

3/3

*과목소개

* 물질의 양

- mole \rightarrow 단위(mol) \rightarrow 기본(n), reference : ^{12}C
- molarity : # of solute moles/ solution vol \rightarrow M(몰 농도)
- molality : # of solute moles/ solvent mass \rightarrow m(몰랄 농도)

* 물질의 성질

- 크기성질(Extensive property) : 물질의 양에 따라 달라지는 값(m, V, H, S, G, u)
- 세기성질(Intensive property) : 물질의 양에 관계없이 같은 값(T, p)

* 압력

- p^\ominus : Standard value \equiv 1 bar \equiv 10^5 Pa, $b^\ominus \equiv$ 1 mol/kg
- p_r : Reversible
- p^0 : Ideal system

* 온도

- T (열역학 온도) : K, $T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273.15$
- θ (섭씨) : $^{\circ}\text{C}$

3/5

Ch1. The properties of gases

* Gas

- Perfect
- Real

* Pure gas의 State

- p, V, T, n .
- $p = f(V, T, n)$: Equation of state.
- 위의 4개의 독립변수에 의해 gas 상태가 결정됨.

* p

- 벽을 미는 수직된 단위면적당의 힘 ($p = f \text{ m}^{-2}$)
- $p = \text{N m}^{-2} \equiv$ Pa
- $10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$
- $p^\ominus = 1 \text{ bar}$
- $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr} = 1.01325 \text{ bar} = 101325 \text{ Pa}$
- $1 \text{ m bar} = 1 \text{ h Pa}$

- $p = p_{ex} + \rho g h \cos\theta$

* ρ (로우)

- 단위 : 단위 부피당 질량 (g/cm^3)

* F

- $F = m a = kg m s^{-2} \equiv N$

* T

- Diathermic : E가 통과 가능

- Adiabatic : E가 통과 불가능

* Perfect gas

- 부피 X, 상호작용 X

- $p = f(T, V, n)$

① $p, V \rightarrow p \propto \frac{1}{V}, V \propto \frac{1}{p}$ (at const. T)

② $V, T \rightarrow V \propto T$ (at const. p)

$\therefore V \propto \frac{T}{p}, V = nR \frac{T}{p}$

3/10

* Avogadro's principle

- 동일 p & T 에 같은 V 속에 있는 입자 n 은 같다.

- $V = (\text{상수}) n$ (at const. p & T)

- $V_m = (\text{상수}) 1 \text{ mol} = \frac{V}{n}$: molar vol.

* 이상기체의 $V_m = \frac{RT}{p}$

- ① STP : 표준상태 ($0^\circ C, 1 \text{ atm}$) - 22.414 L

- ② SATP : 표준상태 ($25^\circ C, 1 \text{ bar}$) - $24.789 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$

* Gas constant (R)

- $R = \frac{pV}{nT} = 0.08206 \text{ dm}^3 \text{ atm/mol K}$

= 8.314 J/mol K

= 1.987 cal/mol K

* Mole fraction (J)

- $\sum x_J = 1, \frac{n_J}{n} \equiv x_J$

* Real gas

- At moderate $p \rightarrow$ real gas가 perfect gas보다 잘 압축. (attractive force 작용)
- At high $p \rightarrow$ real gas가 perfect gas보다 압축되기 힘들.
- At very low $p \rightarrow$ perfect처럼 행동.

* Compression factor (Z)

- $pV_m = RT$

- $Z = \frac{V_m}{V_m^0} = \frac{pV_m}{RT}$

- Perfect gas : $Z = 1$

Repulse 우세 : $Z > 1$ ($p \downarrow, T \uparrow$)

Attraction 우세 : $Z < 1$ ($p \uparrow, T \downarrow$)

3/12

* Virial equation of state

- $pV_m = RT(1 + B'p^1 + C'p^2 + D'p^3 + \dots)$

$$= RT\left(1 + B\left(\frac{1}{V_m}\right) + C\left(\frac{1}{V_m}\right)^2 + D\left(\frac{1}{V_m}\right)^3 + \dots\right)$$

- $B : dm^2 mol^{-1}$

* Boyle Temperature (T_B)

- 한 물질에 대하여 $p \rightarrow 0$ 일 때 처음 $\frac{dZ}{dp} = 0$ 인 순간의 온도.
- 이 온도 이상부터는 이상기체처럼 행동한다.
- 항상 $T_B > T_b$
- gas는 액화 시킬 수 없지만, vapor는 액화 시킬 수 있다.

* van der Waals equ.

- $p = \frac{nRT}{(V-nb)} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2$

* Critical point

- T_c, V_c, p_c

* T_c

- 임계온도
- 이 온도 이상에서 이상기체는 액화되지 않는다.

* T_c, V_c, p_c 와 a, b 의 관계성을 만들 수 있다.

$$-\frac{dp}{dV_m} = 0, \quad \frac{d^2p}{dV_m^2} = 0 \rightarrow V_c = 3b, p_c = \frac{a}{27b^2}, T_c = \frac{8a}{27Rb} \rightarrow Z_c = \frac{p_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8}$$

* The principle of corresponding states.

- 환산변수

$$p; p_r = \frac{p}{p_c}$$

$$T; T_r = \frac{T}{T_c}$$

$$V; V_r = \frac{V_m}{V_c}$$

3/17

Ch2. The first law

* E : 일을 할 수 있는 능력

- Work : Organized 으로 E 전달

- Heat : Random 으로 E 전달

* Universe

- System

- Surroundings : heat, work가 변하지 않는다.

* System

- Open System → Matter, E 둘 다 이동 가능

- Closed System → E만 이동 가능 (Matter X)

- Isolated System → Matter, E 둘 다 이동 불가능

* Internal Energy (u)

- System속의 전체 에너지

- State Function : 상태에만 의존 → u, H, S (Initial, Final 존재)

- Path Function : 과정에만 의존 → w, q

- Δ (Final - Initial) = State Function에만 사용!

* $\Delta u = q + w$

* 가역 (Reversible)

- Variable이 무한소 변화에 의해 정확히 원상태로 돌릴 수 있는 것.

변화 시키는 순간 ⇒ 평형!!

$$p_{ex} = p_{sys} \rightarrow dw = -p_{sys}dV = -pdV \text{ (가역일 때)}$$

* $dw = -p_{ex}dV = -p_{sys}dV = -pdV \rightarrow (V = \frac{nRT}{p})$ (이상기체일 때)

$\Rightarrow w = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV \rightarrow w = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$ (등온일 때) $= -nRT \ln(\frac{V_f}{V_i})$

* Reversible Process \rightarrow 최대 일 제공

3/24

* Heat (q)

- $du = dq + dw \rightarrow du = dq_V$ (at const. V)

* Monatomic perfect gas

- $u_m = u_{m(0)} + \frac{3}{2}RT$

* Nonlinear polyatomic perfect gas

- $u_m = u_{m(0)} + 3RT$

* At const. p , 가역과정에서 $p_{ex} = p$

- $dV \neq 0$ (System w 존재)

- $du = dq + dw = dq - pdV$

$dq = du + pdV = du + dpV = d(u + pV)$

$dq_p = dH$ ($\because H \equiv u + pV$)

* Heat capacity (C)

- $dq \propto dT$

- $dq = C dT$

- $dq_V = C_V dT$

$C_V = (\frac{dq_V}{dT})_V = (\frac{du}{dT})_V$

- $C_p = (\frac{dq_p}{dT})_p = (\frac{dH}{dT})_p$

* n 몰 이상기체

- $C_p - C_V = nR$

$C_{p,m} - C_{V,m} = R$

- $H = U + PV = U + nRT$

$dH = dU + nRdT \rightarrow (\frac{dH}{dT})_p = (\frac{dU}{dT})_V + nR \rightarrow C_p dT = C_V dT + nRdT$

* 가역

- 등온 (Isothermal) : $dT=0$

- 단열 (Adiabatic) : $dq=0$

* 비가역

- 등온 (Isothermal) : $dT=0$

- 단열 (Adiabatic) : $dq=0$

* Adiabatic change 일 때(이상기체)

- $\Delta U = C_V(T_f - T_i) = C_V\Delta T$ (C_V 는 온도에 무관, 일정)

- $\Delta U = 0$ (T 일정이므로)

*가역, 단열과정

- $du = dw = -pdV$

- $V_i T_i^c = V_f T_f^c$

$$c \equiv \frac{C_V}{nR}$$

3/26

* $dH \equiv dV + d(pV) = dw + dq + pdV + dpV = -pdV + dq + pdV + Vdp$

$$dH_p = dq_p$$

$$C_p \equiv \frac{dq}{dT} = \frac{dH}{dT}$$

* 단열일 때

$$- \frac{T_i}{T_f} = \frac{p_i V_i}{p_f V_f} = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^{\frac{1}{c}}$$

* Thermochemistry

- ΔU , ΔH 를 알면 반응열을 구할 수 있다.

* Standard enthalpy change (ΔH^\ominus)

- 1 bar일 때

* $H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$: $\Delta_{vap}H^\ominus(373K) = +$ 부호

- Ionization enthalpy (기준 : gas phase) : $X(g) \rightarrow X^+(g) + e^-$

- Electron gain enthalpy : $X(g) + e^- \rightarrow X^-(g)$

* Formation enthalpy (25 °C, 1 atm)

- $6C(s, \text{graphite}) + 3H_2(g) \rightarrow C_6H_6(l)$

* 반응 enthalpy의 온도 의존도

- Standard

- at const. p

- $C_p(T_1 \sim T_2)$ 일정

- 상전이가 없다고 가정!

* Kirchhoff's law

$$- \Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

$$- \Delta C_p = \sum \nu C_{p,m} - \sum \nu C_{p,m}$$

3/31

* $u = u(V, T)$

$$du = \left(\frac{du}{dV}\right)_T dV + \left(\frac{du}{dT}\right)_V dT$$

$$du = \pi_T dV + C_V dT \rightarrow du = \pi_T dV \quad (T \text{ 일정일 때})$$

* Joule experiment (단열과정에서 실험)

- const. u 를 만들기 위해 $dw = 0$ (진공팽창), $dq = 0$ (단열)

$$- \left(\frac{dT}{dV}\right)_n = ?$$

$$- du = \left(\frac{du}{dV}\right)_T dV + \left(\frac{du}{dT}\right)_V dT = 0 \Rightarrow \left(\frac{du}{dV}\right)_T dV = - \left(\frac{du}{dT}\right)_V dT \rightarrow \left(\frac{du}{dV}\right)_T = - \left(\frac{dT}{dV}\right)_u C_V$$

* Partial derivation

- 변수 x, y, z 가 상호함수관계에 있을 때,

$$\textcircled{1} df = \left(\frac{df}{dx}\right)_y dx + \left(\frac{df}{dy}\right)_x dy \text{ 라면, } z \text{로 막을 때 } \left[\frac{df}{dx}\right]_z = \left(\frac{df}{dx}\right)_y + \left(\frac{df}{dy}\right)_x \left(\frac{dy}{dx}\right)_z \text{ 이다.}$$

$$\textcircled{2} \left(\frac{dy}{dx}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{dx}{dy}\right)_z}$$

③ Euler's chain relation

$$\left(\frac{dx}{dy}\right)_z \left(\frac{dy}{dz}\right)_x \left(\frac{dz}{dx}\right)_y = -1$$

④ $df = g(x, y)dx + h(x, y)dy$ 일 때, $\left(\frac{dg}{dy}\right)_x = \left(\frac{dh}{dx}\right)_y$ 면 f 는 exact fn.

$\left(\frac{dg}{dy}\right)_x \neq \left(\frac{dh}{dx}\right)_y$ 면 f 는 inexact fn.

$$\Rightarrow \frac{d^2 f}{dy dx} = \frac{d^2 f}{dx dy}$$

$$* \left(\frac{du}{dT}\right)_p = C_V$$

$$du = \left(\frac{du}{dV}\right)_T dV + \left(\frac{du}{dT}\right)_V dT$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{du}{dT}\right)_p &= \left(\frac{du}{dV}\right)_T \left(\frac{dV}{dT}\right)_p + \left(\frac{du}{dT}\right)_V \\ &= \left(\frac{du}{dV}\right)_T dV + \left(\frac{du}{dT}\right)_V \end{aligned}$$

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT}\right)_p \text{ (팽창계수) , } \pi_T = \left(\frac{du}{dV}\right)_T \text{ 라 하면,}$$

$$\left(\frac{du}{dT}\right)_p = \alpha \pi_T V + C_V$$

$$\left(\frac{du}{dT}\right)_p = C_V \text{ (이상기체일 때)}$$

4/2

$$* \left(\frac{dH}{dT}\right)_V = \left(1 - \frac{d\mu}{k_T}\right) C_p$$

$$dH = \left(\frac{dH}{dp}\right)_T dp + \left(\frac{dH}{dT}\right)_p dT$$

$$\left(\frac{dH}{dT}\right)_V = \left(\frac{dH}{dp}\right)_T \left(\frac{dp}{dT}\right)_V + \left(\frac{dH}{dT}\right)_p$$

$$\left(\frac{dH}{dT}\right)_V = \left(\frac{dH}{dp}\right)_T \left(\frac{dp}{dT}\right)_V + C_p$$

$$k_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dp}\right)_T \text{ 등온압축률이라 하면, } \left(\frac{dp}{dT}\right)_V = \frac{\alpha}{k_T} \text{ 이고,}$$

$$\text{(Isothermal) Joule-Thomson coefficient } \mu_T = \left(\frac{dH}{dp}\right)_T = -\mu C_p$$

$$\therefore \left(\frac{dH}{dT}\right)_V = \left(1 - \frac{d\mu}{k_T}\right) C_p$$

$$- \left(\frac{du}{dT}\right)_p = \alpha V \left(\frac{du}{dV}\right)_T + C_V$$

$$- \left(\frac{dH}{dT}\right)_V = \frac{\alpha}{k_T} \left(\frac{dH}{dp}\right)_T + C_p$$

* Perfect gas

$$- \left(\frac{dH}{dT}\right)_V = C_p$$

$$- \left(\frac{du}{dT}\right)_p = C_V$$

$$- C_p - C_V = nR$$

* General gas

$$- \left(\frac{du}{dT}\right)_V = C_V$$

$$- \left(\frac{dH}{dT}\right)_p = C_p$$

$$- C_p - C_V = \left(\frac{\alpha^2}{k_T}\right)TV$$

(증명)

$$\begin{aligned} C_p - C_V &= \left(\frac{dH}{dT}\right)_p - \left(\frac{du}{dT}\right)_V \\ &= \left(\frac{du}{dT}\right)_p + \left(\frac{d(pV)}{dT}\right)_p - \left(\frac{du}{dT}\right)_V \\ &= \alpha V \left(\frac{du}{dV}\right)_T + C_V + p \left(\frac{dV}{dT}\right)_p - C_V \\ &= \alpha V \pi_T + \alpha p V \\ &= \alpha TV \left(\frac{dp}{dT}\right)_V \\ &= \left(\frac{\alpha^2}{k_T}\right)TV \end{aligned}$$

4/7

Ch3. The second law

* energy

- work(w) : atom의 uniformly motion

- heat(q) : disorderly motion(random)

→ 무질서도(degree of disorder)는 w 와 무관하고, q 에만 관계있다.

* entropy(S)

$$- dS \equiv \frac{dq_{rev}}{T}$$

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dq_{rev}}{T}$$

- isolation system의 S 는 spontaneous change(무질서도를 증가시키는 process)에 있어서 증가한다. 단, S 는 system과 surrounding을 고려한 total entropy이다.

$$- \text{온도가 일정할 때, } \Delta S = \frac{dq_{rev}}{T}$$

- 등온 가역과정

$$\Delta U = 0$$

$$\begin{aligned}
 q &= -w \\
 &= nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \\
 \therefore \Delta S &= nR \ln \frac{V_f}{V_i} = nR \ln \frac{p_i}{p_f}
 \end{aligned}$$

4/9

* carnot cycle

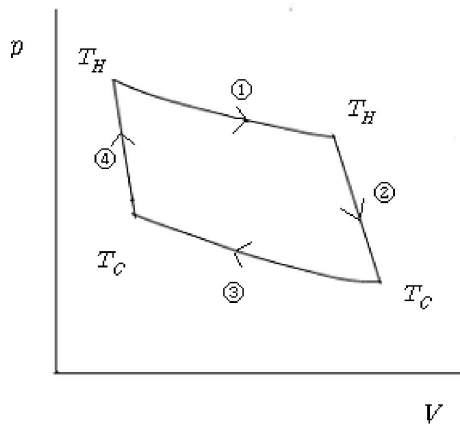


Fig 3.6참고

$$\textcircled{1} \text{ 등온팽창 } \Delta S_1 = \frac{q_h}{T_h}$$

$$\textcircled{2} \text{ 단열팽창 } \Delta S_2 = 0$$

$$\textcircled{3} \text{ 등온압축 } \Delta S_3 = \frac{q_c}{T_c}$$

$$\textcircled{4} \text{ 단열압축 } \Delta S_4 = 0$$

$$\therefore \Delta S_{tot} = \frac{q_h}{T_h} + \frac{q_c}{T_c} = 0$$

$$\therefore \frac{q_h}{q_c} = -\frac{T_h}{T_c}$$

* heat engine Fig 3.7참고

$$- \varepsilon \equiv \frac{\text{work done per formed}}{\text{heat absorbed}} = \frac{|w|}{q_h}$$

$$= \frac{q_h + q_c}{q_h} = 1 + \frac{q_c}{q_h}$$

$$\therefore \varepsilon = 1 + \frac{q_c}{q_h} = 1 - \frac{T_h}{T_c}$$

4/14

* Clausius inequality

$$- dS + dS_{surr} \geq 0$$

$$\text{이 때, } dS_{surr} = \frac{dq_{surr}}{T_{surr}} = -\frac{dq}{T_{surr}}$$

$$\therefore dS \geq \frac{dq}{T}$$

* 엔트로피 변화량

- phase transition

$$\Delta_{trs} S = \frac{\Delta_{trs} H}{T_{trs}}$$

- heating

$$S(T_f) = S(T_i) + \int_i^f \frac{dq_{rev}}{T} = S(T_i) + \int_i^f \frac{C_p dT}{T}$$

* Helmholtz & Gibbs energy

$$- dS \geq \frac{dq}{T}$$

$$dS - \frac{dq}{T} \geq 0$$

① constant V

$$dq_V = dU$$

$$dS - \frac{dU}{T} \geq 0$$

$$TdS \geq dU$$

$$\text{Helmholtz energy } \quad A \equiv U - TS$$

$$\text{at constant } T, V \quad dA = dU - TdS \rightarrow dA_{T,V} \leq 0$$

② constant p

$$dq_p = dH$$

$$dS - \frac{dH}{T} \geq 0$$

$$TdS \geq dH$$

$$\text{Gibbs energy } \quad G \equiv H - TS$$

$$\text{at constant } T, p \quad dG = dH - TdS \rightarrow dG_{T,p} \leq 0$$

4/21

- maximum work function, A

$$dS - \frac{dq}{T} \geq 0$$

$$TdS \geq dq$$

$$dU = dq + dw$$

$$dU \leq TdS + dw$$

$$dw \geq dU - TdS$$

$$dw = dU - TdS$$

$$\therefore dw_{\max} = dA$$

- maximum non-expansion work

$$H = U + pV = q + w + pV$$

$$dH = dq + dw + d(pV)$$

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS - SdT = dq + dw + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

for reversible process, $dw = dw_{rev}$, $dQ = dQ_{rev} = TdS$

$$dG = TdS + dw_{rev} + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

$$\text{이 때, } w(\text{work}) = w_{\text{expansion}} + w_{\text{add}} \\ = -pdV + w_{\text{add}}$$

$$\therefore dG = -pdV + dw_{\text{add, rev}} + pdV \\ = dw_{\text{add, rev}}$$

행해지는 일은 reversible process이므로 일이 maximum이 된다.

$$\therefore dw_{\text{add, max}} = dG$$

4/23

* Maxwell relations

$$\textcircled{1} U = q + w$$

$$dU = dq + dw = TdS - pdV$$

$$\therefore \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V$$

$$\textcircled{2} H = U + pV$$

$$dH = dU + Vdp + pdV = TdS - pdV + Vdp + pdV = TdS + Vdp$$

$$\therefore \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p$$

$$\textcircled{3} A = U - TS$$

$$dA = dU - TdS - SdT = TdS - pdV - TdS - SdT = -pdV - SdT$$

$$\therefore \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

$$\textcircled{4} G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS - SdT = TdS + Vdp - TdS - SdT = Vdp - SdT$$

$$\therefore \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$$

4/28

Ch4. Physical transformations of pure substances.

* Phase change

- Chemical composition의 변화 없는 물리적 변화.
- T_{trs} : μ 가 동일(평형)
- μ 가 가장 작을 때로 흘러간다. (자발)

* Metastable phase

- 가장 안정하지는 않다.
- Phase가 존재 가능.
- Kinetic적으로 E_a 가 너무 높아서.

* T_b

- Normal b.p : 1 atm에서 100 °C
- Standard b.p : 1 bar에서 99.6 °C

* $\left(\frac{d\mu}{dT}\right)_p = -S_m < 0$

$$S_{m,s} < S_{m,l} \ll S_{m,g}$$

* Fig 4.5

- $p \uparrow \rightarrow T_f \downarrow$
- 녹을 때 ΔV 감소

* Fig 4.7 (He^4 특징)

- 모든 상평형 starting point 위치가 0K 근처에 존재
- Solid-gas 만나지 않는다.

* He^3 의 상평형도

- $S_l < S_s$ (녹을 때 발열)

* 평형 : 같은 μ 값 ($\Delta\mu = 0$)

- $\left(\frac{d\mu}{dT}\right)_p = -S_m < 0, \quad S_{m,g} \gg S_{m,l} > S_{m,s}$

- $\left(\frac{d\mu}{dp}\right)_T = V_m > 0, \quad V_{m,g} \gg V_{m,l} \geq V_{m,s}$

* 같은 Δp 만큼 압력 증가 $\rightarrow T_m, T_b$ 증가

- μ 값의 증가폭은 $g \gg l > s$
- but, 물은 T_b 은 증가, T_m 은 감소

$s \rightarrow l$ 로 갈 때 $\Delta V < 0$

4/30

* p 증가 : 증기압 증가

- p 를 가하기 전(p) : $\mu(l) = \mu(g)$ (at const. T)

- p 를 가한 후($p + \Delta p$) : $\mu'(l) = \mu'(g)$ (at const. T)

- $d\mu = V_m dp - S_m dT$ 에서 T 가 일정하므로 $d\mu = V_m dp$

- $d\mu(l) = V_m(l)dP$ ($P = \text{liquid 미치는 압력}$)

- $d\mu(g) = V_m(g)dp$

$$d\mu(g) = \frac{RT}{p} dp = V_m(l)dP \quad (\text{가정: 이상기체})$$

* p : P 에서의 증기압, ΔP : 외부 압력

- liquid에 ΔP 만큼 가할 때 : $P = p + \Delta P$

$$\begin{aligned} & \begin{matrix} (g) & (l) \\ \Delta P \text{ 가하기 전 : } p = p^*, & P = p^* \\ \Delta P \text{ 가한 후 : } p = p \approx p^*, & P = p^* + \Delta P \end{matrix} \\ & V = \frac{nRT}{p}, \quad RT \int_{p^*}^p \frac{dp}{p} = \int_{p^*}^{p^* + \Delta P} V_m(l) dP \\ & RT \ln\left(\frac{p}{p^*}\right) = V_m(l) \Delta P \\ & p = p^* e^{V_m(l) \Delta P / RT} \end{aligned}$$

* Phase α, β (at T, P)

- $\mu_\alpha(P, T) = \mu_\beta(P, T)$

$d\mu_\alpha(P, T) = d\mu_\beta(P, T)$

- $S_{\alpha,m} dT + V_{\alpha,m} dP = -S_{\beta,m} dT + V_{\beta,m} dP$

$\Delta \equiv \beta - \alpha$ 라 하면

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{trs} S_m}{\Delta_{trs} V_m} = \frac{\Delta_{trs} S}{\Delta_{trs} V} \quad : \text{ <Clapeyron eqn.>}$$

* $s-l$ 경계

- $s \rightarrow l \rightarrow g$

$$\Delta_{trs} S = \frac{\Delta_{trs} H}{T_{trs}}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{fus} H}{T_{fus} \Delta_{fus} V}$$

$$p = p^* + \frac{\Delta_{fus}H}{\Delta_{fus}V} \ln\left(\frac{T}{T^*}\right)$$

$$T \approx T^* \text{ 라면, } \ln\left(\frac{T}{T^*}\right) = \ln\left(1 + \frac{T - T^*}{T^*}\right) \approx \frac{T - T^*}{T^*}$$

$$\ln(1+x) \approx x$$

$$p = p^* + \frac{\Delta_{fus}H}{T^* \Delta_{fus}V} (T - T^*)$$

5/7

* $l-g$ 경계

$$- \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{T \Delta_{vap}V} = \frac{\Delta_{vap}H}{T(RT/p)} \quad (\text{가정 : 이상기체, } \Delta_{vap}V \approx V_m(g))$$

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{RT^2} \quad : \text{ <Clausius-Clapeyron eqn.>}$$

* 상변화 : 일반적인 것, 특수적인 것

- First-order phase transition

μ vs. $T(p)$ transition temp에서 μ 의 미분치가 discontinuous한 전이

- Second-order phase transition

μ vs. $T(p)$ transition temp에서 μ 의 미분치가 continuous한 전이

* First order ($\alpha \rightarrow \beta$ 상전이)

$$- \Delta_{trs} V_m = \left(\frac{d\Delta\mu}{dp}\right)_T = \left(\frac{d\mu_\beta}{dp}\right)_T - \left(\frac{d\mu_\alpha}{dp}\right)_T \neq 0$$

$$- \Delta_{trs} S = -\left(\frac{d\Delta\mu}{dT}\right)_p = -\left(\frac{d\mu_\beta}{dT}\right)_p + \left(\frac{d\mu_\alpha}{dT}\right)_p \neq 0$$

* Second order ($\alpha \rightarrow \beta$ 상전이)

$$- \Delta_{trs} V_m = 0$$

$$- \Delta_{trs} S = 0$$

$$* C_p = \frac{d\Delta H}{dT}$$

* 상변화에서 $\Delta G = 0 = \Delta H - T\Delta S$

* 2nd-order phase trs.

- Conducting : Superconducting transition

- Order-disorder transition

- Ferromagnetism 발생시키는 전이

- Fluid-Superfluid transition : He

- Solid-Solid transition

5/12

Ch5. Simple mixtures

* partial molar volume

$$- V_J \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial n_J} \right)_{T, P, n}$$

- at constant T, p and binary system(A, B)

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{T, P, n_B} dn_A + \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T, P, n_A} dn_B$$

* partial molar Gibbs energies

$$- \mu_J \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_J} \right)_{T, P, n}$$

- for binary system(A, B)

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B$$

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

$$dG = Vdp - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

at constant T and p

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

* Gibbs-Duhem equation

$$- dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + n_A d\mu_A + n_B d\mu_B$$

$$n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0, \quad \sum_J n_J d\mu_J = 0 \text{의 특별한 경우에 } d\mu_B = -\frac{n_A}{n_B} d\mu_A \text{이 성립한다.}$$

* thermodynamics of mixing

- at constant T, p and perfect gas(A, B)

before mixing : G_i

after mixing : G_f

$$G_i = n_A \mu_A + n_B \mu_B = n_A (\mu_A^\ominus + RT \ln p) + n_B (\mu_B^\ominus + RT \ln p)$$

$$G_f = n_A \mu_A + n_B \mu_B = n_A (\mu_A^\ominus + RT \ln p_A) + n_B (\mu_B^\ominus + RT \ln p_B)$$

$$\Delta_{mix} G = n_A RT \ln \frac{p_A}{p} + n_B RT \ln \frac{p_B}{p}$$

$$\Delta_{mix} G = nRT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$\ln x_A < 0, \ln x_B < 0$ 이므로 항상 $\Delta_{mix} G < 0$ 이다.

즉 perfect gas의 mixing은 무질서도가 증가하는 방향이며, 자발적인 반응이다.

5/14

* chemical potentials of liquids

- ideal solutions

* : pure substance

⊖ : 25 °C, 1 bar 상태

$$\mu_A^* = \mu_A^\ominus + RT \ln p_A^* \quad \text{pure solvent} \quad \text{-----①}$$

$$\mu_A = \mu_A^\ominus + RT \ln p_A \quad \text{solute 있을 때} \quad \text{-----②}$$

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \frac{p_A}{p_A^*} = \mu_A^* + RT \ln x_A \quad \text{-----}(\text{②} - \text{①})$$

- Raoult's law : 모든 구간에서 $p_A = x_A p_A^*$ 을 만족시키는 ideal solutions. Fig 5.11참고

- Henry's law : ideal dilute solutions의 경우 $p_B = x_B K$ 를 만족한다. Fig 5.14참고

- perfect gas : no interaction

- ideal solutions : interaction은 있으나 A-A, A-B, B-B의 interaction 세기가 서로 유사하다. real solutions에서는 벤젠과 톨루엔처럼 화학적으로 비슷한 것 끼리 섞을 때 ideal solutions와 유사한 성질을 갖는다.

* liquid mixture (ideal solutions)

$$- G_i = n_A \mu_A^* + n_B \mu_B^*$$

$$G_f = n_A \mu_A + n_B \mu_B = n_A (\mu_A^* + RT \ln x_A) + n_B (\mu_B^* + RT \ln x_B)$$

$$\Delta_{mix} G = G_f - G_i = nRT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$\Delta_{mix} S = - nR (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

- solubility

평형 : 더 이상 녹지 않는 포화용액 상태.

$$x_B = \exp \left\{ \frac{\Delta_{vap} H_m(T^*)}{RT^{*2}} \times (T - T^*) \right\}$$

$$\ln x_B = - \left\{ \frac{\Delta_{vap} H_m(T^*)}{R} \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \right\}$$

즉, $x_B \propto \text{solubility} \propto e^{-T}$

5/19

* colligative properties

- 용액의 총괄성 : 물질의 성질에는 관계없이 양(mol 수)에만 관계되는 성질.

가정 1 : solid solvent에는 solute가 불용성이다.

가정 2 : 기체 solute의 증기압 무시, solute는 involatile

- boiling point elevation

$$\mu_A(g) = \mu_A^*(g)$$

$$\text{at equilibrium } \mu_A(g) = \mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A = \mu_A^*(g)$$

$$\therefore \mu_A^*(g) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A$$

$$\ln x_A = \frac{\mu_A^*(g) - \mu_A^*(l)}{RT}, \quad \Delta_{vap} G_{m,A} = RT \ln x_A \quad \text{이므로}$$

$$\ln x_A = \frac{\Delta_{vap} G_{m,A}}{RT}$$

$$x_B = 0 \text{ 이면, } \ln 1 = \frac{\Delta_{vap} G_{m,A}(T^*)}{RT^*} = 0$$

$$\Delta_{vap} G = \Delta_{vap} H - T \Delta_{vap} S$$

$$\ln(1 - x_B) = \frac{\Delta_{vap} H(T)}{RT} - \frac{\Delta_{vap} S(T)}{R} \quad \text{-----①}$$

$$\ln 1 = \frac{\Delta_{vap} H(T^*)}{RT^*} - \frac{\Delta_{vap} S(T^*)}{R} \quad \text{-----②}$$

$$\ln(1 - x_B) \approx -x_B \approx \frac{\Delta_{vap} H(T^*)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \quad \text{-----①-②}$$

$$= \frac{\Delta_{vap} H(T^*)}{R} \left(\frac{T^* - T}{TT^*} \right)$$

$$\approx \frac{\Delta_{vap} H(T^*)}{RT^{*2}} \times (\Delta T)$$

$$\Delta T = \frac{RT^{*2}}{\Delta_{vap} H(T^*)} x_B$$

$$\therefore \Delta T = K x_B = K_b b$$

- freezing point depression

$$\mu_A(s) = \mu_A^*(s)$$

$$\text{at equilibrium } \mu_A(s) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A$$

freezing은 boiling과 반대이므로 $\Delta T (\equiv T^* - T) > 0$

$$\Delta T = \frac{RT^{*2}}{\Delta_{fus} H(T^*)} x_B$$

$$\therefore \Delta T = K' x_B = K_f b$$

5/21

* Osmosis Fig 5.27참고

$$\begin{aligned}
- \mu_A^*(l, p) &= \mu_A(l, x_A, p + \pi) \\
&= \mu_A^*(l, p + \pi) + RT \ln x_A \\
&= \mu_A^*(l, p) + \int_p^{p+\pi} V_m^* dp + RT \ln x_A \\
\therefore - RT \ln x_A &= \int_p^{p+\pi} V_m^* dp
\end{aligned}$$

$$- RT \ln(1 - x_B) \approx - RT(-x_B) = RT x_B = V_m^* \pi$$

$$- n_B RT = n_A V_m^* \pi$$

$$\therefore \pi V^* = n_B RT$$

→ ideal solution일 때, van't Hoff equation

* activity

- ionic solution에서 ion의 activity

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln a_A, \quad a_A = \frac{p_A}{p_A^*}$$

- activity coefficient

$$a_A = \gamma_A x_A \quad \gamma_A \rightarrow 1 \quad \text{as} \quad x_A \rightarrow 1$$

- mean activity coefficient

$$\begin{aligned}
G_m(\text{electroyte}) &= \mu = \mu_+ + \mu_- \\
&= \mu_+^\ominus + \mu_-^\ominus + RT \ln \gamma_+ + RT \ln \gamma_- \\
&= \mu_+^\ominus + \mu_-^\ominus + 2RT \ln \gamma_\pm \quad \text{이 때, } \gamma_\pm \equiv (\gamma_+ \gamma_-)^{1/2}
\end{aligned}$$

* Debye-Hückel limiting law

$$\log \gamma_\pm = -|Z_+ Z_-| A I^{1/2}$$

$$A = 0.509 \quad (\text{at } 25^\circ\text{C, solvent H}_2\text{O 일 때})$$

$$= f(\text{solvent}, T) = f(T, Kr, \rho, \epsilon_0)$$

I = ionic strength of solution (dimensionless)

Z = charge number of ion (positive for cations and negative for anions)

5/26

Ch6. Phase diagrams

* Phase

- 물리적, 화학적으로 uniform한 기체상태

- 기체는 모두 섞임 → 한 Phase

- 물, 기름 안 섞이는 액체 → 두 Phase

- 고체도 완전히 섞이는 것, 안 섞이는 것이 있음

* Phase rule

- P (Phase 수)

- C (Component 수) : 독립된 species만 component라 한다.

- Constituent : 독립, 종속 Species를 통틀어 구성성분이라 한다.

ex) $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 평형

$$P = 3, C = 2, \text{Constituent} = 3$$

* # of C = # of Constituent - # of reactions

* Phase rule

- Fixed P : 1개 Phase 각 성분의 양이 정해졌다면, $x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_i = 1$

→ P(C-1)개 변수

- Fixed species : Species i에 대해 $\mu_i(\text{Phase 1}) = \mu_i(\text{Phase 2}) = \dots = \mu_i(\text{Phase P})$

→ C(P-1)개가 종속되어 있다.

- $F = P(C-1) - C(P-1) + 2(T, P)$

$$= C - P + 2$$

5/28

$$- p = (p_A^* - p_B^*)x_A + p_B^*$$

$$- y_A + y_B = 1, \quad y_A = \frac{p_A}{p}, \quad y_B = \frac{p_B}{p}$$

$$- y_A = \frac{p_A^* x_A}{(p_A^* - p_B^*)x_A + p_B^*}$$

$$\text{if } x_A = x_B, \quad y_A = \frac{p_A^*}{p_A^* + p_B^*}$$

$p_A^* > p_B^*$ 면, A가 더 휘발, $y_A > y_B$

$p_A^* < p_B^*$ 면, B가 더 휘발, $y_A < y_B$

$$- x_A = \frac{p_B^* y_A}{(p_B^* - p_A^*)y_B + p_A^*}$$

$$p = \frac{p_B^* p_A^*}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*)y_A}$$

* The lever rule

- Fig 6.13 $n_\alpha l_\alpha = n_\beta l_\beta$

* Fractional distillation

- T를 올렸다 내렸다를 반복하면서 T-z diagram 그린다.

- 휘발성 높은 A만 뽑아내자!

* Azeotrope

- A와 B 분자들 사이의 상호작용 때문에 이들의 혼합물이 이상적 값보다 낮은 증기압을 나타낼 때는 상평형 그림에 극대가 나타날 수 있다.
- Interaction이 강해서 잘 휘발되지 않는다.

* 100% 안 섞일 때

- Steam distillation
- 일부러 섞이지 않는 것을 첨가해서 증기압을 낮춰서 낮은 온도에서 기화시키는 것

* $l-l$ phase diagram

- 부분적으로 섞이는 두 액체 + vapor X

* 임계 용해 온도 (T_{uc})

- 상 분리가 일어날 수 있는 온도의 상한

* Eutectics

- Fig 6.30 Cooling curve

↓

Fig 6.29 Phase diagram으로

- Fig 6.31 C : 새로운 Component

* Incongruent melting

- Peritectic point : $AB(s) \rightleftharpoons AB(l)$

6/2

Ch7. Chemical equilibrium

* Gibbs energy minimum

- $\Delta_r G \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \mu_B - \mu_A$ Fig 7.1참고

$\Delta_r G < 0$: 정방향의 반응이 자발적. $\mu_B < \mu_A$

$\Delta_r G = 0$: 반응이 평형상태. $\mu_B = \mu_A$

$\Delta_r G > 0$: 역방향의 반응이 자발적. $\mu_B > \mu_A$

* $A \rightleftharpoons B$

- $\Delta_r G = \mu_B - \mu_A = \left[\mu_B^\ominus + RT \ln \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right) \right] - \left[\mu_A^\ominus + RT \ln \left(\frac{p_A}{p^\ominus} \right) \right]$

$$= \Delta_r G^\ominus + RT \ln \left(\frac{p_B}{p_A} \right) = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q$$

* reaction quotient, Q

$$- Q = \prod_J a_J^{\nu_J}$$

$$Q = \frac{\text{activities of products}}{\text{activities of reactants}}$$

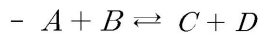
$$- \Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q \quad Q = \frac{p_B}{p_A}$$

$$- \text{at equilibrium, } K = \left(\prod_J a_J^{\nu_J} \right)_{\text{equilibrium}}$$

$$- 0 = \Delta_r G^\ominus + RT \ln K$$

$$RT \ln K = -\Delta_r G^\ominus \quad K = \left(\frac{p_B}{p_A} \right)_{\text{equilibrium}}$$

* relation between equilibrium constants



$$K = \frac{a_C a_D}{a_A a_B} = \frac{\gamma_C \gamma_D}{\gamma_A \gamma_B} \times \frac{b_C b_D}{b_A b_B} = K_r K_b$$

- 이 때, 대부분의 많은 real system에서 activity coefficients는 1에 가깝다고 가정한다.

$$K_r = 1$$

따라서 $K \approx K_b$, 즉, 평형 상태는 molar concentration으로 표현된다.

6/4

* $A \rightleftharpoons 2B$ Fig 7.7참고

$$K_p = \frac{(p_B)^2}{p_A} = \frac{(x_B p)^2}{x_A p} = \frac{(x_B)^2}{x_A} p$$

$$K_p = p \left[\frac{4\xi^2}{1-\xi^2} \right] \quad \xi : \text{extent of reaction}$$

$$\xi = \left\{ \frac{K_p}{(K_p + 4p)} \right\}^{1/2}$$

$$- p \uparrow \quad \xi \downarrow$$

$$- p \downarrow \quad \xi \uparrow \quad (\text{르샤틀리에 원리})$$

$$* \ln K = \left(-\frac{\Delta G^\ominus}{RT} \right)$$

$$\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

$$\left(\frac{d \ln K}{dT}\right) = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

↔ $\Delta H < 0$ 발열, $T \downarrow K \uparrow$
 $\Delta H > 0$ 흡열, $T \uparrow K \downarrow$

* 온도에 따른 K

$$\ln K(T^*) = -\Delta G^\ominus(T^*)/RT^* \quad \text{-----①}$$

$$\ln K(T) = -\Delta G^\ominus(T)/RT \quad \text{-----②}$$

$$\ln K(T) = \ln K(T^*) - \left\{ \left(\frac{\Delta G^\ominus(T)}{RT} \right) - \left(\frac{\Delta G^\ominus(T^*)}{RT^*} \right) \right\} \quad \text{-----②-①}$$

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 에서 ΔS 는 온도에 민감하지 않으므로, $\Delta S(T^*) \approx \Delta S(T)$

$$\ln K(T) = \ln K(T^*) - \frac{\Delta H^\ominus(T^*)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right)$$

6/9

* electrochemical cell

- 전해질(ionic conductor), 2개의 전극(metallic conductors)으로 구성.

* galvanic cell

- 전자의 전달이 자발적인 산화환원반응으로 인해 도선을 통해 일어남.

전기에너지를 얻기 위해 두 반쪽반응이 반쪽전지(half-cell)에서 일어나도록 함.

전자의 이동: 구리 산화전극 → 도선(외부회로) → 은 환원전극

→ 은 전극(환원전극): AgNO_3 용액에 담금 $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$

구리 전극(산화전극): $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 용액에 담금 $\text{Cu}(\text{s}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$

염다리(salt bridge)

도선

- 갈바니전지가 작동하기 위해서는 두 반쪽전지 용액이 중성을 유지해야 함

→ 은 전극: 은 이온 환원 : 양이온 부족 : 양이온 필요

구리전극: 산화로 양이온 생성: 음이온 부족: 음이온 필요

→ 염다리 사용: 보통 KNO_3 또는 KCl 로 채워져 있음

* equilibrium electrochemistry

- 기전력(emf), E : 전지가 화학평형이 아닐 때, 전지반응에 의해서 전자가 외부회로를 통해 흐르게 되고, 따라서 전자가 전기적 일을 한다.

전위차 $V =$ 기전력(emf), E

- Nernst equation

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q$$

$$E = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{\nu F} - \frac{RT}{\nu F} \ln Q$$

$$\therefore E = E^\ominus - \frac{RT}{\nu F} \ln Q$$

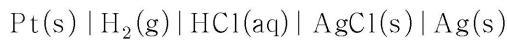
at equilibrium $Q = K$, 평형상태에서는 화학반응이 일을 하지 않는다. $E = 0$

$$\ln K = \frac{\nu F E^\ominus}{RT} \leftrightarrow \text{표준전지 전위를 측정해서 평형상수를 구할 수 있다.}$$

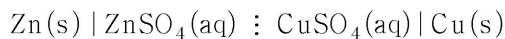
6/11

* notation

- phase boundaries : |



- liquid junction

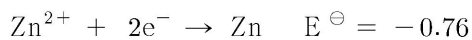
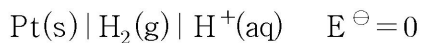


- interface(junction potential is assumed to be eliminated) : ||

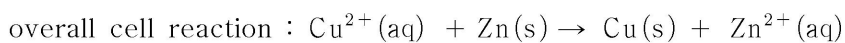
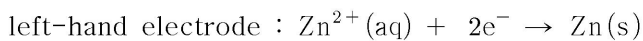
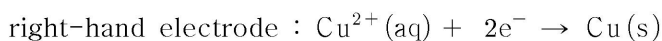


* standard potentials

표준 전극 전위 : 표준 수소전극을 (-)극으로 하여 측정

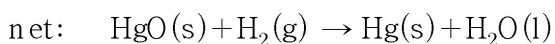
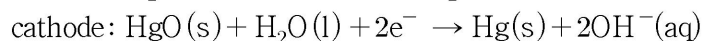
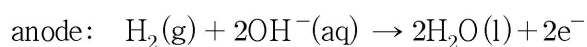


* $\text{Zn(s)} | \text{ZnSO}_4(\text{aq}) || \text{CuSO}_4(\text{aq}) | \text{Cu(s)}$



* $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}, 1 \text{ atm}) | \text{NaOH(aq)} | \text{HgO(s)} | \text{Hg}$

- 전지의 반쪽(전극)반응식과 전체 반응식



- anode: 산화가 일어나는 전극: Pt 전극
- cathode: 환원이 일어나는 전극: Hg 전극