

에너지 절약을 위한 “유용성”(Availability)의 열역학적 고찰

Study on the Thermodynamic concept of “Availability” in Energy Conservation

孫 秉 燦*

ABSTRACT

This paper is to present basic concepts of availability, irreversibility, dead states, its relationship to other thermodynamic functions, and the history of availability. The balance of availability and effectiveness has also been formulated in order to build basis on which further study and actual application of availability in estimation of available energy are to be thought.

I. 서 론

일반적으로 전기생산 또는 산업공정 과정에서 폐열이 생기며 이 폐열을 회수하여 유용하게 사용하자고 하는 노력은 에너지 파동 이후 전세계적으로 넓게 보급되어 왔다. 오늘날 석탄, 석유, 또는 가스를 에너지원으로 사용하고 있는 발전소에서 보다 효율적인 방법으로 전기를 생산한다고 하더라도 40% 또는 그 이하의 효율 밖에는 얻지 못한다.

총괄 에너지(이하 Total Energy라고 표기함) 개념은 이러한 전기 생산과정(또는 다른 가열과정)에서 생기는 폐열을 유용하게 쓰자는데 그 목적이 있다. 여기에서 회수된 열은 건물 난방이나 흡수식 냉동기를 이용한 냉방등에 사용된

다. 물론 Total Energy개념은 폐열의 이용처가 전기를 생산하는 곳과 비교적 가까이 있어야 하고 난방이나 냉방의 부하 또한 적절하게 운집되어 있어야 한다.

이러한 Total Energy 시스템의 열역학적인 분석은 종래의 열역학 제 1 또는 제 2법칙만으로는 충분한 해석을 할 수 없다. 그래서 근래에 와서는 유용성(이하 Availability라고 표기함)의 개념을 보다 넓게 적용하여 열역학적인 손실과 이에 따른 설계 개선의 방향 그리고 보다 중요하게 최소 경기를 위한 설계요인등을 제시한다.

여기서 우리들은 Availability란 과연 무엇이며 Availability를 정의함으로써 유도되는 새로운 성

* 한국산업경제 정책연구원

능계수들 즉 효용성(이하 Effectiveness라고 표기함), 그리고 비가역성(이하 Irreversibility라고 표기함)에 관하여 알아보자.

1. Availability의 역사적 고찰

열역학 제 2 법칙이 1824년 Sidi Carnot에 의하여 기초가 다져진 이후로 유용한 에너지와 쓸 수 없는 에너지에 관하여 논의되어져 왔다. 1852년 William Thomson에 의하여 온도계가 정의 되어졌을때 이상적인 Carnot 과정이 완전 무결한 기관에 의하여 조작될 경우에도 효율은 100%보다 훨씬 못미친다는 것이 확실하게 증명되어 졌다. Gibbs (b)는 1873년에 이용가능한 에너지와 “Dissipated 에너지”란 개념을 소개 했고 1889년에는 Gouy (1889)가 같은 논제를 연구 했다. 1930년에는 Darrius(1930) 그리고 1931년에는 Keenan (1931, 1941)이 “dead State”와 “effectiveness”를 소개하였다. 그후 많은 학자들이 이 분야에 공헌 하였으며 많은 서적들은 “Availability”란 말보다는 “Exergie”란 말을 인용하기도 하였다. Obert (1948, 1960)와 Gaggioli (1960)가 Availability 함수를 여러 각도에서 연구 하였으며 열역학 제 2 법칙이나 재래식 열역학 법칙을 적용하기보다는 Availability 평형식을 사용하여 발전소의 이용가능 에너지를 보다 실질적으로 분석하였다. Tribus(1963)와 Evans(1962) 등은 바닷물을 음료수화 하는 시스템의 경제성 분석을 위하여 Availability를 중요한 매개체로써 이용하였다.

Availability 평형을 이용하여 발전소와 Total Energy System의 경제성 분석을 하는 실례는 다음 기회에 소개하기로 한다.

2. Availability 개념

시스템의 Availability란 어떤 시스템이 처해있는 열역학적 상태에서 주위의 환경과 균형잡힌(이하 Equilibrium이라고 표기함)상태가 되도록 유도 되었을 때 그 시스템으로부터 얻어 낼 수 있는 최대의 일을 나타내는 “Property*”이다.

* 열역학에서 Property란 어떤 물질의 상태를 설명할때 사용되며 온도, 압력, 밀도 등의 질량과 무관한 “Intensive Property”가 있고 질량의 변화에 따라서 그 수치가 변하는 전체적인 일, 열량등의 “Extensive Property”가 있다.

주위 환경과 균형이 잡힌 상태를 정체상태(이하 Dead State라고 표기함)라고 정의하자. Dead State는 또한 정의에 의하면 Zero Availability라고 할 수 있다. Availability는 상태 변화로부터 얻어낼 수 있는 최대 에너지를 가리키기 때문에 그 값은 가역과정에 근거를 두고 추정 되어진다. 가역과정 하에서의 일양은 잘 알려진 식 (1, 2)에 의하여 표현되며 운동에너지, 위치에너지, 전기에너지 등을 무시한 폐쇄 시스템의 경우:

$$a = U + p_0 V - T_0 S - (U_0 + p_0 V_0 - T_0 S_0) \quad (1)$$

여기서 a는 Availability를 뜻하며, 단위 질량 당은:

$$a = u + p_0 v_0 - T_0 s - (u_0 + p_0 v_0 - T_0 s_0) \quad (1a)$$

로 표시할 수 있으며 “0”는 Dead State를 표기한다. 개방 시스템(Open System)의 경우는 흐름 에너지(Flow Energy)가 반드시 고려 되어야 하므로 Flow Availability는 다음과 같이 정의된다.

$$a_f = H - T_0 S - (H_0 - T_0 S_0) \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$a_f = h - T_0 s - (h_0 - T_0 s_0) \quad \dots\dots\dots (2a)$$

3. Irreversibility

Availability 역시 파괴 될 수 있다. 즉 시스템의 일을 할 수 있는 능력이 줄어든다는 뜻이다. 다음의 예를 생각해 보자. 소량의 연료를 가지고 큰 물탱크의 물을 가열할 경우 처음에는 연료와 산소의 혼합체 자체로는 분명히 Availability를 가지고 있다. 연소가 일어나면 물탱크의 온도는 거의 영향을 받지 않는다. 이제 일할 능력은 거의 없어졌다. 다시 말하면 연료 혼합체가 가지고 있던 Availability는 파괴된다. 이것이 열역학 제 2 법칙의 주 책점이며 파괴된 Availability를 우리는 Irreversibility라고 하며 “g”로 표기하자.

실제과정 중에서 Availability가 파괴된다는 사실이 중요하며 이상적인 가역과정일 경우 Irreversibility가 적게 생기며, 이러한 Irreversibility를 계산함으로써 해서 실제 일어나고 있는 과정들이 얼마나 많은 에너지를 손해보고 있느냐 하는

것을 알 수 있다. 이러한 목적으로 Availability 분석법을 적용하기 위하여 Availability 평형 그리고 Effectiveness를 소개하도록 하겠다.

4. Availability 평형

식 1과, 2로 이루어 볼때 Availability는 분명히 Extensive Property이다. 그러므로 Availability 평형은 우리가 잘 아는 에너지 평형과 마찬가지로 표현할 수 있다. 그러나 Availability는 에너지와 마찬가지로 소모될수 있기 때문에 Availability 평형식은 Availability 소모항을 가지고 있어야 한다. 즉 Irreversibility "S"로 표기된다. 그러면 Availability 평형식은:

$$\dot{a} = \dot{a}_q + \dot{a}_w + \sum_i \dot{m}_{i,i} a_{i,i} - \sum_e \dot{m}_{e,e} a_{e,e} - \dot{S} \quad \dots\dots (3)$$

여기서 \dot{a} = 단위 시간당 시스템의 Availability 변화율

\dot{a}_q = 단위 시간당 열전달에 의하여 투입되는 Availability

\dot{a}_w = 단위 시간당 일에 의하여 시스템에 투입되는 Availability

$\sum_i \dot{m}_{i,i} a_{i,i}$ = 단위 시간당 질량변화에 의하여 투입되는 Availability

$\sum_e \dot{m}_{e,e} a_{e,e}$ = 단위 시간당 질량변화에 의하여 시스템으로부터 나오는 Availability

\dot{S} = 단위 시간당 시스템내에서 파괴 또는 소모되는 Availability

또 한편 \dot{a} 는 시간당 미분으로 표시될 수 있다.

$$\dot{a} = \dot{E} + p_0 \dot{V} - T_0 \dot{S} - (\dot{E}_0 + p_0 \dot{V}_0 - T_0 \dot{S}_0) \quad \dots\dots (4)$$

여기서 운동에너지 위치에너지 등은 다음과 같다.

$$\dot{E} = \dot{U} + \dot{KE} + \dot{PE} \quad \dots\dots\dots (5)$$

일에 해당되는 \dot{a}_w 는 외부로부터 시스템에 가해지는 일에서 시스템이 외부로 하는 일을 빼면 된다.

$$\dot{a}_w = \dot{W} - (-p_0 \dot{V}) \quad \dots\dots\dots (6)$$

일에 해당되는 Availability \dot{a}_q 는 식 3에 의하여 일에 해당되는 항목을 0으로 놓고 열전달 Q가 가역과정으로 일어난다고 가정하면 다음과 같다. 이 경우 $\dot{a}_q = \dot{a}$ 가 되면 식 1 또는 4로부터

$$\begin{aligned} \dot{a}_q &= \dot{Q} - T_0 \left(\frac{\dot{Q}}{T} \right) \\ &= \dot{Q} \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \end{aligned}$$

여기서 T는 열전달이 일어날 때의 시스템의 온도이다. 일반적으로 일련의 열전달 Q_j 가 T_j 의 온도에서 일어난다면

$$\dot{a}_q = \sum_j \left(1 - \frac{T_0}{T_j} \right) Q_j \quad (7)$$

로 표기된다. Irreversibility \dot{S} 는 열전도와 같이 시스템이 일어나지 않으며 가역 폐쇄 시스템(Closed System)이라 가정하면 \dot{S} 는 식 3에서 $-\dot{a}$ 가 되며 또한 $\dot{E}, \dot{V}, \dot{E}_0, \dot{V}_0, \dot{S}_0$ 등이 0이 되기 때문에 \dot{S} 는 $T_0 \dot{S}$ 이 된다.

$$\dot{S} = T_0 \dot{S} \quad \dots\dots\dots (8)$$

일반적인 Steady Flow 과정에서 $\dot{a} = 0$ 이며 Availability 평형은 다음과 같이 표현된다.

시스템에	시스템에서	
투입되는	=	유출되는 + 소모된
Availability		Availability Availability

이것을 앞서 정의된 식들을 종합하여 표기하면,

$$\begin{aligned} \sum_i \dot{m}_{i,i} a_{i,i} + (\dot{W} + p_0 \dot{V}) + \sum_j \left(1 - \frac{T_0}{T_j} \right) \dot{Q}_j \\ = \sum_e \dot{m}_{e,e} a_{e,e} + \dot{S} \end{aligned} \quad (9)$$

5. Effectiveness

시스템의 손실을 추정하는 데는 Availability 평형이 적합하지만 다른 시스템들 간의 비교시는 Availability 평형 자체 만으로는 불충분하다. 이 점을 보완하기 위하여 투입되는 것과 유출되는 것을 비교하는 시스템 효율을 정의하기로 하자. 효율이라면 대개의 경우 열효율 또는 엔탈피(Enthalpy)효율이 널리 알려져 있다. 앞서 언급한 바와 같이 시스템의 손실을 설명하는데 완전한 매개체가 될 수는 없다(1, 3). 왜냐하면 일을 하는데 사용되거나 열전도에 이용되는 에너지는 여러 형태의 에너지로부터 얻어질 수 있기 때문이다. Effectiveness를 다음과 같이 정의하면,

$$\epsilon = \frac{\text{Availability 증가}}{\text{Availability 감소}} \quad (10)$$

합리적이라고 하겠다. 왜냐하면 Availability는 에너지의 형태가 가스나 전기 또는 연료등 모든 형태의 에너지를 일괄적으로 나타낼수 있기 때문이다.

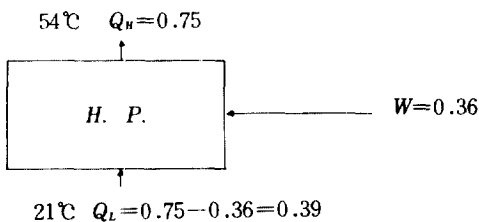
Effectiveness는 Enthalpy 효율을 적용할 수 없는 어떤 형태의 시스템에도 적용될 수 없다. 열 펌프의 경우에서 열효율을 정의하면 항상 1보다 큰 수치를 나타내므로 잘못 오해하기 쉽다. 예를 들어보면, 54°C의 난방 에너지를 공급하는 75%의 효율을 가진 난로와 36%의 효율로 운영되는 발전소를 비교해보자. 동시에 발전소에서 나온 전기로써 가동되는 열 펌프가 54°C의 난방 에너지를 공급한다고 가정하면 열 펌프의 효율은 난로보다 큰 $CP > \frac{75}{36} = 2.1$ 값을 가진다. 반면에 Availability를 기준으로 한 Effectiveness의 수치를 살펴보면 발전소가 열역학적으로 가장 우수함을 알 수가 있다. 다음의 Effectiveness는 대기온도를 21°C로 가정한 경우이다.

가. 난로의 경우 0.75%의 효율을 가지고 Availability감소를 1 이라고 하면 증가된 Availability는 54°C에서 $T_0 = 21°C$ 사이에서 얻을 수 있는 가능한 일이므로 $(327 - 294) / 327 = 10.2\%$ 이며, $Effectiveness = 10.2 \times 0.75 = 7.6\%$

나. 발전소의 경우

$Effectiveness = 36\%$

다. 발전소와 열 펌프의 병행운일 경우



위의 그림에서 보면 열 펌프의 $CP = 2.1$ 이며 대기로부터 얻어진 Q_L 에 의한 Availability 증가는 $0.39 \times (327 - 294) / 327 = 0.04$ 이며, $Effectiveness = 0.076 + 0.04 = 11.6\%$

6. Dead state(정체상태)

Availability는 시스템의 Property로 정의되며 단지 주위와의 상호 호환에 의하여 현재 주어

진 상태에서 정체상태를 주위상태까지 도달하는 동안 얻을 수 있는 최대의 일을 일컫는다. 정체상태가 변하면 Availability의 수치 또한 변한다.

만약 정체상태의 변화가 주위 환경의 변화에 기인한다면, 이에 따라 계산된 Availability 수치는 최대일을 얻을 수 있는 잠재력을 나타낸다.

정체상태는 질량, 화학성분 그리고 두개의 Intensive Property에 의하여 그 상태가 결정된다. 여기서 Intensive Property는 온도 압력등을 뜻하며, 나아가서는 물질의 구성까지도 포함되어 진다. 다시 말해서 어떤 시스템의 정체상태는 Intensive Property($T_0, p_0, X_{10}, X_{20}, \dots$)와 필요하다면 물질의 구성요소로 확정되어 진다. 따라서 주어진 정체상태에서 그 시스템의 각 구성요소의 Property는 주어진 온도 T_0 압력 p_0 그리고 Mole 구성요소 X_{i0} 에 의하여 계산되어 진다.

정체상태에는 여러가지 (Obert 4)에 의하여 다음과 같이 논의되어져 왔다.

A. 시스템의 각구성 요소는 주위의 각 구성요소와 완전한 평형을 이룬다.

$$T_0 = T_{env}, p_0 = P_{env}, X_{i0} = X_{i env.}$$

(여기서 env.는 주위 즉 environment의 약자임)

B. 평형이 이루어진 초기상태의 시스템이 잘 이루어지는 어떤 용기에 밀봉되어져서 온도와 압력만이 외기와 평형을 이룬다.

$$T_0 = T_{env}, p_0 = P_{env}$$

X_{i0} = 주어진 온도 T_0 와 압력 p_0 에 의하여 결정됨.

C. 각 구성 요소가 온도와 압력에서만 외기와 평형을 이룬다.

$$T_0 = T_{env}, p_0 = P_{env}, X_{i0} = 1$$

Availability의 수치를 계산할 경우 위에 설명된 정체상태의 선택에 따라 그 값이 틀려질 수도 있다. 연료와 같은 Availability의 절대치 역시 마찬가지다. 그렇기 때문에 어떤 정체 상태를 선택할 것인가는 분명하게 하여야 한다. 정체상태의 의미를 보다 확실하게 하기위하여 다음의 탄산가스를 T.S. 도표에서 살펴보자. 그림 1은 위의 3 가지 정체상태에 이르는 단계를 보여준다.

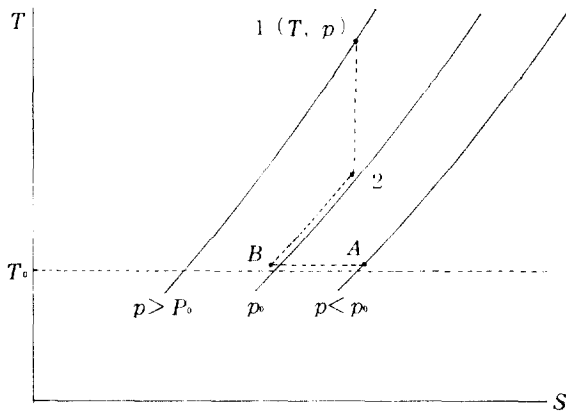


그림 1. CO₂의 정체상태

정체상태 B는 엔트로피(Entropy) 팽창과정(1-2) 통하여 주위압력에 이르고 등압과정(2-B)을 통하여 주위 온도에 이르므로서 이루어진다. 정체상태 A는 1-2-B과정을 거치고 다시 부분압력이 대기압이 되는 등온 팽창 과정(B-A)을 거쳐 이르게 된다. 그래서 정체상태 B보다 더 많은 일을 얻게 된다. 정체상태 C는 단일 분포를 가진 기체일때는 정체상태 B와 같으나 만약 CO₂가 공기와의 반응에 의하여 얻어졌다면 CO, O, 그리고 N₂의 잔재와 Equilibrium상태로 되어 있을 것이다.

여기에서는 정체상태 C에 이를 경우 정체상태 B에 이르는 것보다 더 적은 일을 할 것이다. 왜냐하면 p, T 상태(정체상태 B는 p₀, T₀의 상태에 있음)에 있는 각 구성 요소를 p₀, T₀ 상태에까지 이르게 하는데 일을 요하기 때문이다. 위에서 설명한 세가지의 정체상태중에서 주위와 완전한 평형을 이루는 정체상태 "A"이 가장 보편적으로 사용된다. 그러나 어떤 경우에는 정체 상태의 선택에 따른 차이점이 중요하게 다루어 질때도 있다. 왜냐하면 대부분의 경우 Availability의 절대치보다 Availability의 변화가 더 중요하기 때문이다.

7. 열역학적 기능

식 1, 2를 질량과 여러변수에 따른 관계를 알아 보자. 여기서 관계식 전개는 Obert(5)가 전개한 방법을 따라서 질량과 여러변수에 따른

Extensive Property인 V, H, A, G, a, a_r를 구해보자. 이 식들은 단위질량의 시스템에 사용된 관계식과 일치하여야 하며 편의를 위하여

$$\dot{A} = U + p_0 V - T_0 S \quad (11)$$

그리고

$$\dot{A}_r = H - T_0 S \quad (12)$$

라고 정의한다. 식 1, 2와 11, 12를 비교하면

$$a = \dot{A} - \dot{A}_0 \quad (13)$$

$$a_r = \dot{A}_r - \dot{A}_{r0} \quad (14)$$

가 된다. a b c 등의 일정한 화학 성분을 가진 동질의 Closed System을 설명하는 재래식 열역학 관계식들은 다음과 같다.

$$dU = T ds - p dV | n_a, n_b, \dots \quad (15)$$

$$dH = T ds + V dp | n_a, n_b, \dots \quad (16)$$

$$dA = -S dT - p dV | n_a, n_b, \dots \quad (17)$$

$$dG = -S dT + V dp | n_a, n_b, \dots \quad (18)$$

식 15의 양변에서 d(T₀S - p₀V)를 빼면

$$d(U - T_0 S - p_0 V) = T ds - T_0 ds - p dV + p_0 dV | n_a, n_b, \dots$$

A의 정의에 의하여 다시 쓰면

$$d\dot{A} = (T - T_0) dS - (P - p_0) dV | n_a, n_b, \dots \quad (19)$$

마찬가지로 A_r의 정의와 d(T₀S)를 식 16의 양변에서 빼면

$$d\dot{A}_r = (T - T_0) dS + V dp | n_a, n_b, \dots \quad (20)$$

식 15에서 U = U(S, V, n_a, n_b, ...)이고 구성요소의 변화가 없다면

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) dV | V, n_a, n_b, \dots \quad (21)$$

식 15와 21을 비교하면,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) | V, n_a, n_b, \dots = T,$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) | S, n_a, n_b, \dots = -P \quad (22)$$

가 된다.

마찬가지로 H, A, G, A, A_r 역시 같은 형태로 표현될 수 있다. 만약 그 시스템이 개방되고 각 구성 요소의 질량이 변화될 수 있다면

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_a, n_b, \dots} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_a, n_b, \dots} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n_a} \right)_{S, V, n_b, \dots} dn_a \dots \quad (23a)$$

식 22를 23a에 대입하면

$$dU = TdS - pdV + \left(\frac{\partial U}{\partial n_a} \right)_{S, V, n_b, \dots} dn_a + \left(\frac{\partial U}{\partial n_b} \right)_{S, V, n_a, \dots} dn_b \dots \quad (23)$$

$H, A, G, \dot{A}, \dot{A}_f$ 에 관하여도 같은 방법으로 표현하면, .

$$dH = TdS + Vdp + \left(\frac{\partial H}{\partial n_a} \right)_{S, P, n_b, \dots} dn_a + \left(\frac{\partial H}{\partial n_b} \right)_{S, P, n_a, \dots} dn_b \dots \quad (24)$$

$$dA = -SdT - pdV + \left(\frac{\partial A}{\partial n_a} \right)_{T, V, n_b, \dots} dn_a + \left(\frac{\partial A}{\partial n_b} \right)_{T, V, n_a, \dots} dn_b \dots \quad (25)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_a} \right)_{T, P, n_b, \dots} dn_a + \left(\frac{\partial G}{\partial n_b} \right)_{T, P, n_a, \dots} dn_b \dots \quad (26)$$

$$d\dot{A} = (T-T_0) dS - (P-P_0) dV + \left(\frac{\partial \dot{A}}{\partial n_a} \right)_{S, V, n_b, \dots} dn_a + \left(\frac{\partial \dot{A}}{\partial n_b} \right)_{S, V, n_a, \dots} dn_b \dots \quad (27)$$

$$d\dot{A}_f = (T-T_0) dS + Vdp + \left(\frac{\partial \dot{A}_f}{\partial n_a} \right)_{S, P, n_b, \dots} dn_a + \left(\frac{\partial \dot{A}_f}{\partial n_b} \right)_{S, P, n_a, \dots} dn_b \dots \quad (28)$$

또한 $d(pV)$ 를 식 23의 양변에 더하면

$$d(U + pV) = TdS + Vdp + \left(\frac{\partial U}{\partial n_a} \right)_{S, V, n_b, \dots} dn_a \dots \quad (29)$$

위 식을 식 24의 각 항에 비교하면

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_j} \right)_{S, V, n_i, \neq j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_j} \right)_{S, P, n_i, \neq j}$$

같은 방법으로 식 23으로부터 식 25, 26, 27, 28으로부터

$$\begin{aligned} \mu_j &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_i, \neq j} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_j} \right)_{S, V, n_i, \neq j} \\ &= \left(\frac{\partial H}{\partial n_j} \right)_{S, P, n_i, \neq j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_j} \right)_{T, V, n_i, \neq j} \\ &= \left(\frac{\partial \dot{A}}{\partial n_j} \right)_{S, V, n_i, \neq j} = \left(\frac{\partial \dot{A}_f}{\partial n_j} \right)_{S, P, n_i, \neq j} \end{aligned}$$

의 관계를 얻을 수 있다.

위의 관계식에서 화학적 잠재력은 그 시스템이 일정 온도, 압력, 화학성분하에서는 일정하

니까 $\left[\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_i, \neq j} \right]$, 화학적 잠재력은

Intensive Property로 간주할 수 있다.

$G, U, H, A, \dot{A}, \dot{A}_f$ 등에 관하여 Euler's의 동차함수 이론을 적용하면

$$G = \sum_i \mu_i n_i \quad (30)$$

$$U = TS - pV + \sum_i \mu_i n_i \quad (31)$$

$$H = TS + \sum_i \mu_i n_i \quad (32)$$

$$A = -pV + \sum_i \mu_i n_i \quad (33)$$

$$\dot{A} = (T-T_0)S - (p-P_0)V + \sum_i \mu_i n_i \quad (34)$$

$$\dot{A}_f = (T-T_0)S + \sum_i \mu_i n_i \quad (35)$$

식 13, 14, 34, 35로부터

$$a = (T-T_0)S - (p-P_0)V + \sum_i (\mu_i - \mu_0) n_i \quad (36)$$

$$a_f = (T-T_0)S + \sum_i (\mu_i - \mu_0) n_i \quad (37)$$

위의 식 30에서 37까지를 살펴보면 다음의 열역학의 근본적인 관계식을 얻을 수 있다.

$$G = H - TS, \quad H = U + pV, \quad A = U - TS$$

$$\dot{A} = U - T_0 S - p_0 V, \quad \dot{A}_f = H - T_0 S$$

$$a = U - T_0 S + p_0 V - (U_0 - T_0 S_0 + p_0 V_0),$$

$$a_f = H - T_0 S - (H_0 - T_0 S_0)$$

参 考 文 献

1. Keenan, J.H., (March, 1932) "A Steam Chart for Second-Law Analysis." Mech. Engr., 54: 195.
2. Keenan, J.H., (1941) Thermodynamics. John Wiley and Sons, Inc., New York.
3. Darrieus, G., (Sept. 5, 1983) "The Rational Definition of Steam Turbine Efficiencies." Engineering, 130: 283.
4. Ober, E.F., (1948) Thermodynamics. McGraw Hill, New York.
5. Obert, E.F., (1960) Concepts of Thermodynamics. McGraw Hill, New York.
6. Gibbs, J.W., (1948) Collected Works. Vol. 1, Yale University Press, New Haven.
7. Gouy G. (1889) "Journal de Physique". 501-518.
8. Gaggioli, R.A. (1960) "The Concepts of Thermodynamics." McGraw Hill, New York.
9. Evans, R.B., (August 1962) "A Contribution to the Theory of Thermoconomics," University of California, Department of Engineering, Report No. 62-36.
10. Tribus, M. and Evans, R.B., (February 1963) "The Thermo Economics of Sea-Water Conversion." University of California, Department of Engineering, Report No. 62-53.