

General Chemistry II

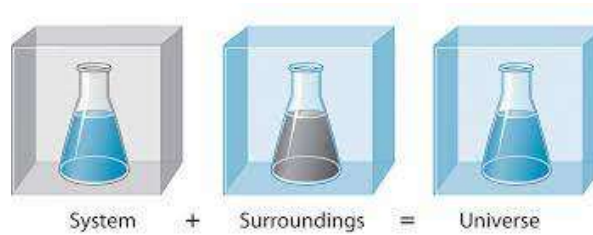
단원	Ch 12. Thermodynamic Processes and Thermodynamics
학습 주제	Thermodynamics

1 System, Phase, Processes

1. 계(System) : 실험이나 연구를 진행할 때 관심의 대상이 되는 부분

※ 계(system), 주위(surrounding), 우주(thermodynamic universe) 구분

- ① 계(system) : 화학 반응이 일어나는 곳이자 실험에서 관심을 두는 부분
- ② 주위(surrounding) : 계 밖의 우주의 나머지 부분
- ③ 우주(열역학적 우주, thermodynamic universe) : 계와 주위를 통틀어 이르는 말



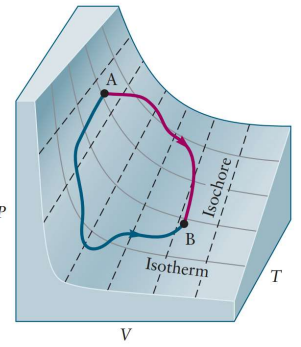
- ① 계의 종류(The classification of systems) - 계와 주위 사이의 교환(exchange) 여부를 기준으로 판단한다.
 - 고립계(isolated system) : 물질 교환(matter exchange)과 에너지 교환(energy exchange) 모두 일어나지 않음
 - 닫힌계(closed system) : 물질 교환은 일어나지 않으나 에너지 교환은 일어난다.
 - 열린계(open system) : 물질 교환과 에너지 교환 모두가 일어난다
- ② 벽의 종류 : 단열벽(adiabatic wall) ↔ 투열벽(diathermal wall)

2. 물질의 성질(properties of matter)

- ① 물리적 성질(physical property) : 물질의 조성(chemical composition of the substance)을 바꾸지 않고 측정할 수 있는 성질을 물리적 성질이라 한다.
 - 크기 성질(extensive property) : 부분계의 성질의 합이 전체 계의 성질의 크기
(ex) 질량(mass), 부피(volume) 등
 - 세기 성질(intensive property) : 부분계의 성질이 전체 계의 성질과 동일
(ex) 온도(temp), 압력(pressure) 등
- ② 화학적 성질(chemical property) : 화학 반응(chemical reaction)을 거쳐서 나타나는 물질의 성질

3. 용어 정리

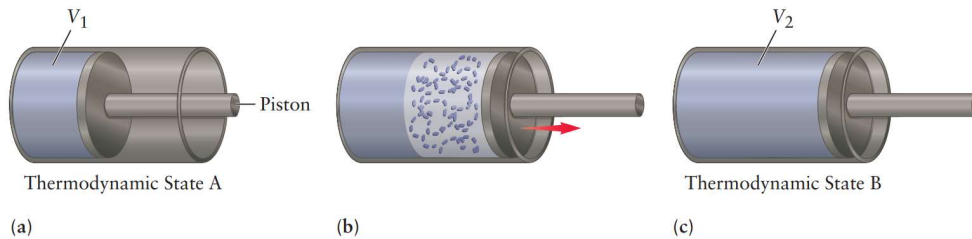
- ① 열역학적 상태(thermodynamic state) : 이상 기체 상태 방정식 $PV=nRT$ 에서 조성에 따라 달라지는 변수는 P, V, n, T 의 총 4가지이다. 이중 제한 조건(constraint)을 사용해서 하나의 상태를 결정한다.
- ② 열역학적 평형(thermodynamic equilibrium) : 충분한 시간이 지나서 열역학적 특성들(property)가 더 이상 변화하지 않는다면 계가 열역학적 평형에 도달했다고 표현한다.



4. 열역학적 과정(thermodynamic processes)

그림 2 When n is fixed.

- ① 가역 과정(reversible process) vs 비가역 과정(irreversible process) : 경로(path)가 기술이 가능한가?
 - 가역 과정(reversible process) : 경로(path)가 기술이 가능한 경우
 - 비가역 과정(irreversible process) : 경로(path)가 기술이 불가능한 경우
- ② 적용 : 피스톤을 잡아당기는 사례에 대하여
 - 피스톤을 천천히 잡아당기는 경우 : (이론상 미소 부피 dV 씩 증가하는 경우를 가정한다.) 각각의 순간에 대한 열역학적 상태가 정의되기에 reversible process이다.
 - 피스톤을 순간적으로 잡아당기는 경우 : 부피가 급작스럽게 증가하고, 이 과정에서 입자들의 비대칭적이고 불규칙적인 거동이 나타나며 와류(turbulence)가 발생한다. 이로 인해 각 순간에 대한 열역학적 상태가 잘 정의되지 않아 irreversible process이다.



5. 상태 함수(State function)

- ① 정의 : 계의 상태(state)에만 의존하고 현재 상태에 도달하기까지의 path or process에 무관한 함수
- ② 사례 : 질량(mass), 내부 에너지(U), 깁스-헬름홀츠 에너지(F), 엔탈피(H), 부피(V) 등
- ③ 수학적 관점의 상태함수 해석
 - 상태함수(state function)인 물리량들은 Schwarz's theorem을 만족한다.
 - Schwarz's theorem : x_i, x_j 가 다른 natural variable이고 ϕ 는 thermodynamic potential일 다음과 같은 식을 만족한다.

$$\frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x_i} \right) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x_j} \right)$$

- 이 식을 기반으로 자주 사용되는 열역학적 변수(thermodynamic variable 또는 physical quantity)에 대해서 미분방정식 형태로 정리했으며, 이를 Maxwell relation이라 한다.

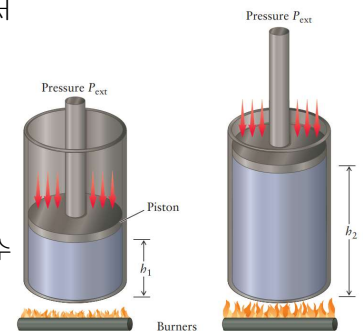
Exercise 1. Derivation of four important physical quantities are important for interpreting thermodynamic theorems. When such variables are given as $dU = TdS - PdV$, $dF = -SdT - PdV$, $dG = VdT - PdV$, $dH = TdS + VdP$, explain such variables are state functions and prove that they fulfill Maxwell relation.

Maxwell's relations (common)		
$+\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S =$	$-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V =$	$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}$
$+\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S =$	$+\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P =$	$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P}$
$+\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T =$	$+\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V =$	$-\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}$
$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T =$	$+\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P =$	$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}$

② The First Law of Thermodynamics

1. 일(Work)

- ① 정의 : 물체에 가해진 외부의 힘(external force)과 이 힘의 작용으로 물체가 이동한 거리(distance)의 곱
 - 즉, $w(\text{work}) = F_{ex}(\text{external force}) \times d(\text{distance})$
- ② 기체의 팽창(expansion)으로 발생한 일 : work upon expansion
 - 기체가 한 일을 편하게 계산하기 위해 아주 작은 시간동안 압력을 정확하게 거슬러 팽창했다고 가정하자.
 - 기체가 하는 일의 경우 외부 힘에 저항한다는 의미를 담아 음(negative) 부호를 붙인다. 즉,
 $w = -F_{ex}(h_f - h_i)$
 - 압력의 정의에서 $P = F/A$ 이고, 위의 꼴을 유도하기 위해 정의의 양 변에 $A \Delta h$ 를 곱하면 $w = -P_{ex} A \Delta h$
 - 이때 앞선 가정에 의해 $A \Delta h$ 는 ΔV 로 근사할 수 있다. 이상의 결론에서 $w = -P_{ex} \Delta V$
 - 물론 실제로 계산할 때에는 근사하지 않고 path를 따라 적분해야 함. 여기서
 는 생략
- ③ 일의 부호 - 음의 일, 양의 일
 - 외부 압력(external force)을 거슬러 팽창(expansion) : 음의 부호로 정의
 - 외부 압력(external force)을 따라 수축(contraction) : 양의 부호로 정의
 - 쉽게 기억 : 기체가 일을 해 주었으면 일은 음수, 일을 받았으면 일은 양수로 생각하면 됨. (수입과 지출 계산하듯)



2. 내부 에너지(internal energy)

- ① 정의 : 분자들 사이의 potential energy, 분자들의 운동으로 인한 kinetic energy, 화학 결합 내 저장된 energy 등을 망라하는 계 안의 총 에너지 = the sum of energy inside the system
- ② 계의 내부 에너지의 크기나 변화를 직접 측정할 수는 없지만, 주위의 에너지 변화를 통해 변화를 유추할 수 있다.
 - 단, 우주나 계의 내부 에너지의 총량을 알아낼 수 없다.

Exercise 2. A cylinder confines 2.00L gas under a pressure of 1.00atm. The external pressure is also 1.00atm. The gas is heated slowly, with the piston sliding freely outward to maintain the pressure of the gas close to 1.00atm. Suppose the heating continues until a final volume of 3.50L is reached. Calculate the work done on the gas and express it in Joules.

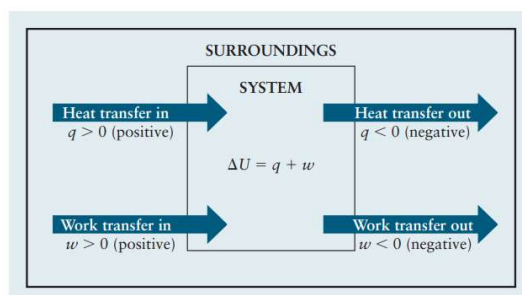
3. 열(heat) = 열 에너지(thermal energy)

- ① 정의 : 초기 온도가 서로 다른 두 물체 사이에서 이동한 에너지의 양
- ② measurement - 이동한 열의 양은 열계량법(calorimetry)에 의해 측정할 수 있다. 이때 열계량계를 calorimeter라 한다.
- ③ 비열(specific heat capacity) = 비열용량 : 어떤 물질 1g을 1℃ 올리는 데 필요한 열의 양(heat)
 - 단위 : $c_s = \text{cal K}^{-1}\text{g}^{-1}$
 - 비열을 통한 열량 계산 : $Q = CM\Delta T$
- ④ Thomson의 실험 : potential energy를 thermal energy로 전환시켜 J과 cal 사이의 환산 인자를 계산함.

Exercise 3. Suppose a 10.00-kg mass drops through a height difference of 3.00 m, and the resulting work is used to turn a paddle in 200.0 g water, initially at 15.00°C. The final water temperature is found to be 15.35°C. Assuming that the work done is used entirely to increase the water temperature, calculate the conversion factor between joules and calories.

4. 열역학 제 1법칙(The first law of thermodynamics)

- ① 내용 : 비록 q 와 w 값은 개별적으로 경로에 의존하지만, 그 변화량이 $\Delta U = q + w$ 로 표시되는 경로에 무관한 내부 에너지(internal energy)라고 하는 상태 함수 U 가 존재한다. 즉, $\Delta U = q + w$



② 열역학 제1법칙은 에너지 보존 법칙임을 설명하시라.

- 어떤 과정에서나 계에 증가된 열은 주위에서 빼앗은 열이므로 $q_{sys} = -q_{surr}$
- 같은 방법으로, 계에 한 일은 주위에 한 일이므로 $w_{sys} = -w_{surr}$
- 두 식을 더하여 열역학 제 1법칙을 적용하면 $\Delta U_{sys} = -\Delta U_{surr}$
- 이항하면 $\Delta U_{univ} = \Delta U_{sys} + \Delta U_{surr} = 0$

③ Heat capacity, Calorimetry and Enthalpy

1. 열용량(heat capacity)과 비열(specific heat capacity)

① 열용량(heat capacity, C) : 계의 온도를 1K만큼 올리기 위해 가해야 하는 에너지의 양

- 열용량은 계 전체의 양이며, 계에 있는 물질의 양에 따라 달라짐.
- 열용량과 비열의 관계 : $C = cm$
- 열용량으로 열량을 표현하기 : $q = C\Delta T$

② 몰 열용량(molar heat capacity)의 개념 등장 : 화학양론적으로 1mol을 기준으로 삼아 정량적 비교가 가능

③ 정압 (몰)열용량과 정적 (몰)열용량

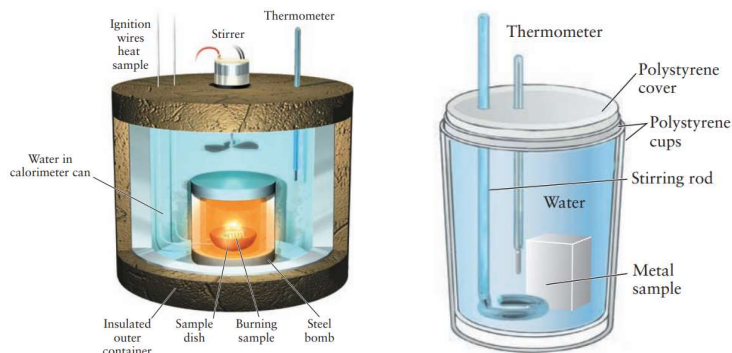
- 정압 (몰)열용량(isobaric molar heat capacity) : 일정 압력에서 물질 1mol의 온도를 1K 올리는 데 필요한 열량
- 정적 (몰)열용량(isovolumetric molar heat capacity) : 일정 부피에서 물질 1mol의 온도를 1K 올리는 데 필요한 열량
- 몰열용량과 열용량의 관계 : $q_V = nc_V\Delta T$, $q_P = nc_P\Delta T$

2. 열계량법(calorimetry)

① 이론적 근간 : 열적 평형 상태에 도달하기 위해서 접촉한 두 물질 사이에서 물질이 얻은 열량과 다른 물질이 잃은 열량이 동일하다.

② 열량계의 세부적인 종류

- 통 열량계(бом베 열량계) : 일정한 부피에서의 열전달 $\Delta U = q_V = nc_V\Delta T$
- 스타이로폼 컵 열량계 : 금속 시료가 잃은 열량 = 물이 얻은 열량



Exercise 4. A piece of iron weighing 72.4 g is heated to 100.0°C and plunged into 100.0 g water that is initially at 10.0°C in a Styrofoam cup calorimeter. Assume no heat is lost to the Styrofoam cup or to the environment (Fig. 12.10). Calculate the final temperature that is reached.

3. 엔탈피(Enthalpy)의 도입

- ① 전제 : 외부 압력이 일정하고, 계가 외부에 한 일이 전부 역학적 일(압력-부피 일)이라면..
- ② 논의의 전개
 - 열역학 제 1법칙에 의해 $\Delta U = q_P + w = q_P - P_{ex} \Delta V$
 - 외부 압력이 계의 내부 압력 P 와 같다고 가정하면 $\Delta U = q_P - P \Delta V \therefore q_P = \Delta U + P \Delta V$
 - 여기서 P 는 일정한 값(상수)이므로 $P \Delta V = \Delta (PV)$ 이고, 이는 다음과 같이 정리된다 : $q_P = \Delta (U + PV)$
 - 이때 우변의 항을 엔탈피(enthalpy)로 정의하고, $H = U + PV = q_P$ (일정 압력에서)
 - 압력이 변하는 경우 : $\Delta H = \Delta U + \Delta (PV)$
- ③ 엔탈피는 상태함수이다 : 내부에너지의 총량을 구할 수는 없어 변화량을 중심으로 기술한다.
(옥스토비) “엔탈피는 보정된 내부 에너지”

④ The First Law and Ideal Gas Processes

1. 이상 기체의 열용량(heat capacities of ideal gases)

- ① 내부 에너지 변화(ΔU) : $\Delta U = nc_V \Delta T$
- ② $c_P = c_V + R$ 임을 설명해 보자.

$$\Delta U = \frac{3}{2} nR \Delta T = nc_V \Delta T = q_P + w$$

이때 $w = -P_{ex} \Delta V$ 이므로 $\Delta U = nc_V \Delta T = nc_P \Delta T + P_{ex} \Delta V$
 이때 이상 기체 상태 방정식에 의해 $P_{ex} \Delta V \approx PV = nR \Delta T$
 양변에서 n 과 ΔT 를 소거하면 $c_P = c_V + R$
- ③ 어떤 관계식들이 항상 성립하는가? $c_P = c_V + R$, $\Delta U = nc_V \Delta T$, $\Delta H = nc_P \Delta T$

2. 이상 기체의 열과 일(Heat and work for ideal gases)

① A → C → B 과정

ⓐ A → C 과정(isobaric)

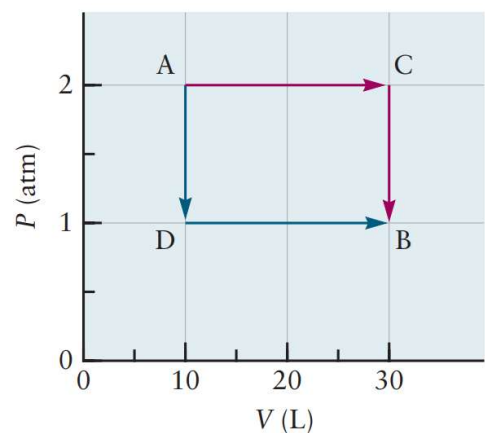
$$w = -P_{ex} \Delta V = -(2\text{atm})(20\text{L}) = -40\text{atmL}$$

$$q_P = nc_P \Delta T = \frac{5}{2} (P_2 V_2 - P_1 V_1) = \frac{5}{2} (60 - 20) = 100\text{atmL}$$

ⓑ C → B 과정(isovolumetric)

$$w = -P_{ex} \Delta V = 0$$

$$q = q_V = nc_V \Delta T = \frac{3}{2} (P_2 V_2 - P_1 V_1) = \frac{3}{2} (30 - 60) = -45\text{atmL}$$



② A → D → B 과정

③ A → D 과정(isovolumetric)

$$- w = -P_{ex} \Delta V = 0$$

$$- q = q_V = nc_V \Delta T = \frac{3}{2}(P_2 V_2 - P_1 V_1) = \frac{3}{2}(10 - 20) = -15 \text{ atmL}$$

④ C → B 과정(isobarric)

$$- w = -P_{ex} \Delta V = -(1 \text{ atm})(20 \text{ L}) = -20 \text{ atmL}$$

$$- q_P = nc_P \Delta T = \frac{5}{2}(P_2 V_2 - P_1 V_1) = \frac{5}{2}(30 - 10) = 50 \text{ atmL}$$

heat와 work는 conservation되지 않지만, 그 합인 internal energy(U)는 보존됨 : 15 atmL

▷ First Law 성립, $\Delta U = q + w$

5 Molecular Contributions to Internal Energy and Heat Capacity

1. 자유도와 균등분배 정리(degrees of freedom and the equipartition theorem)

① 자유도(degrees of freedom) : 열 에너지(thermal energy)를 수용할 수 있는 분자 운동

② 균등분배 정리 : 에너지에 대한 이차항(quadratic term)은 내부 에너지에 $RT/2$ 를 기여한다.

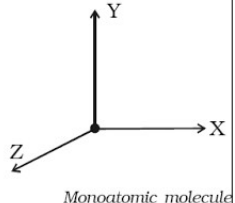
- 병진 운동(translation) : $E_{trans} = \frac{1}{2}mv^2$ 이므로 자유도에 $\frac{RT}{2}$ 를 기여한다.

- 회전 운동(rotation) : $E_{rot} = \frac{1}{2}I\omega^2$ 이므로 자유도에 $\frac{RT}{2}$ 를 기여한다.

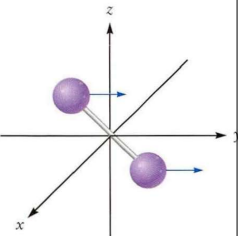
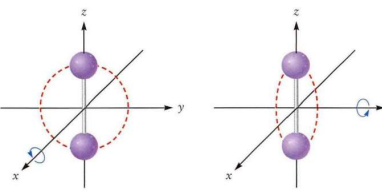
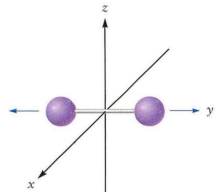
- 진동 운동(vibration) : $E_{vib} = \frac{1}{2}k(R_{AB} - R_e)^2 + \frac{1}{2}\mu\left(\frac{dR_{AB}}{dt}\right)^2$ 이므로 자유도에 RT 를 기여한다.

2. 균등분배정리의 실제(the application of the equipartition theorem)

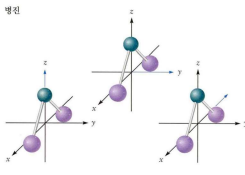
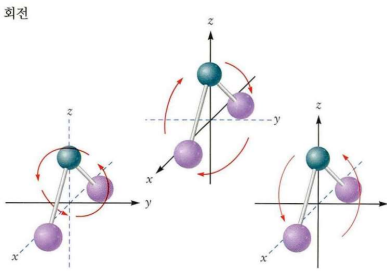
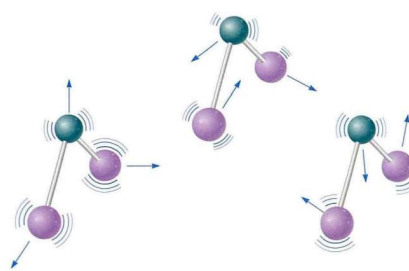
① 단원자 분자(monoatomic molecules)

	translation	rotation	vibration	total F
자유도(F)	3	0	0	3
구체적 방식		-	-	-

② 이원자 분자(diatomic molecules)

	translation	rotation	vibration	total F
자유도(F)	3	2	1	3
구체적 방식				-

③ 비선형 삼원자 분자(nonlinear triatomic molecules)

	translation	rotation	vibration	total F
자유도 (F)	3	3	3	9
구체적 방식				—

④ 요약 : 어떻게 하는가?

- 병진 운동의 자유도(translation)는 기본적으로 3개 존재한다.
- 회전 운동(rotational)의 경우 선형 분자(linear molecule)의 경우 2개, 비선형 분자의 경우 3개이다.
- 최대 자유도의 수는 $3N$ 개(하나의 원자가 진동, 병진, 회전이 가능하므로)이다.
- 따라서 진동 운동의 자유도는 $3N-5$ (선형), $3N-6$ (비선형)이다.

TABLE 12.3

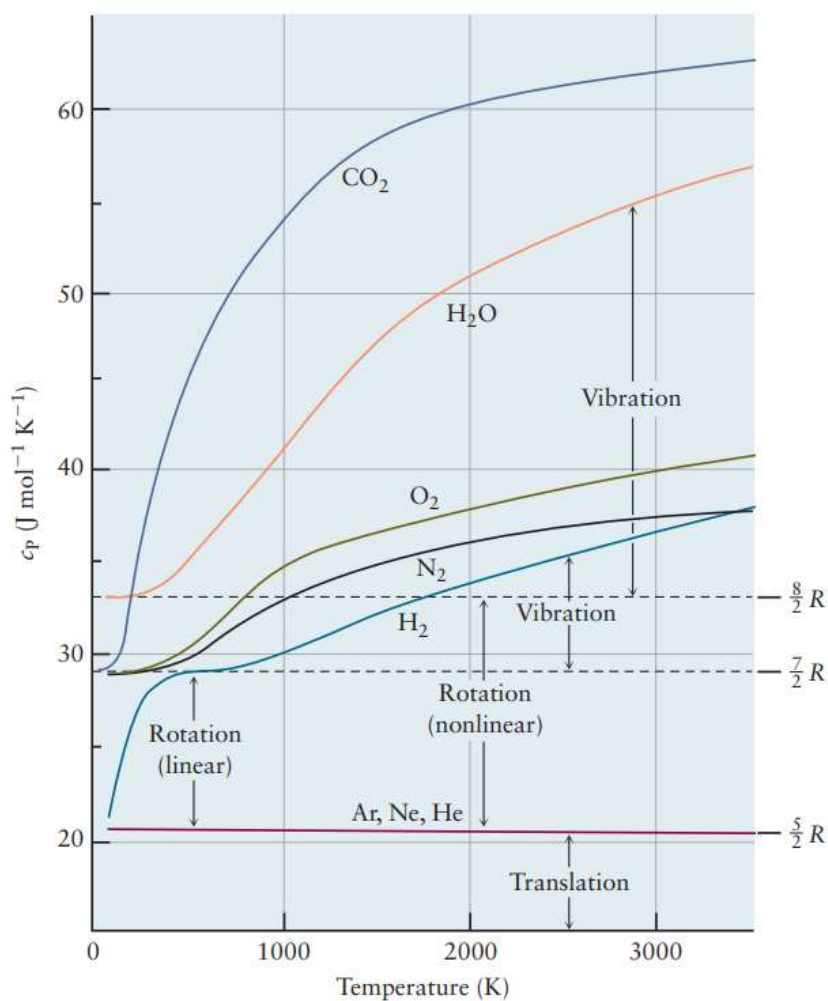
Contributions to Heat Capacity Estimated by the Equipartition Theorem

Molecule	Degrees of Freedom				Equipartition Values (R)		Values of c_p ($J mol^{-1} K^{-1}$)	
	f_{tot}	f_{tran}	f_{rot}	f_{vib}	c_v	c_p	Calculated	Measured
Ar	3	3	0	0	3/2	5/2	20.79	20.79
H ₂	6	3	2	1	7/2	9/2	37.41	28.81
N ₂	6	3	2	1	7/2	9/2	37.41	29.12
O ₂	6	3	2	1	7/2	9/2	37.41	29.36
F ₂	6	3	2	1	7/2	9/2	37.41	31.30
Cl ₂	6	3	2	1	7/2	9/2	37.41	33.91
Br ₂	6	3	2	1	7/2	9/2	37.41	36.02
CO	6	3	2	1	7/2	9/2	37.41	29.12
CO ₂	9	3	2	4	13/2	15/2	62.37	37.13
H ₂ O	9	3	3	3	12/2	14/2	58.18	33.54
CH ₄	15	3	3	9	24/2	26/2	108.08	35.31
C ₂ H ₄	18	3	3	12	30/2	32/2	133.02	43.56
Si	3	0	0	3	6/2	~6/2	24.94	20.0
Al	3	0	0	3	6/2	~6/2	24.94	24.35

3. 일부 기체 c_p 의 온도 의존성(c_p of some gases are dependent to temperature)

- ① 볼츠만 분포(Boltzmann distribution) : 균등분배 정리(equipartition theorem)의 이론적 근거를 제공하고, 전체 자유도(freedoms of degree) 계산의 수학적 근거
- ② c_p 의 온도 의존성 : 병진 운동은 모든 온도 범위에서 가능하지만, 회전 운동, 나아가 진동 운동까지 하기 위해서는 높은 온도에서 많은 에너지가 분자에 주어져야 한다.

FIGURE 12.14 The temperature dependence of c_p for selected gases. Condensation to liquid and solid states at low temperatures is not included. Comparison with Table 12.3 shows that the diatomic molecules and the linear triatomic molecule CO_2 have contributions from two rotational degrees of freedom, and the non-linear triatomic H_2O has contributions from three. Vertical arrows represent the vibrational contributions for H_2 and for H_2O at specific temperatures. (Adapted from Donald R. Olander, *General Thermodynamics*, New York, CRC Press, 2007, Figure 2.5, page 57; © Cengage Learning)



[Example 12.5] Calculate the value of c_p at 298K and 1 atm pressure predicted for CO and Br_2 by the classical equipartition theorem. Compare the predicted results with the experimental results and calculate the percent of the measured value that arises from vibrational methods.

4. 고체의 c_p 값과 온도 의존성 - Dulong & Petit's Rule

① 내용 : 상온에서 원소로 이루어진 고체들의 몰 열용량 값은 $3R = 24.9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 이다.

② 근거 : 고체를 진동자들의 3차원적 쌓임으로 간주하면..

원자의 3개의 자유도는 3개의 진동 방식에 묶인다 → equipartition theorem에 의해 $3R$

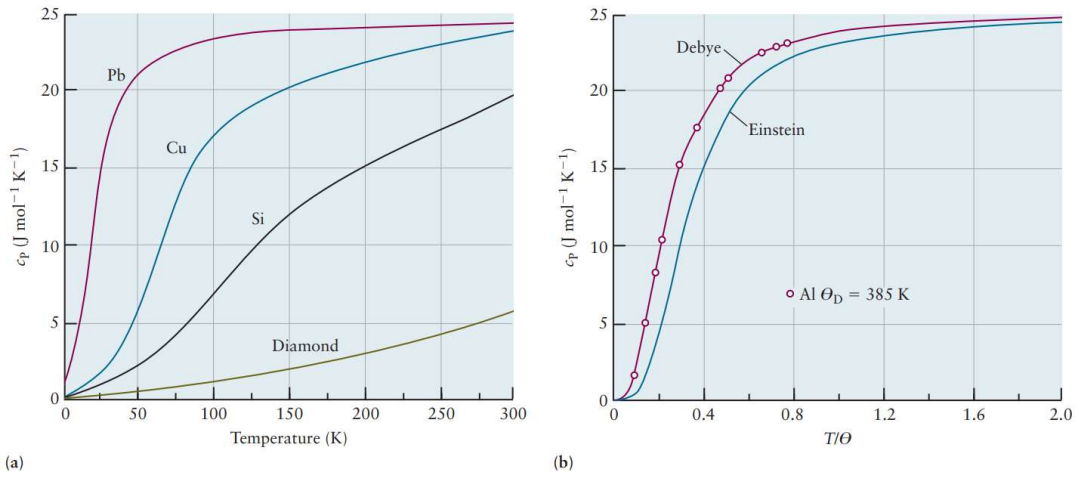


FIGURE 12.15 The temperature dependence of c_v for solids. (Note that $c_v = c_p$ because the volume of a solid does not change substantially when you exert pressure on it.) (a) Measured values for selected elemental solids. (b) Debye and Einstein models for c_v for aluminum. (Adapted from D.R. Gaskell, *Introduction to the Thermodynamics of Materials* (5th ed.), New York, Taylor and Francis, 2008, Figures 6.1, 6.2. © Cengage Learning)

[Exercise] 에너지 등분배 정리(Energy equipartition theorem)에서 각 자유도에 부여되는 에너지가 $RT/2$ 또는 $k_B T/2$ 임을 설명하라.

※ Hint : Maxwell-Boltzmann Distribution을 이용하면 됨