

혼합 강전해질 - 혼합 용매계의 열역학적 모델

II. 전해질의 용해도

한갑수·정완석*·이철수

고려대학교 화학공학과

*금호석유화학(주)

(1989년 4월 7일 접수, 1989년 6월 7일 채택)

A Thermodynamic Model for Strong Electrolytes-Mixed Solvent Systems

II. Solubilities of Electrolytes

Gap Soo Han, W.K. Jung*, and Chul Soo Lee

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

*Kumho Petrochemical Co.

(Received 7 April 1989; accepted 7 June 1989)

요 약

전보[1]에서 혼합 전해질 - 혼합 용매계에 대한 열역학적 모델을 제시하고 전해질의 활동도 계수 표준 용해 깁스에너지의 계산 방법을 제시한 바 있다. 본 연구에서 이 모델을 적용하여 NaCl-KCl-메탄올-물 계에 대한 용해도를 계산하고 실험치와 비교하여 좋은 결과를 얻었다.

Abstract—In a previous paper[1], a thermodynamic model was presented for mixed electrolyte-mixed solvent systems and methods were developed for the calculation of activity coefficients and standard Gibbs free energy of solution. In this work, the model was applied to calculate solubilities for NaCl-KCl-Methanol-Water system. Comparison with experimental results showed that the model is applicable for calculation of solubilities.

1. 서 론

전보[1]에서 혼합 강전해질 - 용매계와 강전해질 - 혼합 용매계의 열역학적 모델을 제시한 바 있다. 이 모델은 Cruz와 Renon의 모델[2]을 기초로 과잉 깁스엔지를 Debye Hückel 항, Born 항 그리고 NRTL 항의 합으로 표시한 것이고, 전보에서는 이 모델에 필요한 물성을 구하는 방법을 개선하고 또한 혼합 강전해질 - 혼합 용매계로 확장하였으며, 혼합계에 적합한 매개변수들을 체계적으로 구하는 방법을 제시하였다. 전보

에서 이 모델은 전해질의 활동도 계수와 혼합 용매 중의 전해질의 표준 용해 깁스에너지의 계산에 이용되었다.

본 연구에서는 전보의 연구를 확장하여 혼합 전해질 - 혼합 용매계에서의 각 전해질의 용해도를 계산하는 방법을 제시하고자 한다.

2. 용해도 측정

BDH 제의 증류수를 사용하여 Merck 제의 GR 급

메탄올 수용액을 메탄올의 중량%가 10, 20, 30, 40이 되도록 용매를 준비하였다. 각 혼합 용매를 500g 취하여 NaCl을 일정량 녹이고 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 를 유지하면서 미리 녹이지 않은 염 KCl을 과량 가하고 Braun사의 Shaking-incubator 내에서 48시간 이상 진탕하였다. 이때에 시료는 밀봉되었으며, 진탕 후 3시간 이상 방치한 후 맑은 용액 100 ml를 피펫으로 취하여 비중병으로 밀도를 측정하고 증발시켜 고형물의 총량을 측정하였다. 이때에 건조 온도는 200°C 이상을 유지하였다. 또한 맑은 용액 1 ml를 취하여 표준 방법에 따라 AgNO_3 용액으로 총 Cl-의 양을 적정하였다. 만약 NaCl이 석출되면서 KCl이 용해된다면 용액은 두 염 NaCl과 KCl의 고체와 평형에 있게 되고 용액의 성질은 더 이상 변화하지 않을 것이다. 그렇지 않으면 용액 중의 NaCl의 양은 먼저 녹인 양이 전부 용액 상태로 존재한다고 볼 수 있다. 본 실험에서는 고체-고체-액체 평형점에 도달하기 전까지 KCl의 용해도만을 실험하였다. 실험치는 Han[3]이 얻었고 Table 2에 제시하였다.

3. 이론적 배경

혼합 전해질 용액에서 전해질의 용해도는 깁스에너지를 최소화하는 조건에서 결정된다. 먼저 전해질에 대해서는 무한 희석 상태를 기준 상태로 택하고, 표준 용해 깁스에너지($\Delta\bar{G}^\circ$)와 활동도 계수 a_i 를 써서 다음 식으로 표시된다.

$$G = N_M G_M^\circ + N_M \Delta\bar{G}_{MX}^\circ + N_L \Delta\bar{G}_{LY}^\circ + RT \sum N_i \ln a_i \quad (1)$$

여기에서 N_M 는 물의 몰수 그리고 N_M 과 N_L 은 전해질 MX와 LY의 몰수를, 그리고 Σ 는 용매와 모든 이온에 관한 합을 표시한다. 먼저 1:1 전해질 MX와 LY가 과량 존재하면 최소 조건은

$$\partial G / \partial N_M = \Delta\bar{G}_{MX}^\circ + RT \ln a_M a_X = 0 \quad (2)$$

$$\partial G / \partial N_L = \Delta\bar{G}_{LY}^\circ + RT \ln a_L a_Y = 0 \quad (3)$$

여기에서 $\partial G / \partial N_M$ 과 $\partial G / \partial N_L$ 은 각각 $\partial G / \partial N_M + \partial G / \partial N_X$ 와 $\partial G / \partial N_L + \partial G / \partial N_Y$ 를 표시하기로 한다. 전기적 중성 조건에 의해 양이온의 변화는 해당 음이온의 변화를 수반한다. 또한

$$a_M a_X = m_M m_X \gamma_{\pm MX}^{*2} \quad (4)$$

$$a_L a_Y = m_L m_Y \gamma_{\pm LY}^{*2} \quad (5)$$

따라서 (2)와 (3)식은 다음 식으로 표시된다.

$$m_M m_X \gamma_{\pm MX}^{*2} = \exp \left(- \frac{\Delta\bar{G}_{MX}^\circ}{RT} \right) = K_{MX}$$

$$m_L m_Y \gamma_{\pm LY}^{*2} = \exp \left(- \frac{\Delta\bar{G}_{LY}^\circ}{RT} \right) = K_{LY} \quad (6)$$

다음에 $\partial G / \partial N_M = 0$ 이고 $\partial G / \partial N_L \neq 0$ 인 경우를 생각하자. $\partial G / \partial N_L > 0$ 이면 LY이 석출되면서 $\partial G / \partial N_L = 0$ 인 점에 도달할 수 있다. 이 점은 (6)식에 의해 주어지는 점이다. 그러나 $\partial G / \partial N_L < 0$ 이면 LY가 더 용해될 수 있지만 고체 LY가 존재하지 않으므로 평형조건은 MX의 용해도를 결정한다.

$$m_M m_X \gamma_{\pm MX}^{*2} = K_{MX}$$

$$\partial G / \partial N_L = \Delta\bar{G}_{LY}^\circ + RT \ln m_L m_Y + 2RT \ln \gamma_{\pm LY}^* < 0 \quad (7)$$

염 LY의 용해도는 비슷한 방법으로 다음 식에 의해서 계산된다.

$$m_L m_Y \gamma_{\pm LY}^{*2} = K_{LY}$$

$$\partial G / \partial N_M = \Delta\bar{G}_{MX}^\circ + RT \ln m_M m_X + 2RT \ln \gamma_{\pm MX}^* < 0 \quad (8)$$

전보[1]에 혼합 전해질-혼합 용매계 중의 각 전해질의 활동도 계수 γ_i^* 를 계산할 수 있는 방법과 대개변수를 제시하였다. 또한 $\Delta\bar{G}^\circ$ 의 계산 방법도 제시되었다. $\Delta\bar{G}^\circ$ 의 계산에는 전보의 (20)식을 사용하고 $\ln \gamma_{\pm}^*$ 의 계산에는 (15)식을 사용한다.

본 연구에서는 NaCl-KCl-물-메탄올 계를 대상으로 하였으므로 M과 X를 Na^+ 와 Cl^- 라 하면 음이온이 공통이므로 $m_M = m_{\text{Na}^+}$, $m_X = m_{\text{Na}^+} + m_{\text{K}^+}$ 가 된다. (7)식에 의해 계산 방법을 예시하면 다음과 같다. 먼저 다음

$$F(m_{\text{Na}^+}) = m_{\text{Na}^+} (m_{\text{Na}^+} + m_{\text{K}^+}) \gamma_{\pm \text{NaCl}}^{*2} - K_{\text{NaCl}} = 0 \quad (8)$$

식의 근 m_{Na^+} 을 Newton-Raphson 방법에 의해 구한다. 이때에 m_{K^+} 는 고정되어 있다. m_{K^+} 와 구한 m_{Na^+} 값을 써서 다음 식의 값을 구한다.

$$H(m_{\text{Na}^+}, m_{\text{K}^+}) = \Delta\bar{G}_{\text{KCl}}^\circ + RT \ln m_{\text{K}^+} (m_{\text{K}^+} + m_{\text{Na}^+}) + 2RT \ln \gamma_{\pm \text{KCl}}^* \quad (9)$$

$H < 0$ 이면 주어진 m_{K^+} 에서 m_{Na^+} 값은 고체 NaCl과 평형에 있는 NaCl의 용해도이다. $H > 0$ 이면 KCl은 과포화되어 있고, 석출된다는 것을 의미한다. 이때에는 m_{Na^+} 를 고정하고 m_{K^+} 에 대해 같은 계산을 반복한다. $H = 0$ 은 고체-고체-액체의 평형점을 의미한다.

4. 결과 및 검토

NaCl-KCl-물 계와 NaCl-메탄올-물 및 KCl-메

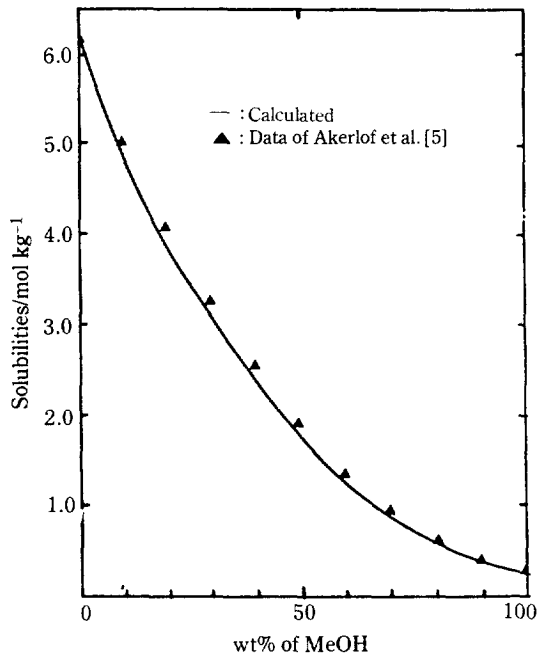


Fig. 1. Comparison of solubilities of NaCl with calculated values for NaCl-Methanol-Water system at 298.15K.

탄올-물 계에 대한 여러 연구자들의 실험치가 미국 화학회가 발행한 책[4]에 수록되어 있다. NaCl-KCl-메탄올-물 계에 대한 문헌치를 발견할 수 없었으므로 본 연구에서는 제한된 범위의 실험치를 얻었다.

Fig. 1에는 NaCl의 용해도를 그리고 Fig. 2에는 KCl의 용해도를 용매의 조성에 대해 표시하고 계산치와 비교하였다. NaCl의 경우 메탄올 중량%로 30-60 범위에서 8%까지의 오차를 보이는 것 이외에는 3% 이내에서 실험치와 일치하였으며, KCl의 경우 메탄올 중량% 40-70 범위에서 최대 14%까지 오차를 보이고 그 이외에는 2% 이내에서 실험치와 일치하고 있다. Fig. 3에는 혼합 전해질-혼합 용매계의 용해도를 10, 20, 30, 40 중량% 메탄올 수용액과 순수한 수용액에 대해 표시하였다. 물에 대한 용해도 값은 Cornec과 Krombach[4]의 값이고 혼합 용매에 대한 값은 본 실험에서 얻어진 값들이다.

Table 1에 실험치와의 비교 결과를 정리하였다. 본 연구에서는 표준 용해 깃스에너지 ΔG° 값과 활동도 계수를 모두 계산하여 용해도를 구하였으므로, 계산된 ΔG° 값 대신에 실험값[5]을 쓴 결과를 비교해 보면 단일 전해질-혼합 용매계에 대해 2%의 오차를 보인다. 또한 전보에서 단일 전해질-혼합 용매계에 대한 활동

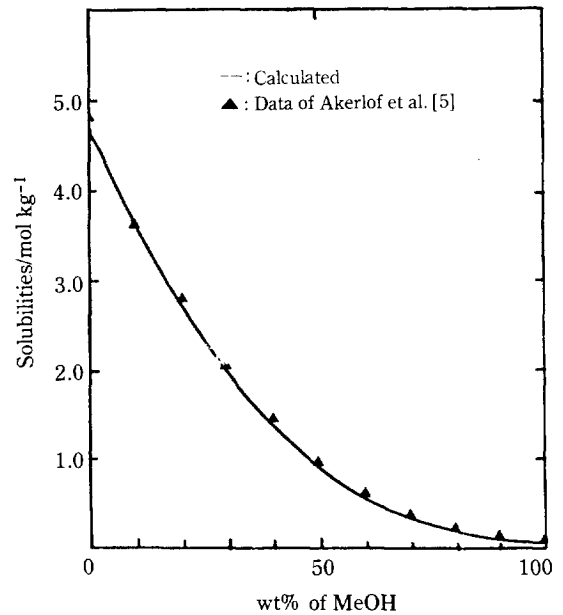


Fig. 2. Comparison of solubilities of KCl with calculated values for KCl-Methanol-Water system at 298.15K.

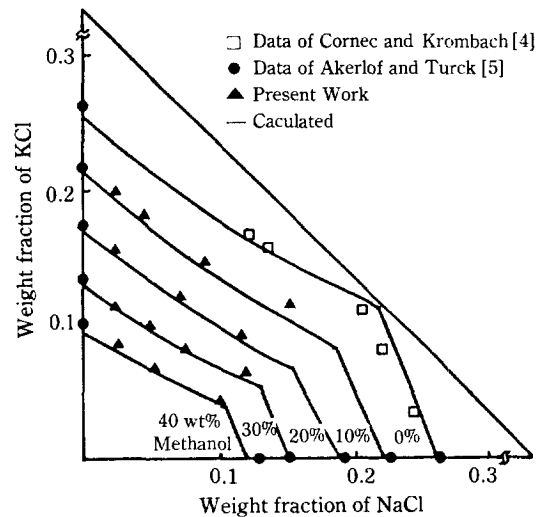


Fig. 3. Comparison of solubilities of electrolytes with calculated values for NaCl-KCl-Methanol-Water system at 298.15K.

도 계수의 RMS 편차는 2%이다. 같은 계에 대해 Rastogi와 Tassios[6]의 방법에 의해 활동도 계수를 계산하고 실험적 ΔG° 값을 쓴다면 오차가 6%로 추산된다.

혼합 전해질 수용액에 대해서는 본 연구에서도 실험

Table 1. Comparison of calculated solubilities with experimental values and 298.15K

System	No. of Data Points	Range wt% MeOH	Avg. Dev. (%)		Data Reference
			This Work	Others'	
NaCl-Methanol-Water	11	0-100	4.1	6.1**	a
KCl-Methanol-Water	12	0-100	4.6	—	a
NaCl-KCl-Water	6*	—	3.0	0.6***	b
NaCl-KCl-Methanol-Water	14	10-40	4.0	—	c

a; Akerlof and Turck[5], b; Cornec and Krombach[4], c; Present work, *; solid-solid-liquid point was excluded, **; estimated from experimental ΔG° by the method of Ratsogi and Tassios[6], ***; calculated by the method of Pitzer and Kim[7].

Table 2. Solubility data of KCl in NaCl-MeOH-Water at 298.15K

Solvent wt % MeOH	NaCl Conc. mol kg ⁻¹	Solubility of KCl mol kg ⁻¹	Solvent wt % MeOH	NaCl Conc. mol kg ⁻¹	Solubility of KCl mol kg ⁻¹
10	0.5	3.42	30	0.5	1.75
	1.0	3.15		1.0	1.56
	2.0	2.61		1.5	1.34
	3.5	2.07		0.5	1.20
20	0.5	2.51	4.0	1.0	1.00
	1.5	1.97		2.0	0.68
	2.5	1.56			

적 ΔG° 값을 사용하고 있으므로 오차는 활동도 계수에 서 연유된 것으로 보아야 할 것이다. 전보에서 같은 계에 대한 활동도 계수의 RMS 오차는 2%이고 고농도에서 더 큰 편기를 보이는 경향은 없으므로 계산된 용해도의 오차는 2%로 예상되고 Table 1의 3%와 대략 일치한다고 볼 수 있다. 같은 계산을 Pitzer와 Kim의 방법[7]에 의해 계산한 결과 용해도의 RMS 편차는 0.6%이었다. 이들의 방법은 혼합 용매계에는 적합하지 않지만 수용액에서는 우수하다는 것이 입증된다.

혼합 용매-혼합 전해질계의 결과는 다른 연구자들의 결과와 비교될 수 없었다. ΔG° 를 계산하지 않고 Feakins와 Voice의 실험값을 쓴다면 오차는 반으로 줄어든다. 남은 오차는 활동도 계산의 오차와 대략 일치하고 있다. 본 연구의 용해도 계산에서는 표준 용해 깁스에너지와 활동도 계수의 계산된 값이 사용되었고, 또한 매개변수들은 구하는 과정에서 용해도 값이 직접 이용되지 않았으므로 용해도 계산의 결과에서 본 모델이 혼합 용매-혼합 전해질계에 적용될 수 있다는 것을 확인하게 된다. 전보의 활동도 계수의 계산 결과는 실험치가 알려지지 않아서 실험치와 비교할 수 없었다. 그러나 혼합 용매-혼합 전해질계에서 포화 농도의 활동도 계수는 대략 2% 정도의 오차로 실험치와 일치할 것이 예상된다.

5. 결 론

전보[1]에서 제시된 혼합 전해질-혼합 용매계의 열역학적 모델에 근거하여 NaCl-KCl-메탄올-물 계의 전해질의 용해도 계산 방법을 제시하였다. 단일 전해질-단일 용매계의 활동도 계수와 표준 용해 깁스에너지 혼합 전해질 수용액 중의 한 값에서 계산된 매개변수들을 사용하여 혼합계에 대한 용해도를 계산할 수 있었고, 실험치 기준의 평균 상대오차는 몰랄 농도로 표시된 용해도에 대해 4.4%로 실험치와 잘 일치하고 있다.

감 사

본 연구를 지원하여 주신 한국과학재단에 감사드린다.

NOMENCLATURE

- a : activity of an electrolyte [-]
- F : function defined by Eq. (8)
- G : Gibbs free energy [Jmol⁻¹]
- G° : standard Gibbs free energy [Jmol⁻¹]
- ΔG° : standard Gibbs energy of solution [Jmol⁻¹]

- H : function defined by Eq. (9)
 K : solubility product [-]
 m : molality of an electrolyte [mol kg⁻¹]
 R : gas constant [8.314 JK⁻¹mol⁻¹]
 T : absolute temperature [K]
 γ_{\pm}^* : activity coeff. of an electrolyte [-]

REFERENCES

1. Kim, H.D. and Lee, C.S.: *Hwahak Konghak*, **27**(4), 548 (1989).
2. Cruz, J. and Renon, H.: *AIChE J.*, **24**, 817 (1978).
3. Han, G.S.: "Solubilities of Electrolytes in Mixed Electrolyte-Mixed Solvent Systems", M.S. Thesis, Korea Univ. (1988).
4. American Chemical Society, "Solubilities, Inorganic and Metal-Organic Compounds", Washington D.C. (1965).
5. Akerlof, G. and Turck, H.E.: *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1746 (1935).
6. Rastogi, A. and Tassios, D.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1344 (1987).
7. Pitzer, K.S. and Kim, J.J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5701 (1974).