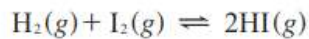


09. 열역학 : 엔트로피, 자유에너지, 평형

자발적 과정 - 자발적 반응의 척도

- ① 온도 : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
- ② 압력 : $\Delta G = \Delta G^\circ + RT\ln Q$
- ③ 반응혼합물의 조성 : $K_{\text{값}}$ 과 $Q_{\text{값}}$ 의 비교



• 평형상수 $K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$ → 온도가 일정하면 항상 일정, 평형농도

• 반응지수 $Q = \frac{[\text{HI}]_i^2}{[\text{H}_2]_i[\text{I}_2]_i}$; 임의 시점의 농도

$\left[\begin{array}{l} Q < K \text{ 이 때 : 정반응이 자발, 반응은 평형을 향해간다.} \\ Q > K \text{ 이 때 : 역반응이 자발, 반응은 평형을 향해간다.} \end{array} \right.$

ex) 위 반응에서 만약 $Q=50$ 이고 $K=100$ 이라면 반응은 평형을 향해가는 것이 자발적이므로 50이 100이 되려는 경향성을 보이게 된다. 따라서 정반응이 자발적 반응이다. 반대로 $Q=200$ 이라면 역반응이 자발적 반응이다.

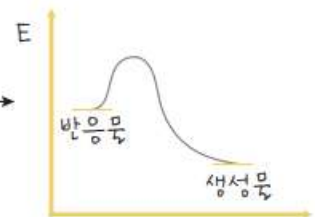
엔탈피, 엔트로피와 자발적인 과정

• 화학에서의 자발적 반응은 2가지 측면을 고려해줘야 한다.

- 자발
 - ↳ E 감소 : 발열이 자발, $\Delta H = (-)$
 - ↳ 무질서도 증가 : 엔트로피는 증가하는 것이 자발, $\Delta S = (+)$

$$\rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$(-) - (-) = (+)$ 이 때 자발!



cf)

$\Delta H = (-)$ 이면 발열반응, $\Delta H = (+)$ 이면 흡열반응

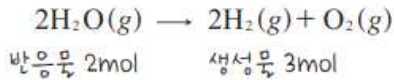
$\Delta S = (-)$ 이면 엔트로피가 감소하는 화학반응, $\Delta S = (+)$ 이면 엔트로피가 증가하는 화학반응

$\Delta G = (-)$ 이면 자발반응, $\Delta G = (+)$ 이면 비자발반응

☀ 엔트로피 : 무질서도의 척도

① $(s) < (l) < (g)$

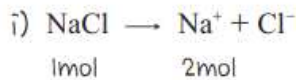
② 분자수가 증가하면 엔트로피가 증가한다.



→ 분자수가 많아졌으므로 엔트로피 증가; $\Delta S = (+)$

단, (g)는 (g)끼리만, (l)는 (l)끼리만 비교!

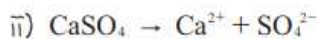
③ 이온결정을 녹일 때



→ 분자수 증가: 무질서도 증가, 엔트로피 증가 ($\Delta S > 0$)

→ 수화의 질서가 생김: 엔트로피 감소 ($\Delta S < 0$)

⇒ 따라서 두가지 요인을 모두 고려하여 엔트로피를 따져야 한다.



→ 분자수 증가: 무질서도 증가, 엔트로피 증가 ($\Delta S > 0$)

→ 전하량이 큰 2가 양이온, 2가 음이온 생성되므로 극성인 물과 수화의 질서가 강하게 생성 ($\Delta S < 0$)

⇒ 따라서 전하량이 큰 경우에는 전체적으로 ΔS 가 감소되는 경우도 있다.

④ $S = k \ln W$

k: 볼츠만 상수 ($R/N_A = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$), W: 경우의 수(방법의 수)

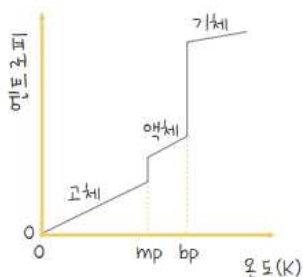
→ 식의 의미성

i) 단위: 볼츠만상수와 같다. (J/K)

ii) ΔE , ΔH , ΔG 는 변화에 관심을 두는 반면, 엔트로피는 ΔS 와 절대치인 S도 의미가 있다.

☀ 엔트로피와 온도

※ 열역학 제3법칙: 0K에서 완벽한 질서를 가진 결정성 물질의 엔트로피(S)는 "0"이다.



→ 부피가 증가하면 엔트로피(S)는 증가,

(s), (l), (g)를 막론하고 온도가 증가하면 엔트로피(S)는 증가

cf) 위 그림에서 엔트로피는 온도가 증가하면 증가한다는 것을 알 수 있으며 상변화가 일어날 때에는 온도는 변하지 않으나 엔트로피가 크게 증가함을 알 수 있다. 왜냐하면 어떤 물질의 엔트로피는 $s < l < g$ 이기 때문이다.

표준 몰 엔트로피(S°)

- ① 정의 : 25°C , 1atm 에서 어떤 물질 1mol 의 엔트로피 (단위 : $\text{J/K} \cdot \text{mol}$)
- ② 열역학적으로 가장 안정한 성분 원소라도 $S^\circ \neq 0$ 이다. (OK일 때 $S = 0$ 이므로)
 $S^\circ(\text{H}_2(\text{g})) = 130.6 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$
 cf) $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2(\text{g})) = 0$
- ③ $(s) < (l) < (g)$
- ④ 분자가 복잡할수록 표준 몰 엔트로피 크다.
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(l) > \text{CH}_3\text{OH}(l)$
- ⑤ 수용액 상태일 때는 $S^\circ < 0$ 이 되는 경우도 있다. (수화될 때)
 - i) $S^\circ(\text{H}^+(\text{aq})) = 0$ 으로 정의
 \rightarrow 수소 양이온이 물속에 존재할 때의 값
 - ii) $S^\circ(\text{Al}^{3+}(\text{aq})) = (-)$
 \rightarrow 물 속에 이온이 존재할 때 S° 는 $(-)$ 값으로 존재할 수도 있다.

표준 반응 엔트로피(ΔS°)

$$\Delta S^\circ = \sum n_p S^\circ(\text{생성물}) - \sum n_r S^\circ(\text{반응물})$$

$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$; 몰수 증가하므로 엔트로피 증가한다.

(증명) $S^\circ(\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})) = 304.2 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ $S^\circ(\text{NO}_2(\text{g})) = 240 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{계}}^\circ &= S^\circ(\text{생성물}) - S^\circ(\text{반응물}) \\ &= (2\text{mol} \times 240 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) - (304.2 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) \\ &= 175.8 \text{ J/K} \end{aligned}$$

$\rightarrow \Delta S^\circ$ 가 $(+)$ 값이므로 계의 엔트로피가 증가되는 화학 반응이다.

그러나 반응의 자발성 여부는 파악할 수 없다. (자발성은 에너지 측면까지 고려해야하므로)

cf) 위 반응은 기체의 몰수가 증가 되었으므로 엔트로피는 증가하는 반응임을 알 수도 있고 각 물질의 표준 몰 엔트로피 값을 알려주면 생성물의 값에서 반응물의 값을 뺀 값이 $(+)$ 이므로 엔트로피가 증가하는 반응임을 알 수 있다. 간단하게는 엔트로피 $304.2 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ 인 물질 1몰이 없어지며 엔트로피 $240 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ 인 물질이 2몰 생성되므로 위 반응은 엔트로피가 증가하는 화학반응이다.

열역학 제 2법칙

: 어떤 자발적 과정에서도 계와 그 주위의 전체 엔트로피는 항상 증가한다.

$$\rightarrow \Delta S_{\text{전체}} = \Delta S_{\text{계}} + \Delta S_{\text{주위}} > 0 \text{ 이면 자발이다}$$

- $\Delta S_{\text{계}} = S^{\circ}(\text{생성물}) - S^{\circ}(\text{반응물})$
- $\Delta S_{\text{주위}}$: 계가 발열인가 혹은 흡열인가에 따라 영향 받는다.

i) 계의 관점에서

$$\begin{cases} \text{만약 계가 발열이면 } \Delta H = (-) \rightarrow \text{주위 온도 } \uparrow \rightarrow \Delta S_{\text{주위}} = (+) \\ \text{만약 계가 흡열이면 } \Delta H = (+) \rightarrow \text{주위 온도 } \downarrow \rightarrow \Delta S_{\text{주위}} = (-) \end{cases}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{주위}} \propto -\Delta H$$

ii) 주위의 관점에서

현재 주위의 온도가 높다면 $\Delta S_{\text{주위}}$ 를 크게 증가시키지 못한다.

현재 주위의 온도가 낮으면 $\Delta S_{\text{주위}}$ 를 크게 증가시킨다.

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{주위}} \propto \frac{1}{T}$$

$$\therefore \text{두 식을 합하면 } \Delta S_{\text{주위}} = -\frac{\Delta H}{T}$$

cf) 주위의 온도가 높으면 주위의 엔트로피는 크게 영향받지 않는다는 개념은 마치 폭풍우 치는 바닷가에 돌을 던진다고 하여도 그 영향력은 크지 않다는 의미와 비슷하며 주위의 온도가 낮으면 주위의 엔트로피는 크게 영향받는다는 개념은 잔잔한 호숫가에 돌을 던지면 그 파동이 크게 일어나는 것으로 비유할 수 있다.

자유에너지(ΔG)

- ① 정의 : 주위에 상관없이 계의 열역학적 견지에서 제2법칙을 고려하는 목적으로 사용되는 열역학적 성질
 \rightarrow 깁스함수는 열역학 제2법칙을 “계” 만으로 표현한 함수

$$\Delta G = \Delta H_{\text{계}} - T\Delta S_{\text{계}}$$

- ② 식의 유도

$$\Delta S_{\text{전체}} = \Delta S_{\text{계}} + \Delta S_{\text{주위}} > 0 \text{ 이면 자발}$$

$$= \Delta S_{\text{계}} - \frac{\Delta H}{T} > 0$$

양변에 $(-)T$ 를 곱해 주면

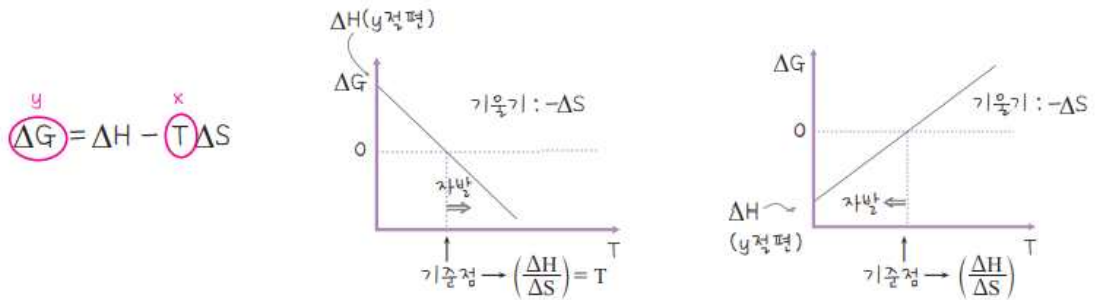
$$-T\Delta S_{\text{전체}} = \Delta H_{\text{계}} - T\Delta S_{\text{계}} < 0 \text{ 이면 자발}$$

$$-T\Delta S_{\text{전체}} = \Delta G < 0 \text{ 이면 자발}$$

→ 계만의 상태 값으로 반응이 자발적인지 비자발적인지를 판단할 수 있다.

$$\Delta G = \Delta H_{\text{계}} - T\Delta S_{\text{계}} < 0 \text{ 이면 자발}$$

- (-) (+) 발열이면서 엔트로피가 증가하는 화학반응은 무조건 자발
- (-) (-) 발열이면서 엔트로피 감소하는 화학반응은 저온에서 자발
- (+) (-) 흡열이면서 엔트로피 감소하는 화학반응은 무조건 비자발
- (+) (+) 흡열이면서 엔트로피 증가하는 화학반응은 고온에서 자발



위 그림에서 왼쪽 그림은 $\Delta H = (+)$ 이고 $\Delta S = (+)$ 인 경우이며 고온에서 자발적인 그림이다. 이 때 자발적으로 바뀌는 고온의 온도 $T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$ 보다 높은 온도에서 자발적이다. 반대로 오른쪽 그림은 $\Delta H = (-)$ 이고 $\Delta S = (-)$ 인 경우이며 저온에서 자발적인 그림이다. 이 때 자발적으로 바뀌는 저온의 온도 $T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$ 보다 낮은 온도에서 자발적이다

cf) $\Delta H = (-)$ 이고 $\Delta S = (-)$ 인 경우에는 저온에서 자발적이며 이 표현을 달리 써보면 정반응의 자발성은 298K보다 400K에서 작다는 표현으로 바꾸어 쓸 수도 있다.

예를 들면 어느 반응에 대한 ΔG 가 -270kJ 이라면, 반응으로부터 270kJ 의 유용한 일을 얻어낼 수 있다. 반대로 $+270\text{kJ}$ 이라면, 일의 형태로 최소한 이 정도 에너지가 반응이 일어나게 하도록 공급하여야 한다. 즉, 최대 비팽창의 일이 자유에너지 변화이다.

[문제]

엔탈피 변화로 반응의 자발성을 예측하기 위하여 일정하게 유지되어야 할 열역학 변수는?

해설)

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 에서 $\Delta S = 0$ 이면 $\Delta G = \Delta H$ 이다. 따라서 $\Delta H = (-)$ 이면 $\Delta G = (-)$ 가 되어 자발적이라고 말할 수 있다. ΔH 는 일정한 압력에서 출입하는 열량이므로 엔트로피와 압력이 일정하게 유지되어야 엔탈피 변화(ΔH)의 부호로 ΔG 의 부호를 알 수 있으므로 정답은 엔트로피와 압력이다.

● 표준 자유 에너지 변화(ΔG°)

* $^\circ$ 는 25°C , $1\text{atm}(1\text{bar})$, 1M 인 표준 상태이다.

1. $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$
2. $\Delta G^\circ = \sum \Delta G_f^\circ(\text{생성물}) - \sum \Delta G_f^\circ(\text{반응물})$
3. Hess의 법칙
4. $\Delta G^\circ = -RT\ln K$

1. $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ < 0$
(-)자발 (-)발열 (+)계의 엔트로피 증가

* ΔH°

① $q = mc\Delta T$

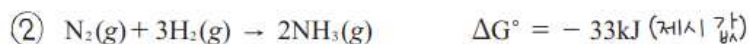
② Hess의 법칙

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

④ D(결합 해리 에너지)

2. 표준 생성 자유에너지(ΔG_f°)

① 정의 : 열역학적으로 가장 안정한 상태에서 표준상태에 있는 물질 1mol 을 생성하는데 필요한 깁스 에너지



$$\Delta G_f^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) = \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta G_f^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) = -16.5\text{kJ/mol (자발)}$$

→ 정반응이 자발이므로 속매를 찾음만 한 값이 있다.

③ 열역학적으로 가장 안정한 성분 원소의 표준 생성 자유에너지(ΔG_f°)는 0이다.

(ex : $\Delta G_f^\circ(\text{H}_2(\text{g})) = 0$)

④ 어떤 반응의 $\Delta G^\circ = \sum \Delta G_f^\circ(\text{생성물}) - \sum \Delta G_f^\circ(\text{반응물})$ 로 구할 수 있다.

〈예〉 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{g}) \rightarrow 2\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$ 에서 산화철(III)의 환원에 대한

표준 자유에너지 변화 계산방법

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= [2\Delta G_f^\circ(\text{Fe}) + 3\Delta G_f^\circ(\text{CO}_2)] - [\Delta G_f^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 3\Delta G_f^\circ(\text{CO})] \\ &= [(2\text{mol})(0\text{kJ/mol}) + (3\text{mol})(-394.4\text{kJ/mol})] - [(1\text{mol})(-742.2\text{kJ/mol}) \\ &\quad + (3\text{mol})(-137.2\text{kJ/mol})] \\ &= -29.4\text{kJ} \end{aligned}$$

- $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$ $\Delta G^\circ = -33kJ$ 에서 이 반응의 ΔH° 값 추론

i) 기체 몰수 감소($4mol \rightarrow 2mol$)

$$\rightarrow \Delta S^\circ = (-)$$

$$\rightarrow \text{깁스 방정식}(\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ) \text{에 의거하며 } \Delta G^\circ = (-), \Delta S^\circ = (-) \text{이므로 } \Delta H^\circ = (-)$$

ii) 개념으로 추론

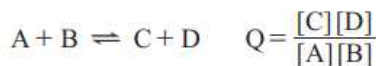
$$\rightarrow \text{기체 몰수 감소}(4mol \rightarrow 2mol), \Delta S^\circ = (-)$$

$$\rightarrow \Delta S_{\text{계}} + \Delta S_{\text{주위}} \text{가 "0" 보다 커야 자발이므로 } \Delta S_{\text{주위}} = (+)$$

$$\rightarrow \Delta S_{\text{주위}} \text{가 (+)되려면 } \Delta H_{\text{계}} = (-)$$

$$3. \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

비표준상태, 표준상태(298K, 1atm, 1M)

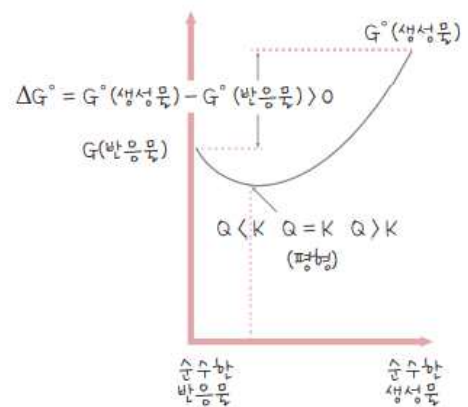
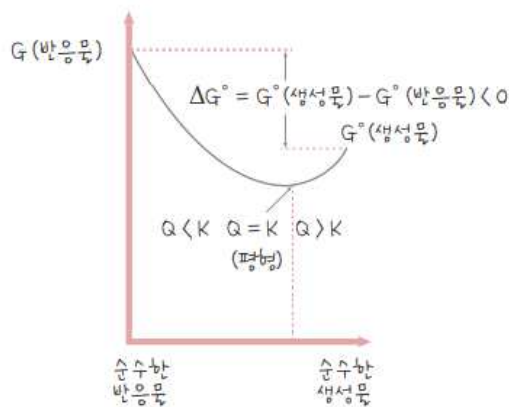


$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

i) 대부분 반응물이인 경우 $\rightarrow Q \ll 1 \rightarrow RT \ln Q \ll 0 \rightarrow \Delta G < 0 \rightarrow \text{정반응 자발}$

ii) 대부분 생성물이인 경우 $\rightarrow Q \gg 1 \rightarrow RT \ln Q \gg 0 \rightarrow \Delta G > 0 \rightarrow \text{역반응 자발}$

iii) 평형인 경우 $\rightarrow \Delta G^\circ + RT \ln K = 0$



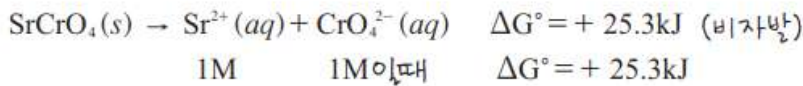
$\rightarrow \Delta G^\circ < 0$ 인 경우에는 생성물 쪽에서 평형이 이루어지고 $\Delta G^\circ > 0$ 인 경우에는 반응물 쪽에서 평형이 이루어진다

$\rightarrow K > 1$ 이면 생성물이 우세하고 ΔG° 는 (-)이다.

$K < 1$ 이면 반응물이 우세하고 ΔG° 는 (+)이다.

cf) $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ 이므로 $\Delta G^\circ = 0$ 인 온도에서는 $K=1$ 이다.

※ 용해도의 계산



언제부터 자발?

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q, \quad Q = [\text{Sr}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}]$$

자발로 바뀌기 위해서는 $\Delta G = 0$ 인 지점을 거쳐야 하므로

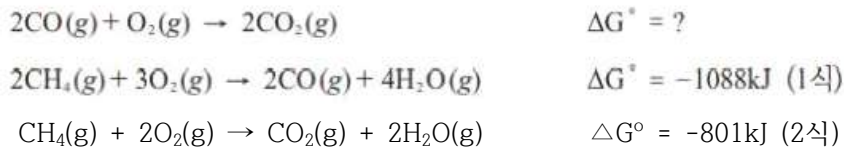
$$\Delta G = 0 = 25.3\text{kJ} + 8.314 \times 10^{-3} \text{kJ/mol} \cdot \text{K} \times 298\text{K} \times \ln x^2$$

$$x = 0.006$$

∴ $\text{SrCrO}_4(s)$ 는 $[\text{Sr}^{2+}]$, $[\text{CrO}_4^{2-}]$ 가 0.006M가 될때까지 녹는다. 나중에 K_{sp} 와 연결해 볼 것!

4. Hess의 법칙

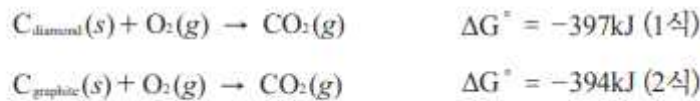
엔탈피처럼 자유에너지도 상태함수이므로 Hess의 법칙을 사용하여 ΔH° 를 계산하는 것과 같이 ΔG° 를 계산할 수 있다. 다음 반응의 ΔG° 를 계산하기 위해서 주어진 값을 이용한다.



주어진 식을 얻기 위해서 (2식) × 2 - (1식)을 하면 주어진 식의 $\Delta G^\circ = -514\text{kJ}$ 의 값이 나온다.

[문제]

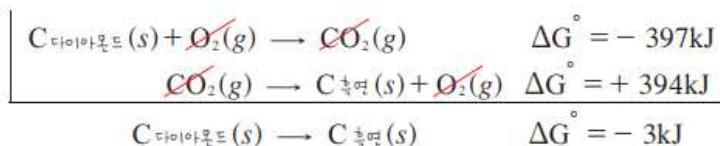
다음 자료를 이용하여(25 °C)



다음 반응의 ΔG° 를 계산하시오.

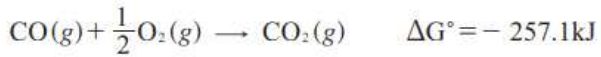
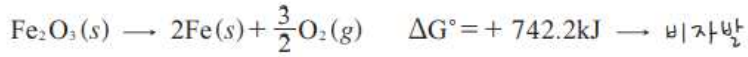


해설)

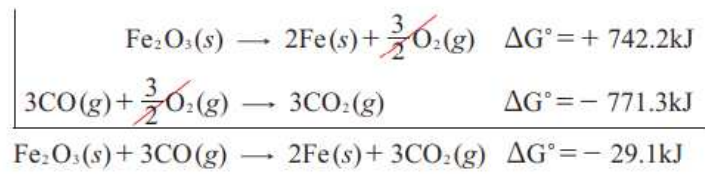
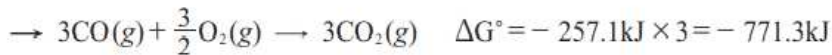


※ ΔG° 는 반응의 자발과 비자발을 파악할 뿐 속도는 알 수 없다.

☀ 자유에너지 변화의 가산성 : 짝지음 반응



O_2 를 제거해 주기 위해 3배 곱해준다



⇒ 자발적 반응으로 바뀌었다.

✳ 깁스 방정식의 또 다른 의미성



A가 B가 되는 반응은 자발적으로 일어날 수 있고, 30kJ에 해당하는 최대 비팽창의 일을 수행시킬 수 있다.

$$\langle \text{ex} \rangle \text{ 전기} : \Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

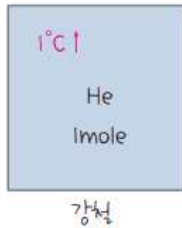
cf) $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$ 반응에서 $\Delta G^\circ = -40\text{kJ}$ 이며 부피 변화가 없다면 A, B를 각각 1몰씩 반응시켜 최대 40kJ의 일을 얻을 수 있다는 의미이다.

• 열역학

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

※ 몰 열용량(g 상태에서)

① 일정부피 몰 열용량(C_{vm})

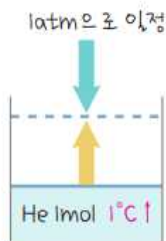


C_{vm} 만큼 열량이 들어가면 1°C 높아진다.

→ 들어간 열량은 오로지 온도증 높이는 데에만 쓰임

$$\therefore q_v = nC_{vm}\Delta T$$

② 일정압력 몰 열용량(C_{pm})



C_{pm} 만큼 열량이 들어가면 1°C 높아진다.

→ 들어간 열량이 온도증 높이는 데에도 쓰이지만 일부는 부피 팽창하는 하는 일에 손실된다.

$$\therefore q_p = nC_{pm}\Delta T$$

⇒ 기체일 때 C_{pm} 은 C_{vm} 보다 항상 크다.

i) Bomb 열량계 (ΔE 측정장치)는 일정부피 조건이므로 ($\Delta V = 0$)

$$\Delta E = q + w$$

$$\Delta E = q_v - P\Delta V \quad (\text{일정 부피 조건에서})$$

$$\Delta E = q_v = nC_{vm}\Delta T$$

ii) 커피컵 열량계는 일정 압력 조건이므로

$$\Delta E = q + w$$

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

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

$$\text{일정압력에서 } \Delta E + P\Delta V = \Delta H$$

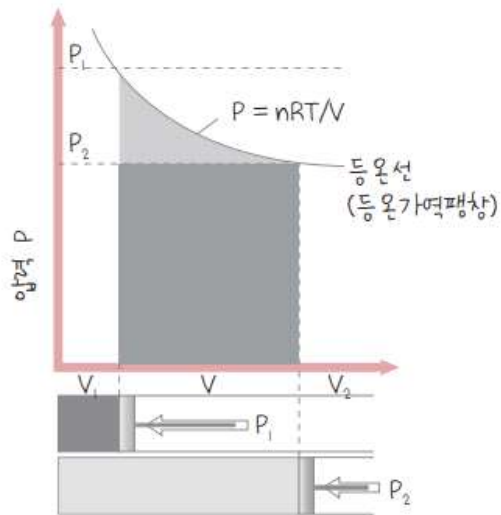
$$q_p = \Delta E + P\Delta V = \Delta H$$

$$q_p \text{ 는 } nC_{pm}\Delta T \text{ 이므로}$$

$$\Delta H = nC_{pm}\Delta T$$

	단원자 이상기체	선형 다원자기체	비선형 다원자기체
C_{vm}	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$	$3R$
C_{pm}	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$	$4R$

- 이상기체의 등온 가역 팽창(압축)



$$\Delta T = 0$$

$$\Delta E = nC_{vm}\Delta T = 0$$

$$\Delta H = nC_{pm}\Delta T = 0$$

$$\Delta E = q + w = 0 \quad (\text{열역학 제 1 법칙})$$

$$q = -w$$

$$dw = -P_{ex}dV$$

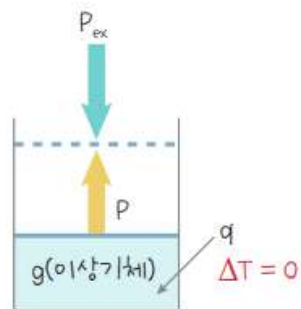
$$dw = -PdV \quad (P = P_{ex})$$

$$dw = -\frac{nRT}{V}dV$$

$$\int dw = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV$$

$$w = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}; \text{ 계가 일을 하였다. } (w < 0)$$

$$q = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}; \text{ 계로 열이 들어왔다. } (q > 0)$$



$$dS_{\text{계}} = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \text{ 등온이므로 } T \text{ 가 일정}$$

$$\int dS_{\text{계}} = \int \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$

$$\Delta S_{\text{계}} = \frac{1}{T} \int dq_{\text{rev}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

가역적 반응은 통해 계로 들어온 열량 $q = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$ 이므로

$$\Delta S_{\text{계}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = \frac{nRT \ln \frac{V_2}{V_1}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$V_2 > V_1$ 이므로 $\Delta S_{\text{계}} > 0$; 계의 엔트로피 증가

계는 $nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$ 만큼 열을 주위로부터 공급받는데 주위는 $nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$ 만큼 잃어 버렸으므로

$nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$ 부호는 주위 입장에서 (-)가 된다

$$\Delta S_{\text{주위}} = -\frac{q}{T} = \frac{-nRT \ln \frac{V_2}{V_1}}{T}$$

$$\Delta S_{\text{주위}} = -nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

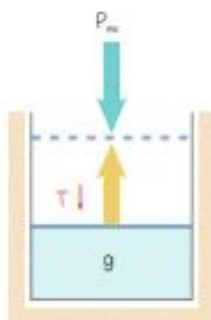
$$\Delta S_{\text{계}} + \Delta S_{\text{주위}} = \Delta S$$

$$nR \ln \frac{V_2}{V_1} + (-nR \ln \frac{V_2}{V_1}) = 0$$

$\therefore \Delta S_{\text{전체}} = 0$; 가역 변화시 계에서 잃은 열량만큼 주위에서 공급 받기 때문

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 - TnR \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \text{ 이다.}$$

- 이상기체의 단열 가역 팽창(압축)



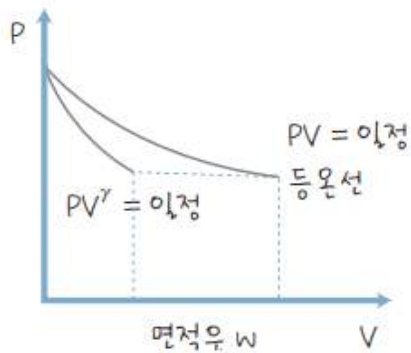
단열은 $q=0$ 이다.

$$\Delta E = q + w = w = nC_{vm}\Delta T$$

$$\Delta H = nC_{pm}\Delta T$$

팽창 과정이므로 $w = (-)$ 이므로 $\Delta E = (-)$ 가 되어 $\Delta T = (-)$ 이므로 기체가 단열 팽창하면 온도가 낮아진다. (제설기의 원리)

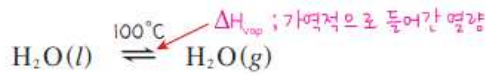
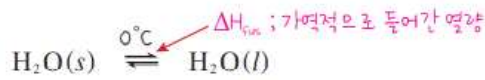
단열가역 팽창에서는 엔트로피 변화는 모두 0이다. $\Delta S_{\text{계}} = \Delta S_{\text{주위}} = \Delta S_{\text{전체}} = 0$



$PV = \text{일정}$ (등온가역팽창)
 $PV^\gamma = \text{일정}$ (단열가역팽창)

- 기윅기 = 단열가역팽창 > 등온가역팽창
- 부피 = 등온가역팽창 > 단열가역팽창
- 면적(이) = 등온가역팽창 > 단열가역팽창

- 상전이에서의 엔트로피 변화



$$dS_{\text{계}} = \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$

$$\int dS_{\text{계}} = \int \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$

상변화시 온도는 일정하게 유지되므로 상수

$$\Delta S_{\text{계}} = \frac{1}{T} \int dq_{\text{rev}}$$

$$\Delta S_{\text{계}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

상변화시

$$\Delta S_{\text{계(용융)}} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_f}$$

$$\Delta S_{\text{계(기화)}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_b}$$

※ Trouton의 규칙: 대부분의 액체들은 거의 같은 몰 증발 엔트로피를 가진다.

$$\rightarrow \Delta S_{\text{기화}} = 88 \pm 5 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \text{ 적용 가능}$$

$$\rightarrow \text{익미성: } \Delta S_{\text{기화}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_b} \text{ 을 이용하여 끓는점 계산이 가능}$$

H_2O 는 수소결합 때문에 예외($\Delta S_{\text{기화}} = 109.1$)

$$\text{cf) } \Delta S_{\text{계(용융)}} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_f}, \Delta S_{\text{계(기화)}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_b} \text{ 이 식은 녹는점}(T_f) \text{ 또는 끓는점}(T_b) \text{ 온도가 아니}$$

면 성립하지 않는다.

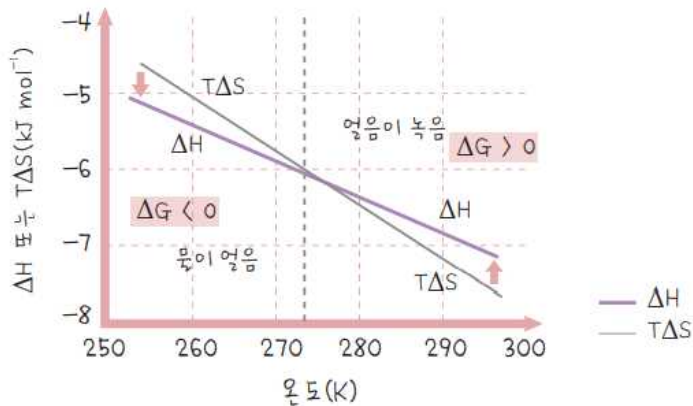
- 깁스 자유에너지와 상전이



$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0; \text{자발}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0; \text{비자발}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0; \text{평형}$$



- 273K에서는 평형이므로 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$
 $\Delta H = T\Delta S$
- 263K에서는 자발이므로 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$
 $\Delta H < T\Delta S$
- 283K에서는 비자발이므로 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$
 $\Delta H > T\Delta S$

- 온도가 변하는 과정의 엔트로피 변화

① 단열

$$q = 0$$

$$\Delta S = \frac{q}{T} = 0$$

② 부피이전

$$dS_{\text{rev}} = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = \frac{dq_v}{T} \quad (\text{오직 부피일}) \quad (q_v = nC_{vm}\Delta T, dq_v = nC_{vm}dT)$$

$$= \frac{dq_v}{T} = \frac{nC_{vm}dT}{T}$$

$$\int dS_{\text{rev}} = nC_{vm} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_{\text{rev}} = nC_{vm} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

③ 압력이전

$$dS_{\text{rev}} = \frac{dq_p}{T} = \frac{nC_{pm}dT}{T}$$

$$\Delta S_{\text{rev}} = nC_{pm} \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} dT$$

$$= nC_{pm} \ln \frac{T_2}{T_1}$$