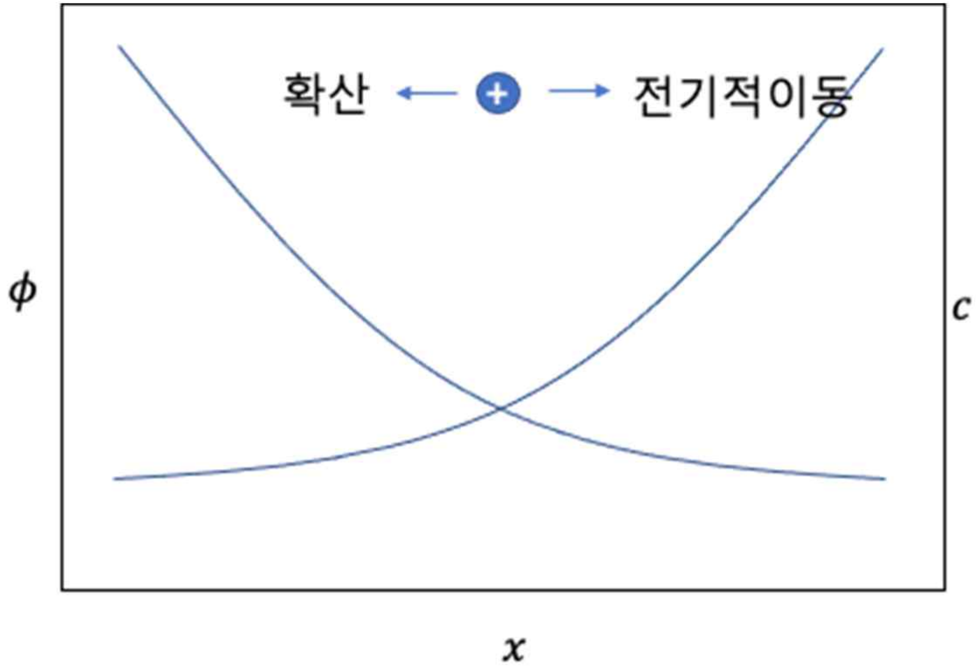
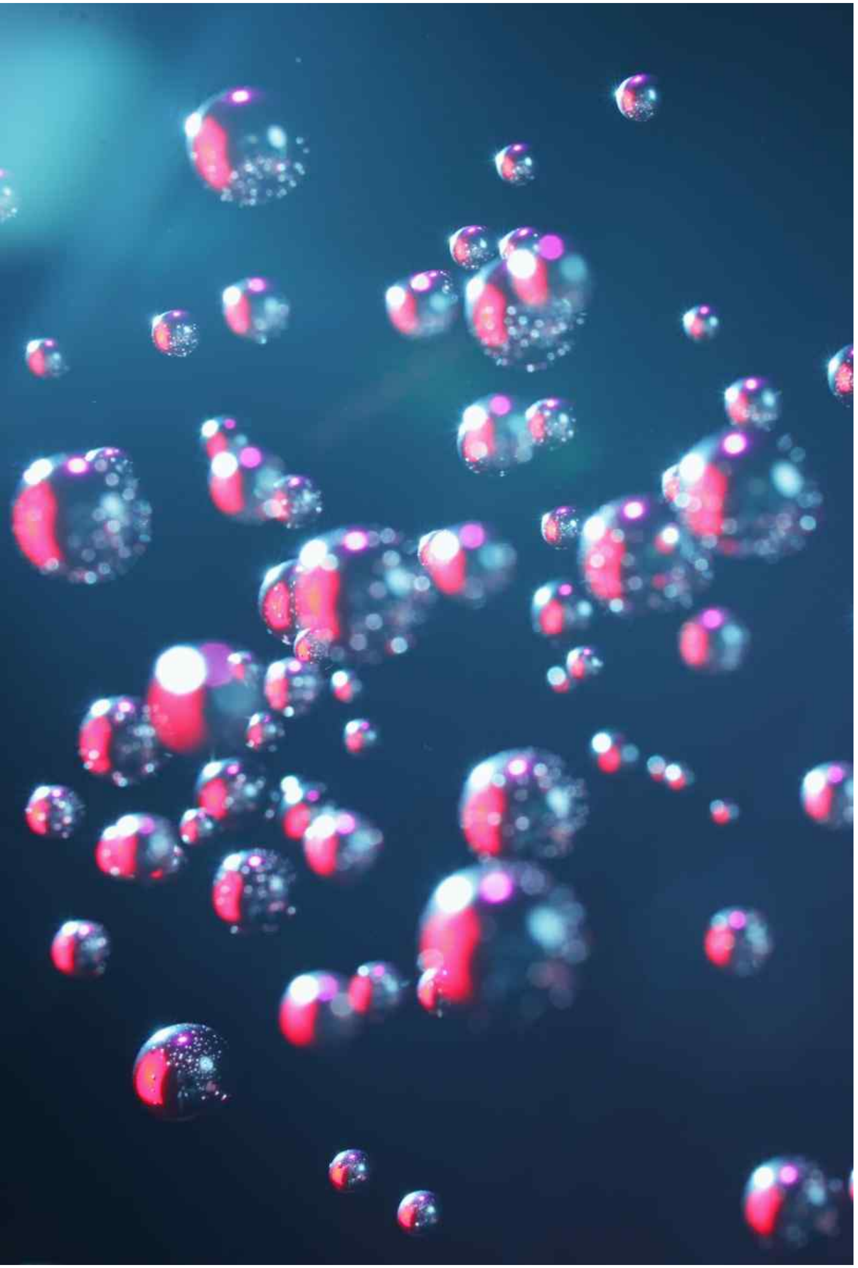
Chap 6. 전기전도도와 확산

11th week

6.5 확산 (diffusion)



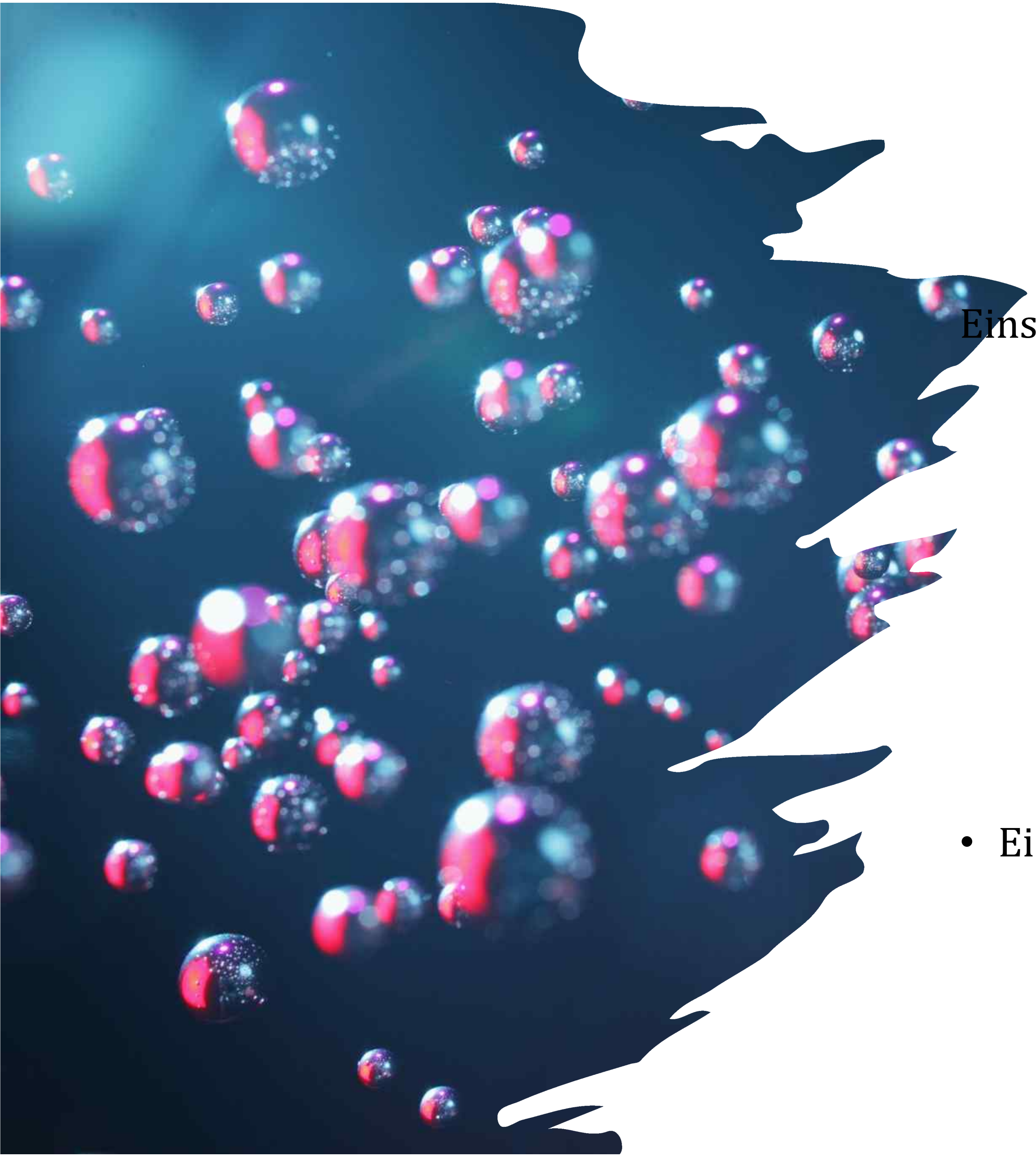
- Fick's law
  - $J = -D\frac{dc}{dx}$
    - J: mole flux (단위면적당, 단위시간당 흐르는 몰수)
  - $J_{x,i} = -D_i\frac{dc_i}{dx} \mp c_i u_i \frac{d\phi}{dx}$
    - J: mole flux (단위면적당, 단위시간당 흐르는 몰수)
  - 확산의 방향이 다르고 전기장에 의한 migration이 같으면, $J_{x,i} = 0$



6.5 확산 (diffusion)

- $(J_{x,i} =)0 = -D_i \frac{dc_i}{dx} \mp c_i u_i \frac{d\phi}{dx}$
- $D_i \frac{dc_i}{dx} = \mp c_i u_i \frac{d\phi}{dx}$ ➔ $D_i \frac{\frac{1}{c_i} dc_i}{dx} = \mp u_i \frac{d\phi}{dx}$
- $D_i \frac{d\,\hbar\ c_i}{dx} = \mp u_i \frac{d\phi}{dx}$

- 농도분포는 ϕ분포에 의한 에너지에 따라 Boltzman분포
  - $c_i = c_i^o e^{-z_i e \frac{\phi}{kT}}$
  - $\frac{d\,\hbar\ c_i}{dx} = -\frac{z_i e}{kT} \frac{d\phi}{dx}$
  - $\frac{D_i}{kT} = \frac{u_i}{|z_i|e}$ or $\frac{D_i}{RT} = \frac{u_i}{|z_i|F}$



6.5 확산 (diffusion)

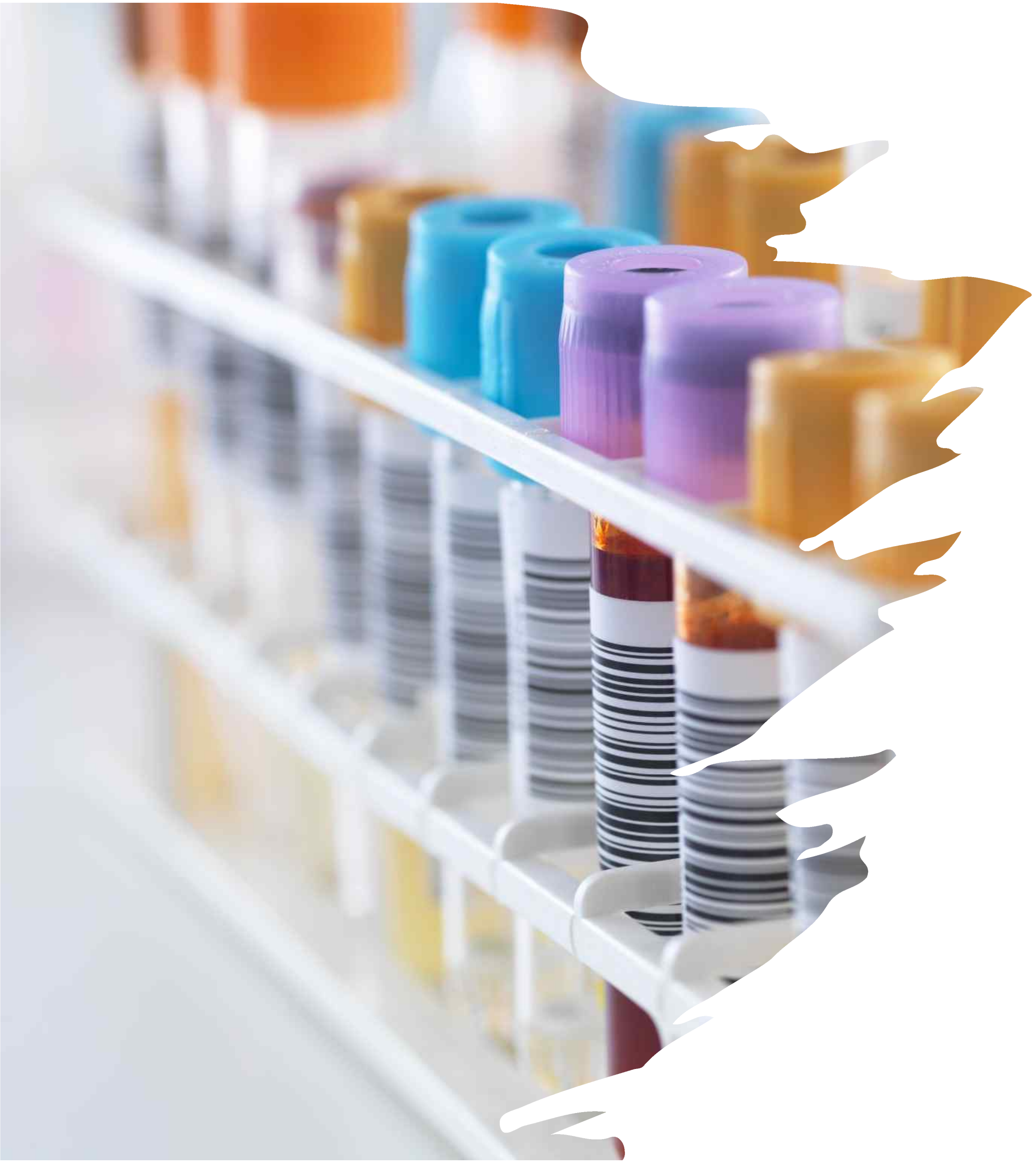
Einstein 관계식은 확산계수와 이동도 사이의 비례관계식

- $\frac{D_i}{kT} = \frac{u_i}{|z_i|e}$ or $\frac{D_i}{RT} = \frac{u_i}{|z_i|F}$
- 이것을 D_i와 몰전도율 (λ_i) 사이의 관계식으로
- Nernst-Einstein equation
  - $\lambda_i = \frac{(z_i F)^2 D_i}{RT}$
- Nernst-Einstein equation과 Einstein 관계식을 결합
  - $D_i = \frac{kT}{6\pi r_i \eta}$

- Einstein 관계식을 사용하면, $(u_i = \frac{D_i}{RT}|z_i|F)$
  - $J_{x,i} = -D_i \frac{dc_i}{dx} - c_i \frac{z_i D_i}{RT} F \frac{d\phi}{dx}$
  - $J_{x,i} = -D_i \frac{dc_i}{dx} + c_i \frac{z_i D_i}{RT} F E_x$ $\quad E_x = -\frac{d\phi}{dx}$

6.6 전해질(염)의 확산

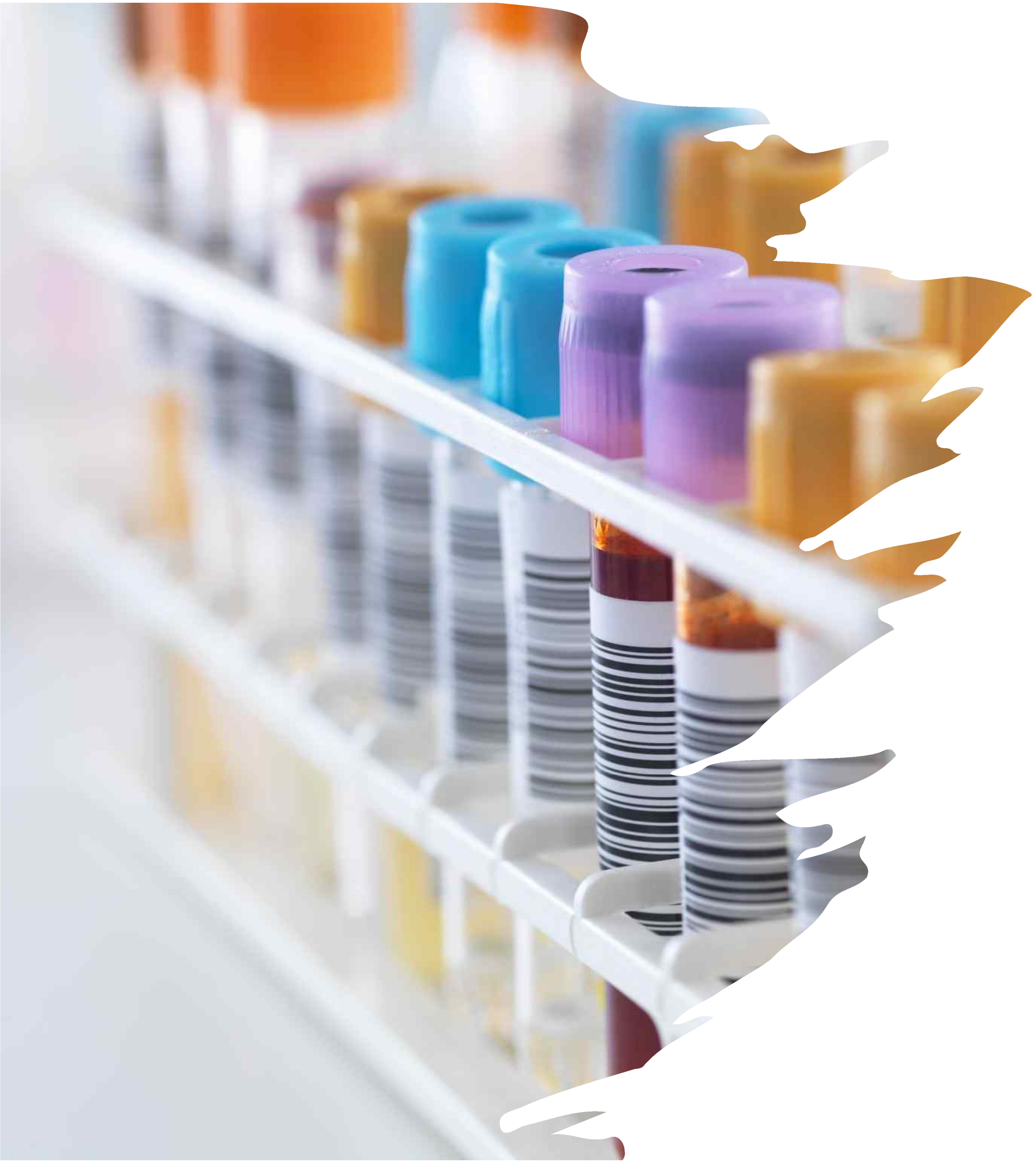
- 전기적중성과 유속에 관한다면
  - $0 = z_+ J_+ + z_- J_-$
  - $0 = D_+ z_+ \nu_+ \frac{dc}{dx} + D_- z_- \nu_- \frac{dc}{dx} - D_+ z_+^2 \nu_+ \frac{Fc}{RT} E_x - D_- z_-^2 \nu_- \frac{Fc}{RT} E_x$
    - 이 때의 E_x 는 확산에 의해 발생하는 전기장 $E_x^{\mathbf{df}}$
    - $E_x^{\mathbf{df}} \;\; = \frac{RT}{cF} \frac{D_+ z_+ \nu_+ + D_- z_- \nu_-}{D_+ z_+^2 \nu_+ + D_- z_-^2 \nu_-} \frac{dc}{dx}$
  - 양이온/음이온의 확산
    - $J = \frac{J_+}{\nu_+} = \frac{J_-}{\nu_-}$
    - $J_+ = -\nu_+ D_+ \frac{dc}{dx} + \nu_+ cF \; \frac{z_+ D_+}{RT} E_x = -\left(\nu_+ D_+ + \nu_+ z_+ D_+ \frac{D_+ z_+ \nu_+ + D_- z_- \nu_-}{D_+ z_+^2 \nu_+ + D_- z_-^2 \nu_-}\right) \frac{dc}{dx}$
    - $J = \left(-D_+ + z_+ D_- \frac{D_+ z_+ \nu_+ + D_- z_- \nu_-}{D_+ z_+^2 \nu_+ + D_- z_-^2 \nu_-}\right) \frac{dc}{dx}$



6.6 전해질(염)의 확산

- 전기적중성, $z_+\nu_+ = -z_-\nu_-$
  - $J = \left(-\frac{D_+D_-(\nu_+ + \nu_-)}{D_+\nu_- + D_-\nu_+}\right)\frac{dc}{dx}$
  - 즉, $J = -D_{\mathbf{ef}}\frac{dc}{dx}$ 이므로,
  - $D_{\mathbf{ef}} = \frac{D_+D_-(\nu_+ + \nu_-)}{D_+\nu_- + D_-\nu_+}$

  - 1-1 전해질에서는 $\nu_+ = \nu_- = 1$ 이므로,
  - $D_{\mathbf{ef}} = \frac{2D_+D_-}{D_+ + D_-}$



6.6 전해질(염)의 확산

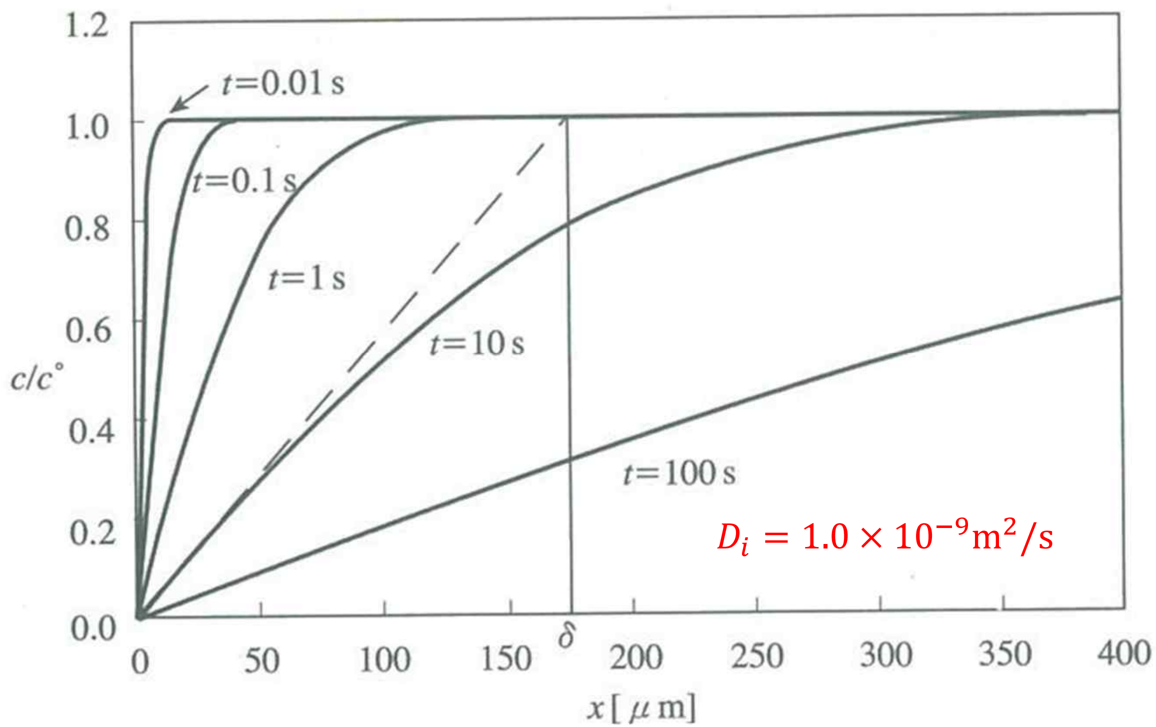
- 지지전해질 (supporting electrolyte)
  - 전해질이 다른 전해질에 녹아있으면
  - 용액의 전도도 증가한다.
  - 이렇게 전도도의 증가를 위해 용액속에 넣은 전해질을 **지지전해질이라** 한다.

6.7 확산에 의한 농도변화

- Fick's 2nd law
  - $\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}$
  - 전기장, 대류, 확산을 모두 고려하면
    - $\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} - \frac{z}{|z_i|} u_i E_x \frac{\partial c_i}{\partial x} - v_x \frac{\partial c_i}{\partial x}$
    - E_x: 전기장의 x방향성분
    - v_x: 용액의 x방향 대류속도
  - 확산만을 고려하면,
  - $\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}$
    - I.C. @$t = 0$, $c = c(0) = c^o$
    - B.C.1 @$x = 0$, $c = 0$
    - B.C.2 @$x \rightarrow \infty$, $c = c^o$

$$c_i(x,t) = c_i^o \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{tD_i}}\right)$$

$$\operatorname{erf}(Z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^Z e^{-p^2} dp$$



$D_i = 1.0 \times 10^{-9} \mathrm{m^2/s}$

6.7 확산에 의한 농도변화

- 확산전류
  - $\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}$
  - $i_d = nF\, D_i \left(\frac{\partial c_i}{\partial t}\right)_{x=0}$
  - $i_d = nF\, c_i^o \frac{D_i^{\frac{1}{2}}}{(\pi t)^{\frac{1}{2}}}$ → Cottrell equation

6.8 액간 접촉전위

- 서로 다른 전해질용액의 한 계면에서 접촉할 때 생기는 전위차, E_L
  - $M\ a|liquid\ 1 \vdots liquid\ 2|M\ b(M\ a)$
    - $E_{cell} = E_b - E_a + E_L$
- 두 개의 다른 전해질용액, HCl, KCl 이라면
  - $E_L = \frac{RT}{F} \ln \frac{u_{H^+} + u_{Cl^-}}{u_{K^+} + u_{Cl^-}} \cong \frac{RT}{F} \ln \frac{\Lambda_{HCl}}{\Lambda_{KCl}}$
- 농도차전지 (concentration cell)
  - $Ag\ |AgNO_3(c_1) \vdots AgNO_3(c_2)|Ag$
    - $E_{cell} = E_2 - E_1 + E_L$
      $= \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} + \frac{RT}{F}\left(-t_+ \ln \frac{a_2}{a_1} + t_- \ln \frac{a_2}{a_1}\right)$
    - $t_+ = 1 - t_-$
    - $E_{cell} = 2t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}$
    - 농도차를 만들어 transport number, t_i 를 측정하는데 사용