

11. 액체, 고체, 상태변화

● %이온성

$$\% \text{이온성} = \frac{\text{쌍극자 모멘트 측정값}}{\text{쌍극자 모멘트 계산값}}$$

→ 이온결합과 공유결합을 구분하는 기준이 된다.

; 50%보다 크면 이온결합, 50%보다 작으면 공유결합

〈ex〉 $\text{H} - \text{F} \rightarrow$ 전기 음성도 차이는 1.9지만 공유 결합이다

전기 음성도 2.1 4.0
 └───┘
 1.9

이처럼 전기 음성도로 따지는 기준은 애매모호할 수 있다.

따라서 % 이온성으로 따져주면 공유결합인지 이온결합인지 정확하게 판단 할 수 있다

• 쌍극자 모멘트: $\mu = Q \times r$

전하량 거리

100pm

$$\begin{aligned}\mu &= 1.6 \times 10^{-19} \text{ C} \times 100 \times 10^{-12} \text{ m} \\ &= \frac{1.6 \times 10^{-19} \text{ C} \times 100 \times 10^{-12} \text{ m}}{3.336 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}} \\ &= 4.80 \text{ D}\end{aligned}$$

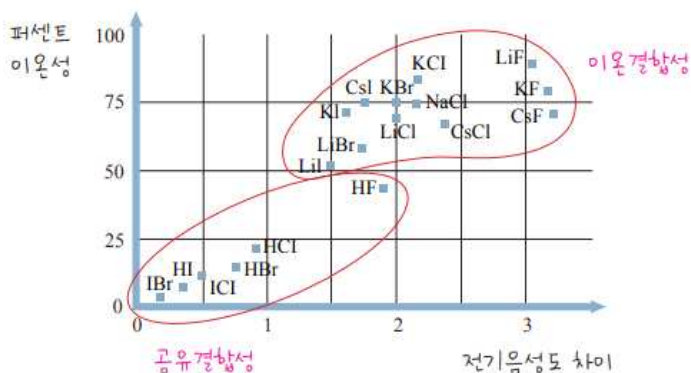
$$(ID = 3.336 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}, \text{ 전하량: } 1.6 \times 10^{-19} \text{ C})$$

$$\langle \text{ex} \rangle \text{CH}_3 - \text{Cl}$$
$$\text{CH}_3 - \text{Cl} \text{ 간격 } \mu = 1.87 \text{D} \left(\frac{1}{3} \text{ 정가} \right)$$

만약 100% 이온이라 가정하면 $\text{CH}_3^+ \cdots \cdots \text{Cl}^-$ $\mu = \frac{1.6 \times 10^{-19} \text{C} \times 178 \times 10^{-12} \text{m}}{3.336 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}} = 8.54 \text{D}$
178pm

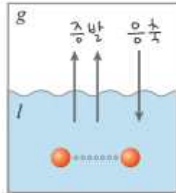
실제값은 1.87D, 예측값은 8.54D이므로 $\%이온성 = \frac{1.87D}{8.54D} \times 100 = 22\%$ 이므로 22%가 이온성

이고 78%가 공유성이다. 결합길이가 길수록 %이온성은 작아지므로 $\text{LiF} > \text{KF} > \text{CsF}$ 이다.



● 증발, 증기압력, 끓는점

- ① 증기압의 정의 : 밀폐된 용기 속에서 반드시 액체와 기체가 공존할 때 기체의 압력

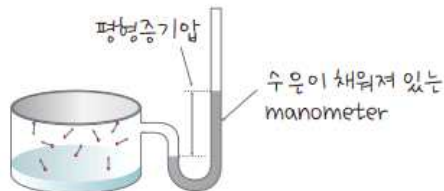


증발속도와 응축속도가 같을 때 수면의 위치는 변동 없지만 내부적으로는 끊임없이 증발, 응축과정이 일어난다. 이때를 동적 평형 상태라 하고 이때의 압력을 증기압이라 한다

❖ 증기압은 액체가 존재할 때만 존재한다

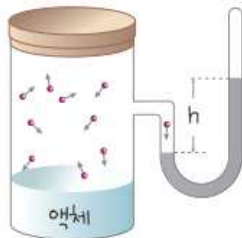
- ② 측정장치

- i) 열린 압력계



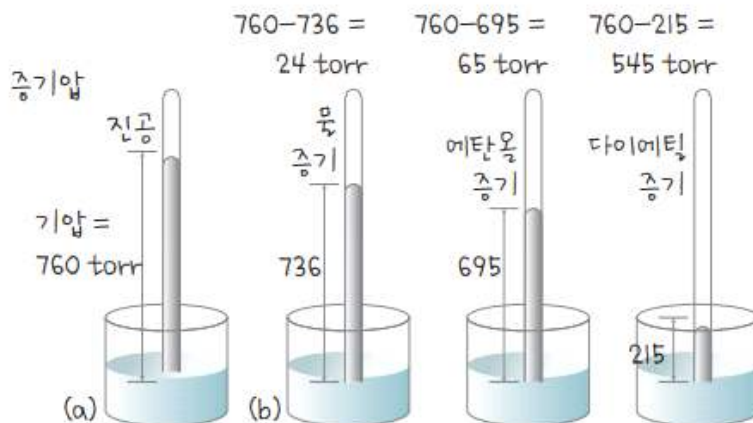
$h = 30\text{mm}$ 이라면 기체의 압력이 대기압보다 30mmHg 더 크므로
기체의 압력은 $(760 + 30) = 790\text{mmHg}$ 이다

- ii) 닫힌 압력계



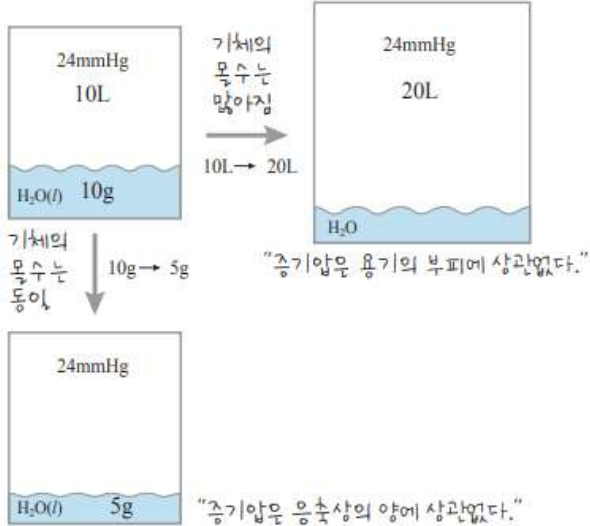
$h = 30\text{mm}$ 이라면 기체의 압력은 30mmHg 이다.

- iii) 수은 주



③ 증기압은 용기의 부피와 응축상의 양에 관계없다.

H₂O : 25°C에서의 증기압은 24mmHg



⇒ 액체가 존재할 경우 용기의 부피와 응축상의 양에 상관없이 증기압은 같다. 다만 온도에 의존한다.

cf) 일반 기체는 용기의 부피가 증가하면 압력은 작아지나 증기압은 온도만 일정하면 용기의 부피에 관계없이 일정한 압력을 가진다는 차이가 있다. 위 그림에서 부피가 2배로 증가하였지만 증기압이 같으므로 수증기(기체)의 몰수는 증가되었다.

[문제]

25°C에서 평형 증기압이 24mmHg인 1.00g의 물을 한 시료로 생각하자.

- (1) 이 시료가 10.0L 플라스크에 도입되어진다면 평형에 도달했을 때 얼마나 많은 액체의 물이 남아 있겠는가?
- (2) 1.00g의 시료가 그 안에서 완전히 증발할 수 있는 플라스크의 최소 체적은 얼마인가?
- (3) 1.00g의 시료가 60.0L 플라스크에 도입됐다고 가정하면 증기에 의해서 나타내는 압력은 얼마인가?

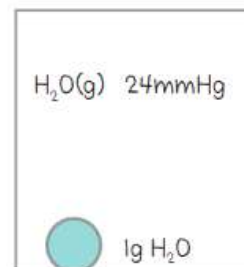
해설)

(1)

$$\text{수증기의 몰수} = \frac{PV}{RT} = \frac{\frac{24}{760} \times 10}{0.082 \times 298} = 0.013 \text{ mol}$$

$$\rightarrow 0.013 \text{ mol} \times 18 \text{ g/mol} = 0.23 \text{ g} ; \text{수증기의 질량}$$

$$\rightarrow \text{남은 물의 질량} = 1.00 \text{ g} - 0.23 \text{ g} = 0.77 \text{ g}$$



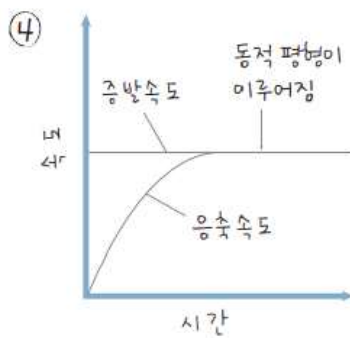
(2)

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{\frac{1}{18} \times 0.082 \times 298}{\frac{24}{760}} = 43L$$

43L일 때 1g의 시료가 그 안에서 완전히 증발할 수 있다.

(3)

$$P = \frac{\frac{1}{18} \times 0.082 \times 298}{60} \text{ 로 } 24\text{mmHg} \text{ 보다 작다. (기체의 압력은 부피와 반비례하므로)}$$



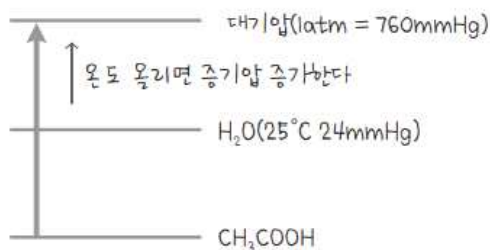
⑤

온도 증가하면 분자 운동이 활발해져 액체간의 인력을 끊고 올라가려는 분자가 많아져 증기압 ↑

⑥

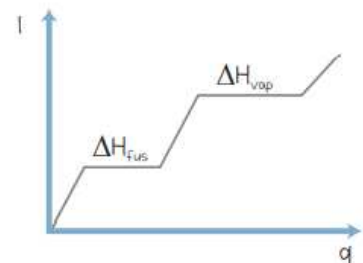
액체의 분자간의 힘이 크면 증기압은 작다
액체의 분자간의 힘이 작으면 증기압은 크다 (휘발성 물질)

⑦ 끓는다: 증기압과 대기압이 같아질 때 '끓는다' 라고 한다.



분자간의 힘 大 → b.p 大

⑧ **몰기화열 (ΔH_{vap})**: 액체 1몰을 기화시키는데 필요한 열량(흡열)
분자간의 힘 大 = 기화열 大

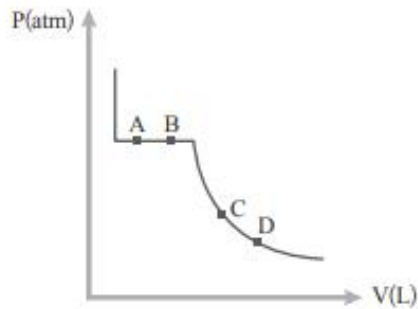


cf) 외부압이 1atm일때의 끓는점을 정상 끓는점(T_b)이라고 하며, 물 기화열(ΔH_{vap})은 증발열 또는 증발 엔탈피라는 표현으로 사용되기도 한다.

[암기]

액체 분자간의 힘이 크다 = 증기압 작다 = 끓는점 높다 = 기화열(증발열) 크다 = 임계온도 높다 = 점성도 크다 = 표면장력 크다

[아래 그림에서 파악해봐야 할 내용]



- ① 기체 분자수 : $A < B < C = D$
- ② 기체 분자간의 거리 : 압력에 반비례하므로 $A = B < C < D$
- ③ 기체의 밀도 : 압력에 비례하므로 $A = B > C > D$

● Clausius-Clapeyron식 : 증기압의 온도 의존성

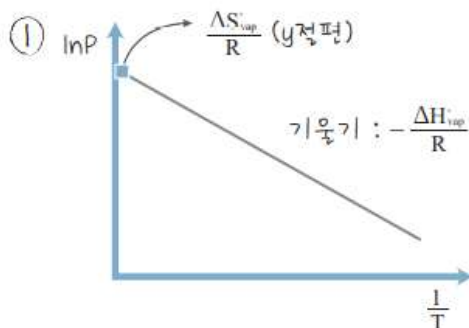
증기압은 온도가 증가하면 증가하는데 이 증기압의 온도 의존성에 관한 식을 Clausius-Clapeyron식이라고 한다.

$Hg(l) \rightarrow Hg(g)$ 기화 될 때 평형상수 $K_p = P_{Hg}$ 이므로

$$\Delta G_{vap}^* = \Delta H_{vap}^* - T\Delta S_{vap}^* = -RT \ln K$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H_{vap}^*}{RT} + \frac{\Delta S_{vap}^*}{R}$$

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{vap}^*}{RT} + \frac{\Delta S_{vap}^*}{R}$$

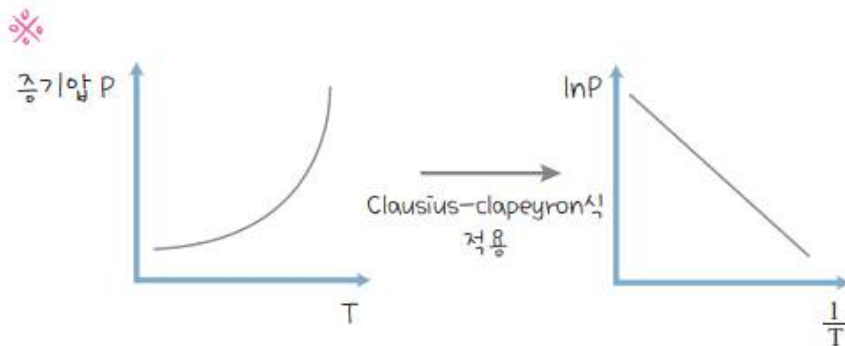
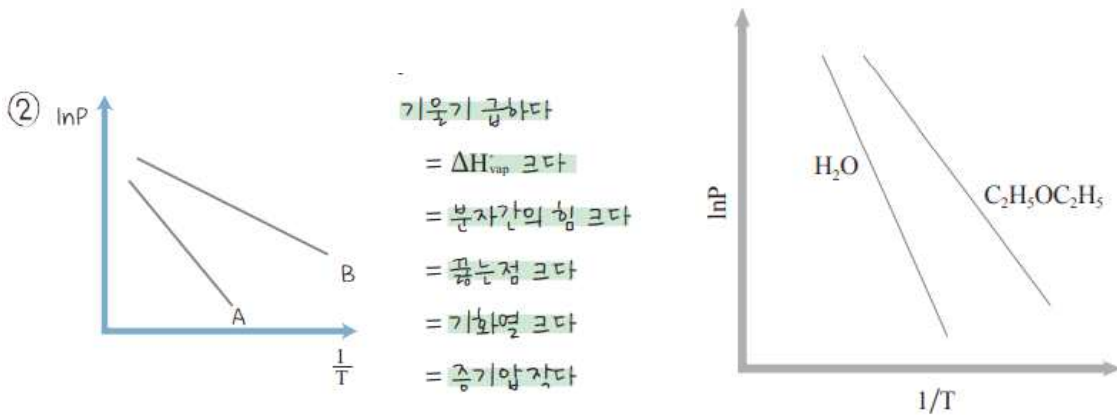


$\ln P$ 와 $1/T$ 의 그래프에서 기울기는 $-\frac{\Delta H_{vap}^0}{R}$ 이고 y 절편값은 $\frac{\Delta S_{vap}^0}{R}$ 이므로 기울기로부터는 기화열을 계산할 수 있고 y 절편값으로부터는 기화시의 엔트로피 변화를 계산할 수 있다.

$\Delta H^\circ_{\text{vap}}$ 은 흡열이므로 0보다 커서 기울기는 음의 기울기만 나온다.

cf) 정상 끓는점(1atm에서의 끓는점)에서는 $\ln P = \ln 1 = 0$ 이므로 위 식은 다음과 같이 변형된다.

$$\ln P = 0 = -\frac{\Delta H^\circ_{\text{vap}}}{RT_b} + \frac{\Delta S^\circ_{\text{vap}}}{R} \quad \text{이므로} \quad \Delta S^\circ_{\text{vap}} = \frac{\Delta H^\circ_{\text{vap}}}{T_b} \text{이다.}$$



③

한 온도의 증발열과 증기압력을 알면, 다른 온도에서의 그 액체의 증기압력을 계산할 수 있다.

($\Delta H^\circ_{\text{vap}}$ 와 $\Delta S^\circ_{\text{vap}}$ 가 온도에 무관하다고 가정하면 다음의 식을 쓸 수 있다)

$$\ln P_1 = -\frac{\Delta H^\circ_{\text{vap}}}{RT_1} + \frac{\Delta S^\circ_{\text{vap}}}{R} \quad \text{①식}$$

$$\ln P_2 = -\frac{\Delta H^\circ_{\text{vap}}}{RT_2} + \frac{\Delta S^\circ_{\text{vap}}}{R} \quad \text{②식}$$

①식에서 ②식을 빼주면 다음과 같이 정리할 수 있다.

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

이 식은 P_1 , P_2 , $\Delta H^\circ_{\text{vap}}$, T_1 , T_2 중 4개만 알려주면 나머지 하나는 계산할 수 있음을 보여준다.

[문제1]

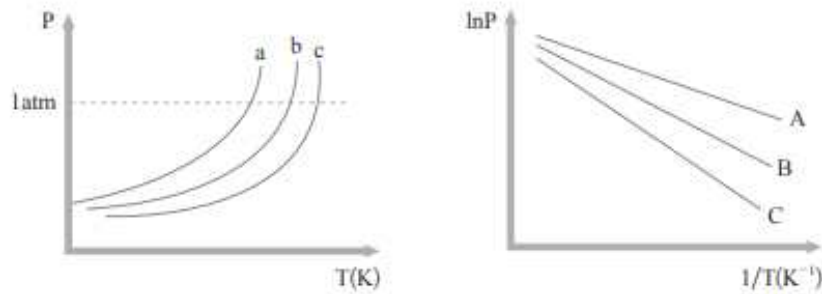
100K에서 어떤 물질의 증기압이 380mmHg이고 이 물질의 끓는점이 300K라면 이 물질의 증발 엔탈피는?

해설)

끓는점 300K에서는 이 물질의 증기압이 1atm = 760mmHg이므로 다음과 같이 구할 수 있다. $\ln 380 - \ln 760 = -\ln 2 = \frac{\Delta H_{vap}^o}{R} \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{100} \right)$ 에서 $\Delta H_{vap}^o = 150 \times R \times \ln 2$ 이다.

[문제2]

다음의 그래프를 보고 옳은 것을 고르시오.



- ㉠ a = A, b = B, c = C 기체와 관련된 그래프이다.
- ㉡ 물 증발열이 가장 큰 물질은 C이다.
- ㉢ 분자 간의 힘이 가장 작은 물질은 A이다.

① ㉠

② ㉡

③ ㉠, ㉢

④ ㉠, ㉡

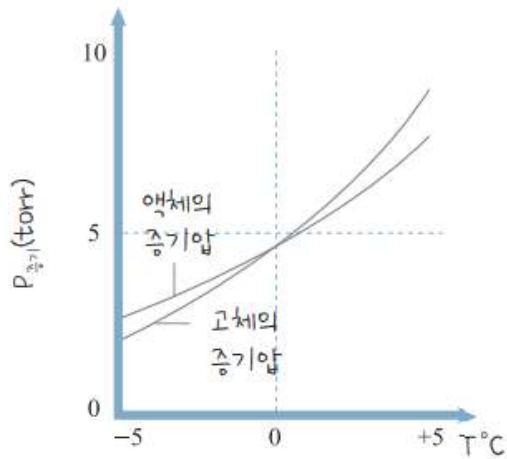
⑤ ㉠, ㉡, ㉢

해설)

왼쪽 그림에서도 오른쪽 그림에서도 같은 온도에서 증기압의 순서대로 나열해보면 A가 가장 크고 C가 가장 작으므로 a = A, b = B, c = C이며 기울기가 가장 큰 물질은 C이므로 물 증발열이 가장 크다. 또한 기울기가 가장 작은 물질은 A이며 분자간의 힘이 가장 작다.

정답 : ⑤

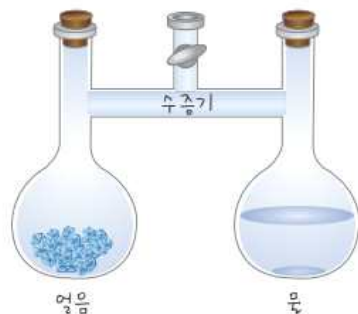
• 증기압과 물질의 녹는점



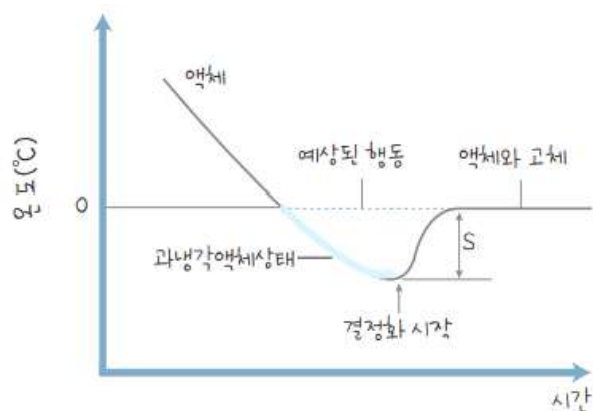
고체가 기화하기가 더 급하므로 온도 의존성 크다.

녹는점(atm에서): 고체의 증기압 = 액체의 증기압인 온도

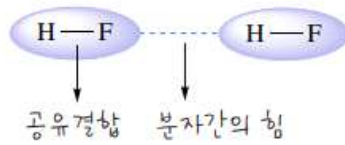
- 0°C 이상 \rightarrow 고체의 증기압 > 액체의 증기압 \rightarrow 액체로 존재
- 0°C 이하 \rightarrow 고체의 증기압 < 액체의 증기압 \rightarrow 고체로 존재
- 0°C 에서는 \rightarrow 고체의 증기압 = 액체의 증기압 \rightarrow 고체와 액체가 공존
 \rightarrow 얼음과 물의 증기상태를 통한 상호작용



● **물의 과냉각 현상**: 액체이지만 온도는 0°C 보다 낮은 상태

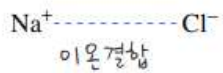


● 분자간의 힘



분자간의 힘 크다
 = 증기압 작다
 = 끓는점 높다
 = 기화열 크다
 = 점성도 크다
 = 표면장력 크다

(1) 이온 - 이온 힘



(보통 500 ~ 600kJ/mol)

이온결합의 m.p, b.p는 양이온과 음이온 사이의 정전기적 힘에 의존한다 (분자라는 개념이 존재하지 않으므로)

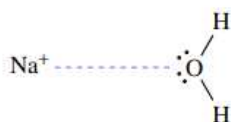
$$\rightarrow F = k \frac{q_1 q_2}{r^2}$$

① 전하량에 비례

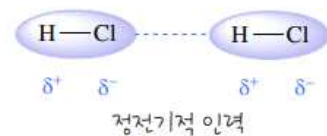
② 거리에 반비례

※ b.p : 이온결정 > 공유결합성 물질 (양이온과 음이온 사이의 인력이 더 세기 때문)

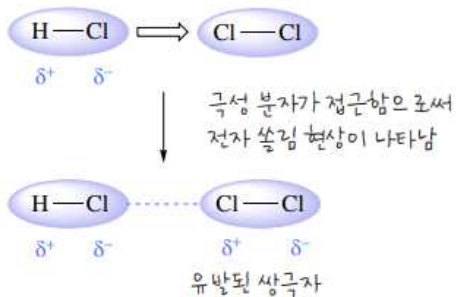
(2) 이온 - 쌍극자 힘(극성분자)



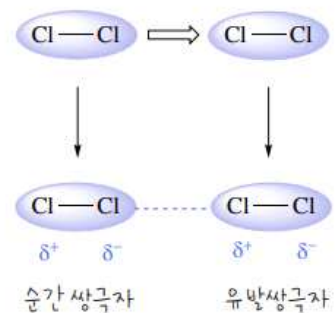
(3) 쌍극자 - 쌍극자 힘



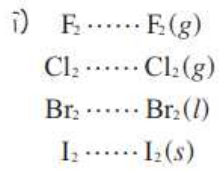
(4) 쌍극자 - 유반쌍극자 힘



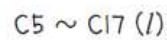
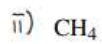
(5) 분산력 : 모든 분자에 존재하는 힘 \propto 전자수, 분자량



※ 구체적인 예

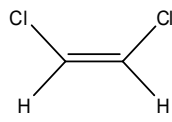


분자량 커진다 = 분산력 커진다 = 분자간의 힘 大 = 증기압 小 = 끓는점 大 = 기화열 大



→ 탄소의 개수가 많아질수록 끓는점은 증가

분자량 커진다 = 분산력 커진다 = 분자간의 힘 大 = 증기압 小 = 끓는점 大 = 기화열 大

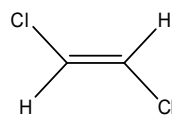


벡터합 상쇄되지 않음

극성

끓는점 높음

녹는점 낮음

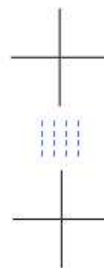
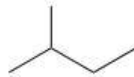
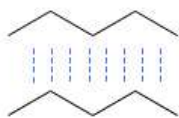


벡터합 상쇄됨

비극성

끓는점 낮음

녹는점 높음

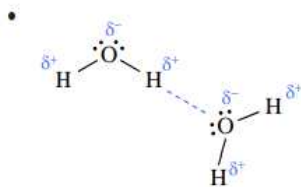
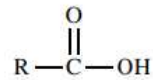
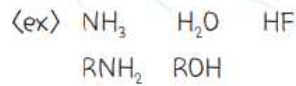


분자간 상호 interaction을 많이 하는 분자가 끓는점 높다.

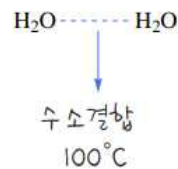
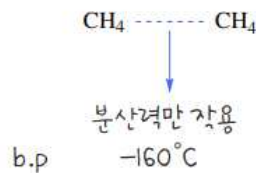
→ 분산력은 분자의 모양에도 의존

(6) 수소결합 : N, O, F에 바로 수소가 붙어 있는 화합물일 때

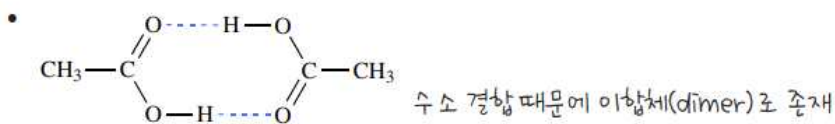
(분자간의 힘 중에 제일 세다 ; 수소의 size가 작아 가까이 침투할 수 있기 때문, 일반적으로 30~40kJ/mol)



수소결합 \Rightarrow 분자간의 힘 大
 = 증기압 小
 = 끓는점 大
 = 기화열 大

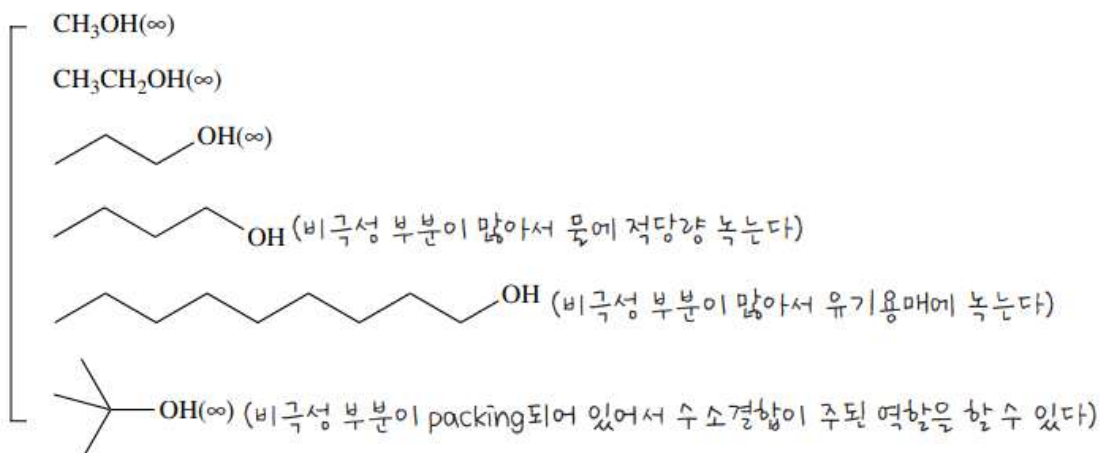


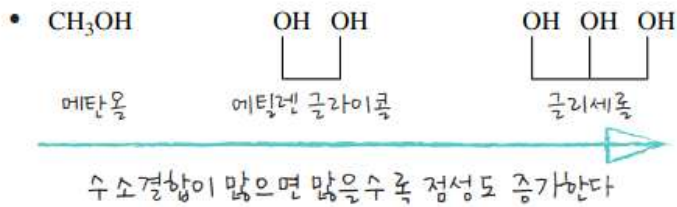
\rightarrow 비슷한 분자량에도 불구하고 수소결합 때문에 끓는점 차이가 큼



cf) HF보다는 H_2O 가 끓는점이 높는데 이는 H_2O 는 2개의 수소결합이 가능한데 HF는 1개의 수소결합만이 가능하기 때문이다. 또한 HF의 끓는점은 NH_3 의 끓는점보다 높는데 이는 NH_3 는 3개의 수소결합이 가능하긴 하나 N의 전기음성도가 F보다 상대적으로 크게 작으므로 수소결합력이 약하기 때문이다.

• 물에 대한 용해도





• 끓는점 비교

NH_3 ① 수소결합
 PH_3 ③
 AsH_3 ② 분산력으로 비교

H_2O ① 수소결합
 H_2S ④
 H_2Se ③
 H_2Te ② 분산력으로 비교

HF ① 수소결합 ④
 HCl ④ ③
 HBr ③ ②
 HI ② 분산력으로 비교 ①

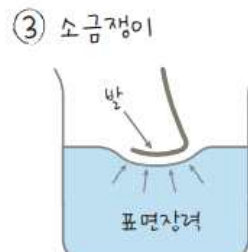
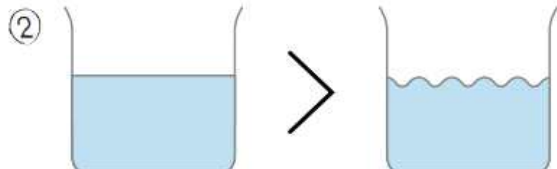
산성도 순서

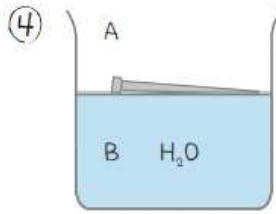
cf) HF 는 수소결합이 가능하므로 가장 끓는점이 높고 그 다음의 끓는점의 순서는 $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$ 의 순서인데 이는 분산력으로 설명되기도 하고 HI 에서 I 의 사이즈가 가장 크므로 편극성이 가장 크며 편극성이 가장 큰 HI 가 분자간의 힘이 가장 강하다는 개념으로 설명하기도 한다. 즉 분산력과 편극성으로 $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$ 의 끓는점의 순서를 설명할 수 있다.

● **표면장력** : 액체가 표면적을 최소화하려는 힘

→ 분자간의 힘이 클수록 표면장력도 크다

① 문방위의 모양

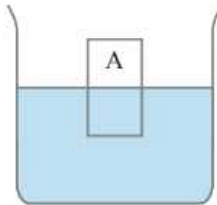




밀도 : $A > B$

표면장력으로 떠 있다

비누는 물의 분자간 상호작용 방해하여 A를 가라앉게 한다



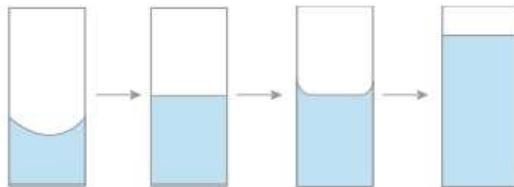
밀도 : 물 $> A$ (얼음)

에탄올을 넣으면 A가 가라앉는다

→ 밀도 : 물 $> \text{얼음} > \text{에탄올}$

※ 모세관 현상

- 부착력 : 물이 유리표면에 달라붙으려는 힘
- 응집력 : 물 분자간에 응집되려는 힘



표면장력에 의해 물이 올라간다

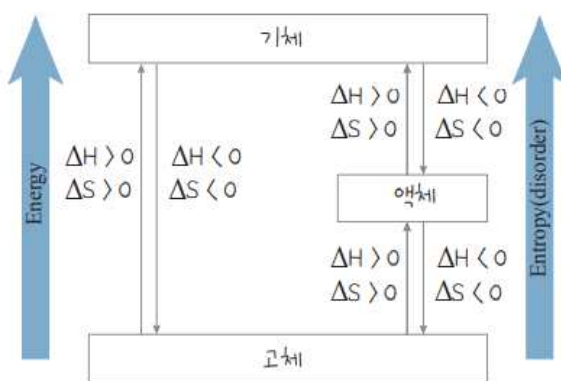


부착력 $>$ 응집력



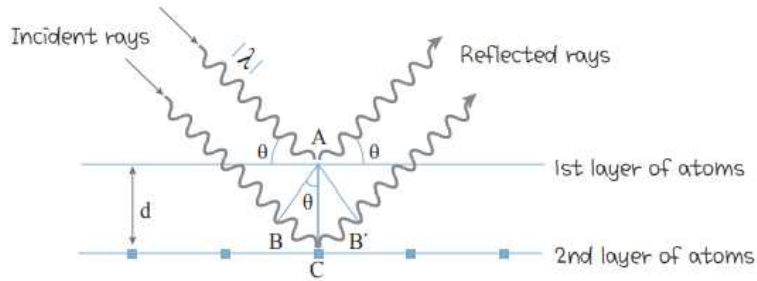
부착력 $<$ 응집력

● 상태변화



- 땀이 나면 시원하게 느껴진다. (액체 \rightarrow 기체로 기화되면서 열을 흡수하기 때문에)
- 여름철 마당에 물을 뿌리면 시원해진다. (액체 \rightarrow 기체로 기화되면서 열을 흡수하기 때문에)
- 굴나무에 물을 뿌려 굴이 어는 것을 방지한다. (굴나무 줄기에 물을 뿌리면 얼음이 되면서 열을 방출하기 때문에)

● 고체

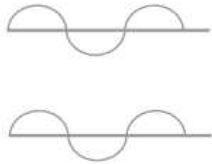


$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

→ 정수값, X-ray, 입사각이 주어지면 결정과 결정 사이의 거리를 알 수 있다

$$\begin{aligned} \overline{BC} &= d\sin\theta \\ + \overline{CB'} &= d\sin\theta \\ \hline &2d\sin\theta \end{aligned}$$

→ BC와 CB'를 더하면 $2d\sin\theta$ 만큼 B는 A보다 빛이 더 진행했다

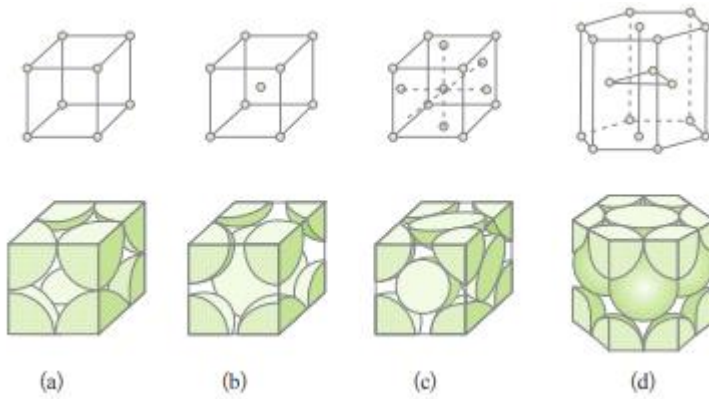


보강 간섭이 일어나려면 B파장이 A파장의 정수배(n) 차이가 나야 한다

$$\therefore n\lambda = 2d\sin\theta : \text{Bragg식}$$

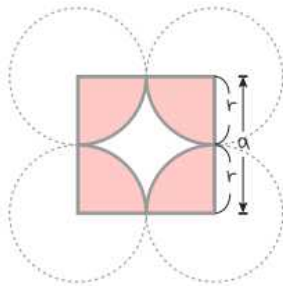
※ 고체에서 공부해야 할 것

- ① r과 α 의 관계식 ☆
- ② 결정의 단위세포 속의 입자 수 ☆
- ③ 실제 존재하는 입자 수
- ④ 최인접 이웃간의 거리 : 반지름의 2배
- ⑤ 채우기 비율, 공극률(비어있는 비율)



(a) 단순입방 (b) 체심입방 (c) 면심입방 (d) 육방밀집

1. 단순입방 결정 격자(simple cubic ; s.c)



① $a = 2r$

② $N_{\text{체심}} + \frac{N_{\text{면심}}}{2} + \frac{N_{\text{모서리}}}{4} + \frac{N_{\text{꼭지점}}}{8} = 0 + \frac{0}{2} + \frac{0}{4} + \frac{8}{8} = 1 \text{H}$

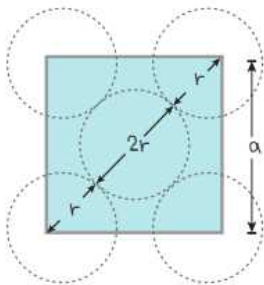
③ 8H

④ $2r = a$

⑤ 채우기 비율 : $\frac{\frac{4}{3}\pi r^3 (\text{구의부피})}{a^3 (\text{전체부피})} \times 100 = \frac{\frac{4}{3}\pi (\frac{a}{2})^3}{a^3} \times 100 = 52.4\%$
공극율 : 47.6%

채우기 비율 : $\frac{\pi}{6} \times 100 = 52.4\%$ 이다.

2. 면심입방 결정 격자(face centered cubic ; f.c.c)



① $a^2 + a^2 = (4r)^2$ $a = 2\sqrt{2}r$

② $N_{\text{체심}} + \frac{N_{\text{면심}}}{2} + \frac{N_{\text{모서리}}}{4} + \frac{N_{\text{꼭지점}}}{8} = 0 + \frac{6}{2} + 0 + \frac{8}{8} = 4 \text{H}$

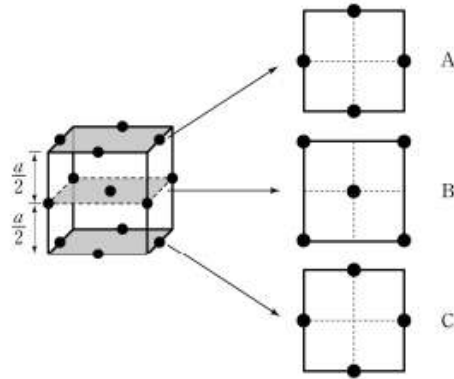
③ 14H

④ $a = 2\sqrt{2}r \rightarrow r = \frac{a}{2\sqrt{2}} \rightarrow 2r = \frac{a}{\sqrt{2}}$

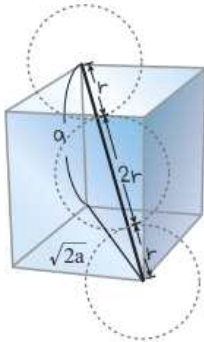
⑤ 채우기 비율 : $\frac{\frac{4}{3}\pi r^3 (\text{구의부피})}{a^3 (\text{전체부피})} \times 100 = \frac{\frac{4}{3}\pi (\frac{a}{2\sqrt{2}})^3 \times 4 (\text{결정의 단위세포속 입자수})}{a^3} \times 100 = 74\%$
공극율 : 26%
밀도가 가장 크다

채우기 비율 : $\frac{\sqrt{2}\pi}{6} \times 100 = 74\%$ 이다.

cf) 면심입방 구조를 다른 층을 기준으로 그림을 그리면 다음과 같다. (B층을 C층 아래에 위치한다고 생각하면 면심입방 구조임이 쉽게 보일 것이다.)



3. 체심입방 결정 격자(body centered cubic ; b.c.c)



$$① a^2 + (\sqrt{2}a)^2 = (4r)^2$$

$$a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$$

$$② N_{\text{체심}} + \frac{N_{\text{면심}}}{2} + \frac{N_{\text{모서리}}}{4} + \frac{N_{\text{꼭지점}}}{8} = 1 + \frac{0}{2} + \frac{0}{4} + \frac{8}{8} = 27H$$

$$③ 97H$$

$$④ a = \frac{4}{\sqrt{3}}r \rightarrow r = \frac{\sqrt{3}}{4}a \rightarrow 2r = \frac{\sqrt{3}}{2}a$$

$$⑤ \left[\begin{array}{l} \text{채우기 비율} : \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 (\text{구의부피})}{a^3 (\text{전체부피})} \times 100 = \frac{\frac{4}{3}\pi (\frac{\sqrt{3}}{4}a)^3 \times 2 (\text{결정의 단위세포속 입자수})}{a^3} \times 100 = 68\% \\ \text{공극률} : 32\% \end{array} \right.$$

$$\text{채우기 비율} : \frac{\sqrt{3}\pi}{8} \times 100 = 68\% \text{이다.}$$

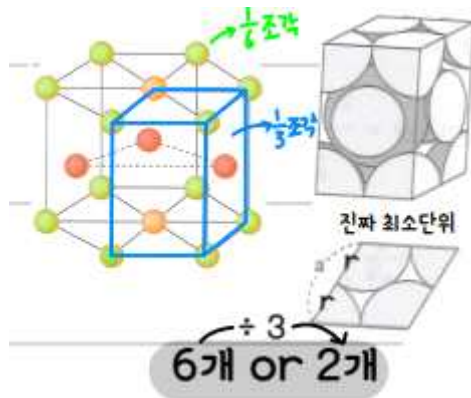
4. 육방밀집 결정 격자(hexagonal closest packed ; h.c.p)



①

$$a = 2r$$

② 위 그림에서는 꼭지점에 모두 12개의 입자가 있고 이 입자는 1/6조각의 기여를 한다. 면에 있는 2개의 입자는 1/2의 기여를 한다. 그리고 중심에 3개의 원자가 있으므로 위 그림에서의 입자수는 6이다. 그러나 위 그림을 1/3조각으로 나눈 아래의 그림이 실제의 단위세포이므로 단위세포속의 입자수는 2이다.



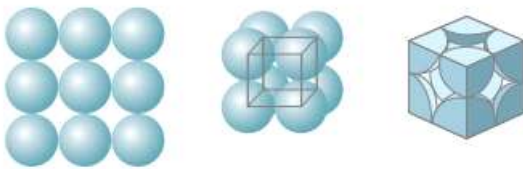
③ 서로 다른 입자의 개수는 17개이다.

④ $2r = a$

⑤ 채우기 비율 : $\frac{\sqrt{2}\pi}{6} \times 100 = 74\%$ 이다.

● 구의 쌓임

(1) 단순입방 쌓임 (s.c)



① 모양 : a-a-a-a-a-a.....조 쌓임

② 배위수(인접해 붙어 있는 것의 개수) : 6개

③ 종류 : Po(뚝조늓)

cf) 단순입방 쌓임에서 배위수 즉 가장 가까이에 붙어 있는 입자수는 같은 층에 4개 위층, 아래층에 각각 1개씩 있으므로 6개이고 (한 변의 길이가 a라면 a만큼 떨어져 있음) 두번째로 가까이 붙어 있는 입자의 개수($\sqrt{2}a$ 만큼 떨어져 있음)는 같은 층의 대각선에 4개, 위층 아래층에 각 4개가 존재하여 12개이다.

(2) 체심입방 쌓임 (b.c.c)

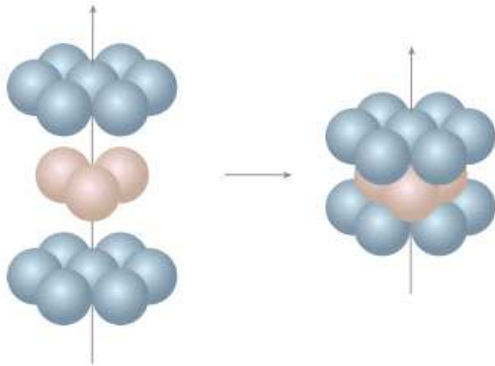


① 모양 : a-b-a-b-a-b.....조 쌓임

② 배위수 : 8개

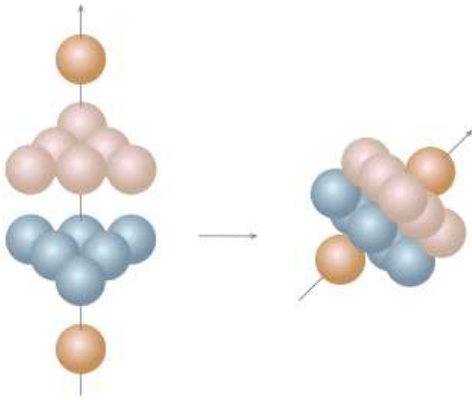
③ 종류 : 많다

(3) 육방 최조밀 쌓임(h.c.p)

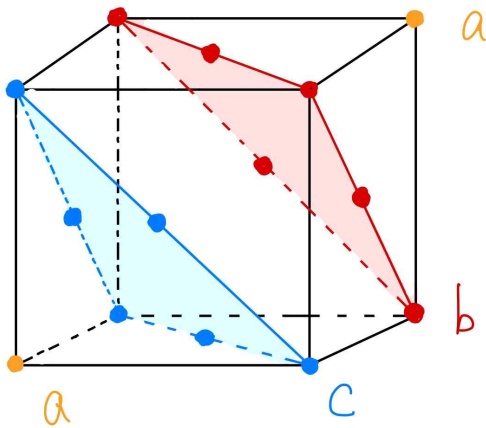


- ① 모양 : $a-b-a-b-a-b\cdots$ 로 쌓임
- ② 배위수 : 12개
- ③ 종류 : 많다

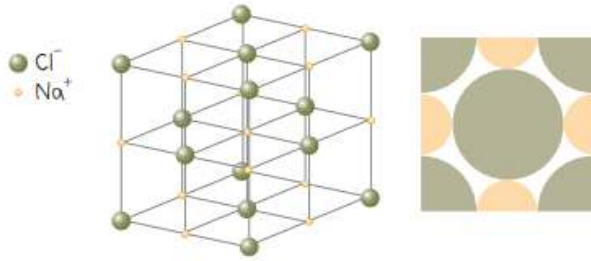
(4) 입방 최조밀 쌓임(c.c.p = f.c.c)



- ① 모양 : $a-b-c-a-b-c\cdots$ 로 쌓임
- ② 배위수 : 12개
- ③ 종류 : 많다



이온성 고체의 구조 : NaCl



Na^+ : 모서리 + 체심에 존재
 $3\text{개} \quad 1\text{개} \rightarrow \text{Na}^+$ 입자 총 4개 존재
 Cl^- : 면심입방 \rightarrow 꼭지점 + 면에 존재
 $1\text{개} \quad 3\text{개} \rightarrow \text{Cl}^-$ 입자 총 4개 존재

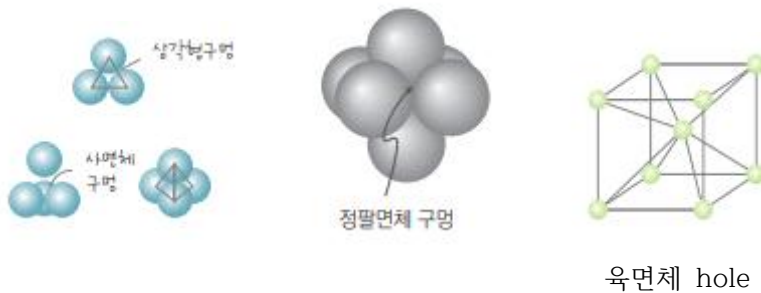
\Rightarrow NaCl 결정 격자 속에는 Na^+ 4개, Cl^- 4개로 1:1로 존재하므로 NaCl이라 한다

Na^+ 의 배위수 : 6

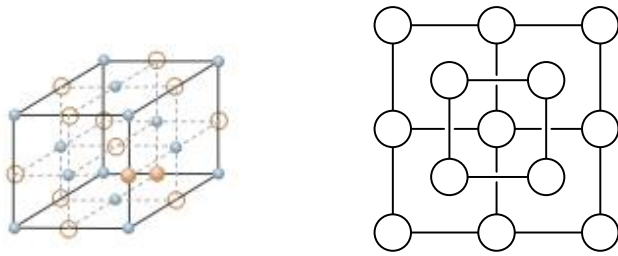
Cl^- 의 배위수 : 6

cf) hole(구멍)

입자가 쌓이며 만들어지는 hole(구멍)은 3개의 입자가 만들어내는 삼각형 hole과 4개의 입자가 정사면체 모양으로 만들어낸 사면체 hole과 6개의 입자가 만들어낸 팔면체 hole과 8개의 입자가 만들어 낸 육면체 hole이 있으며 hole의 크기는 삼각형 hole < 사면체 hole < 팔면체 hole < 육면체 hole이다.



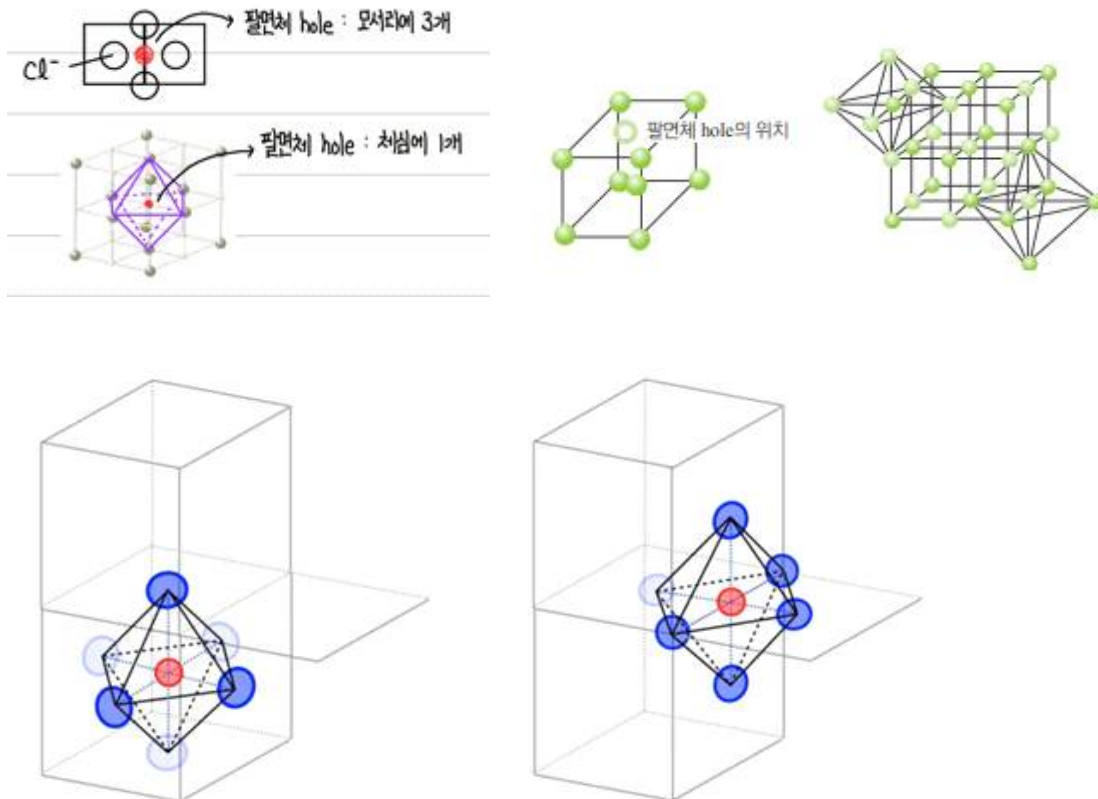
- ① NaCl의 구조는 Na^+ 도 면심입방 결정격자(f.c.c)이고 Cl^- 도 면심입방 결정격자(f.c.c)이다. 따라서 Na^+ 도 단위세포 내에 4개의 입자가 있고 Cl^- 도 4개의 입자가 있다. 아래 그림은 Na^+ 과 Cl^- 의 위치를 바꾸어 놓은 듯 그려진 구조이나 위 그림과 동일한 구조이다.

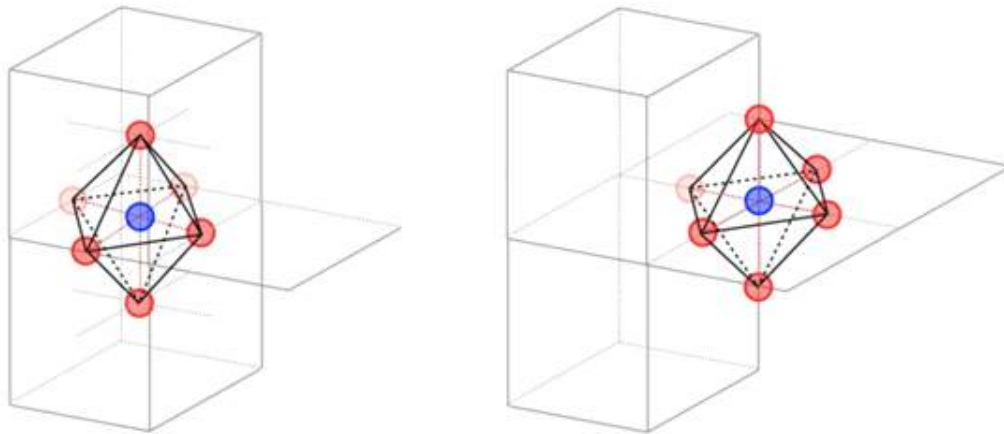


면심입방 구조를 위에서 내려다본 그림은 위의 그림과 같으며 꼭짓점의 입자는 면에 있는 입자에 의해 면심입방 구조로 쌓여 있음을 볼 수 있다.

- ② NaCl은 Na^+ 도 Cl^- 이 이루는 팔면체 hole에 모두 채워져 있는 구조이고 Cl^- 도 Na^+ 이 이루는 팔면체 hole에 모두 채워져 있는 구조이다. 면심입방 결정격자에는 팔면체 hole이 4개 존재하며 각 이온은 그 팔면체 hole에 모두 채워져 있는 구조이다.

ex) 체심의 입자는 면에 존재하는 입자에 의해 둘러싸여 있으므로 체심은 팔면체 hole이고 모서리에 존재하는 입자는 면과 꼭지점에 존재하는 입자에 의해 둘러싸여 있으므로 모서리도 팔면체 hole이다. 또한 면에 존재하는 입자도 모서리와 체심의 입자에 의해 둘러싸여 있으므로 팔면체 hole이고 꼭지점의 입자도 팔면체 hole이다. (아래 그림 참조)





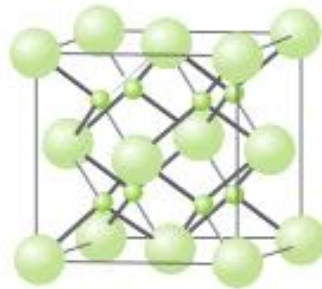
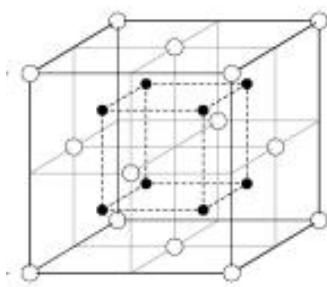
- ③ Na^+ 의 사이즈는 Cl^- 이 이루는 팔면체 hole의 사이즈보다 약간 더 크다. 왜냐하면 Cl^- 간의 반발력을 최소화하기 위해서이다. 즉 한변의 길이(a)는 이론적으로는 $a = 2r_{\text{Cl}^-} + 2r_{\text{Na}^+}$ 이나 실제로는 $a > 2r_{\text{Cl}^-} + 2r_{\text{Na}^+}$ 이다.
- ④ Cl^- 을 기준으로 가장 가까이 있는 이온은 Na^+ 이며 그 개수는 6개이고 두 번째로 가까이 있는 이온은 Cl^- 이며 Cl^- 은 f.c.c이므로 배위수는 12이고 3번째로 가까이 있는 이온은 Na^+ 이며 아래면 모서리에 4개 윗면 모서리에 4개 존재하여 8개가 있다.

• BaCl₂의 구조

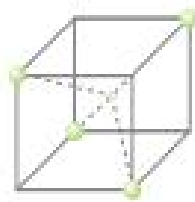
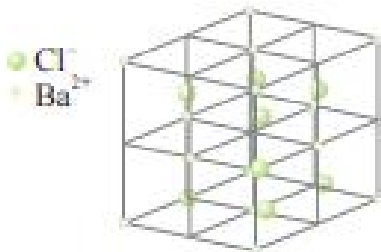
[Ba²⁺ : 면심입방에 존재 → 4개
 Cl⁻ : 사면체 hole에 존재 → 8개가 있어야 BaCl₂가 됨

⇒ 사면체 hole은 f.c.c에 8개가 있으므로 점유율은 $\frac{8}{8} \times 100(\%) = 100(\%)$

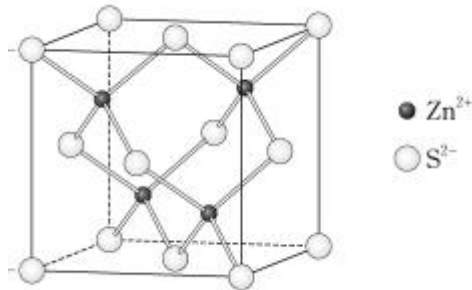
- ① 면심입방 결정격자에서는 8개의 사면체 구멍이 존재하며 BaCl₂에서는 Ba²⁺의 면심입방 결정격자가 이루는 사면체 hole 8개에 Cl⁻ 8개가 모두 채워져 있으므로 사면체 hole을 100% 차지하고 있는 구조이다.



- ② BaCl₂에서 Cl⁻만의 구조는 사면체 hole에 위치하고 있으므로 단순입방 결정격자(s.c)이다.
- ③ Ba²⁺을 기준으로 가장 가까이 있는 이온은 Cl⁻이며 8개이다. 면의 Ba²⁺을 중심으로 사면체 hole의 아래층에 4개 위층에 4개가 위치하고 있다.
- ④ Cl⁻에서 첫 번째로 가까운 이온은 Ba²⁺이며 Cl⁻이 사면체 hole을 차지하고 있는 구조이므로 Cl⁻의 배위수는 4이고 두 번째로 가까운 이온은 Cl⁻이며 s.c이므로 배위수는 6이다.



- ZnS의 구조



S^{2-} 이 면심입방 구조이며 Zn^{2+} 은 사면체 hole을 차지하고 있으므로 Zn^{2+} 의 배위수도 4이고 S^{2-} 의 배위수도 4이다. S^{2-} 이 면심입방 구조이므로 S^{2-} 간의 최단 거리는 $2r = \frac{a}{\sqrt{2}} = \frac{\sqrt{2}}{2}a$ 이다.

- CuCl의 구조

$[Cu^+ : \text{사면체 hole 차지} \rightarrow 4\text{개가 있어야 CuCl이 됨}]$
 $[Cl^- : \text{면심입방에 존재} \rightarrow 4\text{개}]$

\Rightarrow 사면체 hole 8개 중에 4개 차지했으므로 점유율은 $\frac{4}{8} \times 100(\%) = 50(\%)$

- K_2O 의 구조

$[K^+ : \text{사면체 hole 차지} \rightarrow 8\text{개가 있어야 } K_2O\text{가 됨}]$
 $[O^{2-} : \text{면심입방에 존재} \rightarrow 4\text{개}]$

\Rightarrow 사면체 hole 8개 중에 8개 차지했으므로 점유율은 $\frac{8}{8} \times 100(\%) = 100(\%)$

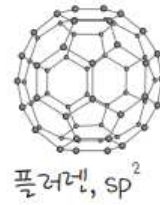
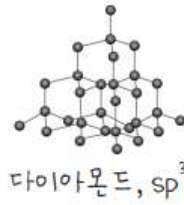
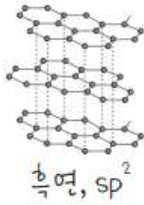
- ZrI_4 의 구조

$[Zr^{4+} : \text{사면체 hole 차지} \rightarrow 1\text{개가 있어야 } ZrI_4\text{가 됨}]$
 $[I^- : \text{면심입방에 존재} \rightarrow 4\text{개}]$

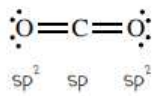
\Rightarrow 사면체 hole 8개 중에 1개 차지했으므로 점유율은 $\frac{1}{8} \times 100(\%) = 12.5(\%)$

● 공유결합성 그물구조 고체의 구조

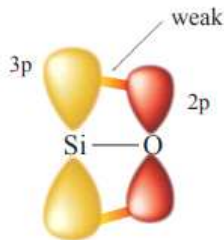
(1) 탄소의 동소체



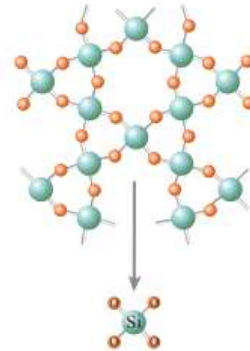
(2) CO_2



(3) SiO_2

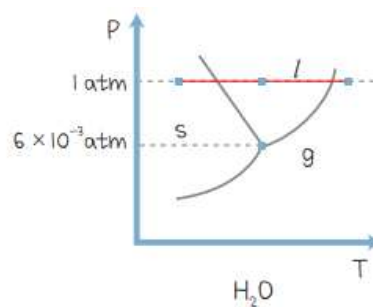
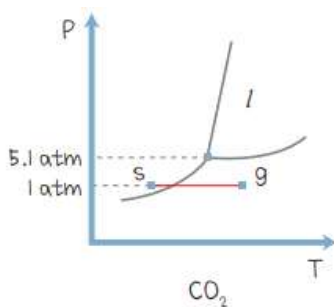



Size가 달라서 overlap이 효과적이지 못함
→ 그물구조로 존재



cf) SiO_2 의 구조에서 Si 주위에는 O가 4개 붙어 있다.

● 상평형 그림



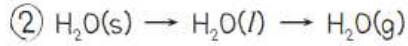
① 승화성 물질 (CO_2 , I_2 , )

삼중점 압력이 대기압보다 높기 때문에 고체에서 기체로 상변화가 일어난다.

※ 드라이 아이스를 액화시키려면?

삼중점 압력보다 높은 압력에서 온도를 높여준다.

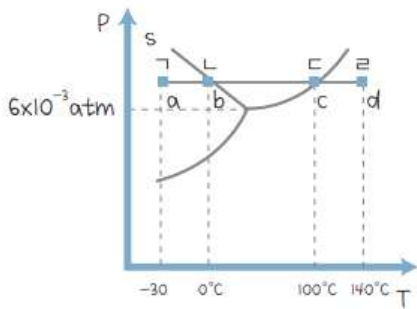
cf) 드라이 아이스를 액화시키려면 깊은 바다속(삼중점의 압력보다 높은 압력)에서 온도를 높인다.



삼중점의 압력이 대기압보다 낮기 때문에 고체에서 액체상태를 거쳐 기체로 상변화가 일어난다.

※ 고체에서 기체로 승화시키려면?

삼중점 압력보다 낮은 압력으로 낮은 상태에서 온도를 높여준다. (동결건조)



(a) \rightarrow (b) : $-30^\circ\text{C} \rightarrow 0^\circ\text{C}$

$$q = mc\Delta T$$

(b) $0^\circ\text{C(s)} \rightarrow 0^\circ\text{C(l)} ; \Delta H_{\text{fus}}$

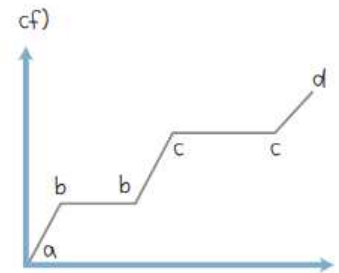
(b) \rightarrow (c) : $0^\circ\text{C} \rightarrow 100^\circ\text{C}$

$$q = mc\Delta T$$

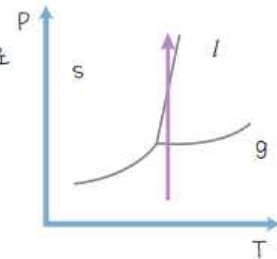
(c) $100^\circ\text{C(l)} \rightarrow 100^\circ\text{C(g)} ; \Delta H_{\text{vap}}$

(c) \rightarrow (d) : $100^\circ\text{C} \rightarrow 140^\circ\text{C}$

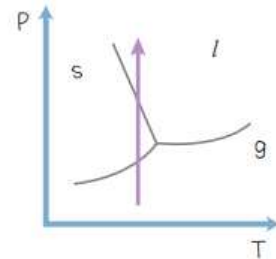
$$q = mc\Delta T$$



③ 압력을 높이면
밀도가 큰 쪽으로
치우친다



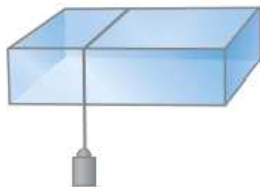
밀도 : (s) > (l) > (g)



밀도 : (l) > (s) > (g)

cf) 물은 상평형 그림에서 고체와 액체의 경계면이 좌로 기울어져 있으므로 H_2O 의 녹는 점은 압력이 높을수록 낮아진다는 것을 추론할 수 있다.

<ex.1> 압력이 가해지면 얼음이 뭍이 되어 잘라진다.



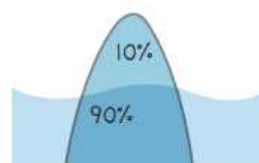
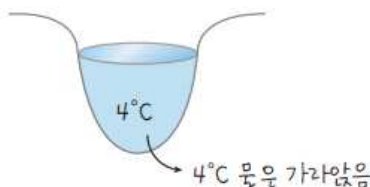
[부피 : 얼음 > 물 ; 수소결합때문
밀도 : 얼음 < 물

<ex.2> 드라이 아이스 위에서는 스케이트를 탈 수 없다. 드라이 아이스는 밀도가 큰 쪽이 고체이기 때문이다.

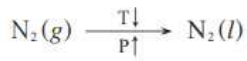
그러나 얼음은 압력이 가해지면 밀도가 큰 쪽인 물로 되면서 스케이트가 앞으로 나아갈 수 있다.

<ex.3> 호수는 표면부터 언다

<ex.4> 빙산은 10% : 90%의 부피비로 떠있다.



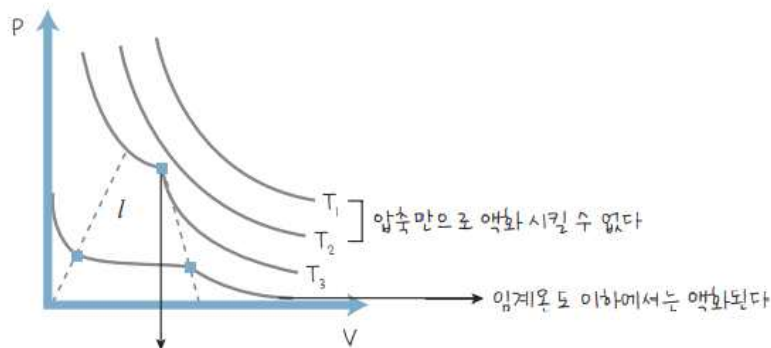
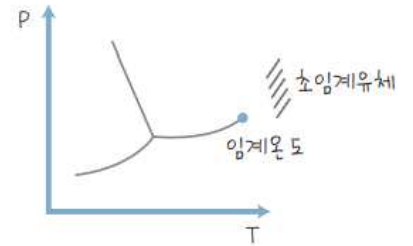
④ 임계온도(T_c), 임계압력(P_c)



임계온도 : 기체를 액화시킬 수 있는 최대한의 온도

온도	압력	액화유무
25°C 고정	압력높임	X
0°C 고정	압력높임	X
-147.1°C 고정	압력높임	O
-170°C 고정	압력높임	O

⇒ 질소의 임계온도 : -147.1°C

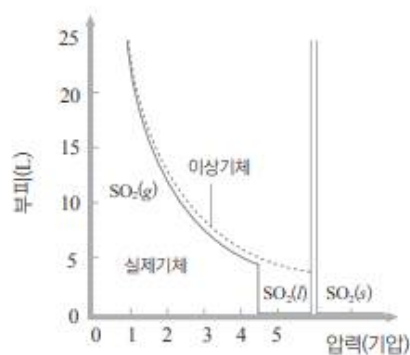


❖ 메니스커스(경계면) : 임계온도에서는 경계면 사라진다. (l, g 구분 안됨)

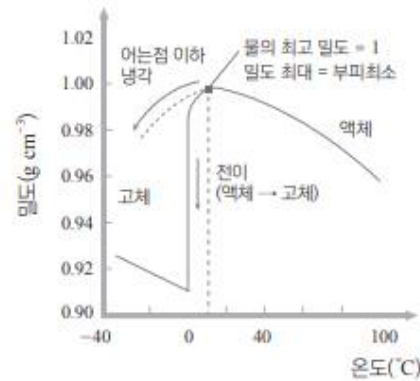


cf) 초임계 유체에서는 밀도는 액체와 비슷하고 점성도는 기체와 비슷하다.

(1) 부피와 압력의 그래프

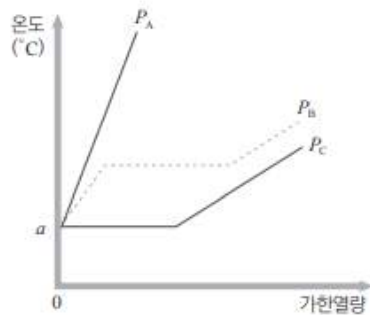


(2) 밀도와 온도의 그래프

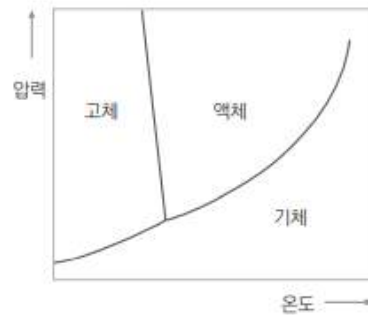


상평형

그림 (가)는 온도가 a 인 어떤 물질 일정량을 세 가지 다른 압력에서 일정한 열량으로 각각 가열할 때의 기열곡선이고, (나)는 이물질의 상평형 그림이다. 이물질의 비열은 기체 < 고체 < 액체이다.



(가)



(나)

비열이 작다는 것은 열을 가했을 때 온도가 크게 올라간다는 뜻으로 기열기가 급하다는 것을 알 수 있다. 이 물질은 온도 a , 압력 P_C 에서 상변화 중이다. 온도 a 는 삼중점보다 낮다. 그래야지 (가)와 같이 세가지 다른 압력에서 세가지 다른 그래프 양상을 보일 수 있기 때문이다. 주어진 압력, 온도 영역에서는 액체가 고체보다 밀도가 크다. 압력은 $P_C > P_B > P_A$ 이다. (나)에서 온도가 a 인 점을 찍고 올려보면 그 이유를 알 수 있다. (다음 그림 참고)

