

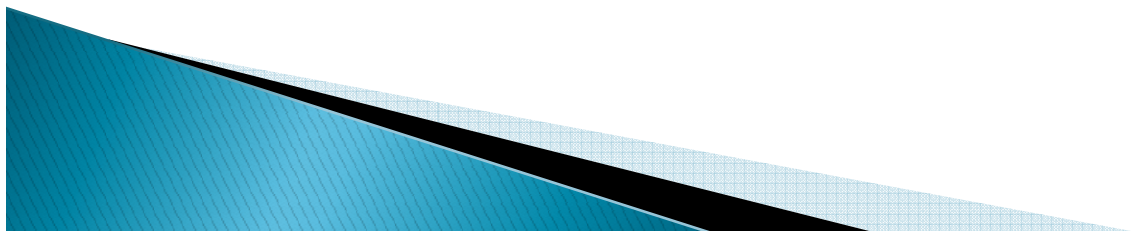
제 6 장 화학 평형의 개념

6.1 화학반응 : 반응속도에 대한 개념



정방향과 역방향의 속도가 같은 상태를 평형이라 정의.

반응은 활성질량(농도 또는 압력)에 비례.



정반응 속도 (속도_f) = 반응에 참여하는 화학종 농도의 정수배

$$\text{속도}_f = k_f [A]^a [B]^b$$

k_f : 속도상수 (rate constant)

[A], [B] : 몰농도

역반응 속도(속도_b)

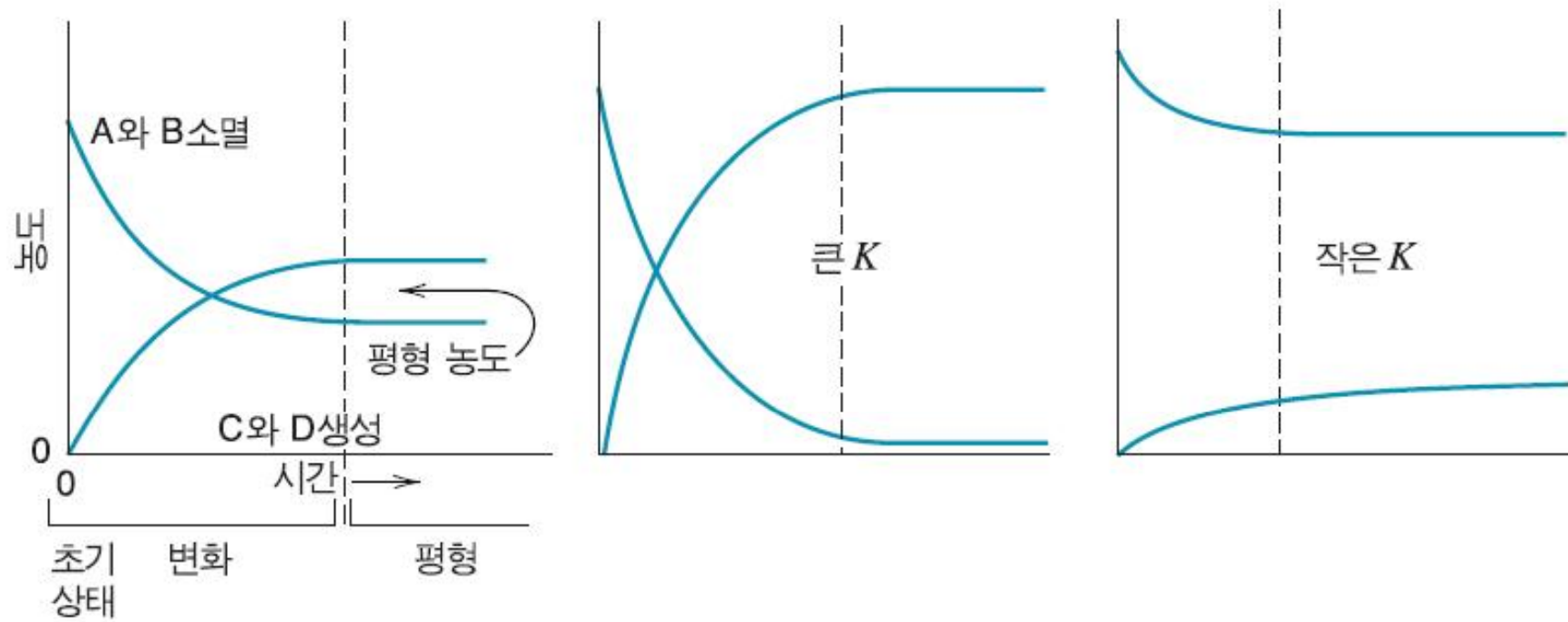
$$\text{속도}_b = k_b [C]^c [D]^d$$

→ 평형: 정반응 속도 = 역반응 속도

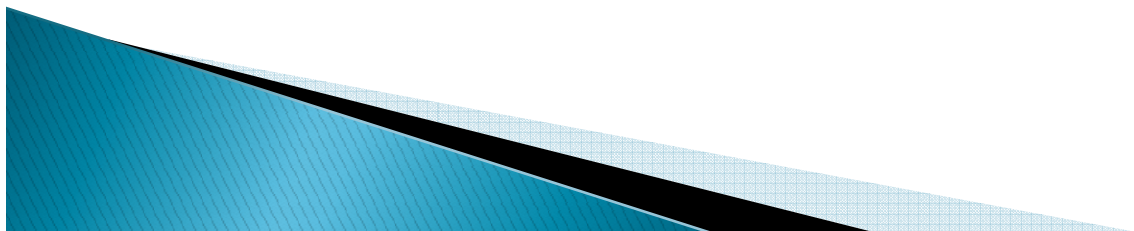
$$k_f [A]^a [B]^b = k_b [C]^c [D]^d \quad \Rightarrow \quad \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{k_f}{k_b} = K$$

K: 몰평형상수

화학반응의 진행



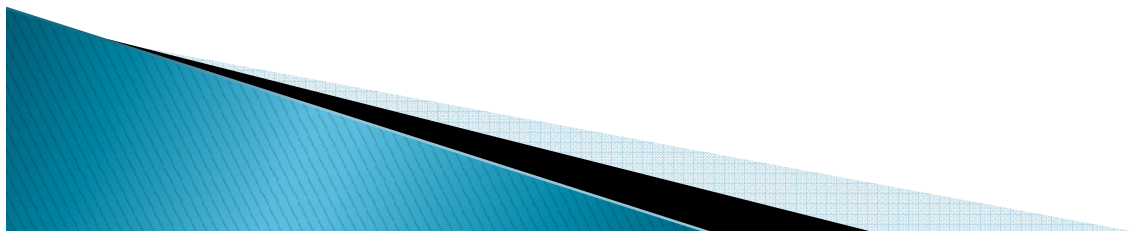
평형: 정반응과 역반응 속도가 같은 동적 평형상태



6.2 평형의 유형 : 평형상수의 다양한 표시법

평형의 종류

평형	반응	평형상수
산-염기 해리	$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$	K_a 산도상수
용해도	$MA \rightleftharpoons M^{n+} + A^{n-}$	K_{sp} 용해도곱
착물 형성	$M^{n+} + aL^{b-} \rightleftharpoons ML_a^{(n-ab)+}$	k_f 형성상수
산화-환원 반응	$A_{red} + B_{ox} \rightleftharpoons A_{ox} + B_{red}$	K_{eq} 반응 평형상수
상 분포	$A_{H_2O} \rightleftharpoons A_{organic}$	K_D 분포계수



6.3 Gibbs의 자유에너지와 평형상수

G : Gibbs 자유에너지 (엔탈피와 엔트로피를 결합한것)

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

엔탈피 - 발열, 흡열

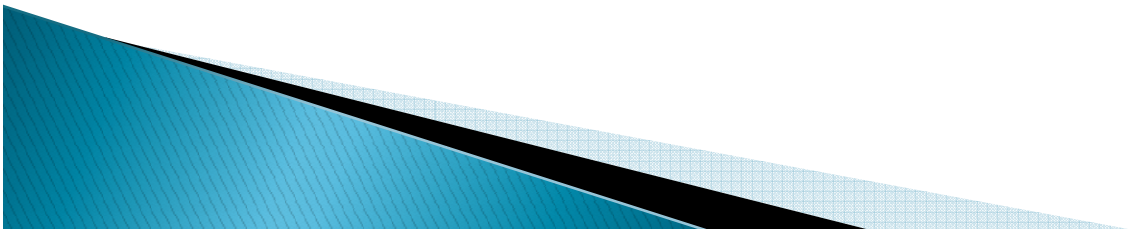
엔트로피 - 무질서의 척도

ΔG 가 0보다 작으면 → 변화과정은 자발적

Gibbs의 자유에너지와 평형상수관계

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -2.303RT \log K$$

→ ΔG° 의 값이 음수로크면 → 반응의 평형상수가 큰 것이다.



6.4 Le Chatelier 원리

: 반응물과 생성물의 평형농도는 화학적으로 평형에 자극을 가하면 그 계의 평형상태는 자극을 국소화 하는 방향으로 이동 (반응지수, Q)

6.5 평형상수에 대한 온도의 영향

: 흡열반응 → 온도가 증가 → 평형상수 증가 → 정반응
발열반응 → 역반응

6.6 평형에 대한 압력의 영향

: 용액의 경우 압력효과는 흔히 무시.

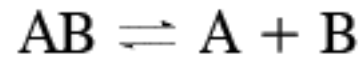
6.7 평형에 대한 농도의 영향

: 화학평형의 위치에 영향 (반응지수) → 평형상수값 일정

6.8 촉매의 영향

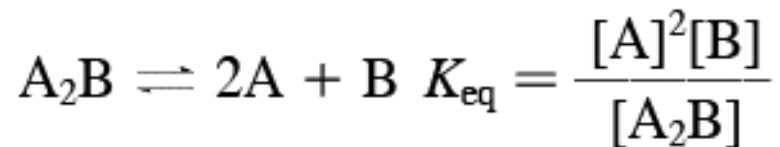
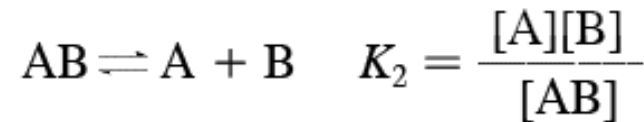
: 평형에 도달하는 속도에 영향 → 평형상수값 일정

6.10 해리 또는 결합하는 화학종의 평형 상수



$$\frac{[A][B]}{[AB]} = K_{\text{eq}}$$

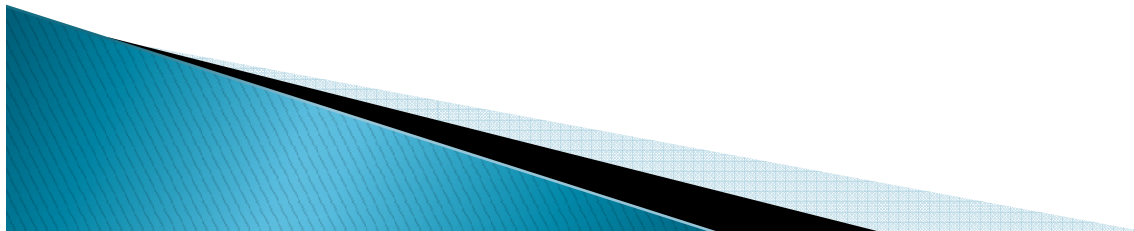
K_{eq} 클수록 해리 많이 일어난 것.



$$\begin{aligned} K_{\text{eq}} &= K_1 K_2 = \frac{[A][AB]}{[A_2B]} \cdot \frac{[A][AB]}{[AB]} \\ &= \frac{[A]^2[B]}{[A_2B]} \end{aligned}$$

6.11 평형상수를 이용한 계산

1. 초기상태의 몰농도를 계산한다.
2. 초기, 변화, 평형상태의 몰농도 테이블을 만든다.
3. 평형에서의 각각의 몰농도 계산한다.
4. 반응지수에 대입해서 평형상태에서 K_c 구한다.



문제 포스젠은 세계 협정에 의해 금지된 강력한 화학무기이다. 포스젠은 다음과 같은 반응으로 분해된다.



10.0-L 플라스크에서 다음 양의 포스젠이 분해하여 평형에 도달했을 때의 $[\text{CO}]$, $[\text{Cl}_2]$, $[\text{COCl}_2]$ 를 구하라.

(a) COCl_2 5.00 mol (b) COCl_2 0.100 mol

계획: 균형반응식을 통해 COCl_2 x mol이 반응하면 CO x mole과 Cl_2 x mol이 생성된다는 것을 알 수 있다. 주어진 양(5.00 mol 또는 0.100 mol)을 농도로 변환한 후, x 를 정의하고 반응표를 세우고 그 값들을 K_c 에 대입한다. 근의 공식을 사용하기 전에 x 가 생략해도 될만큼 작다고 가정을 해서 간단하게 계산한다. x 를 구하고 가정을 확인한 후에 농도들을 구한다. 가정이 정당화되지 못한다면 근의 공식을 이용하여 x 를 구해야한다.

단순 가정으로 평형농도 계산:

반응이 상대적으로 작은 K 를 가지고 상대적으로 큰 반응물의 초기 농도를 갖고 있다면, 농도변화(x)를 무시 할 수 있다.

풀이: (a) COCl_2 5.00 mol일 때, 반응지수 식을 쓴다.

$$Q_c = \frac{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]}$$

초기 $[\text{COCl}_2]$ 를 계산한다.

$$[\text{COCl}_2]_{\text{초기}} = \frac{5.00 \text{ mol}}{10.0 \text{ L}} = 0.500 \text{ M}$$

$x = [\text{COCl}_2]_{\text{반응}}$ 으로 놓고 반응표를 세운다.

농도(M)	$\text{COCl}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$\text{CO}(\text{g})$	+	$\text{Cl}_2(\text{g})$
초기	0.500		0		0
변화	-x		+x		+x
평형	0.500 - x		x		x

이 값들을 Q_c 에 대입하면 다음을 얻는다.

$$Q_c = \frac{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]} = \frac{x^2}{0.500 - x} = K_c = 8.3 \times 10^{-4}$$

K_c 는 작기 때문에 반응이 오른쪽으로 조금밖에 진행되지 않는다. 그러므로 x (반응하는 $[\text{COCl}_2]$)가 초기 농도 0.500 M에 비해 작다고 보고 평형에서의 농도가 초기와 거의 같

다고 놓는다.

$$0.500 M - x \approx 0.500 M$$

가정을 이용해서 대입을 한 후 x 에 대해 푼다.

$$K_c = 8.3 \times 10^{-4} \approx \frac{x^2}{0.500}$$

$$x^2 \approx (8.3 \times 10^{-4})(0.500) \quad \text{따라서, } x \approx 2.0 \times 10^{-2}$$

오차 백분율로 가정을 확인해보자.

$$\frac{2.0 \times 10^{-2}}{0.500} \times 100 = 4\% \quad (5\% \text{ 미만이므로 가정은 타당하다.})$$

평형에서의 농도들을 구한다.

$$[\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = x = 2.0 \times 10^{-2} M$$

$$[\text{COCl}_2] = 0.500 M - x = 0.480 M$$

(b) COCl_2 가 0.100 mol 일 때, $[\text{COCl}_2]_{\text{초기}} = 0.100 \text{ mol}/10.0 \text{ L} = 0.0100 \text{ M}$ 인 것을 제외하고는 (a)에서의 계산 방법과 똑같다. 그러므로 평형에서 다음을 얻는다.

$$Q_c = \frac{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]} = \frac{x^2}{0.0100 - x}$$

$$= K_c = 8.3 \times 10^{-4}$$

$0.0100 \text{ M} - x \approx 0.0100 \text{ M}$ 이라는 것을 가정하고 x 에 대해 푼다.

$$K_c = 8.3 \times 10^{-4} \approx \frac{x^2}{0.0100}$$

$$x \approx 2.9 \times 10^{-3}$$

가정을 확인한다.

$$\frac{2.9 \times 10^{-3}}{0.0100} \times 100 = 29\% \quad (5\% \text{보다 크므로 가정이 타당하지 않다})$$

이차 방정식 $x^2 + (8.3 \times 10^{-4})x - (8.3 \times 10^{-6}) = 0$ 을 풀어야한다. 의미있는 x 는 2.5×10^{-3} 이다.

평형에서의 농도들을 구한다.

$$[\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = 2.5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{COCl}_2] = 1.00 \times 10^{-2} \text{ M} - x = 7.5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

점검: 계산해서 얻어낸 값을 이용하여 주어진 K_c 를 얻을 수 있는지 확인해보는 방법이 가장 좋다.

예제 6.1

A와 B가 반응하여 C와 D를 생성할 때,



평형상수의 값은 0.30이고, 반응은 1.00 L에 녹은 0.20 mol의 A와 0.50 mol의 B사이에서 일어난다면, 평형에서의 반응물과 생성물의 농도를 구하시오.

풀이

A와 B의 초기 농도는 0.20 M과 0.50 M이고, C와 D는 0 M이다. 반응이 평형에 이른 후 A와 B의 농도는 감소될 것이고 C와 D의 농도는 증가할 것이다. 반응 A와 B의 몰농도나 C의 평형농도를 x 라 하자. 1몰의 C와 1몰의 D가 얻어지므로 D의 농도도 x 가 될 것이다. A와 B의 초기 농도를 분석 농도 (analytical concentration) C_A , C_B 로 나타낼 수 있다. 평형 농도 (equilibrium concentration)를 $[A]$, $[B]$ 로 표시하자. 평형에서의 A와 B의 농도는 x 만큼 줄어서 $[A] = C_A - x$, $[B] = C_B - x$ 로 되고, 평형에서의 농도는

	[A]	[B]	[C]	[D]
초기농도	0.2	0.5	0	0
변화 ($x = \text{mmol/mL}$ 반응)	$-x$	$-x$	$+x$	$+x$
평형	$0.2 - x$	$0.50 - x$	x	x

이제 평형에서 평형상수식에 주어진 값을 대입하고, x 에 대하여 풀면

$$\frac{(x)(x)}{(0.20 - x)(0.50 - x)} = 0.30$$
$$x^2 = (0.10 - 0.70x + x^2) 0.30$$
$$0.70x^2 + 0.21x - 0.030 = 0$$

이것은 이차방정식으로 부록 B에 주어진 이차식을 대수적으로 근의 공식으로 풀 수 있다.

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

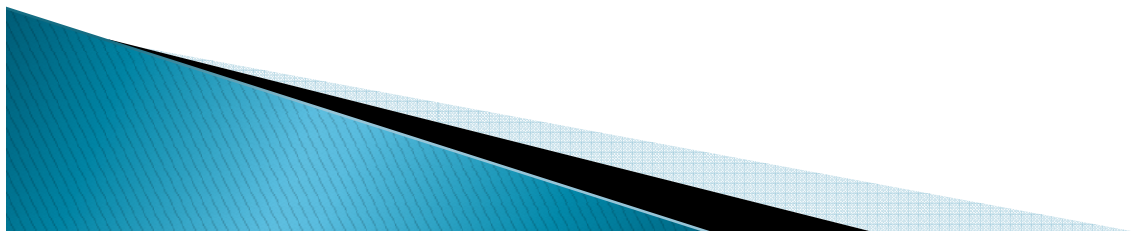
$$\begin{aligned} &= \frac{-0.21 \pm \sqrt{(0.21)^2 - 4(0.70)(-0.030)}}{2(0.70)} \\ &= \frac{-0.21 \pm \sqrt{0.044 + 0.084}}{1.40} = 0.11 M \end{aligned}$$

따라서

$$[A] = 0.20 - x = 0.09 M$$

$$[B] = 0.50 - x = 0.39 M$$

$$[C] = [D] = x = 0.11 M$$





예제 6.4

0.10 M 약한 전해질 AB 용액이 있다. 평형상수가 3.0×10^{-6} 이라 할 때, 평형에서 이 용액 속의 A와 B의 농도를 구하시오.

풀이



[A]와 [B]의 농도는 미지수이나 양은 같고 이들의 평형에서의 농도를 x 라 하면, 평형에서 AB의 농도는 초기 농도에서 x 를 뺀 것과 같다.



K_{eq} 는 매우 적으므로 x 는 농도 0.10에 비하여 아마 무시할 수 있을 것이다. 그렇지 않으면 이차 방정식으로 풀어야 한다. 그 값을 대입하면,

$$\frac{(x)(x)}{0.10} = 3.0 \times 10^{-6}$$

$$x = [A] = [B] = \sqrt{3.0 \times 10^{-7}} = 5.5 \times 10^{-4} M$$



예제 6.2

위의 예제 6.1에서 평형상수가 2.0×10^{16} 이라면, A, B, C, D 각 화학종의 평형 농도는 얼마인가?

풀이

평형상수의 값 K 가 매우 크므로 A와 B 사이의 반응은 정방향으로 거의 완결되어, A의 양은 평형 후에는 아주 소량이 남아 있을 것이다. A의 평형에서의 농도를 x 라 하자. A의 양에 상당하는 B의 양은 반응하여 같은 양의 C와 D (약 $0.20 M$)를 생성할 것이며, 평형에서의 농도는 다음과 같다.

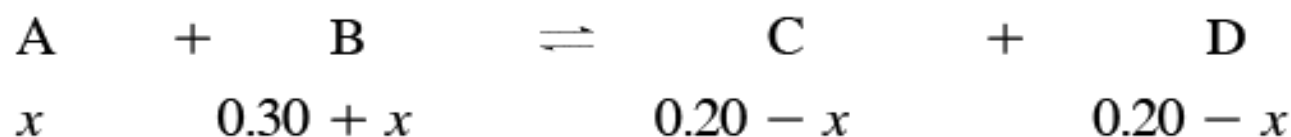
$$[A] = x$$

$$[B] = (0.50 - 0.20) + x = 0.3 + x = 0.30 + x$$

$$[C] = 0.20 - x$$

$$[D] = 0.20 - x$$

또는 평형상태에서 보면,



여기에서 모든 A는 아주 미량인 x 를 제외하고 전부 C와 D로 변하게 되고, x 는 0.20나 0.30에 비하여 매우 적으므로 이것을 무시하면 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$[\text{A}] = x$$

$$[\text{B}] \approx 0.30$$

$$[\text{C}] \approx 0.20$$

$$[\text{D}] \approx 0.20$$

[A]만이 미지수이므로 평형상수식에 대입하면

$$\frac{(0.20)(0.20)}{(x)(0.30)} = 2.0 \times 10^{16}$$

$$x = [\text{A}] = 6.7 \times 10^{-18} \text{ M (분석법으로 검출 불가능)}$$



예제 6.3

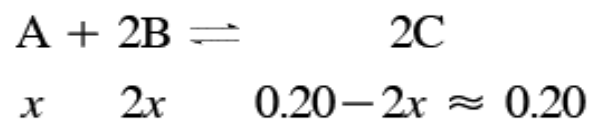
A와 B가 다음과 같이 반응한다.



그리고 1000 mL의 용액 속에서 0.10 mol의 A와 0.2 mol의 B가 반응하고, 이 반응에 대한 평형상수의 값이 1.0×10^{10} 일 때 A, B, C의 평형 농도를 구하십시오.

풀이

이 경우 A와 B의 양은 화학량론적으로 거의 같으므로, 이것들은 거의 대부분 서로 반응하여 아주 적은 양이 남아 있을 것이다. A의 평형에서의 농도를 x 라 하면, 평형에서는



1 mol의 A가 반응 또는 생성될 때, 2 mol의 C가 생성되거나 제거되고, 또한 2 mol의 B는 소비되거나 생성된다. 평형상수식에 각각 대입하면,

$$\frac{(0.20)^2}{(x)(2x)^2} = 1.0 \times 10^{10}$$
$$\frac{0.040}{4x^3} = 1.0 \times 10^{10}$$

$$x = [\text{A}] = \sqrt[3]{\frac{4.0 \times 10^{-2}}{4.0 \times 10^{10}}} = \sqrt[3]{1.0 \times 10^{-12}} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{B} = 2x = 2.0 \times 10^{-4} \text{ M}$$

분석법으로 검출이 가능하지만, 처음 농도와 비교하였을 때 매우 적다.

.....

6.12 공통이온 효과

→ 주어진 평형에 참여하고 있는 화학종 가해준다.



예제 6.5

예제 6.4에서 AB가 해리하게 되는 용액 속에는 0.20 M의 B가 들어 있는 경우 A의 농도를 다시 구하시오.

풀이

평형 농도에서의 농도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

	[AB]	[A]	[B]
초기	0.10	0	0.20
변화 (AB가 해리한 농도 $x = \text{mmol/mL}$)	$-x$	$+x$	$+x$
평형	$0.10 - x$ ≈ 0.10	x	$0.20 + x$ ≈ 0.20

x 의 값은 B의 공통이온의 효과 때문에 더 작아져서, 초기 농도에 비하여 무시할 수 있다. 평형상수식에 대입하여 구하면,

$$\frac{(x)(0.20)}{(0.10)} = 3.0 \times 10^{-6}$$

$$x = 1.5 \times 10^{-6} M$$

A의 농도는 거의 400배 감소한 것을 알 수 있다.

