

Chap 5. 전해질 용액

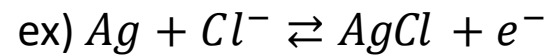
9th week



5.4 활동도와 표준전위 측정

- Nernst equation

- $E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_O^{v_O}}{a_R^{v_R}}$
- 표준전위 E° 를 알면 a_i 와 γ_i 를 알 수 있음.



- $E_{Ag/AgCl} = E_{Ag/AgCl}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{a_{Cl^{-}}}$
- (Pt)H₂|HCl(m)|AgCl|Ag
- $E_{H_2/H^{+}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^{+}}}{p_{H_2}^{1/2}} \quad \left(\frac{1}{2} H_2 \rightleftharpoons H^{+} \right)$

5.4 활동도와 표준 전위 측정

• 양쪽전위차는


$$\begin{aligned} E_{\text{cel}} &= E_{\text{Ag/AgCl}} - E_{\text{H}_2/\text{H}^+} \\ &= E_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{p_{\text{H}_2}^{1/2}}{a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}} \end{aligned}$$

• $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$ 라면,

$$\begin{aligned} E_{\text{cel}} &= E_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-} \\ &= E_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln m_{\pm} - \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\pm} \end{aligned}$$

• $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$, $T = 25^{\circ}\text{C} (= 298\text{K})$

$$\begin{aligned} E_{\text{cel}} &= E_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-} \\ &= E_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln m_{\pm} - \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\pm} \end{aligned}$$



5.4 활동도와 표준전위 측정

- 실제의 묽은용액에서는 측정오차가 크므로 Debye-Huckel이론으로 통하여 E^o 를 정밀하게 계산함.

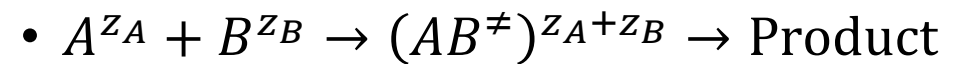
- $$E_{\text{cell}} + \frac{RT}{F} \ln m = E^o - \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\pm}$$
$$= E^o + \frac{RT}{F} \frac{|z_+z_-| e^3 (2d N_A)^{\frac{1}{2}}}{8\pi (\epsilon_0 \epsilon_r kT)^{\frac{3}{2}}} m^{\frac{1}{2}}$$

- 여러 농도에서 E_{cell} 을 측정
 - $E_{\text{cell}} + \frac{RT}{F} \ln m$ vs. $m^{\frac{1}{2}}$ 을 도식하여 직선을 구함
 - $m = 0$ 으로 외삽하여 얻은 절편이 E^o



5.5 전해질 내에서의 반응속도

- 반응속도에 미치는 염의 농도증가효과
→ Bronsted 염효과 (kinetic salt effect)

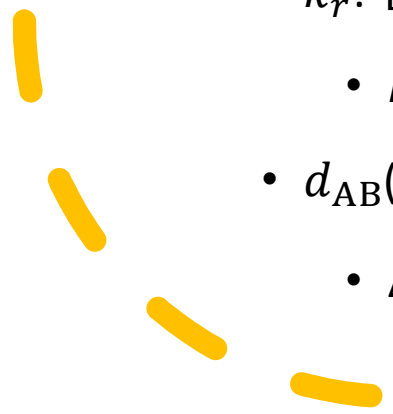


- AB^\ddagger : 전이상태
- ΔG^\ddagger : 전이상태에서의 Gibbs free energy
- k_r : 반응 속도상수

- $k_r = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$

- d_{AB} (두 이온간의 거리) 에서의 전기적 상호작용에너지, $\frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon d_{AB}}$

- $\Delta G^\ddagger = \Delta G^{\ddagger o} + \frac{z_A z_B e^2 N_A}{4\pi\epsilon d_{AB}}$

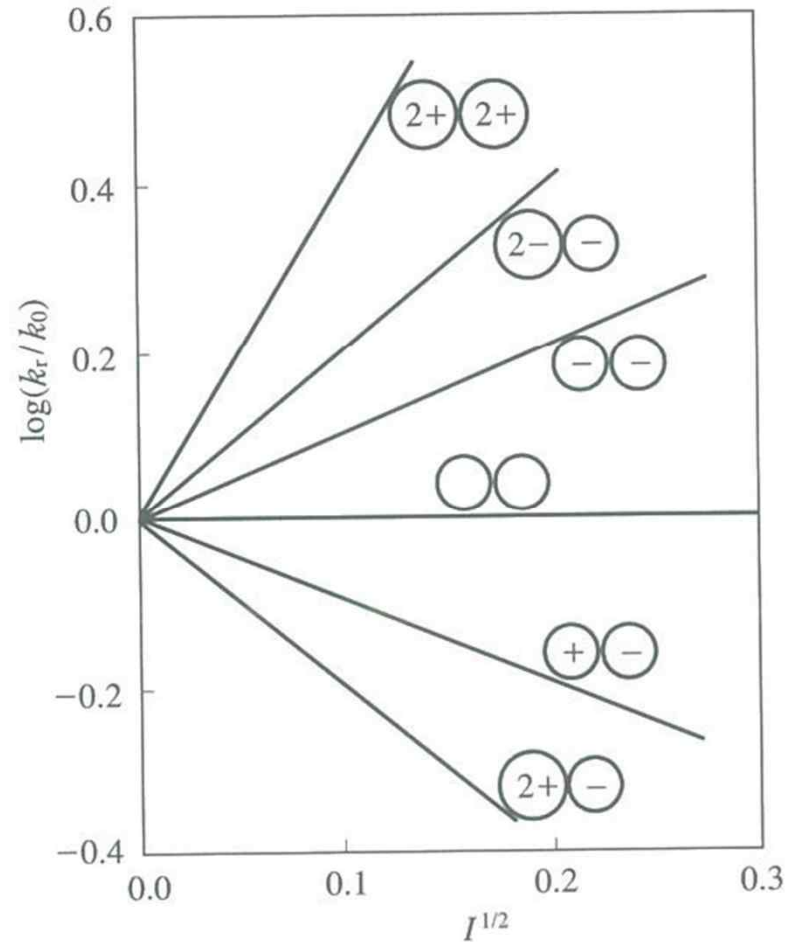


5.5 전해질 내에서의 반응속도

- $\ln k_r = \ln k_o - \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon d_{AB} kT}$
- $K = \frac{C_{AB^\ddagger} \gamma_{AB^\ddagger}}{C_A C_B \gamma_A \gamma_B} \rightarrow C_{AB^\ddagger} = K C_A C_B \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^\ddagger}}$
 - 이온의 세기의 영향으로 γ 값이 변하면, K, C_A, C_B 등이 일정해도 C_{AB^\ddagger} 값은 변함
 - 반응속도 $\propto C_{AB^\ddagger} \Rightarrow$ 속도상수 $\propto K \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^\ddagger}}$
 - $k_r \sim k_r^o \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^\ddagger}}$
 - 양변에 \log 를 취하면,
 - $\log k_r = \log k_r^o + \log \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^\ddagger}}$
 - k_r^o : 모든 γ 가 1 일 때의 속도상수

5.5 전해질 내에서 서의 반응속도

- $\log k_r = \log k_r^0 - A [z_A^2 + z_B^2 - (z_A + z_B)^2] I^{1/2}$
- $\log k_r = \log k_r^0 - 2A z_A z_B I^{1/2}$
 - $T = 25^\circ\text{C}, A = 0.509$



림 5.5.1 반응속도상수에 미치는 이온세기의 효과