

## General Chemistry I

단원	Ch 10. Liquids, Solids and Phase Transitions
학습 주제	Understanding Phases of matter and their equilibrium

## ① Bulk Properties of Gases, Liquids and Solids : Molecular Interpretation

1. 몰 부피(molar volume),  $V_m$ 

- ① 정의 : 특정 물질 1 mol이 차지하는 부피를 해당 물질의 몰 부피(molar volume,  $V_m$ )이라 한다.
- ② 수 밀도(number density) : 단위 부피 당 존재하는 화학종의 입자 수를 해당 화학종의 수 밀도(number density)라고 한다. ( $N/V$ )
  - ▷ 수 밀도에서 입자의 기준 몰수는 1 mol로 특정되므로 수 밀도와 몰 부피는 반비례한다.
- ③ 물질의 상태(state)와 몰 부피 : (주로) 기체 > 액체 > 고체 (물) 기체 > 고체 > 액체
  - ▷ 물질의 3가지 상태 중 고체가 가장 응축상이며, 기체가 가장 응축되지 않은 상태이다.

2. 압축률(compressibility),  $\kappa$ 

- ① 정의 : 압력을 가함에 따라 부피가 줄어드는 정도의 분율(fraction)
- ② 압축률( $\kappa$ )의 계산 :  $\kappa = -(1/V)(\Delta V/\Delta P) = -(1/V)(dV/dP)$ 
  - ▷ 수식에서 (-) 부호가 등장한 이유는  $\Delta V < 0$ 임을 감안했을 때, 양수로  $\kappa$ 를 보정하기 위함이다.
  - ▷ 압축률은 물질에 의해서 결정되고, 시료의 기하학적 모양과는 무관한 물질의 특성이다.
  - ▷ KMT에 의해 시료의 부피는 시료의 온도와 밀접한 관련이 있다. 따라서 정의되는 압축률( $\kappa$ )은 등온 상태에어 일어나는 압축을 상정한다. ▷ 등온 압축률(isothermal compressibility)

<🔍 Compressibility( $\kappa$ ) and the State of Matter>

☆ 부피가 크게 줄어드는 시료일수록 압축률이 커진다.

- ▷ 시료의 상태에 따라 기체상의 압축률이 액체보다, 고체보다 큰 경우가 많다.
- ∴ 최종 응축상은 고체이며, 기체가 가장 덜 응축된 상태이다.

State	Liquids				Solids			
Matter	Benzene	Ethanol	Mercury	Water	Copper	Diamond	Iron	Lead
$\kappa (10^{-6} \text{atm}^{-1})$	92.1	76.8	38.7	49.7	0.735	0.187	0.597	2.21

3. 열팽창 계수(coefficient of thermal expansion,  $\alpha$ )

- ① 정의 : 온도가 1℃ 증가할 때 따라 증가하는 부피의 분율(fraction)
- ② 열팽창 계수의 계산 :  $\alpha = (1/V)(\Delta V/\Delta T)$ 
  - ▷ 기체에서는 Charles's Law에 의해 모든 gas에 대해서 coefficient( $\alpha$ )가 동일하다.
  - ▷ 시료에 작용하는 압력에 따라 열팽창이 억제된다. 따라서 열팽창은 임의의 압력이 아닌, 특정 압력에서의 열팽창 계수를 상정한다. ▷ 등압 열팽창 계수(isobaric coefficient of thermal expansion)

## < Coefficient of Thermal Expansion ( $\alpha$ ) and the State of Matter >

☆ 물질의 상이 응축상일수록 물질의 열팽창이 잘 일어나지 않는다

- ▷ 분자들 간의 인력을 열에너지가 극복해야 하기 때문에 온도가 증가해도 부피 증가가 비교적 적기 때문이다. 이와 대비되게 기체상의 물질은 열팽창이 더 크게 일어난다.

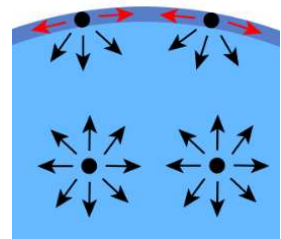
State	Liquids				Solids			
Matter	Benzene	Ethanol	Mercury	Water	Copper	Diamond	Iron	Lead
$\kappa(10^{-4}K^{-1})$	12.4	11.2	1.82	2.1	0.501	0.030	0.354	0.861

### 4. 표면장력(surface tension)

① 액체의 표면이 스스로 수축하여 되도록 작은 면적을 취하려는 힘의 성질

② 표면장력은 액체가 공 모양의 구조를 선호하는 이유를 설명한다.

- ▷ 기하학적인 구조 중에서 공 모양이 가장 작은 표면을 가지면서 가장 큰 부피를 갖는다.



③ 표면장력 발생의 원인 : 액체상 내에 존재하는 분자들 사이의 인력

∴ 여러 가지의 분자 간 인력이 큰 액체일수록 표면장력이 강하게 작용한다.

④ 표면장력의 열역학적 정의(thermodynamical definition of surface tension)

- ▷ 온도  $T$ 와 장력  $p$ 에서 바뀌지 않는 깁스 자유 에너지  $G$ 에 대한 면적  $A$ 의 편미분

$$\sigma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p}$$

## ② Intermolecular Forces : Origins in Molecular Structure

※ Intermolecular Force(=Molecular Interaction)의 성질

- ① intermolecular force는 일반적으로 covalent bond보다 약하다.
- ② intermolecular force는 covalent bond에 비해 indirectional하다.
- ③ intermolecular force는 covalent bond보다 먼 거리에서 작용한다.

상호작용의 형태	$E_p$ 의존성	전형적 에너지 $E_p(kJ/mol)$	상호작용 화학종
이온-이온	$- z ^2/r$	250	이온
이온-쌍극자	$- z \mu/r^2$	15	이온과 극성 분자
쌍극자-쌍극자	$-\mu_1\mu_2/r^3$	2	정지된 극성 분자
	$-\mu_1\mu_2/r^6$	0.3	회전하는 극성 분자
쌍극자-유도 쌍극자	$-\mu_1^2\alpha_2/r^6$	2	적어도 한 분자는 극성
London(분산)	$-\alpha_1\alpha_2/r^6$	2	<u>모든 형태의 분자나 이온</u>
수소 결합		20	$N-H$ , $O-H$ , $F-H$

1. 이온-이온 간의 힘(ion-ion forces) : 이온 사이에 작용하는 쿨롱 상호작용(Coulomb Interaction)

- ▷ 같은 전하의 이온이 있을 경우 : repulsion      ▷ 다른 전하의 이온이 있을 경우 : attraction

2. 쌍극자-쌍극자 간의 힘(dipole-dipole force)

- ① 거리가 2배가 되면 상호작용의 세기는  $2^3 = 8$ 배만큼 줄어든다.

∵ 분자 사이의 거리가 증가함에 따라서 각 분자에 있는 반대의 부분 전하가 서로 상쇄되어 없어진 것처럼 보이는 반면, 점전하와 쌍극자의 상호 작용에서는 쌍극자의 부분 전하만이 상쇄되기 때문  
 ∴ 쌍극자-쌍극자 상호작용은 분자 간의 거리가 아주 가까울 때 유효하며, 거리가 멀어지면 무시할 정도로 그 크기가 급격하게 줄어든다.

- ▷ 기체에 대한 설명

기체 상태에서 분자들은 회전하고, 멀리 떨어져 있어 상호작용이 매우 약하다. 액체 분자들도 회전(자유롭게 회전은 아님) 기체에 비해 매우 인접한 거리에 있으므로 쌍극자-쌍극자 상호작용이 그만큼 강해진다. 고로 분자 간 상호작용이 강한 물질은 끓는점이 높다.

3. London Force(분산력)

- ① 모든 분자 물질에서 작용하는 인력

즉, 무극성 분자 사이에 작용하는 유일한 분자 간 인력

- ② 전자 분포나 전하 분포에 대한 표현은 평균값이다.

→ 어느 순간의 분자의 스냅사진을 찍을 수 있다면 전자 분포가 소용돌이에 휩쓸리는 안개처럼 보일 것이다.

→ 무극성 분자더라도 일시적으로 전하가 분리되어 순간 쌍극자 모멘트(instantaneous dipole moment)를 가질 수 있다.(고로 분산력의 세기는 편극률에 의존한다.)

→ 한 분자 내 순간 쌍극자 모멘트가 이웃하는 분자 내 전자 구름을 연쇄적으로 뒤틀리게 하여, 다른 분자에 쌍극자 모멘트를 유도하고, 두 순간 쌍극자가 서로 끌어당긴다.

- ▷ 한 분자의 쌍극자 모멘트가 한 배향에서 다른 배향으로 계속 명멸하지만, 두 번째 분자의 유도된 쌍극자 모멘트는 첫 번째 것과 반대 방향으로 충실하게 따라감으로서, 두 분자 사이에 알짜 인력이 있게 된다. 이를 분산력이라 한다.

4. 쌍극자-유발 쌍극자 상호작용

- ▷ 극성 분자와 다른 분자와의 상호작용

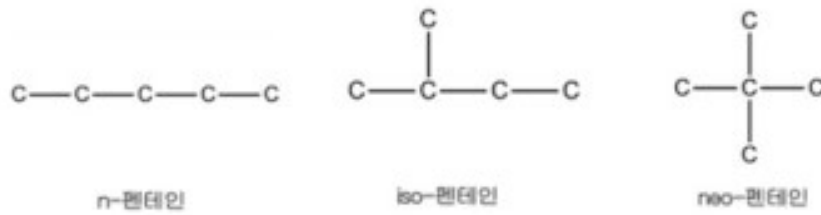
- ▷ 한 분자가 다른 분자에 쌍극자 모멘트를 유도할 수 있어서 일어난다.

- ▷ 쌍극자를 유도하는 분자는 영구 쌍극자 모멘트를 갖는다.

- ▷ 퍼텐셜 에너지는  $r^6$ 에 반비례한다.

물질	O <sub>2</sub>	NO	CH <sub>3</sub> OH
분자량	32	30	32
기준 끓는점(°C)	-183	-152	65

▷ 끓는점을 예측하여라.

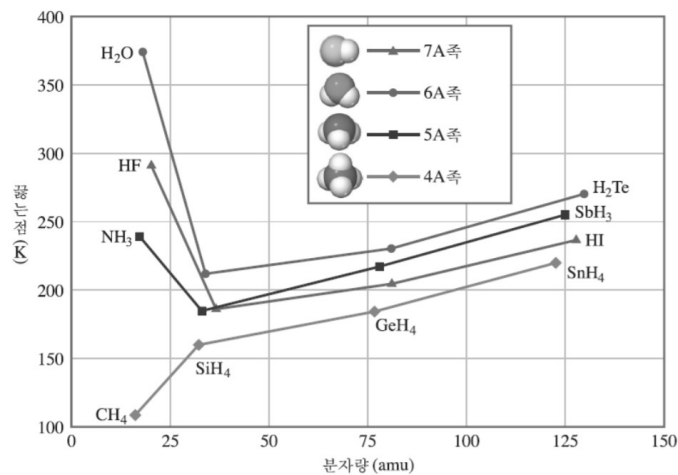


### ③ Intermolecular Forces in Liquids

#### 1. Hydrogen bond

- ① 크기는 작지만 전기 음성도가 큰 원자, 특히 N, O, F 원자에 결합된 수소가 다른 N, O, F의 고립 전자쌍에 강하게 끌리는 현상
- ② 수소 결합의 영향력

<🔍 Hydrogen bond and the boiling point of hydrogenated compounds>



- ① p-구역 원소의 수소화물 분자 대부분의 끓는점은 각 집단의 물질량에 따라서 증가한다.  
그러나 세 가지 화합물(암모니아, 물, 플루오린화 수소)의 끓는점은 놀랍게 다르다.  
왜?

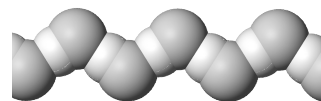
- ② 정상 끓는점? 외부 압력이 \_\_\_\_\_ 일 때의 끓는점

- ③ 물의 끓는점이 유달리 높은 이유

- 강한 수소 결합
- 일직선의 배향

- ▷ 끓음? \_\_\_\_\_ 압력과 \_\_\_\_\_ 압력이 같을 때 일어나는 현상

- ▷ 다음은 HF 분자의 모식도이다. 다음과 같은 구조가 가능한 이유는?



<🔍 The number of Hydrogen bonds per molecule>

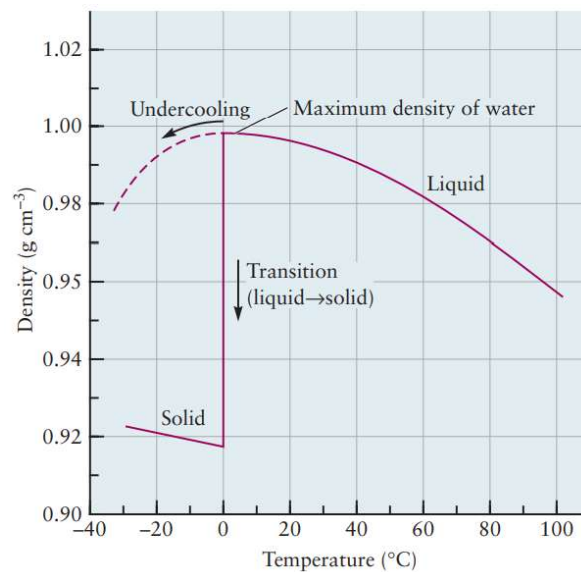
물질명	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	HF
분자 당 LP 수(개)			
분자 당 수소 수(개)			
분자 당 수소결합 수(개)			

🔍[Problem 10.1] 물이 비극성 분자라면? (연세대 논술)

2. water's special properties

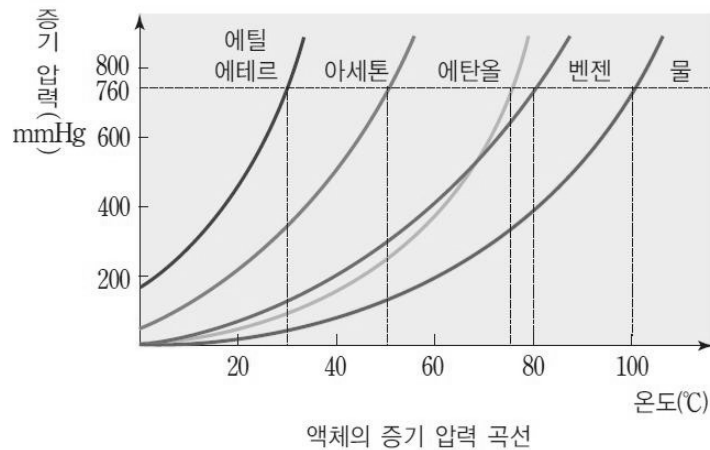
- ① 보통의 물질들은 고체가 최대 응축상이며, 액체와 기체의 경우 고체보다 밀도가 낮다. (KMT)
  - ▷ 하지만 물의 경우 고체(ice)가 액체(water)보다 density가 작고, 4℃가 최대 밀도를 갖는다.
- ② water's density by temp.

temperature	phenomenon explanation
높은 T → 4℃	KMT에 의해 액체가 응축되며 밀도가 증가
4℃ → 0℃	물의 과냉각이 일어나며 수소 결합이 재배열되어 밀도가 감소한다
0℃ → 낮은 T	KMT에 의해 진동 범위가 감소하며 밀도가 증가한다.



#### 4 Phase equilibrium

##### 1. 증기 압력 곡선



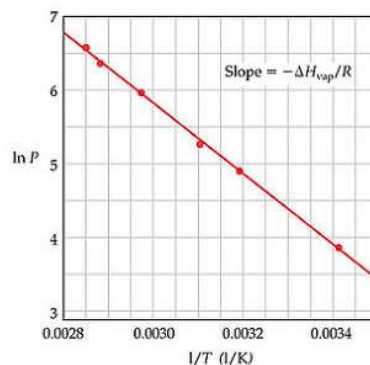
- ① 760mmHg의 의미 : 우리 주변의 대기압(1기압)  
→ 증기압력과 외부 압력이 동일해지면 끓음이 일어난다.
- ② 끓는점에 도달하다 : 증기 압력이 증가한다.  
→ 1절에서 언급했듯 증기 압력이 빠르게 증가하는 물질은 분자 간 상호작용의 세기가 상당히 작다고 해석할 수 있다.  
→ 위의 증기 압력 곡선에서 분자 간 상호작용을 해석?  
→ 다만, 모든 증기압력에 대한 데이터를 분자 간 상호작용으로 '만' 해석하려는 시도는 위험하다.

##### 2. Clausius-Clapeyron relation(or equation)

▷ 증기 압력을 통해 온도의 값을 구할 수 있다.

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{vap}}{RT} + C$$

- 가로축을  $\frac{1}{T}$ , 세로축을  $\ln P$ 로 둘 경우 직선으로 도시된다. (일차식)
- 두 경우 이상의 데이터가 주어졌을 때 근사선은 하나로 도시되므로 직선을 구하고, 이를 토대로 증기 압력이나 온도 중 한 변수가 주어졌을 때 다른 변수를 구할 수 있다.



## &lt; Clausius-Clayperon Equation and Phase transitions &gt;

화학 반응 속도의 온도 의존성과 마찬가지로 탈출 속도는 아레니우스 방정식에 따른 절대 온도에 의존한다.

$$k_{\text{탈출}} = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

여기서  $E_a$ 는 액체에서 증기로 분자를 제거하는 데 필요한 (몰당) 에너지이고, A는 상수이다.

$E_a = \Delta H_{\text{vap}}$ 로 근사해도 약간의 오류만 발생한다.

액체로의 분자 복귀 속도는 분자가 표면에 부딪히는 속도와 증기 압력 P에 비례한다.

$k_{\text{복귀}} = BP$  (B는 임의의 상수)

평형에서  $k_{\text{탈출}}$ 과  $k_{\text{복귀}}$ 가 동일하므로  $BP = Ae^{-\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT}}$

$\therefore \frac{BP_2}{BP_1} = \frac{Ae^{-\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT_2}}}{Ae^{-\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT_1}}}$ 인데, 양변의 상수 A, B는 서로 소거되므로 정리하고, 자연로그를

취하면  $\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

각 항을 분리하여 생각하면  $\ln P = A - \frac{B'}{T}$

## 4. 끓음(boil)

- ① 정의 : 기화가 액체 표면에서만이 아니라 액체 전체에서 일어나는 현상
- ② 정상 끓는점(normal boiling point) : 외부 압력이 1기압(1atm)일 때 액체가 끓는 온도

## ⑤ Phase Diagram

## 1. 상도표

- ① 정의 : 압력과 온도에 따라 어느 상이 가장 안정한지를 보여주는 지도
- ② 용어
  - 상 경계(phase boundary) : 이웃하는 두 상이 동적 평형으로 공존하는 지점
  - 삼중점(triple point) : 세 개의 상 경계선이 만나는 지점
  - 세 가지 상이 상호 동적 평형으로 공존

### <🔍 고체-액체 경계선의 기울기>

1) 액체가 고체보다 밀도가 큰 경우(물처럼), 압력이 높아짐에 따라 녹는점은 \_\_\_\_\_간다.

2) 고체가 액체보다 밀도가 큰 경우(대부분), 압력이 높아짐에 따라 녹는점은 \_\_\_\_\_간다.

1) 고체-액체 경계선은 삼중점에서 시작하여 음수의 기울기를 가진다.

분자 운동론적인 관점에서, 압력이 증가하면 분자 운동이 일어나는 공간이 줄어든다.

밀도의 관점에서 분모의 값이 줄어들므로 밀도 값이 커지는 상(phase)을 갖게 된다고 해석할

수 있다. **물의 경우에는 액체 상태(물)의 밀도가 고체 상태(얼음)의 밀도보다 크므로** 같은 온도

에서 **압력을 증가시키면 액체가 된다**고 해석할 수 있다.

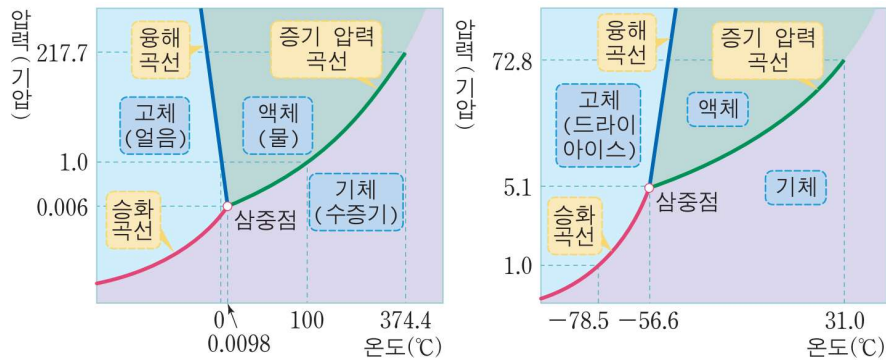
2) 고체-액체 경계선은 삼중점에서 시작하여 양수의 기울기를 갖는다.

분자 운동론적인 관점에서, 압력이 증가하면 분자 운동이 일어나는 공간이 줄어든다.

밀도의 관점에서 분모의 값이 줄어들므로 밀도 값이 커지는 상(phase)을 갖게 된다고 해석할

수 있다. **이산화 탄소의 경우에는 기체 상태( $CO_2$ )의 밀도가 고체 상태(드라이아이스)의 밀도보다 작으므로**

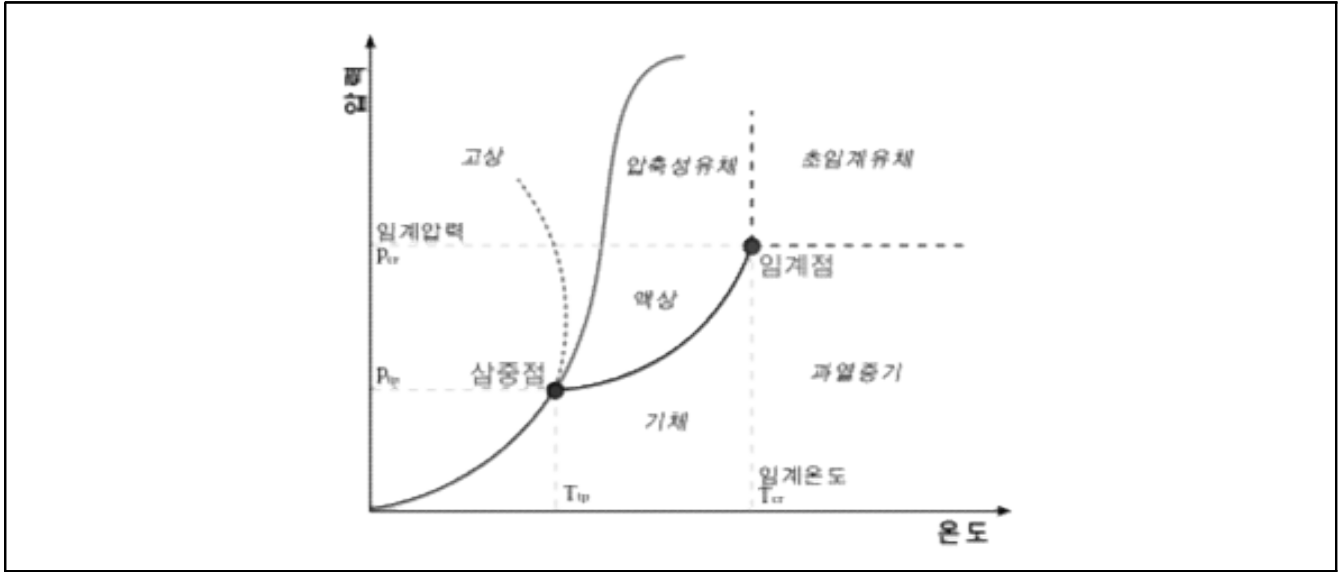
**로** 같은 온도에서 **압력을 증가시키면 고체가 된다**고 해석할 수 있다.



[Problem 10.2] -40°C에서 압력을 증가시켰을 때 (0기압에서부터) 상변화를 토대로 이산화탄소의 각 상태별 밀도를 추론하라.

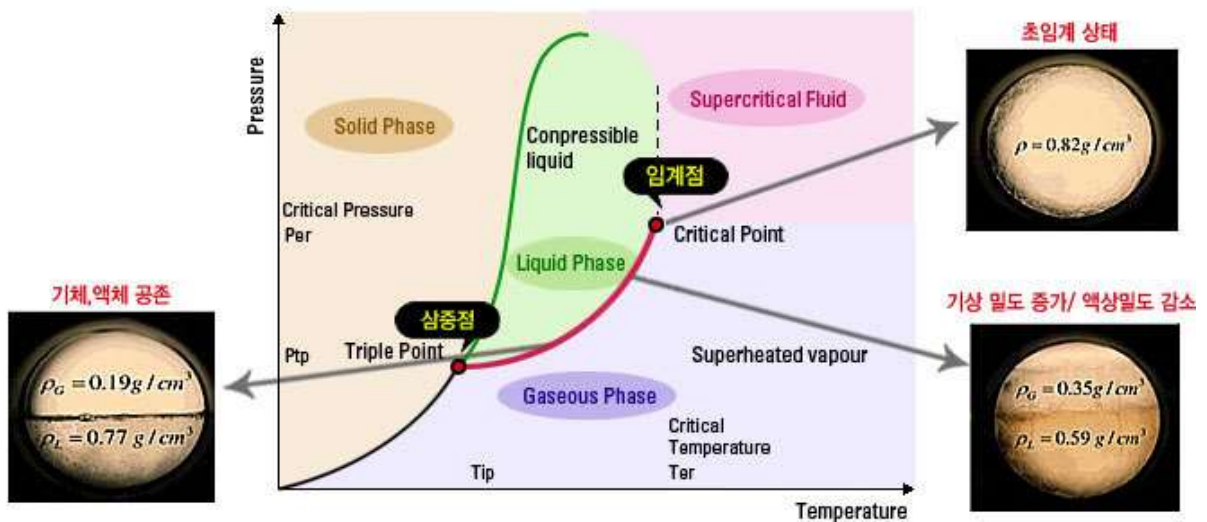


<🔍 일반적인 상도표>

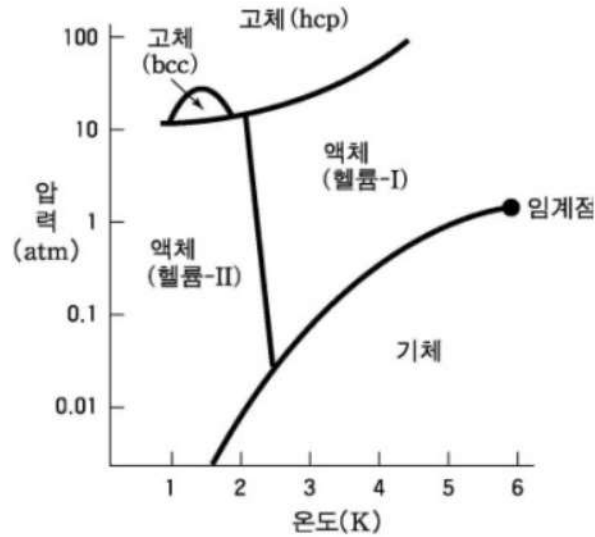


2. 임계점(critical point)

- ① 온도가 증가해도 압력이 크게 증가할 경우 액체와 증기는 계속해서 동적 평형을 이루지만 압력이 매우 높아 증기의 밀도가 매우 크게 증가  
 → 증기(유체)의 밀도와 액체의 밀도가 같아지는 지점을 임계점(critical point)라고 한다.  
 → critical point에서 pressure를 임계 압력, temperature를 임계 온도라고 한다.
- ② 초임계 유체(supercritical fluid) : 임계 온도, 임계 압력 이상에서 존재하는 밀도가 높은 유체



[Problem 10.3] 다음은 헬륨의 온도와 압력의 변화에 대한 상평형을 나타낸 것이다.



그림에 대한 설명으로 옳은 것을 있는 대로 고르시오.

- ㄱ. 고체 헬륨은 승화되지 않는다.
- ㄴ. 액체 헬륨-I이 헬륨-II로 변할 때 밀도가 증가한다.
- ㄷ. 액체 헬륨-II가 존재하는 최고 온도는 약 2.5 K이다.

[Problem 10.4] 표는  $H_2O$ 의 상평형 그림에서 상평형 상태 A~C에 대한 자료이다. (가)~(다)는 각각 고체, 액체, 기체 중 하나이다.

상태	온도(K)	압력(atm)	안정한 상
A	$T_1$	$P_1$	(가), (나)
B	$T_2$	$2P_1$	(가), (다)
C	$T_2$	$P_2$	(나), (다)

(1) (가)~(다)에 해당하는 상을 구하고, 그 이유를 설명하시오.

(2)  $H_2O$ 에서의 삼중점에서의 온도(K)와  $T_1$  K의 크기를 비교하고, 그 이유를 설명하시오.

(3)  $T_1$  K,  $P_2$  atm에서  $H_2O$ 의 안정한 상은 무엇인지 구하고, 그 이유를 설명하시오.