

## 제 4 장 열역학 제 2 법칙 (the second law of thermodynamics)

### 4-1 열역학 제 2 법칙

에너지(열, 일) 변환에 대한 방향성을 제시한 법칙으로 \_\_\_\_\_이라고도 한다.

(예) · 물속의 propeller. · 고온의 물체로부터 저온의 물체로 열 이동.

(1) 클라우지우스(Clausius, 독일, 1859년)의 표현

“열은 그 자체만으로 \_\_\_\_\_의 물체로부터 \_\_\_\_\_의 물체로 이동할 수 없다.” 즉, 에너지 이동의 방향성 제시. (예) 냉동기, 열 펌프

(2) 켈빈(Kelvin, 영국) - 플랑크(Planck, 독일)의 표현

“자연계에 아무 변화를 남기지 않고 어느 열원의 열을 계속해서 일로 바꿀 수 없다.” 즉, 고온 물체의 열을 계속해서 일로 바꾸려면 저온 물체로 열을 방출해야 한다. 다시 말하면 \_\_\_\_\_은 존재할 수 없다.

(3) 오스트발트(Ostwald)의 표현

“자연계에 아무 변화를 남기지 않고 어느 열원의 열을 계속해서 일로 바꾸는 \_\_\_\_\_은 존재하지 않는다.”

◎ 가역과 비가역 과정

· 가역 과정(reversible process) : 계가 상태 변화를 하는 경우 과정의 반대 방향으로 변화해도 전 과정 그대로 되풀이해서 계나 주위에 아무 변화를 남기지 않는 과정.

· 비가역 과정(irreversible process) : 계나 주위에 변화를 남기는 과정.

◎ 비가역 인자

\_\_\_\_\_ (friction), 열전달(heat transfer), 자유 팽창(free expansion) 및 혼합.

### 4-2 사이클, 열효율 및 성능 계수

(1) 사이클(Cycle) : 열기관이나 냉동기 및 공기압축기 등의 기계에서 작동 유체가 어느 한 상태에서 변화가 시작되어 여러 가지의 상태 변화를 거쳐 다시 처음 상태로 되돌아오는 과정이 반복되는 상태 변화.

$$Q_1 = (U_2 - U_1) + A \int_{1,a}^2 p dV = (U_2 - U_1) + A_1 W_{2,a} \quad (4-1)$$

$$-Q_2 = (U_1 - U_2) + A \int_{2,b}^1 p dV = (U_1 - U_2) + A_2 W_{1,b} \quad (4-2)$$

$$Q_1 - Q_2 = A \int_{1,a}^2 p dV + A \int_{2,b}^1 p dV = A \oint p dV$$

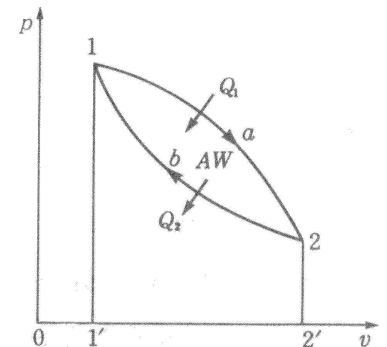


그림 4-1 열기관 사이클

$$\oint p dV = \int_{1,a}^2 p dV - \int_{1,b}^2 p dV = \text{면적}(1a22'1) - \text{면적}(1b22'1) = \text{면적}(1a2b1) \quad (4-3)$$

이를 \_\_\_\_\_ (Net work) 또는 \_\_\_\_\_ (Effective work)이라 하며 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$W = \oint p dV = \text{면적}(1a2b1) \quad (4-4)$$

(2) 열효율(Thermal efficiency) :  $\eta$

$$\eta = \frac{\text{유효일량}}{\text{공급열량}} = \frac{AW}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad (4-5)$$

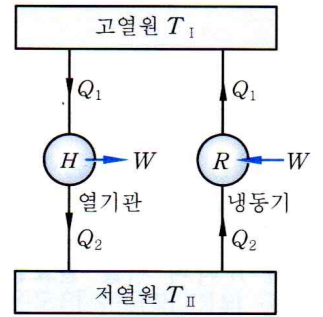
(3) 성능 계수, 성적 계수 또는 동작 계수(Coefficient of performance) :  $\varepsilon$

① 냉동기(냉방) :  $\varepsilon_R$

$$\varepsilon_R = \frac{\text{저열원에서 흡수된 열량}}{\text{외부로부터 공급받는 일량}} = \frac{Q_2}{AW} = \quad (4-6)$$

② 열 펌프(Heat pump)(난방) :  $\varepsilon_H$

$$\varepsilon_H = \frac{\text{고열원에서 방출된 열량}}{\text{외부로부터 공급받는 일량}} = \frac{Q_1}{AW} = \quad (4-7) \quad \text{그림 4-2 열기관과 냉동기}$$



$$\varepsilon_H - \varepsilon_R = 1$$

$$\varepsilon_H = 1 + \varepsilon_R$$

(4-8)

### 4-3 카르노 사이클 (Carnot cycle)

열기관이 보다 높은 열효율을 갖기 위해서는 에너지 손실이 발생하지 않는 가역변화로 이루어져야 한다. 이러한 관점에서 Carnot cycle(1824년, 프랑스, Sadi Carnot)은 2개의 \_\_\_\_\_과 2개의 \_\_\_\_\_으로 구성된 이상적인 열기관으로써 열효율이 가장 높다. 이때의 작동유체는 편의상 완전가스라고 가정한다.

(1) 1→2 과정 : \_\_\_\_\_

고열원 ( $T_1$ )으로부터 작동유체에 가열 ( $Q_1$ )하는 과정.

$$Q_1 = ARG T_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (4-9)$$

(2) 2→3 과정 : \_\_\_\_\_

작동유체를 저열원 ( $T_2$ )까지 가역 단열 팽창, 내부 에너지는 소비.

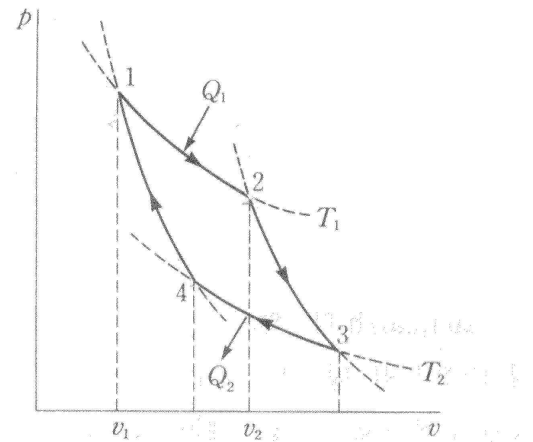


그림 4-3 Carnot 사이클

$$TV^{k-1} = C \rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{k-1} \quad (4-10)$$

(3) 3→4 과정 : \_\_\_\_\_

작동유체로부터 저 열원 ( $T_2$ )으로 방열 ( $Q_2$ )하는 과정.

$$-Q_2 = AGR T_2 \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)$$

$$Q_2 = AGR T_2 \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right) \quad (4-11)$$

(4) 4→1 과정 : \_\_\_\_\_

작동유체를 고열원 ( $T_1$ )까지 압축, 내부 에너지는 증가.

$$TV^{k-1} = C \rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_4}\right)^{k-1} \quad (4-12)$$

$$Q_1 - Q_2 = AW \quad (4-13)$$

$$\begin{aligned} \eta_c &= \frac{AW}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \\ &= 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{AGRT_2}{AGRT_1} \frac{\ln(V_3/V_4)}{\ln(V_2/V_1)} = \end{aligned} \quad (4-14)$$

$$\uparrow \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{k-1} = \left(\frac{V_1}{V_4}\right)^{k-1}$$

$$\frac{V_2}{V_3} = \frac{V_1}{V_4} \approx, \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

따라서 카르노 사이클의 열효율은 \_\_\_\_\_에 관계없이 양 열원의 \_\_\_\_\_만에 의하여 결정된다.

◎ Carnot cycly의 원리

① 카르노 사이클은 두 열원 사이에서 작동하는 모든 사이클 중에서 최고의 열효율을 갖는다.

② 동일한 열원에서 작동하는 가역 기관의 열효율은 서로 \_\_\_\_\_.

③ 동일한 열원에서 작동하는 가역 기관의 열효율은 \_\_\_\_\_과 관계없으며, 다만 두 열원의 \_\_\_\_\_에만 관계된다.

(cf) 역 카르노 사이클

#### 4-4 열역학적 절대온도

일반적인 온도계는 물질의 물리적 성질을 이용하여 온도를 측정하므로 물질의 물리적 성질이 온도에 따라 다르기 때문에 물질의 종류에 따라 온도 값이 약간 다르다. 따라서 물질의 종류에 관계없이 항상 일정한 온도 눈금을 정의할 필요가 있다. 따라서 Carnot cycle의 이론 즉, Carnot cycle의 열효율은 동작 물질과 관계없이 두 열원의 온도에만 의존함을 이용한 절대적인 온도 눈금을 열역학적 절대온도이라 한다.

그림 4-4에서 aa', bb'선이 단열선이고 ll' ~ nn'선이 등온선이면 (n-1)개의 미소Carnot cycle이 된다.

$$A_1 W_2 = Q_1 - Q_2, A_2 W_3 = Q_2 - Q_3, \dots, A_{n-1} W_n = Q_{n-1} - Q_n \quad (4-15)$$

각 면적이 동일하면

$$A_1 W_2 = A_2 W_3 = \dots = A_{n-1} W_n \quad (4-16)$$

즉

$$AW = Q_1 - Q_2 = Q_2 - Q_3 = \dots = Q_{n-1} - Q_n \quad (4-17)$$

각 구간 사이의 Carnot cycle의 일량 및 열효율

$$\tau_1 \sim \tau_2 : A_1 W_2 = Q_1 - Q_2 = AW,$$

$$\eta_2 = \frac{AW}{Q_1}$$

$$\tau_1 \sim \tau_3 : A_1 W_3 = (Q_1 - Q_2) + (Q_2 - Q_3) = Q_1 - Q_3 = 2AW,$$

$$\eta_3 = \frac{2AW}{Q_1}$$

.....

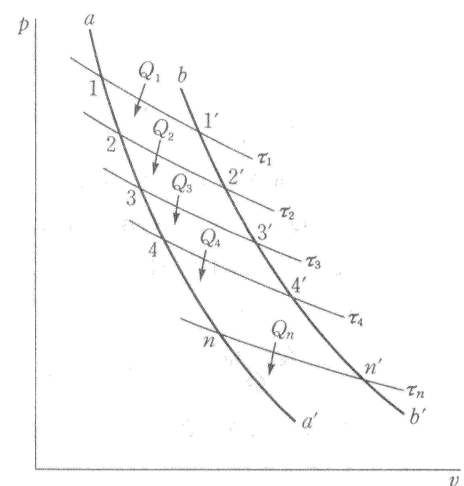


그림 4-4 열역학적 절대온도

$$\tau_1 \sim \tau_n : A_1 W_n = Q_1 - Q_n = (n-1)AW, \quad (4-18)$$

$$\eta_n = \frac{(n-1)AW}{Q_1}$$

즉,

$$W = \frac{Q_1 - Q_n}{A(n-1)}, \quad \eta_n = \frac{(n-1)AW}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_n}{Q_1} \quad (4-19)$$

Carnot cycle의 일량은 온도차에 비례

$$Q_1 - Q_n = A(n-1)W = k(\tau_1 - \tau_n) \quad (4-20)$$

식 (4-19), (4-20)에서

$$\eta_n = \frac{Q_1 - Q_n}{Q_1} = \frac{k}{Q_1}(\tau_1 - \tau_n) = C(\tau_1 - \tau_n) \quad (4-21)$$

여기서 C : Carnot 함수로써  $\tau_1$ 만의 함수이며,  $\tau_n$ 과는 무관하다.

$$C = \frac{k}{Q_1} = f(\tau_1) \quad (4-22)$$

$$\eta_n = 1 \text{ 이 되기 위해서는 } Q_n = 0, \text{ 즉, } \tau_n = 0 \quad (4-23)$$

이는  $Q_1$ 이 모두 일로 변환되는 것을 의미한다. 즉,  $Q_n = 0$ 이므로  $\tau_n = 0$ 이다.  $\eta_n = 1$ 이 되는 기준 온도  $\tau_n = 0$ 은 자연계에서 존재하는 최저 온도 즉, 절대 0도가 된다. 왜냐하면 Carnot cycle의 열효율은 1보다 크지 않기 때문이다.

식 (4-21)  $\eta_n = C(\tau_1 - \tau_n)$ 에 식(4-23)을 대입하면

$$1 = C\tau_1$$

$$C = \frac{1}{\tau_1} \quad (4-24)$$

n = 2 인 cycle

$$\eta_2 = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = C(\tau_1 - \tau_2) = 1 - \frac{\tau_2}{\tau_1} \quad (4-25)$$

$$\uparrow C = \frac{1}{\tau_1}$$

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\tau_2}{\tau_1} \quad (4-26)$$

$$\eta_2 = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{\tau_2}{\tau_1}$$

$$\therefore \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} = \frac{\tau_2}{\tau_1} \quad (4-27)$$

즉, 완전 가스 온도계의 절대 온도와 열역학적 절대 온도는 비례하며 동일한 크기의 눈금으로 하면 두 눈금은 서로 일치한다.

#### 4-5 클라우지우스의 폐적분(Clausius integral)

사이클을 n 개의 미소 Carnot cycle로 나누어 생각하면 이때

고온측 온도 :  $T_1, T_1', T_1'', \dots$

저온측 온도 :  $T_2, T_2', T_2'', \dots$

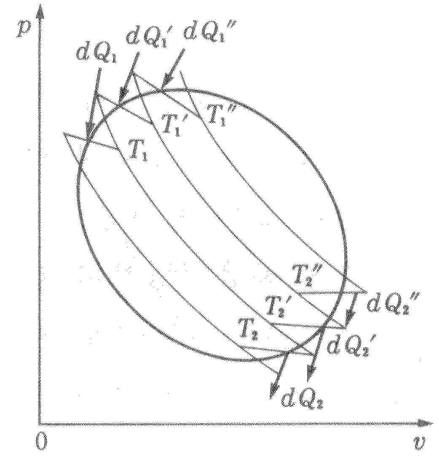
흡열량 :  $dQ_1, dQ_1', dQ_1'', \dots$

방열량 :  $dQ_2, dQ_2', dQ_2'', \dots$

(1) 가역 사이클

미소 카르노 사이클 A의 열효율

$$\eta_A = 1 - \frac{dQ_2}{dQ_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$



4-5 클라우지우스의 폐적분

$$\text{즉, } \frac{dQ_2}{dQ_1} = \frac{T_2}{T_1} \rightarrow \frac{dQ_1}{T_1} - \frac{dQ_2}{T_2} = 0 \quad (4-28)$$

동일한 방법으로 미소 카르노사이클 B, C,  $\dots$ ,의 열효율

$$\frac{dQ_1'}{T_1'} - \frac{dQ_2'}{T_2'} = 0$$

$$\frac{dQ_1''}{T_1''} - \frac{dQ_2''}{T_2''} = 0$$

$$\frac{dQ_1^n}{T_1^n} - \frac{dQ_2^n}{T_2^n} = 0 \quad (4-29)$$

$$\therefore \text{미소 } n \text{ cycle의 합 : } \sum \left( \frac{dQ_1^n}{T_1^n} - \frac{dQ_2^n}{T_2^n} \right) = 0 \quad (4-30)$$

$$n \rightarrow \infty \text{라 하면 } \int_1 \frac{dQ_1}{T_1} - \int_2 \frac{dQ_2}{T_2} = 0 \quad (4-31)$$

$$\therefore \oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (4-32)$$

이를 \_\_\_\_\_이라 하며 가역 cycle의 적분 값은 항상 \_\_\_\_\_이 된다.

2) 비가역 사이클

마찰 등에 의한 열 손실로 인하여 방열량이 가역 사이클보다 더 크다.

$$\text{가역 사이클의 열효율 : } \eta_R = 1 - \frac{dQ_2}{dQ_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\text{비가역 사이클의 열효율 : } \eta_I = 1 - \frac{dQ_2}{dQ_1}$$

$$\eta_R > \eta_I$$

$$\text{즉, } 1 - \frac{T_2}{T_1} > 1 - \frac{dQ_2}{dQ_1} \quad (4-33)$$

$$\frac{dQ_1}{T_1} < \frac{dQ_2}{T_2} \rightarrow \frac{dQ_1}{T_1} - \frac{dQ_2}{T_2} < 0 \quad (4-34)$$

동일한 방법으로

$$\begin{aligned} \frac{dQ_1'}{T_1'} - \frac{dQ_2'}{T_2'} &< 0 \\ \frac{dQ_1''}{T_1''} - \frac{dQ_2''}{T_2''} &< 0 \\ &\dots\dots \\ \frac{dQ_1^n}{T_1^n} - \frac{dQ_2^n}{T_2^n} &< 0 \end{aligned} \quad (4-35)$$

$$\therefore \text{미소 } n \text{ cycle의 합 : } \sum \left( \frac{dQ_1^n}{T_1^n} - \frac{dQ_2^n}{T_2^n} \right) < 0 \quad (4-36)$$

$$n \rightarrow \infty \text{라 하면 } \int_1 \frac{dQ_1}{T_1} - \int_2 \frac{dQ_2}{T_2} < 0 \quad (4-37)$$

$$\therefore \oint \frac{dQ}{T} < 0 \quad (4-38)$$

이를 \_\_\_\_\_이라 하며 비가역 사이클의 적분 값은 항상 \_\_\_\_\_보다 작다.

#### 4-6 엔트로피(entropy)

클라우지우스(Clausius) 적분에 의해 가역 사이클은  $\oint \frac{dQ}{T} = 0$ 이고, 비가역 cycle은  $\oint \frac{dQ}{T} < 0$ 이다.

(1) 가역 변화

a와 b가 가역과정이면 1-2-1은 가역 cycle이다.

$$\begin{aligned} \oint \frac{dQ}{T} &= \int_{1,a}^2 \frac{dQ}{T} + \int_{2,b}^1 \frac{dQ}{T} = 0 \\ \int_{1,a}^2 \frac{dQ}{T} - \int_{1,b}^2 \frac{dQ}{T} &= 0 \\ \int_{1,a}^2 \frac{dQ}{T} &= \int_{1,b}^2 \frac{dQ}{T} \end{aligned} \quad (4-39)$$

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} = \text{일정}$$

가역변화에서  $\int \frac{dQ}{T}$ 는 경로와 관계없이 항상 일정

◎ 엔트로피의 정의: 클라우지우스

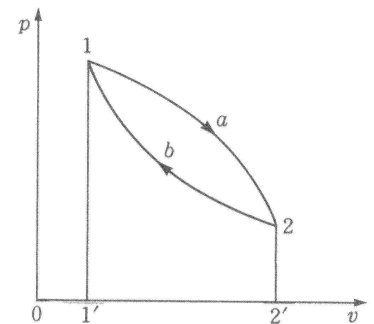


그림 4-6 가역 사이클

(4-40)

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad S : \text{엔트로피} [kcal/K] \quad (4-41)$$

$$ds = \frac{dq}{T} \text{ 또는 } dq = Tds \quad (4-42)$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dq}{T} \quad s : \text{비엔트로피 [kcal/kgK]} \quad (4-43)$$

## (2) 비가역 변화

a는 비가역 과정이고 b는 가역 과정이면 1-2-1은 비가역 사이클이다.

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{1,a}^2 \frac{dQ}{T} + \int_{2,b}^1 \frac{dQ}{T} < 0 \quad (4-44)$$

$$\text{여기서 } \int_{2,b}^1 \frac{dQ}{T} = - \int_{1,b}^2 \frac{dQ}{T} = - (S_2 - S_1) = -\Delta S$$

$$\text{즉 } \Delta S = S_2 - S_1 > \int_{1,a}^2 \frac{dQ}{T} \quad (4-45)$$

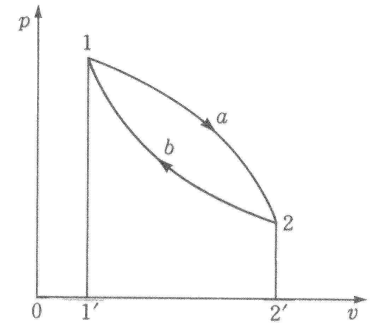


그림 4-7 비가역 사이클

## ◎ 생성 엔트로피

$$dS = \frac{dQ}{T} + d\Theta \quad (d\Theta > 0) \quad (4-46)$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{1,b}^2 \frac{dQ}{T} + \Theta \quad \Theta : \text{생성 엔트로피(produced entropy)} \quad (4-47)$$

## ◎ \_\_\_\_\_의 법칙

자연계는 비가역 과정이므로 엔트로피가 항상 증가한다.

## 4-7 완전가스의 엔트로피 일반식

엔트로피는 점함수(point function)이므로 엔트로피 변화량은 변화전후의 상태가 결정되면 계산된다.

### (1) $T, v$ 의 함수관계

$$\text{열역학 제 1 법칙 : } dq = du + p dv = C_v dT + p dv$$

$$\uparrow du = C_v dT$$

$$\therefore ds = \frac{dq}{T} = C_v \frac{dT}{T} + p \frac{dv}{T} \quad (4-48)$$

완전가스의 상태식  $p v = R T$ 에서  $\frac{p}{T} = \frac{R}{v}$  이므로

$$ds = C_v \frac{dT}{T} + A R \frac{dv}{v} \quad (4-49)$$

$$\therefore \Delta S = S_2 - S_1 = C_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + A R \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right) \quad (4-50)$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = G C_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + A G R \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right)$$

### (2) $T, p$ 의 함수관계

$$\downarrow dh = C_p dT$$

$$\text{열역학 제 2 기초식 : } dq = dh - p dv = C_p dT - p dv$$

$$\therefore ds = \frac{dq}{T} = C_p \frac{dT}{T} - A_v \frac{dp}{T} \quad (4-51)$$

완전가스의 상태식  $pv = RT$  에서  $\frac{v}{T} = \frac{R}{p}$  이므로

$$ds = C_p \frac{dT}{T} - AR \frac{dp}{p} \quad (4-52)$$

$$\therefore \Delta S = s_2 - s_1 = C_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - AR \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) \quad (4-53)$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = G C_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - AGR \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$

(3)  $p, v$ 의 함수관계

$$p_1 v_1 = R T_1 \text{에서 } T_1 = \frac{p_1 v_1}{R} \quad (4-54)$$

$$p_2 v_2 = R T_2 \text{에서 } T_2 = \frac{p_2 v_2}{R} \text{ 이므로}$$

식 (4-54)를 식 (4-50)에 대입하면

$$\begin{aligned} \Delta S = s_2 - s_1 &= C_v \ln\left(\frac{p_2 v_2}{p_1 v_1}\right) + AR \ln \frac{v_2}{v_1} \\ &= C_v \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) + C_v \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right) + AR \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right) \\ &= C_v \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) + (C_v + AR) \ln \frac{v_2}{v_1} \\ &= C_v \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) + C_p \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right) \end{aligned} \quad (4-55)$$

$$\uparrow C_p - C_v = AR \rightarrow C_v + AR = C_p$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = G C_v \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) + G C_p \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right) \quad (4-56)$$

#### 4-8 비가역 과정에서의 엔트로피 변화

비가역 변화 :  $ds > \frac{dq}{T}$  또는  $dS > \frac{dQ}{T}$

(1) 일이 열로 변할 경우(마찰을 수반하는 과정)

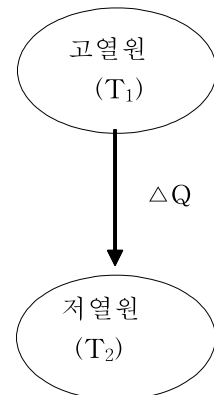
와류운동이나 마찰에 의한 열 에너지 ( $\Delta Q$ ) 가 동작물질에 전달되어 entropy가 증가한다.

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} > 0 \quad (4-57)$$

(2) 열이 이동할 경우 (전열과정)

$$\text{고열원에서 entropy 감소량 : } \Delta S_1 = - \frac{\Delta Q}{T_1}$$

$$\text{저열원에서 entropy 증가량 : } \Delta S_2 = \frac{\Delta Q}{T_2}$$





여기서  $T_1 > T_2$  이므로

$$\Delta S_1 < \Delta S_2$$

$$\therefore \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \Delta Q \left( -\frac{1}{T_2} - -\frac{1}{T_1} \right) > 0 \quad (4-58)$$

3) 열이 일로 변할 때

고열원에서의 *entropy* 감소량:

$$\Delta S_1 = -\frac{Q_1}{T_1}$$

저열원에서의 *entropy* 증가량 :

$$\Delta S_2 = \frac{Q_2}{T_2}$$

여기서  $T_1 > T_2$

$$\frac{Q_2}{T_2} \geq \frac{Q_1}{T_1} \text{ 이므로}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$= \left( -\frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} \right) \geq 0 \quad (4-59)$$

$\Delta S > 0$  : 비가역 cycle,  $\Delta S = 0$  : 가역 cycle

그림 4-8 열의 이동

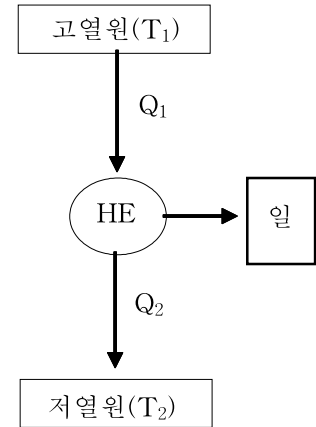


그림 4-9 열기관

(4) 교축현상

주울-톰슨(Joule - Thomson)실험에 의해 완전가스의 경우 교축 전후의 엔탈피(enthalpy)와 온도는 일정하며 압력감소만 발생.

$$T_1 = T_2 \text{ 이므로 } \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = 0$$

$$p_1 > p_2 \text{ 이므로 } \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) < 0$$

$$\Delta S = G C_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - AGR \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) \text{ 으로부터}$$

터

$$\therefore \Delta S = -AGR \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) > 0 \quad (4-60)$$

(5) 기타 : 기체의 자유팽창, 혼합.

4-9 T-S 선도, 엔트로피선도 또는 열선도

$$dq = Tds = \text{면적}(abb'a')$$

$$\therefore {}_1q_2 = \int_1^2 dq = \int_1^2 T \cdot ds = \text{면적}(122'1') \quad (4-61)$$

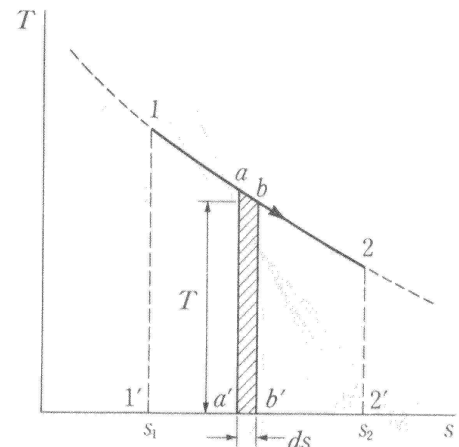


그림 4-10 Ts 선도

T-s 선도상에서의 면적은 \_\_\_\_\_을 표시.

◎ Ts 선도상의 등압선과 등적선

(1) 등적선 ( $dv=0$ )

$$dq = du + A p dv = C_v dT = T ds$$

$$\uparrow du = C_v dT$$

$$\therefore \frac{dT}{ds} = -\frac{T}{C_v} \quad (4-62)$$

선분길이  $\overline{MN}$ 은  $C_v$ 와 같다.

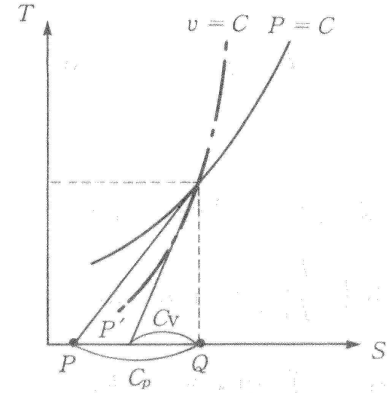


그림 4-11 Ts 선도상의 등압선과 등적선

(2) 등압선 ( $dp=0$ )

$$dq = dh - A v dp = C_p dT = T ds$$

$$\uparrow dh = C_p dT$$

$$\therefore \frac{dT}{ds} = -\frac{T}{C_p} \quad (4-63)$$

선분길이  $\overline{MN}$ 은  $C_p$ 와 같다.

식 (4-62), (4-63)에서 기체는  $C_p > C_v$  이므로

$$\left. \frac{dT}{ds} \right|_{v=c} > \left. \frac{dT}{ds} \right|_{p=c} \quad (4-64)$$

이다.

#### 4-10 완전가스의 엔트로피 변화량

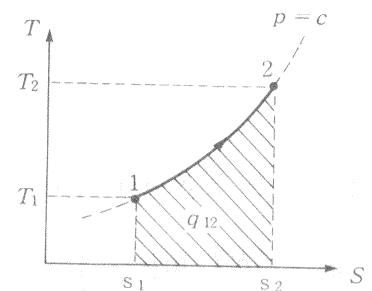
(1) 정압변화 ( $dp=0$ )

$$dq = dh - A v dp = dh = C_p dT$$

$$ds = \frac{dq}{T} = \frac{C_p dT}{T}$$

$$\therefore \Delta s = s_2 - s_1 = C_p \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) = \quad (4-65)$$

$$\uparrow p v = R T \rightarrow \frac{v}{T} = \frac{R}{p} = c \quad \text{그림 4-12 정압변화}$$



$$\Delta S = S_2 - S_1 = G C_p \ln \left( -\frac{T_2}{T_1} \right) = G C_p \ln \left( -\frac{V_2}{V_1} \right)$$

(2) 정적변화(  $dv=0$  )

$$dq = du + A p dv = du = C_v dT$$

$$ds = \frac{dq}{T} = \frac{C_v dT}{T}$$

$$\therefore \Delta s = s_2 - s_1 = C_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \quad (4-66)$$

$$\uparrow p v = R T \rightarrow \frac{p}{T} = \frac{R}{v} = c$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = G C_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = G C_v \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$

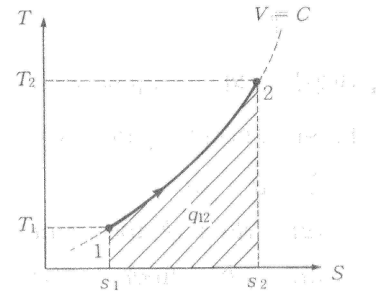


그림 4-13 정적변화

(3) 등온변화(  $dT=0$  )

$${}_1q_2 = A R T \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right) = A R T \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right)$$

$$ds = \frac{dq}{T} \text{ 를 적분하여 대입하면}$$

$$\Delta s = s_2 - s_1 = \frac{q}{T} = A R \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right) = \quad (4-67)$$

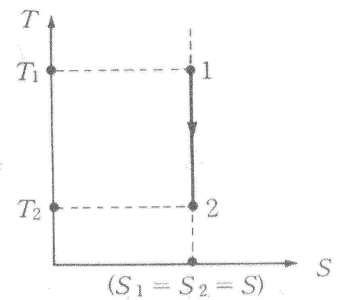


그림 4-14 등온변화

$$\Delta S = S_2 - S_1 = A G R \ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right) = A G R \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right)$$

(4) 단열변화(  $dq=0$  )

가역단열변화의 경우

$$dq = T ds = 0$$

$$\Delta S = s_2 - s_1 = 0 \quad \text{즉,} \quad s_1 = s_2 \quad (4-68)$$

비가역단열변화의 경우

$\Delta S > 0$  즉, 엔트로피 증가

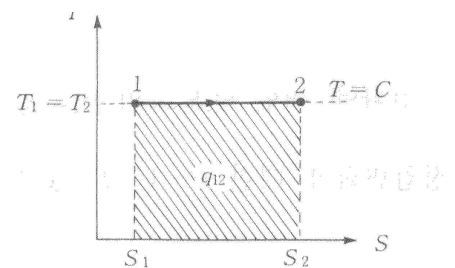


그림 4-15 단열변화

(5) 폴리트로프 변화(polytropic change)

$$dq = C_n dT = \frac{n-k}{n-1} C_v dT \quad (C_n : \text{폴리트로프 비열})$$

$$q = C_n (T_2 - T_1) = \frac{n-k}{n-1} C_v (T_2 - T_1)$$

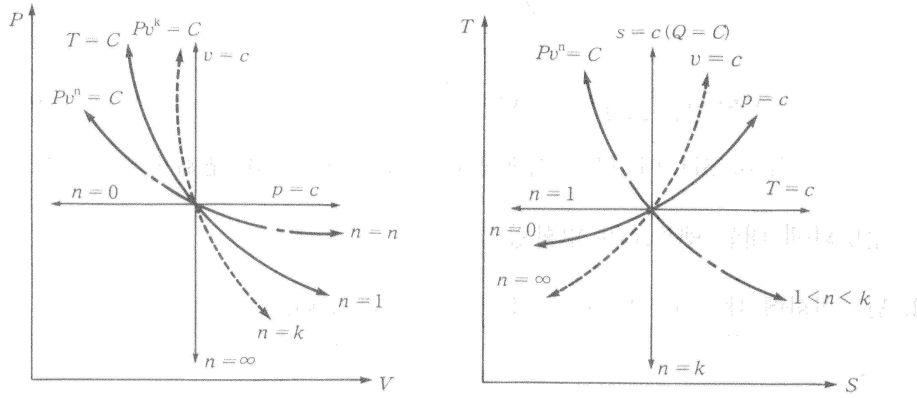


그림 4-16 폴리트로프 변화

$$ds = \frac{dq}{T} = \frac{C_n dT}{T}$$

$$\therefore \Delta s = s_2 - s_1 = C_n \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \frac{n-k}{n-1} C_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = G C_n \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = G \frac{n-k}{n-1} C_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \quad (4-69)$$

#### 4-11 유효 에너지와 무효 에너지

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_0}{T_1}$$

$$\text{유효 에너지 : } Q_a = Q_1 - Q_2 = Q_1 \left(1 - \frac{T_0}{T_1}\right) \quad (4-70)$$

$$\text{무효 에너지 : } Q_2 = Q_1 \frac{T_0}{T_1} \quad (4-71)$$

$$1-2 \text{ 과정 : } \Delta S_1 = \frac{Q_1}{T_1}$$

$$3-4 \text{ 과정 : } \Delta S_2 = \frac{Q_2}{T_0}$$

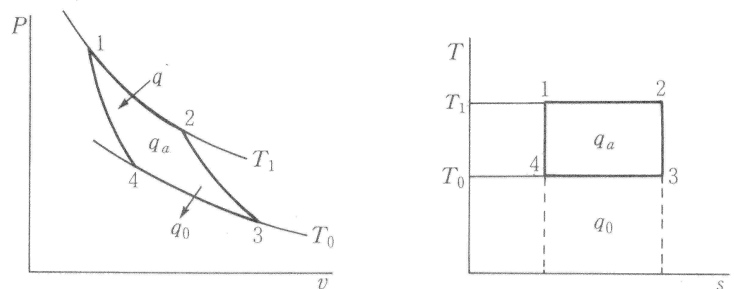


그림 4-17 Carnot cycle

가역 cycle에서  $\Delta S_1 - \Delta S_2 = 0$  즉,  $\Delta S_1 = \Delta S_2 = \Delta S$

$$\therefore \text{유효 에너지 : } Q_a = Q_1 - T_0 \Delta S \quad (4-72)$$

$$\text{무효 에너지 : } Q_2 = T_0 \Delta S \quad (4-73)$$

(cf)  $T_1$ 이  $T_2$ 로 변화하는 경우

$dQ = G C_m dT$  ( $C_m$  :  $T_1$ 과  $T_2$ 사이의 평균비열)

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{G C_m dT}{T} = G C_m \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \quad (4-74)$$

∴ 유효에너지 :  $Q_a$

$$Q_a = Q_1 - T_0 \Delta S = G C_m [(T_2 - T_1) - T_0 \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)] \quad (4-75)$$

∴ 무효 에너지 :  $Q_2$

$$Q_2 = T_0 \Delta S = G C_m T_0 \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \quad (4-76)$$

#### 4-12 네른스트(Nernst)의 열정리 또는 열역학 제 3 법칙

- 네른스트 (1864 ~ 1941, 독일) : 어떠한 방법에 의해서도 물질의 온도를 \_\_\_\_\_ 이하로 내릴 수 없다.
- 프랑크 (1858 ~ 1947, 독일) : 열역학적으로 평형상태에 있는 모든 순수물질의 *entropy*는 절대온도가 0에 접근함에 따라 0에 가까워진다.