

General Chemistry II

단원	Ch 12. Thermodynamic Processes and Thermodynamics
학습 주제	Understanding Entropy and Gibbs Free Energy

① The nature of Spontaneous Processes

1. 자발적 변화(spontaneous change)

- ① 고전적 정의 : 어떤 조건 하에서 외부의 간섭 없이 저절로 일어나는 변화
- 과정의 자발성과 과정의 속도와는 무관함 - 1초 안에 일어날 수도 있고, 굉장히 오래 걸릴 수도 있음 : 자발성은 속도가 아닌 과정의 발생 여부와 경향성을 판단하는 개념
 - 자발적인 과정은 반드시 특정 방향으로만 일어난다.
 - 자발적 과정의 결과는 반응 속도에 따라 달라진다 - 촉매가 필요할 수도 있다.
- ② 자발적 과정의 방향성은 과정의 구체적인 경로와 무관히 초기 상태와 최종 상태에만 의존한다 : 이를 나타내는 상태 함수를 엔트로피(entropy)라 하며, 엔트로피의 부호가 자발성을 결정한다.
- 계 혼자만을 고려하는 것이 아닌, 주위의 엔트로피 변화도 고려해야 한다.

② Energy and Spontaneity : A Molecular Statistical Interpretation

※ 통계 열역학(statistical thermodynamics) : 확률적 이론을 사용하여 거시적 물질을 다루는 원자나 분자들의 상태를 예측하고 설명

1. 자발성과 분자 운동

[예시] 이상 기체 1 mol이 진공 속으로 단열(adiabatic) 자유 팽창하는 자발적 과정을 생각해 보자. 이 기체는 초기에 부피 $V/2$ 를 차지하는 왼쪽 용기에 갇혀 있고, 오른쪽 용기는 진공으로 되어 있다.

→ 가능한 전체 경우의 수는 $2^{N_A} = 2^{6.022 \times 10^{23}}$

2. 엔트로피와 분자 운동

- ① 통계학적 엔트로피(statistical entropy)
- ② 미시적 상태(microstate)의 수(Ω) : internal energy가 U 이고, volume이 V 로 주어진 system에서 그 계 속 N 개의 분자들이 가질 수 있는 위치와 운동량의 모든 조합의 수

$$\Omega = g V^N U^{(3N/2)}$$

- ③ Boltzmann의 entropy 식 : $S = k_B \ln \Omega$

[Exercise 13.3] 부피가 $V/2$ 에서 V 로 자유 팽창하는 기체 1mol을 생각해 보자. Boltzmann 식을 이용하여 이 과정에 대한 entropy 변화(ΔS)를 추정하시오.

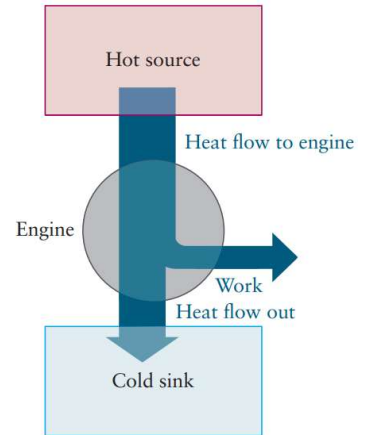
※ 부피가 2배가 되면 그 속에 들어 있는 분자들이 차지할 수 있는 위치의 수도 2배가 된다. 즉, 분자가 가질 수 있는 상태 수는 V 에 비례하며, $\Omega = cV$ 이다.

③ Entropy and Heat : Basis of the Second Law of Thermodynamics

1. 열역학 제 2법칙의 배경

① heat engine의 효율과 과학자들의 해석

- Carnot : 100% 효율을 가지는 heat engine은 존재할 수 없다.
- Kelvin : 열원에서 취한 thermal energy 전부를 완벽하게 일로 바꿀 수 있는 장치는 없다.
- Clausius : 일을 하지 않고 저온 열원에서 고온 열원으로 열 에너지를 통째로 전달할 수 있는 장치는 없다.



② 유사한 현상과 일반화

- 열은 항상 고온의 물체에서 저온의 물체로 흐른다.
- 어떤 물체를 냉각시키려면 항상 일을 해줘야 한다.

2. 엔트로피 정의(defining entropy)

① 열역학적 엔트로피 정의의 배경

- Carnot의 식 : $\frac{q_h}{T_h} + \frac{q_l}{T_l} = 0$ ▷ 순환 과정에서 그 변화의 합이 0이기에 $\frac{q}{T}$ 가 가역 과정에서 state function임을 나타낸다.
- Clausius : 어떤 과정에서도 $\int \frac{1}{T} dq_{rev}$ 는 결론에 무관한 상태 함수이다. $\therefore \Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dq_{rev}}{T}$

② 엔트로피 해석의 과정

- 상태 방정식 표면 상에서 초기 및 최종 평형 상태 i 와 f 에 해당하는 점들을 조사
- 그 점들을 연결하는 경로를 따라가면서 dq_{rev} 와 T 를 알 수 있는 임의의 가역 경로를 선택
- 위의 적분을 수행 - 상태 함수이니까 아무 가역적 경로나 선택해도 됨.

④ Entropy Changes in Reversible Processes

1. 가역 과정에서의 엔트로피 변화(ΔS_{sys} for isothermal processes)

① 위의 식에서 온도가 일정하므로 $\int_i^f \frac{dq_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int_i^f dq_{rev} = \frac{q_{rev}}{T}$

② 이상 기체의 등온 수축과 등온 팽창

$$q_{rev, isothermal} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$S = \frac{q_{rev}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

③ 상전이(phase transition) : $q_{rev, phasetransition} = \Delta H_{phasetransition} \therefore S = \frac{\Delta H_{phasetransition}}{T_f}$

[Exercise 13.4] 3.00mol의 벤젠이 80.1℃의 정상 끓는점에서 가역적으로 기화할 때 엔트로피 변화량을 계산 하시오. 단, 이 온도에서 벤젠의 몰 기화 엔탈피는 30.8kJmol⁻¹이다.

2. 온도가 변하는 과정의 ΔS_{sys} (ΔS_{sys} for processes with changing temperature)

① 등엔트로피 과정 : 단열 과정에서 $q=0 \Rightarrow \Delta S = \int 0 = 0$, 이를 등엔트로피 과정(isentropic)이라 한다.

② 가역 등적 과정(isochoric, isovolumetric process)

c_V 가 주어진 온도 범위에서 온도-의존성을 갖지 않는다는 것을 전제

$$dq = nc_V dT$$

$$\Delta S = nc_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} dT = nc_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

③ 가역 등압 과정(isobarric process)

c_P 가 주어진 온도 범위에서 온도 의존성을 갖지 않는다는 것을 존재

$$dq = nc_P dT$$

$$\Delta S = nc_P \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} dT = nc_P \ln \frac{T_2}{T_1}$$

♠ 온도 변화의 비율이 동일하다면 $c_P = c_V + R$ 이므로 $\Delta S_P > \Delta S_V$

[Exercise 13.5] 물음에 답하시오.

(1) 아르곤 5.00mol이 일정 온도 298K에서 압력 10.0atm에서 1.00atm으로 가역적으로 팽창한다. 이때, 이 과정의 엔트로피 변화(ΔS_{sys})를 계산하시오.

(2) (1)에서 초기와 최종 상태는 같지만 다른 경로를 따라 팽창이 일어날 때 엔트로피 변화를 계산하시오.

① 먼저, 아르곤 5.00mol이 가역 단열 팽창한다.

② 예제 12.11에서 수행한 경로가 이 경우라서 온도가 118.6K로 낮아진다.

③ 그런 후, 일정 압력에서 기체를 가열해서 다시 298K로 온도를 높인다.

3. 주위의 $\Delta S(\Delta S_{surr})$: 계와 주위에 대한 담론에 의해 $\Delta H_{sys} = -\Delta H_{surr}$ 이므로 $\Delta S_{surr} = \frac{-\Delta H_{sys}}{T_{surr}}$

5 Entropy Changes and Spontaneity

※ 열역학 제 2법칙의 심화 : 엔트로피 증가의 법칙

⇒ 만약 어떤 과정 동안 열역학적 우주의 전체 엔트로피 변화가 양수라면, 그 과정은 자발적으로 일어날 수 있다. 즉, 자발적인 과정에 대하여

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{surr} + \Delta S_{sys} > 0$$

1. 뜨거운 물체의 자발적 냉각

[예제 13.6] 단열이 잘 되는 0.0°C 의 얼음-물 중탕 속에 20g의 얼음이 담겨 있다. 실험이 진행되는 동안 이 중탕은 1atm의 일정한 압력으로 유지된다. 100°C 의 니켈 조각을 이 중탕에 넣었을 때 얼음 10.0g이 녹았다. 이 과정에서 일어난 열역학적 우주 전체의 엔트로피 변화량을 계산하시오. (단, 일정한 P 에서 비열 : 니켈 $0.46\text{J K}^{-1}\text{g}^{-1}$, 물 $4.18\text{J K}^{-1}\text{g}^{-1}$, 얼음 $2.09\text{J K}^{-1}\text{g}^{-1}$, 얼음의 용융 엔탈피는 $334\text{J K}^{-1}\text{g}^{-1}$)

2. 이상 기체의 비가역 팽창

① 계와 주위의 열에너지 교환

- 계에 행해진 일의 양 : $W = - \int P_{ex} dV$
- $-w_{irrev} = \int P_{ex} dV < \int P dV = -w_{rev} \therefore -w_{irrev} < -w_{rev}$
- 만약 동일한 초기와 최종 상태들에 대해 가역 과정과 비가역 과정이 일어나면, ΔU 는 state function이므로 동일하다. 하지만,
- $-w_{irrev} < -w_{rev}$ 이므로 $w_{irrev} > w_{rev}$
- 따라서 $q_{irrev} < q_{rev}$

[예제 13.7] 외부 압력 1.00atm, 온도 $T=298\text{K}$ 로 일정하게 유지되면서 이상 기체 5.00mol의 계가 압력 10.0atm에서 1.00atm으로 비가역적으로 팽창하였다. 이 팽창 동안 계에 가해진 열과 일을 계산하시오.

② 위의 식 $q_{rev} > q_{irrev}$ 에서 Clausius 부등식을 유도해 보자.

$$q_{rev} > q_{irrev} \Rightarrow \frac{q_{rev}}{T} > \frac{q_{irrev}}{T}$$

$$\Delta S_{sys} = \frac{q_{rev}}{T} \Rightarrow \Delta S_{sys} \geq \frac{q}{T}$$

- Clausius inequality(클라우지우스 부등식), 등호는 가역에만

③ Clausius 부등식의 고립계에서의 적용

- 고립계에서는 열 출입이 없으므로 $q=0$

- Clausius 부등식에 의해 $\Delta S_{sys} = \frac{q}{T} > 0$ (등호는 가역에만 적용이므로)

④ Clausius 부등식의 의미

가역 과정이 일어날 때, 계와 그 주위의 전체 엔트로피는 변하지 않는다.

비가역 과정이 일어날 때, 계와 그 주위의 전체 엔트로피는 증가해야 한다.

$\Delta S_{univ} < 0$ 인 과정은 자발적으로 일어나지 않는다.

[예제 13.8] 외부 압력 1.00atm, 온도 $T=298K$ 로 일정하게 유지되면서, 이상 기체 5.00mol의 계가 압력 10.0atm에서 1.00으로 비가역적으로 팽창하였다. 이 팽창 과정에 대한 ΔS_{univ} 를 계산하시오.

⑥ Third Law of Thermodynamics

1. 열역학 제 3법칙(Third law of thermodynamics)

① Nernst 열 정리(Nernst heat theorem) 평형 상태의 단일 상(phase) 물질에 대한 어떠한 열역학적 과정에 대해서도 $T \rightarrow 0K$ 이면 엔트로피 변화 $\Delta S \rightarrow 0$ 으로 접근한다.

② 열역학 제 3법칙 : 평형 상태에 있는 임의의 순물질의 엔트로피는 절대 0도에서 0으로 접근한다.

2. 표준 상태 엔트로피(standard state enthalpy)

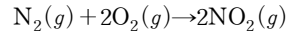
① 일정 압력 상황에서의 표준 상태 엔트로피 ΔS° 계산

일정 압력 상황에서의 정압 일(q_p) : $dq_p = nc_p dT$

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT \triangleright S_T = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT$$

298.15K, 1atm, 1mol을 표준 엔트로피로 정의 : $S^\circ = \int_0^{298.15} \frac{c_p}{T} dT + \Delta S$

[Exercise 13.9] 부록 D에 수록된 표준 몰 엔트로피를 사용하여 다음 화학 반응에 대한 ΔS° 를 계산하십시오.



이때, 반응물과 생성물은 1 atm, 25°C에 있다. 단, 다음을 이용하십시오 :

$$S^\circ(\text{N}_2(g)) = 191.50 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S^\circ(\text{O}_2(g)) = 205.03 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S^\circ(\text{NO}_2(g)) = 239.95 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

7 Gibbs Free Energy

1. 우주의 엔트로피 변화와 과정의 자발성

- $\Delta S_{univ} > 0$ 인 과정은 자발적이며, $\Delta S = 0$ 인 과정은 가역적이고, $\Delta S < 0$ 인 과정은 비자발적이다.

2. 깁스 자유 에너지(Gibbs free energy)의 도입

- ① 우리가 자주 쓰는 값은 엔탈피의 값이지, 직접적인 열량의 값이 아니기에 엔탈피가 들어가도록 보정하고자 한다.
- ② 전체 엔트로피 변화

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr} = \Delta S_{sys} - \frac{\Delta H_{sys}}{T_{surr}} = \frac{-(\Delta H_{sys} - T_{surr} \Delta S_{sys})}{T_{surr}}$$

$$T_{sys} = T_{surr} \text{ 이므로 } \Delta S_{univ} = \frac{-\Delta(H_{sys} - T_{sys} S_{sys})}{T_{sys}}$$

- 이때 괄호 안의 식을 gibbs free energy로 정의한다 - $G = H - TS$

- ③ Gibbs free energy의 특성 : 엔트로피가 반대 부호로 들어가므로 엔트로피와 부호가 역전된다.

	$\Delta G < 0$	$\Delta G = 0$	$\Delta G > 0$
반응의 자발성	자발성	가역적(평형)	비자발적

④ Gibbs Free Energy의 부호 판별

Cases	ΔH	ΔS	$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$
I	-	+	항상 -
II	+	-	항상 +
III	+	+	저온에서 +, 고온에서 -
IV	-	-	저온에서 -, 고온에서 +