General Chemistry II

단원	Ch 17. Electrochemistry
학습 주제	The Nature of Solutions and Equilibrium

1 Electrochemical Cells

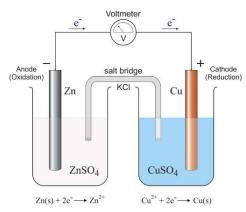
- 1. 전기화학 전지(electrochemical cell)
- ① 산화-환원 반응(redox reaction)을 통해서 화학 에너지(chemical energy)와 전기 에너지(electric energy)를 상호 변환한다.
- ② 전지의 종류

전지	의미
갈바니 전지	O 산화 환원 반응이 자발적으로 일어나며, 반응에 의해 만들어진 깁스 에너지
(Galvanic cell)	는 전기적인 에너지로 변환하여 일을 하는데 사용.
전해 전지	O 외부 전원으로부터 공급된 전기적인 일 (w_{elec}) 이 자발적이지 않은 산화-환원
(electrolytic cell)	반응을 일으키는 자유 에너지원으로 사용.

2. 갈바니 전지(Galvanic Cell)

- (ex) Zn|Zn²⁺(aq)||Cu²⁺(aq)|Cu 산화 전극 | 음극 담긴 용액 ||(염다리) 양극 담긴 용액 | 환원 전극
- ① 양극(cathode) vs 음극(anode) 전자의 이동 방향에 따라 정의, 양/음극 결정은 전해에서도 비교!!

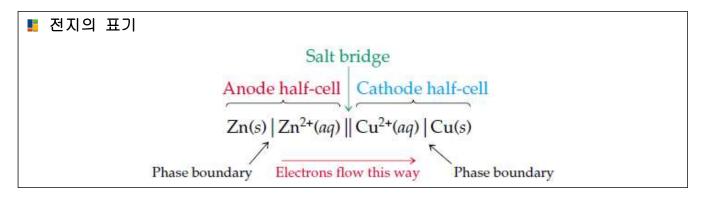
산화 전극(anode)		
반응	산화(oxidation)	
전자 이동	도선으로부터	
신사 이동 	받음	
표준 환원	상대적으로 작음	
전위(E°)	정대적으도 적급 	
반응식	$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$	
금속	Zn의 용해	



환원 전극(cathode)		
반응	환원(reduction)	
전자 이동	도선으로부터 받음	
표준 환원	상대적으로 큼	
전위(E°)	0417_1 0	
반응식	Cu ²⁺ +2e ⁻ →Cu	
금속	Cu의 석출	

② 부분 정의

부분	역할
	O 전해질 용액(이온성 용액)이 gel에 의해 안정화 → 반투과성 막이나 다공성
염다리	마개에 의해 염다리 밖으로 떠나지 못하게 되어 있는 것.
(salt bridge)	O 외부 용액의 산화-환원 유입이 없는 것은 아님 (ex) 구리 이온이 유입되면서
	염다리의 색상도 일부 변화 [Figure 17.1] 참고
측정 부위	O 전류계(ammeter) : 두 전극 사이를 흐르는 전류의 크기와 방향을 측정 O 전압계(voltmeter) : 두 전극 사이 걸린 전위 차이(전압)를 측정



- 3. 전해 전지(electrolytic cell)
 - ① Galvanic cell은 자발적인 과정이 일어나는 전지 = potential energy가 높은 anode 쪽에서 potential energy가 낮은 cathode 쪽으로 전자가 이동함(potential energy가 높은 곳에서 낮은 쪽으로 이동하는 자발적인 과정)
 - ② Electrolytic cell은 비자발적 과정이 일어나는 전지 = potential energy가 낮은 cathode 쪽에서 potential energy가 높은 anode 쪽으로 전자가 이동함 즉, potential energy를 거스를 수 있도록 외부에서 에너지의 공급이 필요하다(w_{in})
 - ③ Galvanic cell과 Electrolytic cell에서 anode와 cathode 결정

분류	Galvanic cell	Electrolytic cell	
anode	음극(전자 발생)	리 60	
↓ (전자 이동)			
cathode	향디	음극(전자 제공)	

- 4. 패러데이의 법칙(Faraday's Law)
- ① 전기적인 일의 정의 : 전기적인 일 w=qV \triangleright 1J은 단위 전하(q=e)가 1V의 전압을 거스르는 데 필요한 에너지의 크기를 의미(역학적인 1N \star m와 다름)
- 퍼텐셜 에너지 변화의 기술 $(\Delta E_p = -q \Delta V = -e \Delta E)$
- ② 패러데이의 법칙

■ 패러데이의 법칙(Faraday's Law)

- (1) 법칙의 내용
- ① 어떤 전지나 전극에서 생성되거나 소비된 물질의 양은 전지를 통해 흐른 전자의 양에 비례한다.
- ② 일정한 전하량이 전지를 통하여 흐르게 되면 여러 물질들이 이에 상응하는 당량(equivalent mass)만큼 전국에서 생성되거나 소모된다. ▷ 패러데이 법칙은 산화-환원 반응(redox reaction)을 쉽게 계산할수 있는 중요한 법칙.
- (2) 수식적 정리
- ① 패러데이 상수(F)의 도입 : 전자 1m이의 전하량을 패러데이 상수로 정의하자. 즉,

$$F = N_A \times e = 96,485.34 \,\mathrm{C}\,\mathrm{mol}^{-1}$$

② 전류의 정의로부터 $Q=I\!\! f$ 이고, 패러데이 상수의 정의로부터 Q=nF이다. 연립하면 $n=rac{I\!\! f}{F}=rac{Q}{F}$

[Example 17.2] 염화 은(AgCl) 속 은 이온들이 환원 전극에서 은으로 환원되고, 구리가 산화 전극에서는 $Cu^{2+}(aq)$ 로 산화되는 전해 전지를 만든다. 0.500A의 전류가 101분(=6060초) 동안 전지를 통해 흐른다. 용해된 구리의 질량과 석출된 은의 질량을 계산하시오. (단, 은의 원자량은 108, 구리의 원자량은 64이다.)

2 Cell Potentials and the Gibbs Free Energy

- 1. 전기적 일의 정의와 깁스 에너지 도입
- ① 전기적 일 : $w_{cloc} = \Delta E_b = -qE_{coll}$ (음전하 이동, $E_{coll} = E_{red} + E_{cor}$)
- ② $Q = I \times t$ 임을 이용하면 $w_{elec} = -i \times t \times E_{cell}$
- ③ $w_{clec,rev} = \Delta G$ 임을 유도하자.
- $\Delta G = \Delta H T\Delta S = \Delta U + P\Delta V T\Delta S$
- 열역학 제 1법칙에 의해 Δ $U=q+w=q+w_{elec}+w_{mech}=q+w_{elec}=-P\Delta$ V
- 위의 식에 대입하면 Δ $G=q+w_{oloc}-P\Delta$ $V+P\Delta$ $V-T\Delta$ $S=q+w_{oloc}-T\Delta$ $S=q+w_{oloc}$
- 가역적인 과정을 생각하자. 그러면 $\Delta S = rac{q_{rev}}{T}$ 이므로 $q_{rev} = T\Delta S$
- 위의 식에 대입하여 정리하면 $\Delta ~G = w_{elec} = -q E_{cell}$
- $Q = It = nF0 \mid \square \supseteq \square$

$$\Delta G = -nFE_{cell}$$

- 2. 전지 전위와 전기화학적 과정의 자발성
- ① 전지 전위 : 환원 전위를 이용하여 정의

$$\Rightarrow E_{cell} = E_{red} + E_{ox} = E_{red}(red) - E_{red}(ox)$$

② 전기화학적 과정의 자발성

과정의 자발성	깁스 에너지 부호(△ <i>G</i>)	전지 전위 부호(<i>E_{cell}</i>)
자발적	$\Delta G < 0$	$E_{cell}>0$
비자발적	$\Delta G > 0$	$E_{cell} < 0$ (외부 전원이 $ E_{cell} $ 만큼을 극복해야 전지 동작 가능)

[Example 17.3] 6.00V의 battery로 1.50시간 동안 1.25A의 일정한 current를 보냈다. 회로를 통해 흐른 쿨롱 단위(C)의 전체 전하량과 배터리가 행한 전기적 일을 계산하시오.

- 3. 표준 상태와 표준 전지 전위
- ① 표준 상태(standard state) : 기체는 1atm, 용질은 1M의 농도, 금속은 순수하고 안정한 상태에 있다.
- ② $\Delta G^{\circ} = -nFE_{cell}^{\circ}$ (가역적인 경우, 25°C)
- ③ 표준 전지 전위를 이용하여 평형 상수를 알아낼 수 있다. (후술)

[Example 17.4] $Zn^{2+}|Zn$ 반쪽 전지와 $Cu^{2+}|Cu$ 반쪽 전지로 구성된 Galvanic cell에서 $[Zn^{2+}] = [Cu^{2+}] = 1.00M$ 이다. 25 에서의 전지 전위 $E^{\circ}_{cell} = 1.10$ V이다. 주어진 조건에서 이 반응의 ΔG° 를 계산하시오. (단, Faraday's constant $F = 96485 C \, \mathrm{mol}^{-1}$ 이다.)

- 4. 표준 환원 전위(standard reduction potential)
- ① 표준 환원 전위의 필요성 : 모든 Galvanic cell의 조합을 만들고 각각의 표준 전위를 실험적으로 측정할수 있지만, 그러한 방식을 거치면 데이터의 양이 너무 많아지고 의미없는 값들이 많아짐. ▷ <u>하나의 '기준이 되는 반쪽 반응'(기준 전극)</u>을 선택하고 실험하고자 하는 반쪽 반응에 연결하여 만든 cell로 전지 전위를 측정한다.
- ② 기준 전극으로는 <u>표준 수소 전극(standrad hydrogen electrode = SHE)</u>을 사용한다.
- $[{
 m H_3O}^+]=1{
 m M},~P_{H}=1~{
 m atm}$ 인 용액에 담긴 백금 전극으로 구성
- SHE의 반쪽 전지 전위는 0.00V로 정의한다.
- ③ SHE와 전지의 조합을 통한 반응성 판별

전지 전위	E < 0	E_{cell}	E > 0
반응	산화(oxidation)	SHE	환원(reduction)

- ④ 표준 환원 전위를 이용하여 전지의 표준 전지 전위 구하기
- 산화 반쪽 반응과 환원 반쪽 반응을 찾는다.
- $E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{red} E^{\circ}_{ox}$ 로 표준 전지 전위를 구한다.

분류	<u>환원의</u> 반응식	표준 환원 전위
산화 반쪽 반응(로꾸거)	$Cu^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Cu(s)$	$E^{\circ} = -0.34 \text{V}$
환원 반쪽 반응	$\operatorname{Zn}^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow \operatorname{Zn}(s)$	$E^{\circ} = -0.76 \mathrm{V}$

(ex) $\text{Cu}|\text{Cu}|^{2+}\|\text{Ag}^{+}|\text{Ag}$: $2\text{Ag}(s) + \text{Cu}^{2+}(aq) \rightarrow 2\text{Ag}^{+}(aq) + \text{Cu}(s)$, $E_{cell} = E_{red}(red) - E_{ax}(ox) = 0.459\text{ V}$

분류	<u>환원의</u> 반응식	표준 환원 전위
산화 반쪽 반응(로꾸거)	$Cu^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Cu(s)$	$E^{\circ} = -0.34 \text{V}$
환원 반쪽 반응	$2Ag^{+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow 2Ag(s)$	$E^{\circ} = -0.799 \mathrm{V}$

■ 표준 환원 전위 표(Standard Reduction Potential Table)

Half-Reaction	E° (V)
$F_2(g) + 2e^- \rightarrow 2F^-$	2.87
$\rm H_2O_2 + 2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow 4H_2O$	1.776
$PbO_{2}(s) + SO_{4}^{2} + 4H_{3}O^{+} + 2e^{-} \rightarrow PbSO_{4}(s) + 6H_{2}O$	1.685
$Au^+ + e^- \rightarrow Au(s)$	1.68
$MnO_4^- + 4H_3O^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2(s) + 6H_2O$	1.679
$\mathrm{HClO_2} + 2\mathrm{H_3O}^+ + 2e^- \!$	1.64
$\label{eq:hclo} \text{HClO} + \text{H}_3\text{O} \ ^+ + e^- \!\!\!\! \rightarrow \!\!\!\! \text{Cl}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}$	1.63
$Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+} (1M HNO_3)$	1.61
$2{\rm NO}(g) + 2{\rm H}_3{\rm O}^{+} + 2e^- \!$	1.59
$BrO_3^- + 6H_3O^+ + 5e^- \rightarrow Br_2(l) + 9H_2O$	1.52
$Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+}$	1.51
$MnO_4^- + 8 H_3O^+ + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+} + 12H_2O$	1.491
$ClO_3^- + 6 H_3O^+ + 5e^- \rightarrow Cl_2(g) + 9 H_2O$	1.47
$PbO_{2}(s) + 4H_{3}O^{+} + 2e^{-} \rightarrow Pb^{2+} + 6H_{2}O$	1.46
$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au(s)$	1.42
$\operatorname{Cl}_2(g) + 2 e^- \rightarrow 2 \operatorname{Cl}^-$	1.3583
$Cr_2O_7 + 14H_3O^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 21H_2O$	1.33
$\mathrm{O_3}(\mathit{g}) + \mathrm{H_2O} + 2\mathit{e}^- \!\!\!\! \to \! \mathrm{O_2} + 2\mathrm{OH}^-$	1.24
$O_2(g) + 4 H_3O^+ + 4 e^- \rightarrow 6 H_2O$	1.229
$O_3(g) + H_2O + 2 e^- \rightarrow Mn^{2+} + 6 H_2O$	1.208
$CIO_4^- + 2 H_3O^+ + 2 e^- \rightarrow CIO_3 + 3H_2O$	1.19
$\operatorname{Br}_2(l) + 2e^- \!\!\! \to \!\! 2\operatorname{Br}^-$	1.065
$NO_3^- + 4H_3O^+ + 3e^- \rightarrow NO(g) + 6H_2O$	0.96
$2Hg^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Hg_2^{2+}$	0.905
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag(s)$	0.7996
$Hg_2^{2+} + 2 e^- \rightarrow 2Hg(l)$	0.7961
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	0.770
$O_2(g) + 2 H_3O^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O_2 + 2 H_2O$	0.682
$BrO_3^- + 3 H_2O + 6 e^- \rightarrow Br^- + 6 OH^-$	0.61
${\rm MnO_4^-} + 2{\rm H_2O} + 3e^- \rightarrow {\rm MnO_2}(s) + 4{\rm OH}^{-}$	0.588
$I_2(s) + 2 e^- \rightarrow 2 I^-$	0.535
$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu(s)$	0.522
$O_2(g) + 2 H_2O + 4 e^- \rightarrow 4 OH^-$	0.401
$Cu^{2+} + 2 e^{-} \rightarrow Cu(s)$	0.3402
${\rm PbO_2}(s) + {\rm H_2O} + 2e^- {\rightarrow} 2{\rm Hg}(L) + 2{\rm Cl}^-$	0.28
$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightarrow 2Hg(l) + 2Cl^-$	0.2682

Half-Reaction	E ° (V)
$AgCl(s) + e^{-} \rightarrow Ag(s) + Cl^{-}$	0.2223
$SO_4^{2-} + 4 H_3O^+ + 2e^- \rightarrow H_2SO_3 + 5 H_2O$	0.20
$Cu^{2+} + e^{-} \rightarrow Cu^{+}$	0.158
$S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightarrow 2S_2O_3^{2-}$	0.0895
$NO_3^- + H_2O + 2e^- \rightarrow NO_2^- + 2OH^-$	0.01
$2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2H_2O(l)$	0.000(exact)
$Pb^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Pb(s)$	-0.1263
$\operatorname{Sn}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \operatorname{Sn}(s)$	-0.1364
$Ni^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Ni(s)$	-0.23
$Co^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Co(s)$	-0.28
$PbSO_4(s) + 2e^- \rightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}$	-0.356
$\operatorname{Mn(OH)}_{3}(s) + e^{-} \rightarrow \operatorname{Mn(OH)}_{2}(s) + \operatorname{OH}^{-}$	-0.40
$Cd^{2+} + 2 e^{-} \rightarrow Cd(s)$	-0.4026
$Fe^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Fe(s)$	-0.409
$Cr^{3+} + e^{-} \rightarrow Cr^{2+}$	-0.424
$Fe(OH)_3(s) + e^- \rightarrow Fe(OH)_2(s) + OH^-$	-0.56
$PbO(s) + H_2O + 2e^- \rightarrow Pb(s) + 2OH^-$	-0.576
$2SO_3^{2-} + 3 H_2O + 4 e^- \rightarrow S_2O_3^{2-} + 6 OH^-$	-0.58
$Ni(OH)_2(s) + 2e^- \rightarrow Ni^{2+}(s) + 2OH^-$	-0.66
$Co(OH)_2(s) + 2e^- \rightarrow CO(s) + 2OH^-$	-0.73
$\operatorname{Cr}^{3+} + 3 e^{-} \rightarrow \operatorname{Cr}(s)$	-0.74
$Zn^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Zn(s)$	-0.7628
$2\mathrm{H}_2\mathrm{O} + 2\:e^-\!\!\to\!\mathrm{H}_2(\:g) + 2\:\mathrm{OH}^-$	-0.8277
$Cr^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cr(s)$	-0.905
$SO_4^{2-} + H_2O + 2 e^- \rightarrow SO_3^{2-} + 2OH^-$	-0.92
$Mn^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Mn(s)$	-1.029
$\operatorname{Mn(OH)}_{2}(s) + 2e^{-} \rightarrow \operatorname{Mn}(s) + 2\operatorname{OH}^{-}$	-1.47
$Al^{3+} + 3e^{-} \rightarrow Al(s)$	-1.706
$\operatorname{Sc}^{3+} + 3 e^{-} \to \operatorname{Al}(s)$	-2.08
$Ce^{3+} + 3e^{-} \rightarrow Ce(s)$	-2.335
$La^{3+} + 3e^{-} \rightarrow La(s)$	-2.37
$Mg^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Mg(s)$	-2.375
$Mg(OH)_2(s) + 2e^- \rightarrow Mg(s) + 2OH^-$	-2.69
$Na^+ + e^- \rightarrow Na(s)$	-2.7109
$Ca^{2+} + 2 e^{-} \rightarrow Ca(s)$	-2.76
$Ba^{2+} + 2 e^{-} \rightarrow Ba(s)$	-2.90
$K^+ + e^- \rightarrow K(s)$	-2.925
$\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}(s)$	-3.045

5. 여러 개의 단계를 거칠 때

(ex) Cu²⁺의 reduction reaction

Half-Reaction	E° (V)
[단계 1] Cu ²⁺ + e ⁻ →Cu ⁺	$E_1^{\circ}=0.158~\mathrm{V}$
[단계 2] Cu ⁺ +e ⁻ →Cu(s)	$E_2^{\circ}=0.522\mathrm{V}$
[단계 3] Cu ²⁺ +2e ⁻ →Cu(s)	$E_{tot}\degree=?$

[단계 1]에서 $\Delta G_1^{\circ} = -n_1 F E_1^{\circ}$ [단계 2]에서 $\Delta G_2^{\circ} = -n_2 F E_2^{\circ}$ [단계 3]에서 $\Delta G_3^{\circ} = -n_3 F E_3^{\circ}$

$$\text{OICH } -n_3FE^{\circ}_{\ 3} = -n_1FE^{\circ}_{\ 1} - n_2FE^{\circ}_{\ 2} \qquad \therefore \quad E^{\circ}_{\ 3} = \frac{n_1E^{\circ}_{\ 1} + n_2E^{\circ}_{\ 2}}{n_3(=n_1+n_2)} = \frac{0.158 + 0.522}{2} = 0.340 \text{V} \quad (n_3 = 2, \ n_1 = n_2 = 1)$$

이는 실측값과 동일하다.

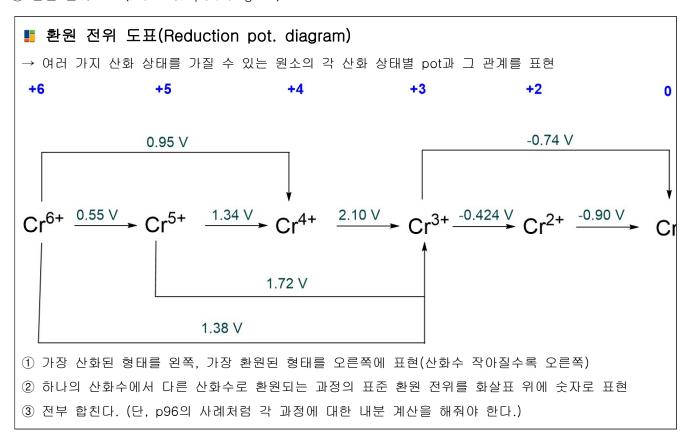
[Example 17.5] 과망가니즈산 포타슘(KMnO₄)의 수용액은 진한 보라색이다. 산성 수용액에서 과망가니즈산이온은 환원되어 연한 핑크색의 망가니즈(Ⅱ) 이온(Mn²+)이 된다. 표준 상태에서 MnO₄-, Mn²+ 반쪽 전위의환원 전위는 E²cal = 1.49 V이다. 이 반쪽 전지가 [Zn²+]=[MnO₄]=[Mn²+]=[H₃O+]=1M의 조건에서 Zn²+|Zn반쪽 전지와 연결될 때

- (1) 산화 전극과 환원 전극에서 일어나는 반응에 대한 반응식을 쓰시오.
- (2) 전체 전지 반응에 대한 균형 반응식을 쓰시오.
- (3) 표준 전지 전위 E°_{coll} 을 계산하시오.
- 6. 산화제와 환원제(oxidizing agent & reducing agent)
- ① 산화제와 환원제 개념

용어	정의
산화제	O 자신은 환원되고 다른 화학종을 산화시키는 물질
(oxidizing agent)	O 반드시 환원제와 짝으로 존재한다.
환원제	O 자신은 산화되고 다른 화학종을 환원시키는 물질
(reducing agent)	O 반드시 산화제와 짝으로 존재한다.

- ② 표준 환원 전위를 이용한 산화제와 환원제의 판별 : 강한 환원제일수록 표준 환원 전위의 값이 크다(환원되는 반응의 $\Delta G(=-nFE_{coll})$ 가 크게 음수라는 의미는 $E_{coll}\gg 0$ 이라는 의미)
- 7. 환원 전위 도표와 불균등화 반응(reduction potential diagram and dispropotionation)
- ① 불균등화 반응 정의 : 한 물질이 동시에 산화되고 환원되어 다른 생성물을 만드는 반응
- ▷ 여러 반응물이 동시에 산화되고 환원되며 같은 생성물을 만드는 경우에는 역불균등화반응 (comproportionation)이라고 한다.

② 환원 전위 도표(reduction pot. diagram)



[Example 17.6] 과산화수소 (H_2O_2) 는 산소가 산성 용액에서 환원될 때 생성될 수 있는 물질이다.

$$O_2 + 2H_3O + 2e^- \rightarrow H_2O_2 + 2H_2O$$

이 H₂O₂는 계속해서 물로 환원될 수 있다.

$$H_2O_2 + 2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow 4H_2O \ (E^{\circ}_{cell} = 1.77 V)$$

(1) 위에 주어진 H_2O_2 의 반쪽 전지 환원 전위 그리고 아래 주어진 반쪽 전지 환원 전위를 이용하여 산성 용액에서 O_2 가 H_2O_2 로 환원될 때의 표준 반쪽 전지 전위를 계산하시오.

$$O_2 + 4H_3O^+ + 4e^- \rightarrow 6H_2O \ (E^{\circ}_{coll} = 1.229 \ V)$$

- (2) O₂, H₂O₂, H₂O의 Latimer Diagram 그려라.
- (3) 산성 용액에서 H₂O₂는 불균등화 반응에 대해서 안정한가(=불균등화 반응이 자발적인가?)

[Problem 17.1] 다음은 ClO_4^- 의 여러 환원 형태에 대한 Latimer 도표를 나타낸 것이다.

(ex) ClO₄-의 산성 용액에서의 Latimer 도표

$$CIO_2$$
 $\xrightarrow{+1.20\,\text{V}}$ CIO_3 $\xrightarrow{+1.18\,\text{V}}$ $HCIO_2$ $\xrightarrow{+1.60\,\text{V}}$ $HCIO$ $\xrightarrow{1.67\,\text{V}}$ CI_2 $\xrightarrow{1.36\,\text{V}}$ CI

(ex) ClO₄-의 염기성 용액에서의 Latimer 도표

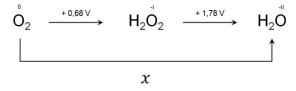
- 1. 각 화학종에서 불균등화 반응이 자발적으로 일어나는 화학종을 모두 쓰시오.
- 2. 산성 용액에서 HClO가 Cl_2 로 환원되는 과정과, ClO_4 가 ClO_3 로 환원되는 과정의 균형 잡힌 화학 반응식을 쓰고, 염기성 용액에서 환원 전위와 차이가 나타나는 이유를 서술하시오.
- 3. 다음은 염기성 용액에서 CIO_2^- 의 Latimer 도표의 일부이다. x의 값을 구하고 그 과정을 서술하시오.

$$ClO_2^- \xrightarrow{+0.68} ClO^- \xrightarrow{+0.42} Cl_2$$

[Problem 17.2] Latimer 도표에서 서로 이웃되지 않은 화학종으로 환원될 때의 E° 를 고민해 보자.

- 1. $E^\circ(a+b)$ 를 $E^\circ(a)$ 와 $E^\circ(b)$, $\nu(a)$ 와 $\nu(b)$ 로 표현하고 그 과정을 설명하시오.
- * n이 아닌 v로 표기하는 이유는 v는 mole dimension을 갖지 않는 무차원의 수를 강조하기 위함..

[Problem 17.3] 산성 용액에서 산소에 대한 Latimer 도표의 일부는 다음과 같다. (쉼표는 소수점으로 해석) [무기 p300]



- 1. x의 값을 구하고 그 과정을 서술하시오.
- 2. 산성 용액에서 H_2O_2 가 불균등화 반응을 할지 판단하고, 그 이유를 서술하시오.
- 3. 불균등화 반응을 할 경우 그 전체 반응식을 쓰고, E° 를 구하시오.

[Problem 17.4] 다음은 망가니즈 화합물에 대한 Latimer 도표의 일부이다. [2021 여름화올 2번]

$$MnO_4$$
 \longrightarrow MnO_2 \longrightarrow Mn^{2+} \longrightarrow Mn^{2+}

- 1. 도표의 (가)에 들어갈 전압을 계산하고, 그 과정을 서술하시오.
- 2. 25℃에서 아래 반응의 평형 상수를 K라 할 때, $\log K$ 의 값을 계산하시오. $2{\rm MnO_4^-} + 3{\rm Mn^2}^+ + 2{\rm H_2O} \rightleftarrows 5{\rm MnO_2}(s) + 4{\rm H^+}$

7. 다른 기준 전극들

① 등장한 이유 : SHE가 실제로 쓰기는 불편해서

② 다른 기준 전극들의 예시

전극의 종류	설명		
포화 칼로멜 전극 (Saturated Calomel Electrode : SCE)	 ○ 과거 많이 사용됐지만 현재는 수은의 환경 오염 문제로 인해 사용이 감소 ○ 구성: 액체 수은 반죽 + 백금 전선 + 칼로멜(Hg₂Cl₂(s)), 포화 KCl 용액 ○ 환원 반쪽 반응: Hg₂Cl₂ + 2 e⁻ → 2Hg + 2Cl⁻ (포화 용액, E° = 0.242 V) 		
Ag/AgCI 전극	 O AgCl이 두껍게 코팅된 은 전선 - 은 전선을 Cl⁻이 들어 있는 용액에서 산화시켜서 얻음 O 환원 반쪽 반응 : AgCl+e⁻→Ag+Cl⁻ (E°=0.197V) 		
관계	E (V) 절대 전위 -4.5 eV -4.5 V E (V) 2대 전위 -0.763 -1.0 3.7 SHE -0.0 -0.242 4.5 SCE -0.242 0.0 4.7 SCE -0.34 0.53 5.3 E vs. SHE E vs. SCE E vs. 진공 그림 17.6 SHE(왼쪽)과 "절대"(진공) 전위(오 른쪽)에 대한 궤도함수 에너지 준위4.5 eV -4.5		

3 Concentration Effects and the Nernst Equation

- 1. Nernst equation 유도(The derivation of the Nernst equation)
 - Gibbs Free Energy 식에서 $\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q$
 - 여기서 Δ $G=-nFE_{cell}$ 이므로 Δ $G^\circ=-nFE_{cell}^\circ$
 - 대입하여 정리하면 $-nFE_{cell} = -nFE_{cell}^{\circ} + RT \ln Q$
 - 양변 -nF로 나눠주면 $E_{cell}=E^{\circ}_{cell}-rac{RT}{nF}\ln Q$
- ▷ 농도와 압력이 표준 상태가 아닐 때 사용 가능 전지 전위에 어떤 영향을 줄까?

$$> \frac{RT}{nF} \ln Q = \frac{(8.315\,\mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}})(298.15\mathrm{K})}{96,485\mathrm{C\,mol^{-1}}} \frac{\log Q}{\log e} = 2.303 \times \frac{(8.315\,\mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}})(298.15\mathrm{K})}{96,485\mathrm{C\,mol^{-1}}} = \frac{0.0592\mathrm{V}}{\mathrm{n}} \log Q$$

[Problem 17.7] Problem 17.5와 같은 $Zn |Zn^{2+}||MnO_4^-|Mn^{2+}$ 전지가 pH=2.00, $[MnO_4^-] = 0.12M$,

 $[\mathrm{Mn^{2+}}]=0.0010\mathrm{M}$, $[\mathrm{Zn^{2+}}]=0.015\mathrm{M}$ 인 상태에서 작동한다고 할 때, $25\,^{\circ}$ 에서의 전지 전위 E_{cell} 을 계산하라. (단, E $^{\circ}$ ($\mathrm{MnO_4}|\mathrm{Mn^{2+}})=1.49\mathrm{V}$, E $^{\circ}$ ($\mathrm{Zn}|\mathrm{Zn^{2+}})=-0.76\mathrm{V}$)

2. 평형 상수의 측정

- $\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}_{cell} = -RT \ln K$
- 정리하면 $\ln K = \frac{nFE^{\circ}_{cell}}{RT}$
- ln을 log(상용로그)로 바꾸면 log $K = \frac{n}{0.0592\,\mathrm{V}} E^{\circ}_{cell}$ (25℃ 조건)
- ightarrow 또는, Nernst equation에서 표준 상태 가정하면 $E^{\circ}_{cell}=rac{0.0592\,\mathrm{V}}{n}\log Q$: 정리하면 위의 식과 동일.

[Example 17.8] Problem 17.5에서 계산된 전지 전압을 이용하여 25℃에서 다음 redox reaction의 평형 상수를 계산하라.

[Example 17.9] 은-염화 은 반쪽 전지와 SHE로 미지의 Ag^+ 이온의 농도를 측정하기 위해 Galvanic cell을 만들었다. 전지의 도식은 다음과 같다. SHE가 anode일 때 측정된 전지 전위는 $E_{cell} = 0.397 \, \mathrm{V}$ 이다. $25 \, \mathrm{^{\circ}C}$ 에서 은 이온의 농도와 AgCl의 K_{sp} 를 계산하라.

 $Pt|H_{2}(1atm)|H_{3}O^{+}(1M)||Cl^{-}(10^{-3}M), Ag^{+}(?M)|AgCl|Ag$

3. pH meter

(ex) Pt|H₂(1atm)|H₃O + (1M)||H₃O + (수용액, 가변)|H₂(1atm)|Pt

▷ 반쪽 전지가 SHE인 경우 전지 전위는 pH의 영향을 받음을 이용함.

분류	<u>환원의</u> 반응식	표준 환원 전위
산화 반쪽 반응(로꾸거)	$2 {\rm H_{3}O^{+}(1M)} + 2~e^{-} {\rightarrow}~ {\rm H_{2}(1atm)} + 2~{\rm H_{2}O}~(l)$	<u>E ° = 0</u>
환원 반쪽 반응	$2H_3O^+($ 가변 $) + 2e^- \rightarrow H_2(1atm) + 2H_2O(1)$	$E^{\circ}=0$

 \triangleright 전체 반응 : $2H_3O^+(aq) \rightarrow 2H_3O^+(1M)$, $Q = 1/[H_3O^+]^2$

이 결과를 $E^{\circ}_{cell} = \frac{0.0592 \,\mathrm{V}}{n} \log Q$ 에 대입하면 $E^{\circ}_{cell} = -0.0592 \,\mathrm{V} \log [\mathrm{H}_3\mathrm{O}^+] = -(0.0592 \,\mathrm{V}) \,\mathrm{pH}$

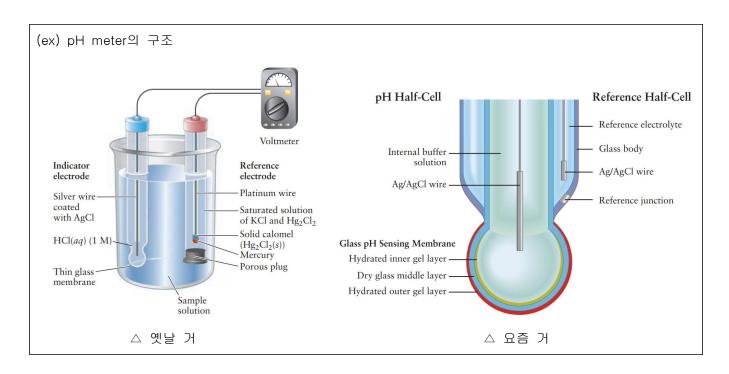
 \therefore 측정된 전지 전압은 pH에 비례, pH = $\frac{E^{\circ}_{cell}}{0.0592 \, V}$

(ex) $Ag|AgCl|Cl^{-}(1M), H_3O^{+}(1M)|$ 유리 $|H_3O^{+}($ 가변 $)|Cl^{-}($ 포화 $)|Hg_2Cl_2(s)|Hg|Pt$

분류	<u>환원의</u> 반응식	표준 환원 전위
산화 반쪽 반응(로꾸거)	$\underline{2AgCl(s) + 2e^{-}} + 2Ag(s) + 2Cl^{-}(1M)$	
환원 반쪽 반응	$\mathrm{Hg_2Cl_2}(s) + 2e^- \rightarrow 2\mathrm{Hg}(l) + 2\mathrm{Cl}^-($ 포화)	
pH 변동	H ₃ O ⁺ (1M)→H ₃ O ⁺ (가변)	

▷ 전체 반응 : $2Ag(s) + 2Cl^-(1M) + Hg_2Cl_2(s) + H_3O^+(1M) \rightarrow 2Hg(l) + 2Cl^-(포화) + 2AgCl(s) + H_3O^+(가변)$ 여기서 Cl^- 의 농도는 1M, 포화로 지정되므로 pH 변화 반응을 제외한 나머지 산화/환원 반응은 하나의 기준 전위 (E_{sl}) 를 결정한다. → $E=E_{sl}+(0.0592\,V)\,\mathrm{pH}$

$$\therefore pH = \frac{E - E_{st}}{0.0592V}$$



[Problem 17.5] <자료>는 25 $^{\circ}$ 에서 납(Pb)와 관련된 반응의 반응식과 표준 전위 (E°) , 그리고 선 표시법으로 표시한 어떤 전지와 전지 전압 (E_{cell}) 을 나타낸 것이다.

Reaction	$E^{\circ}\left(V\right)$
[단계 1] Pb ²⁺ (aq)+2e ⁻	$-0.13\mathrm{V}$
[단계 2] PbI ₂ (s)+2e ⁻ ⇌Pb(s)+2I ⁻ (aq)	a V
[단계 3] PbI ₂ (s) = Pb ²⁺ (aq) + 2I ⁻ (aq)	b V
[전지] $Pb(s) PbI_2(s) KI(0.10M) S.H.E.$	0.31V

a,b를 구하시오. 또한, 반응 3의 평형 상수(K)를 구하는 과정을 쓰고 그 결과를 10의 지수 형식으로 나타 내시오. (단, S.H.E.는 표준 수소 전극이며 25 $^{\circ}$ 에서 2.303 $\frac{RT}{F}$ = 0.059 V 이다. R은 기체 상수, T는 절대 온도, F는 패러데이 상수이다.)

💶 Problem Set 10 : 예제 + 17.1, 17.5, 17.9, 17.11, 17.15, 17.25, 17.27, 17.33, 17.39, 17.41