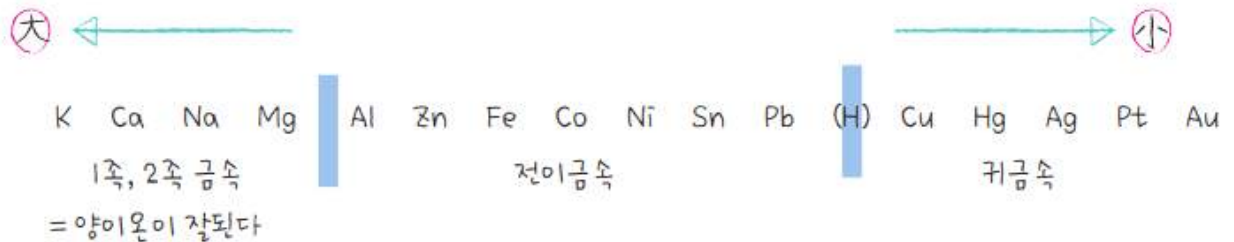


## 17. 전기화학

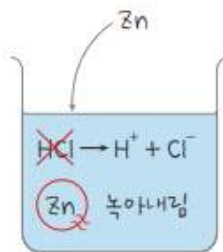
전지 [ 갈바니 전지 : 자발적 화학 반응  $\rightarrow$  전기에너지 생성 (-)극: 양극, (+)극: 음극  
전해 전지 : 전기에너지  $\rightarrow$  비자발적 화학반응 (+)극: 양극, (-)극: 음극

### ● 기본

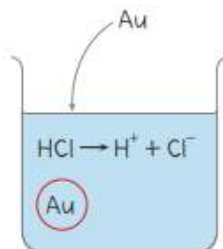
#### • 이온화경향



#### 1. 산과의 반응성 : H보다 이온화경향이 큰 것들은 산에서 이온화됨

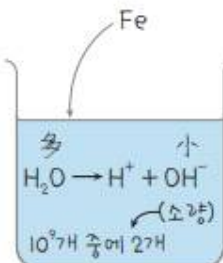


- 이온화경향 :  $Zn > H$
- 반쪽반응 :  $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$  (산화)  
 $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$  (환원)  
 $\rightarrow$  자발적 반응 (이온화 경향 때문에)
- 전체반응 :  $Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2 \uparrow$  (염)

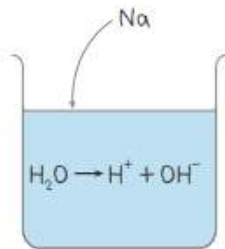


- 이온화경향 :  $H > Au$   
 $\rightarrow$  금속 그대로 존재

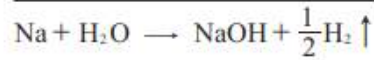
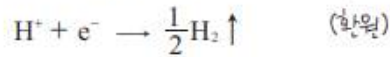
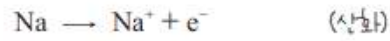
#### 2. 물과의 반응성 : 1족, 2족 금속은 물에서 이온화됨



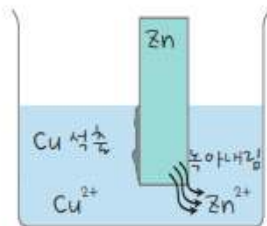
- $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$  (산화)  
 $H^+$ 가 너무 소량이므로 받은 전자가 없어서 환원될 수 없다.  
(철은 물에 녹지 않는다)



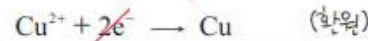
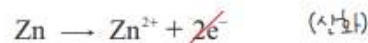
- 1족, 2족 금속은 물 속에서도 녹는다. (반응성이 너무 크기 때문에 미량의 H<sup>+</sup>도 환원됨)



### 3. 반응의 자발성 예측



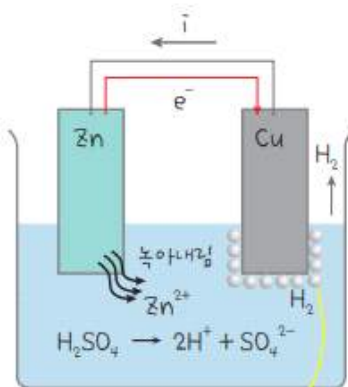
- 이온화경향:  $\text{Zn} > \text{Cu}$



→ 자발적 반응 (갈바니 전지)

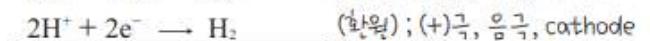
## 갈바니 전지

### 1. 볼타전지



H<sub>2</sub> gas가 Cu전극을 감싼다

- 이온화경향:  $\text{Zn} > \text{H} > \text{Cu}$



① 전자:  $\text{Zn}(-\text{극}) \rightarrow \text{Cu}(+\text{극})$  쪽으로 이동 → 전기에너지 생성

② 전류:  $(+)\text{극} \rightarrow (-)\text{극}$

※ 전자가 넘어오도록 끌어 당기는 힘: 기전력 (측정 가능)

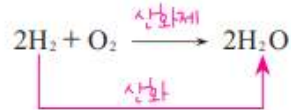
① 질량: 아연판은 감소, 구리판은 변화 없음.

② 전자의 이동 방향: 아연판 → 도선 → 구리판

③ 전류의 흐름: 구리판 → 도선 → 아연판

③ 분극작용 :  $H_2(g)$ 가 전자의 원화한 흐름 방해

⇒ 해결 방법 : 산화제( $K_2Cr_2O_7$ ,  $MnO_2$ )를 통해  $H_2$  제거



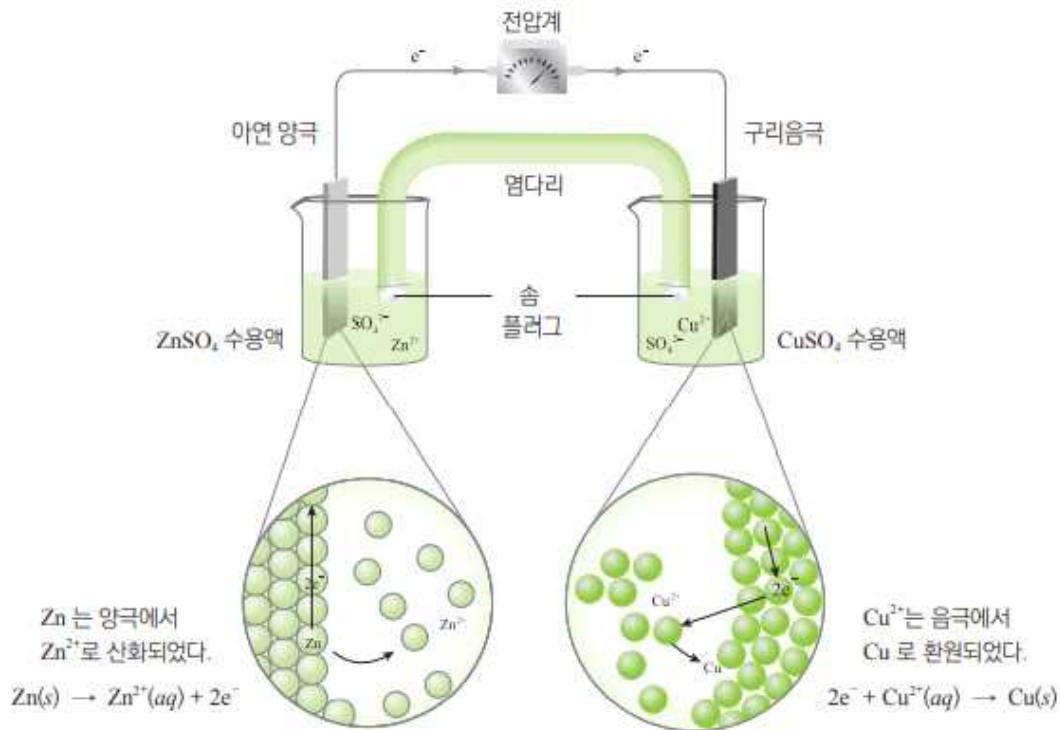
cf) 산화제 : 자기는 환원, 남을 산화시키는 물질  
환원제 : 자기는 산화, 남을 환원시키는 물질

④ 전지의 표시 :  $Zn | H_2SO_4 | Cu$

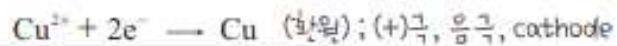
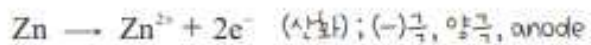
↑  
상이 다른 때는 선을 그어 줌(황산과 Zn은 상이 다르므로)

cf) 볼타전지에서는 (-)극, 양극의 질량은 감소되나 (+)극, 음극의 질량은 변함없다.

## 2. 다니엘 전지



• 이온화 경향 :  $Zn > Cu$



① 전자:  $\text{Zn} \rightarrow \text{Cu}$

② 전류:  $\text{Cu} \rightarrow \text{Zn}$

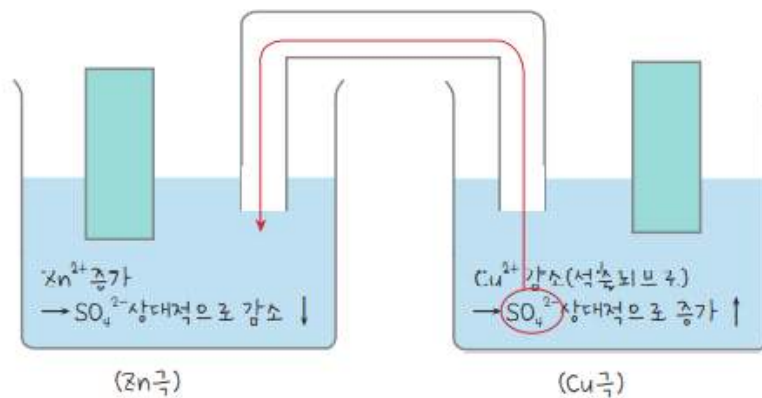
③ 볼타전지와 차이점

볼타전지: (+)극의 질량 변화 없음( $\text{H}_2(\text{g}) \uparrow$ ), 분극작용 있음  
다니엘 전지: (+)극의 질량 증가( $\text{Cu}$ 의 석출), 분극작용 없음

④ 전지의 표시:  $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 || \text{CuSO}_4 | \text{Cu}$

↑  
염다리 표시

⑤ 염다리 역할: 전하 균형을 맞춰줌 → 전지가 오래감



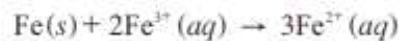
→ 전하의 불균형이 생김

→ 전하 불균형을 맞춰주기 위해서  $\text{SO}_4^{2-}$ 이 Cu전극에서 Zn전극 쪽으로 염다리를 통해서 이동

cf) 염다리를 통해서 아연극 쪽으로는 음이온이 들어오고(음이온이 들어오므로 아연극 (-)극을 양극이라고 부른다.) 구리극 쪽으로는 양이온이 들어오게 된다. 염다리를 통해서 이동하는 양이온의 총전하량과 음이온의 총전하량의 절대값은 같으며 염다리는 보통 이온 결합성 물질(ex:  $\text{NaNO}_3$ )을 많이 사용한다.

[문제]

다음의 산화-환원 반응을 이용한 갈바니 전지를 만들어라.



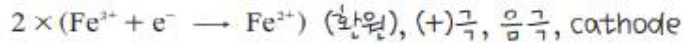
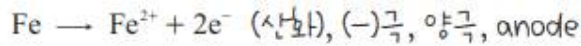
양극 및 음극 반쪽 반응을 표시하고, 실험장치를 고안해 보아라.

양극과 음극, 전자 및 이온의 흐름, 각 전극의 부호를 표시하여라.

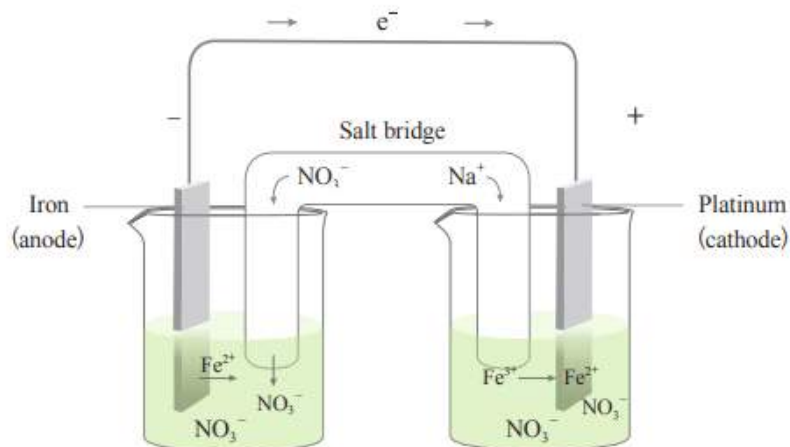
해설)



i) 반쪽 반응



○ 갈바니 전지의 개략도



iii) 전지의 표시 :  $\text{Fe} | \text{Fe}^{2+} || \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}$

상이 같으므로 선은 그어주면 안된다.

※ 외우고 가자

•  $W = -nFE$  (n : 몰수, F : 96,500C, E : 기전력)

•  $\Delta G = -nFE \rightarrow$  (비표준상태)

$\Delta G (-)$  : 자발

$\Delta G (+)$  : 비자발

•  $\Delta G^\circ = -nFE^\circ \rightarrow$  (표준상태)

※ 열역학적 표준상태 : 25°C, 1atm, 1M



## 표준 환원 전위( $E^\circ$ )

- 측정 가능(전압계 이용), 단 산화전지와 환원전지가 연결되어 있어야 하므로 불편하다
- 기준 설정( $25^\circ\text{C}$ ,  $1\text{atm}$ ,  $1\text{M}$ 에서)

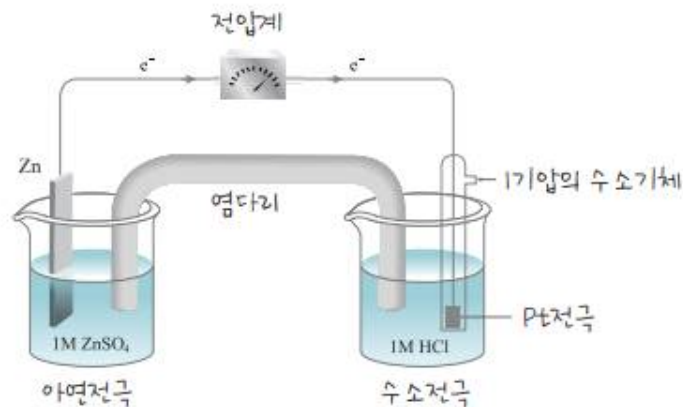
### 1. 정의

기준점 :  $2\text{H}^+(1\text{M}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})(1\text{atm})$      $E^\circ = 0\text{V}$  (Standard Hydrogen Electrode : SHE)

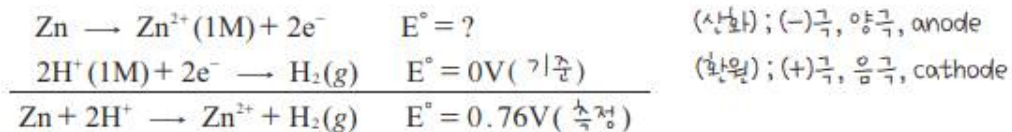
→ 여기서부터 얼마큼 떨어져 있는가가 표준 환원 전위가 된다.

표준수소전극은 표준 상태 조건( $1\text{atm}$   $\text{H}_2(\text{g})$ ,  $1\text{M}$   $\text{H}^+(\text{aq})$ ,  $25^\circ\text{C}$ )에서  $\text{H}_2$ 기체 및  $\text{H}^+$ 이온과 접촉되어있는 백금 전극으로 이루어져 있고, 이 반쪽 반응의 전위는 임의로 정확하게  $0\text{V}$ 라고 정한 것이다.

#### ① SHE가 환원전극인 경우



#### • 이온화 경향 : $\text{Zn} > \text{H}$



→ 산화전극, 환원전극이 있고, 전압계가 있으므로 전압 측정 가능

→  $E^\circ = 0.76\text{V}$  (측정값)

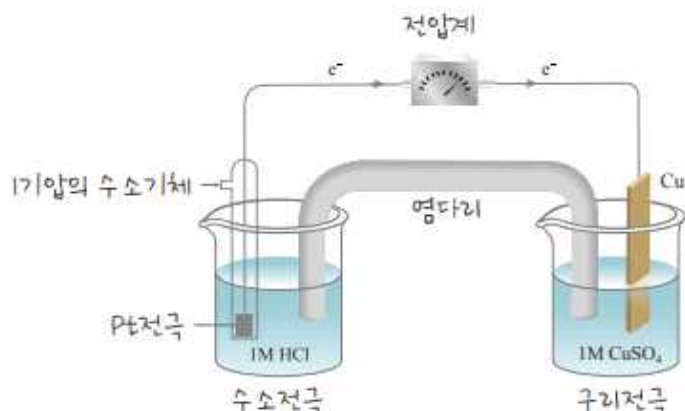
→ 수소전극의  $E^\circ = 0\text{V}$ 이므로 반쪽 반응의 표준 환원 전위 값을 알 수 있다.

→ ( $\text{Zn}$ 이 산화될 때가  $0.76\text{V}$  이므로) 환원은  $\text{Zn}^{2+}(1\text{M}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$      $E^\circ = -0.76\text{V}$

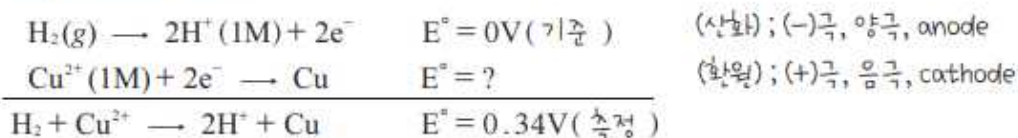
<예>  $\text{Zn}(\text{s}) \mid \text{Zn}^{2+}(1\text{M}) \parallel \text{H}^+(1\text{M}) \mid \text{H}_2(1\text{atm}) \mid \text{Pt}(\text{s})$ 에서 표준 수소 전극을 사용하여 이루어진 다음 전지의 전체 전위는  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$  반쪽 전지의 전위이다.

$$E^\circ_{\text{전지}} (0.76\text{V}) = E^\circ_{\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+}} (0.76\text{V}) + E^\circ_{\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2} (0\text{V})$$

② SHE가 산화전극인 경우



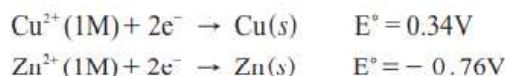
• 이온화 경향 : H > Cu



→  $\text{Cu}^{2+}$ 의  $E^\circ = 0.34\text{V}$

2. 표준 환원 전위 성질, data 및 이온화 경향

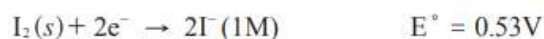
- ① 표준 환원전위의 반쪽 반응은 환원 반응으로 기술되어 있으며 표준 환원 전위는 표준 전극 전위라고도 한다. 또한 반쪽 전지 반응들은 가역적이다.
- ② 반쪽 반응은 표준 환원 전위가 감소하는(아래쪽에 위치할수록 표준 환원 전위가 낮은) 순서로 기술되어 있다. 즉 표준 상태에서 주어진 반쪽 전지 반응의 왼쪽에 있는 화학종은 아래에 있는 어떤 반쪽 전지반응의 오른쪽에 나타난 화학종과 자발적으로 반응한다. 이를 대각선 법칙이라고 한다. 예를 들면,



위에 왼쪽에 존재하는  $\text{Cu}^{2+}$ 은 아래 오른쪽에 존재하는  $\text{Zn}(\text{s})$ 와 자발적으로 반응한다.

즉,  $\text{Zn}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$ 의 반응은 자발적이다.

- ③ 표준 환원 전위값은 반쪽 전지의 반응이 역으로 일어날 때 그 값은 변하지 않고 부호만 바뀐다.
- ④ 전극 전위는 세기 성질이기 때문에 반쪽 전지 반응에서 화학양론적인 계수변화는 표준 환원전위에 영향을 주지 않는다. 즉 전극의 크기나 용액의 양에 따라서  $E^\circ$ 값이 변하지 않는다는 의미이다. 예를 들면,



이 반응에 2를 곱해도  $E^\circ$ 에는 아무 변화가 없다.



○ 25°C에서의 표준 환원 전위

반쪽 환원 반응		$E^{\circ}(\text{V})$
강한 산화제 ↑	$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-(\text{aq})$	2.87
	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.78
	$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.51
	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	1.36
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.33
	$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.23
	$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-(\text{aq})$	1.09
	$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$	0.80
	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	0.77
	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	0.70
	$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-(\text{aq})$	0.54
	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-(\text{aq})$	0.40
	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	0.34
	$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	0.15
	$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0
	$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0.13
약한 산화제 ↓	$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0.26
	$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{s})$	-0.40
	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.45
	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.76
	$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-0.83
	$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1.66
강한 환원제	$\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2.37
	$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2.71
	$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3.04

### ○ 이온화 경향



ex)  $\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e} \rightarrow \text{Li}(\text{s})$   $E^\circ = -3.04\text{V}$ 이므로  $\Delta G^\circ = (+)$ 이다. 따라서 역반응인  $\text{Li}(\text{s}) \rightarrow \text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}$ 가 자발적 반응이다.

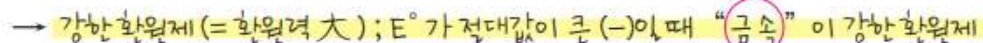
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e} \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$   $E^\circ = 0.80\text{V}$ 이므로  $\Delta G^\circ = (-)$ 이다. 따라서  $\text{Ag}^+(\text{aq})$ 가 환원되는 반응은 자발적 반응이다.



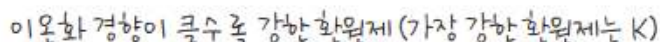
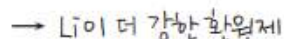
## ① 산화제



## ② 환원제

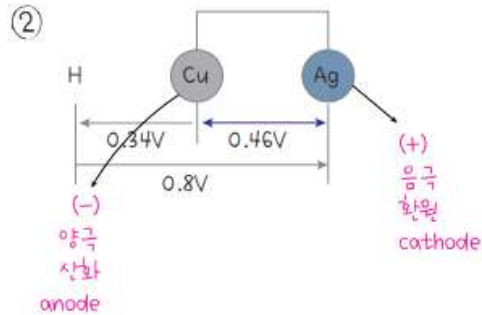
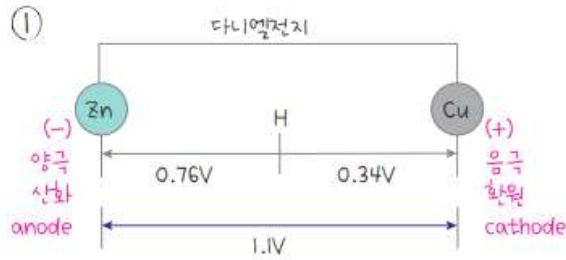


$\langle ex \rangle$

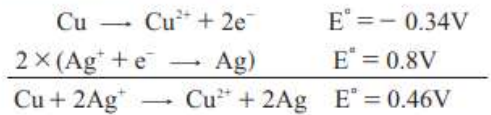


#### 4. 기전력

- 263 -

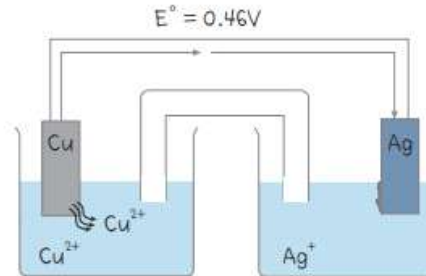


→ 반응식으로 나타내기



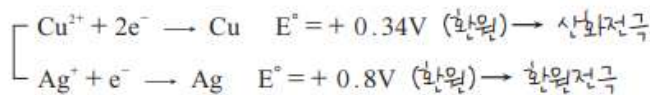
$\Delta G^\circ = (-)$ ; 자발

→ 전지조 나타내기



자발적 반응을 이용하여 전기 에너지를 생성시켰으므로 갈바니 전지

※ 전극의  $E^\circ$  쉽게 구하기!



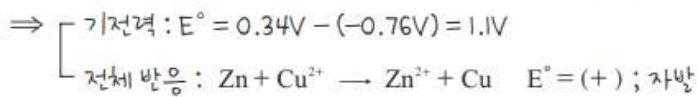
$$E^\circ = (0.8 - 0.34)\text{V} = 0.46\text{V}$$

$E^\circ = \text{환원전극의 환원전위} - \text{산화전극의 환원전위}$

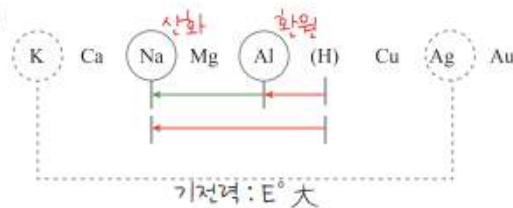
<ex.1>  $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn} \quad E^\circ = -0.76\text{V} \rightarrow \Delta G = (+)$ ; 비자발, 역반응은 자발  $\rightarrow$  산화가 자발

$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu} \quad E^\circ = +0.34\text{V} \rightarrow \Delta G = (-)$ ; 정반응이 자발  $\rightarrow$  환원이 자발

$$\Rightarrow \text{기전력: } E^\circ = 0.34\text{V} - (-0.76\text{V}) = 1.1\text{V}$$



<ex.2>



$\rightarrow$  Na-Al 전지를 만들었을 때 두가지 데이터를 알면 기전력을 구할 수 있다.

[문제]

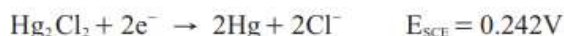
포화된 칼로멜 전극 (SCE)은 전기화학 측정을 할 때 자주 기준 전극으로 쓰인다. SCE는 포화된 칼로멜 ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ )용액과 접촉해 있는 수은으로 구성되어 있다. 포화된  $\text{KCl}$ 용액이 전해질 용액이다. 표준 수소 전극에 대해  $E_{\text{SCE}}$ 의 전위는  $+0.242\text{V}$ 이다. SCE와 다음 반쪽 반응들로 이루어진 전지에 있어서 측정된 전위값은 얼마이겠는가? 각 경우에 SCE가 환원 전극인지 또는 산화 전극인지 표시하라. 표준 환원 전위는 아래 표에 있다.

표준 환원 전위( $E^\circ$ )	
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	$E^\circ = 0.77\text{V}$
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	$E^\circ = 0.34\text{V}$
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	$E^\circ = 0.242\text{V}$
$\text{AgCl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	$E^\circ = 0.22\text{V}$
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	$E^\circ = -0.23\text{V}$
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	$E^\circ = -1.66\text{V}$

- |  |  |
|--|--|
| (1) $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$           | (2) $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ |
| (3) $\text{AgCl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$ | (4) $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$     |
| (5) $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$           |  |

해설)

SCE에 대한 반쪽 반응은 다음과 같다.



자발적인 반응이 일어나도록 하기 위해서는,  $E_{\text{cell}}$ 은 양의 값이 되어야 한다. 표에 있는 표준 환원 전위값과 주어진 SCE 포텐션을 사용하여 어떤 조합이 양의 전체적인 전지 전위값을 산출할 수 있는지를 추리해 낼 수 있다.

- |  |                           |                   |
|--|---------------------------|-------------------|
| (1) $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$           | $E^\circ = 0.34\text{V}$  |                   |
| $E_{\text{cell}} = 0.34 - 0.242 = 0.10\text{V}$                    |                           | : SCE는 anode이다.   |
| (2) $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$            | $E^\circ = 0.77\text{V}$  |                   |
| $E_{\text{cell}} = 0.77 - 0.242 = 0.53\text{V}$                    |                           | : SCE는 anode이다.   |
| (3) $\text{AgCl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$ | $E^\circ = 0.22\text{V}$  |                   |
| $E_{\text{cell}} = 0.242 - 0.22 = 0.02\text{V}$                    |                           | : SCE는 cathode이다. |
| (4) $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$           | $E^\circ = -1.66\text{V}$ |                   |
| $E_{\text{cell}} = 0.242 + 1.66 = 1.90\text{V}$                    |                           | : SCE는 cathode이다. |
| (5) $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$           | $E^\circ = -0.23\text{V}$ |                   |
| $E_{\text{cell}} = 0.242 + 0.23 = 0.47\text{V}$                    |                           | : SCE는 cathode이다. |

## Nernst 식 : 비표준 상태에서의 이야기

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln Q \quad (F = 96,500C, R = 8.314J/K \cdot mol, T = 298K, \ln Q = 2.303 \log Q)$$

양변을  $-nF$ 로 나눔

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log Q$$



$$\text{반응지수 } Q = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

if) 표준 상태라면  $Q = 1$

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{2} \log 1 = E^\circ$$

$\therefore E = E^\circ$  (표준상태)

$E \neq E^\circ$  (비표준상태)

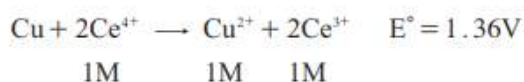
cf) 평형은  $\Delta G = 0$ ,  $E = 0$ 이지  $\Delta G^\circ = 0$ ,  $E^\circ = 0$ 가 아니다.

### 1. $E$ 와 $E^\circ$ 중 누가 클지 판단하기

① 원칙

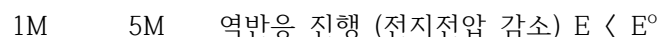
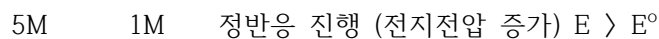
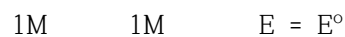
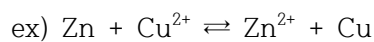
$$\left[ \begin{array}{l} \text{반응물 농도} < \text{생성물 농도} \Rightarrow Q = \frac{[\text{생성물}]}{[\text{반응물}]} > 1 \Rightarrow \log Q > 0 \Rightarrow E < E^\circ \\ \text{반응물 농도} > \text{생성물 농도} \Rightarrow Q = \frac{[\text{생성물}]}{[\text{반응물}]} < 1 \Rightarrow \log Q < 0 \Rightarrow E > E^\circ \end{array} \right.$$

② JQ(요령)



- 반응물의 농도가 증가하면 정반응 진행 :  $E > E^\circ$

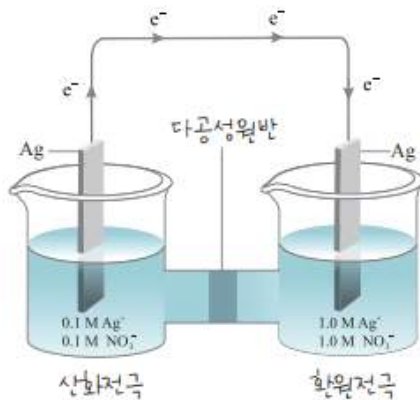
- 생성물의 농도가 증가하면 역반응 진행 :  $E < E^\circ$



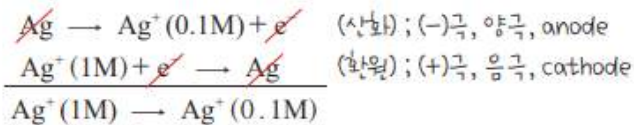
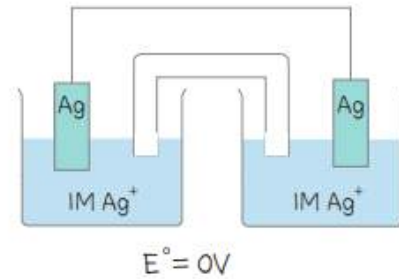
1) 산화 전극에  $S^{2-}$ 을 넣으면  $Zn^{2+} + S^{2-} \rightarrow ZnS(s)$ 로 침전이 되며  $Zn^{2+}$ 의 농도가 감소되므로 정반응으로 반응이 진행하고 전지 전압은 증가한다.  $E > E^\circ$

2) 환원 전극에  $NH_3$ 를 넣으면  $Cu^{2+} + 4NH_3 \rightarrow Cu(NH_3)_4^{2+}$ 으로 착이온이 형성되며  $Cu^{2+}$ 의 농도가 감소되므로 역반응으로 반응이 진행하고 전지 전압은 감소된다.  $E < E^\circ$

## 2. 농도차전위



cf) 양쪽의 농도가 같으면  $E^\circ = 0V$



$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log Q$$

$$Q = \frac{[\text{Ag}^+](0.1\text{M})}{[\text{Ag}^+](1\text{M})}$$

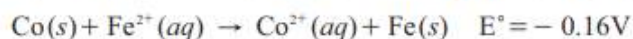
$$\begin{aligned} E &= 0 - 0.0592 \log \frac{0.1}{1} \\ &= 0.0592(\text{V}) \end{aligned}$$

→ 농도가 묽은 쪽이 산화전극, 농도가 진한 쪽이 환원전극

- ① 자발적 화학반응은 농도가 묽은 것과 진한 것을 섞으면 묽은 쪽은 진해지고 진한 쪽은 묽어지므로 농도차 전지에서도 농도가 묽은 쪽은 농도가 진해지므로 산화 전극이고 농도가 진한 쪽은 농도가 묽어지므로 환원 전극이 된다.
- ② 농도차 전지는 산화 전극의 농도는 진해지고 환원 전극의 농도는 묽어지며 양쪽의 농도가 같아질 때까지 진행된다. 이때  $Q = 1$ 이므로  $E = 0 - 0.0592 \log 1 = 0V$ 가 된다.
- ③ 농도차 전지는  $E^\circ = 0V$ 이므로  $\Delta G^\circ = 0$ 이고  $K = 1$ 이다.
- ④ 농도차 전지에서 용액의 부피가 증가 되어도 농도가 같다면 기전력은 동일하다. 농도차 전지는 농도의 문제이지 부피의 문제가 아니다.

[문제]

다음 반응이 298K 에서 자발적으로 진행하는지 예상해 보시오.





해설)

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log Q$$

$$Q = \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$E = -0.16 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{0.15}{0.68}$$

$$= -0.14(\text{V})$$

→  $\Delta G > 0$  (비자발)

그렇다면 농도비가 얼마일 때 자발적으로 반응이 일어나는가?

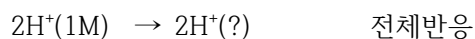
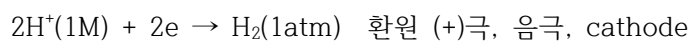
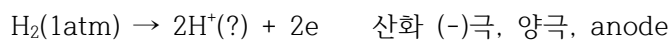
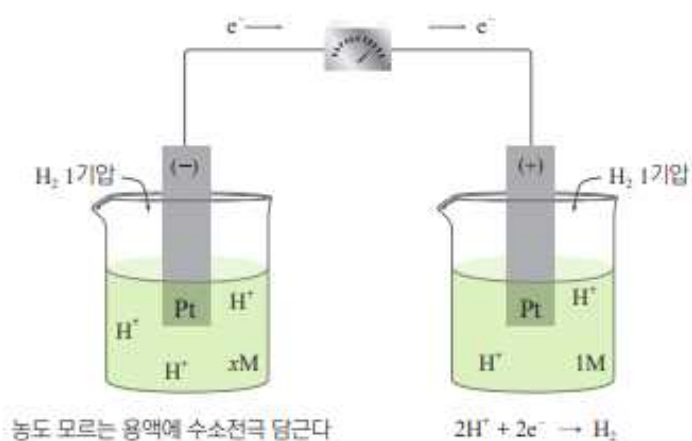
E 값이 0보다 커야 하는데 E 값이 0인 점을 반드시 거쳐간다.

$$\frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 4 \times 10^{-6} \text{ 이 때 } E = 0$$

농도비가  $4 \times 10^{-6}$  보다 작을 때부터 자발 (반응물의 농도가 작아져야 정반응이 진행되므로)

### 3. pH 측정

#### (1) 농도차 전지를 통한 pH 측정



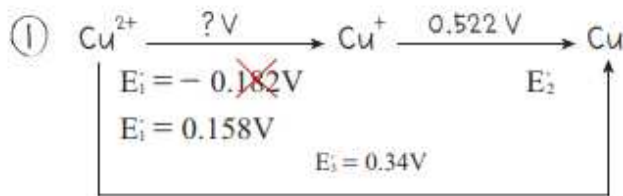


○ 평형상수 K값을 결정하는 세 가지 방법

1. 농도를 이용한 자료로부터  $K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$
2. 열역학적 자료로부터  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$  또는  $\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT}$
3. 전기화학적 자료로부터  $E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K$  또는  $\ln K = \frac{nFE^\circ}{RT}$

## 5. Latimer 도표

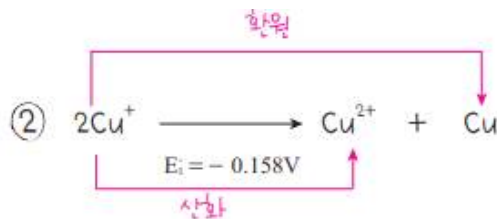
순차적으로 환원되는 반응식을 표시한 도표이며 이때의 표준 환원 전위값은 깁스 함수의 가산성을 이용하여 계산하여야 한다.



$$\Delta G_1^\circ = -1 \times F \times E_1^\circ$$

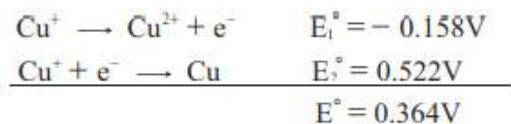
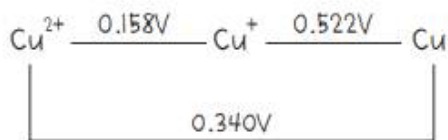
$$\Delta G_2^\circ = -1 \times F \times 0.522 \Rightarrow \text{깁스함수의 가산성 이용 (깁스함수는 상태함수이므로)}$$

$$\Delta G_3^\circ = -2 \times F \times 0.34$$



1물은 산화, 1물은 환원 → “불균등화 반응” (ex: Cannizzaro Reaction)

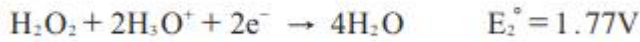
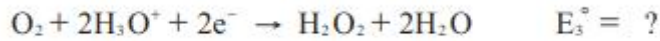
자발인지 비자발인지를 Latimer 도표를 보고 판단할 수 있어야 한다



→  $E_2 > E_1$  이면 불균등화 반응은 자발

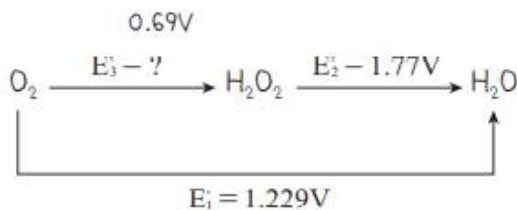
cf) 자발적인 불균등화 반응은  $\Delta G^\circ < 0$  이고  $K > 1$ 이다.

[문제] 아래 반응에서 Latimer 도표를 그려  $E_3^\circ$  값을 구하고 불균등화 반응의 자발성을 논하라.



해설)

→ 순차적으로 환원되어 가므로 Latimer 도표 이용



$$\Delta G_3^\circ = -2 \times F \times E_3^\circ$$

$$\Delta G_2^\circ = -2 \times F \times 1.77$$

$$\Delta G_1^\circ = -4 \times F \times 1.229$$

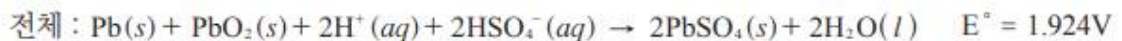
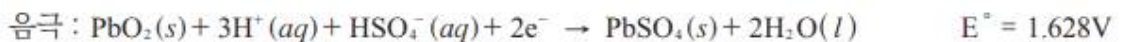
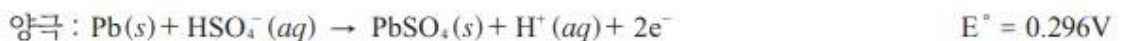
$$\rightarrow E_3^\circ = 0.69\text{V}$$

→ 불균등화 반응은 자발(  $E_3^\circ < E_2^\circ$  이므로 )

## ● 배터리

자동차에서 사용되는 것과 같은 배터리에서는, 한 전지의 양극이 이웃하는 전지의 음극에 접속되는 방식으로 각각의 갈바니 전지들이 직렬로 연결되어 있고, 배터리의 전압은 각각의 전지전압의 합이다.

### ○ 납 축전지



양극에서 납은 황산납으로 산화되고, 음극에서 이산화납은 황산납으로 환원된다.

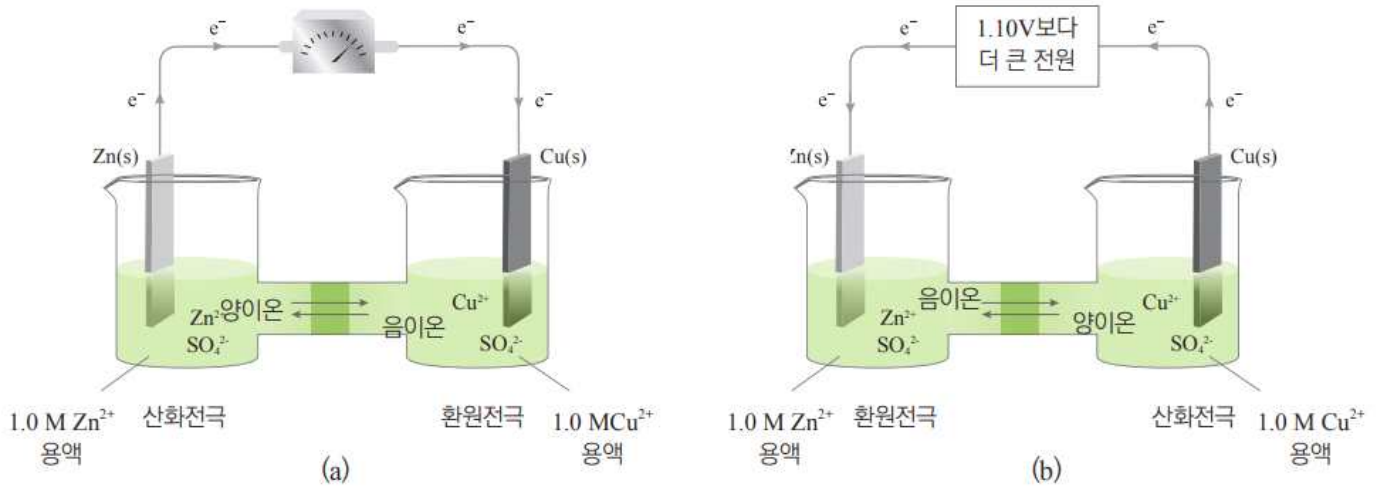
반응 생성물(고체  $\text{PbSO}_4$ )이 전극의 표면에 침착되기 때문에, 모두 방전된 납 축전지는 외부에서 직류를 사용하여 전지반응을 역방향(비자발적인 방향)으로 진행시켜 재충전할 수 있다.

① 배터리에서는 전체반응의 정반응이 방전되는 과정이며 역반응이 충전되는 과정이다. 즉 정반응이 일어나면서 전기에너지가 생성되며 그 전기에너지를 사용하는 것이고 만약 전기에너지가 고갈되면 역반응으로 충전시켜 전극을 활성화시킨다. 따라서 전기에너지가 생성되는 정반응이 방전 과정이다.

② 방전이 일어나면  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 가  $\text{H}_2\text{O}$ 로 변화되므로  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 의 비중이 감소된다.

③ 방전이 일어나면 양극과 음극 양 전극에서 모두  $\text{PbSO}_4(s)$ 가 생성된다.

● 전해전지(전기분해)



- (a) 자발적 반응  $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ 를 기초로 한 표준 갈바니 전지
- (b) 표준 전해 전지, 전류는 반대방향.  $\text{Cu} + \text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Zn}$ 을 역지로 진행시킨다.

cf) 갈바니 전지에서 생성되는 기전력보다 큰 전압을 가해주어 갈바니 전지에서의 반응을 역 반응으로 역지로 진행시키는 것을 전해 전지라고 한다. 전해 전지는 산화 전극은 (+)극이고 양극이며 anode이고 환원 전극은 (-)극이고 음극이며 cathode라고 한다.

1. 표준 환원 전위와 전기분해시에 석출되는 물질

- 표준 환원 전위값이 큰 화학종이 전기분해 시에 먼저 환원이 일어난다.  
 $\text{Ag}^+ / \text{Ag} (E^\circ = 0.80\text{V})$ ,  $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu} (E^\circ = 0.34\text{V})$ ,  $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn} (E^\circ = -0.76\text{V})$ 에서 표준환원 전위값이 가장 큰 순서인  $\text{Ag}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ 의 순서로 환원된다.  
 즉, 산화력이 크며 가장 낮은 전위에서 환원될 수 있다는 것을 의미한다.
- 산화시에 표준 산화 전위값이 음일 경우에는 절대값이 작은 화학종이 먼저 산화된다.



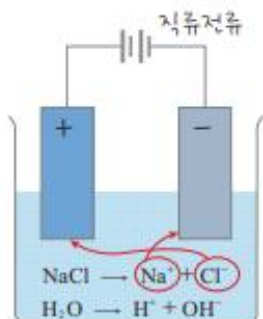
양극에서의 산화 반응은 위의 두 종류가 있으며 이 중에서 표준산화전위값이 조금 큰 즉, 절대값이 작은 물의 산화 반응이 우선적이어야 한다는 것을 알 수 있다.

⇒  $E^\circ$  값이 큰 것이 산화-환원 반응이 먼저 일어난다.

; 산화될 때는 산화전위 값이 큰 것, 환원될 때는 환원전위 값이 큰 것이 반응 일어난다.



## 2. NaCl 수용액의 전기분해

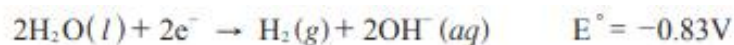


① (+)극 양극으로 끌려오는 것(산화반응이 일어난다) :  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$



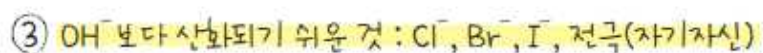
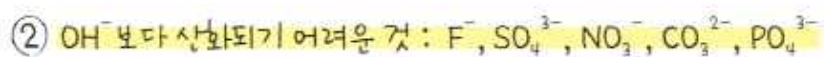
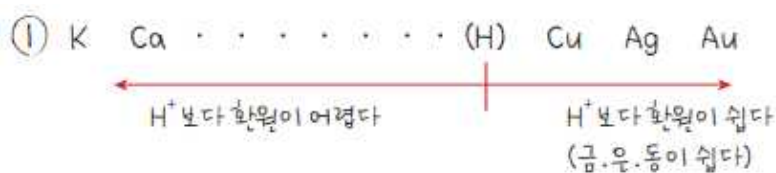
양극에서의 산화 반응은 산화될 때 값이 더 큰  $\text{H}_2\text{O}$ 의 산화가 우선적어야 하나 실제로는 양극에서는  $\text{Cl}_2(g)$ 가 발생한다. 그 이유는  $\text{O}_2$  생성에 대한 과전압이 특히 높기 때문이다.

② (-)극 음극으로 끌려오는 것(환원반응이 일어난다) :  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$

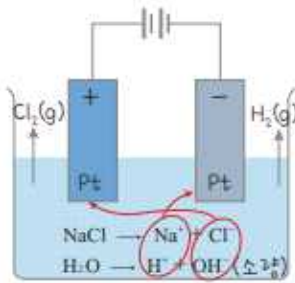


음극에서의 환원 반응은 표준환원 전위가 더 큰  $\text{H}_2\text{O}$ 의 환원 반응이 일어난다. 즉 전체적으로 반응이 일어나며  $\text{OH}^-$ 이 용액에서 생성되므로 용액의 pH는 증가한다.

## 3. 어떤 반응이 일어나는지 빨리 확인하는 요령



i) NaCl 수용액의 전기분해

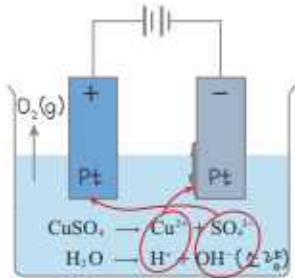


- (-)극 :  $\text{Na}^+, \text{H}^+$   

$$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$$
- (+)극 :  $\text{Cl}^-, \text{OH}^-$   

$$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{e}^-$$
  
 $\rightarrow \text{pH}$  점점 증가  
 $\times$  Pt 전극은 표면을 제공

ii)  $\text{CuSO}_4$  수용액의 전기분해 (Pt 전극 사용)

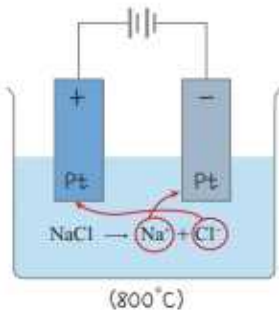


- (-)극 :  $\text{Cu}^{2+}, \text{H}^+$   

$$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$$
- (+)극 :  $\text{SO}_4^{2-}, \text{OH}^-$   

$$2\text{OH}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$$

iii) 용융 NaCl의 전기분해

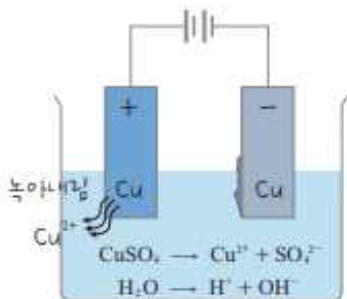


- (-)극 :  $\text{Na}^+$   

$$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$$
- (+)극 :  $\text{Cl}^-$   

$$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{e}^-$$

iv)  $\text{CuSO}_4$  수용액의 전기분해 (Cu 전극 사용)

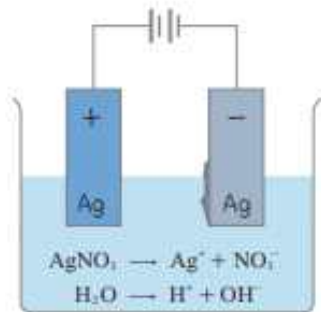


- (-)극 :  $\text{Cu}^{2+}, \text{H}^+$   

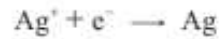
$$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$$
- (+)극 :  $\text{SO}_4^{2-}, \text{OH}^-$   

$$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \text{ (전극이 녹아내림)}$$

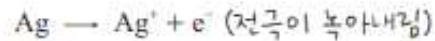
v)  $\text{AgNO}_3$  수용액의 전기분해 (Ag 전극 사용)



• (-)극 :  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{H}^+$



• (+)극 :  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$



#### 4. 패러데이의 법칙

패러데이의 법칙이란 전기분해할 때 통해준 전기량과 전극에서 생성되는 물질의 양 사이의 관계를 설명하는 법칙을 말한다.

##### (1) 패러데이의 1법칙

$Q = I \times t$ , 즉 같은 전해질을 전기분해할 때 생성되는 물질의 양은 통해준 전기량에 비례한다는 것을 말한다. 1F : 전자 1몰의 전기량을 1F라고 하며, 96,500C이다.

$$1\text{F} = 1.6 \times 10^{-19}\text{C} \times 6.02 \times 10^{23} = 96,500\text{C}$$

전류와 전류가 흐른 시간을 알면, 특정 반응에서 전자를 통하여 몇 mol의 전자가 이동하였는지 알 수 있다.

$$\text{전하(C)} = \text{전류(A)} \times \text{시간(s)}$$

1mol의 전자가 지나는 전하는 96,500C이므로

$$\text{전자의 몰수} = \text{전하 (C)} \times \frac{1\text{mol 전자}}{96,500\text{C}}$$

##### (2) 패러데이의 2법칙

1F의 전기량을 통했을 때 얻어지는 물질의 양은 전자 1몰이 이동한 만큼의 물질이 석출된다. 예를 들면,

$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$ 의 반응에서는 1F를 가해주었을 때 은이 1몰이 생성된다.

$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ 의 반응에서는 2F를 가해주었을 때 구리가 1몰이 생성된다.

[문제] STP라고 가정하고 문제를 풀어본다.

$\text{CuSO}_4$  수용액을 10A의 전류로 965초 동안 전기분해하였다. (Cu의 원자량 : 63.5)

- (1) 통해준 전기량은 얼마인가?
- (2) 음극에서 석출되는 물질과 그 질량은?
- (3) 양극에서 생성되는 기체와 그 부피는?

해설)

- (1) 통해준 전기량은 패러데이의 1법칙으로 구할 수 있다.

즉,  $Q = I \times t$ 이므로 이 공식에 대입하면  $10\text{A} \times 965\text{초} = 9,650\text{C} = 0.1\text{F}$  이다.

- (2) 음극에서의 반응 : 황산구리 수용액의 존재하는 이온 중 음극으로 끌려오는 이온은  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ 이 있는데 이 중에서  $\text{Cu}^{2+}$ 이 더 환원되기 용이하므로 음극에서는 Cu가 석출된다. 즉,  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$  이다.

Cu의 양은 반응식에서 2F를 가해주었을 때 Cu가 1몰이 생성되고 현재 가해준 전기량은 0.1F이므로  $2\text{F} : 63.5 = 0.1\text{F} : x$ 의 관계식이 성립한다. 즉,  $x = 3.18\text{g}$  이다.

- (3) 양극에서의 반응 : 황산구리 수용액의 존재하는 이온 중 양극으로 끌려오는 이온은  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ 이 있는데 이 중에서  $\text{OH}^-$ 이 더 산화되기용이하므로 양극에서는 산소기체가 생성된다. 즉,  $2\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^-$  이다.

산소기체의 부피는 반응식에 의하면 2F를 가해주면 1/2몰의 부피(11.2L)가 생성되고 현재 가해준 전기량은 0.1F이므로  $2\text{F} : 11.2\text{L} = 0.1\text{F} : x$ 의 관계식이 성립하며,  $x = 0.56\text{L}$  이다.