



<2014학년도 고려대 수시 화학논술 A>

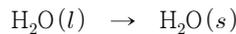
▣ 다음 제시문을 읽고 논제에 답하시오.

<가>

화학자들은  $A + B \rightarrow C + D$ 와 같은 화학 반응식으로 묘사할 수 있는 화합물의 변환 및 이들 간의 평형에 관심을 가진다. 어떤 화학반응이 자발적인지 아닌지는 자유에너지의 변화  $\Delta G$ 에 의해 결정되므로, 화학자가 새로운 반응을 고안할 때  $\Delta G$ 의 크기와 부호를 미리 아는 것이 중요하다. 예를 들어, 니켈(Ni) 금속은  $50^\circ\text{C}$ 에서는 일산화탄소(CO)와 반응하여 자발적으로  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 를 형성하는데,  $126.8^\circ\text{C}$ (절대 온도  $400\text{K}$ )에서 반응의  $\Delta G$ 가 0이 되므로 이  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 의 형성 반응은  $126.8^\circ\text{C}$  미만에서만 진행시켜야 한다.

<나>

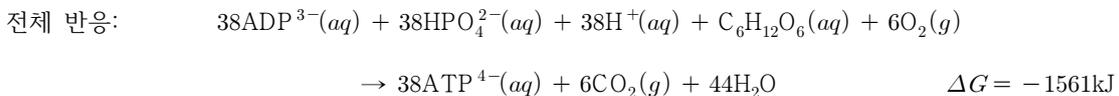
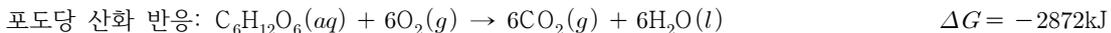
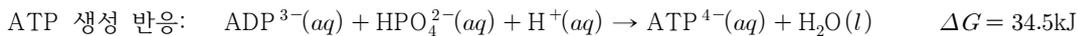
물질의 상태 변화는 자유에너지의 변화  $\Delta G$ , 엔탈피의 변화  $\Delta H$ , 엔트로피의 변화  $\Delta S$ , 평형상수  $K$  값들의 크기와 부호를 고려하면 쉽게 이해되는 경우가 많다. 예를 들어, 1기압에서 액체 상태인 물은  $0^\circ\text{C}$  이하로 온도를 낮추면 아래 반응식에 따라 고체 상태인 얼음이 된다.



이 반응의  $\Delta H$ 와  $\Delta S$ 는 모두 음수이고, 온도가 낮아짐에 따라 음의  $\Delta G$ 는 그 절댓값이 점점 더 커지게 된다.

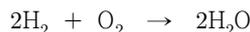
<다>

자유에너지의 변화  $\Delta G$ 가 양인 반응의 경우에도 음의  $\Delta G$ 를 지니는 다른 반응과 짝을 지음으로써 원하는 반응이 일어나게 유도할 수 있다. 예를 들면, 생체의 에너지 저장 분자인 ATP가 ADP로부터 생성되는 반응의  $\Delta G$ 의 부호는 양이므로 자발적으로 일어나지 않는다. 그러나 이 반응을 자발적인 생체 내 포도당의 산화 반응과 짝을 지으면 포도당 한 분자의 산화를 이용하여 38개의 ATP 분자를 생성할 수 있다.



<라>

상온에서 수소분자는 산소분자와 자발적으로 반응하여 물 분자를 만든다.



이 반응의 역반응인 물 분해 반응은 당연히 상온에서 비자발적이다. 현재 수많은 화학자들이 태양광에너지를 이용하여 물을 분해하고 수소를 얻는 새로운 기술을 개발하고 있다. 이 새로운 기술은 식물이 태양광에너지를 이용하여 이산화탄소와 물로부터 포도당을 합성하는 광합성을 모방한 것이다.



◎ 제시문 <가>, <나>를 참고하여 답하시오.

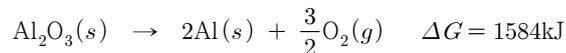
[문제 1] 제시문 <나>에서 언급된 반응의  $\Delta H$ 와  $\Delta S$ 가 모두 음수인 이유를 설명하시오.

[문제 2] 제시문 <나>에서 언급된 반응의 경우 온도가 낮아짐에 따라  $\Delta G$ 의 절댓값이 더 커지는 이유를  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  간의 관계를 이용하여 논술하시오. 이 반응의  $\Delta H$ 와  $\Delta S$ 는 온도의 변화에 영향을 받지 않는다고 가정하시오.

[문제 3] 제시문 <가>에서 언급된 반응  $\text{Ni}(s) + 4\text{CO}(g) \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{CO})_4(g)$  에서  $\Delta H^\circ$ 의 절댓값이 160kJ로 측정되었다. 이 반응의  $\Delta H$ 와  $\Delta S$ 는 온도의 변화에 영향을 받지 않는다고 가정하고, 226.8°C(절대온도 500K)에서  $\Delta G$ 의 값을 구하시오. (단,  $\Delta H$ 의 부호에 유의하시오.)

◎ 제시문 <가>, <다>, <라>를 참고하여 답하시오.

[문제 4] 알루미늄(Al)은 상온에서 산소와 반응하여 순식간에 산화알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )을 형성한다. 그 역반응은 양의  $\Delta G$  값을 가지므로 자발적이지 않다.



제시문 <다>의 예와 같이 위의 알루미늄(Al) 산화 반응과 아래의 반응을 짝을 지어, 산화알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )과 탄소(C)를 반응시켜 금속 알루미늄(Al)을 생성하는 것이 가능한지 논술하시오.



[문제 5] 제시문 <라>에서 태양광에너지는 물 분해 반응이 상온에서 자발적으로 일어나게 하는데 중요한 역할을 한다. 태양광에너지의 유무가 물 분해 반응에 끼치는 영향을 열역학적 관점에서( $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  간의 관계를 이용하여) 간단히 논술하시오.



# 해설 및 예시답안

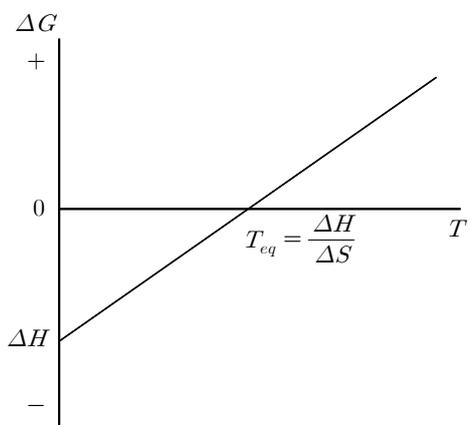
sciholic@SCIPEDIA

[문제 1]

- ①  $H_2O(l) \rightarrow H_2O(s)$ : 액체 상태인 물 분자 간 수소결합 형성을 통해 육각고리형 결정을 이루게 됨(평균적 수소결합의 수가 증가함).
- ②  $\Delta H < 0$ : 물 분자 간 수소결합을 형성하며 에너지를 방출하고 안정화 됨.
- ③  $\Delta S < 0$ : 물 분자의 (병진 및) 회전 운동에너지가 감소하며 수소결합에 의한 격자에너지로 전환됨, 즉 여분의 엔트로피(에너지를) 방출함. or 액체에서 고체로 상전이가 일어나며 무질서도가 감소함(단순 답, 이마저도 못쓰면 허당...).

[문제 2]

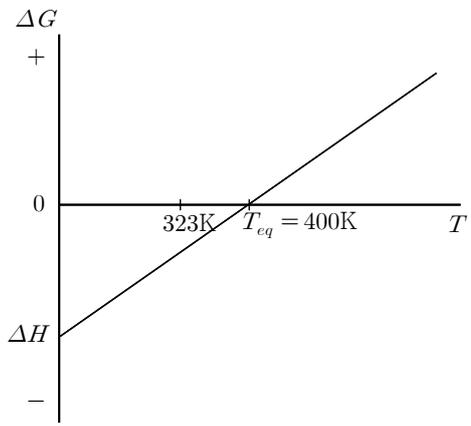
- ① 문제 1의 내용을 참조하여...
  - ②  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 에서,  $\Delta H < 0$ 이고  $(-)\Delta S > 0$ 이므로 그래프로 도시하면 다음과 같다. 이때  $T_{eq}$ 는  $\Delta G(T) = 0$ 인 상태로, 어느 점에 해당한다.
  - ③  $T < T_{eq}$ 인 경우, 즉  $T_{eq} = 273K(0^\circ C)$ 보다 온도가 내려가면  $\Delta G(T) < 0$ 이며 그 값은 음(-)으로 그 크기가 커진다.
  - ④ 따라서  $T (< T_{eq})$  값이 작아지면  $|\Delta G|$ 는 커진다.
- ※ 단, 온도 변화에 따른  $\Delta H$  및  $\Delta S$ 의 크기 변화는 무시할 정도로 작다.



[문제 3]

- ① 제시문 <가>의 내용을 참조하면,  $Ni(s) + 4CO(g) \rightleftharpoons Ni(CO)_4(g)$  반응은  $50^\circ C$ (약  $323K$ )에서 자발적으로 진행되므로  $\Delta G(323K) < 0$ 이고,  $126.8^\circ C$ ( $400K$ )에서는 평형에 도달하여  $\Delta G(400K) = 0$ 임을 알 수 있다.
  - ② 위와 같은 관계를 고려하면  $\Delta G(T < 400K) < 0$ ,  $\Delta G(T = 400K) = 0$ ,  $\Delta G(T > 400K) > 0$ 이므로, 다음과 같이 도시할 수 있다.
  - ③ 문제에서  $|\Delta H| = 160kJ/mol$ 이므로,  $\Delta H = -160kJ/mol$ 로 이 반응은 발열과정에 해당한다.
  - ⑤  $\Delta G(400K) = 0$ 이므로,  $T = 400K$ 에서,  

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = -0.4kJ/mol \cdot K$$
이다.
  - ⑥ 따라서  $\Delta G(500K) = -160kJ/mol - (500K) \times (-0.4kJ/mol \cdot K) = 40kJ/mol > 0$ 이고,  $T = 500K$ 에서 이 반응은 자발적으로 진행되기 어렵다.
- ※ 단, 온도 변화에 따른  $\Delta H$  및  $\Delta S$ 의 크기 변화는 무시할 정도로 작다.

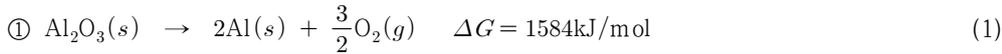


김세영과 김태환의 과학논술

Do Scipedia!

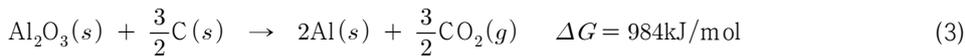


[문제 4]

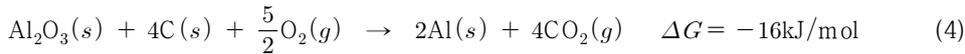


② 논제의 요구와 제시문 <다>의 내용처럼, 위 두 반응을 짝지어 금속 알루미늄(Al)을 얻기 위한 반응은 다음과 같은 두 가지 형태가 가능하다.

③ 첫째, (1)식 + (2)식  $\times \frac{3}{2}$ 의 경우 전체 반응식은 다음과 같다.



④ 둘째, (1)식 + (2)식  $\times 4$ 인 경우에는 다음과 같다.



⑤ 그런데, 첫 번째 (3)식의 경우  $\Delta G > 0$ 이므로 비자발적 반응에 해당하고, 두 번째 (4)식의 경우에는  $\Delta G < 0$ 인 자발적 반응에 해당한다.

⑥ 따라서 산화알루미늄으로부터 금속 알루미늄을 자발적으로 얻기 위해서는 두 번째 반응과 같은 짝지음을 통해 (4)식과 같은 반응을 유도하는 방법을 활용해야 한다.

⑦ 종합하여 보면 산화알루미늄의 환원반응이 자발적( $\Delta G < 0$ )으로 진행되기 위해서는  $\Delta G_T = \Delta G_{(1)} + n \times \Delta G_{(2)} < 0$ 이어야 하므로,  $n \geq 4$ 인 조건을 만족하면 된다.

[문제 5]

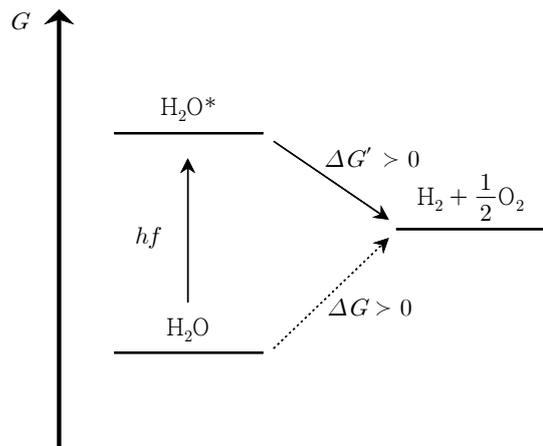
① 제시문 <라>를 참고하면,  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ 와 같은 물의 분해 반응은 상온에서 자발적으로 일어나기 어려움을 알 수 있다. 이때 이 반응은  $\Delta H > 0$ 이고,  $\Delta S > 0$ 인 과정에 해당한다. 즉  $\Delta G > 0$ 인 비자발적 반응이다.

②  $\Delta H = \sum H^\circ_{\text{생성물}} - \sum H^\circ_{\text{반응물}} = \left( \Delta H^\circ_{\text{H}_2} + \frac{1}{2} \Delta H^\circ_{\text{O}_2} \right) - \Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = -\Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} > 0$ 이다. (이때 홑원소 물질인  $\text{H}_2$ 와  $\text{O}_2$ 의 표준생성엔탈피는 0이고, 반응물인  $\text{H}_2\text{O}$ 는 H와 O간 공유결합을 형성하여 안정화 되므로  $\Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} < 0$ 이다.)

③ 물 분자 1mol로부터 총  $\frac{3}{2}$ mol의 기체 분자를 형성하므로,  $\Delta S > 0$ 이다.

④ 태양광에너지를 이용하여 물의 광분해를 진행시키면 상온에서도 자발적 물 분해 반응이 일어난다.

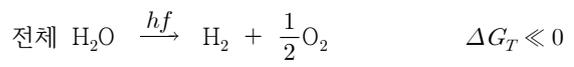
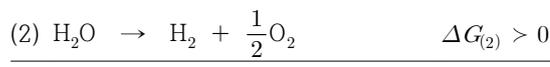
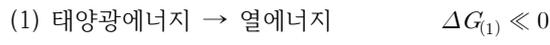
태양광에너지가 물 분자에 흡수될 경우, 태양광에너지는 물 분자의 열운동(병진, 회전, 진동)에너지로 전환된다. 그 결과 물 분자의 에너지 상태가 높아지면서 분자 내 O-H 결합이 끊어지고, 그 과정에서 새로이 H-H 및 O=O 결합이 형성되며 여분의 에너지는 수소 및 산소 기체의 열운동에너지로 전환된다. 결국 이 과정에서 태양광에너지는 분자의 열운동에너지를 전환되며 분산된다. 즉 '태양광에너지  $\rightarrow$  열에너지'로의 전환을 통해 엔트로피를 증가시키고, 이 에너지 전환 과정을 물 분해 과정과 짝지음으로써 '물의 광분해 반응'의 전체 자유에너지를 감소시키는 결과를 낳게 한다.



위와 같은 물의 광분해 과정을 모식적으로 나타내면 다음과 같다. 이때 태양광에너지를 흡수하지 않을 경우 ( $\Delta G > 0$ )에 비해 태양광에너지를 흡수하면 물의 분해가 자발적으로 진행될 수 있다( $\Delta G' < 0$ ).

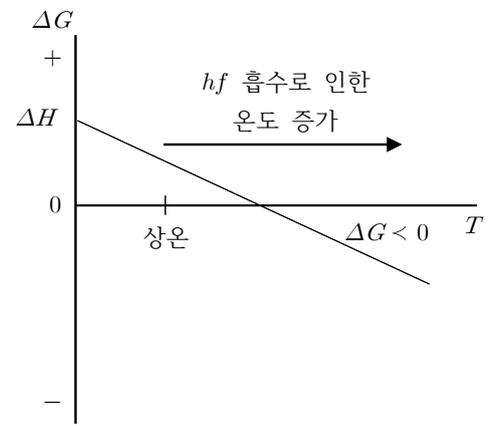


이와 같은 과정을 '짜지음' 반응의 원리로 단순화 하면



로도 설명 가능하다.

⑤ 한편, 오른쪽 그래프와 같이 위의 내용을 온도 상승 효과로 설명하는 것도 가능하다.



cf. 물의 분해 과정이 활성화에너지가 너무 큰데 태양광을 흡수하면 활성화에너지를 쉽게 극복할 수 있다는 관점은 열역학적 자발성과는 무관하고, 오히려 속도론적 자발성에 대한 논의가 된다.