

몇가지 電解質溶液의 表面張力에 관한 研究

慶北大學校 文理大 化學科

司空烈·黃正備·孫武龍

(1963. 11. 18 受理)

A Study of the Surface Tension of Some Electrolytic Solutions

by

Yull Sakong, Jung-Euy Hwang and Moo-Yong Son

Kyung-Book University, Taegu, Kyung-Book

(Received on Nov. 18, 1963)

ABSTRACT

Relative surface tensions of aqueous solutions of KCl, KI and NaI have been measured at 25°C (30°C for KCl) over a concentration range of 0.0001 to 3M solution. It was observed that there was a minimum in the surface tension-concentration curve for the extremely dilute solutions. Appearance of the minimum has been reported for the other salt solutions so far reported. At moderate and high concentration, these three salts increase the surface tension of water almost lineally as concentration increased, and behaved as a typical "capillary inactive substance", whereas they acted as a capillary active substance in very dilute solutions.

Since the Onsager-Samaras equation for the surface tension as a function did not agree with the experimental data, the following empirical equations for the whole concentration range used were obtained.

$$\sigma_r = 1 + 0.00072\sqrt{c} - 0.0011c + 0.023c^2 \quad \text{for KCl at } 30^\circ\text{C}$$

$$\sigma_r = 1 + 0.0077\sqrt{c} - 0.0015c + 0.024c^2 \quad \text{for KI at } 25^\circ\text{C}$$

$$\sigma_r = 1 + 0.00011\sqrt{c} - 0.0090c + 0.077c^2 \quad \text{for NaI at } 25^\circ\text{C}$$

1. 精 論

電解質 溶液의 表面張力에 關하여 Quincke, Heydweiller⁽¹⁾, G. Schwenker⁽²⁾, Grinnell Jones and Wendell A Ray⁽³⁾ (4) (5) (6) 등에 依해서 많은 研究가 이루어졌으며 특히 Onsager-Samaras⁽⁷⁾ 등은 Debye-Hückel의 Interionic attraction theory를 基礎로 Uni-Uni Valent Salts에 關하여 다음과 같은 理論式을 導出하였다.

$$\sigma_c/\sigma_w = 1 + \frac{79.517}{D\sigma_w} \text{clog} \frac{1.143 \times 10^{-3}(DT)^2}{c}$$

(D; Dielectric Constant of water, T; Absolute Temperature C; Concentration σ_c/σ_w ; Relative Surface tension)

그 후 이 式은 Jones⁽⁸⁾ 등의 實驗結果 (靜的方法)에 依해서 實驗値와 잘 맞지 않음이 밝혀졌고 M. Dole⁽⁹⁾은 Adsorption theory로서 理論式을 誘導하여 表面張力의 값을 求해냈다. 本研究에서는 Jones의 實驗裝置 및 操作法을 倣하여 電解質溶液中 稀은 濃度範圍에 걸쳐 測定되어 있지 않은 몇가지 할로겐化合物(KCl,

KI, NaI)의 表面張力을 測定해본 結果 Jones이 밝힌 바와 같이 이러한 鹽들도 稀은 濃度에 있어서는 表面張力-濃度曲線이 처음에는 減少하다가 最小値를 지나 다시 서서히 增加하여 濃度가 진한 쪽에 이를수록 거의 直線모양으로 나타나는 事實을 發見하였고 또한 이 鹽들도 Onsager-Samaras equation에 一致해 주지 않음을 알았다. 한편 本人들은 이들 鹽에 對하여 稀은 濃度範圍에 걸쳐 0.1% 以內(3M는 除外)에서 實驗値와 잘 맞는 濃度關係式을 얻었다.

2. 試 藥

KCl는 市販 一級試藥을 電導水(比電導度 10^{-7})로서 再結晶시킨 후 溶融하여 電導水에 다시 溶解시켜 再結晶하고 120°C 에서 乾燥시켜 適量使用하였으며 KI, NaI는 特級試藥을 써서 KCl과 같은 方法으로 再結晶 濾過 乾燥後 適量使用하였다.

3. 實驗裝置 및 方法

實驗裝置 및 方法은 Jones 들이 使用한 Differential Capillary rise method 裝置³⁾를 pyrex glass 로 만들어 使用했고 다음의 Jones 式을 利用하여 溶液의 Relative Surface tension 을 求하였다.

$$\sigma_r = \sigma_c / \sigma_w = \left\{ \frac{D_c - \beta_g}{D_c - \beta_w} \right\} \left\{ 1 + \frac{1}{\pi R^2 h_c (1-r/R)} \left(\frac{W_c}{D_c} - \frac{W_w}{D_w} \right) \right\}$$

σ_r ; Relative surface tension

D_c ; Absolute density of solution

D_w ; Absolute density of water

W_c ; Weight of solution

W_w ; Weight of water

h_c ; Height of capillary rise of water

R ; Radius of wide tube

r ; Radius of capillary tube,

β_g ; Density of gas phase above solution

β_w ; Density of gas phase above water

毛細管 液柱의 높이는 Cathetometer 로 0.0001cm 까지 測定하였고 恒溫槽는 25±0.01°C 까지 維持되도록 二重裝置로 만들어졌으며 毛細管 半徑은 水銀을 使用하여 測定하였다 (毛細管 半徑^{(3) (6)}은 0.01316 cm, wide tube 의 半徑은 1.4704cm), 毛細管의 上昇液의 正確한 높이는 Cathetometer 로서 實驗한 후 Lord Rayleigh equation⁽⁶⁾에 依해서 補正하여 實際의 毛細管 液柱의 높이로 하였다. KCl은 實驗值을 比較하기 위하여 택했으며 實驗당시 室溫이 27°C나 되었으므로 不得已 30°C에서 測定하였고 KI, NaI는 25°C에서 各 測定했다. 조명장치는 恒溫槽 前面에 設置하고 恒溫槽內의 測定容器 바로 뒤에 白色의 사기板을 넣어 液柱의 높이를 正確히 測定할 수 있도록 하였으며 實驗裝置가 항상 수직으로 제자리에 있도록 Brass 板을 使用하여 支柱臺를 만들어 恒溫槽內에 固定해 놓았다. 操作法은 Jones 들의 方法을 따랐으며 測定容器에 液注入 後 적어도 60분 이상이 지난 후에 測定하기 始作했다.

4. 結果 및 考索

KCl, KI, NaI 등의 Relative Surface tension의 測定 結果는 Table 1, 2, 3과 같다.

Table에 表示되어 있는 各 濃度에서 濃度 0.01M 以下

의 各 濃度 범위만을 확대하여 表面張力의 變化를 Fig 1에 나타내었다.

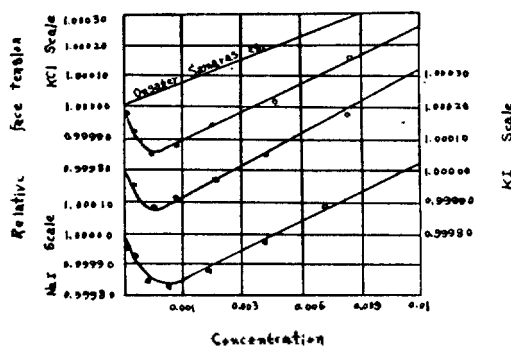


Fig 1 surface tension usconcentration

Fig 1에서 보는 바와 같이 KCl, KI는 0.002 M 以下, NaI는 0.004M 以下에서 모두 물의 表面張力의 값 보다 적으며 또한 KCl, KI는 0.01M, NaI는 0.03M에서 各 各의 表面張力-濃度曲線이 처음에는 減少하다가 最小點을 지나서 同曲線은 다시 서서히 增加해서 濃度가 進한 부분에 이르러서는 曲線이 下方으로 구부러지면서 계속 增加하여 거의 直線모양으로 나타나는 現象을 發見하였다 (Table 참조). 이러한 原因에 對해서 Jones^{(3) (6) (11)}들은 여러가지 電解質溶液에 대한 實驗結果를 通해서 溶媒의 極性 및 이온相互間의 引力 때문에 일어난다고 說明했다. 本實驗에서도 KCl, KI, NaI 같은 鹽들도 지금까지 測定된 電解質溶液의 性質^{(3) (6)}과 마찬가지로 各 濃度範圍에서는 表面張力이 減少하여 最少의 單極點을 지나서는 다시 서서히 增加해서 進한 濃도에 이르러서는 거의 直線모양으로 濃度曲線이 變形된다는 事實을 알았으며 이들의 鹽은 Onsager-Samaras equation에 一致해 주지않음을 알았다. 한편 電解質溶液의 全濃度에 걸쳐 實驗值과 잘 맞는 濃度關係式을 얻었다. Quincke의 式 $\sigma_r = 1 + kc$ 가 成立할려면 $\sigma_r - 1/c = \text{Const}$ 로 되어야 하나 Table에서와 같이 濃度變化에 따른 恒數의 變化가 크므로 本人들은 Jones^{(4) (6) (12)}들이 Viscosity에 適用한 理論을 表面張力에도 關係된다고 보고 $\sigma_r = 1 + A\sqrt{c} + Bc + Dc^2 + \dots$ 란 濃度의 多項式을 얻었다. Table에서와 같이 $\sigma_r - 1/\sqrt{c}$ 項을 求해보면 Quincke의 關係보다 全濃度에 걸쳐 잘 一致해 證을 알 수 있다. 各 物質에 따른 固有의 parameter를 從해서 얻은 一般實驗式은 넓은 濃度에 걸쳐 잘 맞고 實

Table 1. Relative surface tension of KCl at 30°C.

c	D _c	σ_r	$\Delta n, \text{ obs. - calc.}$	σ_{r-1}/\sqrt{c}	σ_{r-1}/c
3.76566	1.142690	1.04774	+0.27566	+0.0249	+0.0126
0.937994	1.034935	1.01531	+0.00424	+0.0158	+0.0165
0.233645	1.000610	1.00553	-0.00418	+0.0144	+0.0236
0.058199	0.998126	1.00145	-0.00136	+0.0060	+0.0266
0.029047	0.996965	1.00095	-0.00084	+0.0056	+0.0327
0.014497	0.996292	1.00063	-0.00056	+0.0053	+0.0435
0.007235	0.995974	1.00026	-0.00020	+0.0031	+0.0193
0.003611	0.995843	1.00004	0.00000	+0.0007	+0.0111
0.001804	0.995776	0.99997	+0.00006	-0.0007	-0.0166
0.000901	0.995766	0.99988	+0.00014	-0.00399	-0.1326
0.000449	0.995701	0.99985	+0.00016	-0.0071	-0.3338
0.000224	0.995691	0.99992	+0.00009	-0.0057	-0.3568
0.000112	0.995685	0.99999	+0.00002	-0.0019	-0.0804

Table 2. Relative surface tension of KI at 25°C.

c	D _c	σ_r	$\Delta n, \text{ obs. - calc.}$	σ_{r-1}/\sqrt{c}	σ_{r-1}/c
3.749560	1.485869	1.09845	+0.24826	+0.05084	+0.02626
0.935845	1.178091	1.02573	+0.01729	+0.02660	+0.02749
0.233574	1.025253	1.00753	+0.00210	+0.01558	+0.03224
0.058180	1.004258	1.00258	-0.00073	+0.01070	+0.04435
0.029037	1.000548	1.00169	-0.00040	+0.00919	+0.05820
0.014492	0.998942	1.00091	0.00000	+0.00756	+0.06279
0.007233	0.997725	1.00035	+0.00030	+0.00412	+0.04839
0.003609	0.997634	1.00007	+0.00037	+0.00117	+0.01939
0.001802	0.997329	0.99997	+0.00035	-0.00071	-0.01665
0.000899	0.997223	0.99993	+0.00030	-0.00235	-0.08642
0.000449	0.997192	0.99987	+0.00031	-0.00613	-0.29109
0.000224	0.997177	0.99995	+0.00020	-0.00334	-0.22321
0.000118	0.997143	0.99998	+0.00009	-0.00185	-0.16949

Table 3. Relative Surface tension of NaI at 25°C.

c	D _c	σ_r	$\Delta n, \text{ obs. - calc.}$	σ_{r-1}/\sqrt{c}	σ_{r-1}/c
3.890848	1.433815	1.05317	+1.07771	+0.02697	+0.01367
0.972098	1.178433	1.01735	+0.04677	+0.07451	+0.01785
0.242621	1.025221	1.00517	-0.00286	+0.01050	+0.02131
0.060554	1.004252	1.00153	+0.00175	+0.00621	+0.02527
0.030222	1.000712	1.00089	+0.00107	+0.00512	+0.02589
0.015083	0.998882	1.00038	+0.00048	+0.00297	+0.02519
0.007528	0.997940	1.00015	+0.00020	+0.00173	+0.01993
0.003757	0.997556	0.99998	+0.00000	-0.00033	-0.00532
0.001875	0.997233	0.99989	+0.00001	-0.00253	-0.05866
0.000936	0.997179	0.99981	+0.00019	-0.00621	-0.20299
0.000468	0.997118	0.99984	+0.00015	-0.00741	-0.34190
0.000274	0.997112	0.99992	+0.00007	-0.00485	-0.29197
0.000116	0.997083	0.99997	+0.00003	-0.00278	-0.25862

c; Concentration (molar concentration),
 D_s; Absolute density of solution (G/ml),
 σ_r; Relative surface tension,
 obs.; Observed value,

Comp.; Computed value,
 σ_{r-1/c}; Quinckes law,
 Δn; 實驗值와 計算值의 差.

實驗值와 計算值의 比較는 0.1% 以內(3M 是 除外)에
 서 좋은 一致를 보여준다. 얻어진 實驗式은 아래와 같
 다.

1. $\sigma_r = 1 + 0.00072\sqrt{c} - 0.0011c + 0.023c^2$
 (KCl at 30°C)
2. $\sigma_r = 1 + 0.0077\sqrt{c} - 0.0015c + 0.024c^2$
 (KI at 25°C)
3. $\sigma_r = 1 + 0.00011\sqrt{c} - 0.0090c + 0.077c^2$
 (NaI at 25°C)

Reference

1. A. Heydweiller. *Ann. physik* [4] **33**, 145-185 (1910).
2. G. Schwenker *ibid.*, [5] **11**, 525 (1931).
3. G. Jones and W. A. Ray *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 187 (1937).
4. G. Jones and Schuyler M. Christian, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 484 (1937).
5. G. Jones and W. A. Ray, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 288 3262 (1941), **64**, 2744 (1942).
6. G. Jones and Samuel K. Talley, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 624 (1933).
7. L. Onsager and N. N. T. samaras, *J. Chem. phys.*, **2**, 528 (1934).
8. M. Dole, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 904 (1938).
9. Lord Rayleigh *proc. Roy. Soc. (London)*, **A92**, 184 (1915).
10. T. W. Richards and L. B. Coombs, *J. Am. Chem. Soc.*, **37**, 1656 (1915).
11. Harned and Owen, "*The physical Chemistry of Electrolytic Solutions*", pp 16, 541, 89, 175.
12. 久米泰三, 田中滿, 日化, **81**, 534 (1960); **82**, 1942 (1961).