

Frost도를 이용한 수용액의 산화-환원반응 평형 해석

§이 만 승

목포대학교 신소재공학과 희유금속연구소

Analysis of Oxidation-reduction Equilibria in Aqueous Solution Through Frost Diagram

§Man Seung Lee

Department of Advanced Material Science & Engineering, Institute of Rare Metal, Mokpo National University,
Chonnam 534-729, Republic of Korea

요 약

산화-환원반응은 수용액에서 일어나는 여러 중요한 반응중 하나이다. 산화-환원반응의 평형을 해석하는 것은 습식제련에서 침출, 분리 및 전기화환반응과 같은 단위공정을 설계하는데 있어 큰 도움이 된다. Frost도를 작성하는 방법을 설명하고, Frost도와 Latimer 표로부터 불균등화반응과 균등화반응이 일어나는 조건을 해석하였다. 또한 Frost도로부터 얻을 수 있는 정보에 대해 고찰하였다.

주제어 : Frost도, 산화-환원반응, 평형, 불균등화 반응

Abstract

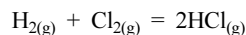
Oxidation-reduction reaction is one of the most important reactions occurring in the aqueous phase. Analysis of the equilibria related to these oxidation-reduction reactions is of great value in designing many unit operations in hydrometallurgy, such as leaching, separation and electrochemical reactions. The construction of Frost diagram was discussed in this work. The conditions at which disproportionation and proportionation reactions can occur were explained by analyzing Frost diagram together with Latimer table. The information which can be obtained from Frost diagram was discussed.

Key words : Frost diagram, oxidation-reduction, equilibria, disproportionation

1. 서 론

산화-환원반응은 산-염기 반응과 함께 수용액에서 일어나는 중요한 반응이다. 일반적으로 전자를 잃는 반응을 산화반응으로, 전자를 얻는 반응을 환원반응으로 분류한다. 그러나 이온결합과 달리 공유결합을 형성하는

다음의 반응에 대해 이러한 정의를 적용하기 어렵다.



수소와 염소가스가 반응해서 생성된 염화수소가스는 공유결합을 통해 분자를 형성하므로 전자를 공유한다. 따라서 공유결합을 형성하는 반응에 대해 산화-환원반

· Received : May 16, 2017 · Revised : May 30, 2017 · Accepted : June 7, 2017

§ Corresponding Author : Man-Seung Lee (E-mail : mslee@mokpo.ac.kr)

Department of Advanced Materials Science & Engineering, Mokpo National University, 1666 Yeongsan-ro, Cheonggye-myeon, Muan-gun, Chonnam, 58554, Korea

© The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

응이 일어나는 지의 여부를 판단하기 위해서는 반응에 참여하는 반응물과 생성물에 대해 산화수(oxidation number)를 할당하는 것이 편하다. 반응물과 생성물에 산화수를 할당하면 반응 전후 산화수의 변화로부터 산화반응 혹은 환원반응이 일어났는지를 판단할 수 있다. 즉 산화수는 산화-환원반응에서 전자의 변화를 판단할 수 있는 유효한 방법이다.

산-염기 반응의 경우 반응속도가 대부분 빠르는데 반해 산화-환원반응의 속도는 반응계에 의존한다. 수용액에서 광석의 침출이나 이온의 분리, 이온의 석출에 산화-환원반응이 자주 응용되므로 반응속도론적인 측면에 앞서 반응의 열역학을 검토하는 것이 반응설계에서 매우 중요하다.

일반적으로 수용액에서 산화-환원반응을 나타내기 위해 Eh-pH도가 자주 이용된다. 특히 Eh-pH도의 경우 반응속도에 대한 자료가 없지만, 침출이나 금속이온의 전해채취 및 금속이온의 석출에 대한 열역학적 자료를 제공한다. 용액의 조성으로부터 K-value방법을 이용하여 수소이온의 활동도를 계산하고, 산화-환원쌍에 관련된 화학종의 농도를 계산하면 용액의 pH와 전위를 계산하는 것이 가능하다¹⁻⁶⁾.

수용액에서 원소가 여러 산화상태를 지닐 때 서로 다른 산화상태의 상대적인 안정성을 나타내는 방법으로 Latimer도표와 Frost도가 있다⁷⁾. Latimer도표의 경우 원소의 여러 산화상태에 대한 환원전위를 나타내는데 유용하다. Frost도는 수용액에서 여러 산화상태로 존재할 수 있는 화학종의 상대적인 안정도를 쉽게 나타내는 그림이다⁷⁾. 망간은 전이금속으로 6개의 산화상태를 지닐 수 있다. 따라서 본 논문에서는 망간의 Frost도를 작성하는 방법과 해석에 대해 고찰하였다.

2. Frost도의 작성과 해석

전이금속의 경우 ns와 (n-1)d 오비탈의 에너지가 비슷하므로 여러 산화상태를 가질 수 있다. 따라서 수용액에서 전이금속에 대해 가장 안정한 산화상태를 나타낼 수 있다면 산화상태의 고유의 안정성을 측정할 수 있을 뿐만 아니라 특정 화학종이 산화제 또는 환원제로 작용할 수 있는지의 여부를 쉽게 판단할 수 있다.

망간의 경우 수용액에서 +2, +3, +4, +5, +6, +7의 산화수를 가질 수 있으며, 각각의 전자구조를 Table 1에 나타냈다. 일반적으로 산화수가 높은 금속은 공유결합을, 산화수가 낮은 금속은 이온결합을 형성한다⁸⁾. 즉

Table 1. Electron configuration of manganese with various oxidation number

Oxidation number	Electron configuration
Mn(0)	[Ar]4s ² 3d ⁵
Mn(2)	[Ar]3d ⁵
Mn(3)	[Ar]3d ⁴
Mn(4)	[Ar]3d ³
Mn(5)	[Ar]3d ²
Mn(6)	[Ar]3d ¹
Mn(7)	[Ar]3d ⁰

Mn₂O₇는 상온에서 액체로 공유결합형 화합물이며, Mn₃O₄는 1564°C에서 용해되는 이온결합형 화합물이다⁸⁾. Frost도(일명 Oxidation state diagram)는 망간과 같이 다양한 산화수를 지닌 원소에 대해 화학종의 산화수와 자유에너지를 동시에 나타내 산화상태에 따른 안정도를 쉽게 식별할 수 있게 도와주는 그림이다. 일반적으로 자유에너지가 작을수록 안정한 상태를 의미하므로 열역학적으로 가장 안정한 상태의 산화수를 지닌 이온이 Frost도의 가장 낮은 지점에 위치한다⁷⁾. 먼저 금속이온의 환원반응을 다음과 같이 나타낼 수 있다.



Frost도에서는 Mⁿ⁺/M 산화환원쌍에 대해 x축으로 산화수(n)를, y축으로 G^o/F를 나타낸다. 25°C에서 안정한 상태의 원소에 대해서는 표준생성자유에너지를 0으로 정의하므로 전이금속원소가 산화상태가 n인 이온으로 산화 또는 환원되는 전기화학반응에 대해 표준산화/환원전위로부터 이온의 자유에너지를 바로 구할 수 있다. 일반적으로 상기 환원반응의 환원전위가 클수록 금속 양이온이 환원되려는 경향이 크므로 산화상태가 불안정한 것을 의미한다. 따라서 전이금속의 산화된 상태가 환원된 상태보다 안정하다면 상기 반응의 표준자유에너지 변화(ΔG^o)가 커야 한다.

먼저 여러 산화상태의 망간에 대해 25°C에서 표준생성자유에너지를 Table 2에 나타냈다⁹⁾. 망간의 경우에는 여러 산화상태의 망간 이온 또는 산화물을 반응식의 좌변에 위치하며, 산화상태로 존재하는 화학종의 자유에너지는 다음과 같이 구할 수 있다. 먼저 Mn²⁺/Mn쌍에 대해 다음 관계가 성립한다.

$$\Delta G^o = G_{Mn}^o - G_{Mn^{2+}}^o = -G_{Mn^{2+}}^o = 228.1 \text{ KJ} \quad (2)$$

Table 2. Standard Gibbs free energy of formation of various manganese species at 25°C

Species	ΔG° (KJ/mol)
Mn	0
Mn^{2+}	-228.1
$Mn(OH)_2$	-615.0
Mn^{3+}	-83
Mn_2O_3	-881.1
$MnO_2(\beta)$	-465.14
$MnO_2(\gamma)$	-448.5
MnO_4^{3-}	-527
MnO_4^{2-}	-500.7
MnO_4^-	-477.2
H_2O	-237.178
OH^-	-157.293

$$\frac{G^\circ_{Mn^{2+}}}{F} = -2.36 \text{ V} \quad (3)$$

상기 방법으로 망간의 여러 산화상태에 대한 자유에너지변화를 Table 3에 나타냈다. Table 3은 25°C에서 pH가 0이고 반응에 관련된 이온의 농도가 1 M인 조건에서 열역학적 자료를 나타낸다. Table 3으로부터 산성 용액에 존재하는 망간의 여러 산화상태에 대해 Frost좌표를 구하면 (2, -2.36), (3, -0.86), (4, 0.1), (5, 4.43), (6, 4.64), (7, 4.89)을 얻을 수 있으며 Frost도를 Fig. 1에 나타냈다.

한편 염기성 용액에서는 수소이온의 농도가 매우 낮

Table 3. Reactions occurring in acidic solutions of manganese and their corresponding standard Gibbs free energy change

Reaction	ΔG°_{rxn} (KJ/mol)	$G^\circ_{oxidized}/F$ (V)
$Mn^{2+} + 2e = Mn$	228.1	-2.36
$Mn^{3+} + 3e = Mn$	83	-0.86
$MnO_2(\beta) + 4H^+ + 4e = Mn + 2H_2O$	-9.216	0.1
$MnO_4^{3-} + 8H^+ + 5e = Mn + 4H_2O$	-427.712	4.43
$MnO_4^{2-} + 8H^+ + 6e = Mn + 4H_2O$	-448.012	4.64
$MnO_4^- + 8H^+ + 7e = Mn + 4H_2O$	-471.512	4.89

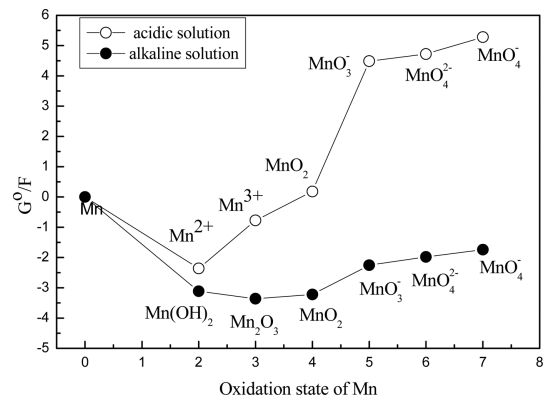


Fig. 1. Comparison of Frost diagram for manganese between acidic and alkaline solutions at 25°C.

고 수산화이온의 농도가 높으므로 망간의 산화환원반응이 산성용액의 경우와 다르다. 염기성용액에서 여러 산화상태의 망간에 대해 산화환원반응과 25°C에서 표준 자유에너지변화를 Table 4에 나타냈다⁹⁾. Table 4는 25°C에서 용액의 pH가 14이고 이온의 농도가 1 M인 조건에 대한 자료이다. 이와 같이 구한 표준자유에너지 변화로부터 염기성 용액에서 망간의 여러 산화상태에 대한 Frost 좌표를 구하면 (2, -3.31), (3, -3.36), (4, -3.22), (5, -2.25), (6, -1.98), (7, -1.74)을 얻을 수 있다.

산성과 염기성용액에서 망간의 여러 산화상태에 대한 Frost도를 Fig. 1에 같이 나타냈다. 전반적으로 산성보다는 염기성용액에서 망간의 산화상태가 훨씬 안정한 것을 알 수 있다. 망간과 같은 방법으로 산소의 Frost도를 구해서 Fig. 2에 나타냈다^{7,9)}.

Eh-pH도와 마찬가지로 Frost도도 산화환원반응에 대

Table 4. Reactions occurring in alkaline solutions of manganese and their corresponding standard Gibbs free energy change

Reaction	ΔG°_{rxn} (KJ/mol)	$G^\circ_{oxidized}/F$ (V)
$Mn(OH)_2 + 2e = Mn + 2OH^-$	300.414	-3.11
$0.5Mn_2O_3 + 1.5H_2O + 3e = Mn + 3OH^-$	324.438	-3.36
$MnO_2(\beta) + 2H_2O + 4e = Mn + 4OH^-$	310.324	-3.22
$MnO_4^{3-} + 4H_2O + 5e = Mn + 8OH^-$	217.368	-2.25
$MnO_4^{2-} + 4H_2O + 6e = Mn + 8OH^-$	191.068	-1.98
$MnO_4^- + 4H_2O + 7e = Mn + 8OH^-$	167.568	-1.74

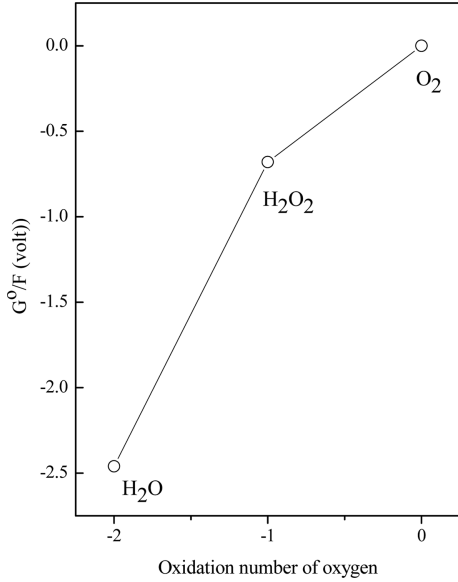
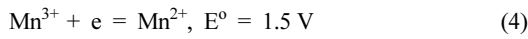


Fig. 2. Frost diagram for oxygen in acidic solution at 25°C.

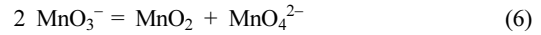
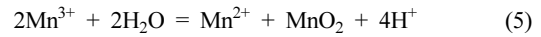
해 유용한 정보를 함유하고 있다.

1) 먼저 Frost도에서 두 점을 연결하는 선의 기울기는 두 화학종에 의해 형성된 산화환원쌍의 표준환원전위와 같다. 즉 산성용액에서 Mn^{2+} 와 Mn^{3+} 두 상태를 연결하는 직선의 기울기는 1.5로 다음 산화환원쌍의 표준환원전위와 같다.



2) 산화환원쌍에서 양의 기울기는 환원되려는 경향을 나타낸다. 따라서 더 큰양의 기울기를 가진 화학종은 산화제로 작용하며 환원되려는 경향이 크다. 같은 원리로 음의 기울기는 산화되려는 경향을 나타내며, 음의 기울기가 클수록 환원제로 작용하려는 경향이 크다.

3) Frost도표에서 한 화학종이 이웃하는 두 화학종을 연결하는 선보다 위에 놓여 있으면 그 화학종은 불균등화반응이 일어날 수 있다. 산성용액에서 Mn^{3+} 와 MnO_3^{-} 는 Mn^{2+} 와 MnO_2 , MnO_2 와 MnO_4^{2-} 를 연결하는 선보다 위쪽에 있다. 즉 이러한 경우 중간 상태의 산화수를 지닌 화학종의 자유에너지가 양쪽에 있는 두 화학종의 평균 자유에너지보다 높다. 따라서 불균등화반응이 일어나면서 자유에너지를 감소시킬 수 있으므로 다음의 불균등화반응이 일어나는 것이 열역학적으로 가능하다.



4) Frost도표에서 한 화학종이 이웃하는 두 화학종을 연결하는 선보다 아래에 있으면 두 화학종이 균등화반응에 의해 중간 화학종으로 변하려는 경향이 있다. 산성용액에서 MnO_4^{2-} 는 MnO_3^{-} 와 MnO_4^{-} 를 연결하는 선의 아래에 있다. 이러한 경우 MnO_3^{-} 와 MnO_4^{-} 사이에 다음의 균등화반응이 일어나면 자유에너지를 감소시킬 수 있다.

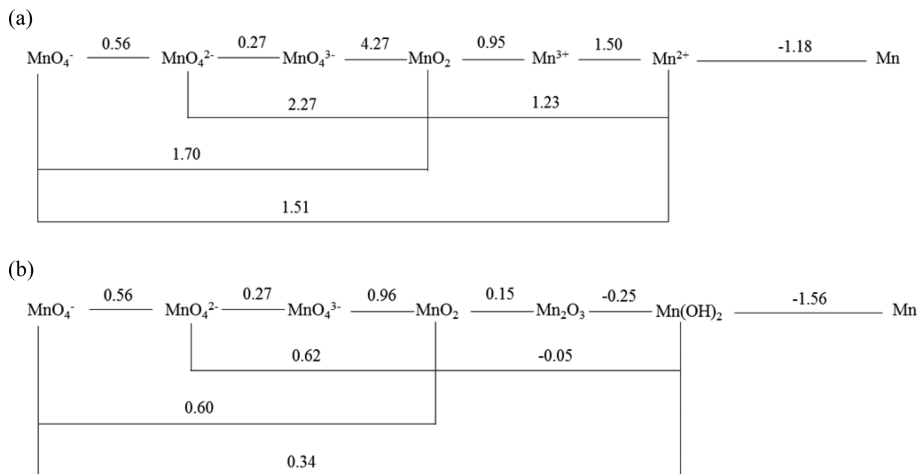
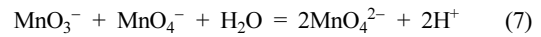


Fig. 3. Latimer diagrams of manganese in (a) the acidic and (b) alkaline solutions.

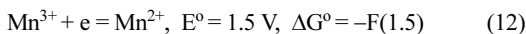
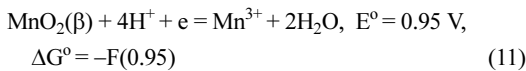
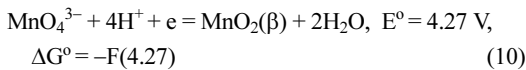
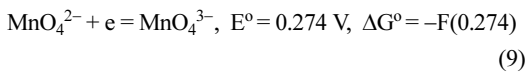
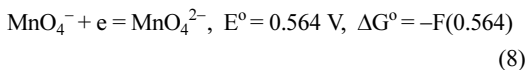
5) Frost도에서 왼쪽 위에 있는 화학종은 산화되려는 경향이 강하므로 환원제로 사용될 수 있다. 반면에 오른쪽 위에 있는 화학종은 환원되려는 경향이 강하므로 산화제로 사용 가능하다. MnO_4^- 는 강력한 산화제이다.

3. Latimer도표

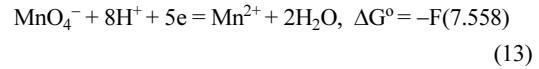
한 원소의 Latimer도표에서 표준전위값은 서로 다른 산화상태를 지니고 있는 화학종을 연결하는 수평선 위에 쓴다. 이때 산화수가 큰 화학종은 왼쪽에 쓰고 산화수가 감소하는 순서대로 오른쪽에 쓴다. Latimer도표는 비교적 간단하면서도 많은 정보를 축약하고 있으며, 다양한 화학종간의 산화-환원반응간의 관계를 보여준다⁷⁾.

산성과 염기성용액에서 망간의 Latimer도표를 Fig. 3에 나타냈다⁹⁾. 일반적으로 이온의 표준환원전위가 클수록 그 이온은 환원되려는 경향이 강하다. 즉 표준환원전위가 큰 이온의 경우 환원되려는 경향이 강하므로 수용액에서 산화제로 작용할 수 있다. 반대로 환원전위값이 음으로 큰 값을 가지는 경우 그 이온은 환원제로 작용할 수 있다.

Latimer도표를 이용하면 이웃하지 않는 산화환원쌍의 표준환원전위를 쉽게 구할 수 있다. Fig. 3을 보면 MnO_4^- 가 Mn^{2+} 로 환원되는 반응의 표준전위는 1.51 V이다. 만약 MnO_4^- 가 MnO_4^{2-} , MnO_4^{3-} , MnO_2 및 Mn^{2+} 로 환원되는 반응을 통해 환원전위를 구하고자 하는 경우에는 각 환원반응단계별로 표준전위를 표준자유에너지로 변환시켜서 합해야 한다⁹⁾.

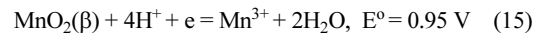


상기 반응을 모두 합하면 MnO_4^- 가 Mn^{2+} 로 환원되는 반응의 표준자유에너지변화를 다음과 같이 구할 수 있다.



상기 반응에 관계된 전자의 개수가 5개이므로, 상기 반응의 표준환원전위는 1.51 V로 Latimer표의 값과 같다. 따라서 Latimer표를 이용하면 이웃하지 않는 산화상태간의 표준환원전위를 쉽게 알 수 있다.

Frost도와 마찬가지로 Latimer표로부터 불균등화반응의 진행여부를 판단할 수 있다. 즉, 어떤 화학종에 대해 산화수가 감소하는 이웃 화학종으로의 환원전위가 산화수가 증가하는 산화전위보다 크면, 그 화학종은 이웃에 있는 두 화학종으로 불균등화반응이 일어나는 경향이 있다. 즉 산성용액에서 Mn^{3+} 이 Mn^{2+} 와 MnO_2 로 환원 및 산화되는 전위값을 보면 환원전위가 더욱 크다.



이와 같이 불균등화반응이 열역학적으로 가능한 것은 환원되는 반응의 자유에너지 감소가 매우 커서 산화되는 반응의 비자발성을 상쇄시키고 반응의 자발성을 부여하기 때문이다.

4. 결 론

산화-환원반응은 제련에서 매우 중요한 반응으로 반응속도론적인 측면과 함께 열역학적 자료의 확보와 이해가 필수적이다. 수용액에서 산화-환원반응의 열역학적 자료를 나타내는 그림으로 Eh-pH도와 Frost도가 있다. Frost도는 여러 산화수를 지닐 수 있는 전이금속에 대해 각 산화상태의 상대적인 안정도를 나타내는데 유용한 그림이다. 본 논문에서는 여러 산화수를 지닌 이온의 생성자유에너지자료로부터 산성과 염기성 용액에서 망간의 Frost를 도해하는 방법과 그 해석을 설명하였다. 또한 Frost도와 Latimer도표의 상관성을 설명하고 두 자료로부터 불균등화반응과 균등화반응이 일어날 수 있는 조건을 설명하였다.

감사의 글

본 연구는 2016년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술연구원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20165010100890).

References

1. Lee, M. S. and Lee, H. Y., 2011 : Distribution of Zr(IV) species in aqueous solution, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 20(6), pp. 56-62.
2. Lee, M. S. and Shin, S. M., 2010 : Ionic equilibria and comparison of solvent extraction of cobalt(II) and manganese(II) from HCl solution by Alamine 336, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 19(4), pp. 29-34.
3. Lee, M. S. and Nam, S. H., 2009 : Chemical equilibria of nickel chloride in HCl solutions at 25°C, Bulletin of the Korean Chemical Society, 30(10), pp. 2203-2207.
4. Lee, M. S. and Son, S. H., 2008 : Effect of composition on the pH and solution potential of mixed solutions of copper and iron chloride, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 17(6), pp. 17-23.
5. Lee, M. S. and Nicol, M. J., 2008 : Ionic equilibria in mixed solutions of cuprous and cupric chloride, KJMM, 46(1), pp. 20-25.
6. Lee, M. S., 2006 : Use of the Bromley equation for the analysis of ionic equilibria in mixed ferric and ferrous chloride solutions at 25°C, Metallurgical and Materials Transactions B, 37B, pp. 173-179.
7. Barrett, J., 2003 : Inorganic chemistry in aqueous solutions, pp. 91-97, The Royal Society of Chemistry, London.
8. Oxotoby, D. W., Gills, H. P., and Campion, A., 2012 : Principles of modern chemistry, pp. 351-352, Cengage Learning.
9. Bard, A. J., Parsons, R., and Jordan, J., 1985 : Standard potentials in aqueous solution, pp. 431-432, Marcel Dekker, Inc., NY.



이 만 승

- 현재 목포대학교 신소재공학과 교수
- 당 학회지 제11권 1호 참조

회비 납부 안내

- 항상 본 학회에 관심을 가져 주신데 대해 진심으로 감사드립니다.
- 당 학회의 이사회 및 편집위원회를 통하여 학회운영의 어려움을 해결하는 방안으로 회비가 여러 해 미납된 회원을 분류해서 관리하는 것으로 논의가 되었으며, 학회지 지면을 통하여 회원여러분께 알려드리게 되었습니다.
- 정회원, 학생회원 중에 회비가 여러 해 미납된 회원께서는 10월 20일까지 회비를 꼭 납부해 주시기 바라며, 향후 년회비를 2년 이상 미납한 회원에게는 학회운영상 부득이 회지우송 및 기타 소식 관련 서비스도 중단할 것이오니 조속히 회비를 납부하여 주시기 바랍니다.
- 납부일 : 2017년 10월 20일(학회지 26권 5호(2017년 10월호) 부터 발송중지 예정)
- 납부방법 : 계좌이체 또는 지로입금(지로번호 7609637)
우리은행 : 1005 - 301 - 118587 예금주 : (사)한국자원리싸이클링학회
- 연락처 : 한국자원리싸이클링학회 사무국
전화 02-3453-3541~2, 팩스 3453-3540, E-mail : kirr@kirr.or.kr, http://www.kirr.or.kr