

Chapter 8

열화학

8.1 에너지의 기초 개념

8.2 화학 반응과 열의 출입

8.3 엔탈피의 변화: ΔH

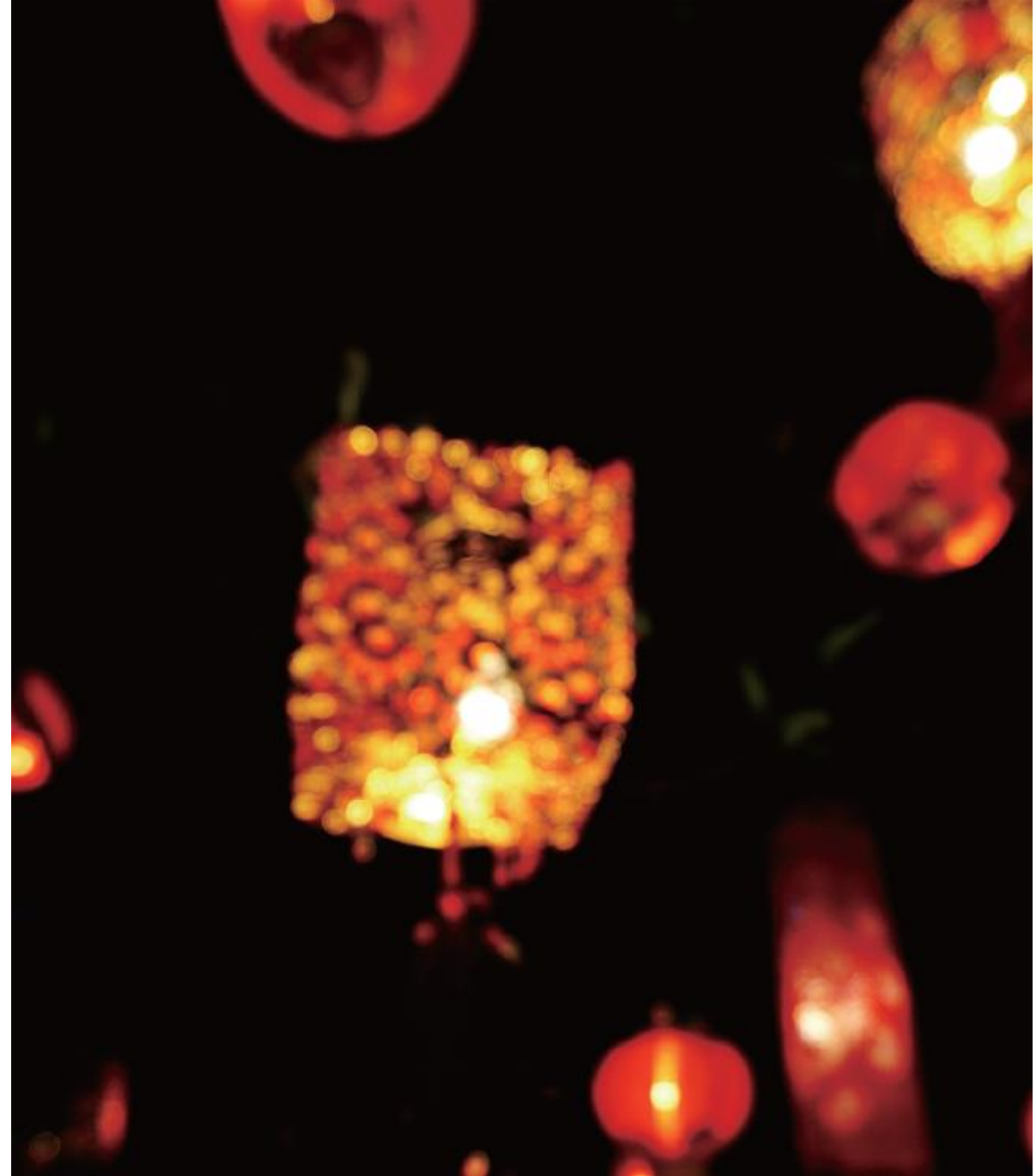
8.4 열화학 반응식

8.5 반응열과 반응열의 측정(열계량법)

8.6 헤스 법칙

8.7 표준 반응 엔탈피: ΔH°

8.8 반응열의 종류



8.1 에너지의 기초개념

▪ 열역학 제 1법칙

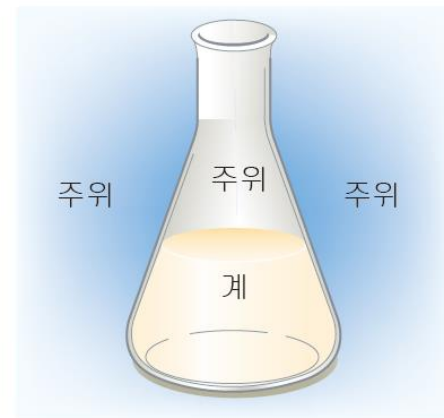
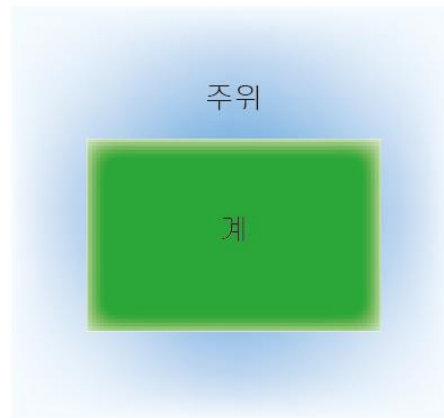


그림 8.1 계와 주위

열역학 제1법칙

에너지는 한 형태에서 다른 한 형태로 전환할 수는 있으나, 만들어지거나 파괴 또는 소멸할 수 없다.

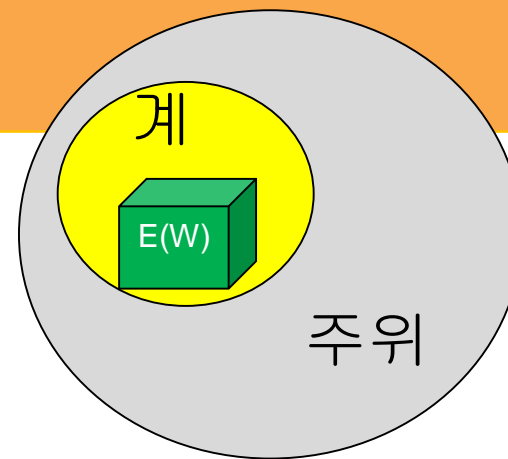
8.1 에너지의 기초개념

- 열역학 제 1법칙

$$U_{\text{계}} + U_{\text{주위}} = E_{\text{우주}} = \text{항상 일정} \quad (8.1)$$

$$\Delta U_{\text{계}} = -\Delta U_{\text{주위}}$$

$$\Delta U_{\text{계}} + \Delta U_{\text{주위}} = 0 \quad (8.2)$$



8.1 에너지의 기초개념

- 화학에서 내부에너지의 변화

$$\Delta U = w + q \qquad (8.3)$$

표 8.1 일(w)과 열(q)에서 부호의 의미

과정	부호
계가 주위에 한 일	−
계에 대해서 주위가 한 일	+
계가 주위로부터 흡수한 열(흡열 과정)	+
계가 주위로 방출한 열(발열 과정)	−

8.2 화학반응과 열의 출입

▪ 발열 반응 vs. 흡열 반응

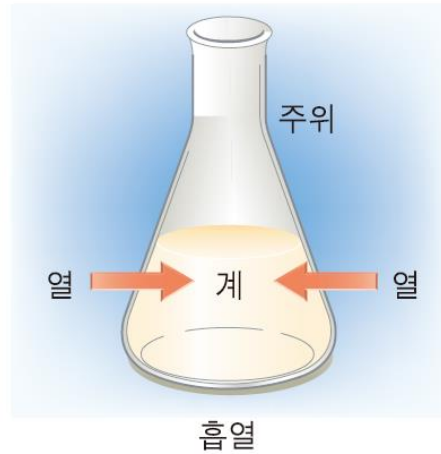
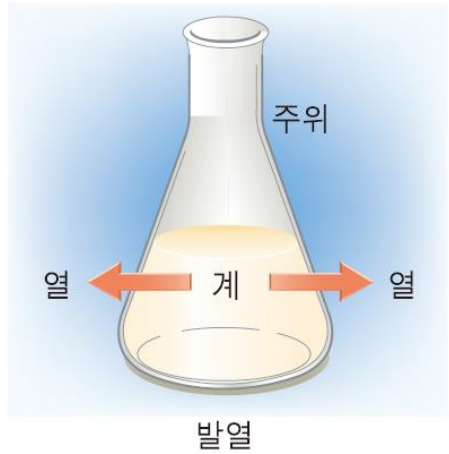
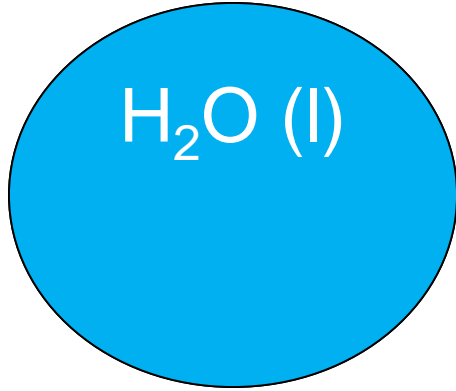
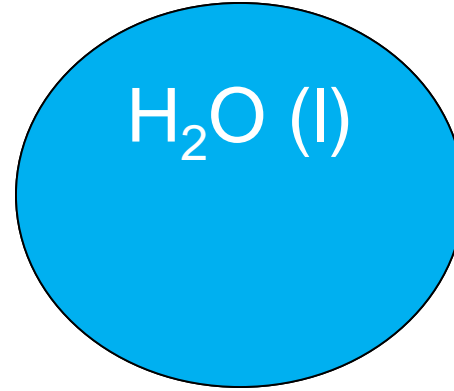


그림 8.3 발열 반응과 흡열 반응에
서의 열에너지 이동

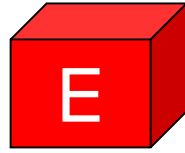
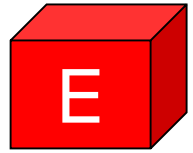


발열

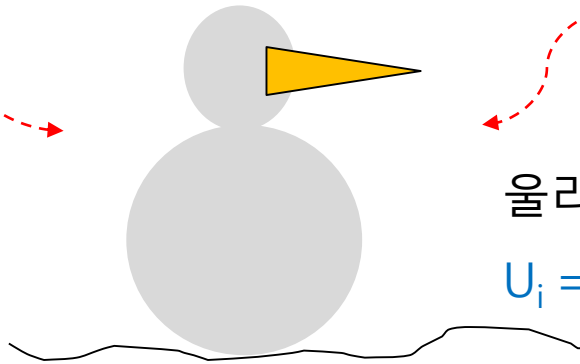


흡열

에너지 기초 개념

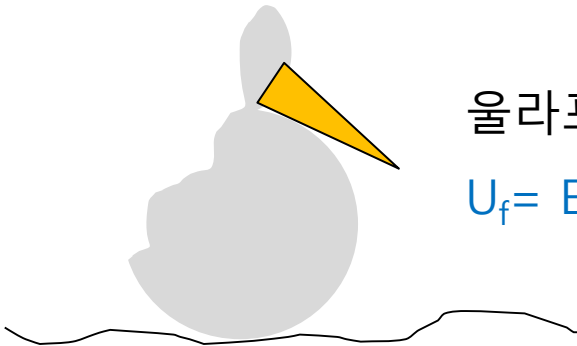
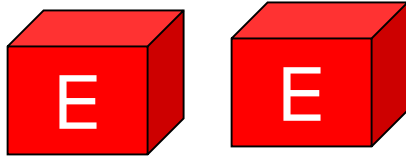


$$U_f - U_i = \Delta U = 2E$$



울라프가 가지고 있는 내부 에너지 U

$$U_i = E_1$$

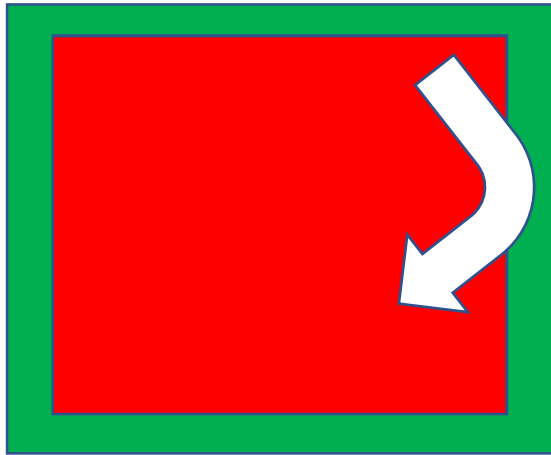


울라프가 가지고 있는 내부 에너지 U

$$U_f = E_1 + 2E$$

에너지 (Energy): 열(heat)

찬물 → 가열 → 계의 분자를 자극 → 분자 운동이 활발해진다.
→ 계의 에너지를 증가시킨다.



단열성
:고립계

열은 온도차 때문에 생기는 에너지의 이전이다.

8.2 화학반응과 열의 출입

열린계 vs. 닫힌계 vs. 고립계

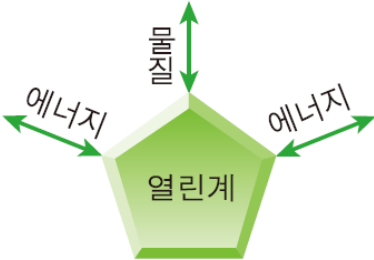
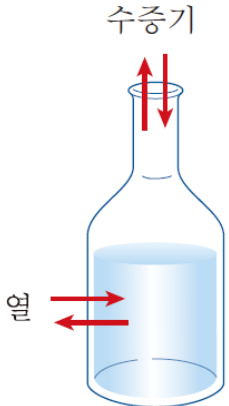
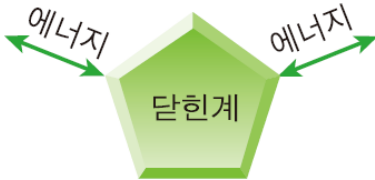
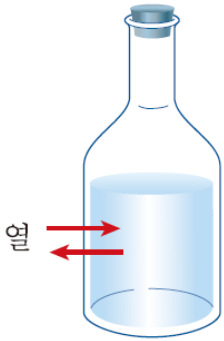


(a) 열린계	(b) 닫힌계	(c) 고립계
계와 주위 사이에 물질과 에너지가 교환 가능	에너지(열)는 이동할 수 있지만 물질은 이동할 수 없는 계	물질이나 에너지 모두 이동이 허용되지 않는 계
 	 	 

그림 8.4 계의 구분

8.2 화학반응과 열의 출입

예제 8.2

계와 주위 사이에 열 전달 방향을 나타내고, 이 반응이 흡열반응 또는 발열반응인지를 ΔE 의 부호로 밝히시오.

- (a) 샤워 중 욕실 위 증기의 응축
- (b) 고깃집 불판 아래에서 타고 있는 숯
- (c) 드라이아이스 (CO_2 (s)) 의 승화
- (d) 이마에서 증발하는 땀
- (e) 겨울철 빙판 위에 뿌린 염화 칼슘의 용해액
- (f) 끓는 물 속에서 하얗게 익어가는 달걀 흰자

8.3 엔탈피의 변화: ΔH

▪ 기체의 부피 변화

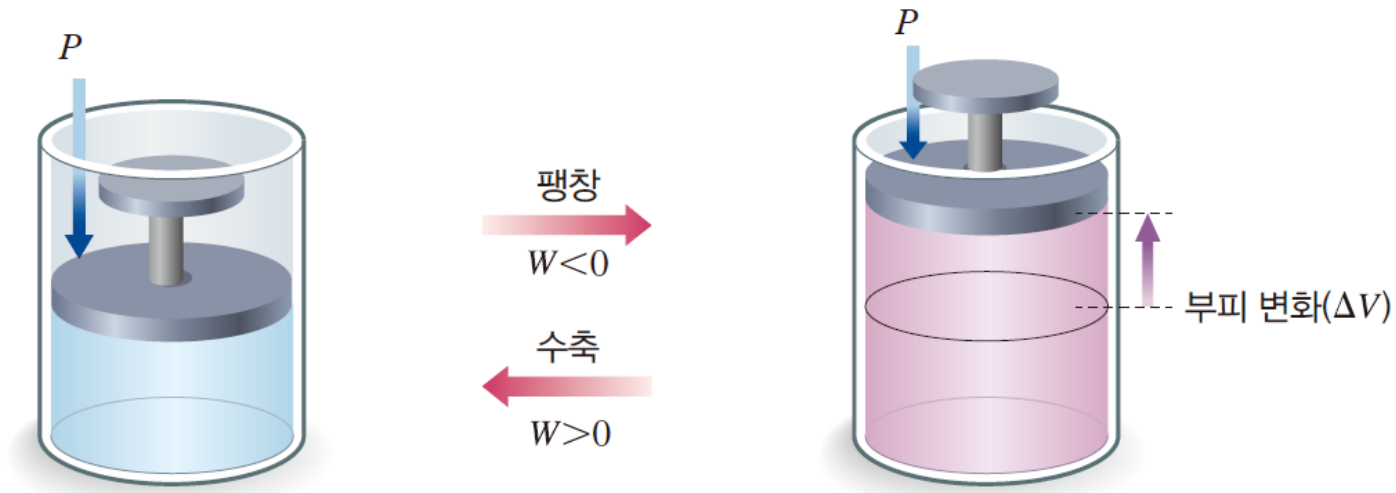


그림 8.5 기체의 부피 변화

$$w = F \times d \quad (8.4)$$

8.3 엔탈피의 변화: ΔH

▪ 기체의 부피 변화

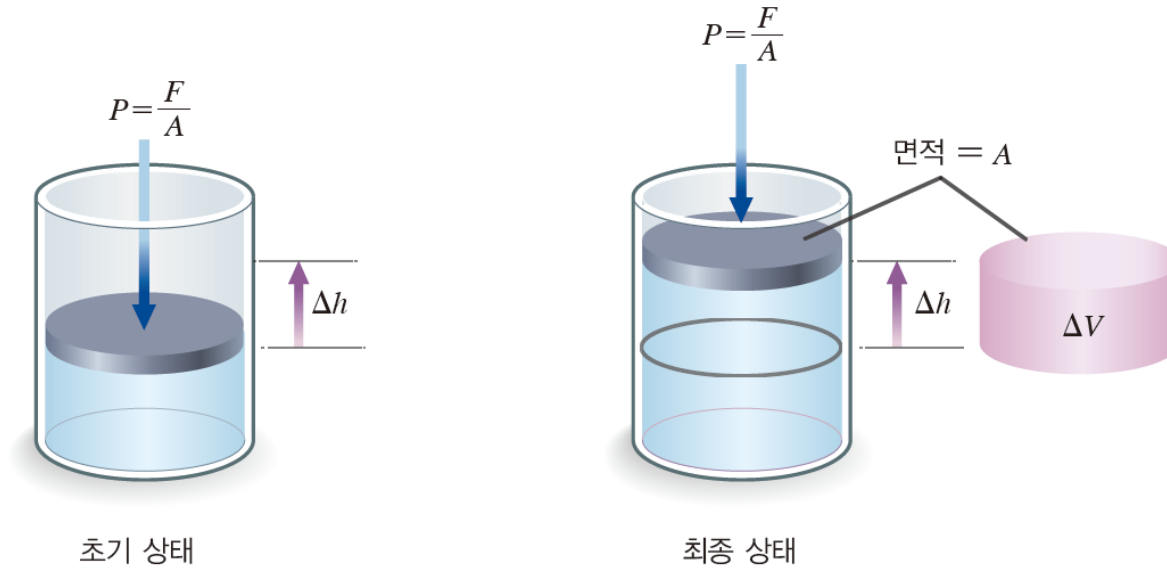


그림 8.6 기체가 팽창하면서 일을 할 때

$$w = F \times d = \frac{F}{d^2} \times d^3 = P \times V$$

$$\Delta U = q + w = q - P\Delta V$$

$$\Delta V > 0$$

$$-P\Delta V < 0$$

$$w_{\text{sys}} < 0$$

• 8.3 기체가 한 일

예제 8.3

어떤 반응이 외부 압력 4.0 atm 에 대응하여 부피가 11.0 L 에서 16.2 L로 팽창하면서 기체가 한 일은 몇 kJ 인가?

부피 팽창시 계가 주위로 일을 해 준 경우이다.

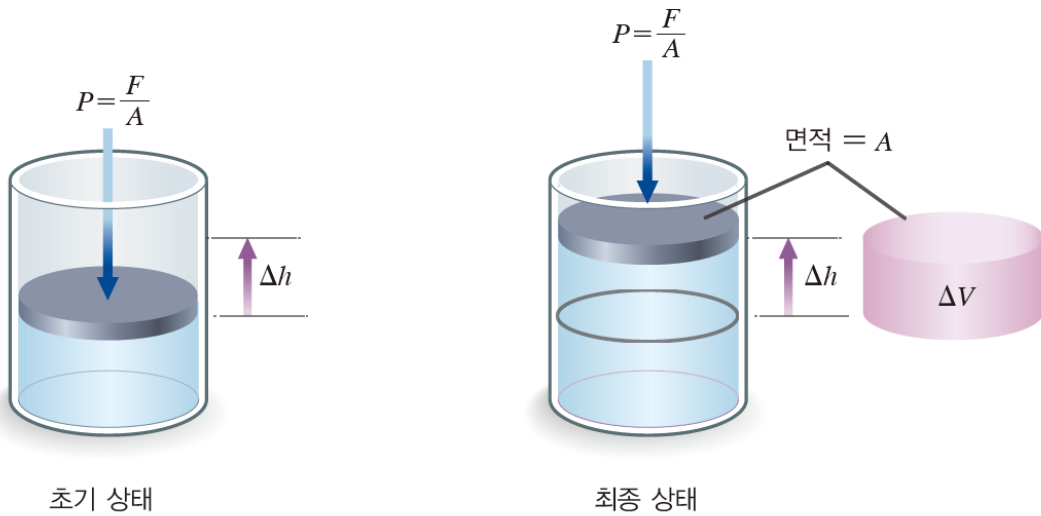
일을 주위로 했기 때문에 내부에너지는 줄어든다.

$$\Delta U < 0$$

$$\Delta U = q + w = w < 0$$

$$\Delta V = +5.2 \text{ L}$$

$$w = -P\Delta V$$



$$\Delta V = (16.2 - 11.0) \text{ L} = +5.2 \text{ L}$$

$$W = -4.0 \text{ atm} \times (5.2 \text{ L}) \times 101.3 \text{ J/L} \cdot \text{atm} = -2.107 \text{ kJ}$$

8.3 엔탈피의 변화: ΔH

$$\Delta U = w + q$$

$$\Delta U = q_p - P\Delta V$$

$$q_p = \Delta U + P\Delta V$$

$$q_p = \Delta U + P\Delta V$$

$$q_p = \Delta H$$

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

q_p : 일정 압력에서의 반응열 (정압 반응열)

$$\Delta H = H_f - H_i$$

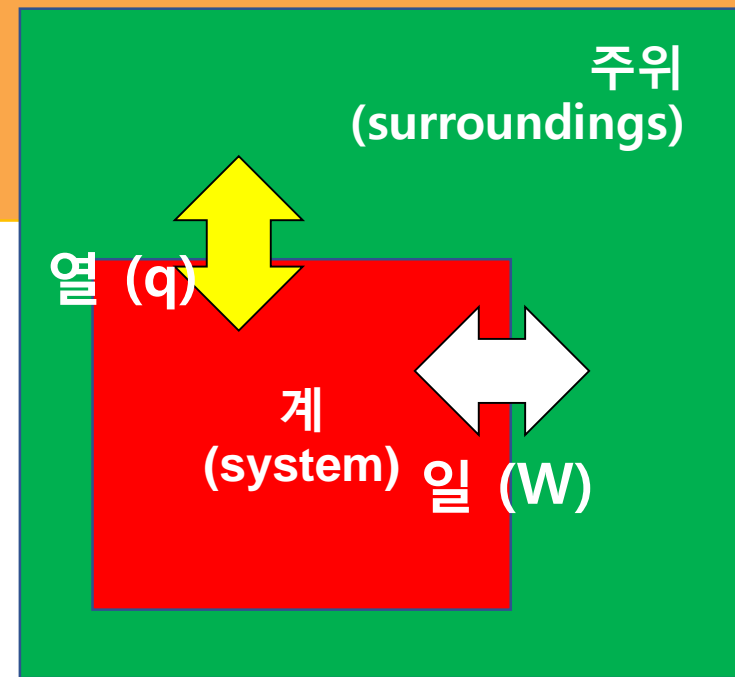
• 8.3 엔탈피의 변화

$$\begin{aligned}\Delta U &= q_p + W \\ &= q_p - P\Delta V\end{aligned}$$

~~Δq~~
 ~~ΔV~~

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

일정압력 반응열.



• 8.3 엔탈피의 변화

예제 8.4

비료의 원료인 암모니아는 수소 기체와 질소 기체의 반응으로 생성된다. 이 반응의 열화학 반응식은 다음과 같다. 이 반응이 40.0 atm 의 압력 조건에서 1.12 L 의 부피가 감소하면서 진행되었다고 할 때, 이 반응의 내부에너지 변화 $\Delta E (= \Delta U)$ 를 계산하시오.



8.4 열화학 반응식



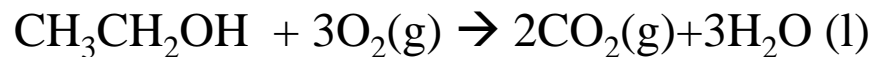
열화학 반응식

화학 반응에서 출입하는 열에너지 변화, 즉 반응 엔탈피를 함께 나타낸 화학 반응식을 열화학 반응식이라고 한다.

• 8.3 엔탈피의 변화

예제 8.5

내연 기관에서 에탄올 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)이 연소하면 다음과 같은 생성물이 생성된다.



위 반응에서 계의 열 변화를 실제 측정해 보면 에탄올 1몰당 -1367 kJ 의 반응열 q 를 보인다.
이 내용을 근거로 물음에 답하시오.

- (a) 이 반응은 흡열 반응인가? 발열 반응인가?
- (b) 0.200 mol 의 에탄올이 연소할 때의 반응열 q 값은 얼마인가?

• 8.5 반응열과 반응열의 측정 (열계량법)

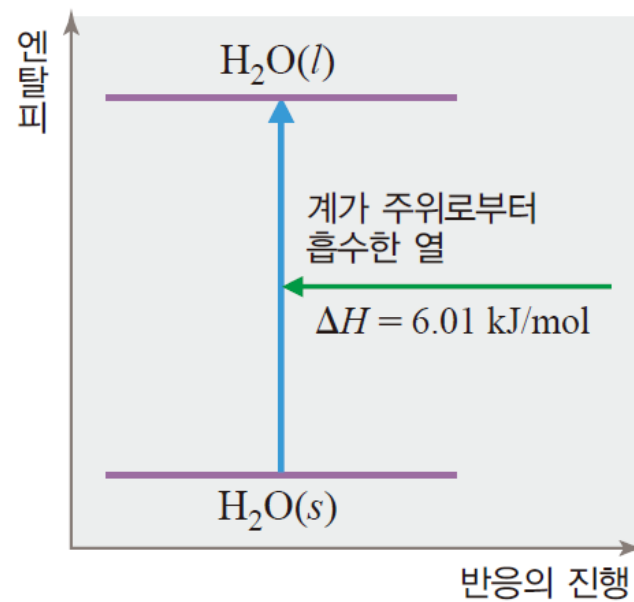
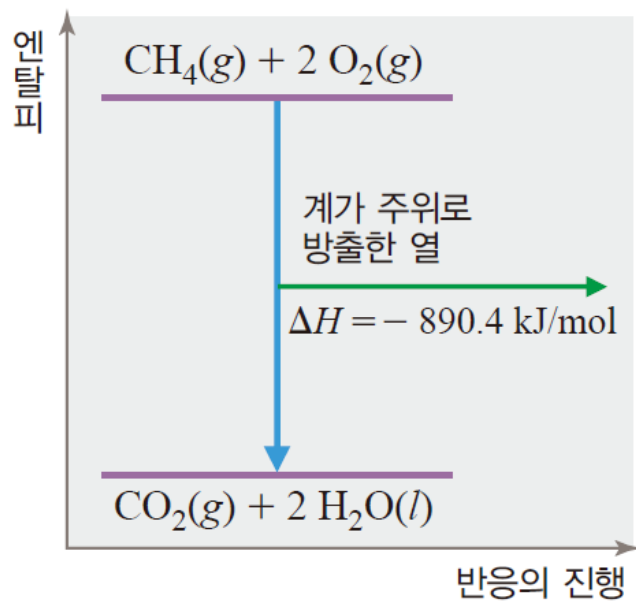


그림 8.7 발열 과정과 흡열 과정의 에너지 변화

• 8.5 반응열과 반응열의 측정 (열계량법)

영양정보		
총 내용량 132 g(33 g×4봉)		
1봉(33 g)당 165 kcal		
1봉당	1일 영양성분 기준치에 대한 비율	
나트륨	75 mg	4 %
탄수화물	22 g	7 %
당류	12 g	12 %
지방	7 g	13 %
트랜스지방	0 g	
포화지방	7 g	47 %
콜레스테롤	0 mg	0 %
단백질	3 g	5 %

*1일 영양성분 기준치에 대한 비율(%)은 2,000kcal 기준이므로 개인의 필요 열량에 따라 다를 수 있습니다.

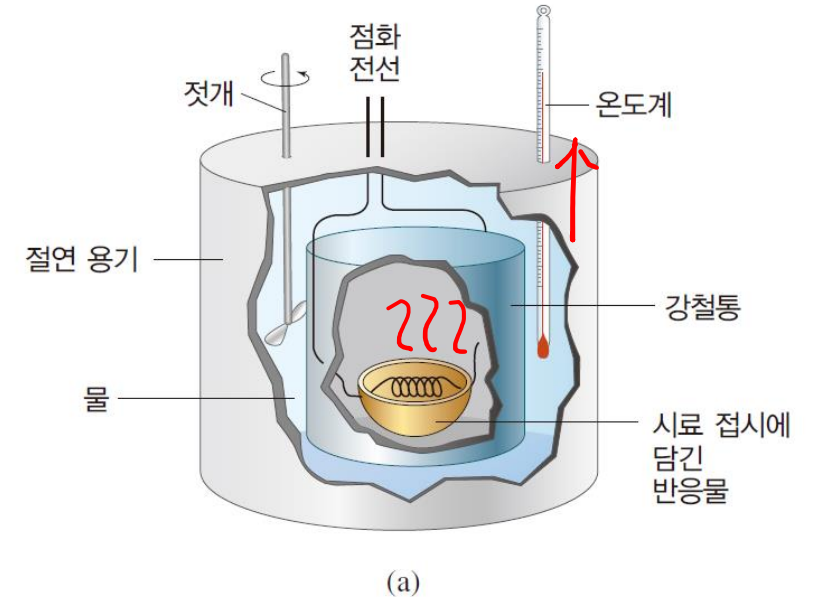
그림 8.8 식품 포장지에 인쇄된 섭취 열량 안내문

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J} = 4.184 \text{ N} \cdot \text{m}$$

$$(1 \text{ J})$$

$$\boxed{100 \text{ g}} \uparrow 1 \text{ m}$$

▪ 정적 열량계



$$Q(\text{열량}) = c \times m \times \Delta T$$

c : 물의 비열($\text{J}/^\circ\text{C} \cdot \text{g}$ 또는 $\text{cal}/^\circ\text{C} \cdot \text{g}$)

m : 열량계에 담겨 있는 물의 질량(g)

ΔT : 온도 변화($T_{\text{최종}} - T_{\text{최초}}$)

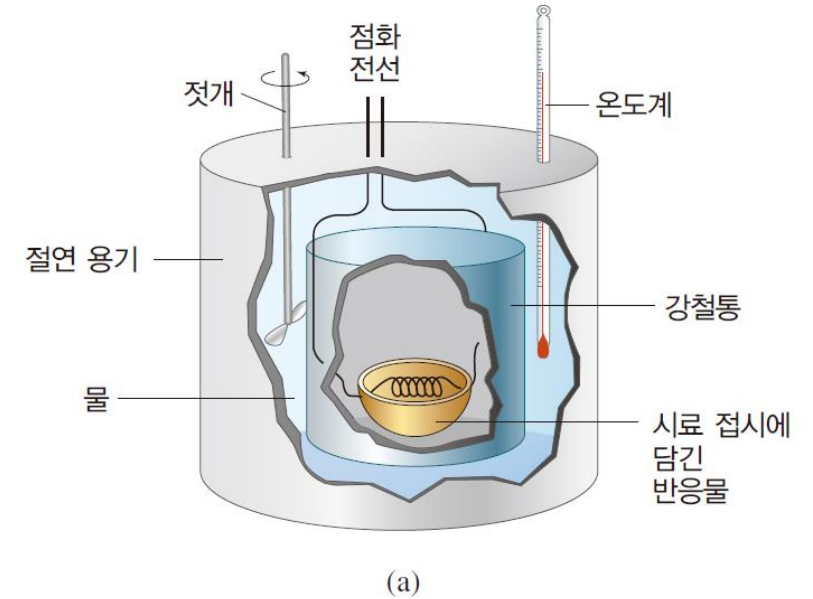
• 8.5 반응열과 반응열의 측정 (열계량법)

영양정보		
총 내용량 132 g(33 g×4봉)		
1봉(33 g)당 165 kcal		
1봉당	1일 영양성분 기준치에 대한 비율	
나트륨	75 mg	4 %
탄수화물	22 g	7 %
당류	12 g	12 %
지방	7 g	13 %
트랜스지방	0 g	
포화지방	7 g	47 %
콜레스테롤	0 mg	0 %
단백질	3 g	5 %

*1일 영양성분 기준치에 대한 비율(%)은 2,000kcal 기준이므로 개인의 필요 열량에 따라 다를 수 있습니다.

그림 8.8 식품 포장지에 인쇄된 섭취 열량 안내문

▪ 정적 열량계



$$Q(\text{열량}) = c \times m \times \Delta T$$

c : 물의 비열(J/°C·g 또는 cal/°C·g)

m : 열량계에 담겨 있는 물의 질량(g)

ΔT : 온도 변화($T_{\text{최종}} - T_{\text{최초}}$)

• 8.5 반응열과 반응열의 측정 (열계량법)

▪ 비열

표 8.2 대표적인 물질의 비열

물질	비열($\text{g} \cdot ^\circ\text{C}$) $\text{J/g} \cdot ^\circ\text{C}$	물질	비열($\text{g} \cdot ^\circ\text{C}$) $\text{J/g} \cdot ^\circ\text{C}$
Al(s)	0.900	Fe(s)	0.444
Au(s)	0.129	Hg(l)	0.139
C(흑연)	0.720	H ₂ O(l)	4.184
C(다이아몬드)	0.502	C ₂ H ₅ OH(l)	2.46
Cu(s)	0.385		

$$\begin{array}{l} \text{Cu} \quad 1\text{g} \quad 1^\circ\text{C} \rightarrow 0.385 \text{ J} \\ \text{H}_2\text{O} \quad 1\text{g} \quad 1^\circ\text{C} \rightarrow 4.184 \text{ J} \\ \qquad \qquad \qquad \text{1 cal.} \end{array}$$

8.5 반응열과 반응열의 측정 (열계량법)

예제 8.6

단열 처리가 된 물탱크에 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 물 5.000 kg 이 담겨 있다고 가정하자. 이 물탱크에 쇠구슬 1개를 넣어두고 장시간 방치를 했더니 물의 온도가 $19.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 가 되었다. 물음에 답하십시오.

- (a) 물에 넣기 전 쇠구슬의 온도는 물의 온도에 비해 높을까, 낮을까? 이유와 함께 답하십시오.
- (b) 쇠구슬의 열 변화는 몇 kJ인가? (단, 물의 비열은 $4.184\text{ J/g}\cdot^{\circ}\text{C}$ 이다.)

• 8.5 반응열과 반응열의 측정 (열계량법)

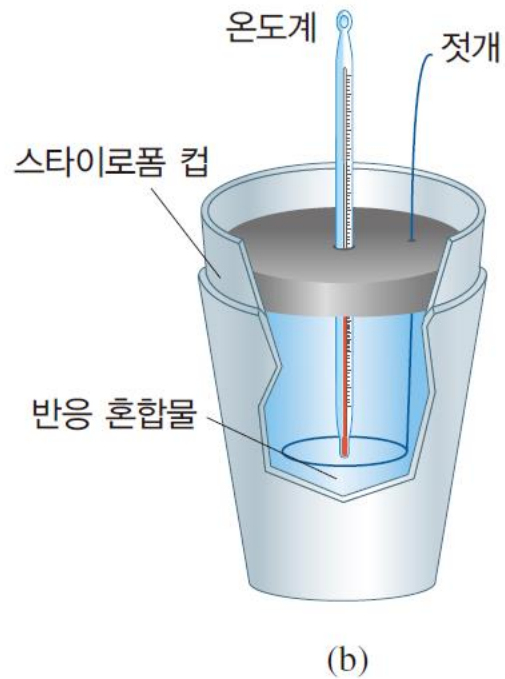
▪ 커피컵 열량계 (정압 열량계)

$$Q(\text{열량}) = c \times m \times \Delta T$$

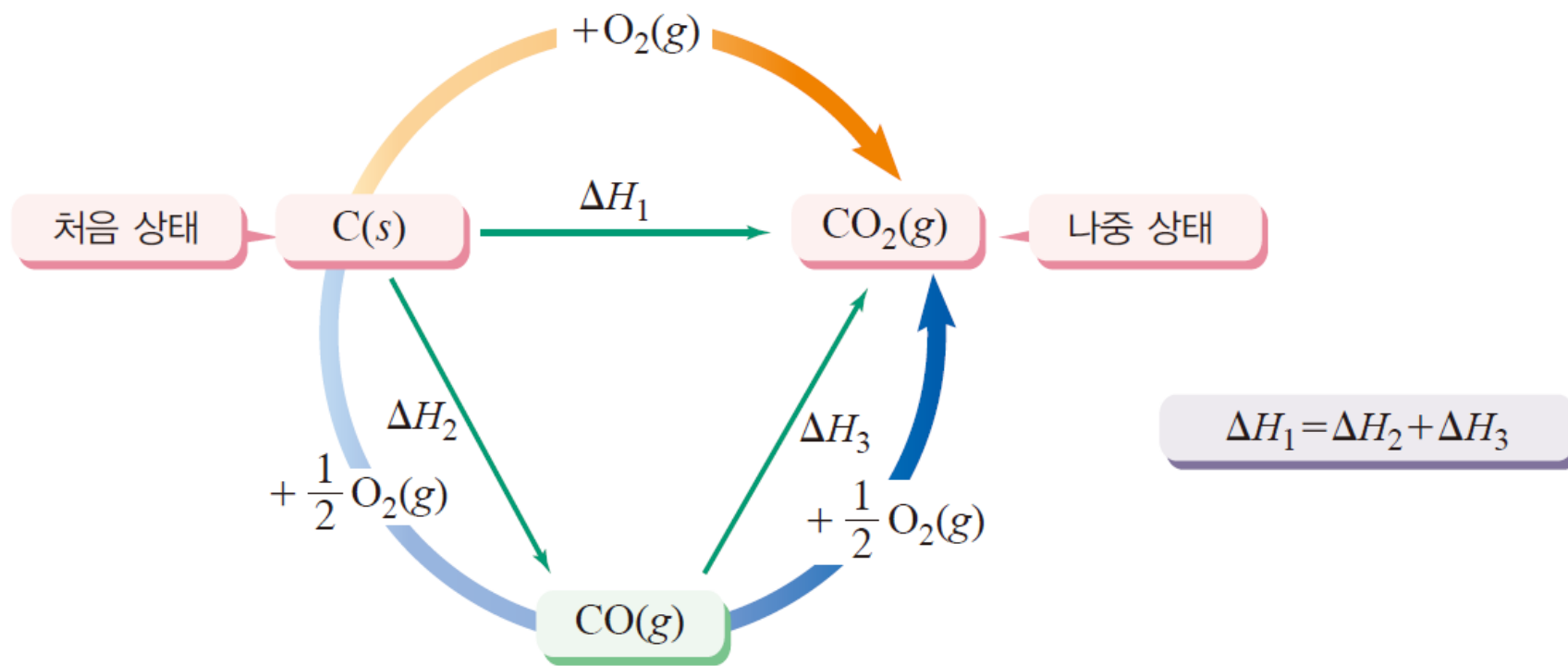
c : 물의 비열($\text{J}/^\circ\text{C} \cdot \text{g}$ 또는 $\text{cal}/^\circ\text{C} \cdot \text{g}$)

m : 열량계에 담겨 있는 물의 질량(g)

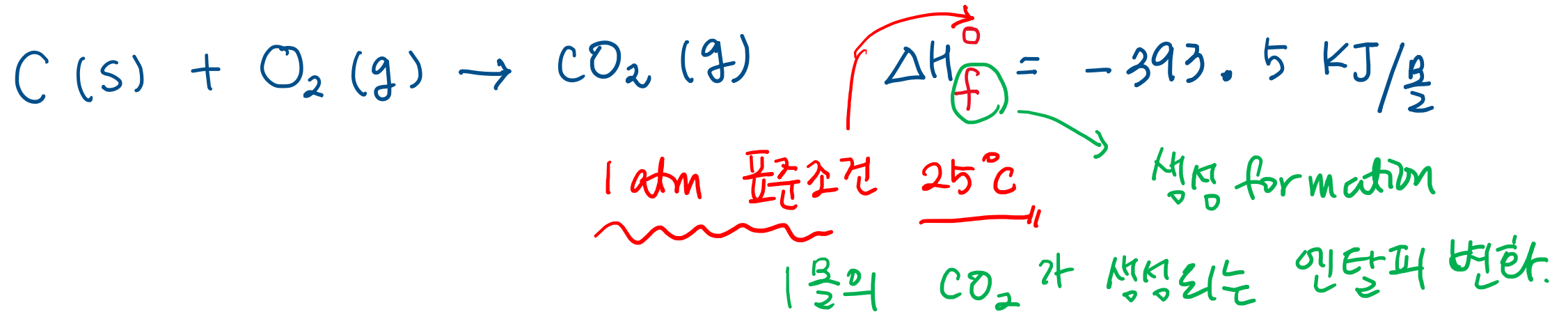
ΔT : 온도 변화($T_{\text{최종}} - T_{\text{최초}}$)



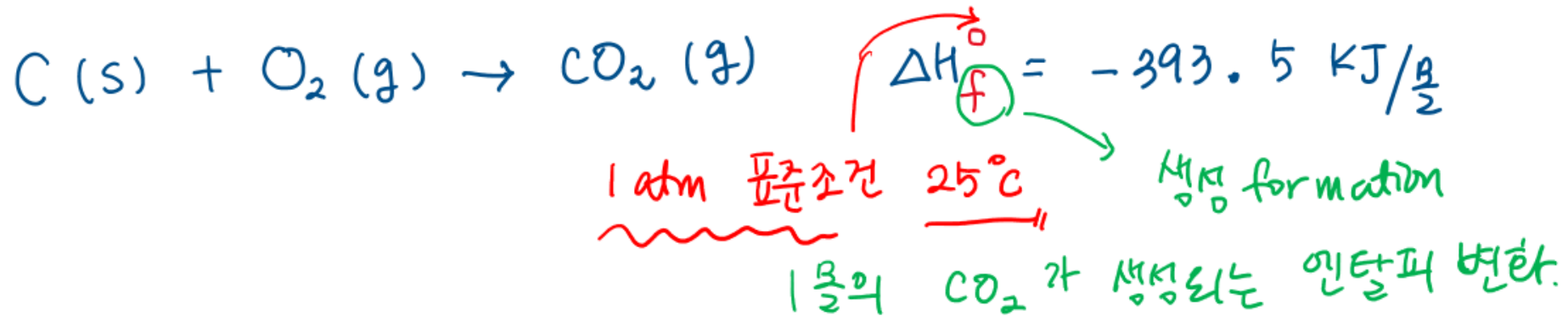
• 8.6 헤스 법칙



• 8.7 표준반응 엔탈피: ΔH°



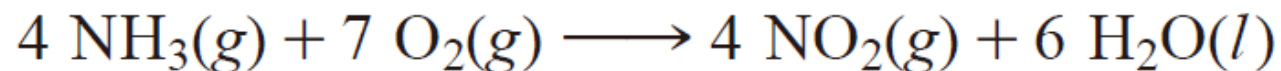
• 8.7 표준반응 엔탈피: ΔH°



표준 생성 엔탈피 (standard enthalpy of formation : 1 atm (표준 조건), 25 °C 에서 원소물질을 이용하여 1몰의 화합물을 생성하는 과정에서 발생하는 엔탈피

C(흑연)	0	MgCO ₃ (s)	-1112.9
C(다이아몬드)	1.90	N ₂ (g)	0
CO(g)	-110.5	NH ₃ (g)	-46.3
CO ₂ (g)	-393.5	NO(g)	90.4
Ca(s)	0	NO ₂ (g)	33.85
CaO(s)	-635.6	N ₂ O(g)	81.56
CaCO ₃ (s)	-1206.9	N ₂ O ₄ (g)	9.66
Cl ₂ (g)	0	O(g)	249.4
HCl(g)	-92.3	O ₂ (g)	0

• 8.7 표준반응 엔탈피: ΔH°



$$\Delta H^\circ = 4 \times \Delta H_f^\circ(\text{NO}_2(g)) + 6 \times \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(l)) - \{4 \times \Delta H_f^\circ(\text{NH}_3(g)) + 7 \times \Delta H_f^\circ(\text{O}_2(g))\}$$

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \{4 \times 33.85 \text{ kJ/mol} + 6 \times (-285.8 \text{ kJ/mol})\} - \{4 \times (-46.3 \text{ kJ/mol}) + 7 \times 0 \text{ kJ/mol}\} \\ &= -1394.2 \text{ kJ/mol(발열)} \end{aligned}$$

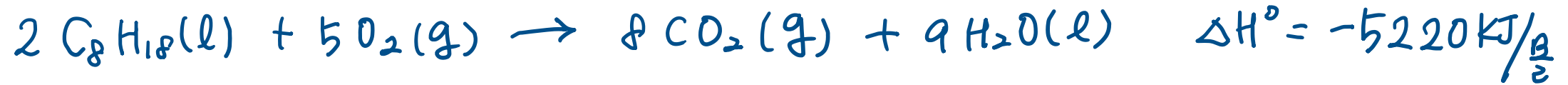
표 8.3 대표적 화합물의 표준 생성 엔탈피

물질	$\Delta H_f^\circ(\text{kJ/mol})$	물질	$\Delta H_f^\circ(\text{kJ/mol})$
Ag(s)	0	H ₂ O ₂ (l)	-187.6
AgCl(s)	-127.0	Hg(l)	0
Al(s)	0	I ₂ (s)	0
Al ₂ O ₃ (s)	21669.8	HI(g)	25.9
Br ₂ (l)	0	Mg(s)	0
HBr(g)	-36.2	MgO(s)	-601.8
C(흑연)	0	MgCO ₃ (s)	-1112.9
C(다이아몬드)	1.90	N ₂ (g)	0
CO(g)	-110.5	NH ₃ (g)	-46.3
CO ₂ (g)	-393.5	NO(g)	90.4
Ca(s)	0	NO ₂ (g)	33.85
CaO(s)	-635.6	N ₂ O(g)	81.56
CaCO ₃ (s)	-1206.9	N ₂ O ₄ (g)	9.66
Cl ₂ (g)	0	O(g)	249.4
HCl(g)	-92.3	O ₂ (g)	0
Cu(s)	0	O ₃ (g)	142.2
CuO(s)	-155.2	S(사방)	0
F ₂ (g)	0	S(단사)	0.30
HF(s)	-271.6	SO ₂ (g)	-296.1
H(g)	218.2	SO ₃ (g)	-395.2
H ₂ (g)	0	H ₂ S(g)	-20.15
H ₂ O(g)	-241.8	Zn(s)	0
H ₂ O(l)	-285.8	ZnO(s)	-348.0

• 8.7 표준반응 엔탈피: ΔH°

예제 8.7

자동차 엔진에서 옥테인의 연소를 나타낸 열화학 반응식이 다음과 같을 때, 표 8.3 이나 부록 E 를 이용하여 옥테인 (l) 의 표준생성 엔탈피를 계산하시오.



CO ₂ (g)	-393,5	NO(g)	90,4
Ca(s)	0	NO ₂ (g)	33,85
CaO(s)	-635,6	N ₂ O(g)	81,56
CaCO ₃ (s)	-1206,9	N ₂ O ₄ (g)	9,66
Cl ₂ (g)	0	O(g)	249,4
HCl(g)	-92,3	O ₂ (g)	0
Cu(s)	0	O ₃ (g)	142,2
CuO(s)	-155,2	S(사방)	0
F ₂ (g)	0	S(단사)	0,30
HF(s)	-271,6	SO ₂ (g)	-296,1
H(g)	218,2	SO ₃ (g)	-395,2
H ₂ (g)	0	H ₂ S(g)	-20,15
H ₂ O(g)	-241,8	Zn(s)	0
H ₂ O(l)	-285,8	ZnO(s)	-348,0

• 8.7 표준반응 엔탈피: ΔH°

예제 8.8

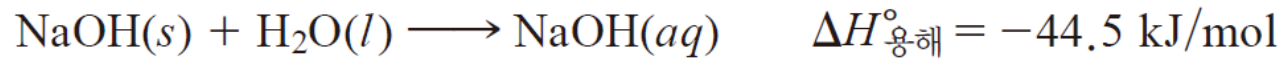


이와 같은 온도와 압력 조건에서 다음과 같은 다양한 반응의 열화학 반응식이 성립한다라고 할 때, 이 반응식들을 이용하여 메케인 연소 반응의 반응 엔탈피를 계산하시오.



• 8.8 반응열의 종류

▪ 용해 엔탈피 (용해열)



▪ 묽힘 엔탈피 (묽힘열)

진한 황산 용액 + 순수한 물

그림 8.11 수산화 소듐의 용해와 용해열

▪ 수화 엔탈피 (수화열)

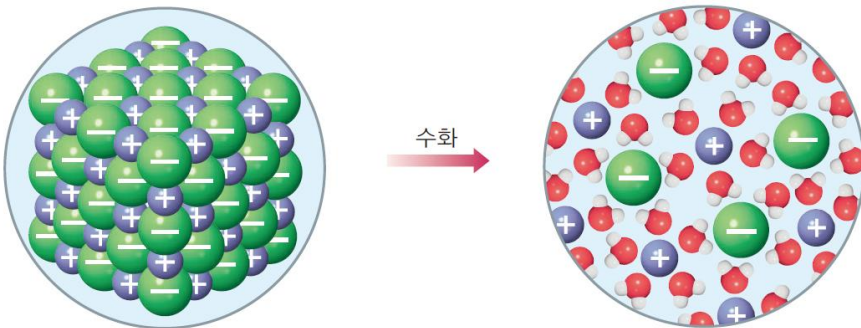
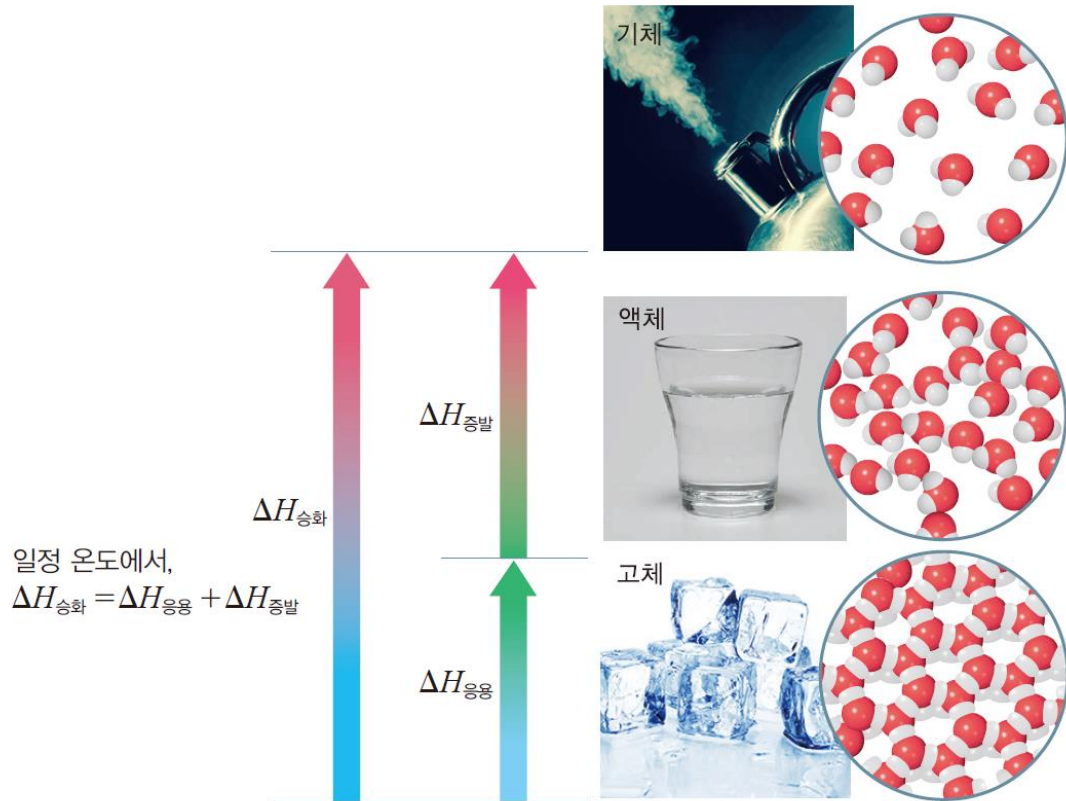


그림 8.12 고체 NaCl과 수화

• 8.8 반응열의 종류

▪ 승화 엔탈피 (승화열)



▪ 용융 엔탈피 (용융열)



▪ 증발 엔탈피 (증발열)

