R E V I E W

화공열역학 : 혼합물 (분리 : 반응혼합물에서 원하는 물질을 얻거나 제거할 필요성, 부가가치를 높이기 위해, 에너지를 추출하기 위해 또는 환경문제 대응하기 위함. 어떻게 분리하는가? 성분분리시 상평형을 고려한다 .이는 LLE, VLE, SLE 등 상이 다를 때 조성이 달라지고, 조성이 다를 때 분리가 가능해지기 때문이다. <예외> 다공성멤브레인에서는 속도차이로 분리, 또는 LLE 에서 반응을 통해 분리하기도 한다.)

평 형 : 조성의 차이, 변화 driving force 를 열역학이 제공
반응이 어디까지 진행되는가?
속 도 : 평형 1 에서 평형 2 까지의 도달시간, 얼마나 빨리 평형에 도달하는가
평형열역학에서는 속도문제는 다루지 않음

열역학의 기본법칙 : 제 0 법칙 : 절대온도 0 K 에서 엔트로피는 0 이다.
제 1 법칙 (에너지 보존법칙 : 제한조건) : $dU = dQ + dW$

제 2 법칙 (진화의 법칙) : $(dS)_{U,V} \geq 0$

제 3 법칙 : 온도

Fundamental Equations (by 1th Law and 2 nd Law) for closed system,

$$dU = TdS - PdV$$
$$dH = TdS + VdP$$
$$dA = -SdT - PdV$$
$$dG = -SdT + VdP$$

♣ 내부에너지 U

분자 자체의 에너지와 상호작용에 의한 에너지(potential energy)이며 중력장, 자기장에 의한 변화는 고려하지 않음. 내부에너지의 변화는 closed system 에서 boundary 를 통해 일과 열로 전달에 의해서 변화

♣엔트로피

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

♣엔탈피

$$H \equiv U + PV$$

※ 열역학적 함수 (U,H,A,G)

U(S,V), H(S,P), A(T,V), G(T,P) 등 열역학적 정보들이 열역학 제 1,2 법칙이 가진 정보를 표현하며 아래식을 만족하는 변화만 허용된다.

$$(dU)_{S,V} \le 0$$
$$(dH)_{S,P} \le 0$$
$$(dA)_{T,V} \le 0$$
$$(dG)_{T,P} \le 0$$

T, P, V 가 제어하기 쉽고 이해가 쉬운 변수이다. 특히 혼합물의 평형을 다룰 때 A(T,V) 와 G(T,P)가 편하다. 보통은 T, P 가 제어가 잘된다.

♣ Open system

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$
$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$
$$dA = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$
$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

특히 Gibbs free energy 에서의 μ_i 를 chemical potential 이라고 한다. (partial molar Gibbs free energy)

$$\overline{G_i} = \mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j(\neq i)}}$$

G(T,P,{ n_i })를 알면 열역학적 성질을 계산 가능하지만, 알 수 없는 경우가 많으므로 다음과 같은 두가지 정보를 이용한다.

C_p^0 : ideal gas heat capacity

PVT EoS

상태 1 에서 상태 2 까지의 경로를 온도가 일정한 경로와 압력이 일정한 경로로 나누어서 각 상태의 변화량을 계산할 수 있다.

$$\mu_i(T,P,\{x_i\}) = \mu_i^0(T,P^0,\{x_i^0\}) + \cdots$$

기준상태의 조성 x_i^0 는 보통 system 의 조성 또는 순수한 성분의 조성으로 기준상태를 정한다.

기준상태의 압력 P^0 는 보통 system 의 압력 또는 1bar 로 잡는다.

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n} = \overline{V_i}$$

에서

실제유체와 이상기체에서 각각 적분하면 다음과 같은 식이 얻어진다.

$$\mu_i = \mu_i^{ig} + \int_0^P (\overline{V_i} - \overline{V_i}^{ig})dP$$

적분안의 term 이 바로 residual partial molar volume 이다.

이는 상태방정식을 이용하여 계산한다. 대분분의 경우 상태방정식은 기체 상태, 밀도가 낮은 증기에는 비교적 잘 맞는다. van der Waals 는 정성적으로는 옳지만, 정량적으로 잘 맞지 않는다. 따라서 액체상태에서는 다른 방법으로 계산하려는 시도가 있어왔고 그 해결책으로 Solution Model 들이 제시되었다. 하지만 압력범위가 한정적이며 일반적으로 사용되지는 않는다.