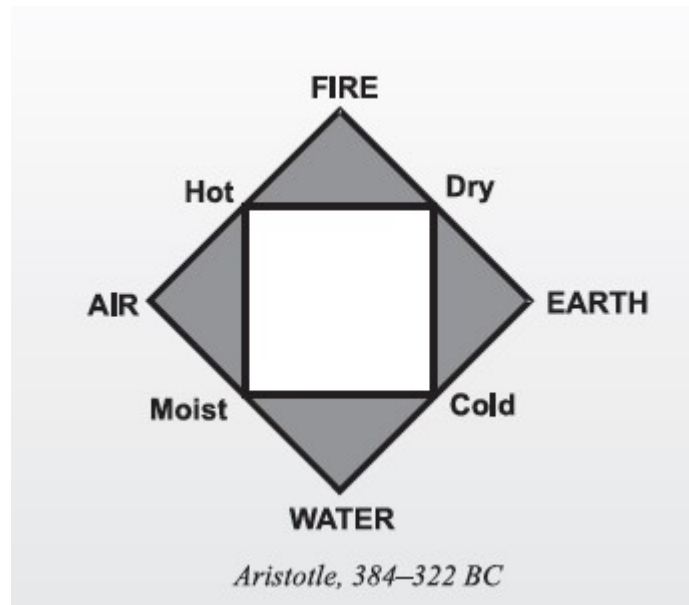


Part I 열역학 제1법칙과 제2법칙



제 1장 기본개념

열역학의 기본적인 가설

1. (제1법칙) 무로부터 유를 창조할 수는 없다(에너지는 보존된다).
2. (제2 법칙) 질서를 유지하기 위해서는 일이 요구된다(무질서의 발생은 잃은 일을 초래한다).

1.1 서론

- 특정물성은 시간에 대하여 불변(예: 확산계수)
- 열역학에서는 에너지, 엔트로피, 평형 등의 기본개념을 사용
 - 열역학적 모델에 의해 온도, 압력, 밀도와 연관됨

1.2 에너지의 분자적 성질, 온도, 압력

- **에너지**

- **에너지**는 물질과 관련하여 일을 수행할 수 있는 모든 능력의 합.
운동에너지, 퍼텐셜 에너지, 하위분자(반응에 의한 분자의 재배열) 에너지, 또는 하위 원자(이온화, 핵분열) 에너지
- **운동에너지**는 시스템의 움직임과 관련된 에너지.
움직임은 병진운동, 회전운동, 그리고 진동운동으로 분류.
- **온도**는 어떤 물질의 '뜨거움' 의 정도를 나타내지만 본질적으로는 구성 원자의 운동에너지와 관련됨.
- **퍼텐셜 에너지**는 역장(force field) 내에서 위치에 따른 시스템과 관련된 에너지.

- **기준상태(reference state)**

- 0.01C의 액체 물의 엔탈피는 0 ; 1bar, 289.15K의 수소와 산소의 반응열이 0 등

- **운동에너지와 온도**

- 온도: 뜨거운 정도를 나타내는 척도
- 온도는 평균분자 운동에너지에 비례

$$T = \frac{M_w}{3R} \langle v^2 \rangle (3D) \quad T_{2D} = \frac{M_w}{2R} \langle v^2 \rangle (2D) \text{ 단원자 유체}$$

- 열역학 제0법칙 : 어떤 두 물체가 또 다른 어떤 물체와 평형을 이루었다면 이 물체는 서로 평형.
- 온도의 척도

$$(T_{in}^{\circ C}) = \frac{5}{9} ((T_{in}^{\circ F}) - 32)$$

$$(T_{in}K) = (T_{in}^{\circ C}) + 273.15$$

$$(T_{in}^{\circ R}) = (T_{in}^{\circ F}) + 459.67$$

$$(T_{in}^{\circ R}) = 1.8 \cdot (T_{in}K)$$

퍼텐셜 에너지

- 포텐셜에너지: 작용하는 힘의 적분
- 포텐셜에너지의 마이너스 도함수가 힘
- 분자상호간의 퍼텐셜에너지
 1. 하전된 입자(이온) 간의 정전기력과 영구 쌍극자, 사극자와 다극자 간의 정전기력
 2. 영구 쌍극자(또는 사극자)와 유도 쌍극자 간의 유도력
 3. 전자구름의 분극에 의한 인력(분산력)과 금지된 중복에 의한 척력
 4. 회합과 복합 형태를 이끄는 특수한(화학적인) 힘, 특히 수소결합의 경우와 같은 힘
- 퍼텐셜에너지는 무한한 거리에서 특정거리까지 두 분자를 가져오는데 소요되는 일

- 정전기력: 두 전하 간의 힘

$$F \propto \frac{q_i q_j}{r^2} \quad u = \int F dr \quad u \propto \frac{q_i q_j}{r}$$

- 쌍극자 : 비대칭 전하분포

$$u_{dipole-dipole} \propto \frac{-\epsilon_{dipole}}{r^6 kT}$$

- 유도력 : 영구쌍극자에 의한 비쌍극자 분자의 비대칭화

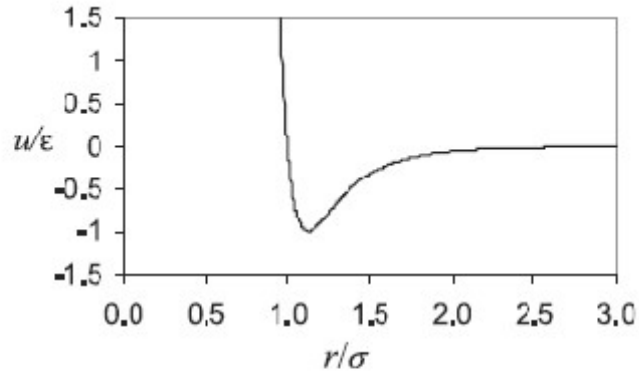
$$u \propto \frac{-\epsilon_{in}}{r^6}$$

- 분산인력 : 두 비극성분자에 의한 전자분포의 변동

$$u_{disp}^{all} \propto \frac{-\epsilon_{all}}{r^6}$$

- 척력 : 거리가 아주 가까워질 때 발생

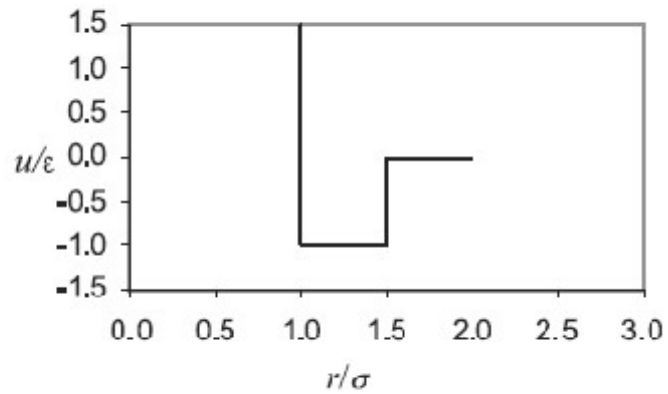
$$u_{disp}^{rep} \propto \frac{-\epsilon_{rep}}{r^{12}}$$



Lennard-Jones 퍼텐셜 모델

$$u(r) = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$$

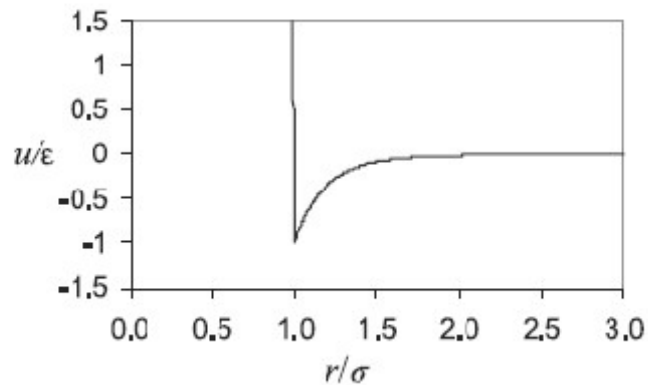
$\epsilon > 0$ 은 우물의 깊이,
 σ 은 $u(r)=0$ 일 때 거리.



$\lambda = 1.5$ 일 때의

정방 우물(square-well) 퍼텐셜 모델

$$u(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma \\ -\epsilon, & \sigma < r \leq \lambda\sigma \\ 0, & r > \lambda\sigma \end{cases}$$



Sutherland 퍼텐셜 모델

$$u(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma \\ -\epsilon(\sigma/r)^6, & r > \sigma \end{cases}$$

그림1.1 무차원화된 분자 간 퍼텐셜(pair potential)의 세 가지 엔지니어링 모델

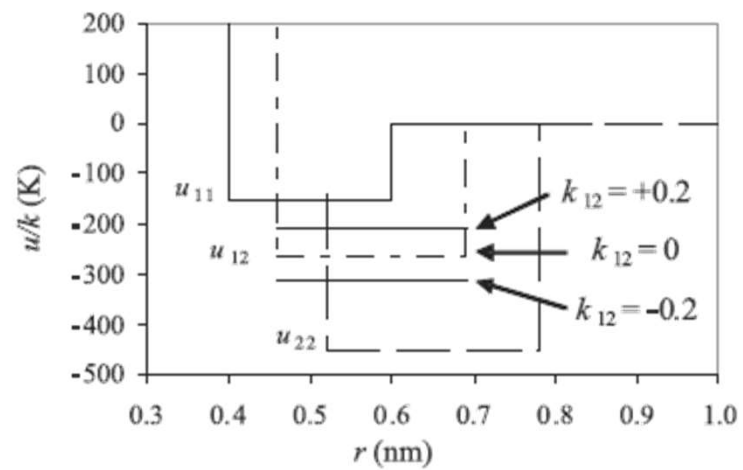


그림 1.2 • 예제 1.1에 설명된 $\lambda = 1.5$ 를 가진 메탄과 벤젠 혼합물의 분자 상호 간 정방 우물 (square-well) 퍼텐셜 모델식의 스케치

- 혼합물에 대한 퍼텐셜 : 크기와 상호작용 매개변수에 대한 결합규칙

$$\sigma_{12} = (\sigma_{11} + \sigma_{22})/2 \quad \epsilon_{12} = (\epsilon_{11} + \epsilon_{22})^{1/2}(1 - k_{12})$$

- 수소결합과 같은 화학적 결합력:평균적인 상호작용이 적용되지 않음
- 내부에너지 : 운동에너지와 배열에너지의 합
 - 온도와 밀도의 함수

1.3 엔트로피의 분자적 성질

- 무질서의 발생 → 잃은 일(lost work)
- 혼합물 형성에 따른 무질서도의 증가와 분리를 위한 일

1.4 기본개념

- 계(검사체적) → 열린 계, 닫힌 계, 고립 계
- 평형: 계 내부에서 세기 성질의 변화를 위한 구동력이 없는 경우 → 모든 힘과 퍼텐셜로부터 '자유로워짐'
 - 고립계는 자발적으로 평형에 도달

- 물질수지

$$\left[\begin{array}{c} \text{계 경계 내의} \\ \text{물질 축적} \\ \text{비율} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{계 내부로의} \\ \text{물질 유입 비율} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{계로부터의} \\ \text{물질 유출 비율} \end{array} \right]$$

$$\dot{m} = \sum_{inlets} \dot{m}^{in} - \sum_{outlets} \dot{m}^{out}$$

- 혹은

$$dm = \sum_{inlets} dm^{in} - \sum_{outlets} dm^{out}$$

- **열** - 싱크와 저장기
 - 열 전달의 출발지와 목적지
 - 열 전달: 열전도, 열 대류, 열복사
- **일** : 거리를 통해 작용한 힘
- **밀도** : 단위부피당 물질의 양: 몰 밀도와 질량밀도
- **세기성질** : 계의 크기에 무관한 성질
 - 온도, 압력, 밀도와 비내부 에너지와 같은 특성치
- **크기성질** : 계의 크기에 의존
 - 부피, 에너지 $\underline{U} = nU$
- **상태와 상태성질- 상규칙**
 - 순수유체의 상태는 2개의 상태변수에 의해 규정됨
 - 압력, 부피, 온도, 내부에너지 등과 같은 세기성질 중 2개가 필요
 - 상태를 규정하기 위해 필요한 상태변수의 수를 자유도라고 함

$$F = C - P + 2$$

- **정상상태 열린 계**

- 계에 출입하는 질량유속이 시간에 따라 변하지 않아서 물질의 축적이 없는 열린 계
- 상태변수의 값이 계 내부의 위치에 따라 다를 수 있음
예 : 정상상태의 열 교환기

- **이상기체 법칙**

- 분자들의 상호작용과 부피가 없는 기체
- 상태방정식은 $PV = nRT$

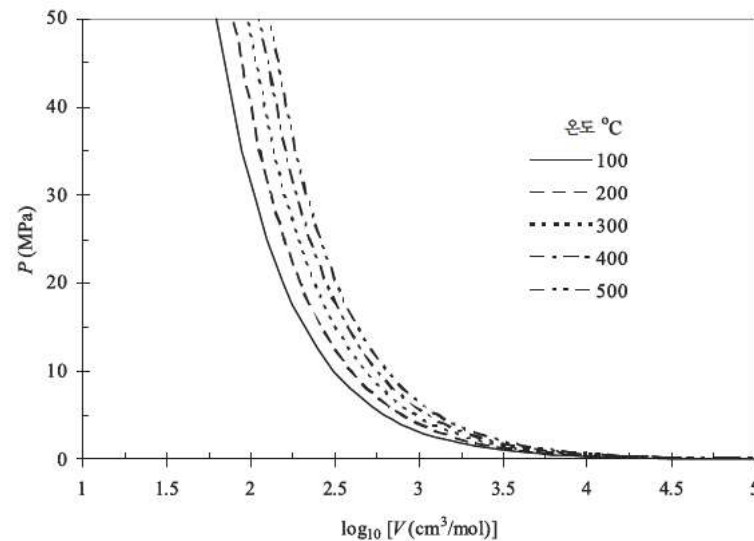


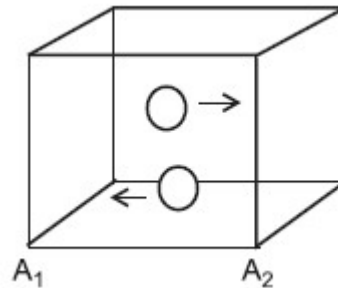
그림 1.3 • 다섯 가지의 온도에서 이상기체의 거동

- 단원자 이상기체의 내부에너지는 운동에너지의 합: 온도만의 함수

$$\underline{U}^{ig} = \frac{Nm\langle v^2 \rangle}{2} = \frac{nN_A m\langle v^2 \rangle}{2} = \frac{nM_w\langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2}nRT = \frac{3}{2}NkT$$

- 열용량은 $C_p = C_v + R$

- 압력 : 단위면적당 가해지는 힘



- 모멘텀의 변화: $\frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{F} \rightarrow \int_i^v \vec{F} dt = \vec{F}_{avg} \Delta t = \int_i^v \frac{d\vec{p}}{dt} dt = \Delta \vec{p}$

$$\vec{F}_{avg} = \frac{\Delta \vec{p}}{\Delta t} = -2m\vec{v} \frac{v}{2L} \quad P = \frac{m}{L^3} (v_1^2 + v_2^2) \quad (1\text{차원 이상기체})$$

- 위의 그림에서 $v = (v_x^2 + v_y^2)^{1/2} = v_x 2^{1/2}$ 이므로 벽 A_1 에 충돌하는 시간은 $4L/(v2^{1/2})$

- 2차원 평균 힘에 대해서

$$F_{avgA_1} = -2m v_x \frac{v\sqrt{2}}{4L} = -2m \frac{v}{\sqrt{2}} \frac{v\sqrt{2}}{4L} = -2m v \frac{v}{2L} = -\frac{mv^2}{L}$$

- 2차원에서 서로 충돌하지 않는 2개의 입자에 의한 압력은

$$P = \frac{m}{2L^3} (v_1^2 + v_2^2) \quad (2차원)$$

- 3차원에서는

$$P = \frac{m}{3L^3} (v_1^2 + v_2^2) = \frac{m}{3\underline{V}} (v_1^2 + v_2^2) \quad (3차원)$$

- 온도와 운동에너지 관계를 대입하면

$$P\underline{V} = \left(\frac{m}{3\underline{V}} \sum_i^N v_i^2 \right) \underline{V} = \frac{N}{3} m \langle v^2 \rangle = \frac{nN_A}{3} m \langle v^2 \rangle = \frac{nM_w}{3} \langle v^2 \rangle = nRT \quad (3차원)$$

- 2차원에 대해서는

$$P\underline{V} = \left(\frac{m}{2\underline{V}} \sum_i v_i^2 \right) \underline{V} = \frac{nN_A m}{2} \langle v^2 \rangle = \frac{nM_w}{2} \langle v^2 \rangle = nRT_{2D} \quad (2차원)$$

1.5 실제유체와 도표로 작성된 물성치

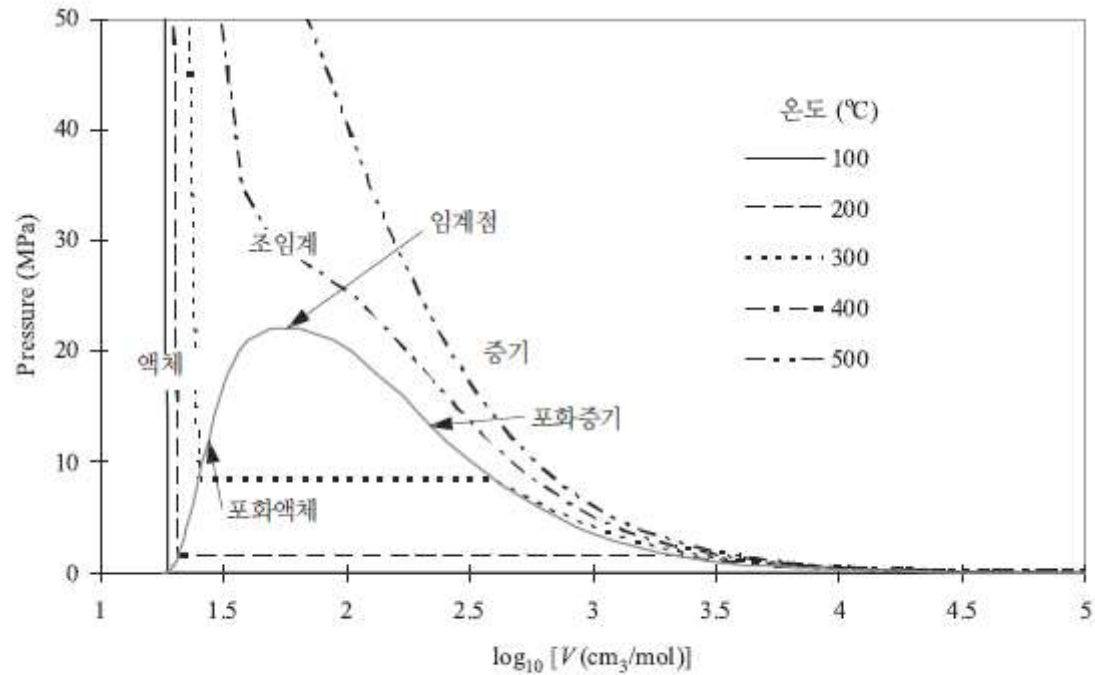


그림 1.4 • 그림 1.3에서와 같은 온도에서 물의 P - V - T 거동. 부록 E에 나타난 수증기표로부터 작성한 그래프이다.

- 용어 설명

- 포화상태, 포화압력 혹은 증기압
- 상분리선
- 대응선
- 포화액체와 포화증기
- 끓는 점 선과 이슬점 선

수증기표

- **포화수증기** : 이슬점에서의 수증기
 - 젖은 수증기
 - 임계점
 - 과열수증기와 과열도
 - 과냉각 액체

Saturated Steam Table

Table B.5 Properties of Saturated Steam: Temperature Table^a

$T(^{\circ}\text{C})$	$P(\text{bar})$	$\hat{V}(\text{m}^3/\text{kg})$		$\hat{U}(\text{kJ}/\text{kg})$		$\hat{H}(\text{kJ}/\text{kg})$		
		Water	Steam	Water	Steam	Water	Evaporation	Steam
0.01	0.00611	0.001000	206.2	zero	2375.6	+0.0	2501.6	2501.6
2	0.00705	0.001000	179.9	8.4	2378.3	8.4	2496.8	2505.2
4	0.00813	0.001000	157.3	16.8	2381.1	16.8	2492.1	2508.9
6	0.00935	0.001000	137.8	25.2	2383.8	25.2	2487.4	2512.6
8	0.01072	0.001000	121.0	33.6	2386.6	33.6	2482.6	2516.2
10	0.01227	0.001000	106.4	42.0	2389.3	42.0	2477.9	2519.9
12	0.01401	0.001000	93.8	50.4	2392.1	50.4	2473.2	2523.6
14	0.01597	0.001001	82.9	58.8	2394.8	58.8	2468.5	2527.2
16	0.01817	0.001001	73.4	67.1	2397.6	67.1	2463.8	2530.9
18	0.02062	0.001001	65.1	75.5	2400.3	75.5	2459.0	2534.5
20	0.0234	0.001002	57.8	83.9	2403.0	83.9	2454.3	2538.2
22	0.0264	0.001002	51.5	92.2	2405.8	92.2	2449.6	2541.8
24	0.0298	0.001003	45.9	100.6	2408.5	100.6	2444.9	2545.5
25	0.0317	0.001003	43.4	104.8	2409.9	104.8	2442.5	2547.3
26	0.0336	0.001003	41.0	108.9	2411.2	108.9	2440.2	2549.1
28	0.0378	0.001004	36.7	117.3	2414.0	117.3	2435.4	2552.7
30	0.0424	0.001004	32.9	125.7	2416.7	125.7	2430.7	2556.4
32	0.0475	0.001005	29.6	134.0	2419.4	134.0	2425.9	2560.0
34	0.0532	0.001006	26.6	142.4	2422.1	142.4	2421.2	2563.6
36	0.0594	0.001006	24.0	150.7	2424.8	150.7	2416.4	2567.2
38	0.0662	0.001007	21.6	159.1	2427.5	159.1	2411.7	2570.8

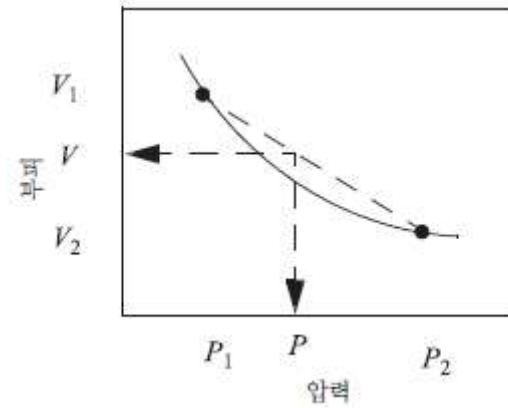
Superheated Steam Table

Superheated Steam†

$p/[\text{bar}]$ ($T_s/[^{\circ}\text{C}]$)		T [$^{\circ}\text{C}$]	50	100	150	200	250	300	400	500
0	$u = h - RT$ at $p = 0$	v								
		h	2446	2517	2589	2662	2737	2812	2969	3132
		s	2595	2689	2784	2880	2978	3077	3280	3489
0.006112 (0.01)	v_g	206.1	243.9	281.7	319.5	357.3	395.0	432.8	508.3	583.8
	u_g	2375	2446	2517	2589	2662	2737	2812	2969	3132
	h_g	2501	2595	2689	2784	2880	2978	3077	3280	3489
	s_g	9.155	9.468	9.739	9.978	10.193	10.390	10.571	10.897	11.187
0.01 (7.0)	v_g	129.2	149.1	172.2	195.3	218.4	241.4	264.5	310.7	356.8
	u_g	2385	2446	2517	2589	2662	2737	2812	2969	3132
	h_g	2514	2595	2689	2784	2880	2978	3077	3280	3489
	s_g	8.974	9.241	9.512	9.751	9.966	10.163	10.344	10.670	10.960
0.05 (32.9)	v_g	28.20	29.78	34.42	39.04	43.66	48.28	52.90	62.13	71.36
	u_g	2420	2445	2516	2589	2662	2737	2812	2969	3132
	h_g	2561	2594	2688	2784	2880	2978	3077	3280	3489
	s_g	8.394	8.496	8.768	9.008	9.223	9.420	9.601	9.927	10.217
0.1 (45.8)	v_g	14.67	14.87	17.20	19.51	21.83	24.14	26.45	31.06	35.68
	u_g	2437	2443	2516	2588	2662	2736	2812	2969	3132
	h_g	2584	2592	2688	2783	2880	2977	3077	3280	3489
	s_g	8.149	8.173	8.447	8.688	8.903	9.100	9.281	9.607	9.897
0.5 (81.3)	v_g	3.239		3.420	3.890	4.356	4.821	5.284	6.209	7.134
	u_g	2483		2512	2585	2660	2735	2812	2969	3132
	h_g	2645		2683	2780	2878	2976	3076	3279	3489
	s_g	7.593		7.694	7.940	8.158	8.355	8.537	8.864	9.154
0.75 (91.8)	v_g	2.217		2.271	2.588	2.901	3.211	3.521	4.138	4.755
	u_g	2496		2510	2585	2659	2734	2811	2969	3132
	h_g	2662		2680	2779	2877	2975	3075	3279	3489
	s_g	7.456		7.500	7.750	7.969	8.167	8.349	8.676	8.967
1 (99.6)	v_g	1.694		1.696	1.937	2.173	2.406	2.639	3.103	3.565
	u_g	2506		2506	2583	2659	2734	2811	2968	3131
	h_g	2675		2676	2777	2876	2975	3075	3278	3488
	s_g	7.359		7.360	7.614	7.834	8.033	8.215	8.543	8.834
1.01325 (100.0)	v_g	1.673			1.912	2.145	2.375	2.604	3.062	3.519
	u_g	2506			2583	2659	2734	2811	2968	3131
	h_g	2676			2777	2876	2975	3075	3278	3488
	s_g	7.355			7.608	7.828	8.027	8.209	8.537	8.828
1.5 (111.4)	v_g	1.159			1.286	1.445	1.601	1.757	2.067	2.376
	u_g	2519			2580	2656	2733	2809	2967	3131
	h_g	2693			2773	2873	2973	3073	3277	3488
	s_g	7.223			7.420	7.643	7.843	8.027	8.355	8.646
2 (120.2)	v_g	0.8856			0.9602	1.081	1.199	1.316	1.549	1.781
	u_g	2530			2578	2655	2731	2809	2967	3131
	h_g	2707			2770	2871	2971	3072	3277	3487
	s_g	7.127			7.280	7.507	7.708	7.892	8.221	8.513
3 (133.5)	v_g	0.6057			0.6342	0.7166	0.7965	0.8754	1.031	1.187
	u_g	2544			2572	2651	2729	2807	2966	3130
	h_g	2725			2762	2866	2968	3070	3275	3486
	s_g	6.993			7.078	7.312	7.517	7.702	8.032	8.324
4 (143.6)	v_g	0.4623			0.4710	0.5345	0.5953	0.6549	0.7725	0.8893
	u_g	2554			2565	2648	2727	2805	2965	3129
	h_g	2739			2753	2862	2965	3067	3274	3485
	s_g	6.897			6.929	7.172	7.379	7.566	7.898	8.191

† The entries in all tables are regarded as pure numbers and therefore the symbols for the physical quantities should be divided by the appropriate units as shown for the entries at $p/[\text{bar}] = 4$. Because of lack of space, this has not been done consistently in the superheat and supercritical tables on pp. 6–9 and in the tables on pp. 11 and 23.

선형 안짐작



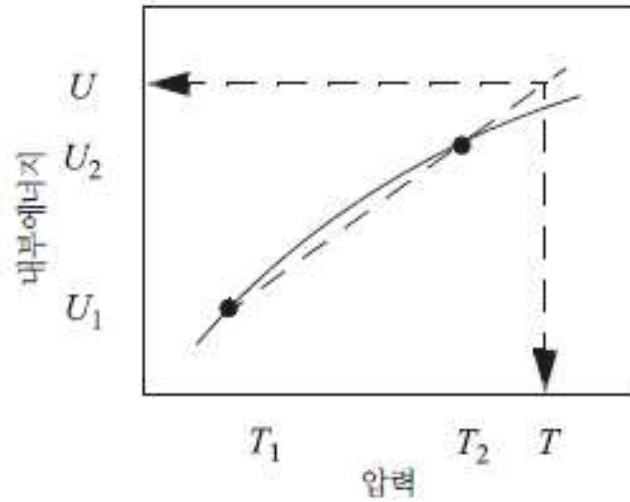
- 기울기 $\frac{V-V_1}{V_2-V_1} = \frac{P-P_1}{P_2-P_1} \rightarrow V = V_1 + \frac{V_2-V_1}{P_2-P_1}(P-P_1)$

- 일반적으로 $M = M_1 + \frac{x-x_1}{x_2-x_1}(M_2-M_1)$

- 이중 안짐작 : 예제 1.5

바깥짐작

- 주어진 구역 밖의 값을 예측할 때

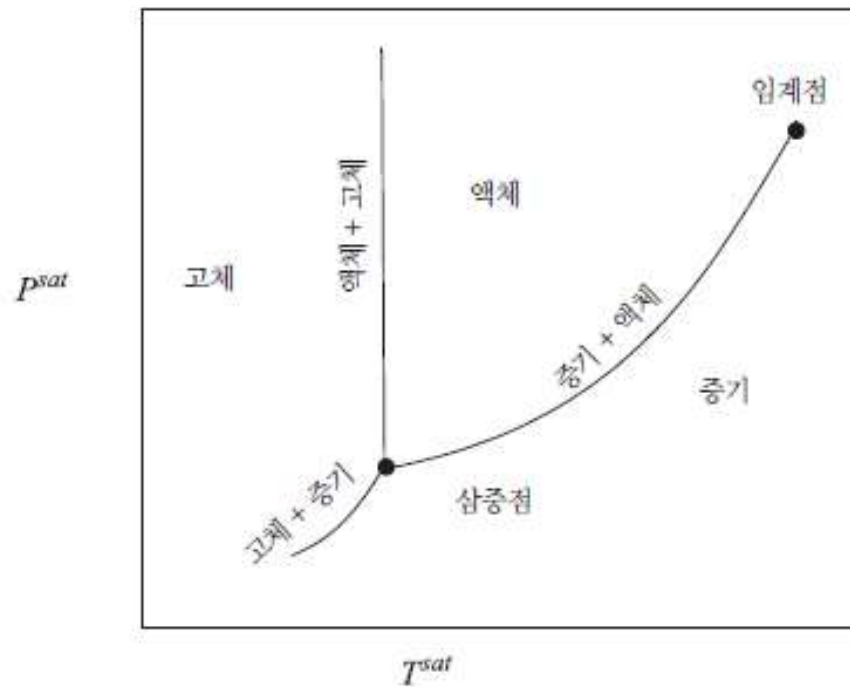


상평형과 질

- 질: 증기의 질량백분율

- 상태변수 M 의 평균값은 $M = (1-q)M^L + qM^V$

- 혹은 $M = M^L + q(M^V - M^L)$ $M = M^L + q\Delta M^{vap}$



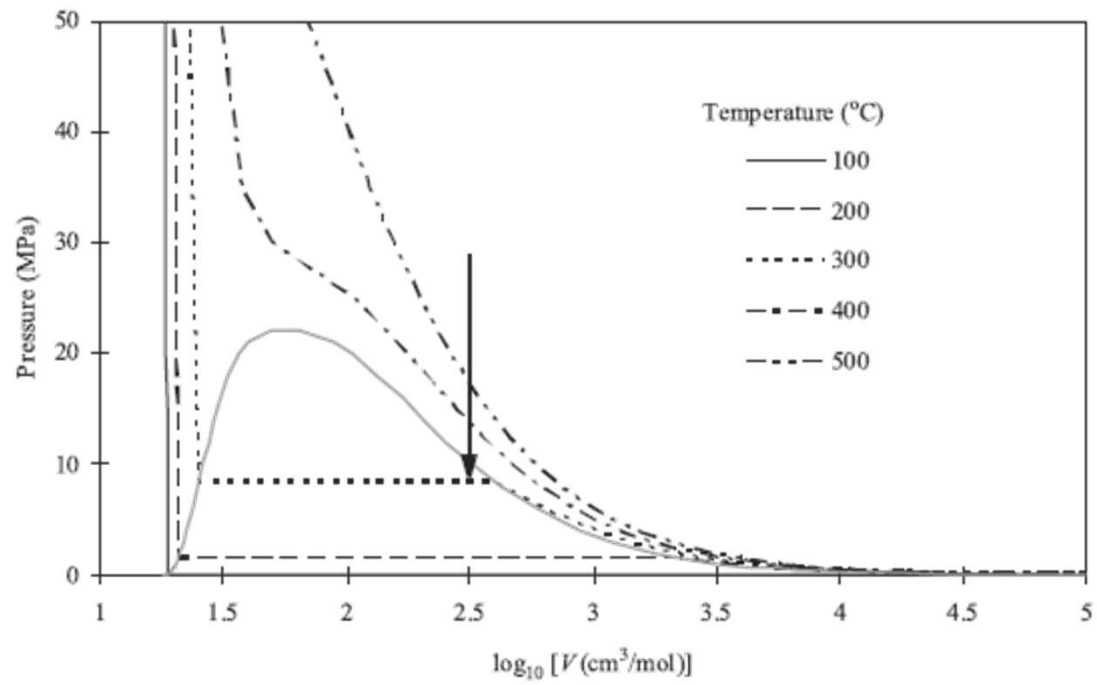


그림 1.8 * 질 계산을 보여준 물의 P - V - T 거동