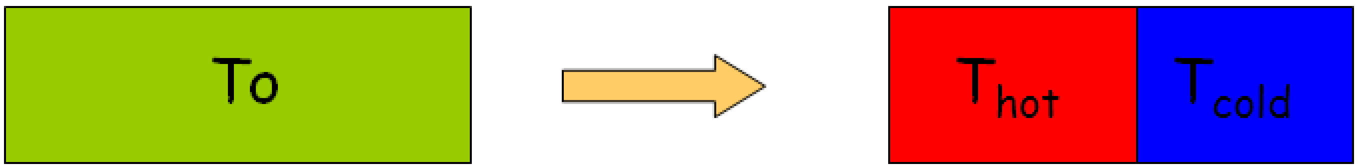
Copyright statement

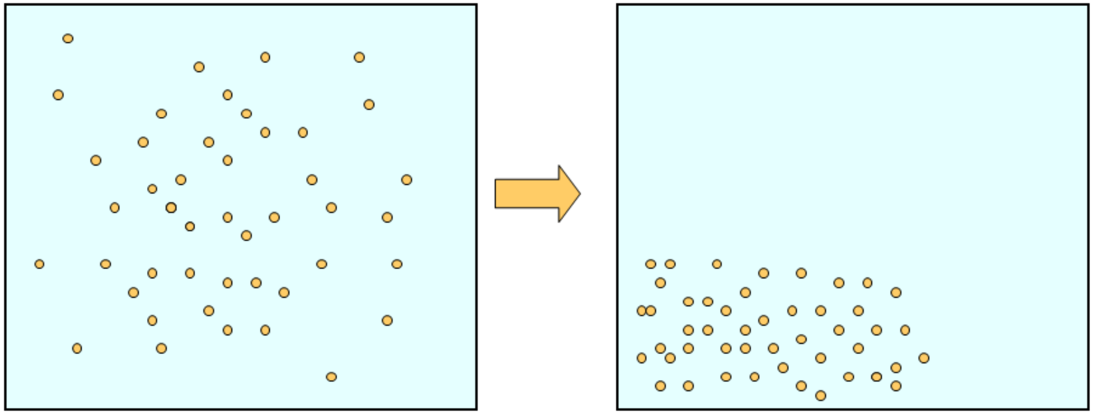
- The images and the pictures in this lecture are provided by the CDs accompanied by the books
  1. University Physics, Bauer and Westfall, McGraw-Hill, 2011.
  2. Principles of Physics, Halliday, Resnick, and Walker, Wiley, 8th and 9th Ed.
- The rest is made by me.

Ch. 20 The 2nd law of thermodynamics

Irreversible processes and entropy

다음과 같은 과정은 결코 자발적으로 일어나지 않는다.





닫힌 계에서 비가역과정이 일어날 때 엔트로피 S는 감소하지 않는다.

The 2nd law of thermodynamics

1) 계의 다른 변화 없이, 열이 온도가 낮은 곳에서 높은 곳으로 열이 이동할 수는 없다. (완벽한 냉장고는 없다.)

2) 계의 다른 변화 없이, 열을 몽땅 일로 바꾸는 것은 불가능하다. (완벽한 엔진은 없다.)

3) 고립계의 열역학적 과정에서 엔트로피는 감소할 수 없다.

entropy

$$\Delta Q = \Delta E + W$$

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T}$$

$$dW = p\,dV$$

자유팽창의 경우 – 등온과정을 고려

$$\Delta S = S_f - S_i = \frac{1}{T}\int_i^f dQ = \frac{Q}{T} = \frac{W}{T} = \frac{1}{T}\int p\,dV$$

$$= \frac{nRT}{T}\ln\frac{V_f}{V_i} = nR\ln\frac{V_f}{V_i}$$

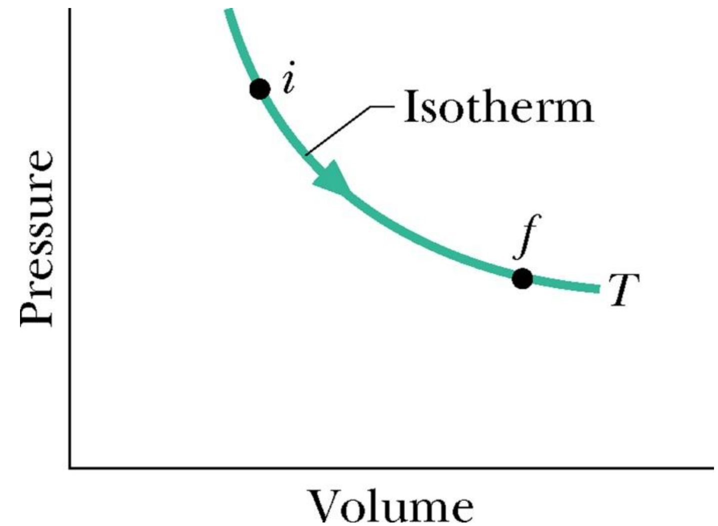
$$pV = nRT$$

$$= \frac{1}{T}\int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V}\,dV = nR\ln\frac{V_f}{V_i}$$

기체가 등온팽창한 경우

$$\Delta S_{\mathrm{gas}} = +\frac{|Q|}{T}$$

$$\Delta S_{\mathrm{res}} = -\frac{|Q|}{T}$$



닫힌 계에서 과정이 일어나면 엔트로피는
가역반응에서는 변하지 않지만
비가역반응에서는 항상 증가한다.
엔트로피가 줄어드는 법은 없다.

$$\Delta S \geq 0$$ 열역학 제2법칙

상태함수로서의 엔트로피

reversible process의 경우

$$dE_{\text{int}} = dQ - dW$$

$$dQ = pdV + nC_V dT$$

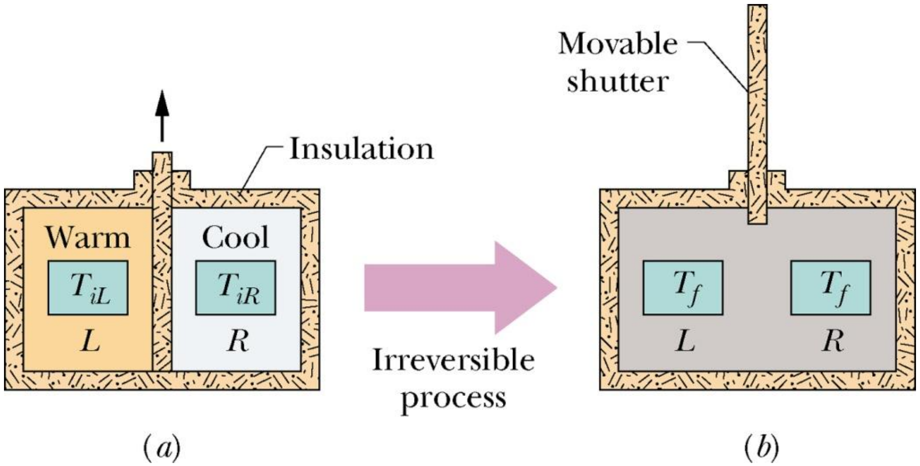
$$\frac{dQ}{T} = nR\frac{dV}{V} + nC_V \frac{dT}{T} \longleftarrow p = nRT/V$$

$$\int_i^f \frac{dQ}{T} = \int_i^f nR\frac{dV}{V} + \int_i^f nC_V \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = S_f - S_i = nR \ln \frac{V_f}{V_i} + nC_V \ln \frac{T_f}{T_i}$$

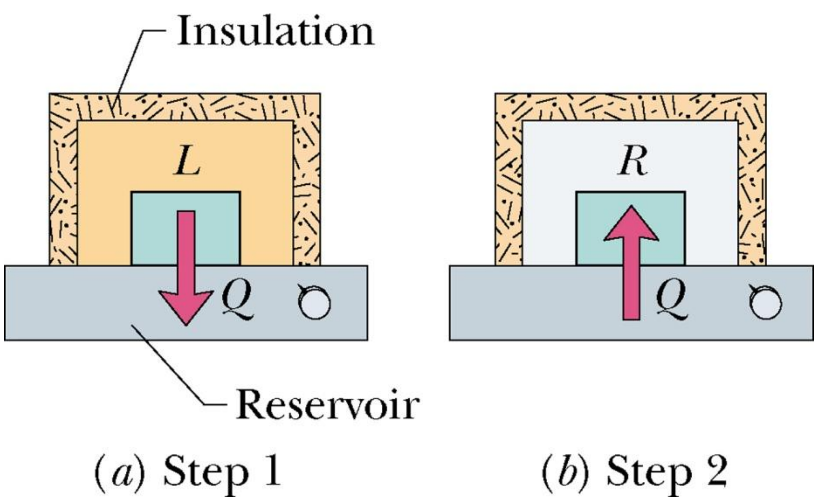
따라서 reversible process의 경우 엔트로피의 변화는 처음 상태와 나중 상태의 부피, 온도에만 의존한다.

Sample prob.



$$m = 1.5 \text{ kg},\ \ T_{iL} = 60°\text{C},\ \ T_{iR} = 40°\text{C}$$

$$T_f = 40°\text{C}, c = 386 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$$



$$dQ = mcdT$$

$$\Delta S_L = \int_i^f \frac{dQ}{T} = \int_i^f \frac{mcdT}{T} = mc \ln \frac{T_f}{T_{iL}}$$

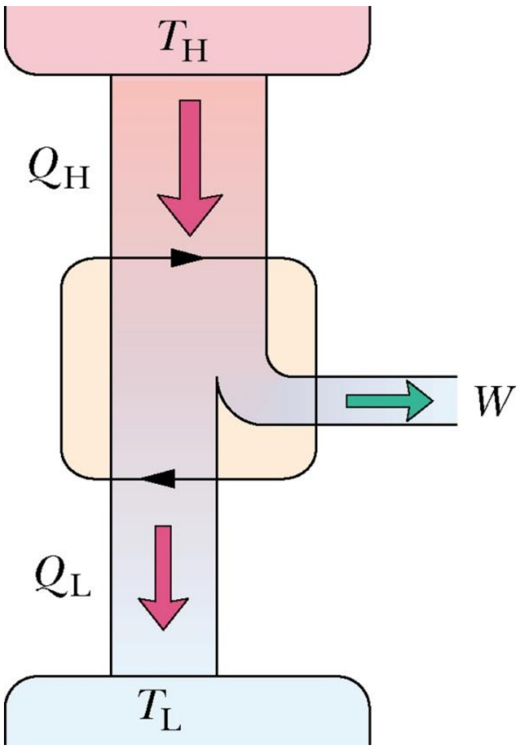
$$\Delta S_R = mc \ln \frac{T_f}{T_{iR}}$$

$$\Delta S = \Delta S_L + \Delta S_R = mc \ln \frac{T_f^2}{T_{iL} T_{iR}}$$

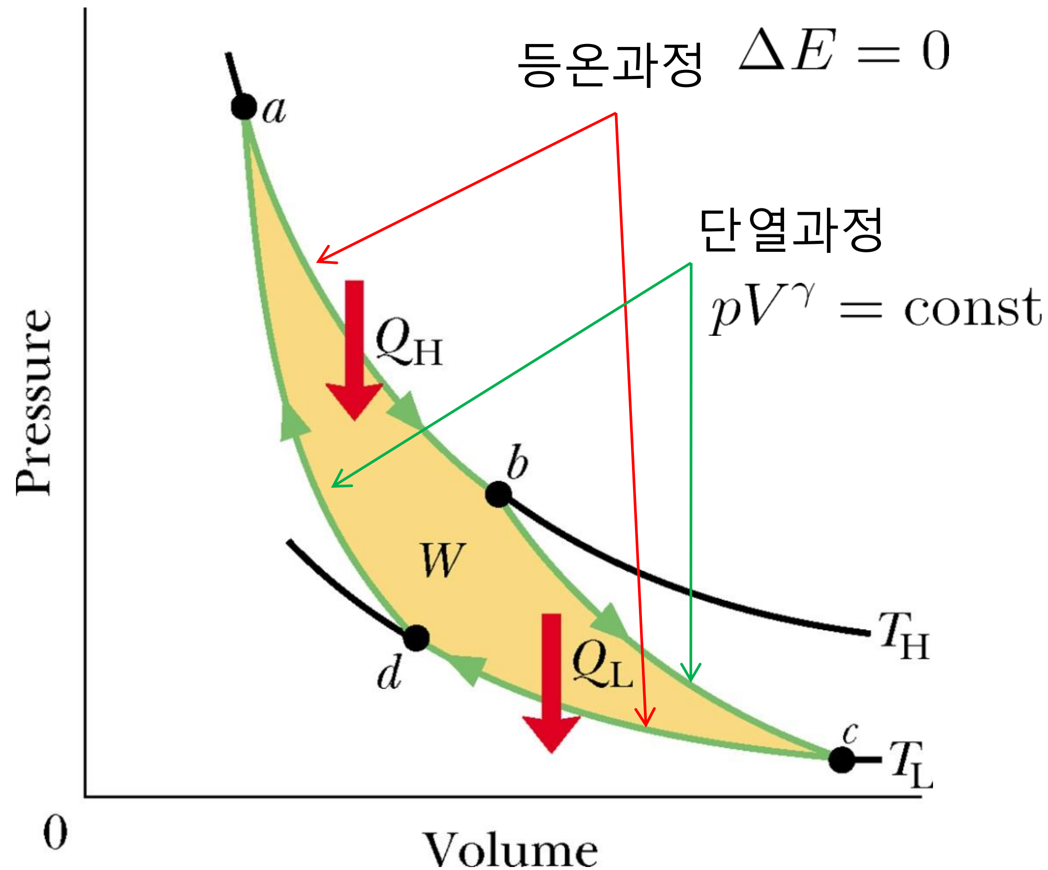
가역반응과 비가역반응의 엔트로피 변화는 같다. (엔트로피는 상태함수이기 때문)

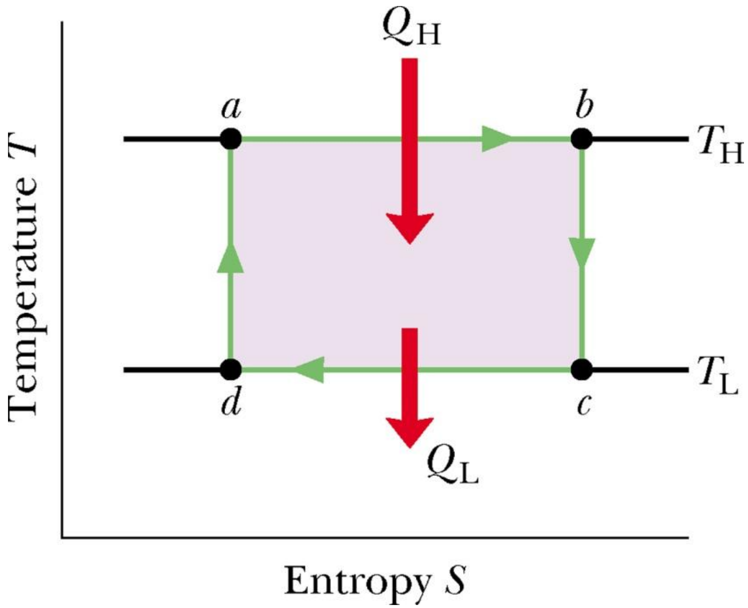
Engines

Carnot engine: 이상기체를 작용물질로 사용하는 기관



$$pV = nRT$$





열역학 제1법칙

$$\Delta E_{int} = Q - W = 0$$

$$W = |Q_H| - |Q_L|$$

엔트로피 변화

$$\Delta S = \Delta S_H + \Delta S_L = \frac{|Q_H|}{T_H} - \frac{|Q_L|}{T_L} = 0$$

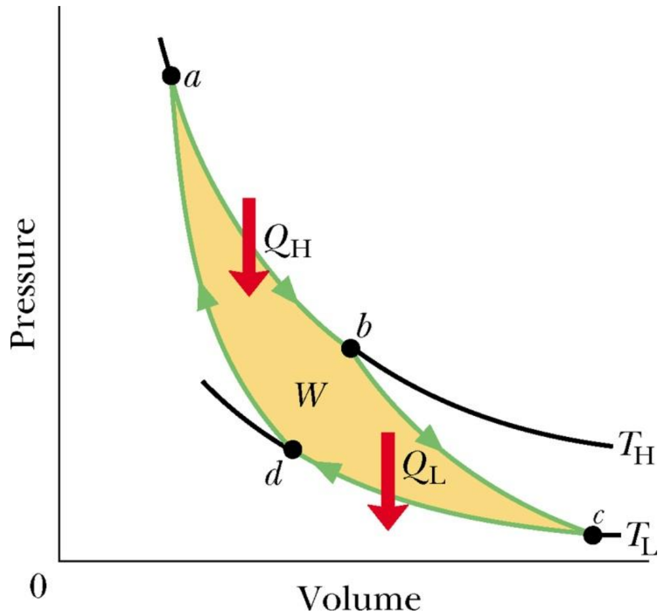
$$\frac{|Q_H|}{T_H} = \frac{|Q_L|}{T_L}$$

$$T_H > T_L \rightarrow |Q_H| > |Q_L|$$

열효율 $\epsilon = \frac{|W|}{|Q_H|}$

$$\epsilon_C = \frac{|Q_H| - |Q_L|}{|Q_H|} = 1 - \frac{|Q_L|}{|Q_H|} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

영구기관은 불가능하다.



등온과정

$$|Q_H| = |W_H| = nRT_H \ln \frac{V_b}{V_a}$$

$$|Q_L| = |W_L| = nRT_L \ln \frac{V_c}{V_d}$$

$$\frac{|Q_H|}{|Q_L|} = \frac{T_H}{T_L}\frac{\ln(V_b/V_a)}{\ln(V_c/V_d)}$$

단열과정

$$T_H V_b^{\gamma-1} = T_L V_c^{\gamma-1},\ T_H V_a^{\gamma-1} = T_L V_d^{\gamma-1}$$

$$\frac{V_b}{V_a} = \frac{V_c}{V_d}$$

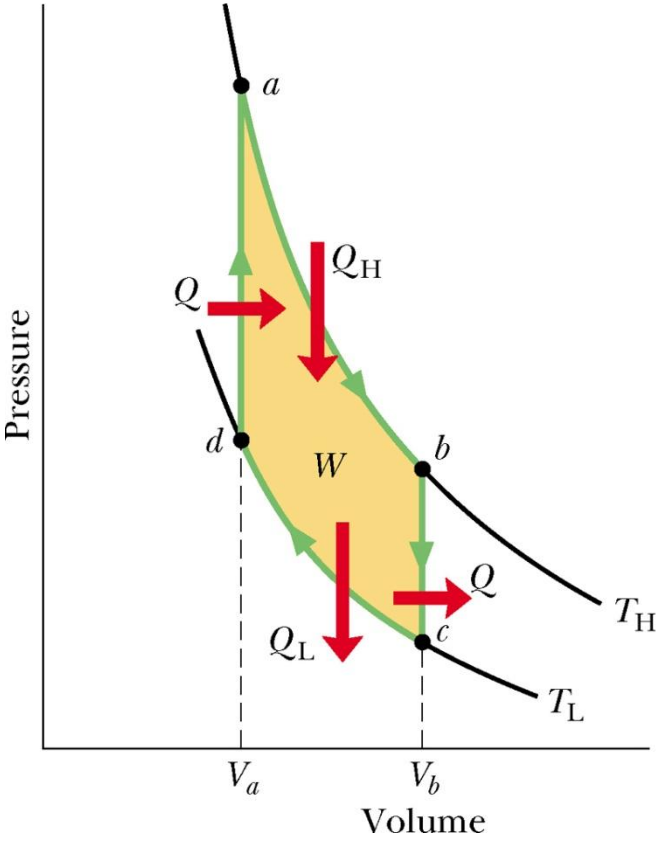
$$\left(\frac{V_b}{V_a}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_c}{V_d}\right)^{\gamma-1}$$

$PV^{\gamma} = \text{const}$ $\quad TV^{\gamma-1} = \text{const}$

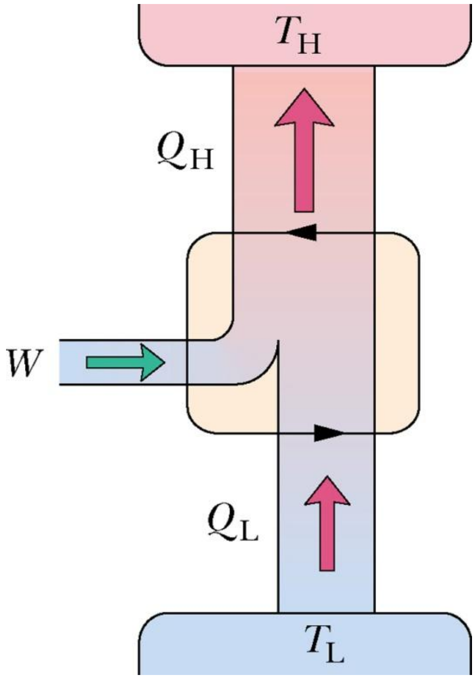
$PV = nRT$

$$\frac{|Q_H|}{|Q_L|} = \frac{T_H}{T_L}$$

Stirling engine



Refrigerator

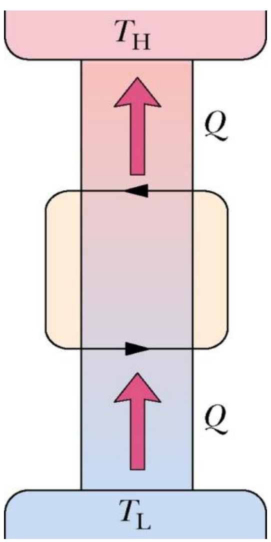


coeff. of performance

냉동기의 작동계수 $K = \frac{|Q_L|}{|W|}$

$$|W| = |Q_H| - |Q_L|$$

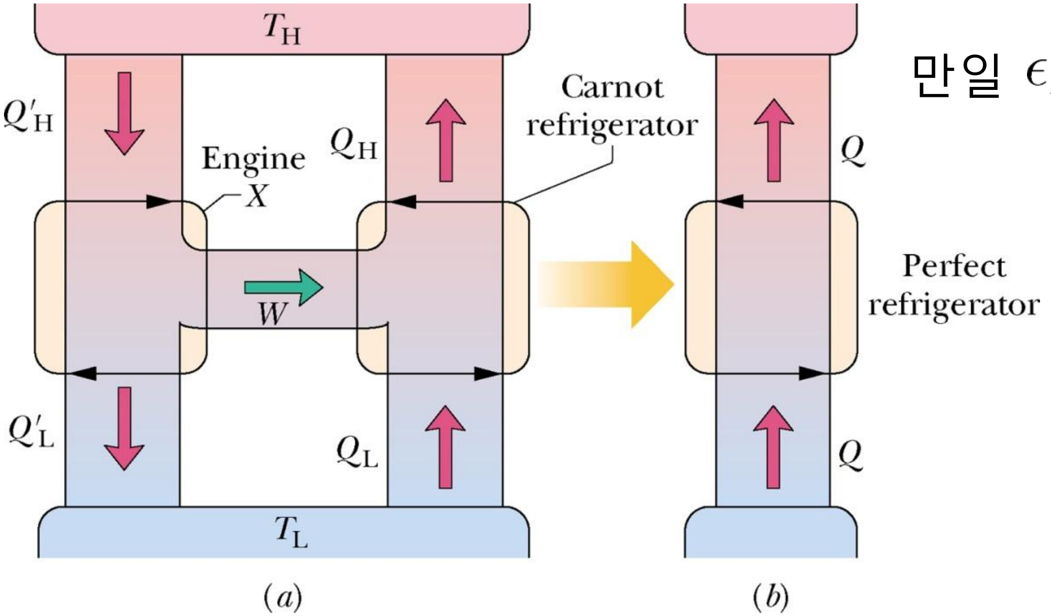
$$K_C = \frac{|Q_L|}{|Q_H| - |Q_L|} = \frac{T_L}{T_H - T_L}$$



영구냉동기는 불가능하다.

$$\Delta S = -\frac{|Q|}{T_L} + \frac{|Q|}{T_H} < 0$$

Efficiency of real engines



만일 $\epsilon_X > \epsilon_C$ 인 냉동기관이 있다면

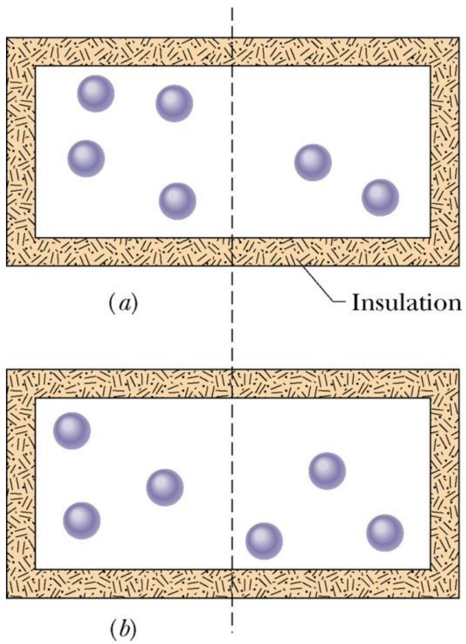
$$\frac{|W|}{|Q'_H|} > \frac{|W|}{|Q_H|}$$

$$\rightarrow |Q_H| > |Q'_H|$$

$$W = |Q_H| - |Q_L| = |Q'_H| - |Q'_L| \rightarrow |Q_H| - |Q'_H| = |Q_L| - |Q'_L| = Q > 0$$

동일한 온도 사이에서 작동하는 어떤 실제 기관도 Carnot 기관의 효율보다 높을 수 없다.

통계역학적 관점의 엔트로피



$$W = \frac{N!}{n_1!n_2!}$$

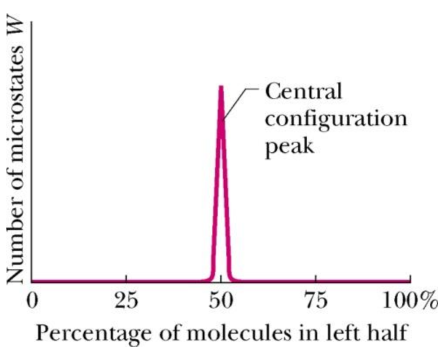
모든 미시상태는 동일한 확류을 갖는다.

확률과 엔트로피 $S = k \ln W$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{J}{T} \rightarrow \frac{kT}{T}$$

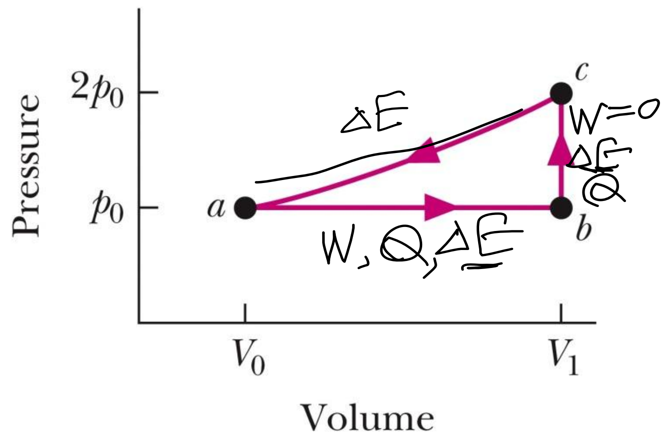
Boltzmann

$$\Delta S = k \ln \Omega$$



Prob. 1

n 몰 단원자 이상기체



 halliday_9e_fig_20_24

$$V_1 = 4.00V_0$$

(a) W/p_0V_0 via abc.

(b) $\Delta E_{\rm int}/p_0V_0$, ΔS from b to c.

(c) One full cycle

$$\Delta E_{int} = \frac{3}{2} nR(T_c - T_b) = \frac{3}{2} p_0 V_1 = 6 p_0 V_0$$

($V_1 = 4V_0$)

$$W = \int p\,dV = p_0(V_1 - V_0) = 3p_0V_0$$

$$\frac{W}{p_0V_0} = 3$$

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dE_{int}}{T} = \frac{\frac{3}{2}nR\,dT}{T}$$

$$\Delta Q = \Delta E_{int}$$

$$PV = nRT$$

$$p_0V_1 = nRT_b$$

$$2p_0V_1 = nRT_c$$

$$\Delta S = \frac{3}{2}nR \ln\frac{T_c}{T_b} = \frac{3}{2}nR\ln 2$$

$$\frac{T_c}{T_b} = 2$$