

전해질 용액에서 용매 및 이온의 활동도 계수

Activity coefficients of Solvents and Ions in Electrolyte Solutions

심 민 영* 김 기 창**
Shim, Min-Young Kim, Ki-Chang

Abstract

In this work we measured the total pressure of the aqueous solutions and the methanol-water solutions dissolved with inorganic salts, at 25 °C. In organic electrolytes used in this work were K_2SO_4 and $(NH_4)_2SO_4$. Using the measured vapour pressures the activity coefficient of solvents and the mean ionic activity coefficient were obtained through thermodynamic relations. The activity coefficients of solvent and the mean ionic activity coefficient obtained in this work were fitted with Macedo's model and Acard's model. Both two models were good agreeable to the vapor pressure and the mean ionic activity coefficient for the electrolyte aqueous solutions. For electrolyte /methanol/water solutions, Macedo's model had much deviation from experimental data, while Acard's model showed a good agreement with experimental data.

키워드 : 전해질 용액, 활동도, 이온의 평균 활동도 계수

Keywords : *electrolyte solutions, activity, mean ionic activity coefficient*

1. 서론

혼합용액의 상평형 관계는 화학공학 분야에서 물질분리를 위한 공정의 설계 및 운전에 필요한 기초 자료로서 활용되는 중요성이 있어 많은 연구가 수행되어 왔으며, 특히 무기염 등과 같은 전해질이 녹아 전해질 용액의 상평형 관계는 염효과(salt effect)를 이용한 증류 및 추출 공정의 설계에 응용되는 중요성이 있어 비전해질 용액의 상평형에 관한 연구와 더불어 많은 연구자들이 관심을 가져 왔다. 그러나 전해질 용액의 상평형 관계는 공학적인 응용성이 많음에도 불구하고 비전해질 용액의 상평형에 관한 연구에 비하여 아직은 이론적 모델의 개발이나 상평형 데이터의 측정 면에서

연구의 내용이 부족한 실정이다.

전해질 용액의 비이상성은 용액내에 존재하는 이온 및 용매 분자들간의 상호작용에 의하여 기인되며 이러한 비이상성의 척도가 되는 이온 및 용매 분자의 활동도 계수에 대한 정량적인 해석은 전해질 용액의 열역학적 성질 및 상평형 관계를 정의하는데 필수적으로 요구되는 사항이다. 이온 및 용매 분자의 활동도 계수에 관한 정량적인 해석방법은 전해질 용액의 용액론에 근거를 하고 있으며 크게 두 가지 방법으로 분류할 수 있다. 첫 번째 방법으로는 통계 역학적 방법에 의한 MSA(mean spherical approximation)모형을 사용하여 전해질 용액의 활동도 계수 및 상평형 관계를 정의하는 방법이고[5, 6], 두 번째 방법으로는 과잉 Gibbs 에너지 모델을 사용하는 방법이다.[13, 14, 15] 과잉 Gibbs 에너지를 사용한 전해질 용액의 모델은 실험 데이터로부터 상호작용 파라미터를 구하여야 하는 단점은 있으나 MSA 모델에 비하면 전해질 혼합용액의 열역학적 물성 계산에

* 강원대학교 대학원 화학공학과 박사과정

** 강원대학교 화학공학과 교수, 공학박사

보다 좋은 결과를 보이는 것으로 보고되고 있으며, 따라서 많은 연구자들이 과잉 Gibbs 에너지 모델에 근거한 활동도계수의 모델에 관한 연구를 수행하여 왔다.

본 연구에서는 전해질용액에서의 용매 및 이온의 활동도 계수를 과잉 Gibbs 에너지 모델로 검토하고자 하였다. 본 연구의 실험에서 택한 전해질용액은 무기염인 K_2HPO_4 및 $(NH_4)_2SO_4$ 의 용액이었으며, 이들 용액은 전해질의 농도가 고농도인 영역에서의 상평형 데이터가 보고된 바 없으며 특히, 이들 염은 약전해질로서 bioseparation에서 무기염/수용성 고분자계의 two-phase 상분리에 의한 물질분리 공정에 자주 사용되는 전해질이다. 전해질 용액에서의 용매 및 이온의 활동도계수의 측정에는 증기압 측정법을 택하였으며, 측정된 용매 및 이온의 활동도계수를 과잉 Gibbs 에너지 모델에 근거한 몇 종류의 활동도 계수의 모델로 검토하였다.

2. 이론적 배경

액체혼합물에서 각 성분의 활동도계수는 성분분자간의 상호작용에 영향을 받으며, 전해질 용액에서 이온 및 용매의 활동도 계수는 이온-이온간의 상호작용, 이온-용매분자 및 용매-용매분자간의 상호작용 등에 영향을 받는다. 이러한 상호작용 중 이온-이온간의 상호작용은 정전기적 상호작용이므로 원거리(long-range) 상호작용이며, 이온-용매, 용매-용매간의 상호작용은 근거리(short-range) 상호작용이다. 따라서 전해질 용액의 과잉 Gibbs 자유에너지를 근거리 상호작용이 기여하는 항과 원거리 상호작용이 기여하는 항의 합으로 정의하면

$$G^E = G_{SR}^E + G_{LR}^E \quad (1)$$

활동도계수는 다음과 같이 정의된다.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{SR} + \ln \gamma_i^{LR} \quad (2)$$

이때 근거리 상호작용의 기여항인 G_{SR}^E 은 비전해질 용액론에서 발전되어 온 NRTL[3,12], UNIQUAC[13-15], UNIFAC[8]식과 같은 식들이 사용될 수 있으며, 한편 원거리 상호작용 기여항 G_{LR}^E 은 Pitzer 등에 의해 수정된 Debye-Hückel식[10]이 사용될 수 있다.

2.1. 원거리 상호작용

원거리 상호작용이 이온 및 용매분자의 활동도 계수에 미치는 영향은 Debye-Hückel 이론에 의하여 정의될 수 있다. 음이온 및 양이온 이온 i 에

대한 활동도계수는 Debye-Hückel 이론[4]에 의하여

$$\ln \gamma_i^{DH} = -\frac{A Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B \sqrt{I}} \quad (3)$$

$$A = 1.327757 \times 10^5 [d_s^{1/2} / (\epsilon T)^{3/2}]$$

$$B = 6.359696 d_s^{1/2} / (\epsilon T)^{1/2}$$

와 같이 정의되며, 또한 용매분자, j 에 대하여는 다음과 같은 식으로 표현된다.[10]

$$\ln \gamma_j^{DH} = \frac{2AM_j d_s}{B^3 d_j} \left[1 + B\sqrt{I} - \frac{1}{1 + B\sqrt{I}} - 2 \ln(1 + B\sqrt{I}) \right] \quad (4)$$

이때 d_s 는 혼합용매의 밀도이고, d_j 는 순수한 성분 i 의 밀도이며, 단위는 $[kg/m^3]$ 이다. 또한 ϵ 는 용매의 비전상수이며 용매가 혼합용매인 경우는 Oster's 혼합 법칙으로부터 얻을 수 있으며 이성분 혼합용매인 경우는 각 용매성분의 비전 상수로 부터 다음과 같은 관계에 의하여 얻을 수 있다.[8]

$$\epsilon \approx \epsilon_1 + \frac{(2\epsilon_2^2 - 1 + \epsilon_2 - 2\epsilon_1\epsilon_2)}{2\epsilon_2} \quad (5)$$

2.2. 근거리 상호작용

본 연구에서는 근거리 상호작용 기여항 G_{SR}^E 에 관한 모델로는 비전해질 용액론에서 발전되어 온 modified UNIQUAC 모델을 사용하였다. 이 모델에 의한 활동도계수의 관련식은 다음과 같다.[16]

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (6)$$

$$\ln \gamma_i^C = \ln \left(\frac{\phi_i}{\chi_i} \right) + 1 - \frac{\phi_i}{\chi_i} \quad (7)$$

$$\phi_i = \frac{\chi_i \bar{r}_i^{2/3}}{\sum_j \chi_j \bar{r}_j^{2/3}} \quad (8)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left(1 - \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \theta_j \frac{\tau_{ij}}{\left(\sum_k \theta_k \tau_{kj} \right)} \right) \quad (9)$$

$$\theta_i = \frac{q_i \chi_i}{\sum_j q_j \chi_j}, \quad \phi_i = \frac{r_i \chi_i}{\sum_j r_j \chi_j} \quad (10)$$

$$\tau_{ij} = \exp(-a_{ij}/RT) \quad (11)$$

이때, $a_{ij} = g_{ij} - g_{jj}$ 는 i, j 성분간의 상호작용 파라미터이며, 위의 관계식은 비전해질 용액의 활동도계수에 관한 식이다. 전해질 용액에서는 이온과 용매 분자간의 용매화 현상(solvation)이 심하여 위의 관계식을 원형 그대로 전해질 용액에 사용하기에는 문제점이 많다. 이러한 문제점을 개선하기 위한 방법으로 상호작용 파라미터의 농도 의존성을 고려하는 방법과 물이 포함된 용매계에서 사용될 수 있는 수화(hydration) 모델 등이 있다[1,2]. 상호작용 파라미터의 농도 의존성을 고려하는 모델로는 Macedo의 모델이 있으며, Macedo 모델에서는 상호작용 파라미터의 농도 의존성을 다음과 같이 정의하였다.[4,9]

$$a_{im} = a_{im}^* + \theta_i \sum_{j=1} \delta_{ij,m} \theta_j \quad (12)$$

$$a_{mi} = a_{mi}^* + \theta_i \sum_{j=1} \delta_{ij,m} \theta_j \quad (13)$$

이때 위의 (12), (13)식에서 사용된 a_{im}^* , a_{mi}^* , $\delta_{ij,m}$ 은 Macedo 모델의 파라미터이다. 위와 같이 상호작용 파라미터의 농도 의존성을 고려하면, 식 (9)의 활동도계수의 residual 기여항은 다음과 같이 변형된다.

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i^R = & q_i (1 - \ln(\sum_j \theta_j \tau_{ji})) - \sum_j \theta_j \tau_{ij} \\ & / (\sum_k \theta_k \tau_{kj}) - \frac{2q_n}{T} \sum_i \sum_m \theta_i^2 \theta_m \\ & \times \sum_{j=1} \delta_{ij,m} \theta_j \times \left(\frac{\tau_{mi}}{\sum_k \theta_k \tau_{ki}} + \frac{\tau_{im}}{\sum_k \theta_k \tau_{km}} \right) \end{aligned} \quad (14)$$

이상의 관계식은 전해질용액에서 용매 성분의 활동도계수의 근거리 기여항으로 사용될 수 있다. 한편 이온의 활동도계수는 다음과 같은 조건을 만족하여야 하므로

$$\lim_{m \rightarrow 0} \ln \gamma_i = 1$$

위와 같은 관계 조건을 만족하는 이온의 활동도계수, 즉, 이온의 활동도 계수의 근거리 기여항, γ_i^* 는 다음과 같은 관계식으로 정의 될 수 있다.

$$\ln \gamma_{i, \text{UNIQUAC}}^* = \ln \gamma_{i, \text{UNIQUAC}} - \ln \gamma_{i, \text{UNIQUAC}}^\infty \quad (15)$$

이때, $\gamma_{i, \text{UNIQUAC}}^\infty$ 는 UNIQUAC 모델에서부터 구한 활

동도 계수이다. $\gamma_{i, \text{UNIQUAC}}^\infty$ 은 이온의 농도가 무한 희석된 상태의 활동도 계수이다. 한편 Macedo는 물이 포함된 용매계에서 음이온 및 양이온이 물분자와 수화되는 현상을 고려하는 hydration 모델을 제안 한 바 있다.[1, 2] 즉 물분자와 수화된 이온을 새로운 화학종으로 간주하고 r, q 를 아래와 같이 정의하였으며

$$r_k^H = r_k + N h_k \times r_w \quad (16)$$

$$q_k^H = q_k + N h_k \times q_w \quad (17)$$

여기서, $N h_k$ 는 무한 희석 상태에서의 이온 k 의 수화수(Hydrated Number)이다. 이와 같은 정의에 의하여 Hydrated된 이온 및 물분자의 활동도 계수의 근거리 기여항은 앞의 modified UNIQUAC에 의하여 다음과 같이 얻을 수 있으며

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i^H = & \ln \left(\frac{\phi_i^H}{x_i^H} \right) + 1 - \frac{\phi_i^H}{x_i^H} + q_i^H (1 \\ & - \ln(\sum_j \theta_j^H \tau_{ji})) - \sum_j \theta_j^H \tau_{ij} / (\sum_k \theta_k^H \tau_{ki}) \end{aligned} \quad (18)$$

윗 식에 포함된 τ_{ij} 는

$$\tau_{ij} = \exp \left(- \frac{a_{ij}}{T} \right) \quad (19)$$

$$a_{ij} = u_{ij} - u_{jj}$$

의 관계를 갖는다. 따라서 물이 포함된 전해질 용액에서 물분자 및 이온의 활동도계수는 다음과 같은 관계에 의하여 정의된다.

$$\gamma_w = \gamma_w^H \frac{x_w^H}{z_w^H} \quad (20)$$

$$\gamma_i = \gamma_i^H \frac{z_i^H}{x_i^H} \left[\gamma_w^H z_w^H \right]^{-N h_i} \quad (21)$$

이상의 관계식에서 언급된 이온에 관한 활동도계수는 양이온 및 음이온 각각에 대하여 성립되는 식이며, 양이온 및 음이온의 평균 활동도계수에 관한 식은 다음과 같은 관계에 의하여 얻을 수 있다.

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu_+ \nu_-}} \quad (22)$$

3. 실험 장치 및 방법

본 연구에서는 전해질 용액의 용매 및 이온의 활동도 계수를 측정하기 위한 방법으로 증기압 측정법을 사용하였다. 실험 장치의 개략은 Fig.1과 같다. 실험장치는 전해질용액의 증기압 즉 전압(Total pressure)을 측정할 수 있으며, 또한 혼합용매의 경우는 기상의 농도도 측정할 수 있도록 구성하였다.

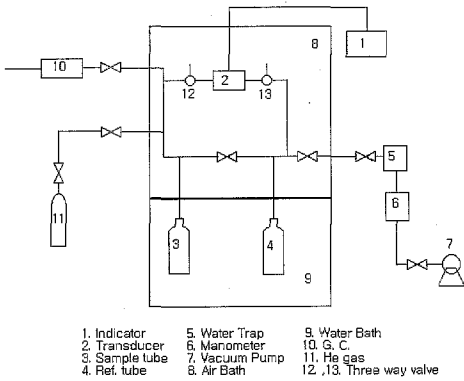


Fig. 1. Schematic Diagram of Experimental Apparatus

시료인 전해질 용액은 sample tube(3)에 넣고 증기압을 정확히 알고 있는 표준물질(본 실험에서는 순수한 물을 사용하였음)은 tube(4)에 넣은 후 일정 온도로 유지된 항온조에서 충분한 열평형이 도달된 것을 확인한 후 양 tube의 차압을 transducer(2)로 측정하였다. 또한 혼합용매의 경우는 증기상의 물분율을 측정하기 위하여 sample tube 상단의 증기를 He 가스(11)로 purging 하여 GC에 주입되게 하였다. 용액의 증기압 측정실험에서는 용존 가스의 제거가 중요시되므로 다음과 같은 방법으로 시료 및 표준물질을 degassing 하였다. 즉 시료와 표준물질을 액체질소로 냉동한 후 진공 펌프로 장치를 진공화 하였고, 시료와 표준물질을 가열하여 액체상태로 되게 한 후 다시 액체질소로 냉동, 장치를 진공화 하는 과정을 3회 정도 반복하였다. 본 실험에서 사용된 전해질은 무기염인 K_2HPO_4 와 $(NH_4)_2SO_4$ 이었으며, 시약용을 정제하지 않고 사용하였다. 또한 전해질용액의 용매로는 순수한 물과 물-메탄올 혼합용매 두 종류로 택하였으며, 물-메탄올 혼합용매의 경우 메탄올의 물분율은 0.1로 하였다. 본 연구에서는 전해질의 농도가 고농도인 영역까지의 활동도계수를 측정하기 위하여, 용매가 순수한 물인 전해질 수용액의 경우, K_2HPO_4 의 농도는 5.45 몰랄 농도 $(NH_4)_2SO_4$ 는 5.01 몰랄 농도까지 측정하였으며, 혼합용액의 경우 K_2HPO_4 는 2.69, $(NH_4)_2SO_4$ 는 3.31 몰랄 농도까지 측정하였다.

4. 실험 결과 및 상평형 계산

4.1. 실험 결과 및 활동도 계수의 계산

용매가 순수한 물인 전해질 수용액 25 C에서 측정된 용액의 증기압은 Table 1과 같다. 측정된 용액의 증기압 P로부터 용매인 물의 활동도, a_w 는 다음과 같은 관계에 의하여 계산 될 수 있다.[11]

$$\ln a_w = \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right) + \frac{B_{II}(P - P^\circ)}{RT} \quad (23)$$

한편 이온의 평균 활동도계수는 다음과 같이 정의 되는 삼투계수 ϕ 와의 관계로부터 계산 될 수 있다.

$$\phi = - \frac{1000}{\nu m M_w} \ln a_w \quad (24)$$

삼투계수 ϕ 는 또한 다음과 같이 몰랄농도 m의 다항식으로 표현할 수 있으며

$$\phi = 1 + \frac{A_1}{B^3 I} \times [- (1 + BI)^{1/2} + \frac{1}{(1 + BI)^{1/2}} + \frac{1}{2} C m + \frac{2}{3} D m^2 + \frac{3}{4} E m^3 + \dots] \quad (25)$$

삼투계수와 이온의 평균 활동도계수 간에는 다음의 관계가 성립한다.

$$\phi - 1 = \frac{1}{m} \int_0^m d \ln \gamma_{\pm} \quad (26)$$

식(26)식을 미분하면 다음과 같은 관계를 얻을 수 있다.

$$\ln \gamma_{\pm} = - \frac{A_1 I^{1/2}}{1 + BI^{1/2}} + C m + D m^2 + E m^3 + \dots \quad (27)$$

식(23), (24)의 관계에 의하여 얻어진 삼투계수 실험값을 식 (25)에 적용하여 상수 B, C, D, E를 비선형회귀 분석법에 의하여 얻으면 식(27)에 의하여 이온의 평균 이온 활동도 계수를 계산할 수 있다. 이상의 방법으로 얻어진 a_w 및 γ_{\pm} 를 Table 1에 수록하였다. Table 1에서 보면 용매인 물의 활동도 a_w 는 전해질의 농도가 증가함에 따라 증기압의 감소로 인하여 감소하는 경향을 보이고 있다. 한편

Table 1. Experimental Data for the K_2HPO_4 /water and $(NH_4)_2SO_4$ /water system at 298.15K

K_2HPO_4 /water system				$(NH_4)_2SO_4$ /water system			
molality	P [mmHg]	a_w	γ_{\pm}	molality	P[mmHg]	a_w	γ_{\pm}
0.9736	22.78	0.9588	0.2233	0.9525	22.49	0.9466	0.2870
1.8986	21.65	0.9113	0.2194	1.9911	21.75	0.9155	0.2739
2.9287	20.47	0.8617	0.2225	3.2146	21.04	0.8856	0.2115
4.0370	19.24	0.8099	0.2343	4.1502	20.43	0.8600	0.1772
4.3968	18.51	0.7792	0.2435	4.5417	20.11	0.8465	0.1738
4.8670	17.80	0.7494	0.2628	5.0139	19.71	0.8297	0.1823
5.4463	16.46	0.6930	0.3042				

이온의 평균 활동도계수는 K_2HPO_4 용액의 경우 저농도범위에서는 전해질의 몰랄농도에 따라 감소한다. 고농도 범위에서는 다시 증가하는 경향을 보이고 있으며, $(NH_4)_2SO_4$ 용액의 경우는 전해질의 농도에 따라 감소하는 경향을 보이고 있다. 이러한 경향은 전해질 수용액에서 나타나는 일반적인 경향이다.

한편 용매가 물-메탄올 혼합용액인 전해질용액에서 증기압 및 기상의 조성을 측정된 실험 결과는 Table 2와 같다. 측정된 증기압 및 기상의 조성으로부터 물 및 메탄올 성분의 활동도는 다음과 같은 관계에 의하여 얻을 수 있다.

$$a_i = y_i \frac{P}{P_i^{sat}} \exp\left(\frac{B_{ij}(P - P_i^{sat}) + PB_{ij}(1 - y_i)^2}{RT}\right) \quad (28)$$

활동도계수 γ_i 는 $\gamma_i = a_i / m_i$ 의 관계로부터 얻는다. 한편 전해질 혼합용액에서 이온의 평균 활동도계수는 Gigg's-Duhem 관계에 의하여 얻을 수 있다. 즉 전해질 용액에서의 Gibbs-Duhem 관계는 아래와 같으므로

$$\frac{1000}{M_{12}} (x_1 d \ln a_1 + x_2 d \ln a_2) = -v [dm - md \ln \gamma_{\pm}] \quad (29)$$

위의 관계식을 $m=0$ 인 혼합용매 상태에서부터 전해질 농도가 m 인 전해질 용액상태까지 적분하면 식(30)을 얻을 수 있다.

$$-\frac{1000}{v m M_{12}} (x_1 \ln a_1 + x_2 \ln a_2) - 1 = \frac{1}{m} \int_0^m \ln \gamma_{\pm} \quad (30)$$

위 식에서 a_i 는 $a_i = a_i^* a_i^*$ 관계다. a_i^* 는 전해질이 없는 경우의 용매 i 의 활동도이다. (30)식의 오른쪽 항을

$$\phi' = -\frac{1000}{v m M_{12}} (x_1 \ln a_1 + x_2 \ln a_2) \quad (31)$$

라고 놓으면 위의 식은 다음과 같은 식으로 표현 될 수 있다.

$$\phi' - 1 = \frac{1}{m} \int_0^m d \ln \gamma_{\pm} \quad (32)$$

이때 ϕ' 를 실험 데이터로부터 식(28), (31)의 관계에 의하여 얻을 수 있으므로, 전해질 수용액에서 사용된 방법과 같은 방법으로 전해질 혼합용액에서도 이온의 평균 활동도계수를 얻을 수 있다. 이상의 방법으로 얻은 용매 성분의 활동도 및 이온의 평균 활동도계수를 Table 2에 수록하였다. Table 2에 수록된 증기압 및 기상 조성의 실험 결과를 보면 전해질의 농도가 증가할수록 수용액의 경우와 반대로 증기압이 증가하는 경향을 보이고 있다. 이러한 경향은 혼합용액의 경우에 나타나는 일반적인 경향으로 이온(양이온, 음이온)과 물분자 및 알코올 분자들과 용매화 현상에 기인되는 것으로 사료된다. 물분자와 이온들과의 용매화 경향은 알코올 분자와 이온들과의 용매화 경향보다 크므

Table 2. Experimental Data for the K_2HPO_4 /Methano(1)/water(2) and $(NH_4)_2SO_4$ /Methano(1)/water(2) system at 298.15K

K_2HPO_4 /Methano(1)/water(2) system						$(NH_4)_2SO_4$ /Methano(1)/water(2) system					
molality	P[mmHg]	y_1	a_1	a_2	γ_{\pm}	molality	P[mmHg]	y_1	a_1	a_2	γ_{\pm}
0.4990	41.50	0.5113	0.1690	0.8531	0.1632	1.0740	40.77	0.5167	0.1678	0.8288	0.1665
0.7510	41.98	0.5247	0.1755	0.8393	0.1417	1.3300	41.67	0.5361	0.1780	0.8131	0.1581
0.9930	42.92	0.5446	0.1862	0.8221	0.1351	1.8900	43.01	0.5682	0.1947	0.7811	0.1489
1.2640	44.41	0.5719	0.2023	0.7996	0.1368	2.1530	43.40	0.5798	0.2004	0.7670	0.1470
1.4960	45.63	0.5937	0.2157	0.7797	0.1434	2.7310	44.19	0.6050	0.2129	0.7341	0.1458
1.6470	46.80	0.6113	0.2278	0.7650	0.1498	3.0590	44.51	0.6170	0.2187	0.7170	0.1462
2.0090	49.25	0.6478	0.2540	0.7294	0.1695	3.3060	44.65	0.6255	0.2224	0.7032	0.1468
2.2590	50.63	0.6691	0.2696	0.7044	0.1853						
2.6940	52.00	0.6981	0.2889	0.6600	0.2102						

로, 물분자는 이온에 의하여 "salting in" 되고 알코올 분자는 "salting out" 된다. 따라서 용매화 경향이 큰 물분자의 활동도는 전해질의 농도가 증가할수록 감소하고 용매화 경향이 작은 알코올의 활동도는 증가하게 되며 이러한 알코올 분자의 활동도 증가에 의하여 기상에서의 알코올의 조성이 증가하게 되며 또한 전해질 용액의 증기압도 증가하게 된다. 증기압 실험 데이터로부터 계산된 물과 메탄올의 활동도를 보면 전해질의 농도가 증가할수록 물의 활동도는 감소하고 메탄올의 활동도는 증가함을 알 수 있으며 이러한 결과는 위의 사실을 뒷받침한다고 할 수 있다.

4.2. 활동도계수 모델식의 검토

전해질 용액의 증기압을 측정하여 얻어진 용매의 활동도계수 및 이온의 평균 활동도계수를 활동도계수의 이론적 모델인 Macedo 모델과 Acard 모델에 적용시켜 보았다. 다음과 같은 상평형 관계를 이용하여

$$\hat{f}_i^V = y_i \phi_i^V P \tag{33}$$

$$\hat{f}_i^L = \gamma_i x_i P \phi_i^{sat} \exp\left(\frac{V_i^L(P - P_i^{sat})}{RT}\right) \tag{34}$$

용매가 물인 전해질 용액에서는 아래와 같은 목적함수를 최소로 만족하는 모델의 파라미터를 추산

하였다.

$$\delta = \sum [W_1 \times |P^{exp} - P^{cal}| + W_2 \times |\gamma_{\pm}^{exp} - \gamma_{\pm}^{cal}|] \tag{35}$$

이때 w_1, w_2 는 weighting factor이다. 한편 용매가 물-메탄올 혼합용액인 전해질용액에서는 목적 함수를 다음과 같이 하였다.

$$\delta = \sum [|\gamma_w^{exp} - \gamma_w^{cal}| + |\gamma_m^{exp} - \gamma_m^{cal}| + |\gamma_{\pm}^{exp} - \gamma_{\pm}^{cal}|] \tag{36}$$

전해질 수용액 :

전해질 수용액에서 Macedo 모델의 파라미터 (adjustable) 는 $a_{w+}^*, a_{w-}^*, a_{\pm}^*, a_{\pm}^*, \delta_{+-m}$ 5개이다. a_{w+}^* 는 물분자와 양이온간의 상호작용 파라미터이고, a_{w-}^* 는 물분자와 음이온간의, a_{\pm}^* 는 양이온과 물분자간의, a_{\pm}^* 는 음이온과 물분자간의 상호작용 파라미터이다. 또한 δ_{+-m} 는 각 이온들과 물분자간의 농도 의존성을 나타내는 파라미터이다. 한편 Acard 모델의 경우 전해질 수용액에서의 파라미터는 u_{w+}, u_{w-} 로 두 개이다. u_{w+} 는 물분자와 양이온과의 에너지 파라미터이다. u_{w-} 는 물분자와 음이온간의 에너지 파라미터이다. 각 모델식을 사용하여 앞서의 목적함수를 최소로 만족하는 최적 파

라미타(optimum parameter)조건에서 계산된 증기압 및 이온의 평균 활동도계수 값을 Fig.2 및 Fig.3에서 실험치와 비교하여 보았다. 이들 그림에서 보면 K_2HPO_4 수용액 및 $(NH_4)_2SO_4$ 수용액 모두 두 모델의 계산치가 실험치와 거의 일치하는 경향을 보임을 알 수 있으며, 또한 Acard 모델의 계산치가 Macedo 모델 보다 더 실험치에 근사하는 것을 알 수 있다.

전해질 혼합용액 :

용매가 물+메탄올 혼합용액의 경우 Macedo 모델의 파라미터는 a_{m+}^* , a_{m-}^* , a_{+m}^* , a_{-m}^* , $\delta_{+-,m}$ 5개이다. a_{m+}^* 는 메탄올 분자와 양이온간의 상호작용 파라미터이고, a_{m-}^* 는 메탄올 분자와 음이온간의 상호작용을 나타내는 파라미터이다. a_{+m}^* 는 양이온과 메탄올 분자간의, a_{-m}^* 은 음이온과 메탄올 분자간의 상호작용을 나타내는 파라미터이다. $\delta_{+-,m}$ 는 각 이온들과 메탄올 분자간의 농도 의존성을 나타내는 파라미터이다. 한편 Acard 모델에서는 u_{w+} , u_w , u_{m+} , u_{m-} 와 같은 4개의 파라미터가 있다. 이때 u_{m+} 은 메탄올 분자와 양이온간의 에너지 파라미터이고, u_{m-} 는 메탄올 분자와 음이온간의 에

너지 파라미터이다. 전해질 수용액에서의 경우와 같이 각 모델식을 사용하여 앞서의 식(36)의 목적함수를 최소로 만족하는 최적 파라미터 조건에서 수용성 혼합용매이므로 물이 포함되지 않은 비수용성 혼합용매에서의 두 모델의 장단점 검토를 위하여는 추가적인 연구가 필요하다고 사료된다. 계산된 증기압 및 이온의 평균 활동도계수 값을 Fig.4~Fig.7 에서 실험치와 비교하였다. Fig.4, 5는 K_2HPO_4 혼합용액의 비교이며 이들 그림에서 보면 Macedo 모델에 의한 추산치는 실험치와 상당한 오차를 나타내는 반면, Acard 모델의 추산치는 실험값과 어느 정도 일치하는 경향을 보이고 있다. Fig.6, 7은 $(NH_4)_2SO_4$ 혼합 용액의 비교이다. Fig.6의 증기압의 비교에서 보면 Acard 모델의 계산치는 실험치와 어느 정도 일치하는 경향을 보이고 있으나, Macedo 모델의 계산치는 실험치와 상당한 오차를 나타내고 있다. 또한 이온의 평균활동도계수의비교인 Fig.7에서 보면 Macedo 모델의 경우는 Acard 모델에 비하여 상당한 오차를 보이고 있다.

이상과 같이 활동도계수의 모델을 검토하여 본 결과, 전해질 수용액에서는 Acard 모델이 Macedo 모델에 비하여 실험치에 더 근사하는 경향을 보이

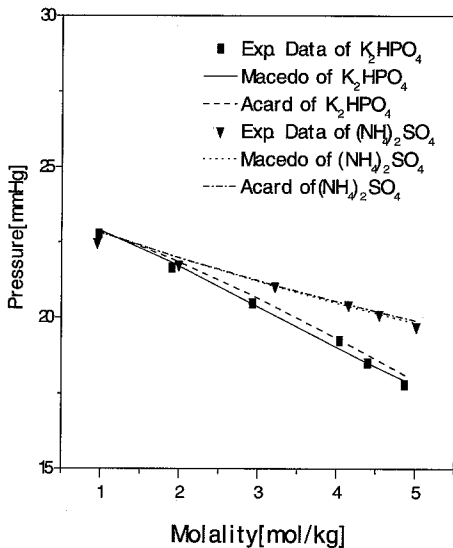


Fig. 2. Comparisons of the calculated vapor pressure with the experimental data for the K_2HPO_4 /water and $(NH_4)_2SO_4$ /water system at 298.15 K

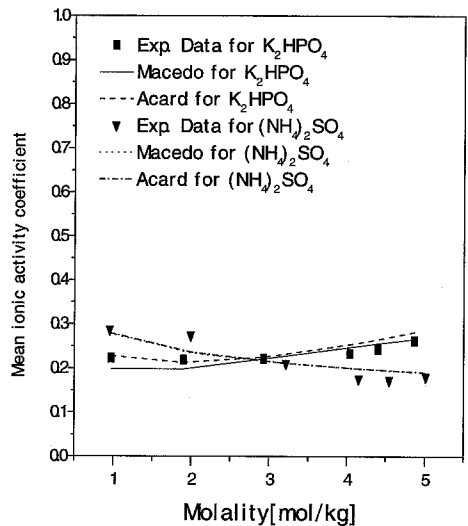


Fig. 3. Comparisons of the calculated mean ionic activity coefficient with the experimental data for the K_2HPO_4 /water and $(NH_4)_2SO_4$ /water system at 298.15 K

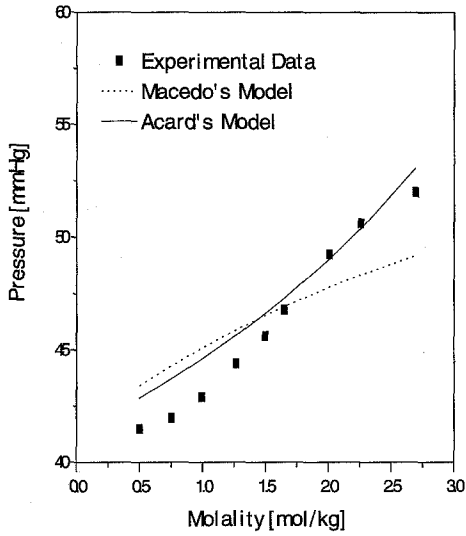


Fig. 4. Comparisons of the calculated vapor pressure with the experimental data for the K_2HPO_4 /Methanol/water system at 298.15 K

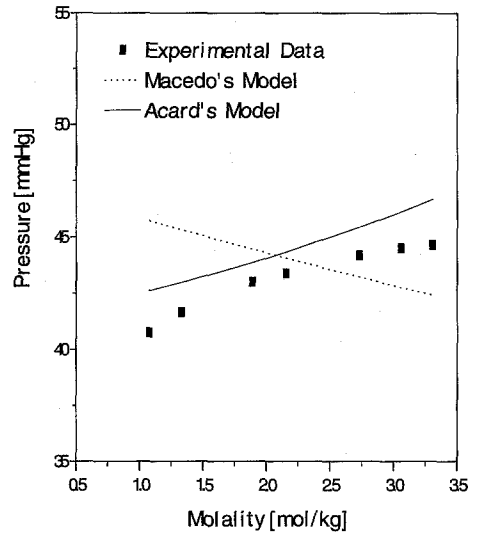


Fig. 6. Comparisons of the calculated vapor pressure with the experimental data for the $(NH_4)_2SO_4$ /Methanol/water system at 298.15 K

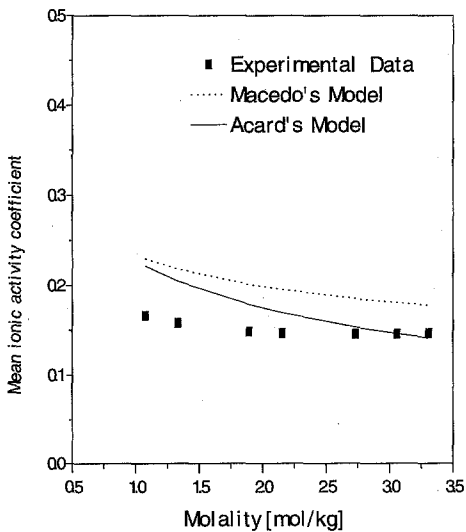


Fig 5. Comparisons of the calculated mean ionic activity coefficient with the experimental data for the K_2HPO_4 /Methanol/water system at 298.15 K

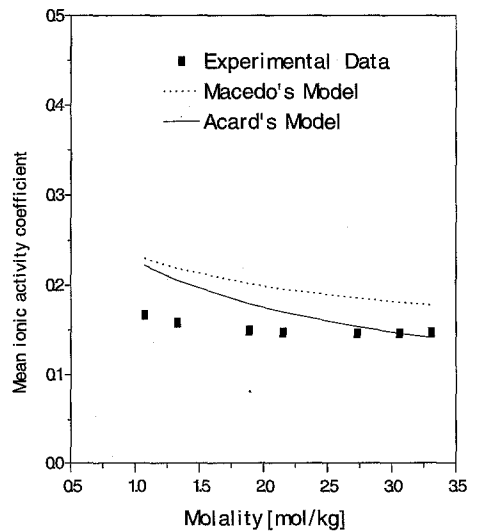


Fig 7. Comparisons of the calculated mean ionic activity coefficient with the experimental data for the $(NH_4)_2SO_4$ /Methanol/water system at 298.15 K

나 두 모델 모두 증기압 및 이온의 평균 활동도계수의 추산에 유용하리라 판단된다. 혼합 용매인 전해질 용액에서는 상호작용 파라미터의 농도 의존성을 고려한 Macedo 모델 보다는 hydration 현상을 고려한 Acard 모델이 더 우수하였다. 그러나 본 연구에서 택한 혼합용매는 물이 포함된 수용성 혼합용매이므로 물이 포함되지 않은 비수용성 혼합용매에서 Macedo 모델의 추가적인 검토가 필요하다고 사료된다.

5. 결론

본 연구에서는 전해질로는 무기염인 K_2HPO_4 와 $(NH_4)_2SO_4$ 을 택하고 용매로는 순수한 물과 물+메탄올 혼합용액을 용매로 택한 각각의 전해질 용액에서 증기압을 측정하여 용매의 활동도계수와 이온의 평균 활동도 계수를 실험적으로 얻었다. 실험적으로 얻은 용매 및 이온의 평균 활동도계수를 전해질용액의 이론적 모델인 Macedo 모델과 Acard 모델에 적용하여 검토하였다. 전해질 수용액에서는 두 모델에 의한 증기압 및 이온의 평균 활동도계수의 추산치는 실험치에 거의 일치하는 경향을 보였으나, Acard 모델이 Macedo 모델에 비하여 좀더 우수한 결과를 보였다. 용매가 물+메탄올 혼합 용매인 전해질 용액에서는 hydration 현상을 고려한 Acard 모델이 상호작용 파라미터의 농도 의존성을 고려한 Macedo 모델 보다 더 좋은 결과를 보였다.

사 용 기 호

- A : Debye-Hückel constant
- B, C, D, E : constant
- T : temperature
- P : pressure [mmHg]
- V : volume
- M_n : molecular weight of component
- a_w : activity of water in solution
- f : fugacity
- m : molality [mol/Kg]
- x_i : mole fraction of component i liquid phase
- y_i : mole fraction of component i vapor phase
- k : inverse Debye length
- I : ionic strength [mol/kg]
- G : gibbs free energy
- θ_i : area fraction of component I

그리스 문자

- γ : activity coefficient
- ϵ : dielectric constant
- γ_{\pm} : mean ionic activity coefficient
- ν : number of ions given by one molecule of electrolyte

상 첨 자

- s, o : saturated
- H : hydrated
- SR : short range
- LR : long range
- DH : Debye-Hückel

하 첨 자

- a : anion
- c : cation
- i, j : ions
- m : solvent component
- w : water
- SR : short range
- LR : long range

참 고 문 헌

- [1] Christian Acard, C. G. Dussap, and J. B. Gros, Fluid Phase Equilibria, **98**, 71 (1994)
- [2] Christian Acard, C. G. Dussap, and J. B. Gros, AIChE J., **40**, 1210 (1994)
- [3] Chau-Chyun Chen, H. I. Britt, J. F. Boston, and L. B. Evans, AIChE J., **28**, 588 (1982)
- [4] P. Debye, and E. Hückel, Phys. Zeitschrift, **24**, 185 (1923)
- [5] R. C. Horacio, Phys. Chem., **91**, 686 (1987)
- [6] A. A. Humffray, J. Phys. Chem. **87**, 5521 (1983)
- [7] A. Kikic, P. Alessi, P. Rasomussen, and A. Fredeuslund, Can. J. Chem. Eng., **58**, 253 (1980)
- [8] Iireneo Kikic and M. Fermeglia, Chem. Eng. Sci., **46**, 2775 (1991)
- [9] Eugenia A. Macedo, P. Skovborg, and P. Rasmussen, Chem. Eng. Sci., **45**, 875 (1990)
- [10] Kenneth S. Pitzer, J. Phys. Chem., **77**, 268 (1973)
- [11] John M. Prausnitz, C. A. Eckert, R. V. Orye, and J. P. O'Connell,, "Computer

- Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria", Prentice-Hall, (1967)
- [12] Henri Renon, and J. L. Cruz, *AIChE J.*, **24**, 817 (1978)
 - [13] Bo Sander, P. Rasmussen, A. Fredenslund, *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 1171 (1986)
 - [14] Bo Sander, P. Rasmussen, A. Fredenslund, *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 1185 (1986)
 - [15] Bo Sander, P. Rasmussen, A. Fredenslund, *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 1197 (1986)
 - [16] R. Triolo, J. R. Grigera and L. J. Blum, *J. Phys. Chem.*, **80**, 1858 (1976)
 - [17] R. Triolo, L. J. Blum and M. A. Floriano, *J. Phys. Chem.*, **82**, 1368 (1977)
 - [18] F. Vericat, J. R. Grigo, *J. Phys. Chem.*, **86**, 1030 (1982)