

Quantitative Chemical Analysis

8th Ed. - Daniel C. Harris –

약품분석학 II

덕성여대 약학대학

제 13 장
전기화학의 기초

제 13 장 전기화학 전기E와 화학E의 상호전환을 다루는 분석화학분야



학습목표 1. 일과 전위차의 관계를 이해한다

- 일(W) = E*q (쿨롱의 전하가 E 전위차(V)를 지나간다면)

2. 일과 자유E 변화, 전위차는 어떤 관계가 있는지 이해한다

(자발적인 산화환원반응에서 계의 자유 E 감소는 계가 주위에 하는 전기적인 일과 같다)

- 일(W) = -ΔG ΔG = -nFE (음수; 전기적인 일이 계에서 주위에 가해짐을 의미)

3. 갈바니 전지의 원리와 응용; 자발적인 산화 환원반응을 이용해 전기 발생시키는 장치

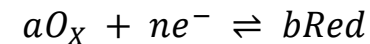
4. √표준(산화)환원전위 (E°): 모든 용질의 농도가 1M이고 모든 기체의 압력이 1기압일 때, 전극에서 환원반응에 대한 전위

√표준수소전위(SHE): 수소전극에 대한 표준환원전위는 0으로 정의한다

5. 형식전위 (E°'): pH7에서 반쪽반응의 형식전위. 생화학자들이 많이 사용

6. Nernst Eq.: (비표준상태에서 반응물과 생성물의 농도와 전지의 전위차와의 관계를 나타낸다)

복잡한 화학평형을 전기화학의 전지의 일부로 생각하여 전지전압을 측정하고, 반응물과 생성물 중 하나를 제외한 모든 농도(활동도)를 알면 이 식을 이용해 미지 화학종의 농도를 구할 수 있다.



$$E = E^\circ - \frac{2.3026RT}{nF} \log \frac{[Red]^b}{[O_x]^a}$$

갈바니전지 (Galvanic Cells) (1/3)



- 자발적인 화학반응에 의해서 전기를 발생시키는 것

- 볼타전지 (voltaic cells)

(이 현상을 위해서는 한 물질은 산화되고 다른 물질은 환원되어야 함.)

- 이 두 물질은 직접적으로 접촉해서 전자가 환원제에서 산화제로 바로 넘어가지 않고, 물리적으로 분리되어 있어 전자가 외부 회로를 통해서 한 쪽으로 흐르게 해야 함.

(예; 그림 13-4)

- Cd 금속이 Cd^{2+} 로 산화되면서 내어 놓는 전자가 외부 회로를 통해 Ag 전극에 전달
- Ag^+ 는 Ag로 환원되고, Cl^- 는 용액 중으로 들어감.
- (Harris, p285)

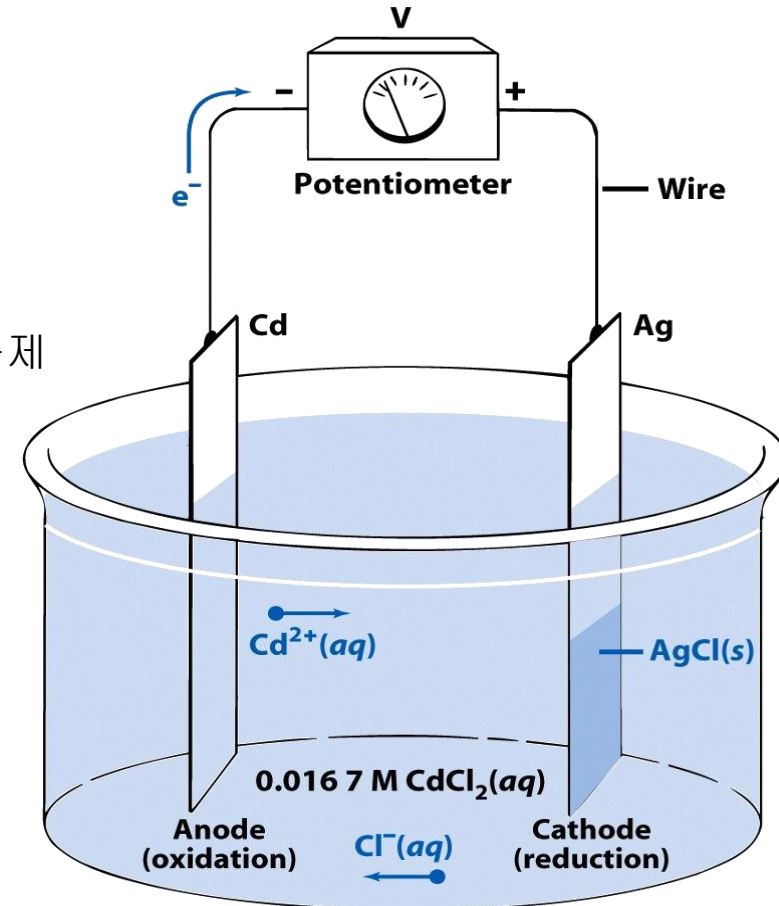


그림 13-4

출처1

갈바니전지 (Galvanic Cells) (2/3)



염교(Salt bridge)의 필요성

- 산화제와 환원제 사이의 물리적 분리가 없으면, 일종의 **회로가 합선된 것과 같아서 기전력이 없음.**

이 때 두 반쪽반응을 나누고 그 사이를 전지 반응과는 상관없는 염이 들어 있는 염교로 연결하면 전류의 흐름이 생김.

- 염교는 한천 3g, KCl 30g을 물 100mL에 넣고 맑은 액이 되도록 가열한 후에 U자형 관에 부어 식히면 됨

- 보관시에는 포화 KCl 수용액에 담금.

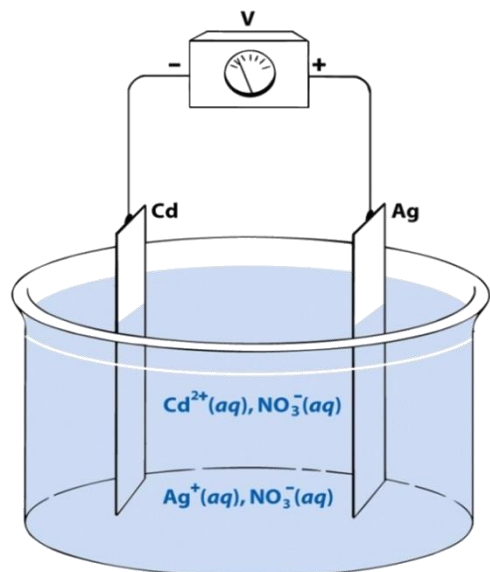


그림 13-5

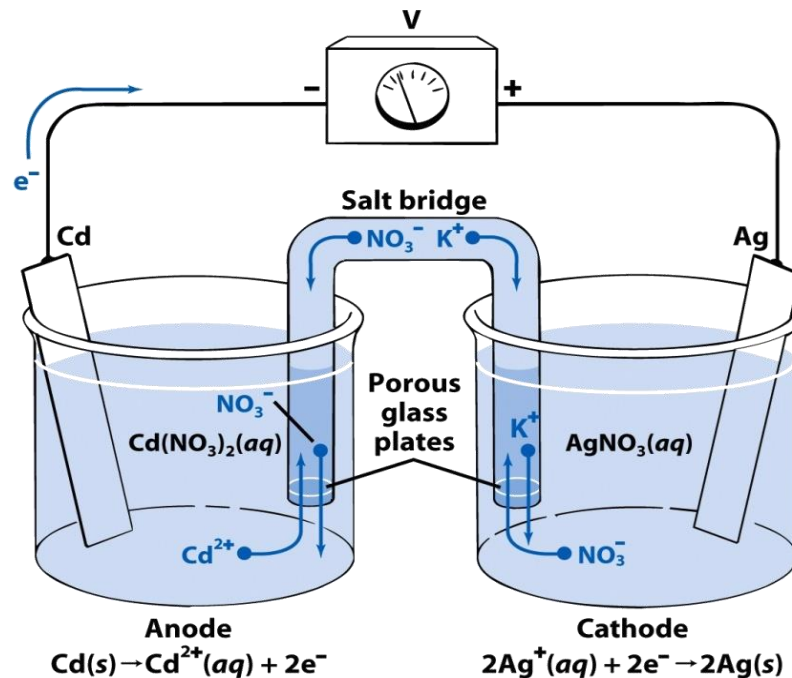


그림 13-6

출처1

갈바니전지 (Galvanic Cells) (3/3)

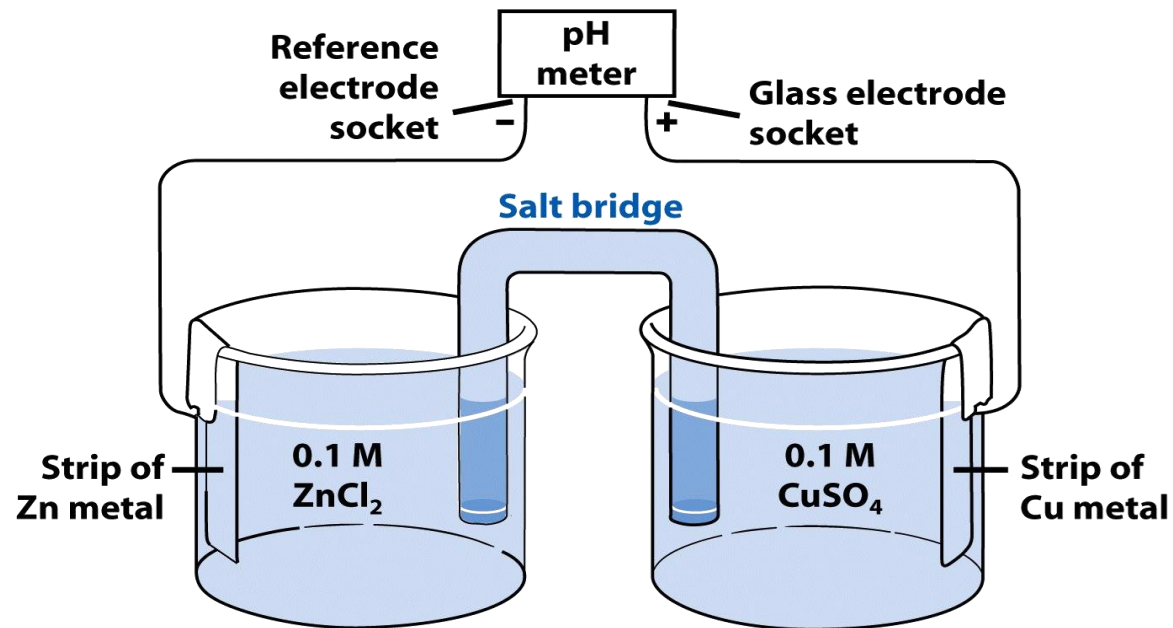


- 선 표시법

| 상(phase) 경계 || 염교

예) $\text{Cd (s)} \mid \text{CdCl}_2 \text{ (aq)} \mid \text{AgCl (s)} \mid \text{Ag (s)}$

$\text{Cd (s)} \mid \text{CdCl}_2 \text{ (aq)} \parallel \text{AgNO}_3 \text{ (aq)} \mid \text{Ag (s)}$



표준 전위 (1/3)

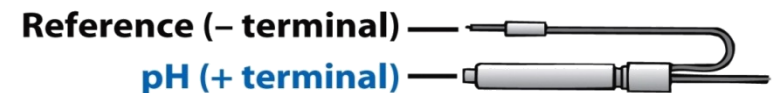


- **전압** : 한 쪽에서 다른 쪽으로의 전자의 흐름에 의해서 얼마의 일이 이루어질 수 있는지를 알게 함.
- **전압계(potentiometer, voltmeter)** : 음의 단말로 전자가 흘러들어가는 경우 양(+)의 값이 나타내며, 반대인 경우 음(-)의 값이 표시됨.
- 전압계의 음의 단말을 “공통”(common)으로 표시하고 검정색을 사용하며 양의 단말은 **빨간색**을 사용
- **BNC 소켓**을 가진 pH 미터를 전압계로 사용하는 경우
: 중앙선은 양(+)의 입력, 바깥 연결부는 음(-)의 입력 연결
- 서로 다른 반쪽전지들을 연결한 경우
: 전압을 예측하기 위해 그림 13-7의 이상형을 이용하여 각 반쪽전지들의 표준환원전위(E°)를 측정함.

Positive terminal is
the wire at the center
inside connector



BNC connector



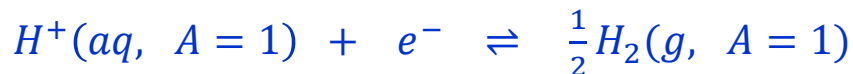
U.S. standard connector

출처1

표준 전위 (2/3)



- “표준” : 모든 화학종의 활동도 (A)가 1이라는 것.
- “표준 수소 전극 (S.H.E., standard hydrogen electrode)” ; N.H.E.
 - 백금촉매면을 $A(H^+)$ 가 1인 산용액에 접촉시키고, 수소기체를 불어 넣어서 용액을 $H_2(aq)$ 로 포화시킴



– 대략적으로 25°C 에서 S.H.E.에 0(zero)의 전압을 지정



– 관례적으로 왼쪽의 백금전극은 전압계의 음극(대조전극)에 연결하고 오른쪽의 전극은 양극에 연결함

– $Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd$ 반쪽 반응의 표준환원전위를 측정하는 경우



– 0.402 V: 음(-)은 전자 흐름이 반대임을 의미

- 표준환원전위는 S.H.E. 반쪽반응의 전위차를 0.000 V의 값을 갖는것으로 임의로 정하고, 그에 대한 차이인 상대적인 값으로서 표시함.

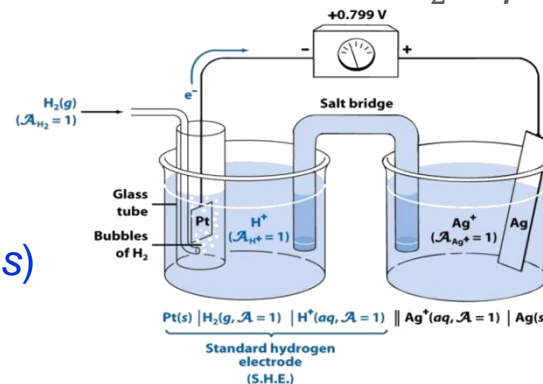


그림 13-7

출처1

표준 전위 (3/3)



표 13-1

Ordered redox potentials

	Oxidizing agent	Reducing agent	$E^\circ(\text{V})$
↑ Oxidizing power increases	$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$		2.890
	$\text{O}_3(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$		2.075
	⋮		
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$		1.507
	⋮		
	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s})$		0.799
	⋮		
	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s})$		0.339
	⋮		
	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$		0.000
↓ Reducing power increases	⋮		
	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{s})$		-0.402
	⋮		
	$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}(\text{s})$		-2.936
	$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}(\text{s})$		-3.040

출처1

표 2-23 표준 산화환원 전위(25°C, pH=0)

산화형	환원형	반응식	E_{vok}°
H_2O_2	H_2O	$H_2O_2 + 2e + 2H^+ \rightleftharpoons 2H_2O$	1.78
MnO_4^-	MnO_2	$MnO_4^- + 3e + 4H^+ \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	1.70
Ce^{4+}	Ce^{3+}	$Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$	1.61
BrO_3^-	Br_2	$BrO_3^- + 10e + 12H^+ \rightleftharpoons Br_2 + 6H_2O$	1.52
MnO_4^-	Mn^{2+}	$MnO_4^- + 5e + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51
BrO_3^-	Br^-	$BrO_3^- + 6e + 6H^+ \rightleftharpoons Br^- + 3H_2O$	1.42
Cl_2	Cl^-	$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	1.36
$Cr_2O_7^{2-}$	Cr^{3+}	$Cr_2O_7^{2-} + 6e + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.33
MnO_2	Mn^{2+}	$MnO_2 + 2e + 4H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	1.23
IO_3^-	ICl_2^-	$IO_3^- + 4e + 2Cl^- + 6H^+ \rightleftharpoons ICl_2 + 3H_2O$	1.23
IO_3^-	I_2	$2IO_3^- + 10e + 12H^+ \rightleftharpoons I_2 + 6H_2O$	1.20
IO_3^-	I^-	$IO_3^- + 6e + 6H^+ \rightleftharpoons I^- + 3H_2O$	1.09
Br_2	Br^-	$Br_2 + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	1.07
Fe^{3+}	Fe^{2+}	$Fe^{3+} + 2e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0.77
MnO_4^-	MnO_2	$MnO_4^- + 3e + 4H^+ \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	0.59
AsO_4^{3-}	AsO_3^{3-}	$AsO_4^{3-} + 2e + 2H^+ \rightleftharpoons AsO_3^{3-} + H_2O$	0.56
I_2	I^-	$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$	0.54
IO^-	I^-	$IO^- + 2e + 2H^+ \rightleftharpoons I^- + H_2O$	0.49
$Fe(CN)_6^{3-}$	$Fe(CN)_6^{4-}$	$Fe(CN)_6^{3-} + e \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	0.26
Sn^{4+}	Sn^{2+}	$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$	0.15
$S_4O_6^-$	$S_2O_3^{2-}$	$S_4O_6^- + 2e \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	0.13
H^+	$H_2(Pt)$	$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$	0.00
Sn^{2+}	Sn	$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn$	-0.14
CO_2	$H_2C_2O_4$	$2CO_2 + 2e + 2H^+ \rightleftharpoons H_2C_2O_4$	-0.49

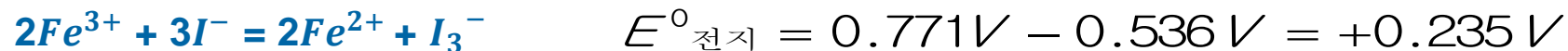
표준 전위 - 예제



표 13-1 에 있는 전위를 참고하여, 다음 두 반쪽 반응 사이의 반응을 말하고 대응되는 전지 전압을 계산하십시오.



$$E^{\circ}_{\text{전지}} = E_{\text{환원전극}} - E_{\text{산화전극}} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} - E^{\circ}_{\text{I}_3^{-}, \text{I}^{-}}$$



- 반쪽 반응에 어떤 수를 곱하여도 전위에는 영향을 주지 않는다.

Nernst 식과 평형상수 (1 / 2)



The Nernst Equation

The concentration dependence of E for each half rxn is given by the Nernst Eq.

By convention half rxns are written and treated as reductions in redox tables.

- Simple half rxn : $ox + ne^- \rightleftharpoons red$ has the following Nernst eq.

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{A_{red}}{A_{ox}}$$

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log \frac{A_{red}}{A_{ox}}$$

For convenience we often work with concentrations not activities, using [red]/[ox]

- For a more complex rxn we get:



$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [H^+]^b}$$

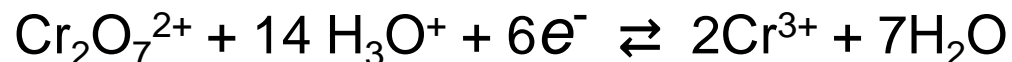
[products]/[reactants] raised to their stoichiometric values

Nernst 식과 평형상수 (2 / 2)



The Nernst Equation - Example

Write the Nernst equation as it applies to the following electrochemical reaction.



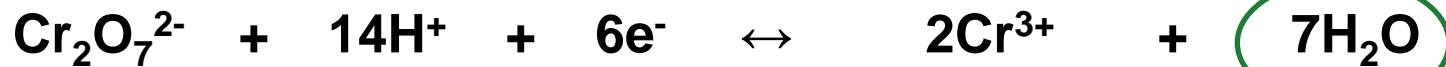
Solution:

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{6} \log_{10} \left(\frac{A_{\text{Cr}^{3+}}^2}{A_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2+}} \cdot A_{\text{H}_3\text{O}^+}^{14}} \right)$$

예제

10^{-3} M 의 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 와 10^{-2} M 의 Cr^{3+} 용액이 있다. pH가 2.0이라면,
이 반쪽 반응의 전위는 얼마인가?

풀이



$$E = E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{Cr}^{3+}} - \frac{0.059}{6} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}$$

$$= 1.33 - \frac{0.059}{6} \log \frac{(10^{-2})^2}{(10^{-3})(10^{-2})^{14}}$$

$$= 1.33 - \frac{0.059}{6} \log 10^{27} = 1.33 - 27 \left(\frac{0.059}{6} \right)$$

$$= 1.06\text{V}$$

Nernst 식 (1/3)



- **Le Châtelier**의 법칙: 화학종의 농도에 따른 반응의 방향을 설명함.
- 어떤 반응의 반응력은 **Nernst**식으로 표시될 수 있는데, 이 식은 모든 관련 물질의 활동도가 1인 경우에 적용되는 표준상태에서의 반응력 E° 및 농도에 대한 의존성을 보여주는 항으로 구성됨
- **Nernst** 식은 관련 물질들의 활동도가 1이 아닌 경우의 기전력을 표시
- 반쪽 반응의 **Nernst** 식 :

$$aA + ne^- \leftrightarrow bB \text{ 에서, } \quad \text{Nernst 식: } E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{A_B^b}{A_A^a}$$

E° : 표준환원전위 ($A_A = A_B = 1$)

T : 온도 (K)

F : Faraday 상수 (9.649×10^4 C/mol)

n : 해당 반쪽반응식에서의 전자의 개수

A_i : 화학종 i 의 활동도

Nernst 식에서 로그 항은 반응지수 Q , $Q = A_B^b / A_A^a$

- Q 는 평형상수와 같은 형태이지만 활동도는 평형값들을 가질 필요는 없음.
- 순수 고체, 순수 액체, 용매 등은 Q 의 표시에서 생략
- 용질의 농도는 **moles/L**로, 기체의 농도는 압력 **bars**로 표시할 때의 값을 사용
- $Q = 1$, $\ln Q = 0$ 이면, $E = E^\circ$ 가 됨.

Nernst 식 (1/3) - 예제

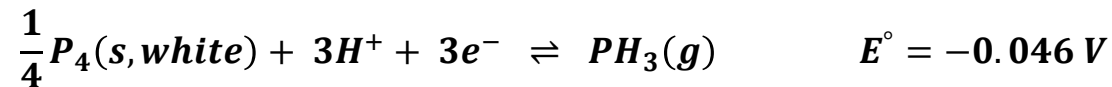


- 25 °C에서의 Nernst 식 :
$$E = E^0 - \frac{0.05916}{n} \log \frac{A_B^b}{A_A^a}$$

(Q값이 10배 변화할 때마다 전위는 59.16 mV / n 씩 변화한다)

예제

흰 인으로부터 수소화 인(phosphine) 기체로의 환원 반응에 대한 Nernst식을 쓰시오.



풀이

반응 지수식에서 고체는 생략하고, 기체의 농도는 기압으로 표시한다.
따라서 Nernst식은 다음과 같다.

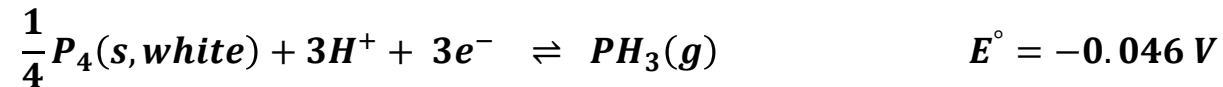
$$E = -0.046 - \frac{0.05916}{3} \log \frac{P_{PH_3}}{[H^+]^3}$$

Nernst 식 (1/3) - 예제



예제

반쪽반응을 몇 배 곱하더라도 E° 값은 변하지 않는다. 하지만 대수항 앞의 n 값과 반응 지수 Q 의 모양은 변한다. 앞 예제의 반응에 대한 Nernst식을 제공하여 쓰시오.



풀이

$$E = -0.046 - \frac{0.05916}{6} \log \frac{P_{PH_3}^2}{[H^+]^6}$$

Nernst식이 앞 예제와 똑같은 모양으로 보이지 않더라도, 보충 14-2는 E 의 수치값이 변하지 않음을 보여 준다. 반응 지수의 제곱항은 대수항 앞에 있는 n 값이 두 배가 되는 것을 상쇄한다.

Nernst 식 (2/3)



- 전반응의 **Nernst 식**: 순전지반응을 기술하고 그 전압을 결정하는 방법

$$E = E_+ - E_-$$

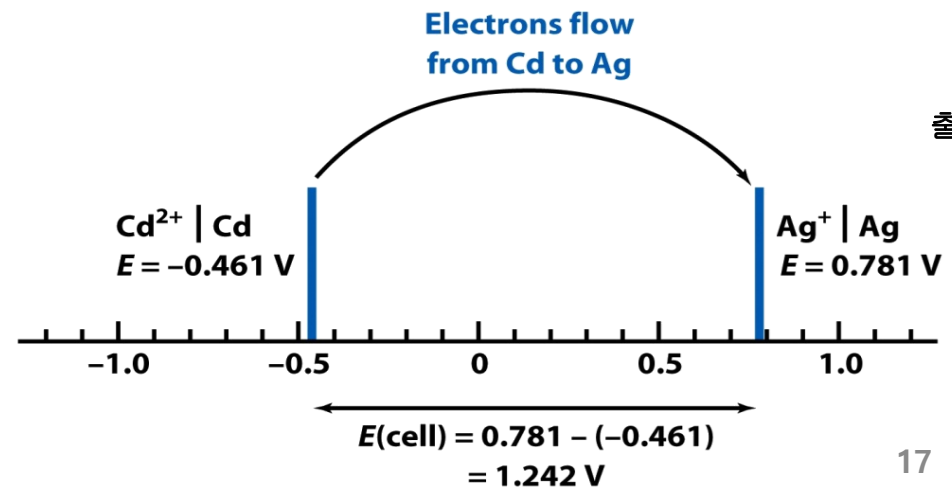
- 각 반전지를 위한 환원 반쪽반응을 기술하고 각각의 왼쪽 반쪽반응을 빼주어 전체 계수조정이 된 순전지반응을 기술한다.
- 전압계 양극에 연결되는 오른쪽 반전지 반쪽반응을 위한 **Nernst식**을 쓴다.
- 전압계 음극에 연결되는 왼쪽 반전지 반쪽반응을 위한 **Nernst식**을 쓴다.
- $[E = E_+ - E_-]$ 을 계산한다.
- 오른쪽 반쪽반응으로부터 왼쪽 반쪽반응을 빼주어, 전체 계수조정이 된 순전지반응을 기술한다.

예제 (281 쪽)

- 전지의 전위차 추정의 직관적 방법

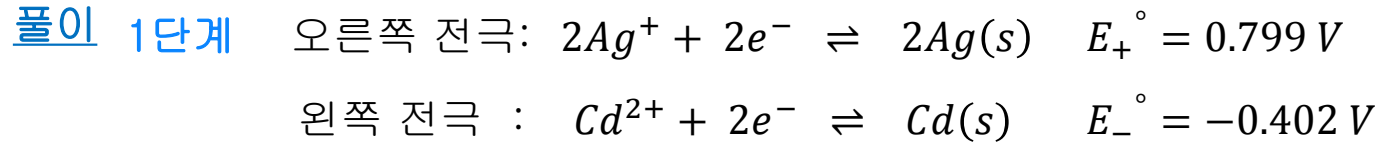
“전자는 항상 더 양(+)**의 전위 쪽으로 흐른다.**”

(예제) 회로에서 전자는 **Cd**에서 **Ag** 쪽으로 흐름.



예제

그림 13-6에서 오른쪽 반쪽 전지가 0.50 M AgNO₃(aq), 왼쪽 반쪽 전지가 0.010 M Cd(NO₃)₂(aq) 인 전지의 **전압**을 구하시오. 알짜 전지반응식을 쓰고, 그것이 정방향 혹은 역방향으로 자발적인지 답하시오.



2단계 오른쪽 전극에 대한 Nernst식:

$$E_+ = E_+^\circ - \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{[Ag^+]^2} = 0.799 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{[0.50]^2} = 0.781 V$$

3단계 왼쪽 전극에 대한 Nernst식:

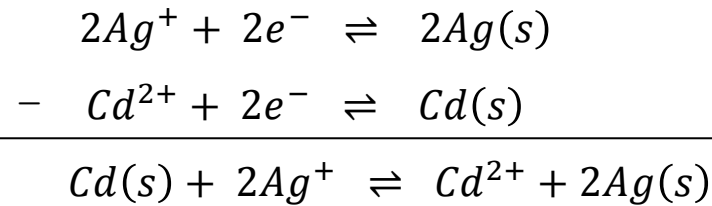
$$E_- = E_-^\circ - \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{[Cd^{2+}]^2} = -0.402 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{[0.010]^2} = -0.461 V$$

4단계 전지 전압: $E = E_+ - E_- = 0.781 - (-0.461) = +1.242 V$

예제

그림 13-6에서 오른쪽 반쪽 전지가 0.50 M AgNO₃(aq), 왼쪽 반쪽 전지가 0.010 M Cd(NO₃)₂(aq) 인 전지의 **전압**을 구하시오. 알짜 전지반응식을 쓰고, 그것이 정방향 혹은 역방향으로 자발적인지 답하시오.

풀이 5단계 알짜 전지 반응:

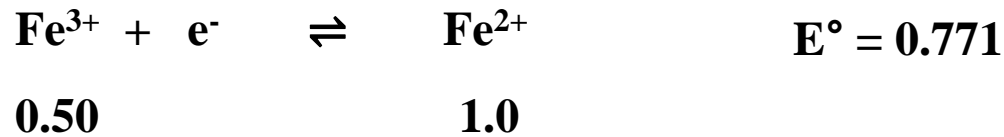
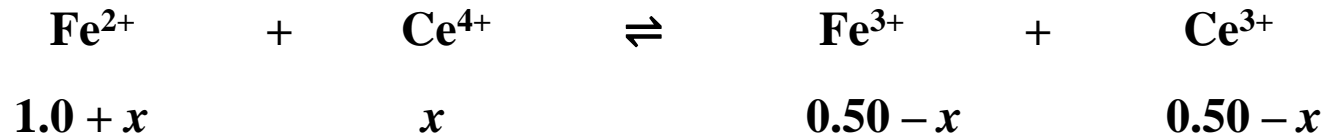


전압이 플러스이므로, 알짜 반응은 정방향으로 자발적이다. Cd(s)는 산화되고, Ag⁺는 환원된다. 전자는 왼쪽 전극에서 오른쪽 전극으로 흐른다.

예제

0.10 M Ce⁴⁺ 용액 5.0mL에 0.30 M Fe²⁺ 용액 5.0mL을 첨가하였다.
용액 속에 있는 백금 전극의 전위를 계산하시오.

풀이



$$E = 0.771 - 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$E = 0.771 - 0.059 \log \frac{1.0 \text{ mmol} / 10 \text{ mL}}{0.50 \text{ mmol} / 10 \text{ mL}} = 0.771 - 0.0059 \log 2.0$$

$$= 0.771 - 0.059(0.30)$$

$$= 0.753 \text{ V}$$

Nernst 식 (3/3)



- 같은 반응에 대한 다른 기술 (K_{sp} 를 알고 있는 경우)



$$E_+^0 = 0.222V \quad E_+ = E_+^0 - 0.05916 \log[\text{Cl}^-] \quad E_+ = 0.222 - 0.05916 \log(0.0334) = 0.309_3V$$



$$E_+^0 = 0.799V \quad E_+ = E_+^0 - 0.05916 \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]} \quad [\text{Ag}^+] = \frac{K_{sp}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{0.0334} = 5.4 \times 10^{-9}$$

$$E_+ = 0.799 - 0.05916 \log \frac{1}{5.4 \times 10^{-9}} = 0.309_9V$$

- 관련 반쪽반응을 찾는 방법

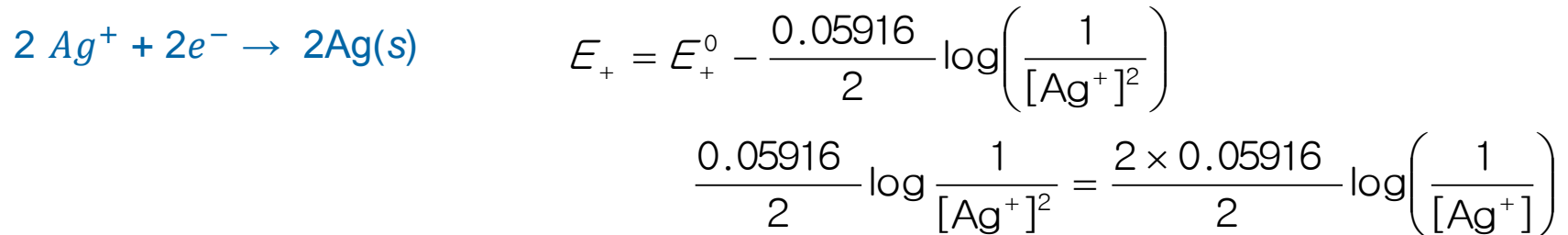
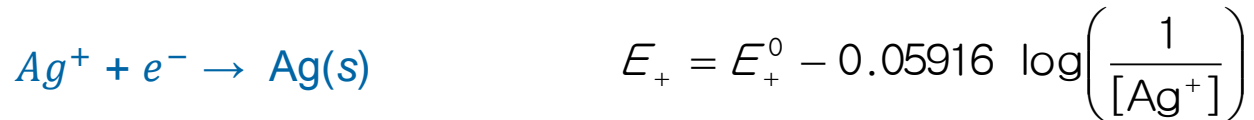
- 해당 전지에서 두 가지의 산화상태를 보이는 원소로 반쪽반응을 표시한다.
- 전지의 반쪽반응에 표시되지 않는 화학종은 생략한다.



전지반응 표시



- 전지반응 표시방법과 상관없이 E^0 와 전지전압은 일정함



- 표준환원전위를 측정하는데 Nernst 식을 사용함
 - 표준환원전위(E^0)는 실제로는 구성이 불가능한 S.H.E.를 기준으로 정의되므로 실험적으로는 활동도가 1 보다 작은 반전지를 이용하여 전압을 측정한 후에 Nernst 식을 이용하여 E^0 를 구함
 - 수소전극의 경우에는 pH를 아는 표준 완충액(표 13-3)을 사용하여 H^+ 의 활동도를 알게 됨

E^0 와 평형상수



- 갈바니전지는 전지의 반응이 평형상태에 있지 않으므로 기전력이 생김.



$$E = E_+ - E_- = E_+^0 - \frac{0.05916}{n} \log \frac{A_C^c}{A_A^a} - \left(E_-^0 - \frac{0.05916}{n} \log \frac{A_B^b}{A_D^d} \right)$$

$$E = (E_+^0 - E_-^0) - \frac{0.05916}{n} \log \frac{A_C^c A_D^d}{A_A^a A_B^b} = E^0 - \frac{0.05916}{n} \log Q$$

- 평형상태에서, 기전력 E 는 0이 되고, Q 는 K 가 되므로, (25 °C에서)

$$E = E^0 - \frac{0.05916}{n} \log K = 0 \quad E^0 = \frac{0.05916}{n} \log K \quad K = 10^{nE^0/0.05916}$$

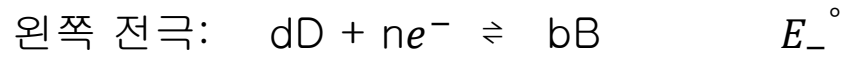
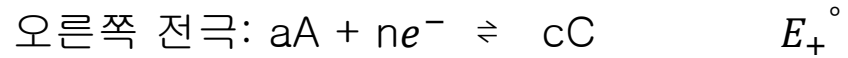
식 13-23

식 13-24

- ◆ 전위차측정법은 평형상수가 너무 크거나 너무 작아서 직접적으로 반응물과 반응산물의 농도를 결정하기 어려운 경우에 평형상수를 결정하는 가장 유용한 방법임.



전체 전지에 대한 E와 알짜 전지 반응에 대한 반응 지수 Q의 관계



에 대해 Nernst식

$$E = E_+ - E_- = E_+^0 - \frac{0.05916}{n} \log \frac{A_C^c}{A_A^a} - \left(E_-^0 - \frac{0.05916}{n} \log \frac{A_B^b}{A_D^d} \right)$$

$$E = (E_+^0 - E_-^0) - \frac{0.05916}{n} \log \frac{A_C^c A_D^d}{A_A^a A_B^b} = E^0 - \frac{0.05916}{n} \log Q$$

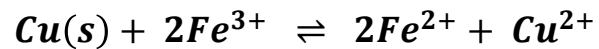
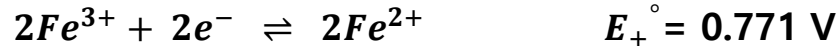
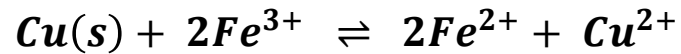
K로부터 E° 알아내기: $E^\circ = \frac{0.05916}{R} \log K$ (25°C에서)

E° 로부터 K 알아내기: $K = 10^{\frac{nE^\circ}{0.05916}}$ (25°C에서)



산화환원반응이 아닌 순반응의 K 구하기

예제 다음 반응의 평형상수를 구하시오.



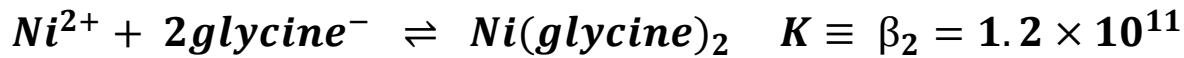
$$E^{\circ} = E_{+}^{\circ} - E_{-}^{\circ} = 0.771 - 0.339 = 0.432 \text{ V}$$

$$K = 10^{(2)(0.432)/(0.05916)} = 4 \times 10^{14}$$

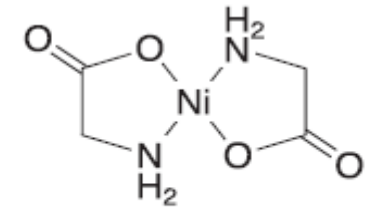
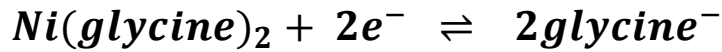
하나의 유효 숫자로 표현 두 개의 유효 숫자는 지수 (14)로 사용되었고, 앞자리에는 단지 한 숫자 (4)만이 남는다.

예제 E° 와 K 사이의 관계

$Ni(glycine)_2$ 의 형성 상수와 $Ni^{2+} | Ni(s)$ 쌍에 대한 E° 값으로부터



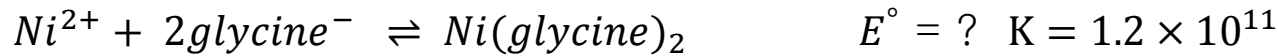
다음 반응의 E° 값을 구하시오.



Ni(glycine)₂의 가능한 구조

출처1

풀이 세가지 반응 사이의 관계



$$E^\circ = E_+^\circ - E_-^\circ ;$$

$$E^\circ = \frac{0.05916}{n} \log K = \frac{0.05916}{2} \log(1.2 \times 10^{11}) = 0.328 V$$

반쪽 반응식 14-25에 대한 표준 환원 전위는 다음과 같다.

$$E_-^\circ = E_+^\circ - E^\circ = -0.236 - 0.328 = -0.564 V$$

화학 검지기로서의 전지 (1/2)



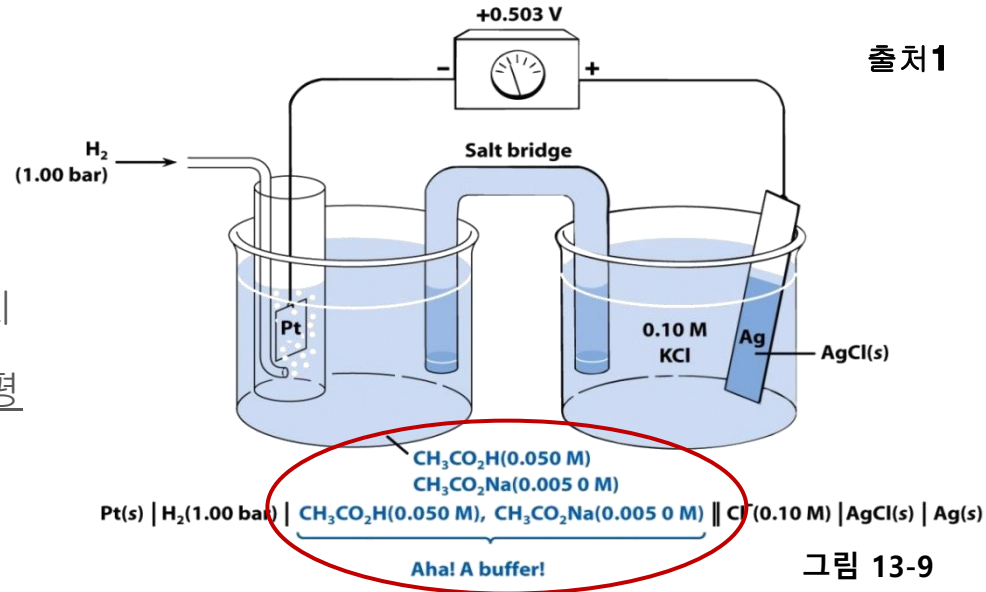
갈바니 전지에서의 평형

- 1) 두 반전지 사이의 평형
- 2) 각 반전지 내의 평형

전지가 0이 아닌 전압을 가진다면, 이 때 순전지 반응은 평형상태가 아니며, 두 반전지 사이에 평형이 형성되지 않았다고 함.

- 그러나 이 때도 반전지 각각의 평형은 형성.

- 따라서 전지전압 측정으로 각 반전지 화학종들의 농도를 Nernst 식을 이용하여 결정 가능함.



$$E = E_+ - E_- = (0.222 - 0.05916 \log[\text{Cl}^-]) - \left(0 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2} \right)$$

$$\Rightarrow [\text{H}^+] = 1.8 \times 10^{-4} \text{ M} \quad K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

화학 검지기로서의 전지 (2/2)



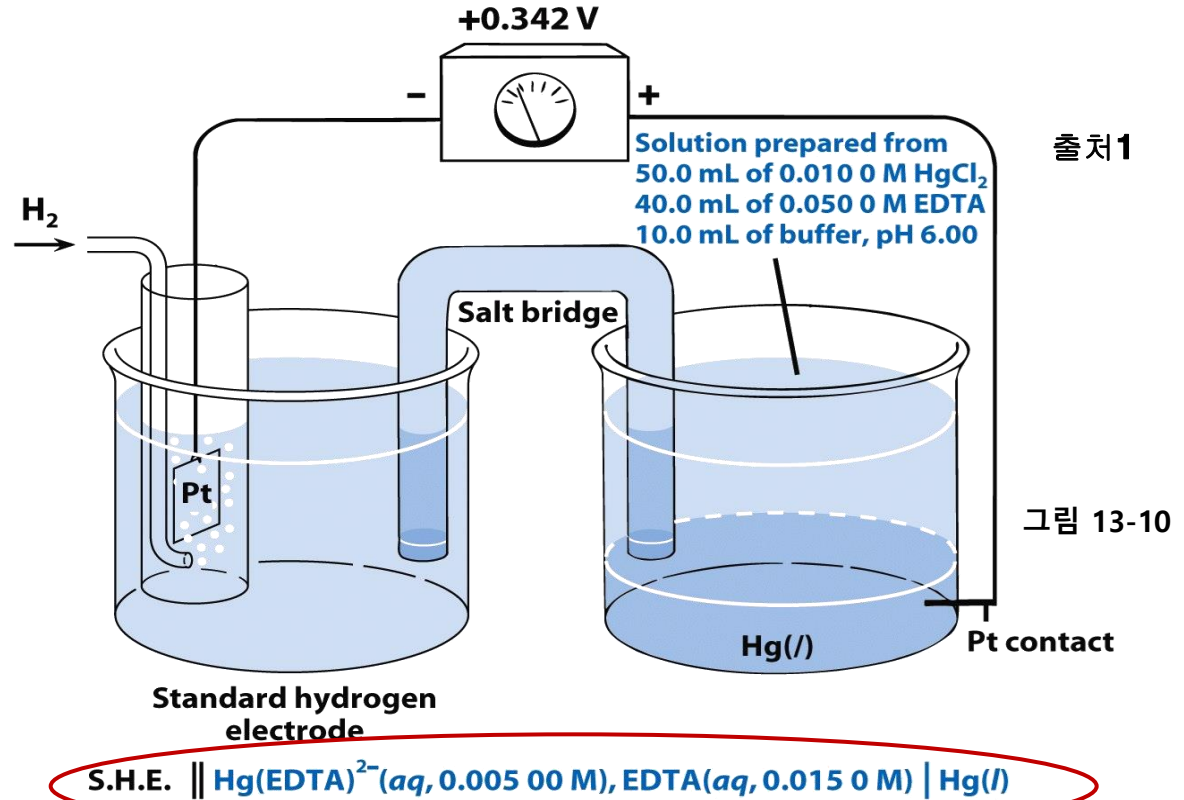
기초 방법론

단계 1. 두 반쪽반응을 기술하고 표준전위를 확인. E^0 를 찾을 수 없는 반쪽반응인 경우라면 해당 반응을 다른 방법으로 기술하는 것을 고려함.

단계 2. 순전지반응에 대한 Nernst 식을 쓰고 아는 수치는 모두 대입. 제대로 했다면 미지수는 하나가 됨.

단계 3. 미지 농도를 계산하고 이를 이용하여 평형상수의 문제를 해결.

예제 (296, 297 쪽)



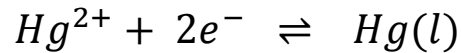
Hg(EDTA)²⁻의 형성상수 (K_f)를 측정하는데 사용될 수 있는 갈바니전지 (예제)

예제 아주 복잡한 전지의 분석

그림 14-10의 전지는 $Hg(EDTA)^{2-}$ 의 형성 상수(K_f)를 결정할 수 있다.

오른쪽 부분은 0.500mmol의 Hg^{2+} 와 2.00mmol의 $EDTA$ 가 0.100L의 pH 6.00인 완충 용액 안에 녹아 있다. 전압이 +0.342 V일 때 $Hg(EDTA)^{2-}$ 의 K_f 값을 구하시오.

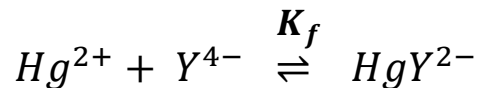
풀이 1단계 왼쪽 반쪽 전지는 $E_- = 0$ 표준 수소 전극



$$E_+^{\circ} = 0.852 V$$

$$E_+ = 0.852 - \frac{0.05916}{2} \log\left(\frac{1}{[Hg^{2+}]}\right)$$

오른쪽 반쪽 전지에서 Hg^{2+} 와 $EDTA$ 사이의 반응은 다음과 같다.



HgY^{2-} 의 농도는 $0.500\text{mmol}/100\text{mL} = 0.00500\text{M}$ 이다.

오른쪽 용기에는 0.00500M의 HgY^{2-} 와 0.0150M의 $EDTA$, 농도를 모르는 소량의 Hg^{2+} 가 있다.

HgY^{2-} 의 형성 상수는

$$K_f = \frac{[HgY^{2-}]}{[Hg^{2+}][Y^{4-}]} = \frac{[HgY^{2-}]}{[Hg^{2+}]\alpha_{Y^{4-}}[EDTA]}$$

$[Hg^{2+}]$ 만 알면 K_f 를 알 수 있다.

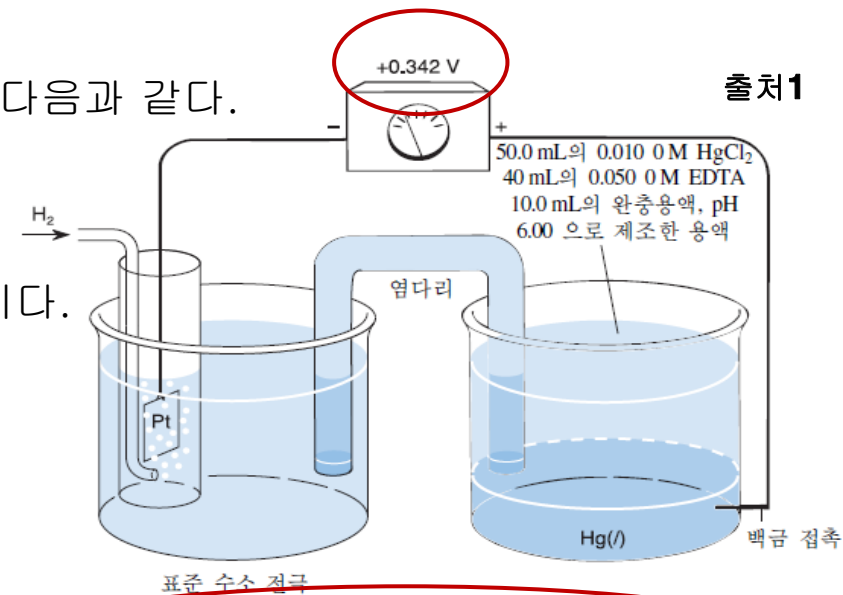


그림 13-10

2단계 알짜 전지 반응에 대한 Nernst식

$$E = 0.342 = E_+ - E_- = \left(0.852 - \frac{0.05916}{2} \log \left(\frac{1}{[Hg^{2+}]} \right) \right) - (0)$$

3단계 $[Hg^{2+}] = 5.7 \times 10^{-18} M$

이 $[Hg^{2+}]$ 값으로부터 HgY^{2-} 의 형성 상수를 구할 수 있다.

$$K_f = \frac{[HgY^{2-}]}{[Hg^{2+}]\alpha_{Y^{4-}}[EDTA]} = \frac{(0.00500)}{(5.7 \times 10^{-18})(1.8 \times 10^{-5})(0.0150)} = 3 \times 10^{21}$$

EDTA와 $Hg(EDTA)^{2-}$ 의 혼합용액은 “수은 이온 완충 용액”으로 작용한다.

따라서, 이것으로부터 전지전압을 결정할 수 있다.

출처1

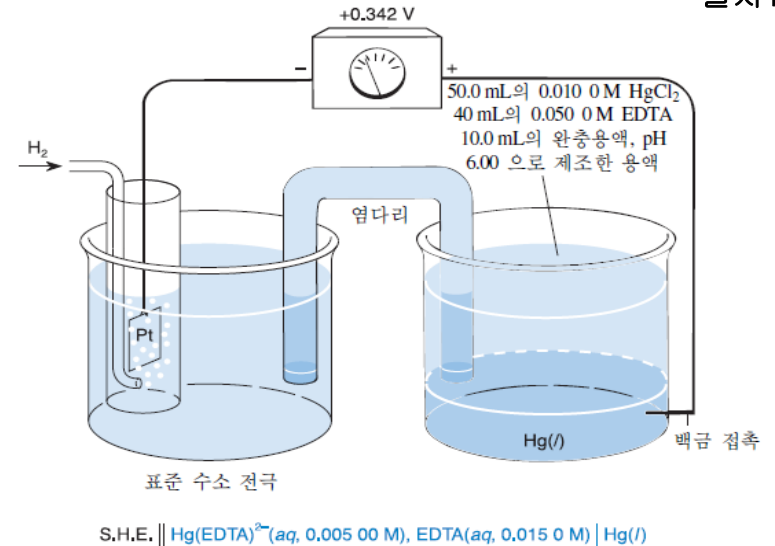


그림 13-10

E^0 '의 생화학적 이용



- 산화환원반응에서 H^+ 가 나타나거나, 반응물 또는 반응산물이 산 또는 염기이면 환원전위는 pH 의존적임.
- 세포의 pH는 7근처이므로 pH 7에서의 환원력이 세포와 관련해서 중요.
- 표준전위는 모든 활동도가 1일 때를 기준으로 한 것인 반면, **규정전위**(formal potential)는 주어진 조건(pH, 이온강도, 착화제의 농도 등)에서의 환원전위를 의미. $\rightarrow E^0/$ 표 13-2 (298 쪽)

- E^0 와 E^0' 의 관계 $aA + ne^- \rightarrow bB + mH^+$

$$E = E^0 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{[B]^b [H^+]^m}{[A]^a} \quad E = \underbrace{E^0 + \text{다른 항들}}_{\text{이 전체를 pH=7일 때의 } E^0'} - \frac{0.05916}{2} \log \frac{F_B^b}{F_A^a}$$

$$[HA] = \alpha_{HA} F = \frac{[H^+]F}{[H^+] + K_a} \quad [A^-] = \alpha_{A^-} F = \frac{K_a F}{[H^+] + K_a}$$

$$[H_2A] = \alpha_{H_2A} F = \frac{[H^+]^2 F}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2} \quad [HA^-] = \alpha_{HA^-} F = \frac{K_1[H^+]F}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2}$$

$$[A^{2-}] = \alpha_{A^{2-}} F = \frac{K_1K_2 F}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2}$$

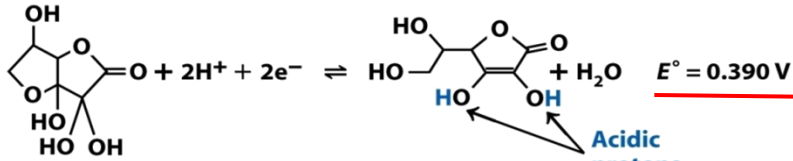
[A] 또는 [B]를 F_A 또는 F_B 로 변환하기 위해 부분조성식 (a, 9-5 참고, 198 쪽) 사용

표 13-2 Reduction potentials of biological interest

Reaction	E° (V)	$E^{\circ'}$ (V)
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1.229	+0.816
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0.771	+0.771
$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	+0.535	+0.535
Cytochrome <i>a</i> (Fe^{3+}) + $e^- \rightleftharpoons$ cytochrome <i>a</i> (Fe^{2+})	+0.290	+0.290
$O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	+0.695	+0.281
Cytochrome <i>c</i> (Fe^{3+}) + $e^- \rightleftharpoons$ cytochrome <i>c</i> (Fe^{2+})	—	+0.254
2,6-Dichlorophenolindophenol + $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ reduced 2,6-dichlorophenolindophenol	—	+0.22
Dehydroascorbate + $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ ascorbate + H_2O	+0.390	+0.058
Fumarate + $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ succinate	+0.433	+0.031
Methylene blue + $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ reduced product	+0.532	+0.011
Glyoxylate + $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ glycolate	—	-0.090
Oxaloacetate + $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ malate	+0.330	-0.102
Pyruvate + $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ lactate	+0.224	-0.190
Riboflavin + $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ reduced riboflavin	—	-0.208
FAD + $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ FADH ₂	—	-0.219
(Glutathione-S) ₂ + $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ 2 glutathione-SH	—	-0.23
Safranin T + $2e^- \rightleftharpoons$ leucosafranin T	-0.235	-0.289
$(C_6H_5S)_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ 2C ₆ H ₅ SH	—	-0.30
$NAD^+ + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ NADH	-0.105	-0.320
$NADP^+ + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ NADPH	—	-0.324
Cystine + $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ 2 cysteine	—	-0.340
Acetoacetate + $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ L-β-hydroxybutyrate	—	-0.346
Xanthine + $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ hypoxanthine + H_2O	—	-0.371
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ H ₂	0.000	-0.414
Gluconate + $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ glucose + H_2O	—	-0.44
$SO_4^{2-} + 2e^- + 2H^+ \rightleftharpoons$ $SO_3^{2-} + H_2O$	—	-0.454
$2SO_3^{2-} + 2e^- + 4H^+ \rightleftharpoons$ $S_2O_4^{2-} + 2H_2O$	—	-0.527

출처1

규정전위 예제 (Ascorbic acid)



Dehydroascorbic acid (oxidized)

Ascorbic acid (vitamin C) (reduced)
 $pK_1 = 4.10$ $pK_2 = 11.79$

Acidic protons

$$E = E^\circ - \frac{0.05916}{2} \log \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{D}][\text{H}^+]^2}$$

$$[\text{H}_2\text{A}] = \alpha_{\text{H}_2\text{A}} F = \frac{[\text{H}^+]^2 F_{\text{H}_2\text{A}}}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]K_1 + K_1K_2}$$

$$E = E^\circ - \frac{0.05916}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2 F_{\text{H}_2\text{A}}}{F_{\text{D}}[\text{H}^+]^2}$$

$$E = E^\circ - \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]K_1 + K_1K_2} - \frac{0.05916}{2} \log \frac{F_{\text{H}_2\text{A}}}{F_{\text{D}}}$$

규정전위 ($=E^\circ$, pH=7일 때) = +0.062V

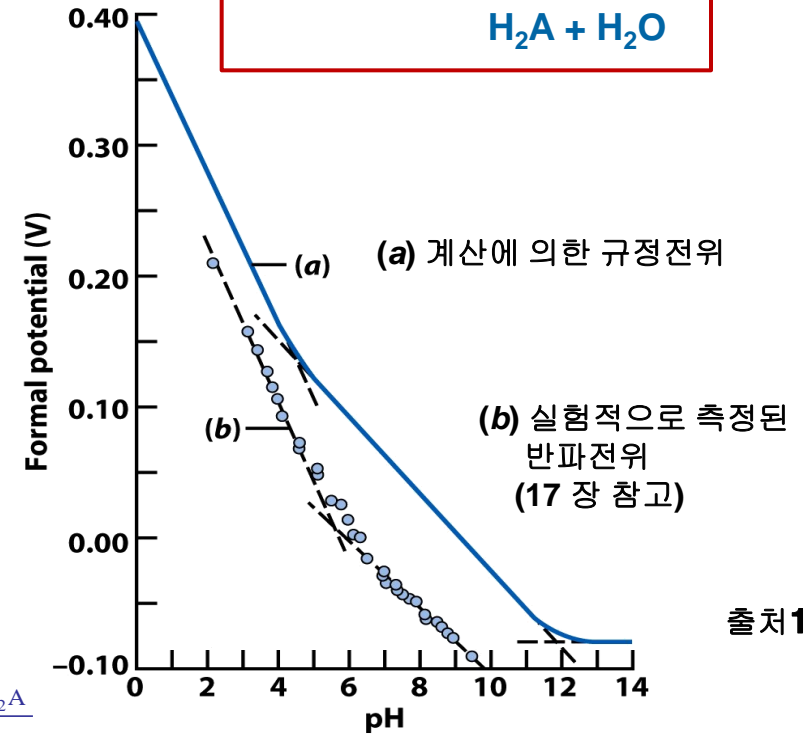
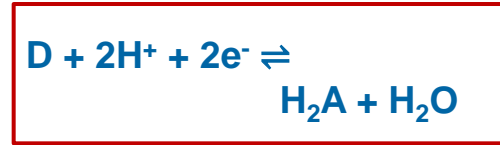


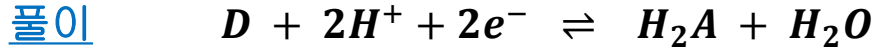
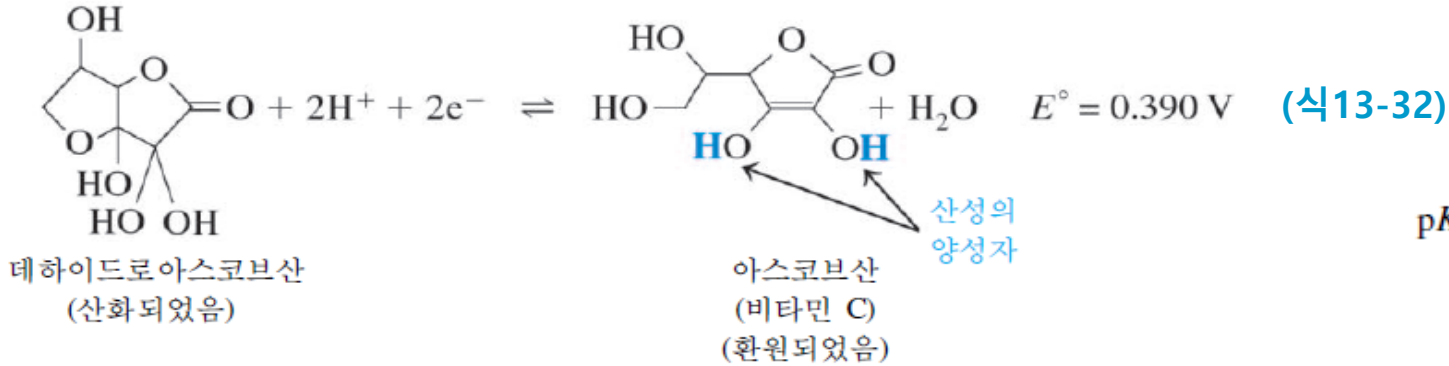
그림 13-11

출처 1

예제 형식 전위 구하기

다음의 반응의 E° 값을 구하시오.

출처1



Nernst 식은 $E = E^\circ - \frac{0.05916}{2} \log \frac{[H_2A]}{[D][H^+]^2}$ ← $[H_2A] = \frac{[H^+]^2 F_{H_2A}}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2}$

D는 산이나 염기가 아니므로 그것의 포말 농도는 몰농도와 같다. $F_D = [D]$ 이다.

$$E = E^\circ - \frac{0.05916}{2} \log \left(\frac{[H^+]^2 F_{H_2A}}{F_D [H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2} \right)$$

$$E = E^\circ - \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2} - \frac{0.05916}{2} \log \frac{F_{H_2A}}{F_D} \quad (\text{식 13-34})$$

형식전위(만일 pH=7이면 E°) = +0.062V

E° , K_1 및 K_2 값을 식13-34에 대입

$$[H^+] = 10^{-7.00}$$

E° 값은 +0.062V

출처



- 1) 출처1 - Quantitative Chemical Analysis , Daniel C. Harris, 2012 8th Ed
- 2) 출처2 - 의약품분석학, 약품분석학분과회, 2012