

## 물-메탄올 혼합용매에서 KCl의 $r$ -함수에 대한 壓力의 效果

鄭傑在\* · 金學成 · 權五龍 · 車星極†

慶北大學校 自然科學大學 化學科

†慶南大學校 自然科學大學 化學科

(1992. 8. 24 접수)

## Effects of Pressure on $r$ -Function of KCl in Water-Methanol Systems

Jong Jae Chung, Hag Sung Kim, Oh Ryong Kwon, and Seong Keuck Cha†

Department of Chemistry, Kyungbook National University, Taegu 702-701, Korea

†Department of Chemistry, Kyungnam University, Masan 630-701, Korea

(Received August 24, 1992)

**요 약.** 물-메탄올 혼합용매에서 KCl의 용매화에 미치는 압력의 효과를 알기 위하여 여러 가지 압력 하에서 물-메탄올 혼합 용매의 밀도와 점성도 및 이 혼합용매에서 KCl의 무한희석시 당량 전도도를 측정하여  $r$ -함수를 구하였다. 25°C, 1기압에서 KCl의  $r$ -함수는 물에서는 0.613이나 메탄올의 양이 증가함에 따라 감소하다가 다시 증가하였으며 고압하에서도 대기압에서와 비슷한 변화의 경향을 보였다. 일정 압력 하에서는 메탄올의 양이 증가함에 따라  $r$ -함수가 감소하다가 다시 증가하였으나, 일정 용매조성에서 압력이 증가하면  $r$ -함수는 감소하였다.

**ABSTRACT.** The effect of pressure on solvation of potassium chloride was studied by the density and viscosity measurements of water-methanol systems and the conductance measurements of KCl in this systems. These were used to calculate the  $r$ -function of KCl. It was found that the  $r$ -function of KCl which is 0.613 at 25°C and 1 bar in water was continuously decreased to the minimum point and enhanced with increasing the composition of methanol. At high pressure, the  $r$ -function of KCl was similar to that of normal pressure. But  $r$ -function decreased with increasing pressure at the specific component of methanol.

### 서 론

용액속에서 용질의 용매화 성질은 용액 화학에서 중요하다. 용액속에서 어떤 용매가 용질을 얼마나 용매화할 것인가 하는 것은 순수 화학에서 뿐만 아니라 생화학이나 응용화학에서도 대단히 중요한 성질중의 하나로 알려져 있다. 특히 혼합 용매내에서는 한 용매가 용질을 선택적으로 용매화하므로 순수 용매에서와는 다른 성질을 나타낸다고 알려져 있다<sup>1</sup>. 이와같은 용매화의 정도나 선택성은 용질이나 용매의 특성에 따라 다를 뿐만 아니라 온도나 압력의 영향도 많이 받는다. 대기 상압하에서 이들에 대한

연구<sup>2-10</sup>는 많이 되어 있으나 고압하에서는 순수 용매에서 제한된 연구만<sup>11,12-14</sup>이 이루어져 있고 혼합용매에서는 거의 연구된 바가 없다. 이와같이 고압하에서 혼합용매에 대한 연구가 매우 부족한 것은 고압하에서 용매의 밀도나 점성도 등의 물성을 측정하는데 애로가 많기 때문이라고 할 수 있다.

본 연구에서는 고압하에서의 물-메탄올 혼합용매의 밀도와 점성도를 측정함과 동시에 이 혼합용매 하에서 전도도법을 사용하여 KCl의 무한 희석시 당량전도도를 측정하여 KCl의 용매화를 나타내는  $r$ -함수<sup>15</sup>를 구하였다.

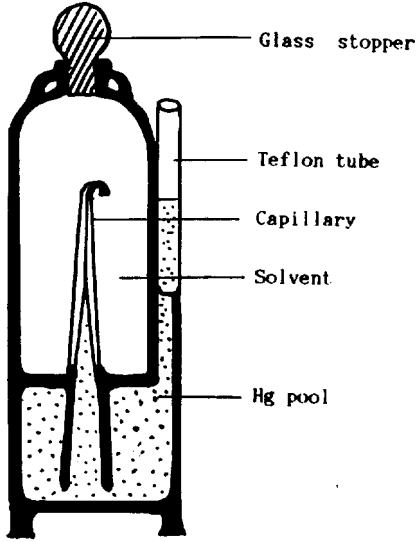


Fig. 1. Schematic diagram of pycnometer.

### 실 험

**시약 및 측정장치.** 실험에 사용한 KCl은 Merck사, 메탄올은 Aldrich사 스펙트로용 특급 시약을 사용했다. 농도는 침전법을 이용하여 적정해서 구했다. 용매로 사용한 증류수는 3차 이상의 이온교환수지를 통한 비전도도가  $10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 인 것을 사용했다. 고압하의 전도도 측정장치는 문헌<sup>14</sup>에 있는 것과 같은 것을 사용하였다.

고압하의 밀도 측정 장치<sup>16</sup>는 Fig. 1과 같으며 pyrex로 만들었다. 측정액은 수은으로 가압액과 분리한 후 고압 용기에 넣어 가압 후 밀도계에 유입된 수은의 양으로 부피 변화를 측정하여 밀도를 계산하였다.

고압하의 점성도는 Fig. 2와 같은 Bridgeman이 고안한 고압 용기 중에서 Hopper-Viskosimeter 형을 본 연구실에서 제작하여 공 낙하법<sup>17</sup>으로 측정하였다.

점성도의 측정은 측정액과 볼(ball)을 측정기 내에 장치된 테프론관속에 넣고 테프론 갓(cap)과 나사(grand nut)로 밀폐 후 액분리기를 거쳐서 고압 발생기에 연결한다. 고압 발생기로 압력을 가하면 액분리기의 한편에 유압이 걸리고 유압은 액분리기의 반대편 쪽의 측정액으로 전달된다. 원하는 온도와 압력의 평형에 도달하면 장치를 거꾸로 세워서 볼이

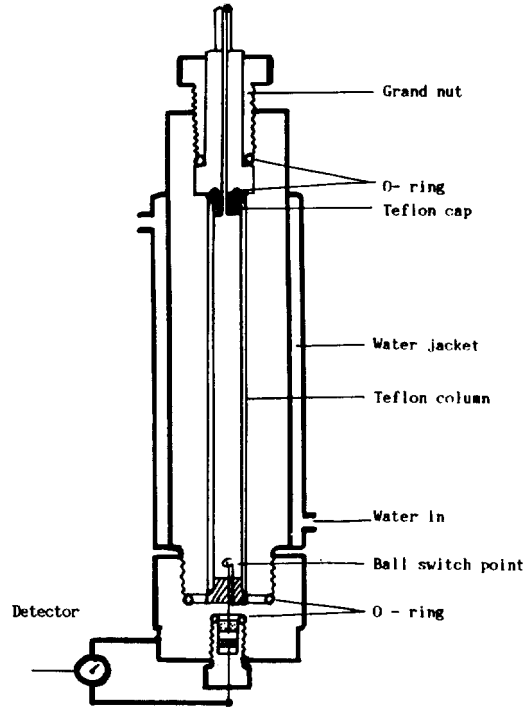


Fig. 2. Schematic diagram of viscosity apparatus.

떨어지게 할 때를 기준 시간으로 잡는다. 볼이 검출기에 닿으면 저항기의 저항이 변하므로 낙하 시간을 알 수가 있다.

**측정방법과 계산.** Walden의 이론을 Kohlrausch의 이온독립 이동의 법칙과 관계지워 당량전도도,  $\Lambda$ ,와 이온 반지름  $r$ ,의 관계식으로 나타내면 다음과 같다. 이 식은 문헌<sup>15</sup>에 있는 것으로 본 연구에서 고압하에 적용하였다.

$$\Lambda_0 = \frac{\epsilon F}{1800\pi\eta} \left( \frac{Z^+}{r_{s^+}} + \frac{Z^-}{r_{s^-}} \right) \quad (1)$$

여기서  $\epsilon$ ,  $F$ ,  $\eta$ 는 각각 전하, Faraday 상수 및 용매의 점성도이다.  $Z^+ = Z^- = 1$ 인 경우에는 (1)식은 다음과 같다.

$$\Lambda_0 = \frac{\epsilon F}{1800\pi\eta} \left( \frac{1}{r_{s^+}} + \frac{1}{r_{s^-}} \right) \quad (2)$$

(2)식을 다시 정리하면 (3)식이 된다.

$$\Lambda_0 = \frac{\epsilon F}{1800\pi\eta} \left( \frac{r_{s^+} + r_{s^-}}{r_{s^+} r_{s^-}} \right) \quad (3)$$

혼합용매중에서 압력 변화에 따른 수율값이 측정되어 있지 않아서, 전해질의 당량 전도도로부터 각 이온의 전도도값으로 분할할 수 없으므로, 각 이온의 용매화된 이온 반지름을 직접 알 수는 없다.

그런데 식 (3)  $\left(\frac{r_o^+ + r_o^-}{r_o^+ r_o^-}\right)$ 의 역수  $\left(\frac{r_o^+ r_o^-}{r_o^+ + r_o^-}\right)$ 를  $r$ -함수( $r$ -function, 여기서부터  $r_f$ 로 표시)라 정의<sup>15</sup>하며,  $r$ -함수는 염의 환산된 반지름이라고 할 수 있는 값이다. 그래서 식 (3)은 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$r_f = \frac{\epsilon F}{1800\pi\eta} \frac{1}{\Lambda} \quad (4)$$

용매의  $\eta$ 와 전해질의  $\Lambda$ 의 값을 실험적으로 구하면  $r_f$ 를 계산할 수가 있다. 여기서  $r$ -함수의 크기는 전해질의 용매화 정도를 나타내는 것으로 알려져 있다<sup>15</sup>. 식 (4)의 계산에 필요한 고압하의 혼합용매의 점성도는 다음 관계식으로부터 구할 수 있다.

$$\eta_1/\eta_2 = t_1(\rho - \rho_1)/t_2(\rho - \rho_2) \quad (5)$$

여기서 기준액의 점성도를  $\eta_1$ , 밀도를  $\rho_1$ , 기준액에서 불의 낙하시간을  $t_1$ 이라 하고 불의 밀도를  $\rho$ , 측정액의 점성도를  $\eta_2$ , 밀도를  $\rho_2$ , 측정액에서 불의 낙하시간을  $t_2$ 라 하면,  $\eta_1$ ,  $\rho_1$ ,  $t_1$ ,  $\rho$ ,  $\rho_2$ 와  $t_2$ 를 알면 측정액의 점성도를 계산할 수 있다.

### 결과 및 고찰

물과 메탄올 혼합용매의 밀도를 온도는 20~35°C까지 5°C 간격으로, 압력은 1~2500 bar 범위에서 500 bar 간격으로 혼합용매의 조성을 변화시키면서 측정하여 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 일정한 온도 및 조성에서는 압력이 증가하면 예측할 수 있는 바와 같이 밀도는 증가하였다.

이 혼합용매의 점성도 역시 밀도와 같은 온도와 압력에서 측정하여 계산한 결과를 Table 2에 나타내었다.

물과 메탄올 혼합용매의 점성도는 온도가 높아지면 감소하고 압력이 높아지면 증가하였다. 그러나 일정 온도 및 압력에서는 메탄올 함량이 40 혹은 50 W%(weight percentage of methanol) 부근까지는

점성도가 증가하다가 다시 감소하였다. 낮은 압력에서는 40 W% 부근에서 최대값을 가지나 압력이 높아지면 50 W% 부근에서 최대값을 나타내었다. 이와같은 현상은 높은 온도에서도 일어나며 온도가 50, 80, 또는 100°C로 높아지면 최대치는 50 W% 부근으로 옮겨간다고 보고되어 있다<sup>16</sup>. Fig. 3에는 25°C에서 물-메탄올 혼합용매의 점성도를 도시하였다. 이 그림에서 알 수 있듯이 1500 bar까지는 40 W% 부근에서 최대값을 가지나 압력이 2000과 2500 bar에서는 50 W% 부근에서 최대가 되었다.

물과 메탄올 혼합용매에서 KCl의 한계 당량전도도를 Table 3에 나타내었다. 한계값은 5가지 이상의 온도에서 측정된 값을 전도도와 농도의 관계 그래프에서 외삽하여 구한 값이다. 대기압 하에서 이 혼합용매에 대한 KCl의 한계 당량전도도는 이미 보고되었으며<sup>10</sup> 압력에 따른 KCl의 한계 당량전도도는 비교할 문헌이 없어서 측정된 값을  $r_f$  계산에 그대로 사용하였다.

KCl의 한계 당량전도도값은 온도가 증가함에 따라 증가하였으나 압력이 증가함에 따라서는 증가하다가 다시 감소하였다. 이와같은 경향은 용질의 이동도가 온도가 증가함에 따라서는 증가하고, 압력이 증가함에 따라서는 증가하다가 감소하기 때문이다. 일정 온도와 일정 압력에서 한계 당량전도도값은 메탄올의 조성이 증가함에 따라 감소하다가 최소치를 지나서 다시 증가한다. 이는 메탄올의 조성이 증가함에 따라 Table 2에서 알 수 있듯이 용매가 순수한 물에서 메탄올 양이 증가함에 따라 용매의 점성도는 혼합용매가 특정 조성에 이를 때까지는 증가하고, 이에 따라서 용질의 이동도가 감소하였다. 그러나 이 특정 조성을 지나면서 용매의 점성도는 다시 감소하며 이에 따라서 용질의 이동도가 증가하게 되고 따라서 용질의 한계 당량전도도도 증가되기 때문이다.

물과 메탄올 혼합용매의 점성도와 물과 메탄올 혼합용매에서의 KCl 한계 당량전도도값을 식 (4)에 대입하여, 구한  $r$ -함수를 Table 4에 나타내었다.

25°C, 1기압, 물에서 KCl의  $r$ -함수는 0.613이나, 문헌치<sup>15</sup>는 0.642이다. 이와같이 오차가 생긴 이유는 다음과 같다. 본 연구에서 측정된 KCl의 한계 당량전도도 150.0(ohm<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>)이고 문헌치<sup>15</sup>는 150.3이

Table 1. Density (g/ml) of water-methanol systems

Temp.(°C)	W% <sup>a</sup>	Pressure(bars)					
		1	500	1000	1500	2000	2500
20	0	0.9982	1.0299	1.0434	1.0527	1.0621	1.0701
	5	0.9896	1.0137	1.0281	1.0420	1.0514	1.0577
	10	0.9815	1.0040	1.0185	1.0327	1.0420	1.0459
	20	0.9666	0.9878	1.0019	1.0145	1.0239	1.0285
	30	0.9515	0.9709	0.9845	0.9978	1.0061	1.0116
	40	0.9345	0.9524	0.9658	0.9792	0.9866	0.9921
	50	0.9156	0.9320	0.9453	0.9596	0.9656	0.9713
	60	0.8946	0.9096	0.9222	0.9364	0.9409	0.9477
	70	0.8715	0.8851	0.8979	0.9112	0.9152	0.9219
	80	0.8469	0.8590	0.8713	0.8841	0.8888	0.8941
	90	0.8202	0.8311	0.8432	0.8542	0.8592	0.8639
100	0.7919	0.8018	0.8133	0.8235	0.8285	0.8325	
25	0	0.9971	1.0228	1.0378	1.0499	1.0593	1.0641
	5	0.9885	1.0010	1.0252	1.0384	1.0494	1.0549
	10	0.9805	1.0010	1.0160	1.0294	1.0374	1.0425
	20	0.9656	0.9843	0.9979	1.0123	1.0204	1.0251
	30	0.9504	0.9680	0.9817	0.9957	1.0034	1.0082
	40	0.9304	0.9461	0.9596	0.9737	0.9812	0.9864
	50	0.9146	0.9291	0.9433	0.9575	0.9633	0.9691
	60	0.8865	0.8991	0.9128	0.9267	0.9317	0.9382
	70	0.8704	0.8815	0.8955	0.9285	0.9132	0.9193
	80	0.8399	0.8504	0.8618	0.8748	0.8804	0.8858
	90	0.8191	0.8284	0.8020	0.8521	0.8572	0.8823
100	0.7867	0.7950	0.8065	0.8171	0.8212	0.8268	
30	0	0.9957	1.0170	1.0332	1.0470	1.0562	1.0594
	5	0.9870	1.0071	1.0244	1.0360	1.0437	1.0486
	10	0.9801	1.0006	1.0150	1.0286	1.0368	1.0422
	20	0.9638	0.9805	0.9944	1.0094	1.0161	1.0223
	30	0.9463	0.9625	0.9758	0.9900	0.9967	1.0034
	40	0.9250	0.9394	0.9530	0.9672	0.9737	0.9799
	50	0.9035	0.9167	0.9302	0.9452	0.9500	0.9562
	60	0.8820	0.8939	0.9074	0.9209	0.9260	0.9326
	70	0.8588	0.8693	0.8815	0.8946	0.9001	0.9067
	80	0.8343	0.8432	0.8551	0.8681	0.8731	0.8792
	90	0.8102	0.8180	0.8298	0.8417	0.8469	0.8520
100	0.7800	0.7859	0.7982	0.8085	0.8125	0.8184	
35	0	0.9940	1.0145	1.0285	1.0429	1.0521	1.0568
	5	0.9863	1.0054	1.0203	1.0331	1.0416	1.0460
	10	0.9795	0.9967	1.0123	1.0255	1.0330	1.0391
	20	0.9613	0.9737	0.9917	1.0061	1.0119	1.0184
	30	0.9425	0.9581	0.9710	0.9849	0.9909	0.9976
	40	0.9244	0.9370	0.9517	0.9657	0.9705	0.9784
	50	0.9006	0.9128	0.9260	0.9400	0.9449	0.9524
	60	0.8789	0.8887	0.9029	0.9164	0.9215	0.9279
	70	0.8538	0.8634	0.8755	0.8887	0.8938	0.8979
	80	0.8318	0.8392	0.8516	0.8641	0.8692	0.8747
	90	0.8125	0.8189	0.8304	0.8429	0.8481	0.8539
100	0.7771	0.7972	0.8094	0.8199	0.8236	0.8299	

<sup>a</sup>W%: Weight percentage of Methanol.

Table 2. Viscosity (centipoise) of water-methanol systems

Temp.(°C)	W%	Pressure(bars)					
		1	500	1000	1500	2000	2500
20	0	1.002	1.111	1.210	1.317	1.431	1.566
	10	1.327	1.453	1.603	1.769	1.961	2.192
	20	1.602	1.824	2.051	2.229	2.423	2.692
	30	1.792	2.173	2.340	2.656	3.022	3.248
	40	1.834	2.237	2.595	2.929	3.398	3.742
	50	1.760	2.210	2.531	2.909	3.406	3.804
	60	1.599	1.961	2.307	2.731	3.162	3.637
	70	1.365	1.712	2.058	2.504	2.923	3.423
	80	1.127	1.434	1.777	2.248	2.619	3.154
	90	0.859	1.154	1.504	1.941	2.385	2.827
	100	0.586	0.903	1.202	1.634	2.095	2.423
25	0	0.891	0.986	1.105	1.169	1.252	1.353
	10	1.163	1.376	1.438	1.542	1.681	1.836
	20	1.401	1.640	1.769	1.963	2.164	2.346
	30	1.635	1.796	2.051	2.358	2.733	3.036
	40	1.726	1.933	2.252	2.613	2.948	3.284
	50	1.632	1.883	2.281	2.602	3.008	3.392
	60	1.466	1.671	2.029	2.434	2.898	3.128
	70	1.250	1.504	1.836	2.131	2.442	2.867
	80	1.098	1.290	1.545	1.742	2.214	2.745
	90	0.770	1.038	1.258	1.498	1.943	2.214
	100	0.451	0.784	1.042	1.391	1.814	2.037
30	0	0.798	0.866	0.992	1.096	1.187	1.253
	10	1.094	1.199	1.334	1.421	1.572	1.701
	20	1.321	1.434	1.601	1.778	1.986	2.214
	30	1.525	1.685	1.893	2.165	2.467	2.731
	40	1.628	1.741	2.034	2.337	2.708	2.964
	50	1.551	1.755	2.004	2.333	2.752	3.107
	60	1.386	1.679	1.826	2.210	2.582	3.054
	70	1.190	1.466	1.603	1.945	2.310	2.672
	80	0.941	1.166	1.381	1.689	2.109	2.320
	90	0.655	0.914	1.172	1.466	1.717	1.983
	100	0.368	0.655	0.902	1.143	1.562	1.704
35	0	0.719	0.793	0.893	1.010	1.101	1.150
	10	1.004	1.027	1.106	1.283	1.398	1.506
	20	1.227	1.294	1.405	1.605	1.815	1.964
	30	1.426	1.474	1.664	1.986	2.158	2.479
	40	1.518	1.604	1.841	2.130	2.444	2.746
	50	1.460	1.558	1.809	2.129	2.467	2.794
	60	1.303	1.418	1.641	1.981	2.338	2.598
	70	1.062	1.176	1.426	1.741	2.074	2.324
	80	0.861	0.950	1.224	1.505	1.822	2.047
	90	0.509	0.750	0.935	1.235	1.506	1.779
	100	0.305	0.512	0.651	0.943	1.251	1.466

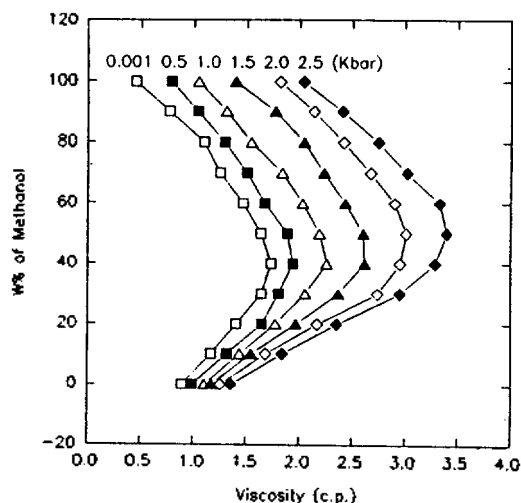


Fig. 3. Viscosity of water-methanol systems.

나 가장 타당하게 받아들여지고 있는 KCl의 한계 당량전도도는 149.9<sup>19</sup>이다. 또한 물의 25°C, 1기압에서 점성도값을 비교하면 C.R.C<sup>20</sup>는 0.8904이고 본 연구에서 측정된 값은 0.8910이며 문헌치<sup>15</sup>를 보면 0.8494로 보고되어 있다. 따라서 본 연구에서 계산된  $r$ -함수는 믿을 수 있는 값이라 생각된다.

그리고 메탄올의 조성에 따른  $r$ -함수는 용매의 조성이 달라 절대값을 비교할 수 없었다. Table 4에서 알 수 있듯이 메탄올의 조성이 증가함에 따라  $r$ -함수는 감소하다가 최소치(압력이 낮을 때는 20 W% 부근)를 지나서 다시 증가하였다. 메탄올의 조성이 증가함에 따라  $r$ -함수가 감소하는 이유는 KCl의 수화된 최외각의 수화층에 있는 물분자가 메탄올로 교환되기 때문이다<sup>15</sup>. 즉, 메탄올이 수화된

Table 3. Limiting equivalent conductance ( $\Lambda$ ,  $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2$ ) of KCl in water-methanol systems

Temp.(°C)	W% <sup>a</sup>	Pressure(bars)					
		1	500	1000	1500	2000	2500
20	0	135.7	136.8	137.8	138.1	137.5	136.4
	10	109.2	110.7	112.5	113.3	112.8	112.2
	30	88.3	90.6	91.2	88.6	87.7	85.2
	40	69.5	70.4	70.6	68.7	67.1	65.5
	50	66.1	68.1	67.3	64.5	63.0	61.7
	70	73.4	77.1	74.1	70.1	67.9	63.5
	90	88.3	93.7	89.1	83.4	78.3	74.4
25	0	150.0	151.7	152.6	152.1	150.7	149.8
	10	124.9	126.7	128.8	129.3	129.7	128.7
	30	90.5	92.8	92.7	90.8	89.2	88.5
	40	80.0	82.2	81.6	78.4	76.2	74.6
	50	76.2	78.6	76.0	72.0	67.1	65.9
	70	81.5	85.9	82.6	76.5	74.6	70.6
	90	90.2	103.7	102.6	92.6	86.5	80.5
30	0	164.9	167.4	168.2	166.9	165.2	164.2
	10	138.4	140.4	141.4	140.5	139.7	138.4
	30	100.9	104.0	102.8	101.0	99.8	97.8
	40	88.5	91.5	90.1	87.6	85.2	83.1
	50	85.7	89.3	85.5	81.4	78.5	75.8
	70	90.2	98.5	93.3	87.9	84.3	78.9
	90	105.5	114.9	110.4	105.4	99.6	95.4
35	0	179.9	182.3	182.8	181.2	179.1	177.6
	10	152.2	154.1	155.2	154.2	153.4	152.0
	30	110.9	114.5	112.3	108.8	106.6	104.3
	40	97.5	103.9	102.3	99.4	96.6	93.3
	50	94.5	98.3	94.0	90.9	87.9	85.8
	70	99.8	108.0	103.4	98.6	93.2	89.1
	90	114.2	123.1	119.9	115.8	109.0	105.3

Table 4. The  $r$ -function(Å) of KCl in water-methanol systems

Temp.(°C)	W%	Pressure(bars)					
		1	500	1000	1500	2000	2500
20	0	0.603	0.539	0.491	0.451	0.416	0.384
	10	0.566	0.510	0.454	0.409	0.370	0.333
	30	0.518	0.416	0.384	0.348	0.309	0.296
	40	0.643	0.520	0.447	0.407	0.359	0.334
	50	0.704	0.545	0.481	0.437	0.382	0.349
	70	0.818	0.621	0.537	0.467	0.413	0.377
	90	1.080	0.758	0.612	0.506	0.439	0.388
25	0	0.613	0.548	0.486	0.461	0.434	0.404
	10	0.564	0.450	0.442	0.411	0.376	0.347
	30	0.554	0.492	0.431	0.383	0.336	0.305
	40	0.593	0.516	0.446	0.402	0.365	0.325
	50	0.659	0.554	0.473	0.437	0.391	0.345
	70	0.804	0.634	0.540	0.501	0.450	0.405
	90	1.095	0.762	0.661	0.593	0.508	0.460
30	0	0.623	0.565	0.491	0.448	0.418	0.398
	10	0.541	0.487	0.434	0.410	0.373	0.348
	30	0.533	0.468	0.421	0.375	0.333	0.307
	40	0.569	0.514	0.447	0.400	0.355	0.333
	50	0.617	0.523	0.478	0.432	0.379	0.348
	70	0.763	0.568	0.548	0.479	0.421	0.389
	90	1.186	0.780	0.633	0.530	0.479	0.433
35	0	0.634	0.567	0.502	0.448	0.418	0.398
	10	0.536	0.518	0.477	0.414	0.382	0.358
	30	0.518	0.486	0.453	0.379	0.356	0.317
	40	0.554	0.492	0.435	0.387	0.347	0.320
	50	0.594	0.535	0.482	0.423	0.378	0.342
	70	0.773	0.710	0.556	0.477	0.424	0.396
	90	1.410	0.886	0.731	0.573	0.499	0.437

용질의 최외각에 있는 물분자와 교환되면서 용매층에 있는 용매와 KCl의 상호작용이 커져서 부피가 감소한다.

이와같은 감소 경향은 유전상수가 작은 유기용매는 용질과 상호작용이 강해서 최소점이 유기용매의 조성이 낮은 부분에서 나타나고, 유전상수가 큰 유기용매는 상호작용이 약해서 최소점이 유기용매의 조성이 높은 부분에서 나타나는 것으로 알려져 있다.<sup>1,15</sup> 본 연구의 결과는 메탄올 조성이 높아지면  $r$ -함수는 증가하였는데 이것은 용매화된 내부 수화층의 물분자까지도 메탄올로 교환되어 생기는 KCl과 용매층에 있는 용매와의 상호작용이 증가되어 일어

나는  $r$ -함수의 감소보다는 물분자가 메탄올 분자로 교환되어 일어나는 부피의 증가가 더 커서  $r$ -함수의 증가를 가져오기 때문인 것으로 생각된다<sup>15</sup>. 고압하에서도  $r$ -함수의 변화 경향은 대기압에서와 비슷한 경향을 나타내었다. 일정 압력에서 메탄올의 조성이 증가함에 따라  $r$ -함수는 감소하다가 다시 증가하였다. 그러나 일정한 혼합용매에서는 압력이 증가하면  $r$ -함수는 감소하였다.  $r$ -함수의 전체적인 경향을 보면 압력이 1500 bar까지는  $r$ -함수의 최소치는 메탄올의 조성이 20 W% 부근에서 생기나 압력이 2000 bar 이상이 되면  $r$ -함수의 최소치는 메탄올의 조성이 30 W% 부근으로 이동하였다. 그리고 낮은 압력에서는

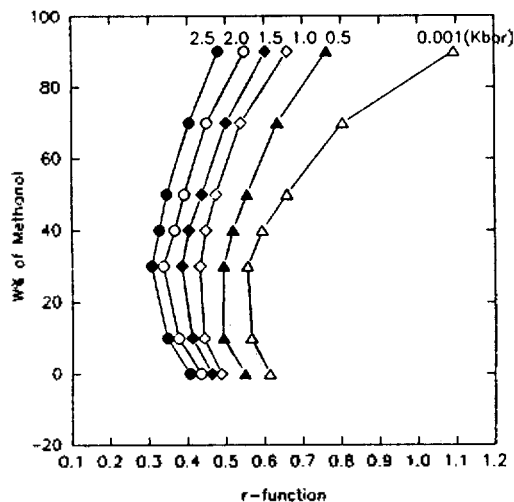


Fig. 4.  $r$ -function of KCl in water-methanol systems.

$r$ -함수가 최소치를 지나서 증가하는 속도가 빨랐다. 이것은 메탄올 양의 증가에 의한 부피의 증가 요인이  $r$ -함수에 영향을 미치지 때문인 것으로 생각이 된다. 그러나 압력이 높아지면  $r$ -함수가 최소치를 지나서 증가하는 속도가 느려지고 있다. 압력이 증가하면 이온에 수화된 물의 dehydration 이론<sup>2)</sup>을 혼합용매에 적용하여, 압력의 증가에 따른  $r$ -함수의 증가 속도가 줄어드는 것은 KCl에 용매화된 분자가 압력이 증가됨에 따라 desolvation되기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 4에는 25°C 물-메탄올 혼합용매에서의  $r$ -함수에 대한 압력의 영향을 도시화하였다. 압력이 증가함에 따라  $r$ -함수의 변화 폭이 다소 줄어들으나 전반적인 경향은 전체적으로 유사함을 알 수 있다.

#### 인용문헌

1. E. S. Amis and J. F. Hinton, "Solvent Effects on Chemical Phenomina", Academic Press, New York, 1973.
2. J. D. Bernal and H. D. Fowler, *J. Chem. Phys.*, **1**, 515 (1933).
3. J. D. Bernal and H. D. Fowler, *Vsp. Fiz. Nauk.*, **14**, 586 (1934).
4. O. Y. Samoilov, "Structure of Aqueous Electrolyte Solution and Hydration of Ions", p. 74, Consultant Bureau, New York, 1965.
5. F. J. Millero, *In Water and Aqueous Solutions*, R. A. Horne, ed., Wiley-Interscience, New York, 1972.
6. J. W. Akitt, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **76**, 2259 (1980).
7. F. H. Spedding, P. F. Cullen, and A. Habenschuss, *J. Phys. Chem.*, **78**, 1106 (1974).
8. Y. Marcus and N. Soffer, *J. Soln. Chem.*, **10**, 549 (1982).
9. R. Lundkvist, E. K. Hulet, and P. A. Baisden, *Acta Chem. Scand.*, **A35**, 653 (1981).
10. J. U. Hwang, H. S. Kim, S. K. Cha, and E. H. Park, *J. Kor. Chem. Soc.*, **35**, 443 (1991).
11. H. S. Kim, D. S. Thesis, Kyungbook National University, 1991.
12. M. Nakahara, K. Shimizu, and J. Osugi, *Rev. Phys. Chem. Japan*, **40**, 1 (1970).
13. M. Nakahara, K. Shimizu, and J. Osugi, *Rev. Phys. Chem. Japan*, **42**, 12 (1972).
14. M. Nakahara, K. Shimizu, and J. Osugi, *Rev. Phys. Chem. Japan*, **42**, 75 (1972).
15. E. S. Amis, *J. Phys. Chem.*, **60**, 428 (1956).
16. (a) G. Aime, *Ann. Chem. Phys.*, **8**, 257 (1943); (b) L. H. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 3769 (1931); (c) M. Newitt and K. E. Weale, *J. Chem. Soc.*, 3092 (1951).
17. (a) P. W. Bridgeman, *Proc. Am. Acad. Arts. Sci.*, **61**, 754 (1926); (b) R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot, "Transport Phenomena", John Wiley and Sons Inc., N.Y. 1960.
18. W. Weber, *Rheol. Acta.*, **2**, 131 (1962).
19. F. H. Fisher and A. P. Fox, *J. Soln. Chem.*, **8**, 627 (1979).
20. "Handbook of Chemistry and Physics", 61st Ed. C.R.C. Press. Inc. 1981.
21. R. A. Horne, "Advances in High Pressure Research", Vol. 2, Chap. 3, ed. by R. S. Bradley, Academic Press, London, 1969.