

물-에탄올 혼합용매에서 몇가지 1가 이온들의 選擇的 溶媒和와 妥當한 溶媒和數

金 學 成
蔚山專門大學 工業化學科
(1994. 11. 10 접수)

Selective Solvation and Reasonable Solvation Number of Some Univalent Ions in Water-Ethanol Systems

Hag-Sung Kim
Department of Industrial Chemistry, Ulsan Junior College, Ulsan 680-749, Korea
(Received November 10, 1994)

요 약. 물과 에탄올 혼합 용매에서 전도도법으로 염의 한계 당량 전도도를 구한 후, TATB법으로 이온의 당량전도도를 구하고 Nightingale법으로 이온의 보정 유효반지름을 얻고, 이온에 용매화된 용매의 부피를 계산하여 몇가지 용매화수를 제안하고 이들중에서 해당 이온에 가장 타당한 용매화수($h_{H_2O} + h_O$)를 구하고, 해당 이온에 대한 등용매화점을 얻었다. 물과 에탄올 혼합 용매에서의 해당 이온에 대한 등용매화점이 물과 에탄올 혼합 용매에서의 해당 이온에 대한 등용매화점보다 높은 곳에서 나타남을 알 수 있었다. 이는 용매의 E_T 의 경향과 잘 일치했으며, 이 경향으로 결과 해석이 가능했다. 그리고 해당 이온에 가장 타당한 용매화수로부터 물과 에탄올 혼합 용매의 조성이 바뀔 때 따라 해당 이온에 선택적으로 용매화하는 용매를 알았다.

ABSTRACT. In water-ethanol systems, the limiting equivalent conductances of electrolytes were obtained using conductometric method. Using TATB method, the limiting equivalent ionic conductances of Li^+ , Na^+ , K^+ , Cl^- , and Br^- ions were also obtained. The effective radii of corresponding ions were determined using Nightingale method. From the volume of the solvation shell, the four solvation numbers were suggested. The reasonable solvation numbers ($h_{H_2O} + h_O$) were estimated by comparing the values obtained by from the various suggested methods. The isosolvation point of ion in water-ethanol estimated was found to be larger than that of in water-methanol. This result agree with E_T (solvent polarity) values of solvents. From the reasonable solvation numbers of ions in water-ethanol, the selective solvents of corresponding ions in water-ethanol were obtained.

서 론

화학 반응과 생체내 반응은 용액중에서 진행됨으로 이들 반응을 이해하고 해석하려면 용매에서 용질의 용매화 정도에 대한 정보가 중요하다. 그리고 용액내 반응에서 용질의 용매화에 따라 용액내 반응과 동일한 기체 반응에서 예상되는 결과와는 다르며, 이는 용질의 용매화 정도나 용매화의 선택성을 알면 그 결과를 해석할 수 있고 또 예상도 가능하게 한다. 또한 용질이나 용매의 성질에 따라서 용매화의

용매화 정도에 차이가 있으므로 혼합 용매 용액에서 용질은 어떤 용매를 선택적으로 용매화하는 경향을 나타내게 된다. 이와같은 용매화의 정도나 선택성은 용질이나 용매의 종류뿐 아니라 용매의 조성에도 관계된다. 그러므로 순수 용매에서 용매화에 대한 연구나 혼합 용매에서 용질의 선택적 용매화에 관한 연구¹⁻²²는 비교적 많이되어 있으나 본 저자의 연구에서와 같이 혼합 용매에서 전도도법으로 염의 한계 당량 전도도를 구한 후, TATB법²³으로 이온의 당

량전도도를 구하고 Nightingale법²⁴으로 이온의 보정 유효반지름을 얻고, 이온에 용매화된 용매의 부피를 계산하여 몇가지 용매화수를 제안하고, 그것들 중에서 가장 타당한 용매화수를 얻은 연구는 저자들에 의해 보고된 진보를 제외하고는 없었다.²⁵

그러므로 본 연구에서는 전보에서 제시한, 전체 용매화수가 순수에서의 수화수를 증가하지 않는다는 가정^{1,25}을 물과 에탄올 혼합용매에 적용하여 Li^+ , Na^+ , K^+ , Cl^- 과 Br^- 이온에 대한 가장 타당한 용매화수를 얻고, 이들 값들로부터 해당 이온에 대한 등용매화점을 구한 후, 용매의 조성이 바뀔 때 따라 해당 이온에 선택적으로 용매화하는 용매를 알아 보고, 물과 에탄올 혼합 용매에서의 해당 이온에 대한 등용매화점과 본 연구에서 얻은 해당 이온에 대한 등용매화점을 비교하고자 한다.

실험 및 계산

시약 및 기기. 본 실험에 사용된 전해질 LiCl , NaCl , KCl 및 KBr 등은 Merck사 특급시약을 구입하여 사용하였으며, 농도는 칭진법을 이용하여 적정해서 결정하였다. 용매인 ethanol은 Aldrich 사의 스펙트럼용 특급시약을 구입하여 사용하였다.

전도도 용수는 비전도도가 약 10^{-6} S m^{-1} 인 것을 사용하였다. 대기압하의 전도도 측정 셀은 Beckman사의 dipping형 셀을 구입하여 사용하였다. 실험에 사용한 전도도셀의 용기상수는 25°C 에서 0.01D KCl ($\kappa=0.0128560 \text{ S m}^{-1}$)로 결정하였다. 용기상수는 1.104, 1.114, 1.007 cm^{-1} 등의 값을 가진 것들이다. 전도도 브릿지는 Rhode-Schwarz사의 Johnes-Joseph형 전도브릿지로서 용액의 전도도 측정에 사용되었다.

온도는 $20\sim 40^\circ\text{C}$ 범위에서 5°C 간격으로 측정하였으며 측정시 온도의 평형 도달시간은 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. 즉 Tetraphenylarsonium-chloride(Ph_4AsCl)와 Sodium-tetraphenylborate(NaPh_4B) 및 NaCl 의 한계

당량전도도(Λ^0)를 혼합용매에서 측정하고 Ph_4As^+ 와 Ph_4B^- 의 한계 당량전도도(λ^0)가 같다고 가정하여 Na^+ 와 Cl^- 의 한계 당량전도도를 구할 수 있는 방법으로 아래와 같다.

$$\Lambda^0(\text{Ph}_4\text{AsBPh}_4) = \Lambda^0(\text{Ph}_4\text{AsCl}) + \Lambda^0(\text{NaPh}_4\text{B}) - \Lambda^0(\text{NaCl}) \quad (1)$$

$$(1/2)\Lambda^0(\text{Ph}_4\text{AsBPh}_4) = \lambda^0(\text{Ph}_4\text{As}^+) = \lambda^0(\text{Ph}_4\text{B}^-) \quad (2)$$

$$\Lambda^0(\text{Ph}_4\text{AsCl}) - \lambda^0(\text{Ph}_4\text{As}^+) = \lambda^0(\text{Cl}^-) \quad (3)$$

$$\Lambda^0(\text{NaPh}_4\text{B}) - \lambda^0(\text{Ph}_4\text{B}^-) = \lambda^0(\text{Na}^+) \quad (4)$$

식 (3)과 (4)에는 Kohlrausch의 이온 독립이동의 법칙이 사용되었다. 혼합 용매에서 이온의 용매화된 반지름과 Nightingale법으로 얻은 보정 유효반지름 및 용매화수를 구하는데 필요한 식들은 문헌에 보고된 것을 그대로 사용하였으며 다음과 같다.

$$r = |z|F^2 / (6\pi N\eta^0 \lambda^0) \quad (5)$$

여기서 상수인 F (파라데이 상수), N (아보가드로 수), 및 π 값을 대입하여 정리를 하면 이온의 한계 당량전도도(λ^0)와 용매의 점성도(η^0)로부터 이온의 Stokes반지름, r_s 을 계산할 수 있는 다음 관계식이 나온다.

$$r_s = (0.82|z|) / (\lambda^0 \eta^0) \quad (6)$$

여기서 $|z|$ 는 이온의 절대 하전이다.

그리고 이온에 용매화된 혼합 용매의 부피(V_{sh})는 다음 (7)식에서 구하였다.

$$V_{sh} = 4/3 \times \pi (r_{sh}^3 - r_c^3) \quad (7)$$

여기서 r_{sh} 는 Nightingale법을 이용하여 구한 이온의 보정 유효반지름이고, r_c 는 이온의 결정 반지름이다.

결과 및 고찰

물과 에탄올 혼합 용매에서 용매화수를 구하려는 염인 LiCl , NaCl , KCl , 및 KBr 의 한계당량전도도를 Table 1에 나타내었다. 한계당량전도도는 적어도 5 가지 이상의 농도에서 측정된 값을 Onsager식²⁶을 이용하여 얻었다. 각 염들의 한계당량전도도는 온도

Table 1. Limiting equivalent conductance ($S\ m^2\ mol^{-1}$) of electrolytes in water-ethanol systems

Temp. (°C)	W,	Electrolytes			
		LiCl	NaCl	KCl	KBr
20	0	103.3	113.9	135.7	137.6
	20	51.9	59.9	73.1	74.3
	40	34.0	41.0	48.5	48.9
	60	30.7	36.6	40.4	42.8
	80	28.9	34.6	38.1	40.3
25	0	115.1	126.6	150.0	151.8
	20	62.5	70.3	83.7	85.9
	40	43.4	50.5	56.6	57.8
	60	37.1	42.5	46.3	49.8
	80	34.9	40.8	44.1	45.6
30	0	126.7	140.6	164.9	166.6
	20	73.6	82.7	94.8	97.3
	40	52.3	59.0	65.2	65.6
	60	45.2	50.4	54.3	57.4
	80	40.6	47.5	50.6	51.9
35	0	138.3	154.4	179.9	181.7
	20	84.9	95.5	105.7	108.3
	40	59.7	67.1	73.7	75.9
	60	52.3	58.0	61.3	65.0
	80	45.6	53.7	56.7	58.0
40	0	150.1	168.4	194.9	196.6
	20	95.8	107.8	116.4	119.5
	40	67.7	75.8	79.9	82.8
	60	60.0	66.3	69.0	72.5
	80	50.2	61.0	63.3	64.7

가 증가하면 증가하나, 일정 온도에서 해당 염들의 한계당량전도도는 에탄올의 조성이 증가함에 따라 감소한다. 일반적으로 염들의 전도도에 미치는 지배적인 요소는 용매의 점성도와 염의 이동도(mobility), 두 가지이다. 그러므로 염들의 한계 당량전도도가 온도가 증가함에 따른 증가는 용매의 점성도가 온도의 증가에 따라서 감소함으로 해서 이동도가 증가하기 때문이다. 염들의 한계당량전도도가 에탄올의 조성이 증가함(실험 범위내에서)에 따른 감소는 용매가 순수한 물에서 에탄올양이 증가함에 따라 혼합 용매의 점성도는 증가하다가 감소하나, 용질의 이동도 감소에 의한 요소(factor)가 지배적이기 때문인 것으로 해석된다.

한편 Gordon^{26,27} 등에 의하면 25 °C, 물에서의 한계당량전도도는 LiCl이 115.08($S\ m^2\ mol^{-1}$), NaCl이 126.54, KCl이 149.91, KBr이 151.76이고 본 연구에서 측정된 한계 당량전도도는 LiCl이 115.1, NaCl이 126.6, KCl이 150.0, KBr이 151.8이다. 오차는 0.5%이내에서 일치하였다. 이 결과로써 물과 에탄올 혼합 용매에서 측정된 염들의 한계 당량전도도 신뢰할 수 있다고 보고 이 값을 사용하였다.

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

Table 2 각 염들의 한계 당량전도도는 온도가 증가하면 증가하나, 일정 온도에서 한계 당량전도도는 에탄올의 조성이 증가함에 따라 감소하다가 최소치를 지나서 다시 증가한다. 이는 용매가 순수한 물에서 에탄올 조성이 증가함에 따라 혼합용매의 점성도가 증가하다가 감소하기 때문에 의한 해당 전해질의 이동도가 감소하다가 증가함으로 해석할 수 있었다.

Kay²⁸ 등이 측정한 25 °C, 물에서 염들의 한계 당량전도도는 (Et)₄NBr이 110.44($S\ m^2\ mol^{-1}$), (Pr)₄NBr이 101.44, (Bu)₄NCl이 95.70이고 본 연구에서 측정된 한계 당량전도도는 (Et)₄NBr이 110.4, (Pr)₄NBr이 101.4, (Bu)₄NCl이 95.7이다. Fuoss²⁹ 등이 측정한 25 °C, 물에서 NaB(Ph)₄의 한계 당량전도도는 69.94이고 본 연구에서 측정된 한계 당량전도도는 69.9이다. 모든 경우 0.5%이내의 오차를 나타내었다. 이상의 실험 결과를 보아서 물과 에탄올 혼합 용매에서 측정된 염들의 한계 당량전도도는 믿을 수 있는 것으로 짐작된다.

식 (6)을 사용하여 물과 에탄올 혼합용매에서 계산한 Li⁺, Na⁺, K⁺, Cl⁻ 및 Br⁻ 이온에 대한 Stokes 반지름을 Table 3에 나타내었다.

Table 3에서 알 수 있듯이 온도가 증가하면 물에서 이온들의 Stokes 반지름은 증가하나, 에탄올의 조성이 증가함에 따라 온도가 증가하면 이온들의 Stokes 반지름은 오히려 감소하고 있다. 일정온도에서 용매의 조성이 증가하면 Stokes 반지름은 감소하다가 증가한다. Fig 1에는 25 °C, 물과 에탄올 혼합 용매에서 이온들의 Stokes 반지름을 나타내었다.

Table 2. Limiting equivalent conductance ($S\ m^2\ mol^{-1}$) of electrolytes in water-ethanol systems

Temp. (°C)	W_1	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	34.7	46.4	53.7	48.1	45.7	45.5
	40	23.2	31.0	37.6	33.5	32.4	31.5
	60	23.7	31.5	36.6	33.6	30.9	31.6
	80	27.8	31.4	36.8	31.8	28.6	30.1
25	0	69.9	96.1	110.4	101.4	95.7	95.7
	20	41.4	54.5	62.4	56.8	53.1	53.4
	40	30.1	37.8	44.5	39.8	37.8	37.7
	60	27.2	35.1	42.3	39.1	35.3	36.8
	80	31.4	35.8	40.6	36.0	33.4	34.1
30	0	78.4	103.5	122.1	112.4	105.9	105.8
	20	49.3	62.0	70.7	65.2	60.9	61.0
	40	37.1	46.1	51.6	46.2	44.9	44.1
	60	31.8	40.4	48.3	44.6	41.2	42.1
	80	35.9	40.4	45.8	40.6	38.2	38.5
35	0	88.1	113.6	134.1	123.7	117.2	117.2
	20	57.3	70.2	79.8	74.2	69.3	69.0
	40	45.8	53.5	58.1	52.9	49.7	50.6
	60	36.5	45.3	54.8	49.7	45.7	48.0
	80	40.6	45.0	50.5	45.0	42.7	42.8
40	0	96.9	123.3	146.1	134.9	128.0	127.9
	20	65.2	77.0	88.6	82.7	76.8	76.6
	40	51.8	59.0	63.4	58.9	55.3	56.7
	60	41.2	50.3	60.8	55.2	51.1	53.3
	80	46.5	50.1	55.2	49.4	47.4	47.4

그림에서 알 수 있듯이 Li^+ , Na^+ , K^+ , Cl^- 및 Br^- 이온의 Stokes 반지름은 20 W, 근방에서 최소치가 있다. 이는 에탄올이 수화층에 물과 교환이 되면서 증가된 정전기적인 힘이 용매화층을 당김으로 최소치를 나타내게 된다고 보고된 바 있다.³⁰

허나 Stokes 반지름이 용매의 비하면 아주 작으므로 순수한 물에서 이온의 보정에 사용된 Nightingale 방법을 혼합 용매에 적용하여 보정 유효반지름을 구하고 그 결과를 Table 4에 나타내었다.

온도와 에탄올의 조성에 따른 보정 유효반지름의 변화는 Stokes 반지름의 경향과 같았다. Fig. 2에는 25°C, 혼합 용매에서 이온들의 보정 유효반지름을 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 Li^+ , Na^+ , K^+ , Cl^- 및 Br^- 이온의 보정 유효반지름은 역시 20 W,

근방에서 최소치를 나타내었다.

이 보정 유효반지름과 이온의 결정 반지름을 이용하여 용매화 부피(V_{sh})를 (7)식에서 구하였으며, Table 5에 나타내었다. Table 5에서 알 수 있듯이 각 이온들 모두 일정 온도에서 용매의 조성이 바뀌면 용매화 부피가 감소하다가 어떤 조성을 지나면서 다시 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이는 이온의 가장 바깥의 용매화층의 물분자가 유전상수가 적은 유기 용매로 바뀌어짐에 따라 이온 전하의 영향력이 강해짐으로써 감소한다. 그러다가 다시 증가가 일어나는 이유는 부피가 큰 유기 용매가 물분자와 치환됨으로써 정전기적인 영향보다는 부피의 영향이 크게 나타남으로써 증가하는 경향이 나타나는 것으로 해석되고 있다.³⁰

Table 3. Stokes radius of ions in water-ethanol systems

Temp. (°C)	W _e	Ions				
		Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	Br ⁻
20	0	2.37	1.81	1.22	1.18	1.15
	20	2.29	1.63	1.05	1.10	1.06
	40	2.87	1.77	1.22	1.20	1.18
	60	3.75	2.21	1.75	1.44	1.30
	80	4.26	2.69	2.20	2.19	1.96
25	0	2.37	1.82	1.24	1.20	1.17
	20	2.21	1.61	1.10	1.10	1.05
	40	2.35	1.71	1.25	1.24	1.20
	60	3.13	2.15	1.77	1.48	1.30
	80	3.88	2.62	2.22	2.11	1.98
30	0	2.43	1.82	1.27	1.21	1.17
	20	2.08	1.54	1.15	1.13	1.07
	40	2.29	1.68	1.34	1.28	1.22
	60	2.80	2.10	1.77	1.49	1.35
	80	3.74	2.54	2.22	2.10	2.00
35	0	2.48	1.83	1.30	1.22	1.20
	20	2.05	1.52	1.22	1.16	1.11
	40	2.20	1.65	1.35	1.31	1.24
	60	2.67	2.05	1.81	1.51	1.36
	80	3.76	2.49	2.24	2.11	2.02
40	0	2.53	1.85	1.32	1.24	1.22
	20	2.00	1.50	1.27	1.20	1.14
	40	2.14	1.63	1.46	1.35	1.26
	60	2.60	2.03	1.85	1.54	1.41
	80	3.90	2.43	2.25	2.16	2.07

Table 4. Effective radius of ions in water-ethanol systems

Temp. (°C)	W _e	Ions				
		Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	Br ⁻
20	0	3.81	3.56	3.30	3.30	3.18
	20	3.77	3.47	3.22	3.24	3.15
	40	4.02	3.54	3.29	3.29	3.28
	60	4.43	3.73	3.53	3.39	3.33
	80	4.69	3.95	3.73	3.72	3.62
25	0	3.81	3.57	3.31	3.32	3.20
	20	3.73	3.47	3.24	3.24	3.15
	40	3.79	3.51	3.31	3.30	3.29
	60	4.14	3.71	3.54	3.41	3.33
	80	4.49	3.92	3.74	3.69	3.63
30	0	3.85	3.57	3.33	3.33	3.21
	20	3.67	3.44	3.26	3.26	3.16
	40	3.77	3.50	3.35	3.32	3.29
	60	3.99	3.68	3.54	3.41	3.35
	80	4.43	3.88	3.74	3.69	3.64
35	0	3.88	3.59	3.35	3.35	3.23
	20	3.66	3.43	3.30	3.27	3.18
	40	3.73	3.48	3.35	3.33	3.30
	60	3.94	3.66	3.55	3.42	3.36
	80	4.44	3.86	3.75	3.69	3.65
40	0	3.92	3.61	3.37	3.37	3.25
	20	3.64	3.42	3.32	3.28	3.19
	40	3.70	3.47	3.40	3.35	3.31
	60	3.91	3.65	3.57	3.44	3.38
	80	4.50	3.83	3.75	3.71	3.67

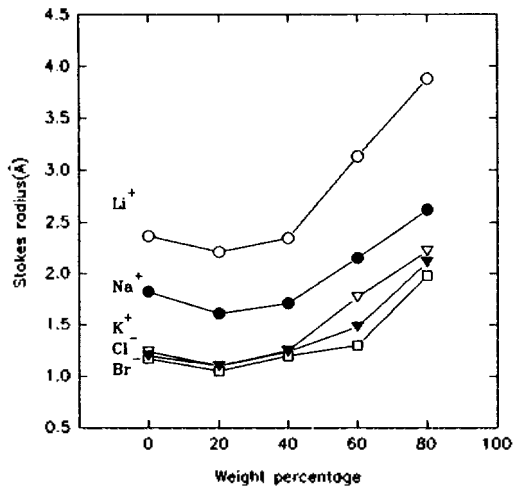


Fig. 1. Stokes radius of ions in water-ethanol systems at 298 K.

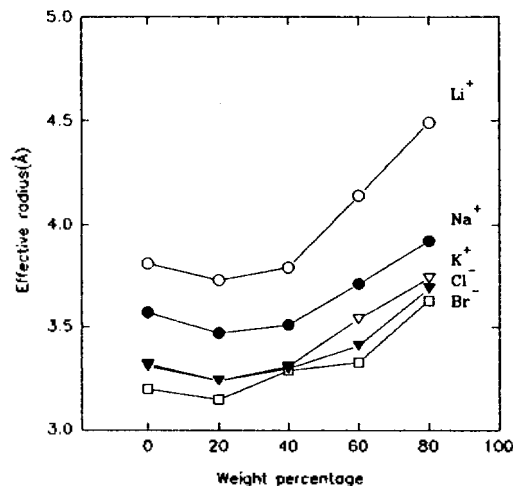


Fig. 2. Effective radius of ions in water-ethanol systems at 2298 K.

Table 5. Volume of solvation shell of ions in water-ethanol systems

Temp. (°C)	W ₁	Ions				
		Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	Br ⁻
20	0	230.8	185.4	140.7	125.7	103.6
	20	223.5	171.4	130.0	117.6	99.9
	40	271.2	182.2	139.3	124.3	116.8
	60	363.3	213.8	174.4	138.3	123.6
	80	431.2	254.6	207.5	190.8	167.6
25	0	230.8	187.0	142.1	128.4	106.2
	20	216.5	171.4	132.6	117.6	99.9
	40	227.1	177.5	142.1	125.7	118.1
	60	296.3	210.3	176.0	141.3	123.6
	80	378.3	248.7	209.3	185.6	169.3
30	0	238.1	187.0	144.8	129.8	107.5
	20	211.2	166.9	135.3	120.3	101.1
	40	223.5	176.0	147.6	128.4	118.1
	60	265.2	205.2	176.0	141.3	126.4
	80	363.3	241.2	209.3	185.6	171.0
35	0	243.8	190.2	147.6	132.6	110.1
	20	204.5	165.4	140.7	121.6	103.6
	40	216.5	172.9	147.6	129.8	119.5
	60	255.3	201.8	177.5	142.7	127.8
	80	365.7	237.3	211.0	185.6	172.6
40	0	251.4	193.5	150.5	135.5	112.7
	20	201.1	164.0	143.4	123.0	104.9
	40	211.3	171.4	154.8	132.6	120.8
	60	249.5	200.1	180.7	145.7	130.7
	80	380.8	231.7	211.0	189.1	176.0

Fig. 3에는 25 °C, 혼합 용매에서 이온들의 용매화 부피를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 Li⁺, Na⁺, K⁺, Cl⁻ 및 Br⁻ 이온의 용매화 부피도 역시 20 W₁ 근방에서 최소치를 나타내었다.

혼합용매에서 용매화수를 계산하는 경우는 용매중 물에 의해서 수화만 되는 경우, 또 유기 용매로만 용매화 되는 경우와 불과 유기 용매가 다같이 참여하여 두 가지 용매에 의하여 용매화가 되는 세 가지 경우를 생각할 수 있다. 두 가지 용매가 용매화 되는 경우는 다시 2가지 경우로 생각할 수 있다. 즉 용매의 조성에 비례하여 용매화 하는 경우와 조성에 상관없이 선택적으로 용매화되는 경우이다. Table 6, 7에는 여러가지 경우의 용매화수를 나타내었다. h_{H_2O} 는 물로 용매화 되었다고 가정하여 구한 용매

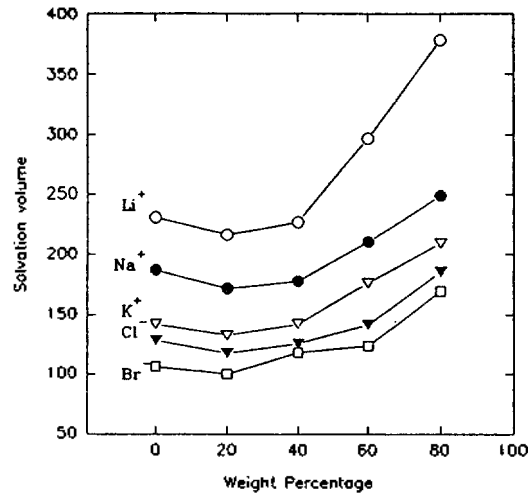


Fig. 3. Solvation shell volume of ions in water-ethanol systems at 298 K.

화수(수화수)이고, h_o 는 유기 용매로 용매화되었다고 가정하여 구한 용매화수이다. 계산에 이용한 data는 $V_{H_2O} = 30 \text{ \AA}^3$, $V_{ethanol} = 77 \text{ \AA}^3$ 이다.³¹

수화수 h_{H_2O} 값을 보면 순수수중에서 어떤 값을 가진 수화수는 유기 용매의 조성이 증가하면 감소하여, 어떤 조성에서 극소치를 나타내다가 다시 증가하여 순수한 유기 용매 조성으로 가면 수화수는 더욱 큰 값이 된다. 그러나 서론에서 제시한 전체 용매화수가 순수에서의 수화수를 능가하지 않는다는 가정²⁶에 일치하지 않으므로 h_{H_2O} 가 용매화수라고 하기는 곤란하며, 같은 이유로 h_o 도 타당한 용매화수가 될 수 없다는 것을 알 수 있다. 다음으로 생각할 수 있는 것은 용매 조성과 같은 비율로 두가지 용매가 용매화하고 있다고 가정하여 계산한 것이 h_s 이다. 즉, 용매화에 선택성이 완전히 없다고 보고 배분한 용매화수이다. h_s 값도 용매 조성이 증가함에 따라 감소하다가, 어느 조성에서 극소치를 나타내고 다시 증가하여 큰 값이 된다. 이들은 순수 용매의 용매수 h_{H_2O} 나 h_o 보다는 의미가 있는 값이지만 그렇다고 충분한 물리적 의미를 찾기는 어렵다. 그래서 생각한 것이 선택적 용매화이다. 순수에서 수화된 수화수는 용매 조성값이 적은 곳에서는 그대로 유지된다고 볼 수 있으나 유기용매의 조성이 더욱 많아지면 순수에서보다 큰 용매화가 혼합 용매중에서 일어나고 이들이 모두 수화수라고 보기는 어렵다. 즉 유기

Table 6. Solvation number of Li⁺, K⁺ and Na⁺ ions in water-ethanol systems

Temp. (°C)	W _s	Li ⁺				Na ⁺				K ⁺			
		<i>h</i> _{H₂O}	<i>h</i> _O	<i>h_s</i>	<i>h</i> _{H₂O} + <i>h</i> _O	<i>h</i> _{H₂O}	<i>h</i> _O	<i>h_s</i>	<i>h</i> _{H₂O} + <i>h</i> _O	<i>h</i> _{H₂O}	<i>h</i> _O	<i>h_s</i>	<i>h</i> _{H₂O} + <i>h</i> _O
20	0	7.7	3.0	7.7	7.7+0	6.2	2.4	6.2	6.2+0	4.7	1.8	4.7	4.7+0
	20	7.5	2.9	5.7	7.5+0	5.7	2.2	4.4	5.7+0	4.3	1.7	3.3	4.3+0
	40	9.0	3.5	5.6	6.9+0.7	6.1	2.4	3.7	6.1+0	4.6	1.8	2.9	4.6+0
	60	12.1	4.7	6.2	5.8+1.7	7.1	2.8	3.7	3.1+2.8	5.8	2.3	3.0	3.6+1.0
	80	14.4	5.6	6.4	2.0+5.6	8.5	3.3	3.8	2.8+3.3	6.9	2.7	3.1	3.0+1.6
25	0	7.7	3.0	7.7	7.7+0	6.2	2.4	6.2	6.2+0	4.7	1.8	4.7	4.7+0
	20	7.2	2.8	5.5	7.2+0	5.7	2.2	4.4	5.7+0	4.4	1.7	3.4	4.4+0
	40	7.6	2.9	4.7	7.6+0	5.9	2.3	3.6	5.9+0	4.7	1.8	2.9	4.7+0
	60	9.9	3.8	5.1	5.7+1.5	7.0	2.7	3.6	4.4+1.1	5.9	2.3	3.0	3.7+0.9
	80	12.6	4.9	5.6	2.7+4.9	8.3	3.2	3.7	3.2+3.2	7.0	2.7	3.1	2.7+1.6
30	0	7.9	3.1	7.9	7.9+0	6.2	2.4	6.2	6.2+0	4.8	1.9	4.8	4.8+0
	20	7.0	2.7	5.4	7.0+0	5.6	2.2	4.2	5.6+0	4.5	1.8	3.4	4.5+0
	40	7.5	2.9	4.6	7.5+0	5.9	2.3	3.6	5.9+0	4.9	1.9	3.0	4.9+0.8
	60	8.8	3.4	4.6	5.5+1.3	6.8	2.7	3.5	4.2+1.1	5.9	2.3	3.0	3.7+0.9
	80	12.1	4.7	5.2	3.2+4.7	8.0	3.1	3.6	3.0+3.1	7.0	2.7	3.1	2.7+1.7
35	0	8.1	3.2	8.1	8.1+0	6.3	2.5	6.3	6.3+0	4.9	1.9	4.9	4.9+0
	20	6.8	2.7	5.2	6.8+0	5.5	2.1	4.2	5.5+0	4.7	1.8	3.6	4.7+0
	40	7.2	2.8	4.4	7.2+0	5.8	2.2	3.0	5.8+0	4.9	1.9	3.0	4.9+0
	60	8.5	3.3	4.4	5.3+1.3	6.7	2.6	2.6	4.2+1.0	5.9	2.3	3.0	3.7+0.9
	80	12.2	4.7	5.4	3.2+4.7	7.9	3.1	3.1	3.1+3.1	7.0	2.7	3.1	2.7+1.6
40	0	8.4	3.3	8.4	8.4+0	6.5	2.5	6.5	6.5+0	5.0	2.0	5.0	5.0+0
	20	6.7	2.6	5.1	6.7+0	5.5	2.1	4.2	5.5+0	4.9	1.9	3.6	4.9+0
	40	7.0	2.7	4.3	7.0+0	5.7	2.2	3.5	5.7+0	5.1	2.0	3.2	5.1+0
	60	8.3	3.2	4.3	8.3+0	6.7	2.6	3.4	4.2+1.0	6.0	2.3	3.1	3.8+0.9
	80	12.7	4.9	5.6	3.4+4.9	7.7	3.0	3.4	3.0+3.4	7.0	2.7	3.1	2.7+1.6

용매가 공존하므로서 용매화수가 순수에서보다 커질 수는 없다.¹²⁵ 그래서 혼합용매 중에서도 순수의 수화수에 이르는 조성까지는 물만이 용매화된 수화수로 해석할 수 있고 순수에서보다 더 큰 수화수가 나오는 것은 유기 용매가 용매화에 가담하기 때문인 것으로 생각된다. 즉 일부 수화와 유기 용매의 용매화가 혼합되는 것으로 생각된다. 따라서 용매화수를 수화수와 유기 용매화수로 배분한 $h_{H_2O} + h_O$ 로 나타낼 수 있다.

Table 5에서 20°C Li⁺ 이온의 용매화수를 보면 0~20%의 범위에서는 유기용매의 조성이 증가하면 수화수가 7.7에서 7.5로 감소한다. 순수용매로부터 수화수가 7.5에 이르는 혼합용매 조성에서는 수화만이 일어날다고 가정한다. 에탄올 조성이 20%가 될

때까지는 수화수는 7.5이므로 수화수가 7.7이 되는 용매 조성은 30% 정도에서 일어날 것이다.²⁵ 또 h_O 값을 보면 에탄올이 60%일 때 4.7이나 80%에서는 5.6이다. 에탄올 조성이 80% 이상이면 용매화수가 7.7 정도 될 것으로 보고, 40%와 80% 사이에서는 조성의 비율만큼의 수화수 또는 용매화수의 기여가 있을 것으로 보았고, 이와같이 분배한 값이 $h_{H_2O} + h_O$ 항이다.

이와같이 분배한 용매화수를 기초로 하여 20°C 물-에탄올 혼합 용매에서는 Li⁺ 이온은 대략 71.0% 용매 조성에서 물과 유기 용매가 같은량 만큼 용매화하는 등용매화¹²⁵가 이루어진다. 역시 20°C, 물-에탄올 혼합용매에서 Cl⁻ 이온은 약 83.0%에서 등용매화가 이루어진다. 두 용매가 같은 용매화수를

Table 7. Solvation number of Cl^- and Br^- ions in water-ethanol systems

Temp. (°C)	W_1	Cl^-				Br^-			
		$h_{\text{H}_2\text{O}}$	h_0	h_s	$h_{\text{H}_2\text{O}}+h_0$	$h_{\text{H}_2\text{O}}$	h_0	h_s	$h_{\text{H}_2\text{O}}+h_0$
20	0	4.2	1.6	4.2	4.2+0	3.5	1.4	3.5	3.5+0
	20	3.9	1.5	3.0	3.9+0	3.3	1.3	2.5	3.3+0
	40	4.1	1.6	2.5	4.1+0	3.9	1.5	2.4	3.1+0.3
	60	4.6	1.8	1.8	2.9+0.6	4.1	1.6	2.1	2.6+0.6
	80	6.4	2.5	2.8	2.5+1.5	5.6	2.2	2.5	2.2+1.3
25	0	4.3	1.7	4.3	4.3+0	3.5	1.4	3.5	3.5+0
	20	3.9	1.5	3.0	3.9+0	3.3	1.3	2.5	3.3+0
	40	4.2	1.6	2.6	4.2+0	3.9	1.5	2.4	3.1+0.3
	60	4.7	1.8	2.4	2.7+0.7	4.1	1.6	2.1	2.6+0.6
	80	6.2	2.4	2.7	2.4+1.5	5.6	2.2	2.5	2.2+1.3
30	0	4.3	1.7	4.3	4.3+0	3.6	1.4	3.6	3.6+0
	20	4.0	1.6	3.1	4.0+0	3.4	1.3	2.6	3.4+0
	40	4.3	1.7	2.6	4.3+0	3.9	1.5	2.4	3.1+0.3
	60	4.7	1.8	2.4	3.0+0.7	4.2	1.6	2.2	2.6+0.6
	80	6.2	2.7	2.7	2.4+1.5	5.7	2.2	2.5	2.2+1.3
35	0	4.4	1.7	4.4	4.4+0	3.7	1.4	3.7	3.7+0
	20	4.0	1.6	3.1	4.0+0	3.5	1.3	2.6	3.5+0
	40	4.3	1.7	2.7	4.3+0	4.0	1.5	2.4	3.2+0.3
	60	4.8	1.9	2.5	3.0+0.7	4.3	1.7	2.2	2.7+0.6
	80	6.2	2.4	2.7	2.4+1.5	5.8	2.2	2.6	2.3+1.3
40	0	4.5	1.8	4.5	4.5+0	3.8	1.5	3.8	3.8+0
	20	4.1	1.6	3.1	4.1+0	3.5	1.4	2.7	3.5+0
	40	4.4	1.7	2.7	4.4+0	4.0	1.6	2.5	3.2+0
	60	4.9	1.9	2.5	3.1+0.7	4.4	1.7	2.2	2.8+0.3
	80	6.3	2.5	2.8	2.5+1.5	5.9	2.3	2.6	2.3+1.4

Table 8. Component position of isosolvation point of ion in water-ethanol system

Temp. (°C)	Ions				
	Li^+	Na^+	K^+	Cl^-	Br^-
20	71.0	78.3	84.1	83.0	84.0
25	74.5	79.0	84.4	83.6	84.0
25*	70.0	70.0	65.8	63.5	70.0
30	75.9	80.0	84.3	84.0	84.8
35	75.2	80.0	84.7	84.1	84.8
40	77.2	80.0	84.7	84.8	84.8

*Ref. 25(c).

가지는 혼합용매 무게 조성비를 나타내는 해당 이온의 등용매화점은 전보²⁵에 보고된 내용과 동일한 방법으로 구하였다. 이렇게 구한 이온의 등용매화점

을 Table 8에 나타내었다. Table 8에서 알 수 있듯이 이온들의 등용매화점은 온도가 높아지면 에탄올의 조성이 약간 높은 곳으로 이동한다. 그리고 25°C의 물-에탄올 혼합용매와 물-메탄올 혼합 용매에서 얻은 해당 이온의 등용매화점을 비교를 위하여 역시 Table 8에 나타내었다. Table 8에서 보면 물-에탄올 혼합 용매에서 해당 이온의 등용매화점이 물-메탄올 혼합용매의 해당 이온의 등용매화점보다 높은 곳에서 나타남을 알 수 있다. 이는 용매의 E_T^{32} (solvent polarity)의 크기로 해석이 가능한데 물(63.1 kcal/mol), 메탄올(55.4), 그리고 에탄올(51.3)순으로 E_T 의 값이 작아진다. 한편 물과 메탄올 그리고 물과 에탄올 혼합 용매에서 각 해당 이온과 물의 상호작용이 증가하고, 물과 메탄올 그리고 물과 에탄올의 결합이 약해진다.

따라서 해당 이온에 대하여 물-에탄올 혼합용매의 등용매화점이 물-에탄올 혼합용매의 등용매화점보다 높은 곳에서 나타나게 된다.

그리고 Table 6의 물-에탄올 혼합 용매에서 Li^+ 이온의 가장 타당한 용매화수를 보면 0에서 20%까지는 물만이 용매화수에 기여(즉 물만이 이온에 수화되어 있다) 다시 말하면 물-에탄올 혼합용매의 조성이 20%까지는 물만이 이온에 선택적으로 용매화를 하고, 20~90%까지는 물과 에탄올이 함께 용매화를 할 것이며 90% 이상에서는 에탄올만이 선택적으로 용매화를 할 것이다. 그리고 등용매화점 이전에는 이온과 물의 상호작용이 지배적이며, 이점을 지나면 에탄올과 이온의 상호작용이 증가한다. 그리고 나머지 이온들도 역시 에탄올의 조성이 20 혹은 40%까지는 물만이 선택적으로 용매화를 하며 40(혹은 60)~90%에서는 물과 에탄올이 함께 용매화를 하며 90% 이상에서는 에탄올만이 선택적으로 용매화를 할 것으로 생각할 수 있었다.

인 용 문 헌

- (a) Strehlow, H.; Koeppe, H. M. *Z. Electrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **1958**, *62*, 373; (b) Coetzee, J. F.; Ritchie, C. D. *Solute-Solvent Interactions*; Marcel Dekker, Inc.: New York, 1974; Vol. 2. p 181.
- Baldwin, H. W.; Taube, H. *J. Chem. Phys.* **1960**, *33*, 206.
- Grunwald, E. etc., *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5801.
- Padova, J. *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 2599.
- Wuepper, J. L.; Popov, A. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4352.
- Frankel, L. S.; Strengle, T. R.; Longford, C. H. *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 1376.
- Covington, A. K. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1973**, *69*, 963973.
- Gopal, R. *J. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 2405.
- Saboungi, M-L.; Blander, M. *J. Electrochem. Soc.* **1977**, *124*, 6.
- Nagy, O. B.; Nagy, J. B. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **1978**, *74*, 2201.
- Blander, M.; Cerisier, P. *Met. Trans.* **1979**, *10B*, 613.
- Blander, M.; Saboungi, M-L. *Acta. Chem. Scand., Part A.* **1980**, *34*, 671.
- Marcus, Y. *Rev. Anal. Chem.* **1980**, *5*, 53.
- Saboungi, M-L.; Blander, M. *Can. Met. Quart.* **1981**, *20*, 31.
- Blander, M.; Saboungi, M-L. *Chem. Metall., A tribute to Carl Wagner, Conf. Proc.* **1981**, 223.
- Marcus, Y. *Austr. J. Chem.* **1983**, *36*, 1719.
- Nagy, O. B., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **1986**, *82*, 1673.
- Covington, A.E.; Newman, K.E. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **1988**, *84*, 1393.
- Marcus, Y. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **1988**, *84*, 1465.
- Chatterjee, P.; Bagchi, S. *J. Soln. Chem.* **1991**, *20*, 249.
- Karim, A.; Labbam, S.; Marcus, Y. *J. Soln. Chem.* **1991**, *20*, 221.
- Chatterjee, P.; Kumer, A.; Bagchi, S. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *88*, 1675.
- Kim, J. L. *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 191.
- Nightingale, J.R., E.R. *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 1381.
- (a) Kim, H. S. *D.S. thesis*, Kyungbook National University, 1991. (b) Hwang, J. U.; Kim, H. S.; Cha, S. K.; Park, E. H. *J. Kor. Chem. Soc.* **1991**, *35*, 443. (c) Chung J. J.; Kim, H. S. *J. Kor. Chem. Soc.* **1993**, *37*, 309.
- Jervis, R. E.; Muir, D. R.; Gordon, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2099.
- Gordon, A. R.; Benson, G. C. *J. Chem. Phys.* **1945**, *13*, 473.
- Kay, R. L.; Evans, D. F. *J. Phys. Chem.* **1978**, *70*, 2325.
- Skinner, J. F.; Fuoss, R. M. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 1882.
- Amis, E. S.; Hinton, J. F. *Solvent Effects on Chemical Phenomina*; Academic Press: New York, 1973; p 187.
- Handbook of Chem. and Phys.* 61st Ed. C.R.C. Pree. Inc.: 1980.
- Reichardt, C. *Solvent and Solvent Effects in Organic Chemistry*; VCH: New York, NY, 1988; p 359.