

해수의 전기전도도에 미치는 압력의 영향 (II)

—활성화에너지와 활성화부피변화—

黃金小* · 黃正儀**

THE EFFECT OF PRESSURE ON THE ELECTRICAL
CONDUCTIVITY OF SEA WATER (II)

—The Activation Energy and the Activation Volume Change—

Kum-Sho HWANG* and Jung-Ui HWANG**

In this study, physical and chemical properties of sea water were investigated qualitatively from the data measured by means of the conductive method as described in the previous paper.

The activation energy, $\Delta E'$, calculated from the suggested equation describing the electrical conductivity property of sea water was about 3.0 to 4.0 Kcal/mole at a given pressure and concentration.

The average values of the activation volume change, $\Delta V'$, over the pressure 1 to 1,200 bars decreased from -1.30 to -0.27 cm³/mole as the temperature increased from 10 to 25°C.

서 론

해수의 성질을 규명하는 여러가지 방법중에서도 전기전도도 측정법이 가장 많이 이용되고 있다. 해수의 비전도도는 많은 연구자(Horne *et al.*, 1962, 1963, 1964)들에 의해서 연구되었다. 특히 온도에 따른 변화값에서 활성화에너지를 계산하고 압력에 대한 비전도도 값에서 활성화부피를 계산하여 해수의 구조를 해석하여 왔다.

그러나 비전도도에서 활성화 에너지나 부피변화를 구하는 것은 이론상 모순이 많으며 당량전도도를 사용하는 것이 더욱 타당하다고 생각된다. 그렇지만 비전도도에서 당량전도도를 구하는 문제는 해수와 같은 복잡한 용액에서는 문제점이 많다. 첫째, 해수는 제 I 보(Kim *et al.*, 1977)에서 설명한 바와 같이 간단한 이온종으로 되어 있는것이 아니고 여러가지 복잡한 이온종으로 되어있으므로 계산에 필요한 농도와 활동도(Neff, 1970)를 쉽게 알아 낼 수 없다. 해수는 그의 조성(Lyman *et al.*, 1940; Horne *et al.*, 1964; Marshall *et al.*, 1968)이 자유로운 이온상태로만 있는것이 아니고 그 일부는 회합을 하거나 쌍을 형성하여 복잡한 상태로 존재하며 아직까지 그의 회합상태(Reiss, 1956; Fuoss, 1958; Pettit

et al., 1966; Hanna *et al.*, 1971; Justice, 1971; Yokoyama *et al.*, 1975)는 완전히 규명되지 않았다. 그래서 실제 비전도도에서 당량전도도를 계산하는데 많은 애로점이 있다. 이와같은 어려움이 있지만 지금까지 연구된 농도표시법을 사용하더라도 거의 정성적 설명에는 크게 지장이 없으므로 제 I 보에서 측정된 비전도도 값을 저자들이 제안한 식에 대입하여 당량전도도를 계산하고 이들값에서 활성화에너지와 부피변화를 계산하여 해수의 성질을 규명하고자 했다.

이 론

해수는 많은 이온들, 이온쌍 및 착이온들로 구성된 복잡한 전해질이다. 이들 이온중 실제로 전기를 운반할 수 있는 자유로운 이온들은 Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ 및 HCO₃⁻등이며 이들 이온들로 구성된 해수의 비전도도는 (1)식과 같다.

$$\kappa = \frac{K}{R} \quad (1)$$

(1)식에서 K 는 용기정수이고, κ 는 ohm⁻¹.cm⁻¹단위를 가진 1cm³해수의 비전도도이며, R 은 용기내부의 저항과 용량이 병렬이라고 생각하여 보정한 저항값이다. 비전도도에서 당량전도도, Λ 를 계산하는데

* 부산수산대학, National Fisheries University of Busan

** 경북대학교 문리과대학, College of Liberal Arts and Sciences Kyungpook National University

는 용액의 농도를 알아야 한다. 그러나 해수는 혼합 용액이므로 전도도식을 다음과 같이 변형하여 사용한다.

$$\text{즉, } \Lambda = \frac{1,000\kappa}{C} \text{ 또는 } 1,000\kappa = C\Lambda \text{ 식은}$$

$$1000\kappa = \sum_i C_i^+ \bar{\Lambda}_i^+ + \sum_i C_i^- \bar{\Lambda}_i^- = \sum_i C_i \bar{\Lambda}_i \quad (2)$$

(2) 식과같이 나타낸다. 여기서, C_i^+ 와 C_i^- 는 구성 양이온과 음이온의 당량 농도이고, $\bar{\Lambda}_i^+$ 와 $\bar{\Lambda}_i^-$ 는 구성 양이온과 음이온의 부분당량 전도도이다.

일정한 부피, 온도 및 압력하에서 부분당량전도도는 다음과 같다.

$$\bar{\Lambda}_i = 1000 \frac{\partial \kappa}{\partial C_i} \Big|_{V, T, P} \quad (3)$$

해수의 성분이온들중 어떤 이온의 부분당량전도도는 어떤 이온을 해수에 넣기전에 비전도도를 측정하고, 측정하고저 하는 이온의 적당량을 넣고 난 뒤에 다시 비전도도를 측정하여 이 두실험에서 변화율을 계산하므로써 구할 수 있다.

특히 1기압, 23°C에서 염분량35% 표준해수의 총괄전기도도값에 Cl^- 이온이 기여한 퍼센트는 64%였으며, Na^+ 이온은 29%로서 해수의 총괄전기도도값을 두이온이 거의 차지하고 있다.

Horne *et al.* (1964)에 의하면 1기압, 25°C에서 염소량 19.00% 해수의 전기도도 값은 거의 0.5M NaCl 수용액의 값과 같다고 보고한바 있다. Na^+ 와 Cl^- 이온들의 전기전도도는 해수 총이온 전기도도의 약 93%이며, 약 7%정도(Platford, 1965)는 Na^+ , Cl^- 이온들이 기여한다고 볼 수 있다.

고압하에서 당량전도도에 관한식은 Hwang *et al.* (1970)에 의하면 다음과 같다.

$$\Lambda = \frac{1000\kappa}{C(d_{P,T}/d_0)} \quad (4)$$

(4)식에서 C 는 실온, 1 bar에서 전해질의 당량농도이고, $d_{P,T}$ 는 P bar, T 온도에서의 밀도, d_0 는 실온, 1bar에서의 밀도이다. (4) 식에서 해수의 농도는 이미 설명한 바와 같이 정확히 알 수 없으므로 전해질 농도대신 염소이온의 농도를 이용하고 전해질 농도의 환산은 해수중 염소이온이 전도도의 64%를 차지하므로 계수 $\frac{100}{64}$ 를 곱하여 해수의 농도로 했다. 따라서 고압하에서 해수의 당량전도도는 아래와 같이 가정했다.

$$\Lambda = \frac{1000\kappa_{P,T}}{C_{Cl^-}(d_{P,T}/d_0)} \times \frac{64}{100} \quad (5)$$

여기서 밀도 값은 Newton *et al.* (1965)이 온도 0°C에서 25°C까지, 압력은 1bar에서 1,300 bar 범위

까지 Piston-and-Cylinder Volumometer를 사용하여 얻은 해수의 밀도값을 본실험에 그대로 이용하였다. (5)식의 비전도도, $\kappa_{P,T}$ 값들은 저자들(Kim *et al.*, 1977)에 의하여 (6)식과 (7)식으로 나타낼 수 있음을 알았다.

$$\kappa_{P,T} = \kappa_{i,T} + C'P \quad (6)$$

$$C' = aCl(\%) + b \quad (7)$$

(6)식에서 C' 는 실험적으로 구한 상수이며 염소량과 직선관계에 있었다.

가정된 (5)식으로부터 해수의 물리화학적성질을 이해하려면 (8)식과 (9)식을 이용(Hwang *et al.*, 1970)하여 각각 활성화에너지, ΔE^* 값과 활성화부피변화, ΔV^* 을 구해야 한다. 활성화에너지는 (8)식에서

$$\left(\frac{\partial \ln \Lambda}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta E^*}{RT^2} \quad (8)$$

활성화부피변화는 다음과 같다.

$$\left(\frac{\partial \ln \Lambda}{\partial P} \right)_T = -\frac{\Delta V^*}{RT} \quad (9)$$

결과 및 고찰

(5)식으로부터 계산한 해수의 당량전도도 값은 Table 1~Table 4 와 같으며 일정온도와 농도에서 증가한다고 Adams *et al.* (1931)이 보고한바 있다. 특히 NaCl은 강한 전해질이므로 묽은용액에서 완전히 해리된 상태이지만 진한 수용액에서는 Na^+ 이온과 Cl^- 이온이 쿨롱인력에 의해 느슨한 이온쌍상태로 회합하여 존재한다. 이런상태에 압력을 가하면 비록 진한 용액이라도 자유로운 이온상태로 더욱 해리하여 당량전도도가 증가하게 된다. 그리고 물은 강한 수소결합에 의하여 자유로운 이온과 Frank-wern flickering cluster (Horne, 1969)형으로 회합되어 상당히 안정된 상태에 있는데 압력과 열에너지를 받으면 구조가 파괴되면서 활성화에너지가 감소하여 이온의 이동도가 크지게 된다.

수용액의 전기전도도는 용매의 점도에 따라 크게 영향을 받기때문에 점도는 물의 구조와 안정도에 따라 달라지게 된다. 이와같은 수용액에서 전도도과 점도의 활성화에너지가 물구조에따라 강하게 영향을 받으므로 온도, 압력, 용매의 조성, 혹은 전해질의 종류 및 농도를 변화시키므로써 물구조상의 변화와 안정도를 정성적으로 조사 할 수 있다, Table 5는 (8) 식을 이용하여 Fig.1 처럼 Arrhenius plot했을때 얻어진 활성화에너지 ΔE^* 값이다.

해수의 전기전도도에 미치는 압력의 영향 (II)

Table 1. The effect of pressure on the conductance of sea water at 10°C

Press. (bars)	Λ , (cm^2 . mho. equiv. $^{-1}$)					
	6. 228‰	9. 063‰	11. 628‰	14. 311‰	16. 408‰	19. 372‰
100	44. 95	44. 78	44. 78	44. 85	45. 31	44. 44
200	45. 24	44. 98	45. 00	45. 14	45. 88	44. 90
300	45. 63	45. 11	45. 21	44. 45	46. 08	45. 13
400	45. 94	45. 33	45. 42	45. 42	46. 08	45. 50
500	46. 26	45. 56	45. 77	45. 40	46. 29	45. 78
600	46. 02	45. 81	46. 02	45. 39	46. 51	45. 99
700	46. 89	46. 06	46. 25	45. 38	46. 74	45. 90
800	47. 12	46. 34	46. 51	45. 38	46. 98	46. 19
900	47. 33	46. 49	46. 62	45. 38	47. 01	46. 50
1000	47. 47	46. 54	46. 74	45. 56	47. 26	46. 58
1200	47. 47	46. 45	46. 71	45. 42	47. 15	46. 75

Table 2. The effect of pressure on the conductance of sea water at 15°C

Press. (bars)	Λ , (cm^2 . mho. equiv. $^{-1}$)					
	6. 228‰	9. 063‰	11. 628‰	14. 311‰	16. 408‰	19. 372‰
100	50. 66	49. 87	50. 71	49. 66	50. 99	49. 37
200	51. 07	35. 00	51. 16	50. 05	51. 05	49. 96
300	51. 31	50. 26	51. 52	50. 51	51. 15	49. 76
400	51. 46	50. 38	51. 47	50. 65	51. 12	50. 10
500	51. 61	50. 69	51. 73	50. 65	52. 15	50. 15
600	51. 79	50. 90	52. 07	50. 67	51. 95	50. 52
700	51. 98	50. 97	52. 23	50. 90	52. 26	50. 86
800	52. 16	51. 04	52. 39	51. 14	52. 33	50. 92
900	52. 35	51. 12	52. 57	51. 38	52. 39	51. 02
1000	52. 55	51. 21	52. 56	51. 41	52. 47	50. 84
1200	52. 60	51. 28	52. 39	51. 50	52. 37	50. 67

Table 3. The effect of pressure on the conductance of sea water at 20°C

Press. (bars)	Λ , (cm^2 . mho. equivr. $^{-1}$)					
	6. 228‰	9. 063‰	11. 628‰	14. 311‰	16. 408‰	19. 372‰
100	56. 37	55. 47	56. 67	55. 62	56. 88	55. 30
200	56. 51	55. 69	56. 52	55. 88	57. 24	55. 84
300	56. 83	55. 93	56. 60	56. 16	57. 31	55. 98
400	57. 16	56. 19	56. 58	56. 44	57. 38	55. 90
500	57. 50	56. 27	56. 55	56. 47	57. 46	55. 96
600	57. 78	56. 40	56. 78	56. 79	57. 87	56. 06
700	58. 23	56. 52	56. 99	56. 84	57. 97	56. 20
800	58. 17	56. 64	57. 00	56. 89	58. 07	56. 35
900	58. 31	56. 76	57. 00	56. 96	58. 18	56. 50
1,000	58. 46	56. 89	57. 23	57. 01	57. 97	56. 66
1,200	58. 44	56. 85	57. 29	56. 90	57. 90	56. 49

Table 4. The effect of pressure on the conductance of sea water at 25°C

Press. (bars)	Λ , (cm^2 . mho. equiv. $^{-1}$)					
	6. 228‰	9. 063‰	11. 628‰	14. 311‰	16. 408‰	19. 372‰
100	63. 40	61. 71	62. 66	61. 35	62. 77	61. 14
200	63. 43	62. 05	62. 66	61. 71	63. 24	61. 91
300	63. 45	62. 18	62. 66	61. 76	63. 35	62. 07
400	63. 61	62. 32	62. 66	62. 14	63. 48	61. 84
500	63. 61	62. 47	62. 68	62. 20	63. 61	62. 02
600	63. 98	62. 44	62. 70	62. 28	63. 37	62. 20
700	64. 05	62. 63	62. 74	62. 38	63. 52	62. 41
800	64. 09	62. 59	63. 03	62. 46	63. 66	62. 19
900	64. 16	62. 57	63. 33	62. 57	63. 66	62. 40
1,000	64. 19	62. 73	63. 36	62. 66	63. 59	62. 19
1,200	64. 03	62. 54	63. 23	62. 58	63. 56	62. 21

해수의 전기전도도에 미치는 압력의 영향(II)

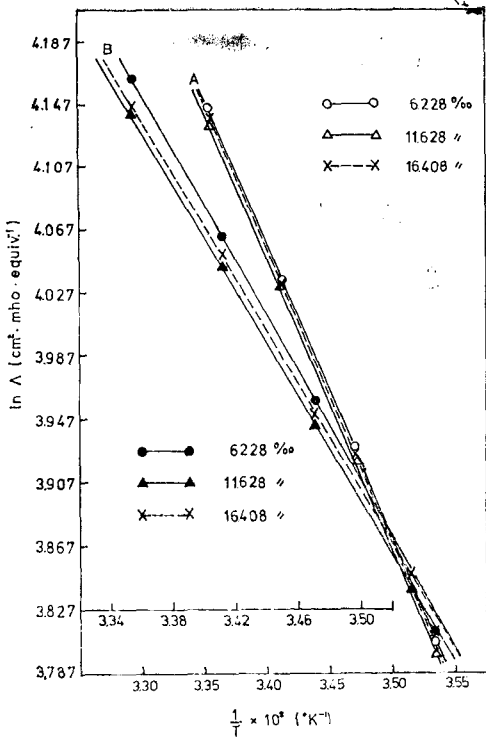


Fig. 1. Arrhenius plot for the conductance of sea water at 100 bars (part A) and 1200 bars (part B).

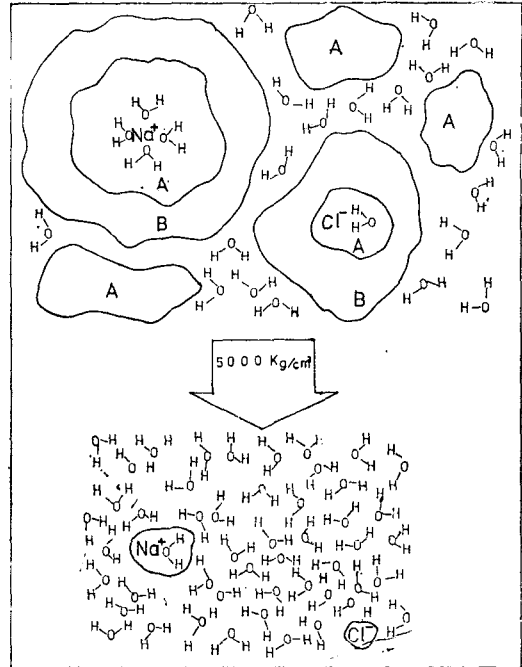


Fig. 2. The effect of pressure on an aqueous NaCl solution A, water structure enhanced region; B, water structure broken region.

Table 5. Activation energy, ΔE^* obtained by Arrhenius plots for the conductance of sea water

Press. (bars)	Activation energy, ΔE^* (Kcal/mole)					
	6.228‰	9.063‰	11.628‰	14.311‰	16.408‰	19.372‰
100	3.84	3.53	3.73	3.46	3.67	3.56
200	3.74	3.53	3.67	3.51	3.65	3.61
300	3.74	3.53	3.67	3.48	3.59	3.58
400	3.73	3.56	3.57	3.48	3.55	3.58
500	3.61	3.47	3.54	3.53	3.57	3.64
600	3.61	3.43	3.46	3.51	3.61	3.57
700	3.48	3.37	3.44	3.49	3.53	3.31
800	3.44	3.51	3.39	3.42	3.51	3.44
900	3.42	3.48	3.41	3.37	3.51	3.43
1000	3.37	3.36	3.39	3.39	3.31	3.23
1200	3.31	3.31	3.38	3.35	3.35	3.19

Table 6. Activation volume change, ΔE^* according to pressure from 1 bar to 1200 bars at constant per mil chlorinity and temperature

Temp. (°C)	Activation volume change, ΔV^* (cm^3/mole)					
	6.228‰	9.063‰	11.628‰	14.311‰	16.408‰	19.372‰
10	-1.65	-1.18	-1.53	-1.37	-1.18	-1.53
15	-0.84	-0.93	-0.81	-0.98	-0.62	-1.03
20	-0.80	-0.51	-0.34	-0.68	-0.60	-0.66
25	-0.32	-0.27	-0.07	-0.35	-0.47	-0.29

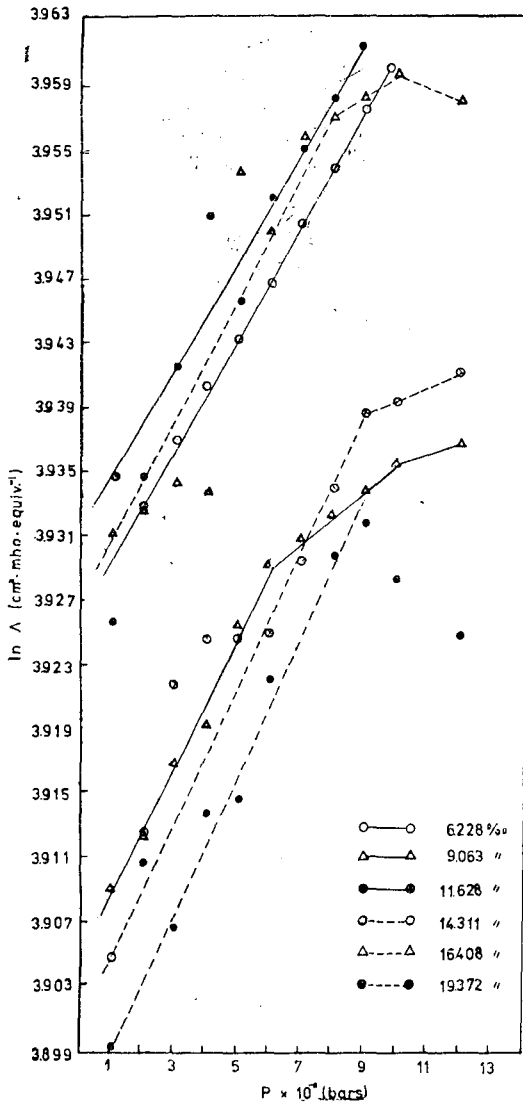


Fig. 3. The effect of pressure on the conductivity of sea water at 15°C.

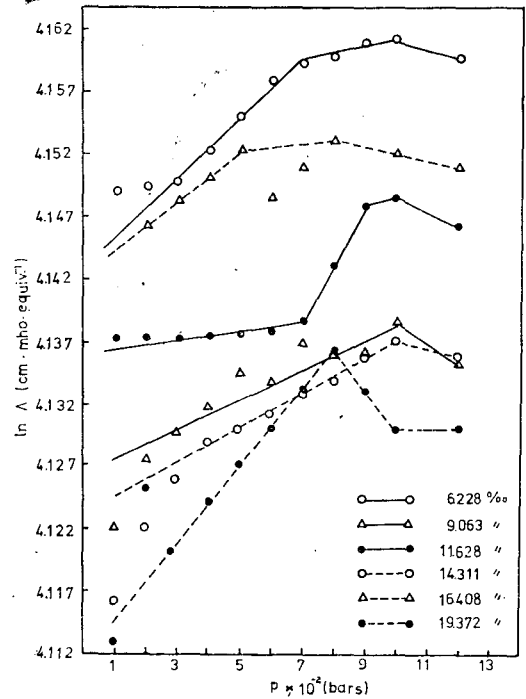


Fig. 4. The effect of pressure on the conductivity of sea water at 25°C.

Horne *et al.* (1964)에 의하면 수용액에서 HCl, KOH, KCl 및 NaCl과 같은 강 전해질의 활성화 에너지, ΔE^* 는 3.0~4.0 Kcal/mole이라고 보고한바 있다. 본 실험에서도 활성화 에너지는 압력이 증가함에 따라 감소하는 경향이던 대체로 온도, 압력 및 농도에 관계없이 3.0~4.0 Kcal/mole이었다. 특히 해수는 복잡한 진한 수용액인데도 단일종과 같은 활성화 에너지 값을 가짐은 주목할 만한 것이다. Horne *et al.* (1964) 이 전기 전도도법으로 해수의 활성화 에너지를 구했든바 1기압에서 약 4.5 Kcal/mole이었고, 압력이

1,000 kg/cm²에서는 4.0 Kcal/mole보다 조금 적은 값을 보고한바 있다.

단일종중에서 KCl같은 염은 '정상'전도현상을 나타내나 HCl은 반대로 '비정상'전도현상을 나타낸다. 역시 해수도 '정상 전도도'를 갖는 물질과 '비정상 전도도'를 갖는 물질이 혼합된 용액이라고 볼 수 있으며 Na⁺이온은 수용액에서 물과 안정한 구조를 비교적 잘 만드는 이온이기때문에 NaCl의 첨가시 활성화에너지를 증가하게 한다. 반면에 K⁺이온은 구조-파괴 이온이어서 KCl을 첨가하면 ΔE*값이 감소하게하는 특징을 가지고 있다. (Gurney, 1953; Horne *et al.*, 1966). Table 6은 (9)식으로부터 구한 활성화부피, ΔV*값이며 Fig.3 과 Fig.4 는 압력의존성을 보기위해 온도별로 표시한 것이다. 압력과 온도가 높을수록 심한 편차를 나타낸다. Table 6에서 활성화부피, ΔV*는 온도가 증가할때 감소하는 경향이 있으며 온도, 10~25°C범위에서 염소량이 6.228%일때, -1.65~-0.32 cm³/mole; 9.063%일때, -1.18~-0.27 cm³/mole; 11.628%일때, -1.53~-0.07 cm³/mole; 14.331%일때, -13.7~-0.35 cm³/mole; 16.408%일때, -1.18~-0.47 cm³/mole; 19.372%일때, -1.53~-0.29 cm³/mole이었다. 수용액에 압력을 가하면 착이온들이 상당히 해리를 하지만 이온쌍들은 비교적 적은 영향을 받게되므로 활성화 부피를 조사하프로서 물의성질과 구조를 정성적으로 설명 할 수 있다.

이온쌍형성은 비교적 임시적인 이온회합이므로 압력을 가하면 Fig.2 의 B부분의 수화층이 약간만 변할 뿐이다. 그러나 착이온이 형성된 수용액이던 전해질의 수화층이 심하게 파괴되어 수화층 B부분, cluster zone은 말할것도 없고 A부분까지 극부적으로 파괴되어 큰부피변화가 생긴다.

심지어 2,000 bar정도의 수압이 작용하면 이온에 가장 가깝게 결합한 물의층은 제외하고 모든 물들의 결합이 완전히 파괴된다(Horne *et al.*, 1964).

요 약

제 I 보에서 측정된 해수의 비전도도 값을 사용하여 본논문에서 저자들이 제안한 식으로부터 얻어진 당량 전도도를 Arrhenius plot 했을 때 활성화에너지, ΔE*는 압력 및 농도변화에 따라 3.0~4.0 Kcal/mole범위이었다, 압력변화에 따른 활성화 부피변화의 평균치는 측정된 온도와 압력에서 -0.27~-1.30 cm³/mole 범위였다. (염소량이 6.228%, -1.65~-0.32 cm³/

mole; 9.063%, -1.18~-0.27 cm³/mole; 11.628%, -1.53~-0.07 cm³/mole; 14.331%, -1.37~-0.35 cm³/mole; 16.408%, -1.18~-0.47 cm³/mole; 19.372%, -1.53~-0.29 cm³/mole)이들값으로 해수의 성질과 물의구조를 정성적으로 밝힐 수 있었다.

본 논문 정리를 위해 조언하여 주신 원종훈교수님께 감사드립니다.

문 헌

- Adams, L. M. and R. E. Hall(1931): The effect of pressure on the electrical conductivity of solutions of sodium chloride and of other electrolytes. *J. Phys. Chem.* 35, 2145-2163.
- Fuoss, R. K. (1958): Ionic association [III]. The Equilibrium between ion pairs and free ions. *J. Amer. Chem. Soc.* 80, 5059-5061.
- Gurney, R. W. (1953): Ionic processes in solution. Chapter 9, McGraw-Hill, New York.
- Horne, R. A. and G. R. Frysinger(1962); The effect of pressure on the electrical conductivity of sea water. Arthur D. Little, Inc. Project Trident. Tech. Report No. 1270826, 65p.
- _____ and _____ (1963): The effect of pressure on the electrical conductivity of sea water. *J. Geophys. Res.* 68(7), 1967-1973.
- _____, B. R. Myers and G. R. Frysinger(1963): Effect of pressure on the activation energy of electrical conduction in aqueous solution. *J. Chem. Phys.* 39(10), 2666-2673.
- _____ and R. A. Courant(1964): The temperature dependence of the activation energy of the electrical conductivity of sea water in the temperature range 0°C to 10°C. *J. Geophys. R.* 69(6), 1152-1154.
- _____ and _____ (1964): Application of Walden's rule to the electrical conduction of sea water. *J. Geophys. Res.* 69(10), 1971-1977.
- _____ and _____ (1964): The effect of pressure on the electrical conductivity of aqueous, mixed electrolyte solutions. *J. Chem.*

- Soc. 3548-3553.
- _____ and D. S. Johnson(1966): Arrhenius activation energy of electrical conductance of aqueous lithium and cesium chloride solutions in the $-2^{\circ}\sim+12^{\circ}\text{C}$ range. *J. Chem. Phys.* 45(1), 21-23.
- _____, (1969): "Marine Chemistry". John Wiley & Sons, Inc. p.11-33, p.88-125.
- Hwang, J. U., H. Lüdemann and D. Hartmann (1970): Die elektrische Leitfähigkeit Konzentriertber wässriger Alkalihalogenidlösungen bei hohen Drucken und Temperaturen. *High Temp. High Press.* 2, 651-669.
- _____ and O. S. Oh (1973): A study on the electrolytic conductance of salt in water-dioxane mixture solutions under high pressure and temperature, MOST (Korea), R-73-82, 11-18.
- Hanna, E. M., A. D. Pethbridge and J. E. Prue (1971): Ion association and the analysis of precise conductimetric data. *Electrochimica Acta* 16, 677-686.
- Justice, J. C.(1971): An interpretation for the distance parameter of the Fuoss-Onsager conductance equation in the case of ionic association. *Electrochimica Acta* 16, 701-712.
- Kim, C. Y. and K. S. Hwang(1977): The effect of pressure on the electrical conductivity of sea water(I). Specific conductance of sea water under high pressure. *Bull. Korean Fish. Soc.* 10(4), 205-212.
- Lyman, J. and R. H. Fleming (1940): Composition of sea water. *J. Mar. Res.* III (2), 134-146.
- Marshall, W. L. and R. Slusher (1968): Aqueous systems at high temperature. Solubility to 200°C . of calcium sulfate and its hydrates in sea water and saline water concentrates, and temperature-concentration limits. *J. Chem. Eng. Data* 13(1), 83-93.
- Neff, G. W. (1970): Use of a modification of the Debye-Hückel equation to calculate activity coefficients from measured activities in electrolyte solutions. *Anal. Chem.* 42 (13), 1579-1582.
- Newton, M. S. and G. C. Kennedy(1965): An experimental study of the P-V-T-S relations of sea water. *J. Mar. Res.* 23(2), 88-103.
- Platford, R. F. (1965): The activity coefficient of sodium chloride. *J. Mar. Res.* 23(2), 55-68.
- Park, K. H. (1964): Partial equivalent conductance of electrolytes in sea water. *Deep-Sea Res.* 11, 729-736.
- Pettit, L. D. and S. Bruckenstein (1966): The thermodynamics of ion association in solution (I). An extension of the Denison-Ramsey equations. *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 4783-4789.
- Reiss, H. (1956): Refined theory of ion pairing (I). Equilibrium aspects. *J. Chem. Phys.* 25(3), 400-407.
- Reiss, H. (1956): Refined theory of ion pairing (II). Irreversible aspects. *J. Chem. Phys.* 25(3), 408-413.
- Yokoyama, H. and H. Yamatera (1975): A theory of ion association as a complement of Debye-Hückel theory. *Bull. Chem. Soc. Japan.* 48(6), 1770-1776.