Journal of the Korean Chemical Society
2004, *Vol. 48, No. 3*
Printed in the Republic of Korea

중등 화학 교육 과정에 대한 물리화학적 고찰: (1) 상변화와 상평형

최미화† · 이덕환* · 박준우‡
서강대학교 화학과
†영등포여자고등학교
‡이화여자대학교 화학과
(2003. 12. 16 접수)

Physical Chemical Analysis on Secondary School Chemistry: (1) Phase Change and Phase Equilibrium

Meehwa Choi†, Duckhwan Lee*, and Joon Woo Park‡
Department of Chemistry, Sogang University, Seoul 121-742, Korea
†Yeungdongpo Girls Highschool, Seoul 150-838, Korea
‡Department of Chemistry, Ewha Womans University, Seoul 121-750, Korea
(Received December 16, 2003)

요 약. 상변화와 상평형은 일상에서 흔히 관찰할 수 있는 현상으로 물질의 변화 속도와 입자적 개념을 비롯한 열역학적 개념을 이해시킬 수 있는 매우 유용한 과학 교육 소재이다. 그럼에도 불구하고 학생들은 다양한 대안적 개념을 가지고 있고, 중등학교 교사들은 논리적인 설명 방법을 찾지 못해서 어려움을 겪고 있다. 상변화와 상평형을 논리적으로 설명하는 과정에서 배울 수 있는 화학적 개념을 물리화학적으로 분석하고, 최근에 소개되고 있는 상변화 속도에 바탕을 둔 '입자적 개념'의 타당성과 한계점을 확인해본다.

주제어: 상변화, 화학평형, 엔트로피, 총괄성

ABSTRACT. The equilibria and changes in material phases, which can be observed easily in everyday life, are useful subject for teaching the rate of change and the particle nature of matter as well as various thermodynamic concepts. Nevertheless, students often develop various alternative views on these phenomena, and teachers are known to experience considerable difficulties in explaining these fundamental physical processes. In this paper, the extent of thermodynamic concepts, which can be reasonably introduced to high school chemistry, will be examined from the physical chemistry point of view. At the same time, the validity of the so-called 'particle explanation' approach based on the rate of phase changes will be examined.

Keywords: Phase Transition, Chemical Equilibrium, Entropy, Colligative Property

서 론

일상에서 쉽게 관찰할 수 있는 증발과 응축을 비롯한 물질의 상변화와 고체, 액체, 기체 사이의 상평형은 초·중등학교에서 다양한 수준의 과학 개념과 원리를 교육시키기 위한 좋은 소재이다. 지금까지는 과학교육학적 입장에서 학생들이 이런 현상들에 대해 어느 정도의 과학적 개념을 가지고 있고, 어떻게 이해하고 있으며, 어떤 대안적 개념을 가지고 있는가에 대한 다양한 연구와 효율적인 교수학습 방법을 개발하려는 노력이 있어 왔다.[1-3]

중등 학생들과 초등학교 예비교사들을 대상으로 한 연구에 의하면, 증발과 응축을 현상학적으로 이해하고 있기는 하지만, 포화 증기압과 응축의 관계 등에 대해

서는 정확한 이해가 부족한 것으로 밝혀졌다.[1,4] 또한 상평형 현상의 하나라고 볼 수 있는 삼투압의 경우에도 올바른 과학적 개념을 가지고 있지 못한 것으로 확인되었다.[5-8] 특히 지금까지 이루어진 상변화에 대한 교육학적 연구의 대부분은 물질의 입자 모형과 상변화 속도에 대한 학생들의 인식 수준을 향상시키는 데에 그 초점이 맞추어져 왔다. 초·중등학생들이 물의 증발이나 응축과 같은 상변화에서 서림(에어로솔)과 기포의 생성 등을 어떻게 이해하고 있는가에 대한 연구가 그런 예가 된다.[9-11] 이러한 연구들에서 알 수 있듯이, 현장 교육에서는 물질의 상변화 속도를 강조하여 화학 평형을 설명하고 있지만, 실제로 많은 학생들이 평형에 대한 정확한 개념조차 충분히 이해하지 못하고 있는 것으로 확인된다.

이러한 점은 용액의 총괄성에서 더욱 심각하게 나타났다. 몇 명의 현직 교사에게 개인적인 설문을 통해서 용액의 끓는점 오름을 설명하는 방법을 알아본 결과, ① 용질과 용매 분자의 인력으로 증기 압력이 낮아지기 때문(A 교사), ② 용액의 증기 압력 내림 곡선을 이용(B, C 교사), ③ 용질 분자 때문에 용매 표면의 면적이 줄어들어 증기 압력이 낮아지기 때문(D, E 교사), ④ 용액 표면에서 용매 분자가 증발하는 속도가 느려져서 증기 압력이 낮아지기 때문(F 교사) 등의 방법으로 설명을 하고 있었다. 한편, 용액의 어는점 내림의 경우에는 ① 용액의 증기압 내림 곡선을 활용하거나(A, B, D, E, F 교사), ② 용액의 무질서도가 순수한 용매보다 증가하기 때문(C 교사)이라고 설명해서 끓는점 오름의 경우보다 더 큰 어려움을 겪고 있었다.

제7차 교육과정의 '화학 II'에서는 용질이 포함된 용액의 증기압이 순수한 용매의 증기압보다 낮은 것을 대부분 용질에 의해서 용매의 증발이 줄어들기 때문이라고 설명하고 있다.[12-18] 구체적으로 살펴보면, 증기압 내림을 "용질 분자가 용매 표면을 막고 있어서 증발이 방해받기 때문"[13] 또는 "용질 분자 때문에 용액 표면의 용매 분자의 수가 감소하고, 또 용매 분자와 용질 분자 사이에 인력이 작용하기 때문"[17] 등으로 설명하고 있다. 또한, 대부분의 교과서는 어는점 내림과 끓는점 오름을 상 그림(phase diagram)을 이용해서 설명하고 있고,[12,13,15,16,17] 끓는점 오름의 경우에는 증기압 내림을 이용해서 설명하고 있으며,[12,14] 어는점 내림을 증기압과 관련지어 설명하는 경우도 있다.[18] 예를 들면, 끓는점 오름 현상을 "비휘발성 용질이 용매의 증기압력을 낮추기 때문"[14]이라고 설명하거나 상그림을 이용하여 "용액의 증기압력은 같은 온도에서 순수한 용매의 증기압력보다 낮기 때문에 용액은 순수한 용매보다 더 높은 온도에서 끓는다"[12]라고 설명하고 있다. 또 어는점 내림을 "용액을 냉각시킬 때 순수한 용매가 먼저 결정이 되므로 용액은 점점 진해지고 이 때 증기압력이 낮아져서 결정이 생기는 온도도 낮아지게 되는 현상"[18]으로 설명하는 경우도 있다.

한편, 대학의 화학 교육에서 보편화되어 있는 열역학적인 설명에 대한 설문 조사에서 교사들은 ① 엔트로피의 개념을 사용할 수 없다거나, ② 열역학적 설명이 학생들에게 너무 어려워서, 또는 ③ 입자적 설명이 적합하지는 않지만, 제한된 교육 과정의 범위 안에서 열역학적 설명이 어렵다는 등의 이유로 학생들에게 충분한 설명을 해주지 못하고 있음을 아쉽게 느끼고 있었다. 결국 현행 중등 교육에서는 물질의 상변화와 상평형에 대해서 정확한 설명을 제시하지 못하고 있으며, 대학에서의 화학 교육과 연계되지 못하는 불완전한 대안적 개념으로 인한 혼란이 계속되고 있다고 볼 수 있다. 이는 교육 현장에서의 교수학습 방법적인 문제가 아니라 교육 과정에 내재된 문제 때문일 수도 있다. 즉, 상평형 현상은 근원적으로 열역학 제1법칙과 제2법칙이 모두 필요한 열역학적 평형 현상이기 때문에 열역학 제1법칙의 에너지(또는 엔탈피)로만 한정되어 있는 현재의 중등화학 교육과정으로 설명하는 데에 원천적인 어려움이 있는 것으로 보인다.

현재 중등 화학 교육에서 확산되고 있는 소위 '입자적' 설명은 물질을 구성하는 입자(분자)들의 상변화 속도를 도입함으로써 열역학적인 엔트로피 개념의 필요성을 대체하려는 시도라고 할 수 있다. 그러나 열역학적 설명도 통계역학적으로는 물질이 미시적인 입자로 구성되어 있음을 전제로 하고 있다는 점에서 미시적 상변화의 속도를 이용한 '입자적' 설명은 오히려 '속도론적' 또는 '동력학적' 설명이라고 부르는 것이 더 적절할 것이다. 그런 속도론적 관점에서의 설명은 화학평형이 기본적으로 동적 평형이라는 사실을 강조하는 새로운 교수학습 방법이 될 수는 있다. 그러나 그런 설명 방법이 중등 교육에서 상변화와 상평형을 충분히 설명할 수 있는 논리적 도구가 될 수 있는가에 대해서는 심층적인 분석이 필요한 것이 사실이다.

이 연구는 학생들의 과학적 개념에 대한 이해도를 직접적으로 향상시키는 교수학습 방법을 개발하기 위한 것이 아니라, 상변화와 상평형과 관련된 열역학의 핵심

개념들을 중등화학 교육에 도입할 수 있는 가능성을 알아보기 위한 것이다. 본 논문에서는 그런 목적을 위해서 우선 중등화학에서 취급하는 상변화와 상평형 현상에 대한 열역학적인 설명 방법을 확인해보고, '속도론적' 관점을 근거로 하는 새로운 교수학습 방법의 의미와 한계에 대해서 알아본다. 이러한 연구는 자연 현상에 대한 단편적인 이해의 수준을 넘어서는 체계적인 과학 교육을 통하여 자연에 대한 통찰력과, 그것을 바탕으로 하는 진정한 창의적 사고력을 증진시킬 수 있는 교육과정 개발에 도움이 될 것이다. 학생들이 관찰할 수 있는 자연 현상을 이용해서 어느 수준의 과학적 개념을 소개할 것인가에 대한 교육과정 연구는 그런 개념을 효율적으로 학습시키기 위한 방법을 모색하는 교수학습 방법의 개발만큼이나 중요한 과제가 된다.

중등화학에서의 상변화와 상평형

중등화학을 배우는 학생들은 이미 물질이 고체, 액체, 기체의 세 가지 안정한 상[19]으로 존재한다는 사실을 알고 있고, 세 가지 상 사이에서 일어나는 *Fig*. 1과 같은 상변화에 대해서 적어도 현상학적으로는 이해하고 있다. 중등 화학에서는 두 가지 이상의 상 사이에서 나타나는 상평형과 그런 평형이 이루어지는 구체적인 조건에 대해서 배우게 된다. 중등 화학에서 소개되는 상평형 현상으로는, 순수한 물질에서의 증기압, 끓는점, 녹는점, 승화점, 삼중점과 혼합물(용액)에서의 증기압 내림, 끓는점 오름, 어는점 내림, 삼투 현상, 그리고 용해도 등이 있다. 특히 용액에서 나타나는 증기압 내림, 끓는점 오름, 어는점 내림, 삼투압 등의 '총괄성'은 묽은 용액에 녹아있는 용질의 몰랄 농도에만 의존하는 독특

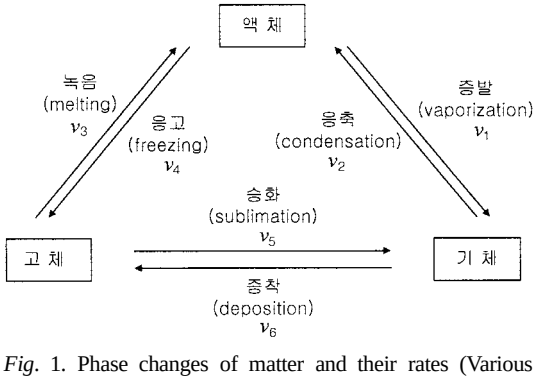


Fig. 1. Phase changes of matter and their rates (Various Korean terms are currently in use).

한 특성을 나타낸다는 것을 소개하고, 용질의 분자량을 알아내는 방법으로 활용하기도 한다.

중등화학에서는 학생들이 물질의 상 사이에서 일어나는 상변화와 상평형에 대해서 현상학적인 수준을 넘어서서, ① 물질이 안정한 상으로 존재하는 이유, ② 상변화가 일어나거나 특정한 온도와 압력에서 상평형이 이루어지는 이유와 그 결과를 활용하는 방안, 그리고 ③ 용액에서의 상평형 조건이 순수한 물질의 경우와 다른 이유 등에 대한 논리적인 설명을 할 수 있도록 해주어야 한다. 이러한 의문들은 화학적 현상에 관심을 가진 학생들이 당연히 갖게 되는 것이다. 그럼에도 불구하고, 실제로 중등학교의 학생들은 "왜 영하의 온도에서는 물이 얼고, 영상의 온도에서는 얼음이 녹는가?"와 같은 일상적인 의문에 대해서도 현대 화학에서 제시할 수 있는 합리적인 설명에 필요한 화학적 개념을 배우지 못하고 있다.

상변화와 상평형에 대한 열역학적 접근

자연에서 일어나는 화학적 변화를 포함한 물질의 상태 변화에서는 대부분 일과 열의 흡수 또는 방출이 일어나게 되고, 자연에서 자발적으로 일어나는 변화는 특정한 방향성을 가지고 있는 경우가 대부분이다. 자연에서 일어나는 물리적, 화학적 변화와 일 또는 열과의 관계, 그리고 자발적 변화의 방향을 예측하는 일은 우리에게 매우 중요한 과제이며 열역학의 가장 중요한 목적 중의 하나다. 상변화와 상평형을 체계적이고 종합적으로 이해하기 위해서는 열역학의 기본 법칙을 이해해야만 한다. 여기서는 열역학 제1법칙과 제2법칙에서 정의되는 엔탈피와 엔트로피를 간단하게 살펴보고,[20] 이를 바탕으로 상변화와 상평형, 그리고 용액의 총괄성을 열역학적으로 설명하는 방법에 대해서 알아본다.

엔탈피와 엔트로피의 의미

열역학 제1법칙은 계의 상태 변화에서 나타나는 일과 열의 양을 분석하기 위한 것이다. 계의 에너지 U는 열역학 제1법칙에 따라 다음과 같이 정의된다.

$$\Delta U = q + w \qquad (1)$$

여기서 q와 w는 계의 상태 변화에서 계가 주위에서 받는 열과 일의 양이다. 일반적으로 에너지는 '계가 할 수 있는 최대의 일의 양'이라고 해석되고, 이 때의

일은 계가 외부의 일정한 압력에 대해서 부피가 변화되면서 발생하는 일에 해당하는 $-p\Delta V$와 전기적인 일을 포함하는 기타의 일 w'의 합에 해당한다. w'=0일 경우에 식 (1)은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\Delta U = q - p\Delta V \quad (2)$$

열역학 제1법칙에서 도입하는 에너지를 다음과 같이 변환시킨 엔탈피 H가 유용한 경우도 있다.

$$H = U + pV \quad (3)$$

엔탈피의 변화량은 식 (2)에 따라서 다음과 같이 주어진다.

$$\Delta H = q + V\Delta p \quad (4)$$

식 (2)와 식 (4)에 의하면, 부피가 일정하게 유지되면서 일어나는 상태 변화에서 흡수되거나 방출되는 열의 양 q_V는 ΔU에 해당하고, 압력이 일정하게 유지되면서 일어나는 상태 변화에서 흡수되거나 방출되는 열의 양 q_p는 ΔH에 해당하게 된다. q_V와 q_p는 모두 용이하게 측정할 수 있는 양이지만, 액체나 고체에서 일어나는 변화의 경우에는 q_p가 더 쉽게 측정할 수 있는 양이다. 중등화학에서는 일정한 압력(대기압)에서 일어나는 상태 변화를 취급하는 경우가 대부분이기 때문에 에너지 변화 ΔU보다 에너지 변화에 부피 변화에 의한 일($-p\Delta V$, pV work)을 합친 엔탈피 변화 ΔH가 더 유용하다.

한편, 열역학 제2법칙은 열역학적인 계에서 관찰되는 자발적인 변화의 방향을 예측하기 위한 것이다. 그런 목적을 위해서 열역학에서는 일정한 압력에서 다음과 같이 정의되는 엔트로피 S를 활용한다.

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} \quad (5)$$

여기서 q_{rev}는 가역 변화에서 흡수 또는 방출되는 열의 양으로, 일반적인 가열과 냉각, 그리고 정상 상변화는 모두 가역과정이다. 물질과 에너지의 출입이 불가능한 고립계(우주)에서 자발적인 변화가 일어나는 경우에는 식 (5)로 정의되는 엔트로피가 증가한다는 것이 바로 클라우지우스가 제안했던 열역학 제2법칙이다.

$$\Delta S \geq 0 \quad \text{(고립계, 우주)} \quad (6)$$

볼츠만은 엔트로피의 통계열역학적 의미를 다음과 같은 식으로 설명하였다.

$$S = k \ln \Omega \quad (7)$$

여기서 Ω는 흔히 '계의 무질서도'로 해석되는 열역학적 계의 양자역학적인 중첩도(degeneracy)로, 계를 구성하고 있는 입자(분자)들에게 계의 에너지를 분배시킬 수 있는 방법의 수에 해당한다. 이렇게 정의된 엔트로피는 언제나 양의 값을 갖는다. 따라서 열역학 제2법칙은 물질이 입자로 구성되어 있다는 사실을 전제로 하고 있는 셈이다. 물론 중등화학에서는 엔트로피의 구체적인 통계열역학적 또는 과학철학적 의미까지 소개할 필요는 없고, 다만 열역학 계에서 일어나는 "자발적 변화의 방향을 예측하는 도구"로 소개하고, 식 (5)에 주어진 것처럼 변화의 과정에서 계가 주위로부터 열을 흡수하면 엔트로피가 증가한다는 정도의 설명만으로도 충분할 것이다.

일반적으로 화학에서는 물질의 출입은 없으면서 열이나 일이 나타날 수 있는 닫힌계를 다루게 된다. 특히 중등화학에서 주로 취급하는 상변화와 상평형은 대부분 일정한 온도와 압력에서 관찰되는 현상이다. 그런 경우에는 열역학 제1법칙의 엔탈피와 열역학 제2법칙의 엔트로피를 다음과 같이 결합시켜서 정의되는 깁스 자유에너지(G)를 이용해야 한다.[21]

$$G = H - TS \quad (8)$$

따라서 일정한 온도에서 일어나는 변화에서 깁스 자유에너지의 변화는

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (9)$$

으로 주어진다. 또한, 식 (4)와 식 (5)에 따라서

$$\Delta G = -S\Delta T + V\Delta p \quad (10)$$

으로 표현할 수도 있다. 여기서 ΔG는 계의 상태 변화에서 부피 변화에 의한 일(pV work)을 제외한 기타의 형태로 얻을 수 있는 일(w')의 최대값에 해당한다.[20,22]

일정한 온도와 압력의 닫힌계에서 일어나는 상태 변화의 경우에는 식 (6)으로 주어지는 자발적 변화의 조건은

$$\Delta G \leq 0 \text{ (일정한 온도, 압력)} \quad (11)$$

으로 표현된다.[20] 즉, 일정한 온도와 압력의 닫힌계에서 $\Delta G < 0$인 경우에는 변화가 자발적으로 일어나게 되고, $\Delta G > 0$이면 비자발적 변화로 오히려 반대 방향으로의 변화가 자발적으로 일어나게 된다. 그리고 $\Delta G = 0$이면 거시적으로는 어느 쪽으로도 변화가 일어나지 않는 열

역학적 평형이 이루어지게 된다.

식 (9)에 의하면 식 (11)로 주어지는 자발적 변화의 방향은 ΔH와 $-T\Delta S$의 상대적인 크기에 의해서 결정된다. 일반적으로 계의 엔탈피가 증가하면 엔트로피도 함께 증가하기 때문에 ΔH와 ΔS의 부호가 같고, 온도가 높아질수록 엔트로피는 증가한다. 따라서 온도가 충분히 높을 경우에는 엔탈피와 엔트로피가 작은 상태에서 큰 상태로 자발적인 변화가 일어나고, 온도가 충분히 낮을 경우에는 엔탈피와 엔트로피가 큰 상태에서 작은 상태로 자발적인 변화가 일어나게 된다. 그리고 엔탈피와 엔트로피의 기여가 서로 상쇄되는 온도와 압력이 평형의 조건이 된다. 자발적 변화와 화학 평형의 이러한 조건은 상변화와 상평형뿐만 아니라, 모든 화학 변화에도 적용되는 일반적인 원칙이다. 즉, 열역학적 해석은 특별한 경우에만 적용되는 것이 아니라 모든 물리 및 화학적 변화의 방향과 평형에 적용되는 일반적인 것이기 때문에 자연 현상에 대한 학생들의 이해 수준을 향상시키는 핵심적인 지식이다.

물질의 안정한 상

물질의 엔탈피와 엔트로피는 상에 따라서 달라진다. 중등화학을 배우는 학생들은 일정한 압력에서 고체가 액체로 녹거나, 액체가 기체로 기화하면 주위에서 열을 흡수한다는 사실을 알고 있다. 열이 흡수되는 이유는 분자들 사이의 인력이 고체 > 액체 > 기체의 순이기 때문이다. 식 (4)와 식 (5)에 따르면, 열의 흡수는 열역학적으로 계의 엔탈피와 엔트로피의 증가를 가져오게 한다. 따라서 엔탈피와 엔트로피는 모두 고체 < 액체 < 기체의 순으로 증가하게 된다. 그러나 식 (10)에 따르면 일정한 압력에서 깁스 자유에너지 G는 온도에 따라 감소하게 되며, $-S$로 주어지는 기울기는 *Fig.* 2에서처럼 기체 > 액체 > 고체의 순으로 줄어드는 특성을 나타내게 된다.[23] 또한, 일정한 온도에서 압력이 높아지면 깁스 자유에너지는 계의 부피 V에 비례해서 증가한다.

일정한 압력에서, 깁스 자유에너지의 온도에 따른 변화를 나타낸 *Fig.* 2에서 고체와 액체의 깁스 자유에너지가 같아지는 온도가 어는점(T_f)이고, 액체와 기체의 깁스 자유에너지가 같아지는 온도가 끓는점(T_b)이다. *Fig.* 2에서 볼 수 있듯이, 녹는점보다 낮은 온도에서는 고체의 깁스 자유에너지가 가장 작은 값을 갖게 되고, 끓는점보다 높은 온도에서는 기체의 깁스 자유에너지가 가장 작은 값을 갖게 되며, 그 중간의 온도($T_f<T<T_b$)에서는 액체의 깁스 자유에너지가 가장 작은 값을 갖는다. 그러한 차이는 상에 따라서 엔탈피와 엔트로피의 크기가 다르고, 온도가 높아질수록 엔트로피의 중요성이 더 커지기 때문이다. 결국, 일정한 온도와 압력에서 물질이 고체, 액체, 또는 기체 중의 한 가지 상으로 안정하게 존재하는 이유는 물질의 상에 따라 엔탈피와 엔트로피의 상대적인 크기가 다르기 때문이다. 온도가 충분히 낮아지면 엔탈피가 작은 고체로 존재하고, 온도가 충분히 높아지면 엔트로피가 큰 기체로 존재하게 된다.

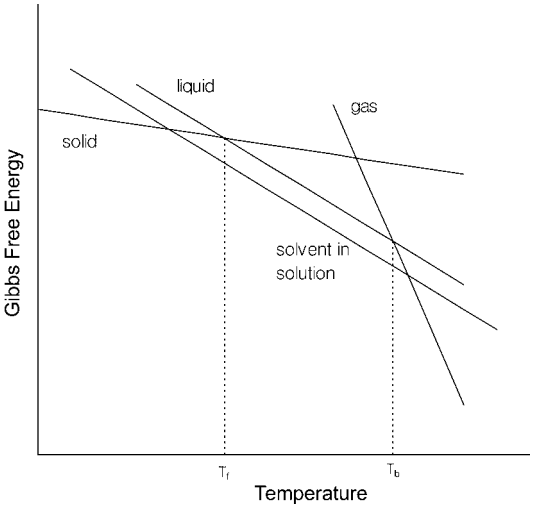


Fig. 2. Gibbs free energies of solid, liquid and gas, and solvent in solution.

상변화와 상평형에 대한 열역학적 설명

Fig. 2를 이용하면 순수한 물질에서 관찰되는 상변화의 방향을 설명할 수 있다. 즉, 주어진 온도와 압력에서 순수한 물질의 자발적인 상변화는 깁스 자유에너지가 가장 작은 값을 가지려는 경향 때문에 나타나며, 두 개의 상이 서로 평형을 이루는 것은 두 상의 깁스 자유에너지가 같기 때문이다. 예를 들어서 순수한 물의 경우에 1기압에서의 녹는점과 끓는점에서 일어나는 상변화에서의 엔탈피와 엔트로피의 변화는 *Table* 1과 같다. 여기서 알 수 있듯이, 녹는점과 끓는점에서는 모두 $\Delta H=T\Delta S$가 된다. 또한 얼음 → 물의 상변화의 경우에, 녹는점보다 높은 온도(T > 273.15 K)에서는 ΔH의 값이 $T\Delta S$보다 작아서 ΔG < 0이 되기 때문에 얼음이 저절로 녹

Table 1. Changes in enthalpy and entropy for phase changes of pure water at 1 atm

T(K)	Phase change	ΔH (kJ mol^{-1})	ΔS (J K^{-1} mol^{-1})
273.15 (T_f)	ice→water	6.008	22.00
373.15 (T_b)	water→vapor	40.656	108.95

는 현상이 일어난다. 그러나 녹는점보다 낮은 온도(T < 273.15 K)에서는 반대로 ΔH의 값이 $T\Delta S$보다 커서 $\Delta G > 0$이 되기 때문에 자발적으로 얼음이 녹는 현상은 일어나지 않고 그 역변화에 해당하는 물이 어는 현상이 자발적으로 일어난다. 녹는점(T = 273.15 K)에서는 $\Delta G = 0$이 되어 얼음과 물 사이에 상평형이 이루어진다. 물 → 수증기의 상변화와 상평형도 끓는점 부근의 온도에서 똑같은 방법으로 설명할 수 있다.

깁스 자유에너지에 대한 식 (10)과 열역학적 평형의 조건($\Delta G = 0$)을 이용하면 두 상 사이에 이루어지는 열역학적 평형의 조건이 어떻게 변화하는가도 체계적으로 설명할 수 있다. 일정한 온도와 압력에서 두 상이 평형을 이루고 있을 때, 온도와 압력이 dT와 dp만큼 바뀌어서 새로운 평형에 도달하였다면, 식 (10)에 의해서 dT와 dp 사이에는 다음과 같은 클라페이용(Clapeyron) 식이 성립된다.[20]

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \qquad (12)$$

여기서 ΔS, ΔV, ΔH는 각각 상변화가 일어날 때의 엔트로피, 부피, 엔탈피의 변화량이고, 평형에서는 $\Delta H = T\Delta S$의 관계가 성립된다. 한편, 액체나 고체의 부피는 기체의 부피보다 대단히 작아서 무시할 수 있기 때문에 기체와 이루어지는 상평형의 경우에는 다음과 같은 클라우지우스-클라페이용(Clausius-Clapeyron) 식이 성립된다.

$$\ln\frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H}{R}\left\{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right\} \qquad (13)$$

여기서 T_1과 T_2는 각각 p_1와 p_1에서의 상평형 온도이다.

중등화학에서 소개되는 모든 상그림은 식 (12)와 식 (13)을 이용해서 열역학적으로 설명할 수 있다. 고체-액체 사이의 평형에는 식 (12)가 적용된다. 얼음이 녹을 경우에는, 앞에서 설명했듯이 녹음열을 흡수하기 때문에 $\Delta H > 0$이다. 그러나 얼음이 녹으면 부피가 줄어들기($\Delta V < 0$) 때문에 압력이 높아지면 다른 물질의 경우와는 달리 물의 녹는점은 낮아지게 된다.[24] 온도에 따라서 액체가 증발하거나 고체가 승화하는 경우에 관찰되는 증기압의 변화는 식 (13)에 증발열이나 승화열을 대입하여 얻을 수 있다. 이처럼 열역학을 이용하면 중등화학에서 다루는 다양한 현상들을 하나의 일관된 논리체계로 설명할 수 있다.

한편, 중등화학에서는 '증발'과 '끓음' 현상을 정확하게 구별하는 것이 쉽지 않다. 일반적으로 증발은 액체와 맞닿아있는 기체에서 액체 증기의 분압이 액체의(평형) 증기압보다 낮을 경우에 액체가 기체로 변하면서 부피가 줄어드는 현상을 말한다. 그리고 끓음은 액체의 온도가 충분히 높아져서 액체의 증기압이 외부 압력과 같아져 액체의 내부에서 기포가 발생하면서 액체가 기체로 변하는 현상을 말한다. 열린계의 경우에 외부에서 열이 계속 공급되면 액체가 모두 기체가 될 때까지 온도가 일정하게 유지되는 것이 끓음의 대표적인 특성이 된다. 그러나 열린계의 액체가 끓을 때에는 액체가 계속 기화하면서 액체의 양이 줄어들고, 기체의 양은 늘어나기 때문에 그런 상태는 열역학적 평형의 상태는 아니다. 액체가 끓을 때 온도가 일정하게 유지되는 것은 액체가 증발할 때 열을 흡수하는 속도가 외부에서 열을 공급하는 속도와 같아지기 때문에 나타나는 현상으로 '정류상태'(steady state)라고 볼 수 있다.

용액에서의 상변화와 상평형

두 가지 이상의 성분이 혼합되어 있는 용액에서의 상변화와 상평형의 경우에도 깁스 자유에너지에 대한 식 (11)의 조건으로 상변화의 방향과 상평형의 조건을 결정할 수 있다. 다만, 용액의 경우에는 용액과 평형을 이루고 있는 각각의 성분들에 대해서 식 (11)의 조건이 적용된다는 점이 다를 뿐이다. 예를 들어서 묽은 설탕 수용액의 경우에는 용질(설탕)이 비휘발성이기 때문에 용액을 구성하는 물의 깁스 자유에너지와 수증기의 깁스 자유에너지의 상대적인 크기에 따라서 상변화와 상평형이 결정된다. 또한, 묽은 소금물이나 설탕물이 어는 경우처럼 묽은 수용액이 어는 과정에서 순수한 물이 고체가 되는 경우에는 용액을 구성하는 물의 깁스 자유에너지와 순수한 얼음의 깁스 자유에너지를 비교해야 한다. 용액 중의 설탕 농도가 증가하면 설탕이 고체로 석출되는 현상이 관찰되며, 이 경우에도 역시 용액을 구성하는 설탕의 깁스 자유에너지와 순수한 고체 설탕

의 깁스 자유에너지의 상대적인 크기에 의해서 용해도가 결정된다.

두 가지 이상의 성분이 혼합된 이상 용액의 경우에 용매 A의 깁스 자유에너지는 다음과 같이 A의 농도(몰 분율, x_A)에 따라서 달라진다.[20,25]

$$G_A(l) = G_A^o(l) + RT\ln x_A \quad (14)$$

여기서 G_A^o는 순수한 용매($x_A = 1$)의 깁스 자유에너지이다. 용매의 몰 분율은 항상 1보다 작기 때문에 이상 용액에서 용매의 깁스 자유에너지는 *Fig*. 2에서처럼 항상 순수한 용매의 경우보다 작게 된다. 이상 용액에서는 혼합열(ΔH_{mix})은 0이다. 따라서 이상 용액에서 용매의 깁스 자유에너지가 감소하는 것은 모두 용액에서의 엔트로피가 증가하기 때문이다.

한편, 기체의 깁스 자유에너지는

$$G_A(g) = G_A^o(g) + RT\ln p_A \quad (15)$$

로 주어진다.[20] 그리고 묽은 용액에서는 언제나 다음과 같은 라울(Raoult) 법칙이 성립된다.[20,25]

$$p_A = x_A p_A^o \quad (16)$$

여기서 p_A^o는 순수한 용매 A의 증기압이고, p_A는 이상 용액과 평형을 이루고 있는 기체에서 용매 A의 분압(비휘발성 용질의 경우에는 용매의 증기압)이다. 따라서 순수한 용매($x_A = 1$)의 경우에는

$$G_A^o(l) = G_A^o(g) + RT\ln p_A^o \quad (17)$$

이 성립된다. 그러므로 식 (16)을 식 (15)에 대입시키고, 용액과 기체로 존재하는 용매에서 평형이 이루어지는 조건인 $G_A(l) = G_A(g)$을 적용하면 다시 식 (14)가 얻어진다. 즉, 라울 법칙이 적용되는 묽은 용액에서는 식 (14)로 표현되는 이상 용액의 조건이 항상 성립된다는 뜻이다.

중등화학에서는 주로 액체 용매에 비휘발성 용질을 녹여서 만든 묽은 용액에서 관찰되는 상평형 조건의 변화를 다루게 된다. 묽은 용액은 라울 법칙이 성립되는 이상 용액이라고 볼 수 있으며, 용질이 비휘발성이기 때문에 용액은 순수한 용매의 기체와 평형을 이루게 되고, 낮은 온도에서는 순수한 용매가 먼저 고체로 석출된다. 용액에서는 $0 < x_A < 1$ 이기 때문에 용매의 깁스 자유에너지가 순수한 용매의 경우보다 감소하고, 따라서 식 (16)의 라울 법칙에 의해서 용매의 증기압이 감소하는 '증기압 내림' 현상이 관찰된다. 또한 '끓는점 오름'과 '어는점 내림'의 현상들도 *Fig*. 2에서 볼 수 있는 것처럼 묽은 용액에서 용매의 깁스 자유에너지가 순수한 용매보다 감소하는 것으로 일관되게 설명할 수 있다. 반투막을 사이에 둔 순수한 용매와 묽은 용액에서 관찰되는 '삼투압'도 같은 이유로 나타나는 현상이다.

이러한 열역학적 접근을 이용하면 묽은 용액에서 평형의 조건이 바뀌는 이유를 논리적으로 설명할 수 있을 뿐만 아니라, 묽은 용액에서는 $x_A \approx 1$이기 때문에 식 (14)에서 $\ln x_A \approx x_B$로 근사할 수 있다는 사실을 이용하면 끓는점 오름, 어는점 내림, 삼투압이 용질의 몰랄 농도에 비례하는 '총괄성'의 정량적인 특성까지도 설명할 수 있다.[20,26] 묽은 용액에서 관찰되는 총괄성은 중등화학에서 실제로 분자량을 측정하는 매우 중요한 수단으로 소개되고 있다. 그럼에도 불구하고 제7차 교육과정에서는 열역학적 개념을 활용하지 못하기 때문에 그 근거가 되는 관계식을 충분히 설명하지 못하고 있다. 한편, 중등화학에서 소개되는 용액의 상그림은 총괄성의 특징을 하나의 그림으로 표현한 것이기 때문에 총괄성 자체를 설명하는 수단으로 사용하는 것은 적절하지 못하다.

'속도론적' 설명의 분석

현재 중등화학에서는 상평형에 대한 열역학적 설명의 대안으로 상변화의 속도를 근거로 하는 소위 '입자적 모형'이 소개되고 있다. 중등화학에서 입자적 모형은 상변화와 평형은 물론이고 전해질 용액의 전기전도도를 설명하는 데에도 활용되고 있다. 그러나 앞에서 지적했듯이 열역학도 물질이 작은 입자(분자)로 구성되어 있음을 전제로 한 것이기 때문에 여기서는 '입자적 모형'보다는 '속도론적'(동력학적) 설명이라고 부르기로 하고, 중등화학 수준에서 상변화와 상평형에 관련된 속도론적 모형의 내용과 한계에 대해서 분석해본다.

상변화와 상평형에 대한 속도론적 설명

중등화학에서 열역학적 설명의 대안으로 제시되고 있는 '속도론적' 설명에서는 물질을 구성하는 입자들의 열운동과 입자간 인력을 근거로 미시적인 상변화 속도의 특성을 적극적으로 이용한다. 온도가 높아지면 입자들의 운동이 활발해지기 때문에 입자들 사이에 작용하

는 인력을 이겨내고 떨어져 나갈 수 있는 확률이 커져서 액체 입자들이 기체로 증발하는 속도 v_1이 증가하지만, 기체 입자들이 액체 표면에 응축되는 속도 v_2는 줄어들게 된다. 정성적으로는 고체와 액체, 그리고 고체와 기체 사이의 상변화 속도도 같은 특성을 나타낸다고 할 수 있다.

이러한 속도론적 입장에서 보면, 일정한 온도와 압력에서 평형을 이루고 있는 순수한 액체와 기체의 경우에는 $v_1 = v_2$의 조건이 만족되어야만 한다. 그런 평형의 상태에서 온도가 더 높아지면, 입자들의 움직임이 더욱 활발해지기 때문에 v_1은 증가하고 v_2는 감소해서 $v_1 > v_2$가 되기 때문에 액체의 양이 줄어드는 거시적 의미에서의 증발이 관찰된다. 온도가 낮아지면 반대로 $v_1 < v_2$가 되어서 이제는 액체의 양이 늘어나는 거시적 의미의 응축이 일어나게 된다. 속도론적 관점에서는 이런 방법으로 거시적으로 관찰되는 액체의 증발, 기체의 응축, 그리고 증기압의 변화를 설명한다.

또한, 용매와 비휘발성 용질이 혼합된 용액의 경우에는 용질의 존재 때문에 용매의 증발 속도 v_1은 줄어들지만, 기체의 응축 속도 v_2는 거의 변하지 않는다는 이유로 증기압 내림과 끓는점 오름을 설명한다. 마찬가지 이유로 용액과 접촉하고 있는 순수한 용매 고체의 녹음 속도 v_3는 변함이 없지만, 용매 입자의 응고 속도 v_4는 고체와의 경계면 부근에 있는 용질 입자 때문에 감소하게 된다. 따라서 고체와 평형을 이루고 있는 용매에 용질 입자가 혼합되면 고체가 용액으로 녹아 들어가게 되고, 그래서 어는점이 내려가게 된다는 것이 일반적인 속도론적 관점에서의 설명이다.

속도론적 설명의 문제점과 한계

상변화와 상평형 현상을 상변화의 속도를 근거로 설명하는 방법은 겉으로는 복잡한 화학적 개념이 필요하지 않은 것 같아서 유용하게 보일 수 있다. 그러나 근본적으로 열역학적인 특성을 가진 자연 현상에 대한 극도로 단순화된 속도론적 또는 동력학적 설명은 다음과 같은 문제점과 한계를 가지고 있다.

① 열역학적 현상과 동력학적 현상의 구별을 어렵게 만든다.

화학적 변화에 대한 물리화학적 설명은 평형의 특성을 대상으로 하는 열역학적 현상과 시간에 따른 변화를 대상으로 하는 동력학적(속도론적) 현상으로 구별된다. 상평형, 증기압, 총괄성 등이 열역학적 현상에 포함되고, 증발, 용해, 확산 등이 동력학적 현상에 포함된다. 열역학적 현상은 미시적인 변화가 겉으로 드러나지 않지만, 동력학적 현상은 그렇지 않기 때문에 변화의 속도를 근거로 설명을 하게 된다.

예를 들어서 고체가 액체에 녹아 들어가는 용해의 경우는 고체가 용매에 의해서 용매화되는 과정과 용매화된 입자가 벌크(bulk)로 확산되어 가는 과정으로 나누어진다. 용매화 과정과 확산의 과정은 모두 속도를 근거로 하는 동력학적 설명이 필요하다. 그러나 충분한 시간 동안 용해가 일어나서 포화 용액이 만들어지는 경우에는 열역학적 성질인 용해도가 더 중요한 개념이 된다. 삼투의 경우에도 삼투압은 열역학적 성질이고, 삼투가 일어나는 과정은 동력학적으로 설명되어야 한다.

원칙적으로는 충분한 정보만 제공된다면 동력학적인 방법으로 열역학적 현상을 설명하고, 정량적인 관계를 나타낼 수도 있다. 그러나 중등화학의 수준에서는 자연 현상을 설명하는 두 가지 설명 방법을 분명하게 구별할 필요가 있다. 그런 구분이 명확하지 않은 상태에서는 증발이나 응축처럼 거시적으로 관찰되는 상변화 현상과 평형을 설명할 때 도입하는 미시적 수준에서의 증발이나 응축을 구별하기 어렵게 되어서, 오히려 학생들을 혼란스럽게 만들 수도 있다.

② 상변화의 메커니즘에 대한 구체적인 추가 정보가 필요하다.

화학반응의 속도는 구체적인 반응 메커니즘에 따라서 온도와 반응물의 농도에 대한 의존도가 크게 달라진다. 중등화학의 수준에서는 온도가 높아지면 증발이나 녹음의 속도는 빨라지고, 응축이나 응고의 속도는 느려진다는 정도의 정성적인 설명으로 충분할 수 있다. 그러나 반응물의 농도에 따른 속도 변화는 일반적으로 매우 복잡한 특성을 나타낸다. 또한 변화의 속도에 대해서는 질량작용 법칙(mass action law)을 이용할 수 있지만, 정량적인 이해의 수준까지 발전시키려면 상변화의 메커니즘에 대한 구체적인 추가 정보가 반드시 필요하게 된다. 더욱이 열역학적 설명과는 달리 동력학적 설명에서는 고체나 액체가 처음 만들어지는 과정에 대한 설명이 반드시 필요하다는 사실도 분명하게 인식해야 한다.

즉, 상평형에서 관련된 상변화의 속도가 같다는 사실은 지적할 수 있지만, 온도, 압력, 또는 농도의 변화에

따른 상변화 속도의 변화는 구체적인 상변화 메커니즘을 알고 있는 경우에만 확실하게 설명할 수 있다. 다시 말해서, 충분한 속도론적 설명은 일반적으로 중등학교 수준을 넘어서는 개념과 정보를 필요로 하는 매우 높은 수준의 복잡한 설명 방법이다.

③ 정량적 결과의 도출이 어렵다.

중등화학에서는 묽은 용액에서 나타나는 총괄성의 크기가 용질의 몰랄 농도에만 의존한다는 사실을 매우 중요하게 다룬다. 실제로 총괄성의 그런 성질은 일상생활이나 자연 현상에 매우 유용하게 활용할 수 있는 상식이기도 하다. 그런 정량적인 특징은 깁스 자유에너지와 농도 사이의 관계가 주어지는 열역학적 설명을 이용하는 경우에만 논리적으로 확인할 수 있다. 또한 온도에 따른 증기압의 변화, 압력에 따른 어는점의 변화 등은 현상적으로 흔히 관찰되는 것이고 일상의 많은 현상들을 설명하는데 유용하게 이용된다. 역시 속도론적 설명으로는 이러한 현상들에 대해서 대체적인 경향만을 정성적으로 예측할 수 있을 뿐이지만, 열역학적 개념을 이용하면 식 (12)와 식 (13)을 이용해서 정량적인 특성까지 간단하게 설명할 수 있다. 이러한 정량적인 관계는 액체나 고체의 증발열이나 승화열을 구하는 데에도 사용할 수 있고, 상그림의 특징을 설명하는 수단이 되기도 한다.

④ 대학 교육과의 연계가 어렵다.

대학의 화학 교육에서 상변화와 상평형과 관련된 내용은 모두 열역학 개념을 이용해서 설명하고 있다. 실험으로 관찰한 결과를 정량적으로 분석하기 위해서는 열역학적 설명이 필수적이기 때문이다. 또한, 현행 제7차 교육과정을 넘어선 내용을 공부해야 하는 학생들에게도 열역학적 개념에 대한 이해는 필수적이다. 따라서 정성적이고 완전하지 못한 속도론적 설명만을 배운 학생들은 대학 교육이나 더 높은 수준의 심화 교육에서 혼란에 빠지게 되거나, 흥미를 잃어버리고, 중등화학 교육에 대해서 심한 불신을 갖게 될 수도 있다. 심지어 자연 현상을 논리적이고 정량적으로 설명하기 위해서 반드시 필요한 '엔트로피' 개념을 화학 교과 이외에서 공부하게 되어 학생들이 잘못 이해할 우려가 크다.[27] 결국 현행 중등화학 교육을 정상화하기 위해서는 비록 낮은 수준에 머무르는 한이 있더라도 열역학적 개념에 대한 최소한의 교육은 반드시 필요하다.

⑤ 과학의 본질에 대한 인식을 훼손시킨다.

현대 과학의 본질적인 목표는 자연에서 관찰되는 현상으로부터 객관적이고 보편적인 개념을 도출해서 법칙화 함으로써 자연 현상을 정량적이고 논리적으로 예측할 수 있도록 하는 것이다. 그러한 목표를 달성하기 위해서 때로는 인간의 감각 기관으로 직접 인식할 수 없는 추상적인 개념의 도입이 불가피하다는 것도 명백한 과학사적 경험이다. 에너지, 엔탈피, 엔트로피, 깁스 자유에너지 등의 열역학적 개념이 바로 현대 과학에서 성공적으로 이끌어낸 매우 유용한 추상적인 개념들이다. 그러한 개념들을 이용해서 자연에서 관찰되는 상태 변화에 따른 일과 열의 양을 추정하고, 자발적인 변화의 방향과 평형의 조건들을 체계적이고 논리적으로 설명하는 성과를 거두었다. 그러나 굳이 법칙화나 정량적인 예측이 어려운 속도론적(입자적) 설명으로 열역학적 내용을 이해시키려는 것은 현대 과학의 중요한 업적을 애써 외면하는 것이라는 점에서 심각한 문제가 된다고 할 수 있다. 학생들에게 쉽게 이해시킬 수 없다는 이유 때문에 현대 과학의 핵심적인 개념들을 가르치지 않는 교육을 받은 학생들이 현대 과학의 진정한 가치를 제대로 인식하게 될 가능성은 매우 낮다. 가르치기 어려운 추상적인 개념이라고 하더라도 효율적으로 가르칠 수 있는 방안을 모색하는 것이 교수학습법 개발의 목표가 되어야 한다.

결 론

중등 화학에서 다루는 상변화와 상평형의 문제는 열역학 제1법칙의 에너지(또는 엔탈피)와 함께 열역학 제2법칙의 엔트로피를 도입해야만 체계적, 정량적으로 설명할 수 있음을 확인하였다. 이미 중등화학에서 도입되어 있는 엔탈피는 열역학적으로 볼 때 에너지와는 분명히 구별되는 개념임에도 불구하고 그 차이를 드러내지 않고 교육시키는 것이 중등화학의 수준에서는 심각한 문제가 되지 않았다. 마찬가지로 엔트로피의 경우에도 '자발적 변화의 방향을 예측하는 수단'으로 간단하게 소개함으로써 다양한 상변화와 상평형 문제를 일관되게 이해할 수 있도록 해주는 것은 꼭 필요한 것으로 보인다. 더욱이 엔트로피를 포함하는 깁스 자유에너지는 평형상수의 개념을 설명하는 데에도 반드시 필요한 개념이다. 한편, 최근에 대안으로 제시되고 있는 소위 '입자적 관점'은 사실 매우 복잡한 개념과 정보를 필요로 하

는 높은 수준의 설명이고, 오히려 열역학적 현상과 동력학적 현상의 구별을 어렵게 만드는 위험도 있다. 또한 열역학의 개념을 활용하지 않는다면 상변화와 상평형에 대한 정량적인 설명이 불가능하다. 즉, 온도, 압력, 농도 등의 조건 변화에 대한 상변화와 상평형의 이동에 대한 정량적인 법칙화가 불가능하기 때문에 열역학으로 간단하게 얻을 수 있는 유용한 정보까지 포기하게 만들기도 한다. 또한, 보다 높은 수준의 심화 교육이나 대학에서의 화학 교육과의 원만한 연계가 불가능하기 때문에 공교육의 정상화와 대학 교육을 위한 기초 소양 교육으로서의 중등화학 교육을 위해서 열역학에 대한 최소한의 교육은 반드시 필요하다.

인 용 문 헌

1. 전인영; 국동식, *한국지구과학회지*, **1998**, *19*, 269.
2. 최병순; 김효남; 강순희; 신인철, *한국과학교육학회지*, **1993**, *13*, 92.
3. 최병순; 김효남; 강순희; 김영준, *한국과학교육학회지*, **1994**, *14*, 272.
4. 여상인, *인천교육대학교 과학교육논총*, **2001**, *13*, 209.
5. 박경희; 정완호, *한국생물교육학회지*, **1998**, *26*, 19.
6. 홍준의; 정완호, *한국생물교육학회지*, **1998**, *26*, 29.
7. 김문수; 정영란, *한국과학교육학회지*, **1997**, *17*, 191.
8. 조정일; 이현욱, *한국과학교육학회지*, **1994**, *14*, 293.
9. 이용복; 이성미, *한국초등교육학회지*, **1998**, *17*, 89.
10. 김현재; 계오남, *인천교육대학 논문집*, **1989**, *23*, 157.
11. 국동식, *한국과학교육학회지*, **1988**, *8*, 33.
12. 이덕환; 김대수; 심국석; 전석천; 이정희; 심중섭; 서인호; 노기종, "화학 II", 대한교과서, **2002**.
13. 윤용; 정지오; 박종석; 김영호, "화학 II", 교학사, **2002**.
14. 김희준; 윤경병; 이준용; 황성용; 이복영; 전화영, "화학 II", 천재교육, **2002**.
15. 여상인; 이진승; 김홍석, "화학 II", 지학사, **2002**.
16. 서정쌍; 허성일; 김출배; 박종욱; 하윤경; 임영종; 배병일, "화학 II", 금성, **2002**.
17. 우규환; 최석남; 오두환; 한은택; 김봉래; 강봉주, "화학 II", 중앙교육진흥, **2002**.
18. 여수동; 여환진; 장영근; 이규옥; 조춘현; 박헌영; 양도권; 이충길, "화학 II", 청문각, **2002**.
19. 물질의 상(相, phase)은 열역학에서 물질의 양과 온도, 압력, 부피에 의해서 결정되는 '상태'(狀態, state)와 구별되어야 한다. 그런 뜻에서 초등화학에서 '상변화' 대신 사용하고 있는 '상태 변화'라는 용어는 바람직하지 않으며, 일반적으로 사용하는 '액체 상태'라는 표현은 '일정한 양의 물질이 주어진 온도, 압력, 부피에서 액체로 존재하는 상태'라는 의미로 해석되어야 한다.
20. Atkins, P; de Paula, J., *Physical Chemistry*, 7th ed.; Oxford; Oxford, U.K., **2002**.
21. 열역학법칙에서 정의되는 에너지(*U*), 엔탈피(*H*), 엔트로피(*S*), 깁스 자유에너지(*G*)는 모두 물질의 양에 비례하는 크기 성질이지만, 여기서는 논의를 간단히 하기 위해서 세기 성질인 몰 당의 값으로 취급하기로 한다.
22. 가역과정에서는 $-\Delta G = w'$ 이 된다. 전기화학적 변화에서는 $w' = nFE$ 라는 사실을 이용해서 네른스트(Nernst) 식을 비롯한 여러 가지 전기화학적 식들을 얻을 수 있다.
23. 같은 상의 물질이라고 하더라도 온도가 높아지면 엔탈피와 엔트로피는 증가한다. 그러나 온도에 따른 엔탈피와 엔트로피의 변화는 비교적 작기 때문에 일반적인 논의에서는 무시해도 된다.
24. 얼음의 부피가 액체의 물보다 큰 이유는 얼음에서 물 분자의 배열 상태와 관련이 있는 것으로 밝혀져 있다. 그러나 대부분의 다른 물질에서는 고체의 부피가 액체의 부피보다 작기 때문에 압력이 높아지면 녹는점이 올라간다.
25. 라울 법칙은 묽은 용액에서 경험적으로 얻어진 것이다. 일반적으로 모든 농도(조성) 범위에서 라울 법칙을 만족하는 용액을 이상 용액이라고 하며, 이상 용액의 경우에는 식 (14)가 성립된다. 따라서 식 (16)의 라울 법칙과 식 (14)는 모두 이상 용액의 정의라고 볼 수 있다. 실제 용액에서는 용질의 농도가 높으면 라울 법칙은 더 이상 성립하지 않고, 따라서 식 (14)도 적용되지 않는다. 그런 실제 용액에서는 몰 분율 대신에 활동도를 사용해야 한다. 또한, 수용액에서 이온으로 분리되는 전해질이나 용질 분자의 회합이 일어나는 경우에는 몰 분율과 총괄성의 계산에서 해리도와 회합 정도를 고려해야만 한다. 그리고 전해질 용액의 경우에는 이온들 사이의 강한 정전기적 상호작용 때문에 라울 법칙이 성립되는 농도 범위도 크게 줄어든다.
26. 일정한 압력에서 묽은 용액의 상평형은 식 (14)에서 용매 A의 몰 분율이 1보다 작기 때문에 나타나는 깁스 자유에너지의 변화 $-RT\ln x_A$와 온도에 따른 순수한 용매의 깁스 자유에너지 변화 $-S_A\Delta T$ 가 같아지는 조건에서 이루어진다. 이런 조건으로부터 총괄성을 나타내는 식 ($\Delta T_f = K_f m_B$, $\Delta T_b = K_b m_B$, $\Pi = n_B RT/V$)을 얻을 수 있다. 여기서 m_B는 해리와 회합을 고려한 용질의 몰랄 농도이다. 한편, 각각 $K_f = RT_f^2 / 1000\, M_A \Delta H_f$ 와 $K_b = RT_b^2 / 1000\, M_A \Delta H_v$ 으로 주어지는 어는점 내림 상수와 끓는점 오름 상수가 용매의 특성만에 의해서 결정된다는 사실도 분명하게 알 수 있다. 여기서 M_A는 용매의 몰질량이다.
27. 제7차 교육과정의 물리에서 엔트로피와 열역학 제2법칙을 다루고 있고, 제6차 교육과정의 사회문화 교과에서는 환경과 관련하여 "저엔트로피 세계관"이라는 주제를 다루고 있으며, 제7차 교육과정 사회문화에서도 사회 환경 문제와 관련하여 엔트로피의 개념을 다루고 있다. 국어 교과의 경우에도 여러 종류의 지문을 제시해야 하는 과목의 특성 때문에 학생들이 보게 되는 참고서의 일반 과학 관련 지문에서 엔트로피의 개념이 소개되기도 한다. 더욱이 「엔트로피」(제레미 리프킨 저, 이창희 옮김, 세종

연구원, 2000)와 같은 교양 과학서에서는 엔트로피에 대한 열역학적 해석보다는 엔트로피를 이용한 세계관과 문명의 위기 등의 인문, 사회학적 관점이 집중적으로 소개되고 있다. 그러나 정작 화학 교과에서는 열역학 제2법칙과 엔트로피의 개념이 가장 유용하게 활용되어야 함에도 불구하고 전혀 소개하지 않는 실정이다. 한편 국제화학올림피아드에서는 열역학 제2법칙과 연관지어 엔트로피의 정의, 엔트로피와 무질서도, 깁스 자유에너지, 깁스 자유에너지 변화와 변화의 방향성을 "상당수의 중등학교 교육과정에서는 포함되어 있으며, 포함되지 않은 경우에도 올림피아드 수준의 학생들에게는 가르쳐져야 할 내용"으로 정의되는 제2군에 포함시키고 있다.