

10. 기체와 증기의 성질

10.1 머리말

가스와 증기는 공통적으로 기체상태의 물질이다.

true gas : 임계점(critical point) 이상의 온도에 있음을 말함

- 가스
 - 이상기체방정식을 적용하기 용이함
- 증기
 - 액체가 완전히 제거되지 않은 기체상태
 - 이슬점(dew point) 근처에서 확산된 분자로서 존재
 - 물질표면에서 흡착되거나 비교적 쉽게 응축될 수 있다.
 - 이상기체방정식으로부터 벗어남
 - 상압에서 가스의 boiling point는 상당히 낮다.(산소-197°C, 질소-237°C??) 그러나 증기의 boiling point는 상온과 유사하거나 높다 (***)

참고>

- 임계점= 압력에 관계없이 물질의 액체상태가 더 이상 존재하지 않게 되는 온도
예: CO₂의 임계온도는 31°C이다. 대기압에서는 -78°C 이하에서 고체로 존재한다.
- 이슬점 =대기압조건에서 순수한 증기가 응축될 수 있는 온도

※ 이상기체의 정의

- sphericity, non-interacting, point mass를 갖는 분자
 - 근본적인 차이점은 가스와 증기에 대한 제어기법이 차이가 나기 때문

10.2 증기압 (vapor pressure)

1) 증기압 정의

: 순수한 증기가 순수한 액체의 평형면과 화학평형을 유지하며 갖는 압력

- 액체의 증기압이라고 정의하며 휘발성을 가늠하는 척도가 된다.

2) 증기압과 온도의 관계식

증기압은 온도가 상승함에 따라 빠르게 증가한다.

증기압과 온도와의 관계를 나타내는 경험식 (Antoine equation)

$$\log P_{vi} = A_i + \frac{B_i}{C_i + T}$$

P_{vi} = 순수한 I성분의 증기압

T = 온도

A_i, B_i, C_i = 액체성분에 따라 변하는 상수값

3) 분압과 증기압의 차이점

시스템이 평형에 있다면 분압과 증기압은 동일하다. 그러나 시스템이 평형을 유지하지 못한다면 분압과 증기압은 전혀 상관이 없게 된다.

ex) 물이 끓는 경우 : 증기압과 대기압이 동일한 상태

즉 물은 상압의 경우 100°C에서 대기압과 동일한 증기압을 갖는다. 그러나 실제로 물통안의 압력은 대기압보다 큰 값을 갖는다. 그래서 결국 뚜껑이 열리는 사태가 발생...

즉 아래와 같은 식이 성립하게 된다.

$$\bar{P}_i = y_i P = P_{vi}$$

\bar{P}_i = i 성분의 분압

y_i = 기상내의 i성분의 몰분율

P_{vi} = i 성분의 증기압

P = total pressure

예제 10-1

1기압 160°F의 공기가 톨루엔 40000ppm을 포함하고 있다. 톨루엔 증기의 50%를 제거하기 위해 냉각할 때, 온도점은?

풀이>

증기압과 분압이 평형이 되는 성질을 이용하여 증기압을 낮추어 줌으로서 공기중의 톨루엔 분압도 낮아지게 되는 원리

증기압을 낮추기 위해 공기의 온도를 낮추면 공기 중의 톨루엔이 액상으로 응축되면서 공기로부터 제거된다. 공기 중 톨루엔 40000ppm의 분압은 0.588psi이므로 이 분압의 절반인 되는 증기압을 가져야만 새로 분압 즉 제거 후 공기중의 톨루엔 분압이 절반으로 줄어든다.

$$P_{vi} = P_{i,new} = (1-0.5)P_{i,old} = (1-0.5) \times 0.588\text{psi} = 0.294\text{psi}$$

0.29psi의 증기압을 가질 수 있는 온도는 부록 B 그림 B.1로부터 찾아볼 때 55°F이다.

그러므로 계의 온도를 최소 55°F까지 낮추어야 한다.

4) 다중성분 비이상 액체와 증기의 혼합물에 대한 일반식

어떤 성분 i 가 기상과 액상에 모두 존재한다면 아래와 같은 방정식에 의하여 그 관계가 결정되어질 수 있다. (Smith & Van Ness, 1975)

$$\phi_i y_i P = \gamma_i x_i P_{vi}$$

ϕ_i = i 성분의 기상에서의 activity coefficient (or fugacity coefficient)

y_i = 기상내의 i 성분의 몰분율

P = total pressure

γ_i = i 성분의 액상에서의 activity coefficient

x_i = 액상에서의 i 성분의 몰분율

참고> 이상용액에서는 액상의 activity coefficient는 1.0 이며, 이상기체에서는 기상에서도 fugacity coefficient 는 1.0 이다.

5) 기체 중 VOC의 상대적 비율예측

기체 중 VOC의 상대적 비율은 공기와 접한 액체용매의 혼합물, 공기의 유속 및 공기 중 VOC의 분자확산도 등의 함수이다.

Bishop 등이 1982년 어떤 기체상에 휘발성유기화합물의 농도가 얼마인지를 예측하기 위한 컴퓨터 모델을 개발함. 모델의 기본방정식은 다음과 같다.

$$R_{ij} = y_i / y_j = \frac{\gamma_i x_i P_{vi}}{\gamma_j x_j P_{vj}} \left[\frac{D_i}{D_j} \right]^k$$

R_{ij} = 증기비

D_i = 공기중 성분 i 의 분자확산도

k = 유체흐름과 관련된 실험상수 (대개의 경우 약 0.5)

10.3 확산도 (Diffusivity)

- 확산 : 농도차에 의한 물질의 이동
- Fick의 제1법칙(확산법칙)

$$\frac{M}{A} = -D \frac{dC}{dx}$$

M = 질량 전달속도(transfer rate), mol/s

A = 확산방향과 수직인 면적, cm^2

D = 확산도, cm^2/s

dC/dx = 농도구배 mol/($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}$)

농도는 거리가 증가함에 따라 감소하게 되므로 확산계수 D 값의 앞에 - 부호를 넣어 준다.

- 확산도
 - 농도구배(concentration gradients)와 물질의 유동속도사이의 비례상수
 - 특정물질의 확산도 D 값은 물질 자체의 특성과 매질의 특성에 의하여 결정된다.
 - ex) 암모니아 가스가 산소가스사이를 이동할 때와 이산화탄소가스 사이를 이동할 때는 확산계수가 변화한다.
 - 확산계수 D 값의 의미는 대기오염제어공정의 해석에 있어서 매우 중요한 의미를 갖는다. 흡수, 흡착, 촉매연소 및 화학적 반응과 관련된 흡수과정에서 기체가 공정의 일부로서 고체나 액체를 통과할 때 boundary layer를 거쳐야 하기 때문이다.

오염물이 한 상(phase)에서 다른 상으로 이동할 수 있는 유일한 방법은 접촉면 주위의 층류막을 통과하는 분자확산과정 뿐이다. 그러므로 확산은 오염물제거과정에서 속도제한(rate limiting) 단계이다. (13장에서 확산을 상세히 다룸)

10.4 기-액, 기-고 평형

10.4.1 용해도(solubility)

1) 용어의 이해

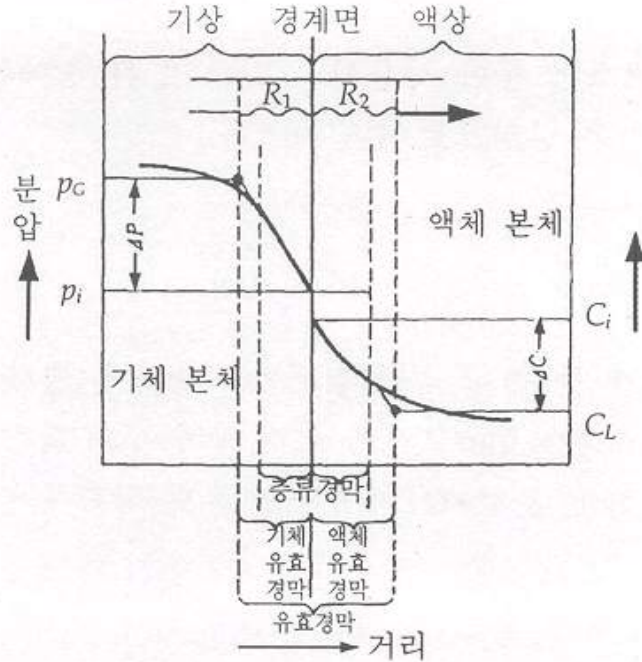
- 용해도(solubility)
용질이 용매에 용해되는 정도 (ex: 물 100g에 녹은 용질의 g수)
- 흡수 (absorption)
기체가 용매에 용해되는 현상을 흡수라고 하는데, 이때 용매를 특별히 흡수액(solvent, absorbent)이라고 한다. 즉, 용해성의 기체를 적당한 흡수액과 접촉시켜 용해 되도록 하는 현상을 흡수라고 한다.

2) 경막이론 (자세한 것은 13장에서 다룸)

Lewis-Whitman의 이중 경막설(double film theory)

두 상(phase)이 접할 때 두상이 접한 경계면의 양측에 경막이 존재한다는 가정 따라서 기상의 가스성분이 액상으로 용해될 때나 액상의 성분이 기상으로 stripping 될 때는 기-액 경계면의 얇은 경막을 통과하여 분자가 움직인다(확산된다)는 가설.

이때, 확산을 일으키는 추진력은 두상에서의 확산물질의 농도차 또는 분압차이며, 온도 압력에서 평형상태가 되면 물질의 이동은 정지한다.



액상으로 가스가 흡수되는 것은 기-액 두상 각각의 본체에서는 확산물질의 농도(분압)기울기가 거의 없으나, 기-액의 각 경막 내에서는 농도기울기가 있으며 두 상의 경계면에서는 평형을 이루려고 하기 때문이다.

3) Henry의 법칙

- 일반적으로 압력이 높지 않은 범위에서 일정온도 범위에서 묽은 용액에 대한 기체의 용해도는 용액 위에 있는 가스상에 존재하는 기체의 분압에 비례 한다. 그러므로 기체 상에서의 가스물질의 분압과 묽은 용액에서 가스물질농도는 선형관계에 있다.
- 대부분의 대기오염 방지시설이 대기압 하 또는 대기압 근처에서 비교적 묽은 용액을 대상으로 가동되기 때문에 Henry 법칙이 유용하게 적용될 수 있다.

참고> 경막이론으로 Henry법칙이 적용되는 조건

기-액 경계면(interface)에서의 저항이 없고 순간적으로 평형이 성립된다면 계면에 있어서 확산가스의 분압 $p_i(\text{atm})$ 와 확산가스의 농도 $C_i(\text{kmol/m}^3)$ 간에는 Henry 법칙이 성립된다.

• Henry's Law

$$\bar{P}_i = H_i x_i$$

$\bar{P}_i = i$ 성분의 분압 (atm)

x_i = 액상에서의 i 성분의 몰분율 (kmol/m³)

H_i = 물질 i 에 대한 Henry 상수 (m³·atm/kmol)

- 모든 Henry 상수는 단위가 있다.
- Henry 상수는 온도에 따라 변한다.
- 기체의 용해도가 적을수록 Henry 상수 값은 커진다.
- 기체의 용해도가 클수록(x_i 가 증가할수록) 이 관계식이 비선형관계가 되어 상관관계가 뚜렷하지 않다.

예제 10-2

(a) 공기가 CO를 함유한 물과 접촉하고 있다. 20°C 물속에서 CO의 몰분율이 1.0×10^{-6} 일 때, 대기중 CO의 평형분압을 계산하라.

(b) 물이 H₂S분압 0.5atm을 포함하고, 온도가 20°C인 공기와 접촉하고 있다. 물속의 H₂S의 몰분율을 계산하여라

풀이>

(a) $P_{CO} = H_{CO} X_{CO}$

H_{CO} 를 부록 B의 표 B.3을 통해 찾으면, 5.36×10^4 atm/mol fraction (교재 부록 오자)

$$P_{CO} = 5.36 \times 10^4 (\text{atm/mol fraction}) \times (1.0 \times 10^{-6} \text{ mol fraction}) = 0.0536 \text{ atm}$$

(b) 20°C에서 H₂S의 Henry 상수 = 483 atm/mol fraction

$$X_s = P_s / H_s = \frac{0.5 \text{ atm}}{483 \text{ atm/mol fraction}} = 1.04 \times 10^{-4} \text{ mole fraction}$$

자체 확인 문제 10.1>

어떤 유해가스와 물이 일정온도에서 평형상태에 있다. 유해가스의 분압이 기상에서 56mmHg일 때, Henry 상수가 0.02 m³·atm/kmol이면, 수중 유해가스농도(kmol/m³)는? (단 전압은 1atm이다.)

해설> 1atm = 760mmHg이므로 56mmHg를 atm단위로 전환하면,

$$1\text{atm} : 760\text{mmHg} = x \text{ atm} : 56\text{mmHg},$$

$$x \text{ atm} = 56 / 760 = 0.073684 \text{ atm}$$

$$P = HX \Rightarrow X = P/H$$

$$C = 0.073684 \text{ atm} / 0.02\text{m}^3\text{atm/kmol} = 3.6842(\text{kmol/m}^3)$$

자체 확인 문제 10.2>

acetylene(C_2H_2) 기체는 1atm에서 1L의 acetone에 27g이 녹는다. 만약 acetylene의 분압을 12atm으로 올린다면 이때 용해도 mol/l는 얼마가 되겠는가?

풀이>

$$P_1 = H_1 X_1 \text{ (1atm에서)}, \quad P_2 = H_2 X_2 \text{ (12atm에서)}$$

같은 온도조건에서 같은 물질에 대한 Henry 상수는 변함이 없다 그러므로 $H_1 = H_2$

$$\frac{X_2}{X_1} = \frac{H \cdot P_2}{H \cdot P_1} = \frac{P_2}{P_1}$$

$$X_2 = X_1 \times \frac{P_2}{P_1} = \frac{27\text{g}}{\ell} \left| \frac{12\text{atm}}{1\text{atm}} \right| \frac{1\text{mol}}{26\text{g}} = 12.46\text{mol}/\ell$$

10.4.2 흡착(adsorption)--12장에서 자세히..

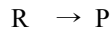
- 고체와 기체의 경계면에서 일어나는 고체표면과 기체성분 간의 화학평형 (기-액간의 용해도 평형과 매우 유사하지만, 1차 선형관계가 아님)
- 오염증기를 함유한 공기가 고체상의 물질과 물질과 충분한 시간동안 접촉하여 평형을 유지하였을 때, 일부 증기분자는 고체로 향하고 고체표면에 부착된다.
- 고체표면에서의 증기분자의 물질상태는 액체와 증기의 중간상태 일 수 있다.
- 고체에 흡착된 양은 증기의 종류, 증기의 분압, 흡착고체의 종류, 흡착표면적 및 온도에 따라 달라진다.
- 오염물질을 고체의 흡착제에 흡착시켜 유해가스를 처리하는 방식으로 유해가스를 회수해야 할 필요가 있을 때 특히 더 유용하다.

10.5 화학반응 (Chemical Reaction)

10.5.1 속도론 (Kinetics)

얼마의 시간동안 화학반응이 어느 정도 진행되는지를 예측하고자 수행하는 연구

1) 생성과 소멸 그리고 반응속도



반응속도란 단위시간당 농도변화율을 가리킨다. 그러므로 생성물에 대해서는 생성속도를 반응물에 대해서는 소멸속도를 의미하게 된다.

생성물에 대한 반응속도는 (+)를, 반응물에 대해서는 (-)를 붙여 표현하기 때문에 반응속도는 항상 (+)가 된다.

$$\text{반응속도} = r_p = -r_R$$

r_p = 생성물 P의 생성속도 the rate of formation of species P per unit volume

$-r_p$ = 반응물 R의 소멸속도 f species P per unit volume

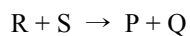
2) 전환율

초기반응물의 mole 중에서 생성물로 전환된 비율

$$X_p = (N_{p0} - N_p) / N_{p0}$$

3) Power Law Model

반응속도는 반응물의 농도(충돌빈도)와 온도(충돌에너지)에 비례한다.



$$r_p = k C_R^x C_S^y$$

k = 반응속도 상수 (온도의 함수)

C_R^x, C_S^y = 반응물 농도

x, y = 반응차수

반응물 R에 대하여 x의 반응차수를 갖으며, 반응물 B에 대해서는 y의 반응차수를 갖으며, 총괄반응에 대해서는 x+y의 반응차수를 갖는다. 이때 반응차수에 대한 결정은 실험적으로 수행한다.

4) Arrhenius Equation:

$$k = A e^{-E/RT}$$

E = activation energy (cal/mol)

R = gas constant

T = temperature (K)

A = frequency factor

Ea와 A 구하는 법

- 직선그래프로부터 구하기

양변에 자연대수를 취하여 직선식의 형태로서 전환하면,

$$\begin{array}{ccccccc} \ln k & = & \ln A & + & \left[-\frac{E_a}{R} \right] \frac{1}{T} \\ \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & \swarrow \\ \nu & = & b & + & m & x \end{array}$$

실험에 의하여 반응차수를 구하고 $\ln k$ 와 $1/T$ 에 대하여 직선그래프를 그리면 기울기로부터 Ea 값을 절편으로부터 A 값을 구할 수 있다.

<참고>

$$\begin{aligned} R &= 0.082\text{L} \cdot \text{atm}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \\ &= 8.314\text{kPa} \cdot \text{dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{K}) \\ &= 8.314\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \\ &= 1.9872\text{cal}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \end{aligned}$$

- 다른 온도에서의 k값을 비교하여 구하기

$$\ln k_2 = \ln A - (E_a/RT_2)$$

$$\ln k_1 = \ln A - (E_a/RT_1)$$

$$\ln k_2 - \ln k_1 = -\frac{E_a}{RT_2} + \frac{E_a}{RT_1}$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

예제 10-3

1차 반응 $R \rightarrow P$ 에서, 속도 상수는 700K에서 $k = 10.0s^{-1}$ 이고, 670K에서 $k = 5.00s^{-1}$ 이다. A, E의 값을 계산하여라.

풀이> ① Ea 구하기

$T_1 = 700K, T_2 = 670K$ 라고 하면,

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

$$\ln \frac{5}{10} = \frac{E_a}{1.9872 \text{ cal}/(\text{K} \cdot \text{mol})} \left[\frac{1}{700\text{K}} - \frac{1}{670\text{K}} \right]$$

$$E_a = \ln 0.5 \times 1.9872 \text{ cal}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \times \frac{1}{(1/700 - 1/670)\text{K}} = 2.1534 \times 10^4 \text{ (cal/mol)}$$

② A 구하기

700K일때의 속도상수와 활성화에너지를 대입하면,

$$A = \frac{k}{e^{-E/RT}} = \frac{10s^{-1}}{e^{-21534/(1.9872 \cdot 700)}} = 5.28 \times 10^7 s^{-1}$$

5) 이상반응기 설계 및 해석

(가) 이상반응기

유체의 흐름을 해석하기 용이한 2가지의 극단적인 경우로 정의하고 온도나 압력분포를 포함한 반응기 주변의 상황을 이상적으로 가정한 반응기

실제의 반응기는 이러한 이상반응기의 중간에 위치하므로 이론을 통하여 상한치와 하한치의 범위를 알 수 있다.

(나) 이상적인 유체의 종류

- Mixed Flow

유체의 흐름내의 혼합이 완벽하게 일어난다고 가정 (유속이 느리고 관경이 넓으며 난류성향이 강한 경우와 유사)

- Plug Flow

유체의 흐름방향으로의 혼합이 전혀 없으며 축 방향으로의 혼합은 완벽하게 이루어진다고 가정 (유속이 빠르고 관경이 좁은 경우 모사가 가능)

(다) 연속교반로(Continuous stirred tank reactor, CSTR)

- 반응물이 연속적으로 유입되며 내용물은 빠르게 혼합된다.
- 모든 물질의 농도는 잔 반응조에서 균일하며 유출농도와 같다.
- 이때 반응기 부피 V 는 실제로 반응물이 차지하는 용적이고 시간과 위치에 따른 농도변화가 없다는 것이 전제되어야 함.
- CSTR 물질수지식

일정부피(V)에서 성분 i 에 대한 정상상태(축적속도=0)인 조건에서,

$$0 = Q_{in}C_{i,in} - Q_{out}C_{i,out} + r_iV$$

Q = 부피속도, L/sec

V = 반응기의 체적, L

r = 반응속도

C = 농도

(라) 플러그 흐름 반응기(plug flow reactor, PFR)

관을 통한 1차원적인 물질 흐름을 표시

속도는 관 속의 모든 수직방향에서 일정하고 축방향에서의 분산은 무시된다.

$$0 = Q_V C_{i,V} - Q_{V+\Delta V} C_{i,V+\Delta V} + r_i \Delta V$$

만약 유속이 일정하고 r_i 가 위치함수가 아니라면

$$\frac{dC_i}{r_i} = \frac{1}{Q} dV$$

예제 4

R→P인 1차반응이 640K 등온조건에서 일어나고 부피가 100L/s로 일정할 때, R에서 P로 99% 전환되기 위해 필요한 각 반응조의 체적을 CSTR과 PFR에서 각각 계산하여라
> 풀이>

(a) 640K조건에서 반응상수k 구하기

$$k = Ae^{-E/RT}$$

예제 3에서 $E_a = 2.1534 \times 10^4$ (cal/mol), $A = 5.28 \times 10^7 s^{-1}$

그러므로, $k_{640K} = 5.28 \times 10^7 s^{-1} \exp[-(21534 \text{ cal/mol} / 1.9872 \text{ cal/(K} \cdot \text{mol)}) \times 640K] = 2.34 s^{-1}$

(b) CSTR의 부피

$$-r_i V = Q_{in} C_{i,in} - Q_{out} C_{i,out}$$

부피속도가 일정하므로 $Q_{in} = Q_{out} = Q$

R이 99% P로 전환되므로 $C_{R,out} = 1\% C_{R,in} = 0.01 C_{R,in}$

$r_i = r_R = -k C_{R,out}$ (* CSTR에서 반응조 내의 물질농도는 유출농도와 같으므로)

$$\begin{aligned} V &= \frac{Q(C_{R,in} - C_{R,out})}{-r_R} = \frac{QC_{R,in}(1 - C_{R,out}/C_{R,in})}{kC_{R,out}} \\ &= \frac{100C_{R,in}(1 - 0.01)}{k(0.01C_{R,in})} = \frac{9900}{k} = \frac{9900}{2.34s^{-1}} = 4230L \end{aligned}$$

(c) PFR에서

$$\frac{dC_i}{r_i} = \frac{1}{Q} dV$$

$$\begin{aligned} \int_{C_{R,in}}^{C_{R,out}} \frac{dC_R}{-kC_R} &= \frac{1}{Q} \int_0^V dV \\ -\frac{1}{k} \int_{C_{R,in}}^{C_{R,out}} \frac{1}{C_R} dC_R &= \frac{V}{Q} \\ -\frac{1}{k} (\ln C_{R,out} - \ln C_{R,in}) &= -\frac{1}{k} \ln \frac{C_{R,out}}{C_{R,in}} = \frac{1}{Q} (V - 0) \\ -\frac{1}{k} \ln \frac{0.01C_{R,in}}{C_{R,in}} &= -\frac{1}{k} \ln 0.01 = \frac{V}{100} \end{aligned}$$

그러므로,

$$V = -\frac{100L/s}{2.45s^{-1}} \ln 0.01 = 196.8L$$

***고찰**

- PFR이 더 적은 부피를 필요로 하는데도 불구하고 왜 PFR을 쓰지 CSTR을 사용할까?

Ans: 온도를 유지하기가 PFR의 경우는 매우 어렵다.

다성분계 반응에 있어서 반응물끼리의 혼합이 무지 어렵다.

<참고> 1차반응 : $R \rightarrow P$

$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = -kC_R$$

$$\int_{C_{Rin}}^{C_{Rout}} \frac{1}{C_R} dC_R = -kdt$$

$$\ln C_{Rout} - \ln C_{Rin} = -kdt$$

$$\ln \frac{C_{Rout}}{C_{Rin}} = -kdt$$

$$\frac{C_{Rout}}{C_{Rin}} = e^{-kt}$$

<참고> 2차반응 : R → 2P

$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = -kC_R^2$$

$$\int \frac{1}{C_R^2} dC = -kdt$$

$$-\frac{1}{CR_t} - \left(-\frac{1}{CR_0} \right) = -kt$$

$$\frac{1}{CR_t} - \frac{1}{CR_0} = kt$$

10.5.2 Thermodynamics (반응열역학)

1) 반응열

- 반응열(q)

주어진 온도에서 반응열이란 반응이 끝났을 때 계가 주어진 온도로 돌아가는데 필요한 q(열)값

- 엔탈피(H)

$$H = U + PV$$

내부에너지(U) = 계를 구성하는 입자들의 운동에너지와 위치에너지의 합
엔탈피(H)와 반응열(qp)의 관계: $\Delta H = qp$

- 발열량

기준온도(25°C)와 일정압력 또는 일정체적 하에서 단위질량의 연료가 완전연소 할 때 반응열의 크기(열량)를 연료의 연소열(heat of combustion) 또는 발열량(heating value, calorific value, specific energy) 이라고 한다. 즉, 1kg의 연료가 연소할 때 1kg의 물의 온도를 1°C 상승시킬 수 있는 열량을 방출한다면 이 연료의 발열량은 1kcal/kg이 된다. 연소반응 시 외부로의 열손실이 없는 어떠한 닫힌 계에서, 연료가 연소할 때 방출하는 발열량은 완전연소 생성물이 반응전의 온도로 냉각될 때 방출하는 열량과 같다. 그러므로 보통 0°C를 반응 전 반응물의 온도로 기준하여 연소생성물이 0°C까지 냉각될 때 방출되는 열량으로 표현한다.

- 잠열(latent heat)

일정한 온도의 액체상(liquid phase)물질이 같은 온도의 기체상(gas phase)으로 전환될 때 필요한 에너지에 해당하는 열을 잠열이라하는데, 수증기 형태의 물이 액체상으로 전환된다면 그 만큼의 상변화 에너지가 열로서 방출되게 된다. 0°C에서의 물의 잠열은 약 597.3kcal/kg 정도 이므로 보통 물의 잠열을 600kcal/kg로 계산한다.

- 고위발열량(higher heating value)

수소나 수증기를 포함하는 연료가 완전연소 될 때 발생되어지는 생성가스의 수증기가 물로 응축할 때 요구되는 잠열을 포함하는 발열량으로 총발열량이라고도 한다.

- 저위 발열량(lower heating value)

실제로 연료를 연소시켜 발열량을 이용하는 경우에는 일반적으로 연소실내에서 수증기는 응축되지 않고 수증기 상태로서 배기가스 중에 포함되어 외부로 나오므로 수증기가 물로 상(phase)변화하는데 소모되는 열량 즉 잠열이 포함되어지지 않게 된다. 이 실제 배출되는 가스의 발열량이라는 점에서 진 발열량(net calorific value)이라고 하며, 고위발열량보다 수증기의 잠열만큼 적다는 뜻에서 저위발열량이라고 한다.

저위발열량 = 고위발열량 - 수분의 잠열

2) 화학평형

평형상수(Kc)의 정의

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

기상반응에 대한 평형상수(Kp)를 분압으로 표시할 때

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

K_p와 K_c의 관계

$$PV = nRT, \quad P = (n/V) RT = [M]RT$$

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = \frac{\{[C]RT\}^c \{[D]RT\}^d}{\{[A]RT\}^a \{[B]RT\}^b} = \frac{[C] [D] \cdot RT^{(c+d)}}{[A] [B] \cdot RT^{(a+b)}} = K_c RT^{(c+d)-(a+b)}$$

$$\text{즉, } K_p = K_c (RT)^{(nR - nP)} = K_c (RT)^{\Delta n}$$