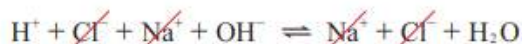


## 16. 수용액 평형의 응용(산-염기, 용해평형)

### 중화반응

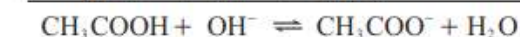
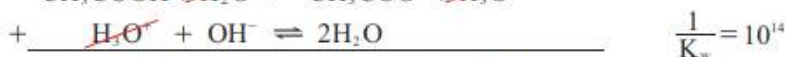
#### 1. 강산 + 강염기



• 알짜이온반응식 :  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ )

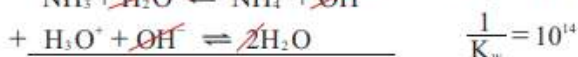
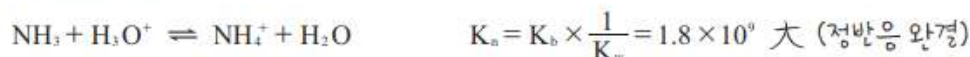
• 평형상수  $K_a = \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]} = \frac{1}{K_w} = 10^{14}$  大大大 (100% 완결)

#### 2. 약산 + 강염기



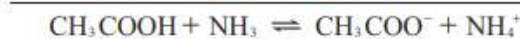
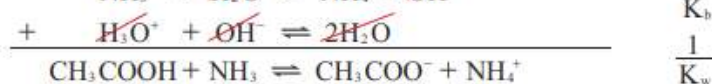
→ 산, 염기 중 하나만 “강” 이면 정반응 완결

#### 3. 약염기 + 강산



→ 산, 염기 중 하나만 “강” 이면 정반응 완결

#### 4. 약산 + 약염기



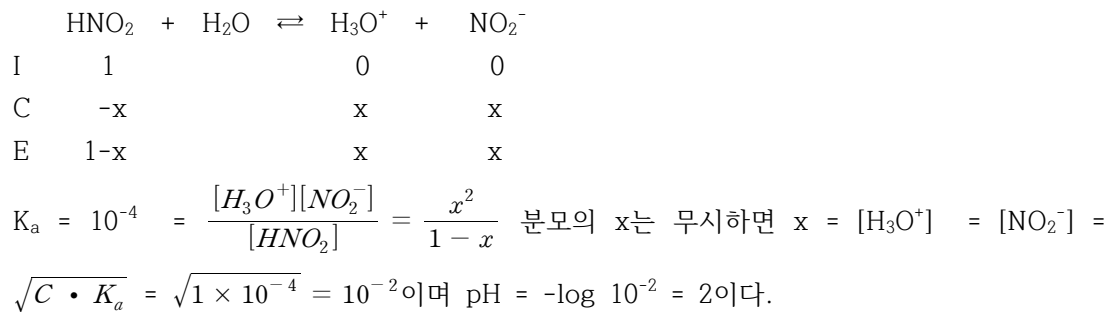
- 혼합물의 pH 구하는 법

1. 강산 혼합물의 pH 구하는 법

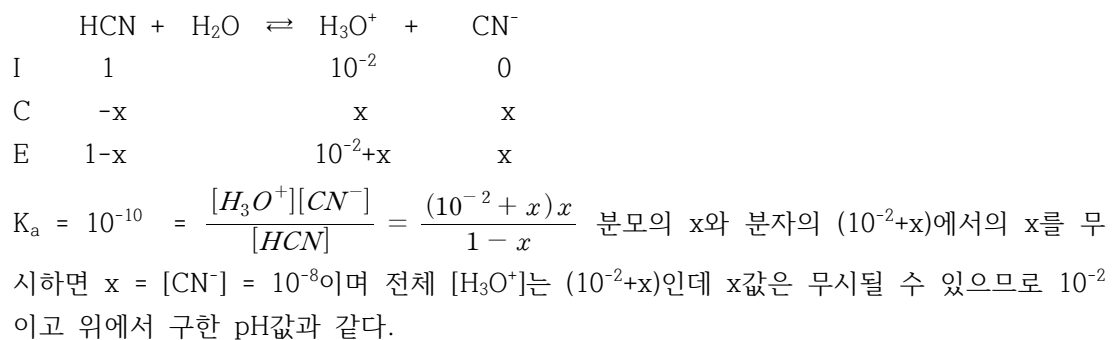
0.05M의 HCl과 0.05M HBr을 섞은 용액(0.05몰의 HCl, HBr을 섞어 전체 용액의 부피를 1L로 하였음)의  $[H^+] = 0.1M$ 로서 두 강산의 초기농도를 더한 값이다. 따라서  $pH = -\log 0.1 = 1$ 이다.

2. 약한 산 혼합물의 pH 구하는 법

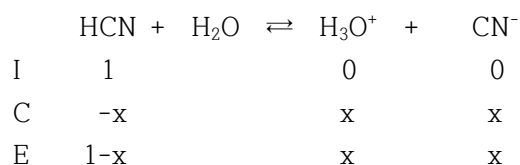
1M HCN( $K_a = 10^{-10}$ )와 1M  $HNO_2$ ( $K_a = 10^{-4}$ )를 섞은 용액(1몰의 HCN,  $HNO_2$ 를 섞어 전체 용액의 부피를 1L로 하였음)의  $[H^+]$ 는 각 산에서 생성된 수소이온의 농도를 더해서 구하는 것이 아니다. 이 혼합용액의 pH를 구하기 위해서는  $HNO_2$ 의  $K_a$ 값이 HCN의  $K_a$ 값보다 더 크기 때문에 수용액상의 수소이온은 대부분  $HNO_2$ 로부터 생성된 것이라고 가정할 수 있고 주 반응은  $HNO_2$ 의  $K_a$ 식이며  $HNO_2$ 가 생성시키는 수소이온의 농도를 구한다.



만약 HCN에서 생성되는  $[H_3O^+]$ 을 고려한다면



만약  $HNO_2$ 가 없이 HCN만 존재할 때의  $[CN^-]$ 와  $[H_3O^+]$ 를 구해보면 다음과 같다.



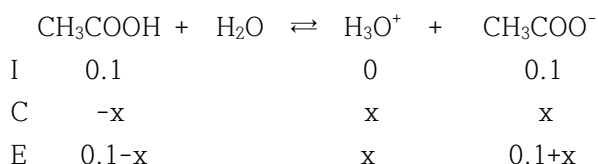
$$K_a = 10^{-10} = \frac{[H_3O^+][CN^-]}{[HCN]} = \frac{x^2}{1-x}$$

분모의  $x$ 를 무시하면  $x = [H_3O^+] = [CN^-] = \sqrt{C \cdot K_a} = \sqrt{1 \times 10^{-10}} = 10^{-5}$ 이며  $pH = -\log 10^{-5} = 5$ 이다.

$HNO_2$ 가 없이  $HCN$ 만 존재할 때의  $[CN^-] = 10^{-5}$ 인데  $HNO_2$ 가 존재할 때의  $[CN^-] = 10^{-8}$ 이다. 이는  $HCN$ 이  $HNO_2$ 가 같이 존재할 때에는 용액 내에  $[H_3O^+]$ 이 많아져 역반응으로 진행하므로  $[CN^-]$ 가 감소되었기 때문이다. 이와 같은 현상을 공통이온효과라고 한다.

### 3. 약산과 그 짝염기로 구성된 혼합물의 pH 구하는 법

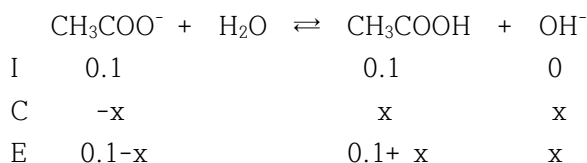
0.1mol의  $CH_3COOH$  ( $K_a = 10^{-5}$ )와 0.1몰의  $CH_3COONa$ 를 섞어 전체 용액의 부피를 1L로 하였을 때의 pH를 구하기 위해 다음 반응을 주 반응으로 하면



$$K_a = 10^{-5} = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{(0.1+x)x}{0.1-x}$$

, (0.1-x)와 (0.1+x)의  $x$ 를 무시하면  $x = [H_3O^+] = 10^{-5}$ 이며  $K_a$ 와 같다. 따라서  $pH = pK_a = -\log 10^{-5} = 5$ 이다.

만약 주 반응을 짝염기의  $K_b$ 식으로 잡으면 다음과 같다.



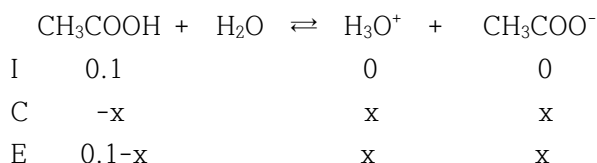
$$K_b = 10^{-9} = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{(0.1+x)x}{0.1-x}$$

, (0.1-x)와 (0.1+x)의  $x$ 를 무시하면  $x =$

$$[OH^-] = 10^{-9}$$

이다. 따라서  $pH = -\log \frac{10^{-14}}{10^{-9}} = 5$ 로서 어떤 반응을 주 반응으로 잡아도 pH는 동일하다.

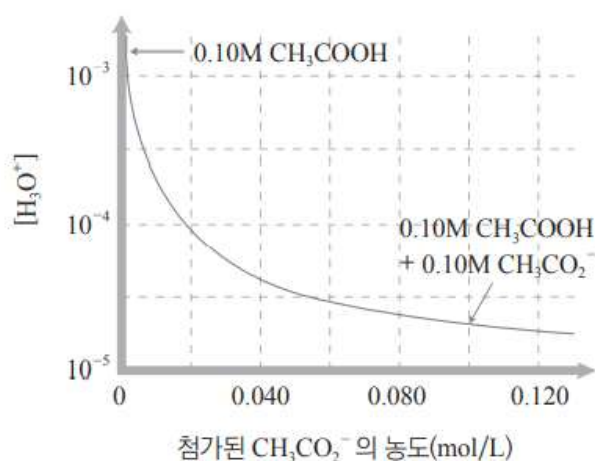
만약  $CH_3COO^-$ 이 없이  $CH_3COOH$ 만 단독으로 존재할 때의 pH를 구해보면 다음과 같다.



$$K_a = 10^{-5} = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{x^2}{0.1-x}, \quad (0.1-x) \text{의 } x \text{를 무시하면 } x = [H_3O^+] =$$

$$[CH_3COO^-] = \sqrt{C \cdot K_a} = \sqrt{0.1 \times 10^{-5}} = 10^{-3} \text{이며 } pH = -\log 10^{-3} = 3 \text{이다.}$$

$CH_3COO^-$ 이 없이  $CH_3COOH$ 만 단독으로 존재할 때의  $[H_3O^+] = 10^{-3}$ 인 반면에  $CH_3COO^-$ 이 존재할 때의  $CH_3COOH$ 에서  $[H_3O^+] = 10^{-5}$ 이다. 즉  $[CH_3COO^-]$ 과  $[H_3O^+]$ 은 반비례 관계에 있으며  $CH_3COO^-$ 이 존재할 때에는 역반응으로 진행하며  $[H_3O^+]$ 를 감소시킨 결과이다. 이를 공통이온효과라고 한다.



## ● Henderson-Hasselbalch 식

→ 섞었을 때 pH 구하는 방법

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

$$-\log K_a = -\log [H_3O^+] - \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$pK_a = pH - \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$\therefore pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

1. H-H식을 이용하여 약산과 그 짝염기로 구성된 혼합물의 pH 구하는 법

① 0.1mol의  $CH_3COOH$  ( $K_a = 10^{-5}$ )와 0.1몰의  $CH_3COONa$ 를 섞어 전체 용액의 부피를 1L로 하였을 때의  $pH = pK_a + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 5 + \log \frac{0.1}{0.1} = 5$ 이다.

② 0.1mol의  $CH_3COOH$  ( $K_a = 10^{-5}$ )와 0.05몰의  $CH_3COONa$ 를 섞어 전체 용액의 부피를 1L로 하였을 때의  $pH = pK_a + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 5 + \log \frac{0.05}{0.1} = 5 - \log 2 = 4.7$ 이다. ( $\log 2 = 0.3$ )

## 2. 해리의 정도

$$\textcircled{1} \text{ pH} = \text{pK}_a + 2$$

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 100 \Rightarrow \frac{100}{1} \Rightarrow \frac{100}{101} \times 100 = 99\% \text{ 해리}$$

$$\textcircled{2} \text{ pH} = \text{pK}_a + 1$$

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 10 \Rightarrow \frac{10}{1} \Rightarrow \frac{10}{11} \times 100 = 91\% \text{ 해리}$$

$$\textcircled{3} \text{ pH} = \text{pK}_a + 0$$

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 1 \Rightarrow \frac{1}{1} \Rightarrow \frac{1}{2} \times 100 = 50\% \text{ 해리}$$

$$[\text{HA}] = [\text{A}^-] \Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a - 1 \text{ 일 때, } \frac{[\text{염기}]}{[\text{산}]} = 0.1 \Rightarrow \frac{1}{11} (9\% \text{ 해리})$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a - 2 \text{ 일 때, } \frac{[\text{염기}]}{[\text{산}]} = 0.01 \Rightarrow \frac{1}{101} (1\% \text{ 해리})$$

## 3. 완충용액 제조

→ **좋은 완충 용액은 “ $\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1$ ” 범위 내에 있는 것이다.**

[문제]  $\text{NH}_4^+$ 의  $\text{pK}_a = 9.25$ ,  $\log 3 = 0.48$ ,  $10^{-0.25} = 0.56$ ,  $10^{-2.25} = 0.0056$ 이다.

(a) Henderson-Hasselbalch식을 이용하여 0.45M  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 과 0.15M  $\text{NH}_3$  완충용액의 pH를 구하여라.

(b) pH가 9.00인  $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3$  완충용액을 어떻게 만드는가?

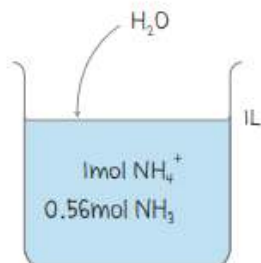
해설)

$$(a) \text{ pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{염기}]}{[\text{산}]} = 9.25 + \log \frac{0.15}{0.45} = 8.77$$

$$(b) \log \frac{[\text{염기}]}{[\text{산}]} = \text{pH} - \text{pK}_a = 9.00 - 9.25 = -0.25$$

$\frac{[\text{염기}]}{[\text{산}]} = 10^{-0.25} = 0.56$ , 즉  $\text{NH}_4^+$  1몰당  $\text{NH}_3$ 가 0.56몰이 포함되어 있으면 pH가 9.00이 된다.

→ 1mol의  $\text{NH}_4^+$ , 0.56mol의  $\text{NH}_3$ 를 넣고 1L까지 묽은 채워주면 pH = 9인 완충용액이 된다.

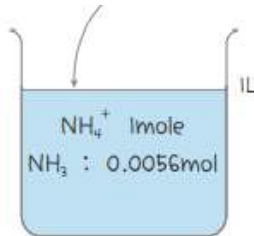


⇒  **$\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1$ 인 범위에 있으므로 좋은 완충용액이다.**

[문제]

pH = 7.00인 완충용액을 만들려면  $[\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+]$ 의 비율이 얼마여야 하는가?  $\text{NH}_3$ 와  $\text{NH}_4\text{Cl}$  혼합물이 pH = 7.00인 완충용액을 제조하는데 좋은 시료가 아닌 이유는 무엇인가?

해설)



$$7 = 9.25 + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{0.0056}{1} = 10^{-2.25} = 0.0056$$

⇒ pH = pK<sub>a</sub> ± 1인 범위에 들어가지 않는다. 즉, 산의 양과 염기의 양이 비슷한 것이 좋으나  $\text{NH}_4^+$ 과  $\text{NH}_3$ 의 차이가 크므로 좋은 완충용액이 되지 못한다.

4. 농도를 묽히면?

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

→ 완충용액의 pH는  $[\text{A}^-]$ 와  $[\text{HA}]$ 의 농도의 비에 관계되므로 농도에 따라 변함이 없다.

즉, 완충용액은 농도를 묽히더라도 pH에 변화가 없다.

if) 묽힌다 :  $[\text{HA}] \rightarrow \frac{1}{10}$  배,  $[\text{A}^-] \rightarrow \frac{1}{10}$  배 ⇒ pH는 그대로  
 진하게 :  $[\text{HA}] \rightarrow 2$  배,  $[\text{A}^-] \rightarrow 2$  배 ⇒ pH는 그대로

ex) 각 용액에서 초기 pH와 10배 묽힌 후 pH가 다음과 같다면

	초기 pH	10배 묽힌 후 pH
A 용액	4	5
B 용액	4	4.5
C 용액	4	4

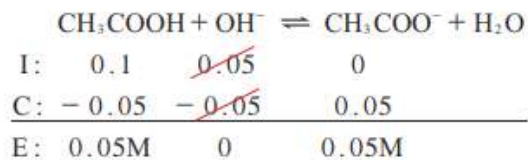
A용액은 10배 묽혔을 때 pH가 1이 증가 되었으므로 강산 용액이다. 왜냐하면 0.1M 강산의 pH=1이나 10배 묽혀 0.01M가 되면 pH=2로서 강산은 10배 묽히면 pH가 1단위가 증가하기 때문이다. B 용액은 10배 묽힌 후 pH가 1단위가 증가하지 못했으므로 약산 용액이다. 왜냐하면 약산은 농도가 묽어지면 이온화도가 커지므로 pH가 1단위보다는 적게 커진다. (이온화도가 커져 수소이온농도가 커지기 때문) 반면 C 용액은 초기의 pH와 10배 묽힌 후 pH가 같으므로 완충용액이다. 왜냐하면 완충용액은 농도를 묽혀도 pH가 변화되지 않기 때문이다.

## ● 완충용액

1. 정의 : 약산과 그의 짝염기가 섞여있는 용액

① 0.1M CH<sub>3</sub>COOH, 0.1M CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> → 완충용액 (O)

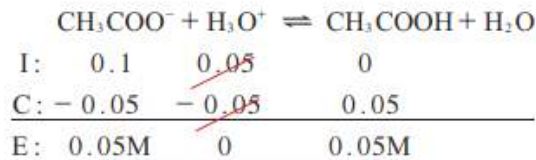
② 0.1M CH<sub>3</sub>COOH, 0.05M NaOH → 완충용액 (O)



※ 둘 중 한 개라도 “강” 이면 반응은 완결

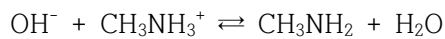
약산-짝염기 섞여 있다 → 완충용액

③ 0.1M CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, 0.05M HCl → 완충용액 (O)



약산-짝염기 섞여 있다 → 완충용액

④ 0.1M KOH 1L와 0.2M CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Cl 1L를 섞으면 초기농도는 반이 되고 다음의 화학반응이 일어난다.



I	0.05	0.1	0
C	-0.05	-0.05	0.05
E	0	0.05	0.05

반응이 완결된 후에는 [CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>] = [CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>] = 0.05M인 완충용액이 형성된다.

⑤ 0.2M HNO<sub>3</sub> 1L와 0.4M NaF 1L를 섞으면 초기농도는 반이 되고 다음의 화학반응이 일어난다.

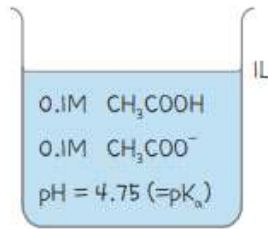
	H <sup>+</sup>	+	F <sup>-</sup>	→	HF	
초기	0.10M		0.20M		0	
변화	-0.10		-0.10		+0.10	완벽히 반응함
반응 후	0		0.10		0.10	

반응이 완결된 후에는 [HF] = [F<sup>-</sup>] = 0.1M인 완충용액이 형성된다.

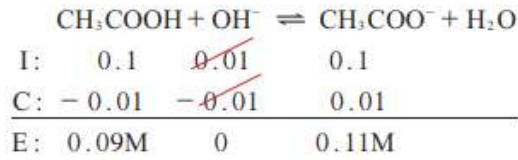
cf) 완충용액인지 아닌지의 여부는 초기에 존재하는 화학종과 농도만으로 판단해서는 안되며 최종적으로 반응이 완결된 후 생성된 화학종과 농도로 판단하여야 한다.



## 2. 완충용액의 작용기작

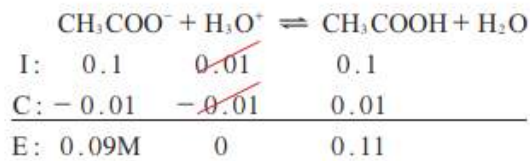


### ① NaOH 0.01mol 첨가



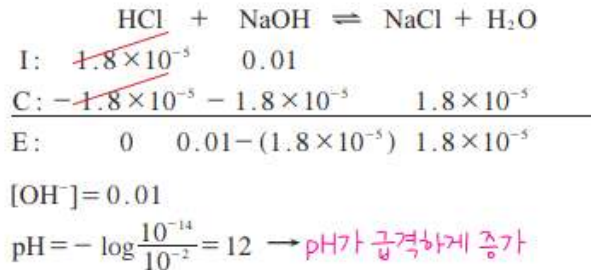
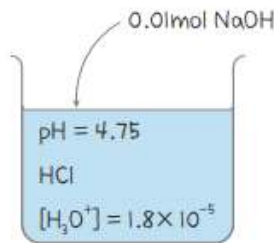
$$\text{pH} = 4.75 + \log \frac{0.11}{0.09} = 4.82 \rightarrow \text{pH가 약간 증가}$$

### ② HCl 0.01mol 첨가

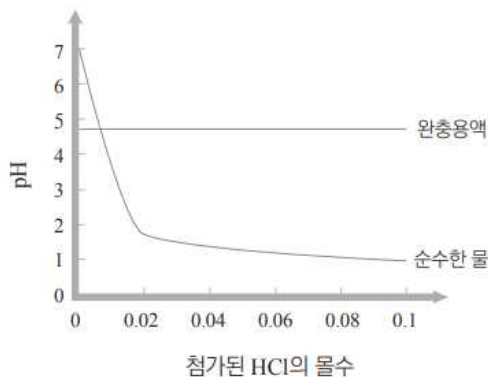


$$\text{pH} = 4.75 + \log \frac{0.09}{0.11} = 4.66 \rightarrow \text{pH가 약간 감소}$$

if) pH는 동일하지만 완충용액이 아니라면?



⇒ 완충용액은 강산이 들어오면 염기가 나서서 pH를 조금만 낮추고, 강염기가 들어오면 산이 나서서 pH를 조금만 증가시킨다.  
즉, pH의 급변을 방지한다.



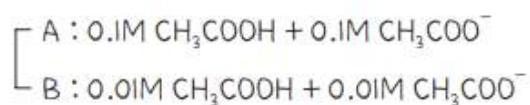
〈0.01몰 HCl을 1L의 순수한 물에 가할 때와 아세트산 완충 용액에 가했을 때의 pH 변화에 대한 비교〉



3. 완충용량 : 완충효과라고도 하며 완충용량은 일정부피완충용량과 전체완충용량 2가지 개념이 있다.

(1) 일정부피완충용량 : 용액의 몰농도에 의존한다. 0.1M HA와 0.1M A<sup>-</sup> 1L가 섞여 있는 완충용액에서 물을 가하여 용액의 부피를 2배로 올려 2L로 만들어주면 각각의 몰농도가 0.05M로 감소되므로 일정부피완충용량은 감소한다.

(2) 전체완충용량 : 용액에 존재하는 산과 그 짝염기의 몰수에 의존한다. 따라서 0.1M HA와 0.1M A<sup>-</sup> 1L가 섞여 있는 완충용액에서 물을 가하여 용액의 부피를 2배로 올려 2L로 만들어주면 각각의 몰농도가 0.05M로 감소하나 산, 염기의 몰수는 일정하므로 전체완충용량은 변동없다.

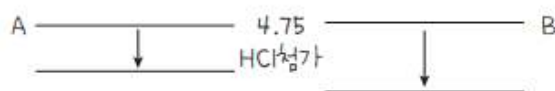


i) pH는 A와 B 동일 :  $pH = pK_a = 4.75$

ii) 완충용량은 A가 크다.

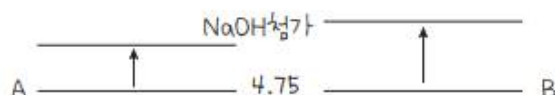
① HCl 첨가

pH : A > B

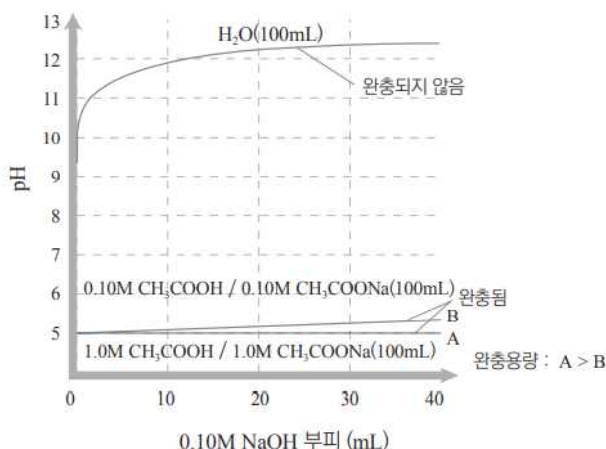


② NaOH 첨가

pH : A < B



cf) A 용액은 B 용액보다 산, 염기의 농도가 진하므로 완충용량이 더 크다. 따라서 산을 가하면 pH가 B 용액보다 조금만 낮아지고 염기를 가하여도 pH는 B 용액보다 조금만 높아지게 된다.



완충된 용액과 완충되지 않은 용액에 일정부피의 염기를 가하면 완충되지 않은 용액의 pH가 훨씬 더 많이 변한다. 물론 완충된 두 용액의 경우는 완충물질의 농도가 높은 용액이 낮은 용액보다 pH 변화가 작다.

(3) 산, 염기에 대한 완충효과

산 :  $\text{NH}_4^+$  1mol

염기 :  $\text{NH}_3$  0.0056mol

pH = 7

→ 염기에 대한 완충용량 > 산에 대한 완충용량

→ 좋지 않은 완충용액

※ 좋은 완충용액 :  $\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1$

cf) 만약 짝산의 몰수가 1몰이고 그 짝염기의 몰수가 0.5몰인 완충용액이 있다면 들어오는 염기를 받아줄 산의 양은 많으나 들어오는 산을 받아줄 염기의 양은 상대적으로 적다. 이런 용액은 산보다 염기에 대한 완충효과가 큰 용액이라고 한다.

4. 최대(최적) 완충용량 지점 : 최대 완충용량 지점은 들어오는 산이나 염기를 pH의 뚜렷한 변화 없이 수용할 수 있는 지점으로서 기존의 산, 염기의 농도가 같은  $\text{pH} = \text{pK}_a$ 인 지점이다.

ex) 아래의 3가지 완충용액에 NaOH 0.1몰을 첨가했을 때 가장 pH의 변화가 적은 용액을 순서대로 나열하여 완충효과를 비교해본다.

완충 용액	HA(mol)	A <sup>-</sup> (mol)
X	0.8	0.2
Y	0.5	0.5
Z	0.2	0.8

Henderson-Hasselbalch 식에서  $\log \frac{[\text{염기}]}{[\text{산}]}$ 의 차이가 가장 적은것이 완충효과가 큰 완충용액이다.

$$X : \log \frac{1}{4} \rightarrow \log \frac{3}{7} \Rightarrow \Delta = \log \frac{3}{7} - \log \frac{1}{4} = \log \frac{12}{7}$$

$$Y : \log 1 \rightarrow \log \frac{6}{4} \Rightarrow \Delta = \log \frac{6}{4} - \log 1 = \log \frac{6}{4}$$

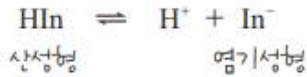
$$Z : \log \frac{8}{2} \rightarrow \log \frac{9}{1} \Rightarrow \Delta = \log 9 - \log 4 = \log \frac{9}{4}$$

그러므로 세 용액 염기에 대한 완충 효과는  $Y > X > Z$ 이다.

Y용액은 최대완충용량 지점이므로 pH의 변화가 가장 작다. 마찬가지로 위 용액에 0.1몰의 HCl을 첨가하여 완충효과를 비교해보면 즉 산에 대한 완충용량의 순서는  $X < Z < Y$ 이다.

## ● 산-염기 지시약

지시약은 자체가 약산, 약염기



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

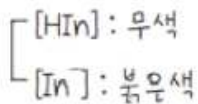
$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_a}$$

### 1. 지시약의 작용기작

- $\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} > 10 \rightarrow [\text{HIn}]$ 의 색
- $\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} < 0.1 \rightarrow [\text{In}^-]$ 의 색
- $\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \approx 1 \rightarrow \text{중간색}$

→ 산성형이 10배이거나 염기성형이 10배일 때, pH가 2단위 이상 급변할 때 지시약 사용

### 2. 페놀프탈레인(P.P) : 염기성 지시약



i) 산성 용액

$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_a}$$

$[\text{HIn}]$  우세  $\rightarrow$  무색

ii) 염기성 용액

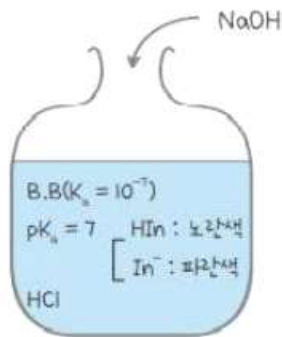
$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_a}$$

$[\text{In}^-]$  우세  $\rightarrow$  붉은색

[문제]

$K_a$ 값이 약  $1.0 \times 10^{-7}$ 인 지시약 브로티몰 블루의 HIn형(산성에서)은 노란색이고 In<sup>-</sup>형(염기성에서)은 파란색이다. 이 지시약 몇 방울을 쟈 산성 용액에 넣었다고 하자. 그런 다음 그 용액을 NaOH로 적정 할 때, 어떤 pH에서 지시약의 색깔 변화가 처음으로 눈에 보이는가?

### 3. 브로모티몰 블루(B.B) : 중성 지시약

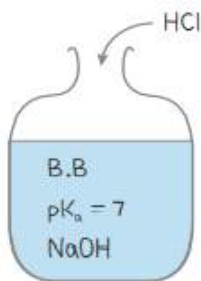


처음에 노란색  $\rightarrow$  NaOH 투입시  $[In^-] \uparrow \rightarrow$  파란색

$$\begin{aligned} pH &= pK_a + \log \frac{[In^-]}{[HIn]} \\ &= 7 + \log \frac{1}{10} \\ &= 6 \end{aligned}$$

$\rightarrow$  pH = 6부터 푸르스름하게 변한다.

$\rightarrow [In^-]$ 이  $[HIn]$ 보다 10배 작아야 색이 변하는 것을 볼 수 있다.



처음에 푸른색  $\rightarrow$  HCl 투입시  $[HIn] \uparrow \rightarrow$  노란색

$$pH = 7 + \log \frac{10}{1} = 8$$

$\rightarrow$  pH = 8부터 노란색이 보인다.

$\rightarrow [HIn]$ 이  $[In^-]$ 보다 10배 커야 색이 변하는 것을 볼 수 있다.

$$\Rightarrow B.B : pH = pK_a \pm 1$$

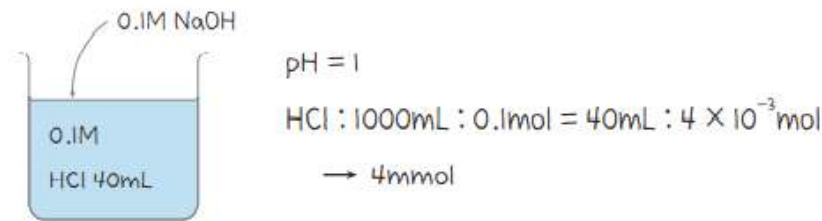
7      6~8 : 중성 지시약

- ※
- M.O :  $pK_a = 5 \rightarrow pH = 4 \sim 6$  (산성 지시약)
  - P.P :  $pK_a = 10 \rightarrow pH = 9 \sim 11$  (염기성 지시약)
  - B.B :  $pK_a = 7 \rightarrow pH = 6 \sim 8$  (중성 지시약)

#### 지시약의 색깔과 종말점

- 메틸레드 :  $HIn$ (빨강),  $In^-$ (노랑)
- 브로모티몰 블루 :  $HIn$ (노랑),  $In^-$ (파랑)
- 페놀프탈레인 :  $HIn$ (무색),  $In^-$ (분홍)

## ● 강산-강염기 적정



① NaOH 첨가 전

$$\text{pH} = 1$$

② NaOH 10mL 첨가 : 총 부피 50mL



$$\text{I: } 4 \quad \cancel{1}$$

$$\text{C: } -1 \quad \cancel{-1}$$

$$\text{E: } 3\text{mmol}$$

$$3\text{mmol} : 50\text{mL} \rightarrow 6 \times 10^{-2}\text{M} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pH} = -\log(6 \times 10^{-2})$$

$$= 1.22$$

③ NaOH 39mL 첨가 : 총 부피 79mL



$$\text{I: } 4 \quad \cancel{3.9}$$

$$\text{C: } -3.9 \quad \cancel{-3.9}$$

$$\text{E: } 0.1\text{mmol}$$

$$0.1\text{mmol} : 79\text{mL} \rightarrow 1.27 \times 10^{-3}\text{M} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pH} = 2.89$$

④ NaOH 40mL 첨가 : 총 부피 80mL (당량점)



$$\text{I: } \cancel{4} \quad \cancel{4}$$

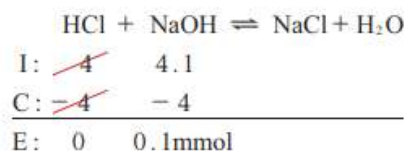
$$\text{C: } \cancel{-4} \quad \cancel{-4}$$

$$\text{E: } 0 \quad 0$$

$$\text{pH} = 7(\text{중성})$$

cf) 당량점에서는 산, 염기의 종류에 관계없이 산의 nMV = 염기의 nMV가 성립한다. (n : 가수, M : 몰농도, V : 부피)

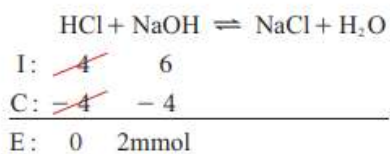
⑤ NaOH 41mL 첨가 : 총 부피 81mL



$$0.1\text{mmol} : 81\text{mL} \rightarrow 1.23 \times 10^{-3} \text{M} = [\text{OH}^-]$$

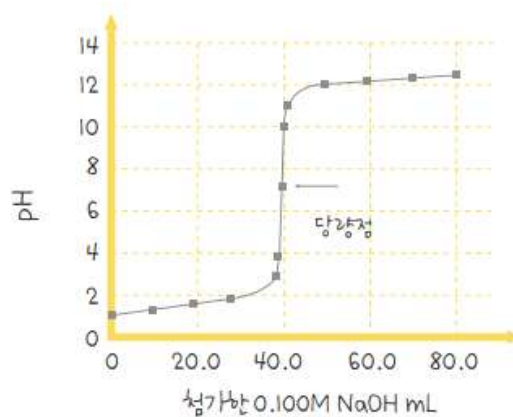
$$\text{pH} = -\log \frac{10^{-14}}{1.23 \times 10^{-3}} = 11.08$$

⑥ NaOH 60mL 첨가 : 총 부피 100mL

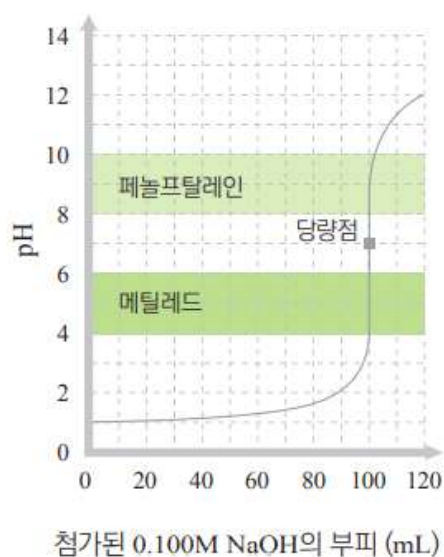


$$2\text{mmol} : 100\text{mL} \rightarrow 2 \times 10^{-2} \text{M} = [\text{OH}^-]$$

$$\text{pH} = -\log \frac{10^{-14}}{2 \times 10^{-2}} = 12.30$$

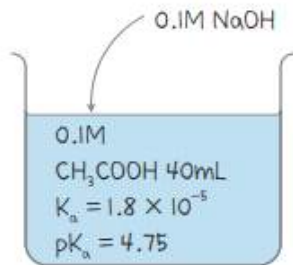


→ 산성, 중성, 염기성 지시약 모두 사용 가능



〈 0.10M의 HCl 100.0mL와 0.10M의 NaOH의 적정에 대한 pH곡선 〉

## ● 약산-염기 적정



① NaOH 첨가 전

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0.1 - x}$$

$$\therefore x = [H_3O^+]$$

$$pH = -\log x = 2.89$$

② NaOH 20mL 첨가 : 총 부피 60mL



$$I: \quad 4 \quad \quad \quad 0$$

$$C: \quad -2 \quad \quad \quad 2$$

$$E: \quad 2\text{mmol} : 60\text{mL} \quad \quad 2\text{mmol} : 60\text{mL}$$

$$[CH_3COOH] = [CH_3COO^-]$$

$$pH = pK_a = 4.75 \rightarrow \text{완충 용액 형성}$$

③ NaOH 40mL 첨가 : 총 부피 80mL (당량점)



$$I: \quad \quad \quad 0$$

$$C: \quad \quad \quad 4$$

$$E: \quad 0 \quad \quad 4\text{mmol} : 80\text{mL} \\ = 0.05M$$



$$I: \quad 0.05 \quad \quad 0 \quad \quad 0$$

$$C: \quad -x \quad \quad x \quad \quad x$$

$$E: \quad 0.05 - x \quad \quad x \quad \quad x$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{x^2}{0.05 - x}$$

$$x = [OH^-]$$

$$pH = -\log \frac{K_w}{x} = 8.72$$

$$\rightarrow \text{당량점의 } pH > 7$$

cf) 당량점에서는 산, 염기의 종류에 관계없이 산의 nMV = 염기의 nMV가 성립한다. (n : 가수, M : 몰농도, V : 부피)



④ NaOH 60mL 첨가 : 총 부피 100mL (당량점 이후)



I:	<del>4</del>	6	0
C:	<del>-4</del>	-4	4
E:	0	2mmol:100mL	4mmol:100mL

$$\rightarrow 2 \times 10^{-2} \text{M} = [\text{OH}^-]$$

$$4 \times 10^{-2} \text{M} = [\text{CH}_3\text{COO}^-]; \text{ 무시 (생성하는 } [\text{OH}^-] \text{의 농도가 매우 작으므로)}$$

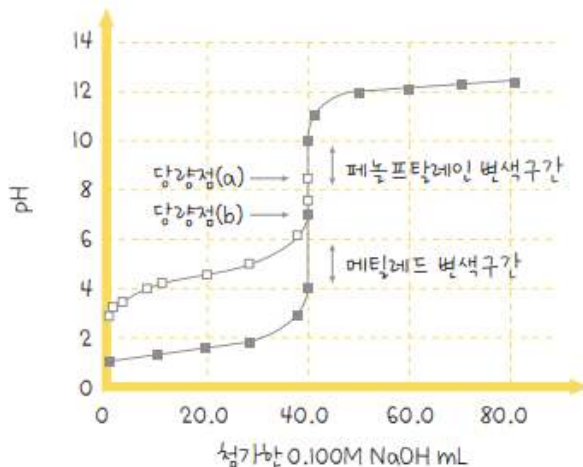
$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9}$$

$$K_b = 10^{-9} = \frac{x^2}{4 \times 10^{-2} - x}$$

$$x \approx 10^{-5.5} = [\text{OH}^-]$$

$$\therefore \text{pH} = 12.30$$

(1) 강산-강염기 적정, 약산-강염기 적정 비교



※ 강산-강염기 적정과 약산-강염기 적정의 차이점

- ① start 지점 : 2.89
- ② 농도가 처음에 급격하게 증가하는 구간이 존재
- ③ 완충지점 존재 : 20mL
- ④ 당량점의 pH : 8.72

- ① 약산의 적정의 경우 pH값이 초기에 더 상승하고, 곡선이 당량점에 이르기까지 완충에 평평해진다. 이는 약산-염기 혼합물의 완충작용 때문에 생긴다. 곡선은 당량점까지 반쯤 도달했을 때 최소 기울기를 가지며, 여기서 완충작용은 최대이고 pH는 약산의  $\text{pK}_a$  값과 같아진다.
- ② 당량점 근방에서 pH의 증가가 강산-강염기의 경우보다 적다.
- ③ 약산의 음이온이 염기성이므로 당량점에서 pH는 7.00보다 크다.
- ④ 당량점을 지나 약산-강염기나 강산-강염기 적정곡선은 동일한데, 이는 두 경우 pH가 과량의 NaOH에서 생긴  $\text{OH}^-$ 의 농도에 의해 결정되기 때문이다. 또한 적당한 지시약으로는 염기성 부분에서 당량점이 급변하기 때문에 페놀프탈레인이 가장 적당한 지시약이다.

cf) 당량점 이후는 비슷한 그래프의 모습을 보인다.

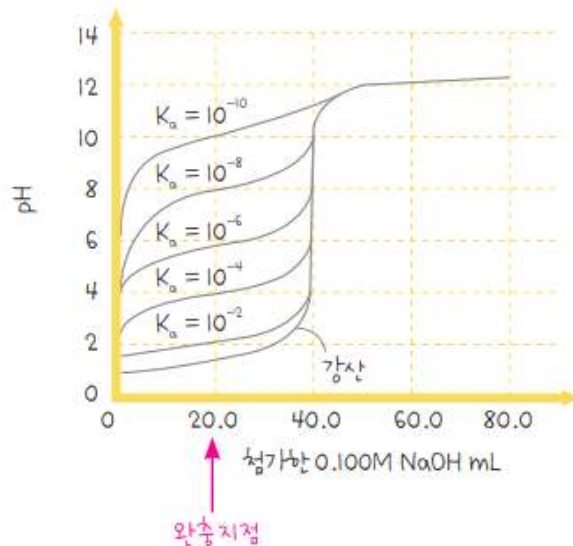
(2) 약한 산의 세기에 따른 적정 그래프

0.1M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  40mL  $\rightarrow$  0.1M  $\text{NaOH}$  : 40mL 당량점

0.1M  $\text{HCN}$  40mL  $\rightarrow$  0.1M  $\text{NaOH}$  : 40mL 당량점

$\Rightarrow$  당량점에서 들어가는  $\text{NaOH}$ 의 부피를 결정하는 것은 산의 세기가 아니라 산의 양이다.

$\rightarrow$  당량점에서의 공식 :  $nMV = n' M' V'$  ( $n$ : 가수,  $M$ : 몰농도,  $V$ : 부피)

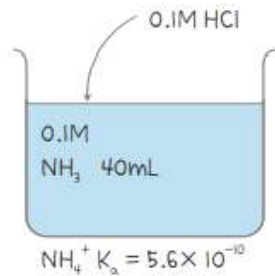


약한 산의 적정곡선은 산의 세기에 따라 형태가 달라진다. 즉, 더 약한 산들은  $\text{NaOH}$  첨가시에 당량점의 pH는 더욱 커진다. 그리고 산이 약할수록 당량점 부근에서 수직 영역이 짧아지게 된다.

그러므로 산의 세기가 지나치게 약할 경우에는 지시약의 선정에 제약을 받는다(pH가 급변하는 영역이 짧아지므로).

cf) 반당량점의 pH를 알면 약산의  $\text{pK}_a$ 를 알 수 있다. ( $\text{pH} = \text{pK}_a$ 이므로)

## ● 약염기-강산 적정



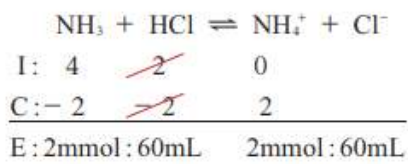
① HCl 첨가 전

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{x^2}{0.1 - x}$$

$$x = [\text{OH}^-]$$

$$\text{pH} = -\log \frac{K_w}{x} = 11.12$$

② HCl 20mL 첨가 :  $\frac{1}{2}$  부피 60mL

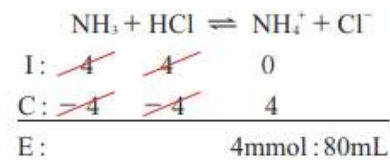


$$[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+]$$

$$\rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a$$

$$= -\log K_a = 9.25$$

③ HCl 40mL 첨가 :  $\frac{1}{2}$  부피 80mL (당량점)



$$\rightarrow [\text{NH}_4^+] = 0.05\text{M}$$

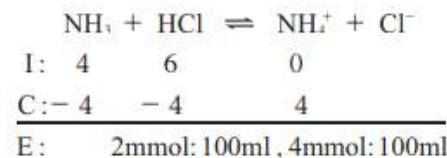
$$K_a = \frac{x^2}{0.05 - x}$$

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pH} = -\log x = 5.28$$

$$\Rightarrow \text{당량점의 pH} < 7$$

④ HCl 60mL 첨가 :  $\frac{3}{2}$  부피 100mL



$$[\text{HCl}] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 0.02\text{M}, [\text{NH}_4^+] = 0.04\text{M}$$

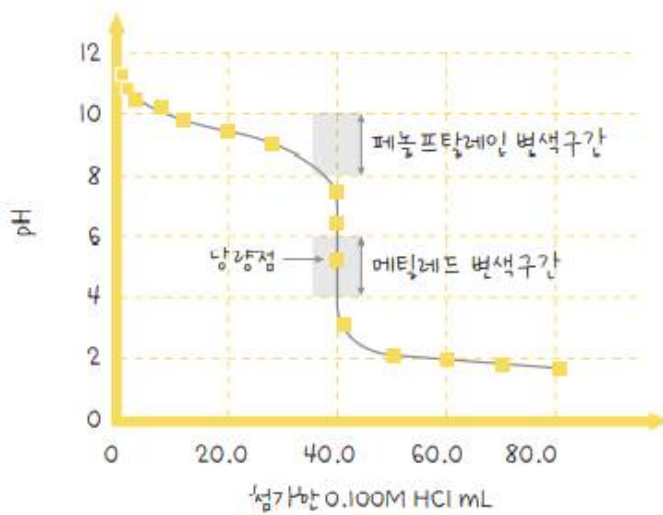
$$\text{pH} = -\log 0.02$$

$$= 1.70$$

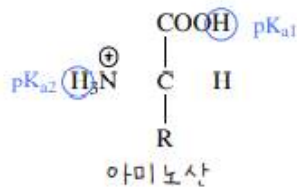
$$K_a = 10^{-10} = \frac{x^2}{0.04 - x}$$

$$x = 10^{-6} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

생성되는  $\text{H}_3\text{O}^+$ 의 양이 적으므로 무시가능



### 다양성자산-강염기 적정



다양성자산



① NaOH 첨가 전

$$K_{a1} = \frac{x^2}{1-x}$$

※ 다양성자산은  $K_{a1}$ 으로만 구한다

$K_{a2}$  = [두 번째 해리된 짝염기]

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pH} = -\log x = 1.18 \quad (\text{pH} = 1.18 \text{부터 start})$$

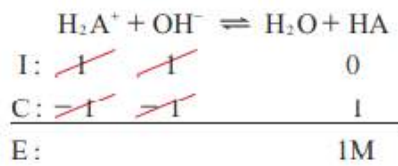
② NaOH 0.5mol 첨가 (제1완충지점)



I:	1	0.5	0
C:	-0.5	-0.5	0.5
E:	0.5M		0.5M

$$\begin{aligned}
 \text{pH} &= pK_{a1} + \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{H}_2\text{A}^+]} \\
 &= 2.34
 \end{aligned}$$

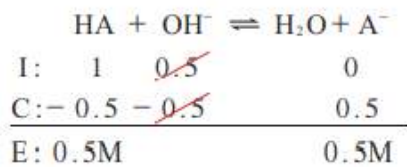
③ NaOH 1mol 첨가 (제1 당량점)



제1 당량점에서의  $\text{pH} = \frac{\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}}{2} = 6.02$

④ NaOH 1.5mol 첨가 (제2 완충 지점)

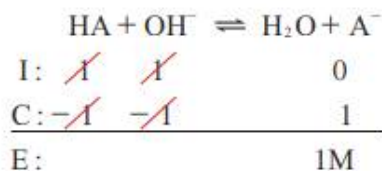
- 1mol은  $\text{H}_2\text{A}^+ \rightleftharpoons \text{HA}$  조
- 0.5mol은  $\text{HA} \rightleftharpoons \text{A}^-$  조



$$\text{pH} = \text{pK}_{a2} + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_{a2} = 9.69$$

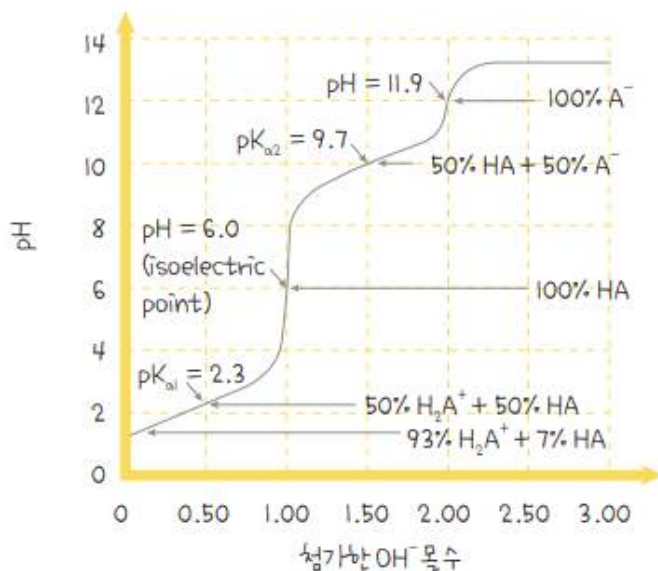
⑤ NaOH 2mol 첨가 (제2 당량점)



$$K_b = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{x^2}{1-x}$$

$$x = [\text{OH}^-]$$

$$\text{pH} = 11.85$$



- 삼양성자산

(1) pH에 따른 우세한 화학종의 변화

$H_3A$ 는 삼양성자산의 산으로  $K_{a1} = 1.0 \times 10^{-2}$ ,  $K_{a2} = 1.0 \times 10^{-6}$ ,  $K_{a3} = 1.0 \times 10^{-10}$  이다.

$$pK_{a1} = 2, pK_{a2} = 6, pK_{a3} = 10$$

①  $pH = pK_{a1} = 2 \Rightarrow [H_3A] = [H_2A^-]$  : 제1완충

②  $pH = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = 4 \Rightarrow$  제1당량  $\Rightarrow [H_2A^-]$  완전우세

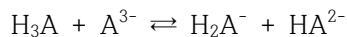
③  $pH = pK_{a2} = 6 \Rightarrow$  제2완충  $\Rightarrow [H_2A^-] = [HA^{2-}]$

④  $pH = \frac{pK_{a2} + pK_{a3}}{2} = 8 \Rightarrow$  제2당량  $\Rightarrow [HA^{2-}]$  완전우세

⑤  $pH = pK_{a3} = 10 \Rightarrow$  제3완충  $\Rightarrow [HA^{2-}] = [A^{3-}]$

(2) 0.1M  $H_3A$  수용액 20mL에 0.1M  $Na_3A$  수용액 40mL 섞은 용액의 pH 구하는 법

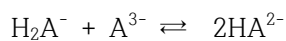
$H_3A$ 와  $H_2A^-$ 이 같이 존재하는 용액은 완충용액이 되나  $H_3A$ 와  $HA^{2-}$ 과 같이 한 단계 건너 있는 산-염기는 반응이 완결된다. 따라서  $H_3A$ 와  $Na_3A$ 의 혼합용액은 반응이 완결되며  $H_3A$ 의 초기 몰수는 2mmol이고  $A^{3-}$ 의 초기 몰수는 4mmol이다.



$$\begin{array}{cccc} 2 & 4 & 0 & 0 \\ -2 & -2 & 2 & 2 \end{array}$$

$$\text{완결후 } \begin{array}{cccc} 0 & 2 & 2 & 2 \end{array}$$

먼저 반응이 완결된 후 생성된  $H_2A^-$ 은  $A^{3-}$ 과 다시 반응이 완결된다.



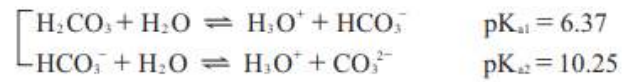
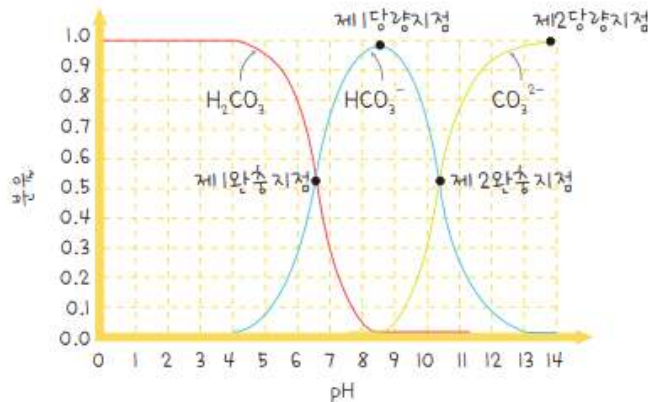
$$\begin{array}{ccc} 2 & 2 & 2 \\ -2 & -2 & 4 \end{array}$$

$$\text{완결후 } \begin{array}{ccc} 0 & 0 & 6 \end{array}$$

반응이 최종적으로 완결된 후에는  $HA^{2-}$ 만 생성되므로  $pH = \frac{pK_{a2} + pK_{a3}}{2} = \frac{6 + 10}{2} = 8$  이다.



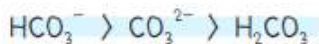
## ● pH가 조성에 미치는 영향



- $\text{pH} = \text{pK}_{a1} \Rightarrow \text{제1완충} \Rightarrow [\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{HCO}_3^-]$
- $\text{pH} = \frac{\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}}{2} = 8.31 \Rightarrow \text{제1당량} \Rightarrow [\text{HCO}_3^-]$
- $\text{pH} = \text{pK}_{a2} \Rightarrow \text{제2완충} \Rightarrow [\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_3^{2-}]$

①  $\text{pH} = 10$ 에서  $\text{H}_2\text{CO}_3$ 의 분율

$$\text{분율} = \frac{\text{자기농도}}{\text{용액 내 존재하는 모든 화학종의 농도}}$$

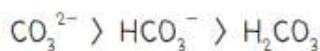


$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{CO}_3 \text{의 분율} &= \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]} \times 100(\%) \\ &= \frac{\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]}}{\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} + 1 + \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}} \\ &= 1.6 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{i)} \quad K_{a1} &= 4.3 \times 10^{-7} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \\ \Rightarrow \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} &= \frac{K_{a1}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \\ \Rightarrow \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a1}} \\ \Rightarrow \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a1}} = \frac{10^{-10}}{4.3 \times 10^{-7}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ii)} \quad K_{a2} &= 5.6 \times 10^{-11} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \\ \Rightarrow \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} &= \frac{K_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{5.6 \times 10^{-11}}{10^{-10}} \end{aligned}$$

②  $\text{pH} = 11$ 에서 가장 우세한 화학종과 두번째 우세한 화학종의 비는?



$$\begin{aligned} K_{a2} &= 5.6 \times 10^{-11} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \\ \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} &= \frac{K_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{5.6 \times 10^{-11}}{10^{-11}} = 5.6 \end{aligned}$$

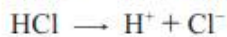
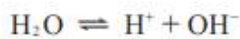


## ● 농도가 매우 묽은 경우의 강산, 강염기 수용액의 pH 구하는 법

①  $1 \times 10^{-8} \text{ M HCl}$  pH = ?

오류 i)  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-8} \Rightarrow \text{pH} = 8$

ii) pH = 7 ; HCl은 너무 묽으니까 무시하고 물의 자동이온화가 주반응



전하균형을 이루어야 하므로

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + 10^{-8} \quad \text{100\% 해리되므로}$$

$$[\text{H}^+]^2 - 10^{-8}[\text{H}^+] - 10^{-14} = 0 \quad (\text{이차방정식})$$

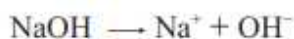
$$[\text{H}^+] = 1.1 \times 10^{-7}$$

$$\text{pH} = -\log(1.1 \times 10^{-7}) = 6.96$$

cf) 물의 자동이온화 반응으로 생성된  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$ 이고 염산으로부터 생성된  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \times 10^{-8} \text{ M}$ 이므로 전체  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.1 \times 10^{-7} \text{ M}$ 이다. 또한  $\text{Cl}^-$ 의 농도는 염산으로부터 얻어진

$$[\text{Cl}^-] = 1 \times 10^{-8} \text{ M} \text{이고 } [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{1.1 \times 10^{-7}} = 9.09 \times 10^{-8} \text{이다.}$$

②  $10^{-7} \text{ M NaOH}$ 의 pH = ?



전하균형을 이루어야 하므로

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] + [\text{Na}^+]$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} + 10^{-7}$$

$$[\text{OH}^-]^2 - 10^{-7}[\text{OH}^-] - 10^{-14} = 0$$

$$[\text{OH}^-] = 1.6 \times 10^{-7}$$

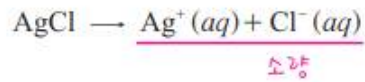
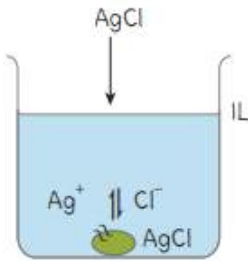
$$\text{pH} = -\log \frac{10^{-14}}{1.6 \times 10^{-7}} = 7.20$$

cf) 물의 자동이온화 반응으로 생성된  $[\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$ 이고 NaOH으로부터 생성된  $[\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$ 이므로 전체  $[\text{OH}^-] = 2 \times 10^{-7} \text{ M}$ 이다. 또한  $\text{Na}^+$ 의 농도는 NaOH으로부터 얻어진

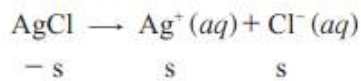
$$[\text{Na}^+] = 1 \times 10^{-7} \text{ M} \text{이고 } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{2 \times 10^{-7}} \text{이다.}$$

## ● 용해평형 (난용성 염)

### ① AgCl



$K_{sp}$  (용해도 곱 상수) =  $1.8 \times 10^{-10} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \rightarrow$  일정한 값을 유지  
온도에만 의존



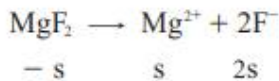
$$K_{sp} = s^2$$

$$s = \sqrt{K_{sp}} \approx 10^{-5}$$

→ AgCl의 물 속에서의 용해도 ; 세기성질 → 물의 양에 의존 X

cf) 물 1L에  $10^{-5}\text{mol}$ 의 AgCl이 녹으면 물 2L에는  $2 \times 10^{-5}\text{mol}$ 의 AgCl이 녹으나 용해도는  $10^{-5}\text{mol/L}$ 이므로 용해되는 AgCl의 양은 물의 양에 의존하지만 용해도는 물의 양에 의존하지 않는다. 즉 용해도는 세기성질이다. AgCl의 용해도  $10^{-5}\text{mol/L}$ 는 1L 물속에서 AgCl이  $10^{-5}\text{mol}$ 만큼 녹으면 포화용액이 된다는 의미이다. 즉 평형상태라고 말할 수 있으므로  $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ 의 평형식을 사용한다.

### ② MgF<sub>2</sub>



$$K_{sp} = [\text{Mg}^{2+}][\text{F}^-]^2 = 7.4 \times 10^{-11}$$

$$K_{sp} = s \cdot (2s)^2$$

$$K_{sp} = 4s^3$$

$$s \approx 2.6 \times 10^{-4}$$

→ 물 속에서의 MgF<sub>2</sub>의 용해도

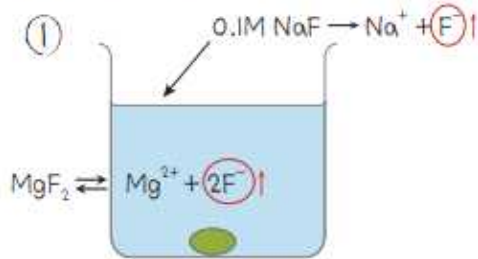
= 계수가 1인 화학종의 몰 농도

= 물 속에서의 용해도

cf) 물 1L에  $2.6 \times 10^{-4}\text{mol}$ 의 MgF<sub>2</sub>가 녹으면 포화용액이 된다. 포화용액에서  $[\text{Mg}^{2+}] = 2.6 \times 10^{-4}$ 이고  $[\text{F}^-] = 5.2 \times 10^{-4}$ 이다.

## ● 용해도에 영향을 미치는 요인

### 1. 공통이온효과



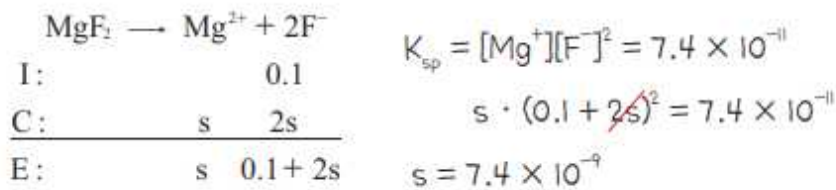
$$K_{sp} = [\text{Mg}^{2+}][\text{F}^{-}]^2 = 7.4 \times 10^{-11}$$

$$= 4s^3 = 7.4 \times 10^{-11}$$

$$s = 2.6 \times 10^{-4}$$

→ 순수한 물 속에서 MgF<sub>2</sub>의 용해도

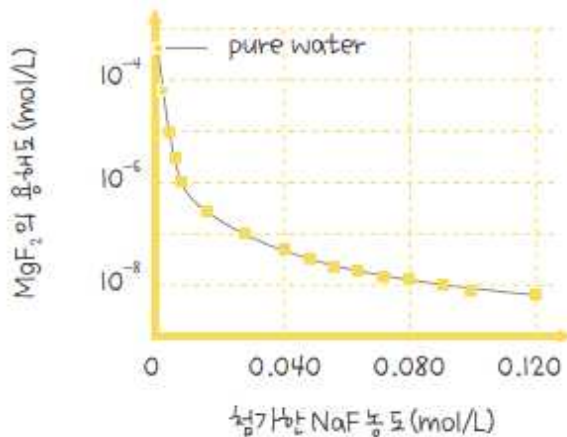
[문제] 0.1M NaF에서 MgF<sub>2</sub>의 물 용해도는?



→ 0.1M NaF 용액에서의 용해도

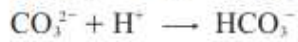
→ [F<sup>-</sup>] ↑ → 역반응 진행 → 덜 녹는다(용해도 감소): 공통이온 효과

⇒ NaF의 농도와 MgF<sub>2</sub>의 용해도는 반비례



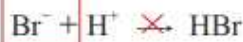
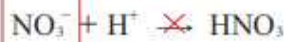
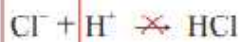
## 2. 용액의 pH

① 약산의 음이온이 포함되어 있을 때

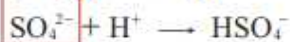
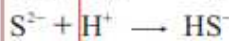
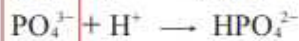
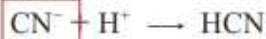


산을 가해 주면  $\text{CO}_3^{2-}$  이 감소하여 정반응으로 진행

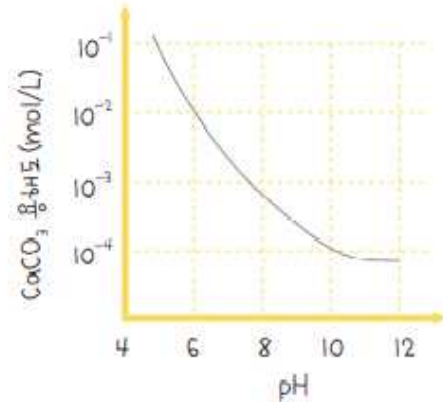
→ 용해도 증가



; 강산의 짝염기는 약염기이므로



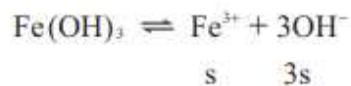
; pH를 낮추면 용해도 증가(약산의 짝염기)



② 금속의 수산화물의 pH에 따른 용해도

다음 각 용액에서  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ( $K_{sp} = 4 \times 10^{-38}$ )의 용해도  $s$ 를 계산하라.

(a) 물



$$\text{오류} : K_{sp} = s(3s)^3 = 27s^4 = 4 \times 10^{-38}$$

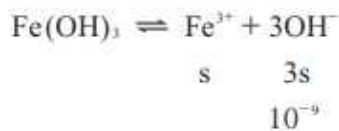
→ 물에는  $\text{OH}^-$ 가  $10^{-7}$ 만큼 존재하므로

$$\rightarrow K_{sp} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 4 \times 10^{-38}$$

$$s \cdot (3s + 10^{-7})^3 = 4 \times 10^{-38}$$

$$s = 4 \times 10^{-17}$$

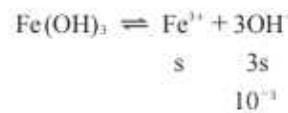
(b) pH = 5.0인 완충 용액



$$s \cdot (3 \times 10^{-9})^3 = 4 \times 10^{-38}$$

$$s = 4 \times 10^{-11}$$

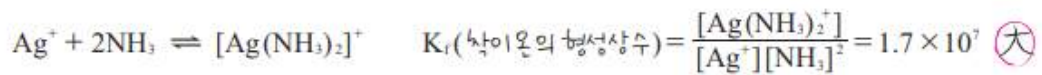
(c) pH = 11.0인 완충 용액



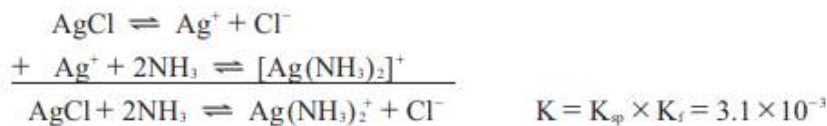
$$s \cdot (3 \times 10^{-3})^3 = 4 \times 10^{-38}$$

$$s = 4 \times 10^{-29}$$

### 3. 착이온의 형성



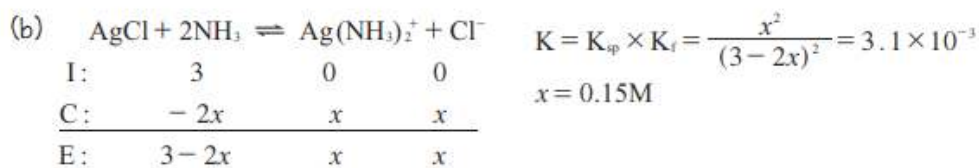
$[\text{Ag}^+]$  감소 (착이온 형성) → 평반응 진행 → 용해도 증가



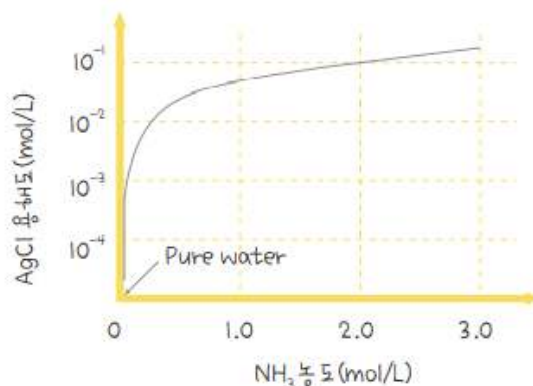
cf) 착이온의 형성상수  $K_f$  값이 크다 = 착이온이 안정하다 = 리간드의 배위능력이 크다 = strong field ligand이다.

[문제] (a) 순수한 물과 (b) 3M  $\text{NH}_3$ 에서  $\text{AgCl}$ 의 몰 용해도를 구하면?

(a)  $s^2 = K_{sp}$   
 $s = \sqrt{K_{sp}} = 1.3 \times 10^{-5}$

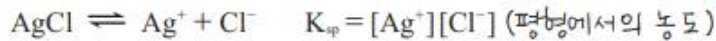


→ 용해도 증가



## 이온성 화합물의 침전

### 1. 침전의 여측



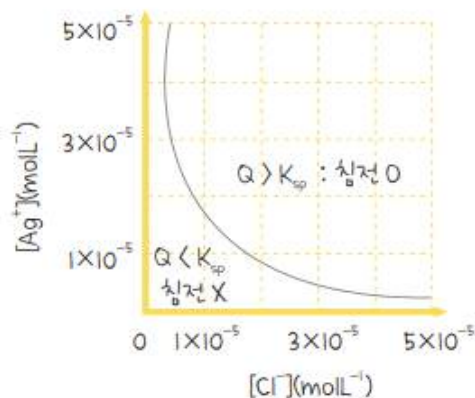
$$Q (I. P) = [\text{Ag}^+]_t [\text{Cl}^-]_t \text{ (임의의 시점에서의 농도)}$$

- $Q > K$  : 포화상태보다 이온이 많이 존재

→ 역반응 진행

→ AgCl 침전 형성

- $Q < K$  : 침전 형성 X



[문제] 0.01M  $\text{Cl}^-$  이온과 0.01M  $\text{Br}^-$  이온을 포함하는 용액에  $\text{AgNO}_3$ 를 천천히 첨가한다.  
 $(\text{AgCl}(K_{sp} = 10^{-10}), \text{AgBr}(K_{sp} = 10^{-13}))$

- ① AgCl과 AgBr중 누가 먼저 침전되는가?

$Q > K_{sp}$  일 때 침전이 일어나므로  $K_{sp}$  값이 작은 AgBr이 먼저 침전이 일어난다. AgBr 침전이 일어나는  $\text{Ag}^+$ 의 농도는  $[\text{Ag}^+]_t [\text{Br}^-]_t > 10^{-13}$ ,  $[\text{Ag}^+]_t \times 0.01 > 10^{-13}$ 이므로  $[\text{Ag}^+]_t > 10^{-11}$ 일 때 AgBr 침전이 일어난다.

- ② AgCl이 침전하지 않고 AgBr만 침전되기 위한 최대  $\text{Ag}^+$ 의 농도를 구하면?

AgCl도 침전이 일어나는  $\text{Ag}^+$ 의 농도는  $[\text{Ag}^+]_t [\text{Cl}^-]_t > 10^{-10}$ ,  $[\text{Ag}^+]_t \times 0.01 > 10^{-10}$ 이므로  $[\text{Ag}^+]_t > 10^{-8}$ 일 때 AgCl도 침전이 일어난다. 따라서  $10^{-11} < [\text{Ag}^+] \leq 10^{-8}$ 의 범위에서는 AgCl은 침전하지 않고 AgBr만 침전이 일어난다.

- ③ AgCl이 침전되기 직전에 용액에 남아있는  $\text{Br}^-$ 의 농도는?

$[\text{Ag}^+] = 10^{-8}$ 은 AgBr은 침전되나 AgCl은 침전되지 않으며 AgCl이 침전되기 직전의  $[\text{Ag}^+]$ 이므로  $[\text{Ag}^+] [\text{Br}^-] = 10^{-13}$ ,  $10^{-8} \times [\text{Br}^-] = 10^{-13}$ 이므로  $[\text{Br}^-] = 10^{-5}$ 이다. 이 값은 용액에 남아있는  $[\text{Br}^-]$ 이며 초기농도는 0.01M이므로  $\frac{10^{-5}}{0.01} \times 100 = 0.1\%$ 가 남아 있으며 99.9%의  $\text{Br}^-$ 이 침전되었음을 의미한다.



[문제 1]

다음  $\text{CaF}_2(\text{s})$ 를 물에 용해시켰을 때의 반응들이다.

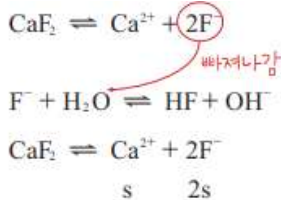
- 반응 1 :  $\text{CaF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{F}^{-}(\text{aq})$   $K_{\text{sp}} = 3.9 \times 10^{-11}$
- 반응 2 :  $\text{F}^{-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HF}(\text{aq}) + \text{OH}^{-}(\text{aq})$   $K_{\text{b}} = 1.5 \times 10^{-11}$
- 반응 3 :  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^{+}(\text{aq}) + \text{OH}^{-}(\text{aq})$   $K_{\text{w}} = 1.0 \times 10^{-14}$

pH = 3인 완충용액에서의 다음 설명 중 옳바른 것은?

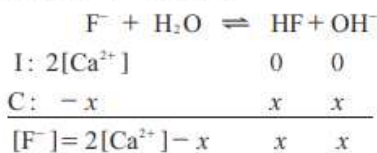
- (a)  $[\text{F}^{-}] + [\text{HF}] = 2[\text{Ca}^{2+}]$ 이다. (b)  $[\text{OH}^{-}] = 1.0 \times 10^{-11}\text{M}$ 이다.
- (c) 순수한 물에서보다 용해도는 증가한다. (d)  $[\text{F}^{-}] = 0.8 \times [\text{Ca}^{2+}]$ 이다.

- ① a
- ② a, b
- ③ a, b, c
- ④ a, b, c, d
- ⑤ a, b, d

해설) pH = 3이므로  $[\text{OH}^{-}] = 1.0 \times 10^{-11}\text{M}$ 이며 산성 조건에서는  $\text{F}^{-}$ 이 HF로 반응이 일어나므로 순수한 물에서보다  $\text{CaF}_2$ 의 용해도가 증가한다.



$$(\alpha) [\text{HF}] + [\text{F}^{-}] = 2[\text{Ca}^{2+}]$$



$$[\text{F}^{-}] = 2[\text{Ca}^{2+}] - [\text{HF}]$$

$$\therefore [\text{F}^{-}] + [\text{HF}] = 2[\text{Ca}^{2+}]$$

$$(b) [\text{OH}^{-}] = 1.0 \times 10^{-11} \text{ (pH = 3인 완충용액)}$$

(c) 산성용액 :  $\text{F}^{-}$ 은 HF로 빠져나감  $\rightarrow$  정반응 진행  $\rightarrow$  용해도 증가

$$(d) K_{\text{b}} = \frac{[\text{HF}][\text{OH}^{-}]}{[\text{F}^{-}]} = 1.5 \times 10^{-11}$$

$$\text{pH} = 3 \text{이므로 } [\text{OH}^{-}] = 1.0 \times 10^{-11}$$

$$\frac{[\text{HF}]}{[\text{F}^{-}]} = 1.5$$

$$[\text{F}^{-}] + [\text{HF}] = 2[\text{Ca}^{2+}]$$

$$[\text{F}^{-}] + 1.5[\text{F}^{-}] = 2[\text{Ca}^{2+}]$$

$$2.5[\text{F}^{-}] = 2[\text{Ca}^{2+}]$$

$$[\text{F}^{-}] = 0.8[\text{Ca}^{2+}]$$

정답 : ④



[문제 2]

다음 중 옳은 내용만 고르면?

- ㉠  $K_{sp}$ 가 동일한 난용성염 MX와 MY 중에서, 염 MX가 산성 용액에서 더 잘 녹는다(단, HX는 강산이고, HY는 약산이다).
- ㉡  $K_{sp}$ 가 동일한 난용성염 MA와  $MB_2$  중에서 MA가 더 잘 녹는다.
- ㉢ 난용성염의  $K_{sp}$ 는 각 이온의 농도가 달라지더라도 변함이 없다.

① ㉠

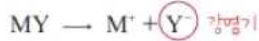
② ㉡

③ ㉢

④ ㉠, ㉡

⑤ ㉠, ㉡, ㉢

해설)



→ 정반응 진행

⇒ MY가 산성용액에서 더 잘 용해된다

㉡ 오류 :  $K_{sp} = 10^{10}$ 으로 잡는다



$s \quad s$

$$s^2 = 10^{10}$$

$$s = 10^5$$

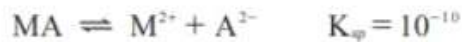


$s \quad 2s$

$$4s^3 = 10^{10}$$

$$s \doteq 10^{3-4}$$

⇒ 난용성염이므로  $K_{sp} = 10^{-10}$  정도로 잡아야 한다.



$s \quad s$

$$s^2 = 10^{-10}$$

$$s = 10^{-5}$$



$s \quad 2s$

$$4s^3 = 10^{-10}$$

$$s \doteq 10^{-3-4}$$

→  $MB_2$ 가 더 잘 녹는다.

㉢  $K_{sp}$ 는 평형상수이므로 농도와 상관없고, 온도에만 의존

정답 : ③