

General Chemistry II

단원	Ch 15. Acid-Base Equilibrium
학습 주제	Acids and Acidity

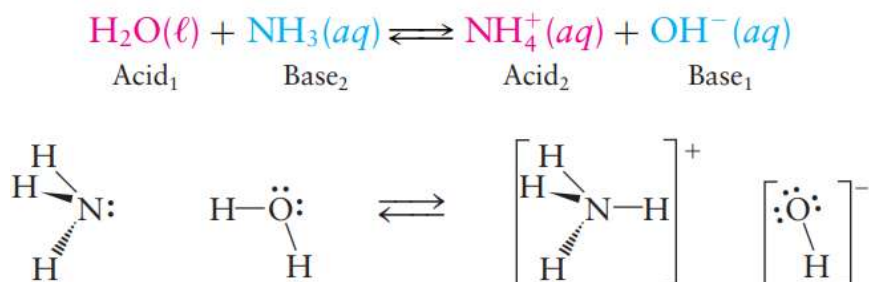
1 Classifications of Acids and Bases

1. 아레니우스 산-염기 정의(Arrhenius acids and bases)

- ① 산(Arrhenius acid) : 물에 녹여서 하이드로늄 이온(hydronium ion)을 내놓는 물질
 - 탄산 이온(carbonate) 또는 탄산수소 이온(hydrogencarbonate)과 반응하여 CO₂ 기체를 방출하고 물과 염을 생성한다.
 - 금속 산화물과 반응하여 염과 물을 생성한다.
 - 아연, 철 등 여러 금속과 반응하여 수소 기체와 염을 생성한다.
- ② 염기(Arrhenius base) : 물에 녹여서 수산화 이온(hydroxide ion)을 내놓는 물질

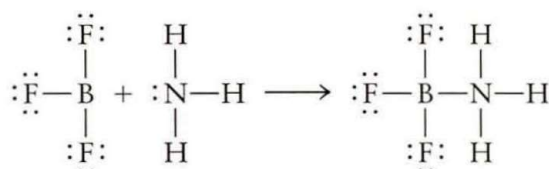
2. 브뢴스테드-로우리 산-염기 정의(Bronsted-Lowry acids and bases)

- ① 브뢴스테드-로우리 산(Bronsted-Lowry acid) : 수소 이온을 줄 수 있는 물질(수소 이온 주개)
- ② 브뢴스테드-로우리 염기(Bronsted-Lowry base) : 수소 이온을 받을 수 있는 물질(수소 이온 받개)
- ③ 짝산-짝염기 개념 : 산-염기 반응에서 산은 염기에 양성자를 주고 이 과정에서 짝염기로 바뀐다. 염기의 경우 양성자를 받아 이의 짝산으로 바뀐다. 즉, 반응물의 산(염기)와 생성물의 염기(쌍)은 서로 짝을 형성하며, 이를 짝산-짝염기 쌍(conjugate acid-base pair)이라고 한다.



3. 루이스 산-염기 정의(Lewis acids and bases)

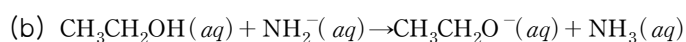
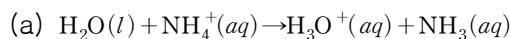
- ① 루이스 산(Lewis acid) : 고립 전자쌍(비공유 전자쌍, lone pair)을 받는 화학종(비공유 전자쌍 받개)
- ② 루이스 염기(Lewis base) : 고립 전자쌍(비공유 전자쌍, lone pair)를 주는 화학종(비공유 전자쌍 주개)
- ③ Coordinated compounds(Ch 8)에서 HSAB Theory 얘기할 때 Lewis 정의가 기본이 된다.



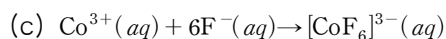
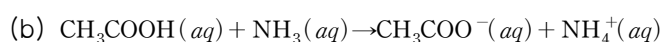
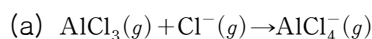
산과 염기의 정의 정리

	산(acid)	염기(base)
아레니우스 정의 (Arrhenius definition)	수용액 상에서 이온화하여 hydronium ion(H_3O^+)을 내놓는 물질	수용액 산에서 이온화하여 hydroxy ion(OH^-)을 내놓는 물질
브뢴스테드-로우리 정의 (Bronsted-Lowry def.)	다른 화학종에게 양성자를 주는 물질 (양성자 주개)	다른 화학종에게 양성자를 받는 물질 (양성자 받개)
루이스 정의 (Lewis definition)	다른 화학종에게 비공유 전자쌍을 받는 물질(비공유 전자쌍 받개)	다른 화학종에게 비공유 전자쌍을 주는 물질(비공유 전자쌍 주개)

[Example 15.1] 다음 두 reaction은 proton의 이동을 포함한다. 각 반응에서 acid와 base를 표시하시오. conjugate acid와 conjugate base를 표시하시오. 각 분자를 Lewis diagram으로 표현하고 반응에서 electron의 움직임을 설명하시오.

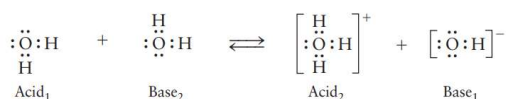
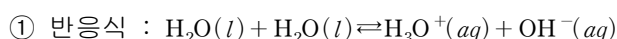


[Example 15.2.] 다음 반응에서 Lewis acid와 Lewis base를 구별하시오.



2 Properties of Acids and Bases in Aqueous Solutions : The Bronsted-Lowry Scheme

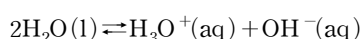
1. 물의 자동 이온화(Autoionization of water)



② 물의 자동 이온화 상수(the autoionization constant of water = ion product of water)

물의 이온화 상수는 왜 $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ 일까?

물의 자동이온화 반응을 생각하면



▷ 평형 상수는 $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ ($\because a_{\text{H}_2\text{O}}=1$) - 불균일 평형 상수(heterogenous eq. constant) 참고

▷ 쥘이 이온의 농도 곱이다 - 이를 ion product constant라고도 부름(이온곱 상수)

2. 강산과 강염기(strong acid and strong base)

- ① 강산(strong acid) : 수용액(aqueous solution)에서 완전히 이온화(ionization)하는 산 (ex) HCl, H₂SO₄ 등
- ② 강염기(strong base) : 수용액에서 완전히 이온화하는 염기 (ex) NaOH, KOH 등
- ③ 평준화 효과(leveling effect) : H₃O⁺보다 더 센 모든 산의 세기를 수용액에서는 구별할 수 없다.
(ex) 0.10M HCl, HI, HNO₃ 수용액(aqueous solution)에서 산은 대부분 이온화하여 수소 이온의 농도 [H₃O⁺]=0.10M이다. 이들 산은 본질적으로 수소 이온을 내는 정도(해리 정도, 산의 세기)에 차이가 있지만 수용액에서는 이를 구별할 수 없다.

3. pH(수소 이온 농도 지수)

- ① 정의 : $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$
- ② 용액의 액성과 pH

용액의 액성	산성	중성	염기성
pH	$\text{pH} < 7$	$\text{pH} = 7$	$\text{pH} > 7$

- ③ pH의 정의는 log scale이기 때문에 pH가 1만 변화했다고 해도 실제 수소 이온의 농도는 10배 변화한 것이다.

[Example 15.4.] 물음에 답하십시오.

- (a) 0.23 mol NaH(s)를 용해하여 2.8L의 용액을 만들었다. pH를 계산하십시오.
- (b) 오렌지 주스의 pH가 25℃에서 2.85이다. [H₃O⁺]와 [OH⁻]를 계산하십시오.

③ Acid and Base Strength

1. 약산과 약염기(weak acid and weak base)

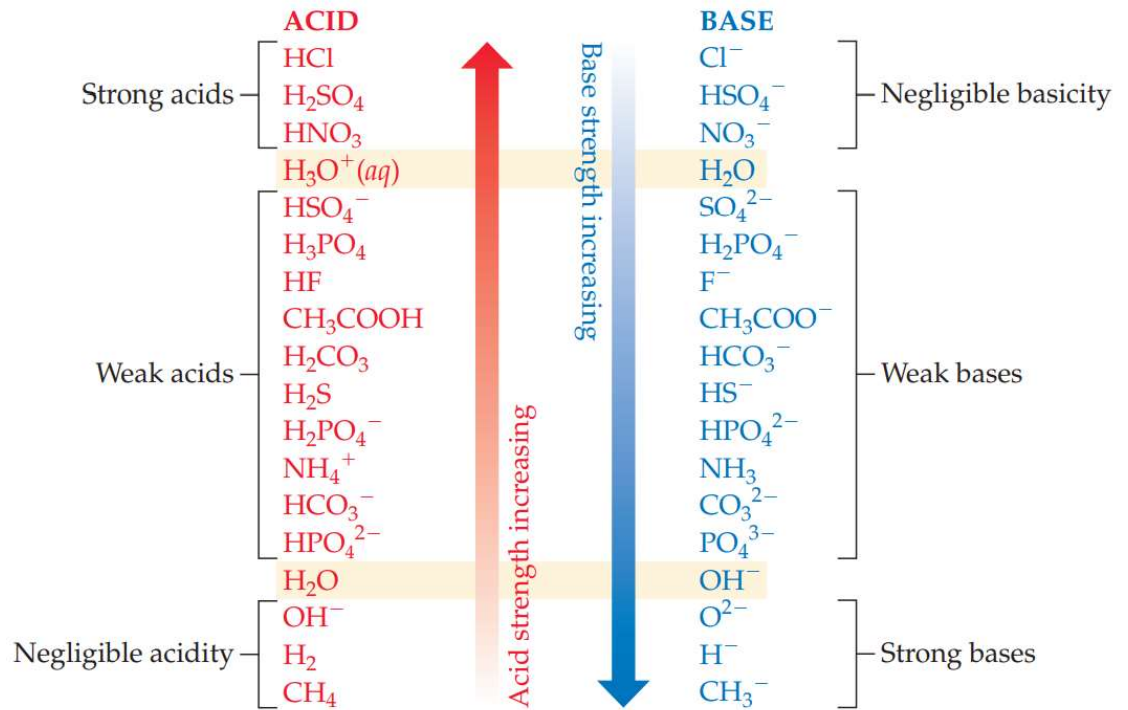
- ① 산과 염기의 세기 : 기존에는 이온화도(α)를 도입하여 산과 염기의 세기를 구하였다.
→ 이제는 산의 해리 평형($\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$)의 평형 상수 $K = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$ 를 K_a 로 정의하고, 산 해리 상수라 부른다. ▷ acid dissociation constant(K_a)의 정의
- ② 산 해리 상수의 크기와 산의 세기 : 산 해리 상수가 클수록 해리가 잘 되는 산이며, 이는 산의 세기가 큼을 의미한다.

산의 세기	K_a 의 상대적 크기	$\text{p}K_a$ 의 상대적 크기
강산(strong acid)	크다	작다
약산(weak acid)	작다	크다

TABLE 15.2				
Ionization Constants of Acids in Water at 25°C				
Acid	HA	A ⁻	K _a	pK _a
Hydroiodic	HI	I ⁻	~10 ¹¹	~-11
Hydrobromic	HBr	Br ⁻	~10 ⁹	~-9
Perchloric	HClO ₄	ClO ₄ ⁻	~10 ⁷	~-7
Hydrochloric	HCl	Cl ⁻	~10 ⁷	~-7
Chloric	HClO ₃	ClO ₃ ⁻	~10 ³	~-3
Sulfuric (1)	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	~10 ²	~-2
Nitric	HNO ₃	NO ₃ ⁻	~20	~-1.3
Hydronium ion	H ₃ O ⁺	H ₂ O	1	0.0
Iodic	HIO ₃	IO ₃ ⁻	1.6 × 10 ⁻¹	0.80
Oxalic (1)	H ₂ C ₂ O ₄	HC ₂ O ₄ ⁻	5.9 × 10 ⁻²	1.23
Sulfurous (1)	H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻	1.54 × 10 ⁻²	1.81
Sulfuric (2)	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	1.2 × 10 ⁻²	1.92
Chlorous	HClO ₂	ClO ₂ ⁻	1.1 × 10 ⁻²	1.96
Phosphoric (1)	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	7.52 × 10 ⁻³	2.12
Arsenic (1)	H ₃ AsO ₄	H ₂ AsO ₄ ⁻	5.0 × 10 ⁻³	2.30
Chloroacetic	CH ₂ ClCOOH	CH ₂ ClCOO ⁻	1.4 × 10 ⁻³	2.85
Hydrofluoric	HF	F ⁻	6.6 × 10 ⁻⁴	3.18
Nitrous	HNO ₂	NO ₂ ⁻	4.6 × 10 ⁻⁴	3.34
Formic	HCOOH	HCOO ⁻	1.77 × 10 ⁻⁴	3.75
Benzoic	C ₆ H ₅ COOH	C ₆ H ₅ COO ⁻	6.46 × 10 ⁻⁵	4.19
Oxalic (2)	HC ₂ O ₄ ⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	6.4 × 10 ⁻⁵	4.19
Hydrazoic	HN ₃	N ₃ ⁻	1.9 × 10 ⁻⁵	4.72
Acetic	CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	1.76 × 10 ⁻⁵	4.75
Propionic	CH ₃ CH ₂ COOH	CH ₃ CH ₂ COO ⁻	1.34 × 10 ⁻⁵	4.87
Pyridinium ion	HC ₅ H ₅ N ⁺	C ₅ H ₅ N	5.6 × 10 ⁻⁶	5.25
Carbonic (1)	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	4.3 × 10 ⁻⁷	6.37
Sulfurous (2)	HSO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻	1.02 × 10 ⁻⁷	6.91
Arsenic (2)	H ₂ AsO ₄ ⁻	HAsO ₄ ²⁻	9.3 × 10 ⁻⁸	7.03
Hydrosulfuric	H ₂ S	HS ⁻	9.1 × 10 ⁻⁸	7.04
Phosphoric (2)	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	6.23 × 10 ⁻⁸	7.21
Hypochlorous	HClO	ClO ⁻	3.0 × 10 ⁻⁸	7.53
Hydrocyanic	HCN	CN ⁻	6.17 × 10 ⁻¹⁰	9.21
Ammonium ion	NH ₄ ⁺	NH ₃	5.6 × 10 ⁻¹⁰	9.25
Carbonic (2)	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	4.8 × 10 ⁻¹¹	10.32
Arsenic (3)	HAsO ₄ ²⁻	AsO ₄ ³⁻	3.0 × 10 ⁻¹²	11.53
Hydrogen peroxide	H ₂ O ₂	HO ₂ ⁻	2.4 × 10 ⁻¹²	11.62
Phosphoric (3)	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	2.2 × 10 ⁻¹³	12.67
Water	H ₂ O	OH ⁻	1.0 × 10 ⁻¹⁴	14.00

▷ acid & base strength와 그 conjugate의 strength

산/염기의 세기(acid/base strength)	강산(strong acid)	약산(weak acid)
짝산/짝염기의 세기(conjugate strength)	짝염기(conjugate base)가 약염기(weak base)	짝염기(conjugate base)가 강염기(strong base)



[Figure 15.7.] Strong한 acid/base의 conjugate는 weak한 base/acid이다. acid의 strength가 얼마나 큰지에 관계없이 H₃O⁺ 이상인 경우 수용액에서 더 많은 H₃O⁺를 내놓을 수 없다. 따라서 구별이 불가능한데, 이를 평준화 효과(leveling effect)라 한다.

2. 산 해리 상수와 염기 해리 상수의 관계

(ex) 일반적인 Bronsted-Lowry 평형 생각하면 $H_2O(l) + B(aq) \rightleftharpoons BH^+(aq) + OH^-(aq)$

base dissociation constant(K_b)에서

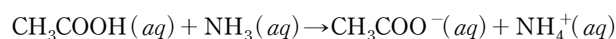
$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = \frac{[BH^+]}{[B]} \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{[BH^+]}{[B][H^+]} K_w = \frac{K_w}{K_a} \quad \therefore K_w = K_a K_b$$

이 식을 log식으로 정리하면

$$pK_w = pK_a + pK_b = 14 (25^\circ\text{C} \text{에서는})$$

(ex) 경쟁 반응의 경우 : 하나는 정반응, 하나는 역반응이므로 평형 상수의 비를 구하고, 이를 새로운 평형 상수로 정의하여 그 크기를 대수적으로 비교하면 된다.

[Example 15.5] 수용액 상에서 아세트산과 암모니아의 반응의 양성자 이동 방향을 예측하시오. 반응의 진행 정도와 평형 상태에서의 구성 비를 정성적으로 설명하시오. (단, 아세트산의 $K_a = 1.76 \times 10^{-5}$, NH_4^+ 의 $K_a = 5.6 \times 10^{-10}$)



3. 분자 구조와 산의 세기(molecular structure and acid strength)

(1) 산소산(oxoacid, $-X-O-H$) X의 전기음성도(electronegativity)에 영향을 받는다.

① X의 전기음성도와 oxoacid의 strength

- X의 전기음성도가 작은 경우(금속성) : 전자가 O-H 결합에 집중된다 \therefore 절단되는 결합은 X-O 결합이 절단되며, X^+ 와 OH^- 를 생성한다 \triangleright 염기로 작용
- X의 전기음성도가 큰 경우 : 전자가 X-O 결합에 집중된다 \rightarrow 절단되는 결합은 O-H 결합이 절단 $\rightarrow H^+$ 이온 생성 \triangleright 산으로 작용

② X가 중심 원자인 oxoacid($XO_n(OH)_m$) : n(고립 산소 수)이 1 증가할 때마다 K_a 는 약 10^5 만큼 증가한다.

☞ 이유 : 짝염기 $XO_{n+1}(OH)_{m-1}^-$ 에서 중심 원자에 붙어 있는 고립 산소 원자의 수가 증가 \rightarrow 음전하가 이온 주위로 더 쉽게 퍼짐 \rightarrow 염기의 안정도가 증가 \rightarrow 염기의 세기(strength)는 약화 \rightarrow 짝산의 세기는 강화 $\rightarrow K_a$ 값 커짐

TABLE 15.3

Acid Ionization Constants for Oxoacids of the Nonmetals

$X(OH)_m$ Very Weak	K_a	$XO(OH)_m$ Weak	K_a	$XO_2(OH)_m$ Strong	K_a	$XO_3(OH)_m$ Very Strong	K_a
Cl(OH)	3×10^{-8}	H ₂ PO(OH)	8×10^{-2}	SeO ₂ (OH) ₂	10^3	ClO ₃ (OH)	2×10^7
Te(OH) ₆	2×10^{-8}	IO(OH) ₅	2×10^{-2}	ClO ₂ (OH)	5×10^2		
Br(OH)	2×10^{-9}	SO(OH) ₂	2×10^{-2}	SO ₂ (OH) ₂	1×10^2		
As(OH) ₃	6×10^{-10}	ClO(OH)	1×10^{-2}	NO ₂ (OH)	2×10^1		
B(OH) ₃	6×10^{-10}	HPO(OH) ₂	1×10^{-2}	IO ₂ (OH)	1.6×10^1		
Ge(OH) ₄	4×10^{-10}	PO(OH) ₃	8×10^{-3}				
Si(OH) ₄	2×10^{-10}	AsO(OH) ₃	5×10^{-3}				
I(OH)	4×10^{-11}	SeO(OH) ₂	3×10^{-3}				
		TeO(OH) ₂	3×10^{-3}				
		NO(OH)	5×10^{-4}				

④ Organic Acids and Bases : Structure and Reactivity(15.8)

1. 산 해리 상수(acid dissociation constant, K_a)의 확장

\triangleright 수용액에서만 정의했었던 산 해리 상수의 개념을 일반적인 용매에 대해서 확장할 수 있다. 정의는 그대로, 분모에 용매만 들어가면 된다. 이때 용매도 순수한 액체이므로 활동도는 1로 처리한다.

① 반응 : $HA + \text{solvent} \rightleftharpoons \text{solvent} - H^+ + A^-$

② pK_a 의 차이 : $pK_a - pK'_a = -\log \frac{K_a}{K'_a}$

③ $\Delta G^\circ - \Delta G' = -RT \ln(K_a) - \ln(K'_a) = 2.3RT(pK_a - pK'_a)$

[Example 15.17] 산의 이온화에 대한 pK_a 값을 25°C에서 1만큼 낮추려면 반응 엔탈피의 변화가 얼마나 필요한가? 이온화 엔트로피 변화는 없다고 가정하시오.

2. 구조적인 영향 → 전하의 pull and push(유도 효과, inductive effect)와 공명 효과(resonance effect)

(1) 전기음성도(electronegativity)

① X-H 결합에서 X의 전기음성도(χ)가 증가할수록 결합의 극성이 증가 → 수소에 더 큰 양전하가 부여되면서 더 잘 해리된다.

(ex) C_2H_6 , $C_2H_5(NH_2)$, $C_2H_5(OH)$ 의 pK_a 값은 각각 50, 35, 16이다.

(ex) CH_3COOH ($pK_a = 4.8$) vs $ClCH_2COOH$ ($pK_a = 2.9$)

② 전기 음성도가 큰 원자(X)가 이온화가 일어나는 위치에서부터 멀리 떨어져 있는 경우 가까이 있는 경우보다 산의 세기가 줄어든다.

☞ H의 전하를 X가 pull해줘야 하는데 거리 상의 이유로 쉽게 pull할 수 없어 수소에 양전하가 덜 부여된다. (\Leftrightarrow 결합의 극성이 덜 커진다.)

(ex) $ClCH_2CH_2CH_2COOH$ ($pK_a = 4.5$) vs $CH_3CH_2CHClCOOH$ ($pK_a = 2.9$)

[Example 15.18] dicarboxylate인 malonic acid($HOOC-CH_2-COOH$)를 고려해 보자. 이 산은 두 단계를 거쳐 이온화하는 pK_{a1} 과 pK_{a2} 를 갖는다. 이 두 값의 크기를 $pK_a = 4.8$ 인 아세트산과 비교 및 예측하시오.

(2) 입체 장애(steric hindrance) : 전하가 부피가 큰 원자단에 둘러싸이면 용매 분자가 가까이 접근할 수 없어 안정화 효과가 줄어든다.

(ex) methanol($pK_a = 15$) vs t-butanol($pK_a = 18$)

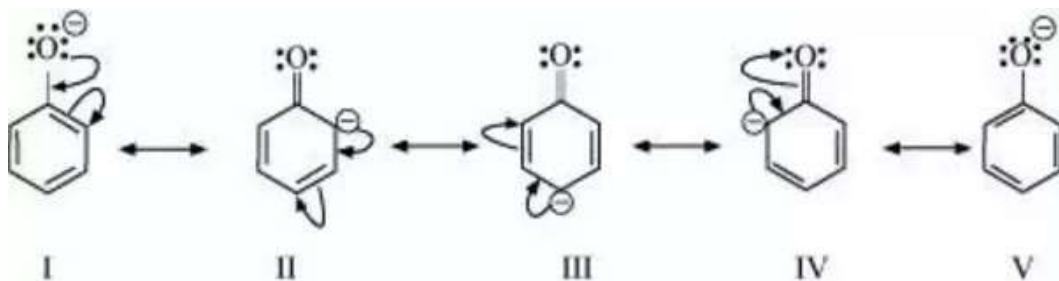
(3) 공명(resonance)

① 공명 구조와 안정도 : 공명 구조(resonance structure)를 많이 갖는 분자는 그렇지 않은 분자보다 더 안정하다 (Ch3 참고)

② 짝염기와 산의 세기(strength) : 짝염기가 안정할수록 그 짝산(conjugate acid)의 세기는 커진다.

▷ 짝염기가 더 많은 공명 구조를 가질수록 짝염기의 안정도가 증가하며, 산의 세기는 증가한다.

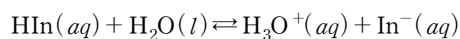
(ex) phenol($pK_a = 10$) and its conjugate base(phenoxide ion)



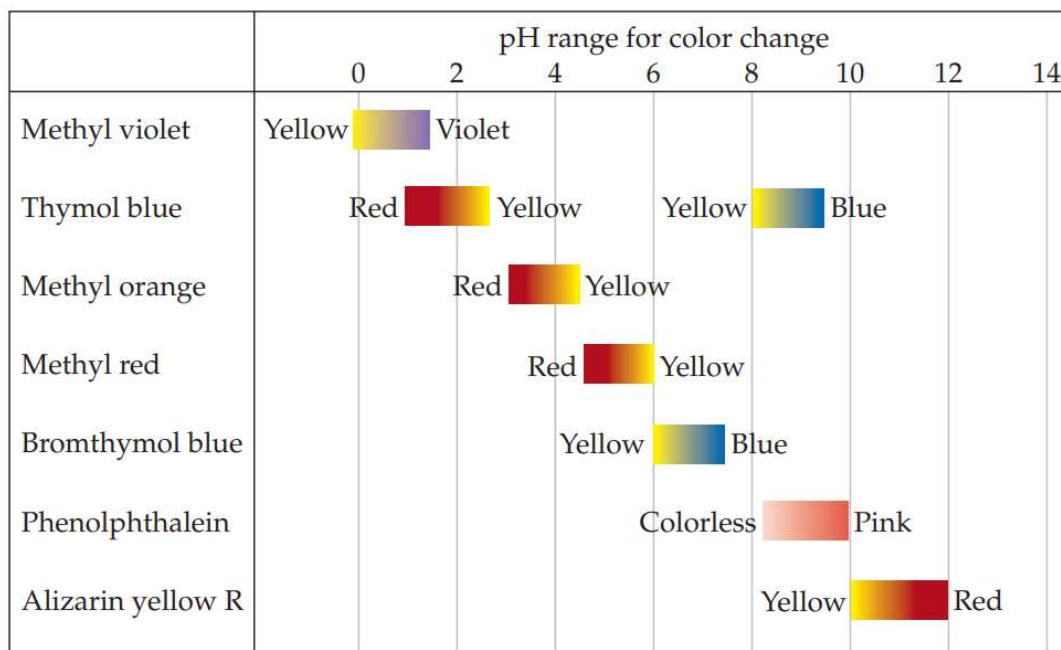
[Example 15.19] Lewis resonance structure를 이용하여 cyclopentane(C_5H_{10})과 cyclopentadiene(C_5H_6) 중 어느 것이 더 강산인지 예측하시오.

지시약(Indicator)

- ① 정의 : 아주 좁은 pH 영역에서 그 색이 현저하게 변하는 가용성 염료
- ② 보통 지시약은 그 짝염기와 다른 색을 가지는 약한 유기산(organic acid) 즉, $\text{HIn}(\text{산성형})$ 과 $\text{In}^-(\text{염기성형})$ 의 색상이 다르다)
- ③ Equilibrium of an indicator



$$K_{a, \text{indicator}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad \therefore \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} = \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$$



▲ Figure 16.8 pH ranges for common acid-base indicators. Most indicators have a useful range of about 2 pH units.

[Practice 15.74] propene($\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$)과 propane(C_3H_8) 중 어느 것이 더 strong acid인가?

[Practice 15.75] 다음 짝의 산 세기를 예측하시오. 어느 것이 더 강산인가?

(a) CF_3COOH vs CCl_3COOH

(b) $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ vs $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHFCH}_2\text{COOH}$

[Practice 15.76] 다음 짝의 산 세기를 예측하시오. 어느 것이 더 강산인가?

(a) Cl_3COOH vs CCl_3COOH

(b) $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{COOH}$ vs $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClCOOH}$