

제15강

화학 퍼텐셜

이제 우리는 주변과 에너지 뿐만 아니라
입자를 교환할 수 있는 시스템을 고려합시다.
이것은 **큰 바른틀 앙상블** grand canonical ensemble을
연구한다는 것을 의미합니다.

$$E = E(S, V, N)$$

내부 에너지를 엔트로피, 부피 및 입자 수의 함수로 생각합시다.

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} dN$$

전미분을 하면 위와 같이 됩니다.

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} dN$$
$$= TdS - pdV + \mu dN$$

여기에서 세 번째 항을 화학 퍼텐셜chemical potential이라고 부릅니다.

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} dN$$
$$= -SdT - pdV + \mu dN$$

이와 비슷하게 헬름홀츠 함수와 깁스 함수에 대해서
다음과 같이 전개 됩니다.

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,N} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,N} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p} dN$$
$$= -SdT + Vdp + \mu dN$$

이와 비슷하게 헬름홀츠 함수와 깁스 함수에 대해서
다음과 같이 전개 됩니다.

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

따라서 위의 관계식을 기억해 둡시다.

화학 퍼텐셜은 전미분 과정에서 자연스럽게 도입됩니다.
여기에 대한 물리적 의미를 살펴봅시다.

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} dN$$

$$= \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

엔트로피에 대해서 전개하면 위의 관계식을 얻습니다.

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{V,N} dE_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{V,N} dE_2 \\ &= \left(-\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right) dE = 0 \end{aligned}$$

열을 교환할 수 있는 두 시스템($dE_1 = -dE_2 = -dE$)은
평형상태에서 위의 관계식을 만족합니다.

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{V,N} dE_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right)_{V,N} dE_2 \\ &= \left(-\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right) dE = 0 \end{aligned}$$

따라서 에너지가 교환되는 시스템에서는
평형 상태에서 온도가 같아져야 합니다.

$$\begin{aligned}
 dS &= \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right)_{E,V} dN_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right)_{E,V} dN_2 \\
 &= \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) dN = 0
 \end{aligned}$$

입자를 교환할 수 있는 두 시스템($dN_1 = -dN_2 = -dN$)은
 평형상태에서 위의 관계식을 만족합니다.

$$\begin{aligned}
 dS &= \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right)_{E,V} dN_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right)_{E,V} dN_2 \\
 &= \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) dN = 0
 \end{aligned}$$

따라서 입자가 교환되는 시스템에서는
 두 시스템의 온도가 같다면,
 평형상태에서 화학 퍼텐셜이 같아져야 합니다.

한 걸음 더 나아가서, 화학 퍼텐셜과 관련한
통계역학을 도입해 봅시다.

작은 바른틀 앙상블
microcanonical ensemble

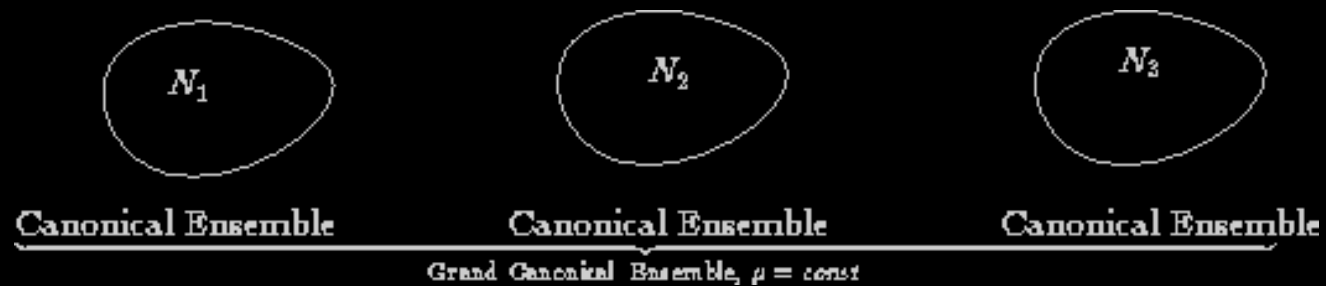
주어진 에너지 및 입자의 수가 보존되는 시스템의 모임

바른틀 앙상블
canonical ensemble

주어진 입자의 수가 보존되며
에너지의 기댓값이 일정한 시스템의 모임

큰 바른틀 앙상블
grand canonical ensemble

에너지 및 입자의 수의 기댓값이 일정한 시스템의 모임



큰 바른틀 앙상블의 경우는
에너지의 기댓값과 입자 수의 기댓값이
변하지 않는다는 구속조건을 부여합니다.

$$p(\epsilon, n) \propto \Omega(E - \epsilon, N - n)$$

이제 이러한 가정 하에서
시스템이 열원으로부터 에너지 ϵ 및 입자 n 을 가져올
확률에 대해 생각해봅시다.

$$\ln \Omega(E - \epsilon, N - n)$$

$$\cong \ln \Omega(E, N) - \frac{d \ln \Omega(E, N)}{dE} \epsilon - \frac{d \ln \Omega(E, N)}{dN} n$$

테일러 전개를 통해 다음과 같이 전개할 수 있습니다.

$$\ln \Omega(E - \epsilon, N - n) \cong \ln \Omega(E, N) - \frac{\epsilon - \mu n}{kT}$$

엔트로피의 정의를 사용해서 다음과 같은 관계를 얻을 수 있습니다.

$$p(E, N) \propto e^{-(E - \mu N)/kT}$$

따라서 시스템이 열원으로부터
에너지 E 및 입자 N 을 가져올 확률은
깁스 분포 Gibbs distribution에 비례해야 합니다.

$$p(E_i, N_i) = \frac{e^{-(E_i - \mu N_i)/kT}}{\sum_j e^{-(E_j - \mu N_j)/kT}}$$

이제 규격화된 확률은 모든 가능한 에너지에 대한 합으로 나누어 줌으로써 얻을 수 있습니다.

$$p(E_i, N_i) = \frac{e^{-(E_i - \mu N_i)/kT}}{\sum_j e^{-(E_j - \mu N_j)/kT}}$$

이 식의 분모를 **큰 분배함수** grand partition function라고 합니다.

$$\frac{S}{k} - \alpha \left(\sum p_i - 1 \right) - \beta \left(\sum p_i E_i - E \right) - \gamma \left(\sum p_i N_i - N \right)$$

이와 같은 확률 분포는 **새넨 엔트로피**($S = -k \sum p_i \ln p_i$)의 최댓값을
 라그랑주 승수법을 따라
 위의 **구속조건**을 모두 포함해서 구해도 됩니다.

볼츠만 분포에서와 마찬가지로
큰 분배함수는 큰 바른틀 앙상블의
여러 열역학적 양들을 계산할 수 있게 도와줍니다.

$$Z = \sum_j e^{-(E_j - \mu N_j)/kT}$$

큰 분배함수에서 시작합시다.

$$N = \sum_i N_i p_i = kT \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu} \right)_\beta$$

$$E = \sum_i E_i p_i = - \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} \right)_\mu + \mu N$$

$$S = -k \sum_i p_i \ln p_i = \frac{E - \mu N + kT \ln \mathcal{Z}}{T}$$

열역학적 양들은 위와 같이 계산됩니다.

$$\Omega = e^{\beta TS}$$

작은 바른틀 앙상블에서
분배함수에 해당하는 값은 다름 아니라
총 상태 수 Ω 가 됩니다.

$$Z = e^{\beta TS - \beta E} = e^{-\beta F}$$

바른틀 앙상블에서
분배함수는 헬름홀츠 함수 F 로 표현됩니다.

$$\mathcal{Z} = e^{\beta TS - \beta(E - \mu N)} = e^{-\beta \Phi}$$

큰 바른틀 앙상블에서
큰 분배함수는 큰 퍼텐셜 Φ 로 표현됩니다.

$$\begin{aligned}\Phi &= E - ST - \mu N \\ &= F - \mu N\end{aligned}$$

큰 퍼텐셜 Φ 는 다시 다음과 같이 표현됩니다.

$$d\Phi = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{V, \mu} dT + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial V} \right)_{T, \mu} dV + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right)_{T, V} d\mu$$

$$= -SdT - pdV - Nd\mu$$

큰 퍼텐셜은 헬름홀츠 에너지에서 μ 와 N 을
 르장드르 변환한 것과 같습니다.

화학 퍼텐셜의 성질에 대해
다양한 측면을 통해 살펴봅시다.

$$S = S(E, V, N)$$

$$\lambda S(E, V, N) = S(\lambda E, \lambda V, \lambda N)$$

엔트로피를 크기 변수로 나타내 봅시다.
그러면 엔트로피 자체도 크기 변수이므로
시스템을 λ 배 만큼 키웠을 때, 엔트로피도 λ 배 커져야 합니다.

$$S = \frac{\partial S}{\partial(\lambda E)} \frac{\partial(\lambda E)}{\partial \lambda} + \frac{\partial S}{\partial(\lambda V)} \frac{\partial(\lambda V)}{\partial \lambda} + \frac{\partial S}{\partial(\lambda N)} \frac{\partial(\lambda N)}{\partial \lambda}$$

$$S = \frac{E}{T} + \frac{pV}{T} - \frac{\mu N}{T}$$

양 변을 λ 로 미분해서 정리해 봅시다.

$$\mu = \frac{G}{N}$$

따라서 화학 퍼텐셜은 입자당 깁스 함수로 생각할 수 있습니다.

$$\Phi = -pV$$

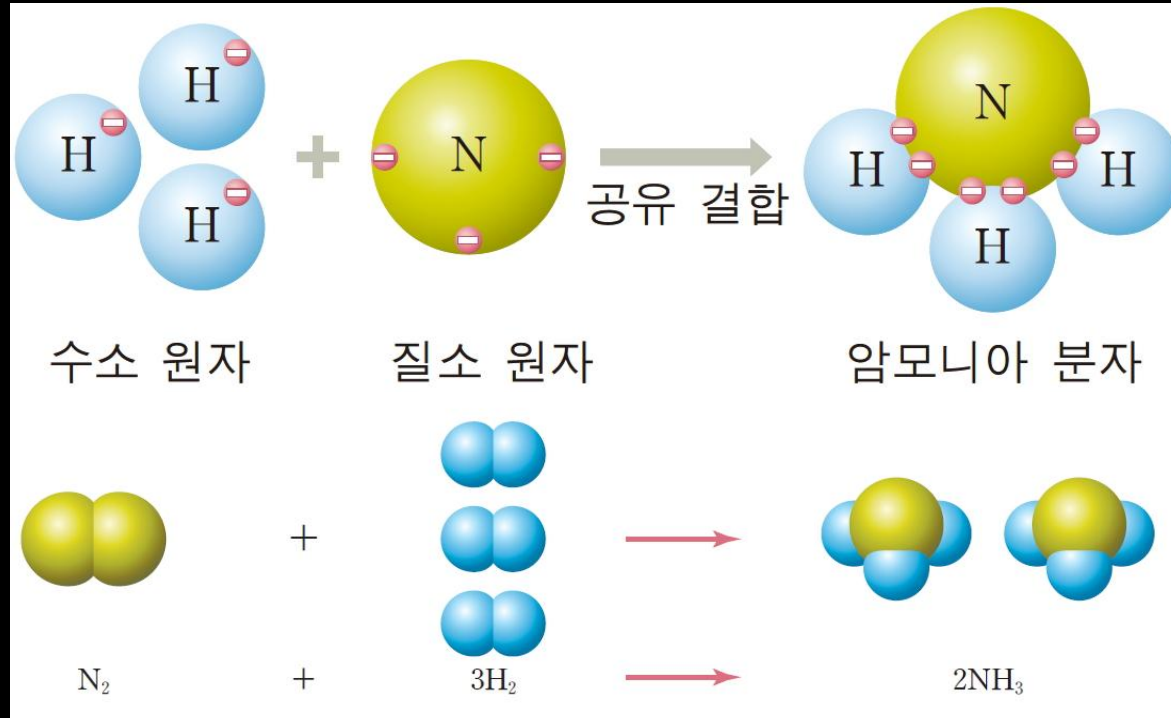
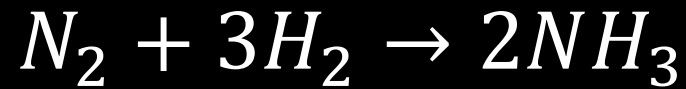
또한 큰 퍼텐셜은 위와 같은 관계를 일반적으로 가집니다.

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i$$

입자가 여러 종류가 있을 때는,
여러 종류의 화학 퍼텐셜을 도입하면 됩니다.

$$dG = \sum_i \mu_i dN_i$$

압력과 온도가 일정할 때는
위와 같은 관계식을 얻습니다.



임의의 화학 반응 또는 입자가 생성/소멸하는 반응을 생각해봅시다.

$$\sum_{j=1}^p (-\nu_j) A_j \rightarrow \sum_{j=p+1}^q (+\nu_j) A_j$$

임의의 화학 반응 또는 입자가 생성/소멸하는 반응을 생각해봅시다.

$$dG = \sum_{i=1}^{p+q} \mu_i dN_i = 0$$

일정한 온도 및 압력인 경우
평형 상태에서는 깁스 함수가 최소가 되어야 합니다.

$$\sum_{i=1}^{p+q} \mu_i \nu_i = 0$$

입자의 수 dN_i 는 균형을 잡기 위해서 ν_i 에 비례해야 합니다.
따라서 위의 관계식을 얻습니다.

$$K = \prod_{j=1}^{p+q} \left(\frac{p_j}{p^\phi} \right)^{\nu_j}$$

어떤 기준 압력 p^ϕ 에서 측정한 화학 퍼텐셜(몰 당 깁스함수로 정의해서)을

$$\mu_j(p_j) = \mu_j^\phi + RT \ln p_j / p^\phi \text{라고 합시다.}$$

이 때, 각 기체의 분압 p_j 에 대한 평형 상수를 위와 같이 정의합니다.

$$K = \prod_{j=1}^{p+q} \left(\frac{p_j}{p^\phi} \right)^{v_j}$$

그러면 평형 상수가 1보다 커질수록 정반응이 우세해지고,
평형 상수가 1보다 작아질수록 역반응이 우세해질 것입니다.

$$\sum_{i=1}^{p+q} \mu_i \nu_i = 0 = \sum_{j=1}^{p+q} \nu_j \left(\mu_j^\phi + RT \ln \frac{p_j}{p^\phi} \right)$$

평형 조건을 위와 같이 다시 쓸 수 있습니다.

$$\sum_{i=1}^{p+q} \mu_i \nu_i = 0 = \sum_{j=1}^{p+q} \nu_j \left(\mu_j^\phi + RT \ln \frac{p_j}{p^\phi} \right)$$

$$\Delta G = \sum_{j=1}^{p+q} \nu_j \mu_j^\phi$$

한 편, 기준 압력에서 몰 당 화학 퍼텐셜 간의 차이 ΔG 를 정의할 수 있습니다.

$$\begin{aligned}
 0 &= \Delta G + RT \sum_{j=1}^{p+q} \nu_j \ln \frac{p_j}{p^\phi} \\
 &= \Delta G + RT \ln K
 \end{aligned}$$

따라서 위의 식을 유도할 수 있습니다.

$$\ln K = -\frac{\Delta G}{RT}$$

따라서 위의 식을 유도할 수 있습니다.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

양 변을 미분하면 위의 식을 유도할 수 있습니다.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

압력이 일정한 경우, $\Delta H = \Delta Q$ 가 됩니다.
따라서 발열반응 $\Delta H < 0$ 에서는 K 가 줄어들어서
평형에서 생성물이 줄어들게 하고,
흡열반응 $\Delta H > 0$ 에서는 K 가 증가해서
평형에서 생성물이 증가하게 합니다.

르 샤틀리에 원리
Le Chatelier's principle

평형 시스템을 교란하면
교란을 최소화하는 방향으로 반응한다.

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

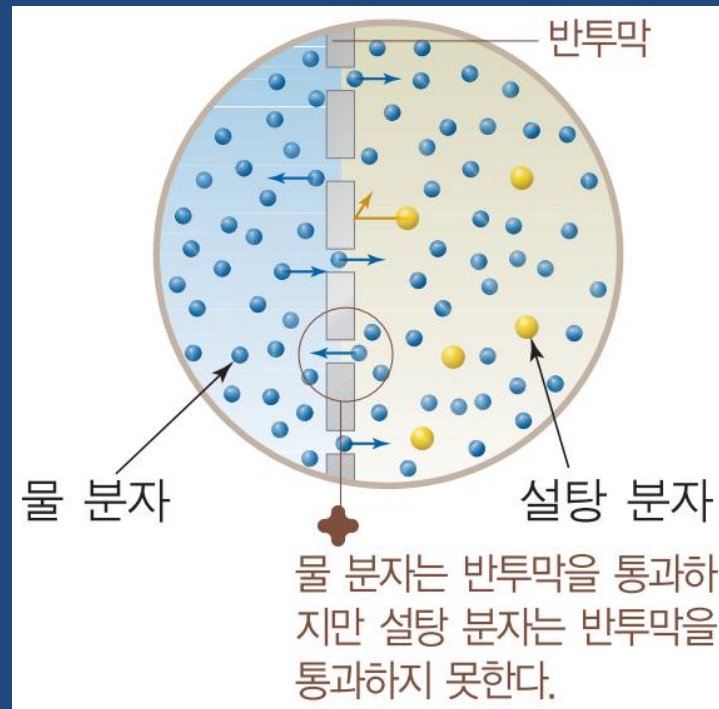
또는 식을 위와 같이 고쳐 써서
반트 호프 방정식 van't Hoff equation을 얻습니다.



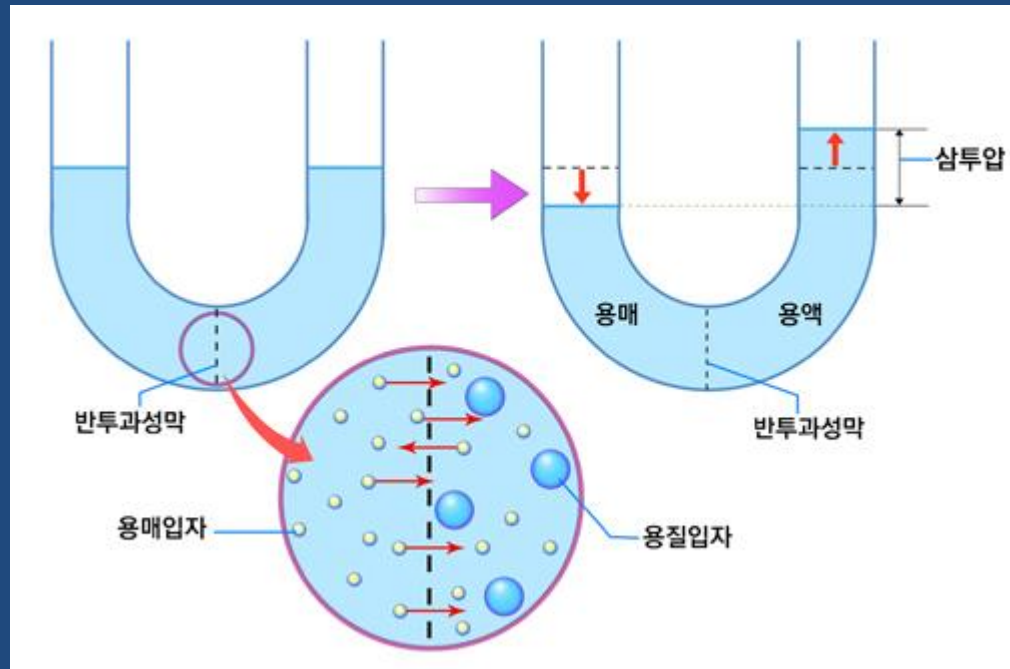
앙리 루이 르 샤틀리에



야코뷔스 헨리퀴스 반트 호프



삼투현상^{osmosis}은 엔트로피에 의해 힘이 작용하는
한 가지 중요한 예입니다.



삼투현상은 농도가 다른 두 액체가 연결되어 있고
두 액체 사이에 용질 입자를 통과시키지 않는 **반투막**이 놓여있을 때,
농도가 **낮은 용액에서 높은 용액**으로
용매 분자가 이동하는 현상을 말합니다.

$$\pi = \frac{n_B}{V} RT$$

반트 호프는 농도가 충분히 낮은 이상적인 경우에
삼투압력 π 는 큰 입자의 몰 농도 n_B 에 대해
위와 같이 이상기체와 비슷한 관계식이
적용된다는 것을 알게 됩니다.

$$\pi = \frac{n_B}{V} RT$$

삼투압은 용질 분자 B 가 용매 분자 A 보다 크기가 더 큰 경우
용질 분자가 용매 분자에 가하는 압력을 말하므로,
용질 분자에 대한 이상기체 방정식과 유사한 것을
쉽게 이해할 수 있습니다.

감사합니다