

Chap 6. 전기전도도와 확산

10th week



Transport phenomena for ions

- Migration (electrophoresis)
 - 전기장의 방향에 따른 이온의 이동
- Diffusion
 - 농도차에 의한 이온의 이동
- Convection
 - 용액의 자체의 흐름 혹은 agitation 시의 흐름

6.1 전기전도도의 측정

- $R = \frac{l}{A} R_o$
 - l : 도체의 길이, A : 도체의 면적, R_o : 물질 고유의 저항도
 - 전기전도도 (conductance): C_e
 - 전도율 (conductivity): σ
- $C_e = \frac{1}{R} = \sigma \frac{A}{l}$

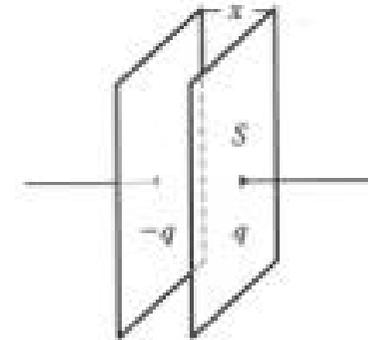
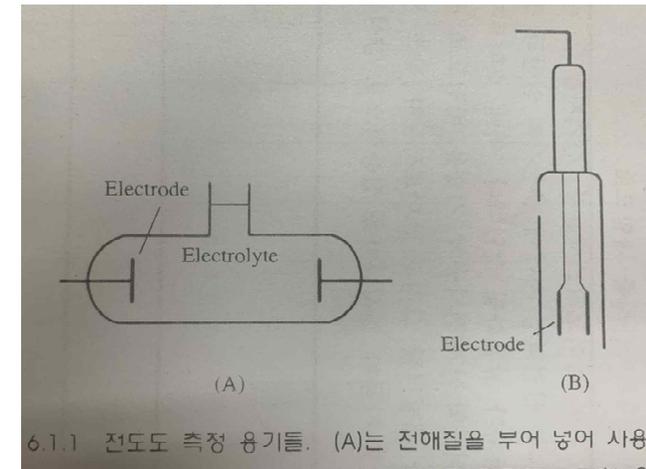


그림 A2.1 간단한 평판 축전기



6.2 용액의 전도율

- 전도율
 - 전해질 1mol이 전도도에 기여하는 정도
 - molar conductivity (몰전도율)
 - $\Lambda \equiv \frac{\sigma}{c}$
 - $\sigma[S/m]$, $c[mol/m^3]$, $\Lambda[S\ m^2/mol]$ 의 단위를 가지지만,
 - 관례적으로 $\sigma[S/cm]$, $c[mol/dm^3]$, $\Lambda[S\ cm^2/mol]$ 의 단위를 사용한다.
- 강전해질: 용액속에서 거의 완전히 이온화 (강산/강염기)
- 약전해질: 용액속에서 일부만 이온화 (약산/약염기)



6.2 용액의 전도율

- 1-1 전해질의 경우 (HCl, NaOH 등의 경우)
 - $\Lambda = \lambda_+ + \lambda_-$
- 일반적인 전해질의 경우
 - $\Lambda = \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_-$
- 전기장에 의해 이동되는 이온 i 의 속도 v_i
 - $v_i = u_i \left| \frac{\partial \phi}{\partial x} \right|$
 - u_i : 전기장의 세기가 단위크기일 때의 이온의 이동속도, 전기이동도 (electric mobility)
 - $\lambda_+ = z_+ F u_+ ; \lambda_- = |z_-| F u_-$



6.2 용액의 전도율

- Electric mobility 는 전하의 크기에 비례, 이온의 크기에는 반비례
 - 이온을 이동시키는 힘은 전하에 전기장을 곱한 값
 - $|z_i|e \frac{d\phi}{dx}$
 - 전기장에 의한 힘은 마찰력 R_i 와 맞먹음
 - 이온은 일정한 속도를 유지하면 이동
 - $|z_i e \frac{d\phi}{dx}| = R_i u_i \left| \frac{d\phi}{dx} \right|$
 - $u_i = \frac{|z_i e|}{R_i}$
- 점도가 η 인 유체속에서 이동하는 반경 r_i 인 유체의 마찰계수
 - $R_i = 6\pi r_i \eta$

$$u_i = \frac{|z_i|e}{R_i}$$



6.2 용액의 전도율

- Limiting molar conductivity (한계 몰 전기전도율)
 - 농도가 0에 가까워질 때 이온이동의 제한을 안받는 최대의 몰전도값

표 6.1 이온의 한계 몰 전기 전도율과 이동도(25°C 수용액)

이온	$\lambda_0 / \text{Sm}^2 \text{mol}^{-1}$	$u / \text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$
H ⁺	349.8×10^{-4}	36.25×10^{-8}
Li ⁺	38.69×10^{-4}	4.010×10^{-8}
Na ⁺	50.11×10^{-4}	5.193×10^{-8}
K ⁺	73.52×10^{-4}	7.619×10^{-8}
NH ₄ ⁺	73.4×10^{-4}	7.61×10^{-8}
Ca ²⁺	119.0×10^{-4}	6.17×10^{-8}
Cd ²⁺	108×10^{-4}	5.6×10^{-8}
Zn ²⁺	105.6×10^{-4}	5.47×10^{-8}
OH ⁻	198.3×10^{-4}	20.55×10^{-8}
Cl ⁻	76.34×10^{-4}	7.912×10^{-8}
Br ⁻	78.4×10^{-4}	8.13×10^{-8}
I ⁻	76.85×10^{-4}	7.96×10^{-8}
NO ₃ ⁻	71.44×10^{-4}	7.404×10^{-8}
CH ₃ COO ⁻	40.9×10^{-4}	4.24×10^{-8}
ClO ₄ ⁻	68.0×10^{-4}	7.05×10^{-8}
SO ₄ ²⁻	159.6×10^{-4}	8.27×10^{-8}

6.3 이온의 이동도와 운반율

- 운반율 (transportation number, t_i): 한 개의 이온이 전체의 흐름에 기여하는 정도.

$$t_+ = \frac{v_+ \lambda_+}{v_+ \lambda_+ + v_- \lambda_-} = \frac{v_+ |z_+| u_+}{v_+ |z_+| u_+ + v_- |z_-| u_-}$$

$$t_- = \frac{v_- \lambda_-}{v_+ \lambda_+ + v_- \lambda_-} = \frac{v_- |z_-| u_-}{v_+ |z_+| u_+ + v_- |z_-| u_-}$$

- 한 전해질 내에 두 개의 이온이 공존하면

$$t_+ + t_- = 1$$

- 여러 개의 이온이 존재하면 $\sum t_i = 1$

$$\text{• 한 이온만의 운반율 } t_i = \frac{c_i \lambda_i}{\sum c_i \lambda_i}$$

- +, - 이온의 이동도가 엇비슷하면 $t_+ \cong t_- \cong 0.5$

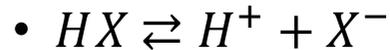
- 빠른 양이온과 느린 음이온의 1-1 전해질의 경우, $t_+ > 0.5, t_- < 0.5$

표 6.2 여러 가지 전해질 수용액에서의 양이온의 운반율.

전해질	$c / \text{mol dm}^{-3}$					
	0	0.01	0.02	0.05	0.10	0.20
HCl	0.8209	0.8251	0.8266	0.8292	0.8314	0.9337
CH ₃ COOK	0.6427	0.6498	0.6523	0.6569	0.6609	—
KNO ₃	0.5072	0.5084	0.5087	0.5093	0.5103	0.5120
NH ₄ Cl	0.4909	0.4907	0.4906	0.4905	0.4907	0.4911
KCl	0.4906	0.4902	0.4901	0.4899	0.4898	0.4894
KI	0.4892	0.4884	0.4883	0.4882	0.4883	0.4887
KBr	0.4849	0.4833	0.4832	0.4831	0.4833	0.4841
AgNO ₃	0.4643	0.4648	0.4652	0.4664	0.4682	—
NaCl	0.3963	0.3918	0.3902	0.3876	0.3854	0.3821
LiCl	0.3364	0.3289	0.3261	0.3211	0.3168	0.3112
CaCl ₂	0.4380	0.4264	0.4220	0.4140	0.4060	0.3953
Na ₂ SO ₄	0.386	0.3848	0.3836	0.3829	0.3828	0.3828
K ₂ SO ₄	0.479	0.4829	0.4848	0.4870	0.4890	0.4910

6.4 전도율에 미치는 농도의 영향

- 약전해질



- $K_c = \frac{[H^+][X^-]}{[HX]}$

- K_c 는 농도에 영향을 받지 않고 일정하지만, α (해리도)는 농도에 반비례 함

- $K_c = \alpha^2 \frac{c}{1-\alpha} ; \alpha \cong \left(\frac{K_c}{c}\right)^{\frac{1}{2}}$ for $\alpha \ll 1$

- 물은 용액에서 $\alpha = 1 \rightarrow$ 이 때의 몰전도도 Λ_o

- $\Lambda = \alpha \Lambda_o$

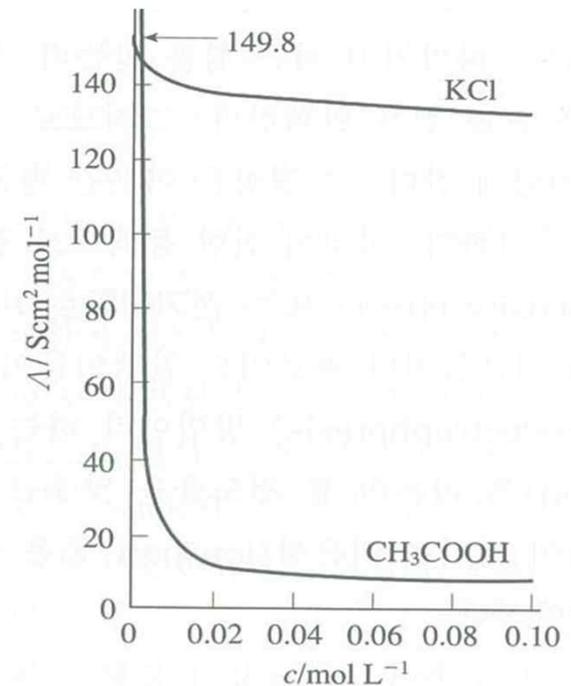


그림 6.4.1 전해질 농도에 따른 몰 전도율의 변화