

# Chap 5. 전해질 용액

---

9<sup>th</sup> week

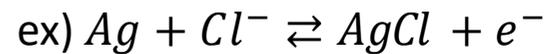


## 5.4 활동도와 표준전위 측정

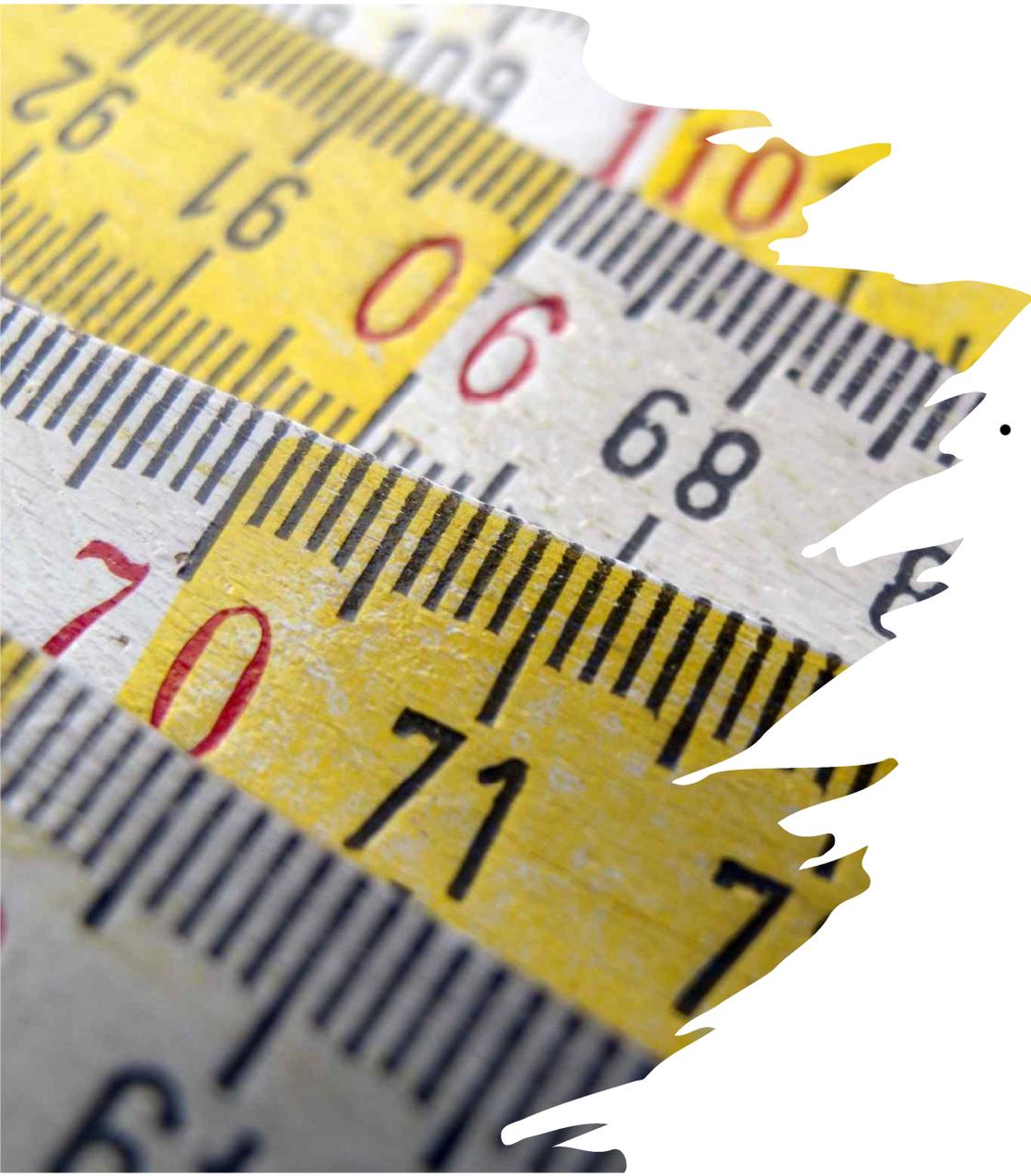
---

- Nernst equation

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



- $E_{Ag/AgCl} = E_{Ag/AgCl}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{a_{Cl^{-}}}$
- (Pt)H<sub>2</sub>|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.

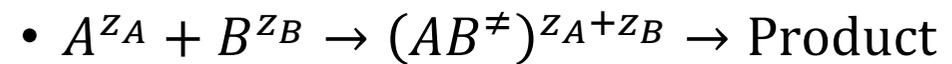
- $$E_{\text{cell}} + \frac{RT}{F} \ln m = E^o - \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\pm}$$
$$= E^o + \frac{RT}{F} \frac{|z_+z_-| e^3 (2d N_A)^{\frac{1}{2}}}{8\pi (\epsilon_0 \epsilon_r kT)^{\frac{3}{2}}} m^{\frac{1}{2}}$$

- 여러 농도에서  $E_{\text{cell}}$  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)

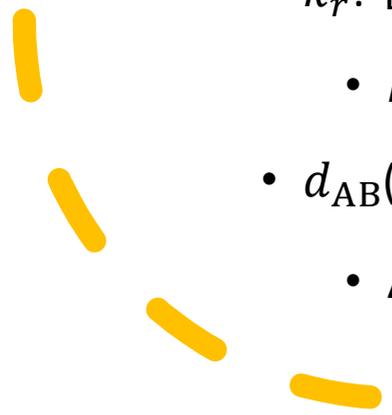


- $AB^\ddagger$ : 전이상태
- $\Delta G^\ddagger$ : 전이상태에서의 Gibbs free energy
- $k_r$ : 반응 속도상수

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

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

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

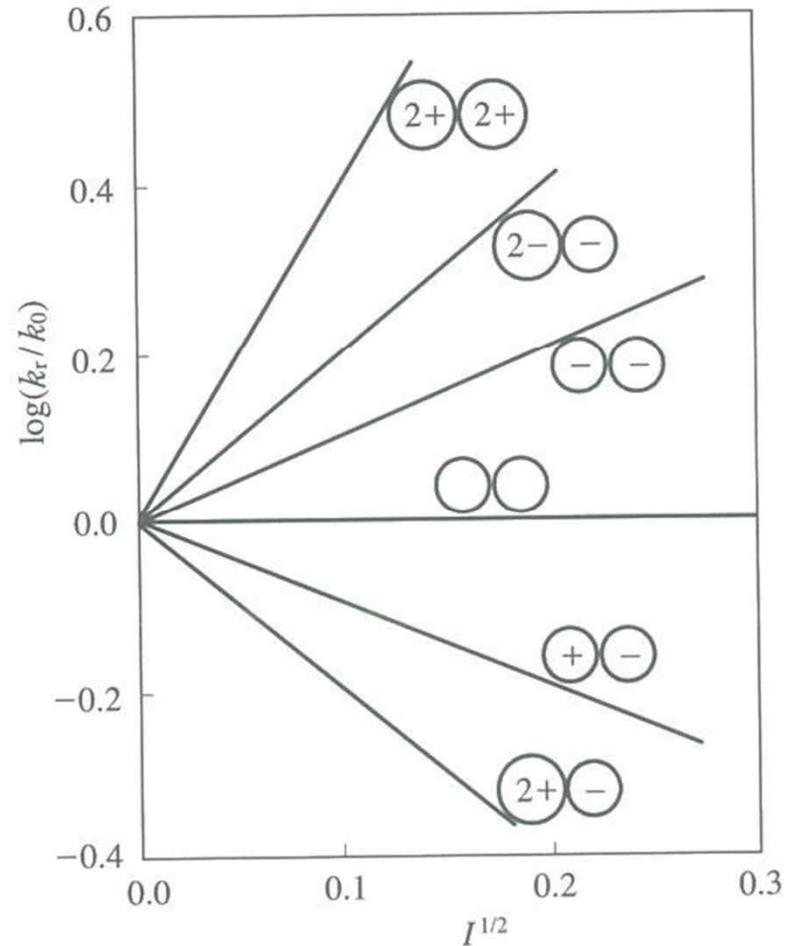


# 5.5 전해질 내에서의 반응속도

- $\ln k_r = \ln k_o - \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon d_{AB} kT}$
- $K = \frac{C_{AB^\ddagger} \gamma_{AB^\ddagger}}{C_A C_B \gamma_A \gamma_B} \rightarrow C_{AB^\ddagger} = K C_A C_B \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^\ddagger}}$ 
  - 이온의 세기의 영향으로  $\gamma$  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  $\gamma$  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