

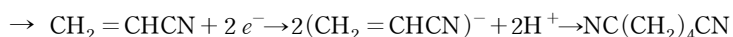
General Chemistry II

단원	Ch 17. Electrochemistry
학습 주제	The Application of Electrochemistry : Molecular Elec, Corrosion and its solution

1 Molecular Electrochemistry

1. 전기화학적 유기 합성법

(ex) Monsanto process : Adiponitrile의 synthesis 과정



2. 효소 기반 전기화학 센서

(ex) 당뇨 검사 - glucose dehydrogenase(GDH)에 의한 glucose의 oxidation 과정으로부터 탄소 전극으로 전달된 총 전하량을 계산하여 glucose 농도 감시

Reaction	$E^\circ (V)$
[단계 1] $2\text{Ag}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{Ag}$	
[단계 2] 글루코오스 $\xrightarrow{\text{GDH}}$ 글루코노락톤 + $2\text{H}^+ + 2e^-$	
[합] 글루코오스 + $2\text{Ag}^+ \xrightarrow{\text{GDH}}$ 글루코노락톤 + $2\text{Ag} + 2\text{H}^+$	

3. 전기화학 발광(Electrogenerated Chemiluminescence)

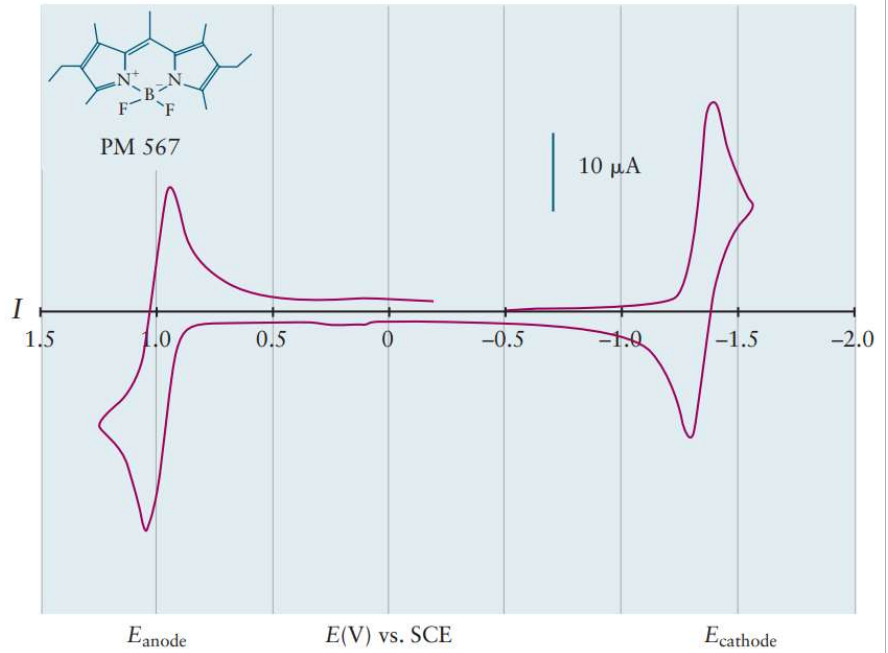
- ① 개요 : 라디칼 음이온(A^-)과 라디칼 양이온(D^+) 사이의 전하 전달에 의해 생성된 들뜬 상태의 분자가 내는 빛
- ② 라디칼 반응(• : 라디칼, ★ : 들뜬상태(excited))

Reaction	Explanation
[단계 1] $A + e^- \rightarrow A^- \cdot$	A가 환원되며 라디칼 음이온 생성
[단계 2] $D \rightarrow D^+ \cdot + e^-$	D는 산화되며 라디칼 양이온 생성
[단계 3] $A^- \cdot + D^+ \cdot \rightarrow A^* + D$	라디칼끼리 반응하며 들뜬 상태 A^* 생성
[단계 4] $A^* \rightarrow A + h\nu$	들뜬 상태의 A^* 가 A로 되돌아가며 광자(photon) 방출

- ③ 순환 전압전류법(cyclic voltammetry) : 전극 전위를 정방향으로 scan \rightarrow 역방향으로 scan \rightarrow 흐르는 전류 측정 ▷ 빠르게 active species 찾아내고 redox reaction의 potential 위치 찾는다. (0V였다가 양수 ITek가 다시 0V로 돌아오는 단순한 상황만을 간주.)

④ 그림 해석(PM)

FIGURE 17.10 Cyclic voltammogram for an ECL dye.



[반응] $PM^{\cdot-} + PM^{+\cdot} \rightarrow PM + PM^* \rightarrow PM + h\nu$

Peak and Voltage	Explanation
피크(-1.4V)	○ 피크의 증가 : 환원 전극에서 PM이 환원되어 $PM^{\cdot-}$ 이 된다.
다시 급락	○ 주사 방향이 반대로 변화, $PM^{\cdot-}$ 이 다시 PM으로 돌아간다(반시계)
피크(1.0V)	○ 피크의 증가 : 산화 전극에서 PM이 산화되어 $PM^{+\cdot}$ 이 된다.

→ interpretation

- ① $PM|PM^{\cdot-}$ 산화/환원 전위는 -1.4V 정도에 위치
- ② $PM^{+\cdot}|PM$ 산화-환원 전위는 약 1.0V 정도에 위치
- ③ $PM|PM^{\cdot-}$ 의 경우 최저 비점유 분자 오비탈(LUMO)의 준위로 생각 가능
- ④ $PM^{+\cdot}|PM$ 의 경우 최고 점유 분자 오비탈(HOMO)의 준위로 생각 가능

[Example 17.10] $[Fe(CN)_6]^{3-}|[Fe(CN)_6]^{4-}$ 산화-환원 쌍에서 예상되는 순환 전압전류 그림을 그리고 이를 해석하시오. 측정은 $Ag|AgCl$ 기준 전극에 대해서 이루어졌고, pH=7에서 이 시스템의 표준 환원 전위는 0.43V이다.

[Example 17.11] 특별한 분석 응용에 있어서 요구사항에 대한 적합성을 위해 600nm에서 빛을 방출하고 LUMO에 관련된 전위는 -1.05V인 ECL에 사용할 수 있는 분자의 합성 요청이 있다고 가정해 보자. HOMO와 관련된 산화-환원 전위는 얼마인가?

② Batteries and Fuel Cells

1. 개관

① 일차 전지(primary cell) : 한 번 사용하면 다시 재사용이 불가

- Leelanche cell
- Alkaline dry cell
- Zinc-Mercuric oxide cell

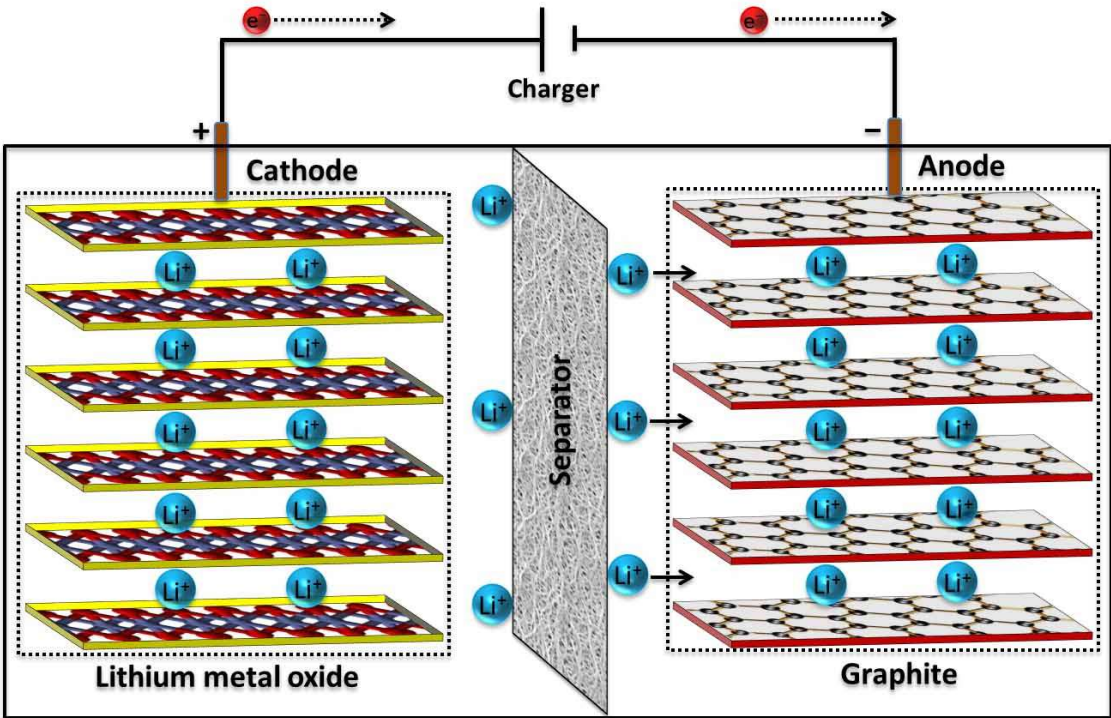
② 이차 전지(secondary cell) : 여러 번 충전/방전해서 사용 가능

- Lead-acid battery
- Lithium ion battery
- NiMH battery

2. 일차 전지(primary cell)

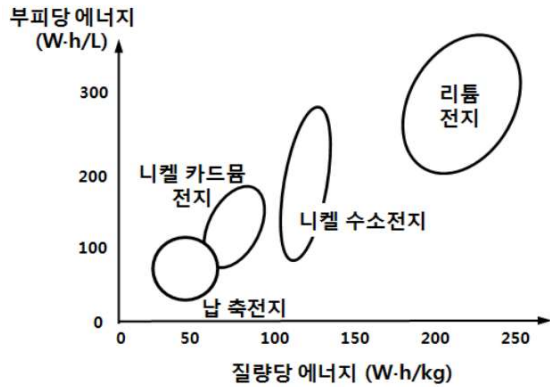
전지의 이름	특징		
Leelanche (아연-탄소 건전지)	분류	환원의 반응식	표준 환원 전위
	산화 반쪽 반응(로꾸거)	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	
	환원 반쪽 반응 (1)	$2\text{NH}_4^{+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{NH}_3(\text{aq})$	
	환원 반쪽 반응 (2)	$\text{H}_2(\text{g}) + \text{MnO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	
	<p>○ 암모늄 이온의 환원에 의해 생겨난 수소 기체에 의해 이산화 망가니즈가 환원</p> <p>○ 전체 반응 : $\text{Zn}(\text{s}) + 2\text{MnO}_2(\text{s}) + 2\text{NH}_4^{+}(\text{aq}) \rightarrow 2\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$</p> <p>○ 전위차 : 새 것일 때 1.5V의 전위차가 발생함.</p> <p>○ 단점 : 시간이 지나면서 양성자(+NH₄⁺)의 농도가 감소하므로 배터리의 전압이 떨어짐.</p>		
알칼리 건전지 (Alkaline dry cell)	분류	환원의 반응식	표준 환원 전위
	산화 반쪽 반응(로꾸거)	$\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Zn}(\text{s}) + 2\text{OH}^{-}$	
	환원 반쪽 반응	$2\text{MnO}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{OH}^{-}$	
zinc- mercuric oxide cell	<p>○ 반응식 : $\text{Zn}(\text{s}) + 2\text{MnO}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s})$</p> <p>○ 알칼리 전지의 모든 반응물과 생성물은 농도가 고정된 순수한 고체와 액체이므로 전지의 전압이 오랫동안 일정하게 유지된다.</p>		
	분류	환원의 반응식	표준 환원 전위
	산화 반쪽 반응(로꾸거)	$\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Zn}(\text{s}) + 2\text{OH}^{-}$	
	환원 반쪽 반응	$\text{HgO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Hg}(\text{l}) + 2\text{OH}^{-}$	
	<p>○ 수은의 환경 오염으로 인해 사용X → 대체재 : 리튬 배터리(리튬이온배터리 ◻)</p>		
	분류	환원의 반응식	표준 환원 전위
	산화 반쪽 반응(로꾸거)	$\text{Li}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Li}$	
	환원 반쪽 반응	$(\text{Mn}^{4+})\text{O}_2 + \text{Li} + \text{e}^{-} \rightarrow (\text{Mn}^{3+})\text{O}_2(\text{Li}^{+})$	

3. 이차 전지(secondary cell, 재사용 가능)

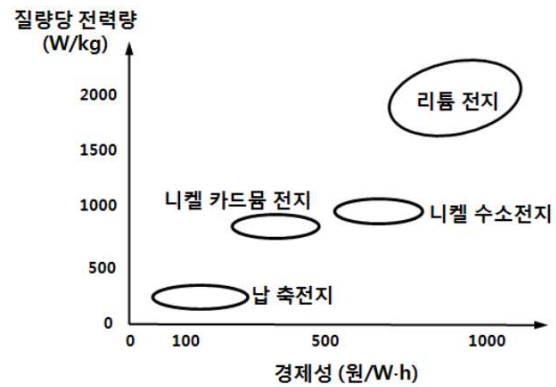
전지의 이름	특징		
납-산 배터리 lead-acid battery	분류	환원의 반응식	
	산화 반쪽 반응(로꾸거)	$\text{PbSO}_4(s) + 2e^- \rightarrow \text{Pb}(s) + \text{SO}_4^{2-}$	
	환원 반쪽 반응	$\text{PbO}_2(s) + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 2e^- \rightarrow \text{PbSO}_4(s) + 6\text{H}_2\text{O}(l)$	
	○ 반응식 : $\text{Pb}(s) + \text{PbO}_2(s) + 2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{PbSO}_4(s) + 6\text{H}_2\text{O}(l)$		
	○ 자동차에 많이 사용 ○ 12V 이상의 전압을 원래 전극의 부호와 반대로 가하여 다시 충전(전기분해) ○ 단점 : 에너지 밀도가 낮다 → 전기 자동차에 쓰기는 어려움		
리튬 이온 배터리	분류	환원의 반응식	표준 환원 전위
	산화 반쪽 반응(로꾸거)	$\text{Li}_y\text{C}_6 \rightarrow y\text{Li}^+ + ye^-$	
	환원 반쪽 반응	$\text{Li}_{1-y}\text{MO}_2 + ye^- \rightarrow \text{LiMO}_2$	
	○ 리튬-이온 배터리의 충전과 방전 : 전자가 외부 회로로 흐름 → 리튬 이온이 층상 구조의 원자로 된 면들 사이에 삽입 → 사용 시 다시 빠져서 원래대로 돌아감 ○ 그림		
			
니켈 수소 합금 배터리 (NiMH)	분류	환원의 반응식	표준 환원 전위
	산화 반쪽 반응(로꾸거)	$\text{M} + \text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \text{MH} + \text{OH}^-$	
	환원 반쪽 반응	$\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \text{Ni(OH)}_2 + \text{OH}^-$	
	○ 고온에서 사용, 하이브리드 자동차/손전등 등에 사용		

소듐-황 전지 (NaS 전지)	분류	환원의 반응식	표준 환원 전위
	산화 반쪽 반응(로꾸거)	$2\text{Na}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{Na}$	
	환원 반쪽 반응	$\text{S} + 2e^- \rightarrow \text{S}^{2-}$	

[Problem 17.6] 다음을 읽고 물음에 답하시오. [2012 성신여대 논술]



<그림 1> 2차전지의 에너지 밀도 비교



<그림 2> 2차전지의 전력 밀도와 경제성 비교

- (1) 최근 성능을 향상시킨 하이브리드 형태의 전기자동차에 사용되는 리튬전지의 용량은 $16\text{kW} \cdot \text{h}$ 이다. 전지가 이상적으로 작동한다는 가정 하에 이 용량을 나타내기 위해 필요한 리튬의 질량을 구하시오. (단, 이 리튬전지의 전압은 4.0V 로 일정하다. 전력은 1초 동안 일을 할 수 있는 능력으로 단위는 와트(W)이다. $1\text{W} = 1\text{J/s} = 1\text{C} \cdot \text{V/s}$ 임을 참고하라. 계산의 편의를 위해 Faraday의 상수 $F = 96000\text{Cmol}^{-1}$)으로 계산하라.
- (2) 제시문에 설명된 내용 및 <그림 1>과 <그림 2>에 근거하여 리튬전지의 장점과 단점을 설명하시오. 그리고 리튬전지가 전기자동차용 전지로 가장 유력한 후보인 이유를 논리적으로 설명하시오.

③ Corrosion and Corrosion Prevention

1. 부식(corrosion) : 금속이 산화되며 노출 → 가시적(녹 생성), 비가시적(균열과 강도의 손실)
→ 부식은 금속 표면의 일부가 환원 전극으로 작용하고 다른 부분이 산화 전극으로 작용하는 short circuited Galvanic cell로 간주할 수 있다.

2. 철의 부식

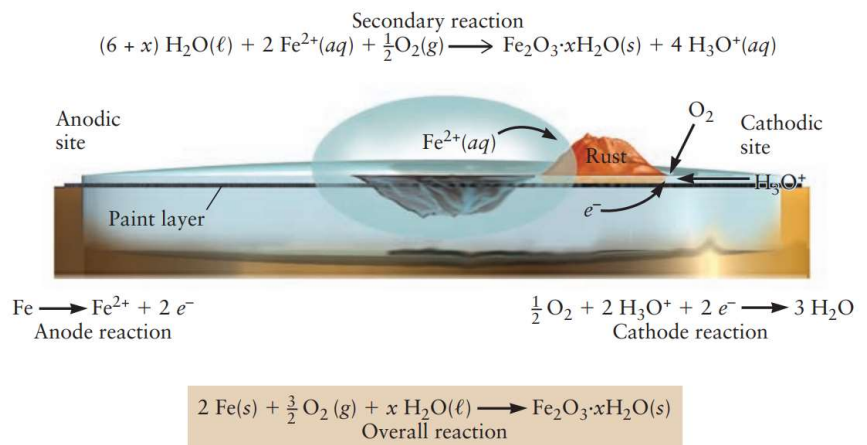
① 산소만 있는 조건([1단계] 반응만 진행)

분류	환원의 반응식	표준 환원 전위
산화 반쪽 반응(로꾸거)	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$	
환원 반쪽 반응	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$	
전체 반응	$\text{Fe}(s) + 2\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow 2\text{Fe}^{2+}(aq) + 2\text{OH}^-(aq) + \text{H}_2(g)$	

② 물도 있는 조건([1단계]에다가 [2단계] 반응도 동시에 진행)

→ 2단계 반응 : $2\text{Fe}^{2+}(aq) + \frac{1}{2} \text{O}_2(g) + (6+x) \text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_3\text{O}^+(aq)$

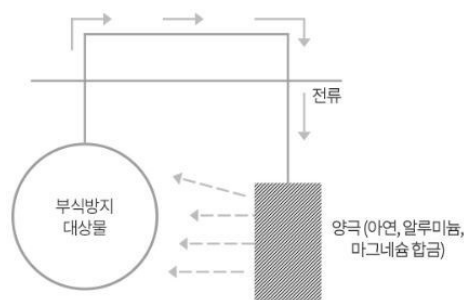
FIGURE 17.26 Schematic of iron corrosion. Pitting occurs in the anodic region, and rust appears in the cathodic region. The movement of hydronium ions through the hydrated rust pile is not shown.



▷ 철의 부식이 일어나기 위해서는 산소와 함께 물도 있어야 한다.

3. 부식의 방지

- ① 부동화(passivation) : 얇은 금속 산화물 층을 표면에 만들어 더 이상의 전기화학 반응이 일어나지 않도록 하는 것
- ② 희생 산화전극(sacrificial anode) : 반응성이 더 큰 금속을 보호하고자 하는 금속에 연결하여 해당 금속이 먼저 산화되도록 한다. → 만약 대신 사용한 금속이 모두 산화되면 원래 금속이 산화되므로 주기적으로 교체가 필요하다.



4 Electrometallurgy

1. 금속의 제련

- ① 추출 야금술(extractive metallurgy) : 지구의 금속 광석으로부터 금속을 얻어내는 것
- ② 고열 야금술(pyrometallurgy) : 금속 광석들을 높은 온도 하에서 환원시킨다.

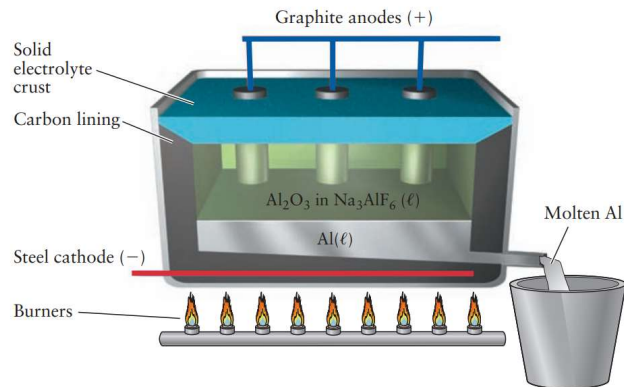
2. 알루미늄

(1) Bayer 공정 - 산화 알루미늄 수화물 획득

- ① 수산화 알루미늄 착이온 형성 : $\text{Al}_2\text{O}_3(s) + 2\text{OH}^-(aq) + 3\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_4^-(aq)$
- ② 산화 알루미늄 수화물의 침전 : $2\text{Al}(\text{OH})_4^-(aq) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(s) + 2\text{OH}^-(aq)$

(2) Hall-Heroult 공정 : 전기분해 이용 : $2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 4\text{Al} + 3\text{CO}_2$

FIGURE 17.28 An electrolytic cell used in the Hall-Hérout process for the commercial production of aluminum.



3. 마그네슘

- ① Dolomite를 고온으로 가열하여 탈탄산 반응시킨다 : $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2(s) \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{MgO}(s) + 2\text{CO}_2(g)$
- ② 수산화 마그네슘의 침전 : $\text{CaO} \cdot \text{MgO}(s) + \text{Mg}^{2+}(aq) + 2\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow 2\text{Mg}(\text{OH})_2(s) + \text{Ca}^{2+}(aq)$
 * $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 $K_{sp} = 5.5 \times 10^{-6}$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의 $K_{sp} = 1.2 \times 10^{-11} \rightarrow$ 자리옮김반응
- ③ 수산화 마그네슘 수화(염화 마그네슘 획득) : $\text{Mg}(\text{OH})_2(s) + 2\text{HCl}(aq) \rightarrow \text{MgCl}_2(aq) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$
- ④ 마그네슘의 환원 : $\text{MgCl}_2(l) \rightarrow \text{Mg}(l) + \text{Cl}_2(g)$

3. Electrefining and Electroplating(전기제련 및 전기도금)

- ① 전기제련 : 고열 야금술로 생산된 금속은 순도가 너무 낮아 전기제련을 통해 더 정제시킴.
- ② 전기 도금 : 전기 분해를 사용하여 금속 위에 얇은 다른 금속의 층을 입히는 공정

[Example 17.14] 표면적이 $2.0 \times 10^3 \text{cm}^2$ 인 자동차 범퍼에 금속 크로뮴을 $3.0 \times 10^{-3} \text{cm}$ 두께로 도금했다. 250A의 전류를 사용했다면 이 두께로 도금하는 데 얼마의 시간이 걸리겠는가? (단, 크로뮴의 밀도는 7.2gcm^{-3} 이다.)