제 6강좌: AEOS의 Monomer-Dimer model에 대한 압축인자 식 유도

Second virial 계수가 물리적인 항과 화학적인 항으로 분리되는 것에 착안하여 압축인자도 두 개의 기여 항으로 분리하였다. 압축인자는 다음과 같이 정의를 한다.

$$Z = Z^{ph} + Z^{ch} - 1 \qquad (1)$$

여기서 압축인자 Z^{ph}는 물리적인 기여항이고, 압축인자 Z^{ch}는 화학적인 기여항이다.
화학적인 기여항은 다음과 같이 정의를 한다.

$$Z^{ch} = \frac{n_T}{n_0} \qquad (2)$$

여기서, n_0는 겉보기 몰분률(회합하지 않은 상태)이고, n_T는 실제 몰분률(회합하는 상태)이다.
이성분계 혼합물에서 회합하는 물질이 단량체와 이량체로 존재한다고 가정하면,

$$n_T = n_{A1} + n_{A2} + n_B \qquad (3)$$

$$n_0 = n_A + n_B = n_{A1} + 2n_{A2} + n_B \qquad (4)$$

(2)식에 (3)식과 (4)식을 각각 대입하여 정리하면,

$$\begin{aligned} Z^{ch} &= \frac{n_{A1} + n_{A2} + n_B}{n_{A1} + 2n_{A2} + n_B} \\ &= \frac{\dfrac{(n_{A1} + n_{A2} + n_B)}{n_0}}{\dfrac{(n_{A1} + 2n_{A2} + n_B)}{n_0}} \\ &= \frac{(X_{A1} + X_{A2} + X_B)P}{(X_{A1} + 2X_{A2} + X_B)P} \\ &= \frac{P_{A1} + P_{A2} + P_B}{P_{A1} + 2P_{A2} + P_B} \end{aligned} \qquad (5)$$

Dimerization 상수 K는 다음과 같다.

$$K = \frac{P_{A2}}{P_{A1}^2} \qquad [mmHG^{-1}] \qquad (6)$$

여기서, dimerization 상수 K는 물질에 따라 다르지만 온도에 따라 변하는 함수이다. 예를 들어 Acetic Acid에 대한 dimerization 상수 K는 $\exp(-7.4+\frac{3177}{T})$로 주어진다.

(6)식을 이용하여 (5)식의 P_{A2}를 제거하면 다음과 같다.

$$Z^{ch}=\frac{P_{A1}+KP_{A1}^2+P_B}{P_{A1}+2KP_{A1}^2+P_B}=\frac{P_{A1}+KP_{A1}^2}{P_{A1}+2KP_{A1}^2+P_B}+\frac{P_B}{P_{A1}+2KP_{A1}^2+P_B} \tag{7}$$

겉보기 몰분률은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} X_A^* &=\frac{n_A}{n_0}=\frac{n_{A1}+2n_{A2}}{n_{A1}+2n_{A2}+n_B} \\ &=\frac{(n_{A1}+2n_{A2})\frac{P}{n_0}}{(n_{A1}+2n_{A2}+n_B)\frac{P}{n_0}} \\ &=\frac{P_{A1}+2KP_{A1}^2}{P_{A1}+2KP_{A1}^2+P_B} \end{aligned} \tag{8}$$

(7)식 우변의 첫 번째항에 $P_{A1}+2KP_{A1}^2$를 분모와 분자에 곱하여 정리하면 화학적인 기여항에 대한 압축인자를 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\begin{aligned} Z^{ch} &=\frac{P_{A1}+2KP_{A1}^2}{P_{A1}+2KP_{A1}^2+P_B}\cdot\frac{P_{A1}+KP_{A1}^2}{P_{A1}+2KP_{A1}^2}+X_B^* \\ &=X_A^*\cdot\frac{P_{A1}+KP_{A1}^2}{P_{A1}+2KP_{A1}^2}+1-X_A^* \end{aligned} \tag{9}$$

P_{A1}에 대한 근 구하기

겉보기 몰수는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} n_0 &=\sum i n_{Ai}=n_{A1}+2n_{A2}+n_B \\ &=(\frac{n_{A1}}{n_0}+\frac{2n_{A2}}{n_0}+\frac{n_B}{n_0})n_0 \\ &=(X_{A1}\cdot P+2X_{A2}\cdot P+X_B\cdot P)\frac{n_0}{P} \\ &=(P_{A1}+2P_{A2}+P_B)\frac{n_0}{P} \end{aligned} \tag{10}$$

ideal gas 이므로 $P=\frac{RT}{v}$, 여기서 v는 몰부피이다.

$$
\begin{aligned}
n_0 &= \frac{n_0 V}{RT} \cdot (P_{A1} + 2KP_{A1}^2 + P_B) \\
&= \frac{n_0 V}{RT} \cdot \left(\frac{P_{A1} + 2KP_{A1}^2 + P_B}{P_{A1} + 2KP_{A1}^2} \right) \cdot (P_{A1} + 2KP_{A1}^2) \\
&= \frac{n_0 V}{RTX_A^*} \cdot (P_{A1} + 2KP_{A1}^2)
\end{aligned}
\tag{11}
$$

(11)식 양변의 n_0를 제거하고 정리하면

$$
\frac{X_A^* RT}{V} = P_{A1} + 2KP_{A1}^2 \tag{12}
$$

편의상 좌변항 $\frac{X_A^* RT}{V}$을 α이라 하고 정리하면,

$$
\begin{aligned}
&\alpha = P_{A1} + 2KP_{A1}^2 \\
&P_{A1}^2 + \frac{1}{2K} P_{A1} - \frac{\alpha}{2K} = 0
\end{aligned}
\tag{13}
$$

(13)식을 근의 공식에 대입하여 풀면,

$$
\begin{aligned}
P_{A1} &= \frac{-\frac{1}{2K} \pm \sqrt{\frac{1}{4K^2} + \frac{2\alpha}{K}}}{2} \\
&= \frac{-\frac{1}{2K} \pm \frac{1}{2K}\sqrt{1 + 8K\alpha}}{2} \\
&= \frac{-1 + \sqrt{1 + 8K\alpha}}{4K} \qquad (P_{A1} > 0, \text{이므로})
\end{aligned}
\tag{14}
$$

(9)식에 대입하기 위해서 P_{A1}^2과 $P_{A1} + KP_{A1}^2$, $P_{A1} + 2KP_{A1}^2$을 따로 정리하면,

$$
\begin{aligned}
P_{A1}^2 &= \frac{1 - 2\sqrt{1 + 8K\alpha} + 1 + 8K\alpha}{16K^2} \\
&= \frac{4K\alpha + 1 - \sqrt{1 + 8K\alpha}}{8K^2}
\end{aligned}
\tag{15}
$$

$$
\begin{aligned}
P_{A1}+KP_{A1}^{2} &= \frac{-1+\sqrt{1+8K\alpha}}{4K}+K\cdot\frac{4K\alpha+1-\sqrt{1+8K\alpha}}{8K^{2}} \\
&= \frac{-1+\sqrt{1+8K\alpha}}{4K}+\frac{4K\alpha+1-\sqrt{1+8K\alpha}}{8K} \\
&= \frac{4K\alpha-1+\sqrt{1+8K\alpha}}{8K}
\end{aligned} \tag{16}
$$

$$
\begin{aligned}
P_{A1}+2KP_{A1}^{2} &= \frac{-1+\sqrt{1+8K\alpha}}{4K}+2K\cdot\frac{4K\alpha+1-\sqrt{1+8K\alpha}}{8K^{2}} \\
&= \frac{-1+\sqrt{1+8K\alpha}}{4K}+\frac{4K\alpha+1-\sqrt{1+8K\alpha}}{4K} \\
&= \frac{4K\alpha}{4K}=\alpha
\end{aligned} \tag{17}
$$

(16)식과 (17)식을 (9)식에 대입하면,

$$
\begin{aligned}
Z^{ch} &= 1-X_{A}^{*}+X_{A}^{*}\cdot\frac{\frac{-1+4K\alpha+\sqrt{1+8K\alpha}}{8K}}{\alpha} \\
&= 1-X_{A}^{*}+X_{A}^{*}\cdot\frac{-1+4K\alpha+\sqrt{1+8K\alpha}}{8K\alpha} \\
&= 1-X_{A}^{*}+X_{A}^{*}\cdot\left(\frac{1}{2}+\frac{-1+\sqrt{1+8K\alpha}}{8K\alpha}\right) \\
&= 1-\frac{1}{2}X_{A}^{*}+X_{A}^{*}\cdot\left(\frac{-1+\sqrt{1+8K\alpha}}{8K\alpha}\right)
\end{aligned} \tag{18}
$$

(18)식에서 α대신 $\frac{X_{A}^{*}RT}{v}$ 를 대입하면, 최종적인 압축인자에 대한 표현식을 구할 수 있다.

$$
Z^{ch}=1-\frac{1}{2}X_{A}^{*}+\frac{v}{8KRT}\cdot\left(\sqrt{1+\frac{8KRTX_{A}^{*}}{v}}-1\right) \tag{19}
$$

Fugacity coefficient 유도

기본식은 다음과 같다.

$$\ln\Phi_i = -\int_{\infty}^{v}\left\{\left[\frac{\partial(n_0 Z)}{\partial n_i}\right]_{T,nv,n_j} - 1\right\}\frac{dv}{v} - \ln Z \tag{20}$$

(1)식의 양변에 n_0를 곱하면

$$n_0 Z = n_0 Z^{ph} + n_0 Z^{ch} - n_0 \tag{21}$$

(21)식의 양변을 n_A로 미분을 하면

$$\left[\frac{\partial(n_0 Z)}{\partial n_A}\right] = \left[\frac{\partial(n_0 Z^{ph})}{\partial n_A}\right] + \left[\frac{\partial(n_0 Z^{ch})}{\partial n_A}\right] - 1$$

(22)

(22)식을 (20)식에 대입하여 정리하면

$$\begin{aligned}\ln\Phi_A &= -\int_{\infty}^{v}\left\{\left[\frac{\partial(n_0 Z^{ph})}{\partial n_A}\right]_{T,nv,n_j} + \left[\frac{\partial(n_0 Z^{ch})}{\partial n_A}\right]_{T,nV,n_j} - 2\right\}\frac{dv}{v} - \ln Z \\ &= -\int_{\infty}^{v}\left\{\left[\frac{\partial(n_0 Z^{ph})}{\partial n_A}\right]_{T,nv,n_j} - 1\right\}\frac{dv}{v} - \int_{\infty}^{v}\left\{\left[\frac{\partial(n_0 Z^{ch})}{\partial n_A}\right]_{T,nv,n_j} - 1\right\}\frac{dv}{v} - \ln Z\end{aligned} \tag{23}$$

(23)식 우변의 두 번째 적분항을 따로 구하기위해서
(19)식의 양변에 n_0를 곱하면

$$n_0 Z^{ch} = n_0 - \frac{1}{2}n_A + \frac{V}{8KRT}\left(\sqrt{\frac{8KRTn_A}{V} + 1} - 1\right) \tag{24}$$

여기서 V는 총부피[cm^3]이고 v는 몰부피[cm^3/mol]이다.
(24)식을 n_A에 대해서 미분하면

$$\left[\frac{\partial(n_0 Z^{ch})}{\partial(n_A)}\right]_{T,nv,n_j} = 1-\frac{1}{2}+\frac{V}{8KRT}\cdot\frac{8KRT}{V}\cdot\frac{1}{2}\left(\frac{8KRTn_A}{V}+1\right)^{-\frac{1}{2}}$$
$$=\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\left(\frac{8KRTn_A}{V}+1\right)^{-\frac{1}{2}}=\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\left(\frac{8KRTX_A^*}{v}+1\right)^{-\frac{1}{2}}$$

(25)

(25)식을 적분항에 넣으면

$$\int_\infty^v\left\{\left[\frac{\partial(n_0Z^{ch})}{\partial n_A}\right]_{T,nv,n_j}-1\right\}\frac{dv}{v} = \int_\infty^v\left\{\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\left(\frac{8KRTX_A^*}{v}+1\right)^{-\frac{1}{2}}-1\right\}\frac{dv}{v}$$
$$=\int_\infty^v\left\{-\frac{1}{2v}+\frac{1}{2}\frac{1}{\sqrt{v^2+8KRTX_A^*v}}\right\}dv$$
$$=\frac{1}{2}\int_\infty^v\left\{\frac{1}{\sqrt{v^2+8KRTX_A^*v}}-\frac{1}{v}\right\}dv$$

(26)

$$\int\frac{dx}{\sqrt{x^2+ax}}=\ln(2\sqrt{x^2+ax}+2x+a) \quad (27)$$

(26)식의 적분을 위해 (27)식을 이용하여 정리하면 다음과 같다.

$$\int_\infty^v\left\{\left[\frac{\partial(n_0Z^{ch})}{\partial n_A}\right]_{T,nv,n_j}-1\right\}\frac{dv}{v} = \frac{1}{2}\left[\ln(2\sqrt{v^2+8KRTX_A^*v}+2v+8KRTX_A^*)-\ln v\right]_\infty^v$$
$$=\frac{1}{2}\left[\ln\left(\frac{2\sqrt{v^2+8KRTX_A^*v}+2v+8KRTX_A^*}{v}\right)\right]_\infty^v$$
$$=\frac{1}{2}\left[\ln\left(2\sqrt{1+\frac{8KRTX_A^*}{v}}+2+\frac{8KRTX_A^*}{v}\right)\right]_\infty^v$$
$$=\frac{1}{2}\left[\ln\left(2\sqrt{1+\frac{8KRTX_A^*}{v}}+2+\frac{8KRTX_A^*}{v}\right)-\ln 4\right]$$

(28)

위의 (28)식을 (23)식에 대입하여 정리하면,

$$
\begin{aligned}
\ln \Phi_A &= -\ln Z - \int_{\infty}^{V} \left\{ \left[\frac{\partial (n_0 Z^{ph})}{\partial n_A} \right]_{T,\, nV,\, n_j} - 1 \right\} \frac{dV}{V} \\
&\quad - \frac{1}{2} \ln \left(2\sqrt{1 + \frac{8KRTX_A^*}{V}} + 2 + \frac{8KRTX_A^*}{V} \right) + \ln 2 \\
&= -\ln (Z^{ph} + Z^{ch} - 1) - \int_{\infty}^{V} \left\{ \left[\frac{\partial (n_0 Z^{ph})}{\partial n_A} \right]_{T,\, nV,\, n_j} - 1 \right\} \frac{dV}{V} \\
&\quad - \frac{1}{2} \ln \left(2\sqrt{1 + \frac{8KRTX_A^*}{V}} + 2 + \frac{8KRTX_A^*}{V} \right) + \ln 2
\end{aligned} \tag{29}
$$