

II. 열역학 개론

1. ΔG° 과 평형상수와의 관계
2. ΔG° 과 ΔH° , ΔS° 사이의 관계
3. 에너지 Diagram의 해석: 속도론적 생성물과 열역학적 생성물

1. ΔG° 과 평형상수와의 관계

(1) 평형상수의 정의

$aA + bB \leftrightarrow cC + dD$ 일 때, 평형상수 K_{eq} 는 아래와 같이 정의된다.

$$K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$K_{eq} > 1$ 이면 정반응이 우세하고, $K_{eq} < 1$ 이면 역반응이 우세하다.

(2) ΔG° 과 평형상수와의 관계

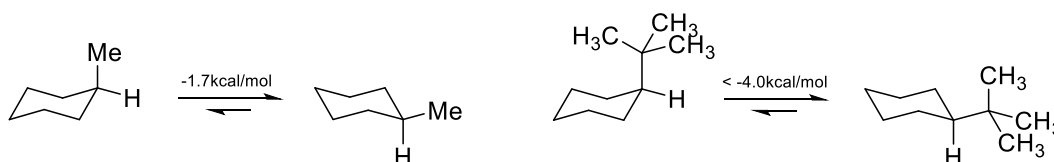
반응의 자발성을 나타내는 값인 ΔG° 과 K_{eq} 상관관계는 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -2.303RT \log K \approx -1.4 \log K \quad (\text{단, } T = 298\text{k일 때})$$

$\Delta G^\circ < 0$ 이면 $K_{eq} > 1$ 이 되며, 따라서 정반응이 우세한다.

$\Delta G^\circ > 0$ 이면 $K_{eq} < 1$ 이 되며, 따라서 역반응이 우세한다.

(3) ΔG° 를 통한 평형상수의 예측(예시)



2. ΔG° 과 ΔH° , ΔS° 사이의 관계

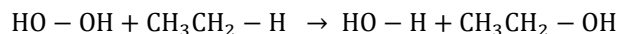
(1) ΔH° 계의 열출입량과 결합 해리 에너지(Bond Dissociation Energy, BDE)

1) BDE: 결합이 균등하게 분해(Homolysis)되기 위해 필요한 에너지 (Tip! **Hess's Law**에 따라서 설령 다른 방식으로 결합이 형성, 분해 되더라도 BDE 값은 **동일**하다)

2) BDE의 경향성 (단위는 kcal/mol)

평범한 결합						강한 결합			약한 결합			X-X 결합
C-C-H	100	C-C	81	C-O	79	RO-H	110		C-Si	69		H ₂ N-NH ₂
C=C-H	110	C=C	145	C=O	173	Ph ₃ P-O	136		C-Br	67		HO-OH
C≡C-H	132	C≡C	198			Si-F	141		C-I	57		F-F

3) 예시문제 – 대량으로 알코올 만들기



끊어진 결합 :

형성된 결합 :

전체 ΔH° 변화 :

ΔH° 는 반응계의 열출입을 나타내는 지표이다.

$\Delta H^\circ < 0$ 이면, 열이 방출된다(발열반응=Exothermic).

$\Delta H^\circ > 0$ 이면, 열이 흡수된다(흡열반응=Endothermic).

강한결합이 _____ 하고, 약한 결합이 _____ 반응은 대부분 자발적이다.

(2) ΔS° 무질서도의 변화량의 변화량 판단 - 전체적인 경향성

생성물의 수가 반응물의 수에 비하여 증가하면, $\Delta S^\circ > 0$ 이다.

생성물의 수가 반응물의 수에 비하여 감소하면, $\Delta S^\circ < 0$ 이다.

(생성물과 반응물 사이에 수 변화가 없다면 $\Delta S^\circ \approx 0$ 이다.

(3) ΔG° 과 ΔH° , ΔS° 사이의 관계

반응의 자발성과 열출입 및 무질서도 사이에는 다음의 관계식이 성립한다.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

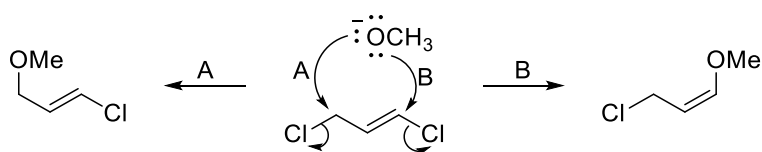
상기 식을 분석하여 아래와 같은 결론을 도출할 수 있다.

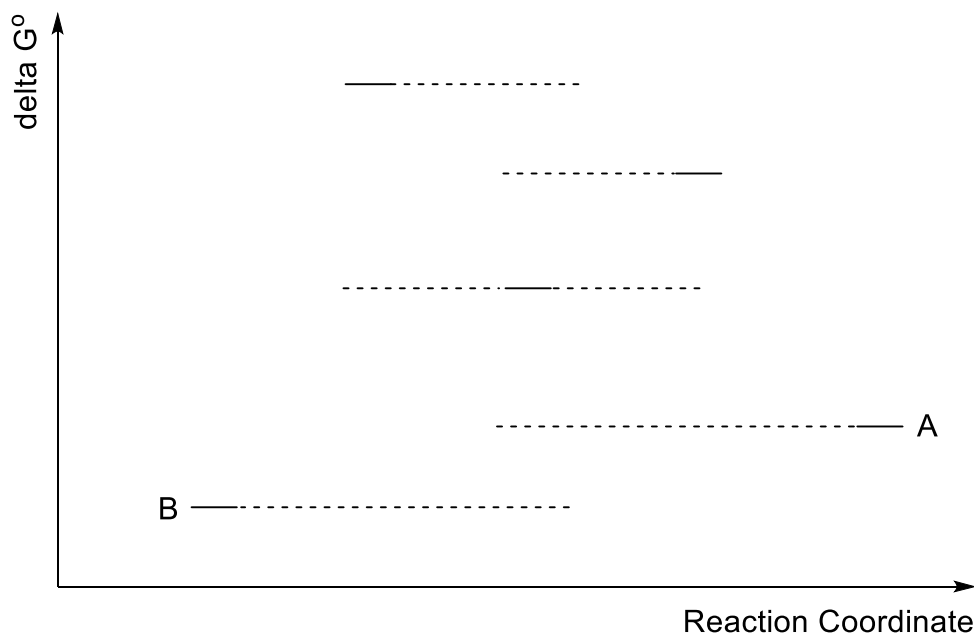
$\Delta H^\circ < 0$ (발열반응)이고 $\Delta S^\circ > 0$ (반응결과 전체 분자수가 증가할 때) $\Delta G^\circ < 0$ (자발적)이다.

온도가 증가할수록 ΔS° 의 영향력이 증가한다. 고온에서는 총 분자 수가 증가하는 반응이 일반적으로 우세하다. 반면 반응 전 후 분자수의 변화가 없는 경우에는 ΔH° 의 영향이 지배적이다. 결론적으로는 강한결합이 더 많이 남게 되는 것이다. (다만 모두 강한 결합이 되는 데 얼마나 시간이 필요한 지는 별개의 문제이다.)

3. Energy Diagram의 해석: 속도론적 생성물과 열역학적 생성물

Reaction Coordinate(반응좌표)의 변화에 따른 ΔG° 의 변화를 나타낸 Diagram이다. 이하 반응을 예시로 세부 사항을 살펴보자.





속도론적인 생성물이란 먼저 형성되는 생성물을 의미하며, _____이 안정한 생성물이 속도론적 생성물이다.

반면 열역학적 생성물이란 열역학적으로 더 안정한 생성물을 의미한다. _____ 값을 기준으로 판단한다. 속도론적인 생성물과 열역학적인 생성물은 같을 수도 있으며 다를 수도 있다.