

제 4장 열효과 (Heat Effects)

* 열전달의 중요성을 설명하는 예 (에틸렌글리콜의 합성 공정)

(1) 전체 공정

: 에틸렌의 산화 → 산화 에틸렌 → 수화 → 에틸렌 글리콜 생성 → 증류에 의해 수분 제거

(2) 촉매산화 공정: 섭씨 250 도 부근에서 진행할 때 가장 효과적

→ 에틸렌과 공기를 적정 온도까지 예열시킨 후 반응기에 공급해야 함

→ 촉매층에서의 에틸렌과 산소의 연소 반응이 촉매층 온도를 높이는 경향이 있으므로 반응기로부터 열의 제거가 필요함 (이산화탄소의 형성을 막기 위함)

(3) 용해열: 산화 에틸렌이 물에 흡수되는 과정에서 발생

(4) 수화열: 산화 에틸렌과 물의 수화 과정에서 발생

(5) 증류 공정: 외부에서 열 에너지를 공급하여 휘발도의 차이로 물질을 분리함

* 다양한 열효과

(1) 현열 효과

(2) 반응열, 상변화에 수반되는 열, 용액의 생성 및 분리에 관계되는 열

제 4장 열효과 (Heat Effects)

* 에틸렌글리콜 ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)

- 물성: 무색, 무취의 액체
(비점: 198 도, 융점: 영하 13도 → 부동액으로 사용)

- 용도

: 폴리에스터 섬유, PET 병, 필름 등의 원료
: 부동액, 글리세린의 대용, 용제, 내한 윤활유

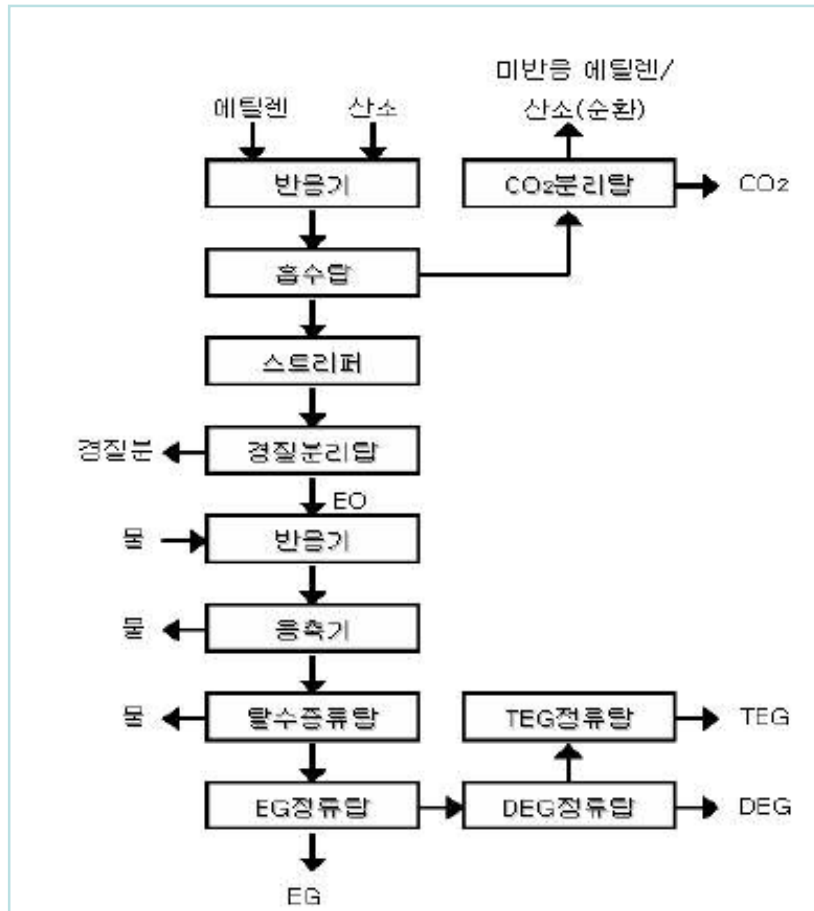
- 생산

: 에틸렌을 산화시켜 산화 에틸렌을 중간 원료로 제조 (직접 산화법)

→ 물에 수화 반응시켜 에틸렌글리콜을 합성

: Shell 공정 → 에틸렌을 산소로 산화

: Scientific Design 공정 → 에틸렌을 공기로 산화



(에틸렌글리콜 제조 공정)

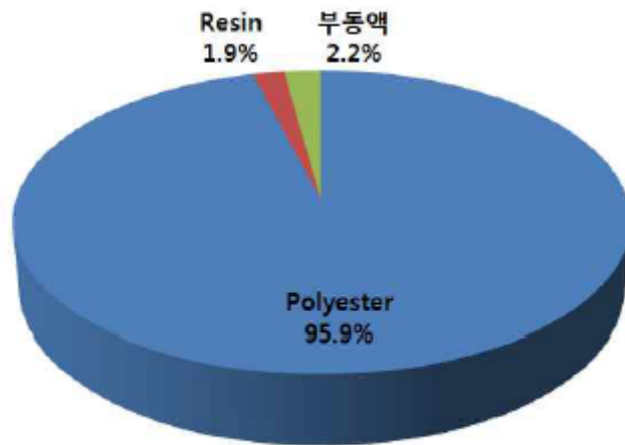
회사명	공장 위치	가동 연도	생산능력		신증설 계획		기술선
				비중	규모	시기	
삼성토탈	대산	'91	117	8.7%	-	-	美 Scientific Design
LG화학	대산	'91	180	13.3%	-	-	美 Scientific Design
호남석유화학	여수	'79	415	30.7%	-	-	英 SHELL
	대산	'91	640	47.3%	-	-	英 SHELL, 美 SD
계			1,352	100%			

(주) 2011년 6월 기준

국내 에틸렌글리콜 생산 현황 (단위: 천톤)

제 4장 열효과 (Heat Effects)

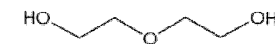
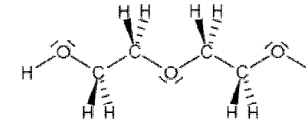
* 에틸렌글리콜의 국내 용도별 현황



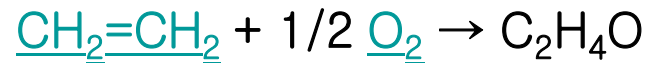
국내수요 1,155천톤

* 에틸렌글리콜의 세 가지 형태

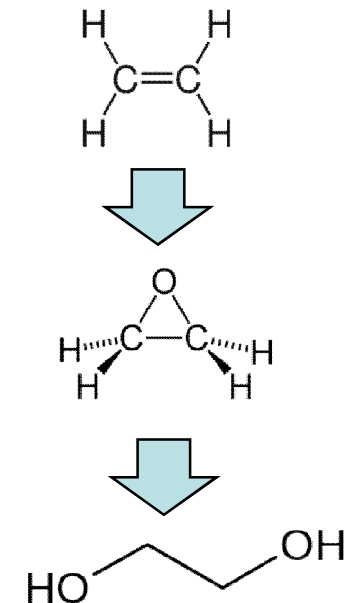
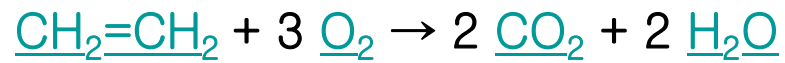
- MEG
- DEG
- TEG



* 에틸렌의 산화 (수득율 70 % 정도): 은 등 촉매 활용



* 에틸렌의 산화의 부반응 (산화 에틸렌의 수득율을 떨어뜨림)



제 4장 열효과 (Heat Effects)

* 현열과 잠열의 개념

- 현열(sensible heat): 물질의 상태 변화와 관계 없이 온도 변화만을 야기하는 열 에너지
- 잠열(latent heat): 온도의 변화에는 영향을 미치지 않으나, 상태 변화만을 야기하는 열 에너지



4.1 현열 효과 (Sensible Heat Effect)

- Objective

: 열이 전달된 양과 온도 변화 사이에 어떤 관계가 있는지 규명하는 것

- 내부에너지의 표현

(a) 일정한 조성을 갖는 하나의 균일상 물질 ($N = 1, \pi = 1 \rightarrow F = 2$)

(b) 계의 상태를 기술하기 위하여 2 개의 시강 성질(세기 성질, intensive property)이 요구됨

(c) 이 경우 계의 내부 에너지는 2 개의 상태 변수로 표현 가능

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

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

- $dV = 0$ 인 경우

(a) 일정 부피 공정의 경우

(b) 물질의 내부 에너지가 부피에 무관한 경우 (예: 이상기체, 비압축성 유체, 저압의 기체)

$$dU = C_V dT \quad \longrightarrow \quad \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

- 역학적으로 가역인 일정 부피 공정에 대하여

$$Q = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

4.1 현열 효과 (Sensible Heat Effect)

- 엔탈피의 표현

(a) 일정한 조성을 갖는 하나의 균일상 물질 ($N = 1, \pi = 1 \rightarrow F = 2$)

(b) 계의 상태를 기술하기 위하여 2 개의 시강 성질(세기 성질, intensive property)이 요구됨

(c) 이 경우 계의 내부 에너지는 2 개의 상태 변수로 표현 가능

$\rightarrow H = H(T, P)$

$$\begin{aligned} dH &= \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \\ &= C_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \end{aligned}$$

- $dP = 0$ 인 경우

(a) 일정 압력 공정의 경우

(b) 물질의 엔탈피가 압력에 무관한 경우 (예: 이상기체, 저압의 기체)

$$dH = C_P dT \quad \longrightarrow \quad \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$$

- 역학적으로 가역인 일정 압력 공정에 대하여

$$Q = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$$

4.1 현열 효과 (Sensible Heat Effect)

* 비열의 온도 의존성

- 경험식으로 표현되는 비열의 온도 의존성

$$\frac{C_P}{R} = \alpha + \beta T + \gamma T^2 \qquad \frac{C_P}{R} = a + bT + cT^{-2}$$

- $\alpha, \beta, \gamma, a, b, c$ 는 물질에 의존하는 상수값임
- 위 두 식을 아래와 같이 일반적으로 표현 가능

$$\frac{C_P}{R} = A + BT + CT^2 + DT^{-2}$$

- 이상기체의 열용량을 열역학적 계산에 활용하는 경우
→ 계산의 편리성에 의해 활용. 실제 기체에 대하여 보정을 해주어야 하는 경우가 있음

$$(C_P^{ig} \quad C_V^{ig})$$

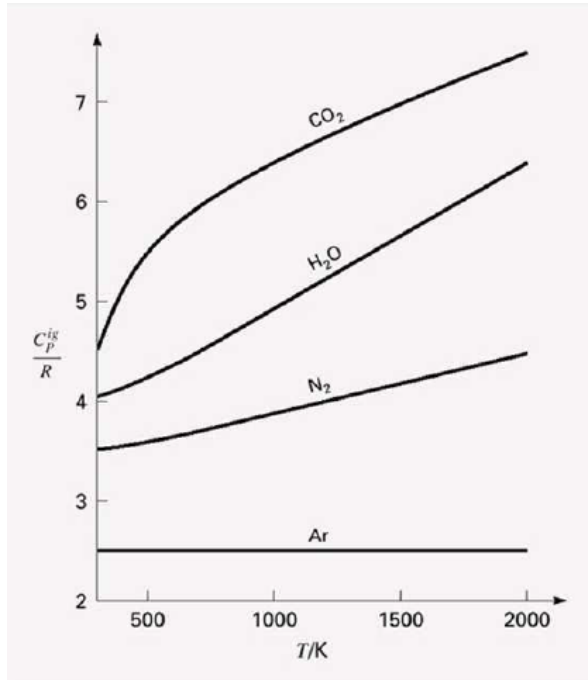
- 이상기체의 열용량
: $P \rightarrow 0$ 으로 접근하는 극한 상태에서의 열용량 값
: 기체에 따라 서로 다른 값을 갖으며, 온도만의 함수임

$$\longrightarrow \frac{C_P^{ig}}{R} = A + BT + CT^2 + DT^{-2}$$

- 이상기체의 경우 그 열용량은 R 만큼 차이를 보이므로,

$$\frac{C_P}{R} - \frac{C_V}{R} = 1$$

4.1 현열 효과 (Sensible Heat Effect)



아르곤, 질소, 물, 이산화탄소의 이상 기체 열용량

* 이상기체 열용량의 온도 의존성

- 기체 분자의 회전, 병진, 진동 등의 분자 운동이 충분히 잘 일어날 때 도달하는 상한까지는 온도에 따라 매끄럽게 증가함
- 이상 기체의 열용량은 분광학적 자료와 통계역학적 방법에 기초를 둔 분자 구조에 대한 지식으로부터 얻을 수 있음

* 이상기체 혼합물의 열용량

- 이상기체 혼합물에서 기체 분자들은 서로 영향을 미치지 않으므로, 전체 열용량은 각 성분 기체의 열용량을 몰 평균하여 계산 가능 ($y_i \rightarrow$ 몰분율)

$$C_{P_{mixture}}^{ig} = \sum_i y_i C_{P_i}^{ig}$$

4.1 현열 효과 (Sensible Heat Effect)

* 현열 적분의 계산

- 온도 구간 T_0 에서 T 까지의 적분식은 다음과 같음

→ T_0 와 T 가 주어질 때 Q 와 ΔH 의 계산이 용이

$$\int_{T_0}^T \frac{C_P}{R} dT = AT_0(\tau - 1) + \frac{B}{2} T_0^2 (\tau^2 - 1) + \frac{C}{3} T_0^3 (\tau^3 - 1) + \frac{D}{T_0} \left(\frac{\tau - 1}{\tau} \right) \quad \tau = \frac{T}{T_0}$$

$$\begin{aligned} \int_{T_0}^T \frac{C_P}{R} dT &= \int_{T_0}^T (A + BT + CT^2 + DT^{-2}) dT \\ &= A(T - T_0) + \frac{B}{2} (T^2 - T_0^2) + \frac{C}{3} (T^3 - T_0^3) - D \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \\ &= AT_0(\tau - 1) + \frac{B}{2} T_0^2 (\tau^2 - 1) + \frac{C}{3} T_0^3 (\tau^3 - 1) + \frac{D}{T_0} \left(\frac{\tau - 1}{\tau} \right) \end{aligned}$$

4.1 현열 효과 (Sensible Heat Effect)

* 현열 적분의 계산

– Q와 ΔH가 주어질 때 T의 계산 방법

$$\int_{T_0}^T \frac{C_P}{R} dT = \left[AT_0 + \frac{B}{2} T_0^2 (\tau+1) + \frac{C}{3} T_0^3 (\tau^2 + \tau + 1) + \frac{D}{\tau T_0} \right] (\tau - 1)$$

$$\int_{T_0}^T \frac{C_P}{R} dT = \left[A + \frac{B}{2} T_0 (\tau+1) + \frac{C}{3} T_0^2 (\tau^2 + \tau + 1) + \frac{D}{\tau T_0^2} \right] (T - T_0)$$

$$\frac{\langle C_P \rangle_H}{R} \equiv A + \frac{B}{2} T_0 (\tau+1) + \frac{C}{3} T_0^2 (\tau^2 + \tau + 1) + \frac{D}{\tau T_0^2} \quad (1)$$

$$\int_{T_0}^T \frac{C_P}{R} dT = \frac{\Delta H}{R} = \frac{\langle C_P \rangle_H}{R} (T - T_0)$$

$$\Delta H = \langle C_P \rangle_H (T - T_0)$$

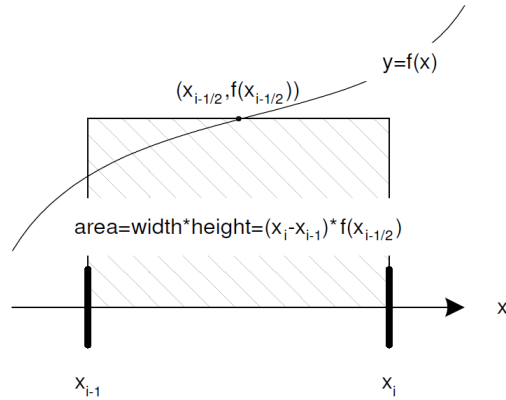
$$\therefore T = \frac{\Delta H}{\langle C_P \rangle_H} + T_0 \quad (2)$$

1. T의 값을 어림하여 $\langle C_P \rangle_H$ 를 계산 ← (1)에 대입
2. $\langle C_P \rangle_H$ 를 대입하여 다시 T를 계산 ← (2)에 대입
3. T의 값이 수렴할 때 까지 반복

4.1 현열 효과 (Sensible Heat Effect)

* Numerical Integration (적분의 수치해석적 접근 방식)

– Midpoint rule의 소개



$$I(f) \equiv \int_a^b f(x)dx \quad a = x_0 < x_1 < \cdots < x_N = b$$

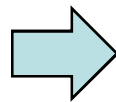
$$I(f) = \int_{x_0}^{x_1} f(x)dx + \int_{x_1}^{x_2} f(x)dx + \cdots + \int_{x_{N-1}}^{x_N} f(x)dx$$

$$\int_{x_{i-1}}^{x_i} f(x)dx \approx \int_{x_{i-1}}^{x_i} f\left(\frac{x_{i-1} + x_i}{2}\right) dx = (x_i - x_{i-1})f\left(\frac{x_{i-1} + x_i}{2}\right)$$

$$\begin{aligned} I(f) &= \int_{x_0}^{x_1} f(x)dx + \int_{x_1}^{x_2} f(x)dx + \cdots + \int_{x_{N-1}}^{x_N} f(x)dx \\ &\approx (x_1 - x_0)f\left(\frac{x_0 + x_1}{2}\right) + (x_2 - x_1)f\left(\frac{x_1 + x_2}{2}\right) + \cdots + (x_N - x_{N-1})f\left(\frac{x_{N-1} + x_N}{2}\right) \\ &= \sum_{i=1}^N (x_i - x_{i-1})f\left(\frac{x_{i-1} + x_i}{2}\right) \end{aligned}$$

$$h = x_i - x_{i-1} \equiv \frac{b - a}{N}$$

교재에서 제공하는 C++ 적분
프로그램을 사용 가능



$$\int_{T_0}^T \frac{C_p}{R} dT \equiv ICPH(T_0, T; A, B, C, D)$$

$$\frac{\langle C_p \rangle_H}{R} \equiv MCPH(T_0, T; A, B, C, D)$$

4.2. 순수한 물질의 잠열 (latent heat)

* 잠열이 개입되는 열효과의 사례

: 온도 변화는 수반하지 않지만 상변화를 야기함

- 순수한 고체 물질이 일정 압력 하에서 액화 → 용융 잠열
- 순수한 액체 물질이 일정 압력 하에서 기화 → 증발 잠열
- 결정상의 변화를 초래하는 경우: 사방유황 (rhombic crystalline sulfur) → 단상 유황 (95°C, 1bar의 조건에서 360 J의 전이열이 필요)

* 두 상이 공존하는 경우 잠열의 계산

: Gibbs 상률에 의해 단일 성분으로 구성된 2 상계의 자유도 $F = 1$

→ 잠열을 온도만의 함수로 표현 가능

- Clapeyron 방정식

$$\Delta H = T\Delta V \frac{dP^{sat}}{dT}$$

- ΔH : 잠열

- ΔV : 상변화 시 수반되는 부피 변화 (포화 증기와 포화 액체의 몰 부피 차)

- dP^{sat}/dT : 관심이 있는 온도에서의 온도에 대한 증기압 곡선의 기울기

* 잠열의 측정

- 열량계 활용 가능

- Daubert & Danner: 여러 화합물에 대한 잠열의 상관 관계식을 온도의 함수로 제시

- UNIVAP 방법: 작용기 기여 방식 (group contribution method)

4.2. 순수한 물질의 잠열 (latent heat)

* Trouton 규칙 (1884 ~)

- 정상 끓는 점에서 순수한 액체의 증발 잠열에 대한 개략적인 추정값을 제시하는 규칙

$$\frac{\Delta H_n}{RT_n} \approx 10$$

- T_n : 정상 끓는점 (절대 온도 단위)
- ΔH_n : 정상 끓는점에서의 증발 잠열
- **Ar 8.0, N₂, 8.7, O₂ 9.1, HCl 10.4, C₆H₆ 10.5, H₂S 10.6, H₂ 13.1**

* Riedel이 제안한 식

$$\frac{\Delta H_n}{RT_n} = \frac{1.092(\ln P_C - 1.013)}{0.930 - T_{rn}}$$

- T_{rn} : T_n 의 환산 온도
- P_C : 임계 압력 (bar 단위)
- 물에 대한 증발 잠열의 계산 값은 3.4 %의 오차 밖에 보이지 않음

4.2. 순수한 물질의 잠열 (latent heat)

* Watson이 제안한 상관식 (1943)

– 한 온도에서 순수한 액체의 증발 잠열을 알 때 다른 온도에서 그 액체의 증발 잠열을 추정 가능

$$\frac{\Delta H_2}{\Delta H_1} = \left(\frac{1 - T_{r_2}}{1 - T_{r_1}} \right)^{0.38}$$

예제 4.4

4.3. 표준 반응열

* 화학 반응에서의 열효과

- 화학 반응에서 열의 전달이나 온도 변화를 수반하는 이유
: 반응물과 생성물의 분자 구조 차이와 그에 따른 에너지의 차이 때문에 발생
- 연소 반응의 예: 반응물이 생성물에 비해 더 많은 에너지를 지니고 있으므로, 그 차이에 해당하는 에너지가 열의 형태로 외부에 전달됨

* 화학 반응에서 표준 상태를 정의하는 이유

- 화학 공정에서 가능한 화학 반응의 수가 매우 많음
→ 모든 반응에 대하여 가능한 열효과를 열거하는 것은 불가능함
- 어떤 표준 방식에 따라 진행되는 특정한 종류의 반응에 대한 자료로부터 다른 반응에 대한 열효과를 계산하는 것이 편리할 수 있음
→ 표준 상태를 정의해야 함

* 흐름 열량계로부터 연소열의 측정

$$\Delta H + \cancel{\Delta E_K} + \cancel{\Delta E_P} = Q + \cancel{W_s}$$

∴ $Q = \Delta H$: 반응열, 반응에 대한 엔탈피 변화

4.3. 표준 반응열

* 표준 반응열의 정의

- 화학 반응 ' $aA + bB \rightarrow lL + mM$ '을 고려
- 표준 반응열: 온도 T의 '표준 상태'에 있는 반응물 A가 a 몰, B가 b몰 반응하여 생성물 L이 l몰, M이 m몰 생성될 때 엔탈피 변화로 정의

* 표준 상태의 정의

- 기체: 1 bar의 압력하에 있는 이상기체의 순물질
- 액체 및 고체: 1 bar의 압력하에 있는 실제의 순수한 액체 및 순수한 고체

* 화학식에서의 반응열

- 화학 반응의 양론 계수들이 두 배가 되면 반응열 또한 두 배로 커져야 함

4.4. 표준 생성열

* 생성 반응과 생성열

- 어떤 화합물의 생성 원소로부터 단일 화합물을 생성하는 반응을 지칭

예) $C + (1/2)O_2 + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$ (생성 반응)

$H_2O + SO_3 \rightarrow H_2SO_4$ (생성 반응이 아님)

- 생성 반응은 화합물 1 몰이 생성되는 반응을 의미함
- 생성열은 생성되는 화합물 1 몰에 대한 값으로 따짐

* 표준 생성열

- 섭씨 25도에서 표준 생성열을 ΔH_{f298}^0 로 표기함
 - 표준 생성열을 활용하여 임의의 화학 반응에 대한 표준 반응열을 계산 가능
- 1 몰의 화합물에 대하여 ΔH_{f298}^0 는 표 **C.4**를 참조할 것
- 원소 상태의 안정한 물질에 대하여 $\Delta H_{f298}^0 = 0$

4.4. 표준 생성열

* 표준 생성열로부터 표준 반응열을 계산하는 예

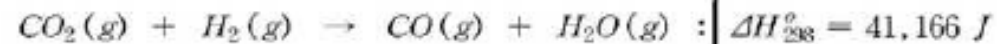


반응물 : $\ominus \text{CO}_2(g) : \text{C}(s) + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2(g) : \Delta H_{f,298}^\circ = -393,509 \text{ J}$

$\ominus \text{H}_2(g) : \text{원소이므로} : \Delta H_{f,298}^\circ = 0$

생성물 : $\oplus \text{CO}(g) : \text{C}(s) + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}(g) : \Delta H_{f,298}^\circ = -110,525 \text{ J}$

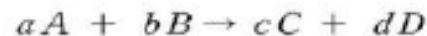
$\oplus \text{H}_2\text{O}(g) : \text{H}_2(g) + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}(g) : \Delta H_{f,298}^\circ = -241,818 \text{ J}$



"표준반응열"

예제 4.5

* 표준 생성 엔탈피를 아는 경우 표준 반응열을 계산하는 방법



$$\Delta H_{298}^\circ = [c(\Delta H_{f,298}^\circ)_c + d(\Delta H_{f,298}^\circ)_d] - [a(\Delta H_{f,298}^\circ)_a + b(\Delta H_{f,298}^\circ)_b]$$

$$\Delta H_{298}^\circ = \sum_{P_i} n_{P_i} (\Delta H_{f,298}^\circ)_{P_i} - \sum_{R_i} n_{R_i} (\Delta H_{f,298}^\circ)_{R_i}$$

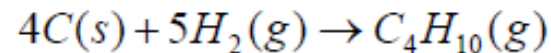
↑
생성물

↑
반응물

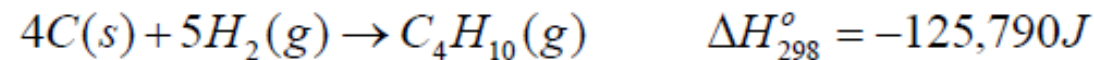
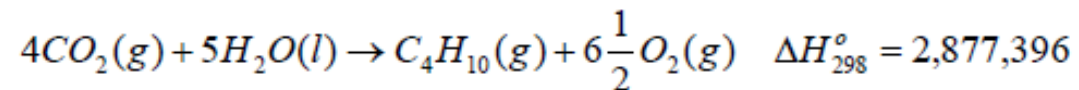
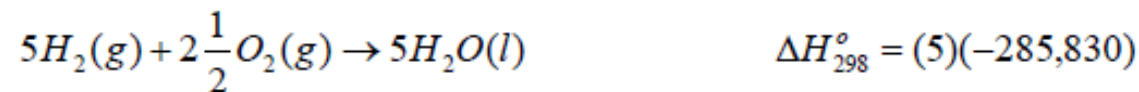
4.5. 표준 연소열

* 표준 연소열 (standard heat of combustion)

- 연소 반응은 탄화 수소가 산소와 반응하여 물과 이산화탄소를 생성하는 반응을 지칭함
- 연소되는 물질 1 mol을 기준으로 자료를 작성함
- 실제로 일어나지 않는 연소 반응을 통해 표준 생성열을 계산하는 사례



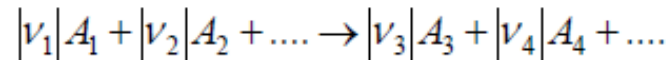
The equation results from combination of the following combustion reactions



4.6. ΔH° 의 온도 의존성

* 섭씨 25 도의 표준 상태가 아닌 임의의 상태에서 반응열을 계산하는 방법

- 다음 임의의 화학 반응을 고려한다.



- 위 화학 반응에 대한 반응 전후의 엔탈피 변화는 다음과 같다.

$$\Delta H^\circ \equiv \sum_i \nu_i H_i^\circ$$

- 표준 상태에서 성분 i의 엔탈피를 H_i° 라면 이 값은 표준 상태에서의 생성열 ΔH_{fi}° 와 같다.

- **1 bar**의 표준 압력에서 성분 i의 엔탈피에 대한 미소 변화량은 다음과 같이 열용량을 활용하여 표현 가능

$$dH_i^\circ = C_{P_i}^\circ dT$$

- 화학 반응식에서 성분 i의 반응 계수를 곱하고 그 값들을 각 성분에 대해 더하면 다음과 같다.

$$\sum_i \nu_i dH_i^\circ = \sum_i \nu_i C_{P_i}^\circ dT \longrightarrow \sum_i d(\nu_i H_i^\circ) = \sum_i \nu_i C_{P_i}^\circ dT \longrightarrow d \sum_i \nu_i H_i^\circ = \left(\sum_i \nu_i C_{P_i}^\circ \right) dT$$
$$\Delta C_P^\circ \equiv \sum_i \nu_i C_{P_i}^\circ \longrightarrow d\Delta H^\circ \equiv \Delta C_P^\circ dT$$

- 따라서 임의의 온도 T에서 화학 반응의 반응열은 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\Delta H^\circ = \Delta H_{O^\circ}^\circ + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^\circ}{R} dT$$