

# Clausius 부등식의 입증과 비교에 관한 연구

박 경 근<sup>†</sup>

(2002년 9월 30일 접수, 2002년 12월 12일 심사완료)

## Study on the Establishment and Comparison of Clausius Inequalities

Kyoung Kuhn Park

Key Words: Thermodynamics(열역학), Clausius Inequality(Clausius 부등식), Carnot Cycle(Carnot 사이클), Kelvin-Planck Statement(Kelvin-Planck 서술)

### Abstract

One Clausius inequality based on an apparatus with a single thermal reservoir is reviewed. Some intricate issues regarding the apparatus are brought up and therefore a preferred way to interpret the Kelvin-Planck statement is suggested. Then it is shown that another Clausius inequality can be established from a direct application of the proposition regarding the efficiency of a Carnot cycle. The establishment is based on an apparatus with two reservoirs, and the resultant inequality involves the temperature of external reservoir. Finally, a different apparatus which also has two thermal reservoirs is utilized to compare the cyclic integral of the former inequality with the one of the latter resulting in the proof of the former inequality which involves the temperature at the system boundary. The applications and limitations of these two Clausius inequalities are discussed.

#### 기호설명

COP : 성능 계수  
 $E$  : 시스템 에너지 [kJ]  
 $Q$  : 열전달량 [kJ]  
 $T$  : 절대 온도 [K]  
 $W$  : 일 [kJ]

Carnot : Carnot 사이클  
ext : 외부 열에너지 저장조  
int : 경계면의 내부  
sys : 시스템  
1 : 시스템의 고온부  
2 : 시스템의 저온부

#### 그리스문자

$\eta$  : 열효율

#### 하첨자

C : 조합 시스템  
 $H$  : 고온 열에너지 저장조  
 $L$  : 저온 열에너지 저장조

### 1. 서론

이미 잘 알려진 사실로 간주되는 기초 분야에 관한 연구는 기존의 방법을 인정하지만 효율성을 제고하는 새로운 해석을 제안할 목적으로 드물게 수행되고 있다.<sup>(1)</sup> 본 연구에서도 그러한 목적으로, 열역학 제2법칙의 기본 내용 전개에서 엔트로피를 유도하기 위해 앞 단계로 필요한 Clausius 부등식을 다루고자 한다.

Clausius 부등식을 입증하는 한 가지 방법<sup>(2-4)</sup>으로 단일 열원(열에너지 저장조), 가역 사이클, 시스템으로 구성된 장치를 이용하는 경우가 있다. 이 방법에는 시스템을 운전하는 방법이 복잡하다

<sup>†</sup> 책임저자, 회원, 국민대학교 기계자동차공학부  
E-mail : pkk@kookmin.ac.kr  
TEL : (02)910-4679 FAX : (02)910-4839

는 문제점과 열원이 하나라는 제한 조건이 있다. 이때의 Clausius 부등식은 다음과 같다.

$$\oint \delta Q_{int} / T_{int} \leq 0 \quad (1)$$

여기서  $\oint$ 는 사이클 적분을 나타내며,  $T_{int}$ 는 열  $\delta Q_{int}$ 가 전달되는 시스템 경계면의 내부 온도이다.

Clausius 부등식을 입증하는 또 다른 방법<sup>(5-7)</sup>으로는 두 개의 열원을 이용하며, 예를 들어 열기관에 대한 Carnot 사이클의 효율에 관한 정리(이하 Carnot 정리로 약함)의 결과를 간접적으로 활용하여 가역 사이클의 일과 비가역 사이클의 일을 비교한다. 이 방법에는 고온 열에너지 저장조로부터 사이클로 같은 양의 열이 전달된다고 가정하는 제한 조건이 있다. 이때의 Clausius 부등식은 다음과 같다.

$$\oint \delta Q_{ext} / T_{ext} \leq 0 \quad (2)$$

여기서  $T_{ext}$ 는 열  $\delta Q_{ext}$ 가 전달되는 외부 열에너지 저장조의 온도이다. 일반적으로  $T_{int} \neq T_{ext}$  이므로 식 (1)과 식 (2)는 서로 다른 식이며, Clausius 부등식은 두 가지이다. 그럼에도 불구하고 이 두 부등식을 비교 분석하는 기본 연구는 충분히 되어있지 않다고 생각된다.

본 연구에서는 Clausius 부등식을 입증하는 위의 방법들을 열역학의 엄밀한 내용 전개 관점에서 개선하고자 한다. 우선 식 (1)을 입증하는 기존의 절차를 검토하고, 두 개의 열원이 있는 장치에서 Carnot 정리와 Clausius 부등식의 직접적인 연관성을 이용하는 방법으로 식 (2)를 입증한 후, 두 개의 열원이 있는 또 다른 장치를 분석하여 식 (1)과 식 (2)에 들어있는 사이클 적분항을 비교하고 그 결과로서 식 (1)을 입증하고자 한다. 또한 두 식의 적절한 용도에 관하여 논의하고자 한다.

## 2. Clausius 부등식

### 2.1 열원이 하나인 장치

Clausius 부등식 (1)을 입증하기 위해 Fig. 1의

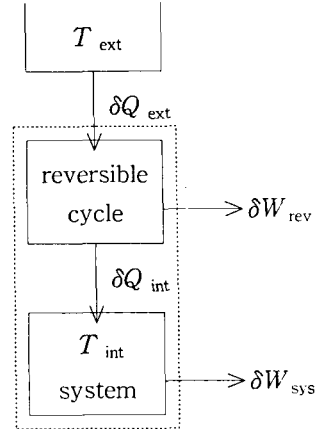


Fig. 1 The composite of a system and a reversible cycle to establish Clausius inequality

장치를 고려한다. 온도가  $T_{ext}$ 로 일정한 열에너지 저장조와 시스템을 가역 사이클이 연결하고 있다. 가역 사이클은 저장조로부터  $\delta Q_{ext}$ 의 열을 받아  $\delta W_{rev}$ 의 일을 하고  $\delta Q_{int}$ 의 열을 온도가  $T_{int}$ 인 경계를 통해 시스템에 공급한다. 사이클 작동을 하는 시스템은  $\delta W_{sys}$ 의 일을 한다. 온도  $T_{int}$ 는 시스템의 상태에 따라서 변화가 가능하다. 점선으로 둘러싸인 조합 시스템(시스템+가역 사이클)에 에너지 보존 법칙을 적용하면

$$\delta W_C = \delta Q_{ext} - dE_C \quad (3)$$

이다. 여기서  $\delta W_C$ 는 조합 시스템의 미소 출력일 ( $\delta W_{rev} + \delta W_{sys}$ )이며  $dE_C$ 는 조합 시스템의 총 에너지 변화량이다. 가역 사이클에 대해

$$\delta Q_{ext} / T_{ext} = \delta Q_{int} / T_{int} \quad (4)$$

이다. 식 (3)과 식 (4)에서  $\delta Q_{ext}$ 를 소거하면 다음과 같다.

$$\delta W_C = T_{ext} [ \delta Q_{int} / T_{int} ] - dE_C \quad (5)$$

시스템이 한 사이클을 수행하는 동안 에너지의 사이클 적분  $\oint dE_C$ 는 0이므로

$$\begin{aligned} W_C &= \oint \delta W_C \\ &= T_{ext} \oint [ \delta Q_{int} / T_{int} ] \end{aligned} \quad (6)$$

이다.  $W_C$ 는 조합 시스템의 순일을 나타낸다. 조합 시스템은 단일 열에너지 저장조와 열교환을 하고 있다. Kelvin-Planck 서술에 의하면 이 경우  $W_C$ 는 양의 값이 될 수 없다.  $T_{ext}$ 은 절대 온도이며 양수이므로 다음과 같이 Clausius 부등식을 쓸 수 있다.

$$\oint \delta Q_{int} / T_{int} \leq 0 \quad (7)$$

따라서 식 (1)을 입증하였으며, 이 부등식은 Fig. 1의 시스템에 대하여 유효하다. 이와 관련하여 몇 가지 질문을 다음과 같이 할 수 있을 것이다.

우선 Fig. 1의 시스템이 열기관 또는 냉동기로서 어떻게 작동하는가이다. 이 질문에 대한 답으로 제시할 수 있는 것은 Fig. 1의 가역 사이클이 일종의 열원으로서 어떻게 적절히 기능하여 시스템이 열기관 또는 냉동기로서 작동하는 것을 가능케 하는가를 온도의 고저, 에너지의 흐름 방향과 크기 등을 고려하면서 설명하는 것이다. 이 설명은 상당히 복잡해질 가능성이 있다.

다음의 질문은 이 시스템의 최대 효율은 얼마인가이다. 이는 열에너지 저장조 및 저장조의 온도와 밀접한 관계가 있다. 예를 들어 Fig. 1의 시스템이 냉동기로서 작동한다면 Fig. 1의 저장조는 결과적으로 고온 열에너지 저장조일 것이다( $W_C$ 가 양의 값이 될 수 없으므로  $\delta Q_{ext}$ 의 사이클 적분  $Q_{ext}$ 은 음수이다). 그렇다면 냉동기의 작동 목적인 저온 열에너지 저장조는 어디에 있으며, 그 온도는 얼마이고, 냉동기의 최대 성능 계수는 얼마인가라는 질문을 할 수 있을 것이다. 반대로 이 시스템이 열기관이라면 Fig. 1의 저장조는 ( $Q_{ext} < 0$ , 즉 저장조로 열에너지가 유입되므로) 결과적으로 저온 열에너지 저장조일 것이다. 그렇다면 열기관의 작동에 필요한 고온 열에너지 저장조는 어디에 있는가라는 유사한 질문을 역시 할 수 있을 것이다. 이러한 질문에 적절히 답함으로써 식 (7)의 Clausius 부등식이 열기관과 냉동기를 포함하는 모든 열역학 사이클에 대하여 유효함을 설명하는 것은 불가능하지는 않더라도 간단하지 않을 것이다.

이러한 문제가 발생하는 근본적인 원인은 Kelvin-Planck 서술의 해석 방법에 있다고 생각된다. Kelvin-Planck 서술에 의하면 Fig. 2의 사이클

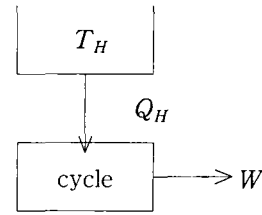


Fig. 2 Violation of Kelvin-Planck statement

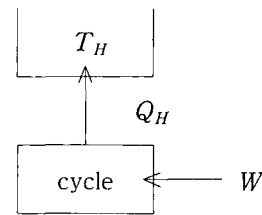


Fig. 3 Possible cycle with one thermal energy reservoir

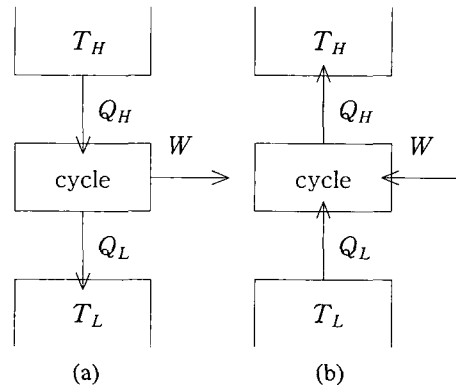


Fig. 4 Possible cycles with two thermal energy reservoirs (a) heat engine cycle, (b) refrigeration cycle

은 작동이 불가능하다. 그렇지만 작동이 가능한 열기관을 위의 입증 방법에서와 같이 Fig. 3에서 찾기보다는 Fig. 4(a)에서 찾는 것이 바람직할 것이다. 즉, Kelvin-Planck의 서술을 열기관에 적용할 때에는 중요한 에너지(예를 들어 열기관의 순일)의 흐름 방향은 그대로 유지시키면서 작동 가능한 열기관을 찾아야 할 것이다.

그러므로 Fig. 1과 같이 열원이 하나인 장치를 이용하여 Clausius 부등식을 제시하는 것은 피하는 것이 바람직하다고 생각된다. 다음으로는 열원이 두 개인 장치를 이용하여 Clausius 부등식을 입증하고자 한다.

## 2.2 열원이 두 개인 장치

Fig. 4와 같이 열원이 두 개인 장치를 이용하여 Clausius 부등식 (2)를 입증하는 기존의 방법<sup>(5,7)</sup>에서는 열기관의 경우에  $Q_H$ 가, 냉동기의 경우에  $Q_L$ 이 비가역 사이클과 가역 사이클에 대하여 각각 같다고 가정한다. 그러나 여기서는 그러한 가정 또는 제한 없이 Carnot 정리를 직접 활용하여 식 (2)를 입증하고자 한다. 모든 가역 사이클은 Carnot 사이클의 조합으로 간주할 수 있으므로 가역 사이클로는 Carnot 사이클만을 고려한다.

Clausius 부등식 (2)를 입증하기 위해서는 먼저 Carnot 정리가 필요하다. Carnot 정리는 여러 가지로 표현이 가능하며 예를 들어 다음과 같다.

- (1) 주어진 두 개의 등온 열에너지 저장조 사이에서 작동하면서 가역 Carnot 기관보다 효율이 더 높은 기관은 만들 수 없다.
- (2) 주어진 두 개의 등온 열에너지 저장조 사이에서 작동하는 모든 가역 Carnot 기관의 효율은 같다.

정리 (1)은 열기관의 경우 다음과 같이 부등식으로 표현할 수 있다.<sup>(8)</sup>

$$\eta \leq \eta_{\text{Carnot}} \quad (8)$$

냉동기(또는 열펌프)의 경우는 다음과 같다.

$$\text{COP} \leq \text{COP}_{\text{Carnot}} \quad (9)$$

정리 (2)가 뜻하는 바는 Carnot 사이클 기관의 효율이 기관 내부의 형상, 구조, 작동 유체 등과 무관하고 오직 외부 변수인 열에너지 저장조 온도에만 의존한다는 것이다. 즉,

$$\eta_{\text{Carnot}} = \eta(T_H, T_L) \quad (10)$$

이 된다. 식 (10)은 열역학 온도 척도의 근거이다. 열역학 온도 척도를 위하여 Kelvin 경이 제안한 식은 다음과 같다.

$$Q_L/Q_H = T_L/T_H \quad (11)$$

여기서  $T_L$ 과  $T_H$ 는 각각 외부의 저온 저장조 온도와 고온 저장조 온도이다. 식 (11)을 달리 표현하면

$$Q_H/T_H - Q_L/T_L = 0 \quad (12)$$

가 되므로 사이클 적분  $\oint \delta Q_{\text{ext}}/T_{\text{ext}}$ 의 값 또는 부호를 파악할 필요가 있다.  $T_{\text{ext}}$ 는 외부 열에너지 저장조의 절대 온도( $T_H$  또는  $T_L$ )이다.

Fig. 4(a)와 같은 열기관 사이클의 경우에

$$\eta = 1 - Q_L/Q_H \quad (13)$$

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - T_L/T_H \quad (14)$$

이다. 따라서

$$\begin{aligned} \oint \delta Q_{\text{ext}}/T_{\text{ext}} &= Q_H/T_H - Q_L/T_L \\ &= (Q_H/T_L)(T_L/T_H - Q_L/Q_H) \\ &= (Q_H/T_L)(\eta - \eta_{\text{Carnot}}) \end{aligned} \quad (15)$$

이다. 여기서  $Q_H$ 와  $T_L$ 은 양수이며, Carnot 정리 식 (8)에 의하면  $\eta - \eta_{\text{Carnot}} \leq 0$  이므로  $\oint \delta Q_{\text{ext}}/T_{\text{ext}} \leq 0$  이 된다.

Fig. 4(b)와 같은 냉동 사이클의 경우에

$$\text{COP} = Q_L/(Q_H - Q_L) \quad (16)$$

$$\text{COP}_{\text{Carnot}} = T_L/(T_H - T_L) \quad (17)$$

이다. 따라서

$$\begin{aligned} \oint \delta Q_{\text{ext}}/T_{\text{ext}} &= -Q_H/T_H + Q_L/T_L \\ &= (Q_L/T_H)(T_H/T_L - Q_H/Q_L) \\ &= \frac{Q_L}{T_H} \left( \frac{\text{COP} - \text{COP}_{\text{Carnot}}}{\text{COP}_{\text{Carnot}} \times \text{COP}} \right) \end{aligned} \quad (18)$$

이다. 여기서  $Q_L$ 과  $T_H$ 는 양수이며, Carnot 정리 식 (9)에 의하면  $\text{COP} - \text{COP}_{\text{Carnot}} \leq 0$  이므로 역시  $\oint \delta Q_{\text{ext}}/T_{\text{ext}} \leq 0$  이 된다.

두 결과를 종합하면 모든 열기관 또는 냉동 사이클에 대해 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\oint \delta Q_{\text{ext}}/T_{\text{ext}} \leq 0 \quad (19)$$

따라서 식 (2)를 입증하였으며, Fig. 4의 열기관 또는 냉동기에 대하여 유효하다. 등호는 가역 사이클에 부등호는 비가역 사이클에 대하여 각각 적용한다. 온도  $T_{\text{ext}}$ 는 외부 열에너지 저장조의

절대 온도( $T_H$  또는  $T_L$ )이다.

Fig. 4와 같이 시스템 경계면의 내부 온도가 알려져 있지 않은 장치를 이용하면 식 (1)을 입증하기 어렵다. Fig. 1과 같이 외부 열에너지 저장조가 하나인 경우에는 식 (2)를 입증하기 어렵다. 이번에는 조금 더 복잡한 장치를 이용하여 Clausius 부등식 (1)과 (2)에 있는 사이클 적분항을 비교하고자 한다.

### 3. Clausius 부등식의 비교

Fig. 5의 장치에서 온도가  $T_H$ 로 일정한 열에너지 저장조와 열기관 시스템을 사이클 A가 연결하고 있다. 사이클 A는 저장조로부터  $\delta Q_H$ 의 열을 받아  $\delta W_H$ 의 일을 하고  $\delta Q_1$ 의 열을 온도가  $T_1$ 인 경계를 통해 열기관 시스템에 공급한다. 사이클 작동을 하는 열기관 시스템은  $\delta W_{sys}$ 의 일을 하고 온도가  $T_2$ 인 경계를 통해  $\delta Q_2$ 의 열을 또 다른 사이클 B에 공급한다. 사이클 B는  $\delta W_L$ 의 일을 하고, 온도가  $T_L$ 로 일정한 열에너지 저장조에  $\delta Q_L$ 의 열을 방출한다. 열이 전달되는 경계면의 온도  $T_1$ 과  $T_2$ 는 시스템의 상태에 따라서 변화가 가능하다. 단,  $T_L < T_2 < T_1 < T_H$  이다. 사이클 A와 B는 가역일 수도 있고 비가역일 수도 있다. 극단적으로  $\delta W_H$ 와  $\delta W_L$ 은 0일 수도 있다.

이러한 장치 안에 있는 열기관 시스템의 경계에서 계산하는 다음의 적분에 대하여 알아본다.

$$\oint \delta Q_{int} / T_{int} = \oint \delta Q_1 / T_1 - \oint \delta Q_2 / T_2 \quad (20)$$

사이클 A에 대해 식 (8)에 의하면

$$\begin{aligned} \eta &= 1 - \delta Q_1 / \delta Q_H \\ &\leq 1 - T_1 / T_H \end{aligned} \quad (21)$$

이므로

$$\delta Q_1 / T_1 \geq \delta Q_H / T_H \quad (22)$$

가 성립한다. 마찬가지로 사이클 B에 대해

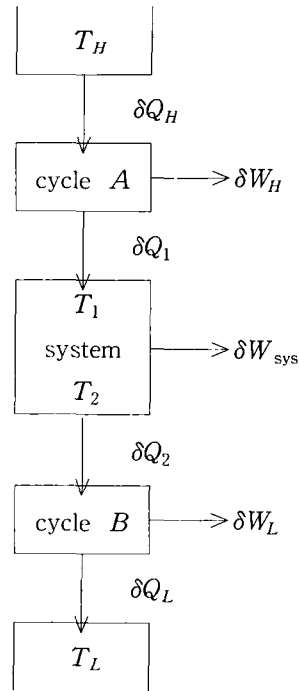


Fig. 5 A heat engine system and two cycles to compare two cyclic integrals

$$\begin{aligned} \eta &= 1 - \delta Q_L / \delta Q_2 \\ &\leq 1 - T_L / T_2 \end{aligned} \quad (23)$$

이므로

$$-\delta Q_2 / T_2 \geq -\delta Q_L / T_L \quad (24)$$

가 성립한다. 식 (20), (22), (24)에 의하면

$$\begin{aligned} \oint \delta Q_{int} / T_{int} &\geq \oint [\delta Q_H / T_H] - \oint [\delta Q_L / T_L] \\ &= \oint \delta Q_{ext} / T_{ext} \end{aligned} \quad (25)$$

즉

$$\oint \delta Q_{int} / T_{int} \geq \oint \delta Q_{ext} / T_{ext} \quad (26)$$

이 된다. 같은 방법으로 이 부등식이 냉동기에 대하여도 성립함을 보일 수 있다. 여기서 등호는 사이클 A와 B 모두가 가역일 때, 즉 시스템과 열에너지 저장조 사이에 비가역 요인이 없을 때 성립한다. 이 경우에는:

$$\oint \delta Q_{\text{int}} / T_{\text{int}} = \oint \delta Q_{\text{ext}} / T_{\text{ext}} \quad (27)$$

이다. 사이클 적분  $\oint \delta Q_{\text{int}} / T_{\text{int}}$ 의 값을 외부의 비가역 요인(여기서는 사이클 A와 B의 비가역 여부)과는 무관하게 결정할 수 있으므로 식 (27)과 식 (19)를 근거로 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\oint \delta Q_{\text{int}} / T_{\text{int}} \leq 0 \quad (28)$$

따라서 식 (1)을 입증하였다. 여기서 등호는 내부적으로 가역일 때, 부등호는 내부적으로 비가역일 때 각각 성립한다.

식 (19), (26), (28)을 종합하면 다음과 같다.

$$\oint \delta Q_{\text{ext}} / T_{\text{ext}} \leq \oint \delta Q_{\text{int}} / T_{\text{int}} \leq 0 \quad (29)$$

왼쪽의 등호는 시스템과 열에너지 저장조 사이에 비가역 요인이 없을 때 성립한다. 오른쪽의 등호는 시스템이 내부적으로 가역일 때 성립한다.

Clausius 부등식 (1)과 (2)는 유사하지만 활용면에서는 구별된다. 식 (1)에는 시스템 경계면 내부의 온도(평형을 가정하면 시스템 온도)가 쓰이므로 시스템 상태량인 엔트로피를 유도하기 위해 사용하기 편리하다. 식 (1)의 사이클 적분값은 사이클 내부의 비가역성 및 사이클의 작동 가능 여부와 관계가 있으나, 시스템과 주위의 상호 작용에 의한 비가역성 또는 상호 작용의 가능 여부와는 무관하다. 한편, 식 (2)는 사실상 Carnot 사이클의 효율에 대한 정리와 동등하다. 식 (2)에는 외부 열에너지 저장조의 온도가 쓰이므로 시스템과 주위를 종합하여 제2법칙의 위배 여부를 판별하는데 사용하기 편리할 것이다. 식 (2)의 사이클 적분값은 시스템과 주위 전체의 비가역성과 관계가 있다.

비평형 과정이 있는 경우에는 시스템 내부의 온도가 정의되지 않으므로 식 (1)은 적용할 수 없다. 이때는 식 (2)가 유용할 것이다. 식 (2)만으로는 시스템 자체의 비가역성의 크기를 알 수 없다. 이때는 식 (1)이 유용할 것이다. Clausius 부등식 (1)과 (2)는 상호 보완적인 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

단일 열원이 있는 장치에서 Kelvin-Planck 서술을 활용하여 Clausius 부등식을 입증하는 기존 방법의 개선점을 검토하였다. 두 개의 열원이 있는 장치에서 기존의 방법과는 달리 Carnot 사이클의 효율에 관한 정리를 직접 이용하여 외부 열원의 온도가 사용되는 Clausius 부등식을 입증하였다. 두 개의 열원이 있는 또 다른 장치를 분석하여 두 개의 Clausius 사이클 적분항을 비교하고 그 결과로서 시스템 경계면의 내부 온도가 사용되는 Clausius 부등식을 입증하였다. 두 Clausius 부등식의 용도에 관하여 논의하였으며, 두 부등식을 상호 보완적으로 적절히 활용하는 것이 바람직할 것으로 생각된다.

#### 참고문헌

- (1) Kim, C.-J., 2000, "An Alternative Use of the Heat Transfer Coefficient in Terms of the Gradient Thickness," *Transactions of the KSME B*, Vol. 24, No. 12, pp. 1678~1682.
- (2) Cengel, Y. A. and Boles, M. A., 1998, *Thermodynamics: an Engineering Approach*, WCB McGraw-Hill, Boston, Chapter 6.
- (3) Moran, M. J. and Shapiro, H. N., 1993, *Fundamentals of Engineering Thermodynamics*, John Wiley & Sons, New York, Chapter 6.
- (4) Wark, K., 1977, *Thermodynamics*, McGraw-Hill Kogakusha, Tokyo, Chapter 6.
- (5) Sonntag, R. E., Borgnakke, C. and Van Wylen, G. J., 1998, *Fundamentals of Thermodynamics*, John Wiley & Sons, New York, Chapter 8.
- (6) Saad, M. A., 1997, *Thermodynamics: Principles and Practice*, Prentice Hall, New Jersey, Chapter 3.
- (7) Howell, J. R. and Buckius, R. O., 1992, *Fundamentals of Engineering Thermodynamics*, McGraw-Hill, New York, Chapter 5.
- (8) Zemansky, M. W., Abbott, M. M. and Van Ness, H. C., 1975, *Basic Engineering Thermodynamics*, McGraw-Hill Kogakusha, Tokyo, Chapter 7.