The Second Law of Thermodynamics

이제부터는 본격적으로 열역학의 특징에 대해 알아보겠습니다. 사실 앞에서 다룬 내용들은 비교적 우리에게 익숙합니다. 압력이나 온도, 부피, 그리고 새롭게 배운 내부에너지는 비교적 이해하기 쉬운 용어들입니다. 하지만 이 장 이후로 나오는 개념들 - 엔트로피, 엔탈피, 깁스 에너지등 – 은 실생활에서 그리 쉽게 접하는 개념들이 아니라서 다소 이해하는데 어려움이 있을 수 있습니다. 그래서 종종 열역학을 열철학이라고도 하는데 그 이유는 일종의 theorem을 통해 논리적인 과정을 통해 결론을 얻는, 즉 철학적인 사고가 필요한 학문이기 때문입니다.

앞에서 배운 열역학은 제 1법칙으로 이것은 에너지 보존 법칙입니다. 즉 우주의 에너지의 총합은 일정하며 한 에너지는 다른 형태의 에너지로 전환될 수 있음을 의미합니다.

$$\Delta U^t + \Delta E^K + \Delta E^P = Q + W$$

하지만 여기서는

한 형태의 에너지가 다른 형태로 전환될 때 얼마나 전환될 수 있는가

라는 질문에 대한 답을 던져줄 수 없습니다. 하지만 이 장에서 알고자 하는 제2법칙은 이에 대한 답을 던져 줄 수 있습니다.

◆ <u>열역학 제 2법칙의 명제화</u>

열역학 제2법칙을 일단 말로 표현한다면 다음과 같이 만들 수 있습니다.

1. 어떤 장치도 시스템이 흡수한 열을 완전히 시스템에 의해 행해질 수 있는 일로 바꿀 수 없다. 특히 **시스템과 외부가 변하지 않게 하면서,**
2. 열을 한 온도에서 그보다 높은 온도로 이동시키는 것만 할 수 있는 그러한 공정은 존재하지 않는다.

다소 좀 이해하기 힘드실 것이라 생각합니다. 그래서 영어로 된 원문을 인용하도록 하겠습니다.

1. **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**
2. **No process is possible which consists solely in the transfer of heat from one temperature level to a higher one.**

여기서 두 문장의 요지는 다음과 같습니다. 첫번째 명제에서 only effect라는 것과 두번째 명제에서 solely라는 단어가 있습니다. 즉 2법칙에서 우리에게 이야기 하고 싶어하는 것은 열을 일로 바꾸는 과정이 일어날 때 오직 그 과정만 일어날 수는 없다는 것입니다. 만일 그러한 과정이 일어난다면 효율 =100%에 해당합니다. 즉 다른 거기에 수반되는 어떤 과정도 있다는 것이죠. 좀더 쉽게 설명하면 다음과 같습니다.

Toluene에서 벤젠을 만들어내는 반응은 다음과 같습니다.

$$\text{Toluene} + H_2 \rightarrow \text{Benzene} + CH_4 \qquad (1)$$

하지만 벤젠은 Diphenyl로 전환되기도 합니다.

$$2\text{Benzene} \rightarrow \text{Diphenyl} + H_2 \qquad (2)$$

그러므로 두 번째 반응을 부반응(Side reaction)이라고 하며 이러한 부반응으로 인해 첫번째 반응식에서 얻을 수 있는 벤젠의 양이 감소하게 됩니다. 그러므로 첫번째 반응식을 열을 일로 바꾸는 과정이라고 간주하면 두번째 반응식에 해당하는 그런 다른 공정(열 중 일부분은 다른데로 빠져나간다는)이 있다는 것을 열역학 제2법칙은 보여줍니다.

$\text{Toluene} + H_2 \rightarrow \text{Benzene} + CH_4$ ↳

↳$1/2\ \text{Diphenyl} + 1/2H_2$

이런 반응으로 인해 벤젠은 (1)의 반응에서 예상되는 것보다 적게 Diphenyl을 생산한다. 열역학 제2법칙은 실제 공정상에서도 이런 현상(즉 최대의 효율을 얻지 못하게 하는)이 존재한다는 것을 보여준다.

그러므로 열역학 제2법칙은 주어진 열 중에서 일로 전환될 수 있는 한계가 얼마인지를 보여줍니다.

◆ 열 기관

열기관이라 하면 주로 증기기관 즉, 옛날 철도위를 달리던 증기열차를 생각하시면 됩니다. 거기서 보면 동력을 얻는 방법은 다음과 같습니다.

석탄, 나무를 태운다 → 열을 발생 → 수증기를 가열한다 → 고온의 수증기가 프로펠러와 부딪혀 프로펠러를 돌린다 → 여기서 얻은 힘은 각 바퀴로 전달되고 이것은 기차가 움직이도록 만든다. 여기서 작동유체는 물입니다. 열을 받은 후에 고온의 스팀으로 변해서 프로펠러를 때리고 다시 식혀져서 액체가 되었다가 다시 프로펠러를 때리는 역할을 합니다. 이러한 열기관은 다음과 같이 4개의 과정으로 나눌 수 있습니다.

주위의 온도를 가지는 액체상태의 물이 끌어올려져서 높은 압력의 보일러로 주입된다.

↓

연료를 태워서 발생한 열은 보일러속의 물을 가열해서 고온의 스팀으로 바꾼다.

↓

터빈과 같은 장치에 의해 스팀은 프로펠러를 때리고 이 프로펠러와 연결된 축에 의해 일을 얻는다. 그리고 나서 스팀은 원래 온도와 압력보다 낮은 온도와 압력으로 팽창하게 된다.

↓

터빈으로부터 방출된 스팀은 일을 했기 때문에 소진된 상태이다. 냉각유체에 의해 식혀진 후 다시 액체상태로 응축된 후 다음 사이클을 위해 잠시 대기상태에 있는다.

그러므로 열기관은 고온상태에서 열을 받은 후 일을 하고 낮은 상태로 남은 열을 방출하는 과정이라고 할 수 있습니다.
열기관에서는 언제나 효율이라는 개념이 중요시됩니다. 이것을 수학적으로

표현하면,

$$\eta(\text{효율}) = \frac{Net\ work\ output}{Heat\ Input}$$

$$= \frac{|W|}{|Q_H|} = 1 - \frac{|Q_C|}{|Q_H|}$$

$$\because |W| = |Q_H| - |Q_C|$$

라 할 수 있습니다.

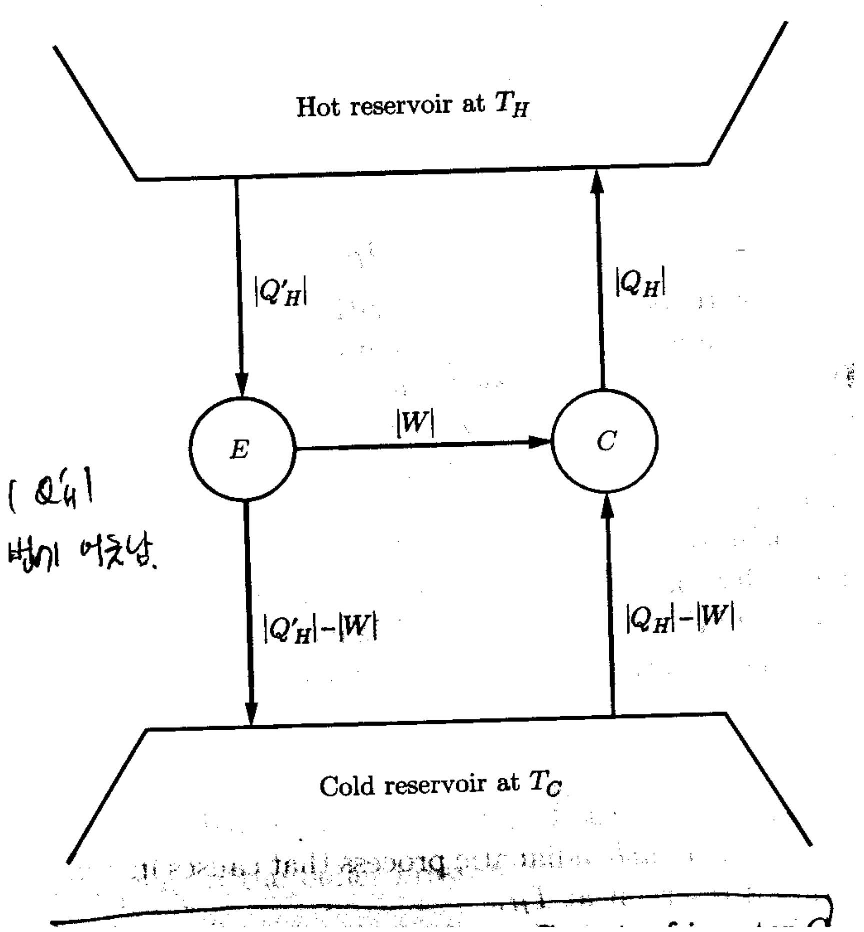
Q_H : 고온에서 흡수한 열량
Q_C : 저온에서 방출한 열량
W : 열기관이 한 일

이러한 열기관 중에서 최대의 효율을 가지는 열기관을 Carnot Cycle(또는 Heat Engine)라고 합니다. 실제로는 얻어 질 수 없지만 가장 이상적인 열기관의 형태라고 한다면 이해하실 수 있다고 생각됩니다. Carnot Heat engine는 4개의 과정으로 구성되어 있습니다. 모든 과정은 reversible한 성격을 가지고 있습니다.(No friction, No dissipative effects)

1. Adiabatic compression until the temperature rises from T_C to T_H
2. Isothermal expansion to arbitrary point c with absorption of heat $|Q_H|$
3. Adiabatic expansion until the temperature decreases to T_C
4. Isothermal compression to the initial state with rejection f heat $|Q_C|$

Carnot cycle의 특징은 어떤 열기관도 Carnot cycle보다 큰 효율을 가질 수 없다는 것입니다. 그러므로 이것을 증명해 보이도록 하겠습니다.

증명) Carnot cycle보다 큰 효율을 가지는 엔진을 E라고 하자. 이 엔진은 다음과 같은 과정을 겪습니다.(일종의 수학적 귀납법적인 증명입니다.)



Carnot Cycle보다 높은 효율을 가지는 Engine을 ⓔ라고 하겠습니다.
Engine ⓔ 는 고온의 열저장소에서 Q_H를 받아서 저온의 열저장소로 Q_C를 내어 놓습니다. 그리고 W라는 일을 합니다.

이 옆에 있는 Carnot refrigerationⓒ는 Heat engine과 반대로 작동합니다. 물론 효율은 Heat Engine과 같습니다. 저온의 열저장소에서 Q_C를 흡수하여 고온의 열저장고로 Q_H를 방출합니다.(냉장고를 생각!!!) 그리고 W라는 일을 합니다.

E라는 엔진의 효율은 Carnot Cycle보다 높기 때문에

$$\left|\frac{W}{Q_H^{'}}\right| > \left|\frac{W}{Q_H}\right|$$

따라서

$| Q_H | > | Q_H^{'} |$ 가 성립합니다.

저온의 열저장소에서 방출한 총 열량을 구하면

$|Q_H| - |W| - (|Q_H^{'}| - |W|) = |Q_H| - |Q_H^{'}|$가 되고

고온의 열저장소에서 흡수한 총 열량을 구하면

$|Q_H| - |Q_H^{'}|$가 됩니다. 이것이 의미하는 것은

저온의 열저장소에서 방출한 열량 전부가 고온의 열저장소로 이동한다는 것

으로 앞에서 이야기한 열역학 제2법칙과 모순이 됩니다. 그러므로 Carnot Heat Engine보다 큰 효율을 가지는 열기관이라는 것은 존재하지 않습니다.

Carnot Cycle

여기서는 Carnot Cycle의 효율이 어떻게 표기되는지 보이도록 하겠습니다. 앞에서 말한 것처럼 Carnot Cycle는 크게 4개의 과정으로 이루어집니다.

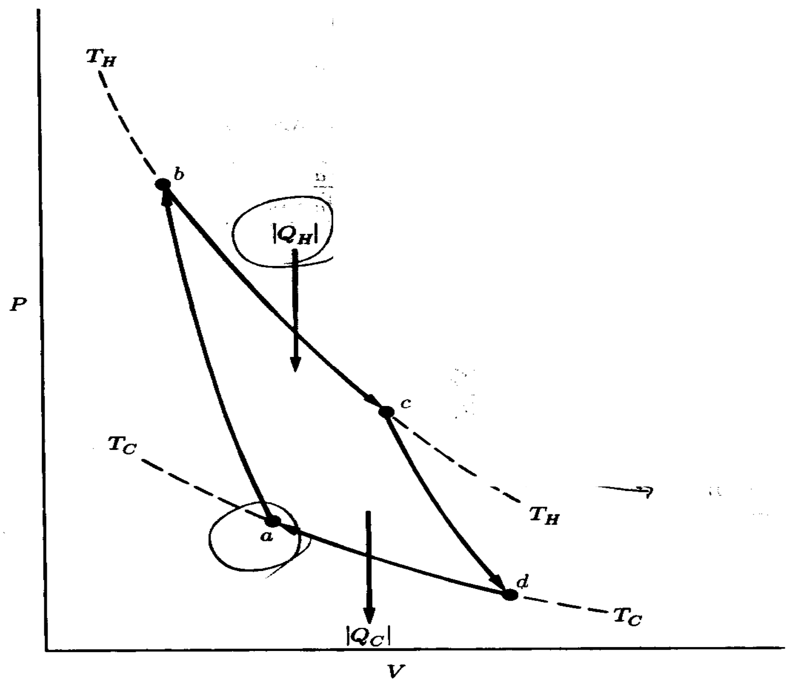


Figure 5.3: *PV* **diagram showing Carnot cycle for an ideal gas.**

1. A→B Adiabatic compression until the temperature rises from T_C to T_H
2. B→C Isothermal expansion to arbitrary point c with absorption f heat $|Q_H|$
3. C→D Adiabatic expansion until the temperature decreases to T_C
4. D→A Isothermal compression to the initial state with rejection f heat $|Q_C|$

B C 그리고 D A로 가는 과정은 등온과정이기 때문에 가역과정시 각각의 출입한 열량은 다음과 같습니다.

$$|Q_H| = RT_H \ln\frac{V_c}{V_b}, \quad |Q_C| = RT_C \ln\frac{V_d}{V_a}$$

그러므로 $\dfrac{|Q_H|}{|Q_C|} = \dfrac{T_H \ln\frac{V_c}{V_b}}{T_C \ln\frac{V_d}{V_a}}$ 가 됩니다.

단열과정에서는 $-\dfrac{C_V}{R}\dfrac{dT}{T} = \dfrac{dV}{V}$ 가 얻어집니다.

A-B과정에서 각 온도에 대해 적분하면 $\displaystyle\int_{T_C}^{T_H} \frac{C_V}{R}\frac{dT}{T} = \ln\frac{V_a}{V_b}$

C-D과정에서 적분하면 $\displaystyle\int_{T_C}^{T_H} \frac{C_V}{R}\frac{dT}{T} = \ln\frac{V_d}{V_c}$ 가 얻어집니다.

그러므로 $\ln\dfrac{V_a}{V_b} = \ln\dfrac{V_d}{V_c}$ 가 얻어지기 때문에

$$\frac{|Q_H|}{|Q_C|} = \frac{T_H}{T_C}$$

를 얻을 수 있습니다.
따라서 Carnot Cycle인 경우 효율은 다음과 같습니다.

$$\eta = 1 - \frac{|Q_H|}{|Q_C|}$$

◆ **엔트로피(Entropy)**

엔트로피를 이해한 자는 열역학을 제패했다.(물론 공정열역학임) 고 해도 과언은 아니라 싶습니다. 그만큼 엔트로피라는 개념은 이해하기가 쉽지 않은 개념입니다. 상당히 추상적이고 실생활에서는 보거나 느낄 수 없는 개념이기 때문에 그런 것 같습니다. 물론 화학과에서 다루는 통계열역학이라는 과목에서는 추론을 통해 엔트로피를 유도해 나가고 있지만 여기서는 Carnot Cycle을 통해 엔트로피를 해석하도록 하겠습니다.

앞에서와 같이 4개의 Cycle을 구성하는 경우,

$\frac{|Q_H|}{|Q_C|} = \frac{T_H}{T_C}$가 성립하게 됩니다. 여기서 Q_H는 + 이고 Q_C는 – 이므로 절대값을 없애면 다음과 같습니다.

$$\frac{Q_H}{T_H} = -\frac{Q_C}{T_C}, \qquad \frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_C}{T_C} = 0$$

즉 Carnot Cycle에서는 위와 같은 관계를 만족하는 Q/T라는 어떤 항이 존재합니다. 그리고 처음상태와 나중상태가 같기 때문에 위 항들의 합이 0이라는 사실은 이 Q/T도 하나의 state function임을 짐작하게 합니다.(State Function : 경로에 의존하지 않고 처음과 나중상태에만 의존하는 함수, 대표적인 것이 위치에너지, 운동에너지, 압력, 부피등이 이에 해당합니다.)

좀 더 일반적인 경우를 다루도록 하겠습니다. 보시다시피 그림 3과 같은 일반적인 Cyclic Process에선 전체 사이클은 일종의 원형이지만 이것은 매우 많은 Carnot Cycle로 분해할 수 있습니다. 무슨이야기냐고요? 다음장을 봐 주십시오.

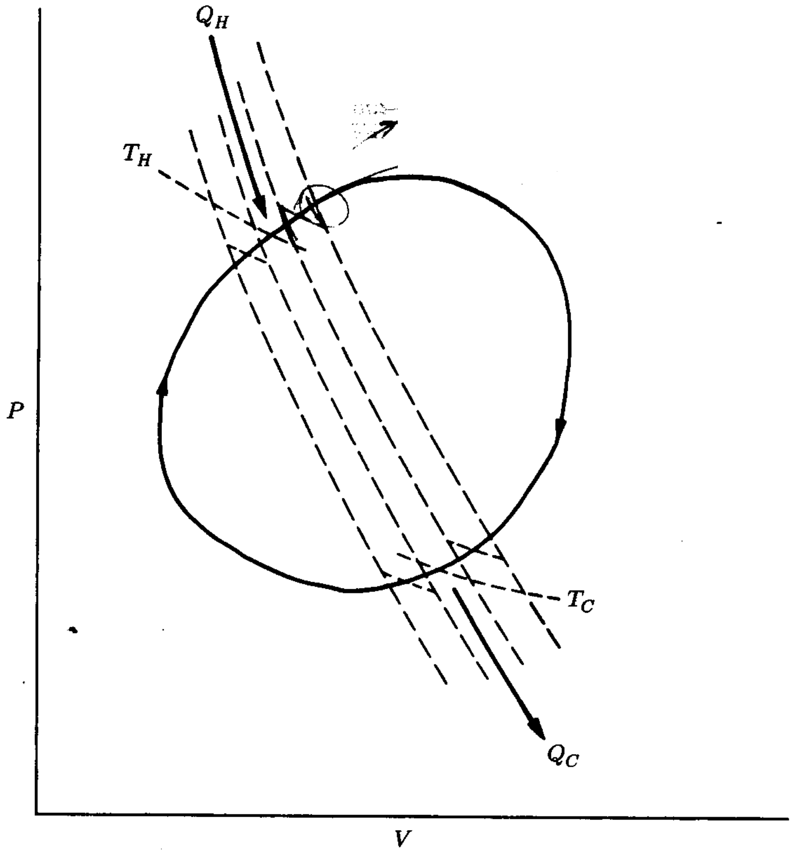
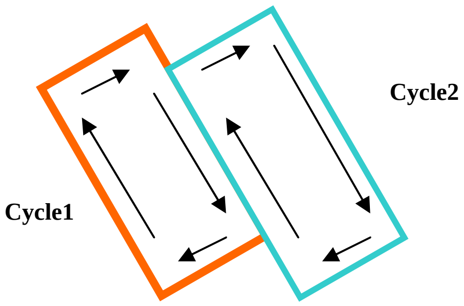
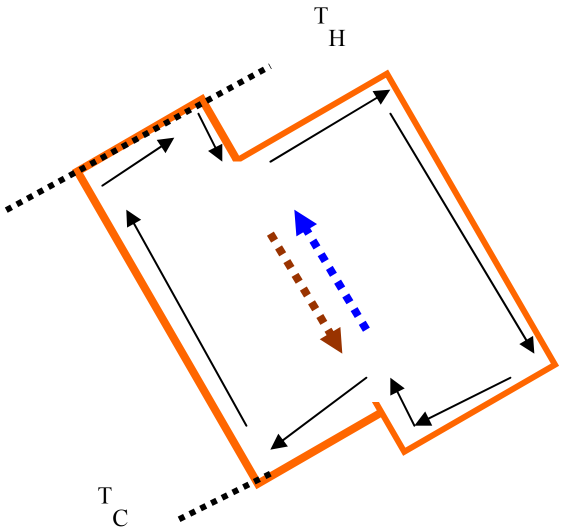


Figure 5.4: An arbitrary cyclic process drawn on a *PV* diagram.

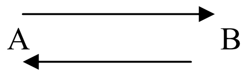
위 그림은 어떤 하나의 임의의 가역 Cycle을 그린 그림입니다. 위 Cycle은 여러 개의 매우 작은 Carnot Cycle로 나눌 수 있습니다. 즉



위 그림은 두개의 인접하는 Carnot Cycle을 붙여 놓은 것입니다. 이 Cycle을 붙여 놓으면 다음과 같은 하나의 Cycle이 얻어집니다.



가운데가 왜 없어졌을까요? 왜냐하면 두개가 붙어 있는 경우, 가운데는 서로 방향이 다른 두 개의 공정이 합해져 있는 경우입니다. 즉



A에서 B로 갔다가 다시 되돌아 오는 과정입니다. 이런 경우에는 State Function들의 값은 변하지 않습니다.(상태가 변하지 않기 때문입니다.)

그러므로 우리가 Carnot Cycle을 매우 작고 길쭉하게 만들어서 붙여나간다면 Fig. 5.4와 같은 임의의 공정을 Carnot Cycle들의 합으로 표현할 수 있습니다.

각 Cycle은 T_H라는 온도에서 dQ_H라는 열을 받고 T_C라는 온도에서 dQ_C라는 열을 방출합니다. 그러므로

$\frac{dQ_H}{T_H} + \frac{dQ_C}{T_C} = 0$ 을 만족합니다. 따라서 Fig5.4의 Cycle에 대해서는 가역적

인 경로일 때 $\oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0$ 을 만족합니다.

여기서 dQ/T라는 Property를 엔트로피(Entropy)라 정의해 주면 다음과 같은 식이 성립합니다.

$dQ_{REV} = TdS^t$ (REV : Reversible Process)

그러므로 Entropy에 대해 요약하자면

1. The change in entropy of any system undergoing a reversible process

$$\Delta S^t = \int \frac{dQ_{rev}}{T}$$

2. When a system undergoes an irreversible process from one equilibrium state to another state, By an arbitrarily chosen reversible process, entropy can be evaluated. Because Entropy is state function
3. Entropy change of a heat reservoir : Q/T (whether the transfer is reversible or irreversible. Effect of heat tranfser on a heat reservoir is the same

즉 엔트로피라는 것은 어떤 공정이 일어날 때(A→B) 여러가지 경로중에서 가역경로를 선택하여 그 가운데 출입하는 열량 dQ를 그 때 온도로 나눈값을 그 가역경로에 대해 적분하는 것입니다.

$$\Delta S^t = \int \frac{dQ_{rev}}{T}$$

그러므로 어떤 공정이 비가역 경로를 통해서 일어난다면 그 경로를 통해서는 엔트로피를 구할 수가 없고 가역 경로를 얻어서 엔트로피를 구해야 합니다. 엔트로피의 물리적인 의미는 아직은 모르셔도 좋습니다. 다만 가역경로를 통해 얻어질 수 있는 하나의 상태함수라는 것은 꼭 기억하셔야 합니다. 참 여기서의 엔트로피 ΔS^t는 System의 Total Entropy를 의미합니다. 나중의 ΔS^{total}은 System과 Surrounding을 합한 엔트로피 값입니다. 혼동하지 마십시오.