

가용 에너지에 의한 열역학의 재구성 (II) - 실제세계 열역학 -

정 평 석*

(2004년 6월 22일 접수, 2004년 9월 7일 심사완료)

Reconstruction of Thermodynamics by the Concept of Available Energy (II) - Thermodynamics of Real World -

Pyung Suk Jung

Key Words: Available Energy(가용 에너지), Effective Energy(유효 에너지), Interaction(상호작용), Real World(실제세계), Reversible World(가역세계), Thermodynamics(열역학)

Abstract

Thermodynamic principles are described with a new point of view. In present study, the interaction between two systems is focused instead of the behavior of a system in conventional thermodynamics. The state change of a system cannot occur by itself but it is the result of the interaction between systems. However, the interaction itself is also the result of another kind of interaction, the interaction between two interactions. To reconstruct thermodynamics with such a point of view, the reversible world is imagined, in which conservations and measurements are discussed. There exists a conserved quantity for each mode of reversible interaction. The conserved transferring quantity in the interaction between interactions is the effective work, which is supposed to be measurable and conserved in reversible world. Effective work is the primary concepts of energy. It is the key factor to explain measurements, energy conservation and energy dissipation. The concepts developed in reversible world are applied to the real world in which irreversible phenomena may occur. Irreversibility is the result of effective energy dissipation, in which effective work irreversibly changes into entropy. A quantitative relation between the disappearing effective work and the generated entropy is dissipation equation which is given by experiments. A special temperature scale to give a very simple type of the dissipation equation is the absolute temperature scale, which gives the conventional conservation of energy.

기호설명

K	: 켈빈온도
S	: 엔트로피
Q	: 열
T	: 섭씨온도
W	: 유효일
W_0	: 액서지일

W_{00}	: 반쪽일
X	: 이동량
Y	: 강성
Φ	: 잠재 유효일
Φ_0	: 액서지
Φ_{∞}	: 내부에너지

하첨자

d	: 소산
g	: 생성
i	: 모드
j, k	: 소계

* 회원, 영남대학교 기계공학부

E-mail : psjung@yu.ac.kr

TEL : (053)810-2447 FAX : (053)810-4627

- K : 켈빈온도
R : 기준상태
T : 섭씨온도

1. 서 론

본 논문은 앞서 발표된 “가용 에너지에 의한 열역학의 재구성 (I) - 가역세계 열역학”⁽¹⁾의 후속 되는 내용으로서, 전번 논문의 가역세계에서 전개된 새로운 관점 및 개념들을 본 논문에서는 실제세계에 확장한 것이다. 가역세계는 그 안에서 발생하는 모든 과정이 가역인 공간으로서 비가역 현상을 제외한 모든 실제현상이 존재하며, 따라서 모든 물리량의 정의와 측정은 물론 보존법칙을 비롯한 대부분의 물리법칙들이 가역세계자체에서 확립되어야 한다. 실제세계는 비가역적인 세계로서 가역세계를 포함하며, 가역세계를 바탕으로 비가역 현상이 추가로 허용된 상황이다.

본 논문에서는 비가역현상에서의 엔트로피 생성량과 유효에너지 소멸량 사이의 정량적인 관계식을 제시하고, 비가역과정에서 에너지 보존식이 성립하게 되는데 필요한 절대온도의 의미를 설명하고자 한다. 그러나 전번 가역세계 열역학은 완전한 것이 아니었으므로 먼저 그간 연구들⁽²⁻⁴⁾을 통하여 보완된 내용을 요약하고 난 다음 실제세계의 열역학 원리를 거론하기로 한다.

2. 가역세계 열역학의 요약

2.1 대상계의 특성 - 단순계 가정

여기서 다루고자 하는 열역학적 원리의 적용대상은 완전히 일반적인 것은 아니며 질량의 이동이나 화학변화, 원격작용 등의 과정은 제외하였다. 이것은 개념의 정립단계에서, 대상을 너무 일반화시킬 때 따라오는 복잡함과 불명확함을 줄이기 위함이다. 따라서 대상계의 적절한 예로서 열과 체적일의 출입으로 인한 온도와 압력의 변화가 고려되는 단순압축성계를 가상하면 좋을 것이다.

본 서술에서는 모든 대상계는 단순계들의 집합으로 이루어졌다고 가정한다. 단순계란 내부의 상태가 균일하여서 항상 열역학적 평형을 이루고 있는 계를 말한다. 따라서 단순계 내부에서는 열전달이나 압력의 전파가 순간적으로 일어나며,

단순계 내에서의 모든 과정은 가역적이다. 둘 이상의 단순계를 하나의 계로 간주하면, 외부와 상관없이 자체 내의 단순계들 사이의 상호작용으로 상태가 변할 수 있고 비가역 현상도 발생할 수 있는데 이를 복합계라 한다.

2.2 단순계간 상호작용 - 기소보존법칙

단순계는 대상계의 최소 구성단위로서 독립적으로는 상태가 변할 수 없으며 상태가 변하기 위하여서는 외부 또는 다른 계와의 상호작용이 있어야 한다. 상호작용이란 두 계의 상태변화 사이에 어떤 연관성이 있음을 의미하는데 그러기 위하여서는 두 계 사이에 어떤 물리량이 이동하여야 하고 그 이동량의 종류에 따라 상호작용의 모드가 결정된다. 이것은 상호작용하는 두 계 사이에는 어떤 이동량이 존재한다는 제안인데, 과학철학의 인과론에서 원인과 결과 사이에는 이동량이 존재한다는 이동이론(transference theory)⁽⁵⁻⁶⁾과 일맥상통한다. 그런데 그 이동량의 범위를 축소하여 “가역과정에서 양이 보존되는 물리량”으로 지정하면 체적, 전하량 또는 엔트로피와 같은 보존성 물리량이 되는데 이것들을 기소(氣素, energy element, X)라 하였다. 여기서, “각 상호작용 모드마다 특유의 보존성 물리량, 즉 기소가 존재한다.”는 일반원리(superprinciple)를 제안할 수 있고, 이 제안은 모든 보존법칙들의 성립 기반이 된다. 예를 들어,

체적변화 모드 - 체적

열 모드 - 엔트로피

전기 모드 - 전하

운동 모드 - 운동량

등의 보존량을 생각할 수 있다. 이 보존량 존재원리는, 이동이론 비슷하게, 과학철학의 인과론에서 원인과 결과 사이에는 이동하는 보존량이 존재한다는 보존량이론(conserved quantity theory)⁽⁷⁻⁹⁾과 일맥상통한다.

한 종류의 기소가 계 속으로 출입하면 계에는 그 기소에 대응하는 상태량이 존재하여서

$$dX = \delta X_{\text{net,in}} = \delta X_{\text{in}} - \delta X_{\text{out}} \quad (1)$$

와 같이 투입량만큼 상태량이 증가하고 방출량만큼 감소한다고 생각할 수 있다. 보존량이 소계 A

로부터 B로 일방적으로 이동하는 경우에는 다음과 같은 기소 보존식을 구성할 수 있다.

$$-dX_A = \delta X_{A\text{out}} = \delta X_{A-B} = \delta X_{B\text{in}} = dX_B \quad (2)$$

이와 같이 어떤 이동량의 보존성과 그 이동량에 대응하는 상태량의 존재는 직접적 연관이 있다.

2.3 상호작용간 상호작용 - 유효일 보존법칙

두 단순계 사이의 상호작용 즉, 기소의 이동은 그 자체로 끝나는 것이 아니라 이동과정을 통하여 외부로 일을 방출 또는 흡수한다. 이 상호작용 사이의 일은, 예를 들어 열기관에서 나오는 축일이나 사이클에서 나오는 일 또는 체적이 없는 막대의 길이방향 이동에 의한 일 등으로서 일반적인 일과는 다른 특이한 성질을 가지며, 기존의 교과서 등에서 기계적 일, 축일, 순일 또는 참일 등 정확히 정의되지 않은 여러 가지 이름으로 불리나, 좀 더 정확한 특성을 주기 위하여 유효일(effective work, W)이라 하자. 유효일은 단순계 사이를 이동하는 것이 아니라 상호작용으로부터 나와서 다른 상호작용을 일으키면서 흡수되므로, 상호작용과 상호작용 사이를 이동하는 보존성이 동량이라 할 수 있다. 여기서 유효일의 생성이나 이동을 모드의 하나로 볼 수는 없으나, 위의 기소들의 존재를 위한 일반원리를 약간 변형하여 “독립적 가역 상호작용마다 보존성 물리량이 존재한다.”는 것으로 보존량의 범위를 확대하면, 상호작용간의 상호작용도 하나의 상호작용이므로 보존성 유효일의 존재 역시 일반원리에 성립기반을 둘 수 있다.

여기서 상호작용하는 두 단순계를 하나의 복합계로 설정하면, 유효일은 복합계 간의 상호작용을 유발하는 매개체로서의 보존성 이동량이라 할 수 있다. 일반적으로 내부가 비평형인 복합계는 외부로 유효일을 방출할 수 있는 잠재적 능력을 가지는데 이것을 잠재유효일 또는 잠재일(potential effective work, Φ)이라 하고, 유효일과 잠재일을 총칭하여 유효에너지(effective energy)라 부르기로 하자. 지난 논문에서는 이를 가용일, 잠재가용일, 가용에너지라 하였으나 가용에너지(available energy)라는 용어가 이미 대기상태를 염두에 둔 엑서지의 영문명으로 널리 사용되고 있

으므로 혼란을 줄이기 위하여 새로운 용어를 제안한다. 따라서 유효에너지는 복합계 사이를 유효일의 형태로서 이동하고, 복합계 내에서는 잠재일의 형태로서 저장되므로 하나의 복합계에 대하여

$$d\Phi = \delta W_{\text{net,in}} = \delta W_{\text{in}} - \delta W_{\text{out}} \quad (3)$$

와 같은 유효에너지 보존식을 구성할 수 있고, 두 복합계, (A,B)와 (C,D) 사이의 이동에 대하여서는 유효에너지 보존식이 아래와 같이 표시된다.

$$\begin{aligned} -d\Phi_{(A,B)} &= \delta W_{(A,B)\text{out}} = \delta W_{(A,B)-(C,D)} \\ &= \delta W_{(C,D)\text{in}} = d\Phi_{(C,D)} \end{aligned} \quad (4)$$

이와 같은 가역적 이동 및 저장에서의 유효에너지의 보존특성은 역학적 에너지 보존의 원초적 형태가 되고, 유효에너지는 에너지 개념의 기초로서 아래에서 보는 것처럼, 측정 즉 물리량의 정량화의 중요 역할을 하며, 또한 비가역 현상 해석의 유용한 도구가 된다. 이와 같이 유효에너지의 존재와 특성은 열역학 구성의 전반에 걸쳐 자연현상을 설명하는 핵심적인 요소가 되며, 본 연구는 바로 이러한 점을 지적하고 있다. 유효일의 종류와 특성 및 계산 실례에 대하여는 차후에 논의하기로 하고, 여기서는 유효일의 특성과 용도에 대하여 고려해 보자.

2.4 가역성과 보존성의 관계

어떤 물리량이 보존된다는 것은 상황이 변하여도 그 물리량의 양이 일정하게 유지된다는 것을 의미하는데, 이동하는 물리량을 반복적으로 측정해 봄으로서 확인된다고 생각하기 쉽다. 그러나 측정한다는 것은, 측정과정을 통하여 그 양이 변하지 않는다는 보존성을 전제로 하여야 하며, 측정이 인위적인 현상인 반면 보존성은 물리량이 가지는 고유의 성질이므로 보존성이 측정성보다 선행하여야 한다. 그렇다면 측정이 정의되지 않은 상황에서 상태변화를 통하여 양이 보존된다는 사실은 무엇을 의미하며 어떻게 확인할 수 있을까? 실제로 상태가 변하는 상황에서 어떤 물리량이 양적으로 보존된다는 것은 측정 없이는 확인할 수 없으며, 또한 특수한 경우에 대하여 한 번

확인하였다고 하여도 다른 경우에서도 보존된다는 것을 보증할 수 없다. 따라서 우리는 보존성에 대하여, 단순히 양이 변하지 않고 유지된다는 것 이상의 의미를 부여하지 않으면 안 된다. 여기서, 보존되는 물리량의 존재 이전에 그 상태변화 과정의 특성을 눈여겨 볼 필요가 있으며, 그 상태변화가 원래의 상태를 자체적으로 회복할 수 있는가 하는 가역성을 고려해 볼 수 있다. 결국, 한 과정이 가역적이라면 그 과정을 통하여 보존되는 물리량이 적어도 하나 존재할 것이라고 생각할 수 있으며, 나아가 가역과정마다 하나의 보존량을 정의할 수 있다고 제안할 수 있다. 이런 의미에서 물리량의 보존성은, 보존성 물리량의 존재가 선행하고 그 물리량의 특성으로서 보존성이 확인되는 것이 아니라, 상태변화라는 과정이 선행하고 그 과정의 특성으로서 가역성이 확인되고, 과정이 가역적이라면 그 과정에 대하여 보존량이 존재하며, 그 이후에 보존량으로서의 물리량을 찾는다는 순서의 논리가 성립하게 된다. 따라서 정량적 측정은 보존량에 대하여 수행될 수 있으며, 보존성의 성립을 위하여 측정과정 자체는 항상 가역과정이어야 한다. 보존량이 아닌 물리량의 측정은 불가능하거나 측정을 위한 새로운 논리가 필요할 것이다. 이와 같이, 측정성과 가역성의 의미와 보존성과의 관계는 물리학의 기본적인 사항이며 이러한 내용이 과학교육과정에 포함되지 않고 있다는 사실은 유감이다.

2.5 물리량의 정량화 - 열역학적 측정

유효일은 한 상호작용에서 발생하며 다른 상호작용으로 흡수된다. 따라서 두 상호작용은 유효일을 매개로 서로 상호작용한다고 생각할 수 있다. 이때, 유효일을 매개로 하여 상호작용하는 두 상호작용은 서로 다른 복합계·내의 다른 모드일 수 있으므로 유효에너지는 다른 모드로 가역적으로 변환될 수 있다. 이와 같이 유효에너지는 양이 보존되면서 모드의 형태를 바꿀 수 있기 때문에 서로 다른 모드 간의 정량적 관계식을 구성하는 매개체 역할을 할 수 있다. 따라서 여러 가지 모드의 기소와 강성의 정량화에 대하여 일관성을 주기 위하여서는, “모든 물리량의 측정은, 가역과정에서, 유효일을 측정함으로서 산정한다.”는 제안을 할 수 있다.

열 모드에서의 보존성 이동량은, 가역이동 시

보존되어야 하므로 열이 아닌 엔트로피(S)가 되는데, 엔트로피의 측정은 두 기준상태에 대하여 각 기준온도를 임의의 수치로 지정한 다음, 그 사이에 측정하고자 하는 엔트로피를 가역적으로 이동시킬 때 나오는 유효일을 측정하면 아래와 같이 산정할 수 있다.

$$S_{2-1} = W_R / (T_{R2} - T_{R1}) \quad (5)$$

또한 임의 온도의 측정은, 그 상태에서 미소량의 엔트로피를 한 기준점까지 가역적으로 이동시킬 때 나오는 유효일과, 두 기준점 사이를 통과할 때 나오는 유효일을 측정하여

$$T = T_{R1} + (T_{R2} - T_{R1}) \delta W / \delta W_R \quad (6)$$

로서 구할 수 있다. 이렇게 유효일만을 측정하여 산정하는 온도를 열역학적 온도라 하고, 예로서 섭씨온도나 화씨온도를 들 수 있다. 이러한, 온도와 엔트로피 사이의 관계식은, 온도가 다른 두 지점 사이를 이동하는 엔트로피의 양은 발생하는 유효일에 비례하고, 일정한 엔트로피의 이동시 발생되는 유효일은 온도 차이에 비례한다는 제안이 필요하며, 다음 식이 성립한다.

$$\delta W_{2-1,out} = (T_2 - T_1) \delta S_{2-1} \quad (7)$$

이것을 일반화하면 다른 모드에서도 비슷하게 되고, 두 단순계 사이에 여러 가지 모드의 상호작용이 동시에 진행 될 때 나오는 유효일은 각 모드의 유효일을 합산하면 다음이 된다.

$$\delta W_{2-1,out} = \sum (Y_{i2} - Y_{i1}) \delta X_{i,2-1} \quad (8)$$

여기에 기소 보존식과 유효에너지 보존식을 적용하면 잠재일 계산식이 되는데, 이 식은 상태량들 사이의 관계식이라는 점이 의미가 있다.

$$d\Phi = \sum (Y_{i2} - Y_{i1}) dX_{i,1} \quad (9)$$

여기에서는 보존성 이동량이 단순계로 가역적으로 출입하기 위하여서는 이동량의 강성이 계의 강성과 준위가 같아야 한다는 가정이 생략되어 있다.

2.6 에너지 보존식의 변형 - 엑서지일, 반쪽일

한 복합계에 대한 유효에너지 보존식은 유효일 출입량과 잠재일 증감과의 등가관계를 표시하는데, 잠재일의 산정이 복잡하여 그 실용적 용도가 제한된다. 즉 잠재일은, 단순계의 경우 0이 되나, 복합계의 경우 복합계 내의 모든 단순계들의 특성과 상태식이 주어져야만 계산되므로 일반적인 경우에 대하여 하나의 수식이나 표로 만드는 것이 불가능하다. 따라서 유효에너지 보존식을 단순화하기 위하여, 강성이 일정하게 유지되는 거대계(huge system)가 복합계 내에 존재한다고 가상하면, 이 때의 잠재일은 곧 엑서지, Φ_0 가 된다. 그리고 출입하는 기소에 그 계의 강성과 거대계의 강성의 차이를 곱한 값, $\delta W_0 = (Y - Y_0) \delta X$ 을 엑서지일이라 하며, 복합계에 출입하는 엑서지일과 유효일의 합은 계의 엑서지의 증감과 같다는 다음의 엑서지 보존식이 성립한다.

$$\begin{aligned} & \delta W_{in} - \delta W_{out} + \delta W_{0,in} - \delta W_{0,out} \\ &= \sum \sum (Y_{ij} - Y_{ik}) \delta X_{ij,k} + \sum \sum (Y_{ij} - Y_{io}) \delta X_{ij} \\ &= \sum \sum (Y_{ij} - Y_{io}) dX_{ij} = d\Phi_0 \end{aligned} \quad (10)$$

또한 기소의 이동에 단순히 그 지점의 강성을 곱해 준 값, $\delta W_{00} = Y \delta X$ 을 반쪽일이라 하고, 복합계 내에 강성이 항상 0인 거대계가 있다고 가상하면, 잠재일은 내부에너지, Φ_{00} 가 되어, 잠재일 보존식은

$$\begin{aligned} & \delta W_{in} - \delta W_{out} + \delta W_{00,in} - \delta W_{00,out} \\ &= \sum \sum (Y_{ij} - Y_{ik}) \delta X_{ij,k} + \sum \sum Y_{ij} (\delta X_{ij,in} - \delta X_{ij,out}) \\ &= \sum \sum Y_{ij} dX_{ij} = d\Phi_{00} \end{aligned} \quad (11)$$

와 같이, 복합계에 대하여 반쪽일 투입과 유효일 투입의 합은 내부에너지 증가량이 된다. 여기서 반쪽일 중에는 열 모드의 반쪽일도 포함되며 이것은 섭씨온도와 같은 임의의 열역학적 온도를 엔트로피 이동량에 곱해 준 것으로 기준의 열과는 다르나 여전히 일종의 열이라 할 수 있다. 이 때 유의할 것은 열은 열 모드의 반쪽일로서 보존 성 이동량인 엔트로피에 그 지점의 온도를 곱해 준 것으로 온도단위에 따라 다른 값으로 산정된다. 따라서 열을 표시할 때에는 Q_T 와 같이 어떤 온도단위를 사용하고 있는지 표시해 주어야 한다. 또 엔트로피가 보존성을 가진 물리량으로 존

재성이 열보다 선행하므로 보다 근본적인 물리량이 되고, 열은 단순히 엔트로피에 온도를 곱해준 양으로서 정의된 물리량에 불과하다. 열을 다른 모드의 반쪽일과 구별하고, 열 모드를 제외한 다른 모든 모드의 반쪽일과 유효일을 합하여 일이라 부른다면 위의 식은

$$d\Phi_{00} = \delta W_{in} - \delta W_{out} + \delta Q_{T,in} - \delta Q_{T,out} \quad (12)$$

가 되어 기준의 에너지 보존식 모양이 된다. 그러나 이것은 열의 정의가 기준의 열과는 다르므로 기준의 에너지 보존식은 아니며, 가역과정에서만 성립하고, 역학적 에너지 보존식의 일반적 형태라 할 수 있다. 예를 들어 엔트로피만 출입하는 열적 단순계의 경우, 외부에서 엔트로피가 투입되면 계의 엔트로피와 온도는 증가하나 내부에너지는 온도가 양인 경우 증가하나 음인 경우에는 감소한다. 이것은 엑서지의 경우 열이 투입되면, 계의 엑서지는 계의 온도가 거대계의 온도보다 높으면 증가하나 낮으면 감소하는 이치와 동일하고, 잠재일이 항상 양의 값으로서 온도가 0인 계의 내부에너지는 온도의 종류에 관계없이 0이기 때문이다.

여기서 보는 것처럼, 하나의 현상을 엔트로피 이동 또는 엑서지일 또는 열이라는 여러 가지 이름 및 수치로 인식하고 있는데, 이것은 속도를 가진 질량이 이동하는 현상을 두고, 질량이동, 운동량 또는 운동 에너지 등의 여러 가지 물리량의 이동으로 인식할 수 있는 것과 같은 이치이다.

가역세계에서 엔트로피는 열 모드의 기소로서 엔트로피 보존식을 구성하고 다른 기소와 특별히 다른 점은 없으며, 과정의 방향이나 한계에 대한 열역학 제 2 법칙은 필요하지 않다.

3. 실제세계 열역학

3.1 실제세계

실제세계는 가역세계를 확장하여 비가역과정이 허용되는 집단으로서 가역세계를 포함한다. 따라서 실제세계에서는 가역세계에서의 모든 현상들이 여전히 존재하며, 실제세계의 서술에 필요한 물리량의 정의 및 측정방법 등은 가역세계에서 지정된 것을 그대로 사용하기로 한다. 즉, 실제세

계를 구성하는 기본요소로서의 단위계는 가역세계에서와 마찬가지로 단순계이며, 그 내부의 모든 현상은 여전히 가역적이다. 따라서 비가역 현상의 발생지점은 단순계 내부가 될 수 없으므로, 단순계와 단순계 사이의 공간 또는 단순계의 경계지점이 되어야 한다. 또한 실제세계에서의 물리량들 중 직접 측정이 가능한 것은 가역세계에서와 마찬가지로 유효일 뿐이다. 따라서 유효일을 제외한 모든 물리량은, 유효일의 측정에 의하여 간접적으로 산정하여야 하며, 이 때 측정과정은 실제세계에서의 현상이지만 모두 가역적이어야 한다.

따라서 실제세계가 가역세계와 다른 점은, 단위소계로서의 단순계들 사이의 상호작용이 가역적일 수 있지만 비가역적일 수도 있다는 사실로서, 실제세계 열역학의 초점은, 이 단순계들 사이의 비가역적 상호작용을 가역 상호작용과 연관하여 어떻게 서술하고 수식화 하느냐 하는 것이 된다.

3.2 비가역 과정 - 비가역 현상

가역과정에서의 유효일은 “상호작용과 상호작용 사이를 이어주는 보존성 이동량”이라고 정의하였으나 실제의 유효일은 다른 상호작용 속으로 흡수되지 않고 그 자체가 소멸될 수가 있다. 이 때 유효일은 흔적도 없이 사라지는 것은 아니며 특이하게도 열 모드의 이동량인 열 즉 엔트로피가 생겨난다. 이러한 현상을 유효일 소산현상 또는 엔트로피 생성현상이라 하며, 여기서 엔트로피가 생겨난다는 말은 생성된 엔트로피가 상태량이 아니라 이동량임을 의미한다. 물론 생성된 엔트로피가 계 내부로 가역적으로 투입되면 가역과정에서의 엔트로피 보존원리에 의하여 결과적으로 계의 상태량으로서의 엔트로피가 증가하게 된다. 유효일이 소멸하고 엔트로피가 생성한다는 것은 유효일이 엔트로피로 변하였다고 할 수 있는데, 이것은 유효일과 엔트로피가 서로 다른 차원의 물리량이라는 점에서 자연계의 물리현상 중에서도 특이한 경우이다. 유효일이 소멸될 수 있다는 사실은, 유효일이 반쪽일이나 엑서지일과 달라서, 보존성 물리량으로서 사라질 수 없는 기초와 무관한 양이기 때문에 가능하며, 이것은 유효일과 반쪽일의 중요한 차이점이다. 기존의 열역학에서 일이 열로 변하는 현상을 두고 에너지

소산이라는 표현이 사용되고 있으나 이때 생겨나는 열도 역시 에너지의 일종이므로 에너지 소산의 수학적 표현이 곤란하다.

유효일이 소산되어 생겨난 엔트로피는 다시 유효일로 되돌아 갈 수 없다. 따라서

$$W_d \geq 0 \quad (13)$$

$$S_g \geq 0 \quad (14)$$

와 같이 소멸된 유효일 및 생겨난 엔트로피는 항상 양의 값이 되며 이 사실이 곧 열역학 제 2 법칙의 기본 명제가 된다. 이와 같이 어떠한 현상을 통하여 생겨난 존재가 없어질 수 없다든지 사라진 존재가 다시 나타날 수 없어서 자체적으로 원래의 상태를 회복할 수 없는 현상을 비가역현상이라 한다. 외부와 상관없이 내부에서 비가역현상이 발생하려면 스스로 유효일을 발생할 수 있는 복합계여야 하며, 이 때 복합계는 비가역적 상태변화를 겪게 되는데 이것을 비가역과정이라 한다.

과정 중에 유효일이 엔트로피로 변하는 비가역현상이 조금이라도 개재되면 비가역과정이라 하는데, 자연계에 존재하는 실제의 모든 과정은 비가역과정이다. 그러나 위에서 보는 것처럼, 비가역과정이 진행되기 위하여서는 외부에서 유효일이 공급되든지 자체적으로 유효일이 생성되어야 하므로 비록 자체적인 비가역과정이라 하더라도 내적으로는 과도적으로 가역적인 유효일 발생과정을 포함하게 마련이다. 또한 단순계는 비가역현상의 결과 생겨난 엔트로피를 흡수하더라도 단순계 자체의 상태변화 과정은 여전히 가역적이다.

3.3 열역학 제 2 법칙 - 유효일 소산 원리

가역세계에서 정의한 온도, 엔트로피, 열 등을 이용하여 비가역 과정에서의 여러 가지 현상들을 정량적으로 표시해 보고 그 때의 계들의 거동을 살펴보자.

가장 먼저 고려하여야 하는 문제는, 유효일이 없어지고 그 대신 기소 중의 일종인 엔트로피가 생겨나는 비가역현상의 정량적 묘사이다. 이 때 소멸되는 유효일이 에너지의 단위이므로 생성되는 엔트로피도 에너지의 단위로 바꾸어 생성열로 취급하는 것이 편리하다. 따라서 소멸된 유효일

과 생성된 열 사이의 정량적 관계식을 구성하면, 절대온도가 아직 정의되지 않았으므로 예를 들어 섭씨 온도단위를 사용하면 다음과 된다.

$$W_d = (273.15/T_g + 1)Q_{Tg} \quad (15)$$

여기서 T_g 는 생성된 엔트로피의 온도로서 엔트로피의 생성지점이 단순계 외부이므로 계와 분리된 엔트로피의 온도를 어떻게 지정할 것인가 하는 문제가 발생하나 차후의 기회에 논의하기로 하자. 물론, 이 식은 기존의 소산과정에서의 열과 일의 등가식을 변형한 것에 불과하나, 논리상 아직 절대온도가 정의되지 않았으므로, 소멸된 유효일과 생성된 열을 측정하고 정량적 관계를 조사하여 얻은 경험식이다. 섭씨온도가 아닌 화씨온도 등 다른 열역학적 온도는 모두 상호 일차적인 관계에 있으므로 다른 온도 단위계에서의 서술은 크게 차이가 나지 않는다. 따라서 여기서는 섭씨온도를 사용하는 경우를 예로 들기로 한다. 위 식을 생성열 대신 생성 엔트로피로 표시하면 다음과 된다.

$$W_d = (273.15 + T_g)S_g \quad (16)$$

여기서 유의할 것은, 과정 중에 소멸되는 물리량은 미리 존재하고 있어야 하며, 과정을 통하여 생겨나는 물리량은 나중에 나타나게 되므로, 유효일 소멸이 엔트로피 생성보다 논리적으로 선행하게 된다. 따라서 유효일 소멸이 열역학 제 2법칙의 가장 근원적인 사항이 되고 엔트로피 생성은 결과적인 사항이 된다. 또한 유효일은 정량화 과정에서도 온도단위나 엔트로피의 산정보다 선행하므로 보다 기초가 되는 물리량이라 할 수 있다. 또한 소산되는 에너지가 곧 유효일이라는 점에서, 기존의 에너지 소산이라는 말은 사실은 유효에너지 소산이 되고, 유효에너지를 소산 가능한 에너지라고 정의할 수도 있을 것이다. 기존의 열역학에서 소산의 주체가 무엇인지 명확하게 정의하지 않은 상태에서 에너지소산이라는 말을 사용하고 있는 것은, 측정의 정의가 명확하게 설명되지 않은 상태에서 측정이라는 말을 사용하는 것과 동일선상의 상황일 것이다.

이제 열역학 제2법칙의 근본적인 표현이라 할 수 있는 ‘온도단위에 관계없이, 소산되는 유효일

또는 생성되는 엔트로피가 항상 양’이라는 식 (13), (14)와 열 및 엔트로피 생성량에 관한 식 (15), (16)으로부터 다음의 부등식이 성립한다.

$$\text{If } T_g \geq 0 \text{ or } T_g \leq -273.15, Q_g \geq 0 \quad (17a)$$

$$\text{If } 0 \geq T_g \geq -273.15, Q_g \leq 0 \quad (17b)$$

$$\text{If } T_g \geq -273.15, S_g \geq 0 \quad (17c)$$

$$\text{If } T_g \leq -273.15, S_g \leq 0 \quad (17d)$$

여기서 생성 엔트로피가 음이라는 것은 음의 엔트로피라는 물리량이 존재할 때 가능하다. 그러나 생성열은, 생성엔트로피가 양일지라도 온도 단위에 따라 음의 온도영역에서는 음의 값이 된다.

3.4 절대온도단위의 지정

하나의 온도단위를 결정할 때, 두 기준상태와 그 기준상태에서의 두 온도를 임의의 값으로 지정하고, 출입하는 유효일의 비로서 선형적으로 보간 또는 보외하였으며, 1기압 하에서의 물의 빙점과 비점을 0도와 100도로 지정하여 정의된 섭씨온도의 경우, 비가역 현상의 관계식이 식 (15)와 같이 나타났다. 이 식의 형태에 유의하여 물의 빙점과 비점을 273.15도와 373.15도로 지정하면, 새로운 온도 K 의 값을 섭씨온도 T 와

$$K = T + 273.15 \quad (18)$$

의 관계를 가지며, 이 온도단위를 사용하면 유효일 소멸량이 열 발생량과 양적으로 같아져서 비가역 현상에서의 에너지 소산식이 다음과 같이 간단히 표시된다.

$$W_d = K_g S_g = Q_{Kg} \quad (19)$$

이와 같이 소멸된 유효일과 생성된 열이 양적으로 같아지도록 정의된 열역학적 온도를 열역학적 절대온도 또는 단순히 절대온도라 하며,⁽¹⁰⁾ 여기에서와 같이 온도차가 섭씨온도의 온도차와 같아지도록 정의된 절대온도를 켈빈온도라 한다.

절대온도의 이러한 특성을 비가역 현상을 표현하는 수식을 간단하게 하여 취급하기 편리한 수식을 제공하지만, 다른 한편으로는, 비가역과정에서 에너지가 보존된다는 오해를 불러일으킬 소

지가 있다. 또, 비가역현상에서 에너지의 양이 변하지 않으므로 열역학 제 2 법칙의 서술을 에너지가 아닌 엔트로피의 양적 변화에 의존하게 하며, 에너지의 유용성에 관한 또 다른 논의를 필요로 하게 한다.

위의 생성열과 생성 엔트로피의 부등식은 절대온도를 이용하면,

$$\text{If } K_g/T_g \geq 0, Q_{Tg} \geq 0 \quad (20a)$$

$$\text{If } K_g/T_g \leq 0, Q_{Tg} \leq 0 \quad (20b)$$

$$\text{If } K_g \geq 0, S_g \geq 0 \quad (20c)$$

$$\text{If } K_g \leq 0, S_g \leq 0 \quad (20d)$$

로 정리되는데 비록 유효일 소산은 항상 양일지라도 생성열은 온도단위의 정의에 따라 어떤 온도구간에서는 음의 값이 될 수가 있고, 생성 엔트로피도 절대온도가 음이 되면 역시 음이 되어야 한다.

기존의 열역학에서는 에너지의 유용성 문제가 공학적인 측면에 한정된 것으로 인식되어 물리적 의미가 무시되고 유효일과 반쪽일을 구별하지 않고 있다. 그 결과 열역학 제 1법칙의 서술이 열역학적 과정을 피상적으로 묘사하게 되고, 열이라는 현상이 하나의 모드가 아닌 에너지 자체의 이동현상으로서 인식되며, 비가역과정에 대한 해석이 에너지 소산 보다 엔트로피 생성 중심으로서술되고 있으며, 열역학 이론 전개 시 일에 대한 설명을 부연하거나 사이클 과정을 예로 들어야 하는 등의 부자연스런 현상을 초래하고 있다.

3.5 에너지 보존법칙

하나의 단순계는 잠재일이 항상 0이며, 유효일을 흡수할 수 없다. 따라서 단순계에 투입된 잠재일은 전량 소산되어 엔트로피로 변한 다음 계내부로 투입된다. 따라서 절대온도단위를 사용하지 않는 경우 기존의 에너지 보존이 성립하지 않지만, 절대온도단위를 사용하면 투입된 유효일과 흡수된 열이 양적으로 같아져서 에너지 보존이 성립하는 것처럼 보이게 된다.

복합계의 경우 유효일과 기소가 동시에 투입 또는 방출될 수 있다. 이 경우, 출입하는 기소는 반쪽일로 간주될 수 있고, 출입하는 유효일은 일부 또는 전부가 소산되어 열로 변할 수 있다. 이 때 생성된 열은 절대온도단위를 사용하면 소멸된

유효일과 양적으로 같으므로 에너지가 보존되는 것처럼 보이게 되고 이것이 곧 기존의 열역학적 에너지 보존원리이다.

기존의 열역학 이론에서는, 처음부터 유효일의 소산과정에서 소산된 유효일과 그 결과로 발생되는 열이 양적으로 같다고 가정하고, 거꾸로 열과 내부에너지를 정의하여, 기존의 가역과정에서의 역학적 에너지 보존법칙을 확장한 것으로 이해하며 이를 열역학적 에너지 보존법칙이라 한다. 즉, 생성열과 소산된 유효일이 같다는 가정을 사용하면, 관계식의 표시가 처음부터 매우 간단한 형태로 정리되고 서술상의 표현도 가역과정에 대한 서술을 그대로 사용할 수 있는 편리한 점이 있다. 이러한 수학적 표현상의 단순성으로 인하여 비가역 과정에서의 에너지 보존은 하나의 특수한 경우의 표시결과가 아닌 완전한 법칙으로 인식되고 있으며, 그러한 등식으로서의 물리적 현상이 실제로는 발생할 수 없는 경우가 생기게 된다. 또한 절대온도를 도입한 후에야 엔트로피의 정의가 가능하므로 열역학의 이론이 논리적으로 복잡한 양상이 되고, 엔트로피의 존재와 특성이 이해하기 어렵게 된다.

4. 결 론

본 연구에서는 열역학적 현상의 관찰과 묘사에 있어서 일찍이 유래가 없는 자유로운 사고를 시도하였다. 즉, 대상계를 단순계의 집합이라고 가정하고, 자연현상을 단순계들 사이의 상호작용의 결과로 인식하며, 여러 가지 보존법칙들의 성립 근거로서 가역 상호작용마다 보존성 이동량이 존재한다는 일반원리를 제안하였다. 또한 단순계 사이의 상호작용과 유사하게, 상호작용 사이에도 상호작용 현상이 존재한다는 사실을 지적하였으며, 에너지 개념은 바로 이러한 상호작용 간의 상호작용 시 나타나는 보존성 이동량에서 시작된다. 이렇게 정의한 보존성 이동량으로서의 일을 유효일이라 하고, 기존의 일 개념에서 분리함으로서, 잠재일이라는 복합계 특유의 상태량의 존재를 밝히고, 액서지와 내부 에너지를 잠재일의 특수한 경우로서 설명하였다.

또한 유효일은 서로 다른 모드의 상호작용을 정량적으로 연결해 주는 역할을 하므로, 유효일을 측정함으로서 물리량들을 정량화할 수 있다는

측정에 대한 새로운 제안을 하였다.

가역과정은 실제과정의 극한적 상황으로서 실제로는 존재하지 않는 상황으로 생각하기 쉬운데, 실제세계는 가역세계를 바탕으로 비가역 현상이 추가로 허용되는 상황으로서 비가역 현상이 전혀 없는 순수한 가역과정이 실제로는 존재하지 아니할 뿐이다. 이와 같이 실제세계는 가역세계를 포함하므로, 가역세계에서 성립하는 측정방법, 단순계 가정 등이 실제세계에서도 당연히 유효하고, 엔트로피 보존과 유효에너지 보존 등 비가역 현상과 연관된 원리를 제외한 모든 보존법칙들이 실제세계에서도 여전히 성립한다.

단순계는 가역적 상태변화만이 가능하므로, 단순계 내부에서는 비가역 현상이 발생하지 않는다. 따라서 단순계 가정에 의하면 비가역현상을 단순계 외부로 분리하여 비가역과정을 정량적으로 이해하고 계산하기 위한 기초를 제공해 준다. 즉, 비가역 현상이란 유효일이 소멸되고 대신 엔트로피가 생겨나는 현상으로서, 소멸된 유효일과 생성된 엔트로피 사이의 정량적 관계가 비가역현상을 설명하는 기본식이 된다. 비가역 과정에 대한 에너지 관계식의 일반적 표현은 보존식과는 거리가 있다. 그러나 특수한 온도단위를 사용하면 관계식이 간단하게 표시되어 기존의 에너지 보존식의 형태가 되는데, 이러한 온도가 곧 절대온도이다. 따라서 비가역과정에서의 에너지 보존식은 처음부터 성립하는 일반적 법칙이 아니라 절대온도라는 특수한 온도단위의 도입에 의하여 성립하는, 하나의 서술 형태에 불과하다는 사실을 밝혔다.

후기

이 논문은 2001학년도 영남대학교 학술연구조성비에 의하여 작성 되었습니다.

참고문헌

- (1) Jung, P. S. and Ro, S. T., 1993, "Availability of Energy and Reconstruction of Thermodynamics(1): Thermodynamics of the Reversible World," *Transactions of the KSME(B)*, Vol. 17, No. 5, pp. 1227~1236.
- (2) Jung, P. S. and Kim S. Y., 1997, "Thermodynamics of a Composite System Composed of Two Simple Thermal Systems," *Transactions of the KSME(B)*, Vol. 21, No. 2, pp. 275~284.
- (3) Jung, P. S. and Cho, K. C., 1998, Thermodynamic Behavior of the Composite System Composed of Two Simple Ideal Gas Systems," *Transactions of the KSME(B)*, Vol. 22, No. 6, pp. 832~839.
- (4) Jung, P. S. and Ro, S. T., 1997, *Reformulation of Thermodynamic Principles On the basis of Available Energy*, Yeungnam University Press.
- (5) Fair, D., 1979, "Causation and the Flow of Energy," *Erkentinniss*, Vol. 14, pp. 219~250.
- (6) Aronson, J. L., 1985, "Conditions Versus Transference," *Syntheses*, Vol. 63, pp. 249~257.
- (7) Dowe, P., 2000, *Physical Causation*, Cambridge University Press.
- (8) Dowe, P., 1992, "Wesley Salmon's Process Theory of Causality and the Conserved Quantity Theory," *Philosophy of Science*, Vol. 59, pp. 195~216.
- (9) Dowe, P., 1995, "Causality and Conserved Quantities: A Reply to Salmon," *Philosophy of Science*, Vol. 62, pp. 321~333.
- (10) Tisza, L., 1966, *Generalized Thermodynamics*, MIT Press, pp. 75~76.