

## General Chemistry II

단원	Ch 14. Chemical Equilibrium
학습 주제	Chemical Equilibrium – by the view of Chemical Kinetics and Thermodynamics

### 1 The Nature of Chemical Equilibria

#### 1. 화학 평형의 이해(반응 속도론의 관점에서)

- ① 정의 : 정반응과 역반응이 똑같은 속도로 일어나는 상태 ↔ physical, static equilibrium과 상반되는 개념
- ② 반응 속도론 관점에서의 고찰

	<p><b>1) 시간에 따른 반응물과 생성물의 농도 변화</b>  반응물과 생성물의 농도 변화가 없어질 때(기울기=0)  평형 상태에 도달했다고 말한다.  ↔ 계의 조성 변화가 없어질 때부터 평형 상태!</p>
	<p><b>2) 시간에 따른 정반응 속도와 역반응 속도</b>  정반응과 역반응의 반응 속도가 똑같아질 때  평형 상태에 도달했다고 말한다.  ▷ 반응 속도가 0인 것은 아님, but <math>v_{\text{정반응}} = v_{\text{역반응}}</math></p>

#### 2. 평형 상태의 특성

- ① 평형 상태에서는 어떠한 거시적 변화도 없다.
- ② 자발적 과정을 통해 평형 상태에 도달한다. ▷ 가역 과정(reversible)
- ③ 평형 상태에서는 정반응과 역반응이 균형을 이루고 있다. ▷ 반응이 완결된 상태(정적 평형)가 아니다 ∴ 동적 평형 상태
- ④ 평형으로 접근하는 방향과 관계없이 최종적으로 동일한 평형 상태에 도달한다.

#### 3. 정류 상태(steady state)

- ① 평형 상태가 아니지만 시간에 따른 화학종들의 농도 변화를 관찰할 수 없음  
- 왜? 정반응과 역반응의 동적 평형 상태가 아닌, 화학종의 공급과 제거 경로의 반응 속도(rate)가 균형
- ② 생명체 내에서 일어나는 화학 반응은 정류 상태로 진행된다.  
→ 반응이 정류 상태에 있는지 평형 상태에 있는지 확인한 후 평형에서 성립하는 법칙을 적용해야 한다.

## ② The Empirical Law of Mass Action

### 1. 개관

$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$				
① 농도로 나타낸 평형 상수( $K_C$ )			② 압력으로 나타낸 평형 상수( $K_P$ )	
$K_C = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$			$K_P = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b}$	
의미	① 평형 상수는 <u>계의 구성에 관련없는 고유한 값</u>			
	② 평형 상수는 평형 위치에 대한 정보를 제공			
	$K$	$K \ll 1$	$K \approx 1$	$K \gg 1$
	위치	역반응 우세	-	정반응 우세

### 2. 기체상 반응과 열역학적 평형 상수(gaseous equations and thermodynamic eq. constant)

① 평형 상수 :  $K = \frac{(P_C/P_{기준})^c (P_D/P_{기준})^d}{(P_A/P_{기준})^a (P_B/P_{기준})^b}$  ( $P_{기준}$ 은 주로  $P^\circ$  (1atm=760torr=101,325Pa)로 사용)

② 열역학적 평형 상수와 표준 압력( $P^\circ$ )의 관계


$$\frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} = K(P^\circ)^{c+d-a-b}$$

-  $P_{기준} = P^\circ$  이면  $K_P = K$

-  $P_{기준} \neq P^\circ$  이면  $K$ 항에  $P^\circ$ 에 대한 정보를 포함해야 함.

## ③ Thermodynamic Description of the Equilibrium State

### 1. 열역학적 퍼텐셜(thermodynamic potential)로부터 열역학식 $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$ 유도

 **등온 과정에서의 엔트로피 변화**

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = -nR \ln \frac{P_2}{P_1}, \quad \Delta G = -T \Delta S, \quad \Delta G = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad - \text{깁스 에너지 정리 식에서 사용하자.}$$

① 열역학적 성질은 식 하나면 끝난다 :  $\mu = \mu^\star + RT \ln a \rightarrow$  모든 식(van't Hoff, Gibbs-Helmholtz 등은 여기서 유도)

$\rightarrow$  시작 :  $G_m(J) = G_m^\circ(J) + RT \ln a_J$ ,  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$  생각하자.

$$\Delta G_r = \{cG_m(C) + dG_m(D)\} - \{aG_m(A) + bG_m(B)\}$$

$$= c\{G_m^\circ(C) + RT \ln a_C\} + d\{G_m^\circ(D) + RT \ln a_D\} - a\{G_m^\circ(A) + RT \ln a_A\} - b\{G_m^\circ(B) + RT \ln a_B\}$$

$$= \{cG_m^\circ(C) + dG_m^\circ(D)\} - \{aG_m^\circ(A) + bG_m^\circ(B)\} + RT\{(c \ln a_C + d \ln a_D) - (a \ln a_A + b \ln a_B)\}$$

$$\Delta G_r^\circ = \{cG_m^\circ(C) + dG_m^\circ(D)\} - \{aG_m^\circ(A) + bG_m^\circ(B)\}$$

$$\therefore \Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT\{(c \ln a_C + d \ln a_D) - (a \ln a_A + b \ln a_B)\}$$

여기서 자연로그가 들어간 항들은 다음과 같이 정리가 가능하다.  $y \ln x = \ln x^y$ 임을 이용하자. ( $x > 0$ )

$$(c \ln a_C + d \ln a_D) - (a \ln a_A + b \ln a_B) = \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

우변은 반응 지수(Reaction Quotient,  $Q$ )이다.

따라서 ㉠ 1절 :  $\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q$

㉠ 2절 : 화학 평형에 도달하면,  $\Delta G_r = 0$  따라서,  $\Delta G_r^\circ = -RT \ln K$  ( $\because$  평형에서  $Q \rightarrow K$ ) (2절)

$\Delta G_r > 0$ 인 경우 :  $\ln K > 0 \therefore K > 1$  (주화학종 : 생성물)

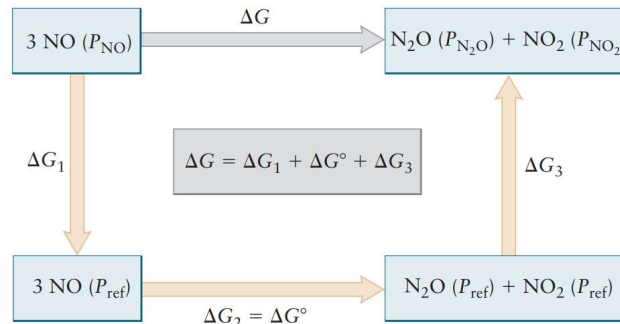
$\Delta G_r^\circ < 0$ 인 경우 :  $\ln K < 0 \therefore K < 1$  (주화학종 : 반응물)

$\Delta G_r^\circ = 0$ 인 경우 :  $\ln K = 0 \therefore K = 1$

㉠ 3절 : 엔트로피와 자유에너지의 연립방정식!!

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ, \ln K = -\frac{\Delta H_r^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_r^\circ}{R} \therefore K = \frac{e^{-\frac{\Delta H_r^\circ}{RT}}}{e^{-\frac{\Delta S_r^\circ}{R}}} \text{ (평형 상태)}$$

**FIGURE 14.4** A three-step process (tan arrows) to calculate  $\Delta G$  of a reaction (gray arrow) for which reactants and products are not in their standard states of 1 atm. This figure suggests that the reaction is run at pressure higher than 1 atm, which is true for most industrial processes. But, the procedure is valid at any pressure.



## 2. 균일 평형과 불균일 평형

① 균일 평형 : 반응물과 생성물이 모두 동일한 상에 존재 (한 종류의 상으로 이루어진 반응계)

② 불균일 평형 : 반응물과 생성물이 다른 상에 존재 (여러 종류의 상으로 이루어진 반응계)

※ 활동도(activity,  $a_J$  : 화학종 J의 활동도)

물질	활동도	간단한 형식
이상 기체	$a_J = P_J / P^\circ$	$a_J = p_J$
묽은 용액 내 용질	$a_J = [J] / c^\circ$	$a_J = [J]$
순수한 고체나 액체	$a_J = 1$	$a_J = 1$

이거 왜 이렇게 되는지 외우지 말자.. 정신건강에 해로움

그래도 소개는 합시다!  $\rightarrow \mu = \mu^* + RT \ln a$ 임을 이용하여 활동도식을 유도하라. ( $\mu$ 는 화학 퍼텐셜)


- 화학 퍼텐셜 : 열역학에서 물질의 흐름을 가능하는 인자로서 일정한 온도와 압력에서 계에 물질 1mol을 추가할 때 증가하는 깁스 에너지 변화(또는 물질 1mol을 추가할 때 필요한 일)

▷ 불균일 평형에서도 평형 상수의 식은 동일하다. 예를 들어, 반응  $\text{Ca(OH)}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^{-}(\text{aq})$ 에서

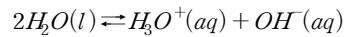
$$\text{평형 상수 } K = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}}(a_{\text{OH}^{-}})^2}{a_{\text{Ca(OH)}_2}}$$

여기서 순수한 고체인  $\text{Ca(OH)}_2$ 의 활동도는 1이므로  $K = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2$

즉, 이 경우 평형을 위해서는 수산화 칼슘이 존재해야 하지만, 평형 상수에는 나타나지 않는다.

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

물의 자동이온화 반응을 생각하면

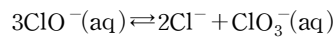


▷ 평형 상수는  $[\text{H}_3\text{O}^{+}][\text{OH}^{-}]$  ( $\because a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ )

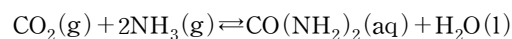
책에 따라서는 불균일 평형 상수를 평형 상수로 간주하지 않고 용해도곱 상수( $K_{sp}$ )로 간주하기도 한다.

★ 정확하게는 용해도곱 상수 또한 평형 상수의 일종이다. 하지만 우리가 알고 논했던 균일 평형 상수(용액상 반응, 완전 기체 반응)과 그 성격이 다르므로 이 책에서는 분리하여 기술하도록 하겠다..는 식의 서술

[Exercise 14.5] 25°C에서 이 반응의  $\Delta G^{\circ}$ 와 평형 상수를 계산하시오.



[Exercise 14.6] 요소는 생화학에서 중요하며 다음 반응에 의해 만들어질 수 있다.



(1) 이 반응에 대한 질량 작용의 법칙을 쓰시오.

(2) 25°C에서  $\Delta G^{\circ}$ 를 계산하시오.

(3) 25°C에서 평형 상수  $K$ 를 계산하시오.

#### ④ The Law of Mass Action for Related and Simultaneous Equilibrium

##### 1. 배수 반응

가령, 반응을  $n$ 배하여 일으킨다고 가정하면,  $naA + nbB \rightarrow ncC$   $K^\circ = \frac{(a_C)^{cn}}{(a_A)^{an}(a_B)^{bn}} \therefore K^\circ = K^n$

2. 역반응 : 역반응의 반응식은  $cC \rightarrow bB + aA \therefore K^\circ = \frac{(a_B)^b(a_A)^a}{(a_C)^c} = \frac{1}{K}$

##### 3. 연속 반응

$aA + bB \rightarrow cC$ 이고  $cC \rightarrow dD + eE$ 라 하면, 전체 반응  $aA + bB \rightarrow dD + eE$ 에서

$K_1 = \frac{(a_C)^c}{(a_A)^a(a_B)^b}$ ,  $K_2 = \frac{(a_D)^d(a_E)^e}{(a_C)^c} \therefore$  전체 반응의 평형 상수는  $K = \frac{(a_D)^d(a_E)^e}{(a_A)^a(a_B)^b}$ . 이는  $K_1 K_2$ 이다.

※ 주의사항. 연속 반응의 경우에는 반응 (1)의 생성물이 곧바로 반응 (2), (3)...에 이용될 수 있도록 양론의 관점에서 계수를 조정해야 한다. 가령 반응 (1)에서 4분자의 물질 A가 생성되었는데 반응 (2)에서 물질 A 8 분자 필요하다면, 이 반응은 연속적이라고 보기는 어렵다. ▷ 즉, 때로는 평형 상수를  $n$ 제곱해야 한다는 의미!

#### ⑤ Equilibrium Calculations for Gas-Phase and Heterogeneous Reactions

##### 1. 반응의 방향성

$\Delta G_r = -RT \ln K + RT \ln Q = RT \ln \frac{Q}{K}$ ▷ 반응은 $Q = K$ 인 방향으로 일어난다!	① $Q < K$ 인 경우 : 반응은 생성물을 생성할 경향이 크다(정반응)
	② $Q = K$ 인 경우 : 평형에 도달
	③ $Q > K$ 인 경우 : 반응은 반응물을 생성할 경향이 크다(역반응)

##### 2. 평형 상수를 이용한 계산

(1) 평형표 : 반응 전, 반응 중, 반응 후를 기술!

	화학종1	화학종2	화학종3
초기 조성			
조성 변화량			
평형 조성			

(2) 근사의 이용

- ① 조성의 변화( $x$ )가 최솟값의 5% 이내라면,  $x$ 는 존재하지 않는다고 근사한다.
- ② 근사할 수 없다면 이차방정식의 근의 공식을 이용한다.

$$ax^2 + bx + c = 0 \text{에서 } x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

※ 반응 차수에 따라서  $K$ 가  $x$ 에 관한 고차다항식일 수도 있다. 오차 이상의 방정식에서 특수한 경우를 제외하고는 방정식의 일반해가 존재하지 않음이 증명되었으므로 이 경우에는 그래프(지오지브라를 찬양하라!)를 쓰도록 하자.

③ 굳이 근사를 사용해야 하는가? 5%에  $x$ 가 딱 걸칠 경우, 근사를 사용한다는 논리를 전개할 수야 있겠으나 원가 찜찜하다는 생각이 들 것이다. 계산기가 없는 원시적이고 전근대적인 평가 방식이 아니라면 대부분의 lab에는 계산기와 컴퓨터라는 인류 최고의 발명품이 있다. 원시적인 짓 하지 말자.

(3) 평형 상수의 크기 (대략적인 scale)

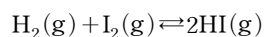
- ①  $K > 1000$ 인 경우 : 평형 상수가 아주 크다  $\therefore$  생성물이 잘 만들어진다  $\rightarrow$  생성물이 주화합종!
- ②  $K < 0.001$ 인 경우 : 평형 상수가 아주 작다  $\therefore$  반응물이 잘 만들어진다  $\rightarrow$  반응물이 주화합종!

### 🌈 [유형1] 반응 자료를 이용한 평형 상수 계산

[Exercise 14.9] 어떤 높은 온도에서 0.824atm의  $\text{CO}_2(\text{g})$ 가 들어 있는 용기에 흑연(고체 탄소)을 넣었다. 반응이 일어나면서  $\text{CO}(\text{g})$ 가 생성되어 압력이 증가한다. 평형에서 전체 압력이 1.366atm에 도달하였다. (1) 이 반응에 대한 균형 화학 반응식을 쓰시오. (2) 평형 상수를 계산하시오.

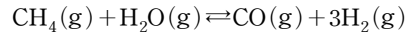
### 🌈 [유형2] 알려진 $K$ 를 이용한 평형 조성 계산

[Exercise 14.10] 온도 400K에서 밀봉된 플라스크 안에  $\text{H}_2(\text{g})$ ,  $\text{I}_2(\text{g})$ 가 있다고 하자. 이들 기체의 부분압은 각각  $P(\text{H}_2) = 1.320\text{atm}$ ,  $P(\text{I}_2) = 1.140\text{atm}$ 이다. 이 온도에서는  $\text{H}_2, \text{I}_2$ 가 반응하여  $\text{HI}(\text{g})$ 가 생성되는 반응은 빠르지 않아 평형에 도달하는데 오랜 시가닝 걸린다. 그러나 밀봉된 플라스크를 600K로 가열하면 반응이 빠르게 평형에 도달한다.



600K에서 이 반응의 열역학적 평형 상수는 92.6이다. (1) 600K에서 각 기체의 평형 부분압을 구하시오. (2) 평형에 도달했을 때 초기  $\text{I}_2$ 의 몇 퍼센트가 반응했는가?

**[Exercise 14.11]** 천연 가스로부터 수소 기체를 생산하는 첫 단계는 메테인의 수증기 개질 반응(steam reforming)이다.



600K에서 이 반응의 평형 상수는  $1.8 \times 10^{-7}$ 이다. 기체 상태의  $\text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}$ 를 600K에서 빈 용기에 채웠을 때 이들의 초기 부분압(반응 전)은 각각 1.40atm, 2.30atm, 1.60atm이다. 평형에서  $\text{H}_2(\text{g})$ 의 부분압을 구하시오.

**[Exercise 14.12]** 고온에서  $\text{PCl}_5$ 는 다음 식에 따라 해리된다.



300℃에서 이 반응의 평형 상수  $K=11.5$ 이다. 300℃에서 평형을 이루고 있는  $\text{PCl}_3$ 와  $\text{Cl}_2$ 의 농도는 둘 다 0.0100mol/L이다.  $[\text{PCl}_5]$ 를 계산하시오.

## ⑥ The Direction of Change in Chemical Reactions : Empirical Description

### 1. 반응 지수(Reaction Quotient)

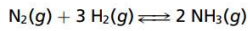
① 반응 지수의 정의 : 반응  $a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D}$ 에서 반응 지수(reaction quotient,  $Q$ )는  
로 정의된다.

② 유의점 : 반응 지수에 들어가는 화학종 J의 활동도(activity)는 평형 조성이 아닌 ‘현재 조성’의 값을 인용한다.

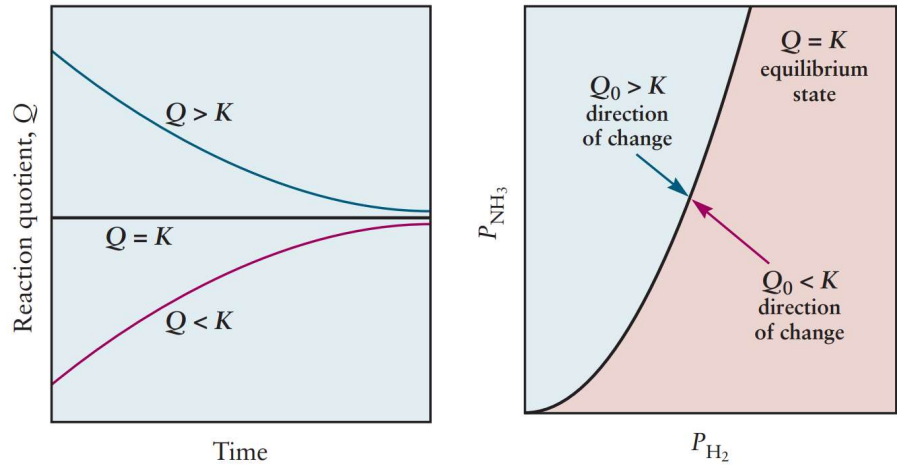
③ 반응 지수와 반응의 방향

	$Q < K$ 인 경우	$Q = K$ 인 경우	$Q > K$ 인 경우
반응 진행 방향	정반응	평형(equilibrium)	역반응

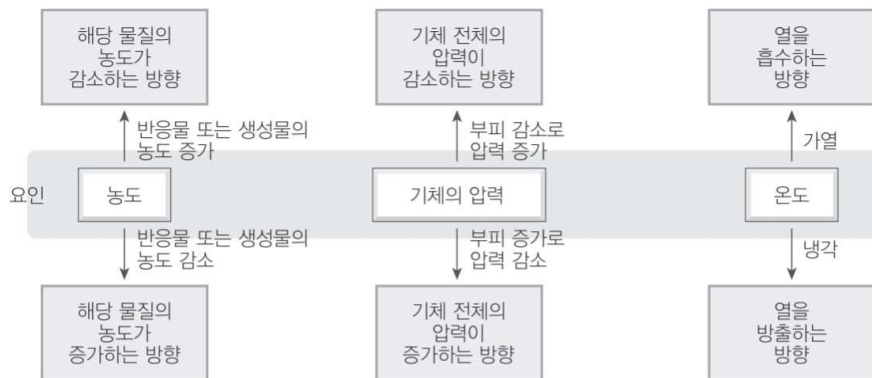
**FIGURE 14.6** If nitrogen and hydrogen are mixed in 1:3 proportions together with some ammonia, they react according to the chemical equation



(a) If the initial reaction quotient  $Q_0$  is less than  $K$ , it increases with time; if it is greater than  $K$ , it decreases.  
 (b) With three moles of  $\text{H}_2$  available for each mole of  $\text{N}_2$ , a parabolic curve represents the partial pressures of ammonia and of hydrogen that coexist at equilibrium. From initial nonequilibrium conditions on either side, the partial pressures approach equilibrium along lines with slope  $-2/3$ , because three moles of  $\text{H}_2$  are consumed to produce two moles of  $\text{NH}_3$ .



2. 르샤틀리에의 원리(Le Chatelier's principle) : 평형에 있는 계에 어떤 자극이 가해지면 이 자극을 완화하려는 방향으로 평형 위치가 이동한다.



르샤틀리에 원리

① 반응물과 생성물의 농도(용액상 반응인 경우 - 하지만 양론의 관점이라면 상 무관.)

조건	반응계의 대응(response)
반응물 증가 (=생성물 감소)	반응 지수( $Q$ )의 감소 $\rightarrow$ 평형 도달( $Q \rightarrow K$ )를 위해 생성물 증가(정반응)
생성물 증가 (=반응물 감소)	반응 지수( $Q$ )의 증가 $\rightarrow$ 평형 도달( $Q \rightarrow K$ )를 위해 반응물 증가(역반응)

② 압력(기체상 반응인 경우)

조건	반응계의 대응(response)
압력 증가(부피 감소)	압력을 감소시키는 방향 $\leftrightarrow$ 몰수를 감소시키는 방향
압력 감소(부피 증가)	압력을 증가시키는 방향 $\leftrightarrow$ 몰수를 증가시키는 방향



③ 온도에 따른 평형의 이동

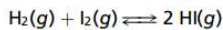
조건	반응계의 대응(response)
온도 증가	온도를 낮추는 방향으로 평형 이동 - 상대적인 개념, 애초에 분자 충돌수는 증가(KMT) - 발열 반응(exothermic, $\Delta H < 0$ )인 경우 평형 상수 감소(정반응 감소) - 흡열 반응(endothermic, $\Delta H > 0$ )인 경우 평형 상수 증가(정반응 촉진)
온도 감소	온도를 높이는 방향으로 평형 이동 - 발열 반응인 경우 평형 상수 증가(정반응 증가) - 흡열 반응인 경우 평형 상수 감소(정반응 감소)

[Exercise 14.15] 600K에서  $H_2(g)$ ,  $I_2(g)$ ,  $HI(g)$ 로 되어 있는 평형 혼합물의 부분압은 다음과 같다.

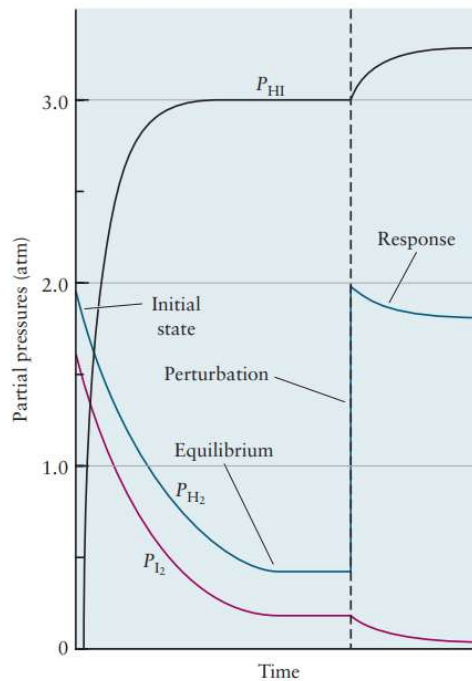
$$P_{H_2} = 0.4756 \text{ atm}, P_{I_2} = 0.2056 \text{ atm}, P_{HI} = 3.009 \text{ atm}$$

이는 예제 14.10에서의 실질적인 최종 평형 상태이다. 이때, 600K에서 충분한 양의  $H_2$ 를 첨가하여 어떠한 반응이 일어나기도 전에 이것의 부분압이 2.000atm이 되도록 하였다. 그런 후에 이 기체 혼합물을 600K에서 다시 평형에 도달하도록 하였다. 이들 세 기체의 최종 부분압은 얼마가 되겠는가?

**FIGURE 14.7** Partial pressures versus time for the equilibrium



The part of the graph to the left of the dashed vertical line shows the approach to equilibrium starting from the initial conditions specified in Example 14.10. Then the equilibrium state is abruptly perturbed by an increase in the partial pressure of  $H_2$  to 2.000 atm. In accordance with Le Châtelier's principle, the system responds (Example 14.15) in such a way as to decrease the partial pressure of  $H_2$ —that is, to counteract the perturbation that moved it away from equilibrium in the first place.



7 The Direction of Change in Chemical Reactions

: Thermodynamic Explanation

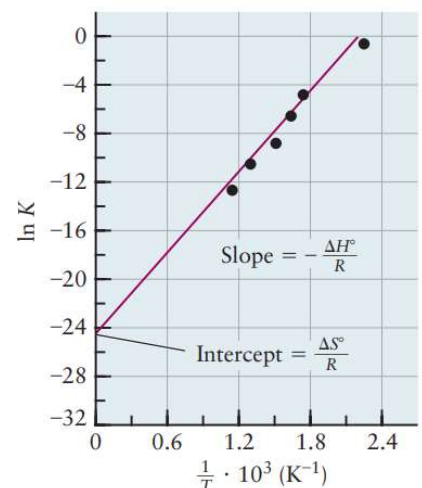
1. 평형 상수의 크기

$\Delta G^\circ = -RT \ln K$ 이므로

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ}{RT} = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

양변에 exponential 함수 씌워주면

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\circ}{RT}\right) \quad (\because \text{지수법칙})$$



2. 온도 변화에 따른 평형 상수 관계(The change in eq. constant by temp)

위에서 구한 식  $\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ}{RT} = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$  을 사용하자.

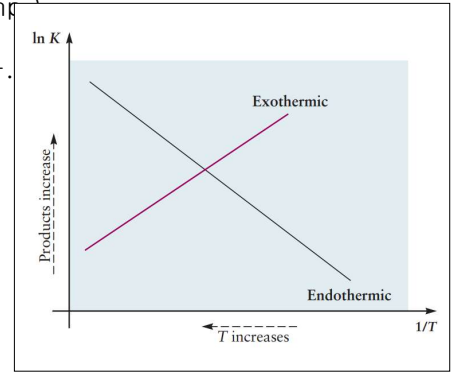
$$\text{온도 } 1(T_1) \text{에서 } \ln K_1 = -\frac{\Delta H^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

$$\text{온도 } 2(T_2) \text{에서 } \ln K_2 = -\frac{\Delta H^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

[가정] 이때  $\Delta H^\circ$  와  $\Delta S^\circ$  는 온도 변화에 따른 크기 변화가 매우 작다고

$$\text{위에서 구한 식을 빼면 } \ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = -\frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

이를 반트호프 식(van't Hoff equation)이라 한다. ( $\pi = CRT$ 아님)



※ Derive : Temperature Dependence of Vapor Pressure

(예시) 물의 상평형  $H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$  이때  $K = P_{H_2O}$

따라서 van't Hoff equation에  $T_1 = T_b$ (boiling point)를 대입하면  $\Delta H_r = \Delta H_{vap}$

$$\therefore \ln P = -\frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_b}\right)$$

[Exercise 14.16] 400K에서 예제 14.4의 평형에 대한  $K$ 를 계산하시오. (단,  $\Delta H^\circ$  는 298~400K의 변화에서 근사적으로 온도에 무관하다고 가정한다.)

[Exercise 14.17] 정상 끓는점  $T_b = 373K$ 에서 물에 대한  $\Delta H_{vap} = 40.66 kJ mol^{-1}$ 이다. 50~100℃에서  $\Delta H_{vap}$ 과  $\Delta S_{vap}$ 이 온도에 무관하다고 가정하고 50℃(323K)에서 물의 증기압을 계산하시오.

## ⑧ Distribution of a Single Species between Immiscible Phases

### 1. 분배 계수(coefficient)

- 서로 다른 두 용매(섞이지 않는)에 용질이 분배되는 과정의 평형 상수를 분배 계수(partition coefficient)라 한다.

ex)  $H_2O$ 와  $CCl_4$ 의 혼합물에  $I_2$ 를 분배

$$I_2(aq) \rightleftharpoons I_2(CCl_4), \quad K = \frac{[I_2]_{CCl_4}}{[I_2]_{aq}}$$

- 평형의 이동(shifting the equilibrium) : 물에  $I^-$  추가하면  $I_2 + I^- \rightarrow I_3^-$  되므로 반응 지수 감소  $\therefore CCl_4$ 에서 다시  $H_2O$ 로 이동



**FIGURE 14.14** Iodine is dissolved in water and poured on top of carbon tetrachloride in a separatory funnel (left). After the funnel is shaken (right), the iodine reaches a partition equilibrium between the upper (aqueous) phase and the lower ( $CCl_4$ ) phase. The deeper color in the lower phase indicates that iodine dissolves preferentially in the denser  $CCl_4$  phase.

### 2. 추출(extraction)

- 정의 : 섞이지 않는 두 용매를 이용하여 한 용매에서 다른 용매로 용질을 옮기는 과정
- 분리가 잘 일어나려면 두 상 간의 분배계수가 매우 커야 한다.

### 3. 크로마토그래피(chromatography)

- 원리 : 추출 과정이 연속적으로 일어나 성분별로 분리된다! (고정상과 이동상)
- 세부 과정

$$K = \left( \frac{[A]_{\text{stationary}}}{[A]_{\text{mobile}}} \right)_{\text{eq}}$$

조건	크로마토그래피에서의 전개 속도
$K$ 가 크다	용질이 고정상에 머무는 시간 길어진다 $\rightarrow$ 속도 $\downarrow$
$K$ 가 작다	용질이 고정상에 머무는 시간 짧아진다 $\rightarrow$ 속도 $\uparrow$

### ③ 종류

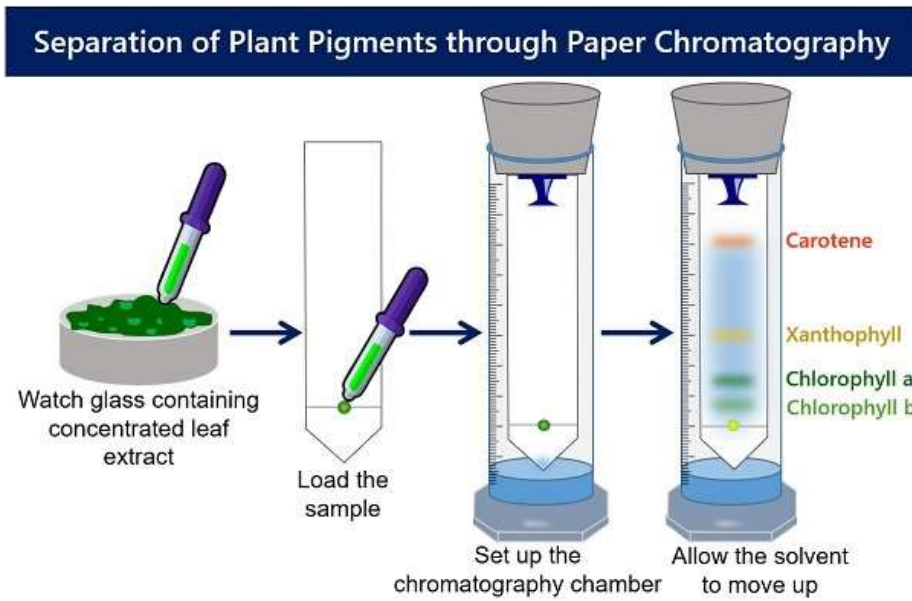
**TABLE 14.1**

Chromatographic Separation Techniques<sup>†</sup>

Name	Mobile Phase	Stationary Phase
Gas-liquid	Gas	Liquid adsorbed on a porous solid in a tube
Gas-solid	Gas	Porous solid in a tube
Column	Liquid	Liquid adsorbed on a porous solid in a tubular column
Paper	Liquid	Liquid held in the pores of a thick paper
Thin layer	Liquid	Liquid or solid; solid is held on glass plate and liquid may be adsorbed on it
Ion exchange	Liquid	Solid (finely divided ion-exchange resin) in a tubular column

**[Exercise 14.18]** 아이오딘의 농도가  $2.00 \times 10^{-3} M$ 인 수용액이 있다.  $25^\circ C$ 에서 이 용액 0.100L를 0.050L의  $CCl_4$ 로 추출할 때 이 수용액 상에 남아 있는 아이오딘의 퍼센트를 계산하시오.

■ 전개율( $R_f$ )



**[Example]** 그림은 시금치 잎의 chlorophyll들을 toluene으로 전개시킨 paper chromatography의 결과를, 표는 각 chlorophyll의 전개율을 나타낸 것이다. ㉠~㉣은 chlorophyll a, chlorophyll b, carotene을 순서 없이 나타낸 것이다.



① 전개율의 정의 :  $\frac{\text{원점에서 색소까지의 거리}}{\text{원점에서 용매 전선까지의 거리}}$ , 전개율은 물질의 고유한 특성임.