

13. 전기 화학

13.1. 산화 반응과 환원 반응

(1) 산화와 환원의 정의

- 물질에 결합하는 산소 수가 증가하면 산화, 감소하면 환원이다.
- 물질에 결합하는 수소 수가 감소하면 산화, 증가하면 환원이다.
- 산화수가 증가하면 산화, 감소하면 환원이다.

(2) 산화수

- 홑원소 물질의 산화수는 0이다.
- 화합물에서 산소의 산화수는 -2, 수소의 산화수는 +1이다.
(예외) OF_2 에서 산소의 산화수는 +2, 과산화물(Na_2O_2 등)에서 산소의 산화수는 -1, 금속의 수소 화합물에서 수소의 산화수는 -1
- 전기적 중성 물질의 산화수 합은 0이고, 이온에서 산화수 합은 그 이온의 전하량과 같다.
- 1족 금속, 2족 금속, Al 화합물에서 금속의 산화수는 각각 +1, +2, +3이다.

(3) 산화-환원 반응식 결정

- 산화수 변화를 조사해서 산화 반쪽 반응식과 환원 반쪽 반응식을 정한다.
- 반쪽 반응식의 양쪽을 비교해서 산소 수는 H_2O 를 이용하고, 수소 수는 H^+ 를 이용해 맞춘다.
- 양쪽의 전하 균형은 전자(e^-)를 이용해 맞추고 두 반쪽 반응식을 더해 전자를 소거하면 전체 반응식이 완성된다.

13.2. 갈바니 전지

(1) 다니엘 전지

산화반쪽전지(-)극 반응 : $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$ 환원반쪽전지(+)극 반응 : $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$
산화-환원 반응으로 생긴 전하 불균형을 전해질이 염다리를 통해 양이온과 음이온이 이동함으로써 해소한다.

(2) 전지 표시 방법 : 산화전극|전해질 || 전해질|환원전극

위와 같은 표시법으로 다니엘 전지를 나타내면 $\text{Zn(s)}|\text{Zn}^{2+}(\text{aq})||\text{Cu}^{2+}(\text{aq})|\text{Cu(s)}$ 이다.

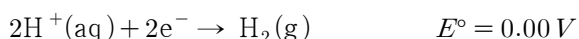
(3) 전지 반응과 전지 전위

- 전하량(Q) : 1A의 전류를 1s 간 흘렸을 때 전하량이 1C이다. $Q = I \times t$
- 전기 에너지(W) : 1J은 1C의 전하가 1V 전위차의 전기장이 전하에 한 일이다. $W = QV$

13.3. 표준 환원 전위

(1) 표준 수소 전극

표준 조건(25°C , 1atm, 1M)에서 H_2 , H^+ 를 백금 전극 표면에서 반응시켜 구성되는 반쪽 전지로 수소 이온의 환원 반응을 0V로 정한다.



(2) 표준 환원 전위

표준 조건에서 표준 환원 전위가 클수록 산화제로 작용하기가 쉽고, 표준 환원 전위가 작을수록 환원제로 작용하기가 쉽다.

(3) 반응의 자발성

반응이 자발적으로 일어나는 것은 표준 조건에서 반응의 $E^\circ > 0$ 일 때다.

(4) 네른스트 식

$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$ 에서 $\Delta G = -nFE$, $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$ 를 대입해 정리하면 $E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$ 가 성립하고 자연로그를 상용로그로 바꾸고 상수를 대입하면 $E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log Q$ 가 되고 이를 네른스트 식이라 한다.

(5) 전지 전위와 평형 상수

$\Delta G^\circ = -nFT = -RT \ln K$ 이므로 $\ln K = \frac{nFE^\circ}{RT}$ 이고, 상용로그로 바꿔 정리하면 $E^\circ = \frac{0.0592}{n} \log K$ 이다.

13.4. 실용 전지

(1) 전지의 기본 구성

(-)극은 산화 전극, (+)극은 환원 전극이고 전극 사이에 전해질이 필요하다.

(2) 실용 전지 사례 : 납축전지, 건전지, 수은 전지, 리튬 전지 등

(3) 연료 전지 : 연료로 사용할 수 있는 수소, 알코올 등의 산화 환원 반응에서 나오는 열을 전기 에너지로 전환하는 장치

13.5. 부식

(1) 부식 : 주로 철이 녹스는 과정에 초점이 있으며 철의 산화, 산소와 물의 환원 반응에 의해 이루어진다.

(2) 부식 방지

철의 산화 과정을 막는 방법으로 음극화 보호가 있고, 산소와 물의 환원 과정을 막는 방법으로 페인트칠, 기름칠, 도금 등의 방법이 있다.

13.6. 전기 분해와 양적 관계

(1) 전기 분해 : 전해 전지는 갈바니 전지와 반대로 반응이 일어난다. 외부에서 전기 에너지를 입력해 물질을 얻는 과정이 일어난다.

(2) 양적 관계 : 한 물질이 생성되는 양은 투입된 전하량에 비례하고, 같은 전기량을 통했을 때 서로 다른 물질 간의 생성량은 각 물질의 당량에 비례한다.

[연습 문제]

1. $\text{Cu}|\text{CuSO}_4(1\text{M})||\text{AgNO}_3(1\text{M})|\text{Ag}$ 전지의 전위를 계산하여라.

단, 표준 환원 전위(E°) : $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+} = +0.337\text{V}$, $\text{Ag}/\text{Ag}^+ = +0.799\text{V}$ 이다.

[영남대]

- ① $+0.337\text{V}$ ② $+0.799\text{V}$ ③ $+0.462\text{V}$
 ④ -0.462V ⑤ $+1.136\text{V}$

2. 다음은 전지 및 전위에 관한 설명이다 잘못된 것만을 모두 고른 것은?

[중앙대]

가. 전체 전지의 전압을 구하기 위한 네른스트(Nernst) 식은 $E = E^+ + E^-$ 이다.
 나. 갈바니 전지(galvanic cell)는 전지 반응이 평형을 이루어야 전기를 발생한다.
 다. 표준 수소 전극을 기준으로 측정한 전위가 -0.100V 일 때 같은 조건에서 기준 전극을 포화 칼로멜 전극(S.C.E, 전지 전위 $+0.241\text{V}$)으로 바꾸어 측정을 하면 전위 값은 $+0.141\text{V}$ 이다.
 라. 일반적으로 KCl 염다리(salt bridge)를 사용하는 이유는 K^+ 와 Cl^- 의 이동도(mobility)의 차이가 크기 때문이다.

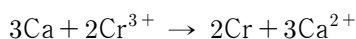
- ① 가, 나, 다 ② 가, 나, 라 ③ 가, 다, 라
 ④ 나, 다, 라 ⑤ 가, 나, 다, 라

3. 다음의 표준 환원 전위를 생각하자.



이들을 사용하여 다음 전지반응을 일으키는 전지의 표준전위를 구하라.

[조선대]



- ① $+2.00\text{V}$ ② -2.00V ③ $+6.75\text{V}$
 ④ -6.75V ⑤ 위에는 맞는 전위가 없다.

4. 전기분해에 관한 다음 설명 중 옳은 것은?

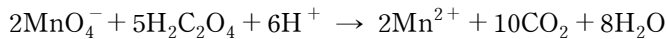
[덕성여대]

- ① 용융 상태의 염화나트륨을 전기 분해하면 나트륨 금속과 염소가 얻어진다.
 ② 염화나트륨 수용액을 전기 분해하면 음극에서 염소 기체가 발생한다.
 ③ 물을 전기 분해하면 산소 기체는 수소 기체의 2배로 발생한다
 ④ 1몰의 Mg^{2+} 이온을 모두 환원하려면 1몰의 전자가 필요하다.

5. 산성의 $\text{Fe}(\text{MnO}_4)_2$ 용액을 산화시키는 데 KMnO_4 용액이 사용되었다. 이 반응의 알짜 이온 반응식을 맞게 나타낸 것은? [전남대]

- ① $3\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 3\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$
- ② $6\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 6\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$
- ③ $4\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$
- ④ $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$

6. 과망가니즈산 이온(MnO_4^-)과 옥살산($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)의 반응이 다음과 같다.



다음 중 위 반응식으로부터 알 수 있는 설명으로 옳은 것은?

- ① 이 반응은 산성 조건에서만 일어날 수 있다.
- ② MnO_4^- 의 산화, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 의 환원 반응을 확인할 수 있다.
- ③ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 50mL는 MnO_4^- 20mL와 산화-환원 반응을 할 수 있다.
- ④ MnO_4^- 2몰과 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 5몰이 반응할 때 이동하는 전자는 10몰이다.

7. 산화와 환원을 판단하는 방법으로 산화수를 조사하는 것이 있다. 다음 각 화합물에서 밑줄친 원소의 산화수 표시를 괄호 안에 바르게 표시하지 않은 것은?

- ① $\text{K}\underline{\text{O}}_2$ ($-\frac{1}{2}$) ② $\text{K}\underline{\text{Mn}}\text{O}_3$ (+5) ③ $\text{Ca}\underline{\text{H}}_2$ (-1) ④ $\text{Na}_2\underline{\text{O}}_2$ (-2)

8. 화학 전지는 크게 갈바니 전지와 전해 전지로 구분할 수 있다. 이에 대한 다음 설명 중 옳은 것은?

- ① 산화 전극은 (-)극, 환원 전극은 (+)극이다.
- ② 용액을 통한 전자의 이동으로 회로가 구성된다.
- ③ 전해 전지는 전기 에너지를 화학 에너지로 전환한다.
- ④ 전기 에너지를 만드는 두 전극은 서로 다른 금속이어야 한다.

9. 어떤 반응에 대한 표준 전지 전위 E° 를 이용하면 그 반응의 평형 상수 K 를 구할 수 있다. 다음 중 이와 관련한 설명 중 옳은 것만을 모두 고른 것은?

<보 기>	
ㄱ. 표준 전지 전위 측정 조건은 0°C , 1atm 이다.	
ㄴ. 평형 상수 관계식은 $\ln K = \frac{nFE^\circ}{RT}$ 이다.	
ㄷ. 전지 반응에서 평형에 이르렀을 때 가장 높은 전압을 얻을 수 있다.	

- ① ㄱ ② ㄴ ③ ㄱ, ㄴ ④ ㄴ, ㄷ ⑤ ㄱ, ㄴ, ㄷ

10. 다음은 몇 가지 물질의 표준 환원 전위를 나타내는 자료이다.

$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	$E^\circ = 0.34\text{ V}$,	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$E^\circ = 0.79\text{ V}$
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	$E^\circ = -0.13\text{ V}$,	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$	$E^\circ = -0.41\text{ V}$

이 자료를 이용해 이론상 Sn^{2+} 의 산화제로 작용할 수 있는 화학종을 모두 고른 것은? 단, 주석(Sn)에 대해서는 다음 자료를 참고하여라.



- ① Cd^{2+} ② Pb^{2+} ③ Cu^{2+} , NO_3^- ④ Cu^{2+} , NO_3^- , Pb^{2+}

11. 다음은 몇 가지 임의의 물질에 대한 표준 환원 전위를 나타낸 것이다.

환원 반응	$E^\circ(\text{V})$	환원 반응	$E^\circ(\text{V})$
$\text{A}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{A}$	-0.76	$\text{X}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{X}^-$	+1.07
$\text{B}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{B}$	+0.80	$\text{Y}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Y}^-$	+1.36
$\text{C}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{C}$	-1.66	$\text{Z}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Z}^-$	+0.53

위 자료를 근거로 한 다음 설명 중 옳지 않은 것은? (단, A~C는 금속이고, X~Z는 할로젠이다.)

- ① 금속의 반응성은 $\text{B} > \text{A} > \text{C}$ 순이다.
 ② 할로젠의 반응성은 $\text{Y} > \text{X} > \text{Z}$ 순이다.
 ③ $\text{X}_2 + 2\text{Z}^- \rightarrow \text{Z}_2 + 2\text{X}^-$ 반응은 자발적이다.
 ④ A와 B를 전극으로 한 전지는 표준상태에서 1.56V를 생성할 수 있다.

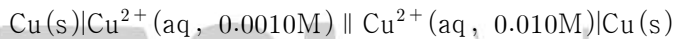
12. 다음 염의 수용액을 전기 분해할 때 산화 전극과 환원 전극의 반쪽 반응을 바르게 나타낸 것은? 단, 모두 백금 전극을 사용한 실험이다.

산화 전극

환원 전극

- | | | |
|------------------------------|---|--|
| ① NaBr(aq) | $\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$ | $2\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{e}^-$ |
| ② $\text{CuCl}_2(\text{aq})$ | $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ | $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$ |
| ③ $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ | $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$ |
| ④ LiOH(aq) | $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ | $4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2 + 4\text{OH}^-$ |

13. 농도차 전지는 전해질 농도만 다른 두 전극을 연결했을 때 전위차가 발생해 형성되는 전지를 가리킨다. 다음은 구리를 전극으로 하는 농도차 전지를 나타낸 것이다. 바르게 설명한 것을 있는 대로 고르면? (단, $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$, $E^\circ = 0.34 \text{ V}$ 이고 유효숫자 2자리로 계산한다.)



<보 기>

- ㄱ. 기전력은 0.030V이다.
 ㄴ. 0.0010M 구리 용액 쪽은 산화하고 0.010M 구리 용액 쪽은 환원된다.
 ㄷ. 두 전극의 염다리로는 이온 이동이 없고 외부 도선으로 전자만 이동한다.

- ① ㄱ ② ㄷ ③ ㄱ, ㄴ ④ ㄴ, ㄷ

14. 네른스트 식은 $E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log Q$ 로 나타낼 수 있으며, 임의의 전지에서 낼 수 있는 전위를 구할 수 있다. 전지 $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}||\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}$ 에 대해 다음 설명 중 옳은 것은? (단, 이 전지는 $E^\circ = 1.10 \text{ V}$ 이다.)

- ① 아연 전극이 (+)극, 구리 전극이 (-)극이다.
 ② $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}]$ 이면 농도와 무관하게 $E = E^\circ$ 이다.
 ③ 이 전지에 전자가 2몰 흐르면 전지는 수명을 다한다.
 ④ 산화 전극 반응실의 이온 농도가 환원 전극 반응실 이온 농도보다 높으면 $E < E^\circ$ 이다.

15. 백금과 같은 비활성 전극을 사용하여 1M CoSO_4 수용액을 전기 분해하였다. 전극의 과전압과 부동화가 없다고 할 때 보기의 설명 중 옳은 것을 모두 고른 것은?

—<보 기>—

- ㄱ. 환원 전극 반응은 $\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}$ 이다.
 ㄴ. 산화 전극 반응은 $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ 이다.
 ㄷ. 전지에서 Co 1몰이 생성되는 동안 발생하는 산소는 0.5몰이다.

- ① ㄱ ② ㄴ ③ ㄱ, ㄴ ④ ㄴ, ㄷ ⑤ ㄱ, ㄴ, ㄷ

16. 현대는 철의 시대이기 때문에 부식은 철이 녹스는 것($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 생성)을 의미하지만, 일반적으로 부식은 금속에 적용해 금속이 산화하여 강도가 약해지는 것을 가리킨다. 부식과 관련한 다음 설명 중 옳은 것은?

- ① 녹의 생성은 전자 이동과 무관하다.
 ② 철에 녹이 생기는 과정에서 산성비는 더 많이 녹슬게 한다.
 ③ 산소와 수분으로 철의 녹을 막으려면 철보다 반응성 큰 금속만 도금해야 한다.
 ④ 철보다 반응성이 작은 금, 은, 주석 등을 도금하면 철의 부식이 더 심해진다.

17. NaCl 을 용융 전기 분해하면 금속 Na를 얻을 수 있지만, NaCl 수용액을 전기 분해하면 금속 Na를 얻을 수 없다. 다음 중 타당한 설명은?

- ① 용융 전기 분해에서 금속 Na은 (-)극으로부터 얻을 수 있다.
 ② 수용액에서 Na^+ 의 환원보다 H^+ 의 환원이 쉽기 때문이다.
 ③ 염소(Cl_2)는 수용액 전기 분해에서는 얻을 수 있으나, 용융 전기 분해에서는 얻을 수 없다.
 ④ 용융 전기 분해에서는 (-)극에서 산화, (+)극에서 환원이 일어나지만 수용액에서는 반대이다.

14. 전이 원소와 배위 화학

14.1. 전이 원소의 성질

(1) 전이 원소의 전자 배치

- 4주기 전이 원소의 전자 배치는 일반적으로 $[\text{Ar}]3d^x4s^2$ 이다.
- 예외 : $_{24}\text{Cr} : [\text{Ar}]3d^54s^1$ $_{29}\text{Cu} : [\text{Ar}]3d^{10}4s^1$
- 양이온이 될 때도 4s 오비탈 전자가 먼저 떨어진다.

(2) 전이 원소의 성질

- 4주기 전이 원소의 산화 상태는 3d 오비탈과 4s 오비탈의 에너지 준위에 큰 차이가 없어 모두 산화에 참여할 수 있어 다양한 산화수를 가질 수 있다.
- 란타넘 족 수축 : 일반적으로 같은 족 원소는 아래쪽 원소의 원자 반지름이 전자껍질 수가 많아 더 크지만 5, 6주기 전이 원소에서는 같은 족 원소의 원자 반지름이 비슷한데, 전자껍질 수와 f 오비탈의 가리움 효과에 의한 원자 반지름 증가 효과가 유효 핵전하 증가에 의한 원자 반지름 감소 효과가 상쇄되기 때문이다.

(3) 반도체와 부도체

- 원자가 전자가 n 개인 원자 N (아보가드로 수)개에 의한 분자 궤도함수는 nN 개인데, 이 중 절반은 결합 궤도함수(원자가띠), 나머지 절반은 반결합 궤도함수(전도띠)가 된다. 전도체는 원자가띠와 전도띠가 겹치고, 부도체는 원자가띠와 전도띠 사이의 에너지 간격이 매우 크다.

14.2. 배위 화합물과 이성질체

(1) 배위 화합물의 종류

- 중심 원자를 M, 리간드를 L, 배위수를 n 으로 나타낼 때 주된 배위 화합물은 ML_2 , ML_4 , ML_6 형태이다.
- ML_2 는 선형, ML_4 는 사면체형과 평면 사각형, ML_6 는 팔면체형으로 이루어진다.
- 리간드가 중심 원자가 배위 결합해 안정한 기하학적 구조를 만들어야 하고, 한 리간드가 중심 원자와 2곳 이상 결합하는 리간드를 여러 자리 리간드라 한다.
- 여러 자리 리간드와 중심 원자가 결합해 만드는 배위 화합물을 킬레이트 화합물이라 부른다.

(2) 배위 화합물의 이성질체

- 구조 이성질체는 결합 이성질체와 이온화 이성질체로 나뉜다. 결합 이성질체는 리간드를 이루는 원소 중 중심 원자와 결합하는 원소가 서로 다른 경우를 나타내고, 이온화 이성질체는 리간드로 작용하는 원소 외에는 이온화하기 때문에 생기는 이성질체를 가리킨다.
- 입체 이성질체는 부분 입체 이성질체로서 cis-trans 이성질체와 fac-mer¹⁾의 두 가지 기하 이성질체가 있고, 거울상 사이에 서로 다른 물질을 형성하는 거울상 이성질체가 있다.
- 거울상 이성질체는 편광을 회전시키는 방향이 달라 서로 다른 물질이 되므로 광학 이성질체라고도 부른다. 리간드가 모두 다른 사면체형 착물이나 팔면체형 착물 중 $\text{MA}_2\text{B}_2\text{C}_2$ 형이다.

1) cis-trans 이성질체는 평면 사각형의 MA_2B_2 꼴이나 MA_2B_4 꼴의 팔면체형에서 나타난다. fac-mer형 이성질체는 MA_3B_3 꼴이다.

14.3. 착물의 혼성 오비탈과 결정장 이론

(1) 착물의 혼성 오비탈

- ML_2 는 선형 분자로 sp 혼성 오비탈, 사면체형 ML_4 착물은 sp^3 혼성 오비탈, 평면 사각형 ML_4 착물은 dsp^2 혼성 오비탈, 팔면체형 ML_6 는 d^2sp^3 혼성 오비탈로 구성된다.

(2) 결정장 이론

결정장 이론은 중심 금속 이온과 리간드가 서로 작용할 때 금속 이온을 양전하로, 리간드를 음전하로 간주하여 정전기적 상호 작용을 이용해 결합을 설명한다.

1) 착물의 결정장 분리

착물이 나타내는 색깔은 보색이므로 흡수하는 스펙트럼은 결정장 분리에 의해 결정된다. Δ 값이 클수록 흡수하는 파장이 짧은 빛이다.

$$\Delta = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

2) 팔면체 착물의 결정장

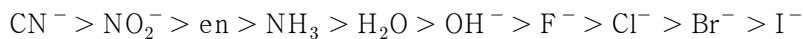
- 중심 금속의 d 오비탈은 5개($d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$)가 있다.
- 리간드를 음전하로 간주하므로 각 축에서 리간드가 접근하면서 중심 금속의 d 오비탈이 두 가지 세트($e_g: d_{z^2}, d_{x^2-y^2} / t_{2g}: d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}$)로 에너지가 분리된다.
- 이 두 세트에 중심 금속이 가지고 있는 d 전자를 에너지 순서대로 파울리 배타 원리와 훈트 규칙을 만족하도록 배열한다. 에너지 준위는 $e_g > t_{2g}$ 이다.
- 강한 장 리간드는 결정장 분리를 크게 하고, 약한 장 리간드는 결정장 분리가 작다. 4개 이상의 전자가 약한 장 리간드에 의해 분리된 t_{2g} 와 e_g 에 배열될 때 홀전자 수가 최대이도록 하고, 강한 장 리간드에 의해 분리된 경우는 결정장 분리 에너지 간격이 커서 네 번째 전자부터 t_{2g} 의 홀전자와 짝진 전자를 만든다.
- 이에 따라 저스핀과 고스핀 배열의 구분이 생길 수 있으며, $d^4 \sim d^7$ 전자 배열에서 저스핀과 고스핀 배열이 구분된다. 저스핀과 고스핀 배열에서는 홀전자 수 차이가 생긴다.
- d^6 배열에서는 고스핀은 상자기성, 저스핀은 반자기성이 된다. 상자기성은 홀전자를 가지고 있고, 반자기성은 모두 짝진 전자만 가지고 있을 때이다.

3) 사면체 착물의 결정장

- 에너지 준위는 $t_{2g} > e_g$ 순이고 결정장 분리는 팔면체장의 약 반 정도 수준이다.
- 팔면체장에서 나타나는 저스핀과 고스핀 배열의 구분은 일어나지 않는다.

(3) 리간드의 분광학적 계열

주요 리간드에서 결정장을 분리하는 능력을 나타낸 것이 분광학적 계열이다.



(강한 장 리간드)

(약한 장 리간드)

[연습 문제]

[1-2] $\text{CoCl}_2\text{Br}_2^{2-}$ 착이온은 다른 이성질체를 가지지 않는 것으로 나타났다. Co의 원자번호는 27 일 때 물음에 답하시오.

1. 이 착이온의 기하학적 모양에 맞을 것은?

- ① 사면체 ② 평면사각형 ③ 삼각쌍뿔
④ 팔면체 ⑤ 육면체

2. 이 착이온에 대한 d-오비탈의 에너지 준위는 몇 종류인가?

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5

3. Tetraamminedichlorocobalt(III) 착이온 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ 은 정팔면체 구조를 가진다. 이 화합물의 가능한 기하 이성질체(geometric isomer)의 수는? [영남대]

- ① 0 ② 1 ③ 2 ④ 3 ⑤ 4

4. 전이원소는 전형원소가 가지는 일반적 성질과 다른 특이한 점이 있다. 전이원소와 관련한 다음 설명 중 옳은 것은?

- ① 란타넘 족 원소는 바로 위의 5주기 원소보다 원자 반지름이 크다.
② 전이원소는 최외각에 전자를 2개 가지고 있어서 다양한 산화수를 가질 수 없다.
③ 전이원소가 합금을 만들기 쉬운 이유는 대체로 반응성이 작은 편이기 때문이다.
④ 크로뮴의 산화물이나 수산화물은 산화 정도에 따라 산성, 양쪽성, 염기성 물질을 생성한다.
⑤ 철의 제련 과정에 석회석을 사용하는 것은 석회석이 철과 쉽게 반응하기 때문이다.

5. EDTA와 금속 간의 적정(titration)에 관한 설명 중에 잘못된 것만을 모두 고른 것은? [중앙대]

- 가. EDTA와 금속의 착물 형성에서 평형은 pH에 의해 영향을 받는다.
 나. EDTA와 금속의 착물은 낮은 pH에서 안정하다.
 다. EDTA와 금속의 착물은 높은 pH에서 안정하다.
 라. 가리움제(masking agent)는 분석 물질 중의 특정 성분이 EDTA와 반응하는 것을 방지한다.

- ① 가, 다 ② 나, 다 ③ 나, 라 ④ 나 ⑤ 다

6. 다음의 화학식 중에서 금속과 결합할 때 킬레이트 리간드로서 행동할 수 있는 것은 무엇인가?
 [조선대]

- ① NH_3 ② NH_4^+ ③ CN^-
 ④ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ⑤ $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

7. 다음 배위 화합물의 중심 중금속(Pt)의 산화 상태는? [덕성여대]



- ① +2, +2 ② 0, +1 ③ +4, +4 ④ +2, +1

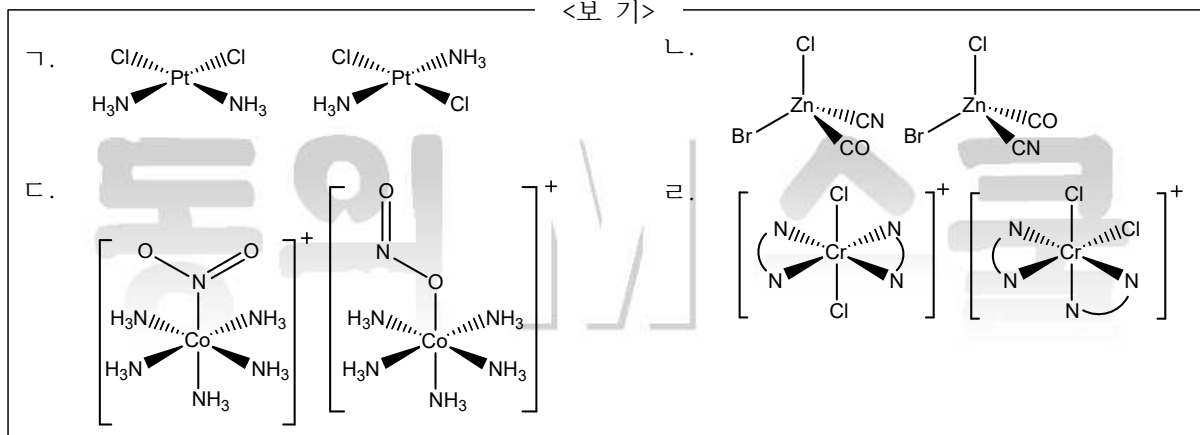
8. 전이원소에서 배위 화합물은 여러 가지 요소를 가지고 있다. 다음은 배위 화합물을 구성하는 요소에 대한 설명이다. 옳지 않은 것은?

- ① 중심 금속에 배위 결합을 통해 배위 화합물이 형성된다.
 ② 중심 원자와 오각형을 형성할 수 있는 리간드는 킬레이트 화합물을 만든다.
 ③ 중심 금속은 반드시 양이온이고 중성 원자는 배위 화합물을 형성할 수 없다.
 ④ 배위수가 4인 착화합물에는 평면 사각형을 형성하는 화합물도 존재한다.

9. 옥살산 이온($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)이 철 이온(Fe^{3+})과 형성한 $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 이온에 대한 다음 설명 중 옳지 않은 것은?

- ① 옥살산 이온과 철 이온 사이에 이온 결합이 생성되었다.
- ② 옥살산 이온과 철 이온 사이에 비공유 전자쌍을 매개로 한 결합이 생성되었다.
- ③ 옥살산 이온과 철 이온이 결합해 만든 $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 에는 광학 이성질체가 있다.
- ④ 옥살산 이온은 리간드로 철 이온과 킬레이트 화합물을 형성한다.

10. 분자식은 같지만 서로 다른 물질 관계를 이성질체라 한다. 다음 착물에 대해서 cis-trans 이성질체 관계인 것끼리 보기에서 바르게 고른 것은?



- ① ㄱ, ㄴ ② ㄱ, ㄷ ③ ㄴ, ㄷ ④ ㄷ, ㄹ

11. 이성질체는 분자식이 같아도 서로 다른 화합물 사이의 관계를 의미한다. 착화합물에는 다양한 이성질체가 존재하는데, 착화합물의 이성질체에 대한 다음 설명 중 옳은 것은?

- ① 사면체 착물에서 리간드가 모두 다르면 광학 이성질체를 가진다.
- ② cis-trans 이성질체는 평면 사각형 착물에만 존재할 수 있다.
- ③ NH_3 가 리간드일 때, 중심 원자에 결합한 원소에 따라 질소와 수소 두 가지 이성질체가 있다.
- ④ 팔면체 착물에서 두 종류 리간드가 세 개씩 존재할 때 cis-trans 이성질체를 가질 수 있다.

12. 다음 두 가지 착물은 모두 팔면체이지만 리간드에 의해 저스핀과 고스핀으로 배열된다.

(a) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (저스핀)	(b) $[\text{MnCl}_6]^{3-}$ (고스핀)
---	----------------------------------

위 두 착물에 대한 다음 설명 중 옳지 않은 것은? (단, 원자 번호는 Fe=26, Mn=25이다.)

- ① 산화수는 모두 +3이다.
- ② 착물에서 홀전자 수는 (a)>(b) 관계가 성립한다.
- ③ (a)와 (b)는 모두 3d 오비탈을 이용한다.
- ④ 자유 금속 이온의 홀전자 수는 철 이온이 망간 이온보다 많다.

13. $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 팔면체 착물은 반자기성을 띤다. 이 착물에 대한 다음 설명 중 옳은 것은? (단, Co는 원자 번호 27인 원소이다.)

- ① 리간드 하나의 산화수는 -6이다.
- ② 이 착화합물의 혼성 오비탈은 d^2sp^3 이다.
- ③ Co의 빈 4d 오비탈을 혼성에 사용한다.
- ④ 착물의 중심 원소인 Co의 산화수는 +2이다.

14. 다음은 몇 가지 착물의 화학식을 적은 것이다.

(a) $[\text{CrF}_6]^{3-}$	(b) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	(c) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
---------------------------	-------------------------------------	--

결정장 이론에 따라 보기의 설명 중 옳은 것만을 모두 고른 것은?

<보 기>
ㄱ. 중심 금속 이온의 산화수는 차례로 +3, +2, +2이다.
ㄴ. (a)와 (c) 착물에서 홀전자 수는 서로 같다.
ㄷ. 반자기성 착물은 (b)뿐이다.

- ① ㄱ ② ㄴ ③ ㄱ, ㄷ ④ ㄴ, ㄷ ⑤ ㄱ, ㄴ, ㄷ

15. 다음 배위 화합물 중 시스와 트랜스 이성질체를 가질 수 있는 것을 모두 고르면?

- | | |
|---|---|
| (a) $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ | (b) $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}$ |
| (c) $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$: 평면사각형 | (d) $[\text{CrBrCl}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ |

- ① (a), (b) ② (c), (d) ③ (a), (c), (d) ④ (b), (c), (d)

16. 착화합물은 가시광선을 쬔면 다양한 색깔을 관찰할 수 있다. 착화합물이 가지는 색깔과 관련해 다음 설명 중 옳지 않은 것은?

- ① 착화합물 색은 용액에서 흡수하고 남은 빛으로 결정된다.
 ② $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 의 색깔은 전이할 d 오비탈 전자가 없어 무색이다.
 ③ 중심 금속이 같아도 센장 리간드가 결합하면 더 짧은 파장을 흡수한다.
 ④ 중심 금속이 d 전자를 가지고 있으면 $d-d$ 전이로 인해 색깔을 가진다.

17. 같은 전이 원소라도 리간드에 따라 착물에서 d 오비탈 전자 배치가 달라진다. d^5 착물인 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 와 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 의 d 전자 배치를 바르게 나타낸 것은? (단, 축퇴된 오비탈은 $t_{2g} = d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}$ 와 $e_g = d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ 으로 나타낸다.)

- | | | | |
|---------------------------------|-----------------------|---------------------------------|-----------------------|
| $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ | $[\text{FeF}_6]^{3-}$ | $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ | $[\text{FeF}_6]^{3-}$ |
| ① $t_{2g}(3) e_g(2)$ | $t_{2g}(5)$ | ② $t_{2g}(3) e_g(2)$ | $t_{2g}(3) e_g(2)$ |
| ③ $t_{2g}(4) e_g(1)$ | $t_{2g}(4) e_g(1)$ | ④ $t_{2g}(5)$ | $t_{2g}(3) e_g(2)$ |

15. 핵 화학

15.1. 핵 반응과 방사능

(1) 핵 반응의 특성

- 핵 반응 전후 핵의 구성이 달라져 원소가 변한다.
- 핵 반응은 화학결합의 차이와 무관하게 동일하다.
- 핵 반응에 수반하는 에너지는 $E = (\Delta m)c^2$ 에 의해 질량 결손에 따라 매우 크다.

(2) 방사성 붕괴의 종류

- α 붕괴 : α 붕괴로 핵에서 헬륨 원자핵이 빠져나가 원자번호가 2 감소, 질량수가 4 감소한다.
- β 붕괴 : β 붕괴로 핵에서 중성자가 양성자로 알짜 변화한 효과로 원자번호가 1 증가한다.
- γ 붕괴 : 단독으로 일어나지는 않으며 매우 큰 에너지를 가진 전자기파를 방출한다.
- 양전자 방출 : 양전자를 방출함으로써 핵에서 양성자가 중성자로 변하는 알짜 변화가 일어난다.
- 전자 포획 : 큰 핵이 K 껍질의 전자를 포획해 양성자가 중성자로 변하는 알짜 변화가 일어난다.

(3) 핵 반응식

핵 반응식을 쓸 때 반응물과 생성물에서 질량수 합과 원자번호 합이 보존된다.



(4) 방사성 붕괴 속도와 반감기

방사성 붕괴 속도는 1차 반응으로 반감기가 일정하다. 시료에서 핵종의 수를 N , 초기 핵종의 수를 N_0 라 할 때 붕괴 속도(v)와 반감기($t_{1/2}$)는 다음과 같다.

$$v = -\frac{dN}{dt} = kN, \quad \ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = -kt, \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

15.2. 핵의 결합 에너지와 방사능 검출

(1) 핵의 결합 에너지

수소 원자 2몰이 중성자 2몰과 반응해 헬륨 1몰을 만들 때 생기는 질량 결손에서 발생하는 에너지가 헬륨핵의 결합 에너지다.

(2) 핵의 안정성

원자핵 중 가장 안정성이 큰 것이 철과 니켈이다. 이보다 질량수가 큰 핵종은 핵분열이 유리하고, 이보다 질량수가 작은 핵종은 핵융합이 유리하다.

(3) 핵 붕괴 계열

예컨대, ${}_{92}^{238}\text{U}$ 에서 ${}_{90}^{230}\text{Th}$ 으로 핵 붕괴 반응이 일어나는 과정에 α 붕괴와 β 붕괴가 일어나는 횟수를 예측할 수 있다. 질량수 감소는 α 붕괴로만 일어나고 α 붕괴로는 원자번호가 2 감소하고 β 붕괴가 일어나면 원자번호만 1 증가한다. 이 경우 α 붕괴가 2회, β 붕괴가 2회 일어난다.

[연습 문제]

1. 방사성 붕괴를 통해 ${}_{92}^{234}\text{U}$ 가 ${}_{82}^{206}\text{Pb}$ 로 전환되었다. 다음의 방출 과정 중에서 옳은 것은 어느 것인가? [영남대]

- ① 7 알파입자, 4 전자
- ② 6 알파입자, 1 중성자, 3 양성자
- ③ 8 알파입자, 6 전자
- ④ 6 알파입자, 3 전자, 2 중수소 핵
- ⑤ 10 전자, 5 알파입자

2. 핵 반응은 일반적인 화학 반응과 다른 특징을 가지고 있는데, 다음 중 핵 반응이 가진 특성을 바르게 설명한 것만을 보기에서 모두 고른 것은?

<보 기>	
ㄱ. 핵 반응 전과 후 원소는 변하지 않는다.	
ㄴ. 동위원소의 종류에 따라 핵반응의 결과는 다르게 나타난다.	
ㄷ. 핵 반응 전과 후에 질량 차이가 에너지로 변해 막대한 에너지를 얻을 수 있다.	

- ① ㄱ ② ㄴ ③ ㄱ, ㄷ
- ④ ㄴ, ㄷ ⑤ ㄱ, ㄴ, ㄷ

3. 핵반응과 화학반응은 근본 원리가 다르기 때문에 약간 다르게 표현한다. 다음 중 핵반응식이 옳지 않은 것은?

- ① ${}_{7}^{14}\text{N} + {}_{1}^{1}\text{H} \rightarrow {}_{6}^{11}\text{C} + \alpha$ ② ${}_{4}^{9}\text{Be} + {}_{2}^{4}\text{He} \rightarrow {}_{6}^{12}\text{C} + {}_{0}^{1}\text{n}$
- ③ ${}_{8}^{16}\text{O} + {}_{8}^{16}\text{O} \rightarrow {}_{14}^{28}\text{C} + {}_{1}^{1}\text{H}$ ④ ${}_{92}^{235}\text{U} + {}_{0}^{1}\text{n} \rightarrow {}_{36}^{95}\text{Kr} + {}_{56}^{139}\text{Ba} + 2{}_{0}^{1}\text{n}$

4. ${}^{35}\text{S}$ 붕괴 상수는 $7.9 \times 10^{-3} \text{ day}^{-1}$ 이다. 261일 후에 남은 ${}^{35}\text{S}$ 시료는 몇 %인가? (단, $\ln 2 = 0.693$ 이다.)

- ① 50% ② 25% ③ 12.5% ④ 6.25%

5. 어떤 방사성 원소가 처음에 분당 8000회 붕괴하고 10.0일 후에 분당 2500회 붕괴한다고 한다. 이 방사성 원소의 반감기는 얼마인가? (단, $\ln 2 = 0.693$, $\ln 5 = 1.609$ 이다.)

- ① 6.52일 ② 5.96일 ③ 2.77일 ④ 1.61일

6. 방사성 동위원소가 붕괴할 때, 반감기($t_{1/2}$)가 일정하다는 성질을 가지고 있다. 이 방사성 붕괴 속도와 관련한 다음 설명 중 옳은 것은?

- ① 방사성 붕괴 속도는 1차 반응이다.
 ② 방사성 붕괴 속도는 핵종의 수(N)와 반비례한다.
 ③ 붕괴 상수를 k 라 할 때 단위는 $M^{-1}s^{-1}$ 이다.
 ④ $\ln N$ 을 $\frac{1}{T}$ 에 대하여 도시하면 음의 기울기를 가진 직선을 얻는다.

7. 어떤 동위원소의 방사성 붕괴 상수가 $k = 1.39 \times 10^{-2} h^{-1}$ 이라 한다. 이 동위원소의 반감기는 몇 시간(h)인가? (단, $\ln 2 = 0.693$ 이다.)

- ① 49.9 ② 38.1 ③ 25.5 ④ 6.93

8. $^{209}_{83}\text{Bi}$ 와 $^{58}_{26}\text{Fe}$ 를 충돌시켜 생긴 $^{266}_{109}\text{Mt}$ 은 처음으로 붕괴할 때 알파선을 내놓는다. $^{266}_{109}\text{Mt}$ 의 생성과 붕괴에 대한 보기의 설명 중 옳은 것을 모두 고르면?

—<보기>—

- ㄱ. 마이트너륨(Mt)이 생성될 때 부산물로 중성자를 방출한다.
 ㄴ. 마이트너륨이 처음 붕괴할 때 생기는 핵종은 원자번호가 107이다.
 ㄷ. 마이트너륨이 생성될 때 전자 포획에 의해 양성자가 중성자로 변한다.

- ① ㄱ ② ㄴ ③ ㄱ, ㄴ ④ ㄴ, ㄷ ⑤ ㄱ, ㄴ, ㄷ

9. 다음 중 방사선을 측정하는 단위가 아닌 것은?

- ① Bq ② Ci ③ Sv ④ Rad ⑤ torr

10. 우라늄이 핵붕괴 반응을 통해 토륨으로 변환되었다($^{238}_{92}\text{U} \rightarrow \dots \rightarrow ^{230}_{90}\text{Th}$). 어떤 붕괴 과정을 거쳤는지 바르게 나타낸 것은?

- ① α 붕괴 1회, β 붕괴 1회 ② α 붕괴 1회, β 붕괴 3회
 ③ α 붕괴 2회, β 붕괴 2회 ④ α 붕괴 2회, γ 붕괴 2회

11. 암 세포 근처에는 포도당이 밀집되는 현상이 있어 이를 Warburg 효과라 하며 양전자 방출 단층(PET, positron emission tomography) 촬영을 암 진단에 이용한다. 다음 동위 원소 중 PET Scan에 적합한 것을 모두 고르면?

(a) $^{60}_{27}\text{Co}$	(b) $^{18}_9\text{F}$	(c) $^{14}_7\text{N}$	(d) $^{11}_6\text{C}$
① (a), (b)	② (a), (d)	③ (b), (c)	
④ (b), (d)	⑤ (c), (d)		

12. 다음 방사성 반응이 일어날 때 방사성 핵종의 질량 변화가 일어나는 것은?

- ① α 붕괴 ② β 붕괴 ③ 양전자 방출 ④ 전자 포획

13. 방사성 원소의 최초 존재량을 N_0 , 현재 잔존량을 N 이라 하고 반감기를 $t_{1/2}$ 라 할 때, 붕괴 상수 k 와 현재까지 걸린 시간 t 를 바르게 나타낸 것은? (단, k/t 로 나타낸다.)

- ① $\frac{\ln 2}{t_{1/2}}, \left(\frac{t_{1/2}}{\ln 2}\right) \ln \frac{N_0}{N}$ ② $\frac{\ln 2}{t_{1/2}}, \left(\frac{\ln 2}{t_{1/2}}\right) \ln \frac{N_0}{N}$
 ③ $\frac{t_{1/2}}{\ln 2}, \left(\frac{t_{1/2}}{\ln 2}\right) \ln \frac{N_0}{N}$ ④ $\frac{\ln 2}{t_{1/2}}, \left(\frac{t_{1/2}}{\ln 2}\right) \ln \frac{N}{N_0}$

14. 방사선 중 우리가 관심을 가지는 것은 물질을 이온화하는 능력을 가지는 것이다. 이온화 방사선에 대한 다음 설명 중 옳지 않은 것은?

- ① 방사선을 측정하는 가이거 계수기는 이온화 방사를 이용한 것이다.
 ② 방사선 중 알파선이나 베타선보다 감마선의 투과력이 더 강력하다.
 ③ 내부피폭은 방사선이 생물체내에서 이온화 방사를 통해 세포를 파괴하는 것을 뜻한다.
 ④ 자연 상태에서도 흙 등에 포함된 원소나 우주에서 오는 방사선 때문에 피폭이 발생할 수 있다.
 ⑤ 방사선에 의해 조직이 손상된 정도를 조직 1kg에 대해 나타내는 단위로 베크렐(Bq)이 있다.