DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(Journal of the Korean Chemical Society)
Vol. 17, No. 5, 1973
Printed in Republic of Korea

혼합물의 열역학(제1보). 이상기체

尹 昌 求*
영국 스트라트클라이드대학교 수학과

(1973. 3. 20 접수)

Thermodynamics of Mixtures (I). Ideal Gases

C. K. Yun*
Department of Mathematics, University of Strathclyde, Glasgow, Scotland

(Received March 20, 1973)

요 약. 이상기체 혼합물을 연속체의 물질역학과 비가역 변화의 열역학에서 개발된 방법으로 연구하였다. 자유 에너지의 함수 형태와 각개 성분의 기체법칙을 엔트로피 부등식으로부터 직접 유도하고 혼합물의 변형, 열 전도, 확산 및 화학반응이 받는 제약을 명시함으로서 앞으로 이 방법을 다른 물질들에 응용하는 데에 도움이 되도록 하였다.

Abstract. We study a mixture of ideal gases by use of recently developed methods in continuum thermodynamics of irreversible processes. A complete form of the free energy function and the gas law for each component are derived directly from an entropy production inequality by assuming that: (1) Constitutive functions depend on the mass densities, the diffusion velocities, the temperature and its gradient only. (2) Phenomenological coefficients appearing in an extra entropy flux are material constants. (3) The internal energy density per unit mass is independent of the total mass density (Joule).

1. 서 론

이 논문의 주목적은 지난 10년간 빠른 발전을 보아 온 새 열역학과 그에 입각한 혼합물 및 확산의 이론에 독자의 주의를 끌어 보려는 것이다. 특히 새 방법의 능력을 시범하기 위해 지금까지 이 관점에서 다루어져보지 않은, 그러나 분자운동론과 고전열역학에서 일부 결과가 알려져 있는 이상기체의 혼합물을 다루어 보기로 한다. 여기서 보이는 것은 아주 간단한 예에 불과하지만 화학공업에서 다루는 많은 유체와 고체들에 이 이론이 성공적으로 적용되어 오고 있다. 여기서는 평형상태나 또는 평형 상태에 가깝다는 가정을 일체 하지 않으므로 적용되는 범위가 매우 넓어 어떤 종류의 변형을 하고 있는 물체라도 취급할 수 있는 것이 이전의 열역학과 다른 점이고 또한 물성의 차이를 함수의 형태로만 구분할뿐 그 물질이 어떤 소립자로 구성되었는가에 직접 상관없음이 장점이라 할 수 있다.

새 열역학의 중요한 배경인 물질역학은 Truesdell & Toupin[1]과 Truesdell& Noll[2]이 집대성한바 있고 혼합물의 역학적 이론은 Maxwell과 Stefan으로부터 비롯하나 모든 방정식이 확립된 것은 Truesdell[3]에 와서며 그 당시까지의 이론적 발전이 또한 요약되었다. 새 열역학 자체는

*Korea Institute of Science & Technology

Eckart[4] 로부터라고 말할 수 있으나 실상 큰 전환점이 된 것은 Coleman & Noll[5] 의 논문으로 엔트로피 부등식으로부터 유용한 함수관계들을 유도해 내는 일반적 방법이 비로소 개발되었다. 고전열역학의 한계성과 그 이후에 발전한 '비가역 과정의 열역학'에 대한 비판과 검토는 Truesdell[6,7] 의 두 저서에 의존하기로 하고 여기서 되풀이 않는다.

Coleman & Noll[5] 이래에 그들의 새 방법을 혼합물의 확산과 화학반응 등에 적용해본 사람이 여럿 있으나 가장 합리적이라 믿어지는 것은 Müller[8] 의 확산이론이다. 다른 이들에 대한 이 저자의 가장 중요한 비판은 그들의 결과를 평형상태의 이상기체에 적용시켜 보면 잘 알려져 있는 고전열역학의 결과와 모순된다는 것이고 이는 엔트로피 부등식에서 엔트로피의 전도가 열전도에 비례한다는 가정에 기인함을 밝혀내어 보다 합리적 이론을 제시할 수 있었다. Müller[8] 의 계산은 이상기체의 특성이 그의 방정식들을 만족시키는 충분조건이 된다는 것을 보였지 그 특성을 유도했던 것은 아니다.

이 논문(제 1 보)에서는 제 2 항과 제 3 항에 걸쳐 앞으로의 계산에 꼭 필요한 근본개념과 기초 방정식들을 제시 하는데 이들을 문헌에서 직접 인용한 것이 아니라 앞으로의 전개에 알맞는 독자적 형태를 택한 것이니까 인용문헌과 대조할 때에는 많은 주의가 필요하다. 제 4 항(기체 혼합물)과 제 5 항(이상기체의 혼합물)에서 보이는 것의 대부분은 새 결과다. 앞으로 발표할 제 2 보에서는 粘性流體의 혼합물, 제 3 보에서는 固體 혼합물과 複合物을 다루려는 계획이다.

우리가 고려하는 물체는 삼차원의 Euclid 공간의 일부로 보아 무방하며 특정한 시간 t 에 그 물체가 가지는 형상을 점하나 하나의 좌표 x_i, $i=1$, 2 & 3, (편의상 직교좌표)로 나타낸다. 물체의 형상이 시간에 따라 변하는 것을 운동이라 부르고 이 운동은 점마다의 속도 v_i, $i=1$, 2 & 3, 으로 나타난다. 시간과 공간의 함수 $f(x_i, t)$ 를 場이라 부르고(예를 들어 v_i) 아래와 같은 정의를 한다.

$$f_{,j} \equiv \frac{\partial f}{\partial x_j}, \quad \dot{f} \equiv \frac{\partial f}{\partial t} + v_j f_{,j}, \tag{1.1}$$

단, 낮추어 쓴 로마글자 $i, j, \cdots$ 중에 같은 것이 겹칠 때는 1에서 3까지 합한 것으로 한다. 예를 들면

$$v_j f_{,j} \equiv \sum_{j=1}^{3} v_j f_{,j}, \quad v_{i,j} T_{ij} \equiv \sum_{i=1}^{3} \sum_{j=1}^{3} v_{i,j} T_{ij}.$$

v_i 는 물론이고 앞으로 나오는 모든 場들은 연속적이고 미분이 가능한 것으로 가정한다.

2. 혼합물의 역학

어느 물체가 N-성분 혼합물일 때에 역학에서 고려하는 場은

$$\rho^\alpha, \quad v_i^\alpha, \quad \alpha=1, \cdots N, \tag{2.1}$$

여기서 $\rho^\alpha > 0$ 는 α 째 성분 질량의 밀도고 v_i^α, 는 α 째 성분의 속도다. 총질량의 밀도 ρ 와 α 째 성분의 질량비 c^α 의 정의는

$$\rho \equiv \sum_\alpha \rho^\alpha, \quad c^\alpha \equiv \rho^\alpha / \rho, \tag{2.2}$$

평균속도 v_i 와 α 째 성분의 확산속도 u_i^α 의 정의는

$$v_i \equiv \sum_\alpha c^\alpha v_i^\alpha, \quad u_i^\alpha \equiv v_i^\alpha - v_i. \tag{2.3}$$

각 성분의 질량비와 속도는 아래의 역학 방정식들의 지배를 받는다.

질량의 수지 :

$$\rho \dot{c}^\alpha = \tau^\alpha_{i,i} + \varphi^\alpha, \quad \alpha=1, \cdots N, \tag{2.4}$$

운동량의 수지 :

$$\rho^\alpha (\dot{v}_i^\alpha + v^\alpha_{i,j} u^\alpha_j) = T^\alpha_{ij,j} + \rho b_i^\alpha + f_i^\alpha,$$
$$\alpha=1, \cdots N, \tag{2.5}$$

단, $$\tau_i^\alpha \equiv -\rho^\alpha u_i^\alpha, \tag{2.6}$$

여기서 τ_i^α 는 물질의 확산, φ^α 는 화학반응의 속도, T_{ij}^α 는 접촉해서 작용하는 應力, b_i^α 는 인력이나 磁力과 같은 外力, f_i^α 는 內力을 대표한다. 높여 쓴 α 는 α 째 성분의 질량이나 운동량을 변화시켜 주는 역할임을 가르킨다. 이 방정식들의 배경에 대해서는 문헌[3,7] 을 참조키로 한다.

아래와 같은 정의를 하면

$$T_{ij} \equiv \sum_\alpha (T^\alpha_{ij} + u_i^\alpha \tau_j^\alpha), \tag{2.7}$$

$$b_i \equiv \sum_\alpha b_i^\alpha, \tag{2.8}$$

$$f_i \equiv \sum_\alpha (f_i^\alpha + v_i^\alpha \varphi^\alpha), \tag{2.9}$$

(2.4)와 (2.5)의 두 식으로부터 다음이 얻어진다.

$$\rho \dot{v}_i = T_{ij,j} + \rho b_i + f_i, \tag{2.10}$$

여기서 T_{ij}는 총 應力, b_i는 총 外力, f_i는 총 內力을 대표한다.

고전물질역학에서 가정하는 세가지 보존법칙은

질량의 보존 :

$$\dot{\rho} + \rho v_{i,i} = 0, \tag{2.11}$$

운동량의 보존 :

$$f_i = 0, \tag{2.12}$$

운동능율의 보존 :

$$T_{ij} = T_{ji} \tag{2.13}$$

(2.4)를 α에 대해 모두 더하면

$$\sum_\alpha \varphi^\alpha = 0, \tag{2.14}$$

즉, 화학반응으로 질량을 창조할 수 없다는 상식적 결과를 얻는다. 따라서 (2.9)의 v_i^α를 u_i^α로 바꾸어 쓸 수 있다.

3. 혼합물의 열역학

열역학에서는 (2.1)에 추가해서 절대온도場 $\theta(x_i, t) > 0$을 도입한다. 새 열역학에서 가정하는 두가지 법칙은

에너지의 보존 :

$$\rho\left(\varepsilon + \sum_\alpha \frac{1}{2} c^\alpha v_i^\alpha v_i^\alpha\right)^{\cdot} = \left\{q_j + \sum_\alpha \left(v_i^\alpha T_{ij}^\alpha + \frac{1}{2} v_i^\alpha v_{i,j}^\alpha\right)\right\}_{,j} + \rho\left(r + \sum_\alpha v_i^\alpha b_i^\alpha\right), \tag{3.1}$$

엔트로피 부등식 :

$$\rho \dot{\eta} \geqq \phi_{j,j} + \rho \frac{r}{\theta}. \tag{3.2}$$

여기서 ε과 η는 각각 내부에너지와 엔트로피의 질량당 밀도고 q_j는 열의, ϕ_j는 엔트로피의 접촉에 의한 전도를, r은 복사에 의한 외부로부터의 열전달을 각각 대표한다. 위의 두 법칙을 제일, 제이 법칙이라 부르지 않는 이유는 고전열역학과의 혼동을 피하기 위한 것으로[6] 이들의 배경에 대해서는 문헌[1,7]을 참조키로 한다. 부등식(3.2)의 ϕ_j자리에 q_j/θ를 대신 쓰면 Truesdell & Toupin[1]이 제안한 Clausius-Duhem 부등식이 된다. 보다 일반적 개념의 ϕ_j를 쓰게 된 것은 Müller[9]의 제의인데 그가 지적한 것은 최소한 Maxwell의 기체분자운동론과 Eckart[4]의 혼합물이론의 경우에 엔트로피 전도가 열전도에 언제나 비례하지는 않는다는 사실이었다. (2.4), (2.5), (3.1)과 (3.2)에서 c^α, b_i^α & r을 부분소거하고 부등식의 양변을 θ로 곱하면

$$\rho \dot{\varepsilon} = q_{j,j} + \rho r + K, \tag{3.3}$$

$$\rho(\theta \dot{\eta} - \dot{\varepsilon}) + q_{j,j} - \theta \phi_{j,j} + K \geqq 0, \tag{3.4}$$

단,

$$K \equiv \sum_\alpha \left(v_{i,j}^\alpha T_{ij}^\alpha - u_i^\alpha f_i^\alpha - \frac{1}{2} u_i^\alpha u_i^\alpha \varphi^\alpha\right). \tag{3.5}$$

여기까지는 어느 물체에나—고체, 액체, 기체, 플라스마, 고분자화합물을 막론하고— 적용되는 극히 일반적 이론이고 물성에 따르는 차이는

$$\varepsilon,\ \eta,\ T_{ij}^\alpha, f_i^\alpha,\ \varphi^\alpha,\ q_j,\ \phi_j \tag{3.6}$$

가 어떤 종류의 함수들에 의해 결정되는 가로 나타나게 된다. 이 관점을 따르면 이 물성함수들의 형태르서만 물질의 분류가 가능하다고 말할 수 있다. 더 상세한 점은 문헌[1,2]으로 미룬다.

Coleman & Noll[5]이 전환점을 마련한 것은 엔트로피 부등식을 역학과 열역학의 방정식들을 푸는데 쓰이는 조건으로가 아니라 모든 物性이 동일하게 만족시켜야 하는 부등식으로 보아야 한다는 발견에서였다. 우리의 경우에 적용시켜보면 (3.6)에 나열한 존재들을 결정해 주는 함수 중에서 θ, ρ^α, v_i^α의 場들이 어떤 값을 갖더라도 부등식(3.4)를 성립시켜 주는 것들만 선택해야 한다는 것이다.

4. 기체 혼합물의 物性함수

(3.6)에 적힌 각종의 밀도가

$$\theta, \theta_{,i}, \ \rho, \ c^\alpha, \ u_i^\alpha, \ \alpha=1, \cdots N-1 \qquad (4.1)$$

만의 等方性 함수(부록 참조)인 혼합물을 기체 혼합물이라 부르기로 하자. 여기서 c^N과 u_i^N이 빠진 것은 (2.2)와 (2.3)에 의해

$$c^N=1-\sum_{\alpha=1}^{N-1}c^\alpha, \ \ u_i^N=-\frac{1}{c^N}\sum_{\alpha=1}^{N-1}c^\alpha u_i^\alpha \qquad (4.2)$$

인 때문이다. 자유에너지의 밀도 ψ, 총압력 p, 화학포텐샬 μ^α 및 열전도와 엔트로피 전도의 일부를 다음과 같이 정의하고

$$\psi\equiv\varepsilon-\theta\eta, \ \ p\equiv\rho^2\frac{\partial\psi}{\partial\rho}, \ \ \mu^\alpha\equiv\frac{\partial\psi}{\partial c^\alpha}, \ \ \mu^N\equiv 0,$$

$$\hat{q}_j\equiv q_j-\sum_\alpha \mu^\alpha\tau_j^\alpha, \ \ \gamma_j\equiv\phi_j-\frac{1}{\theta}\hat{q}_j, \qquad (4.3)$$

(2.4)와 (2.11)을 부등식 (3.4)에 도입하면

$$-\rho\{\dot{\psi}+\eta\dot{\theta}+p(1/\rho)^{\cdot}-\sum_\alpha\mu^\alpha\dot{c}^\alpha\}+pv_{i,i}+K$$
$$-\theta\gamma_{j,j}+\frac{1}{\theta}\hat{q}_j\theta_{,j}+\sum_\alpha(\tau_j^\alpha\mu^\alpha{}_{,j}-\mu^\alpha\varphi^\alpha)\geqq 0. \qquad (4.4)$$

편미분 공식을 써서 $\dot{\psi}$, $\gamma_{j,j}$ & $\mu^\alpha{}_{,j}$를 각각 전개하고 다음의 관계식을

$$u^N{}_{i,j}=-\frac{1}{c^N}\sum_\alpha(u_i^\alpha-u_i^N)c^\alpha{}_{,j}-\frac{1}{c^N}\sum_{\alpha=1}^{N-1}c^\alpha u^\alpha_{i,j} \quad (4.5)$$

대입해 주면

$$-\rho\Big(\frac{\partial\psi}{\partial\theta}+\eta\Big)\dot{\theta}-\rho\sum_\alpha\frac{\partial\psi}{\partial u_i^\alpha}\dot{u}_i^\alpha-\rho\frac{\partial\psi}{\partial\theta_{,i}}(\theta_{,i})^{\cdot}$$
$$+(\sum_\alpha T_{ij}^\alpha+p\delta_{ij})v_{i,j}+\sum_\alpha\Big(T^\alpha{}_{ij}-\frac{c^\alpha}{c^N}T_{ij}{}^N-\theta\frac{\partial\gamma_j}{\partial u_i^\alpha}$$
$$-\sum_\beta\rho^\beta u_j{}^\beta\frac{\partial\mu^\beta}{\partial u_i^\alpha}\Big)u^\alpha_{i,j}-\sum_\alpha\Big\{\frac{1}{c^N}(u_j{}^\alpha-u_j{}^N)T_{ji}{}^N$$
$$+\theta\frac{\partial\gamma_i}{\partial c^\alpha}+\sum_\beta\rho^\beta u_i{}^\beta\frac{\partial\mu^\beta}{\partial c^\alpha}\Big\}c^\alpha{}_{,i}$$
$$-\Big(\theta\frac{\partial\gamma_i}{\partial\rho}+\sum_\alpha\rho^\alpha u_i{}^\alpha\frac{\partial\mu^\alpha}{\partial\rho}\Big)\rho_{,i}$$
$$-\theta\Big(\frac{\partial\gamma_i}{\partial\theta_{,i}}+\sum_\alpha\rho^\alpha u_j{}^\alpha\frac{\partial\mu^\alpha}{\partial\theta_{,i}}\Big)\theta_{,ij}$$
$$-\theta\Big(\frac{\partial\gamma_i}{\partial\theta}+\sum_\alpha\rho^\alpha u_i{}^\alpha\frac{\partial\mu^\alpha}{\partial\theta}-\frac{1}{\theta}\hat{q}_i\Big)\theta_{,i}$$
$$-\sum_\alpha\Big\{u_i{}^\alpha f_i{}^\alpha+\Big(\frac{1}{2}u_i{}^\alpha u_i{}^\alpha+\mu^\alpha\Big)\varphi^\alpha\Big\}\geqq 0, \quad (4.6)$$

단, $i=j$면 $\delta_{ij}\equiv 1$이고 $i\neq j$면 $\delta_{ij}\equiv 0$. 또한 $\theta_{,ij}\equiv(\theta_{,i})_{,j}=(\theta_{,j})_{,i}$.

여기서 (2.5)와 (3.3)을 검토해 보면 b_i^α, r은 물체 외부로부터의 작용이라 임의로 조작할 수 있음을 알게 되고 더욱이 독립변수의 목록(4.1)까지 고려하면

$$\dot{\theta}, \ (\theta_{,i})^{\cdot}, \theta_{,ij}, v_{i,j}, \rho_{,i}, c_{,i}{}^\alpha, \dot{u}_i^\alpha, u^\alpha_{i,j}, \alpha=1, \cdots N-1, \qquad (4.7)$$

들은 부등식(4.6)에 나오는 다른 함수나 변수에 상관 없이 임의로, 독립적으로 값을 선택할 수 있음을 알게 된다. 위에 나열된 변수들이 어떠한 값을 가지더라도 부등식이 성립하려면 해당되는 계수가 모두 사라져야 하므로(Coleman & Noll[5]과 Müller[8] 참조) 부등식(4.6)의 필요충분조건은 아래와 같아진다.

$$\eta=-\frac{\partial\psi}{\partial\theta}, \quad \frac{\partial\psi}{\partial u_i^\alpha}=0, \quad \frac{\partial\psi}{\partial\theta_{,i}}=0, \qquad (4.8)$$

$$\sum_\alpha T_{ij}^\alpha=-p\delta_{ij}, \quad T_{ij}^\alpha=\frac{c^\alpha}{c^N}T_{ij}{}^N+\theta\frac{\partial\gamma_j}{\partial u_i^\alpha}$$
$$+\sum_\beta\rho^\beta u_j{}^\beta\frac{\partial\mu^\beta}{\partial u_i^\alpha}, \qquad (4.9)$$

$$\frac{1}{c^N}(u_j{}^\alpha-u_j{}^N)T_{ji}{}^N+\theta\frac{\partial\gamma_i}{\partial c^\alpha}+\sum_\beta\rho^\beta u_i{}^\beta\frac{\partial\mu^\beta}{\partial c^\alpha}=0, \qquad (4.10)$$

$$\theta\frac{\partial\gamma_i}{\partial\rho}+\sum_\alpha\rho^\alpha u_i{}^\alpha\frac{\partial\mu^\alpha}{\partial\rho}=0, \qquad (4.11)$$

$$\theta\Big(\frac{\partial\gamma_j}{\partial\theta_{,i}}+\frac{\partial\gamma_i}{\partial\theta_{,j}}\Big)+\sum_\alpha\rho^\alpha\Big(u_j{}^\alpha\frac{\partial\mu^\alpha}{\partial\theta_{,i}}+u_i{}^\alpha\frac{\partial\mu^\alpha}{\partial\theta_{,j}}\Big)=0, \qquad (4.12)$$

$$\sum_\alpha\Big\{u_i{}^\alpha f_i{}^\alpha+\Big(\frac{1}{2}u_i{}^\alpha u_i{}^\alpha+\mu^\alpha\Big)\varphi^\alpha\Big\}+$$
$$\Big(\theta\frac{\partial\gamma_i}{\partial\theta}+\sum_\alpha\rho^\alpha u_i{}^\alpha\frac{\partial\mu^\alpha}{\partial\theta}-\frac{1}{\theta}\hat{q}_i\Big)\theta_{,i}\leqq 0. \quad (4.13)$$

함수의 等方性과(부록 참조) (4.3) & (4.8)을 이용하여 다음의 함수 관계들을 얻는다.

$$\psi=\psi(\theta, \rho, c^\alpha, \alpha=1, \cdots N-1),$$
$$\{\eta, \mu^\alpha, \ p\}=\Big\{-\frac{\partial}{\partial\theta}, \ \ \frac{\partial}{\partial c^\alpha}, \ \ \rho^2\frac{\partial}{\partial\rho}\Big\}\psi, \quad (4.14)$$

$$f_i{}^\alpha=F^\alpha\theta_{,i}-\sum_\beta F^{\alpha\beta}u_i{}^\beta,$$
$$\hat{q}_i=Q\theta_{,i}-\sum_\alpha Q^\alpha\rho^\alpha u_i{}^\alpha, \ \gamma_i=A\theta_{,i}-\sum_\alpha A^\alpha\rho^\alpha u_i{}^\alpha, \qquad (4.15)$$

$\varphi^\alpha, F^\alpha, F^{\alpha\beta}, Q, Q^\alpha, A$ & A^α 는 $\theta, \rho, c^\gamma, \theta, {}_i\theta, {}_{,i}$, $u_i^\gamma u_i^\zeta$ & $\theta, {}_i u_i^\gamma$, $\gamma, \zeta=1, \cdots N-1$, 의 物性함수 (4.16)

단, $\alpha, \beta=1, \cdots N-1$. f_i^N은 (2.9)와 (2.12)로부터 결정된다. 여기 새로이 도입된 계수 중에 $\alpha, \beta=N$인 경우는 없으므로((4.1) 참조)

$$F^N=F^{\alpha N}=F^{N\beta}=Q^N=A^N\equiv 0$$

으로 놓아도 무방하다. (4.14)에 의하면 $\partial\mu^\alpha/\partial\theta_{,i}=0$이므로 (4.12)를 사용하여 아래의 결과를 얻는다.

$$\gamma_i=-\sum_\alpha A^\alpha\rho^\alpha u_i^\alpha,\ \ A^\alpha=A^\alpha(\theta, \rho, c^\beta, u_i^\beta u_i^\gamma). \tag{4.17}$$

(4.14)에서 자유 에너지 밀도 ψ를 $\theta, \rho, c^1, \cdots c^{N-1}$의 함수로 표현했으나 (2.2)의 정의를 적용하면 이들 $\theta, \rho^1, \cdots \rho^N$의 함수로 바꿀 수 있고 새 함수를 이용하여 μ^α와는 다른 종류의 화학 포텐샬 $\bar{\mu}^\alpha$를 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$\psi=\bar{\psi}(\theta,\ \rho^\alpha, \alpha=1, \cdots N),\ \ \bar{\mu}^\alpha\equiv\rho\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial\rho^\alpha}. \tag{4.18}$$

화학 포텐샬 μ^α, $\bar{\mu}^\alpha$ 및 총압력 p 사이에는 다음의 관계식이 성립한다.

$$\mu^\alpha=\bar{\mu}^\alpha-\bar{\mu}^N,\ \ p=\sum_\alpha\rho^\alpha\bar{\mu}^\alpha. \tag{4.19}$$

5. 이상기체의 혼합물

기체 혼합물이 다음의 성질을 가지면 이상기체의 혼합물이라 부르기로 한다.

$$\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}=0,\ \ A^\alpha=\bar{A}^\alpha-\bar{A}^N,\ \ \alpha=1, \cdots N-1, \tag{5.1}$$

여기서 $\bar{A}^\alpha$는 α째 성분 고유의 물질상수다. 위에서 첫째 성질은 Joule이 공기에 대한 실험을 통해 추리한 것이고 둘째 성질은 A^α는 모두 상수라는 것으로도 충분하나 아래의 계산 결과를 풀이 하는 데 도움이 되도록 편의상 두 물질 상수의 차로 가정한 것이다. 우선 (4.9)를 다시 쓰면

$$\sum_\alpha T_{ij}{}^\alpha=-p\delta_{ij},\ \ T_{ij}{}^\alpha=\frac{c^\alpha}{c^N}T_{ij}{}^N-\theta A^\alpha\rho^\alpha\delta_{ij}. \tag{5.2}$$

두번째 식을 $\alpha=1$로 부터 $N-1$까지 더하면

$$T_{ij}{}^N=-c^N(p-\theta\sum_\alpha A^\alpha\rho^\alpha)\delta_{ij} \tag{5.3}$$

을 얻고 이를 원래의 식에 대입하면

$$T_{ij}{}^\alpha=-p^\alpha\delta_{ij},\ \ p^\alpha\equiv\theta A^\alpha\rho^\alpha+c^\alpha(p-\theta\sum_\beta A^\beta\rho^\beta),$$
$$\alpha=1, \cdots N, \tag{5.4}$$

여기서 p^α를 α째 성분의 분압이라고 부른다. (5.1)의 두번째 조건을 적용하면

$$\frac{p^\alpha}{\rho^\alpha}-\theta\bar{A}^\alpha=\frac{p}{\rho}-\theta\sum_\beta c^\beta\bar{A}^\beta\equiv f,\ \ \alpha=1, \cdots N,$$
$$f=f(\theta, \rho, c^\gamma, \gamma=1, \cdots N-1), \tag{5.5}$$

여기서 f는 모든 α 공통의 함수다.

둘째로, (4.10)에 (4.2)의 $u_i{}^N$과 (5.3)의 $T_{ij}{}^N$를 대입한 후에 μ^β와 p^N은 $u_i{}^\gamma$의 함수가 아니라는 사실을 이용하면

$$\frac{\partial\mu^\alpha}{\partial c^\beta}=\frac{p^N}{\rho^N}\ \frac{1}{c^N}+\left(\frac{p^N}{\rho^N}+\theta A^\beta\right)\frac{\delta_{\alpha\beta}}{c^\alpha}. \tag{5.6}$$

마찬가지 방법으로 (4.11)로 부터

$$\frac{\partial\mu^\alpha}{\partial\rho}=\frac{\theta A^\alpha}{\rho}. \tag{5.7}$$

편미분의 순서는 중요하지 않으므로 (5.6)을 ρ로 미분하나 (5.7)을 c^β로 미분하나 결과가 같아야 한다.

$$\frac{\partial^2\mu^\alpha}{\partial\rho\partial c^\beta}=\left(\frac{1}{c^N}+\frac{\delta_{\alpha\beta}}{c^\alpha}\right)\frac{\partial}{\partial\rho}\left(\frac{p^N}{\rho^N}\right)$$
$$=\frac{\partial}{\partial c^\beta}\left(\frac{\theta A^\alpha}{\rho}\right)=0. \tag{5.8}$$

따라서

$$\frac{\partial f}{\partial\rho}=\frac{\partial}{\partial\rho}\left(\frac{p^N}{\rho^N}\right)=0. \tag{5.9}$$

또한 $(4.3)_2$를 적용하고 미분순서를 바꾸면

$$\frac{\partial f}{\partial c^\alpha}=\frac{\partial}{\partial c^\alpha}\left(\frac{p}{\rho}-\theta\sum_\beta c^\beta\bar{A}^\beta\right)$$
$$=\rho\left(\frac{\partial\mu^\alpha}{\partial\rho}-\frac{\theta A^\alpha}{\rho}\right)=0. \tag{5.10}$$

셋째로, $(4.3)_1$과 $(4.8)_1$로 부터 $\varepsilon=-\theta^2\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\frac{\psi}{\theta}\right)$를 얻고 (5.1)의 첫번조건과 $(4.3)_2$를 사용하면

$$\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\frac{f}{\theta}\right)=\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\frac{p}{\rho\theta}\right)=\rho\frac{\partial^2(\psi/\theta)}{\partial\theta\partial\rho}$$
$$=-\frac{\rho}{\theta^2}\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}=0. \qquad (5.11)$$

(5.9)∼(5.11)의 결과를 모으면

$$f=c\theta,\ c \text{ 는 상수}, \qquad (5.12)$$

따라서 (5.5)로부터 다음의 이상기체 법칙이 얻어진다.

$$\frac{p^\alpha}{\theta\rho^\alpha}=\bar{A}^\alpha+c\equiv\bar{\bar{A}}^\alpha,\ \alpha=1,\cdots N, \qquad (5.13)$$

각 성분에 대한 고전 열역학의 기체 법칙은

$$M^\alpha p^\alpha=R\theta\rho^\alpha,$$

단, R은 기체 상수고 M^α는 α째 성분의 분자량이다. 위의 두 식을 비교하면

$$\bar{\bar{A}}^\alpha=R/M^\alpha$$

로 풀이할 수 있음을 알게 된다.
α째 성분의 전체에 대한 몰比를 다음과 같이 정의하면

$$x^\alpha\equiv c^\alpha\bar{\bar{A}}^\alpha/\sum_\beta c^\beta\bar{\bar{A}}^\beta,\ \sum_\alpha x^\alpha=1, \qquad (5.14)$$

(5.2), (5.4)와 (5.13)이 다음으로 요약된다.

$$p^\alpha=\frac{\rho^\alpha}{M^\alpha}R\theta=x^\alpha p,\ \alpha=1,\cdots N. \qquad (5.15)$$

넷째로, (5.6)과 (5.7)을 적분하면

$$\frac{\mu^\alpha}{\theta}=\bar{\bar{A}}^\alpha\ln c^\alpha-\bar{\bar{A}}^N\ln c^N+A^\alpha\ln\rho+D^\alpha, \quad (5.16)$$

$$\frac{\psi}{\theta}=\sum_\alpha\bar{\bar{A}}^\alpha c^\alpha\ \ln\left(\frac{c^\alpha}{e}\right)+(\ln\rho)\sum_\alpha\bar{\bar{A}}^\alpha c^\alpha$$
$$+\sum_\alpha\bar{D}^\alpha c^\alpha, \qquad (5.17)$$

여기서 e는 자연대수의 밑수고 $D^\alpha=\bar{D}^\alpha-\bar{D}^N$이며 $\bar{D}^\alpha$는 θ만의 함수들이다. (5.16)과 (5.17)을 질량비 c^α 대신에 몰比 x^α로 나타내려면 $c^\alpha=px^\alpha/\bar{\bar{A}}^\alpha\rho\theta$를 대입하면 된다.

확산의 운동방정식을 얻기 위해 (2.10)을 c^α로 곱한 후에 (2.5)에서 뺀 다음 위의 결과를 넣어 주면

$$\rho^\alpha(\dot{u}_i^\alpha+u_j^\alpha v_{i,j}^\alpha)-c^\alpha\sum_\beta(\rho^\beta u_i^\beta u_j^\beta)_{,j}$$
$$=-(x^\alpha p)_{,i}+c^\alpha p_{,i}+\rho(b_i^\alpha-c^\alpha b_i)$$
$$+F^\alpha\theta_{,i}-\sum_\beta F^{\alpha\beta}u_i^\beta. \qquad (5.18)$$

만약에 왼쪽 변의 가속도와, 속도가 제곱되는 항들을 무시하고 행렬 $\{F^{\alpha\beta},\ \alpha,\beta=1,\cdots N-1\}$의 逆$\{D^{\alpha\beta}\}\equiv\{F^{\alpha\beta}\}^{-1}$이 존재한다 가정하면 다음의 고전적 결과를 얻는다.

$$u_i^\alpha=-\sum_\beta D^{\alpha\beta}\{px^\beta_{,i}+(x^\beta-c^\beta)p_{,i}$$
$$-\rho(b_i^\beta-c^\beta b_i)-F^\beta\theta_{,i}\}, \qquad (5.19)$$

여기서 바른쪽 변의 첫 항을 보통 확산, 둘째를 압력확산, 셋째를 강제확산, 넷째를 온도확산이라고 부른다. Fick 법칙의 일반적 형태인 (5.19)에서 얻어지는 유명한 逆說은 어느 한 성분의 농도에 조그만 변화가 일어나면 그것이 무한히 빠른 속도로 전파된다는 것인데 이는 (5.18)의 가속도 항을 무시한 때문이고 따라서 (5.18)을 그대로 사용하면 그런 역설이 성립않는다.

부등식의 나머지 (4.13)을 다시 쓰면

$$\sum_\alpha\sum_\beta F^{\alpha\beta}u_i^\beta(u_i^\alpha-u_i^N)+\frac{Q}{\theta}\theta_{,i}\theta_{,i}\geqq\sum_\alpha\Big\{F^\alpha(u_i^\alpha$$
$$-u_i^N)+\rho^\alpha\left(\frac{Q^\alpha}{\theta}+\frac{1}{\theta}\mu^\alpha+\theta\frac{\partial D^\alpha}{\partial\theta}\right)u_i^\alpha\Big\}\theta_{,i}$$
$$+\sum_\alpha\left\{\frac{1}{2}(u_i^\alpha-u_i^N)(u_i-u_i^N)+\mu^\alpha\right\}\varphi^\alpha. \quad (5.20)$$

위의 식이 바로 이상기체의 확산, 열전도, 화학반응을 지배하는 최종 부등식이다. 쉬운 예를 들면 화학반응을 않는2-성분 이상기체($\varphi^\alpha=0$ & $N=2$)의 경우에는 $u_i^\alpha-u_i^N=u_i^1-u_i^2=\frac{1}{c^2}u_i^1$이고, 따라서

$$U\equiv\frac{F^{11}}{c^2}u_i^1u_i^1+\frac{Q}{\theta}\theta_{,i}\theta_{,i}-Su_i^1\theta_{,i}\geqq0,$$
$$S\equiv\frac{F^1}{c^2}+\rho^1\left(\frac{Q^1}{\theta}+\frac{\mu^1}{\theta}+\theta\frac{\partial D^1}{\partial\theta}\right). \quad (5.21)$$

이 부등식의 왼쪽을 $U=U(\theta,\rho,c^1,Y_1,\cdots Y_6)$ 함수로 보고, 단, $\{Y_1,\cdots Y_6\}\equiv\{u_1^1,\ u_2^1,\ u_3^1,\ \theta_{,1},\ \theta_{,2},\ \theta_{,3}\}$, 평형상태를 $\{Y_1,\cdots Y_6\}_e\equiv\{0,0,0,0,0,$

0}으로 정의하면

$$U(\theta, \rho, c^1, Y_1, \cdots Y_6) \geqslant 0,$$
$$U|_e = U(\theta, \rho, c^1, 0, \cdots 0) = 0, \tag{5.22}$$

즉, 함수 U는 평형상태에서 가장 적은 값을 갖는다. 이미 가정한 바와 같이 U는 연속적이고 미분가능한 場이므로 (5.22)가 성립할 필요조건은

$$\left.\frac{\partial U}{\partial Y_1}\right|_e = \cdots = \left.\frac{\partial U}{\partial Y_6}\right|_e = 0,$$
$$\left.\frac{2F^{11}}{c^2}\right|_e \geqslant 0, \quad \left|\begin{matrix} \frac{2F^{11}}{c^2} & -S \\ -S & \frac{2Q}{\theta} \end{matrix}\right|_e \geqslant 0. \tag{5.23}$$

이로부터 확산계수와 열전도계수는 음수 일수가 없다는, 아래의 제약을 얻는다.

$$F^{11}|_e = \left.\frac{1}{D^{11}}\right|_e \geqslant 0, \quad Q|_e \geqslant 0, \quad \{F^{11}Q\}_e$$
$$\geqslant \frac{c^2\theta}{4}\left\{\frac{F^1}{c^2} + \rho^1\left(\frac{Q^1}{\theta} + \frac{\mu^1}{\theta} + \theta\frac{\partial D^1}{\partial\theta}\right)\right\}_e^2. \tag{5.24}$$

만약에 우리가 (3.2)대신에 Clausius-Duhem 부등식을 채택했더라면(즉, $\phi_j \equiv q_j/\theta$), Müller[8]가 지적한 여러가지 모순이 일어났을 터이고, 만약에 Eckart[4]를 따라 $\gamma_j \equiv 0$을 채택했더라도 (5.1)과 (5.13)에 의해 $A^\alpha = R\{(1/M^\alpha) - (1/M^N)\} = 0$, 즉, 모든 성분의 분자량이 같은 기체 혼합물밖에 취급할 수 없었을 것이다. (5.13)을 고려해서 (4.17)을 다시 쓰면

$$\gamma_i = \sum_\alpha A^\alpha \gamma_i{}^\alpha = -R\sum_\alpha \frac{\rho^\alpha}{M^\alpha} u_i{}^\alpha, \tag{5.25}$$

여기서 ρ^α/M^α는 단위 부피 속에 α째 성분이 몇 몰이 들었는 가를 나타내므로 γ_i가 대표하는 엔트로피 전도를 풀이하기 어렵지 않다.

6. 토 의

위에서 보인 바와 같이, 알맞는 가정을 하게 되면 엔트로피 부등식으로부터 수많은 함수관계와 제약을 유도해낼 수 있다. 여기서 다른 이상기체와 같은 단순한 물질에 대해서도 이만큼 많은 결과를 얻을 수 있으니까 복잡한 구조의 물질들에의 유용성은 긴 설명이 필요 없겠다. Coleman & Noll[5]이 다룬 等方性 고체와 Newtonian 유체 말고도 그 이래로 액체결정, 현탁액, 多孔性 물체등 다양한 물질이 이 방법으로 연구된 바 있으나 새 이론의 뼈대가 되는 부분은 여기서 대략 보인 셈이다.

제 2항과 제 3항의 혼합물의 역학과 열역학론을 더 일반화 할 여지가 없는 것은 아니다. Truesdell[7]의 제안과 같이 각 성분마다 다른 온도 場을 부여해야 하는 경우도 있고 점마다의 좌표와 밀도와 온도만으로는 물질구조를 충분히 기술할 수 없어 이 밖의 다른 場들을 도입해야 하는 경우(예 : 액체결정)도 있다. 또는 물질이 오랜 기억을 가졌거나 비압축성과 같은 內的 제약이 존재할런지도 모른다. 그렇지만 여기서 보인 이론이 언제나 기본이 될 뿐 아니라 그냥 그대로도 적용범위가 아주 넓으므로 가장 유용하다고 말할 수 있다.

제 4항과 제 5항에서 연구한 物性함수는 적용범위가 넓다고는 할 수 없으나 엔트로피 부등식의 철저한 이용을 시범하는 좋은 예다. (4.1)대신에

$$\theta, \theta_{,i}, \rho, \rho_{,i}, c^\alpha, c_{,i}{}^\alpha, u_i{}^\alpha, u_i{}^\alpha{}_{,j}, \quad v_{i,j} + v_{j,i} \tag{6.1}$$

를 독립변수로 채택하면 대부분의 유체에 적용되는 아주 실제적 物性함수를 갖게 되나 계산은 조금 더 복잡해진다. (2.4)의 화학반응 φ^α를 결정하는 물성함수의 연구는 문헌[7,11]으로 미룬다.

부록 : 객관성과 等方性

어떤 사건에 좌표와 시간(x_i, t)을 부여하는 것을 틀, 또는 관측이라고 부른다. 한 사건에 대해 얼마든지 다른 틀이 있을 수 있는 바 고전역학에서 고려하는 가장 일반적 틀바꿈$(x_i, t) \to (x_i{}^*, t^*)$은

$$x_i{}^* = c_i(t) + Q_{ij}(t)x_j, \quad t^* = t + a, \tag{A.1}$$

단, $c_i(t)$와 $Q_{ij}(t)$는 시간에 따라 변하는 벡터와 2차 텐서고 $Q_{im}Q_{jm} = Q_{mi}Q_{mj} \equiv \delta_{ij}$이며 a는 상수다. 이러한 틀바꿈이 주어졌을 때에 아래와

같이 바뀌는 텐서場들을 객관적이라 한다.

$$\begin{aligned} s^* &\equiv s(x_i^*, t^*) = s(x_i, t), \\ d_i^* &\equiv d_i(x_j^*, t^*) \\ &= Q_{im} d_m(x_j, t), \\ W_{ij}^* &\equiv W_{ij}(x_k^*, t^*) \\ &= Q_{im} Q_{jn} W_{mn}(x_k, t). \end{aligned} \tag{A.2}$$

또한 아래와 같이 바뀌는 텐서 함수들을 等方性 함수라 부른다.

$$\begin{aligned} \bar{s}(s^*, d_i^*, W_{ij}^*) &= \bar{s}(s, d_i, W_{ij}), \\ \bar{d}_i(s^*, d_j^*, W_{jk}^*) &= Q_{im} \bar{d}_m(s, d_j, W_{jk}), \\ \bar{W}_{ij}(s^*, d_k^*, W_{kp}^*) &= Q_{im} Q_{jn} \bar{W}_{mn}(s, d_k, W_{kp}) \end{aligned} \tag{A.3}$$

物性함수란 함수의 형태가 物性에 의해 결정되는 것을 말한다. (3.6)에 나열된 물성함수의 종속변수들은 모두 객관적 場인바 이들의 객관성에 대한 논의는 문헌 [1,2,6] 으로 미룬다. 또한 (4.1)에 나열한 독립변수들도 모두 객관적이 되도록 선택한 것인데 그 이유는 물성함수가 모두 等方性이라야 하는 때문이다.

등방성 함수의 이론으로는 Wang[10] 을 비롯한 몇이 있다. 우리가 여기서 필요한 것은

$$\begin{aligned} \bar{s} &= \bar{s}(s^\alpha, \alpha = 1, \cdots A, e_i, f_i), \\ \bar{d}_i &= \bar{d}_i(s^\alpha, \alpha = 1, \cdots A, e_i, f_i) \end{aligned} \tag{A.4}$$

의 두 등방성 함수에 대한 定理인데, 여기서 e_i 와 f_i 는 객관적 벡터場들이다. 증명없이 결과만 쓰면

$$\begin{aligned} &\bar{d}_i = Ge_i + Hf_i, \\ &\bar{s}, G \,\&\, H \text{ 는 } \{s^\alpha, \alpha = 1, \cdots A, e_i e_i, f_i f_i, e_i f_i\} \text{ 의} \\ &\quad \text{함수.} \end{aligned} \tag{A.5}$$

만약에 등방성 함수의 독립변수 중에 객관적이 아닌 것이 있으면 객관적이 되도록 변수들을 정리해야 하며 어떻게 바꾸어도 객관성이 나타나지 않는 변수와는 함수관계가 성립하지 않는 것이므로 제외해야만 한다.

감 사

I wish to thank Professor J. L. Ericksen, Professor I. Müller and Dr. F. M. Leslie for helpful discussions. This work was partly supported by the British Science Research Council.

인 용 문 헌

1. C. Truesdell and R. A. Toupin, Handbuch der Physik III/1 (Springer-Verlag, Berlin, 1960).
2. C. Truesdell and W. Noll, Handbuch der Physik III/3 (Springer-Verlag, Berlin, 1965).
3. C. Truesdell, *J. Chem. Phys.*, **37**, 2336 (1962).
4. C. Eckart, *Phys. Rev.*, **58**, 269, 924 (1940).
5. B. D. Coleman and W. Noll, *Arch. Rational Mech. Anal.*, **13**, 167 (1963).
6. C. Truesdell, "Six Lectures on Modern Natural Philosophy", Springer-Verlag, Berlin, 1966.
7. C. Truesdell, "Rational Thermodynamics: A Course of Lectures on Selected Topics" McGraw-Hill Co., New York, 1969.
8. I. Müller, *Arch. Rational Mech. Anal.*, **28**, 1 (1968).
9. I. Müller, *Arch. Rational Mech. Anal.*, **26**, 118 (1967).
10. C.—C. Wang, *Arch. Rational Mech. Anal.*, **36**, 166, 198 (1970), **43**, 392 (1971).
11. M. Feinberg, *Arch. Ratio, nal Mech. Anal.*, **46**, 1 (1972).