

# 14장. 산과 염기(Acid and base)



과일들은 산성을 나타내지만 동시에 대표적인 알칼리성(염기성) 음식이다.  
음식에서의 산/염기 분류와 실제 산성/염기성에 차이가 나는 이유는 무엇일까?

- 1) 산과 염기를 정의하는 방식에는 무엇이 있는가?
- 2) 산과 염기의 세기를 어떻게 예측하고 비교할 수 있을까?

## 14.1 산과 염기의 성질

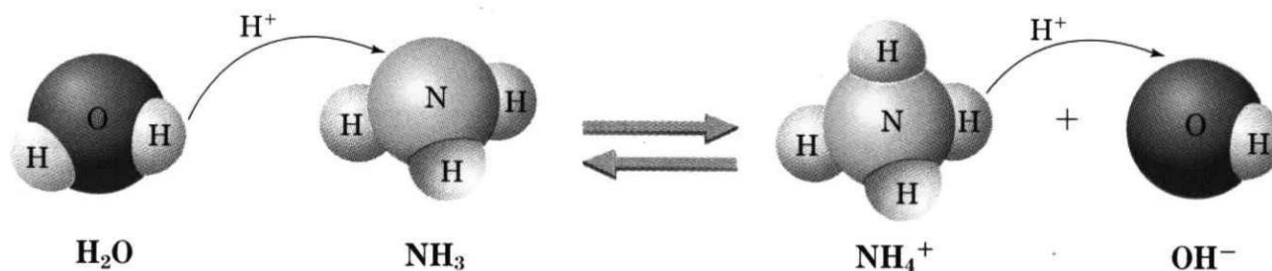
### 아레니우스 정의(Arrhenius definition)

(1) 아레니우스 정의

- 산(acid) :
- 염기(base) :

(2) 아레니우스 정의의 한계

- ① 수용액 상 반응을 제외한 산-염기 반응을 설명할 수 없다.
- ② 양성자 이전에 의한 염기성을 설명할 수 없다.



## 아레니우스 정의(Arrhenius definition)

### (3) 강산과 약산

\* 형식 농도(formal concentration) : 넣어준 화학종의 초기 농도

예) 1M HF에는 1M보다 적은  $H^+$ 가 존재하지만, FC=1M으로 간주한다.

① 이온화도( $\alpha$ ) : 형식 농도 중 해리된 화학종의 농도

② 강산(strong acid) : 수용액에서 완벽하게 이온화한다. 즉,

③ 약산(weak acid) : 수용액에서 완벽하게 이온화하지 않는다. 즉,

▶ 강산 : 이온화도가 1이다 =

▷ 염기에 대해서도 동일한 논리가 성립한다.

## 수소 이온 농도 지수 = pH

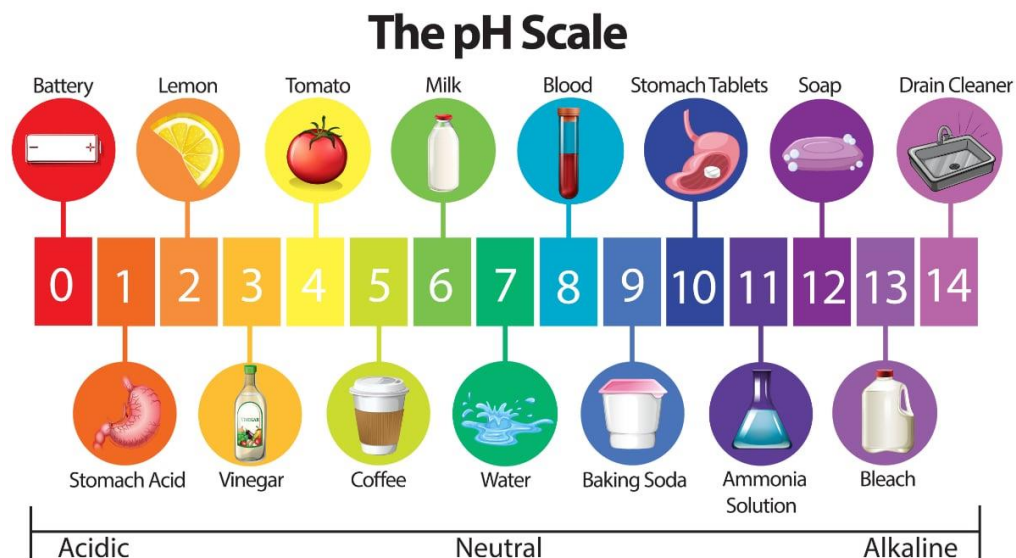
(3) pH : 수소 이온의 농도에 음의 로그로 취한 값으로 정의한다. 즉,

→ pH가 1 증가하면 수소 이온의 농도는 10배로 증가한다.

① pH가 7보다 작으면 산성,

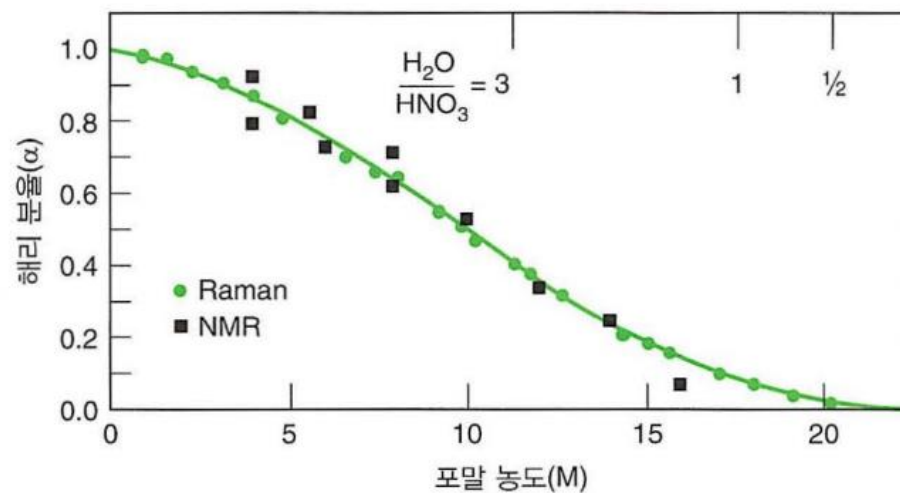
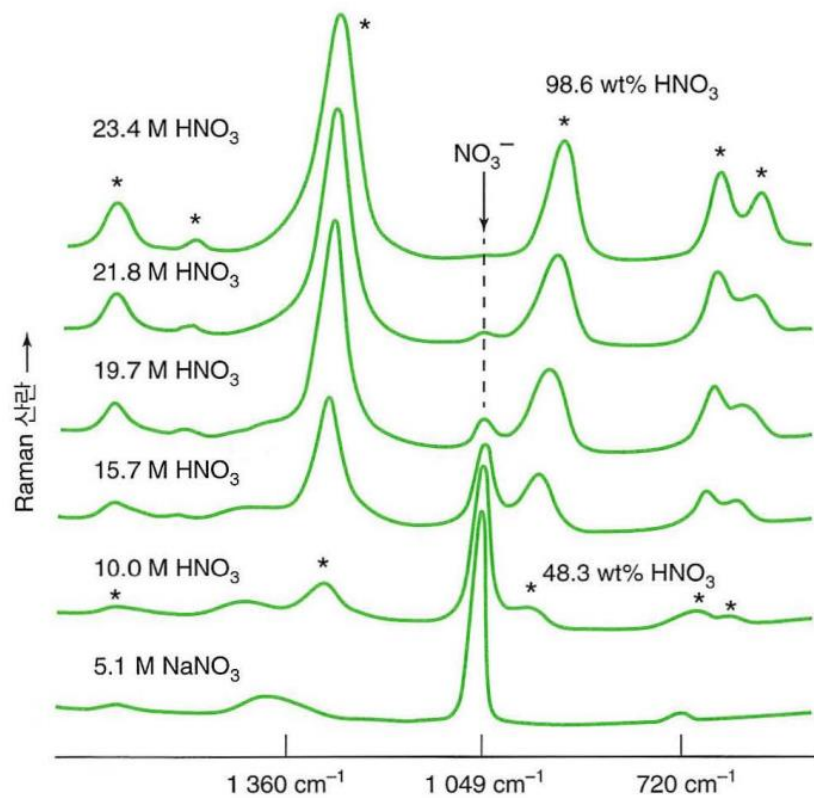


pH가 정확히 7인  
물질이 존재할까?





강산이 높은 농도로 존재하면 수소 이온이 많이 존재할까?



## 브뢴스테드-로우리 정의

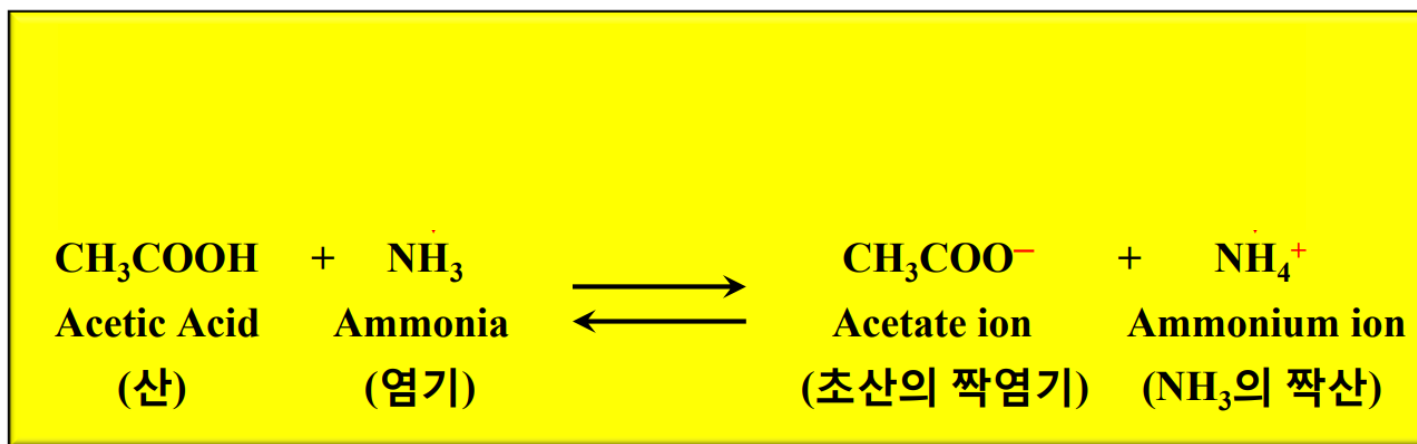
(1) 브뢴스테드-로우리 정의(Bronsted-Lowry equation) : 수용액 조건이 아니어도 산과 염기가 정의가 된다.

① 브뢴스테드-로우리 산 : 양성자를 주는 물질

② 브뢴스테드-로우리 염기 : 양성자를 받는 물질

▶ 반응에서 양성자를 제공하는 물질이 있으면 양성자를 받는 물질도 존재한다.

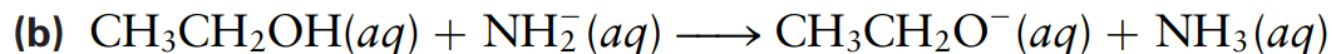
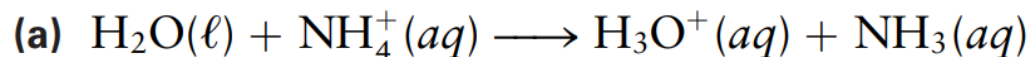
: (conjugate acid & base pair)이 발생



c.f. 수소에 대하여.. :

용어	Hydrogen	Proton	Hydride anion
한국어			

**예제** 다음 두 반응은 양성자 이동을 포함한다. 각 반응에서 산과 염기를 표시하시오. 산의 짝염기와 염기의 짝산을 설명하시오. 각 분자를 Lewis 전자점식으로 표시하고 반응에서 전자의 움직임을 설명하시오.

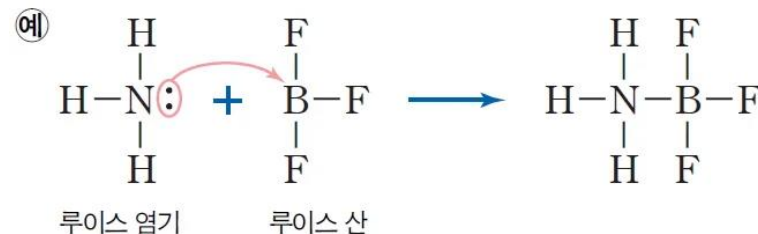


## 루이스 정의

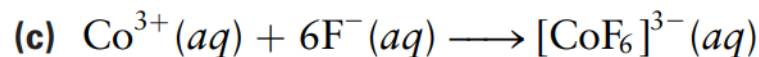
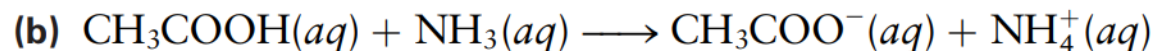
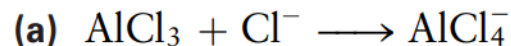
(1) Lewis 정의 : 아레니우스 정의와 브뢴스테드-로우리 정의를 포괄하는 매우 일반적인 정의 → 양성자에 전자쌍을 누가 제공(친핵성 공격)하는가?

① Lewis 염기 :

② Lewis 산 :



예제 다음 반응에서 Lewis 산과 Lewis 염기를 구별하시오.



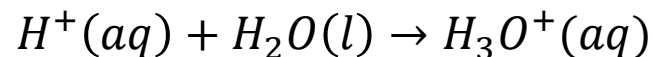


## 14.2. 산의 세기

### 물의 자체이온화

(1) 물에서 양성자의 존재

: 물에서 양성자는 양성자로 존재하지 않으며, 하이드로늄 이온( $H_3O^+$ )으로 존재한다.



(2) 물의 이온화 평형 : 물의 자체 양성자 이전의 평형과 그 과정에서 작용하는 질량 작용의 법칙은 다음과 같다.

▶ 평형 상수는 온도의 함수이므로 자체이온화 상수도 온도에 의존한다.

## 14.2 산의 세기

### 강산과 강염기

(1) : 수용액 안에 실제로 존재하는 이온의 수

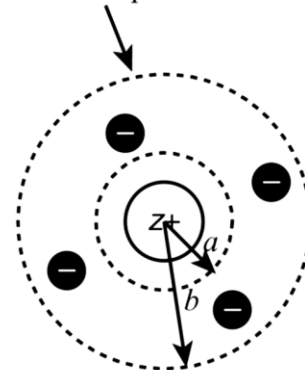
① : 이온성 염의 수용액은 물에서 완전히 이온화되어 양이온과 음이온으로 해리되어 중성 용액을 이루지만..

국부적인 조성을 생각하면 양이온 주위에는 음이온이 많고, 음이온 주위에는 양이온이 많아 실제로 작용하는 전하는 감소한다 → 용질-용질 간 인력이 감소하므로 용매에 대한 인력 비가 증가해 용해도가 증가한다!

② 이온 세기(ionic strength)

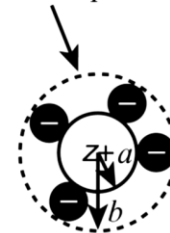
$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i (c_i)(z_i)^2$$

ionic atmosphere



(a) Conventional solutions

“ionic atmosphere”



(b) Ionic liquids

## 14.2 산의 세기

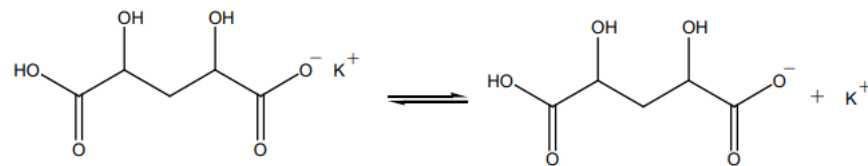
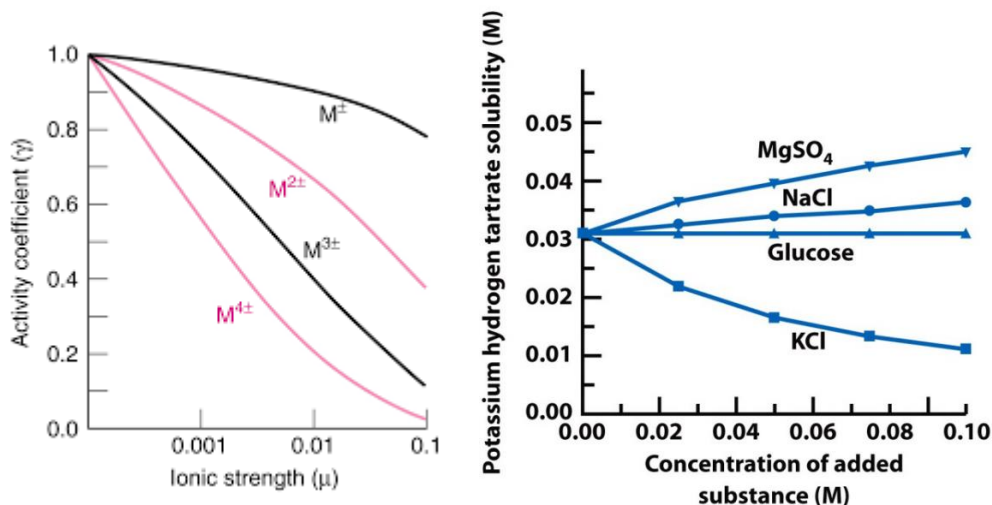
### 강산과 강염기

예제 1.00M Ca(OH)<sub>2</sub> 용액의 이온 세기(ionic atmosphere)

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i (c_i)(z_i)^2$$

→ 실제로 용액에 존재하는 이온의 농도는 3.00M로 예측됐지만, 이온 세기를 계산하면 4.50M이 계산된다. 즉, 1.50M의 이온이 in excess로 존재하는 용액이 되며,

▶ 실제 용액은 3.00M 이온을 포함하는 용액이 아니라 4.50M 용액을 포함하는 것처럼 행동하므로 보정이 필요하다.



## 14.2 산의 세기

### 강산과 강염기

#### (2) 강산과 강염기

- ① 강산(strong acid) : 수용액에서 완전히 이온화하는 물질
- ② 염기(strong base) : 수용액에서 완전히 반응하여  $\text{OH}^-$ 를 내놓는 물질
- ③ 평준화 효과(leveling effect) :  $\text{HCl}$ ,  $\text{HCN}$  등의 강산은 수소 이온을 내는 능력이 본질적으로 다르지만, 산도는 내놓는 수소 이온(하이드로늄 이온)의 농도로만 결정되므로 물은 이들의 산에 대해 **평준화 효과(leveling effect)**를 갖고 있다.

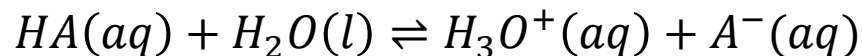
→ 강산의  $K_a$ ,  $pK_a$ 는 정확하게 측정하기가 어렵다.

**예제** 1.00M  $\text{HCl}$  용액과 1.00M  $\text{HNO}_3$  용액의 pH를 계산하시오.

## 14.2 산의 세기

### 강산과 강염기

(3) 산의 세기 : 산의 이온화 상수( $K_a$ )를 이용해서 정의



→ 질량 작용의 법칙(law of mass action)에 따라 평형에서 저 값은 일정하다.

- 강산의 경우 모두 이온화되므로 이온화 상수  $K_a$ 가 1보다 매우 큰 양수이다.
- 약산의 경우 일부만 해리되므로 이온화 상수  $K_a$ 가 0에 가까운 양수이다.

→ 산의 이온화 상수가 클수록  $pK_a$ 의 값은

## 14.2 산의 세기

### 강산과 강염기

표 14.2 | 몇 가지 일양성자산의  $K_a$  값

화학식	화합물명	$K_a$ 값*
$\text{HSO}_4^-$	황산 수소 이온	$1.2 \times 10^{-2}$
$\text{HClO}_2$	아염소산	$1.2 \times 10^{-2}$
$\text{HC}_2\text{H}_2\text{ClO}_2$	모노클로로아세트산	$1.35 \times 10^{-3}$
$\text{HF}$	플루오린화 수소산	$7.2 \times 10^{-4}$
$\text{HNO}_2$	아질산	$4.0 \times 10^{-4}$
$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	아세트산	$1.8 \times 10^{-5}$
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	수화된 알루미늄(III) 이온	$1.4 \times 10^{-5}$
$\text{HOCl}$	하이포염소산	$3.5 \times 10^{-8}$
$\text{HCN}$	사이안화 수소산	$6.2 \times 10^{-10}$
$\text{NH}_4^+$	암모늄 이온	$5.6 \times 10^{-10}$
$\text{HOC}_6\text{H}_5$	페놀	$1.6 \times 10^{-10}$

산의 세기 증가

\*  $K_a$  단위는 보통 생략한다.

## 14.2 산의 세기

### 용액의 액성

- 모든 수용액은 자체이온화에 의해  $H^+$ 와  $OH^-$ 가 공존한다. 따라서 모든 수용액에서

#### ① 항상 성립하는 조건

- 산성 용액의 경우 :  $[하이드로늄\ 이온] > [수산화\ 이온]$
- 염기성 용액의 경우 :  $[수산화\ 이온] > [하이드로늄\ 이온]$

#### ② 25°C에서만 성립하는 조건

pH	pH<7	pH=7	pH>7
액성			

## 14.2 산의 세기

### 용액의 액성

**예제** 25°C에서 다음 각 용액에서 수소 이온의 농도와 수산화 이온의 농도를 계산하고 용액이 중성인지, 산성인지, 염기성인지 설명하라.

a.  $1.0 \times 10^{-5} M OH^-$    b.  $1.0 \times 10^{-7} M OH^-$

**풀이** 25°C이므로 pH와 7의 대소관계를 사용해도 되고, 직접 농도를 계산해도 된다.



## 14.2 산의 세기

### 용액의 액성

예제 60°C에서 물의 자체이온화 상수  $K_w = 1 \times 10^{-13}$ 이다. 60°C에서 중성 수용액의 pH는 얼마인가?

- 온도가 변화하면 중성 용액의 pH가 변화하므로 pH 해석에 대한 기준점도 변화한다.

## 14.3 pH revised

### 로그와 지수에서의 유효 숫자

① 로그값에서 소수점 이하의 자릿수는 원래 수의 유효 숫자와 같아야 한다.

예)  $\log(12.9) = 1.11058971 \dots =$

② 역로그( $10^x$ )에서  $x$ 의 소수점 아래의 유효 숫자가 결과값의 유효 숫자와 같다.

예)  $10^{-12.9} = 1.258925412 \times 10^{-13} =$

### p function(X)

X에 p function을 취하면  $pX = -\log X$ 로 정의한다.

$$pK_w = -\log K_w = -\log[H_3O^+] - \log[OH^-] = pH + pOH$$

## 14.3 pH revised

### p function(pX)

예제 25°C에서 사람 혈액 시료의 pH는 7.41이다. pOH 값,  $[H^+]$ ,  $[OH^-]$ 를 계산하라.

## 14.4 강산 용액의 pH 계산

### 하이드로늄 이온의 근원

(1) 하이드로늄 이온의 근원 : 강산(HX) 용액에서 하이드로늄 이온은 누구에게서 오는가?

- ① 강산(HX) : 대부분의 하이드로늄 이온을 이온화 과정을 통해 제공한다.
- ② 물(H<sub>2</sub>O) : 물의 자체이온화도 매우 소량이지만 하이드로늄 이온을 제공한다.

- ▶ 강산의 농도가 충분히 진하다면 물의 자체이온화를 무시해도 된다.
- ▶ 물의 자체이온화를 무시할 수 없는 매우 연한 농도의 강산이라면..?

→ 저 농도의 기준은 얼마인가?

## 14.4 강산 용액의 pH 계산

### 하이드로늄 이온의 근원

예제 0.10M  $\text{HNO}_3$ 의 pH를 계산하라.

## 14.4 강산 용액의 pH 계산

### 평형의 체계적 처리

예제  $1.00 \times 10^{-8} \text{M}$   $\text{HNO}_3$ 의 pH를 계산하라.

직관적으로 계산하면  $\text{pH} = 8$ 이 나온다 → 강산으로 염기를 만드는 기적!!



도대체, 어디서부터 문제가 생긴 것인가?

강산의 농도가 너무 묽어 물의 자체이온화를 더 이상 무시할 수 없다.

(2) 평형의 체계적 처리(systematic treatment of equilibrium)

고려할 대상 :

- ① 전하 균형 : 용액 속 양이온과 음이온의 전하의 합은 같다.
- ② 물질 균형 : 당량은 반드시 계수비로 발생한다 or 합쳐진 것은 쪼개진 농도의 합이다.
- ③ 평형 상수 : 평형 상수의 데이터를 대입

## 14.4 강산 용액의 pH 계산

### 평형의 체계적 처리

예제  $1.00 \times 10^{-8} \text{M}$   $\text{HNO}_3$ 의 pH를 계산하라. ( $25^\circ\text{C}$ )

- ① 전하 균형 :
- ② 물질 균형 :
- ③ 평형 상수 :

## 14.4 강산 용액의 pH 계산

### 평형의 체계적 처리

Calculate the pH of  $\text{KOH}(aq)$  at  $25^\circ\text{C}$ , where the concentration is  $1.00 \times 10^{-10} M$ .

**Homework!**

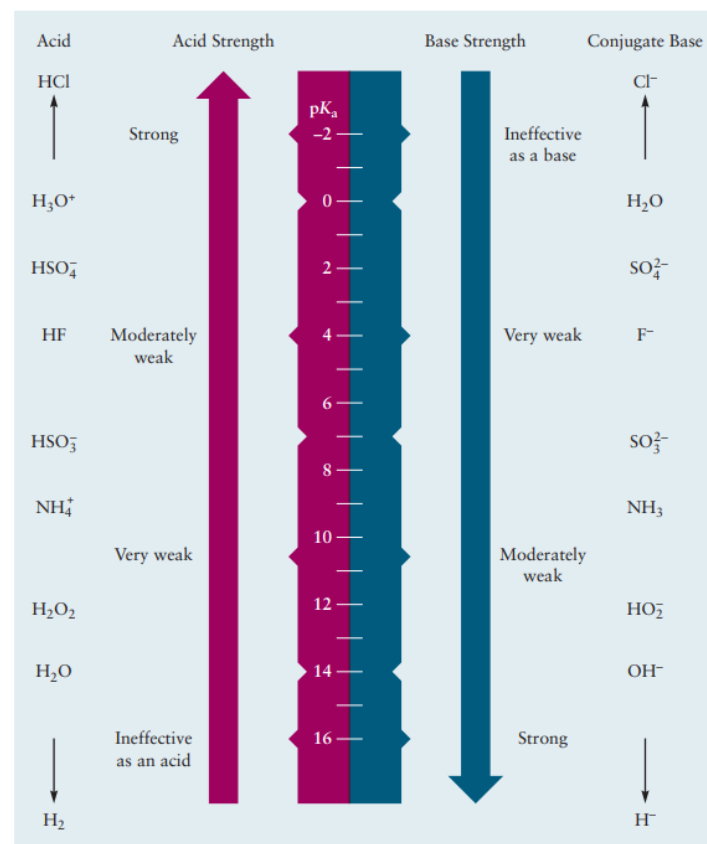


## 14.8. 염의 산-염기 성질

### 짝산과 짝염기에 대한 격률

- ① 올바른 설명 : 강산의 짝염기는 약염기, 강염기의 짝산은 약산!!
  - ② 올바르지 못한 설명 : 약산의 짝염기는 강염기, 강염기의 짝산은 약산!
- 도대체 이게 어떻게 된 일인가?

→ 수정: 상대적 약산의 짝염기는 상대적 강염기, 상대적 약염기의 짝산은 상대적 강산



## 14.8. 염의 산-염기 성질

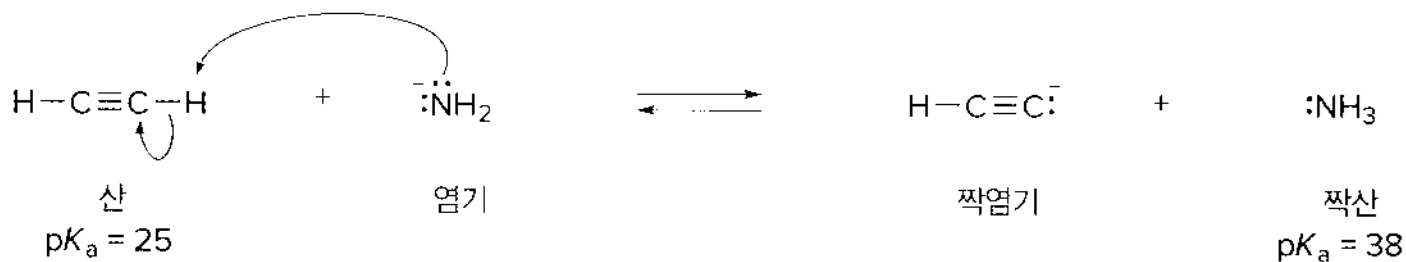
### 짜산과 짝염기에 대한 격률

#### (1) 산-염기 반응의 반응성 예측

: 자발적인 산-염기 반응은 강산, 강염기가 약산, 약염기를 생성하는 반응이다

▶ pKa 값은 증가하고, pKa 값은 감소하는 방향으로 반응이 진행

예제 다음 산-염기 반응에서  $C_2H_2$ 가  $NH_2^-$ 와 반응할 때 평형의 방향을 결정하시오.



pKa가 증가하는 반응이므로 평형은 생성물 쪽을 선호한다.

## 14.8. 염의 산-염기 성질

### 짝산과 짝염기에 대한 격률

#### (2) 중성 수용액을 만드는 염

: 강산의 짝염기와 강염기의 짝산으로 이루어진 염의 수용액은 중성 용액을 만든다.

예) NaCl은 물에 녹여도 pH에 큰 영향을 주지 않는다.

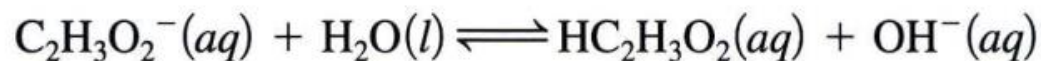
Na<sup>+</sup>의 짝염기 : NaOH(강염기), Cl<sup>-</sup>의 짝산 : HCl(강산)

## 14.8. 염의 산-염기 성질

### 짝산과 짝염기에 대한 격률

#### (3) 염기성 용액을 만드는 염

: 양이온은 강염기의 짝산이고, 음이온은 약산의 짝염기로 이루어진 염의 용액은 염기성



$$\text{pK}_a=15.4 \quad \text{pK}_a=5$$

▷ 이 반응의 경우 pKa가 감소하는 반응이므로 많이 일어나지는 않는다.

▶ 하지만 넣어 준 염에서 이온화된 이온이 약염기이므로 약염기 평형이 발생

c.f. 이래도 약산의 짝염기는 강염기인가?

## 14.8. 염의 산-염기 성질

### 짝산과 짝염기에 대한 격률

#### (4) 산성 수용액을 만드는 염

: 약염기의 짝산과 강산의 짝염기로 이루어진 염은 산성을 띤다.

예제 0.10M  $NH_4Cl$ 의 pH를 계산하라. (단,  $NH_3$ 의  $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ 이다.)

## 14.9. 산-염기 성질에 미치는 구조의 영향

### 산성도에 영향을 주는 여러 요인들

★ 기본 : 짝염기가 안정화되면 산도는 증가한다!

#### (1) 원소 효과(element effect)

: HA의 산도는 주기율표에서는 왼쪽에서 오른쪽으로,  
같은 족에서는 아래로 갈수록 증가한다.

예) 메테인( $pK_a=48$ ) vs 물( $pK_a=15$ )

#### (2) 유도 효과(inductive effect)

: HA의 산도는 A에 전자 끄는 원자가 X-H 결합에 가까이 있으면 증가한다.

예)  $CH_3CH_2OH$ 와  $CF_3CH_2OH$  :

예)  $CF_2HCH_2OH$ 와  $CH_3CF_2OH$  :

## 14.9. 산-염기 성질에 미치는 구조의 영향

### 산성도에 영향을 주는 여러 요인들

(3) 공명 효과 : HA의 산도는 짝염기인  $A^-$ 가 공명 안정화되면 증가한다.

예)  $CH_3CH_2OH$ 와  $CH_3COOH$

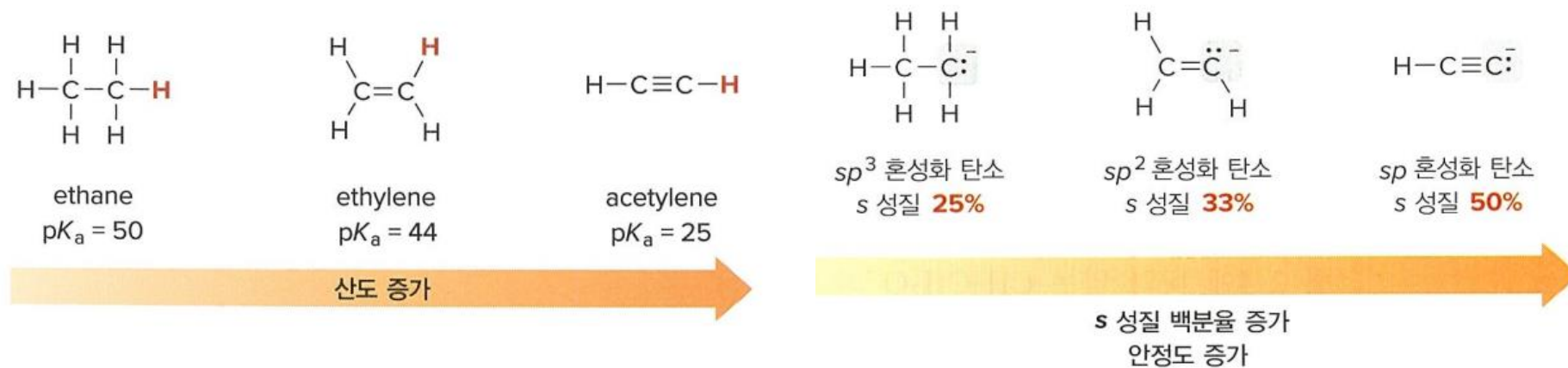
▶ 에톡시화 음이온은 공명 구조를 갖지 않지만  
아세트산 음이온은 공명 구조를 갖는다:

## 14.9. 산-염기 성질에 미치는 구조의 영향

### 산성도에 영향을 주는 여러 요인들

#### (4) 혼성화 효과(hybridization effect)

: HA의 산도는 짝염기인 A<sup>-</sup> 이온의 s-성질 백분율의 증가에 따라 증가한다.

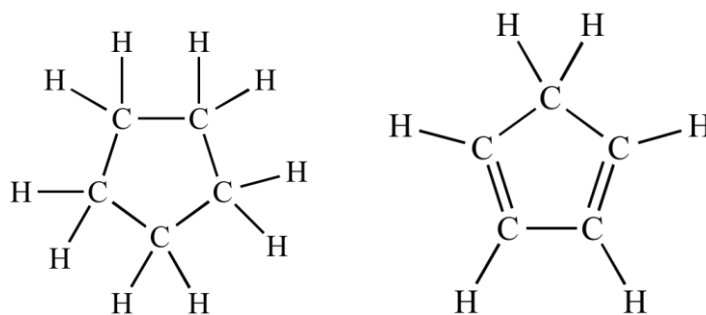




## 14.9. 산-염기 성질에 미치는 구조의 영향

### 유기산과 유기염기

**예제** Lewis 공명 구조를 이용하여 사이클로펜테인( $C_5H_{10}$ )과 사이클로펜타다이엔( $C_5H_6$ ) 중 어느 것이 더 강산인지 예측하시오.



## 14.9. 산-염기 성질에 미치는 구조의 영향

### 유기산과 유기염기

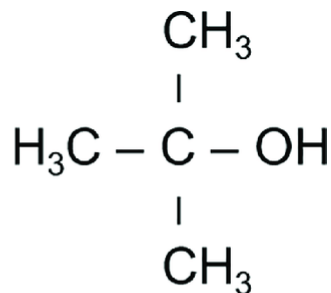
앞서 설명한 효과들 말고 하나 더 고려해야 하는 것은, 입체 장애(steric hinderance).

→ bulky한 작용기를 달고 있는 산의 경우 그렇지 않은 것보다 산도가 낮다.



Ethanol

$$\text{pK}_a = 15$$



*t*-Butyl Alcohol

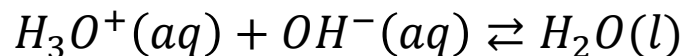
$$\text{pK}_a = 16.5$$

## 15.4. 적정 곡선

### 적정(titration)

- 적정(titration) : 화학 반응을 이용해서 미지 시료 용액의 농도를 알아내는 과정
- 적정을 활용하는 예시  
: 산-염기 적정(acid-base titration), 산화-환원 적정(redox titration)
- 적정 반응의 조건
  - ① 열역학(thermodynamic control) :
  - ② 반응속도론(kinetic control) :

예) 강산-강염기 적정 :



## 15.4. 적정 곡선

### 강산-강염기 적정

예) 초기 농도  $A_0$ 인 강산  $HA$   $V_A$  L를 초기 농도  $B_0$ 인 강염기  $BOH$ 로 적정

초기 용액의 수소 이온 몰수 :

- 반응 전 용액의 수소 이온 몰수 :
- 반응 전 용액의 수산화 이온 몰수 :
- 반응 후 용액의 수소 이온 몰수 :
- 반응 후 용액의 수소 이온 농도 :

## 15.4. 적정 곡선

### 강산-강염기 적정

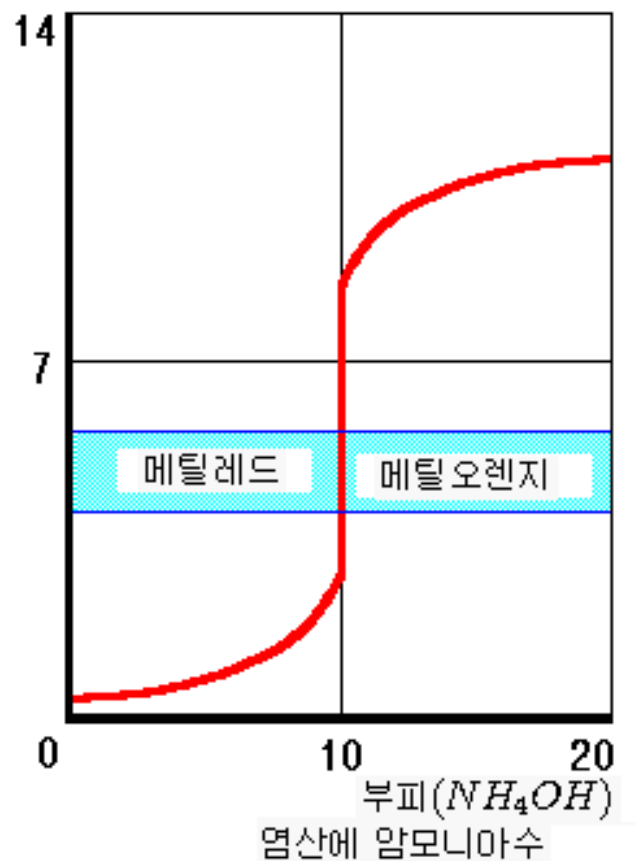
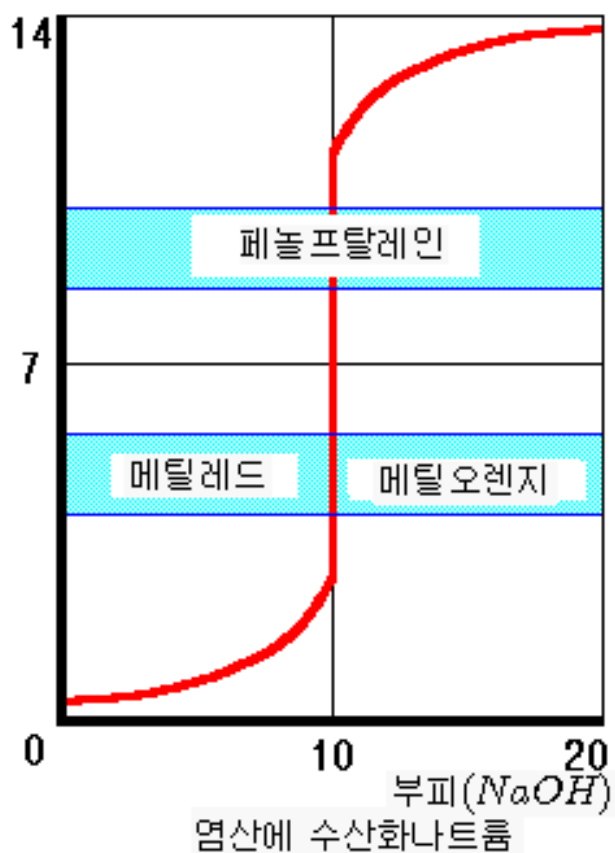
예) 초기 농도  $A_0$ 인 강산  $HA$   $V_A$  L를 초기 농도  $B_0$ 인 강염기  $BOH$ 로 적정

## 15.4. 적정 곡선

Homework. 진짜 나오는지 엑셀로 확인

### 강산-강염기 적정

예) 초기 농도  $A_0$ 인 강산  $HA$   $V_A$  L를 초기 농도  $B_0$ 인 강염기  $BOH$ 로 적정



## 15.4. 적정 곡선

### 강산-강염기 적정

#### (1) 적정의 종류 :

- ① 직접 적정(direct titration) : 미지의 시료에 저가액을 넣으면서 당량점을 찾고, 해당 당량점까지 투입된 저가액의 몰수를 계산하여 미지 시료 농도를 찾는다.
- ② 역적정(reverse titration) : 미지 시료에 과량의 저가액을 넣고, 소모된 저가액의 몰수를 계산하여 미지 시료 농도를 찾는다.

**예제** 수소 이온을 포함하는 미지의 용액 100mL를 0.1000M NaOH로 적정하는 데 필요한 NaOH 표준 용액의 부피가 100mL였다. 이때 시료 속 수소 이온의 농도는?

## 15.4. 적정 곡선

### 강산-강염기 적정

**예제** 수소 이온을 포함하는 미지의 용액 100mL를 과량(1L)의 0.500M NaOH로 적정 했더니 용액의 pH가 13이었다. 미지의 용액 속 수소 이온 농도는?

**답**