

## 08. 열화학, 화학에너지

### 열화학의 기본

- ① 내부에너지 변화:  $\Delta E = q + w$  (열역학 제1법칙에 의해)  
열량 이

$$\Delta E = E_f - E_i$$

열역학 제1법칙 : 고립계의 내부에너지 변화( $\Delta E$ )는 0이다. 즉 에너지는 소멸되거나 창조되지 않는다.

고립계란 물질과 에너지가 출입하지 못하는 계를 말하고 닫힌계란 물질은 출입할 수 없으나 에너지는 출입할 수 있는 계를 말하며 열린계는 물질과 에너지가 모두 출입할 수 있는 계를 말한다.

고립된 계(계와 주위가 서로 에너지 교환을 하지 않는 계)에서는 내부에너지(계의 모든 입자가 가지고 있는 운동에너지와 위치에너지의 총합)가 일정하다. 즉, 고립된 계의 총 내부에너지는 일정하다(열역학 제1법칙).

- ② 에너지 [ 운동 에너지 :  $\frac{1}{2}mv^2$   
위치 에너지 : 회전운동과 진동운동에 관련된 에너지 ]  
회전 : 분자가 질량 중심을 중심으로 회전  
진동 : 원자간 화학 결합이 진동

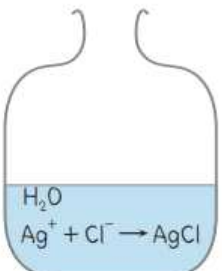
- ③ 에너지의 단위 : J(kg m<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>), cal

비열 : 물 1g을 1°C(1K) 높이는데 필요한 열량

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

내부에너지는 계의 모든 입자가 가진 위치에너지와 운동에너지의 총합이다. 내부에너지는 그 절대값을 구하기는 어려우므로 그 변화( $\Delta E$ )를 따진다.

④



계 :  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$   
주위 : 반응용기,  $\text{H}_2\text{O}$

※  
반열 : 계에서 주위로 열이 나가는 것  
흡열 : 주위에서 계로 열이 들어오는 것

cf) 위 그림에서  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$  반응이 계이므로 만약 이 반응이 발열반응이라면 물(주위)의 온도가 증가하게 된다.

⑤ 부호 : 계를 중심으로 따져 준다

E	에너지가 계로 들어왔다	$\Delta E = (+)$
	에너지가 계에서 나갔다	$\Delta E = (-)$
q	열이 계로 들어왔다	$q = (+)$
	열이 계에서 나갔다	$q = (-)$
w	계가 일을 하였다 (부피팽창)	$w = (-)$
	계가 일을 받았다 (부피압축)	$w = (+)$

[문제]

어떤 시스템이 주변에 213kJ 의 일을 하였고 79kJ 의 열을 주었다. 이 시스템의 내부에너지 변화( $\Delta E$ )를 계산하라.

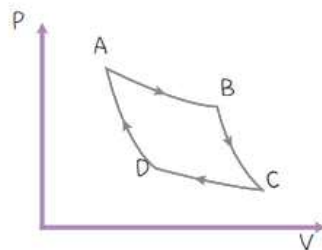
- ① 292kJ      ② -292kJ      ③ 134kJ      ④ -134kJ

해설)

부호를 묻는 문제이다. 부호는 계의 관점에서 측정하므로 계에서 에너지가 나가면 계가 에너지를 잃는 것으로 (-)값을 가지나, 주위에서 계로 에너지가 흘러들어오면 계가 에너지를 얻는 것이므로 (+)값을 가진다. 문제에서 계가 일을 한 경우에는  $w = (-)$ 부호를 가지며, 열이 나간 경우에서  $q = (-)$ 부호를 가지게 되므로  $\Delta E = q + w = -79 - 213 = -292\text{kJ}$ 이다. 이 경우에 열에 의해서나 일에 의해서나 에너지가 주위로 빠져 나갔으므로 계의 에너지는 감소가 일어난 경우이다.

정답 : ②

- ⑥ [ 상태함수 : 초기 상태와 나중 상태에만 의존하는 함수 ( $\Delta E, \Delta H, \Delta S, \Delta G$ )  
경로 함수 : 모든 경로를 추적해 나가는 함수 ( $q, w$ )



$A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow A$

$$\Delta E = 0 \quad \Delta S = 0$$

$$\Delta H = 0 \quad \Delta G = 0$$

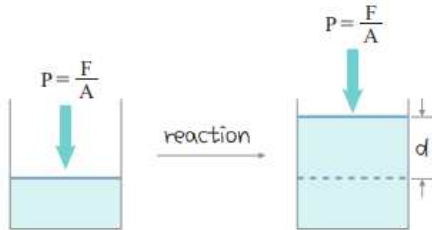
$q$ 와  $w$ 는 경로함수이기 때문에 상태함수와는 다르게 0이 아니고 경로를 모두 추적해야 한다.

그 값이 계의 상태에 도달된 경로에 무관하고 단지 계의 현재 상태에만 의존하는 성질 또는 함수이다. 내부에너지는 상태함수이며, 계가 원래 상태가 되었다면 경로에 무관하므로 내부에너지의 변화는 0이다. 상태함수일 경우에는 그 변화는 다음과 같다.

$$\Delta X = X_{\text{최종}} - X_{\text{최초}}$$

## 팽창의 일

※ 압력 : 단위 면적 당 작용하는 힘



반응물 6mol → 생성물 7mol

⇒ 기체의 분자수 증가, 몰수 증가 → 압력 증가 → 부피 증가

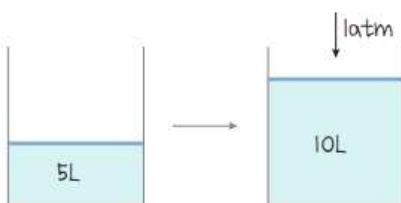
$$\begin{aligned} w &= F \times d \\ &= (P \times A) \times d \quad (A \times d = \Delta V) \\ &= P\Delta V \end{aligned}$$

∴  $w = -P\Delta V$  (계에서 주위로 일을 하였으므로 (-) 부호를 갖는다)

이상기체에서  $PV = nRT$ 이므로

$$w = -P\Delta V = -\Delta nRT \text{ (온도가 일정할 때)}$$

if) 1atm 상태에서 부피가 5L에서 10L로 되었다면



$$\begin{aligned} \Delta V &= V_f - V_i \\ &= 10\text{L} - 5\text{L} \\ &= 5\text{L} \\ w &= -1\text{atm} (10\text{L} - 5\text{L}) \\ &= -5\text{atm} \cdot \text{L} \end{aligned}$$

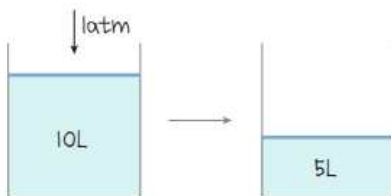
→ 계는 주위에 5atm · L만큼의 일을 하였다.



반응물 4mol    생성물 2mol

⇒ 기체의 분자수 감소, 몰수 감소 → 압력 감소 → 부피 감소

if) 1atm 상태에서 부피가 10L에서 5L로 되었다면



$$\begin{aligned} w &= -P\Delta V \quad (\Delta V = V_f - V_i) \\ &= -1\text{atm} \times (5\text{L} - 10\text{L}) \\ &= 5\text{atm} \cdot \text{L} \\ &= 505\text{J} \end{aligned}$$

→ 주위로부터 505J 만큼의 일을 계가 받았다.

※ 기준을 잡기에 따라서 부호가 달라지므로  $\Delta V$ 는  $V_f - V_i$ 로 하고  $w = -P\Delta V$ 로 정하는 것이 부호를 보고 판단하기 쉽다.

cf) 일에는 팽창의 일과 비팽창의 일이 있다. 비팽창의 일을 나타내는 열역학적 함수는 깁스 함수의 변화( $\Delta G$ )이다.

※ 단위 변환

$$\begin{aligned} 1 \text{ atm} &= 101 \times 10^3 \text{ Pa} \\ &= 101 \times 10^3 \text{ N/m}^2 \\ &= 101 \times 10^3 \text{ kg/m} \cdot \text{s}^2 \\ 1 \text{ L} &= 1(\text{dm})^3 \\ &= 10^{-3} \text{ m}^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 1 \text{ atm} \times 1 \text{ L} &= 101 \times 10^3 \text{ kg/m} \cdot \text{s}^2 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \\ &= 101 \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2 \\ &= 101 \text{ J} \\ \Rightarrow 1 \text{ atm} \cdot \text{L} &= 101 \text{ J} \end{aligned}$$

## 에너지와 엔탈피

$$\Delta E = q + w$$

$$\Delta E = q - P\Delta V$$

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

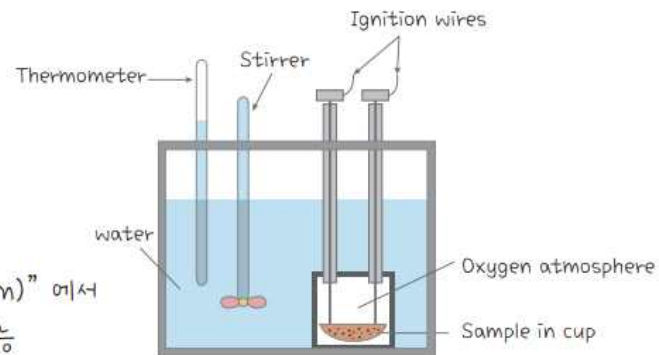
### ① 부피가 일정할 때 ( $\Delta V = 0$ )

$$\begin{aligned} q_v (\text{일정부피}) &= \Delta E + P\Delta V^0 \\ &= \Delta E \end{aligned}$$

→ 일정 부피에서 출입하는 열량은 내부 에너지 변화이다.

→ 내부 에너지는 bomb 열량계로 측정

: 용기의 부피가 고정되어 있으므로 강철 내 “계(system)”에서 변화한 온도를 측정하여  $q = mc\Delta T$ 로 열량 계산이 가능



### ② 압력이 일정할 때 ( $\Delta P = 0$ ); P 자체의 값은 0이 아님

$$\begin{aligned} q_p &= \Delta E + P\Delta V \\ \Delta H &= q_p = \Delta E + P\Delta V \\ &= \Delta E + \Delta nRT \end{aligned}$$

(일정 온도에서 기체만 관여할 때 몰수에 의해 부피가 변하는 경우)

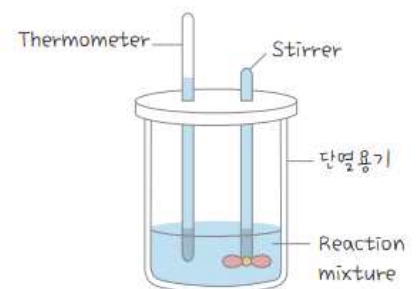
→ 일정 압력에서 출입하는 열량은 엔탈피 변화이다.

→ 엔탈피 변화는 coffee cup 열량계로 측정

: 일정한 압력(대기압) 이므로 온도변화를 측정하여  $q = cm\Delta T$ 로 열량 계산 가능

→  $\left[ \begin{array}{l} \text{발열반응} : \Delta H = (-) \\ \text{흡열반응} : \Delta H = (+) \end{array} \right.$

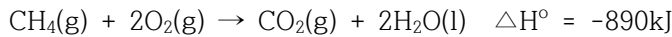
※ 일정한 압력 하에서의 열량 측정이 쉽기 때문에 주로 엔탈피로 다루어준다.



※ 열역학적 표준상태 : 25°C, 1atm(1bar), 농도일 때는 1M  
STP : 0°C, 1기압

열역학적 표준 상태에서의 열역학적 함수는 기호로는 상첨자 o를 사용한다. 예를 들어  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta E^\circ$ 와 같이 사용한다.

cf)  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta E^\circ$ 와의 비교

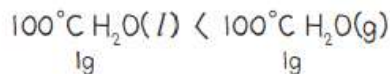


$$\Delta H^\circ = \Delta E^\circ + P\Delta V = \Delta E^\circ + \Delta n_g RT \quad (\Delta n_g = -2)$$

-890kJ =  $\Delta E^\circ - 2RT$  이므로 두 열역학적 함수의 절대값을 비교해보면 다음과 같다.

$$|\Delta E^\circ| < |\Delta H^\circ| \text{ 이다.}$$

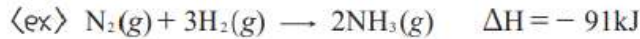
## 물리적 변화와 엔탈피



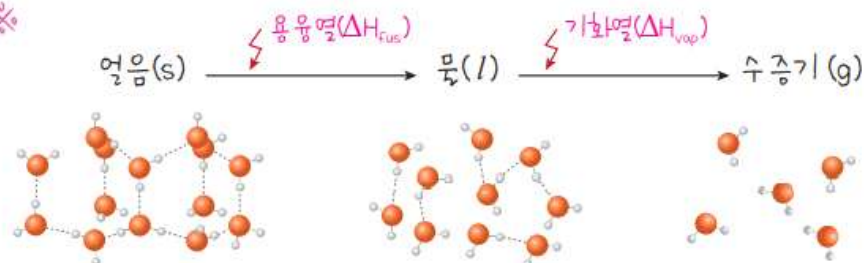
→ 온도가 동일하여도 100°C 수증기가 더 많은 열을 함유하고 있다.

→ 같은 조건이라도 상태에 따라 열 함량이 다르다.

따라서 엔탈피 값을 표시해 줄 때에는 반드시 그 물질의 상태도 표기해 주어야 한다

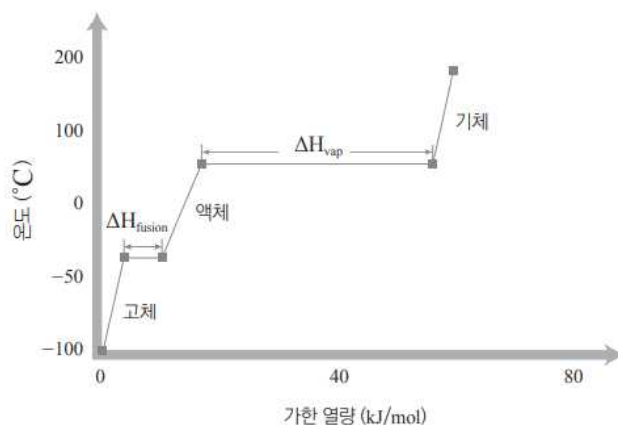


※



상태 변화시 열량은 계속 들어가지만 온도는 높아지지 않는다.

이것은 들어간 열량이 온도를 높이는데 사용되지 않아 수소결합을 깨는데 사용되기 때문이다.





## ΔH 측정

1.  $q = mc\Delta T$  (일정 압력일 때)  
 $q = C_m(\text{물질 열용량}) \times \text{몰수} \times \Delta T$
2. Hess의 법칙
3. 표준 생성열( $\Delta H_f^\circ$ ) ☆
4. 결합 해리 E

반응의 엔탈피 변화는

$$\Delta H = H_{\text{product}} - H_{\text{reactant}}$$

### 화학적 변화의 엔탈피

일정압력에서 반응이 일어날 때 엔탈피 변화는 계로 흘러들어오거나 흘러나가는 열의 양과 같다. 그러므로 화학적 변화의 엔탈피를 반응열이라고 한다.

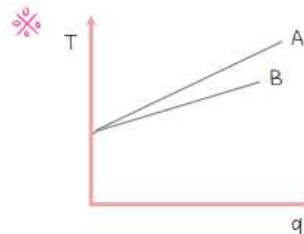
- 반응열 : 일정압력하에서 반응이 일어날 때의 엔탈피 변화
- 흡열반응 : 생성물이 반응물보다 엔탈피가 크면 외부로부터 계로 열이 흘러 들어 가므로  $\Delta H$ 는 양의 부호를 갖는다.
- 발열반응 : 생성물이 반응물보다 엔탈피가 작으면 열이 계로부터 주위로 흘러나가며, 계에서 외부로 열을 잃어버리므로  $\Delta H$ 는 음의 부호를 갖는다.

$\Delta H^\circ$  값은 주어진 방향으로 반응이 진행할 때의 값이다. 반응이 반대 방향이면 부호가 바뀌어야 한다.

1.  $q = mc\Delta T$  이용

① 비열(c) : 어떤 물질 1g을  $1^\circ\text{C}$ (1K) 높이는데 필요한 열량 (단위 :  $\text{J/g} \cdot ^\circ\text{C}$ ,  $\text{J/g} \cdot \text{K}$ )

$\langle \text{ex} \rangle$  얼음의 비열 :  $2 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}$   
 물의 비열 :  $4.184 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}$   
 수증기의 비열 :  $2 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}$



비열이 크다 = 온도가 잘 높아지지 않는다 = 기뻐기가 완만하다  
 $\therefore$  비열 :  $B > A$

② 몰 열용량( $C_m$ ) : 어떤 물질 1mol을  $1^\circ\text{C}$ (1K) 높이는데 필요한 열량 (단위 :  $\text{J/mol} \cdot ^\circ\text{C}$ ,  $\text{J/mol} \cdot \text{K}$ )

cf) 어떤 물질의 비열이  $10\text{J/g} \cdot ^\circ\text{C}$ 라면 그 물질이  $10\text{g}$ 이 있고 온도를  $10^\circ\text{C}$  높이고 싶다면 들어가는 열량  $q = 10\text{J/g} \cdot ^\circ\text{C} \times 10\text{g} \times 10^\circ\text{C}$ 이므로 이를 식으로 나타내면  $q = mc\Delta T$ 이다.

[문제]

$-30^\circ\text{C}$ 의 얼음  $1.0\text{mol}$ 을 가열하여  $140^\circ\text{C}$ 의 수증기를 만들었다. 이 과정에서의  $q$ 를 다음 자료를 이용하여 구하시오. (얼음의 비열 =  $2.03\text{J}/^\circ\text{C} \cdot \text{g}$ , 물의 비열 =  $4.18\text{J}/^\circ\text{C} \cdot \text{g}$ , 수증기의 비열 =  $2.02\text{J}/^\circ\text{C} \cdot \text{g}$ )



해설)

$$q_1 = 2.03\text{J}/^\circ\text{C} \cdot \text{g} \times 18.02\text{g} \times [0 - (-30)]^\circ\text{C} = 1.1 \times 10^3\text{J}$$

$$q_2 = 1.00\text{ mol} \times 6.02 \times 10^3\text{J/mol} = 6.02 \times 10^3\text{J}$$

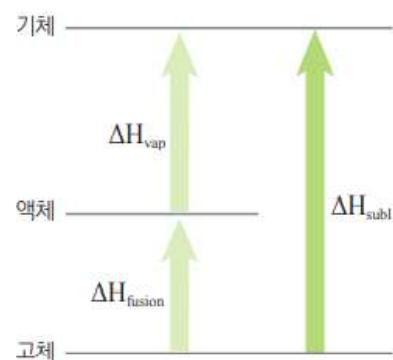
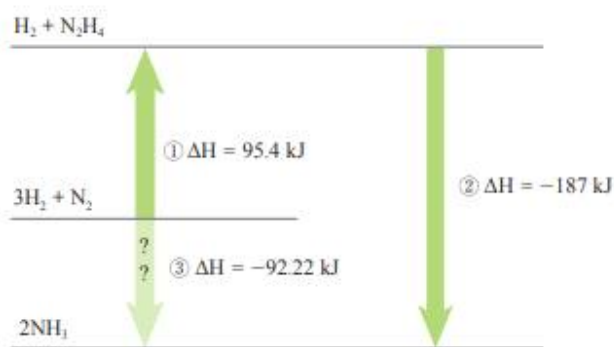
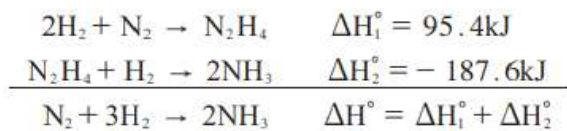
$$q_3 = 4.18\text{J}/^\circ\text{C} \cdot \text{g} \times 18.02\text{g} \times (100 - 0)^\circ\text{C} = 7.53 \times 10^3\text{J}$$

$$q_4 = 1.00\text{ mol} \times 40.7 \times 10^3\text{J/mol} = 4.07 \times 10^4\text{J}$$

$$q_5 = 2.02\text{J}/^\circ\text{C} \cdot \text{g} \times 18.02\text{g} \times (140 - 100)^\circ\text{C} = 1.5 \times 10^3\text{J}$$

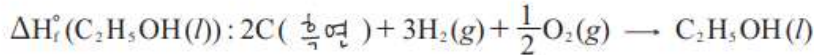
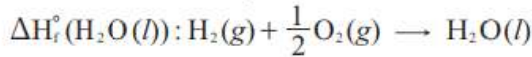
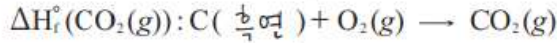
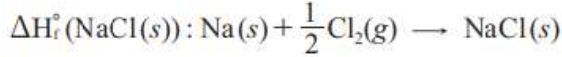
$$q_{\text{total}} = q_1 + q_2 + q_3 + q_4 + q_5 = 5.68 \times 10^4\text{J}$$

## 2. Hess의 법칙 : 에너지 보존의 법칙 이용



### 3. 표준 생성열 ( $\Delta H_f^\circ$ )

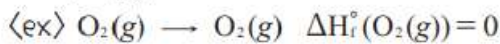
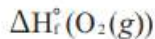
① 정의 : 열역학적으로 가장 안정한 성분 원소로부터 그 화합물 1mol을 생성시키는 과정의 엔탈피 변화



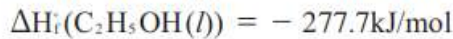
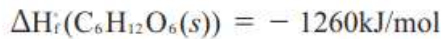
※ 열역학적으로 가장 안정한 성분상태



② 열역학적으로 가장 안정한 상태의 표준 생성열은 “0”이다.



③  $\Delta H^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{생성물}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{반응물})$



$$\Delta H^\circ = \{2\text{mol} \times (-277.7\text{kJ/mol}) + 2\text{mol} \times (-393.5\text{kJ/mol})\} - \{1\text{mol} \times (-1260\text{kJ/mol})\} = -82\text{kJ}$$

$$\sum \Delta H_f^\circ(\text{생성물}) \quad \quad \quad \sum \Delta H_f^\circ(\text{반응물})$$

이 반응식의 의미성은 포도당 1몰이 분해되어 2몰의 에탄올과 2몰의  $\text{CO}_2$  생성시 82kJ의 열이 방출된다는 의미이다.

○ 엔탈피 계산에서 유의할 점

1. 반응의 방향을 반대로 바꾸면  $\Delta H$ 의 크기는 바뀌지 않지만, 부호가 반대가 된다.
2. 계수를 맞춘 반응을 정수배할 때에는 그 반응의  $\Delta H$ 값도 같은 정수로 곱해야 한다.
3. 반응의 엔탈피 변화는 반응물과 생성물의 생성엔탈피로부터 구할 수 있다.  
즉,  $\Delta H^\circ_{\text{반응}} = \sum n_p \Delta H_f^\circ(\text{생성물}) - \sum n_p \Delta H_f^\circ(\text{반응물})$ 이다.
4. 표준상태의 원소는  $\Delta H^\circ_{\text{반응}}$  계산에 포함시키지 않는다.  
즉, 표준상태의 원소의  $\Delta H_f^\circ$  값은 0이다.



4. 결합해리 에너지(D): 공유결합을 끊어버릴 때 필요한 에너지

$$\Delta H^\circ = \sum D(\text{반응물}) - \sum D(\text{생성물})$$

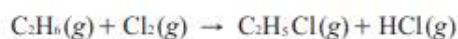
예를 들면,  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ 의 반응에서 각각의 결합해리 에너지는 다음과 같다면(H-H 436kJ/mol, Cl-Cl 243kJ/mol, H-Cl 432kJ/mol) 이 반응의  $\Delta H$ 는 다음과 같다.

$$\Delta H^\circ = (436+243) - (2 \times 432) = -185\text{kJ}$$

cf)  $\text{CH}_3\text{Cl}(\text{g}) + 345\text{kJ} \rightarrow \text{CH}_3(\text{g}) + \text{Cl}(\text{g})$ 의 반응식과 같이 결합에너지는 반드시 기체상태임을 명심할 것

[문제]

다음 반응의 엔탈피 변화( $\Delta H$ )를 주어진 결합에너지를 이용하여 계산하라.



결합의 종류	결합에너지(kJ/mol)
C-C	a
C-H	b
Cl-Cl	c
C-Cl	d
H-Cl	e

해설)

$$\begin{aligned} \Delta H &= \sum D(\text{반응물}) - \sum D(\text{생성물}) \\ &= [D(\text{C-C}) + 6D(\text{C-H}) + D(\text{Cl-Cl})] - [D(\text{C-C}) + 5D(\text{C-H}) + D(\text{C-Cl}) + D(\text{H-Cl})] \\ &= a + 6b + c - (a + 5b + d + e) \\ &= b + c - d - e \end{aligned}$$

● 표준 연소 엔탈피

어떤 화합물 1몰을 태울 때 발생하는 열을 연소열 혹은 표준 연소 엔탈피  $\Delta H_c^\circ$ 라고 한다. 연소열이 크다는 것은 이 화합물을 태울 때 열이 많이 발생한다는 것을 의미하며 좋은 연료라는 것을 의미한다. 예를 들어  $\text{H}_2(\text{g})$ 의 표준 연소 엔탈피라고 하면  $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 반응에서 발생하는 열을 말한다. 이 값은  $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))$ 와 같다. (25°C에서  $\text{H}_2\text{O}$ 는 액체이기 때문에  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 이다.)

● 표준 증발 엔탈피

$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 의 표준 증발 엔탈피는  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  1몰이 기화될 때의 값이므로  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 에 해당하는 엔탈피 값이다.