

여러온도에서 염화아닐린늄의 수용액중에서의
분몰랄부피 및 점도에 관한 연구

인하공과대학 화학공학과
조병린 · 이영자 · 김광호
(1971. 3. 22 접수)

Partial molal volume and viscosity of anilinium
chloride in water at various temperatures

by

Byung-Rin Cho, Young-Ja Lee, Kwang-Ho Kim

Dept. of Chem. Eng., Inha Inst. of Technology

(Received March. 22, 1971)

ABSTRACT

Apparent molal valumes ϕ_v and relative viscosities η_r of aqueous solutions of anilinium chloride have been determined at two degree intervals from 20 to 50°C in the molar concentration range $0.003 < C < 0.4$. The results are discussed in terms of partial molal volumes V° , deviations from the Debye-Hückel limiting law, partial molal expansibilities E° , viscosity B coefficients calculated from the Jones-Dole equation, and energy of activation for viscous flow.

In aqueous solution, anilinium chloride was found to be a weak structure-maker due to its hydrophobic group.

서 론

수용액중에서 전해질의 분몰랄부피 및 점도에 관해서는 널리 연구되어 왔으며¹⁾⁻¹¹⁾ 전해질 자체의 상태, 물의 구조 및 용매-용질 상호작용을 이해하는데 도움이되었다. 최근에 와서 염화아닐린늄을 용질로 택하여 메탄올-물¹²⁾ 에탄올-물¹³⁾¹⁴⁾²¹⁾ 및 2-프로판올-물¹⁵⁾의 각 혼합용매 중에서 일정한 온도에서 분몰랄 부피를 연구하여 전해질의 전하효과와 알코올 혼합으로 인한 물구조의 변화가 논의된바 있다.

본 연구에서는 순수한 물용매 안에서 분몰랄

부피 및 상대점도를 여러온도(20—50°C)에서 측정하고 그 결과를 Debye-Hückel 설로부터의 편차, partial molal expansibility, Jones-Dole 식에서 계산되는 점도 B-coefficient, 및 점성흐름에 대한 활성화 에너지의 입장에서 해석해 보고저 한다.

실험 및 결과

(1) 시 료

염화아닐린늄($\phi\text{NH}_3\text{Cl}$, M. W. = 129.59)은 아세톤을 용매로 쓰고 활성탄처리를 하는 재결정법

으로 2회 정제하고 일주일동안 진공건조 시킨 후 사용하였다. 용매인 물은 재증류수를 사용하였고 1.5 mole l^{-1} 의 stock solution을 희석하여 0.003에서 0.4 mole l^{-1} 에 이르기까지 10종 농도의 용액을 만들었으며 모두 실온에서 중량법으로 조제하여 밀도측정후에 mole l^{-1} 단위로 환산하였다.

(2) 겉보기 몰랄부피(apparent molal volume)의 결정

용액의 밀도 측정에는 25ml Weld-형 비중병을 사용하였으며 각 농도 용액마다 3개를 측정하여 그 평균값을 취하였고 평균값의 재현성은 ± 0.00003 이었다. 측정온도는 20°C로부터 50°C 사이에서 2°C 간격으로 택하였으며, 항온조 (Yamato BKR-3A)는 $\pm 0.01^\circ\text{C}$ 로 항온 유지하였다. 모든 평량은 Mettler H20T Balance로 소수이하 5위까지 읽었으며 공기의 부력 보정¹⁶⁾을 가하였다. 각 농도 용액에 대하여 측정된 밀도로부터 다음식¹⁷⁾을 써서 겉보기 몰랄부피 (apparent molal volume) ϕ_v 를 계산하였다.

$$\phi_v = \frac{M_2}{d_0} - \frac{1000(d-d_0)}{Cd_0} \quad (1)$$

단 M_2 는 용질의 분자량, C 는 mole l^{-1} 의 농

도, d 와 d_0 는 각각 용액 및 물의 밀도($g \cdot ml^{-1}$)이다.

그리고 [1]식으로부터 얻어지는 다음의 Redlich and Bigeleisen¹⁸⁾의 오차식

$$\delta\phi_v = \frac{1000\delta d}{Cd_0} + \frac{1000(d-d_0)}{C^2d_0} \quad (2)$$

에 의하면 계산된 ϕ_v 값의 정확도는 $C=0.3$ 에서 $\pm 0.1 ml \cdot mole^{-1}$ 이하로 추산된다.

(3) 점도의 측정

점도계로서는 Ubbelohde-형¹⁹⁾을 사용하였으며 흐름시간이 20°C 물에 대하여 1500초, 재현성은 ± 0.3 초(0.02%)이었다.

항온조는 진동을 피하기 위해서 $\pm 0.02^\circ\text{C}$ 로 항온 조절된 물을 순환시키는 별도의 수조를 사용하고 수조는 재차 항온 조절하여 $\pm 0.01^\circ\text{C}$ 로 항온 유지하였다. 용매 및 용액에 대하여 각각 점도를 η_0 및 η , 밀도를 d_0 및 d , 흐름시간을 t_0 및 t 라고 할때 다음식으로 상대점도를 정한다.

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{dt}{d_0t_0} \quad (3)$$

각 온도에서 각 농도 용액에 대하여 얻은 밀도, 겉보기 몰랄부피 및 상대점도의 결과를 30°C 때의 것을 대표로 table 1에 나타내었다.

Table 1 Densities, apparent molal volumes and relative viscosities of $\phi\text{NH}_4\text{Cl}$ in water at $30.00 \pm 0.01^\circ\text{C}$ (as typical one)

t (°C)	c (mole l^{-1})	d ($g \cdot ml^{-1}$)	ϕ_v ($ml \cdot mole^{-1}$)	η_r
30	0.35906	1.00485	104.41	1.1019
	0.29036	1.00315	104.20	1.0835
	0.22885	1.00161	103.99	1.0658
	0.17896	1.00029	104.07	1.0505
	0.13070	0.99908	103.78	1.0386
	0.09012	0.99801	103.82	1.0280
	0.05638	0.99713	103.76	1.0173
	0.03383	0.99654	103.58	1.0106
	0.01442	0.99603	103.40	1.0067
	0.00423	0.99576	103.62	—

고 찰

(1) 밀도의 농도 및 온도 의존성

각 온도에서 측정된 밀도는 농도에 따라 다음 식¹⁰⁾에 만족하게 적용되며

$$d = d_0(1 + \theta C) \quad (4)$$

몇개 온도에서 결정된 θ 값 및 이식으로 계산된 밀도값의 root-mean-square deviation (RMSD)는 table 2와 같다. 이 θ 값은 Robertson and Tyrrell¹⁰⁾ 이 $\phi\text{NH}_3\text{Cl}$ 수용액에 대하여 얻은 결과 즉 25°C에서 2.63×10^{-2} , 35°C에서 2.56×10^{-2} 와 잘 일치하고있다.

또한 용액의 밀도는 온도변화에 따라 다음 모

Table 2 parameters for density equation $d = d_0(1 + \theta c)$

t°C	θ	RMSD
20	2.6714×10^{-2}	1.36×10^{-3}
30	2.5857	3.98
40	2.6000	3.88
50	2.5714	4.55

양의 식에 잘 맞으며

$$d = A + Bt + Ct^2 + Dt^3 \quad (5)$$

몇개 농도에 대해서 결정한 A, B, C, D 값 및 이식으로 계산한 밀도값의 편차를 table 3에 실었다.

Table 3 Constants for Density Equation

$$d = A + BC + Ct^2 + Dt^3$$

molality	A	-B × 10 ⁴	-C × 10 ⁷	-D × 10 ⁷	Deviation × 10 ⁴
0.300	1.009508	1.534	10.0	0.317	±0.04
0.182	1.006708	1.872	1.0	0.383	±1
0.090	1.004393	1.745	2.0	0.383	±0.5
0.033	1.002542	1.555	5.0	0.362	±1

(2) 분몰랄부피(partial molal volume)

결보기 몰랄부피 ϕ_v 가 농도의 평방근 $C^{1/2}$ 에 대하여 직선관계가 성립함을 알고 Redlich와 Rosenfeld¹⁹⁾는 Debye-Hückel설로부터 다음과 같은 관계식 즉 limiting law을 유도하였다.

$$\phi_v = \phi_v^\circ + kw^{3/2}C^{1/2} = \phi_v^\circ + S_v C^{1/2} \quad (6)$$

여기서 ϕ_v° (또는 V°)는 분몰랄부피이고 $kw^{3/2}$ (= S_v)는 limiting slope로서 후자는 실험적으로 정할 수도 있고 다음과 같은 이론식에 의하여 계산할 수도 있다.

$$W = \frac{1}{2} \sum_i k v_i \cdot Z_i^2 \quad (7)$$

$$k = N^2 e^3 (8\pi / 1000 D^3 RT)^{1/2} (\partial \ln D / \partial p - \beta / 3) \quad (8)$$

단 v_i : 전해질 한 분자에서 생성되는 이온의 수

Z_i : 이온의 하전

N : 아보가드로수

R : 기체상수

e : 전자의 하전

D : 용매의 매질점수

P : 압력

β : 용매의 팽창계수

(6)식이 나타내는 바에 따라 본 실험에서 얻은 ϕ_v (table 1)를 $C^{1/2}$ 에 대해서 plot 하고 $C=0$ 로 외삽하므로써 분몰랄 부피 ϕ_v° 를 구하고, 동시에 실험적인 limiting slope S_v' 를 정하여 table 4에 종합하였으며 대표적인 몇개 온도에서의 ϕ_v vs. $C^{1/2}$ plot를 Fig. 1에 나타냈다. 동시에 여러 온도에서 1-1가 전해질 수용액에 대하여 (7) (8)식으로 구한 이론적인 limiting slope S_v 값²⁰⁾도 아울러 table 4에 비교 표시하였다.

table 4에서 보면 실험치 S_v' 는 이론치 S_v 보다 작은 값이며 그 차이가 온도 상승에 따라 감소되어 50°C에서는 좋은 일치를 보여주고 있다.

Table 4 Partial molal volume ϕ_v° , empirical limiting slope S_v' for $\phi\text{NH}_3\text{Cl}$ and theoretical limiting slope S_v of 1-1 electrolyte

t ($^\circ\text{C}$)	ϕ_v° (ml. mole $^{-1}$)	S_v' (ml. l $^{1/2}$ mole $^{-3/2}$)	S_v (20)
20	102.70	0.750	1.782
22	102.84	1.050	
24	102.90	1.250	
(25)		1.334*	1.868
26	103.05	1.417	
28	103.13	1.533	
30	103.30	1.667	1.955
32	103.40	1.750	
34	103.48	1.867	
(35)		1.909*	2.046
36	103.58	1.950	
38	103.55	2.033	
40	103.65	2.100	2.138
42	103.76	2.133	
44	103.90	2.167	
(45)		2.209*	2.234
46	104.10	2.250	
48	104.11	2.283	
50	104.22	2.332	2.333

* interpolated value

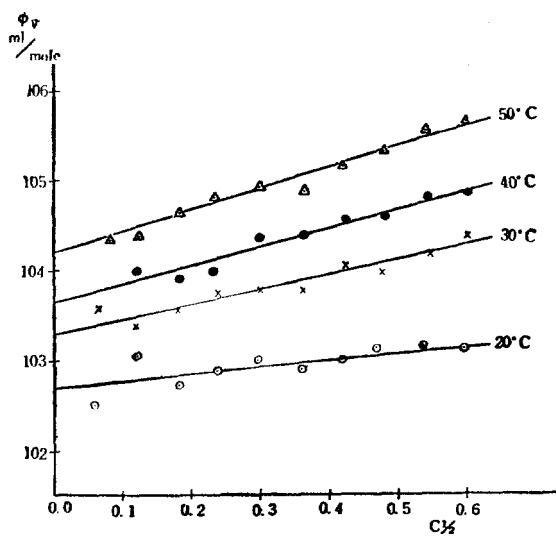


Fig. 1 Typical plot of $\phi_v \sim C^{1/2}$ for $\phi\text{NH}_3\text{Cl}$ in Water

Redlich 및 Meyer²⁰⁾는 모든 실험결과가 다음과 같이 변형된 식으로 잘 설명된다고 하였다.

$$\phi_v = \phi_v^\circ + S_v C^{1/2} + hC \quad (9)$$

여기서 h 는 실험적으로 결정되는 임의의 정수로서 C 에 대한 $(\phi_v - S_v C^{1/2})$ 의 직선관계의 기울기이다. 몇개 대표적인 온도에서 구한 h 값을 table 5에 나타냈으며 아울러 다른염에 대해서 정해진 h 의 문헌치²¹⁾를 부가하였다.

근래에 여러 사람들이^{1), 2), 21), 22)} 무한희석농도에서의 이온의 분몰랄부피를 다음과 같은 요소로 나누어서 논의 하고져 하였다.

$$V^\circ(\text{ion}) = V^\circ(\text{int}) + V^\circ(\text{elect}) + V^\circ(\text{struct}) \quad (10)$$

여기서 $V^\circ(\text{int})$ 는 이온의 본질적인 부피와 빈틈을 포함한 것이며, $V^\circ(\text{elect})$ 은 electrostriction으로 인한 부피 감소, $V^\circ(\text{struct})$ 은 용매 구조 변화에 의한 부피 변화이다. 일반적으로 염의 몰랄 부피의 limiting law에 대한 부피 편차는 이온의 크기가 클때에는 $V^\circ(\text{elect})$ 보다도 $V^\circ(\text{struct})$ 로

Table 5 Values of h from the equation

$$\phi_V = \phi_V^\circ + S_V C^{1/2} + hc$$

Author	Salt	t (°C)	h (l · ml · mole ⁻²)	Reference
Present work	$\phi\text{NH}_3\text{Cl}$	20	-1.85	
		30	-0.83	
		40	-0.28	
		50	$\cong 0.00$	
Desnoyers and Arel	MeNH ₃ Br	25	-0.63	(2)
	EtNH ₃ Br	25	-0.92	"
	n-PrNH ₃ Br	25	-1.3	"
	n-BuNH ₃ B ₂	25	-1.7	"

논의된다.

본 실험의 결과에 대해서도 $V^\circ(\text{struct})$ 로 설명하는것이 합리적이다. 즉 limiting law로부터의 편차는 ϕNH_3^+ 이온이 적으나마 hydrophobic hydration을 이루키며 주위의 물의 얼음모양구조 형성이 농도증가에 따라 감소하므로 부피가 농도와 더불어 증가하지 못하고 있기 때문이며, 온도상승에 따라 물구조의 파괴로 이효과가 감소하여 부피편차가 감소 되는 것으로 설명된다.

(3) Partial molal expansibility

Apparent molal expansibility 는 $\phi_E = \partial\phi_v / \partial T$ 로 정의되며, 따라서 1-1가 염에 대해서는 (6)식으로부터 다음 식이 얻어진다.

$$\phi_E = \phi_E^\circ + k' C^{1/2} \quad (11)$$

본 실험에서의 ϕ_v 값으로부터 ϕ_E 를 정하고 (11)식에 따라서, $C^{1/2}$ 에 대한 ϕ_E plot의, $C=0$ 로 의 외삽치로서 $\phi_E \rightarrow \phi_E^\circ$ (or E°), 즉 무한희석농도에서의 partial molal expansibility를 얻어,

table 6에 종합하였다.

Table 6 에서 보며 $\phi\text{NH}_3\text{Cl}$ 의 E° 는 온도상승에 따라 감소되고 있으며 이것은 Gibson 및 Loeffler²³⁾에 의한 일반적인 결과와는 일치하고 있으나, Millero 및 Drost-Hansen¹²⁾에 의한 tetra-alkylammonium chloride $R_4\text{NCl}$ (R:Me, Et, Pr, Bu)에 대한 결과와는 반대이다. (10)식을 온도로 미분 하므로써 $E^\circ(\text{ion})$ 은 다음 식으로 주어진다.

$$E^\circ(\text{ion}) = E^\circ(\text{int}) + E^\circ(\text{elect}) + E^\circ(\text{struct}) \quad (12)$$

크기가 크고 symmetrical 한 $R_4\text{N}^+$ 이온은 $E^\circ(\text{elect})$ 의 요소는 무시되므로 이들의 $E^\circ(\text{ion})$ 은 $E^\circ(\text{struct})$ 이 지배적이어서 온도상승에 따라 E° 가 증가하고 있으나, 크기는 하지만 asymmetrical한 ϕNH_3^+ 이온은 온도상승에 따라 $E^\circ(\text{struct})$ 보다도 $E^\circ(\text{elect})$ 의 영향이 우세하여 E° 가 감소되는 것으로 해석된다. 즉 ϕNH_3^+ 이온은 과히 큰 hydrophobic property를 가지고 있지 않으며 electrostriction 효과도 무시할 수 없으며, 이것은

Table 6 Molal expansibility of $\phi\text{NH}_3\text{Cl}$ in water at various temperatures

t (°C)	$\phi_E(\text{ml} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1})$					$\phi_E^\circ(\text{or } E^\circ)$
	0.300m	0.182m	0.09m	0.033m	0.015m	
25	0.101	0.092	0.084	0.074	0.075	0.065
30	0.088	0.079	0.071	0.064	0.067	0.059
35	0.074	0.072	0.062	0.058	0.056	0.051
40	0.061	0.053	0.054	0.051	0.046	0.044
45	0.051	0.046	0.045	0.045	0.038	0.038

Table 7 partial molal expansibilities of salts at 25°C

Author	salt	$\phi_E^\circ (=E^\circ)$ (ml · mole ⁻¹ · deg ⁻¹)	Reference
Present work	$\phi\text{NH}_4\text{Cl}$	0.065	
F. J. Millero and W. Drost-Hansen	NH_4Cl	0.018	(1)
"	Me_4NCl	0.079	"
"	Et_4NCl	0.100	"
"	$n\text{-Pr}_4\text{NCl}$	0.141	"
"	$n\text{-Bu}_4\text{NCl}$	0.223	"

온도가 높을수록 심해진다는 것이다.

다음에 비교하는 목적으로 25°C에서의 ϕ_E° (or E°) 값의 문헌치를 table 7에 실었다. Millero 및 Drost-Hansen의 data로부터 결정된 $E^\circ(\text{Cl}^-) = 0.048 \text{ ml} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$ 를 취하여 E° 의 additivity로부터 $E^\circ(\phi\text{NH}_4^+)$ 는 0.017임을 알 수 있다.

(4) Viscosity B-coefficient

전해질 용액에 대한 그 점도의 농도 의존성은²⁴⁾ semiempirical한 Jones-Dole식²⁵⁾

$$\eta_r = 1 + AC^{1/2} + BC \quad (13)$$

로 설명되어 왔다. 여기서 A는 이온-이온 간의 상호 작용이 액체층의 상대적인 흐름을 간섭하

는 요인과 관계되는 상수이며 Falkenhagen²⁶⁾은 무한희석 당량전도도와 용매의 성질로 A를 나타내 보았다(25% 범위의 오차로 일치함), B는 첫째로 용액중의 이온의 유효 크기에 따르는 streamline 파괴효과와 관계되며 둘째로 이온이 용매 구조에 미치는 정전기효과와 관련된다고 해석 되어 왔다. [13]식의 변형식 $(\eta_r - 1)/C^{1/2} = A + BC^{1/2}$ 에 의하여 본 실험에서 얻은 η_r (table 1)로부터 결정된 A 및 B를 table 8에 종합하였다. 이때 $C^{1/2}$ 에 대한 $(\eta_r - 1)/C^{1/2}$ plot의 직선은 Fig. 2에서 보는 바와 같이 만족하게 성립한다.

Table 8에서 보면 각 온도에서 A는 0.007

Table 8 Values of A and B from the Jones-Dole equation for $\phi\text{NH}_4\text{Cl}$ in water

t (°C)	A (l ^{1/2} , mole ^{-1/2})	B (l, mole ⁻¹)
20	0.0075	0.2833
22	0.0070	0.2800
24	0.0070	0.2775
26	0.0100	0.2700
28	0.0100	0.2683
30	0.0090	0.2667
32	0.0090	0.2642
34	0.0080	0.2583
36	0.0090	0.2550
38	0.0070	0.2550
40	0.0080	0.2533
42	0.0090	0.2517
44	0.0120	0.2400
46	0.0100	0.2392
48	0.0100	0.2392
50	0.0090	0.2383

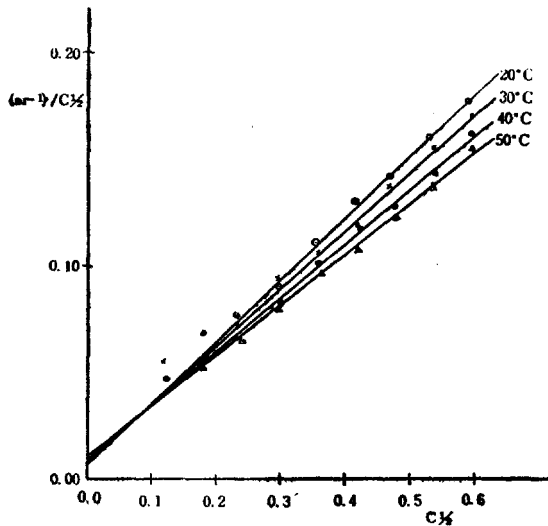


Fig. 2 Typical plot of $\frac{\eta_r - 1}{C^{1/2}} \sim C^{1/2}$ for $\phi\text{NH}_3\text{Cl}$ in Water

-0.012 정도의 작은 값이며 L. Kay⁹⁾ 등이 대개의 수용액에 대해서 얻은 값 0.01과 잘 일치 하고 있다. B의 값은 Robertson 및 Tyrrell¹⁰⁾이 $\phi\text{NH}_3\text{Cl}$ 수용액에 대해서 얻은 값 (25°C에서 0.282 l. mole⁻¹, 35°C에서 0.265)과 비슷한 결과이다.

Viscosity B-coefficient는, V를 용질의 부피분율이라고 할때 정성적인 정도로 다음의 Einstein식¹¹⁾으로 설명되고 있으나

$$B = 5V/2C \quad (14)$$

이것은 크고, 구형이며, 수화하지 않는 분자에 대해서 잘 적용되며 분자의 크기가 클수록 용액의 점도를 증가 시킬것에 예측된다. 그러나 비교적 작은 알칼리 및 할로젠 이온은 이것으로부터 많이 벗어나며 이온 크기의 증가에 따라 B가 감소하고²⁸⁾(심지어는 부의 값이됨) 온도상승에 따라 B의 값이 증가하고 있으며²⁹⁾ 이들 이온은 물의 구조를 파괴하는 "structure breaker"로 인정되고 있다. 본 실험에서 $\phi\text{NH}_3\text{Cl}$ 수용액은 B가 온도상승에 따라 반대로 감소하고 있으며 이 현상은 Kay⁹⁾ 등이 tetraalkylammonium bromide (R_4NBr)에 대해서 얻은 결과와 비슷하다. 이것을 Fig. 3에 비교 도시 하였다. 따라서 $\phi\text{NH}_3\text{Cl}$ 은 Et_4NBr 와 비슷한 정도로, 약하나마 ϕNH_3^+

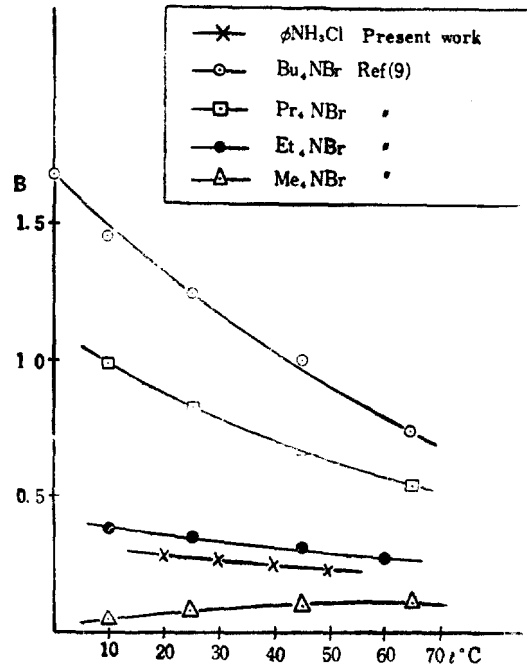


Fig. 3 Viscosity B-Coefficient for $\phi\text{NH}_3\text{Cl}$ on R_4NBr in Water as a function of temperature

의 hydrophobic hydration에 의한 물구조의 structure making 효과로 점도가 증가하고 B-coefficient 값이 크며 또 온도상승에 따라 물구조가 파괴되므로 B가 감소하는 것으로 해석된다. 이때 B_{Cl^-} 이 25°C에서 -0.007, 35°C에서 -0.005²⁸⁾의 작은 값이며, B의 additivity로부터, 본 실험에서 $B_{\phi\text{NH}_3^+}$ 는 25°C에서 0.281(내삽치)로서, B는 주로 B_1 에 따르는 것으로 보고 있다.

(5) 점성흐름에 대한 활성화에너지 (Energy of activation for viscous flow)

Nightingale³⁰⁾은 절대반응속도 이론으로 부터 강편해질 수용액의 점성흐름에 대한 활성화 에너지 $\Delta E^*(\text{soln})$ 를 제안하는 다음 식을 제안 하였다.

$$\Delta E^*(\text{soln}) = \Delta E^*(\text{flow}) + \frac{R}{1+BC} \cdot \frac{\partial(1+BC)}{\partial(1/T)} \quad (15)$$

Table 9 Energy of activation for viscous flow of pure water and $\phi\text{NH}_3\text{Cl}$ solution in water

t (°C)	$\Delta E^*_{(H_2O)}$ (cal·mole ⁻¹) C ₂	$\Delta E^*(\text{soln})$ cal. mole ⁻¹				
		0.300	0.182	0.090	0.033	0.005
20	4464	4540 (76)*	4514 (50)	4490 (26)	4473 (9)	4466 (2)
26	4123	4200 (77)	4173 (50)	4149 (26)	4132 (9)	4125 (2)
30	3987	4070 (83)	4037 (50)	4013 (26)	3997 (10)	3989 (2)
36	3775	3861 (86)	3825 (50)	3861 (26)	3785 (10)	3777 (2)
40	3663	3741 (78)	3713 (50)	3689 (26)	3672 (9)	3664 (1)
46	3490	3571 (81)	3540 (50)	3516 (26)	3499 (9)	3492 (2)
50	3340	3421 (81)	3390 (50)	3366 (26)	3349 (9)	3342 (2)

* () 안의 숫자는 $\Delta E^*(\text{soln}) - \Delta E^*(\text{H}_2\text{O})$ 임.

$$\Delta E^*_{(H_2O)} = \frac{R \partial \ln \eta_s}{\partial (1/T)} \quad (16)$$

단: $\Delta E^*_{(H_2O)}$: 순수한 물의 점성흐름 활성화 에너지

R: 기체상수

B: Jones-Dole B-coefficient

여러 온도에서의 물의 점도로 부터 [16]식에 따라 $\Delta E^*_{(H_2O)}$ 를 구하고 본 실험에서 얻은 B 값을 써서 [15]식으로 $\Delta E^*(\text{soln})$ 를 계산하여 그 결과를 Table 9에 종합하였다.

Table 9에서 보는 바와 같이 순수한 물이나 용액에서 온도상승에 따라 ΔE^* 가 현저히 감소됨은 당연한 일이다.

그리고 $\Delta E^*(\text{soln}) - \Delta E^*_{(H_2O)}$ 의 값은 주어진 농도에서 온도에 무관하게 거의 일정한 값이며, 이것을 C=1로 외삽하여 1 mole·l⁻¹농도에서의 값을 구하면 260 cal·mole⁻¹이다. 여기서 Nightingale³⁰⁾에 의한 $\Delta E^*_{Cl^-} = -220 \text{ cal} \cdot \text{mole}^{-1}$ 를 고려하면 ΔE^* 의 additivity로부터 $\Delta E^*_{(NH_3)}$ 는 +480 cal·mole⁻¹이다. ϕNH_3^+ 에 대한 이 positive ionic activation energy와 앞에서 논의한 ϕNH_3^+ 이온의 positive ionic B-coefficient를 보면,

Nightingale³⁰⁾의 분류에 따라 ϕNH_3^+ 이온은 hydrophobic interaction에 의한 structure-making category (increasing the ice-likeness of water)에 속한다고 할 수있다.

본 연구는 인하공대 산업과학기술연구소에서 지급된 연구 조성비로 수행되었으며 이에 사의를 표한다

인용 문헌

- 1) F. J. Millero and W. Drost-Hansen, *J. Phys. Chem.*, **72**, 1758(1968)
- 2) J. E. Desnoyers and M. Arel, *Can. J. Chem.*, **45**, 359(1967)
- 3) B. E. Conway, R. E. Verrall and J. E. Desnoyers, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 2738(1966)
- 4) F. Franks and H. T. Smith, *ibid.* **63**, 2586(1967)
- 5) W. Y. Wen and S. Saito, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2639(1964)
- 6) F-T. Tuan and R. M. Fuoss, *ibid.* **67**, 1343(1963)
- 7) J. E. Desnoyer, M. Arel and P-A. Leduc, *Can. J. Chem.*, **47** 547(1969)

- 8) F. J. Millero, *J. Phys. Chem.*, **73**, 2417 (1969)
- 9) R. L. Kay, T. Vituccio, C. Zawoyski and D. F. Evans, *ibid.*, **70**, 2336(1966)
- 10) C. T. Robertson and H. J. V. Tyrrell. *J. Chem. Soc.*, (A), 1969, 1938
- 11) F. J. Millero, W. Drost-Honsen and L. Korson, *J. Phys. Chem.* **72**, 2251(1968)
- 12) S—K. Yoon and I. Lee, This Journal, **13**, 9(1969)
- 13) I. Lee and J. B. Hyne, *Can. J. Chem.*, **47**, 1437(1969)
- 14) I. Lee and J. B. Hyne, *ibid.*, **46**, 2333 (1968)
- 15) B—R. Cho, Y—J. Lee, and I. Lee, This Journal, **13**, 195(1969)
- 16) H. S. Golinkin, Ph.D thesis, Univ. of Calgary (1967)
- 17) H. S. Harned and B. B. Owen, "The Physical Chemistry of Electrolytic Solution," 3rd ed. Reinhold Publishing Corp., New York. 1958. p. 358
- 18) O. Redlich and J. Bigeleisen, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 758 (1942)
- 19) O. Redlich and P. Rosenfeld, *Z. Physik Chem.*, A 155, 61(1931)
- 20) O. Redlich and D. M. Meyer, *Chem. Rev.*, **64**, 221(1964)
- 21) L. Hepler, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1426 (1957)
- 22) P. Mukerjee, *ibid.*, **65**, 740(1965)
- 23) R. E. Gibbson and O. H. Loeffler, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 443(1941)
- 24) D. Feakins and K. G. Lawrence, *J. Chem. Soc.*, A 212(1966)
- 25) G. Jones and M. Dole, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 2950(1929)
- 26) H. Falkenhagen and M. Dole, *Physik. Z.*, **30**, 611(1929)
- 27) A. Einstein, *Ann Physik.*, **19**, 289(1906), **34**, 591(1911)
- 28) R. H. Stokes and R. Mills, "Viscosity of Electrolytes and Related Properties" Pergamon Press Inc., N. Y., 1965, p. 34
- 29) M. Kaminsky, *Discussion Faraday Soc.*, **34**, 171(1957)
- 30) E. R. Nightingale, "Chemical Physics of Ionic Solutions" B. E. Conway and B. G. Barradas, Eds., John Wiley and Sons, Inc., N. Y. p87(1964)
- 31) S—K. Yoon, 동아농촌, 제 5집, 동아대학교 출판부(1969)