

## NO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 사이의 평형에서 압력의 영향에 관한 실험의 문제점 분석 및 개선

강응규 · 강성주\*

<sup>1</sup>공항공고등학교

한국교원대학교 화학교육과

(2003. 2. 11 접수)

## An Analysis and Improvement of the Experiment about the Effect of Pressure on the Equilibrium of the NO<sub>2</sub> - N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> System

Eung-Gyu Kang<sup>1</sup> and Seong-Joo Kang\*

<sup>1</sup>Konghang High School, Seoul 157-850, Korea

Department of Chemistry Education, Korea National University of Education, Chungbuk 363-791, Korea

(Received February 11, 2003)

**요 약.** 이 연구에서는 2NO<sub>2</sub> ⇌ N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>계의 평형에 미치는 압력의 영향을 색깔 변화를 통해 관찰하는 실험과 관련하여 고등학교 화학교과서와 일반화학교과서에 나타난 내용을 분석하고, 교과서에 제시된 실험 방법을 개선하는 데 목적을 두고 있다. 연구 결과, 2NO<sub>2</sub> ⇌ N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>계를 압축시킬 때 부피 감소에 따른 NO<sub>2</sub> 농도 증가 요인을 무시하고 적 감색이 옅어지는 것으로 기술하고 있고, 압축 시 일어나는 현상들의 원인을 해석하는 데 오류가 있었다. 따라서 이론적인 연구를 토대로 2NO<sub>2</sub> ⇌ N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>계를 압축할 때 일어나는 색깔 변화와 온도 변화를 정량적으로 측정하여 비교함으로써 올바른 해석을 제시하였다. 또한, 2NO<sub>2</sub> ⇌ N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>계의 압축 시, 부피 감소에 따른 NO<sub>2</sub> 농도 증가 효과를 배제하고 순수한 평형 이동에 따른 색깔 변화만을 관찰할 수 있는 개선된 실험 방법을 제시하였다.

**주제어:** 평형 이동, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 압력의 영향

**ABSTRACT.** The purpose of this research was to analyze and improve the experiment, observing the color change under compression on the equilibrium of 2NO<sub>2</sub> ⇌ N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> system, described in high school and general chemistry textbooks. Chemistry textbooks described that the reddish brown color got lighter on the compression of 2NO<sub>2</sub> ⇌ N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> system. This misinterpretation was due to no consideration of NO<sub>2</sub> concentration increase by the volume decrease. In order to propose a correct interpretation, the changes of color and temperature on compression were quantitatively measured and compared with theoretical studies. In addition, an improved experiment, excluding the effect of NO<sub>2</sub> concentration increase, was proposed to observe only the color change of the net equilibrium shift.

**Keywords:** Equilibrium Shift, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Effect of Pressure

### 서 론

#### 연구의 필요성과 목적

고등학교 화학 II 교과 과정 중에서 화학 평형은 학생들이 이해하기 어려워하는 단원 중의 하나로 화학 평

형의 개념을 설명하기 위해 여러 가지 실험, 모형, 컴퓨터 시뮬레이션을 이용한 동영상들이 개발, 연구되어지고 있다.<sup>1</sup> 화학 평형의 이동을 시각적으로 보여주기 위한 방법들도 다양하게 연구되어 왔는데, 그 중 2NO<sub>2</sub> ⇌ N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ΔH° = -57.2 kJ)계는 온도나 압력의 변화에

따라 쉽게 평형이 이동하기 때문에 매우 유용하고 효율적인 방법으로 현재까지도 많은 고등학교 교과서나 대학 교재에서 다루어지고 있다.

그런데,  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$  계를 이용한 실험은 온도에 의한 평형 이동을 설명하는데 있어서는 뚜렷한 색깔 변화 때문에 매우 유용한 방법이지만, 압력에 의한 평형 이동을 설명하는데 있어서는 실제 실험 결과와 기존의 교과서나 실험서에서 제시하고 있는 색깔 변화가 다르기 때문에 교사가 정확한 지식을 갖고있지 않으면 혼란을 초래하기 쉽다. 즉,  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$  계를 압축시키면 압축 직후 적갈색이 진해졌다가 시간이 지나면서 옅어지지만 압축 전에 비해서 진한 적갈색이 인어지는데, 고등학교 화학교과서와 일부 일반화학 교재에서는 압축 전에 비해 적갈색이 옅어지는 것으로 기술하고 있다. 이에 대해 Yang<sup>2</sup>은  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$  계에 압력을 가하면 부피 감소에 의해  $\text{NO}_2$ 의 농도가 증가하여 색깔을 진하게 하는 효과와 함께 평형이  $\text{N}_2\text{O}_4$  쪽으로 이동하여 색깔을 옅게 하는 효과가 동시에 나타나는데, 부피 변화에 의한 효과가 평형 이동에 의한 효과보다 크다고 하였다. 또한, 같은 굵기의 주사기에 적갈색을 띠는  $\text{Br}_2$ 을 넣은 것을 비교 시료로 하여 압축 시의 색깔을 비교하면 평형 이동이 일어나지 않는  $\text{Br}_2$ 에 비해  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$  계의 색깔이 상대적으로 옅게 나타나므로 평형의 이동을 색깔 변화로 관찰할 수 있다고 하였다.

한편,  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$  계를 다루고 있는 일반화학 교재들은  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$  계의 압축 직후 적갈색이 진해지는 것은 부피 감소 때문이며, 시간이 지나면서 다시 옅어지는 것은 압력에 의한 평형 이동 현상으로 설명하고 있다. 반면, Leeson<sup>3</sup>은 이론적인 접근을 통해 평형의 이완시간 (relaxation time,  $\tau$ )이  $10^{-6}$  초 정도이고 압축 시에 열이 발생하기 때문에 압축 직후에 적갈색이 진해지는 것은 부피 감소와 열 때문이며, 다시 옅어지는 것은 계가 다시 냉각되면서 일어나는 온도에 의한 평형 이동이라고 지적하고 있다.

따라서, 이 연구에서는 고등학교 화학교과서와 일반화학 교재의 내용을 분석하고, Leeson의 이론적 해석을 실험을 통해 규명하고자 하며,  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$  계를 이용한 실험의 개선 방안을 모색하고자 한다.

## 연구 내용 및 방법

### 연구내용

1. 현행 제6차 및 제7차 교육과정에 의한 고등학교 화

학II 교과서와 일반화학 교재에 제시된  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$  계의 압력에 따른 평형이동에 관한 실험 내용과 결과 및 설명을 분석한다.

2.  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$  계에 압력을 가할 때 일어나는 색깔과 온도의 변화를 정량적으로 측정하여, 올바른 해석을 제시한다.

3. 교과서에 제시된  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$  실험의 개선 방안을 모색한다.

### 분석 대상 교과서

이 연구에서는 12종의 제6차 교육과정 고등학교 화학 II 교과서와 5종의 제7차 교육과정 고등학교 화학 II 교과서 그리고 4종의 일반화학 교재를 분석 자료로 하였다.<sup>4-7</sup> 이 연구에 사용된 교과서의 종류와 약어는 다음과 같다.

#### ① 6차 교육과정 화학 II(12종)

- 6A 고려서적(이윤주 외 2인, 2000)
- 6B 교학사(오제직 외 3인, 1997)
- 6C 금성출판사(김시중 외 4인, 1999)
- 6D 형설출판(송호봉 외 1인, 2000)
- 6E 지학사(박기원 외 1인, 1997)
- 6F 두산동아(소현수 외 4인, 1996)
- 6G 청문각(여수동 외 3인, 2000)
- 6H 동아서적(정규준 외 2인, 2000)
- 6I 박영사(박태규 외 2인, 2000)
- 6J 교학사(이원식 외 3인, 2000)
- 6K 천재교육(유규환 외 1인, 1997)
- 6L 한샘출판(최병순 외 3인, 1998)

#### ② 7차 교육과정 화학 II(5종)

- 7A 금성출판사(서정쌍 외 6인, 2002)
- 7B 대한교과서(이덕환 외 7인, 2002)
- 7C 중앙교육진흥연구소(유규환 외 5인, 2002)
- 7D 청문각(여수동 외 7인, 2002)
- 7E 천재교육(김희준 외 5인, 2002)

#### ③ 일반화학교재(4종)

- UA *Chemical Demonstrations* (Shakhashiri, 1985)<sup>4</sup>
- UB *General Chemistry* (Atkins, 1989)<sup>5</sup>
- UC *Chemistry* (Zumdahl & Zumdahl, 2000)<sup>6</sup>
- UD *Chemistry* (Brown et al., 2000)<sup>7</sup>

## 실 험

### 시약 및 시료

실험에 사용한 NO<sub>2</sub> 기체는: 고등학교 화학교과서나 고등학교 화학실험과 관련된 연구 문헌<sup>8-10</sup>에서 일반적으로 제시하고 있는 진한 질산과 구리의 반응을 이용하여 준비하였다. 고순도의 NO<sub>2</sub> 기체를 얻기 위하여 기존의 방법을 개선하였다.<sup>11</sup>

### 색깔의 정량적 비교

2NO<sub>2</sub> ⇌ N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 계를 압축시켰을 때, 색깔이 순간적으로 진해졌다가 다시 옅어지기 때문에 압축 전과 압축 후 일정 시간이 흘렀을 때의 색깔의 진하기를 육안으로 비교하기는 쉽지 않다. 대안으로서는 같은 크기의 두 개의 주사기에 NO<sub>2</sub> 시료를 넣고 하나는 압축하지 않고 다른 하나는 압축하면서 두 주사기의 색깔을 비교하는 방법을 사용할 수 있다.

이 연구에서는 2NO<sub>2</sub> ⇌ N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 계의 압축 전후의 색깔을 정량적으로 비교하기 위해 색깔을 수치화 할 수 있는 장치를 Fig. 1과 같이 고안하여 사용하였다.

이 장치는 NO<sub>2</sub>가 가시광선 영역 전반에서 강하게 흡수하는 반면 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 가시 광선을 흡수하지 않으므로,<sup>12</sup> 가시광선의 양을 측정하는 조도계(INS DX-100)를 이용하여 구성하였다. 이 장치에서 광원은 꼬마 전구(6.5 V, 150 mA)를 사용하였으며, 광원의 열에 의한 온도 상승을 최소화하기 위해 광원을 주사기로부터 6 cm 거리에 설치하였고, 압축 시 주사기 밖으로의 기체 누출을 막기 위해 피스톤 표면에 실리콘 그리스를 칠하였다. 주사기는: 학교 실험실에서 일반적으로 사용하는 50 mL 유리 주사기를 이용하였으며, 주사기, 광센서, 광원은 외부의 빛의 영향을 받지 않도록 두꺼운 종이로 제작한

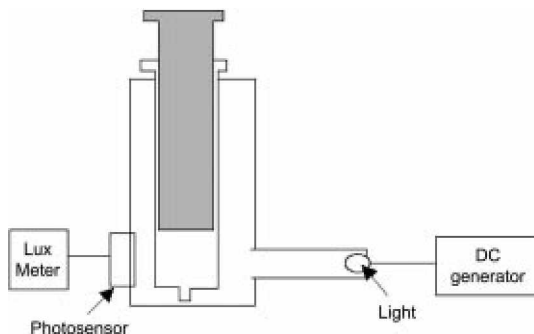


Fig. 1. Instrument for the measurement of lux.

틀에 맞추어 연결하였다. 시료의 조도 측정은 NO<sub>2</sub> 40 mL가 들어있는 주사기를 실험 장치에 넣고 직류 전원 장치의 전압을 6.5 V로 조정 한 후 조도를 측정 한 다음, 기체의 부피를 1/2로 압축한 후 계가 평형에 도달하였을 때(조도가 변하지 않을 때) 다시 조도를 측정하였다.

### 압축 시의 온도 변화 측정

계를 압축시킬 때 발생하는 열은 쉽게 주위로 빠져나가기 때문에 일반적인 온도계로는 온도 변화를 정확히 측정하기 어렵다. 따라서, 이 실험에서는 기체의 온도를 측정하는데 사용하는 온도 변화에 대해 반응성이 큰 열전쌍(thermocouple, DIER DE K-type)을 이용하였으며, 실험 장치는 Fig. 2와 같다. 피스톤은 테프론 재질로 제작하였다. 실험은 평형 이동이 일어나지 않는 공기를 비교 시료로 하여, 같은 크기의 두 주사기에 각각 공기와 NO<sub>2</sub> 시료를 40 mL씩 넣고 부피를 반으로 압축시켰을 때 최고 온도를 측정하였다.

온도 측정은 동일 시료에 대해 여러 번 압축을 반복 하면서 측정하였으며, 이 때 온도 상승폭에 0.3 ~ 0.5 °C 정도의 편차가 있는데, 이것은 기체를 압축시키는 속도가 매 실험마다 약간씩 달랐던데 주된 요인이 있는 것으로 생각된다.

### 실험 방법의 개선

고등학교 화학 교과서나 일반화학 교재에 제시된 실험 방법은 2NO<sub>2</sub> ⇌ N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 계를 압축할 때 색깔의 변화를 주사기의 측면에서 관찰하는데, 이 경우에는 부피 감소에 따른 NO<sub>2</sub> 농도 증가 효과를 배제시킬 수 없어

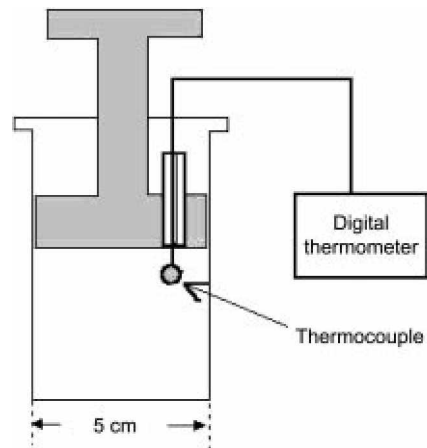


Fig. 2. Instrument for the measurement of temperature.

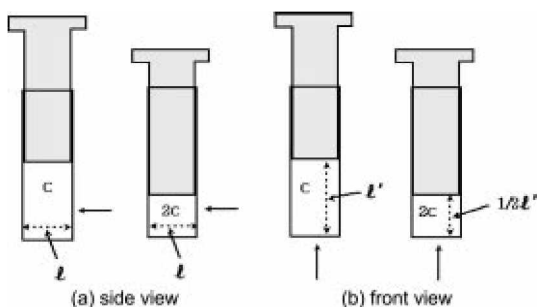


Fig. 3. Dependence of absorption by the view direction.

평형 이동으로 예상한 결과와 반대로 나타나게 된다. 하지만 색깔 변화를 피스톤을 압축하는 방향에서 관찰한다면 부피 감소에 따른  $\text{NO}_2$  농도 증가 효과를 배제시킬 수 있고, 평형 이동에 따른 색깔 변화만을 관찰할 수 있게 된다. 즉, 세를 압축하여 부피가 감소할 때, Fig. 3의 (a)와 같이 측면에서 관찰할 경우는 시료층 통과하는 빛의 통과길이( $l$ )에는 변화가 없고 농도가 2배로 증가하기 때문에, Beer의 법칙  $A = \epsilon cl$ 에서 흡광도  $A$ 가 2배로 증가하여 적갈색이 2배로 진해진다. 반면 Fig. 3의 (b)와 같이 피스톤을 압축하는 방향에서 관찰하면 농도가 2배로 증가하는 반면에 통과길이는 2배 감소하기 때문에 부피 감소에 의한 흡광도의 변화는 생기지 않게 된다.

이러한 원리를 이용하여 실험 방법을 개선하기 위해 Fig. 4와 같은 장치를 제작하였다. 그림에서 실린더는 육안으로 색깔 변화를 관찰하기 위해 유리로, 피스톤은

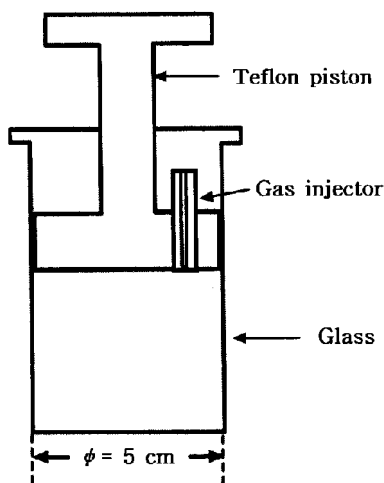


Fig. 4. The improved instrument.

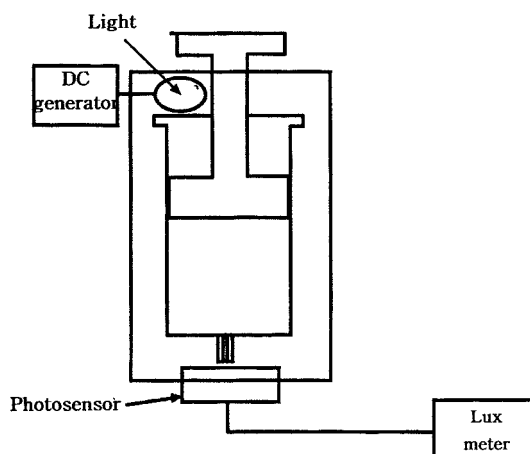


Fig. 5. The measurement of lux from front view.

기체 주입구를 만들고 또한 색깔 변화의 관찰을 용이하게 하기 위해 테프론으로 제작하였다. 또한, 압축 시 기체의 누출을 막기 위해 피스톤에 실리콘 O-ring을 부착하였으며 실험 시에는 피스톤의 원활한 움직임과 기체의 누출을 방지하기 위해 실리콘 그리스를 칠하였다.

Fig. 5는 피스톤을 압축하는 방향에서 조도를 측정하기 위해 고안한 장치로, 주사기의 실린더와 피스톤은 조도 측정을 위해 투명한 유리로 제작하였고, 실린더 위에 광원(코마 전구, 6.5 V, 150 mA)을 고정시키고 광센서를 실린더 밑에 고정시켰다. 시료의 조도 측정은 Fig. 1의 장치를 이용한 실험과 동일하게 하였다.

## 연구 결과 및 논의

### 교과서 분석

제6차 및 제7차 교육 과정 교과서에서  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$  계를 이용한 탐구 활동 내용과 탐구 활동에서 관찰되는 결과를 조사하여 Table 1에 정리하였다.

제6차 교육 과정에서는 7종(6A, 6G) 교과서에서  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$  계를 이용한 탐구 활동을 다루고 있고, 제7차 교육 과정에서는 5종 모두가  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$  계를 이용한 탐구 활동을 다루고 있으며, 이들 대부분은 공통적으로 압축 시에는 적갈색이 없어지는 결과를 제시하고 있다. 또한, 탐구 활동을 다루지 않고 있는 5종의 교과서(6H~6L) 중 3종(6H, 6I, 6J)의 교과서는 압력에 따른 평형 이동 현상을 설명하기 위해  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$  계를 이용하고 있으며, 공통적으로 압축 시에 적갈색이 없어지는 것으로 기술하고 있다. 따라서, 수업 시간에

Table 1. Inquiry activities of the effect of pressure on the equilibrium in the 2NO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> system

Textbook	Experimental Method	Results
6A	Compression of the NO <sub>2</sub> - N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> mixture and observation of color change	The color of the system becomes lighter
6B	"	"
6C	"	The color of the system becomes colorless
6D	"	"
6E	"	No result presentation
6F	Compression of the airNO <sub>2</sub> - N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> mixture and observation of color change	The color of the system becomes lighter
6G	"	"
6H-6J	No inquiry activity	
7A	Compression of the NO <sub>2</sub> - N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> mixture and observation of color change	The color of the system becomes lighter
7B	"	"
7C	"	"
7D	"	"
7E	"	No result presentation

Table 2. Description of the 2NO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> system in general chemistry textbooks

Description	Textbook
The color becomes lighter as the pressure of the system increases	UA, UB
The color becomes darker right after compression as the volume of the system decreases	UA ~ UD
The color becomes dark, then light due to the equilibrium shift as a function of pressure	UA ~ UD

담구 활동을 하는 경우 실제로 관찰되는 현상과 다르기 때문에 교사, 학생 모두 혼란을 겪을 수 있는 문제점이 있다. 또한, 담구 활동을 다룬 교과서의 경우, 압축 직후에 적갈색이 진해지는 현상을 다루고 있지 않기 때문에 실제 탐구 활동에서 교사가 정확한 지식을 갖고 있지 않을 경우 학생들에게 혼란을 초래할 수 있는 문제점이 있다.

한편, 20여종의 일반 화학 교재 및 실험서 중 2NO<sub>2</sub> ⇌ N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>계의 압력에 따른 색깔 변화를 다룬 4종의 교재의 내용을 분석한 결과를 Table 2에 정리하였다.

4종 모두 압축 직후 색깔이 진해지는 현상의 원인을 부피의 감소로만 보고 있으며, 다시 색깔이 옅어지는 것을 압력에 의한 평형 이동 현상으로 설명하고 있다. 특히 UA와 UB는 새로운 평형에 도달한 후의 색깔이 압축 전보다 옅어진다고 기술하고 있다.

**압력에 따른 색깔 변화의 정량적 비교**

2NO<sub>2</sub> ⇌ N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>계의 부피를 반으로 압축할 때 일어나는 색깔 변화를 정량적으로 비교하기 위해 Fig. 1의 장치를 이용하여 조도를 측정된 결과를 Table 3에 나타내었다.

조도가 108 lux에서 93 lux로 감소한다는 것은 계의 적갈색이 진해진다는 것을 의미하므로 Table 3의 결과

Table 3. The change of lux before and after compression

Before	After
108	92-94

로부터 2NO<sub>2</sub> ⇌ N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>계에 압력을 가하면 적갈색이 진해진다는 사실을 알 수 있다. 이러한 결과는 고등학교 화학교과서에 제시된 내용과 상반된다. 압력을 가하면 적갈색이 진해지는 것은 압축 시에 압력의 증가에 따른 평형 이동에 의한 NO<sub>2</sub> 농도의 감소보다는 압축에 따른 부피의 감소에 의한 NO<sub>2</sub> 농도의 증가 효과가 더 크다고 설명할 수 있다.

**압축 시의 온도 변화**

이상기체가 단열 가역적인 압축을 할 때 일이 행해지고 이 일에 의해 계의 온도 변화가 일어나게 된다. 이때 온도와 부피간에는 다음과 같은 식이 성립된다.<sup>5</sup>

$$T_i T_f^{\gamma} - T_f T_i^{\gamma} = c - \frac{C_{v,m}}{R} \quad (1)$$

(i): 처음 상태, f): 최종 상태, C<sub>v,m</sub>은 일정 부피에서의 몰 열용량)

식 (1)을 변형하면 다음 식 (2)이 얻어진다.

Table 4. Variation of temperature (°C) on compression

Sample	Initial	Maximum	Increment
Air	26.6	30.6 ~ 30.9	4.0 ~ 4.3
NO <sub>2</sub>	26.6	31.6 ~ 32.1	5.0 ~ 5.5

$$T_f \neq T_i \left( \frac{P_f}{P_i} \right)^{\gamma} \quad (2)$$

일원자 기체의 경우  $C_{V,m} = 3R/2$ , 비선형 다원자 기체의 경우  $C_{V,m} = 3R$ 이다.  $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$  계를 평형 이동이 일어나지 않는 이상 기체로 가정하고 298 K에서 부피를 1/2배로 단열 가역 압축시킨다고 할 때 식 (2)을 이용하여 온도 변화를 계산해보면  $T_f = 298 \cdot 2^{1.3} = 375.5$  K = 102.5 °C로 약 77.5 °C의 온도 상승이 있게 된다. 한편, Leenson은  $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$  계의 평형 이동을 고려하여 1/2부피로 압축 시 13 K 정도의 온도 상승이 있을 것으로 예측하였다. 그러나 실제 실험에서는 가역 과정도 아니고 단열 과정도 아니기 때문에 이론적인 계산보다는 작은 온도 상승이 있을 것으로 예상할 수 있다.

Table 4는 공기와  $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$  계를 1/2 부피로 압축할 때 일어나는 온도 변화를 측정할 것으로, 단열 가역 압축 과정으로 가정하여 예상한 온도 변화보다는 매우 작지만 주목할만한 온도 상승이 일어났으며, 평형 이동이 일어나지 않는 공기보다  $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$  계에서 온도 상승폭이 크게 나타난 것을 알 수 있다.

온도 변화에 관한 실험 결과에서 공기보다 열용량이 큰  $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$  계(공기의  $C_p$ 는  $29.25 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , NO<sub>2</sub>의  $C_p$ 는  $37.62 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의  $C_p$ 는  $77.24 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )에서 온도 상승폭이 약간 크게 나타났는데, 만약  $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$  계의 열용량이 공기와 같다고 가정한다면  $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$  계의 온도 상승은 11.2 ~ 12.4 °C 정도로 공기보다 약 3배정도 온도 상승폭이 크게 된다. 여기서 온도 계산은 NO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 열용량이 온도에 무관하다고 가정하고  $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$  계의 열용량은 압축 직후의 조성비를 고려한 NO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 평균 열용량 ( $65.74 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )을 이용하였다. 이와 같이 공기보다 온도 상승폭이 크다는 것은  $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$  계의 압축에 의한 온도 상승 외에 다른 온도 상승 요인 즉, 발열 반응(N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 생성)이 일어났다는 것을 의미한다. 따라서, 압축 직후에 압력에 의한 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>쪽으로 평형 이동과 계의 온도 상승에 의한 NO<sub>2</sub>쪽으로 평형 이동의 경쟁 관계로 해석 할 수 있다.

### 평형 조성 계산을 통한 실험 결과의 해석

$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$  계의 평형상수는 보통 다음 식과 같이 나타낸다.

$$K_p = \frac{P_{N_2O_4}^2}{P_{NO_2}^2} \quad (3)$$

일정 온도에서  $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$  계가 평형 상태에 있을 때, 계의 조성은 식 (3)과  $P_i = P_{NO_2} + P_{N_2O_4}$  관계를 이용하여 유도한 식 (4)에 의해 쉽게 구할 수 있다.

$$P_{NO_2} = \frac{(K_p^2 - 4K_p P_i)^{1/2} - K_p}{2} \quad (4)$$

$$P_{N_2O_4} = P_i - P_{NO_2} \quad (5)$$

그런데  $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$  계의 압축 시에 평형 이동이 일어나 계의 전체 압력을 부피 변화로부터 쉽게 알 수 없으므로, Leenson은 압축 후의 계의 평형 조성을 계산하기 위해 이상 기체 방정식을 이용하여 다음과 같은 식을 유도하였다.<sup>2</sup>

$$n_o = n(NO_2) + 2n(N_2O_4) \quad (6)$$

( $n_o$ : 계에 NO<sub>2</sub>만이 존재한다고 가정했을 때의 NO<sub>2</sub>의 몰 수)

$$P_{NO_2} = \frac{(K_p^2 + 8RTK_p n_o / V)^{1/2} - K_p}{4} \quad (7)$$

$$P_{N_2O_4} = \frac{4RTn_o / V - (K_p^2 + 8RTK_p n_o / V)^{1/2} + K_p}{8} \quad (8)$$

위 온도 변화 실험에서 얻어진 결과로부터 식 (4) - (8)을 사용하여 초기, 압축 직후, 최종 평형 상태에서의 조성을 계산할 수 있다. 각 상태에서의 조성을 계산하기 위해서는 먼저 각 온도에서의 평형 상수  $K_p$  값을 알아야 한다. 여러 온도에서  $K_p$  값을 측정하여  $K_p$ 의 온도 의존성에 관한 식을 얻고자 하는 시도들이 있어왔는데,<sup>13-15</sup> 여기서는 Leenson이 열역학 자료를 이용하여 유도한 식인  $K_p = \exp(21.13 - 6880/T)$ 를 이용하였다.

우선 초기 평형(압축 전)의 NO<sub>2</sub>의 부분 압력  $P_{NO_2}$ 는 식 (4)을 이용하여 구하고, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 부분 압력  $P_{N_2O_4}$ 는 초기 평형 상태의 전체 압력  $P_i$ 가 1 atm이므로 식 (5)을 이용해서 구하며, 이 때의 NO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 몰수는 두 기체를 이상 기체로 가정하여  $PV = nRT$  관계를 이용하여 구하였다. 실험에서 40 mL의 시료를 사용했으므로 초기 평형에서의 부피  $V = 0.04$  L가 된다. 한편 1/2부피

Table 5. Compositions at initial state, right after compression and final state

Condition	T (K)	P (atm)		n (mol)	
		NO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	NO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Initial state	299.6	0.328	0.672	5.33 · 10 <sup>-4</sup>	1.09 · 10 <sup>-4</sup>
Right after	304.8	0.578	1.412	4.62 · 10 <sup>-4</sup>	1.13 · 10 <sup>-4</sup>
Final state	299.6	0.478	1.433	3.89 · 10 <sup>-4</sup>	1.17 · 10 <sup>-4</sup>

(0.02 L)로 압축한 직후와 최종 평형 상태에서의 NO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 부분 압력은 식 (7)과 식 (8)을 이용해서 구하며 이 때  $n_0$ 는 식 (6)을 이용해 구할 수 있다. 즉, 압축 전의 NO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 몰수  $n(\text{NO}_2)$ 와  $n(\text{N}_2\text{O}_4)$ 는 각각 0.000533 mol과 0.00109 mol이므로  $n_0 = 0.000533 \text{ mol} \cdot 2 + 0.00109 \text{ mol} = 0.00271 \text{ mol}$  이 된다. 각 상태에서의 조성을 계산한 결과는 Table 5에 정리하였다.

Cher<sup>16</sup>는 초음속 흡수 방법(supersonic absorption method)을 이용하여  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ 계의 역반응의 속도 상수를 측정하였는데, 25 °C에서  $1.7 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ 로 매우 빠르게 진행된다고 하였다. 정반응인 NO<sub>2</sub>가 결합하는 반응의 활성화에너지는 0 kJ/mol로 역반응보다 훨씬 더 빠르며,<sup>12</sup> 속도 상수와  $K_p$  값을 이용하여 25 °C에서의 이완시간 ( $\tau$ ) 평형이 깨졌다가 다시 새로운 평형에 도달하는 시간을 구하면 약  $10^{-6}$ 초가 된다.<sup>3</sup> 또한 Borrell *et al.*<sup>17</sup>도 laser pulse photolysis 실험에서  $\tau$ 가 대략  $10^{-6}$ 초대가 된다고 하였다.

$\tau$ 가  $10^{-6}$ 초 정도로 매우 짧은 것을 감안하면 압축 직후에 압력에 의한 평형 이동과 온도 상승에 의한 평형 이동이 완결되었다고 볼 수 있다. 따라서, Table 5에서 초기 평형 상태와 압축 직후의 조성을 비교해보면 NO<sub>2</sub>의 몰수는 감소하고 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 몰수는 증가하였으므로 압축 직후에는 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>쪽(발열 반응)으로 평형 이동이 일어났으며, 이것은 공기를 압축할 때 보다  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ 계 들 압축했을 때 온도 상승폭이 더 크게 나타난 결과와 일치한다. 결론적으로 압축 직후에는 압력과 온도에 의한 평형 이동이 경쟁관계에 있는데, 압력에 의한 효과(N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 쪽으로의 평형 이동)가 온도에 의한 효과(NO<sub>2</sub> 쪽으로의 평형 이동)보다 크다고 할 수 있다. 한편, 압력과 온도에 의한 효과를 이론적인 계산을 통해 그 크기를 비교해 볼 수 있는데, 계산 결과는 Table 6에 정리하였다.

우선 압축 직후에 온도는 변하지 않고 부피만 1:2로 감소한다고 가정하면 이때 NO<sub>2</sub>의 몰수는 최종 평형상태와 같은  $3.89 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ 이 되므로  $1.44 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ 의 NO<sub>2</sub> 감소가 생긴다. 반면 압력이 일정한 상태에서 실험

Table 6. Pressure and temperature dependence right after compression

Condition	mol. of NO <sub>2</sub>
Initial state	$5.33 \cdot 10^{-4}$
Compression to half	$3.89 \cdot 10^{-4}$
Temperature rise by 5.2 K	$6.11 \cdot 10^{-4}$

힘에서와 같이 5.2 K의 온도 상승이 일어난다고 가정하면 NO<sub>2</sub>의 몰수는  $6.11 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ 이 되므로  $0.78 \cdot 10^{-4}$ 몰의 NO<sub>2</sub> 증가가 생긴다. 따라서, 압축 직후에는 압력에 의한 효과가 온도에 의한 효과보다 두 배정도 크게 나타남을 알 수 있다.

온도와 압력에 대한 위 실험의 결과는 Leenson이  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ 계의 압축 과정을 이상 기체의 단열 가역 압축 과정으로 가정하고, 계의 압축 시에 계에 행해진 일이 일부는 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 해리에, 나머지는 계의 온도 상승에 사용되는 것으로 하여 압축 직후에 약 13 K 정도의 온도 상승이 있을 것으로 예상한 것과는 차이가 있다. 즉, 이 연구의 결과보다 온도 상승폭이 크고, 압축 직후에는 NO<sub>2</sub>쪽(흡열 반응)으로의 평형 이동이 일어난다는 것을 의미하는데, 이것은 Leenson이 압축 과정을 단열 가역 과정으로 가정하였기 때문에 생겨난 차이로 해석할 수 있다. 13 K의 온도 상승이 일어난다고 가정하고 압축 직후의 조성을 계산해보면 NO<sub>2</sub>의 몰수가 압축 전에 비해 증가하는 결과가 나온다.

한편 계의 적갈색의 진하기를 결정하는 NO<sub>2</sub>의 부분 압을 비교해보면 압축 전의 0.328 atm에 비해 최종 평형 상태에서 0.478 atm으로 더 크므로 압축 전에 비해 압축 후에 적갈색이 더 진하다는 것을 알 수 있다. 따라서,  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ 계의 압축 시에 평형 이동에 의한 NO<sub>2</sub> 농도 감소 효과보다는 부피 감소에 의한 NO<sub>2</sub> 농도 증가 효과가 더 크다고 할 수 있다.

### 실험 방법의 개선의 결과 및 논의

앞의 결과에서 볼 수 있듯이  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ 계의 압

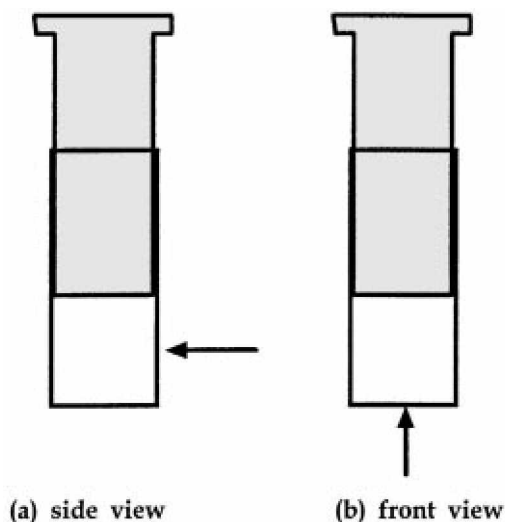


Fig. 6. View direction for the color change.

Table 7. The change of lux before and after compression from front view

Before	Alter
84	95 ~ 97

측 시 부피 감소에 의한  $\text{NO}_2$  농도 증가 효과가 압력에 따른 평형 이동에 의한  $\text{NO}_2$  농도 감소 효과보다 크기 때문에 기존의 방법대로 측면에서 관찰하면 예상과는 반대로 적갈색이 진해지는 결과가 얻어진다. 따라서, 이 연구에서는  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ 계의 압축 시 압축하는 방향으로 관찰하면 부피 감소에 따른  $\text{NO}_2$  농도 증가가 색깔 변화에 미치는 영향을 배제하고 순수한 평형 이동에 의한 색깔 변화를 관찰할 수 있다는 점에 착안하여 Fig. 6과 같은 장치를 제작하였으며, 적갈색이 옅어지는 결과를 육안으로 관찰할 수 있었다.

또한, 색깔 변화를 정량적으로 측정하기 위해 Fig. 6과 같은 장치를 제작하여 조도 변화를 측정하였으며 그 결과는 Table 7과 같다.

예상했던 바와 같이 측면에서 관찰했을 때는 108 lux에서 93 lux로 조도 감소가 있었으나 압축하는 방향에서 관찰했을 때는 조도가 84 lux에서 96 lux로 증가 즉, 적갈색이 옅어지는 결과를 얻을 수 있었다. 따라서, 이 연구에서 개선한 실험 방법을 이용하면  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ 계의 압력에 따른 평형 이동 현상을 색깔 변화로 관찰하고 쉽게 설명할 수 있을 것이다.

## 요약 및 결론

과학 교육에서 탐구활동이나 시범 실험은 반드시 필요한 교수학습 과정이지만 교과서에 제시된 탐구 과정이나 결과에 오류가 있거나, 담당하는 교사가 잘못된 개념을 갖고 있다면 학생들에게 탐구에 대한 부정적인 인식을 심어주거나 오개념을 갖게 하기 쉽다.

고등학교 화학 교과서와 일반화학 교재를 분석한 결과,  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ 계를 압축할 때 압축 전에 비해 압축 후의 색깔이 옅어지는 것으로 실험 결과를 잘못 기술하고 있고, 압축 직후에 적갈색이 진해지는 것은 부피 감소에 의한  $\text{NO}_2$  농도 증가로, 적갈색이 다시 옅어지는 것은 압력에 의한 평형 이동으로 해석하고 있었다.

그러나 이 연구 결과에 따르면, 우선  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ 계의 압축 시 부피 감소에 의한  $\text{NO}_2$  농도 증가 효과가 평형 이동에 의한  $\text{NO}_2$  농도 감소 효과보다 크기 때문에 교과서 내용과는 반대로 적갈색은 진해지는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 실제 탐구 활동을 하는데 있어서 교사와 학생 모두에게 많은 혼란을 가져온다. 따라서, 이 연구에서는 이러한 문제점을 해결하기 위해 실험 방법을 개선하여 적갈색이 옅어지는 결과를 얻을 수 있었다. 즉, 기존의 실험서에 제시된 방법은 계의 압축 시 측면에서 관찰하기 때문에 적갈색의 진하기에 영향을 미치는 부피 감소에 의한  $\text{NO}_2$  농도 증가 효과를 배제할 수 없지만, 압축하는 방향에서 관찰하게 되면 부피 감소 효과를 배제할 수 있어, 평형 이동에 의한 적갈색의 변화만을 관찰할 수 있다.

또한 계의 압축 직후에 적갈색이 진해지는 현상을 해석하는데 있어서는 부피 감소뿐만 아니라 온도 상승에 따른  $\text{NO}_2$  쪽으로의 평형 이동도 고려해야 하며, 압축 직후 적갈색이 진해졌다가 다시 옅어지는 현상은 기존의 내용처럼 압력에 의한 평형 이동이 아니라 가열되었던 계가 냉각되면서 일어나는 온도에 의한 평형 이동으로 보아야 할 것이다.

따라서, 제6차 교과서에 잘못된 기술된 내용의 수정이 시급히 요구되고, 제7차 교과서의 경우 교과서에 제시된 실험을 다른 실험으로 교체하거나, 이 연구에서 개선한 방법으로 대체할 필요가 있다고 생각되며, 고등학교 교사들도  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ 계에 압력을 가할 때 일어나는 현상에 대해 정확한 인식을 갖는 것이 필요하다고 생각한다.



## 인용 문헌

1. Finely, F. N.; Stewart, J.; Yorroch, W. L. *Sci. Educ.* **1982**, *66*(4), 531.
2. Yang, Z. *J. Chem. Educ.* **1993**, *70*(2), 94.
3. Leenson, I. A. *J. Chem. Educ.* **2000**, *77*(12), 1652.
4. Shakhshiri, B. Z. *Chemical Demonstrations, A Handbook for Teachers of Chemistry*; The University of Wisconsin Press: Wisconsin, U.S.A., 1985; Vol. 2, p 167.
5. Atkins, P. W. *General Chemistry International Student Ed.*; Scientific American Books: New York., U.S.A., 1989; p 500.
6. Zumdahl, S. S.; Zumdahl, S. A. *Chemistry*; 5th ed.; Houghton Mifflin Company: New York, U.S.A., 2000; p 643.
7. Brown, T. L.; Lemay Jr., H. E.; Bursten, B. E. *Chemistry*; 8th ed.; Prentice Hall International Inc.: New Jersey, U.S.A., 2000; p 573.
8. Sangster, A. W. *J. Chem. Educ.* **1959**, *36*, A159.
9. Sutton, F. C. *Chemistry*, **1972**, *45*(1), 28.
10. Herron, J. D. *J. Chem. Educ.* **1976**, *53*(6), 374.
11. Kang, E.-G. Un published Master Dissertation: Korea National University of Education: Chungbuk, Korea, 2003.
12. Gray, P.; Yoffe, A. D. *Chem. Rev.* **1955**, *55*, 1069.
13. Roscoe, H. K.; Hind, A. K. *J. Atmos. Chem.* **1992**, *16*(3), 257.
14. Chao, J.; Wilhoit, R. C.; Zwolinski, B. J. *Thermochim. Acta*, **1974**, *10*, 359.
15. Vosper, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *325*(A), 625.
16. Cher, M. *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 2564.
17. Borrel, P.; Cobos, C. J.; Luther, K. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*(15), 4377.