

참고: 열역학의 범위

* 열역학(thermodynamics)의 정의

- 열역학은 물질이 지닌 열 에너지와 역학적 에너지에 관한 학문
- 열역학은 원자들의 운동과 그에 따른 화학 반응을 다루고 있음
- 열역학에서는 자연계를 측정 가능한 양인 부피, 압력, 온도, 화학 성분 등을 통해 설명함
- 열역학에서 물질을 연속적인 것으로 간주하므로 통계 역학과 반대임
- 통계 역학(statistical mechanics)에서는 물질을 움직이는 입자의 집합으로 간주함

제 2장 제1법칙과 기타의 기본 개념들

2.1 Joule의 실험

* 일과 열의 관계 (역사적 흐름)

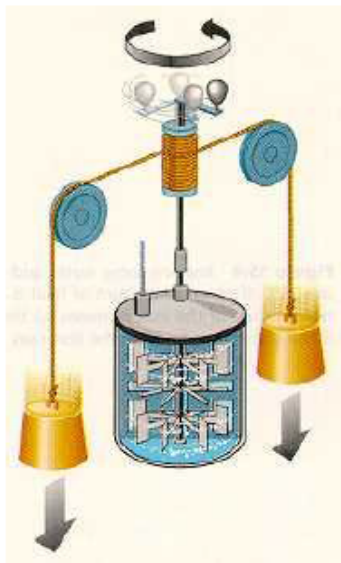
- Benjamin Thompson (1753-1814): 군수 공장에서 대포의 구멍을 깎을 때 발생하는 열은 역학적 에너지가 변환된 결과임을 제시함 (럼퍼드 백작)
- Humphry Davy (1778-1829): 두 조각의 얼음을 태엽 장치 속에서 서로 문지를 경우 열이 발생하여 얼음 조각이 녹음을 발견
 - 열과 일의 상호 변환에 대한 아이디어를 제시
- James P. Joule (1818-1889): 아버지의 양조장에서 물을 주격으로 휘저을 경우 열이 발생함을 관찰
 - 같은 양의 일이 같은 양의 열을 발생시킨다는 점을 실험적으로 규명 (Joule의 실험)

2.1 Joule의 실험

* James P. Joule (1818-1889) : 1840년부터 10년간 영국 맨체스터 부근의 자택 지하실에서 열과 일의 관계를 규명하기 위한 실험을 수행

* Joule의 실험

- 단열된 용기에 계량한 물, 오일, 수은을 넣고 회전 교반기로 교반함.
- 유체에 교반을 통해 일을 가할 때 온도 변화가 관찰됨.
- 교반에 의해 단위 질량의 유체 온도를 1° 상승시키는 데 일정량의 기계적 일이 필요함을 발견함.
- 일과 열 사이에 정량적인 관계가 존재하며 열은 에너지의 한 형태임을 증명.



Joule의 실험 장치

cf) Joule 이전의 열소설

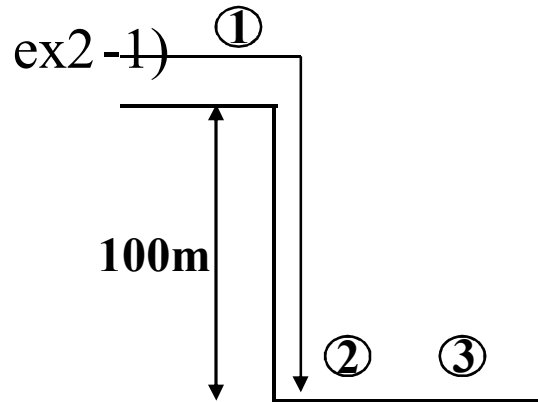
- 열은 에너지의 한 형태로 인식되지 않았으며, 열소 (caloric)라는 파괴되지 않는 유체로 생각되었음
- 1 calorie: 물 1g을 1°C 가열(섭씨 14.5°C 도 $\rightarrow 15.5^{\circ}\text{C}$ 도) 하는 데 필요한 열량으로 정의

2.1 Joule의 실험

- 열의 일당량: 열과 일의 대등성이 Joule에 의해 규명되어

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$

에 해당함이 밝혀짐 (열의 일당량)



basis : 1kg of water

$$g = 9.8066 \text{ m/sec}^2$$

$$\text{a) } E_{p_1} = mgz = 980.66 \text{ Nm} = 980.66 \text{ J}$$

$$\text{b) } \Delta E_p + \Delta E_k = 0 \quad (\Delta = 2-1) \Rightarrow E_{k_2} = E_{p_1} = 980.66 \text{ J}$$

$$\text{c) } \Delta E_p + \Delta E_k + \Delta U = 0 \quad (\Delta = 3-2)$$

$$\Rightarrow \Delta U = E_{k_2} - E_{k_3} = 980.66 \text{ J} \quad \longrightarrow \quad 0.234^\circ \text{C} \uparrow$$

$$C_p = 4.184 \text{ J/kg}^\circ \text{C}$$

2.2 내부에너지

* 내부에너지 개념의 도입이 필요한 이유

- Joule의 실험에서 기계적 일이 유체에 가해질 때 열이 발생하는 과정에서 에너지가 유체에 어떤 형태로 존재하는지 의문이 발생.
→ 내부에너지 (internal energy)의 개념이 필요함

* 내부에너지의 개념

- 물질을 구성하는 분자들이 지닌 에너지
- 병진, 회전, 내부 진동의 운동 에너지로써 존재
- 분자 상호간에 작용하는 힘에서 비롯되는 위치 에너지도 내부 에너지에 포함
- 물질이 가열될 경우 물질을 구성하는 분자의 활동도가 증가하여 내부에너지 역시 증가됨.
- 내부 에너지의 측정 계기는 존재하지 않으며, 직접적으로 측정 불가함
- 내부 에너지는 변화량이 중시되며, 상태함수(state property)임.

* 일이나 열에 의하여 계(system)에 전해지는 에너지는 계를 구성하는 분자들의 운동에너지 $\sum E_k$ 와 포텐셜 에너지 $\sum E_p$ 에 의하여 저장됨.

$$\text{내부 에너지 } U^t = \sum E_k + \sum E_p$$

* 계를 구성하는 질량 m 인 분자의 수가 N 일 때 분자들의 평균 병진 운동에너지는 $\sum E_k = Nm\langle v^2 \rangle / 2$ 이 됨

* 기체 분자들이 1 개 이상의 원자들을 포함하는 경우 병진 요인과 더불어 회전과 진동에 의한 에너지를 포함하게 됨

* 단원자 이상기체

- 정의: 인접하는 기체 분자와 상호 작용하지 않는 점원자로 구성되며, $PV = nRT$ 의 상태 방정식을 만족하는 기체의 거동을 일컬음.

- 단원자 이상 기체의 $\sum E_p = 0$ 이므로 내부 에너지는 $U^t = \sum E_k$ 로 단순화될 수 있음.

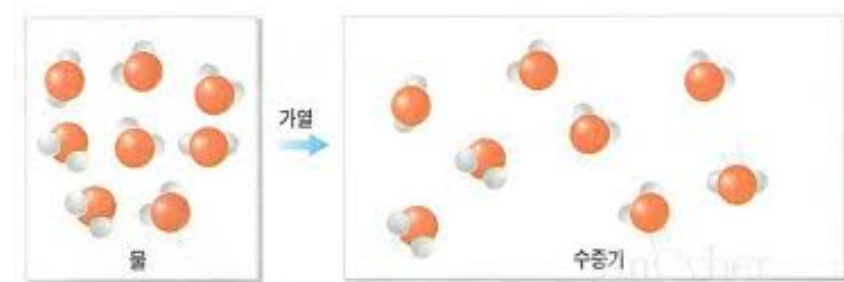
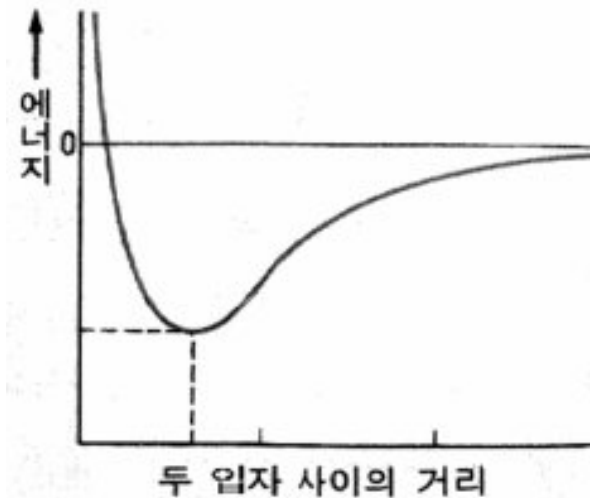
- 에너지 등분배의 원리에 의해 단원자 이상 기체의 내부 에너지는 $U^t = (3/2)nRT$ 가 됨

- 절대 영도: 단원자 이상 기체를 구성하는 모든 분자의 운동이 멈추는 하한 온도 (-273.15°C)

* 분자간 상호 작용에 의한 퍼텐셜 에너지

- 실제 기체의 경우 두 입자가 상호 작용할 때 서로 힘이 작용
- 두 입자 사이의 힘 F 는 입자 간 거리의 함수이므로 $F = F(r)$ 로 표현됨.
- 두 입자의 거리를 dr 만큼 떼어 놓는 데 필요한 일은 $dW = -Fdr$ 로 표현 가능
- 두 입자의 거리를 무한대로부터 특정 거리인 r 만큼 이동시키는 데 필요한 전체 일을 퍼텐셜 에너지 E_p 로 정의함.

$$E_p = \int_{\infty}^r dW \quad dW = -Fdr \text{로 바꾸면} \quad E_p = -\int_{\infty}^r Fdr \quad F = -dE_p/dr$$



분자 운동과 퍼텐셜 에너지에 의한
물체의 내부 에너지 저장 개념도
(물 분자의 사례)

2.3 열역학 제 1법칙

* 열역학 제 1법칙

- 개념: '에너지는 여러 형태를 지닐 수 있으나, 그 총량은 일정하다.'
- 제 1장의 역학적 에너지 보존의 법칙을 내부에너지까지 포함하여 확장 가능

* 계와 외계의 정의

- 계(system)와 외계 (surroundings)
: 우주에서 고려하는 대상. 화학공학에서는 공정이 일어나는 부분을 계로 취할 수 있음. 계가 아닌 부분이 외계에 속함
- 열역학 제 1 법칙에 의해
' $\Delta(\text{계의 에너지}) + \Delta(\text{외계의 에너지}) = 0$ '
(Δ 는 유한한 변화량을, d 는 미소 변화량을 의미함)

2.3 열역학 제 1법칙

* 열역학 제 1법칙에 위배되는 발명품 (?)

무(無)연료 발전기
(세기적 발명특허품)

- 하이브리드형 고효율, 무한동력 자가발전기
- 외부전기나 연료공급없이 무한정 양질의 전기 생산
- 전기요금 없는 시대도래
- 무공해 청정환경 복원 실현
- 전세계 독점판매권 획득
- 시제품 전시중
- 5kw와 7.5kw 기종 출시임박 (가정, 비닐하우스, 산업시설등)
- 구입·사업상담 중

상 담 최 동 년
019-366-3180



2.4 닫힌계에서의 에너지 수지

* 계의 종류

- 고립계(isolated system): 외계와의 에너지와 물질의 출입이 불가능
- 닫힌계(closed system): 외계와 물질 출입이 불가능하나, 에너지의 교환은 가능한 시스템
- 열린계(open system): 외계와 물질과 에너지의 교환이 모두 가능한 시스템
- 단열계(adiabatic system): 외부와 열의 교환이 불가능한 시스템

* 닫힌계에서의 에너지 수지

- 외부에서 계의 내부로 전달되는 열과 일의 양을 +로 정의할 때,
' $\Delta(\text{계의 에너지}) = Q + W$
- 계의 총 내부 에너지를 U^t 로 표기할 때 닫힌계의 에너지 수지식은
 $\Delta U^t = Q + W$, $dU^t = dQ + dW$ 와 같이 차분, 미분 형태로 표기 가능
- 단위 질량당 혹은 단위 몰당 내부 에너지를 U (비내부에너지)로 표기할 경우
 $\Delta(nU) = Q + W$, $d(nU) = dQ + dW$
- U 는 세기성질로써 열과 일과는 달리 경로에 무관한 열역학적 함수임

2.5 열역학적 상태 및 상태함수

* 상태함수 (state function)

- 정의: 물질이 변화를 겪는 과정이나 주어진 상태에 도달하게 된 방법(경로)에는 무관한 양을 지칭
- 상태함수의 예: 온도, 압력, 부피, 밀도, 비내부에너지, 비엔탈피, ...
- 상태함수의 미분값을 적분하면 유한한 차이를 나타냄

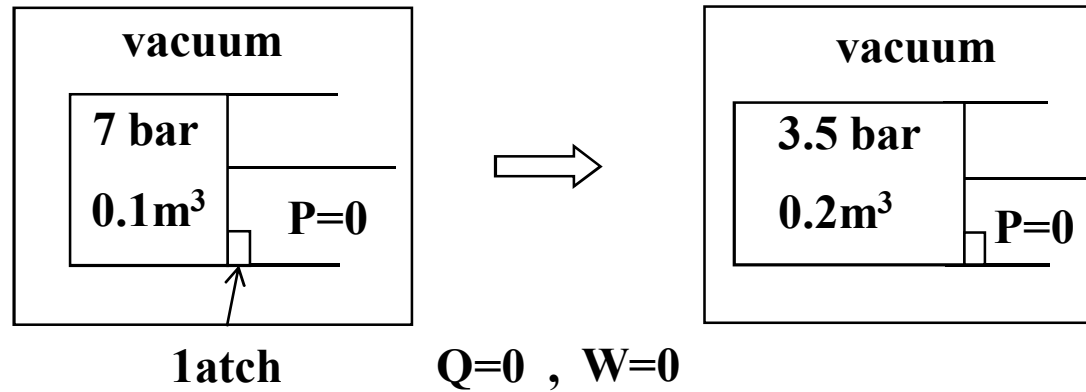
$$\Delta P = \int_{P_1}^{P_2} dP \qquad \Delta V = \int_{V_1}^{V_2} dV$$

• 경로함수 (path function)

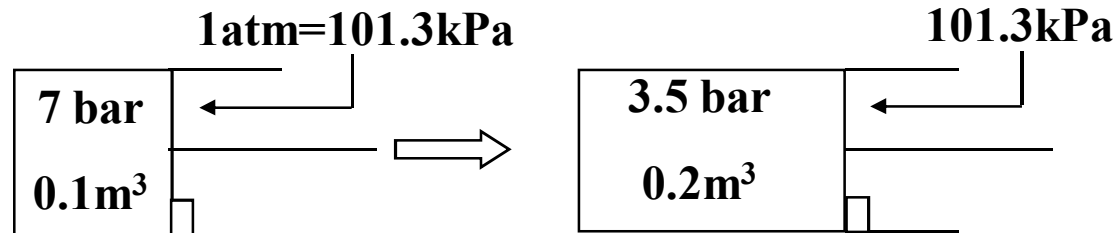
- 정의: 어떤 계가 변화를 겪는 과정에 의존하여 변하는 함수를 지칭
- 경로 함수의 예: 일, 열, ...
- 경로함수의 미분값을 적분하면 유한한 양을 나타냄

$$Q = \int dQ \qquad W = \int dW$$

Ex 2.2



Ex 2.3



$$\text{Work done by system} = F \cdot \Delta l = P_{atm} A \Delta l = P_{atm} \Delta V$$

$$F = P_{atm} A$$

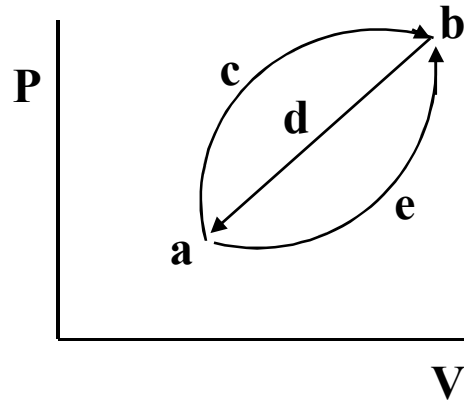
$$= 101.3 (0.2 - 0.1) = 10.13 \text{ kPa m}^3$$

$$Q = 0$$

$$W = -10.13 \text{ kJ}$$

$$\Delta \text{energy of system} = Q + W = -10.13 \text{ kJ}$$

Ex 2.4)



for acb process: $Q_{acb} = 100\text{J}$, $W_{acb} = -40\text{J}$ (*work done by system*)

$$\Delta U_{acb} = \Delta U_{ab} = Q_{acb} + W_{acb} = 60\text{J} \quad (\because \text{state function})$$

for aeb process: $W_{aeb} = -20\text{J}$, $Q_{aeb} = ?$

$$\Delta U_{aeb} = \Delta U_{ab} = 60\text{J} = Q_{aeb} - 20\text{J} \rightarrow Q_{aeb} = 80\text{J}$$

for bda process: $W_{bda} = +30\text{J}$ (*work done on the system*), $Q_{bda} = ?$

$$\Delta U_{ba} = -\Delta U_{ab} = Q_{bda} + W_{bda} = Q_{bda} + 30 = -60\text{J}$$

$$Q_{bda} = -90\text{J}$$

2.6 평형

* 평형(equilibrium)

- 정의: 정적인 조건, 변화가 없음을 지칭
- 열역학에서의 평형: 변화가 없는 상태와 거시적인 척도에서 변화가 발생하려는 경향이 없는 조건을 지칭
- 평형 상태에서는 변화를 일으키기 위한 구동력(driving force)이 없음

* 평형의 사례

- 기계적 평형: 피스톤의 압력과 같은 기계적 힘이 균형을 이룸
- 열적 평형: 온도차에 의한 열의 흐름이 없음
- 화학적 평형: 화학 반응 등에 의한 물질의 이동이 없음 (화학포텐셜)

2.7 상율

* Gibbs Phase Rule

- J. Williard Gibbs: 미국의 수리물리학자. 열역학 연구의 중심축을 유럽에서 미국으로 옮기게 하는 계기를 마련
- 깁스의 상율: 같은 상이 계속 유지되면서 독립적으로 변화시킬 수 있는 세기 변수의 수는 자유도(degree of freedom, F)로 정의되며, 상의 수 π , 화학종의 수 N 사이에 다음 관계가 성립함.

$$F = 2 - \pi + N$$

- 상(phase): 물질의 균질한 부분을 지칭
- 수증기와 물의 혼합물
: $\pi = 2$, $N = 1$ 이므로 $F = 1$ (온도와 압력 중 한가지 값이 지정되면 평형 상태에서 나머지 한 가지는 임의로 지정될 수 없음)
- 과량의 소금 결정이 포함된 소금의 포화 수용액이 끓을 때
: $\pi = 3$, $N = 2$ 이므로 $F = 1$
- 물의 삼중점
: $\pi = 3$, $N = 1$ 이므로 $F = 0$ (삼중점은 온도와 압력이 특정 값을 벗어날 때 존재할 수 없음. 0.01 °C와 0.0061 bar)

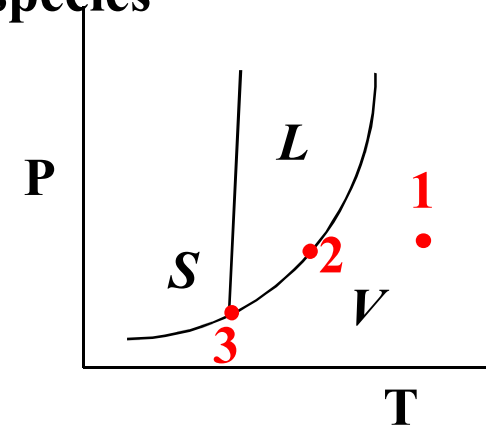
$$F = 2 - \pi + N$$

π : number of phase, N : number of chemical species

one comp. gas phase : $F = 2 - 1 + 1 = 2$

one comp. liquid/gas phase : $F = 2 - 2 + 1 = 1$

triple points : $F = 2 - 3 + 1 = 0$



Ex 2-5) a) liq. water in equil. with its vapor

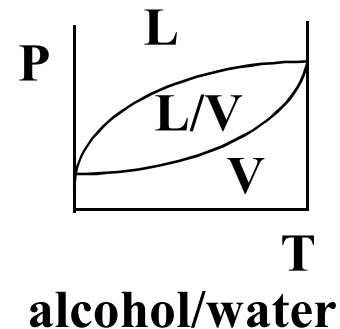
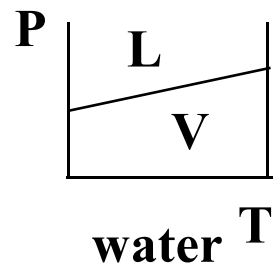
$$F = 2 - 2 + 1 = 1 : P \rightarrow T, V \text{ or } T \rightarrow P, V \text{ or } V \rightarrow T, P$$

b) liq. water in equil. with a mixture of water vapor and nitrogen

$$F = 2 - 2 + 2 = 2$$

c) A liq. solution of alcohol in water in equil with its vapor

$$F = 2 - 2 + 2 = 2$$



2.8 가역과정

* 가역과정 (reversible process)

- 정의: 외부 조건의 미소한 변화가 일어나면 어느 시점에서라도 그 방향이 반대로 될 수 있는 공정을 지칭

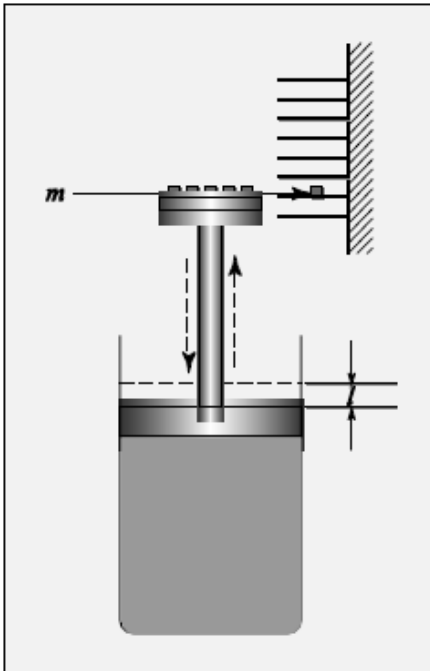
* 기체의 가역 팽창

- 실린더 내부의 기체를 계로 취함

- 피스톤의 추(질량 m)를 제거 $\rightarrow$ 실린더가 팽창함
(마찰과 열의 출입 및 중력에 의한 압력 구배가 없음을 가정)

- 소산(dissipation)과정: 초기에 기체가 팽창하면서 피스톤을 가속시킬 때 한 일이 기체의 내부 에너지 변화에 기여함 (비가역 공정)

-소산이 전혀 없는 공정을 가정할 수 있다면, 피스톤의 팽창과는 반대 방향으로 공정이 진행될 수 있음.
(추 대신 모래 알갱이를 사용하는 경우)



2.8 가역과정

* 가역적 화학 반응

- 탄산칼슘의 분해 반응

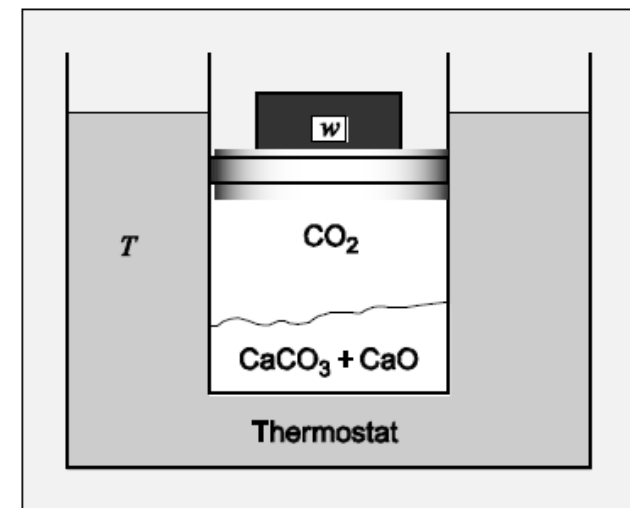
CaCO_3 (탄산 칼슘) $\leftrightarrow$ CaO (산화 칼슘) + CO_2 (이산화탄소), $\Delta H > 0$ (흡열 반응)

- 이산화탄소 기체의 분압 (P_{CO_2})이 일정 수치 이하로 떨어질 경우 분해 반응이 우세해짐

- 반응계의 온도가 상승할 경우 (반응계가 가열될 경우) 분해 반응이 우세해짐

- 피스톤 위의 추 무게가 dw 만큼 증가할 경우
: CO_2 의 분압이 상승하여 역반응이 우세해짐
→ CaCO_3 가 형성되면서 열이 항온조로 흐름

- 피스톤 위의 추 무게가 dw 만큼 감소하는 경우
: CO_2 의 분압이 감소하여 정반응이 우세해짐
→ CaCO_3 가 분해되면서 열이 실린더로 흐름



2.8 가역과정

* 가역적 화학 반응

- 탄산칼슘의 분해 반응

CaCO_3 (탄산 칼슘) $\leftrightarrow$ CaO (산화 칼슘) + CO_2 (이산화탄소), $\Delta H > 0$ (흡열 반응)

- 이산화탄소 기체의 분압 (P_{CO_2})이 일정 수치 이하로 떨어질 경우 분해 반응이 우세해짐
- 반응계의 온도가 상승할 경우 (반응계가 가열될 경우) 분해 반응이 우세해짐
- 항온조의 온도를 dT 만큼 상승시키는 경우
: 열이 항온조에서 실린더로 흐르고 정반응이 우세해짐 (탄산 칼슘의 분해)
→ 이산화탄소의 분압이 증가하면서 피스톤과 추의 위치가 상승
- 항온조의 온도를 dT 만큼 떨어뜨리는 경우
: 열이 실린더에서 항온조로 흐르고 역반응이 우세해짐
→ 이산화탄소의 분압이 감소하면서 피스톤과 추의 위치가 낮아짐
- 항온조의 온도가 미소 변화 dT 만큼 늘어나거나 감소할 경우 변화의 방향이 반대로 됨 (가역적 화학 반응)

2.8 가역과정

* 가역공정에 대한 요약

- 마찰이 없다
- 평형으로부터 결코 미소한 폭 이상으로 벗어나지 않는다
- 연속적으로 일련의 평형 상태들을 거친다
- 구동력은 그 크기가 미소한 정도이다
- 외부 조건의 미소 변화에 의하여 어느 지점에서라도 역전될 수 있다 (정의)
- 역전되면 공정이 지나온 경로를 다시 되돌아가서 계와 외계는 초기 상태를 회복하게 된다

$$dW = -PdV^t \xrightarrow{\text{적분}} W = -\int_{V_1^t}^{V_2^t} PdV^t$$

- 가역 공정은 최선의 결과를 낼 수 있는 이상적인 것으로, 실제 공정의 성능에 대한 한계를 나타냄

2.8 가역과정

- 일정한 외부 압력을 유지하면서 계의 부피가 변화할 때,
계에 가해진 일의 양 $W = -p_{\text{ext}}\Delta V$

- 진공 용기 속의 기체 팽창

$W = -p_{\text{ext}}\Delta V$ 에서 $p_{\text{ext}} = 0 \rightarrow W = 0$ (자유 팽창, free expansion)

- 비가역 변화(irreversible process): 외부의 압력과 계의 압력이 항상 다른 상태로 유지됨

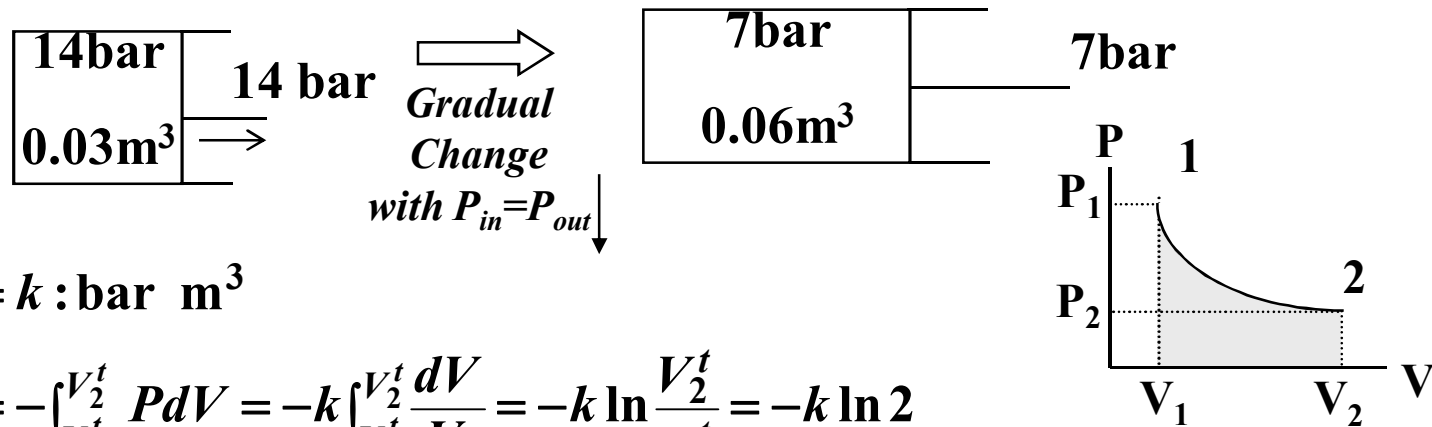
- 가역 변화(reversible process): 외부의 압력과 계의 압력이 거의 같게 유지되는 경우 ($p = p_{\text{ext}}$)

$$W = - \int_{V_1^t}^{V_2^t} P dV^t$$

* 예제 2.2

Ex 2-6)

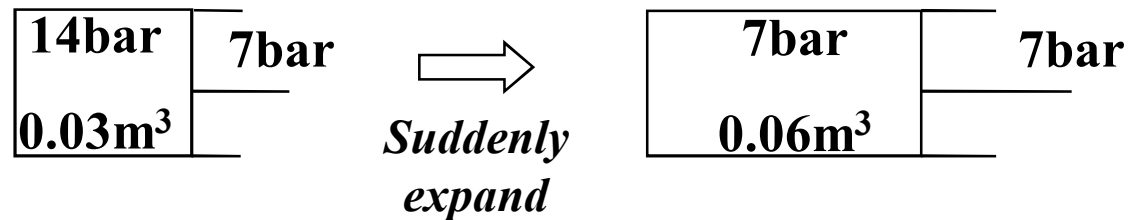
No friction



$$PV = k : \text{bar m}^3$$

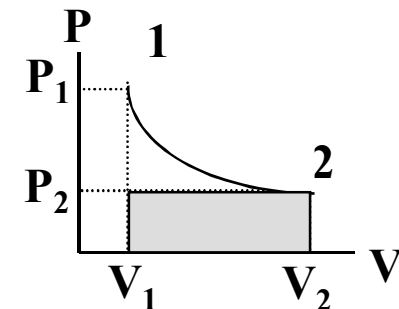
$$W = -\int_{V_1^t}^{V_2^t} P dV = -k \int_{V_1^t}^{V_2^t} \frac{dV}{V} = -k \ln \frac{V_2^t}{V_1^t} = -k \ln 2$$

$$PV^t = k = P_1 V_1^t = 14 \times 0.03 = 42,000 \text{ J} \Rightarrow \therefore W = -42,000 \ln 2 = -29,112 \text{ J}$$



$$W = -\int_{V_1^t}^{V_2^t} P_{ext} dV = -P_{ext} (V_2^t - V_1^t) = -7 \text{ bar} (0.03 \text{ m}^3) = -21,000 \text{ J}$$

$$\frac{21,000 \text{ J}}{29,112 \text{ J}} = 72.1\%$$



Ex 2-7) Confusing Problem --> neglect

2.9 일정부피 및 일정압력 공정

* n몰의 닫힌 계에 대한 에너지 수지는

$$d(nU) = dQ + dW$$

가역 공정에서 $dW = -Pd(nV)$ 이므로 $d(nU) = dQ - Pd(nV)$ 가 성립

* 일정부피 공정

- 부피가 일정하게 유지되는 공정에서 $dV = 0$ 이므로

$$dQ = d(nU) \rightarrow Q = \Delta(nU)$$

* 정압 공정

$dQ = d(nU) + Pd(nV)$ 에서 압력이 일정할 때

$$dQ = d(nU) + d(PnV) = d[n(U + PV)]$$

엔탈피 $H = U + PV$ 로 정의하면 $dQ = d(nH) \rightarrow Q = \Delta(nH)$

2.10 엔탈피

* 세기성질: 비부피, 비내부에너지, 엔탈피, ...

* 비엔탈피: 엔탈피의 정의로부터,

$$H = U + PV \rightarrow dH = dU + d(PV) \rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

Ex 2.8 1kg of water vaporizes at 100 °C, 131.33 kPa.

$$V_{\text{liquid}} = 0.00104 \text{ m}^3/\text{kg} \quad \Longrightarrow \quad V_{\text{vapor}} = 1.673 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$Q = 2,256.9 \text{ kJ}$$

expand $\rightarrow$ work done by system (water)

$$\Delta U = ? \quad \Delta H = ?$$

$$\text{const } P; \quad \Delta H = Q = 2,256.9 \text{ kJ}, \quad \Delta U = \Delta H - \Delta(PV) = \Delta H - P\Delta V$$

$$P\Delta V = P (V_{\text{vapor}} - V_{\text{water}}) = 169.4 \text{ kPa} \cdot \text{m}^3 = 169.4 \text{ kJ}$$

$$\Rightarrow \Delta U = 2,087.5 \text{ kJ}$$

$$\text{or } W = -P\Delta V = -169.4 \text{ kJ}, \quad \Delta U = Q + W = 2,087.5 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + P\Delta V = \Delta U - W = 2,256.9 \text{ kJ}$$

2.11 열용량

* 열용량 (heat capacity): 단위 온도 만큼 가열하는데 요구되는 열에너지

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

* 정적 열용량 (heat capacity): 일정 부피 조건에서의 열용량

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad dU = C_V dT \quad \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

- ΔU 에 대한 위 식은 공정이 진행되는 동안 부피는 변화하지만, 초기와 최종 상태의 부피가 같은 경우에도 적용 가능 (일정 부피 공정에 해당하지 않음)

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

- Q 에 대한 위 식은 공정이 진행되는 동안 부피는 변화하지만, 초기와 최종 상태의 부피가 같은 경우에 적용 불가능 (ΔU 와 달리 Q 는 경로 함수이기 때문)

2.11 열용량

* 정압열용량 (heat capacity): 일정 압력 조건에서의 열용량

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad dH = C_P dT \quad \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$$

- ΔH 에 대한 위 식은 공정이 진행되는 동안 압력은 변화하지만, 초기와 최종 상태의 압력이 같은 경우($P_1 = P_2$)에도 적용 가능

$$Q = n\Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$$

$$dW = -PdV \quad W = -\int_{V_1}^{V_2} PdV = -P \int_{V_1}^{V_2} dV = -P(V_2 - V_1) = -P\Delta V$$

-Q와 W에 대한 위 식은 가역적인 일정 압력 공정에서만 적용 가능

2.12 열린 계에 대한 물질 및 에너지 수지

* 흐름의 측정

• 질량유속, $\dot{m}$ • 몰 유속, $\dot{n}$ • 부피유속, q • 속도, u

$$\dot{m} = M\dot{n} \quad \text{그리고,} \quad q = uA$$

$$\dot{m} = uA\rho \quad (2.24a)$$

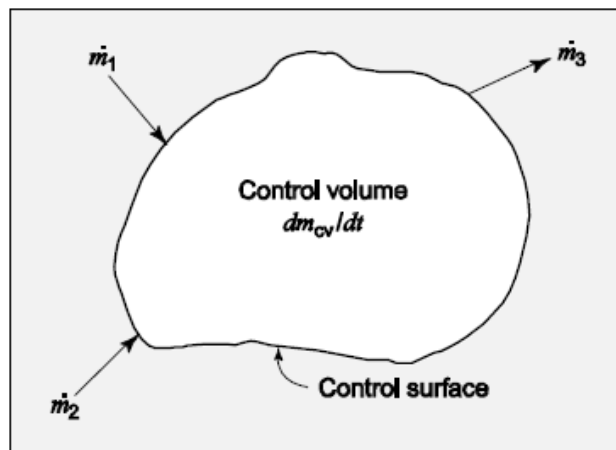
$$\dot{n} = uA\rho \quad (2.24b)$$

* 예제 2.11

2.12 열린 계에 대한 물질 및 에너지 수지

* 열린 계(open system)에 대한 물질 수지 (mass balance)

Accumulation rate = input rate – output rate + generation rate



대상 부피(control volume)의 개략도

$$\frac{dm_{cv}}{dt} + \Delta(\dot{m})_{fs} = 0 \quad (2.25)$$

$$\Delta(\dot{m})_{fs} = \dot{m}_3 - \dot{m}_1 - \dot{m}_2$$

하첨자 fs는 모든 흐름을 의미함

$$\dot{m} = uA\rho \quad \text{인 경우}$$

$$\frac{dm_{cv}}{dt} + \Delta(\rho u A)_{fs} = 0 \quad (2.26)$$

....연속방정식

$$\text{정상상태: } \Delta(\rho u A)_{fs} = 0$$

$$\text{출구와 입구가 1개인 경우 } \rho_2 u_2 A_2 - \rho_1 u_1 A_1 = 0$$

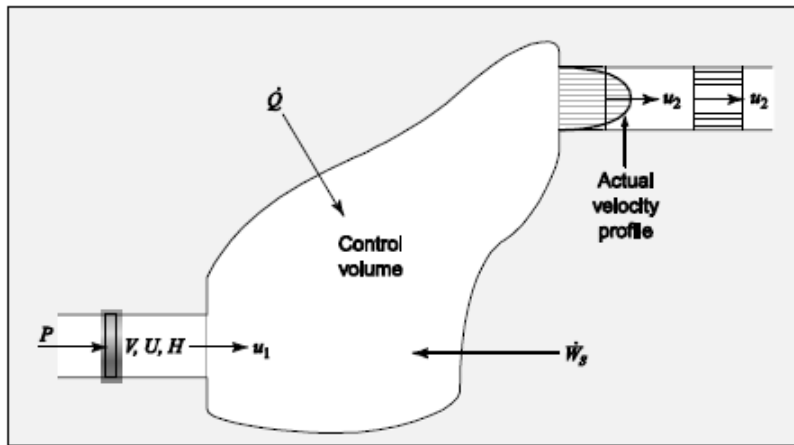
$$\dot{m} = \text{const} = \rho_2 u_2 A_2 = \rho_1 u_1 A_1$$

V, V_1, V_2 는 비부피로 밀도의 역수 $\rightarrow$

$$\dot{m} = \frac{u_2 A_2}{V_2} = \frac{u_1 A_1}{V_1} = \frac{u A}{V} \quad (2.27)$$

2.12 열린 계에 대한 물질 및 에너지 수지

* 열린 계(open system)에 대한 에너지 수지 (energy balance)



대상 부피(control volume)의 개략도

$$\frac{d(mU)_{cv}}{dt} = -\Delta \left[\left(U + \frac{1}{2}u^2 + zg \right) \dot{m} \right]_{fs} + \dot{Q} + \text{work rate}$$



$$\frac{d(mU)_{cv}}{dt} = -\Delta \left[\left(U + \frac{1}{2}u^2 + zg \right) \dot{m} \right]_{fs} + \dot{Q} - \Delta[(PV)\dot{m}]_{fs} + \dot{W}$$



PV work
(대상 부피의 팽창과 수축과 관련)



Shaft work
(교반 등 축일과 관련)

2.12 열린 계에 대한 물질 및 에너지 수지

* 열린 계(open system)에 대한 에너지 수지 (energy balance)

엔탈피의 정의 $H=U+PV$ 에 의해서

$$\frac{d(mU)_{cv}}{dt} = -\Delta \left[\left(H + \frac{1}{2}u^2 + zg \right) \dot{m} \right]_{fs} + \dot{Q} + \dot{W}$$

일반적인 표현은

$$\boxed{\frac{d(mU)_{cv}}{dt} + \Delta \left[\left(H + \frac{1}{2}u^2 + zg \right) \dot{m} \right]_{fs} = \dot{Q} + \dot{W}} \quad (2.28)$$

가정 : 대상부피의 질량중심은 변화가 없다

흐르는 유체의 운동 및 위치에너지를 무시하면,

$$\frac{d(mU)_{cv}}{dt} + \Delta(H\dot{m})_{fs} = \dot{Q} + \dot{W} \quad (2.29)$$

* 예제 2.14

2.12 열린 계에 대한 물질 및 에너지 수지

* 정상 상태의 흐름 공정에 대한 에너지 수지 (energy balance)

- 정상 상태(steady state): 물질, 에너지 수지식 및 운동량 수지식에서 시간에 따른 축적항이 0 인 경우 정상 상태라 정의함

축적항이 0이므로
$$\Delta \left[\left(H + \frac{1}{2}u^2 + zg \right) \dot{m} \right]_{fs} = \dot{Q} + \dot{W}_s \quad (2.30)$$

단일 입구, 출구인 경우, 질량유속이 같으므로

$$\Delta \left[\left(H + \frac{1}{2}u^2 + zg \right) \dot{m} \right]_{fs} = \dot{Q} + \dot{W}_s \quad (2.31)$$

질량유속으로 나누면
$$\Delta \left(H + \frac{1}{2}u^2 + zg \right) = \frac{\dot{Q}}{\dot{m}} + \frac{\dot{W}_s}{\dot{m}} = Q + W_s$$

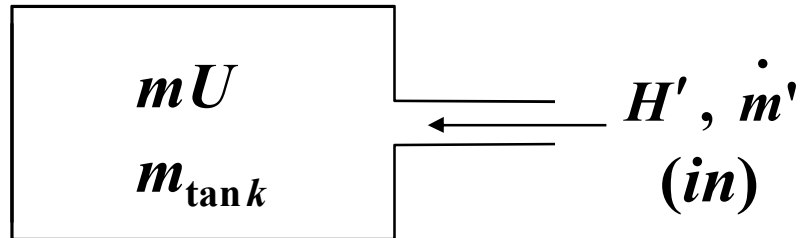
혹은
$$\Delta H + \frac{1}{2}\Delta u^2 + g\Delta z = Q + W_s \quad (2.32a)$$

$$\Delta H + \frac{\Delta u^2}{2g_c} + \frac{g}{g_c}\Delta z = Q + W_s \quad (2.32b)$$

단일입구, 출구사이의 정상상태, 정상흐름에 대한 제1법칙 표현

운동 및 위치에너지를 무시하면,
$$\Delta H = Q + W_s \quad (2.33)$$

Ex 2-13)



$$\frac{d(mU)_{CV}}{dt} + \Delta \left[H \dot{m} \right]_{fs} = \dot{Q} + \dot{W}_s$$

$$\dot{Q} = 0, \dot{W} = 0, \text{ no out}$$

$$\frac{d(mU)_{\text{tank}}}{dt} - H' \dot{m}' = 0$$

$$< \dot{m}' = \frac{dm_{\text{tank}}}{dt} >$$

$$\frac{d(mU)_{\text{tank}}}{dt} - H' \frac{dm_{\text{tank}}}{dt} = 0$$

$$(m_2 U_2)_{\text{tank}} - (m_1 U_1)_{\text{tank}} = H' (m_2 - m_1) \quad (1: \text{initial}, 2: \text{final})$$

$$m_1 = 0, U_2 = H'$$

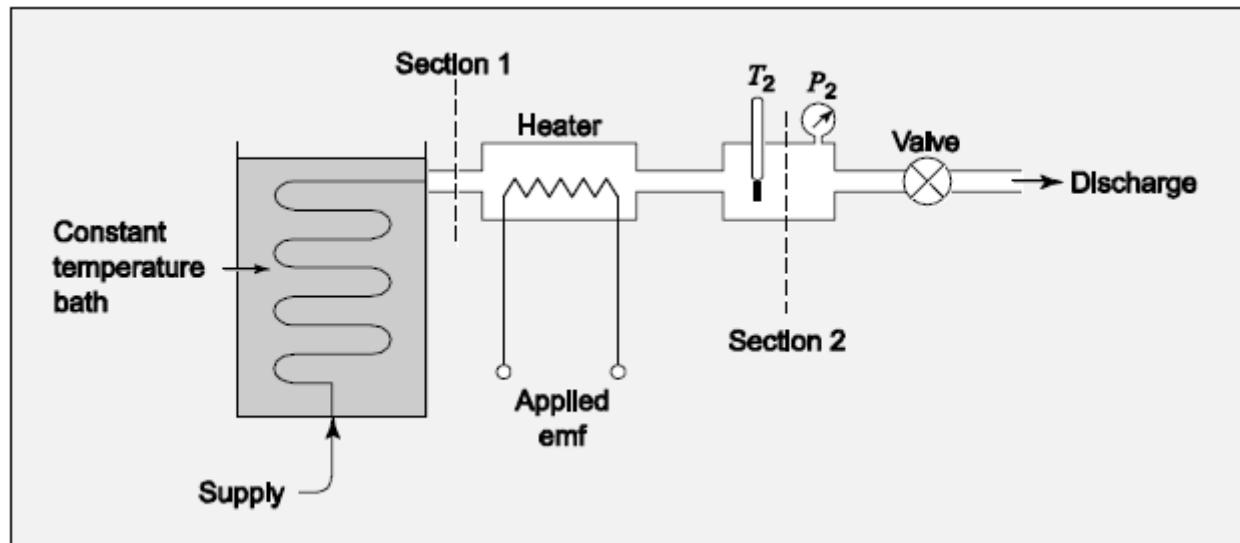
2.12 열린 계에 대한 물질 및 에너지 수지

* 엔탈피 측정을 위한 흐름 열량계

- 정상상태 가정
- 단면 1과 단면 2를 통해 유속 및 높이 변화가 최소가 되도록 설계
- 단면 1과 2 사이에 축일이 수행되지 않음

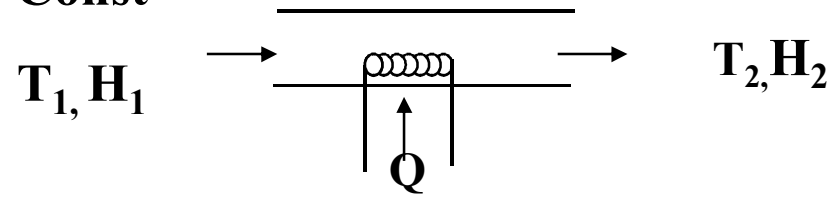
$$\rightarrow \Delta H = H_2 - H_1 = Q$$

- 반복 실험으로 단면 2에서의 T와 P에 대한 엔탈피 값을 표로 작성 가능
- 비부피 측정을 통해 $U = H - PV$ 를 활용하여 내부 에너지의 변화를 계산 가능 (수증기 표 참조)



흐름 열량계의 그림

Const



Heater

Flow calorimeter

$$\Delta E_k = \Delta E_p = 0 = W_s$$

$$\Delta H = H_2 - H_1 = Q$$

$$H_2 = H_1 + Q$$

if $H_1 = 0$ (standard state)

$$H_2 = Q$$

$$U = H - PV$$

Ex 2 – 15)

$$\dot{m} = 4.15 \text{ g / sec}, \quad t_1 = 0^\circ \text{C}, \quad t_2 = 300^\circ \text{C}$$

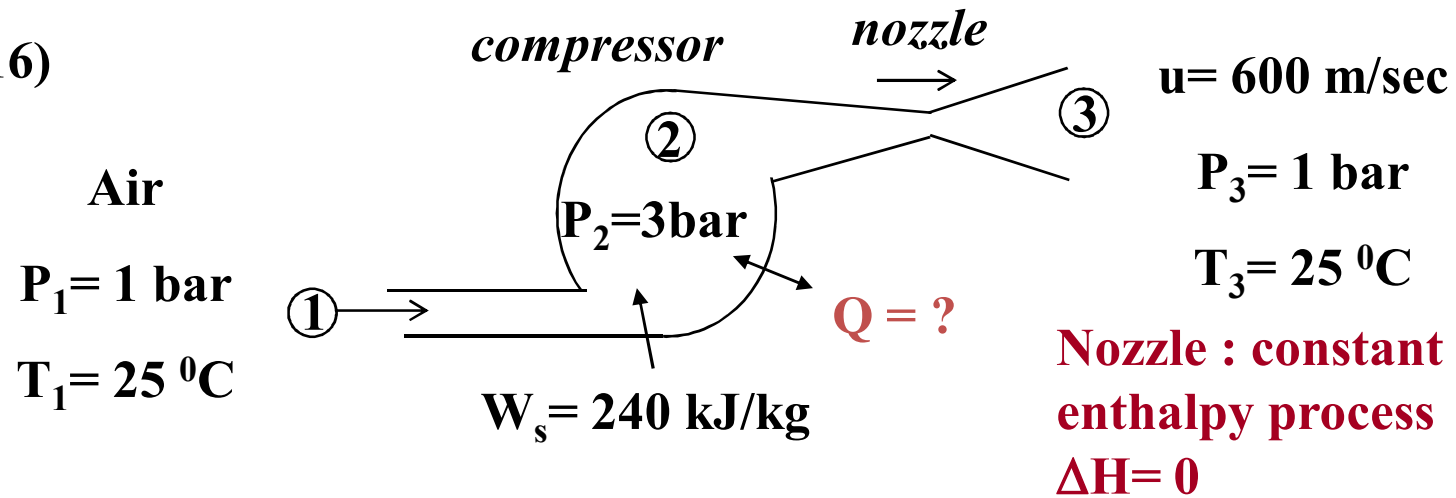
Water is completely vaporized. $P_2 = 3 \text{ bar}$, $\dot{Q} = 12,740 \text{ W (J / sec)}$

$$H_1 = 0, \quad H_2 = ?$$

$$\Delta H + \frac{\Delta u^2}{2} + g\Delta z = (\dot{Q} + \dot{W}_s) / \dot{m} = Q + W_s$$

$$\Delta z = \Delta u^2 = 0, \quad W_s = 0, \quad H_1 = 0 \Rightarrow H_2 = \dot{Q} / \dot{m} = 3,070 \text{ J/kg}$$

Ex 2-16)



$$P_1 = P_3, T_1 = T_3 \Rightarrow H_1 = H_3,$$

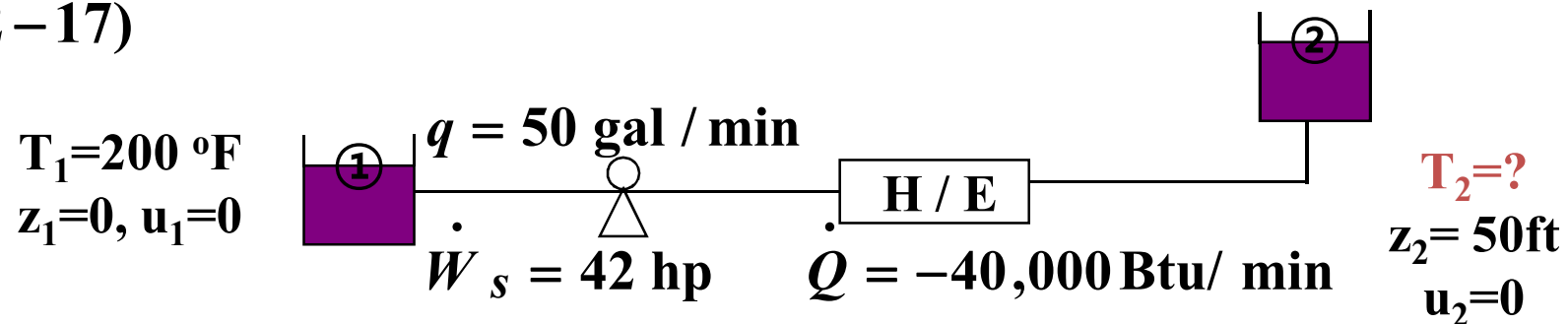
$$\Delta H = 0, \Delta z = 0$$

$$Q + W_s = \Delta H + \Delta u^2/2 + g \Delta z \stackrel{\downarrow}{=} u_3^2/2 = 180 \text{ kJ/kg}$$

$$W_s = 240 \text{ kJ/kg}, \quad Q = -60 \text{ kJ/kg}$$

$$W_s \rightarrow Q, E_k$$

Ex 2-17)



$$u_1 = u_2 = 0 \Rightarrow \frac{\Delta u^2}{2g_c} = 0, \rho_{water} = 60.1 \text{ lb}_m/\text{ft}^3 \text{ at } 200^\circ \text{F}$$

$$\frac{50 \text{ gal}}{\text{min}} \frac{1 \text{ ft}^3}{7.48 \text{ gal}} \times 60.48 \frac{\text{lb}_m}{\text{ft}^3} = 402 \text{ lb}_m/\text{min}$$

$$\text{basis : min} \rightarrow \text{lb}_m$$

$$Q = -40.000 \frac{\text{Btu}}{\text{min}} \frac{\text{min}}{402 \text{ lb}_m} = -99.50 \text{ Btu/lb}_m$$

$$W_s = +1 \text{ hp} \frac{42.41}{1 \text{ hp}} \frac{\text{Btu}}{\text{min}} \frac{\text{min}}{402 \text{ lb}_m} = +0.21 \text{ Btu/lb}_m$$

$$\frac{g\Delta z}{g_c} = \frac{32.174}{32.174} 50 \frac{\text{lb}_f \cdot \text{ft}}{\text{lb}_m} \cdot \frac{1 \text{ Btu}}{778.16 \text{ lb}_f \cdot \text{ft}} = 0.06 \text{ Btu/lb}_m$$

$$\Delta H = Q + W_s - \frac{g\Delta z}{g_c} = -99.35 \text{ Btu/lb}_m$$

$$H_1 = 168.09 \text{ Btu/lb}_m (\text{steam table}), H_2 = H_1 + \Delta H = 68.74 \text{ Btu/lb}_m$$

$$\text{steam table} \Rightarrow T_2 = 100.74^\circ \text{F}$$