|  |
| --- |
| **실험2. 기체상수의 결정 및 탄산염 분석 결과보고서** |
| |  |  |  |  | | --- | --- | --- | --- | | **실험일** | **제출함 No.** | **담당교수** | **점수** | | **May 18, 2023** |  | **박민진** |  | | **학과** | **학번** | **이름** | | **화학과** | **2023160236** | **정원준** |  1. **Abstract**   보편 기체 상수는 여러 가지 기체 법칙들을 통해 구성되는 이상 기체 상태 방정식의 비례 상수로서, 열역학적 변수들을 매개하는 중요한 역할을 한다. 본 탐구는 금속의 탄산염을 과량의 염산과 반응시키면 이산화 탄소 기체가 발생하는 것을 이용해 기체 상수를 계산하고, 나아가 화학양론적 계산을 통해 시료 속 금속의 종류를 분석하는 것을 목적으로 한다.  우선 실험을 위해 3.54M HCl(aq) 30mL를 삼각 플라스크에 넣은 후, Na2CO3와의반응을 통해 수위조절관 속 증류수를 이산화 탄소로 포화시켰다. 이후 Na2CO3 0.10g, 0.20g, 0.24g, 0.30g을 HCl(aq)와 반응시켜 이산화 탄소 기체를 얻었으며, 발생한 기체를 이상 기체로 간주하고 반응식 으로 화학양론적으로 계산하여 기체 상수를 구했다. 이때 기체 상수는 측정값들의 평균을 차용하였다.  실험 결과 Na2CO3 0.10g을 사용했을 때 기체상수(*R)=*의 outlier로 나타났으며, 대략 31.7%의 오차가 나타났으며, outlier를 포함한 기체 상수는 로 나타났다. 하지만 Na2CO3 0.20g, 0.24g, 0.30g을 사용한 실험의 경우 오차가 0%~0.244%로 나타났으며, outlier를 제외한 평균값 0.82atm\*L/mol\*K를 얻을 수 있었다. 일련의 결과는 Na2CO3 0.10g을 사용했을 때 증류수가 충분히 CO2로 포화되지 않아 나타난 결과로 사료된다.  또한 일반적인 금속 탄산염과 염산과의 반응식 을 통해 미지의 알칼리 금속 탄산염에서 정량분석을 통해 원자량을 계산하여 금속의 종류를 판별했다. 이때 발생한 이산화 탄소의 기체와 반응한 의 몰수는 동일함을 이용했으며, 화학양론적 계산 결과 미지시료1은 Li2CO3, 미지시료2는 K2CO3라는 사실을 구할 수 있었다. 이때 계산된 금속의 원자량은 미지시료1에서 21.8%, 미지시료2에서 8.6%의 오차율로 얻어졌다. |

|  |
| --- |
| **실험2. 기체상수의 결정 및 탄산염 분석 결과보고서** |
| 1. **Data**   **II.1. 압력 보정**   |  |  |  | | --- | --- | --- | | 실험실 온도 | 22.5℃ | 295.65K | | 물의 온도 | 22.5℃ | 295.65K | | 물의 증기압 | torr | atm | | 대기압 | 1007.2 hPa | 0.99403 atm | | 보정 압력 (atm) |  | |   **II.2. Na2CO3의 질량에 따른 생성된 CO2의 부피 측정**   |  |  |  |  |  | | --- | --- | --- | --- | --- | |  | 실제 사용한  Na2CO3의 질량 (g) | 처음 눈금 (mL) | 반응 후 눈금 (mL) | CO2의 부피 (mL) | | 1) 0.10 g | 0.13 | 7.2 | 28.1 | 20.9 | | 2) 0.20 g | 0.20 | 7.0 | 53.2 | 46.2 | | 3) 0.30 g | 0.24 | 6.9 | 63.8 | 56.9 | | 4) 0.40 g | 0.30 | 7.0 | 80.0 | 73.0 |   **II.3. 미지 탄산염으로부터 생성된 CO2의 부피 측정**   |  |  |  |  |  | | --- | --- | --- | --- | --- | |  | 사용량 (g) | 처음 눈금 (mL) | 반응 후 눈금 (mL) | CO2의 부피 (mL) | | 미지시료 1 | 0.20 | 7.0 | 72.2 | 65.2 | | 미지시료 2 | 0.20 | 7.0 | 41.7 | 34.7 |  1. **Results**   **III.2. 기체 상수의 결정 ( PV = nRT )**   |  |  |  |  | | --- | --- | --- | --- | |  | 기체의 몰수 (n, mole)  = 사용한 Na2CO3 양 / Na2CO3 분자량 | 기체 상수 R  (atm∙L/mol∙K) | | | 1) 0.10 g |  |  | [평균 기체상수 R ]  (w.o. outlier)  (w. outlier) | | 2) 0.20 g |  |  | | 3) 0.30 g |  |  | | 4) 0.40 g | mol |  |  |  |  |  |  | | --- | --- | --- | --- | |  | 미지시료의 몰질량(g/mol) | 미지시료의 금속 원자량 | 예상 시료(1족 원소) | | 5) 미지시료 1 | 76.9 g/mol | 8.45 | Li2CO3 | | 6) 미지시료 2 | 145 g/mol | 42.3 | K2CO3 |   **III.2. 미지 탄산염 분석**   1. **Calculation & Analysis**   **IV.1. 압력 보정**  (1) 압력 보정 : 압력 보정을 위해서 물에 대한 기초적인 August equation  를 사용했다. 이때 실험실 온도 T=22.5℃(=295.65K)이므로 물의 증기압력  이때 보정된 압력 = 대기압 – 물의 증기압이므로  \* **(제언)** 압력 보정을 위해서 물의 vaporization에 대한 반트호프식을 사용했다.    이때 순수한 물의 activity는 1이므로 열역학적 평형상수 이다.  이때 반트호프식에서 물의 표준 증발 엔탈피 43.9kJ/mol=433.26atm\*L을 사용하면 아래와 같은 결론을 얻을 수 있다.    다만 계산된 물의 증기압력이 화학실험 교재에서 제시된 식으로  계산한 0.027169atm과 비교했을 때 다소 값이 낮게 나온 것은 물의 표준증발엔탈피가 3sf로 제시되어  엔탈피 값이 크게 제시된 영향으로 사료되며, 올바른 값을 인용하면 충분히 값이 보정될 것이라 생각한다.  **IV.2. Na2CO3의 질량에 따른 생성된 CO2의 부피 측정**  (1) 생성된 CO2의 부피는 나중 눈금에서 초기 눈금의 값을 빼서 구했다. 1)-4)의 경우에서 **Table**에 제시된 것처럼 20.9mL, 46.2mL, 56.9mL, 73.0mL를 얻을 수 있었다.  **IV.3. 미지 탄산염으로부터 생성된 CO2의 부피 측정**  (1) 생성된 CO2의 부피는 나중 눈금에서 초기 눈금의 값을 빼서 구했다. 시료 (1)과 (2)의 경우에서 **Table**에 제시된 것처럼 각각 65.2mL, 34.7mL의 부피를 얻을 수 있었다.  **IV.4. 기체 상수의 결정 ( PV = nRT )**  \* 실험 과정에서 35.0% HCl 30mL에 증류수 70mL를 더해 염산 용액을 만들고, 해당 용액을 30mL를 취해 삼각 플라스크에 넣었다. 35% HCl 25.4mL를 섞었을 때 3.0M 수용액이 만들어지므로 비례관계를 이용하면 HCl(aq)의 농도는 이다. 이때 취한 30mL 속 HCl의 몰수를 계산하면 이다.  (1) 발생한 기체의 몰수는 화학양론적 관계를 이용하여 구할 수 있었다. Na2CO3와 염산과의 반응에서 발생하는 CO2는 다음 반응식에 의거한다.    따라서 반응한 Na2CO3의 몰수와 발생한 CO2의 몰수는 동일하다. 이때 반응한 Na2CO3의 몰수는 사용한 Na2CO3의 질량을 Na2CO3의 몰질량(105.99g/mol)으로 나누어 구할 수 있다. 1)-4)에 대해 이를 계산하면 **Table 1**과 같다.   |  |  | | --- | --- | | Experiment | Calculation | | 1) 0.13g |  | | 2) 0.2g |  | | 3) 0.24g |  | | 4) 0.30g |  |   **Table 1** Calculation of equivalent, reacted quantity of Na2CO3  이는 앞서 구한 HCl의 몰수와 비교했을 때 약 50-100배 차이가 나는 scale이다. 따라서 Na2CO3를 limiting reagent로 간주하는 상술된 화학양론적 근사는 합당하다.  (2) 발생한 기체를 이상 기체로 간주하자. 그렇다면 PV=nRT가 성립하므로 보편 기체 상수 R=PV/nT로 계산할 수 있다. 앞서 구한 보정 압력과 온도를 대입하여 기체 상수를 계산하면 다음과 같다.   |  |  | | --- | --- | | Experiment | Calculation | | 1) 0.13g |  | | 2) 0.2g |  | | 3) 0.24g |  | | 4) 0.30g |  |   **Table 2** Calculation of Universal Gas Constant in Experiment 1)-4)  이때 calculated된 4개의 값을 평균하면 (0.056+0.080+0.082+0.084)/4=0.076 의 결과를 얻을 수 있다. 하지만 실험 1)의 값이 **outlier**이므로 이에 대한 보정을 포함하여 2)-4)에서의 universal gas constant의 평균값을 구하면 0.082 의 평균값을 얻을 수 있다. 이때 universal gas constant의 실젯값이 약 0.08206이므로 2)~4)에서는 상당히 높은 정확도(0% of percent error)로 결과가 나타났다.  **IV.5. 미지 탄산염 분석**  (1) 이상 기체 상태방정식에서 n=RT/PV이다. 이때 미지탄산염과 염산과의 반응식  에서 생성된 이산화 탄소 기체의 몰수는 반응한 M2CO3의 몰수와 같다고 전제하자. 이 경우 이산화 탄소의 몰수에 대한 이상 기체 상태 방정식  이므로  이다. 따라서 의 식을 얻을 수 있다.  이때 앞서 보정된 압력, 발생한 이산화 탄소 기체의 부피, 온도 조건을 모두 구했으므로 해당 값을 대입하여 계산한 결과는 다음과 같다.   |  |  | | --- | --- | | Experiment | Calculation | | 5) 미지시료1 |  | | 6) 미지시료2 |  |   **Table 3** Calculation of molar mass of unknown metal carbonate    이때 역으로 w/Mw를 통해 미지 시료의 몰수를 구할 수 있다. 하지만 0.2/76.9, 0.2/145 모두 앞서 구한 HCl의 몰수 0.1mol과 약 40배 이상의 작은 값이므로 미지 시료를 limiting reagent로 두는 것이 타당하다.  (2) 우리는 미지의 시료 에서 탄소의 몰질량 12g/mol, 산소의 몰질량 16g/mol을 이용하면 금속 원자 1개의 질량을 구할 수 있다. 이를 수식으로 정리하면 다음과 같다.  따라서 미지 시료 1에서 금속 원자의 몰질량은 (76.9-60)/2=8.45이고, 미지 시료 2에서 금속 원자의 몰질량은 (145-60)/2=42.5이다. 알칼리 금속 중에서는 리튬의 원자량이 6.94, 포타슘의 원자량이 39.1이므로 미지 시료 1과 미지 시료 2는 각각 Li2CO3, K2CO3로 추정된다.   1. **Implication**   **V.1. 기체상수의 분석 실험**  기체 상수의 분석 실험 결과로 얻은 **Table 1**에서 1) – 4)의 percent error은 참값 0.082atm\*L/mol\*K를 사용하면 다음과 같이 계산할 수 있다.   |  |  | | --- | --- | | Experiment | Calculation | | 1) 0.13g |  | | 2) 0.2g |  | | 3) 0.24g | percent error(%)=0% | | 4) 0.30g |  |   **Table 4** Calculation of molar mass of unknown metal carbonate  이때 2)-4)는 0% 내외의 오차를 보이는 것에 반해 실험 1)만 유독 높은 오차를 보이는 것을 알 수 있다. 이는 초기 수위조절관의 증류수가 충분히 포화되지 않거나, 실험 장치를 잘못 구성하여 발생된 이산화 탄소 기체가 실험계 밖으로 새어 나가거나, 수위조절관 속 증류수에 상당 수 용해된 것으로 사료된다. 또한 기체의 유효 체적이 연결관과 반응계의 부피로 인해 감소하여 수위조절관에서 실제로 존재하는 기체의 부피가 2)-4)에 비해 매우 충분하지 못했을 가능성이 있다.  **V.2. Metal Carbonate 분석 실험**  5) 미지시료 1과 6) 미지시료 2에서 Li, K의 실제 원자량 6.94, 39.1과 계산값 8.45, 42.5를 비교하면 percent error는 각각  5)  6)  으로 얻어졌다. 실험 오차의 경우 이산화 탄소 기체의 용해와 유효 체적, 원자량 및 상수 도입 과정에서의 계산 및 근사 오차 등이 작용했을 것으로 사료된다.     1. **Discussions**   **V.1. 화학반응 속도에 영향을 미치는 요인은 어떤 것들이 있는가?[[1]](#endnote-2)**  움직이는 분자의 지름을 d라고 하자. 그렇다면 해당 분자가 1초 동안 쓸고 지나간 cylinder의 부피는 다음과 같다.    이때 기체의 수밀도 N/V에 대하여 단위 시간(1초) 동안의 충돌 횟수를 구해 보자. 유효 충돌은 전체 부피에서 실린더가 차지하는 부피에 입자 수 N을 곱한 것으로 계산할 수 있다. 즉, 충돌 횟수    이때 두 분자 A, B 사이의 이분자 충돌을 가정하자. 이 경우 A와 B에 대한 항은 독립이며, 대각방향 유효인자 를 도입해야 한다. 이때 분자의 단면(최대 단면)인 충돌 단면적을 도입하자. 그러면 A, B에 대한 비선형성을 간주하여 아래와 같이 이분자 충돌의 빈도를 정리할 수 있다.      이때 이핵 이분자 충돌의 경우 환산 질량을 도입해야 한다. 이는 이체 문제의 수학적 해를 구하는 것에 어려움이 있으므로 적합한 방식을 채택했다.  우리는 이때 분자가 특정 에너지 이상을 가져야 충돌을 통한 화학 반응이 일어날 수 있다는 사실을 맥스웰-볼츠만 분포를 통해 잘 인지하고 있다. 따라서 충돌 빈도에 도입되는 단면적의 값은 고정되어 있으면 안 되며, 에너지에 의존하는 유효 단면적을 정의해야 한다. 이를 반응성 단면적 이라고 하자.  이분자 단일단계 충돌 반응에서는 속도식으로부터 다음의 결론을 얻을 수 있다.    이때 입자의 퍼텐셜은 상정하지 않으므로 epsilon은 운동 에너지로 처리하였다. 이는 에너지에 대한 함수로서 rate를 기술하기 위한 물리적 처리이다. 이때 전체 반응속도는 분자가 특정 조건에서 가질 수 있는 모든 에너지를 고려해야 한다. 이때 수밀도에 대한 항은 속도 상수 밖으로 전개되므로 속도 상수는 Maxwell-Boltzmann 분포를 이용하면 다음과 같이 기술된다.    하지만 Maxwell-Boltzmann 분포는 속력에 대해서 기술되어 있으며, 따라서 으로 변환해야 한다. 이때 양변을 각각 미분하면    따라서 속도 상수의 이상적분은 Maxwell-Boltzmann distribution을 에너지 에 대해서 적분하면 된다. 이에 대한 적분은 다음과 같다.    이때 두 입자가 의 각도를 이루며 충돌한다고 가정하자. 다음과 같은 상황으로 분자 충돌에 대한 파라미터를 도식화하면    모든 중심선속도 이므로 속도를 제곱하여 환산질량을 곱하면 이다. 이때 충돌 파라미터와의 관계에서 로 기술된다. 이때 반응이 가능한 b의 최댓값을 라 하면 이때 정의되는 는 반응에 대한 일종의 문턱 에너지(activation energy)로 간주할 수 있다. 기하 관계를 이용하여 식을 정리하면    따라서 앞서 나온 적분을 정리하여 계산하면 다음과 같다.    이때 우리는 두 분자 사이의 전방위적 충돌을 전제했다. 하지만 실제 화학 반응에서는 특정 배향으로 충돌해야만 반응이 진행되며, 따라서 우리는 충돌 단면적을 보정할 필요가 있다. 따라서 로 보정하기 위해 steric factor P를 도입하면 위의 적분식은 다음과 같이 정리된다.    따라서 2분자 충돌 단일단계 반응의 속도식으로부터 우리는 다음의 결론을 이끌어낼 수 있다.   * 온도가 증가할수록 속도 상수는 증가한다. (square root의 영향보다 exponential 함수의 영향이 더 크다.) * 활성화 에너지(위의 식에서는 문턱에너지 )가 감소할수록 속도 상수는 증가한다. 이때 활성화 에너지를 감소시키기 위해서는 (정)촉매(catalyst)를 사용한다. * 환산 질량이 감소할수록 속도 상수는 증가한다. 즉, 가벼운 분자들의 반응일수록 속도 상수는 증가한다. 하지만 이는 수식적인 해석이며, 이미 지정된 반응에서 관여하는 문제는 아니다. 다만 중합체와의 반응보다는 단량체, 또는 단순 분자의 반응의 반응 속도가 빠르다는 사실은 화학 반응이 수많은 단일 단계 반응으로 일어나도록 하는 근거가 된다. * Steric factor (P)의 값이 클수록 반응 속도가 증가한다. 이때 Steric factor(P)는 무거운 분자가 참여하는 반응일수록 현저하게 작아지는 경향성을 갖는다. 이는 고분자에서 가능한 다양한 충돌 방향 중 극소수만이 유효 충돌을 일으키기에 유효 충돌의 빈도가 작아지기 때문이다. 일련의 논의를 확장하면 반응속도는 분자량에 반비례하는 경향성을 따르지만 packing에서와 같이 steric hinderance 또한 중요한 요소로 작용할 수 있다고 추론할 수 있다. 따라서 화학 반응의 속도는 최대한 자발적인 반응에서 기술되며, 유효 충돌을 많이 발생시키는 반응에서 발생한다.   **V.2. 확산 현상에 대하여 설명하시오.[[2]](#endnote-3)**  확산이란 물질이 고농도에서 저농도로, 또는 고밀도에서 저밀도로 농도/밀도 구배를 따라 스스로 퍼져 나가는 현상을 의미한다. 확산이 일어나는 정도를 기술하기 위해서는 시간 t 동안 기체가 이동한 평균 제곱 변위를 사용한다. 평균 제곱 변위의 제곱을 이라고 하면, 확산 과정은 시간 t에 비례하여 선형적으로 일어난다고 가정할 수 있다. 따라서 로 서술할 수 있다. 이때 D를 어떤 물질의 확산 상수(diffusion constant)라고 한다. 따라서 확산 상수가 큰 물질일수록 확산이 잘 일어난다. 이때 dimension을 변환하면, 확산 상수는 단위 시간 동안 이동한 평균 제곱 변위에 해당함을 알 수 있다. 따라서 확산 상수는 기체의 평균 자유 행로(에 기체의 평균 속력()을 곱한 것으로 해석할 수 있다. 따라서 이를 정리하면 다음과 같다.  이때 Maxwell-Boltzmann 분포로부터 얻은 평균 속력 , 평균 자유 행로 를 이용하면 확산계수는 다음과 같이 구해진다.  평균 속력과 평균 자유 행로를 계산하기 위해서는 충돌 빈도를 이용한 증명이 필요하지만, **VI.1.**에서 간략하게 언급했고, 자세한 증명은 탐구의 목적에 부합하지 않으므로 생략한다.  확산 상수 식은 우리가 알고 있는 거시적인 결론에 부합한다: 먼저, 무거운 분자일수록(분자량이 클수록) 식에서 M이 증가하므로 확산 상수가 감소한다. 따라서 무거운 분자는 가벼운 분자에 비해 확산이 잘 일어나지 않는다. 이때 분자량이 증가하는 경우 대개 분자의 직경(d)이 증가한다. 따라서 분자가 상대적으로 고분자가 될수록 확산 속도는 현저하게 낮아진다. 또한 온도가 높을수록 분자의 확산은 더욱 활발하게 일어난다. 이는 우리가 기체 분자 운동론에 의해 알고 있는 결론과 일치한다. 또한 기체 분자의 수밀도가 낮을 때 확산이 더욱 빠르게 일어난다는 결론 또한 충돌 빈도가 적어져야 더욱 퍼진다는 직관적인 결론과 일치한다.  다만 이는 KMT를 전제한 상황의 결론으로, 기체-액체 확산까지 적용하여 설명하는 데는 부적합하다. 따라서 기체-액체 확산에는 새로운 모델이 필요한데, 이를 위해 flux(유량)의 개념을 도입한다. Flux(J)는 단위 면적을 통과하는 물질의 수로 간주할 수 있다. 이때 Fick은 정상상태 확산은 물질의 농도 차이에 선형적으로 비례한다고 간주했다. 따라서 거리 , 농도차 에 해당하는 확산에 대해 로 기술할 수 있으며, 이를 Fick의 1법칙이라고 한다.  동시에 확산 계수는 속도 상수와 유사성을 갖고 있어, 마치 Arrhenius equation과 같이 다음의 관계를 갖는다.[[3]](#endnote-4)  이를 통해 온도가 증가할수록 또한 증가하며, 온도가 0K을 향해 가면 D는 0으로 수렴한다는 사실을 알 수 있다. 이는 엔트로피와 입자 거동에 대한 열역학 제 3법칙의 결론과 일치한다.  일련의 논의를 통해 실험 **1)-6)**에서 발생한 기체의 튜브 내 확산, 증류수로의 확산과 용해 평형에 관한 사실을 물리화학적으로 설명할 수 있다. |

1. **Reference**

1. Oxtoby, 현대 화학, 7/ed., Cengage, 2018, pp835-889 [↑](#endnote-ref-2)
2. Oxtoby, 현대 화학, 7/ed., Cengage, 2018, pp422-430 [↑](#endnote-ref-3)
3. Kim J.S. (2016). 분석화학 강의노트(7. Diffusion) [↑](#endnote-ref-4)