

〈논 문〉

두 열적 단순계로 구성된 복합계의 열역학

정평석* · 김수연*

(1996년 9월 2일 접수)

Thermodynamics of a Composite System Composed of Two Simple Thermal Systems

Pyung Suk Jung and Soo Youn Kim

Key Words : Composite System(복합계), Available Work(가용일), Potential Work(잠재일), Thermal System(열적 계), Reversible Process(가역과정), Energy Dissipation(에너지 소산), Entropy Generation(엔트로피 생성)

Abstract

Thermodynamic behavior of a composite system which is composed of two simple thermal subsystems with constant heat capacities is analyzed, and several thermodynamic phenomena are investigated. The changes of the states and the potential work of the composite system are shown as the interaction between the subsystems in the composite system. The potential work is defined as the possible maximum available work from the composite system, and it is a thermodynamic property of the composite system. The decrease of the potential work is the same as the available work output from the composite system in reversible processes. The dissipation of available work is directly connected to the generation of entropy. The concepts of exergy and internal energy can be explained as a special case of the potential work.

기 호 설 명

C : 열용량
 P : 압력
 Q : 열
 S : 엔트로피
 T : 온도
 U : 내부에너지
 V : 체적
 W : 일, 가용일

그리스문자

α : 생성열 분배비
 ϵ : 가역도
 \emptyset : 잠재일

σ 계

하첨자
 0 : 대기상태
 00 : 0(K) 상태
 A, B : 소계
 A_{rex} : A에서 가역방출
 d : 소산
 e : 평형상태
 ex : 방출
 g : 생성
 in : 투입
 irr : 비가역과정
 rev : 가역과정
 rex : 가역방출
 rin : 가역투입

*회원, 영남대학교 기계공학과

tr : 이동

1. 서 론

열과 일의 에너지 변환을 주로 다루는 고전 열역학에서는 그 변환 원리를 설명하기 위하여, 열을 받아들여 기계적 일을 생성해내는 기기의 작동유체의 거동에 관심이 집중되어 있고, 따라서 작동유체를 하나의 대상으로 하여 상태변화에 따른 에너지 출입을 따지게 된다. 이 경우 작동유체는 일반적으로 단순 압축성계로 가정하는데, 이것은 계가 내적 평형상태에 있어서 내부 어디서나 온도와 압력이 균일하여 항상 하나의 값으로 표시될 수 있고, 상태량으로서의 체적과 엔트로피가 독립적으로 변할 수 있음을 뜻한다. 그런데 종량적 성질인 체적과 엔트로피는 가역과정시 보존되는 성질이 있으므로 밀폐계의 체적이나 엔트로피가 변하기 위하여서는 그 계의 경계를 통하여 이동량으로서의 체적이나 엔트로피가 외부로 출입하여야 하며 이때 에너지의 출입을 동반하게 된다.

이와 같이 단순 압축성계는 독립적인 두 가지 상태변화의 여지가 있으므로 2-자유도계를 형성하며, 이것은 곧 체적 변화에 따른 일과 엔트로피 변화에 따른 열의 두 가지 에너지 형태의 출입이 가능함을 의미한다. 그런데 여기서 체적변화에 따른 일 즉 체적일은 기계적인 일과 엄밀히 구별하여야 하는데, 열이나 체적일은 하나의 계를 대상으로 생각할 때 그 경계를 통하여 출입하는 에너지의 한 형태로서 내용적으로는 경계에서의 체적이나 엔트로피의 출입을 다만 에너지의 차원으로 바꾸어 표시한 것에 불과하고 다음과 같이 계산된다.

$$\delta W = P \delta V \quad (1)$$

$$\delta Q = T \delta S \quad (2)$$

그러나 기계적인 일은 일반적으로 중력장 속에서의 위치에너지 증감과의 증가로서 정의되며 이것을 체적일과 구별하기 위하여 축일, 잠일 등으로 표시하기도 하고 열역학적 계로부터 분리하여 위치에너지나 탄성에너지 등으로의 가역적 변형에 의하여 측정 및 저장, 재사용 등이 가능하다. 본 연구에서는 이것을 보다 일반적인 의미를 갖는 가용일이라 부르기로 한다.

일반적으로 가용일은 강도적 성질이 서로 다른 두 계의 상호작용의 결과로서 나타나는데, 하나의

단순계만을 대상으로 하여 에너지의 출입을 따지는 고전열역학에서는 이러한 개념을 도입할 수 없으므로 이것을 보완하기 위하여 에너지 변환 취급시는 항상 계가 사이클을 겪는 경우를 고려함으로써 가용일과 체적일의 증가를 달성하고 있다. 그러나 이것은 에너지 변환 원리를 어렵게 인식시키는 원인이 되며, 실제의 에너지 변환의 한계나 양적 관계는 작동유체의 종류나 에너지 변환의 방법 등과는 무관하게 결정된다. 따라서 본 연구에서는 처음부터 에너지 변환기구의 종류나 작동유체의 특성은 무시하고 두 개의 계 사이의 상호작용에 초점을 맞추어, 상호작용의 진행에 따른 복합계의 상태변화 및 외부로 방출될 수 있는 가용일의 한계 등을 고찰해 보고자 한다. 그리고 본 연구에서는, 복합계 또는 복합상태의 개념의 도입을 명확화하고도 용이하게 하기 위하여, 위의 단순압축성 계를 한층 더 단순화시켜, 체적의 가변성을 제거한 단순 비압축성계로서 열적인 상호작용만이 가능한 계를 예로 들어 설명하려 한다. 즉 비열이 일정하고 열전도성이 좋은 금속의 고체를 생각하면 내부의 온도는 항상 균일하고 체적은 변하지 않는 것으로 취급할 수 있는데 이것을 단순 열적계라 부르기로 하고, 본 연구에서는 바로 이러한 두 단순고체계 사이의 상호작용시 나타나는 상태변화 및 에너지 출입의 한계 등을 가용에너지 개념을 이용하여 분석하므로써 복합계의 일반적 거동을 이해하며, 역으로 가용에너지의 물리적 의미와 소산과정의 구조를 알기 쉽게 설명하고자 한다.

여기서 취급하는 대상으로서의 상호작용하는 단순고체계는 다음과 같은 열역학적 성질을 가진다고 가정한다.

- (1) 각 단순계의 내부 온도는 균일하고 따라서 단순계 내부에서는 열의 이동에 의한 비가역 현상이 발생하지 않으며, 따라서 상호작용시 나타나는 비가역적 에너지 소산은 단순계 사이의 경계 부분 또는 단순계 외부의 어느 곳에서 발생한다.
- (2) 각 단순계의 경계에는 열만이 출입할 수 있으며 따라서 상태변화를 기술하기 위한 독립변수는 한 개뿐이며 엔트로피, 열 또는 온도 등이 될 수 있다.
- (3) 각 단순계의 비열 즉 열용량은 일정하다.
- (4) 두 단순계를 포함하는 경계를 설정하고 그것의 내부를 복합계라 하며, 복합계를 구성하는 단순계는 '단순소계' 또는 간단히 '소계'라고 한다. 이

때 ‘고립복합계’라 함은 일반적으로 모든 물리량의 출입이 불가능한 완전고립복합계를 의미한다. 그러나 여기서는 복합계의 외부경계를 통하여 가용일만이 출입할 수 있고 열이나 엔트로피 등은 그 내부의 소계 사이에서만 이동할뿐 복합계의 외부로 출입하지 못하는 불완전 고립계를 말한다.

2. 두 열적 단순계로 구성된 복합계

2.1 잠재일의 정의 및 계산식의 유도

Fig. 1과 같이 각각의 온도가 T_A , T_B 이고 열용량이 각각 C_A , C_B 인 두 단순고체계 A, B가 열적으로 접촉되어 있는 상황을 생각해 보자.

이때, 온도가 높은 계에서 낮은 계로 열이 이동하면서 온도차가 점점 감소하여 결국은 하나의 평형온도에 도달하게 되는데 이것은 두 계가 상호작용한다고 생각할 수 있으며, 이 두 계 사이에 열기관을 설치하면 외부로 기계적 일을 추출할 수 있다. 여기서의 기계적 일은 축일 또는 사이클적 체적일 등으로서 단순히 체적변화로 인한 일 등과는 구별하여야 하며 서론에서 언급한 바와 같이 가용일이라고 하자. 또한 상호작용하는 두 계를 하나의 대상으로 취급하는 것이 편리할 경우가 많으며, 이를 위하여 상호작용하는 두 단순계를 포함하는 영

역을 새로운 대상계로 설정하면, 이것은 다수의 단순계로 구성된 복합계로서 경계의 특성에 따라 단순계가 가지지 않은 특수한 성질을 가지게 된다. 그리고 복합계를 구성하는 단순계를 단순소계 또는 단순히 소계라 한다.

상호작용시 미소량의 열 δQ 를 고온소계 σ_A 로부터 저온소계 σ_B 로 이동시키면서 추출할 수 있는 최대의 가용일은, 카노 열기관을 이용하는 경우로서

$$\delta W = (T_A - T_B) \delta Q_{Aex} / T_A \quad (3)$$

이 된다. 이때 두 단순계 사이를 이동하는 열량은 이동의 처음과 나중에 다르므로 가역과정시 이동량이 보존되는 엔트로피 단위로 바꾸어 표시하는 것이 편리하며

$$\delta W = (T_A - T_B) \delta S_{Aex} \quad (4)$$

이 된다. 여기서 상호작용은 가역과정이므로 엔트로피의 이동 및 단순계로의 출입은 균형이 유지되어야 하며

$$\delta S_{Aex} = \delta S_{Bin} = \delta S_{tr} = -dS_A = dS_B \quad (5)$$

이 성립한다.

다음은 최초온도가 각각 T_{A1} , T_{B1} 인 두 고체계를 상호작용시켜 얻을 수 있는 최대의 가용일을 생각해 보자. 이것은 두 소계의 온도가 같아져서 평형상태에 도달할 때까지 카노 사이클을 연속작동시켜 얻게 되는 가용일의 총량으로서 위의 식 (4)에 식 (5)를 대입하고 적분하여,

$$W_{rev} = - \int_{T_u}^{T_m} T_A dS_A - \int_{T_m}^{T_l} T_B dS_B \quad (6)$$

로서 계산할 수 있다. 이것은 주어진 상태의 두 단순계로 구성된 복합계에 잠재해 있다가 추출될 수 있는 잠재적인 가용일이라는 의미에서 ‘잠재일 (potential work)’이라 부르기로 하고 Φ 로 표시하기로 한다.^(1,2) 그런데 두 소계 중 적어도 하나의 열용량이 유한하면 식 (6)으로 주어진 잠재일은 항상 유한하고 유일한 양의 값을 가지며, 잠재일이 0일 경우 복합계 내부는 열역학적 평형상태에 있음을 의미한다. 그리고 무엇보다 특이한 것은, 잠재일이 기존의 열역학적 상태량들과는 달리 한 단순계의 성질이 아니라 복합계 특유의 상태량으로서, 그 복합계를 구성하는 소계들 각각의 열역학적 특성을 표시하는 상태방정식의 범함수로 주어져 있다는 사실이다. 이러한 물리량의 존재는 가용에너지

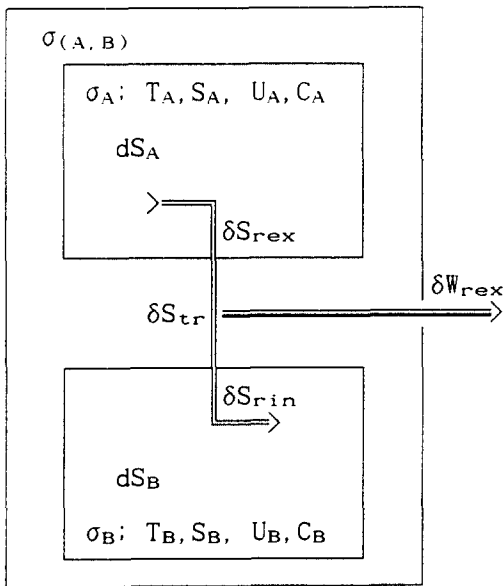


Fig. 1 Schematic diagram of a reversible interaction between subsystems in a composite system

개념과 관련하여 여러 열역학 문헌에 예제 등의 형태로 단편적으로 자주 나타나며 최근 들어서는 열역학 교재에도 한 단락으로 삽입되어 나타나고 있다.^(3~7) 그러나 이러한 개념에 대한 관심은, 대기 상태의 도입에 의한 엑서지 개념과의 구별이 모호하여 제대로 취급되지 않는 상태이며, 본 연구에서는 이 잠재일에 대하여, 하나의 간단한 예를 들어 쉽게 설명하고 물리적 의미를 재고해 보고자 한다.

이제, 서론에서 제안된 두 단순고체계로 구성된 복합계에 대하여 잠재일의 계산식을 유도하고 실제 값을 주어 계산을 수행해 보자. 식 (6)에서 가역과정시 각 소계의 엔트로피 변화는

$$dS_A = (C_A dT_A) / T_A \quad (7.1)$$

$$dS_B = (C_B dT_B) / T_B \quad (7.2)$$

이므로 잠재일은 소계들의 열용량이 일정한 경우,

$$\Phi = C_A(T_{A1} - T_e) + C_B(T_{B1} - T_e) \quad (8)$$

가 되고 이것은 두 소계로 구성된 복합계의 최초상태와 가역과정에 의하여 도달된 평형상태 사이의 내부에너지 감소량이 된다. 여기에, 평형온도 T_e 를 구하여 대입하면 잠재일 Φ 를 T_{A1} , T_{B1} , C_A , C_B 의 함수로 표시할 수 있는데 평형온도 T_e 는 가역과정시 엔트로피가 보존된다는 사실로부터, 식 (7)을 식 (5)에 대입하여 적분해주면,

$$T_e = [(T_{A1} \sim C_A)(T_{B1} \sim C_B)]^{-1} / (C_A + C_B) \quad (9)$$

이 되며, 이것을 식 (8)에 대입하여 정리하면

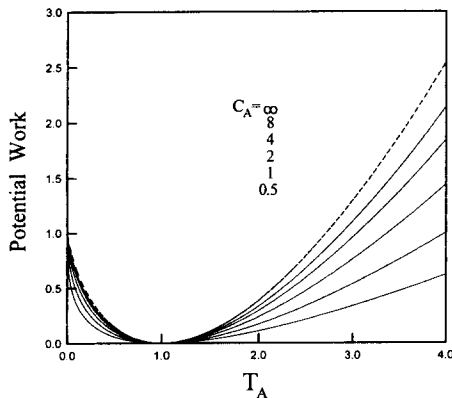


Fig. 2 Potential work of a composite system as a function of temperature and heat capacity of a subsystem

$$\Phi = (C_A T_{A1} + C_B T_{B1}) - (C_A + C_B) [(T_{A1} \sim C_A)(T_{B1} \sim C_B)]^{-1} / (C_A + C_B) \quad (10)$$

이 된다. 이것은 두 계 중 하나의 상태가 고정되어 있는 경우 Fig. 2와 같이 나타나는데, 잠재일은 항상 양의 값으로서 두 계의 온도가 같으면 0이 되고, 계의 열용량이 증가함에 따라 점근적으로 증가하여 열용량이 무한대가 되면 어느 한계값에 도달한다.

2.2 상호작용의 진행에 따른 상태변화의 계산례

2.2.1 완전가역과정

식 (10)에 의하면, 두 단순고체계로 구성된 복합계의 잠재일은 소계들의 온도와 열용량이 주어지면 즉시 계산할 수 있다. 이것은 복합계의 잠재일이 복합계의 상태량임을 의미한다. 이제 최초로 소계의 온도가 각각 T_{A1} , T_{B1} 으로 주어진 경우, 두 소계 사이에 상호작용이 진행됨에 따라 복합계의 상태가 어떻게 변해 나타나는가 살펴보자. 이때 과정의 진행 정도에 대한 척도로서는 소계들 중 하나에서 방출된 엔트로피 또는 열 등을 생각할 수 있는데, 가역과정시는 엔트로피 이동량이 보존되므로 편리하나 완전 비가역과정시는 열 이동량이 이동전 후에 보존되므로 이것을 척도로 사용하는 것이 편리하며, 여기서는 고온소계 σ_A 에서의 엔트로피 방출량 S_{Aex} 즉 가역적 엔트로피 이동량 S_{ir} 을 척도로 하여 두 소계의 온도변화 및 복합계의 잠재일 변화 등을 계산해 본다.

먼저, 과정이 진행됨에 따라 두 소계의 온도는 과정의 가역 또는 비가역에 관계 없이 각각

$$T_A = T_{A1} - Q_{Aex} / C_A \quad (11.1)$$

$$T_B = T_{B1} + Q_{Bin} / C_B \quad (11.2)$$

로 계산된다. 그런데 가역과정시는 엔트로피 이동량이 보존되므로

$$S_{Aex} = S_{A1} - S_A = S_{ir} = S_{Bin} = S_B - S_{B1} \quad (12)$$

이고, 엔트로피 출입량은 각각

$$S_{Aex} = \int_{Q_{Aex}} (\delta Q_{Aex} / T_A) \quad (13.1)$$

$$S_{Bin} = \int_{Q_{Bin}} (\delta Q_{Bin} / T_B) \quad (13.2)$$

이므로 식 (11)을 대입하여 적분하면

$$T_A = T_{A1} \exp(-S_{tr}/C_A) \quad (14.1)$$

$$T_B = T_{B1} \exp(S_{tr}/C_B) \quad (14.2)$$

로서 T_A 와 T_B 가 엔트로피 이동량 S_{tr} 의 함수로 표시된다. 이 두 식에서 S_{tr} 을 소거하면

$$T_A = T_{A1} (T_{B1}/T_B)^{-(C_B/C_A)} \quad (15)$$

로서 가역 상호작용에서의 T_B 와 T_A 의 관계가 주어지고, 두 온도가 같아지는 경우 평형온도로서 식 (9)가 된다.

2.2.2 완전소산과정

위의 경우는 두 단순소계 사이에 가역열기관이 있어서 가능한 모든 가용일을 외부로 추출한다고 가정한 경우이며, 다음은 가용일의 추출이 없는 완전 비가역과정을 생각해 보자. 이때 고온소계는 과정의 비가역 여부와 무관하므로 온도 T_A 는 가역경우의 식 (14.1)이 그대로 성립하고, 엔트로피 보존식 (12) 대신 열전달량이 유지되어

$$Q_{Bin} = Q_{Aex} \quad (16)$$

이 성립하므로 식 (11.2)를 식 (13)에 대입하여 적분하면

$$T_B = T_{B1} + (C_A/C_B) T_{A1} [1 - \exp(-S_{tr}/C_B)] \quad (17)$$

가 된다. 이 경우 T_A 와 T_B 의 관계는 식 (14.1)과 식 (17)에서 S_{tr} 를 소거하면

$$T_B = T_{B1} + C_A/C_B (T_{A1} - T_A) \quad (18)$$

이 되고, 완전소산과정의 결과 도달하는 평형온도는

$$T_{e,irr} = (C_A T_{A1} + C_B T_{B1}) / (C_A + C_B) \quad (19)$$

가 된다.

2.2.3 일반적인 경우

이상의 완전비가역 상호작용에서는 두 단순계 사이의 단순한 열전달 상황을 가정하였으나 과정을 세분하여, 먼저 미소량의 엔트로피가 가역이동한 결과 가용일이 방출되고 이것이 소산되어 엔트로피가 생성되며 생성된 엔트로피는 가역이동하는 엔트로피와 함께 저온소계로 유입되는 것으로 간주할 수 있다. 그런데 이때 생성된 엔트로피는 전량이 저온소계로 유입되어야 하는 필연성이 없으며, 그 일부 또는 전부가 고온소계로 유입될 수도 있고 복합계의 가능한 상태변화로서는 이런 경우도 포함하

여 고려하여야 한다. 나아가서 가역과정과 완전 비가역과정의 중간형태에 해당하는 불완전 소산과정의 경우도 생각할 수 있는데, 이 경우도 일단은 가역적으로 가용일이 생성되고 그 중 일부는 소산되어 엔트로피 즉 열의 형태로서 복합계 내부의 소계로 분산 유입되며, 소산되지 않은 나머지 가용일은 외부로 방출되는 것으로 일반화 시킬 수 있다. 따라서 이와 같은 일반적인 경우를 표현하기 위하여서는 두 개의 파라미터가 도입되어야 하는데, 하나는 가역생성된 가용일 중 외부로 방출되는 비율을 나타내는 ‘가역도’와, 다른 하나는 소산된 일이 열의 형태로 복합계 내로 유입될 때 각 소계로의 분배비율을 나타내는 ‘분배비’로서 각각을 다음과 같이 정의하기로 하자.

$$\epsilon = W_{ex}/W_{rev} = 1 - W_d/W_{rev} \quad (20)$$

$$\alpha = Q_{gAin}/Q_g = Q_{gAin}/W_d \quad (21)$$

즉 가역도 ϵ 는 가역발생일에 대한 방출일의 비율로서 가역과정의 경우 1, 완전소산과정의 경우 0이 된다. 분배비율 ϵ 는 가용일이 소산되어 생성된 열 중 고온소계로 유입된 열의 비율로서 저온소계로 유입된 비율은 $(1-\alpha)$ 가 된다. 여기서 생성열 대신 생성엔트로피의 분배비율을 파라미터로 사용할 수도 있으나 소산일과의 관계에서 등식이 성립하지 않으므로 계산이 약간 더 복잡해진다. 이러한 일반적인 경우의 엔트로피 및 에너지의 이동 상황이 Fig. 3에 나타나 있다.

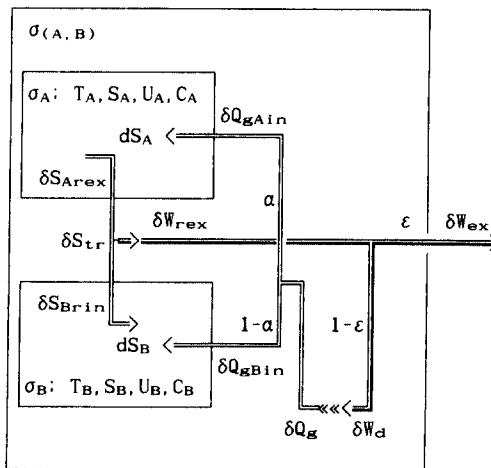


Fig. 3 Schematic diagram of an irreversible interaction between subsystems in a closed composite system

이와 같은 일반적인 경우에 대한 소계들의 온도는 ϵ 와 α 를 파라미터로 하고 S_{Aex} 를 독립변수로 하여 아래와 같이 해석적 해를 구할 수 있으며, 이에 따른 소계들의 엔트로피 및 복합계의 잠재일 등은 두 소계들의 온도를 알면 위에서 유도한 식들을 이용하여 바로 계산할 수 있다.

각 소계의 엔트로피 증가로 인한 온도의 변화는

$$dT_A = (\partial T_A / \partial S_A) dS_A = T_A / C_A dS_A \quad (22.1)$$

$$dT_B = (\partial T_B / \partial S_B) dS_B = T_B / C_B dS_B \quad (22.2)$$

이고, 각 소계의 엔트로피 증가는 엔트로피의 가역적 이동에 의한 변화와 비가역적 생성 엔트로피의 유입에 의한 증가의 합으로써

$$dS_A = -\delta S_{Aex} + \delta S_{gAin} \quad (23.1)$$

$$dS_B = \delta S_{Brin} + \delta S_{gBin} \quad (23.2)$$

이 된다. 생성엔트로피의 각 소계로의 유입은 생성열 유입을 소계의 온도로 나눈 것이므로

$$\begin{aligned} \delta S_{gAin} &= \delta Q_{KAin} / T_A \\ &= \alpha(1-\epsilon)(T_A - T_B) \delta S_{tr} / T_A \end{aligned} \quad (24.1)$$

$$\begin{aligned} \delta S_{gBin} &= \delta Q_{KBin} / T_B \\ &= (1-\alpha)(1-\epsilon)(T_A - T_B) \delta S_{tr} / T_B \end{aligned} \quad (24.1)$$

가 되는데 이들을 대입하면 온도변화는

$$dT_A = [-T_A + \alpha(1-\epsilon)(T_A - T_B)] / C_A \delta S_{tr} \quad (25.1)$$

$$dT_B = [T_B + (1-\alpha)(1-\epsilon)(T_A - T_B)] / C_B \delta S_{tr} \quad (25.2)$$

이 된다. 여기서 가역적인 엔트로피 이동량 S_{tr} 는 열역학적으로 상태량이 아니므로 미소량을 표시할 때 d 대신 δ 를 붙여 표시하였지만, 수학적으로는 수식을 구성하는 변수로 취급할 수 있고 특히 여기서는 독립변수로 취급되고 있으므로 위 식은 미분방정식으로 바꾸어 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$T'_A = [-T_A + \alpha(1-\epsilon)(T_A - T_B)] / C_A \quad (26.1)$$

$$T'_B = [T_B + (1-\alpha)(1-\epsilon)(T_A - T_B)] / C_B \quad (26.2)$$

이것은 연립 1계 선형미분방정식이므로 지수형태의 해석해를 구할 수 있다.

2.2.4 계산에 및 고찰

이상의 식들을 이용하여 $T_{B1}=2$, $T_{A1}=8$, $C_B=1$, $C_A=1$ 인 경우에 대하여 여러 가지 물리량들의 변화과정을 계산한 결과는 아래와 같다.

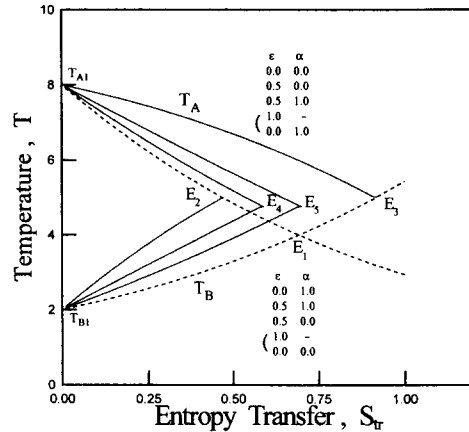


Fig. 4 Temperature change as a function of a reversible entropy transfer

먼저 Fig. 4는 T_A 와 T_B 의 변화를 가역적 엔트로피 이동량 S_{tr} 의 함수로 나타낸 것으로 가역과정시 T_A 및 T_B 는 점선으로 표시하였으며, 각각 하나의 선으로 단조감소 및 증가하여 한 점 E_1 에서 교차한다. 따라서 점 E_1 은 가역과정에 의하여 도달되는 복합계의 평형상태를 표시하고 이 점에 도달하기까지 두 소계의 온도 T_A 와 T_B 사이의 면적은 방출된 가용일로서 이것은 곧 최초상태에서의 복합계의 잠재일이 된다. 가용일이 방출되지 않는 완전소산시는 생성열의 분배비에 따라 온도변화가 달라지며, 분배비가 0일 경우 생성열이 모두 저온소계 σ_B 로 유입되므로 T_A 는 가역시와 동일하고 T_B 는 빨리 증가하여 일찍 평형에 도달하게 된다. 분배비가 1일 경우는 반대로 T_B 가 가역시와 동일하며, T_A 는 재유입되는 엔트로피로 인하여 천천히 감소하여 가역시보다 늦게 평형에 도달한다. 그러나 이 두 경우는 도달하는 평형온도가 동일하며, 완전소산과정의 결과는 분배비에 관계 없이 항상 같은 평형온도에 도달한다. 실제의 가능한 모든 불완전 비가역상호작용은, 완전 가역과정과 완전 소산과정의 사이 또는 완전소산과정에서 분배비가 0과 1 사이에 존재하게 된다.

Fig. 5는 과정의 진행에 따른 잠재일의 단조감소 과정을 보여주며 최후의 평형상태에서는 절대값이 0이 되고 변화율 또한 0이 되어 평형상태에 대한 판단기준을 제공해 준다. 앞의 Fig. 4에서 알 수 있는 것처럼, 소산결과 생성된 엔트로피가 전량 고온소계로 유입될 때 평형상태에 가장 서서히 도달하며 반대로 생성된 엔트로피가 모두 저온소계로

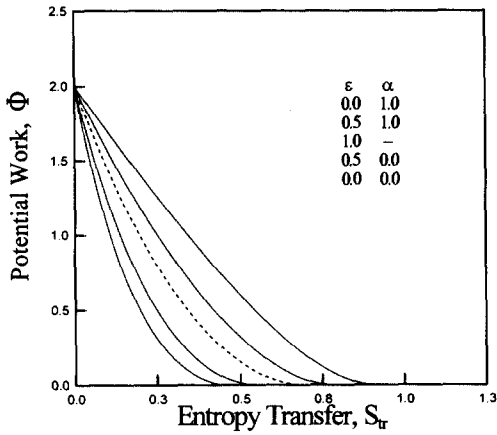


Fig. 5 Potential work change as a function of a reversible entropy transfer

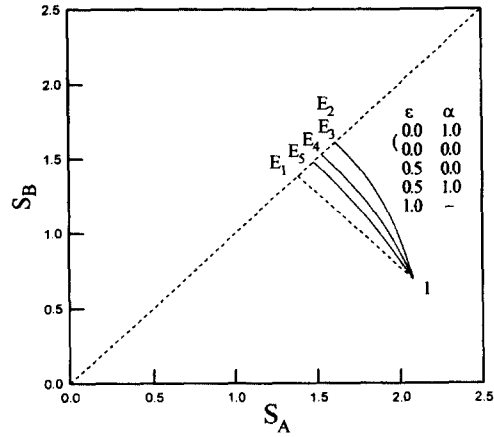


Fig. 7 Processes shown on a S_A-S_B plane

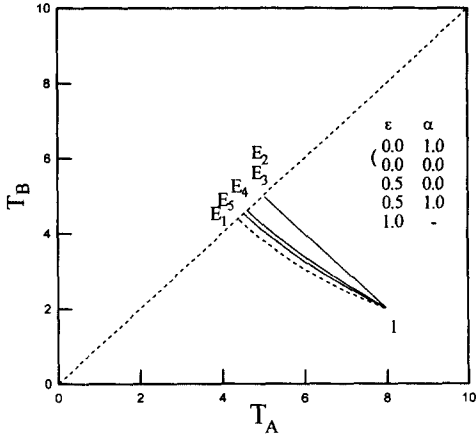


Fig. 6 Processes shown on a T_A-T_B plane

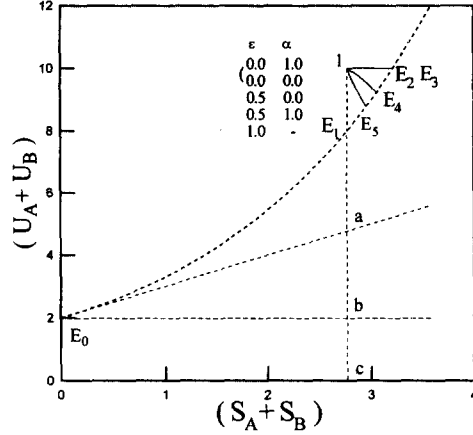


Fig. 8 Processes shown on a $U-S$ plane

유입될 때 잠재일은 가장 빨리 감소하여 평형상태에 일찍 도달한다.

Fig. 6은 두 소계의 온도를 좌표축으로 하여 복합계의 상태변화과정을 표시한 것으로, 이러한 좌표를 수학적 상평면(phase plane)이라 하며 상태변화의 진행경로를 잘 나타내 준다. 여기서는 각 소계의 비열이 일정한 경우이므로 각 소계의 온도는 곧 절대 내부에너지로 바꾸어 생각할 수 있으며, 완전소산과정시 외부로의 에너지 방출이 없으므로 복합계의 내부에너지가 보존되고, 가역과정시 가용일 방출로 인하여 내부에너지가 감소하며, 완전가역과정 결과 내부에너지는 최소가 되는 것을 보여준다. 또한 완전소산과정에서는 생성열의 재유

입 분배비의 구별이 나타나지 않으며 이것은 내부 에너지가 보존되어 상태변화가 같은 직선상에 존재하기 때문이다.

Fig. 7은 Fig. 6의 그림의 좌표를 두 소계의 엔트로피로 바꾼 경우로서 과정의 실제 가능성 여부를 쉽게 판단할 수 있다. 즉, 고립계의 경우 엔트로피가 감소할 수 없으므로 임의의 상태지점에서 두 소계의 엔트로피의 합이 증가하는 방향으로만 과정의 진행이 가능하게 되고 주어진 과정에서 엔트로피의 합은 평형상태에서 최대가 된다.

Fig. 8은 복합계의 엔트로피와 내부에너지의 관계를 나타내며, 참고문헌 (1) 등에서 유용성을 강조하고 있는 그림으로서 세부적인 소계들의 상태는

나타나지 않지만 복합계 전체의 거동을 한눈에 표시할 수 있다. 이것은, 다수의 소계로 구성되어 내부현상이 복잡한 복합계의 경우 어차피 각 소계의 상태의 표시가 불가능할뿐만 아니라 의미가 없으므로 복합계 전체의 거동을 보여준다는 점에서 의미가 있다. 특히 잠재일, 엑서지, 내부 에너지의 정량적 관계가 가시적으로 나타나며, 여러 가지 불완전 가역과정의 경로와 그 결과 도달하는 평형상태의 차이를 쉽게 이해할 수 있다.

그림에서 E_0 에서 시작하는 단조증가 곡선은 두 단순계가 평형상태에 도달한 후 평형상태를 유지하면서 외부로 엔트로피를 방출하거나 흡수하므로써 복합계의 상태가 변할 때 내부에너지와 엔트로피의 관계를 나타낸다. 따라서 복합계의 상태는 이 평형상태를 나타내는 곡선 아래로는 내려갈 수 없으며, 여기서, E_0 지점은 두 단순계 모두의 온도가 1도 (대기온도)인 경우를 나타낸다. 또한 이 그림에서 눈금의 표시는 다른 그림들과 일치하도록 하였으며, 내부에너지는 0도에서의 값을 0으로 하고, 엔트로피는 대기온도에서의 값을 0으로 하여 표시하였으나 절대값은 중요하지 않으며 상대적인 차이값이 의미를 가진다.

가역과정에서는 복합계의 엔트로피는 변하지 않고 내부에너지만 감소하므로 상태변화가 수직하향으로 이동하며 반대로 완전소산과정에서는 수평우측으로 이동하고, 가능한 모든 자발적 과정은 이 두 과정 사이에 존재하게 된다. 또한 그 결과 도달하는 평형상태는 주어진 과정상에서 엔트로피는 최대, 내부에너지는 최소가 되어 평형상태의 판단 기준으로서의 엔트로피 최대원리 또는 에너지 최소원리를 가시적으로 보여주고 있다. 또한 임의의 비평형상태 1에서 수직하향하여 평형상태와 만나는 지점 E_1 까지의 거리는 곧 복합계의 잠재일이 되고, 평형상태에서의 접선의 기울기는 평형온도가 되며, 가역도가 낮은 과정의 결과 도달하는 평형상태가 상대적인 고온이 된다. 또한 상태 1로부터 상태 a (수직선이, 대기온도 평형상태 E_0 에서의 접선과 만나는 지점)까지의 거리는

$$\begin{aligned} & (\text{선분1c}) - (\text{선분bc}) - (\text{선분ab}) \\ & = (U - U_0) - T_0(S - S_0) \end{aligned} \quad (27)$$

로서 복합계의 엑서지를 나타내며 이는 잠재일, 엑서지, 내부에너지의 상대적인 크기를 가시적으로 표시해 준다.

3. 열역학적 사실의 고찰

3.1 잠재일의 수학적 성질

이상은 간단한 소계들로 구성된 특수한 경우의 복합계의 거동을 분석한 예로서 이로부터 다음과 같은 열역학적 사실들을 유추할 수 있다.

먼저 복합계의 상태량으로서 존재하는 잠재일의 일반적 특성들을 추론해 보면 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$1) \Phi \geq 0 \quad (28.1)$$

$$2) \Phi_{(A,B)} = 0, \text{ iff } T_A = T_B \quad (28.2)$$

$$3) \Phi_{(A,B)} = \Phi_{(B,A)} \quad (28.3)$$

$$4) \Phi_{(A,B,C)} \geq \Phi_{(A,B)} \quad (28.4)$$

이것은 거리 개념을 수학적으로 추상화한 메트릭 (metric)의 일종으로서 잠재일이란 곧 두 단순계 사이의 수학적 거리에 해당한다고 이해할 수 있다.⁽⁸⁾ 즉, 1)과 2)는 잠재일이 항상 양수임을 의미하며, 3)은 계산식의 대칭성을 나타낸다. 4)는 삼각부등식의 변형으로서 열용량이 동일한 경우는 정확한 삼각부등식

$$\Phi_{(A,B)} + \Phi_{(B,C)} \geq \Phi_{(A,C)} \quad (29)$$

이 되나 열용량에 의하여 가중치가 주어지므로 약간 복잡한 개념이 되고 수학적 거리 개념에 대한 추가의 연구가 요구된다.

3.2 열역학적 평형조건

자연계의 모든 현상은 궁극적으로 평형상태를 향하여 진행하기 때문에 열역학적 평형상태의 존재와 이를 판단하기 위한 특성은 열역학에서 중요한 주제로서, 엔트로피 최대원리 또는 에너지 최소원리 등이 확립되어 있다.⁽⁹⁾

Fig. 5는 독립변수를 S_{Aex} 로 하여 잠재일의 변화를 표시한 것으로 평형상태에서는 잠재일이 0일뿐만 아니라 극소점이 되므로 가역 또는 비가역을 막론하고 평형조건을

$$d\Phi = 0 \quad (30)$$

로서 구할 수 있다. 이것은 평형조건에 대한 잠재일 최소 원리라 할 수 있고 비가역 과정에서만 성립하는 기존 열역학에서의 엔트로피 최대원리 또는 완전소산과정에서 성립하지 않는 내부에너지 최소 원리보다 한층 더 일반적인 조건이라 할 수 있다.

뿐만 아니라 평형조건은 잠재일이 0이라는

$$\Phi = 0 \quad (31)$$

으로도 나타낼 수 있으며, 이조건이 오히려 더 간단하고 물리적 의미도 명확하다. 특히 복합계가 고립되어 있지 않을 경우, 에너지 최소원리는 엔탈피 최소, 헤름홀츠 자유에너지 최소, 깁스 자유에너지 최소 등 여러 가지 형태로 바꾸어야 하나 잠재일 최소원리는 그 자체만으로 이상의 모든 경우를 포함할 수 있다는 장점이 있다.

2.3 엑서지, 내부에너지

복합계를 구성하는 두 소계들 중 하나가 특수하게 지정된 경우를 생각해 보자. 즉 임의의 한 단순계를 기준계로 지정하고 이 계와 상호작용을 가상하여 다른 단순계들에 대한 잠재일을 산정하면 이것은 그 단순계와 기준계로 구성된 복합계의 상태량임과 동시에 기준계의 특성이 이미 결정되어 있으므로 다른 단순계만의 새로운 상태량으로 간주할 수 있다. 특히 기준계를, 열용량이 매우 커서 유한량의 열 출입에 의하여는 온도가 변하지 않고 일정하게 유지되는 무한용량계로 잡을 경우 그 무한용량계의 실제 존재 여부와는 상관 없이 이때의 잠재일에 유용한 공학적 의미를 부여할 수 있다. 예를 들어 기준계를 대기의 온도를 갖는 무한용량계로 잡을 경우 대상으로서의 단순계와 이 기준계로 구성된 복합계의 잠재일은 그 단순계를 대기와 상호작용시켜 얻을 수 있는 최대의 가용일이며

$$\begin{aligned} \Phi_0 &= \int_0^0 (T - T_0) \delta S \\ &= (U_1 - U_0) - T_0(S_1 - S_0) \end{aligned} \quad (32)$$

로 계산되고 열역학 제2법칙적 해석에 이용되는 엑서지(Exergy)가 된다.

다음으로 온도가 절대온도 0(K)인 무한용량계와의 상호작용을 생각하면 이때 한 단순계와 무한용량계로 구성된 복합계의 잠재일은

$$\Phi_{00} = \int_0^{00} (T - 0) \delta S = U_1 \quad (33)$$

이 되고 이것은 곧 절대온도 0(K)를 기준으로 한 경우의 단순계의 내부에너지가 된다.

이상에서는 엑서지를 특수한 경우의 잠재일로서, 내부 에너지를 특수한 경우의 엑서지로서 설명할 수 있으며 이러한 개념도입 순서는 기존 열역학에

서와는 정반대가 되는 점이 흥미롭다.

그러나 하나의 복합계는 무한용량계의 실제 존재 여부에 상관 없이 단순한 개념적인 가상적인 과정의 도입에 의하여, 엑서지, 내부에너지를 가지며, 이때에는 무한용량계가 복합계의 일부로서가 아니라 보조적인 계로 작용하므로 복합계의 엑서지나 내부에너지는 그 복합계와 무한용량계를 포함하는 가상적인 새로운 복합계의 잠재일이라는 점을 염두에 두어야 한다.

3.4 열과 엔트로피

일반적으로 엔트로피는 열역학적 계의 상태량으로서 정의되기 때문에, 에너지 이동의 특수한 형태로서의 열과는 전혀 다른 물리량으로 간주하고 있다. 그러나 실제로 엔트로피 이동이라든가 엔트로피 생성이라는 표현이 사용되고 있으며, 특히 엔트로피 전달의 경우 기호로 표시할 때에는 항상 Q/T 로 표시하므로서 부자연스러움을 연출하고 초보자에게는 열과 엔트로피의 관계에 대한 의구심을 자아내게 하고 있다.⁽¹⁰⁾ 이것은 엔트로피가 상태량으로서뿐만 아니라 이동성 물리량으로서도 인식될 수 있으며, 열전달 현상과 특별한 관련이 있음을 뜻한다. 즉, 열전달 현상의 경우에는 항상 외부 가용일이 추출되지 않는 단순한 소산과정을 염두에 두고 있으나 한 단순계로의 출입 자체는 가역적 과정으로 간주할 수 있으며 이때 열출입은 항상 엔트로피 증감을 동반하는데 이것은 곧 엔트로피 출입으로 바꾸어 취급할 수 있고 따라서 열이란 곧 엔트로피의 이동현상을 에너지 단위로 바꾸어 표현한 것에 지나지 않는다고 할 수 있다. 단순한 열전달에 있어서도 국소적으로는 온도가 주어지면 열전달량은 즉시 엔트로피 이동량으로 환산할 수 있다. 따라서 본 서술에서는 열이동과 엔트로피 이동이라는 용어를 자유로이 사용하였으며, 기호표시에서는 상태성 엔트로피와 이동성 엔트로피를 모두 S로 표시하였다.

이상의 엔트로피와 열의 관계는, 속도를 가지는 질량의 이동현상을 운동량 이동 또는 운동에너지 이동현상으로 인식하는 사실에 비유할 수 있다.

3.5 가용일의 구별

가용일의 존재와 잠재일과의 관계 및 일반적인 일과 가용일의 구별은 에너지 변환을 다루는 열역학에서는 필수적인 사항이면서도 교재 등에서 분명

하계 언급되지 않고 있다. 본 연구에서는 열기관 등의 존재를 무시하므로 한 고립복합계로부터 추출되는 일은 곧 가용일이어야 하며 이것은 복합계 내부의 소계에 출입하는 에너지 형태인 열전달과는 무관한 형태라는 점을 지적할 수 있다. 즉 한 계가 고립되어 있다는 것은 그 복합계를 구성하는 소계들의 상태변화 고려시 그 변화를 유발하는 종량성량(extensive variable)이 외부로 출입하지 않는다는 것을 의미하며 가용일은 그 변수의 종류에 무관하게 외부로 출입하여야 하기 때문이다. 예를 들어 사이클 과정의 체적일의 경우, 과정의 결과 주어진 계의 체적이 변하지 않으므로 외부로 추출된 체적일의 대수적 합은 가용일이 된다. 그러나 이것으로 는 가용일에 대한 설명이 충분하지 않으며 이와 연관된 순수과학자들의 추가의 관심과 연구가 요구된다.

4. 결 론

기존의 열역학 제1법칙은 수식으로의 표현이 간단하고 취급되는 물리량들의 산정이 용이하여 응용이 편리하므로 물리학의 기본적인 법칙으로 자리잡고 있다. 그러나 한걸음 깊이 들어가 보면, 내부에너지라든가 일 또는 열 등의 물리적 의미나 측정법 등의 이해는 결코 용이하지 않으며 과정의 방향이나 한계를 제시하지 않는다는 문제점이 있다. 이를 보완하기 위하여 열역학 제2법칙이 확립되어 있으나 이들을 결합하여 하나의 결론을 유도하는 일은 쉬운 일이 아니다. 본 연구에서는 두 단순비압축성 소계로 구성된 복합계를 예로 들어 자발적 과정의 방향과 한계 등을 설명하였다. 또한 이를 위하여 가용일 및 잠재일의 존재성과 물리적 의미를 설명하고, 이것을 이용하여 복합계의 상태변화과정을 분석하고 열역학적 원리 등을 고찰하였다.

복합계는 잠재일이라는 특유의 상태량을 가지며, 잠재일은 주어진 밀폐계로부터 추출할 수 있는 최대의 기계적 일로서 복합계 내의 자발적 상태변화여지를 나타낸다. 이러한 개념을 이용하면 열역학적 원리 및 상태변화 과정 등을 보다 명쾌하게 서술할 수 있고, 에너지 변환이나 비가역 과정 등의 이해에도 유용한 매개체가 될 수 있을 것이다.

후 기

본 논문은 1994년도 영남대학교 학술연구조성비에 의하여 연구되었으며 이에 대하여 감사드립니다.

참고문헌

- (1) Elias P. Gyftopoulos and Gian Paolo Beretta, 1991, *Thermodynamics : Foundation and Applications, Ch. 5*, Macmillan Publishing Company, New York.
- (2) 정평석, 노승탁, 1993, "에너지의 가용성과 열역학의 재구성(1)-가역세계열역학," 대한기계학회논문집, 제17권, 제5호, pp. 1227~1236.
- (3) W. J. Wefer and R. A. Gaggioli, 1980, "Reference Datums for Available Energy," *Thermodynamics : Second Law Analysis*, American Chemical Society Symposium Series, 122, pp. 77~92.
- (4) 노승탁, 1986, 최신공업열역학, 문운당, p. 121.
- (5) Abott, M. M. and Van Ness, H. C. 1976, *Thermodynamics, Shaum's Outline Series*, McGraw Hill, p. 44.
- (6) Van Wylen, G. J. and Sontag, R. E. 1985, *Fundamentals of Classical Thermodynamics*, 3rd ed. Wiley, p. 287.
- (7) Landau, L. D. and Lifshitz, E. M. 1980, *Statistical Physics*, 3rd ed. Part 1, Volume 5 of Course of Theoretical Physics, Pergamon Press, New York, p. 57.
- (8) Kreyszig, Erwin, 1978, *Introductory Functional Analysis with Applications*, John Wiley, New York, p. 3.
- (9) Callen, H. B. 1985, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, 2nd ed., Wiley, New York, p. 13.
- (10) Bejan, A., 1982, *Entropy Generation through Heat and Fluid Flow*, John Wiley, New York.