◈ 이상기체의 엔트로피 변화

이러한 엔트로피는 일종의 상태함수이기 때문에 열역학적인 다른 상태함수 두 개가 정의되면 얻어집니다. 그러므로 엔트로피는 온도와 압력의 함수로 나타낼 수 있습니다.

$$S=S(T,P)$$

그러한 형태는 다음과 같이 유도됩니다.

- 내부 에너지 U는 열과 일로써 표현될 수 있습니다.

$$dU = dQ + dW$$

- 가역적인 공정에 대해서는

➪ $dQ_{rev} = TdS$, $dW = -PdV$

➪ $dU = TdS-PdV$ 가 성립합니다.

- 이 식의 양 변에 d(PV)를 더하면

➪ $d(U+PV)=TdS+VdP$

➪ $dH=TdS+VdP$

➪ $TdS=VdP-dH$ 라 할 수 있습니다.

- 이상기체일 때 $dH=Cp^{ig}dT$ 이고 $V=RT/P$이므로

$dS = \frac{C_p^{ig}}{T}dT - R\frac{dP}{P}$ 또는 $d(\frac{S}{R}) = \frac{C_p^{ig}}{R}\frac{dT}{T} - d\ln P$ 가 됩니다.

따라서 이상기체의 엔트로피 변화량은 다음과 같이 표현되게 됩니다.

$$\frac{\Delta S}{R} = \int_{T_o}^{T}\frac{C_p^{ig}}{R}\frac{dT}{T} - \ln\frac{P}{P_o}$$

비록 이러한 변화량은 가역적인 공정을 통해 얻어졌지만 엔트로피의 **변화량자체는 공정에 무관**하기 때문에(엔트로피 자체는 상태함수임) 일반적인 방정식이라 해도 되겠습니다.

◈ **Mathematical Statement of the Second Law**

여기서는 열역학 제2법칙을 엔트로피를 써서 다른 형태로 표현해 보도록 하겠습니다.

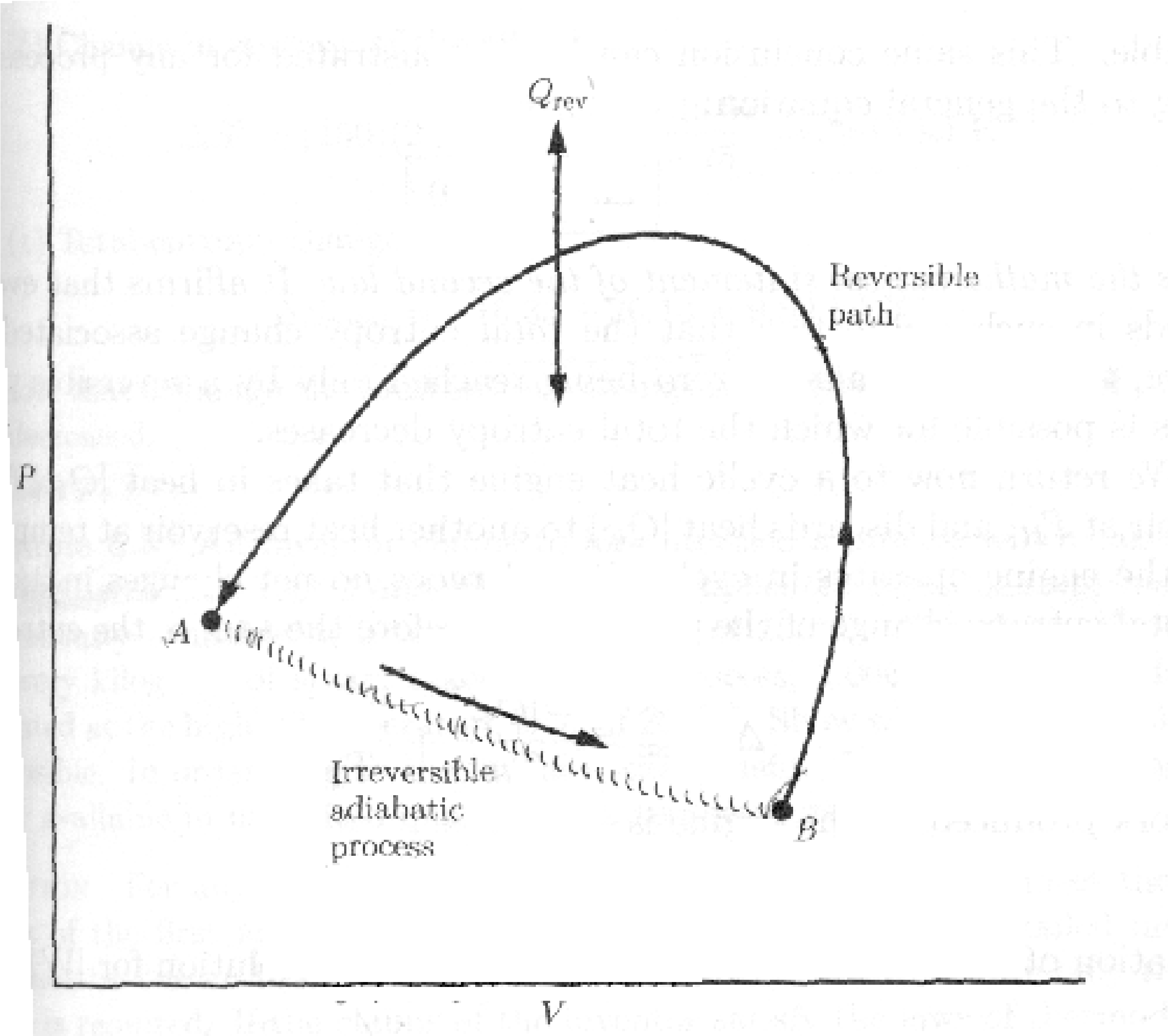

그림 1. Cycle containing an irreversible adiabatic process A to B

그림 1과 같이 A에서 B로 가는 비가역 단열 공정이 있습니다. 단열 공정이기 때문에 열전달은 없으며 상태 A와 B는 각각 평형상태입니다. 이와 반대되는 공정으로 B에서 A로 가는 가역공정을 생각해 봅니다. 즉

Process 1 A → B : **Adiabatic Irreversible process**
Process 2 B ← A : **Reversible Process**

A→B로 가는 공정은 Irreversible Process이기 때문에 엔트로피의 차가 발생합니다. 하지만 B에서 A로 다시 가는 **Process 2**에 의해 초기 상태로 돌아가기 때문에 전체 cycle의 엔트로피 변화량은 0이 됩니다.(엔트로피는 상태 함수임을 기억할 것.)

Process 2에 의해서 엔트로피 변화량은 다음과 같이 구해집니다.

$$\Delta S^t = S_A^t - S_B^t = \int_B^A \frac{dQ_{rev}}{T}$$ (B → A로 변하기 때문)

Process 1과 Process 2를 거친후 초기 상태로 되돌아 왔기 때문에 △U=0이 됩니다. 따라서 이 과정들을 통해 전달된 열의 양 Q_{rev}는 다음과 같이 됩니다.

$$Q_{rev} = \int_B^A dQ_{rev} = -W = -W_{irr} - W_{rev}$$

만일 위 사이클을 통해 $Q_{rev} > 0$ 이라면 시스템은 열을 흡수했다는 의미가 되며 한 일은 흡수한 열량과 같게 됩니다. 이것은 열역학 제2법칙

No Apparatus can operate in such a way that its only effect (in system and surroundings) is to convert heat absorbed by a system completely into work done by the system..

과 모순됩니다. 그러므로 위 공정을 통해 출입한 열은 음수값을 가집니다.

$$Q_{rev} = \int_B^A dQ_{rev} < 0 \quad \rightarrow \quad \int_B^A \frac{dQ_{rev}}{T} = S_A^t - S_B^t < 0$$

즉 비가역 단열 공정일 때 (A→B일 때) 시스템의 엔트로피는 $S^t_A < S^t_B$가 되므로 공정 결과 증가한다고 할 수 있으며, 시스템과 외부를 합한 총 엔트로피 $\triangle S_{total} = \triangle S_{system} + \triangle S_{surr} = S^t_B - S^t_A + 0/T$ 로 역시 0보다 큽니다.($\triangle S_{surr}$가 0인 이유는 단열과정이기 때문에 외부와 교환되는 열량이 없다.)

그러므로 열역학 제 2법칙의 수학적인 명제화는 다음과 같이 나타낼 수 있습니다.

$$\triangle S_{total} \geq 0$$

모든 공정은 총 엔트로피(시스템+외부) 변화가 증가하는 방향으로 진행되며 공정이 가역적인 성격을 띨수록 0이라는 값에 근접한다.

이 $\triangle S_{total}$은 공정을 통해 할 수 있는 일과도 연관이 됩니다. 다음 밑의 그림과 같이 T_H에서 Q_H를 받아서 T_C로 남은 열 Q_C를 버리는 공정의 경우 할 수 있는 일의 양은 다음과 같이 표현됩니다.

$$|W| = |Q_H| - |Q_C|$$

$$\Delta S_{total} = -\frac{|Q_H|}{T_H} + \frac{|Q_C|}{T_C}$$

$$\Leftrightarrow |W| = -T_C \Delta S_{total} + |Q_H|(1 - \frac{T_C}{T_H})$$

따라서 최대일은 $\triangle S_{total}=0$일 때 일어나며 이 때는 공정이 가역적으로 일어났을 때를 의미합니다. 그리고 가역일 때 위 식은 Carnot Cycle로 바뀌게 됩니다.

◈ The Third Law of Thermodynamics

매우 낮은 온도에서 열용량값을 측정하면 절대영도(0K)에서의 엔트로피값을 계산할 수 있습니다. 실제 실험적인 자료를 취합하여 조사해 보면 절대영도(0K)근처에서는 모든 완벽한 결정성 고체에 대해 절대 엔트로피값은 0이 된다는 결론을 유추해 낼 수 있습니다. 이것을 열역학3법칙이라고 합니다.