

제5장 거시 열역학의 응용

V, E, p, T, S : 상태변수, 거시 열역학의 물리량, 평균값

거시상태는 2개의 변수에 의해 완전히 규정된다. : $(V, E), (E, p), (T, V), (T, p)$

제1법칙 : $dQ = dE + dW$

제2법칙 : $dQ = TdS$

$$TdS = dE + pdV$$

5.1 상태방정식과 내부에너지

⊙ 이상기체

$$\text{상태방정식 : } pV = \nu RT \quad (5.1.1)$$

$$\text{내부에너지 : } E = E(T) \quad (5.1.2)$$

- 내부에너지는 계의 부피에 무관. 온도에만 의존

✓ (5.1.2)는 (5.1.1)의 결과

$E = E(T, V)$ 로 가정

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV$$

$$TdS = dQ = dE + pdV$$

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{\nu R}{V}dV$$

$$dS = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + \frac{\nu R}{V}\right]dV \quad (5.1.6)$$

dS 는 완전미분이므로

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad (5.1.7)$$

(5.1.6)과 (5.1.7)로부터

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \quad (5.1.8a)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + \frac{\nu R}{V} \quad (5.1.8b)$$

이차미분은 미분의 순서에 무관하므로

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}$$

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

(5.1.8)로부터

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{T} \frac{\partial E}{\partial T}\right) = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} \quad (*1)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\nu R}{V} + \frac{1}{T} \frac{\partial E}{\partial V}\right] = -\frac{1}{T^2} \frac{\partial E}{\partial V} + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 E}{\partial T \partial V} \quad (*2)$$

(*1) = (*2) 이므로

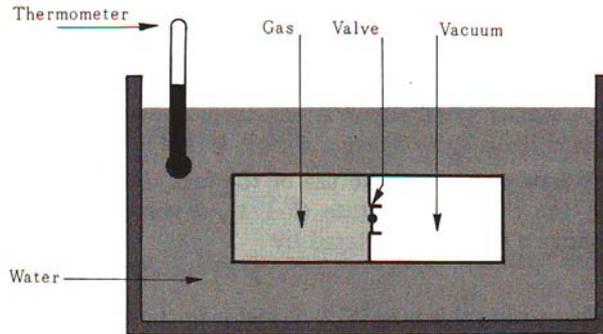
$$-\frac{1}{T^2} \frac{\partial E}{\partial V} = 0$$

$$\therefore \frac{\partial E}{\partial V} = 0 \quad \text{or} \quad E = E(T)$$

- ✓ 이상기체상태방정식(5.1.1)은 내부에너지가 부피와 무관한 경우이다.
- ✓ 이상기체는 기체분자들 사이의 상호작용이 없다. 즉 퍼텐셜에너지가 없다. 그러므로 내부에너지가 부피에 무관하다.

⊙ Joule의 자유팽창실험

- ✓ $E = E(V)$ (?)의 검증 → 내부에너지가 부피에 관계하는가?



Experimental setup for studying the free expansion of a gas.

밸브를 연 후 물 온도의 변화로부터 내부에너지 측정한다.

자유팽창에서 계(기체와 용기)가 한 일은 '0'이므로

$$W = 0$$

$$Q = \Delta E$$

물과 용기의 열접촉

$$Q_g + Q_w = 0$$

$$Q_g = E_f - E_i = - \int C_w dT \quad : \text{물의 온도변화측정}$$

물의 온도가 일정하였으므로(?)

$$E(V_f) - E(V_i) = 0$$

- ✓ $E(T, V)$ 는 기체의 체적에 무관하다.

- ✓ $E = E(T)$: 희박한 기체는 이상기체의 거동을 한다.

5.2 비열

$$\delta Q = dE + p dV$$

⊙ 정적비열

$$dV = 0 \quad \text{이므로} \quad \delta Q = dE$$

$$c_V = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$$

⊙ 이상기체

$$E = E(T) \quad \text{이므로} \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = 0$$

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT = \nu c_V dT$$

⊙ 정압비열

$$\delta Q = \nu c_V dT + p dV$$

$pV = \nu RT$: 이상기체의 상태방정식

$$d(pV) = p dV + V dp = \nu R dT$$

$$\begin{aligned} \delta Q &= \nu c_V dT + \nu R dT = \nu(c_V + R)dT \\ &= \nu c_p dT \end{aligned}$$

$$\rightarrow c_p = c_V + R > c_V$$

$$\gamma = \frac{c_p}{c_V} = 1 + \frac{R}{c_V} \quad \text{: 비열비}$$

Table 5·2·1 Specific heats of some gases (at 15°C and 1 atm)*

| Gas | Symbol | c_V (experimental) (joules mole ⁻¹ deg ⁻¹) | γ (experimental) | γ (computed by (5·2·9)) |
|----------------|-------------------------------|--|----------------------------|-----------------------------------|
| Helium | He | 12.5 | 1.666 | 1.666 |
| Argon | Ar | 12.5 | 1.666 | 1.666 |
| Nitrogen | N ₂ | 20.6 | 1.405 | 1.407 |
| Oxygen | O ₂ | 21.1 | 1.396 | 1.397 |
| Carbon dioxide | CO ₂ | 28.2 | 1.302 | 1.298 |
| Ethane | C ₂ H ₆ | 39.3 | 1.220 | 1.214 |

* Experimental values taken from J. R. Partington and W. G. Shilling, "The Specific Heats of Gases," p. 201, Benn, London, 1924.

⊙ 비열의 미시적 계산

이상기체의 상태수

$$\Omega(E, V) = BV^N E^{3N/2}$$

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega = \frac{\partial}{\partial E} \left(\ln B + N \ln V + \frac{3N}{2} \ln E \right) \\ &= \frac{3N}{2} \frac{1}{E} = \frac{1}{kT} \end{aligned}$$

$$E = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} \nu RT$$

비열

$$c_V = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{\nu} \frac{3}{2} \nu R = \frac{3}{2} R$$

$$c_p = c_V + R = \frac{5}{2} R$$

$$\gamma = \frac{c_p}{c_V} = \frac{5}{3} = 1.667 \quad \text{: 이상기체의 비열비}$$

5.3 단열팽창 혹은 압축

⊙ 등온과정

$$pV = \nu RT = \text{constant}$$

$$p \propto \frac{1}{V}$$

⊙ 단열과정

$$\delta Q = 0 = dE + p dV = \nu c_V dT + p dV$$

$$d(pV) = pdV + Vdp = \nu R dT \rightarrow dT = \frac{1}{\nu R} (pdV + Vdp)$$

$$\begin{aligned} \nu c_V dT + pdV &= \nu c_V \frac{1}{\nu R} (pdV + Vdp) + pdV \\ &= \left(\frac{c_V}{R} + 1 \right) pdV + \frac{c_V}{R} Vdp = 0 \end{aligned}$$

$$Vdp + \frac{c_p}{c_V} pdV = Vdp + \gamma pdV = 0$$

$$\gamma \frac{dV}{V} = -\frac{dp}{p} \rightarrow \gamma \ln \frac{V}{V_0} = -\ln \frac{p}{p_0}$$

$$\frac{p_0}{p} = \left(\frac{V}{V_0} \right)^\gamma \rightarrow pV^\gamma = \text{constant}$$

$p = \frac{\nu RT}{V}$ 를 대입하면

$$TV^{\gamma-1} = \text{constant}$$

- ✓ $\gamma > 1$ 이므로 단열과정이 등온과정보다 pV 곡선의 기울기가 크다.
 $p \propto V^{-1}$: (등온), $p \propto V^{-\gamma}$: (단열)
- ✓ 단열팽창하면 온도가 감소한다.

5.4 엔트로피

기본적인 열역학의 관계식으로부터 이상기체의 엔트로피를 계산한다.

$$\delta Q = TdS = \nu c_V(T) dT + pdV = \nu c_V(T) dT + \frac{\nu RT}{V} dV$$

$$dS = \nu c_V(T) \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V}$$

표준상태 이상기체(ν_0, T_0, V_0)의 엔트로피

$$S(T_0, V_0, \nu_0)$$

$$s_0 = S(T_0, V_0) / \nu_0 : \text{몰당 엔트로피}$$

$S(T, V; \nu)$: ν 몰인 이상기체 (T, V) 일 때의 엔트로피

$$S_0 = s_0 \nu : \text{초기 엔트로피}$$

$$\frac{\nu}{\nu_0} V_0 : \text{초기 부피}$$

엔트로피 변화량

$$S(T, V, ; \nu) - \nu s_0 = \nu \int_{T_0}^T \frac{c_V(T') dT'}{T'} + \nu R \int_{V_0(\nu/\nu_0)}^V \frac{dV'}{V'}$$

$$\int_{V_0(\nu/\nu_0)}^V \frac{dV'}{V'} = \ln V - \ln \left(V_0 \frac{\nu}{\nu_0} \right) = \ln \frac{V}{\nu} - \ln \frac{V_0}{\nu_0}$$

$$\begin{aligned} S(T, V, : \nu) &= \nu \left[s_0 + \int_{T_0}^T \frac{c_V(T')}{T'} dT' + R \ln \frac{V}{\nu} - R \ln \frac{V_0}{\nu_0} \right] \\ &= \nu \left[\int_{T_0}^T \frac{c_V(T')}{T'} dT' + R \ln V - R \ln \nu + \text{constant} \right] \end{aligned}$$

- ✓ S 를 T, V, ν 의 함수로 결정하였다.

$c_V(T') = c_V(\text{상수})$ 이면

$$\int \frac{c_V}{T'} dT' = c_V \ln T$$

5.5 일반적인 관계식의 유도

준정적 과정에서 성립하는 기본적인 열역학 법칙

$$dQ = TdS = dE + pdV$$

상태변수 : $p, V, T, S, E \rightarrow$ 이중 둘(2)만이 독립변수

⊙ 독립변수 S, V

$$dE = TdS - pdV$$

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

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S dV$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = T \quad \left(\frac{1}{kT} = \frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega \text{와 비교}\right)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -p$$

dE 는 완전미분이므로

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

⊙ 독립변수 S, p

$$pdV = d(pV) - Vdp$$

$$dE = TdS - d(pV) + Vdp$$

$$d(E + pV) = TdS + Vdp$$

$H \equiv E + pV = H(S, p)$: enthalpy

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp$$

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

$$\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S} = \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

⊙ 독립변수 T, V

$$dE = TdS - pdV = d(TS) - SdT - pdV$$

$$dF = -SdT - pdV$$

$F \equiv E - TS = F(T, V)$: Helmholtz free energy

$$dF = -SdT - pdV = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \text{ 이므로}$$

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

⊙ 독립변수 T, p

$$dE = TdS - pdV = d(TS) - SdT - d(pV) + Vdp$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

$G \equiv E - TS + pV$: Gibbs free energy

✓ $G = H - TS$, or $G = F + pV$

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

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp = -SdT + Vdp$$

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

$$\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}$$

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

5.6 맥스웰 관계식과 열역학 함수의 요약

⊙ Maxwell relations

$$dE = TdS - pdV \quad (5.6.1)$$

이 식으로부터 다음 관계식(Maxwell relation)이 유도된다.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (5.6.2)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad (5.6.3)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (5.6.4)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (5.6.5)$$

✓ T, S, p , and V 서로 완전 독립이 아니고 열역학 기본관계식(5.6.1)을 만족한다.

✓ 맥스웰 관계식은 모두 동등하다. 하나의 식으로부터 단순히 독립변수만을 변화시켜 다른 식을 유도할 수 있다.

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(p, V)} = 1 \quad : \text{Jacobian determinant}$$

⊙ Maxwell relation에 대한 고찰

✓ 계의 가능상태(혹은 엔트로피)의 수(Ω)를 E 와 V 의 함수로 표현할 수 있다면, 원리적으로, 평형상태에 있는 계의 거시적 거동은 완전히 기술된다.

$$\Omega = \Omega(E, V)$$

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V \quad \text{and} \quad p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E \quad (3.12.5)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E dV = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV$$

✓ 이 식은 기본 관계식(5.6.1)이다.

- 기본관계식 (5.6.1)의 쌍으로 된 두 변수
 (T, S) and (p, V)
 - ✓ (엔트로피와 온도)와 (외부변수와 대응 일반화 힘)
 - ✓ Maxwell relation의 요점 : 이들 두 종류의 량들 간의 교차미분들 사이에 연결
- 부호의 결정

⊙ 열역학 함수

- 몇 가지 열역학 함수와 사용된 독립변수
 - ✓ $dE = TdS - pdV \rightarrow E = E(S, V)$
 - ✓ $dE = TdS - d(pV) + Vdp$
 $d(E + pV) = TdS + Vdp \rightarrow H \equiv H(S, p) \quad H = E + pV$
 - ✓ $dE = TdS - pdV = d(TS) - SdT - pdV$
 $d(E - TS) = -SdT - pdV \rightarrow F = F(T, V) \quad F \equiv E - TS$
 - ✓ $dE = d(TS) - SdT - d(pV) + Vdp$
 $d(E - TS + pV) = -SdT + Vdp \rightarrow G = G(T, p) \quad G \equiv E - TS + pV$

5.7 비열

- 정적비열 : 통계역학적인 계산이 용이
- 정압비열 : 실험(대기압 조건)에 의한 측정이 용이

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (5.7.1)$$

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (5.7.2)$$

- ✓ 이론적으로 계산된 정적비열과 측정된 정압비열을 비교하기 위해서는 이 양들 간의 관계에 대한 지식이 필요하다.

⊙ C_V 와 C_p 간의 일반적 관계

실험적으로 T 와 p 의 조작이 비교적 용이하다. \rightarrow 독립변수를 T 와 p 로 취한다.

$$S = S(T, p)$$

$$dQ = TdS = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp \right]$$

(5.7.2)을 이용하여

$$dQ = TdS = C_p dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp \quad (5.7.4)$$

$\Leftarrow dp = 0$ 이면 정압비열의 식(5.7.2)을 얻는다.

정적비열을 계산하기 위해 독립변수로 T 와 V 를 취한다.

$$\begin{aligned} dQ = TdS &= C_p dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV \right] \\ &= \left[C_p + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right] dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV \end{aligned} \quad (5.7.5)$$

$dV = 0$ 이면 $dQ = C_V dT$ 과, 또 Maxwell relation

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad : \text{Maxwell relation}$$

$$C_V = C_p + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (5.7.6)$$

$$= C_p - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

부피팽창계수

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad : \text{부피 팽창계수}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = -V\alpha \quad (5.7.9)$$

- ✓ $(\partial p / \partial T)_V$: 일정한 부피 하에서 온도의 변화에 따른 압력의 변화. 쉽게 결정되지 않는다.
- ✓ 고체나 액체의 경우 작은 온도의 상승에도 부피를 일정하게 유지하기 위해서는 엄청난 압력의 증가가 초래된다.
- ✓ 부피를 일정하게 유지하는 것보다 온도와 압력의 조작이 쉽다.

부피의 조작 → 온도와 압력의 조작

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp$$

$dV=0$ 의 조건에서 dp/dT

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = \frac{\alpha}{k} \quad (5.7.12)$$

$$k \equiv - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad : \text{등온 압축률}$$

(5.7.9)와 (5.7.12)를 (5.7.6)에 대입하면

$$C_V = C_p + T(-V\alpha) \left(\frac{\alpha}{k} \right) \quad \text{혹은}$$

$$C_p - C_V = VT \frac{\alpha^2}{k} \quad (5.7.13)$$

- ✓ α, k, C_p 를 측정에 의해 구하거나 상태방정식으로부터 구할 수 있다.
- ✓ 식(5.7.13)에 의해 C_V 을 구한다.

[보기] 이상기체

$$pV = \nu RT$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\nu RT}{p} \right) = \frac{1}{T}$$

$$k = - \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\nu RT}{p} \right) = \frac{\nu RT}{Vp^2} = \frac{1}{p}$$

$$\therefore C_p - C_V = T \cdot V \cdot \frac{1}{T^2} \cdot p = \frac{pV}{T} = \nu R$$

⊙ 절대 '0'도 근처의 성질

$T \rightarrow 0$ 이면 $S \rightarrow S_0$: S_0 는 계의 변수와 무관한 상수

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \rightarrow 0$$

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \rightarrow 0$$

S_0 는 T 뿐만 아니라 p , V 에 대해서도 상수이므로

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = -V\alpha \rightarrow 0, \quad \text{즉 } \alpha \rightarrow 0$$

한편 $k = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ 는 S 와 무관하므로 $T \rightarrow 0$ 이더라도 k 는 유한한 값

$$C_p - C_V = VT \frac{\alpha^2}{k} \rightarrow 0 \text{ as } T \rightarrow 0$$

▪ 이상기체에서는 $C_p - C_V = \nu R$ 로 일정하므로 위의 결과와 모순?

✓ $T \rightarrow 0$ 일 때 이상기체의 가정의 성립여부?

✓ $T \rightarrow 0$ 일 때 양자역학적 효과가 중요

✓ $T \rightarrow 0$ 일 때 $pV = \nu RT$ 의 성립여부?

5.8 엔트로피와 내부에너지

T, V : 계의 독립변수

$$S = S(T, V)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} C_V$$

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

$$\rightarrow dS = \frac{1}{T} C_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \quad (5.8.4)$$

$C_V, \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$: 상태방정식을 알면 계산 가능. 어떻게?

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T &= \left[\frac{\partial}{\partial V} T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right]_T = T \frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial S}{\partial T} \\ &= T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \\ &= T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V \end{aligned}$$

따라서

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V \quad (5.8.5)$$

✓ $p = p(T, V)$, 즉 상태방정식을 알면 우변 결정

⊙ 엔트로피의 계산

✓ 계의 모든 열역학적 성질은 엔트로피에서 계산될 수 있다.

✓ 엔트로피는 어떤 실험을 통해서 계산될 수 있는가?

→ (1) C_V 와 (2) 상태방정식

1. 상태방정식으로부터 (5.8.5)를 이용하여 $(\partial C_V / \partial V)_T$ 을 구하고

2. 이를 이용하여 $C_V(T, V)$ 을 계산하고

$$C_V(T, V) = C_V(T, V_1) + \int_{V_1}^V \left(\frac{\partial C_V(T, V')}{\partial V} \right)_T dV'$$

3. (5.8.4)를 이용하여 $S(T, V) - S(T_0, V_0)$ 를 구한다.

$$\begin{aligned} S(T, V) - S(T_0, V_0) &= [S(T, V) - S(T_0, V)] + [S(T_0, V) - S(T_0, V_0)] \\ &= \int_{T_0}^T \frac{C_V(T', V)}{T'} dT' + \int_{V_0}^V \left(\frac{\partial p(T_0, V')}{\partial T} \right)_V dV' \end{aligned}$$

✓ 부피를 변화시킨 후 온도를 변화시켰다.

✓ 온도를 먼저 변화시키고 다음에 부피를 변화시켜도 마찬가지.

☞ 엔트로피는 처음과 나중의 상태에 의해서만 결정되므로 (=상태변수) 동일

$$\begin{aligned} S(T, V) - S(T_0, V_0) &= [S(T, V) - S(T, V_0)] + [S(T, V_0) - S(T_0, V_0)] \\ &= \int_{V_0}^V \left(\frac{\partial p(T, V')}{\partial T} \right)_V dV' + \int_{T_0}^T \frac{C_V(T', V_0)}{T'} dT' \end{aligned}$$

⊙ 내부에너지의 계산

$$dE = TdS - pdV$$

$$dS = \frac{1}{T} C_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \quad (5.8.4)$$

$$dE = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV \quad (5.8.10)$$

✓ 엔트로피와 마찬가지로 C_V 와 $p(T, V)$ 를 알면 E 를 결정

✓ 이 식에서는 내부에너지의 변화(표준상태로부터의 변화)가 계산된다.

$E(T, V)$ 는 상태변수이므로

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV$$

(5.8.10)과 비교하여

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = C_V \quad (5.8.11)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (5.8.12)$$

[보기] van der Waals gas

✓ 기체분자 간 상호작용을 고려한 상태방정식

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

$v \equiv V/\nu$: molar volume

✓ a/v^2 : 먼 거리 인력의 영향. 압력의 감소효과

✓ b : 근거리 척력의 영향. 분자자신의 점유부피, 압력의 증가효과

✓ $a = b = 0$ 이면 $pv = RT \rightarrow$ 이상기체 상태방정식

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (5.8.14)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b}$$

(5.8.12)는

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p = \frac{RT}{v-b} - p$$

에 (5.8.14)를 대입하여

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial v}\right)_T = \frac{a}{v^2}$$

✓ $a = 0$ 이면 내부에너지는 부피에 무관(이상기체)

✓ 상호작용이 있으면 내부에너지는 부피에 따라 변화, (5.8.5)로부터

$$\left(\frac{\partial c_V}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = T\left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_v\left(\frac{R}{v-b}\right) = 0$$

✓ $c_V = c_V(T)$: mole 체적에 무관

(5.8.10)은

$$d\epsilon = c_V(T)dT + \frac{a}{v^2} dv$$

$$\Delta\epsilon = \epsilon(T, v) - \epsilon(T_0, v_0) = \int_{T_0}^T c_V(T')dT' - a\left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v_0}\right)$$

$$\epsilon(T, v) = \int_{T_0}^T c_V(T')dT' - \frac{a}{v} + \text{constant} \quad (5.8.19)$$

c_V 가 온도에 무관하면

$$\epsilon(T, v) = c_V T - \frac{a}{v} + \text{constant} \quad (5.8.20)$$

✓ 체적이 증가하면 내부에너지가 증가한다. \rightarrow 분자간 거리가 멀어지면 인력에 의한 위치에너지는 증가한다.

▪ 엔트로피의 계산

$$ds = \frac{c_V(T)}{T}dT + \frac{R}{v-b}dv$$

✓ c_V 는 부피와 무관

✓ $\frac{R}{v-b}$ 는 온도와 무관

$$s(T, v) - s(T_0, v_0) = \int_{T_0}^T \frac{c_V(T')dT'}{T'} + R \ln\left(\frac{v-b}{v_0-b}\right) \quad (5.8.22)$$

c_V 가 상수이면

$$s(T, v) = c_V \ln T + R \ln(v-b) + \text{constant} \quad (5.8.23)$$

5.9 기체의 자유팽창

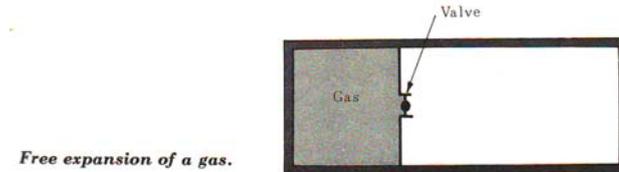
밸브가 열리면 기체는 진공 중으로 팽창. 기체는 힘을 받지 않고 자유롭게 팽창

⊙ 단열계이면

$$Q = 0$$

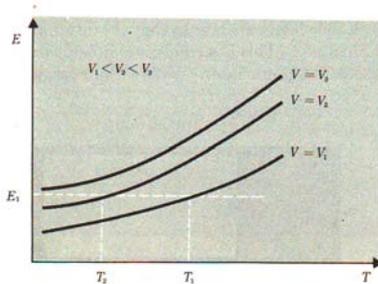
$$W = 0$$

$$\Delta E = 0 \quad E(T_1, V_1) = E(T_2, V_2)$$

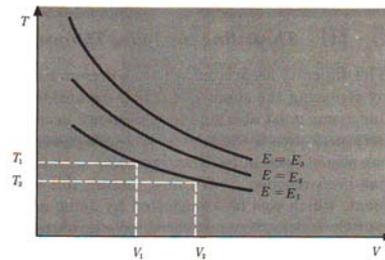


$E = E(T, V)$: 일반적으로 내부에너지는 온도와 부피의 함수

▪ ET - graph



▪ TV - graph



[보기] 이상기체

$$E = E(T) \quad \therefore E(T_1) = E(T_2)$$

✓ 이상기체의 자유팽창에서 온도는 불변

[보기] van der Waals gas

$$\epsilon(T, v) = c_V T - \frac{a}{v} + \text{constant}$$

$$\epsilon(T_1, v_1) = \epsilon(T_2, v_2) \quad \text{이므로} \quad (5.8.19) \text{로부터}$$

$$\int_{T_0}^{T_2} c_V(T') dT' - \frac{a}{v_2} = \int_{T_0}^{T_1} c_V(T') dT' - \frac{a}{v_1}$$

$$\text{or} \quad \int_{T_1}^{T_2} c_V(T') dT' = a \left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1} \right)$$

좁은 온도 영역 $T_1 < T' < T_2$ 에서 c_V 의 변화는 무시할 수 있으므로

$$c_V(T_2 - T_1) = a \left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1} \right)$$

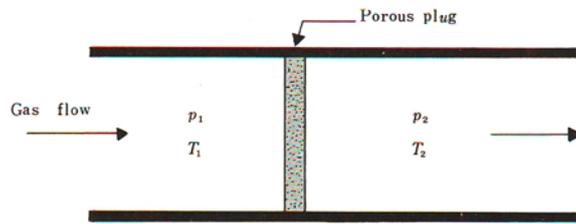
$$\text{or} \quad T_2 - T_1 = - \frac{a}{c_V} \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right)$$

$v_2 > v_1$ 이면 (팽창)

$$T_2 - T_1 < 0$$

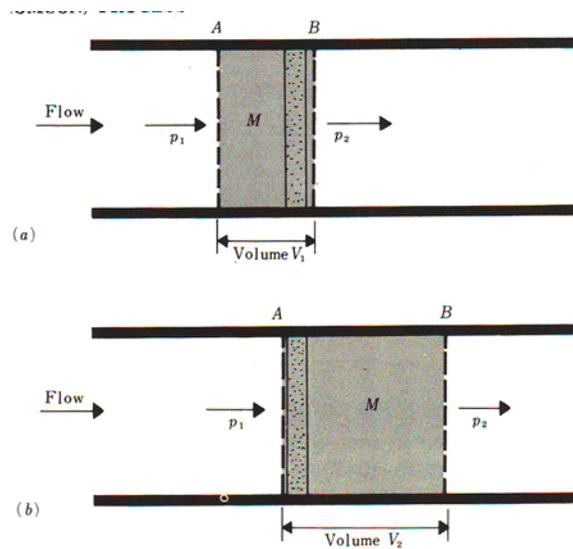
✓ 자유팽창에 의해 온도 감소

5.10 Joule-Thomson 과정(감속과정)



계의 상태변수는 다공성 마개를 통과한 후 어떻게 변화할 것인가?

- 공기의 일정부분을 관찰



내부에너지의 변화 $\Delta E = E_2 - E_1 = E(T_2, p_2) - E(T_1, p_1)$

기체가 한 일 $W = p_2 V_2 - p_1 V_1$

단열관에서 발생 $Q = 0$

$$\Delta E + W = 0 = E_2 - E_1 + p_2 V_2 - p_1 V_1$$

$$\therefore E_1 + p_1 V_1 = E_2 + p_2 V_2$$

$H = E + pV$: enthalpy

- 엔탈피 : JT-과정에서 보존되는 양

$$H(T_1, p_1) = H(T_2, p_2) \quad (5.10.7)$$

- 식(5.10.7)은 자유팽창에서 $E(T_1, V_1) = E(T_2, V_2)$ 와 유사

- 이상기체

$$H = H(T, p)$$

$$H = E + pV = E(T) + \nu RT \quad : \quad T \text{만의 함수}$$

$$\rightarrow H(T_1) = H(T_2) \quad \therefore T_1 = T_2$$

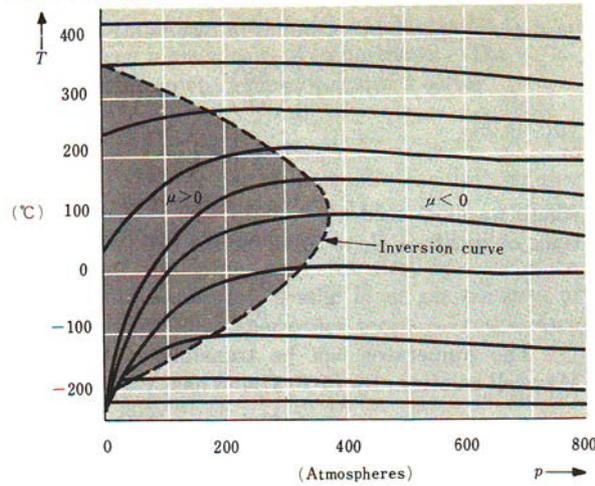
- JT과정에서 이상기체의 온도는 일정

- Joule-Thomson 계수

$H(T, p)$ 로부터 T 와 p 의 변화를 알 수 있다.

$H(T_1, p_1) = H(T_2, p_2)$ 로부터 결정가능

※ $H(T, p)$ 의 등 곡선



※ 점선 : $\mu = 0$ 인 점을 이은 선(inversion curve)

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H : \text{Joule-Thomson 계수}$$

✓ JT 과정에서 압력에 대한 온도의 변화율

$\mu > 0$: 온도 증가

$\mu = 0$: $T = T(p)$ 가 최대인 점. 온도불변

$\mu < 0$: 온도 감소

⊙ μ 의 형태

$$dE = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$H = \text{const.} \quad \text{i.e.} \quad dH = 0$$

$$0 = TdS + Vdp$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp = \frac{C_p}{T} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp$$

$$dH = C_p dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V \right] dp = 0$$

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V}{C_p}$$

Maxwell relation에 의해

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

$$\therefore \mu = \frac{V}{C_p} (T\alpha - 1)$$

✓ V, C_p 가 크기변수이므로 μ 는 세기변수

✓ 이상기체 : $\alpha = \frac{1}{T}$ 이므로 $\mu = 0 \rightarrow$ 압력이 변해도 온도는 일정

✓ $\mu > 0$ if $\alpha > T^{-1}$ $\mu < 0$ if $\alpha < T^{-1}$

⊙ JT 과정의 응용

- ✓ 기체의 액화에 이용
- ✓ 온도를 낮추기 위해서는 $\mu > 0$ 인 영역에서 과정이 이루어져야 함
- ✓ $T_1 < T_{max}$ 일때 JT의 과정을 통해 기체의 냉각이 일어난다.

※ Inversion curve의 온도(K)

| | |
|----------------|-----|
| He | 34 |
| O ₂ | 202 |
| N ₂ | 625 |

5.11 열기관

- 외부에서 어떤 계에 역학적인 일을 하고 그 계로부터 열(q)을 뽑아내는 것은 언제나 가능 (보기) 수차를 이용한 물 데우기. 저항에 의한 발열 등

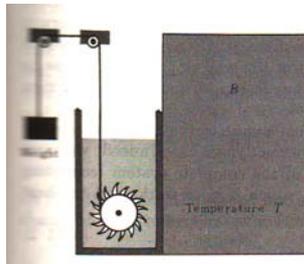


Fig. 5.11.2

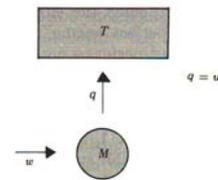


Fig. 5.11.1

- 역학적인 일은 100% 열로 변환된다.
- 질문 : 반대로 열을 이용하여 역학적인 일을 하는 것은 가능한가? 가능하다면 얼마나 가능한가?
- 질문의 변형 : 매우 많은 자유도를 갖는 에너지가 임의로 분포해 있는 열저장체로부터 열을 받아 외부 장치의 단 하나의 자유도(외부변수)를 갖는 에너지로 변환할 수 있는 범위는 어디까지인가?

⊙ 열기관

고온의 열원으로부터 열을 흡수하여 일부를 역학적 일로 변환하고 나머지 일부를 저온 열원으로 내 보내는 장치

- ✓ 열기관은 몇 단계의 cycle로 이루어진다.
- ✓ 열기관이 한 일은 외부 계의 외부변수 하나만을 변화시키며 다른 변수는 일정

♣완전 열기관

한 cycle동안 열원으로부터 받은 열 에너지를 외부에 다른 영향을 남기지 않고 전부 역학적 일로 변환시키는 열기관

- 완전열기관은 가능한가?

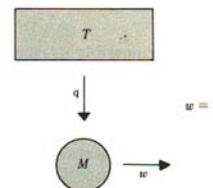


Fig. 5.11.3 A perfect engine.

✓ Fig. 5.11.2의 역과정이 가능한가? → 원리적으로는 가능하나 통계역학적인 관점에서 거의 불가능하다.

✓ 열역학 제2법칙을 위배한다.

한 cycle후의 열기관의 엔트로피의 변화는 없다.

열원의 엔트로피의 변화

$$\Delta S = \frac{-q}{T_1} < 0 : \text{엔트로피의 감소}$$

☞ 더 낮은 확률의 상태로 진행하는 셈

▪ 열역학 제2법칙에 대한 Kelvin의 표현 : 완전 열기관은 제작 불가능하다.

⊙ 실현가능 열기관

제2의 열원($T_2 < T_1$)으로 일부의 열을 배출함으로써 열역학 제2법칙을 위배 하지 않게 한다.

$$q_1 = W + q_2 \quad (5.11.5)$$

총 엔트로피의 변화는 증가해야 하므로

$$\Delta S = \frac{(-q_1)}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} \geq 0 \quad (5.11.6)$$

$$\frac{-q_1}{T_1} + \frac{q_1 - W}{T_2} \geq 0$$

$$\frac{W}{T_2} \leq q_1 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\eta \equiv \frac{W}{q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (5.11.7)$$

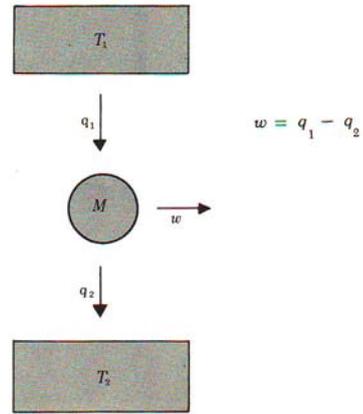


Fig. 5.11.4 A real engine

▪ 열기관(real engine)의 효율

$$\eta \equiv \frac{W}{q_1} = \frac{q_1 - q_2}{q_1} < 1 \quad (5.11.8)$$

▪ 두 열원 사이에서 준정적 과정으로 운행되는 열기관의 효율

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (5.11.9)$$

✓ 두 열원 사이에서 준정적으로 운행되는 모든 열기관의 효율은 같다.

✓ 이들 열기관의 효율이 같지 않다면, 더 높은 효율의 준정적 열기관(가역기관)을 냉동기로 작동시켜 두 열기관을 조합하면 완전 열기관이 가능하게 되기 때문이다.

⊙ 카르노 엔진(Carnt engine)

4개의 준정적 과정으로 한 사이클을 이루는 이상적인 엔진

1. $a \rightarrow b$: 단열압축, $x_a \rightarrow x_b$ $T_2 \rightarrow T_1$, 온도의 상승
 2. $b \rightarrow c$: 등온팽창, $x_b \rightarrow x_c$ $T_1 = \text{const.}$, 열원으로부터 열 흡수
 3. $c \rightarrow d$: 단열팽창, $x_c \rightarrow x_d$ $T_1 \rightarrow T_2$, 온도의 하강
 4. $d \rightarrow a$: 등온압축, $x_d \rightarrow x_a$ $T_2 = \text{const.}$, 열원으로 열 방출
- ✓ 한 사이클 동안 4 과정을 거친 후 원래의 상태로 돌아온다.

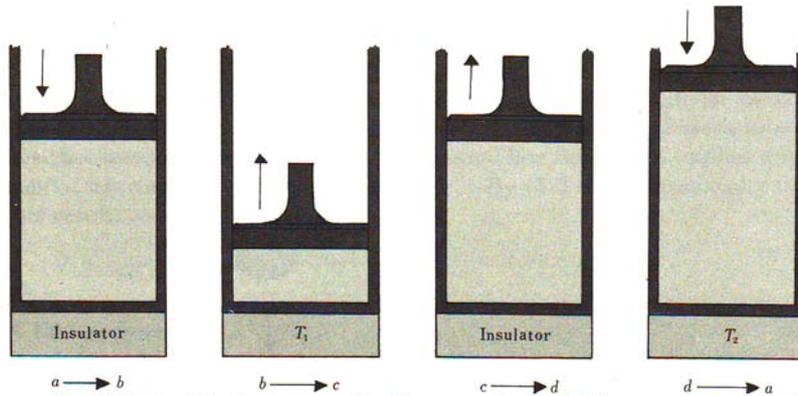
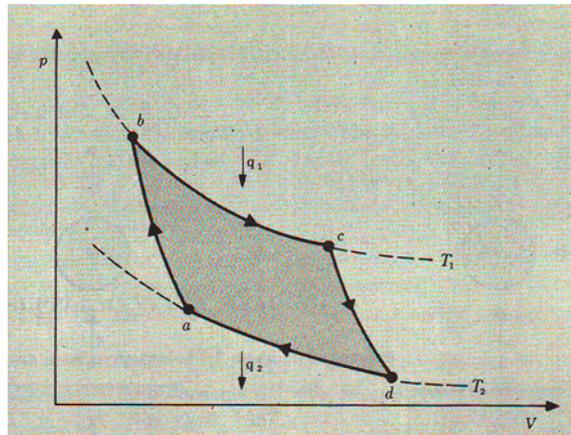


Fig. 5·11·5 The four steps of a Carnot cycle in which a gas is used as the working substance. The external parameter x is the volume V of the gas.



$$W = \int_a^b p dV + \int_b^c p dV + \int_c^d p dV + \int_d^a p dV$$

열기관(heat engine) ※일반물리학※

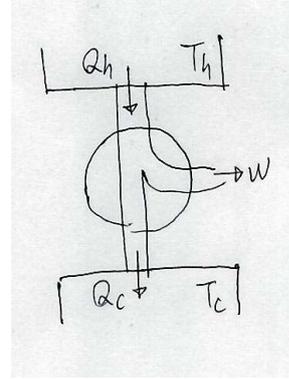
- 열을 역학적 일로 바꾸는 장치
- (한 순환과정에서) 고온 열원으로부터 열을 받아 그 일부를 저온 열원으로 내보내면서 (일부를) 역학적 일로 바꾸는 장치

순환과정

$$\Delta U = Q - W = 0 : \text{열역학 제1법칙}$$

$Q = Q_h - Q_c$: 1 순환과정동안 계에
유입된 알짜 열

$W = Q_h - Q_c$: 계가 1 순환과정동안
외부에 한 알짜일



열기관의 효율

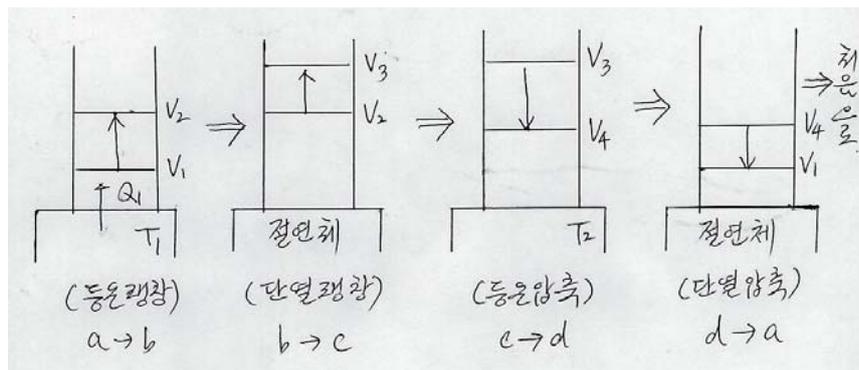
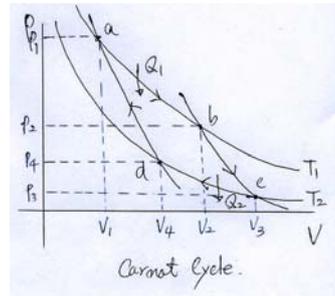
$$e = \frac{W}{Q_h} : \text{열기관의 효율}$$

$$e = \frac{W}{Q_h} = \frac{Q_h - Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{Q_c}{Q_h}$$

Carnot Engine

Carnot cycle ; Sadi Carnot(1824)

- 두 등온과정과 두 단열과정으로 운행되는 이상적인 열기관
- 단일조성의 균일한 작용물질로 운행(이상기체)



| 과 정 | 부 피 | 온 도 | 열 | P-V 관계 |
|-----|--------------------------|--------------------------|-----------------|--|
| a→b | $V_1 \rightarrow V_2$ 팽창 | T_1 일정 | $Q_1 > 0$ 유입 | $P_1 V_1 = P_2 V_2$ 등온팽창 |
| b→c | $V_2 \rightarrow V_3$ 팽창 | $T_1 \rightarrow T_2$ 하강 | $Q = 0$ 단열 | $P_2 V_2^\gamma = P_3 V_3^\gamma$ 단열팽창 |
| c→d | $V_3 \rightarrow V_4$ 압축 | T_2 일정 | $-(Q_2) < 0$ 유출 | $P_3 V_3 = P_4 V_4$ 등온압축 |
| d→a | $V_4 \rightarrow V_1$ 압축 | $T_2 \rightarrow T_1$ 상승 | $Q = 0$ 단열 | $P_4 V_4^\gamma = P_1 V_1^\gamma$ 단열압축 |

cycle 동안 내부에너지의 변화는 없으므로

$$W = Q_1 - Q_2$$

유출되는 열(Q_2)을 (+)로 취하였다. $Q_2 > 0$

등온과정 : $a \rightarrow b, c \rightarrow d$

$$\Delta U = 0, \quad dQ = dU + PdV = PdV$$

$$Q_1 = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT_1}{V} dV = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\star 1)$$

$$Q_2 = nRT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} \quad (\star 2)$$

$$\left(\int_{V_3}^{V_4} PdV = nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = -Q_2 \quad ; \quad \text{열의 유출} \right)$$

♣ 열 출입을 일반적으로 기술하면, 등온팽창과정에서 열은 계로부터 외부로 빠져나가므로 음(-)의 값($Q < 0$)을 가져야 하나, 출입하는 열의 절대값을 Q_2 로 표시하니 $Q = -Q_2 < 0$ 이고 $W = Q_1 - Q_2$ 가 된다.

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad \text{and} \quad P_3 V_3 = P_4 V_4 \quad ; \quad \text{등온과정} \quad (\star 3)$$

$$P_2 V_2^\gamma = P_3 V_3^\gamma \quad \text{and} \quad P_4 V_4^\gamma = P_1 V_1^\gamma \quad ; \quad \text{단열과정} \quad (\star 4)$$

($\star 3$) ($\star 4$)식의 좌변과 우변을 각각 곱하면

$$P_1 P_2 P_3 P_4 V_1 V_2^\gamma V_3 V_4^\gamma = P_1 P_2 P_3 P_4 V_1^\gamma V_2 V_3^\gamma V_4$$

$P_1 P_2 P_3 P_4$ 를 소거하고 정리하면

$$\frac{V_1 V_2^\gamma}{V_1^\gamma V_2} = \frac{V_3 V_4}{V_3^\gamma V_4^\gamma} \rightarrow \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_3}{V_4} \right)^{\gamma-1} \Rightarrow \left(\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \right)$$

1 cycle 동안 외부에 한 일을 계산하면

$$\begin{aligned} W = Q_1 - Q_2 &= nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - nRT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} \\ &= nR(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

이제 Carnot 기관의 열효율을 계산한다.

$$e = \frac{W}{Q_1} = \frac{nR \ln \frac{V_2}{V_1} (T_1 - T_2)}{nR \ln \frac{V_2}{V_1} T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

즉

$$e = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad ; \quad \text{Carnot 기관의 효율}$$

♣ Carnot 기관의 열효율은, 그 사이에서 동작되는 열원의 절대온도에만 관계한다.

♣ 두 열원사이에서 가동되는 임의의 가역기관의 열효율은 작업물질과 무관하고, 두 열원의 절대온도에만 관계한다.

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad \text{or} \quad \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

열역학적 온도 척도

두 온도의 열원 사이에서 동작되는 Carnot 기관에 의해서 흡수 및 방출되는 열의 비로 온도 척도의 비로 취한다.

Carnot 정리

정해진 두 열원 사이에서 작동되는 어떠한 열기관도 이들 두 열원 사이에서 작동되는 가역기관보다 더 큰 효율을 가질 수 없다.

- ♣ 두 동일한 열원 사이에서 작동되는 모든 가역기관은 작업물질에 상관없이 같은 효율을 가진다
- ♣ 주어진 두 열원 사이에서 작동되는 어떠한 냉동기도 동일한 가역 냉동기보다 더 큰 작동계수를 가질 수 없다.

일반물리학 끝

5.12 냉동기

$$\mathcal{W} + q_2 = q_1$$

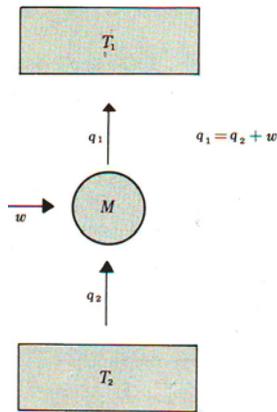


Fig. 5·12·1 A real refrigerator.

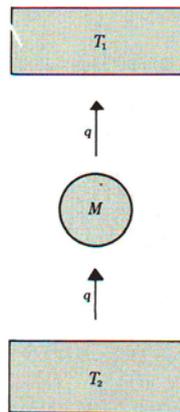


Fig. 5·12·2 A perfect refrigerator.

- 열역학 제2법칙의 Clausius의 표현 : 완전 냉동기는 제작 불가능하다.

$$\Delta S = \frac{q}{T_1} + \frac{(-q)}{T_2} \geq 0$$

or $q \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \geq 0$

$$q_2 = q_1 - \mathcal{W}$$

$$\Delta S = \frac{q_1}{T_1} + \frac{(-q_2)}{T_2} \geq 0$$

$$\frac{q_2}{q_1} \leq \frac{T_2}{T_1}$$