

## II. 양론

**화학양론** 또는 **화학공학양론**(chemical engineering stoichiometry) : 화학반응에 관여하는 물질들의 양적 관계를 논하는 것이며, 질량불변의 법칙 및 보존의 법칙에 기초

o 프로세스에 있어서 물질, 에너지의 수지를 해야 하는 것이야말로 기계 엔지니어, 전기 엔지니어와 달리 화학 엔지니어들만의 특기이며, 고유한 일

**물질 및 에너지보존의 법칙** : 물질과 에너지는 형태를 변할 수는 있어도 창조되지도 않으며 소멸되지 않음.

**물질수지, 에너지수지** : 물질 및 에너지보존의 법칙을 장치나 플랜트에 적용해서 수지 관계를 고찰하는 것

o 프로세스들 정량적으로 파악한다는 뜻에서도 극히 중요하고 이 수지계산 없이는 장치나 플랜트의 합리적인 설계는 있을 수 없음

### 제 7장 물질 수지

#### 7.1 양론(stoichiometry)

##### (1) 화학양론

**화학양론적 비율** : 화학반응에서 분자나 원자가 재결합하여 새로운 물질 형성할 때 소비된 반응물과 생산된 생성물의 질량 또는 몰(mole)의 양론관계를 화학 반응식에 나타내어 정량적인 것을 다름

o 실제의 화학반응에서 양론 비율대로 반응물을 공급하는 경우는 매우 드물고 비싼 반응물 소비 위해 또는 반응의 평형점을 이동하거나 반응의 개시를 위해 과잉 반응물 (excess reactant) 사용

용어

① **한정 반응물**(limiting reactant)은 반응물 중에 양론비로 가장 적게 존재하는 반응물이며, 즉 반응이 진행되는 때(한정적 한정제) 가장 먼저 소비되는 반응물

② **과잉 반응물**(excess reactant)은 한정 반응물이 소비되었을 때 남아 있는 반응물이며, 반응이 진행되는 때(한정적 한정제) 후 한정제에 비해 상대적으로 과잉 반응물 (excess reactant) 사용

③ **전환율**(conversion)은 반응의 중요 요소의 공급된 양과 반응한 양의 비율.

④ **수율**(yield)은 소비된 첫 반응물 (또는 중요 반응물)의 질량 또는 몰의 생성된 생성물의 질량[또는 몰]에 대한 비율을 말하며, 소비와 생산이 양론비가 아닐 경우 수율이 더 낮아짐. 이외에 한정물질이 반응한 비율을 **반응완결도**라고 한다.

## (2) 혼합물의 조성의 표시법

- 혼합물이나 용액 조성을 표시 : 고체의 조성은 중량기준, 액의 조성은 중량 또는 몰기준, 가스혼합물은 주로 몰 또는 용적기준
- 중량%(wt%)의 이점이 하나는 계의 온도가 변화하더라도 조성의 값이 변화하지 않음.
- 순물질의 몰수 : 수치적으로는 그 분자량과 같은 질량으로 정의되는 것으로 질량이 단위에 따라 g-mol, kg-mol

### ① 질량백분율(mass percent)

고체나 액체 혼합물 각 성분의 중량을 전체의 중량으로 나누어 100을 곱한 것으로  $m_i\%$ 로 표시

$$m_i = \frac{i\text{성분의 질량}}{\text{전체의 질량}} \times 100$$

### ② 중량백분율(weight percent)

고체나 액체 혼합물 각 성분의 중량을 전체의 중량으로 나누어 100을 곱한 것으로  $w\%$ 로 표시. 백분율로 표시하므로 같은 조건이라면 중량백분율과 질량백분율은 같이 사용

$$w_i = \frac{i\text{성분의 중량}}{\text{전체의 중량}} \times 100$$

### ③ 용적백분율(volumetric percent)

저압기체나 액체 혼합물에서 각 성분의 용적 백분율은 그 순성분의 부피를 전체의 부피로 나누어 100을 곱한 것이고,  $V\%$ 로 표시.

$$V_i = \frac{i\text{성분의 부피}}{\text{전체의 부피}} \times 100$$

### ④ mol분율과 mol백분율

**mol분율(mole fraction)** : 혼합물의  $i$ 성분의 분자수 또는 mol수를 전체의 분자수 또는 mol수로 나눈 값

**mol백분율(mole percent)** : mol분율에 100을 곱한 것이며 mol%로 표시

$$i\text{성분의 mol분율} = \frac{i\text{성분의 mol수}}{\text{전체의 mol수}}$$

$$\text{전체 몰수} : n_t = \frac{W_A}{M_A} + \frac{W_B}{M_B} + \dots$$

여기서  $W_A$ ,  $W_B$  : 성분 A, B 각각의 무게

$M_A, M_B$ : 성분 A, B 각각의 분자량

$$A \text{의 몰분율} : x_A = \frac{W_A/M_A}{W_A/M_A + W_B/M_B + \dots}$$

각 성분의 몰분율의 합은  $x_A + x_B + \dots = 1$

### ⑤ 기타

몰농도(molarity) : 용액 1 l에 들어있는 용질의 g/mol수

규정농도(normality) : 용액 1 l에 들어있는 용질의 g당량수

예) 황산용액 1 l속에  $H_2SO_4$  1 g당량 ( $= \frac{98}{2} g$ )을 포함하면 1 N황산

몰랄 농도(molality) : 용매 1,000 g중에 들어 있는 용질의 g/mol수

$$m = \frac{1,000 \times \text{용질의 무게}(g)}{\text{용질의 분자량} \times \text{용매의 무게}(g)}$$

공기 등과 같이 조성이 일정한 혼합물에 대해서는 다음 식으로 정의되는 평균 분자량 또는 겉보기 분자량이 쓰인다.

$$M_w = \frac{W_A + W_B + W_C}{W_A/M_A + W_B/M_B + W_C/M_C}$$

2성분계의 몰분율  $x_A$ 와 질량분율  $w_A$ 의 관계는 다음과 같이 된다.

$$w_A = \frac{M_A x_A}{M_A + M_B (1 - x_A)}, \quad x_A = \frac{M_B w_A}{M_A + (M_B - M_A) w_A} = \left( \frac{(1 - w_A) M_A}{w_A M_B} + 1 \right)^{-1}$$

### (3) 기체 혼합물에 관련 법칙

#### ① 이상기체의 법칙

Boyle의 법칙 : 『일정온도에서 일정량인 기체의 체적  $V$ 는 그 압력  $P$ 에 반비례한다』

Charles의 법칙 : 『일정 압력하에서 기체의 체적은 절대온도  $T$ 에 비례한다』

∇

이상기체의 법칙 : 『일정량인 기체의 체적과 압력의 곱은 절대온도에 비례한다』

$$PV = nRT$$

몰용적 : 기체 1 mol에 의해 점유된 체적을 몰용적 => 표준상태( $0^\circ C$ , 1 atm)에서의 표준 몰용적 22.4 l/g-mol 또는 22.4 m<sup>3</sup>/kg-mol

표 7-1 이상기체정수 [차원:(압력)(체적)/(온도)(몰수)  
또는 (에너지)/(온도)(몰수)]의 값

P	V	T	n	R
atm	l	K	g-mol	0.08205
atm	m <sup>3</sup>	K	kg-mol	0.08205
mmHg	m <sup>3</sup>	K	kg-mol	62.36
Kg/cm <sup>2</sup>	m <sup>3</sup>	K	kg-mol	0.08478
cal		K	g-mol	1.987

## ② 혼합가스의 법칙

**Dalton의 법칙** : 이상기체로 된 혼합가스에서는 각 성분가스의 분압의 합은 전압과 같다.

$$P = P_A + P_B + P_C, \quad P : \text{전압}, P_A, P_B, P_C : \text{각 성분가스의 분압}$$

**Amagat의 법칙** : 혼합가스가 함유하는 전용적은 각 성분의 용적의 합과 같다.

$$V = V_A + V_B + V_C \quad V : \text{혼합가스의 전용적}, V_A, V_B, V_C : \text{순성분 용적}$$

∇

$$\text{용적비율} = \text{분압비율} = \text{몰분율}$$

## 7.2 물질수지

**물질 수지(material balance or mass balance)** : 공정 장치에 출입하는 물질에 대한 수지 균형을 수량적으로 취급하는 것

o 기본 원리 : 질량 보존의 법칙

o 물질 수지는 반드시 질량에 대해서 성립, 온도나 압력이 변하고, 또 화학 변화가 일어날 때 부피나 몰수에 대해서는 성립하지 않음

**계(system)** : 관심을 가지고 조사하려는 물질들의 임의적인 집합으로 반응이 일어나고 흐름이 있는 곳

**주위(surroundings)** : 계를 둘러싼 부분으로 계와 접해 있는 부분

o 계나 주위를 변화시키는 하나 또는 연속적인 행위/조작/처리하는 공정(process)에서 물질이나 열이 어느 곳으로 들어가고 어느 곳으로 나오는 것인가는 매우 중요

### 계의 분류

① **고립계(isolated system)** : 계의 경계(boundary)를 통하여 계와 주위(surrounding)간의

열전달이나 물질전달이 없는 계

② 닫힌계 또는 밀폐계(closed system) : 계의 경계를 통하여 계와 주위간에 열전달은 있



그림 7-1 그림 계에서의 물질 수지

으나 물질전달은 없는 계 즉, 측정 시간 동안 항상 일정 질량을 갖는 계

③ 열린계 또는 개방계(open system) : 계의 경계를 통하여 계와 주위간에 물질전달과 열전달이 모두 있는 계

정상 상태(steady state) : 계에서 계의 상태(온도, 압력, 농도)가 시간에 따라 변하지 않고 일정하게 유지될 때. 정상 상태의 계 안에 있는 물질의 양이 증가하거나 감소하지 않음

### 총괄 물질수지식

일반수지식 : 유입량 + 생성량 = 유출량 + 소멸량 + 축적량

유입량 = 외부에서 공정으로 들어오는 물질량,

유출량 = 공정으로부터 외부로 나가는 물질량

생성량 = 공정내부에서 생성되는 물질량,

소멸량 = 공정내부에서 소멸되는 물질량

축적량 = 공정내부에 축적되는(머무르는)

o 공정내부에서 화학반응이 없으면

$$\text{유입량} = \text{유출량} + \text{축적량}$$

$$M_{in} = M_{out} + M_{acc}$$

o 정상 상태에서는 축적량이 0

$$\text{유입량} = \text{유출량}$$

표 7-2 공정에 따른 물질 수지식

		물리적 공정	화학적 공정
연속식 공정	정상상태	유입량 = 유출량	유입량 + 생성량 = 유출량 + 소멸량
	비정상상태	축적량 = 유입량 - 유출량	축적량 = 유입량 - 유출량 + 생성량 - 소멸량
회분식 공정	잔류량이 없는 경우	유입량 = 유출량	초기 주입량 + 생성량 = 최종 추출량 + 소멸량
	잔류량이 있는 경우	축적량 = 유입량 - 유출량	잔류량 = 초기 주입량 - 최종 추출량 + 생성량 - 소멸량

### 기타 복잡한 조작

#### ① 바이패스 조작

장치의 입구에서 원료를 2가지로 나누어 한 부분은 장치내를 통과하고 다른 것은 장치의 외측을 통해서 장치의 출구에서 재차 합류시키는 방식. 급속반응물을 유출물에 혼합함으로써 생성물의 조성(또는 반응열)을 다양화하거나 회석.

#### ② 재순환 조작

기상반응은 본질적으로 평형 반응이므로 전회율이 낮다. 반응조작에서는 온도조절을 용이하게 해거나 부반응을 방지하는 목적으로 반응율을 낮게 억제하는 경우가 적지 않다. 이때 일반적으로 반응생성물 중의 미반응물질은 생성물질을 분리한 후 다시 반응기로 되돌리는 조작 방법

#### ③ 피어지 조작

반응물질의 순환을 되풀이하면 원료 중의 불순물이나 분리되지 않는 불순물이 축적되어 반응 기타 장애의 원인이 되므로 적당히 피어지할 필요가 있다.

### 물질 수지식 =>

①미분 수지식(differential balance) : 어느 순간에 일어나는 물질변동을 나타낸 수지식 (시간의 함수로 표현)

②적분 수지식(integral balance) : 어느 두 시간 간격사이에 일어난 물질변동 전체를 나타낸 수지식 (시간의 함수가 아님)

o 총괄 물질 수지식이외에 물질의 흐름 중의 어느 한 성분에 대한 물질 수지도 마찬가지로

로 물질 수지식을 세우고 이를 연립방정식으로 풀면 되는데 이에는 주어진 조건에 따라 질량기준으로 한 질량수지식과 몰기준으로 한 몰수지식이 있다.

표 7-3 물질 수지의 방법

수지 \ 종류	물리적 공정	화학적 공정
total balance (총괄 수지)	질량수지 또는 몰수지	질량수지
component balance (성분 수지)	질량수지 또는 몰수지	수지 성립되지 않음
atomic balance (원자 수지)	질량수지 또는 몰수지	질량수지 또는 몰수지

### 7.3. 물질수지 문제의 풀이 과정

- 1) 문제를 철저히 읽고 명확하게 이해.
- 2) 간이 공정도(flow sheet 또는 flow chart)를 그리고, 물질흐름을 선으로 표시.
- 3) 물질흐름선에  $x_1, x_2, x_3...$  라고 미지수를 할당하고, 주어진 모든 공정변수값과 흐름에 단위를 붙여 기록. 물질량은 실제 "흐름 (유량)"
- 4) 화학반응식이 있을 경우 기록.
- 5) 최종 결과를 구하기 위해 어떠한 과정을 거칠 것인가를 결정(논리적인 사고).
- 6) 계산기준을 설정(한 물질의 일정한 질량, 일정한 시간, 일정한 반응면적 등등)
- 7) 필요할 경우 단위를 동일하거나 환산.
- 8) 문헌에서 얻을 수 있는 자료를 찾아 활용하거나, 이용 가능한 법칙으로 변수값을 계산.
- 9) 변수들간의 방정식을 세움. (독립방정식의 수는 유출입물의 화학종의 수와 같다.)

o 방정식을 세우는 일반적인 순서 :

- ① 전 물질수지식
- ② 각 성분 수지식 (전 물질수지를 취하면 (성분수-1) 개)
- ③ (미지수의 수) = (식의 수) 의 확인 [(미지수의 수) > (식의 수) 라면 다른 제약 조건을 더할 필요가 있다.]
- 10) 미지 변수가 적은 방정식부터 풀이. (구한 값은 공정도에 기록.)
- 11) 결과를 검산하여 확인.

## 9. 에너지수지

에너지수지(energy balance) : 계의 변화 중에 출입하는 모든 에너지의 수지 균형을 양적으로 취급하는 것. => 에너지 보존의 법칙을 응용

에너지 보존의 법칙 : 열역학 제1법칙=> 에너지는 영구히 파괴되지 않으며 전체량이 보존.

에너지 종류 : 상호간에 서로 전환

내부 에너지( $U$ ),

운동 에너지( $E_k$ ),

위치 에너지( $E_p$ ),

열( $Q$ )

일( $W$ )

엔탈피(enthalpy) : 내부 에너지  $U$ 와 운동 에너지  $PV$ 의 합이며, 상태량

단위조작에서의 열수지 : 주로 반응조작에 관련한 열수지

에너지 보존의 법칙(열역학 제1법칙)에 따른 에너지수지

총괄 에너지수지 : 에너지 입력 = 에너지 출력 + 계 내의 에너지 축적량

o 화학공업의 조작과정에서 전에너지수지

비흐름공정(non flow system) : 원료 유체가 일정한 시간을 두고 불연속적으로 계를 출입하는 불연속조작

흐름공정(flow system) : 비유동계와 원료가 연속적으로 계를 출입하는 연속조작, 정상상태 또는 유동계



## 8-1 비흐름공정의 에너지수지

비흐름공정 : 계의 경계를 통하여 질량의 이동이 없는 닫힌계(폐쇄계)에서는 질량이 반드시 일정하고 이와 같이 계의 질량이 일정할 때

○ 계의 질량이 일정하고, 오직 내부, 운동 및 위치에너지 변화만 있을 경우

$$\Delta U + \Delta E_k + \Delta E_p = Q - W$$

왼편의 항 : 계 내의 질량에 따르는 전에너지로서 내부에너지  $U$ , 운동에너지  $E_k$ , 위치에너지  $E_p$

오른쪽 항의 에너지 : 열( $Q$ )과 일( $W$ )에 의해 계의 경계를 거쳐 전달.

○ 비흐름공정에서는  $E_k$ ,  $E_p$ 에는 아무런 변화를 일으키지 않고, 오직 내부 에너지의 변화만 있는 공정.

$$\Delta U = Q - W$$

열  $Q$  : 계가 어느 상태에서부터 다른 상태로 변화가 생겼을 때 흡수하는 열로서 열전도나 방사 등의 기구에서 고온영역으로부터 저온영역으로 이동하는 에너지.

일  $W$  : 계가 외계로 한 일로 정의(역의 설명법도 성립).

일에는 용적 일, 기계적 축일, 전기적 일이 있지만, 여기서는 용적일만을 취급  
용적일은 변위  $x$ 와 힘  $F$ 의 곱.

$$\begin{aligned} dW &= -f(\text{힘}) \times dl(\text{무한소거리}) \\ &= -P(\text{압력})A(\text{면적})dl = -PdV \\ W &= \int_{V_1}^{V_2} -PdV \end{aligned}$$

계가 외계로 한 일은 계가 수축의 경우는 +, 팽창의 경우 -.

기체상수  $R$ 의 다른 의미: 「일정 압력에서 1 mol의 기체 온도가 1K 상승되었을 때에 주위에 대해 한 일은 0.082 atm. l = 8.3 J」.

### 8-2 정상상태 흐름의 에너지수지

개방계(유동계)의 열역학 제 1 법칙-정상상태 조작인 흐름계 : 물질이 정상흐름으로 계에 도입되는 동시에 계에서 배출되며, 이 흐르는 물질은 위치·운동·에너지를 가지고 계에 도입되거나 배출될 때 흐름 에너지를 필요로 한다. 또, 이 계를 물질이 통과하는 동안에 일정량의 에너지가 열의 형태로 도입되는 동시에 일의 형태로 배출되기도 한다.

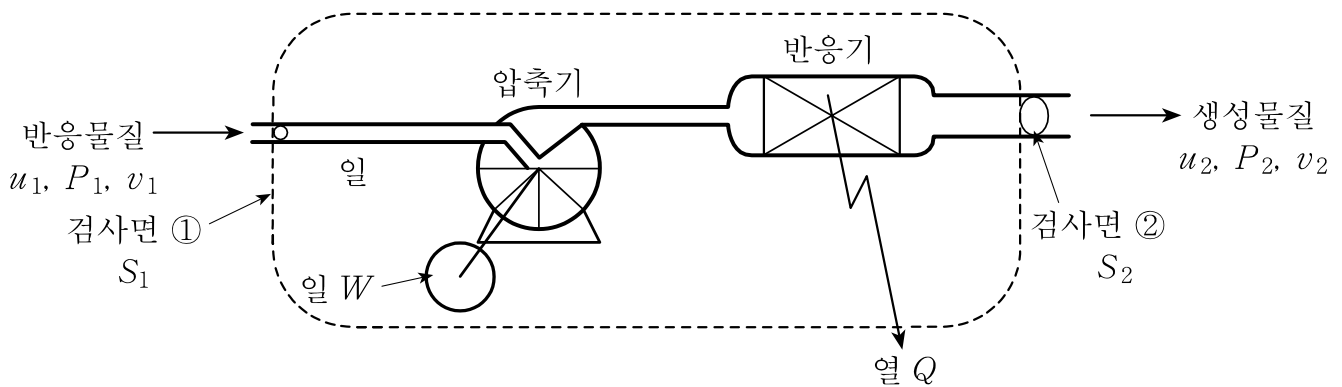


그림 8-1 정상상태 흐름의 에너지수지

#### 정상상태의 에너지수지식

$$\text{에너지 도입속도}(E_{\text{도입}}) = \text{에너지 배출속도}(E_{\text{배출}})$$

정상상태 흐름공정의 에너지수지의 일반식의 모든 항 : 단위 질량기준의 에너지.  
 정상상태 흐름공정의 에너지수지의 일반식을 엔탈피(enthalpy, \$H\$)

$$\text{물질의 엔탈피} : H = U + pv$$

운동·위치 에너지가 다른 항들에 비교하여 매우 작으므로 무시할 수 있는 경우

$$\dot{m}(H_2 - H_1) = \dot{Q} - \dot{W}$$

$$\dot{m}\Delta H = \dot{Q} - \dot{W}$$

$$\Delta H = Q - W$$

