

물-메탄올 혼합용매中에서 이온들의 용매和數와 選擇的 용매和

鄭宗在* · 金學成

慶北大學校 自然科學大學 化學科

(1992. 11. 13 접수)

Solvation Number and Selective Solvation of Ions in Water-Methanol Systems

Jong-Jae Chung* and Hag-Sung Kim

Department of Chemistry, Kyungbook National University,

Taegu 702-701, Korea

(Received November 13, 1992)

요 약. 전도도법을 이용하여 물과 에탄올 혼합 용매에서 LiCl, NaCl, KCl 및 KBr의 한계 당량전도도를 측정하고, TATB법을 이용하여 염을 구성하는 이온들의 한계 당량전도도를 구했다. 이온의 한계 당량전도도와 혼합 용매의 점성도의 향으로 이루어진 식을 사용하여 이온의 Stokes 반지름을 얻었으며, Nightingale법을 사용하여 이온의 보정반지름을 얻었다. 또한 이온의 보정 반지름과 결정 반지름으로부터 이온에 용매화된 용매의 부피를 구하고, 간단한 가정을 이용하여 이온의 여러가지 용매화수를 얻었다. 이들 중에서 가장 타당한 용매화수($h_{H_2O} + h_o$)를 구하고, 등용매화점으로부터 물과 메탄올 혼합 중에서도 메탄올의 조성이 바뀔 때 따라 이온에 선택적 용매화를 하는 용매를 알았다.

ABSTRACT. The limiting equivalent ionic conductances of Li^+ , Na^+ , K^+ , Cl^- , and Br^- ions were obtained with TATB[Tetraphenyl Arsonium Tetraphenyl Borate] method from limiting equivalent conductances of LiCl, NaCl, KCl and KBr measured in water-methanol systems by conductometric method. With those values and viscosity of water-methanol systems, the Stokes radii of corresponding ions have been extracted. The latter values corrected by calibration method of Nightingale and supplemented by the crystallographic radii were utilized to calculate the volume of solvation-shell that surrounds ions. The reasonable solvation numbers ($h_{H_2O} + h_o$) were estimated by comparing the values obtained by the various suggested methods. The selective properties of ion solvation were also discussed.

서 론

대부분의 화학 반응과 생체 반응은 용액 중에서 일어나고 있으므로 이와 같은 반응들을 이해하려면 여러가지 용매 중에서 용질의 용매화 정도를 아는 것이 중요하다. 용액내 반응에서 용질이 용매화되기 때문에 기체 반응에서 예상되는 결과와는 다르게 나타나는 것이 보통이며 용질의 용매화 정도나 용매화의 선택성을 알면 그 결과를 이해할 수 있고 또 예상할 수도 있다. 용질이나 용매의 성질에 따

라서 용매화의 용매화 정도에 차이가 있으므로 혼합 용매의 용액에서 용질은 어떤 용매를 선택적으로 용매화하는 경향을 나타내게 된다. 이와같은 용매화의 정도나 선택성은 용질이나 용매의 종류 뿐 아니라 용매의 조성에도 관계된다. 그러므로 혼합 용매에서 용질의 선택적 용매화에 관한 연구¹⁻²²는 비교적 많이 되어 있으나 본 저자들의 연구에서와 같이 TATA[Tetraphenyl Arsonium Tetraphenyl Borate] 법²³으로 혼합 용매에서 이온 전도도를 구

하고 Nightingale 법²⁴으로 이온의 유효 반지름을 구한 후, 이온에 용매화된 용매의 부피를 계산하여 용매화수를 구한 연구는 없었다²⁵.

본 연구에서는 전체 용매화수가 순수에서의 수화수를 능가하지 않는다는 가정²⁵으로부터 물과 메탄올 혼합 용매에서 몇가지 이온들에 대하여 가장 타당한 용매화수를 얻고, 이들 값들로부터 등용매화점을 구한 후 용매의 조성이 바뀔 때 따라 이온을 선택적으로 용매화하는 용매를 알아보려고 한다.

실험 및 계산

시약 및 기기. 본 실험에 사용한 LiCl, NaCl, KCl 및 KBr 등은 Merck사 특급시약을 그대로 사용하였으나, 농도는 침전법을 이용하여 적정해서 결정하였다. 용매는 Aldrich사 스펙트럼용 특급시약을 사용하였다.

중류수는 비전도도가 약 $10^{-6} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 인 전도도 용수를 사용하였으며, 대기압하의 전도도 측정 셀은 Beckman사의 dipping형 셀을 이용하였다. 실험에 사용한 전도도셀의 용기상수는 25°C에서 0.01 D KCl($\kappa=0.0128560 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$)을 써서 결정하였으며, 용기상수는 1.104, 1.114, 1.007 cm^{-1} 등의 값을 가진 것들이다. 전도도 브릿지는 Rhode-Schwarz사의 Johnes-Joseph형 전도도 브릿지를 사용하였다. 전도도 측정온도는 20~40°C 범위에서 5°C 간격으로 측정하였으며 측정시 온도의 평형도달 시간은 40분 이상으로 하였다.

측정 및 계산. 본 연구에서는 비교적 실험이 간단하면서도 용매화수를 바로 구할 수 있는 전도도법을 선택하였고 염의 전도도를 구성 이온의 전도도로 분리하기 위하여 TATB 가정을 이용하였다. 혼합 용매에서 이온의 용매화된 반지름과 보정반지름 및 용매화수를 구하는데 필요한 식들은 문헌²⁵에 보고된 것을 그대로 사용하였다.

결과 및 고찰

물과 메탄올의 혼합용매에서의 LiCl, NaCl, KCl 및 KBr의 한계당량전도도를 Table 1에 나타내었다. 각 염들의 한계당량전도도는 온도가 증가하면 증가하나, 일정 온도에서 한계당량전도도값은 메탄올의

Table 1. Limiting equivalent conductance of electrolytes in water-methanol system

Temp.(°C)	W_1^a	Electrolytes			
		LiCl	NaCl	KCl	KBr
20	0	103.3	113.9	135.7	137.6
	20	66.3	73.0	91.5	93.5
	40	55.3	61.5	69.5	76.5
	60	50.5	60.2	68.0	69.4
	80	58.7	67.1	78.5	80.5
25	0	115.1	126.6	150.0	151.8
	20	78.6	86.1	106.0	109.3
	40	63.2	69.5	79.8	85.6
	60	59.2	67.4	78.2	80.5
	80	64.0	73.2	82.5	84.4
30	0	126.7	140.6	164.9	166.6
	20	90.9	98.2	122.1	125.8
	40	69.8	79.7	88.5	95.5
	60	68.2	75.5	86.9	91.2
	80	77.0	85.5	98.2	101.8
35	0	138.3	154.4	179.9	181.7
	20	95.1	106.8	127.4	134.6
	40	78.9	89.0	97.3	104.9
	60	76.8	85.7	96.3	100.8
	80	85.2	96.5	109.1	113.6
40	0	150.1	168.4	194.9	196.6
	20	105.3	117.9	134.4	142.1
	40	87.8	100.3	107.5	119.3
	60	85.4	95.5	105.8	110.3
	80	91.5	105.8	117.8	124.4

^a W_1 : weight percentage of Methanol.

조성이 증가함에 따라 감소하다가 최소치를 지나서 다시 증가하였다. 이는 메탄올의 조성이 증가함에 따라 용매의 점성도는 특정 조성에 이를 때까지는 증가하고, 이 특정 조성을 지나면서 용매의 점성도는 다시 감소하기 때문이다²⁶.

한편 Gordon 등^{26,27}에 의하면 25°C, 물에서의 한계당량전도는 LiCl이 115.08, NaCl이 126.54, KCl이 149.91, KBr이 151.76 $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2$ 이나 본 연구의 결과는 LiCl이 115.1, NaCl이 126.6, KCl이 150.0, KBr이 151.8 $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2$ 으로 오차는 0.5%이내에서 일치하였다. 이 결과를 봐서 물과 메탄올 혼합 용매에서 측정된 염들의 한계당량전도도값도 믿을 수 있는 것으로 보고 이 값을 사용하였다.

Table 2. Limiting equivalent conductance of electrolytes in water-methanol system

Temp.(°C)	W ₂	Electrolytes					
		NaB(Ph) ₄	(Ph) ₄ AsCl	(Et) ₄ NBr	(Pr) ₄ NBr	(Bu) ₄ NCl	(Pe) ₄ NBr
20	0	61.9	84.5	99.4	91.3	85.8	85.9
	20	44.1	61.1	66.9	65.7	63.2	58.8
	40	38.9	49.0	59.8	57.8	48.8	53.3
	60	38.8	49.8	58.0	55.7	51.6	49.5
	80	51.0	61.7	67.8	64.8	60.1	57.2
25	0	69.9	96.1	110.4	101.4	95.7	95.7
	20	50.3	70.6	77.3	73.0	68.6	67.3
	40	44.0	56.9	65.6	63.6	55.5	58.8
	60	44.6	57.2	66.0	62.4	57.7	56.0
	80	56.3	65.1	79.2	72.1	66.8	62.0
30	0	78.4	103.5	122.1	112.4	105.9	105.8
	20	57.4	80.2	88.7	84.9	76.0	79.0
	40	51.0	65.5	75.5	71.8	63.0	65.6
	60	51.6	64.9	77.2	73.1	65.7	65.5
	80	61.6	73.5	87.8	80.5	74.2	76.5
35	0	88.1	113.6	134.1	123.7	117.2	117.2
	20	65.2	84.6	97.9	94.3	84.8	86.9
	40	59.5	70.9	83.6	80.4	69.6	72.8
	60	58.3	72.4	85.8	82.2	73.1	72.9
	80	67.3	79.6	95.6	88.3	81.2	81.9
40	0	96.9	123.3	146.1	134.9	128.0	127.9
	20	71.4	91.1	109.2	103.8	93.7	94.5
	40	63.4	79.9	97.3	94.7	90.1	84.9
	60	65.1	80.6	95.9	91.3	82.7	80.3
	80	73.5	85.3	104.3	97.2	88.5	88.9

Table 2에는 TATB법에 필요한 NaB(Ph)₄ 및 (Ph)₄AsCl과 Nightingale법에 필요한 (Et)₄NBr, (Pr)₄NBr, (Bu)₄NCl 및 (Pe)₄NBr의 한계당량전도도를 나타내었다.

각 염들의 한계당량전도도는 온도가 증가하면 증가하나, 일정 온도에서는 메탄올의 조성이 증가함에 따라 감소하다가 최소치를 지나서 다시 증가하였다. 이는 LiCl, NaCl, KCl 및 KBr의 한계당량전도도의 경우와 같이 해석할 수 있을 것으로 생각된다. Kay 등²⁸에 의하면 25°C, 수용액에서 (Et)₄NBr이 110.44, (Pr)₄NBr이 101.44, (Bu)₄NCl이 95.70 ohm⁻¹cm²이고 본 연구의 결과는 (Et)₄NBr이 110.4, (Pr)₄NBr이 101.4, (Bu)₄NCl이 95.7 ohm⁻¹cm²이다. Fusso 등²⁹에 의하면 25°C의 수용액에서 NaB(Ph)₄의 한계당량전

도도는 69.94 ohm⁻¹cm²이고 본 연구의 결과는 69.9의 모든 경우 0.5% 이내의 오차를 나타내었다. 이상의 실험 결과로 보아서 물과 메탄올 혼합 용매에서 측정된 값들도 믿을 수 있는 것으로 짐작된다. $r_s = (0.82|z|)/\lambda_s \eta^{0.25}$ 를 사용하여 물과 메탄올 혼합 용매에서 계산한 Li⁺, Na⁺, K⁺, Cl⁻ 및 Br⁻에 대한 Stokes 반지름을 Table 3에 나타내었다.

Table 3에서 알 수 있듯이 온도가 증가할 때 수용액에서는 이온들의 Stokes 반지름은 증가하나, 혼합용매에서는 온도가 증가하면 메탄올의 조성이 증가함에 따라 이온들의 Stokes 반지름은 오히려 감소하였다. 일정 온도에서 메탄올의 조성이 증가하면 Stokes 반지름은 감소하다가 다시 증가한다. Fig. 1에는 25°C, 혼합용매 조성 변화에 따른 이온

Table 3. Stokes radius of ions in water-methanol system

Temp. (°C)	W_s	Ion				
		Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	Br ⁻
20	0	2.37	1.81	1.22	1.18	1.15
	20	2.36	1.80	1.09	1.14	1.09
	40	2.28	1.73	1.32	1.24	1.04
	60	2.80	2.08	1.58	1.43	1.38
	80	3.20	2.57	1.83	1.86	1.80
25	0	2.37	1.82	1.24	1.20	1.17
	20	2.26	1.75	1.12	1.11	1.07
	40	2.16	1.68	1.23	1.15	1.01
	60	2.64	2.04	1.46	1.40	1.35
	80	3.12	2.38	1.80	1.82	1.74
30	0	2.44	1.82	1.27	1.21	1.17
	20	2.15	1.73	1.07	1.08	1.02
	40	2.08	1.48	1.17	1.11	0.96
	60	2.49	1.90	1.39	1.33	1.21
	80	3.10	2.32	1.76	1.79	1.67
35	0	2.48	1.83	1.30	1.22	1.20
	20	2.09	1.53	1.04	1.06	0.95
	40	1.87	1.38	1.14	1.08	0.93
	60	2.34	1.76	1.36	1.26	1.16
	80	3.08	2.26	1.74	1.75	1.60
40	0	2.53	1.85	1.32	1.24	1.22
	20	1.85	1.38	1.03	0.98	0.88
	40	1.78	1.28	1.10	1.05	0.86
	60	2.15	1.61	1.28	1.16	1.07
	80	3.04	2.11	1.68	1.67	1.52

Table 4. Corrected radius of ions in water-methanol system

Temp. (°C)	W_s	Ion				
		Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	Br ⁻
20	0	3.81	3.56	3.30	3.30	3.27
	20	3.80	3.55	3.14	3.21	3.25
	40	3.76	3.52	3.38	3.36	3.31
	60	3.99	3.68	3.60	3.62	3.46
	80	4.18	3.89	3.80	3.85	3.64
25	0	3.81	3.57	3.31	3.32	3.29
	20	3.76	3.53	3.14	3.20	3.24
	40	3.71	3.50	3.31	3.26	3.29
	60	3.92	3.66	3.55	3.60	3.40
	80	4.14	3.81	3.77	3.83	3.61
30	0	3.85	3.57	3.33	3.33	3.30
	20	3.68	3.52	3.11	3.18	3.22
	40	3.67	3.41	3.23	3.22	3.27
	60	3.86	3.59	3.52	3.57	3.38
	80	4.13	3.78	3.70	3.78	3.58
35	0	3.88	3.59	3.35	3.35	3.32
	20	3.66	3.43	3.13	3.17	3.19
	40	3.58	3.37	3.20	3.19	3.26
	60	3.79	3.53	3.50	3.53	3.36
	80	4.12	3.76	3.68	3.75	3.55
40	0	3.92	3.61	3.37	3.37	3.34
	20	3.58	3.37	3.09	3.13	3.15
	40	3.54	3.32	3.18	3.18	3.22
	60	3.71	3.47	3.47	3.49	3.32
	80	4.10	3.69	3.65	3.70	3.52

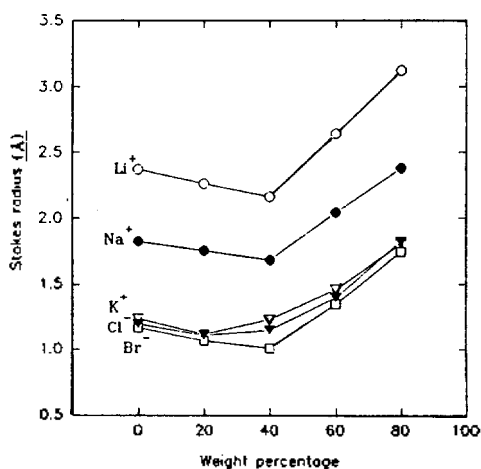


Fig. 1. Stokes radius of ions in water-methanol system at 298 K.

들의 Stokes 반지름 변화를 도시하였다.

그림에서 알 수 있듯이 Li⁺, Na⁺ 및 Br⁻ 이온의 Stokes 반지름은 40 W_s (weight percentage of methanol) 근방에서 최소치를 나타내고, K⁺ 과 Cl⁻ 이온은 20 W_s 근방에서 최소치를 나타내며, 이는 메탄올이 수화층의 물과 교환이 되면서 증가된 정전기적인 힘이 이온에 용매화층을 당김으로 최소치를 나타내게 된다고 보고된 바 있다²⁰.

순수한 물에서 얻은 이온의 보정에 사용된 Nigh-tingale 방법을 혼합 용매에 적용하여 보정 반지름을 구한 결과를 Table 4에 나타내었다.

온도와 메탄올의 조성에 따른 보정 반지름의 변화는 Stokes 반지름의 변화 경향과 같았다. Fig. 2

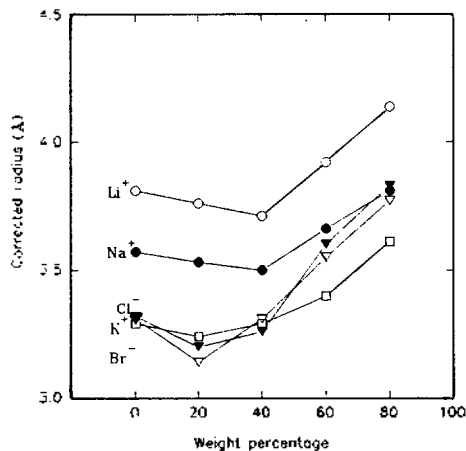


Fig. 2. Corrected radius of ions in water-methanol system at 298 K.

에는 25°C, 혼합용매에서 이온들의 보정 반지름을 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 Li⁺, Na⁺ 및 Br⁻ 이온의 보정 반지름은 40 W₂ 근방에서 최소치를 나타내었고, K⁺ 과 Cl⁻ 이온은 20 W₂ 근방에서 최소치를 나타내었다.

이 보정반지름과 이온의 결정반지름을 이용하여 용매화 부피(V_{sh})를 $V_{sh} = 4/3 \pi (r_{cor}^3 - r^3)$ 을 이용하여 구하였다. 이온들은 모두 일정 온도에서 혼합용매중 메탄올의 조성이 증가하면 용매화 부피가 감소하다가 메탄올 조성이 어떤 점을 지나면 다시 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이는 이온의 최외각의 용매화층의 물분자가 유전상수가 작은 유기용매로 치환됨에 따라 이온에 의한 정전기적인 힘이 강해져

Table 5. Solvation number of Li⁺, Na⁺, and K⁺ ions in water-methanol system

Temp. (°C)	W ₂	Ion											
		Li ⁺				Na ⁺				K ⁺			
		h_{H_2O}	h_o	h_s	$h_{H_2O}+h_o$	h_{H_2O}	h_n	h_s	$h_{H_2O}+h_o$	h_{H_2O}	h_o	h_s	$h_{H_2O}+h_o$
20	0	7.7	4.6	7.7	7.7+0	6.2	3.7	6.2	6.2+0	4.7	2.8	4.7	4.7+0
	20	7.6	4.6	6.7	7.6+0	6.1	3.7	5.4	6.1+0	4.0	2.4	3.5	4.0+0
	40	7.4	4.4	5.8	7.4+0	6.0	3.6	4.7	6.0+0	5.1	3.0	4.0	3.5+1.1
	60	8.8	5.3	6.3	4.7+2.9	6.8	4.1	4.9	3.7+2.5	6.2	3.7	4.4	2.2+2.3
	80	11.7	7.0	6.6	2.2+4.8	8.1	4.9	5.3	1.6+4.2	7.3	4.4	4.8	0.2+1.9
25	0	7.7	4.6	7.7	7.7+0	6.2	3.7	6.2	6.2+0	4.7	2.8	4.7	4.7+0
	20	7.4	4.4	6.5	7.4+0	6.0	3.6	5.3	6.0+0	4.0	2.4	3.5	4.0+0
	40	7.1	4.3	5.6	7.1+0	5.9	3.5	4.6	5.9+0	4.7	2.8	3.7	4.7+0
	60	8.4	5.0	6.0	4.3+2.3	6.8	4.1	4.9	3.7+1.9	5.9	3.6	4.2	2.8+1.9
	80	9.9	5.9	6.4	1.7+4.1	7.6	4.6	5.0	1.3+3.2	7.2	4.3	4.7	0.5+4.3
30	0	7.9	4.8	7.9	7.9+0	6.2	3.7	6.2	6.2+0	4.8	2.9	4.8	4.8+0
	20	6.9	4.2	6.1	6.9+0	6.0	3.6	5.3	6.0+0	3.9	2.3	3.4	3.9+0
	40	6.9	4.1	5.4	6.9+0	5.4	3.3	4.3	5.4+0	4.4	2.6	3.5	4.4+0
	60	8.0	4.8	5.7	4.3+2.2	6.3	3.8	4.5	3.4+1.8	5.8	3.5	4.1	3.2+1.5
	80	9.8	5.9	5.9	1.8+4.1	7.4	4.5	4.8	1.3+3.2	6.7	4.0	4.4	0.8+4.0
35	0	8.1	4.9	8.1	8.1+0	6.3	3.8	6.3	6.3+0	4.9	3.0	4.9	4.9+0
	20	6.8	4.1	6.0	6.8+0	5.5	3.3	4.9	5.5+0	3.8	2.3	3.4	3.8+0
	40	6.4	3.8	5.0	6.4+0	5.2	3.1	4.1	5.2+0	4.2	2.5	3.4	4.2+0
	60	7.6	4.5	5.4	4.1+2.1	6.0	3.6	4.3	3.2+1.7	5.7	3.4	4.0	2.6+1.8
	80	9.7	5.8	6.3	1.8+4.1	7.3	4.4	4.8	1.0+3.1	6.6	4.0	4.3	0.7+4.0
40	0	8.4	5.0	8.4	8.4+0	6.5	3.9	6.5	6.5+0	5.0	3.0	5.0	5.0+0
	20	6.4	3.8	5.6	6.4+0	5.2	3.1	4.6	5.2+0	3.8	2.3	3.3	3.8+0
	40	6.2	3.7	4.9	6.2+0	5.0	3.0	3.9	5.0+0	4.2	2.5	3.3	4.2+0
	60	7.1	4.3	5.1	3.9+3.2	5.7	3.4	4.1	3.0+2.7	5.5	3.3	3.9	2.5+1.9
	80	9.6	5.8	6.3	1.7+4.1	6.9	4.1	4.5	1.0+3.1	6.5	3.9	4.2	1.0+3.9

Table 6. Solvation number of Br⁻ and Cl⁻ ions in water-methanol system

Temp. (°C)	W ₂	Ion							
		Br ⁻				Cl ⁻			
		h_{H_2O}	h_o	h_s	$h_{H_2O}+h_o$	h_{H_2O}	h_o	h_s	$h_{H_2O}+h_o$
20	0	3.5	2.1	3.5	3.5+0	4.2	2.5	4.2	4.2+0
	20	3.4	2.0	3.0	3.4+0	3.8	2.3	3.3	3.8+0
	40	3.6	2.2	2.9	2.6+0.6	4.5	2.7	3.5	2.2+1.9
	60	4.3	2.6	3.1	0.8+2.6	5.8	3.5	3.5	1.9+2.1
	80	5.2	3.1	3.4	0.4+3.1	7.1	4.3	4.3	0.1+4.2
25	0	3.5	2.1	3.5	3.5+0	4.3	2.6	4.3	4.3+0
	20	3.3	2.0	2.9	3.3+0	3.7	2.2	3.3	3.7+0
	40	3.5	2.1	2.8	3.5+0	4.0	2.4	3.2	4.0+0
	60	4.0	2.4	2.9	1.0+2.4	5.7	3.4	4.1	2.7+1.8
	80	5.1	3.0	3.3	0.4+3.0	7.0	4.2	4.6	0.9+4.2
30	0	3.6	2.2	3.6	3.6+0	4.3	2.6	4.3	4.3+0
	20	3.2	1.9	2.9	3.2+0	3.7	2.2	3.2	3.7+0
	40	3.5	2.1	2.7	3.5+0	3.8	2.3	3.0	3.8+0
	60	3.9	2.4	2.8	1.1+2.4	5.5	3.3	3.9	1.8+1.4
	80	4.9	2.9	3.2	0.6+2.9	6.7	4.0	4.4	0.3+4.0
35	0	3.7	2.2	3.7	3.7+0	4.4	2.7	4.4	4.4+0
	20	3.1	1.9	2.8	3.1+0	3.6	2.2	3.2	3.6+0
	40	3.4	2.0	2.7	3.4+0	3.7	2.2	3.9	3.7+0
	60	3.8	2.3	2.7	1.4+2.3	5.3	3.2	3.8	2.6+1.5
	80	4.7	2.8	3.1	0.8+2.8	6.5	3.9	4.3	0.4+3.9
40	0	3.8	2.3	3.8	3.8+0	4.5	2.7	4.5	4.5+0
	20	3.0	1.8	2.6	3.0+0	3.5	2.1	3.0	3.5+0
	40	3.2	1.9	2.6	3.2+0	3.7	2.2	2.9	3.7+0
	60	3.7	2.2	2.6	3.7+0	5.1	3.1	3.6	2.4+1.7
	80	4.6	2.8	3.0	1.0+2.8	6.2	3.7	4.1	0.7+3.7

감소한다. 그러다가 다시 증가가 일어나는 이유는 부피가 큰 유기 용매가 물분자와 치환되어 정전기적인 영향보다는 부피의 영향이 크게 나타나서 증가하는 경향이 나타나는 것으로 해석되고 있다³⁰. 혼합용매에서 용매화수를 계산하는 경우는 용매 중의 물에 의해서 수화만 되는 경우, 유기용매로만 용매화되는 경우 및 물과 유기 용매가 다같이 용매화되는 세 가지 경우를 생각할 수 있다. 두 가지 용매가 용매화되는 경우는 다시 두가지 경우로 생각할 수 있다. 즉 용매의 조성에 비례하여 용매화하는 경우와 조성에 별로 상관없이 선택적으로 용매화되는 경우이다. Table 5와 6에는 용매화부피와 여러가지 경우의 용매화수를 나타내었다. h_{H_2O} 는 물

로 용매화되었다고 가정하여 구한 용매화수(수화수)이고, h_o 는 유기용매로 용매화되었다고 가정하여 구한 용매화수이다. 계산에 이용한 데이터는 $V_{H_2O}=30 \text{ \AA}^3$, $V_{methanol}=50 \text{ \AA}^3$ 이다³¹.

수화수 h_{H_2O} 값을 보면 순수 중에서의 값이 유기 용매의 조성이 증가하면 감소하여, 어떤 조성에서 극속치를 나타내다가 다시 증가하여 순수한 유기용매 조성으로 가면 수화수는 더욱 큰 값이 된다. 그러므로 h_{H_2O} 가 용매화수라고 하기는 곤란하며, 같은 이유로 h_o 도 타당한 용매화수가 될 수 없다는 것을 쉽게 알 수 있다. 다음으로 생각할 수 있는 것은 용매의 조성과 같은 비율로 두 가지 용매가 용매화하고 있다고 가정할 수 있는데 이렇게 계산한 것이

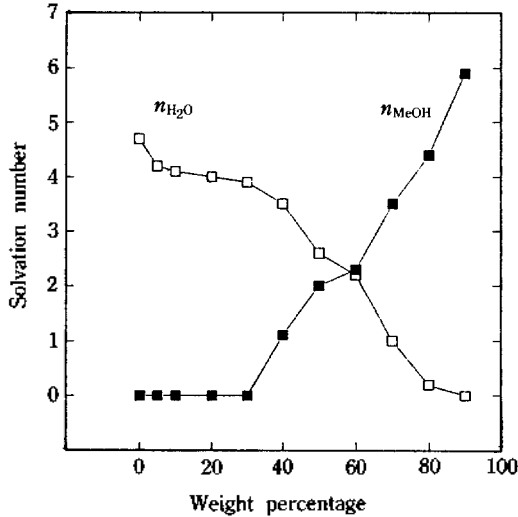


Fig. 3. Plot of solvation number of K^+ ion vs. weight percentage of methanol at 293 K.

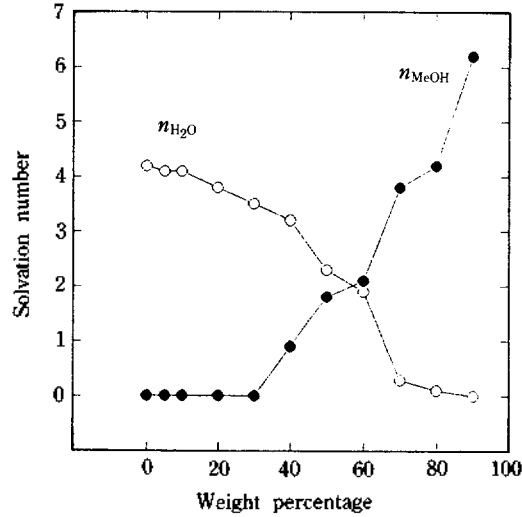


Fig. 4. Plot of solvation number of Cl^- ion vs. weight percentage of methanol at 293 K.

h_2 이다. 즉, 용매화에 선택성이 없다고 보고 배분한 용매화수이다. h_3 값도 혼합용매 중의 메탄올의 조성이 증가함에 따라 감소하다가, 어느 조성에서 극소치를 나타내고 다시 증가하여 큰 값이 되었다. 이들은 순수용매의 용매수 h_{H_2O} 혹은 h_0 보다는 의미가 있는 값이지만 그렇다고 충분한 물리적 의미를 찾기 어렵다. 그래서 다음으로 생각할 수 있는 것은 선택적 용매화이다. 순수에서 수화된 수화수는 혼합용매 중에서도 유기용매의 조성값이 적은 곳에서는 그대로 유지된다고 볼 수 있으나 유기용매의 조성이 더욱 많아지면 순수에서보다 큰 용매화가 일어나고 이들이 모두 수화수라고 보기는 어렵다. 즉 유기 용매가 공존하므로서 용매화수가 순수에서보다 커진다고 볼 수는 없다. 그래서 혼합용매 중에서도 순수의 수화수에 이르는 조성까지는 물만이 용매화된 것으로 해석할 수 있고 순수에서보다 더 큰 수화수가 나오는 것은 유기용매가 용매화에 가담하기 때문인 것으로 생각된다. 즉 일부 수화와 유기용매의 용매화가 혼합되는 것으로 생각된다. 따라서 용매화수를 수화수와 유기 용매화수로 배분한 $h_{H_2O} + h_0$ 로 나타낼 수 있다.

Table 5에서 20°C일 때 Li^+ 이온의 용매화수를 보면 0~40%의 범위에서는 유기용매의 조성이 증가하면 수화수가 7.7에서 7.4로 감소한다. 순수용매

Table 7. Approximated position of isosolvation point (W_s) of ions in water-methanol system

Temp. (°C)	Ion				
	Li^+	Na^+	K^+	Cl^-	Br^-
20	68.8	69.4	60.0	57.6	50.0
25	70.0	70.0	65.8	63.5	70.0
30	70.6	73.5	67.1	63.5	70.0
35	70.6	73.5	70.4	70.0	72.0
40	70.6	73.5	70.4	71.0	80.0

로부터 수화수가 7.4에 이르는 혼합용매 조성까지는 수화만이 일어난다고 가정한다. 메탄올의 조성이 40%가 될 때까지는 수화수는 7.4이므로 수화수가 7.7 될 때는 메탄올 조성이 50% 정도가 될 것이다²⁵. 또 h_0 값을 보면 메탄올이 60%일 때 5.3이나 80%에서는 7.0이다. 메탄올 조성이 90% 정도이면 용매화수가 7.7 정도 될 것으로 보고, 40~80%의 범위에서는 조성에 비례해서 수화수 또는 용매화수의 기여가 있을 것으로 보고, 이와 같이 분배한 값이 $h_{H_2O} + h_0$ 항이다. 이때 메탄올 조성이 80%까지는 전체 용매화수가 순수에서의 수화수를 증가하지 않는다고 가정했다¹⁵.

이와같이 분배한 용매화수를 보면 20°C 물-메탄올 혼합용매에서는 Li^+ 이온이 68.8%의 메탄올 조성

에서 물과 유기용매가 같은 양만큼 용매화하여 등용매화¹⁵가 이루어진다. 역시 20°C, 물-메탄올 혼합용매에서 Cl⁻ 이온은 57.6%에서 등용매화¹⁵가 이루어진다. Fig. 3과 4에는 K⁺ 및 Cl⁻ 이온의 등용매화점을 구한 방법을 나타내었다.

Fig. 3에서 n_{H_2O} 와 n_{MeOH} 가 좌표상에서 만나는 점을 찾아서 무게비 축방향으로 수직선을 그어서 축과 만나는 점이 등용매화 즉 두 용매가 같은 용매화수를 가지는 혼합용매 무게 조성비를 나타낸다. 이렇게 구한 이온들의 등용매화점을 Table 7에 나타내었다.

Table 7에서 알 수 있듯이 이온들의 등용매화점은 온도가 높아지면 알콜의 조성이 높은 곳으로 이동한다. 한편, Table 5의 물-메탄올 혼합 용매에서 Li⁺ 이온의 용매화수를 메탄올 조성이 0~40%까지는 물만이 용매화수에 기여를 하고, 40~80%까지는 물과 메탄올이 함께 용매화수에 기여하며 80% 이상에서는 메탄올만이 용매화수에 기여를 할 것이다²⁵. 그러나 등용매화점 이전에는 이온과 물의 상호작용이 많으며 이점을 지나고 나면 메탄올과 이온의 상호작용이 증가한다. 그리고 다른 이온들로 역시 메탄올의 조성이 40 혹은 60%까지는 물만이 용매화수에 기여하며 40(혹은 60)~80%에서는 물과 메탄올이 함께 용매화수에 기여하며 80% 이상에서는 메탄올만이 기여하는 것으로 생각된다.

인 용 문 헌

1. Y. Marcus, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **84**, 1465 (1988).
2. Y. Marcus, *Rev. Anal. Chem.*, **5**, 53 (1980).
3. Y. Marcus, *Austr. J. Chem.*, **36**, 1719 (1983).
4. O. B. Nagy and J. B. Nagy, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **74**, 2201 (1978).
5. O. B. Nagy, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **82**, 1673 (1986).
6. M. Blander and P. Cerisier, *Met. Trans.*, **10B**, 613 (1979).
7. M.-L. Saboungi and M. Blander, *Can. Met. Quart.*, **20**, 31 (1981).
8. M.-L. Saboungi and M. Blander, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 6 (1977).
9. M. Blander and M.-L. Saboungi, *Acta. Chem. Scand., Part A*, **34**, 671 (1980).
10. M. Blander and M.-L. Saboungi, *Chem. Metall., A Tribute to Carl Wagner, Conf. Proc.*, 223 (1981).
11. A. E. Covington and K. E. Newman, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **84**, 1393 (1988).
12. L. S. Frankel, T. R. Strengle, and C. H. Longford, *J. Phys. Chem.*, **74**, 1376 (1970).
13. E. Grunwald etc., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5801 (1960).
14. A. K. Covington, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **69**, 963, 973 (1973).
15. H. Strehlow and H. M. Koepp, *Z. Electrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, **62**, 373 (1958).
16. H. W. Baldwin and H. Taube, *J. Chem. Phys.*, **33**, 206 (1960).
17. J. Padova, *J. Chem. Phys.*, **39**, 2599 (1963).
18. J. L. Wuepper and A. I. Popov, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4352 (1969).
19. R. Gopal, *J. Phys. Chem.*, **78**, 2405 (1974).
20. P. Chatterjee and S. Bagchi, *J. Soln. Chem.*, **20**, 249 (1991).
21. A. Karim, S. Labbam, and Y. Marcus, *J. Soln. Chem.*, **20**, 221 (1991).
22. P. Chatterjee, A. Kumer, and S. Bagchi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **88**, 1675 (1992).
23. J. I. Kim, *J. Phys. Chem.*, **82**, 191 (1978).
24. E. R. Nightingale, Jr., *J. Phys. Chem.*, **63**, 1381 (1959).
25. (a) J. U. Hwang, H. S. Kim, S. K. Cha, and E. H. Park, *J. Kor. Chem. Soc.*, **35**, 443 (1991); (b) H. S. Kim and D. S. Thesis, Kyunbook National University, 1991.
26. R. E. Jarvis, D. R. Muir, and A. R. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2099 (1960).
27. A. R. Gordon and G. C. Benson, *J. Chem. Phys.*, **13**, 473 (1945).
28. (a) R. L. Kay and D. F. Evans, *J. Phys. Chem.*, **70**, 2325 (1978); (b) R. L. Kay and T. L. Broadwater, *J. Soln. Chem.*, **5**, 57 (1976).
29. J. F. Skinner and R. M. Fuoss, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1882 (1964).
30. E. S. Amis and J. F. Hinton, "Solvent Effects on Chemical Phenomena" Academic Press, New York, 1973.
31. "Handbook of Chem. and Phys." 61st Ed. C.R.C. Pres. Inc. 1980.