

5. 열화학

[연습문제 해설과 답]

1. 열역학적 계 : ④

계는 우리가 관심을 가지는 대상인데, 고립계는 물질과 에너지 출입이 불가능한 계로 완벽한 고립계는 현재 '우주'밖에 없다. 닫힌계는 에너지 출입만 가능하며 열린계는 물질과 에너지 출입이 모두 가능한 계를 가리킨다.

2. 열역학 법칙 : ④

열역학 제1법칙은 에너지 보존 법칙을 가리키며 열역학 제2법칙은 엔트로피 증가에 관한 법칙이다. 열역학 제3법칙은 절대 영도에서 엔트로피는 0이 된다는 것으로 생각하면 된다. 이원자 기체에는 회전(rotation)과 진동(vibration) 에너지가 포함되는데, $3nRT/2$ 는 단원자 이상 기체의 내부 에너지에서 병진(translation) 운동을 가리킨다. 헤스 법칙은 과정과 관계없이 전체 에너지 합이 같다는 것이고, 자발적으로 낮은 온도에서 높은 온도로 열이 이동할 수 없다.

3. 화학양론 : ②

열화학 반응식이 $\text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_3(\text{g}) \quad \Delta H = -99.1 \text{ kJ/mol}$ 에서 SO_2 64.07 g이 반응해 99.1 kJ을 방출하므로 96.1 g이 반응할 때의 반응열을 비례식으로 구하면 된다.

4. 상태함수 : ④

기계적 일과 열은 경로에 따라 달라질 수 있지만 내부 에너지 변화는 상태에 따라서만 결정된다.

5. C_p 와 C_v : ①

$C_p = \frac{5R}{2}$ 이고, $C_v = \frac{3R}{2}$ 이므로 빼면 R 이다.

6. 결합 해리 에너지와 반응열 : ②

반응식이 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3(\text{g})$ 이므로 $\Delta H^\circ = 410 \times 4 + 611 + 436 - (410 \times 6 + 350) = -123$ 이다.

7. 엔탈피 변화(ΔH)와 내부 에너지 변화(ΔU) : ①

초점은 계에 있으므로 일정 압력에서 계의 엔탈피 변화는 $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ 로 내부 에너지 변화와 팽창일로 나타낸다. 따라서, $\Delta H = -60 - 30 = -90$ (kJ)이다.

8. 반응의 자발성과 ΔG 부호 : ③

자발적 반응은 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ 이다. (a)는 항상 자발적이고, (b)는 항상 비자발적 반응이다. (c)는 비자발적이지만, (d)는 $\Delta G = -2$ kJ로 자발적이다.

9. 팽창일(atm L) : ④

팽창일은 $w = -P_{ex} \times \Delta V$ 로 계산하며 P_{ex} 는 계의 외부에서 작용하는 압력을 뜻한다. 따라서, 계의 팽창일은 $-1\text{atm} \times (80\text{L} - 100\text{L}) = 20\text{ atm L}$ 이다.

10. 등온 가역 변화 : ③

내부 에너지 변화는 상태 함수이고, 단열 압축으로 인해 온도가 올라가면서 계의 부피가 감소한다. 그림에서 B→C 경로는 부피가 팽창하므로 단열 팽창에 해당하여 온도가 낮아지며, A→B→C 경로에서 A→B는 등온이지만, B→C 경로는 단열 팽창이다.

11. 헤스 법칙 : ②

헤스 법칙에 따라 $\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 + \Delta H_3$ 로 구할 수 있다.

12. 비열과 열 : ③

물과 스테인리스강 용기 모두 가열해야 하므로 $(4.2 \times 450 + 0.50 \times 500) \times 75 = 160500\text{ J}$ 이다. 유숫자 2개로 하고, 단위를 kJ로 환산하면 $1.6 \times 10^2\text{ kJ}$ 이다.

13. 깁스 자유 에너지 변화(ΔG) : ④

일정 온도에서 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 이고, ΔH 와 ΔS 는 일정 온도 범위에서 무시할 수 있어서 일정하다. 그래프에서 $\Delta H > 0$ 이면 y 절편은 양이고, 기울기는 음이며, 기울기는 ΔS 의 부호에 의해 결정된다.

14. 생성열과 반응의 엔탈피 변화 : ①

생성열을 이용해 반응 엔탈피(ΔH)를 나타낼 때, 생성물 생성열 합에서 반응물 생성열 합을 빼면 된다. 문제에서 $\Delta H = 3\Delta H_1 + 4\Delta H_2 - \Delta H_3$ 이다.

15. 반응과 팽창일 : ④

반응에 의해 계가 팽창하는 것은 반응 전보다 반응 후 기체 분자 수가 증가하는 반응이다.

16. 결합 에너지와 반응열 : ②

결합을 끊을 때 들어가는 에너지가 결합 에너지이므로 반응열은 반응물 결합 에너지에서 생성물 결합 에너지를 빼면 된다.

17. 열역학 제3법칙 : ①

열역학 제3법칙에서 절대 영도에서 완전 결정을 이룰 때 엔트로피는 0이다. 기체 A가 모두 한 쪽 구만 선택할 확률은 $1/2$ 을 아보가드로 수만큼 곱한 값이다.

18. 상태 함수와 경로 함수 : ④

온도 변화는 중간 과정과 관계없는 상태 함수이지만, 팽창일은 중간 경로에 따라 달라질 수 있다.

19. 표준 생성 엔탈피(ΔH_f°)와 반응 엔탈피(ΔH) : ②

반응 엔탈피(ΔH)는 생성물의 표준 생성 엔탈피 합에서 반응물의 표준 생성 엔탈피 합을 뺀다.

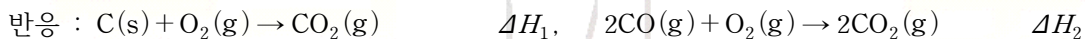
20. q_V 와 q_P : ②

n 몰의 이상 기체에 대하여 $q_V = nC_V\Delta T = n\frac{3R}{2}\Delta T$, $q_P = nC_P\Delta T = n\frac{5R}{2}\Delta T$ 이므로 $\frac{q_V}{q_P} = \frac{3}{5}$ 이다.

21. 등온 가역 팽창 곡선 : ①

$PV = nRT$ 에서 기체가 1몰이고 $P_1V_1 = P_2V_2$, $T = \frac{P_1V_1}{R}$ 이다. \widehat{AB} 와 \widehat{CD} 는 각각 등온 곡선이고 원점에서 멀수록 온도가 높으며, $A \rightarrow C$ 나 $B \rightarrow D$ 는 $\Delta V = 0$ 이므로 팽창일은 0이다.

22. 헤스 법칙 : ③



반응식 : $2C(s) + O_2(g) \rightarrow 2CO(g)$, $\Delta H = ?$ 에서 반응식을 만족하는 반응 엔탈피(ΔH)는 헤스 법칙을 적용해 $2\Delta H_1 - \Delta H_2$ 로 구할 수 있다.

23. 엔트로피 변화와 깁스 자유 에너지 변화 : ⑤

$\Delta S_{\text{전체}} = -\frac{\Delta G}{T}$ 관계이고, 반응이 자발적인 것은 $\Delta S_{\text{전체}} > 0$ ($\Delta S_{\text{계}}$ 가 아니다)이므로 $\Delta G < 0$ 이어야 한다. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 에서 ΔH 와 ΔS 는 일정 온도 범위에서 온도 영향을 거의 받지 않는다. 주위의 엔트로피($\Delta S_{\text{주위}}$)는 $\Delta S_{\text{주위}} = -\frac{\Delta H}{T}$ 이므로 $\Delta H > 0$ 이면 $\Delta S_{\text{주위}} < 0$ 이다.

24. 깁스 자유 에너지 변화(ΔG) : ④

$\Delta G < 0$ 이면 정반응이 자발적이고, 평형에 이르면 $\Delta G = 0$ 이 되며, ΔG 는 비팽창 최대일의 의미를 가진다. 자발적 반응은 정반응을 기준으로 하며 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 이다. 반응의 ΔG° 는 (생성물 ΔG_f°) - (반응물 ΔG_f°)이고, ΔG_f° 는 표준 생성 자유 에너지를 나타낸다.

25. 비열(c (J/g °C))과 열(q) : ①

$q = cm\Delta t = 2 \times 300 \times 5 = 3000$ J이다. 얼음의 비열이 2 J/g °C, 질량이 300 g, 온도 변화(Δt)가 5°C이므로 모두 곱하면 3000 J이다.

26. 계와 주위 : ⑤

고립계는 주위와 물질, 열을 모두 교환하지 않으며, 닫힌계는 물질이 출입하지 못하지만 열은 출입할 수 있다. 열은 항상 고온에서 저온 방향으로만 이동하며, 열린계는 주위와 계 사이에 물질과 열이 모두 출입 가능하다.

27. 표준 생성 엔탈피와 반응열 : ①

반응열은 생성물의 표준 생성 엔탈피의 합에서 반응물의 표준 생성 엔탈피를 빼서 계산한다. $\text{CH}_2 = \text{CH}_2(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 반응에서 반응열은 $-393.5 \times 2 - 241.8 \times 2 - 52.30$ 이다.

28. 표준 반응 엔트로피 : ②

$2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 반응에서 표준 반응 엔트로피는 생성물의 엔트로피 합에서 반응물의 엔트로피 합을 빼면 된다. $2 \times 189 - 131 \times 2 - 205 = -89 \text{ J}$ 이다.

29. 표준 자유 에너지 변화(ΔG°) : ④

반응의 $\Delta G^\circ < 0$ 이면 정반응이 자발적이고, $\Delta G^\circ = 0$ 이면 평형에 이른다. $\Delta G^\circ > 0$ 이면 역반응이 우세함을 뜻하고, 특별히 언급이 없으면 ΔG° 는 온도가 25°C 임을 말한다. ΔH° , ΔS° 는 온도에 따라서 영향을 받지 않는 것으로 간주하고, 자발적으로 진행되는 온도는 $T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ}$ 로 계산한다. ΔG° 는 생성물의 표준 생성 자유 에너지 변화(ΔG_f°) 합에서 반응물의 표준 생성 자유 에너지 변화 합을 빼서 계산한다.

30. 자유 에너지 변화의 의미 : ①

자발적 반응은 $\Delta S_{\text{전체}} = -\frac{\Delta G}{T} > 0$ 에서 $\Delta G < 0$ 이며, 절대 온도는 $T > 0$ 이고, 절대 온도는 음일 수 없다. $\Delta S_{\text{전체}} = \Delta S_{\text{계}} + \Delta S_{\text{주위}}$ 이므로 자발적 반응이 $\Delta S_{\text{계}} > 0$ 일 필요는 없다. $\Delta G > 0$ 이어도 정반응보다 역반응 속도가 빠를 뿐이고 정반응 속도가 0은 아니며, 계의 기체 분자 수가 증가하면 엔트로피가 증가한다.

6. 분자 궤도함수 이론

[연습 문제 해설과 답]

1. 반결합 궤도의 전자 수 : ③

N_2 의 반결합 궤도 전자는 σ_{2s}^* 에 2개가 있고, O_2 의 반결합 궤도 전자는 σ_{2s}^* 에 2개, π_{2p}^* 에 2개가 들어 있다.

2. 분자의 전자 상태 : ①

Born-Oppenheimer 근사에서는 전자 상태를 연구할 때 핵들은 정지해 있다고 가정하며, 어떤 이원자 분자의 바닥 상태에서 전자가 결합성 궤도함수(bonding-orbital)에 6개 그리고 반결합성(antibonding) 궤도함수에 4개 들어 있는 경우 이 분자의 결합 차수는 $\frac{6-4}{2}=1$ 이다. 동핵 이원자 분자 궤도함수들은 일반적으로 원자 궤도함수의 일차 결합을 이용하여 근사적으로 설명할 수 있고, 물(H_2O) 분자에서 산소 원자의 1s 궤도함수는 비결합성 궤도함수로 사용된다.

3. p 오비탈과 σ_{2p} , π_{2p} MO 생성 : ①

핵 간 축은 z축이고 σ_{2p} 와 σ_{2p}^* 는 두 개의 $2p_z$ 오비탈로 이루어지고, 총 4개의 $2p_x$, $2p_y$ 오비탈로 π_{2p} 2개와 π_{2p}^* 2개가 만들어진다. 2주기 이원자 분자는 MO가 원자가 전자 오비탈의 LCAO로 이루어지며, 총 8개까지 만들어질 수 있다.

4. 분자의 자기성과 MO : ③

상자기성 분자는 MO에서 홀전자를 가지고 있다. B_2 의 MO에서 π_{2p} 에 홀전자 2개가 있고, O_2 의 MO에서는 π_{2p}^* 에 2개의 홀전자를 가지고 있다.

5. 결합 차수 : ②

결합 차수는 $\frac{(\text{결합 전자 수}) - (\text{반결합 전자 수})}{2}$ 이므로 1주기 2원자 분자나 이온의 $\sigma_{2s}(2)\sigma_{2s}^*(1)$ 이면 결합 차수가 0.5이다.

6. 결합력 크기 : ④

결합 차수가 작을수록 결합력(결합 에너지) 감소가 일어나며, O_2^{2-} 의 결합 차수가 1이다.

7. $\sigma_{2p} < \pi_{2p}$ 인 분자 : ④

σ_{2p} 가 π_{2p} 보다 먼저 배열되는 것은 원자 번호 8 이상인 분자로 O_2 , F_2 이다.

8. 이핵 이원자 분자의 MO : ②

전기 음성도가 큰 원자의 오비탈 에너지 준위가 낮으며, 반결합 궤도함수는 원자의 오비탈보다 에너지 준위가 높아지므로 MO_2 , MO_5 와 MO_6 이다.

9. N_2 의 AO와 MO : ②

질소 원자(N)의 원자가 전자 AO는 $2s^2 2p^3$ 이고, 질소 분자(N_2)의 MO는 $\sigma_{2s}(2)\sigma_{2s}^*(2)\pi_{2p}(4)\sigma_{2p}(2)$ 이다. N_2 의 결합 차수는 3이고, 전자 하나를 제거할 때 N_2 에서는 N보다 낮아진 σ_{2p} 에서 제거해야 하므로 에너지가 더 들어간다. 질소 원자는 홀전자 때문에 상자성이고, 질소 분자는 모두 짝진 전자로서 반자성이다.

10. 결합 차수와 결합 에너지 : ③

결합 차수가 클수록 결합 에너지가 크므로 결합 차수를 괄호에 표시하면, $\text{N}_2^{2+}(2)$, $\text{N}_2^+(1.5)$, $\text{N}_2(3)$, $\text{N}_2^-(2.5)$, $\text{N}_2^{2-}(2)$ 와 같다.

11. 2주기 동핵 이원자 분자와 이핵 이원자 분자의 MO : ①

원자의 핵 간 축은 z축으로 $2p_z$ 로부터 σ_{2p} 를 만들 수 있다. 결합에 주로 영향을 주는 원자의 오비탈은 원자가 전자의 오비탈이고, 반결합 전자를 제거하면 결합 차수가 증가한다. 전기 음성도가 클수록 원자 오비탈의 에너지 준위가 낮다.

12. N_2 와 O_2 의 MO : ②

N_2 에서 MO 순서는 σ_{2s} , σ_{2s}^* , π_{2p} , σ_{2p} , π_{2p}^* , σ_{2p}^* 이고, O_2 는 마지막에 반결합 홀전자를 2개 가지고 있다.

13. S_2 의 MO : ③

S_2 의 MO는 O_2 와 같은 족 원소이므로 유사한 MO를 나타낸다. 결합 전자 수가 8개, 반결합 전자 수가 4개이므로 결합 차수는 2이고, 마지막의 반결합 전자가 2개의 홀전자로 상자성이다.

14. 뷰타다이엔의 π MO : ①

σ 결합은 편재 오비탈, π 결합은 비편재 오비탈로 설명하고, 탄소 간에는 중간에 단일 결합을 가지고 있다. 모든 탄소는 sp^2 혼성 오비탈이고, 4개의 π MO 중 π_1 , π_2 는 결합 오비탈이고, π_3 , π_4 는 반결합 오비탈이다.

15. 임의의 2주기 이원자 분자의 MO : ③

결합 차수는 결합 전자 수에서 반결합 전자 수를 빼고 2로 나눈다.

16. 수소 분자의 MO : ③

수소 분자에서 결합 오비탈은 핵 간 축에 마디가 없고, 반결합 오비탈은 마디가 있다. 결합 오비탈은 핵 간 축에 보강 간섭으로 전자 발견 확률이 증가하며, 반결합 오비탈은 상쇄 간섭을 하는데, 축퇴 오비탈은 에너지 준위가 같은 오비탈이 여러 개 있을 때를 가리킨다.

17. MO의 전자 배열 : ④

π_{2p} 또는 π_{2p}^* 의 오비탈 수는 2개씩이므로 최대 4개의 전자가 수용될 수 있다.

18. 원자가 전자가 6인 원소 : ④

원자가 전자가 6개이므로 X_2^+ 의 MO는 $6 \times 2 - 1 = 11$ 이고, X_2 가 가진 12개의 원자가 전자 중 하나가 제거되었고 이것은 결합 오비탈에 있는 전자이므로 X_2^+ 의 결합 차수는 2.5이다.

19. N_2 와 O_2 의 MO : ⑤

N의 이온화 에너지는 $2p^3$ 중 한 전자를 제거하는 것이고, N_2 의 이온화 에너지는 $2p$ 보다 에너지가 낮아진 σ_{2p} 에서 전자를 제거하는 것이므로 이온화 에너지는 $N < N_2$ 관계이다. MO에서 반결합 오비탈은 MO_2 와 MO_5 , MO_6 이고, MO를 만드는 AO가 8개이므로 MO도 8개 생성된다. 파울리 배타 원리와 훈트 규칙은 원자와 분자 전자 배열 모두에 적용된다. 그래프에서 N 원자 준위는 (1), (3)이고 N_2 의 에너지 준위 MO는 (2)이다.

20. 이원자 분자의 자기성 : ①

상자기성인 분자는 B_2 이고 MO 중 $\pi_{2p}(2)$ 에 배열된 2 전자는 훈트 규칙에 따라 두 개의 π 오비탈에 배열되므로 홀전자가 2개이다. C_2^{2-} , CO, NO^+ 는 10개의 전자가 짝진 배열로 반자기성이고, O_2^{2-} 는 12개의 전자가 마지막에 $\pi_{2p}^*(4)$ 로 배열되어 짝진 전자이며 반자기성이다.

21. NO의 MO : ③

NO에 배열되는 마지막 전자가 $\pi_{2p}^*(1)$ 이므로 상자기성이고 이것을 제거하면 결합수가 2.5에서 3으로 증가한다. 원자의 에너지 준위는 전기 음성도가 큰 원소가 더 낮으며, NO의 반결합 전자 수는 σ_{2s}^* 에 2개, π_{2p}^* 에 1개이므로 3개이다. 결합 차수는 $\frac{8-3}{2} = 2.5$ 이다.

22. 오존의 구조 : ④

오존의 각 산소 원자는 sp^2 혼성 오비탈을 가지고, 중앙 산소는 1쌍의 비공유 전자쌍을 가지고 있다. 중앙 산소의 형식 전하는 +1이고, 오존은 공명 구조를 가져 이중 결합과 단일 결합의 중간 구조를 가지고 있다. 원자가 전자 중 혼성 오비탈을 점유하는 전자가 14개이고 4개의 전자는 π MO를 점유한다.

23. 벤젠의 혼성 오비탈과 π 전자 : ②

벤젠(C_6H_6)은 탄소 원자가 sp^2 이고, 각 탄소의 p 오비탈 전자 6개가 π 전자 6개를 만든다.

24. OF의 MO : ⑤

OF의 원자가 전자 수 합은 $6+7=13$ 개이고, 이것의 MO는 $\sigma_{2s}(2)\sigma_{2s}^*(2)\sigma_{2p}(2)\pi_{2p}(4)\pi_{2p}^*(3)$ 이므로 결합 차수는 1.5이다. MO는 에너지 준위가 $\sigma_{2p} < \pi_{2p}$ 이고, 반결합 전자는 5개이며, π_{2p} 전자가 4개 π_{2p}^* 전자가 3개이다.

25. σ 결합과 π 결합 : ⑤

σ 결합은 핵 간 축에서 이루어지고, π 결합은 핵 간 축을 벗어난 곳에서 이루어진다. π 결합은 $p-p$ 오비탈 겹침뿐만 아니라, $p-d$, $d-d$ 오비탈 겹침에서도 형성될 수 있다. 핵 간 축은 z 축이므로 p_z-p_z 오비탈 겹침은 σ 결합을 형성할 수 있다. 오비탈 겹침에서 p_x-p_x , p_y-p_y 의 경우 π 결합이 생성된다.

26. 3주기 이원자 분자의 자기성 : ⑤

Si_2 : $\sigma_{3s}(2)\sigma_{3s}^*(2)\pi_{3s}(4)$, P_2 : $\sigma_{3s}(2)\sigma_{3s}^*(2)\pi_{3s}(4)\sigma_{3s}(2)$, Cl_2 : $\sigma_{3s}(2)\sigma_{3s}^*(2)\pi_{3s}(4)\sigma_{3s}(2)\pi_{3p}^*(4)$ 이므로 반자기성이고, S_2 : $\sigma_{3s}(2)\sigma_{3s}^*(2)\pi_{3s}(4)\sigma_{3s}(2)\pi_{3p}^*(2)$ 에서 π_{3p}^* 의 두 전자는 홀전자이므로 상자성이다.

27. HCO_3^- 의 성질 : ②

양성자는 산소와 결합해 있고, 나머지 두 산소 원자와 탄소가 결합한 부분은 공명 구조를 가지며 전자가 비편재화한다. 탄소의 혼성 오비탈은 sp^2 이고, HCO_3^- 는 산과 염기에 모두 반응하는 양쪽성 물질이다.

28. 1주기 이원자 분자나 이온 : ④

$\sigma_{1s}(2)\sigma_{1s}^*(2)$ 와 같은 경우는 결합 차수가 0이며, 총 전자가 4개인 분자나 이온은 존재할 수 없다.

29. 결합 차수와 결합 에너지, 결합 길이 : ③

결합 차수가 클수록 결합 에너지는 증가하며, 결합 길이는 짧아진다. 결합 차수 계산은 결합 전자 수에서 반결합 전자 수를 빼서 2로 나눈 값이고, 홀전자 수를 배제할 이유는 없다.

30. 결합 오비탈과 반결합 오비탈의 퍼텐셜 에너지 : ④

결합 오비탈의 에너지 변화는 (A), 반결합 오비탈의 에너지 변화는 (B)와 같다. 결합 에너지는 가장 안정한 위치인 (C)에서 0까지의 차이로 결정되고, 가장 안정한 결합 길이는 r_0 이다. 수소 원자는 서로 관여하지 않는 관계인 에너지가 0인 경우이다.