

## Chapter 20.

### 엔트로피와 열역학 제 2법칙

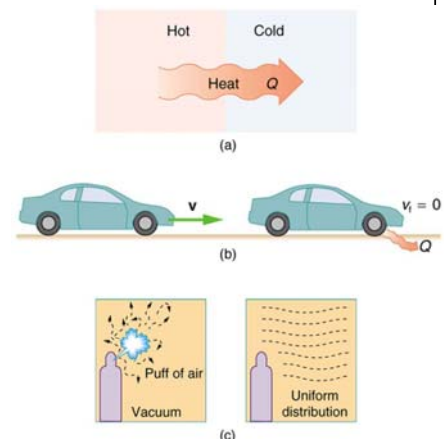
Physics 1 1

### 비가역 과정

- 열역학 1법칙 (에너지 보존법칙): 계의 내부에너지는 열이나 일에 의해서 변할 수 있다
  - ✓ 열: 분자들의 랜덤운동의 에너지가 한 계에서 다른 계로 전달된 에너지
  - ✓ 일: 계는 외부에 일을 해서 외부의 무질서한 상태 → 정돈된 상태

- 자연현상은 왜 한 방향으로만 일어나는가? (one-way process)

- ❖ 열 흐름: 항상 뜨거운 물체에서 차가운 물체로만 열이 전달됨
  - 차가운 물체에서 뜨거운 물체로 자발적으로 열이 전달되지 않음
- ❖ 마찰 면에서 운동: 마찰 면에서 미끄러지는 물체는 결국에는 정지한다
  - 정지한 물체에 열이 자발적으로 흡수되어 다시 움직이게 되지 않음
- ❖ 확산현상: 물에 떨어뜨린 잉크의 확산.
  - 흩어진 잉크는 다시 한 지점으로 모이지 않음.



- 한 방향으로만 일어나는 자연현상 : 비가역과정 (irreversible process)

Physics 1 2

## 열역학 제 2법칙

- 열은 높은 온도에서 낮은 온도를 **자발적**으로 흐르지만 낮은 온도에서 높은 온도로 **자발적**으로 흐르지 않음
  - ❖ 같은 양의 열이 낮은 온도에서 높은 온도로 흘러도 에너지 보존법칙에 위배되지 않는데?
- 운동에너지는 열에너지로 **100%** 전환이 가능하지만, 열에너지는 운동에너지로 **100%**로 전환이 되지 않음.
  - ❖ 열도 에너지의 일종인데 왜 불가능한가?
- 1850년 R.J. Clausius가 열역학 제 2법칙을 제안
  - ❖ 열이 높은 온도에서 낮은 온도로만 흘러가는 것을 기존의 물리법칙으로 설명하려고 하지 말고 새로운 법칙으로 정함

❖ 열역학 제 2법칙 (Clausius) : 열은 고온에서 저온으로 자발적으로 흐르지만 저온에서 고온으로 자발적으로 흐르지 않는다

Physics 1 3

## Entropy

- 1865년 Clausius는 열역학 제 2법칙을 포괄적으로 설명하기 위해서 **엔트로피(S)**라는 계의 상태를 나타낸 물리량(상태변수)을 제안
  - ❖ 엔트로피의 변화( $\Delta S$ )가 비가역과정의 방향을 결정하도록
  - ❖ 엔트로피는 에너지와 달리 보존법칙을 따르지 않음.

### Entropy 가설

닫힌계(closed system)에서 비가역과정이 일어나면 엔트로피는 항상 증가한다.

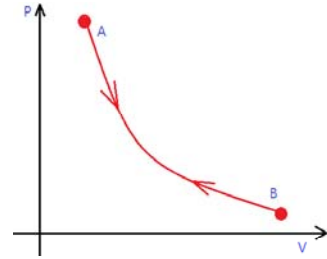
$$\Delta S_{\text{비가역}} > 0$$

- ❖ 닫힌 계(closed system)? 외부와 열의 교환이 차단된 계로 역학적 일의 교환은 있을 수 있다 (역학적 일의 교환은 계의 엔트로피의 변화를 초래하지 않는다)

Physics 1 4

## 가역과정 과 비가역과정

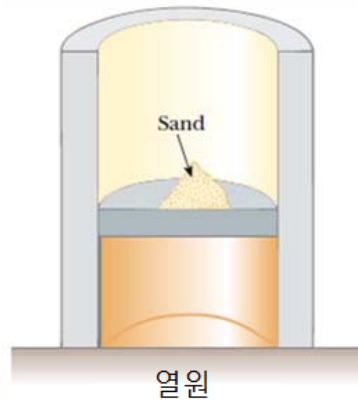
- 계가 **가역과정(reversible process)**을 거치는 경우:  
계의 상태변화는 PV-상태도에서 곡선으로  
표현되고, 곡선의 역방향으로 움직여서 처음 상태에  
다시 도달할 수 있다.



✓자연계의 모든 물리적 과정은  
비가역적이다.



✓어떤 물리 process는 가역과정으로  
근사를 할 수 있다



열원과 접촉하고 있는  
기체를 담고 있는  
실린더에 매우 작은  
모래알을 하나씩 추가하는  
방식으로 압축을 하면 이  
과정에서 기체는 온도의  
변화 없이 압축을 할 수  
있고(등온압축), 모래를  
한 알씩 들어내면 기체는  
원래의 상태로 되돌릴 수  
있으므로 **가역적**이다.

Physics 1 5

## Entropy 변화는 어떻게 계산하는가?

- ❖ Entropy는 직접적인 방법으로 측정할 수 없다: 계산을 해야 한다.
- ❖ **Clausius**: 계의 온도( $T$ ), 계에 출입하는 열( $dQ$ )을 알면 됨:  $dS = dQ / T$
- ❖ **Boltzmann**: 계를 구성하는 분자가 가질 수 있는 가능한 미시적인  
물리상태의 개수( $W$ )를 계산하면 된다 얻을 수 있다:  $S = k_B \log(W)$

### • Entropy 의 계산: *R.J.Clausius*

계가  $PV$ -상태도 한 점( $i$ )에서 다른 점( $f$ )로  
변하는 경로를 알 수 있으면  $\Leftrightarrow$  가역적

$$\Delta S = S_f - S_i \equiv \int_i^f \frac{dQ}{T} \quad (\text{경로적분})$$

단위:  $[S] = J/K$ ,  $T = \text{absolute temperature}$

Physics 1 7

## 가역과정에서 $\Delta S$ 는?

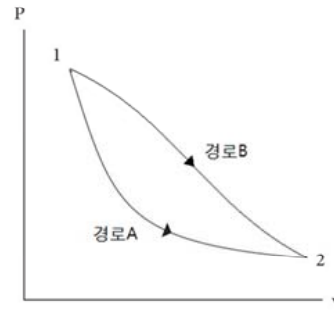
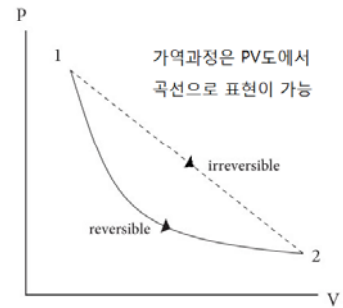
- 가역과정: 상태도에서 계의 변화경로를 그릴 수 있음  
→  $Q$ 를  $T$ 의 함수로 표현가능 (또는 역함수도)

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

엔트로피는 상태변수이기  
때문에 엔트로피 변화는 처음과  
최종상태에만 의존하고  
중간경로에 무관하다

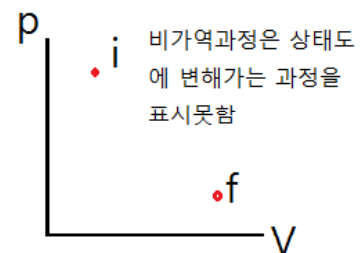
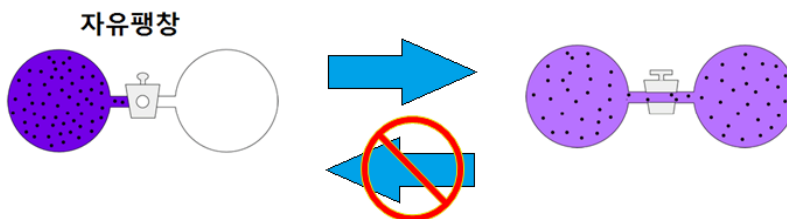
$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{\text{경로 A}} \frac{dQ}{T} = \int_{\text{경로 B}} \frac{dQ}{T}$$

열( $Q$ )과 일( $W$ )은 경로에 의존한다.



Physics 1 8

## 비가역 과정에서 $\Delta S$ 를 어떻게 계산하는가?



- 비가역과정은 상태도에서 경로로 표현 안됨
  - 예: 자유팽창하는 기체의 압력은 국소적으로는 정의되지만 기체 압력(부피, 온도,...)등은 평형상태일 때를 의미하므로 팽창하는 과정에서 압력은 정의할 수 없다.
  - 비가역과정은 상태도에서 변화과정 ( $i \rightarrow f$ )을 곡선으로 표현할 수 없음  
→ entropy 정의식에서 적분을 수행할 수 없으므로 계산할 수 없다.
  - 그러나 entropy가 상태변수이므로  $\Delta S$ 가 중간과정에 무관하고 처음과 나중의 상태에만 의존하는 성질을 이용하면 비가역과정에서 엔트로피 변화를 구할 수 있음.

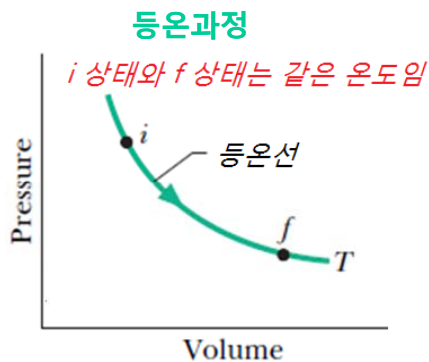
Physics 1 9

## 자유팽창에서 엔트로피 변화는?

1. 자유팽창에서 엔트로피 변화를 계산하려면 자유팽창과 동일한 처음-나중 상태를 갖는 가역과정을 찾아야 한다.
2. 자유팽창과 같은 처음/나중 상태인 가역과정은?
3. 자유팽창:  $\Delta E_{\text{int}}=0 \rightarrow T = \text{일정} \rightarrow$  등온과정을 이용!

For the same initial and final states

$$\Delta S_{\text{자유팽창}} = \Delta S_{\text{등온팽창}}$$



- 등온과정에서  $\Delta S = ?$

$$\Delta S_{\text{등온과정}} = \int_i^f \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_i^f dQ \quad (T = \text{일정})$$

$$\longrightarrow \Delta S_{\text{등온}} = \frac{Q_{\text{등온}}}{T}$$

; 출입한 열을 재면 알 수 있다

Physics 1 10

## 자유팽창에서 엔트로피: 등온팽창 이용

- 등온팽창에서 열은?:

등온과정:  $E_{\text{int}} = 0 \Rightarrow Q = W$  (1법칙)

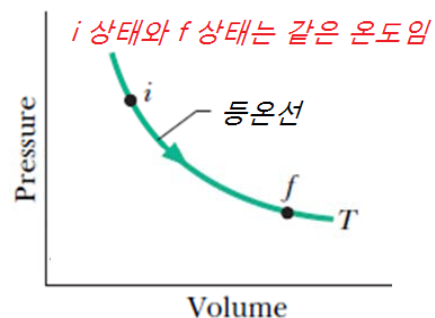
$\Rightarrow$  일을 계산하면 출입한 열을 알 수 있음!

$$Q_{\text{등온}} = W_{\text{등온}} = \int_{V_i}^{V_f} PdV = \underbrace{nRT}_{PV=nRT} \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{등온팽창}} = \frac{Q_{\text{등온}}}{T} = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

- 동일한 처음-나중 상태를 갖는 자유팽창의 엔트로피 변화

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{자유팽창}} = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$



[e.g.] 1mol의 질소기체:

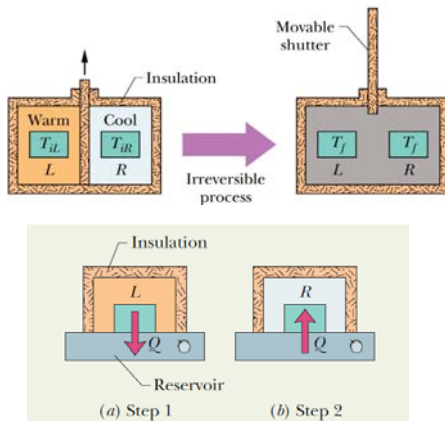
$V \rightarrow 2V$  로 자유팽창

$$\Delta S_{\text{자유팽창}} = nR \ln \frac{2V}{V}$$

$$= (1 \text{ mol})(8.31 \text{ J/mol.K}) \ln 2 \\ = 5.76 \text{ J/K}$$

Physics 1 11

## 열접촉(비가역과정)에서 엔트로피 변화



❖ Q. 다른 온도의 동일한 구리덩어리를 열접촉시켜 평형상태에 도달하였다. 엔트로피 변화는? (외부와 단열됨)

Q: 동일한 처음-나중상태를 갖는 가역과정은?

A: 더운물체를 열저장고와 접촉시킨 후 가역적으로 온도를 내려면서 열을 빼앗음. 찬물체와 접촉한 열저장고를 통해서 가역적으로 빼앗은 만큼 열을 전달함.

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

열평형 온도( $T_f$ ):  $mc(T_{iL} - T_f) = mc(T_f - T_{iR})$

$$\rightarrow T_f = \frac{T_{iL} + T_{iR}}{2} \geq \sqrt{T_{iL} T_{iR}}$$

$$\bullet \Delta S = mc \ln \frac{T_f^2}{T_{iL} T_{iR}} \geq 0$$

if  $T_{iL} \neq T_{iR} \rightarrow$  비가역과정임

결코 열이 자발적으로 뜨거운 쪽과 차가운 쪽으로 나누어지지 않음!

• 비열 정의 이용  $\Rightarrow dQ$  를 온도변화  $dT$  로 쓸 수 있음:  $dQ = mcdT$ ,  $c$  = 구리비열

$$\bullet \Delta S_L = \int_i^f \frac{dQ}{T} = \int_i^f \frac{mcdT}{T} = mc \ln \frac{T_f}{T_{iL}} < 0$$

$$\bullet \Delta S_R = \int_i^f \frac{dQ}{T} = \int_i^f \frac{mcdT}{T} = mc \ln \frac{T_f}{T_{iR}} > 0$$

## 이상기체의 $\Delta S$ 계산은?

• 이상기체가 가역과정을 거칠 때  $\Delta S = ?$

1- 법칙:  $dQ = dE_{\text{int}} + dW$   
 내부에너지 표현:  $dE_{\text{int}} = nC_V dT \Rightarrow$  이용  
 상태방정식:  $PV = nRT$



$$\bullet dQ = nC_V dT + \frac{nRT}{V} dV$$

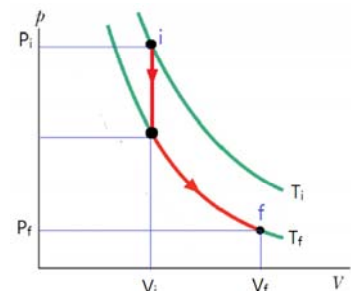
$$\Rightarrow \frac{dQ}{T} = nC_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

•  $T$  와  $V$  는 서로 독립적인 변수가 아님. 그러나  $\int \frac{dQ}{T}$  값이 처음과 나중상태를 잇는 중간경로에 무관하므로 어떤 경로를 선택해도 OK

• 그림의  $i \rightarrow f$  를 잇는 붉은 경로를 따르도록 하면:

등적과정 ( $T_i \rightarrow T_f, V = V_i = \text{일정}$ )  $\Rightarrow$

등온과정 ( $T = T_f = \text{일정}, V_i \rightarrow V_f$ )



$$\Rightarrow \int_i^f \frac{dQ}{T} = nC_V \underbrace{\int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T}}_{\text{등적과정}} + nR \underbrace{\int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}}_{\text{등온과정}}$$

$$\therefore \Delta S = nC_V \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i} \text{ : 이상기체}$$

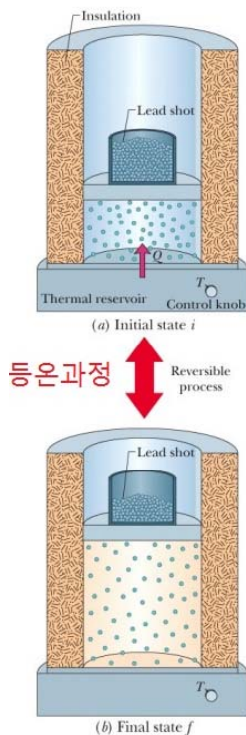
## 이상기체의 엔트로피 변화

이상기체의 상태변화:  $(T_i, V_i) \longrightarrow (T_f, V_f)$

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

(ex) 이상기체의 부피가 두배 증가 할 때	$\frac{V_f}{V_i}$	$\frac{T_f}{T_i}$	$\Delta S$
등온팽창 ( $V \rightarrow 2V$ )	2	1	$nR \ln 2$
단열팽창 ( $V \rightarrow 2V$ ) ← see, 19장	2	$2^{1-\gamma}$	0
자유팽창 ( $V \rightarrow 2V$ )	2	1	$nR \ln 2$

## 등온팽창, 등온압축에서 $\Delta S$



- 계: 실린더 안의 기체:

$$\left. \begin{array}{l} \text{등온: } \Delta E_{\text{int}} = 0 \\ \text{팽창: } W > 0 \end{array} \right\} \Rightarrow Q = W > 0 \rightarrow \Delta S_{\text{기체}} = \frac{Q}{T} > 0$$

- 가역적이므로: 납알을 서서히 늘리면 압축 ( $b \rightarrow a$ ) 가능

$$\left. \begin{array}{l} \text{등온: } \Delta E_{\text{int}} = 0 \\ \text{압축: } W < 0 \end{array} \right\} \Rightarrow Q = W < 0$$

$$\Delta S_{\text{기체}} = -\frac{|Q|}{T} < 0 \rightarrow \text{엔트로피가 설에 위배?}$$

- No! 기체는 열원과 접촉  $\rightarrow$  닫힌계가 아님  
닫힌계: {기체+열원}  $\rightarrow$  기체의 열이 열원으로 전달!

$$\text{등온압축: } \Delta S_{\text{기체}} = -\frac{|Q|}{T}, \text{ and } \Delta S_{\text{열원}} = +\frac{|Q|}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{기체}} + \Delta S_{\text{열원}} = 0; \text{ 엔트로피 가설 OK!}$$

## 열역학 2 법칙:

### ▶ 가역과정까지 포함한 엔트로피 가설

닫힌계에서

– 비가역 과정 :  $\Delta S_{\text{닫힌계}} > 0$

– 가역과정:  $\Delta S_{\text{닫힌계}} = 0$

열역학 제 2법칙: 닫힌계에서 엔트로피 변화는

$$\Delta S_{\text{닫힌계}} \geq 0$$

✓ 실제 물리계는 대부분 비가역성을 포함

✓ 가역과정은 현실의 이상화임.

Physics 1 16

왜 고무줄의 탄성은 생기는 것일까? 엔트로피가 설명해준다.

- 고무줄(고무분자의 모임=물리계):  $\Rightarrow$  줄의 길이를 변화( $dx$ )시킬 때, 고무분자들의 엔트로피 변화가 생겨서 탄성력을 줌.

고무줄이 늘어나는 과정에서

고무줄 내부- $E$  변화는;

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

- 고무줄을 당기면( $dx > 0$ )  $\xrightarrow{\because -T \frac{dS}{dx} > 0} dS < 0$ ;

즉, 탄성은 엔트로피 감소에 저항하는 방향으로 만들어짐.

- $dx$  만큼 늘어난 경우 고무줄이 한 일:

$$dW = -|F_{\text{탄성}}| dx$$

(-: 탄성력은 늘어난 방향과 반대)

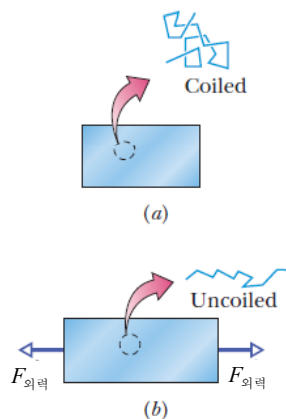
- 늘리는 과정에서 내부  $E$  변화없음:

$$dE_{\text{int}} \approx 0 \Rightarrow dQ = dW$$

$$\Rightarrow TdS = -|F_{\text{탄성}}| dx$$

(-: 탄성력은 늘린 방향에 반대로 작용)

$$\Rightarrow |F_{\text{탄성}}| = -T \frac{dS}{dx}$$



이는 고무줄의 분자들은 서로 엉켜있는 경우가 적어져서 일렬로 배열하는 경우보다 엔트로피가 큰 의미를.

즉, 고무줄 분자의 배열이 무질서할수록 엔트로피가 큰 상태임.

Physics 1 17



## 열역학 법칙 : 정리

The law of thermodynamics	New Concept
0	Temperature
1	Internal Energy
2	Entropy

- 엔트로피는 물리계의 내부에너지와 마찬가지로 상태변수이다.
- 열의 출입과정에서 계의 엔트로피 변화가 생긴다

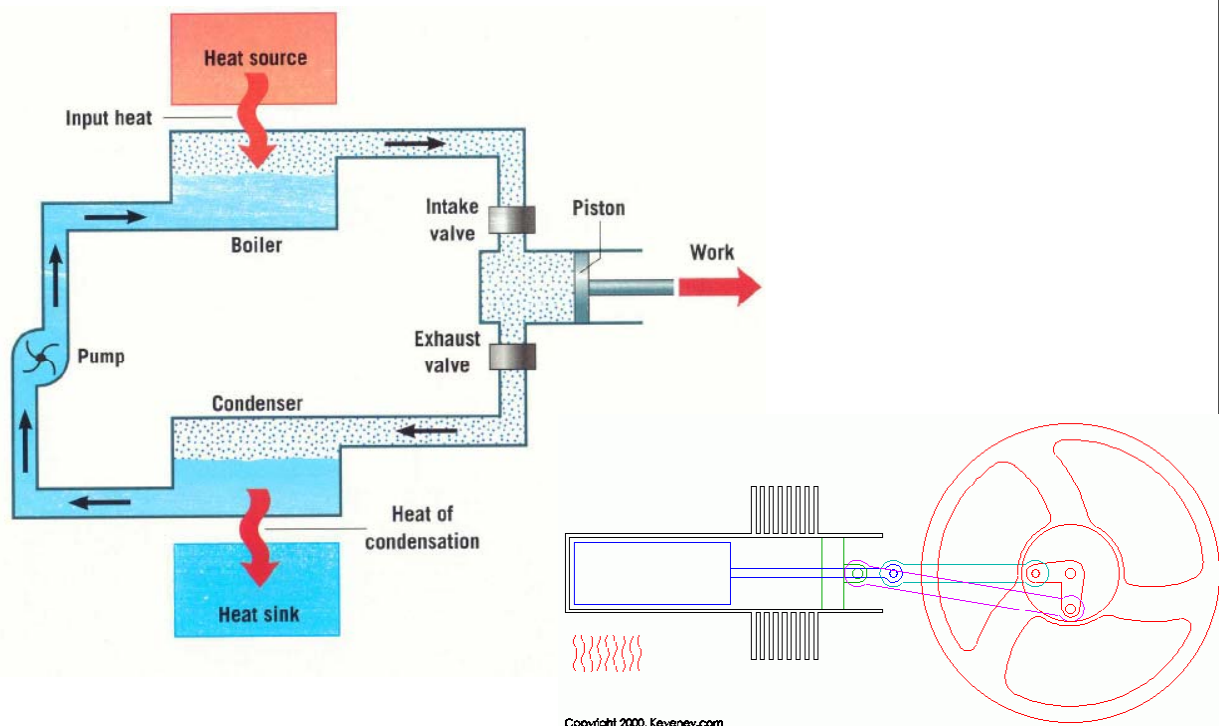
$$dS = \frac{dQ}{T}$$

열흡수:  $dQ > 0 \longrightarrow$  엔트로피 증가:  $dS > 0$

열방출:  $dQ < 0 \longrightarrow$  엔트로피 감소:  $dS < 0$

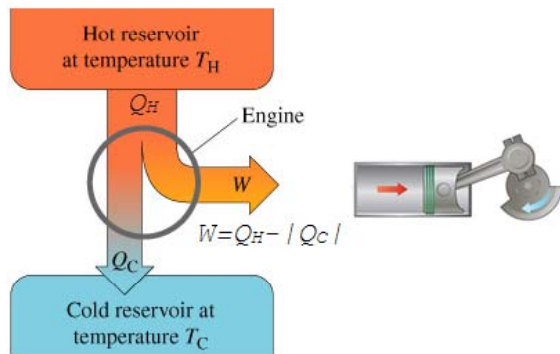
- 중요한 점: 엔트로피가 아니라 엔트로피의 변화임.

## 증기기관 : 열 $\rightarrow$ 역학적 에너지



## 열기관(Heat Engine)

- 열기관은 열에너지를 역학적인 일로 바꾸어주는 에너지 변환 장치의 일종이며 열로 물이나 기체를 가열하여 그 팽창하는 힘으로 일하도록 고안되어 있다.

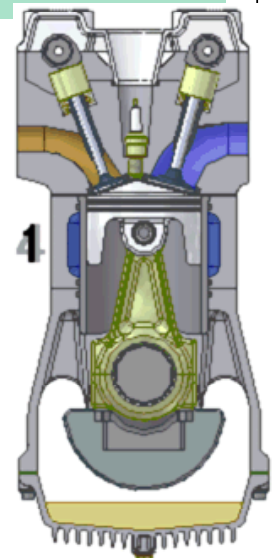
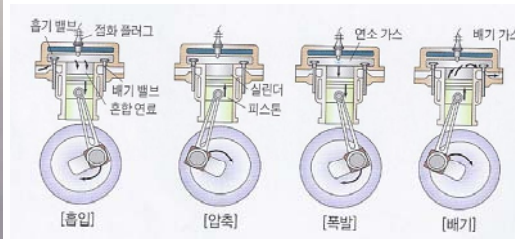


- 고원열원:** 열( $Q_H$ )을 제공하는 부분
  - ✓ 내연기관: 연료기체의 폭발
  - ✓ 외연기관: 수증기 보일러
- 저원열원:** 폐열( $Q_C$ )을 버리는 부분
  - ✓ 자동차 엔진은 대기
- 열기관:** 고원열원에서 받은 열( $Q_H$ )의 일부를 역학적인 일( $W$ )로 바꾸고, 나머지를 계를 처음 상태로 되돌리기 위해서 저원열원에 폐열( $Q_C$ )로 버리는 순환과정이 반복적으로 일어난다.

Physics 1 20

## 실제 열기관

- 자동차 엔진은 가솔린 또는 경유와 공기의 혼합물을 폭발시켜서 팽창할 때의 힘을 이용해서 일을 하고(**내연기관**), 증기기관은 외부 보일러에 의해서 가열된 수증기의 팽창을 이용한다(**외연기관**)



- 실린더 내부의 기체는 여러 단계의 열역학적 과정을 거쳐서 한 **순환과정(cycle)**을 마친다
- 한 사이클을 마친 기체는 처음 상태( $i = f$ )로 돌아온다.

Physics 1 21

## 열기관의 효율

- 열기관의 효율은 열기관이 얼마나 효율적으로 열에너지를 역학적 일로 바꾸는지를 나타낸다.

- 열기관이 받은 알짜열:

$$Q = (\text{고온부에서 받은 열}) - (\text{저온부에 버리는 열}) = Q_H - |Q_C|$$

- 순환과정(cycle,  $f = i$ ):  $\Delta E_{\text{int}} = E_{\text{int},f} - E_{\text{int},i} = 0$

열역학 1 법칙:  $Q = \Delta E_{\text{int}} + W = W$

$\Rightarrow$  기관이 한 일:  $W = Q_H - |Q_C|$

$$\bullet \text{효율} = \frac{\text{열기관이 외부에 한 일}}{\text{열기관이 받아들인 열}} = \frac{Q_H - |Q_C|}{Q_H} = 1 - \frac{|Q_C|}{Q_H}$$

❖ 열( $Q_H$ )을 모두 일( $W=Q_H$ )로 만드는 것이 가능한가?

Physics 1 22

## 열역학 제 2법칙

열원에서 전달된 열을 모두 일로 전환하는 열기관은 존재하지 않는다 (Kelvin-Planck)

- Note: 열원( $T_H$ )의 엔트로피는 감소하므로( $\Delta S_{\text{열원}} = -|Q_H|/T_H$ ) 열을 100% 일로 전환할 수 있으면  $\Delta S_{\text{계}} (= \Delta S_{\text{열원}} + \Delta S_{\text{엔진}}) = \Delta S_{\text{열원}} < 0$  이어서 Entropy로 표현된 열역학 2법칙에 위배.
- 엔진이 작동하기 위해서는 일부 열( $Q_C$ )을 저온에서 버려야 한다:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_{\text{고온}} + \Delta S_{\text{엔진}} + \Delta S_{\text{저온}} \\ &>= \Delta S_{\text{고온}} + \Delta S_{\text{저온}} \\ &= -|Q_H|/T_H + |Q_C|/T_C >= 0 \text{ 을 만족하도록...} \end{aligned}$$

$$\bullet \text{효율} = 1 - \frac{|Q_C|}{Q_H} \leq 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

열효율의 이론적인 한계는 얼마인가?

Physics 1 23



# Carnot Engine

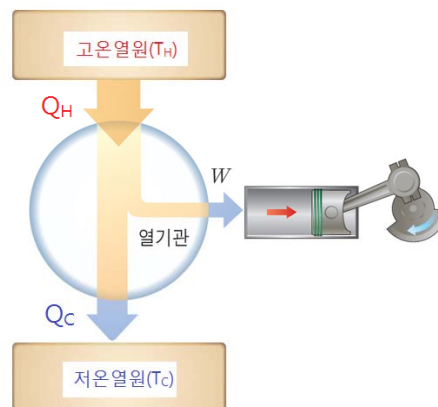
## Carnot Engine

Named for [Sadi Carnot \(1796- 1832\)](#)

- ◆ 두 온도 사이에서 동작하는 열기관의 효율을 계산하기 위해서 기관 내부에서 이상기체를 사용하는 가상의 열기관을 제안함
- ◆ 기관의 이상기체는 4 단계의 가역적 열역학 과정을 거친 후 다시 처음 상태로 돌아오는 순환과정(Carnot cycle)을 반복한다.
  - (1) Isothermal expansion
  - (2) Adiabatic expansion
  - (3) Isothermal compression
  - (4) Adiabatic compression

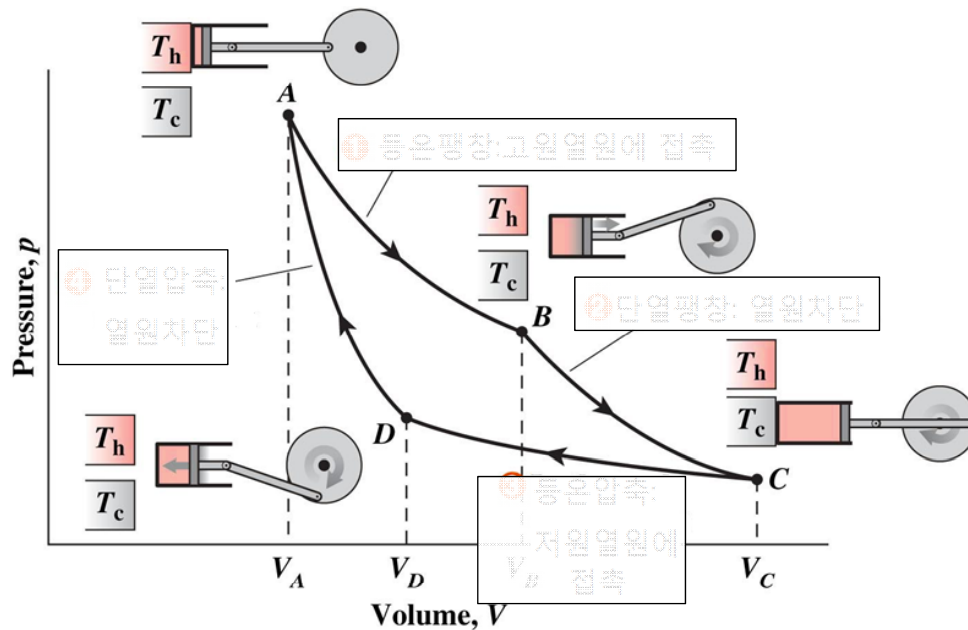
## Carnot 정리

- 주어진 두 온도 사이에서 동작하는 열기관 중에서 **Carnot** 엔진이 가장 효율적이다. 그리고 두 온도 사이에 일어나는 **가역과정**으로만 구성된 어떠한 엔진도 **Carnot** 엔진과 같은 효율을 갖는다 (**Carnot**)



## Carnot cycle

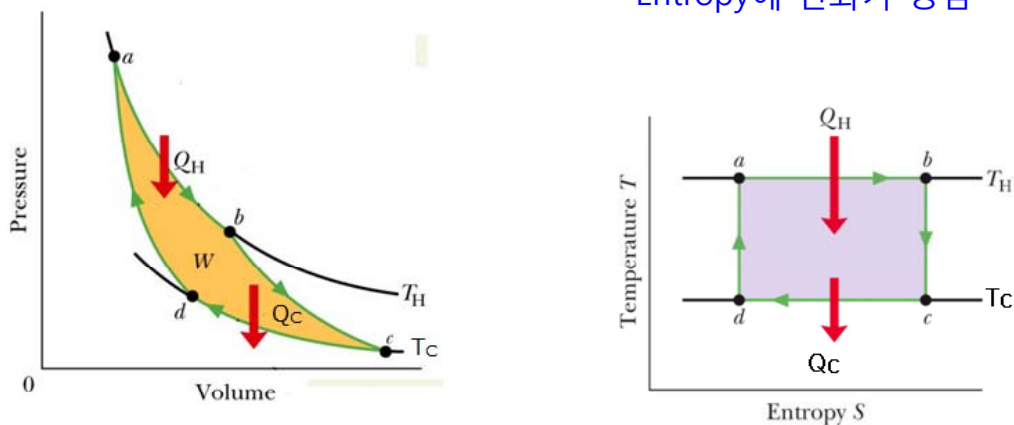
PV-도에서 Carnot cycle : 4개의 가역적 열역학 과정으로 구성된 cycle이 끝나면 기관 내부의 기체는 처음 상태로 되돌아간다.



Physics 1 26

## $\Delta S_{\text{carnot}}$

열의 출입에 수반하여 기관 기체의 Entropy에 변화가 생김



	$Q$	$T$	$\Delta S_{\text{carnot}}$	$\Delta E_{\text{int}}$
$a \rightarrow b$ : 등온팽창	$Q_H$	$T_H$	$Q_H / T_H$	0
$b \rightarrow c$ : 단열팽창	0	$T_H \rightarrow T_C$	0	-
$c \rightarrow d$ : 등온압축	$- Q_C $	$T_C$	$- Q_C  / T_C$	0
$d \rightarrow a$ : 단열압축	0	$T_C \rightarrow T_H$	0	+

Physics 1 27

## Carnot Cycle에서 물리량 변화

- 등온팽창( $a \rightarrow b$ ): 고온부에서 열을 받아  
기체가 팽창하는데 일로 사용함

$$\Delta E_{\text{int}} = 0 \text{ (등온)}$$

$$\therefore Q_H = W_{ab} = \int_a^b p dV = nRT_H \ln \frac{V_b}{V_a} > 0$$

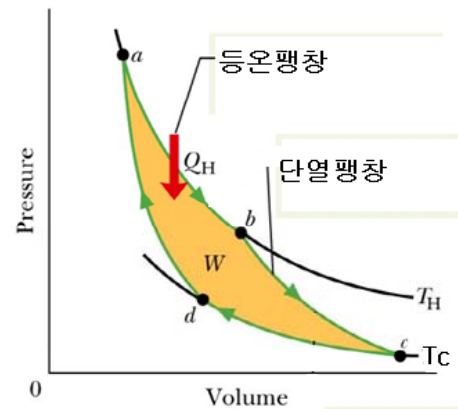
$$\text{Note } \frac{Q_H}{T_H} = nR \ln \frac{V_b}{V_a} > 0$$

- 단열팽창 ( $b \rightarrow c$ ): 일을 해서 온도를 낮춤

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{팽창} \rightarrow W > 0 \\ \text{단열: } Q = 0 \Rightarrow \begin{cases} \Delta E_{\text{int}} = -W < 0 \\ \Delta S_{b \rightarrow c} = 0 \end{cases} \end{array} \right.$$

$$\text{using } TV^{\gamma-1} = \text{const} \rightarrow T_H V_b^{\gamma-1} = T_C V_c^{\gamma-1}$$

$$\therefore \frac{T_H}{T_C} = \left( \frac{V_c}{V_b} \right)^{\gamma-1}$$



Physics 1 28

## Carnot Cycle에서 물리량 변화

- 등온압축( $c \rightarrow d$ ): 기체를 압축해서 기체의  
열을 저온부로 방출함 [배기가스 배출]

$$\Delta E_{\text{int}} = 0 \text{ (등온)}$$

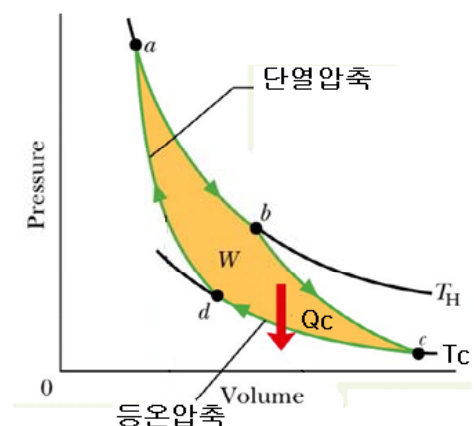
$$\therefore Q_C = W_{cd} = \int_c^d p dV = nRT_C \ln \frac{V_d}{V_c} < 0$$

$$\text{Note, } \frac{Q_C}{T_C} = nR \ln \frac{V_d}{V_c} < 0$$

- 단열압축 ( $d \rightarrow a$ ): 기체를 압축해서 기체의  
온도를 처음과 같이 만듦: 한 cycle이 끝남

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{압축} \rightarrow W < 0 \\ \text{단열: } Q = 0 \Rightarrow \begin{cases} \Delta E_{\text{int}} = -W > 0 \\ \Delta S_{d \rightarrow a} = 0 \end{cases} \end{array} \right.$$

$$\text{note, } T_H V_a^{\gamma-1} = T_C V_d^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{T_H}{T_C} = \left( \frac{V_d}{V_a} \right)^{\gamma-1}$$



Physics 1 29

## Carnot Cycle에서 물리량 변화

- 단열압축( $d \rightarrow a$ ):

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

- 등온압축( $c \rightarrow d$ ):

$$\frac{Q_C}{T_C} = nR \ln \frac{V_d}{V_c}$$

- 단열팽창 & 단열압축:

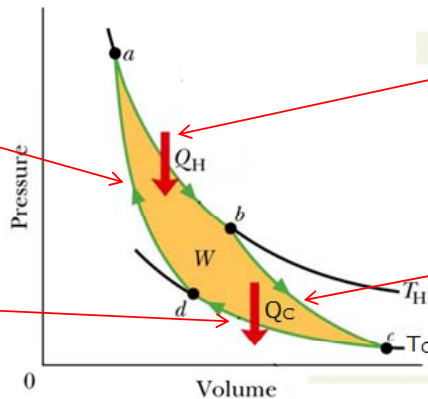
$$\frac{T_H}{T_C} = \left( \frac{V_c}{V_b} \right)^{\gamma-1} = \left( \frac{V_d}{V_a} \right)^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{V_c}{V_b} = \frac{V_d}{V_a} \Rightarrow \boxed{\frac{V_a}{V_b} = \frac{V_d}{V_c}}$$

- 등온팽창( $a \rightarrow b$ ):

$$\frac{Q_H}{T_H} = nR \ln \frac{V_b}{V_a}$$

- 단열팽창( $b \rightarrow c$ ):

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



• Note:  $\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_C}{T_C} = nR \ln \frac{V_b V_d}{V_a V_c} = 0$   
 $\rightarrow \frac{Q_H}{T_H} = -\frac{Q_C}{T_C}$

- 가역과정에서 열의 출입이있는 모든 과정에서

$$\sum \frac{Q}{T} = 0 \quad \left( \text{왜 } \Delta S = \frac{Q}{T} \text{로 정의하였는지에 대한 힌트임.} \right)$$

## Carnot 기관의 열효율

- Carnot cycle: 가역과정

한 사이클이 끝나면 기체는  
 처음 상태로 되돌아옴:  $S_f = S_i$

$$\Delta S_{\text{carnot}} = 0 \Leftrightarrow \boxed{\frac{Q_H}{T_H} = \frac{|Q_C|}{T_C}}$$

기관이 한 총일  
 $= W_{ab} + W_{bc} + W_{cd} + W_{da}$   
 을 직접 구해보라!  
 = Cycle의 면적

- Carnot 기관의 열효율:

$$\begin{cases} \text{알짜열: } Q_{\text{net}} = Q_H - |Q_C| \\ \text{cycle (f=i): } \Delta E_{\text{int}} = 0 \\ \text{열역학 1-법칙: } W = Q_{\text{net}} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \text{알짜일: } W = Q_H - |Q_C|$$

$$\text{효율: } \varepsilon = \frac{\text{한 일}}{\text{공급한 에너지}} = \frac{W}{Q_H} = 1 - \frac{|Q_C|}{Q_H}$$

$$\text{앞에서 } \Rightarrow \frac{Q_H}{T_H} = \frac{|Q_C|}{T_C}$$

$$\therefore \boxed{\varepsilon_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_C}{T_H}} < 1$$

효율이 두 열원의 온도비로만 결정됨

① 저온부를 절대 0K로 만들 수 없으므로(~3법칙) 열 효율이 100%인 엔진은 만들 수 없다!

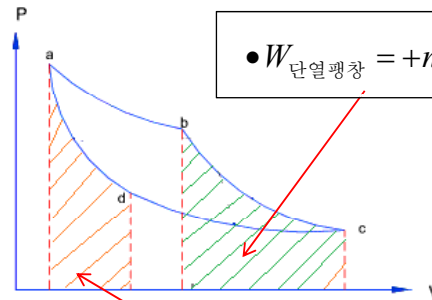
② 실제 엔진은 비가역적이다. 따라서 더 많은 열이 들어와야 한다.

## Carnot-엔진은 단열과정에서 총 일 = 0

- 단열과정 (단열 팽창, 단열 압축):

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

$$\text{and } \Delta E_{\text{int}} = nC_V \Delta T$$



$$\bullet W_{\text{단열팽창}} = +nC_V(T_H - T_C) > 0$$

- 단열과정 (단열 팽창, 단열 압축):

$$W_{\text{단열팽창}} + W_{\text{단열압축}} = 0$$

$$\bullet W_{\text{단열압축}} = -nC_V(T_H - T_C) < 0$$

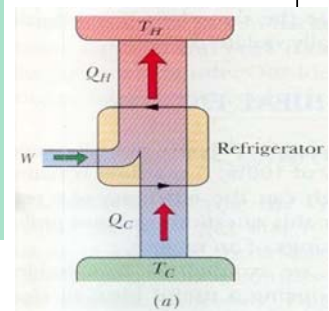
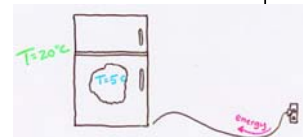
$$\begin{aligned} \bullet W_{\text{carnot}} &= W_{\text{등온팽창}} + W_{\text{단열팽창}} + W_{\text{등온압축}} + W_{\text{단열압축}} \\ &= W_{\text{등온팽창}} + W_{\text{등온압축}} \end{aligned}$$

- Carnot엔진이 한 일은 순전히 두 등온과정에서의 일 뿐이다!
- 단열과정에서 알짜일이 없는데 왜 Carnot 엔진에서 들어와 있는가?

Physics 1 32

## Refrigerator

- **냉동기** : 외부 일(에너지)를 사용해서 저온부의 열을 고온부로 배출하는 기관
  - ✓ 열과 일의 출입이 열기관과 반대로 흐른다!
  - ✓ 보기: 냉장고, **열펌프**(heat pump → 보통 냉장고를 역으로 하여 열을 얻는 것에 초점), 에어컨
  - ✓ **Carnot 냉동기**: 이상적인 냉동기로 Carnot 열기관의 역과정



- 작동계수: 냉동기, 에어컨

$$K = \frac{\text{제거된 열}}{\text{들어간 일}} = \frac{|Q_C|}{|W|}$$

- 열역학 1법칙:

$$\Rightarrow |W| + |Q_C| = |Q_H|$$

$$\therefore K = \frac{|Q_C|}{|Q_H| - |Q_C|}$$

- Carnot 냉동기:

(역 carnot engine)

$$\Delta S_{\text{carnot-ref}} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{|Q_H|}{T_H} = \frac{|Q_C|}{T_C}$$

$$\Rightarrow \frac{|Q_C|}{|Q_H|} = \frac{T_C}{T_H}$$

$$\therefore K_C = \frac{1}{T_H/T_C - 1}$$

- 작동계수: 열펌프

$$K = \frac{\text{전달되는 열}}{\text{들어간 일}}$$

$$= \frac{|Q_H|}{W} = \frac{1}{1 - T_C/T_H}$$

Physics 1 33



## Clausius : 열이 자발적으로 저온에서 고온으로 흐를 수 없다

**Clausius statement:** 열은 뜨거운 물체에서 차가운 물체로 자발적으로 흐른다. 그러나 일의 공급 없이는 열은 차가운 물체에서 뜨거운 물체로 자발적으로 흐르지 않는다 (It is impossible to construct a device which operates on a cycle and produces no other effect than the transfer of heat from a cooler body to a hotter body)

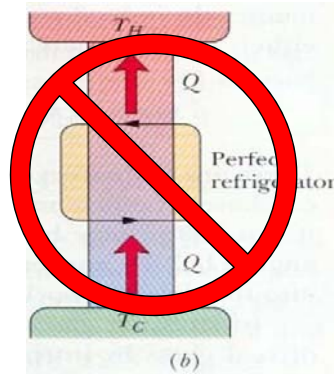
- 에너지 공급없이 저온에서 열을 뽑아 고온으로 보내는 *heat pump*가 있다면 (저온에서 고온으로의 자발적열흐름 의미)

(한 순환과정에서  $\Delta S_{\text{열펌프}} = 0$ )

$$S_{\text{저온열원}} = -\frac{|Q|}{T_C}, \quad S_{\text{고온열원}} = +\frac{|Q|}{T_H}$$

↓

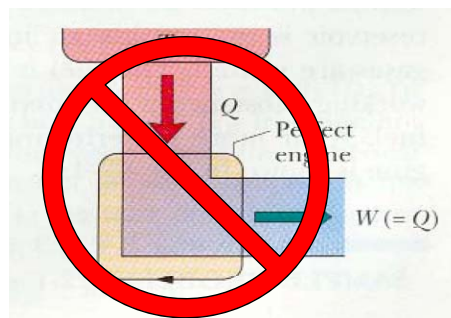
$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{열원+열펌프}} &= S_{\text{고온열원}} + \Delta S_{\text{저온열원}} + \Delta S_{\text{열펌프}} \\ &= +\frac{|Q|}{T_H} - \frac{|Q|}{T_C} < 0 \quad \text{불가!} \end{aligned}$$



Physics 1 38

## Kelvin-Planck: 받은 열을 모두 일로 전환하는 기관은 없다

저온부에서 폐열을 버리지 않고, 100% 유용한 일로 바꿀 수 있는 열기관이 존재하는가?



**Kelvin -Planck statement:** 연속적으로 순환과정을 거치는 어떤 열기관도, 단일온도의 열원으로부터 열을 흡수하여, 그 열을 100% 완전히 일로 바꿀 수 없다 (It is impossible to construct a device which operates on a cycle and produces no other effect than the transfer of heat from a single body in order to produce work).

$$\bullet \Delta S = \Delta S_{\text{열원}} + \Delta S_{\text{엔진}} = -\frac{|Q|}{T_{\text{열원}}} < 0$$

Physics 1 39

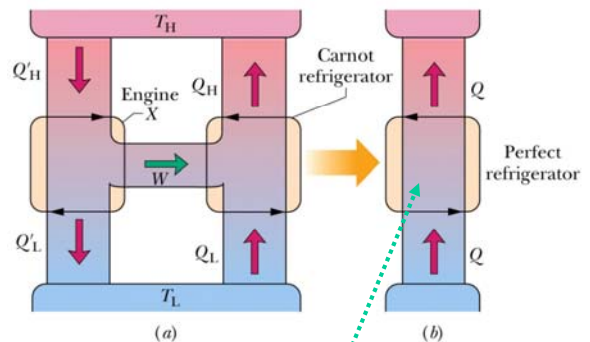
## 실제 열기관

- ❖ 실제 열기관 효율(엔진:비가역적) < Carnot 기관 효율:
- ❖ Carnot 정리: 두 열원 사이에서 작동하는 열기관 중에서 같은 두 열원 사이에 작용하는 Carnot 기관보다 효율이 좋은 기관은 없다
  - ✓ 있다면, 저온에서 에너지 공급 없이 열을 고원으로 보내는 냉장고를 만들 수 있음 → 2법칙 위배

Physics 1 40

## Carnot 정리 증명

- 동일한 두 열원 사이에서 동작하는 Carnot 엔진보다 더 좋은 효율을 가진 엔진 X를 발명했다고 하자.
- 엔진 X에서 나온 일 전부를 사용해서 Carnot 열펌프를 가동시켜 저온부에 버린 열 일부를 다시 고온으로 보낸다.
- 엔진 X와 Carnot 열펌프의 알짜효과는?



$$\bullet \epsilon_X = \frac{|W|}{|Q'_H|}, \quad \epsilon_{carnot} = \frac{|W|}{|Q_H|} = 1 - \frac{T_C}{T_H} = \text{fixed}$$

• 가정:  $\epsilon_X > \epsilon_{carnot} \Rightarrow |Q_H| > |Q'_H|$   
 ; X가 효율이 좋아 더 적은 열을 사용

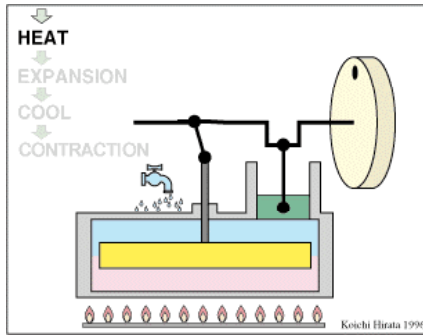
$$\bullet \text{since } W = |Q_H| - |Q_L| = |Q'_H| - |Q'_L| \\ \rightarrow |Q_H| - |Q'_H| = |Q_L| - |Q'_L|$$

$$\Rightarrow \begin{array}{l} \text{고온부로 들어오는 열} (|Q_H| - |Q'_H|) \\ = \text{저온부에서 나가는 열} (|Q_L| - |Q'_L|) \\ = Q > 0 \end{array}$$

두 엔진의 합: 에너지 공급 없이 저온부에서 고온부로 열을 뽑아 올릴 수 있다: 열은 자발적으로 저온에서 고온으로 흘러가지 못한다는 열역학 2법칙에 위배

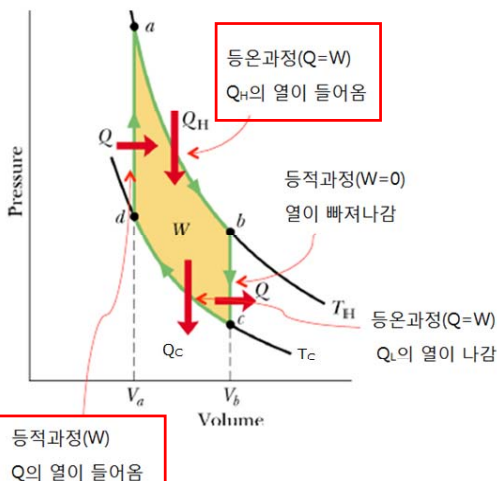
Physics 1 41

## Demo : Striling Engine (외연기관)



Physics 1 43

## Stirling Engine 분석



✓ 열은 등온팽창(a → b)과 등적압축(d → a: 온도가 일정하지 않음 → Carnot 기관이 아님)에서 들어온다

- 총 들어온 열:  $|Q_H| + |Q|$
- 알짜일 = Carnot 엔진과 동일 (동일한 등온과정) ⇒ 열은 더 많이 들어왔고, 동일한 일을 했으므로 효율은 Carnot 엔진보다 낮다.

$$\bullet \epsilon_{stirling} = \frac{|W|}{|Q_H| + |Q|} < \frac{|W|}{|Q_H|} = \epsilon_{Carnot}$$

- d → a 과정 = 등적압축:  $W = 0$

$$Q = \Delta E_{int} = nC_V \Delta T = nC_V (T_H - T_C)$$

$$\therefore \epsilon_{stirling} = \frac{nR(T_H - T_C) \ln(V_b / V_a)}{nC_V(T_H - T_C) + nRT_H \ln(V_b / V_a)}$$

- 가역기관이나 Carnot 기관은 아니다:
- Carnot 기관과 달리, 온도가 일정하지 않는 등적과정(d → a)에서 열의 출입이 있다.

**Carnot Engine: 두 온도 사이에서 작동하는 최대효율의 엔진!**

Physics 1 44

## Summary of the first and second laws

### ◆ First Law

- ✓ We cannot get a greater amount of energy out of a cyclic process than we put in

### ◆ Second law

- ✓ We cannot break even

Physics 1 45

## 실제 열기관의 효율

- 실제 열기관; 엔진이 순환운동을 하는 동안에 추가로 **entropy**가 발생하므로 (마찰을 제외하더라도, 비가역적인 팽창(자유팽창, 에너지나 일이 없이도 **entropy**는 증가한다), 저온부에서 버리는 **entropy**는 Carnot 기관에서 저온부에서 버리는 **entropy**보다 크다.

- *Carnot* 엔진:

고온부에서 받은 *entropy*  
= 저온부에서 버리는 *entropy*

$$|\Delta S_{\text{저온}}| = |\Delta S_{\text{고온}}| \longrightarrow \frac{|Q_{\text{저온}}|}{T_{\text{저온}}} = \frac{|Q_{\text{고온}}|}{T_{\text{고온}}}$$

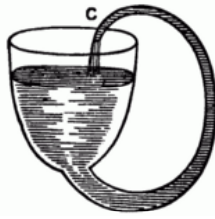
- *real* 엔진:  $|\Delta S_{\text{저온}}| > |\Delta S_{\text{고온}}| \longrightarrow |Q_{\text{저온}}| > \frac{T_{\text{저온}}}{T_{\text{고온}}} |Q_{\text{고온}}|$

$$W_{\text{실제엔진}} = |Q_{\text{고온}}| - |Q_{\text{저온}}| \leq \frac{T_{\text{고온}} - T_{\text{저온}}}{T_{\text{고온}}} |Q_{\text{고온}}| = e_c |Q_{\text{고온}}|$$

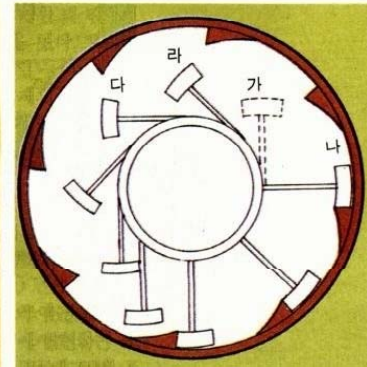
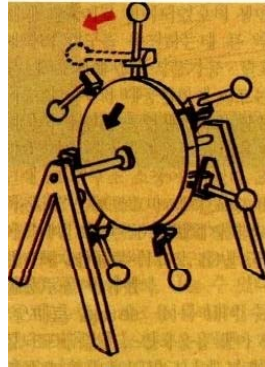
$$\text{real engine의 효율} : e = \frac{W_{\text{실제엔진}}}{|Q_{\text{고온}}|} \leq e_c$$

Physics 1 46

영원히 순환하는 사이펀:



영구기관 (좌)중세유럽의 영구기관 (우)영국에서 1887년 특허를 받은 영구기관



← 서울메트로의 무모한 도전

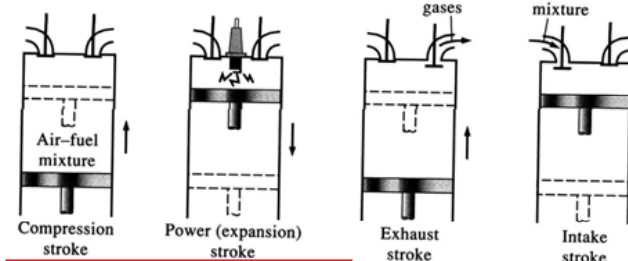
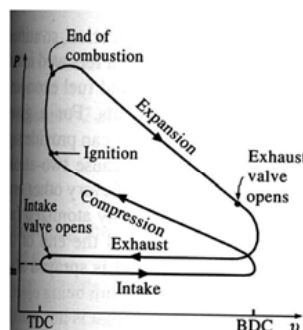
## Otto Cycle

An **Otto cycle** is an idealized thermodynamic cycle that describes the functioning of a typical spark ignition piston engine. It is the thermodynamic cycle most commonly found in automobile engines.

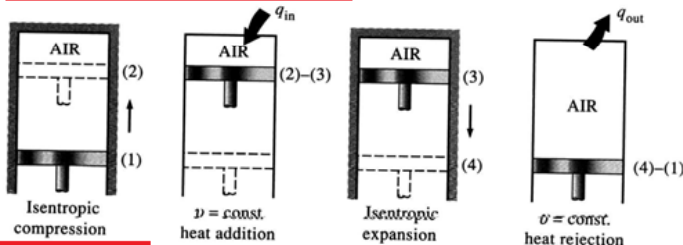
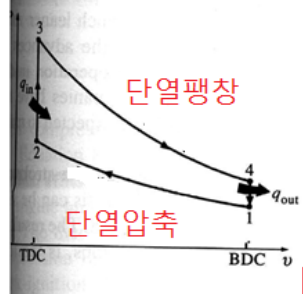
### Gas Power Cycle - Internal Combustion Engine

$$\varepsilon = 1 - \frac{1}{\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}}$$

$\gamma \approx 1.3$

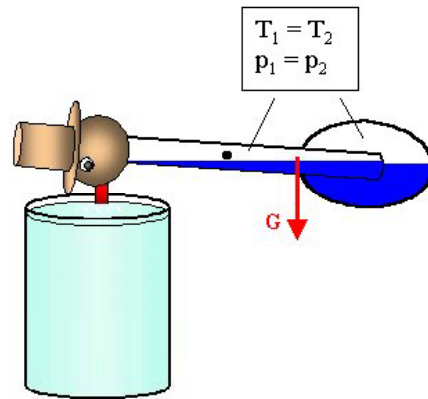
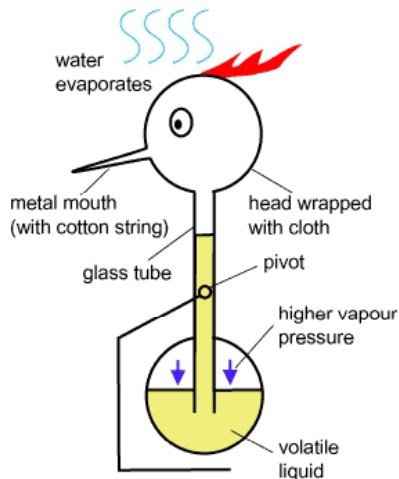


(a) Actual four-stroke spark-ignition engine



(b) Ideal Otto cycle

영구기관  
일까?



$\text{CH}_2\text{Cl}_2$  39.2 °C

Physics 1 49

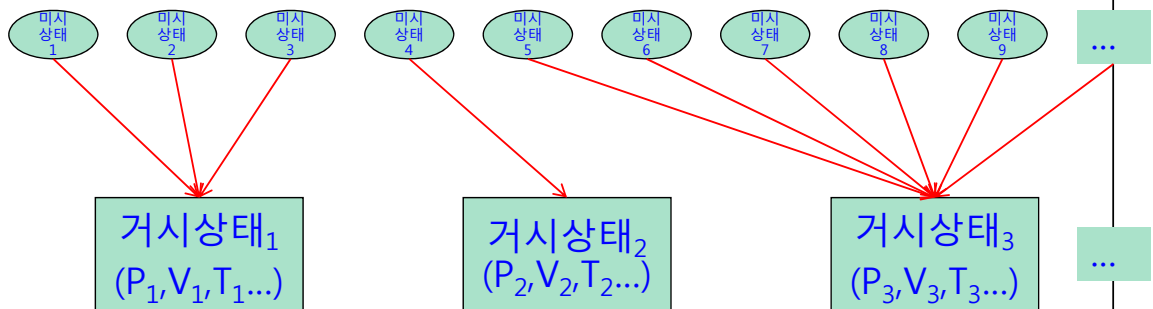


## 통계물리에서 엔트로피

- **통계물리**: 미시적 관점(원자론적)에서 열을 다루는 물리분야
- 통계물리의 기본가정: **계의 모든 미시상태는 확률적으로 모두 동등하다.**

원자  
레벨

열역학



**Note:** 물리계에서 주어진 거시상태 (압력이나 온도로 결정되는 상태)가 구현될 확률은 그 거시상태를 구현하는 미시상태(계를 구성하는 분자의 상태)의 수가 많을수록 커진다.

Physics 1 51





## 4 개 동전 던지기 비유

4개의 동전을 던져서 앞면의 나온 개수로만 승부를 결정하는 게임(구체적으로 어느 동전이 앞면인가에는 관심이 없다)에서

거시상태: 앞면의 개수

미시상태: 4개 동전의 개별상태

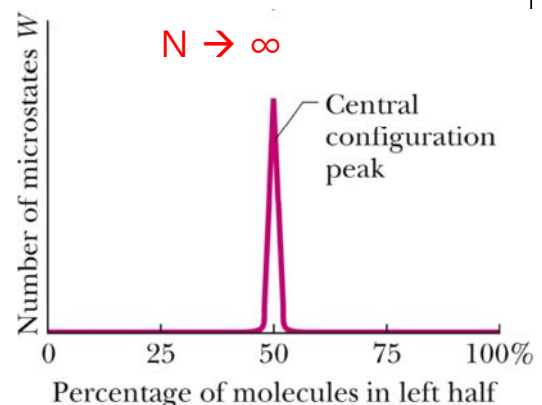
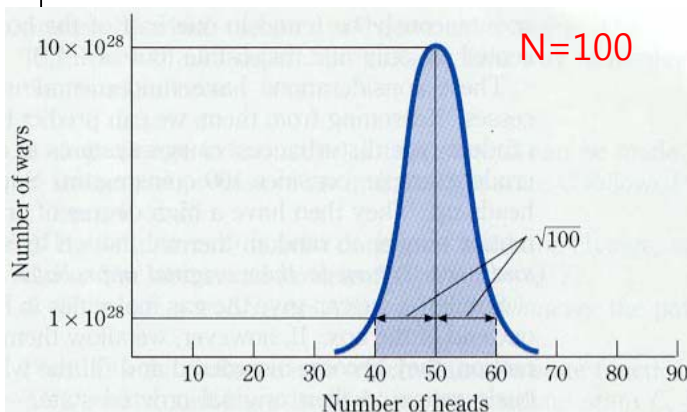
거시상태 (=앞면 수)	구현할 수 있는 미시상태들	미시상태 수
4		$W = 1$
3		$W = 4$
2		$W = 6$
1		$W = 4$
0		$W = 1$

- 앞면이 두 개인 결과에 해당하는 미시상태의 수가 제일 많으므로 앞면이 두 개인 경우(상태)가 자주 나온다.
- 물리계에서도 주어진 조건에서 에너지를 원자들에게 분배할 수 있는 가짓수(미시상태의 수)가 가장 큰 거시상태가 **가장 흔하게** 나타난다.

Physics 1 52

## 많은 동전 던지기

동전의 개수가 많아지면 동전의 앞면이 절반이 나오는 경우를 흔하게 볼 수 있다



왜냐면, 앞면이 절반인 거시상태에 해당하는 미시상태의 수가 다른 상태보다 압도적으로 많기 때문이다.

물리계도 미시상태수가 많이 가지는 거시상태가 훨씬 구현되기가 쉽게 때문에 계는 미시상태가 많은 쪽(그러나 더 무질서한 방향)으로 자발적으로 변해간다.

Physics 1 53

## 통계물리에서 엔트로피

- 주어진 거시적 상태(온도나 압력 등으로 결정되는 상태)의 entropy는 그 상태를 부여하기에 가능한 **미시적인 상태(구성분자의 상태)**의 수에 의해서 결정이 된다 (Boltzmann: 원자론이 확립이 안된 시대였음)

- 엔트로피가 큰 거시상태가 구현될 확률이 큼 (물리계는 엔트로피가 커지는 방향으로 진화됨 → 열역학 2법칙에 부합)
- 엔트로피는 상태함수이므로 두 계의 엔트로피는 각 계의 엔트로피 합이다(extensive). 그러나 미시상태의 수는  $N_1 \times N_2$ 로 증가하므로  $S = \log(\text{미시상태})$ 의 꼴이 되어야 한다.

$$S = k_B \log W$$

$k_B$  = Boltzman constant

$W$  = # of microstate s for a given macrostate

$$[S] = \text{J/K} = [k_B]$$

→ 엔트로피는 무질서도의 척도

(정돈된 거시상태는 미시상태가 적음. 동전 던지기에서 극단적으로 정돈된 상태인 모두 앞면이 나오는 경우의 미시상태는 1개 뿐임)

Ludwig Boltzmann  
(1844 - 1906)



Physics 1 54

← 낮은 entropy

→ 높은 entropy

무질서도가 높은 배치가 잘 정돈된 배치보다 존재할 (구현될) 가능성이 높다. 물리계에서 자발적인 변화의 방향은 확률적으로 구현되기 어려운 상태에서 보다 확률적으로 구현이 되기 쉬운 상태로의 변화임

Physics 1 55



A system (such as a room) is in a state of **high entropy** when its degree of disorder is high.



For better or for worse, nature 'likes' chaos, disorder, high entropy...

In fact, much of our life consists in fighting this disorder!

어머니는 엔트로피를 싫어한다!!!!!!.....

Physics 1 56

## Boltzmann explains...

- 높은 온도 → 낮은 온도의 열 흐름:
  - 높은 온도의 분자는 훨씬 빠르게 움직이므로 낮은 온도의 분자들과 잘 섞이게 된다. 전체적으로 높은 온도 분자 따로, 낮은 온도 분자 따로 있는 경우보다 훨씬 더 많은 상태(무질서도)가 존재하게 된다. → 엔트로피 증가
- 낮은 온도 → 높은 온도 열 이동 불가:
  - ❖ 낮은 온도에서 높은 온도로 이동하기 위해서는 낮은 온도 중에서 빠른 분자만 골라서 높은 온도로 보내고, 높은 온도에서는 느린 분자만 낮은 온도로 보내야 함 → 높은 온도나 낮은 온도의 분자는 단일한 각각의 온도로 변해감 → 정돈된 상태 → 엔트로피 감소 → 불가
- 열에너지가 운동에너지로 100% 전환 불가
  - ❖ 분자들이 유용한 운동에너지를 가지기 위해서는 한 방향으로 운동이 구현되어야 한다 → 질서정연한 상태 → 불가.
  - ❖ 운동에너지가 열에너지로 전환: 운동에너지 = 규칙적인 운동, 열에너지는 random한 분자의 운동.

Physics 1 57

## 통계물리 관점에서 자유팽창의 엔트로피 변화

- ◆ N 개의 동일한 분자가  $n_1$ 개는 왼쪽 방에 있고,  $n_2=N-n_1$ 개는 오른쪽에 있는 경우 미시 상태의 수:

- 계의 미시 상태는 각 분자가 상자에서 왼쪽/오른쪽 위치만으로 결정된다고 가정(실제로는 위치, 속도로 결정됨)
- 거시적 물리량은 개별 분자가 어느 쪽에 있는가가 중요하지 않고 왼쪽과 오른쪽에 몇 개씩 있는가만 중요함(압력이나 부피)

$$W(n_1, n_2) = \frac{N!}{n_1! n_2!} \quad (n_1 + n_2 = N)$$

$W$ 가 가장 큰 값은  $n_1 = n_2$

- ✓ N이 클 때 보면  $W$ 는  $n_1=n_2$  일 때만 상대적으로 큰 값을 갖고 나머지에서는 거의 0이다:
- ✓ 따라서 분자들이 오른쪽과 왼쪽에 절반씩 나누어지는 것이 가장 큰 경우의 수를 가지므로 → 기체가 평형에 도달하면 이 상태에 놓임

### Ex. 자유팽창에서 엔트로피 변화

- 한쪽칸에 몰려있는 경우:

$$W = 1 \Rightarrow S_i = k \ln(1) = 0$$

- 두칸에 퍼져있는 경우:

$$W = \frac{N!}{(N/2)!(N/2)!} \Rightarrow$$

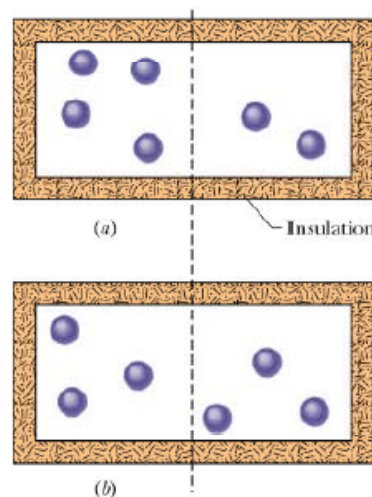
$$S_f = k \ln[N!] - 2k \ln[(N/2)!]$$

- Stirling's approx.:  $\ln N! \approx N \ln N - N$

$$\begin{aligned} S_f &= k[N \ln N - N] - 2k \left[ \frac{N}{2} \ln \frac{N}{2} - \frac{N}{2} \right] \\ &= Nk \ln(2) \end{aligned}$$

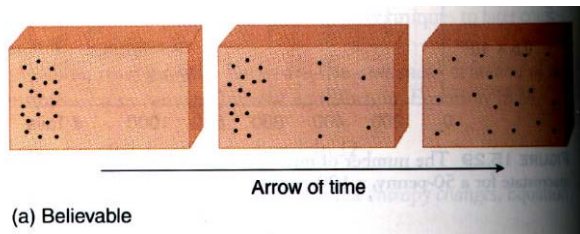
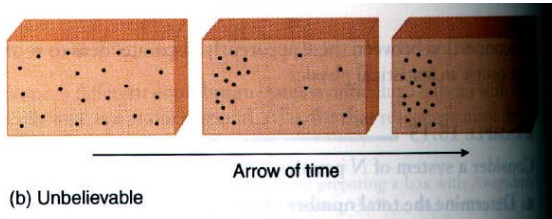
- 자유팽창에서 엔트로피 변화:

$$\begin{aligned} \Delta S &= S_f - S_i \\ &= Nk \ln(2) = nR \ln(2) \end{aligned}$$



## 시간의 화살: 질서→무질서

- 자연현상은 질서(엔트로피가 작은)에서 무질서인 상태(엔트로피가 큰)로 **자발적**으로 변한다.
  - ❖ 무질서도가 증가하는 방향을 시간이 흘러가는 방향
  - ❖ 영화에서 자발적으로 무질서 상태가 질서 있는 상태로 변하면 필름이 거꾸로 돌아간 상태임.

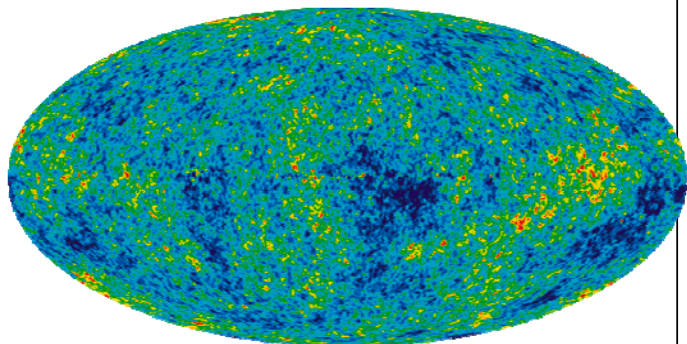
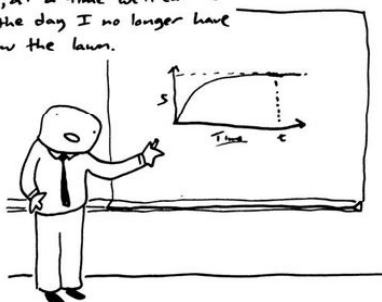


Physics 1 60

## Heat Death of the Universe

- The entropy of the Universe always increases
- The entropy of the Universe should ultimately reach a maximum
- At this time, the Universe will be **at a state of uniform temperature and density**
- This state of **perfect disorder** implies **no energy will be available for doing work**
- This state is called the **heat death of the Universe**

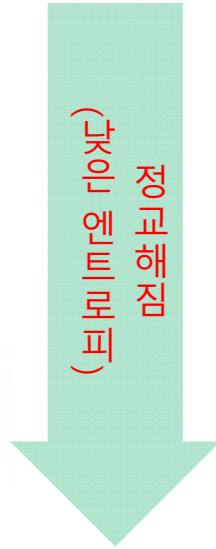
Thermodynamics posits that the universe will reach heat death, at a time we'll call "ε". "ε" is the day I no longer have to mow the lawn.



Physics 1 61

## Exceptions?

- Do living organisms violate entropic principles?
- Does evolution of life violate entropic principles?



# NO!

Entropy of the world increases in every process!

Evolution of life does not contradict physical principles!