

제6장

열화학: 에너지 흐름과 화학적 변화

6.1 에너지 형태와 상호 변환

6.2 엔탈피: 일정 압력에서 화학적 변화

6.3 열량 측정법: 화학적 혹은 물리적 변화에서 열 측정

6.4 열화학 방정식의 화학량론

6.5 헤스(Hess)의 법칙: 반응식의 ΔH 구하기

6.6 반응의 표준 엔탈피($\Delta H^\circ_{\text{반응}}$)



6.1 에너지의 형태와 상호변환

열역학(Thermodynamics)은 에너지와 에너지의 전환을 다루는 학문이다.

열화학(Thermochemistry)은 화학적 및 물리적 변화에 수반되는 열을 다루는 열역학의 분야이다.

근본 전제

에너지가 한 물체에서 다른 물체로, 전환될 때
일 또는 열의 형태로 나타난다.

관심을 두고 연구할 계(system)를 정의해야 한다; 나머지는 모두
주위(surroundings)가 된다.

계를 구성하는 입자는 자체의 내부에너지(E or U)를 가지고 있다.

그러므로, 계는 내부에너지를 가지고 있다. 변화가 발생하면,
내부에너지도 변한다.



➤ 내부에너지(internal energy, E)

: 계의 입자가 가진 퍼텐셜 에너지와 운동 에너지의 합

➤ 화학반응 : 반드시 물질의 내부에너지 변화가 수반

$$\Delta E = E_{\text{최종}} - E_{\text{초기}} = E_{\text{반응물}} - E_{\text{생성물}}$$

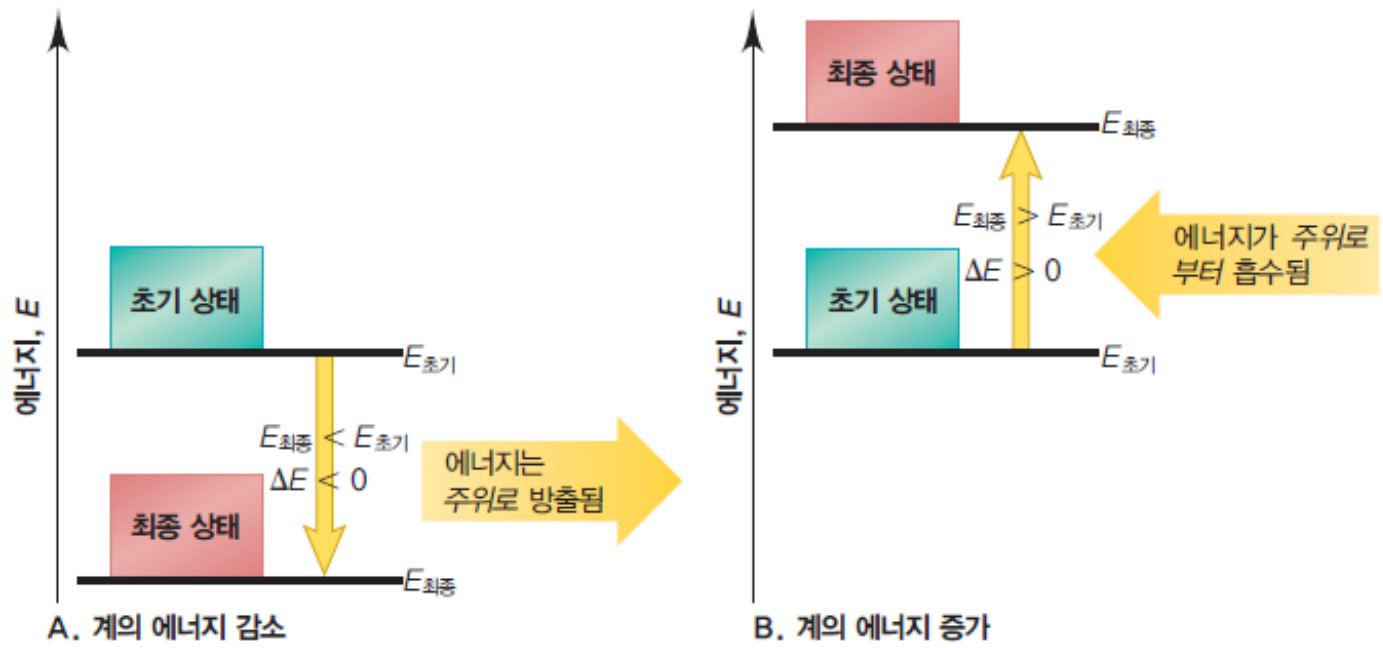


그림 6.1 계와 주위 간 내부 에너지(E) 전달에 대한 에너지 그림.



➤ 열과 일 : 에너지 전달의 두 가지 형태

- 열(heat, q) : 온도차이로 인하여 계와 주위 사이에 전달 되는 에너지
- 일(work, w) : 물체가 힘을 받아 움직일 때 전달되는 에너지

➤ 계의 내부에너지 변화 = 열/일로 전환된 에너지의 합

$$\Delta E = q + w$$

➤ 에너지 전달 부호 : 계의 입장에서 결정(계로 들어오면 : 양, 계에서 나가면 : 음)

표 6.1 q , w 그리고 ΔE 의 부호 규약*

q	+	w	=	ΔE
+ (열 흡수됨)		+ (계에 일을 줌)		+ (에너지 흡수됨)
+ (열 흡수됨)		- (계가 일을 함)		q 와 w 의 크기에 좌우
- (열 방출됨)		+ (계에 일을 줌)		q 와 w 의 크기에 좌우
- (열 방출됨)		- (계가 일을 함)		- (에너지 방출됨)

* q : 계의 관점에서부터.



1) 에너지가 열에 의해서만 전달 : $\Delta E = q + 0$, $w = 0$

- 계가 열을 잃음 ($T_{\text{계}} > T_{\text{주위}}$) : $q < 0$
- 계가 열을 얻음 ($T_{\text{계}} < T_{\text{주위}}$) : $q > 0$

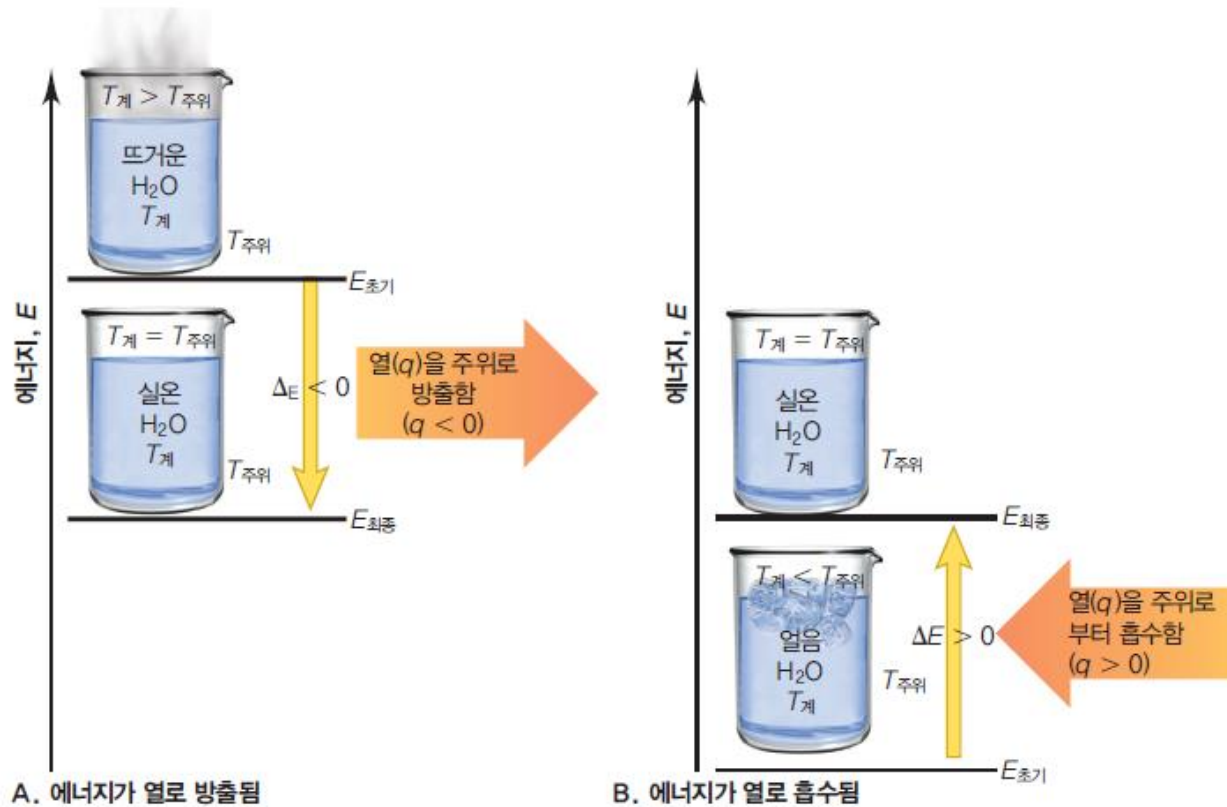


그림 6.2

열로 에너지가 전달되는 두 가지 경우.

2) 에너지가 일에 의해서만 전달 : $q = 0, \Delta E = 0 + w = w$

• 계가 주위로 일(부피 증가)을 해줌(그림 6.3) : $w < 0$

: 수소 기체는 압력-부피 일 (PV 일, 외부압력에 대하여 부피가 변하여 하는 일) 수행

• 계로 주위가 일을 해줌(외부 압력증가, 부피감소) : $w > 0$

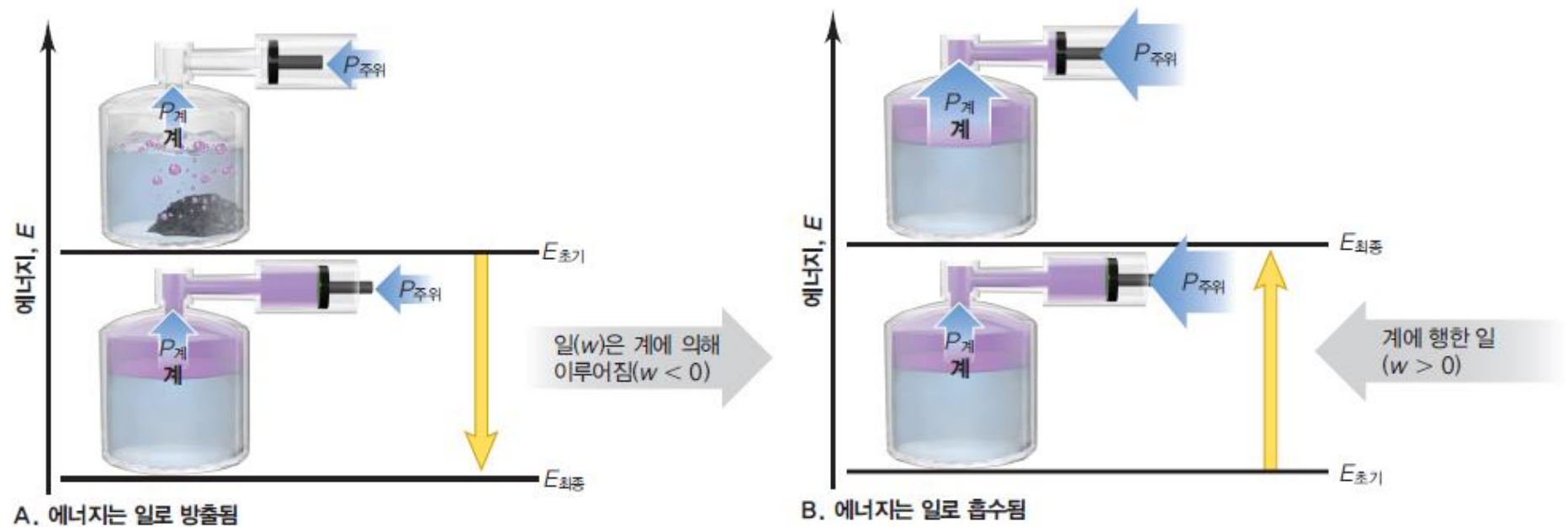


그림 6.3 일로만 에너지가 전달되는 두 가지 경우.



에너지 보존 법칙

열역학 제1법칙은 자연계에서 에너지의 총량은 *일정하다*는 것을 서술한다.

에너지는 보존되며 새롭게 만들어지지도 파괴되어지지도 않는다. 에너지는 열과 (또는) 일의 형태로 이동되어진다.

$$\Delta E_{\text{우주}} = \Delta E_{\text{계}} + \Delta E_{\text{주위}} = 0$$

에너지 단위

에너지 단위 주울 (J).

$$1 \text{ J} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2$$

칼로리는 물 1 그램의 온도를 1°C 올리는데 필요한 에너지 양을 말한다.

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$



예제 6.1**계의 내부 에너지 변화 계산**

문제: 자동차 엔진에서 가솔린이 연소될 때, 방출된 열로 인하여 생성물인 CO_2 와 H_2O 가 팽창하면서, 피스톤을 바깥쪽으로 밀어낸다. 나머지 열은 냉각계통에 의해 식혀진다. 만약 기체의 팽창으로 **451 J**의 일이 피스톤에 행해지고 계가 **325 J**의 열을 주위로 방출한다면, 에너지 변화(ΔE)를 J, kJ, kcal 단위로 계산하라.

풀이:

계 : 반응물과 생성물 주위 : 피스톤, 냉각기, 자동차의 나머지 부분

계가 열을 방출한다. 그러므로 **$q = -325 \text{ J}$**

기체는 팽창하여 피스톤을 밀어내고 계는 주위에 일을 한다 .

$$w = -451 \text{ J}$$

$$\Delta E = q + w = -325 \text{ J} + (-451 \text{ J}) = \boxed{-776 \text{ J}}$$

$$-776 \cancel{\text{ J}} \times \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \cancel{\text{ J}}} = \boxed{-0.776 \text{ kJ}}$$

$$-0.776 \cancel{\text{ kJ}} \times \frac{1 \text{ kcal}}{4.184 \cancel{\text{ kJ}}} = \boxed{-0.185 \text{ kcal}}$$



➤ 상태함수와 에너지 변화에서의 경로 독립성

- **E** : 상태함수, 계의 현재 상태(성분, 부피, 압력, 온도)에만 관련되는 성질
- 어떤 변화에서 **q**와 **w**가 개별적으로 변화해도 ΔE 는 일정
- 열과 일(**q**, **w**) : 경로 함수, 에너지 변화 과정의 경로에 따라 좌우



그림 6.4 계의 에너지 변화에 대한 두 가지 서로 다른 경로.



6.2 엔탈피 : 일정 압력에서 화학적 변화

➤ 엔탈피 변화 : 일정 압력에서 얻거나 잃은 열 (ΔH)

$$w = -P\Delta V$$

- ΔH 는 *일정한 압력에서* 계의 열 변화.

$$H = E + PV$$

H : 엔탈피

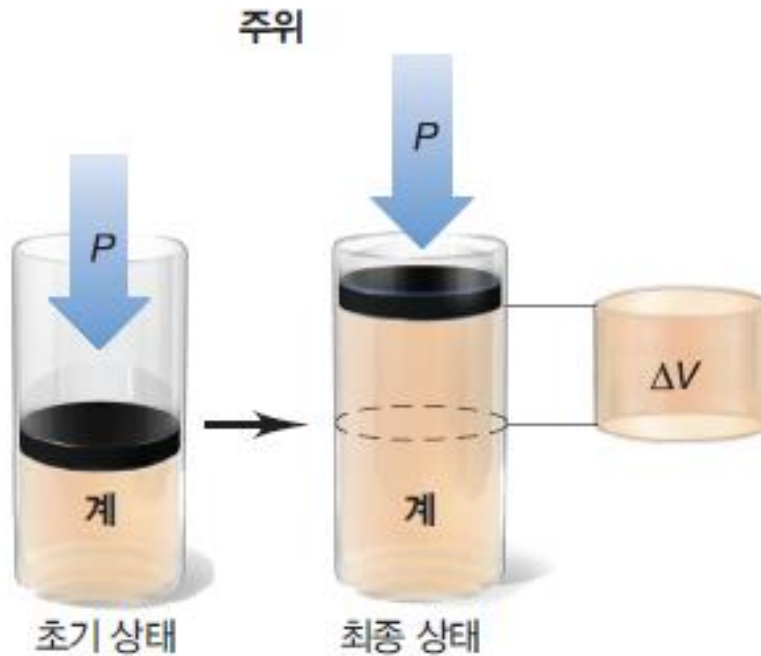
$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

$$q_p = \Delta E + P\Delta V = \Delta H$$

- $\Delta H \approx \Delta E$
 - 기체가 참여하지 않는 반응.
 - 기체의 몰 수가 변하지 않는 반응.
 - 기체의 몰 수가 변하여도 q_p 가 $P\Delta V$ 보다 훨씬 큰 반응.



그림 6.5 압력-부피 일.



대기를 밖으로 밀어내는 팽창하는 기체는 PV 일을 한다. $w = -P\Delta V$

➤ 반응의 엔탈피 변화 = 반응열 (ΔH)

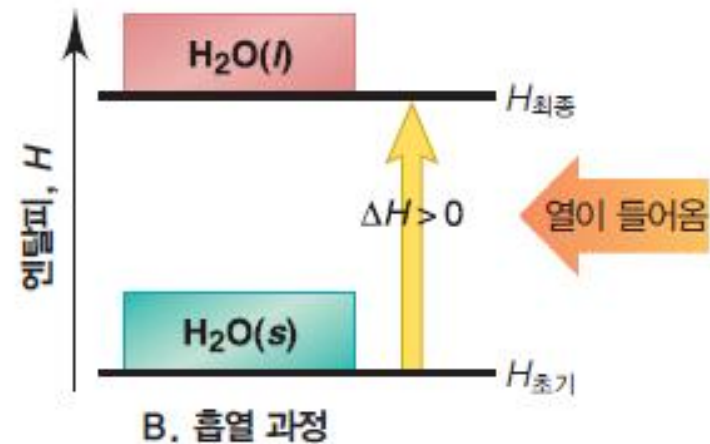
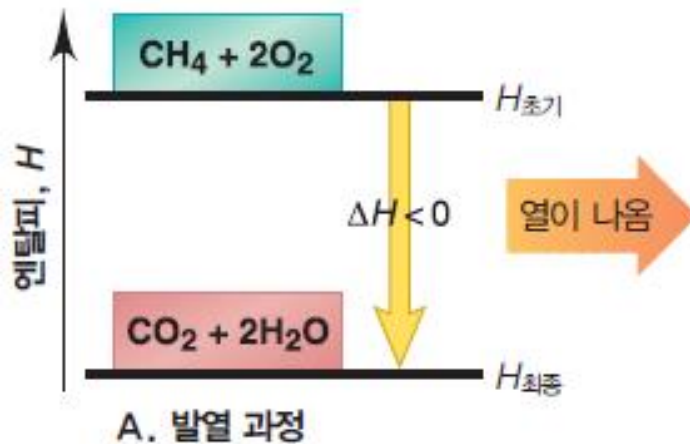
$$\Delta H = H_{\text{최종}} - H_{\text{초기}} = H_{\text{생성물}} - H_{\text{반응물}}$$

➤ 발열과정(exothermic) : $\Delta H < 0$ 계의 엔탈피 감소

➤ 흡열과정(endothermic) : $\Delta H > 0$ 계의 엔탈피 증가

그림 6.6

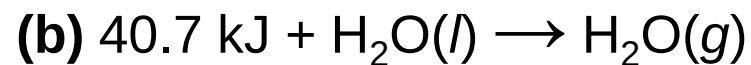
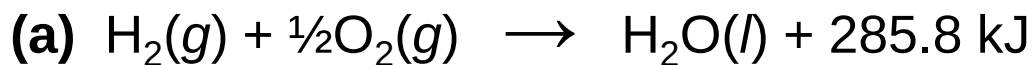
발열 및 흡열 과정에 대한 엔탈피 도표.



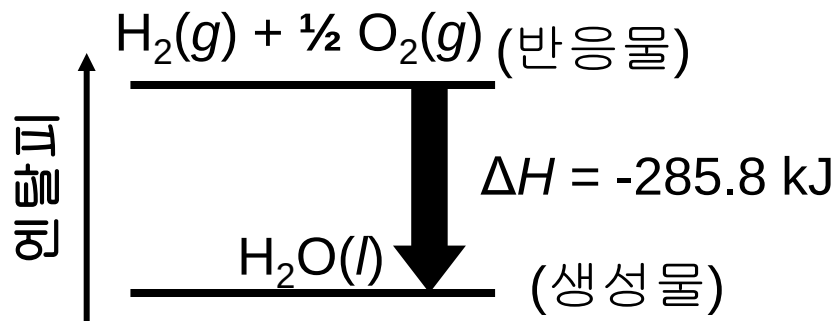
예제 6.2

엔탈피 도표 그리기 및 ΔH 의 부호 결정

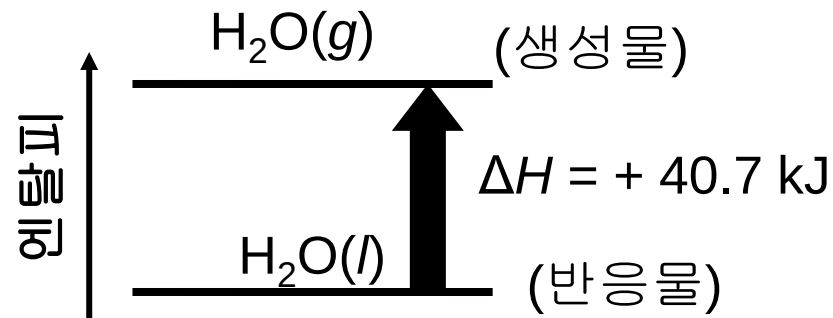
문제: 다음 각 경우에, ΔH 의 부호를 결정하고, 반응이 발열인지 흡열인지 말하고, 엔탈피 도표를 그려라.



풀이:



발열반응



흡열반응



열량 측정

$$q = c \times m \times \Delta T$$

q = 열 손실 이나 획득

c = 비열 용량

m = 질량 g

$\Delta T = T_{\text{최종}} - T_{\text{초기}}$

물질의 비열 용량은 (**c**) 1 그램의 물질 온도를 1 K를 변화시키는데에 필요한 열의 양이다.



6.3 열량 측정법 : 실험실에서의 반응열 측정

표 6.2 몇 가지 원소, 화합물 및 물
질의 비열용량(c)

	c (J/g · K)*
원소	
알루미늄, Al	0.900
흑연, C	0.711
철, Fe	0.450
구리, Cu	0.387
금, Au	0.129
화합물	
물, H ₂ O(l)	4.184
에틸 알코올, C ₂ H ₅ OH(l)	2.46
에틸렌글라이콜, (CH ₂ OH) ₂ (l)]	2.42
사염화탄소, CCl ₄ (l)	0.862
고체 물질	
나무	1.76
시멘트	0.88
유리	0.84
화강암	0.79
강철	0.45

* 298 K(25°C)에서

➤ **열용량(heat capacity) :**

1K만큼 온도가 변화하는데 필요한 열량

$$= q/\Delta T$$

➤ **비열용량(specific heat capacity, c) :**

물질 1g 이 온도가 1K 변화하는데

필요한 열량 = $q/$ (질량 $\times \Delta T$)

➤ **몰열용량 (molar heat capacity, C) :**

물질 1mol이 온도가 1K 변화하는데

필요한 열량 = $q/$ (몰수 $\times \Delta T$)

$$q = c \times \text{질량} \times \Delta T$$



예제 6.3

온도 변화로부터 열량 계산

문제: 프라이팬 바닥에 용접된 구리 층의 무게는 **125 g**이다. 구리 층의 온도를 **25°C**에서 **300°C**로 올리는 데 필요한 열은 얼마인가?

구리의 비열용량(c)은 **0.387 J/g•K**다.

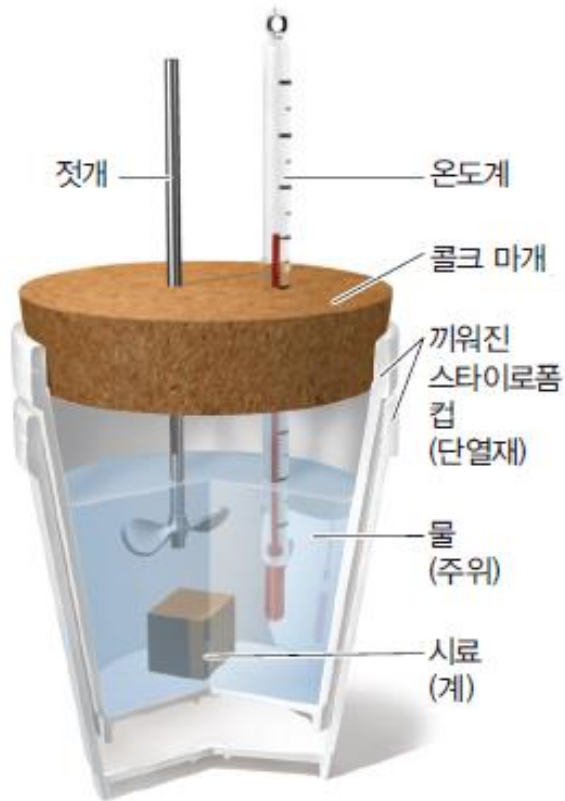
풀이: $\Delta T = T_{\text{최종}} - T_{\text{초기}} = 300. - 25 = 275^{\circ}\text{C} = 275 \text{ K}$

$$q = cm\Delta T = \frac{0.387 \text{ J}}{\text{g}\cdot\text{K}} \times 125 \text{ g} \times 275 \text{ K} = 1.33 \times 10^4 \text{ J}$$



그림 6.7

커피 컵 열량계.



➤ 일정 압력 열량계

: 계에 의해 손실된 열은 주위에 의해 얻어진 열과 크기가 같고 부호가 반대

이 기구는 일정한 압력에서 열(q_p)을 측정하는 데 사용된다.

예제 6.4**고체의 비열용량 측정하기**

문제: 시험관 속에서 **25.64 g**의 고체를 **100.00°C**로 가열하고 커피 컵 열량계 속에 들어있는 물 **50.00 g**에 조심스럽게 첨가한다고 가정하자. 물 온도는 **25.10°C**에서 **28.49°C**로 변하였다. 고체의 비열용량을 구하여라.

풀이:

$$\Delta T_{\text{물}} = T_{\text{최종}} - T_{\text{초기}} = (28.49^{\circ}\text{C} - 25.10^{\circ}\text{C}) = 3.39^{\circ}\text{C} = 3.39 \text{ K}$$

$$\Delta T_{\text{고체}} = T_{\text{최종}} - T_{\text{초기}} = (28.49^{\circ}\text{C} - 100.00^{\circ}\text{C}) = -71.51^{\circ}\text{C} = -71.51 \text{ K}$$

$$C_{\text{고체}} = \frac{c_{\text{H}_2\text{O}} \times \text{질량}_{\text{H}_2\text{O}} \times \Delta T_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{Mass}_{\text{고체}} \times \Delta T_{\text{고체}}}$$

$$= \frac{4.184 \text{ J/g}\cdot\text{K} \times 50.00 \text{ g} \times 3.39 \text{ K}}{22.05 \text{ g} \times (-71.51 \text{ K})}$$

$$= 0.450 \text{ J/g}\cdot\text{K}$$



예제 6.5**수용액 반응의 엔탈피 변화 결정하기**

문제: 25.00°C에서 커피 컵 열량계 안에 0.500 M NaOH 50.0 mL을 넣고, 역시 25.00°C의 0.500 M HCl 25.0 mL를 조심스럽게 가하였다. 용액을 저은 후에 최종 온도는 27.21°C이었다.

(a) $q_{\text{용액}}$ (J 단위로)을 계산하라

(b) $\Delta H_{\text{반응}}$ (kJ/mol 단위로)를 구하라. (전체 부피는 각 부피의 합으로 가정하고, 최종 용액은 물과 같은 밀도와 비열용량을 갖는다고 가정하라: $d = 1.00 \text{ g/mL}$ 및 $c = 4.184 \text{ J/g}\cdot\text{K}$)

풀이: (a) $q_{\text{용액}}$:

$$\text{용액의 총 질량 (g)} = (25.0 \text{ mL} + 50.0 \text{ mL}) \times 1.00 \text{ g/mL} = 75.0 \text{ g}$$

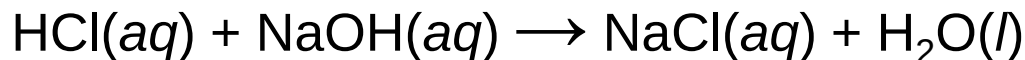
$$\Delta T_{\text{용액}} = 27.21^\circ\text{C} - 25.00^\circ\text{C} = 2.21^\circ\text{C} = 2.21 \text{ K}$$

$$q_{\text{용액}} = c_{\text{용액}} \times \text{질량}_{\text{용액}} \times \Delta T_{\text{용액}} = (4.184 \text{ J/g}\cdot\text{K})(75.0 \text{ g})(2.21 \text{ K}) = 693 \text{ K}$$



예제 6.5

풀이: **(b)** ΔH_{rxn} 를 찾기 위해 균형 반응식을 쓴다:



HCl:

$$25.0 \text{ mL HCl} \times \frac{1 \text{ L}}{10^3 \text{ mL}} \times \frac{0.500 \text{ mol}}{1 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{1 \text{ mol HCl}} = 0.0125 \text{ mol H}_2\text{O}$$

NaOH:

$$50.0 \text{ mL NaOH} \times \frac{1 \text{ L}}{10^3 \text{ mL}} \times \frac{0.500 \text{ mol}}{1 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{1 \text{ mol NaOH}} = 0.0250 \text{ mol H}_2\text{O}$$

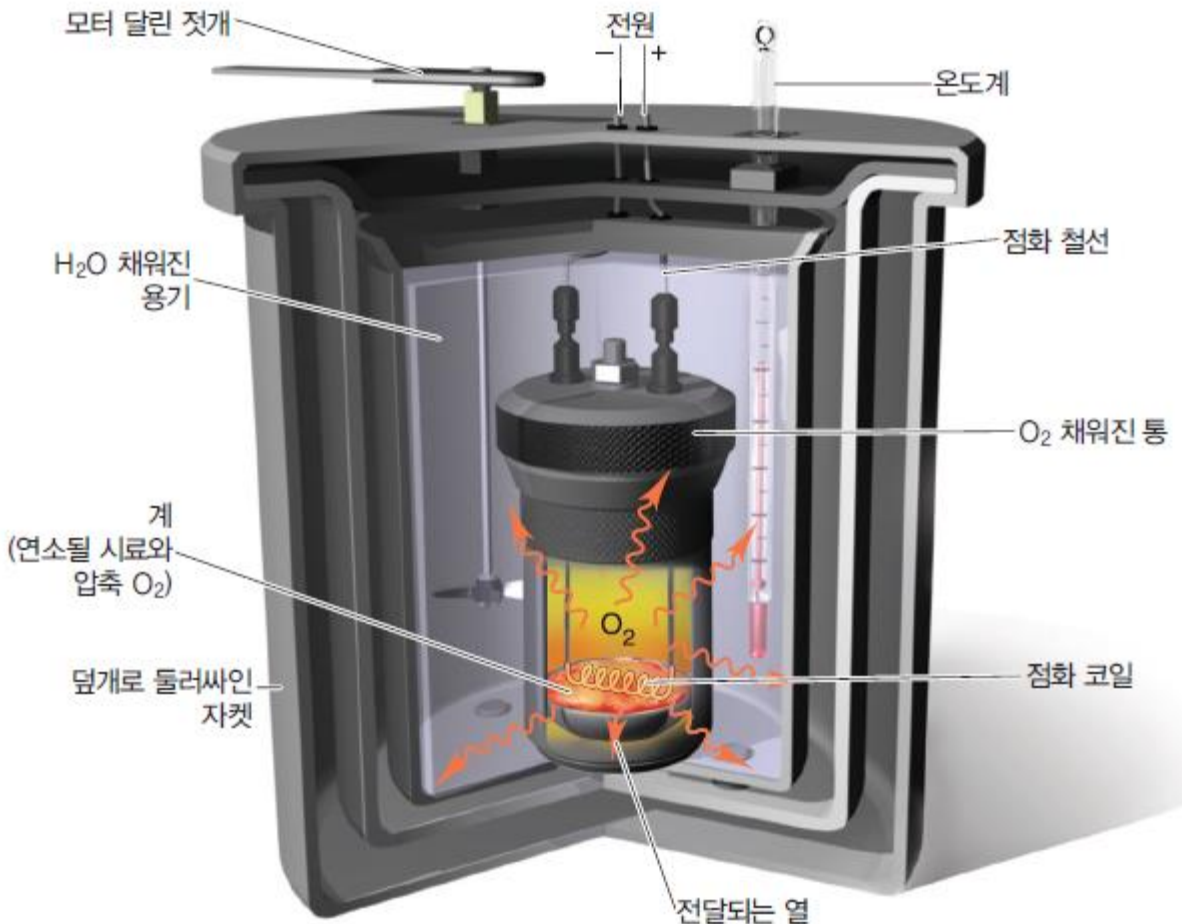
HCl가 한계반응물, 0.0125 mol의 H₂O가 생성된다.

$$\Delta H_{\text{반응}} = \frac{q_{\text{반응}}}{\text{mol H}_2\text{O}} = \frac{-693 \text{ J}}{0.0125 \text{ mol}} \times \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} = \boxed{-55.4 \text{ kJ/mol H}_2\text{O}}$$



그림 6.8

통 열량계.



➤ 일정 부피 열량계

: 더 정밀한 열량 측정을 위하여 전체 열량계의 열용량이 주어진 열량계

이 장치는 일정한 부피에서 방출된 열(q_v)을 측정한다.



예제6.6

반응의 연소열 계산

문제: 어떤 회사가 새로운 다이어트용 후식이 1인분의 열량이 **10 Cal** 보다 더 적다고 주장하였다. 이 주장을 시험하기 위해, 소비자 문제 부서에 근무하는 한 화학자가 통 열량계에 1인분을 넣고 산소 속에서 태웠더니(열량계의 열용량 = **8.151 kJ/K**) 온도가 **21.862°C**에서 **26.799°C**로 **4.937°C** 증가하였다. 이 회사의 주장은 옳은가?

풀이:

$$\begin{aligned}\Delta T_{\text{열량계}} &= T_{\text{최종}} - T_{\text{초기}} \\ &= 26.799^{\circ}\text{C} - 21.862^{\circ}\text{C} = 4.937^{\circ}\text{C} = 4.937 \text{ K}\end{aligned}$$

$$q_{\text{열량계}} = \text{열용량} \times \Delta T = 8.151 \text{ kJ/K} \times 4.937 \text{ K} = 40.24 \text{ kJ}$$

$$40.24 \text{ kJ} \times \frac{\text{kcal}}{4.184 \text{ kJ}} = \boxed{9.63 \text{ kcal 또는 칼로리}}$$

생성된 열은 **10 Calories** 보다 작으므로 회사의 주장은 옳다.

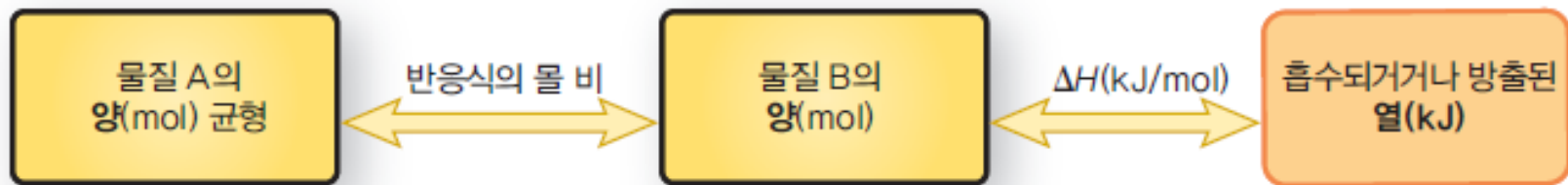


6.4 열화학 방정식의 화학량론

- 열화학방정식 : 반응의 열($\Delta H_{\text{반응}}$)을 포함하는 균형방정식
- $\Delta H_{\text{반응}}$ 의 부호 : 발열 (-)/ 흡열 (+)
- $\Delta H_{\text{반응}}$ 의 크기 : 반응하는 물질 양에 비례

그림 6.9

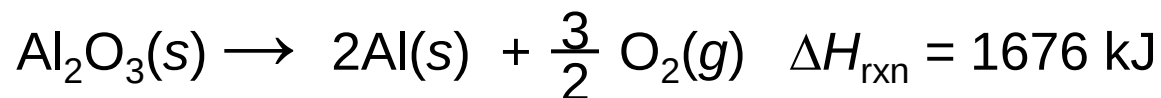
반응이 일어나는 동안 열로 전달되는 에너지(kJ)와 물질의 양(mol) 사이의 관계.



예제 6.7

물질의 양을 계산하기 위해 반응의 엔탈피 변화(ΔH)이용

문제: 전 세계 알루미늄의 주요 공급원은 보크사이트(**bauxite**, 주로 산화 알루미늄)이다. 이것의 열분해는 다음과 같이 쓸 수 있다.



만일 알루미늄을 이 방법으로 생산한다면, **$1.000 \times 10^3 \text{ kJ}$** 의 열이 전달될 때 알루미늄 몇 **g**이 생성되겠는가?

풀이:

$$1.000 \times 10^3 \text{ kJ} \times \frac{2 \text{ mol Al}}{1676 \text{ kJ}} \times \frac{26.98 \text{ g Al}}{1 \text{ mol Al}} = \boxed{32.20 \text{ g Al}}$$



6.5 헤스의 열 합산 법칙

➤ 헤스의 열 합산 법칙 : 전체 반응에 대한 엔탈피 변화
= 각 단계의 엔탈피 변화의 합

$$\Delta H_{\text{전체}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \dots + \Delta H_n$$

각 단계의 ΔH 값을 안다면, 전체의 반응의 ΔH 는 계산 될 수 있다.

- 단계를 합하면 전체 반응이 되어야 한다
- 각각 알려진 ΔH 를 갖는 개별적인 반응 단계를 선택한다
- 전체 반응에서 모르는 ΔH 를 얻기 위해 알고 있는 ΔH 를 합한다

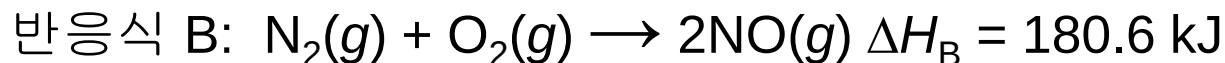
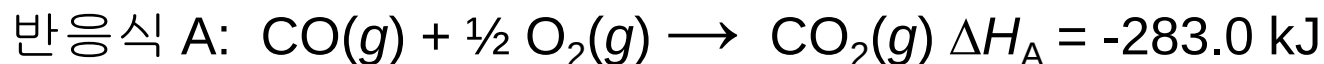


예제 6.8미지의 ΔH 계산에 헤스의 법칙 이용

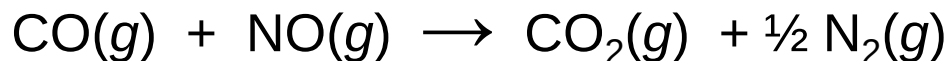
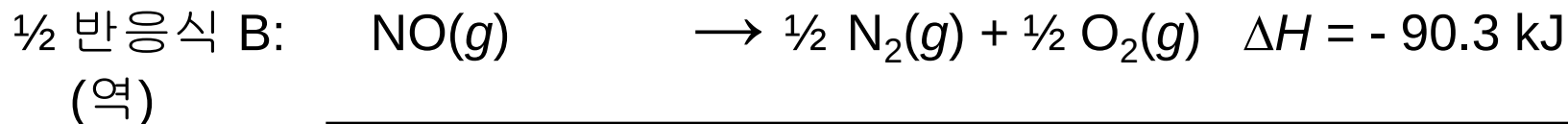
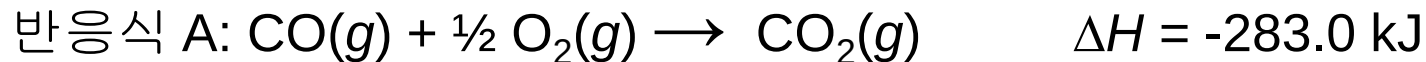
문제: 자동차 배기가스에서 생성되는 두 가지 기체상태의 오염물질은 **CO**와 **NO**이다. 어떤 환경화학자가 다음의 반응을 이용하여 이들 기체를 덜 해로운 기체로 전환하는 방법을 연구 중이다 :



다음의 주어진 정보를 이용하여 ΔH 를 계산하라:



풀이: 반응식 B에 $\frac{1}{2}$ 을 곱하고 역으로 한다:



$$\Delta H_{\text{rxn}} = -373.3 \text{ kJ}$$



6.6 반응의 표준 엔탈피($\Delta H^\circ_{\text{반응}}$)

➤ 표준상태(standard state)

- 기체 : 1 bar ($\approx$ 1atm)
- 수용액 내 물질 : 1M 농도
- 순물질 : 25°C, 1 bar 에서 가장 안정한 형태
- 모든 반응물과 생성물이 표준상태에서 측정된 반응열 : $\Delta H^\circ_{\text{반응}}$

➤ 표준생성엔탈피 또는 표준 생성열 (ΔH°_f)

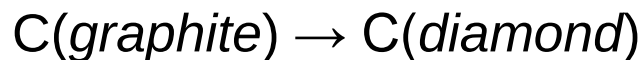
: 화합물 1 몰이 표준 상태의 원소로부터 생성될 때의 엔탈피 변화

1) 표준상태 원소 : $\Delta H^\circ_f = 0$

2) 대부분의 화합물 : $\Delta H^\circ_f < 0$



Enthalpy of Formation for Carbon Allotropes



$$\Delta H_f^\circ = 1.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H_f^\circ = 34 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

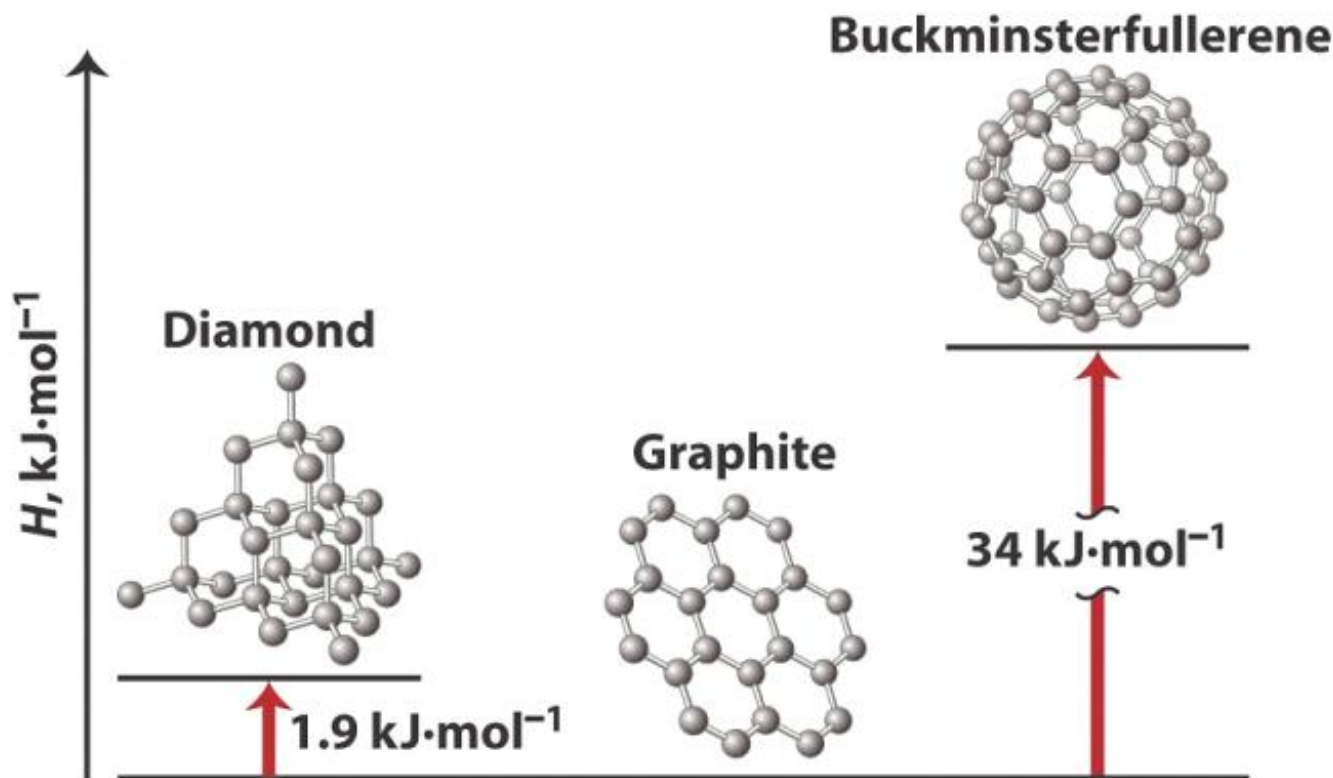


표 6.3 25°C (298K)에서 몇가지 화합물에대한 표준 생성 엔탈피

식	ΔH°_f (kJ/mol)	식	ΔH°_f (kJ/mol)	식	ΔH°_f (kJ/mol)
칼슘		수소		소듐	
Ca(s)	0	H(g)	218.0	Na(s)	0
CaO(s)	-635.1	H ₂ (g)	0	Na(g)	107.8
CaCO ₃ (s)	-1206.9	질소		NaCl(s)	-411.1
탄소		N ₂ (g)	0	황	
C(흑연)	0	NH ₃ (g)	-45.9	S ₈ (사방황)	0
C(다이아몬드)	1.9	NO(g)	90.3	S ₈ (단사황)	0.3
CO(g)	-110.5	산소		SO ₂ (g)	-296.8
CO ₂ (g)	-393.5	O ₂ (g)	0	SO ₃ (g)	-396.0
CH ₄ (g)	-74.9	O ₃ (g)	143		
CH ₃ OH(l)	-238.6	H ₂ O(g)	-241.8		
HCN(g)	135	H ₂ O(l)	-285.8		
CS ₂ (l)	87.9	은			
염소		Ag(s)	0		
Cl(g)	121.0	AgCl(s)	-127.0		
Cl ₂ (g)	0				
HCl(g)	-92.3				



예제 6.9

생성 반응식 쓰기

문제: 다음 각각에 대해 ΔH_f° 값을 포함한 균형 생성 반응식을 써라.

(a) 표준 상태에서 고체 염화 은, AgCl.

(b) 표준 상태에서 고체 탄산 칼슘, CaCO₃.

(c) 표준 상태에서 기체 사이안화 수소, HCN.

풀이:

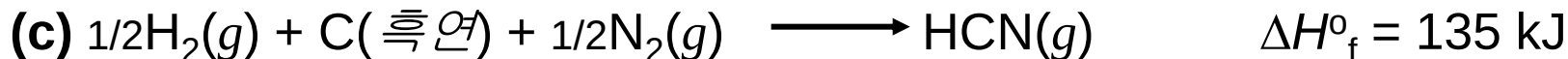
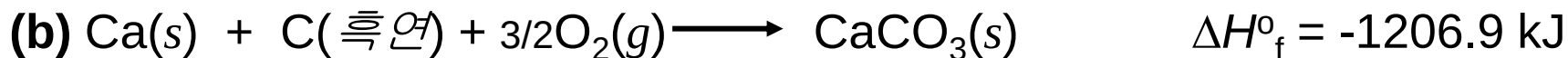
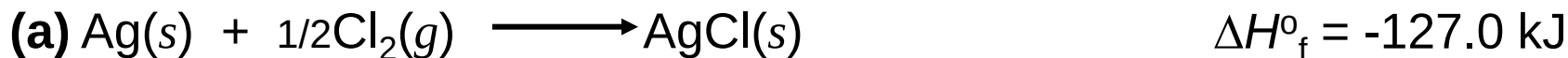
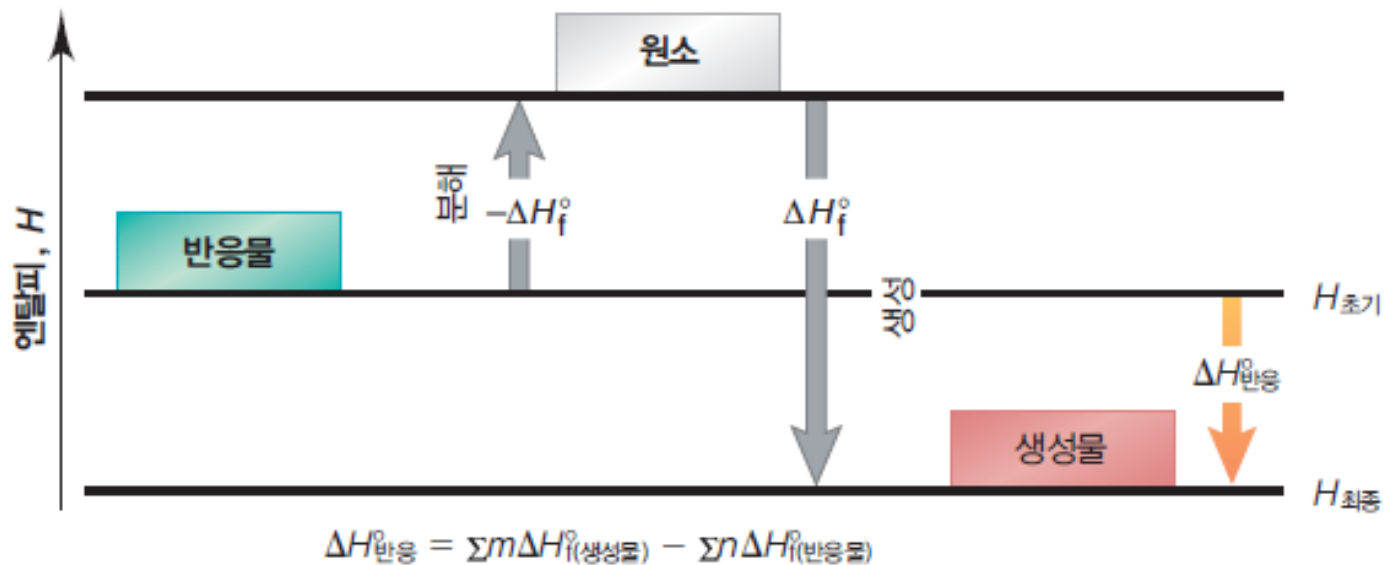


그림 6.10

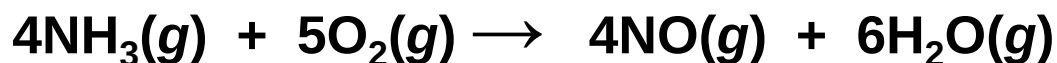
ΔH_f° 값으로부터 $\Delta H^\circ_{\text{반응}}$ 을 결정하기 위한 두 단계 과정.

$$\Delta H_{\text{반응}} = \sum m \Delta H_f^\circ (\text{생성물}) - \sum n \Delta H_f^\circ (\text{반응물})$$



예제 6.10 ΔH°_f 값으로부터 $\Delta H^\circ_{\text{반응}}$ 의 계산

문제: 질산은 비료, 염료, 폭발물 등을 포함한 많은 생산품을 만드는 데 사용된다. 생산 과정의 첫 단계는 암모니아의 산화이다:



ΔH°_f 로 부터 $\Delta H^\circ_{\text{반응}}$ 을 계산하라.

풀이:
$$\Delta H_{\text{반응}} = \sum m\Delta H^\circ_f (\text{생성물}) - \sum n\Delta H^\circ_f (\text{반응물})$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{반응}} &= [4(\Delta H^\circ_f \text{ of NO}(g) + 6(\Delta H^\circ_f \text{ of H}_2\text{O}(g))] \\ &\quad - [4(\Delta H \text{ of NH}_3(g) + 5(\Delta H \text{ of O}_2(g))] \end{aligned}$$

$$= (4 \text{ mol})(90.3 \text{ kJ/mol}) + (6 \text{ mol})(-241.8 \text{ kJ/mol}) -$$

$$[(4 \text{ mol})(-45.9 \text{ kJ/mol}) + (5 \text{ mol})(0 \text{ kJ/mol})]$$

$$= -906 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{\text{반응}} = -906 \text{ kJ}$$



그림 6.11 대기에 의한 열의 포획.

