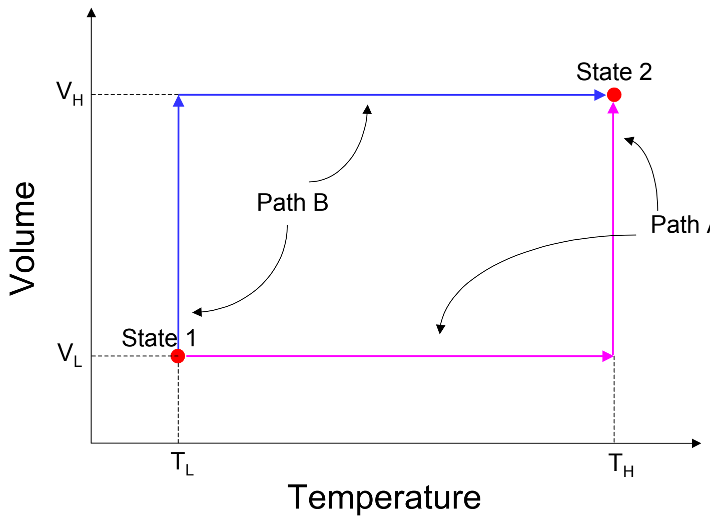
제 5강좌 : 상태방정식을 이용한 엔탈피와 엔트로피 변화를 구하기 위한 편차함수 관계식의 유도 및 적용 (1)

1. 서론

공정모사기에 사용하는 열역학 모델식에 대한 논의는 주로 기액 및 액액 상평형 추산을 잘 맞추도록 개발하는 것에 논의의 초점을 맞추어 개발되어 왔다. 그래서 상태방정식 모델식의 개발경로를 보면 순수성분의 증기압을 잘 추산하기 위한 Alpha form의 개발과 혼합물의 상평형을 잘 추산하기 위한 Mixing Rule의 개발에 온 관심을 기울여 왔으나 여기에서는 엔탈피와 엔트로피 계산을 위한 편차함수의 유도와 이를 상태방정식에 적용한 예를 소개하고자 한다. 엔탈피 계산은 증류탑의 응축기나 재비기 등의 Heaty duty의 계산에 주로 사용할 수 있으며 엔트로피의 계산은 압축기, 터어빈이나 펌프의 효율 등을 고려하는 데 유용하게 사용될 수 있다.

편차함수 경로

초기상태 (V_L, T_L)로부터 최종상태 (V_H, T_H)로 변화하는 공정에서의 내부에너지 변화 ΔU를 계산해 보자.



앞서 유도한 $dU = C_V dT + \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \right] dV$를 이용하자.

$$\text{경로 A: } \Delta U = \int_{T_L}^{T_H} C_V|_{V_L} dT + \int_{V_L}^{V_H} \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \right]_{T_H} dV \quad (1)$$

$$\text{경로 B: } \Delta U = \int_{T_L}^{T_H} C_V|_{V_H} dT + \int_{V_L}^{V_H} \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \right]_{T_L} dV \quad (2)$$

그런데, 우리의 목적은 독립변수로써 온도와 압력을 선정하는 것이 편리하다고 했다. 그런데 여기에서 **독립변수로써 온도와 부피를 선택하는 이유는 부피의 함수로 표현된 상태방정식을 이용해야 하기 때문**이다.

$$\Delta U = U_2 - U_1 = (U_2 - U_2^{ig}) + (U_2^{ig} - U_1^{ig}) - (U_1 - U_1^{ig}) \qquad (3)$$

이 방법은 다음과 같이 다른 물성치 M에 대해서도 일반적으로 쓸 수 있다.

$$\Delta M = M_2 - M_1 = (M_2 - M_2^{ig}) + (M_2^{ig} - M_1^{ig}) - (M_1 - M_1^{ig}) \qquad (4)$$

위의 일반적인 상태함수 변화과정을 도식적으로 나타내면 다음 그림과 같아진다. 즉 일반적인 물성치 변화 $\Delta M = M_2 - M_1$은 경로를 아래 그림과 같이 세 가지 경로로 나누어 생각할 수 있다. 즉, 처음 상태에서 이상기체와의 편차를 계산한 다음에 기상기체 상태에서 처음 상태와 나중 상태 사이의 물성치를 뺀 후에 나중 상태 온도와 압력조건에서 물성치 변화를 계산하는 것과 같다.

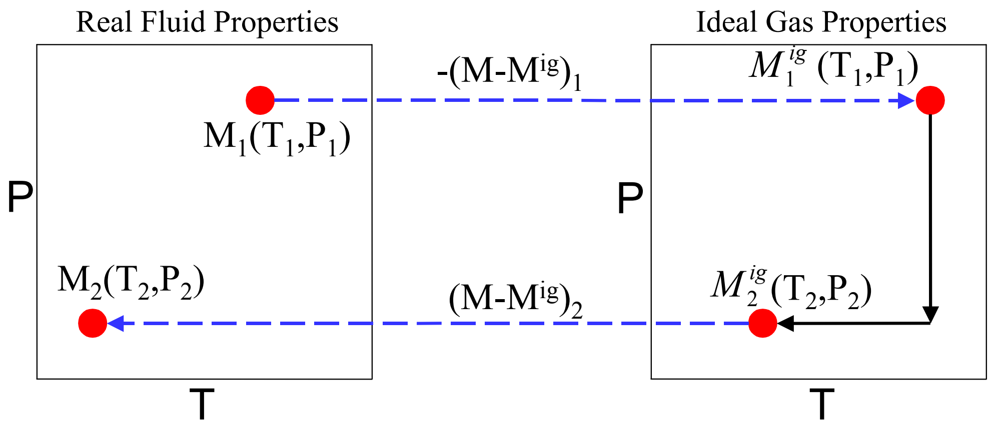


그림 설명: 일반적인 성질 M에 대하여 편차함수를 이용하여 상태변화가 일어날 때 M의 계산(적분)경로를 바꾸어 계산한 예

1) 내부에너지 편차함수

- 다음 그림은 동일한 조건에서 실제기체의 등온선과 이상기체의 등온선을 도식적으로 비교한 것이다. 주어진 조건 (T, P)에서 실제유체의 부피는 V인 반면 이상기체의 부피는 $V^{ig} = \frac{RT}{P}$이다. 마찬가지로 (T, V)가 주어져 있을 때에도 이상기체 압력은 실제기체의 압력과 같지 않다.
- 이상기체 거동으로부터 벗어나는 편차는 (1) 동일한 T, V에서와 (2) 동일한 T, P에서의 두 가지로 정의할 수 있음을 알 수 있다. 우리는 이 두 가지 편차의 특징을 구별해야만 한다.
- 동일한 T, P에서의 실제 유체의 성질과 이상기체의 성질과의 편차는 그냥 편차함수로 부르고 $U - U^{ig}$로 표시한다.

- 동일한 T, V에서의 편차함수는 일정한 T, V에서의 편차함수로 부르며 $(U-U^{ig})_{TV}$로 표시한다.
- 실제기체의 등온선을 따라서 부피 V에서 *무한대의 부피(이상기체 상태)까지*의 내부에너지 변화를 계산하기 위해서 먼저 다음과 같이 표현한다.

$$U(T,V)-U(T,\infty)=\int_{\infty}^{V}dU=\int_{\infty}^{V}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T}dV \tag{5}$$

한편 이상기체에 대해서는

$$U^{ig}(T,V)-U^{ig}(T,\infty)=\int_{\infty}^{V}dU=\int_{\infty}^{V}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T}^{ig}dV \tag{6}$$

(5)식에서 (6)식을 빼면, 실제기체의 부피가 무한히 커질 경우 이상기체의 부피와 같아지므로 즉, $U(T,\infty)=U^{ig}(T,\infty)$가 되므로 이 경우 일정한 T, V에서의 편차함수를 구할 수 있다.

$$(U-U^{ig})==\int_{\infty}^{V}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T}-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T}^{ig}\right]dV \tag{7}$$

우리가 원하는 상태 (T, P, V)에 있는 실제유체에 대한 계산 값을 얻었다 하더라도 위의 (7)식에서의 기준상태는 동일한 압력에서가 아니라 동일한 부피에서의 이상기체로 정하고 있다.

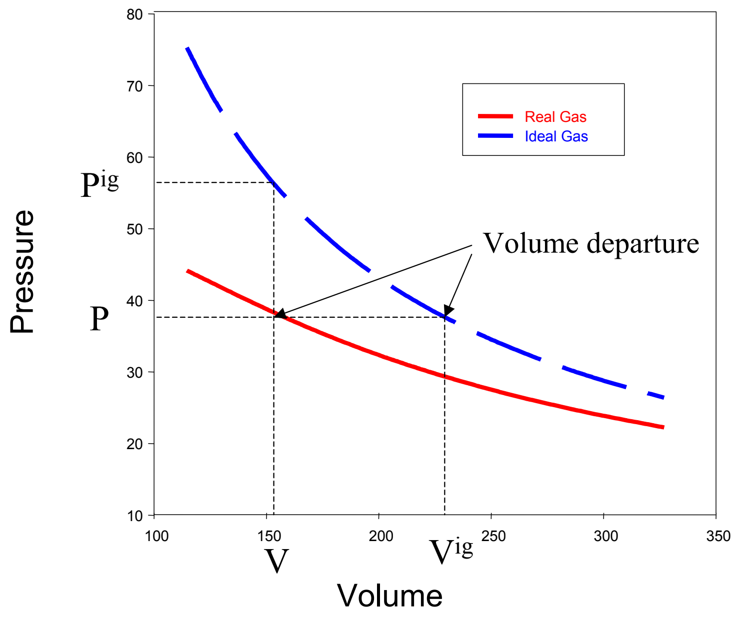


그림 설명: 실제유체와 이상기체의 등온선의 비교로 Volume departure function을 나타냄

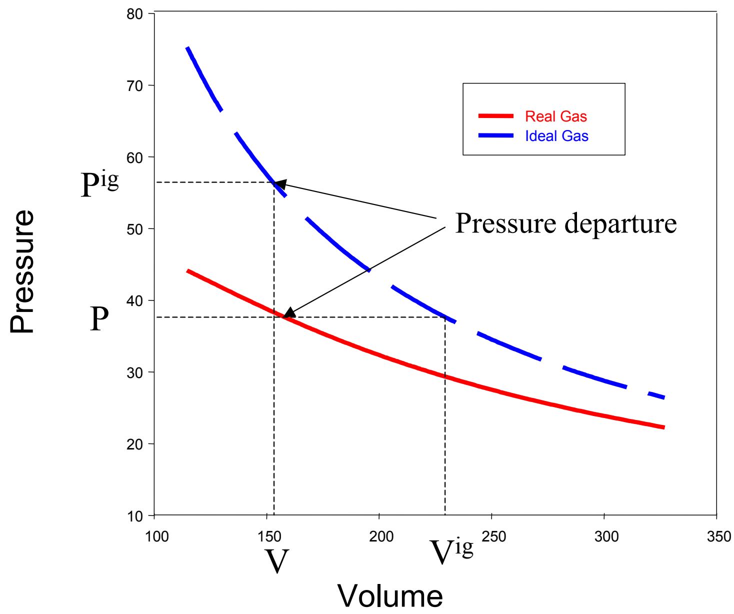


그림 설명: 실제유체와 이상기체의 등온선의 비교로 Pressure departure function at fixed T,V

그런데 위의 (7)식은 일정한 온도조건에서 구한 편차함수이므로 동일한 압력조건에서의 편차함수로 변환시키면 다음과 같다.

$$U-U^{ig}=(U-U^{ig})_{TP}=(U-U^{ig})_{TV}-(U^{ig}_{TP}-U^{ig}_{TV})=(U-U^{ig})_{TV}-\int_V^{V^{ig}}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T^{ig}dV \tag{8}$$

그런데, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T^{ig}=0$이다.(아래 예제에 증명해 놓았다.) 위의 (8)식을 다시 쓰면 다음을 얻는다.

$$U-U^{ig}=\int_\infty^V\left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V-P\right]dV \tag{9}$$

위의 (9)식을 상태방정식을 이용해서 풀기 용이하게 변형시켜 보자. 우선, $dV=-d\rho/\rho^2$이고, $V\rightarrow\infty$일 때, $\rho\rightarrow 0$이 되므로 (9)식의 양변을 RT로 나누면 다음과 같이 변형된다.

$$\frac{U-U^{ig}}{RT}=-\int_0^\rho\left[\frac{1}{R}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\rho-\frac{P}{RT}\right]\frac{d\rho}{\rho^2} \tag{10}$$

(10)식의 우변의 일부를 다음과 같이 변형시켜 보자.

$$-\frac{1}{\rho R}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\rho+\frac{P}{\rho RT} \tag{11}$$

위의 (11)식에서 $\frac{P}{\rho RT}=Z$이므로 (11)식은 다음과 같이 변형시킬 수 있다.

$$-\frac{1}{\rho R}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\rho+Z \tag{12}$$

위의 (12)식을 이끌어 내기 위해서 $T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V$를 구해 보자.

$$T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V = T\left[\frac{\partial(P/\rho RT)}{\partial T}\right]_V = \frac{1}{\rho R}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \frac{P}{\rho RT}\left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{\rho R}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - Z \qquad (13)$$

위의 (12)식과 부호만 반대이고 같다. 그러므로 다음 관계식이 성립한다.

$$-\frac{1}{\rho R}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\rho + Z = -T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V \qquad (14)$$

위의 (14)식을 (10)식에 대입하면 다음을 얻는다.

$$\frac{U-U^{ig}}{RT} = -\int_0^\rho T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_\rho \frac{d\rho}{\rho} \qquad (15)$$

예제 5.7) Elliott책 239 페이지

$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T^{ig} = 0$임을 증명하라.

(풀이)

dU에 관한 기본적인 관계식으로부터 출발한다.

$$dU = TdS - PdV$$

위의 기본식을 일정한 온도 조건하에서 부피로 미분하면 다음을 얻는다.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P\left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_T$$

Maxwell 관계식을 적용하면 윗식은 다음과 같아진다.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

이상기체이므로

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T}\frac{RT}{V} = \frac{R}{V}$$

최종적으로 다음이 성립한다.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T^{ig} = \frac{RT}{V} - P = 0$$

2) 엔트로피 편차함수

엔트로피 편차함수를 구하기 위해 앞서 구한 (8)식을 적용하자.

$$S-S^{ig}=(S-S^{ig})_{TV}-\int_{V}^{V^{ig}}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T}^{ig}dV \tag{16}$$

일정한 (T, V)에서의 적분을 대입하여(Maxwell 관계식을 사용해서) 다음을 얻는다.

$$S-S^{ig}=\int_{\infty}^{V}\left[\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T}-\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T}^{ig}\right]dV-\int_{V}^{V^{ig}}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T}^{ig}dV=\int_{\infty}^{V}\left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V}-\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V}^{ig}\right]dV-\int_{V}^{V^{ig}}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V}^{ig}dV \tag{17}$$

그런데, $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V}^{ig}=\frac{R}{V}$ 이므로 (내부 에너지 편차에서와는 달리 0이 되지 않음을 유의하라.)

$$S-S^{ig}=\int_{\infty}^{V}\left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V}-\frac{R}{V}\right]dV+R\ln\frac{V}{V^{ig}} \tag{18}$$

위의 (18)식의 양변을 기체상수 R로 나누면 다음을 얻는다.

$$\frac{S-S^{ig}}{R}=\int_{\infty}^{V}\left[\frac{1}{R}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V}-\frac{1}{V}\right]dV+\ln Z \tag{19}$$

위의 (19)식을 변형하기 위해서 $P=\rho ZRT$와 $\rho=1/V$의 관계식들을 적용시켜 보자.

$$\frac{S-S^{ig}}{R}=-\int_{0}^{\rho}\left[\frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial T}(\rho ZRT)_{\rho}-\rho\right]\frac{d\rho}{\rho^{2}}+\ln Z \tag{20}$$

위의 (20)식을 변형하면 다음을 얻는다.

$$\frac{S-S^{ig}}{R}=-\int_{0}^{\rho}\left[\frac{\partial}{\partial T}(ZT)_{\rho}-1\right]\frac{d\rho}{\rho}+\ln Z \tag{21}$$

위의 (21)식은 최종적으로 다음과 같아진다.

$$\frac{S-S^{ig}}{R}=\int_{0}^{\rho}\left[-T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{\rho}-(Z-1)\right]\frac{d\rho}{\rho}+\ln Z \tag{22}$$

이제 (15)식의 내부에너지 편차함수와 (22)식의 엔트로피 편차함수를 구했으므로 다른 열역학 성질들에 대한 편차함수도 쉽게 구할 수 있다. 그러면 실제로 다른 열역학적 함수들에 대한 편차함수를 구해 보자.

2) 엔탈피 편차함수

엔탈피의 정의로부터 다음과 같이 구하면 된다.

$$H=U+PV\Rightarrow\frac{H-H^{ig}}{RT}=\frac{U-U^{ig}}{RT}+\frac{PV-RT}{RT}=\frac{U-U^{ig}}{RT}+Z-1 \tag{23}$$

그러면 위의 (23)식에 (15)식을 대입하면 다음을 얻는다.

$$\frac{H-H^{ig}}{RT} = -\int_0^{\rho} T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{\rho}\frac{d\rho}{\rho} + Z - 1 \tag{24}$$

3) Helmholtz 자유에너지 편차함수

Helmholtz 자유에너지의 정의로부터 다음과 같이 구하면 된다.

$$A = U - TS \Rightarrow \frac{A-A^{ig}}{RT} = \frac{U-U^{ig}}{RT} - \frac{S-S^{ig}}{R} \tag{25}$$

그러면 위의 (25)식에 (15)식과 (22)식을 대입하면 다음을 얻는다.

$$\frac{A-A^{ig}}{RT} = -\int_0^{\rho} T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{\rho}\frac{d\rho}{\rho} + \int_0^{\rho}\left[T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{\rho} + (Z-1)\right]\frac{d\rho}{\rho} - \ln Z \tag{26}$$

위의 (26)식을 정리하면 최종적으로 다음을 얻는다.

$$\frac{A-A^{ig}}{RT} = \int_0^{\rho}\frac{(Z-1)}{\rho}\,d\rho - \ln Z \tag{27}$$

4) Gibbs 자유에너지 편차함수

Gibbs 자유에너지의 정의로부터 다음과 같이 구하면 된다.

$$G = H - TS \Rightarrow \frac{G-G^{ig}}{RT} = \frac{H-H^{ig}}{RT} - \frac{S-S^{ig}}{R} \tag{28}$$

그러면 위의 (28)식에 (22)식과 (24)식을 대입하면 다음을 얻는다.

$$\frac{G-G^{ig}}{RT} = -\int_0^{\rho} T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{\rho}\frac{d\rho}{\rho} + Z - 1 + \int_0^{\rho}\left[T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{\rho} + (Z-1)\right]\frac{d\rho}{\rho} - \ln Z \tag{29}$$

위의 (29)식을 정리하면 최종적으로 다음을 얻는다.

$$\frac{G-G^{ig}}{RT} = \int_0^{\rho}\frac{(Z-1)}{\rho}\,d\rho + (Z-1) - \ln Z \tag{30}$$

이제 Table에 앞에서 구한 여러 가지 열역학적인 함수들에 대한 편차함수 표현식을 정리해 놓았다.

상태방정식에 의한 잔류성질의 계산

예제) Peng-Robinson 상태방정식의 엔탈피 편차 (Elliott책 311 페이지)

Peng-Robinson 상태방정식의 엔탈피 편차함수에 대한 일반적인 식을 구하라.

(풀이)

먼저 Peng-Robinson 상태방정식을 압력에 대한 양함수로 표시하면 다음과 같다.

$$P=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2+2bV-b^2} \tag{1}$$

그런데 위의 Peng-Robinson 상태방정식을 압축인자 표현식으로 변형하기 위해서 양변에 V/RT를 곱하면 다음을 얻는다.

$$\frac{PV}{RT}=Z=\frac{V}{V-b}-\frac{aV/RT}{V^2+2bV-b^2} \tag{2}$$

(2)식의 우변의 첫 번째 항의 분자와 분모는 V로 두 번째 항의 분자와 분모는 V^2으로 나누면 다음을 얻는다.

$$Z=\frac{1}{1-b/V}-\frac{a/VRT}{1+2b/V-b^2/V^2} \tag{3}$$

그런데, $\rho=1/V$이므로 (3)식은 다음과 같아진다.

$$Z=\frac{1}{(1-b\rho)}-\frac{a\rho/RT}{(1+2b\rho-b^2\rho^2)} \tag{4}$$

Table. 여러 가지 열역학적 함수들에 대한 편차함수 표현식

열역학적 함수	편차함수 표현식	식 번호
U	$\frac{U-U^{ig}}{RT} = -\int_0^\rho T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_\rho \frac{d\rho}{\rho}$	(15)
S	$\frac{S-S^{ig}}{R} = \int_0^\rho \left[-T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_\rho -(Z-1)\right]\frac{d\rho}{\rho}+\ln Z$	(22)
H	$\frac{H-H^{ig}}{RT} = -\int_0^\rho T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_\rho \frac{d\rho}{\rho}+Z-1$	(24)
A	$\frac{A-A^{ig}}{RT} = \int_0^\rho \frac{(Z-1)}{\rho}d\rho-\ln Z$	(27)
G	$\frac{G-G^{ig}}{RT} = \int_0^\rho \frac{(Z-1)}{\rho}d\rho+(Z-1)-\ln Z$	(30)

그런데 엔탈피 편차함수 표현식인 (24)식의 적분기호 안의 $-T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_\rho$ 를 먼저 구해 보자.

$$-T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_\rho = \frac{\rho T/R}{(1+2b\rho - b^2\rho^2)} \cdot \left[\frac{\partial(a/T)}{\partial T}\right]_\rho \quad (5)$$

그런데 (5)식에서 우변의 중괄호 안의 미분을 구해보면 다음과 같다.

$$\left[\frac{\partial(a/T)}{\partial T}\right]_\rho = -\frac{a}{T^2} + \frac{1}{T}\left(\frac{da}{dT}\right) \quad (6)$$

이제 위의 (6)식에서 $\left(\frac{da}{dT}\right)$를 구하면 된다. 그런데 여기에서 Peng-Robinson 상태방정식의 a는 다음과 같이 표현된다.

$$a = a_c \cdot \alpha \quad (7)$$

$$a_c = 0.45723553\frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (8)$$

$$b = 0.07779607\frac{RT_c}{P_c} \quad (9)$$

$$\alpha = [1+\kappa(1-\sqrt{T_r})]^2 \quad (10)$$

$$\kappa = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26993\omega^2 \quad (11)$$

그러면 $\left(\frac{da}{dT}\right)$는 다음과 같다.

$$\left(\frac{da}{dT}\right) = \frac{d}{dT}\{a_c \cdot [1+\kappa(1-\sqrt{T_r})]^2\}$$

$$= a_c\frac{d}{dT}[1+\kappa(1-\sqrt{T_r})]^2 = a_c \times 2 \times [1+\kappa(1-\sqrt{T_r})] \times \frac{d}{dT}[1+\kappa(1-\sqrt{T_r})]$$

$$= 2a_c\sqrt{\alpha}\left[\kappa\frac{d}{dT}(1-\sqrt{T_r})\right] = 2a_c\sqrt{\alpha}\,\kappa\left[-\frac{d}{dT}\sqrt{T_r}\right] \quad (12)$$

여기에서 $-\frac{d}{dT}\sqrt{T_r}$는 다음과 같다.

$$-\frac{d}{dT}\sqrt{T_r} = -\frac{d}{dT}\left(\frac{T}{T_c}\right)^{0.5} = -0.5\left(\frac{T}{T_c}\right)^{0.5-1}\left(\frac{1}{T_c}\right) = -\frac{0.5\left(\frac{1}{T_c}\right)}{\left(\frac{T}{T_c}\right)^{0.5}} \quad (13)$$

위의 (13)식의 우변의 분자와 분모에 각각 T로 곱하면 다음을 얻는다.

$$-\frac{d}{dT}\sqrt{T_r} = -\frac{0.5\left(\frac{1}{T_c}\right)}{\left(\frac{T}{T_c}\right)^{0.5}} \times \frac{T}{T} = -\frac{0.5\left(\frac{T}{T_c}\right)}{\left(\frac{T}{T_c}\right)^{0.5}} \times \frac{1}{T} = -\frac{0.5\sqrt{T_r}}{T} \quad (14)$$

위의 (14)식을 (12)식에 대입하면 다음을 얻는다.

$$\left(\frac{da}{dT}\right) = 2a_c\sqrt{\alpha}\,\kappa\left[-\frac{0.5\sqrt{T_r}}{T}\right] = -\frac{a_c\kappa\sqrt{\alpha T_r}}{T} \quad (15)$$

위의 (15)식을 (6)식에 대입하면 다음을 얻는다.

$$\left[\frac{\partial(a/T)}{\partial T}\right]_\rho = -\frac{a}{T^2} - \frac{a_c\kappa\sqrt{\alpha T_r}}{T^2} \quad (16)$$

이제 위의 (16)식을 (5)식에 대입하면 다음을 얻는다.

$$-T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_\rho = \frac{\rho T/R}{(1+2b\rho - b^2\rho^2)} \cdot \left[-\frac{a}{T^2} - \frac{a_c\kappa\sqrt{\alpha T_r}}{T^2}\right] \quad (17)$$

위의 (17)식의 우변을 변형하면 다음을 얻는다.

$$-T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_\rho = \frac{b\rho}{1+2b\rho - b^2\rho^2} \cdot \left[-\frac{a}{bRT} - \frac{a_c\kappa\sqrt{\alpha T_r}}{bRT}\right] \quad (18)$$

위의 (18)식에서 중괄호 안을 $F(T_r)$로 간단히 표시하면

$$-T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_\rho = \frac{b\rho}{1+2b\rho - b^2\rho^2} F(T_r) \quad (19)$$

위의 (19)식을 엔탈피에 대한 편차함수 표현식 중에서 $-\int_0^\rho T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_\rho \frac{d\rho}{\rho}$을 구해 보자.

$$-\int_0^\rho T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_\rho \frac{d\rho}{\rho} = \int_0^\rho \frac{b\rho}{1+2b\rho - b^2\rho^2} F(T_r)\frac{d\rho}{\rho} \quad (20)$$

위의 (21)식의 우변의 미분기호에 ρ대신에 $b\rho$를 대입하면 적분구간도 ρ대신에 $b\rho$로 쓸 수 있다. 따

라서 (20)식은 다음과 같이 변형된다.

$$\int_0^{b\rho}\frac{b\rho}{1+2b\rho-b^2\rho^2}F(T_r)\frac{d(b\rho)}{b\rho}=F(T_r)\int_0^{b\rho}\frac{1}{1+2b\rho-b^2\rho^2}d(b\rho) \quad (21)$$

위의 (21)식에서 $b\rho$를 다시 ρ라고 놓으면 다음과 같아진다.

$$\int_0^{b\rho}\frac{d(b\rho)}{1+2b\rho-b^2\rho^2}=-\int_0^{b\rho}\frac{d(b\rho)}{b^2\rho^2-2b\rho-1} \quad (22)$$

위의 (22)식을 완전제곱형으로 바꾸기 위해서 $b\rho=X$로 치환한 후에 우변의 근을 구하면 다음과 같다.

$$X^2-2X-1=0 \quad (23)$$

근의 공식을 대입하면 다음과 같다.

$$X=1\pm\sqrt{2} \quad (24)$$

(22)식은 다음과 같아진다.

$$-\int_0^{X}\frac{dX}{X^2-2X\rho-1}=-\int_0^{X}\frac{dX}{[X-(1+\sqrt{2})][X-(1-\sqrt{2})]} \quad (25)$$

위의 (25)식의 적분을 구하기 위해 부분분수 변형하면 다음을 얻는다.

$$\frac{1}{[X-(1+\sqrt{2})][X-(1-\sqrt{2})]}=\frac{A}{[X-(1+\sqrt{2})]}+\frac{B}{X-(1-\sqrt{2})]} \quad (26)$$

위의 (26)식의 양변에 $\frac{1}{[X-(1+\sqrt{2})][X-(1-\sqrt{2})]}$를 곱하면 다음을 얻는다.

$$1=A[X-(1-\sqrt{2})]+B[X-(1+\sqrt{2})] \quad (27)$$

A를 구하기 위해서 먼저 (27)식에 $X=1+\sqrt{2}$를 대입하면 다음을 얻는다.

$$1=A[1+\sqrt{2}-(1-\sqrt{2})]+B[1+\sqrt{2}-(1+\sqrt{2})]=A(2\sqrt{2}) \quad (28)$$

따라서 위의 (28)식으로부터 $A=\frac{1}{2\sqrt{2}}$를 얻는다. 또한 (27)식에 $X=1-\sqrt{2}$를 대입하면 다음을 얻는다.

$$1=A[1-\sqrt{2}-(1-\sqrt{2})]+B[1-\sqrt{2}-(1+\sqrt{2})]=B(-2\sqrt{2}) \quad (29)$$

따라서 위의 (29)식으로부터 $B=-\frac{b}{2\sqrt{2}}$ 를 얻는다. 이렇게 구한 A와 B를 (26)식에 대입한 후 적분하면 다음을 얻는다.

$$-\left[\int_0^X \frac{\frac{1}{2\sqrt{2}}}{X-(1+\sqrt{2})}\,dX-\int_0^X \frac{\frac{1}{2\sqrt{2}}}{X-(1-\sqrt{2})}\,dX\right]=-\frac{1}{2\sqrt{2}}\int_0^X \frac{dX}{X-(1+\sqrt{2})}+\frac{1}{2\sqrt{2}}\int_0^X \frac{dX}{X-(1-\sqrt{2})}$$

(30)

위의 (30)식을 정리하면 다음을 얻는다.

$$-\frac{1}{2\sqrt{2}}\int_0^X \frac{dX}{X-(1+\sqrt{2})}+\frac{1}{2\sqrt{2}}\int_0^X \frac{dX}{X-(1-\sqrt{2})}=-\frac{1}{2\sqrt{2}}\ln\frac{X-(1+\sqrt{2})}{-(1+\sqrt{2})}+\frac{1}{2\sqrt{2}}\ln\frac{X-(1-\sqrt{2})}{-(1-\sqrt{2})}$$

$$=-\frac{1}{2\sqrt{2}}\left[\ln\frac{X-(1+\sqrt{2})}{-(1+\sqrt{2})}-\ln\frac{X-(1-\sqrt{2})}{-(1-\sqrt{2})}\right]$$

$$=-\frac{1}{2\sqrt{2}}\left[\ln\frac{X-(1+\sqrt{2})}{X-(1-\sqrt{2})}-\ln\frac{1-\sqrt{2}}{1+\sqrt{2}}\right]$$

$$=-\frac{1}{2\sqrt{2}}\left[\ln\frac{X-(1+\sqrt{2})}{X-(1-\sqrt{2})}+\ln\frac{1-\sqrt{2}}{1+\sqrt{2}}\right]$$

$$=-\frac{1}{2\sqrt{2}}\ln\frac{[X-(1+\sqrt{2})](1-\sqrt{2})}{[X-(1-\sqrt{2})](1+\sqrt{2})}$$

$$=-\frac{1}{2\sqrt{2}}\ln\frac{(1-\sqrt{2})X+1}{(1+\sqrt{2})X+1}$$

$$=\frac{1}{2\sqrt{2}}\ln\frac{(1+\sqrt{2})X+1}{(1-\sqrt{2})X+1} \qquad (31)$$

그런데 위의 $X=b\rho=B/Z$이므로 이를 (31)식에 대입하면 다음을 얻는다.

$$\frac{1}{2\sqrt{2}}\ln\left[\frac{b\rho(1+\sqrt{2})+1}{b\rho(1-\sqrt{2})+1}\right]=\frac{1}{2\sqrt{2}}\ln\left[\frac{B(1+\sqrt{2})+Z}{B(1-\sqrt{2})+Z}\right] \qquad (32)$$

위의 (32)식을 원식인 (21)식에 대입해서 정리하면 다음을 얻는다.

$$F(T_r)\int_0^{b\rho}\frac{1}{1+2b\rho-b^2\rho^2}\,d(b\rho)=\frac{1}{2\sqrt{2}}F(T_r)\ln\left[\frac{B(1+\sqrt{2})+Z}{B(1-\sqrt{2})+Z}\right] \qquad (33)$$

위의 (33)식을 원식인 엔탈피 편차함수 표현식에 대입하면 최종적으로 다음을 얻는다.

$$\frac{H-H^{ig}}{RT} = -\int_0^{\rho} T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{\rho} \frac{d\rho}{\rho} + Z - 1$$

$$= Z - 1 + \frac{1}{2\sqrt{2}} F(T_r) \ln\left[\frac{B(1+\sqrt{2})+Z}{B(1-\sqrt{2})+Z}\right]$$

$$= Z - 1 + \frac{1}{2\sqrt{2}} \ln\left[\frac{B(1+\sqrt{2})+Z}{B(1-\sqrt{2})+Z}\right]\left[\frac{-a}{bRT} - \frac{a_c \kappa \sqrt{\alpha T_r}}{bRT}\right] \qquad (34)$$

그런데 $B = \frac{bP}{RT}$ 이고 $A = \frac{aP}{R^2 T^2}$ 이므로, $A/B = \frac{a}{bRT}$ 이다. 그러면 위의 (34)식은 다음과 같이 단순화시킬 수 있다.

$$\frac{H-H^{ig}}{RT} = Z - 1 - \ln\left[\frac{B(1+\sqrt{2})+Z}{B(1-\sqrt{2})+Z}\right]\frac{A}{2\sqrt{2}B}\left[1 + \frac{\kappa\sqrt{T_r}}{\sqrt{\alpha}}\right] \qquad (35)$$