

Chap. 2
전기화학셀,
전극전위

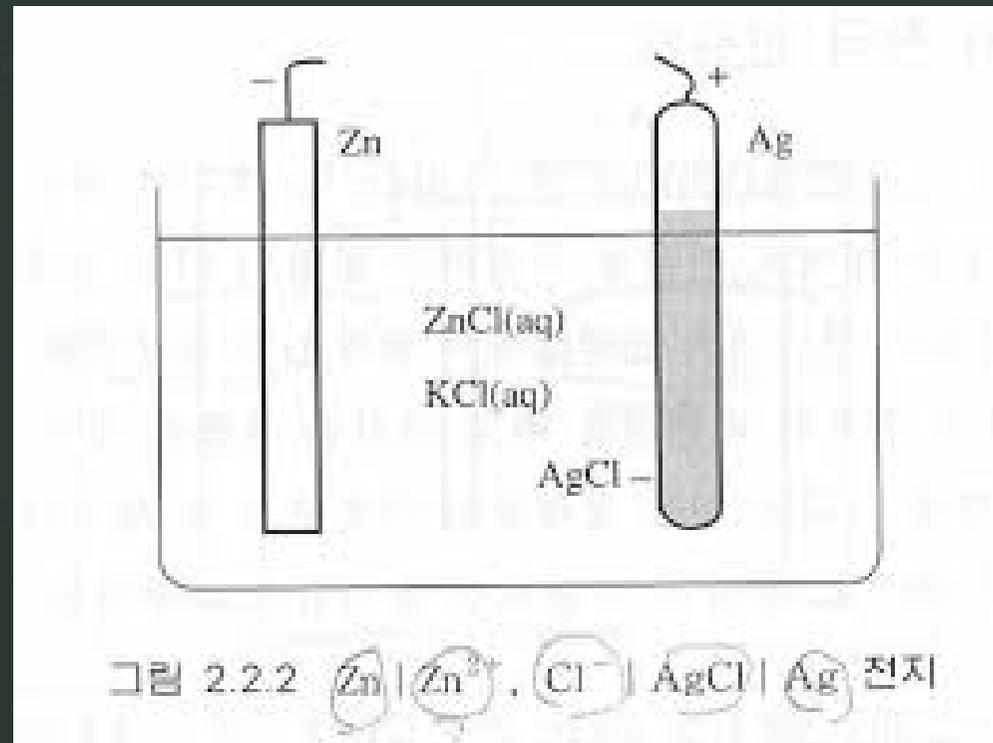
2.1 전기화학반응

- 산화-환원
 - 산화: 전자를 잃는 전기화학반응 (anode)
 - 환원: 전자를 얻는 전기화학반응 (cathode)
- 아연-은 전지
 - Anode : $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^{-}$
 - Cathode : $AgCl(s) + e^{-} \rightarrow Ag(s) + Cl^{-}(aq)$

2.2 전기화학 셀

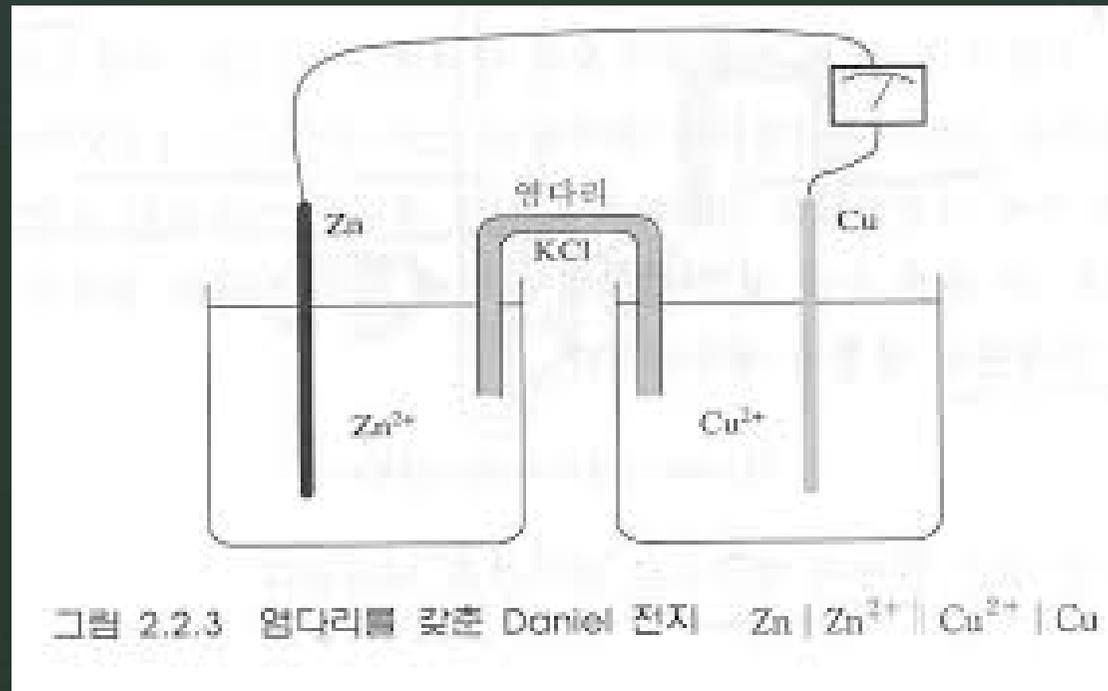
- 전기화학 셀(electrochemical cell)
 - 전해질과 전극으로 구성
 - 전지, 배터리 등
 - 전기분해나 도금 등에 사용되는 전극들과 이들이 다져있는 전해질 통들도 셀에 포함됨.
- 전지
 - Galvanic cell : 자발적으로 일어나는 화학반응으로부터 전기적에너지를 얻는 장치

2.2 전기화학 셀



2.2 전기화학 셀

- 다니엘전지



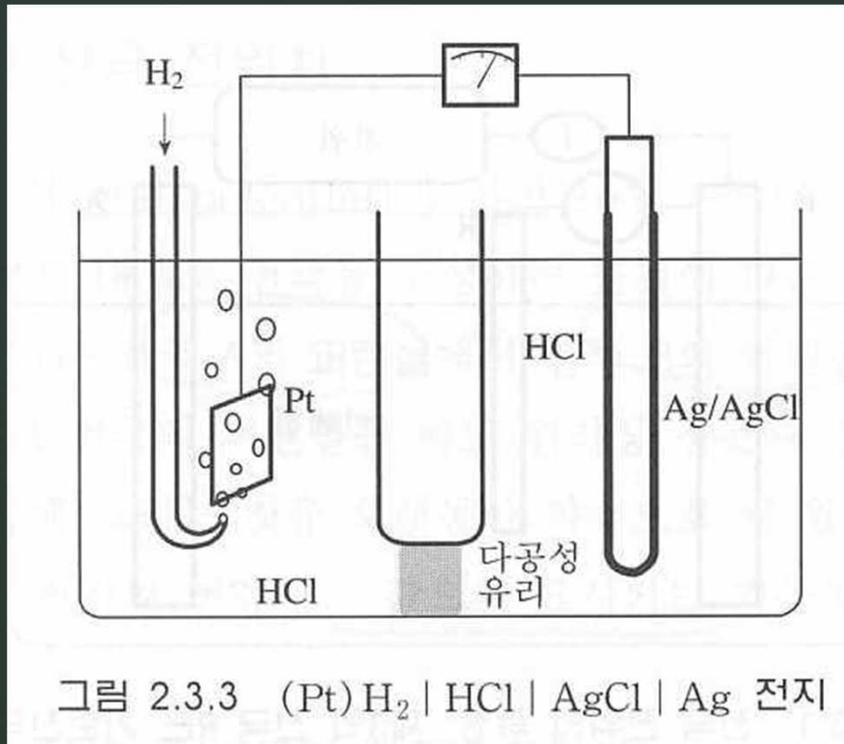
2.3 전극 전위와 전극 전위차

- 셀퍼텐셜(cell potential, 전압)
 - Cell potential difference
 - 전류가 흐를때 전류의 세기에 따라 전압은 변함
 - 전류가 0이면 평형
- 전극전위의 측정
 - 물질간의 전위차는 상대적 값
 - 수소전극 기준 (수소의 산화/환원전위를 0.0V 로 설정)
 - $H_2(g) \rightleftharpoons 2H^+(aq) + 2e^-(Pt)$

2.3 전극 전위와 전극 전위차

- 표준수소전극(Standard Hydrogen electrode, SHE)
 - 수소의 압력 (푸가시티) =1bar,
 - 수소이온의 활동도=1일 때, 모든 온도에서 퍼텐셜은 0.0V로 정함
- 노르말 수소전극(Normal Hydrogen electrode, NHE)
 - 농도가 1N 염산용액
 - 수소이온의 활동도 정확히 1이 아님농도가 1N 염산용액
 - 실험현장에서 쉽게 재현하여 기준전극으로 사용

2.3 전극 전위와 전극 전위차



- 전극전위 (electrode potential) :
 - 표준 수소 전극 기준으로 측정된 전극 전위 (E)
- 표준전극 전위 E°:
 - 전극에 관여된 물질의 농도가 1mol/kg (활동도=1)일 때의 전극전위 E값

2.3 전극 전위와 전극 전위차

- 기준전극의 사용
 - 자연성 있는 안정적 전위의 구현을 위해 사용
 - SHE, NHE는 제작 및 취급이 어려움
 - 자주사용되는 기준전극 : Ag/AgCl, 칼로멜 전극

2.3 전극 전위와 전극 전위차

- 기준전극의 퍼텐셜

표 2.1 몇 가지 기준전극

전 극	전극 반응	E°/V	E/V
(Pt)H ₂ H ⁺	$2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0	
Ag AgCl	$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-(aq)$	0.222	포화 KCl, 0.197
Hg Hg ₂ Cl ₂ (칼로멜 전극)	$Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$	0.280	포화 KCl, 0.2412 (SCE) 1 N KCl, 0.2801 (NCE) 0.1 M KCl, 0.3337
Hg Hg ₂ SO ₄	$Hg_2SO_4 + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + SO_4^{2-}$	0.613	
Hg HgO	$HgO + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Hg + 2OH^-$	0.098	

- E° : 전해질 용액 중의 음이온 활동도가 1일 때 전위 (표준전위)
- E : 특정한 농도에서의 전극전위

2.3 전극 전위와 전극 전위차

- 농도와 전극전위
 - $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{Pt}$ 구성된 용액에서 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 의 반응평형
 - $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + e^-(\text{Pt})$
 - Nernst Equation
 - $$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$
 - $$E = 0.77 \text{ V} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

2.3 전극 전위와 전극 전위차

- Daniel Cell



Nernst Equation

- $E_{Cu} = 0.34 + \frac{RT}{2F} \ln[Cu^{2+}]$

- $E_{Zn} = -0.76 + \frac{RT}{2F} \ln[Zn^{2+}]$

2.3 전극 전위와 전극 전위차

- 보충자료 1. 편리한 기준전극
 - Dynamic hydrogen electrode
 - SHE, NHE등은 기체의 수소가 생산되고 그에 관한 공급원이 있어야함.
 - 산성용액에 두 개의 Pt선을 인접시키고 전원을 연결
 - 음극에서 수소발생하면 이 전위는 가역적 수소전극의 전위와 거의 같음.
 - 팔리듐/수소전극을 주로 많이 사용함

2.3 전극 전위와 전극 전위차

- 보충자료 2. 전위, potential
 - 전극전위 = 전극의 내부전위 값 - 기준전극의 내부 전위 값
 - 내부전위(internal potential, Galvani potential) : 단위전하로 무한 지점에서 상의 내부로 가져오는데 필요한 에너지 $\phi = (\text{상이 가진 전하량} + \text{상 표면의 쌍극자 배열}) = \text{외부전위 } \psi + \text{표면 전위 } \chi$
 - 외부전위 (outer potential, Volta potential ψ) : 전하량에 의해 나타나는 전기적 퍼텐셜
 - 표면전위 (surface potential, χ) : 쌍극자 모멘트로 결정되는 상의 내부 외부 사이 의 전위차 $\chi = np$
 - 표면전위의 내부 전위 값 측정이 안 됨

2.3 전극 전위와 전극 전위차

- 보충자료 2. 전위, potential
 - 전기화학적 potential
 - $\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i\phi$
 - $\tilde{\mu}_i$: i 의 전기화학적 potential
 - μ_i : i 의 화학적 potential
 - z_i : i 의 전하
 - ϕ : 내부전위

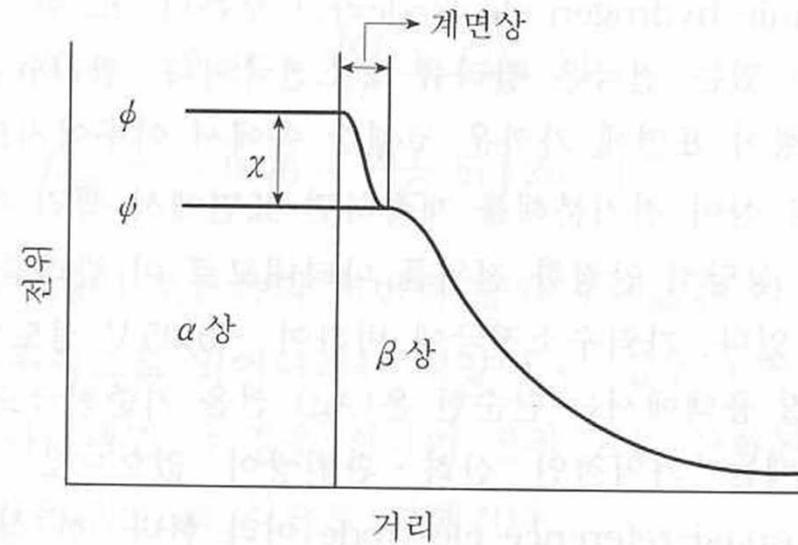


그림 2.3.4 상간 계면 근처에서의 전위 변화