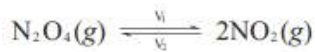


14. 화학 평형

1. 기본
2. 평형상수(K) 이용
3. 큰 샤텐리에

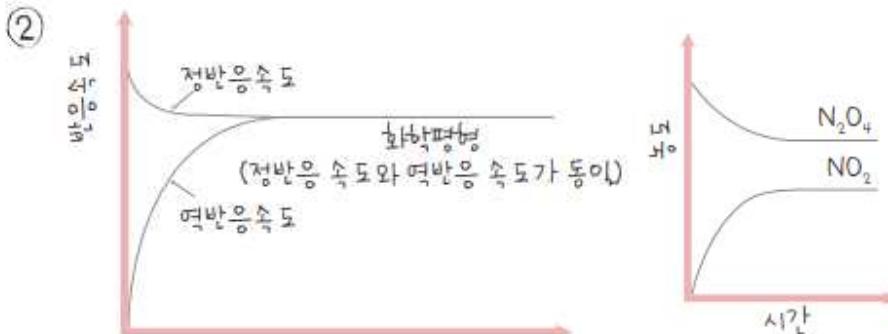
☀ 기본

- ① 평형이란 개념은 가역반응과 닫힌계에서만 존재한다

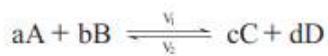


if) $V_1 = V_2$; 동적 평형 상태라면

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = 1 \text{ 일 때 (T 일정할 때)} \quad (K_c : \text{농도 평형상수})$$



- ③ 역규칙 : 정반응의 평형상수와 역반응의 평형상수는 반비례한다



$$K_c = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b} : \text{정반응의 평형상수}$$

$$\rightarrow \text{역반응의 평형상수}(K'_c) : K'_c = \frac{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}$$

$$K_c \times K'_c = 1 \text{ 이므로 } K_c = \frac{1}{K'_c} : \text{역규칙}$$

- ④ 기체상 반응일 때는 부분압의 비로 표현한다



$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (K_p : \text{압력평형상수})$$

⑤ K_c 와 K_p 의 관계식 : $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$

$$P_A V = n_A RT$$

$$P_A = \frac{n_A}{V} RT$$

$$P_A = [A] RT$$

$$K_p = \frac{([C]RT)^c ([D]RT)^d}{([A]RT)^a ([B]RT)^b}$$

$$K_p = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} (RT)^{(c+d)-(a+b)} \quad \left(\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K_c \text{ 이므로 } \right)$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

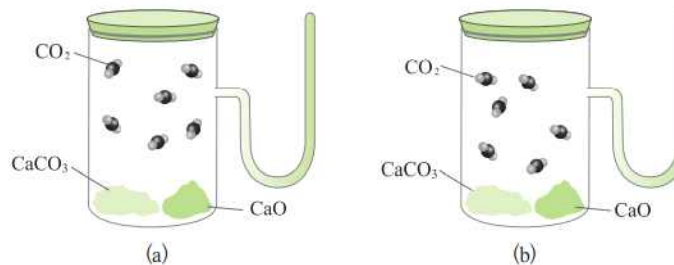
if 생성물의 몰수 = 반응물의 몰수 ($\Delta n = 0$)이면 $K_p = K_c$

⑥ 분권이 평형에서 순수한(s), (l)는 평형상수식에서 무시한다



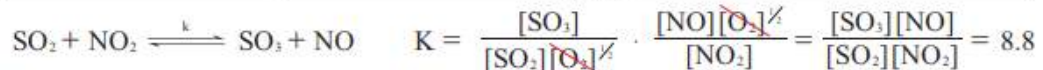
$$K_c = [\text{CO}_2]$$

$$K_p = P_{\text{CO}_2}$$



CaCO_3 와 CaO 의 양이 다르더라도 불구하고, 같은 온도에서 (a)와 (b) 안에 있는 CO_2 의 평형압력은 같다.

⑦ 다중평형의 규칙



→ 화학반응식을 더하면 K는 곱한다

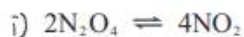
화학반응식을 빼면 K는 나눈다

평형상수는 보통 단위 없이 사용한다. 그 이유는 기본서의 범위를 벗어나므로 생략하기로 한다. 그러나 간단히 언급하자면, 평형상수는 반응에 참여하는 물질의 비이상적인 행동을 보정하는 항을 포함하고 있기 때문이라고 할 수 있다. 이 보정을 하고 나면 서로 상쇄되어 보정된 K는 단위를 가지지 않게 된다.

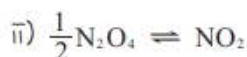
⑧ 계수 규칙



$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = 10 \text{ 이라 가정하면}$$



$$K_c' = \frac{[\text{NO}_2]^4}{[\text{N}_2\text{O}_4]^2} = \left(\frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} \right)^2 = 10^2 = 100$$

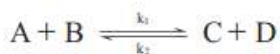


$$K_c'' = \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{N}_2\text{O}_4]^{\frac{1}{2}}} = \left(\frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} \right)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{10}$$

→ 화학반응식 계수가 2배 되면 K는 제곱하고

화학반응식 계수가 1/2배 되면 K는 $\sqrt{\quad}$ 씩 쓴다.

☀ 화학평형과 화학반응속도의 관련성



$$\left[\begin{array}{l} \text{정반응 속도} = k_1[\text{A}][\text{B}] \\ \text{역반응 속도} = k_2[\text{C}][\text{D}] \end{array} \right.$$

화학평형에서는 정반응 속도와 역반응 속도가 같으므로

$$k_1[\text{A}][\text{B}] = k_2[\text{C}][\text{D}]$$

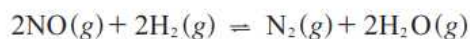
$$K = \frac{[\text{C}][\text{D}]}{[\text{A}][\text{B}]} = \frac{k_1}{k_2}$$

cf) 평형상수 $K = \frac{\text{정반응의 속도상수 } k_1}{\text{역반응의 속도상수 } k_2}$ 이므로 정반응의 속도상수와 역반응의 속도상수값의

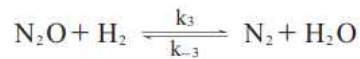
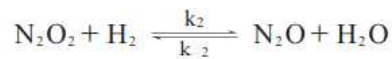
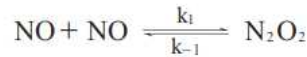
크기를 알면 평형상수 K값이 1보다 큰지 작은지를 알 수 있다. 예를 들어 정반응의 속도상수 k_1 값이 역반응의 속도상수 k_2 보다 큰 값이라면 평형상수 K는 1보다 크다.

○ 반응속도론과 화학평형

화학반응 메커니즘 중 단일단계 반응속도와 전체 반응의 평형상수 사이에는 직접적인 관계가 있다.



반응 메커니즘은 다음과 같다면,



평형에서는 정반응 속도와 역반응 속도는 같으므로 위의 각 단일단계 반응은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$k_1[\text{NO}]^2 = k_{-1}[\text{N}_2\text{O}_2]$$

$$k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{H}_2] = k_{-2}[\text{N}_2\text{O}][\text{H}_2\text{O}]$$

$$k_3[\text{N}_2\text{O}][\text{H}_2] = k_{-3}[\text{N}_2][\text{H}_2\text{O}]$$

전체 반응의 평형상수 K는 각 반응의 평형상수를 곱한 값이며 이는 속도상수와 관계된다. 즉,

$$K = K_1 K_2 K_3 = \frac{k_1 k_2 k_3}{k_{-1} k_{-2} k_{-3}}$$

단일단계 반응의 정반응 속도상수들의 곱을 역반응 속도상수들의 곱으로 나누어 주면 전체 반응의 평형상수와 같다는 것을 알 수 있다.

☀ 평형상수(K) 이용

① 반응 정도 결정

$$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(g) \quad K = 2.4 \times 10^{47}$$

$$= \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_2]^2[\text{O}_2]}$$

$$\left[\begin{array}{l} K_{\text{값}} \text{이 크다} \rightarrow \text{생성물이 절대적으로 우세} \\ K_{\text{값}} \text{이 작다} \rightarrow \text{반응물이 절대적으로 우세} \end{array} \right.$$

② 반응 방향 예측



$$\text{if} \left[\begin{array}{l} \text{평형상수(평형상태의 농도)} : K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = 100 (700\text{K}) \\ \text{반응지수(임의의 시점에서의 농도)} : Q = \frac{[\text{HI}]_i^2}{[\text{H}_2]_i[\text{I}_2]_i} = 50 \end{array} \right.$$

→ 자발적 반응은 평형을 향해 가므로 정반응으로 진행

$$\left[\begin{array}{l} Q < K \rightarrow \text{정반응 우세} \\ Q > K \rightarrow \text{역반응 우세} \end{array} \right.$$

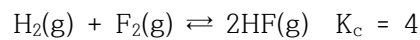
③ 계산

i) 평형농도가 주어진 경우 : 단순대입

ii) 평형농도가 주어지지 않은 경우 → ICE법

[문제 1]

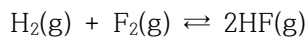
H₂(g)와 F₂(g) 반응에 대한 평형상수 K_c는 300K에서 4라고 가정한다.



만약 1몰의 H₂(g)와 1몰의 F₂(g)가 10L 반응 용기에서 반응을 한다면 평형상태에서 H₂(g), F₂(g), HF(g) 각각의 농도와 몰수는 얼마인가?

해설)

10L에 H₂(g)와 F₂(g)가 각각 1몰씩 들어 있으므로 초기농도는 0.1M이며 반응물만 들어 있으므로 반응은 정반응으로 진행된다.



I 0.1 0.1 0

C -x -x 2x

E 0.1-x 0.1-x 2x

$$K_c = 4 = \frac{[\text{HF}]^2}{[\text{H}_2][\text{F}_2]} = \frac{(2x)^2}{(0.1-x)^2}, \quad \frac{2x}{0.1-x} = 2 \text{이므로 } x = 0.05 \text{이다.}$$

따라서 평형에서의 농도는 [H₂] = [F₂] = 0.1 - x = 0.1 - 0.05 = 0.05M, [HF] = 2x = 2 × 0.05 = 0.1M이다. 평형에서의 각각의 몰수는 각각의 농도에 10배를 해주면 된다. H₂(g)의 몰수 = F₂(g)의 몰수 = 0.5mole이고 HF(g)의 몰수는 1mole이다.

[문제 2]

CO(g)와 H₂O(g)가 반응하여 CO₂(g)와 H₂(g)가 생성되는 반응에 대한 평형상수 K_c는 300K에서 4라고 가정한다.



만약 1L 용기에 반응물과 생성물 모든 화학종 1mole을 도입하여 평형에 도달했을 때 평형에서의 각각의 농도는?

해설)

반응물과 생성물을 모두 넣었으므로 반응의 이동 방향을 먼저 알아내는 과정이 필요하다. 모든 화학종 1몰을 1L 용기에 넣었을 때의 반응지수 Q를 구해보면

$$Q = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]} = 1 \text{이며 } Q < K \text{이므로 반응은 정반응으로 진행된다.}$$

	$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$			
I	1	1	1	1
C	-x	-x	x	x
E	1-x	1-x	1+x	1+x

$$K = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]} = \frac{(1+x)^2}{(1-x)^2} = 4, \quad \frac{1+x}{1-x} = 2 \text{이므로 } x = \frac{1}{3} \text{이다. 따라서 평형에서의 각각}$$

의 농도는 $[CO] = [H_2O] = 1 - x = 1 - \frac{1}{3} = \frac{2}{3} \text{M}$, $[CO_2] = [H_2] = 1 + x = 1 + \frac{1}{3} = \frac{4}{3} \text{M}$ 이다.

iii) 평형상수가 매우 큰 경우에 농도 계산법

평형상수가 매우 큰 경우에는 정반응으로 반응을 완결짓고 역반응으로 소량(x)만큼 진행시키는 방법으로 평형에서의 농도를 계산한다.

[문제]

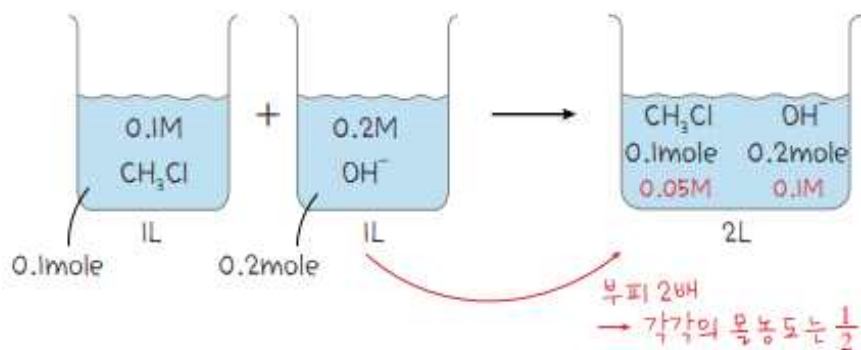
클로로메탄은 수용액 내에서 Cl^- 가 OH^- 로 바뀌는 치환반응이 일어난다.



K_c 는 10^{16} 이다. 같은 부피의 0.1M CH_3Cl 과 0.2M $NaOH$ 를 반응시켰을 때 CH_3Cl , CH_3OH , OH^- 그리고 Cl^- 의 평형농도를 계산하여라.

해설)

같은 부피의 두 용액을 섞었으므로 부피가 2배가 되어 초기 몰농도는 반이 된다.



- $\text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow 2\text{L} : 0.1\text{mol} = 1\text{L} : 0.05\text{mol} (0.05\text{M})$
- $\text{OH}^- \rightarrow 2\text{L} : 0.2\text{mol} = 1\text{L} : 0.1\text{mol} (0.1\text{M})$

$$K = 10^{16} = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}][\text{Cl}^-]}{[\text{CH}_3\text{Cl}][\text{OH}^-]} \quad (\text{생성물 우세})$$

→ K 값이 크므로 100% 정반응으로 진행되고 역반응으로 소량 진행된다고 본다

		$\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$			
I	:	0.05	0.1	0	0
정반응 완결:		- 0.05	- 0.05	0.05	0.05
		0	0.05	0.05	0.05
역으로 x만큼:		x	x	- x	- x
		x	0.05 + x	0.05 - x	0.05 - x

→ K 값에 대입

$$K = \frac{(0.05 - x)(0.05 - x)}{x(0.05 + x)} = 10^{16}$$

$$\therefore x = 5 \times 10^{-18}$$

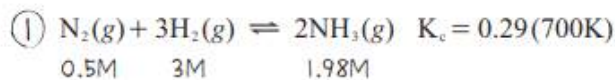
$$[\text{CH}_3\text{Cl}] = 5 \times 10^{-18}\text{M}, [\text{CH}_3\text{OH}] = [\text{OH}^-] = [\text{Cl}^-] = 0.05\text{M}$$

☀ 큰 샤틀리에의 원리

※ 평형 혼합물의 조성을 변화시키는 요인 : 농도, 압력, 온도의 변화, 공통이온 효과

농도, 압력, 공통이온 효과에 의해 평형이 이동할 때에는 평형상수 K 값에는 변화가 없으나 온도가 변화되었을 때에는 평형상수 K 값에 변화가 생긴다.

1. 농도의 변화



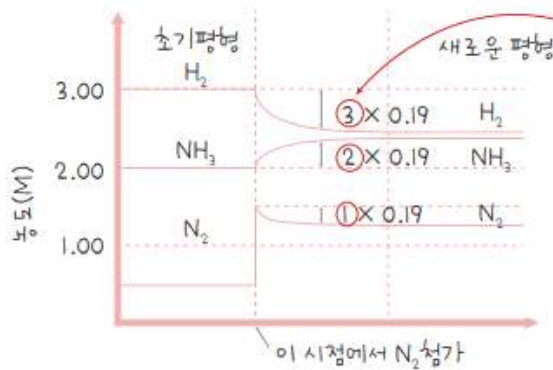
- N_2 첨가 → 정반응 진행 (N_2 늘 줄이는 방향으로)
- H_2 첨가 → 정반응 진행
- NH_3 첨가 → 역반응 진행

② Q_c 판단 (평형이 깨진 그 시점의 농도)

$$\text{N}_2 \text{ 농도 늘 변화시킴} : 0.5\text{M} \rightarrow 1.5\text{M}$$

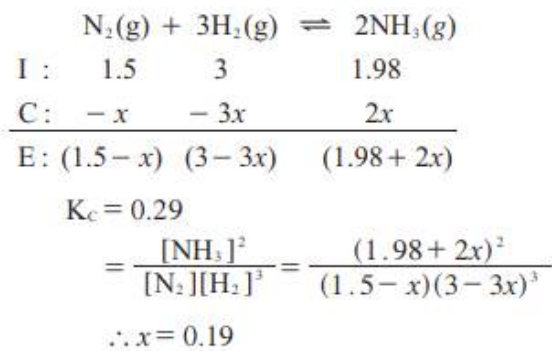
$$Q_c = \frac{1.98^2}{1.5 \times 3^3} \quad \left(K_c = \frac{1.98^2}{0.5 \times 3^3} \right)$$

$$\rightarrow Q_c < K_c ; \text{정반응 진행}$$



※ 늘어나고 줄어드는 정도를 통해 반응의 몰 비를 추정할 수 있다. 단, 평형상수는 둘 다 0.29로 동일

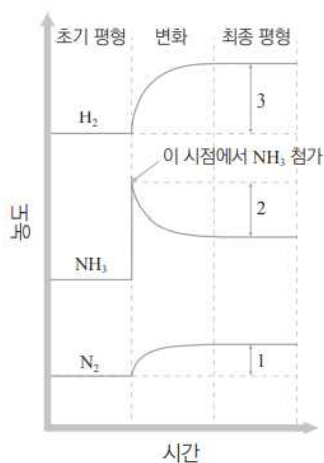
③ 새로운 평형



cf) 위 그림에서 알아낼 수 있는 내용

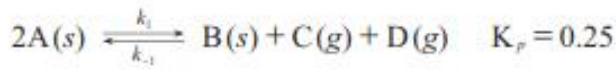
- (1) N_2 를 첨가하여 정반응으로 진행하며 새로운 평형으로 재편될 때 N_2 는 1만큼 줄어들 때 H_2 는 3만큼 줄어들고 NH_3 는 2만큼 증가되었으므로 화학 반응식의 계수가 1 : 3 : 2라는 것을 알 수 있다.
- (2) 새로운 평형으로 재편되어 가는 과정은 화학 평형을 향해 자발적으로 진행되는 과정이므로 이 과정에서의 깃스 함수의 변화 $\Delta G < 0$ 이다.
- (3) N_2 의 몰농도가 0.5M에서 1.5M로 증가시켰을 때 정반응이 진행하며 N_2 의 양이 줄어들기는 하나 초기값인 0.5M보다 더 작아지지는 않는다.

④ 평형 혼합물에 NH_3 를 첨가한 후에 각 화학종의 농도변화



〈 평형혼합물에 NH_3 를 첨가한 후 H_2 , N_2 , NH_3 의 농도 변화 〉
 단 3, 2, 1은 그 변화비 만을 의미한다. H_2 의 증가폭과 N_2 의 증가폭에 유념할 것을 요한다. H_2 는 2몰의 NH_3 가 분해되면 3몰의 H_2 가 생성되고 N_2 는 1몰이 생성되므로 H_2 의 증가폭은 N_2 의 증가폭의 3배가 될 것이다.

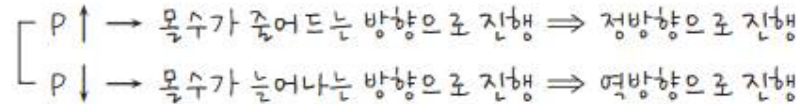
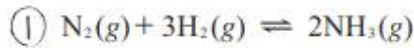
⑤ 고체나 액체가 포함 되어있는 반응식인 경우



- (1) 평형에서 반응 용기에 고체 A(s)를 첨가하여도 고체의 첨가는 평형 이동을 일으키지 않으므로 생성물의 질량은 변화되지 않는다.
- (2) $K_p = P_C \times P_D = 0.25$ 이므로 평형에서의 C(g)와 D(g)의 부분압력은 각각 0.5atm이다.
- (3) 반응 용기의 부피를 변화시켜 압력을 변화시켜도 새로운 평형에서의 C(g)와 D(g)의 부분압력은 각각 0.5atm으로 변화되지 않는다. 왜냐하면 평형상수 K_p 는 압력의 변화에 의해서 변화되지 않기 때문이다.

2. 압력의 변화

→ (g) 상태 임을 먼저 확인해야 한다!



cf) 압력의 변화로 평형의 이동을 고려할 때에는 기체만 고려함을 명심할 것. 즉 액체나 고체는 무시한다.

② Q_c 로 판단

i) 부피 $\frac{1}{2}$ 배 = P 2배 = M농도 2배(mol 수는 변화없음) = 부분압 2배

$$Q_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

→ 분모의 증가비율 > 분자의 증가비율

→ $Q_c < K_c$

→ 정반응 진행

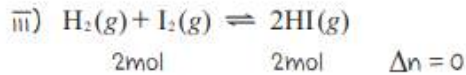
ii) 부피 2배 = P $\frac{1}{2}$ 배 = M농도 $\frac{1}{2}$ 배(부분압 $\frac{1}{2}$ 배)

$$Q_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

→ 분모의 감소비율 > 분자의 감소비율

→ $Q_c > K_c$

→ 역반응 진행



$$\text{부피 } \frac{1}{2} \text{ 배} = P \quad 2\text{배} = M \quad 2\text{배} \quad (\text{부분압도 } 2\text{배})$$

$$Q_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

→ 분모의 증가비율 = 분자의 증가비율

$$\rightarrow Q_c = K_c$$

→ 압력에 의한 평형이동 없음

※ $\Delta n = 0$ 일 때

$$1. K_p = K_c(RT)^{\Delta n} \rightarrow K_p = K_c$$

$$2. P \text{에 의한 평형이동 없음} \rightarrow Q_c = K_c$$

$$3. \Delta H = \Delta E + \Delta nRT \rightarrow \Delta H = \Delta E$$

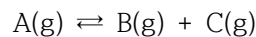
cf) 부피를 줄이거나 늘린 그 시점에서는 반응하거나 생성되는 기체의 몰농도나 부분압의 변화가 생기게 되고 분모와 분자의 증감비율이 달라지는 경우 Q 와 K 의 차이가 생기므로 평형이 이동하게 된다.

③ 불활성 기체를 첨가한 경우

반응물, 생성물과 화학반응을 하지 않는 기체

[문제]

다음 반응의 평형상수는 300K에서 $K_p = 4.5$ 이다.



300K에서 전체압 8atm에서 평형을 이룬 계에는 A(g)가 2atm, B(g), C(g)는 각각 3atm씩 섞여 있다. 다음과 같은 조건의 변동으로 계의 평형은 어느 쪽으로 이동할 것인가?

- (1) 전체 압력은 8atm 그대로 유지하면서 불활성 기체 D(g)를 가해주었다.
- (2) 계의 부피를 그대로 유지하면서 불활성 기체 D(g)를 가해주었다.

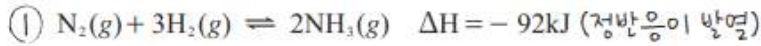
해설)

- (1) 불활성 기체 D(g)를 첨가하면 D(g)의 압력이 존재하므로 전체 압력은 커지게 되는데도 전체 압력이 8atm으로 유지된다고 하였으므로 용기의 부피가 증가한 것이다. 따라서 A(g), B(g), C(g)의 부분압력은 감소하게 된다. 이 순간의 반응지수 Q 는 다음과 같다.

$$Q_p = \frac{P_B \times P_C}{P_A} \text{이며 분모의 감소비율} < \text{분자의 감소비율이고 } Q_p < K_p \text{이므로 평형은 오른쪽 정반응으로 이동한다.}$$

- (2) 계의 부피를 유지하였으므로 D(g)의 압력이 존재하여 전체압은 증가되나 A(g), B(g), C(g)의 부분압력은 변화되지 않는다. 즉 $Q_p = K_p$ 이므로 평형의 이동이 일어나지 않는다.

3. 온도의 변화



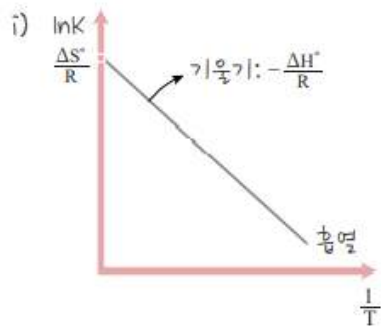
$\left[\begin{array}{l} \text{온도} \downarrow \rightarrow \text{발열반응 쪽으로 진행} \rightarrow \text{정반응으로 진행} \\ \text{온도} \uparrow \rightarrow \text{흡열반응 쪽으로 진행} \rightarrow \text{역반응으로 진행} \end{array} \right.$

cf) NH_3 의 수득률을 높이려면? 압력을 높이고, 온도를 낮춘다.

② Van't Hoff (평형상수 K의 온도의존성)

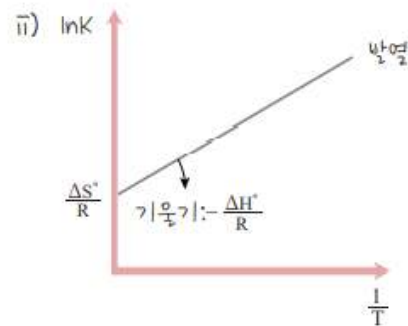
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K$$

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



$\Delta H^\circ > 0$ (흡열): 음의 기울기

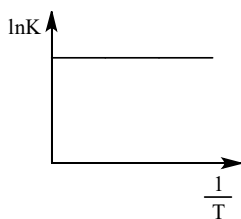
온도 ↑ ($= \frac{1}{T} \downarrow$) = K 증가



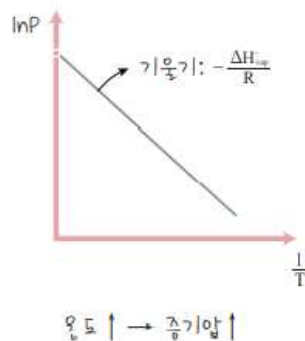
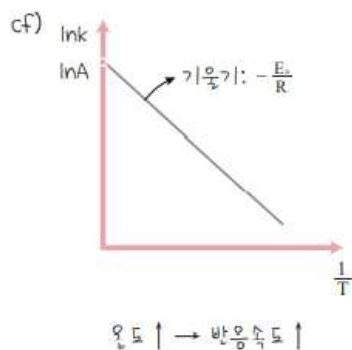
$\Delta H^\circ < 0$ (발열): 양의 기울기

온도 ↑ ($= \frac{1}{T} \downarrow$) = K 감소

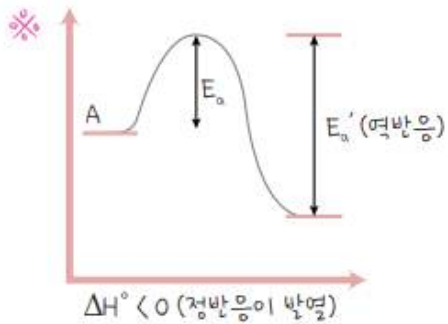
cf) $\Delta H^\circ = 0$ 인 반응이라면 $\ln K$ 와 $\frac{1}{T}$ 에 대한 그림이 $\ln K$ 값이 일정한 직선이 나오게 되며 이 경우에는 온도에 의해서 평형상수가 변하지 않는다.



ii) 아레니우스식과 클라우지우스 클라페론식과의 비교

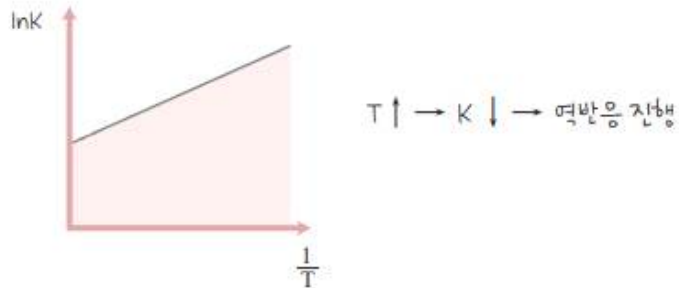


③ $A + B \rightleftharpoons C + D$ $\Delta H^\circ < 0$ (어떤 반응이 정반응이 발열 반응이라면)

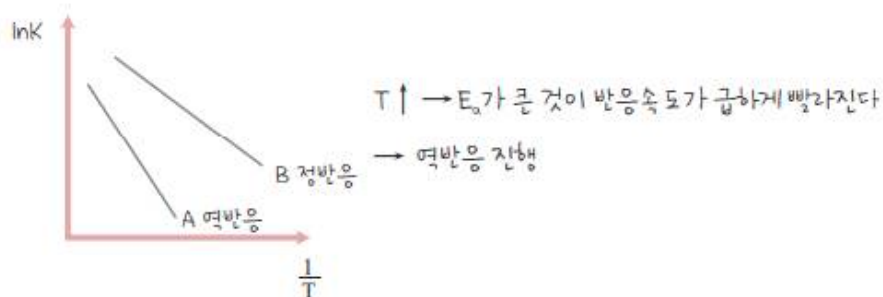


i) 르 샤틀리에 : 온도 ↑ → 흡열반응쪽으로 진행 → 역반응 진행

ii) 반트호프



iii) 아레니우스 : $E_a < E'_a$



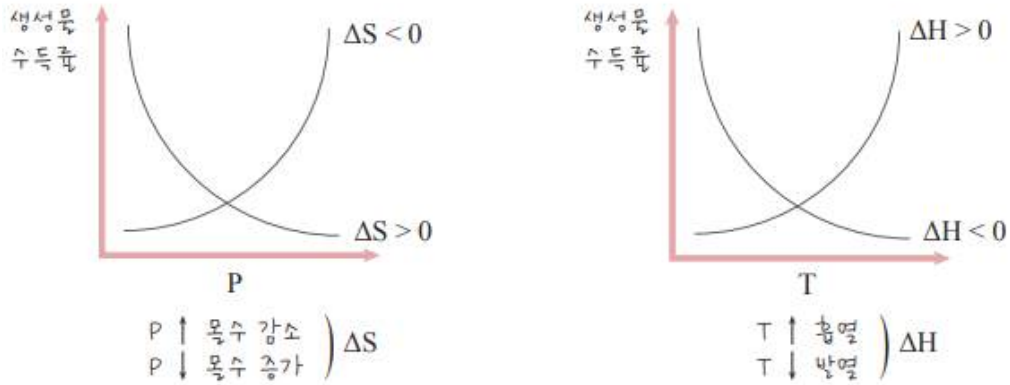
⇒ 모두 일치!

④ $\Delta H^\circ, \Delta S^\circ$ 가 온도에 무관하다고 가정

$$\begin{cases} \ln K_1 = -\frac{\Delta H^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \\ \ln K_2 = -\frac{\Delta H^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \end{cases}$$

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

- $A + B \rightleftharpoons C + D$ 반응에서의 생성물의 수득율과 압력, 온도와의 그래프



- ① 생성물의 수득율과 압력의 그림에서 양의 기울기는 가지는 반응은 압력을 높이면 생성물의 수득율이 증가하는 그림이며 압력을 높이면 몰수가 줄어드는 방향으로 평형이 이동하는 르 샤틀리에의 원리상 반응물의 몰수가 생성물의 몰수보다 크다는 의미이다. 즉 반응이 일어나면 반응의 엔트로피 변화 $\Delta S < 0$ 이다.
- ② 생성물의 수득율과 압력의 그림에서 음의 기울기는 가지는 반응은 압력을 높이면 생성물의 수득율이 감소하는 그림이며 압력을 낮추면 몰수가 늘어나는 방향으로 평형이 이동하는 르 샤틀리에의 원리상 반응물의 몰수가 생성물의 몰수보다 작다는 의미이다. 즉 반응이 일어나면 반응의 엔트로피 변화 $\Delta S > 0$ 이다.
- ③ 생성물의 수득율과 온도의 그림에서 양의 기울기는 가지는 반응은 온도를 높이면 흡열 반응쪽으로 평형이 이동하는 르 샤틀리에의 원리상 온도를 높혀 정반응으로 진행시켜 생성물의 수득율을 증가시켰으므로 정반응이 흡열 반응이라는 의미이다. 즉 $\Delta H > 0$ 이다.
- ④ 생성물의 수득율과 온도의 그림에서 음의 기울기는 가지는 반응은 온도를 높이면 흡열 반응쪽으로 평형이 이동하는 르 샤틀리에의 원리상 온도를 높여 역반응으로 진행시켜 생성물의 수득율을 감소시켰으므로 정반응이 발열 반응이라는 의미이다. 즉 $\Delta H < 0$ 이다.