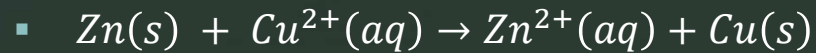


2.4 전지의 열역학

2.4.1 반응의 자유에너지와 전지전압

- 다니엘전지



- 두 상에서 농도의 평형이면 μ_i 는 두 상에서 같다.
- 화학퍼텐셜은 활동도로 인하여 $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$
- a_i 는 화학종 i 의 activity
- 물은용액에서는 Raoult's law에 의해 활동도 \approx 농도
- 기체에서는 활동도 = fugacity, Henry's law 에 의해 fugacity = 분압
 - $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f = \mu_i^0 + RT \ln p_i$

2.4 전지의 열역학

2.4.1 반응의 자유에너지와 전지전압

- 다니엘전지

- 전지반응식에서는

- $\mu_{Zn^{2+}} = \mu_{Zn^{2+}}^{\circ} + RT \ln a_{Zn^{2+}}$

- $\mu_{Cu^{2+}} = \mu_{Cu^{2+}}^{\circ} + RT \ln a_{Cu^{2+}}$

- $\Delta G =$ 생성물의 화학퍼텐셜 - 반응물의 화학퍼텐셜

- $\Delta G = \mu_{Zn^{2+}} + \mu_{Cu}^{\circ} - \mu_{Cu^{2+}} - \mu_{Zn}^{\circ}$

- $= \mu_{Zn}^{\circ} - RT \ln a_{Zn^{2+}} + \mu_{Cu}^{\circ} - (\mu_{Cu^{2+}} + RT \ln a_{Cu^{2+}} - \mu_{Zn}^{\circ})$

- $= \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}}$

- 묶은용액 $\Delta G \cong \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$

2.4 전지의 열역학

2.4.1 반응의 자유에너지와 전지전압

- 전지의 표현방식
 - (Left) 전자발생 : 전자소모 (Right)
 - 다니엘전지의 경우에는 아연전극(left), 구리전극(right)
 - $Zn | Zn^{2+} || Cu^{2+} | Cu$
 - 전지의 전압 (E_{cell}) = 오른쪽 전극전위 - 왼쪽 전극전위
 - $\Delta G = -nFE_{cell}, \Delta G^o = -nFE_{cell}^o$
 - $-nFE_{cell} = -nFE_{cell}^o + RT \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}}$
 - $E_{cell} = E_{cell}^o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} = E_{cell}^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}$
 - $E_{cell} = E_{cell}^o + 2.303 \frac{RT}{nF} \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]}$

2.4 전지의 열역학

2.4.1 반응의 자유에너지와 전지전압

- @ T = 15°C = 298 K

- $$E_{cell} = E_{cell}^o + \frac{2.303}{2} \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]}$$

- 그림 2.3.3의 (Pt)H₂|HCl|AgCl|Ag(Pt') 전지에서 반응



- $$E_{cell}^o = 0.22223 V$$

- $$E_{cell} = E_{cell}^o + \frac{RT}{1 F} \ln \frac{(a_{H_2})^{1/2}}{a_{H^+} a_{Cl^-}} = 0.2223 + \frac{RT}{1 F} \ln \frac{(p_{H_2})^{1/2}}{a_{H^+} a_{Cl^-}}$$

2.4 전지의 열역학

2.4.1 반응의 자유에너지와 전지전압

- 전극에서 일어나는 모든 전기화학반응
 - $\nu_O O + ne^- \rightleftharpoons \nu_R R$
 - O : 산화된 화학종, R : 환원된 화학종
- SHE 기준전극으로 전극전위 측정 시, 다음과 같은 전지 형성
 - $(Pt)H_2(1bar)|HCl(a=1)|O, R(M)$
 - M : 전자전달 역할 금속
 - 왼쪽의 수소전극의 반응 : $\frac{1}{2}nH_2 \rightleftharpoons nH^+ + ne^-$
 - 전체 셀 반응 : $\frac{1}{2}nH_2 + \nu_O O \rightleftharpoons nH^+ + \nu_R R$
 - $$E_{cell} = E_{cell}^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_O^{\nu_O} (a_{H_2})^{n/2}}{a_{H^+} a_R^{\nu_R}}$$

2.4 전지의 열역학

2.4.1 반응의 자유에너지와 전지전압

- 화학종이 전하를 띠는 이온인 경우 전기화학 퍼텐셜
 - $\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi = \mu_i + RT \ln a_i + z_i F \phi$
- 금속 M에 e^- (M)의 전하가 -1 이므로 전기화학 퍼텐셜은
 - $\tilde{\mu}_e(M) = \mu_e(M) - F \phi_M$
- 두 금속 접촉하고 전류 없는 경우(전자 두 금속 사이 평형) 전기화학 퍼텐셜은 같다.
 - 구리 아연이 연결된 경우 : $\tilde{\mu}_e(\text{Cu}) = \mu_e(\text{Zn})$

2.4 전지의 열역학

2.4.1 반응의 자유에너지와 전지전압

- 다니엘전지의 경우 $(Cu')Zn | Zn^{2+} || Cu^{2+} | Cu$
- Total reaction
 - $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) + 2e^{-}[Cu] \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s) + 2e^{-}[Zn]$
 - 반쪽전지 $[Cu]Cu^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Cu(s)$
 - 반쪽전지 $[Zn] Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^{-}$
 - Gibbs 에너지의 변화량
 - $\Delta\tilde{G} = \mu_{Cu} + \mu_{Zn^{2+}} + 2F\phi_{soln} + 2\tilde{\mu}_{e(Zn)} - (\mu_{Zn} + \mu_{Cu^{2+}} + 2F\phi_{soln} + 2\tilde{\mu}_{e(Cu)})$
 - $\Delta\tilde{G} = \mu_{Cu}^o + \mu_{Zn^{2+}}^o + RT \ln a_{Zn^{2+}} + 2F\phi_{soln} + 2(\tilde{\mu}_{e(Cu)}^o - F\phi_{Cu'}) - [\mu_{Zn}^o + \mu_{Cu^{2+}}^o + RT \ln a_{Cu^{2+}} + 2F\phi_{soln} + 2(\tilde{\mu}_{e(Cu)}^o - F\phi_{Cu})]$
 - $\Delta\tilde{G} = \Delta G^o + RT \ln a_{Zn^{2+}} - RT \ln a_{Cu^{2+}} + 2F\phi_{Cu} + 2F\phi_{Cu'}$

2.4 전지의 열역학

2.4.2 전지전압과 전극전위

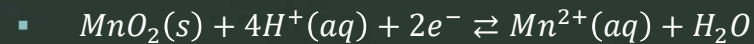
- 수소 전극을 가지는 전극 : $(\text{Pt})\text{H}_2(1\text{bar}) \mid \text{HCl} (a = 1)$
- 전지의 전위차 = 오른쪽 전극의 전위(E) - 왼쪽의 전극 전위(=0)
- E의 농도 의존성 :
 - $E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_O^{v_O}}{a_R^{v_R}}$
 - $E^o : a_O = a_R = 1$ 일때의 전위, 즉 표준전극준위 (standard electrode potential)
 - v_O, v_R : 산화된 화학종과 환원된 화학종의 양론계수

2.4 전지의 열역학

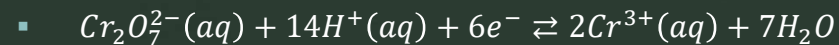
2.4.2 전지전압과 전극전위

- Nernst equation

- $$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{O_i}^{v_{O_i}}}{\prod a_{R_i}^{v_{R_i}}}$$



- $$E = E^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{H^+})^4}{a_{Mn^{2+}}} \quad E^o = 1.23V$$



- $$E_{Cr} = E^o + \frac{RT}{6F} \ln \frac{a_{Cr_2O_7^{2-}} (a_{H^+})^{14}}{a_{Cr^{3+}}} \quad E^o = 1.36V$$



- 액간 접촉 전위 : 경계면 양쪽에 서로 다른 전해질 있을 때, 두 용액 사이의 전위차

- 농도, 용액이 다를 때 생성, 큰 경우 수십 mV

2.4 전지의 열역학

2.4.3 가역전극들의 몇 가지

- 제 1종 전극 : 금속 또는 분자와 산화된 양이온이 서로 가역반응
짝분자와 환원생성물인 음이온이 짝 Cu/Zn 전극, 수소전극
- 제 2종 전극 (Ag/AgCl/Cl⁻, 칼로멜 전극) : 전극물질이 세 개의 상,
그중 하나는 용매에 녹지 않는 고체, 기준 전극
- 산화.환원 이온 전극 : 산화상태가 다른 한 원소의 두 가지 이온
사이의 가역반응전극(Fe²⁺, Fe³⁺, Pt, 두 이온 산화 환원 반응, 백금
전자 전달체)

2.5 형식전위, $E^{o'}$

- Nernst equation 에서 전극전위는 근사적으로 활동도 대신에 농도를 쓸 수 있다.

- $$E = E^{o'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O]^{v_O}}{[R]^{v_R}}$$

- 활동도와 농도사이의 관계를 활동도계수를 써서 $a_O = \gamma_O [O], a_R = \gamma_R [R]$

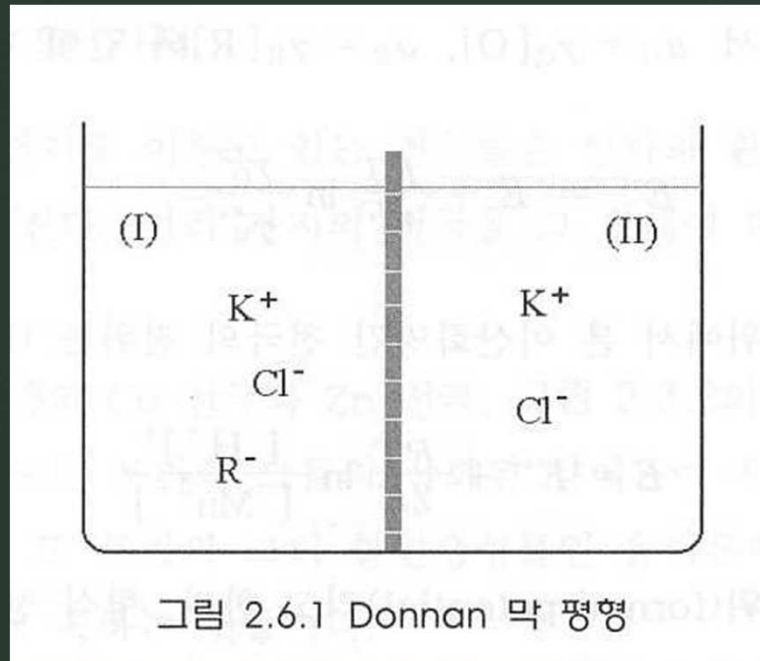
- $$E^{o'} = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_O^{v_O}}{\gamma_R^{v_R}}$$

- Ex) 이산화망간 전극의 전위

- $$E = E^{o'} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[H^+]^4}{[Mn^{2+}]}$$

2.6 막전위

- 고분자 음이온 R⁻ 통과 할 수 없으나 무기 이온들은 쉽게 통과하는 반투막고분자 음이온은 제외한 이온들은 평형에 도달 (Donnan평형, Donnan막평형)



2.7 전위측정

- 전지에 전류가 흐르지 않는 조건에서 측정.

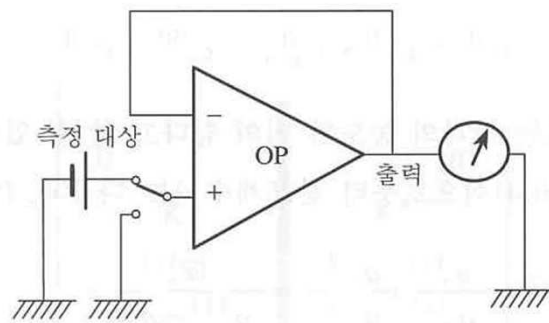


그림 2.7.1 전지의 전압측정. voltage follower를 기본으로 하는 voltmeter.

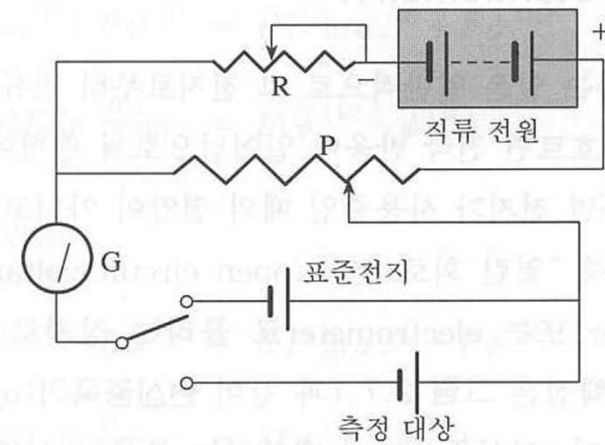
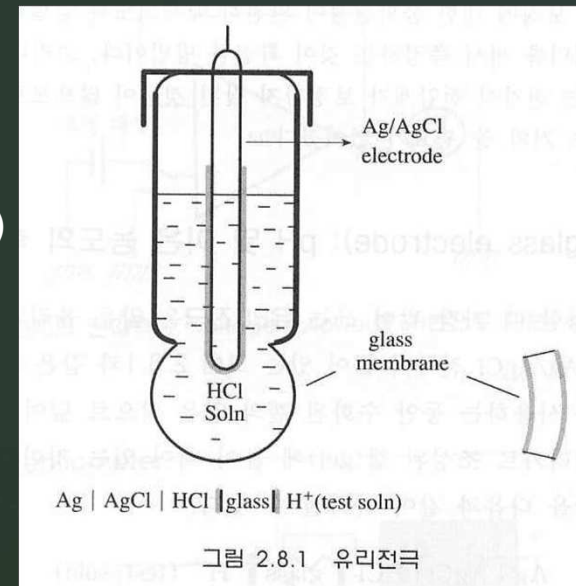


그림 2.7.2 퍼텐시오미터의 기본 구조

2.8 유리전극

- pH로 이온농도 측정.
 - $Ag|AgCl|HCl \parallel glass \parallel H^+$ (test solution)
 - $Na^+(G) + H^+(aq) \rightleftharpoons Na^+(aq) + H^+(G)$
 - $$K = \frac{a_{H(G)}a_{Na^+}}{a_{Na^+(G)}a_{H^+}}$$



2.9 산화-환원반응

- 산화와 환원은 동시에 일어남, 전자주고받음.
 - $Cu - 2Ag^+ \rightarrow Cu^{2+} + 2Ag$
 - $Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^-$ $E_o = 0.34V$
 - $2Ag^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag$ $E_o = 0.8V$
 - Ag : 산화제(자신은 환원되고 상대를 산화시킴)
 - Cu : 환원제(자신은 산화되고 상대를 환원시킴)
- 산화형 물질 (F_2 , O_3) 환원형 물질 (Li, Na)

2.9 산화-환원반응

표 2.2 몇 가지 산화·환원 쌍의 전극전위(부록 1에 많은 값이 실려있음)

산화제	반응	E°/V	환원제
	$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li(s)}$	-3.045	Li
	$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K(s)}$	-2.926	K
	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca(s)}$	-2.84	Ca
	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na(s)}$	-2.714	Na
	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn(s)}$	-0.76	Zn
	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe(s)}$	-0.44	
	$\text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g})$	0	
	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0.34	
	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0.771	
	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0.80	
O_2	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1.229	
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.36	
Ce^{4+}	$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	+1.72	
O_3	$\text{O}_3(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+2.07	
F_2	$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+2.866	

2.9 산화-환원반응

