

혼합 강전해질 - 혼합 용매계의 열역학적 모델

I. 전해질의 활동도 계수

김호동* · 이철수

고려대학교 화학공학과

*한국에너지연구소

(1989년 4월 7일 접수, 1989년 6월 5일 채택)

A Thermodynamic Model for Strong Electrolytes-Mixed Solvent Systems

I. Activity Coefficients of Electrolytes

Ho Dong Kim* and Chul Soo Lee

Department of Chemical Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

*Korea Advanced Energy Research Institute

(Received 7 April 1989; accepted 5 June 1989)

요 약

고농도 강전해질의 혼합 전해질 - 혼합 용매계에 대한 전해질의 거동을 계산하기 위한 방법으로 Cruz와 Renon의 모델을 확장하고, 다성분계에 적합한 매개 변수의 결정 방법을 제시하였으며 이용 방법을 간략화하였다.

혼합 전해질 (NaCl, KCl) - 물과 전해질 - 혼합 용매 (메탄올, 물)에 대한 전해질의 활동도 계수와 표준 용해 깁스에너지를 계산한 결과 실험치와 잘 일치하였다.

Abstract—A model by Cruz and Renon was extended to concentrated mixed strong electrolytes-mixed solvents systems. Calculation was simplified by using solvent volume instead of system volume. Also a systematic method was developed for the determination of parameters applicable to mixed electrolytes-mixed solvents systems.

Comparison of calculated activity coefficients of electrolytes and of standard Gibbs free energy of solution with experimental values showed good agreements for NaCl-Methanol-Water, KCl-Methanol-Water and NaCl-KCl-Water systems.

1. 서 론

전해질을 포함하는 계의 평형에서는 용매 또는 용질이 다성분계가 되는 경우가 많다. 근래에 Pitzer[1]의 연구 이후 많은 고농도 강전해질 계에 대한 연구가 이루어져 왔고, Mauer의 총설[2]에 요약되어 있으며, 그 이후에도 여러 연구가 활발히 진행되고 있다. 최근

에는 상태 방정식을 이용한 접근 방법[3]이나, 용액이론을 이용한 방법[4] 등도 제시되고 있지만, 많은 연구들은 장거리의 이온 상호작용을 나타내는 Debye-Hückel 항 또는 이와 유사한 항에 근거리 상호작용을 더하는 경험적 방법에 근거하고 있다. 앞의 Pitzer의 방법은 물론 Chen 등의 방법[5]과 다른 여러 방법[6-8]들이 제시되었다. 또한 고농도 혼합 전해질 용액의 취

급 방법도 발전되었으며[9, 10], 혼합 용매계도 연구되었으나[11, 12] 아직 단일 모델에 의해 혼합 전해질 - 혼합 용매계에서 전해질에 대한 결과는 제시되지 않은 것으로 보인다.

본 연구에서는 Cruz와 Renon의 모델[7]을 기초로 단일 모델에 의해 혼합 전해질 용매계와 전해질-혼합 용매계를 취급할 수 있는 방법을 발전시키고자 한다.

2. 이론적 배경

2-1. 과잉 깁스에너지와 활동도 계수

Cruz와 Renon은 고농도 전해질의 무한 희석 상태를 기준으로 과잉 깁스에너지 G^{E*} 를 다음과 같이 표시하였다.

$$G^{E*} = G_{DH}^{E*} + G_B^{E*} + G_{NRTL}^{E*} \quad (1)$$

여기에서 G_{DH}^{E*} 는 Debye-Hückel 항이고 이온 사이의 장거리 상호작용을 표시한다. G_B^{E*} 는 Born 항으로 알려져 있으며 용액의 유전 상수 D 가 용매의 유전 상수 D^s 와 다른 데서 오는 영향을 표시한다. G_{NRTL}^{E*} 은 근거리 상호작용을 NRTL 모델에 의해 보정하고자 도입되었다.

G_{DH}^{E*} 는 Guggenheim의 표현식에 따르면 다음과 같이 표시된다.

$$G_{DH}^{E*} = -\frac{kTV}{4000\pi a^3} \left[\ln(1+aK) - aK + \frac{1}{2}(aK)^2 \right] \quad (2)$$

여기에서

$$K = \left(\frac{8000\pi e^2 N_o I}{D^s kT} \right)^{1/2} \quad (3)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_j \frac{N_j z_j^2}{V} \quad (4)$$

\sum 는 모든 이온에 관한 합을 표시한다.

G_B^{E*} 는 다음과 같이 표시된다.

$$G_B^{E*} = \frac{e^2 N_o}{2} \left(\frac{1}{D} - \frac{1}{D^s} \right) \sum_j \frac{N_j z_j^2}{r_j} \quad (5)$$

이 식을 이용하기 위해서는 D 를 추산하는 방법과 r_j 를 결정하는 방법이 필요하다.

비전해질 용액에서 순수 상태를 기준으로 한 과잉 깁스에너지는 NRTL 모델에 의하면 다음과 같이 표시된다.

$$G_{NRTL}^E = \sum_i N_i \frac{\sum_k N_k Z_{ki}}{\sum_j N_j G_{ji}} \quad (6)$$

잘 알려진 열역학 관계식과 전기적 중성조건에서 전해

질의 무한 희석 상태를 기준으로 한 과잉 깁스에너지 G_{NRTL}^{E*} 은 다음 식에 의해 계산된다.

$$G_{NRTL}^{E*} = G_{NRTL}^E - RT \sum_j N_j \lim_{i \rightarrow 0} \left(\frac{\partial G_{NRTL}^E}{\partial N_j} \right)_{T, P, N_{i+j}} \quad (7)$$

계산 결과는 다음과 같다.

$$G_{NRTL}^{E*} = \sum_i N_i \left\{ \frac{N_{Zi} + \sum_k N_k Z_{ki}}{N_{Gi} + \sum_j N_j G_{ji}} - \sum_l \frac{N_l}{N_{Gi}^2} (Z_{li} N_{Gi} - G_{li} N_{Zi}) \right\} \quad (8)$$

여기에서

$$Z_{ki} = Z_{ki} + \frac{\nu_-}{\nu_+} Z_{ki} \quad (9)$$

$$G_{ki} = G_{ki} + \frac{\nu_-}{\nu_+} G_{ki} \quad (10)$$

$$N_{Zi} = \sum_{k \neq i} N_k Z_{ki} \quad (11)$$

$$N_{Gi} = \sum_{k \neq i} N_k G_{ki} + N_i \quad (12)$$

\sum 와 \sum 는 각각 용매와 양이온에 관한 합을 표시한다.

(9)와 (10)식에서 k 와 k' 는 각 염의 양이온과 음이온을 표시한다. 또한 ν_- 와 ν_+ 는 전해질 $M\nu_+X\nu_-$ 에서 정의된다. (8)식에서 이온과 이온의 근거리 상호작용은 양이온은 용매와 되고, 음이온은 서로 접근할 수 없다고 생각하여 제외되었다.

이제 이온의 활동도 계수와 평균 활동도 계수 γ_{\pm}^* 는 다음 식들로 정의된다.

$$RT \ln \gamma_j^* = (\partial G^{E*} / \partial N_j)_{T, P, N_{i \neq j}} \quad (13)$$

$$\gamma_{\pm}^* = (\gamma_+^{*\nu} \gamma_-^{*\nu})^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}} \quad (14)$$

Cardoso와 O'Connell[13]은 용매의 활동도 계수를 계산하기 위해서 혼합 용매계에 (13)식을 사용할 때의 문제점을 검토하였다. 그러나 전해질의 활동도 계수에는 (13)식이 적용되며, 1:1 혼합 강전해질-혼합 용매계에 대해

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\pm MX}^* = & -\frac{1}{8000\pi a^3 N_o I} \left\{ \frac{(aK)^3}{2(1+aK)} + I \bar{V}_{MX} [\ln(1+aK) \right. \\ & \left. - \frac{aK}{2} - \frac{aK}{2(1+aK)}] + I \bar{V} \frac{\bar{a}_{MX}}{a} \left[\frac{(aK)^3}{2(1+aK)} \right. \right. \\ & \left. \left. - 3 \ln(1+aK) - \frac{3}{2} aK \right] + \frac{e^2}{4kT} \left(\frac{1}{r_M} + \frac{1}{r_X} \right) \right. \\ & \left. \left[\frac{1}{D} - \frac{1}{D^s} - \frac{N_M}{D^2} \left(\frac{\partial D}{\partial N_M} + \frac{\partial D}{\partial N_X} \right) \right] + \frac{1}{2RT} \sum_i \right\} \end{aligned}$$

$$\left\{ N_i^{\frac{CI}{k+M}} \frac{\sum_k (G_{\pm k} Z_{\pm M_i} - G_{\pm M_i} Z_{\pm k}) + (Z_{\pm M_i} N_{G_i} - G_{\pm M_i} N_{Z_i})}{(N_{G_i} + \sum_j N_j G_{\pm j})^2} - \frac{Z_{\pm M_i} N_{G_i} - G_{\pm M_i} N_{Z_i}}{N_{G_i}^2} \right\} - \ln \left(1 + \frac{\sum_i N_i}{\sum_j N_j} \right) \quad (15)$$

여기에서 용질의 몰수는 용매 1 kg에 대한 것이고 우변의 끝항은 몰분율 기준에서 몰랄농도 기준으로 변환하기 위한 것이다.

2-2. 표준 용해 깁스에너지

전해질 성분이 순수 상태로 있을 때를 기준으로 한 과잉 깁스에너지 G^E 와 무한 희석 상태를 기준으로 한 값 G^{E*} 의 차는 다음 식으로 표시된다.

$$G^{E*} - G^E = - \sum_j N_j (\mu_j^* - \mu_j^o) \quad (16)$$

여기에서 μ_j^* 와 μ_j^o 는 각각 무한 희석 상태와 순수 상태를 기준으로 한 기준 화학 퍼텐셜이다. (16)식의 양변을 N_i 에 관해 편미분하면

$$\mu_j^* - \mu_j^o = RT \ln \gamma_j / \gamma_j^* \quad (17)$$

이 식을 용매 j 중의 전해질 i에 대해 표시하고 순수한 전해질이 되는 극한을 취하면 다음과 같다.

$$\mu_{\pm i,j}^* - \mu_{\pm i,j}^o = -RT \lim_{x_{\pm i,j} \rightarrow 0} \ln \gamma_{\pm i,j}^* \quad (18)$$

(20)식과 같은 식을 다른 용매 k에 대해 쓰고 차를 구하면 $\mu_{\pm i,j}$ 는 용매에 의존하지 않으므로 다음 식을 얻는다.

$$\mu_{\pm i,j}^* - \mu_{\pm i,j}^* = RT \lim_{x_{\pm i,j} \rightarrow 0} \ln \gamma_{\pm i,j}^* / \gamma_{\pm i,j}^* \quad (19)$$

(19)식의 좌변은 전달 깁스에너지 $\Delta \bar{G}_{\pm i,j}^o$ 로 정의된다. (15)식을 이용해서 전달 깁스에너지를 순수 용매 W에서 N_W 몰의 W와 N_A 몰의 A 성분으로 구성된 혼합 용매 m으로 변화에 적용하면

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G}_{MX,WM}^o = & - \frac{e^2 N_o}{a} \left(\frac{1}{D_m^s} - \frac{1}{D_w^s} \right) - \frac{e^2 N_o}{4} \left\{ \frac{1}{D_m^s} \left(\frac{1}{r_{X,M}} + \frac{1}{r_{X,W}} \right) - \frac{1}{D_w^s} \left(\frac{1}{r_{M,W}} + \frac{1}{r_{X,W}} \right) \right\} - \frac{1}{2} \left[(Z_{\pm MW} N_{GW} - G_{\pm MW} N_{ZW}) \frac{N_W}{N_{GW}^2} + (Z_{\pm MA} N_{GA} - G_{\pm MA} N_{ZA}) \frac{N_A}{N_{GA}^2} - Z_{\pm MW} \right] \quad (20) \end{aligned}$$

혼합 용매계의 특수 경우로 순수한 A에 대해서는

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G}_{MX,WA}^o = & - \frac{e^2 N_o}{a} \left(\frac{1}{D_A^s} - \frac{1}{D_w^s} \right) - \frac{e^2 N_o}{4} \left\{ \frac{1}{D_A^s} \left(\frac{1}{r_{M,A}} + \frac{1}{r_{X,A}} \right) - \frac{1}{D_w^s} \left(\frac{1}{r_{M,W}} + \frac{1}{r_{X,W}} \right) \right\} - \frac{1}{2} [Z_{\pm MA} \end{aligned}$$

$$- Z_{\pm MW}] \quad (21)$$

용매 W의 표준 용해 깁스에너지 $\Delta \bar{G}_{MX,W}^o$ 를 알면 혼합 용매에 대한 값은 다음 식으로 계산된다.

$$\Delta \bar{G}_{MX,m}^o = \Delta \bar{G}_{MX,W}^o + \Delta \bar{G}_{MX,WM}^o \quad (22)$$

3. 물성과 매개 변수

(15)식과 (20)식에서 필요한 값들은 a, D^s, D, V, r_M, r_X 와 NRTL 매개 변수들이다. NRTL 매개 변수는 전해질-용매 쌍에 대해 $Z_{\pm ij}, G_{\pm ij}$ 의 두 개와 용매-용매 쌍에 대해 세개씩이다. 용매-용매 쌍에 대한 값은 알려져 있다고 간주한다. D^s 는 실험값을 사용하기로 하고 r_M 과 r_X 로 다음 식 (7)로 주어지는 포화 공경 반경을 사용하기로 한다.

$$r_i = 3.089 \times 10^{-12} [(\delta_i / D^s)]^{1/3} \quad (23)$$

δ_i 는 Hasted 강하 계수로 알려져 있으며 문헌(7)에 수록되어 있다.

a 값은 한 전해질에 대해 용매와 무관한 값을 사용하기로 한다. Cruz와 Renon[7]은 수용액에서 전해질에 상관없이 4.0Å의 값을 쓸 수 있다고 한 바 있다.

전해질 용액의 부피는 많이 연구된 바 있지만 예측 가능한 방법이 없으므로 단일 전해질 용액에 대해서는 용매의 부피를 쓰기로 한다. 실제로 실험값의 예비 해석에 의하면 V에 따라 다른 매개 변수들의 값이 영향을 받지만, 적당한 값을 구할 수 있었다.

본 연구의 물-메탄올계에서 혼합 용매의 부피는 실험값[14]을, 그리고 D^s 의 값은 Albright와 Gosting[15]에 의한 실험값을 사용한다.

이제 D를 구하기 위하여 Ball 등[16]이 제시한 식을 변형하여 다음 식을 사용한다.

$$D = D^o + (D^s - D^o) \left\{ \frac{1 - Y'}{1 + Y'/2} - \frac{(1 - Y'')^2}{2TV} \sum \frac{E_i N_i}{r_i'} \right\} \quad (24)$$

여기에서

$$Y' = \frac{4000}{3} \pi N_o \sum_i N_i r_i'^2 / V \quad (25)$$

r_i' 은 양이온에 대해 Stokes 반경을, 음이온에 대해 Pauling 반경을 사용한다. Stokes 반경은 용매에 따라 변하므로 순수 용매에 대한 값의 몰분율 평균값을 사용한다. Y'' 은 r_i' 대신 r_i^* 을 사용한 값이고 양이온에 관한 합만을 표시한다. E_i 는 음이온에 대해 0이고 양이온에 대해 $1.0 \times 10^{-11} \text{ Km}^3 \text{ mol}^{-1}$ 이다. r_i' 은 용매에

Table 1. Ionic properties

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻
$r'_{iw}/10^{-10}$ m	2.40	1.84	1.30	1.81
$r'_{ia}/10^{-10}$ m	3.79	3.28	2.79	1.81
$r''_i/10^{-10}$ m	2.91	2.66	2.54	0
$\delta_i/10^{-3}\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	-9.8	-8.0	-6.6	-3.6

The second suffix in r'_i , W or A, designates water or methanol, respectively.

의존하지 않고 Table 1에 값을 표시하였다. (15)식에 포함된 D의 도함수는 다음 식으로 계산된다.

$$\begin{aligned} \frac{\partial D}{\partial N_w} + \frac{\partial D}{\partial N_x} = & - (D^s - D^o) \left[\frac{1.5Y'_i}{(1+Y'/2)^2} \right. \\ & + \frac{(1-Y'')Y''_i}{TV} \sum_i \frac{E_i N_i}{r''_i} \\ & \left. + \frac{(1-Y'')^2}{2TV} \frac{E}{r''_m} \right] \end{aligned} \quad (26)$$

여기에서

$$Y'_i = \frac{4000}{3} \pi N_o \Sigma \frac{r_i^3}{V} \quad (27)$$

이고 Y'_i 은 r'_i 대신 r''_i 을 쓴 양이온에 관한 합이다. (26)식에 의한 계산값은 순수한 물과 메탄올에 대한 NaCl과 KCl의 실험값과 잘 일치하고 있다.

이제 전해질의 활동도 계수 및 표준 용해 깃스에너지의 실험치에서 계산되어야 하는 값은 a , $Z_{\pm i}$, $G_{\pm i}$ 들이다. 일반적으로 2성분계에서 결정된 NRTL 매개 변수들은 다성분계에서 적합하지 않으므로 다성분계에 적합한 값을 구하는 것이 문제가 된다. 이를 위해 $G_{\pm Mi}$ N_w/N_i 가 작은 값일 때 활동도 계수에 대한 NRTL 항의 기여 $\ln \gamma_{\pm MX, NRTL}^*$ 을 순수 용매 i에 대해 근사적으로 표시하면

$$\ln \gamma_{\pm MX, NRTL}^* \approx - \frac{1}{RT} \frac{N_M}{N_i} Z_{\pm Mi} G_{\pm Mi} \quad (28)$$

또한 혼합 용매에 대해서는

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\pm MX, NRTL}^* \approx & - \frac{N_M}{RT} \left(\frac{N_w}{N_{GW}^2} Z_{\pm MW} G_{\pm MW} \right. \\ & \left. + \frac{N_A}{N_{GA}^2} Z_{\pm MA} G_{\pm MA} \right) \end{aligned} \quad (29)$$

이 두 식은 활동도 계수값이 $Z_{\pm Mi} G_{\pm Mi}$ 에 의존하고 각각의 값은 중요하지 않다는 것을 의미한다. 반면에 (20)식은 근사적으로 다음과 같다.

$$\Delta \bar{G}_{MX, WM}^o \approx - \frac{1}{2} \left[\frac{N_w}{N_{GW}} Z_{\pm MW} + \frac{N_A}{N_{GA}} Z_{\pm MA} - Z_{\pm MW} \right] \quad (30)$$

이 식에 의하면 $Z_{\pm MW}$ 와 $Z_{\pm MA}$ 가 중요하고 $G_{\pm MW}$ 와 $G_{\pm MA}$ 는 큰 영향을 미치지 않는다. 또한 두 경우 모두 N_{GW} 와 N_{GA} 에 필요한 용매간의 매개 변수 G_{AW} 와 G_{WA} 가 중요하다.

실제 계산은 다음과 같이 진행된다.

각 전해질에 대해 a 값을 변화시키면서 순수한 물(W)에 대한 $Z_{\pm MW} G_{\pm MW}$ 를 찾는다. 그리고 (30)식의 특수 경우로 쓴 다음 식에서

$$\Delta \bar{G}_{MX, WA}^o \approx \frac{1}{2} [Z_{\pm MA} - Z_{\pm MW}] \quad (31)$$

$Z_{\pm MW}$ 를 NaCl-물에 대해 120 kJmol^{-1} 이라 가정하고 $Z_{\pm AW}$ 를 구한다. 이제 메탄올의 양이 비교적 많은 혼합 용매계에서 $\Delta \bar{G}_{MX, WM}^o$ 의 실험값으로부터 G_{WA} 와 G_{AW} 를 구한다. 이 값들을 (31)식의 혼합 용매 중의 활동도 계수식에 쓰면 $Z_{\pm MA} G_{\pm MA}$ 가 계산된다. a 값을 용매 조성에 상관없이 실험치와 일치하도록 택하면 a , $Z_{\pm MW}$, $G_{\pm MW}$, $Z_{\pm MA}$, $G_{\pm MA}$ 의 값이 구해진다.

NRTL 모델에 의한 Z_{WA} , Z_{AW} , G_{WA} , G_{AW} 는 다음 식으로 관련되어 3개만이 독립이다.

$$Z_{WA} = Z_{AW} \frac{G_{WA} \ln G_{WA}}{G_{AW} \ln G_{AW}} \quad (32)$$

따라서 G_{AW} 와 G_{WA} 를 알 때, (34)식을 만족시키면서 실험치와 일치하는 Z_{AW} 와 Z_{WA} 의 값을 구할 수 있다. 여기서는 Rastogi와 Tassios[11]가 얻은 NRTL 매개 변수에서 계산된 G^E 값과 일치하는 G^E 값을 주도록 Z_{AW} 와 Z_{WA} 를 결정하였다.

한편 혼합 전해질 수용액에 대한 NRTL 기여는 근사적으로 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{MX, W}^* \approx & - \frac{1}{RT} \frac{N_M}{N_w} Z_{\pm MW} G_{\pm MS} - \frac{1}{2RT} \frac{N_L}{N_w} \\ & (G_{\pm LW} Z_{\pm MW} + G_{\pm MW} Z_{\pm LW}) \end{aligned} \quad (33)$$

Table 2. Binary parameters

	NaCl	KCl
$a/10^{-10}$ m	4.80	4.10
$Z_{\pm W}/\text{kJ mol}^{-1}$	120.0	83.57
$G_{\pm W}$.2992	.4200
$Z_{\pm A}/\text{kJ mol}^{-1}$	160.7	128.0
$G_{\pm A}$.3080	.4200

NRTL Parameters for water(W)-methanol(A) are $Z_{WA} = .5373 \text{ kJ mol}^{-1}$, $Z_{AW} = -.3040 \text{ kJ mol}^{-1}$, $G_{WA} = .8280$ and $G_{AW} = 1.085$

순수 전해질 용액과는 달리 제 2 전해질 L의 영향은 $Z_{\pm L W} G_{\pm L W}$ 의 항으로 나타나지는 않으며 따라서 혼합 전해질의 실험치에서 $G_{\pm L W}$ 와 $Z_{\pm L W}$ 를 분리해서 결정할 수 있다. 실제 같은 총 몰랄농도에서 순수 전해질계와 무한 희석계에 대한 활동도 계수의 비를 알면 다음 식에서 $Z_{\pm L W}$ 와 $G_{\pm L W}$ 가 주산된다.

$$\ln [\gamma_{\pm}^*(\infty) / \gamma_{\pm}^*(0)] \approx - \frac{1}{RT} \frac{N_L}{N_W} [Z_{\pm MW} G_{\pm MW} - \frac{G_{\pm LW} Z_{\pm MW} + G_{\pm MW} Z_{\pm LW}}{2}] \quad (36)$$

여기에서 N_L 의 전해질의 총 몰수이다.

이렇게 구해진 2성분계 매개 변수들은 해당하는 제약

조건하에서 실험치와의 최소자승법에 의해 미조정된다. 구해진 값들은 Table 2에 표시하였다.

4. 실험치와의 비교 및 검토

Table 3에 실험치와 계산치의 비교 결과를 종합적으로 표시하였고 Fig. 1과 2에는 NaCl-메탄올-물 및 KCl-메탄올-물계에 대한 비교를 그림으로 나타내기에 적합한 정도의 실험치를 택하여 예시하였다. Table 3에 표시된 바와 같이 많은 활동도 계수의 실험값은 주어진 정보에서 계산되었다. 실험치의 산포가 심한 Malahlas와 Popovych[21]의 KCl 계의 몇 경우와

Table 3. Comparison of calculated activity coefficients with experimental values at 298.15 K

System	RMS Dev.**	No of Data Pt.	Conc. Range Molality	Ref.	Given Information
NaCl-Water	.015	29	0.001-6.00	[18]	A
NaCl-10 MeOH*-Water	.019	5	0.04-0.20	[20]	B
-25 MeOH-Water	.021	9	0.075-2.369	[19]	C
-20 MeOH-Water	.017	5	0.04-0.20	[20]	B
-30 MeOH-Water	.016	5	0.04-0.20	[20]	B
-40 MeOH-Water	.018	6	0.04-0.20	[20]	B
-50 MeOH-Water	.010	5	0.04-0.20	[20]	B
-50 MeOH-Water	.032	9	0.050-1.579	[19]	C
-60 MeOH-Water	.013	6	0.04-0.20	[20]	B
-75 MeOH-Water	.059	7	0.025-0.248	[19]	C
-90 MeOH-Water	.018	6	0.04-0.20	[20]	B
-90 MeOH-Water	.031	9	0.001-0.316	[19]	C
KCl-Water	.007	26	0.001-4.50	[18]	A
KCl-10 MeOH-Water	.001	6	0.04-0.20	[20]	B
-10 MeOH-Water	.055	13	0.0016-3.875	[21]	B
-20 MeOH-Water	.103	5	0.04-0.20	[20]	B
-20 MeOH-Water	.074	11	0.0185-2.864	[21]	B
-30 MeOH-Water	.025	14	0.0065-2.129	[21]	B
-40 MeOH-Water	.003	5	0.04-0.20	[20]	B
-40 MeOH-Water	.008	12	0.0039-1.511	[21]	B
-50 MeOH-Water	.028	12	0.0018-1.006	[21]	B
-60 MeOH-Water	.062	12	0.0020-0.646	[21]	B
-60 MeOH-Water	.005	6	0.06-0.20	[20]	B
-70 MeOH-Water	.033	12	0.0020-0.373	[21]	B
-80 MeOH-Water	.029	12	0.0021-0.211	[21]	B
-80 MeOH-Water	.005	6	0.04-0.10	[20]	B
-90 MeOH-Water	.058	10	0.0021-0.116	[21]	B
KCl-MeOH	.076	10	0.0021-0.0707	[21]	B
NaCl-KCl-Water	.021	33	1.0-5.0 [#]	[22]	A
.026 ^{##}					

A; γ_{\pm}^* B; molality vs ΔE , ΔE° , C; molality vs ΔE , * 10 MeOH = 10 wt% Methanol, etc, ** $[\sum (\ln \gamma_{calc} / \gamma_{exp})^2 / N]^{1/2}$
[#] total molality, ^{##} Average of RMS deviation.

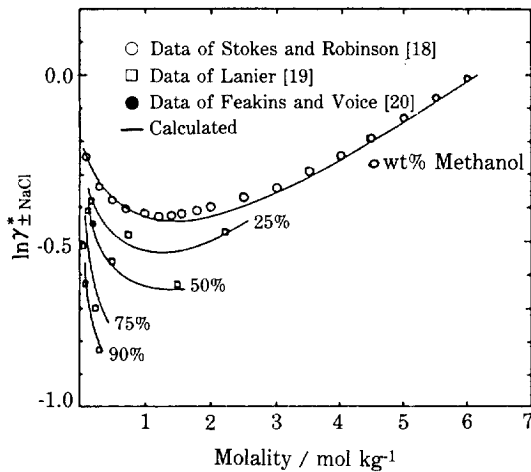


Fig. 1. Comparison of activity coefficients of NaCl with calculated values for NaCl-Methanol-Water system at 298.15 K.

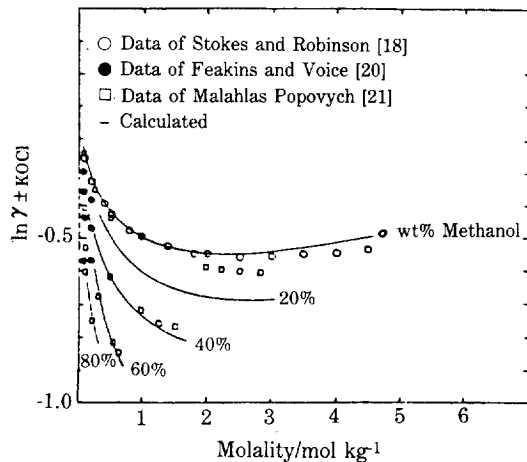


Fig. 2. Comparison of activity coefficients of KCl with calculated values for KCl-Methanol-Water system at 298.15 K.

Lanier[19]의 NaCl 계의 한 경우를 제외하면 혼합 용매계에서 계산치는 실험치와 잘 일치하고 있으며 각 계에 대한 RMS 오차의 평균치는 0.026이고 상대 오차로 2.6% 정도이다. Fig. 2의 2.0% 메탄올 수용액계에서는 실험치가 크게 산포되어 있을 뿐만 아니라, 체계적인 이상성을 보이고 있고 오차는 7.4%에 이른다.

Fig. 3의 NaCl-KCl-물계에 대한 Robinson[22]의 실험치는 그가 제시한 Harned 규칙[17]에서 계산되었다. 실제의 $\ln \gamma_{\pm}$ 값은 고농도에서 0.01까지도 Harned 규칙에서 벗어나는 산포를 보이고 있다. 계산치는 실험치와 2.1% 정도에서 일치하고 있다.

혼합 전해질-용매계 또는 전해질-혼합 용매계를 단일 모델에 의해 계산한 예는 없지만, 각각을 취급한 연구결과들은 알려져 있으므로 이를 Table 4에 비교하였다. 먼저 NaCl-Water 또는 KCl-Water 계에 대해 Pitzer[1]는 0.15% 정도로 잘 맞추고 있고 본 연구

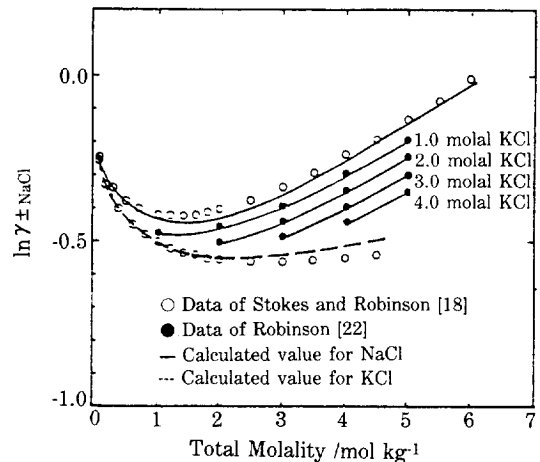


Fig. 3. Comparison of activity coefficients of NaCl with calculated values for NaCl-KCl-Water system at 298.15 K.

Table 4. Comparison of present model with others'

System	Present RMS Dev. #	Other Investigators' Results		
		Fitted Prop.	RMS Dev.	Ref
NaCl-Water	0.015	ϕ	0.002	Cruz and Renon [7]
		ϕ	0.0015	Pitzer [1]
KCl-Water	0.007	ϕ	0.015	Cruz and Renon [7]
NaCl-MeOH-Water	0.023##	γ_{\pm}^*	0.061**	Rastogi and Tassios [11]
NaCl-KCl-Water	0.021	ϕ	0.001	Pitzer and Kim [9]

* overall standard deviation 13 aqueous systems, ** average relative error in γ_{\pm}^*

$[\sum (\ln \gamma_{calc} / \gamma_{exp})^2 / M]^{1/2}$, ## average of RMS dev.

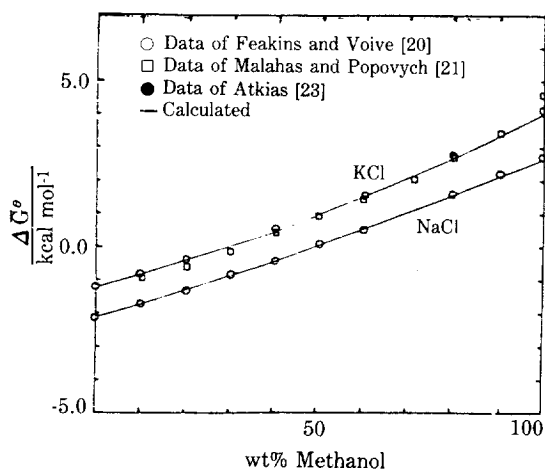


Fig. 4. Comparison of standard Gibbs energy of solution with calculated values for NaCl-Methanol-Water system and KCl-Methanol-Water system at 298.15 K.

와 Cruz와 Renon[7]의 연구에서는 평균 1.1%와 0.9%로 거의 비슷하다. Cruz와 Renon은 a 를 전해질에 상관없이 고정하고 Z_{\pm} 와 G_{\pm} 의 두 개의 매개 변수를 사용하였고 본 연구에서는 a 를 전해질에 의존하지 만 용매에 상관없는 값으로 택하였으며 두 결과는 예상 되는 바와 같다. Pitzer는 3개의 매개 변수를 사용하고 있다. NaCl-MeOH-Water 계에서 본 연구는 Rastogi와 Tassios[11]의 결과보다 우수하다. 그들은 Born 항을 도입하지 않았으며 혼합 용매의 취급에 이 항이 크게 기여하는 것으로 생각된다. NaCl-KCl-Water 계에서 Pitzer와 Kim[9]의 연구결과는 두 개의 추가 변수를 도입해 Fitting하면 표에 보인 바와 같이 우수한 결과를 주지만, 그렇지 않은 경우에는 오차가 1.4%로 본 연구의 2.1%와 비교될 만하다. 이상의 비교는 본 연구의 결과가 같은 수의 매개 변수를 갖는 타 모델과 비교할 때 비슷한 오차를 나타내며, 더욱이 한 모델에 의해 여러 성질들을 모두 계산할 수 있다는 장점이 있다. 위의 비교에서 $\ln \gamma_{\pm}^*$ 와 삼투 계수 ϕ 의 오차는 같이 취급되었다. 계산치와 실험치의 차 $\Delta \ln \gamma_{\pm}$ 와 $\Delta \phi$ 가 몰랄농도 m 의 함수로 주어질 때, $\ln \gamma_{\pm}^*$ 와 ϕ 의 관계식에서 다음 식이 유도되고

$$\Delta \phi = \Delta \ln \gamma_{\pm}^* - \frac{1}{m} \int_0^m \Delta \ln \gamma_{\pm}^* d_m \quad (37)$$

$\Delta \ln \gamma_{\pm}^*$ 값이 계통적 편기를 보이지 않으면 우변의 적분 값이 작아져서 두 RMS 편차는 비슷하게 된다.

Fig. 4에는 NaCl과 KCl의 혼합 용매에 대한 표준

용해 깁스에너지를 비교하였다. RMS 절대오차는 Feakins와 Voive의 실험치에 대해 0.052 kcal/mol, Malahlas와 Popovych의 실험치에 대해 0.234 kcal/mol로 두 실험치 사이에도 큰 오차가 있음을 알 수 있으며 본 연구결과는 전자에 잘 일치한다.

5. 결 론

Cruz와 Renon의 방법을 혼합 전해질-혼합 용매계로 확장하고 용매의 부피와 유전 상수를 기초 실험치로 하여 활동도 계수와 표준 용해 깁스에너지의 계산방법을 제시하였다. 전해질 용액의 유전 상수를 계산할 수 있는 경험적 방법과 매개 변수들을 제시하였으며 용매 상호간의 NRTL 매개 변수들이 알려져 있으면, 각 전해질-용매계는 반대 전하를 갖는 이온간의 근접거리 a 와 두 개의 NRTL 매개 변수로 결정된다. 이들 상수를 다성분계에 적합하도록 체계적으로 결정하는 방법을 제시하였으며, NaCl-메탄올-물 및 KCl-메탄올-물계의 활동도 계수와 표준 용해 깁스에너지, 그리고 NaCl-KCl-물계의 활동도 계수를 계산한 결과 실험치와 잘 일치하였다.

NOMENCLATURE

a	: distance of closest approach between opposite charged ions [m]
D	: dielectric constant of electrolyte solution [$J^{-1}C^2m^{-1}$]
D^0	: dielectric constant in vacuum [$1.113 \times 10^{-10} J^{-1}C^2m^{-1}$]
D^s	: dielectric constant of solvent [$J^{-1}C^2m^{-1}$]
e	: charge of an electron [$1.602 \times 10^{-19}C$]
G^E	: excess Gibbs energy [$Jmol^{-1}$]
$\Delta \bar{G}^0$: standard Gibbs energy of solution [$Jmol^{-1}$]
G	: NRTL parameter [-]
I	: ionic strength [$mol dm^{-3}$]
I_m	: ionic strength [$mol kg^{-1}$]
k	: Boltzmann constant [$1.381 \times 10^{-23} JK^{-1}$]
K	: reciprocal of Debye length [m^{-1}]
N_j	: no. of moles of component j per kg solvent [mol]
N_o	: Avogadro's no. [$6.022 \times 10^{23} mol^{-1}$]
N_{Gi}	: defined by Eqn (12) [mol]
N_{Zi}	: defined by Eqn (11) [mol]
r	: saturated cavity radius [m]
r_i	: Stokes radius for cation and Pauling radius for anion [m]

- r'' : parameter in Eqn (24) [m]
 R : gas constant [$8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$]
 T : absolute temperature [K]
 V : volume per kg solvent [dm^3]
 Y', Y'' : volume fraction defined by Eqn (25) [-]
 Z : NRTL parameter [Jmol^{-1}]
 z : charge no. of ion [-]
 δ : Hasted depression [$\text{m}^3\text{mol}^{-1}$]
 μ : chemical potential [Jmol^{-1}]
 γ_{\pm} : activity coeff. defined by Eqn (14)

Subscripts

- A : solvent A (methanol)
 B : Born term
 DH : Debye-Hückel term
 M : cation of electrolyte MX
 MX : electrolyte component
 i : chemical species
 ij : interaction of solvents i and j
 $\pm ij$: interaction between an electrolyte whose cation is i and solvent j
 i, j : component or ion i in solvent j
 $\pm i, j$: electrolyte whose cation is i in solvent j
 i, kj : ref. to component i when solvent changes from k to j

Superscripts

- $*$: infinite dilution reference state
 $^{\circ}$: pure reference state

REFERENCES

- Pitzer, K.S.: *J. Phys. Chem.*, **77**, 268 (1973).
- Mauer, G.: *Fluid Phase Equilibria*, **13**, 269 (1983).
- Jin, G. and Donohue, M.D.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 1073 (1988).
- Kusalik, P.G. and Patey, G.N.: *J. Chem. Phys.*, **86**, 5110 (1987).
- Chen, C.C., Britt, H.I., Boston, J.F., and Evans, L.B.: *AIChE J.*, **28**, 588 (1982).
- Vera, J.H.: *Can. J. Chem. Eng.*, **55**, 484 (1977).
- Cruz, J. and Renon, H.: *AIChE J.*, **24**, 817 (1978).
- Sander, B., Fredenslund, A., and Rasmussen, P.: *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 1183 (1986).
- Pitzer, K.S. and Kim, J.J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5701 (1974).
- Reilly, P.J., Wood, R.H., and Robinson, R.A.: *J. Phys. Chem.*, **75**, 1305 (1971).
- Rastogi, A. and Tassios, D.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1344 (1987).
- Hala, E.: *Fluid Phase Equilibria*, **13**, 311 (1983).
- Marcio, J.E., Cardoso, De M., and O'Connell, J.P.: *Fluid Phase Equilibria*, **33**, 315 (1987).
- Conway, B.E.: "Electrochemical Data", Greenwood Press.
- Albright, P.S. and Gosting, L.J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1061 (1946).
- Ball, F.X., Furst, W., and Renon, H.: *AIChE J.*, **31**, 392 (1985).
- Harned, H.S. and Owen, B.B.: "Physical Chemistry of Electrolyte Solutions", Reinhold, New York (1950).
- Stokes, R.H. and Robinson, R.A.: *J. Sol. Chem.*, **2**, 173 (1973).
- Lanier, R.D.: *J. Phys. Chem.*, **69**, 2697 (1965).
- Feakins, D. and Voice, P.J.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **68**, 1390 (1972).
- Malahlas, L. and Popovych, O.: *J. Chem. Eng. Data*, **27**, 105 (1982).
- Robinson, R.A.: *J. Phys. Chem.*, **65**, 662 (1961).
- Atkins, K.W.: "Physical Chemistry", 3rd ed., Freeman, Oxford (1986).