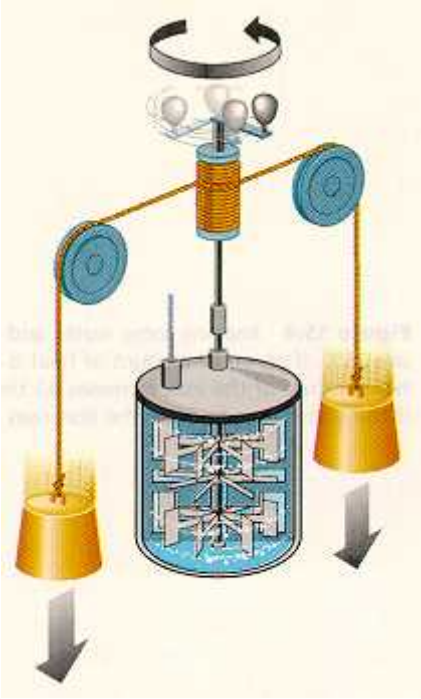
Chpater 2 The First Law and Other Basic Concepts

Joule's Experiments

제임스 줄은 1818년 양조장집에서 태어났다고 합니다. 그래서 부유하기 때문에 자신의 돈을 실험을 기초로 한 연구로 하는데 여러모로 사용했습니다. 그의 대표적인 연구중에서 열의 일해당량을 구하는 것이 있었습니다.



추에 매달린 줄에 의해 돌아가는 바람개비를 물속에 넣고 물의 저항에 의해 온도가 올라가는 것을 측정하여 다음과 같은 결과를 얻었습니다.

1Cal = 4.2J

그가 밝힌 것은
일과 열의 정량적인 관계
열도 하나의 에너지
라는 것입니다.

Internal Energy

모든 물체는 내부에너지를 지닙니다. 이 내부에너지는 물질을 이루고 있는 분자들로 인한 에너지입니다. 크게 다음과 같이 나눌 수 있습니다.

병진운동(Kinetic energy of translation) – 분자들은 쉬지 않고 움직입니다. 여기서는 x-y-z방향으로 움직이는 것을 의미합니다.

회전운동(Kinetic energy of rotation) – 분자들은 축을 중심으로 하여 회전합니다. 단 Ar과 같은 단원자분자는 이런 에너지가 없습니다.

진동운동(Kinetic energy of vibration) – 분자들을 연결하는 축은 일종의 용수철과 같은 역할을 합니다. 그러므로 이러한 축은 용수철처럼 진동하지요? 역시 단원

자 분자내에는 이런 에너지가 없습니다.

위치에너지(Potential energy) – 분자들은 서로간의 위치를 가지고 있으며 이런 상대적인 위치로 인해 생기는 상호분자간의 힘(Intermolecular force)로 인해 위치에너지를 갖게 됩니다.
단 이 위치에너지는 앞장에서 언급했던 위치에너지와 틀리다는 것을 잊지 마십시오.

The First Law of Thermodynamics

에너지들은 서로 다른 에너지로 전환될 수 있으며 전체 에너지들의 총합은 일정하다라는 것을 하나의 법칙으로 만들 수 있는 데 그것이 열역학 제 1법칙입니다.

비록 에너지들은 다른 형태를 띨 수 있지만, 에너지의 총량(system과 surrounding)은 일정하며 어떤 형태의 에너지가 사라질 때, 동시에 그것은 다른 형태로 나타날 수 있다.

이러한 열역학 제 1법칙을 나타내기 위해서 먼저 4가지 개념을 정의해 봅니다.

System – 우리가 관심을 가지는 process가 일어나는 곳
Open System : System과 Surrounding간의 물질 및 에너지의 교환이 자유로운 경우
Closed System : 에너지의 교환은 자유롭지만 물질 교환은 없는 경우
Surrounding – 이러한 system과 상호작용하는 곳
Boundary – System과 Surrounding을 나누는 곳

따라서 열역학 제1법칙을 수식으로 나타내면
$\triangle E_{system} + \triangle E_{surrounding} = 0$ 으로 나타낼 수 있습니다.

만일 System이 Closed system이라면,

System의 에너지 변화는 물질의 출입이 없기 때문에 다음과 같이 씁니다.
$\triangle E_{system} = \triangle U^t + \triangle E_K + \triangle E_P$

Surrounding의 에너지 변화는 , Surrounding과 System간의 상호작용을 보여주는 것이 Heat과 Work이기 때문에(물질 교환이 없으므로) 다음과 같이 씁니다.

$\triangle E_{surrounding} = Q+W$

결국 열역학 제1법칙은 다음과 같습니다.
$\triangle U+E_K+E_P=Q+W$

Thermodynamic State and State Functions

여기서 제일 중요한 개념은 상태함수(State function)입니다. State function은 다음과 같이 정의됩니다.

The Properties which do not depend on the past history of the substance nor on the means by which it reaches a given state

즉 상태함수는 현재의 조건에만 의존합니다. 예를 들어서 여러분이 물을 가지고 산에 올라갈 때 어떤 코스로 가느냐에 따라 느끼는 피로도는 다르지만, 목적지에 도달했을 때의 물은 같은 에너지를 가집니다. 따라서 상태함수는 처음과 나중상태에만 관계있지, 어떻게 나중상태에 도달했는가에는 전혀 영향을 받지 않습니다. 대표적인 것들로 압력, 온도, 부피등이 있습니다.
반면 일과 열은 처음상태와 나중상태뿐만 아니라 어떻게 도달했느냐에 따라(예를 든다면 등산할 때 수직으로 오르는 경우와 완만한 산책로를 따라 올라갈 때 필요되는 힘은 차이가 납니다.) 바뀌기 때문에 상태함수가 아닙니다.

이러한 함수는 크게 두가지로 나뉩니다.
Extensive Properties – 부피처럼 system의 크기에 따라 그 값이 달라집니다.
Intensive Properties – 온도나 압력처럼 system의 크기와 상관없는 값을 가집니다. 이 중에서 주의하여야 할 것은 specific or molar volume입니다. Molar volume은 부피를 몰수로 나누어 준 것이기 때문이 부피 자체로는 extensive properties이지만 molar volume 은 intensive properties입니다.

Enthalpy

지금까지는 유체가 가지고 있는 에너지는 내부에너지(internal energy)로 나타

내었습니다. 하지만 일반적인 공정에서는 유체는 팽창하거나 수축하기 때문에 그러한 과정에서도 에너지가 발생합니다. 따라서 그러한 것을 고려해 주는 의미로 엔탈피(Enthalpy)를 도입합니다.

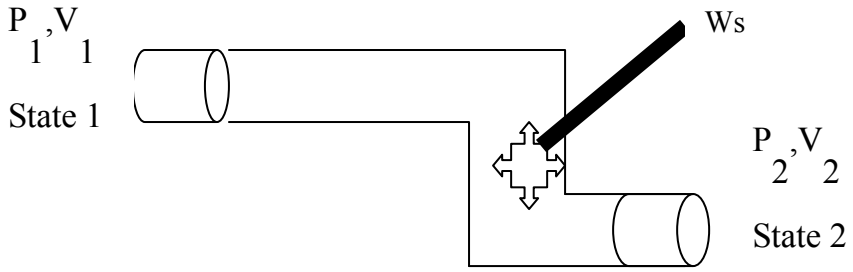
$H=U+PV$

U : Total internal Energy
P : Absolute pressure
V : Total Volume

내부에너지도 에너지이고 PV항도 에너지이기 때문에 엔탈피 역시 에너지로 간주됩니다.

The Steady-State Steady-Flow Process

여기서는 엔탈피를 사용해서 열역학 제1법칙을 다르게 표현해 보도록 하겠습니다.
다음과 같이 정상상태의 Process에서는 열역학 제 1법칙은 다음과 같이 표현됩니다.



그런데 1이라는 위치(입구)에서 system은 뒤에서 오는 물에 의해 일을 받습니다. 즉 받는 일을 W_1이라 하면
$W_1 = P_1A_1*V_1/A_1 = P_1V_1$이 됩니다.
반면 2라는 위치(출구)에서는 나가기 위해서는 앞에 있는 물을 밀어주어야 하므로
$W_2 = -P_2A_2V_2/A_2=-P_2V_2$가 됩니다. 그러므로 전체적인 일은 축일을 고려하면
$W = W_1+W_2+Ws$
$= Ws+P_1V_1-P_2V_2$가 됩니다.
여기서 $P_1V_1-P_2V_2$을 좌변으로 옮겨서 $H=U+PV$임을 이용하면

열역학 제 1법칙은 다음과 같이 표현이 됩니다.

$$\triangle H + \triangle U^2/2 + g\triangle z = Q + Ws$$

Equilibrium

열역학에서 중요하게 생각하는 상태입니다. 어떤 변화도 없고 또 변화를 보이려 하는 경향조차 없는 정적인 상태를 의미합니다. 이 평형상태에서는 구동력(driving force)들이 서로간에 balance를 이루고 있어 전체적인 driving force=0이라고 생각됩니다.

The Phase Rule

먼저 상(Phase)에 대해서 이야기 하는 것이 필요할 것 같네요. 상이란 물질이 존재하는 형태를 의미합니다. 우리가 알고 있듯이 물질은 고체, 액체, 기체상태로 존재합니다. 예를 들면 콜라병안에는 기체와 액체가 공존하고 있기 때문에 상이 2개라고도 할 수 있습니다. 하지만 같은 상이라도 2개 이상이 존재할 수 있습니다. 대표적인 경우로 물과 기름의 혼합물은 둘 다 액체이지만 서로 경계면을 형성하기 때문에 서로 다른 상이라고 간주합니다.

열역학에서 어떠한 상태를 정의하는 데에는 thermodynamic properties(또는 variables)들이 필요합니다. 그리고 이러한 properties는 하나의 상태(state)들을 결정합니다. 예를 들어서 이상기체 상태방정식에 의하면 두 개의 변수가 알려지면 다른 한 변수는 결정됩니다. 즉

$$P = RT / V$$

에서 보듯이 V와 T만 알면 P는 저절로 정해집니다. 그래서 어떠한 열역학적 상태를 정의하기 위해 필요한 변수들은 위와 같은 식뿐만 아니라 상의 수도 필요합니다. 그러므로 어떤 상태를 정의하기 위해 필요한 intensive properties들의 수 F는 다음과 같이 구할 수 있습니다.

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

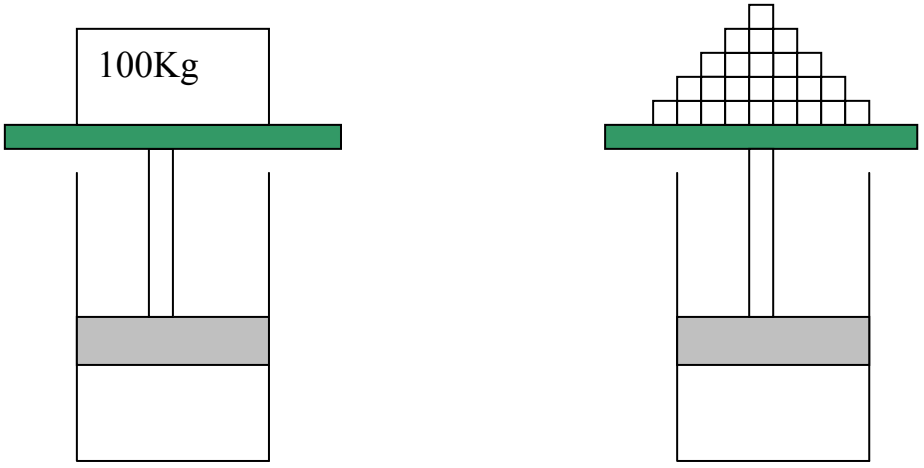
π : Number of phase
N : Number of components.

예를 들면 물의 삼중점을 정의하기 위해 필요한 자유도는

N=1(only water)
π =3(Gas, Liquid, Solid coexist)이므로 F=0이 됩니다.

The Reversible Process

어떻게 보면 Chapter 2에서 제일 중요한 부분이라고도 생각됩니다. 이 개념을 이해하지 못하면 문제 푸는 데 제일 어려울 수 있습니다.
다음과 같은 두 가지 경우를 생각해 보십시오.



(a) 100kg의 추를 갑자기 들어올리면 어떤 현상이 일어나겠습니까? 피스톤은 위로 상승하다가 다시 아래로 내려왔다가 다시 위로 올라가는, 즉 한동안은 진동을 할 것입니다. 그런 가운데 실린더에서는 피스톤이 실린더와의 마찰로 인해 열을 발생시킬 것입니다. 시간이 지나면 어떤 높이에 머무를 것이라고 생각합니다.

(b) 반면 (b)에서는 100kg의 추가 있는 것이 아니라 0.01kg짜리 추들이 10000개가 있습니다. 비록 (a)와 무게는 같지만 이것들을 하나씩 천천히 제거한다면 역시 피스톤은 상승할 것입니다. 하지만 (a)처럼 급격하게 진동하는 경우는 없을 것이며 10000개를 다 제거할 때 (a)보다는 더 높은 위치에 머물 것입니다.

즉 (a)는 에너지 손실이 무척 큰 공정이고 (b)는 에너지 손실이 없는 공정이라고 할 수 있습니다. 즉 (b)와 같은 경우는 비교적 실린더 내 가스의 압력과 외부 압력이 평형을 이루면서 증가하지만 (a)와 같은 경우는 평형상태가 아닌 형태로 증가합니다. (b)는 외부와 거의 마찰을 하지 않기 때문에 일을 최대로 할 수 있지만 (a)는 마찰등으로 상당한 양의 일이 손실되기 때문에 최대의 효과를 거둘 수 없습니다.

Reversible Process란 가역 경로라는 뜻입니다. 즉 Process가운데서 조금이라도 외부의 조건이 변하면 언제나 process의 방향이 변하는 상태를 의미합니다. 따라서 다음과 같은 특징을 가집니다.

- **When its direction can be reversed at any point by an infinitesimal change in external conditions.**
- **No dissipative effects**
- **Frictionless effects.**

Constant-V and Constant-P Process

압력이 일정할 때, 또는 부피가 일정할 때의 열변화량은 어떻게 표시되는가를 아는 것이 목적입니다.
여기서는 모든 물성들을 몰로 나누어준 것으로 정의하겠습니다. 즉
$V = V^t / n$
$W = W^t / n$등으로 말이지요.
닫힌 계에 대해서 열역학 제1법은 다음과 같이 표현됩니다.
$dU = dQ+dW,$ (1)
$dH = dU+d(PV)$ (2)

압력이 일정한 경우
$dW = -PdV$가 되기 때문에 (2)는
$dH=dU+d(PV)=dQ+dW+d(PV)=dQ-PdV+PdV=dQ$가 됩니다.
즉 **$Q=\Delta H$**가 되므로 엔탈피의 변화량은 발생한 열의 양이 됩니다.

부피가 일정한 경우 (1)은
$dU=dQ+dW=dQ-PdV=dQ$가 되므로 **$Q=\Delta U$**가 됩니다. 즉 이러한 공정에서는 내부에너지의 변화량은 발생한 열의 양이 됩니다.

Heat Capacity

모든 물체들은 똑 같은 열을 받았다 하더라도 외부적으로 다른 온도를 보여줍니다. 즉 바위와 금속에 똑 같은 열을 줄 경우 금속의 경우가 온도가 더 높게 됩니다. 즉 이러한 성질을 정의해야 하는 용어가 필요한데 그것을 Heat Capacity라 합니다.

$$C = dQ/dT$$

여기서 Heat capacity는 두 가지로 나눕니다. 일정한 압력에서 또는 일정한 부피에서의 열변화를 고려해서

Heat Capacity at constant volume

$$C_V = (\frac{\partial U}{\partial T})_V$$

Heat Capacity at constant pressure

$$C_P = (\frac{\partial U}{\partial T})_P$$

일정한 부피에서 Q,W는 다음과 같습니다.

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

dW=-PdV=0이므로 W=0

일정한 압력에서 Q,W는 다음과 같습니다.

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

dW=-PdV이므로 W= - P△V