

Chapter 5: 열역학 제 1법칙

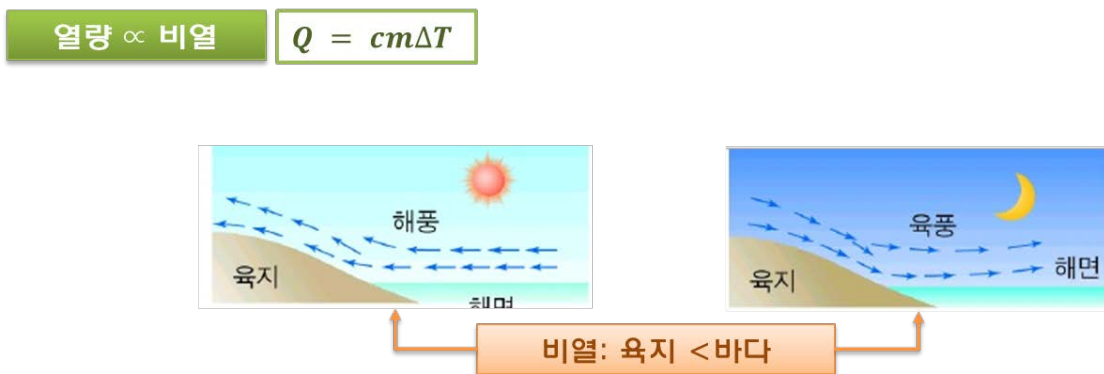
■ 정적비열과 정압비열

1) 비열 (specific heat): 물질의 온도 1도 올리는데 필요한 단위 질량당 열량

- 단위: $\text{kJ/kg} \cdot \text{K}$, $\text{cal/g}^\circ\text{C}$
- 성분이 일정한 물질의 동질상에서만 사용(단일상에서만, 특히 고체에서 사용)하며, 2상 포화상태 에서는 비열이 정의 될 수 없다.
- 기본적인 열량 구하는 공식인 “열량 = 비열×질량×온도변화” 비열이 단일상에만 적용되므로 이 공식도 단상에만 적용된다 - 상변화나 포화상태에 사용할 수 없다.
- 상변화에 관계없이 열량은 엔탈피를 이용하여 (H_2-H_1) 구할 수 있다.

예시) 해풍과 육풍:

바다가 육지보다 비열이 높다. 낮에는 태양복사에 의한 열전달로 인해 육지가 바다보다 빨리 데워지므로 공기가 먼저 상승하여 바다 쪽의 찬 공기가 이동해 오기 때문에 해풍이 발생하고, 밤에는 육지가 빨리 식어서 육지쪽의 찬공기가 바다로 가기 때문에 육풍이 발생한다.



<비열과 열량과의 관계 및 비열에 의한 해풍과 육풍>

2) 정적비열과 정압비열

- 정압비열 (C_p): 압력을 일정하게 유지하면서 가열했을 때 물질이 나타내는 비열
- 정적비열 (C_v): 체적을 일정하게 유지하면서 가열했을 때의 물질이 나타내는 비열

압력을 일정하게 유지하여 가열하면, 물질은 온도가 올라감과 동시에 팽창한다. 이 때 물질은 외부에 대하여 일을 하므로 저장한 열의 에너지의 일부는 이 일에 쓰이고 나머지가 내부 에너지의 증가가 된다. 그런데 체적을 일정하게 유지하며 가열하는 경우에는 가한 열은 모두 물질의 내부에너지의 증가가 된다. 즉, 압력이 일정할 때의 내부에너지의 증가는 체적을 일정하게 유지하며 가열했을 때보다 작고, 따라서 온도의 상승도 작다. 이 때문에 **정압비열은 정적비열보다 크며**, 이 차는 체적이 변화하기 쉬운 기체인 경우에 현저하다.

비열과 다른 열역학 변수와의 관계를 살펴보기 위해서 앞선 열역학 제1법칙 식을 보도록 하자. 운동에너지와 위치에너지의 변화를 무시하고, 단순압축성 물질과 준평형과정을 가정하면 아래와 같은 식을 쓸 수 있다.

$$\delta Q = dU + \delta W = dU + PdV$$

이 식을 체적이 일정할 때와 압력이 일정할 때의 두 가지의 경우로 나누어서 열량과 관련하여 생각해 본다. $Q = cmT$ 이고 c 와 m 은 일정하다고 생각을 하면 $\delta Q = cm\delta T$ 가 되므로 비열은 아래와 같이 쓸 수 있다.

$$c = \frac{1}{m} \cdot \frac{\delta Q}{\delta T}$$

▶ 먼저 **체적이 일정하다고** 한다면, 정적과정이므로 일 (PdV)은 0이 되고, 열량의 변화는 모두 내부에너지의 변화와 같게 되므로 비열은 **온도변화에 따른 내부에너지의 변화량**이라 정의할 수 있다. 이때의 비열을 **정적비열**이라 한다. 쉽게 말해서 앞서 언급했듯이, 체적을 일정하게 유지하면서 가열했을 때의 물질이 나타내는 비열이고, 수학적으로는 **일정한 체적에서 비내부에너지의 온도에 대한 도함수**라 할 수 있다.

$$C_v = \frac{1}{m} \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_v = \frac{1}{m} \left(\frac{\delta U}{\delta T} \right)_v = \left(\frac{\delta u}{\delta T} \right)_v$$

▶ 압력이 일정한 정압과정을 생각해 보자. 압력이 일정하기 때문에 **열량의 변화는 내부에너지의 변화 더하기 정압과정에서의 일**, 다시 말해 $U + PV$ 가 되고, 이는 엔탈피이다. 즉, 정압비열은 온도변화에 대한 엔탈피의 변화라 할 수 있다. 정압비열은, **일정한 압력에서 비엔탈피의 온도에 대한 도함수**이다.

$$C_p = \frac{1}{m} \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_p = \frac{1}{m} \left(\frac{\delta H}{\delta T} \right)_p = \left(\frac{\delta h}{\delta T} \right)_p$$

■ 고체와 액체에서의 비열

특별한 경우로서 고체나 액체의 경우를 생각해 보자. 엔탈피에 관한 식으로부터 엔탈피에 대한 미분은 $dh = du + d(Pv) = du + Pdv + vdP$ 와 같이 쓸 수 있다.

$$dh = du + d(Pv) = du + Pdv + vdP \approx du + vdP \approx du$$

고체와 액체는 비압축성 비체적이 매우 작다

$dh \approx du \approx CdT$

고체나 액체상에서의 정적비열과 정압비열은 거의 같다

$h_2 - h_1 \approx u_2 - u_1 \approx C(T_2 - T_1)$ **비열이 일정한 경우 (표 A.3 및 A.4 고체와 액체의 비열)**

비열이 일정(과정이 낮은 온도에서 진행되거나 온도의 범위가 넓지 않은 경우)하다고 가정하면 적분을 통해서 초기상태와 최종상태의 엔탈피의 차이는 내부에너지의 차이과 같고, 그것은 비열 곱하기 온도의 차이와 같다

비열이 일정하지 않은 경우 C의 온도에 관한 함수 형태를 알면 적분이 가능

참고

이상기체의 경우 $C_p - C_v = R$ (기체상수)
 고체, 액체의 경우 $C_p \approx C_v$

고체와 액체는 비압축성이므로 Pdv 항이 사라지고, 또한 그 둘의 상의 비체적이 매우 작으므로 (액체나 고체는 밀도가 매우 크다) vdP 항도 사라져서 결국 엔탈피의 변화가 내부에너지의 변화가 된다. 그러므로, 최종적으로는 엔탈피의 변화는 비열 곱하기 온도변화로 쓸 수 있다 (체적의 변화가 없으므로 일이 0이되므로 내부에너지의 변화가 열량의 변화이고, 엔탈피의 변화가 된다)

$$dh \approx du \approx CdT$$

▶ 보통 고체나 액체상에서 정적비열과 정압비열은 거의 같다 (비압축성이고 비체적도 작기 때문). 비열이 일정(과정이 낮은 온도에서 진행되거나 온도의 범위가 넓지 않은 경우)하다고 가정하면 적분을 통해서 초기상태와 최종상태의 엔탈피의 차이는 내부에너지의 차이과 같고, 그것은 비열 곱하기 온도의 차이와 같다고 할 수 있다.

$$h_2 - h_1 \approx u_2 - u_1 \approx C(T_2 - T_1)$$

▶ 비열이 일정하지 않은 경우에는 비열을 온도에 대한 함수로 표현할 수 있는 경우에는 적분이 가능하다.

▶ 정압비열이 정적비열보다 항상 크거나 같으므로, 이상기체에 있어서는 정압비열-정적비열은 기체상수 R과 같다. 고체와 액체의 경우는 앞서 언급했듯이 거의 같다.

$$C_p - C_v = R$$

■ 이상기체의 내부에너지

이상기체의 내부에너지는 온도에 의존하고 압력이나 비체적에 대한 의존도는 매우 작다. 압력이 10에서 1000kPa까지 변하는 동안의 과열수증기의 내부에너지는 약 40kJ/kg정도 감소했지만, 온도의 변화에 대해서는 온도가 1700도까지 상승하는 동안 1800kJ/kg정도가 증가하였다. 다시 말해서 내부에너지는 압력변화에 대해서는 둔감하고, 온도변화에는 매우 민감하므로, 내부에너지는 온도에만 의존한다고 가정할 수 있다.

Internal Energy for Superheated Vapor Steam

T, °C	P, kPa			
	10	100	500	1000
200	2661.3	2658.1	2642.9	2621.9
700	3479.6	3479.2	3477.5	3475.4
1200	4467.9	4467.7	4466.8	4465.6

→ 40kJ/kg 정도 감소

↓ 1800kJ/kg 정도 증가

<압력과 온도에 따른 기체의 내부에너지 변화>

♠ 참고로 밀도가 감소하게 되면 압력에 대한 내부에너지의 의존도도 감소 - 이상기체의 경우 밀도가 매우 낮은 기체이므로 이상기체의 내부에너지는 압력에 대해 의존도가 매우 작다.

$$Pv = RT \text{ and } u = f(T)$$

내부에너지와 온도의 관계 → 정적 비열의 정의 $C_v = \frac{1}{m} \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_v = \frac{1}{m} \left(\frac{\delta U}{\delta T} \right)_v = \left(\frac{\delta u}{\delta T} \right)_v$

$$C_{v0} = \frac{du}{dT} \quad C_{v0} = \text{이상기체의 정적비열}$$

$$du = C_{v0} dT \quad \rightarrow \quad dU = mC_{v0} dT \quad \text{총내부에너지의 변화}$$

이상기체의 내부에너지는 온도만의 함수이므로, 이상기체상태방정식과 함께 생각해보도록 하자. 내부에너지와 온도의 관계는 정적비열을 통해서 정의할 수 있다. 즉, 정적비열은 체적이 일정할 때

온도변화에 대한 비내부에너지의 변화이다. 내부에너지가 온도만의 함수이므로 상미분 형태로 바꾸어주면, 비내부에너지의 변화는 정적비열 × 온도변화라 할 수 있다 (이때 C_{v0} 는 이상기체의 정적비열이다). 질량을 고려해주면, 이상기체에서 총내부에너지의 변화는 질량과 정적비열과 온도변화의 곱으로 계산할 수 있다.

■ 이상기체의 엔탈피

이상기체의 엔탈피는 그렇다면 무엇에 의존하는가? 즉, 무엇에 대한 함수인가? 온도만의 함수이다. 엔탈피의 정의에 따라 엔탈피는 내부에너지와 Pv 의 합이다. 이상기체상태방정식 $Pv = RT$ 에 의해 이상기체의 엔탈피는 $U + RT$ 라 할 수 있다. 이때 R은 상수값이고, 내부에너지는 온도의 함수이므로, 결국 이상기체의 엔탈피 역시 온도만의 함수라 할 수 있다.

엔탈피와 온도와의 관계는 정압비열을 통해서 정의되어 있다 - 정압비열은 압력이 일정할 때 온도변화에 대한 엔탈피의 변화이다. 앞선 정적비열의 경우와 마찬가지로, 상미분의 형태로 바꾸어 주면, 엔탈피의 변화는 이상기체의 정압비열과 온도변화의 곱으로 계산할 수 있다. 질량을 고려해주면, 총엔탈피는 질량×정압비열×온도변화로 계산이 된다.

$$h = u + Pv = \underline{u + RT} \quad \leftarrow Pv = RT$$

기체상수 R 일정

$$u = f(T)$$

↓

엔탈피도 온도만의 함수 $h = f(T)$

엔탈피와 온도의 관계 → 정압비열의 정의 $C_p = \frac{1}{m} \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_p = \frac{1}{m} \left(\frac{\delta H}{\delta T} \right)_p = \left(\frac{\delta h}{\delta T} \right)_p$

$$C_{p0} = \frac{dh}{dT} \quad C_{p0} = \text{이상기체의 정압비열}$$

$$dh = C_{p0}dT \quad \rightarrow \quad dH = mC_{p0}dT \quad \text{총엔탈피의 변화}$$

■ 이상기체의 비열

이상기체의 내부에너지와 엔탈피는 모두 온도의 함수이고, 비열 또한 온도에 대한 함수이다. 모든 기체는 압력이 0으로 근접하면 이상기체의 거동에 가까워진다 (누르는 힘이 없으므로 부피가 매우 커진다고 생각할 수 있고, 부피가 매우 커지므로 밀도가 매우 낮다. 또는 현재의 압력이 매우

낮은 경우 환산압력이 매우 작아지고, 압축성인자 선도에서 보면 환산압력이 매우 작은 경우 온도에 관계없이 $Z=1$ 에 가깝다). 이 때의 비열, 즉 이상기체의 비열을 영-압력 비열이라고 하고, 정적비열과 정압비열에 0을 넣어서 일반적인 정적/정압비열과 구분한다 (C_{v0}, C_{p0}).

이상기체의 정압비열과 정적비열 사이에는 매우 중요한 관계식이 성립하고, 이는 엔탈피의 정의와 이상기체의 상태방정식으로부터 유도될 수 있다. 엔탈피의 정의와 이상기체 상태방정식 으로부터 엔탈피는 $U + RT$ 로 표현할 수 있고, 미분을 취하면 $dh = du + RdT$ 이 된다. 정적비열과 정압비열의 정의에 의해, du 는 이상기체 정적비열과 온도변화의 곱으로 dh 는 이상기체 정압비열과 온도변화의 곱으로 쓸 수 있으므로, 각각을 대입해 주면, $C_{p0}dT = C_{v0}dT + RdT$ 식을 얻게 된다. dT 를 없애주면, 얻을 수 있는 식은 **정압비열과 정적비열의 차이는 기체상수 R**이라는 식을 얻을 수 있고, 물기준을 표현하면 아래와 같이 된다.

$$h = u + Pv = u + RT$$

$$dh = du + RdT \quad \leftarrow \quad du = C_{v0}dT$$

$$dh = C_{p0}dT$$

$$C_{p0}dT = C_{v0}dT + RdT \quad \rightarrow$$

$$C_{p0} - C_{v0} = R$$

$$\bar{C}_{p0} - \bar{C}_{v0} = \bar{R}$$

이상기체의 정압비열과 정적비열은 각각 온도의 함수이지만 그 차이는 항상 일정하다

즉, 이상기체의 정압비열과 정적비열은 각각 온도의 함수 이지만, 그 차이는 항상 일정하고, 둘 중 하나의 비열에 대한 온도의 의존도를 알면 다른 비열을 구할 수 있다.

■ 이상기체의 정압비열

이상기체의 정압비열은 세가지 경우를 검토하는 것이 좋다.

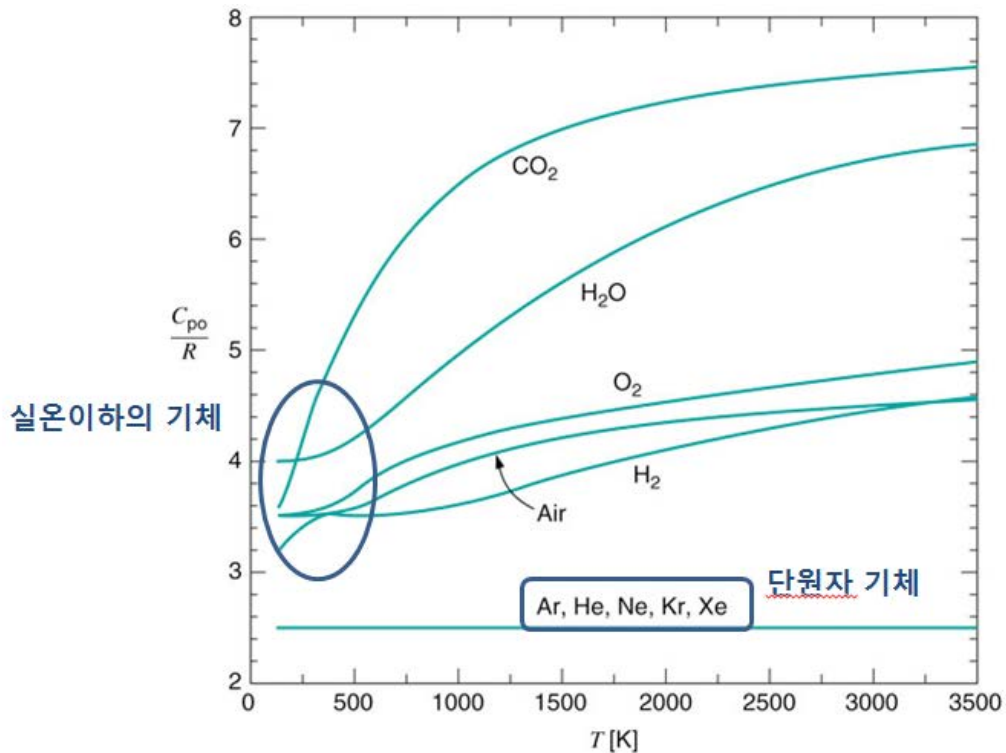
1. (가장 간단한 경우) 비열을 온도에 무관한 상수로 생각할 수 있을 때: 엔탈피의 차이는 정압비열과 온도차이의 곱으로 계산할 수 있다. 책 그림 5.11에서 어떤 경우 일정비열을 가정할 수 있는지 생각해보라 (단원자기체나 실온이하의 기체의 경우)
2. 정압비열이 온도의 함수로 주어진 해석적인 식을 사용하는 방법: 근사화된 경험식을 이용하여 직접적으로 미분한다 - 열역학 책의 표에 식과 계수들이 주어져 있음
3. 통계열역학의 계산 결과를 임의의 기준온도로부터 구하고자 하는 온도 T까지 적분하는 함수를 정의: 정압비열과 온도의 식을 기준온도로부터 구하고자 하는 온도까지 적분하는

식에서 기준온도가 상쇄되고, 최종적으로 보면 임의상태 사이의 엔탈피 차이를 열역학 책의 표를 통해서 계산이 가능하다.

$$h_T = \int_{T_0}^T C_{p0} dT$$

$$h_2 - h_1 = \int_{T_0}^{T_2} C_{p0} dT - \int_{T_0}^{T_1} C_{p0} dT = hT_2 - hT_1$$

3번이 가장 정확하고, 2번도 꽤 정확한 근사값을 얻을 수 있다. 특수한 경우(단원자기체, 실온이하의 기체)에서는 일정비열가정이 이용 가능하다. 단, 모든 경우가 이상기체를 가정한 경우이므로, 이상기체라 할 수 없는 경우는 이런 방법을 쓸 수 없다.



<일정비열가정이 가능한 기체 및 구간(Sonntag 열역학 교재 발췌)>

■ 시간 변화율로서의 제 1법칙

열역학 제 1법칙을 순간적이거나 평균적인 변화율로 표현하기 위해 시간에 대한 변화율로 나타낼 필요가 있다 (시간에 대한 변화율 - 시간에 대한 미분의 개념). 일반적으로는 열역학에서는 평형상태가 기준이 된다 (상태에 따른 에너지 변화, 일량, 열량의 변화 - 얼마나 빨리 변화하는지에 대해서는 논하지 않았으며 이는 열전달에서 다루는 내용이다).

시간 델타 t동안의 열역학 제 1법칙을 생각해 보면 아래와 같은 식으로 쓸 수 있다.

$$\frac{\Delta U}{\delta t} + \frac{\Delta KE}{\delta t} + \frac{\Delta PE}{\delta t} = \frac{\delta Q}{\delta t} - \frac{\delta W}{\delta t}$$

순간적인 변화율은 (미분의 개념을 생각해 보자 - x의 변화량이 0에 가깝게 갈 때 x의 변화량에 대한 y의 변화량이다) 각각의 항에 극한을 취해 준 것과 같고, 이것은 미분의 개념이므로, 아래와 같이 쓸 수 있다.

$$\lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta U}{\delta t} = \frac{dU}{dt}, \quad \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta KE}{\delta t} = \frac{dKE}{dt}, \quad \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta PE}{\delta t} = \frac{dPE}{dt}$$

일과 열의 경우, 시간에 대한 변화율은 열전달률과 일률(동력)의 개념을 통해서 정의 되어 있다 (단위는 무엇인가? J/s = W)

$$\lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{\delta Q}{\delta t} = \dot{Q} \quad \text{and} \quad \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{\delta W}{\delta t} = \dot{W}$$

결과적으로 각각의 항을 미분한 형태를 통해서 시간변화율로 나타낸 열역학 제 1법칙을 쓸 수 있고, 내부에너지, 운동에너지, 위치에너지를 합쳐서 에너지의 시간에 대한 도함수로 표현 할 수도 있다.

$$\frac{dU}{dt} + \frac{dKE}{dt} + \frac{dPE}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}$$

$$\frac{dE}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}$$

■ 질량보존

지금까지 상태변화를 하는 검사질량에 대한 열역학 제1법칙을 고찰했으나, 질량이 변한다면 검사질량이란 말이 무의미 해진다. 이로부터, 시스템의 에너지가 변할 때 시스템의 질량은 정말로 변하는가 변하지 않는가 하는 의문점이 발생한다.

예시) 상대성 원리의 유명한 공식: $E = mc^2$ 는 시스템의 에너지가 변할 때 검사질량의 질량도 변하는 것을 의미 - 왜 검사질량에서 질량의 유입/유출이 없다고 하는가?

질량의 변화가 매우 작은 경우 (가장 정확한 저율로도 측정할 수 없는 양) 질량 변화가 없다고 가정할 수 있고, 질량보존의 법칙과 에너지 보존을 분리해서 사용하여도 열역학적 문제에서는

오차가 거의 발생하지 않는다. 그러므로, 질량을 유지한다는 의미의 검사질량은 에너지가 변하여도 사용할 수 있다.

예시) 일반적으로 빛의 속도가 일정하다고 할 때 질량의 변화는 빛의 속도에 대한 에너지의 변화이고, 빛의 속도가 매우 크므로 (초속 30만 킬로미터) 질량의 변화는 매우 작다라고 할 수 있다.

♠ (참고) 양자역학에서는 조금 다름 - 원자폭탄

질량의 변화가 에너지를 유발 - 우라늄이나 플루토늄이 물질을 임계 질량 이상으로 모으면 연쇄 반응이 폭발적으로 일어나는 것을 이용한 것이다 (핵분열을 이용). 반대로, 수소폭탄은 핵분열 폭탄을 이용하여 중수소나 삼중수소, 리튬 등을 순간적으로 가열/압축하여 핵융합 반응을 일으킨다. 이 원리를 이용한 수소 폭탄은 원자 폭탄의 수 백배 이상의 파괴력을 지닌다.

■ 연습문제

1. A 1kg steel pot contains 1kg liquid water both at 15°C. It is now put on the stove where it is heated to the boiling point of the water. Neglect any air being heated and find the total amount of energy needed

열역학 제 1법칙에 의해 $U_2 - U_1 = Q - W$. 공기가 가열되는 것을 무시하면, 강철구는 체적 변화가 없고 물의 체적변화도 거의 없으므로 일을 하지 않는다. 따라서, $W = 0$ 이라 할 수 있다. 그러므로 구하고자 하는 열량은 물의 내부에너지 변화와 강철의 내부에너지 변화의 합이다.

1) 물의 내부 에너지

현재의 압력은 대기압(1 atm = 100kPa라 가정)이므로, 물의 내부에너지는 표 B.1.1로부터 주어진 정보를 이용하여 내부에너지를 찾을 수 있다.

15°C 에서 포화액체의 내부에너지는 $u_1 = 62.98$ kJ/kg

100kPa에서 끓는점은 100°C이므로, $u_2 = 418.91$ kJ/kg

2) 강철의 내부에너지

내부에너지는 정적비열을 통해서 계산할 수 있고, 고체의 경우 정적비열과 정압비열이 같으므로, 표 A.3에서 강철의 비열을 찾을 수 있다. $c = 0.46$ J/kg·K

3) 총열량 계산

열량은 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$\begin{aligned} Q &= U_2 - U_1 = m_{steel}(u_2 - u_1)_{steel} + m_{water}(u_2 - u_1)_{water} \\ &= m_{steel} \cdot c(T_2 - T_1)_{steel} + m_{water}(u_2 - u_1)_{water} \\ &= 1 \cdot 0.46(100 - 15) + 1 \cdot (418.91 - 62.98) = 39.1 + 355.93 = 395 \text{ kJ} \end{aligned}$$

2. 공기를 0.1MPa, 47°C에서 $PV^{-1.3}=C$ 의 과정으로 변화시켰다. 최종온도가 87°C가 되었다면, 이때의 비내부에너지 변화량과 공급된 단위질량당 열량을 구하여라(단, 공기는 이상기체로 간주함).

표 A.7.1을 이용하면

320K에서 공기 이상기체의 비내부에너지는 228.73 kJ/kg

360K에서 공기 이상기체의 비내부에너지는 257.53 kJ/kg

따라서, 비내부에너지 변화량은 $257.53 - 228.73 = 28.8$ kJ/kg

폴리트로프 과정이므로, 구하고자 하는 일은

$$w = \frac{P_2 v_2 - P_1 v_1}{1 - n} = \frac{R(T_2 - T_1)}{1 - n} = \frac{0.287 \times (87 - 47)}{1 + 1.3} = 4.99 \text{ kJ/kg}$$

열역학 제 1법칙에 의해서, $q = \Delta u + w = 28.8 + 4.99 = 33.79$ kJ/kg

3. 1kg의 가스가 압력 70MPa, 체적 2.5m³의 상태에서 압력 100MPa, 체적 2m³의 상태로 변했다. 내부에너지의 변화가 없다고 할 때, 엔탈피의 변화는 몇 kJ인가?

엔탈피는 다음과 같이 정의될 수 있으므로,

$$H_2 - H_1 = U_2 - U_1 + P_2 V_2 - P_1 V_1 = 100 \times 2 - 70 \times 2.5 = 25 \text{ MJ} = 25000 \text{ kJ}$$

4. 250L의 강철탱크 내부에 500K, 1500kPa 상태의 메탄가스가 있다. 메탄가스를 300K까지 냉각시킬 때, 메탄가스의 질량과 열전달량을 구하여라(단, 메탄가스는 이상기체로 간주하며, 메탄가스의 비열은 온도와 압력에 관계없이 일정한 것으로 가정한다).

이상기체이므로, 보일-샤를의 법칙에 의해서,

$$P_2 = P_1 \times \frac{T_2}{T_1} = 1500 \times \frac{300}{500} = 900 \text{ kPa}$$

$$m = \frac{P_1 V}{RT_1} = \frac{1500 \times 0.25}{0.5183 \times 500} = 1.447 \text{ kg}$$

표 A.5에서 일정체적이므로, 정적비열을 이용하면,

$$u_2 - u_1 = C_v(T_2 - T_1) = 1.736(300 - 500) = -347.2 \text{ kJ/kg}$$

$$\therefore Q = m(u_2 - u_1) = 1.447 \times -347.2 = -502.4 \text{ kJ}$$