Chapter 8

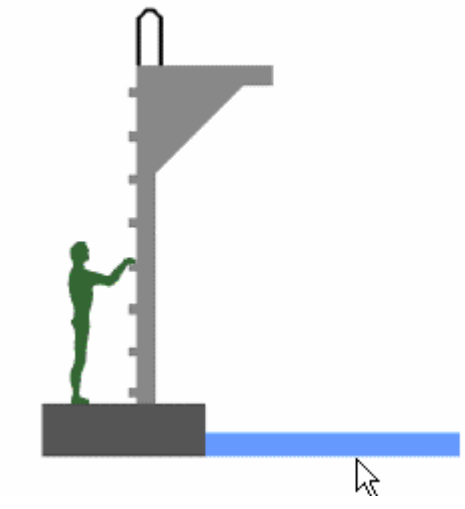
제8장 열화학
Thermochemistry

- 열흐름의 기본원리
  - 열흐름의 방향과 크기
  - 측정방법 : 열계량법
- 엔탈피
  - 엔탈피의 개념과 엔탈피 변화
  - 반응에서의 ΔH
- 열화학방정식
- 열역학 제1법칙
- 열과 다른 형태의 에너지와의 관계

Energy

"Capacity to do work"

- Kinetic Energy "Energy of motion"
  - Mechanical
  - Thermal
  - Electrical
  - Radiant
- Potential Energy "Energy due to position"
  - Gravitational
  - Electrostatic
  - Chemical



8.1 열화학(Thermochemistry)

기본개념

칼로리

열화학방정식

8.1 기본개념

정의:

계(system)
주위(surroundings)
상태함수(state property)
비열(specific heat)

열 흐름(heat transfer) 기본방정식:

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

(c = specific heat unit :J/K·g or J/°C·g)

C= $m \times c$: heat capacity

Masterton/Hurley, Chemistry: Principles and Reactions, 4/e
Table 8.1

TABLE 8.1 Specific Heats of a Few Common Substances

	c (J/g · °C)		c (J/g · °C)
$Br_2(l)$	0.474	$Cu(s)$	0.382
$Cl_2(g)$	0.478	$Fe(s)$	0.446
$C_2H_5OH(l)$	2.43	$H_2O(g)$	1.87
$C_6H_6(l)$	1.72	$H_2O(l)$	4.18
$CO_2(g)$	0.843	$NaCl(s)$	0.866

예제)

원래 20°C인 15.0 g 의 물 (c = 4.18 J/g · °C), 에 652 J 의 열을 가했다면 최종온도는?

$$\Delta t = \frac{652\ \text{J}}{4.18\ \text{J/g} \cdot {}^\circ\text{C} \times 15.0\ \text{g}} = 10.4{}^\circ\text{C}\ ; \quad \text{final } t = 30.4{}^\circ\text{C}$$

- 열이 계에 의해 흡수되면($q>0$), 온도는 증가하고; 열이 주위로 방출되면($q<0$) 온도는 감소함.

- 반응열

8.2 엔탈피(Enthalpy)

엔탈피

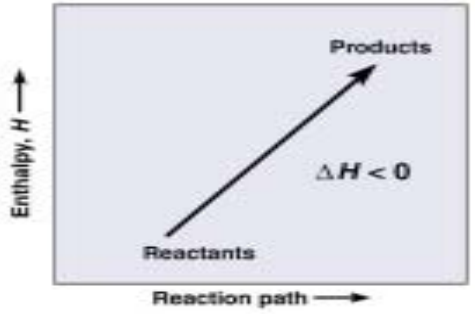
$$q_p = \Delta H = (H_{final} - H_{initial})$$

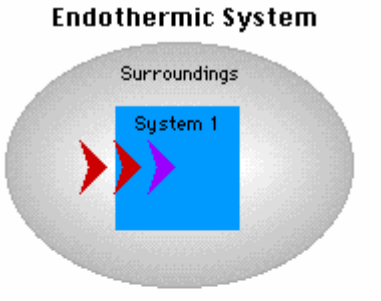
일정한 압력하에서 반응열 = 엔탈피의 차

흡열반응

$q = \Delta H > 0$

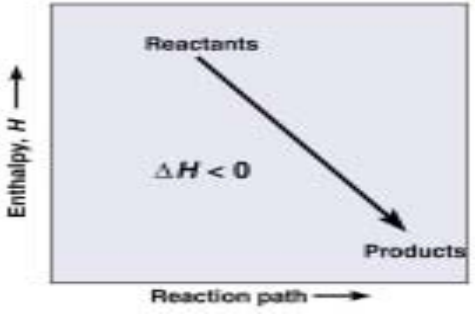
$H_2O(s) \rightarrow H_2O(l)$

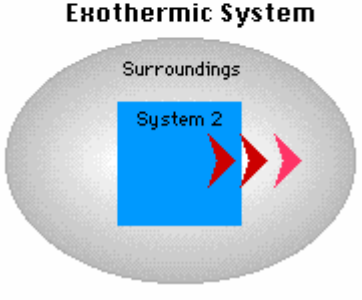




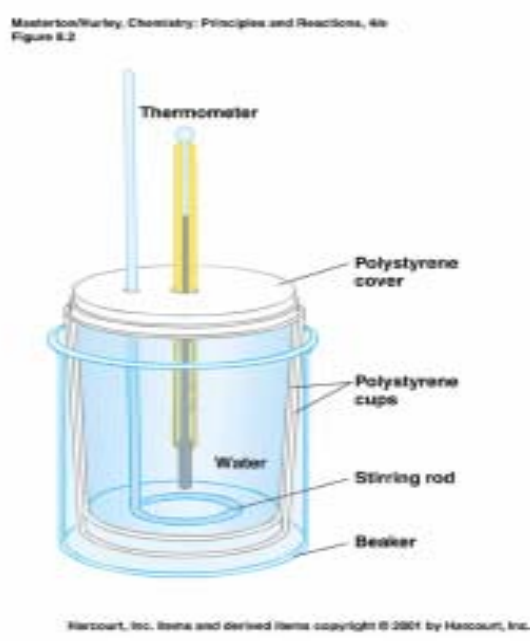
발열반응

$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O$





8.3 열 흐름의 측정; 열계량법(Calorimetry)



Coffee cup 열량계:

ΔH of the reaction = $-q_{water}$ ($q_{반응} = -q_{열량계}$)

반응에서 방출된 열은 커피 컵의 물에 흡수됨.

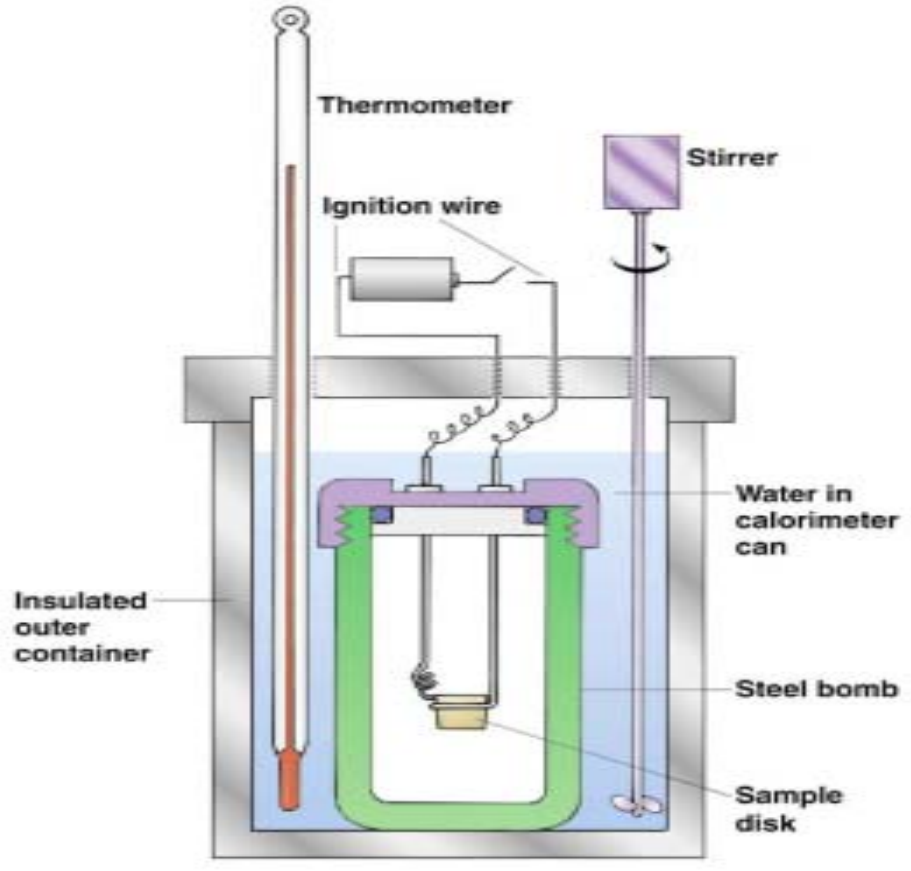
412 g 의 물에 열이 흡수되어 온도가 20.12 에서 29.86°C 로 상승했다면 *ΔH는 얼마인가?*

$$q \text{ water} = 4.18 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot^\circ\text{C}} \times 4.12 \text{ g} \times 9.74^\circ\text{C} = 1.68 \times 103 \text{ J}$$

$$\Delta H = -1.68 \text{ kJ}$$

열계량(계속)

봄베 열량계(Bomb calorimeter): 금속과 그 주변의 물에 의해 열이 흡수됨



봄베열량계의 방정식:

$$q_{\text{반응}} = -q_{\text{열량계}}$$
$$= -(C_{\text{열량계}}) \times \Delta t$$

단, $C_{\text{열량계}}$ 봄베와 물의 총 열용량 : 실험적 결정

봄베 열량계 안에 1.60 g CH_4 을 넣고 연소하였더니 온도가 5.14°C 상승하였다. ($C_{calorimeter}$ = 17.2 kJ/°C) 반응열은?

$$q_{반응} = -17.2\ \text{kJ/°C} \times 5.14\text{°C} = -88.4\ \text{kJ}$$

8.4 열화학반응식(Thermochemical Equations)

반응물과 생성물의 질량관계와 엔탈피 관계 표시

$$H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g);\ \Delta H = -185\ kJ$$

2 몰의 HCl 이 형성되는데 185 kJ 의 열이 방출됨

$$2HgO(s) \rightarrow 2Hg(l) + O_2(g);\ \Delta H = +182\ kJ$$

2 몰의 HgO가 분해하기 위해서는 182 kJ 의 열이 반드시 흡수되어야 함.

열화학 법칙1

ΔH 은 반응물과 생성물의 양에 비례

예1) 1몰의 얼음이 녹을 때 6.00 kJ 의 열이 흡수됨, ΔH = +6.00 kJ.

1g의 얼음이 녹을 때, ΔH = = 6.00 kJ/18.02 = +0.333 kJ.

예2) $H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g)$ ΔH = -185 kJ

1.00 g 의 Cl_2 이 반응할 때:

$$\Delta H = 1.00\ \text{g Cl2} \times \frac{1\ \text{mol Cl}_2}{70.90\ \text{g Cl}_2} \times \frac{-185\ \text{kJ}}{1\ \text{mol Cl}_2} = -2.61\ \text{kJ}$$

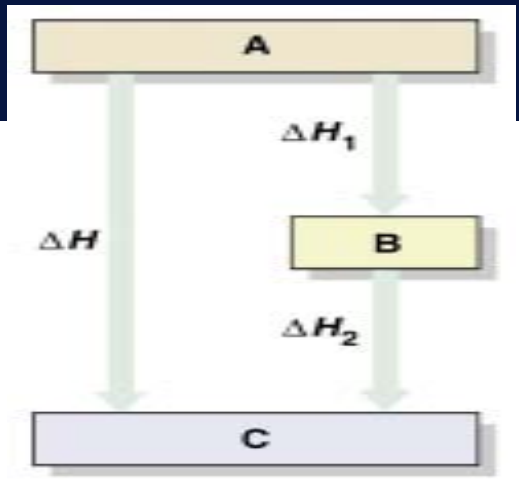
열화학 법칙2 : $\Delta H_{정반응} = -\Delta H_{역반응}$

예3)

$H_2O(s) \rightarrow H_2O(l)$; $\Delta H = +6.00$ kJ; 6.00 kJ 흡수됨

$H_2O(l) \rightarrow H_2O(s)$; $\Delta H = -6.00$ kJ; 6.00 kJ 방출됨

열화학법칙 3 : Hess의 법칙



Hess의 법칙:

반응 1 + 반응 2 = 반응 3 이라면,

$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2$

- *전체 반응 의 ΔH과 나머지 과정의 ΔH 를 알면, 한 과정의 ΔH 를 계산 할 수 있음 :* ΔH 는 반응경로에 무관

예)

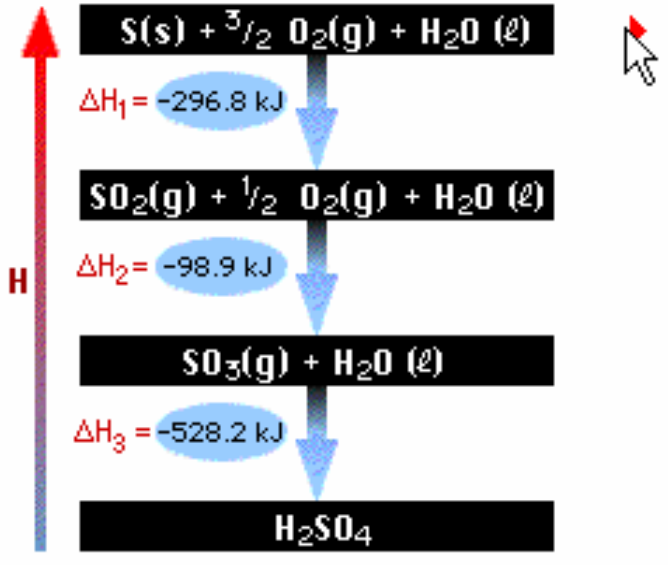
$$C(s) + 1/2O_2(g) \rightarrow CO(g) \qquad \Delta H_1 = ?$$

$$CO(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H_2 = -283.0\ kJ$$

$$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H_3 = -393.5\ kJ$$

$$\Delta H_1 = -110.5\ kJ$$

예)



$\Delta H_{overall} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 =$
$(-296.8\ kJ) + (-98.9\ kJ) + (-528.2\ kJ) = -923.9\ kJ$

8.5 생성열(Heats of Formation)

생성엔탈피(ΔH_f°) : 각각의 안정한 원소로부터 그 화합물 1몰이 생성될 때 ΔH

$$2Ag(s) + Cl_2(g) \rightarrow 2AgCl(s) \qquad \Delta H^\circ = -254.0 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_f^\circ \ AgCl(s) = -127.0 \text{ kJ}$$

$$HgO(s) \rightarrow Hg(l) + 1/2O_2(g) \qquad \Delta H^\circ = +90.8 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_f^\circ \ HgO(s) = -90.8 \text{ kJ}$$

생성열(계속)

열화학방정식에서 :

$$\Delta H^\circ = \Sigma \Delta H_f^\circ \text{ products} - \Sigma \Delta H_f^\circ \text{ reactants}$$

안정한 원소의 생성열(생성엔탈피) 는 0.

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O$$

$$\Delta H^\circ = \Delta Hf^\circ\ CO2(g) + 2\Delta Hf^\circ\ H2O(g) - \Delta Hf^\circ\ CH4(g)$$

$$= -393.5\ kJ + 2(-285.8\ kJ) - (-74.8\ kJ)$$
$$= -890.3\ kJ$$

TABLE 8.3 Standard Enthalpies of Formation at 25°C (kJ/mol) of Compounds at 1 atm, Aqueous Ions at 1 *M*

Compounds							
$AgBr(s)$	−100.4	$CaCl_2(s)$	−795.8	$H_2O(g)$	−241.8	$NH_4NO_3(s)$	−365.6
$AgCl(s)$	−127.1	$CaCO_3(s)$	−1206.9	$H_2O(l)$	−285.8	$NO(g)$	+90.2
$AgI(s)$	−61.8	$CaO(s)$	−635.1	$H_2O_2(l)$	−187.8	$NO_2(g)$	+33.2
$AgNO_3(s)$	−124.4	$Ca(OH)_2(s)$	−986.1	$H_2S(g)$	−20.6	$N_2O_4(g)$	+9.2
$Ag_2O(s)$	−31.0	$CaSO_4(s)$	−1434.1	$H_2SO_4(l)$	−814.0	$NaCl(s)$	−411.2
$Al_2O_3(s)$	−1675.7	$CdCl_2(s)$	−391.5	$HgO(s)$	−90.8	$NaF(s)$	−573.6
$BaCl_2(s)$	−858.6	$CdO(s)$	−258.2	$KBr(s)$	−393.8	$NaOH(s)$	−425.6
$BaCO_3(s)$	−1216.3	$Cr_2O_3(s)$	−1139.7	$KCl(s)$	−436.7	$NiO(s)$	−239.7
$BaO(s)$	−553.5	$CuO(s)$	−157.3	$KClO_3(s)$	−397.7	$PbBr_2(s)$	−278.7
$BaSO_4(s)$	−1473.2	$Cu_2O(s)$	−168.6	$KClO_4(s)$	−432.8	$PbCl_2(s)$	−359.4
$CCl_4(l)$	−135.4	$CuS(s)$	−53.1	$KNO_3(s)$	−494.6	$PbO(s)$	−219.0
$CHCl_3(l)$	−134.5	$Cu_2S(s)$	−79.5	$MgCl_2(s)$	−641.3	$PbO_2(s)$	−277.4
$CH_4(g)$	−74.8	$CuSO_4(s)$	−771.4	$MgCO_3(s)$	−1095.8	$PCl_3(g)$	−287.0
$C_2H_2(g)$	+226.7	$Fe(OH)_3(s)$	−823.0	$MgO(s)$	−601.7	$PCl_5(g)$	−374.9
$C_2H_4(g)$	+52.3	$Fe_2O_3(s)$	−824.2	$Mg(OH)_2(s)$	−924.5	$SiO_2(s)$	−910.9
$C_2H_6(s)$	−84.7	$Fe_3O_4(s)$	−1118.4	$MgSO_4(s)$	−1284.9	$SnO_2(s)$	−580.7
$C_3H_8(g)$	−103.8	$HBr(g)$	−36.4	$MnO(s)$	−385.2	$SO_2(g)$	−296.8
$CH_3OH(l)$	−238.7	$HCl(g)$	−92.3	$MnO_2(s)$	−520.0	$SO_3(g)$	−395.7
$C_2H_5OH(l)$	−277.7	$HF(g)$	−271.1	$NH_3(g)$	−46.1	$ZnI_2(s)$	−208.0
$CO(g)$	−110.5	$HI(g)$	+26.5	$N_2H_4(l)$	+50.6	$ZnO(s)$	−348.3
$CO_2(g)$	−393.5	$HNO_3(l)$	−174.1	$NH_4Cl(s)$	−314.4	$ZnS(s)$	−206.0

TABLE 8.3 Standard Enthalpies of Formation at 25°C (kJ/mol) of Compounds at 1 atm, Aqueous Ions at 1 *M*

Cations

$Ag^+(aq)$	+105.6	$Hg^{2+}(aq)$	+171.1
$Al^{3+}(aq)$	−531.0	$K^+(aq)$	−252.4
$Ba^{2+}(aq)$	−537.6	$Mg^{2+}(aq)$	−466.8
$Ca^{2+}(aq)$	−542.8	$Mn^{2+}(aq)$	−220.8
$Cd^{2+}(aq)$	−75.9	$Na^+(aq)$	−240.1
$Cu^+(aq)$	+71.7	$NH_4^+(aq)$	−132.5
$Cu^{2+}(aq)$	+64.8	$Ni^{2+}(aq)$	−54.0
$Fe^{2+}(aq)$	−89.1	$Pb^{2+}(aq)$	−1.7
$Fe^{3+}(aq)$	−48.5	$Sn^{2+}(aq)$	−8.8
$H^+(aq)$	0.0	$Zn^{2+}(aq)$	−153.9

Anions

$Br^-(aq)$	−121.6	$HPO_4^{2-}(aq)$	−1292.1
$CO_3^{2-}(aq)$	−677.1	$HSO_4^-(aq)$	−887.3
$Cl^-(aq)$	−167.2	$I^-(aq)$	−55.2
$ClO_3^-(aq)$	−104.0	$MnO_4^-(aq)$	−541.4
$ClO_4^-(aq)$	−129.3	$NO_2^-(aq)$	−104.6
$CrO_4^{2-}(aq)$	−881.2	$NO_3^-(aq)$	−205.0
$Cr_2O_7^{2-}(aq)$	−1490.3	$OH^-(aq)$	−230.0
$F^-(aq)$	−332.6	$PO_4^{3-}(aq)$	−1277.4
$HCO_3^-(aq)$	−692.0	$S^{2-}(aq)$	+33.1
$H_2PO_4^-(aq)$	−1296.3	$SO_4^{2-}(aq)$	−909.3

생성열(계속)

이온에 적용:

$$Zn(s) + 2H^+(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$$

$\Delta H_f^\circ\ H^+(aq) = 0$ 라고 정의

$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ\ Zn^{2+}(aq) = 152.4\ kJ$$

8.6 결합에너지(Bond Energies)

B.E. : 기체상태에서 1몰의 결합이 끊어지는데 필요한 ΔH

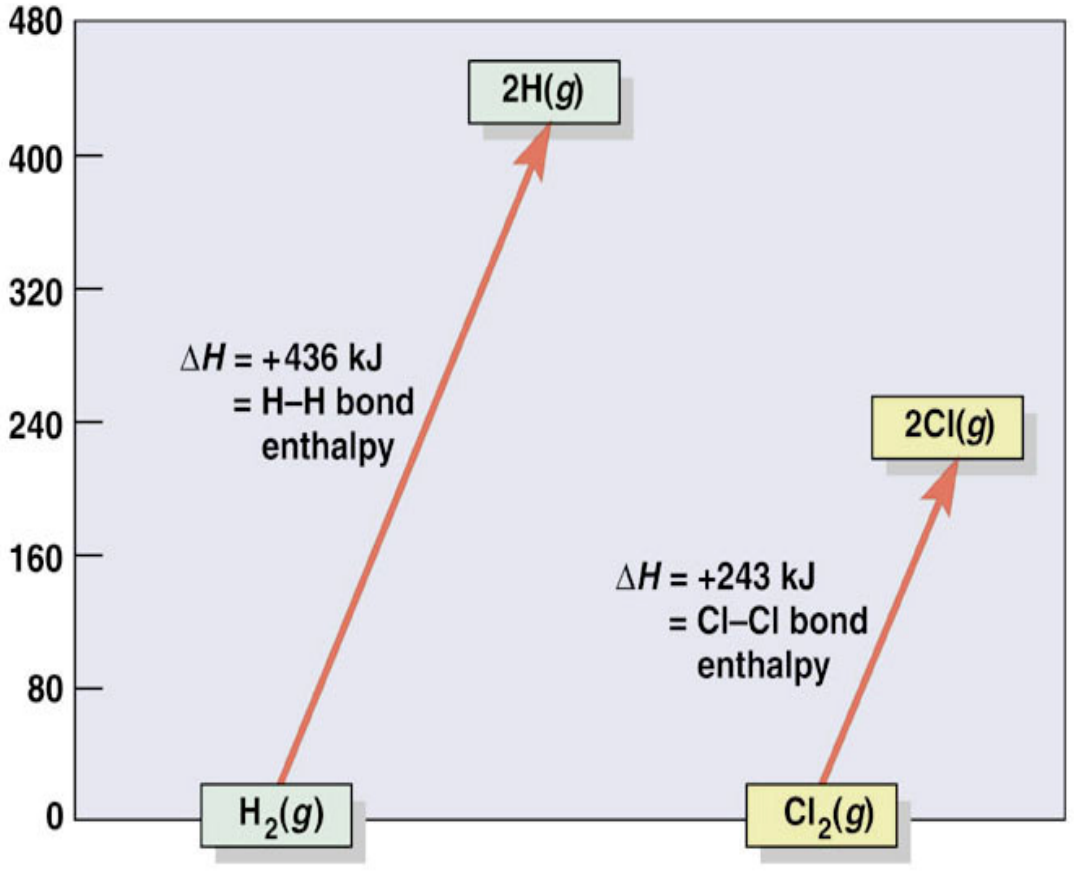
$$Cl_2(g) \rightarrow 2Cl(g) \qquad \Delta H = \text{B.E. Cl–Cl : 243 kJ}$$

$$N_2(g) \rightarrow N(g) \qquad \Delta H = \text{B.E. N≡N : 941 kJ}$$

일반적으로 다중결합이 단일결합보다 강하다:

C–C : 347 kJ C=C : 612 kJ C≡C : 820 kJ

H_2 와 Cl_2의 결합에너지의 비교



- *결합에너지>0*
  결합이 깨질 때: 에너지 흡수
  결합이 생길 때: 에너지방출

- *발열반응*
  약한결합이 깨진고 강한 결합생성
  반응물에 더 많은 결합

- *흡열반응*
  강한결합이 깨지고 약한결합 생성
  생성물에 더 많은 결합이 있다.

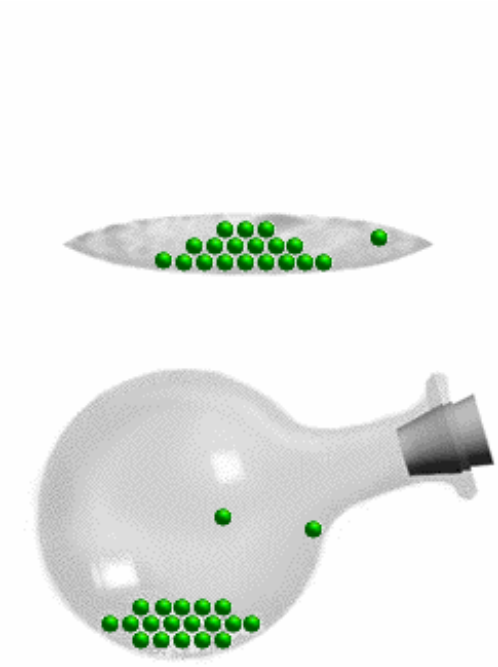
H—H

Cl—Cl

ΔH° = +679 kJ

Bond Energies

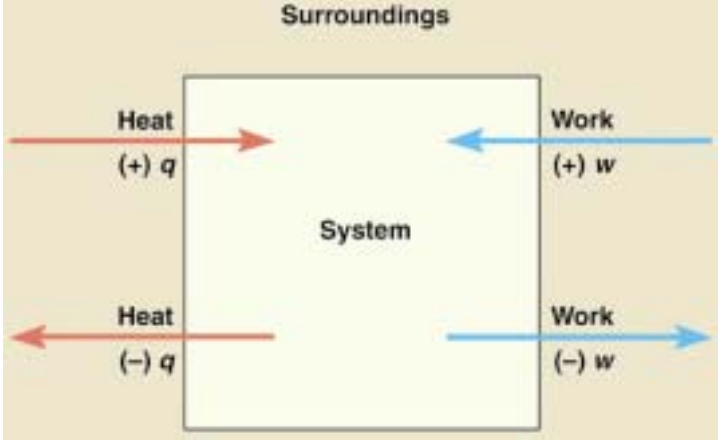
H – H = 436 kJ/mol
Cl–Cl = 243 kJ/mol
H – Cl = 431 kJ/mol



8.7 열역학 제1법칙

에너지 보존의 법칙 : 에너지는 생성, 소멸되지 않음

$\Delta E = q + w$



ΔE 계의 에너지 변화

q 계에 흡수된 열

w 계에 행해진 일

$\Delta H = q_p$: $\Delta E = q_v$(∵ $w=0$)

$\Delta E = q - \Delta(PV)$

$\Delta E = q_p - P\Delta V$ at const. P

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV)$$

$\Delta(PV)$를 계산하려면, 고체와 액체는 무시하고 이상기체의 법칙으로부터 기체의 PV를 계산.

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$$

$\Delta H = \Delta E - 2RT$; RT = 5.0 kJ at 25°C

(∵ $PV=nRT$ = 1 mol X 0.0821 L· atm/mol· K X 298K 0.1013kJ/L· atm)