

Chap 5. 전해질 용액



5.1 전해질 (electrolyte)

- 용액 내부에서는 항상 전기적으로 중성 (electroneutrality)
 - 단위 부피속의 양이온과 음이온의 갯수를 각각 N_+, N_-
 - $N_+z_+ = N_-z_-$

5.2 이온의 활동도 (activity, a)

- 이온의 활동도는 (아주 묽은 용액에서) 농도에 비례함

- $a_i = \frac{m_i}{m_i^o}$

- m_i : i 의 농도

- m_i^o : i 의 표준농도

- 진한용액에서:

- 용액은 이온간의 정전기적 상호작용으로 활동도에 영향을 미침 → 보정계수 필요, γ_i (activity coefficient)

- $a_i = \gamma_i \frac{m_i}{m_i^o}$ 는 몰농도, 극도로 묽은 용액에서는 $\gamma_i = 1$

5.2 이온의 활동도 (activity, a)

- m_i 를 무차원농도로 사용하면,
 - $a_i = \gamma_i m_i$
 - 매우 묽은용액에서는 $\gamma_i = 1$
 - $\lim_{m_i \rightarrow 0} \gamma_i = 1 \rightarrow a_i = m_i$
- 용액이 진해지면 γ_i 는 감소하지만 아주 진한용액에서는 1보다 커질 수 있다.





5.2 이온의 활동도 (activity, a)

- 여러 이온이 존재할 때 (M_pX_q 염)
 - $M_pX_q \rightleftharpoons pM^{z+} + qX^{z-}$
 - 염의 몰랄농도 m ,
 - $m_+ = pm$, $m_- = qm$
 - $G_i = G_i^o + RT \ln m_i$: ideal
 - $G_i = G_i^o + RT \ln a_i$: real
- $G = pG_+ + qG_-$
 $= p(G_+^o + RT p \ln a_+) + q(G_-^o + RT q \ln a_-)$



5.2 이온의 활동도 (activity, a)

- 평균활동도, a_{\pm}
 - $a_{\pm}^{p+q} = a_+^p a_-^q = (m_+ \gamma_+)^p (m_- \gamma_-)^q$
 - $a_{\pm} = m_{\pm} \gamma_{\pm}$
 - 평균활동도계수, γ_{\pm}
 - $\gamma_{\pm}^{p+q} = \gamma_+^p \gamma_-^q$
 - 평균농도, m_{\pm}
 - $m_{\pm}^{p+q} = m_+^p m_-^q = (m_+ \gamma_+)^p (m_- \gamma_-)^q$
- 
- 

5.2 이온의 활동도 (activity, a)

- $G = G^o + RT \ln a_{\pm}^{p+q}$
 $= G^o + RT \ln (m_{\pm} \gamma_{\pm})_{\pm}^{p+q}$
- $G_i = G_i^o + RT \ln a_i$ 이므로
 - $G_i = G_i^o + RT \ln m_i + RT \ln \gamma_i$
 - 매우 묽은 용액에서는 $\gamma_{\pm} = 1$
- 몰랄농도에 대한 이온의 평균활동도계수, γ_{\pm}

m ($m\text{ ol/kg}$)	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1	1	2
KCl	0.965	0.927	0.901	0.815	0.769	0.606	0.576
HCl	0.966	0.928	0.904	0.830	0.796	0.809	1.01
CaCl ₂	0.888	0.785	0.725	0.57	0.515	0.71	
CuSO ₄	0.74	0.53	0.41	0.21	0.16	0.047	

5.2 이온의 활동도 (activity, a)

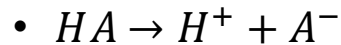
- 이온분위기
 - 농도에 의한 γ_i 의 변화가 이해하기 어려움
 - 이온의 주변에는 반대이온의 분포가 많고, 거리가 멀어질 수록 반대이온의 분포가 적음
 - ex) 양이온의 주변에는 음이온이 모여들어 ($\rho < 0$, 양이온의 밀도 낮음, ρ 는 이온밀도) 멀어질수록 $\rho \rightarrow 0$
 - 이를 이온분위기 (ionic atmosphere 혹은 ionic cloud)라고 한다.
- 이온세기 (ionic strength, I)
 - $I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$
 - I 는 1-1전해질(KCl 등)에서는 mobility, m 과 같음
 - I 는 2-2전해질(CaSO_4 등)에서는 $4m$
 - I 는 2-3전해질($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 등)에서는 $15m$

5.2 이온의 활동도 (activity, a)

- 활동도와 평형

- 평형상수 : 활동도의 비

- ex) 약산 (weak acid, HA)



- $K_a = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}}$

- $a_i = \gamma_i m_i = \gamma_i [i]$

- $a_{H^+} = \gamma_+ [H^+]; a_{A^-} = \gamma_- [A^-]; a_{HA} = \gamma [HA]$

- $K_a = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}} \frac{\gamma_{\pm}^2}{\gamma} = K_c \frac{\gamma_{\pm}^2}{\gamma}$

- K_a 는 평형의 원리에 의해 일정하지만 K_c 는 γ 에 따라 변한다.

- 산의 해리에 참여하지 않는 NaCl과 같은 염을 첨가하면 농도가 높아지고

- γ_{\pm} 는 감소, γ 는 변하지 않음 $\rightarrow K_c$ 가 커짐 ($\because K_a$ 는 일정)

- AgCl과 같이 물에 잘 녹지 않는 고체는 $NaNO_3$ 같은 무관한 염을 첨가하면 용해도가 증가함. ($\because Ag^+, Cl^-$ 등의 이온의 γ 가 $NaNO_3$ 때문에 감소하여 평형에 영향을 미침)

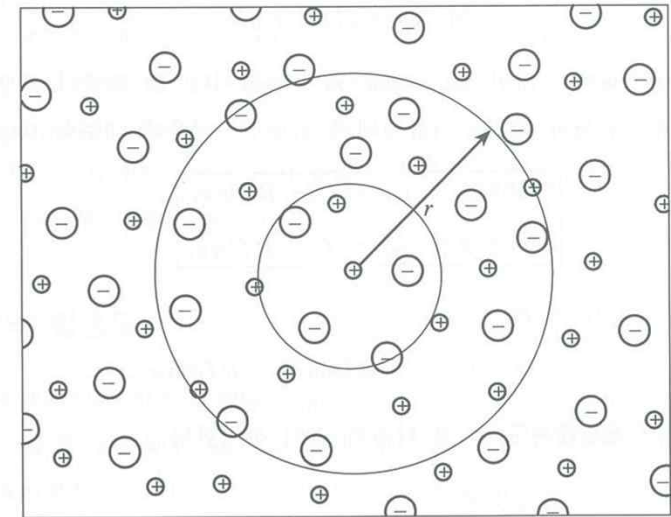


그림 5.2.1 용액 중 이온의 분포. 한 이온을 중심으로 하는 이온분위기.



5.3. Debye-Huckel 이론

5.3.1 이온분위기 모델과 수학적 근사방법

- 위치 (x, y, z) 에 따른 전기장 E 의 변화율은 ϕ (전기적 potential)의 2차도함수
 - $\nabla \cdot E = -\nabla^2 \phi = -\left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2}\right)$
 - Poisson식에 의하면 전기밀도 ρ 에 비례함
 - $\nabla \cdot E = -\nabla^2 \phi = \frac{\rho}{\epsilon}$
 - 1-D의 구형이라면,
 - $\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) = -\frac{\rho(r)}{\epsilon}$

5.3. Debye-Huckel 이론

- 전하밀도는 거리 (r)의 함수 \rightarrow 전기이중층의 Guoy-Chapman이론과 같음
 - 전하밀도 $\rho(r)$
 - $\rho(r) = N_+ z_+ e + N_- z_- e$
 - $N_i = N_i^o e^{-\frac{z_i e \phi}{kT}} \approx N_i^o \left(1 - \frac{z_i e \phi}{kT} + \frac{1}{2} \left(\frac{z_i e \phi}{kT} \right)^2 + \dots \right)$
 - Taylor 전개
 - ϕ : 이온근처의 이온분포에 의해 생기는 전위
 - $\phi < 0.01 V$

5.3. Debye-Huckel 이론

- $\rho(r) = N_+ z_+ e + N_- z_- e$
 $= \left[N_+^o \left(1 - \frac{z_+ e \phi}{kT} \right) \right] z_+ e + \left[N_-^o \left(1 - \frac{z_- e \phi}{kT} \right) \right] z_- e$
 $= (N_+^o z_+ + N_-^o z_-) e - (N_+^o z_+^2 + N_-^o z_-^2) \frac{e^2 \phi}{kT}$
- 용액의 밀도 $d \Rightarrow N_i = m_i N_A d$; N_A : Avogadro number
 - $\rho = -\frac{2I N_A d e^2}{kT} \phi$
 - Poisson 식에 대입,
 - $\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \phi \right) = \frac{2I N_A d e^2}{\epsilon kT} \phi = \xi^2 \phi$
 - $\xi = \left(\frac{2I N_A d e^2}{\epsilon kT} \right)^{\frac{1}{2}}$

5.3. Debye-Huckel 이론

- $\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\phi) = \xi(r\phi)$
 - solution of the PDE
 - $r\phi = A_1 e^{\xi r} + A_2 e^{-\xi r}$
 - $\phi = \frac{A_2}{r} e^{-\xi r}$
 - $\rho = \xi^2 \varepsilon \frac{A_2}{r} e^{-\xi r}$
 - $A_2 = \frac{z_i e}{4\pi \varepsilon} \frac{e^{\xi r_0}}{1 + \xi r_0}$
 - r_0 : 이온으로의 최단거리
- $\phi = \frac{z_i e}{4\pi \varepsilon} \frac{e^{(r_0-r)/r_D}}{1+r_0/r_D}$
 - $r_D = \frac{1}{\xi} = \left(\frac{\varepsilon kT}{2I N_A d e^2} \right)^{\frac{1}{2}}$; Debye Length

5.3. Debye-Huckel 이론

- $\phi = \phi_i + \phi_{atm o}$
 - ϕ_i : 이온 자체의 potential
 - $\phi_{atm o}$: 이온분위기에 의한 potential
 - r/r_D : dimensionless length
- $\phi_{atm o} = \phi - \phi_i$
- $\phi_{atm o} = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon} \left(\frac{1}{1+r_o/r_D} - 1 \right) = -\frac{z_i e}{4\pi\epsilon} \frac{1}{r_o+r_D}$
 - r_D : Debye length, 농도에 따라 ϕ 가 감소하는 길이
 - γ_i : $RT \ln \gamma_i$ 를 전기적 상호작용에너지와 같게

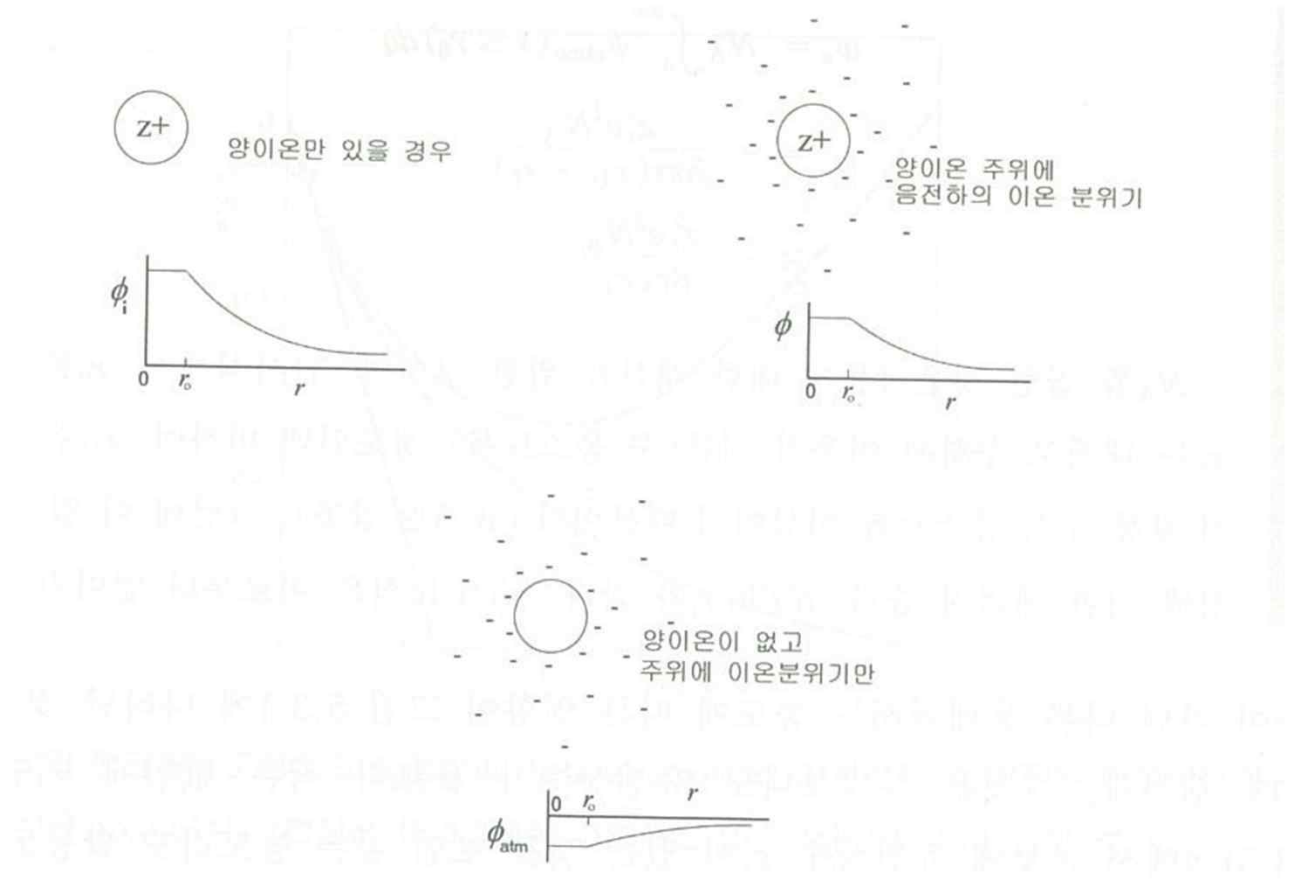


그림 5.3.2 Debye-Hückel 이론에서 생각하는 퍼텐셜 모델들

5.3. Debye-Huckel 이론

- γ_i vs. r_D 관계식

- $kT \ln \gamma_i = -\frac{z_i^2 e^2 N_A}{8\pi\epsilon(r_D+r_o)}$

- $\ln \gamma_i = -\frac{z_i^2 e^2 N_A}{8\pi\epsilon(r_D+r_o)kT}$

- $r_D = \left(\frac{\epsilon kT}{2I N_A d e^2}\right)^{\frac{1}{2}}$, d: 용액의 밀도

- r_o 는 용액의 이온지름 정도, r_D 는 묽은용액에서는 수 nm 수준
 $\rightarrow r_o \ll r_D$ 면 r_o 는 무시가능

- $\ln \gamma_i \approx -\frac{z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon r_D kT} = -\frac{z_i^2 e^3 N_A^{1/2} (2dI)^{1/2}}{8\pi(\epsilon kT)^{3/2}}$

- 양이온과 음이온이 공존하므로 평균활동도 γ_{\pm} 사용

- $\ln \gamma_{\pm} = -\frac{|z_+z_-|e^3(2dN_A)^{1/2}I^{1/2}}{8\pi(\epsilon kT)^{3/2}}$

표 5.2 이온세기에 따른 Debye length (298K) 수용액 $r_D[nm] = 0.305I$

$I[mol/kg]$	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
$r_D[nm]$	30.5	9.6	3.05	0.96

5.3. Debye-Huckel 이론

- 묽은 수용액, 상온(298K)
 - $d = 1.0 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$
 - $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ N}^{-1}\text{m}^{-2}\text{C}^2, \epsilon_r = 78.5$
- $\ln \gamma_{\pm} = -1.172 |z_+ z_-| I^{1/2}$
- $\log \gamma_{\pm} = -0.509 |z_+ z_-| I^{1/2}$

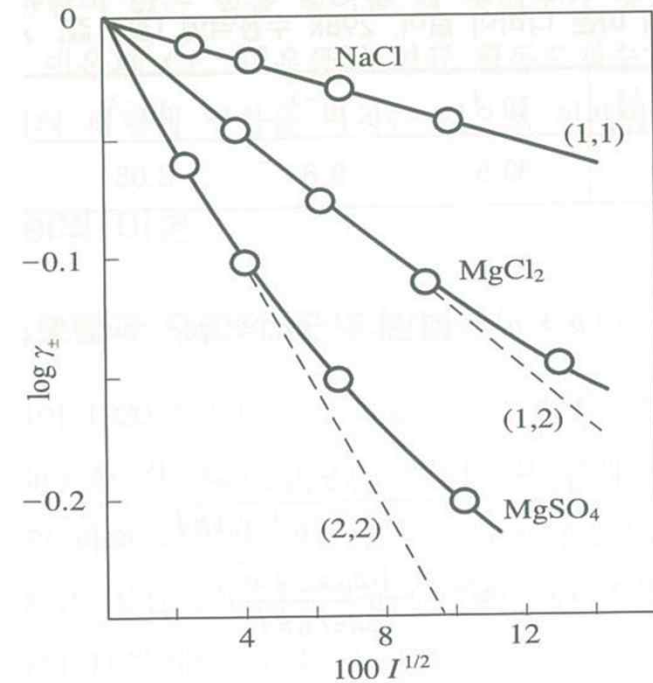
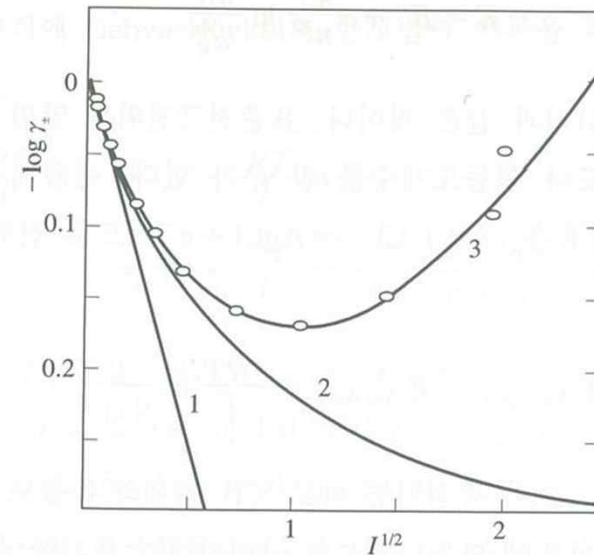


Fig. 5.3.1 γ_{\pm} 와 I 의 관계

5.3. Debye-Huckel 이론

5.3.2 진한용액 : 확장 Debye-Huckel 이론

- 묽은용액에서는 $r_o \ll r_D$ 로 r_o 를 무시했지만 진한용액에서는 맞지 않음 \rightarrow 근사식 사용불가
 - $\ln \gamma_{\pm} = -\frac{|z_+z_-|e^3(2dN_A)^{\frac{1}{2}}}{8\pi(\epsilon kT)^{\frac{3}{2}}} \frac{I^{\frac{1}{2}}}{1+B r_o I^{\frac{1}{2}}}$
 - $B = \left(\frac{2N_A d e^2}{kT\epsilon}\right)^{1/2}$
 - 묽은용액의 경우와 달리 $I^{\frac{1}{2}}$ 이 분자, 분모에 모두 있음 \rightarrow 비선형
- 농도유전상수는 농도의 증가에 감소한다
 - I 에 비례하는 항 CI 추가
 - $\ln \gamma_{\pm} = -\frac{|z_+z_-|e^3(2dN_A)^{\frac{1}{2}}}{8\pi(\epsilon kT)^{\frac{3}{2}}} \frac{I^{\frac{1}{2}}}{1+B r_o I^{\frac{1}{2}}} + CI$



NaCl의 평균활동도계수의 Debye-Huckel 확장이론과 실험값의 비교