

NaCl-KCl-Methanol-Water계의 NaCl 활동도 계수에 관한 실험적 연구

심연식 · 김호동* · 이철수

고려대학교 화학공학과

*한국원자력연구소

(1991년 5월 16일 접수, 1991년 8월 17일 채택)

Experimental Activity Coefficient of NaCl in NaCl-KCl-Methanol-Water System

Yun Sik Shim, Ho Dong Kim* and Chul Soo Lee

Korea University, Seoul 136-701, Korea

*Korea Atomic Energy Research Institute

(Received 16 May 1991; accepted 17 August 1991)

요 약

25°C의 NaCl-KCl-Methanol-Water계에서 NaCl의 활동도 계수를 이온 선택 전극을 이용하여 혼합전해질의 농도 1 mol/kg까지 실험적으로 구하고 그 결과를 제시하였다. 예상 최대 실험오차는 5%이고 문헌의 저농도 데이터와 공통 농도 범위에서 비교적 잘 일치하였다. 또한 김과 이[1]의 혼합 강전해질-혼합 용매계에 대한 열역학 모델의 계산 결과는 실험치와 2% 내에서 일치하였다.

Abstract—Activity coefficient of NaCl in NaCl-KCl-Methanol-Water System was measured at 25°C up to the total electrolyte concentration of 1 mol/kg using ion selective electrodes. The maximum error expected was 5% and the experimental results showed close agreements with published data at low concentrations. Also calculated results by Kim and Lee's thermodynamic model[1] agreed with the experimental data within 2% error.

1. 서 론

전해질 용액중의 전해질의 활동도 계수에 관한 연구는 실험적 또는 이론적으로 여러 연구자들에 의해 진행되어 왔으며 근래에는 고농도 전해질용액에 대한 모델도 제시되고 있다.

김과 이[1]는 고농도 혼합 강전해질-혼합 용매계의 열역학 모델을 발전시키고 전해질의 활동도 계수를 계산한 바 있으며 한 등[2]은 혼합 강전해질-혼합 용매계에서 전해질의 용해도를 계산하고 실험치와 비교하였다. 이들 연구에서 사용한 모델은 Cruz와 Renon[3]의

모델을 혼합 강전해질-혼합 용매계에 확장시킨 것으로 원래의 모델은 단일 전해질-단일 용매계에 대하여 적용되었다. Cruz와 Renon의 연구 이외에도 여러 연구 결과가 단일 전해질-단일 용매계에 대해서 알려져 있다 [4, 5]. 혼합 전해질-단일 용매계에 대한 연구 결과는 Pitzer와 Kim[6]이 제시한 바 있으며 또한 단일 전해질-혼합 용매계에 관한 Rastogi와 Tassios의 연구가 알려져 있다[7].

한편 순수 강전해질-혼합 용매계의 활동도 계수 실험 데이터는 Feakins와 Voice에 의한 것[8]이 알려져 있으나 저농도에 국한되어 있고, Lanier[9]의 데이터가

고농도까지 알려져 있으나 혼합 강전해질-혼합 용매계의 모델[1]을 직접 시험하기에 적합한 데이터는 발전하지 못하였고, 용해도 실험치와 비교하여 포화상태에서만 시험되었다[2].

본 연구에서는 NaCl-KCl-CH₃OH-H₂O계에 대한 NaCl의 활동도 계수를 이온 선택 전극을 이용해서 실험적으로 구하여 제시하고 김과 이[1] 등이 제시한 모델의 계산 결과와 비교하고자 한다.

2. 실험

먼저 증류수와 메탄올을 메탄올의 중량 퍼센트가 10%, 20%, 30%, 40%가 되도록 준비한 후에 단일 전해질의 경우에는 그대로, 그리고 두 전해질의 경우에는 KCl이 0.5 mol/kg solvent가 되도록 칭량하여 500 ml의 삼각 플라스크내의 용매와 혼합하여 사용하였다. 여기에 칭량된 NaCl을 가하여 밀봉하고 진탕하였다. 모든 용액은 중량법에 의하여 제조하였으며 Chloride전극의 농도 허용범위가 1.0 mol/kg이었으므로 두 전해질계에 대한 측정에서는 KCl과 NaCl을 합한 농도가 이를 넘지 않도록 하였다.

B. BRAUN사의 진탕교반조에서 25±0.1℃를 유지하면서 전해질을 24시간 이상 녹여서 시료를 만들었다. 기전력(E.M.F.)을 측정하는 동안 온도조절은 Brinkmann사의 항온 순환기를 써서 시료 용액을 25±0.1℃를 유지하면서 Bailer사의 디지털 온도계로 계속 온도를 확인하였다. 각 전극은 측정 24시간 전에 각 CH₃OH wt%의 0.002 mol NaCl/kg solvent의 기준 용액에 담가 두었다가 측정하였으며, 측정 방법은 각 이온 선택 전극의 사용 설명서에 따랐다. 전극은 Na⁺와 Cl⁻에 대해 각각 Orion사의 Model 86-11 ROSS SURE-FLOW Combination Sodium 전극과 Model 96-17 Combination Chloride 전극을 사용하였다. 또한, pH/mV meter은 Orion사의 Model EA920 Digital pH/mV를 사용하였고, 이온 강도 조정액은 사용하지 않았다.

pH/mV meter는 기준 용액에서 0.0 mV를 표시하도록 조정하여 측정을 시작하였다. Chloride전극의 경우 0.2 mV/30분 이내에서 변화할 때의 값을 읽었고, sodium전극의 경우에는 0.1 mV/30분일 때의 값을 실험값으로 택하였다. 읽은 값은 시간에 따른 변화율이 각각 기준점 이내에 들어올 때까지 한 개의 시료를 측정하는데에는 보통 약 1시간 정도의 시간이 소요되었다. 이 방법의 의해 NaCl-H₂O 계에 대한 시험 측정 결과를 문헌 데이터[10]와 비교한 결과 2.5%이내에서 잘 일치하였다.

3. 활동도 계수의 실험적 결정

1:1 강전해질 NL이 포함된 전해질 용액에 대해 이온 선택 전극으로 E.M.F. 측정 실험을 수행하였을 때 전극 전위는 양이온과 음이온에 대해 각각 일반적으로 잘 알려진 다음 식으로 표시된다.

$$E_{N^+} = E_{N^+}^0 + (RT/F) \ln m_{N^+} + (RT/F) \ln \gamma_{N^+}^* \quad (1)$$

$$E_{L^-} = E_{L^-}^0 - (RT/F) \ln m_{L^-} - (RT/F) \ln \gamma_{L^-}^* \quad (2)$$

이 식들의 차를 구하고 25℃에서 정리하여 다시 쓰면

$$E - 0.05915 \log m_{NL}^2 = E^0 + 0.1183 \log \gamma_{\pm NL}^* \quad (3)$$

여기에서 $E = E_{N^+} - E_{L^-}$, $E^0 = E_{N^+}^0 - E_{L^-}^0$ 이고 $\gamma_{\pm}^* = (\gamma_{N^+}^* \gamma_{L^-}^*)^{1/2}$ 이다. 음이온을 공통으로하는 전해질 KL이 공존하는 혼합 전해질 계에서는 음이온의 총농도가 $m_{NL} + m_{KL}$ 이 되므로 이 식은 다음과 같이 된다.

$$\begin{aligned} E - 0.05915 \log [m_{NL}(m_{NL} + m_{KL})] \\ = E^0 + 0.1183 \log \gamma_{\pm NL}^* \end{aligned} \quad (4)$$

이 식에 의해 실험적으로 활동도 계수를 구하기 위해서는 E^0 를 구해야 한다. 이 목적을 위해서 $\gamma_{\pm NL}^*$ 를 다음과 같이 다항식으로 가정하고 m_{KL} 이 0인 경우에 대해 적용한다.

$$\log \gamma_{\pm NL}^* = A_1 I_m^{0.5} + A_2 I_m + A_3 I_m^{1.5} + A_4 I_m^{2.0} + \dots \quad (5)$$

여기에서 I_m 은 이온 강도이다. 그리고 (4)식에서 실험 값인 좌변을 (5)식을 대입한 우변의 다항식에 맞추어 E^0 , A_2 , A_3 , ...을 최소 자승법에 의하여 구하면 E^0 를 얻게 된다. 이 때에 A_1 는 Debye-Hückel이론에 따라 다음식으로 계산한다.

$$A_1 = 1.825 \times 10^6 \left[\frac{I_p}{(D^* T)^3} \right]^{1/2} \quad (6)$$

여기에서 유전 상수 D^* 는 물-메탄올 계에 대하여 메탄올의 중량 분율의 함수로써 Albright와 Gosting[12]이 25℃에서 구한 다음 실험식에서 계산하였다.

$$D^* = -0.45 W + 78.71 \quad (7)$$

여기서 W 는 메탄올의 중량 퍼센트이다.

식 (4)의 우변을 $I_m^{0.5}$ 에 대해서 curve fitting하면 $I_m^{0.5}$ 가 0인 점에서 E^0 를 구한다. 계산시 다항식의 차수를 결정해야 하는 문제가 생기는데 1차에서 4차까지의 다항식에 대하여 계산을 시도하였으며, E^0 값은 기본적으로 정한 기준에 잘 맞는 차수의 다항식을 택하였다. 계산 결과 NaCl의 경우 다항식의 차수는 4차로 정하였으며, 이에 따라 정해지는 E 와 E^0 값을 Table 1에 수록하였다.

따라서 혼합 전해질-혼합 용매계에서 NaCl의 평균

Table 1. Molality-E.M.F. data and E° in NaCl-KCl-CH₃OH-H₂O solutions

concentration in mole/kg solvent							
10 wt% CH ₃ OH				20 wt% CH ₃ OH			
$m_{\text{KCl}}=0.0$		$m_{\text{KCl}}=0.5$		$m_{\text{KCl}}=0.0$		$m_{\text{KCl}}=0.5$	
m_{NaCl}	E/V	m_{NaCl}	E/V	m_{NaCl}	E/V	m_{NaCl}	E/V
0.0010	-.0173	0.0301	0.2087	0.0053	0.0433	0.0501	0.1980
0.0120	0.1062	0.0595	0.2273	0.0095	0.0697	0.1000	0.2172
0.0490	0.1737	0.1034	0.2432	0.0201	0.1061	0.1507	0.2292
0.1060	0.2099	0.5022	0.2957	0.0502	0.1497	0.1999	0.2387
0.4900	0.2811			0.0806	0.1720	0.2502	0.2448
1.0430	0.3174			0.1006	0.1820	0.2998	0.2520
				0.3002	0.2326	0.3502	0.2575
				0.4991	0.2562	0.4001	0.2619
				0.7002	0.2725	0.4502	0.2661
				0.9003	0.2869		
$E^\circ=0.3391$				$E^\circ=0.3158$			
30 wt% CH ₃ OH				40 wt% CH ₃ OH			
$m_{\text{KCl}}=0.0$		$m_{\text{KCl}}=0.5$		$m_{\text{KCl}}=0.0$		$m_{\text{KCl}}=0.5$	
m_{NaCl}	E/V	m_{NaCl}	E/V	m_{NaCl}	E/V	m_{NaCl}	E/V
0.0010	0.0209	0.0351	0.2472	0.0050	0.0383	0.0501	0.1916
0.0091	0.1303	0.1247	0.2835	0.0089	0.0654	0.1001	0.2095
0.0400	0.2007	0.4478	0.3261	0.0202	0.1032	0.1502	0.2220
0.0801	0.2331			0.0504	0.1442	0.1994	0.2307
0.1510	0.2624			0.0799	0.1662	0.2500	0.2378
0.2010	0.2749			0.1002	0.1769	0.3000	0.2441
0.5100	0.3174			0.3001	0.2262	0.3502	0.2495
0.7500	0.3349			0.5001	0.2489	0.4000	0.2540
				0.6999	0.2636	0.4500	0.2584
				0.9000	0.2751		
$E^\circ=0.3777$				$E^\circ=0.3135$			

활동도 계수는 식 (4)를 정리하여 다음과 같이 표시된다.

$$\log \gamma_{\pm}^* = \frac{1}{0.1183} \times [(E - E^\circ) - 0.05915 \log \{m_{\text{NL}}(m_{\text{NL}} + m_{\text{KL}})\}] \quad (8)$$

식 (4)에서 구한 E° 값과 실험으로 측정된 E 값을 대입하여 활동도 계수를 구한다.

이와 같은 방법으로 표준 전극 포텐셜과 활동도 계수는 Sen 등[13]과 Dill[14] 등에 의하여 계산되었고, Sen은 여러 가지 문헌 데이터를 이용하여 다항식 curve fitting의 유용성을 제시하였다. Dill은 이를 silver-silver chloride 전극을 이용하여 에탄올-물-용매 계에서 KCl의 활동도 계수를 측정하는데 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

전해질 용액에서 활동도 계수를 구하기 위하여 이온 선택 전극을 사용한 예는 Lanier[9]가 alkali-sensitive glass electrodes를 사용하여 몇몇의 water-organic solution에서 NaCl에 대하여 측정, 비교적 만족스러운 결과를 얻었고 Malahlas와 Popovych[11]는 KCl의 활동도 계수를 측정하기 위하여 이온 선택 전극을 사용한 바 있다.

이온 선택 전극을 이용한 측정방법의 신뢰성을 검토하기 위하여 실험 질에서 NaCl-H₂O계에 대한 측정 활동도 계수와 문헌값을 비교하여 언급한 바 있다. 실험 범위에서 기전력 측정의 재현성의 한계는 각 전극에 대해 1.5 mV 또는 활동도 계수 $\ln \gamma^*$ 로 표시하면 0.013 정도이었고, 따라서 평균이온활동도 계수의 재현성 0.026에 해당한다. 전극 설명서에 의하면 이온 선택 전극을 각 이온의 농도 측정에 사용할 때 농도 재현성의 범위는 $\pm 2\%$ 이고, 또한 다른 이온에 의한 간섭도 고려해야

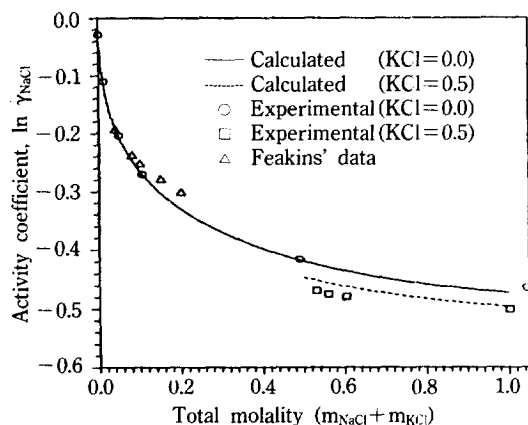


Fig. 1. Activity coefficients of NaCl in the NaCl-KCl-CH₃-OH(10 wt%)-H₂O solution.

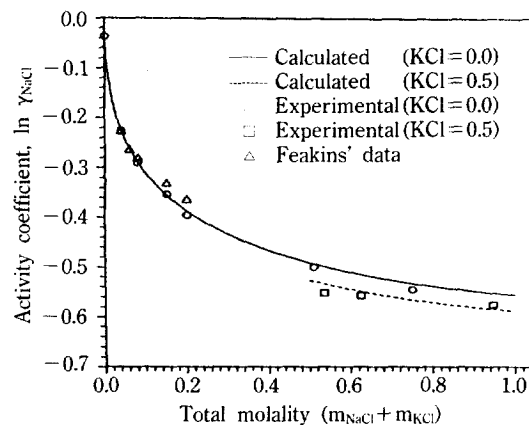


Fig. 3. Activity coefficients of NaCl in the NaCl-KCl-CH₃-OH(30 wt%)-H₂O solution.

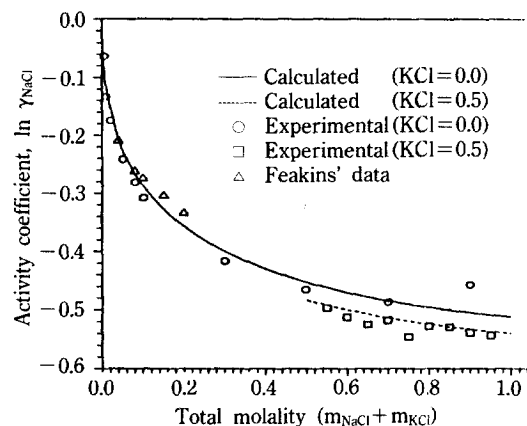


Fig. 2. Activity coefficients of NaCl in the NaCl-KCl-CH₃-OH(20 wt%)-H₂O solution.

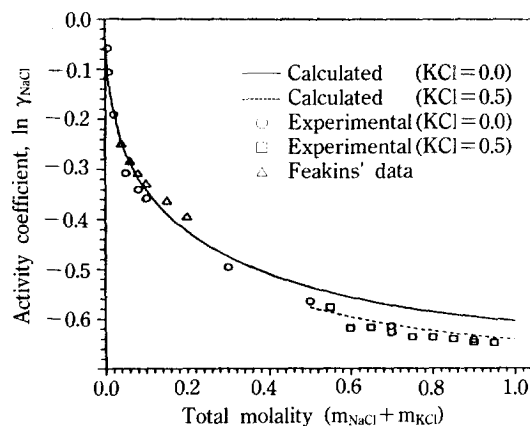


Fig. 4. Activity coefficients of NaCl in the NaCl-KCl-CH₃-OH(40 wt%)-H₂O solution.

한다. 전극 설명서에 K^+ 이온의 농도가 Na^+ 이온 농도의 100배일 때 간섭효과에 의한 Na^+ 이온 농도의 오차는 10% 정도이고, 본 실험에서는 이 비가 최대 10 정도이므로 약 1%의 오차가 예상된다. 따라서 활동도 계수의 최대 오차는 각 전극의 측정오차 각 2%와 K^+ 의 간섭에 의한 영향 1%의 합인 5% 정도로 예상된다. 실제 측정 오차는 따라서 예상 최대 오차의 반 정도에 해당한다.

그리고 측정에 사용된 각 전극이 결합전극(combination electrode)이므로 결정된 E° 의 값은 실제 값과 상수만큼의 차이가 난다. 따라서, 본 연구에서 결정된 E° 은 (8)식에 사용하기 위한 상수일 뿐이고, 표준 기전력을 의미하지는 않는다.

이론적으로 메탄올의 각 wt%의 물-메탄올 혼합 용액에서 전해질의 활동도 계수는 임의의 농도에서 김과

이[1]의 모델로부터 계산할 수 있고, 또한 실험적으로는 식 (4)와 (8)에 따라 어떤 농도에 대한 E.M.F. 실험치 E 값으로도 구할 수 있다. Fig. 1-4에서는 각각 10%, 20%, 30%, 40% CH₃OH wt% 혼합 용액에서 측정된 단일 용매-혼합전해질에 대한 값과 Feakins와 Voice[6]의 데이터 및 김과 이의 방법[1]에 의한 계산값을 비교하고 또한 혼합용매-혼합전해질 계에 대한 본 실험의 측정 결과와 김과 이의 방법에 의한 계산 결과를 함께 비교하였다. Feakins와 Voice의 데이터 및 본 실험값은 계산값과 각각 1.75%와 1.52%의 RMS 오차를 보이고 있다.

4. 결 론

25°C의 NaCl-KCl-Methanol-Water 계에서 NaCl의 활

동도 계수를 이온 선택 전극을 이용하여 혼합 전해질의 농도 1 mol/kg까지 실험적으로 구하고 그 결과를 제시하였다. 예상 최대 실험오차는 5%이고 Feakins와 Voice의 저농도 데이터와 공통 범위에서 비교적 잘 일치하였다.

또한 김과 이의 혼합 강전해질-혼합 용매계에 대한 계산 결과와 실험치는 오차 2%이내에서 잘 일치하였고 모델의 적용 가능성을 확인하였다.

NOMENCLATURE

- D^s : dielectric constant in solvent [$J^{-1}C^2m^{-1}$]
 E^o : standard electrode potential of ion [Volt]
 F : Faraday constant [$9.648 \times 10^4 \text{ Cmol}^{-1}$]
 I_m : ionic strength [mol kg^{-1}]
 m_j : no. of moles of component j per kg solvent [mol]
 R : gas constant [$8.314 \text{ J}^\circ\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$]
 T : absolute temperature [K]
 ρ : solvent density [gcm^{-3}]

REFERENCES

- Kim, H. D. and Lee, C. S.: Hwahak Konghak, **27**, 548(1989).
- Han, G. S., Jung, W. S. and Lee, C. S.: Hwahak Konghak, **27**, 657(1989).
- Cruz, J. and Renon, H.: *AIChE J.*, **24**, 817(1978).
- Ball, F. X. and Planche, H. W.: *AIChE J.*, **31**, 1233 (1985).
- Meissner, H. P. and Tester, J. W.: *I. & E. C. Pro. Des. Dev.*, **11**, 128(1973).
- Pitzer, K. S. and Kim, J. J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5701(1974).
- Rastogi, A. and Tassios, D.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1344(1987).
- Feakins, D. and Voice, P. J.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **68**, 1390(1972).
- Lainer, R. D.: *J. Phys. Chem.*, **69**, 2697(1965).
- Robinson, R. A.: *Trans. Roy. Soc. N. Z.*, **75**, 203 (1945).
- Malahlas, L. and Popovy, O.: *J. Chem. Eng. Data*, **27**, 105(1982).
- Albright, P. S. and Gosting, L. J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1061(1946).
- Sen, B., Johnson, B. A. and Roy, R. N.: *J. Phys. Chem.*, **71**, 1523(1967).
- Dill, A. J., Itzkowitz, L. M. and Popovych, O.: *J. Phys. Chem.*, **72**, 4580(1968).