

## General Chemistry II

단원	Ch 12. Thermodynamic Processes and Thermodynamics
학습 주제	Thermochemistry and Thermodynamic Processes

## 1 Thermochemistry

## 1. 반응 엔탈피(Reaction Enthalpy)

① 반응 엔탈피의 정의(definition) :  $q_p = \Delta H = H_f - H_i = H_{\text{생성물}} - H_{\text{반응물}} = \Delta H_{\text{반응}}$

② 반응 엔탈피의 부호(signal)와 반응의 발열

반응 엔탈피의 부호 ( $\Delta H$ )	반응의 발열
$\Delta H > 0$	흡열(endothermic)
$\Delta H < 0$	발열(exothermic)

③ 기술의 체계 : 균형 화학 반응식 뒤에 반응 엔탈피 값을 덧붙여 준다.

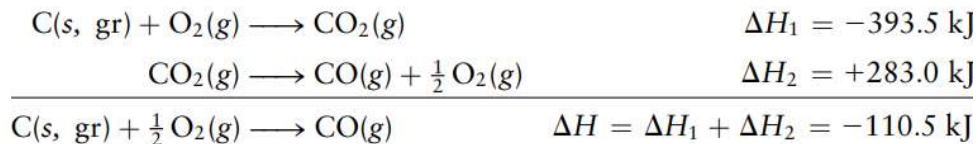
[Example 12.6] 붉은인은 액체 브로민과 발열 반응을 한다.



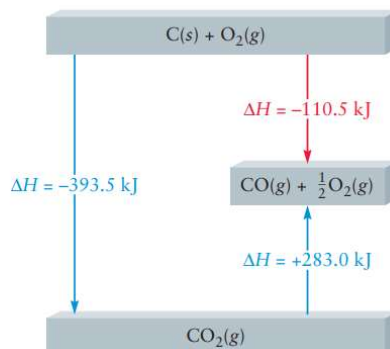
2.63g의 인이 과량의 브로민과 위와 같이 반응했을 때의 엔탈피 변화를 계산하라.

## 2. Hess's law

○ 만약 둘 혹은 그 이상의 화학식을 더하여 다른 하나의 화학식을 만든 경우 새로 얻은 반응의 반응 엔탈피는 각 반응의 해당 반응 엔탈피들을 더해야 한다.



**FIGURE 12.19** Because enthalpy is a state property, the enthalpy change for the reaction of carbon with oxygen to give carbon monoxide (red arrow) can be determined through measurements along a path that is less direct but easier to study (blue arrows). The enthalpy change sought is the sum of the enthalpy change to burn carbon to carbon dioxide and that to convert carbon dioxide to carbon monoxide and oxygen.



### 3. 기체상 반응의 엔탈피 변화

- ① 기체상 반응에서  $\Delta H = \Delta U + \Delta PV$
- ② 정의를 이용하자.
  - $\Delta PV = \Delta(nRT) = (\Delta n_g)RT$  (단,  $\Delta n_g$ 는 반응 전후 몰수 변화)
  - $\Delta H = nc_p \Delta T$
  - $\Delta U = nc_v \Delta T$
- ③ 대입하여 정리하면 계산 가능

**[Exercise 12.7]** 사염화 탄소( $\text{CCl}_4$ ) 100.0g을 정상 끓는점 349.9K,  $P=1\text{atm}$ 에서 증발시키는 데 19.5kJ의 열이 필요하다.  $\text{CCl}_4$ 의  $\Delta H_{vap}$ 를 계산하고, 이를 동일 과정에서의  $\Delta U$ 와 비교하라.

### 4. 표준 상태(standard state)

- 고체와 액체의 표준 상태는 1 atm 하에서, 그리고 지정한 온도에서 **열역학적으로 안정한 상태**이다.
- 기체의 표준 상태는 1atm이고, 지정한 온도에서 이상 기체 거동을 나타내는 기체상이다.
- 용해된 화학종의 표준 상태는 1atm 하에서 그리고 지정한 온도에서 이상 용액처럼 행동하는 1M 용액이다.

- ① standard state에서 property(state or whether)가 변화할 경우 우리는 이때의 값에 ° 표시를 달고, 노트라고 읽는다 :  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  ▷ 이는 표준 상태에서의 반응물과 생성물에 대해 적용된다.
- ② 동소체(allotrope)에 대하여 : 여러 동소체가 존재하는 경우 표준 상태는 가장 안정한 상태의 enthalpy를 기준점(0)으로 설정한다 (ex) 탄소의 경우 - 풀러렌, 흑연, 그래핀 등이 존재하지만 기준점은 흑연(gr)으로 잡는다. 즉,  $\Delta H^\circ(\text{C}(gr)) = 0$
- ③ 표준 생성 엔탈피(standard enthalpy of formation) : 25°C, 1atm에서 안정한 상태에 있는 원소들로부터 1 mol의 화합물이 생성되는 반응에 대한 엔탈피 변화로 정의
  - 지엽 : 물의 경우  $\text{H}_2(g) + 1/2\text{O}_2(g) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(g)$ 의 반응을 생각하기 쉽지만 ‘표준 상태’에서  $\text{H}_2\text{O}$ 의 상은 액체이다. 따라서  $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}(l)$ 을 생각해야 한다. 유념.
  - 이미 표준 상태에 도달한 화합물의 표준 생성 엔탈피는 0이다.

## 5. 결합 엔탈피(bond enthalpy)

○ 기체 상태의 원자에서 결합 1mol을 끊는 데 필요한 엔탈피 변화를 결합 엔탈피(bond enthalpy)로 정의한다.

▷ 다양한 반응에서도 평균적으로 결합 엔탈피는 같은 결합에서 유사한 값을 갖는다.

**TABLE 12.5**

**Average Bond Enthalpies**

Molar Enthalpy of Atomization (kJ mol <sup>-1</sup> )‡		Bond Enthalpy (kJ mol <sup>-1</sup> )†								
		H—	C—	C=	C≡	N—	N=	N≡	O—	O=
H	218.0	436	413			391			463	
C	716.7	413	348	615	812	292	615	891	351	728
N	472.7	391	292	615	891	161	418	945		
O	249.2	463	351	728					139	498
S	278.8	339	259	477						
F	79.0	563	441			270			185	
Cl	121.7	432	328			200			203	
Br	111.9	366	276							
I	106.8	299	240							

†From Appendix D.

‡Data from L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed. Ithaca, NY: Cornell University Press, 1960.

**[Exercise 12.6]** Dichlorodifluoromethane( $\text{CCl}_2\text{F}_2(g)$ )의 standard formation enthalpy를 구하시오. 이 compound는 프레온-12로도 알려져 있으며 낮은 reactivity와 높은 volatility로 인해 냉매로 쓰여 왔다. 이 compound 및 다른 CFCs의 경우 atmosphere 밖의 ozone layer를 고갈시키는 작용을 하기 때문에 점차적으로 사용을 금지하는 추세이다.

## 2 Reversible Processes in Ideal Gases

1. 등온 과정(isothermal process) : 일정한 온도에서 일어나는 과정

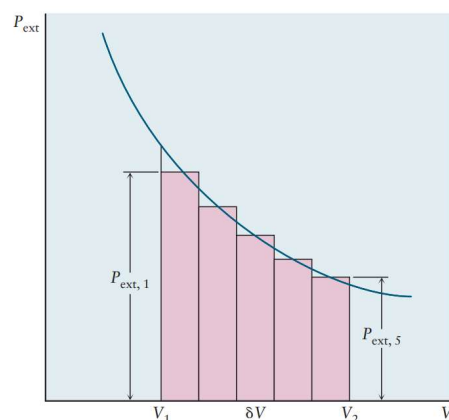
① 열역학 제 1법칙에서  $\Delta U = nc_V \Delta T = q + w$ 인데,  $\Delta T = 0$ 이므로  $q = -w$

② 일을 계산해 보자. 원래 일은  $w = -P_{\text{ex}}(\Delta V)$ 이지만,  $-P_{\text{ex}}$ 의 값이 지속적으로 변하므로 해당 식을 사용할 수 없다.

대신,  $P_{\text{ex}} = \frac{nRT}{V}$ 라는  $V$ 에 대한 함수로 표현한다(ideal gas law)

$$\therefore w = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad q = -w = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

③  $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = nc_P \Delta T = 0$



	$\Delta U = nc_V \Delta T$	$q$	$w$	$\Delta H = nc_P \Delta T$
등온 과정 (isothermal, $\Delta T = 0$ )	0	$nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$-nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	0

[Example 12.10]  $T=298\text{K}$ 의 일정한 temperature에서  $5.00\text{mol}$ 의 기체가 reversible하게 expansion하여  $10.0\text{atm}$ 에서  $1.00\text{atm}$ 으로 됐을 경우 absorb한 heat와 work를 계산하라.

2. 단열 과정(adiabatic process) : 열( $q$ )의 이동 없이 일어나는 과정

① 열역학 제 1법칙  $\Delta U = q + w$ 에서  $q = 0 \therefore \Delta U = w = nc_V \Delta T$

② 단열 과정에서 최종 온도, 최종 압력 구하는 식 유도

-  $q=0$ 이므로 열역학 제 1법칙에 의해  $nc_V dT = P_{ex} dV$

- 이 과정이 reversible한 process라면  $P_{ex} = P$ 로 간주할 수 있고,  $PV = nRT$ 에 의해

$$nc_V dT = -P dV = -\frac{nRT}{V} dV$$

- 식의 양변을  $nT$ 로 나누어주면  $\frac{c_V}{T} dT = -\frac{R}{V} dV$

- 양변을 initial state에서 final state까지 적분해주자.

$$c_V \int_{T_i}^{T_f} \frac{1}{T} dT = -R \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} dV$$

$$c_V \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = -R \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = R \ln\left(\frac{V_i}{V_f}\right) = (c_P - c_V) \ln\left(\frac{V_i}{V_f}\right)$$

$$\ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)^{c_V} = \ln\left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{c_P - c_V} \therefore \left(\frac{T_f}{T_i}\right)^{c_V} = \left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{c_P - c_V} \Leftrightarrow \left(\frac{T_f}{T_i}\right) = \left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{(c_P/c_V) - 1}$$

- 이때  $c_P/c_V$ 를 열용량비  $\gamma$ 로 정의하고, 이를 이용해 다시 표현하여 정리하면

$$T_i (V_i)^{\gamma-1} = T_f (V_f)^{\gamma-1}$$

- 보일-샤를의 법칙  $\frac{P_i V_i}{T_i} = \frac{P_f V_f}{T_f}$  임을 이용하여 이 식을 다시 정리하면

$$\frac{T_f}{T_i} = \frac{P_f V_f}{P_i V_i} = \frac{(V_i)^{\gamma-1}}{(V_f)^{\gamma-1}} \therefore P_i (V_i) = P_f (V_f)$$

$$P_i (V_i) = P_f (V_f), \quad T_i (V_i)^{\gamma-1} = T_f (V_f)^{\gamma-1}$$

	$\Delta U = nc_V \Delta T$	$q$	$w$	$\Delta H = nc_P \Delta T$
단열 과정 (adiabatic, $q=0$ )	$nc_V \Delta T$	0	$-nc_V \Delta T$	$nc_P \Delta T$

[Exercise 12.11] Initial temperature 298K와 initial pressure 10.0atm에서 monoatomic ideal gas 5.00mol 이 reversible adiabatic expansion하여 pressure가 1.00atm으로 떨어졌다고 가정하자. final volume과 temperature, energy, change of enthalpy, 수행된 work를 계산하시오.

[Exercise 12.12] 다음은 1000K에서 A(s)로부터 B(s)와 C(g)

가 생성되는 반응의 열화학 반응식이다.

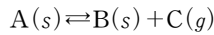
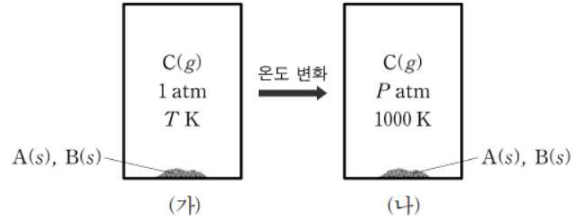


그림 (가)는 T K에서 A~C가 평형에 도달한 상태를, (나)는 1000K에서 도달한 새로운 평형 상태를 나타낸 것이다. 이  
에 대한 설명으로 옳은 것만을 <보기>에서 있는 대로 고르시오. (단, 기체 상수는  $a \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 이고, 온도에  
따른  $\Delta H^\circ$ 와  $\Delta S^\circ$ 의 변화는 무시한다. C(g)는 이상 기체와 같은 거동을 한다.)



- ㄱ. 1000K에서 표준 생성 깁스 에너지는 A(s)가 B(s)와 C(g)의 합보다 작다.  
 ㄴ.  $T = 1000$ 이다.  
 ㄷ.  $a \ln P = 10$ 이다.

## 12장. 열역학적 과정 정리

이름	등적 과정	등압 과정	등온 과정	단열 과정
영문명	isovolumetric	isobaric	isothermal	adiabatic
불변값	$\Delta V = 0$	$\Delta P = 0$	$\Delta T = 0$	$q = 0$
internal energy 변화( $\Delta U$ )	$nc_V \Delta T$			
enthalpy 변화( $\Delta H$ )	$nc_P \Delta T$			
work( $w$ )	0	$w = -P_{ex} \Delta V$	$w = -q = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$	$w = nc_V \Delta T$
heat( $q$ )	$nc_V \Delta T$	$q_P = \Delta H = nc_P \Delta T$	$q = -w = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$	0
그림				

### ③ Distribution of Energy Among Molecules

#### 1. 볼츠만 에너지 분포

양자 상태  $n$ 에 있을 확률은 양자수  $\epsilon_n$ 을 통해서 기술된다. 이는 다음의 볼츠만 에너지 분포를 따른다.

$$P(n) = C \exp(-\epsilon_n/k_B T)$$

( $C$ : 정규화 계수,  $k_B$ : Boltzmann 상수)

#### 2. 진동 에너지 분포

온도  $T$ 에 있는 CO 시료에서 각각의 진동 상태들에 있는 분자들을 발견할 확률을 찾기 위해 Boltzmann 분포를 적용하자. 조화 진동자 모형을 사용하여 진동 운동을 나타내면 허용된 에너지 준위들은 다음과 같다.

$$\epsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h \nu$$

여기서  $n = 0, 1, 2, 3 \dots$ 이고, 진동 주파수는 힘 상수  $k$ 와 환산 질량  $\mu$ 에 다음 식과 같이 관련되어 있다.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

이 식들은 에너지 준위가 다음 식과 같이 일정한 간격을 가진 에너지 준위 도표의 윤곽을 명확하게 해준다.

$$h \nu = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

상태  $n$ 과  $m$ 에서 분자를 발견할 상대적 확률의 비는 다음과 같다.

$$\frac{P(n)}{P(m)} = \frac{C \exp(-\epsilon_n/k_B T)}{C \exp(-\epsilon_m/k_B T)} = \exp(-(\epsilon_n - \epsilon_m)/k_B T)$$

조화 진동자에 대한 에너지 준위 표현을 대입하면

$$\frac{P(n)}{P(m)} = \frac{C \exp(-\epsilon_n/k_B T)}{C \exp(-\epsilon_m/k_B T)} = \exp(-(\epsilon_n - \epsilon_m)/k_B T) = \exp\left(-\left(\left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu - \left(m + \frac{1}{2}\right)h\nu\right)/k_B T\right) = \exp(-(n-m)h\nu/k_B T)$$

→ 특정 에너지 준위의 비율을 대략적으로 환산할 수 있고, 진동 운동의 기여나 균론과 진동 모델 등에 대해서 세부적으로 연구할 수 있다!! 정도로만 알아두자

**[Exercise 12.13]** 온도가 300K와 1000K에서  $\text{Br}_2$  분자에 대하여 첫 번째 및 두 번째 들뜬 상태에 있는 분자들의 바닥 상태에 대한 상대적인 입자수를 계산하라.  $\text{Br}_2$ 에 대해 측정된 진동 주파수는  $9.68 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ 이다. 계산 결과를  $\text{Br}_2$ 의 화학 결합에 연관하여 설명하라.