

## 6.15 활동도와 활동도 계수

이전까지 표현한 평형상수는 화학 반응에 대한 이온 세기의 영향을 설명할 수 없다. 이온세기 설명 위해 농도는 활동도 (activity)로 대체한다.

어떤 이온의 활동도  $a_i$ 는 다음과 같이 정의한다.

$$a_i = C_i f_i \quad (6.17)$$

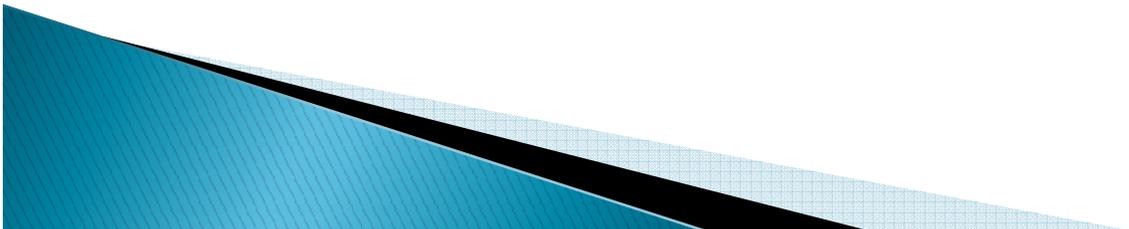
여기서  $C_i$ 는 이온  $i$ 의 농도이고  $f_i$ 는  $i$ 의 활동도 계수 (activity coefficient)

:  $10^{-4}M$  보다 묽은 농도의 용액에서는 전해질의 활동도 계수 1.

이온세기 - 전체 전해질의 농도를 나타내는 척도

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

여기서  $\mu$ 는 이온 세기이고,  $Z_i$ 는 각 이온의 전하





## 예제 6.14

0.2 M  $\text{KNO}_3$  용액과 0.2 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$  용액의 이온 세기를 각각 계산하시오.

## 풀이

0.2 M  $\text{KNO}_3$  용액의 경우,

$$\mu = \frac{C_{\text{K}^+} Z_{\text{K}^+}^2 + C_{\text{NO}_3^-} Z_{\text{NO}_3^-}^2}{2}$$

$$[\text{K}^+] = 0.2 \text{ M} \quad [\text{NO}_3^-] = 0.2 \text{ M}$$

$$\mu = \frac{0.2 \times (1)^2 + 0.2 \times (1)^2}{2} = 0.2$$

0.2 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$  용액의 경우,

$$\mu = \frac{C_{\text{K}^+} Z_{\text{K}^+}^2 + C_{\text{SO}_4^{2-}} Z_{\text{SO}_4^{2-}}^2}{2}$$

$$[\text{K}^+] = 0.4 \text{ M} \quad [\text{SO}_4^{2-}] = 0.2 \text{ M}$$

$$\mu = \frac{0.4 \times (1)^2 + 0.2 \times (2)^2}{2} = 0.6$$

-2가  $\text{SO}_4^{2-}$  때문에  $\text{K}_2\text{SO}_4$ 의 이온 세기가  $\text{KNO}_3$ 의 이온 세기보다 3배됨을 주목하라.

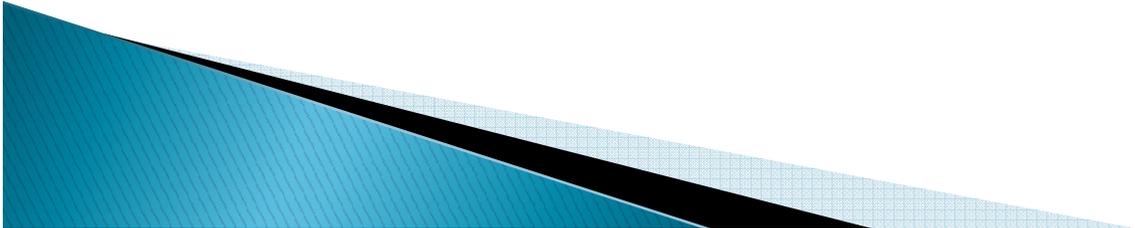




## 예제 6.15

0.30 M NaCl과 0.20 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>가 녹아 있는 용액의 이온 세기를 계산하시오.

풀이



## 예제 6.15

0.30 M NaCl과 0.20 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>가 녹아 있는 용액의 이온 세기를 계산하시오.

풀이

$$\begin{aligned}\mu &= \frac{C_{\text{Na}^+} Z_{\text{Na}^+}^2 + C_{\text{Cl}^-} Z_{\text{Cl}^-}^2 + C_{\text{SO}_4^{2-}} Z_{\text{SO}_4^{2-}}^2}{2} \\ &= \frac{0.70 \times (1)^2 + 0.30 \times (1)^2 + 0.20 \times 2^2}{2} \\ &= 0.90\end{aligned}$$

## 활동도 계수의 계산

이온세기 0.2까지 경우 : Debye-Hückel 식

$$-\log f_i = \frac{0.51Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + 0.33\alpha_i \sqrt{\mu}}$$

$\alpha_i$ : 이온크기파라미터

이온세기 0.01 보다 작은 경우 : Debye-Hückel 식

$$-\log f_i = \frac{0.51Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

$\alpha_i$ 의 값이 3Å

이온세기 0.2에서 0.5까지 경우 : Davies 수정식

$$-\log f_i = 0.51Z_i^2 \left( \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0.3 \mu \right)$$



## 예제 6.16

0.0020 M  $K_2SO_4$  용액에 있는  $K^+$  와  $SO_4^{2-}$  의 활동도 계수를 계산하시오.

이온세기 계산 → 이온크기에 따른 식 결정

## 예제 6.16

0.0020 M  $K_2SO_4$  용액에 있는  $K^+$  와  $SO_4^{2-}$  의 활동도 계수를 계산하시오.

### 풀이

이온세기가 0.0060이므로, 식 6.20 에 대입하면

$$-\log f_{K^+} = \frac{0.51(1)^2 \sqrt{0.0060}}{1 + \sqrt{0.0060}} = 0.037$$

$$f_{K^+} = 10^{-0.037} = 10^{-1} \times 10^{0.963} = 0.918$$

$$-\log f_{SO_4^{2-}} = \frac{0.51(2)^2 \sqrt{0.0060}}{1 + \sqrt{0.0060}} = 0.14_7$$

$$f_{SO_4^{2-}} = 10^{-0.14_7} = 10^{-1} \times 10^{0.85_3} = 0.71_3$$

## 예제 6.17

0.020 M  $K_2SO_4$  용액 속의  $K^+$  와  $SO_4^{2-}$ 의 활동도 계수를 계산하시오.

$$\alpha_{K^+} = 3 \text{ \AA}$$

$$\alpha_{SO_4^{2-}} = 4.0 \text{ \AA}$$

## 풀이

이온 세기가 0.060이므로 식 6.19 을 사용할 것이다. 참고문헌 9에서  $\alpha_{K^+} = 3 \text{ \AA}$ 이고  $\alpha_{SO_4^{2-}} = 4.0 \text{ \AA}$ 으로 나와 있다.  $K^+$ 의 경우에는 단일전하를 가진 이온이므로 식 6.20에 대입한다.

$$-\log f_{K^+} = \frac{0.51(1)^2 \sqrt{0.060}}{1 + \sqrt{0.060}} = 0.10_1$$
$$f_{K^+} = 10^{-0.101} = 10^{-1} \times 10^{0.899} = 0.79_4$$

$SO_4^{2-}$ 의 경우 식 6.19에 의하여

$$-\log f_{SO_4^{2-}} = \frac{0.51(2)^2 \sqrt{0.060}}{1 + 0.33 \times 4.0 \sqrt{0.060}} = 0.37_8$$
$$f_{SO_4^{2-}} = 10^{-1} \times 10^{0.62_2} = 0.41_9$$

$f_{SO_4^{2-}}$ 의 값을 식 6.20에 의해 구하면 0.39<sub>6</sub>이 나온다. 0.002 M  $K_2SO_4$  용액과 비교하여 활동도 계수가 감소하였고,  $SO_4^{2-}$ 이온처럼 전하수가 큰 이온의 경우에는 활동도계수의 감소 정도가 더 크다.



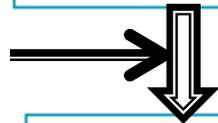
## 6.16 다른 종류 이온효과 : 열역학적 평형상수와 활동도 계수

열역학적 평형상수( $K_{\text{eq}}^{\circ}$ )

농도 평형상수( $K_{\text{eq}}$ )

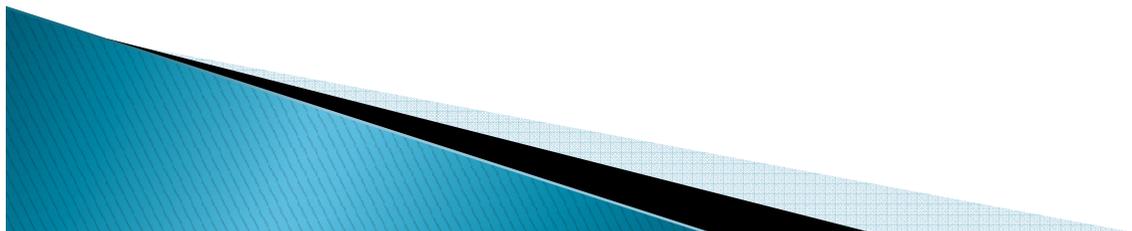
$$K_{\text{eq}}^{\circ} = \frac{a_{\text{A}} \cdot a_{\text{B}}}{a_{\text{AB}}} = \frac{[\text{A}]f_{\text{A}} \cdot [\text{B}]f_{\text{B}}}{[\text{AB}]f_{\text{AB}}}$$

$$K_{\text{eq}} = [\text{A}][\text{B}]/[\text{AB}]$$



$$K_{\text{eq}}^{\circ} = K_{\text{eq}} \frac{f_{\text{A}} \cdot f_{\text{B}}}{f_{\text{AB}}}$$

$$K_{\text{eq}} = K_{\text{eq}}^{\circ} \frac{f_{\text{AB}}}{f_{\text{A}} \cdot f_{\text{B}}}$$



## 예제 6.18

약한 전해질 AB가  $A^+$  와  $B^-$ 로 해리되고, 열역학적 평형상수 ( $K_{eq}^\circ$ )의 값은  $2 \times 10^{-8}$ 이다. (a) 이온 세기가 0.1로 다른 이온이 존재하는 수용액에서 몰 평형상수  $K_{eq}$ 의 값을 계산하시오.

이온 세기가 0.1인 경우  $A^+$  와  $B^-$ 의 활동도 계수는 각각 0.6과 0.7이다.

중성 화학종의 활동도 계수인  $f_{AB} = 1$

풀이

(a)



$$K_{\text{eq}} = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

$$K_{\text{eq}}^{\circ} = \frac{a_{A^+} \cdot a_{B^-}}{a_{AB}} = \frac{[A^+]f_{A^+} \cdot [B^-]f_{B^-}}{[AB](f_{AB})}$$

중성 화학종의 활동도 계수인  $f_{AB} = 1$ 이므로

$$K_{\text{eq}}^{\circ} = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} \cdot f_{A^+} \cdot f_{B^-} = K_{\text{eq}} f_{A^+} \cdot f_{B^-}$$

$$K_{\text{eq}} = \frac{K_{\text{eq}}^{\circ}}{f_{A^+} \cdot f_{B^-}} = \frac{2 \times 10^{-8}}{(0.6)(0.7)} = 5 \times 10^{-8}$$