

제 2 장 에너지관련 기초이론

1. 열역학 제 1 법칙의 수식적 표현

계가 외계에서 열량 Q 를 흡수한 결과 계의 전체 에너지가 ΔE 만큼 증가하고, 동시에 외부에 대하여 W 만큼 일을 하였다면, 제 1 법칙의 표현은 다음과 같다.

$$Q - W = \Delta E$$

계의 전체에너지는 운동에너지 E_k , 위치에너지 E_p , 내부에너지 U , 이 밖에도 전기적 에너지, 표면에너지 등이 포함되지만 열역학적으로 중요한 항은 앞의 세가지이며, 내부에너지 이외에 계의 에너지 변화가 일어나지 않을 때에는 다음과 같다.

$$Q - W = \Delta U$$

$$dU = dQ - dW$$

위의 두 식에서 제한은 내부에너지의 변화만이 일어나는 일정질량계에 적용되어야 한다는 것이다.

내부에너지 변화량 ΔU 는 계의 최초상태와 최종상태에만 관계되며, 그 경로에는 무관한 것으로 상태함수(state function) 또는 열역학적 특성값(thermodynamic characteristic value)라고 한다.

엔탈피 H 는 가장 광범위하게 사용되면 열역학적 함수의 하나로써 다음과 같이 정의된다.

$$H = U + PV$$

U 와 PV 는 에너지의 단위를 가지며 U , P , V 가 각각 상태함수 이므로, 이들로 구성된 H 도 또한 상태함수이다. 따라서 미분형으로 표시하면,

$$dH = dU + d(PV) \text{ 또는, } \Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

2. 정용비열과 정압비열

정용비열(C_V)와 정압비열(C_P)는 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V, \quad C_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P$$

정용과정에서 $dW = PdV = 0$, 즉 일은 하지 않으므로 제 1 법칙은

$$dU = dQ = C_V dT$$

그러므로 정용하에서 계가 흡수한 열량 Q_V 는 다음과 같다.

$$Q_V = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

정압과정에서 $dQ = C_P dT$, $dW = PdV$ 이므로 제 1 법칙은

$$dU = C_P dT - PdV, \text{ 또는 } dU + PdV = C_P dT = Q$$

엔탈피의 정의에서 $dH = dU + d(PV) = dU + VdP + PdV$ 이고 P 는 일정하므로

$$dH = dU + PdV$$

따라서,

$$dH = C_p dT = dQ$$

그러므로 정압하에서 계가 흡수한 열량 Q_P 는

$$Q_P = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

3. 이상기체

가장 일반적인 방법으로 압력, 부피 및 온도의 관계식을 간단히 하기 위하여 이상기체 (ideal gas)를 고려하여야 한다. 이상기체는 다음과 같은 조건을 만족하여야 한다.

첫째로, 기체분자 자신이 차지하는 부피는 기체전체의 부피에 비하여 대단히 적으므로 무시할 수 있다.

둘째로, 기체분자 사이에는 아무런 인력도 작용하지 않는다.

이 이상기체에 관한 법칙을 이상기체의 법칙(ideal gas law)이라고 한다. Boyle-Charles의 법칙을 정리하면 다음과 같다.

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} = \dots = \frac{PV}{T} = R \text{ (일정)}$$

따라서, 모든 기체의 일반적인 상태방정식은 1mol인 경우에 다음과 같이 표시된다. 즉,

$$PV = RT$$

동일한 조건하에서 n mol인 경우에 기체가 차지하는 분자부피는 1mol이 차지하는 분자부피의 n배가 될 것이다. 따라서 n mol인 경우에 상태방정식은 다음과 같다.

$$PV = nRT$$

여기서 n은 $\frac{W}{M}$ 에 관한 것이므로 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$PV = nRT = \frac{W}{M}RT$$

P : 압력, V : 기체 n mol의 부피, n : 기체의 mol수

R : 기체상수(단위에 따라서 그 값이 변함)

T : 절대온도($K = 273.15 + t^\circ C$)

M : 기체의 분자량, W : 존재하는 기체의 질량

위의 방정식을 이상기체의 상태방정식(equation of state of ideal gas) 또는 이상기체법 방정식(ideal gas law equation)이라고 한다. 특히 기체상수 R는 차원이 [에너지/(온도)(몰)]로 표시되며, 단위에 따라서 그 값이 달라진다.

4. 이상기체 혼합물

Dalton은 이상기체 혼합물의 전체압력은 각 기체가 단독으로 기체혼합물과 같은 온도에서 같은 부피(전체 용적)를 차지할 때 나타내는 압력 즉, 순성분압력(분압)의 합과 같다고 보고하였다. 이것을 분압의 법칙(the law of partial pressure)이라고 하였다. 이것을 식으로 표시하면 다음과 같다.

$$P = p_A + p_B + p_C + \dots$$

P : 혼합기체의 전압

p_A, p_B, p_C : 각 성분기체의 분압

이상기체의 법칙을 조합하면 다음과 같은 압력분율, 몰분율은 동일한 값을 갖는다는 Dalton의 부분압 법칙을 얻을 수 있다.

$$\frac{p_A}{P} = \frac{n_A}{n_T} = x_A$$

n_T : 전체의 mol 수, n_A : 성분 A의 mol 수, x_A : 성분 A의 몰분율

5. 열기관 (열역학 제2법칙)

열기관이란 순환과정으로 열에서 일을 생성하는 기계를 일컫는다. 실제 예로서 수증기 동력공장은 보일러-터어빈-응축기-펌프-보일러의 과정을 거쳐서 사이클이 완성된다. 보일러실에서는 연료를 연소시켜 Q_1 의 열을 흡수하여 고온 고압의 수증기로 전환시키고, 이 수증기는 터어빈을 작동시켜 에너지축 동력으로 전달시키고, 배출수증기는 응축기에서 낮은 열 Q_2 를 냉각수에 전달시키고 응축한다.

응축액은 펌프에 의해서 단열적으로 보일러에 수동되어 순환과정이 완성된다. 열기관의 효율은 다음과 같이 정의된다.

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

순환과정에서는 $\Delta U = 0$ 이므로

$$Q_1 - Q_2 = W$$

가역기관의 효율은 비가역기관의 효율보다 항상 크다. 여기서 가역과정이란 마찰이 없고, 평형에서 미분량 이상 벗어나지 않으며, 기력은 그 크기가 미분소이고, 계와 외계에 아무런 변화도 남기지 않고 과정을 역행시킬 수 있는 과정을 말한다. 따라서 가역과정이 한일은 최대로써 다음과 같다.

$$W = \int PdV$$

6. Carnot 사이클

이상적인 과정으로서 온도가 T_1 인 높은 열원과 온도가 T_2 인 낮은 열원 사이에 4단계로 이루어지는 가역사이클이다. 가역기관에 있어서 열을 일로 전환시키는 효율은 그 기관을 운전하는데 사용하는 매체에 무관하고, 오로지 두 열원에 대한 온도만의 함수이며, 그때의 효율

은 최대이다. 이 원리를 “Carnot의 원리”라고 한다. 이 때의 두 열원의 온도란 열역학적 온도를 말하며, 이상기체의 온도척도 T와 같다는 것이 증명된다.

7. 이상기체와 온도척도

이상기체를 가역순환 열기관 즉 Carnot 기관의 작동매체로써 사용하고 4과정의 일을 각각 W_1, W_2, W_3 및 W_4 라고 하면 전체과정의 실제일 (W_{net})은 다음과 같다.

$$W_{net} = W_1 + W_2 + W_3 + W_4$$

열역학 제 1법칙에서 제 1과정 및 제 3과정은 등온과정이므로

$$W_1 = RT_1 \ln \frac{P_a}{P_b}$$

$$W_3 = RT_2 \ln \frac{P_c}{P_d}$$

$$Q_1 = W_1$$

한편 제 2과정 및 제 4과정은 단열과정이므로

$$W_2 = -\Delta U_2 = -\int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

$$W_4 = -\Delta U_4 = -\int_{T_2}^{T_1} C_v dT$$

열기관의 효율 $\eta = \frac{W}{Q_1}$ 에서

$$\eta = W_{net} / Q_1 = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{RT_1 \ln \frac{P_a}{P_b} + RT_2 \ln \frac{P_c}{P_d}}{RT_1 \ln \frac{P_a}{P_b}}$$

그리고 단열과정에서 $\frac{P_a}{P_b} = \frac{P_d}{P_c}$ 이므로

$$\eta = \frac{RT_1 \ln \frac{P_a}{P_b} - RT_2 \ln \frac{P_d}{P_c}}{RT_1 \ln \frac{P_a}{P_b}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

$$\text{즉, } \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \text{ 또는 } \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

이상기체의 온도척도와 열역학적 온도척도가 같다는 결과이다.

모든 열기관은 실제로 주변에 얼마만큼의 열을 버려야 하므로 $\frac{T_2}{T_1}$ 값은 0이 될 수 없다. 따라서 100% 효율의 열기관은 만들 수 없다.

8. 엔트로피

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

위의 식에서 계로 흡수된 열량을 (+), 계로부터 나가는 열량을 (-)로 하면

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

순환가역과정에서 $\frac{Q}{T}$ 로 주어진 항의 합계는 0이다. 따라서 열량 Q 는 과정의 경로에 관계가 있으나, $\frac{Q}{T}$ 항은 경로에 관계가 없는 물성상수 또는 상태함수이다. 이것은 가역순환 과정인 Carnot 사이클에 대해서만이 정확히 성립하지만 일반적인 가역순환 열기관에 대해서도 임의의 사이클을 미분소의 단역곡선으로 나누어 각 요소가 등온으로 볼 수 있도록 하면 이 과정은 많은 Carnot 사이클의 연속이 된다.

$$\frac{dQ_1}{dT} + \frac{dQ_2}{T_2} + \dots = 0$$

즉,

$$\oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0$$

이것은 모든 과정이 가역일 때 한해서만 성립한다는 것은 주의하여야 한다.

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}, \quad \Delta S = \int \frac{dQ_{rev}}{T}$$

위의 식에서 알 수 있는 것처럼 엔트로피는 상태함수이지만 그 변화량은 가역과정에서 $\int \frac{dQ}{T}$ 와 같다. 그러나 비가역과정일 때는 그 효율이 가역과정일 때의 효율보다도 작다.

즉, $\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ 또는 $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0$ 이다. 따라서

$$\oint \frac{dQ_{irrev}}{T} < 0$$

위 식은 Clausius 부등식으로서 가역순환과정에서 작업물질의 엔트로피 변화는 0이고, 비가역 순환과정에서의 엔트로피 변화는 0보다 작다는 것을 의미한다.

9. 엔트로피 변화

가. 등온과정

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad \text{에서 } T \text{가 일정하므로 } \Delta S = \frac{Q}{T}$$

나. 단열과정

$$dQ = 0 \text{이므로 } \Delta S = 0$$

등엔트로피 과정은 $S_1 = S_2$

다. 이상기체의 엔트로피 변화

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{C_v dT + PdV}{T}$$

$$\text{또는 } TdS = C_v dT + PdV$$

이상기체 1mol에 대하여 $PV = RT$ 이므로

$$dS = \frac{C_v dT}{T} + \frac{RdV}{V}$$

$$\int dS = \int \frac{C_v dT}{T} + \int \frac{R}{V} dV$$

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

그리고 $TdS = dH - VdP$ 에서

$$dS = \frac{dH}{T} - V \frac{dP}{T} = \frac{C_p dT}{T} - R \frac{dP}{P}$$

$$\therefore \Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

라. 이상기체의 혼합

같은 온도, 같은 압력에 있는 A 및 B 두 종류의 기체 n_A 및 n_B mol을 일정 온도에서 혼합하였을 경우 엔트로피 변화는 다음과 같다.

$$\Delta S_M = \Delta S_A + \Delta S_B$$

$$\Delta S_A = n_A R \ln \frac{V_M}{V_A} = n_A R \ln \frac{n_A + n_B}{n_A} = -n_A R \ln y_A$$

$$\Delta S_B = n_B R \ln \frac{V_M}{V_B} = n_B R \ln \frac{n_A + n_B}{n_B} = -n_B R \ln y_B$$

그런데 혼합기체 1mol당 엔트로피 변화를 ΔS_M 이라고 하면

$$\Delta S_M = \frac{\Delta S_M}{n_A + n_B} = \frac{-(n_A R \ln y_A + n_B R \ln y_B)}{n_A + n_B} = -(y_A R \ln y_A + y_B R \ln y_B)$$