Equilibrium Calculation

목 차

- 평형의 정의
- 평형 상수의 종류
- 화학 평형 상수
- 평형의 계산

평형의 정의

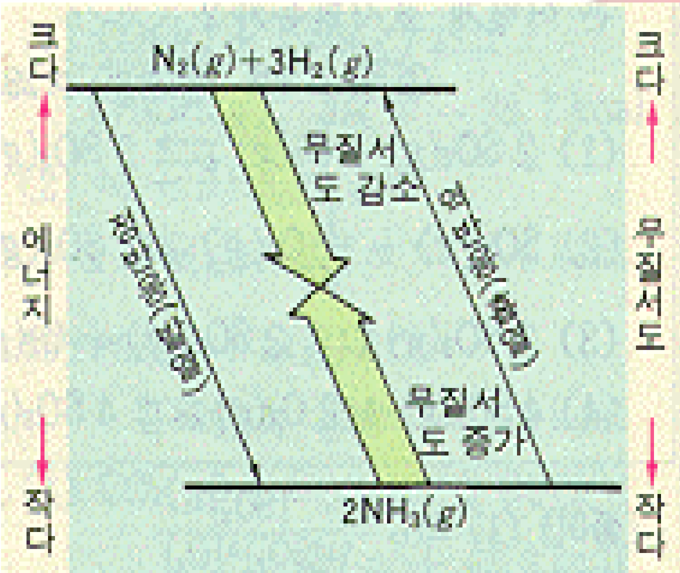
평형 (Equilibrium)

- 서로 크기가 같으나 반대되는 힘 사이에 균형이 이루어진 상태
- **Static condition**으로 변화가 없음을 의미

- 거시적 평형 (Macroscopic Equilibrium)
  - 넓은 관점으로 외부에서 보았을 때 변화가 없는 것
- 미시적 평형 (Microscopic Equilibrium)
  – 내부로 들어가 매우 작은 관점에서 보았을 때 변화가 계속 되고 있음

- 정적 평형 (Static Equilibrium)
  - 운동을 하지 않고 힘이 균형된 상태
    ex) 목욕탕의 체중계

- 동적 평형 (Dynamic Equilibrium)
  - 크기가 같으나 서로 반대되는 변화가 같은 속도로 일어난다
    ex) 기-액 평형 등의 모든 화학계의 평형



〔평형을 결정하는 인자〕

- 열역학적 평형
  - 변화가 없고 거시적인 scale로써의 변화 하려는 경향도 없는 것
  - driving force가 없어야 equilibrium

* driving force (구동력 ; 변화를 유발하는 힘)

ex) 물질전달 : 농도 구배, 밀도, 확산
열 전 달 : 온도 구배
화학반응 : chemical potential

평형 상수의 종류

1. 화학 평형 상수

$$aA + bB \Leftrightarrow cC + dD$$

$$K = \frac{[C_C]^c [C_D]^d}{[C_A]^a [C_B]^b}$$

[ ]는 각 화학종의 농도

2. 반응 평형 상수

$$A + B \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftarrows}} C + D$$ 의 반응에서

(k_f :정반응 속도상수 , k_b :역반응 속도상수)

정반응 속도 = $k_f[C_A][C_B]$

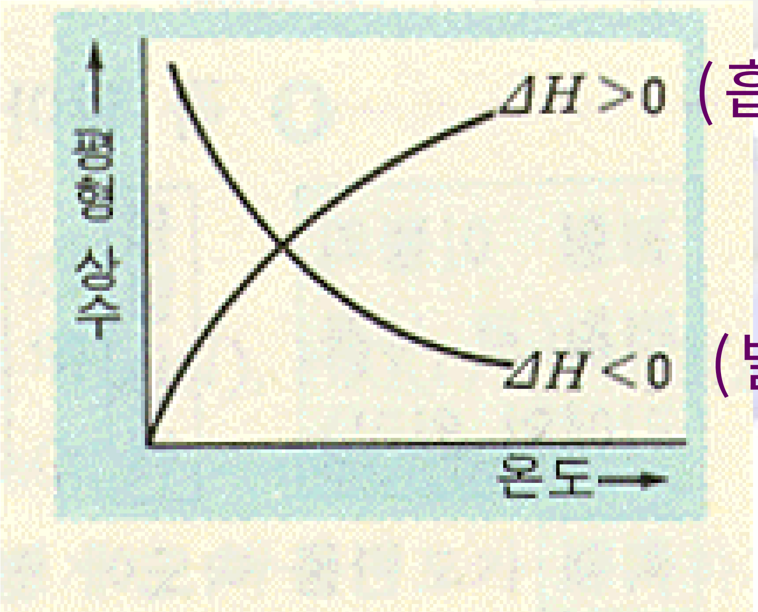
역반응속도 = $k_b[C_C][C_D]$

평형 상태에서
정반응 속도와 역반응 속도는 같으므로

$$k_f[C_A][C_B] = k_b[C_D][C_D]$$

정반응과 역반응의 속도식을 정리해 보면

$$K = \frac{k_f}{k_b} = \frac{[C_C][C_D]}{[C_A][C_B]}$$



[평형 상수와 온도와의 관계]

(흡열반응)

(발열반응)

여기서 속도 상수는 $k=k_0(-E/RT)$ 이므로 반응의 평형 상수도 온도의 함수가 된다.

3. 물질전달 상평형에서의 평형 상수

① 단일 성분의 기-액 평형에서

$$K_i = \frac{y_i}{x_i}$$

x_i : 액상의 i 성분의 몰분율　　y_i : 기상의 i 성분의 몰분율

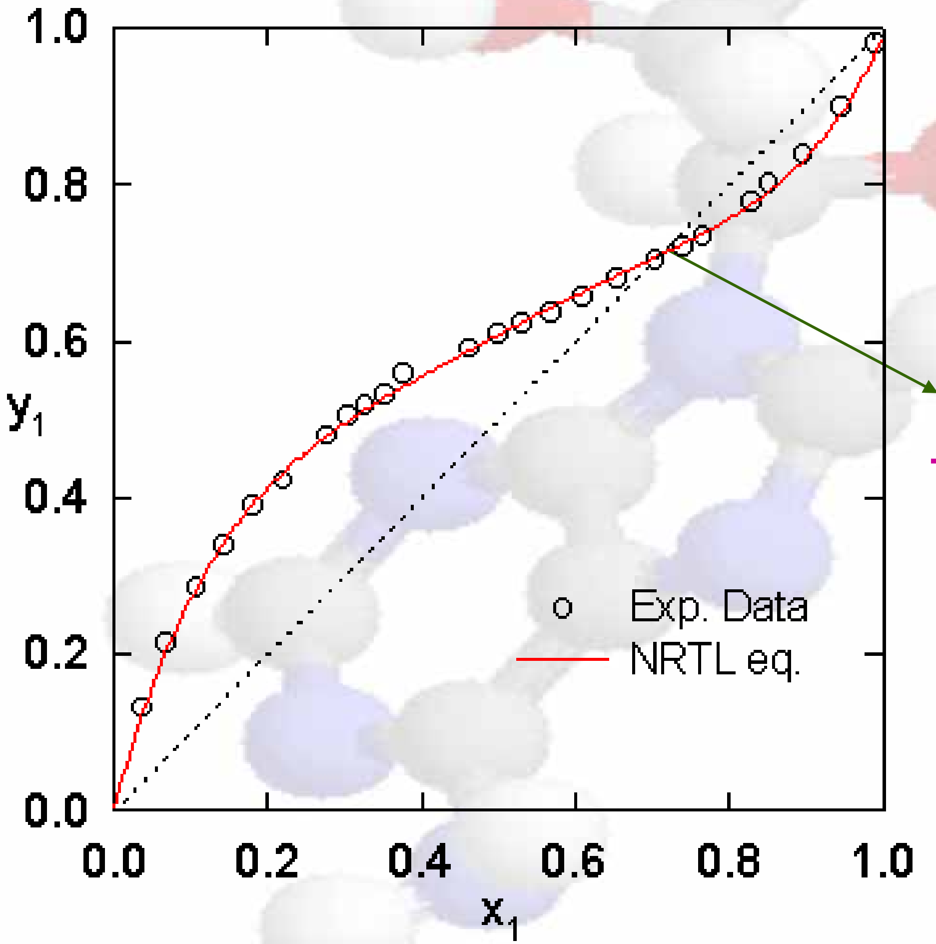
$K_i = 1$일때　$x_i = y_i$　$\Rightarrow$　공비점 (azeotropic point)

✷ 이성분계의 기-액 평형

$$\alpha_{12} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{y_1 / x_1}{y_2 / x_2}$$

α_{12}는 비휘발도(*realitive volitility*)

증류(distillation)에서의 Separation factor



공비점 (azeotropic point)

α_{12}가 1이면 그 조성 (azeotropic point)이상 분리되지 않는다

4. 크로마토그래피의 평형 상수

혼합물 중의 각 성분은 두 상에서 서로 다른 분배 평형을 이룬다.

분배 계수 (partition coefficient)

$$K = \frac{C_S}{C_M}$$

C_S : Stationary phase의 농도
C_M : Mobile phase의 농도

혼합물 A와 B가 분리가 잘 되려면 K값의 차이가 커야 한다.

화학 평형 상수

반응 $aA + bB \Leftrightarrow cC + dD$ 에서

$$K = \frac{\alpha_C^c \, \alpha_D^d}{\alpha_A^a \, \alpha_B^b} = \frac{[C_C]^c \gamma_C^c \, [C_D]^d \gamma_D^d}{[C_A]^a \gamma_A^a \, [C_B]^b \gamma_B^b}$$

여기서, α 는 활동도
γ 는 활동도 계수
[ ] 는 화학종의 농도

- 이온의 세기가 낮을 때는 활동도 계수 γ 가 1에 접근하므로 평형 상수는 농도 평형 상수식으로 나타냄

$$K = \frac{[C_C]^c [C_D]^d}{[C_A]^a [C_B]^b}$$

이온 세기(ionic strength)

이온의 영향을 받는 용액에서 이온의 전체 농도를 나타내는 척도

$$\mu = \frac{1}{2}\sum C_i Z_i^{\,2}$$

Ci는 I번째 화학종 농도 Zi는 I번째 화학종 전하

예제

0.02M KBr과 0.03M $ZnSO_4$의 이온세기를 구하라.

$$\mu = \frac{1}{2}\{[K^+]\cdot(+1)^2 + [Br^-]\cdot(-1)^2$$

$$+[Zn^{2+}]\cdot(+2)^2 + [SO_4^{2-}]\cdot(-2)^2\}$$

$$= \frac{1}{2}\{(0.02)\cdot 1 + (0.02)\cdot 1 + (0.03)\cdot 4 + (0.03)\cdot 4\}$$

$$= 0.14\,M$$

Debye-Huckel 식

$$\log\gamma = \frac{-0.51Z^2\sqrt{\mu}}{1+(\alpha\sqrt{\mu}/305)}$$

- 각 양은 화학종의 표준상태 농도에 대한 농도의 비
  cf) 용질의 표준상태는 1 M
  기체의 표준상태는 1 atm

- 용질 농도의 단위는 M(mol/l)

- 기체는 기압(atm)으로 나타냄

- 순수한 고체 및 액체 그리고, 용매의 농도는 1 이므로 생략

- 평형 상수는 차원(Dimension)이 없다

다음 반응을 고려하자

$$HA \Leftrightarrow H^{+} + A^{-} \qquad K_1 = \frac{[H^{+}][A^{-}]}{[HA]}$$

만약 반응의 방향을 바꾼다면 평형 상수 K값은 처음 값의 역수가 된다

$$H^{+} + A^{-} \Leftrightarrow HA \qquad K_1' = \frac{[HA]}{[H^{+}][A^{-}]} = \frac{1}{K_1}$$

이번에는 두 개의 반응을 더하여 보자

$$HA \Leftrightarrow H^{+} + A^{-} \qquad K_1$$

$$H^{+} + C \Leftrightarrow CH^{+} \qquad K_2$$

$$HA + C \Leftrightarrow A^{-} + CH^{+} \qquad K_3$$

$$K_3 = K_1 K_2 = \frac{[H^{+}][A^{-}]}{[HA]} \cdot \frac{[A^{-}][CH^{+}]}{[H^{+}][C]} = \frac{[A^{-}][CH^{+}]}{[HA][C]}$$

평형 상수의 성질

- 정반응의 평형 상수를 K_1이라고 하면
  역반응의 평형 상수는 $K_1' = 1/K_1$가 된다

- 두 개의 반응을 더했을 때에 새로운 평형 상수는
  $K = K_1K_2$의 곱의 형태로 나타난다.
  n개의 반응을 더하면 전체 반응의 평형 상수는
  n개의 개별 평형 상수의 곱으로 나타난다

평형 계산

예제

다음 반응 $H_2O \Leftrightarrow H^+ + OH^-$ 에 대한

평형 상수는 25 ^{0}C에서 $K_W = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$

이며, 다른 반응에 대해 다음과 같이 주어질 때

$$NH_3(aq) + H_2O \Leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$$

$$K_{NH_3} = 1.8 \times 10^{-5}$$

다음 반응의 평형 상수를 구하여라.

$$NH_4^+ \Leftrightarrow NH_3(aq) + H^+$$

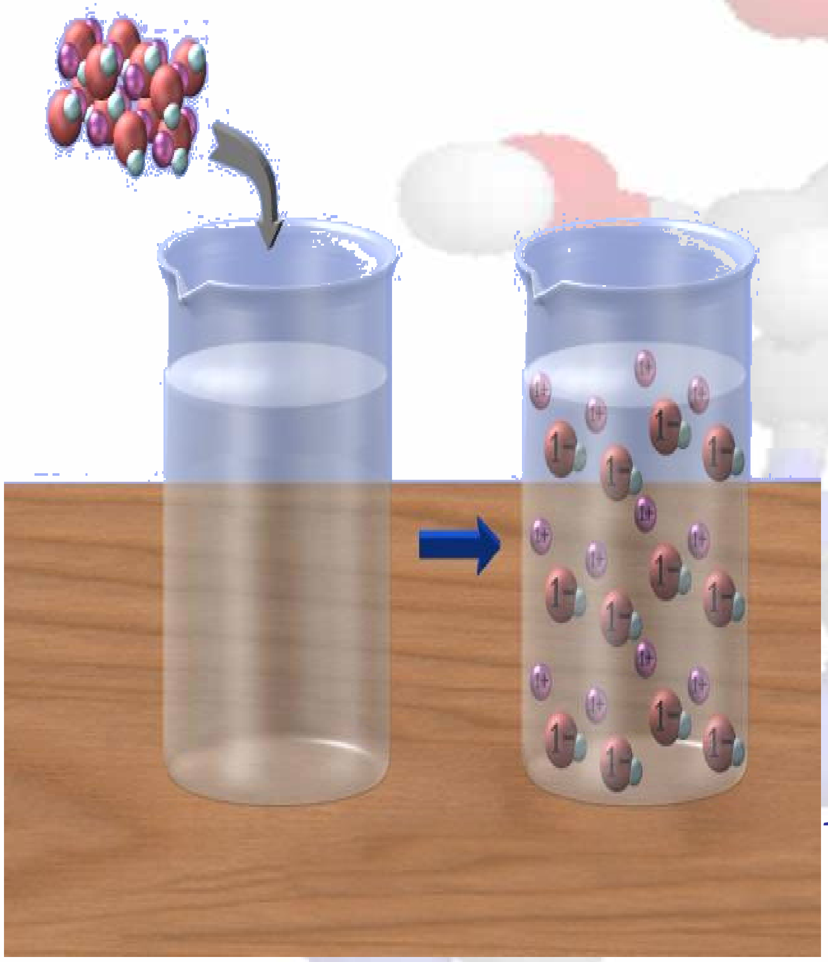
세번째 반응을 만들기 위해 두번째 반응을 거꾸로 하여 처음 반응에 더한다.

$$H_2O \Leftrightarrow H^+ + OH \qquad K_1 = K_W$$

$$NH_4^+ + OH^- \Leftrightarrow NH_3(aq) + H_2O \qquad K_2 = 1/K_{NH_3}$$

$$NH_4^+ \Leftrightarrow H^+ + NH_3(aq) \qquad K_3 = K_W \cdot \frac{1}{K_{NH_3}}$$

$$K_3 = \frac{1.0\times10^{-14}}{1.8\times10^{-5}} = 5.6\times10^{-10}$$



용해도곱 상수 (Solubility product)

고체염이 용액내에서 녹아 성분 이온으로 나뉘는 반응에 대한 평형 상수

$$Hg_2Cl_2(S) \Leftrightarrow Hg_2^{2+} + 2Cl^-$$

$$K_{SP} = \left[Hg_2^{2+}\right]\left[Cl^-\right]^2 = 1.2\times10^{-18}$$

($Hg_2Cl_2(S)$의 농도는 1)

예제

과량의 녹지 않은 고체가 들어있는 용액은 그 고체로 포화되어 있다고 한다. Hg_2Cl_2로 포화된 용액에서 Hg_2^{2+} 및 Cl^-의 농도는 얼마인가?

$$Hg_2Cl_2(S) \Leftrightarrow Hg_2^{2+} + 2Cl^-$$

$$K_{SP} = \left[Hg_2^{2+}\right]\left[Cl^-\right]^2 = (x)(2x)^2 = 1.2 \times 10^{-18}$$

$$4x^3 = 1.2 \times 10^{-18}$$

$$x = 6.7 \times 10^{-7}$$

$$\left[Hg_2^{2+}\right] = 6.7 \times 10^{-7} \qquad \left[Cl^-\right] = 2 \times 6.7 \times 10^{-7}$$

예제
0.03 M의 NaCl용액에 Hg_2Cl_2로 포화시키면 Hg_2^{2+}의 농도는 얼마인가?

$$Hg_2Cl_2(S) \Leftrightarrow Hg_2^{2+} + 2Cl^-$$

		Hg_2^{2+}	Cl^-
처음 농도	고체	0	0.030
마지막 농도	고체	x	$2x + 0.03$

$$[Hg_2^{2+}][Cl^-]^2 = (x)(2x + 0.03)^2 = K_{SP}$$

먼저 앞에서 계산된 $x = 6.7 \times 10^{-7}$ M의 농도크기를 고려해 보면

$$2x \ll 0.03$$

Le Chatelier의 원리에 따라 x는 6.7×10^{-7} M보다 더 작아질 것으로 예측된다.

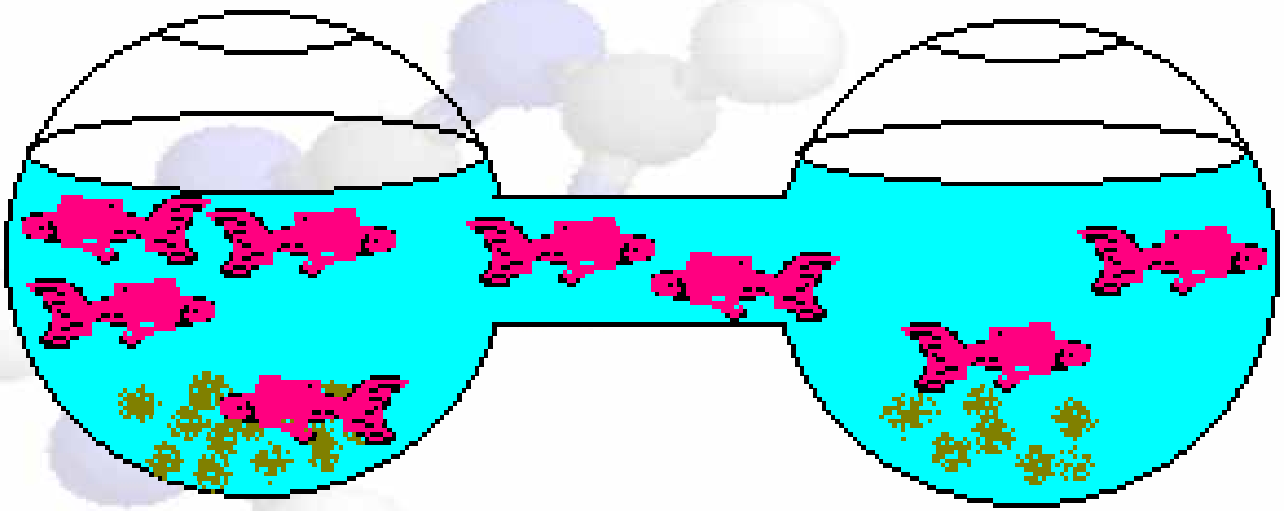
$$\left[Hg_2^{\;2+}\right]\left[Cl^-\right]^2 = (x)(2x + 0.03)^2 = K_{SP}$$

$$\approx (x)(0.03) = 1.2 \times 10^{-15}$$

$$x = 1.3 \times 10^{-15}$$

Le Chatelier의 원리

평형에 있는 어떤 계를 교란 시킬 때 그 계가 평형으로 되돌아 가려는 방향은 그 변화를 부분적으로 상쇄시키는 방향으로 변화한다.



공통 이온 효과(common ion effect)

Le Chatelier원리의 응용
염의 이온들 중 하나가 그 용액에 들어 있으면 그 염은 덜 녹는다.

반응지수 Q

평형상수와 같은 형태를 갖지만, 그 농도는 일반적으로 평형농도가 아니다.

$Q = K$ 이면 반응은 평형에 도달

$Q > K$ 이면 반응은 왼쪽으로 진행

$Q < K$ 이면 반응은 오른쪽으로 진행

전하 균형(charge balance)

용액의 전기적 중성에 대한 산술적 표현

용액중 양전하의 합과 음전하의 합은 같다.

예제

다음 용액의 전하 균형을 적어라.

H_2O, H^+, OH^-, ClO_4, $FeCN_6^{3-}$, CN^-, Fe^{3+},
CH_3OH, HCN, NH_3, NH_4^+

$$[H^+] + 3[Fe^{3+}] + 2[Mg^{2+}] + [NH_4]$$
$$= [OH^-] + [ClO_4^-] + 3[Fe(CN)_6^{3+}] + [CN^-]$$

예제

과량의 AgCl에 0.1M NaBr을 첨가할 때 Ag^{+}의 농도를 구하여라.

$$AgCl(S) \Leftrightarrow Ag^{+} + Cl^{-} \quad K_{SP(AgBr)} = [Ag^{+}][Br^{-}] = 4.9 \times 10^{-13}$$

$$AgBr(S) \Leftrightarrow Ag^{+} + Br^{-} \quad K_{SP(AgCl)} = [Ag^{+}][Cl^{-}] = 1.8 \times 1.0^{-10}$$

전하 균형식으로 정리해 보면

$$[Na^{+}] + [Ag^{+}] = [Cl^{-}] + [Br^{-}]$$

$$0.1 + [Ag^{+}] = [Cl^{-}] + [Br^{-}]$$

(Na^{+} 의 농도는 알고 있으므로)

용해도곱 상수를 다시 정리하면

$$[Br^-] = K_{SP(AgBr)}/[Ag^+] \quad , \quad [Cl^-] = K_{SP(AgCl)}/[Ag^+]$$

전하 균형식에 대입하여 정리하면

$$0.1 + [Ag^+] = K_{SP(AgBr)}/[Ag^+] + K_{SP(AgCl)}/[Ag^+]$$

$$[Ag^+]^2 + 0.1[Ag^+] - K_{SP(AgBr)} - K_{SP(AgCl)} = 0$$

$$[Ag^+]^2 + 0.1[Ag^+] - 1.805 \times 10^{-10} = 0$$

$$\therefore [Ag^+] = 1.081 \times 10^{-9}$$

질량 균형 (mass balance)

어떤 원소의 총 몰수는 용액내에서 그 원자가 갖는 모든 형태의 몰수의 합과 같다.

예제

KH_2PO_4 0.025mol과 KOH 0.030mol을 섞어서 1 L로 묽힌 용액에서 K^+와 PO_4^{3-}에 대한 질량 균형을 써라.

K^+의 전체 농도는 0.025 + 0.030 M이므로

$$[K^+] = 0.055\ M$$

모든 형태의 인산 이온의 전체 농도는 0.025 M 이므로

$$[H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] = 0.025$$

예제

Silver nitrate 0.1 M을 포함한 1.000 M NH_3 용액에서 [Ag^+] 이온의 농도를 구하라.

Assumption : 암모니아가 암모늄으로 전환되지 않음

$$Ag^+ + NH_3 \Leftrightarrow Ag(NH_3)^+ \qquad Ag(NH_3)^+ + NH_3 \Leftrightarrow Ag(NH_3)_2^+$$

$$K_1 = \frac{\left[Ag(NH_3)^+\right]}{[Ag^+][NH_3]} = 2.34\times10^3$$

$$K_2 = \frac{\left[Ag(NH_3)_2^+\right]}{[Ag(NH_3)^+][NH_3]} = 6.90\times10^3$$

Ag에 대한 mass balance

$$0.1 = \left[Ag^{+}\right] + \left[Ag(NH_3)^{+}\right] + \left[Ag(NH_3)_2^{\ +}\right]$$

암모니아에 대한 mass balance

$$\left[NH_3\right] = 1.0 - \left[Ag(NH_3)^{+}\right] - 2\left[Ag(NH_3)_2^{\ +}\right]$$

$$\left(K_1 = \frac{\left[Ag(NH_3)^{+}\right]}{[Ag^{+}][NH_3]} = 2.34\times10^{3} \quad , \quad K_2 = \frac{\left[Ag(NH_3)_2^{\ +}\right]}{[Ag(NH_3)^{+}][NH_3]} = 6.90\times10^{3} \right)$$

Ag^{+}를 포함하는 대부분이 $Ag(NH_3)^{+}$이므로

$$0.1 \approx \left[Ag(NH_3)_2^{\ +}\right]$$

$$\left[NH_3\right] = 1.0 - 2\left[Ag(NH_3)_2^{\ +}\right] = 0.8$$

$$\left[Ag(NH_3)^+\right] = \frac{\left[AG(NH_3)_2{}^+\right]}{6.90\times10^3\left[NH_3\right]} = \frac{0.1}{6.90\times10^3\times0.8}$$

$$= 1.84\times10^{-5}$$

$$\left[Ag^+\right] = \frac{\left[Ag(NH_3)^+\right]}{2.34\times10^{-5}\left[NH_3\right]} = \frac{1.84\times10^{-5}}{2.34\times10^3\times0.8}$$

$$= 9.82\times10^{-9}$$

평형의 체계적 처리

Step 1. 적절한 화학 반응식을 모두 적는다.

Step 2. 전하 균형식을 적는다.

Step 3. 질량 균형식을 적는다.

Step 4. 각 반응의 평형상수를 적는다.

Step 5. 식과 미지수를 세어 판단

Step 6. 미지수에 대해 식을 계산한다.

예제
순수한 물의 이온화에서 평형의 체계적 처리를
이용해 H^+와 OH^-의 농도를 구하라.

Step 1 : 적절한 반응식

$$H_2O \Leftrightarrow H^+ + OH^- \qquad K_W = 1.0 \times 10^{-14} (25^o C)$$

Step 2 : 전하 균형식

$$[H^+] = [OH^-]$$

Step 3 : 질량 균형식

$$[H^+] = [OH^-]$$

Step 4 : 평형 상수식

$$K_W = 1.0 \times 10^{-14} \quad (25^o C\text{에서})$$

Step 5 : 식과 미지수를 비교

두개의 식과 두 개의 미지수 [H^+] , [OH^-]

Step 6 : 계산

$$[H^+] = [OH^-]\text{이므로} \quad [H^+]^2 = 1.0 \times 10^{-14}$$

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

예제
포화 Hg_2Cl_2 용액에서 Hg_2^{2+}의 농도를 계산하라.

Step 1 : 적절한 반응식

$$Hg_2Cl_2(S) \overset{K_{SP}}{\Longleftrightarrow} Hg_2^{2+} + 2Cl^-$$

$$H_2O \overset{K_W}{\Longleftrightarrow} H^+ + OH^-$$

Step 2 : 전하 균형식

$$[H^+] + 2[Hg_2^{2+}] = [Cl^-] + [OH^-]$$

Step 3 : 질량 균형식

$$[H^+] = [OH^-]$$

$$[Cl^-] = 2[Hg_2^{2+}]$$

Step 4 : 평형 상수식

$$K_{SP} = [Hg_2^{2+}][Cl^-]^2 = 1.2\times10^{-18}$$

$$K_W = [H^+][OH^-] = 1.0\times10^{-14}$$

Step 5 : 4개의 식과 미지수 비교

$$[Hg_2^{2+}] , [Cl^-] , [H^+] , [OH^-]$$

Step 6 : 계산

$$[H^{+}] = [OH^{-}] = 1.0\times10^{-7}$$

$$[Hg_2^{\;2+}][Cl^{-}]^2 = [Hg_2^{\;2+}](2[Hg_2^{\;2+}])^2 = K_{SP}$$

$$[Hg_2^{\;2+}] = (K_{SP}/4)^{1/3} = 6.7\times10^{-7}\,M$$