Chapter 7: 열역학 제 2법칙

열역학은 에너지와 엔트로피에 관한 과학이다. 앞서 열역학 제 1법칙을 통해서 에너지에 대해 고찰했으니, 제 2법칙을 통해서 엔트로피에 대해서 살펴본다.

열역학 제 1법칙은 에너지는 생성되거나 소멸되지 않고, 그 합은 항상 일정하다. 좀 더 구체적으로 서술하면, 시스템이 수행하는 어떤 사이클이든지 열의 사이클 적분과 일의 사이클 적분이 같다는 것을 의미한다. 즉, 에너지의 양/보존에 관한 법칙이다. 그렇다면, 에너지가 보존만 된다면 아무런 문제 없이 어떤 시스템이든 성립이 가능한가? 그렇지 않다 (예시: 얼음이 상온에서 녹을 수는 있지만, 형태를 그대로 유지 하고 있을 수는 없다). 다시 말해서, 에너지의 흐름의 방향 역시 존재하고 흐름을 만족해야 시스템이 성립할 수 있다. - **에너지의 흐름을 정하는 법칙이 열역학 제 2법칙이다.**

열역학 제 2법칙은 여러가지 서술의 형태가 있고 다음과 같이 일반적으로 쓰일 수 있다.

1) 어떠한 계의 총 엔트로피는 감소하지 않는다

2) 이용 가능한 에너지는 언제나 유실된다

3) 100%의 효율로 열을 일로 전환하는 것은 불가능하다

♠ (열역학 법칙 예시)

제 1법칙: 에반게리온 초호기에 전기에너지가 공급되어 공급된 에너지만큼이 운동에너지로 전환된다. 즉, 운동에너지는 생성되거나 소멸된 것이 아니라 공급된 전기에너지가 전환되어 그 합은 항상 일정하다 - 에너지의 보존 및 양을 정의

제 2법칙: 에반게리온 초호기는 전기에너지를 운동에너지로 바꾸어 사도와 싸우지만, 거꾸로 움직인다거나 하여 운동에너지가 전기에너지로 전환되는 것은 아니다 - 에너지의 흐름을 정의

■ 열역학 제 2법칙의 유용성

제 2법칙은 에너지 보존을 따르는 사이클, 엔진, 또는 다른 에너지 변환 장치의 성능에 대한 이론적 한계를 정한다. 또한 실제 장치를 이론적인 이상형과 정량적으로 비교할 수 있는 수단을 제공한다 (예를 들어, 열기관에 대한 효율을 정의함으로써, 에너지 변환장치의 성능 (가솔린, 디젤등)에 대한 한계를 정한다).

제 2법칙은 자발적 변화의 방향을 정하고, 시스템의 평형상태를 정하는 데 사용될 수 있다 (고온에서 저온으로 열이 흐름으로서 상온에서의 뜨거운 커피는 자연적으로 식게 되어 주변 온도와 평형을 이룬다 - 외부의 조작 없이는 다시 커피를 뜨겁게 만들 수 없다).

■ 열기관과 냉동기

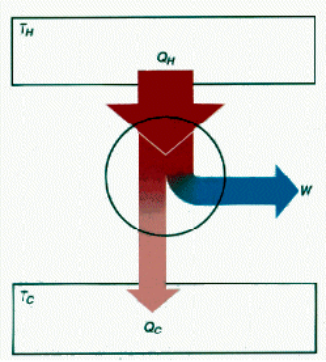
1) 열기관

열기관은 사이클을 수행하며 일과 열이 모두 양이 되는 시스템 - 열역학적 사이클을 수행하고, 고온 물체로부터 저온 물체로 열을 전달하며 일정량의 양의 순일을 하는 장치이다. 사이클을 수행할 때, 열을 받아서(열을 받으므로 부호 +) 일을 하는 장치(일을 하므로 부호 +)라 할 수 있다. 이때 열을 전달하는 물질을 작동유체 혹은 작동물질이라 한다.

열기관에서는 고온 물체로부터 열 Q_H가 전달되어 특정한 기구(가열로, 핵반응로, 내연기관등)를 통해서 일을 생산하고 저온물체로 Q_L의 열이 버려진다 (저온 물체는 대개 응축 냉각수 이다).

이때 열기관의 효율은 다음과 같이 정의된다. (효율이라고 하는 것을 들어간 비용에 대해 나오는 결과이므로, 열이 들어가는 비용 일이 나오는 결과가 된다고 생각할 수 있다).

$$\eta_{thermal} = \frac{\mathrm{W\ (에너지\ 효용)}}{\mathrm{Q_H(에너지\ 비용)}} = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$$



옆의 그림에서 알 수 있듯이, 일 (에너지 효용은) 고온물체 에서의 열과 저온물체에서의 열의 차이가 되고 에너지 비용은 고온물체의 열이 된다.

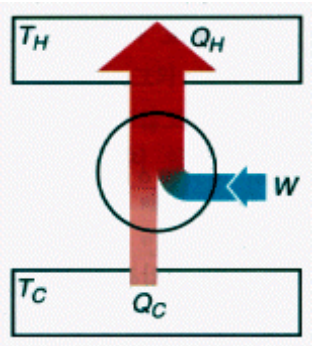
효율이 높다고 하는 것은 공급된 열로부터 얻어갈 수 있는 일의 비율이 크다는 말이다. 실제 열기관의 효율은 30% (가솔린 기관) ~ 40% (디젤 기관) 이다.

예시) 증기발전소

고온물체(가열로)에서 저온물체(응축 냉각수)로 물이 기계들을 통과함으로써 열이 버려지고, 열을 대가로 일(전기발전)을 생산해 낸다. 이때 작동유체는 물이 되고, 물은 처음의 상태로 되돌아오기 때문에 열역학적 사이클을 완성한다

2) 열펌프와 냉동기

둘다 사이클을 수행하며 일을 소비하여 저온으로부터 고온으로 열을 전달하는 시스템이다. 열펌프는 차가운 곳의 열을 더운 곳으로 옮기는 장치이고, 냉동기는 차가운 곳을 더욱 차갑게 만드는 장치이다. 둘 다, 일을 대가로 열을 옮기는 것이 목적이다.



냉동기의 경우 일을 이용하여 저온접점(Q_L)에서의 열을 고온접점(Q_H) 주위로 전달한다.

냉동기의 효율은 성능계수(Coefficient of performance: COP)라 하고, 다음과 같이 정의된다.

$$\beta = \frac{\mathrm{Q_L\ (에너지\ 효용)}}{\mathrm{W\ (에너지\ 비용)}} = \frac{Q_L}{Q_H - Q_L} = \frac{1}{Q_H/Q_L - 1}$$

즉, 열기관과는 반대로, 에너지 비용이 들어간 일이고, 결과물이 저온물체의 열이 된다. 열기관과

마찬가지로 일은 고온물체의 열과 저온물체의 열의 차이가 되어 위의 식처럼 성능계수를 정의할 수 있다. - 일반 가정용 냉장고의 성능계수는 약 2.5라 한다.

<예제>

▶ Stirling 엔진에서 열은 외부 연소기로부터 전형적으로 헬륨인 작동유체에 공급된다. 특별한 Striling 엔진은 열효율 0.24이고 연속적으로 5 kW의 축일을 생산한다. 단위시간당 투입된 열과 이 엔진으로부터 단위시간당 방출된 열을 계산하라.

풀이)

$$\eta_{\,thermal} = \frac{\mathrm{W}\,(\text{에너지 효용})}{\mathrm{Q_H}(\text{에너지 비용})} = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$$

분자 분모에 시간을 나누어 주어도 똑같으므로, 효율은 단위시간당 개념을 도입(일률과 열전달률)하여 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\eta_{\,thermal} = \frac{\dot{\mathrm{W}}\,(\text{에너지 효용})}{\dot{\mathrm{Q}}_{\mathrm{H}}(\text{에너지 비용})} = 0.24 = \frac{5\,kW}{\dot{\mathrm{Q}}_{\mathrm{H}}}$$

그러므로, $\dot{\mathrm{Q}}_{\mathrm{H}} = 20.8\,kW$ 이고, 에너지 보존에 의해 $\dot{\mathrm{Q}}_{\mathrm{L}} = \dot{\mathrm{Q}}_{\mathrm{H}} - \dot{\mathrm{W}} = 20.8\,kW - 5\,kW = 15.8\,kW$이 된다. 즉, 투입되는 에너열은 20.8kW이고 방출된 열은 15.8kW이고 변환된 일은 5kW이다 (즉, 투입량의 24%만 유용한 일로 전환되었다 = 효율).

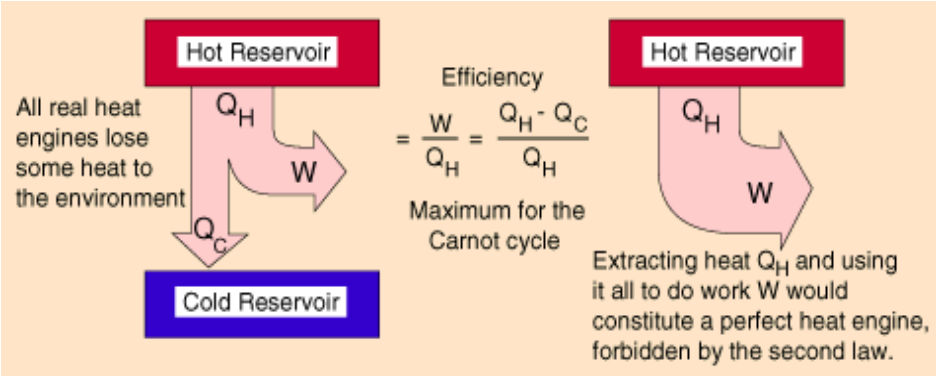
♠ (참고) **스털링 엔진(Stirling engine)**은 닫힌 공간 안의 가스를 서로 다른 온도에서 압축·팽창시켜 열에너지를 운동에너지로 바꾸는 장치이다. 스털링 엔진은 이제까지 여러 열기관 가운데, 이론에 따르는 가장 높은 열효율을 가질 수 있으며, 또 가스를 태울 때 폭발행정이 없기 때문에 엔진의 떨림, 소음이 낮다. 또한, 밖에서 열을 대 주는 외연기관이기 때문에 석탄 따위의 화석연료뿐 아니라 석유, 천연가스를 비롯하여 땔나무, 공장에서 버리는 열, 햇볕 따위 모든 열원을 부려 쓸 수 있는 열기관이다.

■ 열역학 제2법칙에 관한 서술

1) Kelvin-Planck 서술 - 열기관과 관련

- 사이클을 수행한 효과가 하나의 열저장조와 열을 교환하면서 무게추를 들어올리는 것 밖에 없는 장치를 제작하는 것을 불가능하다.
- 연속적으로 작동되는 열기관 중에서 공급열을 모두 일로 만드는 열기관을 제작하는 것은 불가능 하다

→ 열효율100%의 열기관을 제작하는 것은 불가능 하다

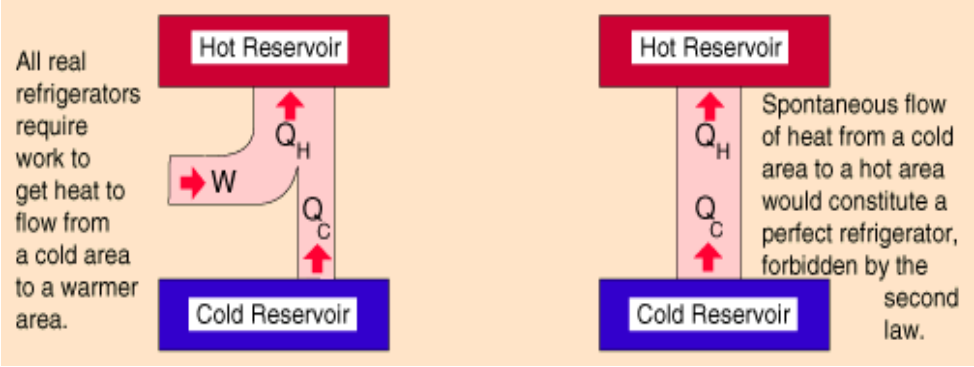


<열역학 제 2법칙에 관한 Kelvin-Planck 서술>

2) Clausius 서술 - 냉동기나 열펌프와 관련

- 사이클을 수행한 효과가 저온물체로부터 고온물체로 열을 전달하는 것밖에 없는 장치를 제작하는 것은 불가능하다.
- 일을 공급하지 않고 저온 열원에서 고온 열원으로 열을 계속적으로 전달하는 기계 장치를 만드는 것은 불가능하다

→ 저온에서 고온으로 열이 이동하려면 일이 필요하다



<열역학 제 2법칙에 관한 Clausius 서술>

■ **영구기관**

자연현상의 법칙을 위배하는 일하는 기계를 영구기관이라 하고, 두 가지 종류의 영구기관이 있다.

1) **열역학 제 1 법칙을 위배하는 제 1 종 영구기관**: 외부에서 받은 것 없이 일을 자기 혼자 만들어 내는 장치, 또는 투입한 에너지보다 더 많은 일을 하는 장치

→ 열역학 제 1법칙에 위배

2) **열역학 제 2 법칙을 위배하는 제 2 종 영구기관**: 열을 받아서 100 % 전부 일로 만들 수 있는 장치이다. 또는, 일을 하지 않으면서 열을 차가운 곳에서 뜨거운 곳으로 옮기는 장치.

→ 열역학 제 2법칙에 위배

다시 말해, 열역학 제 2법칙은 다음과 같은 결론으로 다시 쓸 수 있다 – **변환에는 방향이 있어서 에너지의 총합은 보존되더라도 사용 가능한 에너지는 감소한다.** 사용 가능한 에너지의 개념과 연관되는 것이 나중에 배울 **엔트로피** 이다.

■ **보충자료: 열기관과 열펌프/냉동기**

1) **열기관**

- 열기관은 연료를 연소시켜 얻은 열에너지를 이용하여 계속적으로 역학적 일인 기계적 에너지로 전환하는 장치를 말한다.
- 일반적인 열기관은 고온열원 T_1에서 열을 흡수하고 그 열의 일부를 저온열원 T_2로 방출하며, 외부에 그 차이에 해당하는 만큼의 일을 반복적으로 발생하는 기계장치라고 할 수 있다.
- 열효율을 높이기 위해서는 공급된 열량에 대해 많은 양의 일을 발생시켜야 하는데, 이를 위해서 버리는 열량 Q_2를 0에 접근시켜야 한다.

$$\eta_{thermal} = \frac{\mathrm{W}\,(\textit{열기관에서 발생된 일량})}{\mathrm{Q}_1(\textit{고온열원으로부터 공급받은 열량})} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

- 열기관의 예로서 가솔린엔진과 디젤엔진과 같은 왕복형 엔진이나 증기원동소(증기동력발전소)가 대표적이다.

- 증기원동소는 보일러, 터빈, 응축기 및 펌프로 구성되어 있고 작동유체로는 주로 물이 사용된다.
- 원료의 원소나 원자력의 핵분열 등에 의한 열 Q_1이 보일러에 전달되어 물은 고온고압의 과열증기로 변하면서 터빈에 공급된다. 과열증기는 터빈을 통과, 터빈 날개를 회전시키면서 회전일 W_t를 주위로 행하게 되며, 이 때 터빈에서 일을 하고 에너지를 잃은 과열증기는 건도가 높은 포화증기 상태로 응축기에 들어가게 된다.
- 응축기에서는 저온의 냉각수로 포화증기를 냉각시켜 포화액을 만들게 되는데, 이것은 마치 저온열원으로 Q_2를 방출하는 것과 같은 효과를 갖는다.
- 이후에 펌프에 일 W_p를 가하면 저온고압의 압축액이 만들어지고 이물이 다시 보일러에 공급되면서 한 사이클을 완성하게 된다.

2) 냉동기와 열펌프

- 냉동기는 열의 흐름이 열기관과는 반대로 저온열원으로부터 연속적으로 열을 흡수(Q_2)하고 고온 열원으로 열을 방출(Q_1)하여 밀폐된 공간의 온도를 그 주위의 온도보다 낮게 만들기 위한 기계 장치를 말한다.
- 냉동기에서 열을 운반하는 작동유체를 냉매라고 한다.
- 저온열원으로부터 고온열원으로의 열흐름은 자연적으로 이루어지지 않는데, 이러한 열흐름을 가능하게 하기 위해서는 외부에서 일이 가해져야만 가능하다.
- 일반적으로 가장 널리 사용되고 있는 냉동기는 증기압축식 냉동기로서 증발기, 압축기, 응축기, 팽창밸브로 구성되어 있다.
- 증발기에서 포화상태의 습증기가 증발하면서 열을 흡수(Q_2)하고 포화증기가 되어 압축기로 들어간다. 압축기는 저온저압의 포화증기를 고온고압의 과열증기로 압축한 후 응축기로 보내며, 응축기는 공기나 물을 이용하여 열을 방출(Q_1)함으로써 냉매는 고온고압의 액체 상태로 응축기를 나가게 된다.
- 이 액상의 냉매가 팽창밸브에서 교축팽창되어 저온저압의 습증기상태로 증발기에 들어가면서 한 사이클이 완성된다.
- 일반적으로 냉동기의 우수성을 가늠하는 척도로서 성능계수(coefficient of performance)가 사용된다.

$$\varepsilon_r = \frac{Q_2(\textit{냉동기가 저온열원으로부터 흡수한 열량})}{\mathrm{W}\,(\textit{냉동기에 공급된 일량})} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$

- 우수한 냉동기는 공급된 일이 일정한 경우 저온열원에서 많은 양의 열을 흡수하는 냉동기를 말한다.
- 한편 위의 냉동기와 열과 일의 흐름은 동일하나 냉동 공간을 만드는 대신에 고온열원으로 방출하는 열(Q1)을 이용하여 냉·난방을 동시에 행하는 장치를 열펌프라고 한다.
- 열펌프의 성능계수는 다음과 같이 표시한다.

$$\varepsilon_h = \frac{Q_1(\textit{열펌프가 고온열원으로부터 방출한 열량})}{\mathrm{W}\,(\textit{냉동기에 공급된 일량})} = \frac{Q_1}{Q_1 - Q_2}$$

- 한편 동일한 사이클로 작동되는 냉동기와 열펌프의 성능계수 사이에는 다음과 같은 관계식이 성립한다.

$$\varepsilon_h = 1 + \varepsilon_r$$

- 열효율 100%의 열기관을 제작하는 것은 불가능한 바와 같이 냉동기도 외부로부터의 일의 공급없이 저온열원으로부터 고온열원으로 열의 흐름이 진행되는 경우 즉, 성능계수가 무한대인 냉동기를 제작하는 것을 불가능하다.