7장 산-염기 평형

7.1 산-염기 이론

Arrhenius 이론

산(acid)은 물에서 이온화 되어 수소이온을 만드는 물질. $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$

염기(base)는 수용액에서 이온화하여 수산화 이온을 만드는 물질.

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$$

Brønsted-Lowry 이론

산은 양성자를 줄 수 있는 물질.

염기는 양성자를 받을 수 있는 물질.

산 = H^+ + 염기

Lewis 이론

산은 전자쌍을 받을 수 있는 물질

염기는 전자쌍을 줄 수 있는 물질

$$H^+(\text{용매화}) + :NH_3 \longrightarrow H:NH_3^+$$

$$AlCl_3 + :O(R)(R) \longrightarrow Cl_3Al:OR_2$$

7.2 물에서의 산-염기 평형

염산(센산) : 완전히 이온화, 염산용액의 농도는 $[H^+]$농도

아세트산(약산) : 부분적으로만 해리하여 평형이룬다. $HOAc + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OAc^-$

평형상수: $K_a^\circ = \dfrac{a_{H_3O^+} \cdot a_{OAc^-}}{a_{HOAc} \cdot a_{H_2O}} \rightarrow K_a^\circ = \dfrac{a_{H_3O^+} \cdot a_{OAc^-}}{a_{HOAc}}$

몰 평형상수 $K_a = \dfrac{[H^+][OAc^-]}{[HOAc]}$

K_a°는 열역학적 산도상수 (thermodynamic acidity constant.

물: 아주 적은 정도의 이온화 반응 (자체양성자이전반응, autoprotolysis)

$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

평형상수: $K_w^\circ = \dfrac{a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}^2} \rightarrow K_w^\circ = a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-}$

몰 평형상수 $K_w = [H^+][OH^-]$

$[H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$

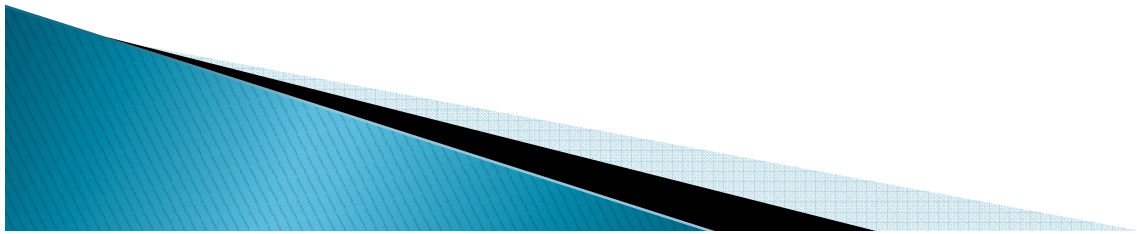
$[H^+] = 1.0 \times 10^{-7}\ M \equiv [OH^-]$

K_w°는 열역학 자체양성자이전반응 상수 (thermodynamic autoprotolysis constant) 또는 자체이온화 상수 (self-ionization constant)

25°C에서는 K_w의 값이 1.0×10^{-14}이고, 실온에서 $[H^+]$와 $[OH^-]$의 곱은 **항상** 1.0×10^{-14}이 되어야 한다.

$$[H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

산에서 공급되는 $[H^+]$의 농도가 10^{-6} M보다 묽은 경우를 제외하고는, 물의 이온화에서 기여하는 $[H^+]$는 무시할 수 있다.



예제 7.1

1.0×10^{-3} M의 염산 용액을 준비하였다. 수산화 이온의 농도는 얼마인가?

예제 7.1

$1.0 \times 10^{-3}\ M$의 염산 용액을 준비하였다. 수산화 이온의 농도는 얼마인가?

풀이

염산은 센 산이어서 수용액에서 완전히 이온화하므로, H^+의 농도는 $1.0 \times 10^{-3}\ M$이다.

$$(1.0 \times 10^{-3})\,[OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$[OH^-] = 1.0 \times 10^{-11}\ M$$

7.3 pH 척도

산도를 나타내는 척도를 $[H^+]$ 대신 pH로 표시 : $\mathrm{pH} = -\log[\mathrm{H}^+]$

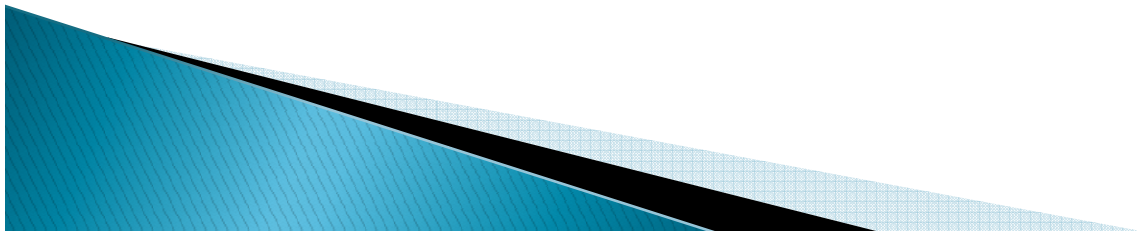
$$\mathrm{pOH} = -\log[\mathrm{OH}^-]$$

$$K_w = [\mathrm{H}^+][\mathrm{OH}^-] \qquad [\mathrm{H}^+][\mathrm{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$-\log K_w = -\log[\mathrm{H}^+][\mathrm{OH}^-] = -\log[\mathrm{H}^+] - \log[\mathrm{OH}^-]$$

$$\mathrm{p}K_w = \mathrm{pH} + \mathrm{pOH}$$

$$14.00 = \mathrm{pH} + \mathrm{pOH}$$



예제 7.2

2.0×10^{-3} M HCl 수용액의 pH를 계산하시오.

예제 7.2

$2.0 \times 10^{-3}\ M$ HCl 수용액의 pH를 계산하시오.

풀이

HCl은 완전히 이온화하므로

$$[H^+] = 2.0 \times 10^{-3}\ M$$

$$pH = -\log(2.0 \times 10^{-3}) = 3 - \log 2.0 = 3 - 0.30 = 2.70$$

예제 7.3

5.0×10^{-2} M NaOH 수용액의 pOH와 pH를 계산하시오.

예제 7.3

$5.0 \times 10^{-2}\ M$ NaOH 수용액의 pOH와 pH를 계산하시오.

풀이

$$[OH^-] = 5.0 \times 10^{-2}\ M$$

$$pOH = -\log (5.0 \times 10^{-2}) = 2 - \log\ 5.0 = 2 - 0.70 = 1.30$$

$$pH + 1.30 = 14.00$$

$$pH = 12.70$$

또는

$$[H^+] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{5.0 \times 10^{-2}} = 2.0 \times 10^{-13}\ M$$

$$pH = -\log (2.0 \times 10^{-13}) = 13 - \log\ 2.0 = 13 - 0.30 = 12.70$$

예제 7.4

pH가 3.00인 센 산 용액 2.0 mL와 pH가 10.00인 센 염기 용액 3.0 mL를 섞은 용액의 pH를 계산하시오.

예제 7.4

pH가 3.00인 센 산 용액 2.0 mL와 pH가 10.00인 센 염기 용액 3.0 mL를 섞은 용액의 pH를 계산하시오.

풀이

$$\text{산성 용액의 } [H^+] = 1.0 \times 10^{-3}\ M$$

$$\text{mmol } H^+ = 1.0 \times 10^{-3}\ M \times 2.0\ \text{mL} = 2.0 \times 10^{-3}\ \text{mmol}$$

$$\text{염기성 용액의 } pOH = 14.00 - 10.00 = 4.00$$

$$[OH^-] = 1.0 \times 10^{-4}\ M$$

$$\text{mmol } OH^- = 1.0 \times 10^{-4}\ M \times 3.0\ \text{mL} = 3.0 \times 10^{-4}\ \text{mmol}$$

여기에서는 과량의 산이 존재하므로 (1mol $[H^+]$: 1mol $[OH^-]$ 반응 후)

$$\text{mmol } H^+ = 0.0020 - 0.0003 = 0.0017\ \text{mmol}$$

$$[H^+] = 0.0017\ \text{mmol}/5.0\ \text{mL} = 3.4 \times 10^{-4}\ M$$

$$pH = -\log 3.4 \times 10^{-4} = 4 - 0.53 = 3.47$$

예제 7.5

어떤 용액의 pH가 9.67일 때, 그 용액 중의 $[H^+]$를 계산하시오.

예제 7.5

어떤 용액의 pH가 9.67일 때, 그 용액 중의 $[H^+]$를 계산하시오.

풀이

$$-\log[H^+] = 9.67$$

$$[H^+] = 10^{-9.67} = 10^{-10} \times 10^{0.33}$$

$$[H^+] = 2.1 \times 10^{-10}\ M$$

예제 7.6

1.0×10^{-7} M HCl 용액의 pH와 pOH를 계산하시오.

풀이

평형에서

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$
$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$
$$[H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$
$$[H^+]_{H_2O\ 해리} = [OH^-]_{H_2O\ 해리} = x$$

물로부터 해리되는 수소 이온의 농도가 첨가된 염산에 비교하여 무시할 수 없으므로 (염산이지만 농도가 아주 낮다)

$$[H^+] = C_{HCl} + [H^+]_{H_2O\ 해리}$$

$$([H^+]_{HCl} + x)(x) = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$(1.00 \times 10^{-7} + x)(x) = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$x^2 + 1.00 \times 10^{-7}\, x - 1.0 \times 10^{-14} = 0$$

이차 방정식을 풀면 (부록 참조)

$$x = \frac{-1.00 \times 10^{-7} \pm \sqrt{1.0 \times 10^{-14} 4(1.0 \times 10^{-14})}}{2} = 6.2 \times 10^{-8}\ M$$

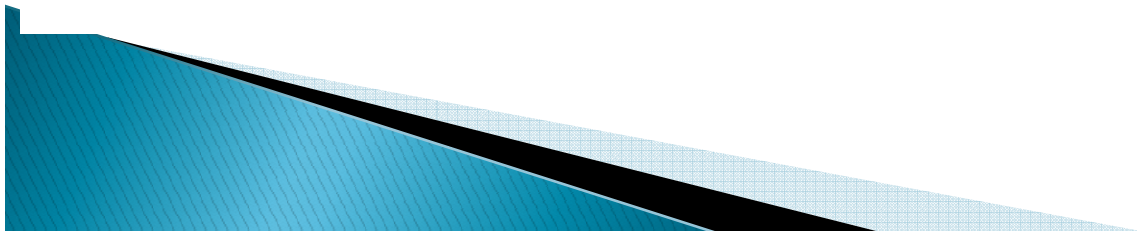
그러므로, H^+ 총농도는 $(1.00 \times 10^{-7} + 6.2 \times 10^{-8}) = 1.62 \times 10^{-7}\ M$

$$pH = -\log\ 1.62 \times 10^{-7} = 7 - 0.21 = 6.79$$

$$pOH = 14.00 - 6.79 = 7.21$$

또는 $[OH^-] = x$이므로

$$pOH = -\log (6.2 \times 10^{-8}) = 8 - 0.79 = 7.21$$

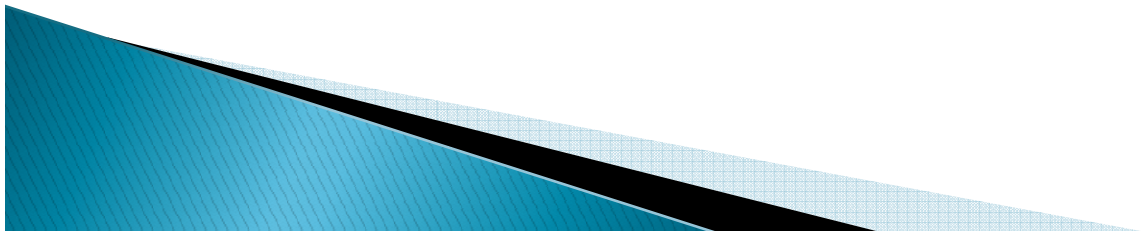


7.5 약한 산과 약한 염기 – 용액의 pH는?

산도상수(해리상수)를 이용하여(초기, 평형, 변화) 이온화된 양 계산

→ pH 또는 pOH 계산

$$K_a = \frac{[H^+][OAc^-]}{[HOAc]} = 1.75 \times 10^{-5} \quad \text{at 25 °C}$$



예제 7.7

1.00×10^{-3} M 아세트산 수용액의 pH와 pOH를 계산하시오.

풀이

$$HOAc \rightleftharpoons H^+ + OAc^-$$

여러 가지 물질들의 농도는 다음과 같다.

	[HOAc]	*[H^+]*	*[OAc^-]*
초기	100×10^{-3}	0	0
변화 (x = 이온화된 mmol/mL HOAc)	$-x$	$+x$	$+x$
평형	$1.00 \times 10^{-3} - x$	x	x

$$\frac{(x)(x)}{1.00 \times 10^{-3} - x} = 1.75 \times 10^{-5}$$

만약 $C_{HA} > 100K_a$이라면, x는 C_{HA}와 비교하여 무시할 수 있다.

$$\frac{x^2}{1.00 \times 10^{-3}} = 1.75 \times 10^{-5}$$

$$x = 1.32 \times 10^{-4}\, M \equiv [H^+]$$

그러므로

$$pH = -\log 1.32 \times 10^{-4} = 4 - \log 1.32 = 4 - 0.12 = 3.88$$

$$pOH = 14.00 - 3.88 = 10.12$$

$$\frac{(x)(x)}{1.00 \times 10^{-3} - x} = 1.75 \times 10^{-5}$$

답은 이차 방정식의 해이다. 산의 10~15% 이하로 해리하여 x의 값이 C보다 무시할 수 있을 정도로 작을 때(이 경우 $10^{-3}\,M$보다 작을 때)식을 간단하게 정리할 수 있다. 그러나 그것은 임의적이며 꼭 그렇게 해야 하는 것은 아니다. 이 방법을 적용할 수 있는 경우는 **K_a가 $0.01C$보다 작은 경우,** 즉 $C =$ 0.01 M일 때 10^{-4}보다 작은 경우, $C = 0.1\ M$일 때 10^{-3}보다 작은 경우 등이다. 이 조건에서, 계산상의 오차는 5% 이하로(결과 값이 실제보다 높게 나온다), 평형상수에 포함된 오차범위 내에 들어간다. 간단하게 정리한 계산은 다음과 같다.

$$\frac{x^2}{1.00 \times 10^{-3}} = 1.75 \times 10^{-5}$$

$$x = 1.32 \times 10^{-4}\,M \equiv [\mathrm{H}^+]$$

그러므로

$$\mathrm{pH} = -\log\ 1.32 \times 10^{-4} = 4 - \log\ 1.32 = 4 - 0.12 = 3.88$$

$$\mathrm{pOH} = 14.00\ -\ 3.88 = 10.12$$

예제 7.8

25° C에서 NH_3의 해리상수 K_b는 1.75×10^{-5}이다. 1.00×10^{-3} M NH_3 수용액의 pH와 pOH를 계산하시오.

풀이

$$\begin{array}{ccccc} NH_3 & + H_2O & \rightleftharpoons & NH_4^+ & + OH^- \\ (1.00 \times 10^{-3} - x) & & & x & x \end{array}$$

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1.75 \times 10^{-5}$$

약한 산의 가정법을 여기에서도 똑같이 적용한다. 그러면

$$\frac{(x)(x)}{1.00 \times 10^{-3}} = 1.75 \times 10^{-5}$$

$$x = 1.32 \times 10^{-4}\ M = [OH^-]$$

$$\text{pOH} = -\log\ 1.32 \times 10^{-4} = 3.88$$

$$\text{pH} = 14.00 - 3.88 = 10.12$$