

제 2 장

열역학 제1법칙

• 열역학 제1법칙 (에너지 보존의 법칙)

- 운동에너지(kinetic energy)와 위치에너지(potential energy)의 합은 일정
- 에너지는 한 형태에서 다른 형태로 전환(변환)될 뿐 총 에너지는 일정

2.1 열과 일의 관계

- 열과 일의 관계에서 물질의 온도는 그 물질이 갖고 있는 칼로리의 양에 따라 결정
- 온도가 다른 두 물체를 서로 접촉시켰을 때 두 물체 사이에 칼로리가 흘러 두 물체는 같은 온도에 도달할 때 열적 평형
- 일을 할 때 열이 발생
- 같은 양의 일을 했을 때 같은 양의 열이 발생
- 1 calorie : 1 g의 물 온도를 14.5℃에서 15.5℃로 올리는 데 필요한 열량

$$1 \text{ calorie (cal)} = 4.184 \text{ Joule (J)}$$

$$1 \text{ J} = 0.239 \text{ cal}$$

2.2 열과 일의 단위

- 열의 단위 : J, kcal 등

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$

$$1 \text{ kcal} = 427 \text{ kgf}\cdot\text{m} = 427 \times 9.8 \text{ J} = 4184 \text{ J}$$

- 일의 단위 : J, kgf·m 등

$$1 \text{ J} = 1 \text{ N}\cdot\text{m} = 10^7 \text{ dyne}\cdot\text{cm} = 10^7 \text{ erg}$$

$$1 \text{ N} = 10^5 \text{ dyne}, 1 \text{ erg} = 1 \text{ dyne}\cdot\text{cm}$$

$$1 \text{ atm}\cdot\text{l} = 101.325 \text{ N}\cdot\text{m} = 101.325 \text{ J}$$

$$1 \text{ kgf}\cdot\text{m} = 9.8 \text{ N}\cdot\text{m} = 9.8 \text{ J}$$

일 = 열 = 에너지

힘×거리 = 압력×부피 = 열량 = 에너지

2.3 내부에너지와 열역학 제1법칙

- 단열상태에서 어떤 물체가 주어진 처음상태에서 최종상태로 변화할 때 상태변화 과정이 어떤 경로를 가더라도 행한 일의 양은 동일함
- 즉 물체의 내부상태에만 좌우되는 함수를 내부에너지(U)라 함 : 상태함수
- 단열상태의 물체가 한 일이나 물체에 행한 일은 그 물체의 내부에너지 변화와 같음
- 즉 처음상태와 최종상태의 U값의 차와 같음
- 단열과정에서 w의 일을 물체에 행하고, 물체의 상태가 A에서 B로 이동할 때

$$w = -(U_B - U_A)$$

- w의 일을 물체에 행하면(-) $U_B > U_A$, 물체가 일을 행하면(+) $U_B < U_A$
- 물체로부터 흘러나온 열(발열과정)은 (-)값을, 물체로 흘러들어간 열(흡열과정)은 (+)값을 사용

$$q = (U_B - U_A)$$

- 상태 A에서 w 의 일을 하고 q 의 열을 흡수하여 상태 B로 이동한 물체를 생각할 때, q 의 흡수는 물체의 내부에너지를 q 만큼 증가시키고, w 의 수행은 물체의 내부에너지를 w 만큼 감소시킴

- 따라서 물체의 총 내부에너지 변화 ΔU 는

$$\Delta U = U_B - U_A = q - w$$

$$dU = \delta q - \delta w$$

- 기호 “ d ”를 사용한 것은 상태함수의 미분요소를 의미하며, 이 상태함수의 적분은 경로에 무관함 : 내부에너지는 상태함수
- 기호 “ δ ”는 상태함수가 아닌 경로함수의 미분요소 : 열과 일은 경로함수

- 상태1 (P_1V_1)과 상태2 (P_2V_2) 사이에서 취한 경로에는 무관하고, 계가 한 일은

$$\int_1^2 \delta w = \int_1^2 P dV$$

- V_2 와 V_1 사이의 곡선 아래의 면적이 되며, 경로에 따라 크게 달라짐
- δw , δq 의 적분이 경로에 좌우됨
- 1→2 과정 : 한 일의 크기는 $a > b > c$ 경로의 순 열량의 크기는 $a > b > c$ 경로의 순

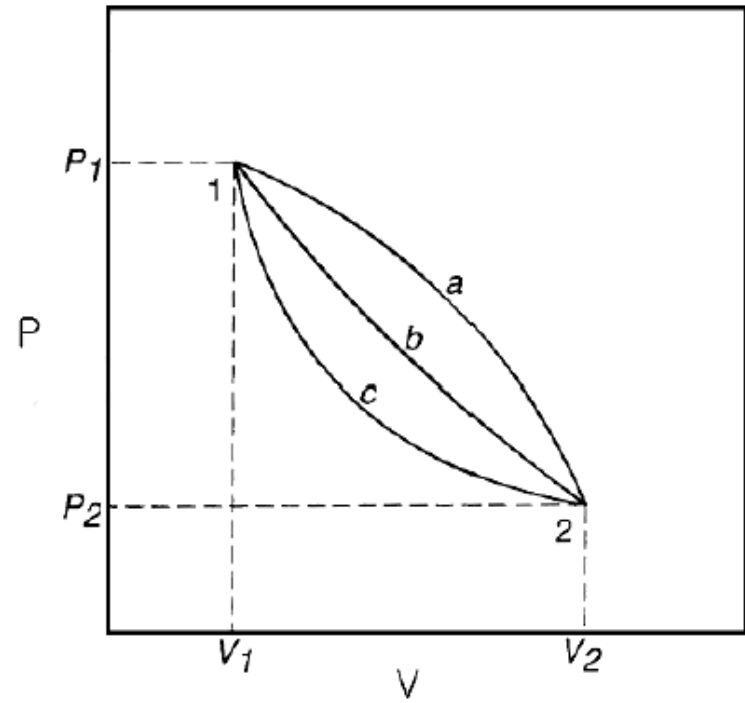


그림 2.1 상태변화의 경로

- 1→2→1 과정과 같이 계가 처음상태로 되돌아가는 순환과정의 경우에 U의 변화는 0 즉, 순환적분의 값이 0 : $\oint dU = 0$ 은 상태함수

$$\Delta U = \int_1^2 dU + \int_2^1 dU = (U_2 - U_1) + (U_1 - U_2) = 0$$

- 단열과정($q=0$)에서 $(U_2 - U_1) = -w$ 이며, U 는 상태함수이므로 조성이 고정된 일정량의 물질로 구성된 단순한 계에서 독립변수 중에 2개만 고정되면 U 값은 고정됨

- V, T 를 독립변수라 하면

$$U = U(V, T)$$

- 편도함수로 나타낸 U 의 완전미분은

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

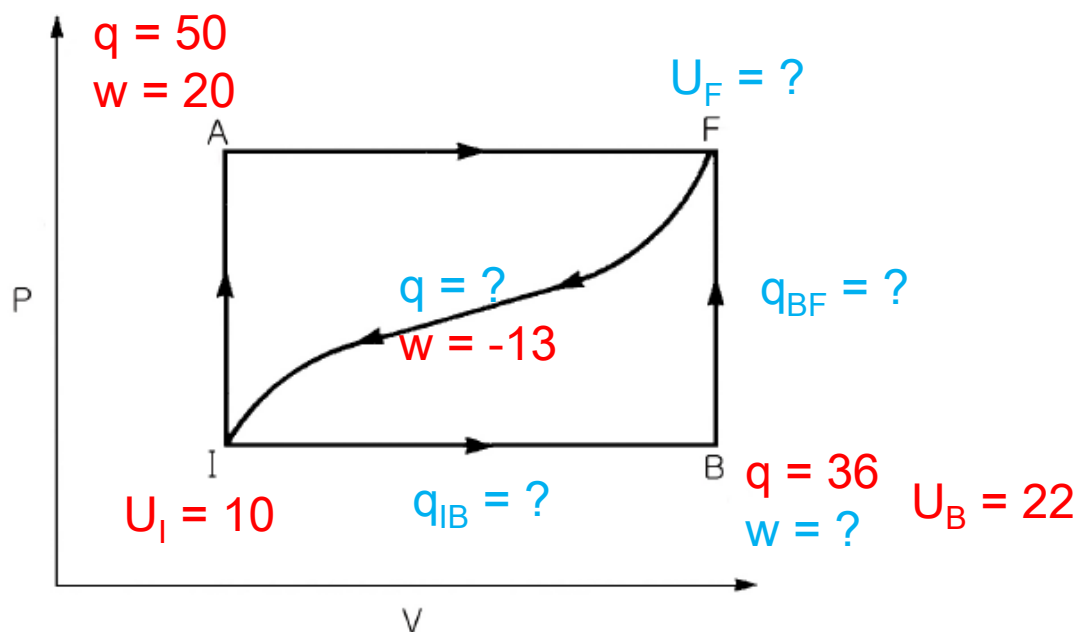
- 상태변화 과정 :

- 등온과정(T =일정) : isothermal process
- 등압과정(P =일정) : isobaric process
- 등적과정(V =일정) : isochoric process
- 단열과정($q = 0$) : adiabatic process

예제 1

어떤 시스템이 상태 I로부터 경로 IAF를 따라 상태 F로 갈 때, $q = 50 \text{ cal}$, $w = 20 \text{ cal}$ 이었다. 경로 IBF를 따라갈 때 $q = 36 \text{ cal}$ 이면

- ① 경로 IBF를 따라갈 때 한 일 w 는 얼마인가?
- ② 상태 F로부터 곡선을 따라 I로 올 때의 일이 -13 cal 라면 이때의 열량변화 q 는 얼마인가?
- ③ U_I 가 10 cal 이면 U_F 는 얼마인가?
- ④ U_B 가 22 cal 이면 IB 및 BF 과정에서의 q 는 각각 얼마인가?



◆ 풀이

① 열역학 제1법칙을 경로 IAF에 대해 적용하면

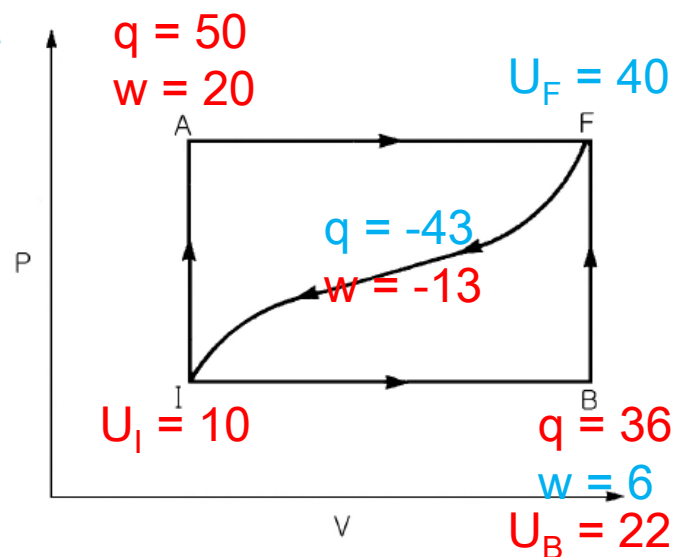
$$\Delta U = q - w = 50 - 20 = 30 \text{ cal}$$

U는 경로에 무관하므로

$$\Delta U_{IAF} = \Delta U_{IBF} = q - w$$

$$= 36 - w = 30$$

$$\therefore w = 6 \text{ cal}$$



② 상태 I에서 F로 갈 때 내부에너지 변화가 30cal 이므로 상태 F에서 I로 올 때의 내부에너지의 변화는 -30cal이다.

$$\Delta U = -30 = q - w = q + 13$$

$$\therefore q = -43 \text{ cal}$$

$$\textcircled{3} \Delta U_{IAF} = U_F - U_I$$

$$\Delta U_{IAF} = U_F - 10 = 30$$

$$\therefore U_F = 40 \text{ cal}$$

$$\textcircled{4} \Delta U_{IB} = U_B - U_I = 22 - 10 = 12 \text{ cal}$$

경로 IBF에서 BF과정에서는 부피변화가 없으므로

$$w_{BF} = 0$$

그러므로

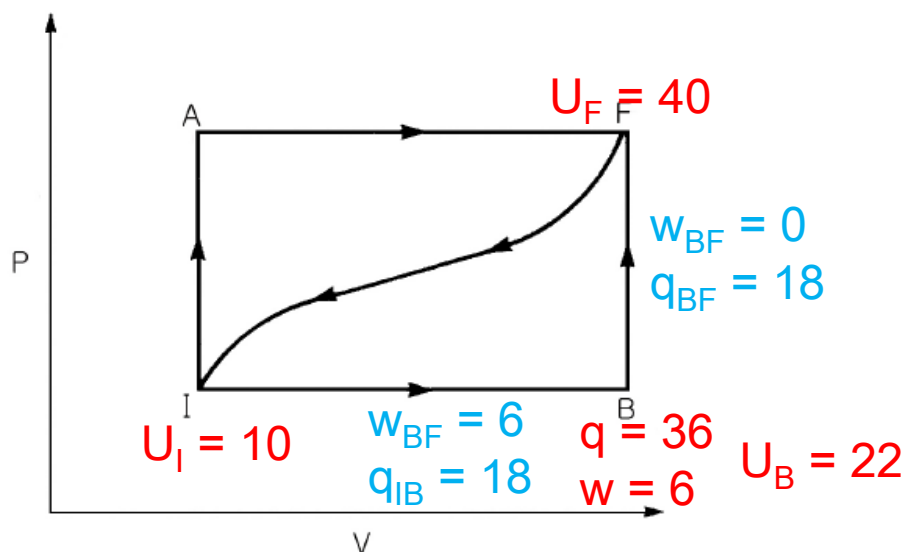
$$w_{IB} = w_{IBF} = 6 \text{ cal}, \Delta U_{IB} = q_{IB} - w_{IB} = q_{IB} - 6 = 12 \text{ cal}$$

$$\therefore q_{IB} = 18 \text{ cal}$$

$$\Delta U_{BF} = U_F - U_B = 40 - 22 = 18 \text{ cal}$$

$$\Delta U_{BF} = q_{BF} - w_{BF} = q_{BF} - 0 = 18$$

$$\therefore q_{BF} = 18 \text{ cal}$$



2.4 상태변화과정

1) 등적과정

- 상태변화 과정 중에 계의 부피가 일정하게 유지되면, 계는 일을 하지 않게 되며, 열역학 제1법칙은

$$dU = \delta q_v$$

- 적분하면

$$\Delta U = q_v$$

- 아래첨자 v는 부피가 일정함을 나타냄
- 등적과정에서 계의 내부에너지 증가 또는 감소량은 각각 계가 흡수하거나 방출한 열량과 같음

2) 등압과정

- 계가 상태 1에서 상태 2로 변화과정 중에 압력이 일정하게 유지되면, 계가 한 일은

$$w = \int_1^2 P dV = P \int_1^2 dV = P(V_2 - V_1)$$

- 열역학 제1법칙은

$$U_2 - U_1 = q_p - P(V_2 - V_1)$$

$$(U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = q_p$$

- 여기서 아래첨자 p는 일정한 압력을 나타냄
- $(U + PV)$ 는 상태함수로 **엔탈피 H**라 함

$$H = U + PV$$

- 등압과정에서 엔탈피 변화는 계로 들어온 열, 또는 계에서 나간 열량과 같음

$$H_2 - H_1 = \Delta H = q_p$$

2.5 열용량(heat capacity)

- 열용량(C) : 계에 가해진 또는 계에서 제거된 열과 이로 발생한 계의 온도변화의 비율

$$C = \frac{q}{\Delta T}$$

- 미소한 온도 변화에 대하여

$$C = \frac{\delta q}{dT}$$

- 상변화가 일어날 때는 열용량의 개념이 적용되지 않음

1) 등적 열용량

$$C_v = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_v$$

$$C_v = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v \quad \text{또는} \quad dU = C_v dT$$

2) 등압 열용량

$$C_p = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_p$$

$$C_p = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p \quad \text{또는} \quad dH = C_p dT$$

- 열용량은 계의 크기에 좌우되는 크기성질
- 비열(specific heat) : 일정한 압력하에서 계의 1그램당 열용량으로 세기성질
J/g·K 또는 cal/g·K
- 몰 열용량(molar heat capacity) : 일정한 압력 또는 부피에서 1몰에 대한 열용량
J/mol·K 또는 cal/mol·K
- n 몰의 계에서는

$$nC_v = C_v$$

$$nC_p = C_p$$

- 등압과정에서는 온도를 상승시키는데 필요한 열 이외에 계의 부피를 팽창시키는 데 필요한 열도 추가로 가해야 함

$$c_p - c_v = P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

- 1 몰의 이상기체에서 $PV=RT$ 이므로

$$c_p - c_v = \frac{R}{P} \times P = R$$

$$c_p = 5R/2$$

$$c_v = 3R/2$$

예제 3

1몰의 단원자 이상기체가 $P_1 = 2$ 기압, $T_1 = 273$ K에서 $P/V = k$ (상수)의 가역 경로를 거쳐 $P_2 = 4$ 기압 상태로 옮겨갔다. V_1 , V_2 , T_2 , ΔU , ΔH 를 구하여라.

◆ 풀 이

$$\textcircled{1} P_1 V_1 = nRT_1, V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} = \frac{1 \times 0.08205 \times 273}{2} = 11.2 \text{ l}$$

$$\textcircled{2} \frac{P}{V} = k, \frac{P_1}{V_1} = \frac{P_2}{V_2}, V_2 = V_1 \cdot \frac{P_1}{P_2} = 11.2 \times \frac{2}{4} = 5.6 \text{ l}$$

$$\textcircled{3} 1\text{몰의 이상기체는 } PV = RT, T_2 = \frac{P_2 V_2}{R} = \frac{4 \times 5.6}{0.08205} = 273 \text{ K}$$

$$\textcircled{4} \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT = \frac{3R}{2} \cdot (273 - 273) = 0 \text{ cal}$$

$$\textcircled{5} \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT = \frac{5R}{2} \cdot (273 - 273) = 0 \text{ cal}$$

2.6 가역단열과정

가역과정 동안에 기체는 평형상태의 연속하에서 변화하며, 일 w 는 $\int_1^2 PdV$ 이다. 단열 과정에서 $q=0$ 이므로 제1법칙으로부터 $dU = -\delta w$ 가 된다. 1몰 이상기체의 계에서

$$dU = c_v dT$$

가역단열과정에서

$$\delta w = PdV$$

그러므로

$$c_v dT = -PdV$$

1몰 이상기체의 계에서 $P = RT/V$ 이므로

$$c_v dT = -\frac{RTdV}{V}$$

상태1과 상태2 사이를 적분하면

$$c_v dT = - \frac{RTdV}{V}$$

$$c_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = R \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{c_v} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^R$$

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{R/c_v}$$

이상기체에서는 $c_p - c_v = R$ 이므로 $c_p/c_v - 1 = R/c_v$ 이며, $c_p/c_v = \gamma$ 라 하면 $R/c_v = \gamma - 1$ 이다. 그러므로

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

이상기체법칙으로부터

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}$$

따라서

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma}$$

즉,

$$P_2 V_2^{\gamma} = P_1 V_1^{\gamma} = PV^{\gamma} = \text{일정}$$

윗식은 이상기체가 가역단열과정에서 P와 V 사이의 관계를 나타낸다.

참조 : 가역등온과정에선 $PV = \text{일정}$

2.7 이상기체의 가역등온과정

열역학 제1법칙으로부터

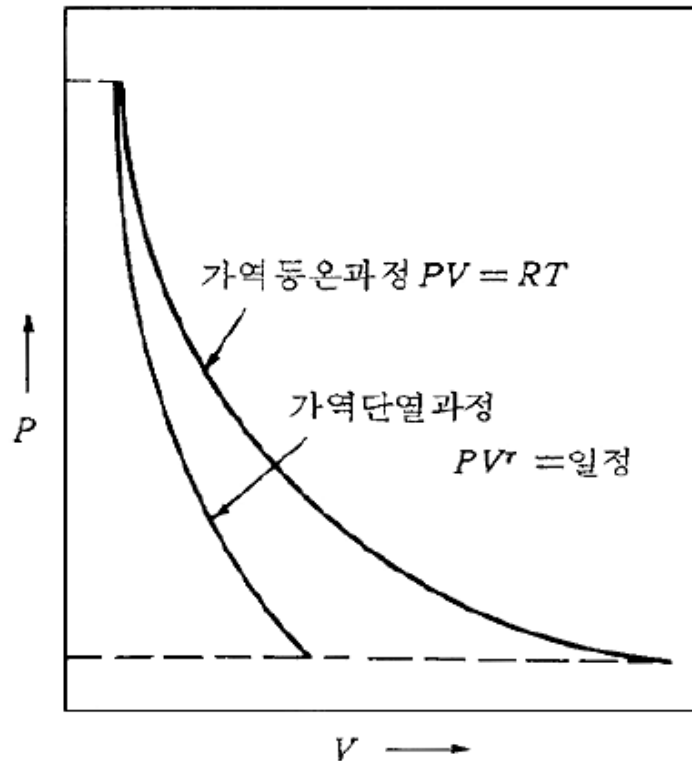
$$dU = \delta q - \delta w$$

등온과정에서 $dT=0$ 이므로 $dU=0$, 기체 1몰당 $\delta w = \delta q = PdV = RTdV/V$ 이다.
상태1과 상태2 사이를 적분하면 다음 식과 같다.

$$w = q = RT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = RT \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right) \quad (2.17)$$

이상기체의 등온과정은 내부에너지가 일정한 조건에서 진행되는 과정이며, 이때 계가 한 일은 계가 흡수한 열과 같다.

- 가역등온과정과 가역단열과정에서 똑같이 주어진 양만큼 압력이 감소되었을 때 **가역 등온과정에서 한 일은 가역단열과정에서 한 일보다 많음**
- 이 차이는 등온과정 중에는 온도를 일정하게 유지하기 위해서 계가 열을 흡수하는 반면에 **단열과정 중에는 계에 열이 들어오지 못하기 때문**
- 등온팽창이 일어나는 동안에 기체의 내부에너지는 일정하게 유지되고, **단열팽창이 일어나는 동안에 내부에너지는 일한 양 만큼 감소**



단열팽창 : 냉장고/에어컨 원리

그림 2.2 가역등온 · 가역단열 과정

예제 6

2몰의 이상기체가 처음부피 V_1 에서 최종부피 $10 V_1$ 으로 가역등온팽창을 한 결과 10000 cal의 일을 하였다. 처음압력 $P_1 = 100 \text{ atm}$ 이었다면 (a) 온도는 몇도인가? (b) 처음부피 V_1 은 얼마인가? (c) 기체의 내부에너지 변화는?

◆ 풀이

$$(a) w = \int_1^2 P_{ext} dV = \int_1^2 P dV = \int_1^2 \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$10000 = (2) (1.987) (T) \ln(10V_1/V_1), T = 1092.8 \text{ K}$$

$$(b) V_1 = nRT/P_1 = (2) (0.08205) (1092.8)/100 = 1.79 \text{ l}$$

(c) 이상기체의 내부에너지 변화는 온도만의 함수로 등온과정이므로 $\Delta U = 0$ 이다.