

General Chemistry II

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

1 Gibbs Free Energy

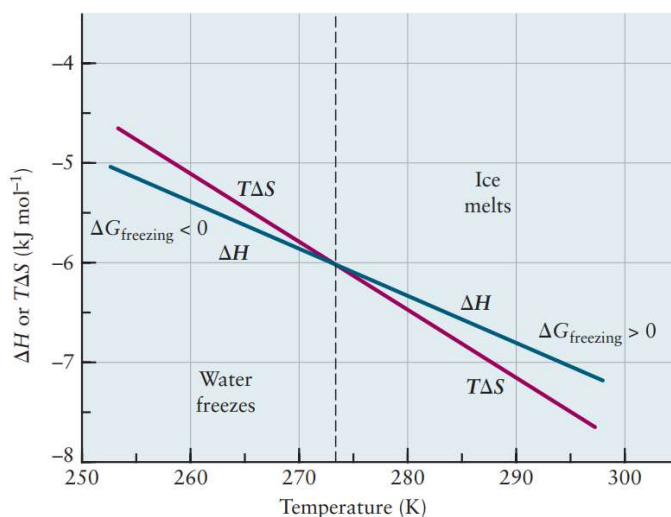
1. Gibbs free energy와 phase transition

[Example] 주어진 조건들을 이용하여 물음에 답하시오.

- (1) 1atm, 273.15K(0℃)에서는 물과 얼음이 상평형(phase equilibrium)을 이룸을 설명하시오.
 (2) 1atm, 263.15K(-10.0℃)에서는 물이 얼음의 형태로 존재하는 것이 자발적임을 설명하시오.

- 증발 엔탈피(273.15K) = -6007J mol^{-1}
 ○ 증발 엔탈피는 온도 의존성을 갖지 않고 유지된다고 가정한다.

FIGURE 13.10 Plots of ΔH and $T\Delta S$ versus temperature for the freezing of water. At 273.15 K, the two curves cross, meaning that at this temperature, $\Delta G_{\text{freezing}} = 0$ and ice and water coexist. Below this temperature, $\Delta G_{\text{freezing}} < 0$ and the freezing of water to ice is spontaneous. Above this temperature $\Delta G_{\text{freezing}} > 0$ and the reverse process, the melting of ice to water, is spontaneous.



2. Gibbs Free Energy and Chemical Reactions

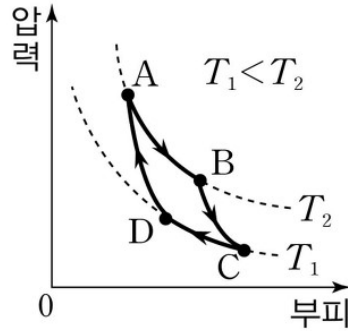
[Exercise 13.10] 부록 D에 수록된 ΔG° 값을 이용하여 다음 반응에 대한 $\Delta_r G^\circ$ 을 계산하시오.

2 Carnot Cycles, Efficiency and Entropy

1. Carnot cycle

Carnot Cycle 개관

① 등온 팽창(isothermal expansion) → ② 단열 팽창(adiabatic expansion) → ③ 등온 수축(isothermal compression) → ④ 단열 수축(adiabatic compression)



[경로 AB]: 등온 팽창(온도 T_2)

일(w)	$w = -nRT_2 \ln \frac{V_B}{V_A}$
열(q)	$q = nRT_2 \ln \frac{V_B}{V_A}$
내부 에너지(ΔU)	0

[경로 BC]: 단열 팽창

일(w)	$-nc_V(T_2 - T_1)$
열(q)	0
내부 에너지(ΔU)	$nc_V(T_2 - T_1)$

[경로 CD]: 등온 수축(온도 T_1)

일(w)	$-nRT_1 \ln \left(\frac{V_D}{V_C} \right)$
열(q)	$nRT_1 \ln \left(\frac{V_D}{V_C} \right)$
내부 에너지(ΔU)	0

[경로 DA]: 단열 수축

일(w)	$nc_V(T_2 - T_1)$
열(q)	0
내부 에너지(ΔU)	$nc_V(T_2 - T_1)$

전체 한 일의 크기 구하기

$$w_{(net)} = w_{AB} + w_{BC} + w_{CD} + w_{DA} = -nRT_2 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) - nc_V(T_2 - T_1) + nRT_1 \ln\left(\frac{V_C}{V_D}\right) + nc_V(T_2 - T_1)$$

이때 $(T_2)(V_2)^{\gamma-1} = (T_1)(V_1)^{\gamma-1}$

$$\therefore \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_C}{V_B}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_D}{V_A}\right)^{\gamma-1}, \quad \frac{V_C}{V_B} = \frac{V_D}{V_A} \triangleright \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

카르노 순환의 결과 얻게 되는 일은

$$nRT_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) - nRT_2 \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right) = -nR(T_2 - T_1) \ln \frac{V_B}{V_A}$$

2. 열기관

- ① Carnot 순환 과정은 열 기관에 대한 이상적인 모형
- ② 열기관의 효율(efficiency, ϵ) : 가해진 열과 계가 한 알짜 일($-w_{net}$)의 비

Carnot 기관의 Thermodynamic Efficiency(ϵ)

- ③ Carnot 기관의 효율(=Carnot efficiency, Thermodynamic Efficiency)

$$\epsilon = \frac{-w_{net}}{q_{AB}} = \frac{nR(T_2 - T_1) \ln(V_B/V_A)}{nRT_2 \ln(V_B/V_A)} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

▷ 이는 특정 온도, 압력 조건에서의 얘기가 아닌, 온도 비에 따라 결정되는 카르노 기관의 효율이다. 즉, 모든 Carnot 기관은 다음의 효율을 가진다.

[Exercise 13.11] 열기관이 $T_2 = 450\text{K}$ 의 고온에 있는 열원으로부터 10.0kJ 의 열을 흡수하여 $T_1 = 350\text{K}$ 의 저온에 있는 열원에 열을 방출한다고 하자. 열을 일로 변환하는 열역학적 효율 ϵ 을 계산하시오. 그리고 한 일의 양 $-w_{net}$ 와 저온에서 방출한 열의 양 q_{CD} 를 계산하시오.

열역학 단위 총정리(Ch 12~Ch 13)

이름	등적 과정	등압 과정	등온 과정	단열 과정
영문명	isovolumetric	isobarric	isothermal	adiabatic
불변값	$\Delta V=0$	$\Delta P=0$	$\Delta T=0$	$q=0$
internal energy 변화(ΔU)	$nc_V \Delta T$			
enthalpy 변화(ΔH)	$nc_P \Delta T$			
work(w)	0	$w = -P_{ex} \Delta V$	$w = -q = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$	$w = nc_V \Delta T$
heat(q)	$nc_V \Delta T$	$q_P = \Delta H = nc_P \Delta T$	$q = -w = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$	0
entropy(ΔS)= $\int_i^f \frac{dq_{rev}}{T}$	$nc_V \ln \frac{T_2}{T_1}$	$nc_P \ln \frac{T_2}{T_1}$	$nR \ln \frac{V_2}{V_1}$	0
그림				

[Practice 1] Carnot 기관의 열효율 공식($\epsilon = 1 - (T_1/T_2)$)을 이용하여 엔트로피가 상태함수임을 보이시오.

[Practice 2] (18.39) 상이한 온도의 두 열원 사이에서 어떤 열역학적 기관이 가역 순환으로 작동하며 450K의 열원에서 열을 흡수하여 300K의 열원으로 방출한다.

- (1) 이 기관의 열역학적 효율은 얼마인가?
- (2) 매 순환 당 고온 열원에서 1500J의 열을 흡수한다면 저온 열원에서 방출하는 열은 얼마인가?
- (3) 한 번 순환할 때 이 기관이 수행한 일의 양은 얼마인가?