

## 묽은 전해질용액에서 이온의 활동도계수 계산

이만승\* · §손성호\*\*

\*목포대학교 신소재공학과 희유금속연구실, \*\*한국생산기술연구원 뿌리산업기술연구소

### Calculation of the Activity Coefficients of Ions in Weak Electrolyte Solutions

Man-Seung Lee\* and §Seong Ho Son\*\*

\*Department of Advanced Material Science & Engineering, Institute of Rare Metal,  
Mokpo National University, Chonnam 534-729, Korea

\*\*Korea Institute of Industrial Technology, Research Institute of Advanced Manufacturing Technology,  
Incheon 21999, Korea

#### 요 약

화학반응의 평형상수는 표준자유에너지변화와 관련된다. 평형상수는 반응물과 생성물의 활동도의 비이며 수용액에서 이온강도의 증가로 인한 용질의 비이상성을 고려할 필요가 있다. 묽은 전해질용액에서 이온의 활동도계수를 구할 수 있는 식인 Debye-Hückel 식의 유도과정과 확장식을 설명하였다. 전해질의 평균활동도계수의 실험값로부터 이온의 활동도계수를 구하는 방법을 설명하였다.

주제어 : 평형상수, 전해질, 활동도계수, Debye-Hückel식

#### Abstract

The equilibrium constant of a chemical reaction is related to the standard Gibbs free energy change. Since equilibrium constant is defined as the ratio of the activities of the chemical species, it is necessary to consider the non-ideal behavior of the solutes as ionic strength of the solution increases. In this paper, the derivation of Debye-Hückel limiting law and its modification by which the activity coefficient of an ion can be calculated was explained. Moreover, the method to obtain the activity coefficient of an ion from the experimentally determined mean activity coefficients of an electrolyte was explained.

Key words : Equilibrium constant, electrolyte, activity coefficient, Debye-Hückel law

#### 1. 서 론

습식반응은 건식반응에 비해 비교적 저온에서 일어나며 열역학적으로 가능하나 반응속도가 일반적으로 느리다. 화학반응에서 표준자유에너지변화는 반응의 자발성의 척도이며 평형조성을 예측할 때 필요한 평형상수와

관련된다. 용매추출이나 이온교환과 같은 평형반응을 열역학적으로 해석하기 위해서는 반응에 참여하는 화학종의 활동도에 대한 자료가 필요하다. 특히 진한 무기산을 사용하여 광석이나 2차 자원에 함유된 유기금속을 침출하는 경우 무기산의 농도에 따른 금속이온 화학종의 농도분포를 구하기 위해서는 이온강도의 증가로 인

· Received : August 27, 2018 · Revised : September 17, 2018 · Accepted : September 21, 2018

§ Corresponding Author : Seong Ho Son (E-mail : shson@kitech.re.kr)

Surface R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology, 156 Gaetbeol-ro, Yeonsu-gu, Incheon 21999, Korea

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

한 용액의 비이상성을 고려해야 한다. 특히 pH가 큰 쪽으로 변하는 습식공정에서는 pH변화로 인한 용액의 이온강도에 따른 용질의 활동도계수의 변화를 고려해야 한다. 따라서 수용액에서 용질의 활동도계수를 구하는 방법을 이해하는 것이 필요하다.

본 논문에서는 매우 묽은 전해질용액에서 이온의 활동도계수를 구할 수 있는 Debye-Hückel식과 그 확장식을 소개하였다. 또한 실험적으로 측정된 전해질의 평균 활동도계수(Mean ionic activity coefficient)로부터 이온의 활동도계수를 구하는 방법을 설명하였다.

## 2. 활동도와 활동도계수

화학반응의 표준자유에너지변화는 활동도의 함수인 평형상수(K)와 관계된다.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (1)$$

상기 식을 이용하여 평형상태에서 반응물의 전환율을 계산하기 위해서는 활동도와 농도의 관계를 알아야 한다. 활동도란 표준상태에 비해 얼마나 활동적인가를 나타내는 척도로 표준상태와 실제상태에서 fugacity의 비로 정의된다<sup>1)</sup>.

$$a_i = \frac{f_i(T, P, x_i)}{f_i^\circ(T, P, x_i^\circ)} = x_i \gamma_i \quad (2)$$

상기 식에서 f는 fugacity를, a, x와 g는 각각 활동도, 몰분율 및 활동도계수를 나타낸다.

열역학적 함수의 절대값을 측정할 수 없으므로 물질이 실존하는 상태와 기준 상태에서 열역학적 함수 차이를 나타내기 위해 표준상태를 도입하였다. 고체와 액체는 비압축성이므로 표준상태 선택시 압력은 중요하지 않다. 식 (2)에 나타낸 바와 같이 반응온도 T에서 성분 i의 표준상태를 선택할 때 반드시 온도는 실제상태와 같아야 하지만 압력과 농도는 다를 수 있다. Raoult과 Henry의 법칙으로부터 2개의 표준상태를 선택할 수 있다<sup>1,2)</sup>. 라울형 표준상태는 반응온도에서 안정한 상태로 존재하는 순수한 성분에 대한 값이다. 용질의 농도가 낮은 경우에는 순수한 상태를 표준상태로 정의하는 것보다 용매에서 용질의 Henry상수를 구하여 이 값을 표준상태로 삼는 것이 더욱 편리하며, 이러한 표준상태를 헨리형 표준상태라 한다. 라울형 표준상태와 헨리형 표준상태의 가장 큰 차이점은 라울형 표준상태가 실제 그 물질이 순수한 상태로 존재할 때의 값인데 반해 헨리형

표준상태의 경우에는 실제 물리계에서는 존재하지 않는 가상적인 값이라는 데 있다.

식 (2)로부터 라울형 표준상태와 헨리형 표준상태간의 관계를 다음과 같이 나타낼 수 있다<sup>1,2)</sup>.

$$f_i(T, P, x_i) = x_i \gamma_{i,R} f_i^\circ(R) = x_i \gamma_{i,H} f_i^\circ(H) \quad (3)$$

상기 식에서 하첨자 R과 H는 각각 Raoult과 Henry를 나타낸다. 라울형 표준상태는 온도 T에서 안정한 상태로 존재하는 순수한 성분의 몰분율이 1에 근접할 때 용액의 거동을 의미하며 다음과 같이 정의된다<sup>1,2)</sup>.

$$\left( \frac{df_i}{dx_i} \right)_{x_i=1} = \lim_{x_i \rightarrow 1} \left( \frac{f_i}{x_i} \right) = f_i^\circ(R) \quad (4)$$

헨리형 표준상태는 매우 묽은 용액의 거동자료에서 구하며 다음과 같이 정의된다<sup>1,2)</sup>.

$$\left( \frac{df_i}{dx_i} \right)_{x_i=0} = \lim_{x_i \rightarrow 0} \left( \frac{f_i}{x_i} \right) = f_i^\circ(H) \quad (5)$$

한편 표준상태 변경에 따른 표준자유에너지변화는 자유에너지와 fugacity의 관계로부터 다음과 같이 나타낼 수 있다<sup>2)</sup>.

$$\Delta G_i^\circ(R \rightarrow H) = RT \int_{f_i^\circ(R)}^{f_i^\circ(H)} d \ln f_i = RT \ln \frac{f_i^\circ(H)}{f_i^\circ(R)} \quad (6)$$

## 3. Debye-Hückel식

화학포텐셜( $\mu$ )의 정의로부터 활동도계수를 다음과 같이 나타낼 수 있다<sup>1,2)</sup>.

$$\mu_i - \mu_i^{ideal} = RT \ln \gamma_i \quad (7)$$

활동도계수를 구하기 위해서는 실제용액과 이상용액의 화학포텐셜 차이를 구해야 한다. 이상용액에서는 용질과 용매간에 작용하는 모든 힘이 균일하다. 그러나 전해질을 물에 용해시키면 이온과 용매간의 결합력과 이온간에 쿨롱힘이 작용하므로 이상용액과 같이 모든 힘이 균일하다고 생각하기 어렵다. 따라서 전해질용액의 활동도계수를 구하기 위해서는 전해질용액내에서 작용하는 힘에 기인한 화학포텐셜을 구해야 한다.

묽은 전해질용액에서는 두 힘이 용액내 이온분포에 영향을 미친다<sup>3,4)</sup>. 먼저 쿨롱힘에 의해 다른 전하간에는 인력이, 같은 전하간에는 척력이 작용한다. 또한 열적 운동에 의해 모든 이온들을 균일하게 분포시키려는 힘

이 작용한다. 이러한 두 힘의 존재로 인해 양이온 주위에는 음이온 분위기가, 음이온 주위에는 양이온 분위기가 형성된다. 이와 같이 서로 다른 전하를 띤 이온으로 인해 인력이 작용하면 이상용액에 비해 에너지가 감소하므로 활동도계수가 1보다 작아진다.

Debye와 Hückel은 묽은 전해질용액에서  $z_i e$ 의 전하를 가진 이온은  $-z_i e$ 의 상대 전하를 가진 이온분위기(Ionic atmosphere)에 둘러싸여 있다고 가정하였다<sup>3,4)</sup>. 또한 다음의 가정을 통해 이온과 이온분위기간의 상호작용을 고려해서 이온의 활동도계수를 계산할 수 있는 식을 유도하였다<sup>3,4)</sup>.

- 이온간의 상호작용은 쿨롱힘에 의존함
- 전해질용액의 유전율은 용매의 유전율과 같음
- 이온과 이온분위기 사이에 쿨롱힘이 작용할 때 이온 분포는 Boltzmann분포로 나타낼 수 있다<sup>3,4)</sup>.

$$n_i = n_i^0 \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{kT}\right) \quad (8)$$

상기 식에서  $n_i$ 는  $i$ 화합종의 극부농도를,  $n_i^0$ 는 용액에서 평균(bulk)농도를 각각 나타낸다. 또한  $k$ 는 Boltzmann상수를,  $\psi$ 는 정전기적 포텐셜을 나타낸다.

따라서 점전하 주위에서 전하밀도( $\rho$ )는 다음 식으로 주어진다.

$$\rho = \sum n_i z_i e = \sum n_i^0 z_i e \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{kT}\right) \quad (9)$$

이온의 운동에너지가 정전기 포텐셜에 의한 위치에너지보다 훨씬 큰 경우  $kT \gg z_i e \psi$  조건이 성립한다. 이 조건을 (9)에 대입하여 지수항을 전개하여 정리하면 다음과 같다<sup>3,4)</sup>.

$$\rho = \sum n_i^0 z_i e \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{kT}\right) = \sum n_i^0 z_i e - \sum n_i^0 (z_i e)^2 \frac{\psi}{kT} \quad (10)$$

용액의 전기적 중성조건( $\sum n_i^0 z_i e = 0$ )을 상기 식에 적용하면 다음과 같게 된다.

$$\rho = -\sum n_i^0 (z_i e)^2 \frac{\psi}{kT} \quad (11)$$

정전기학에서 정전기 포텐셜과 전하밀도간의 관계는 Poisson식을 만족하며 정전기포텐셜은 다음 식으로 주어진다<sup>3,4)</sup>.

$$\nabla^2 \psi = -\frac{4\pi\rho}{D} \quad (12)$$

상기 식에서  $\nabla^2$ 는 operator를,  $D$ 는 전해질용액의 유전상수를 나타낸다.

Debye와 Hückel은 식 (10)을 Poisson식에 대입하여 두 경계조건에서 해를 구하여 정전기 포텐셜을 다음과 같이 나타냈다<sup>3,4)</sup>.

$$\psi = -\frac{z_i e \kappa}{4\pi D} \quad (13)$$

상기 식에서  $\kappa$ 는 Debye길이( $1/\kappa$ )와 관계되며 다음 식으로 주어진다.

$$\kappa^2 = \left(\frac{e^2}{DkT}\right) \sum n_i^0 z_i^2 \quad (14)$$

반대 전하를 가진 이온간의 쿨롱힘에 의한 에너지는 정전기 포텐셜로부터 다음과 같이 구할 수 있다<sup>3,4)</sup>.

$$E = \int_0^{\psi} \psi dq = -\frac{z_i^2 e^2 \kappa}{8\pi D} \quad (15)$$

상기 식에서 구한 에너지는 이상용액에 비해 이온-이온간의 상호작용에 기인한 값이다. 따라서 식 (15)로 구한 에너지는 활동도계수와 관계되므로 활동도계수를 다음과 같이 나타낼 수 있다<sup>3,4)</sup>.

$$\ln \gamma_i = -\frac{z_i^2 e^2 \kappa}{8\pi DkT} \quad (16)$$

#### 4. 평균이온 활동도계수의 개념

수용액은 전기적으로 중성이므로 양 또는 음전하를 띤 이온을 단독으로 첨가하는 것은 불가능하다. 따라서 전해질용액의 열역학적 특성은 전해질을 구성하는 양이온과 음이온의 기여에 의한 것이다. 이때 양이온 또는 음이온만의 기여도를 측정하는 것이 불가능하므로 평균 개념을 도입하여 평균 활동도와 평균 활동도계수를 정의한다.

1몰의 염화나트륨을 물에 용해시킨 경우 나트륨과 염소이온의 화학포텐셜을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\mu_{Na^+} = \mu_{Na^+}^0 + RT \ln C_{Na^+} + RT \ln \gamma_{Na^+} \quad (17)$$

$$\mu_{Cl^-} = \mu_{Cl^-}^0 + RT \ln C_{Cl^-} + RT \ln \gamma_{Cl^-} \quad (18)$$

염화나트륨 1몰이 물에 용해되어 완전히 해리되면 2몰의 이온이 존재한다. 따라서 나트륨과 염소이온의 평균 화학포텐셜을 구하고자 하는 경우 염소와 나트륨이

**Table 1.** Variation of the mean activity coefficients of several electrolytes with ionic strength (I) at 25 °C

I(M)	0.001	0.002	0.005	0.01	0.05	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
KCl	0.965	0.952	0.927	0.901	0.815	0.769	0.719	0.651	0.606	0.576	0.571	0.579
HCl	0.966	0.952	0.928	0.904	0.830	0.796	0.767	0.758	0.809	1.01	1.32	1.76
HNO <sub>3</sub>	0.965	0.951	0.927	0.902	0.823	0.785	0.748	0.715	0.720	0.783	0.876	0.982
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.830	0.757	0.639	0.544	0.340	0.265	0.209	0.154	0.130	0.124	0.141	0.171
CuCl <sub>2</sub>	0.89	0.85	0.78	0.72	0.58	0.52	0.47	0.42	0.43	0.51	0.59	

은 화학포텐셜의 합을 2로 나눠야 한다.

$$\frac{(\mu_{\text{Na}^+} + \mu_{\text{Cl}^-})}{2} = \frac{(\mu_{\text{Na}^+}^o + \mu_{\text{Cl}^-}^o)}{2} + RT \ln(C_{\text{Na}^+} C_{\text{Cl}^-})^{1/2} + RT \ln(\gamma_{\text{Na}^+} \gamma_{\text{Cl}^-})^{1/2} \quad (19)$$

식 (19)에서 화학포텐셜의 평균은 산술평균이지만 농도와 활동도계수는 기하 평균값으로 정의된다. 평균 활동도계수는 용액의 어느점 내림현상을 이용하여 측정이 가능하며, 여러 이온강도(Ionic strength, I)에서 전해질의 평균 활동도계수를 Table 1에 나타냈다<sup>5)</sup>.

Debye-Hückel식을 이용하여 평균활동도계수를 나타내면 다음과 같다<sup>4)</sup>.

$$\log \gamma_{\pm} = -A|z_+ z_-| I^{1/2} \quad (20)$$

상기 식에서 A는 용매의 특성에 의존하는 값으로 물의 경우 25 °C에서 0.509이다. 한편 상기 식은 이온강도가 0.001 M 이하의 묽은 용액에만 적용이 가능하다. 상기 식을 유도할 때 이온을 점전하로 가정했는데 이온이 유한한 크기를 가진 점을 고려하면 다음의 확장된 Debye-Hückel식을 얻을 수 있다<sup>4)</sup>.

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{A|z_+ z_-| I^{1/2}}{(1+BaI^{1/2})} \quad (21)$$

상기 식에서 a는 이온이 크기를 고려한 값이며 이온강도 0.1 M에서도 실측값과 계산값이 잘 일치한다. (21)식에서 분자는 이온-이온간의 장거리 인력을 고려했으며, 분모는 이온의 크기를 고려한 항이다. 온도에 따른 A와 B의 값을 Table 2에 나타냈다<sup>5)</sup>.

한편 이온강도가 더 증가하면 이온과 용매간에 작용하는 힘도 중요해지고 첨가된 전해질로 인해 용액의 유전상수가 순수한 물의 유전상수에 비해 큰 폭으로 감소한다. Hückel은 이러한 점을 고려하여 이온강도가 센 용액에서 활동도계수를 구할 수 있는 다음 식을 제안하였다<sup>4)</sup>.

**Table 2.** Debye-Hückel constants at various temperatures

Temperature(°C)	A	B( $\times 10^{-8}$ )
0	0.4883	0.3241
5	0.4921	0.3249
10	0.4960	0.3258
15	0.5000	0.3262
20	0.5042	0.3273
25	0.5085	0.3281
30	0.5130	0.3290
35	0.5175	0.3297
40	0.5221	0.3305
45	0.5271	0.3314
50	0.5319	0.3321
55	0.5371	0.3329
60	0.5425	0.3338

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{A|z_+ z_-| I^{1/2}}{(1+BaI^{1/2})} + CI \quad (22)$$

상기 식에서 C값은 실측자료로부터 구한다.

염화나트륨에 대해 이온강도 6 M까지의 범위에서 실험적으로 측정된 평균활동도계수와 식 (20), (21), (22)로 계산한 값을 Fig. 1에 같이 나타냈다<sup>6)</sup>. 이온강도 1 M 이상의 용액에서는 Debye-Hückel의 극한법칙 식 (20)과 확장식 (21)로 계산한 평균활동도계수는 실측값과 큰 차이가 있다. 그러나 보정항 C를 첨가한 식 (22)의 계산값은 실측값에 근사하다.

이온강도가 6 M 이상으로 진한 용액에서 이온의 활동도계수를 구하기 위한 Pitzer, Bromely, Meissner식 등이 발표되었다<sup>6)</sup>. 따라서 전해질의 농도가 높은 용액에서는 이러한 식을 사용하면 비교적 정확하게 이온의 활동도계수를 구하는 것이 가능하다.

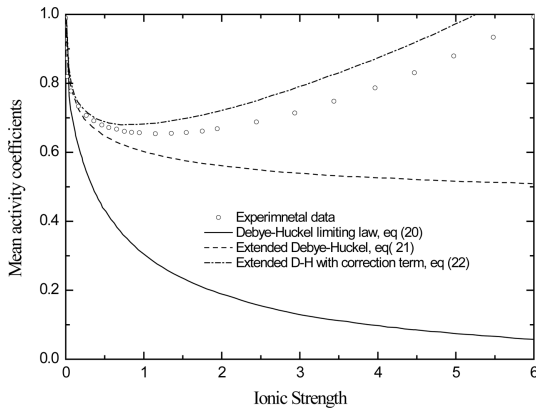


Fig. 1. Comparison of the mean activity coefficients of NaCl at 25 °C between experimental measured and calculated by several Debye-Hückel modified equations.

평균활동도계수는 반대 전하를 지닌 두 이온 기여항의 평균개념이다. 그러나 용액의 열역학을 해석하는 경우 이온의 활동도를 구할 필요가 있다. 따라서 실측한 전해질의 평균 활동도계수로부터 이온의 활동도계수를 구하기 위해 MacInnes방법(Mean salt method)를 이용한다<sup>5)</sup>. MacInnes방법에서는 KCl의 평균활동도계수가 K<sup>+</sup>의 활동도계수와 같다고 가정한다. 즉,

$$\gamma_{\pm, \text{KCl}} = (\gamma_{\text{K}^+} \gamma_{\text{Cl}^-})^{1/2} = \gamma_{\text{K}^+} = \gamma_{\text{Cl}^-} \quad (23)$$

따라서 MacInnes방법으로 염소나 칼륨이온의 활동도계수를 구한 다음 다른 이온의 활동도계수를 구할 수 있다. 예를 들어 CuCl<sub>2</sub>의 평균활동도계수로부터 구리이온(Cu<sup>2+</sup>)의 활동도계수를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\gamma_{\pm, \text{CuCl}_2} = [\gamma_{\text{Cu}^{2+}} (\gamma_{\text{Cl}^-})^2]^{1/3} \quad (24)$$

$$\gamma_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{(\gamma_{\pm, \text{CuCl}_2})^3}{(\gamma_{\text{Cl}^-})^2} \quad (25)$$

## 5. 결 론

화학반응의 표준자유에너지변화는 활동도의 함수인 평형상수와 관계된다. 표준상태에는 라울형과 헨리형이 있으며 표준상태에 따라 표준자유에너지변화가 달라진다. Debye와 Hückel은 묽은 전해질용액에서 이온을 점전하로 간주하고 이온분위기와의 쿨롱힘에 의한 정전기 포텐셜을 구하여 이온의 활동도계수를 계산할 수 있는 식을 이론적으로 유도하였다. Debye-Hückel의 극한 식

에 이온의 점전하와 이온과 용매간의 반응 및 용액의 유전상수의 변화를 보정한 식은 이온강도 1.0 M 정도인 용액에서도 적용이 가능하다. 실험적으로 측정된 전해질의 평균활동도계수로부터 이온의 활동도계수를 구하는 방법을 설명하였다.

## 감사의 글

본 연구는 2018년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다(No. 20165010100810).

## References

1. Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., and de Azevedo, E. G., 1986 : Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria, pp.18-22, Prentice-Hall Inc., NJ.
2. Smith, J. M. and Van Ness, H. C., 1987 : Introduction to chemical engineering thermodynamics, pp.325-334, McGraw-Hill Book Company, NY.
3. Smith, E. B., 2013 : Basic physical chemistry, pp.246-249, Stallion Press, Singapore.
4. Bockris, J. O'M., and Reddy, A. K. N., 1970 : Modern electrochemistry Ionics, pp.230-260, Plenum Press, NY.
5. Han, K.N., 2002 : Fundamentals of aqueous metallurgy, pp.70-75, Society for Mining, Metallurgy and Exploration.
6. Zemaitis, Jr., J. F., Clark, D. M., Rafal, M., and Scrivner, N. C., 1986 : Handbook of aqueous electrolyte thermodynamics, pp.48-60, American Institute of Chemical Engineers.

---

## 손 성 호

- 현재 한국생산기술연구원 수석연구원
- 당 학회지 제25권 4호 참조

---

## 이 만 승

- 현재 목포대학교 신소재공학과 교수
  - 당 학회지 제11권 1호 참조
-