

# Thermodynamics of Materials

7th Lecture  
2008. 3. 24 (Mon.)

$$\Delta G_{c \rightarrow d} = \int_c^d -S dT = - \int_{600K}^{590K} (23.6 \ln T + 9.75 \times 10^{-3} T + C_s) dT$$

$$\Delta G_{c \rightarrow d} = - \left[ 23.6(T \ln T - T) + \frac{9.75 \times 10^{-3} T^2}{2} + C_s T \right]_{600}^{590}$$

$$= -(76609.8137 - 78175.5239) = 1565.7102 + 10C_s$$

$$\frac{\bar{S}}{R} = 1507.6977 + 58.0125 = 1565.7102 + 10C_s$$

$$\Delta G_{a \rightarrow d} = 1565.7102 + 10C_s - 2051.445 - 10C_l$$

$$= -485.7 - 10[C_l - C_s]$$

$$S_{Pb(l)}(600K) = 32.4 \ln T - 3.1 \times 10^{-3} T + C_l \Big|_{600K}$$

$$S_{Pb(s)}(600K) = 23.6 \ln T + 9.75 \times 10^{-3} T + C_s \Big|_{600K}$$

$$S_{Pb(l)}(600K) = 32.4 \ln T - 3.1 \times 10^{-3} T + C_l \Big|_{600K}$$

$$S_{Pb(s)}(600K) = 23.6 \ln T + 9.75 \times 10^{-3} T + C_s \Big|_{600K}$$

$$S_{Pb(l)}(600K) - S_{Pb(s)}(600K) = \frac{\Delta H_m}{T_m} = \frac{4810}{600} = 8.017$$

$$C_l - C_s = 8.0 - 48.6 = -40.6$$

$$\Delta G_{a \rightarrow d} = -485.7 - 10[C_l - C_s]$$

$$= -485.7 + 10 \times 40.6 = -79.7$$

$$cf) \Delta G = -T \Delta S_{total}$$

$$= -590 \times 0.137$$

$$= -80.83 J$$

## The First Law of Thermodynamics

### Conservation of Energy

금고의 돈의 증감 = 들어간 돈 - 나간 돈

$$\Delta \$ = \$_{in} - \$_{out}$$

*This equation is valid because the money is conserved.*

$\Delta E =$  시스템 안으로 들어간 에너지  
- 시스템 밖으로 빠져나간 에너지

$$\Delta E = \Delta Q - \Delta W$$

## 볼츠만의 엔트로피를 어떻게 가르치나?

서울대학교 물리학과 이구철 교수

<http://physics.snu.ac.kr/~klee/howto/>

## Ludwig Boltzmann (1844-1906)



### Boltzmann's atom

David Lindley, The Free Press  
2001.

<http://www.corrosion-doctors.org/Biographies/BoltzmannBio.htm>

주사위를 무한히 던지면, 3이 나올 확률은 ?

성냥각의 각 면에 숫자를 써넣고 무한히 던지면 넓은 면이 나올 확률은?

우리는 확률의 원리를 의심하지 않고 믿는다.

**우리가 확률을 믿는 근거는?**

The Second Law of Thermodynamics

자연현상은 확률적이다.

자연현상은 **Less Probable**하게 가지는 않는다.

자연현상은 확률적이다.

이때 확률은 **force**까지 고려한 확률이다.  
**Force**가 없거나 균일하게 작용하면,  
**equally probable**이지만  
작용하는 **force**가 다르면  
어떤 확률분포를 갖는다.

주사위의 경우 **equally probable**이지만,  
성냥각의 경우 **equally probable**이 아니고  
어떤 확률분포를 갖는다.

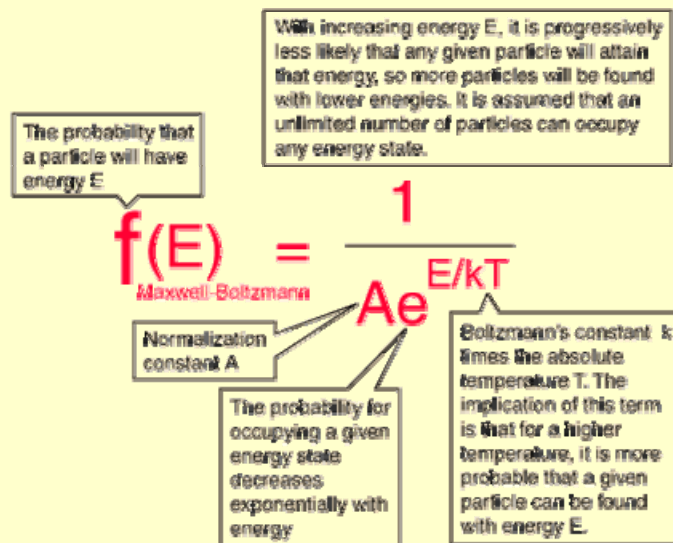
## Forces in Nature

- Gravitational force
- Electrical force
- Nuclear force  
(Strong Interaction)

## Universality of Entropy Concept

- **Probability**와 같은 개념  
→  $S = k \ln w$
- **Force**까지 고려한 확률
- 우주의 모든 현상
- 무생물뿐 아니라 생물체에서의 모든 현상
- 생명체는 열역학적으로 대단히 불안정한 상태이지만 대사를 통하여 존재확률을 올린다.
- **Force**의 방향성 → 생명체의 목적지향
- **Gradient of P.E.** → **Gradient of Pleasure & Pain**

## Boltzman Distribution



<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hframe.html>

$$\text{Probability} = A \exp\left(-\frac{\text{potential energy}}{kT}\right)$$

중력하의 공기 밀도의 분포: **Boltzman 분포**

weight of air per volume,  $\Delta h^3 = \rho g \Delta h \Delta h \Delta h$

difference in force between height,  $\Delta h = [P - (P + \Delta P)] \Delta h \Delta h$

$$\Delta P = -\rho g \Delta h \rightarrow dP = -\rho g dh = -mgndh \quad \text{Since } P = nkT$$

$$\frac{dn}{dh} = -\frac{mg}{kT} n \rightarrow \frac{1}{n} \frac{dn}{dh} = -\frac{mg}{kT}$$

$$\rightarrow \ln n = -\frac{mg}{kT} h$$

$$n = n_0 e^{-mgh/kT}$$

$$\frac{n}{n_0} = e^{-\frac{P.E.}{kT}}$$

$$\text{Probability} = A \exp\left(-\frac{\text{potential energy}}{kT}\right)$$

**Equilibrium Vapor Pressure**

$$\frac{n}{n_0} = \exp\left[-\frac{\sum V(r_{ij})}{kT}\right]$$

$$\text{cf. } P_{\text{eq. vapor.}} = A \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right)$$

**Thermally Activated Process인 경우  
속도론과의 관계**

**Arrhenius Equation**

$$\text{Rate} = A \exp\left(-\frac{\text{activation energy}}{RT}\right)$$

**Maxwell-Boltzmann  
(classical)**

$$f(E) = \frac{1}{Ae^{E/kT}}$$

Probability distribution function  
for **identical but distinguishable** particles.

**Bose-Einstein  
(quantum)**

$$f(E) = \frac{1}{Ae^{E/kT} - 1}$$

**Identical indistinguishable**  
particles with **integer spin**  
(bosons)

ex: Thermal radiation,  
specific heat

**Fermi-Dirac  
(quantum)**

$$f(E) = \frac{1}{Ae^{E/kT} + 1}$$

**Identical indistinguishable**  
particles with half-integer spin  
(fermions)

ex. Electrons in a metal,  
Conduction in semiconductor



### **Boltzman 's view**

**Q : Sum of K.E. of all molecules**

**T : Average K.E. of all molecules**

**When two bodies of different temperature  
(different average K.E.),  
mutual impacts equalize their energy.**

속도가 큰 분자와 속도가 작은 분자가 충돌하면,  
전자의 속도는 감소하고, 후자의 속도는 증가한다.  
속도가 큰 분자의 속도가 더 증가하고, 속도가 작은  
분자의 속도가 더 감소하는 경우가 있을 수 있는가?

### **Maxwell's demon**

*Imagine two boxes full of a gas  
connected by a molecule-sized door.  
A microscopic demon stationed at the  
door could open and close it to let  
**hot atoms** into **box A** and **cold atoms**  
into **box B**, which results in **violation**  
**of the Second Law.***

*Some physicists rejected the existence of  
atoms because of it.*

기계적 에너지는 열로 100% 바꿀 수 있지만,  
그 반대는 안 된다.

**Why?**

왜 위치에너지는 고급에너지이고, 열에너지는  
저급에너지인가?

열역학 2법칙에 의하면 어떠한 자연 현상도  
전체 엔트로피는 증가한다.

그러면 전체 엔트로피가 감소하는 모습은  
어떤 모습일까?