

## 12. 용액과 그 성질들

### ● 콜로이드

#### 1. 입자의 크기 때문에 존재하는 성질

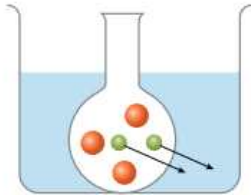
- ① 흡착: 전하를 입힐 수 있음



- ② 틈돌 현상: 빛의 경로가 보이는 현상

- ③ 브라운 운동: 불규칙한 운동

- ④ 투석



#### 2. 전하를 띠기 때문에 존재하는 성질

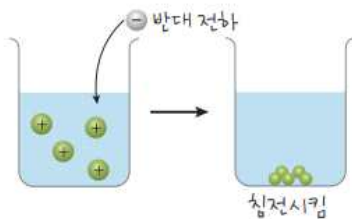
- ① 전기이동

<ex> 집진기: 매연 감소 장치



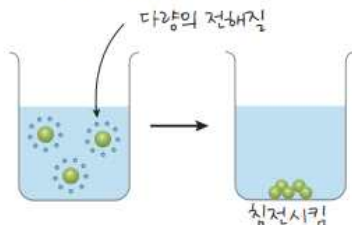
- ② 엉킴: 소수 콜로이드

<ex> 삼각주



- ③ 염석: 친수 콜로이드

<ex> 두부 제조



#### ※ 엉킴 현상

가한 전해질 \ 콜로이드	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{As}_2\text{S}_3$
$\text{NaCl}$	$9.25 \times 10^{-3} \text{M}$	$51 \times 10^{-3} \text{M}$
$\text{KNO}_3$	$12 \times 10^{-3} \text{M}$	$50 \times 10^{-3} \text{M}$
$\text{K}_2\text{SO}_4$	$0.205 \times 10^{-3} \text{M}$	$32.8 \times 10^{-3} \text{M}$
$\text{BaCl}_2$	$4.83 \times 10^{-3} \text{M}$	$0.69 \times 10^{-3} \text{M}$
$\text{MgSO}_4$	$0.22 \times 10^{-3} \text{M}$	$0.81 \times 10^{-3} \text{M}$

i)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 는  $\text{SO}_4^{2-}$ 에 의해 가장 효과적으로 침전된다

→  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 는 양성 콜로이드이다

ii)  $\text{As}_2\text{S}_3$ 는  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 에 의해 가장 효과적으로 침전된다.

→  $\text{As}_2\text{S}_3$ 는 음성 콜로이드이다.

## ● 에너지 변화와 용해과정

1. like dissolves like : 분자간의 힘이 비슷한 것끼리 잘 섞인다.

2. 용해 과정

$$\Delta G_{\text{soln}} = \Delta H_{\text{soln}} - T\Delta S_{\text{soln}}$$

$\Delta G_{\text{soln}} < 0$  일때 자발적으로 용해

$\Delta H_{\text{soln}} < 0$  일때 발열, 자발

① 용매-용매 간의 인력 끊어짐 ;  $\Delta H_1 > 0$  (흡열)

② 용질-용질 간의 인력 끊어짐 ;  $\Delta H_2 > 0$  (흡열)

→ 격자 에너지가 크면(전하량 大, 거리가 小) 잘 녹지 않는다

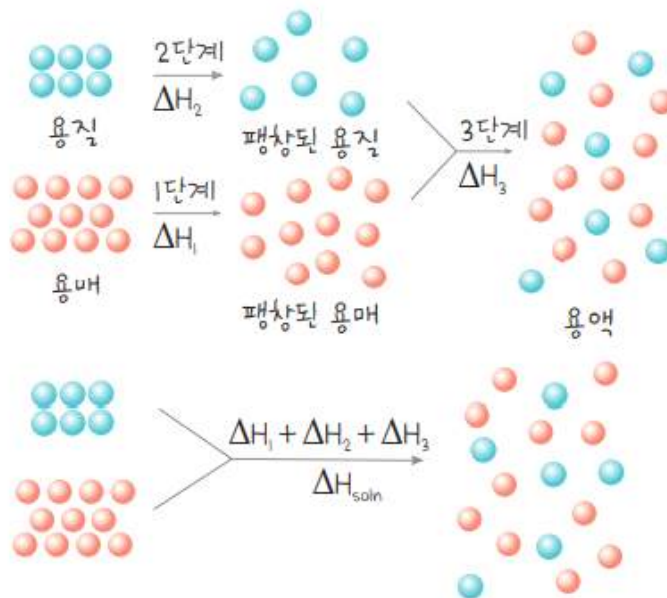
<ex>  $\text{NaCl}(s) \rightarrow \text{Na}^+(g) + \text{Cl}^-(g)$   $\Delta H_2$  : 격자 에너지

③ 용매-용질 간의 인력 형성 ;  $\Delta H_3 < 0$  (발열)

→ 전하량이 크고 거리가 짧으면 잘 녹는다.

⇒ ②와 ③ 에서 잘 녹는 기준이 다르므로 잘 녹는지, 잘 녹지 않는지는 판단할 수 없다.

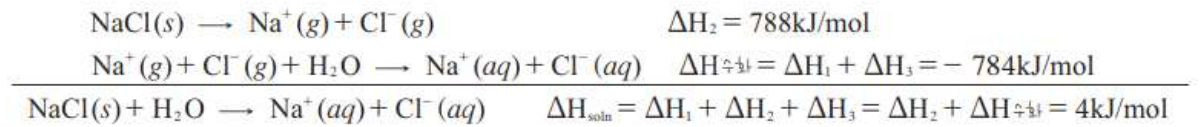
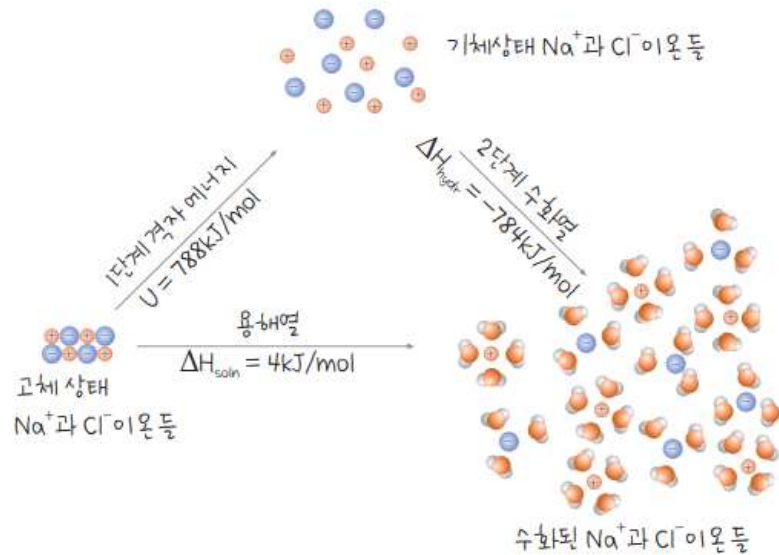
즉,  $\Delta H_{\text{soln}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 < 0$  이라면 발열반응이고, 에너지 측면만을 고려했을 때 자발이다.



'끼리끼리 녹인다'(like dissolves like)는 원칙에 의하여 NaCl과 같은 이온성 고체는 물과 같은 극성 용매에 잘 녹는다. 즉,  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  이온들과 극성인 물 분자들 간의 강한 이온-쌍극자 인력이, 물 분자들간의 쌍극자-쌍극자 인력과 그리고  $\text{Na}^+$ 와  $\text{Cl}^-$  이온들 간의 이온-이온 인력과 비슷하기 때문이다.

cf)  $\Delta H_{\text{soln}} < 0$ 이면 발열이지만  $\Delta S_{\text{soln}} = 0$ 일 때에는  $\Delta G_{\text{soln}} = \Delta H_{\text{soln}}$  이므로  $\Delta G_{\text{soln}} < 0$ 이라면  $\Delta H_{\text{soln}} < 0$ 이므로 자발적이라고 말할 수 있다.

### ※ NaCl의 용해과정



→ NaCl이 자발적으로 물에 녹는다면 에너지 측면으로는 4kJ이라 흡열이고 비자발이지만, 엔트로피 증가 측면이 더 강해서 자발적 반응이 가능하다고 추측할 수 있다.

cf)  $\Delta H_2 = \Delta H_{\text{격자}}$  이며  $\Delta H_{\text{soln}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_{\text{격자}} + \Delta H_{\text{수화}}$ 이다. 이때  $\Delta H_{\text{격자}}$ 는 이온결정이 해당 성분 이온(g)으로 해리될 때의 값이므로 (+)값이고  $\Delta H_{\text{수화}}$ 는 (-)값이다. 따라서  $\Delta H_{\text{soln}}$ 의 부호는 수화엔탈피가 격자엔탈피보다 절대값이 크면 (-)이고 반대로 격자엔탈피가 수화엔탈피보다 절대값이 크면 (+)값이다.

### ● 농도의 단위

- ① 몰농도(M) = 용액 1000mL : 용질의 mol 수
- ② 몰랄농도(m) = 용매 1000g : 용질의 mol 수
- ③ %농도 = 용액 100g : 용질의 g 수
- ④ ppm = 용액 1000g (용액 1000mL) : 용질의 mg 수
- ⑤ ppb = 용액 1000g (용액 1000mL) : 용질의 μg 수

※  $\left\{ \begin{array}{l} \text{부피기준} \rightarrow \text{온도에 따라 변한다.} \\ \text{질량기준} \rightarrow \text{온도에 따라 변하지 않는다.} \end{array} \right.$

cf) 부피를 기준으로 하는 몰농도는 온도에 따라 변한다.

[문제 1]

1.18g/mL의 밀도를 가지고 있는 35%(by weight) HCl(fw : 36.5) 산용액의 몰농도는?

- ① 11.3M                      ② 12.3M                      ③ 3.8M                      ④ 5.6M

해설)

35%는 용액 100g에 용질 35g이 녹아 있다는 것을 말하는 것이다.

즉, 용액 100g : 용질 35g = 용액 1000g : 용질 350g

= 용액 847.5ml : 용질 350g(밀도로서 질량과 부피를 환산해 준 것임)

= 용액 1000ml : 413g = 용액 1000ml : 용질 11.3mole이므로 11.3M이다.

정답 : ①

[문제 2]

4M 황산 용액의 밀도는 1.2g/mL이다. 이 황산의 몰랄농도는?(단, 황산의 분자량은 100으로 가정하라.)

- ① 3.5                      ② 4.5                      ③ 5.0                      ④ 5.5

해설)

4M이란 용액 1000mL에 용질이 4mole 있다는 것을 의미한다.

즉, 용액 1000mL : 4mole = 용액 1000mL : 용질 400g = 용액 1200g : 용질 400g

(밀도를 이용하여 mL 단위와 g 단위를 맞추어준 것임)

= 용매 800g : 용질 400g = 용매 1000g : 용질 500g = 용매 1000g : 용질 5mole이므로 5.0m이다.

정답 : ③

[문제 3]

백만 분의 일(ppm)과 십억 분의 일(ppb) 단위는 환경 화학자들이 많이 사용한다. 일반적으로 1ppm은 용액 10<sup>6</sup>당 용질 1을 의미한다. 질량에 대한 수식으로는

$$\text{ppm} = \frac{\mu\text{g 용질}}{\text{g 용액}} = \frac{\text{mg 용질}}{\text{kg 용액}}$$

매우 묽은 수용액의 경우, 1.0ppm 농도는 1.0mL 용액당 용질 1.0과  $\mu\text{g}$  같고, 1.0g 용액과 같다. 10억분의 1도 비슷한 방법으로 정의된다. 다음 수용액의 몰농도를 계산하시오.

- (1) 물속의 5.0 ppb Hg
- (2) 물속의 1.0 ppb  $\text{CHCl}_3$
- (3) 물속의 10.0 ppm As
- (4) 물속의 0.10 ppm DDT( $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5$ )

해설)

$$(1) 5.0\text{ppb Hg in water} = \frac{5.0\text{ng Hg}}{\text{g soln}} = \frac{5.0 \times 10^{-9} \text{ g Hg}}{\text{mL soln}}$$

$$\frac{5.0 \times 10^{-9} \text{ g Hg}}{\text{mL soln}} \times \frac{1\text{mol Hg}}{200.6\text{g Hg}} \times \frac{1000\text{mL}}{\text{L}} = 2.5 \times 10^{-8} \text{ M Hg}$$

$$(2) \frac{1.0 \times 10^{-9} \text{ g CHCl}_3}{\text{mL}} \times \frac{1\text{mol CHCl}_3}{119.37\text{g CHCl}_3} \times \frac{1000\text{mL}}{\text{L}} = 8.4 \times 10^{-9} \text{ M CHCl}_3$$

$$(3) 10.0\text{ppm As} = \frac{10.0\mu\text{g As}}{\text{g soln}} = \frac{10.0 \times 10^{-6} \text{ g As}}{\text{mL soln}}$$

$$\frac{10.0 \times 10^{-6} \text{ g As}}{\text{mL soln}} \times \frac{1\text{mol As}}{76.92\text{g As}} \times \frac{1000\text{mL}}{\text{L}} = 1.33 \times 10^{-4} \text{ M As}$$

$$(4) \frac{0.10 \times 10^{-6} \text{ g DDT}}{\text{mL}} \times \frac{1\text{mol DDT}}{354.46\text{g DDT}} \times \frac{1000\text{mL}}{\text{L}} = 2.8 \times 10^{-7} \text{ M DDT}$$

## ● 고체의 용해도

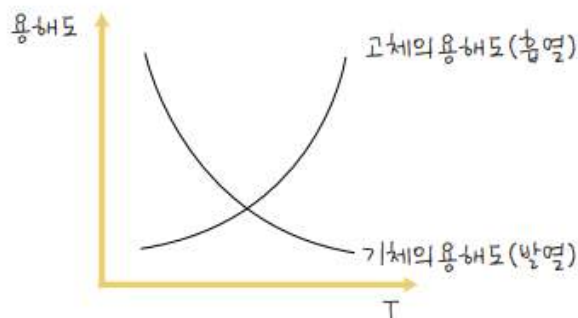
① 정의 : 어떤 온도에서 용매 100g 속에 존재하는 용질의 g 수 (단위 없음 or mol/L)

※ 용해도 30이라면 % 농도는?

$$\% \text{ 농도} = \frac{30}{130} \times 100$$

cf) 고체의 용해도는 용매 1L에 녹은 몰수나 g수로 표시하는 경우도 있다. 이 경우에 단위는 mol/L, g/L이다.

② 용해도 곡선



- 고체의 용해도 (흡열)

i) Why 흡열?

고체 용질 분자간 인력 크다 → 분자간 인력을 끊는데 많은 열 필요 ( $\Delta H_2$ 가 크다)



ii) Why 비례? (온도  $\propto$  용해도)

주위의 온도가 높으면 열을 효과적으로 흡수 할 수 있기 때문

- 기체의 용해도 (발열)

iii) Why 발열?

기체 분자 사이에는 인력이 거의 없다  $\rightarrow$  녹을 때 기체 분자와 용매 사이에 인력 형성  $\rightarrow$  발열 ( $\Delta H_3$ 가 크다)

iv) Why 반비례? (온도  $\propto \frac{1}{\text{용해도}}$ )

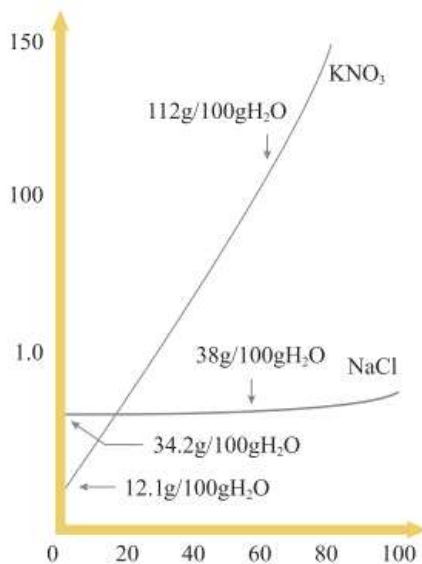
주위의 온도가 낮으면, 열을 효과적으로 방출 할 수 있기 때문

③ 고체의 용해도는 압력에 무관하다.

<ex> 소금을 물에 녹일 때 물에 넣어 저으면서 녹이지 압력을 가해서 녹이지 않는다.

## ● 분별결정

: 온도에 따른 고체의 용해도 차이에 따라 두 고체를 분리하는 방법



(60°C) KNO<sub>3</sub>의 용해도 : 112g

NaCl의 용해도 : 38g

(0°C) KNO<sub>3</sub>의 용해도 : 12.1g

NaCl의 용해도 : 34.2g

① 60°C H<sub>2</sub>O에 90g KNO<sub>3</sub> + 10g NaCl을 녹임

$\rightarrow$  모두 녹음

② 0°C로 냉각시킴

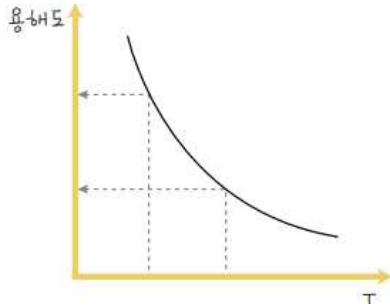
$\rightarrow$  KNO<sub>3</sub> : (90 - 12.1)g 석출

NaCl : 10g 모두 녹아 있음

③ KNO<sub>3</sub>와 NaCl을 분리 가능

## ● 기체의 용해도

### ① 기체의 용해도 곡선

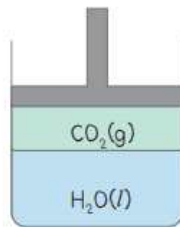


기체의 용해도는 온도에 반비례한다.

<ex> 용존산소량은 산물에서 많음

※ 열오염 : 발전소에서 쓴 냉각수를 식히지 않은 상태로 바다에 방출시키면 밀도가 작은 더운물이 수면에 뜨게 되고 이것은 산소가 물에 녹아 들어 가는 것을 차단하여 용존 산소량을 부족하게 하므로 물고기가 폐사한다.

### ② 기체의 용해도는 압력에 비례한다. → 헨리의 법칙 <ex> 사이다, 맥주의 거품, 잠수병



cf) 이때 기체의 압력은 관심 있는 기체의 압력이므로 관심 있는 기체의 부분압이다. 예를 들어 공기 중  $\text{CO}_2(\text{g})$ 를 물에 녹이려면 기체의 압력은  $P_{\text{CO}_2}$ 이다.

#### i) 헨리의 법칙 첫번째 표현

★ 물의 양이 2배가 되면 mole 수도 2배가 된다

용해도  $\propto k \cdot P$

헨리의 법칙 상수  $k$ 의 단위?  $\text{mol/L} \cdot \text{atm}$

atm, torr, mmHg

※  $k$ 의 단위가  $\text{mol/L} \cdot \text{atm}$ 일 때는 용해도  $= k \cdot P$ 식을 쓴다.

#### ii) 헨리의 법칙 두번째 표현

액체에 녹는 기체 B의 몰분율( $X_B$ )은 기체의 부분압력( $P_B$ )에 비례한다.

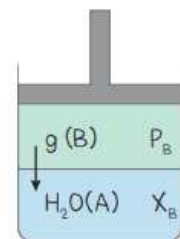
: 압력( $P_B$ )크다 → 물에 많이 녹는다 → 몰분율( $X_B$ ) 크다

$$P_B = X_B \cdot K_B$$

$$(K_B: \text{헨리의 법칙 상수}, X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B})$$

몰분율은 단위가 없으므로  $P_B$ 와  $K_B$ 의 단위는 같다.(atm, torr, mmHg)

※  $K_B$ 의 단위가 압력 단위일 때는  $P_B = X_B \cdot K_B$ 식을 쓴다.



### ③ 기체의 용해도는 부피에 무관하다.

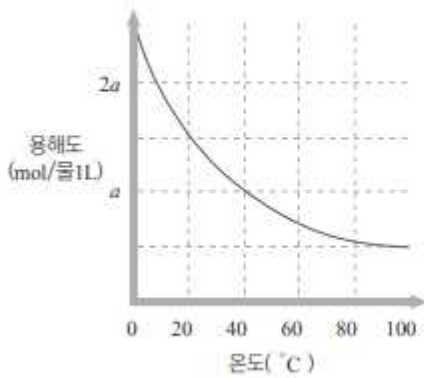
cf) 물 1L에 0.1몰의 기체가 녹는다면 물 2L에는 0.2몰의 기체가 녹는다.

● 공기 중에서 기체의 물분율 주어지고, 물 속에서 기체의 물분율 구하는 문제

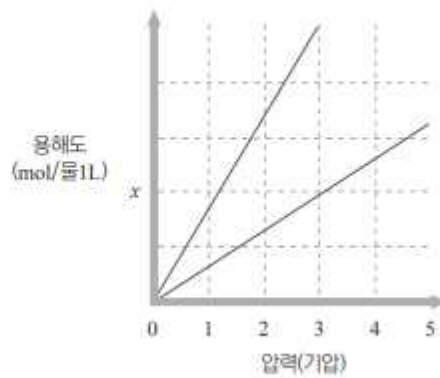
공기 중  $\text{CO}_2$ 의 물분율( $X'_{\text{CO}_2} = \frac{\text{CO}_2\text{의 몰수}}{\text{전체 공기의 몰수}} = 0.000345$ )이고 헨리의 법칙 상수( $K_{\text{CO}_2} = 1.25 \times 10^6 \text{ Torr}$ )일 때 물속에서의  $\text{CO}_2$ 의 물분율( $X_{\text{CO}_2}$ )를 구해보기 위해 먼저  $\text{CO}_2$ 의 부분압을 구해보면  $P_{\text{CO}_2} = X'_{\text{CO}_2} \times P = 0.000345 \times 760 \text{ Torr} = 0.262 \text{ Torr}$ (공기의 압력은 760Torr이므로)이며  $P_{\text{CO}_2} = X_{\text{CO}_2} \times K_{\text{CO}_2}$ ,  $0.262 \text{ Torr} = X_{\text{CO}_2} \times 1.25 \times 10^6 \text{ Torr}$ 이므로  $X_{\text{CO}_2} = 2.1 \times 10^{-7}$ 이다.

[문제]

그림 (가)는 기체X의 부분압력이 1기압 일 때 온도에 따른 용해도를, (나)는 0℃와 40℃에서 X의 부분압력에 따른 용해도를 나타낸 것이다. (단, 기체X는 헨리의 법칙을 만족한다.)



(가)



(나)

① (나)의 두 직선 중 어느 것이 0℃이며 어느 것이 40℃에서의 그림인가?

(나)에서 기울기가 더 가파른 그래프는 0℃ 그래프이고 기울기가 더 완만한 그래프는 40℃ 그래프이다. 기체는 낮은 온도에서 용해도가 더 크기 때문이다.

② (나)에서의 x값은?

(나)에서 x값은 3a이다. (가)를 통해서 40℃, 1atm에서 용해도는 a였음을 알 수 있다. 그러므로 (나)에서 40℃, 3atm인 지점의 용해도는 3배 큰 3a가 된다.

③ 100℃에서의 직선의 기울기는?

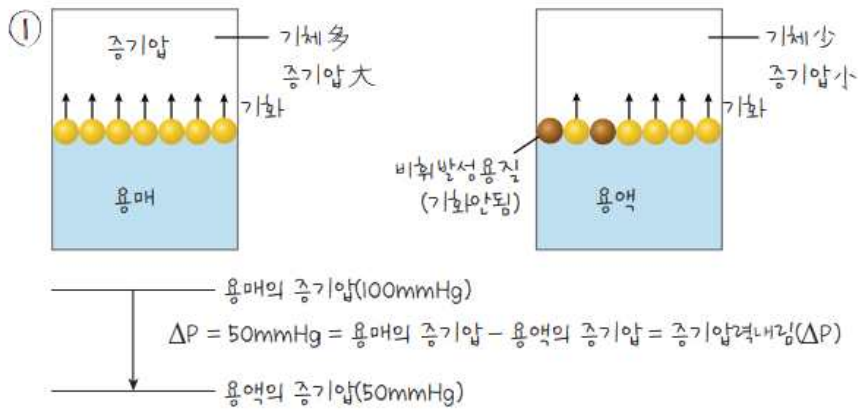
(가)그림을 통해 100℃, 1atm에서 용해도가  $\frac{a}{2}$ 라는 것을 알 수 있으므로 100℃, 6atm에서 용해도가 3a 즉 x가 됨을 알 수 있다. 따라서 100℃에서의 직선의 기울기는  $\frac{x}{6}$ 이다.



## ● 용액의 총괄성

: 용질의 종류에는 무관하고 용질의 양에 의존하는 성질

### 1. 증기압력 내림

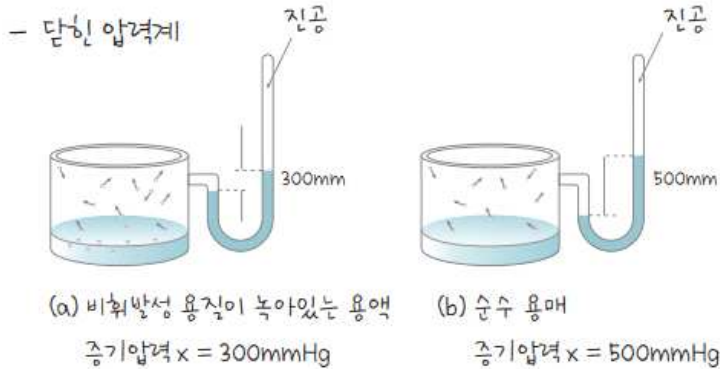


⇒ 용매의 증기압 > 용액의 증기압

※ 증기압 : 액체와 기체가 공존할 때, 동적 평형 상태에서 기체의 압력 → 증기압은 온도에만 의존

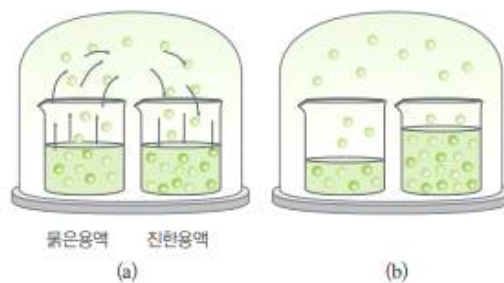
cf) 농도가 진할수록 증기압력 내림은 더 커진다. 즉 농도가 진할수록 용액의 증기압은 용매의 증기압보다 더 작아지게 된다.

### ② 증기압의 측정과 증기를 통한 농도의 변화



⇒ 용매의 증기압 > 용액의 증기압

용매의 증기압은 500mmHg이며 용액의 증기압이 300mmHg이므로 증기압력 내림( $\Delta P$ )은 200mmHg이다.



(a) 초기 상태에서는 묽은 용액과 진한 용액이 존재하다가 (b)의 평형에 도달하면 묽은 용액은 증기압이 크므로 증발되어 농도가 진해지고 진한 용액은 농도가 묽어지게 된다.



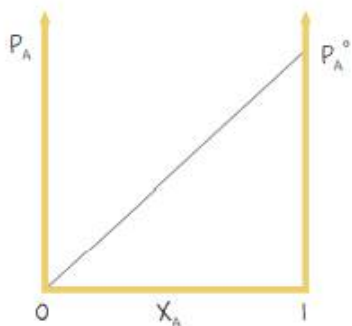
이때 양쪽의 용질이 동일할 때에는 몰농도, 몰랄농도, %농도, 밀도까지도 동일해지나 양쪽의 용질이 다를 때에는(둘 다 비전해질일 경우) 오직 몰랄농도(m)만이 동일해지고 양쪽의 용질이 하나는 비전해질 하나는 전해질일 경우에는  $m_i$ (총몰랄농도)가 동일해지므로 몰랄농도(m)도 다르다.

### ③ 비휘발성 용질과 관련된 라울의 법칙

용매 : A  
용질 : B

$P_A = X_A \cdot P_A^\circ$  ( $P_A$  : 용액의 증기압,  $X_A$  : 용매의 몰분율,  $P_A^\circ$  : 순수한 용매의 증기압)

→ 용액의 증기압은 용질의 종류에 관계없이 용매의 몰분율에 비례한다.



$$(0 \leq X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \leq 1, X_A + X_B = 1)$$

i) 이상용액

$P_A$ 와  $X_A$ 에 대한 그림이 직선이 나오는 라울의 법칙을 만족하는 용액을 이상용액이라고 한다. 이상용액은 혼합 시 혼합열과 온도변화가 없다. 즉  $\Delta H_{\text{soln}}^\circ = 0$ ,  $\Delta T = 0$ 이다.

ex) 25°C에서의 순수한  $H_2O$ 의 증기압을 24mmHg라고 했을 때 9몰의  $H_2O$ 와 1몰의 설탕을 섞은 용액의 증기압은?

해설)

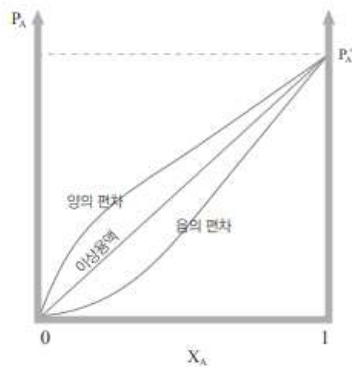
$$P_A = X_A \times P_A^\circ = \frac{9}{9+1} \times 24 = 21.6 \text{ mmHg}$$

증기압력 내림( $\Delta P$ )은  $24 \text{ mmHg} - 21.6 \text{ mmHg} = 2.4 \text{ mmHg}$ 이다.

- 증기압력 내림( $\Delta P$ )식

$\Delta P = \text{용매의 증기압} - \text{용액의 증기압} = P_A^\circ - P_A = P_A^\circ - X_A P_A^\circ = (1 - X_A) P_A^\circ$   
 $= X_B P_A^\circ$ 이다. 위의 예시에서  $\Delta P = X_B P_A^\circ = \frac{1}{9+1} \times 24 = 2.4 \text{ mmHg}$ 임을 쉽게 구할 수 있다.

ii) 비이상 용액 : 양의 편차, 음의 편차



a. 음의 편차 : 음의 편차는 이상용액보다 증기압이 작으며 용매와 용질 분자가 서로 강하게 끌어당겨서 용매가 기화하려는 경향을 감소시킬 때 생긴다.

- 용매-용질간의 인력大

$$\left[ \begin{array}{l} \text{용매-용매 사이의 인력 깨때 필요한 에너지 : } \Delta H_1 \\ \text{용질-용질 사이의 인력 깨때 필요한 에너지 : } \Delta H_2 \\ \text{용매-용질 사이의 인력 형성시 방출 에너지 : } \Delta H_3 \end{array} \right.$$

$\Delta H_2$ 이 굉장히 큰 (-)값을 갖는다.

$$\therefore \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_{\text{soln}} < 0$$

- $\Delta H_{\text{soln}} < 0$  (발열)

- $\Delta T > 0$

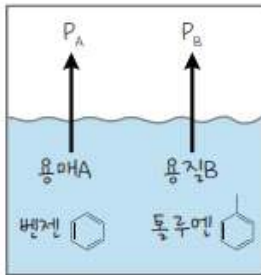
b. 양의 편차 : 양의 편차는 이상용액보다 증기압이 크며 음의 편차와는 반대로 용매와 용질 간의 인력이 거의 작용하지 않을 때 생길 수 있다.

- 용매-용질간의 인력小

- $\Delta H_{\text{soln}} > 0$  (흡열)

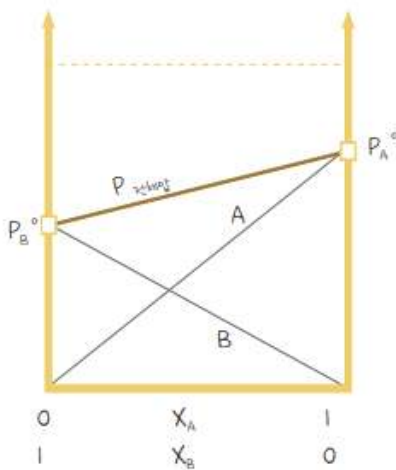
- $\Delta T < 0$

④ 휘발성 용질과 관련된 라울의 법칙



- 달톤의 법칙 :  $P = P_A + P_B$
- 라울의 법칙 :  $P = X_A P_A^\circ + X_B P_B^\circ$

i) 이상용액



벤젠과 톨루엔이 같은 몰 수만큼 섞여 있을 때 혼합용액의 증기압은?

- 순수한 벤젠(c1ccccc1)의 증기압 : 96mmHg
- 순수한 톨루엔(c1ccccc1C)의 증기압 : 30.3mmHg

$$P = X_A P_A^\circ + X_B P_B^\circ$$

$$= \frac{1}{2}(96 + 30.3) = 63.2 \text{ mmHg}$$

← 같은 몰수로 섞였으므로

→ 혼합용액의 증기압은 낮은 것 보다는 높고, 높은 것 보다는 낮다.  
같은 몰수로 섞였을 때는 두 증기압의 평균 값이다.

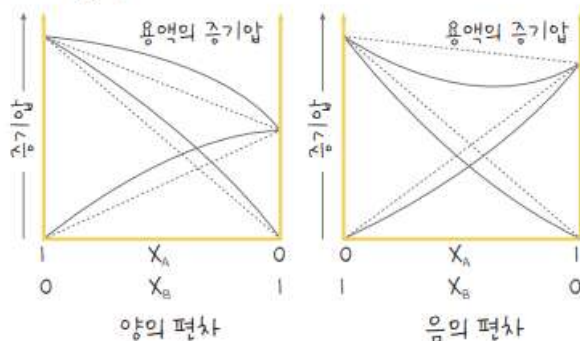
<ex>  $P_A^\circ = 100 \text{ mmHg}$ 와  $P_B^\circ = 300 \text{ mmHg}$ 를 같은 몰수로 섞었을 때 혼합용액의 증기압은?

$$\frac{1}{2} \times 100 + \frac{1}{2} \times 300 = 200 \text{ mmHg}$$

cf) 휘발성 용매와 용질을 같은 몰수만큼 섞었을 때의 증기압은 두 증기압의 평균값이며 이 혼합용액의 끓는점도 두 물질의 중간값이다.

위 그림에서 직선 A는  $P_A = X_A P_A^\circ$ 에 대한 식의 직선이고 직선 B는  $P_B = X_B P_B^\circ$ 에 대한 식의 직선이며 직선 P\_ideal은  $P = X_A P_A^\circ + X_B P_B^\circ$ 에 대한 식이다. 또한  $P_A^\circ$ 가  $P_B^\circ$ 보다 크므로 순수한 A는 순수한 B보다 증기압이 크고 분자간의 힘은 작으며 기화열이 작고 끓는점이 낮다는 것을 추론할 수 있다.

ii) 비이상용액



<ex> 25°C 에서 순수 A의 증기압력 : 100mmHg, 순수 B의 증기 압력 : 300mmHg

if) 혼합용액의 압력이 200mmHg라면?

→ 이 용액은 이상 용액이다. ( $P = X_A P_A^\circ + X_B P_B^\circ$  식이 성립하므로)

if) 혼합 용액의 압력이 170mmHg라면?

→ 이 용액은 음의 편차를 갖는다. (200mmHg보다 작으므로)

= 용매 - 용질 간의 인력 大

=  $\Delta H_{\text{soln}} < 0$

=  $\Delta T > 0$

if) 혼합 용액의 압력이 230mmHg라면?

→ 이 용액은 양의 편차를 갖는다. (200mmHg보다 크므로)

= 용매 - 용질 간의 인력 小

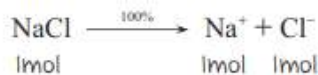
=  $\Delta H_{\text{soln}} > 0$

=  $\Delta T < 0$

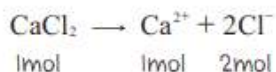
#### ○ 여러 가지 용액의 행동 요약

용질(A)와 용매(B)입자 사이의 인력	$\Delta H_{\text{용액}}$	용액 형성에 대한 $\Delta T$	Raoult의 법칙에서 벗어남
용질 ↔ 용질, 용매 ↔ 용매 ≡ 용질 ↔ 용매	0	0	없음(이상용액)
용질 ↔ 용질, 용매 ↔ 용매 < 용질 ↔ 용매	발열	+	음의 편차
용질 ↔ 용질, 용매 ↔ 용매 > 용질 ↔ 용매	흡열	-	양의 편차

#### ⑤ 전해질의 경우



→ 입자 2배 효과 (2몰) : 용액의 총괄성이란 용질의 종류에 무관하고 입자의 개수에만 관계하는 성질이므로



→ 입자 3배 효과 (3몰)

⇒ 비전해질은 섞었을 때보다 전해질을 섞었을 때  $\Delta P$  값이 크다. 전해질의 경우 용질의 기여도가 크기 때문



[문제]

25°C에서의 순수한 H<sub>2</sub>O의 증기압을 24mmHg라고 했을 때 9몰의 H<sub>2</sub>O와 1몰의 NaCl을 섞은 용액의 증기압은?(단, 전해질은 100% 해리되었다고 가정한다.)

해설)

전해질이 100% 해리되었으므로 용질의 총 몰수는 2몰이다. 따라서  $P_A = X_A \times P_A^\circ = \frac{9}{9+2} \times 24 = 19.6\text{mmHg}$ 이며 증기압력 내림( $\Delta P$ )은  $24\text{mmHg} - 19.6\text{mmHg} = 4.4\text{mmHg}$ 이

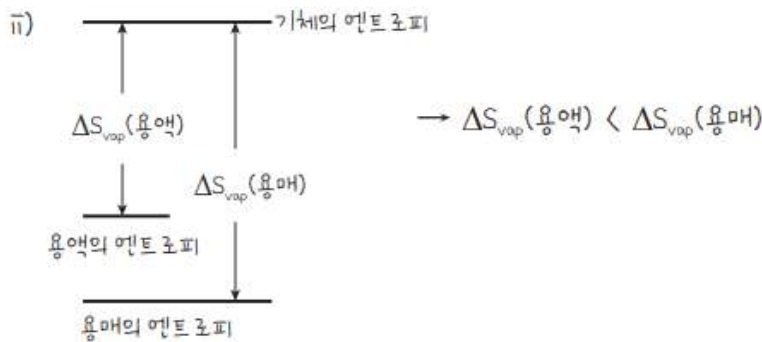
다. 또는  $\Delta P = X_B P_A^\circ = \frac{2}{9+2} \times 24 = 4.4\text{mmHg}$ 로도 구할 수 있다.

## ⑥ 열역학적 관점

용액이 증기로 바뀔 때의 깁스 함수 :  $\Delta G_{\text{vap}}(\text{용액}) = \Delta H_{\text{vap}}(\text{용액}) - T\Delta S_{\text{vap}}(\text{용액})$   
↑ 비슷 ↓

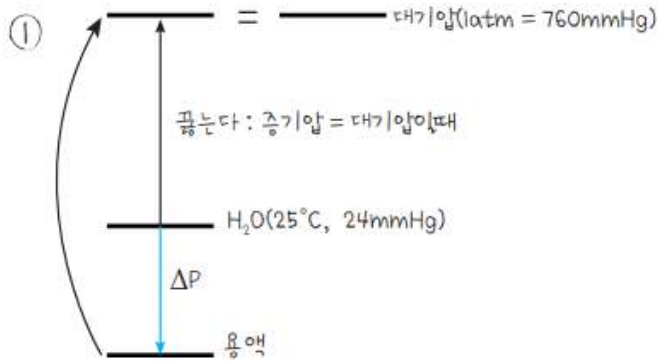
용매가 증기로 바뀔 때의 깁스 함수 :  $\Delta G_{\text{vap}}(\text{용매}) = \Delta H_{\text{vap}}(\text{용매}) - T\Delta S_{\text{vap}}(\text{용매})$   
↑ ↓  
 더 (-) = 더 자발 (= 더 증기가 잘 됨)

i)  $\Delta H_{\text{vap}}(\text{용액})$ : 용매 - 용질간의 인력을 끊고 기화됨



⇒ 증기압력 내림의 열역학적 이유는 용매의 엔트로피 변화가 용액의 엔트로피 변화보다 크기 때문이다.

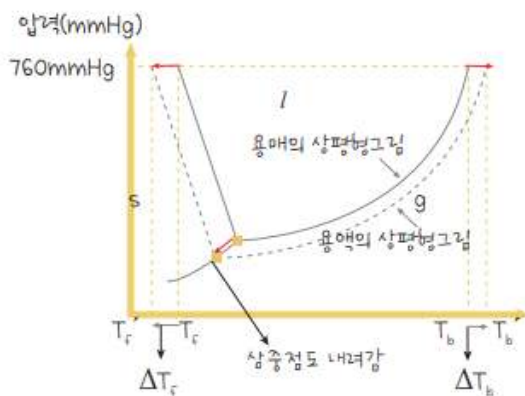
## 2. 끓는점 오름과 어는점 내림



용액의 증기압은 용매의 증기압보다 더 낮다.

→ 더 많은 열을 가해줘야 증기압이 대기압과 같아진다.

→ 용액의 끓는점은 용매의 끓는점보다 높다.



⇒ 용액의 끓는점 오름, 어는점 내림, 삼중점 내림은 용액의 증기압력 내림 때문이다

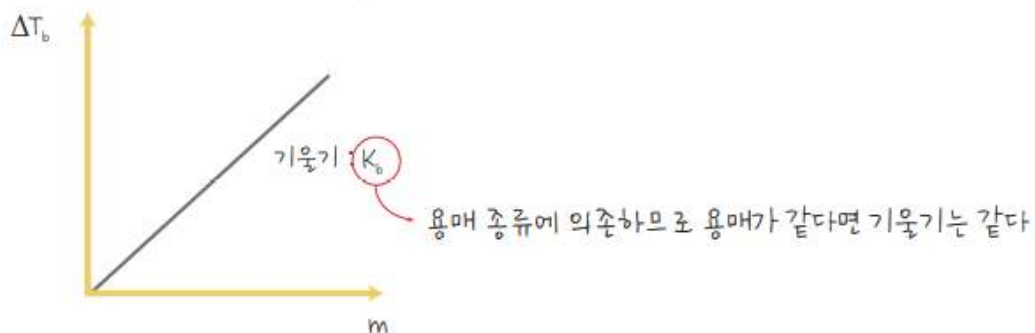
②  $\Delta T_b = K_b \cdot m$   $\Delta T_f = K_f \cdot m$

몰랄농도(m) =  $\frac{\text{용질 몰 수}}{\text{용매 1000g}}$

$\Delta T_f = K_f \cdot m$

※  $K_b, K_f \rightarrow$  용매의 종류에 의존하는 상수 값으로 용매가 바뀌면 달라진다.

용매가 H<sub>2</sub>O일 때  $\left( \begin{matrix} K_b = 0.512 \\ K_f = 1.86 \end{matrix} \right)$



### ③ 분자량 구하기

$$\text{용매 } Wg : \text{용질 } wg = \text{용매 } 1000g : \text{용질 } xg$$

$$x = \frac{1000 \cdot w}{W} ; \text{용매 } 1000g \text{ 속에 들어 있는 용질의 } g \text{ 수}$$

→ 분자량으로 나누어 주면 몰랄 농도가 됨

$$\text{몰랄농도}(m) = \frac{1000 \cdot w}{W} / M$$

→ 용질의 분자량을 구할 수 있다.

이 몰랄농도를  $\Delta T_b = K_b \times m$ 에 대입하면 분자량을 구할 수 있다.

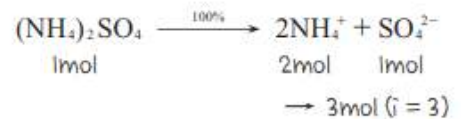
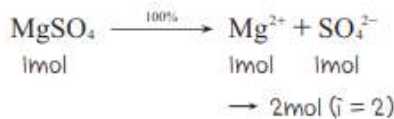
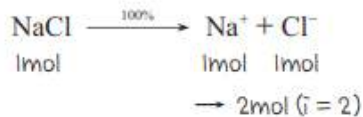
### ④ Van't Hoff factor(i)

: 전해질 1mol에 들어 있는 이온의 몰 수

$$\Delta T_b = K_b \cdot m \rightarrow \Delta T_b = K_b \cdot m \cdot i$$

전해질인 경우 Van't Hoff factor 도입 (비전해질인 경우  $i = 1$ )

i) 100% 해리될 때



ii) 100% 해리가 되지 않는 경우 :  $i$  값은 이론치보다 작아진다

※  $i$  값에 영향을 주는 요인

a) 전하량 : 전하량 大  $\rightarrow i$  값 小

→ 전하량이 큰 이온 결합성 물질은 정전기적 인력이 크기 때문에 역반응으로 진행되는 경향이 크다.

⇒  $i$  값은 작아진다. (100% 해리 안 됨)

b) 농도 : 농도가 묽으면  $i$  값은 이론치에 접근한다.

→ 농도가 묽으면 양이온과 음이온 사이의 거리가 멀다

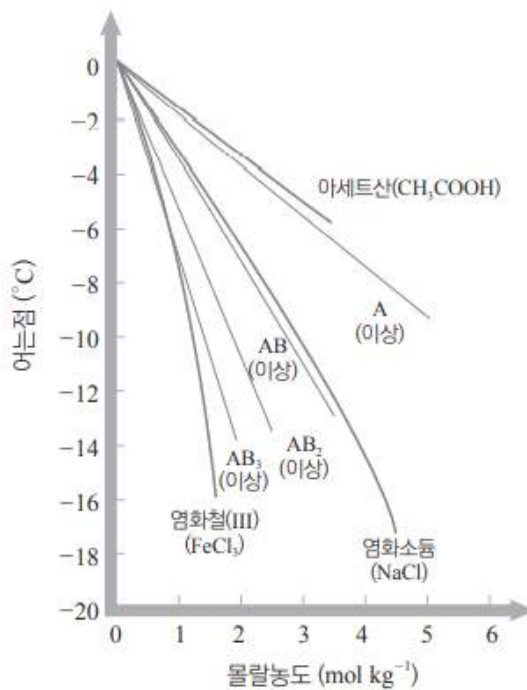
⇒ 용액이 묽으면 묽을수록  $i$  값은 이론치에 접근한다.

cf) 반트호프 팩터  $i$ 의 이론치 값은 1몰의 전해질이 100%해리된다고 가정했을 때 이온의 몰수이다. 즉 전해질의 종류만 보면 이론치 값을 알 수 있다.

cf) 만약 1000g의 물속에서 1몰의 NaCl이 90%만 해리된다고 가정하면 NaCl의 몰랄농도 0.1m이고  $\text{Na}^+$ 의 몰랄농도와  $\text{Cl}^-$ 의 몰랄농도는 0.9m이므로  $m_i$ 값은 1.9m이며 이는 총몰랄농도를 의미한다.

cf) 용액의 끓는점을  $T_b'$ 라고 하고 용매의 끓는점을  $T_b$ 라고 하면 끓는점 오름  $\Delta T_b = T_b' - T_b$ 이므로  $T_b' = \Delta T_b + T_b$  이고  $T_b' = K_b m_i + T_b$  이다. 따라서  $T_b'$ 를 y축으로 몰랄농도  $m$ 을 x축으로 놓고 그림을 그리면 기울기가  $K_b i$ 이고 y 절편이  $T_b$ 인 직선이 나오게 된다. (양의 기울기를 가진 직선)

cf) 용액의 어는점을  $T_f'$ 라고 하고 용매의 어는점을  $T_f$ 라고 하면 어는점 내림  $\Delta T_f = T_f - T_f'$ 이므로  $T_f' = -\Delta T_f + T_f$  이고  $T_f' = -K_f m_i + T_f$  이다. 따라서  $T_f'$ 를 y축으로 몰랄농도  $m$ 을 x축으로 놓고 그림을 그리면 기울기가  $-K_f i$ 이고 y 절편이  $T_f$ 인 직선이 나오게 된다. (음의 기울기를 가진 직선)



### 이온화도( $\alpha$ )와 Van't Hoff factor( $i$ )의 관계

$$\text{이온화도}(\alpha) = \frac{\text{이온화된 농도}}{\text{전해질의 초기농도}}$$

[문제]

물 100g에  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ( $M = 132$ ) 33g을 녹인 용액의 어는 점이  $-11.16^\circ\text{C}$ 이었다. 이 용액에서  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 이온화도는? (단, 물의 몰랄내림상수  $K_f = 1.86$ 이다)

- ① 0.6                      ② 0.7                      ③ 0.8                      ④ 0.9                      ⑤ 1.0

해설)

오류!



$$100\% : 2 = 90\% : 1.8$$

이렇게 풀면 안 된다.

$$\begin{aligned} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \text{의 몰랄 농도}(m) &= \text{용매 } 100\text{g} : \text{용질 } 33\text{g} \\ &= \text{용매 } 1000\text{g} : \text{용질 } 330\text{g} \\ &= \text{용매 } 1000\text{g} : \text{용질 } 2.5\text{몰} \end{aligned}$$

$$\therefore \text{몰랄 농도}(m) = 2.5m$$

$$\Delta T_f = 11.16^\circ\text{C}$$

$$\Delta T_f = K_f \cdot m \cdot \hat{i}$$

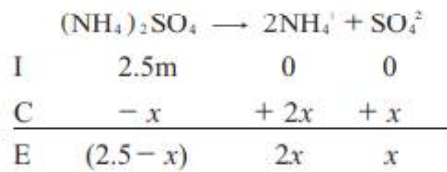
$$11.16 = 1.86 \times 2.5 \times x$$

$$\hat{i} = 2.4$$

$$\rightarrow \hat{i} \text{의 이론치가 } 3 \text{이므로 } \frac{2.4}{3} = 0.8(X) ; \text{구한 } \hat{i} \text{ 값을 보고 } 100\% \text{ 해리가 아님을 알 수 있다}$$

※  $\hat{i}$  값을 구하는 방법

i) 원칙적인 방법 : ICE법 +  $m \cdot \hat{i}$  (총 몰랄농도)



$$\text{총 몰랄 농도} = (2.5 - x) + 2x + x$$

$$2.5 + 2x = m \cdot \hat{i} = 2.5 \times 2.4 = 6$$

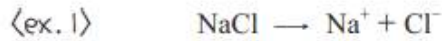
$$\therefore x = 1.75 \text{ (이온화된 농도)}$$

$$\alpha = \frac{1.75}{2.5} = 0.7$$

정답 : ②



ii) JQ



Im

100% 이온화	0	1	1	$\bar{i} = 2$
90% 이온화	0.1	0.9	0.9	$\bar{i} = 1.9$
80% 이온화	0.2	0.8	0.8	$\bar{i} = 1.8$



Im

100% 이온화	0	2	1	$\bar{i} = 3$
90% 이온화	0.1	1.8	0.9	$\bar{i} = 2.8$
80% 이온화	0.2	1.6	0.8	$\bar{i} = 2.6$
70% 이온화	0.3	1.4	0.7	$\bar{i} = 2.4$

⑤ 열역학적 관점

$$\Delta G_{\text{vap}}(\text{용액}) = \Delta H_{\text{vap}}(\text{용액}) - T_b' \Delta S(\text{용액}) \rightarrow \text{끓는점문 평형상태이므로 } \Delta G_{\text{vap}} = 0$$

$$\Delta G_{\text{vap}}(\text{용매}) = \Delta H_{\text{vap}}(\text{용매}) - T_b \Delta S(\text{용매})$$

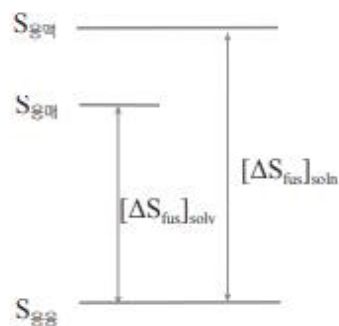
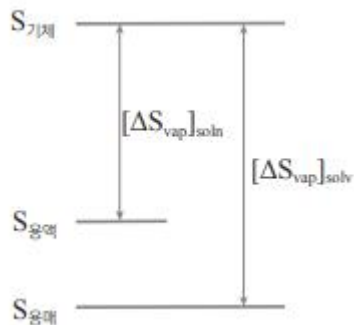
$$\rightarrow \Delta H_{\text{vap}}(\text{용액}) \approx \Delta H_{\text{vap}}(\text{용매})$$

$$\rightarrow \Delta S_{\text{vap}}(\text{용매}) > \Delta S_{\text{vap}}(\text{용액})$$

$$\rightarrow T_b' = \frac{\Delta H_{\text{vap}}(\text{용액})}{\Delta S_{\text{vap}}(\text{용액})} > T_b = \frac{\Delta H_{\text{vap}}(\text{용매})}{\Delta S_{\text{vap}}(\text{용매})} ; \text{용액의 끓는점이 용매의 끓는점보다 높다.}$$

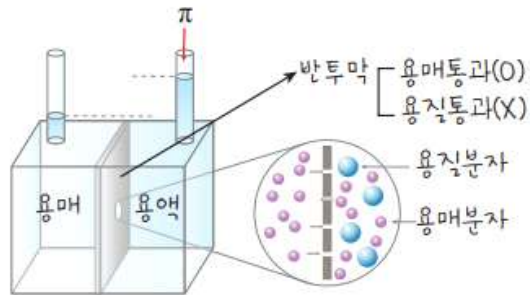
⇒ 증기압력 내림의 열역학적 이유는 용액의 엔트로피가 용매의 엔트로피보다 크기 때문이다.

즉, 용액의  $\Delta S$ 가 작기 때문이다.

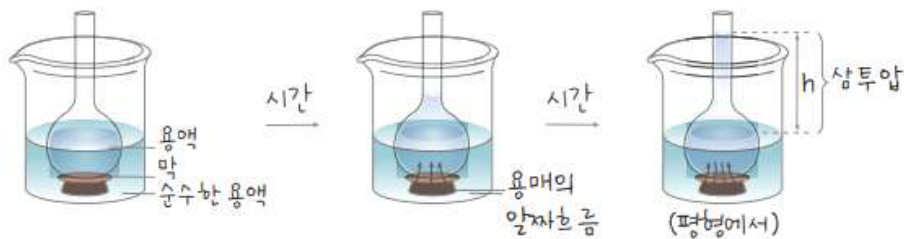


### 3. 삼투압( $\pi$ )

① 정의 : 용액쪽으로의 용매의 움직임은 제어하는 압력



② 삼투압의 측정



$\Rightarrow$  높이를 측정하면  $P = \rho gh$ 로 삼투압 계산 가능

③ 공식

$$\pi = MRT$$

(M : 몰농도, R :  $0.082 \text{ atm} \cdot \text{L/mol} \cdot \text{K}$ , T : 절대온도)

$$\pi = \frac{n}{V}RT \quad (n : \text{몰 수}, V : \text{부피})$$

$$\pi V = nRT \quad \left( n = \frac{w(\text{현재 질량})}{M(\text{분자량})} \right)$$

$$\pi V = \frac{w}{M}RT$$

$\Rightarrow$  분자량(M)과 삼투압( $\pi$ )은 반비례한다

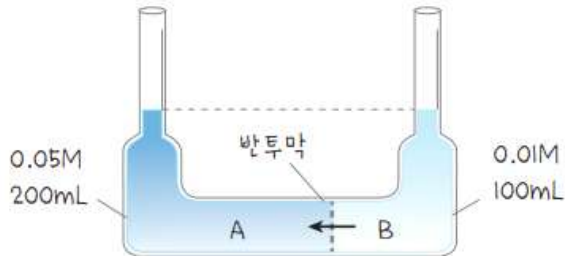
④ 전해질인 경우  $\rightarrow i$  값 도입

$$\pi = i \cdot MRT$$

$\swarrow$   
총 몰농도!!

※ 삼투압에 관한 오해와 진실

- ① 오해: 진한 쪽 → 묽은 쪽으로 용매의 움직임 (X)  
 진실: 묽은 쪽 → 진한 쪽으로 용매의 움직임 (O)



- ② 오해: A의 부피가 B의 부피보다 크다.  
 부피가 큰 A쪽에서 부피가 작은 B쪽으로 움직인다.  
 진실: 삼투압은 부피에 무관하다. 농도에 관계있다.  
 $B (0.01M) \rightarrow A (0.05M)$   
 농도가 묽은 쪽 → 농도가 진한 쪽

- ③ 양쪽 온도를  $25^{\circ}C \rightarrow 50^{\circ}C$ 로 높이면 상승한 용액의 높이는 그대로 or 상승 or 하강?

- 오해: 양쪽 똑같이 온도를 올려주므로 높이 변화가 없다. 양쪽이 동일하게 삼투압이 증가하기 때문에?  
 $\pi = MRT$   
 $\pi \propto T (\text{온도} \uparrow \rightarrow \text{삼투압} \uparrow)$   
 진실:  $\pi \propto M \times T$ 이므로 농도가 큰 것이 같은 온도가 올라가도 삼투압이 더 많이 증가한다.  
 삼투압은 온도에만 의존하는 것이 아니라 온도와 몰농도 모두에 의존하기 때문이다.  
 $M_{\text{大}}: \text{삼투압 더 커진다.}$   
 $M_{\text{小}}: \text{삼투압 덜 커진다.}$  ] → 두 용액의 삼투압 차이가 더 커져 높이가 더 올라간다.

- ④ 묽은쪽에서 진한쪽으로 물이 이동하여 멈추어도 양쪽의 농도가 같은것은 아니다.

∴ 삼투압은 농도평형이 아니라 압력평형이다.

간단한 예로 반투막을 사이에 두고 순수한 용매와 용액이 놓여 있을 때 순수한 용매에서 용액쪽으로 용매가 이동하여 충분한 시간이 흐른 후 적당한 높이차를 유지하였다고 하더라도 양쪽의 농도가 같은 것이 아니다. 한쪽은 순수한 용매이기 때문이다.

## ● 이상용액의 증류

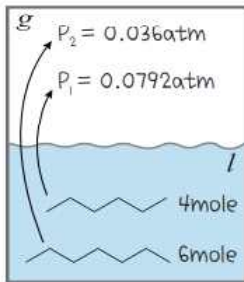


(1) hexane( $C_6H_{14}$ ) : 4몰,  $X_1$ (액체 상태에서의 몰분율) = 0.4,  $P_1^\circ = 0.198\text{atm}$



(2) heptane( $C_7H_{16}$ ) : 6몰,  $X_2$ (액체 상태에서의 몰분율) = 0.6,  $P_2^\circ = 0.06\text{atm}$

→ 둘 다 휘발성인 용질을 섞으면?



i) 기체 상태에서 두 물질의 몰분율은?

(1) Hexane의 증기압 :  $P_1 = X_1 \cdot P_1^\circ = 0.4 \times 0.198\text{atm} = 0.0792\text{atm}$

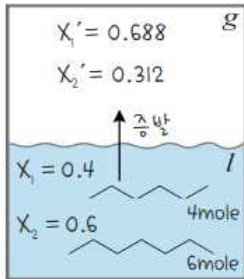
(2) Heptane의 증기압 :  $P_2 = X_2 \cdot P_2^\circ = 0.6 \times 0.06\text{atm} = 0.036\text{atm}$

전체 압력 :  $P = P_1 + P_2 = 0.1152\text{atm}$

→ 기체 상태에서의 몰분율

$$X_1'(\text{기체}) = \frac{P_1}{P} = \frac{0.0792\text{atm}}{0.1152\text{atm}} = 0.688$$

$$X_2'(\text{기체}) = \frac{P_2}{P} = 1 - 0.688 = 0.312$$

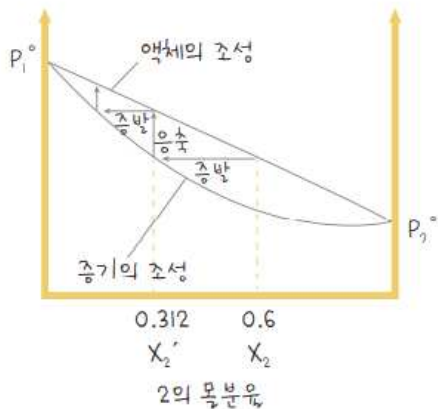


⇒ 액체 상태에서는 heptane이 많지만 기체 상태에서는 hexane이 많다.

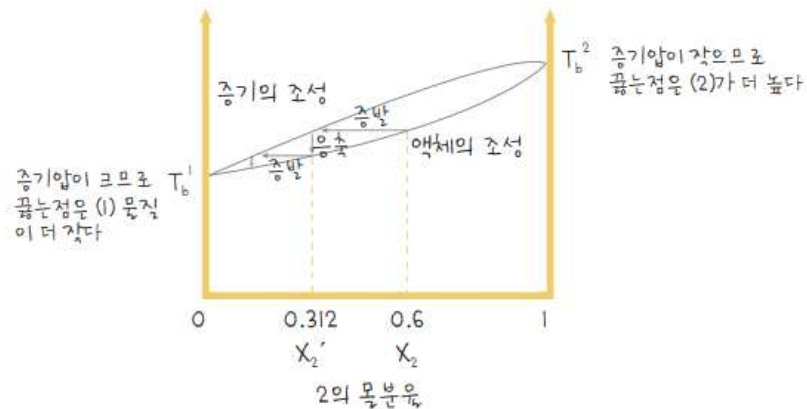
; 휘발성이 큰 것이 기체 상태에서 많이 포함

⇒ 액체의 조성 and 증발했을 때 기체의 조성은 다르다. 액체와 증기의 그래프 양상도 다르다.

ii) 그래프



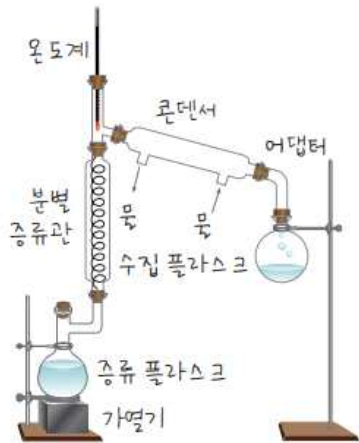
→ 이상 용액을 반복해서 증발, 응축시키면  
증기 압력이 큰 물질을 분리해 낼 수 있다.  
즉,  $P_1^\circ$  큰 방향이다.



→ 증발, 응축을 반복하면 끓는점이  
낮은 물질을 분리해 낼 수 있다.  
즉,  $T_b^\circ$  큰 방향이다.

cf) 이상용액은 몰분율과 증기압의 그래프는 직선, 곡선이 나타나고 몰분율과 끓는점의 그래프는 곡선, 곡선이 나타난다. 어느 부분이 액체의 조성, 어느 부분이 기체의 조성인지 잘 구분해 두자.

### iii) 증류장치



→ 분별증류관에서 증발과 응축이 일어남

: 증발 → 차가운 유리관 → 응축 → 다시 증발

→ 이 과정을 반복하면 끓는점이 낮고, 증기압이 큰 hexane 기체만 콘덴서를 통과하면서 응축되어 분리해낼 수 있다.

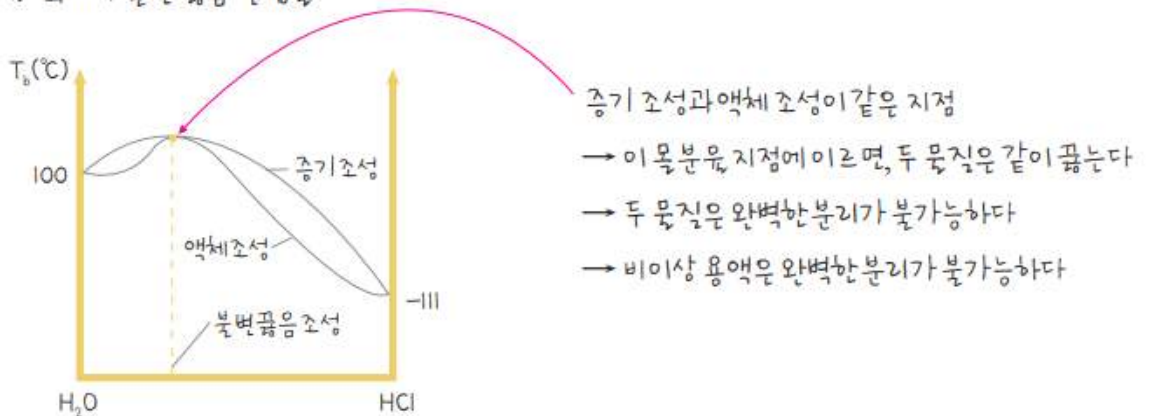
cf) 용매를 A, 휘발성 용질을 B라고 하고  $X_A$ 는 액체 상태에서의 A의 몰분율,  $X_B$ 는 액체 상태에서의 B의 몰분율,  $X_A'$ 는 기체 상태에서의 A의 몰분율,  $X_B'$ 는 기체 상태에서의 B의 몰분율,  $P_A^\circ$ 는 순수한 A의 증기압,  $P_B^\circ$ 는 순수한 B의 증기압이라고 한다면 다음의 식이 성립한다.

$$X_A' = \frac{X_A P_A^\circ}{X_A P_A^\circ + X_B P_B^\circ}, \quad X_B' = \frac{X_B P_B^\circ}{X_A P_A^\circ + X_B P_B^\circ}$$

### • 비이상 용액의 증류

음의 편차를 가지는 비이상 용액은 끓는점과 몰분율에 대한 그림이 최대치 불변끓는점을 가지며 양의 편차를 가지는 비이상 용액은 최소치 불변끓는점을 가진다.

#### i) 최대치 불변 끓음 혼합물



음의 편차를 보이는 물질은 최대 불변 끓음 혼합물은 형성

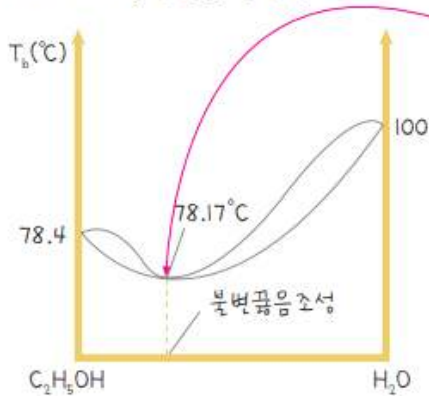


※ 온도-물분율 그래프를 보고 알 수 있는 것은?

if) 최대치 북변 끓는점을 갖는다면?

- ① 음의 편차를 갖는 용액
- ② 용매-용질간인력 大
- ③  $\Delta H_{\text{soln}} < 0$
- ④  $\Delta T > 0$

ii) 최소치 북변 끓는점 혼합물



증기 조성과 액체 조성이 같은 지점

→ 이 물분율 지점에 이르면, 두 물질은 같이 끓는다

→ 두 물질은 완벽한 분리가 불가능하다

→ 비이상 용액은 완벽한 분리가 불가능하다

※ 온도-물분율 그래프를 보고 알 수 있는 것은?

if) 최소치 북변 끓는점을 갖는다면?

- ① 양의 편차를 갖는 용액
- ② 용매-용질간인력 小
- ③  $\Delta H_{\text{soln}} > 0$
- ④  $\Delta T < 0$

음의 편차를 가지는 비이상용액은 동일한 부피의 2가지 액체를 섞으면 혼합 용액의 부피는 2배보다 작아지나, 양의 편차를 가지는 비이상 액은 동일한 부피의 2가지 액체를 섞으면 혼합 용액의 부피는 2배보다 커진다. 예를 들어 액체 A 100 mL와 액체 B 100 mL를 섞었을 때 두 용액이 양의 편차를 가지는 비이상용액이라면 혼합 용액의 부피는 200 mL보다 커진다. 왜냐하면 양의 편차를 가지는 비이상 용액은 분자간의 인력이 약하기 때문이다.