

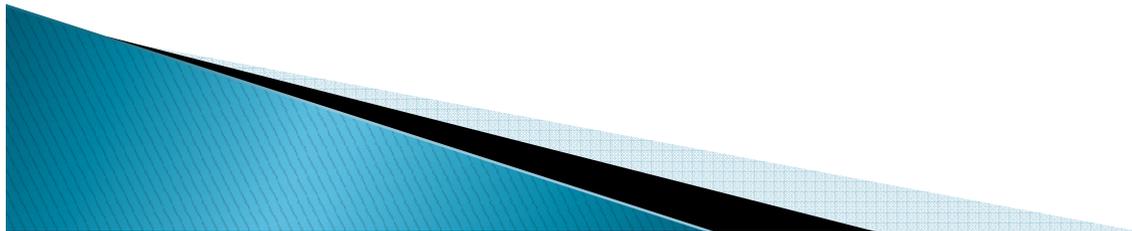
## 제 6 장 화학 평형의 개념

### 6.1 화학반응 : 반응속도에 대한 개념



정방향과 역방향의 속도가 같은 상태를 평형이라 정의.

반응은 활성질량(농도 또는 압력)에 비례.



정반응 속도 (속도<sub>f</sub>) = 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<sub>b</sub>)

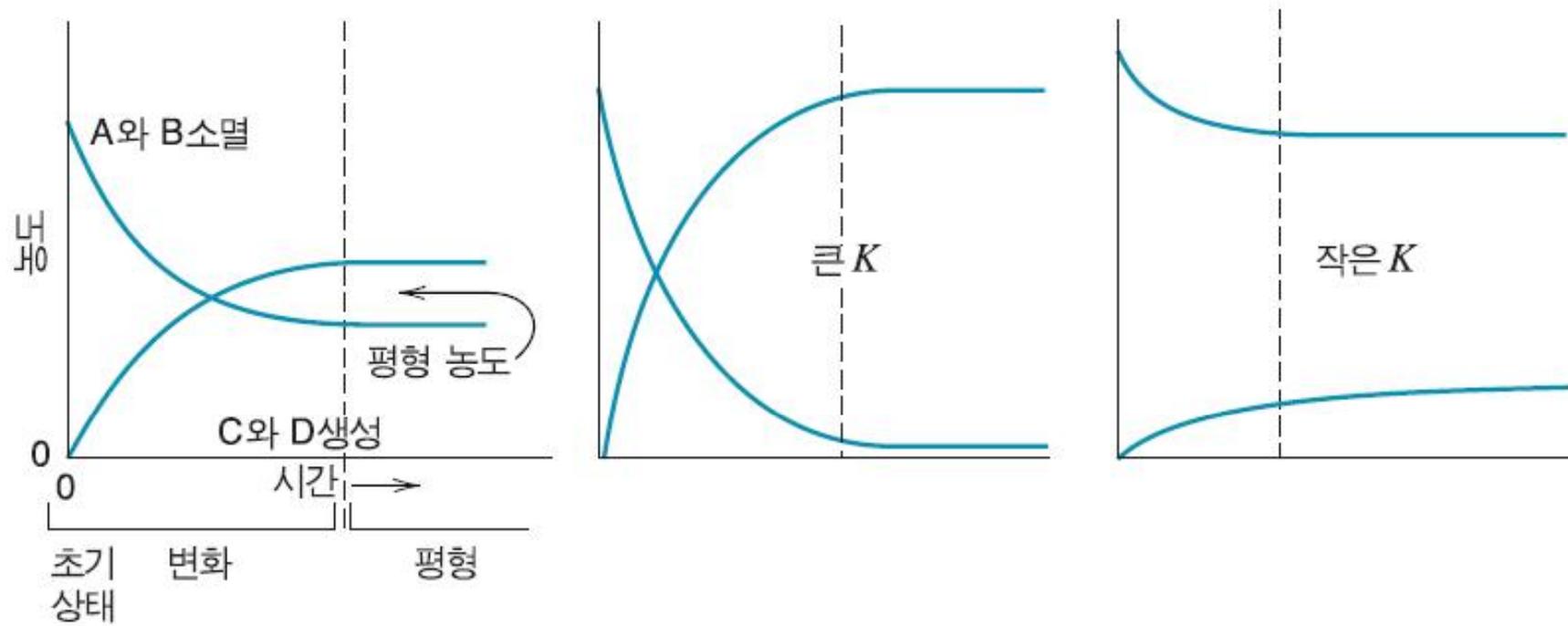
$$\text{속도}_b = k_b [C]^c [D]^d$$

→ 평형: 정반응 속도 = 역반응 속도

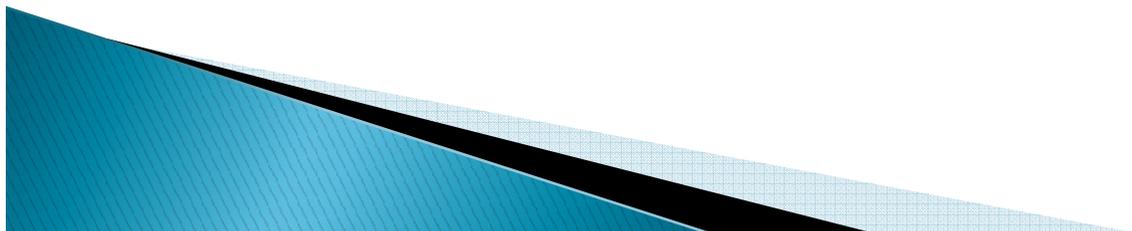
$$k_f [A]^a [B]^b = k_b [C]^c [D]^d \quad \Rightarrow \quad \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{k_f}{k_b} = K$$

K: 몰평형상수

# 화학반응의 진행



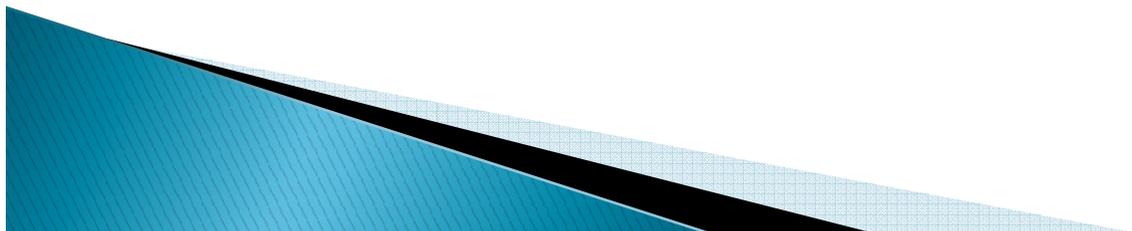
평형: 정반응과 역반응 속도가 같은  
동적 평형상태



## 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

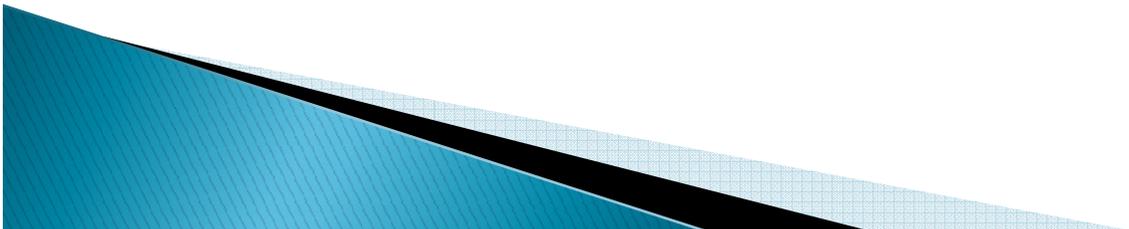
엔트로피 - 무질서의 척도

$\Delta G$ 가 0보다 작으면 → 변화과정은 자발적

Gibbs의 자유에너지와 평형상수관계

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

→  $\Delta G^\circ$ 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.

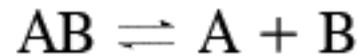
## 6.7 평형에 대한 농도의 영향

: 화학평형의 위치에 영향 (반응지수) → 평형상수값 일정

## 6.8 촉매의 영향

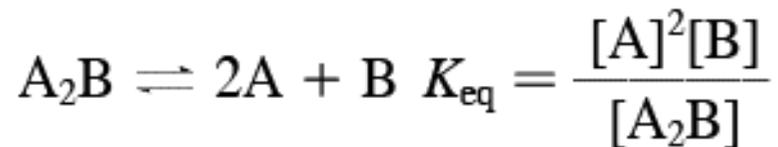
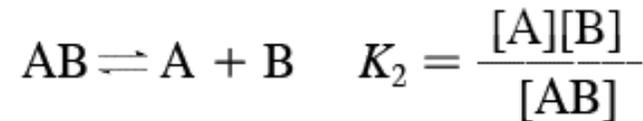
: 평형에 도달하는 속도에 영향 → 평형상수값 일정

## 6.10 해리 또는 결합하는 화학종의 평형 상수



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

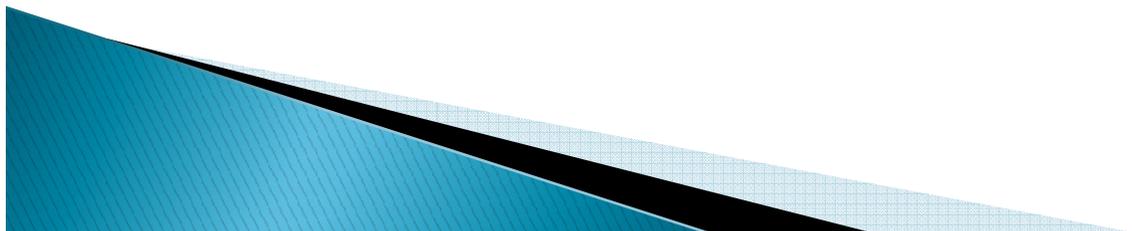
$K_{\text{eq}}$  클수록 해리 많이 일어난 것.



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

## 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)  $\text{COCl}_2$  5.00 mol    (b)  $\text{COCl}_2$  0.100 mol

**계획:** 균형반응식을 통해  $\text{COCl}_2$   $x$  mol이 반응하면  $\text{CO}$   $x$  mole과  $\text{Cl}_2$   $x$  mol이 생성되는 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)  $\text{COCl}_2$  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)  $\text{COCl}_2$ 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  $2.5 \times 10^{-3}$ 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.

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

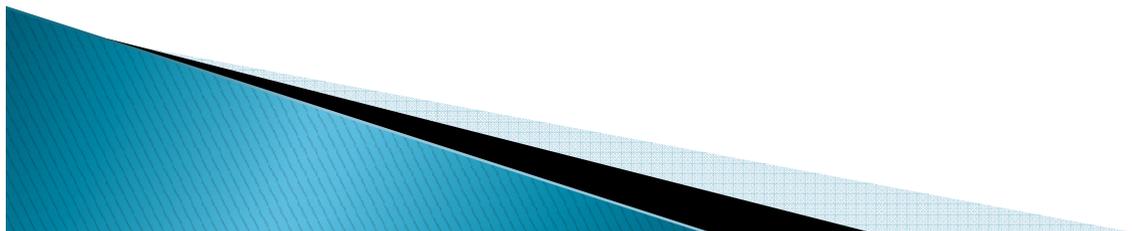
$$\begin{aligned} &= \frac{-0.21 \pm \sqrt{(0.21)^2 - 4(0.70)(-0.030)}}{2(0.70)} \\ &= \frac{-0.21 \pm \sqrt{0.044 + 0.084}}{1.40} = 0.11 \text{ M} \end{aligned}$$

따라서

$$[\text{A}] = 0.20 - x = 0.09 \text{ M}$$

$$[\text{B}] = 0.50 - x = 0.39 \text{ M}$$

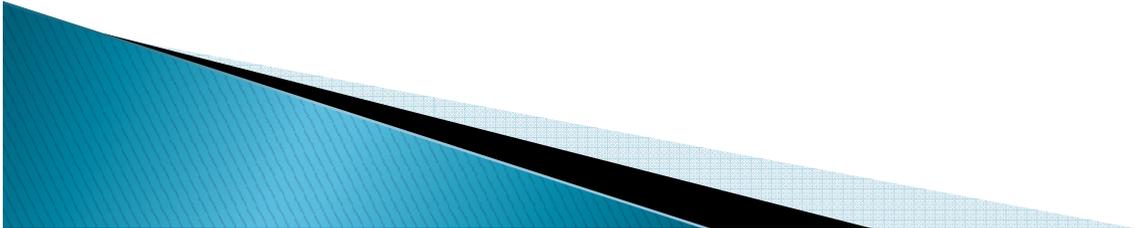
$$[\text{C}] = [\text{D}] = x = 0.11 \text{ M}$$





## 예제 6.4

0.10 M 약한 전해질 AB 용액이 있다. 평형상수가  $3.0 \times 10^{-6}$ 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.



$K_{\text{eq}}$ 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  $2.0 \times 10^{16}$ 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.

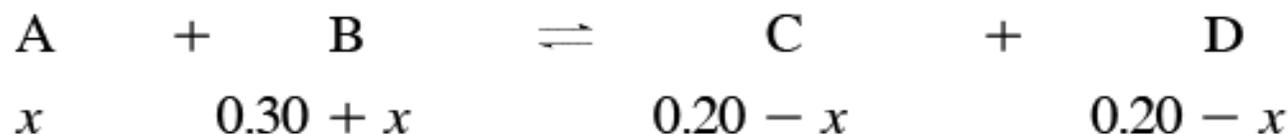
$$[A] = x$$

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

$$[C] = 0.20 - x$$

$$[D] = 0.20 - x$$

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

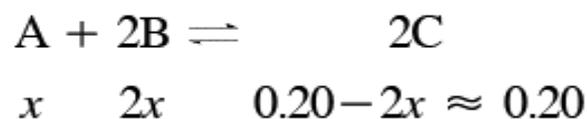
A와 B가 다음과 같이 반응한다.



그리고 1000 mL의 용액 속에서 0.10 mol의 A와 0.2 mol의 B가 반응하고, 이 반응에 대한 평형상수의 값이  $1.0 \times 10^{10}$ 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	$0.10 - x$ $\approx 0.10$	$x$	$0.20 + x$ $\approx 0.20$

$x$ 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.

---

