

일반화학 학습에 필요한 기초수학

1. 근의 공식

$ax^2 + bx + c = 0$ 에서

$$x_1 = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}, x_2 = \frac{-b - \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

2. 로그와 자연상수

1) 로그의 덧셈

$$\log A + \log B = \log AB$$

2) 로그의 뺄셈

$$\log A - \log B = \log \frac{A}{B}$$

3) 로그의 지수 성질

$$\log A^B = B \log A$$

4) 암기해야 할 로그 값

$$\log 1 = 0, \log 10 = 1, \log 2 = 0.3$$

$$\ln 1 = 0, \ln e = 1$$

Tip!) log와 ln은 엄연히 다른 것이므로 주의하자! 주로 자연로그 ln이 많이 쓰임

3. 자연 상수 e

$$e = \lim_{x \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{1}{x}\right)^x = 2.718$$

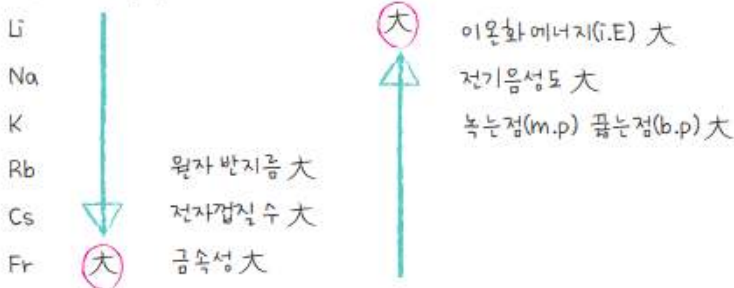
SM 변리사 화학 교재 목차

01. 물질과 측정
02. 원자, 분자, 몰
03. 화학식, 화학반응식
04. 수용액에서의 반응들
05. 양자론과 원자구조
06. 주기적성질, 이온결합
07. 공유결합과 분자구조
08. 열화학, 화학에너지
09. 열역학 : 엔트로피, 자유에너지, 평형
10. 기체의 성질과 행동
11. 액체, 고체, 상태변화
12. 용액과 그 성질들
13. 화학반응 속도론
14. 화학 평형
15. 수용액에서의 평형(산-염기)
16. 수용액 평형의 응용(산-염기, 용해평형)
17. 전기화학
18. 전이원소와 배위화학
19. 유기화학, 고분자화학, 분광학

01. 물질과 측정

1족(알칼리 금속)

↳ H는 제외(비금속)

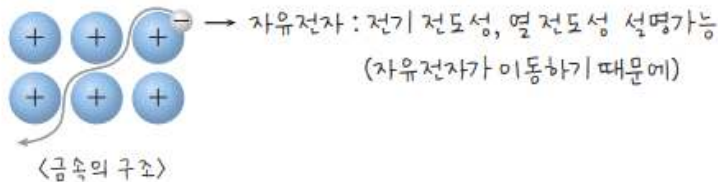


전기 음성도 → 값이 클수록 전자를 잘 당김

^1_1H (2.1)							^2_2He
^3_3Li (1.0)	^4_4Be (1.5)	^5_5B (2.0)	^6_6C (2.5)	^7_7N (3.0)	^8_8O (3.5)	^9_9F (4.0)	$^{10}_{10}\text{Ne}$
$^{11}_{11}\text{Na}$ (0.9)	$^{12}_{12}\text{Mg}$ (1.2)	$^{13}_{13}\text{Al}$ (1.5)	$^{14}_{14}\text{Si}$ (1.8)	$^{15}_{15}\text{P}$ (2.1)	$^{16}_{16}\text{S}$ (2.5)	$^{17}_{17}\text{Cl}$ (3.0)	$^{18}_{18}\text{Ar}$
$^{19}_{19}\text{K}$ (0.8)	$^{20}_{20}\text{Ca}$ (1.1)						

→ 증가 (Right arrow)
→ 증가 (Up arrow)

금속의 녹는점(m.p), 끓는점(b.p) 비교 → 금속간에 비교할때만 적용!



① 금속결합세기 大 → m.p, b.p 大

금속결합의 결합력(금속의 m.p & b.p 원리) → 자유 전자수 多 (원자가 전자수)
→ 반지름 小 (거리)

→ 자유전자의 수가 많을수록 강하고, 반지름이 작을수록 핵과 자유전자간의 인력이 세므로 m.p, b.p 大

② 1족 금속 간의 m.p 비교: $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$

→ 자유전자 수가 1개이므로 결합거리(원자 반지름)으로 판단, 반지름 작으면 m.p, b.p 大

③ 3주기 원소 간의 m.p 비교(금속): $\text{Al} > \text{Mg} > \text{Na}$

→ 자유전자 수가 많을수록 m.p, b.p 大

cf) 자유 전자수는 전형원소일 경우에는 최외각 전자수를 말하며 전이원소일 경우에는 홀전자 수를 말한다.

● 17족(할로젠 원소)

① m.p, b.p 비교

F	F ₂ (g)	↓	분자량 大	↑	반응성 大
Cl	Cl ₂ (g)		= 분산력 大		
Br	Br ₂ (l)		= 증기압 小		
I	I ₂ (s)		= 끓는점 大		
↓	↓		= 기화열 大		
기본원소	자연계에서는 분자상태로 존재				

② 할로젠 이온의 검출 : AgX (이온결합성 물질)

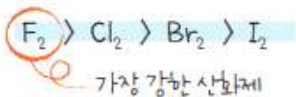
AgF		물에 녹는다
AgCl] 침전	흰색
AgBr		연한 노랑
AgI		진한 노랑

③ 산성도

HF (aq)	↓	산성도 大
HCl (aq)		
HBr (aq)		
HI (aq)		

* HCl (aq) : 염산 → 염화수소 가스를 물에 녹임
 HCl (g) : 염화수소 가스

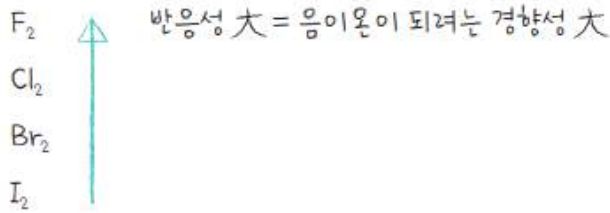
④ 반응성(산화력): 비금속은 반응성이 클수록 음이온이 되기 쉽다



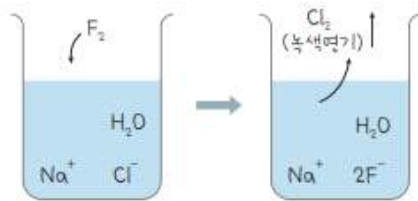
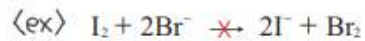
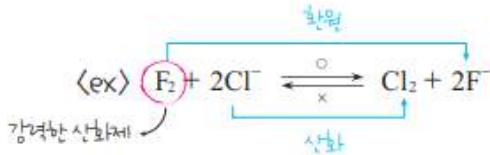
→ 환원된다는 것은 강한 산화제를 의미하므로 산화력의 순서도 된다

* E° (표준환원전위) 의 절대값이 클수록 반응성 크다

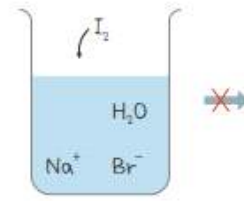
ex) $F_2(g) + 2e \rightarrow 2F^-(aq)$ E° = 2.87V로서 F²(g)는 표준환원전위값이 가장 크다. 즉 강한 산화제이다. (뒤의 전기화학 부분에서 공부하게 될 것임)



⇒ 반응성을 통해 반응이 일어날지 일어나지 않을지를 예측가능!



F_2 가 Cl_2 보다 반응성이 크기 때문에 정반응이 자발!



Br_2 가 I_2 보다 반응성이 크기 때문에 반응이 일어나지 않는다

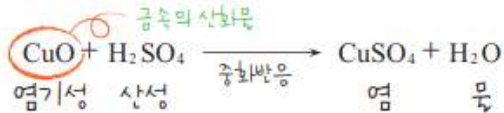
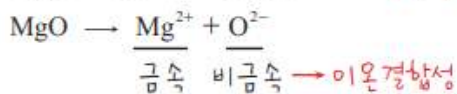
cf) NaBr이 녹아 있는 수용액에 $F_2(g)$ 나 $Cl_2(g)$ 를 넣으면 Br^- 이 Br_2 로 변하여 용액의 색이 적갈색으로 변화된다.

● 금속

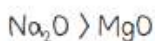
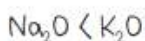
: 양이온이 되려는 화학종, 주기율표에서 왼쪽

① 금속의 산화물: 이온성 = 염기성 (산과 중화반응)

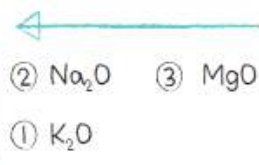
↘ (산소와 결합된 물질)



② 금속성 증가 = 염기성 증가



✂️ 물 안에서의 염기성 순서

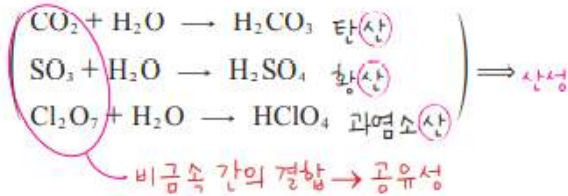


cf) 주기율표 상에서 금속성은 왼쪽 아래로 갈수록 증가한다.

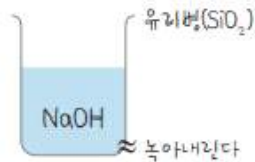
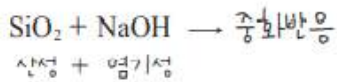
● 비금속

: 음이온이 되려는 화학종, 주기율표에서 오른쪽 (H, O, N, He, Ne, F, Cl, Br 등)

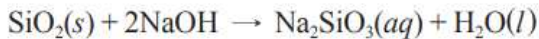
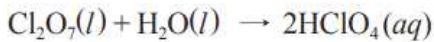
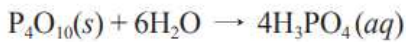
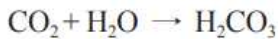
① 비금속의 산화물 : 공유성 = 산성 (염기와 중화반응)



② 비금속성 증가 = 산성 증가



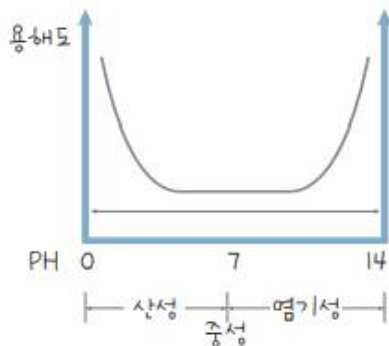
: NaOH를 유리병 속에 보관하지 않는다.



cf) 주기율표 상에서 비금속성은 오른쪽 위로 갈수록 증가한다.

● 양쪽성 산화물

: 금속과 비금속의 성질을 모두 가지고 있으며 산, 염기와 모두 중화반응



Al, Zn, Sn, Pb (알.아.주.나!)

↓

Al₂O₃, ZnO, SnO, PbO (양쪽성 산화물)

● 7가지 기본 SI 측정 단위

물리량	단위	약어
질량	킬로그램	kg
길이	미터	m
온도	켈빈	K
물질의 양	몰	mol
시간	초	s
전류	암페어	A
광도	칸델라	cd

● 온도와 부피

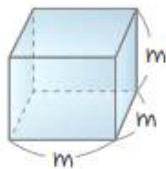
- 켈빈온도 = 섭씨온도 + 273

$$\text{✖ } 0^{\circ}\text{C} + 273 = 273\text{K}$$

OK(최저온도)에서 모든 물질의 엔트로피는 “0”

OK는 제일 작은 온도로 (-)K는 없다. 그러나 섭씨는 (-)존재가능 <ex>-273°C

● 부피단위



(SI단위 아님)

$$\left[\begin{array}{l} 1\text{L} = 1\text{dm}^3 = (10^{-1}\text{m})^3 = 10^{-3}\text{m}^3 \\ 1\text{mL} = 1\text{cm}^3 = (10^{-2}\text{m})^3 = 10^{-6}\text{m}^3 \end{array} \right.$$

부피 = m^3 (SI단위)

✖ 부피 단위 변환 중요. L가 나오든 m가 나오든 서로 변환할 줄 알아야 한다!!

● 크기 성질과 세기 성질

크기 성질 : 크기에 의존 (ex : 질량, 부피)

세기 성질 : 크기에 의존 X (ex : 온도)

cf) 전기화학에서 공부하게 되는 E° (기전력)도 세기성질임을 기억할 것

02. 원자, 분자, 물

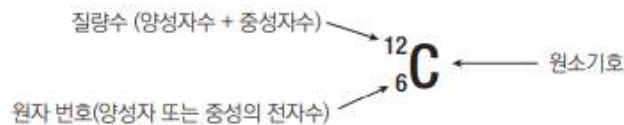
- 원자번호, 질량

원자번호(Z) = 원자핵의 양성자수

원자의 질량수 = 양성자수 + 중성자수

양성자의 질량 \approx 중성자의 질량

양성자 1개의 질량은 1이다.



〈예〉 He의 질량수 = 2(양성자수) + 2(중성자수) = 4

동위원소 = 같은 원자번호를 갖지만 질량수가 다른 원소

(즉, 같은 양성자수를 갖고, 중성자수가 다른 원소)

〈예〉 수소 : 질량수가 1이다.

중수소 : 1개의 중성자를 갖고 있으며, 질량수가 2이다.

삼중수소 : 2개의 중성자를 갖고 있으며, 질량수가 3이다.

- 원자량, 분자량

원자량

원자량 - 산술적으로 표시한 원자의 질량

원자질량 단위 (amu, atomic mass unit)

1amu는 정확히 ^{12}C 원자 질량의 12분의 1로 정의되며 $1.6605 \times 10^{-24}\text{g}$ 에 해당한다.

$$^{12}\text{C 원자의 질량} = 12\text{amu}$$

$$1\text{amu} = \frac{^{12}\text{C 원자의 질량}}{12} = 1.6605 \times 10^{-24}\text{g}$$

○ 실제 원자량은 자연계에 존재하는 모든 동위원소들의 비율에 따른 평균값이다.

〈예〉 탄소의 평균 원자량

$$\begin{aligned} \text{평균 원자량} &= (^{12}\text{C의 존재 비율})(^{12}\text{C의 질량}) + (^{13}\text{C의 존재 비율})(^{13}\text{C의 질량}) \\ &= (0.9889 \times 12\text{amu}) + (0.0111 \times 13.0034\text{amu}) \\ &= 12.011\text{amu} \end{aligned}$$

분자량

○ 분자량 = 분자 내 원자들의 원자량 합

$$\begin{aligned} \langle \text{예} \rangle \text{C}_2\text{H}_4 \text{의 분자량} &= 2\text{C의 분자량}(2 \times 12 = 24\text{amu}) + 4\text{H의 분자량}(4 \times 1 = 4\text{amu}) \\ &= 28\text{amu} \end{aligned}$$

○ 물질량 = 물질 1mol의 질량

$$\begin{aligned} &= \text{물질 } 6.02 \times 10^{23} \text{개의 분자 (혹은 원자, 이온 등등)의 질량} \\ &= \text{'g' 단위로 표시된 물질의 분자량} \end{aligned}$$

● 원자에 관한 법칙

① 질량 보존의 법칙 : 화학반응에서 생성된 물질의 총 질량은 반응한 물질의 총질량과 같다.



반응물의 질량 = 생성물의 질량 → 질량은 변하지 않음

② 일정 성분비의 법칙 : 어느 한 화합물을 구성하고 있는 성분원소의 질량비는 항상 일정하다.

$$\langle \text{ex} \rangle \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{수소와 산소의 질량비} = 2\text{g} : 16\text{g} = 1 : 8$$

③ 배수비례의 법칙 : 화합물이 2종류 이상일 때 한 원소에 결합하는 다른 원소의 질량 비 사이에는 간단한 정수비가 성립한다.

$$\langle \text{ex} \rangle \text{CO} : \text{CO}_2 \rightarrow \text{C 일정량에 결합하는 O의 질량 비} = 1 : 2$$

$$\text{FeCl}_2 : \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{Fe 일정량에 결합하는 Cl의 질량 비} = 2 : 3$$

✂ 주의! 몰비가 아닌 질량비이다

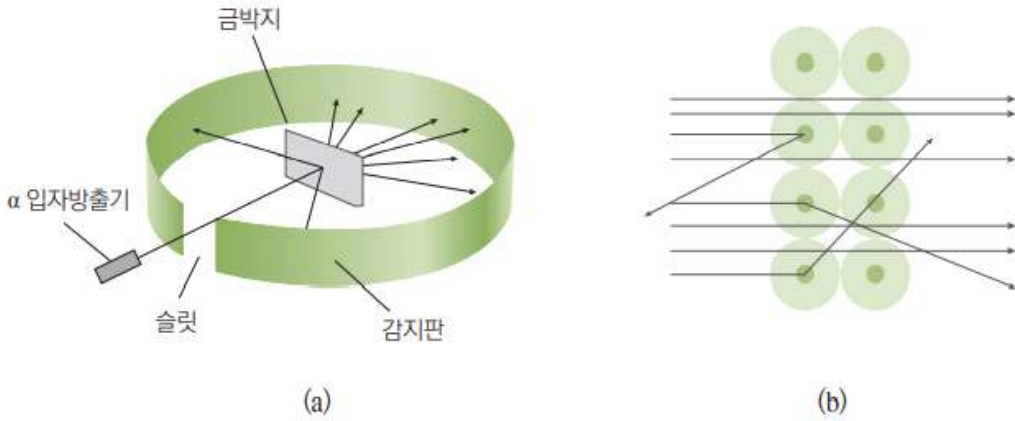
2* 돌턴의 원자설

돌턴은 화학반응이 일어나면 질량보존의 법칙과 일정성분비의 법칙이 성립됨을 원자설을 제안하여 설명하였고, 자신의 원자설을 바탕으로 배수비례의 법칙을 발표하였다.

- 모든 물질은 더 이상 쪼갤 수 없는 원자로 구성된다.
- 같은 원소의 원자들은 크기, 모양, 질량 등이 같다.
- 화학 변화 시에 원자들은 새로 생기거나 소멸되지 않는다.
- 화합물은 서로 다른 원자가 정수비로 결합하여 만들어진다.

● 원자구조 : 러더포드의 핵모형

얇은 박막에 α 선을 쬐었는데, 대부분이 그대로 통과했지만, 극히 일부만 아주 큰 각도로 휘어졌다. 러더포드는 이 결과에 근거해 금속박의 대부분은 빈 공간이고 핵이라 부르는 작은 중심에 질량이 집중되어 있다고 제안하였다. 즉, 핵이 원자의 양전하를 포함하고 전자가 상대적으로 먼 거리에서 공간을 움직인다면 왜 그렇게 산란이 관찰되는지 설명할 수 있다(핵모형).

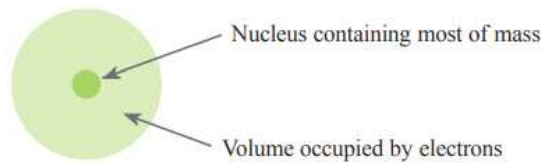


(a) Rutherford의 금박지에 의해 α 입자들의 산란을 측정한 실험모형.

대부분의 α 입자들은 약간 휘거나 전혀 휘지 않고 금박지를 통과하였다. 약간의 α 입자들은 휘어서 되돌아왔다.

(b) 거시적인 관점에서 α 입자들은 그대로 통과하고 핵에 의해 휘어진다.

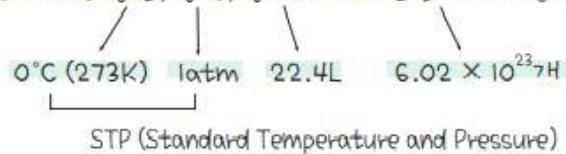
○ 러더포드의 핵모형



핵이라고 부르는 작고 밀도가 높은 중심에 양전하가 집중되어 있고 그 주위에 비교적 먼 거리에서 전자가 움직이고 있다.

● 분자에 관한 법칙

- 아보가드로의 법칙 : 모든 기체는 등온, 등압, 등부피 안에 같은 개수의 분자를 포함한다.



cf) 아보가드로의 법칙은 기체의 종류는 구분하지 않는다. 즉 모든 기체에 적용되는 법칙이다.

● 몰(mole)

① 정의

담배 1갑 = 20개 / 면피 1다스 = 12개

1mol = 6.02×10^{23} 개 (N_A :아보가드로 수)(s, l, g 붙문)

② 몰질량, 분자량, 원자량 : 1mol의 질량 = 분자량 = 원자량 = 화학식량

O_2 (g)	32g	}	분자량	}	\Rightarrow 1몰의 질량
H_2 (g)	2g				
H_2O	18g				
Hg (200.6g)	원자량				
NaCl (58.5g)	화학식량				

③ 현재 질량은 분자량으로 나누어 주면 몰수가 된다!

$$\frac{w(\text{현재질량})}{M(\text{분자량})} = n(\text{몰})$$

O_2 (g) 16g \rightarrow 0.5mol, 1몰 : 32g = x mol : 16g

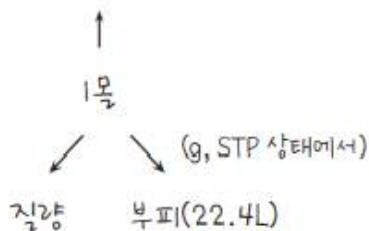
④ 현재부피를 22.4L로 나누면 몰수가 된다!

O_2 (g) STP상태에서 11.2L이면 \rightarrow ? mol

1mol : 22.4L = x mol : 11.2L

\therefore 0.5mol

⑤ 개수 (6.02×10^{23} 개)



⑥ STP, (g) 상태일 때

부피 : 질량 = 22.4L : 분자량

$$d = \frac{m}{V} = \frac{\text{질량}}{\text{부피}} = \frac{\text{분자량}}{22.4L} \rightarrow \text{분자량} = d \times 22.4L$$

$$1 \text{ 몰} = (\text{분자량})_g = 6.02 \times 10^{23} = 22.4 \text{ L}(0^\circ\text{C}, 1 \text{ 기압})$$

$$\text{몰수} = \frac{\text{질량}}{\text{분자량}} = \frac{\text{개수}}{6.02 \times 10^{23}} = \frac{\text{부피(L)}}{22.4}$$

[문제 1] H₂(g) 1개의 질량은?

해설) H₂(g)의 분자량이 2g/mol이므로 6.02 × 10²³개 : 2g = 1개 : xg으로 $x = \frac{2}{6.02 \times 10^{23}} \text{ g}$ 이다.

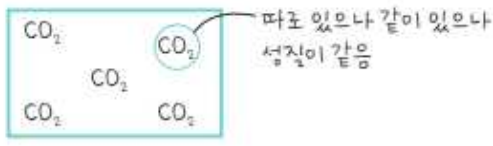
[문제 2] H₂O(l) 1.8L는 몇 몰인가? (단, 물의 밀도는 1g/mL이다.)

해설) H₂O(l) 1.8L = 1800mL = 1800g (밀도가 1g/mL이므로) = 100mol이다. 이 문제를 해결하기 위해 1.8L를 1몰의 부피인 22.4L로 나누어 주어서는 안된다. 22.4L는 STP에서 기체 1몰의 부피이기 때문이다.

● 분자

: 물질의 성질을 나타내는 최소한의 단위

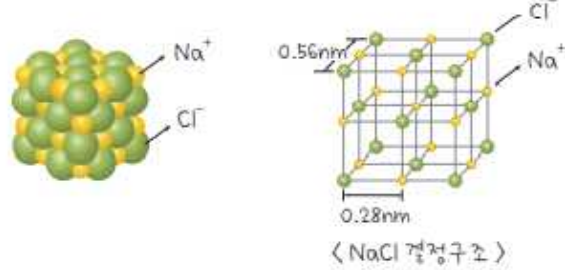
H : 원자 H₂ : 분자
 O : 원자 O₂ : 분자
 CO₂ : 분자 O = C = O



✂ 분자라 복수 없는 것들

① 이온결합성 물질

<ex> NaCl (m.p : 800°C) ; 58.5g/mol (화학식량)



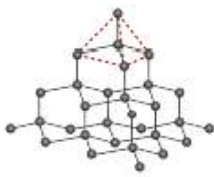
② 금속



- 자유전자의 이동 : 전기 통한다.
 핵은 제자리에서 진동만
 온도 ↑ ⇒ 저항 ↑

③ 원자 결합

<ex> 다이아몬드



- 동소체

(1) 정의

한 가지 원소로 되어 있으나 구조와 성질이 다른 홑원소 물질을 말한다.

종류로는 ¹²C의 동소체인 흑연, 다이아몬드, 플러렌과 O의 동소체인 산소와, 오존 그리고 P의 동소체인 흰인과 붉은인, S의 동소체인 사방황, 단사황, 고무상황이 있다.

(2) 동소체의 생성 원인

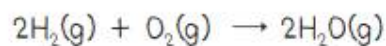
구성 입자의 조성이나 배열의 차이가 있기 때문이다.

(3) 동소체의 연소 생성물

한 가지의 같은 원소로 되어 있으므로 연소생성물은 같다.

(단, 산소의 동소체 제외)

● 기체 반응의 법칙



계수비 = 2 : 1 : 2 = 몰수의 비 = 분자수의 비 (s, l, g)
 = 부피의 비 (g 상태일때만)

[변리사 화학 기출문제]

1L P₄와 6L H₂가 반응하여 4L의 포스핀 기체가 생성된다면 포스핀 기체의 분자식은?

해설) P₄(g) + 6H₂(g) → 4PH₃(g)의 화학반응식이 완결되므로 포스핀은 PH₃이다.

03. 화학식, 화학반응식

미정계수법

: 반응식을 완결시키는 방법

① 임의의 계수 정하기



② 관계식 만들기

$$C : 2a = x$$

$$H : 6a = 2y$$

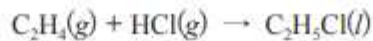
$$O : 2b = 2x + y$$

$$\text{if) } a = 1 \text{ 면 } x = 2, y = 3, b = \frac{7}{2}$$



※ 반응식의 계수비 = 몰수의 비 = 분자수의 비 = 부피의 비(g)

- 화학 양론(화학 계산)



$C_2H_4(g)$ 가 15g이 있으면 반응하는 $HCl(g)$ 은 몇 g이 필요한가?

① $C_2H_4(g)$ 은 몇 몰인가?

$$C_2H_4(g) \text{의 물질량} = 28g/mol$$

$$C_2H_4(g) \text{ 15g의 몰수} = \frac{15g}{28g/mol} = 0.536mol$$

② $C_2H_4(g)$ 1몰이 1몰과 반응하므로, $HCl(g)$ 도 $C_2H_4(g)$ 와 같은 개수(0.536mol)가 필요하다.

③ $HCl(g)$ 의 물질량은?

$$1(H) + 35.5(Cl) = 36.5g/mol$$

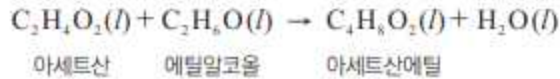
④ 0.536mol의 질량은?

$$0.536mol \times 36.5g/mol = 19.6g \text{ HCl}$$

∴ 15g과 반응하는 HCl 의 양은 19.6g이다.

$$\text{수득율} = \frac{\text{실제얻은 양}}{\text{이론적인 양}} \times 100$$

매니큐어를 지울 때 용매로써 사용되는 무색 액체인 아세트산에틸(C₄H₈O₂)은 상업적으로 아세트산(C₂H₄O₂)과 에틸알코올(C₂H₆O)의 반응에 의해 만들어진다. 반응의 백분 수득률이 87%일때, 45.0g의 아세트산으로부터 얻게 되는 아세트산에틸은 몇 g인가?



아세트산(C₂H₄O₂)의 분자량 = (2 × 12.0) + (4 × 1.0) + (2 × 16.0) = 60.0g/mol

아세트산에틸(C₄H₈O₂)의 분자량 = (4 × 12.0) + (8 × 1.0) + (2 × 16.0) = 88.0g/mol

45g의 아세트산의 몰수 = 45g/60.0(g/mol) = 0.750mol

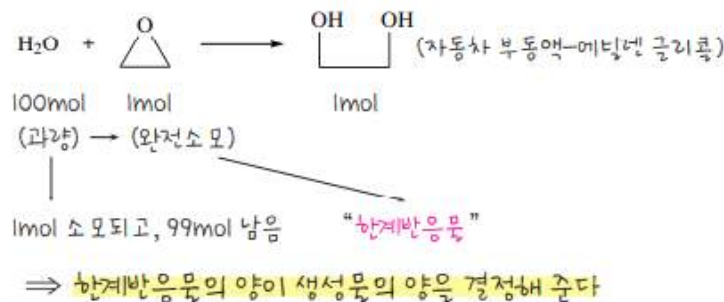
완결된 반응식에서 아세트산 1mol은 아세트산에틸 1mol을 생성하므로 이론적으로 아세트산에틸 0.750mol이 생성된다.

이론적인 아세트산에틸의 g수 = 0.750mol × 88.0(g/mol) = 66.0g

백분 수득률이 87%이므로 66.0g × 0.87 = 57g의 아세트산에틸을 얻을 수 있다.

한계 반응물

: 반응물이 두 종류 혹은 세 종류 일 때 그 중에서 가장 적은 몰수준 가지고 있는 화합물



한계 반응물 문제의 해결 요령

반응물의 양 (몰수)가 제시된 문제는 거의 한계 반응물 문제이다. 이 경우에는 각각의 반응물에 대한 양론을 계산하는 것을 연습하도록 하라.

- ① 반응식을 완결한다(문제 중에는 화학 반응식이 제시되어 있지 않은 경우도 있다).
- ② 각각의 반응물에 대한 비례식을 수립하여 어느 반응물이 한계 반응물인지를 판단한다
- ③ 생성물의 양은 한계 반응물의 양에 의해 결정되므로 한계 반응물의 양에 중점을 둔다.

[문제 1]

다음 화학식에서 H₂ 2mol과 CO 2mol이 반응하여 생성되는 CH₄의 몰수를 산하라.



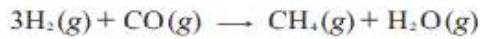
① 0.33mol

② 0.67mol

③ 2.0mol

④ 3.0mol

해설)



2mol 2mol ? mol

Point! 반응물의 양이 다 나와있다면 한계 반응물 문제이다.

$$\text{계수비} = 3 : 1 : 1 : 1$$

i) CO에 대해 : CO가 2mol이 있다고 했으므로

$$3 : 1 : 1 : 1 = 6 : 2 : 2 : 2$$

→ H₂는 2mol 밖에 없으므로 H₂는 모두 소모된다. 즉, H₂는 한계 반응물이다!

ii) H₂에 대해 : H₂가 2mol이 있다고 했으므로

$$3 : 1 : 1 : 1 = 2 : 0.67 : 0.67 : 0.67$$

→ CO는 2mol이 있으므로 0.67mol이 소모되고 1.33mol이 남는다.

∴ 한계 반응물인 H₂가 CH₄의 mol 수를 결정 ; 0.67mol

정답 : ②

[문제 2]

25g의 PCl₃와 45g의 PbF₂로부터 얻을 수 있는 PbCl₂의 질량은 얼마인가?

(PCl₃, PbF₂, PbCl₂의 g분자량은 각각 137, 264, 278g/mol이다)

① 43.5g

② 47.3g

③ 50.9g

④ 75.9g

해설)

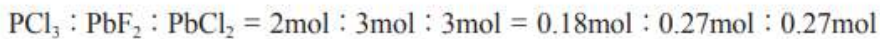
문제의 제시된 바에 의하면 화학 반응식을 임의로 만들 수는 없다.

왜냐하면 생성물은 한 가지만 주어졌기 때문이다. 즉, 문제에서 제시된 내용에 의거하여 문제를 해결하여야 한다.

$\text{PCl}_3 + \text{PbF}_2 \rightarrow \text{PbCl}_2$ 의 반응식에서 PCl_3 에서는 Cl을 얻을 수 있고 PbF_2 에서는 Pb를 얻어 생성물이 된다고 생각할 수 있으며, 생성물이 1mol이 생성되기 위해서는 PCl_3 는 2/3mol이 반응하여야 하고 PbF_2 는 1mol이 반응하여야 한다.

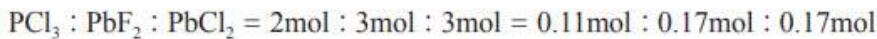
즉, $\text{PCl}_3 : \text{PbF}_2 : \text{PbCl}_2 = 2/3\text{mol} : 1\text{mol} : 1\text{mol} = 2\text{mol} : 3\text{mol} : 3\text{mol}$ 의 몰수의 비를 얻을 수 있다. 또한 PCl_3 25g은 0.18mol에 해당하고, PbF_2 45g은 0.17mol에 해당함을 분자량으로써 알 수 있다. 이제 어느 반응물이 한계시약인지 결정하여야 한다.

○ PCl_3 에 대하여 :



⇒ 현재 PCl_3 가 0.18mol이 있으므로 반응할 수 있는 PbF_2 는 0.27mol까지 반응할 수 있으나, 현재 0.17mol밖에 없으므로 PbF_2 는 완전히 소비되어 버리며 한계시약이 된다.

○ PbF_2 에 대하여 :



⇒ PbF_2 가 0.17mol이 반응할 경우에 반응할 수 있는 최대 PCl_3 는 0.11mol이나 현재는 0.18mol이 존재하므로 0.07mol이 남는다.

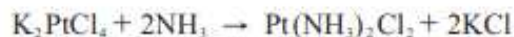
결론적으로 한계 반응물은 PbF_2 이며 PbF_2 의 몰수에 의하여 반응물의 양이 결정된다.

즉, 0.17mol의 PbF_2 가 반응할 때 생성물은 0.17mol이 생성되며 PbCl_2 0.17mol은 47g이다.

정답 : ②

[문제 3]

악성 종양을 치료하는데 쓰이는 항암제인 시스플라틴은 사염화백금산칼륨과 암모니아의 반응에 의해 만들어진다.



10.0g의 K_2PtCl_4 가 10.0g의 NH_3 와 반응한다고 가정하라.

- 어느 반응물이 한계 반응물이며, 어느 반응물이 과다한 상태로 존재하는가?
- 과다한 반응물 몇 g이 소비되는가?
- 시스플라틴 몇 g이 생성되는가? [K_2PtCl_4 : 415.3, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$: 300.1]

해설)

- K_2PtCl_4 에 대해서 ⇒ $1\text{mol} : 2\text{mol} = 415.3\text{g} : 34\text{g} = 10\text{g} : 0.819\text{g}$ 현재 NH_3 는 10g이 있으므로 $10 - 0.819 = 9.191\text{g}$ 의 암모니아가 남으며, K_2PtCl_4 는 완전히 소모된다.
- NH_3 에 대해서 ⇒ $1\text{mol} : 2\text{mol} = 415.3\text{g} : 34\text{g} = 122.1\text{g} : 10\text{g}$ 현재 K_2PtCl_4 는 10g밖에 없으므로 K_2PtCl_4 는 완전 소모된다.

- (a) 완전 소모가 되는 시약인 K_2PtCl_4 가 한계 시약이다. 또한 NH_3 는 과다한 상태로 존재한다.
- (b) 과다한 반응물 NH_3 는 0.819g이 소모되며, 9.191g이 남는다.
- (c) 생성되는 시스플라틴의 양은 한계시약인 K_2PtCl_4 에 의해서 결정되며, 1mol의 K_2PtCl_4 가 반응할 때 1mol의 시스플라틴이 생성되므로 $415.3g : 300.1g = 10g : 7.23g$, 즉 7.23g이 생성된다.

M(몰)농도 = 용액 1000ml : 용질 mol 수

몰농도는 용액 1000mL에 녹아 있는 용질의 몰수이다.

$$\text{몰농도(M)} = \frac{\text{용질의 몰수(mol)}}{\text{용액의 부피(L)}}$$

[문제]

묽은 황산 2.355g을 녹여 최종 부피가 50.0mL가 되게끔 희석시켰을 때 만들어진 용액의 몰농도는?
(황산의 분자량 : 98)

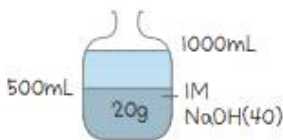


$$\begin{aligned} \text{용액 } 50\text{mL} : \text{용질 } 2.355\text{g} &\rightarrow \text{용액 } 1000\text{mL} : x \text{ g} \\ \therefore x &= 47.1\text{g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{황산의 분자량으로 나누어 주면 몰수준 구할 수 있다; 용질 몰수} &= \frac{47.1\text{g}}{98\text{g}} = 0.48\text{mol} \\ \text{용액 } 1000\text{mL} : \text{용질 } 0.48\text{mol} &\rightarrow 0.48\text{M} \end{aligned}$$

희석

: 농도를 묽혀준다



$$\begin{aligned} \text{희석 전 : } 1\text{M NaOH } 500\text{mL} &\rightarrow \text{희석 후 : } 1000\text{ml} : \text{용질 } 20\text{g} = 1000\text{ml} : 0.5\text{mol} \\ \text{용액 } 1000\text{mL} : \text{용질 } 1\text{mol} &\quad \therefore 0.5\text{M} \\ &= \text{용액 } 1000\text{ml} : \text{용질 } 40\text{g} \\ &= \text{용액 } 500\text{ml} : \text{용질 } 20\text{g} \end{aligned}$$

※ 희석이란 용질의 양은 변하지 않고, 농도만 묽혀주는 것

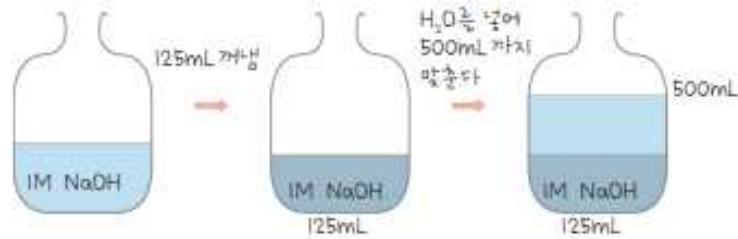
<ex> 1M NaOH로 0.25M NaOH 500mL 만들기

$$0.25M \rightarrow \text{용액 } 1000\text{mL} : \text{용질 } 0.25\text{mol} = \text{용액 } 500\text{mL} : 0.125\text{mol}$$

$$1M \text{ NaOH} \rightarrow \text{용액 } 1000\text{ml} : \text{용질 } 1\text{mol} = \text{용액 } x \text{ mL} : \text{용질 } 0.125\text{mol}$$

$$x = 125\text{mL}$$

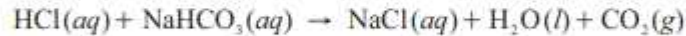
∴ 1M NaOH 125mL를 취해 500mL까지 물을 넣어 맞추어 주면 0.25M NaOH 500mL가 된다.



cf) 산을 묽힐 때에는 반드시 물에 산을 넣어야 한다. 왜냐하면 산에 물을 넣을 경우에는 급격한 발열반응이 일어나기 때문이다.

[문제 1]

HCl의 묽은 용액인 위산은 다음 반응에 따라 탄산수소나트륨(NaHCO_3)과의 반응에 의하여 중화될 수 있다.



18.0mL의 0.100M HCl을 중화하는 데 몇 mL의 0.125M NaHCO_3 용액이 필요한가?

해설)

○ 0.100M HCl 18.0mL

$$\rightarrow \text{용액 } 1000\text{mL} : \text{용질 } 0.100\text{mol} = \text{용액 } 18.0\text{mL} : \text{용질 } 1.80 \times 10^{-3}\text{mol}$$

○ $\text{HCl} : \text{NaHCO}_3 = 1\text{몰} : 1\text{몰}$ 의 화학양론으로 반응하므로 NaHCO_3 도 $1.80 \times 10^{-3}\text{mol}$ 이 필요하다.

○ 0.125M NaHCO_3 용액 1000mL : 용질 0.125mol = 14.4mL : 용질 $1.80 \times 10^{-3}\text{mol}$ 의 관계식이 성립하므로 NaHCO_3 는 14.4mL가 필요하다.

[문제 2] M/D기출

<표>는 몇 가지 제산제의 성분과 물질량을 나타낸 것이다.

제산제	(가)	(나)	(다)	(라)
성분	Mg(OH) ₂	Al(OH) ₃	NaHCO ₃	CaCO ₃
물질량(g/mol)	58.3	78.0	84.0	100.1

같은 질량의 제산제를 투여했을 때 과다한 위산을 제거하는 효과가 가장 큰 것(A)과 가장 작은 것(B)을 바르게 짝지은 것은? (단, 각 제산제는 순수한 물질이라고 가정한다)

- | | | |
|-----------|-----------|-----------|
| A B | A B | A B |
| ① (가) (나) | ② (가) (라) | ③ (나) (다) |
| ④ (나) (라) | ⑤ (다) (가) | |

해설)

위산을 제거하기 위해서는 제산제가 염기로서 중화반응을 일으킬 수 있어야 한다. 같은 질량을 가지고 최대의 효과를 내려면 화학식량이 작고, 다가 염기일수록 좋은 제산제로 작용할 것이다. 예를 들어 위 물질들이 각 100g이 있다고 가정하면

(가) 제거되는 HCl의 몰수 = $\frac{100g}{58.3g/mol} \times 2 = 3.43mol$

(나) 제거되는 HCl의 몰수 = $\frac{100g}{78.0g/mol} \times 3 = 3.84mol$

(다) 제거되는 HCl의 몰수 = $\frac{100g}{84.0g/mol} \times 1 = 1.20mol$

(라) 제거되는 HCl의 몰수 = $\frac{100g}{100.1g/mol} \times 2 = 2.0mol$

따라서 위 성분들의 제산 효과를 순서대로 나열하면 (나) > (가) > (라) > (다)순이다.

정답 : ③

산, 염기의 적정

: 적정 - 미지 화합물의 농도를 결정하는 방법



부피분석은 적정을 하여 어떤 물질의 양을 측정하는 방법이다. 적정은 농도를 알고 있는 용액(적정 시약)을 뷰렛으로부터 분석하려는 물질의 용액(분석 시약)에 가하여, 적정 시약에 포함된 물질이 분석 시약과 반응하도록 한다. 적정을 할 때에는 조사하려는 물질과 완전히 반응할 때까지 적정 시약이 가해지는데, 이 적정이 완결되는 점을 당량점(equivalent point) 또는 화학양론적 종말점(stoichiometric end point)이라 한다.

이 점은 흔히 지시약이라 부르는 화학 물질을 적정하기 전에 반응 용액에 넣어주어서 당량점이나 그 부근에서 색 변화가 일어나는 것으로 알 수 있다. 산-염기 적정에서 가장 많이 쓰이는 지시약으로 페놀프탈레인이 있는데, 이 지시약은 산성에서는 무색이지만, 염기성 용액에서는 분홍색이다. 따라서 산을 염기로 적정할 때, 산이 모두 반응하고 과량의 염기 첫 방울이 가해지기 전까지 페놀프탈레인은 무색으로 남아 있게 된다. 이 경우 용액에 무색으로부터 분홍색으로 변하는 종말점은 화학양론적 종말점에서 한 방울의 염기를 가할 때 얻어진다.

- ① 농도를 모르는 HCl 20mL를 취하여 삼각 플라스크에 넣고 그 용액에 페놀프탈레인을 몇 방울 넣는다.
- ② 농도를 정확하게 결정한 0.1M NaOH를 천천히 첨가하여 색 변화를 관찰한다.
- ③ 색이 붉은색으로 변하는 순간 첨가된 NaOH의 양을 측정한다.
(이때 들어간 양이 48.6mL라고 가정).
- ④ HCl의 농도를 계산한다.

화학반응식은 $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ 이다.

$\text{NaOH } 0.1\text{M} \Rightarrow$ 용액 1000mL : 용질 0.1몰 = 용액 48.6mL : 용질 4.86×10^{-3} 몰

화학반응은 HCl : NaOH는 1몰 : 1몰로 반응하므로 HCl도 용질 4.86×10^{-3} 몰이 20mL에 있다는 것을 의미한다. 그러므로 20mL : 용질 4.86×10^{-3} 몰 = 1000mL : 0.243몰 \Rightarrow 0.243M의 HCl이다.

● 퍼센트 조성과 실험식

: 실험식 - 가장 간단한 비로 이루어짐

<ex> CO_2 ; 실험식이자 분자식이 됨

C : O

원자 몰비 = 1 : 2

질량비 = 12g : 32g

질량%비 = $\frac{12}{44} \times 100$: $\frac{32}{44} \times 100$

질량비나 질량%비를 원자 몰비로 바꾸는 방법은 해당 원자의 원자량으로 나누어 주면 된다. 질량비나 질량%비를 해당 원자의 원자량으로 나누어 준 값인 원자 몰비를 알면 가장 간단한 비로 이루어진 실험식을 알 수 있으며 분자량을 알면 분자식을 알 수 있다.

[문제 1]

연소 분석에 의하면 0.450g의 카프로산은 H₂O 0.418g과 CO₂ 1.023g을 낸다.

카프로산의 실험식과 분자량이 116.2amu일 때의 분자식을 구하라. (amu = g/mol)



$$0.450g \qquad 1.023g \ 0.418g$$

$$44g : 12g = 1.023g : x \ g \qquad 18g : 2g = 0.418g : x \ g$$

$$x = 0.2791g \qquad x = 0.0469g$$

- C의 질량 : 0.2791g
- H의 질량 0.0469g
- O의 질량 : 0.450g - (0.2791g + 0.0469g) = 0.124g

$$\text{질량비} = C : H : O = 0.2791g : 0.0469g : 0.124g$$

$$\text{원자몰비} = C : H : O = \frac{0.2791}{12} : \frac{0.0469}{1} : \frac{0.124}{16} = 3 : 6 : 1$$

$$\therefore \text{실험식} = C_3H_6O$$

$$(C_3H_6O)_n = 116.2$$

$$(12 \times 3 + 1 \times 6 + 16) n = 116.2$$

$$\therefore n = 2$$

⇒ 분자식은 C₆H₁₂O₂이다.

[문제 2]

무게 비가 수소원자가 14.4%, 탄소원자가 85.6%인 기체의 밀도가 0°C, 1atm에서 2.5g/L이다. 이 기체의 분자식을 바르게 나타낸 것은?

① CH₂

② C₂H₄

③ C₄H₈

④ C₆H₁₂

해설)

해당 원자의 원자 몰비를 구하기 위해 질량%비를 원자량으로 나누어주면 다음과 같다.

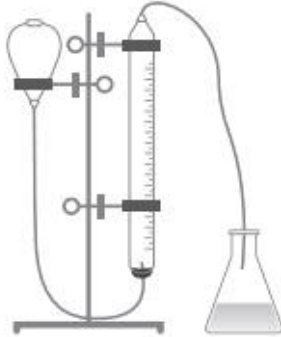
$$C : H = \frac{85.6}{12} : \frac{14.4}{1} = 1 : 2 \text{ 따라서 실험식은 } CH_2 \text{이다.}$$

STP에서 밀도가 2.5g/L이므로 이 기체의 분자량은 2.5g/L × 22.4L = 56g이다. 따라서 분자식은 (CH₂)_n = 56, 14 × n = 56, n=4이므로 C₄H₈이다.

정답 : ③

[문제 3] PEET 기출

다음은 어떤 알칼리 금속 이온(M^+)을 분석하기 위한 실험이다.



< 실험과정 >

(가) 금속 탄산염(M_2CO_3) 0.212g을 준비한다.

(나) 250mL 삼각 플라스크에 6M 염산(HCl) 50ml를 넣는다.

(다) 삼각 플라스크 입구를 유리관이 끼워진 고무마개로 닫고, 그림과 같이 부피 측정 장치와 삼각 플라스크를 고무관으로 연결한다.

(라) 고무마개를 열고 과정 (가)에서 준비한 시료를 재빨리 남김없이 삼각 플라스크에 넣고 마개를 빈틈없이 닫는다.

(마) 삼각 플라스크를 천천히 흔들며 기체가 더 이상 발생하지 않을 때까지 기다린 후, 발생한 기체의 부피를 정확히 측정한다.

< 실험결과 >

과정 (마)에서 발생한 기체의 부피는 표준 온도압력(STP) 상태로 환산했을 때 44.8mL이다.

이 실험에 대한 설명으로 옳은 것만을 <보기>에서 있는 대로 고른 것은?
(단, 발생한 기체는 이상 기체이고, 물에 대한 기체의 용해도는 무시한다)

㉠ 과정 (5)에서 발생한 기체는 수소(H_2)이다.

㉡ 한계 반응물은 M_2CO_3 이다.

㉢ M^+ 은 K^+ 이다.

- ① ㉠ ② ㉡ ③ ㉠, ㉢ ④ ㉡, ㉢ ⑤ ㉠, ㉡, ㉢

해설)

반응식은 다음과 같다. $M_2CO_3 + 2HCl \rightarrow H_2CO_3 + 2MCl$

여기서 생성된 H_2CO_3 는 CO_2 와 H_2O 로 해리되므로 생성된 기체는 $CO_2(g)$ 이다.

전체 반응식은 $M_2CO_3 + 2HCl \rightarrow CO_2 + H_2O + 2MCl$

6M HCl 50mL은 1000mL : 6mole = 50mL : 0.3mole이므로 6M HCl 50mL에는 HCl이 0.3mole 들어있다는 것을 의미한다. 생성되는 기체의 부피가 표준상태에서 44.8mL이므로 44.8mL는 2×10^{-3} mole이 들어있다는 것을 의미한다. 그렇다면 다음의 식이 성립되어야 할 것이다.

	M_2CO_3	+	$2HCl$	\rightarrow	$CO_2 + H_2O + 2MCl$
반응초기	2×10^{-3} mole		0.3mole		
반응	-2×10^{-3} mole		-4×10^{-3} mole		2×10^{-3} mole
반응후	0		$(0.3 - 4 \times 10^{-3})$ mole		2×10^{-3} mole

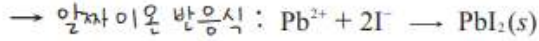
위 반응식을 보면 반응물 중 완전히 소모되는 한계 반응물은 M_2CO_3 이며 M은 Na가 되어야 0.212g이 2×10^{-3} mole이다. 왜냐하면 M_2CO_3 의 분자량은 106g/mol이기 때문이다.

- ㉠ 과정 (5)에서 발생한 기체는 $CO_2(g)$ 이다.
- ㉡ 한계 반응물은 M_2CO_3 이다.
- ㉢ M^+ 은 Na^+ 이 되어야 한다.

정답 : ㉡

04. 수용액에서의 반응들

알짜이온 반응식



※ 구경꾼 이온

반응에 참여하지 않고 단지 상대이온으로 존재하는 것으로, 필요없는 이온이 아니라 어떤 이온이 되어도 상관없다.

용해도 규칙

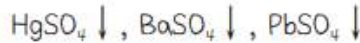
1. 잘 녹는 것

① 1족 양이온, NH_4^+

② Cl^- , Br^- , I^- (예외: Hg_2^{2+} , Ag^+ , $\text{Pb}^{2+} + \text{Cl}^-$, Br^- , I^-) 수온납!



③ 복잡한 음이온(NO_3^-) (예외: Hg^{2+} , Ba^{2+} , $\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$) 수바납!



2. 잘 녹지 않는 것

① OH^- , O^{2-} (예외: 1족 양이온, Ba^{2+})

② CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , S^{2-} (예외: 1족 양이온, NH_4^+)



산화, 환원

1. 정의
2. 산화수 부여
3. 산화제, 환원제
4. 이온화 경향
5. 반응식 완결
6. 적정

1. 정의

	산소 기준	수소 기준	전자 기준
산화	산소와 결합	수소가 나감	전자가 나감
환원	산소가 나감	수소와 결합	전자와 결합

<예> $2\text{Mg} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{MgO}$ 에서 Mg는 산소를 얻어 MgO가 되었으므로 산화된 것이다.

$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ 반응은 전자가 나갔으므로 산화 반응이다.

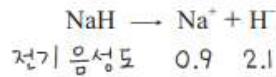
2. 산화수 부여

i) 원칙

- ① **단체, 중성 = 0**
- ② **이온은 이온의 전하가 산화수 (ex : $Zn^{2+} = +2, Cl^- = -1$)**
- ③ **H : +1, O : -2**
- ④ **1족 : +1, 2족 : +2, 17족 : -1**

ii) 예외

- ① 금속과 결합한 수소 : -1



- ② 과산화물

$$\bullet H_2O : (+1 \times 2) + x = 0$$

$$x = -2$$

→ Oxide : 원칙적 화합물

$$\bullet H_2O_2 : (+1 \times 2) + 2x = 0$$

$$x = -1$$

→ Peroxide

$$\bullet KO_2 : +1 + 2x = 0$$

$$x = -\frac{1}{2}$$

→ Superoxide

- ③ $OF_2 : x + (-1) \times 2 = 0$
$$x = +2$$

- ④ $Cl_2O : (x \times 2) + (-2) = 0$
$$x = +1$$

구체적인 예)

- ① N_3^- 에서 N원자의 산화수는 $x \times 3 = -1, x = -\frac{1}{3}$
- ② NO_3^- 에서 N원자의 산화수는 $x + (-2) \times 3 = -1, x = +5$
- ③ BaO_2 에서 O원자의 산화수는 $+2 + x \times 2 = 0, x = -1$
- ④ $Na_2Cr_2O_7$ 에서 Cr원자의 산화수는 $+1 \times 2 + x \times 2 + (-2) \times 7 = 0, x = +6$
- ⑤ ICl 에서 각 원자의 산화수 I는 +1, Cl은 -1
- ⑥ 다원자 양이온은 NH_4^+ 과 Hg_2^{2+} 이 있으며 이중 Hg_2^{2+} 의 수은의 산화수는 +1이다.

예외적인 산화수)

- ① $S_2O_8^{2-}$ 에서 S의 산화수는 $x \times 2 + (-2) \times 8 = -2, x = +7$ 이 아니다. S은 16족 원소이므로 최대 산화수는 +6이기 때문이다. 따라서 이 경우에는 산소의 산화수가 예외가 된다.

$$S_2O_8^{2-} \text{에서 O의 산화수는 } +6 \times 2 + x \times 8 = -2, x = -\frac{7}{4}$$

- ② SO_4^{2-} 도 S의 산화수는 +6이고 O의 산화수가 $-\frac{7}{4}$ 이다.

3. 산화제, 환원제

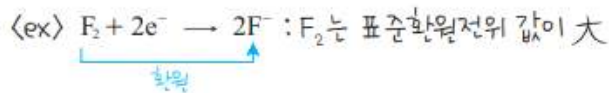
i) 산화제: 자신은 환원, 남은 산화시키는 물질

① 전자와 결합하면 환원

전자와 결합 잘하면 환원이 잘 된다.

= 남을 잘 산화시킨다.

= 강한 산화제이다 (=산화력 大)



② 산소는 나가야 환원

산소가 잘 나가야 환원 잘 된다.

- 남을 잘 산화시킨다

= 강한 산화제이다.

= 산화력 大

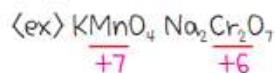
<ex> H_2O_2, O_3 등

③ $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$ = 산화수는 감소 → 환원

+2 0 = 산화수 감소 잘 되면 → 환원 잘 된다

= 남을 잘 산화시킨다

= 강한 산화제 = 산화력 大



ii) 환원제: 자신은 산화, 남을 환원시키는 물질

① 전자가 나가야 산화

= 전자가 잘 나가면 산화 잘 된다

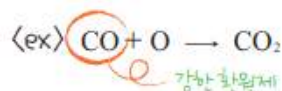
= 남을 잘 환원시킨다

= 강한 환원제 = 환원력 大 = 금속성 大 = E 小 = 이온화 경향 大

② 산소와 결합해야 산화

= 산소와 결합 잘 하면 산화가 잘 된다

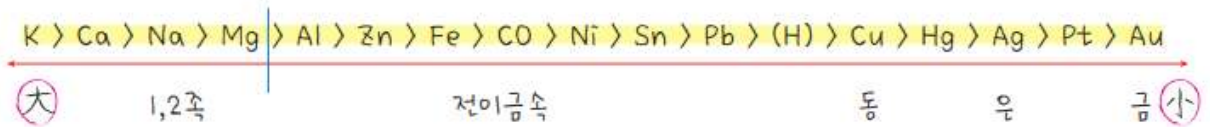
= 남을 잘 환원시킨다



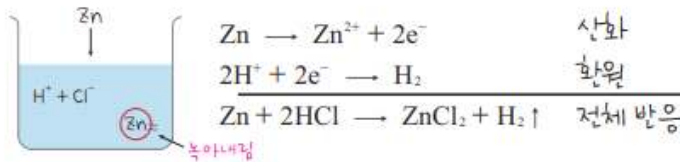
[산화제, 환원제 정리]

- ① 기체 상태에서 강한 산화제 : 전자친화도가 큰 화학종
- ② 기체 상태에서 강한 환원제 : 이온화 에너지가 작은 화학종
- ③ 이온이 수용액 상태에서 강한 산화제 : E° (표준환원전위)값이 큰 화학종
- ④ 이온이 수용액 상태에서 강한 환원제 : E° (표준환원전위)값이 작은 화학종의 환원된 화학종 (금속)

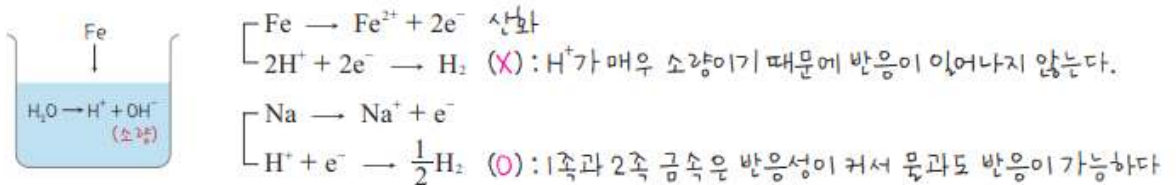
4. 이온화 경향



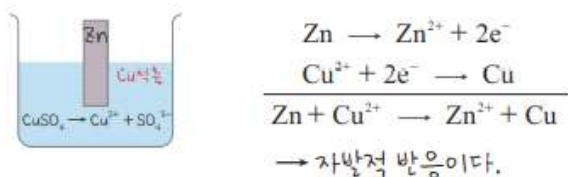
① 산과의 반응



② 물과의 반응성



③ 반응의 자발성 예측 : 이온화 경향이 큰 것이 이온화된다.



5. 반응식 완결 : 산화수법 & 반쪽반응

i) 산화수법

- ① 원자수 맞춘다
- ② 산화수 맞춘다
- ③ O는 H_2O 로, H는 H^+ 로 맞춘다
- ④ 산성, 염기성 조건 고려

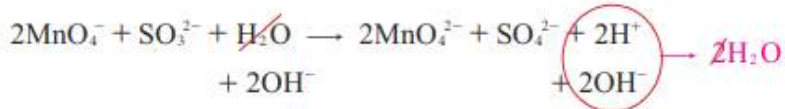


O : 11

O : 12

③ O, H 맞추기

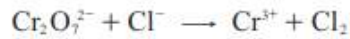
H⁺는 산성 조건이므로 양쪽에 2OH⁻ 더해준다



ii) 반쪽반응

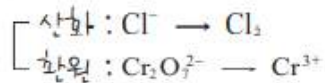
- ① 반반으로 나눈다
- ② 원자수 맞춘다
- ③ O, H 맞춘다
- ④ 전자개수 맞춘다 (최소 공배수)
- ⑤ 산성, 염기성 조건 고려

<ex. 1> 산성용액에서

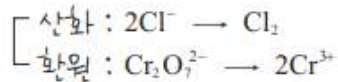


산화수 : +6 -1 +3 0

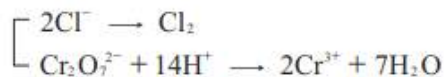
① 산화와 환원 나눠주기



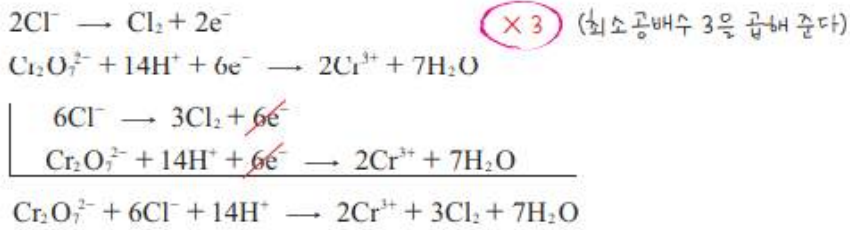
② 원자수 맞추기



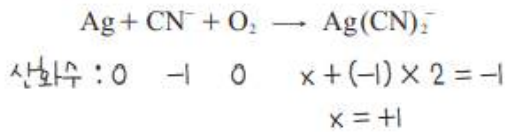
③ O, H 맞추기



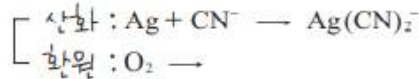
④ 전자개수 맞추기



<ex.2> 염기성용액에서



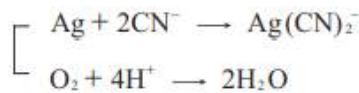
① 산화와 환원 나눠주기



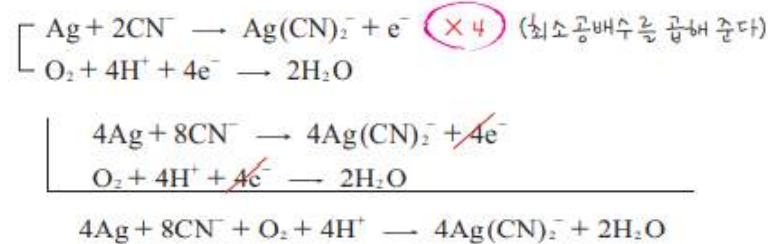
② 원자수 맞추기



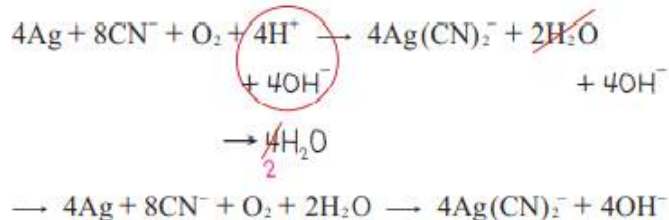
③ O, H 맞추기



④ 전하 맞추기

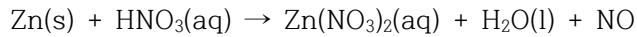


⑤ 염기성 조건 고려



- 실제 사용된 산화제의 몰수 구하기

전체 반응식에서 산화제와 환원제를 구하고 사용된 물질의 몰수도 구할 수 있다. 그러나 다음 반응식은 완결된 식을 통해 산화제의 몰수를 파악하면 오류를 범하게 된다. 따라서 반응식을 완성시키는 과정을 통해 실제 사용된 산화제의 몰수를 구해본다.



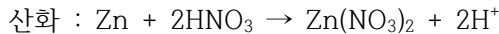
- (1) 산화 환원 반쪽 반응으로 나누어준다.



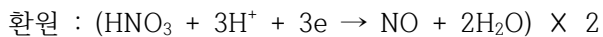
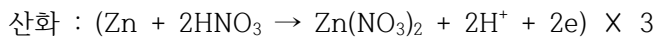
- (2) 원자수를 맞춘다.



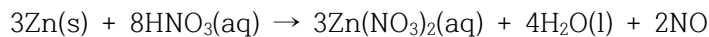
- (3) O는 H₂O로 H는 H⁺으로 개수를 맞춘다.



- (4) 전자는 최소공배수로 맞춘다.



- (5) 산화 환원 두 반응식을 더한다.



3몰의 Zn을 산화시키는데 사용된 산화제(HNO₃)는 2몰이다. 이 반응에서 산화제는 HNO₃로서 전체 반응식에서 8몰이 사용되었지만 실제로 사용된 산화제는 2몰 뿐이다. 6몰은 산화제가 아니라 산화 반응에서 원자수를 맞추기 위해 사용되었을 뿐이다. 즉 HNO₃는 2몰만이 환원되었으므로 산화제로 사용된 HNO₃는 2몰이다.

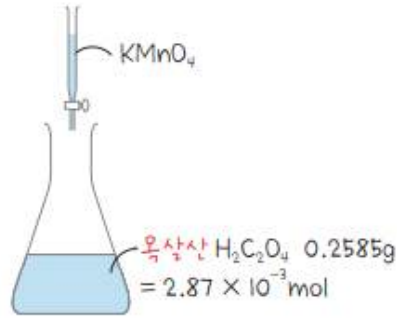
6. 적정



자주색



분홍색 : 지시약 필요 없음



→ 옥살산 $5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 전부 산화된 지점 : 22.35ml (측정값)

→ $5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 를 전부 산화시키기 위한 MnO_4^- 의 mol 수

$$5 : 2 = 2.87 \times 10^{-3} : x \text{ mol}$$

$$x = 1.148 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\rightarrow \text{용액 } 22.35\text{ml} : 1.148 \times 10^{-3} \text{ mol} = \text{용액 } 1000\text{ml} : y \text{ mol}$$

$$y = 0.0513\text{M}$$

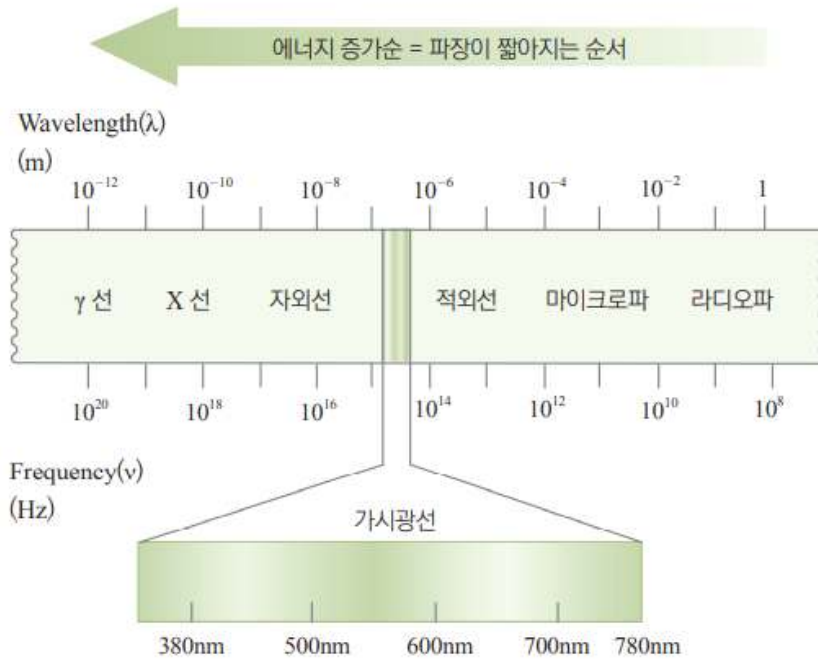
- ① 옥살산의 무게를 정확하게 달아(0.2585g) 황산용액 100mL에 용해시켜 삼각플라스크에 넣는다.
- ② 과망간산칼륨을 천천히 첨가하면서 색 변화를 관찰한다.
이 경우 과망간산칼륨은 자주색이고, Mn^{2+} 의 색은 분홍색이므로 옥살산이 존재하면 자주색의 과망간산칼륨은 분홍색의 Mn^{2+} 으로 변화된다.
- ③ 과망간산칼륨을 넣어주면서 색 변화 관찰시, 자주색이 분홍색으로 변하는 시점까지 들어간 과망간산칼륨의 양을 측정한다. 이때 22.35mL가 소모되었다.

05. 양자론과 원자구조

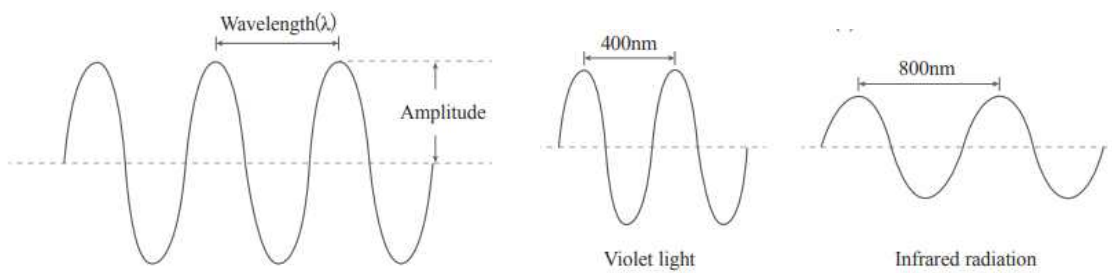
● $E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$

E 증가 → λ 짧아진다 ; 반비례 관계

h (플랑크 상수) = $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

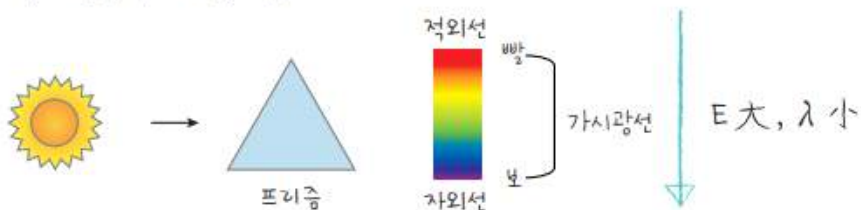


〈전자기 스펙트럼〉



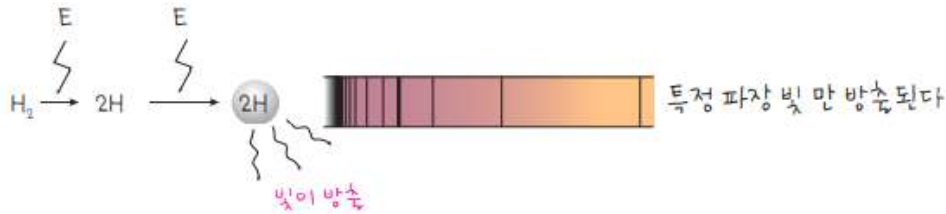
● 연속 Spectrum

: 빛이 연속적으로 갈라짐



● 선 Spectrum

: 특정 파장의 빛이 이정한 선으로 나타남



● Bohr의 수소원자 모형

- ① 전자는 특정 에너지 준위에 있다. (불연속적, 양자화)
- ② $\left\{ \begin{array}{l} n=1 \text{ (바닥상태)} \rightarrow \text{안정} \\ n=\infty \rightarrow \text{가장 불안정 (E=0)} \end{array} \right.$
- ③ 전자가 자기 궤도를 회전 할 때에는 에너지 출입이 없다
- ④ $\left\{ \begin{array}{l} n=1 \xrightarrow{\text{E흡수}} n=2, 3, 4 \dots \dots \text{ 낮은 에너지 준위에서 높은 에너지 준위로 이동할 때는} \\ \text{낮은 E} \quad \text{높은 E} \quad \text{에너지를 흡수한다.} \\ n=3 \xrightarrow{\text{E방출}} n=1 \text{ 높은 에너지 준위에서 낮은 에너지 준위로 이동할 때는} \\ \text{높은 E} \quad \text{낮은 E} \quad \text{에너지를 방출한다} \end{array} \right.$
- ⑤ 에너지는?

$$E_n = -13.6 \frac{1}{n^2} \text{eV} \quad (1\text{eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{J}): \text{전자 1개일 때}$$

$$E_n = -R_H \frac{1}{n^2} \text{J} \quad (R_H: 13.6 \times 1.6 \times 10^{-19}): \text{전자 1개일 때}$$

$$E_n = -1312 \frac{1}{n^2} \text{kJ} \quad (R_H \times N_A = 1312 \text{kJ}): \text{전자 1몰일 때}$$

- 수소 원자에서 전자가 $n=2 \rightarrow n=1$ 로 전이할 때 방출하는 에너지

$$\Delta E = E_2 - E_1 = -R \frac{1^2}{2^2} - (-R \frac{1^2}{1^2}) = \frac{3}{4} R$$

- 수소 원자에서 전자가 $n=3 \rightarrow n=2$ 로 전이할 때 방출하는 에너지

$$\Delta E = E_3 - E_2 = -R \frac{1^2}{3^2} - (-R \frac{1^2}{2^2}) = \frac{5}{36} R$$

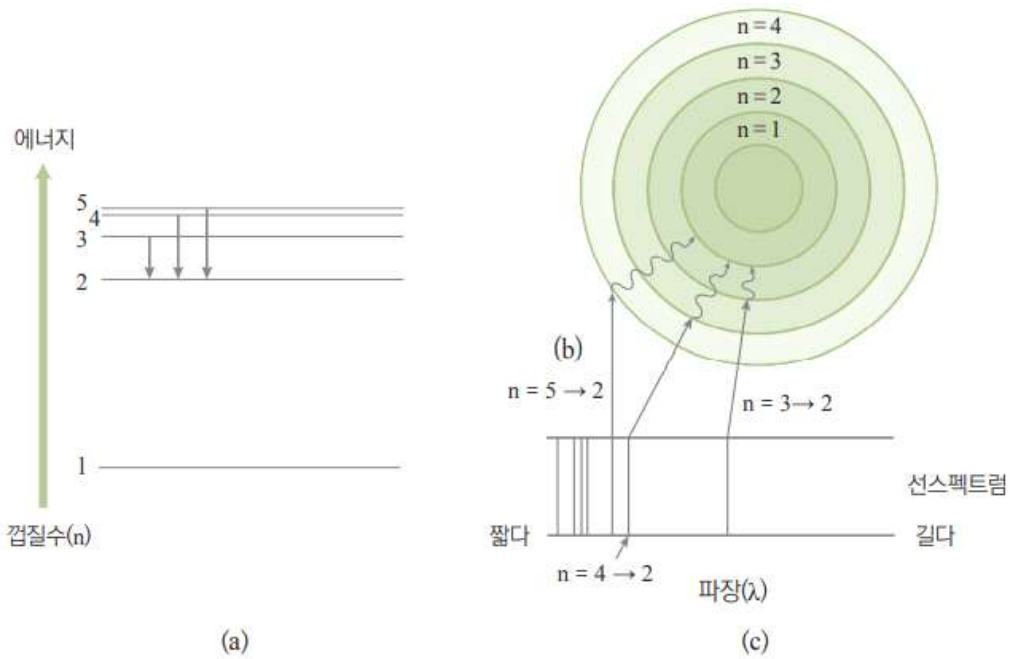
- 수소 원자에서의 일반적인 식

$$E_n = -R \frac{1}{n^2} \text{J}, \quad \Delta E = E_f - E_i = (-R \frac{1}{n_f^2}) - (-R \frac{1}{n_i^2}) = R(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2})$$

→ 핵의 전하까지 고려된 이반식 : $E = -R \frac{Z^2}{n^2}$ (Z=양성자수)

$$\begin{array}{l} \text{H (1)} \quad E = -R \frac{1}{n^2} \\ \text{He}^+ (2) \quad E = -R \frac{4}{n^2} \\ \text{Li}^{2+} (3) \quad E = -R \frac{9}{n^2} \\ \text{Be}^{3+} (4) \quad E = -R \frac{16}{n^2} \end{array}$$

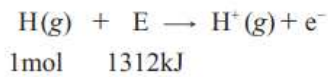
전자수는 같으나 양성자수 다름



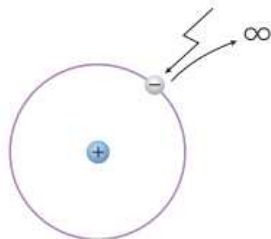
〈 수소원자에 대한 Bohr 모형에서 전자전이 〉

● 수소원자의 i.E 측정

〈 측정값 〉 1312kJ/mol



〈 이론값 〉



$$\begin{aligned} E_n &= -1312 \frac{1}{n^2} \text{kJ} \\ \Delta E &= E_\infty - E_1 \\ &= 0 - \left(-1312 \frac{1}{1^2}\right) \\ &= 1312 \text{kJ/mol} \end{aligned}$$

→ 이론값과 측정값이 일치한다! good!

● 방출 선 Spectrum 계열

: 높은 E계열 → 낮은 E계열로 전자가 이동, 도착지가 중요

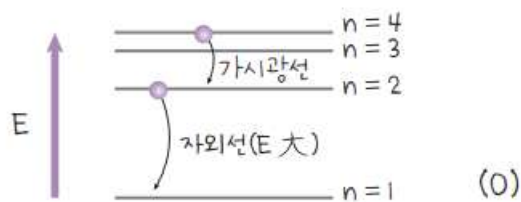
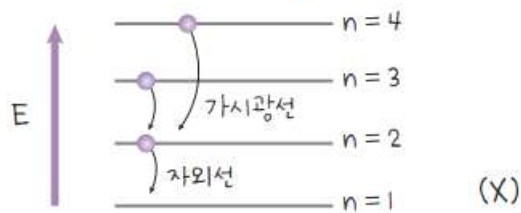
$n_f = 1$	라이만계열	자외선
$n_f = 2$	발머계열	가시광선
$n_f = 3$	파셴계열	적외선
$n_f = 4$	브라켓계열	적외선
$n_f = 5$	폰트계열	적외선

● 흡수 Spectrum

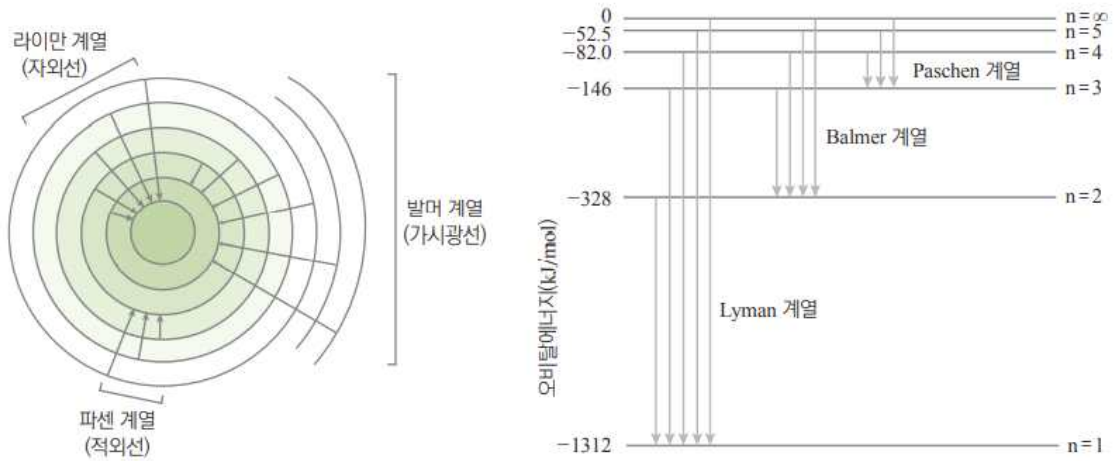
: 낮은 E → 높은 E로 전자가 이동, 출발지가 중요

$n_i = 1$	라이만계열	자외선
$n_i = 2$	발머계열	가시광선
$n_i = 3$	파셴계열	적외선

자외선은 E 더 큰데 간격이 가시광선보다 작을것은 많이 안된다.



※ 에너지는 등간격이 아니다



※ 파장을 구하기 위한식

$$\Delta E = R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

$$\Delta E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{R_H}{hc} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

$$\rightarrow \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

$$\frac{R_H}{hc} \text{의 단위: } \frac{R_H}{hc} = \frac{J}{J \cdot s \cdot m/s} = \frac{1}{m} = m^{-1}$$

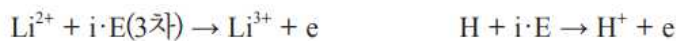
(R: 리드버그 상수, 단위: m^{-1})

○ Li^{2+} 의 보어이론

다음은 보어 이론에 의한 Li^{2+} 의 에너지 준위를 나타낸 것이다. (수소 유사원자에서의 에너지 준위 $E_n = -k$ (kJ/mol)로 Z는 핵전하이다.)



Li의 3차 이온화 에너지는 H의 1차 이온화 에너지보다 9배 크다.



$$\therefore 3차 i \cdot E = E_{\infty} - E_1 = 0 - (-k_1^{\frac{9}{2}}) = 9k \quad i \cdot E = E_{\infty} - E_1 = 0 - (-k_1^{\frac{1}{2}}) = k$$

Li에서 전자가 $n = \infty$ 에서 $n = 3$ 로 전이될 때 방출되는 빛은 자외선 영역의 파장을 방출한다. $E = k$ 이기 때문이다.

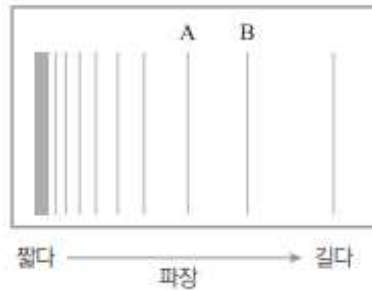
전자가 바닥상태에서 n=2로 전이할 때 흡수하는 파장의 비를 구해보면 다음과 같다.

$$\text{Li}^{2+} : \Delta E = E_2 - E_1 = -k \frac{3^2}{2^2} - (-k \frac{3^2}{1^2}) = \frac{27}{4}k$$

$\text{He}^+ : \Delta E = E_2 - E_1 = -k \frac{2^2}{2^2} - (-k \frac{2^2}{1^2}) = 3k$ 이므로 E의 비는 $\frac{27}{4}k : 3k = 9 : 4$ 이고 파장의 비는 E의 비의 역수이므로 4 : 9이다.

[문제]

다음 그림은 기체 상태에 있는 단 전자 이온에 대한 방출 스펙트럼의 일부를 보여 주고 있다. 모든 선들은 들뜬 상태에서 n=3 상태로 전자 전이에 의한 것들이다.

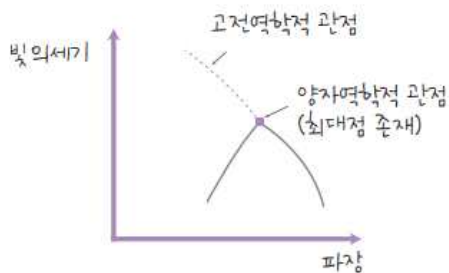


A와 B선은 어떤 전자전이에 해당하는가?

해설) 가장 오른쪽의 스펙트럼선(가장 긴파장)은 가장 작은 전이 에너지를 나타내므로 n=4 → n=3로 전이를 나타낸다. 따라서 B선은 n=5 → n=3로 전이를 나타내고 A선은 n=6 → n=3로 전이를 나타낸다.

● 양자역학(이론)

① Planck의 흑체복사



② 드브로이의 물질파설 : $E = mc^2 = h \frac{c}{\lambda}$, $\lambda = \frac{h}{mc}$ 일반적으로는 $\lambda = \frac{h}{mv}$, 파장과 속도는 반비례이다.

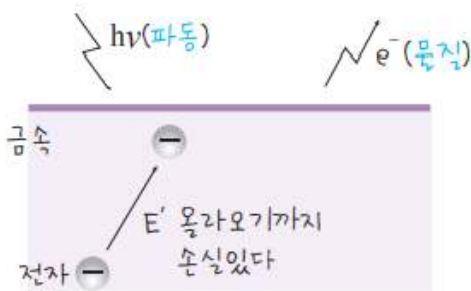
$$\Delta x \times \Delta mv_x \geq \frac{h}{4\pi}$$

\downarrow \downarrow
 위치의 운동량의
 불확정성 불확정성

③ Heisenberg의 불확정성 원리 : \rightarrow 위치와 운동량은 동시에 정확하게 측정할 수 없다

④ Schrödinger의 $H\Psi = E\Psi$

● 광전효과



금속 내부의 전자가 $h\nu$ (파동) 받으면 표면까지 올라온다
 ϕ (일함수): 핵이 전자를 묶고 있는 힘 = $h\nu_0$

$$h\nu = E' + \phi + \frac{1}{2}mv^2$$

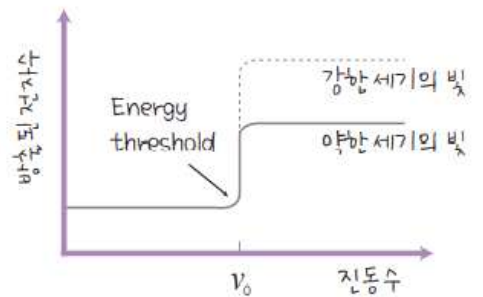
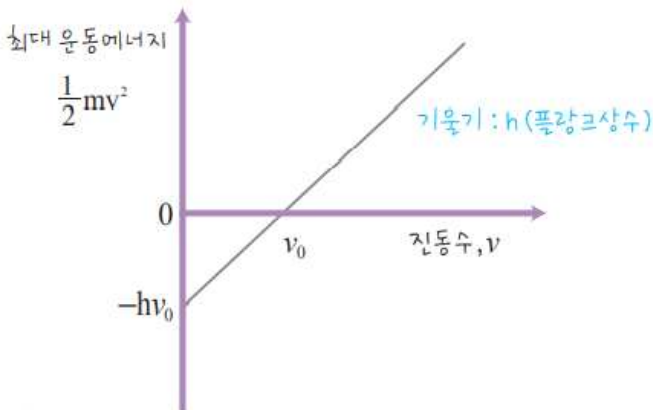
들어가는 에너지 금속내부전자가 일함수 전자의 운동에너지
 표면까지 올라오는 에너지

if) 표면에 있는 전자는 $E' = 0$ 이므로

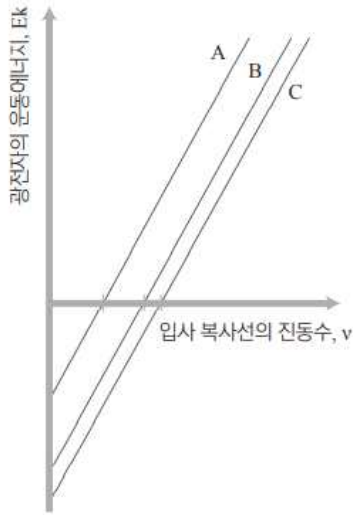
$$h\nu = E' + \phi + \frac{1}{2}mv^2$$

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - h\nu_0$$

y x



★
 [짝여주는 진동수 $\nu = E/h = \text{운동}E/h = \text{빠져 나가는 전자 속도}$ 빠르다
 [강한 세기의 빛 = 방출된 전자 수 ν



1족 금속 (Rb, K, Na)

① 기울기(h)는 동일 : $A = B = C$

② A는 $h\nu_0$ 이 가장 작다

C는 $h\nu_0$ 이 가장 크다

$$\therefore \begin{cases} A = \text{Rb} \\ B = \text{K} \\ C = \text{Na} \end{cases}$$

→ Na의 원자 반지름이 가장 작아서 일함수 ϕ 가 가장 크다

양자수

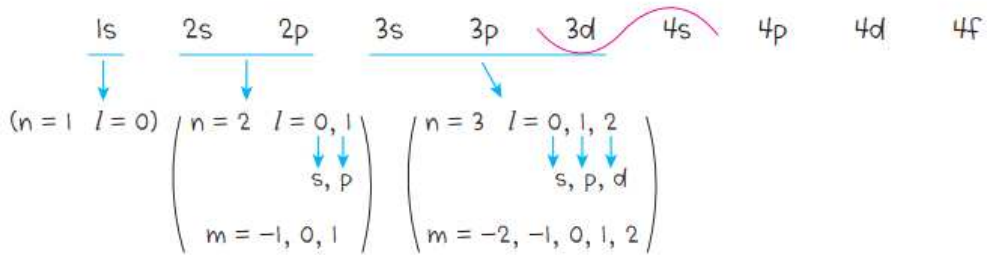
① 주양자수 (n) : 오비탈의 E준위, $n = 1, 2, 3, 4, \dots$

② 부양자수 (l) : 각 운동량 양자수, 오비탈의 모양, $l = 0, 1, 2, \dots (n-1)$

$$\begin{cases} l=0 \text{ s 오비탈} \\ l=1 \text{ p 오비탈} \rightarrow m = -1, 0, 1 \\ l=2 \text{ d 오비탈} \rightarrow m = -2, -1, 0, 1, 2 \\ l=3 \text{ f 오비탈} \rightarrow m = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3 \end{cases}$$

③ 자기 양자수 (m) : 오비탈의 방향, $m = -l \sim +l$

④ 스핀 양자수 (s) : 전자의 자전 방향, $s = \pm \frac{1}{2}$



→ 전자 2개 이상 있는 system에서는 에너지가 $n+l$ 에 의존

양자수	0	1	2	3	4.....
부껍질	s	p	d	f	g.....

● 전자배치

- ① 축조(Aufbau) 원리 : 낮은 E 준위부터 채운다
- ② Pauli 배타원리 : 한 오비탈에 전자는 2개가 들어감, 한 오비탈에 n, l, m, s 모두 같은 전자는 존재 X
- ③ Hund의 규칙 : 각방 쓰자
- ④ d 오비탈에 홀전자가 많거나 짝 차게 채워줘라] * d 오비탈에 전자를 채우는 방식
- ⑤ first in, first out

● 전이원소의 전자배치

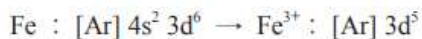
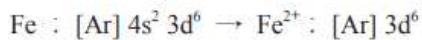
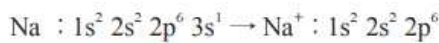
원소	전자배치	원자가전자
₂₁ Sc	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ¹	2
₂₂ Ti	[Ar] 4s ² 3d ²	2
₂₃ V	[Ar] 4s ² 3d ³	2
₂₄ Cr	[Ar] 4s ¹ 3d ⁵	1
₂₅ Mn	[Ar] 4s ² 3d ⁵	2
₂₆ Fe	[Ar] 4s ² 3d ⁶	2
₂₇ Co	[Ar] 4s ² 3d ⁷	2
₂₈ Ni	[Ar] 4s ² 3d ⁸	2
₂₉ Cu	[Ar] 4s ¹ 3d ¹⁰	1
₃₀ Zn	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰	2

* 전이원소는 원자가 전자 개수가 비슷하기 때문에 화학적 성질이 비슷하다.

Fe²⁺ [Ar] 3d⁶ → 4s에서 전자가 먼저 나온다
 Co³⁺ [Ar] 3d⁶ → 4s에서 전자가 먼저 나온다

★ 주의!

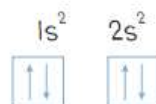
₂₄ Cr	[Ar] 4s ² 3d ⁴	(X) → 전이원소는 d 오비탈에 홀전자가 많거나 짝 차게 해줘야 하므로
₂₉ Cu	[Ar] 4s ² 3d ⁹	



● 상자기성 & 반자기성

- ① 상자기성 : 자기장에 끌려간다 (홀전자 존재)
- ② 반자기성 : 자기장에 영향 받지 않거나 밀친다 (홀전자 존재 X ; 전자가 모두 쌍은 이룸)

<ex> ₄Be : 반자기성



₆C : 상자기성



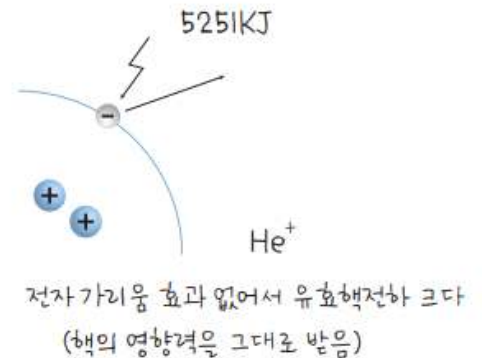
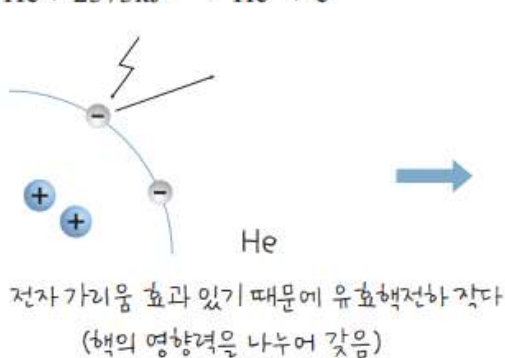
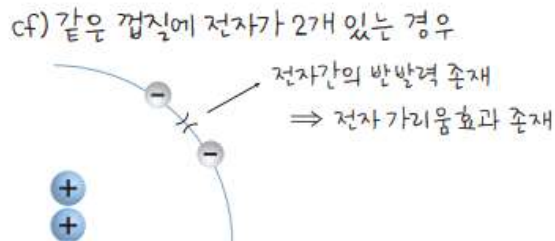
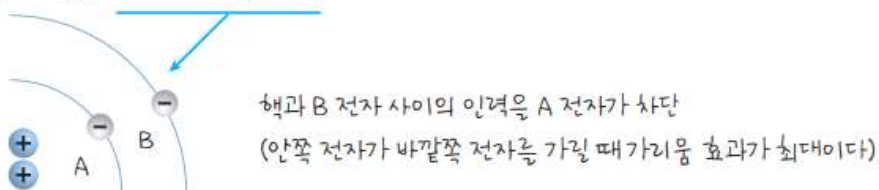
상자기성(paramagnetic) 물질은 스핀이 짝을 이루지 않은 전자를 포함하고 있어 자석에 끌리는 물질을 말하며, 반자성(diamagnetic) 물질은 짝을 이루지 않은 전자가 없어서 자석에 의하여 약하게 밀리는 물질을 말한다. 예를 들어, Li의 전자배치는 $1s^2 2s^1$ 이므로 2s 오비탈에 홀전자가 존재하며 상자기성 물질이다.

● 주기적 성질

1. 유효핵전하
2. 원자반지름
3. 이온화에너지
4. 전자친화도

1. 유효핵전하(Z_{eff}): 핵이 실질적으로 전자에 미치는 영향력

① $Z_{\text{eff}} = Z_{\text{실제}} - \text{전자가리움 효과 (전자간의 반발력도 포함)}$



②



“숙퇴되어 있다”

전자가 1개이므로 전자간리움 효과가 없어서
유효핵전하의 개념이 존재하지 않기 때문

전자 1개 (H)

에너지 준위는 주양자수(n)에만 의존

$E: s = p = d = f$ (s, p, d, f에 따른 에너지 구분 없음)

전자 2개 이상(다전자 원자)

에너지 준위는 주양자수와 부양자수에 의존 (n+l)

$E: s < p < d < f \dots$

※ Why? s 오비탈보다 p 오비탈의 에너지 준위가 더 클까?

i) • $s < p < d < f$ (다전자 원자일 경우)

s 오비탈은 p 오비탈보다 핵에 가깝다

= s 오비탈은 p 오비탈보다 유효핵전하가 크다 (= 핵의 영향력이 크다)

= s 오비탈은 안정하다 (에너지 낮다); s 오비탈에 있는 전자는 p 오비탈에 있는 전자보다 안정하다

∴ Z_{eff} 크면 에너지 낮다

• $s = p = d = f$ (단전자 원자일 경우) - 전자가 한개이기 때문에 Z_{eff} 생각해 줄 필요 없다

ii) 마디(node): 전자가 없는 공간



방사상 마디: 핵으로부터 일정거리에 전자가 존재하지 않는 공간

각마디: p 오비탈처럼 가운데 전자가 존재하지 않는 공간

• 마디의 개수 & 그래프

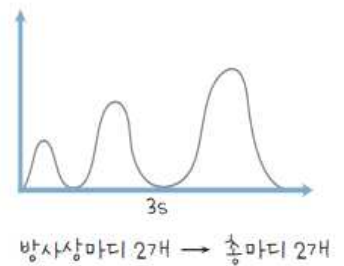
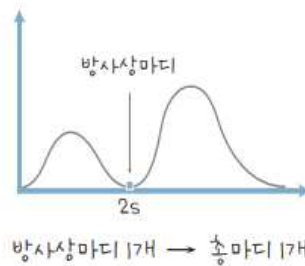
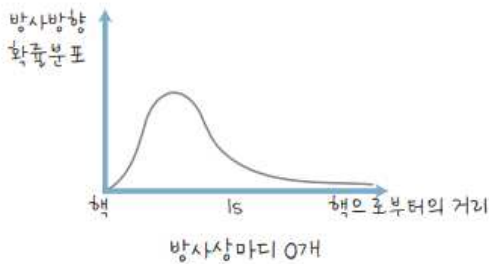
s 오비탈	(n-1)개의 방사상 마디 + 0개의 각 마디
p 오비탈	(n-2)개의 방사상 마디 + 1개의 각마디
d 오비탈	(n-3)개의 방사상 마디 + 2개의 각마디

⇒ 총 마디 개수: (n-1)

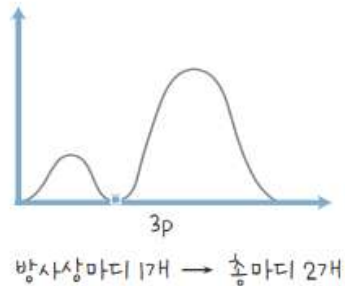
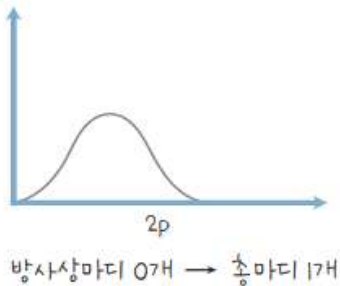
s, p, d, f 의 에너지 차이의 정량적 설명

2s와 2p 궤도함수의 방사방향 확률분포를 비교해보면 2s 궤도함수보다 2p 궤도함수의 최대 확률이 핵 쪽에 더욱 가깝다. 이것은 2p 궤도함수가 2s 궤도함수보다 에너지가 더욱 낮다고 볼 수도 있다. 그러나 실제로 2s의 곡선에서 전자밀도의 작은 봉우리가 핵의 매우 가까운 곳에 있다는 점을 주목해야 한다. 이는 2p 궤도함수의 전자와 비교하여 2s 궤도함수의 전자가 대부분의 시간을 핵으로부터 먼 곳에 머무르지만, 작지만 상당한 시간을 핵으로부터 매우 가까운 곳에 존재하게 된다는 것을 보여준다. 이를 두고 2p 궤도함수에 비하여 2s 궤도함수의 전자가 핵을 향해 더 침투해 들어갔다고 표현한다.

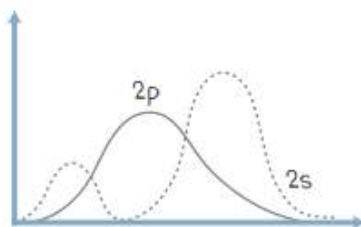
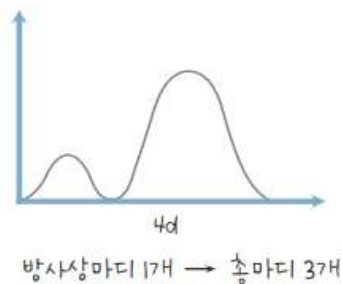
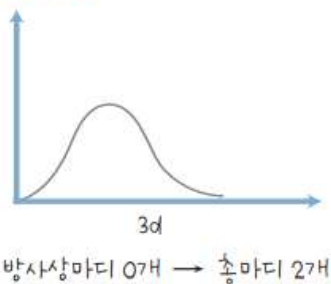
<s오비탈> 방사방향 확률분포이므로 방사상 마디만 표현된다.



<p오비탈>



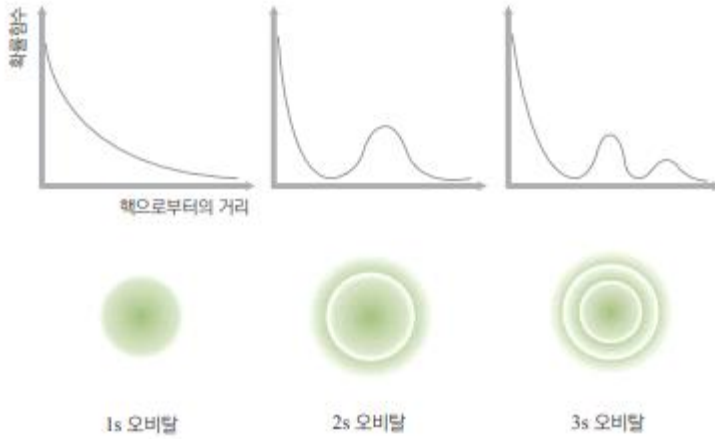
<d오비탈>



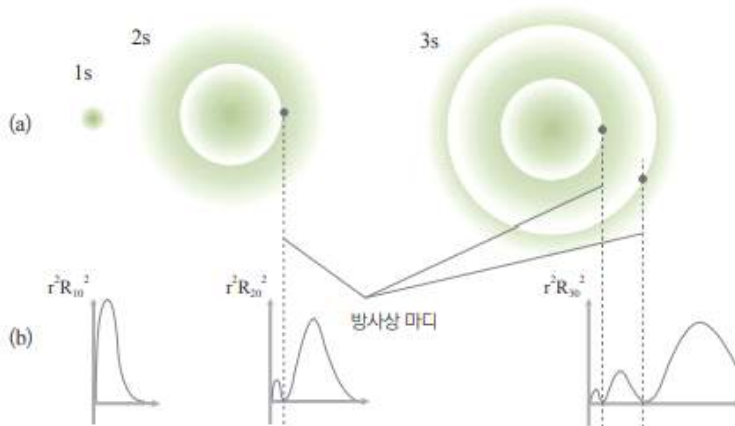
- 2p은 2s가 뚫고 침투했다.
- s는 p보다 침투했기 때문에 핵에서 더 가깝다.
- s가 p보다 더 안정

- 확률함수(방사방향 파동함수)와 방사방향 확률분포 그림 비교

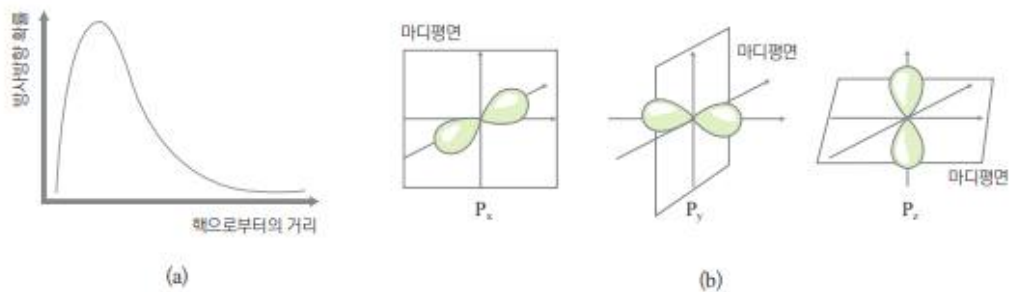
(1) s 오비탈의 확률함수 그림



(2) s 오비탈의 방사방향 확률분포 그림

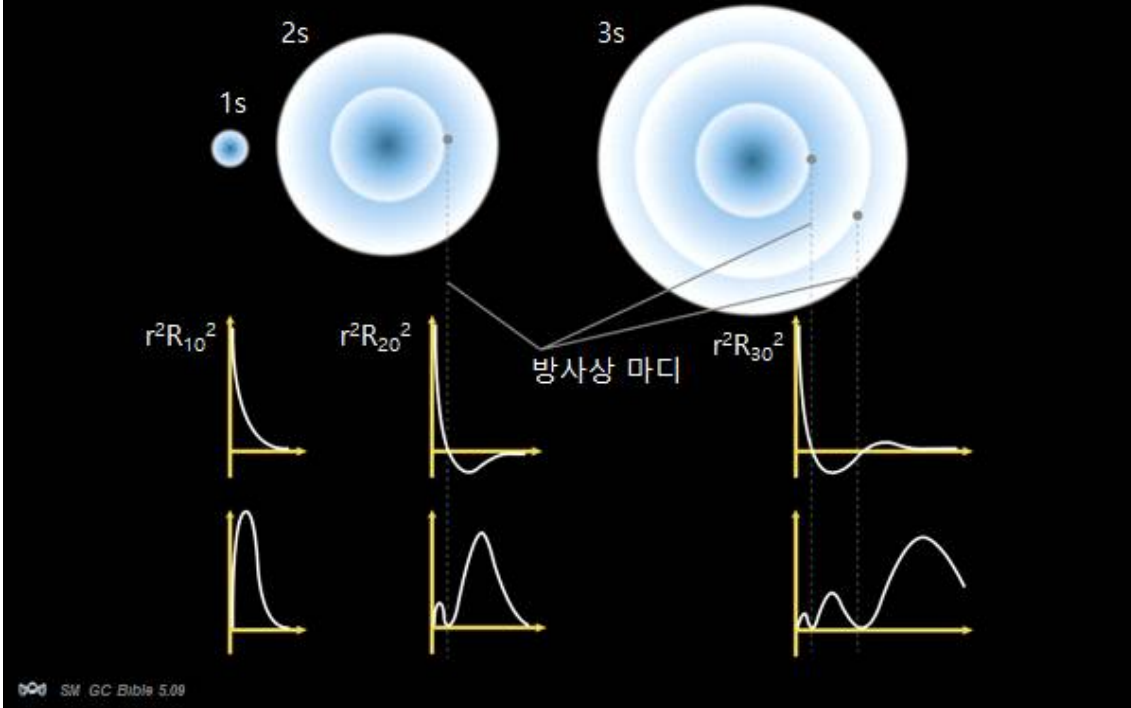


(3) p 오비탈의 방사방향 확률분포와 마디평면 그림

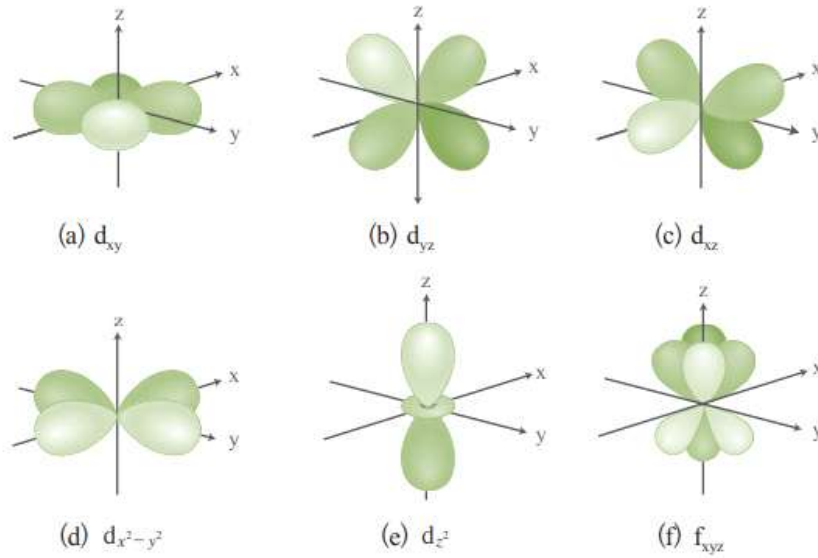


cf) 방사상 마디를 구형 마디라고도 하며 각마디를 평면형 마디라고도 한다.

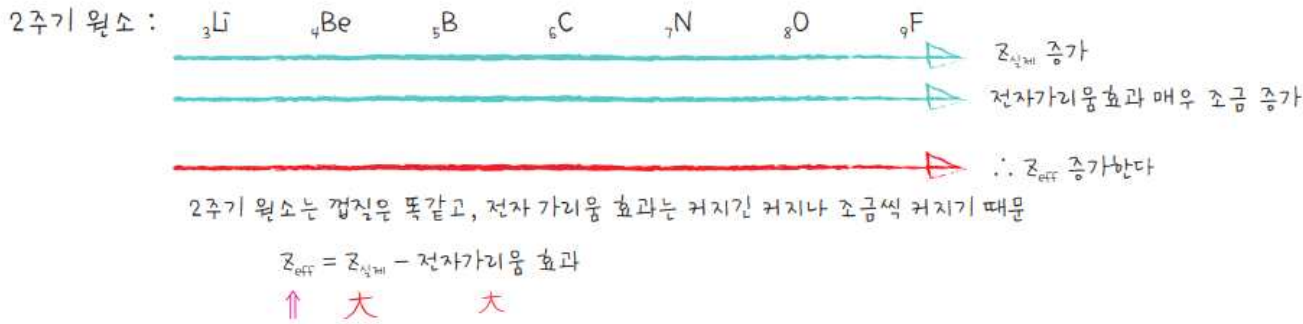
s오비탈의 크기와 모양



d, f 오비탈 : d_z^2 의 오비탈의 모양에 유의할 것



③ 유효핵전하의 주기성 (같은 주기에서)



※ 유효핵전하는 같은 족에서는 아래로 갈수록 증가한다.

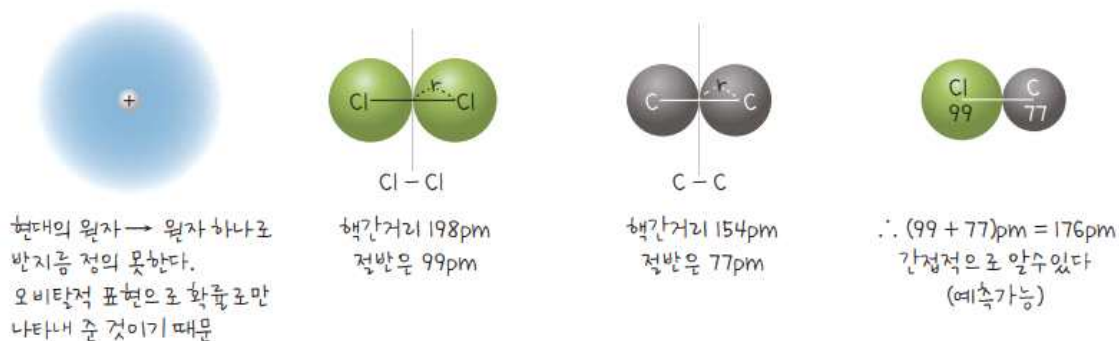
최외각 전자의 유효핵전하는 같은 족에서도 같은 주기에서도 원자번호가 증가할수록 증가하며 예외가 없다.

④ F와 Na중 최외각 전자의 유효핵전하는 F가 더 크다. Na는 3s에 전자가 존재하여 전자가리움 효과가 크기 때문이다. 또한 같은 종류의 오비탈의 에너지 준위는 원자번호가 커질수록 낮아진다. 예를 들어 Li의 1s 오비탈은 Na의 1s 오비탈보다 에너지가 높다. 왜냐하면 Na는 Li보다 유효핵전하가 크기 때문에 에너지가 낮아지기 때문이다.

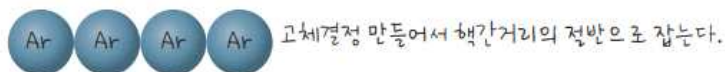
06. 주기적 성질, 이온결합

● 원자반지름

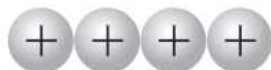
① 정의 : 분자 상태(단일결합인 경우에만)에서의 핵간 거리의 절반



※ 분자를 형성시키지 않는 공유결합 불가능한 비활성 기체나 금속의 경우에는?



금속의 경우도 마찬가지이다.



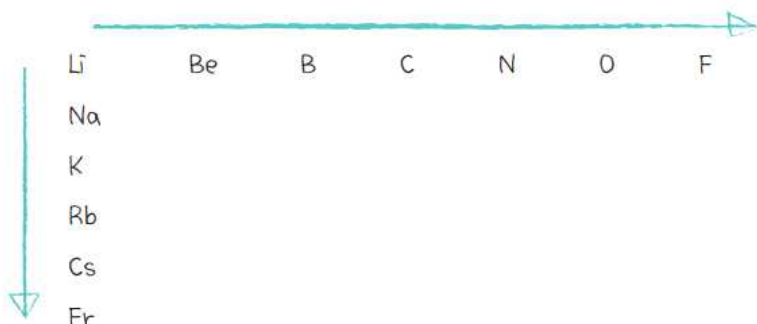
② 원자반지름 결정인자

i) 전자껍질의 수 大 → 반지름 大

ii) 핵의 전하 大 (전자들 안으로 끌어당긴다) → 반지름 小

iii) 전자간의 반발력 大 → 반지름 大

③ 주기성



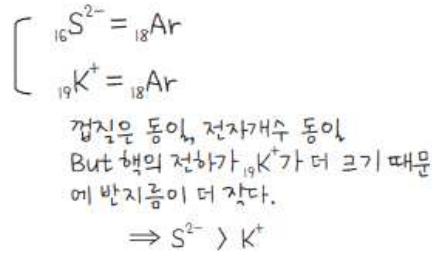
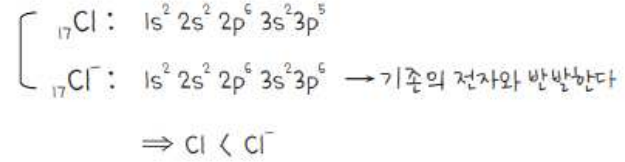
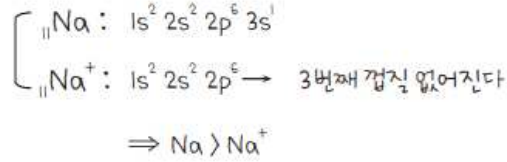
◁ 같은 주기에서는 원자번호 증가할수록 반지름 작아진다. (껍질은 같으나 유효핵전하가 증가하므로)

⊕

같은 족에서는 원자번호 증가할수록 반지름 커진다. (전자껍질수가 증가하므로)

④ 이온 반지름

양이온 < 중성원자, 음이온 > 중성원자

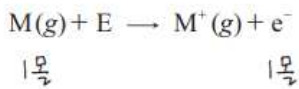


cf) 이온 반지름

- ① $\text{P}^{3-} > \text{S}^{2-} > \text{Cl}^-$ ② $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Be}^{2+}$ ③ $\text{I}^- > \text{I} > \text{I}^+$

● 이온화에너지(i.E.)

① 정의 : 중성기체 원자 1몰에서 에너지가 들어와서 양이온을 만들고 전자 1몰을 내보내줄 때 흡수하는 에너지



- 양이온화 과정
- 흡열 과정
- 산화 과정

② 결정인자

i) 전자 껍질의 수 大 \rightarrow 전자와 핵간의 인력 약화 \rightarrow 에너지가 적게 들어와도 전자가 쉽게 튀어나간다
 \rightarrow 이온화에너지 小

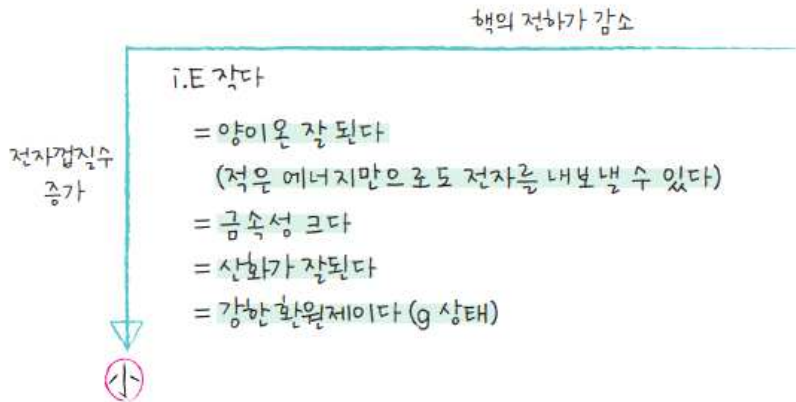
ii) 핵의 전하 大 \rightarrow 핵과 전자간의 인력 강해짐 \rightarrow 많은 에너지가 들어가야 전자가 튀어나간다 \rightarrow 이온화에너지 大

iii) 전자가리움 효과 小 \rightarrow 핵과 전자간의 인력 강해짐 \rightarrow 이온화에너지 大

③ 수소원자의 이온화에너지

$$\begin{aligned} \text{H}(g) + \text{E} & \rightarrow \text{H}^+(g) + \text{e}^- \\ \text{E} & = -1312 \frac{1}{n^2} \text{kJ} \\ \Delta\text{E} & = \text{E}_\infty - \text{E}_1 \\ & = 0 - \left(-1312 \frac{1}{1^2}\right) \\ & = 1312 \text{kJ} \text{ (속정값과 거의 같음)} \end{aligned}$$

④ 주기성



※ (g) 상태에서 강한 환원제는 i.E 작을 것

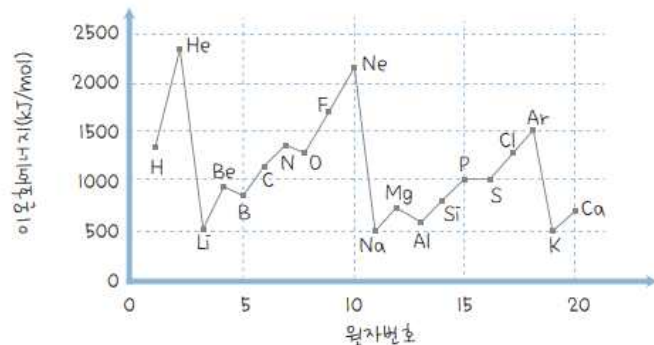
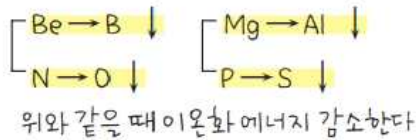
- Li (g)
- Na (g)
- K (g)
- Rb (g)
- Cs (g) ↓ 환원력 大, i.E 小

※ 금속에서의 환원력 순서

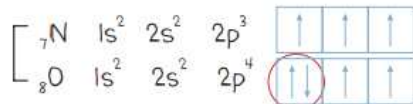


→ 표준 환원 전위 (E°) 가 가장 작기 때문에 (전기화학 18장에서 설명)
 → 금속에서는 E°로 비교, gas 상태에서는 i.E.로 환원력을 비교해야 한다.

⑤ 이온화 에너지의 주기성과 예외

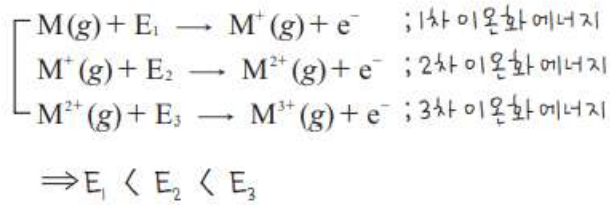


※ Why?



전자간 반발력 존재 → 적은 에너지로 전자가 쉽게 나올 수 있다

⑥ 순차적 이온화에너지



E _i Number	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
E ₁	496	738	578	787	1012	1000	1251	1520
E ₂	4562	1451	1817	1577	1903	2251	2297	2665
E ₃	6912	7733	2745	3231	2912	3361	3822	2931
E ₄	9543	10,540	11,575	4356	4956	4564	5158	5770
E ₅	13,353	13,630	14,830	16,091	4273	7013	6540	7238
E ₆	16,610	17,995	18,376	19,784	22,223	8495	9458	8781
E ₇	20,114	21,703	23,293	23,783	25,397	27,106	11,020	11,995

i. E가 갑자기 증가한 곳을 찾는다

→ 몇 족 원소인지 확인할 수 있다.

<ex> E₂에서 갑자기 증가 → 원자가 전자 1개

E₃에서 갑자기 증가 → 원자가 전자 2개

E₄에서 갑자기 증가 → 원자가 전자 3개

※ Why?

Na : 1s² 2s² 2p⁶ 3s¹ ; 원자가 전자 1개로 불안정

↓ E₁

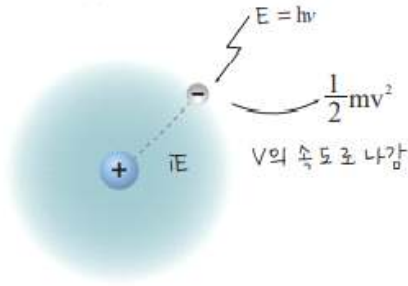
Na⁺ : 1s² 2s² 2p⁶ ; 안정한 배치 (Octet rule 만족)

↓ E₂

Na²⁺ : 1s² 2s² 2p⁵

⇒ E₁ ≪≪ E₂

⑦ 광전자분광학



$$h\nu = i.E + \frac{1}{2}mv^2$$

에너지 보존의 법칙 성립
 → $h\nu$ 와 $\frac{1}{2}mv^2$ 측정하면 $i.E$ 알 수 있다

※ 이온화에너지 이상으로 에너지를 주어야 전자가 튀어나갈 수 있다. (i.E.만큼 버팀)

⑧ 2차 이온화 에너지의 예외

2차 이온화 에너지는 B*(Be과 동일한 전자배치)보다 C*(B와 동일한 전자배치)의 이온화 에너지가 더 작아지는 예외가 있고 O*(N과 동일한 전자배치)보다 F*(O와 동일한 전자배치)의 이온화 에너지가 더 작아지는 예외가 있다. 1차 이온화 에너지의 예외와 같은 원리이다.

● 전자친화도(E_{ea})

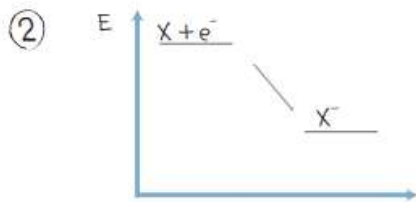
① 정의 : 중성기체 원자1몰에서 전자1몰이 들어와 음이온이 될 때 방출되는 에너지



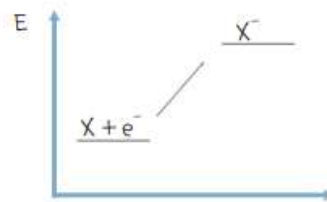
1몰 1몰

- 음이온화과정
- 발열과정
- 환원과정

※ 많은 열 방출 = 전자 친화도 크다
 = 음이온이 잘된다
 = 전자와 친하다



발열과정
 = 음이온 안정
 = 전자와 친하다



흡열과정
 = 음이온 불안정
 = 전자와 친하지 않다

③ Δ_{eff} 大 = 전자 잘 들어간다 = E_{ea} 大 = 음이온 안정 = 발열과정
 Δ_{eff} 小 = 전자 잘 안 들어간다 = E_{ea} 小 = 음이온 불안정 = 흡열과정

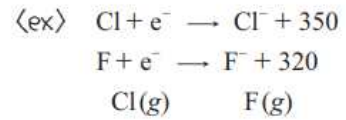
cf) Cl(g)의 전자친화도 $E_{ea} = 350\text{kJ/mol}$ 이라면 $\text{Cl(g)} + e \rightarrow \text{Cl}^-(\text{g}) + 350\text{kJ}$ 로서 음이온이 될 때 350kJ/mol의 에너지를 방출한다는 의미이다. 교재에 따라 방출할 때 (-)부호를 쓰는 경우도 있으며 (-)의 의미성은 열을 방출한다는 의미밖에 없음을 기억하자.

④ 주기성 (≒ 전기 음성도)

E_{ea} 크다 = 음이온 잘 된다
 = 비금속성 크다
 = 전자와 친하다
 = 환원력이 잘 된다
 = 강한 산화제이다 (g)



※ (g) 상태에서 강한 산화제는 E_{ea} 가 큰 것이다



강한 산화제는? $350 > 320$

→ 원자나 이온의 경우에만 E_{ea} 를 비교 할 수 있다.

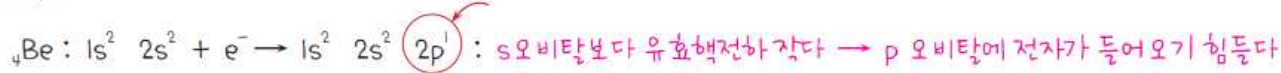
분자일 경우는 다르다

분자일 경우 강한 산화제는? $\text{Cl}_2 < \text{F}_2$

⑤ 주기성의 예외 : 2족, 18족, N

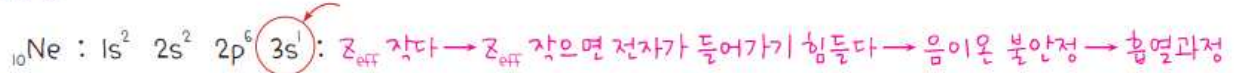
→ 전자와 친하지 않다 = 흡열과정이다 = $E_{ea} \approx 0$

i) 2족

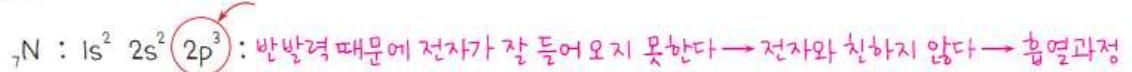


※ 유효핵전하 : $s > p > d > f$

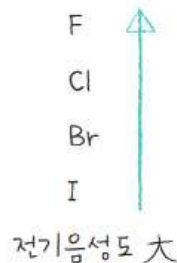
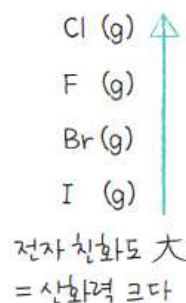
ii) 18족



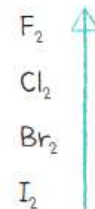
iii) N



⑥ 할로젠족의 전자친화도



분자 상태의 산화력 (E° 로 따짐 : E° 클수록 산화력 大)



⇒ 전자친화도와 전기음성도는 완전히 같진 않다

※ Cl이 왜 F보다 전자 친화도 클까?

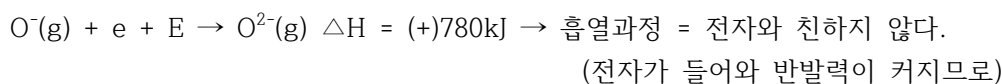
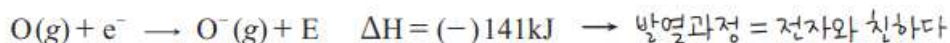
Cl은 F보다 반지름이 더 큰 3주기 원소이기 때문에 전자간의 반발을 완화시켜 Cl에 전자가 더 잘 들어 올 수 있다

※ 전자 친화도는 원자나 이온(g) 상태에서 따져주는 것이다



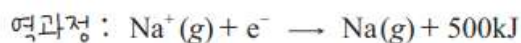
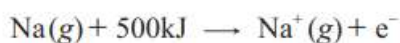
⑦ 음이온과 양이온의 전자친화도

i) 음이온의 전자 친화도

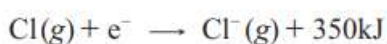


⇒ 음이온은 중성보다 전자와 친하지 않다.

ii) 양이온의 전자 친화도

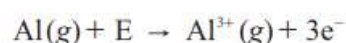
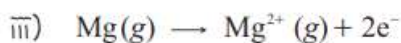


→ 많은 열을 방출한다 = 전자와 친하다

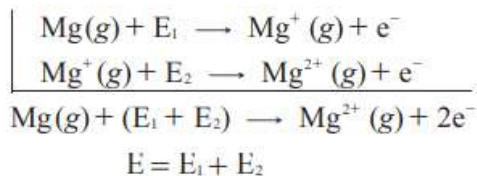


⇒ 양이온은 중성보다 무조건 전자와 더 친하다

⇒ 중성상태에서 $|IE| > |E_{ea}|$: 이온화에너지의 최소값은 전자친화도 최대값보다 크다.

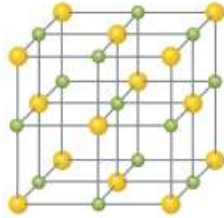


$$E = E_1 + E_2 + E_3$$



이온결합성 물질의 성질

① 이온결정은 고체이다.



<NaCl 고체 결정 모양>

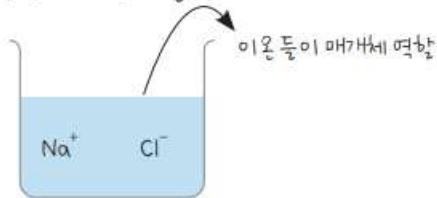
② 단단하다, 쉽게 부서진다, 휘발성 없다

③ 전기 전도성

※ 전기를 통한다는 것은 전자를 이동시킬 수 있는 매개체가 있다는 것!

- 고체 결정상태 : 전기 안 통한다

- 수용액 상태 : 전기 통한다



- 용융 상태(800°C에서 가능) : 전기 통한다

④ 이온결정의 녹는점과 끓는점 비교

이온 결정의 m.p, b.p 大 → 결합의 세기 大 ($F = k \frac{q_1 q_2}{r^2}$)



→ 양이온, 음이온 간의 결합 세기에 의존한다

$$F = k \frac{q_1 q_2}{r^2} \quad (q : \text{전하량 } r : \text{거리})$$

- 전하량 크면 m.p, b.p 크다

- 거리가 작으면 m.p, b.p 크다

※ 이온결정의 m.p, b.p 비교

① NaCl < NaF

$\text{Na}^+ + \text{Cl}^- \quad \text{Na}^+ + \text{F}^-$: 전하량은 같다, 이온 Size로 비교(F의 size가 작다) $\rightarrow \text{NaCl} < \text{NaF}$

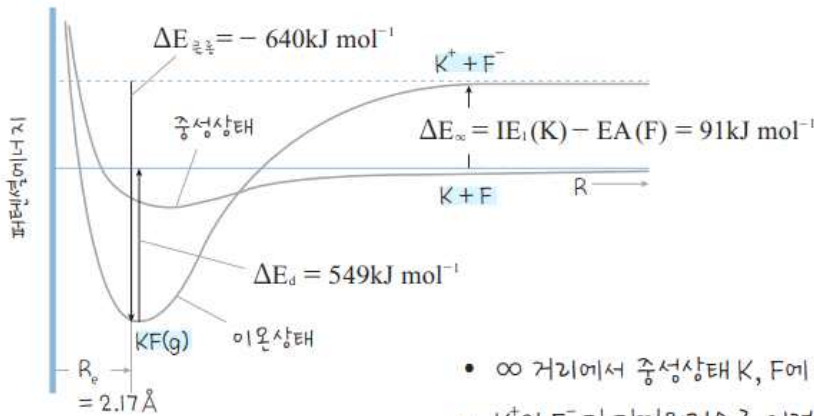
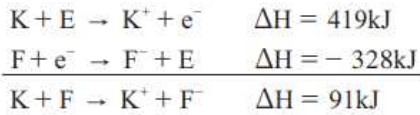
② MgO > CaO

$\text{Mg}^{2+} + \text{O}^{2-} \quad \text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}$: 전하량 같다, 이온 Size로 비교(Mg의 size가 작다) $\rightarrow \text{MgO} > \text{CaO}$

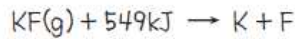
③ MgO > Na₂O

$\text{Mg}^{2+} + \text{O}^{2-} \quad 2\text{Na}^+ + \text{O}^{2-}$: 전하량 MgO가 더 크다 $\rightarrow \text{MgO} > \text{Na}_2\text{O}$

● 쿨롱 안정화 에너지



- ∞ 거리에서 중성상태 K, F에 91kJ 가하면 K⁺, F⁻가 된다.
- K⁺와 F⁻가 가까워질수록 인력이 작용하여 에너지 낮아진다.
- 에너지 최저점에서는 KF(g)라 부르는 이온결합성 물질이 만들어진다.
- 에너지 최저점보다 더 가까이 접근하면 핵간 반발력이 생겨 에너지가 높아진다.
- K⁺와 F⁻가 만나서 안정화되는 640kJ을 쿨롱 안정화 에너지라 한다.



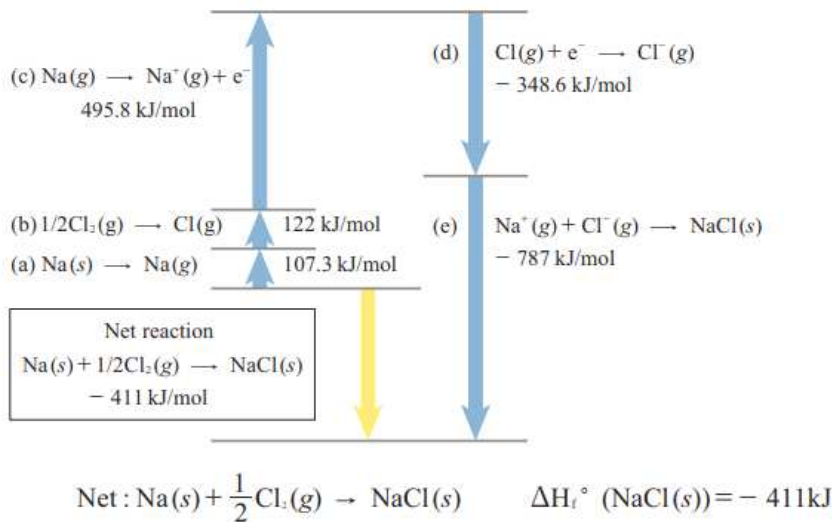
※ ∞ 거리에서 중성K, 중성F가 K⁺, F⁻보다 더 안정하다

- $\text{K(g)} + \text{F(g)} + (i.E - E_{ea}) \rightarrow \text{K}^+(\text{g}) + \text{F}^-(\text{g})$ 이며 이온화 에너지의 절대값이 전자친화도의 절대값보다 크기 때문에 (i.E - E_{ea})는 양의 값(+)이다.
- $\text{KF(g)} + 549\text{kJ} \rightarrow \text{K(g)} + \text{F(g)}$ 가 성립한다.
- $\text{K}^+(\text{g}) + \text{F}^-(\text{g}) \rightarrow \text{KF(g)} + 640\text{kJ}$ (쿨롱안정화에너지)로서 양이온, 음이온, 이온 쌍 모두 상태가 기체(g)임을 명심할 것

Born-haber cycle

: 열역학적으로 가장 안정한 성분 원소에서 이온 결합성 물질 1몰을 생성시키는 과정의 에너지 변화를 추적하는 과정

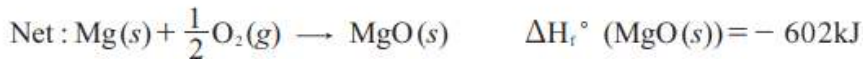
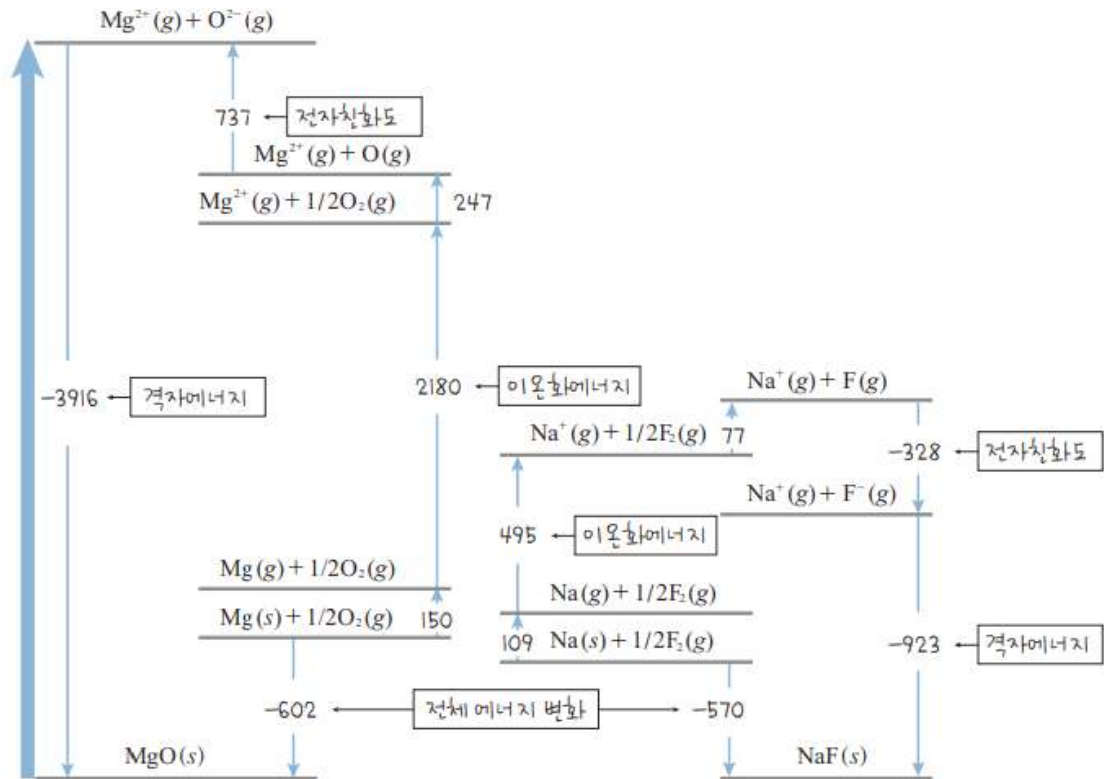
i) NaCl



①	$\text{Na}(s) \rightarrow \text{Na}(g)$	승화열 (흡열)
②	$\frac{1}{2}\text{Cl}_2(g) \rightarrow \text{Cl}(g)$ ※ 결합해리에너지 $\text{Cl}_2(g) \rightarrow 2\text{Cl}(g)$	$\frac{\text{결합해리에너지}}{2}$ (흡열)
③	$\text{Na}(g) + E \rightarrow \text{Na}^+(g) + e^-$	이온화에너지 (흡열)
④	$\text{Cl}(g) + e^- \rightarrow \text{Cl}^-(g) + E$	전자친화도 (발열)
⑤	$\text{Na}^+(g) + \text{Cl}^-(g) \rightarrow \text{NaCl}(s)$	격자에너지

- $\text{Na}^+(g) + \text{Cl}^-(g) \rightarrow \text{NaCl}(s) + \text{격자에너지}$ 로서 해당 성분 이온에서 이온결정을 생성시킬 때에는 격자에너지는 발열이고, 양이온과 음이온의 상태는 기체(g)이나 이온결정의 상태는 고체(s)임을 명심할 것
- $\text{NaCl}(s) + \text{격자에너지} \rightarrow \text{Na}^+(g) + \text{Cl}^-(g)$ 이온결정이 해당 성분 이온으로 분해될 때에는 격자에너지는 흡열이다.
- 본-하버 사이클은 승화열, 결합해리에너지, 이온화에너지, 전자친화도, 격자에너지, 표준생성열(ΔH_f°)중 5가지 값을 알면 나머지 하나를 계산할 수 있도록 해준다.

- MgO와 NaF의 Born-Haber 사이클 비교



①	$\text{Mg}(s) \rightarrow \text{Mg}(g)$	승화열 (흡열)
②	$\frac{1}{2}\text{O}_2(g) \rightarrow \text{O}(g)$ ※ 결합해리에너지 $\text{O}_2(g) \rightarrow 2\text{O}(g)$	$\frac{\text{결합해리에너지}}{2}$ (흡열)
③	$\text{Mg}(g) + E_1 \rightarrow \text{Mg}^+(g) + e^-$ $\text{Mg}^+(g) + E_2 \rightarrow \text{Mg}^{2+}(g) + e^-$ $\text{Mg}(g) + E_1 + E_2 \rightarrow \text{Mg}^{2+}(g) + 2e^-$	이온화에너지 (흡열)
④	$\text{O}(g) + e^- \rightarrow \text{O}^-(g) + E \quad \Delta H = -170\text{kJ}$ $\text{O}^-(g) + e^- \rightarrow \text{O}^{2-}(g) \quad \Delta H = 780\text{kJ}$ $\text{O}(g) + 2e^- \rightarrow \text{O}^{2-}(g) \quad \Delta H = 610\text{kJ}$	전자친화도 (흡열)
⑤	$\text{Mg}^{2+}(g) + \text{O}^{2-}(g) \rightarrow \text{MgO}(s) \quad \Delta H = -3916\text{kJ}$	격자에너지

- O(g)의 1차 전자친화도는 발열이나, 2차 전자친화도 즉 $O^-(g) + e \rightarrow O^{2-}(g)$ 과정이 흡열이므로 전체적으로 $O(g) + 2e \rightarrow O^{2-}(g)$ 과정은 흡열이다.
- Mg(g)의 1차 이온화 에너지와 2차 이온화 에너지를 더한 값이 2180kJ이므로 1차 이온화 에너지는 그 절반값인 1090kJ보다 작음을 알 수 있고 2차 이온화 에너지는 그 절반 값인 1090kJ보다 크다는 것을 알 수 있다.
- $\Delta H_f^\circ(Mg^{2+}(g))$ 는 $Mg(s) \rightarrow Mg^{2+}(g) + 2e$ 반응식에 해당하는 반응열이며 $Mg(s) + 150kJ(\text{승화열}) \rightarrow Mg(g)$ 과 $Mg(g) + 2180kJ \rightarrow Mg^{2+}(g) + 2e$ 을 더한 값이므로 2330kJ/mol이다.

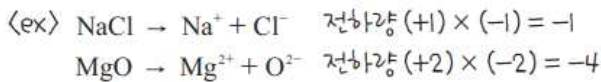
● 격자 에너지

: 고체 내 이온들 간의 정전기적 인력의 합

$$-U = k \frac{q_1 q_2}{r}$$

→ 전하량 클수록, 거리가 작을수록 大

- 격자 에너지는 흡열, 발열이 정해져 있지 않다
- 부호에 (-) 곱하는 이유는 $q_1 \times q_2$ 가 (-) 값이기 때문에 (+)를 만들어 주기 위함이다.
- 이온 결정의 m.p, b.p 큰 경향과 같다



→ MgO는 NaCl에 비해(거리를 무시하면) 격자에너지가 약 4배 클 것이다. 그리고 m.p, b.p 또한 클 것이다.

cf) 격자에너지 앞의 부호인 (-)에 의미를 두지 말 것, 이온의 전하량이 (+), (-)이므로 둘을 곱한 값은 (-)이므로 (-)를 사용한 것에 지나지 않는다.

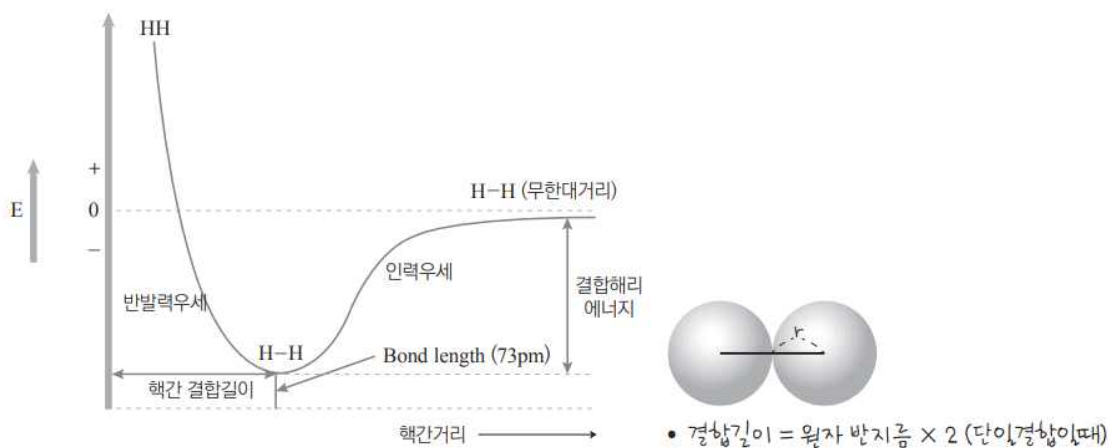
위의 식에서 볼 수 있듯이 격자에너지는 전하량에 비례하고 거리에 반비례한다. 즉, 전하량이 같은 경우에는 거리가 짧을수록 격자에너지가 크고, 전하가 큰 이온성 화합물은 작은 전하의 화합물보다 더 큰 격자에너지를 가진다.

<예> LiF > NaF > KF, AlI₃ > MgI₂ > NaI

LiF > LiCl > LiBr

07. 공유결합과 분자구조

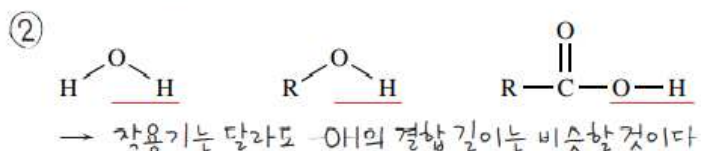
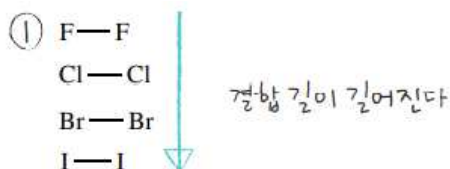
공유결합의 형성



〈H₂ 분자에 대한 위치에너지와 핵간 거리의 그래프〉

→ 원자보다 분자가 에너지가 낮으므로 더 안정하다.

결합길이



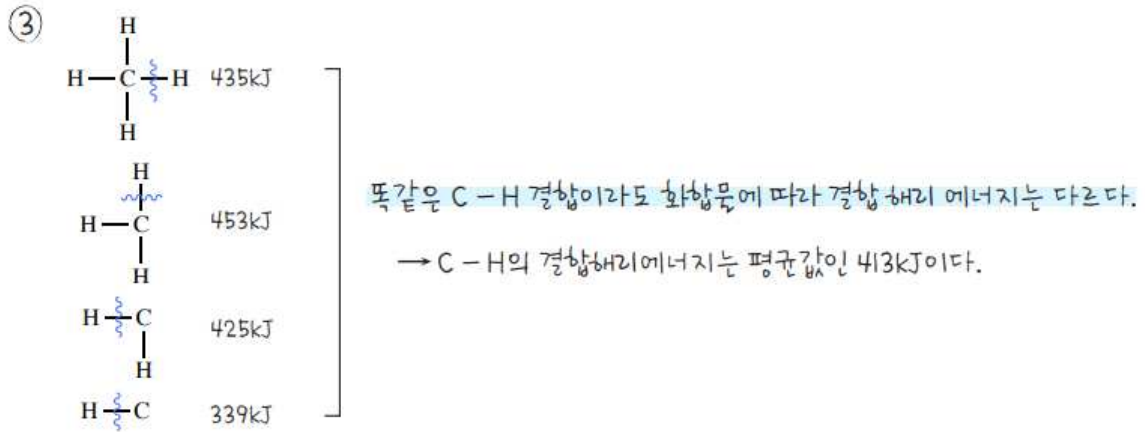
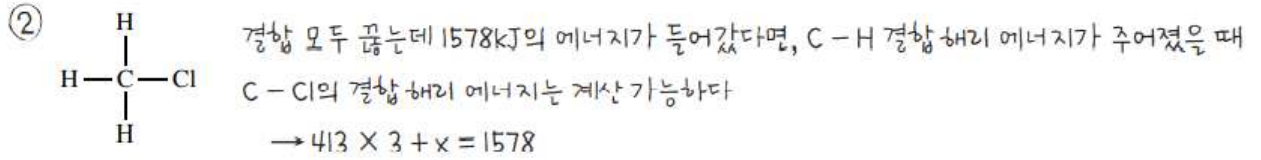
결합해리 에너지 (공유결합에서)

분자의 에너지 상태는 원자의 에너지 상태보다 낮은 에너지 상태에 있으므로 기체 상태에 있는 고립 분자의 화학결합을 끊는 데에는 에너지가 필요하며, 이 필요한 에너지의 양을 결합해리 에너지라고 한다(결합을 이룰 때 방출하는 에너지 양).

공유결합의 세기는 이 결합해리 에너지에 의해 결정된다(이 에너지가 클수록 공유결합의 세기는 커진다). 일반적인 결합해리 에너지의 값은 350 ~ 400kJ이다.

결합해리 에너지는 기체(g)상태에서 공유결합을 끊는데 필요한 에너지로 정의된다. 예를 들어 $\text{F}_2(\text{g}) + \text{결합해리에너지} \rightarrow 2\text{F}(\text{g})$ 과정처럼 분자도 기체상태이고 해리된 원자도 기체(g) 상태이다.

① 결합 해리 에너지 크면 결합이 강하다



④ 결합세기

i) 삼중결합 > 이중결합 > 단일결합

ii) H-F > H-Cl > H-Br > H-I
 결합세기 강하다 ← 결합세기 약하다 (산성도 ↑)

iii) Cl-Cl Cl₂
 Br-Br Br₂
 F-F F₂
 I-I I₂

↑ 결합해리 에너지 커진다

\rightarrow F는 전기음성도가 워낙 커서 공유 결합하고 있는 전자들 빼앗아 결합이 약해진다.

cf) 비슷한 예시로 C=C 결합은 O=O 결합보다 결합의 세기가 크다.

결합차수

결합차수(bond order)는 이 결합의 공유 전자쌍의 수로 정의되며, 단일결합은 1, 이중결합은 2, 삼중결합은 3의 값을 가진다. 결합차수가 크면 결합길이가 짧고, 결합해리 에너지는 크다.

다중결합은 단일결합보다 결합의 길이는 짧고, 결합의 세기는 더 강하다

● 이온결합화합물과 공유결합화합물의 m.p, b.p 비교

원자결정 > 이온결정 > 공유결합성 물질

전하량 클수록	분자간의 힘으로 따짐
거리 작을수록	수소결합 > 극성 > 비극성
결합세기 ↑	
MgO > CaO	
NaCl < NaF	

<ex> RbCl > H₂O

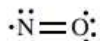
RbCl은 이온결합인데 비하여 H₂O는 공유결합인 수소결합이므로 이온결합이 녹는점, 끓는점 더 높다

NaCl과 같은 이온성 물질은 Na⁺ 이온이 주위에 많은 Cl⁻ 이온을, 그리고 Cl⁻ 이온은 주위에 많은 Na⁺ 이온을 끌어당기는 이온들의 3차원 그물조직으로 이루어져 있어 각 이온 간의 끌어당기는 힘이 크기 때문에 이온결합성 물질을 녹이거나 끓이기 위해서는 NaCl 결정체의 모든 이온성 인력을 극복하여야만 하고 매우 높은 녹는점과 끓는점을 갖는다

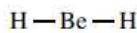
공유결합 화합물은 분자 내 인력이 강할 수 있지만 분자 사이의 인력이 약해 녹는점, 끓는점이 낮다. 즉, 이온결합성 물질의 녹는점, 끓는점은 공유결합성 물질의 녹는점, 끓는점보다 높다.

● Octet rule의 예외

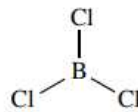
① 홀수개의 원자가 전자



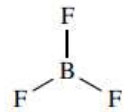
② 축소 Octet 화합물



• 중심원자의 전자 개수 : 4개

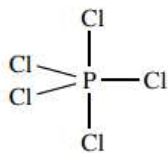


• 중심원자의 전자 개수 : 6개

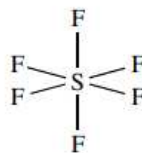


• 중심원자의 전자 개수 : 6개

③ 확장 Octet 화합물 (3주기 이상에서만 가능)



중심원자의 전자 개수 : 10개



중심원자의 전자 개수 : 12개

● 전기 음성도

① 멀리켄 : 이온화 에너지와 전자친화도 큰 이용

주기율표에서 오른쪽으로 갈수록 IE 커진다(전자와 친하다), 전자친화도 커진다(전자와 친하다)

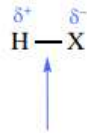
$$\rightarrow \frac{IE + E_{ea}}{2}$$

② 폴링 : 결합 해리 에너지를 이용하여 비교적로 계산

$$H - X(\text{예측값}) = \frac{H - H + X - X}{2}$$

$$\Delta = H - X(\text{측정값}) - H - X(\text{예측값})$$

i) H와 X의 전기음성도가 다르면?



인력이 포함되므로 결합이 강하다 \rightarrow 측정값 > 예측값

ii) H와 X의 전기음성도가 같으면?

$$\Delta = 0$$

Mulliken의 전기음성도는 1차 이온화 에너지와 전자친화도 [단, 이 값을 (+)로 계산한다]의 평균값에 비례한다. 이온화 에너지가 크다는 것은 전자를 잘 방출하지 않는다는 의미이고 전자친화도가 크다는 것은 전자를 쉽게 받아들일 수 있다는 것을 의미하므로 전기음성도가 큰 물질은 이온화 에너지도 크고, 전자친화도도 크므로 더 전기음성적인 원소이다.

$$\text{전기음성도(Mulliken)} \propto 1/2(IE_1 + EA)$$

● 공유 결합 나오면 따져줘야 할 것들 (공유결합의 흐름)

① Lewis 구조 \rightarrow 형식전하



② VSEPR \rightarrow 모양: 비공유전자 포함한 모양, 비공유전자 포함하지 않은 모양 모두 알아야함

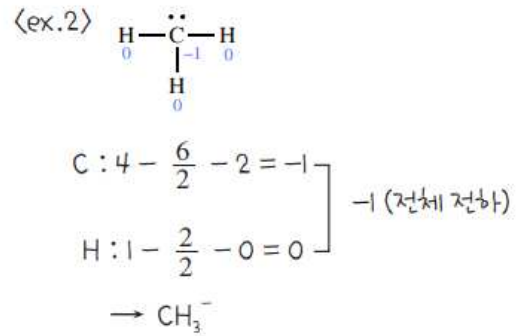
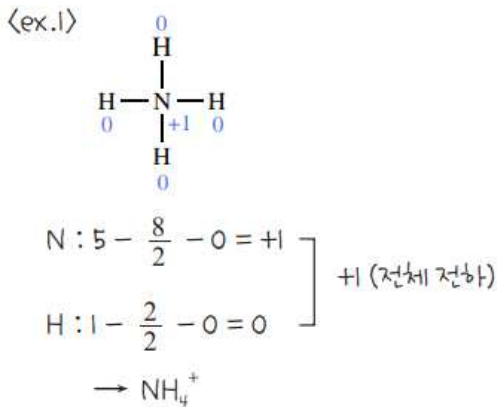


극성, 비극성 여부

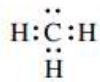
③ (중심원자의) 혼성 오비탈

● 형식전하

- ① 형식전하 = 원자가 전자수 - $\frac{\text{공유전자}}{2}$ - 비공유 전자
- ② 형식전하의 합(합) = 전체전하
- ③ 형식전하는 안정한 분자 구조 찾기 위함이다 → 형식전하는 생기지 않는 것이 안정!
- ④ 전기 음성도 큰 원자에 (-) 생기는 것이 안정

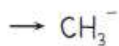


JQ 요령

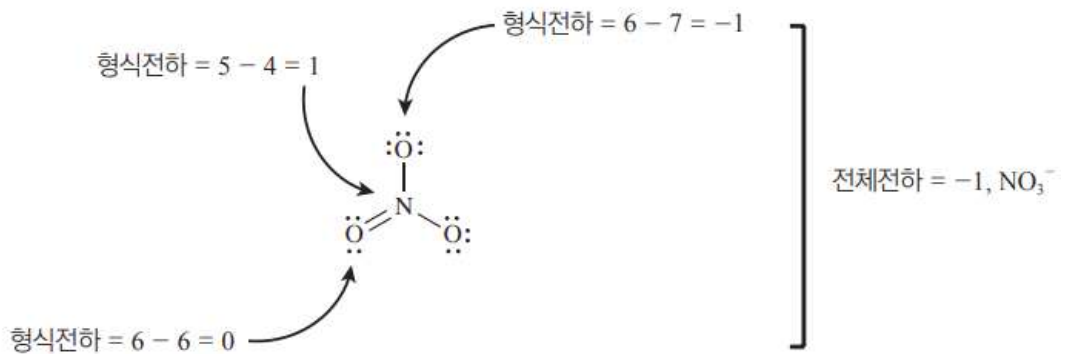


C는 전자 4개씩 가져야 정상인데 5개 있으므로 형식전하는 -이다

H는 전자 1개씩 가져야 정상인데 1개 있으므로 형식전하는 0이다



○ NO₃⁻의 구조

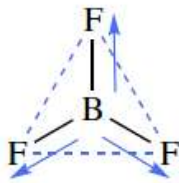


BeCl₂의 Be 원자, CO₂의 C 원자와 같이 2개의 전하 구름만 있다면, 이 구름은 서로 반대 방향에 있을 때 서로 멀리 떨어져 있다.



이들 분자는 결합각이 180°인 선형이다.

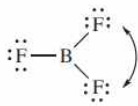
② BCl₃, BF₃



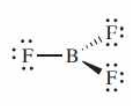
평면 삼각형, 120°, SN = 3, μ = 0 (비극성)

BF₃의 B 원자, SO₂의 S 원자와 같이 3개의 전하 구름이 있다면, 이 구름은 동일 평면에 있고 정삼각형의 꼭지점을 향하고 있을 때 서로 멀리 떨어져 있다.

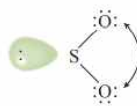
○ 삼각 평면(trigonal planar), 결합각 120°



위에서 본 모양



측면에서 본 모양



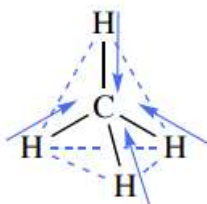
위에서 본 모양



측면에서 본 모양

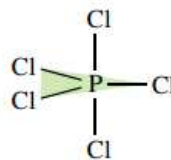
BF₃ 분자는 결합각이 120°인 삼각 평면의 구조를 이룬다. SO₂ 분자는 결합각이 거의 120°를 갖는 굽은 구조이다.

③ CH₄, CCl₄



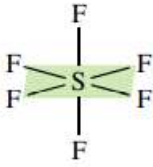
정사면체, 109.5°, SN = 4, μ = 0 (비극성)

④ PCl₅



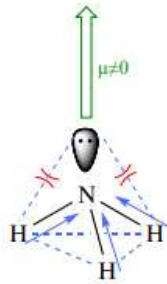
삼각쌍뿔, SN = 5, μ = 0 (비극성)

⑤ SF₆



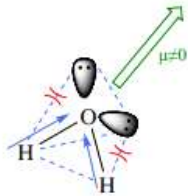
정팔면체, SN = 6, $\mu = 0$ (비극성)

⑥ NH₃



SN = 4, 109.5°가 정상이나 비공유 전자쌍의 반발력 때문에 107°가 된다. ($\mu \neq 0$)

⑦ H₂O



SN = 4, 109.5°가 정상이나 비공유 전자쌍의 반발력 때문에 104.5°가 된다. ($\mu \neq 0$)

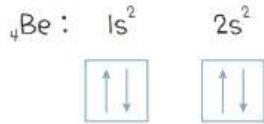
(2) 극성, 비극성 확인



→ 2원자 분자는 바로 극성, 비극성 파악이 가능하나 3원자 이상인 경우는 기본적으로 모양을 알아야 한다

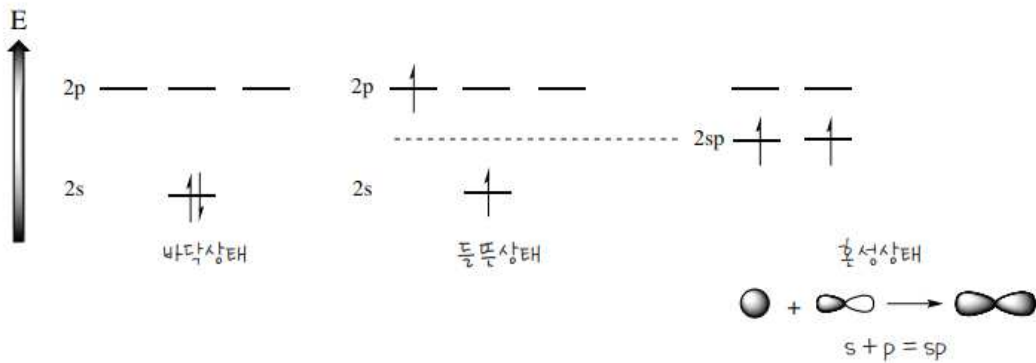
● 혼성오비탈

(1) BeH_2

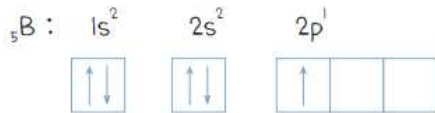


Be는 홀전자가 존재하지 않는다
→ BeH_2 화합물 불가능!

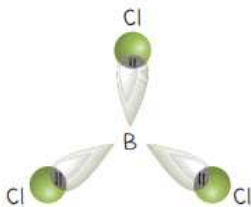
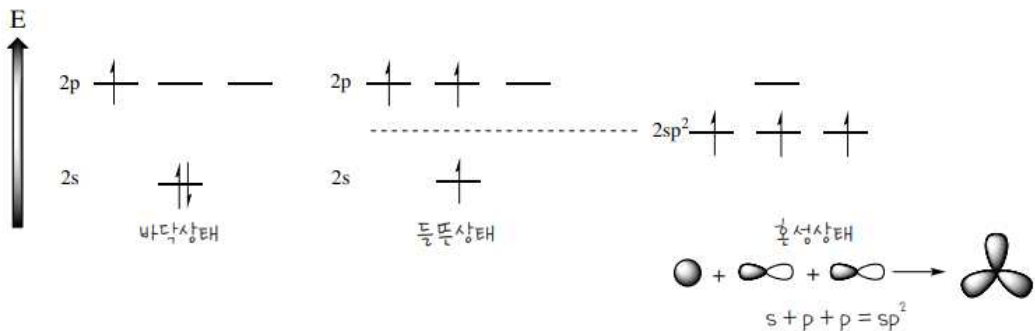
※ VSEPR은 단순히 분자 모형에 대한 설명만 해줄 뿐 공유결합을 이루는 전자의 본질을 설명할 수 없어 혼성오비탈 이론이 개발되었다.



(2) $\text{BCl}_3, \text{BF}_3$

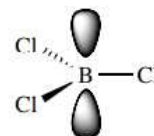


→ 전자 배치의 측면상 2p에 전자 하나 들어와서 BCl₃되어야 하지만 이런 화합물은 존재하지 않고, BCl₃과 같이 Cl이 3개와 결합한다. 이런 결합을 설명하는 이론이 혼성 오비탈이다



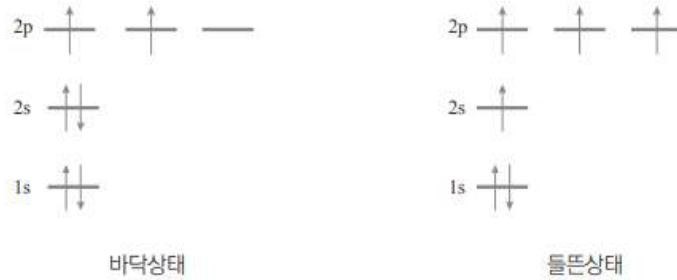
→ $\text{SN} = 3, \text{ 평면삼각형}, sp^2$

※ 비어있는 B의 p 오비탈

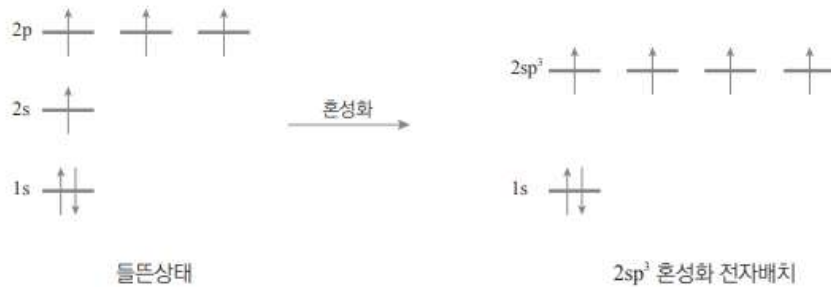


(3) CH₄ 분자와 sp³ 혼성궤도함수

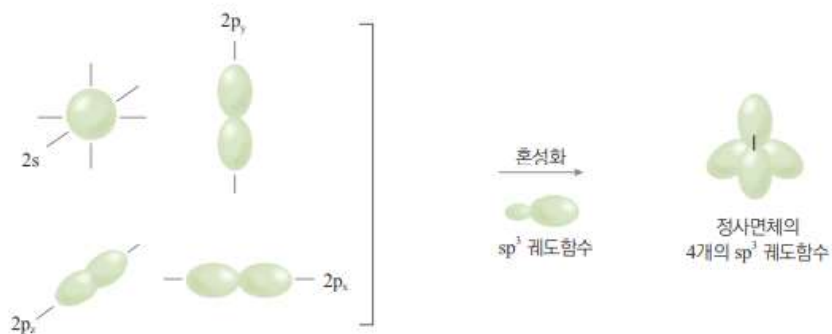
① 메탄(CH₄)에서 탄소원자는 4개의 결합을 이루기 위해 바닥상태 전자배치(1s²2s² 2p_x¹2p_y¹)에서 들뜬 상태 전자배치(1s² 2s¹ 2p_x¹2p_y¹2p_z¹)를 이루게 된다.



그러나 2s, 2p 궤도함수로는 동등한 4개의 C-H 결합을 이룰 수 없다. 그래서 혼성원자 궤도함수라 알려진 sp³ 혼성(hybrid)이라는 새로운 궤도함수를 적용한다.



② sp³ 혼성오비탈의 구조



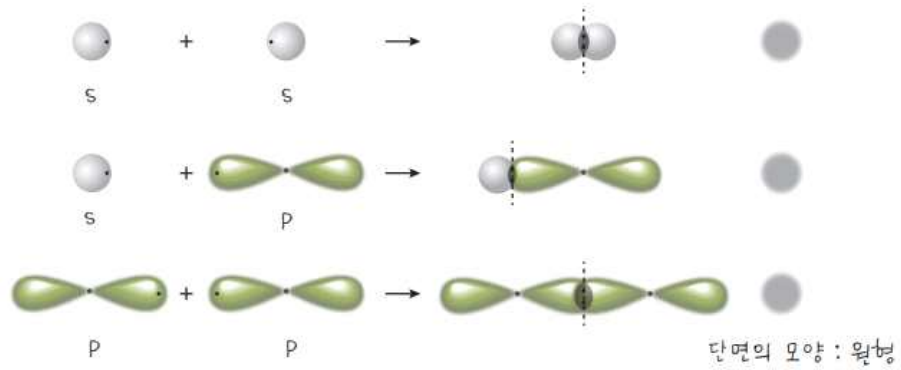
하나의 원자 s 궤도함수와 세 개의 원자 p 궤도함수의 결합으로 네 개의 sp³ 혼성 궤도함수의 형성. sp³ 혼성 궤도함수 각각은 두 개의 꺾불을 가지며 이 둘 중 하나는 다른 것보다 훨씬 크다. 네 개의 큰 꺾불은 정사면체의 꼭지점을 향하고 있다.

★ 외워요!

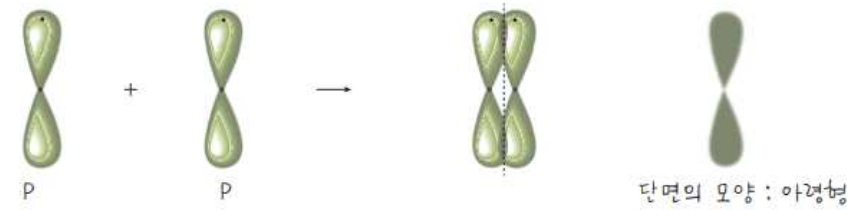
SN = 2	직선형	sp
SN = 3	평면 삼각형	sp ²
SN = 4	정사면체	sp ³
SN = 5	삼각쌍뿔	sp ³ d
SN = 6	정팔면체	sp ³ d ²

※ σ 결합과 π 결합

① σ 결합:



② π 결합:

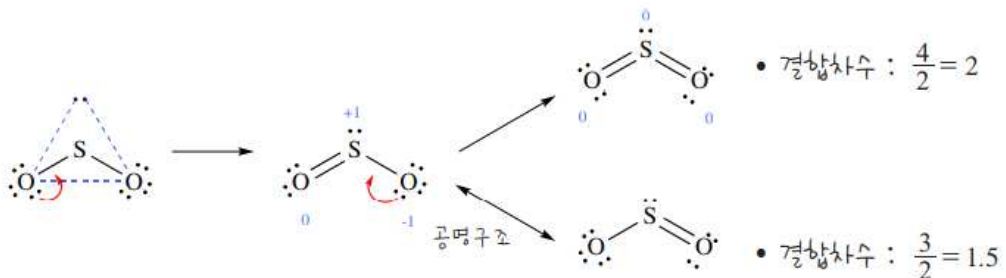
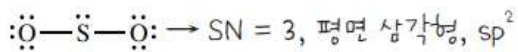
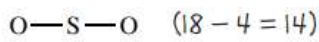


cf) 모든 단일결합은 σ결합이고 이중결합은 하나는 σ결합 하나는 π결합이며 삼중결합은 하나는 σ결합 2개가 π결합이다.

- SN=3, sp² 혼성오비탈 화합물(SO₂)

① 총 원자가 전자: 18개

② 단일 결합



※ 결합차수 = $\frac{\text{실질적 붙어있는 결합개수}}{\text{붙어있는 결합개수}}$

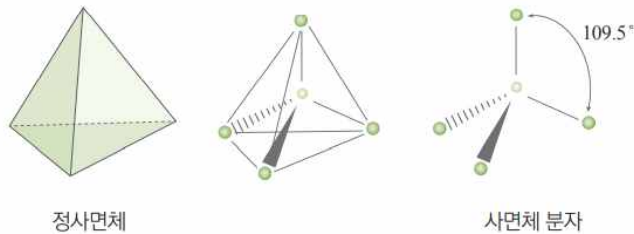
→ SO₂는 위 구조와 아래 구조 모두 가능하다. (이산화황 책마다 다르게 설명되어 있다.)

- 모양
- 비공유 전자쌍 포함한 모양: 평면 삼각형
 - 비공유 전자쌍 제외한 모양: 굽은형 (비공유 전자쌍 반발력 때문에 120°보다 작다)
- 극성 분자이다. (벡터합이 상쇄되지 않으므로)
- 중심원자 S의 혼성 오비탈은 sp²이다.

cf) 분자의 모양을 말할 때 보통은 비공유 전자쌍을 제외한 모양으로 표시한다. 또한 결합 차수가 클수록 결합이 강하고 결합이 짧다는 것을 의미한다.

- SN=4, sp³ 혼성오비탈 화합물(CH₄, NH₃, H₂O, XeO₄, PCl₄⁺, BF₄⁻ 등)

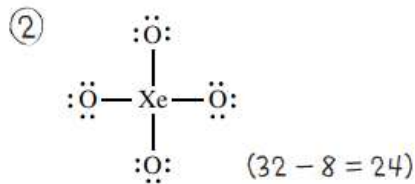
○ 정사면체(regular tetrahedron), 결합각 109.5°



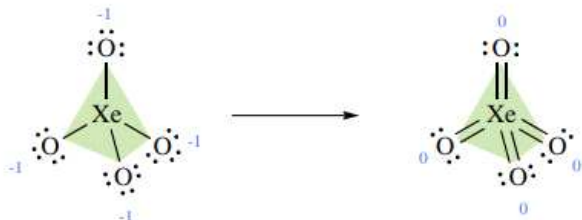
(1) XeO₄

Xe는 비활성기체이나 He, Ne, Ar과는 달리 공유결합 화합물로 존재할 수 있다. Kr, Xe, Rn은 이온화 에너지가 작아서 양전하를 띌 수 있기 때문이다. (예 : KrF₂, XeF₄, RnCl₂ 등)

① 원자가전자 : 32개



③ 중심원자의 형식전하 너무 많이 생김



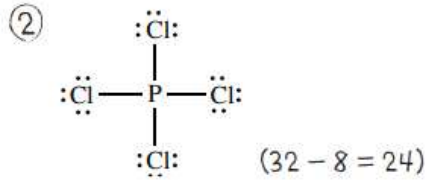
→ 3주기 이상이므로 확장 octet rule 적용 가능하다.

→ SN = 4, 정사면체, sp³, μ = 0 (비극성)

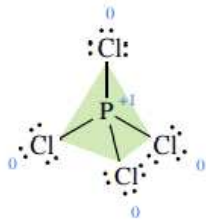
결합차수 = $\frac{8}{4} = 2$

(2) PCl_4^+

① 원자가 전자 : 32개



→ SN = 4, 정사면체, sp^3 , $\mu = 0$ (비극성)



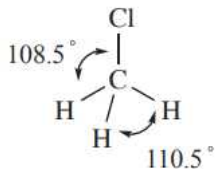
→ 자체적인 극성은 비극성이나 (+)를 띠고 있는 화학종이므로 다른 분자와의 관계에서는 극성이 수도 있다.

cf) 양이온, 음이온은 다른 분자와의 관계에 있어서는 극성처럼 행동할 수는 있으나 PCl_4^+ 이 극성인지 비극성인지를 물으면 비극성 분자라고 대답하여야 한다.

cf) CH_3Cl 의 결합각

CH_3Cl 화합물에서 C-Cl 결합의 결합 전자쌍은 C-H 결합의 전자쌍과 같지 않다.

따라서 이 구조는 뒤틀린 정사면체 구조이다. Cl은 H보다 더 전기음성도가 크기 때문에 중심원자로부터 전자를 더 끌어당겨서 전자쌍 반발을 줄이는 경향이 있으므로 Cl-C-H 결합각은 정사면체보다 작은 108.5° 이고, H-C-H 결합각은 정사면체보다 큰 110.5° 정도를 가진다.



[문제] 다음 화합물에 대한 설명으로 옳은 것은?

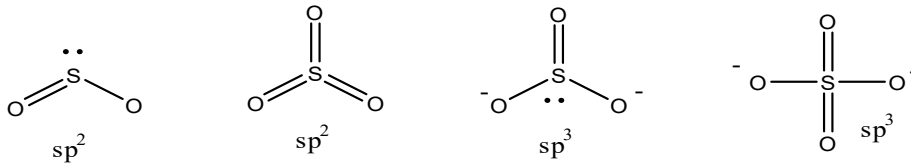


- ㉠ 각각의 중심원자의 혼성오비탈은 순서대로 sp , sp^2 , sp^3 , sp^3 이다.
- ㉡ 결합각이 가장 큰 화합물은 SO_3 이다.
- ㉢ 결합길이가 가장 긴 화합물은 SO_3^{2-} 이다.

- ① ㉠ ② ㉡ ③ ㉢ ④ ㉠, ㉡ ⑤ ㉠, ㉡, ㉢

해설)

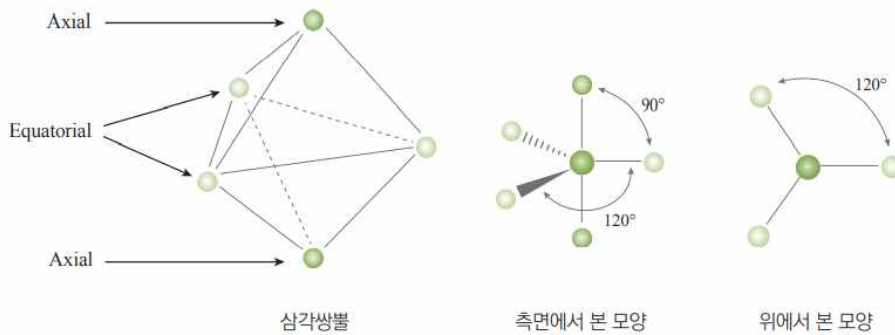
각 화합물의 루이스 구조는 다음과 같다.



결합각은 순서대로 120° 보다 약간 작다, 120° , 109.5° 보다 약간 작다. 109.5° 이므로 결합각이 가장 큰 화합물은 SO_3 이다. 또한 각 화합물의 결합차수는 순서대로 1.5, 2, $4/3$, 1.5이므로 결합 차수가 가장 작은 SO_3^{2-} 이 결합길이가 가장 길다.

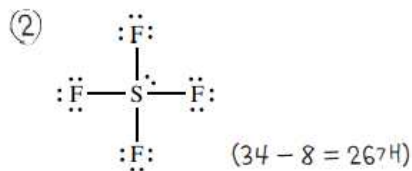
정답 : ②

- SN=5, sp^3d 혼성오비탈 화합물(PCl_5 , SF_4 , ClF_3 , RnCl_2 , XeF_2 , I_3^- 등)

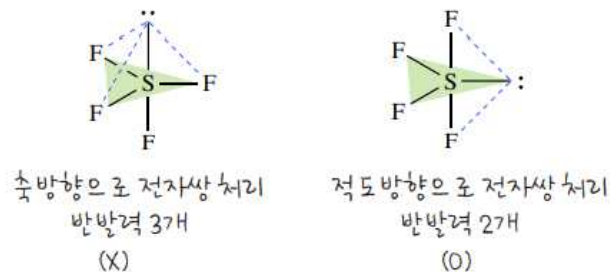


(1) SF_4

① 원자가 전자 : 34개



→ SN = 5, sp^3d , $\mu \neq 0$ (극성)

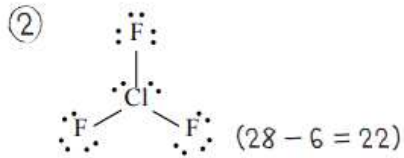


※ 삼각쌍뿔에서 비공유 전자쌍은 적도방향 처리를 우선으로 한다.

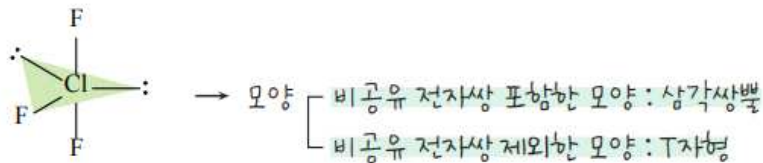
→ 모양 [비공유 전자쌍 포함한 모양 : 삼각쌍뿔
비공유 전자쌍 제외한 모양 : 시소형

(2) ClF_3

① 총 원자가 전자 : 28개

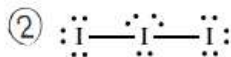


→ SN = 5, sp^3d , $\mu \neq 0$ (극성)



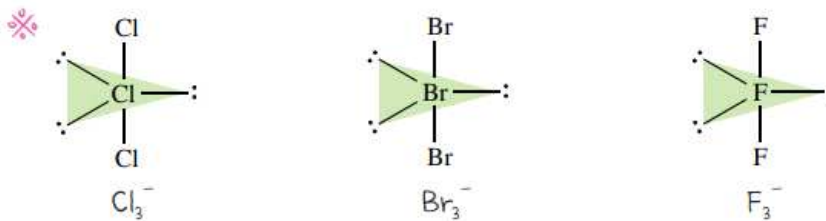
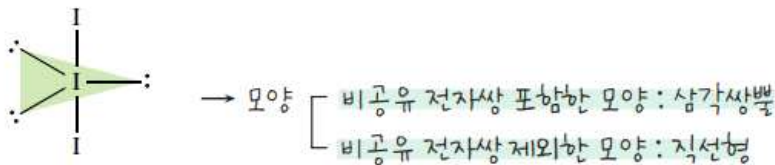
(3) I_3^-

① 총 원자가 전자 : 22개



(22 - 4 = 18)

→ SN = 5, sp^3d , $\mu = 0$ (비극성)



→ F는 2주기 원소이기 때문에 d 오비탈의 확장(sp^3d) 불가능 (octet rule을 만족해야하므로)

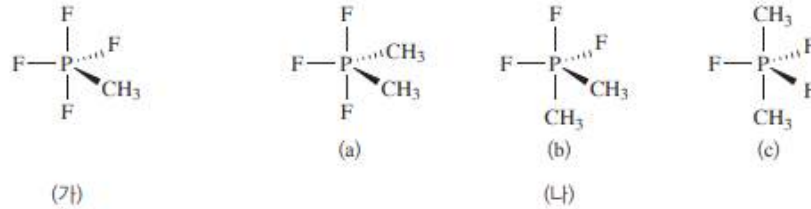
→ 따라서 F_3^- 은 존재할 수 없는 화합물이다.

cf) 삼각쌍뿔 분자모양에서 주의할 점

- ① 비공유 전자쌍은 90° 각도에 있는 치환기와와의 반발력을 완화시키기 위해 적도방향을 차지함
- ② 적도방향과 축방향은 결합길이가 다르다. 축방향은 적도방향보다 결합길이가 길다.
- ③ 전기음성도가 큰 원자는 축방향을 차지하려는 경향성을 보인다.

○ 공유결합 I

다음그림은 P원자 (가)와 (나)를 만들 때 가능한 구조이다.

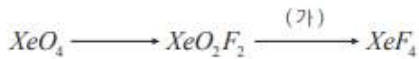


sp^3d 오비탈을 가진 구조에서 적도자리는 sp^2 이고, 축 자리는 dp 혼성오비탈을 갖기 때문에 적도자리가 축자리보다 s 성분이 많이 포함되어 있다고 할 수 있다. s 성분이 끌어당기는 힘이 더 크기 때문에 적도자리의 결합길이가 축 자리의 결합길이보다 짧다. 이를 통해 (a)에서 축 방향의 P-F 결합길이는 적도 방향의 P-F 결합길이보다 길다는 것을 유추할 수 있다.

PF_5 에서 F원자 중 하나를 Cl원자로 치환한다면 축 자리와 적도자리 중 적도자리 치환 될 것이다. 그 이유는 F보다 Cl의 전기음성도가 작기 때문이다. (전기음성도가 큰 원소도 공유하는 전자를 당기기 때문에 s -character가 커서 당기는 힘이 더 센 적도방향에 위치하게 되면 결합이 불안해진다.) 같은 이유로 (나)분자의 가능한 모형 중 안정한 순서는 (a) > (b) > (c)임을 알 수 있다.

○ 공유결합II

제논(Xe)은O 또는F 원자와 결합하여 다음과 같은 화합물을 형성한다.



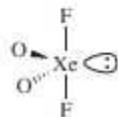
XeO_4 와 XeF_4 에서 중심원자의 혼성궤도는 각각 sp^3 , sp^3d^2 이다.

XeO_2F_2 는 F 2개가 축에 배치된 삼각쌍뿔을 가지지만, 적도에 배치된 비공유전자쌍 때문에 결합각 ($\angle F-Xe-F$)은 180° 가 아니다. (가) 과정에서 분자 기하구조는 입체구조에서 평면구조로 변한다.

XeO_2F_2 의 분자 기하구조는 시소형이고 XeF_4 의 분자 기하구조는 평면사각형이기 때문이다.

XeO_2F_2

Xe원자는 2개의 O와 2개의 F와 결합하고 있고 1개의 비결합 전자인 고립쌍을 가지고 있다. 전자쌍은 적도방향에 놓이고, 전기음성도가 큰 F는 축방향에 놓인다. 그러므로 이 분자는 시소 모양을 가지고 있다. 또한 중심 원자의 혼성 궤도함수는 sp^3d 이다.



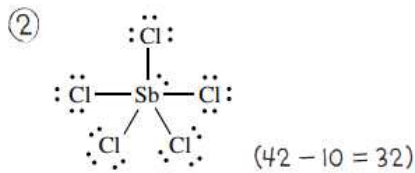
- SN=6, sp^3d^2 혼성오비탈 화합물

SN=6, sp^3d^2 혼성오비탈 화합물은 정팔면체 구조이므로 축방향, 적도방향의 개념이 존재하지 않는다. 다만 비공유 전자쌍이 2개 이상 있을 때에는 그 비공유 전자쌍간의 반발력을 완화시키기 위해서 비공유 전자쌍을 180°각도에 놓은 구조 그림을 그려야 한다.

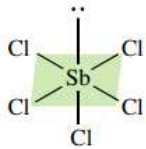


(1) $SbCl_5^{2-}$

① 총 원자가 전자 : 42개



→ SN = 6, sp^3d^2 , $\mu \neq 0$ (극성)

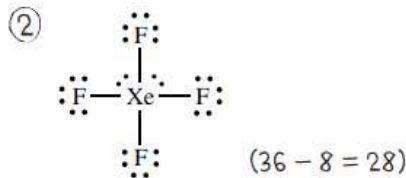


* 정팔면체에는 축방향, 적도방향이 존재하지 않으므로 비공유전자는 아무곳에 처리해줘도 됨

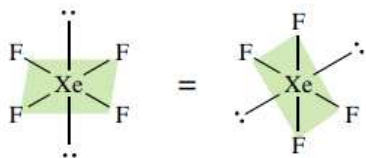
→ 모양 { 비공유 전자쌍 포함한 모양 : 정팔면체
비공유 전자쌍 제외한 모양 : 사각 피라미드

(2) XeF_4

① 총 원자가 전자 : 36개



→ SN = 6, sp^3d^2 , $\mu = 0$ (비극성)

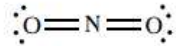


전자쌍 두개를 채울 때는 대각선으로 배치

비공유 전자쌍을 제외한 모양은 평면사각형 구조이다.

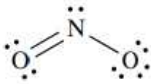
● 변칙

① NO_2^+



→ SN = 2, 직선형, sp → 180°의 결합각을 가지며 결합 차수는 2이다.

② NO_2^-

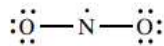


→ SN = 3, sp^2

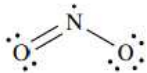
→ 모양 [비공유 전자쌍 포함한 모양: 평면삼각형 → 비공유 전자쌍과 결합 전자쌍간의
비공유 전자쌍 제외한 모양: 굽은형, 115°

반발력이 결합 전자쌍간의 반발력보다 더 크기 때문에 결합각은 120°의 이론적인 각도에서 더 좁혀진 115°이다. 결합 차수는 1.5이다.

③ NO_2



→ SN = 3, sp^2



→ 모양 [비공유 전자쌍 포함한 모양: 평면삼각형
비공유 전자쌍 제외한 모양: 굽은형, 134° (전자쌍이 아닌 전자 1개이기 때문에 반발력 줄어듬)

→ 비공유 전자는 홀전자이며 결합 전자쌍간의 반발력이 홀전자와 결합 전자쌍의 반발력보다 크기 때문에 결합각은 120°의 이론적인 각도에서 더 넓어진 134°이다. 결합 차수는 1.5이다.

○ VSEPR에 따른 반발력

고립 전자쌍과 고립 전자쌍의 반발 > 고립 전자쌍과 결합 전자쌍의 반발 > 결합 전자쌍과 결합 전자쌍의 반발 > 결합 전자쌍과 홀전자와의 반발

● 변칙적 각도를 갖고 있는 화합물

: NH_3 (107°)

: PH_3 (93°)

: AsH_3 (92°)

: SbH_3 (91°)

↓
결합각 감소

cf) 3주기 원소 이상에서는 혼성 오비탈을 잘 만들지 못하기 때문에 p오

비탈의 성질이 강하여 각도가 90°에 가까운 각도를 가진다. 질소족과 산소족 화합물은 같은 원리이다. 즉 H_2O (104.5°) H_2S (92°) H_2Se (91°) H_2Te (90°)의 결합각을 가진다.

MOT (분자 오비탈 이론)

① 에너지 diagram

② 결합차수 = $\frac{\text{bonding M.O} - \text{antibonding M.O}}{2}$

→ 결합차수 大 = 결합이 강하다 = 결합이 안정하다 = 진동수 大

③ 자기적 성질

상자기성: 홀전자 존재 → 자기장으로 끌려간다

반자기성: 전자가 모두 쌍을 이룸 → 자기장에 영향 받지 않는다 or 밀친다

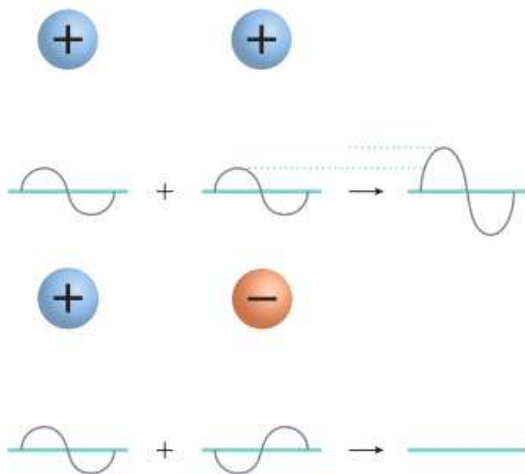
(1) 결합성 분자 궤도함수(σ) (bonding M.O)

고립된 1s 궤도함수보다 낮은 에너지 상태이며 더하기 결합을 해서 생기는 분자궤도함수이다. 분자 궤도함수에 존재하는 어느 전자도 두 핵 사이의 영역에서 대부분의 시간을 보내고 있어 결합을 형성하는 데 도움을 준다.

(2) 반결합성 분자 궤도함수(σ^*)(antibonding M.O)

고립된 1s 궤도함수보다 높은 에너지 상태이며, 빼기 결합으로 생기는 분자 궤도함수이다. 분자 궤도함수에 존재하는 어느 전자도 두 핵 사이의 중앙 영역을 점유할 수 없어 결합에 기여할 수 없다.

※ bonding M.O와 antibonding M.O



• 같은 위상의 1s 오비탈이 만나서 겹치면 보강간섭이어난다. (+) 결합

→ bonding M.O

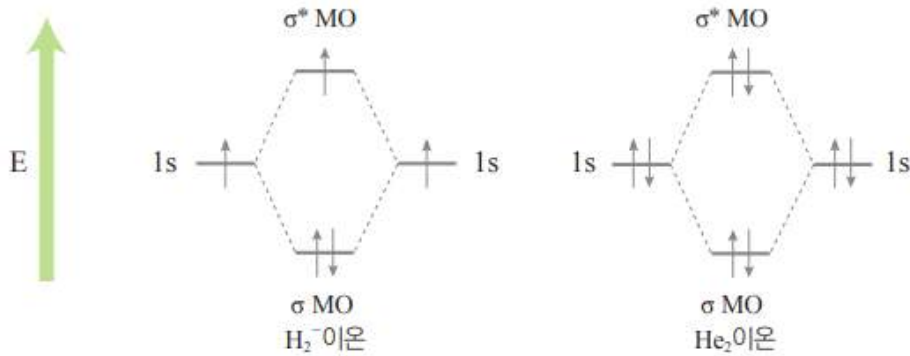
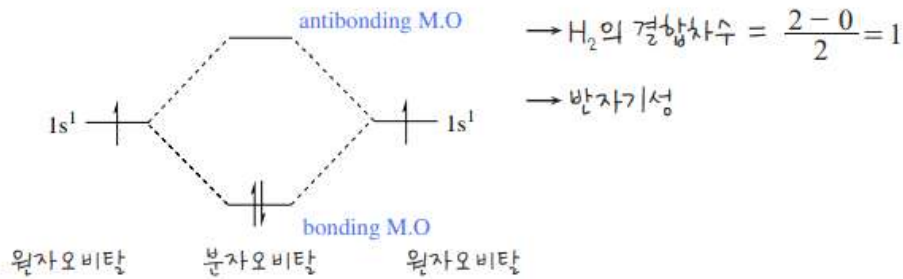
→ 에너지 낮아진다.(안정해진다).

• 다른 위상의 1s 오비탈이 만나면 상쇄간섭이어난다. (-) 결합

→ antibonding M.O, node 생김!

→ 에너지 높아진다.(불안정해진다)

(1) H₂



〈안정한 H₂⁻이온과 불안정한 He₂ 분자의 MO도형〉

H₂⁺은 H₂의 분자오비탈에서 전자 1개가 나간 에너지 그림을 가지며 결합 차수는 0.5이고 He₂⁺도 He₂의 반결합성 분자궤도함수에서 전자 1개가 나간 에너지 그림이므로 결합 차수는 0.5이다.

H₂, H₂⁺, He₂⁺, He₂의 상대적 안정도의 순서는 H₂ > H₂⁺ > He₂⁺ > He₂의 순서이다. H₂⁺, He₂⁺는 결합 차수가 0.5로 같으나 He₂⁺은 결합성 분자궤도함수에 짝진전자가 있어서 전자 간의 반발력이 있어서 H₂⁺보다 불안정하다.

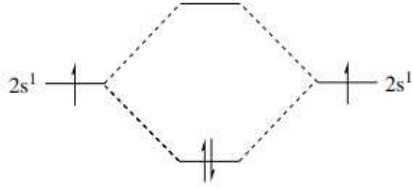
cf) 결합차수가 크다 = 결합에너지가 크다 = 기준진동수가 크다 = 결합이 강하다 = 결합이 안정하다 = 결합이 짧다

자기적 성질

상자성(paramagnetic)이란 자기장에서 끌려가는 성질을 말하고 분자 궤도함수에 홀전자를 가지고 있을 경우에 상자성을 가지며, 반자성(diamagnetic)이란 자기장에서 영향을 받지 않는 성질을 말하고 분자 궤도함수에 존재하는 전자들이 모두 쌍을 이루고 있을 경우에는 반자성을 가진다고 한다. 위의 예에서 H₂는 반자기성, H₂⁻은 상자성을 가진다고 볼 수 있다.

(2) Li₂

※ 에너지가 같거나 흡사한 것끼리 결합다. (1s는 1s끼리, 2s는 2s끼리) → 1s² 2s¹ 1s² 2s¹

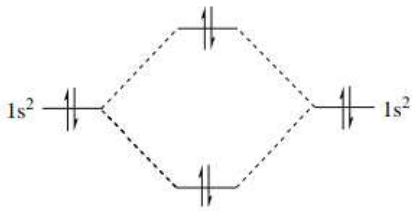


$$\rightarrow \text{결합차수} = \frac{4-2}{2} = 1$$

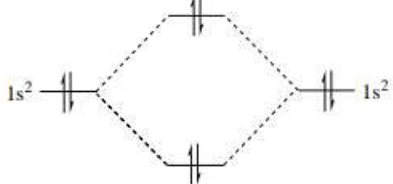
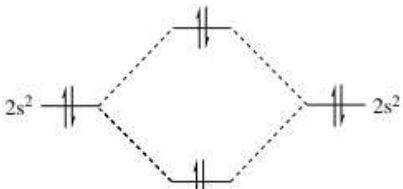
JQ 결합차수는 에너지준위 상 제일 위에 있는 전자만으로도 따질 수 있다.

$$\text{결합차수} = \frac{2-0}{2} = 1$$

→ 반자기성



(3) Be₂

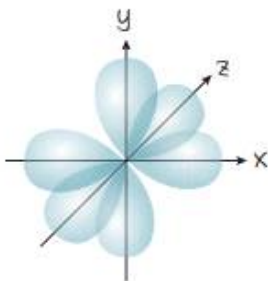


$$\rightarrow \text{결합차수} = \frac{4-4}{2} = 0 ; \text{존재하지 않는다}$$

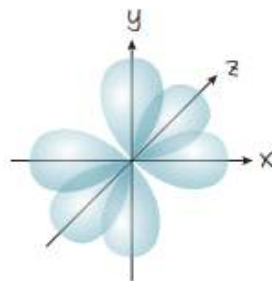
→ 만약 존재한다면 반자기성

● p오비탈의 겹침

p오비탈



p오비탈



• $x \frac{1}{2}(p_x)$



보강간섭, bonding, σ 결합



상쇄간섭, anti bonding, σ^* 결합

• $y \frac{1}{2}(p_y)$

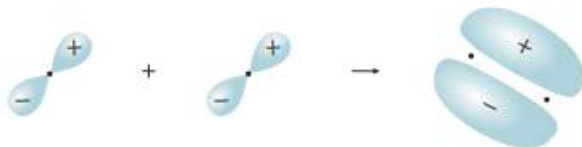


보강간섭, bonding, π 결합



상쇄간섭, anti bonding, π^* 결합

• $z \frac{1}{2}(p_z)$



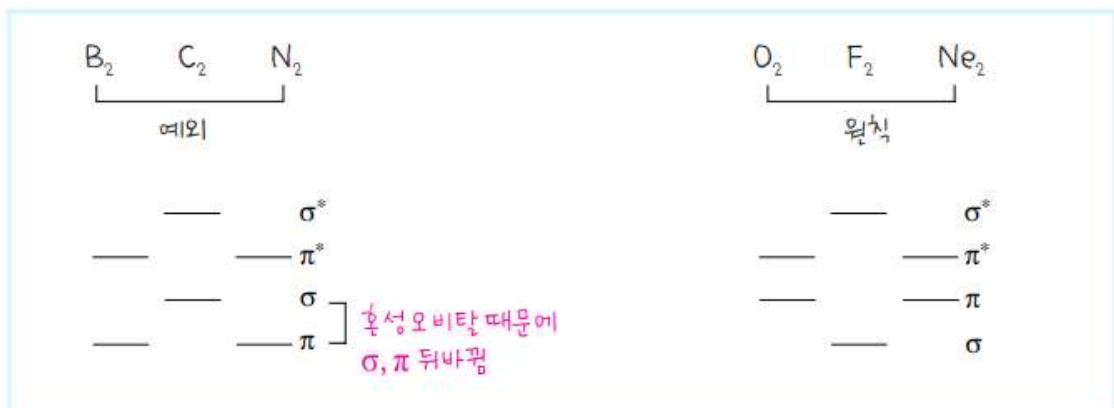
보강간섭, bonding, π 결합



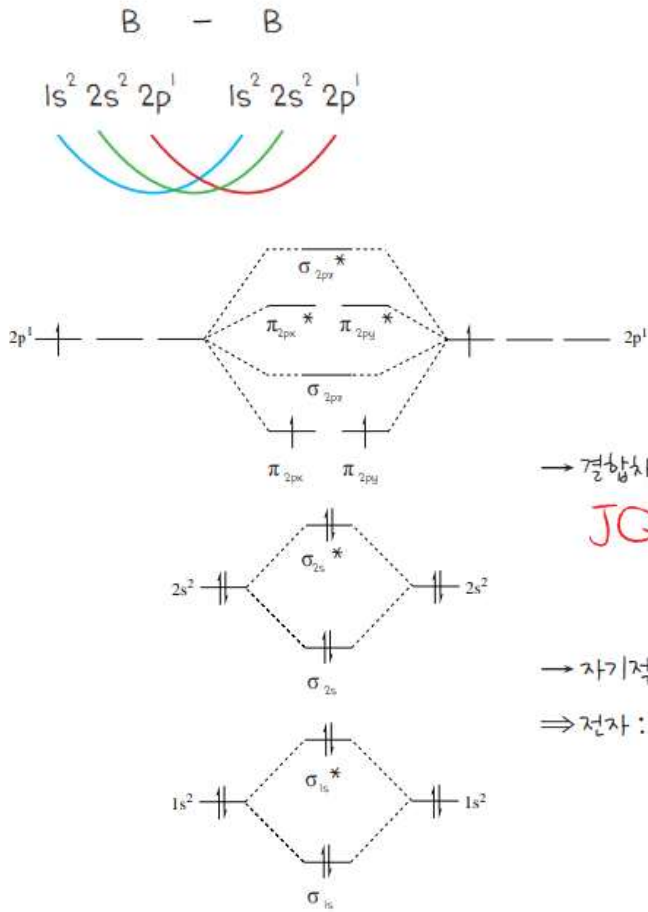
상쇄간섭, anti bonding, π^* 결합

cf) π 결합의 마디면의 개수는 1개이고 π^* 결합의 마디면의 개수는 2개로서 마디면의 개수가 다르다.

● $B_2, C_2, N_2, O_2, F_2, Ne_2$ 의 MOT



(1) B₂



$$\rightarrow \text{결합차수} = \frac{\text{bonding M.O} - \text{antibonding M.O}}{2} = \frac{6 - 4}{2} = 1$$

JQ 요령 : p 오비탈만 따져준다 (1s²와 2s²는 전부 꽉 찼으므로)

$$= \frac{\text{bonding M.O} - \text{antibonding M.O}}{2} = \frac{2 - 0}{2} = 1$$

→ 자기적 성질 : 상자성 (홀 전자 존재한다)

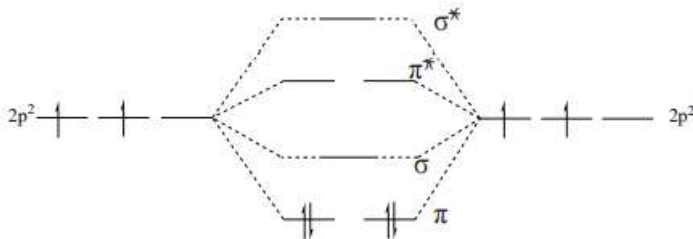
$$\Rightarrow \text{전자} : \sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2} \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_{2p}^2 (\pi_{2px}^1 \pi_{2py}^1)$$

cf)

Highest occupied molecular orbital(HOMO) : 전자가 차 있는 오비탈 중 에너지가 가장 높은 오비탈은 π_{2px}, π_{2py}이다.

Lowest unoccupied molecular orbital(LUMO) : 전자가 차 있지 않은 오비탈 중 에너지가 가장 낮은 오비탈은 σ_{2pz}이다.

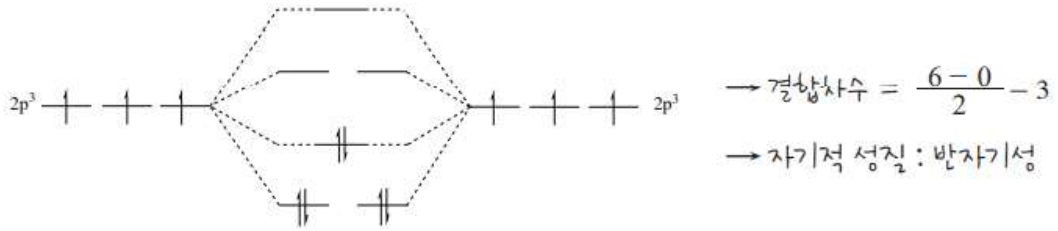
(2) C₂



$$\rightarrow \text{결합차수} = \frac{4 - 0}{2} = 2$$

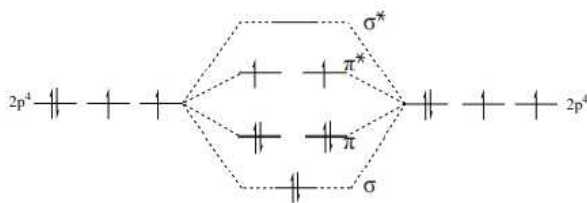
→ 자기적 성질 : 반자성

(3) N₂



(4) O₂, O₂⁻, O₂⁺, O₂²⁻

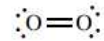
i) O₂



→ 결합차수 = $\frac{6-2}{2} = 2$

→ 자기적 성질 : 상자기성

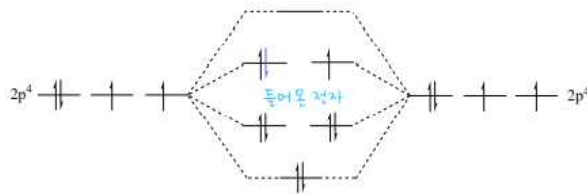
→ Lewis 구조의 한계



루이스 구조는 산소가 상자기성이라는 것을 설명하지 못한다.

그러나 MOT는 홀전자로 설명 가능하다

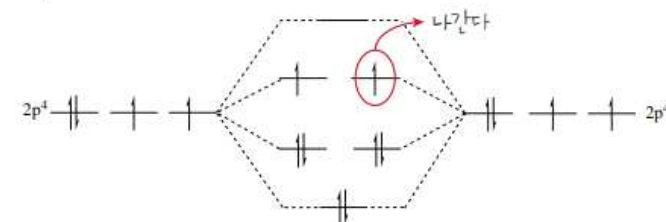
ii) O₂⁻



→ 결합차수 = $\frac{6-3}{2} = 1.5$

→ 자기적 성질 : 상자기성

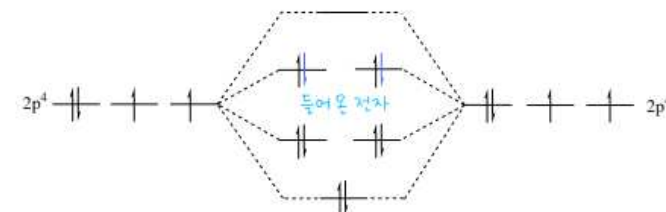
iii) O₂⁺



→ 결합차수 = $\frac{6-1}{2} = 2.5$

→ 자기적 성질 : 상자기성

iv) O₂²⁻

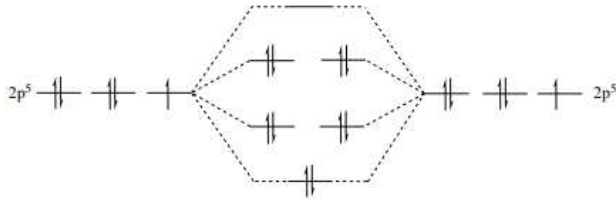


→ 결합차수 = $\frac{6-4}{2} = 1$

→ 자기적 성질 : 반자기성

O₂⁺이 가장 결합 차수가 크기 때문에 기준진동수가 가장 크고, O₂²⁻이 전자가 모두 짝을 이루고 있으므로 반자기성 물질이다.

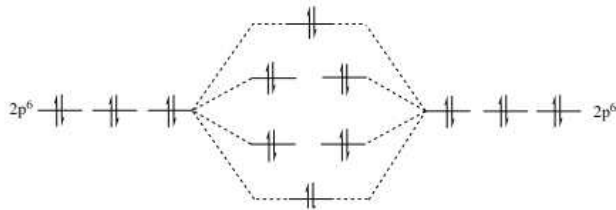
(5) F₂



$$\rightarrow \text{결합차수} = \frac{6-4}{2} = 1$$

\rightarrow 자기적 성질 : 반자기성

(6) Ne₂



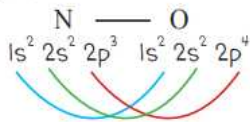
$$\rightarrow \text{결합차수} = \frac{6-6}{2} = 0$$

\rightarrow Ne₂간 분자는 존재하지 않는다.
단원자 기체로 존재

B₂, C₂, N₂, O₂, F₂ 의 결합 차수는 순서대로 1,2,3,2,1이며 상자기성 물질은 B₂와 O₂이고 결합에너지의 순서대로 나열하면 N₂ > C₂ > O₂ > B₂ > F₂의 순서이다. N₂는 결합 차수가 가장 크기 때문에 결합에너지가 가장 크고 C₂, O₂는 결합 차수는 둘 다 2이나 O₂는 O원자의 전기음성도가 크기 때문에 결합을 약화시키는 경향이 있어서 C₂가 결합에너지가 크고 B₂, F₂는 결합 차수가 둘 다 1이나 F₂의 F원자의 전기음성도가 크기 때문에 결합이 가장 약하다.

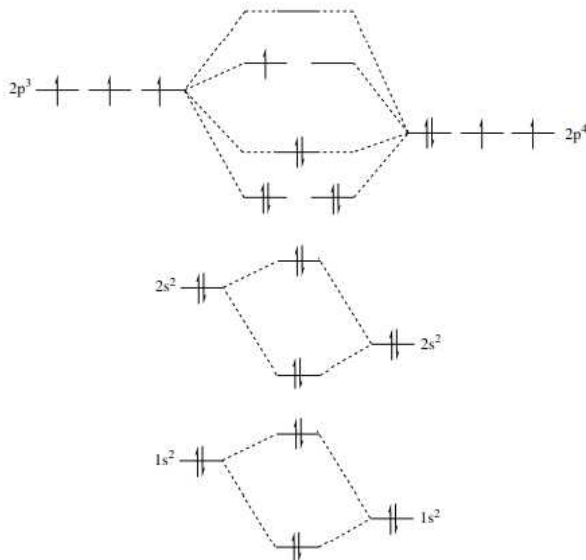
이종핵 원자의 MOT

(i) NO



: 전기음성도는 O가 더 크기 때문에 이원자 분자에서 전자는 "O"에 있을 때 더 안정해져 에너지 낮다

※ 이원자 분자 중 한 원자라도 산소 이전의 원자 있으면 예외의 M.O.T 배열 따라 간다



$$\rightarrow \text{결합차수} = \frac{6-1}{2} = 2.5 \text{ (p오비탈만)}$$

\rightarrow 자기적 성질 : 상자기성

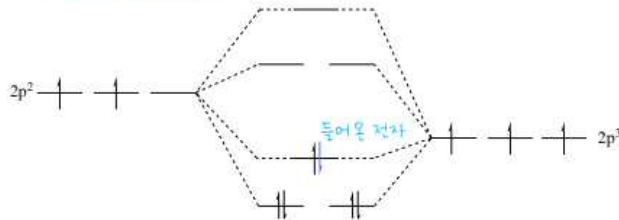
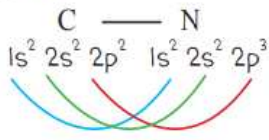
※ 결합 차수는 클수록 안정하다.

NO는 결합차수가 2.5인 반면에 전자가 하나 빠지면 결합차수는 3이 된다.

따라서 NO는 NO⁺가 되려는 경향성이 있다

cf) NO의 σ_{2s} 는 산소(O)의 2s 오비탈의 성분이 더 많다. 왜냐하면 함몬드 가설에 의해 에너지가 더 가깝기 때문이다.

(2) CN



$$\rightarrow \text{결합차수} = \frac{5-0}{2} = 2.5$$

→ 자기적 성질: 상자성

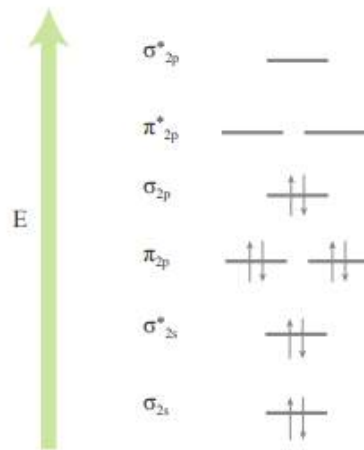
※ 결합차수 커지는 방법은 σ 에 전자가 하나 들어오는 것이다. 따라서 CN 상태보다 CN^- 이 되려는 경향성이 있다

$$\text{CN}^- \text{의 결합차수} = \frac{6-0}{2} = 3$$

NO^+ , CN^- 의 분자 궤도함수

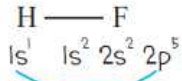
NO는 결합차수가 2.5이나, NO^+ 은 결합차수가 3이므로 NO는 NO^+ 이 되려는 경향성을 보인다.

마찬가지로 CN의 결합차수는 2.5이나 CN^- 은 결합차수가 3이므로 CN은 CN^- 이 되려는 경향성을 보인다

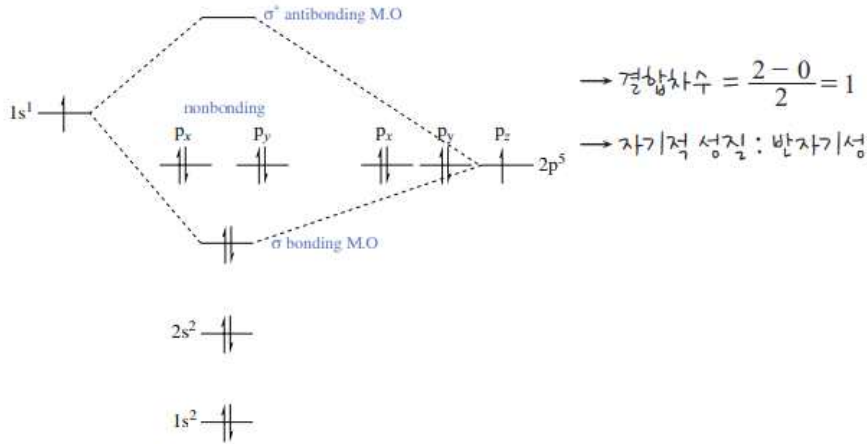


cf) CO도 N_2 와 등전자이며 결합 차수는 3이다. 따라서 결합 차수가 3인 물질은 NO^+ , CN^- , CO이다.

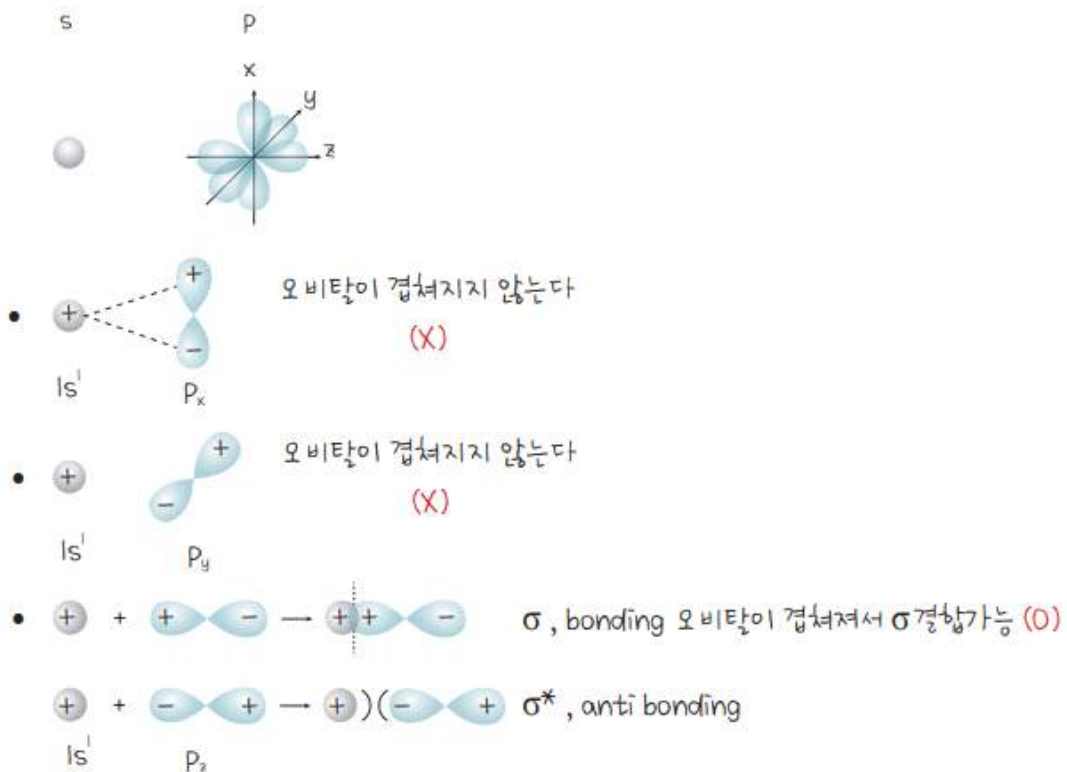
(3) HF



- 전기음성도는 H가 2.1, F가 4.0으로 차이가 많이 난다.
 따라서 F의 에너지가 떨어져서 H의 $1s^1$ 이 F의 $2p^5$ 와 비슷하다고 알려져 있다.
 p_x 와 p_y 는 MOT 형성시 겹칠 수 없어 에너지 준위는 변하지 않으며, nonbonding이라 한다.



※ H의 $1s^1$ 과 F의 $2p^5$ 의 겹침



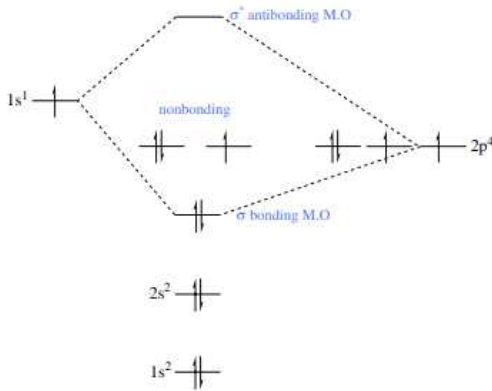
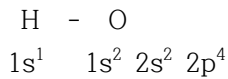
cf) HF의 HOMO는 nonbonding(비결합성) 분자궤도 함수이다.

- E 준위만을 고려하여 HF, F, H의 이온화 에너지의 순서를 나타내면 $HF = F > H$ 이다. 그 이유는 HF와 F는 HF의 비결합성 분자궤도함수와 F원자 오비탈의 에너지가 같으므로 같은 에너지 준위에서 전자를 내보내기 위해 필요한 에너지인 이온화 에너지도 거의 같을 것이며 H는 가장 에너지가 높으므로 이온화 에너지가 가장 작기 때문이다.

- E 준위만을 고려하여 HF, F, H의 전자친화도의 순서는 나타내면 $F > H > HF$ 이다. 그 이유는 F원자는 홀전자가 있어서 그 위치에 전자가 들어올 것이므로 가장 낮은 에너지에 전자가 들어오게 되어 전자친화도가 가장 크며 그다음은 H원자이고 HF는 반결합성(antibonding)에 전자가 들어오므로 가장 작은 전자친화도를 가지기 때문이다.

(4) OH, OH⁺, OH⁻

i) OH



→ 결합차수 = $\frac{2-0}{2} = 1$

→ 자기적 성질: 상자성

※ 수소의 1s 오비탈은 antibonding M.O를 더 담았다. (Hammond 가설에 의해 가까운 쪽을 담기 때문)

ii) OH⁺

nonbonding 쪽에서 전자 1개 나간다.

→ 결합차수 = $\frac{2-0}{2} = 1$

ii) OH⁻

nonbonding 쪽에서 전자 1개 들어온다.

→ 결합차수 = $\frac{2-0}{2} = 1$

⇒ ★ 전자가 들어오고 나가는 것은 nonbonding에 있는 것으로 결합차수는 변함이 없다.

- E 준위만을 고려하여 OH, O, H의 이온화 에너지의 순서를 나타내면 $OH = O > H$ 이고 전자친화도의 순서도 $OH = O > H$ 이다. 왜냐하면 OH의 nonbonding과 O원자는 에너지가 같으므로 전자를 제거하는데 필요한 에너지인 이온화 에너지가 거의 같으며 홀전자가 있는 위치에 전자가 들어올 때 방출하는 에너지인 전자친화도도 거의 같다. 반면 H는 가장 에너지가 높기 때문에 이온화 에너지는 가장 작고, 전자친화도도 가장 작다.

08. 열화학, 화학에너지

열화학의 기본

- ① 내부에너지 변화: $\Delta E = q + w$ (열역학 제1법칙에 의해)
열량 일

$$\Delta E = E_f - E_i$$

열역학 제1법칙 : 고립계의 내부에너지 변화(ΔE)는 0이다. 즉 에너지는 소멸되거나 창조되지 않는다.

고립계란 물질과 에너지가 출입하지 못하는 계를 말하고 닫힌계란 물질은 출입할 수 없으나 에너지는 출입할 수 있는 계를 말하며 열린계는 물질과 에너지가 모두 출입할 수 있는 계를 말한다.

고립된 계(계와 주위가 서로 에너지 교환을 하지 않는 계)에서는 내부에너지(계의 모든 입자가 가지고 있는 운동에너지와 위치에너지의 총합)가 일정하다. 즉, 고립된 계의 총 내부에너지는 일정하다(열역학 제1법칙).

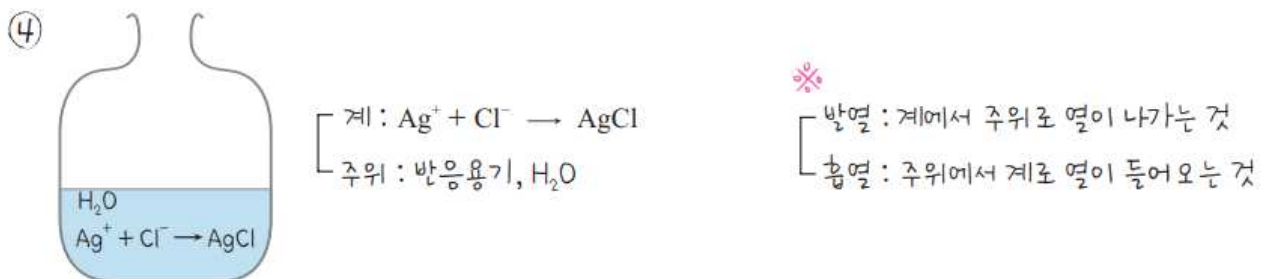
- ② 에너지 [운동 에너지: $\frac{1}{2}mv^2$
 위치 에너지: 회전운동과 진동운동에 관련된 에너지]
 [회전: 분자가 질량 중심을 중심으로 회전
 진동: 원자간 화학 결합이 진동

- ③ 에너지의 단위: J($\text{kg m}^2/\text{s}^2$), cal

비열: 물 1g은 1°C(1K) 높이는데 필요한 열량

$$1\text{cal} = 4.184\text{J}$$

내부에너지는 계의 모든 입자가 가진 위치에너지와 운동에너지의 총합이다. 내부에너지는 그 절대값을 구하기는 어려우므로 그 변화(ΔE)를 따진다.

④ 

계: $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$
 주위: 반응용기, H_2O

※
 [발열: 계에서 주위로 열이 나가는 것
 흡열: 주위에서 계로 열이 들어오는 것

cf) 위 그림에서 $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$ 반응이 계이므로 만약 이 반응이 발열반응이라면 물(주위)의 온도가 증가하게 된다.

⑤ 부호 : 계를 중심으로 따져 준다

E	에너지가 계로 들어왔다	$\Delta E = (+)$
	에너지가 계에서 나갔다	$\Delta E = (-)$
q	열이 계로 들어왔다	$q = (+)$
	열이 계에서 나갔다	$q = (-)$
w	계가 일을 하였다 (부피팽창)	$w = (-)$
	계가 일을 받았다 (부피압축)	$w = (+)$

[문제]

어떤 시스템이 주변에 213kJ의 일을 하였고 79kJ의 열을 주었다. 이 시스템의 내부에너지 변화(ΔE)를 계산하라.

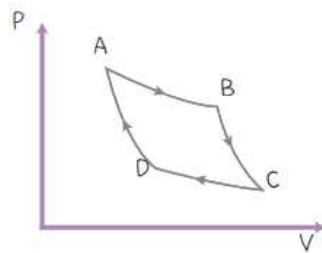
- ① 292kJ ② -292kJ ③ 134kJ ④ -134kJ

해설)

부호를 묻는 문제이다. 부호는 계의 관점에서 측정하므로 계에서 에너지가 나가면 계가 에너지를 잃는 것으로 (-)값을 가지나, 주위에서 계로 에너지가 흘러들어오면 계가 에너지를 얻는 것이므로 (+)값을 가진다. 문제에서 계가 일을 한 경우에는 $w = (-)$ 부호를 가지며, 열이 나간 경우에서 $q = (-)$ 부호를 가지게 되므로 $\Delta E = q + w = -79 - 213 = -292\text{kJ}$ 이다. 이 경우에 열에 의해서나 일에 의해서나 에너지가 주위로 빠져 나갔으므로 계의 에너지는 감소가 일어난 경우이다.

정답 : ②

- ⑥ [상태함수 : 초기 상태와 나중 상태에만 의존하는 함수 ($\Delta E, \Delta H, \Delta S, \Delta G$)
 경로 함수 : 모든 경로를 추적해 나가는 함수 (q, w)



$$A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow A$$

$$\Delta E = 0 \quad \Delta S = 0$$

$$\Delta H = 0 \quad \Delta G = 0$$

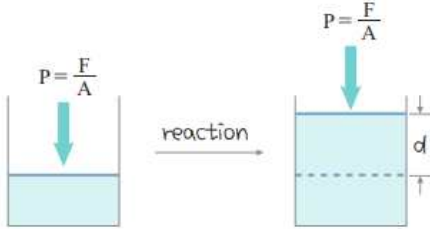
q 와 w 는 경로함수이기 때문에 상태함수와는 다르게 0이 아니고 경로를 모두 추적해야 한다.

그 값이 계의 상태에 도달된 경로에 무관하고 단지 계의 현재 상태에만 의존하는 성질 또는 함수이다. 내부에너지는 상태함수이며, 계가 원래 상태가 되었다면 경로에 무관하므로 내부에너지의 변화는 0이다. 상태함수일 경우에는 그 변화는 다음과 같다.

$$\Delta X = X_{\text{최종}} - X_{\text{최초}}$$

● 팽창의 일

※ 압력 : 단위 면적 당 작용하는 힘



반응물 6mol → 생성물 7mol

⇒ 기체의 분자수 증가, 몰수 증가 → 압력 증가 → 부피 증가

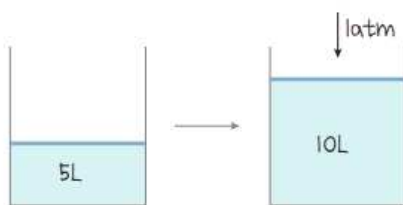
$$\begin{aligned} w &= F \times d \\ &= (P \times A) \times d \quad (A \times d = \Delta V) \\ &= P\Delta V \end{aligned}$$

∴ $w = -P\Delta V$ (계에서 주위로 일을 하였으므로 (-) 부호를 갖는다)

이상기체에서 $PV = nRT$ 이므로

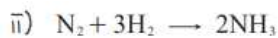
$$w = -P\Delta V = -\Delta nRT \quad (\text{온도가 일정할 때})$$

if) 1atm 상태에서 부피가 5L에서 10L로 되었다면



$$\begin{aligned} \Delta V &= V_f - V_i \\ &= 10L - 5L \\ &= 5L \\ w &= -1atm (10L - 5L) \\ &= -5atm \cdot L \end{aligned}$$

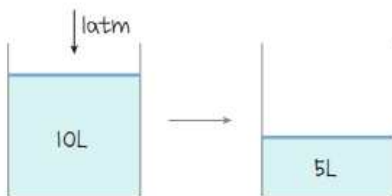
→ 계는 주위에 5atm · L만큼의 일을 하였다.



반응물 4mol 생성물 2mol

⇒ 기체의 분자수 감소, 몰수 감소 → 압력 감소 → 부피 감소

if) 1atm 상태에서 부피가 10L에서 5L로 되었다면



$$\begin{aligned} w &= -P\Delta V \quad (\Delta V = V_f - V_i) \\ &= -1atm \times (5L - 10L) \\ &= 5atm \cdot L \\ &= 505J \end{aligned}$$

→ 주위로부터 505J 만큼의 일을 계가 받았다.

※ 기준을 잡기에 따라서 부호가 달라지므로 ΔV 는 $V_f - V_i$ 로 하고 $w = -P\Delta V$ 로 정하는 것이 부호를 보고 판단하기 쉽다.

cf) 일에는 팽창의 일과 비팽창의 일이 있다. 비팽창의 일을 나타내는 열역학적 함수는 깁스 함수의 변화(ΔG)이다.

※ 단위 변환

$$\begin{aligned} 1\text{atm} &= 101 \times 10^3 \text{ Pa} \\ &= 101 \times 10^3 \text{ N/m}^2 \\ &= 101 \times 10^3 \text{ kg/m} \cdot \text{s}^2 \\ 1\text{L} &= 1(\text{dm})^3 \\ &= 10^{-3} \text{ m}^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 1\text{atm} \times 1\text{L} &= 101 \times 10^3 \text{ kg/m} \cdot \text{s}^2 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \\ &= 101 \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2 \\ &= 101\text{J} \\ &\Rightarrow 1\text{atm} \cdot \text{L} = 101\text{J} \end{aligned}$$

● 에너지와 엔탈피

$$\Delta E = q + w$$

$$\Delta E = q - P\Delta V$$

$$q = \Delta E + P\Delta V$$

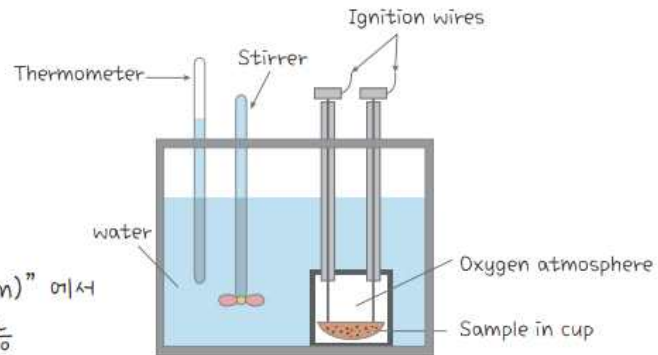
① 부피가 일정할 때 ($\Delta V = 0$)

$$\begin{aligned} q_v (\text{일정부피}) &= \Delta E + P\Delta V^0 \\ &= \Delta E \end{aligned}$$

→ 일정 부피에서 출입하는 열량은 내부 에너지 변화이다.

→ 내부 에너지는 bomb 열량계로 측정

: 용기의 부피가 고정되어 있으므로 감침 내 “계(system)” 에서 변화한 온도를 측정하여 $q = mc\Delta T$ 로 열량 계산이 가능



② 압력이 일정할 때 ($\Delta P = 0$); P 자체의 값은 0이 아님

$$\begin{aligned} q_p &= \Delta E + P\Delta V \\ \Delta H &= q_p = \Delta E + P\Delta V \\ &= \Delta E + \Delta nRT \end{aligned}$$

(일정 온도에서 기체만 관여할 때 몰수에 의해 부피가 변하는 경우)

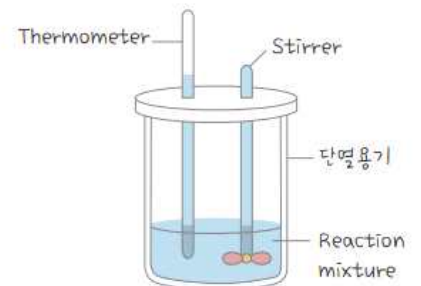
→ 일정 압력에서 출입하는 열량은 엔탈피 변화이다.

→ 엔탈피 변화는 coffee cup 열량계로 측정

: 일정한 압력(대기압) 이므로 온도변화를 측정하여 $q = cm\Delta T$ 로 열량 계산 가능

→ $\left[\begin{array}{l} \text{발열반응} : \Delta H = (-) \\ \text{흡열반응} : \Delta H = (+) \end{array} \right.$

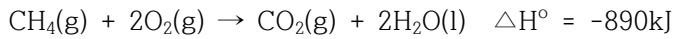
※ 일정한 압력하에서의 열량 측정이 쉽기 때문에 주로 엔탈피로 다루어준다.



※ 열역학적 표준상태 : 25°C, 1atm(1bar), 농도일 때는 1M
 STP : 0°C, 1기압

열역학적 표준 상태에서의 열역학적 함수는 기호로는 상첨자 o를 사용한다. 예를 들어 ΔH° , ΔE° 와 같이 사용한다.

cf) ΔH° , ΔE° 와의 비교

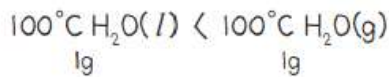


$$\Delta H^\circ = \Delta E^\circ + P\Delta V = \Delta E^\circ + \Delta n_g RT \quad (\Delta n_g = -2)$$

-890kJ = $\Delta E^\circ - 2RT$ 이므로 두 열역학적 함수의 절대값을 비교해보면 다음과 같다.

$|\Delta E^\circ| < |\Delta H^\circ|$ 이다.

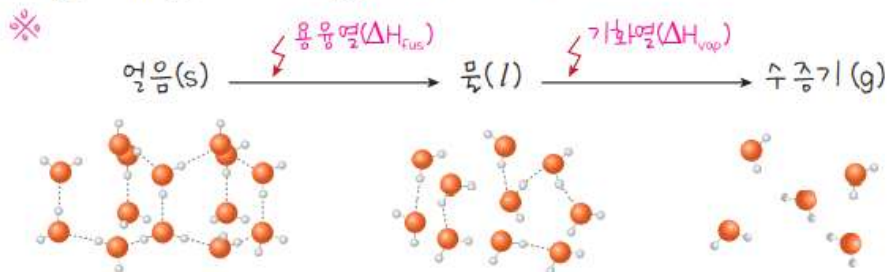
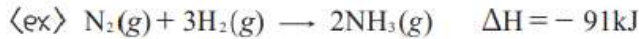
물리적 변화와 엔탈피



→ 온도가 동일하여도 100°C 수증기가 더 많은 열을 함유하고 있다.

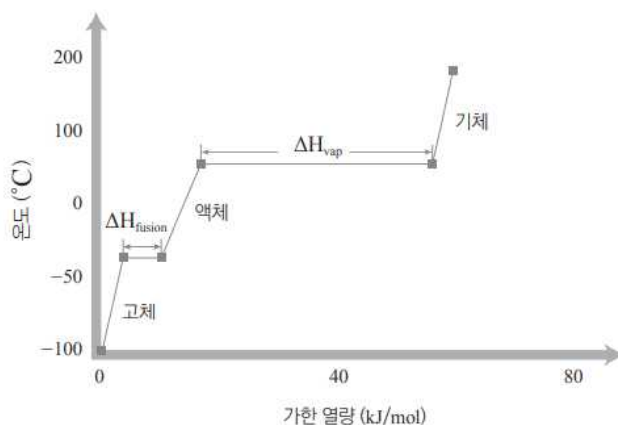
→ 같은 조건이라도 상태에 따라 열 함량이 다르다.

따라서 엔탈피 값을 표시해 줄 때에는 반드시 그 물질의 상태도 표기해 주어야 한다



상태 변화시 열량은 계속 들어가지만 온도는 높아지지 않는다.

이것은 들어간 열량이 온도 큰 높이는데 사용되는 것이 아니라 수소결합을 깨는데 사용되기 때문이다.



☀ ΔH 측정

1. $q = mc\Delta T$ (일정 압력일 때)
 $q = C_m(\text{몰 열용량}) \times \text{몰수} \times \Delta T$
2. Hess의 법칙
3. 표준 생성열(ΔH_f°) ☆
4. 결합해리 E

반응의 엔탈피 변화는

$$\Delta H = H_{\text{product}} - H_{\text{reactant}}$$

화학적 변화의 엔탈피

일정압력에서 반응이 일어날 때 엔탈피 변화는 계로 흘러들어오거나 흘러나가는 열의 양과 같다. 그러므로 화학적 변화의 엔탈피를 반응열이라고 한다.

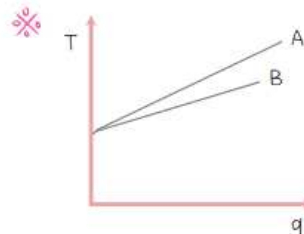
- 반응열 : 일정압력하에서 반응이 일어날 때의 엔탈피 변화
- 흡열반응 : 생성물이 반응물보다 엔탈피가 크면 외부로부터 계로 열이 흘러 들어 가므로 ΔH 는 양의 부호를 갖는다.
- 발열반응 : 생성물이 반응물보다 엔탈피가 작으면 열이 계로부터 주위로 흘러나가며, 계에서 외부로 열을 잃어버리므로 ΔH 는 음의 부호를 갖는다.

ΔH° 값은 주어진 방향으로 반응이 진행할 때의 값이다. 반응이 반대 방향이면 부호가 바뀌어야 한다.

1. $q = mc\Delta T$ 이용

① 비열 (c) : 어떤 물질 1g을 1°C (1K) 높이는데 필요한 열량 (단위 : $\text{J/g} \cdot ^\circ\text{C}$, $\text{J/g} \cdot \text{K}$)

- <ex> 얼음의 비열 : $2 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}$
 물의 비열 : $4.184 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}$
 수증기의 비열 : $2 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}$



비열이 크다 = 온도가 잘 높아지지 않는다 = 기웁기가 완만하다
 \therefore 비열 : $B > A$

② 몰 열용량 (C_m) : 어떤 물질 1mol을 1°C (1K) 높이는데 필요한 열량 (단위 : $\text{J/mol} \cdot ^\circ\text{C}$, $\text{J/mol} \cdot \text{K}$)

cf) 어떤 물질의 비열이 10J/g °C라면 그 물질이 10g이 있고 온도를 10°C 높이고 싶다면 들어가는 열량 $q = 10\text{J/g } ^\circ\text{C} \times 10\text{g} \times 10^\circ\text{C}$ 이므로 이를 식으로 나타내면 $q = mc\Delta T$ 이다.

[문제]

-30°C의 얼음 1.0mol을 가열하여 140°C의 수증기를 만들었다. 이 과정에서의 q를 다음 자료를 이용하여 구하시오. (얼음의 비열 = 2.03J/°C·g, 물의 비열 = 4.18 J/°C·g, 수증기의 비열 = 2.02J/°C·g)



해설)

$$q_1 = 2.03\text{J/}^\circ\text{C} \cdot \text{g} \times 18.02\text{g} \times [0 - (-30)]^\circ\text{C} = 1.1 \times 10^3\text{J}$$

$$q_2 = 1.00 \text{ mol} \times 6.02 \times 10^3\text{J/mol} = 6.02 \times 10^3\text{J}$$

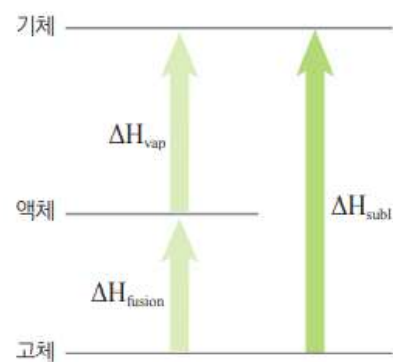
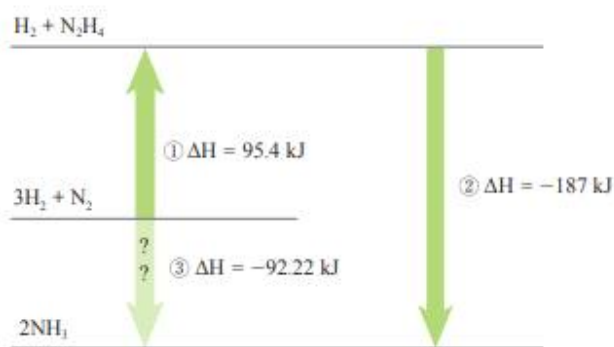
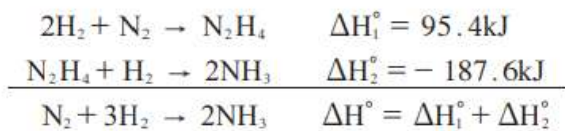
$$q_3 = 4.18\text{J/}^\circ\text{C} \cdot \text{g} \times 18.02\text{g} \times (100 - 0)^\circ\text{C} = 7.53 \times 10^3\text{J}$$

$$q_4 = 1.00 \text{ mol} \times 40.7 \times 10^3\text{J/mol} = 4.07 \times 10^4\text{J}$$

$$q_5 = 2.02\text{J/}^\circ\text{C} \cdot \text{g} \times 18.02\text{g} \times (140 - 100)^\circ\text{C} = 1.5 \times 10^3\text{J}$$

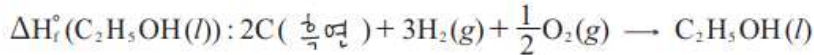
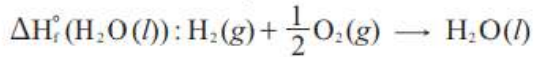
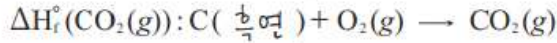
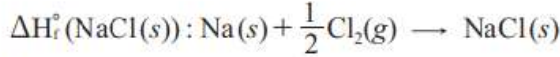
$$q_{\text{total}} = q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + q_5 = 5.68 \times 10^4\text{J}$$

2. Hess의 법칙 : 에너지 보존의 법칙 이용



3. 표준 생성열 (ΔH_f°)

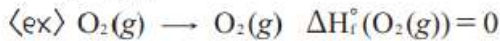
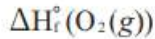
① 정의 : 열역학적으로 가장 안정한 성분 원소로부터 그 화합물 1mol을 생성시키는 과정의 엔탈피 변화



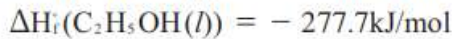
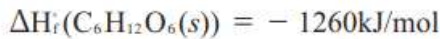
※ 열역학적으로 가장 안정한 성분상태



② 열역학적으로 가장 안정한 상태의 표준 생성열은 “0”이다.



③ $\Delta H^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{생성물}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{반응물})$



$$\Delta H^\circ = \{2\text{mol} \times (-277.7\text{kJ/mol}) + 2\text{mol} \times (-393.5\text{kJ/mol})\} - \{1\text{mol} \times (-1260\text{kJ/mol})\} = -82\text{kJ}$$

$$\sum \Delta H_f^\circ(\text{생성물}) \qquad \qquad \qquad \sum \Delta H_f^\circ(\text{반응물})$$

이 반응식의 의미성은 포도당 1몰이 분해되어 2몰의 에탄올과 2몰의 CO₂ 생성시 82kJ의 열이 방출된다는 의미이다.

○ 엔탈피 계산에서 유의할 점

1. 반응의 방향을 반대로 바꾸면 ΔH 의 크기는 바뀌지 않지만, 부호가 반대가 된다.
2. 계수를 맞춘 반응을 정수배할 때에는 그 반응의 ΔH 값도 같은 정수로 곱해야 한다.
3. 반응의 엔탈피 변화는 반응물과 생성물의 생성엔탈피로부터 구할 수 있다.
즉, $\Delta H^\circ_{\text{반응}} = \sum n_p \Delta H_f^\circ(\text{생성물}) - \sum n_r \Delta H_f^\circ(\text{반응물})$ 이다.
4. 표준상태의 원소는 $\Delta H^\circ_{\text{반응}}$ 계산에 포함시키지 않는다.
즉, 표준상태의 원소의 ΔH_f° 값은 0이다.

4. 결합해리 에너지(D): 공유결합을 끊어버릴 때 필요한 에너지

$$\Delta H^\circ = \sum D(\text{반응물}) - \sum D(\text{생성물})$$

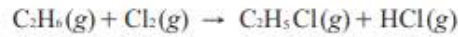
예를 들면, $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ 의 반응에서 각각의 결합해리 에너지는 다음과 같다면(H-H 436kJ/mol, Cl-Cl 243kJ/mol, H-Cl 432kJ/mol) 이 반응의 ΔH 는 다음과 같다.

$$\Delta H^\circ = (436+243) - (2 \times 432) = -185\text{kJ}$$

cf) $\text{CH}_3\text{Cl}(\text{g}) + 345\text{kJ} \rightarrow \text{CH}_3(\text{g}) + \text{Cl}(\text{g})$ 의 반응식과 같이 결합에너지는 반드시 기체상태임을 명심할 것

[문제]

다음 반응의 엔탈피 변화(ΔH)를 주어진 결합에너지를 이용하여 계산하라.



결합의 종류	결합에너지(kJ/mol)
C-C	a
C-H	b
Cl-Cl	c
C-Cl	d
H-Cl	e

해설)

$$\begin{aligned} \Delta H &= \sum D(\text{반응물}) - \sum D(\text{생성물}) \\ &= [D(\text{C-C}) + 6D(\text{C-H}) + D(\text{Cl-Cl})] - [D(\text{C-C}) + 5D(\text{C-H}) + D(\text{C-Cl}) + D(\text{H-Cl})] \\ &= a + 6b + c - (a + 5b + d + e) \\ &= b + 2c - d - e \end{aligned}$$

• 표준 연소 엔탈피

어떤 화합물 1몰을 태울 때 발생하는 열을 연소열 혹은 표준 연소 엔탈피 ΔH°_c 라고 한다. 연소열이 크다는 것은 이 화합물을 태울 때 열이 많이 발생한다는 것을 의미하며 좋은 연료라는 것을 의미한다. 예를 들어 $\text{H}_2(\text{g})$ 의 표준 연소 엔탈피라고 하면 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 반응에서 발생하는 열을 말한다. 이 값은 $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))$ 와 같다. (25°C에서 H_2O 는 액체이기 때문에 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 이다.)

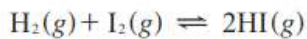
• 표준 증발 엔탈피

$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 의 표준 증발 엔탈피는 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 1몰이 기화될 때의 값이므로 $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 에 해당하는 엔탈피 값이다.

09. 열역학 : 엔트로피, 자유에너지, 평형

자발적 과정 - 자발적 반응의 척도

- ① 온도 : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
- ② 압력 : $\Delta G = \Delta G^\circ + RT\ln Q$
- ③ 반응혼합물의 조성 : K 값과 Q 값의 비교



• 평형상수 $K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$ → 온도가 일정하면 항상 일정, 평형농도

• 반응지수 $Q = \frac{[\text{HI}]_i^2}{[\text{H}_2]_i[\text{I}_2]_i}$; 임의 시점의 농도

- Q < K 이 때 : 정반응이 자발, 반응은 평형을 향해간다.
- Q > K 이 때 : 역반응이 자발, 반응은 평형을 향해간다.

ex) 위 반응에서 만약 $Q=50$ 이고 $K=100$ 이라면 반응은 평형을 향해가는 것이 자발적이므로 50이 100이 되려는 경향성을 보이게 된다. 따라서 정반응이 자발적 반응이다. 반대로 $Q=200$ 이라면 역반응이 자발적 반응이다.

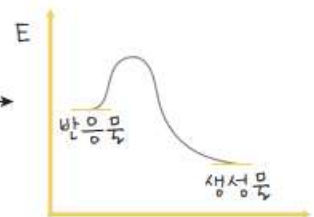
엔탈피, 엔트로피와 자발적인 과정

• 화학에서의 자발적 반응은 2가지 측면을 고려해줘야 한다.

- **자발**
 - E 감소 : 발열이 자발, $\Delta H = (-)$
 - 무질서도 증가 : 엔트로피는 증가하는 것이 자발, $\Delta S = (+)$

$$\rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

(-) (-) (+) 이 때 자발!



cf)

$\Delta H = (-)$ 이면 발열반응, $\Delta H = (+)$ 이면 흡열반응

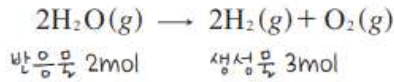
$\Delta S = (-)$ 이면 엔트로피가 감소하는 화학반응, $\Delta S = (+)$ 이면 엔트로피가 증가하는 화학반응

$\Delta G = (-)$ 이면 자발반응, $\Delta G = (+)$ 이면 비자발반응

엔트로피 : 무질서도의 척도

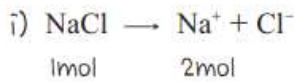
① $(s) < (l) < (g)$

② 분자수가 증가하면 엔트로피가 증가한다.



→ 분자수가 많아졌으므로 엔트로피 증가; $\Delta S = (+)$
 단, (g)는 (g)끼리만, (l)는 (l)끼리만 비교!

③ 이온결정을 녹일 때



→ 분자수 증가: 무질서도 증가, 엔트로피 증가 ($\Delta S > 0$)
 → 수화의 질서가 생김: 엔트로피 감소 ($\Delta S < 0$)
 ⇒ 따라서 두가지 요인을 모두 고려하여 엔트로피를 따져야 한다.



→ 분자수 증가: 무질서도 증가, 엔트로피 증가 ($\Delta S > 0$)
 → 전하량이 큰 2가 양이온, 2가 음이온 생성되므로 극성인 물과 수화의 질서가 강하게 생성 ($\Delta S < 0$)
 ⇒ 따라서 전하량이 큰 경우에는 전체적으로 ΔS 가 감소되는 경우도 있다.

④ $S = k \ln W$

k: 볼츠만 상수 ($R/N_A = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$), W: 경우의 수(방법의 수)

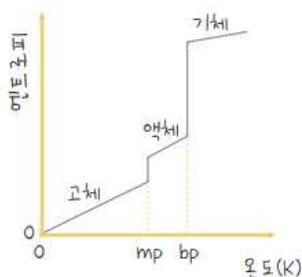
→ 식의 의미성

i) 단위: 볼츠만상수와 같다. (J/K)

ii) ΔE , ΔH , ΔG 는 변화에 관심을 두는 반면, 엔트로피는 ΔS 와 절대치인 S도 의미가 있다.

엔트로피와 온도

※ 열역학 제3법칙: 0K에서 완벽한 질서를 가진 결정성 물질의 엔트로피(S)는 "0"이다.



→ 부피가 증가하면 엔트로피(S)는 증가,
 (s), (l), (g)를 막론하고 온도가 증가하면 엔트로피(S)는 증가

cf) 위 그림에서 엔트로피는 온도가 증가하면 증가한다는 것을 알 수 있으며 상변화가 일어날 때에는 온도는 변하지 않으나 엔트로피가 크게 증가함을 알 수 있다. 왜냐하면 어떤 물질의 엔트로피는 $s < l < g$ 이기 때문이다.

● 표준 몰 엔트로피(S°)

- ① 정의 : 25°C , 1atm 에서 어떤 물질 1mol 의 엔트로피 (단위 : $\text{J/K} \cdot \text{mol}$)
- ② 열역학적으로 가장 안정한 성분 원소라도 $S^\circ \neq 0$ 이다. (OK일 때 $S = 0$ 이므로)
 $S^\circ(\text{H}_2(\text{g})) = 130.6\text{J/K} \cdot \text{mol}$
 cf) $\Delta H_f(\text{H}_2(\text{g})) = 0$
- ③ $(s) < (l) < (g)$
- ④ 분자가 복잡할수록 표준 몰 엔트로피 크다.
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(l) > \text{CH}_3\text{OH}(l)$
- ⑤ 수용액 상태일 때는 $S^\circ < 0$ 이 되는 경우도 있다. (수화될 때)
 - i) $S^\circ(\text{H}^+(\text{aq})) = 0$ 으로 정의
 \rightarrow 수소 양이온이 물속에 존재할 때의 값
 - ii) $S^\circ(\text{Al}^{3+}(\text{aq})) = (-)$
 \rightarrow 물 속에 이온이 존재할 때 S° 는 (-)값으로 존재할 수도 있다.

● 표준 반응 엔트로피(ΔS°)

$$\Delta S^\circ = \sum n_p S^\circ(\text{생성물}) - \sum n_r S^\circ(\text{반응물})$$

$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$; 몰수 증가하므로 엔트로피 증가한다.

(증명) $S^\circ(\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})) = 304.2\text{J/K} \cdot \text{mol}$ $S^\circ(\text{NO}_2(\text{g})) = 240\text{J/K} \cdot \text{mol}$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{계}}^\circ &= S^\circ(\text{생성물}) - S^\circ(\text{반응물}) \\ &= (2\text{mol} \times 240\text{J/K} \cdot \text{mol}) - (304.2\text{J/K} \cdot \text{mol}) \\ &= 175.8\text{J/K} \end{aligned}$$

$\rightarrow \Delta S^\circ$ 가 (+)값이므로 계의 엔트로피가 증가되는 화학반응이다.

그러나 반응의 자발성 여부는 파악할 수 없다. (자발성은 에너지 측면까지 고려해야하므로)

cf) 위 반응은 기체의 몰수가 증가 되었으므로 엔트로피는 증가하는 반응임을 알 수도 있고 각 물질의 표준 몰 엔트로피 값을 알려주면 생성물의 값에서 반응물의 값을 뺀 값이 (+)이므로 엔트로피가 증가하는 반응임을 알 수 있다. 간단하게는 엔트로피 $304.2\text{J/K} \cdot \text{mol}$ 인 물질 1몰이 없어지며 엔트로피 $240\text{J/K} \cdot \text{mol}$ 인 물질이 2몰 생성되므로 위 반응은 엔트로피가 증가하는 화학반응이다.

열역학 제 2법칙

: 어떤 자발적 과정에서도 계와 그 주위의 전체 엔트로피는 항상 증가한다.

$$\rightarrow \Delta S_{\text{전체}} = \Delta S_{\text{계}} + \Delta S_{\text{주위}} > 0 \text{ 이면 자발이다}$$

- $\Delta S_{\text{계}} = S^{\circ}(\text{생성물}) - S^{\circ}(\text{반응물})$

- $\Delta S_{\text{주위}}$: 계가 발열인가 혹은 흡열인가에 따라 영향 받는다.

i) 계의 관점에서

$$\begin{cases} \text{만약 계가 발열이면 } \Delta H = (-) \rightarrow \text{주위 온도 } \uparrow \rightarrow \Delta S_{\text{주위}} = (+) \\ \text{만약 계가 흡열이면 } \Delta H = (+) \rightarrow \text{주위 온도 } \downarrow \rightarrow \Delta S_{\text{주위}} = (-) \end{cases}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{주위}} \propto -\Delta H$$

ii) 주위의 관점에서

현재 주위의 온도가 높다면 $\Delta S_{\text{주위}}$ 를 크게 증가시키지 못한다.

현재 주위의 온도가 낮으면 $\Delta S_{\text{주위}}$ 를 크게 증가시킨다.

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{주위}} \propto \frac{1}{T}$$

$$\therefore \text{두 식을 합하면 } \Delta S_{\text{주위}} = -\frac{\Delta H}{T}$$

cf) 주위의 온도가 높으면 주위의 엔트로피는 크게 영향받지 않는다는 개념은 마치 폭풍우 치는 바닷가에 돌을 던진다고 하여도 그 영향력은 크지 않다는 의미와 비슷하며 주위의 온도가 낮으면 주위의 엔트로피는 크게 영향받는다는 개념은 잔잔한 호숫가에 돌을 던지면 그 파동이 크게 일어나는 것으로 비유할 수 있다.

자유에너지(ΔG)

- ① 정의 : 주위에 상관없이 계의 열역학적 견지에서 제2법칙을 고려하는 목적으로 사용되는 열역학적 성질
 \rightarrow 깁스함수는 열역학 제2법칙을 “계” 만으로 표현한 함수

$$\Delta G = \Delta H_{\text{계}} - T\Delta S_{\text{계}}$$

- ② 식의 유도

$$\Delta S_{\text{전체}} = \Delta S_{\text{계}} + \Delta S_{\text{주위}} > 0 \text{ 이면 자발}$$

$$= \Delta S_{\text{계}} - \frac{\Delta H}{T} > 0$$

양변에 $(-)T$ 를 곱해 주면

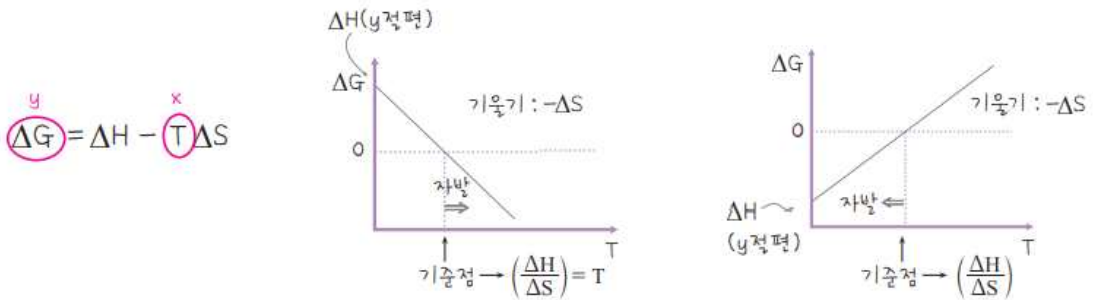
$$- T\Delta S_{\text{전체}} = \Delta H_{\text{계}} - T\Delta S_{\text{계}} < 0 \text{ 이면 자발}$$

$$- T\Delta S_{\text{전체}} = \Delta G < 0 \text{ 이면 자발}$$

→ 계만의 상태 값으로 반응이 자발적인지 비자발적인지를 판단할 수 있다.

$$\Delta G = \Delta H_{\text{계}} - T\Delta S_{\text{계}} < 0 \text{ 이면 자발}$$

- (-) (+) 발열이면서 엔트로피가 증가하는 화학반응은 무조건 자발
- (-) (-) 발열이면서 엔트로피 감소하는 화학반응은 저온에서 자발
- (+) (-) 흡열이면서 엔트로피 감소하는 화학반응은 무조건 비자발
- (+) (+) 흡열이면서 엔트로피 증가하는 화학반응은 고온에서 자발



위 그림에서 왼쪽 그림은 $\Delta H = (+)$ 이고 $\Delta S = (+)$ 인 경우이며 고온에서 자발적인 그림이다. 이 때 자발적으로 바뀌는 고온의 온도 $T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$ 보다 높은 온도에서 자발적이다. 반대로 오른쪽 그림은 $\Delta H = (-)$ 이고 $\Delta S = (-)$ 인 경우이며 저온에서 자발적인 그림이다. 이 때 자발적으로 바뀌는 저온의 온도 $T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$ 보다 낮은 온도에서 자발적이다

cf) $\Delta H = (-)$ 이고 $\Delta S = (-)$ 인 경우에는 저온에서 자발적이며 이 표현을 달리 써보면 정반응의 자발성은 298K보다 400K에서 작다는 표현으로 바꾸어 쓸 수도 있다.

예를 들면 어느 반응에 대한 ΔG 가 -270kJ 이라면, 반응으로부터 270kJ 의 유용한 일을 얻어낼 수 있다. 반대로 $+270\text{kJ}$ 이라면, 일의 형태로 최소한 이 정도 에너지가 반응이 일어나게 하도록 공급하여야 한다. 즉, 최대 비팽창의 일이 자유에너지 변화이다.

[문제]

엔탈피 변화로 반응의 자발성을 예측하기 위하여 일정하게 유지되어야 할 열역학 변수는?

해설)

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 에서 $\Delta S = 0$ 이면 $\Delta G = \Delta H$ 이다. 따라서 $\Delta H = (-)$ 이면 $\Delta G = (-)$ 가 되어 자발적이라고 말할 수 있다. ΔH 는 일정한 압력에서 출입하는 열량이므로 엔트로피와 압력이 일정하게 유지되어야 엔탈피 변화(ΔH)의 부호로 ΔG 의 부호를 알 수 있으므로 정답은 엔트로피와 압력이다.

표준 자유 에너지 변화(ΔG°)

※ $^\circ$ 는 25°C , $1\text{atm}(1\text{bar})$, 1M 인 표준 상태이다

1. $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$
2. $\Delta G^\circ = \sum G_i(\text{생성물}) - \sum G_i(\text{반응물})$
3. Hess의 법칙
4. $\Delta G^\circ = -RT \ln K$

1. $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ < 0$

(-)자발 (-)발열 (+)계의 엔트로피 증가

※ ΔH°

① $q = mc\Delta T$

② Hess의 법칙

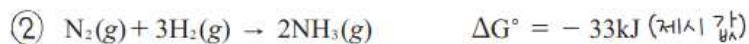
* $\Delta S^\circ = S^\circ(\text{생성물}) - S^\circ(\text{반응물})$

③ $\Delta H^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{생성물}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{반응물})$

④ D (결합 해리 에너지)

2. 표준 생성 자유에너지(ΔG_f°)

① 정의 : 열역학적으로 가장 안정한 상태에서 표준상태에 있는 물질 1mol 을 생성하는데 필요한 깁스 에너지



$\Delta G_f^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) = \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta G_f^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) = -16.5\text{kJ/mol}$ (자발)

→ 정반응이 자발이므로 속매를 찾을만 한 값이 있다.

③ 열역학적으로 가장 안정한 성분 원소의 표준 생성 자유에너지(ΔG_f°)는 0이다.

(ex : $\Delta G_f^\circ(\text{H}_2(\text{g})) = 0$)

④ 어떤 반응의 $\Delta G^\circ = \sum \Delta G_f^\circ(\text{생성물}) - \sum \Delta G_f^\circ(\text{반응물})$ 로 구할 수 있다.

<예> $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{g}) \rightarrow 2\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$ 에서 산화철(III)의 환원에 대한
표준 자유에너지 변화 계산방법

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= [2\Delta G_f^\circ(\text{Fe}) + 3\Delta G_f^\circ(\text{CO}_2)] - [\Delta G_f^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 3\Delta G_f^\circ(\text{CO})] \\ &= [(2\text{mol})(0\text{kJ/mol}) + (3\text{mol})(-394.4\text{kJ/mol})] - [(1\text{mol})(-742.2\text{kJ/mol}) \\ &\quad + (3\text{mol})(-137.2\text{kJ/mol})] \\ &= -29.4\text{kJ} \end{aligned}$$

- $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$ $\Delta G^\circ = -33kJ$ 에서 이 반응의 ΔH° 값 추론

i) 기체 몰수 감소(4mol \rightarrow 2mol)

$$\rightarrow \Delta S^\circ = (-)$$

\rightarrow 깃스 방정식($\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$)에 의거하며 $\Delta G^\circ = (-)$, $\Delta S^\circ = (-)$ 이므로 $\Delta H^\circ = (-)$

ii) 개념으로 추론

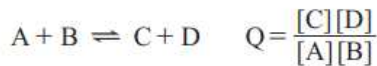
\rightarrow 기체 몰수 감소(4mol \rightarrow 2mol), $\Delta S^\circ = (-)$

$\rightarrow \Delta S_{\text{계}} + \Delta S_{\text{주위}}$ 가 "0" 보다 커야 자발이므로 $\Delta S_{\text{주위}} = (+)$

$\rightarrow \Delta S_{\text{주위}}$ 가 (+)되려면 $\Delta H_{\text{계}} = (-)$

3. $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$

비표준상태, 표준상태(298K, 1atm, 1M)

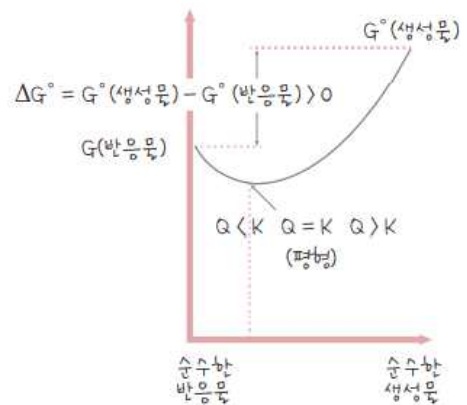
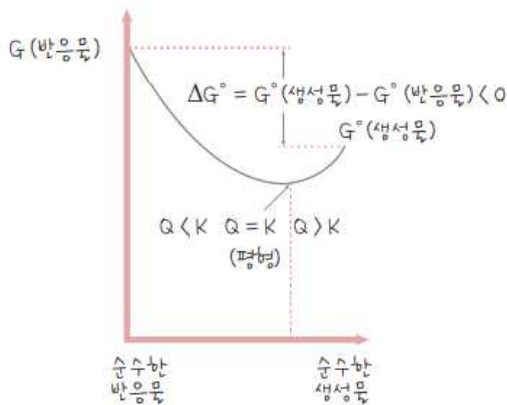


$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

i) 대부분 반응물인 경우 $\rightarrow Q \ll 1 \rightarrow RT \ln Q \ll 0 \rightarrow \Delta G < 0 \rightarrow$ 정반응 자발

ii) 대부분 생성물인 경우 $\rightarrow Q \gg 1 \rightarrow RT \ln Q \gg 0 \rightarrow \Delta G > 0 \rightarrow$ 역반응 자발

iii) 평형인 경우 $\rightarrow \Delta G^\circ + RT \ln K = 0$



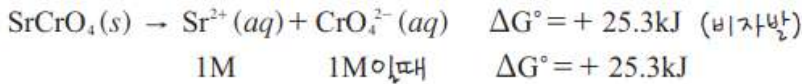
$\rightarrow \Delta G^\circ < 0$ 인 경우에는 생성물 쪽에서 평형이 이루어지고 $\Delta G^\circ > 0$ 인 경우에는 반응물 쪽에서 평형이 이루어진다

$\rightarrow K > 1$ 이면 생성물이 우세하고 ΔG° 는 (-)이다.

$\rightarrow K < 1$ 이면 반응물이 우세하고 ΔG° 는 (+)이다.

cf) $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ 이므로 $\Delta G^\circ = 0$ 인 온도에서는 $K=1$ 이다.

※ 용해도의 계산



언제부터 자발?

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q, \quad Q = [\text{Sr}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}]$$

자발로 바뀌기 위해서는 $\Delta G = 0$ 인 지점을 거쳐야 하므로

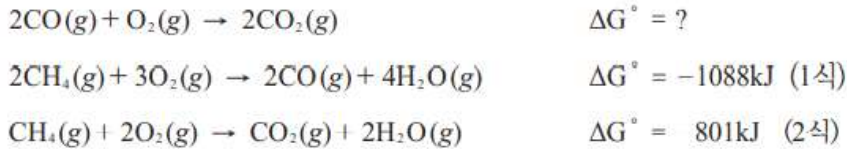
$$\Delta G = 0 = 25.3\text{kJ} + 8.314 \times 10^{-3} \text{kJ/mol} \cdot \text{K} \times 298\text{K} \times \ln x^2$$

$$x = 0.006$$

∴ $\text{SrCrO}_4(s)$ 는 $[\text{Sr}^{2+}]$, $[\text{CrO}_4^{2-}]$ 가 0.006M가 될때까지 녹는다. 나중에 K_{sp} 와 연결해 볼 것!

4. Hess의 법칙

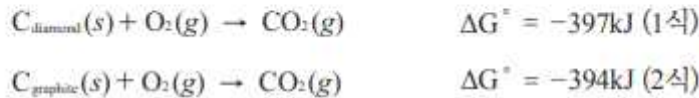
엔탈피처럼 자유에너지도 상대함수이므로 Hess의 법칙을 사용하여 ΔH° 를 계산하는 것과 같이 ΔG° 를 계산할 수 있다. 다음 반응의 ΔG° 를 계산하기 위해서 주어진 값을 이용한다.



주어진 식을 얻기 위해서 (2식) × 2 - (1식)을 하면 주어진 식의 $\Delta G^\circ = -514\text{kJ}$ 의 값이 나온다.

[문제]

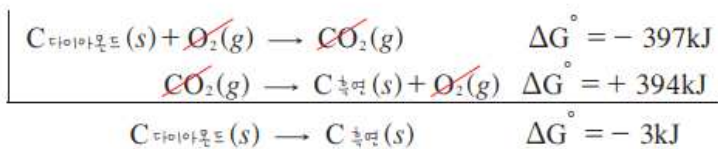
다음 자료를 이용하여(25 °C)



다음 반응의 ΔG° 를 계산하시오.

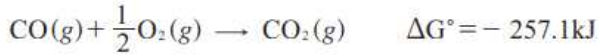
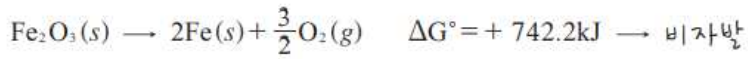


해설)

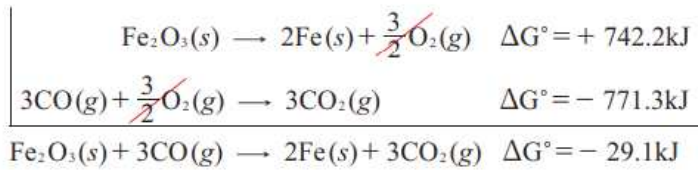
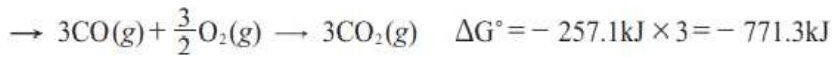


※ ΔG° 는 반응의 자발과 비자발을 파악할 뿐 속도는 알 수 없다.

☀ 자유에너지 변화의 가산성 : 짝지음 반응



O_2 를 제거해 주기 위해 3을 곱해준다



⇒ 자발적 반응으로 바뀌었다.

※ 깁스 방정식의 또 다른 의미성



A가 B가 되는 반응은 자발적으로 일어날 수 있고, 30kJ에 해당하는 최대 비평창의 일을 수행시킬 수 있다.



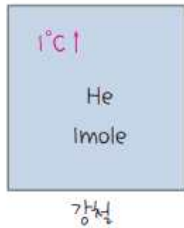
cf) $A + B \rightarrow C + D$ 반응에서 $\Delta G^\circ = -40\text{kJ}$ 이며 부피 변화가 없다면 A, B를 각각 1몰씩 반응시켜 최대 40kJ의 일을 얻을 수 있다는 의미이다.

• 열역학

- 비열(C): 어떤 물질 1g을 1°C(1K) 높이는데 필요한 열량 (단위: J/g · °C, J/g · K)
- 몰 열용량(C_m): 어떤 물질 1mol을 1°C(1K) 높이는데 필요한 열량 (단위: J/mol · °C, J/mol · K)

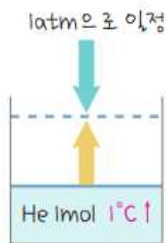
※ 몰 열용량(g 상태에서)

① 이상부피 몰 열용량(C_{vm})



C_{vm} 만큼 열량이 들어가면 1°C 높아진다.
 → 들어간 열량은 오로지 온도를 높이는 데에만 쓰임
 $\therefore q_v = nC_{vm}\Delta T$

② 이상압력 몰 열용량(C_{pm})



C_{pm} 만큼 열량이 들어가면 1°C 높아진다.
 → 들어간 열량이 온도를 높이는 데에도 쓰이지만 일부는 부피 팽창하는 하는 일에 손실된다.
 $\therefore q_p = nC_{pm}\Delta T$
 ⇒ 기체일 때 C_{pm} 은 C_{vm} 보다 항상 크다.

i) Bomb 열량계 (ΔE 측정장치)는 이상부피 조건이므로 (ΔV = 0)

$$\Delta E = q + w$$

$$\Delta E = q_v - P\Delta V \quad (\text{이상부피 조건에서})$$

$$\Delta E = q_v = nC_{vm}\Delta T$$

ii) 커피컵 열량계는 이상압력 조건이므로

$$\Delta E = q + w$$

$$\Delta E = q_p - P\Delta V$$

$$q_p = \Delta E + P\Delta V$$

이상압력에서 $\Delta E + P\Delta V = \Delta H$

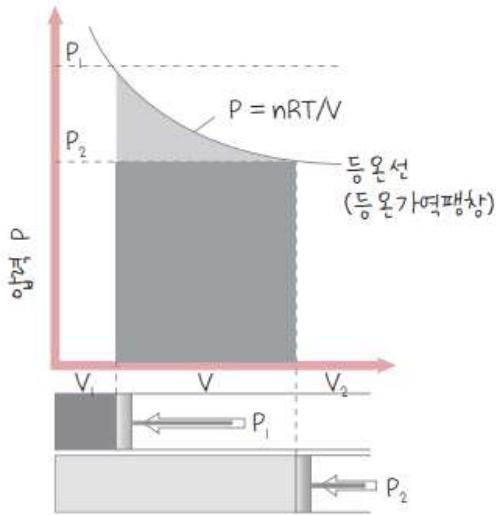
$$q_p = \Delta E + P\Delta V = \Delta H$$

q_p는 nC_{pm}ΔT 이므로

$$\Delta H = nC_{pm}\Delta T$$

	단원자이상기체	선형다원자기체	비선형다원자기체
C_{vm}	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$	$3R$
C_{pm}	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$	$4R$

- 이상기체의 등온 가역 팽창(압축)



$$\Delta T = 0$$

$$\Delta E = nC_{vm}\Delta T = 0$$

$$\Delta H = nC_{pm}\Delta T = 0$$

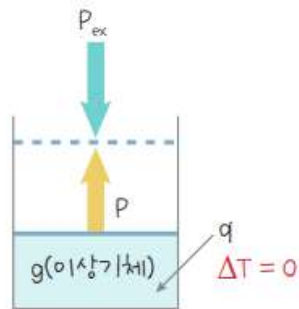
$$\Delta E = q + w = 0 \text{ (열역학 제 1법칙)}$$

$$q = -w$$

$$dw = -P_{ex}dV$$

$$dw = -PdV \quad (P = P_{ex})$$

$$dw = -\frac{nRT}{V}dV$$



$$\int dw = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV$$

$$w = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}; \text{ 계가 일을 하였다. } (w < 0)$$

$$q = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}; \text{ 계로 열이 들어왔다. } (q > 0)$$

$$dS_{\text{계}} = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \text{ 등온이므로 } T \text{ 가 일정}$$

$$\int dS_{\text{계}} = \int \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$

$$\Delta S_{\text{계}} = \frac{1}{T} \int dq_{\text{rev}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

가역적 반응은 통해 계로 들어온 열량 $q = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$ 이므로

$$\Delta S_{\text{계}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = \frac{nRT \ln \frac{V_2}{V_1}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$V_2 > V_1$ 이므로 $\Delta S_{\text{계}} > 0$; 계의 엔트로피 증가

계는 $nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$ 만큼 열을 주위로부터 공급받는데 주위는 $nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$ 만큼 잃어 버렸으므로

$nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$ 부호는 주위 입장에서 (-)가 된다

$$\Delta S_{\text{주위}} = -\frac{q}{T} = \frac{-nRT \ln \frac{V_2}{V_1}}{T}$$

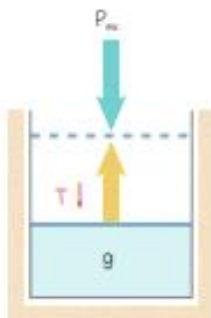
$$\Delta S_{\text{주위}} = -nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S_{\text{계}} + \Delta S_{\text{주위}} = \Delta S$$

$$nR \ln \frac{V_2}{V_1} + (-nR \ln \frac{V_2}{V_1}) = 0$$

$\therefore \Delta S_{\text{전체}} = 0$; 가역 변화시 계에서 잃은 열량만큼 주위에서 공급 받기 때문

- 이상기체의 단열 가역 팽창(압축)



단열은 $q=0$ 이다.

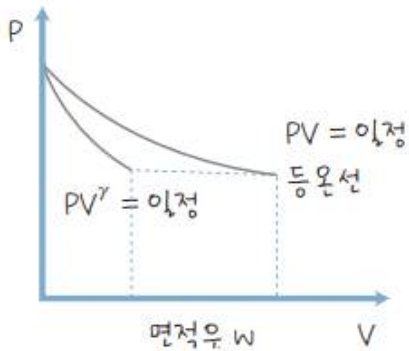
$$\Delta E = q + w = w = nC_{vm}\Delta T$$

$$\Delta H = nC_{pm}\Delta T$$

팽창 과정이므로 $w = (-)$ 이므로 $\Delta E = (-)$ 가 되어 $\Delta T = (-)$ 이므로 기체가 단열 팽창하면 온도가 낮아진다. (제설기의 원리)

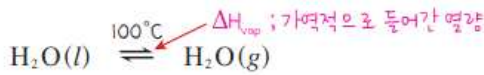
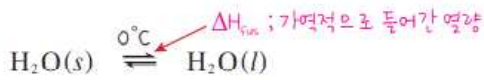
단열가역 팽창에서는 엔트로피 변화는 모두 0이다.

$$\Delta S_{\text{계}} = \Delta S_{\text{주위}} = \Delta S_{\text{전체}} = 0$$



- [PV = 일정 (등온가역팽창)
- [PV^\gamma = 일정 (단열가역팽창)
- 기웁기 = 단열가역팽창 > 등온가역팽창
- 부피 = 등온가역팽창 > 단열가역팽창
- 면적(이) = 등온가역팽창 > 단열가역팽창

• 상전이에서의 엔트로피 변화



$$dS_{\text{계}} = \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$

$$\int dS_{\text{계}} = \int \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$

상변화시 온도는 일정하게 유지되므로 상수

$$\Delta S_{\text{계}} = \frac{1}{T} \int dq_{\text{rev}}$$

$$\Delta S_{\text{계}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

상 변화시

$$\Delta S_{\text{계(용융)}} = \frac{\Delta H_{fus}}{T_f}$$

$$\Delta S_{\text{계(기화)}} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_b}$$

※ Trouton의 규칙: 대부분의 액체들은 거의 같은 몰 증발 엔트로피를 가진다.

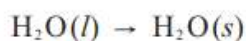
$$\rightarrow \Delta S_{\text{기화}} = 88 \pm 5 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \text{ 적용 가능}$$

$$\rightarrow \text{익미성: } \Delta S_{\text{기화}} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_b} \text{ 을 이용하여 끓는점 계산이 가능}$$

H₂O는 수소결합 때문에 예외($\Delta S_{\text{기화}} = 109.1$)

cf) $\Delta S_{\text{계(용융)}} = \frac{\Delta H_{fus}}{T_f}$, $\Delta S_{\text{계(기화)}} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_b}$ 이 식은 녹는점(T_f) 또는 끓는점(T_b)온도가 아니면 성립하지 않는다.

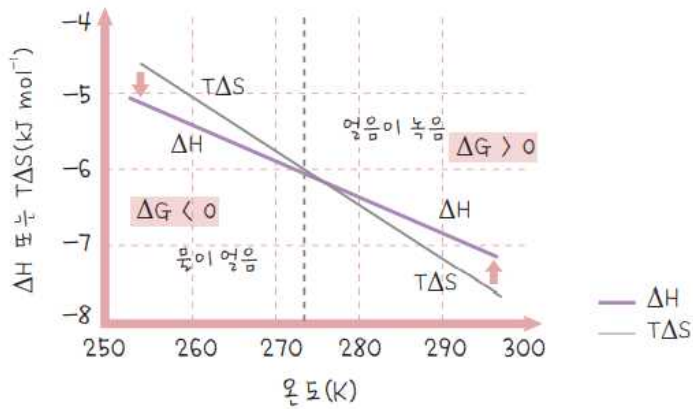
• 깃스 자유에너지와 상전이



$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 ; \text{자발}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0 ; \text{비자발}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 ; \text{평형}$$



- 273K에서는 평형이므로 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$
 $\Delta H = T\Delta S$
- 263K에서는 자발이므로 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$
 $\Delta H < T\Delta S$
- 283K에서는 비자발이므로 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$
 $\Delta H > T\Delta S$

- 온도가 변하는 과정의 엔트로피 변화

① 단열

$$q = 0$$

$$\Delta S = \frac{q}{T} = 0$$

② 부피이정

$$dS_{\text{계}} = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = \frac{dq_v}{T} \quad (\text{외부로부터의 열}) \quad (q_v = nC_{v,m}\Delta T, dq_v = nC_{v,m}dT)$$

$$= \frac{dq_v}{T} = \frac{nC_{v,m}dT}{T}$$

$$\int dS_{\text{계}} = nC_{v,m} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_{\text{계}} = nC_{v,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

③ 압력이정

$$dS_{\text{계}} = \frac{dq_p}{T} = \frac{nC_{p,m}dT}{T}$$

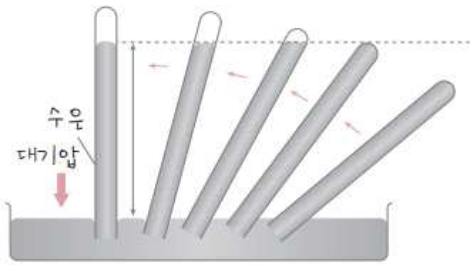
$$\Delta S_{\text{계}} = nC_{p,m} \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} dT$$

$$= nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

10. 기체의 성질과 행동

- P : 단위 면적당 작용하는 힘 (N/m^2)
- V : 용기의 부피
- n : 몰수
- T : 절대온도 ($^{\circ}C + 273 = K$)

● 토리첼리의 실험

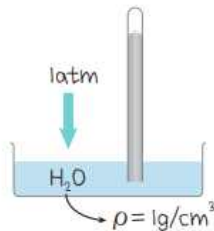


• $1\text{atm} = 760\text{mmHg} = 760\text{Torr}$

• 수은의 밀도 : 13.6g/cm^3

$13.6\text{g/cm}^3 \times 76\text{cm} = 1.033 \times 10^4\text{kg/m}^2$; 단위면적당 작용하는 질량
 $\rightarrow 1.033 \times 10^4\text{kg/m}^2 \times 9.8\text{m/s}^2$ (중력가속도) ; 단위면적당 작용하는 힘
 $\therefore 1\text{atm} = 101,325\text{kg/m} \cdot \text{s}^2$
 $= 101,325\text{Pa}$
 $\Rightarrow P = \rho gh$

※ 수은 대신 H_2O 로 압력을 측정한다면? (물의 밀도 : 1g/cm^3)



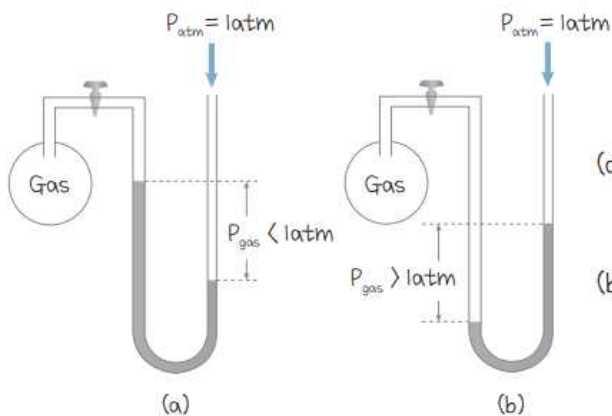
수은의 밀도가 물의 밀도보다 13.6배 크다. 따라서 물은 수은보다 13.6배 더 올라간다.

$\rightarrow 76\text{cm} \times 13.6 = 1,033.6\text{cm}$

$\therefore 1\text{atm} = 1033.6\text{cmH}_2\text{O}$

● 기체의 압력 측정

① 열린 압력계



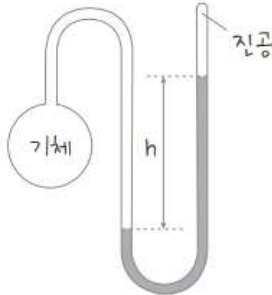
(a) 기체의 압력은 대기압보다 작다. 만약 높이가 30mm 차이라면?

$\rightarrow P = (760 - 30)\text{mmHg}$

(b) 기체의 압력은 대기압보다 크다. 만약 높이가 30mm 차이라면?

$\rightarrow P = (760 + 30)\text{mmHg}$

② 닫힌 압력계



압력계가 닫혀 있으므로 진공 상태이다.

만약 높이의 차이가 500mmHg라면 ?

$$\rightarrow P = 500\text{mmHg}$$

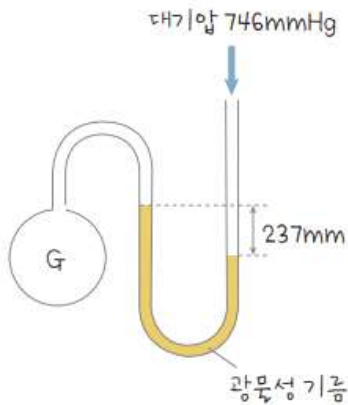
[문제]

수는 대신 광물성 기름으로 채워진 끝이 열린 압력계를 사용한다고 가정하자.

용기가 연결된 관 속의 광물성 기름의 액면이 대기압 쪽 관의 액면보다 237mm 더 높고, 대기압이 746mmHg라면 기체의 압력은 몇 mmHg인가?

Hg의 밀도는 13.6g/mL이고, 광물성 기름의 밀도는 0.822g/mL이다.

해설)



만약 수은이라면 기체의 압력은 $(746 - 237)\text{mmHg}$ 이다.

$$\text{수은과 광물성 기름의 밀도비} = \frac{13.6}{0.822} = 16.5 \text{ 배}$$

수은이라면 밀도비만큼 높이가 줄어들게 된다.

$$237\text{mm} \times \frac{1}{16.5} = 14.4\text{mm}$$

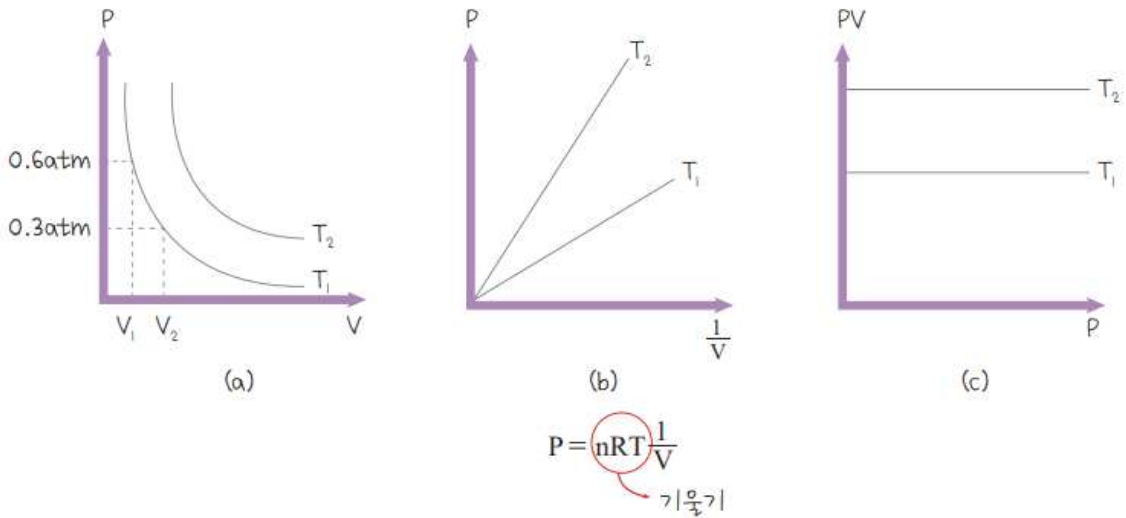
$$\therefore \text{기체의 압력은 } (746 - 14.4)\text{mmHg} = 732\text{mmHg}$$

● 기체의 법칙

$$PV = nRT$$

① n, T 일정(상수)하다면 $\rightarrow PV = \text{일정}$

$P_1V_1 = P_2V_2 \Rightarrow$ 보일의 법칙 : P, V 는 반비례 관계에 있다



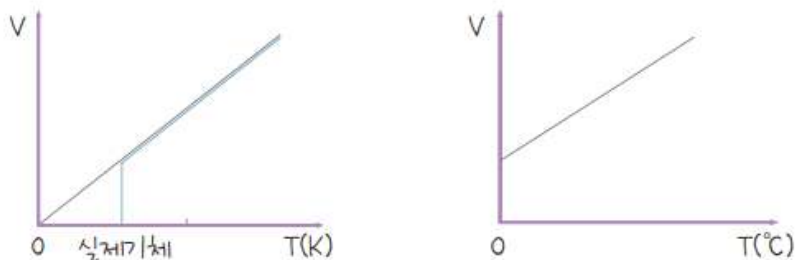
$\rightarrow T_1(\text{저온}) < T_2(\text{고온})$; 온도가 높으면 부피가 크기 때문

위 그림 (a)에서 $V_1 = 1\text{L}$ 라면 $V_2 = 2\text{L}$ 이다. 곡선의 어느 지점에서든 $P_1V_1 = P_2V_2$ 가 성립되어야 하기 때문이다.

cf) 기체가 섞이며 화학반응이 일어나지 않을 때($n = \text{일정}$) 온도가 일정하다는 단서가 있으면 $P_1V_1 = P_2V_2$ 식을 사용할 수 있다.

② P, n 일정 $\rightarrow V = kT \Rightarrow$ 샤를의 법칙 ; V, T 는 비례

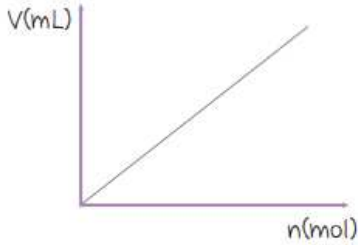
※ 0K일 때 기체는 활동하지 않고 멈춰있으므로 $V = 0$



ex) 문제에서 1몰의 기체가 1atm에서와 같은 단서를 주면 몰수와 압력이 일정한 것이며 이 경우에는 부피가 2배가 되면 온도가 2배가 된다.

③ $\frac{PV}{T} = \text{일정} \rightarrow \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \Rightarrow$ 보이, 샤를의 법칙

④ $P, T \text{ 일정} \rightarrow V = kn \Rightarrow$ 아보가드로 법칙



cf) P, T 일정할 때 몰수가 고정되면 부피도 고정될 것이므로 STP에서 기체 1몰은 22.4L라는 아보가드로의 법칙을 의미한다.

⑤ 기체상수 R의 계산

0°C, 1atm에서 1mol의 부피는 22.4L (기체일 경우만)이므로 $PV = nRT$ 식에 대입하면

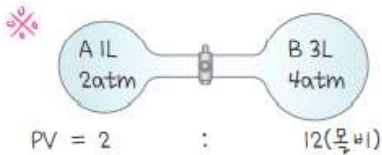
1atm × 22.4L = 1mol × R × 273K

$R = 0.082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ (1atm · L = 101J이므로)

※ 주의! 단위에 따라 써주는 기체상수 값이 다르다.

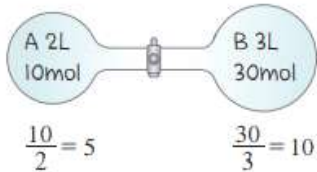
- 압력 단위인 atm을 사용할 경우 0.082

- 에너지 단위인 J을 사용할 경우 8.314



T가 일정할 때 A와 B의 mol 비 = 2 : 12 = 1 : 6

$PV = nRT \rightarrow PV \propto n$



T가 일정할 때 A와 B의 압력 비 = 5 : 10 = 1 : 2

$PV = nRT \rightarrow P \propto \frac{n}{V}$

cf) 위 그림에서 몰비와 압력비를 구하고자 할 때 $PV = nRT$ 식 사용

T가 일정할 때 A와 B의 몰비 $\Rightarrow n_A : n_B = \frac{P_A V_A}{RT} : \frac{P_B V_B}{RT} = \frac{2 \times 1}{RT} : \frac{4 \times 3}{RT} = 1 : 6$

T가 일정할 때 A와 B의 압력비 $\Rightarrow P_A : P_B = \frac{n_A RT}{V_A} : \frac{n_B RT}{V_B} = \frac{10RT}{2} : \frac{30RT}{3} = 1 : 2$

● 부분 압력과 동전의 법칙

$$n_A + n_B = n$$

$$P_A + P_B = P$$

$$P = \frac{nRT}{V} \rightarrow \frac{RT}{V} = \frac{P}{n}$$

$$P_A = \frac{n_A RT}{V}$$

$$= \frac{n_A}{n} P$$

$$P_A = X_A P \left(X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \right)$$

$$P_B = X_B P \left(X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \right)$$

$$\therefore X_A = \frac{P_A}{P} = \frac{P_A}{P_A + P_B}$$

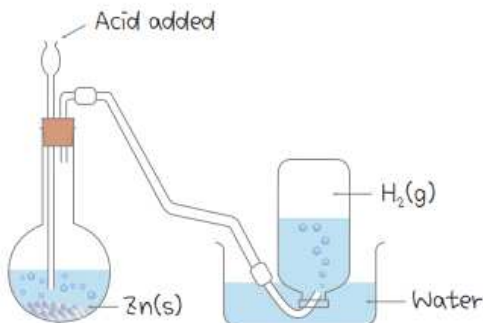
A + B
A와 B는 서로
반응 안한다

※ A의 mol% = $X_A \times 100$

cf) 만일 10L 용기속에 A기체가 2몰 들어있고 B기체가 3몰이 들어있는데 $P_A = 4\text{atm}$ 이고 $P_B = 6\text{atm}$ 이라면 A의 몰분율 $X_A = \frac{n_A}{n} = \frac{2}{2+3}$ 이고 B의 몰분율 $X_B = \frac{n_B}{n} = \frac{3}{2+3}$ 혹은 $X_A = \frac{P_A}{P} = \frac{4}{4+6}$ 이고 $X_B = \frac{P_B}{P} = \frac{6}{4+6}$ 이다.

또한 만약 A기체 2몰만 남겨두고 B기체를 모두 제거하여도 A기체의 압력은 4atm이다. 즉 부분압이란 기체가 섞여 있을 때 자신만의 압력을 의미하며 각 기체의 부분압의 총합은 전체압이고 그 기체가 단독으로 있어도 부분압과 같은 압력이며 단독으로 존재하므로 부분압이 전체압이 된다.

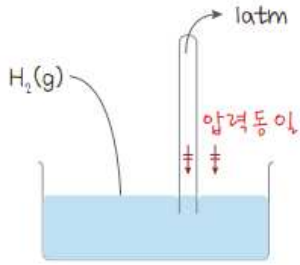
● 수증기와 혼합된 기체 : 수증기의 부분압



$$P = P_{H_2} + P_{H_2O}$$

P_{H_2O} : 수증기의 증기압

→ 온도가 결정되면 정해진 값으로 25°C에서는 약 24mmHg



안에 있는 기체는 1atm이다.

$$P = 1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg}$$

$$= P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}$$

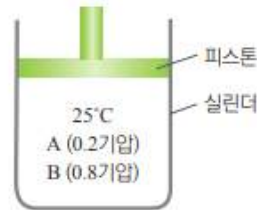
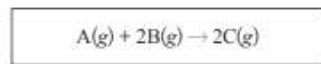
25°C라면 24mmHg

$$\therefore P_{\text{H}_2} = 760 \text{ mmHg} - 24 \text{ mmHg} = 736 \text{ mmHg}$$

※ 주의! H₂O(g)와 H₂(g)의 부피는 같다(기체의 부피는 용기의 부피이기 때문에)

○ 기체

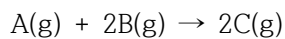
그림은 25°C, 대기압 1기압 상태에서 반응전의 실린더 속 기체 A와 B의 부분압력을 나타낸 것이다. A와 B는 아래의 반응식을 통해 반응이 완결된다. (단, 온도 변화는 없고, 피스톤의 무게와 마찰은 무시한다.)



반응이 완결된 후 실린더의 부피와 각 기체의 압력을 구하면?

해설)

피스톤이 달려있어서 내부압과 외부압이 같을 때 피스톤이 멈추는 되는 이런 문제는 먼저 고정장치를 달아 피스톤을 움직이지 못하도록 고정시킨 후 화학반응을 일으킨다고 생각하고 문제를 해결한다. 반응이 일어나기 전에는 V, T가 일정하며 $P \propto n$ 이므로 다음 반응식이 성립한다.



초기 0.2 0.8 0

변화 -0.2 -0.4 0.4

반응후 0 0.4 0.4

반응이 일어난 후에는 B, C기체의 압력은 각각 0.4atm으로 전체압은 0.8atm이다. 다음에 고정장치를 풀면 내부압이 외부압과 같아지므로 피스톤이 밀려 들어와 내부압이 0.8atm → 1atm으로 $\frac{5}{4}$ 배 증가하게 되므로 부피는 원래 부피의 $\frac{4}{5}$ 배가 된다. 부피가 줄어들게 되면 각

기체의 부분압도 $\frac{5}{4}$ 배 증가하게 되어 $P_B = P_C = 0.5 \text{ atm}$ 이 된다.

● 기체 분자 운동론 : 분자 운동론의 5가지 가설

- ① 무질서하다
- ② 기체 자체의 부피는 무시
- ③ 인력이나 반발력 무시
- ④ 완전 탄성체로 움직인다
- ⑤ 기체 분자 1개의 병진 운동 $E = \frac{3}{2}kT$ ($k = \frac{R = 8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}}{N_A = 6.02 \times 10^{23} / \text{mol}} = 1.23 \times 10^{-23} \text{ J/K}$)

1개의 병진 운동 $E = \frac{3}{2}kT$, 1mole 병진 운동 $E = \frac{3}{2}RT$, n몰 병진 운동 $E = \frac{3}{2}nRT$ (전체E)

※ 병진 운동 에너지

- ① 기체의 종류에 관계없다
- ② 절대온도(T)에만 관계있다 → 운동 $E \propto$ 절대온도

<ex> $H_2(g), N_2(g), O_2(g)$; 300K일 때

병진 운동 E : 동일
 속력 : ①, ②, ③ ; 속력은 분자량에 반비례하기 때문

cf) 1몰의 병진 운동에너지는 평균 운동에너지라는 표현으로 쓰기도 한다. 또한 n몰의 병진 운동 에너지는 $\frac{3}{2}nRT$ 이며 단원자 이상기체라면 전체 에너지이다. 예를 들어 300K에서 He 1몰과 Ne 2몰이 존재한다면 평균 운동에너지는 온도가 같으므로 He, Ne이 같으나 전체 에너지는 Ne이 2배 크다.

● 그레이엄의 확산법칙 : 분자 속도와 분자량의 관계

$$\frac{3}{2}kT = \frac{1}{2}m\bar{u}^2$$

$$\bar{u}^2 = \frac{3kT}{m}$$

$$\bar{u}_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} : M(\text{분자량}), \text{속력은 분자량에 반비례}$$

root mean square speed (근 평균 제곱 속력)

$$\frac{V_1}{V_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} = \sqrt{\frac{d_1}{d_2}} : d(\text{밀도}) \Rightarrow \text{그레이엄의 확산법칙}$$

※ STP에서 $d_1 = \frac{M_1}{22.4L}, d_2 = \frac{M_2}{22.4L}$

- 밀도

$$PV = nRT = \frac{w}{M}RT \text{ 이므로 밀도 } d = \frac{w}{V} = \frac{PM}{RT} \text{ 이다.}$$

- 분출속도 $\propto \frac{N}{V} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$

$$\therefore \text{분출속도(충돌횟수)} \propto \text{속도} \propto \text{몰수}$$

- 충돌횟수 $\propto \frac{n}{V} \times \sqrt{\frac{T}{M}}$

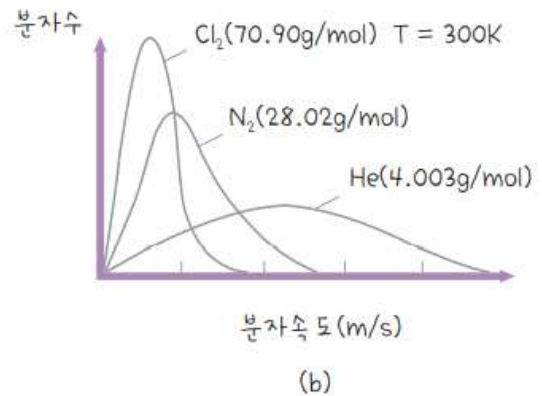
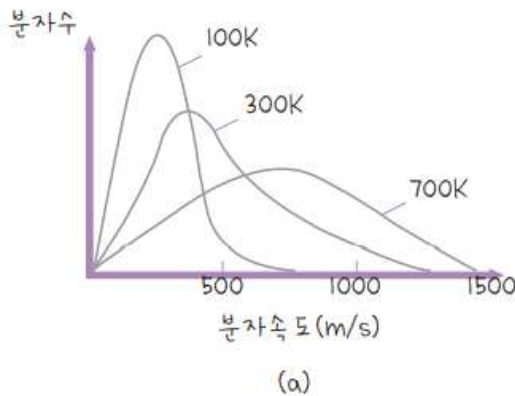
ex) 용기에 작은 구멍을 뚫었을 때 기체의 분출속도에 관한 식이다. 또한 $\frac{n}{V}$ 을 수밀도 또는 단위부피당 기체몰수(기체 분자수)라고 한다.

- 기체의 분자간의 평균거리

기체 분자간의 평균 거리는 부피에는 비례하고 기체의 몰수에는 반비례 하므로 $\frac{n}{V}$ 에 반비

례 한다. 따라서 $\frac{n}{V} = \frac{PV}{RT} = \frac{P}{RT}$ 이므로 기체 분자간의 평균 거리는 $\frac{P}{T}$ 에 반비례 한다. 만약 온도가 일정하다면 기체 분자간의 평균 거리는 압력에 반비례한다. 즉 압력이 클수록 기체 분자간의 평균거리는 짧다.

● 온도에 따른 속도 분포



(a) i) 온도 상승하면 기체분자의 속력이 빨라진다.

ii) 온도 상승하면 그래프는 평평해진다(속력이 큰 분자가 많아진다).

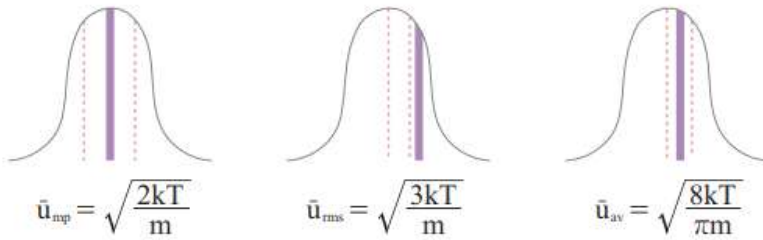
(b) i) 분자량이 작으면 속력이 빨라진다.

ii) 분자량이 크면 속력은 작아진다.

⇒ Maxwell-Boltzmann 속력 분포식

$$f(u) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} u^2 \exp\left(-\frac{mu^2}{2kT}\right)$$

- 기체 분자 속력의 종류



[문제]

같은 온도와 압력에서 두 가지 기체 A와 B가 각각 1.0L 용기에 들어있다. 기체 A의 질량은 0.68g이고 기체 B의 질량은 0.96g이다.



- (1) 더 많은 분자가 존재하는 기체 시료는 어느 것인가? 이유를 설명하시오.
- (2) 평균 운동에너지가 더 큰 기체 시료는 어느 것인가? 이유를 설명하시오.
- (3) 평균속도가 더 빠른 기체 시료는 어느 것인가? 이유를 설명하시오.
- (4) 더 큰 기체 B의 분자가 용기 벽에 더 강하게 충돌하는데 두 용기 내의 압력은 어떻게 서로 같을 수 있을까?

해설)

위 그림의 단서는 같은 온도, 같은 압력, 같은 부피에 A, B기체가 들어있으므로 A, B의 몰수도 같다는데 있다.

- (1) n이 일정하므로 몰수가 동일하고 분자수도 동일하다.
- (2) 평균 병진 운동에너지는 온도가 같으므로 같다.
- (3) A가 분자량이 더 작으므로 A의 속도가 더 빠르다.
- (4) A의 속도가 더 빠르기 때문이다.

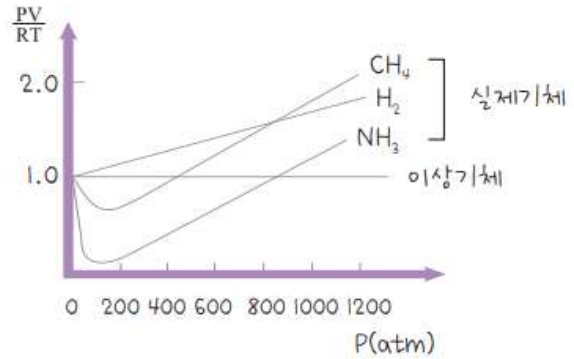
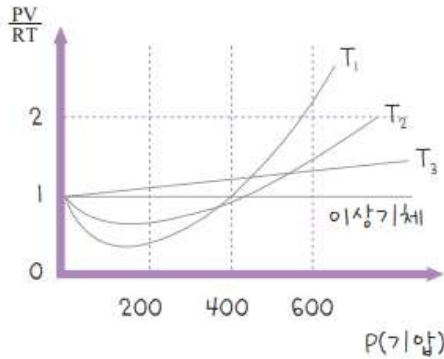
● 이상기체와 실제기체의 차이



기체 분자 운동론의 가정이 적용되는 기체

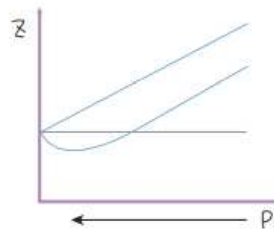
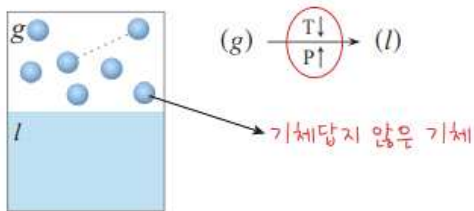
① 이상기체는 $PV = nRT$ 를 만족하는 기체

$$\frac{PV}{nRT} = 1 = Z \text{ (압축인자)}$$



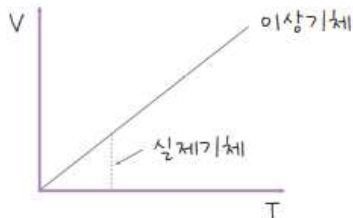
② 실제기체임지라도 부피 무시 가능하고 인력, 반발력 무시 가능하다면 이상기체에 가깝다
 → 분자량이 작은 비극성분자(H_2 , He)는 이상기체에 가깝다.

③ 이상기체는 기체다운 기체



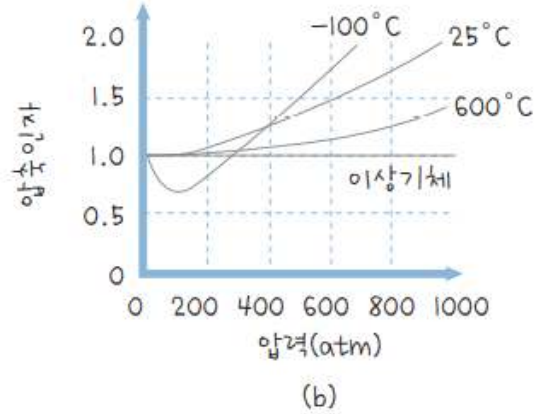
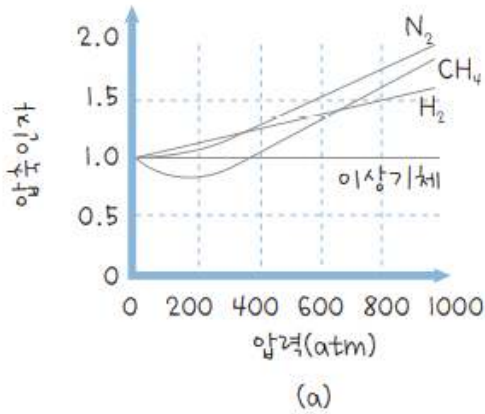
→ 실제기체라도 온도를 높이고 압력을 낮추면 이상기체처럼 행동할 것이다; $T_1 < T_2 < T_3$
 → 압축인자 Z와 P의 그래프에서 P가 0으로 수렴하면 실제기체라도 이상기체처럼 행동할 것이다.

④ 이상기체는 액화가 일어나지 않는다. (인력, 반발력이 존재하지 않기 때문에)



cf) 이상기체는 액화가 일어나지 않으므로 액화점이 낮은 기체는 이상기체에 가까운 기체임을 의미한다. 예를 들어 He, N_2 , O_2 중 He이 가장 액화점이 낮다.

● 실재기체 : 분자간의 힘



$$Z = \frac{PV}{nRT}, Z = \frac{PV_m}{RT}, Z = \frac{V_m(\text{실재기체 1mol의 부피})}{V_m(\text{이상기체 1mol의 부피})}$$

- 압축인자 Z까지 고려한 기체의 밀도식

$$Z = \frac{PV}{nRT} = \frac{PV}{\frac{w}{M}RT}, d = \frac{w}{V} = \frac{PM}{ZRT} \text{ 이다.}$$

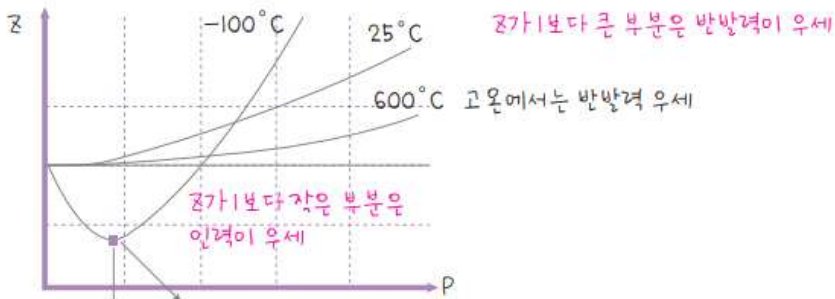
실재기체에서 인력과 반발력이 작용한다고 생각해 보자.

인력 : 원거리 상호작용, 기체의 압축을 돕는다 → 저압, 저온에서 인력이 우세 → $V_m < V_m^{\text{이상}} \rightarrow \frac{V_m}{V_m^{\text{이상}}} < 1$

※ 실재기체는 기체분자간에 인력이 작용하기 때문에 이상기체의 부피가 더 크다.

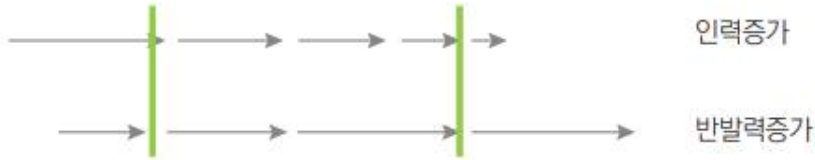
반발력 : 근거리 상호작용, 기체의 팽창을 돕는다 → 고압, 고온에서 반발력이 우세 → $V_m > V_m^{\text{이상}} \rightarrow \frac{V_m}{V_m^{\text{이상}}} > 1$

※ 실재기체는 기체분자간에 반발력이 작용하기 때문에 이상기체가 부피가 더 작다.



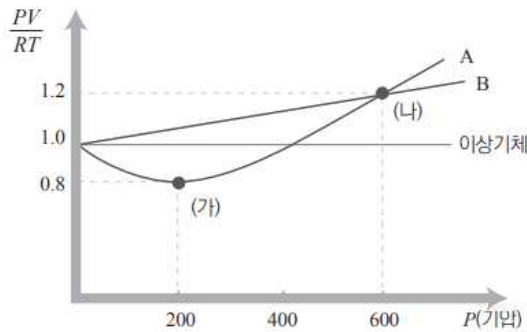
인력이 우세 ※ 주의! 기체는 압력이 증가할 때 부피가 계속 감소되므로 이 지점이 부피가 가장 작은 지점은 아니다
 압력 증가할 때 부피 계속 감소하므로

cf) 위 그림에서 최소점이 인력 최대인 지점이 아님을 명심할 것. 압력이 증가할수록 분자간의 거리가 가까워지므로 인력도 반발력도 증가하게 되어 그래프상에서 오른쪽으로 갈수록 인력도 증가하고 반발력도 증가한다. 그러므로 최소점은 인력이 최대인 지점이 아니라 인력과 반발력의 차이가 최대인 지점이다. 또한 인력도 반발력도 증가하다가 반발력이 인력보다 더 커지는 지점에서는 $Z > 1$ 이 되기 시작한다.



○ 이상기체, 실제기체 I

그림은 300K에서 몰수가 같은 서로 다른 기체 A와 B의 압력에 따른 $\frac{PV}{RT}$ 값을 나타낸 것이다.



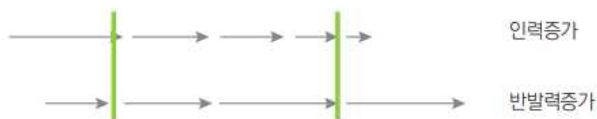
1기압에서 분자 간 인력은 $A > B$ 이다. Z 값이 A가 더 작기 때문이다.

(가)와 (나)에서 기체 A의 밀도비는 1 : 2이다. 밀도를 나타내는 식 $d = \frac{PM}{ZRT}$ 에서

(가) $d = \frac{200 \cdot M}{0.8 \cdot R \cdot 300}$: (나) $d = \frac{600 \cdot M}{1.2 \cdot R \cdot 300} = 1 : 2$ 이기 때문이다. (가)와 (나)에서 A 기체의 인력과

반발력은 (나)에서 더 크다. 기압이 커질수록 인력과 반발력 둘 다 커지기 때문이다. 하지만 200 기압 이상에서 압력이 커질수록 Z 값이 커지는 이유는 인력은 갈수록 적은 크기만큼만 증가하지

만 반발력은 갈수록 더 큰 크기만큼 증가하기 때문이다. (아래 그림 참조)



- 반데르 바알스 상태 방정식(실제기체의 방정식)

i) 부피 고려

실제기체 → 기체 자체의 부피 무시 X

b : 기체 분자 자체의 1mol의 부피(L/mol)

⇒ $P(V - nb) = nRT$; 용기 부피에서 n 몰의 기체 자신의 부피를 빼준 값

※ 근사적으로 기체 분자 자체의 1mol의 부피는 액체나 고체의 1몰의 부피와 비슷할 것이다.

그러므로 $b = \frac{\text{액체의 분자량}}{\text{액체의 밀도}} = \frac{\text{g/mol}}{\text{g/cm}^3} = \text{cm}^3/\text{mol}$ 을 통해 기체 분자 1mol의 부피를 구해준다.

ii) 인력, 반발력 고려

만약 { 인력이 작용하면 압력 ↓
 { 반발력이 작용하면 압력 ↑

$$\Rightarrow \left(P + a \frac{n^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad \text{: 반데르 바알스 식}$$

• a 의 단위 : $\text{atm} \frac{\text{L}^2}{\text{mol}^2}$

• b 의 단위 : L/mol

<ex> $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 500K, 1mol, 1L, $a: 5.5 \text{ atm} \frac{\text{L}^2}{\text{mol}^2}$, $b: 0.03 \text{ L/mol}$ 이 때 인력이 우세할 것인가 반발력이 우세할 것인가?

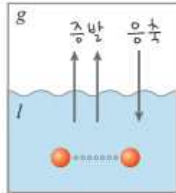
$$\left[\begin{array}{l} \text{이상기체식 : } P = \frac{nRT}{V} = \frac{1 \times 0.08 \times 500}{1} = 40 \text{ atm} \\ \text{실제기체식 : } P = \frac{nRT}{V - nb} - a \frac{n^2}{V^2} = \frac{1 \times 0.08 \times 500}{1 - 0.03} - 5.5 = 35.7 \text{ atm} \end{array} \right.$$

∴ 이상기체로 가정한 것 보다 압력이 떨어졌으므로 실제기체는 인력이 우세하다.

cf) a 값이 클수록 P 이 작다. 따라서 a 값이 클수록 인력이 우세하다.

증발, 증기압력, 끓는점

① 증기압의 정의 : 밀폐된 용기 속에서 반드시 액체와 기체가 공존할 때 기체의 압력

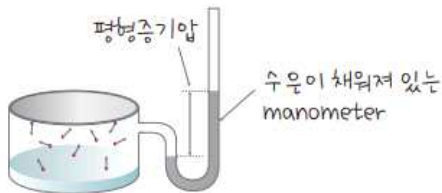


증발속도와 응축속도가 같을 때 수면의 위치는 변동 없지만 내부적으로는 끊임없이 증발, 응축 과정이 일어난다. 이때를 동적 평형 상태라 하고 이때의 압력을 증기압이라 한다

※ 증기압은 액체가 존재할 때만 존재한다

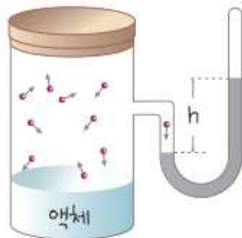
② 측정장치

i) 열린 압력계



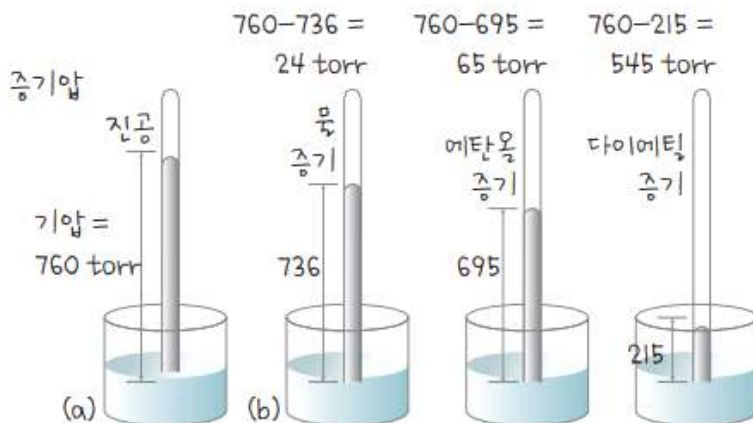
$h = 30\text{mm}$ 이라면 기체의 압력이 대기압보다 30mmHg 더 크므로
기체의 압력은 $(760 + 30) = 790\text{mmHg}$ 이다

ii) 닫힌 압력계



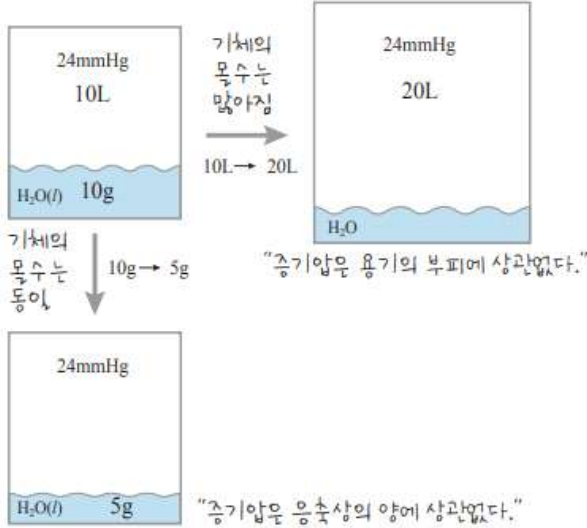
$h = 30\text{mm}$ 이라면 기체의 압력은 30mmHg 이다.

iii) 수은주



③ 증기압은 용기의 부피와 응축상의 양에 관계없다.

H₂O : 25°C에서의 증기압은 24mmHg



⇒ 액체가 존재할 경우 용기의 부피와 응축상의 양에 상관없이 증기압은 같다. 다만 온도에 의존한다.

cf) 일반 기체는 용기의 부피가 증가하면 압력은 작아지나 증기압은 온도만 일정하면 용기의 부피에 관계없이 일정한 압력을 가진다는 차이가 있다. 위 그림에서 부피가 2배로 증가하였지만 증기압이 같으므로 수증기(기체)의 몰수는 증가되었다.

[문제]

25°C에서 평형 증기압이 24mmHg인 1.00g의 물을 한 시료로 생각하자.

- (1) 이 시료가 10.0L 플라스크에 도입되어진다면 평형에 도달했을 때 얼마나 많은 액체의 물이 남아 있겠는가?
- (2) 1.00g의 시료가 그 안에서 완전히 증발할 수 있는 플라스크의 최소 체적은 얼마인가?
- (3) 1.00g의 시료가 60.0L 플라스크에 도입됐다고 가정하면 증기에 의해서 나타내는 압력은 얼마인가?

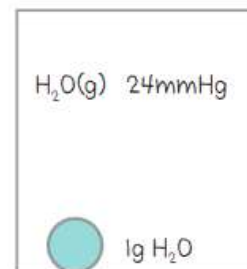
해설)

(1)

$$\text{수증기의 몰수} = \frac{PV}{RT} = \frac{\frac{24}{760} \times 10}{0.082 \times 298} = 0.013 \text{ mol}$$

$$\rightarrow 0.013 \text{ mol} \times 18 \text{ g/mol} = 0.23 \text{ g} ; \text{수증기의 질량}$$

$$\rightarrow \text{남은 물의 질량} = 1.00 \text{ g} - 0.23 \text{ g} = 0.77 \text{ g}$$



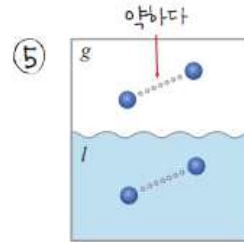
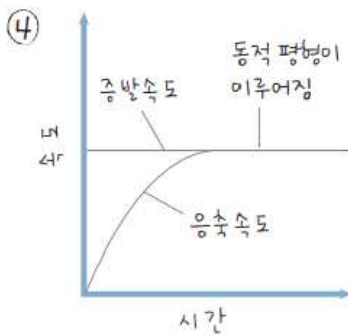
(2)

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{\frac{1}{18} \times 0.082 \times 298}{\frac{24}{760}} = 43L$$

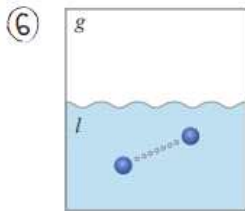
43L일 때 lg의 시료가 그 안에서 완전히 증발할 수 있다.

(3)

$$P = \frac{\frac{1}{18} \times 0.082 \times 298}{60} \text{ 로 } 24\text{mmHg} \text{ 보다 작다. (기체의 압력은 부피와 반비례하므로)}$$

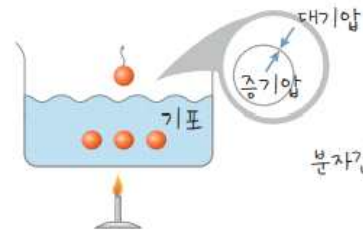
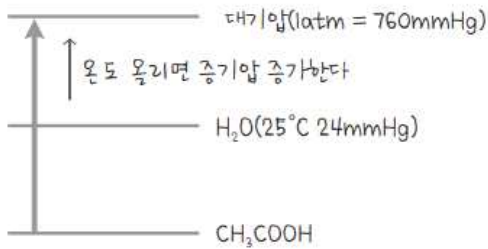


온도 증가하면 분자 운동이 활발해져 액체간의 인력은
끊고 올라가려는 분자가 많아져 증기압 ↑



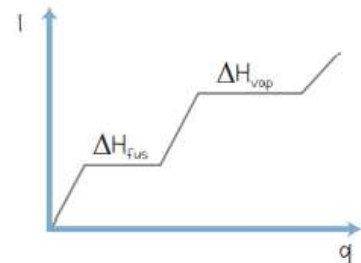
액체의 분자간의 힘이 크면 증기압은 작다
액체의 분자간의 힘이 작으면 증기압은 크다 (휘발성 물질)

⑦ 끓는다: 증기압과 대기압이 같아질 때 '끓는다' 라고 한다.



분자간의 힘 大 → b.p 大

⑧ 목기화열 (ΔH_{vap}): 액체 1몰을 기화시키는데 필요한 열량 (흡열)
분자간의 힘 大 = 기화열 大

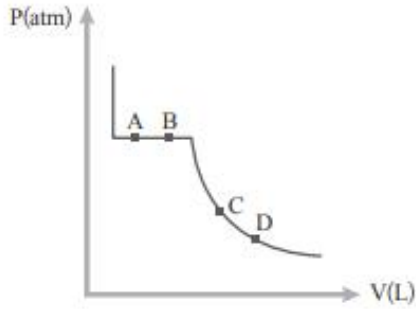


cf) 외부압이 1atm일때의 끓는점을 정상 끓는점(T_b)이라고 하며, 물 기화열(ΔH_{vap})은 증발열 또는 증발 엔탈피라는 표현으로 사용되기도 한다.

[암기]

액체 분자간의 힘이 크다 = 증기압 작다 = 끓는점 높다 = 기화열(증발열) 크다 = 임계온도 높다 = 점성도 크다 = 표면장력 크다

[아래 그림에서 파악해봐야 할 내용]



- ① 기체 분자수 : $A < B < C = D$
- ② 기체 분자간의 거리 : 압력에 반비례하므로 $A = B < C < D$
- ③ 기체의 밀도 : 압력에 비례하므로 $A = B > C > D$

● Clausius-Clapeyron식 : 증기압의 온도 의존성

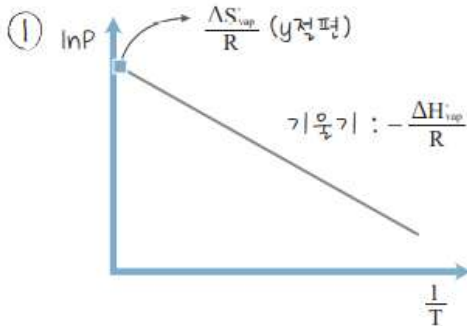
증기압은 온도가 증가하면 증가하는데 이 증기압의 온도 의존성에 관한 식을 Clausius-Clapeyron식이라고 한다.

$Hg(l) \rightarrow Hg(g)$ 기화 될 때 평형상수 $K_p = P_{Hg}$ 이므로

$$\Delta G_{vap}^{\circ} = \Delta H_{vap}^{\circ} - T\Delta S_{vap}^{\circ} = -RT \ln K$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H_{vap}^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S_{vap}^{\circ}}{R}$$

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{vap}^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S_{vap}^{\circ}}{R}$$

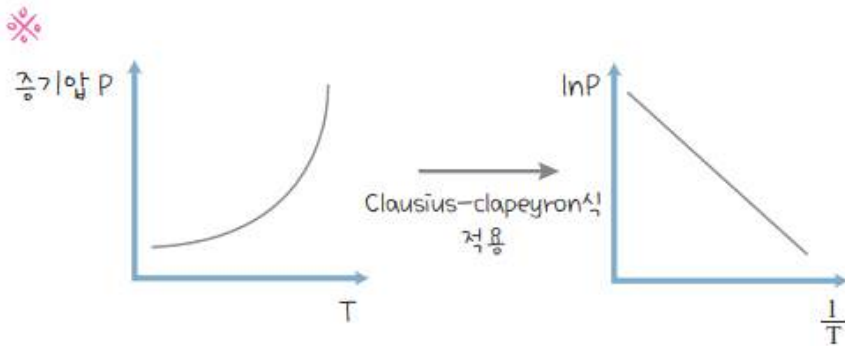
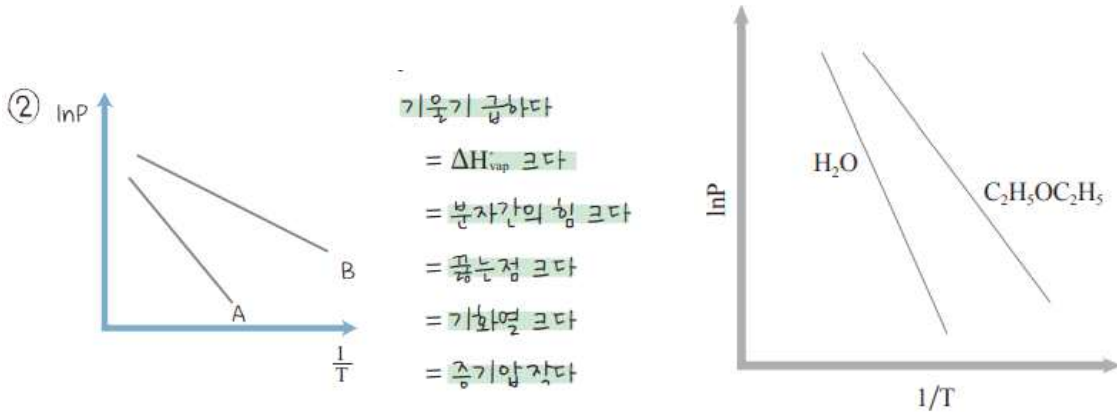


$\ln P$ 와 $1/T$ 의 그래프에서 기울기는 $-\frac{\Delta H_{vap}^{\circ}}{R}$ 이고 y 절편값은 $-\frac{\Delta S_{vap}^{\circ}}{R}$ 이므로 기울기로부터는 기화열을 계산할 수 있고 y 절편값으로부터는 기화시의 엔트로피 변화를 계산할 수 있다.

$\Delta H^\circ_{\text{vap}}$ 은 흡열이므로 0보다 커서 기울기는 음의 기울기만 나온다.

cf) 정상 끓는점(1atm에서의 끓는점)에서는 $\ln P = \ln 1 = 0$ 이므로 위 식은 다음과 같이 변형된다.

$$\ln P = 0 = -\frac{\Delta H^\circ_{\text{vap}}}{RT_b} + \frac{\Delta S^\circ_{\text{vap}}}{R} \text{ 이므로 } \Delta S^\circ_{\text{vap}} = \frac{\Delta H^\circ_{\text{vap}}}{T_b} \text{ 이다.}$$



③

한 온도의 증발열과 증기압력을 알면, 다른 온도에서의 그 액체의 증기압력을 계산할 수 있다.

($\Delta H^\circ_{\text{vap}}$ 와 $\Delta S^\circ_{\text{vap}}$ 가 온도에 무관하다고 가정하면 다음의 식을 쓸 수 있다)

$$\ln P_1 = \frac{\Delta H^\circ_{\text{vap}}}{RT_1} + \frac{\Delta S^\circ_{\text{vap}}}{R} \quad \text{①식}$$

$$\ln P_2 = \frac{\Delta H^\circ_{\text{vap}}}{RT_2} + \frac{\Delta S^\circ_{\text{vap}}}{R} \quad \text{②식}$$

①식에서 ②식을 빼주면 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$\ln P_1 - \ln P_2 = \frac{\Delta H^\circ_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

이 식은 $P_1, P_2, \Delta H^\circ_{\text{vap}}, T_1, T_2$ 중 4개만 알려주면 나머지 하나는 계산할 수 있음을 보여준다.

[문제1]

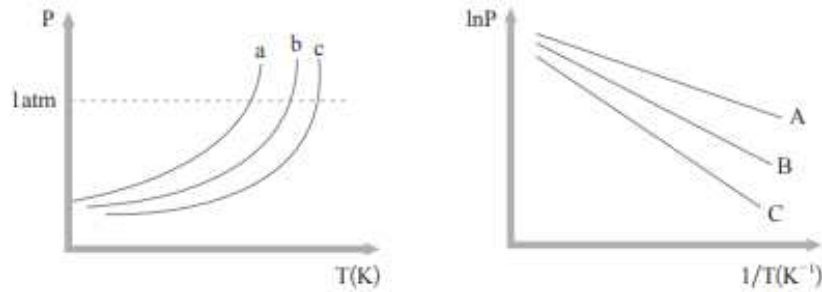
100K에서 어떤 물질의 증기압이 380mmHg이고 이 물질의 끓는점이 300K라면 이 물질의 증발 엔탈피는?

해설)

끓는점 300K에서는 이 물질의 증기압이 1atm = 760mmHg이므로 다음과 같이 구할 수 있다. $\ln 380 - \ln 760 = -\ln 2 = \frac{\Delta H_{vap}^o}{R} \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{100} \right)$ 에서 $\Delta H_{vap}^o = 150 \times R \times \ln 2$ 이다.

[문제2]

다음의 그래프를 보고 옳은 것을 고르시오.



- ㉠ a = A, b = B, c = C 기체와 관련된 그래프이다.
- ㉡ 물 증발열이 가장 큰 물질은 C이다.
- ㉢ 분자 간의 힘이 가장 작은 물질은 A이다.

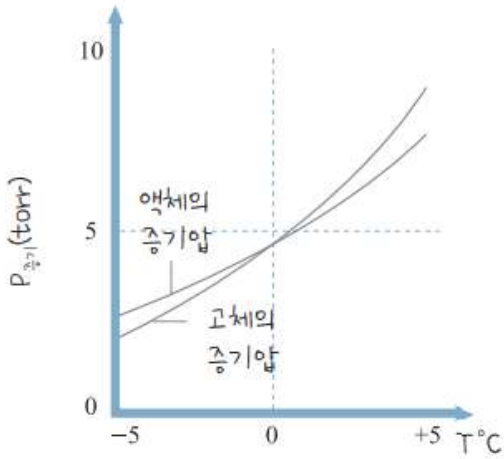
- ① ㉠
- ② ㉡
- ③ ㉠, ㉢
- ④ ㉠, ㉡
- ⑤ ㉠, ㉡, ㉢

해설)

왼쪽 그림에서도 오른쪽 그림에서도 같은 온도에서 증기압의 순서대로 나열해보면 A가 가장 크고 C가 가장 작으므로 a = A, b = B, c = C이며 기울기가 가장 큰 물질은 C이므로 물 증발열이 가장 크다. 또한 기울기가 가장 작은 물질은 A이며 분자간의 힘이 가장 작다.

정답 : ⑤

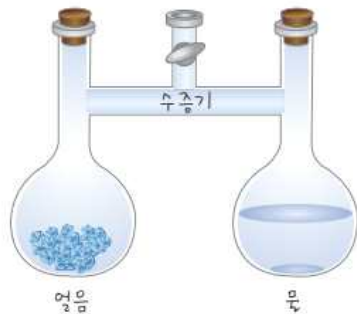
• 증기압과 물질의 녹는점



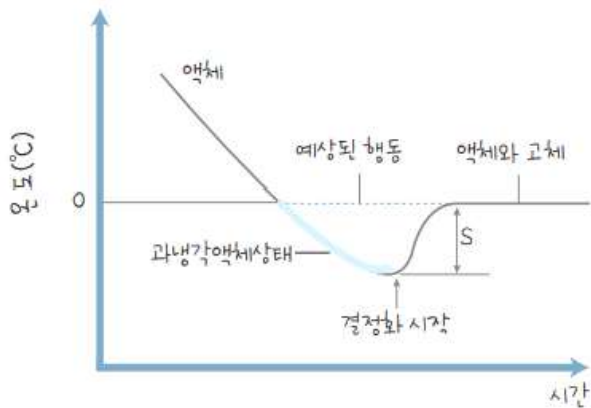
고체가 기워기가 더 급하므로 온도 의존성 크다.

녹는점(atm에서): 고체의 증기압 = 액체의 증기압인 온도

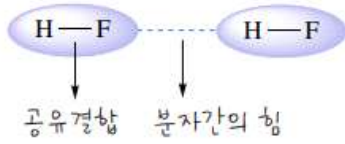
- 0°C 이상 \rightarrow 고체의 증기압 > 액체의 증기압 \rightarrow 액체로 존재
 - 0°C 이하 \rightarrow 고체의 증기압 < 액체의 증기압 \rightarrow 고체로 존재
 - 0°C 에서는 \rightarrow 고체의 증기압 = 액체의 증기압 \rightarrow 고체와 액체가 공존
- \rightarrow 얼음과 물의 증기상태를 통한 상호작용



• 물의 과냉각 현상: 액체이지만 온도는 0°C 보다 낮은 상태

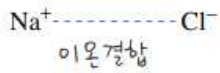


● 분자간의 힘



분자간의 힘 크다
 = 증기압 작다
 = 끓는점 높다
 = 기화열 크다
 = 점성도 크다
 = 표면장력 크다

(1) 이온-이온 힘



(보통 500 ~ 600kJ/mol)

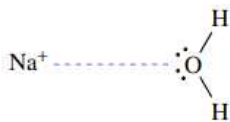
이온결합의 m.p, b.p는 양이온과 음이온 사이의 정전기적 힘에 의존한다 (분자라는 개념이 존재하지 않으므로)

$$\rightarrow F = k \frac{q_1 q_2}{r^2}$$

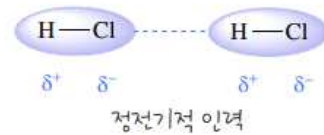
- ① 전하량에 비례
- ② 거리에 반비례

※ b.p : 이온결정 > 공유결합성 물질 (양이온과 음이온 사이의 인력이 더 세기 때문)

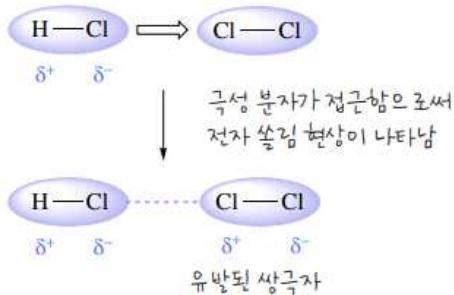
(2) 이온-쌍극자 힘(극성분자)



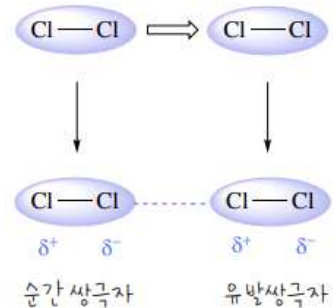
(3) 쌍극자-쌍극자 힘



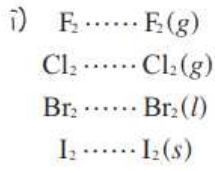
(4) 쌍극자-유발쌍극자 힘



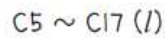
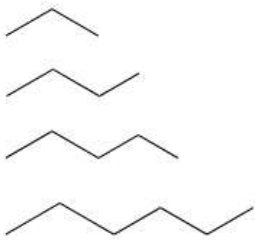
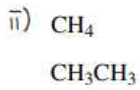
(5) 분산력 : 모든 분자에 존재하는 힘 \propto 전자수, 분자량



※ 구체적인 예

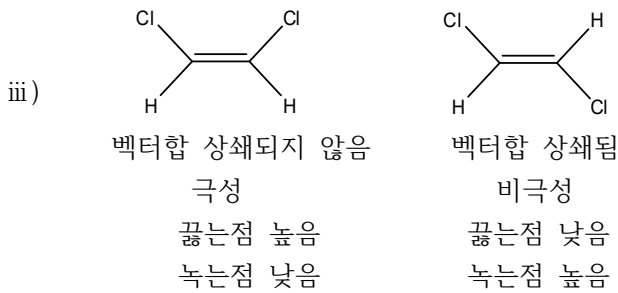


분자량 커진다 = 분산력 커진다 = 분자간의 힘 커 = 증기압 작 = 끓는점 커 = 기화열 커

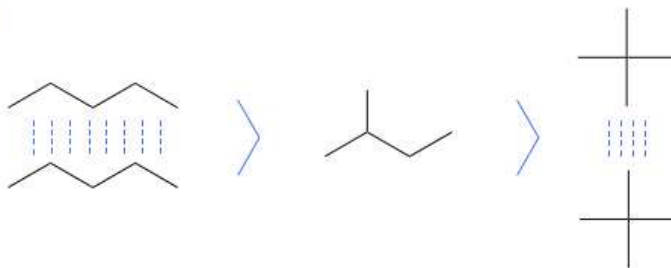


→ 탄소의 개수가 많아질수록 끓는점은 증가

분자량 커진다 = 분산력 커진다 = 분자간의 힘 커 = 증기압 작 = 끓는점 커 = 기화열 커



iv)

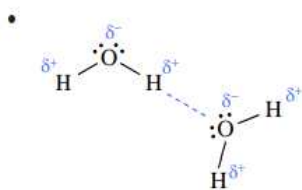
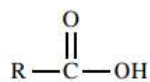
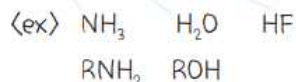


분자간 상호 interaction을 많이 하는 분자가 끓는점 높다.

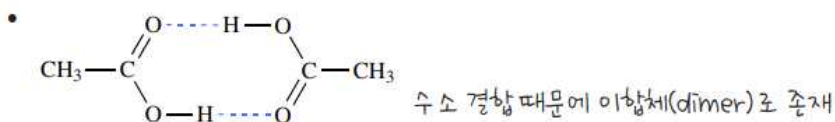
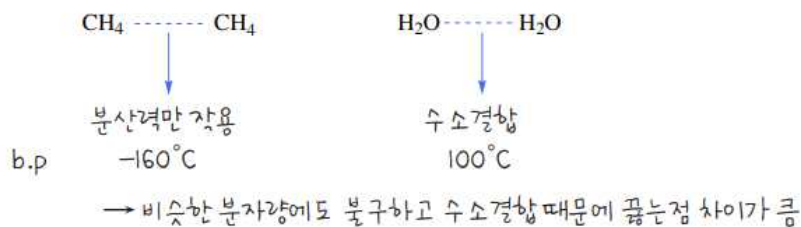
→ 분산력은 분자의 모양에도 의존

(G) 수소결합 : N, O, F에 바로 수소가 붙어 있는 화합물일 때

(분자간의 힘 중에 제일 세다; 수소의 size가 작아 가까이 침투할 수 있기 때문, 일반적으로 30~40kJ/mol)

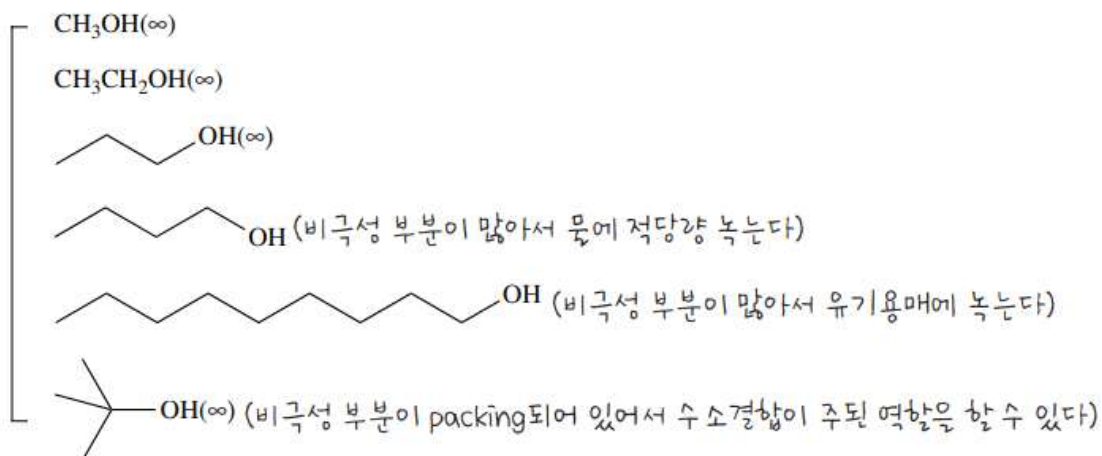


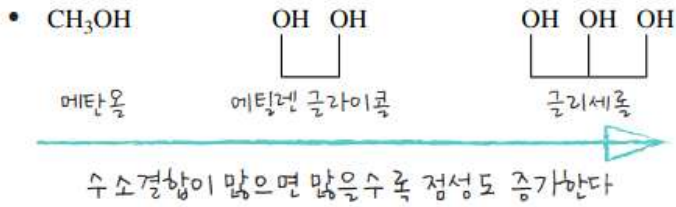
수소결합 \Rightarrow 분자간의 힘 大
 = 증기압 小
 = 끓는점 大
 = 기화열 大



cf) HF보다는 H_2O 가 끓는점이 높는데 이는 H_2O 는 2개의 수소결합이 가능한데 HF는 1개의 수소결합만이 가능하기 때문이다. 또한 HF의 끓는점은 NH_3 의 끓는점보다 높는데 이는 NH_3 는 3개의 수소결합이 가능하긴 하나 N의 전기음성도가 F보다 상대적으로 크게 작으므로 수소결합력이 약하기 때문이다.

• 뭍에 대한 용해도





• 끓는점 비교

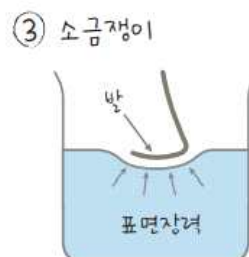
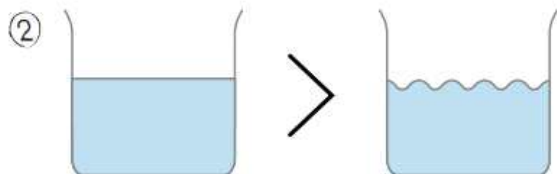
- NH_3 ① 수소결합
- PH_3 ③
- AsH_3 ② 분산력으로 비교

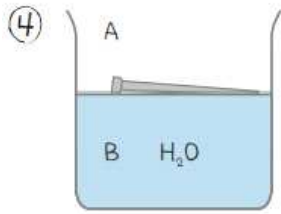
		산성도 순서	
H_2O	① 수소결합	HF	① 수소결합 ④
H_2S	④	HCl	④ ③
H_2Se	③	HBr	③ ②
H_2Te	② 분산력으로 비교	HI	② 분산력으로 비교 ①

cf) HF 는 수소결합이 가능하므로 가장 끓는점이 높고 그 다음의 끓는점의 순서는 $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$ 의 순서인데 이는 분산력으로 설명되기도 하고 HI 에서 I 의 사이즈가 가장 크므로 편극성이 가장 크며 편극성이 가장 큰 HI 가 분자간의 힘이 가장 강하다는 개념으로 설명하기도 한다. 즉 분산력과 편극성으로 $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$ 의 끓는점의 순서를 설명할 수 있다.

● **표면장력** : 액체가 표면적을 최소화하려는 힘
 → 분자간의 힘이 클수록 표면장력도 크다

① 문방울의 모양

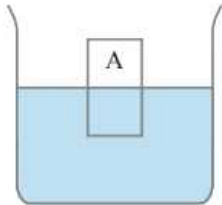




밀도 : $A > B$

표면장력으로 떠 있다

비누는 물의 분자간 상호작용 방해하여 A를 가라앉게 한다



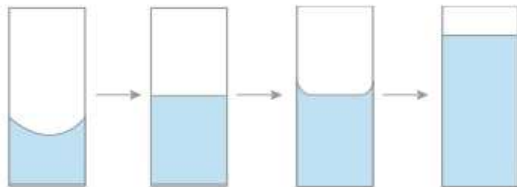
밀도 : $\text{물} > A(\text{얼음})$

에탄올을 넣으면 A가 가라앉는다

→ 밀도 : $\text{물} > \text{얼음} > \text{에탄올}$

※ 모세관 현상

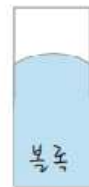
- 부착력 : 물이 유리표면에 달라붙으려는 힘
- 응집력 : 물 분자간에 응집되려는 힘



표면장력에 의해 물이 올라간다

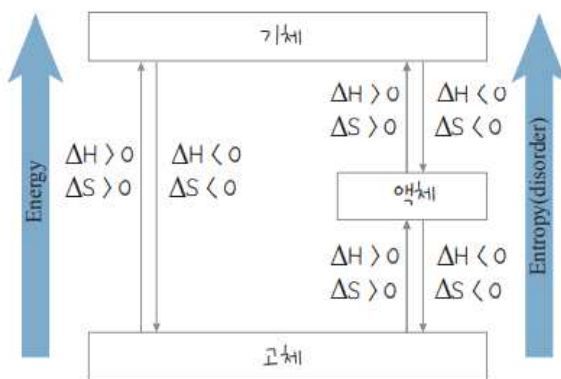


부착력 > 응집력



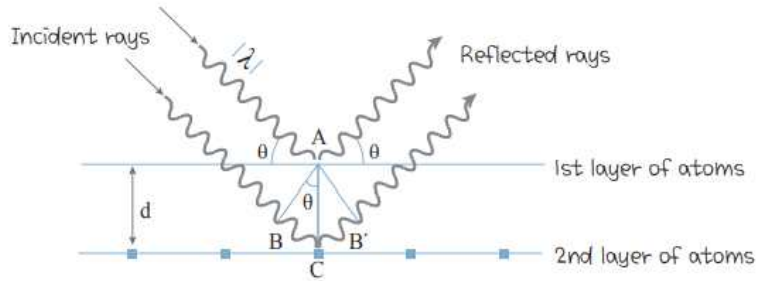
부착력 < 응집력

● 상태변화



- 땀이 나면 시원하게 느껴진다. (액체 → 기체로 기화되면서 열을 흡수하기 때문에)
- 여름철 마당에 물을 뿌리면 시원해진다. (액체 → 기체로 기화되면서 열을 흡수하기 때문에)
- 굴나무에 물을 뿌려 굴이 어는 것을 방지한다. (굴나무 줄기에 물을 뿌리면 얼음이 되면서 열을 방출하기 때문에)

● 고체

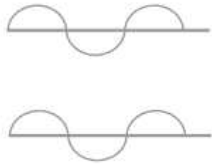


$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

→ 정수값, X-ray, 입사각이 주어지면 결정과 결정 사이의 거리를 알 수 있다

$$\begin{aligned} \overline{BC} &= d\sin\theta \\ + \overline{CB'} &= d\sin\theta \\ \hline &2d\sin\theta \end{aligned}$$

→ BC와 CB'를 더하면 $2d\sin\theta$ 만큼 B는 A보다 빛이 더 진행했다

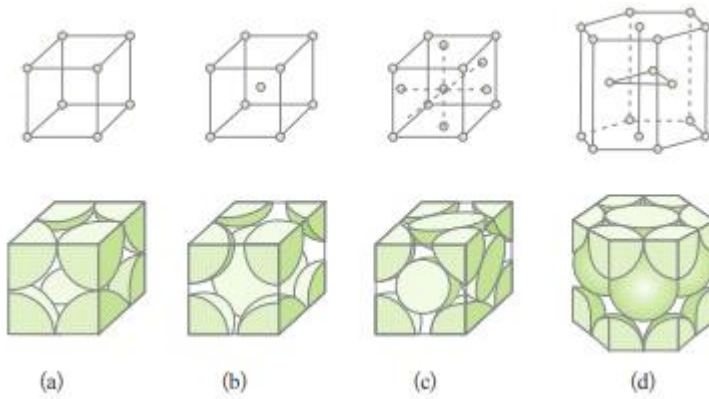


보강 간섭이 일어나려면 B파장이 A파장의 정수배(n) 차이가 나와야 한다

$$\therefore n\lambda = 2d\sin\theta : \text{Bragg식}$$

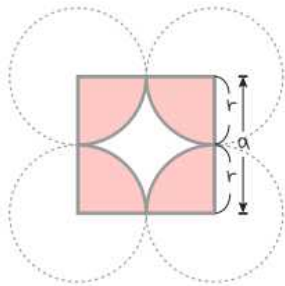
※ 고체에서 공부해야 할 것

- ① r과 a의 관계식 ☆
- ② 결정의 단위세포 속의 입자수 ☆
- ③ 실제 존재하는 입자수
- ④ 최인접 이웃간의 거리 : 반지름의 2배
- ⑤ 채우기 비율, 공극률(비어있는 비율)



(a) 단순입방 (b) 체심입방 (c) 면심입방 (d) 육방밀집

1. 단순입방 결정 격자(simple cubic ; s.c)



① $a = 2r$

② $N_{\text{체심}} + \frac{N_{\text{면심}}}{2} + \frac{N_{\text{모서리}}}{4} + \frac{N_{\text{꼭지점}}}{8} = 0 + \frac{0}{2} + \frac{0}{4} + \frac{8}{8} = 1 \text{H}$

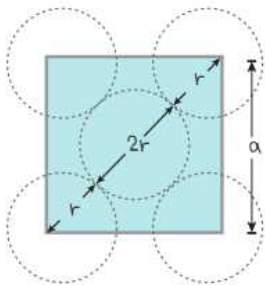
③ 8H

④ $2r = a$

⑤ 채우기 비율 : $\frac{\frac{4}{3}\pi r^3 (\text{구의부피})}{a^3 (\text{전체부피})} \times 100 = \frac{\frac{4}{3}\pi (\frac{a}{2})^3}{a^3} \times 100 = 52.4\%$
 공극비율 : 47.6%

채우기 비율 : $\frac{\pi}{6} \times 100 = 52.4\%$ 이다.

2. 면심입방 결정 격자(face centered cubic ; f.c.c)



① $a^2 + a^2 = (4r)^2$ $a = 2\sqrt{2}r$

② $N_{\text{체심}} + \frac{N_{\text{면심}}}{2} + \frac{N_{\text{모서리}}}{4} + \frac{N_{\text{꼭지점}}}{8} = 0 + \frac{6}{2} + 0 + \frac{8}{8} = 4 \text{H}$

③ 14H

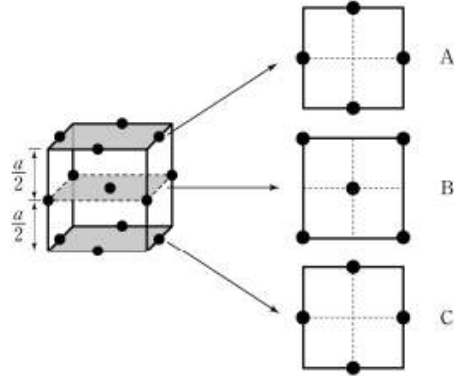
④ $a = 2\sqrt{2}r \rightarrow r = \frac{a}{2\sqrt{2}} \rightarrow 2r = \frac{a}{\sqrt{2}}$

⑤ 채우기 비율 : $\frac{\frac{4}{3}\pi r^3 (\text{구의부피})}{a^3 (\text{전체부피})} \times 100 = \frac{\frac{4}{3}\pi (\frac{a}{2\sqrt{2}})^3 \times 4 (\text{결정의 단위세포속 입자수})}{a^3} \times 100 = 74\%$
 공극비율 : 26%

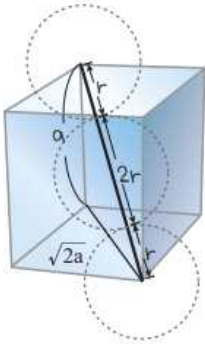
밀도가 가장 크다

채우기 비율 : $\frac{\sqrt{2}\pi}{6} \times 100 = 74\%$ 이다.

cf) 면심입방 구조를 다른 층을 기준으로 그림을 그리면 다음과 같다. (B층을 C층 아래에 위치한다고 생각하면 면심입방 구조임이 쉽게 보일 것이다.)



3. 체심입방 결정 격자(body centered cubic ; b.c.c)



$$\textcircled{1} a^2 + (\sqrt{2}a)^2 = (4r)^2$$

$$a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$$

$$\textcircled{2} N_{\text{체심}} + \frac{N_{\text{면심}}}{2} + \frac{N_{\text{모서리}}}{4} + \frac{N_{\text{꼭지점}}}{8} = 1 + \frac{0}{2} + \frac{0}{4} + \frac{8}{8} = 27H$$

$$\textcircled{3} 97H$$

$$\textcircled{4} a = \frac{4}{\sqrt{3}}r \rightarrow r = \frac{\sqrt{3}}{4}a \rightarrow 2r = \frac{\sqrt{3}}{2}a$$

$$\textcircled{5} \left[\begin{array}{l} \text{채우기 비율} : \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 (\text{구의부피})}{a^3 (\text{전체부피})} \times 100 = \frac{\frac{4}{3}\pi (\frac{\sqrt{3}}{4}a)^3 \times 2 (\text{결정의 단위세포속 입자수})}{a^3} \times 100 = 68\% \\ \text{공극률} : 32\% \end{array} \right.$$

$$\text{채우기 비율} : \frac{\sqrt{3}\pi}{8} \times 100 = 68\% \text{이다.}$$

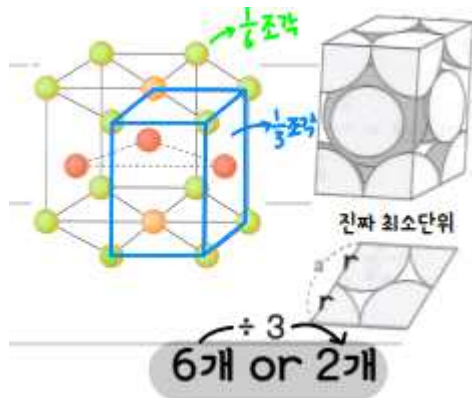
4. 육방밀집 결정 격자(hexagonal closest packed ; h.c.p)



①

$$a = 2r$$

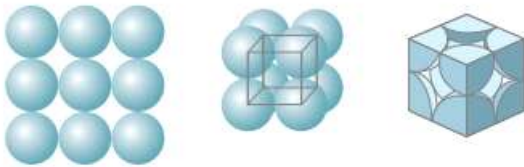
② 위 그림에서는 꼭지점에 모두 12개의 입자가 있고 이 입자는 1/6조각의 기여를 한다. 면에 있는 2개의 입자는 1/2의 기여를 한다. 그리고 중심에 3개의 원자가 있으므로 위 그림에서의 입자수는 6이다. 그러나 위 그림을 1/3조각으로 나눈 아래의 그림이 실제의 단위세포이므로 단위세포속의 입자수는 2이다.



- ③ 서로 다른 입자의 개수는 17개이다.
- ④ $2r = a$
- ⑤ 채우기 비율 : $\frac{\sqrt{2}\pi}{6} \times 100 = 74\%$ 이다.

● 구의 쌓임

(1) 단순입방 쌓임 (s.c)



- ① 모양 : a-a-a-a-a-a.....조 쌓임
- ② 배위수(인접해 붙어 있는 것의 개수) : 6개
- ③ 종류 : Po(푼조늻)

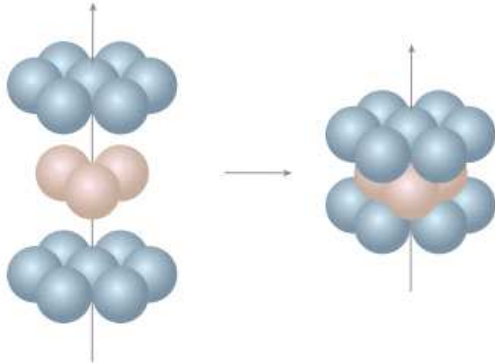
cf) 단순입방 쌓임에서 배위수 즉 가장 가까이에 붙어 있는 입자수는 같은 층에 4개 위층, 아래층에 각각 1개씩 있으므로 6개이고 (한 변의 길이가 a라면 a만큼 떨어져 있음) 두번째로 가까이 붙어 있는 입자의 개수($\sqrt{2}a$ 만큼 떨어져 있음)는 같은 층의 대각선에 4개, 위층 아래층에 각 4개가 존재하여 12개이다.

(2) 체심입방 쌓임 (b.c.c)



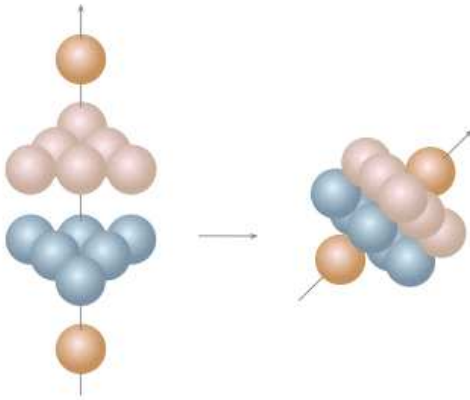
- ① 모양 : a-b-a-b-a-b.....조 쌓임
- ② 배위수 : 8개
- ③ 종류 : 많다

(3) 육방 최조밀 쌓임(h.c.p)



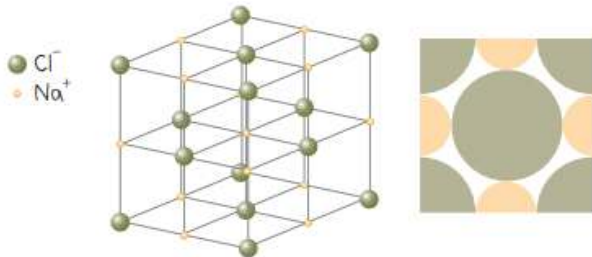
- ① 모양 : a-b-a-b-a-b.....로 쌓임
- ② 배위수 : 12개
- ③ 종류 : 많다

(4) 입방 최조밀 쌓임(c.c.p = f.c.c)



- ① 모양 : a-b-c-a-b-c.....로 쌓임
- ② 배위수 : 12개
- ③ 종류 : 많다

● 이온성 고체의 구조 : NaCl



$\left[\begin{array}{l} \text{Na}^+ : \text{모서리} + \text{체심에 존재} \\ \quad \quad \quad 3\text{개} \quad \quad 1\text{개} \quad \rightarrow \text{Na}^+ \text{ 입자 총 } 4\text{개 존재} \\ \text{Cl}^- : \text{면심입방} \rightarrow \text{꼭지점} + \text{면에 존재} \\ \quad \quad \quad 1\text{개} \quad \quad 3\text{개} \quad \rightarrow \text{Cl}^- \text{ 입자 총 } 4\text{개 존재} \end{array} \right.$

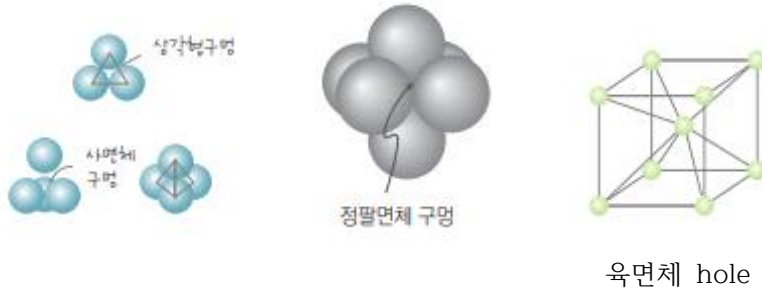
⇒ NaCl 결정 격자 속에는 Na^+ 4개, Cl^- 4개로 1:1로 존재하므로 NaCl이라 한다

Na^+ 의 배위수 : 6

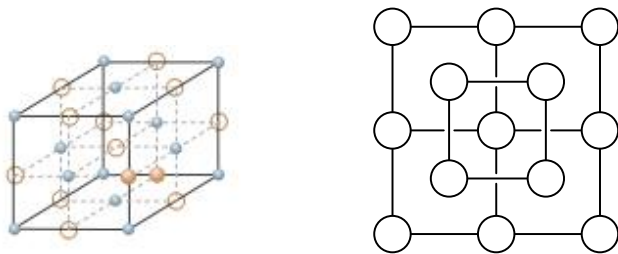
Cl^- 의 배위수 : 6

cf) hole(구멍)

입자가 쌓이며 만들어지는 hole(구멍)은 3개의 입자가 만들어내는 삼각형 hole과 4개의 입자가 정사면체 모양으로 만들어낸 사면체 hole과 6개의 입자가 만들어낸 팔면체 hole과 8개의 입자가 만들어 낸 육면체 hole이 있으며 hole의 크기는 삼각형 hole < 사면체 hole < 팔면체 hole < 육면체 hole이다.



① NaCl의 구조는 Na^+ 도 면심입방 결정격자(f.c.c)이고 Cl^- 도 면심입방 결정격자(f.c.c)이다. 따라서 Na^+ 도 단위세포 내에 4개의 입자가 있고 Cl^- 도 4개의 입자가 있다. 아래 그림은 Na^+ 과 Cl^- 의 위치를 바꾸어 놓은 듯 그려진 구조이나 위 그림과 동일한 구조이다.



면심입방 구조를 위에서 내려다본 그림은 위의 그림과 같으며 꼭짓점의 입자는 면에 있는 입자에 의해 면심입방 구조로 쌓여 있음을 볼 수 있다.

② NaCl은 Na^+ 도 Cl^- 이 이루는 팔면체 hole에 모두 채워져 있는 구조이고 Cl^- 도 Na^+ 이 이루는 팔면체 hole에 모두 채워져 있는 구조이다. 면심입방 결정격자에는 팔면체 hole이 4개 존재하며 각 이온은 그 팔면체 hole에 모두 채워져 있는 구조이다.

ex) 체심의 입자는 면에 존재하는 입자에 의해 둘러싸여 있으므로 체심은 팔면체 hole이고 모서리에 존재하는 입자는 면과 꼭짓점에 존재하는 입자에 의해 둘러싸여 있으므로 모서리도 팔면체 hole이다. 또한 면에 존재하는 입자도 꼭짓점과 체심의 입자에 의해 둘러싸여 있으므로 팔면체 hole이고 꼭짓점의 입자도 팔면체 hole이다. (아래 그림 참조)



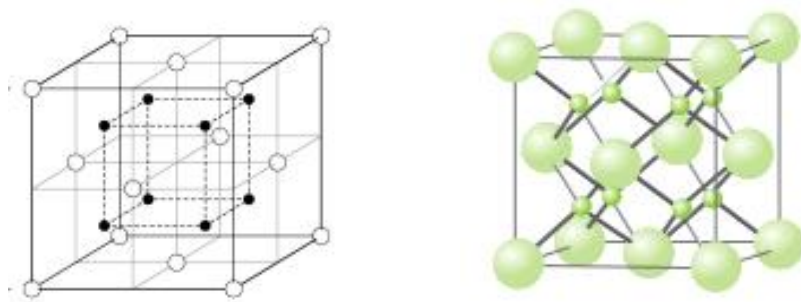
③ Na^+ 의 사이즈는 Cl^- 이 이루는 팔면체 hole의 사이즈보다 약간 더 크다. 왜냐하면 Cl^- 간의 반발력을 최소화하기 위해서이다. 즉 한변의 길이(a)는 이론적으로는 $a = 2r_{\text{Cl}^-} + 2r_{\text{Na}^+}$ 이나 실제로는 $a > 2r_{\text{Cl}^-} + 2r_{\text{Na}^+}$ 이다.

④ Cl^- 을 기준으로 가장 가까이 있는 이온은 Na^+ 이며 그 개수는 6개이고 두 번째로 가까이 있는 이온은 Cl^- 이며 Cl^- 은 f.c.c이므로 배위수는 12이고 3번째로 가까이 있는 이온은 Na^+ 이며 아래면 모서리에 4개 윗면 모서리에 4개 존재하여 8개가 있다.

• BaCl_2 의 구조

$\left[\begin{array}{l} \text{Ba}^{2+} : \text{면심입방에 존재} \rightarrow 4개 \\ \text{Cl}^- : \text{사면체 hole에 존재} \rightarrow 8개가 있어야 BaCl_2가 됨 \end{array} \right.$
 \Rightarrow 사면체 hole은 f.c.c에 8개가 있으므로 점유율은 $\frac{8}{8} \times 100(\%) = 100(\%)$

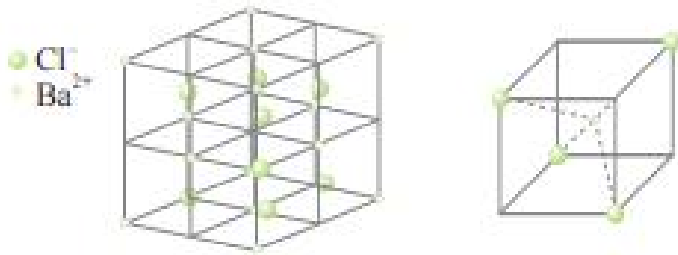
① 면심입방 결정격자에서는 8개의 사면체 구멍이 존재하며 BaCl_2 에서는 Ba^{2+} 의 면심입방 결정격자가 이루는 사면체 hole 8개에 Cl^- 8개가 모두 채워져 있으므로 사면체 hole을 100% 차지하고 있는 구조이다.



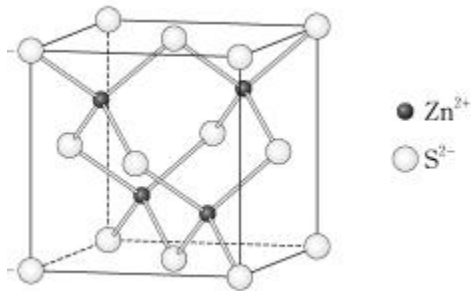
② BaCl_2 에서 Cl^- 만의 구조는 사면체 hole에 위치하고 있으므로 단순입방 결정격자(s.c)이다.

③ Ba^{2+} 을 기준으로 가장 가까이 있는 이온은 Cl^- 이며 8개이다. 면의 Ba^{2+} 을 중심으로 사면체 hole의 아래층에 4개 위층에 4개가 위치하고 있다.

④ Cl^- 에서 첫 번째로 가까운 이온은 Ba^{2+} 이며 Cl^- 이 사면체 hole을 차지하고 있는 구조이므로 Cl^- 의 배위수는 4이고 두 번째로 가까운 이온은 Cl^- 이며 s.c이므로 배위수는 6이다.



- ZnS의 구조



S^{2-} 이 면심입방 구조이며 Zn^{2+} 은 사면체 hole을 차지하고 있으므로 Zn^{2+} 의 배위수도 4이고 S^{2-} 의 배위수도 4이다. S^{2-} 이 면심입방 구조이므로 S^{2-} 간의 최단 거리는 $2r = \frac{a}{\sqrt{2}} = \frac{\sqrt{2}}{2}a$ 이다.

- CuCl의 구조

Cu^+ : 사면체 hole 차지 \rightarrow 4개가 있어야 CuCl이 됨
 Cl^- : 면심입방에 존재 \rightarrow 4개

\Rightarrow 사면체 hole 8개 중에 4개 차지했으므로 점유율은 $\frac{4}{8} \times 100(\%) = 50(\%)$

- K_2O 의 구조

K^+ : 사면체 hole 차지 \rightarrow 8개가 있어야 K_2O 가 됨
 O^{2-} : 면심입방에 존재 \rightarrow 4개

\Rightarrow 사면체 hole 8개 중에 8개 차지했으므로 점유율은 $\frac{8}{8} \times 100(\%) = 100(\%)$

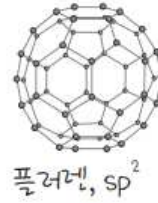
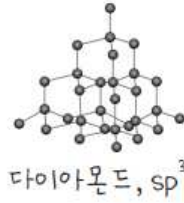
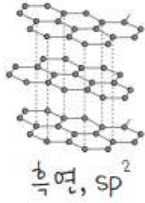
- ZrI_4 의 구조

Zr^{4+} : 사면체 hole 차지 \rightarrow 1개가 있어야 ZrI_4 가 됨
 I^- : 면심입방에 존재 \rightarrow 4개

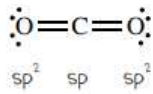
\Rightarrow 사면체 hole 8개 중에 1개 차지했으므로 점유율은 $\frac{1}{8} \times 100(\%) = 12.5(\%)$

공유결합성 그물구조 고체의 구조

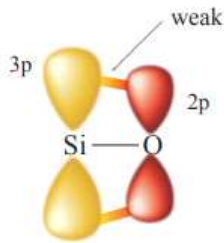
(1) 탄소의 동소체



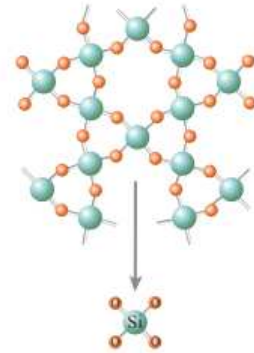
(2) CO_2



(3) SiO_2

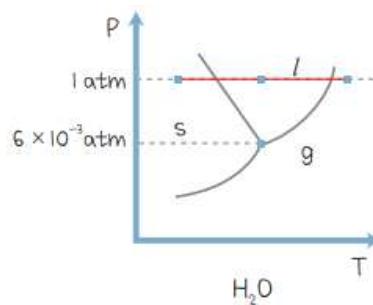
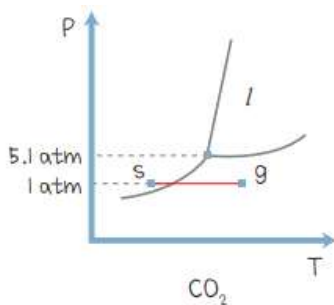


Size가 달라서 overlap이 효과적이지 못함
→ 그물구조로 존재



cf) SiO_2 의 구조에서 Si 주위에는 O가 4개 붙어 있다.

상평형 그림



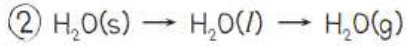
① 승화성 물질 (CO_2 , I_2 ,)

삼중점 압력이 대기압보다 높기 때문에 고체에서 기체로 상변화가 일어난다.

※ 드라이 아이스를 액화시키려면?

삼중점 압력보다 높은 압력에서 온도를 높여준다.

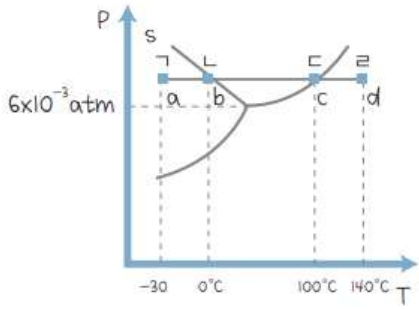
cf) 드라이 아이스를 액화시키려면 깊은 바다속(삼중점의 압력보다 높은 압력)에서 온도를 높인다.



삼중점의 압력이 대기압보다 낮기 때문에 고체에서 액체상태를 거쳐 기체로 상변화가 일어난다.

※ 고체에서 기체로 승화시키려면?

삼중점 압력보다 낮은 압력으로 낮은 상태에서 온도를 높여준다. (동결건조)



(a) \rightarrow (b): $-30^\circ\text{C} \rightarrow 0^\circ\text{C}$

$q = mc\Delta T$

(b) $0^\circ\text{C}(s) \rightarrow 0^\circ\text{C}(l); \Delta H_{\text{fus}}$

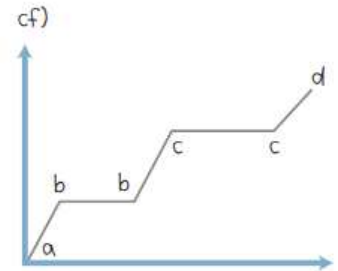
(b) \rightarrow (c): $0^\circ\text{C} \rightarrow 100^\circ\text{C}$

$q = mc\Delta T$

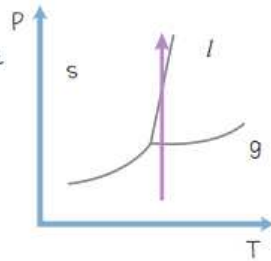
(c) $100^\circ\text{C}(l) \rightarrow 100^\circ\text{C}(g); \Delta H_{\text{vap}}$

(c) \rightarrow (d): $100^\circ\text{C} \rightarrow 140^\circ\text{C}$

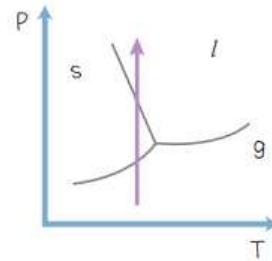
$q = mc\Delta T$



③ 압력은 높이면 밀도가 큰 쪽으로 치우친다



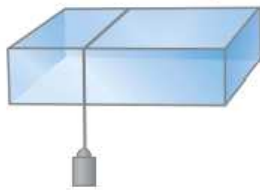
밀도: (s) > (l) > (g)



밀도: (l) > (s) > (g)

cf) 물은 상평형 그림에서 고체와 액체의 경계면이 좌로 기울어져 있으므로 H_2O 의 녹는 점은 압력이 높을수록 낮아진다는 것을 추론할 수 있다.

<ex.1> 압력이 가해지면 얼음이 뭍이 되어 잘라진다.

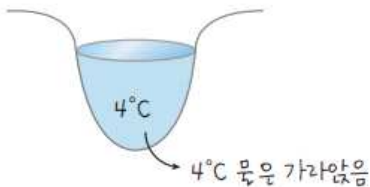


부피: 얼음 > 물; 수소결합 때문
밀도: 얼음 < 물

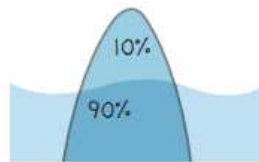
<ex.2> 드라이 아이스 위에서는 스케이트를 탈 수 없다. 드라이 아이스는 밀도가 큰 쪽이 고체이기 때문이다.

그러나 얼음은 압력이 가해지면 밀도가 큰 쪽인 물로 되면서 스케이트가 앞으로 나아갈 수 있다.

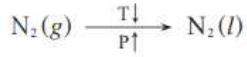
<ex.3> 호수는 표면부터 언다



<ex.4> 빙산은 10% : 90%의 부피비로 떠있다.



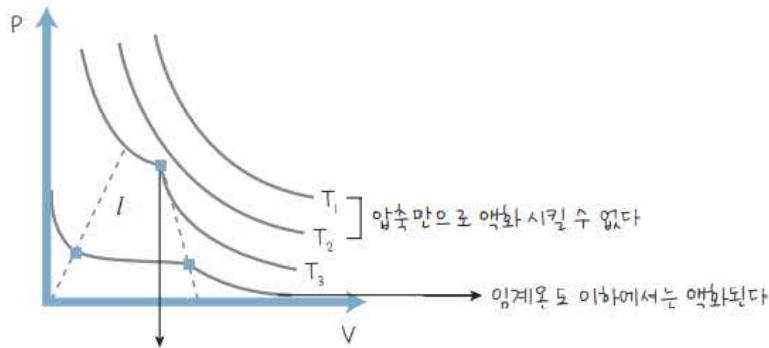
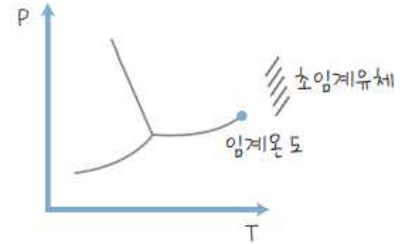
④ 임계온도(T_c), 임계압력(P_c)



임계온도 : 기체를 액화시킬 수 있는 최대한의 온도

온도	압력	액화유무
25°C 고정	압력높임	X
0°C 고정	압력높임	X
-147.1°C 고정	압력높임	O
-170°C 고정	압력높임	O

⇒ 질소의 임계온도 : -147.1°C

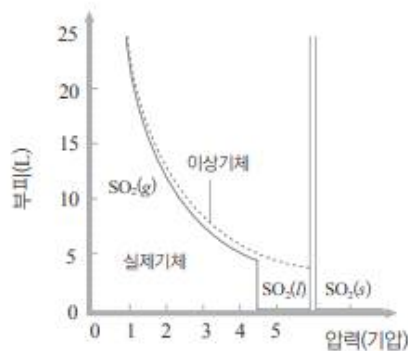


임계온도
 ✨ 메니스커스(경계면) : 임계온도에서는 경계면 사라진다. (l, g 구분 안됨)

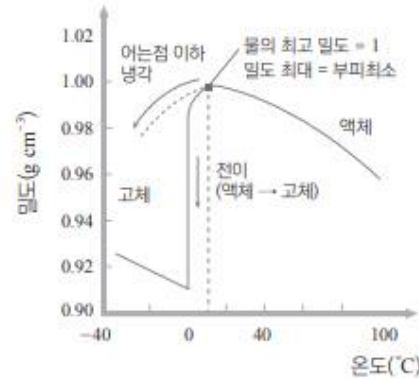


cf) 초임계 유체에서는 밀도는 액체와 비슷하고 점성도는 기체와 비슷하다.

(1) 부피와 압력의 그래프

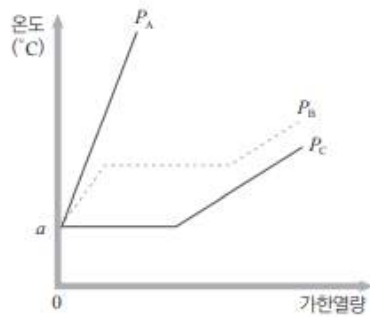


(2) 밀도와 온도의 그래프

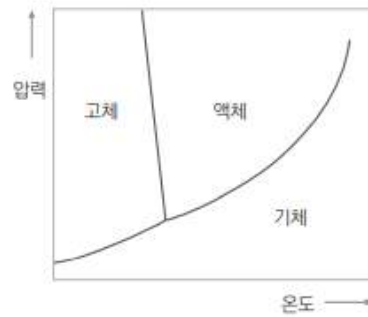


상평형

그림 (가)는 온도가 a 인 어떤 물질 일정량을 세 가지 다른 압력에서 일정한 열량으로 각각 가열할 때의 기열곡선이고, (나)는 이물질의 상평형 그림이다. 이물질의 비열은 기체 < 고체 < 액체이다.

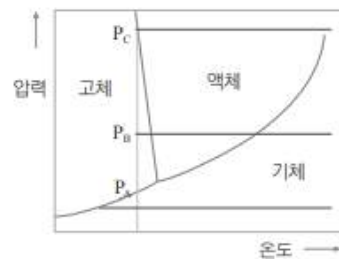


(가)



(나)

비열이 작다는 것은 열을 가했을 때 온도가 크게 올라간다는 뜻으로 기울기가 급하다는 것을 알 수 있다. 이 물질은 온도 a , 압력 P_c 에서 상변화 중이다. 온도 a 는 삼중점보다 낮다. 그래야지 (가)와 같이 세가지 다른 압력에서 세가지 다른 그래프 양상을 보일 수 있기 때문이다. 주어진 압력, 온도 영역에서는 액체가 고체보다 밀도가 크다. 압력은 $P_c > P_B > P_A$ 이다. (나)에서 온도가 a 인 점을 찍고 올려보면 그 이유를 알 수 있다. (다음 그림 참고)



12. 용액과 그 성질들

● 콜로이드

1. 입자의 크기 때문에 존재하는 성질

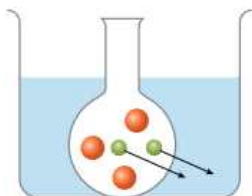
① 흡착: 전하를 입힐 수 있음



② 틈돌 현상: 빛의 경로가 보이는 현상

③ 브라운 운동: 불규칙한 운동

④ 투석



2. 전하를 띠기 때문에 존재하는 성질

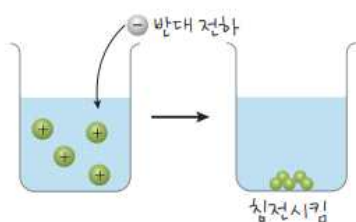
① 전기이동

<ex> 집진기: 매연 감소 장치



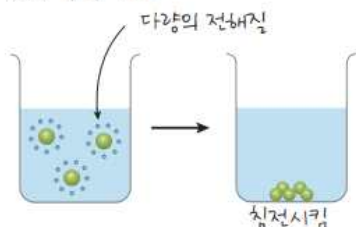
② 영김: 소수 콜로이드

<ex> 삼각주



③ 염석: 친수 콜로이드

<ex> 두부 제조



※ 영김 현상

가한 전해질 \ 콜로이드	Fe(OH) ₃	As ₂ S ₃
NaCl	9.25 × 10 ⁻³ M	51 × 10 ⁻³ M
KNO ₃	12 × 10 ⁻³ M	50 × 10 ⁻³ M
K ₂ SO ₄	0.205 × 10 ⁻³ M	32.8 × 10 ⁻³ M
BaCl ₂	4.83 × 10 ⁻³ M	0.69 × 10 ⁻³ M
MgSO ₄	0.22 × 10 ⁻³ M	0.81 × 10 ⁻³ M

i) Fe(OH)₃는 SO₄²⁻에 의해 가장 효과적으로 침전된다

→ Fe(OH)₃는 양성 콜로이드이다

ii) As₂S₃는 Ba²⁺, Mg²⁺에 의해 가장 효과적으로 침전된다.

→ As₂S₃는 음성 콜로이드이다.

● 에너지 변화와 용해과정

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

2. 용해과정

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

$\Delta G_{\text{soln}} < 0$ 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

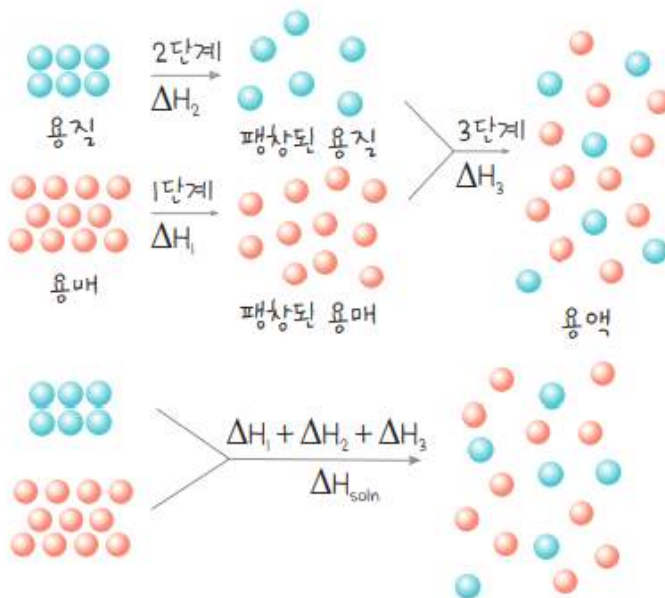
<ex> $\text{NaCl}(s) \rightarrow \text{Na}^+(g) + \text{Cl}^-(g)$ ΔH_2 : 격자 에너지

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.

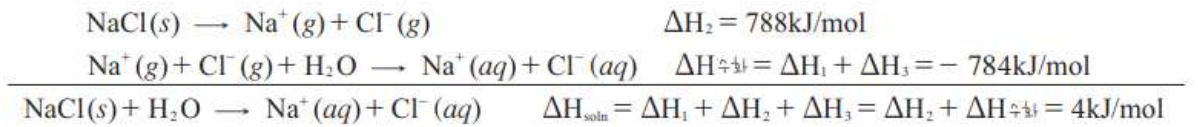
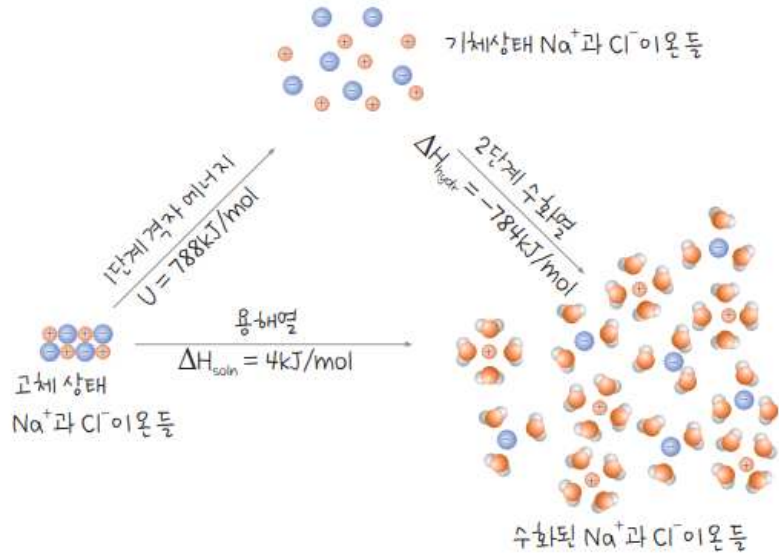
즉, $\Delta H_{\text{soln}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 < 0$ 이라면 발열반응이고, 에너지 측면만을 고려했을 때 자발이다.



'끼리끼리 녹인다'(like dissolves like)는 원칙에 의하여 NaCl과 같은 이온성 고체는 물과 같은 극성 용매에 잘 녹는다. 즉, Na^+/Cl^- 이온들과 극성인 물 분자들 간의 강한 이온-쌍극자 인력이, 물 분자들간의 쌍극자-쌍극자 인력과 그리고 Na^+ 와 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 ΔH_{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)
= 용액 800g : 용질 400g = 용액 1000g : 용질 500g = 용액 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 10⁶당 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 μg 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 CHCl₃
- (3) 물속의 10.0 ppm As
- (4) 물속의 0.10 ppm DDT(C₁₄H₉Cl₅)

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

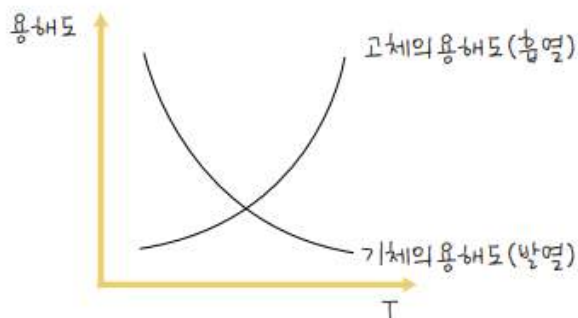
① 정의 : 어떤 온도에서 용매 100g 속에 존재하는 용질의 g 수 (단위 없음 or mol/L)

※ 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 분자간인력 크다 → 분자간인력을 끊는데 많은 열 필요 (ΔH_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 (ΔH_3 가 크다)

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

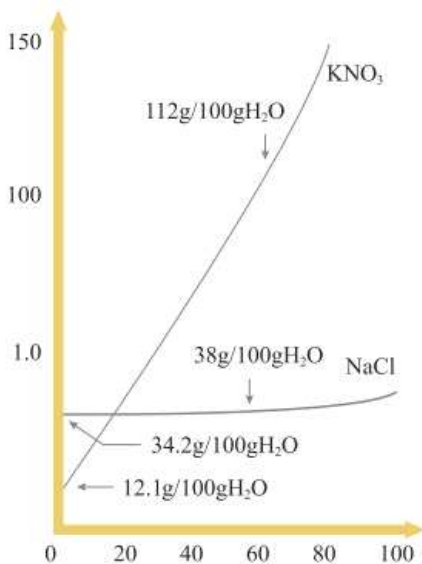
주위의 온도가 낮으면, 열을 효과적으로 방출 할 수 있기 때문

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) KNO₃의 용해도 : 112g

NaCl의 용해도 : 38g

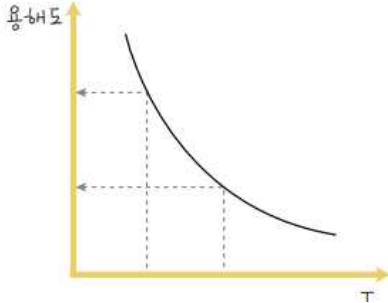
(0°C) KNO₃의 용해도 : 12.1g

NaCl의 용해도 : 34.2g

- ① 60°C H₂O에 90g KNO₃ + 10g NaCl을 녹임
 \rightarrow 모두 녹음
- ② 0°C로 냉각시킴
 \rightarrow KNO₃ : (90 - 12.1)g 석출
NaCl : 10g 모두 녹아 있음
- ③ KNO₃와 NaCl을 분리 가능

● 기체의 용해도

① 기체의 용해도 곡선

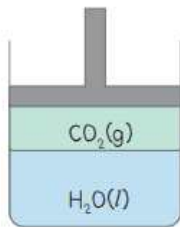


기체의 용해도는 온도에 반비례한다.

<ex> 용존산소량은 산물에서 많음

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

② 기체의 용해도는 압력에 비례한다. → 헨리의 법칙 <ex> 사이타, 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_{CO_2} 이다.

i) 헨리의 법칙 첫번째 표현

★ 물의 양이 2배가 되면 mole 수도 2배가 된다

$$\text{용해도} = k \cdot P$$
 헨리의 법칙 상수
 atm, torr, mmHg
 k의 단위? mol/L · atm
 (mol/L)

※ k의 단위가 mol/L · atm일 때는 용해도 = k · P식을 쓴다.

ii) 헨리의 법칙 두번째 표현

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

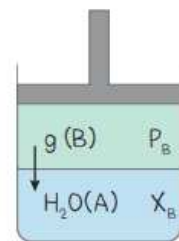
: 압력(P_B)크다 → 물에 많이 녹는다 → 몰분율(X_B) 크다

$$P_B = X_B \cdot K_B$$

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

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.

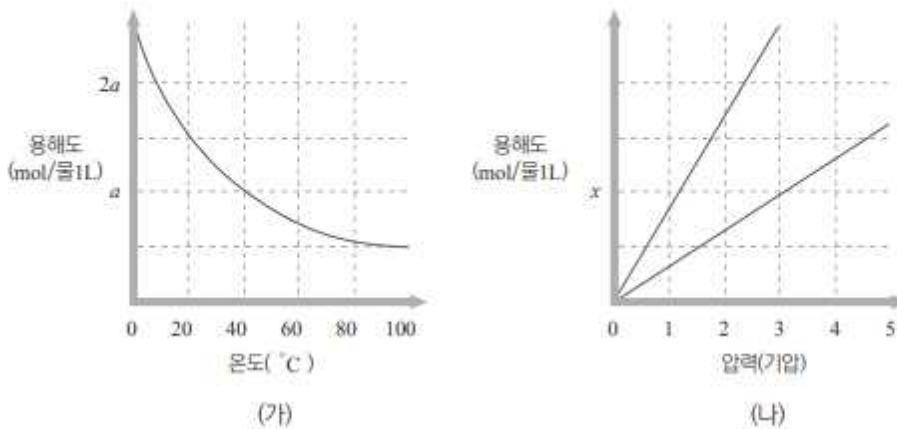
cf) 물 1L에 0.1몰의 기체가 녹는다면 물 2L에는 0.2몰의 기체가 녹는다.

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

공기 중 CO_2 의 몰분율($X'_{\text{CO}_2} = \frac{\text{CO}_2\text{의 몰수}}{\text{전체 공기의 몰수}} = 0.000345$)이고 헨리의 법칙 상수($K_{\text{CO}_2} = 1.25 \times 10^6 \text{ Torr}$)일 때 물속에서의 CO_2 의 몰분율(X_{CO_2})를 구해보기 위해 먼저 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 760 Torr 이므로)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°C 와 40°C 에서 X의 부분압력에 따른 용해도를 나타낸 것이다. (단, 기체X는 헨리의 법칙을 만족한다.)



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

(나)에서 기울기가 더 가파른 그래프는 0°C 그래프 이고 기울기가 더 완만한 그래프는 40°C 그래프 이다. 기체는 낮은 온도에서 용해도가 더 크기 때문이다.

② (나)에서의 x값은?

(나)에서 x값은 $3a$ 이다. (가)를 통해서 40°C , 1 atm 에서 용해도는 a 였음을 알 수 있다. 그러므로 (나)에서 40°C , 3 atm 인 지점의 용해도는 3배 큰 $3a$ 가 된다.

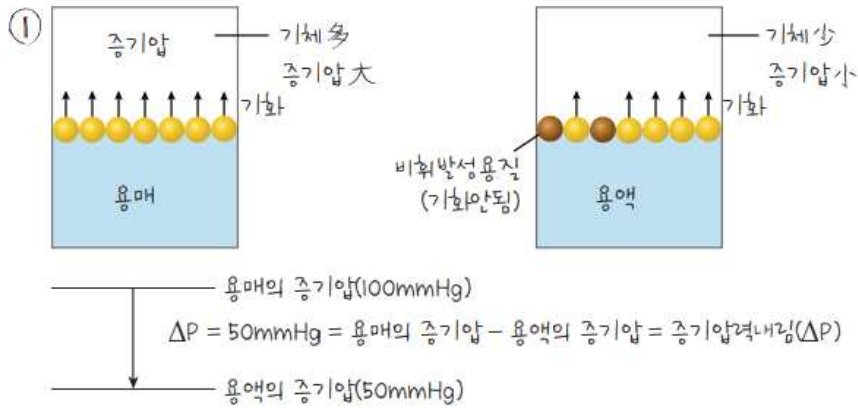
③ 100°C 에서의 직선의 기울기는?

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

● 용액의 총괄성

: 용질의 종류에는 무관하고 용질의 양에 의존하는 성질

1. 증기압력 내림



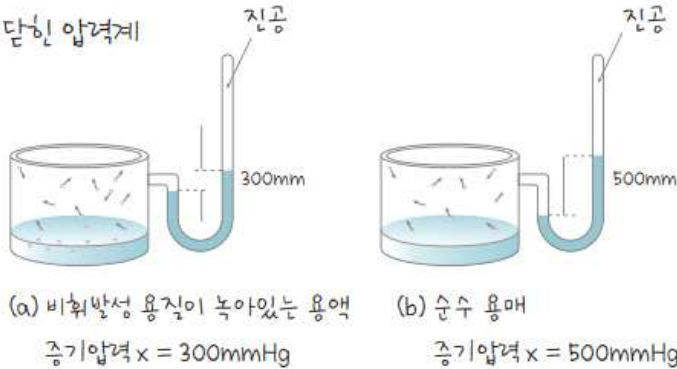
⇒ 용매의 증기압 > 용액의 증기압

※ 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.

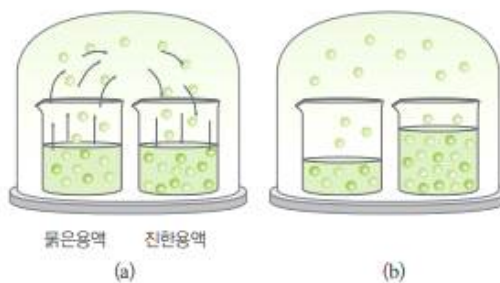
② 증기압의 측정과 증기를 통한 농도의 변화

- 닫힌 압력계



⇒ 용매의 증기압 > 용액의 증기압

용매의 증기압은 500mmHg이며 용액의 증기압이 300mmHg이므로 증기압력 내림(ΔP)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.



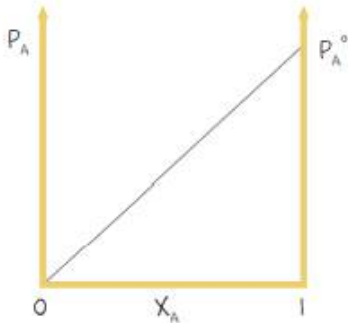
이때 양쪽의 용질이 동일할 때에는 몰농도, 몰랄농도, %농도, 밀도까지도 동일해지나 양쪽의 용질이 다를 때에는(둘 다 비전해질일 경우) 오직 몰랄농도(m)만이 동일해지고 양쪽의 용질이 하나는 비전해질 하나는 전해질일 경우에는 m_i (총몰랄농도)가 동일해지므로 몰랄농도(m)도 다르다.

③ 비휘발성 용질과 관련된 라울의 법칙

[용매 : A
용질 : B

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

→ 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 $\Delta H^\circ_{\text{soln}} = 0, \Delta T = 0$ 이다.

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

해설)

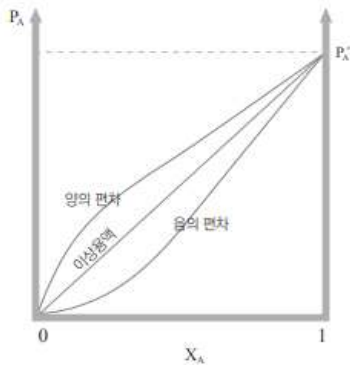
$$P_A = X_A \times P_A^\circ = \frac{9}{9+1} \times 24 = 21.6 \text{ mmHg}$$

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

- 증기압력 내림(ΔP)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**

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

ΔH_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)

- $\Delta T > 0$

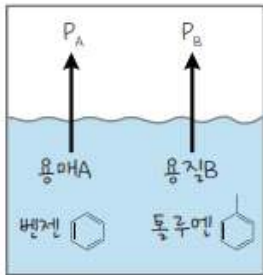
b. 양의 편차 : 양의 편차는 이상용액보다 증기압이 크며 음의 편차와는 반대로 용매와 용질 간의 인력이 거의 작용하지 않을 때 생길 수 있다.

- 용매-용질간의 인력 **小**

- $\Delta H_{\text{soln}} > 0$ (흡열)

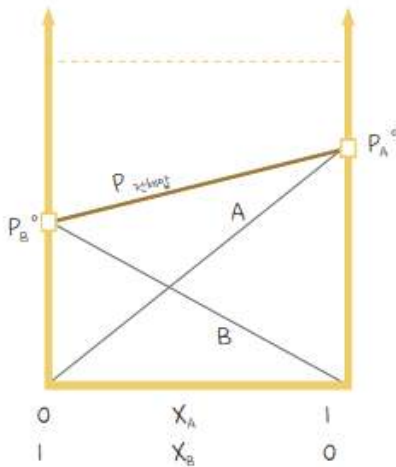
- $\Delta T < 0$

④ 휘발성 용질과 관련된 라우의 법칙



- 달톤의 법칙 : $P = P_A + P_B$
- 라우의 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 섞었으므로

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

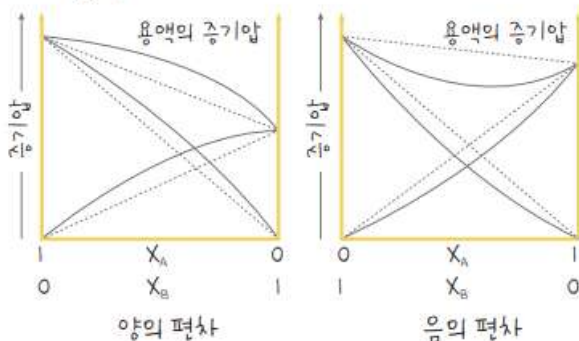
(ex) $P_A^\circ = 100 \text{ mmHg}$ 와 $P_B^\circ = 300 \text{ mmHg}$ 를 같은 몰수로 섞었을 때 혼합용액의 증기압은?

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

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_전체압은 $P = X_A P_A^\circ + X_B P_B^\circ$ 에 대한 식이다. 또한 P_A° 가 P_B° 보다 크므로 순수한 A는 순수한 B보다 증기압이 크고 분자간의 힘은 작으며 기화열이 작고 끓는점이 낮은 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

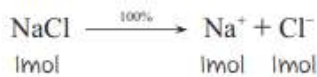
= $\Delta H_{\text{soln}} > 0$

= $\Delta T < 0$

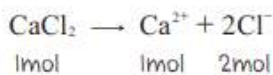
○ 여러 가지 용액의 행동 요약

용질(A)와 용매(B)입자 사이의 인력	$\Delta H_{\text{용액}}$	용액 형성에 대한 ΔT	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

㉔ 전해질의 경우



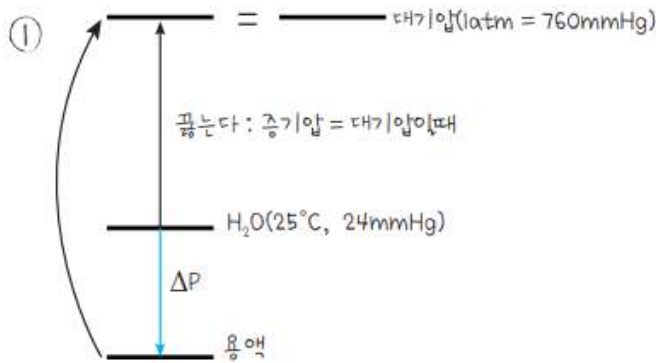
→ 입자 2배 효과 (2몰) : 용액의 총괄성이란 용질의 종류에 무관하고 입자의 개수에만 관계하는 성질이므로



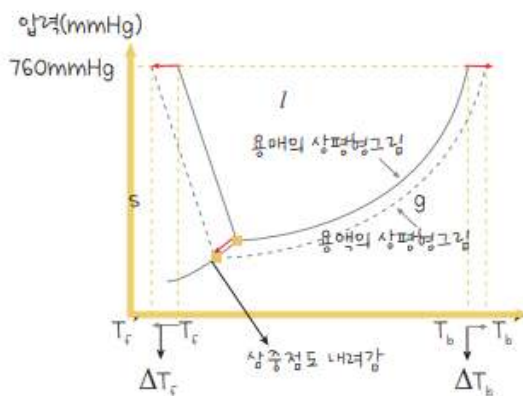
→ 입자 3배 효과 (3몰)

⇒ 비전해질을 섞었을 때보다 전해질을 섞었을 때 ΔP 값이 크다. 전해질의 경우 용질의 기여도가 크기 때문

2. 끓는점 오름과 어는점 내림



용액의 증기압은 용매의 증기압보다 더 낮다.
 → 더 많은 열을 가해줘야 증기압이 대기압과 같아진다.
 → 용액의 끓는점은 용매의 끓는점보다 높다.



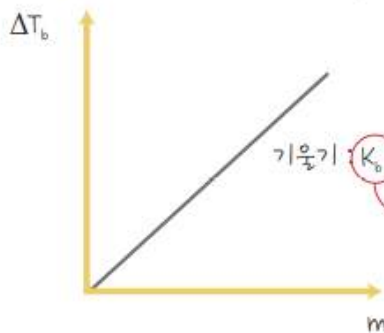
⇒ 용액의 끓는점 오름, 어는점 내림, 상중점 내림은 용액의 증기압력 내림 때문이다

② $\Delta T_b = K_b \cdot m$ 몰랄농도 (m) = $\frac{\text{용질 몰 수}}{\text{용매 1000g}}$

$\Delta T_f = K_f \cdot m$

* K_b, K_f → 용매의 종류에 의존하는 상수 값으로 용매가 바뀌면 달라진다.

용매가 H_2O 일 때 $(K_b = 0.512)$
 $(K_f = 1.86)$



용매 종류에 의존하므로 용매가 같다면 기울기는 같다

③ 분자량구하기

용매 Wg : 용질 wg = 용매 1000g : 용질 xg

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

→ 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.

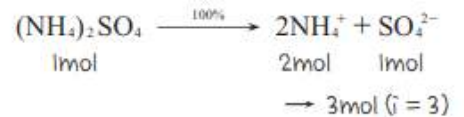
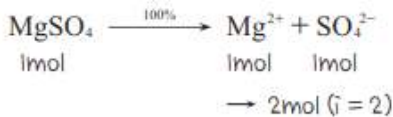
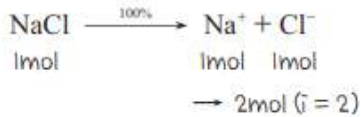
④ Van't Hoff factor(i)

: 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

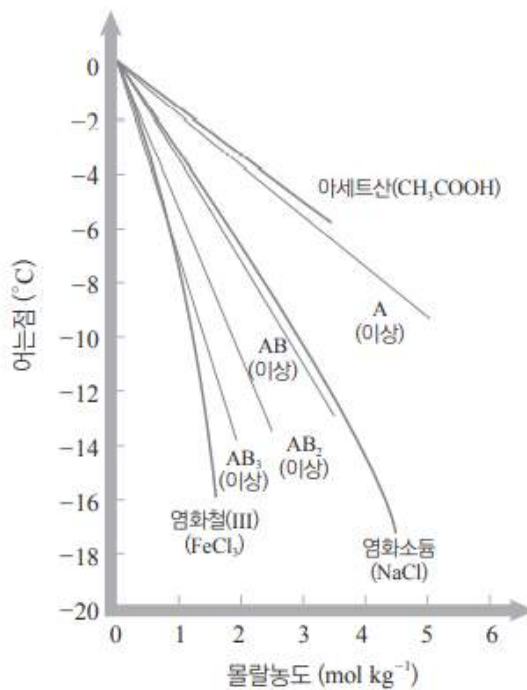
⇒ 용액이 묽으면 묽은수족 i 값은 이론치에 접근한다.

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 Na⁺의 몰랄농도와 Cl⁻의 몰랄농도는 0.9m이므로 mi값은 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 m을 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 m을 x축으로 놓고 그림을 그리면 기울기가 $-K_f i$ 이고 y 절편이 T_f 인 직선이 나오게 된다. (음의 기울기를 가진 직선)



이온화도(α)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°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.

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

$$\therefore \text{몰랄 농도}(m) = 2.5m$$

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

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

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

$$\hat{i} = 2.4$$

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

※ \hat{i} 값을 구하는 방법

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

	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-}$		
I	2.5m	0	0
C	-x	+2x	+x
E	(2.5-x)	2x	x

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

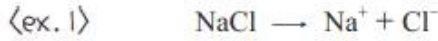
$$2.5 + 2x = m \cdot \hat{i} = 2.5 \times 2.4 = 6$$

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

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

정답 : ②

ii) JQ



	lm			
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	$\bar{i} = 1.8$



	lm			
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

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

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

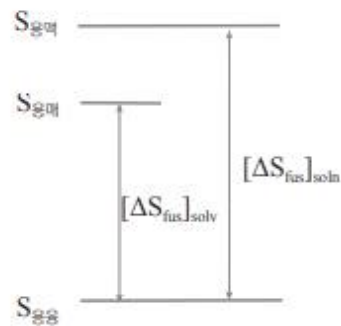
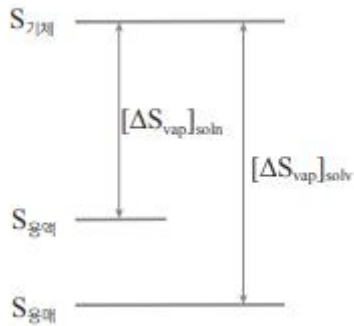
$\rightarrow \Delta H_{\text{vap}}(\text{용액}) \approx \Delta H_{\text{vap}}(\text{용매})$

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

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

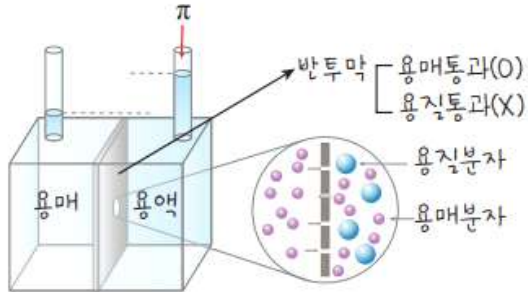
⇒ 증기압력 내림의 열역학적 이유는 용액의 엔트로피가 용매의 엔트로피보다 크기 때문이다.

즉, 용액의 ΔS 가 작기 때문이다.

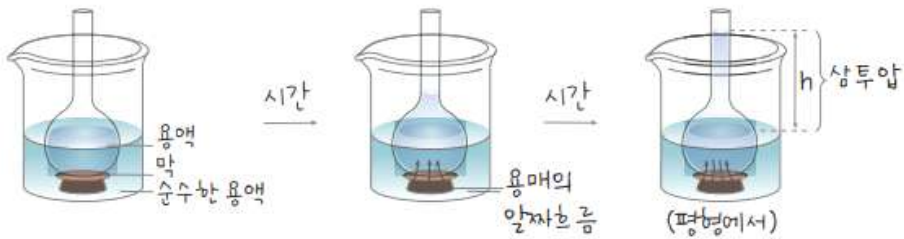


3. 삼투압(π)

① 정의 : 용액쪽으로의 용매의 움직임은 제어하는 압력



② 삼투압의 측정



⇒ 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)

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

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

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

⇒ 분자량(M)과 삼투압(π)은 반비례한다

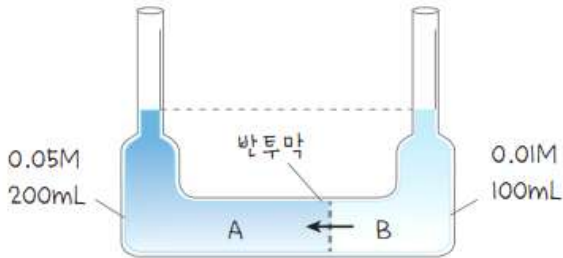
④ 전해질인 경우 → i 값 도입

$$\pi = i \cdot MRT$$

→ 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?
 $\pi = MRT$
 $\pi \propto T$ (온도 $\uparrow \rightarrow$ 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.
 $M_{\text{大}}$: 삼투압 더 커진다.
 $M_{\text{小}}$: 삼투압 덜 커진다. } \rightarrow 두 용액의 삼투압 차이가 더 커져 높이가 더 올라간다.

- ④ 묽은 쪽에서 진한 쪽으로 물이 이동하여 멈추어도 양쪽의 농도가 같은 것은 아니다.
 \therefore 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

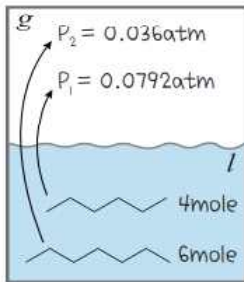


(1) hexane(C_6H_{14}): 4몰, X_1 (액체 상태에서의 몰분율) = 0.4, $P_1^\circ = 0.198\text{atm}$



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

→ 둘 다 휘발성이 큰 용질을 섞으면?



i) 기체 상태에서 두 물질의 몰분율은?

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

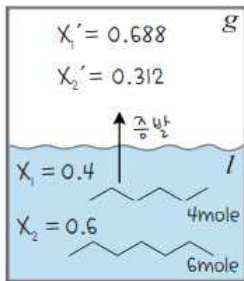
(2) Heptane의 증기압: $P_2 = X_2 \cdot P_2^\circ = 0.6 \times 0.06\text{atm} = 0.036\text{atm}$

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

→ 기체 상태에서의 몰분율

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

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

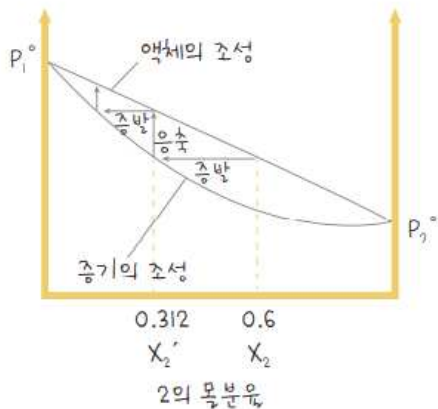


⇒ 액체 상태에서는 heptane이 많지만 기체 상태에서는 hexane이 많다.

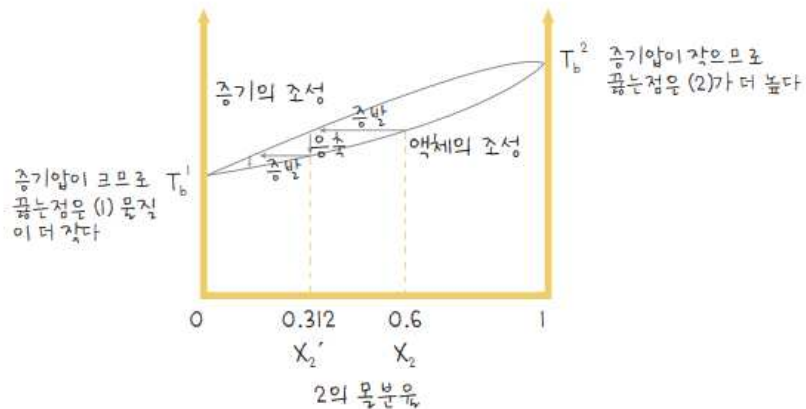
; 휘발성이 큰 것이 기체 상태에서 많이 포함

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

ii) 그래프



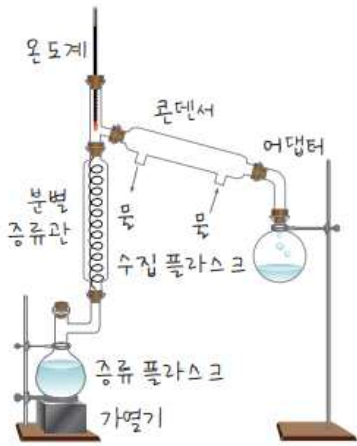
→ 이상 용액을 반복해서 증발, 응축시키면
증기 압력이 큰 물질은 분리해 낼 수 있다.
즉, P_1° 큰 방향이다.



→ 증발, 응축을 반복하면 끓는점이
낮은 물질을 분리해 낼 수 있다.
즉, T_b° 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.

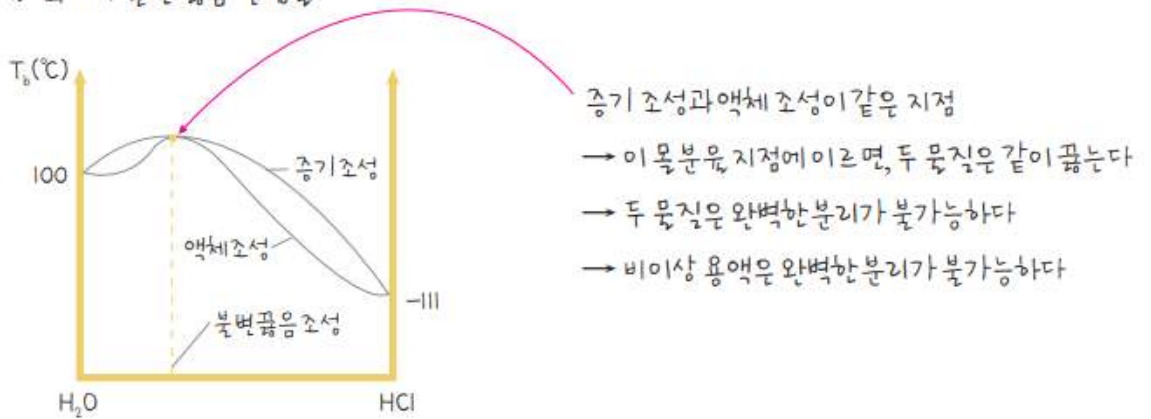
cf) 용매를 A, 휘발성 용질을 B라고 하고 X_A 는 액체 상태에서의 A의 몰분율, X_B 는 액체 상태에서의 B의 몰분율, X_A' 는 기체 상태에서의 A의 몰분율, X_B' 는 기체 상태에서의 B의 몰분율, P_A° 는 순수한 A의 증기압, P_B° 는 순수한 B의 증기압이라고 한다면 다음의 식이 성립한다.

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

• 비이상 용액의 증류

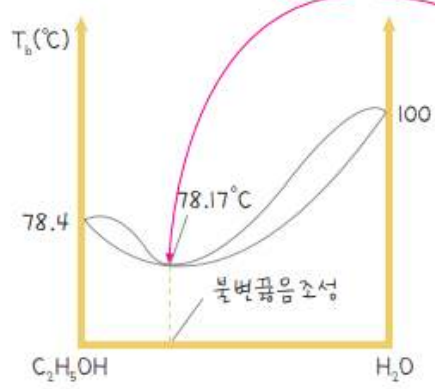
음의 편차를 가지는 비이상 용액은 끓는점과 몰분율에 대한 그림이 최대치 불변끓는점을 가지며 양의 편차를 가지는 비이상 용액은 최소치 불변끓는점을 가진다.

i) 최대치 불변 끓음 혼합물



음의 편차를 보이는 물질은 최대 불변 끓음 혼합물은 형성

ii) 최소치 불변 끓음 혼합물

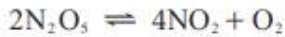


- 증기 조성과 액체 조성이 같은 지점
- 이 물분류 지점에 이르면, 두 물질은 같이 끓는다
- 두 물질은 완벽한 분리가 불가능하다
- 비이상 용액은 완벽한 분리가 불가능하다

13. 화학반응 속도론

1. 기본
2. 적분 속도 법칙
3. 메커니즘
4. 아레니우스식

• 기본



① 정의

• 반응속도 = $\frac{\text{농도 변화}}{\text{시간 변화}}$

• 속도 = $-\frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$ (단위 : M/s)

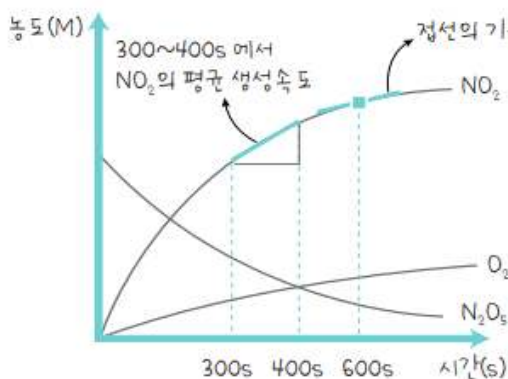
N₂O₅의 소멸속도
 NO₂의 생성속도
 O₂의 생성속도

i) NO₂의 생성 속도는 O₂의 생성 속도 보다 4배 빠르다. (기울기가 급하다)

ii) N₂O₅의 소멸 속도는 O₂의 생성 속도 보다 2배 빠르다. (기울기가 완만하다)

cf) 만약 O₂의 생성속도가 3M/s라면 NO₂의 생성속도는 12M/s이고 N₂O₅의 소멸속도는 6M/s이다.

② 반응 속도 그래프



i) 기울기 = $\frac{d\text{농도}}{dt}$ = 속도

→ 속도가 빠르면, 기울기가 급하다.

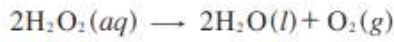
→ NO₂의 기울기 > N₂O₅의 기울기 > O₂의 기울기

ii) 시간이 지날수록 기울기가 완만해짐

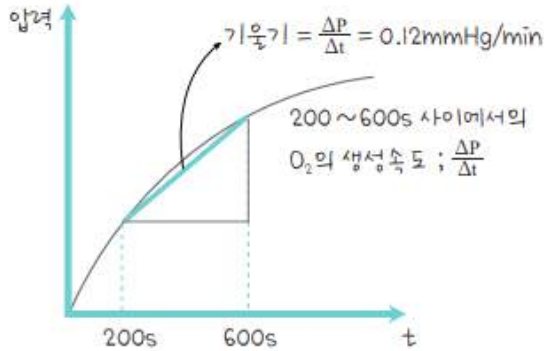
→ 속도는 시간이 지나면 줄어든다

cf) 0차 속도식은 시간이 지나도 속도가 줄어들지 않는다.

③ 생성물이 기체일 때 속도 측정



→ O₂는 기체이므로 압력변화로 속도 측정한다.



$\frac{\Delta P}{\Delta t}$ 를 $\frac{d[\text{O}_2]}{dt}$ 로 바꾸려면?

O₂가 이상기체라면 $PV = nRT$ 를 따른다.

$$P = \frac{n}{V}RT = [\text{O}_2]RT$$

$$[\text{O}_2] = \frac{P}{RT}$$

$$\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{RT} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta t}$$

← 측정으로 쉽게 알아낼 수 있다

⇒ 기체일 때는 압력 변화를 측정하며 $\frac{1}{RT}$ 을 곱해주면 농도 ($\frac{d[\text{O}_2]}{dt}$) 로 환산할 수 있다.

● 속도법칙과 반응차수



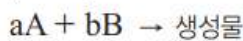
① 속도식 : $v = k[\text{A}]^m[\text{B}]^n$; (m+n)차

$$m \neq a, n \neq b$$

※ 예외적으로 단일단계 반응에서는 $m = a, n = b$

(m, n : 반응차수로 실험에 의해서 결정되는 값)

화학양론적인 계수

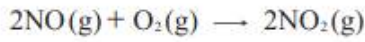


반응물의 화학식

$$\text{속도} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t} = k[\text{A}]^m[\text{B}]^n$$

cf) 보통 반응물의 농도곱으로 표시하는 속도식을 속도법칙이라고 한다.

② 반응차수의 결정



실험	초기[NO]	초기[O ₂]	초기 속도(M/s)
1	0.015	0.015	0.024
2	0.030 (2배)	0.015 (⊖)	0.096 (4배)
3	0.015 (⊖)	0.030 (2배)	0.048 (2배)
4	0.030	0.030	0.192

$$v = k[\text{NO}]^m[\text{O}_2]^n$$

i) 실험 1, 2 비교

[O₂] 유지, [NO]는 2배 → 속도 4배 증가

$$\therefore m = 2$$

ii) 실험 2, 4 비교

[NO] 유지, [O₂]는 2배 → 속도 2배 증가

$$\therefore n = 1$$

$$\Rightarrow v = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]^1$$

; m에 대해서 2차, n에 대해서 1차, 전체 반응 차수(m+n)는 3차인 반응 속도식

③ 속도상수(k) 계산

주어진 데이터를 반응 속도식에 대입 (실험 1 대입)

$$\rightarrow 0.024 = k(0.015)^2(0.015)$$

$$\therefore k = 7.1 \times 10^3 \frac{1}{\text{M}^2 \cdot \text{s}}$$

④ 속도상수의 단위

i) 0차 반응

$$v = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]^0 = k$$

$$\rightarrow \text{단위} : \text{M/s}$$

ii) 1차 반응

$$v = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]^1 = k[\text{A}]$$

$$\frac{\text{M}}{\text{s}} = k\text{M}$$

$$\rightarrow \text{단위} : 1/\text{s}$$

iii) 2차 반응

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

$$\frac{M}{s} = kM^2$$

→ 단위 : 1/Ms

iv) 3차 반응

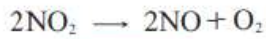
$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^3$$

$$\frac{M}{s} = kM^3$$

→ 단위 : 1/M²s

cf) 몰농도는 mol/L로 표시되기도 하며 시간의 단위는 꼭 초(s)가 아니라 분(min)일수도 있고 시(h)일수도 있다.

⑤ 반응속도는 어떤 반응물 혹은 생성물의 농도변화를 정의하는가?



$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[NO_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[NO]}{dt} = \frac{d[O_2]}{dt}$$

NO₂의 소멸속도

NO의 생성속도

O₂의 생성속도

$$v = k[NO_2]^m$$

이 속도는 누구의 속도 인가? : 아무거나 상관없다!

$$NO_2 \text{의 소멸 속도 } v = k[NO_2]^m$$

$$O_2 \text{의 생성 속도 } v' = k'[NO_2]^m$$

$$v = 2v', \quad k = 2k'$$

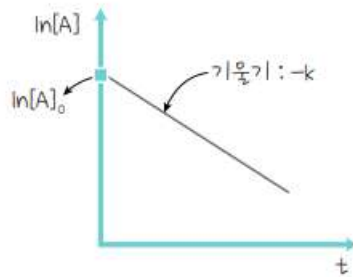
→ 속도 상수만 차이가 있을 뿐이다

cf) 위의 반응식에서 O₂의 생성속도의 k'값을 구하면 NO₂의 소멸속도나 NO의 생성속도는 O₂의 생성속도보다 2배 빠르므로 NO₂의 소멸속도나 NO의 생성속도의 속도상수 k값은 k'값의 2배이다.

2. A → P (1차)

[A 농도 2배 → 속도 2배
 A 농도 3배 → 속도 3배
 → 1차 속도식

① $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^1$
 $\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt$
 $\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$
 $\ln[A] = -kt + \ln[A]_0$



② 반감기

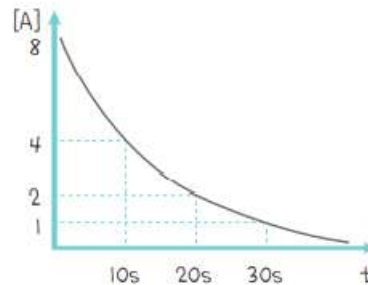
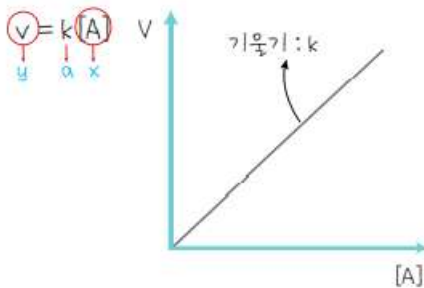
$t_{1/2} : [A] = \frac{1}{2}[A]_0 \rightarrow$ 적분 속도식에 대입하여 정리

$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$

→ 1차 반응식의 반감기는 초기 농도에 무관하다

※ 1차 반응식은 반감기만 알면 속도 상수를 구할 수 있다

③ 그래프



$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
 $10s = \frac{\ln 2}{k}$
 $k = \frac{\ln 2}{10s}$

④ 구체적인 예: 방사성 붕괴

cf) 1차 반응은 초기농도 $[A]_0$ 와 반감기가 무관하므로 반감기는 초기농도에 영향을 받지 않는다. 만약 10M에서 5M로 줄어드는데 걸리는 시간(반감기)이 10s라면 5M에서 2.5M로 줄어드는데 걸리는 시간도 10s이다. 따라서 시간이 지나며 $[A]$ 의 농도는 줄어들게 되나 1차 반응은 반감기는 변함없다.

⑤ 반감기의 회수에 따른 나중 농도 구하는 식

$[A]_t = \left(\frac{1}{2}\right)^n [A]_0$ (n : 반감기의 회수)

예를 들어 초기 농도 $[A]_0 = 8M$ 이고 3번 반감(n=3)후의 나중 농도 $[A]_t = \left(\frac{1}{2}\right)^3 [A]_0 = \left(\frac{1}{2}\right)^3 \times 8 = 1M$ 이다.

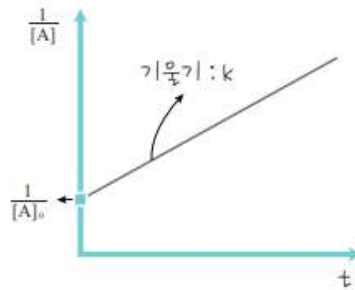
3. A → P (2차)

① $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$

$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \int_0^t dt$

$\frac{1}{[A]} = kC + \frac{1}{[A]_0}$

y
 $\alpha x + b$



② 반감기

$t_{1/2}: [A] = \frac{1}{2}[A]_0 \rightarrow$ 적분 속도식에 대입하여 정리

$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$

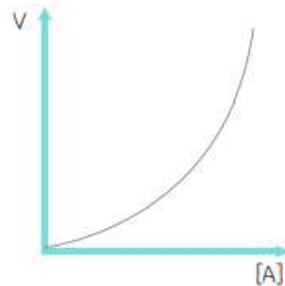
→ 2차 반응식의 반감기는 초기 농도에 반비례한다.

- 초기 농도 大 → 반감기 小
- 초기 농도 小 → 반감기 大

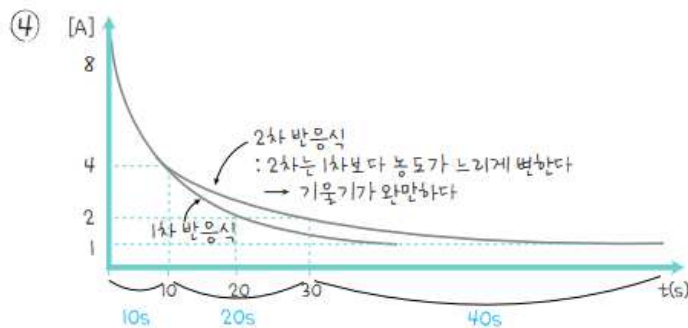
③ 그래프

$v = k[A]^2$

y
 αx



cf) 2차 반응은 초기농도 $[A]_0$ 와 반감기가 반비례하므로 초기농도가 크면 반감기는 짧고 초기농도가 작으면 반감기는 길다. 만약 10M에서 5M로 줄어드는데 걸리는 시간(반감기)이 10s라면 5M에서 2.5M로 줄어드는데 걸리는 시간은 초기농도가 반으로 줄었으므로 반감기는 2배인 20s이다. 따라서 시간이 지나며 $[A]$ 의 농도가 줄어들게 되었을 때 2차 반응은 반감기는 더 길어지게 된다.



cf) 0차, 1차, 2차 속도식의 반감기는 모두 속도상수 k 와는 반비례한다. 즉 반감기가 작으면 속도상수는 크고 반감기가 크면 속도상수는 작다.

4. 두종류 이상의 반응물을 가진 반응의 적분속도식



$$\left[\begin{array}{l} \text{초기 농도 : } [\text{BrO}_3^-]_0 = 1 \times 10^{-3}\text{M}, [\text{Br}^-]_0 = 1\text{M}, [\text{H}^+]_0 = 1\text{M} \\ \text{반응 속도식 : } v = k[\text{BrO}_3^-][\text{Br}^-][\text{H}^+]^2 \end{array} \right.$$

< k값 구하기 >

→ $[\text{Br}^-]$ 와 $[\text{H}^+]$ 는 초기 농도가 매우 크므로 농도 변화가 거의 없다고 가정

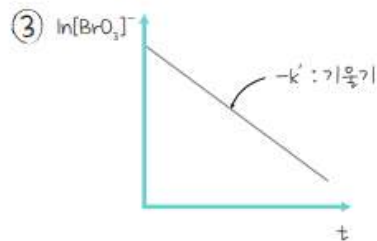
→ 상수 취급

$$v = k'[\text{BrO}_3^-] \quad (k' = k[\text{Br}^-][\text{H}^+]^2)$$

다음 방법들 중 하나를 이용해 k' 을 구한다.

① $\ln \frac{[\text{BrO}_3^-]}{[\text{BrO}_3^-]_0} = -k't$

② $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'}$

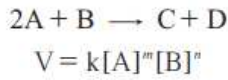


→ k' 을 구하여 $k' = k[\text{Br}^-][\text{H}^+]^2$ 에 대입하여 k 값을 구한다.

⇒ 속도 반응식이 복잡하고, 어떤 물질의 농도가 매우 크다면 이 물질을 상수 취급하여 유사 1차 반응으로 놓고 풀 수 있다.

cf) 위 반응에서의 반응 속도식은 실험을 통해 얻어낸 속도식이며 전체 4차 속도식이므로 적분속도법칙으로 속도상수값을 구할 수 없다. 따라서 초기농도가 매우 큰 화학종의 농도변화는 거의 없다고 가정하여 상수 취급하면 유사 1차 반응식을 만들 수 있으며 유사 1차 반응의 속도상수 k' 값은 쉽게 구할 수 있다. 위 반응에서는 $[\text{Br}^-]_0 = [\text{H}^+]_0 = 1\text{M}$ 이므로 유사 1차 반응의 속도상수 k' 값이 전체 반응의 속도상수 k 값과 같다.

유사 2차 반응



시간(s)	2배	
	[B] = 5M	[B] = 10M
	실험 1 [A] (mol/L) × 10 ⁻²	실험 2 [A] (mol/L) × 10 ⁻²
0	10.0	10.0
20.	6.67	5.00
40.	5.00	3.33
60.	4.00	2.50
80.	3.33	2.00
100.	2.86	1.67
120.	2.50	1.43

위 데이터를 이용하여 추론할 수 있는 것은 다음과 같다.

(1) 전체 속도 반응식은 다음과 같다. 속도 = $k[A]^2[B]$.

왜냐하면 실험 1에서 반감기를 보면 A의 농도가 10M에서 5M로 농도가 반으로 감소될 때 반감기는 40초이나, 5M에서 2.5M로 반으로 감소될 때에는 반감기는 80초이므로 반감기가 A의 농도에 반비례 관계가 있음을 추론할 수 있고 A에 대해서는 2차 속도식이라는 것을 추론할 수 있다. B의 농도가 5M일 때에는 A의 반감기가 40초이나 10M일 때에는 반감기가 20초이다. 즉, B의 농도가 2배가 될 때 속도가 2배가 되었다는 것을 의미한다. 즉 B에 대해서는 1차가 된다.

⇒ $v = k[A]^2[B]^1$

B의 농도가 매우 크므로 변동 없다고 가정 → 상수 취급

$v = k'[A]^2$ ($k' = k[B]$); 유사 2차 반응

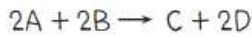
(2) 속도상수 k'값과 k값 구하기

$t_{1/2} = \frac{1}{k'[A]_0}$

$k' = \frac{1}{t_{1/2}[A]_0} = \frac{1}{40s \times 10 \times 10^{-2}}$ (실험1 데이터 대입)
 $= 0.25/M \cdot s$

∴ $k = \frac{k'}{[B]} = \frac{0.25}{5} = 0.05/M^2s$

● 유사 1차 반응



시간(t)(s)	[B] = 10M	[B] = 20M
	실험 1 [A] (mol/L)	실험 2 [A] (mol/L)
0	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-2}
10.	8.4×10^{-3}	5.0×10^{-3}
20.	7.1×10^{-3}	2.5×10^{-3}
30.	6.0×10^{-3}	1.3×10^{-3}
40.	5.0×10^{-3}	6.3×10^{-4}

2배

40s

10s, 10s, 10s, 10s

(1) 전체 반응의 속도식은 다음과 같다. 속도 = $k[A][B]^2$

왜냐하면 실험2의 데이터를 보면, A의 농도는 10초마다 반으로 줄어든다는 것을 알 수 있다.

1차 속도 반응식만이 반감기가 농도에 대하여 독립적이다. 이 반응은 A에 대하여 1차이다.

실험 1에서는 반감기가 40초이고 실험 2에서는 반감기가 10초이다. 이것은 실험 2가 실험 1보다 4배 빠르다는 것을 의미한다. 즉 B의 농도를 2배 올렸는데 속도가 4배 빨라진다는 것은 B에 대해서는 2차 반응이라는 것을 의미한다.

$$\Rightarrow v = k[A][B]^2$$

B의 농도가 매우 크므로 상수 취급

$$v = k'[A] \quad (k' = k[B]^2); \text{ 유사 1차 반응}$$

(2) 속도상수 k' 값과 k 값 구하기

i) 반감기 이용해서 구하기

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'}$$

$$40 = \frac{\ln 2}{k'} \quad (\text{실험 1 데이터 대입})$$

$$k' = \frac{\ln 2}{40}$$

cf) $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'} = \frac{\ln 2}{k[B]^2}$ 이므로 A의 반감기는 $[B]^2$ 에 반비례한다.

ii) 적분 속도식 이용해서 구하기

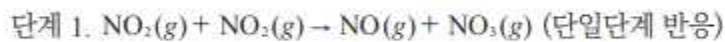
$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k't$$

$$\ln \frac{7.1 \times 10^{-3}}{1.0 \times 10^{-2}} = -k' \times 20s$$

$$k' = 1.7 \times 10^{-2} / s$$

$$k = \frac{k'}{[B]^2} = \frac{1.7 \times 10^{-2}}{10^2} = 1.7 \times 10^{-4} / M^2 s$$

• 반응 메커니즘



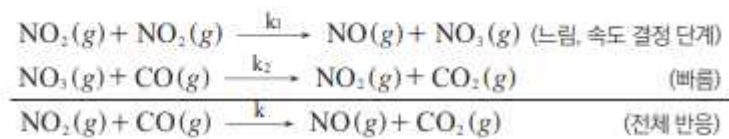
① 각각의 단일단계 반응을 모두 더하면 전체 반응식이 나온다.

② 분자도

단일단계 반응에서 참여하는 분자(반응물)의 개수를 분자도라고 하며 전체 반응에는 분자도라는 개념은 없고 오직 단일단계 반응에서만 분자도라는 개념이 있다. 위 단일단계 반응에서 단계 1, 2에서의 분자도는 모두 2이다.

③ 속도결정단계(rate determining step)

단일단계 반응 중 어느 한 단계는 다른 단계보다 대단히 느리게 일어나는 단계가 있으며 반응메커니즘에서 가장 느린 단계를 속도결정단계(rate determining step)라고 한다. 속도결정단계가 있을 경우에 그 단계의 속도식을 표현하면 전체 반응의 속도식을 표현한 것이다.



그러므로, 속도 = $\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = k[NO_2]^2 = k_1[NO_2]^2$ 이다.

④ 중간체

단일단계 반응에서 어느 단계에서 나타났다가 어느 단계에서 사라지는 화학종을 중간체라고 하며 중간체는 전체 반응식에도 나타나지 않고 속도식에도 나타나지 않는다. 위 반응에서의 중간체는 $NO_3(g)$ 이다.

※ 메커니즘에서 말아야 할 것

- 속도식을 통해 메커니즘 추론하기

- 메커니즘을 통해 속도식 추론하기

① 사전평형

② 정류상태 근사

(1) 속도식을 통해 메커니즘 추론하기

다음 반응은 2차 속도식을 따른다.



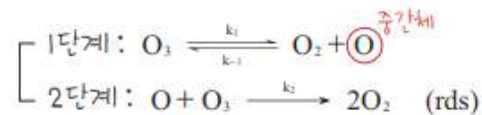
이 반응에 대한 메커니즘을 제안하라.

해설)



(2) 메커니즘을 통해 속도식 추론하기

① 사전평형 이용



2단계가 r.d.s이므로 속도식 : $v = k_2[\text{O}][\text{O}_3]$; O는 중간체이므로 속도식에 포함되면 안된다

중간체 소거를 위해 평형상수 이용 : $K = \frac{[\text{O}_2][\text{O}]}{[\text{O}_3]}$

$$\rightarrow [\text{O}] = \frac{K[\text{O}_3]}{[\text{O}_2]}$$

$$v = k_2 \cdot \frac{K[\text{O}_3]}{[\text{O}_2]} [\text{O}_3] = k \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]}$$

- O_2 농도 증 2배로 몰리면 속도는 $\frac{1}{2}$ 배

O_3 농도 증 2배로 몰리면 속도는 4배

- $k_1 \gg k_2$

② 정류상태 근사법(steady-state approximation) 이용

정류상태 근사법이란 중간체는 어느 단계에서 나타났다가 다른 단계에서 사라지게 되므로 그 중간체의 시간에 따른 농도변화는 0으로 놓고 중간체를 소거하는 방법을 말한다. 위 오존의 분해 반응에서는 중간체가 O이므로 중간체 O의 농도변화는 다음과 같으며 이 값은 0이다.

$$\frac{d[O]}{dt} = k_1[O_3] - k_{-1}[O_2][O] - k_2[O][O_3] = 0 \text{ 따라서 중간체의 농도는}$$

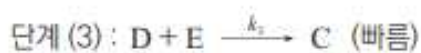
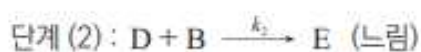
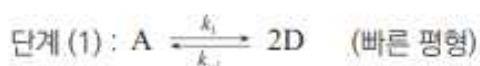
$$[O] = \frac{k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]} \text{ 이며 속도식에 대입하면}$$

$$\begin{aligned} V &= k_2[O][O_3] \\ &= k_2 \cdot \frac{k_1[O_3]^2}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]} \text{ 매우 작아 무시} \\ &= \frac{k_2}{k_{-1}} \cdot k_1 \cdot \frac{[O_3]^2}{[O_2]} \\ &= k \cdot \frac{[O_3]^2}{[O_2]} \end{aligned}$$

cf) 정류상태 근사에서는 분모의 더하기 중 어느 하나는 값이 작으므로 무시하는 과정이 있으며 사전평형에서 구한 속도식과 정류상태 근사로 구한 속도식은 같다.

③ 속도식 추론(추가)

다음은 $A + B \rightarrow C$ 반응에 대한 반응 메커니즘이다.



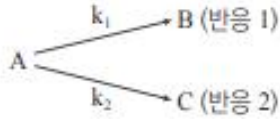
사전평형을 이용하여 속도식을 구하면 다음과 같다.

전체 반응 속도 $v = k_2[D][B]$ 이고 단계 (1)이 평형이므로 평형상수 $K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[D]^2}{[A]}$ 이

며 $[D] = \left(\frac{k_1}{k_{-1}}[A]\right)^{\frac{1}{2}}$ 이므로 전체 반응 속도 $v = k_2\left(\frac{k_1}{k_{-1}}[A]\right)^{\frac{1}{2}}[B]$ 이다.

④ 속도식 추가

아래와 같이 단일단계 반응으로 반응물 A가 B로도 C로도 변화되는 과정의 속도식은 두 과정의 속도식을 더한 값이다.



$v_1 = k_1[A]$ 이고 $v_2 = k_2[A]$ 이며 전체 반응속도 $v = v_1 + v_2 = (k_1 + k_2)[A]$ 이다.

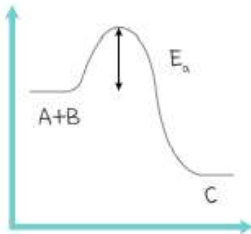
아레니우스(속도상수 k의 온도 의존성)

$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$ (A: 잭음족, E_a : 활성화 에너지, R: 기체상수, T: 절대온도)

i) 식의 유도



- ① 충돌빈도 = $z[A][B]$; 농도에 비례
- ② 배향 = p
- ③ 활성화 에너지



$f = e^{-E_a/RT}$ (f: 활성화 에너지를 넘어가는 분자분율)

$v = pzf[A][B]$

$k = pzf$

$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$

ii) 의미성

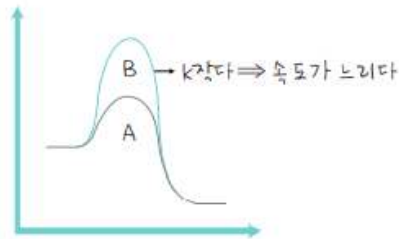
① A = 1로 가정

$E_a = 0 \quad k = e^0 = 1$

$E_a = 1RT \quad k = e^{-1} = 0.37$

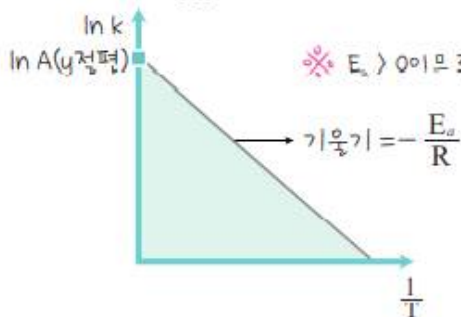
$E_a = 2RT \quad k = e^{-2} = 0.14$

→ E_a 와 k 는 반비례



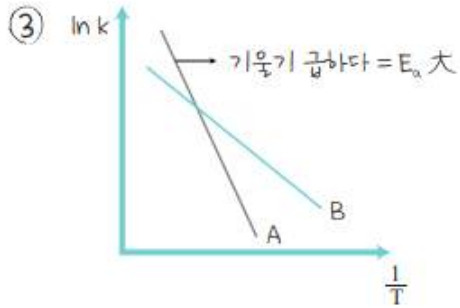
② $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$

$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$



※ $E_a > 0$ 이므로 기울기는 항상 음의 기울기

- y절편으로부터 잭음족을 구할 수 있다.
- 기울기를 통해 E_a 를 구할 수 있다.
- 온도를 높이면 k 값 커진다(속도 빨라진다)



- 기울기가 급하다 = E_a 大
 - 온도가 높아지면
 - A는 급하게 k 증가
 - B는 완만하게 k 증가
- E_a 가 큰 것이 온도를 높이면 반응속도가 더욱 급하게 빨라진다

④ E_a , A가 온도에 무관하다고 가정

$$\begin{cases} \ln k_1 = -\frac{E_a}{RT_1} + \ln A \\ \ln k_2 = -\frac{E_a}{RT_2} + \ln A \end{cases}$$

$$\ln k_1 - \ln k_2 = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

cf) Clausius-Clapeyron식

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT} + \frac{\Delta S_{\text{vap}}}{R}$$

cf) 속도상수 k의 성질

- ① 활성화 에너지(E_a)와는 반비례한다.
- ② 온도가 증가하면 속도상수는 증가한다. 단, 활성화 에너지가 큰 반응은 속도상수가 더 큰 폭으로 증가한다. 예를 들어 발열 반응에서는 역반응의 활성화 에너지는 정반응의 활성화 에너지보다 크므로 온도를 높이면 역반응의 속도상수 k_{-1} 은 정반응의 속도상수 k_1 보다 더 큰 폭으로 증가하게 된다.
- ③ 정촉매를 사용하면 활성화 에너지가 낮아지므로 속도상수는 커지고 부촉매를 사용하면 활성화 에너지가 높아지므로 속도상수는 작아진다.
- ④ 반응물의 농도를 높이거나 낮추어도 속도상수는 변함이 없다. 즉 속도상수는 농도에 영향을 받지 않는다.

cf) 활성화 에너지(E_a)의 성질

- ① 활성화 에너지(E_a)는 속도상수 k와는 반비례한다.
- ② 온도가 증가하거나 감소하여도 활성화 에너지는 변함이 없다. 활성화 에너지에 영향을 주는 요인은 오직 촉매이다.

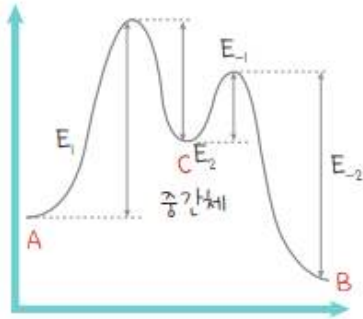
[문제]

반응식 $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} C \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} B$ 로 변하는 반응에서 각 단계의 속도상수를 k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2} 라 하면 $k_2 > k_{-1} > k_1 > k_{-2}$ 이다.

- (1) 전체 반응은 발열반응인가? 흡열반응인가?
- (2) A에서 B로 가는 과정에서 속도 결정 단계는?(X → Y로 표기)
- (3) A에서 B로 가는 과정에서 전이상태는 ()개 있다.

해설)

k는 E_a 와 반비례하므로 $E_{a2} < E_{a1} < E_{a1} < E_{a2}$



- (1) 전체 반응은 발열반응인가? 흡열반응인가? 발열반응
- (2) A에서 B로 가는 과정에서 속도 결정 단계는? A→C
- (3) A에서 B로 가는 과정에서 전이상태는 (2)개 있다.

[문제]

100K에서의 속도상수보다 200K의 속도상수가 2배가 된다면 이 반응의 활성화 에너지는?

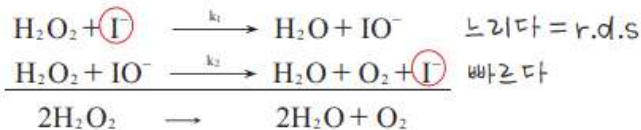
해설)

$$\ln k_1 - \ln k_2 = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{1}{2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{200} - \frac{1}{100} \right) \text{ 이므로 } E_a = 200 \times R \times \ln 2 \text{이다.}$$

● 촉매

: 들어갔다가 나오는 물질로 전체반응식에는 나오지 않지만 속도식에는 나올 수 있다



$$v = k_1[\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-]$$

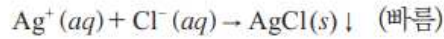
위 반응에서 I^- 은 1단계에서 들어갔는데 2단계에서 그대로 회수되었으며 이를 촉매라고 한다. 촉매는 전체 반응식에는 나타나지 않으나 속도식에는 표현될 수 있다. 반면 중간체인 IO^- 은 전체 반응식에도 속도식에도 나타나지 않는다.

cf) 촉매는 오직 활성화 에너지에 영향을 주므로 반응 속도를 빠르게 하거나 느리게 할 뿐이다. 따라서 촉매는 ΔH , ΔG , 생성물의 양 등에는 영향을 주지 않는다.

- 반응속도에 영향을 미치는 요인

(1) 반응물질 자체의 성질

반응속도는 결합의 재배열이 일어나지 않는 반응의 경우에는 빠르고, 결합의 재배열이 일어나는 반응의 경우에는 느리다. 그러므로 이온반응은 결합의 재배열이 없어 빠르고, 공유결합 물질의 반응은 결합의 재배열이 있으므로 느리다.



(2) 농도

반응물질의 농도가 커질수록 입자의 충돌 횟수가 많아지므로 반응속도가 커진다. 반응 속도식에서도 구할 수 있다. $v = k[\text{A}]^m[\text{B}]^n$ 의 식이므로 속도는 농도에 비례한다.

(3) 온도

일반적으로 온도가 10°C 상승함에 따라 반응속도는 2~3배 증가하며, 이것은 분자의 평균 운동에너지가 상승함에 따라 활성화 에너지 이상의 에너지를 갖게 되는 분자수가 증가하기 때문이다

(4) 기체반응시의 압력

압력이 커지면 부피가 작아져 기체분자의 충돌 횟수가 증가하므로 반응속도가 커진다. 그러나 액체나 고체에서는 압력 변화가 반응속도에 영향이 없다.

(5) 촉매

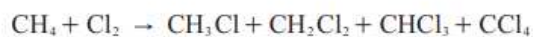
촉매란 자신은 변하지 않고 반응속도만을 변화시키는 물질을 말한다. 촉매는 활성화에너지를 감소시켜 반응속도를 증가시키는 정촉매와 활성화 에너지를 증가시켜 반응속도를 감소시키는 부촉매가 있다.

(6) 표면적

석탄의 연소반응에서 가루 석탄은 덩어리 석탄보다 더 잘 연소될 것이다. 이것은 표면적이 크면 클수록 반응속도가 빠르다는 것을 의미한다.

(7) 빛

알칸의 할로젠화 반응에서는 빛을 쬐여주어야 반응이 쉽게 일어나므로 빛도 반응속도를 결정하는 요인이 된다.

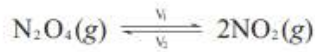


14. 화학 평형

1. 기본
2. 평형상수(K) 이용
3. 큰 샵틀리에

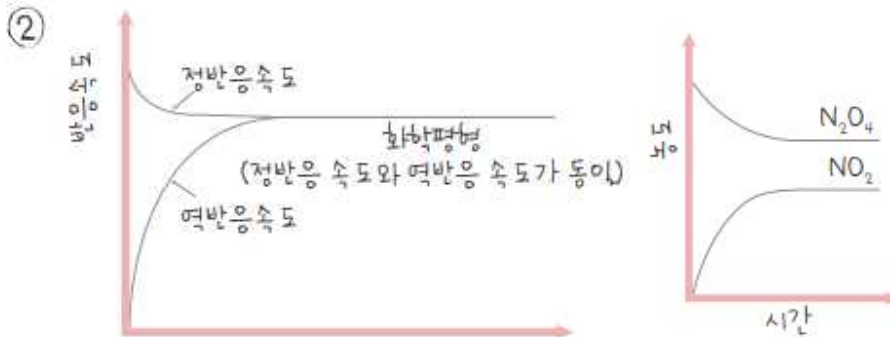
☀ 기본

- ① 평형이란 개념은 가역반응과 닫힌계에서만 존재한다

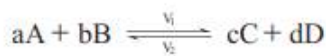


if) $V_1 = V_2$; 동적 평형 상태라면

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \text{이정} (\text{T 이정할 때}) \quad (K_c : \text{농도 평형상수})$$



- ③ 역규칙 : 정반응의 평형상수와 역반응의 평형상수는 반비례한다



$$K_c = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b} : \text{정반응의 평형상수}$$

$$\rightarrow \text{역반응의 평형상수}(K_c') : K_c' = \frac{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}$$

$$K_c \times K_c' = 1 \text{ 이므로 } K_c = \frac{1}{K_c'} : \text{역규칙}$$

- ④ 기체상 반응일 때는 부분압의 비로 표현한다



$$K_p = \frac{P_c^c \cdot P_d^d}{P_a^a \cdot P_b^b} \quad (K_p : \text{압력평형상수})$$

⑤ K_c 와 K_p 의 관계식 : $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$

$$P_A V = n_A RT$$

$$P_A = \frac{n_A}{V} RT$$

$$P_A = [A] RT$$

$$K_p = \frac{([C]RT)^c ([D]RT)^d}{([A]RT)^a ([B]RT)^b}$$

$$K_p = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} (RT)^{(c+d)-(a+b)} \quad \left(\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K_c \text{ 이므로 } \right)$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

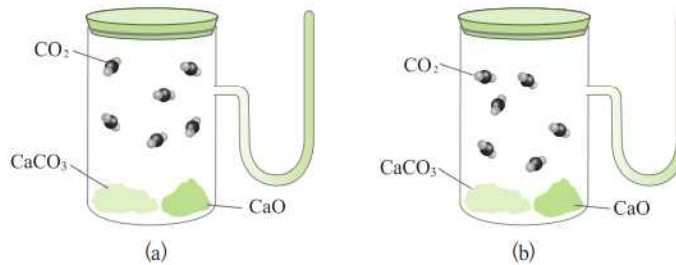
if) 생성물의 몰수 = 반응물의 몰수 ($\Delta n = 0$)이면 $K_p = K_c$

⑥ **복권이 평형에서 순수한(s), (l)는 평형상수식에서 무시한다**



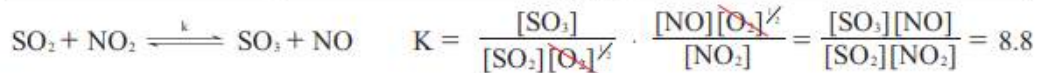
$$K_c = [\text{CO}_2]$$

$$K_p = P_{\text{CO}_2}$$



CaCO_3 와 CaO 의 양이 다름에도 불구하고, 같은 온도에서 (a)와 (b) 안에 있는 CO_2 의 평형압력은 같다.

⑦ **다중평형의 규칙**



→ 화학반응식을 더하면 K는 곱한다

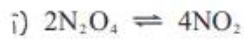
화학반응식을 빼면 K는 나눈다

평형상수는 보통 단위 없이 사용한다. 그 이유는 기본서의 범위를 벗어나므로 생략하기로 한다. 그러나 간단히 언급하자면, 평형상수는 반응에 참여하는 물질의 비이상적인 행동을 보정하는 항을 포함하고 있기 때문이라고 할 수 있다. 이 보정을 하고 나면 서로 상쇄되어 보정된 K는 단위를 가지지 않게 된다.

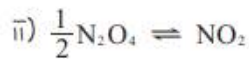
⑧ 계수규칙



$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = 10 \text{ 이라 가정하면}$$



$$K_c' = \frac{[\text{NO}_2]^4}{[\text{N}_2\text{O}_4]^2} = \left(\frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} \right)^2 = 10^2 = 100$$

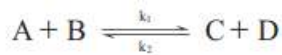


$$K_c'' = \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{N}_2\text{O}_4]^{\frac{1}{2}}} = \left(\frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} \right)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{10}$$

→ 화학반응식 계수가 2배 되면 K는 제곱하고

화학반응식 계수가 1/2배 되면 K는 $\sqrt{\quad}$ 씩 쓴다.

● 화학평형과 화학반응속도의 관련성



$$\left[\begin{array}{l} \text{정반응 속도} = k_1[\text{A}][\text{B}] \\ \text{역반응 속도} = k_2[\text{C}][\text{D}] \end{array} \right.$$

화학평형에서는 정반응 속도와 역반응 속도가 같으므로

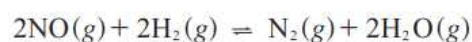
$$k_1[\text{A}][\text{B}] = k_2[\text{C}][\text{D}]$$

$$K = \frac{[\text{C}][\text{D}]}{[\text{A}][\text{B}]} = \frac{k_1}{k_2}$$

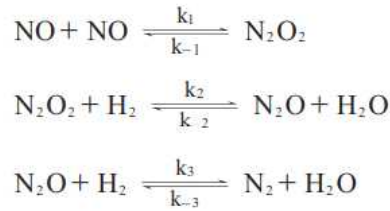
cf) 평형상수 $K = \frac{\text{정반응의 속도상수 } k_1}{\text{역반응의 속도상수 } k_2}$ 이므로 정반응의 속도상수와 역반응의 속도상수값의 크기를 알면 평형상수 K값이 1보다 큰지 작은지를 알 수 있다. 예를 들어 정반응의 속도상수 k_1 값이 역반응의 속도상수 k_2 보다 큰 값이라면 평형상수 K는 1보다 크다.

○ 반응속도론과 화학평형

화학반응 메커니즘 중 단일단계 반응속도와 전체 반응의 평형상수 사이에는 직접적인 관계가 있다.



반응 메커니즘은 다음과 같다면,



평형에서는 정반응 속도와 역반응 속도는 같으므로 위의 각 단일단계 반응은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$k_1[\text{NO}]^2 = k_{-1}[\text{N}_2\text{O}_2]$$

$$k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{H}_2] = k_{-2}[\text{N}_2\text{O}][\text{H}_2\text{O}]$$

$$k_3[\text{N}_2\text{O}][\text{H}_2] = k_{-3}[\text{N}_2][\text{H}_2\text{O}]$$

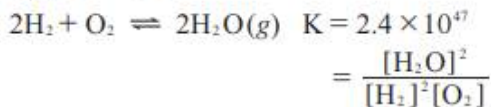
전체 반응의 평형상수 K는 각 반응의 평형상수를 곱한 값이며 이는 속도상수와 관계된다. 즉,

$$K = K_1 K_2 K_3 = \frac{k_1 k_2 k_3}{k_{-1} k_{-2} k_{-3}}$$

단일단계 반응의 정반응 속도상수들의 곱을 역반응 속도상수들의 곱으로 나누어 주면 전체 반응의 평형상수와 같다는 것을 알 수 있다.

☀ 평형상수(K) 이용

① 반응 정도 결정



[K값이 크다 → 생성물이 절대적으로 우세
K값이 작다 → 반응물이 절대적으로 우세

② 반응 방향 예측



if) 평형상수(평형이때의 농도) : $K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = 100$ (700K)
반응지수(임의의 시점에서의 농도) : $Q = \frac{[\text{HI}]_t^2}{[\text{H}_2]_t[\text{I}_2]_t} = 50$

→ 자발적 반응은 평형을 향해 가므로 정반응으로 진행

[Q < K → 정반응 우세
Q > K → 역반응 우세

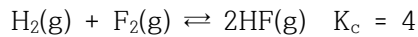
③ 계산

i) 평형농도가 주어진 경우 : 단순대입

ii) 평형농도가 주어지지 않은 경우 → ICE법

[문제 1]

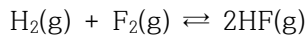
H₂(g)와 F₂(g) 반응에 대한 평형상수 K_c는 300K에서 4라고 가정한다.



만약 1몰의 H₂(g)와 1몰의 F₂(g)가 10L 반응 용기에서 반응을 한다면 평형상태에서 H₂(g), F₂(g), HF(g) 각각의 농도와 몰수는 얼마인가?

해설)

10L에 H₂(g)와 F₂(g)가 각각 1몰씩 들어 있으므로 초기농도는 0.1M이며 반응물만 들어 있으므로 반응은 정반응으로 진행된다.



I 0.1 0.1 0

C -x -x 2x

E 0.1-x 0.1-x 2x

$$K_c = 4 = \frac{[\text{HF}]^2}{[\text{H}_2][\text{F}_2]} = \frac{(2x)^2}{(0.1-x)^2}, \quad \frac{2x}{0.1-x} = 2 \text{이므로 } x = 0.05 \text{이다.}$$

따라서 평형에서의 농도는 [H₂] = [F₂] = 0.1 - x = 0.1 - 0.05 = 0.05M, [HF] = 2x = 2 × 0.05 = 0.1M이다. 평형에서의 각각의 몰수는 각각의 농도에 10배를 해주면 된다. H₂(g)의 몰수 = F₂(g)의 몰수 = 0.5mole이고 HF(g)의 몰수는 1mole이다.

[문제 2]

CO(g)와 H₂O(g)가 반응하여 CO₂(g)와 H₂(g)가 생성되는 반응에 대한 평형상수 K_c는 300K에서 4라고 가정한다.



만약 1L 용기에 반응물과 생성물 모든 화학종 1mole을 도입하여 평형에 도달했을 때 평형에서의 각각의 농도는?

해설)

반응물과 생성물을 모두 넣었으므로 반응의 이동 방향을 먼저 알아내는 과정이 필요하다. 모든 화학종 1몰을 1L 용기에 넣었을 때의 반응지수 Q를 구해보면

$$Q = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]} = 1 \text{이며 } Q < K \text{이므로 반응은 정반응으로 진행된다.}$$

	CO(g)	+ H ₂ O(g)	⇌	CO ₂ (g)	+ H ₂ (g)
I	1	1		1	1
C	-x	-x		x	x
E	1-x	1-x		1+x	1+x

$$K = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]} = \frac{(1+x)^2}{(1-x)^2} = 4, \quad \frac{1+x}{1-x} = 2 \text{이므로 } x = \frac{1}{3} \text{이다. 따라서 평형에서의 각각}$$

의 농도는 $[CO] = [H_2O] = 1 - x = 1 - \frac{1}{3} = \frac{2}{3} \text{M}$, $[CO_2] = [H_2] = 1 + x = 1 + \frac{1}{3} = \frac{4}{3} \text{M}$ 이다.

iii) 평형상수가 매우 큰 경우에 농도 계산법

평형상수가 매우 큰 경우에는 정반응으로 반응을 완결짓고 역반응으로 소량(x)만큼 진행시키는 방법으로 평형에서의 농도를 계산한다.

[문제]

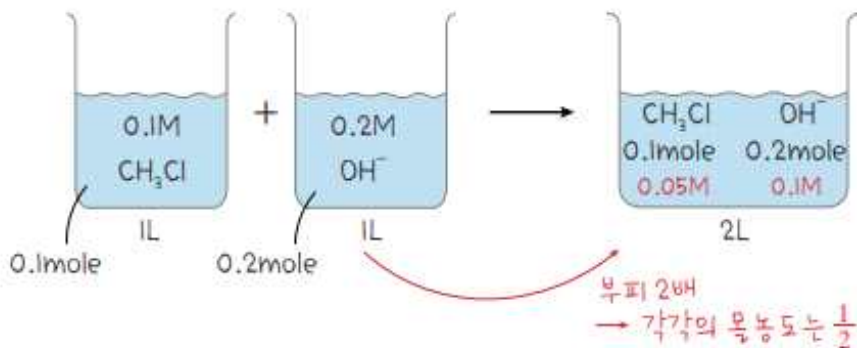
클로로메탄은 수용액 내에서 Cl⁻가 OH⁻로 바뀌는 치환반응이 일어난다.



K_c는 10¹⁶이다. 같은 부피의 0.1M CH₃Cl과 0.2M NaOH를 반응시켰을 때 CH₃Cl, CH₃OH, OH⁻ 그리고 Cl⁻의 평형농도를 계산하여라.

해설)

같은 부피의 두 용액을 섞었으므로 부피가 2배가 되어 초기 몰농도는 반이 된다.



- $\text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow 2\text{L} : 0.1\text{mol} = 1\text{L} : 0.05\text{mol} (0.05\text{M})$] 초기농도
- $\text{OH}^- \rightarrow 2\text{L} : 0.2\text{mol} = 1\text{L} : 0.1\text{mol} (0.1\text{M})$

$$K = 10^{16} = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}][\text{Cl}^-]}{[\text{CH}_3\text{Cl}][\text{OH}^-]} \quad (\text{생성물 우세})$$

→ K값이 크므로 100% 정반응으로 진행되고 역반응으로 소량 진행된다고 본다

	$\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$				
I	:	0.05	0.1	0	0
정반응 완결:		-0.05	-0.05	0.05	0.05
		0	0.05	0.05	0.05
역으로 x만큼:		x	x	-x	-x
		x	0.05+x	0.05-x	0.05-x

→ K값에 대입

$$K = \frac{(0.05-x)(0.05-x)}{x(0.05+x)} = 10^{16}$$

$$\therefore x = 5 \times 10^{-18}$$

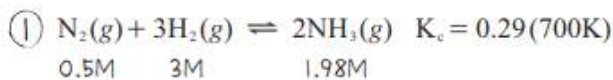
$$[\text{CH}_3\text{Cl}] = 5 \times 10^{-18}\text{M}, [\text{CH}_3\text{OH}] = [\text{OH}^-] = [\text{Cl}^-] = 0.05\text{M}$$

☀ 르 샤텔리에의 원리

※ 평형 혼합물의 조성을 변화시키는 요인: 농도, 압력, 온도의 변화, 공통이온 효과

농도, 압력, 공통이온 효과에 의해 평형이 이동할 때에는 평형상수 K값에는 변화가 없으나 온도가 변화되었을 때에는 평형상수 K값에 변화가 생긴다.

1. 농도의 변화



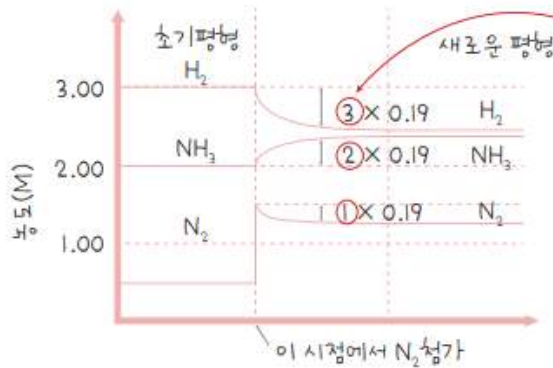
- ┌ N_2 첨가 → 정반응 진행 (N_2 큰 증가는 방향으로)
- ├ H_2 첨가 → 정반응 진행
- └ NH_3 첨가 → 역반응 진행

② Q_c 판단 (평형이 깨진 그 시점의 농도)

$$\text{N}_2 \text{ 농도 큰 변화시킴: } 0.5\text{M} \rightarrow 1.5\text{M}$$

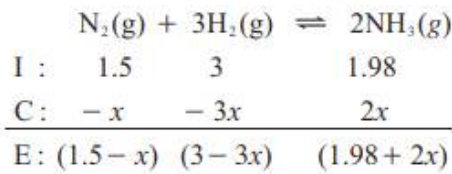
$$Q_c = \frac{1.98^2}{1.5 \times 3^3} \quad \left(K_c = \frac{1.98^2}{0.5 \times 3^3} \right)$$

→ $Q_c < K_c$; 정반응 진행



※ 늘어나고 줄어드는 정도를 통해 반응의 몰 비를 추정할 수 있다. 단, 평형상수는 둘 다 0.29로 동일

③ 새로운 평형



$$K_c = 0.29$$

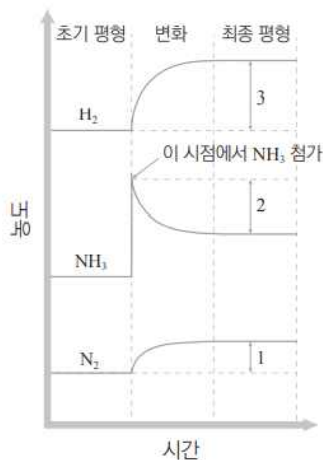
$$= \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{(1.98 + 2x)^2}{(1.5 - x)(3 - 3x)^3}$$

$$\therefore x = 0.19$$

cf) 위 그림에서 알아낼 수 있는 내용

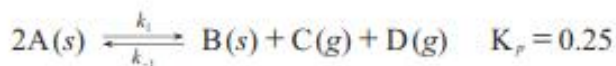
- (1) N_2 를 첨가하여 정반응으로 진행하며 새로운 평형으로 재편될 때 N_2 는 1만큼 줄어들 때 H_2 는 3만큼 줄어들고 NH_3 는 2만큼 증가되었으므로 화학 반응식의 계수가 1 : 3 : 2라는 것을 알 수 있다.
- (2) 새로운 평형으로 재편되어 가는 과정은 화학 평형을 향해 자발적으로 진행되는 과정이므로 이 과정에서의 깃스 함수의 변화 $\Delta G < 0$ 이다.
- (3) N_2 의 몰농도가 0.5M에서 1.5M로 증가시켰을 때 정반응이 진행하며 N_2 의 양이 줄어들기는 하나 초기값인 0.5M보다 더 작아지지는 않는다.

④ 평형 혼합물에 NH_3 를 첨가한 후에 각 화학종의 농도변화



〈 평형혼합물에 NH_3 를 첨가한 후 H_2 , N_2 , NH_3 의 농도 변화〉
 단 3, 2, 1은 그 변화비만을 의미한다. H_2 의 증가폭과 N_2 의 증가폭에 유념할 것을 요한다. H_2 는 2몰의 NH_3 가 분해되면 3몰의 H_2 가 생성되고 N_2 는 1몰이 생성되므로 H_2 의 증가폭은 N_2 의 증가폭의 3배가 될 것이다.

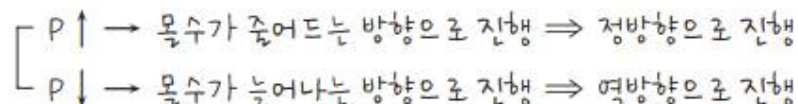
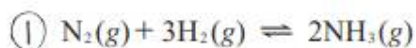
⑤ 고체나 액체가 포함 되어있는 반응식인 경우



- (1) 평형에서 반응 용기에 고체 A(s)를 첨가하여도 고체의 첨가는 평형 이동을 일으키지 않으므로 생성물의 질량은 변화되지 않는다.
- (2) $K_p = P_C \times P_D = 0.25$ 이므로 평형에서의 C(g)와 D(g)의 부분압력은 각각 0.5atm이다.
- (3) 반응 용기의 부피를 변화시켜 압력을 변화시켜도 새로운 평형에서의 C(g)와 D(g)의 부분압력은 각각 0.5atm으로 변화되지 않는다. 왜냐하면 평형상수 K_p 는 압력의 변화에 의해서 변화되지 않기 때문이다.

2. 압력의 변화

→ (g) 상태 임은 먼저 확인해야 한다!



cf) 압력의 변화로 평형의 이동을 고려할 때에는 기체만 고려함을 명심할 것. 즉 액체나 고체는 무시한다.

② Q_c 로 판단

i) 부피 $\frac{1}{2}$ 배 = P 2배 = M농도 2배 (몰 수 는 변함없음) = 부분압 2배

$$Q_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

→ 분모의 증가비율 > 분자의 증가비율

→ $Q_c < K_c$

→ 정반응 진행

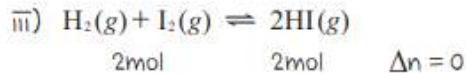
ii) 부피 2배 = P $\frac{1}{2}$ 배 = M농도 $\frac{1}{2}$ 배 (부분압 $\frac{1}{2}$ 배)

$$Q_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

→ 분모의 감소비율 > 분자의 감소비율

→ $Q_c > K_c$

→ 역반응 진행



부피 $\frac{1}{2}$ 배 = P 2배 = M 2배 (부분압도 2배)

$$Q_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

→ 분모의 증가비율 = 분자의 증가비율

$$\rightarrow Q_c = K_c$$

→ 압력에 의한 평형이동 없음

※ $\Delta n = 0$ 일 때

$$1. K_p = K_c(RT)^{\Delta n} \rightarrow K_p = K_c$$

$$2. P \text{에 의한 평형이동 없음} \rightarrow Q_c = K_c$$

$$3. \Delta H = \Delta E + \Delta nRT \rightarrow \Delta H = \Delta E$$

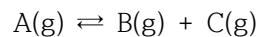
cf) 부피를 줄이거나 늘린 그 시점에서는 반응하거나 생성되는 기체의 몰농도나 부분압의 변화가 생기게 되고 분모와 분자의 증감비율이 달라지는 경우 Q와 K의 차이가 생기므로 평형이 이동하게 된다.

③ 비활성 기체를 첨가한 경우

반응물, 생성물과 화학반응을 하지 않는 기체

[문제]

다음 반응의 평형상수는 300K에서 $K_p = 4.5$ 이다.



300K에서 전체압 8atm에서 평형을 이룬 계에는 A(g)가 2atm, B(g), C(g)는 각각 3atm씩 섞여 있다. 다음과 같은 조건의 변동으로 계의 평형은 어느 쪽으로 이동할 것인가?

- (1) 전체 압력은 8atm 그대로 유지하면서 불활성 기체 D(g)를 가해주었다.
- (2) 계의 부피를 그대로 유지하면서 불활성 기체 D(g)를 가해주었다.

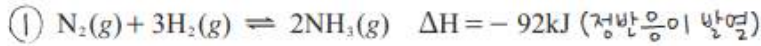
해설)

- (1) 불활성 기체 D(g)를 첨가하면 D(g)의 압력이 존재하므로 전체 압력은 커지게 되는데도 전체 압력이 8atm으로 유지된다고 하였으므로 용기의 부피가 증가한 것이다. 따라서 A(g), B(g), C(g)의 부분압력은 감소하게 된다. 이 순간의 반응지수 Q는 다음과 같다.

$Q_p = \frac{P_B \times P_C}{P_A}$ 이며 분모의 감소비율 < 분자의 감소비율이고 $Q_p < K_p$ 이므로 평형은 오른쪽 정반응으로 이동한다.

- (2) 계의 부피를 유지하였으므로 D(g)의 압력이 존재하여 전체압은 증가되나 A(g), B(g), C(g)의 부분압력은 변화되지 않는다. 즉 $Q_p = K_p$ 이므로 평형의 이동이 일어나지 않는다.

3. 온도의 변화



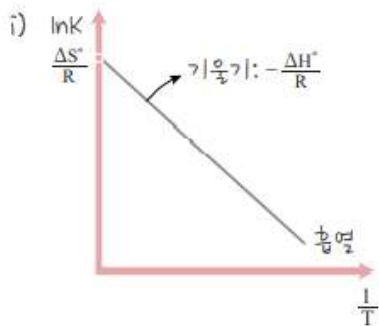
$\left[\begin{array}{l} \text{온도 } \downarrow \rightarrow \text{발열반응 쪽으로 진행} \rightarrow \text{정반응으로 진행} \\ \text{온도 } \uparrow \rightarrow \text{흡열반응 쪽으로 진행} \rightarrow \text{역반응으로 진행} \end{array} \right.$

cf) NH_3 의 수득률을 높이려면? 압력을 높이고, 온도를 낮춘다.

② Van't Hoff (평형상수 K의 온도의존성)

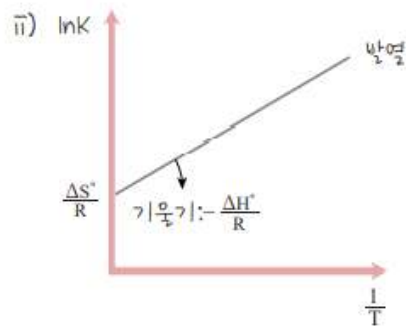
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$



$\Delta H^\circ > 0$ (흡열): 음의 기울기

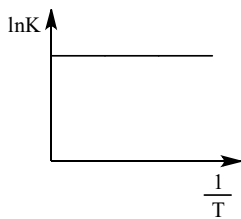
온도 ↑ (= $\frac{1}{T}$ ↓) = K 증가



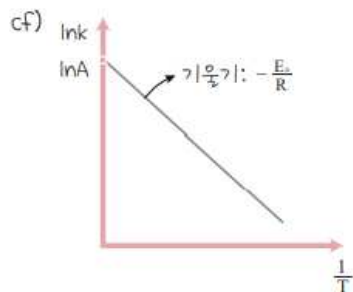
$\Delta H^\circ < 0$ (발열): 양의 기울기

온도 ↑ (= $\frac{1}{T}$ ↓) = K 감소

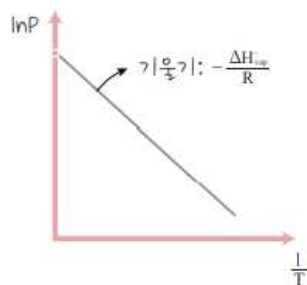
cf) $\Delta H^\circ = 0$ 인 반응이라면 $\ln K$ 와 $\frac{1}{T}$ 에 대한 그림이 $\ln K$ 값이 일정한 직선이 나오게 되며 이 경우에는 온도에 의해서 평형상수가 변하지 않는다.



ii) 아레니우스식과 클라우지우스-클라페이론식과의 비교

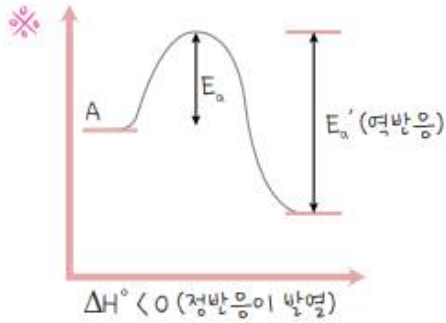


온도 ↑ → 반응속도 ↑



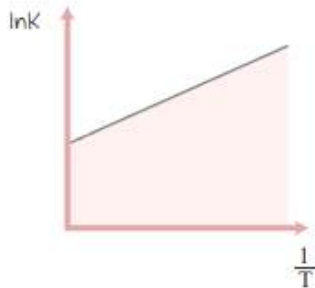
온도 ↑ → 증기압 ↑

③ $A + B \rightleftharpoons C + D$ $\Delta H^\circ < 0$ (어떤 반응이 정반응이 발열 반응이라면)



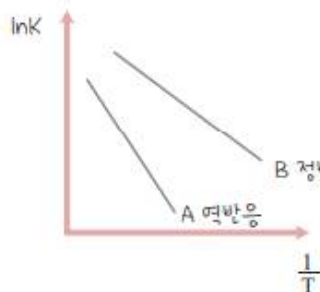
i) 르 샤틀리에 : 온도 ↑ → 흡열반응쪽으로 진행 → 역반응 진행

ii) 반트호프



$T \uparrow \rightarrow K \downarrow \rightarrow$ 역반응 진행

iii) 아레니우스 : $E_a < E_a'$



$T \uparrow \rightarrow E_a$ 가 큰 것이 반응속도가 급하게 빨라진다

→ 역반응 진행

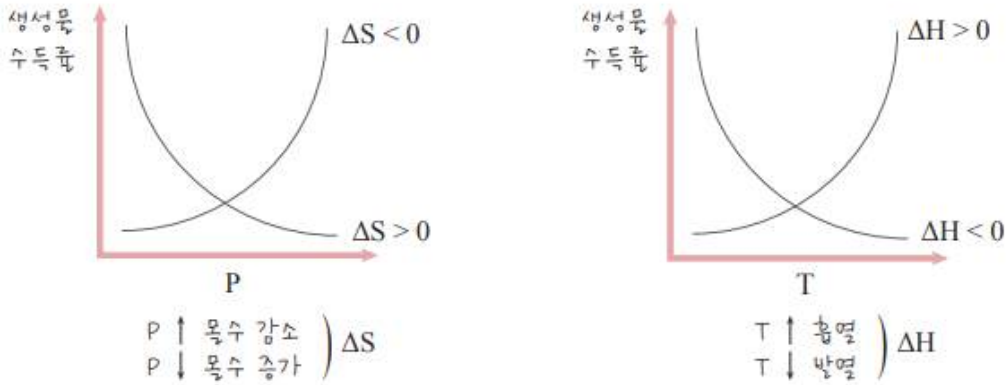
⇒ 모두 일치!

④ $\Delta H^\circ, \Delta S^\circ$ 가 온도에 무관하다고 가정

$$\begin{cases} \ln K_1 = -\frac{\Delta H^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \\ \ln K_2 = -\frac{\Delta H^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \end{cases}$$

$$\ln K_1 - \ln K_2 = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

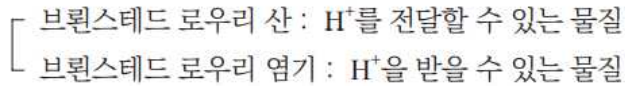
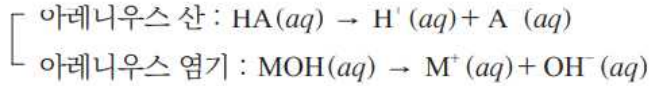
- $A + B \rightleftharpoons C + D$ 반응에서의 생성물의 수득율과 압력, 온도와의 그래프



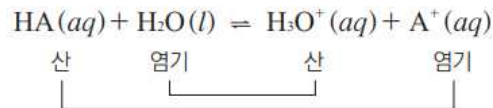
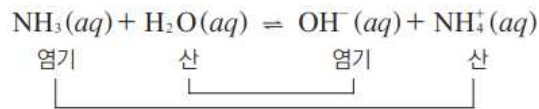
- ① 생성물의 수득율과 압력의 그림에서 양의 기울기는 가지는 반응은 압력을 높이면 생성물의 수득율이 증가하는 그림이며 압력을 높이면 몰수가 줄어드는 방향으로 평형이 이동하는 르 샤틀리에의 원리상 반응물의 몰수가 생성물의 몰수보다 크다는 의미이다. 즉 반응이 일어나면 반응의 엔트로피 변화 $\Delta S < 0$ 이다.
- ② 생성물의 수득율과 압력의 그림에서 음의 기울기는 가지는 반응은 압력을 높이면 생성물의 수득율이 감소하는 그림이며 압력을 낮추면 몰수가 늘어나는 방향으로 평형이 이동하는 르 샤틀리에의 원리상 반응물의 몰수가 생성물의 몰수보다 작다는 의미이다. 즉 반응이 일어나면 반응의 엔트로피 변화 $\Delta S > 0$ 이다.
- ③ 생성물의 수득율과 온도의 그림에서 양의 기울기는 가지는 반응은 온도를 높이면 흡열 반응쪽으로 평형이 이동하는 르 샤틀리에의 원리상 온도를 높혀 정반응으로 진행시켜 생성물의 수득율을 증가시켰으므로 정반응이 흡열 반응이라는 의미이다. 즉 $\Delta H > 0$ 이다.
- ④ 생성물의 수득율과 온도의 그림에서 음의 기울기는 가지는 반응은 온도를 높이면 흡열 반응쪽으로 평형이 이동하는 르 샤틀리에의 원리상 온도를 높여 역반응으로 진행시켜 생성물의 수득율을 감소시켰으므로 정반응이 발열 반응이라는 의미이다. 즉 $\Delta H < 0$ 이다.

15. 수용액에서의 평형(산-염기)

- 산-염기의 개념 : 아레니우스, 브뢴스테드 로우리 이론



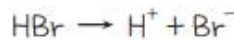
- 짝산-짝염기



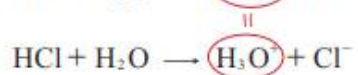
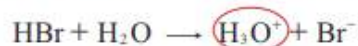
브뢴스테드-로우리의 염기는 하나 혹은 그 이상의 비공유 전자쌍을 가지고 있다.

강산과 약산, 강염기와 약염기

1. 강산 : 물속에서 100% 해리



※ 평준화 효과 : 물속에서 해리되면 HBr이나 HCl은 산성도 동일



ex) 물에 HCl 3.65g(0.1mole)을 녹여 1L 용액을 만들었을 때 수용액의 pH?

HCl의 초기농도 = 0.1M이고 HCl은 강산이므로 물속에서 100% 해리되어 $[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = 0.1\text{M}$ 이다. 따라서 $\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 0.1 = 1$ 이다.

2. 약산: 물속에서 100% 해리되지 않음

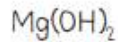
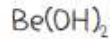


※ 유기화학에서의 강산, 약산은 비교 상대적 개념이다. 하지만 일반화학에서는 강산, 약산이 정해져 있다.

3. 강염기: 물속에서 100% 해리



4. 약염기: 물속에서 100% 해리되지 않음

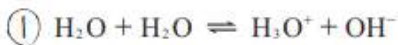


ex) 물에 NaOH 0.4g(0.01mole)을 녹여 1L 용액을 만들었을 때 수용액의 pH?

NaOH의 초기농도 = 0.01M이고 NaOH는 강염기이므로 물속에서 100% 해리되어 $[\text{Na}^+] =$

$[\text{OH}^-] = 0.01\text{M}$ 이다. 따라서 $\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = -\log \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 12$ 이다.

● 물의 해리



$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \quad 55.5\text{M}$$

$$K_w = K[\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14} \quad (25^\circ\text{C}) \quad (K_w: \text{물의 이온곱 상수}) \rightarrow \text{온도에만 의존}$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}, \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

→ 물 속에서는 항상 성립

cf) 산의 해리에 의해 생성된 양성자 H^+ 은 너무 반응성이 커서 용액 속에 존재할 수 없고 물 분자의 산소 원자와 결합하여 삼각 피라미드 형태의 H_3O^+ 으로 존재한다. 즉 물속에서는 $\text{H}^+ = \text{H}_3\text{O}^+$ 이다.

② $[H_3O^+] = [OH^-]$ 인 경우

$$K_w = 10^{-14} = [H_3O^+]^2$$

$$[H_3O^+] = 10^{-7}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = 7 \text{ (25}^\circ\text{C, } K_w = 10^{-14}\text{일때)}$$

$$\left[\begin{array}{l} \text{산성} : [H_3O^+] > [OH^-] \rightarrow pH < 7 \text{ (25}^\circ\text{C)} \\ \text{염기성} : [H_3O^+] < [OH^-] \rightarrow pH > 7 \text{ (25}^\circ\text{C)} \end{array} \right.$$

[문제] 물의 이온곱 상수는 다음과 같이 온도가 변하면 변한다.

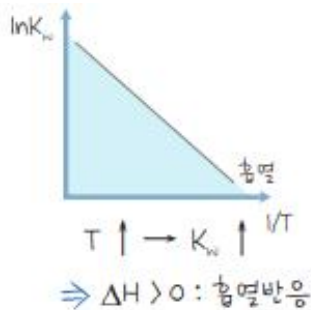
$$0^\circ\text{C} : K_w = 1.2 \times 10^{-15}$$

$$18^\circ\text{C} : K_w = 0.64 \times 10^{-14}$$

$$25^\circ\text{C} : K_w = 1.00 \times 10^{-14}$$

(1) 물의 자동이온화 반응은 발열 반응인가? 흡열 반응인가?

온도가 증가함에 따라 물의 이온곱 상수(평형상수)가 증가하였으므로 물의 자동이온화 반응은 흡열 반응이다.

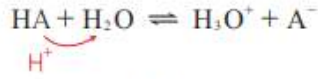


(2) 18°C 에서 $K_w = 0.64 \times 10^{-14}$ 이므로 $[H_3O^+] = [OH^-]$ 이면 $K_w = 0.64 \times 10^{-14} = [H_3O^+]^2$ 이므로 $[H_3O^+] = 8 \times 10^{-8}$ 이고 $pH = -\log [H_3O^+] = -\log 8 \times 10^{-8} = 7.09$ 이다. pH가 7보다 크므로 염기성으로 착각할 수 있으나 온도가 변하여 K_w 값이 변하며 pH가 7이 아닐 뿐이지 $[H_3O^+] = [OH^-]$ 는 성립하므로 pH=7.09라고 하여도 여전히 중성이다.

● 약산 혹은 약염기의 pH

약산인 CH_3COOH 6g(0.1mole)을 물에 녹여 1L용액을 만들었을 때는 약산의 초기농도는 0.1M이나 pH를 구하기 위해서는 CH_3COOH 는 약산이므로 물속에서 몇 %가 해리되는지를 알아야 한다. 만약 10%가 해리된다면(이온화도 $\alpha = 0.1$) $[H_3O^+]$ 는 0.01M이므로 $pH = -\log [H_3O^+] = -\log 0.01 = 2$ 이다. 즉 약산의 pH를 구하기 위해서는 몇 %가 해리되는지(이온화도 α)를 알아야 한다. 이 이온화도는 농도가 묽어지면 증가하는 성질이 있어서 농도에 무관한 산의 이온화상수(K_a)나 염기의 이온화상수(K_b)를 이용하여 약산, 약염기의 pH를 구할 수 있다.

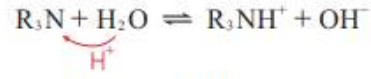
- 산의 이온화상수(K_a), 염기의 이온화상수(K_b)



$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K_a = K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

산의 이온화상수(평형상수)



$$K = \frac{[\text{R}_3\text{NH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{R}_3\text{N}][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K_b = K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{R}_3\text{NH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{R}_3\text{N}]}$$

염기의 이온화상수(평형상수)

- 산의 이온화상수(K_a)와 이온화도(α)의 관계

	$\text{HA}(aq) \rightleftharpoons \text{H}^+(aq) + \text{A}^-(aq)$		
처음농도	C		
나중농도	$-C\alpha$	$+C\alpha$	$+C\alpha$
평형농도	$C(1-\alpha)$	$C\alpha$	$C\alpha$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{(C\alpha)^2}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$$

- 강산의 경우 100% 해리되므로 이온화도(α) = 1이다. 따라서 $K_a = \infty$ 이다.
- 약산의 경우 이온화도(α)가 매우 작으므로 0으로 놓으면 $K_a = C\alpha^2$ 이다. 따라서 $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}}$ 이며 $[\text{H}_3\text{O}^+] = C\alpha = \sqrt{C \cdot K_a}$ 이다.

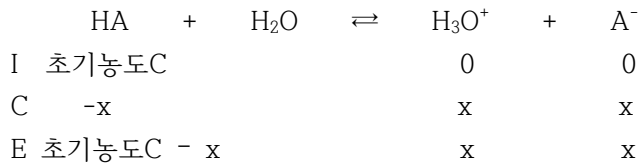
- 염기의 이온화상수(K_b)와 이온화도(α)의 관계

	$\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+(aq) + \text{OH}^-(aq)$		
처음농도	C		
나중농도	$-C\alpha$	$+C\alpha$	$+C\alpha$
평형농도	$C(1-\alpha)$	$C\alpha$	$C\alpha$

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = \frac{(C\alpha)^2}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$$

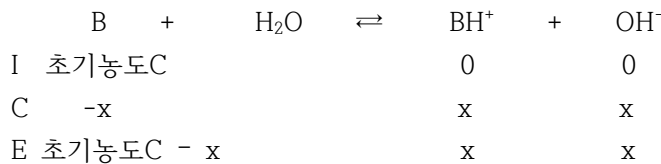
- 강염기의 경우 100% 해리되므로 이온화도(α) = 1이다. 따라서 $K_b = \infty$ 이다.
- 약염기의 경우 이온화도(α)가 매우 작으므로 0으로 놓으면 $K_b = C\alpha^2$ 이다. 따라서 $\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C}}$ 이며 $[\text{OH}^-] = C\alpha = \sqrt{C \cdot K_b}$ 이다.

- 산의 이온화상수(K_a), 염기의 이온화상수(K_b)를 이용한 pH구하기



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{x^2}{\text{초기농도} C - x} \quad \text{분모의 } x \text{는 무시하면 } x = [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{C \cdot K_a} \text{이며}$$

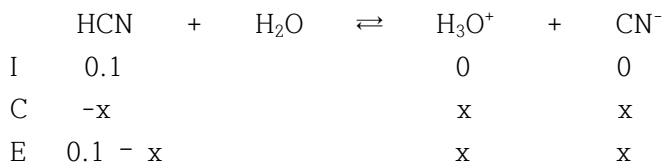
pH = $-\log x$ 이다.



$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = \frac{x^2}{\text{초기농도} C - x} \quad \text{분모의 } x \text{는 무시하면 } x = [\text{OH}^-] = \sqrt{C \cdot K_b} \text{이며}$$

pH = $-\log \frac{K_w}{x}$ 이다.

[문제] 0.1M HCN($K_a = 10^{-10}$)의 pH?



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = \frac{x^2}{0.1 - x} \quad \text{분모의 } x \text{는 무시하면 } x = [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{C \cdot K_a} =$$

$$\sqrt{0.1 \times 10^{-10}} = 10^{-5.5} \text{이며 } \text{pH} = -\log 10^{-5.5} = 5.5 \text{이다.}$$

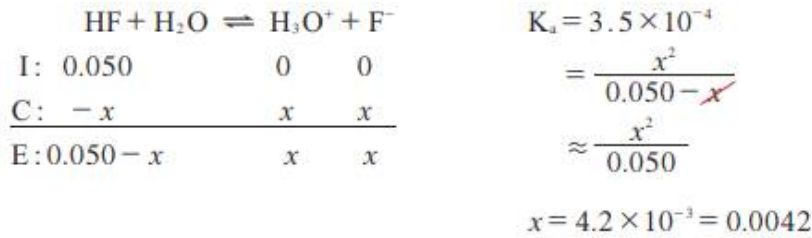
참고) 5%룰

분모의 x 값이 5%보다 작으며 무시할 수 있으나 5%보다 크면 무시할 수 없다는 원리이다.

$$\text{5\% rule} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{\text{초기농도}} \times 100 < 5(\%)$$

[5%보다 작으면 적용 O
5%보다 크면 적용 X

[문제] 0.050M HF($K_a = 3.5 \times 10^{-4}$)의 pH?



→ 0.001보다 크므로 근사법 적용 X

→ $\frac{4.2 \times 10^{-3}}{0.050} \times 100 > 5(\%)$ 이므로 근사법 적용 X

⇒ 2차 방정식으로 풀어줘야 한다

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 4 \times 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log(4 \times 10^{-3})$$

$$= 2.4$$

● 해리 백분율(이온화 백분율)

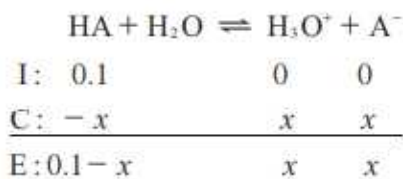
$$\bullet \text{ 해리 백분율} = \frac{\text{해리된 농도}}{\text{초기농도}} \times 100 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{\text{초기농도}} \times 100 = \frac{[\text{OH}^-]}{\text{초기농도}} \times 100$$

cf) 100을 곱하면 백분율이라고 하고 100을 곱하지 않으면 이온화도 α 이다. 이온화도는

$$\alpha = \frac{[A^-]}{[HA] + [A^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[HA] + [A^-]}$$

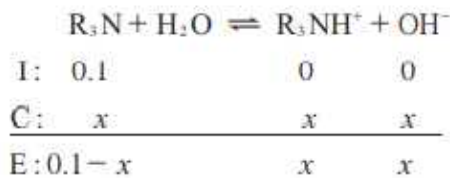
로 표시되기도 한다.

i) 산이⇓ 때



→ HA가 x 만큼 해리되면 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 가 x 만큼 생긴다

ii) 염기이⇓ 때



→ R_3N 이 x 만큼 해리되면 $[\text{OH}^-]$ 가 x 만큼 생긴다

① 묽은 해리도

$$\frac{\text{해리된 농도}}{\text{초기 농도}} = \frac{10^{-7}}{55.5} = 1.8 \times 10^{-9}$$

→ 묽은 거의 해리 안된다

② K_a 값 클수록 해리 백분율이 크다

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

$$K_a \text{ 大} = [H_3O^+] \text{ 大}$$

$$= \text{해리 백분율 大}$$

※ 강산의 해리 백분율은 100%이다

③ 10배로 희석시키면?

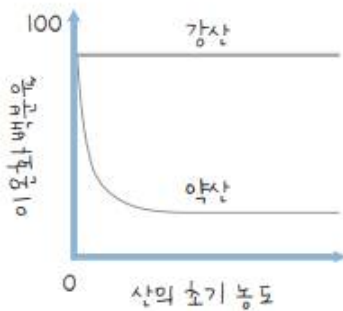
$$Q = \frac{\frac{[H_3O^+]}{10} \cdot \frac{[A^-]}{10}}{\frac{[HA]}{10}}$$

$$Q = \frac{1}{10} K_a$$

$$Q < K_a$$

→ 정반응 진행

→ 해리 백분율 증가



약산이라도 농도를 묽혀주면 해리 백분율이 커진다

cf) $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}}$, $\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C}}$ 이므로 약산, 약염기의 K_a , K_b 값이 클수록 α 가 크고 농도가 묽어질수록 α 가 커진다.

① 0.1M CH_3COOH ($K_a = 10^{-5}$)과 0.1M HCN ($K_a = 10^{-10}$)의 α 는 K_a 값이 큰 0.1M CH_3COOH 이 더 크다.

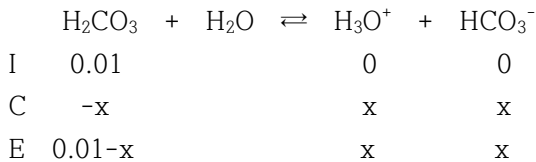
② 0.1M CH_3COOH ($K_a = 10^{-5}$)과 0.01M CH_3COOH ($K_a = 10^{-5}$)의 α 는 농도가 더 묽은 0.01M CH_3COOH 이 더 크다.

- 다양성자산 : 해리할 수 있는 양성자를 두 개 이상 포함하고 있는 산

1. H₂CO₃

0.01M H₂CO₃(K_{a1} = 10⁻⁷, K_{a2} = 10⁻¹⁰)의 모든 성분의 농도와 pH는?

수소이온을 가장 많이 생성시키는 주 반응은 K_{a1}식이므로 다음 반응을 고려한다.



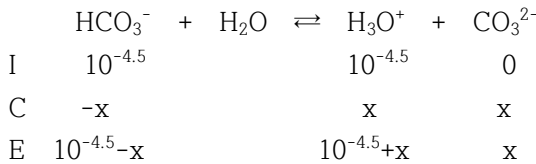
$$K_{a1} = 10^{-7} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{x^2}{0.01 - x}$$

분모의 x는 무시하면 $x = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCO}_3^-]$

$$= \sqrt{C \cdot K_{a1}} = \sqrt{0.01 \times 10^{-7}} = 10^{-4.5}$$

이때 pH = -log 10^{-4.5} = 4.5이다.

K_{a2}식을 고려하여 수소이온의 농도와 CO₃²⁻의 농도를 구해보면 다음과 같다.



$$K_{a2} = 10^{-10} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{(10^{-4.5} + x)x}{(10^{-4.5} - x)}$$

(10^{-4.5} - x), (10^{-4.5} + x)의 x값은 10^{-4.5}보다 크게 작은 값이므로 x를 무시하면 10^{-4.5}이 약분되므로 $x = [\text{CO}_3^{2-}] = K_{a2} = 10^{-10}$ 이다.

cf) 다양성자산의 pH는 K_{a1}식만으로 구하며 수소이온이 2번 해리된 짝염기의 농도 [CO₃²⁻]는 K_{a2}와 같다.

[문제] 1.0×10⁻¹M H₂S 용액의 S²⁻의 농도는?
(단, K_{a1} = 10⁻⁷, K_{a2} = 10⁻¹⁵이다.)

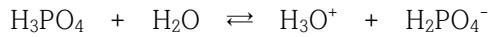
해설)

2번 해리된 짝염기의 농도 [S²⁻]는 K_{a2}와 같으므로 [S²⁻] = K_{a2} = 10⁻¹⁵이다.

2. H₃PO₄

1M H₃PO₄(K_{a1} = 10⁻², K_{a2} = 10⁻⁸, K_{a3} = 10⁻¹³)의 모든 성분의 농도와 pH는?

수소이온을 가장 많이 생성시키는 주 반응은 K_{a1} 식이므로 다음 반응을 고려한다.

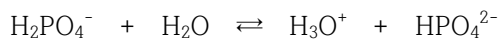


I	1	0	0
C	-x	x	x
E	1-x	x	x

$$K_{a1} = 10^{-2} = \frac{[H_3O^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = \frac{x^2}{1-x}$$

분모의 x 는 무시하면 $x = [H_3O^+] = [H_2PO_4^-]$
 $= \sqrt{C \cdot K_{a1}} = \sqrt{1 \times 10^{-2}} = 10^{-1}$ 이며 $pH = -\log 10^{-1} = 1$ 이다.

K_{a2} 식을 고려하여 수소이온의 농도와 HPO_4^{2-} 의 농도를 구해보면 다음과 같다.

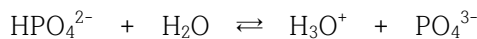


I	10^{-1}	10^{-1}	0
C	-x	x	x
E	$10^{-1}-x$	$10^{-1}+x$	x

$$K_{a2} = 10^{-8} = \frac{[H_3O^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = \frac{(10^{-1}+x)x}{(10^{-1}-x)}$$

$(10^{-1}-x)$, $(10^{-1}+x)$ 의 x 값은 10^{-1} 보다 크게 작은 값이므로 x 를 무시하면 10^{-1} 이 약분되므로 $x = [HPO_4^{2-}] = K_{a2} = 10^{-8}$ 이다.

K_{a3} 식을 고려하여 수소이온의 농도와 PO_4^{3-} 의 농도를 구해보면 다음과 같다.



I	10^{-8}	10^{-1}	0
C	-x	x	x
E	$10^{-8}-x$	$10^{-1}+x$	x

$$K_{a3} = 10^{-13} = \frac{[H_3O^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = \frac{(10^{-1}+x)x}{(10^{-8}-x)}$$

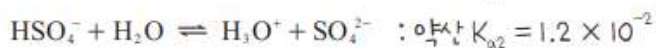
$(10^{-8}-x)$, $(10^{-1}+x)$ 의 x 값은 10^{-8} 이나 10^{-1} 보다 크게 작은 값이므로 x 를 무시하면 $x = [PO_4^{3-}] = 10^{-20}$ 이다.

cf) 삼양성자산인 H_3PO_4 의 pH도 K_{a1} 식만으로 구하며 수소이온이 2번 해리된 짝염기의 농도 $[HPO_4^{2-}]$ 는 K_{a2} 와 같다.

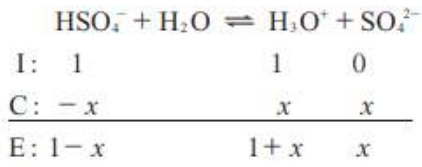
3. H_2SO_4

0.05M H_2SO_4

오류 1. $pH = -\log 0.05$ (초기농도 = $[H_3O^+]$)
 오류 2. $pH = -\log 0.1 = 1$ ($H_2SO_4 \rightleftharpoons 2H^+ + SO_4^{2-}$)



i) 초기농도가 진할 때 → 근사법 적용, K_{a2} 만 고려 (1.0M H_2SO_4)



$$K_{a2} = 1.2 \times 10^{-2} = \frac{(1+x) \cdot x}{1-x}$$

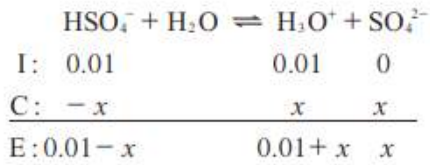
$$K_{a2} = x = 1.2 \times 10^{-2}$$

$$\rightarrow \frac{1.2 \times 10^{-2}}{1} \times 100 < 5\% : \text{근사치 적용 가능}$$

$$\therefore [H_3O^+] = 1$$

$$\therefore \text{pH} = -\log 1 = 0$$

ii) 초기농도가 묽을 때 → 두번째 해리된 H_3O^+ 의 농도를 무시 못하므로 근사법 적용 X (0.01M H_2SO_4)



$$K_{a2} = x = 1.2 \times 10^{-2}$$

$$\frac{1.2 \times 10^{-2}}{0.01} \times 100 > 5\% : \text{근사치 적용 가능 X}$$

이차 방정식을 통해 구하면

$$x = 4.5 \times 10^{-3}$$

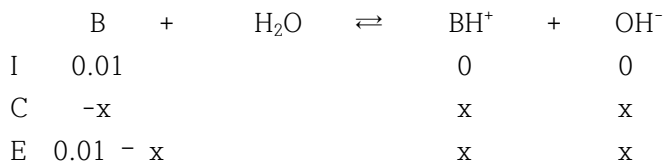
$$\Rightarrow \text{total}[H_3O^+] = 0.01 + (4.5 \times 10^{-3})$$

$$\therefore \text{pH} = -\log[H_3O^+] = 1.84$$

cf) H_2SO_4 의 pH는 H_2SO_4 의 초기농도가 진할 때에는 초기농도 = $[H_3O^+]$ 이 되는 경우가 있고 초기농도가 묽을 때에는 두 번째 해리된 수소이온의 농도를 고려해주시는 하나 $[H_3O^+]$ 가 초기농도의 2배가 되지는 않는다.

• 염기의 pH 구하기

[문제] 0.01M B($K_b = 10^{-6}$)의 pH?

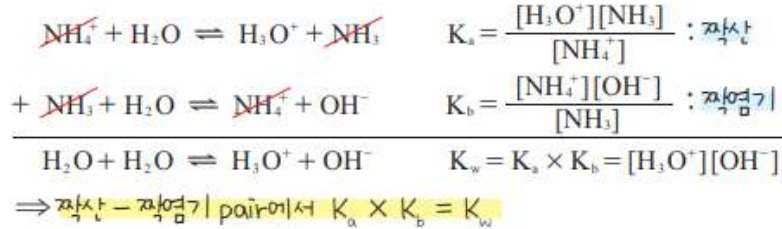


$$K_b = 10^{-6} = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = \frac{x^2}{0.01 - x} \quad \text{분모의 } x \text{는 무시하면 } x = [OH^-] = [BH^+] =$$

$$\sqrt{C \cdot K_b} = \sqrt{0.01 \times 10^{-6}} = 10^{-4}, \quad \text{pH} = -\log \frac{K_w}{[OH^-]} = -\log \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10 \text{이다.}$$

● K_a 와 K_b 의 관계

→ 짝산과 짝염기 pair에서만 가능



$$\therefore K_a = \frac{K_w}{K_b}, K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

cf) 짝산 짝염기 쌍에서는 $\text{p}K_a + \text{p}K_b = 14$ 이다.

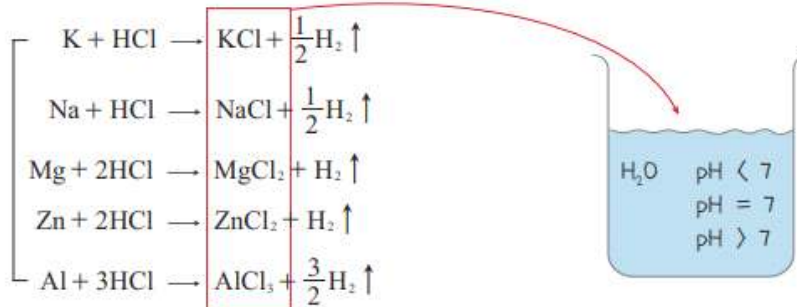
① HF의 $K_a = 10^{-4}$ 이면 HF의 짝염기인 F^- 의 $K_b = 10^{-10}$ 이다.

② HCN의 $K_a = 10^{-10}$ 이면 HCN의 짝염기인 CN^- 의 $K_b = 10^{-4}$ 이다.

● 염의 산-염기 성질

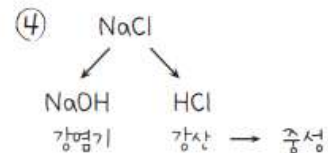
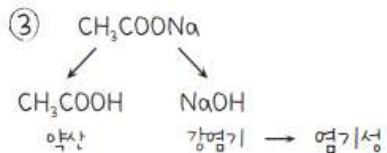
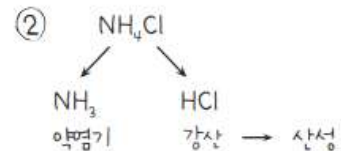
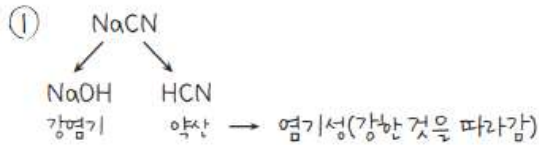


salt (염): 산의 음이온과 염기의 양이온이 결합하여 만든 이온결합성 물질

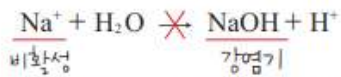


→ 이온화경향이 큰 금속은 산 속에서 염을 생성시킨다

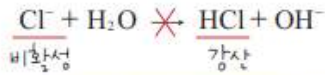
[JQ] (요령)



[원리]



→ 강염기의 양이온은 물속에서 아무런 역할을 하지 못한다(비활성)



→ 강산의 음이온은 물속에서 아무런 역할을 하지 못한다(비활성)

1. 산성 용액을 형성하는 염

① 0.1M NH_4Cl (NH_4^+ 의 $K_a = 10^{-10}$)의 pH?

NH_4Cl 은 물속에서 해리되어 NH_4^+ 과 Cl^- 이 되는데 이중 Cl^- 은 비활성이며 NH_4^+ 이 수소이온을 생성시킨다. 따라서 다음의 반응이 주 반응이다.

	NH_4^+	+	H_2O	\rightleftharpoons	H_3O^+	+	NH_3
I	0.1				0		0
C	-x				x		x
E	$0.1 - x$				x		x

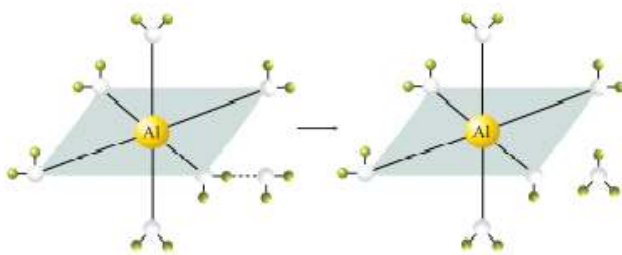
$$K_a = 10^{-10} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{x^2}{0.1 - x}$$

분모의 x는 무시하면 $x = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NH}_3] =$

$$\sqrt{C \cdot K_a} = \sqrt{0.1 \times 10^{-10}} = 10^{-5.5}$$

이며 $\text{pH} = -\log 10^{-5.5} = 5.5$ 이다.

② 중심금속의 전하가 큰 경우의 산성염



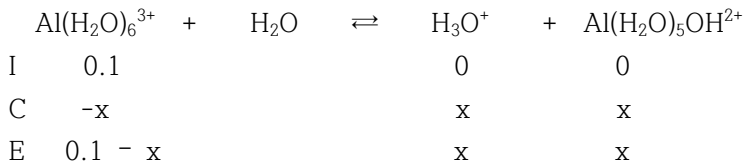
착이온 → 중심금속의 전하가 커서 전자를 빼앗기 때문에 H^+ 를 줄 수 있어서 산성은 펴
; 중심원자의 전하가 커야함 (2가 이상: Re^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+})



산의 역할

[문제] 0.1M $AlCl_3$ ($Al(H_2O)_6^{3+}$ 의 $K_a = 10^{-5}$)의 pH?

$AlCl_3$ 는 물속에서 해리되어 Al^{3+} 와 $3Cl^-$ 이 되는데 이중 Cl^- 은 비활성이고 Al^{3+} 은 물 분자와 배위결합을 하여 $Al(H_2O)_6^{3+}$ 가 생성되고 이 화합물이 수소이온을 생성시킨다. 따라서 다음의 반응이 주 반응이다.



$$K_a = 10^{-5} = \frac{[H_3O^+][Al(H_2O)_5OH^{2+}]}{[Al(H_2O)_6^{3+}]} = \frac{x^2}{0.1 - x}$$

분모의 x 는 무시하면 $x = [H_3O^+] =$

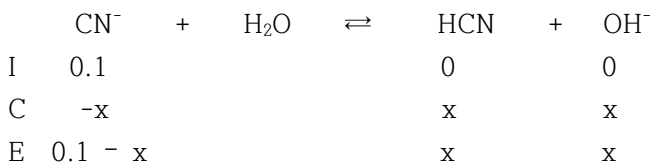
$$[Al(H_2O)_5OH^{2+}] = \sqrt{C \cdot K_a} = \sqrt{0.1 \times 10^{-5}} = 10^{-3}$$

이며 $pH = -\log 10^{-3} = 3$ 이다.

2. 염기성 용액을 형성하는 염

[문제] 0.1M $NaCN$ (HCN 의 $K_a = 10^{-10}$)의 pH?

HCN 의 $K_a = 10^{-10}$ 이므로 그 짝염기인 CN^- 의 $K_b = 10^{-4}$ 이다.



$$K_b = 10^{-4} = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]} = \frac{x^2}{0.1 - x}$$

분모의 x 는 무시하면 $x = [OH^-] = [HCN] =$

$$\sqrt{C \cdot K_b} = \sqrt{0.1 \times 10^{-4}} = 10^{-2.5}, \quad pH = -\log \frac{K_w}{[OH^-]} = -\log \frac{10^{-14}}{10^{-2.5}} = 11.5$$

이다.

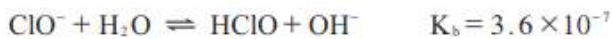
3. 산성 양이온과 염기성 음이온을 포함하고 있는 염

i) NH_4F

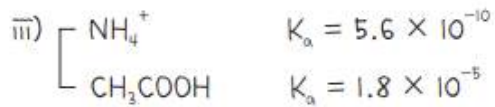


$K_a > K_b \rightarrow$ 산성

ii) NH_4ClO



$K_a < K_b \rightarrow$ 염기성



$\text{CH}_3\text{COO}^- \text{NH}_4^+$ 의 뭇속에서의 액성문?

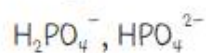


$K_a \approx K_b \rightarrow$ 중성

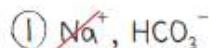
cf) 산성 양이온과 염기성 음이온이 포함된 염의 경우에 물에 녹았을 때 산성, 염기성, 중성 여부를 판단하기 위해서는 제시된 산성 양이온의 K_a 와 염기성 음이온의 K_b 값을 비교해보면 된다. 이 때 산성 양이온의 짝염기의 K_b 값을 줄 수도 있고 염기성 음이온의 짝산의 K_a 값을 제시해 줄 수도 있음을 명심할 것

4. 양쪽성 양성자종이 산성인지 염기성인지를 결정하는 방법

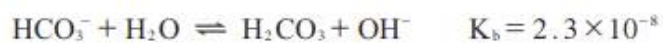
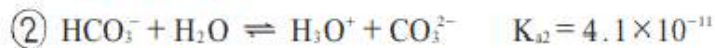
※ 양쪽성 물질: H^+ 을 주기도 하고, 받기도 함



i) NaHCO_3

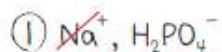


비활성 양쪽성물질

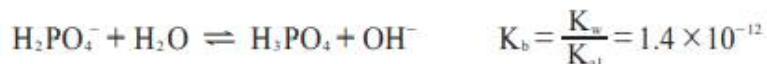
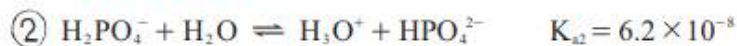


$K_{a2} < K_b$ (염기성)

ii) NaH_2PO_4



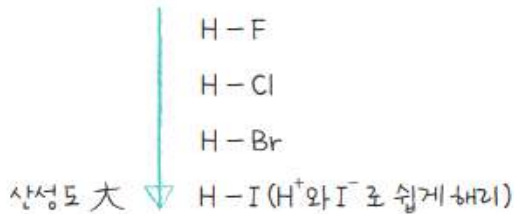
비활성 양쪽성물질



$K_{a2} > K_b$ (산성)

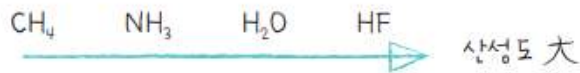
● 산의 세기에 영향을 미치는 요인들

① 이성분산 : 성분원소가 2개인 산



(∵ size가 크기 때문에 결합세기 약해짐)

→ 같은 족에서는 결합의 세기로 따진다

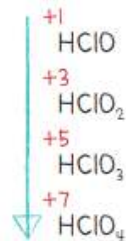
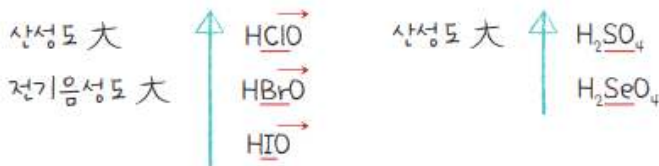


전기음성도가 큰 것에 있는 짝염기가 안정 = 약염기 → 짝산은 강산

→ 같은 주기에서는 전기음성도로 따진다

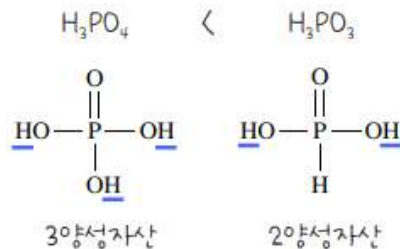
② 산소산 : 산소가 붙어있는 산

→ 전기음성도가 원리



산화수 大 = 산성도 大

※ 예외



16. 수용액 평형의 응용(산-염기, 용해평형)

중화반응

1. 강산 + 강염기



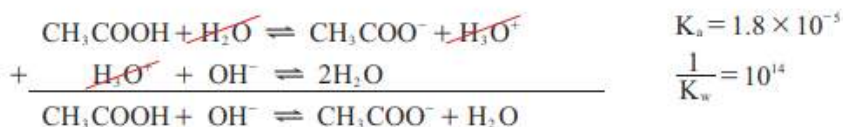
• 알짜이온반응식 : $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$)

• 평형상수 $K_a = \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]} = \frac{1}{K_w} = 10^{14}$ 大大大 (100% 완결)

2. 약산 + 강염기



$$K_a = K_a \times \frac{1}{K_w} = 1.8 \times 10^9 \text{ 大 (정반응 완결)}$$



$$K_a = 1.8 \times 10^{-5}$$

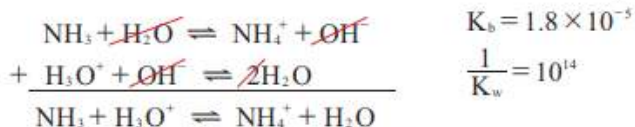
$$\frac{1}{K_w} = 10^{14}$$

→ 산, 염기 중 하나만 “강” 이면 정반응 완결

3. 약염기 + 강산



$$K_a = K_b \times \frac{1}{K_w} = 1.8 \times 10^9 \text{ 大 (정반응 완결)}$$



$$K_b = 1.8 \times 10^{-5}$$

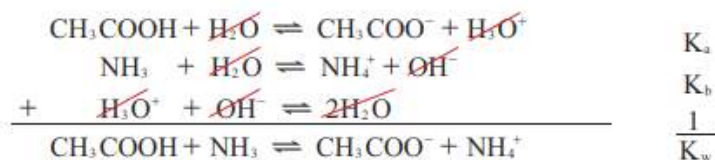
$$\frac{1}{K_w} = 10^{14}$$

→ 산, 염기 중 하나만 “강” 이면 정반응 완결

4. 약산 + 약염기



$$K_a = \frac{K_a \times K_b}{K_w} = 3.2 \times 10^4$$



$$K_a$$

$$K_b$$

$$\frac{1}{K_w}$$

• 혼합물의 pH 구하는 법

1. 강산 혼합물의 pH 구하는 법

0.05M의 HCl과 0.05M HBr을 섞은 용액(0.05몰의 HCl, HBr을 섞어 전체 용액의 부피를 1L로 하였음)의 $[H^+] = 0.1M$ 로서 두 강산의 초기농도를 더한 값이다. 따라서 $pH = -\log 0.1 = 1$ 이다.

2. 약한 산 혼합물의 pH 구하는 법

1M HCN($K_a = 10^{-10}$)와 1M HNO_2 ($K_a = 10^{-4}$)를 섞은 용액(1몰의 HCN, HNO_2 를 섞어 전체 용액의 부피를 1L로 하였음)의 $[H^+]$ 는 각 산에서 생성된 수소이온의 농도를 더해서 구하는 것이 아니다. 이 혼합용액의 pH를 구하기 위해서는 HNO_2 의 K_a 값이 HCN의 K_a 값보다 더 크기 때문에 수용액상의 수소이온은 대부분 HNO_2 로부터 생성된 것이라고 가정할 수 있고 주 반응은 HNO_2 의 K_a 식이며 HNO_2 가 생성시키는 수소이온의 농도를 구한다.

$$\begin{array}{l}
 HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_2^- \\
 I \quad 1 \qquad \qquad \qquad 0 \qquad 0 \\
 C \quad -x \qquad \qquad \qquad x \qquad x \\
 E \quad 1-x \qquad \qquad \qquad x \qquad x \\
 K_a = 10^{-4} = \frac{[H_3O^+][NO_2^-]}{[HNO_2]} = \frac{x^2}{1-x} \quad \text{분모의 } x \text{는 무시하면 } x = [H_3O^+] = [NO_2^-] = \\
 \sqrt{C \cdot K_a} = \sqrt{1 \times 10^{-4}} = 10^{-2} \text{이며 } pH = -\log 10^{-2} = 2 \text{이다.}
 \end{array}$$

만약 HCN에서 생성되는 $[H_3O^+]$ 을 고려한다면

$$\begin{array}{l}
 HCN + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CN^- \\
 I \quad 1 \qquad \qquad \qquad 10^{-2} \qquad 0 \\
 C \quad -x \qquad \qquad \qquad x \qquad x \\
 E \quad 1-x \qquad \qquad \qquad 10^{-2}+x \qquad x \\
 K_a = 10^{-10} = \frac{[H_3O^+][CN^-]}{[HCN]} = \frac{(10^{-2}+x)x}{1-x} \quad \text{분모의 } x \text{와 분자의 } (10^{-2}+x) \text{에서의 } x \text{를 무} \\
 \text{시하면 } x = [CN^-] = 10^{-8} \text{이며 전체 } [H_3O^+] \text{는 } (10^{-2}+x) \text{인데 } x \text{값은 무시될 수 있으므로 } 10^{-2} \\
 \text{이고 위에서 구한 pH값과 같다.}
 \end{array}$$

만약 HNO_2 가 없이 HCN만 존재할 때의 $[CN^-]$ 와 $[H_3O^+]$ 를 구해보면 다음과 같다.

$$\begin{array}{l}
 HCN + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CN^- \\
 I \quad 1 \qquad \qquad \qquad 0 \qquad 0 \\
 C \quad -x \qquad \qquad \qquad x \qquad x \\
 E \quad 1-x \qquad \qquad \qquad x \qquad x
 \end{array}$$

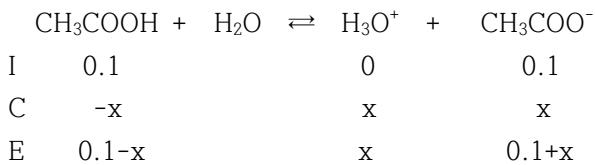
$$K_a = 10^{-10} = \frac{[H_3O^+][CN^-]}{[HCN]} = \frac{x^2}{1-x}$$

분모의 x 를 무시하면 $x = [H_3O^+] = [CN^-] = \sqrt{C \cdot K_a} = \sqrt{1 \times 10^{-10}} = 10^{-5}$ 이며 $pH = -\log 10^{-5} = 5$ 이다.

HNO_2 가 없이 HCN 만 존재할 때의 $[CN^-] = 10^{-5}$ 인데 HNO_2 가 존재할 때의 $[CN^-] = 10^{-8}$ 이다. 이는 HCN 이 HNO_2 가 같이 존재할 때에는 용액 내에 $[H_3O^+]$ 이 많아져 역반응으로 진행하므로 $[CN^-]$ 가 감소되었기 때문이다. 이와 같은 현상을 공통이온효과라고 한다.

3. 약산과 그 짝염기로 구성된 혼합물의 pH 구하는 법

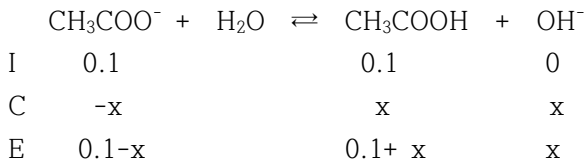
0.1mol의 CH_3COOH ($K_a = 10^{-5}$)와 0.1몰의 CH_3COONa 를 섞어 전체 용액의 부피를 1L로 하였을 때의 pH를 구하기 위해 다음 반응을 주 반응으로 하면



$$K_a = 10^{-5} = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{(0.1+x)x}{0.1-x}$$

, (0.1-x)와 (0.1+x)의 x 를 무시하면 $x = [H_3O^+] = 10^{-5}$ 이며 K_a 와 같다. 따라서 $pH = pK_a = -\log 10^{-5} = 5$ 이다.

만약 주 반응을 짝염기의 K_b 식으로 잡으면 다음과 같다.

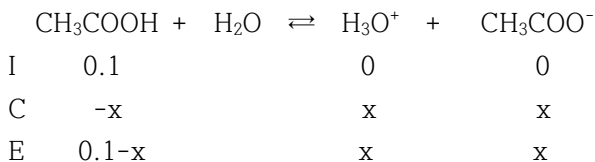


$$K_b = 10^{-9} = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{(0.1+x)x}{0.1-x}$$

, (0.1-x)와 (0.1+x)의 x 를 무시하면 $x =$

$[OH^-] = 10^{-9}$ 이다. 따라서 $pH = -\log \frac{10^{-14}}{10^{-9}} = 5$ 로서 어떤 반응을 주 반응으로 잡아도 pH는 동일하다.

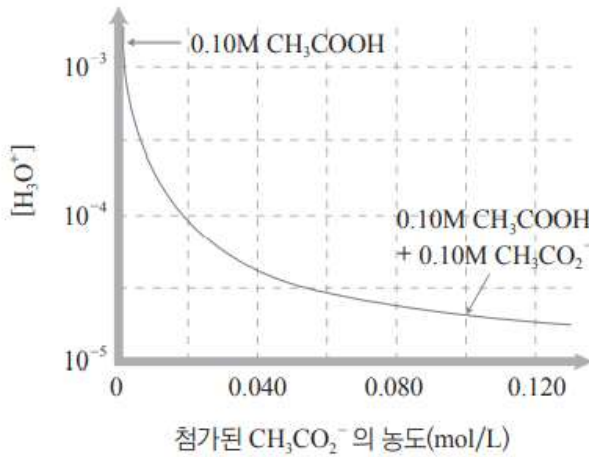
만약 CH_3COO^- 이 없이 CH_3COOH 만 단독으로 존재할 때의 pH를 구해보면 다음과 같다.



$$K_a = 10^{-5} = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{x^2}{0.1-x}, \quad (0.1-x) \text{의 } x \text{를 무시하면 } x = [H_3O^+] =$$

$$[CH_3COO^-] = \sqrt{C \cdot K_a} = \sqrt{0.1 \times 10^{-5}} = 10^{-3} \text{이며 } pH = -\log 10^{-3} = 3 \text{이다.}$$

CH₃COO⁻이 없이 CH₃COOH만 단독으로 존재할 때의 [H₃O⁺] = 10⁻³인 반면에 CH₃COO⁻이 존재할 때의 CH₃COOH에서 [H₃O⁺] = 10⁻⁵이다. 즉 [CH₃COO⁻]과 [H₃O⁺]은 반비례 관계에 있으며 CH₃COO⁻이 존재할 때에는 역반응으로 진행하며 [H₃O⁺]를 감소시킨 결과이다. 이를 공통이온효과라고 한다.



● Henderson-Hasselbalch 식

→ 섞었을 때 pH 구하는 방법

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

$$-\log K_a = -\log [H_3O^+] - \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$pK_a = pH - \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$\therefore pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

1. H-H식을 이용하여 약산과 그 짝염기로 구성된 혼합물의 pH 구하는 법

① 0.1mol의 CH₃COOH(K_a = 10⁻⁵)와 0.1몰의 CH₃COONa를 섞어 전체 용액의 부피를 1L로 하였을 때의 pH = pK_a + log $\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$ = 5 + log $\frac{0.1}{0.1}$ = 5이다.

② 0.1mol의 CH₃COOH(K_a = 10⁻⁵)와 0.05몰의 CH₃COONa를 섞어 전체 용액의 부피를 1L로 하였을 때의 pH = pK_a + log $\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$ = 5 + log $\frac{0.05}{0.1}$ = 5 - log2 = 4.7이다. (log2 = 0.3)

2. 해리의 정도

① $pH = pK_a + 2$
 $\frac{[A^-]}{[HA]} = 100 \Rightarrow \frac{100}{1} \Rightarrow \frac{100}{101} \times 100 = 99\%$ 해리

② $pH = pK_a + 1$
 $\frac{[A^-]}{[HA]} = 10 \Rightarrow \frac{10}{1} \Rightarrow \frac{10}{11} \times 100 = 91\%$ 해리

③ $pH = pK_a + 0$
 $\frac{[A^-]}{[HA]} = 1 \Rightarrow \frac{1}{1} \Rightarrow \frac{1}{2} \times 100 = 50\%$ 해리

$[HA] = [A^-] \Rightarrow pH = pK_a$

$pH = pK_a - 1$ 일 때, $\frac{[\text{염기}]}{[\text{산}]} = 0.1 = \frac{1}{11}$ (9% 해리)

$pH = pK_a - 2$ 일 때, $\frac{[\text{염기}]}{[\text{산}]} = 0.01 = \frac{1}{101}$ (1% 해리)

3. 완충용액 제조

→ 좋은 완충 용액은 “ $pH = pK_a \pm 1$ ” 범위 내에 있는 것이다.

[문제] NH_4^+ 의 $pK_a = 9.25$, $\log 3 = 0.48$, $10^{-0.25} = 0.56$, $10^{-2.25} = 0.0056$ 이다.

(a) Henderson-Hasselbalch식을 이용하여 0.45M NH_4Cl 과 0.15M NH_3 완충용액의 pH를 구하여라.

(b) pH가 9.00인 NH_4Cl-NH_3 완충용액을 어떻게 만드는가?

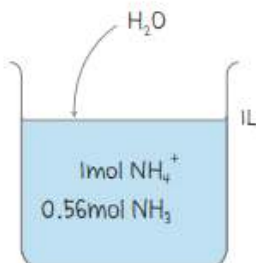
해설)

(a) $pH = pK_a + \log\frac{[\text{염기}]}{[\text{산}]} = 9.25 + \log\frac{0.15}{0.45} = 8.77$

(b) $\log\frac{[\text{염기}]}{[\text{산}]} = pH - pK_a = 9.00 - 9.25 = -0.25$

$\frac{[\text{염기}]}{[\text{산}]} = 10^{-0.25} = 0.56$, 즉 NH_4^+ 1몰당 NH_3 가 0.56몰이 포함되어 있으면 pH가 9.00이 된다.

→ 1mol의 NH_4^+ , 0.56mol의 NH_3 를 넣고 1L까지 묽은 채워주면 pH = 9인 완충용액이 된다.

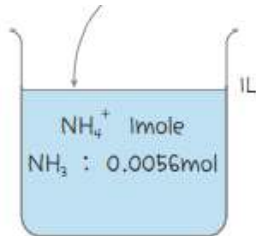


⇒ $pH = pK_a \pm 1$ 인 범위에 있으므로 좋은 완충용액이다.

[문제]

pH = 7.00인 완충용액을 만들려면 $[\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+]$ 의 비율이 얼마여야 하는가? NH_3 와 NH_4Cl 혼합물이 pH = 7.00인 완충용액을 제조하는데 좋은 시료가 아닌 이유는 무엇인가?

해설)



$$7 = 9.25 + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{0.0056}{1} = 10^{-2.25} = 0.0056$$

⇒ pH = pK_a ± 1인 범위에 들어가지 않는다. 즉, 산의 양과 염기의 양이 비슷한 것이 좋으나 NH_4^+ 과 NH_3 의 차이가 크므로 좋은 완충용액이 되지 못한다.

4. 농도 큰 묽히면?

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

→ 완충용액의 pH는 $[\text{A}^-]$ 와 $[\text{HA}]$ 의 농도의 비에 관계되므로 농도에 따라 변함이 없다.

즉, 완충용액은 농도 큰 묽히더라도 pH에 변화가 없다.

$$\text{if) } \left\{ \begin{array}{l} \text{묽힌다: } [\text{HA}] \rightarrow \frac{1}{10} \text{ 배, } [\text{A}^-] \rightarrow \frac{1}{10} \text{ 배} \Rightarrow \text{pH는 그대로} \\ \text{진하게: } [\text{HA}] \rightarrow 2 \text{ 배, } [\text{A}^-] \rightarrow 2 \text{ 배} \Rightarrow \text{pH는 그대로} \end{array} \right.$$

ex) 각 용액에서 초기 pH와 10배 묽힌 후 pH가 다음과 같다면

	초기 pH	10배 묽힌 후 pH
A 용액	4	5
B 용액	4	4.5
C 용액	4	4

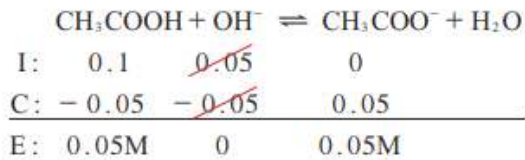
A용액은 10배 묽혔을 때 pH가 1이 증가 되었으므로 강산 용액이다. 왜냐하면 0.1M 강산의 pH=1이나 10배 묽혀 0.01M가 되면 pH=2로서 강산은 10배 묽히면 pH가 1단위가 증가하기 때문이다. B 용액은 10배 묽힌 후 pH가 1단위가 증가하지 못했으므로 약산 용액이다. 왜냐하면 약산은 농도가 묽어지면 이온화도가 커지므로 pH가 1단위보다는 적게 커진다. (이온화도가 커져 수소이온농도가 커지기 때문) 반면 C 용액은 초기의 pH와 10배 묽힌 후 pH가 같으므로 완충용액이다. 왜냐하면 완충용액은 농도를 묽혀도 pH가 변화되지 않기 때문이다.

완충용액

1. 정의 : 약산과 그의 짝염기가 섞여있는 용액

① 0.1M CH₃COOH, 0.1M CH₃COO⁻ → 완충용액 (O)

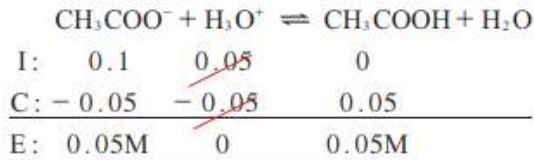
② 0.1M CH₃COOH, 0.05M NaOH → 완충용액 (O)



※ 둘 중 한 개라도 “강” 이면 반응은 완결

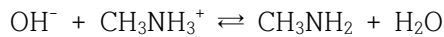
약산-짝염기 섞여 있다 → 완충용액

③ 0.1M CH₃COO⁻, 0.05M HCl → 완충용액 (O)



약산-짝염기 섞여 있다 → 완충용액

④ 0.1M KOH 1L와 0.2M CH₃NH₃Cl 1L를 섞으면 초기농도는 반이 되고 다음의 화학반응이 일어난다.



I	0.05	0.1	0
C	-0.05	-0.05	0.05
E	0	0.05	0.05

반응이 완결된 후에는 [CH₃NH₃⁺] = [CH₃NH₂] = 0.05M인 완충용액이 형성된다.

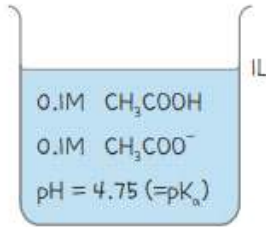
⑤ 0.2M HNO₃ 1L와 0.4M NaF 1L를 섞으면 초기농도는 반이 되고 다음의 화학반응이 일어난다.

	H^+	+	F^-	\rightarrow	HF	
초기	0.10M		0.20M		0	
변화	-0.10		-0.10		+0.10	완벽히 반응함
반응 후	0		0.10		0.10	

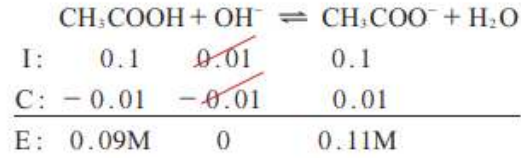
반응이 완결된 후에는 [HF] = [F⁻] = 0.1M인 완충용액이 형성된다.

cf) 완충용액인지 아닌지의 여부는 초기에 존재하는 화학종과 농도만으로 판단해서는 안되며 최종적으로 반응이 완결된 후 생성된 화학종과 농도로 판단하여야 한다.

2. 완충용액의 작용기작

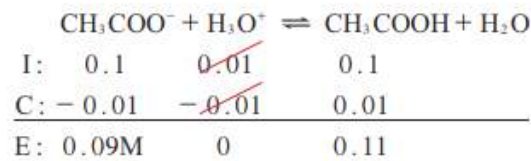


① NaOH 0.01mol 첨가



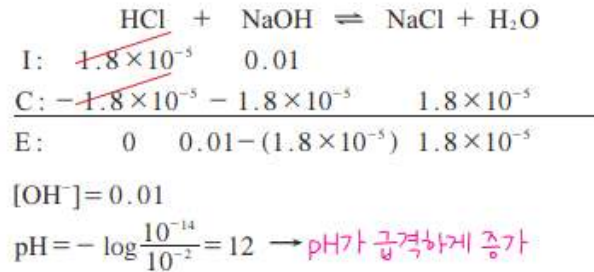
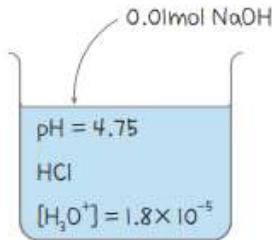
$$\text{pH} = 4.75 + \log \frac{0.11}{0.09} = 4.82 \rightarrow \text{pH가 약간 증가}$$

② HCl 0.01mol 첨가

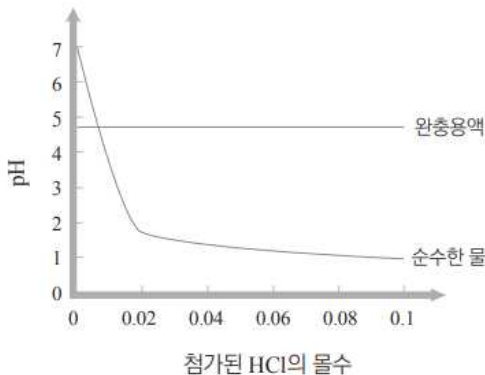


$$\text{pH} = 4.75 + \log \frac{0.09}{0.11} = 4.66 \rightarrow \text{pH가 약간 감소}$$

if) pH는 동일하지만 완충용액이 아니라면?



⇒ 완충용액은 강산이 들어오면 염기가 나서서 pH를 조금만 낮추고, 강염기가 들어오면 산이 나서서 pH를 조금만 증가시킨다.
즉, pH의 급변을 방지한다.

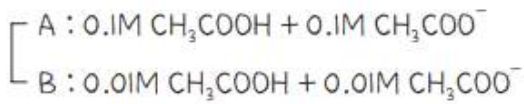


<0.01몰 HCl을 1L의 순수한 물에 가할 때와 아세트산 완충 용액에 가했을 때의 pH 변화에 대한 비교>

3. 완충용량 : 완충효과라고도 하며 완충용량은 일정부피완충용량과 전체완충용량 2가지 개념이 있다.

(1) 일정부피완충용량 : 용액의 몰농도에 의존한다. 0.1M HA와 0.1M A⁻ 1L가 섞여 있는 완충용액에서 물을 가하여 용액의 부피를 2배로 올려 2L로 만들어주면 각각의 몰농도가 0.05M로 감소되므로 일정부피완충용량은 감소한다.

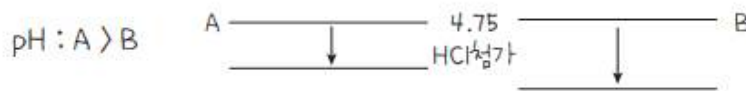
(2) 전체완충용량 : 용액에 존재하는 산과 그 짝염기의 몰수에 의존한다. 따라서 0.1M HA와 0.1M A⁻ 1L가 섞여 있는 완충용액에서 물을 가하여 용액의 부피를 2배로 올려 2L로 만들어주면 각각의 몰농도가 0.05M로 감소하나 산, 염기의 몰수는 일정하므로 전체완충용량은 변동없다.



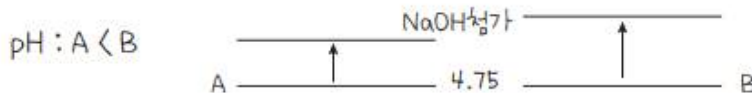
i) pH는 A와 B 동일 : $pH = pK_a = 4.75$

ii) 완충용량은 A가 크다.

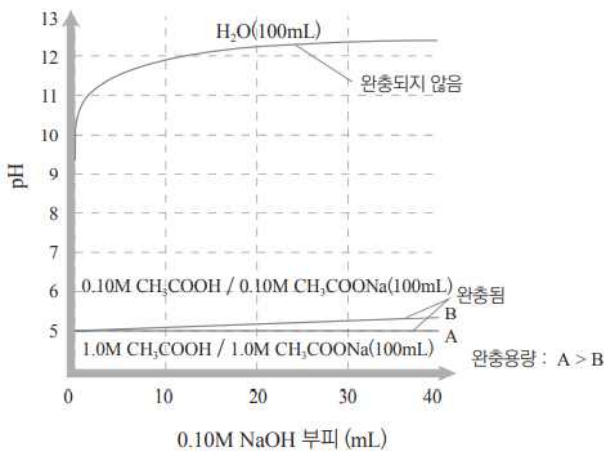
① HCl 첨가



② NaOH 첨가

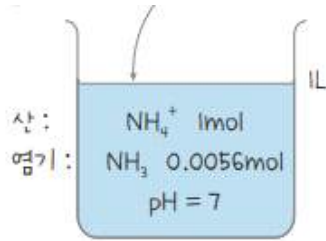


cf) A 용액은 B 용액보다 산, 염기의 농도가 진하므로 완충용량이 더 크다. 따라서 산을 가하면 pH가 B 용액보다 조금만 낮아지고 염기를 가하여도 pH는 B 용액보다 조금만 높아지게 된다.



완충된 용액과 완충되지 않은 용액에 일정부피의 염기를 가하면 완충되지 않은 용액의 pH가 훨씬 더 많이 변한다. 물론 완충된 두 용액의 경우는 완충물질의 농도가 높은 용액이 낮은 용액보다 pH 변화가 작다.

(3) 산, 염기에 대한 완충효과



- 염기에 대한 완충용량 > 산에 대한 완충용량
- 좋지 않은 완충용액
- ※ 좋은 완충용액 : $\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1$

cf) 만약 짝산의 몰수가 1몰이고 그 짝염기의 몰수가 0.5몰인 완충용액이 있다면 들어오는 염기를 받아줄 산의 양은 많으나 들어오는 산을 받아줄 염기의 양은 상대적으로 적다. 이런 용액은 산보다 염기에 대한 완충효과가 큰 용액이라고 한다.

4. 최대(최적) 완충용량 지점 : 최대 완충용량 지점은 들어오는 산이나 염기를 pH의 뚜렷한 변화 없이 수용할 수 있는 지점으로서 기존의 산, 염기의 농도가 같은 $\text{pH} = \text{pK}_a$ 인 지점이다.

ex) 아래의 3가지 완충용액에 NaOH 0.1몰을 첨가했을 때 가장 pH의 변화가 적은 용액을 순서대로 나열하여 완충효과를 비교해본다.

완충 용액	HA(mol)	A ⁻ (mol)
X	0.8	0.2
Y	0.5	0.5
Z	0.2	0.8

Henderson-Hasselbalch 식에서 $\log \frac{[\text{염기}]}{[\text{산}]}$ 의 차이가 가장 적은것이 완충효과가 큰 완충용액이다.

$$X : \log \frac{1}{4} \rightarrow \log \frac{3}{7} \Rightarrow \Delta = \log \frac{3}{7} - \log \frac{1}{4} = \log \frac{12}{7}$$

$$Y : \log 1 \rightarrow \log \frac{6}{4} \Rightarrow \Delta = \log \frac{6}{4} - \log 1 = \log \frac{6}{4}$$

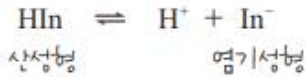
$$Z : \log \frac{8}{2} \rightarrow \log \frac{9}{1} \Rightarrow \Delta = \log 9 - \log 4 = \log \frac{9}{4}$$

그러므로 세 용액 염기에 대한 완충 효과는 $Y > X > Z$ 이다.

Y용액은 최대완충용량 지점이므로 pH의 변화가 가장 작다. 마찬가지로 위 용액에 0.1몰의 HCl을 첨가하여 완충효과를 비교해보면 즉 산에 대한 완충용량의 순서는 $X < Z < Y$ 이다.

● 산-염기 지시약

지시약은 자체가 약산, 약염기



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

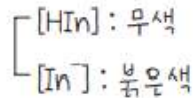
$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_a}$$

1. 지시약의 작용기작

- $\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} > 10 \rightarrow [\text{HIn}]$ 의 색
- $\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} < 0.1 \rightarrow [\text{In}^-]$ 의 색
- $\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \approx 1 \rightarrow$ 중간색

→ 산성형이 10배이거나 염기성형이 10배일 때, pH가 2단위 이상 급변할 때 지시약 사용

2. 페놀프탈레인(P.P): 염기성 지시약



i) 산성 용액

$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \uparrow = \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \uparrow$$

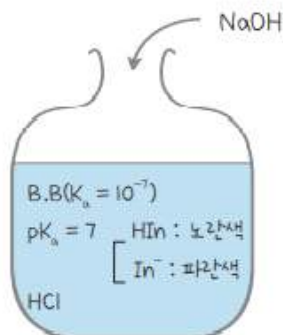
[HIn] 우세 → 무색

ii) 염기성 용액

$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \downarrow = \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \downarrow$$

[In⁻] 우세 → 붉은색

3. 브로모티몰 블루(B.B): 중성 지시약

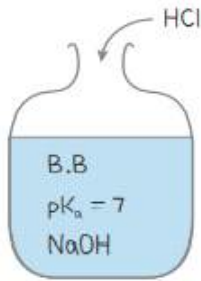


처음에 노란색 → NaOH 투입시 $[\text{In}^-] \uparrow \rightarrow$ 파란색

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_a + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \\ &= 7 + \log \frac{1}{10} \\ &= 6 \end{aligned}$$

→ pH = 6부터 푸르스름하게 변한다.

→ $[\text{In}^-]$ 이 $[\text{HIn}]$ 보다 10배 작아야 색이 변하는 것을 볼 수 있다.



처음에 푸른색 \rightarrow HCl 투입시 $[HIn] \uparrow \rightarrow$ 노란색

$$pH = 7 + \log \frac{10}{1} = 8$$

\rightarrow pH = 8부터 노란색이 보인다.

\rightarrow $[HIn]$ 이 $[In^-]$ 보다 10배 커야 색이 변하는 것을 볼 수 있다.

$$\Rightarrow B.B : pH = pK_a \pm 1$$

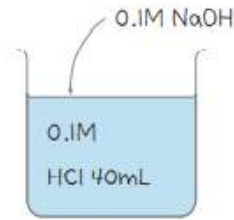
7 6~8 : 중성 지시약

- ※ M.O : $pK_a = 5 \rightarrow pH = 4 \sim 6$ (산성 지시약)
- P.P : $pK_a = 10 \rightarrow pH = 9 \sim 11$ (염기성 지시약)
- B.B : $pK_a = 7 \rightarrow pH = 6 \sim 8$ (중성 지시약)

지시약의 색깔과 종말점

- 메틸레드 : HIn (빨강), In^- (노랑)
- 브롬티몰 블루 : HIn (노랑), In^- (파랑)
- 페놀프탈레인 : HIn (무색), In^- (분홍)

● 강산-강염기 적정



pH = 1

$$\text{HCl} : 1000\text{mL} : 0.1\text{mol} = 40\text{mL} : 4 \times 10^{-3}\text{mol}$$

→ 4mmol

① NaOH 첨가 전

pH = 1

② NaOH 10mL 첨가 : 총 부피 50mL



I: 4 ~~1~~

C: -1 ~~1~~

E: 3mmol

$$3\text{mmol} : 50\text{mL} \rightarrow 6 \times 10^{-3}\text{M} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pH} = -\log(6 \times 10^{-3})$$

$$= 1.22$$

③ NaOH 39ml 첨가 : 총 부피 79mL



I: 4 ~~3.9~~

C: -3.9 ~~3.9~~

E: 0.1mmol

$$0.1\text{mmol} : 79\text{mL} \rightarrow 1.27 \times 10^{-3}\text{M} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pH} = 2.89$$

④ NaOH 40mL 첨가 : 총 부피 80mL (당량점)



I: ~~4~~ ~~4~~

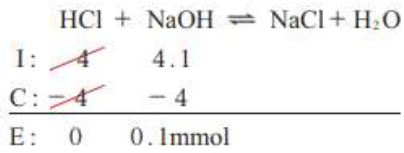
C: ~~-4~~ ~~4~~

E: 0 0

$$\text{pH} = 7(\text{중성})$$

cf) 당량점에서는 산, 염기의 종류에 관계없이 산의 nMV = 염기의 nMV가 성립한다. (n : 가수, M : 몰농도, V : 부피)

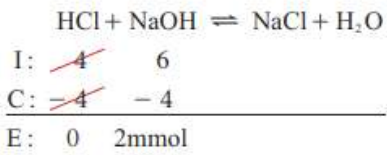
⑤ NaOH 41mL 첨가: 총 부피 81mL



$$0.1\text{mmol} : 81\text{mL} \rightarrow 1.23 \times 10^{-3}\text{M} = [\text{OH}^-]$$

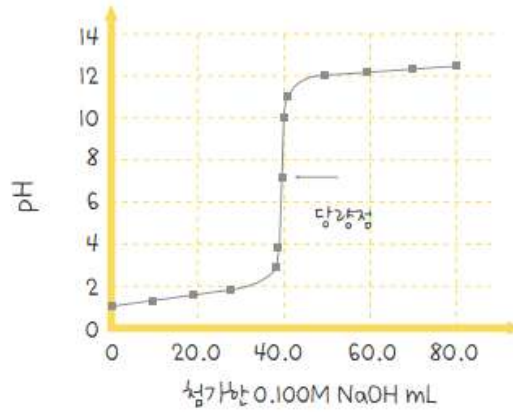
$$\text{pH} = -\log \frac{10^{-14}}{1.23 \times 10^{-3}} = 11.08$$

⑥ NaOH 60mL 첨가: 총 부피 100mL

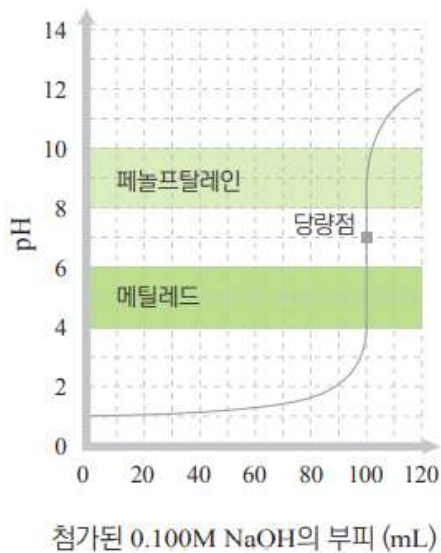


$$2\text{mmol} : 100\text{mL} \rightarrow 2 \times 10^{-2}\text{M} = [\text{OH}^-]$$

$$\text{pH} = -\log \frac{10^{-14}}{2 \times 10^{-2}} = 12.30$$

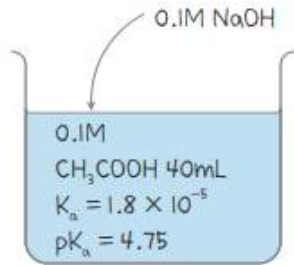


→ 산성, 중성, 염기성 지시약 모두 사용 가능



< 0.10M의 HCl 100.0mL와 0.10M의 NaOH의 적정에 대한 pH곡선 >

● 약산-염기 적정



① NaOH 첨가 전

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0.1 - x}$$

$$\therefore x = [H_3O^+]$$

$$pH = -\log x = 2.89$$

② NaOH 20mL 첨가 : 총 부피 60mL



I:	4	2	0
C:	-2	2	2
E:	2mmol : 60mL		2mmol : 60mL

$$[CH_3COOH] = [CH_3COO^-]$$

$$pH = pK_a = 4.75 \rightarrow \text{완충 용액 형성}$$

③ NaOH 40mL 첨가 : 총 부피 80mL (당량점)



I:	4	4	0
C:	-4	-4	4
E:	0	0	4mmol : 80mL = 0.05M



I:	0.05	0	0
C:	-x	x	x
E:	0.05 - x	x	x

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{x^2}{0.05 - x}$$

$$x = [OH^-]$$

$$pH = -\log \frac{K_w}{x} = 8.72$$

$$\rightarrow \text{당량점의 pH} > 7$$

cf) 당량점에서는 산, 염기의 종류에 관계없이 산의 nMV = 염기의 nMV가 성립한다. (n : 가수, M : 몰농도, V : 부피)

④ NaOH 60mL 첨가 : 총 부피 100mL (당량점 이후)



I:	4	6	0
C:	-4	-4	4
E:	0	2mmol:100mL	4mmol:100mL

$$\rightarrow 2 \times 10^{-2} \text{M} = [\text{OH}^-]$$

$4 \times 10^{-2} \text{M} = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$; 무시 (생성하는 $[\text{OH}^-]$ 의 농도가 매우 작으므로)

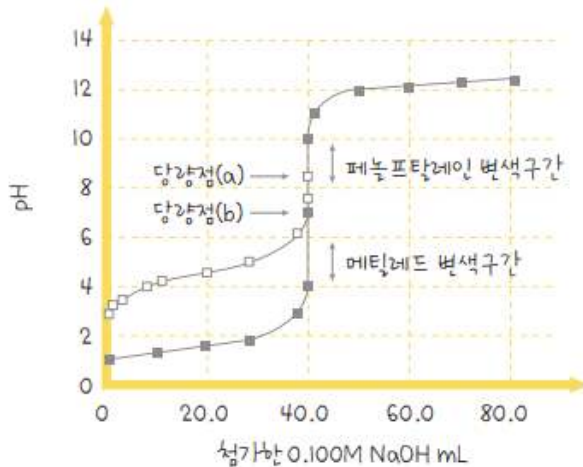
$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9}$$

$$K_b = 10^{-9} = \frac{x^2}{4 \times 10^{-2} - x}$$

$$x \approx 10^{-5.5} = [\text{OH}^-]$$

$$\therefore \text{pH} = 12.30$$

(1) 강산-강염기 적정, 약산-강염기 적정 비교



※ 강산-강염기 적정과의 차이점

- ① start 지점 : 2.89
- ② 농도가 처음에 급격하게 증가하는 구간이 존재
- ③ 완충지점 존재 : 20mL
- ④ 당량점의 pH : 8.72

① 약산의 적정의 경우 pH값이 초기에 더 상승하고, 곡선이 당량점에 이르기까지 증도에 평평해진다. 이는 약산-염기 혼합물의 완충작용 때문에 생긴다. 곡선은 당량점까지 반쯤 도달했을 때 최소 기울기를 가지며, 여기서 완충작용은 최대이고 pH는 약산의 $\text{p}K_a$ 값과 같아진다.

② 당량점 근방에서 pH의 증가가 강산-강염기의 경우보다 적다.

③ 약산의 음이온이 염기성이므로 당량점에서 pH는 7.00보다 크다.

④ 당량점을 지나 약산-염기나 강산-강염기 적정곡선은 동일한데, 이는 두 경우 pH가 과량의 NaOH에서 생긴 OH^- 의 농도에 의해 결정되기 때문이다. 또한 적당한 지시약으로는 염기성 부분에서 당량점이 급변하기 때문에 페놀프탈레인이 가장 적당한 지시약이다.

cf) 당량점 이후는 비슷한 그래프의 모습을 보인다.

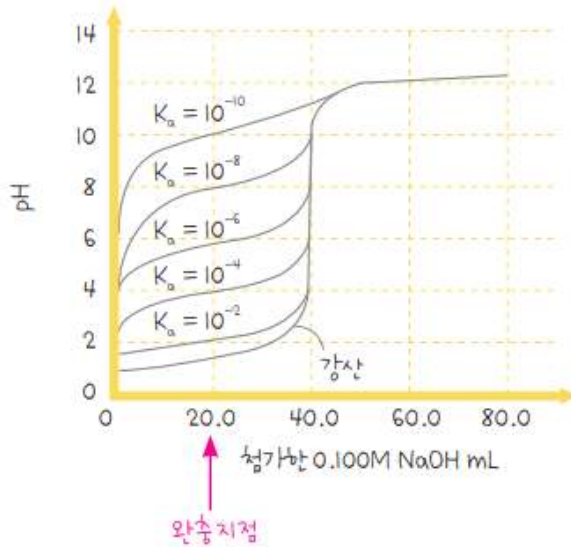
(2) 약한 산의 세기에 따른 적정 그래프

0.1M CH₃COOH 40mL → 0.1M NaOH : 40mL 당량점

0.1M HCN 40mL → 0.1M NaOH : 40mL 당량점

⇒ 당량점에서 들어가는 NaOH의 부피를 결정하는 것은 산의 세기가 아니라 산의 양이다.

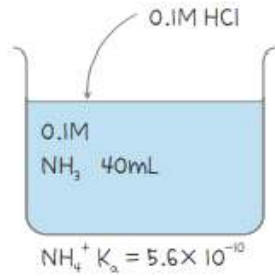
→ 당량점에서의 공식 : $nMV = n' M' V'$ (n: 가수, M: 몰농도, V: 부피)



약한 산의 적정곡선은 산의 세기에 따라 형태가 달라진다. 즉, 더 약한 산들은 NaOH 첨가시에 당량점의 pH는 더욱 커진다. 그리고 산이 약할수록 당량점 부근에서 수직 영역이 짧아지게 된다. 그러므로 산의 세기가 지나치게 약할 경우에는 지시약의 선정에 제약을 받는다(pH가 급변하는 영역이 짧아지므로).

cf) 반당량점의 pH를 알면 약산의 pK_a를 알 수 있다. (pH = pK_a이므로)

● 약염기-강산 적정



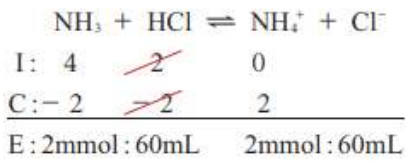
① HCl 첨가 전

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{x^2}{0.1 - x}$$

$$x = [\text{OH}^-]$$

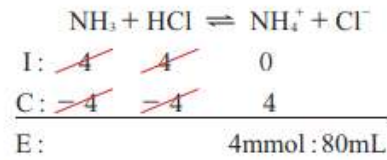
$$\text{pH} = -\log \frac{K_w}{x} = 11.12$$

② HCl 20mL 첨가 : 총 부피 60mL



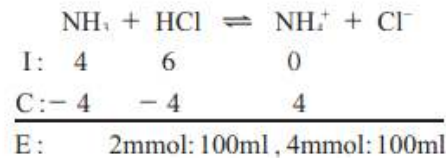
$[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+]$
 $\rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a$
 $= -\log K_a = 9.25$

③ HCl 40mL 첨가 : 총 부피 80mL (당량점)

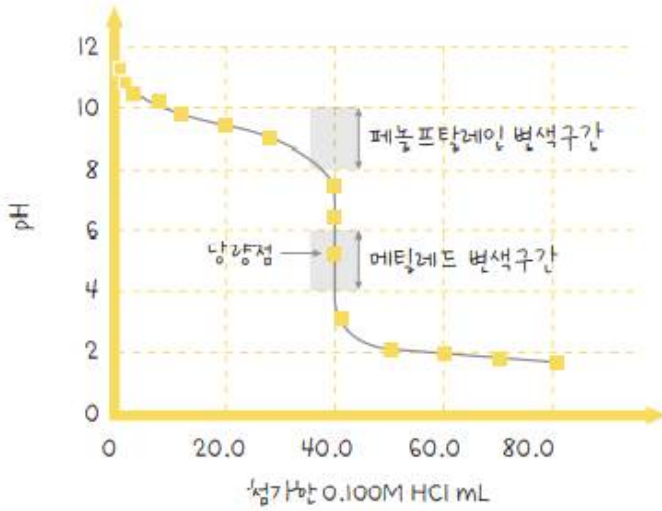


$\rightarrow [\text{NH}_4^+] = 0.05\text{M}$
 $K_a = \frac{x^2}{0.05 - x}$
 $x = [\text{H}_3\text{O}^+]$
 $\text{pH} = -\log x = 5.28$
 $\Rightarrow \text{당량점의 pH} < 7$

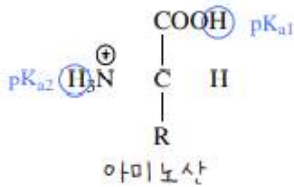
④ HCl 60mL 첨가 : 총 부피 100mL



$[\text{HCl}] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 0.02\text{M}, [\text{NH}_4^+] = 0.04\text{M}$
 $\text{pH} = -\log 0.02 = 1.70$
 $K_a = 10^{-10} = \frac{x^2}{0.04 - x}$
 $x = 10^{-6} = [\text{H}_3\text{O}^+]$
 생성되는 H_3O^+ 의 양이 적으므로 무시가능



다양성자산-강염기 적정



다양성자산



① NaOH 첨가 전

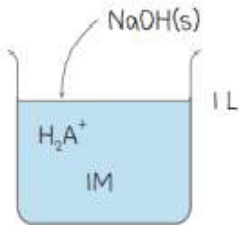
$$K_{a1} = \frac{x^2}{1-x}$$

※ 다양성자산은 K_{a1} 으로만 구한다

K_{a2} = [두번째 해리된 짝염기]

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pH} = -\log x = 1.18 \quad (\text{pH} = 1.18 \text{부터 start} \sim)$$



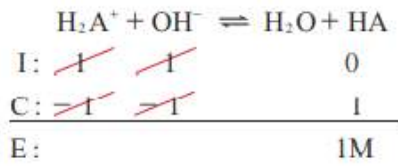
② NaOH 0.5mol 첨가 (제1완충지점)



I:	1	0.5	0
C:	-0.5	-0.5	0.5
E:	0.5M		0.5M

$$\text{pH} = pK_{a1} + \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{H}_2\text{A}^+]} = 2.34$$

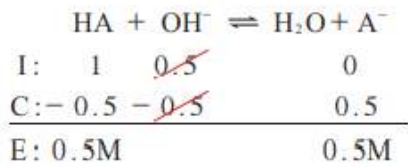
③ NaOH 1mol 첨가 (제1 당량점)



제1 당량점에서의 $\text{pH} = \frac{\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}}{2} = 6.02$

④ NaOH 1.5mol 첨가 (제2 완충 지점)

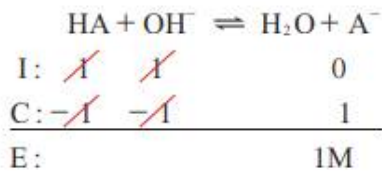
- 1mol은 H_2A^+ 2:1 HA로
- 0.5mol은 HA 2:1 A^- 로



$$\text{pH} = \text{pK}_{a2} + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

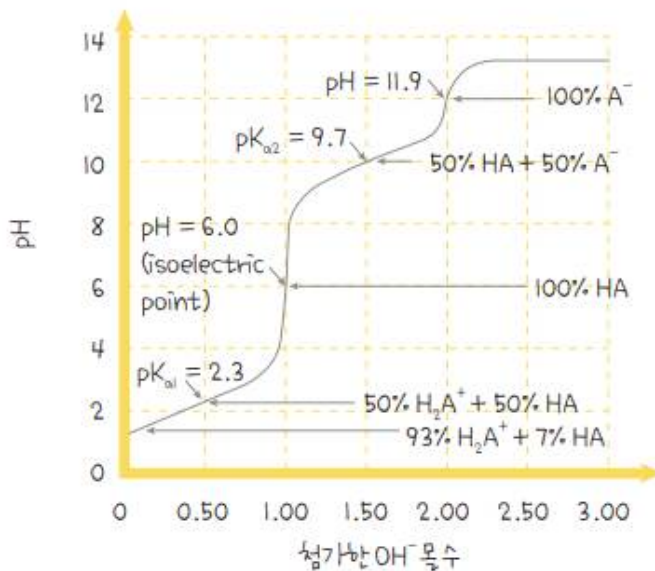
$$\text{pH} = \text{pK}_{a2} = 9.69$$

⑤ NaOH 2mol 첨가 (제2 당량점)



$$K_b = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{x^2}{1-x}$$

$x = [\text{OH}^-]$
 $\text{pH} = 11.85$



• 삼양성자산

(1) pH에 따른 우세한 화학종의 변화

H_3A 는 삼양성자산의 산으로 $K_{a1} = 1.0 \times 10^{-2}$, $K_{a2} = 1.0 \times 10^{-6}$, $K_{a3} = 1.0 \times 10^{-10}$ 이다.

$pK_{a1} = 2$, $pK_{a2} = 6$, $pK_{a3} = 10$

① $pH = pK_{a1} = 2 \Rightarrow [H_3A] = [H_2A^-]$: 제1완충

② $pH = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = 4 \Rightarrow$ 제1당량 $\Rightarrow [H_2A^-]$ 완전우세

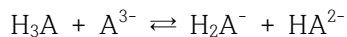
③ $pH = pK_{a2} = 6 \Rightarrow$ 제2완충 $\Rightarrow [H_2A^-] = [HA^{2-}]$

④ $pH = \frac{pK_{a2} + pK_{a3}}{2} = 8 \Rightarrow$ 제2당량 $\Rightarrow [HA^{2-}]$ 완전우세

⑤ $pH = pK_{a3} = 10 \Rightarrow$ 제3완충 $\Rightarrow [HA^{2-}] = [A^{3-}]$

(2) 0.1M H_3A 수용액 20mL에 0.1M Na_3A 수용액 40mL 섞은 용액의 pH 구하는 법

H_3A 와 H_2A^- 이 같이 존재하는 용액은 완충용액이 되나 H_3A 와 HA^{2-} 과 같이 한 단계 건너 있는 산-염기는 반응이 완결된다. 따라서 H_3A 와 Na_3A 의 혼합용액은 반응이 완결되며 H_3A 의 초기 몰수는 2mmol이고 A^{3-} 의 초기 몰수는 4mmol이다.

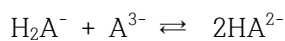


2 4 0 0

-2 -2 2 2

완결후 0 2 2 2

먼저 반응이 완결된 후 생성된 H_2A^- 은 A^{3-} 과 다시 반응이 완결된다.



2 2 2

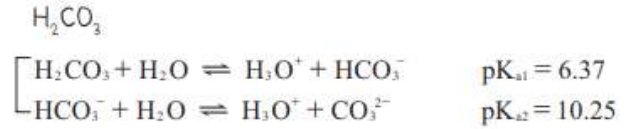
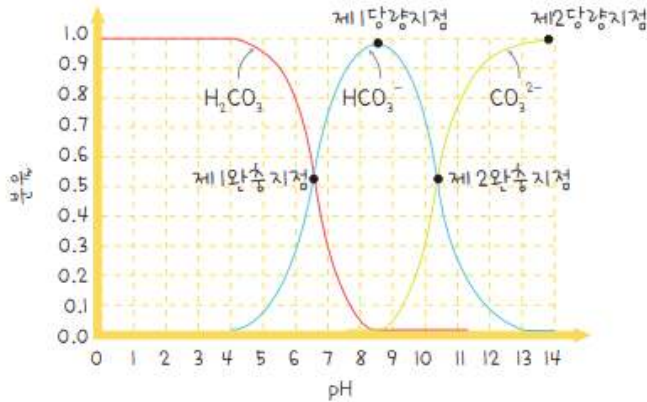
-2 -2 4

완결후 0 0 6

반응이 최종적으로 완결된 후에는 HA^{2-} 만 생성되므로 $pH = \frac{pK_{a2} + pK_{a3}}{2} = \frac{6 + 10}{2} = 8$

이다.

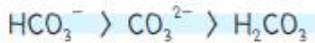
● pH가 조성에 미치는 영향



- $\text{pH} = \text{p}K_{a1} \Rightarrow$ 제1완충 $\Rightarrow [\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{HCO}_3^-]$
- $\text{pH} = \frac{\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}}{2} = 8.31 \Rightarrow$ 제1당량 $\Rightarrow [\text{HCO}_3^-]$
- $\text{pH} = \text{p}K_{a2} \Rightarrow$ 제2완충 $\Rightarrow [\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_3^{2-}]$

① pH = 10에서 H₂CO₃의 분율

$$\text{분율} = \frac{\text{자기농도}}{\text{용액 내 존재하는 모든 화학종의 농도}}$$



$$\begin{aligned}
 \text{H}_2\text{CO}_3 \text{의 분율} &= \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]} \times 100(\%) \\
 &= \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} + 1 + \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}} \\
 &= 1.6 \times 10^{-4}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{i)} \quad K_{a1} &= 4.3 \times 10^{-7} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \\
 \Rightarrow \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} &= \frac{K_{a1}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \\
 \Rightarrow \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a1}} \\
 \Rightarrow \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a1}} = \frac{10^{-10}}{4.3 \times 10^{-7}}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{ii)} \quad K_{a2} &= 5.6 \times 10^{-11} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \\
 \Rightarrow \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} &= \frac{K_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{5.6 \times 10^{-11}}{10^{-10}}
 \end{aligned}$$

② pH = 11에서 가장 우세한 화학종과 두번째 우세한 화학종의 비는?



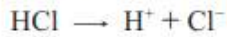
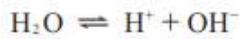
$$\begin{aligned}
 K_{a2} &= 5.6 \times 10^{-11} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \\
 \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} &= \frac{K_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{5.6 \times 10^{-11}}{10^{-11}} = 5.6
 \end{aligned}$$

● 농도가 매우 묽은 경우의 강산, 강염기 수용액의 pH 구하는 법

① $1 \times 10^{-8} \text{ M HCl}$ pH = ?

오류 i) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-8} \Rightarrow \text{pH} = 8$

ii) pH = 7; HCl은 너무 묽으니 무시하고 물의 자동이온화가 주반응



전하균형을 이루어야하므로

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + 10^{-8} \quad \text{100\% 해리되므로}$$

$$[\text{H}^+]^2 - 10^{-8}[\text{H}^+] - 10^{-14} = 0 \quad (\text{이차방정식})$$

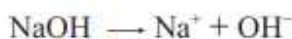
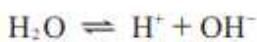
$$[\text{H}^+] = 1.1 \times 10^{-7}$$

$$\text{pH} = -\log(1.1 \times 10^{-7}) = 6.96$$

cf) 물의 자동이온화 반응으로 생성된 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$ 이고 염산으로부터 생성된 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \times 10^{-8} \text{ M}$ 이므로 전체 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.1 \times 10^{-7} \text{ M}$ 이다. 또한 Cl^- 의 농도는 염산으로부터 얻어진

$$[\text{Cl}^-] = 1 \times 10^{-8} \text{ M} \text{이고 } [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{1.1 \times 10^{-7}} = 9.09 \times 10^{-8} \text{이다.}$$

② 10^{-7} M NaOH 의 pH = ?



전하균형을 이루어야하므로

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] + [\text{Na}^+]$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} + 10^{-7}$$

$$[\text{OH}^-]^2 - 10^{-7}[\text{OH}^-] - 10^{-14} = 0$$

$$[\text{OH}^-] = 1.6 \times 10^{-7}$$

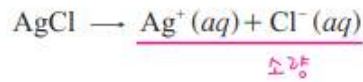
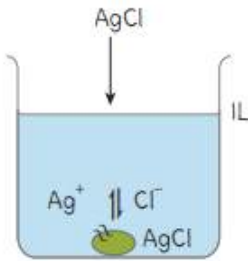
$$\text{pH} = -\log \frac{10^{-14}}{1.6 \times 10^{-7}} = 7.20$$

cf) 물의 자동이온화 반응으로 생성된 $[\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$ 이고 NaOH으로부터 생성된 $[\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$ 이므로 전체 $[\text{OH}^-] = 2 \times 10^{-7} \text{ M}$ 이다. 또한 Na^+ 의 농도는 NaOH으로부터 얻어진

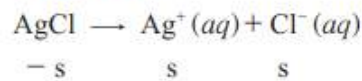
$$[\text{Na}^+] = 1 \times 10^{-7} \text{ M} \text{이고 } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{2 \times 10^{-7}} \text{이다.}$$

● 용해평형 (난용성 염)

① AgCl



K_{sp} (용해도 곱 상수) = $1.8 \times 10^{-10} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \rightarrow$ 이정한 값을 유지
온도에만 의존



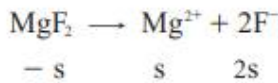
$$K_{sp} = s^2$$

$$s = \sqrt{K_{sp}} \approx 10^{-5}$$

→ AgCl의 물 속에서의 용해도 ; 세기성질 → 물의 양에 의존 X

cf) 물 1L에 10^{-5} mol의 AgCl이 녹으면 물 2L에는 2×10^{-5} mol의 AgCl이 녹으나 용해도는 10^{-5} mol/L이므로 용해되는 AgCl의 양은 물의 양에 의존하지만 용해도는 물의 양에 의존하지 않는다. 즉 용해도는 세기성질이다. AgCl의 용해도 10^{-5} mol/L는 1L 물속에서 AgCl이 10^{-5} mol만큼 녹으면 포화용액이 된다는 의미이다. 즉 평형상태라고 말할 수 있으므로 AgCl \rightleftharpoons Ag⁺ + Cl⁻의 평형식을 사용한다.

② MgF₂



$$K_{sp} = [\text{Mg}^{2+}][\text{F}^-]^2 = 7.4 \times 10^{-11}$$

$$K_{sp} = s \cdot (2s)^2$$

$$K_{sp} = 4s^3$$

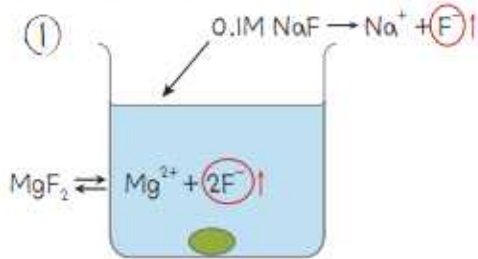
$$s \approx 2.6 \times 10^{-4}$$

→ 물 속에서의 MgF₂의 용해도
= 계수가 1인 화학종의 몰 농도
= 물 속에서의 용해도

cf) 물 1L에 2.6×10^{-4} mol의 MgF₂가 녹으면 포화용액이 된다. 포화용액에서 [Mg²⁺] = 2.6×10^{-4} 이고 [F⁻] = 5.2×10^{-4} 이다.

● 용해도에 영향을 미치는 요인

1. 공통이온효과



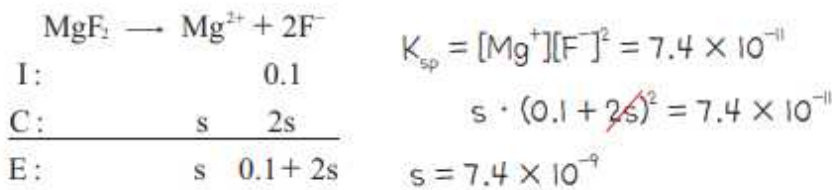
$$K_{sp} = [Mg^{2+}][F^{-}]^2 = 7.4 \times 10^{-11}$$

$$= 4s^3 = 7.4 \times 10^{-11}$$

$$s = 2.6 \times 10^{-4}$$

→ 순수한 물 속에서 MgF_2 의 용해도

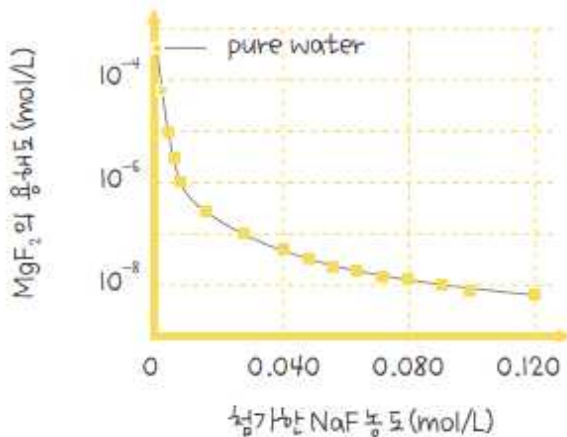
[문제] 0.1M NaF에서 MgF_2 의 물 용해도는?



→ 0.1M NaF 용액에서의 용해도

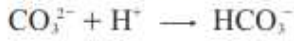
→ $[F^{-}] \uparrow \rightarrow$ 역반응 진행 \rightarrow 덜 녹는다(용해도 감소): 공통이온 효과

\Rightarrow NaF의 농도와 MgF_2 의 용해도는 반비례



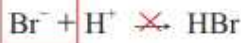
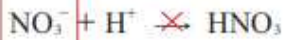
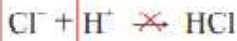
2. 용액의 pH

① 약산의 음이온이 포함되어 있을 때

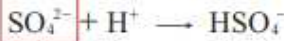
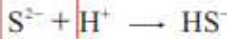
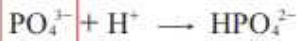
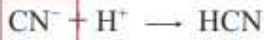


산은 가해 주면 CO_3^{2-} 이 감소하여 정반응으로 진행

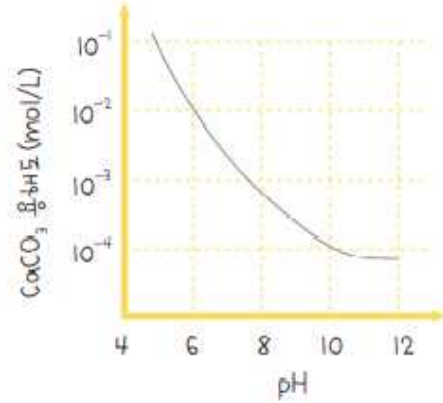
→ 용해도 증가



; 강산의 짝염기는 약염기이므로



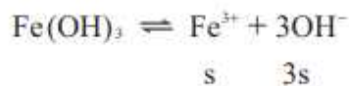
; pH를 낮추면 용해도 증가(약산의 짝염기)



② 금속의 수산화물의 pH에 따른 용해도

다음 각 용액에서 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($K_{sp} = 4 \times 10^{-38}$)의 용해도 s 를 계산하라.

(a) 물



$$\text{요류} : K_{sp} = s(3s)^3 = 27s^4 = 4 \times 10^{-38}$$

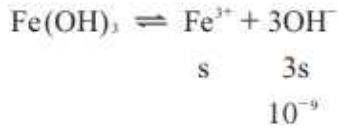
→ 물에는 OH^- 가 10^{-7} 만큼 존재하므로

$$\rightarrow K_{sp} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 4 \times 10^{-38}$$

$$s \cdot (3s + 10^{-7})^3 = 4 \times 10^{-38}$$

$$s = 4 \times 10^{-17}$$

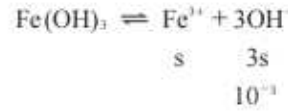
(b) pH = 5.0인 완충 용액



$$s \cdot (3 \times 10^{-9})^3 = 4 \times 10^{-38}$$

$$s = 4 \times 10^{-11}$$

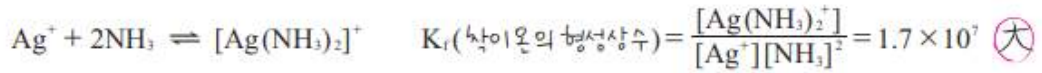
(c) pH = 11.0인 완충 용액



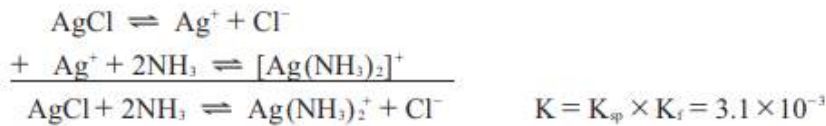
$$s \cdot (3 \times 10^{-3})^3 = 4 \times 10^{-38}$$

$$s = 4 \times 10^{-29}$$

3. 착이온의 형성



$[\text{Ag}^+]$ 감소 (착이온 형성) → 정반응 진행 → 용해도 증가



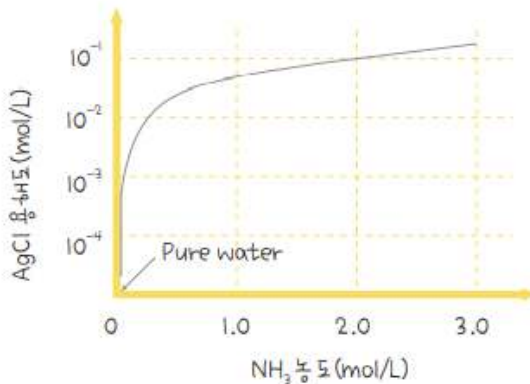
cf) 착이온의 형성상수 K_f 값이 크다 = 착이온이 안정하다 = 리간드의 배위능력이 크다 = strong field ligand이다.

[문제] (a) 순수한 물과 (b) 3M NH_3 에서 AgCl 의 몰 용해도를 구하면?

(a) $s^2 = K_{sp}$
 $s = \sqrt{K_{sp}} = 1.3 \times 10^{-5}$

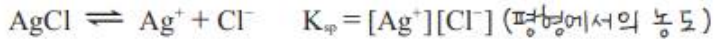
(b) $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$ $K = K_{sp} \times K_f = \frac{x^2}{(3-2x)^2} = 3.1 \times 10^{-3}$
 I: 3 0 0 $x = 0.15\text{M}$
 C: -2x x x
 E: 3-2x x x

→ 용해도 증가



이온성 화합물의 침전

1. 침전의 예측



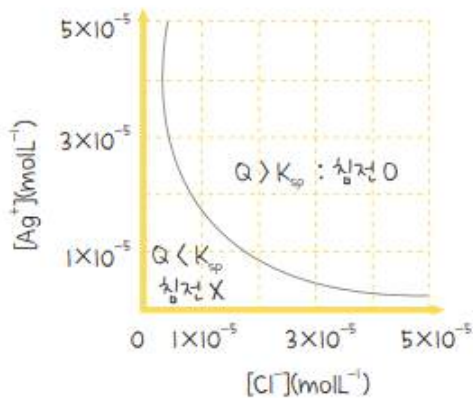
$$Q \text{ (I. P)} = [\text{Ag}^+]_t [\text{Cl}^-]_t \text{ (임의의 시점에서의 농도)}$$

- $Q > K$: 포화상태보다 이온이 많이 존재

→ 역반응 진행

→ AgCl 침전 형성

- $Q < K$: 침전 형성 X



[문제] 0.01M Cl^- 이온과 0.01M Br^- 이온을 포함하는 용액에 AgNO_3 를 천천히 첨가한다.
 $(\text{AgCl}(K_{sp} = 10^{-10}), \text{AgBr}(K_{sp} = 10^{-13}))$

- ① AgCl과 AgBr중 누가 먼저 침전되는가?

$Q > K_{sp}$ 일 때 침전이 일어나므로 K_{sp} 값이 작은 AgBr이 먼저 침전이 일어난다. AgBr 침전이 일어나는 Ag^+ 의 농도는 $[\text{Ag}^+]_t [\text{Br}^-]_t > 10^{-13}$, $[\text{Ag}^+]_t \times 0.01 > 10^{-13}$ 이므로 $[\text{Ag}^+]_t > 10^{-11}$ 일 때 AgBr 침전이 일어난다.

- ② AgCl이 침전하지 않고 AgBr만 침전되기 위한 최대 Ag^+ 의 농도를 구하면?

AgCl도 침전이 일어나는 Ag^+ 의 농도는 $[\text{Ag}^+]_t [\text{Cl}^-]_t > 10^{-10}$, $[\text{Ag}^+]_t \times 0.01 > 10^{-10}$ 이므로 $[\text{Ag}^+]_t > 10^{-8}$ 일 때 AgCl도 침전이 일어난다. 따라서 $10^{-11} < [\text{Ag}^+] \leq 10^{-8}$ 의 범위에서는 AgCl은 침전하지 않고 AgBr만 침전이 일어난다.

- ③ AgCl이 침전되기 직전에 용액에 남아있는 Br^- 의 농도는?

$[\text{Ag}^+] = 10^{-8}$ 은 AgBr은 침전되나 AgCl은 침전되지 않으며 AgCl이 침전되기 직전의 $[\text{Ag}^+]$ 이므로 $[\text{Ag}^+] [\text{Br}^-] = 10^{-13}$, $10^{-8} \times [\text{Br}^-] = 10^{-13}$ 이므로 $[\text{Br}^-] = 10^{-5}$ 이다. 이 값은 용액에 남아있는 $[\text{Br}^-]$ 이며 초기농도는 0.01M이므로 $\frac{10^{-5}}{0.01} \times 100 = 0.1\%$ 가 남아 있으며 99.9%의 Br^- 이 침전되었음을 의미한다.

[문제 1]

다음 CaF₂(s)를 물에 용해시켰을 때의 반응들이다.

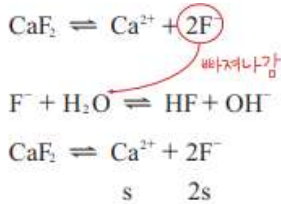
- 반응 1 : CaF₂(s) ⇌ Ca²⁺(aq) + 2F⁻(aq) K_{sp} = 3.9 × 10⁻¹¹
- 반응 2 : F⁻(aq) + H₂O(l) ⇌ HF(aq) + OH⁻(aq) K_b = 1.5 × 10⁻¹¹
- 반응 3 : H₂O(l) ⇌ H⁺(aq) + OH⁻(aq) K_w = 1.0 × 10⁻¹⁴

pH = 3인 완충용액에서의 다음 설명 중 올바른 것은?

- (a) [F⁻] + [HF] = 2[Ca²⁺]이다.
- (b) [OH⁻] = 1.0 × 10⁻¹¹M이다.
- (c) 순수한 물에서보다 용해도는 증가한다.
- (d) [F⁻] = 0.8 × [Ca²⁺]이다.

- ① a
- ② a, b
- ③ a, b, c
- ④ a, b, c, d
- ⑤ a, b, d

해설) pH = 3이므로 [OH⁻] = 1.0 × 10⁻¹¹M이며 산성 조건에서는 F⁻이 HF로 반응이 일어나므로 순수한 물에서보다 CaF₂의 용해도가 증가한다.



(a) [HF] + [F⁻] = 2[Ca²⁺]

F ⁻ + H ₂ O	⇌	HF	+	OH ⁻
I: 2[Ca ²⁺]		0		0
C: -x		x		x
[F ⁻] = 2[Ca ²⁺] - x		x		x

[F⁻] = 2[Ca²⁺] - [HF]

∴ [F⁻] + [HF] = 2[Ca²⁺]

- (b) [OH⁻] = 1.0 × 10⁻¹¹ (pH = 3인 완충용액)
- (c) 산성용액 : F⁻은 HF로 빠져나감 → 정반응 진행 → 용해도 증가

(d) K_b = $\frac{[\text{HF}][\text{OH}^-]}{[\text{F}^-]} = 1.5 \times 10^{-11}$

pH = 3이므로 [OH⁻] = 1.0 × 10⁻¹¹

$\frac{[\text{HF}]}{[\text{F}^-]} = 1.5$

[F⁻] + [HF] = 2[Ca²⁺]

[F⁻] + 1.5[F⁻] = 2[Ca²⁺]

2.5[F⁻] = 2[Ca²⁺]

[F⁻] = 0.8[Ca²⁺]

정답 : ④

[문제 2]

다음 중 옳은 내용만 고르면?

- ㉠ K_{sp} 가 동일한 난용성염 MX와 MY 중에서, 염 MX가 산성 용액에서 더 잘 녹는다(단, HX는 강산이고, HY는 약산이다).
- ㉡ K_{sp} 가 동일한 난용성염 MA와 MB_2 중에서 MA가 더 잘 녹는다.
- ㉢ 난용성염의 K_{sp} 는 각 이온의 농도가 달라지더라도 변함이 없다.

- ① ㉠
- ② ㉡
- ③ ㉢
- ④ ㉠, ㉡
- ⑤ ㉠, ㉡, ㉢

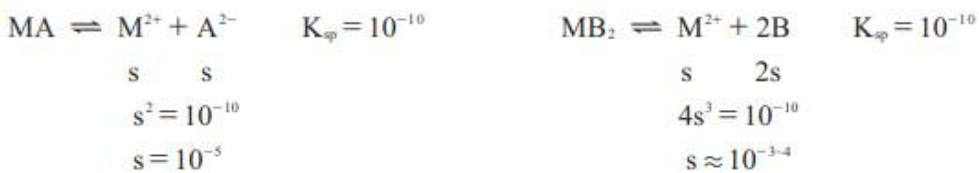
해설)

㉠ $MX \rightarrow M^+ + X^-$
 $MY \rightarrow M^+ + Y^-$ 강염기
 \rightarrow 정반응 진행
 \Rightarrow MY가 산성용액에서 더 잘 용해된다

㉡ 오류 : $K_{sp} = 10^{10}$ 으로 잡는다



\Rightarrow 난용성 염이므로 $K_{sp} = 10^{-10}$ 정도로 잡아야 한다.



\rightarrow MB_2 가 더 잘 녹는다.

㉢ K_{sp} 는 평형상수이므로 농도와 상관없고, 온도에만 의존

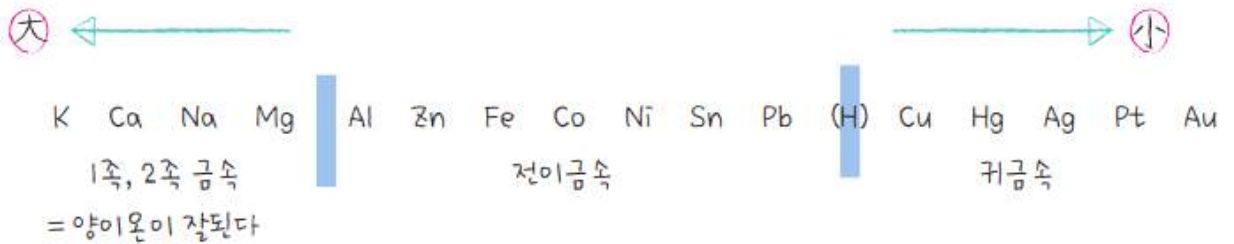
정답 : ③

17. 전기화학

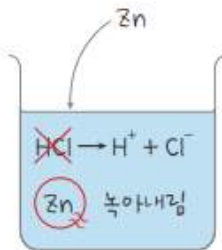
전지 [갈바니 전지 : 자발적 화학 반응 \rightarrow 전기에너지 생성 (-)극: 양극, (+)극: 음극
 전해 전지 : 전기에너지 \rightarrow 비자발적 화학반응 (+)극: 양극, (-)극: 음극

● 기본

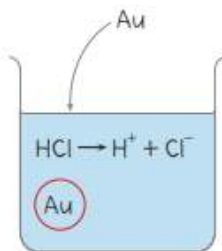
• 이온화경향



1. 산과의 반응성 : H보다 이온화경향이 큰 것들은 산에서 이온화됨

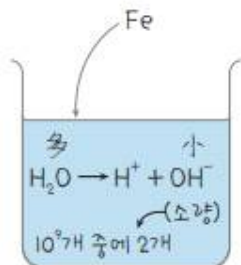


- 이온화경향 : $Zn > H$
- 반쪽반응 : $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ (산화)
 $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ (환원)
 \rightarrow 자발적 반응 (이온화경향 때문에)
- 전체반응 : $Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2 \uparrow$ (염)

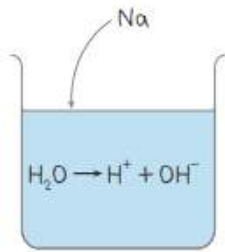


- 이온화경향 : $H > Au$
 \rightarrow 금속 그대로 존재

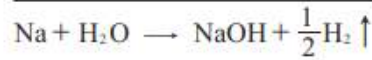
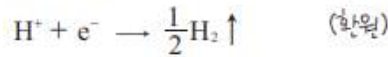
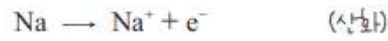
2. 물과의 반응성 : 1족, 2족 금속은 물에서 이온화됨



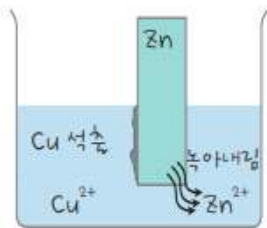
- $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ (산화)
 H^+ 가 너무 소량이므로 받은 전자가 없어서 환원될 수 없다.
 (철은 물에 녹지 않는다)



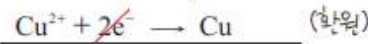
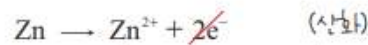
• 1족, 2족 금속은 물 속에서도 녹는다. (반응성이 너무 크기 때문에 미량의 H⁺도 환원됨)



3. 반응의 자발성 예측



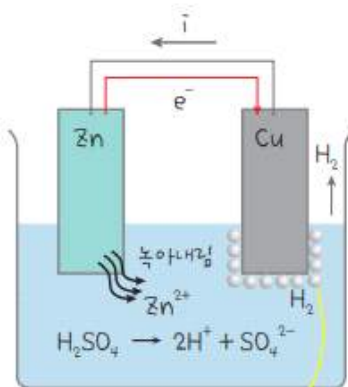
• 이온화경향: $\text{Zn} > \text{Cu}$



→ 자발적 반응(갈바니 전지)

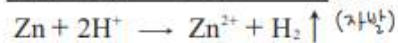
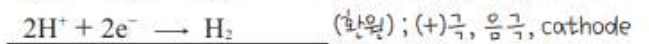
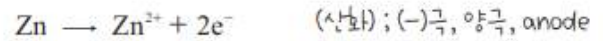
갈바니 전지

1. 볼타전지



H₂ gas가 Cu전극을 감싼다

• 이온화경향: $\text{Zn} > \text{H} > \text{Cu}$



① 전자: $\text{Zn}(-\text{극}) \rightarrow \text{Cu}(+\text{극})$ 쪽으로 이동 → 전기에너지 생성

② 전류: $(+)\text{극} \rightarrow (-)\text{극}$

※ 전자가 넘어오도록 끌어 당기는 힘: 기전력(측정 가능)

① 질량: 아연판은 감소, 구리판은 변화 없음.

② 전자의 이동 방향: 아연판 → 도선 → 구리판

③ 전류의 흐름: 구리판 → 도선 → 아연판

① 전자: $Zn \rightarrow Cu$

② 전류: $Cu \rightarrow Zn$

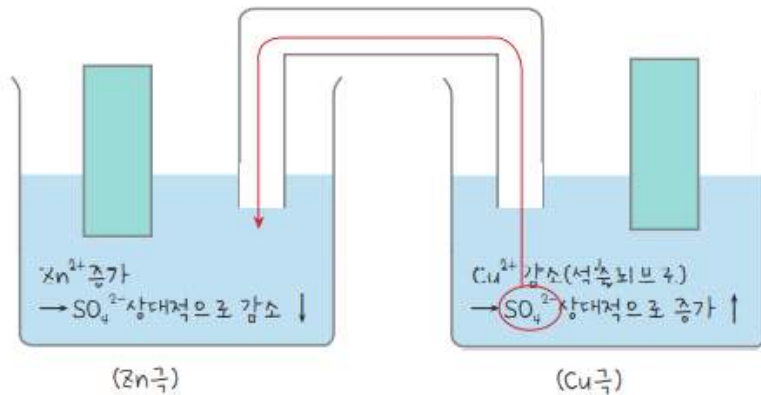
③ 볼타전지와 차이점

볼타전지: (+)극의 질량 변화 없음($H_2(g) \uparrow$), 분극작용 있음
다니엘 전지: (+)극의 질량 증가(Cu 의 석출), 분극작용 없음

④ 전지의 표시: $Zn | ZnSO_4 || CuSO_4 | Cu$

↑
염다리 표시

⑤ 염다리 역할: 전하 균형을 맞춰줌 → 전지가 오래감



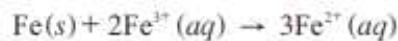
→ 전하의 불균형이 생김

→ 전하 불균형을 맞춰주기 위해서 SO_4^{2-} 이 Cu전극에서 Zn전극 쪽으로 염다리를 통해서 이동

cf) 염다리를 통해서 아연극 쪽으로는 음이온이 들어오고(음이온이 들어오므로 아연극 (-)극을 양극이라고 부른다.) 구리극 쪽으로는 양이온이 들어오게 된다. 염다리를 통해서 이동하는 양이온의 총전하량과 음이온의 총전하량의 절대값은 같으며 염다리는 보통 이온 결합성 물질(ex : $NaNO_3$)을 많이 사용한다.

[문제]

다음의 산화-환원 반응을 이용한 갈바니 전지를 만들어라.



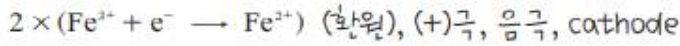
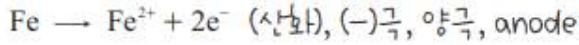
양극 및 음극 반쪽 반응을 표시하고, 실험장치를 고안해 보아라.

양극과 음극, 전자 및 이온의 흐름, 각 전극의 부호를 표시하여라.

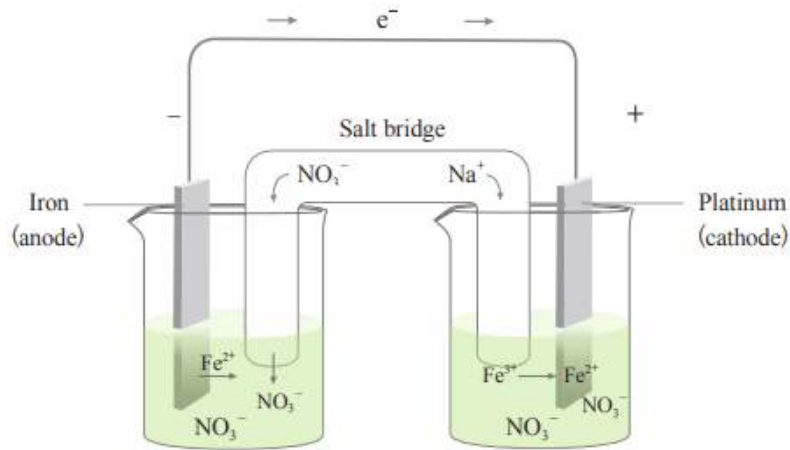
해설)



i) 반쪽 반응



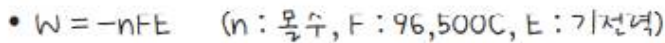
○ 갈바니 전지의 개략도



iii) 전지의 표시 : $\text{Fe} | \text{Fe}^{2+} || \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}$

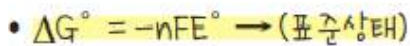
상이 같으므로 선은 그어주면 안된다.

※ 외우고 가자



$\Delta G (-)$: 자발

$\Delta G (+)$: 비자발

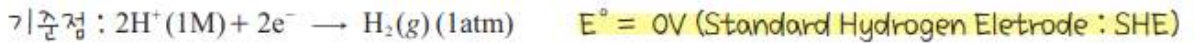


※ 열역학적 표준상태 : 25°C, 1atm, 1M

표준 환원 전위(E°)

- 측정 가능(전압계 이용), 단 산화전지와 환원전지가 연결되어 있어야 하므로 불편하다
- 기준 설정(25°C , 1atm , 1M 에서)

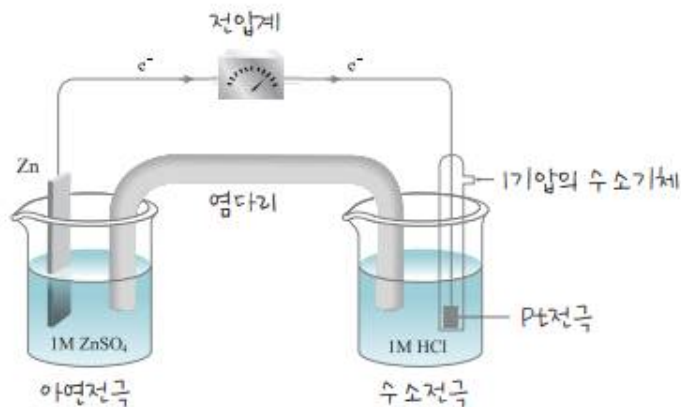
1. 정의



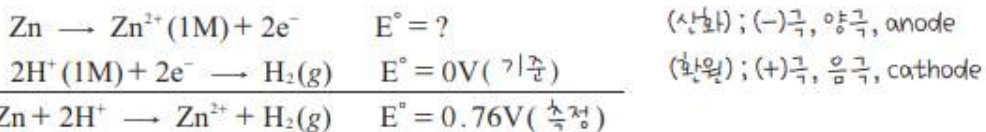
→ 여기서부터 얼마큼 떨어져 있는가가 표준 환원 전위가 된다.

표준수소전극은 표준 상태 조건($1\text{atm H}_2(\text{g})$, $1\text{M H}^+(\text{aq})$, 25°C)에서 H_2 기체 및 H^+ 이온과 접촉되어 있는 백금 전극으로 이루어져 있고, 이 반쪽 반응의 전위는 임의로 정확하게 0V 라고 정한 것이다.

① SHE가 환원전극인 경우



• 이온화 경향 : $\text{Zn} > \text{H}$

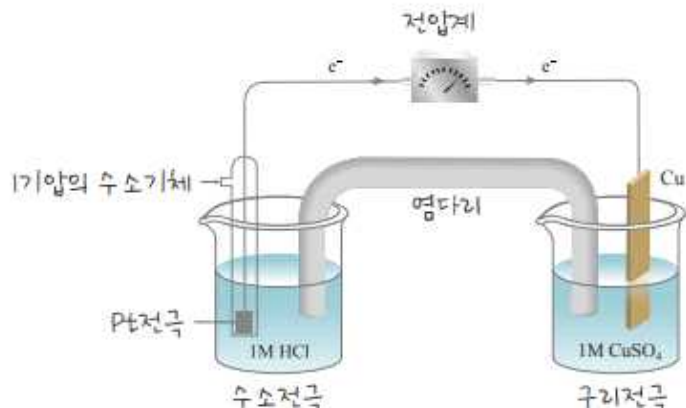


- 산화전극, 환원전극이 있고, 전압계가 있으므로 전압 측정 가능
- $E^\circ = 0.76\text{V}$ (측정값)
- 수소전극의 $E^\circ = 0\text{V}$ 이므로 반쪽 반응의 표준 환원 전위 값을 알 수 있다.
- (Zn 이 산화될 때가 0.76V 이므로) 환원은 $\text{Zn}^{2+}(1\text{M}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn} \quad E^\circ = -0.76\text{V}$

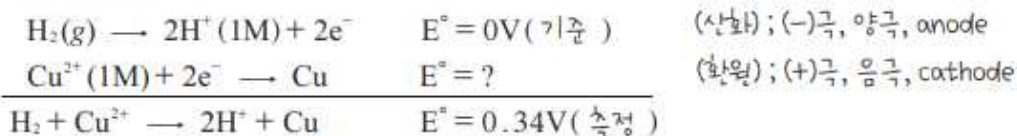
<예> $\text{Zn}(\text{s}) \mid \text{Zn}^{2+}(1\text{M}) \parallel \text{H}^+(1\text{M}) \mid \text{H}_2(1\text{atm}) \mid \text{Pt}(\text{s})$ 에서 표준 수소 전극을 사용하여 이루어진 다음 전지의 전체 전위는 Zn/Zn^{2+} 반쪽 전지의 전위이다.

$$E_{\text{전지}}^\circ (0.76\text{V}) = E_{\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+}}^\circ (0.76\text{V}) + E_{\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2}^\circ (0\text{V})$$

② SHE가 산화전극인 경우



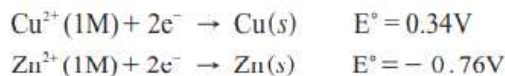
• 이온화경향: H > Cu



→ Cu^{2+} 의 $E^\circ = 0.34V$

2. 표준 환원 전위 성질, data 및 이온화 경향

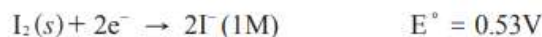
- ① 표준 환원전위의 반쪽 반응은 환원 반응으로 기술되어 있으며 표준 환원 전위는 표준 전극 전위라고도 한다. 또한 반쪽 전지 반응들은 가역적이다.
- ② 반쪽 반응은 표준 환원 전위가 감소하는(아래쪽에 위치할수록 표준 환원 전위가 낮은) 순서로 기술되어 있다. 즉 표준 상태에서 주어진 반쪽 전지 반응의 왼편에 있는 화학종은 아래에 있는 어떤 반쪽 전지반응의 오른쪽에 나타난 화학종과 자발적으로 반응한다. 이를 대각선 법칙이라고 한다. 예를 들면,



위에 왼편에 존재하는 Cu^{2+} 은 아래 오른쪽에 존재하는 $Zn(s)$ 와 자발적으로 반응한다.

즉, $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$ 의 반응은 자발적이다.

- ③ 표준 환원 전위값은 반쪽 전지의 반응이 역으로 일어날 때 그 값은 변하지 않고 부호만 바뀐다.
- ④ 전극 전위는 세기 성질이기에 때문에 반쪽 전지 반응에서 화학양론적인 계수변화는 표준 환원전위에 영향을 주지 않는다. 즉 전극의 크기나 용액의 양에 따라서 E° 값이 변하지 않는다는 의미이다. 예를 들면,



이 반응에 2를 곱해도 E° 에는 아무 변화가 없다.



○ 25 °C에서의 표준 환원 전위

반쪽 환원 반응		E° (V)	
강한 산화제	$F_2(g) + 2e^- \rightarrow 2F^-(aq)$	2.87	약한 환원제
	$H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow 2H_2O(l)$	1.78	
	$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$	1.51	
	$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-(aq)$	1.36	
	$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$	1.33	
	$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$	1.23	
	$Br_2(l) + 2e^- \rightarrow 2Br^-(aq)$	1.09	
	$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	0.80	
	$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq)$	0.77	
	$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2O_2(aq)$	0.70	
	$I_2(s) + 2e^- \rightarrow 2I^-(aq)$	0.54	
	$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightarrow 4OH^-(aq)$	0.40	
	$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	0.34	
	$Sn^{4+}(aq) + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}(aq)$	0.15	
<hr/>			
	$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	0	강한 환원제
<hr/>			
	$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Pb(s)$	-0.13	
	$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ni(s)$	-0.26	
	$Cd^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cd(s)$	-0.40	
	$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Fe(s)$	-0.45	
	$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(s)$	-0.76	
	$2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$	-0.83	
	$Al^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Al(s)$	-1.66	
	$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Mg(s)$	-2.37	
	$Na^+(aq) + e^- \rightarrow Na(s)$	-2.71	
	$Li^+(aq) + e^- \rightarrow Li(s)$	-3.04	

○ 이온화 경향

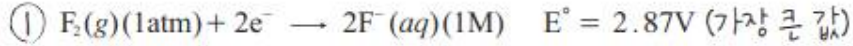


ex) $Li^+(aq) + e^- \rightarrow Li(s)$ $E^\circ = -3.04V$ 이므로 $\Delta G^\circ = (+)$ 이다. 따라서 역반응인 $Li(s) \rightarrow Li^+(aq) + e^-$ 가 자발적 반응이다.

$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$ $E^\circ = 0.80V$ 이므로 $\Delta G^\circ = (-)$ 이다. 따라서 $Ag^+(aq)$ 가 환원되는 반응은 자발적 반응이다.

3. 산화제, 환원제

① 산화제



$\rightarrow \Delta G^\circ = -nFE^\circ$
 (-) ← (+)

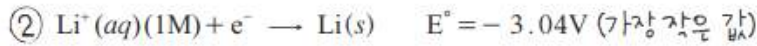
$\rightarrow F_2(g)$ 는 환원이 자발

$\rightarrow F_2(g)$ 는 남을 잘 산화시킨다.

\rightarrow 강한 산화제 (= 산화력 大); E° 가 절대값이 큰 (+)일 때

ex) 위의 표에서 강한 산화제의 순서대로 나열해보면 $F_2 > H_2O_2 > MnO_4^-$ 의 순서이다.

② 환원제



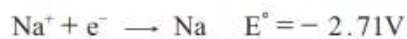
$\rightarrow \Delta G^\circ = -nFE$
 (-) ← (+)

$\rightarrow Li(s)$ 는 산화가 자발

$\rightarrow Li(s)$ 는 남을 잘 환원시킨다.

\rightarrow 강한 환원제 (= 환원력 大); E° 가 절대값이 큰 (-)일 때 "금속" 이 강한 환원제

<ex>



$\rightarrow Li$ 이 더 강한 환원제

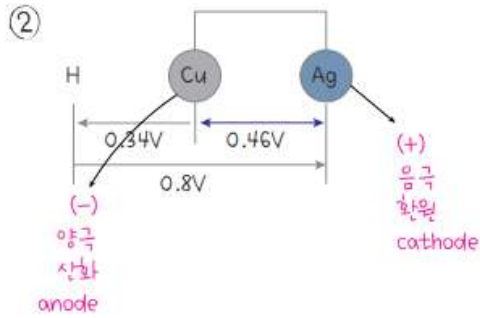
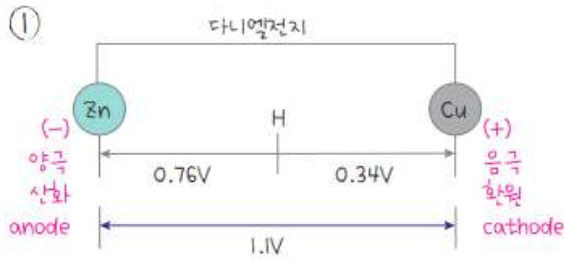


이온화 경향이 클수록 강한 환원제 (가장 강한 환원제는 K)

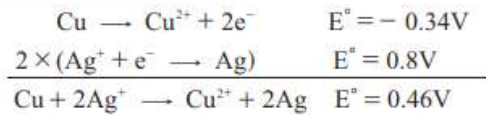
ex) 위의 표에서 강한 환원제의 순서대로 나열해보면 $Li > Na > Mg > Al$ 의 순서이다.

4. 기전력

두 전극의 표준 환원 전위값을 알면 두 전극을 연결 지었을 때 기전력을 구할 수 있다. 표준 환원 전위값이 주어졌을 때 E° 가 작은 전극이 산화 전극으로 E° 가 큰 전극이 환원 전극으로 작용한다. 또한 기전력은 세기 성질이므로 전자의 몰수를 맞추기 위해 반응식에 2나 3을 곱하여 표시하였어도 기전력을 계산할 때에는 2나 3을 곱하여 계산하지 않는다.

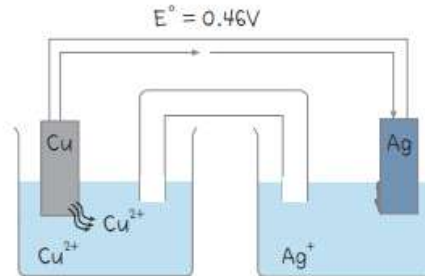


→ 반응식으로 나타내기



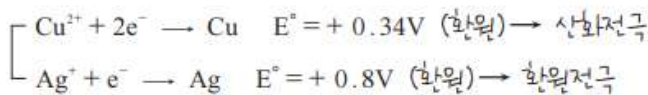
$\Delta G^\circ = (-)$; 자발

→ 전지조 나타내기



자발적 반응은 이용하여 전기 에너지를 생성시켰으므로 갈바니 전지

※ 전극의 E° 쉽게 구하기!



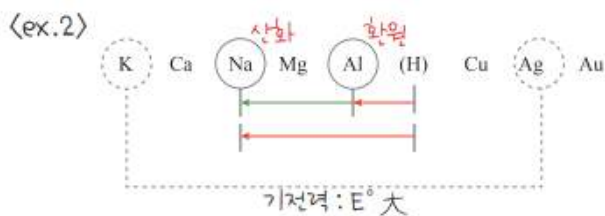
$$E^\circ = (0.8 - 0.34)\text{V} = 0.46\text{V}$$

$E^\circ = \text{환원전극의 환원전위} - \text{산화전극의 환원전위}$

<ex.1> $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn} \quad E^\circ = -0.76\text{V} \rightarrow \Delta G = (+)$; 비자발, 역반응은 자발 \rightarrow 산화가 자발

$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu} \quad E^\circ = +0.34\text{V} \rightarrow \Delta G = (-)$; 정반응이 자발 \rightarrow 환원이 자발

$$\Rightarrow \left[\begin{array}{l} \text{기전력: } E^\circ = 0.34\text{V} - (-0.76\text{V}) = 1.1\text{V} \\ \text{전체 반응: } \text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu} \quad E^\circ = (+)$$
; 자발



\rightarrow Na-Al 전지를 만들었을 때 두가지 데이터를 알면 기전력을 구할 수 있다.

● **Nernst 식** : 비표준 상태에서의 이야기

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln Q \quad (F = 96,500C, R = 8.314J/K \cdot mol, T = 298K, \ln Q = 2.303 \log Q)$$

양변을 $-nF$ 로 나눔

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log Q$$



$$\text{반응지수 } Q = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

if) 표준 상태라면 $Q = 1$

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{2} \log 1 = E^\circ$$

$\therefore E = E^\circ$ (표준상태)

$E \neq E^\circ$ (비표준상태)

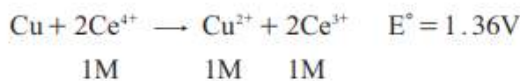
cf) 평형은 $\Delta G = 0, E = 0$ 이지 $\Delta G^\circ = 0, E^\circ = 0$ 가 아니다.

1. E 와 E° 중 누가 클지 판단하기

① 원칙

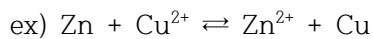
$$\left[\begin{array}{l} \text{반응물 농도} < \text{생성물 농도} \Rightarrow Q = \frac{[\text{생성물}]}{[\text{반응물}]} > 1 \Rightarrow \log Q > 0 \Rightarrow E < E^\circ \\ \text{반응물 농도} > \text{생성물 농도} \Rightarrow Q = \frac{[\text{생성물}]}{[\text{반응물}]} < 1 \Rightarrow \log Q < 0 \Rightarrow E > E^\circ \end{array} \right.$$

② JQ(요경)



- 반응물의 농도가 증가하면 정반응 진행 : $E > E^\circ$

- 생성물의 농도가 증가하면 역반응 진행 : $E < E^\circ$



$$1M \quad 1M \quad E = E^\circ$$

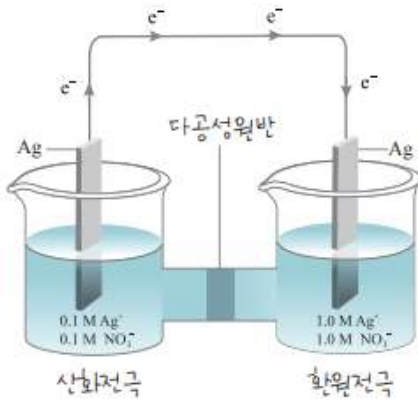
$$5M \quad 1M \quad \text{정반응 진행 (전지전압 증가)} \quad E > E^\circ$$

$$1M \quad 5M \quad \text{역반응 진행 (전지전압 감소)} \quad E < E^\circ$$

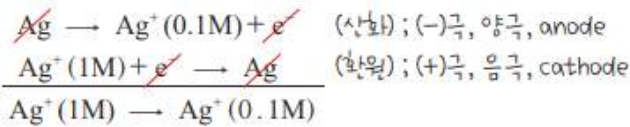
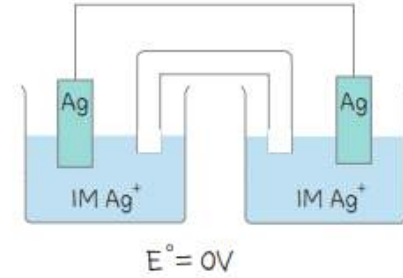
1) 산화 전극에 S^{2-} 을 넣으면 $Zn^{2+} + S^{2-} \rightarrow ZnS(s)$ 로 침전이 되며 Zn^{2+} 의 농도가 감소되므로 정반응으로 반응이 진행하고 전지 전압은 증가한다. $E > E^\circ$

2) 환원 전극에 NH_3 를 넣으면 $Cu^{2+} + 4NH_3 \rightarrow Cu(NH_3)_4^{2+}$ 으로 착이온이 형성되며 Cu^{2+} 의 농도가 감소되므로 역반응으로 반응이 진행하고 전지 전압은 감소된다. $E < E^\circ$

2. 농도차전위



cf) 양쪽의 농도가 같으면 $E^\circ = 0V$



$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log Q$$

$$Q = \frac{[\text{Ag}^+](0.1\text{M})}{[\text{Ag}^+](1\text{M})}$$

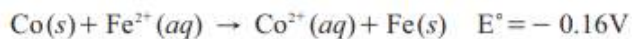
$$\begin{aligned} E &= 0 - 0.0592 \log \frac{0.1}{1} \\ &= 0.0592(\text{V}) \end{aligned}$$

→ 농도가 묽은 쪽이 산화전극, 농도가 진한 쪽이 환원전극

- ① 자발적 화학반응은 농도가 묽은 것과 진한 것을 섞으면 묽은 쪽은 진해지고 진한 쪽은 묽어지므로 농도차 전지에서도 농도가 묽은 쪽은 농도가 진해지므로 산화 전극이고 농도가 진한 쪽은 농도가 묽어지므로 환원 전극이 된다.
- ② 농도차 전지는 산화 전극의 농도는 진해지고 환원 전극의 농도는 묽어지며 양쪽의 농도가 같아질 때까지 진행된다. 이때 $Q = 1$ 이므로 $E = 0 - 0.0592 \log 1 = 0V$ 가 된다.
- ③ 농도차 전지는 $E^\circ = 0V$ 이므로 $\Delta G^\circ = 0$ 이고 $K = 1$ 이다.
- ④ 농도차 전지에서 용액의 부피가 증가 되어도 농도가 같다면 기전력은 동일하다. 농도차 전지는 농도의 문제이지 부피의 문제가 아니다.

[문제]

다음 반응이 298K 에서 자발적으로 진행하는지 예상해 보시오.



해설)

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log Q$$

$$Q = \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$E = -0.16 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{0.15}{0.68}$$

$$= -0.14(\text{V})$$

→ $\Delta G > 0$ (비자발)

그렇다면 농도비가 얼마일 때 자발적으로 반응이 일어나는가?

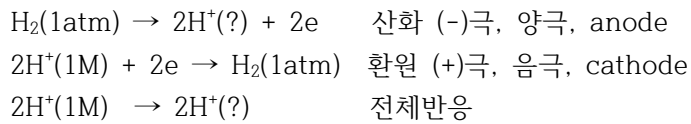
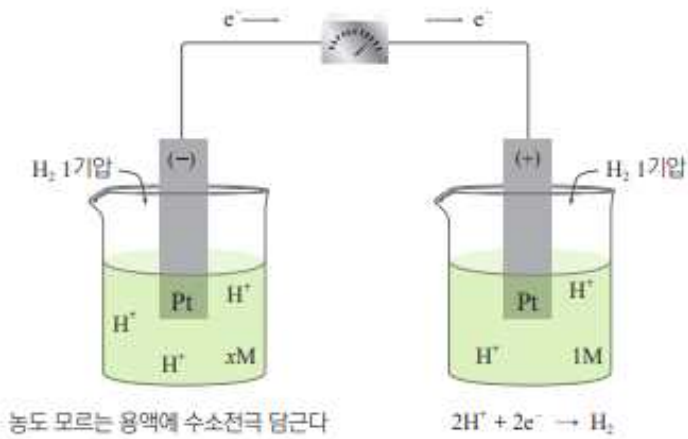
E 값이 0보다 커야 하는데 E 값이 0인 점을 반드시 거쳐간다.

$$\frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 4 \times 10^{-6} \text{ 이 때 } E = 0$$

농도비가 4×10^{-6} 보다 작을 때부터 자발 (반응물의 농도가 진해야 정반응이 진행되므로)

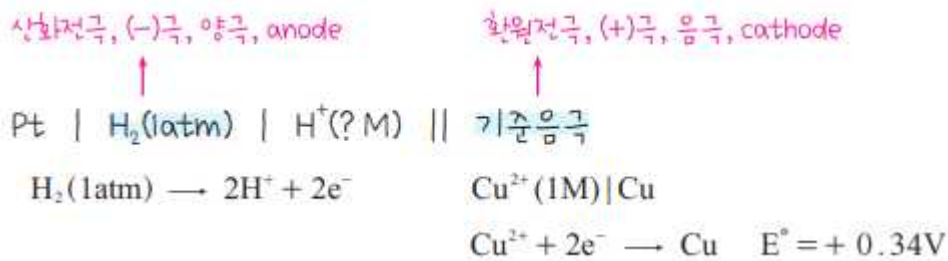
3. pH 측정

(1) 농도차 전지를 통한 pH 측정



$$\begin{aligned}
E &= E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log Q \\
&= E^\circ - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[H^+]^2 \rightarrow \text{산화전극}}{[H^+]^2 \rightarrow \text{환원전극}} \\
&= -\frac{0.0592}{2} \cdot 2 \log [H^+] \\
&= -0.0592 \log [H^+] \\
E &= -0.0592 \log [H^+] \\
E &= 0.0592 \text{pH} \\
\therefore \text{pH} &= \frac{E(\text{측정된 기전력})}{0.0592}
\end{aligned}$$

(2) 기준음극이 있는 경우의 pH 측정



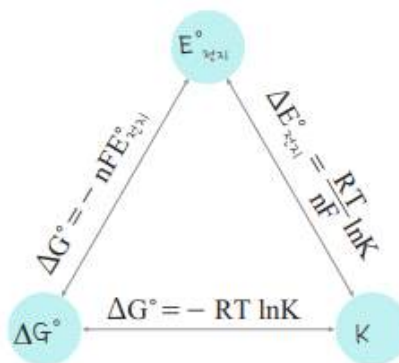
전체 반응 : H₂(1atm) + Cu²⁺(1M) → 2H⁺(?) + Cu E° = 0.34V

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log Q = 0.34 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[H^+]^2}{P_{H_2} [Cu^{2+}]} = 0.34 - 0.0592 \log [H^+]$$

그러므로 pH = $\frac{E - 0.34}{0.0592}$ 이며, 일반식으로 쓰면 pH = $\frac{E(\text{전지}) - E(\text{기준})}{0.0592}$ 이다.

4. 평형상수의 계산

$$\begin{aligned}
\Delta G^\circ &= -nFE^\circ \\
\Delta G^\circ &= -RT \ln K \\
-nFE^\circ &= -RT \ln K \\
-nF \text{로 나누어줌} \\
E^\circ &= \frac{RT}{nF} \ln K \\
\therefore E^\circ &= \frac{0.0592}{n} \log K
\end{aligned}$$



cf) E° > 0 이면 K > 1이고 E° < 0 이면 K < 1이다.

○ 평형상수 K값을 결정하는 세 가지 방법

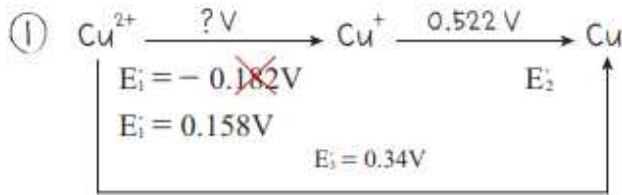
1. 농도를 이용한 자료로부터 $K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$

2. 열역학적 자료로부터 $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ 또는 $\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT}$

3. 전기화학적 자료로부터 $E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K$ 또는 $\ln K = \frac{nFE^\circ}{RT}$

5. Latimer 도표

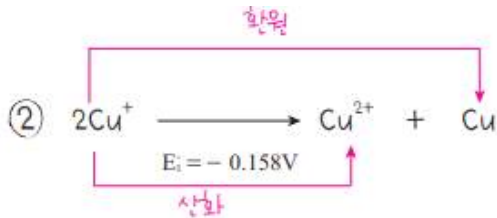
순차적으로 환원되는 반응식을 표시한 도표이며 이때의 표준 환원 전위값은 깁스 함수의 가산성을 이용하여 계산하여야 한다.



$\Delta G_1^\circ = -1 \times F \times E_i$

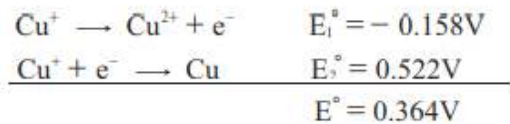
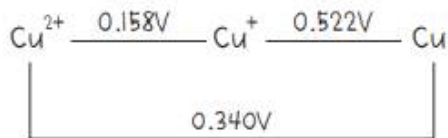
$\Delta G_2^\circ = -1 \times F \times 0.522 \Rightarrow$ 깁스함수의 가산성 이용 (깁스함수는 상태함수이므로)

$\Delta G_3^\circ = -2 \times F \times 0.34$



1몰은 산화, 1몰은 환원 \rightarrow “불균등화 반응” (ex: Cannizzaro Reaction)

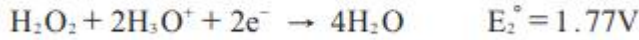
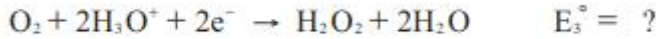
자발인지 비자발인지를 Latimer 도표를 보고 판단할 수 있어야 한다



$\rightarrow E_s > E_i$ 이면 불균등화 반응은 자발

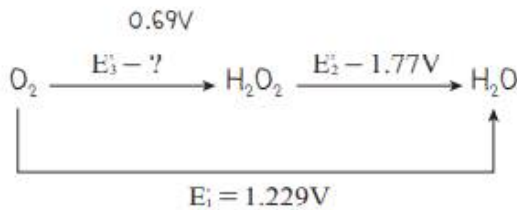
cf) 자발적인 불균등화 반응은 $\Delta G^\circ < 0$ 이고 $K > 1$ 이다.

[문제] 아래 반응에서 Latimer 도표를 그려 E_3° 값을 구하고 불균등화 반응의 자발성을 논하라.



해설)

→ 순차적으로 환원되어 가므로 Latimer 도표 이용



$$\begin{aligned} \Delta G_3^\circ &= -2 \times F \times E_3^\circ \\ \Delta G_2^\circ &= -2 \times F \times 1.77 \\ \Delta G_1^\circ &= -4 \times F \times 1.229 \end{aligned}$$

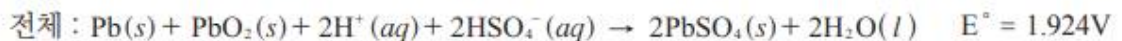
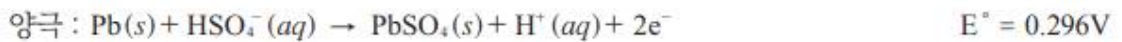
$$\rightarrow E_3 = 0.69\text{V}$$

→ 불균등화 반응은 자발($E_3^\circ < E_2^\circ$ 이므로)

● 배터리

자동차에서 사용되는 것과 같은 배터리에서는, 한 전지의 양극이 이웃하는 전지의 음극에 접속되는 방식으로 각각의 갈바니 전지들이 직렬로 연결되어 있고, 배터리의 전압은 각각의 전지전압의 합이다.

○ 납 축전지



양극에서 납은 황산납으로 산화되고, 음극에서 이산화납은 황산납으로 환원된다.

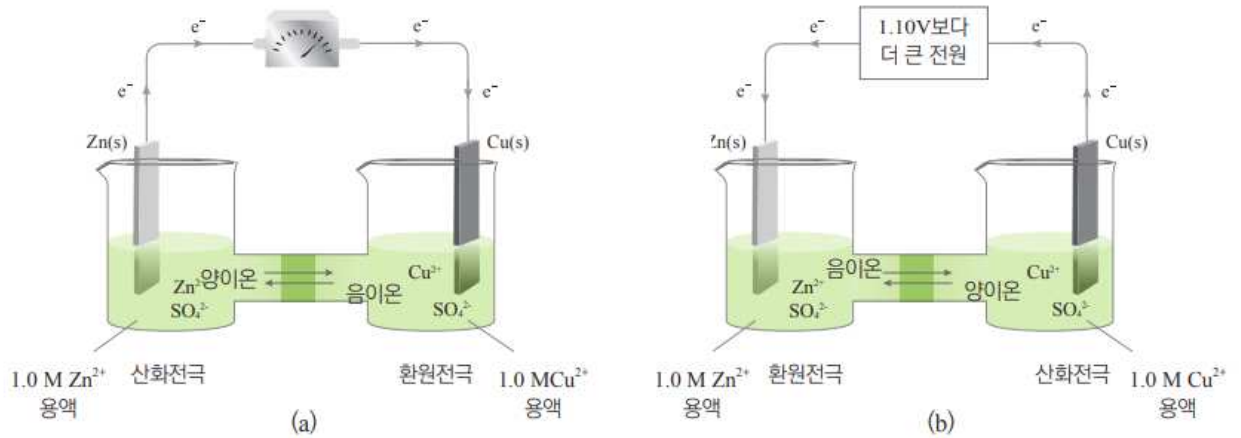
반응 생성물(고체 PbSO_4)이 전극의 표면에 침착되기 때문에, 모두 방전된 납 축전지는 외부에서 직류를 사용하여 전지반응을 역방향(비자발적인 방향)으로 진행시켜 재충전할 수 있다.

① 배터리에서는 전체반응의 정반응이 방전되는 과정이며 역반응이 충전되는 과정이다. 즉 정반응이 일어나면서 전기에너지가 생성되며 그 전기에너지를 사용하는 것이고 만약 전기에너지가 고갈되면 역반응으로 충전시켜 전극을 활성화시킨다. 따라서 전기에너지가 생성되는 정반응이 방전 과정이다.

② 방전이 일어나면 H_2SO_4 가 H_2O 로 변화되므로 H_2SO_4 의 비중이 감소된다.

③ 방전이 일어나면 양극과 음극 양 전극에서 모두 $\text{PbSO}_4(s)$ 가 생성된다.

• 전해전지(전기분해)



(a) 자발적 반응. $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$ 를 기초로 한 표준 갈바니 전지.

(b) 표준 전해 전지, 전원이 반대 반응. $Cu + Zn^{2+} \rightarrow Cu^{2+} + Zn$ 을 역지로 진행시킨다.

cf) 갈바니 전지에서 생성되는 기전력보다 큰 전압을 가해주어 갈바니 전지에서의 반응을 역 반응으로 역지로 진행시키는 것을 전해 전지라고 한다. 전해 전지는 산화 전극은 (+)극이고 양극이며 anode이고 환원 전극은 (-)극이고 음극이며 cathode라고 한다.

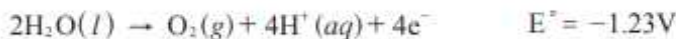
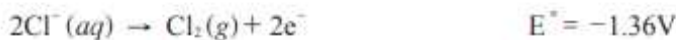
1. 표준 환원 전위와 전기분해시에 석출되는 물질

- 표준 환원 전위값이 큰 화학종이 전기분해 시에 먼저 환원이 일어난다.

$Ag^+ / Ag (E^\circ = 0.80V)$, $Cu^{2+} / Cu (E^\circ = 0.34V)$, $Zn^{2+} / Zn (E^\circ = -0.76V)$ 에서 표준환원 전위값 이 가장 큰 순서인 $Ag^+ > Cu^{2+} > Zn^{2+}$ 의 순서로 환원된다.

즉, 산화력이 크며 가장 낮은 전위에서 환원될 수 있다는 것을 의미한다.

- 산화시에 표준 산화 전위값이 음일 경우에는 절대값이 작은 화학종이 먼저 산화된다.

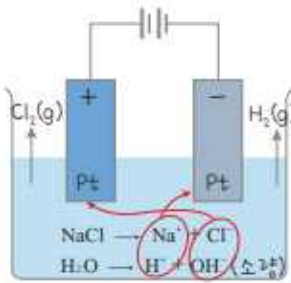


양극에서의 산화반응은 위의 두 종류가 있으며 이 중에서 표준 환원 전위값이 조금 큰 즉, 절대값이 작은 물의 산화반응이 우선적이어야 한다는 것을 알 수 있다.

⇒ E° 값이 큰 것이 산화-환원 반응이 먼저 일어난다.

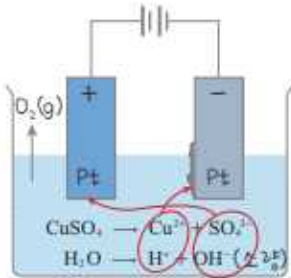
∴ 산화될 때는 산화전위 값이 큰 것, 환원될 때는 환원전위 값이 큰 것이 반응 일어난다.

i) NaCl 수용액의 전기분해



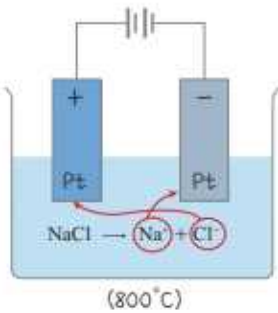
- (-)극 : Na^+, H^+
 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$
- (+)극 : Cl^-, OH^-
 $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{e}^-$
 $\rightarrow \text{pH}$ 점점 증가
 ※ Pt 전극은 표면을 제공

ii) CuSO_4 수용액의 전기분해 (Pt 전극 사용)



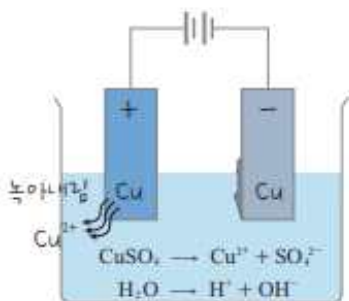
- (-)극 : $\text{Cu}^{2+}, \text{H}^+$
 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$
- (+)극 : $\text{SO}_4^{2-}, \text{OH}^-$
 $2\text{OH}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$

iii) 용융 NaCl의 전기분해



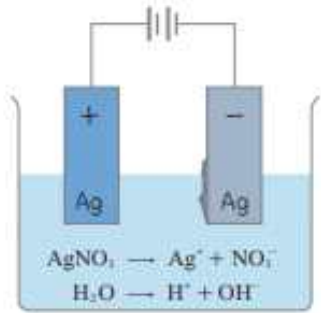
- (-)극 : Na^+
 $\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$
- (+)극 : Cl^-
 $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{e}^-$

iv) CuSO_4 수용액의 전기분해 (Cu 전극 사용)



- (-)극 : $\text{Cu}^{2+}, \text{H}^+$
 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$
- (+)극 : $\text{SO}_4^{2-}, \text{OH}^-$
 $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ (전극이 녹아내림)

v) AgNO_3 수용액의 전기분해 (Ag 전극 사용)



- (-)극 : Ag^+ , H^+
 $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$
- (+)극 : OH^- , NO_3^-
 $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$ (전극이 녹아내림)

4. 패러데이의 법칙

패러데이의 법칙이란 전기분해할 때 통해준 전기량과 전극에서 생성되는 물질의 양 사이의 관계를 설명하는 법칙을 말한다.

(1) 패러데이의 1법칙

$Q = I \times t$, 즉 같은 전해질을 전기분해할 때 생성되는 물질의 양은 통해준 전기량에 비례한다는 것을 말한다. 1F : 전자 1몰의 전기량을 1F라고 하며, 96,500C이다.

$$1\text{F} = 1.6 \times 10^{-19}\text{C} \times 6.02 \times 10^{23} = 96,500\text{C}$$

전류와 전류가 흐른 시간을 알면, 특정 반응에서 전지를 통하여 몇 mol의 전자가 이동하였는지 알 수 있다.

$$\text{전하(C)} = \text{전류(A)} \times \text{시간(s)}$$

1mol의 전자가 지나는 전하는 96,500C이므로

$$\text{전자의 몰수} = \text{전하 (C)} \times \frac{1\text{mol 전자}}{96,500\text{C}}$$

(2) 패러데이의 2법칙

1F의 전기량을 통했을 때 얻어지는 물질의 양은 전자 1몰이 이동한 만큼의 물질이 석출된다. 예를 들면,

$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$ 의 반응에서는 1F를 가해주었을 때 은이 1몰이 생성된다.

$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ 의 반응에서는 2F를 가해주었을 때 구리가 1몰이 생성된다.

[문제] STP라고 가정하고 문제를 풀어본다.

CuSO_4 수용액을 10A의 전류로 965초 동안 전기분해하였다. (Cu의 원자량 : 63.5)

- (1) 통해준 전기량은 얼마인가?
- (2) 음극에서 석출되는 물질과 그 질량은?
- (3) 양극에서 생성되는 기체와 그 부피는?

해설)

- (1) 통해준 전기량은 패러데이의 1법칙으로 구할 수 있다.

즉, $Q = I \times t$ 이므로 이 공식에 대입하면 $10\text{A} \times 965\text{초} = 9,650\text{C} = 0.1\text{F}$ 이다.

- (2) 음극에서의 반응 : 황산구리 수용액의 존재하는 이온 중 음극으로 끌려오는 이온은 Cu^{2+} , H^+ 이 있는데 이 중에서 Cu^{2+} 이 더 환원되기 용이하므로 음극에서는 Cu가 석출된다. 즉, $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ 이다.

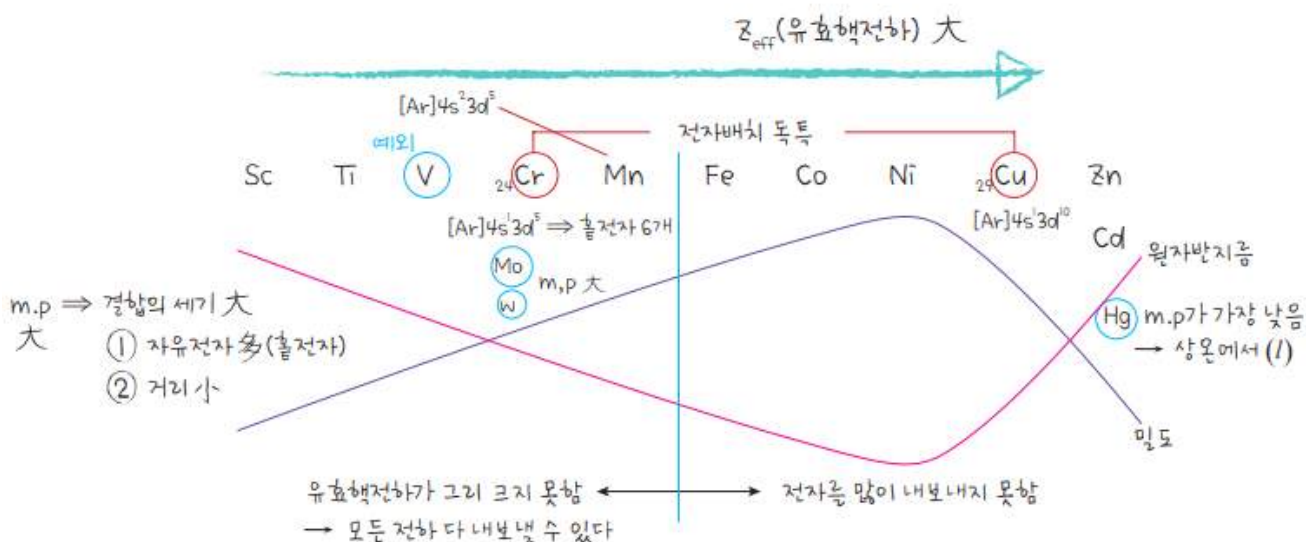
Cu의 양은 반응식에서 2F를 가해주었을 때 Cu가 1몰이 생성되고 현재 가해준 전기량은 0.1F이므로 $2\text{F} : 63.5 = 0.1\text{F} : x$ 의 관계식이 성립한다. 즉, $x = 3.18\text{g}$ 이다.

- (3) 양극에서의 반응 : 황산구리 수용액의 존재하는 이온 중 양극으로 끌려오는 이온은 OH^- , SO_4^{2-} 이 있는데 이 중에서 OH^- 이 더 산화되기 용이하므로 양극에서는 산소기체가 생성된다. 즉, $2\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^-$ 이다.

산소기체의 부피는 반응식에 의하면 2F를 가해주면 1/2몰의 부피(11.2L)가 생성되고 현재 가해준 전기량은 0.1F이므로 $2\text{F} : 11.2\text{L} = 0.1\text{F} : x$ 의 관계식이 성립하며, $x = 0.56\text{L}$ 이다.

18장. 전이원소와 배위화학

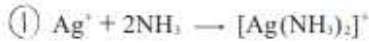
● 4주기 전이원소



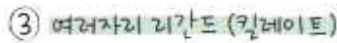
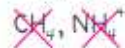
- ① 원자반지름은 유효핵전하가 커지며 작아지나 Cu, Zn은 d 오비탈이 전부 채워져 있으므로 짝진전자의 반발력으로 반지름이 약간은 커지며 밀도는 원자반지름과 반대의 경향성을 가진다.
- ② 금속의 녹는점은 자유전자가 많을수록 커지는데 전이원소에서 자유전자는 홀전자를 말한다. 따라서 홀전자가 가장 많은 Cr족이 가장 녹는점이 높고(예외적으로 V이 가장 녹는점이 높음) 홀전자가 가장 적은 Zn족이 녹는점이 가장 낮다. 따라서 Hg의 녹는점이 가장 낮으므로 상온에서 액체이다.
- ③ 산화수는 Mn까지는 유효핵전하가 크지 못하기 때문에 4s와 3d 오비탈의 모든 전자를 다 내보낼 수 있어서 최대 산화수는 Mn⁷⁺, Cr⁶⁺이 가능하다. (ex : KMnO₄, Na₂Cr₂O₇)
- ④ Fe나 Co는 주로 +2나 +3가를 가지고 있고 Ni과 Zn은 주로 +2가의 산화수를 가진다.
- ⑤ Fe와 같은 족인 Ru이나 Os는 최대 산화수는 +8까지 가능하다.

● 배위 화합물 : 착이온

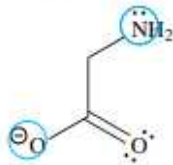
중심금속 양이온에 리간드의 전자쌍이 전자를 제공해주어 생성된 복잡한 화합물을 배위 화합물이라고 하며 생성된 복잡한 이온을 착이온이라고 한다. 이때 전자쌍을 제공받는 중심 금속 양이온은 루이스산이고 전자쌍을 제공하는 리간드는 루이스 염기이다.



NH_3, H_2O (비공유 전자쌍이 있으므로)



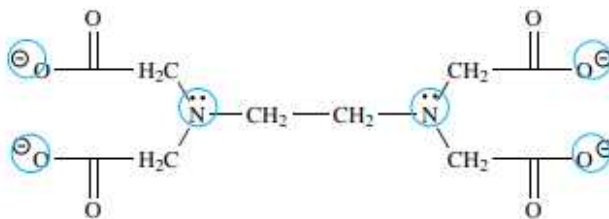
en(Ethylenediamine) : 2자리, 전하는 0



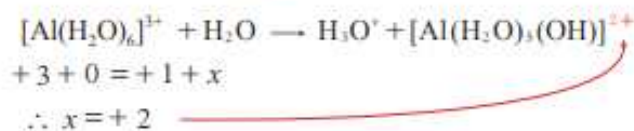
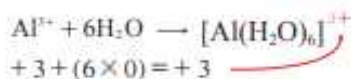
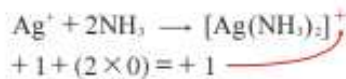
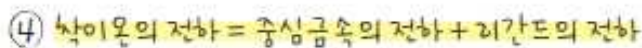
Glycinate ion : 2자리, 전하는 -1

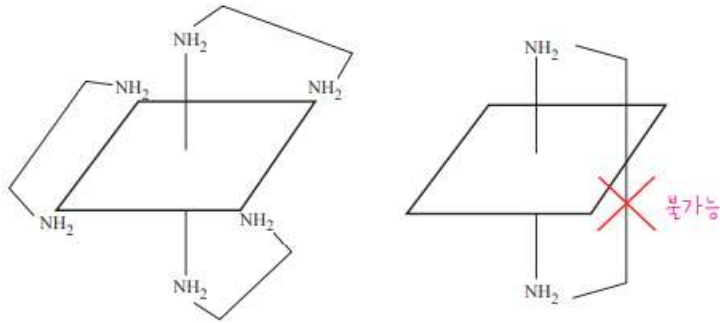
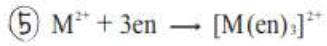


Oxalate ion : 2자리, 전하는 -2



Ethylenediaminetetraacetate ion (EDTA⁴⁻)
: 6자리, 전하는 -4

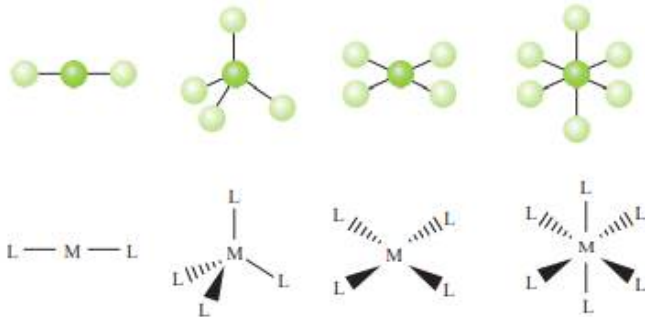




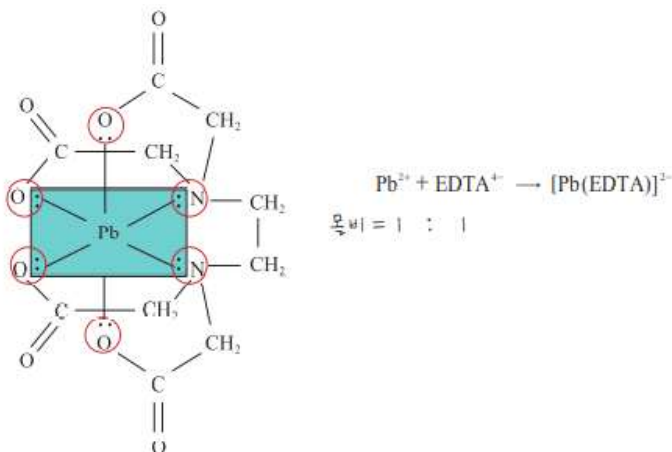
⑥ 단순 암기

- Au^+, Ag^+ : 2배위, 선형
- Zn^{2+}, Cd^{2+} : 4배위, 정사면체
- $Pt^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}$: 4배위, 평면사각형
- 나머지 : 6배위, 정팔면체

cf) Ni^{2+} 은 강한장 리간드와 결합하면 평면사각형 구조이고 약한장 리간드와 결합하면 정사면체 구조이다.



⑦ EDTA와 금속의 결합 : EDTA는 6자리 리간드(전하는 -4)이므로 중심금속과 6자리에서 결합하여 정팔면체 구조를 가진다. 이때 생성된 착이온은 분자 내부에 대칭면이 존재하지 않으므로 광학 이성질체가 존재한다.



- 이성질체(isomer)

분자식은 같으나 구조가 다른 것을 이성질체라고 하며 이성질체는 크게 구조이성질체와 입체 이성질체로 구분할 수 있다.



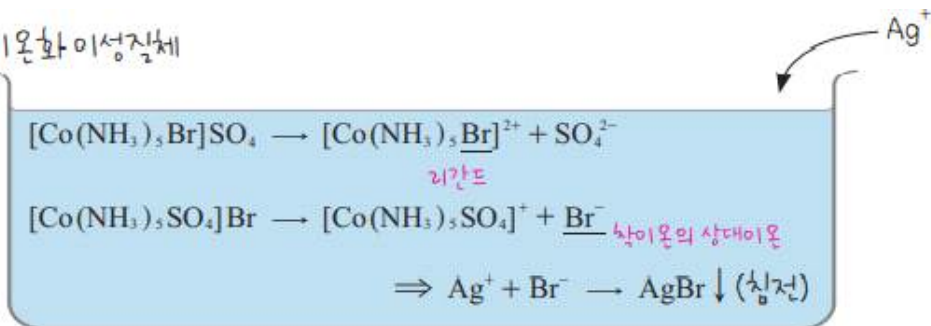
1. 구조 이성질체

① 결합 이성질체



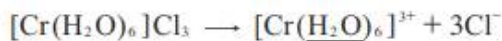
왼쪽 구조는 중심금속 Co에 N이 결합되어 있으나 오른쪽은 O가 결합되어 있다. 이와 같은 리간드로는 SCN도 있다. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{2+}$ 에서 Co^{3+} 과 결합한 NO_2^- 의 N의 혼성오비탈은 sp^2 이므로 Co-N-O가 이루는 각도는 120° 이고 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]^{2+}$ 에서 Co^{3+} 과 결합한 ONO^- 의 N에는 비공유 전자쌍이 있으며 N의 혼성오비탈은 sp^2 이다.

② 이온화 이성질체



위 화합물에서 Br^- 은 리간드이므로 Ag^+ 에 의해 침전이 일어나지 않으나 아래 화합물의 Br^- 은 착이온의 상대이온이므로 Ag^+ 에 의해 침전이 일어난다.

③ 수화 이성질체



리간드 → 가열해도 날아가지 않음



리간드



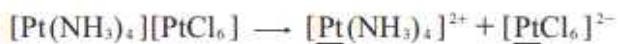
수화물 : 물분자를 끌고 다님

→ 가열하면 기체로 날아감

→ 온도를 높이면 직량이 감소

위 화합물에서 H₂O는 전부 리간드이므로 가열해도 제거되지 않으나 아래 화합물에서 착화합물에 붙어 있는 H₂O는 수화물이므로 가열하여 제거할 수 있다.

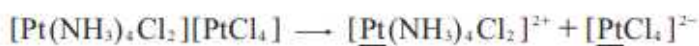
④ 배위 이성질체



+ 2



+ 4



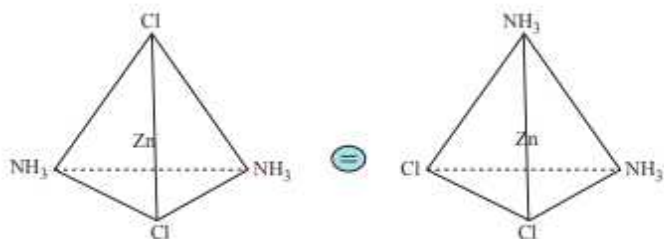
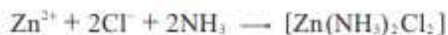
+ 4



+ 2

2. 입체 이성질체

원자들 사이의 연결이 같으나 공간 배열이 다른 이성질체로 거울상 이성질체(광학 이성질체)와 부분입체 이성질체(기하 이성질체)로 구분할 수 있다. 정사면체 구조에서는 cis, trans의 기하이성질체가 존재하지 않는다.



정사면체

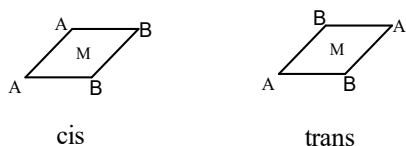
→ 정사면체는 cis, trans 없음, 모두 같은 위치

→ 기하이성질체 없음

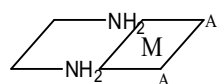
3. 구체적인 입체 이성질체

입체 이성질체는 거울에 비친 모습이 겹쳐지지 않는 거울상 이성질체(광학 이성질체)와 부분입체 이성질체(기하 이성질체)로 구분할 수 있다. 거울상 이성질체는 분자 내부에 대칭면이 없으며 광학활성을 가지고 있고 chiral이라고 한다.

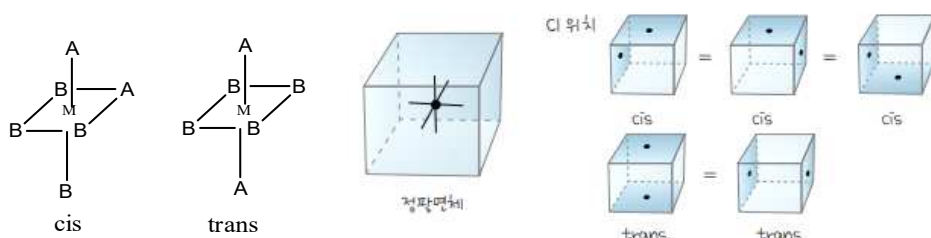
(1) MA_2B_2 : 평면사각형일 때 cis, trans 기하이성질체 2개, 정사면체는 기하이성질체 없음



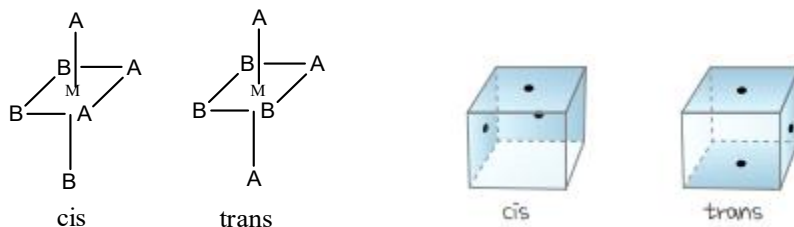
(2) $M(en)A_2$: 평면사각형일 때 cis, trans 기하이성질체 없음



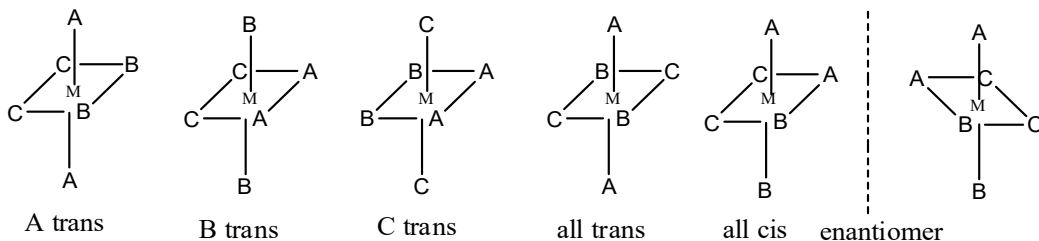
(3) MA_2B_4 : 정팔면체, cis, trans 기하이성질체 2개, 광학 이성질체 없음



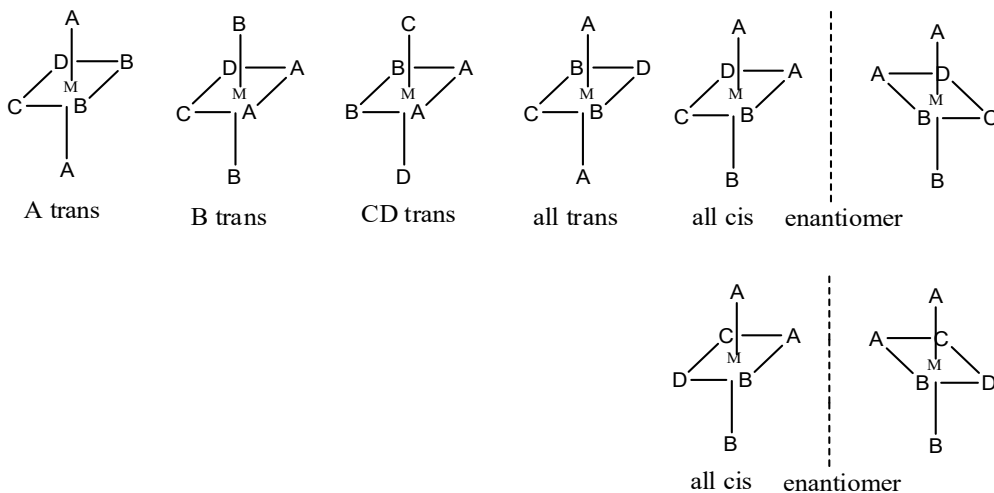
(4) MA_3B_3 : 정팔면체, cis, trans 기하이성질체 2개, 광학 이성질체 없음



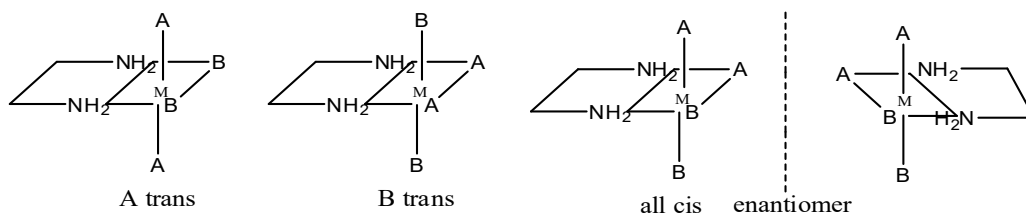
(5) $MA_2B_2C_2$: 정팔면체, A만 trans, B만 trans, C만 trans, all trans, all cis로 기하이성질체 5개, all cis는 광학 이성질체 있음 전체 6개의 입체 이성질체 있음



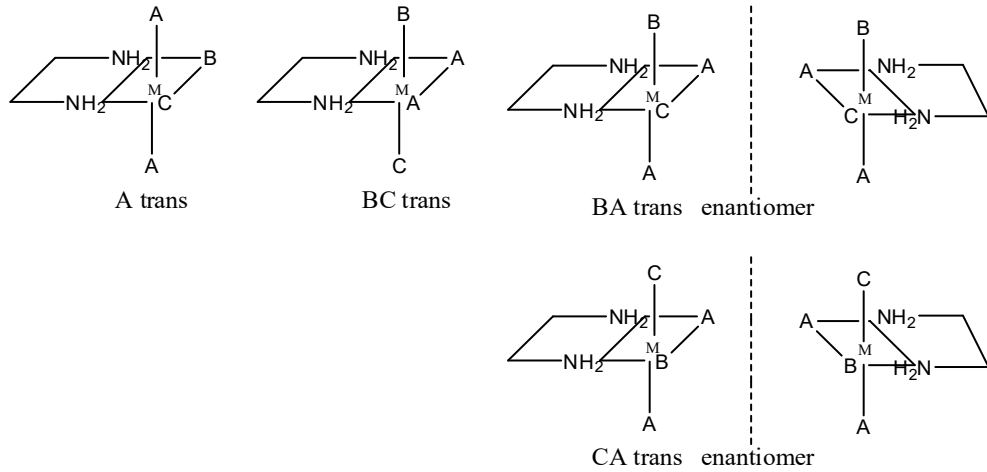
(6) MA_2B_2CD : 정팔면체, A만 trans, B만 trans, C,D trans, all trans, all cis(2개) 기하이성질체 6개, all cis(2개)는 광학 이성질체 있음 전체 8개의 입체 이성질체 있음



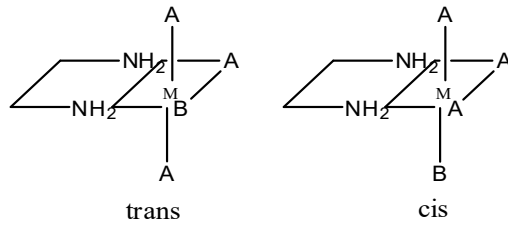
(7) $M(en)A_2B_2$: 정팔면체, A만 trans, B만 trans, all cis로 기하이성질체 3개, all cis는 광학 이성질체 있음 전체 4개의 입체 이성질체 있음



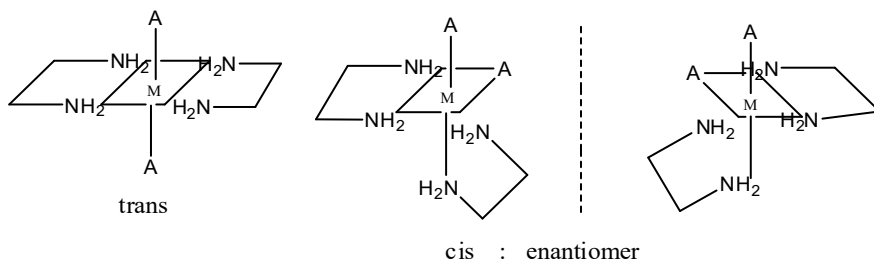
(8) $M(en)_2BC$: 정팔면체, A만 trans, B,C trans, B,A trans, C,A trans 기하이성질체 4개, B,A trans, C,A trans는 광학 이성질체 있음 전체 6개의 입체 이성질체 있음



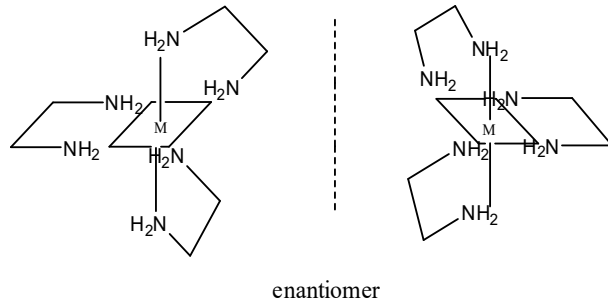
(9) $M(en)_3B$: 정팔면체, cis, trans 기하이성질체 2개, 광학 이성질체는 없음



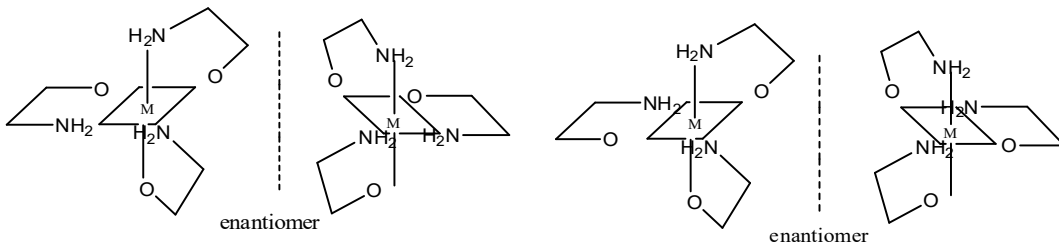
(10) $M(en)_2A_2 = M(en)_2AB$: 정팔면체, cis, trans 기하이성질체 2개, cis는 광학 이성질체 있음 전체 3개의 입체 이성질체 있음



(11) $[M(en)_3]^{3+}$: 기하이성질체는 없으며 광학 이성질체가 2개 있음



(12) glycate ligand처럼 2자리 리간드에서 결합 원자가 다른 경우 : 정팔면체, 기하이성질체 2개, 각 광학 이성질체 있으므로 전체 4개의 입체 이성질체 있음



※ **착물의 결합이론** 원자가결합이론 : 공유결합으로 봄

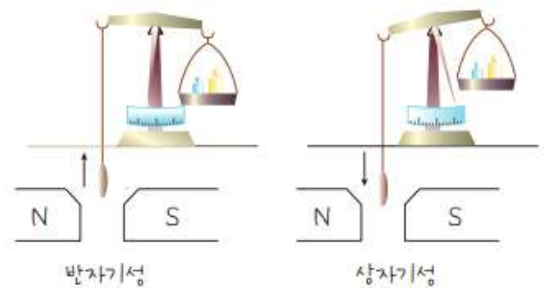
→ 리간드의 전자쌍이 금속의 비어있는 혼성오비탈에 배위공유결합한다

① 전자배치

② 모양

③ 자기적 성질 { 상자기성 : 홀전자, 자기장에 끌려감

{ 반자기성 : 전자가 짝을 이룸, 자기장에 영향을 받지 않거나 밀린다



④ 혼성오비탈

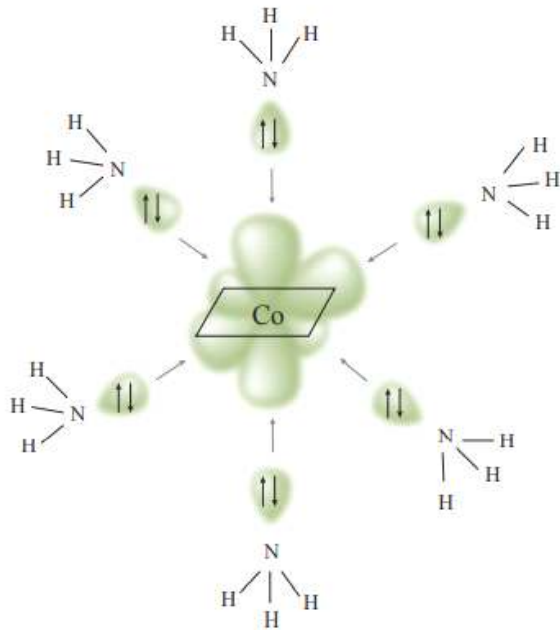
결정장 이론(CFT) : 이온결합으로 봄

• 착물의 결합 : 원자가 결합 이론

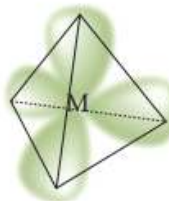
원자가 결합이론은 전자배치, 모양, 자기적 성질, 혼성오비탈 중 1개의 정보만 알려줘도 나머지 3개를 해결할 수 있으며 착물의 색을 설명하지 못하는 단점이 있다.

○ 혼한 배위 기하 구조에 대한 혼성궤도함수

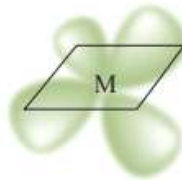
배위수	입체 모양	혼성궤도함수	보기
2	Linear	sp	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
4	Tetrahedral	sp^3	$[\text{FeCl}_4]^-$
4	Square planar	dsp^2	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
6	Octahedral	d^2sp^3 or sp^3d^2	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$



Co^{3+} 의 혼성궤도함수 d^2sp^3 여섯 개가 NH_3 분자 여섯 개 각각으로부터 고립 전자쌍을 하나씩 받아 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 이온을 이룬다.



리간드의 사면체 배열
: sp^3 혼성



리간드의 사각평면체 배열
: dsp^2 혼성



리간드의 선형배열
: sp 혼성

< 사면체, 사각평면체, 선형 착이온에 있어서 요구되는 금속 이온의 혼성궤도함수 >

금속 이온의 혼성궤도함수는 비어 있어서 금속이 리간드로부터 전자쌍을 받음으로써 리간드와 결합한다.

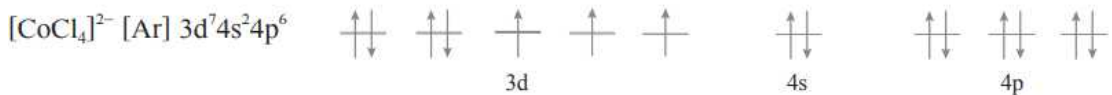
- 원자가 결합이론의 구체적인 화합물

[CoCl₄]²⁻

Co²⁺의 바닥상태의 전자배치는 다음과 같다.



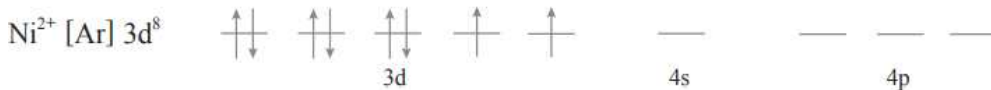
[CoCl₄]²⁻의 기하 구조는 사면체이기 때문에, Co²⁺이 4쌍의 리간드 전자를 공유하기 위하여는 비어 있는 4s와 4p 궤도함수로부터 만들어진 sp³ 혼성궤도함수를 이용한다. 4쌍의 전자는 금속과 리간드의 결합에 공유된다.



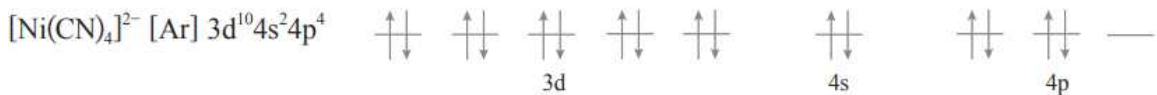
[CoCl₄]²⁻는 상자기성이고 3개의 비공유 홀전자를 갖고 있다.

[Ni(CN)₄]²⁻

사각 평면 착물의 예로, [Ni(CN)₄]²⁻를 살펴보면 바닥상태의 전자배치는 다음과 같다.



사각 평면 착물에서, 금속은 사각형의 꼭지점을 향하고 있는 4개의 dsp² 혼성궤도함수를 이용한다. d 궤도함수에 있는 짝짓지 않은 두 개의 전자를 하나의 d 궤도함수에 몰아넣은 후에, 비어 있는 3d 궤도함수와 4s 궤도함수, 두 개의 4p 궤도함수를 혼성함으로써 사각 평면 dsp² 혼성을 얻는다. 이 혼성은 4쌍의 리간드 전자와 공유함으로써 리간드와 결합하게 되고 반자기성이다.



[CoF₆]³⁻

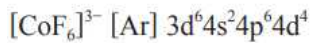
팔면체 착물에서 금속 이온은 sp³d²나 d²sp³ 혼성궤도함수를 사용한다.

Co³⁺의 바닥상태의 전자배치는 다음과 같다.



[CoF₆]³⁻ : 상자기성, 4s, 4p, 4d 궤도함수를 사용하여 리간드의 6개의 전자쌍을 공유한다.

sp³d², d 전자가 훈트의 규칙에 따라 홀전자 수가 최대가 되도록 배열하는 착물로서 높은 스핀 착물 (high-spin complex) 또는 outer-orbital 착물(바깥궤도함수착물)이라고 한다.



6개의 sp³d²는 리간드와 결합한다.

[Co(CN)₆]³⁻

[Co(CN)₆]³⁻ : 반자기성, 3d, 4s, 4p 궤도함수를 사용하여 리간드의 6개의 전자쌍을 공유한다.

d²sp³, d 전자가 짝지어져서 채워진 d 궤도함수의 수가 최대가 되며, 홀전자의 수가 최소로 되는 착물로서 낮은 스핀 착물 (low spin complex) 또는 inner-orbital 착물(속궤도함수착물)이라고 한다.

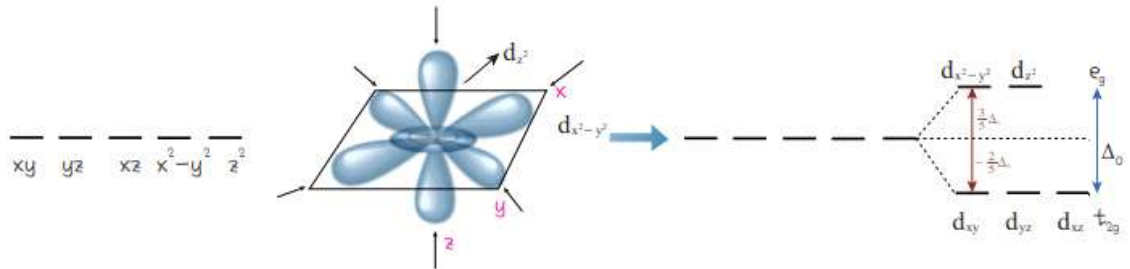


6개의 d²sp³는 리간드와 결합한다.

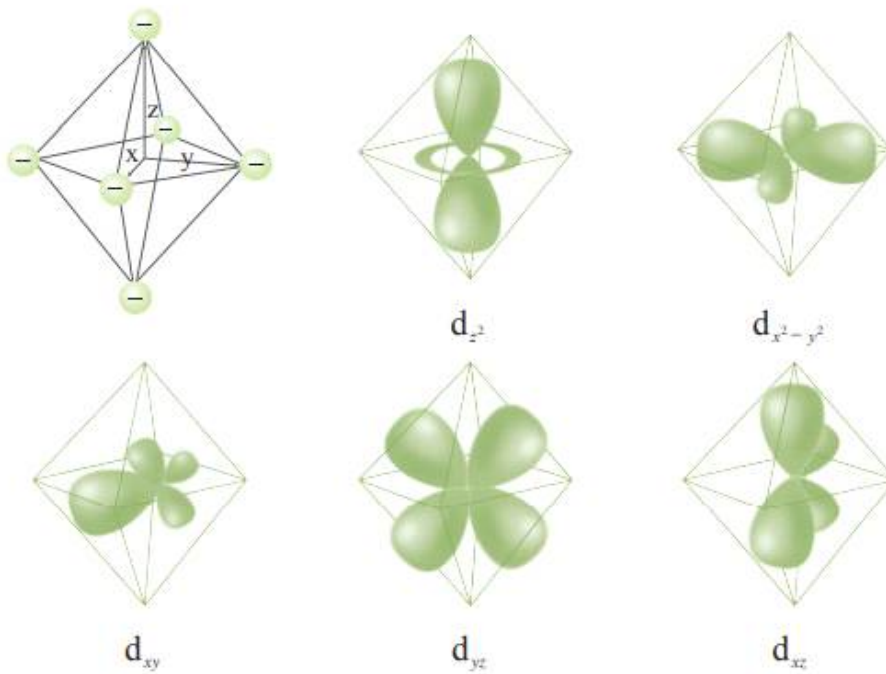
원자가 결합 이론은 착물의 자기적 성질에 대해서는 잘 설명할 수 있다. 그러나 어느 경우에 바깥 궤도함수착물을 형성하고 어느 경우에 속궤도함수착물을 형성하는지 그 이유를 설명할 수 없다.

● 식물의 결합: 결정장 이론

① splitting



- 축방향으로 리간드가 들어옴
- “결정장에 놓인다”
- 전자간 반발 때문에 에너지가 상승
- splitting 일어남



< 팔면체 배열을 하고 있는 점전하 리간드들과 3d 궤도함수들과의 배향 >

② 착물의 특징: 색깔은 띰

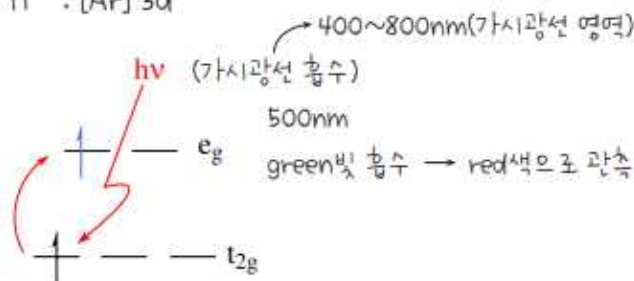
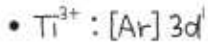
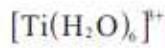
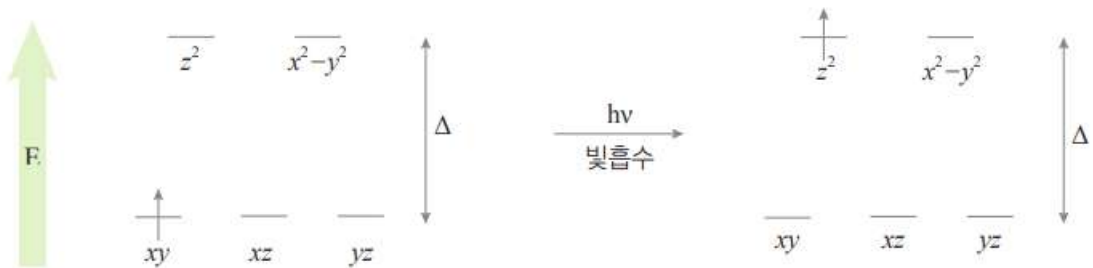
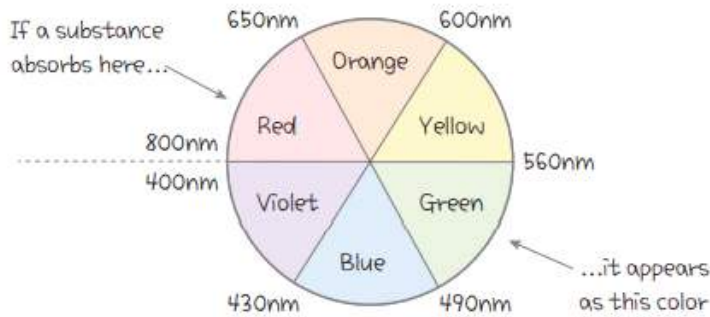
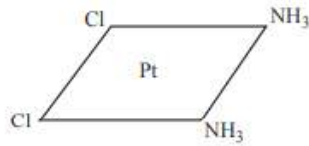
→ t_{2g} 에서 e_g 로 전자가 들뜰 때 가시광선 영역의 특정 파장의 빛을 흡수하므로

※ 원자가 결합 이론은 착물이 색을 띰 현상을 설명할 수 없으나 결정장 이론은 가능

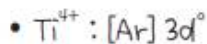


색깔은 띰; 파랑색 → "청수현상"

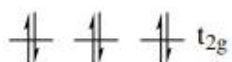
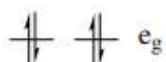
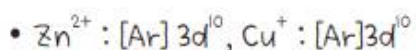
cf) $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$: 시스플라틴 → 항암제



- 색을 띠지 않는 착이온 : d오비탈에 전자전이를 일으킬 수 없는 경우로서 d^0 , d^{10} , d^5 high spin이 있다.



→ 들뜬 수 있는 전자가 없으므로 무색

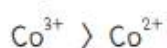


→ 전자가 들뜬 공간이 없으므로 무색

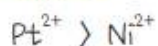
- d^5 high spin은 pauli 배타원리 위배로 색이 없다.

③ Δ_o (정팔면체의 결정장 갈라짐 에너지)에 영향을 주는 요인

i) 전하량 大 $\rightarrow \Delta_o$ 大



ii) 원자량 大 $\rightarrow \Delta_o$ 大



iii) 리간드의 종류 : 분광학적 계열

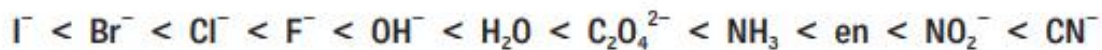


weak field ligand

strong field ligand

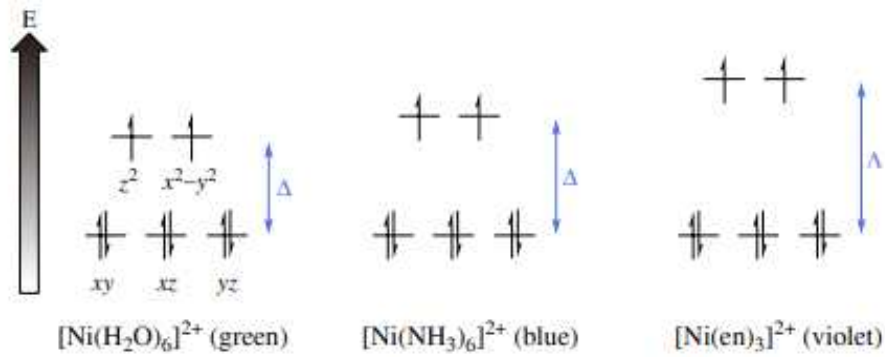
간격을 좁게 해줌

간격을 넓게 해줌



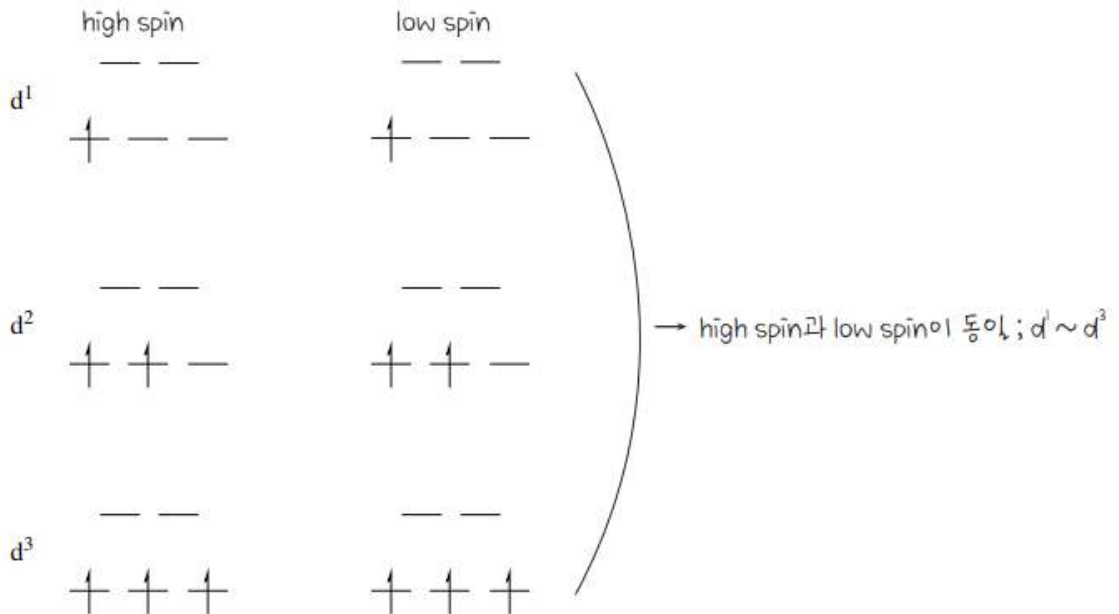
weak field ligand

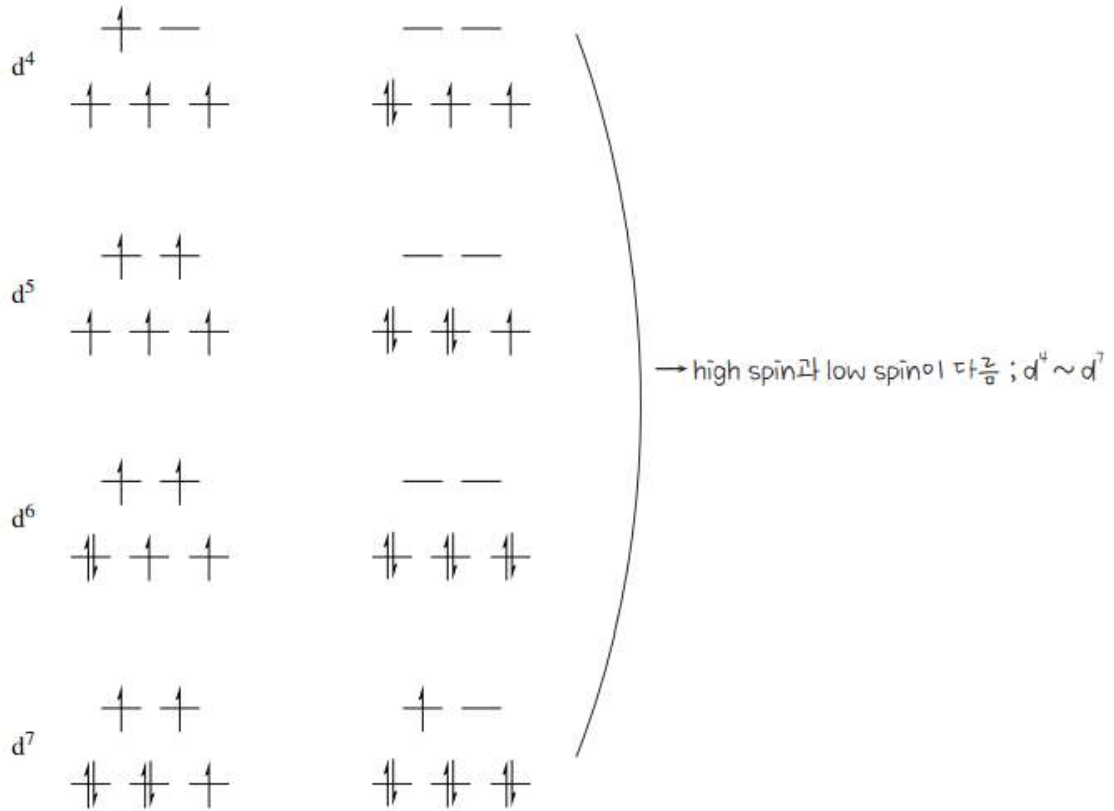
strong field ligand



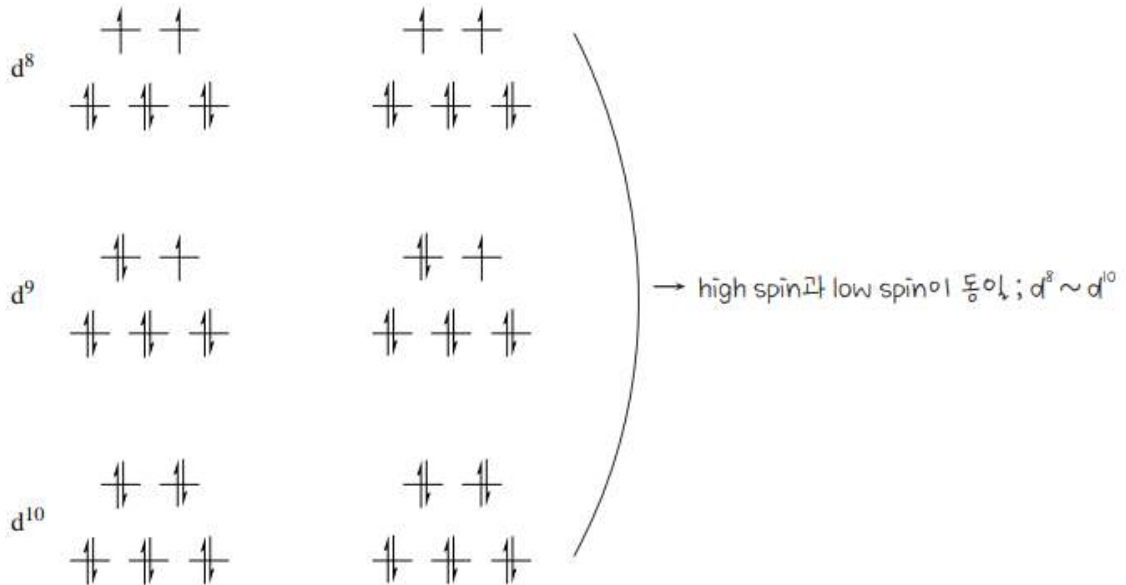
- ① 리간드의 분광학적 계열의 순서는 17족 < 16족 < 15족 < 14족 순서이다.
- ② strong field ligand는 결정장 갈라짐 에너지(Δ_o)를 크게 해주는 리간드이며 중심금속과 강한 결합을 형성하므로 $\Delta H^\circ < 0$ 이라고 말할 수 있으며 중심이온에 대한 배위 능력이 큰 리간드이다. 즉 중심금속과의 착이온의 형성상수 K_f 값이 크다.
- ③ 착이온의 형성상수 K_f 값을 크게 해주는 원인으로서는 strong field ligand와의 결합과 착이온이 형성될 때 엔트로피 효과가 있다. 엔트로피 효과상 착이온이 형성될 때 엔트로피의 감소가 덜 일어나면 착이온의 형성상수 K_f 값이 크다.

④ high spin & low spin
 홀전자 많음 홀전자 적음





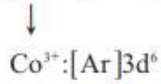
cf) d^6 는 high spin일 때에는 상자기성 low spin일 때에는 반자기성이다.



cf) high spin과 low spin의 구분은 d^4 - d^7 이며 나머지는 high spin과 low spin을 구분할 수 없다.

◦ high spin과 low spin의 이유

- $[\text{CoF}_6]^-$: high spin, 상자기성, outer orbital



high spin

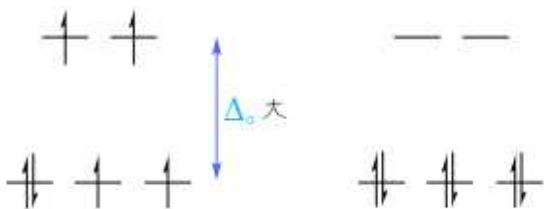
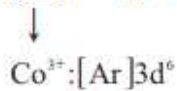
low spin

F^- : weak field ligand

Δ_o 小

- save하는 에너지가 작음 & 짝지은 전자끼리의 반발력 有 (pairing energy; P.E)
- save되는 에너지가 P.E 극복 못함
- 위에 전자가 그대로 존재 ; high spin state 선호
- 상자기성

- $[\text{Co}(\text{CN})_6]^-$: low spin, 반자기성, inner orbital



high spin

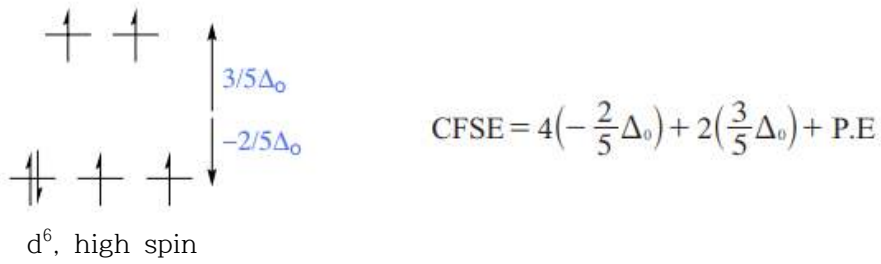
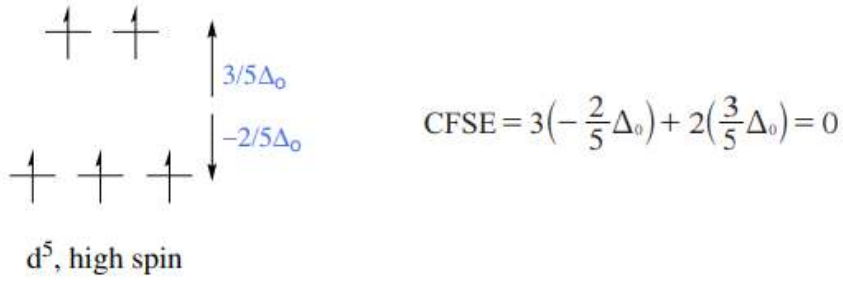
low spin

CN^- : strong field ligand

Δ_o 大

- save하는 에너지가 큼
- save되는 에너지가 P.E 극복
- low spin state 선호
- 반자기성

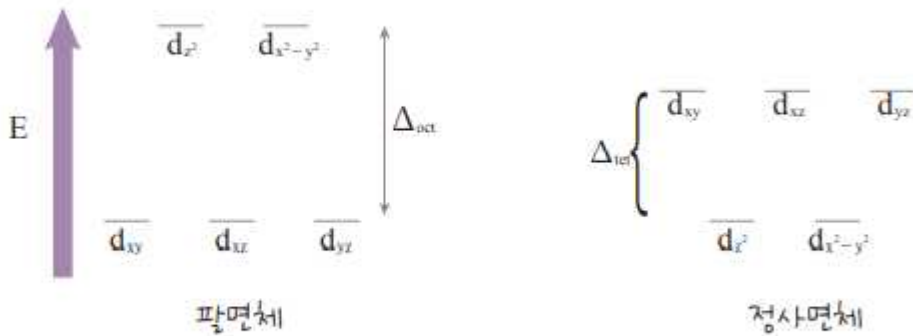
⑤ CFSE (Crystal Field Stabilization Energy)



cf) 결정장 갈라짐 에너지(Δ_o) 값을 제시해 줄 때 에너지 단위이므로 보통은 J이나 kJ 단위로 제시해 주나 어떤 경우에는 파수(파장의 역수 m^{-1} 혹은 cm^{-1} 단위)로 주는 경우가 있다. 파수로 그 값을 제시해 주어도 파수는 파장의 역수이므로 파수가 크면 에너지도 크다.

⑥ 정사면체와 사각 평면 착물 및 선형 착물

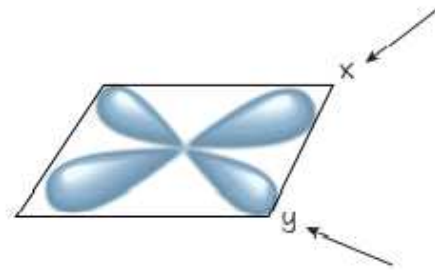
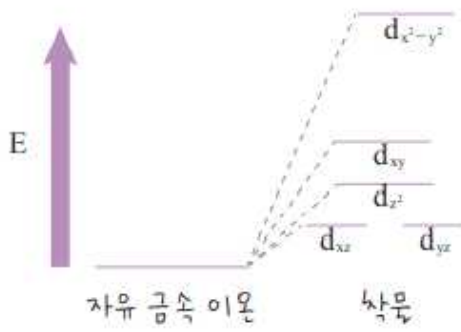
i) 사면체



→ t_{2g} 와 e_g 가 바뀜 & 간격이 좁음 ; $\Delta_1 = \frac{4}{9}\Delta_o$

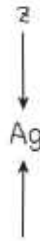
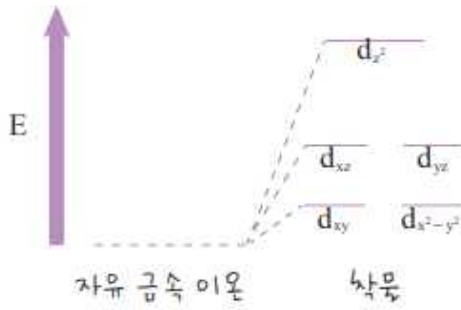
→ high spin state 선호

ii) 평면사각형



→ xy틀어간 것이 에너지 높음

iii) 선형



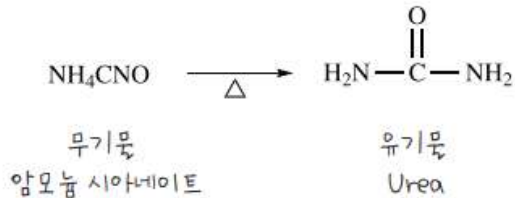
→ z틀어간 것이 에너지 높음

19장. 유기화학, 고분자화학, 분광학

[유기화학]

● 유기화학의 기원

유기화학 최초의 기원 반응



● 양자수

(1) 주양자수 (principal quantum number, n)

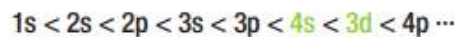
전자의 에너지 준위를 결정해 주는 양자수로서 n 값이 높으면 에너지가 크다. 값은 $n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ 의 값을 가지며 전자껍질을 나타낸다.

(2) 부양자수 (azimuthal quantum number, l)

① 방위양자수라고도 하며 전자의 각 운동량을 결정해 주는 것으로 오비탈의 모양을 결정해 주는 양자수이며 전자 부껍질을 나타낸다. 값은 $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots, (n-1)$ 까지의 값을 가진다. $l=0$ 인 경우는 s 오비탈, $l=1$ 인 경우를 p 오비탈, $l=2$ 인 경우는 d 오비탈, $l=3$ 인 경우를 f 오비탈이라한다.

〈예〉 $n=3$ 인 M껍질에는 3가지 오비탈 s, p, d가 존재한다.

② 다전자 원자인 경우에는 주양자수 뿐만 아니라 부양자수에 의해서도 에너지준위가 결정되는데 그 에너지 순서는 다음과 같다.



오비탈의 에너지 준위는 $(n+l)$ 에 의해 결정된다.

(3) 자기양자수 (magnetic quantum number, m)

오비탈의 방향을 결정해 주는 양자수이다. 값은 $m = -l$ 부터 $+l$ 까지의 값을 가진다. $l=1$ 인 경우인 p 오비탈을 보면 세 개의 오비탈 $(-1, 0, +1)$ 이 존재하게 된다. 각각을 p_x, p_y, p_z 라 한다.

(4) 스핀양자수 (spin quantum number, s)

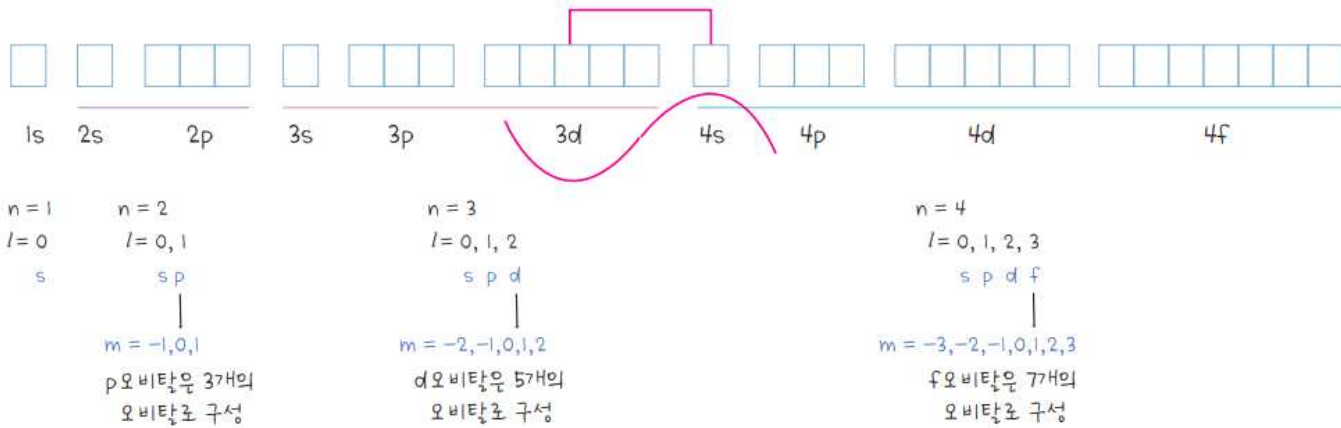
전자의 자전방향을 결정해 주는 양자수이다. 값은 $+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ 이다.

● 오비탈 : 전자가 존재하는 공간

전자가 2개 이상인 다전자 원자의 E 준위는 (n+l) 값에 의존하므로

3d와 4s 간에 에너지 역전 현상이 일어남

$n=3, l=2 \rightarrow (n+l)=5$ / $n=4, l=0 \rightarrow (n+l)=4$



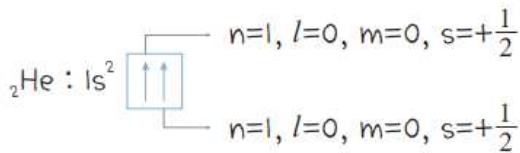
※ 다전자 원자는 (전자가 2개 이상) E가 (n+l) 값에 의존

● 전자 배치 원리

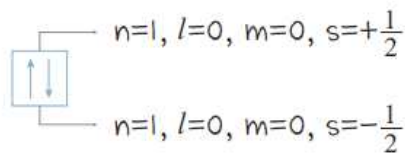
① Aufbau 원리 (축조원리) : 낮은 E 준위부터 채운다.

② Pauli 배타 원리 : 한 오비탈에 전자는 2개가 존재한다.

그러나 n, l, m, s 모두 같은 전자는 한 오비탈에 존재할 수 없다.



(X) Pauli 배타 원리에 위배 ; n, l, m, s가 모두 동일



(O) Pauli 배타 원리에 부합 ; n, l, m, s가 모두 동일 X
 : 하나는 올라가는 spin, 하나는 내려가는 spin

③ Hund의 규칙 : 각방 쓰게 전자 채워준다.



(X) Hund의 규칙 위배
 : 전자가 쌓을 이주면 반발력이 있을 수 있다.

● 1~20번까지의 전자배치

	전자배치	원자가 전자		전자배치	원자가 전자
${}_1\text{H}$	$1s^1$	1	${}_{11}\text{Na}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	1
${}_2\text{He}$	$1s^2$	2	${}_{12}\text{Mg}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$	2
${}_3\text{Li}$	$1s^2 2s^1$	1	${}_{13}\text{Al}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$	3
${}_4\text{Be}$	$1s^2 2s^2$	2	${}_{14}\text{Si}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$	4
${}_5\text{B}$	$1s^2 2s^2 2p^1$	3	${}_{15}\text{P}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$	5
${}_6\text{C}$	$1s^2 2s^2 2p^2$	4	${}_{16}\text{S}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	6
${}_7\text{N}$	$1s^2 2s^2 2p^3$	5	${}_{17}\text{Cl}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$	7
${}_8\text{O}$	$1s^2 2s^2 2p^4$	6	${}_{18}\text{Ar}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	8
${}_9\text{F}$	$1s^2 2s^2 2p^5$	7	${}_{19}\text{K}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$	1
${}_{10}\text{Ne}$	$1s^2 2s^2 2p^6$	8	${}_{20}\text{Ca}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$	2

※ 원자가전자: 가장 큰 주양자수에 존재하는 전자의 개수

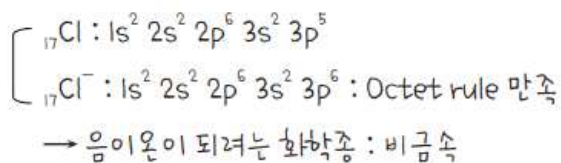
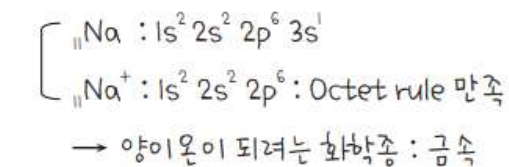
홀전자(unpaired electron)

원자가 전자들 중 짝이 지어지지 않은 전자를 의미하며 하나의 오비탈에 전자 2개가 쌍을 이루고 있으면 전자쌍이라고 부르고 한 개의 전자만 있으면 홀전자라고 부른다.

<예> ${}_7\text{N}$: $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ 에서 원자가 전자는 가장 높은 주양자수에 들어있는 전자의 개수 5개이며, 홀전자수는 $2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ 등 3개이다.

● 이온결합

※ Octet rule: 원자가 전자는 8개를 갖는 것이 안정하다!!



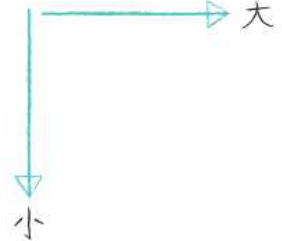
⇒ $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{NaCl (s)}$: 이온결합성 물질 (양이온과 음이온 간의 정전기적 인력으로 생성)

● 전기음성도와 공유결합

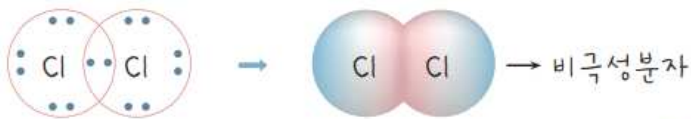
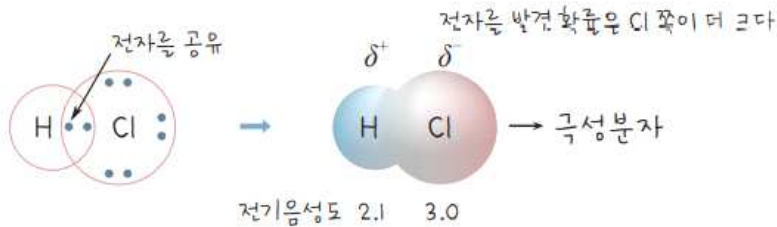
① 전기음성도 : 원자가 전자를 당기는 능력

${}^1_1\text{H}$ (2.1)							${}^2_2\text{He}$
${}^3_3\text{Li}$ (1.0)	${}^4_4\text{Be}$ (1.5)	${}^5_5\text{B}$ (2.0)	${}^6_6\text{C}$ (2.5)	${}^7_7\text{N}$ (3.0)	${}^8_8\text{O}$ (3.5)	${}^9_9\text{F}$ (4.0)	${}^{10}_{10}\text{Ne}$
${}^{11}_{11}\text{Na}$ (0.9)	${}^{12}_{12}\text{Mg}$ (1.2)	${}^{13}_{13}\text{Al}$ (1.5)	${}^{14}_{14}\text{Si}$ (1.8)	${}^{15}_{15}\text{P}$ (2.1)	${}^{16}_{16}\text{S}$ (2.5)	${}^{17}_{17}\text{Cl}$ (3.0)	${}^{18}_{18}\text{Ar}$
${}^{19}_{19}\text{K}$ (0.8)	${}^{20}_{20}\text{Ca}$ (1.1)						

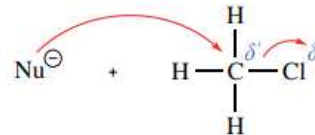
☆☆☆
외우세요!



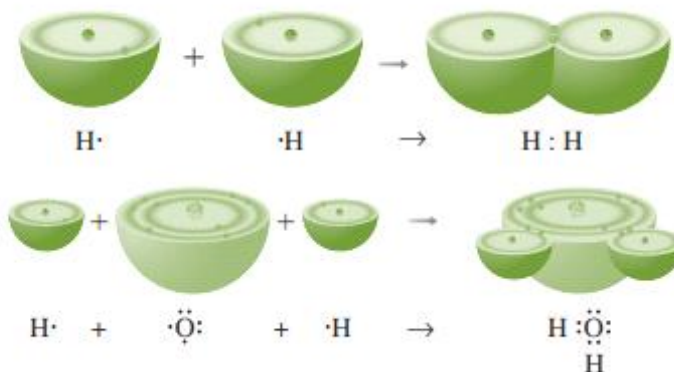
② 공유결합



※ 유기화학 반응의 대원칙 : (-)가 (+)를 공격한다.



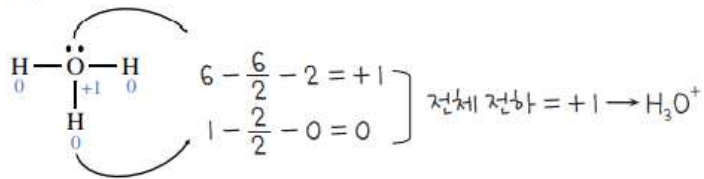
<예> $\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}$



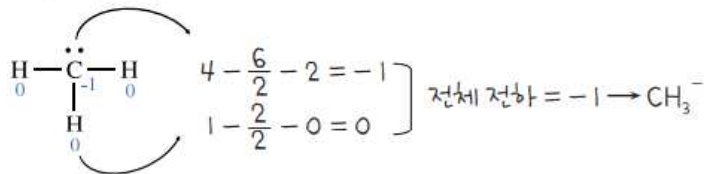
● 형식 전하

- ① 원자가 전자수 - $\frac{\text{공유전자}}{2}$ - 비공유 전자
- ② 형식전하의 합(합) = 전체전하
- ③ 형식전하는 안정한 분자 구조를 찾기 위함이다. → 형식전하는 생기지 않는 것이 안정!

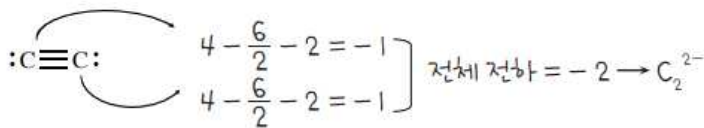
<ex.1>



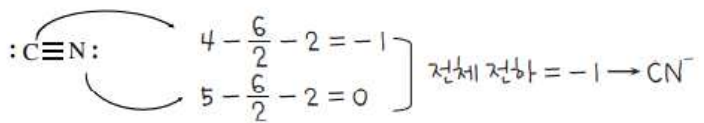
<ex.2>



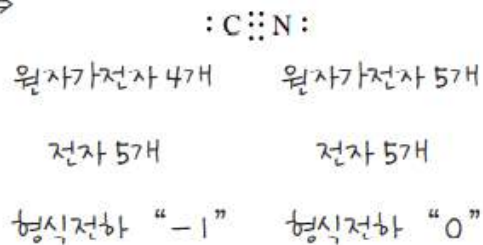
<ex.3>



<ex.4>



(요령) ⇒



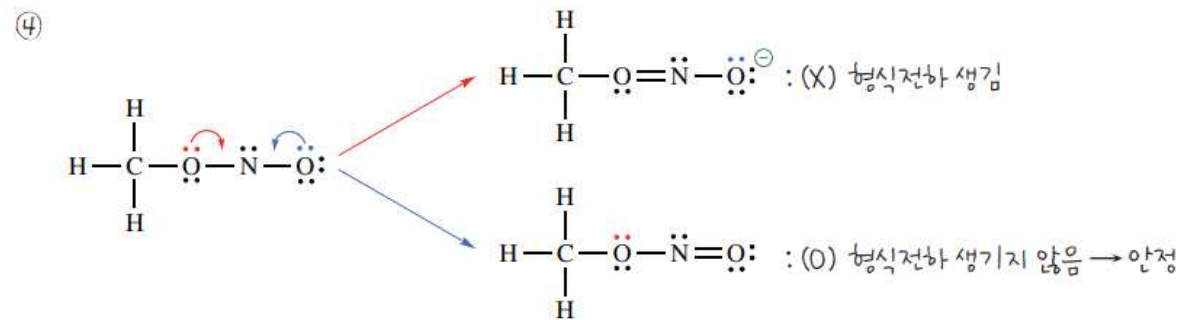
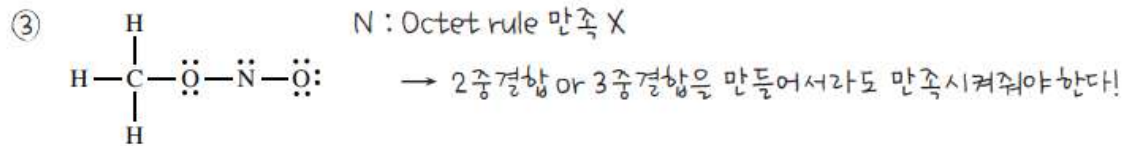
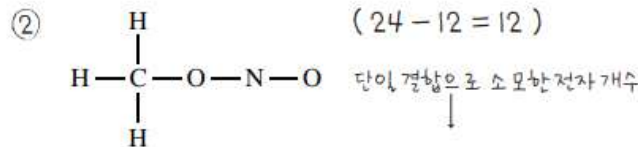
※ Lewis 구조

- ① 총 원자가전자 수 센다.
- ② 단일 결합으로 그린다. ((1)-(2)=?)
- ③ 남은 전자들 전기음성도가 큰 원소에 우선 배치한다.
- ④ 2주기 원소는 Octet rule 반드시 만족해야 한다. (만족하지 않으면 이중결합, 삼중결합이용)

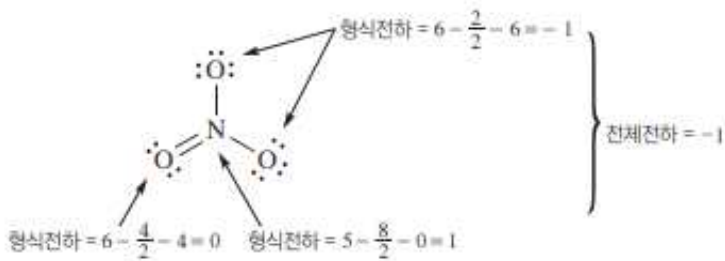
<ex> CH₃ - ONO (Methyl nitrite)

① $4 + (1 \times 3) + (6 \times 2) + 5 = 24$

탄소 수소 산소 질소 총 원자가전자



○ NO₃⁻ 의 구조



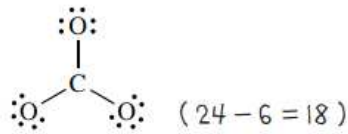
공명구조 (Resonance)

<ex> CO_3^{2-}

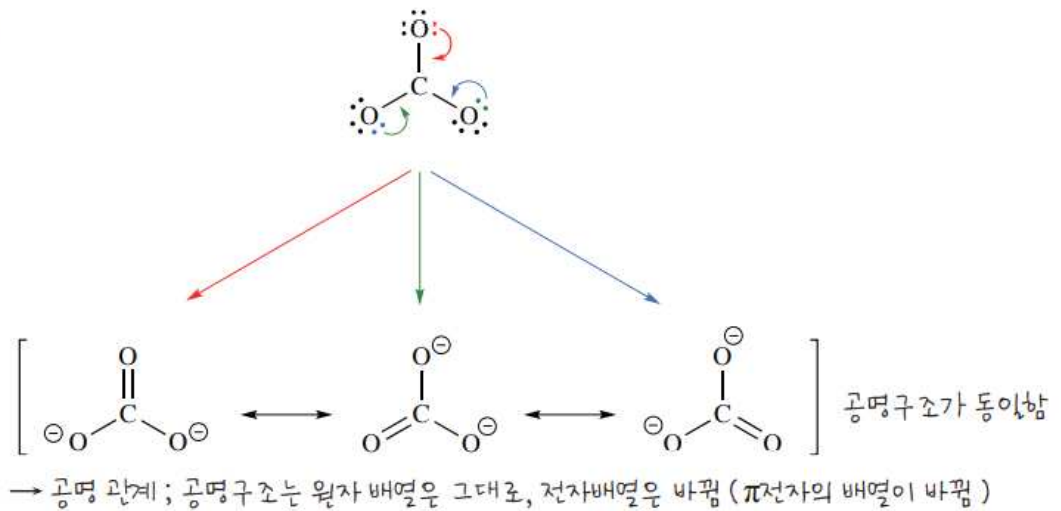
① $4 + (6 \times 3) + 2 = 24$

탄소 산소 2가 음이온이므로 2개의 전자를 더해줌

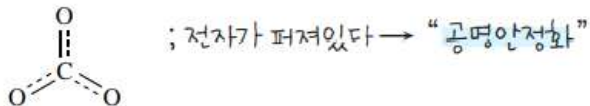
②, ③



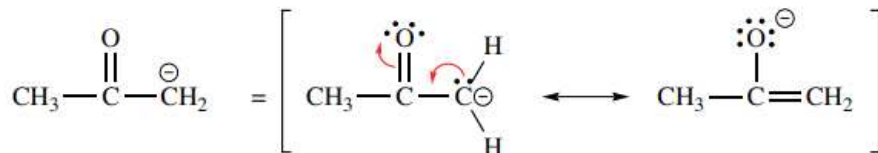
④



※ 실질적 구조



※ 어떤 화합물의 공명구조는 동일하지 않을 수도 있다.

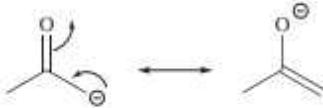


큰 공명참여체(major contributor)와 작은 공명참여체(minor contributor)

○ 공명구조를 그리는 규칙

- ① 개별적인 공명구조는 실제로 존재하지 않으며, 가상의 것이다.
실제 구조는 여러 가지 형태의 혼성이거나 공명 혼성체이다.
- ② 공명구조들은 π 전자나 비결합성 전자들의 배치만이 다르다.
한 공명구조에서 다른 공명구조로 바뀔 때 원자들의 위치나 혼성화 그 어느것도 변하지 않는다. 공명구조에서 굵은 화살표는 항상 전자의 이동만을 나타내며, 원자의 이동을 나타내는 것은 아니다.
- ③ 어떤 한 화합물의 서로 다른 공명구조는 동등하지 않을 수도 있다.

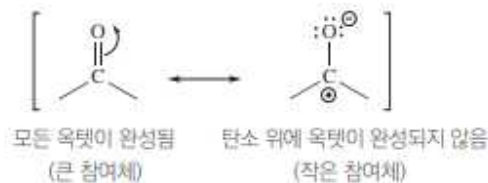
〈예〉 Acetone 음이온의 2개의 공명구조



두 공명구조가 동등하지 않을 때 공명 혼성의 실제 구조는 더 안정한 형태에 가깝다.
두 개의 공명구조 중 더 안정한 공명구조는 산소에 음이온이 있는 공명구조이다.

- ④ 공명구조는 타당한 Lewis 구조이어야 하고, 일반적인 원자가 법칙을 따라야 한다. 공명구조는 팔전자 규칙을 따라야 한다.
- ⑤ 공명 혼성체는 각각의 공명구조보다 더 안정하다.
공명구조의 수가 많으면 많을수록 그 화합물은 보다 더 안정해진다. 각각의 공명구조는 존재하지 않고 실제로는 전자가 비편재화되어 있는 것으로 존재하나, 각각의 공명구조가 마치 존재하는 것처럼 이 구조의 상대적 에너지를 추정할 수 있다.
각각의 공명구조에서 큰 공명참여체(major contributor)는 더욱 안정하다고 볼 수 있으며, 다음의 기준으로 공명구조의 안정성을 비교할 수 있다.

- 가능한 가장 많은 수의 옥텟 구조
- 가능한 가장 많은 수의 결합 (다중결합이 많을수록 안정하다)
- 전기음성원자에 있는 음전하
- 가능한 가장 작은 전하의 분리

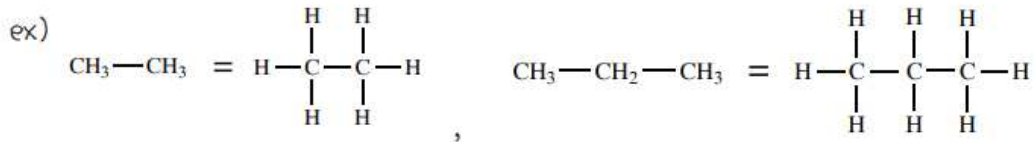


유기 화합물의 분류

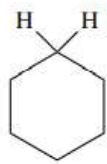


ex) C_4H_8 (C_nH_{2n}) $\left\{ \begin{array}{l} \text{이중 결합 1개} \\ \text{or} \\ \text{고리 1개} \end{array} \right.$

※ 탄소의 골격만 결정되면 수소는 알아서 결정된다.



→ 선분자 구조식으로 나타낼 수 있다.



탄소 6개 C_6H_{12} (C_nH_{2n})

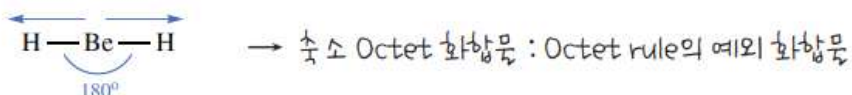
루이스 구조	축소 구조식		
	CH_3CH_3		CH_3CH_2OH
	$(CH_3)_2CH$		$(CH_3)_2CHOH$
	$(CH_3)_3N$		$(CH_3)_3NH$

VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion)

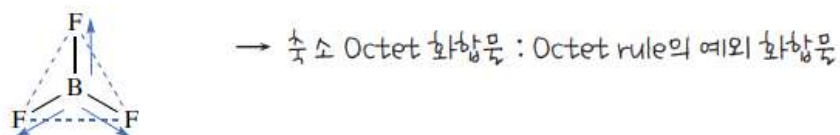
→ 전자쌍은 최대한 멀리 떨어져려는 경향성을 보인다.

※ VSEPR을 통한 혼성오비탈, 모양, 각도, 극성여부는 공유결합성 화합물에서만 따질 수 있다.

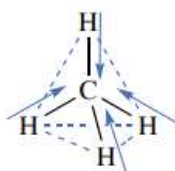
① $\text{BeH}_2, \text{BeCl}_2$: 직선형, Steric Number(SN) = 2, 비극성 분자($\mu = 0$)



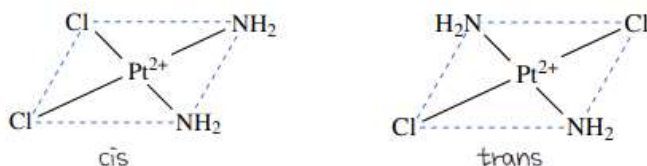
② $\text{BF}_3, \text{BCl}_3$: 평면 삼각형, SN = 3, 비극성 분자($\mu = 0$)



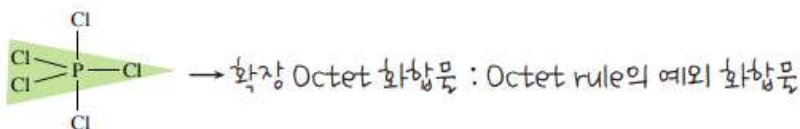
③ $\text{CH}_4, \text{CCl}_4$: 정사면체, SN = 4, 비극성 분자($\mu = 0$)



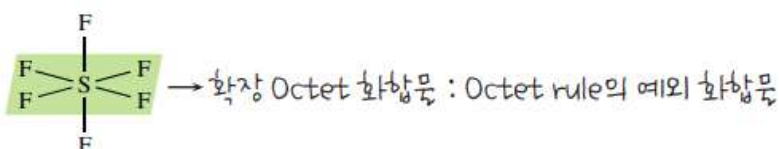
※ 정사면체에서는 cis, trans가 존재하지 않는다.



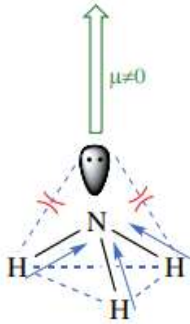
④ PCl_5 : 삼각쌍뿔, SN = 5, 비극성 분자($\mu = 0$)



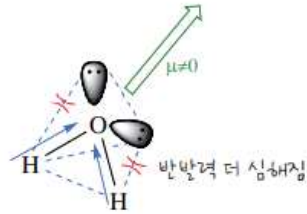
⑤ SF_6 : 정팔면체, SN = 6, 비극성 분자($\mu = 0$)



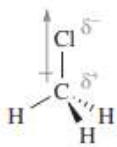
⑥ NH₃ : SN = 4, 극성 분자($\mu \neq 0$)



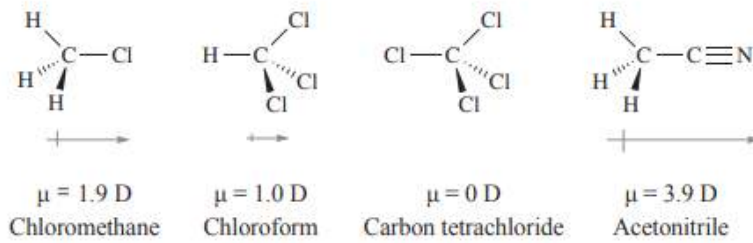
⑦ H₂O : SN = 4, 극성 분자($\mu \neq 0$)



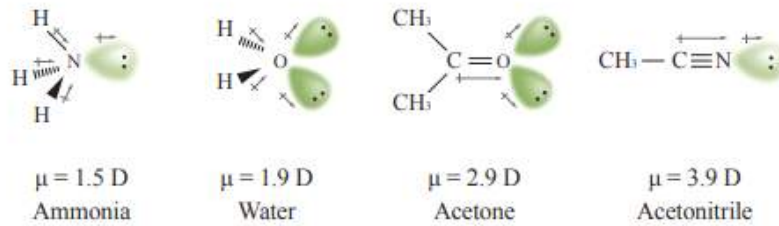
○ 극성결합에 대한 표시



화살표에서 보는 바와 같이 전기음성도가 강한 쪽으로 화살표를 나타낸다. 따라서 전자의 편재화가 나타나므로 부분전하를 띠게 된다.



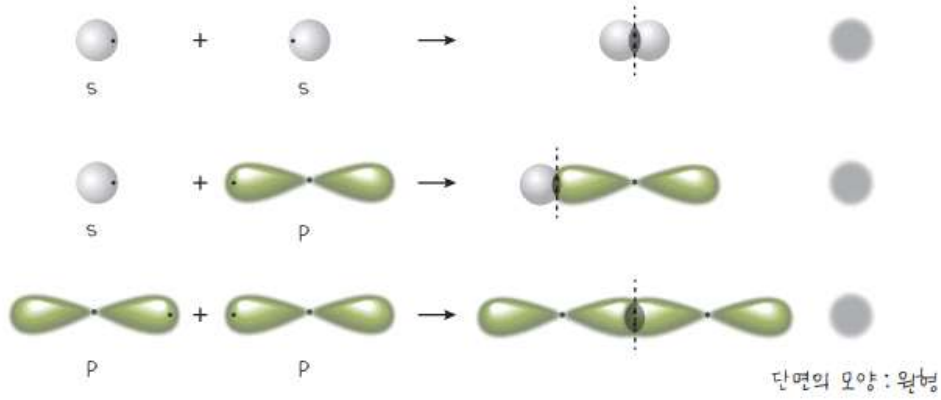
분자 쌍극자 모멘트는 각각의 결합 쌍극자 모멘트의 벡터합이다.



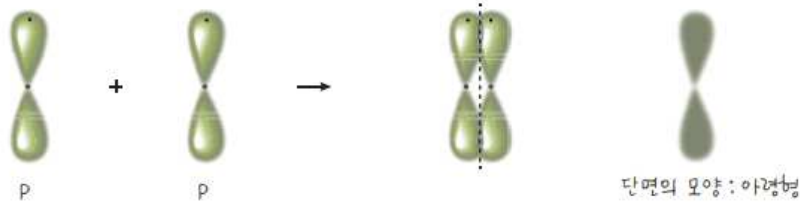
고립쌍의 존재는 분자 쌍극자 모멘트에 대한 상당한 효과를 가지고 있다.

● 혼성궤도함수

① σ 결합: 겹친 단면의 모양이 원형



② π 결합: 겹친 단면의 모양이 아령형



※ 결합 세기: σ 결합 > π 결합

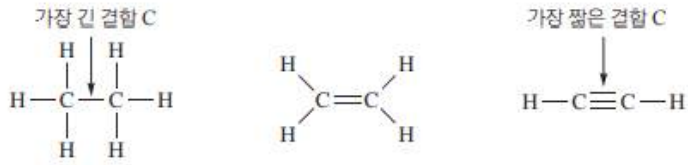
※ { 단일결합(C—C): σ 결합
 이중결합(C=C): σ 결합 1개 + π 결합 1개
 삼중결합(C≡C): σ 결합 1개 + π 결합 2개

※ 정리

SN = 2	직선형	sp
SN = 3	평면삼각형	sp ²
SN = 4	정사면체	sp ³
SN = 5	삼각쌍뿔	sp ³ d
SN = 6	정팔면체	sp ³ d ²

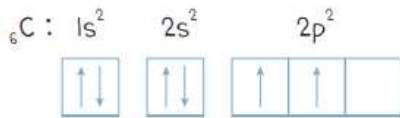
☆☆
외우세요!

○ 결합길이에 대한 혼성화의 영향



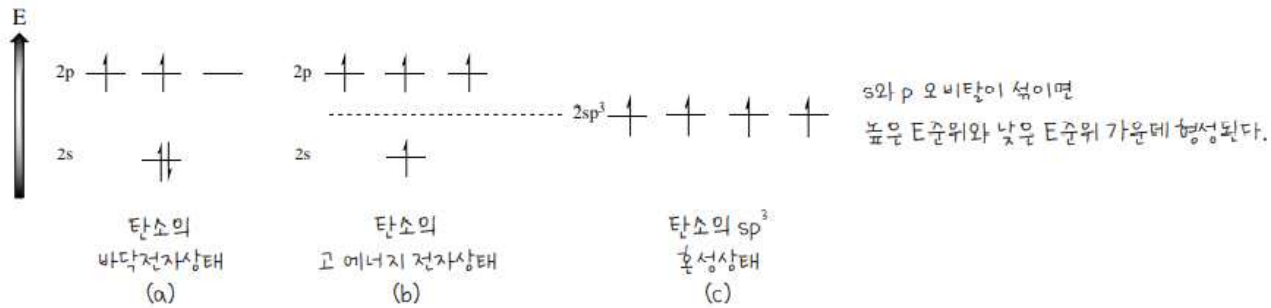
S성분(%)	25	33.3	50
C-C 결합길이	1.54Å	1.34Å	1.20Å
C-H 결합길이	1.09Å	1.08Å	1.06Å

● 혼성 오비탈

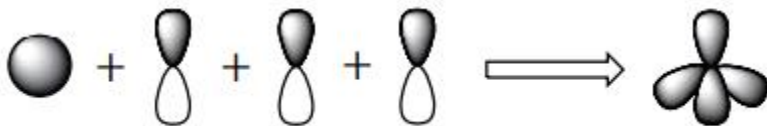


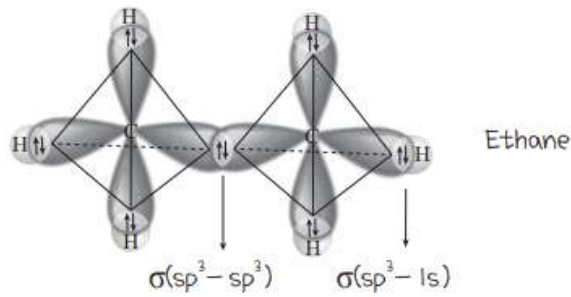
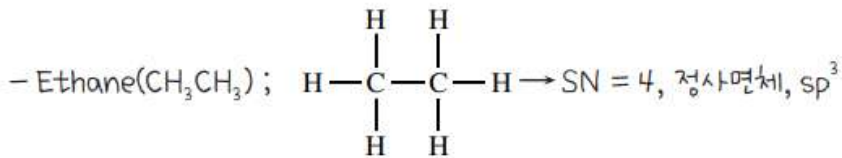
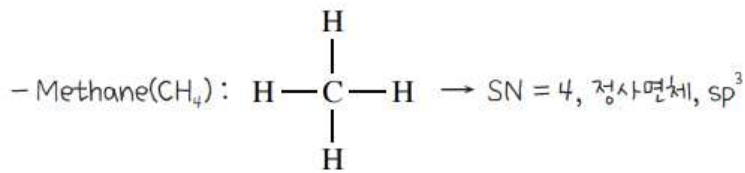
→ 홀전자가 2개이므로 CH_2 의 구조로 예상되지만 그런 화합물은 존재하지 않는다.
여기서 CH_4 화합물이 어떻게 만들어지느냐를 설명하는 이론이 혼성 오비탈이다.

① sp^3

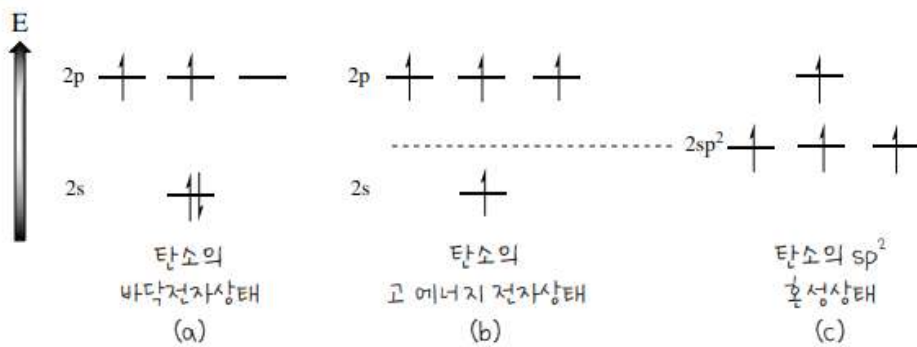


$$s + p + p + p = sp^3 \quad 4\text{H} \quad (\text{SN} = 4)$$

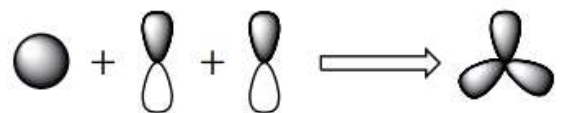


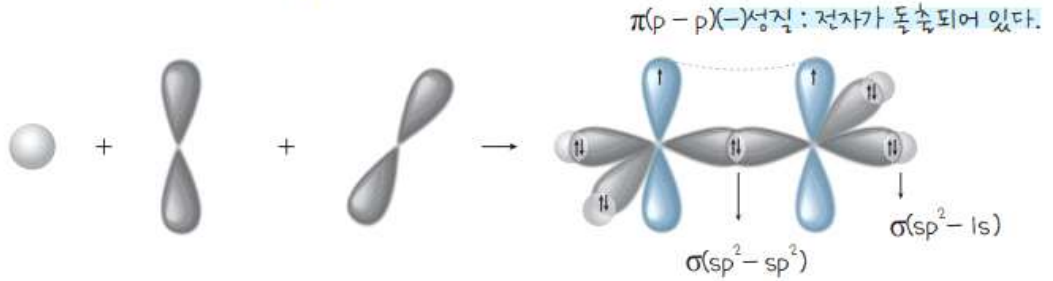
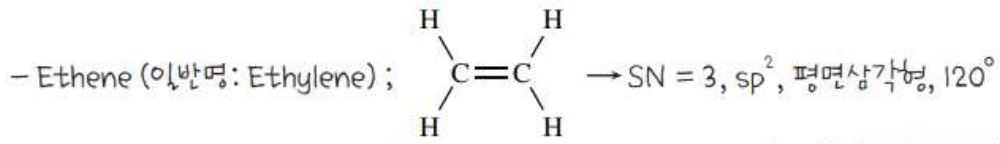


② sp²

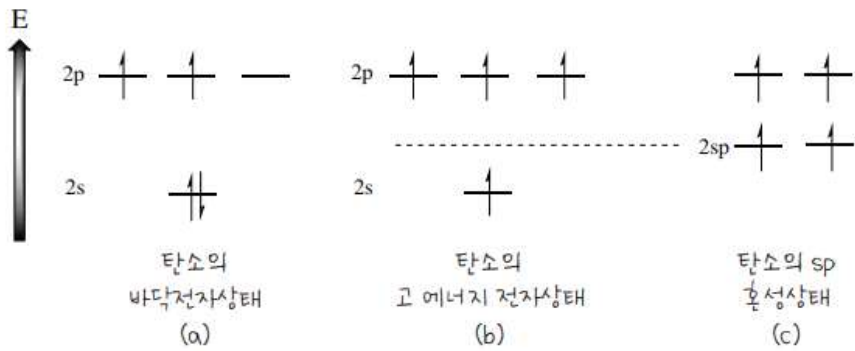


$$s + p + p = sp^2 \text{ 3개 (SN} = 3)$$

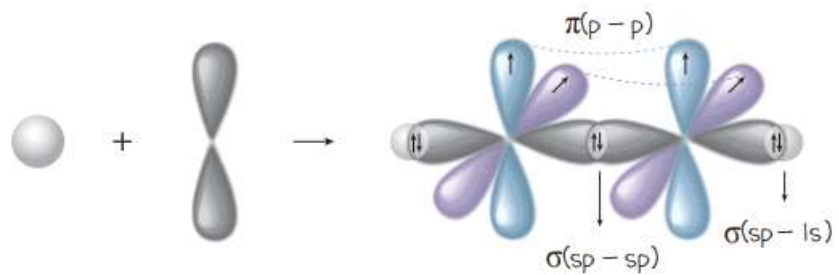
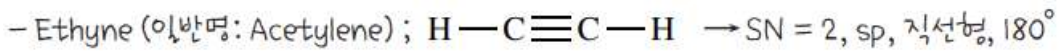




③ sp

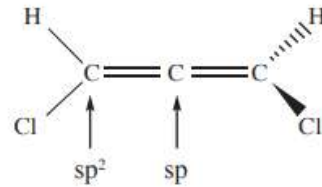


$s + p = sp$ 2개 (SN = 2)



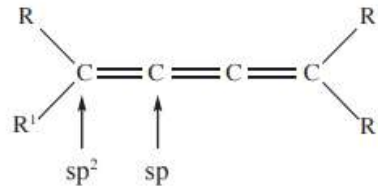
● allene, cumulene의 구조

- allene(아렌): 가운데 탄소는 중심으로 양쪽에 이중결합이 있는 화합물



이 화합물은 분자 내부에 대칭면이 없어서 axis of chirality의 예가 되는 화합물이다.

- cummulene: 탄소 4개가 연속으로 이중결합을 갖는 화합물

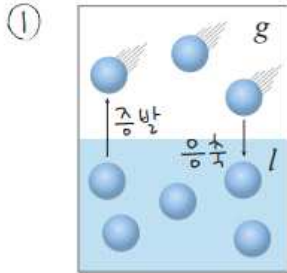


이 화합물은 분자 내부에 대칭면이 있고 기하이성질체가 존재할 수 있다.

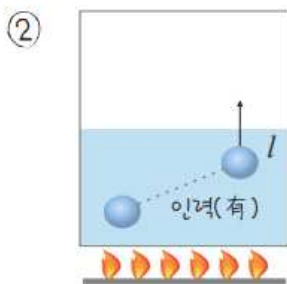
cf) 아렌 화합물은 왼쪽 탄소에 붙어 있는 원자와 오른쪽 끝에 붙어 있는 원자가 서로 90°이므로 모든 원자가 한 평면에 놓여 있는 구조가 아니다. 따라서 trans처럼 보이는 구조도 비극성이 아니라 극성이다.

● 유기화합물의 물리적 성질 : b.p, m.p, 용해도

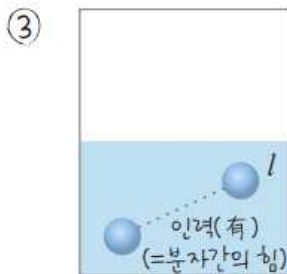
(1) 액체의 증기압



- 동적평형상태 : 증발 속도 = 응축 속도
(증발, 응축은 끊임없이 반복되므로 수면의 높이는 일정)
- 증기압 : 동적평형상태에서 기체의 압력
※ 액체가 존재할 때만 증기압이라 한다.

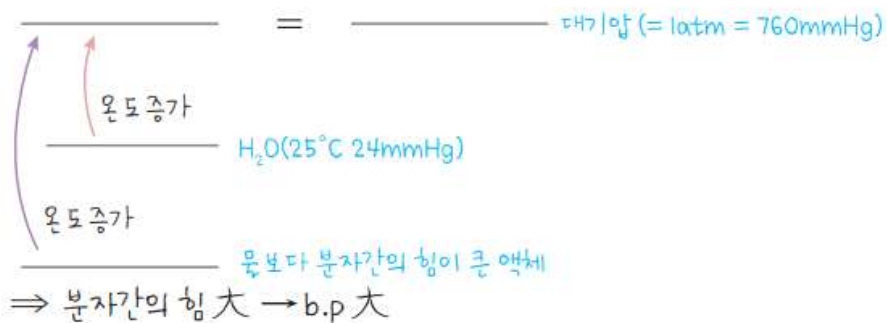


- 증기압의 온도 의존성 : 온도 ↑ → 증기압 ↑
(온도가 높아지면 액체 분자의 운동이 활발해져 분자간 인력을 끊고 기체가 되려는 분자가 많아짐)



- 액체간의 분자간의 힘 大 → 증기압 小
(인력을 끊고 올라가려는 기체 분자가 적다)
- 액체간 분자간의 힘 小 → 증기압 大 = 휘발성 물질
(인력을 끊고 올라가려는 기체 분자가 많다)

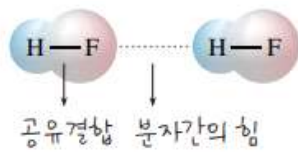
④ 끓는다 : 증기압과 대기압이 같아질 때 '끓는다' 라고 한다.



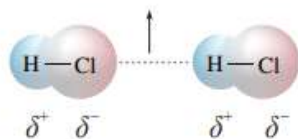
⑤ 기화열 : 액체 1g (1mol)을 기화 시키는데 필요한 열량
분자간의 힘 大 → 기화열 大

(2) 분자간의 힘 (Van der waals)

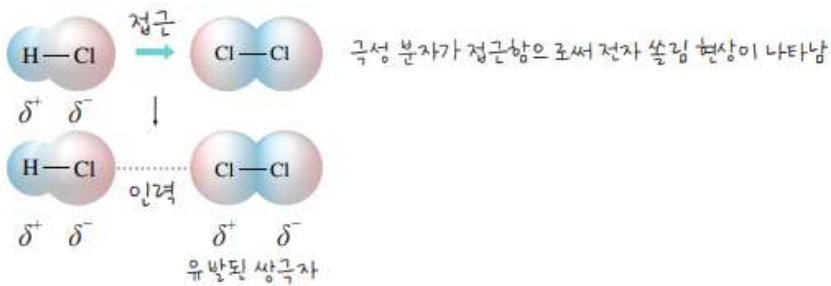
1. dipole - dipole interaction
2. dipole - induced dipole interaction
3. 분산력
4. 수소결합



① dipole-dipole interaction

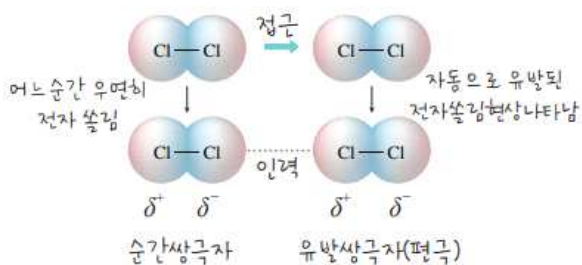


② dipole-induced dipole interaction



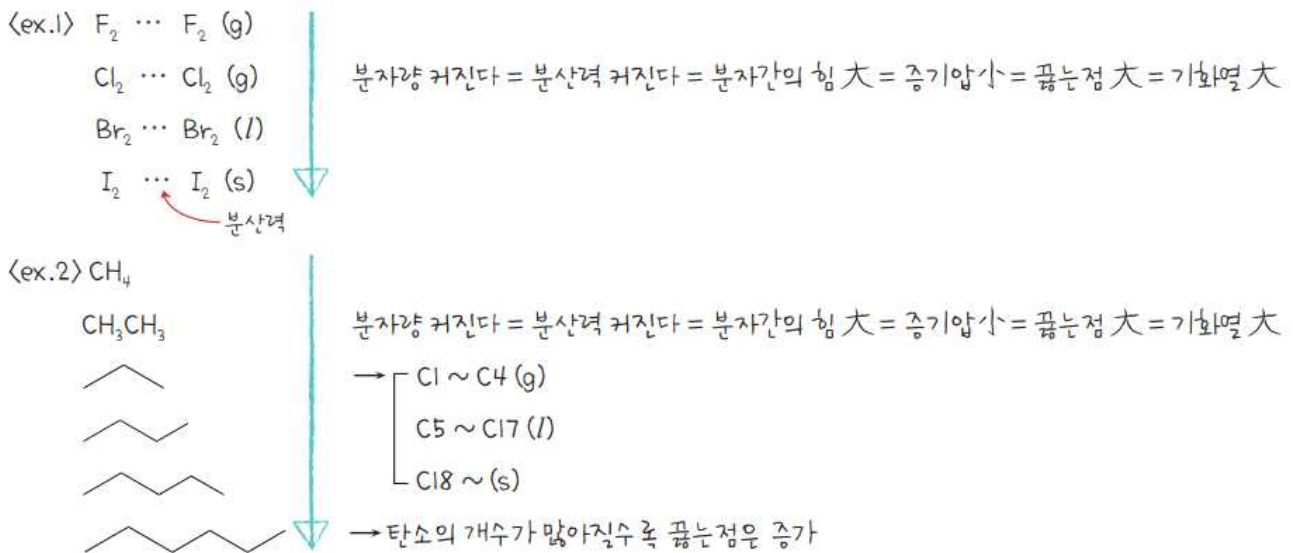
③ 분산력 (London Force) : 극성 분자, 비극성 분자에 모두 존재하는 힘

OC 전자수, 분자량 (전자가 많을수록 전자 쏠림현상이 잘 일어남)

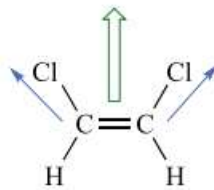


※ 극성 분자: dipole - dipole interaction + 분산력 존재
 비극성 분자: 분산력만 존재
 → 분자간의 힘: 극성 분자 > 비극성 분자
 ⇒ 극성은 비극성보다 분자간의 힘 大 = 증기압 小
 = b.p 大
 = 기화열 大

※ 분산력은 통해 b.p 비교해보기



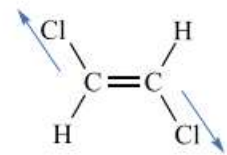
<ex.3>



cis
 벡터합 상쇄되지 않음
 $\mu \neq 0$
 극성

작용하는 분자간의 힘

dipole - dipole interaction + 분산력

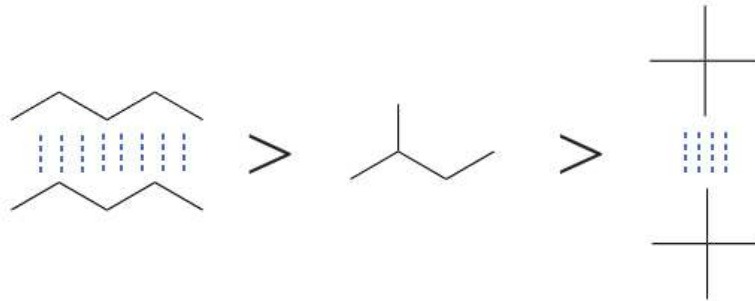


trans
 벡터합 상쇄됨 (분자량은 동일)
 $\mu = 0$
 비극성
 분산력

→ 분자간의 힘은 cis 형태가 더 크다

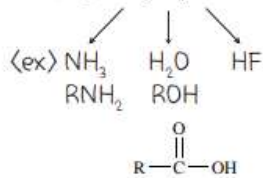
→ 끓는점 더 크다.

<ex.4> C_5H_{12} 의 구조이성질체의 끓는점 비교

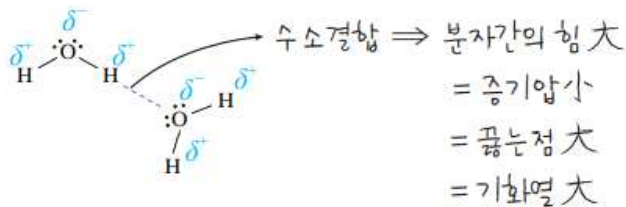


분자간 상호 interaction을 많이 하는 분자가 끓는점 높다.
→ 분산력은 분자의 모양에도 의존

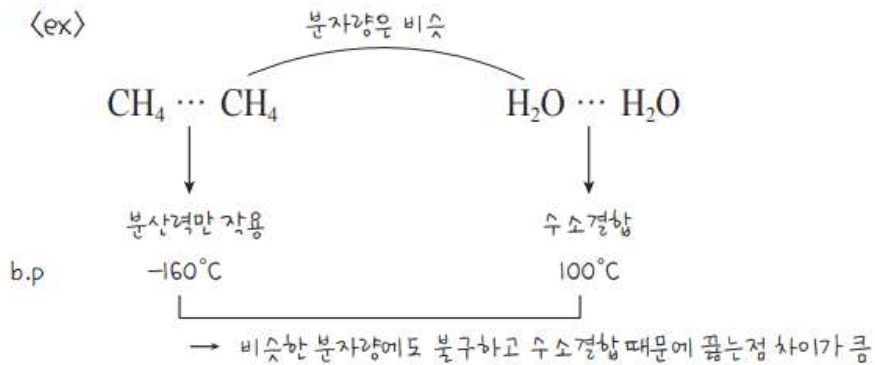
④ 수소결합: N, O, F에 바로 수소가 붙어 있는 화합물일 때



→ 분자간의 힘 중에 제일 세다; 수소의 size가 작아 가까이 침투할 수 있기 때문



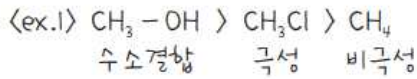
<ex>



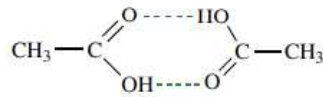
※ 주의! 분자량이 크게 차이 나는 것은 비교 대상이 되지 못한다.



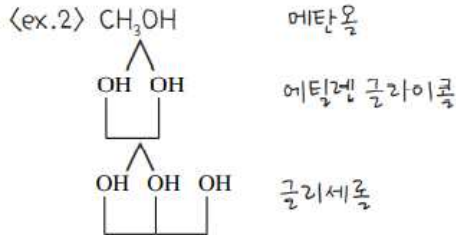
※ b.p 비교해보기



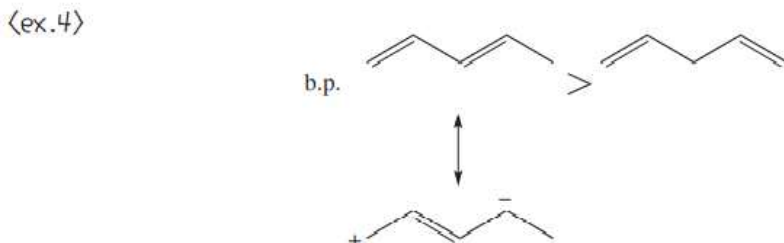
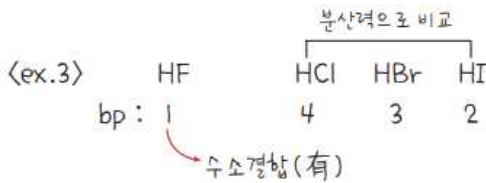
cf) 아세트산:



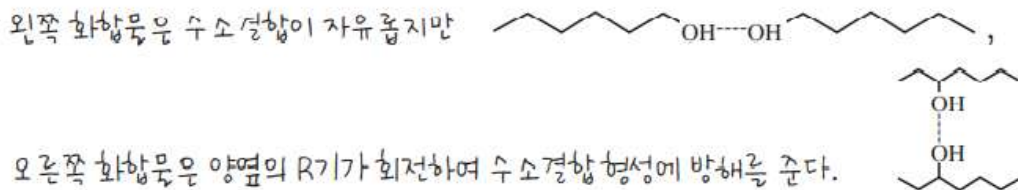
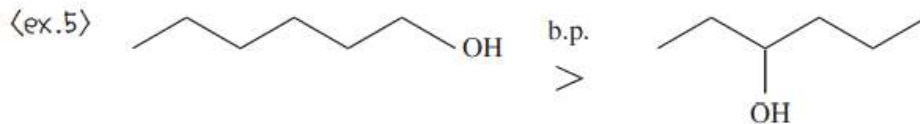
→ 수소결합으로 인해 이합체(dimer)로 존재
 = 분자간의 힘 大
 = b.p 大

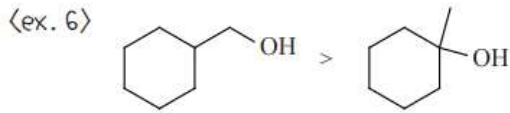


cf) 수소결합 많은수록 점성도도 증가한다.



conjugation 되어있는 화합물은 공명안정화를 통해 극성분자가 될 수 있다. 극성분자가 비극성분자보다 b.p.가 더 크기 때문에 왼쪽 화합물의 b.p.가 더 크다.



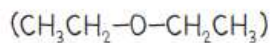
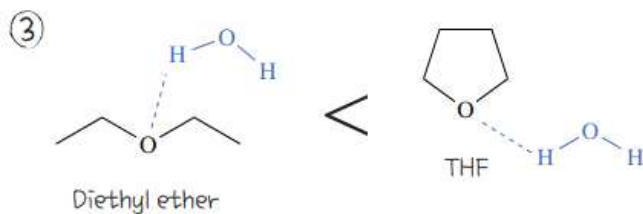
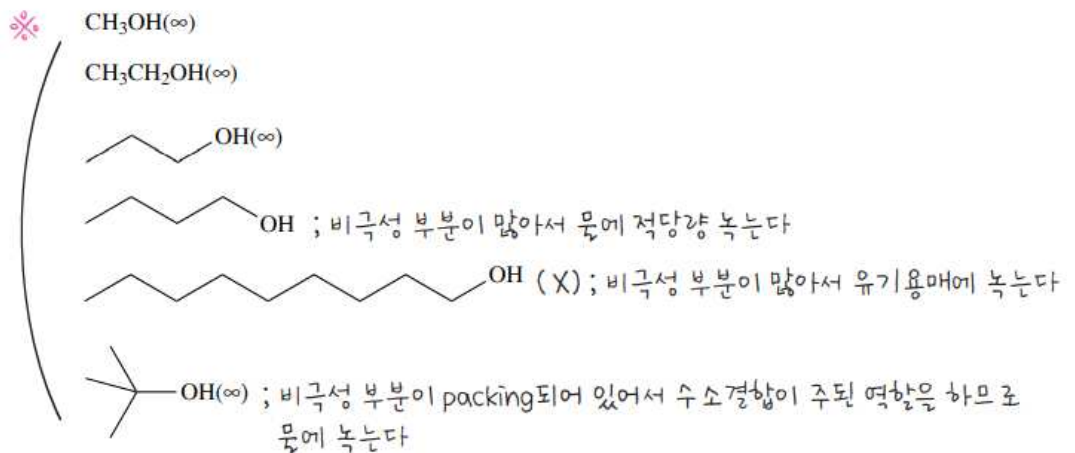


두 화합물의 끓는점을 비교해보자. 두 화합물 모두 alcohol 화합물로서 구조 이성질체 관계에 있다. 두 화합물의 끓는점을 구분하는 척도는 분자의 모양이다. 왼쪽 화합물의 경우 수소결합을 형성할 때 치환기에 의해 방해받을 것 같지만 오른쪽 화합물의 경우 수소결합 형성시 치환기들의 방해받을 받게 된다(이종의 입체장애). 따라서 수소결합 형성이 용이한 왼쪽 화합물의 끓는점이 오른쪽 화합물의 끓는점보다 높다.

(3) 물에 대한 용해도

① like dissolves like : 극성은 극성에 잘 녹고, 비극성은 비극성에 잘 녹는다.
→ 분자간의 힘이 비슷하므로

② NaCl < CH₃OH ; 메탄올이 물에 더 잘 녹는다(수소결합을 하는 것끼리 잘 섞이므로)

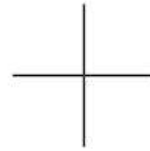


→ Diethyl ether는 두개의 ethyl기가 수소결합을 방해하지만 THF는 고리형 분자로 수소결합을 방해하지 않기 때문에 물에 더 잘 녹는다.

※ m.p 비교하기 : b.p와 비슷, But 얼마나 고체가 단단한 결정은 형성하고 있는가가 관건

→ 대칭, 구형 물질이 m.p ↑

<ex.1>



(대칭, 구형 분자)

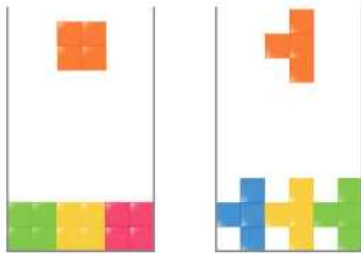
b.p 분자간의 interaction이 크기 때문 >

m.p

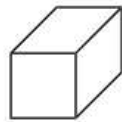
<

대칭, 구형이므로 결정은 잘 이루어지기 때문

cf) 테트리스를 생각하자!!



<ex.2>



Cubane

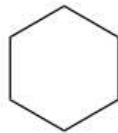


Octane

m.p >

결정격자에 더 잘 쌓일 수 있으므로

<ex.3>

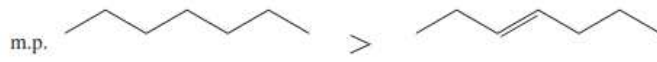


b.p >

m.p >

→ 고리는 비고리보다 m.p도 크고, b.p도 크다.

<ex.4>

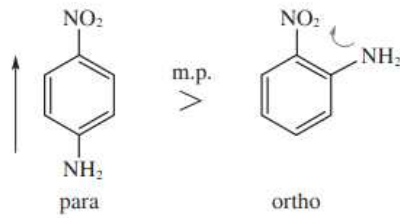


포화화합물은 불포화화합물보다 m.p.가 크다. 불포화화합물은 이중결합의 경직성 때문에 쌓이기 힘들기 때문이다.



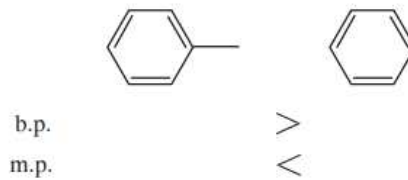
같은 이유로 이중결합의 개수가 많아지면 m.p.가 떨어지게 된다.

<ex.5>



ortho보다는 para가 더 대칭, 구형이고 쌍극자모멘트 값이 para가 더 크므로 para의 m.p.가 더 크다.

<ex.6>



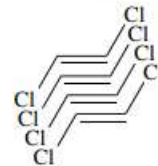
toluene은 benzene보다 분자량이 크므로 끓는점이 더 높고, benzene은 toluene보다 대칭/구형이므로 녹는점이 더 높다.

④



b.p. $\mu \neq 0$ 인 극성분자이므로 >

m.p. <

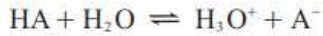


더 잘쌓이므로

• 산-염기 특성

☆ 유기화학에서 산, 염기의 개념은 비교 상대적이다. (일반화학에서의 산, 염기 개념과는 다름)

① 산도 상수(K_a): K_a 값은 클수록 강산이고, pK_a 값은 작을수록 강산이다.



$$\text{평형상수 } K = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA][H_2O]}$$

여기에서 물의 몰농도는 1000mL : 1000g = 1000mL : 55.5mol로서 55.5M이므로

$$\text{산의 이온화상수 } K_a = K[H_2O] = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

※ 평형상수는 온도가 변해야 변한다. 즉, 온도가 고정되면 K_a 값은 항상 일정

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

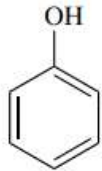


$$K_a = \frac{[H_3O^+][CN^-]}{[HCN]} = 10^{-10}$$

→ K_a 大 = $[H_3O^+]$ 大 = “ K_a 는 클수록 강산”

→ $pK_a = -\log K_a$ 이므로 “ pK_a 는 작을수록 강산”

※ 외워야 하는 pK_a 값

HI	-10	H ₂ O	15.7
HBr	-9	R-OH	16~18
HCl	-7	NH ₃	36
HF	3.5	CH≡CH	25
CH ₃ COOH	4.75	CH ₂ =CH ₂	43
H ₂ CO ₃	6.3	CH ₃ -CH ₃	50
	10		

② 염기도 상수(Kb): Kb값은 클수록 강한염기이고, pKb 값은 작을수록 강한염기이다.



$$\text{평형상수 } K = \frac{[R_3NH^+][OH^-]}{[R_3N][H_2O]}$$

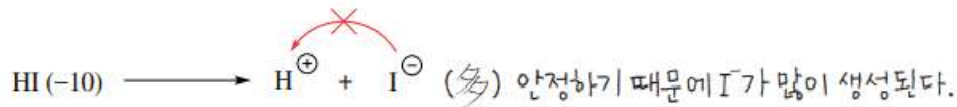
여기에서 물의 몰농도는 1000mL : 1000g = 1000mL : 55.5mol로서 55.5M이므로

$$\text{염기의 이온화상수 } K_b = \frac{[R_3NH^+][OH^-]}{[R_3N]}$$

→ K_b 大 = $[OH^-]$ 大 = “ K_b 는 클수록 강염기”

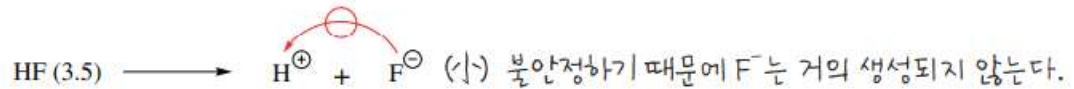
→ $pK_b = -\log K_b$ 이므로 “ pK_b 는 작을수록 강염기”

③ 강산의 짝염기는 약염기이고, 약산의 짝염기는 강염기이다.



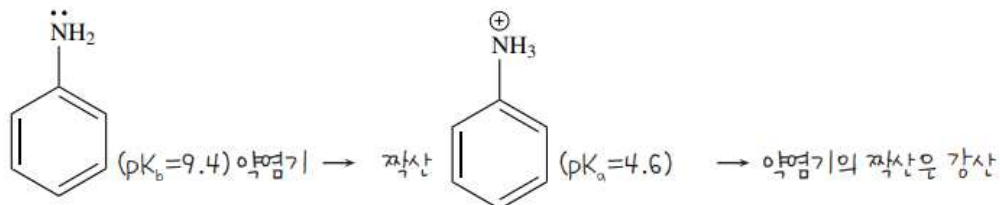
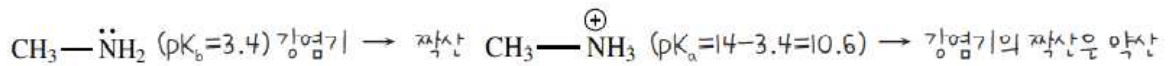
→ “강산의 짝염기는 약염기이다.”

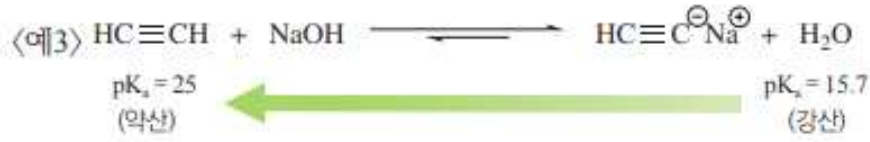
★ 음이온이 안정하다 = 약염기



→ “약산의 짝염기는 강염기이다.”

④ $pK_a + pK_b = 14$ (짝산, 짝염기 쌍에서 항상 성립)





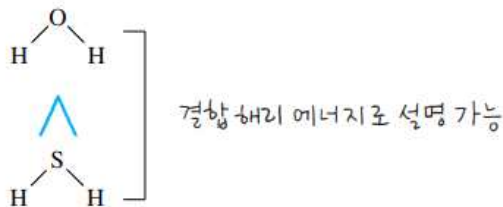
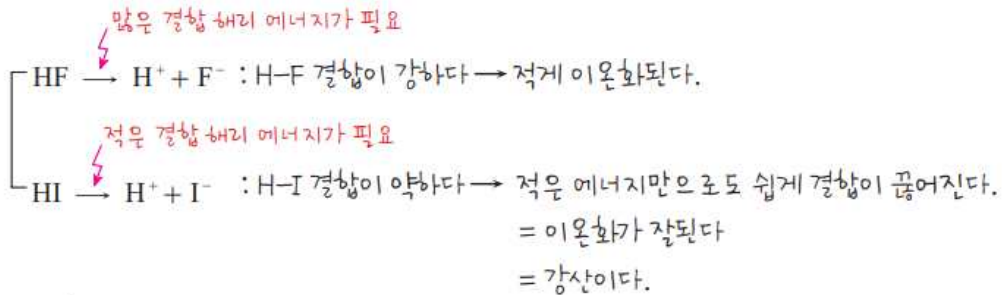
※ 산성도에 영향을 미치는 요인들

① 전기음성도 \rightarrow 같은 주기에서 산성도 비교원리

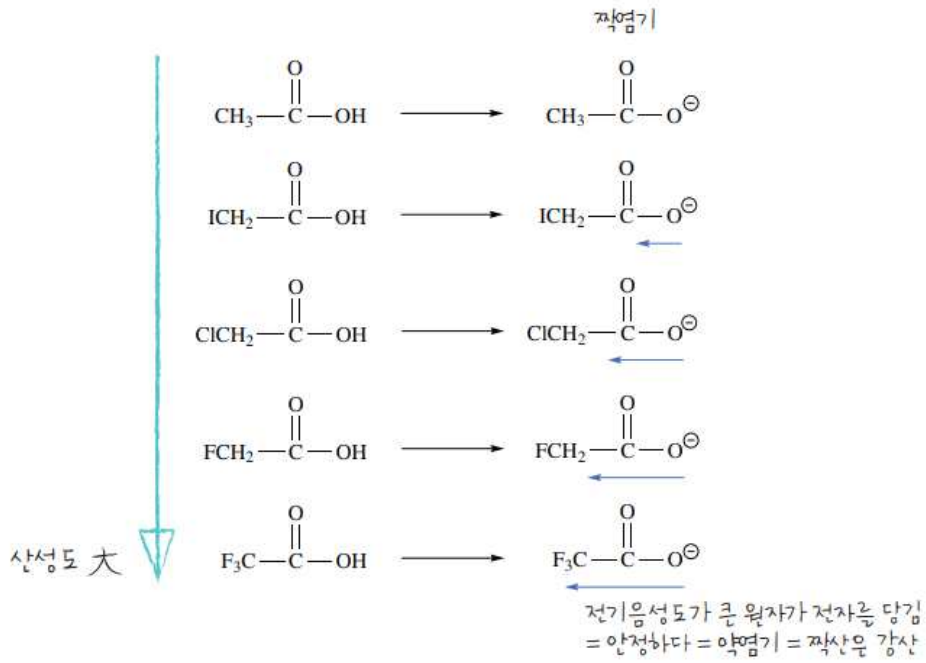
	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF	짝염기가 전기음성도가 큰 F에 있는 (-)이므로 안정하다
pK _a	50	36	15.7	3.5	
	\rightarrow 산성도 증가				
짝염기	CH ₃ ⁻	NH ₂ ⁻	OH ⁻	F ⁻	
	\rightarrow 전기음성도 大 = 안정하다 = 약염기 = 짝산은 강산				

② 결합 해리 에너지 \rightarrow 같은 족에서 산성도 비교원리

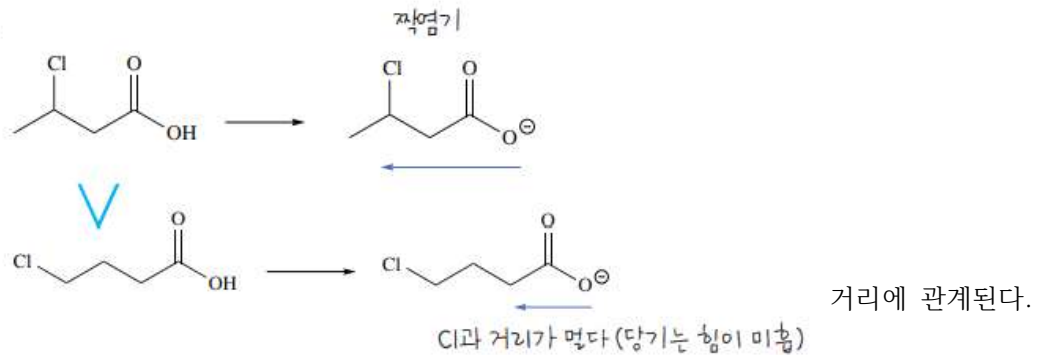
HF (3.5)	\downarrow 산성도 증가
HCl (-7)	
HBr (-9)	
HI (-10)	



③ Inductive Effect



<ex>



④ 혼성 오비탈

	CH_3-CH_3	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{CH}\equiv\text{CH}$
pK_a	50	43	25
s-character	$\frac{1}{4} \times 100 = 25\%$	$\frac{1}{3} \times 100 = 33.3\%$	$\frac{1}{2} \times 100 = 50\%$

→ s-character 大

= 핵에 더 가깝다

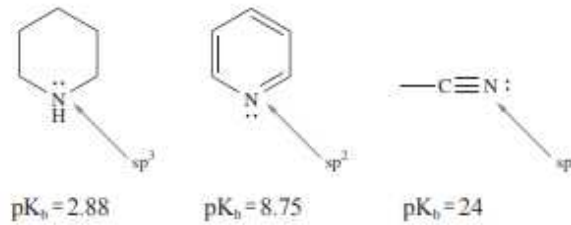
= 핵에 가까이 있는 (-)는 더 안정하다

= 약염기

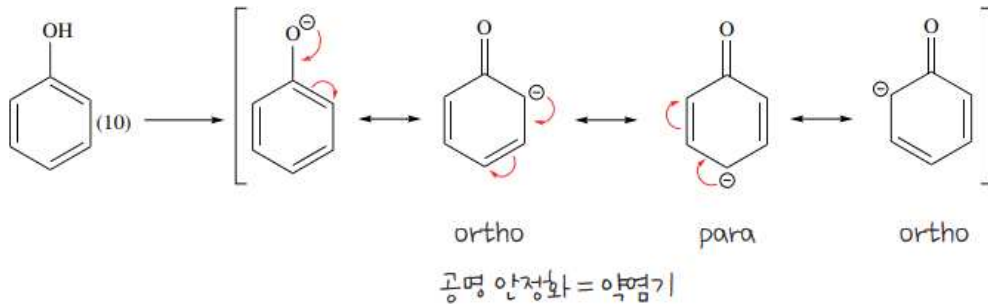
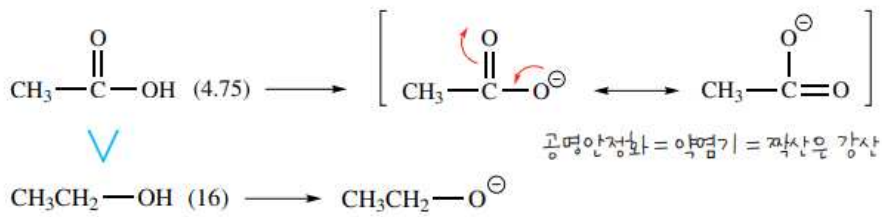
= 짹산은 강산

아민의 염기도에 대한 혼성화 효과

아민의 비공유 전자쌍은 s 성적이 클수록 염기도가 떨어진다. 그 이유는 s 성적이 크면 핵에 가까이 붙어 있어 양성자와의 결합에 더 적게 이용되기 때문이다.

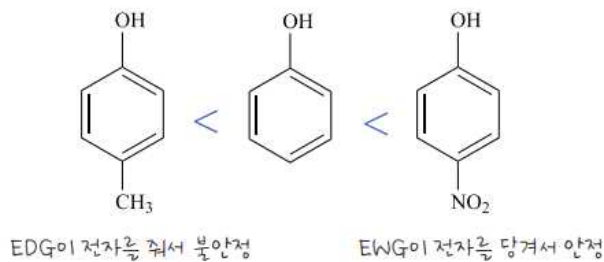


⑤ 공명

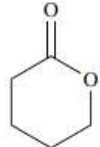
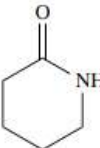


→ EWG이 o, p 위치에 있을 때 산성도가 더 커진다는 것을 유추할 수 있다.

※ 산성도



※ 작용기

$R-OH$	alcohol	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-R$	ester
$R-O-R$	ether	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NH_2$	amide
$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H$	aldehyde		lactone
$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R$	ketone		lactam
$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH$	carboxylic acid	$R-X$	alkyl halide
$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-X$	acyl halide	$R-SH$	thiol
$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R$	anhydride	$R-S-R$	sulfide

● I.H.D (수소결핍지수 : 불포화도)

① C_nH_{2n+2} : I.H.D = 0

→ H 2개가 줄어든 때마다 IHD 1씩 증가

② C_nH_{2n} : I.H.D = 1

- 이중 1
- or
- 고리 1

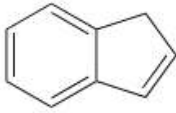
③ C_nH_{2n-2} : I.H.D = 2

- 삼중 1
- or
- 고리 2
- or
- 이중 2
- or
- 고리 1 + 이중 1

<ex>



I.H.D = 4 (고리 1 + 이중 3)



I.H.D = 6 (이중 4 + 고리 2)

④ 탄소, 수소 이외의 원자일 때

i) X : H와 동일 취급

<ex> $C_4H_9Br \rightarrow C_4H_{10} : I.H.D = 0$

ii) O : 무시

<ex> $C_3H_8O \rightarrow C_3H_8 : I.H.D = 0$

iii) N : C 원자 반 개로 취급

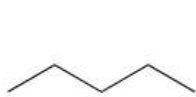
<ex> $C_4H_9N \rightarrow C_{4.5}H_9 : I.H.D = 1$

• 이성질체(isomer) : 분자식은 같으나 구조나 성질이 다른 것을 이성질체라고 하며 크게는 구조이성질체와 입체이성질체로 구분된다. 입체이성질체는 거울상이성질체(광학이성질체, enantiomer)와 부분입체이성질체(diastereomer)로 구분되고 부분입체이성질체에는 기하이성질체(cis, trans)가 포함되어 있다.

● 구조 이성질체

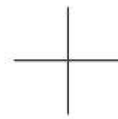
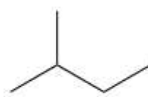
: 분자식은 같지만 구조와 성질이 다르다

<ex> $C_5H_{12} \rightarrow I.H.D = 0$: 단일결합으로만 구성



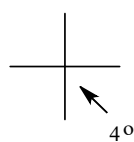
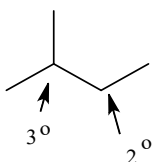
b.p
m.p

1등



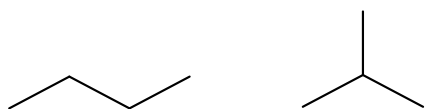
1등

cf) 탄소의 차수 : 어떤 탄소 옆에 탄소가 1개 붙어 있으면 1차 탄소 2개 붙어 있으면 2차 탄소 3개 붙어 있으면 3차 탄소 4개 붙어 있으면 4차 탄소이다. 구체적으로는 다음과 같다.



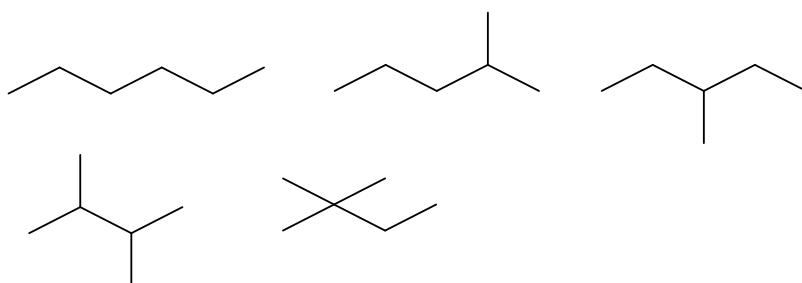
① C₄H₁₀의 구조이성질체

불포화도가 0이므로 단일결합으로 구성되어있는 화합물이다. 구체적으로는 다음 2개의 화합물이 있다.



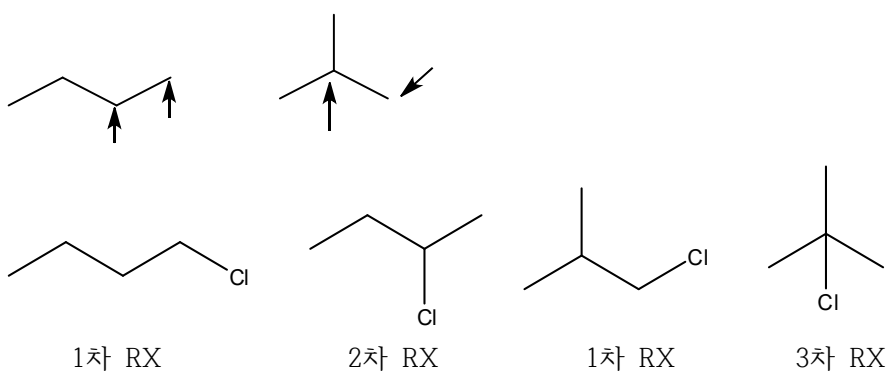
② C₆H₁₄의 구조이성질체

불포화도가 0이므로 단일결합으로 구성되어있는 화합물이다. 구체적으로는 다음 5개의 화합물이 있다. 또한 C₇H₁₆의 구조이성질체의 개수는 9개이다.



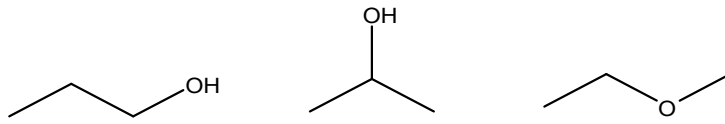
③ C₄H₉Cl의 구조이성질체와 차수

C₄H₉Cl의 불포화도는 0이므로(-Cl은 -H와 동일하게 취급하므로) 단일결합 화합물임을 의미한다. 즉 가능한 C₄H₁₀의 구조는 다음 2개이며 가능한 C₄H₉Cl의 구조는 아래 그림에서 화살표가 있는 탄소에 Cl이 붙은 4개가 있다. RX에서는 X가 붙어 있는 탄소 바로 옆에 붙어 있는 탄소의 개수가 1개이면 1차, 2개이면 2차 3개이면 3차 RX이다.



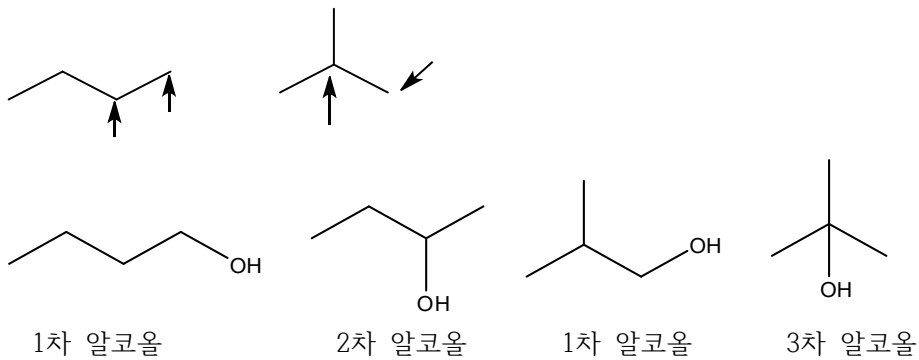
④ C₃H₈O의 구조이성질체

불포화도가 0이므로 단일결합으로 구성되어 있고 알코올과 ether 두 가지 화합물이 가능하므로 3개의 구조이성질체를 가진다.

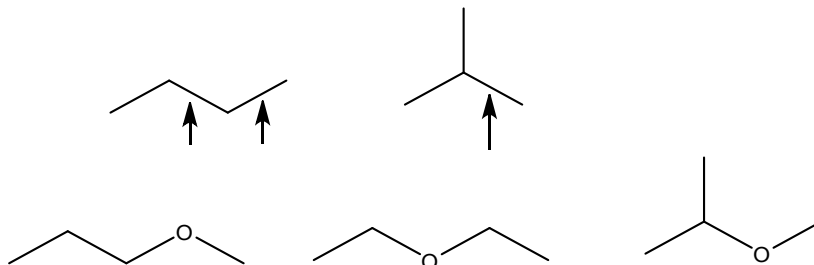


⑤ C₄H₁₀O의 구조이성질체와 알코올의 차수

C₄H₁₀O의 불포화도는 0이므로(O는 불포화도에서 무시하므로) 단일결합 화합물임을 의미한다. 즉 가능한 C₄H₁₀O의 구조는 다음 2개이며 가능한 알코올의 구조는 아래 그림에서 화살표가 있는 탄소에 OH가 붙은 4개가 있으며 ROH에서는 -OH가 붙어 있는 탄소 바로 옆에 붙어 있는 탄소의 개수가 1개이면 1차, 2개이면 2차 3개이면 3차 알코올이다.



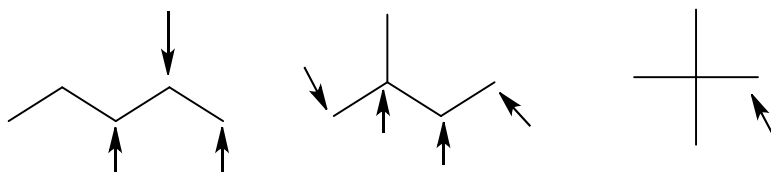
C₄H₁₀O의 구조이성질체 중에는 ether 화합물도 가능하다. 마찬가지로 C₄H₁₀O의 구조에서 화살표가 있는 곳에 O가 끼어 들어간 구조가 가능하며 가능한 ether의 개수는 3개이다.

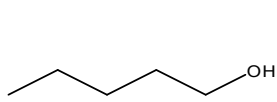


그러므로 C₄H₁₀O의 총 구조이성질체의 개수는 7이다.

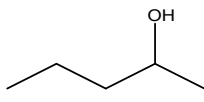
⑥ C₅H₁₂O의 구조이성질체 중 알코올의 개수

C₅H₁₂O의 불포화도는 0이므로 단일결합 화합물임을 의미한다. 즉 가능한 C₅H₁₂O의 구조는 다음 3개이며 가능한 알코올의 구조는 아래 그림에서 화살표가 있는 탄소에 OH가 붙은 8개가 있다.

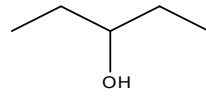




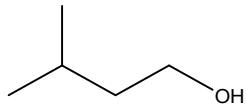
1차 알코올



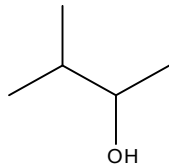
2차 알코올



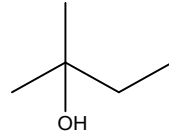
2차 알코올



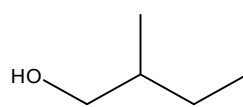
1차 알코올



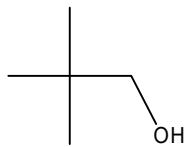
2차 알코올



3차 알코올



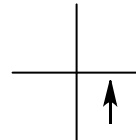
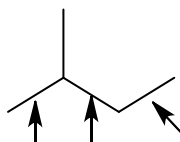
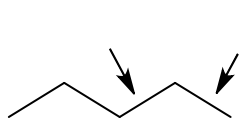
1차 알코올



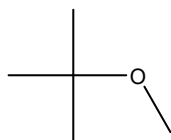
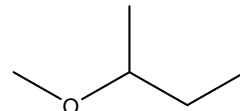
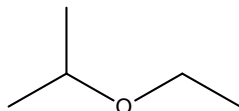
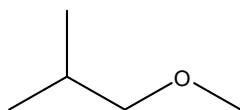
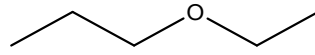
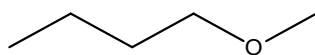
1차 알코올

⑦ C₅H₁₂O의 구조이성질체 중 ether의 개수

C₅H₁₂O의 불포화도는 0이므로 단일결합 화합물임을 의미한다. 즉 가능한 C₅H₁₂O의 구조는 다음 3개이며 화살표 부분에 산소가 끼어 들어간 구조를 그리면 쉽게 해결할 수 있다.

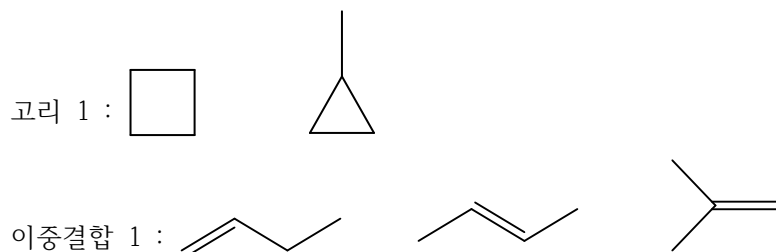


가능한 ether의 구조이성질체는 6개이다.

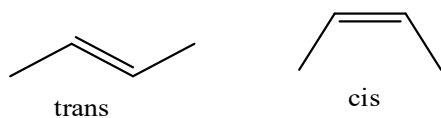


⑧ C₄H₈의 구조이성질체의 개수

C₄H₈은 일반식으로 쓰면 C_nH_{2n}으로 불포화도는 1이다. 불포화도가 1이므로 가능한 구조는 고리가 1개 있거나 이중결합이 1개 있는 구조이어야 하며 가능한 구조이성질체는 총 5개가 있다.

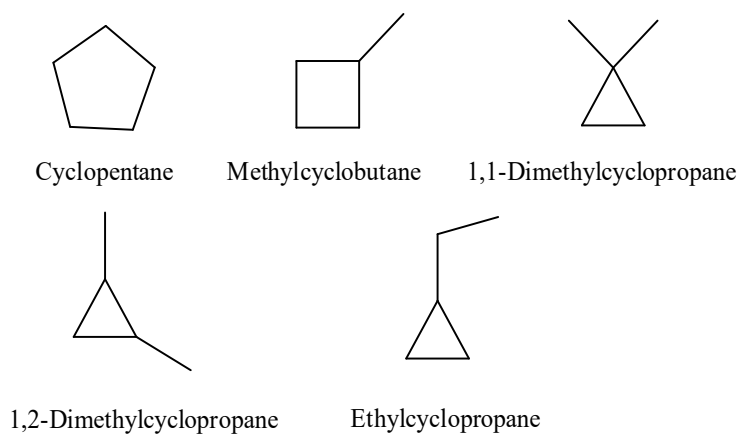


참고적으로 기하이성질체까지 포함하면 총 6개의 이성질체가 있다.



⑨ C₅H₁₀의 구조 중 고리형 구조이성질체의 개수

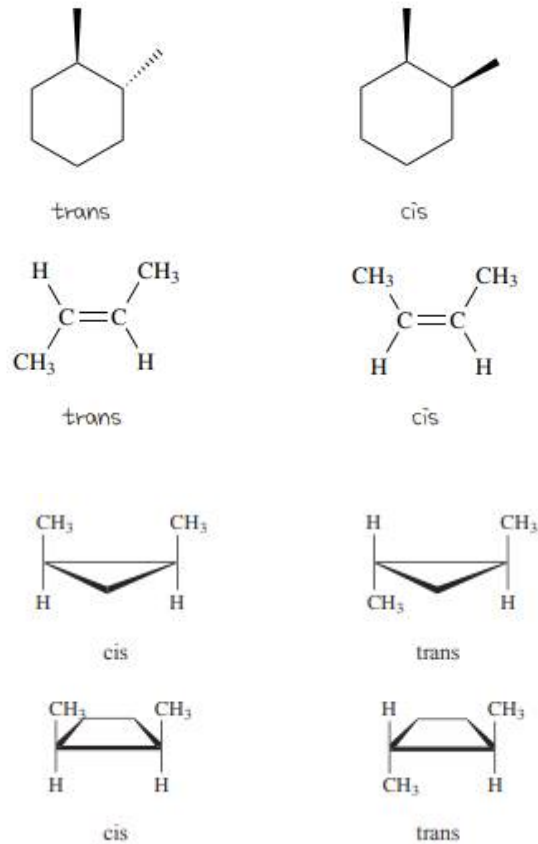
C₅H₁₀ = C_nH_{2n}이므로 불포화도는 1이다. 불포화도 1은 고리 1개 아니면 이중결합 1개인 화합물이며 이중 고리형 탄화수소는 5개로서 다음과 같다.



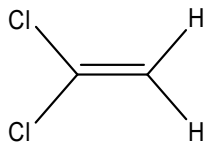
기하 이성질체 (diastereomer 중 하나)

고리형 화합물과 이중결합 화합물에서 큰 치환기가 같은 방향에 위치하는 이성질체를 cis 이성질체라고 하고 반대 방향에 위치하는 이성질체를 trans 이성질체라고 한다.

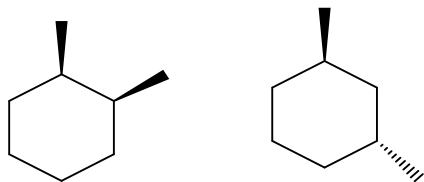
: 고리형 화합물과 이중결합에서 보임



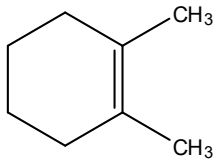
① 아래 그림과 같은 구조는 cis, trans가 아니다. 같은 자리 이중결합화합물이라고 한다.



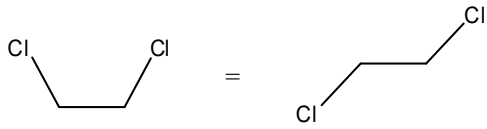
② 기하이성질체(cis, trans)는 큰 치환기가 붙어 있는 위치가 동일하되 그 방향만 반대이어야 한다. 아래의 두 화합물은 -CH₃가 붙어 있는 탄소의 위치가 다르므로 기하이성질체가 아니라 구조이성질체관계이다.



③ 아래 화합물은 이중결합과 고리가 있는 화합물이나 기하이성질체가 존재하지 않는다.



④ 단일결합 화합물은 자유롭게 회전할 수 있으므로 기하이성질체가 존재하지 않는다.



- 거울상 이성질체(광학 이성질체)

거울상과 서로 겹쳐질 수 없는 물체를 chiral이라고 하고 거울상과 서로 겹쳐질 수 있는 물체를 achiral이라고 한다.

〈예〉 오른손과 왼손

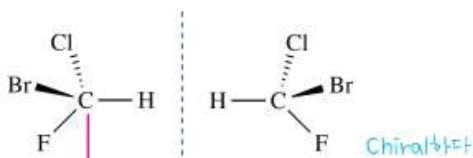


- Stereogenic Center

중심탄소에 4개의 치환기가 모두 다른 경우에 그 탄소를 stereogenic center라고 하며 chiral 탄소라고 한다.

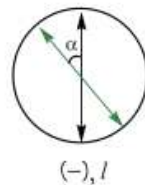
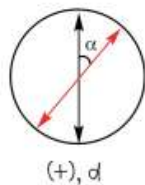
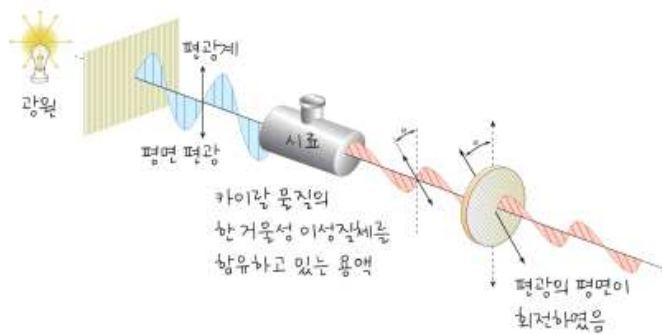


Enantiomer



Enantiomer (거울상 이성질체)

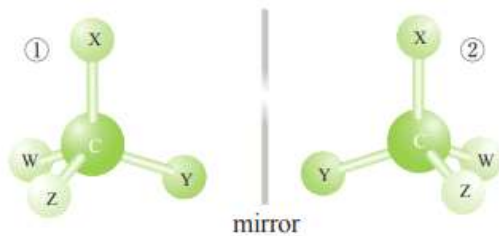
- 물리적, 화학적 성질 동일
- 다른점
 - 편광면 회전 방향
 - 다른 chiral 화합물과의 반응성



→ 편광면에서 둘 중 하나가 오른쪽으로 회전시키면, 다른 하나는 왼쪽으로 회전시킨다.

● Chiral & achiral

Chiral 화합물	Achiral 화합물
$\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{W}-\text{C}^*-\text{Y} \\ \\ \text{Z} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{W}-\text{C}-\text{Y} \\ \\ \text{Z} \end{array}$
$\text{X} \neq \text{Y} \neq \text{Z} \neq \text{W}$ 일 때	$\text{X} \neq \text{Y} \neq \text{Z} = \text{W}$ 일 때
Stereogenic center 있음	Stereogenic center 없음
분자내부에 대칭면 존재 X	분자내부에 대칭면 존재



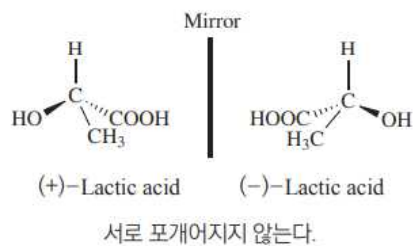
enantiomer는 거울상으로서 서로 겹쳐지지 않는 특징이 있다.

①과 ②는 서로 겹쳐지지 않는다.

이들은 탄소원자 주위의 4개의 치환기가 모두 다르며(예외 있음), 물리적·화학적 성질은 동등하나 다른 화합물이라고 볼 수 있다.

카이랄성 분자

입체중심(Stereocenter) : chiral carbon을 중심으로 4개의 결합이 각각 다른 이종 간의 치환체가 위치할 경우 서로 겹쳐지지 않는 현상이 나타내므로 입체적 성질을 띠게 된다.



탄소원자의 경우 4면체 구조로서 4개의 동종 혹은 이종의 원자와 단일결합을 한다. 이 때 치환체가 모두 다른 치환체와 결합했을 경우 서로 겹쳐지지 않는 화학적·물리적 성질은 같으나 공간 배열이 다른 이성질 현상이 나타난다.

이들의 관계를 enantiomer라고 한다.

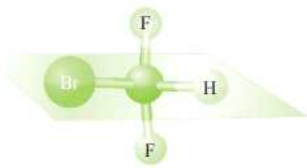
즉, 거울상으로 구별되지 않는 이성질체로서 서로 포개어지지 않는 분자 간의 입체적 구조관계이다.

비카이랄 구조에서의 대칭

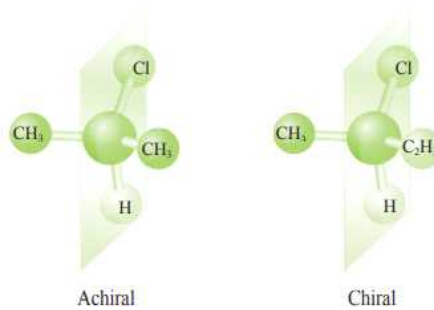
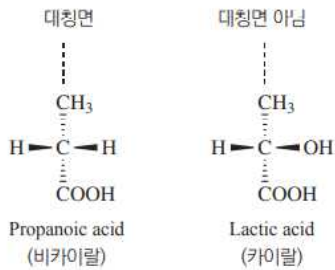
분자 내에 대칭면을 가지고 있는 경우에는 비카이랄이다. 그러므로 한 분자가 대칭면을 가지지 않으면 chiral이다. 2개 이상의 chiral 탄소가 있을 경우에 meso 화합물을 판단하기 위하여 필요하다.

<비카이랄의 예>

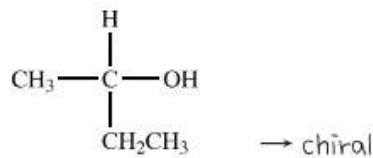
아래의 그림은 H-C-Br 분자를 하나의 면으로 보았을 경우에 두 개의 F는 서로 대칭이 될 수 있다. 그러므로 아래의 화합물은 비카이랄 화합물이다.



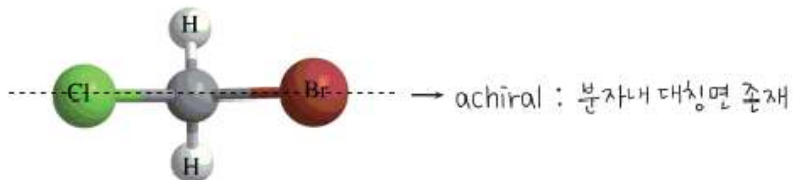
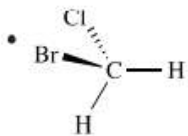
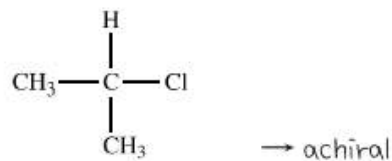
H-C-Br 이 이루는 대칭면은 브로모다이플루오로메탄분자를 양분하며 각각의 반쪽은 서로 거울상이다.



<ex> • $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$



• $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_3$



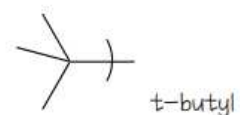
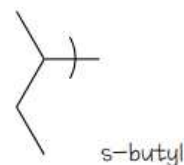
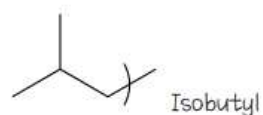
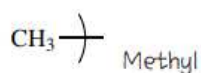
- 명명법(IUPAC)

접두어

탄소의 수	접두어	탄소의 수	접두어
1	meth-	11	undec-
2	eth-	12	dodec-
3	prop-	13	tridec-
4	but-	14	tetradec-
5	pent-	15	pentadec-
6	hex-	16	hexadec-
7	hept-	17	heptadec-
8	oct-	18	octadec-
9	non-	20	eicos-
10	dec-	30	triacont-

(1) 가장 긴 체인을 찾는다. 치환기는 개수 접두어에 -yl을 붙인다.

※ 치환기



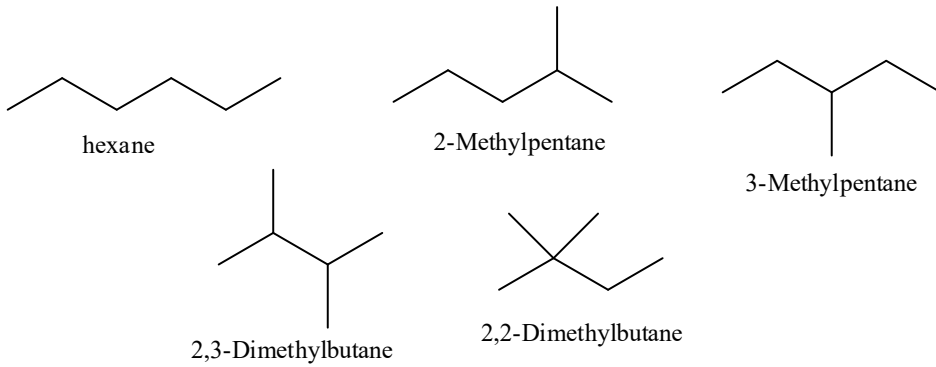
(2) 번호는 작게 한다. 사슬형 화합물의 경우에는 먼저 나오는 번호가 작아야 하고 첫 번째 번호가 같으면 두 번째 번호가 작아야 한다. 이중, 삼중결합이 있으면 우선순위가 높으므로 이중, 삼중결합의 번호가 작아져야 한다.

(3) 치환기가 2개면 di, 3개면 tri, 4개면 tetra라는 접두어를 붙인다.

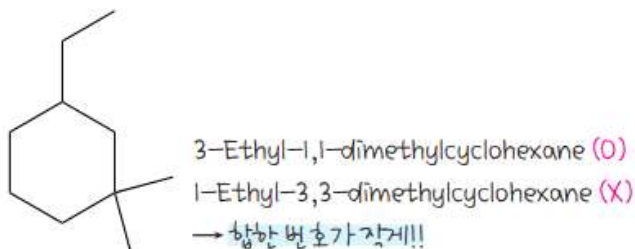
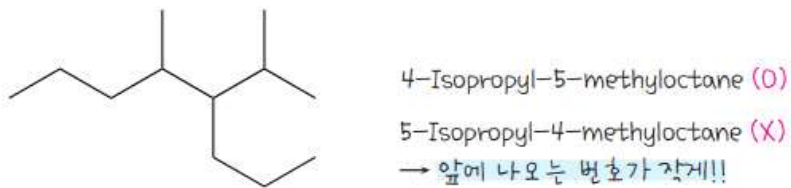
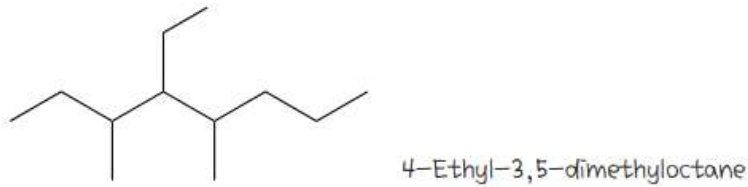
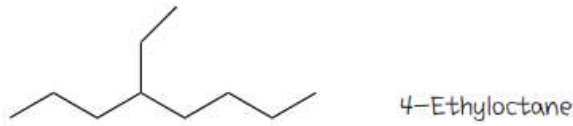
(4) 알파벳 순서의 의해서 치환기를 쓰되 개수 접두사인 di, tri, tetra 혹은 secondary, tert-의 d,t,t,s,t는 알파벳에 고려하지 않는다. 단 iso의 i는 알파벳 순서에 의한다.

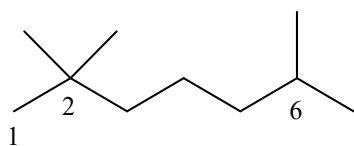
(5) alkane은 개수 접두어에 -ane, alkene은 -ene, alkyne은 -yne를 붙혀 명명한다.

(6) 명명법상의 우선순위는 다음과 같다. $-R = -X < \text{이중결합} = \text{삼중결합} < -OH$

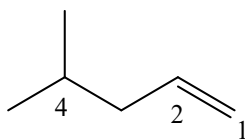


<ex>

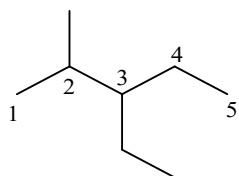




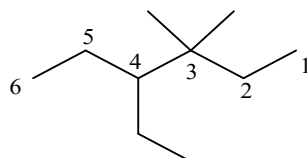
2,2,6-Trimethylheptane



4-Methyl-1-pentene
or 4-Methylpent-1-ene



3-Ethyl-2-methylpentane



4-Ethyl-3,3-dimethylhexane

[고분자 화학]

- 합성 고분자의 종류


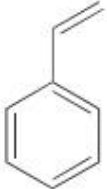
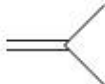

(1) 부가 중합체

반응성이 큰 중간체(양이온, 라디칼, 음이온 등)가 성장하는 사슬의 끝에 한 번에 한 분자씩 빠르게 첨가되어 얻어진다. 그러므로 사슬성장 중합체로 부르기도 한다(PE, P.V.C, P.S, P.P 등).

(2) 축합 중합체

단위체 사이의 축합반응(작은 분자를 잃으면서 결합을 형성)을 통해 얻어진다. 그러므로 단계 성장 중합체로 부르기도 한다(polyester).

- 부가(첨가) 중합체의 종류 및 단량체

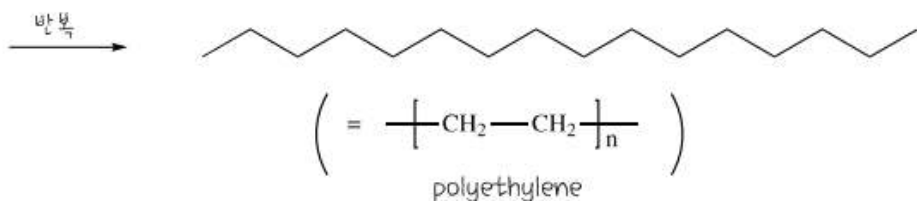
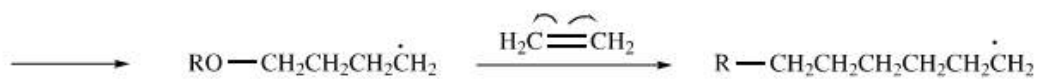
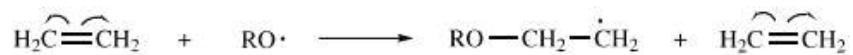
중합체	단위체	중합체의 반복단위
Polyethylene	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n$
Polypropylene		$\left[\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$
Polystyrene		$\left[\text{CH}_2-\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n$
Poly(isobutylene)		$\left[\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_n$
Poly(vinyl chloride)		$\left[\text{CH}_2-\overset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$

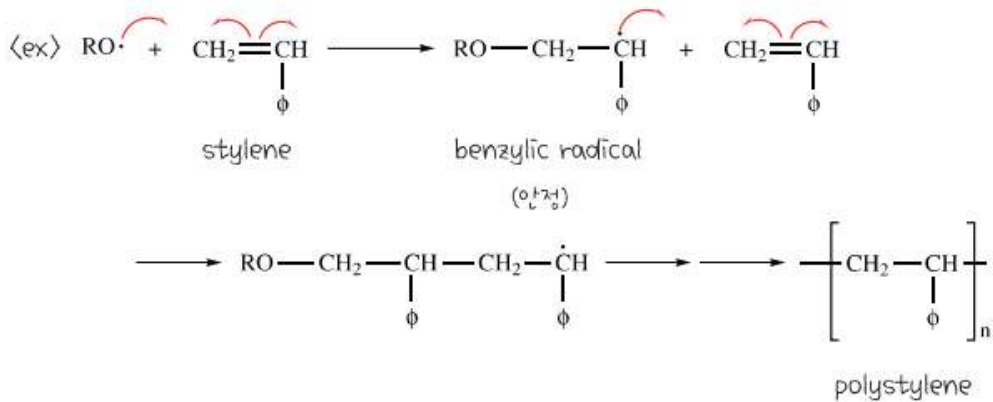
Poly(acrylonitrile)		$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right]_n$
Poly (methyl α -methacrylate)		$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{COOCH}_3}{\text{C}}} \right]_n$
Poly (methyl α -cyanoacrylate)		$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\overset{\text{COOCH}_3}{\text{C}}} \right]_n$
Poly (tetrafluoroethylene)	$\text{CF}_2 = \text{CF}_2$	$\left[\text{CF}_2 - \text{CF}_2 \right]_n$

• 첨가 중합반응의 유형

1. 라디칼 중합반응

- 개시제 : 과산화물, AIBN

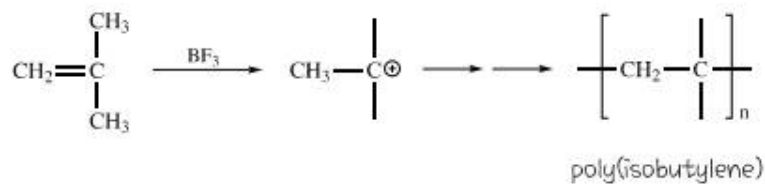
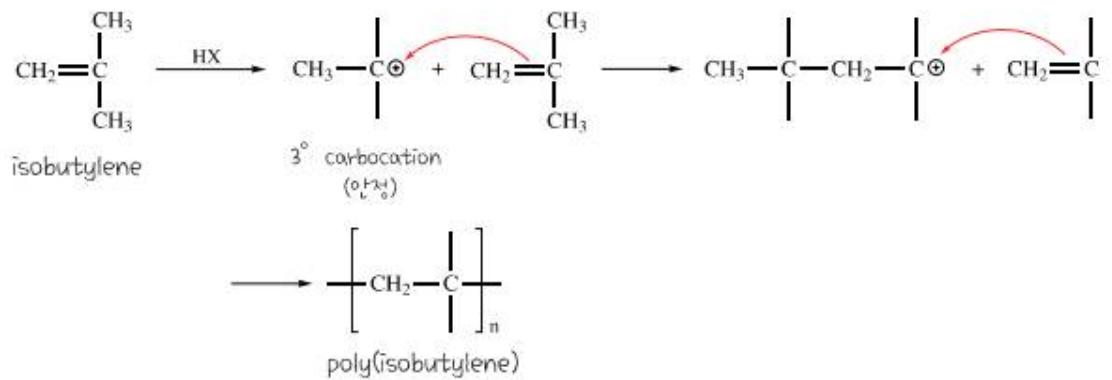




⇒ benzylic radical이 안정하기 때문에 Polystyrene이 라디칼 중합반응으로 더 잘 생성될 수 있다.

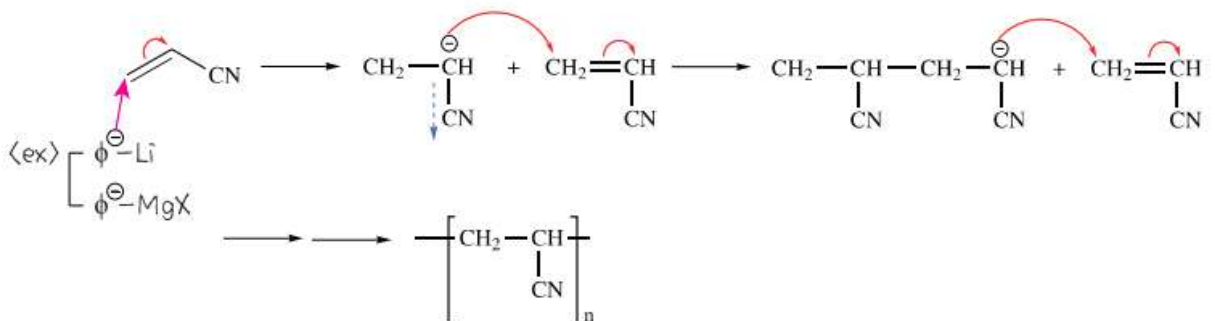
2. 양이온 중합반응 : 양이온을 매개조합

- 개시제 : 산(H-X), 음이온이 없는 Lewis 산



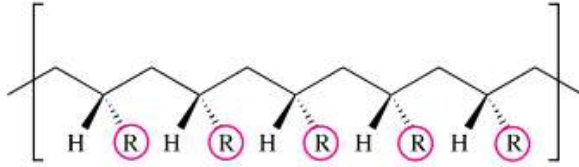
3. 음이온 중합반응 : 음이온을 매개조합

- 개시제 : ϕ-Li, ϕ-MgX

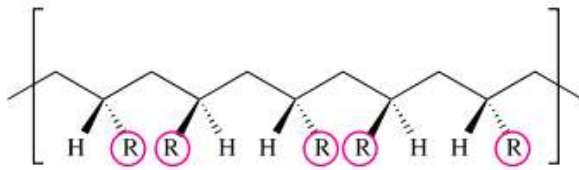


중합체의 입체화학

① isotactic (동일배열)

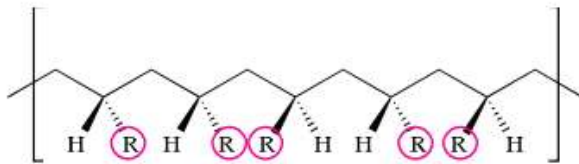


② syndiotactic (교대배열)



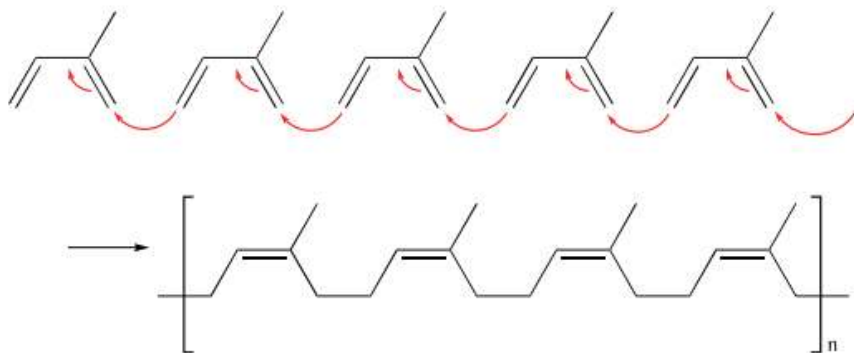
→ 규칙성이 있음, Ziegler-Natta 촉매 이용시

③ atactic (혼성배열): 규칙성 없음, 일반적인 생성물



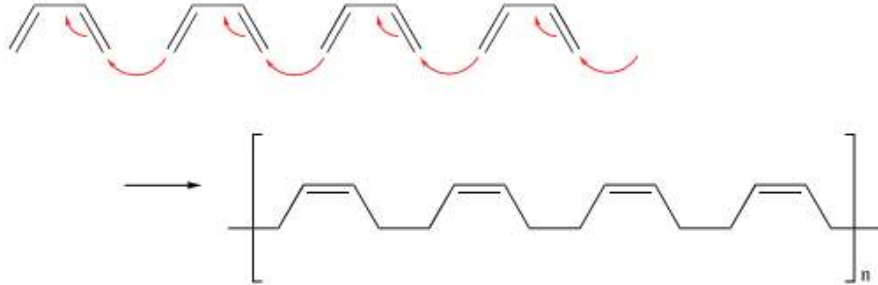
천연고무와 합성고무

① 천연고무 : cis-1,4-Polyisoprene

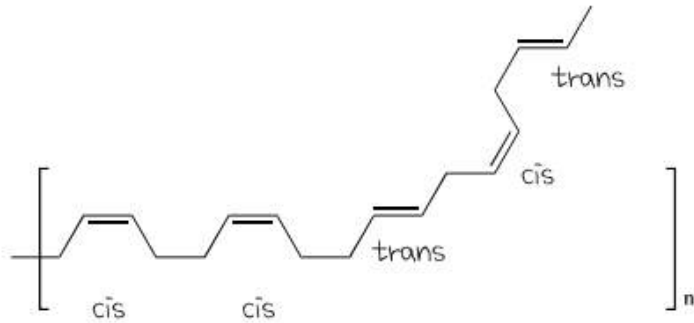


② 합성고무 : 1, 3-Butadiene

→ Ziegler-Natta 촉매를 사용하여 cis 형태를 얻을 수 있음

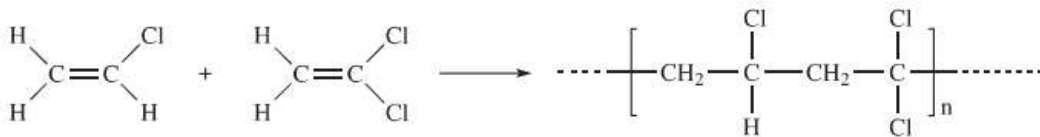
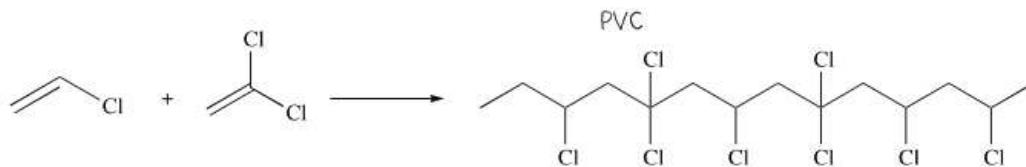
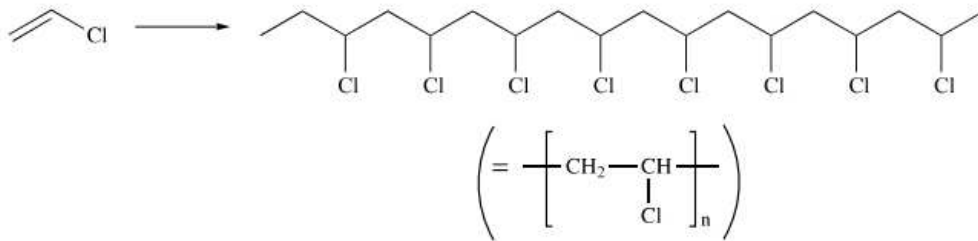


• 실제 반응 결과물 : cis와 trans가 혼합되어 존재



● 공중합체

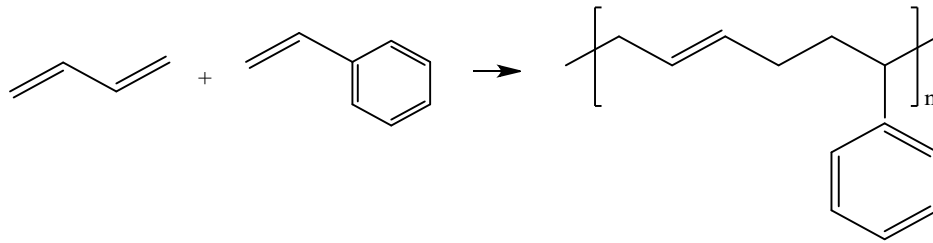
: 단위체가 2개 이상일 때



Vinyl chloride

Vinylidene chloride

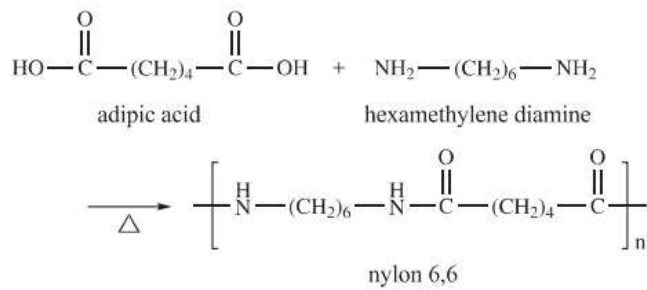
Saran



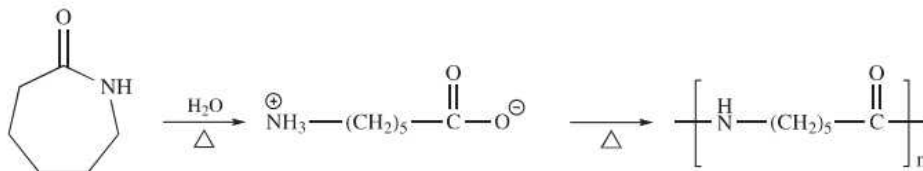
- 축합 중합체

(1) Polyamide - nylon

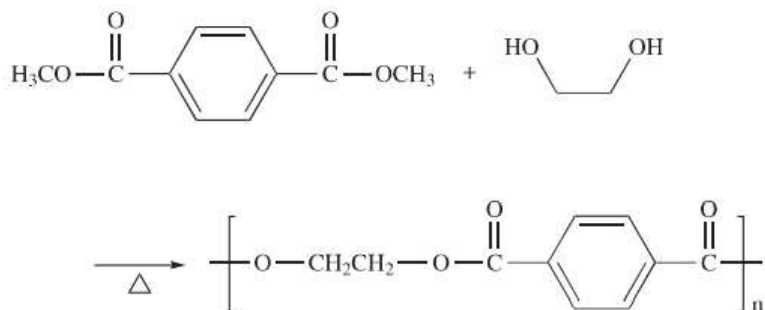
① Nylon 6,6의 제조



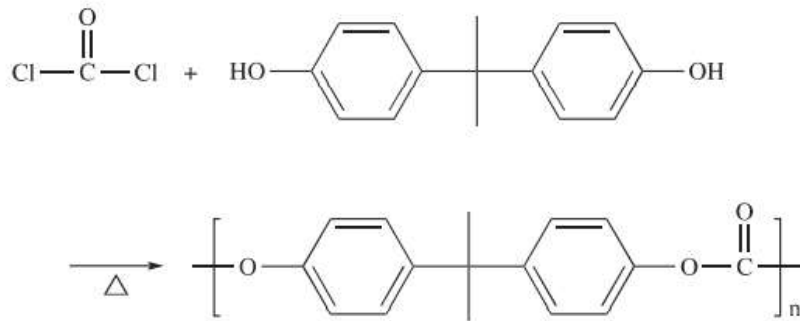
② Nylon 6의 제조



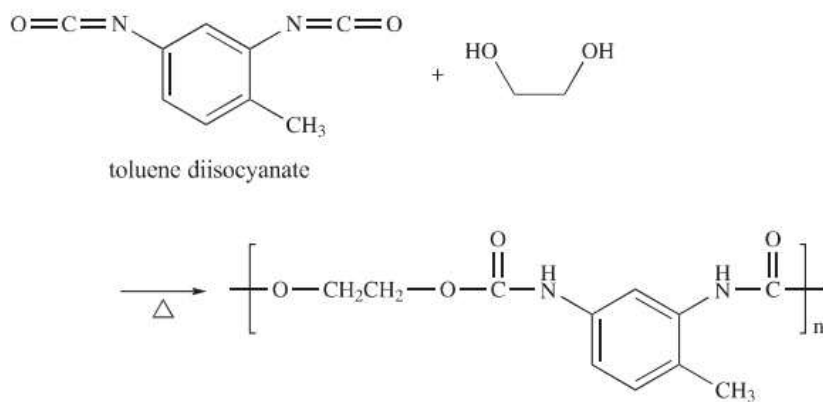
(2) Polyester



(3) Polycarbonate



(4) Polyurethane



- 고분자의 물리적 성질

(1) 열가소성 수지

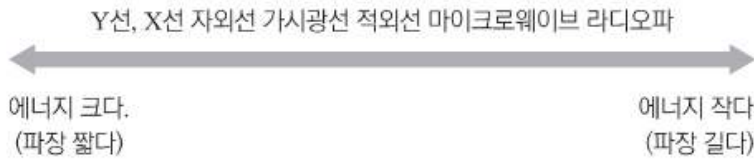
온도를 가하면 부드러워지고 적당한 조건에서 주물을 이용하여 성형할 수 있는 고분자 화합물.
(위의 모든 고분자 화합물은 열가소성 수지이다)

(2) 열경화성 수지

가교를 이룬 3차원적 구조를 갖는 것으로 가열에 의해서 분해되고 용융되지 않는 고분자 화합물.
(요소수지, 멜라민수지 등이 있다)

[분광학]

$$E = h\nu = h\frac{C}{\lambda} \quad (h: \text{플랑크 상수}, C: \text{빛의 속도}, \lambda: \text{빛의 파장})$$

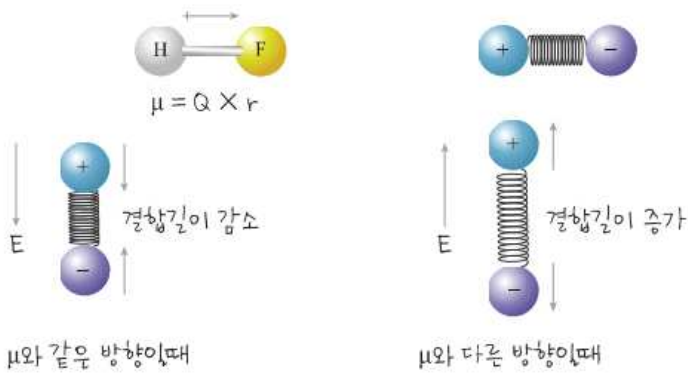


● 적외선 분광법

1. 기본

분자가 적외선 흡수 → 진동 운동 → 특정 작용기는 특정 파장의 빛 흡수 → 작용기 존재 확인

- IR 활성: 극성 분자(결합길이 가변)
- IR 비활성: 비극성 분자(결합길이 불변), 적외선 흡수 일어나지 않음



⇒ 자기장의 방향에 따라 거리가 변화하므로 μ값도 변함

$$\textcircled{1} \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M}} \quad (k: \text{힘상수}, M: \text{질량})$$

- i) 질량 大 = ν 작다 = 에너지 작다 = 파장 길다
- ii) 결합 강하다 = k 크다 = ν 크다 = 에너지 크다 = 파장 짧다

cf)

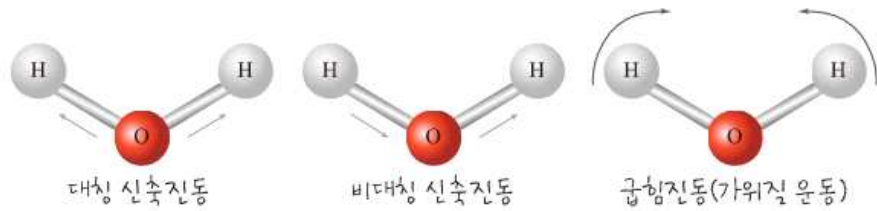
- (1) IR에서는 에너지의 단위로 주로 파수(파장의 역수, cm^{-1})를 사용하며 에너지가 작으면 파수도 작고 에너지가 크면 파수도 크다.
- (2) 결합이 강하면 k가 크고 에너지가 크므로 파수도 크다. 따라서 C-O보다는 C=O가 더 파수가 크고 C≡O가 가장 파수가 크다. 마찬가지로 C-C < C=C < C≡C의 파수의 순서를 가진다.
- (3) 질량이 크면 진동수가 작고 파수도 작으므로 C-D결합이 C-H결합보다 더 낮은 진동수를 가진다.

② 진동 방식 [신축
 굽힘

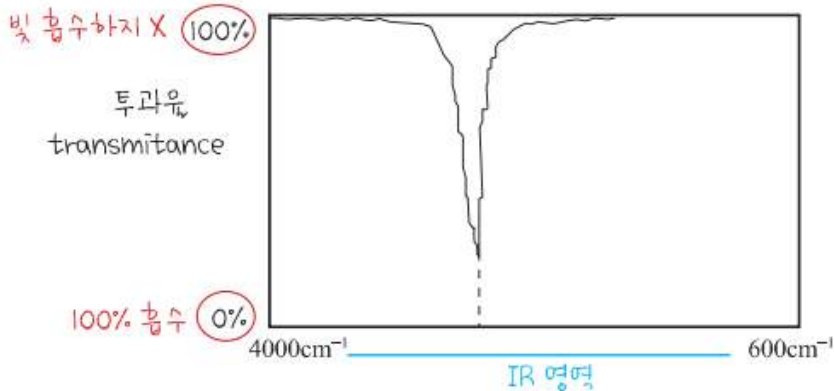
③ 진동모드 [선형 분자: $3N-5$ (N: 원자수)
 비선형 분자: $3N-6$

<ex> H_2O : 비선형 분자(굽은형), $N=3$

→ 3개의 진동모드 존재(대칭, 비대칭, 굽힘)



2. IR spectrum

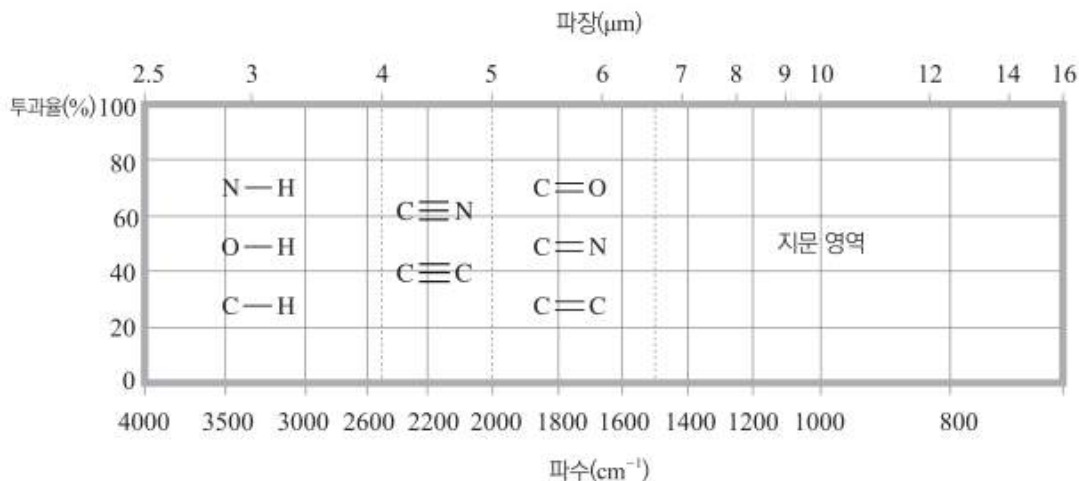


$$\bar{\nu}(\text{파수}) = \frac{1}{\lambda}$$

파수작다 → E작다
 진동수 작
 λ길다

cf) IR spectrum상에서 x축은 파수를 나타내며 파장의 역수이므로 파수가 크면 에너지가 크다는 것을 의미한다. 또한 y축은 투과율(transmittance)로서 맨 위는 100% 투과 즉 흡수 없음을 나타내고 맨 아래에는 0% 투과 즉 모든 빛을 흡수했음을 표시한다. 즉 특정 작용기가 특정 파수에서 빛을 흡수하면 특정 파수에서 피크를 보인다.

3. 특정한 작용기들의 적외선 흡수 파수

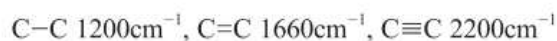


〈 네 개의 IR 스펙트럼의 영역 〉

수소와의 단일결합 영역, 삼중결합 영역, 이중결합 영역 및 지문 영역

(1) ¹탄소-탄소 결합의 신축진동

① C-C 결합의 신축진동



② conjugation이 있으면 이중결합 자체의 전자밀도를 조금 감소시켜 결합을 조금 약화시키므로 파수는 작아지게 된다.

C=C 신축진동

고립된 C=C $1640 \sim 1680\text{cm}^{-1}$

conjugation된 C=C $1620 \sim 1640\text{cm}^{-1}$

방향족 C=C 대략 1600cm^{-1}

(2) 탄소-수소 결합의 신축진동

sp C-H $3310 \sim 3320\text{cm}^{-1}$

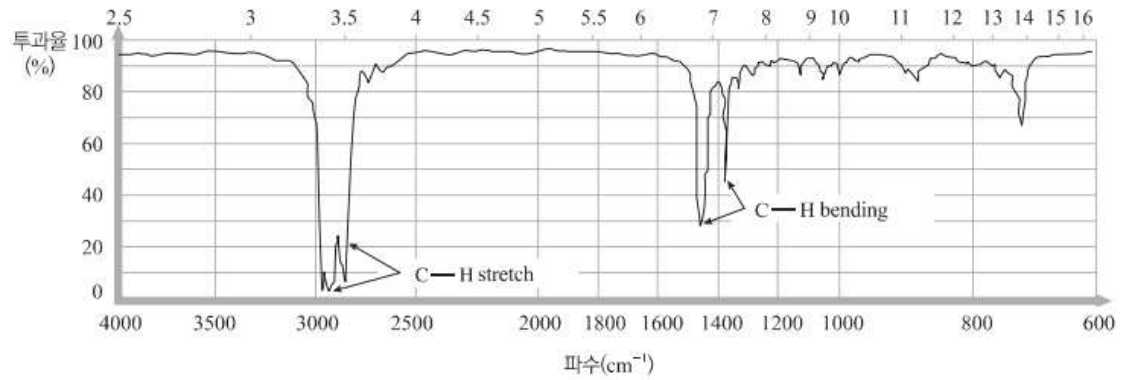
sp² C-H $3000 \sim 3100\text{cm}^{-1}$

sp³ C-H $2850 \sim 2950\text{cm}^{-1}$

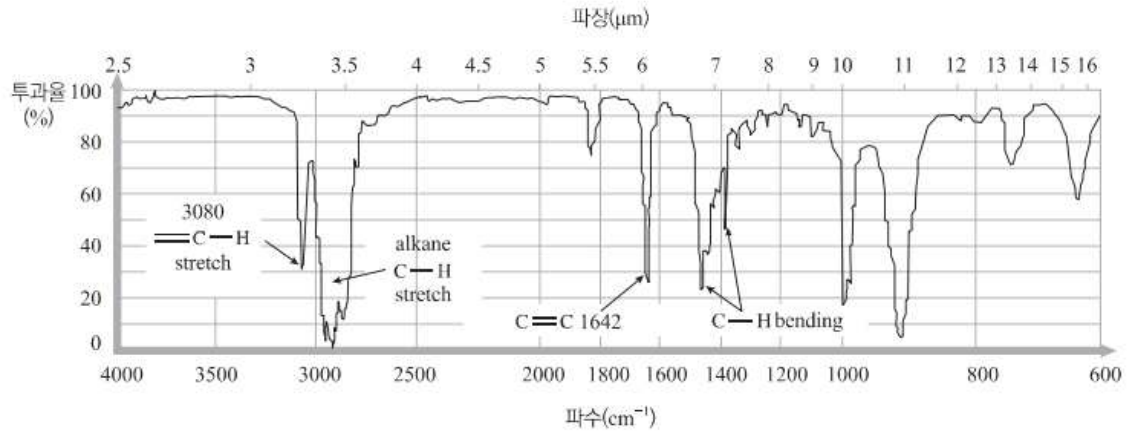
1* 일치환, 이치환 알켄은 $700 \sim 1000\text{cm}^{-1}$ 의 범위에서 굽힘진동 흡수가 일어나서 이중결합의 치환형태를 결정해준다.

1-Hexane과 같이 일치환 알켄은 $910 \sim 990\text{cm}^{-1}$ 에서 강한 특성적인 흡수띠를 가지며, 2,2-이치환 알켄은 890cm^{-1} 에서 강한 흡수띠를 가진다. 또한 삼중결합 화합물인 alkyne은 말단 알킨은 내부 알킨보다 흡수가 강하며, 3-Hexyne 처럼 대칭적인 삼중결합은 흡수가 일어나지 않는다.

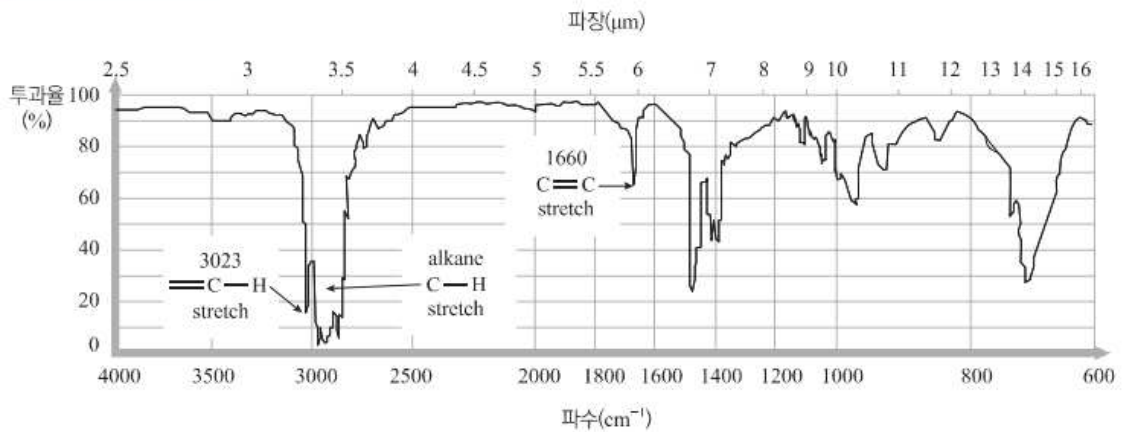
(a) n-Hexene : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$



(b) 1-Hexene : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$



(c) cis-2-Octene

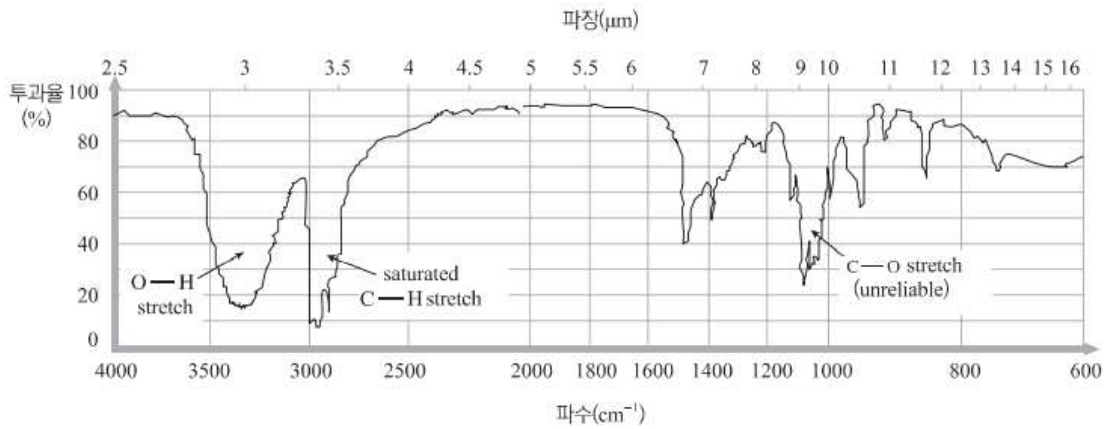


(3) 알코올과 아민의 특징적인 흡수

-O-H(알코올)	3200~3600cm ⁻¹
-O-H(카복실산)	2500~3600cm ⁻¹
-R ₂ N-H(아민)	3350~3500cm ⁻¹

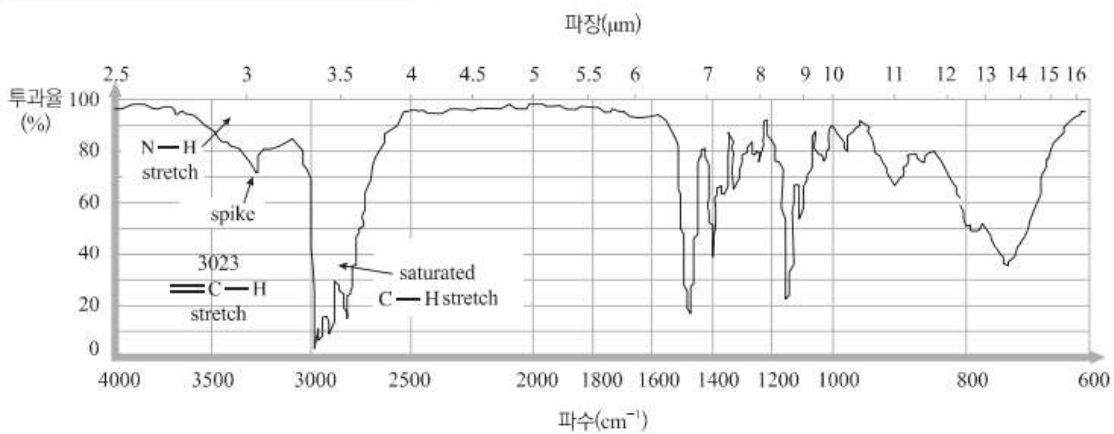
O-H 신축진동은 수소결합 배열의 다양성으로 인하여 매우 넓은 영역에서 흡수를 일으킨다. 아민의 N-H 결합도 수소결합에 의해 N-H 흡수영역이 넓어질 수 있으나, 아민에서는 넓은 N-H 신축진동 흡수 위에 한 개 이상의 날카로운 피크가 겹쳐서 나타나며, 2차 아민의 경우 1개, 1차 아민의 경우 2개의 날카로운 피크를 보여준다. 3차 아민은 N-H 결합을 가지고 있지 않으므로 피크가 관찰되지 않는다.

1-Butanol : CH₃(CH₂)₃OH



1-Butanol의 IR 스펙트럼은 3300cm⁻¹ 주위를 중심으로 넓고 강한 O-H 신축진동흡수를 보여준다. 흡수띠의 넓은 형태는 알코올 분자의 다양한 수소결합에 의한 결과이다.

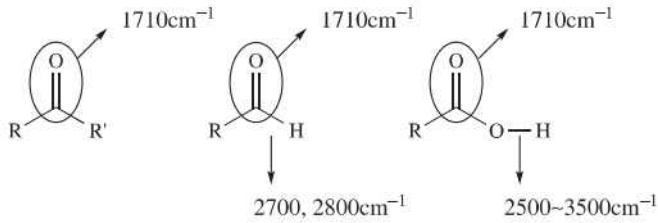
Dipropylamine : (CH₃CH₂CH₂)₂NH



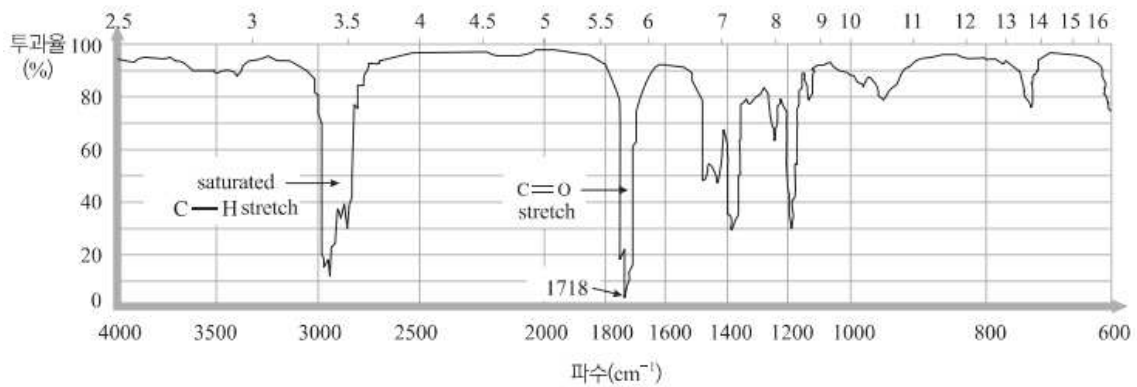
Dipropylamine의 IR 스펙트럼은 3300cm⁻¹ 근처를 중심으로 넓은 N-H 신축진동흡수를 나타낸 것이다. 이 넓은 흡수띠에 있는 가시모양의 피크를 주목해서 보라.

(4) 카보닐기의 특징적인 흡수

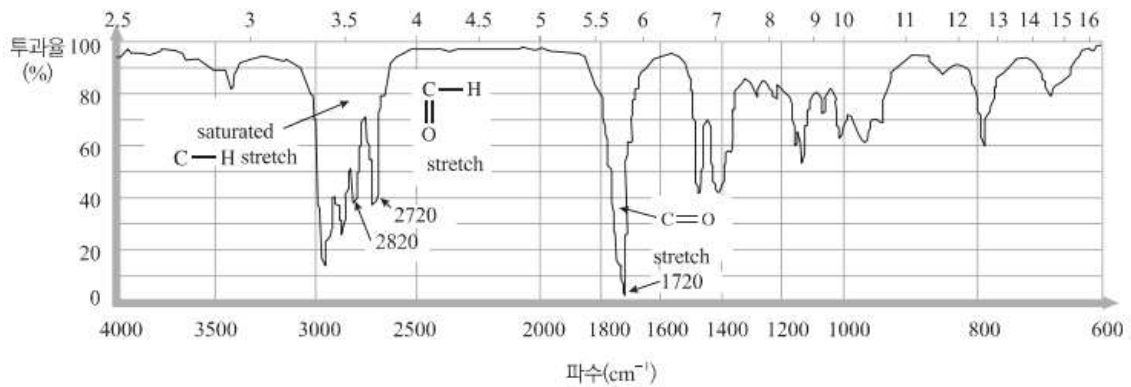
① 케톤, 알데하이드, 카복실산



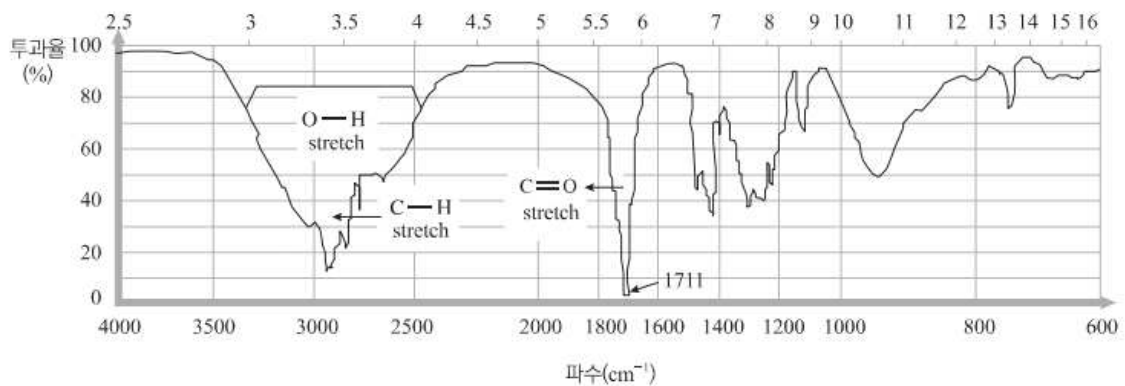
(1) 2-Heptanone



(2) Butyraldehyde



(3) Hexanoic acid

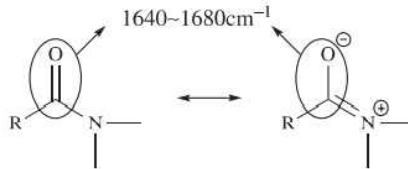


② 공명에 의한 카보닐 진동수의 감소

conjugation 케톤, 알데하이드 및 카복실산에서는 진동수가 1710cm^{-1} 정도에서 1680cm^{-1} 정도로 감소된다.

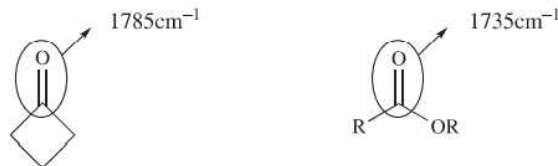


아마이드의 카보닐기는 낮은 진동수인 $1640\sim 1680\text{cm}^{-1}$ 정도에서 흡수가 일어난다. 왜냐하면 질소의 전자쌍에 의한 공명구조로 카보닐 결합이 약화되기 때문이다.



③ 높은 진동수를 가지는 카보닐 흡수

일반적인 에스터는 1735cm^{-1} 정도에서 흡수가 일어나며 작은 고리의 카보닐기의 angle strain은 C=O 이중결합의 전자밀도를 증가시켜 강하고 견고한 결합을 형성하므로 파수가 커지게 된다.



cf) 에스터는 전자를 당기는 역할을 하는 -OR로 인해서 카보닐의 파수가 증가한다. 같은 원리로 전자를 주는 치환기가 있을 때에는 파수가 감소한다. 예를 들면 아세톤의 카보닐은 약 1719cm^{-1} 이나 아세트알데하이드의 카보닐은 약 1733cm^{-1} 로서 아세톤의 메틸기의 전자를 주는 효과로 인해 카보닐의 파수가 감소된 결과이다.

(5) C-N 결합의 특징적인 흡수

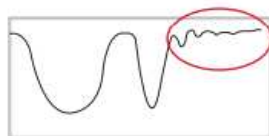
C-N 결합은 C-C 결합과 거의 유사하나 C-N 결합이 더욱 극성이므로 더 강한 흡수를 나타낸다.

C-N 1200cm^{-1} , C=N 1600cm^{-1} , C≡N 2200cm^{-1} 이상

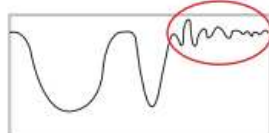
(6) 지문영역

$1400\sim 625\text{cm}^{-1}$ 까지의 영역을 지문영역(finger print region)이라고 하며 이 영역은 복잡한 피크를 나타낸다. 두 화합물이 완전히 같은 화합물이 되기 위해서는 이 영역의 피크까지도 똑같아야 하므로 동일한 물질인지를 판단할 때 비교할 수 있는 영역이다. 또한 간단한 ether 화합물은 C-O 결합이 1050cm^{-1} 근처에서 강한 신축진동흡수를 보여주므로 이 영역에서 흡수만이 보인다면 그 화합물이 ether라는 유일한 단서가 된다.

- $\text{CH}_3\text{—OH}$



- $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$



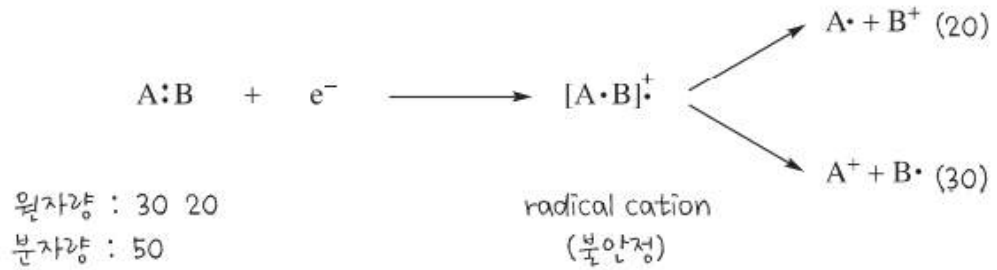
지문영역

ether, ester 그리고 alcohol 역시 $1000\sim 1200\text{cm}^{-1}$ 사이에 C-O 신축진동을 보인다.

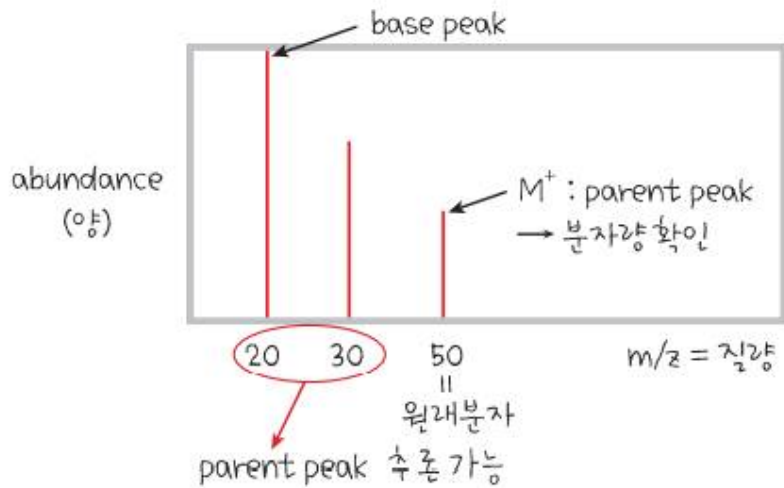
● 질량분광법

: 분자량 파악 가능

1. 기본

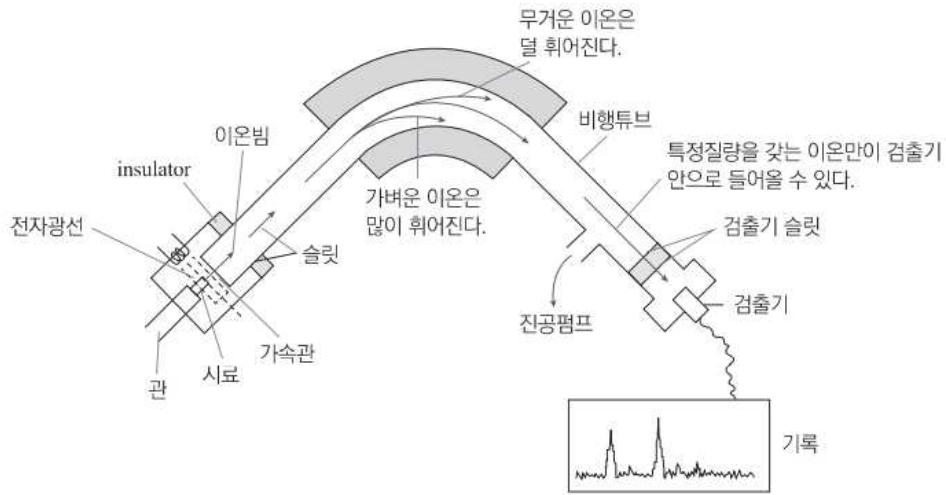


분자에 고에너지를 가진 전자를 충돌시키면 분자로부터 전자 하나를 방출시킬 수 있으며 전자 하나가 방출된 생성물은 라디칼 양이온(radical cation)이다. 이 라디칼 양이온(radical cation)은 불안정하므로 더 작은 토막으로 쪼개진다. 이때 각각의 양이온으로 하전된 입자에 대하여 질량/전하의 비 m/z 를 측정하며 z 는 항상 1이므로 m/z 값은 그 이온의 질량과 같다. 양전하를 띤 토막들만이 질량분석기에 의해서 검출된다.

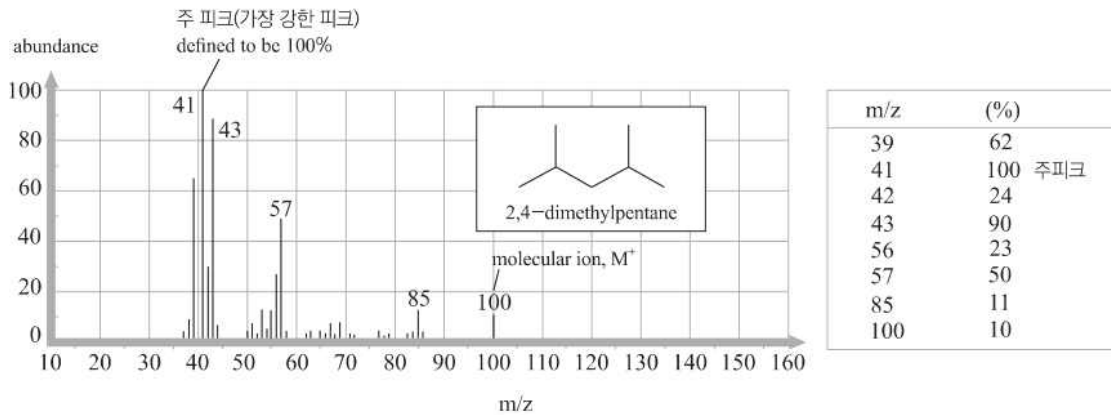


Mass spectrum에서는 x축은 질량이며 y축은 abundance를 나타낸다. 즉 x축의 값을 읽으면 질량을 알 수 있고 피크의 크기로서 검출되는 이온의 양을 비교할 수 있다. M^+ peak를 parent peak라고 하며 그 분자의 분자량을 확인할 수 있고 이 분자의 라디칼 양이온이 불안정하여 비행하는 동안 모두 깨진다면 조각 피크를 조합하여 분자량을 추론할 수 있다. Mass에서 가장 큰 peak를 base peak라고 한다.

○ 질량분석기의 구조



질량분석기에서 가벼운 이온은 많이 휘어지고 무거운 이온은 덜 휘어지게 되므로 질량에 따라 양이온을 검출할 수 있다.

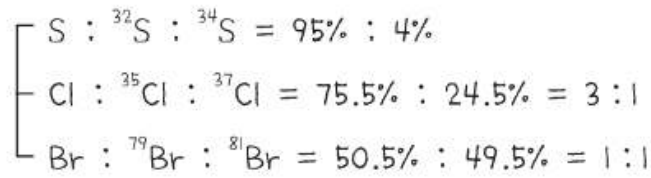


2. 동위원소를 이용한 피크의 분석

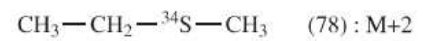
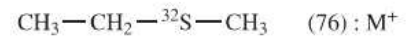
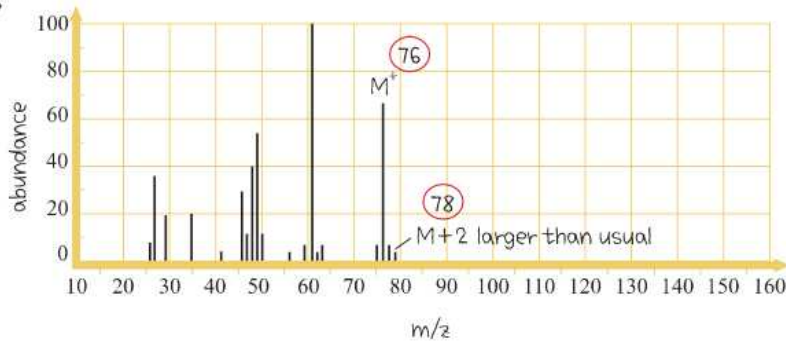
분자이온 피크(M⁺ 피크)보다 1단위 더 무거운 피크를 M+1 피크라고 하고, 2단위 무거운 피크를 M+2 피크라고 한다. 자연계에 동위원소 중 S, Cl, Br 등은 그 동위원소의 함량이 상당히 크며 동위원소의 함량에 해당하는 만큼의 크기로 피크가 관측될 수 있다.

- Br M+2는 M⁺의 피크와 거의 비슷한 크기
- Cl M+2는 M⁺의 1/3 정도의 크기
- S M+2는 관측될 수 있음

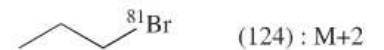
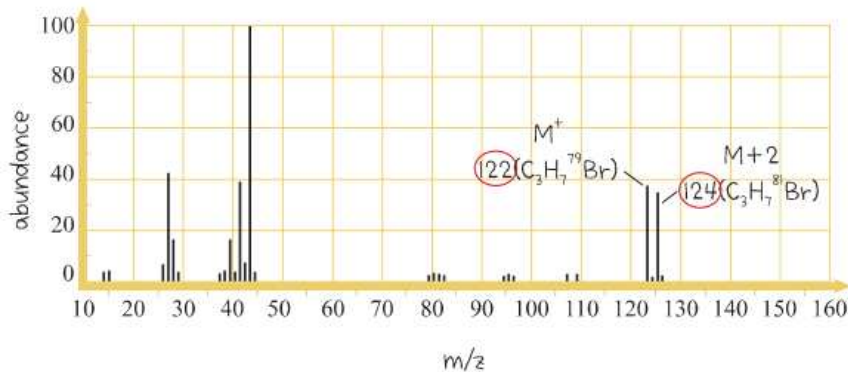
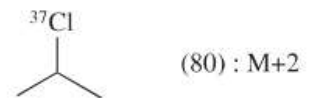
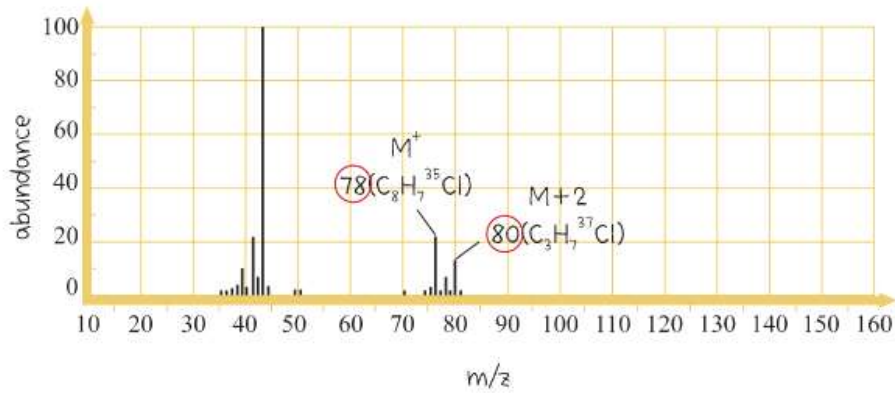
2. 동위원소 피크를 이용한 분석



<ex>



→ 분자 내에 황이 존재함을 의미 ; M+2 peak가 존재하므로



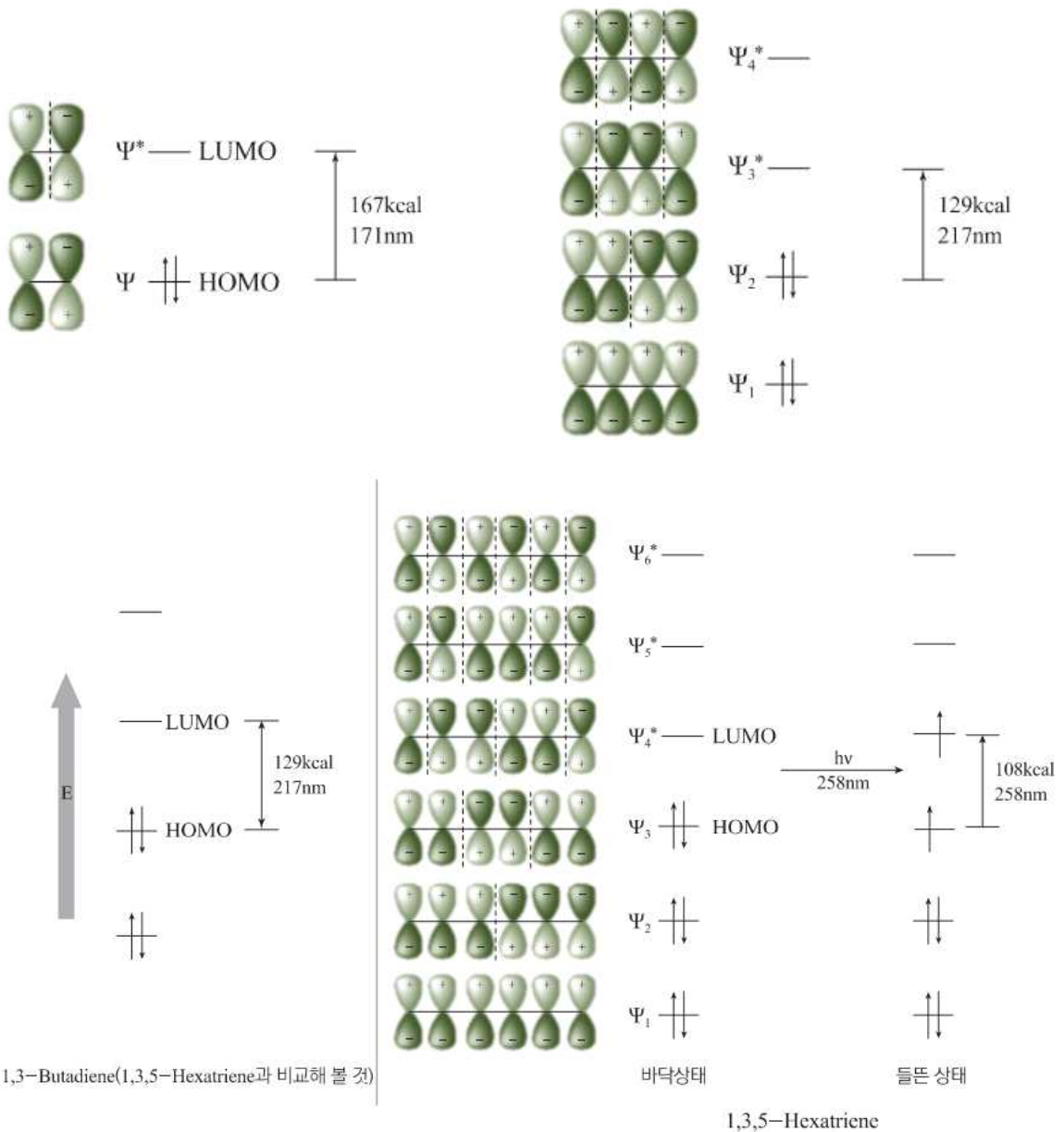
cf) M⁺ peak와 M+2 peak가 3:1의 비로 보이면 분자 내에 Cl이 1:1의 비로 보이면 Br이 분자 내에 포함되어 있음을 알 수 있다.

자외선-가시광선(UV-VIS) 분광법

1. 기본개요

분자가 가시영역이나 자외선영역의 에너지를 흡수하면 전자들뜸이 일어난다. 이 전자가 들뜨는 파장을 측정하면 분자 내의 짝지은 이중결합의 유무를 판단할 수 있다.

1,3-Butadiene에서 π 전자를 들뜨게 하는 데에는 에틸렌에서의 π 전자를 들뜨게 하는 것보다 적은 에너지가(긴 파장) 필요하다. 왜냐하면 분자 오비탈 간의 에너지 차이가 적기 때문이다. 같은 이유로 1,3,5-Hexatriene의 경우에는 전자전이에 더 긴 파장이 필요하다. 즉, conjugation이 많아지게 되면 각 오비탈 간에 에너지 차이가 적어지게 되고 가시영역의 파장으로도 전이가 가능하게 된다. 그러므로 conjugation이 많으면 화합물은 색을 띠고 있다.



2. UV spectrum

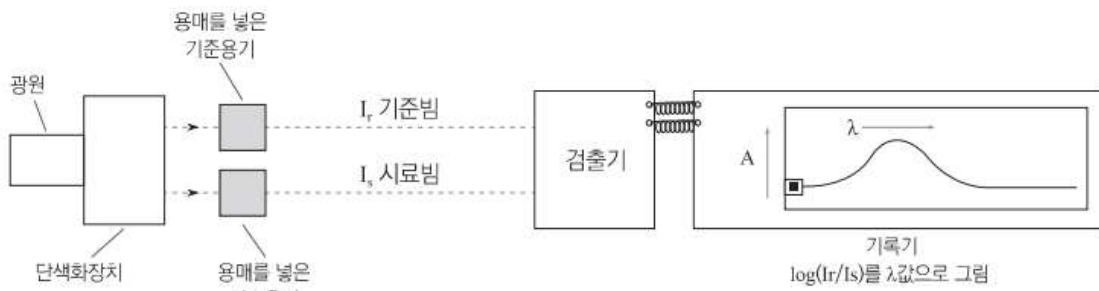
UV 스펙트럼에서는 검출기는 시료빔(I_s)에 비교하여 기준빔(I_r)의 강도비를 측정하며 log값을 흡광도 A라고 하며 파장에 따른 그래프를 그려낸다. Beer 법칙에 따라 흡광도 A는 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$A = \log(I_r/I_s) = \epsilon cl$$

ϵ : 시료의 몰흡광계수, 시료가 어떤 파장에서 얼마나 강하게 빛을 흡수하는가의 척도이다.

c : 시료농도(mol/L)

l : 셀을 통과하는 빛의 투과길이(cm)



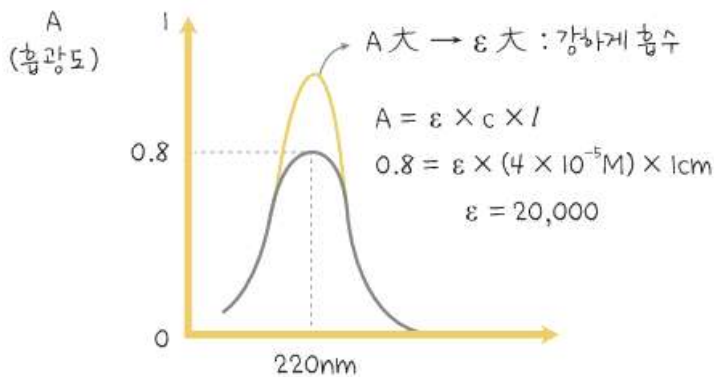
i) 시료가 빛을 흡수했을 때

$$I_s < I_r : \frac{I_r}{I_s} > 1, \log \frac{I_r}{I_s} > 0$$

ii) 시료가 빛을 흡수하지 않을 때

$$I_s = I_r \quad , \quad \frac{I_r}{I_s} = 1, \log \frac{I_r}{I_s} = 0$$

cf) 시료가 빛을 흡수했을 때에는 특정 파장에서 피크가 나타나지만 시료가 빛을 흡수하지 않았을 때에는 피크가 나타나지 않는다.



→ 빛을 많이 흡수할수록 A값은 커진다

핵자기 공명 분광법(NMR)

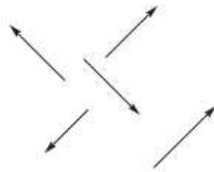
※ 관심사 : 원자핵

1. 기본

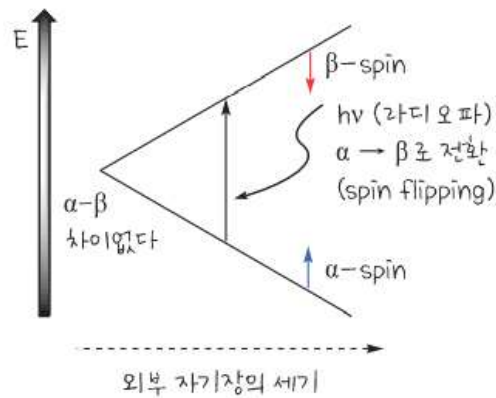
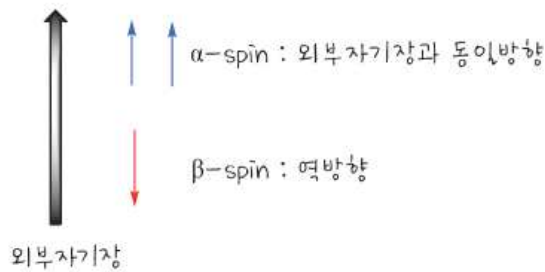
① ^{12}C , ^{16}O : 양성자, 중성자가 짝수개 → 알짜 핵 spin 0
 ^1H , ^{13}C : 양성자, 중성자가 홀수개 → 알짜 핵 spin 1/2

② 핵이 회전하면 자기장과 연관된다

③ i) 외부 자기장이 없을 때 : 핵 spin은 무질서하게 분포



ii) 외부 자기장이 존재할 때 : 핵 spin이 외부 자기장의 방향에 따라 질서정연하게 배열



: α 와 β 의 에너지 차이 \propto 외부자기장의 세기

분자에 적당한 진동수(파장)의 빛을 조사하면 α spin을 가지는 핵은 빛을 흡수하여 β spin이 되며 이것을 spin-flipping이라고 한다. NMR spectrum은 α spin상태의 핵을 β spin 상태로 바꿀 때 일어나는 라디오파의 흡수를 측정하는 것이다.

α, β spin 상태의 에너지 차이는 자기장의 세기에 비례하며, 복사의 주파수가 핵 스핀 상태들 사이의 에너지 차이와 일치하게 되면 스핀 상태와 복사가 서로 공명(resonance)한다고 하며, 시료에 의하여 복사가 흡수된다.

2. NMR 기기

NMR 기기는 유기화합물 시료를 적당한 용매(예)수소가 없는 CDCl_3 에 녹여 유리관에 넣고 자석의 두 극 사이에 놓는다. 강한 자기장에 의해 분자 내의 ^1H 과 ^{13}C 핵들은 두 가지 가능한 방향 중에서 한 쪽으로 배열하게 되고, 시료에 라디오파 에너지가 조사된다. 라디오파 복사선의 진동수를 일정하게 하고 외부 자기장의 세기를 변화시킨다면, 각 핵들은 약간씩 다른 세기의 자기장에서 공명을 일으키게 될 것이다. 민감한 검출기에 의해 라디오파 에너지의 흡수를 탐지하여 그 전기적 신호를 증폭시켜 기록지에 봉우리를 나타나게 한다.

3. 화학적 이동(Chemical shift)

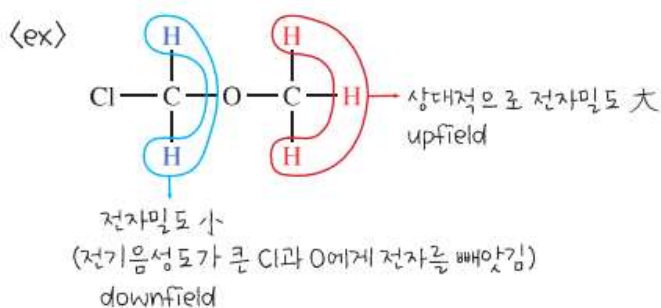
분자 내 양성자는 전자구름에 둘러싸여 있는데 자기장 내에서 이 전자들도 운동하고 있다. 이 전자의 운동에 따라 자장이 유도되는데 이때 유도되는 자장의 방향은 외부 자기장의 방향과 반대이다. 그 결과 수소의 원자핵에 미치는 알짜 자기장의 세기는 외부에서 걸어준 자장의 세기보다 조금 약해진다. 그러므로 핵은 외부에서 가해준 자기장보다 약한 자기장을 느낄 것이고 이것은 가리워졌다(shielded)고 하며, 이와 같은 가리움을 diamagnetic shielding 이라고 한다.

분자 내 각 양성자 주위의 전자적 환경은 모두 달라 핵에 미치는 가리움 효과도 각 양성자마다 차이가 있으며, 핵이 공명을 일으키기 위하여 일정한 라디오파를 흡수하는 경우 외부에서 걸어주는 자기장의 세기는 각 핵마다 다르다. 한편 외부에서 걸어주는 자기장이 일정하면 쪼여주는 라디오파의 파장이 핵마다 조금씩 달라져야 할 것이다.

이때의 변화량을 화학적 이동(Chemical shift)이라고 한다.

핵에 미치는 전자의 가리움이 작을수록 양성자에 실제 미치는 유효한 자기장의 세기는 클 것이고, 양성자를 공명에 이르게 하는 데 필요한 라디오파의 주파수는 높아진다.

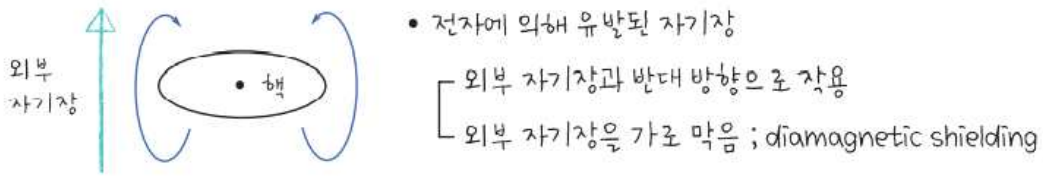
(1) 자기적 환경과 diamagnetic shielding



→ 화학적 환경, 자기적 환경이 다르다

; 전자밀도가 다르기 때문에 수소 원자핵마다 흡수하는 주파수가 다름

❖ diamagnetic shielding

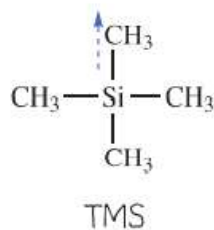


- if) 수소 주변에 전자가 많으면 = diamagnetic shielding 大
- = 핵이 느끼는 유효한 자기장 세기 小
 - = 적은 주파수로 spin flipping 가능
 - = upfield에서 peak가 측정됨
- 수소 주변에 전자가 적으면 = diamagnetic shielding 小
- = 핵이 느끼는 유효한 자기장 세기 大
 - = 큰 주파수여야 spin flipping 가능
 - = downfield에서 peak가 측정됨

(2) 화학적 이동을 측정하는 방법

화학자들은 어떤 유기화합물에서의 수소의 가리움을 비교하기 위하여 표준물질의 화학적 이동과 시료의 화학적 이동을 비교한다. 이 표준물질로서 $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ (TMS)라는 물질을 사용한다. TMS에서 C는 Si 보다 전기음성도가 크므로 CH_3 기의 전자밀도는 커지며 전자에 의한 가리움 효과 또한 크므로 대부분의 유기화합물보다 높은 장에서 피크가 나온다.

❖ chemical shift 값(δ) : TMS를 기준으로 한 상대적인 값

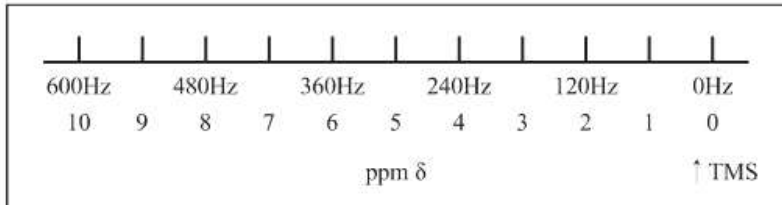


차트에서 스펙트럼의 방향은 TMS 피크가 0가 나오도록 조정하며 자기장의 세기에 무관한 단위로써 ppm을 사용하여 화학적 이동을 나타낸다. NMR 도표에서 델타(δ)척도는 임의적인 척도를 눈금을 매겨 나타낸다.

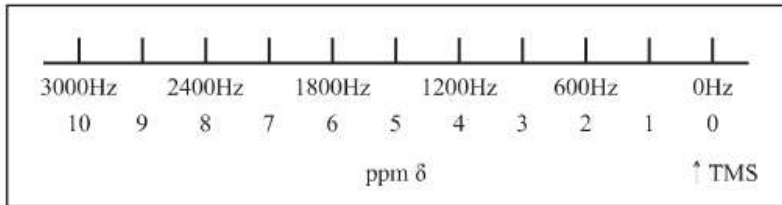
1 δ 단위는 분광기의 작동 진동수의 백만분의 1(ppm)에 해당한다. 예를 들어 시료의 ^1H NMR 스펙트럼을 200MHz의 기기로 측정한다면 1 δ 는 200Hz가 된다. 마찬가지로 500MHz기기로 측정한다면 1 δ =500Hz가 될 것이다. 또한 δ 단위로 나타낸 NMR 흡수의 화학적 이동은 사용한 분광기의 진동수에 관계없이 일정하다.

$$\text{화학적 이동}(\delta, \text{ppm}) = \frac{\text{신호의 위치} - \text{TMS 피크의 위치}}{\text{분광기주파수}} \times 10^6$$

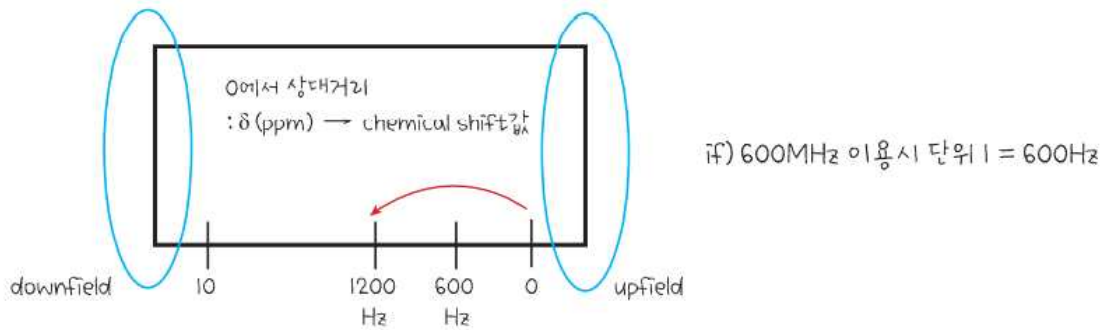
$$\text{화학적 이동}(\delta, \text{ppm}) = \frac{\text{TMS로부터 낮은 장 영역으로 전이}(\text{Hz})}{\text{분광계의 진동수}(\text{MHz})}$$



60MHz

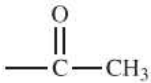

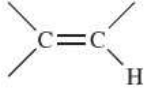


300MHz



(3) 화학적 이동값과 분자의 구조

양성자 유형		δ	양성자 유형	δ
alkane	(—CH ₃)	0.9		1.7
alkane	(—CH ₂ —)	1.3	Ph—H	7.2
alkane	()	1.4	Ph—CH ₃	2.3

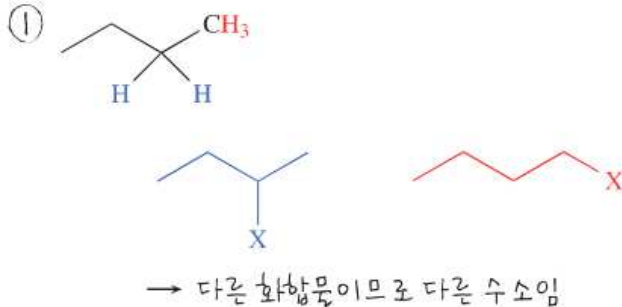
	2.1	R—CHO	9–10
	2.5	R—COOH	10–12
R—CH ₂ —X (X=halogen, O)	3–4	R—OH	variable, about 2–5
	5–6	Ar—OH	variable, about 4–7
		R—NH ₂	variable, about 1.5–4

이 값들은 모두 화학적 이동들이 이웃하는 치환체의 영향을 받으므로 대략적인 값이다.

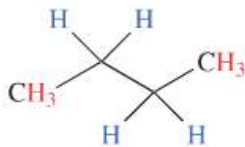
알코올의 O—H 양성자와 아민의 N—H 양성자의 화학적 이동은 농도에 의존한다. 진한 용액에서는 이러한 양성자들은 수소결합에 의해 낮은 장에서 흡수가 일어나나(3.5ppm, 4.5ppm), CCl₄와 같이 수소결합을 형성할 수 없는 용매 속에서 수소결합을 형성할 수 없을 만큼 묽어져 있다면 수소결합은 더 이상 중요하지 않으므로 약 2ppm 정도에서 관찰된다.

(4) 양성자의 동등성

: 수소 1개를 X로 바꿔주어 다른 화합물이 되면 다른 수소이다.



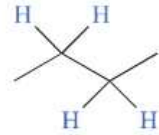
⇒ NMR peak 2개가 나옴



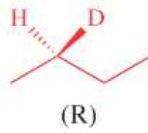
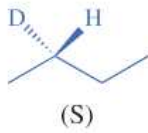
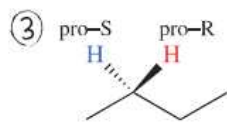
위의 양쪽끝의 CH₃의 6개의 수소는 동일한 수소이므로 6개의 H가 마치 1개의 수소와 같이 피크는 하나가 나오며 가운데 4개의 수소도 동일한 수소이므로 마치 1개의 수소와 같은 피크가 나온다.



→ 같은 화합물이므로 Homotopic proton ; 같은 peak를 가짐

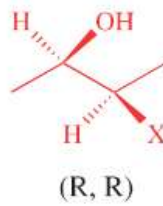
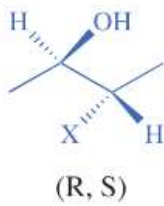
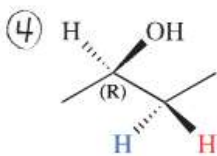


→ Homotopic proton



→ enantiomer가 얻어지므로 enantiotopic proton

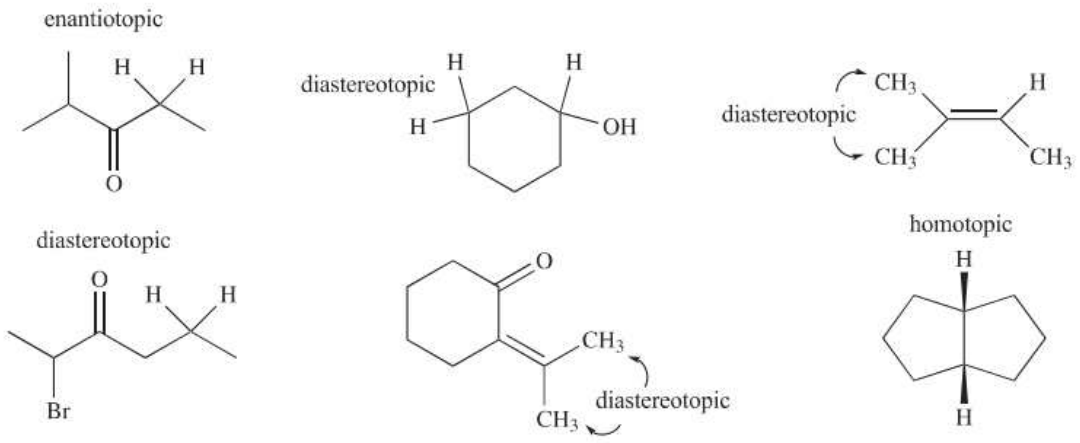
→ NMR에서는 동일한 peak가 얻어짐 ; enantiotopic proton은 구분하지 못함



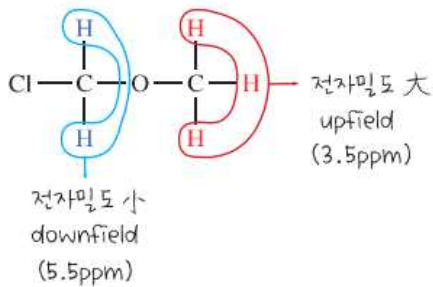
→ diastereomer가 얻어지므로 diastereotopic proton

→ NMR에서는 다른 peak가 얻어짐

○ 참고

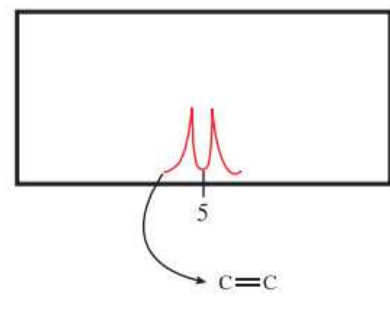
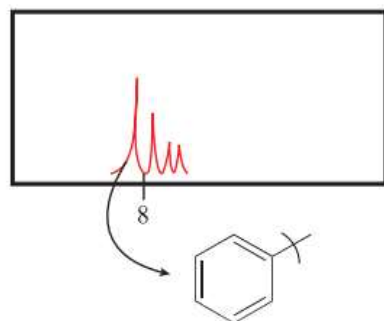
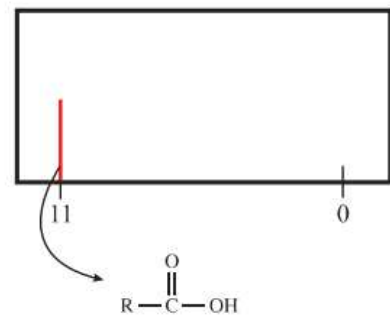
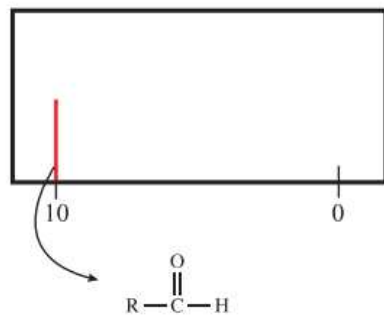


4. 수소 NMR 스펙트럼의 해석

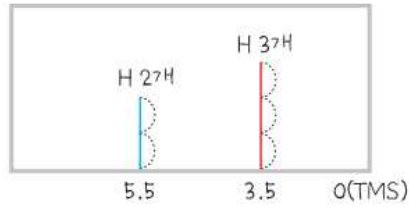


① 신호(peak)의 수 : 2개 → 자기적 환경이 다른 수소가 2종류이기 때문

② chemical shift : 작용기 파악(전자밀도에 따라 다름)

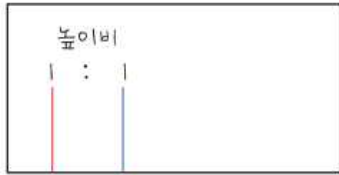
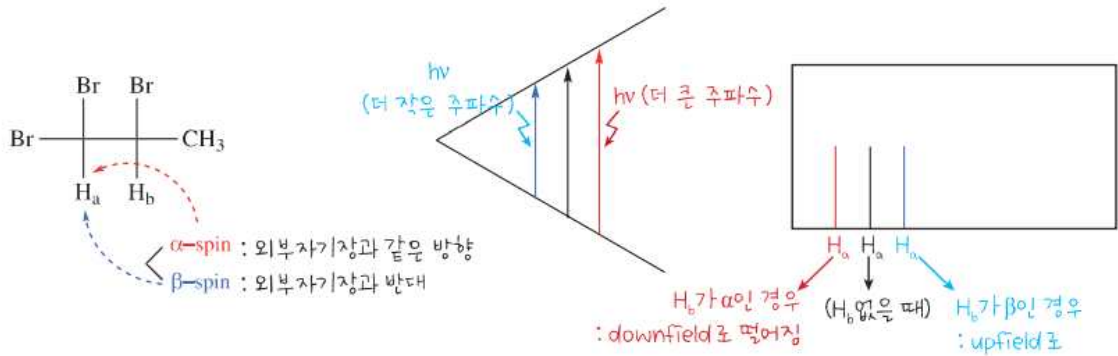


③ 신호의 크기: H의 개수비 파악



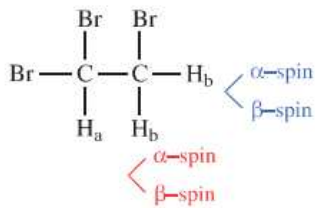
④ spin-spin splitting: H_b의 핵 spin이 시그마 결합을 통해 H_a까지 영향을 주는 현상

i) H_b가 1개일 때

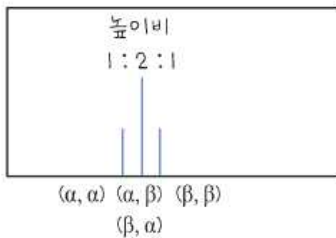


→ peak가 2개로 갈라짐

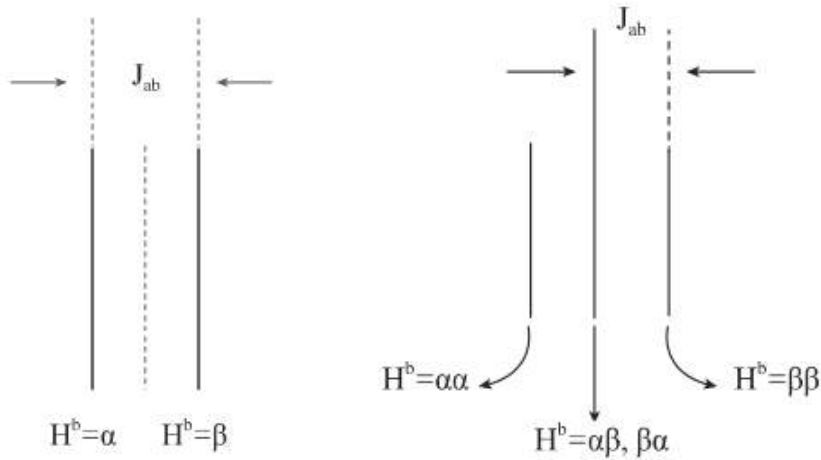
ii) H_b가 2개일 때



- 가능한 조합: (α, α) (α, β) (β, β) (β, α)



위의 경우 H_a와 H_b는 짝지었다고 표현하고 그 값은 짝지음 상수, J_{ab}(coupling constant)으로 나타낸다.



iii) H_b 가 3개일 때

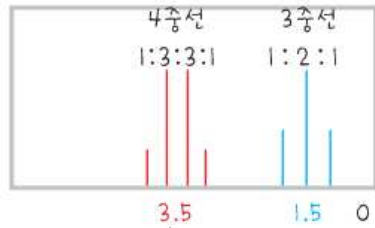
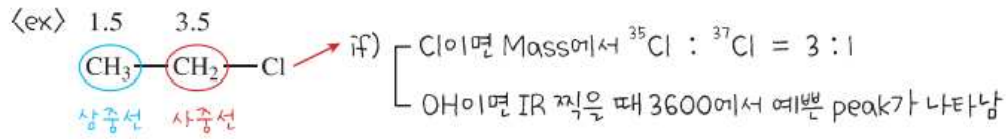
가능한 조합 : (α, α, α) (α, α, β) (β, β, α) (β, β, β)

높이비 : 1 : 3 : 3 : 1

iv) $N+1$ 규칙

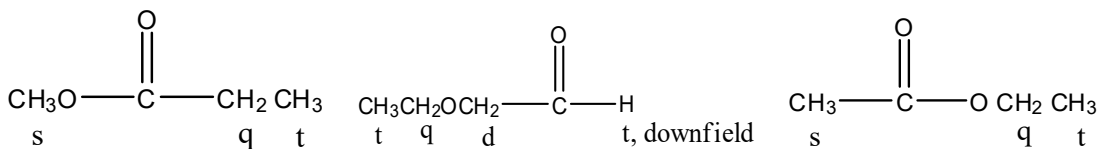
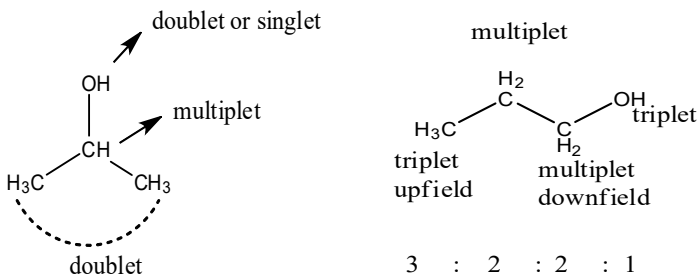
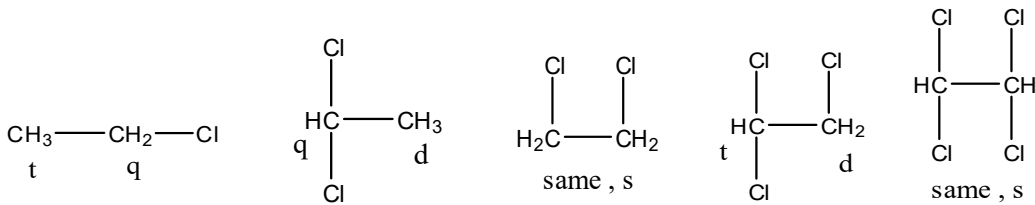
: 갈라짐 개수 = 이웃한 수소의 개수 + 1

갈라짐을 유발하는 동등한 양성자수	피크의 수 (다중도)	상대적 면적 (파스칼의 삼각형)
0	1 (단일선)	1
1	2 (이중선)	$\begin{array}{cc} 1 & 1 \\ \alpha & \beta \end{array}$
2	3 (삼중선)	$\begin{array}{ccc} 1 & 2 & 1 \\ \alpha\alpha & \alpha\beta & \beta\beta \end{array}$
3	4 (사중선)	$\begin{array}{cccc} 1 & 3 & 3 & 1 \\ \alpha\alpha\alpha & \alpha\alpha\beta & \alpha\beta\beta & \beta\beta\beta \end{array}$
4	5 (오중선)	$\begin{array}{ccccc} 1 & 4 & 6 & 4 & 1 \end{array}$
5	6 (육중선)	$\begin{array}{cccccc} 1 & 5 & 10 & 10 & 5 & 1 \end{array}$
6	7 (칠중선)	$\begin{array}{ccccccc} 1 & 6 & 15 & 20 & 15 & 6 & 1 \end{array}$

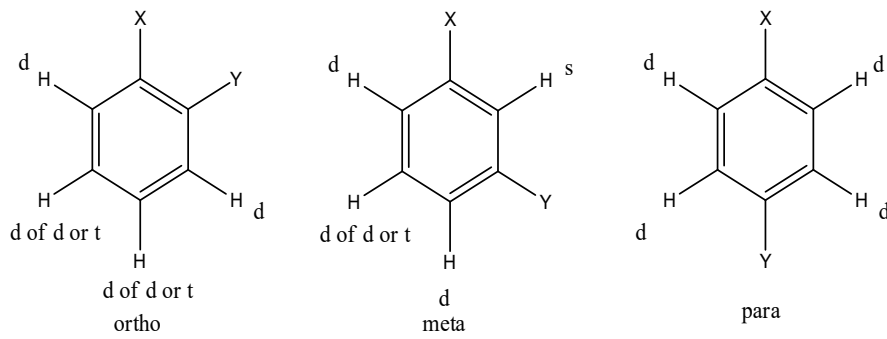


X : Halogen, O 존재 파악 가능

ex) 구체적인 화합물



에탄올에서 -OH는 시료의 순수함에 따라 이웃한 탄소의 수소와 갈라짐을 나타낼 수도 있고 아닐 수도 있다. 순수한 에탄올일 경우에는 이웃한 수소와 갈라짐을 보여 3중선을 나타낼 수 있으나, 산, 염기 또는 물에 의해 오염되어 있는 경우에는 이웃한 수소에 의한 갈라짐은 보이지 않는다. 이는 -OH의 양성자는 양성자 상호교환이 매우 빨라 평균값만이 보이기 때문이다. 그러므로 알코올이나 아민의 양성자는 D₂O에서 중수소와 교환을 하여 피크가 없어지거나 세기가 약해진다.



V) coupling constant(J) : 보통 2-15Hz의 값을 가짐

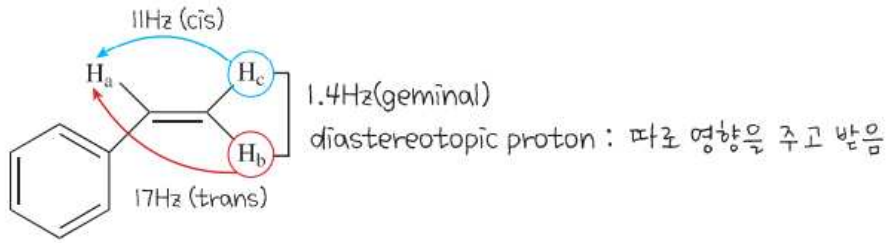
- i) 분광기의 주파수에 영향받지 않으므로 일정한 값을 갖는다
- ii) 서로 영향을 주고 받을 때 J값은 동일
- iii) 같은 수소일 때 (homotopic proton)에는 J값 없음 ; peak가 1개이므로
- iv) diastereotopic proton일 때에는 coupling 가능 $\rightarrow J = 2\text{Hz}$

○ 양성자 짝지음상수(coupling constants)의 전형적인 값

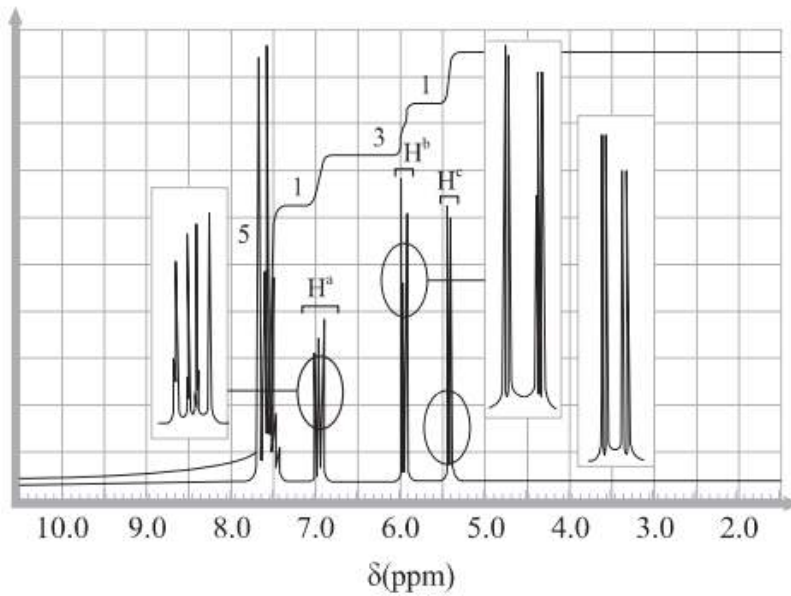
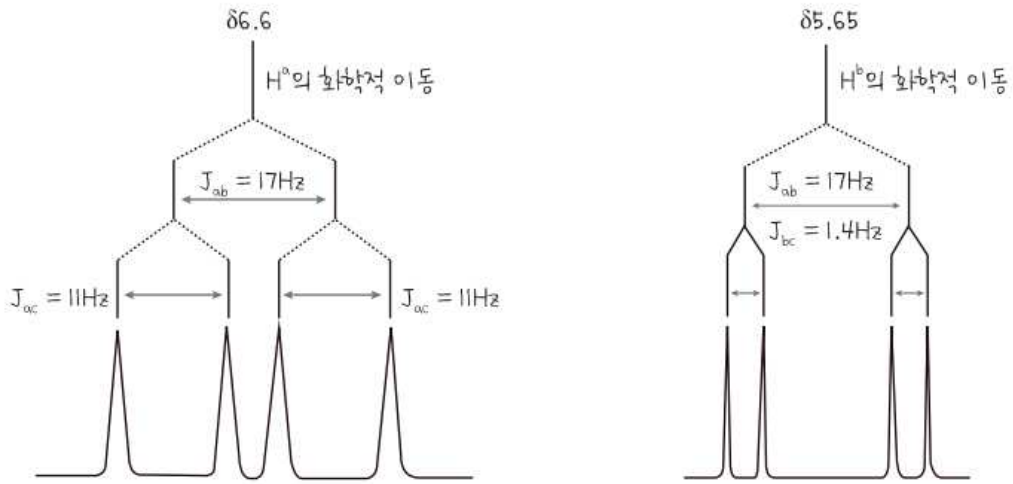
	(free rotation)	J 7Hz		J 8Hz
	(cis)	10Hz		2Hz
	(trans)	15Hz		6Hz
	(geminal)	2Hz		

5. 복잡한 갈라짐

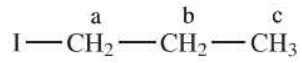
<ex>



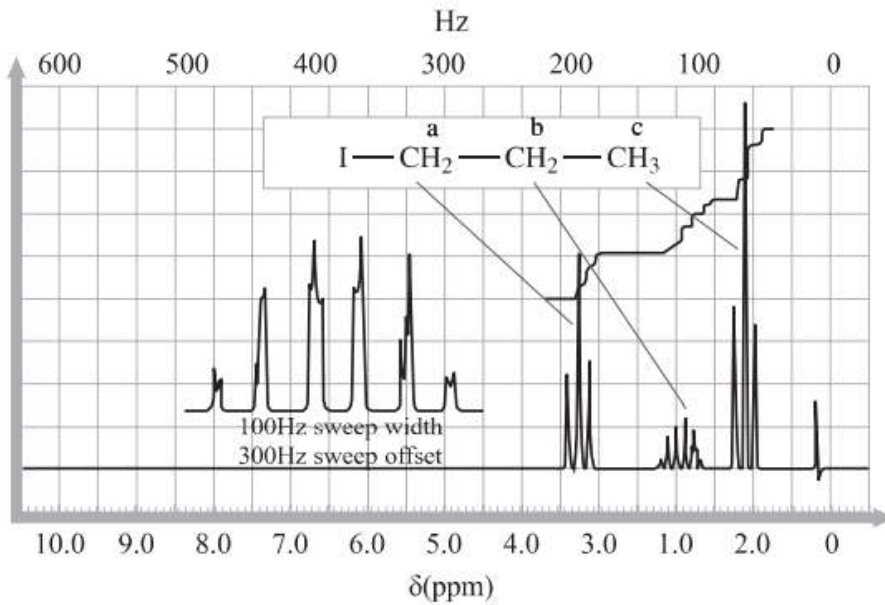
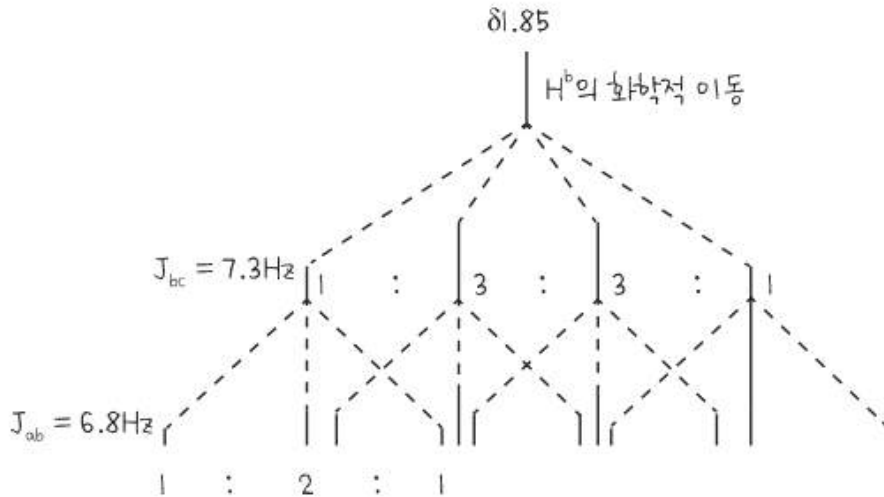
→ H_a, H_b, H_c 모두 이중선의 이중선으로 peak가 나타남



< Styrene의 NMR 스펙트럼 >



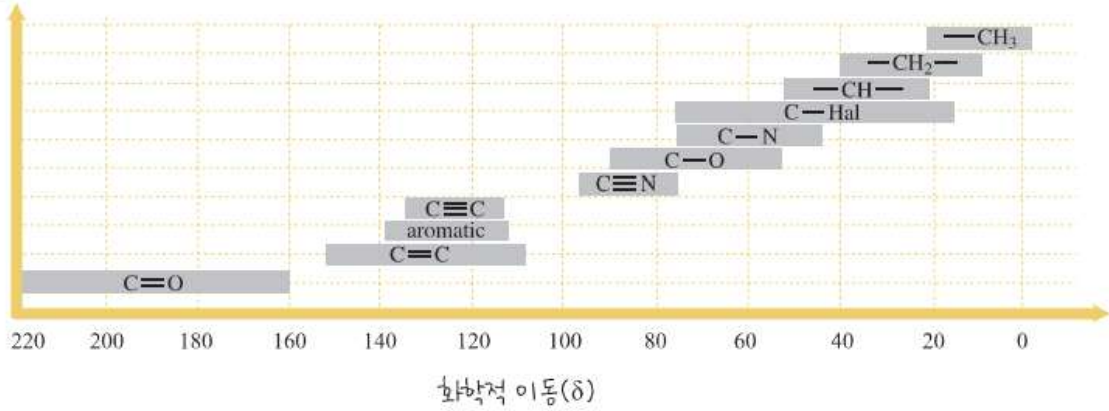
b의 수소들은 c의 수소와 $J_{bc} = 7.3\text{Hz}$ 를 가지고 분리되고, a의 수소와는 $J_{ab} = 6.8\text{Hz}$ 를 가지고 분리된다면 그 피크는 육중선을 나타내지 않고 복잡한 양상을 나타내게 된다. 엄밀하게는 12중선으로 피크가 관측된다고 볼 수 있다.



¹³C의 chemical shift

→ H의 15 ~ 20배

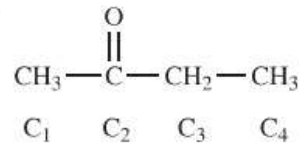
흡수의 세기



① C=C , C≡C , aromatic : 120 ~ 140δ

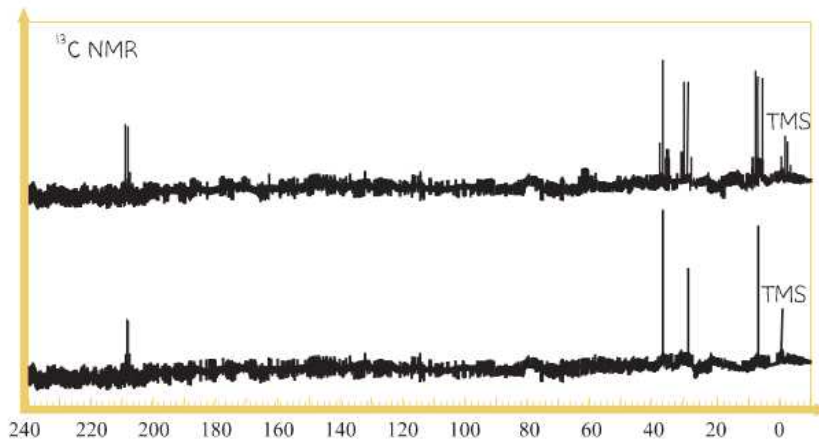
② carbonyl (aldehyde, ketone, carboxylic acid) : 160 ~ 220δ

<ex>



4중선 단일선 삼중선 4중선

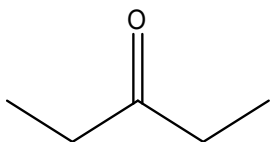
spin-spin splitting : H와 영향은 받음



• 양성자 짝지은 spectrum
→ spin-spin splitting 표현됨

• 양성자 짝퉁임 spectrum
→ spin-spin splitting이 나타나지 않음
→ 위치 파악

ex)



이 화합물을 ¹³C NMR은 3개의 peak가 보인다.