

Thermodynamics of Materials

8th Lecture
2008. 3. 26 (Wed.)

*열역학 2법칙에 의하면 어떠한 자연 현상도
전체 엔트로피는 증가한다.*

*그러면 전체 엔트로피가 감소하는 모습은
어떤 모습일까?*

엔트로피 → Time's Arrow

An Example of Irreversibility

Some thermodynamic transformations are very difficult to reverse. Some are easy to reverse.

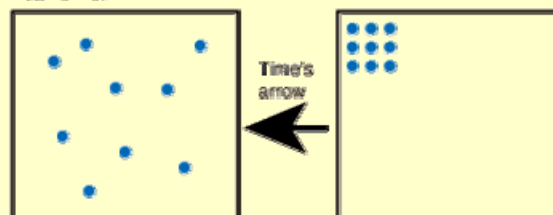
Wouldn't it be great if you could take the products of burning and "unburn" them, for example?

What is it, exactly, that makes that so hard to do?

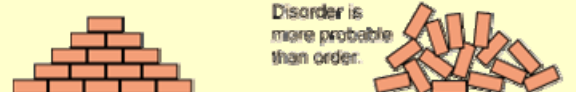


Entropy as Time's Arrow

If the particles represent gas molecules at normal temperatures inside a closed container, which of the illustrated configurations came first?



If you tossed bricks off a truck, which kind of pile of bricks would you more likely produce?



Disorder is more probable than order.

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

시간 개념을 고려

1 법칙 $\partial E / \partial t = 0$

2 법칙 $\partial S / \partial t \geq 0$

$\partial S / \partial t \rightarrow$ Irreversible Thermodynamics

어떤 가상적인 현상이 있다.
이 현상이 열역학 1법칙과 2법칙을
만족하면 실제로 일어나는가?

즉, 열역학 1 법칙과 2 법칙이 실제
현실에서 일어나기 위한 충분조건인가?

열역학 법칙은 자연현상의 필요조건이다.

그러면 자연현상의 필요충분조건은?
 \rightarrow 속도론

Kinetics

Nature goes in the most likely or probable way.

자연은 the most probable way (path, process)로 간다.

Which path, the shortest cut or the least time?

If Nature follows exactly the kinetic law, why do we bother to learn the thermodynamic laws?

The 2nd Law of Thermodynamics vs Kinetics

Kinetics \subset the 2nd Law

산 위에 있으면 아래에 있는 어떤 곳으로도 갈 수 있다.
마찬가지로 free energy가 높은 상태에서 낮은 상태로는 가능하다.
아래에서 위로는 안 된다.

두 state가 있을 때, 어디가 더 위치가 높으나 하는 문제이다.
State 1과 state 2 사이에 어느 방향으로 현상이 (반응이) irreversible하게 진행될 것인가는 state1과 state2의 free energy 차이의 정보만 있으면 된다는 것이다.

그런데 주의할 것은 2법칙은 이것만을 말해주는 것이다.
실제로 state1에서 state2로 가는 경우의 수는 또는 path는 무한대이다.
그리고, 더 중요한 것은 state 1에서 state2로 가는 보장은 전혀 없다.
State1에 있으면, 가장 확률이 높은 path를 따라서 찾아 간다.
통상의 경우 확률이 가장 높은 path는 kinetic barrier가 가장 낮은 path이다.

Visualization of Free Energy

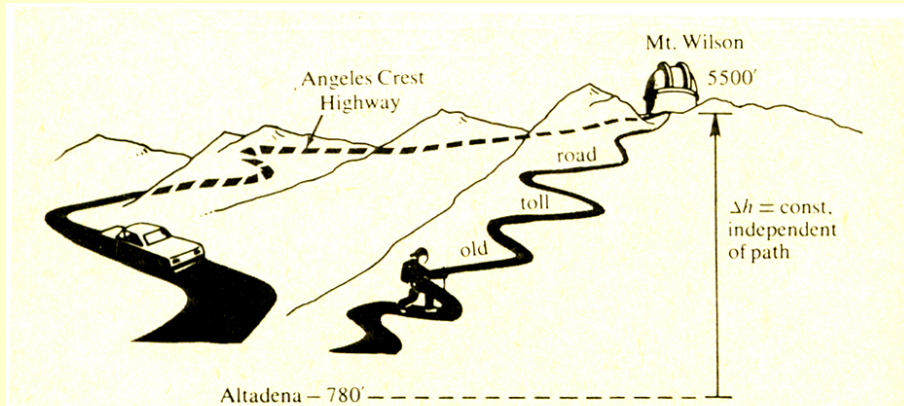


FIGURE 3-2. The altitude increase Δh during a trip from Altadena to Mt. Wilson, is a state function of the journey, and is not a function of the path (or road) employed.

R.E. Dickerson (1969)

Clausius 엔트로피와
Boltzman 엔트로피의 관계

Entropy change for Isothermal expansion of ideal gas from V_1 to V_2 ?

$$\Delta E = Q - W$$

$$dE = \delta Q - PdV \quad \text{when only PV work is involved.}$$

For isothermal process, internal energy change is zero.

$$\delta Q = PdV = \frac{RT}{V} dV$$

$$\Delta Q = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = RT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = R \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = R \ln V_2 - R \ln V_1$$

Boltzman 엔트로피 $S = k \ln P$

구멍이 난 diaphragm으로 나뉘어진 상자가 있다.

이 중 한 원자를 a라고 하고 붉은색으로 칠하여 구별하자.

이 원자가 왼쪽 방에 있을 확률은 $1/2$

두 번째 원자를 b라고 하고 색을 칠하여 구별하자.

원자 a와 b가 왼쪽 방에 있을 확률 $(1/2)^2 = 1/4$

세 개의 원자가 왼쪽 방에 있을 확률 $(1/2)^3 = 1/8$

n개의 원자가 왼쪽 방에 있을 확률 $(1/2)^n$,

n=20일때 확률 0.000000953 ~ 백만분의 1

그런데 1몰의 원자는 $n = 6.02 \times 10^{23}$

Entropy change for isothermal expansion of ideal gas from V_1 to V_2 (Boltzman's way)?

$$P_1 = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^N, \quad P_2 = 1 \quad \ln P_1 = \ln \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^N = N \ln \left(\frac{V_1}{V_2}\right) \quad S = k \ln P$$
$$\ln P_2 = 0$$

$$\Delta S = k \ln P_2 - k \ln P_1 = -kN \ln \left(\frac{V_1}{V_2}\right) = kN \ln \left(\frac{V_2}{V_1}\right) = R \ln \left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = R \ln \left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

→ identical to Clausius Entropy

$$\Delta G^{1 \rightarrow 2} = \Delta H^{1 \rightarrow 2} - T \Delta S^{1 \rightarrow 2} = 0 \quad \text{at equilibrium}$$

$$\Delta S^{1 \rightarrow 2} = \frac{\Delta H^{1 \rightarrow 2}}{T}$$

$$\Delta S^{1 \rightarrow 2} = k \ln P_2 - k \ln P_1 = \frac{\Delta H^{1 \rightarrow 2}}{T}$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H^{1 \rightarrow 2}}{kT} \quad \frac{P_2}{P_1} = \exp \left(\frac{\Delta H^{1 \rightarrow 2}}{kT} \right)$$

$$\frac{P_1}{P_2} = \exp \left(-\frac{\Delta H^{1 \rightarrow 2}}{kT} \right) \rightarrow \text{Boltzman distribution}$$

클라지우스 엔트로피와 볼츠만 엔트로피의 비교

클라지우스 엔트로피 : 현상학적 접근 : 화학적 접근
볼츠만 엔트로피 : 근본적인 접근 : 물리적 접근

볼츠만 엔트로피는 엔트로피의 물리적 의미를 명확하게 하지만, 실제로 적용하는 데는 너무 불편하다. 실제 적용하기 쉬운 것은 현상학적인 접근인 클라지우스 엔트로피이다.

A rigid container is divided into two compartments of equal volume by a partition. One compartment contains 1 mole of ideal gas A at 1 atm, and the other contains 1 mole of ideal gas B at 1 atm.
Calculate the increase in entropy which occurs when the partition between the two compartments is removed.

1 mol (1 atm) A	1 mol (1 atm) B
-----------------------	-----------------------

Calculate the increase in entropy

- 1) by Boltzmann's way
- 2) by volume change of each gas
- 3) by pressure change of each gas

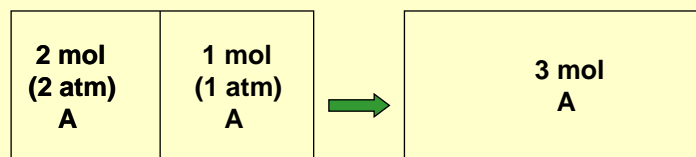
If the first compartment has contained 2 moles of ideal gas A, what would have been the increase in entropy when the partition was removed?

Calculate the change in entropy in three ways (Boltzmann, volume change, pressure change).

2 mol (2 atm) A	1 mol (1 atm) B
--------------------------------	--------------------------------

Calculate the corresponding increase in entropy in each of the above two situations if both compartments had contained ideal gas A.

Calculate the change in entropy in three ways (Boltzman, Volume Change, Pressure Change).



The most important state functions in thermodynamics

$$\rightarrow E$$

$$\rightarrow H = E + PV$$

$$\rightarrow F = E - TS$$

$$\rightarrow G = H - TS = E + PV - TS$$

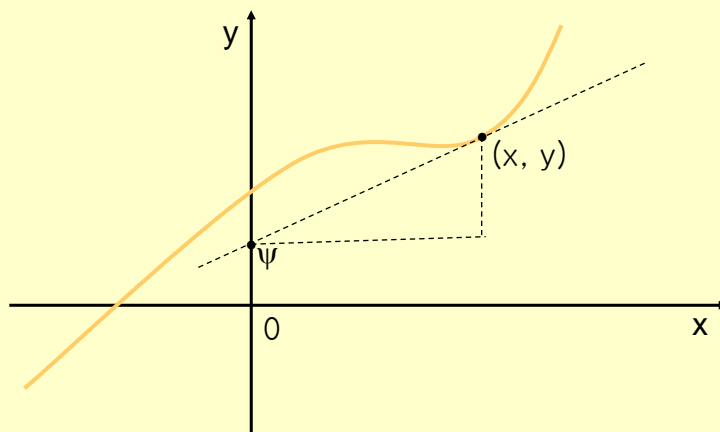
H, F and G can be derived by some mathematical transformation of E.

$$y = y(x) \Rightarrow x \rightarrow Q \equiv \frac{\partial y}{\partial x}, \quad y \rightarrow \text{접선의 절편} = \psi$$

기울기 Q 와 접선 ψ 이 one-to-one correspondence
 $(\psi, Q) \rightarrow \psi = \psi(Q)$

$$\left. \begin{array}{l} x \rightarrow \frac{\partial y}{\partial x} \\ y \rightarrow \psi \end{array} \right\} \text{ mapping } (x, y) \rightarrow (Q, \psi)$$

Express ψ in terms of x , y and Q .



$$Q = \frac{y - \psi}{x - 0},$$

$$\psi = y - Qx$$

$$\psi = y - Qx$$

$$E = TdS - PdV = E(S, V) \quad V \rightarrow x$$

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

$$\begin{aligned} \psi = y - Qx &= E + PV \\ &= H \quad \text{Enthalpy} \end{aligned}$$

$$\psi = y - Qx$$

$$E = TdS - PdV = E(S, V) \quad S \rightarrow x$$

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

$$\begin{aligned} \psi = y - Qx &= E - TS \\ &= F \quad \text{Helmholz Free Energy} \end{aligned}$$

$$\psi = y - Qx$$

$$E = E(S, V) \quad S \rightarrow x_1 \quad V \rightarrow x_2$$

$$Q = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V = T \quad Q = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S = -P$$

$$\begin{aligned} \psi &= y - Qx_1 - Qx_2 = E + PV - TS \\ &= G \quad \text{Gibbs Free Energy} \end{aligned}$$

$$y = y(x_0, x_1, x_2, \dots, x_i), \quad Q_k \equiv \frac{\partial y}{\partial x_k}$$

→ Legendre Transformation

Legendre Transformation

- A function $E(S,V)$ is transformed to a function in which one or more of the independent variables S and V are replaced by corresponding partial derivatives of E .
- In classical mechanics, the Hamiltonian is a Legendre transformation of the Lagrangian.
- Surface free energy is the Legendre transformation of the surface profile in γ -plot.