

# 제8장 상과 화학적 종들 사이의 평형

## 일반적 계

1. 여러 상(phase)으로 이루어진 단일 성분 계
  - ☞ 얼음과 물이 평형을 이루는 계, 액체와 기체가 평형을 이루는 계
2. 여러 성분으로 이루어진 단일 상의 계
  - ☞ 여러 종류의 기체분자들로 구성된 계
3. 가장 일반적인 계
  - ☞ 몇 개의 상으로 존재하는 여러 구성요소로 이루어진 계
- 더 복잡한 계를 통계역학적으로 어떻게 다루어야 하나?
  - ☞ 특정 모형에 무관
  - ☞ 다수의 매우 일반적 결과를 도출
- 기대 효과
  - ☞ 다양한 거시적 량들 사이의 중요한 관계(식)을 확립
  - ☞ 구체적인 미시적 계산을 위한 적절한 출발점을 제공

## 일반적 평형조건

다양한 물리상황에 있는 계의 평형조건을 검토하여 3.1절의 논의를 단순화한다.

## 8.1 고립계

- 열적 고립계의 자발적 과정
  - 열역학 제2법칙
    - ☞ 계의 엔트로피가 증가하는 방향
  - 통계역학
    - ☞ 고유한 확률이 더 큰 상황으로 접근
- 안정 평형상태
  - ☞ 항상 있는 마구잡이 요동 이상의 자발적 과정이 없는 상태
  - ☞ entropy  $\rightarrow$  maximum

안정 평형상태에서의 엔트로피의 변화

$$\Delta_m S \equiv S - S_{\max} \leq 0$$

### Example 1

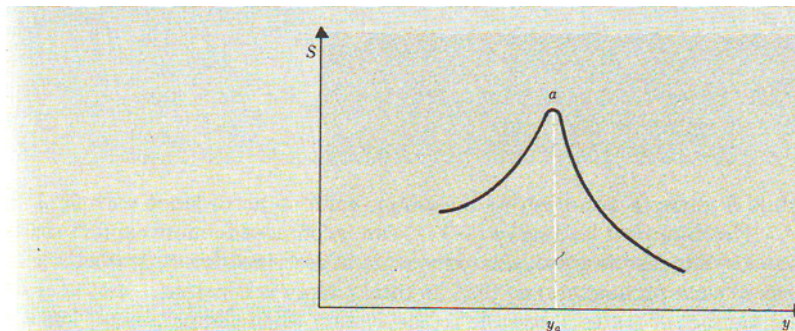
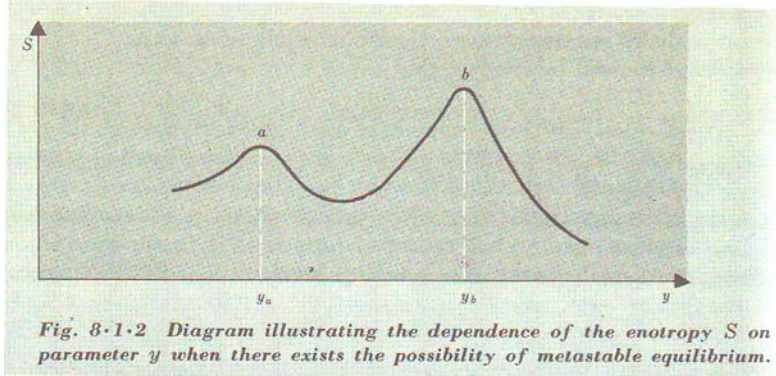


Fig. 8-1-1 Diagram illustrating the dependence of the entropy  $S$  on a parameter  $y$ .

$y$  : 물과 얼음이 섞인 계의 경우 → 얼음의 상대적 비  
 $y_0$  : 절대 안정상태(absolute stability)

**Example 2**



$y_a$  : 상대적 평형(relative equilibrium), 준안정 평형(metastable equilibrium)  
 $y_b$  : 절대 안정  
 ☞ 큰 교란에 의해  $y_a \rightarrow y_b$  과정이 일어날 수 있다.

▪ 열역학 제1법칙

$$Q = 0 = W + \Delta \bar{E} \quad (8.1.4)$$

$$W = -\Delta \bar{E}$$

외부변수가 일정할 때 (예: 부피의 불변)

$$W = 0$$

$$\bar{E} = \text{constant} \quad (8.1.5)$$

☞ entropy의 극대 값에 접근

▪ 고립계 :  $\bar{E} = \text{constant}$

$\Omega(y)$  ;  $y \sim y + \delta y$  사이에서 계의 가능한 상태의 수

$\delta y$  ; fixed small interval

$$S(y) = k \ln \Omega(y)$$

평형상태에서  $y \sim y + \delta y$  사이의  $y$ 를 발견할 확률

$$P(y) \propto \Omega(y) = e^{S(y)/k} \quad (8.1.6)$$

$y$ 의 변화가 자유로우면 →  $\tilde{y}$ 로 접근

$\tilde{y}$  ;  $P(y) = \text{maximum}$  인  $y$

$$\frac{P(y)}{P_{\max}} = e^{\Delta_m S/k}$$

☞  $S \neq S_{\max}$ 의 출현 확률

$$\Delta_m S = S(y) - S_{\max}$$

**Remark**  $y = \tilde{y}$ 의 조건

$$\frac{\partial S}{\partial y} = 0$$

$$S(y) = S_{\max} + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 S}{\partial y^2} \right) (y - \tilde{y})^2 + \dots$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial y^2} < 0 ; S_{\max} \text{ 근방, } y = \tilde{y} \text{ 근방}$$

$$P(y) \propto \exp \left[ - \frac{1}{2k} \left| \frac{\partial^2 S}{\partial y^2} \right| (y - \tilde{y})^2 \right]$$

☞ 평형상태 부근의 요동확률

☞ Gaussian 분포

$$\overline{(y - \tilde{y})^2} = k \left| \frac{\partial^2 S}{\partial y^2} \right|^{-1} ; \text{ 분산}$$

## 8.2 일정온도 열원과 접촉하는 계

(예) 일정온도 하에서의 실험

$$A^{(0)} = A + A' ; \text{ 고립계}$$

$A$  ; 대상 계

$A'$  ; 열원

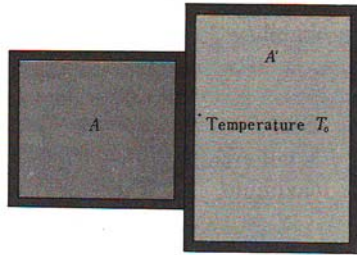


Fig. 8·2·1 A system A in contact with a heat reservoir at temperature  $T_0$ .

자발적 과정(spontaneous process)

$$\Delta S^{(0)} \geq 0$$

$$\Delta S^{(0)} = \Delta S + \Delta S'$$

$Q$  ;  $A$ 가  $A'$ 로부터 흡수한 열

$$\Delta S' = \frac{(-Q)}{T_0}$$

$$Q = \Delta \bar{E} + W$$

$$\Delta S^{(0)} = \Delta S - \frac{Q}{T_0} = \frac{T_0 \Delta S - (\Delta \bar{E} + W)}{T_0} = \frac{\Delta(T_0 S - \bar{E}) - W}{T_0}$$

or 
$$\Delta S^{(0)} = \frac{-\Delta F_0 - W}{T_0} \quad (8.2.3)$$

$$F_0 \equiv \bar{E} - T_0 S ; \text{ Helmholtz free energy}$$

☞  $\Delta S^{(0)}$ 가  $A$ 계 관련 량에 의해 완전히 기술됨

$T_0 > 0$  이므로

$$-\Delta F_0 \geq W$$

☞ 열원과 접촉하고 있는 계가 할 수 있는 최대 일은  $-\Delta F_0$ 이다.

☞ free energy로 이름한 이유

- The maximum work(최대 일)

- 1)  $\Delta S^{(0)} = 0$
- 2) 준정적 과정

외부변수를 고정시키면  $\rightarrow W=0$

$$\Delta F_0 \leq 0 \quad \text{고립계에서} \quad (8.2.6)$$

- ☞ 계가 열원과 열 접촉을 하면 자유에너지는 감소하는 경향을 갖는다.
- ☞ 한 계가 외부변수가 고정된 채로 열원과 열 접촉을 한다면, 안정한 평형상황은  $F_0$ 가 최소인 조건으로 특징지어 진다.

$$F_0 = \text{minimum} \quad (8.2.7)$$

이것을 통계적 용어로 더욱 직접적으로 기술하자면

$$W=0 ; A \text{의 외부변수의 고정}$$

$A$ 는  $y$ 로 기술되어

$$\begin{aligned} S(y_1) \text{ and } \bar{E}(y_1) \\ \Delta S = S(y) - S(y_1) \\ \Delta \bar{E} = \bar{E}(y) - \bar{E}(y_1) = Q \end{aligned}$$

Eq(8.2.3) with  $W=0$

$$\Delta S^{(0)} = -\frac{\Delta F_0}{T_0} \quad (8.2.8)$$

$$P(y) \propto \Omega^{(0)}(y) = e^{S^{(0)}(y)/k} \quad (8.2.9)$$

$$S^{(0)}(y) = S^{(0)}(y_1) - \frac{\Delta F_0}{T_0} = S^{(0)}(y_1) - \frac{F_0(y) - F_0(y_1)}{T_0}$$

$$P(y) \propto e^{-F_0(y)/kT_0} \quad (8.2.10)$$

- ☞ 가장 확률이 높은 상황은  $F_0$ 가 최소인 경우

$$\begin{aligned} F_0 = \bar{E} - T_0 S(y) \\ \rightarrow \text{엔트로피만을 포함하는 관계식} \end{aligned}$$

### Remark

$$P(y) \propto \sum_r e^{-\beta_0 E_r}, \quad \beta_0 \equiv (kT_0)^{-1}$$

$\Omega(E; y) ; y \sim y + \delta y, E \sim E + \delta E$  의 상태 수

$$\begin{aligned} P(y) \propto \sum_E \Omega(E; y) e^{-\beta_0 E} \\ P(y) \propto \Omega(\bar{E}; y) e^{-\beta_0 \bar{E}(y)} = e^{S(y)/k - \beta_0 \bar{E}(y)} = e^{-\beta_0 F(y)} \end{aligned}$$

- ☞  $\Omega(E; y)$ 는  $\bar{E}(y)$ 에서 매우 예리한 극대 값을 가지므로
- ☞ 가장 높은 확률은  $F(y)$ 가 최소인 곳

## 8.3 일정온도, 압력의 열원과 접촉하고 있는 계

$A$ 계의 온도와 압력 :  $T_0, p_0$

(예) 일정온도 대기압하의 실험

$T_0, p_0$ 의 열원에 접촉중인  $A$ 계

$Q > 0$  ; 열원으로부터 열 흡수  $\rightarrow T_0 = \text{constant}$

$W > 0$  ; 열원으로서의 팽창에 의한 A계의 일  $\rightarrow p_0 = \text{constant}$

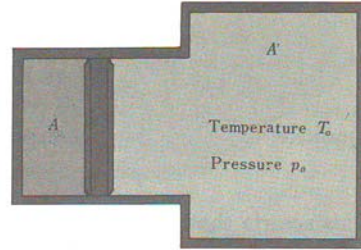


Fig. 8.3.1 A system A in contact with a reservoir at constant temperature  $T_0$  and constant pressure  $p_0$ .

$$A^{(0)} = A + A' ; \text{결합 계}$$

자발적 과정

$$\Delta S^{(0)} = \Delta S + \Delta S' \geq 0 \quad (8.3.1)$$

$$\Delta S' = -Q/T_0$$

열역학 제1법칙

$$Q = \Delta \bar{E} + p_0 \Delta V + W^*$$

$p_0 \Delta V$  ; A계가 A'계에 한 일

$W^*$  ; 그 외 A계가 한 일, 전기적 혹은 자기적 일

$$\begin{aligned} \Delta S^{(0)} &= \Delta S - \frac{Q}{T_0} = \frac{1}{T_0} [T_0 \Delta S - Q] = \frac{1}{T_0} [T_0 \Delta S - (\Delta \bar{E} + p_0 \Delta V + W^*)] \\ &= \frac{1}{T_0} [\Delta (T_0 S - \bar{E} - p_0 V) - W^*] \end{aligned}$$

or 
$$\Delta S^{(0)} = \frac{-\Delta G_0 - W^*}{T_0} \quad (8.3.2)$$

$$G_0 \equiv \bar{E} - T_0 S + p_0 V ; \text{A계의 Gibbs free energy} \quad (8.3.3)$$

☞ A'계의 온도와 압력이 같은 경우

☞ 총 엔트로피의 변화가 A계에만 관련된 양으로 기술됨

기본 조건식(8.3.1)은

$$-\Delta G_0 \geq W^* \quad (8.3.4)$$

☞ 압력이 한 일을 제외한 계가 할 수 있는 최대 일은  $-\Delta G_0$ , 즉 Gibbs free energy의 감소와 같다.

IF 체적을 제외한 다른 모든 변수가 고정되면

$$W^* = 0$$

$$\Delta G_0 \leq 0$$

계가 일정온도 압력하의 열원과 접촉하고 다른 외부변수는 고정되어 계가 오직 압력 원 (저장체)에만 일을 할 수 있다면, 안정된 평형상태의 조건은

$$G_0 = \text{minimum}$$

통계적으로 기술된 직접적 표현

$$P(y) \propto e^{S^{(0)}(y)/k} ; y \sim y + \delta y \text{ 사이의 확률}$$

when  $W^* = 0$

$$\Delta S^{(0)} = -\frac{\Delta G_0}{T_0}$$

☞  $y_1 \rightarrow y$ 로의 변화에 의한 entropy의 변화

$$S^{(0)}(y) = S^{(0)}(y_1) - \frac{G_0(y) - G_0(y_1)}{T_0}$$

$$P(y) \propto e^{-G_0(y)/kT_0} \quad (8.3.9)$$

☞ 최대 확률은  $G_0$ 가 최소

☞ 평형에 대한 요동의 확률을 계산할 수 있게 한다.

## 8.4 균질한 물질에서의 안정성의 조건

- 앞의 논의에 대한 간단한 예

단일상, 단일 성분의 계(간단한 액체 혹은 고체)

$A$  ; small but macroscopic. 고정된 입자 수

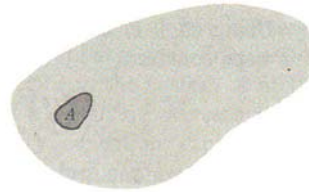
계의 나머지 ;  $T_0, p_0$  일정(열원과 같은)

$A$ 에 적용된 안정평형의 조건

$$G_0 \equiv \bar{E} - T_0 S + p_0 V = \text{minimum} \quad (8.4.1)$$

### ◎ 온도변분에 대한 안정성

*Fig. 8.4.1 A small portion A of a homogeneous substance is singled out for consideration to examine the conditions for stable equilibrium.*



$T, V$  ;  $A$ 계의 독립변수

부피는 고정 온도가 변하는 경우

$\tilde{T}$  ;  $G_0 = G_{\text{minimum}}$  일 때의 온도

$$\Delta T = T - \tilde{T}$$

$$\Delta_m G_0 = G_0 - G_{\text{min}} = \left(\frac{\partial G_0}{\partial T}\right)_V \Delta T + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 G_0}{\partial T^2}\right)_V (\Delta T)^2 + \dots \quad (8.4.2)$$

모든 미분은 at  $T = \tilde{T}$

$\Delta_m G_0 = 0 \leftarrow$  1차 근사에서

$$\left(\frac{\partial G_0}{\partial T}\right)_V = 0 \quad \text{for } T = \tilde{T} \quad (8.4.3)$$

$G_0$ 는 정상적일 뿐 아니라  $T = \tilde{T}$ 에서 최소가 되므로

$$\Delta_m G_0 \geq 0$$

$$\text{or} \quad \left(\frac{\partial^2 G_0}{\partial T^2}\right)_V \geq 0 \quad \text{for } T = \tilde{T} \quad (8.4.4)$$

(8.4.1)을 이용하여

$$\left(\frac{\partial G_0}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V - T_0 \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = 0 \quad (8.4.5)$$

기본열역학 관계식

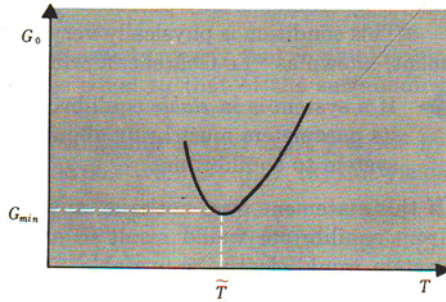
$$TdS = d\bar{E} + \bar{p}dV$$

$V = \text{일정}$ 에 대해,  $dV = 0$

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V$$

따라서 (8.4.5)는

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_V = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V$$



$T = \tilde{T}$ 에서 '0'이라 두면

$$\tilde{T} = T_0$$

☞ A계의 온도는 주변 매개 물질의 온도와 같다.(안정성 조건)

- 평형의 필요조건 : 2차 term

$$\left(\frac{\partial^2 G_0}{\partial T^2}\right)_V = \frac{T_0}{T^2}\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V + \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)\left(\frac{\partial^2 \bar{E}}{\partial T^2}\right)_V \geq 0$$

$T = T_0$ 에서 2번째 term은 '0'

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V \geq 0 \quad (8.4.9)$$

$$C_V \geq 0 \quad (8.4.10)$$

### Le Chätelier's principle

어떤 상의 고유 안정성을 보증하는 기본조건

☞ 계가 안정적 평형에 있다면 자발적인 요동(fluctuation)이후, 매개변수의 자발적인 변화는 계를 평형으로 회복시키는 과정으로 일어나야 한다.

☞ 자발적인 요동에 의해 부분 계 A의 온도가 둘러싸고 있는 계 A'보다 상승하였다면, 고온인 A로부터 A'로 열이 이동되어 A계의 내부에너지와 온도가 내려가는 과정이 자발적인 과정이다.

### ⊙ 부피 요동에 대한 안정성

$T = T_0$ , 부피의 변화는 허용

$$\Delta_m G_0 \equiv G_0 - G_{\min} = \left(\frac{\partial G_0}{\partial V}\right)_T \Delta V + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 G_0}{\partial V^2}\right)_T (\Delta V)^2 + \dots$$

$G_0$ 가 정상적이라는 조건에 의해

$$\left(\frac{\partial G_0}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (8.4.12)$$

☞  $V = \tilde{V}$ 에서  $G$ 가 최소인 평형조건

(8.4.1)의 정의에 의해

$$\left(\frac{\partial G_0}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V}\right)_T - T_0 \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + p_0$$

$TdS = d\bar{E} + \bar{p}dV$  (8.4.6)으로부터

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V}\right)_T + \bar{p}$$

hence  $\left(\frac{\partial G_0}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - \bar{p} - T_0 \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + p_0$

$T = T_0$ 이므로

$$\left(\frac{\partial G_0}{\partial V}\right)_T = -\bar{p} + p_0 \quad (8.4.13)$$

평형조건으로부터

$$\bar{p} = p_0$$

☞ 평형상태에서  $A$ 의 압력은 주위 매개물질의 압력과 같아야 한다.

$G$ 의 최소 조건  $\Delta_m G_0 \geq 0$

$$\left(\frac{\partial^2 G_0}{\partial V^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial V}\right)_T \geq 0 \quad (8.4.15)$$

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \bar{p}}\right)_T \quad ; \text{ 등온 압축률}$$

$$\kappa \geq 0$$

☞ 요동의 결과 부피가 증가하면 압력  $\bar{p}$ 가 감소하여 주위로부터  $A$ 에 작용하는 알짜 힘이 그 부피가 줄어드는 방향(원래의 부피)으로 작용한다.

### ⊙ 밀도요동

$$G_0(\tilde{V}) = G_{\min}$$

$\mathcal{P}(V)dV$ ;  $A$ 의 체적이  $V \sim V + dV$ 사이일 확률

$$\mathcal{P}(V)dV \propto e^{-G_0(V)/kT} dV \quad (8.4.18)$$

(8.4.12)와 (8.4.15)에 의해

$$G_0(V) = G_{\min} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2 = G_{\min} + \frac{(\Delta V)^2}{2\tilde{V}\kappa}$$

(8.4.18)은

$$\mathcal{P}(V)dV = B \exp \left[ -\frac{(V - \tilde{V})^2}{2kT_0\tilde{V}\kappa} \right] dV \quad (8.4.19)$$

☞ Gaussian

$$\overline{(\Delta V)^2} \equiv \overline{(V - \tilde{V})^2} = kT_0\tilde{V}\kappa$$

- $N$ 개의 분자를 포함하는 물질의 체적요동  $n = N/V$ 의 요동



$\tilde{n} = N/\tilde{V}$  주위의 요동

$$\Delta n \equiv n - \tilde{n}$$

$$\Delta n = - (N/\tilde{V}^2) \Delta V = - (\tilde{n}/\tilde{V}) \Delta V$$

$$\overline{(\Delta n)^2} = \left( \frac{\tilde{n}}{\tilde{V}} \right)^2 \overline{(\Delta V)^2} = \tilde{n}^2 \left( \frac{kT_0}{\tilde{V}} \kappa \right) \quad (8.4.21)$$

☞ 밀도의 요동에 의한 분산은 그 체적  $\tilde{V}$ 에 관계한다.

▪ 흥미있는 경우

$$\left( \frac{\partial \tilde{p}}{\partial \tilde{V}} \right)_T \rightarrow 0$$

→ 물질의 임계점

☞  $\kappa \rightarrow \infty \Rightarrow$  밀도의 요동이 크진다.

☞ critical point opalescence : 원래 투명한 물질이 이 임계점에서 유백(milky white; opalescence)색으로 변한다.

☞ liquid CO<sub>2</sub> ; T<sub>c</sub> = 304K,  $\bar{p}$  = 73 atm

상들 사이의 평형

## 8.5 평형조건과 Clausius-Clapeyron 방정식

◎ 2 가지의 상으로 구성된 단일 성분의 계

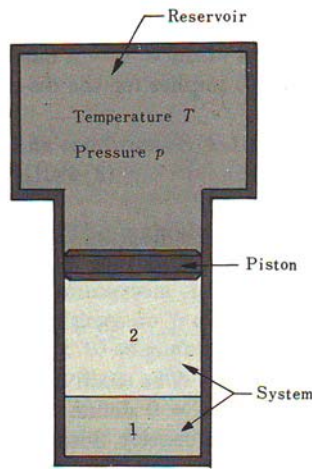


Fig. 8·5·1 A system consisting of two phases maintained at constant temperature and pressure.

열원( $T, p$ )과 평형상태, 2가지 가능한 상(phase)들과 혼합

$$G = E - TS + pV = \text{minimum} \quad ; \text{평형조건} \quad (8.5.1)$$

$\nu_i = i$ 상의 mole 수

$g_i(T, p) = i$ 상의 mole당 Gibbs free energy

$$G = \nu_1 g_1 + \nu_2 g_2 \quad (8.5.2)$$

물질의 보존

$$\nu_1 + \nu_2 = \text{constant}$$

평형조건 from (8.5.2)

$$dG = g_1 d\nu_1 + g_2 d\nu_2 = 0$$

$$\text{or} \quad (g_1 - g_2) d\nu_1 = 0$$

$$g_1 = g_2 \quad ; \quad \text{평형 필요조건} \quad (8.5.4)$$

☞ 한 상에서 다른 상으로 변태해도  $G$ 는 불변 ; 정상조건

**Remark**

**이 상황의 자세한 검토**

$g_1(T, p)$  ; phase의 잘 정의된 함수

$g_2(T, p)$  ; phase의 잘 정의된 함수

1)  $g_1 > g_2$  ; 모든 물질이 phase2로 변태

☞  $G = \text{minimum}$  조건

2)  $g_1 = g_2$  ; 어떠한  $\nu_1$ 도  $\nu_2 = \nu - \nu_1$ 과 공존

▪  $T, p$ 가 '상 평형곡선'을 따라 움직이면

1) 두 상은 평형상태에서 공존

2)  $g_1(T, p) = g_2(T, p)$

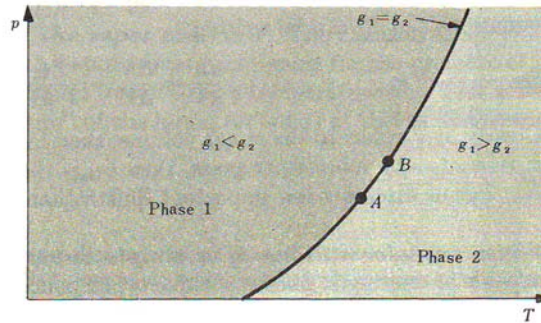


Fig. 8·5·2 Pressure-temperature plot showing the domains of relative stability of two phases and the phase-equilibrium line.

상 평형곡선을 따라

$$g_1(T + dT, p + dp) = g_2(T + dT, p + dp)$$

$$dg_1 = dg_2$$

$$dg_i = \left( \frac{\partial g_i}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial g_i}{\partial p} \right)_T dp \quad (8.5.7)$$

기본 열역학 관계식

$$d\epsilon = Tds - pdv$$

$$dg_i = d(\epsilon - Ts + pv) = -s dT + v dp \quad (8.5.8)$$

(8.5.7)은

$$-s_1 dT + v_1 dp = -s_2 dT + v_2 dp$$

$$(s_2 - s_1) dT = (v_2 - v_1) dp$$

or  $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v}$  ; Clausius-Clapeyron 방정식 (8.5.9)

상 평형 곡선의 기울기

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{L_{12}}{T}$$

$L_{12}$  ; 변태 잠열(latent heat of transformation)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{L_{12}}{T\Delta V} \quad (8.5.11)$$

### ◎ 단순한 물질의 상 변태

물질의 3상 ; solid, liquid, gas

☞ solid ; 다른 결정 구조의 몇 가지 고체 상태

상태평형곡선 ; 상태를 분리

- 1) 고체와 액체
- 2) 액체와 기체
- 3) 고체와 기체

vapor phase ; gas phase

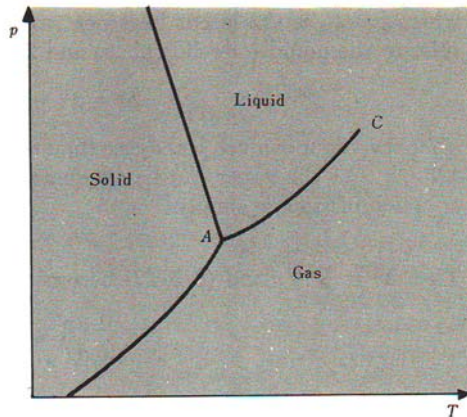
melting(용해) ; solid → liquid

vaporization(기화) ; liquid → gas

sublimation(승화) ; solid → gas

### 삼중점(triple point)

- 1) 3상의 임의의 양들이 평형
- 2)  $T_t, p_t$  ; 유일한 온도와 압력



**Fig. 8·5·3 Phase diagram for a simple substance. Point A is the triple point, point C the critical point.**

### 임계점(critical point)

- 1) 액체와 기체의 평형곡선이 끝나는 곳
- 2) 액체와 기체사이의 부피 변화가 없는 곳
- 3) 이후 상 변태는 없다
- 4) 액체와 구분되지 않는 매우 높은 밀도의 한 가지 유체의 상 엔트로피의 증가

$$L_{sl} > 0$$

용해과정에서 부피의 증가

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{L_{sl}}{T\Delta V} > 0$$

용해과정에서 수축되는 물질

$$\frac{dp}{dT} < 0$$

☞ 예 ; 물

◎ 증기압의 근사 계산

증기가 액체 혹은 고체와 평형을 이루는 압력에 대한 근사적 표현

증기압(vapor pressure)

(8.5.11)에 의해

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l}{T\Delta v}$$

$l \equiv l_{12}$  ; 몰당 융해열

$v$  ; molar volume

$$\Delta v = v_2 - v_1 \approx v_2$$

증기는 이상기체로 다루기에 적당

$$pv_2 = RT$$

$$\Delta v = RT/p \quad \text{and} \quad (8.5.12)$$

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{l}{RT^2}$$

$l$ 이 온도에 독립이면

$$\ln p = -\frac{l}{RT} + \text{constant}$$

or  $p = p_0 e^{-l/RT}$  (8.5.14)

☞ 1) 증기압은 온도에 따라 매우 빠르게 증가하는 온도함수

☞ 2) 온도 의존성은 기화열의 크기에 의해 결정된다.

8.6 변태와 상태방정식

단일 성분계의 상태방정식

$$p = p(v, T) \quad ; \text{ molar state equation} \quad (8.6.1)$$

van der Waals equation

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

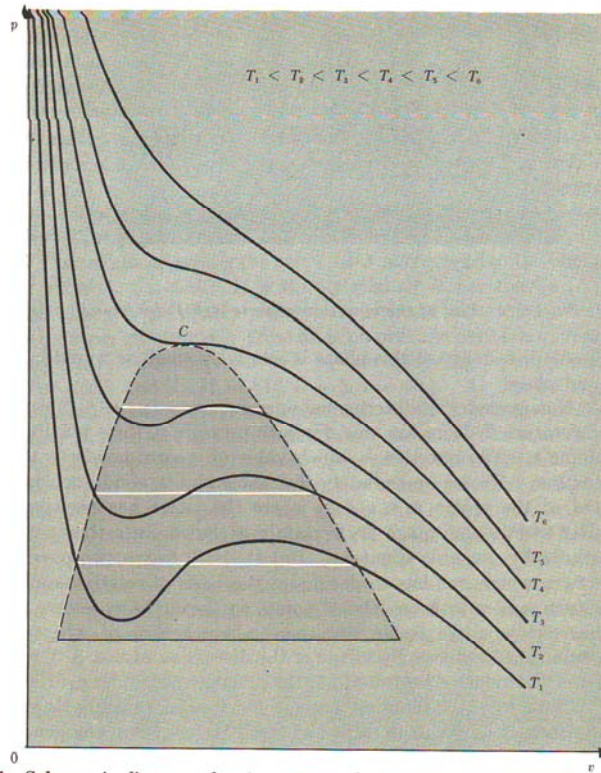


Fig. 8·6·1 Schematic diagram showing curves of constant temperature for an equation of state (8·6·1) describing the fluid states of a substance. The point C is the critical point. In the shaded region mixtures of two phases can coexist along the horizontal lines.

특정온도  $T$ 에서의  $p = p(v)$  graph

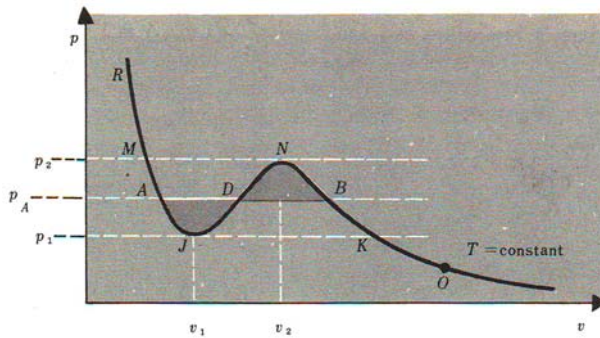


Fig. 8·6·2 Plot of the equation of state (8·6·1) for a particular temperature  $T$ .

- $p < p_1$ 
  - 1) 유일한  $v$
  - 2) 잘 정의된 단일 상
  - 3)  $\frac{\partial p}{\partial v} \leq 0$  ; 안정 필요조건
  - 4)  $\left| \frac{\partial p}{\partial v} \right| \ll 1 \rightarrow$  압축성이 크다. 기체상
- $p > p_2$

- 1) 충분히 높은 압력
- 2) 유일한 부피와 단일 상
- 3)  $\frac{\partial p}{\partial v} \leq 0$  ; 안정 필요조건
- 4)  $\left| \frac{\partial p}{\partial v} \right| \gg 1$  ; 비교적 높은 기울기  $\rightarrow$  압축성이 낮다. 액체상

▪  $p_1 < p < p_2$

- 1) 3개의 가능한 부피
- 2) 양(+)의 기울기  $\rightarrow$  본질적으로 불안정한 범위
- 3)  $v_A, v_B$  중 더 안정한 상태는 molar free energy에서 결정

$$g_A(T, p), g_B(T, p)$$

$$g \equiv \epsilon - Ts + pv$$

$$Tds = d\epsilon + pdv$$

일정온도하 압력의 변화에 의해

$$dg = d(\epsilon - Ts + pv) = vdp$$

$$g - g_0 = \int_{p_0}^p vdp \quad (8.6.3)$$

☞ curve와  $p$  축의  $p_0 \sim p$  사이의 면적

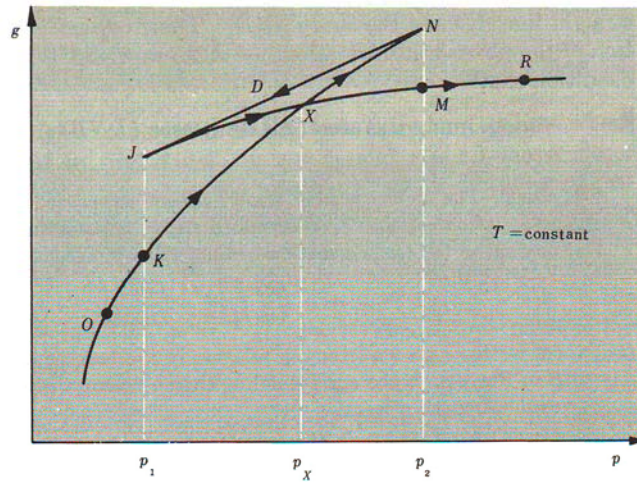


Fig. 8·6·3 Schematic illustration showing, as a function of pressure  $p$ , the behavior of  $g(T, p)$  implied by the curve of Fig. 8·6·2.

- ☞ OKXN 까지 증가 후, NDJ 구간에서 감소 후, JXMR 구간에서 다시 증가
- ☞ OKXN :  $v > v_2$  큰 물 부피, 높은 압축률, 기체상
- ☞ JXMR ;  $v < v_1$  작은 물 부피, 낮은 압축률, 액체상
- ☞ JDN ;  $v_1 < v < v_2$  불안정한 영역
- ☞  $p = p_X$  ; 기체와 액체의 free energy 가 같다. 액체와 기체 공존
- $p > p_X$  ; 경우 액체상의 free energy가 기체상보다 낮아 안정, 액체상
- $p < p_X$  ; 기체상이 안정, 기체상

▪ at  $p = p_X$  ; 상 변태 지점

$$v_{\text{tot}} = \xi v_B + (1 - \xi)v_A \quad (8.6.4)$$

$v_B$  ; 기체의 몰부피

$v_A$  ; 액체의 몰부피

$0 < \xi < 1$  ; 기체의 몰 분율

- 잠열(latent heat), 융해열

Fig.8.6.2의 BDA(수평선) ; 상변태가 일어나는 곳

$$g_B = g_A$$

$$\int_{BNDJA} v dp = 0$$

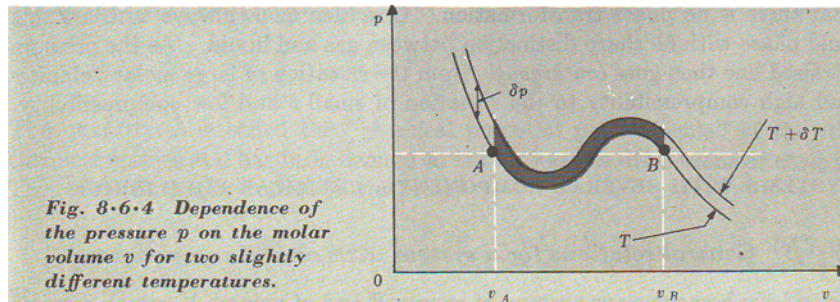
$$\text{area}(AJD) = \text{area}(DNB)$$

### Remark

변태에서의 엔트로피의 변화

$$T = \text{constant} \quad dT = 0$$

$$ds = \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv$$



$$\Delta s = s_B - s_A = \int_{AJDNB} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv$$

$T$ 와  $T + \delta T$ 의 등온 곡선에 대해 ; Fig. 8.6.4

$$\Delta s = \frac{1}{\delta T} \int_{AJDNB} \delta p dv$$

$$\Delta s > 0 \text{ or } s_B > s_A$$

- ☞ 기체의 엔트로피가 액체의 엔트로피보다 크다.

$$l = T\Delta s \text{ ; 융해열}$$

$$Tds = d\epsilon + p dv$$

$$\Delta\epsilon = l - p\Delta v$$

- 임계점(critical point)

- ☞ Fig.8.6.1과 Fig.8.6.2에서 더 높은 온도에 도달하면 두 극지점이 서로 가까워진다.

- ☞ 임계점 ;  $v_1 = v_2$  ;  $(\partial p / \partial v)_T = 0$  and  $(\partial^2 p / \partial v^2)_T = 0$

$T_c, p_c, v_c$  ; 임계온도, 임계압력, 임계부피

- ☞ 임계점 위에서는 더 이상의 변태는 없다.

- ☞ 기체와 액체의 예리한 차이가 없는 단일 유체상

## 8.7 여러 성분을 가진 계에 대한 일반 관계식

균질 계 :  $E, V, m$ 개의 다른 종류의 분자로 구성  
 계의 entropy는

$$S = S(E, V, N_1, N_2, \dots, N_m)$$

☞ 이들 변수는 일반적 과정에서 모두 변할 수 있다.

☞ 각 종류의 분자 수는 화학반응에 의해 변할 수 있다.

완전히 일반적인 무한소 준정적 과정에서

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} dV + \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{E,V,N} dN_i \quad (8.7.2)$$

- $N_i$ 가 고정된 간단한 경우

$$dN_i = 0$$

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dE + pdV}{T} \quad (8.7.3)$$

(8.7.2)와 (8.7.3)을 비교하여

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} = \frac{p}{T}$$

$$\mu_i \equiv -T \left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{E,V,N} \rightarrow \text{분자 당 화학 퍼텐셜} \quad (8.7.5)$$

☞ 에너지 차원

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV - \sum \frac{\mu_i}{T}dN_i \quad (8.7.6)$$

or  $dE = TdS - pdV + \sum \mu_i dN_i \quad (8.7.7)$

☞ 기본관계식  $dE = TdS - pdV$ 에서 입자수가 변하는 경우의 일반관계식

### ◎ 화학적 퍼텐셜의 여러 가지 형태

- $N_j$ 를 제외한 모든 독립변수가 일정

$$dS = dV = 0, \quad dN_i = 0 \text{ for } i \neq j$$

$$\mu_j = \left(\frac{\partial E}{\partial N_j}\right)_{S,V,N} \quad (8.7.8)$$

(8.7.7)의 대신으로

$$d(E - TS) = dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dN_i \quad (8.7.9)$$

$$\mu_j = \left(\frac{\partial F}{\partial N_j}\right)_{T,V,N} \quad (8.7.10)$$

Gibbs free energy 향으로 기술

$$d(E - TS + pV) = dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i$$

$$\mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial N_j}\right)_{T,p,N}$$

- 하나의 화학종이 있는 경우'

$$G = G(T, p, N_j)$$



$$G(T, p, N_j)$$

$$G(T, p, N_j) = N_j g'(T, p)$$

$$\mu_j = \left( \frac{\partial G}{\partial N_j} \right)_{T, p} = g'(T, p)$$

- ☞ 분자 당 화학퍼텐셜은 분자 당 Gibbs free energy
- ☞  $g'(T, p)$ 는  $N_j$ 에 의존하지 않는다.

$$g' = \frac{G}{N_j}$$

- 여러 성분이 있는 경우

$$G = G(T, p, N_1, N_2, \dots, N_m)$$

$$\mu_j = \left( \frac{\partial G}{\partial N_j} \right)_{T, p, N} \neq \frac{G}{N_j}$$

### Remark

외부 량들의 적절한 눈금으로

$$E = E(S, V, N_1, N_2, \dots, N_m)$$

모든 외부변수들을 같은 눈금인자로 증가시키면

$$S \rightarrow \alpha S, \quad V \rightarrow \alpha V, \quad N_i \rightarrow \alpha N_i$$

$$E \rightarrow \alpha E$$

$$E(\alpha S, \alpha V, \alpha N_1, \dots, \alpha N_m) = \alpha E(S, V, N_1, \dots, N_m)$$

특히

$$\alpha = 1 + \gamma \quad \text{where} \quad |\gamma| \ll 1$$

$$E(S + \gamma S, V + \gamma V, N_1 + \gamma N_1, \dots)$$

$$E + \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, N} \gamma S + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, N} \gamma V + \sum_{i=1}^m \left( \frac{\partial E}{\partial N_i} \right)_{S, V, N} \gamma N_i = (1 + \gamma)E$$

$$\text{or } E = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, N} S + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, N} V + \sum_{i=1}^m \left( \frac{\partial E}{\partial N_i} \right)_{S, V, N} N_i \quad (8.7.16)$$

Eq(8.7.16)은 다음 관계식과 동등

$$E = TS - pV + \sum_i \mu_i N_i$$

$$\text{or } G = E - TS + pV = \sum_i \mu_i N_i \quad (8.7.18)$$

단일 종  $j$ 의 분자만 있다면

$$\mu_j = \frac{G}{N_j}$$

$$dE = TdS + SdT - pdV - Vdp + \sum_i \mu_i dN_i + \sum_i N_i d\mu_i$$

(8.7.7)은 반드시 타당하므로, 다음의 일반관계식을 얻는다.

$$SdT - Vdp + \sum_i N_i d\mu_i = 0 \quad (8.7.19)$$

- ☞ Gibbs-Duhem relation

## 8.8 상들 간의 평형에 대한 다른 논의

총 에너지와 부피가 일정한 고립계

두 개의 상(1 and 2)을 구성하는  $N$ 개 분자

$$E_1 + E_2 = E = \text{constant}$$

$$V_1 + V_2 = V = \text{constant}$$

$$N_1 + N_2 = N = \text{constant}$$

평형조건

$$S = S(E_1, V_1, N_1; E_2, V_2, N_2) = \text{maximum}$$

But  $S = S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E_2, V_2, N_2)$

The maximum condition

$$dS = dS_1 + dS_2 = 0 \quad (8.8.3)$$

또

$$dE_1 + dE_2 = 0$$

$$dV_1 + dV_2 = 0$$

$$dN_1 + dN_2 = 0$$

(8.8.3)은

$$dS = \left( \frac{1}{T_1} dE_1 + \frac{p_1}{T_1} dV_1 - \frac{\mu_1}{T_1} dN_1 \right) + \left( \frac{1}{T_2} dE_2 + \frac{p_2}{T_2} dV_2 - \frac{\mu_2}{T_2} dN_2 \right) = 0$$

or  $dS = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dE_1 + \left( \frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) dV_1 - \left( \frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) dN_1 = 0 \quad (8.8.5)$

(8.8.5)가 임의의  $dV_1, dE_1, dN_1$ 에 대해 성립하자면

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0$$

$$\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} = 0$$

$$\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} = 0$$

or  $\left. \begin{array}{l} T_1 = T_2 \\ p_1 = p_2 \\ \mu_1 = \mu_2 \end{array} \right\} \quad (8.8.6)$

☞ 두 상들 사이의 평형에 관한 필요조건

단일 성분의 상인 경우

$$\mu_i = g_i'$$

$$g_1' = g_2'$$

Remark

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p)$$

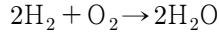
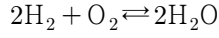
## 8.9 화학적 평형의 일반조건

- 여러 종류의 분자로 구성된 단일상의 균일한 계



$B_1, B_2, \dots, B_m$  ; 분자의 기호

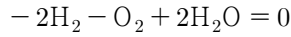
**Example**



$b_i$  ; 분자의 수

$b_i > 0$  : 화학반응 결과 생성한 분자의 수

$b_i < 0$  ; 화학반응 결과 사라진 분자의 수



$$\sum_{i=1}^m b_i B_i = 0 \tag{8.9.2}$$

$$dN_i = \lambda b_i \text{ for all } i \tag{8.9.3}$$

☞ 화학반응 후 변한 분자의 수

평형상태 ; 고립된 용기 내에서 화학반응이 허용되는 상황에서

$$S = S(E, V, N_1, \dots, N_m) = \text{maximum}$$

$$dS = 0$$

일정부피와 에너지 조건에서 (8.7.6)으로부터

$$\sum_{i=1}^m \mu_i dN_i = 0 \tag{8.9.6}$$

$$\sum_{i=1}^m b_i \mu_i = 0 \tag{8.9.7}$$

☞ 화학적 평형에 대한 일반조건

$\mu_i = \mu_i(E, V, N_1, \dots, N_m)$  ;  $E$  and  $V$ 가 독립변수인 경우

$\mu_i = \mu_i(T, V, N_1, \dots, N_m)$  ;  $T$  and  $V$ 가 독립변수인 경우

☞ 평형상태에서 (8.9.7)의 조건은 분자의 각 종류에 대한 평균수에 대한 결정적 관계를 제공한다.

☞ 화학 퍼텐셜  $\mu_i$ 를  $N_1, N_2, \dots, N_m$ 과 직접 관련시켜 통계역학적으로 계산하게 한다.

### 8.10 이상기체들 사이의 화학적 평형

분자들 사이에 화학반응이 있을 때; 기체상(이상적),  $V$  and  $T$

**분자들의 평균 수**

평형상태에 있는 화학 반응하는 분자들의 평균 개수 사이의 관계

$$F = F(T, V, N_1, \dots, N_m)$$

일정온도, 부피 하에서의 자유-에너지의 변화

$$\Delta F = \sum_i \left( \frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, V, N} b_i = \sum_i \mu_i b_i \tag{8.10.1}$$

$$\mu_i \equiv \left( \frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, V, N} ; i\text{-type 분자 당 화학퍼텐셜} \tag{8.10.2}$$

평형상태 : 자유에너지  $F$ 가 극소

$$\Delta F = \sum_i b_i \mu_i = 0 \quad (8.10.3)$$

### 화학적 퍼텐셜의 계산

병진운동의 고전적 취급; 충분히 높은 온도와 낮은 밀도, 분자들 사이의 상호작용은 무시  
기체의 총 에너지의 합

$$E = \epsilon_1(s_1) + \epsilon_2(s_2) + \epsilon_3(s_3) + \dots$$

- ☞  $s_k$ ;  $k$ 번째 분자의 상태
- ☞  $\epsilon_k(s_k)$ ;  $s_k$  상태에 있는  $k$ 번째 분자의 에너지
- ☞ 분자의 수만큼의 항이 존재

분배함수  $\rightarrow$  구별가능으로 취급하여

$$Z' = \sum_{s_1, s_2, s_3, \dots} e^{-\beta[\epsilon_1(s_1) + \epsilon_2(s_2) + \dots]}$$

- ☞ 각각의 분자들의 모든 상태들에 걸쳐 summation

$$Z' = \left( \sum_{s_1} e^{-\beta \epsilon_1(s_1)} \right) \left( \sum_{s_2} e^{-\beta \epsilon_2(s_2)} \right) \dots \quad (8.10.4)$$

$$\zeta_i \equiv \sum_s e^{-\beta \epsilon(s)} \quad (8.10.5)$$

- ☞  $i$ -type의 한 분자에 대한 모든 상태에 대해 sum

$$Z' = \zeta_1^{N_1} \zeta_2^{N_2} \dots \zeta_m^{N_m} \quad (8.10.6)$$

올바른 분배함수  $\rightarrow$  본질적으로 구별 불가능이므로

$$Z = \frac{\zeta_1^{N_1} \zeta_2^{N_2} \dots \zeta_m^{N_m}}{N_1! N_2! \dots N_m!} \quad (8.10.7)$$

$$Z = Z_1 Z_2 \dots Z_m$$

$$Z_i = \frac{\zeta_i^{N_i}}{N_i!} \quad (8.10.9)$$

- ☞ 다른 기체 없이  $N_i$ 개의  $i$ 기체만이  $V$ 를 채웠을 때의 분배함수

$$\ln Z = \sum_i \ln Z_i \quad (8.10.10)$$

- ☞ 분자들이 약하게 상호작용하므로 열역학 함수들이 간단한 더하기로 표현된다.

$$\bar{E} = (-\partial \ln Z / \partial \beta)$$

$$\bar{E}(T, V) = \sum_i \bar{E}_i(T, V) \quad (8.10.11)$$

$$\bar{p} = -\beta^{-1} (\partial \ln Z / \partial V)$$

$$\bar{p} = \sum_i \bar{p}_i \quad (8.10.12)$$

$\bar{p}_i$ ;  $i$ 기체의 분압(partial pressure of the  $i$ th gas)

$$\bar{p}_i = n_i k T, \quad \text{where } n_i \equiv \frac{N_i}{V}$$

$$\bar{p} = nkT, \quad \text{where } n \equiv \sum_{i=1}^m n_i$$

- ☞ 압력은 분자들의 종류에 상관없이 분자들의 수에만 의존한다.(약한 상호작용)

Helmholtz free energy :  $F = -kT \ln Z$  and by (8.10.10)

$$F(T, V) = \sum_i F_i(T, V)$$

Since  $F = \bar{E} - TS$

$$S(T, V) = \sum_i S_i(T, V)$$

$$\ln Z_i = N_i \ln \zeta_i - \ln N_i!$$

여기서  $\zeta_i = \zeta_i(T, V)$

$$F = -kT \ln Z = -kT \sum_i (N_i \ln \zeta_i - \ln N_i!)$$

$$F = -kT \sum_i N_i (\ln \zeta_i - \ln N_i + 1) \quad (8.10.17)$$

$\ln N! = N \ln N - N$  ; Stirling's formular

$$\frac{\partial \ln(N!)}{\partial N} = \ln N$$

$$\mu_j = \left( \frac{\partial F}{\partial N_j} \right)_{T, V, N} = -kT (\ln \zeta_j - \ln N_j)$$

$$\mu_j = -kT \ln \frac{\zeta_j}{N_j} \quad (8.10.18)$$

### Law of mass action

반응에서의 자유에너지의 변화

$$\Delta F = -kT \sum_i b_i (\ln \zeta_i - \ln N_i) = \Delta F_0 + kT \sum_i b_i \ln N_i$$

$$\Delta F_0 \equiv -kT \sum_i b_i \ln \zeta_i \quad (8.10.20)$$

☞ 반응의 표준자유에너지 변화

☞  $T, V$ 에만 의존하고  $N_i$ 에는 의존하지 않는다.

평형조건

$$\Delta F = \Delta F_0 + kT \sum_i b_i \ln N_i = 0$$

$$\sum_i \ln N_i^{b_i} = \ln (N_1^{b_1} N_2^{b_2} \dots N_m^{b_m}) = -\frac{\Delta F_0}{kT}$$

$$N_1^{b_1} N_2^{b_2} \dots N_m^{b_m} = K_N(T, V) \quad (8.10.21)$$

☞ 질량작용 법칙 (law of mass action)

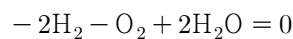
$$K_N(T, V) \equiv e^{-\Delta F_0/kT} = \zeta_1^{b_1} \zeta_2^{b_2} \dots \zeta_m^{b_m} \quad (8.10.22)$$

$$\text{by } \Delta F_0 \equiv -kT \sum_i b_i \ln \zeta_i \quad (8.10.20)$$

☞  $K_N$  ; 평형상수, 분자의 수에 무관

☞ 분자 분배함수  $\zeta_i$ 의 의존성을 통한  $T, V$ 만의 함수

### Example



$$N_{\text{H}_2}^{-2} N_{\text{O}_2}^{-1} N_{\text{H}_2\text{O}}^2 = K_N$$

$$\frac{N_{\text{H}_2\text{O}}^2}{N_{\text{H}_2}^2 N_{\text{O}_2}} = K_N(T, V)$$

- ☞ 평형상수  $K_N$ 을 각 분자의 분배함수  $\zeta_i$ 로 명확하게 표현된다.
- ☞ 분자가 충분히 단순하여, 단일분자의 양자상태를 로부터  $\zeta_i$ 가 구해진다면  $K_N$ 은 제1원리(first principle)로부터 계산된다.
- ☞ 분자가 더 복잡하더라도 양자상태는 분광학 자료를 이용하여 구해지므로  $\zeta_i$ 와  $K_N$ 을 계산할 수 있다.

### Remark

- ☞ 분자의 구별불가능이 고려된 (8.10.9)의  $M!$ 인자는 전체 이론에서 절대적으로 중요하다.
- ☞ 이 인자가 없다면  $\ln Z = \sum N_i \ln \zeta_i$  and  $\mu_j = -kT \ln \zeta_j$  되어 화학퍼텐셜이 분자 수  $N_j$ 에 무관하게 된다!!
- $\zeta_i(V, T)$ 는 단순히  $V$ 에 비례한다!

$$\zeta_i \equiv \sum_s e^{-\beta \epsilon(s)} \quad (8.10.5)$$

$$\zeta_i \propto \int d^3 \vec{r} \int d^3 \vec{p} e^{-\beta p^2/2m} \sum_s e^{-\beta \epsilon_s^{\text{int}}}$$

$$\zeta_i(V, T) = V \zeta_i'(T) \quad (8.10.23)$$

- ☞  $\zeta_i'$ 는 온도만의 함수

화학퍼텐셜은

$$\mu_j = -kT \ln \frac{\zeta_j'}{n_j} \quad (8.10.24)$$

where  $n_j = N_j/V$

평형조건 (8.10.3)  $\Delta F = \sum_i b_i \mu_i = 0$  은 더욱 간단히 표현된다.

$$\sum_i b_i \ln n_i = \sum_i b_i \ln \zeta_i'$$

$$n_1^{b_1} n_2^{b_2} \dots n_m^{b_m} = K_n(T) \quad (8.10.25)$$

$$\text{where } K_n(T) = \zeta_1'^{b_1} \zeta_2'^{b_2} \dots \zeta_m'^{b_m} \quad (8.10.26)$$

- ☞ 평형상수  $K_n(T)$ 는 온도에만 의존한다.

$$K_N(T, V) = V^b K_n(T), \quad \text{where } b \equiv \sum_{i=1}^m b_i$$

### Remark

$$b_1' B_1 + b_2' B_2 + \dots + b_k' B_k \rightleftharpoons b_{k+1} B_{k+1} + \dots + b_m B_m \quad (8.10.28)$$

- ☞  $i = 1, \dots, k \rightarrow k$ 종류의 반응 분자,  $b_i' \equiv -b_i$
- ☞  $i = k+1, \dots, m : m-k$ 종류의 생성분자

(8.10.28)의 왼쪽에서 오른쪽으로 일어나는 단위시간당 확률  $P_+$

- ☞ 주어진 부피요소에서  $b'_1 B_1$ -molecules,  $b'_2 B_2$ -molecules, ...,  $b'_k B_k$ -molecules가 동시에 만나는 확률에 비례한다.
- ☞ 이상기체는 통계적으로 독립이므로 주어진 부피요소에  $i$ 분자가 있을 확률은 단순히  $n_i$ 에 비례한다.

$$P_+ = K_+(T) n_1^{b'_1} n_2^{b'_2} \cdots n_k^{b'_k}$$

$K_+(T)$  ; 온도에 의존하는 비례상수

오른쪽에서 왼쪽으로 일어나는 단위시간당 확률  $P_-$

$$P_- = K_-(T) n_{k+1}^{b_{k+1}} n_{k+2}^{b_{k+2}} \cdots n_m^{b_m}$$

평형상태에서

$$P_+ = P_-$$

$$\frac{n_{k+1}^{b_{k+1}} n_{k+2}^{b_{k+2}} \cdots n_m^{b_m}}{n_1^{b_1} n_2^{b_2} \cdots n_k^{b_k}} = \frac{K_+(T)}{K_-(T)}$$

- ☞  $n_1^{b_1} n_2^{b_2} \cdots n_m^{b_m} = K_n(T)$  (8.10.25)와 똑 같다.

### 평형상수의 온도 의존

$$K_N(T, V) \equiv e^{-\Delta F_0/kT} = \zeta_1^{b_1} \zeta_2^{b_2} \cdots \zeta_m^{b_m} \quad (8.10.22)$$

위 식으로부터

$$\ln K_N(T, V) = -\frac{\Delta F_0}{kT} \quad (8.10.29)$$

$$\text{Hence } \left( \frac{\partial \ln K_N}{\partial T} \right)_V = - \left( \frac{\partial}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\Delta F_0}{kT} \right) = - \left( \frac{\partial}{\partial T} \right)_{V,N} \frac{\Delta F}{kT} \quad (8.10.30)$$

- ☞ (8.10.19)로부터  $\rightarrow \Delta F$ 와  $\Delta F_0$ 는  $N_i$ 를 포함하는 만큼 다르다.

$$\left( \frac{\partial \ln K_N}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{kT^2} \Delta F - \frac{1}{kT} \left( \frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (8.10.31)$$

그런데

$$- \left( \frac{\partial}{\partial T} \right) \Delta F = - \sum_i \left( \frac{\partial}{\partial T} \right) \left( \frac{\partial F}{\partial N_i} \right) b_i = - \sum_i \left( \frac{\partial}{\partial N_i} \right) \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right) b_i = \sum_i \frac{\partial S}{\partial N_i} b_i \equiv \Delta S$$

$$\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = -S$$

- ☞ (8.7.9)의 일반관계식으로부터
- ☞ 각 반응분자  $|b_i|$ 가 각 생성분자의  $b_i$ 로 바뀔 때의 엔트로피의 변화
- ☞  $d(E - TS) = dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dN_i$  (8.7.9)

따라서 (8.10.31)은

$$\left( \frac{\partial \ln K_N}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{kT^2} (\Delta F + T\Delta S) = \frac{\Delta E}{kT^2} \quad (8.10.32)$$

- ☞  $F \equiv E - TS$ ; thus  $\Delta E = \Delta(F + TS)$
- ☞ 각 반응분자  $|b_i|$ 가 각 생성분자의  $b_i$ 로 바뀔 때 반응에서 흡수한 열

$K_n$ 은 단위부피당의  $K_N$ 이므로

$$\frac{d \ln K_n}{dT} = \frac{\Delta E}{kT^2} \quad (8.10.33)$$

- ☞  $\Delta E > 0$ 이면  $T$ 가 증가함에 따라  $K_N$ 도 증가한다. ← Le Châtelier의 원리
- ☞ 온도가 상승하면 열을 흡수하기 위하여 더 많은 분자가 생성되어 원래의 온도로 돌아간다.
- ☞ 그러므로  $K_N$ 은 증가해야만 한다.