to \infty$ 임을 보인다. 따라서 이들 양을 사용하지 않는 (B)와 (C)식을 이용한다. 이 식들을 합하면 3상평형압력을 얻는다.

$$P^* = x_1^\beta \gamma_1^\beta P_1^{sat} + x_2^\alpha \gamma_2^\alpha P_2^{sat} \qquad (14.15)$$

또한 3상 증기조성은 식 (B)에서

$$y_1^* = \frac{x_1^\beta \gamma_1^\beta P_1^{sat}}{P^*} \qquad (14.16)$$

The Assumption of complete immiscibility

일반적으로 두 액체는 완전히 비혼합성일 수는 없지만 완전비혼합성을 가정할 때 오차가 별로 생기지 않는 경우가 있다. 이러한 가정을 도입할 때 그림 14.6 은 그림 14.11 로 나타낼 수 있다. 또한 비혼합성계에 대한 정온선도는 그림 14.12 에 나타내었다.

이 경우 다음 식의 적용이 가능하다.

$$x_2^\alpha = 1 \qquad \gamma_2^\alpha = 1 \qquad x_1^\beta = 1 \qquad \gamma_1^\beta = 1$$

식 (14.15)로 주어지는 3상 평형압력 P^* 는 따라서

$$P^* = P_1^{sat} + P_2^{sat} \qquad \text{(A)}$$

이 식으로부터 식 (14.16)에 의하여

$$y_1^* = \frac{P_1^{sat}}{P_1^{sat} + P_2^{sat}} \qquad \text{(B)}$$

증기가 순수액체 1과 평형인 영역 I에서 식 (12.20)은

$$y_1(I)P = P_1^{sat} \quad \text{또는} \quad y_1(I) = \frac{P_1^{sat}}{P} \qquad \text{(C)}$$

마찬가지로 증기가 순수액체 2와 평형인 영역 II에서

$$y_2(II)P = [1 - y_1(II)]P = P_2^{sat} \quad \text{또는} \quad y_1(II) = 1 - \frac{P_2^{sat}}{P} \qquad \text{(D)}$$

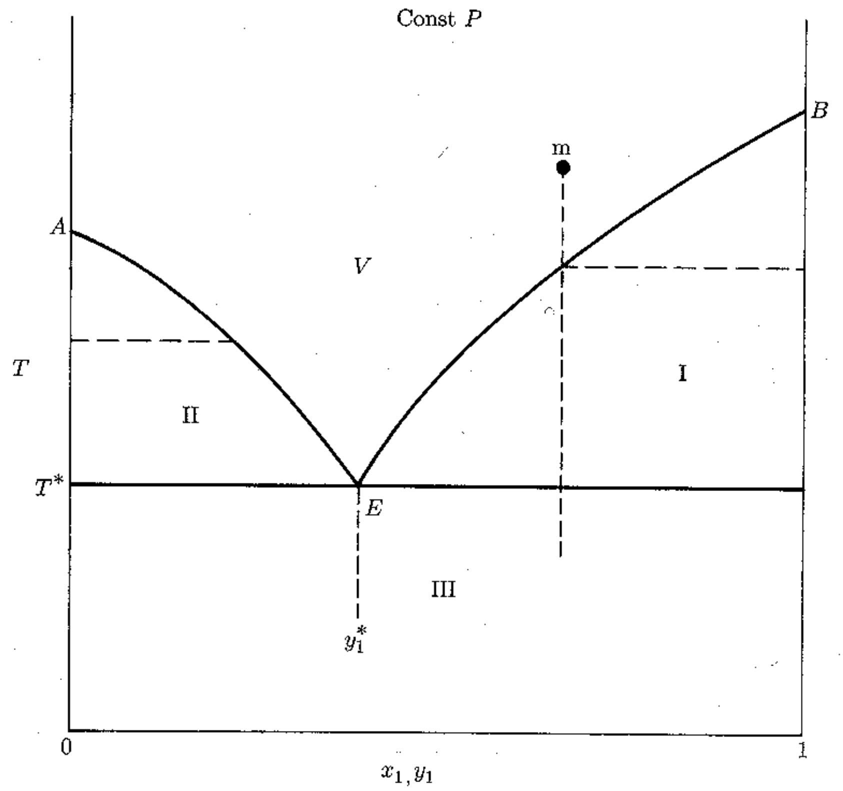

Figure 14.11: Txy diagram for a binary system of immiscible liquids.

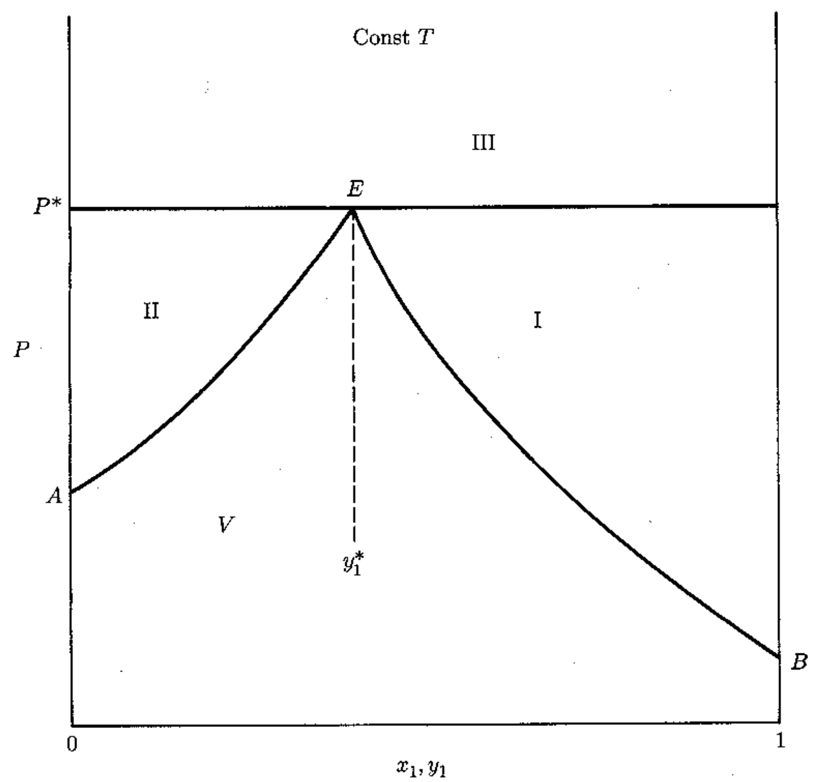

Figure 14.12: Pxy diagram for a binary system of immiscible liquids.