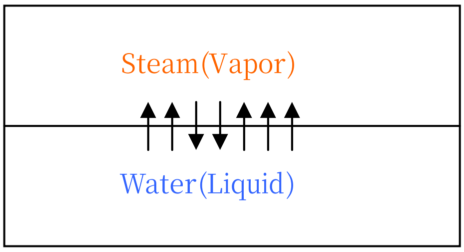
Two Phase System

여기서는 Gibbs Energy의 중요성에 대해서 알아보도록 하겠습니다. 사실 이 Gibbs Energy는 공정열역학보다 화공열역학에서 좀 더 자세하게 설명됩니다. 왜냐하면 어떤 시스템의 상태를 설명하는데 유용한 기준이 되기 때문입니다.

Two -Phase System이란 두 상이 서로 평형을 이루는 계를 의미합니다. 예를 들면 100°C에서 끓고 있는 물을 생각하시면 됩니다.



이 상태에서 열을 가하면 계속해서 물은 증발하지만 물의 온도와 압력은 각각 100°C와 1기압으로 고정되어 있습니다. 이와 유사한 경우로 melting, vaporization, sublimation 과 같은 상태가 있으며 이를 phase transition이라고 합니다.

그러므로 **일정한 압력과 온도**에서 어떤 물질이 A → B 라는 상태로 바뀔 때 Gibbs Energy 변화량은 다음과 같습니다.

$$dG = VdP - SdT$$
$$= 0$$

따라서 $G^A = G^B$ 가 얻어집니다. (G^A : Gibbs Energy at phase A
G^B : Gibbs Energy at phase B)

The Clapeyron equation

그렇다면 어떤 순수한 물질이 포화상태를 유지하면서 액체에서 기체로 옮겨갈 때(즉 액체와 기체가 서로 평형을 이루면서) 포화압력과 온도는 어떤 관계가 있는지 살펴보겠습니다.

액체상태를 L, 기체상태를 V라 표현하면 평형상태에서 서로간의 driving force가 같기 때문에,

$$dG^L = dG^V$$

가 성립합니다.

앞에서 본 바에 따르면
$dG^L = V^L dP^{sat} - S^L dT = dG^V = V^V dP^{sat} - S^V dT$ 이므로 압력과 온도에 대해 정리하면

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{S^L - S^V}{V^L - V^V} = \frac{\Delta S^{VL}}{\Delta V^{VL}}$$ 가 됩니다.

또한 포화상태일 때는 $G^V = G^L$이므로 $G^V = H^V - TS^V = H^L - TS^L$이 됩니다.
그러므로 $\Delta H^{VL} = T\Delta S^{VL}$ 가 얻어지므로 $(\Delta H^{VL} = H^L - H^V, \Delta S^{VL} = S^V - S^L)$,
위 식은

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{\Delta S^{VL}}{\Delta V^{VL}} = \frac{\Delta H^{LV}}{\Delta V^{LV}} = \frac{\Delta H^{VL}}{\Delta V^{VL}}$$ 로 정리가 됩니다.

여기서 실제 액체의 몰당 부피는 기체보다 매우 작기 때문에

$$\Delta V^{LV} = V^V - V^L \cong V^V = \frac{RT}{P^{sat}}$$

라 한다면,

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{\Delta H^{VL}}{RT^2 / P^{sat}}$$ 가 되고

양변을 각각 온도와 압력에 대해 재배치하면,

$$\frac{dP^{sat} / P^{sat}}{dT / T^2} = \frac{\Delta H^{LV}}{R}$$

$$d \ln P^{sat} = \frac{\Delta H^{LV}}{R} \frac{dT}{T^2}$$ 라 표현됩니다.

따라서 위 식을 적분하면,

$$\ln P^{sat} = A - \frac{B}{T}$$ 가 됩니다.

이 식을 Clausis-Clayperyon equation이라고 하며 여기에 상수 C를 덧붙인 식을 Antoine Equation이라고 합니다.

$$\ln P^{sat} = A - \frac{B}{T + C}$$

이러한 Two-Phase system의 물성들은 평형을 이루고 있는 상의 property 들의 합으로 표현될 수 있다는 것입니다. 예를 들어,

Vapor Phase

V^V : molar volume of vapor phase

N^V : moles of vapor phase

Liquid Phase

V^L : molar volume of liquid phase

N^L : moles of liquid phase

Total System

V : molar volume of coexisting system

N : maaaoles of total system

위와 같은 시스템이 존재할 때 다음과 같은 관계식이 존재합니다.

Total Volume : $N \times V = N^L V^L + N^V V^V$

Total moles : $N = N^L + N^V$

여기서 $x = N^V/N$이라 정의하고 quality라 나타냅니다. 이 quality로 부피를 표현하면

$V = (1-x)V^L + xV^V$가 됩니다.

역시 다른 열역학적 변수들(extensive variables)에 대해서도

$M = (1-x)M^L + xM^V$가 성립합니다.

이 말이 어떤 의미가 되는지 잘 이해가 안 되실 것이라 생각이 됩니다. 그러므로 다음과 같은 예를 통해 보이도록 하겠습니다.

Example) 과열된 수증기가 초기상태 1,000kPa, 260°C에서 Nozzle에 유입, 200kPa로 배출된다. 이 과정은 가역단열이고 초기상태와 나중상태는 평형이다. 노즐 배출부에서 스팀의 상태를 결정하라.

풀이) 먼저 이 공정의 상태가 무엇인지를 알아야 합니다. 이 공정은 가역단열이라고 하였기 때문에 엔트로피변화가 없습니다.(참고로 Throttling process는 엔탈피 변화가 없는 상태임)

따라서 $S_1=S_2$가 됩니다.

초기 상태 :

$t_1=260^oC$
$P_1=1{,}000kPa$
$H_1=2965{,}2kJ/kg$
$S_1=6.9680kJ/kgK$

나중 상태 :

$P_2=200kPa$

그러므로 나중상태를 알려면 한 가지 변수가 더 필요합니다. (자유도=2-2+2=2이므로) 200kPa이면서 $S_2=6.9680kJ/kgK$인 상태를 찾아야 하는데 200kPa일 때

포화액체의 엔트로피 = 1.5301 kJ/kgK
포화기체의 엔트로피 = 7.1268 kJ/kgK

이므로 $S_2=6.9680kJ/kgK$ 일 때의 상태는 포화액체와 기체가 서로 공존한다는 것을 알 수 있습니다. 그러므로 기체의 몰분율을 x라 한다면

$$6.9680 = 1.5301(1-x^V)+7.1268x^V$$

의 식을 통해 분율 = 0.9716이 얻어집니다. 따라서 나중상태의 엔탈피도 역시 얻을 수 있습니다.

$$M=(1-x)M^L+xM^V$$ 이므로

엔탈피의 경우 H^L=504.7 ,H^V=2706.7가 얻어집니다.
따라서 H_2=0.0284(504.7)+0.9716(2706.7)=2644.2 가 얻어집니다.

Generalized Property Correlations for Gases

이 장에서 중요한 것은 이러한 reduced properties들을 이용하여 실제 유체의 상태가 변했을 때 엔탈피와 엔트로피를 얻는 데 있습니다. 여기서는 그러한 residual properties들을 Virial correlation을 사용했을 때 어떻게 나타낼 수 있는지를 보이고자 합니다.

압력은 임계압력을 알면 환산압력으로, 온도는 임계온도를 통해서 환산온도로 바꾸어 줄 수 있습니다.

$$\frac{H^R}{RT} = -T\int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P \frac{dP}{P}$$

$$\frac{S^R}{R} = -T\int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P \frac{dP}{P} - \int_0^P (Z-1)\frac{dP}{P}$$

P = P_c P_r, T = T_c T_r

$$\frac{H_R}{RT_C} = -T_r^2\int_0^{P_r} \left(\frac{\partial Z}{\partial T_r}\right)_{P_r} \frac{dP_r}{P_r}$$

$$\frac{S_R}{R} = -T_r\int_0^{P_r} \left(\frac{\partial Z}{\partial T_r}\right)_{P_r} \frac{dP_r}{P_r} - \int_0^{P_r} (Z-1)\frac{dP_r}{P_r}$$

위 식을 Virial Correlation을 써서 다음과 같이 나타낼 수 있습니다.

$Z = 1 + B^O \frac{P_r}{T_r} + wB^1 \frac{P_r}{T_r}$ 일 때

Residual Enthalpy는

$$\frac{H^R}{RT_C} = -T_r \int_0^{P_r} [(\frac{dB^o}{dT_r} - \frac{B^o}{T_r}) + w(\frac{dB^1}{dT_r} - \frac{B^1}{T_r})]\, dP_r = P_r [B^o - Tr \frac{dB^o}{dT_r} + w(B^1 - T_r \frac{dB^1}{dT_r})]$$

Residual Entropy는

$$\frac{S^R}{R} = -\int_0^{P_r} (\frac{dB^o}{dT_r} + w\frac{dB^1}{dT_r})\, dP_r = -P_r (\frac{dB^o}{dT_r} + w\frac{dB^1}{dT_r})$$

$$B^o = 0.083 - \frac{0.422}{Tr^{1.6}}$$

$$\frac{dB^o}{dT_r} = \frac{0.675}{T_r^{2.6}}$$

$$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{Tr^{4.2}}$$

$$\frac{dB^1}{dT_r} = \frac{0.722}{T_r^{5.2}}$$

과 같이 표현됩니다. 이렇게 구한 H^R과 S^R은 실제 상태에서의 엔탈피와 엔트로피 변화량을 계산할 수 있게 해줍니다. 엔탈피에 대해 예를 들어 보이겠습니다.

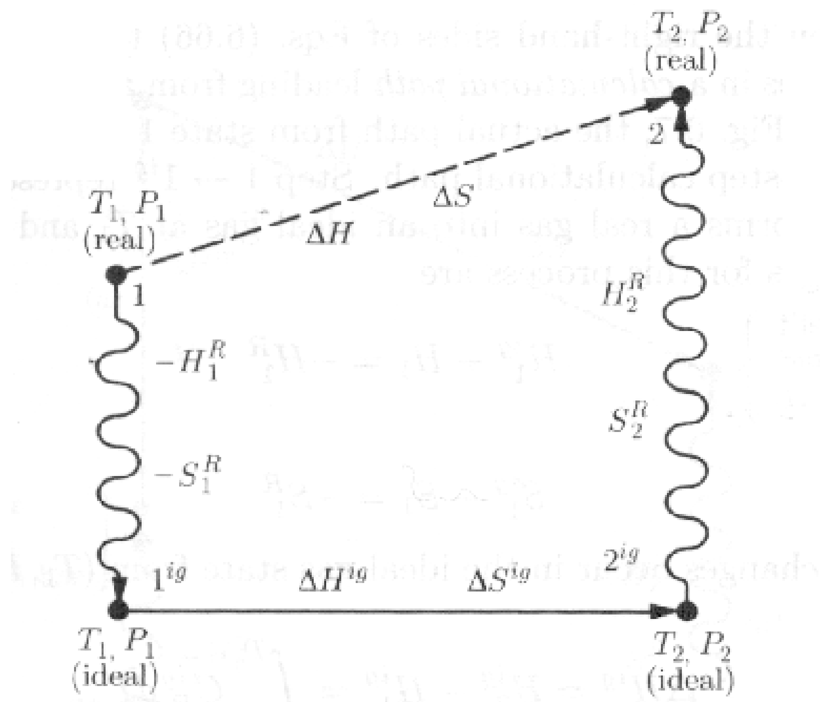


그림 1. Calculational path for property changes △H and △S

그림 1과 같이 어떤 유체가 T_1,P_1에서 T_2 P_2로 변하는 경우 직접적으로 한 번에 측정할 수는 없습니다. 하지만 엔탈피는 상태함수이기 때문에 다음과 같은 3개의 간접적인 경로를 통해서 실제유체의 엔탈피 차를 구할 수 있습니다.

Path 1 : T_1,P_1 (real state) → T_1,P_1 (ideal state)

변화량은 나중 상태 – 처음 상태 이므로

엔탈피 변화량 : $H_1^{ig} - H_1 = -H_1^R$

엔트로피 변화량 : $S_1^{ig} - S_1 = -S_1^R$

가 됩니다.

Path 2 : T_1,P_1 (ideal state) → T_2,P_2 (ideal state)

엔탈피 변화량 : $\triangle H^{ig} = H_2^{ig} - H_1^{ig} = \int_{T_1}^{T_2} C_P^{ig}\, dT$

엔트로피 변화량 : $\triangle S^{ig} = S_2^{ig} - S_1^{ig} = \int_{T_1}^{T_2} C_P^{ig} \frac{dT}{T} - R\ln\frac{P_2}{P_1}$

이 됩니다.

Path 3 : T_2,P_2 (ideal state) → T_2,P_2 (real state)

엔탈피 변화량 : $H_2 - H_2^{ig} = H_2^R$

엔트로피 변화량 : $S_2 - S_2^{ig} = S_2^R$

가 됩니다.

따라서 T_1,P_1(real state) 에서 T_2,P_2(real state)로 갈 때의 엔탈피 엔트로피 변화량은,

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p^{ig}\, dT + H_2^R - H_1^R$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p^{ig}}{T} dT - R\ln\frac{P_2}{P_1} + S_2^R - S_1^R$$

이 됩니다.

그러므로 이러한 residual properties들은 실제 상태의 변화량을 측정 가능하게 해 줍니다.