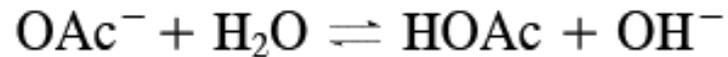


## 7.6 약한 산과 약한 염기의 염

아세트산 소듐(NaOAc) : 아세트산의 염 (짜염기) → 수소이온 받아들여 염기(OH<sup>-</sup>) 만듦



아세트산 소듐은 전해질로써 완전히 이온화 된다

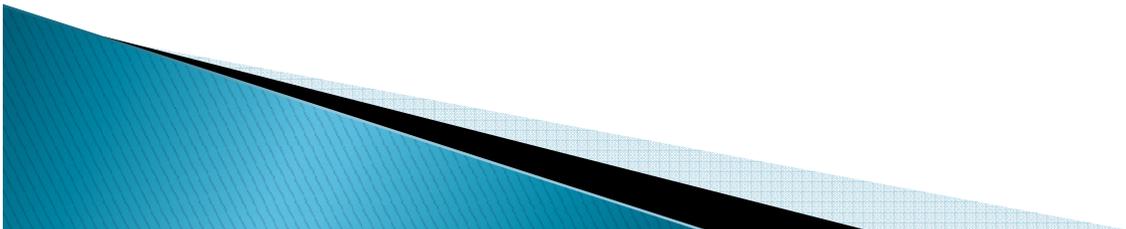
생성된 아세트산은 해리되지 않으며 용액의 pH에 영향 미치지 않는다.

Bronsted-Lowry 이론

산은 양성자를 줄 수 있는 물질.

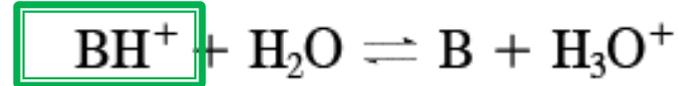
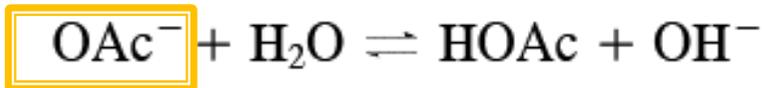
염기는 양성자를 받을 수 있는 물질.

(아세트산이온은 아세트산의 짜염기, 암모늄이온은 암모니아의 짝산)



모든 약한 산 HA의 염 (짝염기)  
(수용액에서 가수분해)

모든 약한 염기 A<sup>-</sup>의 염 (짝산)  
(수용액에서 가수분해)



$$K_H = K_b = \frac{[\text{HOAc}][\text{OH}^-]}{[\text{OAc}^-]}$$

$$K_H = K_a = \frac{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}^+]}$$

$K_H$ 는 염의 가수분해 상수 (hydrolysis constant) 이고, 염기도 상수와 같다.

$$K_b = \frac{[\text{HOAc}][\text{OH}^-]}{[\text{OAc}^-]} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]}$$

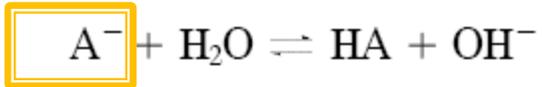
$$K_a = \frac{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}^+]} \cdot \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]}$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.75 \times 10^{-5}} = 5.7 \times 10^{-10}$$

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.75 \times 10^{-5}} = 5.7 \times 10^{-10}$$

$$K_a K_b = K_w$$

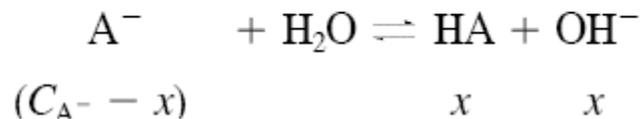
모든 약한 산 HA의 염 (짝염기)  
(수용액에서 가수분해)



$$\frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{K_w}{K_a} = K_b$$

$$K_b = \frac{[HOAc][\bar{O}H^-] \cdot [\bar{H}^+]}{[OAc^-] [H^+]}$$

A<sup>-</sup>의 초기농도가 C<sub>A<sup>-</sup></sub>라 하면,

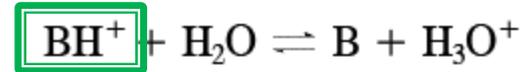


$$\frac{[OH^-][OH^-]}{C_{A^-}} = \frac{K_w}{K_a} = K_b$$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \cdot C_{A^-}} = \sqrt{K_b \cdot C_{A^-}}$$

C<sub>A<sup>-</sup></sub> > 100K<sub>b</sub>인 경우

모든 약한 염기 A<sup>-</sup>의 염 (짝산)  
(수용액에서 가수분해)



$$K_H = K_a = \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]}$$

$$\frac{[H^+][H^+]}{C_{BH^+}} = \frac{K_w}{K_b} = K_a$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} \cdot C_{BH^+}} = \sqrt{K_a \cdot C_{BH^+}}$$

C<sub>BH<sup>+</sup></sub> > 100K<sub>a</sub>의 경우



## 예제 7.9

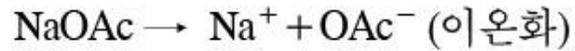
0.10 M 아세트산 소듐 용액의 pH를 계산하시오.

⇒ [OH<sup>-</sup>]

$$K_a = 1.75 \times 10^{-5} \quad \text{at } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

## 풀이

방정식을 쓰면



평형상수는 다음과 같다.

$$\frac{[\text{HOAc}][\text{OH}^-]}{[\text{OAc}^-]} = K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.75 \times 10^{-5}} = 5.7 \times 10^{-10}$$

여기서  $x$ 는 평형에서 HOAc와  $\text{OH}^-$ 의 농도를 나타내며, 이때 평형은

$$[\text{HOAc}] = [\text{OH}^-] = x$$

$$[\text{OAc}^-] = C_{\text{OAc}^-} - x = 0.10 - x$$

$C_{\text{OAc}^-} \gg K_b$  이므로,  $C_{\text{OAc}^-}$ 와 비교해  $x$ 를 무시할 수 있다. 따라서

$$\frac{(x)(x)}{0.10} = 5.7 \times 10^{-10}$$

$$x = \sqrt{5.7 \times 10^{-10} \times 0.10} = 7.6 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = 7.6 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{7.6 \times 10^{-6}} = 1.3 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log 1.3 \times 10^{-9} = 9 - 0.11 = 8.89$$



## 예제 7.10

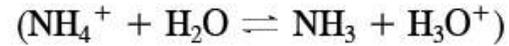
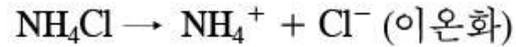
0.25 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  수용액의 pH를 계산하시오.

$\Rightarrow [\text{H}^+]$

$$K_b = 1.75 \times 10^{-5} \quad \text{at } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

## 풀이

방정식을 쓰면



평형상수는 다음과 같다

$$\frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.75 \times 10^{-5}} = 5.7 \times 10^{-10}$$

평형에서의  $[\text{NH}_4\text{OH}]$ 와  $[\text{H}^+]$ 의 농도를  $x$ 로 나타내면, 평형은

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = [\text{H}^+] = x$$

$$[\text{NH}_4^+] = C_{\text{NH}_4^+} - x = 0.25 - x$$

$C_{\text{NH}_4^+} \gg K_a$  이면,  $C_{\text{NH}_4^+}$ 와 비교해  $x$ 를 무시할 수 있으므로

$$\frac{(x)(x)}{0.25} = 5.7 \times 10^{-10}$$

$$x = \sqrt{5.7 \times 10^{-10} \times 0.25} = 1.2 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = 1.2 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(1.2 \times 10^{-5}) = 5 - 0.08 = 4.92$$

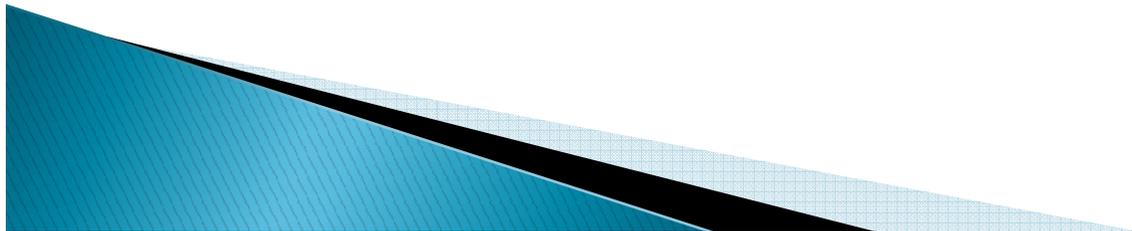


## 7.7 완충용액 - pH를 일정하게 유지

완충용액 (buffer) : 어떤 용액이 외부로부터 소량의 산이나 염기가 첨가되거나, 그 용액이 희석되었을 때, pH의 변화에 저항하는 용액

: 약한 산과 그 짝염기의 혼합물 또는 약한 염기와 그 짝산의 혼합물을 미리 일정한 농도 또는 비율로 혼합한 것

(예) 아세트산과 아세트산 소듐의 혼합용액



약한 산과 그 짝염기로 이루어지는 완충용액



$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HOAc}]}{[\text{OAc}^-]}$$

$$-\log[\text{H}^+] = -\log K_a - \log \frac{[\text{HOAc}]}{[\text{OAc}^-]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{HOAc}]}{[\text{OAc}^-]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]}$$

## 헨더슨 - 하셀발흐 식 (Henderson-Hasselbalch equation)

:약한 산과 그 염을 포함하는 용액의 pH를 계산할 때 매우 유용하게 사용



$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{짝염기}]}{[\text{산}]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{양성자 받개}]}{[\text{양성자 주개}]}$$

완충용량(buffering capacity,  $\beta$ ) : pH의 큰 변화 없이 첨가될 수  
있는 산과 염기의 양,  
완충세기, 완충값

$$\beta = 2.303 \frac{C_{\text{HA}} C_{\text{A}^-}}{C_{\text{HA}} + C_{\text{A}^-}}$$

$C_{\text{HA}}$ 와  $C_{\text{A}^-}$  - 는 각각 산과 그 염의 분석 농도

(예) 0.10 mol/L의 아세트산과 0.10 mol/L 아세트산 소듐의 혼합물

$$\beta = 2.303 \frac{0.10 \times 0.10}{0.10 + 0.10} = 0.050 \text{ mol/L per pH}$$

고체 수산화 소듐을 0.0050 mol/L이 될 때까지 첨가했을 때의 pH 변화

$$dpH = dC_{\text{BOH}}/\beta = 0.0050/0.050 = 0.10 = \Delta pH$$

HA와  $\text{A}^-$  의 농도비에 의해 완충용량이 지배

→ 완충용량은  $\text{pH} = \text{p}K_a$ 일 때 최대

약한 산과 그 짝염기로 이루어지는 완충용액



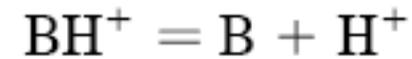
$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HOAc}]}{[\text{OAc}^-]}$$

$$-\log[\text{H}^+] = -\log K_a - \log \frac{[\text{HOAc}]}{[\text{OAc}^-]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{HOAc}]}{[\text{OAc}^-]}$$

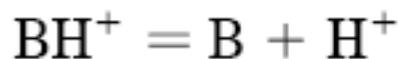
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]}$$

약한 염기와 그 짝산으로 이루어지는 완충용액



$$K_a = \frac{[\text{B}][\text{H}^+]}{[\text{BH}^+]} = \frac{K_w}{K_b}$$

약한 염기와 그 짝산으로 이루어지는 완충용액



$$K_a = \frac{[B][H^+]}{[BH^+]} = \frac{K_w}{K_b}$$

Henderson-Hasselbalch식의 형태로 바꾸어 주면

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{[BH^+]}{[B]} = \frac{K_w}{K_b} \cdot \frac{[BH^+]}{[B]}$$

$$-\log[H^+] = -\log K_a - \log \frac{[BH^+]}{[B]} = -\log \frac{K_w}{K_b} - \log \frac{[BH^+]}{[B]}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[B]}{[BH^+]} = (pK_w - pK_b) + \log \frac{[B]}{[BH^+]}$$

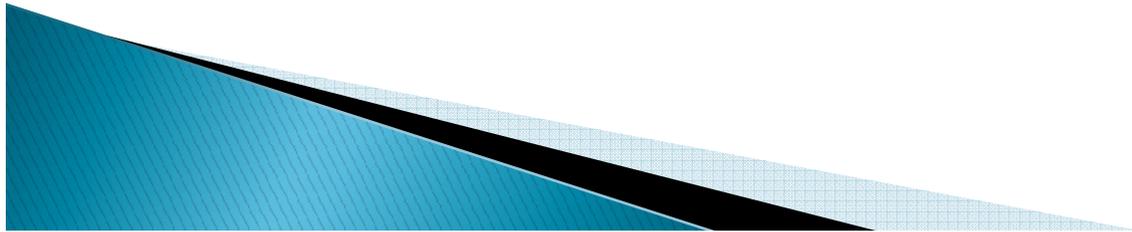
$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{양성자 받개}]}{[\text{양성자 주개}]} = (pK_w - pK_b) + \log \frac{[\text{양성자 받개}]}{[\text{양성자 주개}]}$$

$$pOH = pK_w - pH \Rightarrow pOH = pK_b + \log \frac{[BH^+]}{[B]} = pK_b + \log \frac{[\text{양성자 주개}]}{[\text{양성자 받개}]}$$



## 예제 7.11

0.10 M 아세트산 용액 10 mL와 0.10 M 아세트산 소듐 수용액 20 mL를 섞어서 만든 용액의 pH를 계산하십시오.

$$pK_a = 4.76$$


## 풀이

용액 속의 산과 염의 농도를 계산할 필요가 있으며, 최종 부피는 30 mL이다.

$$M_1 \times \text{mL}_1 = M_2 \times \text{mL}_2$$

HOAc에 대하여,

$$0.10 \text{ mmol/mL} \times 10 \text{ mL} = M_{\text{HOAc}} \times 30 \text{ mL}$$

$$M_{\text{HOAc}} = 0.033 \text{ mmol/mL}$$

OAc<sup>-</sup>에 대하여,

$$0.10 \text{ mmol/mL} \times 20 \text{ mL} = M_{\text{OAc}^-} \times 30 \text{ mL}$$

$$M_{\text{OAc}^-} = 0.067 \text{ mmol/mL}$$

일부 HOAc는 H<sup>+</sup>와 OAc<sup>-</sup>로 해리하며, HOAc의 평형 농도는 첨가한 농도 (0.033 M)에서 해리된 양을 빼어준 것이며, OAc<sup>-</sup>의 평형 농도는 첨가한 농도 (0.067 M)에 HOAc가 해리된 양을 더한 것이다. 그러나 산이 해리된 양

은 매우 적고, 특히 염을 더해주었을 때는 더욱 억제되므로 (공통 이온 효과에 의해 이온화가 억제된다), 해리되는 양은 무시할 수 있다. 그러므로 가해진 농도가 평형 농도라고 가정할 수 있다.

$$\text{pH} = -\log K_a + \log \frac{[\text{양성자 받개}]}{[\text{양성자 주개}]}$$

$$\begin{aligned}\text{pH} &= -\log (1.75 \times 10^{-5}) + \log \frac{0.067 \text{ mmol/mL}}{0.033 \text{ mmol/mL}} \\ &= 4.76 + \log 2.0 \\ &= 5.06\end{aligned}$$

로그항에서 부피 단위가 상쇄되는 것에 주목하면 계산을 간략하게 할 수 있다. 따라서 밀리몰의 비를 사용하여 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$\text{mmol}_{\text{HOAc}} = 0.10 \text{ mmol/mL} \times 10 \text{ mL} = 1.0 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol}_{\text{OAc}^-} = 0.10 \text{ mmol/mL} \times 20 \text{ mL} = 2.0 \text{ mmol}$$

$$\text{pH} = 4.76 + \log \frac{2.0 \text{ mmol}}{1.0 \text{ mmol}} = 5.06$$





## 예제 7.12

0.20  $M$  아세트산 용액 30 mL에 0.10  $M$  수산화 소듐 용액 25 mL를 가하여 만든 완충용액의 pH를 계산하시오.

## 풀이

$$\text{mmol HOAc} = 0.20 \text{ M} \times 30 \text{ mL} = 6.0 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol NaOH} = 0.10 \text{ M} \times 25 \text{ mL} = 2.5 \text{ mmol}$$

이 반응은 다음과 같다.

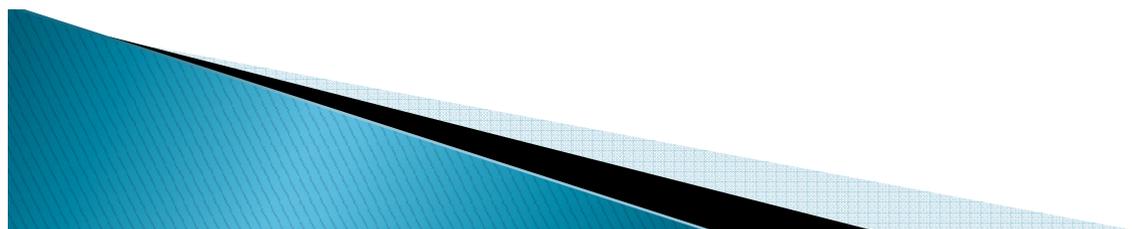


반응 후,

$$\text{mmol NaOAc} = 2.5 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol HOAc} = 6.0 - 2.5 = 3.5 \text{ mmol}$$

$$\text{pH} = 4.76 + \log \frac{2.5}{3.5} = 4.61$$





## 예제 7.13

아세트산과 아세트산 소듐의 농도가 각각  $0.20\text{ M}$ 인 완충용액  $10\text{ mL}$ 에  $0.10\text{ M}$  염산  $1.0\text{ mL}$ 를 가한 후 pH의 변화를 계산하시오.

## 풀이

초기에,  $[\text{OAc}^-]/[\text{HOAc}]$ 비가 1이므로 pH와  $pK_a$ 는 같다. pH는 4.76이다. 새로운 pH를 계산하기 위해서는, HOAc와  $\text{OAc}^-$ 의 새로운 농도를 구해야 한다. 10 mL당  $10 \times 0.20 = 2.0$  mmol  $\text{OAc}^-$ 로부터 시작하여 보자. 여기서  $1.0 \times 0.10 = 0.10$  mmol  $\text{H}^+$ 를 더하면, 0.10 mmol  $\text{OAc}^-$ 가 HOAc로 전환된다.

$$\text{mmol HOAc} = 2.0 + 0.1 = 2.1 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol OAc}^- = 2.0 - 0.1 = 1.9 \text{ mmol}$$

새로운 산과 염기의 농도는 11 mL 안에 있는 것으로 계산한다. 그러나 이 계산에서는 부피는 소거하고 계산한다.

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 4.76 + \log \frac{1.9 \text{ mmol}/11 \text{ mL}}{2.1 \text{ mmol}/11 \text{ mL}} \\ &= 4.76 + \log \frac{1.9 \text{ mmol}}{2.1 \text{ mmol}} = 4.76 + \log 0.90 \\ &= 4.76 + (0.95 - 1) = 4.71 \end{aligned}$$

pH의 변화는  $-0.05$ 이다. 이 값은 완충되지 않은 중성용액에 염산을 더했을 때와의 값과 비교할 때 아주 작은 값이다. 완충되지 않은 경우 최종 농도는 약  $10^{-2} M$ 이고, pH는 2.0이다.



## 예제 7.14

pH가 10.00이고,  $\text{NH}_4^+$ 의 농도가 0.200 M인 완충용액 100 mL를 만들려면 진한 암모니아수 몇 mL와 염화암모늄 몇 g을 사용하여야 하는가?

$$\text{p}K_b = 4.76$$

진한 암모니아의 몰농도는 14.8 M

$$\begin{aligned}\text{pH} &= \text{p}K_a + \log \frac{[\text{양성자 받개}]}{[\text{양성자 주개}]} \\ &= (14.00 - \text{p}K_b) + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}\end{aligned}$$

## 풀이

0.200 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  100 mL가 필요하므로

$$\text{mmol } \text{NH}_4\text{Cl} = 0.200 \text{ mmol/mL} \times 100 \text{ mL} = 20.0 \text{ mmol}$$

$$\text{mg } \text{NH}_4\text{Cl} = 20.0 \text{ mmol} \times 53.5 \text{ mg/mmol} = 1.07 \times 10^3 \text{ mg}$$

그러므로  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1.07 g이 필요하다. 다음 식에 의하여  $\text{NH}_3$ 의 농도를 계산한다.

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{양성자 받개}]}{[\text{양성자 주개}]}$$

$$= (14.00 - \text{p}K_b) + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$10.0 = (14.00 - 4.76) + \log \frac{[\text{NH}_3]}{0.200 \text{ mmol/mL}}$$

$$\log \frac{[\text{NH}_3]}{0.200 \text{ mmol/mL}} = 0.76$$

$$\frac{[\text{NH}_3]}{0.200 \text{ mmol/mL}} = 10^{0.76} = 5.8$$

$$[\text{NH}_3] = (0.200) (5.8) = 1.16 \text{ mmol/mL}$$

진한 암모니아의 몰농도는 14.8 M이다. 그러므로

$$100 \text{ mL} \times 1.16 \text{ mmol/mL} = 14.8 \text{ mmol/mL} \times \text{mL } \text{NH}_3$$

$$\text{mL } \text{NH}_3 = 7.8 \text{ mL}$$

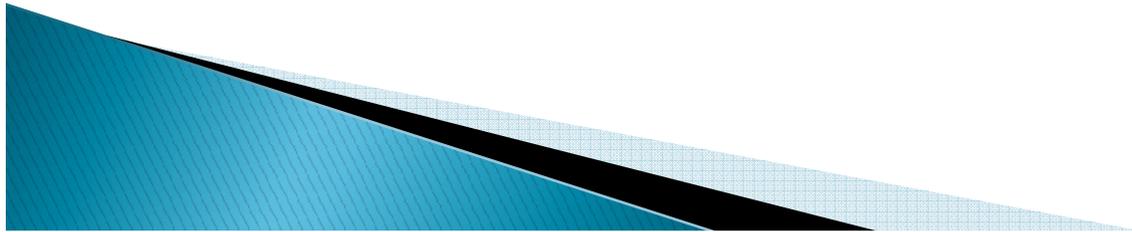




## 예제 7.15

pH가 9.50이고,  $\text{NH}_4^+$ 의 농도가 0.10 M인 완충용액 500 mL를 만들고자 한다. 200 mL 물에 염화 암모늄 몇 g과 3.0 M NaOH 용액 몇 mL를 첨가하여 만드는가?

- 생략 -



## 풀이

$[\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+]$ 의 비를 구해야 하므로, 예제 7.14에 따라

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 9.24 + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$9.50 = 9.24 + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$\log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 0.26$$

$$\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 10^{0.26} = 1.8$$

$\text{NH}_4^+$ 의 최종 농도는  $0.10 \text{ M}$ 이므로

$$[\text{NH}_3] = (1.8)(0.10) = 0.18 \text{ M}$$

최종용액의  $\text{mmol NH}_4^+ = 0.10 \text{ M} \times 500 \text{ mL} = 50 \text{ mmol}$

최종용액의  $\text{mmol NH}_3 = 0.18 \text{ M} \times 500 \text{ mL} = 90 \text{ mmol}$

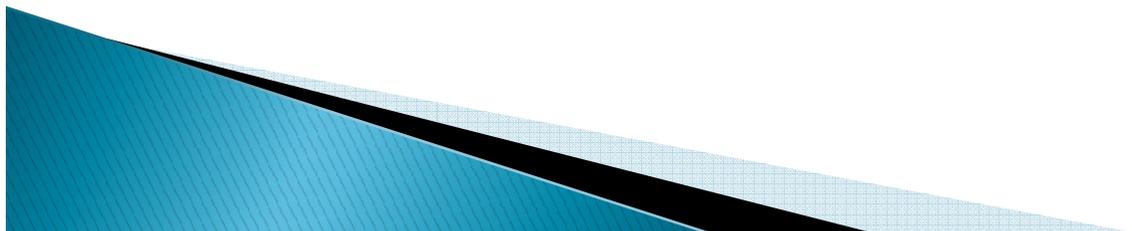
$\text{NH}_3$ 는 같은 양의  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 의 밀리몰만큼 생성된다. 그러므로 전부  $50 + 90 = 140 \text{ mmol}$   $\text{NH}_4\text{Cl}$ 이 취하여야 한다.

$$\text{mg } \text{NH}_4\text{Cl} = 140 \text{ mmol} \times 53.5 \text{ mg/mmol} = 7.49 \times 10^3 \text{ mg} = 7.49 \text{ g}$$

필요한  $\text{NaOH}$ 의 밀리몰수는  $\text{NH}_3$ 의 밀리몰과 같다.

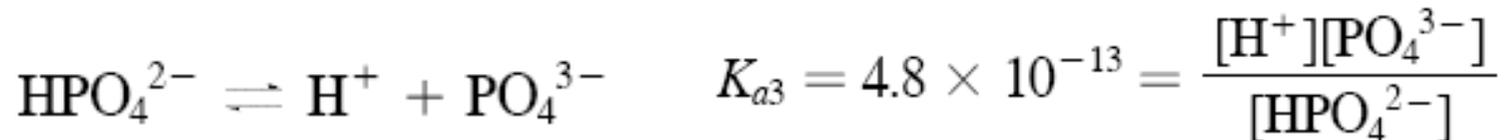
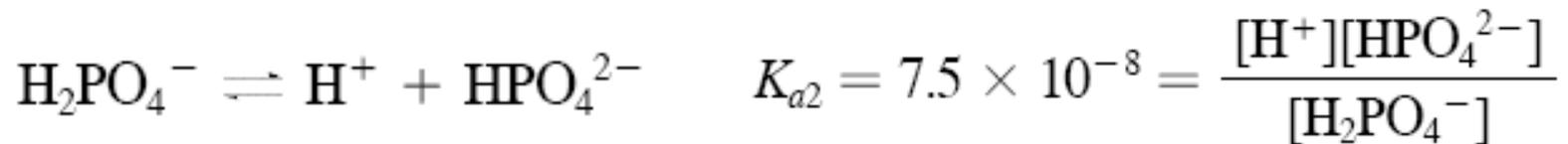
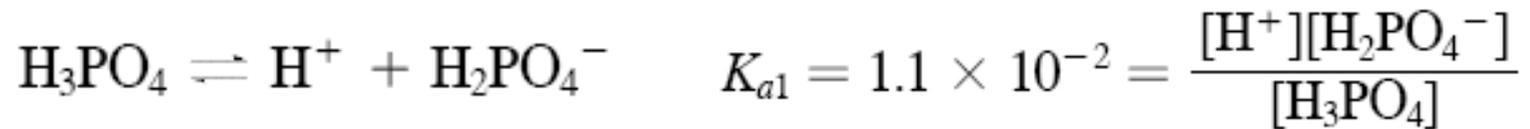
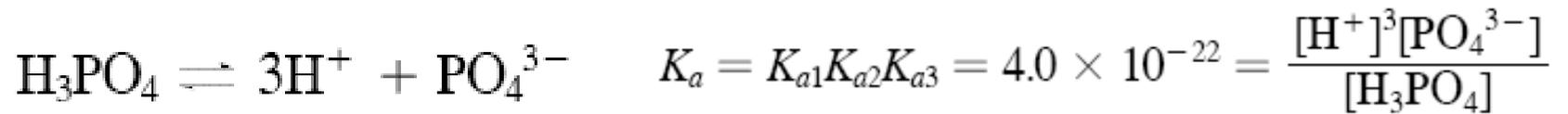
$$3.0 \text{ M} \times x \text{ mL} = 90 \text{ mmol}$$

$$x = 30 \text{ mL NaOH}$$



## 7.8 다양성자산과 그 염들

: 많은 산과 염기들은 이온화할 수 있는  $H^+$  또는  $OH^-$  를 하나 이상 가지고 있는 다가물질



⇒ 용액을 단순히 세 가지 약한 산의 혼합물로 취급 계산