大韓機械學會論文集 第17卷 第5號, pp. 1227~1236, 1993.

〈論 文〉

에너지의 가용성과 열역학의 재구성(Ⅰ)

가역세계 열역학

정평석* · 노승탁**

(1992년 6월 24일 접수)

Availability of Energy and Reconstruction of Thermodynamics(I)

Thermodydamics of the Reversible World

Pung Suk Jung and Sung Tack Ro

Key Words : Thermodynamics(열역학), Reversible World(가역세계), Available Work(가용일), Half Work(반쪽일), Potential Work(잠재일), Energy Element(氣素), Availabe Energy(가용 에너지), Composite System(복합계)

Abstract

In conventional thermodynamics, energy is regarded as a physical quantity transferring from one system to another, but in present study, the real energy is regarded as a physical quantity coming out from one interacion and absorbing into another interaction between two systems. To reconstruct thermodynamics with such a point of view, available work is distinguished from half work in conventional work concepts, and a special space named reversible world is proposed in which every process is reversible and the only measurable quantity is available work and just the equality between the intensities of two systems can be verified. As results, thermodynamic laws are arranged into two principles in the reversible world - conservations of energy elements and conservation of available energy. It means the exsistences of state properties corresponding to transferring energy elements and the available work. The former are extensive properties and the later is named potential work which is a property of the composite system and a kind of mathematical distance. The conventional available energy (exergy) and internal energy can be explained as the special cases of potential work, and the conventional first law of thermodynamics can be derived from the principle of the conservation of available energy.

With these new concepts, the description of thermodynamic processes is more comprehensive. The second law of thermodynamics is no longer needed in the reversible world.

기호설명

K : 켈빈 온도

Q : 열 이동량

S : 엔트로피 상태량

S : 엔트로피 이동량

s : 열역학적 계

T : 식 (4)에 의하여 새로 정의된 온도

U : 내부 에너지

*정회원, 영남대학교 기계공학과

**정회원, 서울대학교 기계공학과

W_A : 가용일
W_B : 반쪽일
X : 기소의 상태량, 종량적 성질
X : 기소의 이동량
Y : 강성적 성질
Φ : 잠재일
Φ_o : 엑서지
Φ_{oo} : 내부 에너지

하첨자

ex : 배출량, 방출량
H : 고온부
in : 투입량, 흡수량
K : 켈빈 온도체계
L : 저온부
R : 기준상태
T : 새로운 온도체계

1. 서 론

고전열역학에 있어서 가장 중요한 개념중의 하나인 엔트로피와 열역학적 온도의 정의 및 측정방법 등은 초심자는 물론 전공자들로서도 이해하기 어렵고 각종 교과서 등에서의 서술 또한 일목요연하지 못한 것이 사실이다.

대표적인 예로, 열역학 제 2법칙의 핵심이 되는 엔트로피의 정의에 필요한 열역학적 온도는, 열전달량의 측정에 의한 카르노 사이클의 효율에 의하여 정의되는데, 카르노 사이클의 효율은 다시 열역학 제2법칙 이전에는 이해하는 것이 불가능하다. 엔트로피의 경우, 절대온도와 열을 조합하여 '가역과정을 통하여 보존되는 물리량'등으로 정의되는데, 여기서 열의 정확한 의미 및 측정문제는 오히려 엔트로피 보다 더 난해할 수 있다. 즉, 열은 온도차만에 의하여 이동되는 어떤 물리량,[1~2] 또는 비단열 과정에서 에너지 보존식을 만족시키기 위하여 도입되는 양으로서 열투입량은 내부 에너지 증가량에서 일 투입량을 제외한 나머지 양,[2~4] 등으로 정의되며, 열의 측정은 동일한 효과를 발생시키기 위한 가용일의 소산량의 측정에 의하여야 하는데 이것은 열의 측정행위가 이미 열과 일의 등가라는 열역학 제1법칙을 전제로 하고 있으며, 동시에 열의 측정행위는 그 자체가 비가역과정을 포함하고 있기 때문에 측정대상에 회복할 수 없는 교란을 주게 된다는 점에서 다른 물리량을 정의하고 측정하는데 사용될 기본량으로서는 부적합한 면이 있다고 할 수 있다. 뿐만 아니라 여기서의 일과 열의 등가는 그 자체가 자유로운 변환 가능성을 의미하는 것이 아니라 일은 전량이 열로 변환 가능하나 열은 일부만이 일로 변환 가능한 일방성을 가지며, 이것은 곧 열역학 제2법칙에 의하여 보완되어야 하는 논리적 복잡성을 내포하고 있다. 그리고 열역학 제2법칙은 가역과정에서의 에트로피라는 보존량의 존재성과, 비가역과정에서의 에너지 소산에 의한 엔트로피 증가의 두 가지 원리로서 구성되는데 결합될 수 없는 이 둘을 분리하지 않으므로서 혼돈은 더욱 가중되고 있다. 이러한 서술상의 복잡성은 여러가지 이유가 있겠으나 그 중의 하나는 서술과정에서 열역학적 물리량들이 무질서하게 정의되어 있기 때문으로 특히 비가역과정에 의하여 측정하도록 정의된 열이라는 물리량으로 가역과정을 표시하고 해석하여야 하는 문제점 등을 들 수 있다. 열역학의 서술에 있어서의 이러한 문제점들의 인식은, 저마다 특색을 주장하는 수많은 열역학 교과서의 출판과 열역학의 공리화 및 재구성에 대한 논문의 발표 등으로서 나타나고 있다.[5~14]

본 연구에서는 또 하나의 새로운 서술방식을 제시하게 되는데, 먼저 에너지 이동현상으로서의 일중에서 가용일을 분리하고, 가역과정만이 가능한 세계 즉 가역세계를 가상하였다. 그 가역세계 안에서 측정과 산정이 가능하도록 열역학의 가장 중요한 물리량인 온도와 엔트로피, 열 등을, 가용일의 가측성을 이용하여 정의한 다음, 그러한 제한조건하에서 기존 열역학의 기본 법칙들이 어떻게 표시되는가 살펴보고, 이것을 비가역과정에 확장하는 식의 순서에 따라 열역학의 기존원리들에 대한 서술을 재구성하고자 한다.

1.1 가용일의 정의와 특성

기존의 고전 열역학에서는, 하나의 열역학적 계를 대상으로 하여 그 계로 어떤 물리량이 출입할 때, 출입량과 그 출입의 결과로 나타나는 계의 상태변화의 관계에 초점을 맞추어 현상을 기술하고 있다. 그러나 대상의 범위를 한 단계 확장하여 살펴보면, 하나의 열역학적 계로 출입하는 물리량들은 그 계 주위의 공간에 자유로이 존재하는 것이 아니라 다른 계 속에 포함되어 있다가 대상계로 이

동하여 들어오든가 나가게되며, 따라서 모든 열역학적 현상은 두 계 사이의 어떤 물리량의 이동 즉, 두 계 사이의 상호작용의 일종이라고 할 수 있고, 그 상호작용의 결과는 그 자체로 그치는 것이 아니라 다른 계들에 영향을 미쳐 제2의 상호작용을 유발하게 된다. 여기서 하나의 상호작용이 또 다른 상호작용을 일으킨다는 것은, 계와 계 사이에서와 같이 두 상호작용과 상호작용 사이에도 어떤 상호관계가 있음을 의미하며 이것은 하나의 상호작용으로부터 다른 상호작용으로 또 다른 어떤 형태의 물리적 양이 이동하는 것으로 볼 수 있다. 흔히 이것을 전달형태에 따라 여러가지 형태의 에너지 전달이라고 부르고 있으나 근본적으로 기존 열역학에서는 계 사이의 상호작용과 구별하지 않고 있으며, 본 연구에서는 이 상호작용 간의 에너지 이동현상을 계 사이의 에너지 이동현상과 구별하기 위하여, 다른 상호작용을 일으키는 데 사용 가능한 에너지의 이동현상이라는 의미에서 '가용일'이라 부르기로 하자. 물론 여기에서 가용이라는 말에서 나타나는 것처럼 에너지의 사용 또는 사용의 가능성이 무엇을 의미하는가, 또 근래 들어 열역학 제2법칙적 해석과 연관하여 정의되어 사용되고 있는 가용 에너지(available energy, exergy)와 어떤 관계가 있는가 하는 의문이 제기될 수 있으며,[15~16] 이러한 의문들은 열역학 전반에 걸쳐 원리들을 하나씩 재구성해 나감에 따라 역으로 가용일 또는 가용 에너지의 의미가 점차 명확해질 것이다.

2. 가역세계 열역학

2.1 가역세계

가역세계란 그 내에서의 일체의 현상이 가역적인 가상집단으로서, 그렇기 위하여서는 그 세계를 구성하는 기본단위로서의 모든 계들은 내적 평형을 이루고 있어서 내부의 모든 현상이 가역적임은 물론 각각의 열역학적 상태가 항상 유일하게 지정될 수 있으며(이를 단순계라 한다.), 이 단순계들 사이의 상호작용 역시, 가역 열기관 등의 존재 유무에 관계 없이 가역적인 집합을 의미한다.

본 연구에서 제안하는 가역세계의 또 하나 중요한 특성은, 그 가역세계의 묘사에 사용되는 여러가지 물리량 중 직접 측정이 가능한 것은, 계들 간의 상호작용시 상호작용으로 부터 방출 또는 흡수되는 가용일 뿐이며, 다만 두 지점 또는 두 단순계의 온도(또는 모든 강성적 성질)의 동일성에 대한 검정만이 가능하다. 따라서, 온도, 엔트로피, 열, 비열 등 나머지의 모든 물리량은 가용일의 측정에 의하여 간접적으로 측정하여야 하며, 이때 측정과정 또한 가역세계 내에서의 현상이므로 모두 가역적이어야 한다. 이러한 물리량의 측정 가능성 여부에 대하여는 역학적 에너지 형태의 가측성과 연관하여 다소 논란의 여지가 있을 수 있으나 이론을 일반화하기 위하여 일단 이렇게 가정하도록 하자.

여기서는 개념의 도입이라는 측면에서 이해를 용이하게 하기 위하여, 온도차에 의한 상호작용 현상만이 존재하는 단순한 경우를 주로 생각해 보고 필요에 따라 일반적인 경우로 확장해 보기로 하자.

2.2 온도, 엔트로피의 측정단위

온도가 다른 두 단순계가 가역적으로 상호작용하면 외부로 가용일이 방출되거나 또는 흡수되어야 한다. 물론 이것의 실현을 위하여서는 가역 열기관이라는 이상적인 장치가 필요하나 가역세계의 가정이 이미 이것을 내포하고 있으므로 재삼 거론할 필요는 없다. 이 때 상호작용이란 두 계 사이에 어떤 양이 이동하는 현상을 말하는데, 온도가 다른 두 지점 사이를 이동하면서 가용일을 방출하는 이동주체를 특별히 '엔트로피'라 부르기로 하고, 가역 상호작용시 이동량이 보존되도록, 그리고 온도차와 이동한 엔트로피 양을 곱한 것이 방출되는 가용일이 되도록 다음과 같이 정의하자.

$$S_H = S_L = S \tag{1}$$

$$(T_H - T_L)\,S = W_A \tag{2}$$

따라서 엔트로피 이동량을 측정하려면, 온도가 지정된 두 지점 또는 계를 통과하도록, 측정하고자 하는 엔트로피를 가역적으로 이동시켜서 이 때 나오는 가용일을 측정하면 다음 식으로 계산된다.

$$S = W_A/(T_H - T_L) \tag{3}$$

또한 임의의 지점 또는 단순계의 온도를 측정하려면, 그 지점으로 부터 온도 T_H를 알고 있는 다른 지점으로, 각 지점의 온도를 변화시키지 않는 미소량의 엔트로피를 가역적으로 이동시켜서, 그 때 나오는 가용일을 측정하고 동시에 위의 방법으로 엔트로피 이동량을 측정한 다음 원래대로 되돌리면 다음 식으로 산정된다.

$$T = T_H + \delta W_{A1}/\delta S = T_H$$

$$+(\delta W_{A1}/\delta W_{A2})(T_H-T_L) \quad (4)$$

위에서 보는 바와 같이, 하나의 완전한 측정단위체계를 구성하고 온도와 엔트로피를 정량화하기 위하여서는 두 지점 즉 두 항온기준계(기준점)의 온도 T_H, T_L을 미리 지정해 주어야 하는데 이것을 어떻게 지정해 주느냐에 따라 서로 다른 온도-엔트로피 단위체계가 구성되며, 일단 기존의 열역학적 켈빈 온도가 각각 K_{R1}, K_{R2}(단위 K, 이하 K)인 두 지점의 온도를 T_{R1}, T_{R2}(단위 T, 이하T)로 지정하고 논의를 계속해 보자.

2.3 열의 정의

온도 $T(T)$인 단순계의 경계지점을 S만큼의 엔트로피가 통과할 때, 엔트로피 통과량 S에 그 지점에서의 온도 T를 곱한 것은 특별히 흥미 있는 특성을 가지므로 이것을 열이라 부르고 아래와 같이 Q_T로 표시하자. (이제 부터 기존의 열역학적 켈빈 온도 단위계에서의 온도를 K로, 기타 물리량에는 첨자 K를 붙여서 표시하고, 새 온도-엔트로피 단위계에서의 온도는 T로, 기타 물리량에는 첨자 T를 붙이거나 생략하기로 하자.)

$$Q_T=TS_T \quad (5)$$

이렇게 정의된 열은 기존의 열-절대온도-엔트로피의 관계를 만족시키므로, 비열, 비열비 등도 기존에서으와 같이 정의해 나갈 수 있으며, 다른 물리량과의 관계로서는 무엇보다도 먼저, 온도와 엔트로피의 정의에서

$$W_A=(T_H-T_L)S_T$$
$$=Q_{TH}-Q_{TL} \quad (6)$$

이 성립한다. 엔트로피는 고온지점에서 저온지점으로 가역적으로 이동할 때, 그 양이 보존되도록 정의되었으므로 열은 온도에 비례하게 되고 중간지점의 온도가 0이면 그 지점을 지나는 열도 0이 되고 나아가 온도가 음이 되면 열도 음이 된다.

2.4 기존 켈빈 온도단위체계와의 관계

가용일은 앞서 지적한 바와 같이 가역세계에서 직접 측정이 가능한 유일한 물리량으로서 단위체계에 상관없이 동일한 수치를 가지며, 서로 다른 단위체계 사이의 물리량들의 상관관계를 이어주는 매개체가 된다. 따라서 가용일의 경우 서로 다른 단위체계에서도 구별하여 쓸 필요가 없으며, 이 점을 이용하면 새 온도단위와 기존의 켈빈 온도단위 사이에는

$$(T_1-T_2)S_T=(K_1-K_2)S_K=W_A \quad (7)$$

의 관계가 성립한다. 따라서 위 식에서 일반적인 온도 T, K대신 기준점 온도 T_R, K_R을 대입하고 두 기준점의 온도차를 각각

$$\Delta T=T_{R1}-T_{R2} \quad (8a)$$
$$\Delta K=K_{R1}-K_{R2} \quad (8b)$$

로 표시하면, 두 단위체계의 엔트로피 이동량 값 사이에는

$$S_T=(\Delta K/\Delta T)S_K \quad (9)$$

가 성립하여, 서로 단순 비례관계가 있음을 알 수 있다. 온도단위사이에는, 식(9)를 (7)에 대입하여 엔트로피를 소거하고, 첨자 1,2는 임의의 대응온도를 표시하므로 1은 생략하여 측정하고자 하는 대상으로 잡고, 2는 임의의 기준점의 온도로서 첨자 R로 대체하면

$$T=(\Delta T/\Delta K)K+[T_R-(\Delta T/\Delta K)K_R] \quad (10)$$

이 성립하는데 이것은 서로 일차 관계를 표시하므로 기존의 섭씨온도 또는 화씨온도가 그 예가 될 수 있다. 그리고 특히

$$K_R/T_R=\Delta K/\Delta T \quad (11)$$

인 경우 새로운 온도는 기존 켈빈 온도와 원점이 일치하여 단순히 비례하게 되는데 그 예로 랜킨 온도를 들 수 있고 이와 같은 온도를 기존 열역학에서는 열역학적 온도라 한다. 또한 새로 정의된 열과 기존의 열은

$$Q_T=Q_K\{1+(1/K)[(\Delta K/\Delta T)T_R-K_R]\} \quad (12)$$

의 관계가 있고, 식(11)의 조건하에서는 서로 일치하게 된다.

이상의 관계식들을 이용하여 기존 열역학에서 가역과정에 대하여 성립하는 몇 가지 수식들을 새로운 단위체계에서 살펴보면, 먼저 가역과정에서 엔트로피가 보존된다는 사실은, 식(9)에서

$$S_T=(\Delta K/\Delta T)S_K=\text{constant} \quad (13)$$

가 되므로 정의한대로 새 단위체계에서도 성립하게 된다.

다음으로 카르노 사이클의 경우 열효율이 기존

켈빈 온도단위체계에서는

$$\eta_K = 1 - K_L/K_H \tag{14}$$

가 되는데 새 단위체계에서도

$$\eta_T = 1 - T_L/T_H \tag{15}$$

가 되어 온도단위에 관계 없이 같은 형태가 된다. 그러나 이 때의 열효율은, T_L이 0이면 항상 1이 되고 T_H가 0이면 무한대가 되는 등 1보다 작거나 0보다 크다는 제한이 없으며 켈빈 온도에 의한 열효율이 이상적인 경우에도 1보다 작다는 사실과 비교된다.

2.5 기소량(氣素量) 보존 법칙-종량적 상태량의 정의

두계가 상호작용한다는 것은 한 계에서 다른 계로 어떤 양이 이동하면서 가용일을 흡수 또는 방출하는 현상을 말하는데, 이 때 이동하는 주체로서는 엔트로피, 체적, 전하, 운동량, 화학성분 등이 있을 수 있으며 이를 기존 열역학에서는 종량적량(extensive quantity), 유동(flow) 등으로 부르고 있으나[17] 여기에서는 혼동을 피하고 정확한 의미를 부여하기 위하여, 에너지의 바탕이라는 의미에서 기소(氣素, energy element)라 부르기로하자. 기소의 이동량은 엔트로피의 정의에서 본 것처럼 스스로 양이 보존된다기 보다 가역이동을 통하여 보존되는 물리량으로 정의된다고 할 수 있다. 즉,

$$X_{jH} = X_{jL} = X_j \tag{16}$$

와 같이 기소의 이동량이 가역적 이동과정을 통하여 각각 일정하게 유지된다고 정의하고

$$(Y_{jH} - Y_{jL})\, X_j = W_{Aj} \tag{17}$$

로서 가용일 출입량을 이용하여 대응되는 강성적 성질과 기소의 이동량의 관계를 정의하면, 이 식은 기존의 엔트로피는 물론 전하량, 운동량, 체적, 화학성분 등의 이동현상에서의 물리적 성질을 만족시키게 된다.

따라서 가역적으로 상호작용하는 두 단순계 중 하나만을 대상으로 하여 생각해 보면, 그 단순계가 기소를 흡수하여 상태가 변하였다가 원상태로 복귀할 때에는 흡수한 만큼의 기소를 도로 방출함을 의미하고, 이것은 그 단순계 내에 기소의 출입량에 상응하는 상태량이 존재하여서 기소의 흡수량 만큼 상태량이 증가하고 방출량 만큼 감소한다고 생각할 수 있다. 따라서, 하나의 단순계의 경계를 통한 기소의 출입에 대하여, 기소가 계속으로 흡수되는 경우를 양으로 잡는 경우 첨자 in을 붙여 X_{in}으로 표시하거나 방출되는 경우를 양으로 잡는 경우 첨자 ex를 붙여 X_{ex}로 표시하면

$$d\boldsymbol{X}_j = \delta X_{jin} = -\delta X_{jex} \tag{18a}$$

$$\boldsymbol{X}_{j2} - \boldsymbol{X}_{j1} = X_{jin} = -X_{jex} \tag{18b}$$

의 식으로서 상태량의 변화가 대응되는 기소의 출입량으로 계산될 수 있으며 이것을 '기소 보존식'이라 하고, 엔트로피의 경우

$$d\boldsymbol{S} = \delta S_{in} = -\delta S_{ex} \tag{19a}$$

$$\boldsymbol{S}_2 - \boldsymbol{S}_1 = S_{in} = -S_{ex} \tag{19b}$$

가 되며 가역과정에서의 '엔트로피 보존식'이라 할 수 있다. 기소의 출입량에 상응하는 상태량은 계의 내부가 균질이라면 공간적으로 균일하게 분포하므로 계 내의 공간 또는 질량에 비례하고 따라서 일종의 종량적 성질(extensive property)이며, 체적의 경우 유일하게 직접 측정이 가능하여 역학과의 관계에 의하여 가용일의 가측성을 뒷받침한다.

2.6 복합계의 정의 및 종류

내부 공간이 열역학적으로 평형을 이루고 있어서 모든 열역학적 상태가 항상 유일하게 지정될 수 있는 계를 단순계라 하였다. 이와 같이 독립적으로 상태가 변할 수 있는 둘 이상의 단순계를 포함하는 영역을 하나의 대상으로 설정하면 여러가지 열역학적 과정의 서술에 편리하게 이용할 수 있으며, 이를 복합계라 하자.[2]

가용일은 계의 물질이나 공간이 아닌, 계와 계 사이의 상호관계 속으로 흡수, 저장되고 또 그것으로 부터 방출며, 복합계만이 그 내부의 단순계들의 상호작용에 의하여 외부로 가용일을 흡수 또는 방출할 수 있다. 즉, 복합계는, 그것을 구성하는 단순계 하나하나의 상태에 의하여 전체의 상태가 지정되며, 각 단순계는 그 상태가 변하기 위하여 외부로부터 기소를 흡수하거나 방출하여야 한다. 그런데 복합계의 경우 내부의 단순계들 간의 상호작용(기소 이동)에 의하여 자체적으로 상태가 변할 수 있고 이때 발생하는 가용일은 복합계 내부의 다른 상호작용에 사용되거나 복합계 외부로 방출될 수도 있다. 이와 같이 복합계로 부터 가용일 또는 어떠한 기소가 외부로 출입할 수 있느냐 없느냐 하

는 것은 그 복합계의 성질을 규정하는 요체가 되며 이것은 그 복합계의 경계 (복합계와 외부를 분리하고 있는 가상적인 폐곡면)의 특성에 의하여 결정될 것이다.

복합계의 상태변화의 가장 일반적인 경우로서는 그 복합계를 구성하는 각 단순계들이 독립적으로 복합계 내부 또는 외부와 상호작용하여 상태가 변하는 것으로서 궁극적으로 복합계에 대한 연구는 이러한 경우에 대한 서술이 되어야 할 것이다. 그러나 둘 또는 다수의 단순계를 하나로 묶어 복합계라는 구성단위를 설정하는 이유는 그렇게 설정된 집단이 특수한 제한상황 하에 놓여서 어떤 특성을 보이게 되기 때문이며, 가장 쉽게 가상할 수 있는 상황으로서는, 고려되는 모든 기소가 복합계 내부에서만 이동 가능하고 어떠한 기소도 외부로 출입하지 못하는 경우일 것이다. 이러한 복합계를 일반적인 고립계라는 용어에서와 같이 고립복합계라 하자. 그런데 이러한 일반적인 고립 복합계는 단순고립계와는 달리 아직도 자체 내부의 기소 이동에 의하여 상태가 변할수 있으며, 특히 이 때 방출되는 가용일의 경우 경계를 통과하여 복합계 외부로 방출될 수 있다. 한 걸음 더 나아가 기소는 물론 가용일도 통과시키지 않는 경계를 가진 복합계의 경우, 내부의 기소 이동 및 가용일의 방출 흡수에 의하여 자체의 상태변화는 역시 가능하며 이러한 복합계를 완전고립복합계라 하자. 그러나 완전고립복합계의 경우 관찰자와 아무른 연관이 없으므로 관심의 대상에서 소외되기 마련이며 본 연구에서는 일반적인 고립복합계를 대상으로 생각해 보기로 하자.

2.7 가용 에너지 보존법칙-잠재일의 정의

가용일은, 한 복합계로 부터 나와서 다른 복합계로 흡수될 때 그 과정이 가역적이면 양이 보존되는 성질이 있다. 이 사실 역시 기소의 경우와 마찬가지로 복합계 사이의 가역적 상호작용시 한 복합계로 부터 다른 복합계로 이동하는 물리량이 존재하는데 이때 보존되는 양이 곧 가용일이라고 생각할 수 있다. 따라서 기소의 경우와 마찬가지로 가용일을 흡수하였다가 방출하는 하나의 복합계만을 따로 떼어 내어 생각하면, 복합계 내에는 가용일의 출입에 상응하는 상태량이 존재하여서 가용일의 흡수량만큼 증가하고 방출량 만큼 감소한다고 생각할 수 있으며, 이 가용일에 대응되는 복합계의 상태량을 복합계에 잠재된 가용일이라는 의미에서 잠재일 (potential work)이라 부르기로 하자.[18]

하나의 유한용량의 고립복합계로 부터 추출 가능한 가용일은 한계가 있고, 하나의 복합계가 가지는 상태량으로서의 잠재일은, 그 복합계가 주어진 상태로 부터 내적 평형 즉 그 복합계를 구성하는 단순소계들 간에 열역학적 평형이 이루어질 때 까지 외부로 방출하는 가용일의 총합으로서

$$\Phi=\int_{\text{given state}-\text{equilibrium}}\delta W_A \tag{20}$$

와 같이 그 절대량을 정의할 수 있다. 이것은 기소의 출입이 없는 주어진 복합계 즉, 모든 기소의 출입이 차단되고 가용일만이 출입할 수 있는 복합계 즉 고립복합계로 부터 추출할 수 있는 최대의 가용일을 의미하며, 여러가지 기소들이 동시에 이동되는 경우에는 각각의 이동량에 의한 가용일의 방출량을 단순히 합산하면 된다. 그리고 기소량에서와 같이 복합계로 부터 가용일이 방출되는 경우 하첨자 ex를 붙여 W_{Aex}로 표시하고, 흡수되는 경우 W_{Ain}로 표시하면, 잠재일 변화량과 가용일 출입량의 관계는 다음의 식

$$d\Phi=\delta W_{Ain}=-\delta W_{Aex} \tag{21a}$$

$$\Phi_2-\Phi_1=W_{Ain}=-W_{Aex} \tag{21b}$$

으로 표시할 수 있다. 위 식은 가역과정에서의 '가용 에너지 보존식'이라 할 수 있으며 가역세계에서의 열역학 제 1법칙을 나타내는 기본식이 된다. 따라서 '가용 에너지'란 가용일과 잠재일을 통털어 일컫는 말로서 저장되어 있는 형태를 '잠재일'이라 하고 이동중인 형태를 '가용일'이라 부르는 셈이다. 그런데 잠재일은 하나의 단순계의 성질이 아니라, 두 단순계의 상호관계에 의하여 복합계에 대하여 정의되었다는 점에서 기존의 물성치들과 차원이 다르며, 셋 이상의 소계로 구성된 복합계에 대하여도 물리적인 의미에 의하여 간단히 확장할 수 있다.

이상으로 부터 가용일만이 출입할 수 있는 고립복합계의 잠재일은 다음과 같은 함수적 성질을 가짐을 짐작할 수 있다.

(1) $\Phi(\varrho_1, \varrho_2)\geq 0$ (22a)

(2) $\Phi[\varrho_1(Y_{j1}), \varrho_2(Y_{j2})]=0,$
iff $Y_{j1}=Y_{j2}$ for all j (22b)

(3) $\Phi(\varrho_1, \varrho_2)=\Phi(\varrho_2, \varrho_1)$ (22c)

(4) $\Phi(\varrho_1, \varrho_2, \varrho_3)=\Phi(\varrho_i, \varrho_j)+(\varrho_i+\varrho_j, \varrho_k)$

$$\text{where } \phi_1(X_{j1})+\phi_2(X_{j2})=\phi(X_{j1}+X_{j2}) \tag{22d}$$

여기서, 먼저 (1)항은 잠재일이 양수정의임을 나타내며, (2)항은 두 계가 열역학적 평형상태 하에 있는 경우에만 잠재일이 0이 됨을 의미하고, (3)항은 잠재일을 계산하는 방법의 대칭성을 표시한다. (4)항은 다수의 소계로 구성된 복합계의 잠재일을 계산하는 한 방법으로서 여기서 두 소계를 합한다는 것은 기소량 보존원리에 의하여 각각의 종량적 상태량의 합을 자신의 종량적 상태량으로 하는 단순계를 고려함을 의미한다. 즉, 3개의 단순계로 구성된 복합계의 경우, 먼저 2개의 단순계를 가역적으로 상호작용시켜 열역학적 평형에 도달 시키고, 그 결과 평형이 된 두 소계를 다른 하나의 단순계로 취급하여 나머지 하나의 단순계와 상호작용시켜 최종의 평형에 도달시키며, 이러한 과정들을 통하여 방출되는 가용일의 합이 곧 복합계의 잠재일이 된다.

이상의 성질들은 기하학적 거리를 일반화한 수학적 거리(metric, distance) 개념과 완전히 일치하지는 않으나 역시 두 계 사이의 일종의 수학적 거리를 표시한다고 할 수 있다.[19] 이것은 가용일의 존재를 단순한 과도적 현상으로 본다면, 가역세계 내에는, 전체의 잠재일 즉 거리가 보존되며 어느 두 계 사이의 거리가 줄어든다는 것은 곧 다른 두 계 사이의 거리가 늘어난다는 것을 의미하고, 이 두 현상을 연결시켜 주는 것이 곧 가용일의 역할이라 할 수 있을 것이다.

2.8 열 개념의 일반화-반쪽일의 정의

임의 지점에서 통과하는 기소의 에너지 차원량, 즉 기소의 이동량에 그 지점에서의 대응하는 강성적 성질을 단순히 가중한 양을 '반쪽일'이라 부르기로 하며, 가용일을 표시하는 W_A와 구별하기 위하여 W_B로서 표시하면

$$\delta W_{Bj}=Y_j\delta X_j \tag{23a}$$

$$W_{Bj}=\int_{1\sim2} Y_j\delta X_j \tag{23b}$$

이 되는데, 이것은 2.3절의 열의 정의를 일반화한 것에 해당하며 열에서와 마찬가지로 여러가지 현상의 표현식에 편리하게 이용할 수 있다. 그리고 여러가지의 기소들이 동시에 통과하는 경우에는, 전체의 반쪽일은 이들을 단순히 산술적으로 합한 양이 되어

$$\delta W_B=\sum Y_j\delta X_j \tag{24a}$$

$$W_B=\sum \int_{1\sim2} Y_j\delta X_j \tag{24b}$$

가 된다. 그리고 계의 경계지점에서의 반쪽일의 출입은 기소와 마찬가지로 계의 경계로 부터 방출되는 경우를 첨자 ex를 붙여 W_{Bex}로 표시하거나, 흡수량을 W_{Bin}으로 표시하면

$$\delta W_{Bjin}=Y_j\delta X_{jin}=-\delta W_{Bjex}=Y_j dX_j \tag{25a}$$

$$W_{Bjin}=\int_{1\sim2} Y_j\delta X_{jin}=-W_{Bjex}=\int_1^2 Y_j dX_j \tag{25b}$$

와 같이 계의 상태량의 변화와 연관지을 수 있다.

한 상호작용으로 부터 가용일이 방출된다는 것은, 그 상호작용에 참여하는 모든 계들을 포함하는 복합계를 설정하면 가용일은 하나의 고립복합계로 부터 외부로 방출되어 나오는 것을 의미하므로, 여기서 모든 기소들이 가역과정에서 보존되는 특성을 고려하면 방출되는 가용일은 필연적으로 변수로서 고려하고 있지 않는 기소에 상응하는 에너지의 형태가 되어야 한다. 즉, 예를들면, 체적과 엔트로피만을 상호작용 주체로서의 기소로 취급하는 경우, 출입하는 가용일은 체적일이나 열의 형태가 될 수 없고 회전각 또는 전하 등과 연관된 축일 또는 전기적 일 등의 형태가 될 수 있으며 따라서 가역세계에서는 가용일과 반쪽일이 물리적으로 분명히 구별될 수 있다.

2.9 엑서지, 내부 에너지

여기서 상호작용하는 두 단순계 중 하나가 무한대의 용량을 가지는 특수한 경우를 가상해 보자. 즉, 무한용량계는 외부에서 유한량의 이동량을 투입하거나 추출하여도 계의 강성적 성질이 변하지 않는 계를 말하며 따라서 이러한 계와 상호작용하는 경우, 주어진 계와 무한용량계로 구성된 복합계를 가상하면 그 복합계 내의 상호작용으로 인한 잠재일 변화량과 가용일 출력 및 유한계의 상태량 변화의 관계는

$$d\Phi_o=\delta W_A=-\sum(Y_j-Y_{jo})\,\delta X_j$$
$$=\sum(Y_j-Y_{jo})\,dX_j \tag{26}$$

가 되고, 최종 평형상태에서는 계의 모든 강성적 성질이 무한용량계의 상태가 되므로 주어진 상태에서의 잠재일은

$$\Phi_o=\sum \int_0^{\text{given state}} Y_j dX_j-\sum Y_{jo}(X_j-X_{jo}) \quad (27)$$

이 된다. 예를들어 무한용량계를 대기로 가정할 경우 Y_{io}는 대기의 강성적 성질인 대기온도, 대기압 등이 되며, 이 때 주어진 계와 대기로 구성되는 복합계의 잠재일은 곧 열역학 제2법칙적 해석에서 유용하게 사용되고 있는 밀폐계의 엑서지(exergy)가 된다.

또한 강성적 성질이 모두 0인 무한용량계(이것을 원점계라 부르기로 하자.)를 가상하고 이것과의 상호작용을 생각해 보면

$$d\Phi_{oo}=\delta W_A=-\sum(Y_j-O)\,\delta X_j=\Sigma Y_j dX_j \quad (28a)$$

$$\Phi_{oo}=\sum \int_{00}^{\text{given state}} Y_j dX_j \quad (28b)$$

가 되는데 이 경우의 잠재일은 주어진 계와 특수 무한용량계로 구성된 복합계의 상태량으로 정의는 되었지만 실제로는 주어진 계 자체만의 상태에 의하여 결정되는 단순계의 상태량이 되며, 기존의 내부 에너지가 된다.

이상의 성질들로부터 내부 에너지는 다음과 같은 함수적 성질을 가지며, 잠재일이 일종의 거리(metric)인 반면, 내부 에너지는 일종의 크기(*norm*)라 할 수 있다.

(1) $\Phi_{oo}(\varrho)\geq 0$ (29a)

(2) $\Phi_{oo}[\varrho(Y_j)]=0$ iff all $Y_j=0$ (29b)

(3) $\Phi_{oo}(\varrho_1,\varrho_2)=\Phi_{oo}(\varrho_1)+\Phi_{oo}(\varrho_2)$ (29c)

(4) $\Phi_{oo}(\varrho_1,\varrho_2)=\Phi(\varrho_1,\varrho_2)+\Phi_{oo}(\varrho_1+\varrho_2)$ (29d)

여기서, 먼저 (3) 항은 내부 에너지의 가합성 즉 계산상의 선형성을 나타내며, (4) 항은 복합계의 내부 에너지를 계산하는 한 방법이 된다. 그리고 (1) 항의 양수정의에 대하여 주목할 필요가 있는데, 예를 들어 하나의 단순계의 온도가 기존의 켈빈 온도 200 K에서 100 K로 낮아지는 경우 당연히 열을 방출하고 내부 에너지도 감소하게 되는데, 새로운 온도단위체계가 켈빈 온도와 '$T=K-400$'의 관계가 있다면 단순계의 온도는 $-200T$에서 $-300T$로 낮아지게 되며 이 때 외부로 엔트로피를 방출하면 반쪽일로서의 열은 음의 양을 방출하게 되므로 내부 에너지는 도리어 증가하게 된다. 이것은 일견 이상하게 보이나 역학에서의 운동 에너지가 운동방향에 관계 없이, 또는 전기학에서 대전된 계가 음전하나 양전하에 관계 없이 양의 에너지를 가지는 것으로 간주하는 것을 생각하면 수긍이 갈 것이다.

또한 엑서지의 함수적 특성은 잠재일과 내부 에너지의 함수적 특성을 공통적으로 가지며 다음과 같이 정리할 수 있다.

(1) $\Phi_o(\varrho;\varrho_o)\geq 0$ (30a)

(2) $\Phi_o[\varrho(Y_j);\varrho_o(Y_{jo})]=0$ iff all $Y_j=Y_{jo}$ (30b)

(3) $\Phi(\varrho;\varrho_o)=\Phi(\varrho_o;\varrho)$ (30c)

(4) $\Phi(\varrho_1;\varrho_o)=\Phi_o(\varrho_1;\varrho_o)+\Phi_o(\varrho_2;\varrho_o)$ (30d)

(5) $\Phi_o(\varrho_1,\varrho_2;\varrho_o)=\Phi(\varrho_1,\varrho_2)+\Phi_o(\varrho_1+\varrho_2;\varrho_o)$ (30e)

2.10 단순계에서의 열역학 제1법칙

열역학 제1법칙은 에너지 보존법칙으로서, 기존 열역학에서는, 하나의 계에 일과열이 동시에 출입할 때 그 합이 한 사이클 과정에서 항상 0이 되는 사실로부터 열역학적 상태량으로서의 내부 에너지를 정의하며, 다음과 같은 관계식으로 표시하고 있다.

$$dU_K=\delta Q_{Kin}-\delta W_{Kex} \quad (31)$$

그러나 비가역과정이 불가능한 가역세계에서는 열과 일의 비가역 소산에 의한 등가는 필요하지 않으며, 더구나 엔트로피의 존재가 열에 선행하고 반쪽일과 가용일을 구별하는 새로운 관점하에서는 열역학 제 1법칙은 어떤 형태로 나타나야 할까?

하나의 단순계가 다른 계와 상호작용할 때, 그 단순계 만을 따로 떼어내어 원점계와 상호작용하는 것으로 가상하고, 2.7절의 반쪽일의 개념을 사용하면, 가용 에너지보존을 나타내는 식(21)은

$$d\Phi_{oo}=-\sum(Y_j-0)\,\delta X_j=\sum Y_j dX_j =\delta W_{Bin} \quad (32)$$

가 되며 단순계의 내부 에너지 증가는 투입된 반쪽일과 같다는 내용이 된다. 이 식에는 상호작용 상대계가 들어 있지 않으므로 하나의 단순계의 모든 상태변화에 대하여 적용할 수 있으며, 반쪽일 투입량 W_{Bin} 중 엔트로피 출입으로 인한 부분만을 분리하여 Q_{Tin}으로 표시하고, 나머지 반쪽일은 W'_{Bex}로 표시하면,

$$d\Phi_{oo}=\delta W_{Bin}=\delta Q_{Tin}-\delta W'_{Bex} \quad (33)$$

이 되어 기존의 열역학 제 1법칙식 즉 식31로 되돌아 간다.

2.11 복합계에서의 열역학 제1법칙

다음으로 가용일의 출입이 있는 경우를 생각해 보자. 이 때 대상계는 필연적으로 둘 이상의 단순 소계로 구성된 복합계이어야 하며 기존의 열역학에서는 단순계와 다름없이 에너지 보존식은 식(31)로 표시된다.

그러나 본 가역세계 열역학에서는, 우선 외부에서 가용일만이 가역적으로 투입되면 이것은 전량 잠재일로서 저장되며

$$d\Phi_A=\delta W_A \tag{34}$$

과 같이 간단히 잠재일 증가량으로 나타난다. 이 때 복합계 내의 상태량으로서의 기소량은 그 양이 보존되므로 변하지 않으며 다만 복합계 내부에서 한 소계로 부터 다른 소계로 이동되고, 내부 에너지 및 엑서지 변화량은

$$d\Phi_o=(d\Phi_{o1}+d\Phi_{o2})=\delta W_A \tag{35a}$$
$$d\Phi_{oo}=(d\Phi_{oo1}+d\Phi_{oo2})=\delta W_A \tag{35b}$$

가 되어 역시 투입한 가용일 만큼 썩 증가된다.

그러나 가용일과 동시에 반쪽일이 투입되는 경우 반쪽일은 실제로는 에너지 형태가 아닌 각각의 기소 자체가 복합계 내의 소계들로 직접 투입되어 소계들의 종량적 상태량이 변하고 그로 인하여 복합계의 잠재일도 변하게 된다. 두 단순계로 구성된 복합계의 경우 가용일 투입으로 인한 잠재일의 변화는 위의 식(34)와 같이 투입된 가용일 그 자체와 같으며, 반쪽일로 인한 변화는 그 반쪽일에 상응하는 기소들이 어느 소계로 어느 양 만큼씩 투입되느냐에 따라

$$d\Phi_1=\sum(\partial\Phi/\partial X_{jH})\,dX_{jH} \tag{36a}$$
$$d\Phi_2=\sum(\partial\Phi/\partial X_{jL})\,dX_{jL} \tag{36b}$$

와 같이 계산되며 잠재일 전체의 변화는 이들을 모두 합한

$$d\Phi=d\Phi_A+d\Phi_1+d\Phi_2 \tag{37}$$

가 된다.

다음으로 두 단순계로 구성된 복합계에서 가용일과 반쪽일 출입으로 인한 내부 에너지의 변화는

$$d\Phi_{oo}=\delta W_{Ain}+\sum Y_{jH}\delta X_{jinH}$$
$$+\sum Y_{jL}\delta X_{jinL}=\delta W_{Ain}+\delta W_{BinH}$$
$$+\delta W_{BinL}=\delta W_{Ain}+\delta W_{Bin} \tag{38}$$

이 된다. 반쪽일 중 엔트로피 투입으로 인한 부분 즉 열만을 별도로 분리하면

$$d\Phi_{oo}=\delta W_{Ain}+\delta W_{Bin}'+\delta Q_{Tin} \tag{39}$$

과 같이 표시되며, 가용일과 반쪽일을 구별하지 않을 경우

$$d\Phi_{oo}=-\delta W_{ex}'+\delta Q_{Tin} \tag{40}$$

이 되어 기존의 에너지 보존식의 형태로 되돌아 간다.

2.12 가역세계에서의 열역학 제2법칙

열역학 제 2법칙은 가역과정에서 엔트로피라는 보존량 즉 상태량이 존재한다는 사실과 그것이 모든 비가역과정에서 항상 증가한다는 사실로 구성되는데, 가역세계에서는 후자의 경우 고려대상이 아니며, 전자의 경우, 열 개념을 이용한 증명 대신 본 연구에서는, 기소의 일종으로서의 엔트로피의 정의에 보존성이, 다른 기소들과 동일하게 포함되어 있으므로, 본 서술체계에 의하면 가역세계 열역학에서는 열역학 제 2법칙은 별도로 필요하지 않다고 할 수있다.

3. 결 론

기존의 열역학에서는, 에너지는 한 시스템으로부터 다른 시스템으로 이동하거나 그 형태가 변할 수 있는 물리량으로서 이때 양이 보존되는 것으로 인식되고 있다. 그러나 본 연구에서는 에너지의 본질을, 한 시스템의 상태량이 아니라 시스템과 시스템의 상호관계로서 존재하며, 에너지의 이동은 필연적으로 상호작용과 상호작용 사이에 나타나고 상호작용으로 부터 방출되거나 상호작용을 유발하면서 흡수되는 것으로 파악하려고 시도하였다.

이러한 관점하에서 열역학을 재구성하기 위하여 본 연구에서는, 먼저 에너지 이동현상으로서의 일 중에서 가용일을 구별하고, 그 안에서 모든 과정이 가역적이고, 가용일만이 측정 가능하며, 두 계의 온도와 같은 강성적 성질의 등가성의 검증만이 가능한 공간으로서 가역세계를 가상하고 그러한 조건하에서 온도와 엔트로피를 예로 들어 강성적 성질과 기소의 이동량의 측정 문제 등을 논하였으며, 그 결과 열역학적 법칙을 기소량 보존과 가용 에너지 보존의 두 보존원리로 정리하였다. 즉, 열은 가

역적 측정이 불가능하므로 가역세계에서는 보존량으로서의 엔트로피의 존재를 선행시켜야 하고 열은 엔트로피와 온도로 부터 2차적으로 정의되며, 기소량의 보존은 종량적 성질로서의 상태량의 존재를 의미하고, 가용 에너지 보존은 복합계의 복합상태량으로서의 잠재일의 존재를 의미한다. 그리고 잠재일의 특수한 경우로서 엑서지와 내부 에너지를 설명할 수 있고, 가용일과 반쪽일의 구분에 의하여 열역학의 개념과 원리에 대하여 보다 합리적이고 명쾌한 서술이 가능하며, 가용 에너지 보존원리로부터 기존의 열역학 제 1법칙식을 유도할 수 있다.

그리고 열역학 제 2법칙은 가역세계에서는 별도로 필요하지 않다.

이러한 관점의 시도는 비록 새로운 사실을 발견하거나 밝혀내지는 못할지라도 시스템간의 관계로서의 새로운 상태량의 제안은 에너지에 대한 새로운 인식과 자연 현상에 대한 새로운 안목을 여는 계기가 될 것이다.

후 기

이 논문은 1990년도 문교부 학술연구 조성비에 의한 자유공모과제로 선정되어 연구되었습니다.

참고문헌

(1) Kenneth Wark, 1977, "Thermodynamics, 3rd ed.," McGraw Hill Kogakusha, Tokyo, p. 46.

(2) Zemansky Mark W. and Richard H. Dittman, 1981, "Heat and Thermodynamics, 6th ed.," McGraw Hill, p. 70, calorimetric definiton of heat, p. 75 thermodynamic definition of heat.

(3) 노승탁, 1987, "최신 공업열역학, 4-3 밀폐 시스템에서의 제 1법칙," 문운당, p. 53.

(4) Herbert B. Callen, 1985, "Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics, 1~8 Quantitative Definition of Heat-Units," John Wiley & Sons, New York, p. 19.

(5) Hatsopoulos, G. N. and Keenan, J. H., 1970, "Principles of General Thermodynamics," John Wiley, New Youk.

(6) Haywood, R. W., 1980, "Equilibrium Thermodynamics for Engineers and Scientists," John Wiley, New Youk.

(7) Truesdell, C. and Bharatha, S., 1977, "the Concepts and Loginc of Classical Therm odynamics as a Theory of Heat Engines," springer Verlag. New Youk.

(8) Bejan, A., 1988, "Advanced Engineering Thermodynamics," Wiley Interscience Pub., New Youk.

(9) Landsberg, P. T., 1970, "main Ideas in the Axiomatics of Thermodynamics," Proce edings of the International Conference on Thermodynamics, Cardiff.

(10) Mark A. Peterson, 1979, "Analogy between Thermodynamics and Mechanics," Am. J. Physics, Vol. 47, No. 6, pp. 488~490.

(11) Diosi, L., Forgacs G., and Lukacs, B., 1984, "Metricization of Thermodynamic State Space and the Renormalization Group," Physical Review A, Vol. 29. No. 6, pp. 3343~3345.

(12) Joseph Kestin, 1979, "A Course in Thermodynamics," McGraw Hill, New York

(13) Bejan, A., 1988, "Heat Transfer-Based Reconstruction of the Concepts and Law of Classical Thermodynamics," T. of ASME, J. of Heat Transfer, Vol. 110, pp. 243~249.

(14) Hornix, W. F., 1970, "An Axiomatiozation of Classical Phenomenological Thermodynamics" A Critical Review of Thermodynamics, Mono Book Corp., Baltimore, pp. 235~252.

(15) Joseph Kestin, 1980, "Availability: the Concept and Associated Terminology," Energy, Vol. 5, pp. 679~692.

(16) John E. Ahern, 1980, "The Exergy Method of Energy Systems Analysis," Wiley In terscience Pub., New York.

(17) Glansdorf P. and Prigogine I., 1971, "Thermodynamic theory of Structure, Stability and Fluctuations," Wiley Interscience Pub., New Youk, p. 2.

(18) 정평석, 1984, "가용에너지의 개념을 확장한 잠재일에 의한 열역학적 과정의 해석," 서울대학교 박사학위 논문.

(19) Erwin Kreyszig, 1978, "Introductory Functional Analysis with Applications," Wiley, NewYouk, pp. 3~59.