제 7강좌: Anderko의 AEOS에서의 혼합물 중의 i성분의 퓨개시티 계수의 유도

원식은 다음과 같다.

$$\ln\hat{\phi}_i = \frac{1}{RT}\int_{\infty}^{V}\left[\frac{RT}{V} - \left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j\neq i}}\right]dV - \ln Z \tag{1}$$

그런데 여기에서 압축인자는 화학적 기여 항과 물리적 기여 항으로 나눌 수 있다.

$$Z = Z^{ph} + Z^{ch} - 1 \tag{2}$$

위의 (2)식을 변형하면 다음을 얻는다.

$$Z = \frac{Pv}{RT} = Z^{ph} + Z^{ch} - 1 \tag{3}$$

위의 (3)식을 압력 P에 관한 항으로 정리하면 다음과 같아진다.

$$P = (Z^{ph} + Z^{ch} - 1)\frac{RT}{v} \tag{4}$$

$$P = (Z^{ph} + Z^{ch} - 1)\frac{nRT}{V} \tag{5}$$

여기에서,

$$v = \frac{V}{n} \tag{6}$$

$$n = \sum n_i \tag{7}$$

여기에서 원식에 포함되어 있는 압력에 대한 미분항을 구하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right) &= \left(\frac{\partial Z^{ph}}{\partial n_i} + \frac{\partial Z^{ch}}{\partial n_i}\right)\frac{nRT}{V} + (Z^{ph} + Z^{ch} - 1)\frac{RT}{V} \\ &= \left(n\frac{\partial Z^{ph}}{\partial n_i} + Z^{ph} - 1\right)\frac{RT}{V} + \left(n\frac{\partial Z^{ph}}{\partial n_i} + Z^{ch} - 1\right)\frac{RT}{V} + \frac{RT}{V}\end{aligned} \tag{8}$$

원식의 우변항의 $\ln Z$를 좌변으로 이항하면 다음을 얻는다.

$$\ln(\hat{\phi}_i Z) = -\int_{\infty}^{V}\frac{1}{V}\left[n\frac{\partial Z^{ph}}{\partial n_i} + Z^{ph} - 1\right]dV - \int_{\infty}^{V}\frac{1}{V}\left[n\frac{\partial Z^{ch}}{\partial n_i} + Z^{ch} - 1\right]dV \tag{9}$$

또한 (9)식은 다음과 같이 나누어진다.

$$\ln\left(\widehat{\phi}_i Z\right) = \ln\left(\widehat{\phi}_i^{ch} Z^{ch}\right) + \ln\left(\widehat{\phi}_i^{ch} Z^{ph}\right) \tag{10}$$

또한,

$$\ln\widehat{\phi}_i = \ln\left(\widehat{\phi}_i^{ph} Z\right) + \ln\left(\widehat{\phi}_i^{ch} Z\right) - \ln Z \tag{11}$$

위의 (11)식에서

$$Z = Z^{ph} + Z^{ch} - 1 \tag{12}$$

이다.

또한, 화학적 기여항에 대한 압축인자 표현식은 다음과 같아진다.

$$Z^{ch} = x_A \frac{1}{1+q+\alpha q^2} + \sum_{K=1}^{r} x_{BK} \tag{13}$$

여기에서,

$$q = \frac{RTKx_A}{V} \tag{14}$$

이다. 위의 (13)과 (14)식을 회합을 이루는 성분과 회합하지 않는 이성분계에 적용하면 다음과 같아진다.

$$Z^{ch} = x_A F(q) + (1 - x_A) \tag{15}$$

여기에서,

$$F(q) = \frac{1}{1+q+\alpha q^2} \tag{16}$$

이다.

압축인자의 화학적 기여항을 회합하는 성분 A의 몰수로 미분하면,

$$\frac{\partial Z^{ch}}{\partial n_A} = \frac{\partial x_A}{\partial n_A} F(q) + x_A \frac{\partial F(q)}{\partial q}\left(\frac{RTK}{V}\right) + \frac{\partial}{\partial n_A}(1 - x_A) \tag{17}$$

(17)식의 각 미분항을 구하기 위해서 다음을 생각하자.

$$\frac{\partial x_A}{\partial n_A} = \frac{\partial}{\partial n_A}\left(\frac{n_A}{n}\right) = \frac{n-n_A}{n^2} = \frac{1-x_A}{n} \tag{18}$$

$$\frac{\partial q}{\partial n_A} = \frac{\partial}{\partial n_A}\left(\frac{RTKn_A}{V}\right) = \frac{RTK}{V} = \frac{1}{n}\left(\frac{RTK}{v}\right) \tag{19}$$

$$\frac{\partial}{\partial n_A}\left(\sum_{K=1}^{r} x_{BK}\right) = \frac{\partial}{\partial n_A}\left(\frac{n-n_A}{n}\right) = \frac{\partial}{\partial n_A}(1-x_A) = -\left(\frac{1-x_A}{n}\right) \tag{20}$$

위의 (17)식에 (18), (19), (20)식을 대입해서 정리하면 다음을 얻는다.

$$\frac{\partial Z^{ch}}{\partial n_A} = \left(\frac{1-x_A}{n}\right)F(q) + \frac{\partial F(q)}{\partial q}\times\frac{q}{n} - \frac{1-x_A}{n} \tag{21}$$

(21)식의 양변에 몰수 n을 곱하면 다음을 얻는다.

$$n\frac{\partial Z^{ch}}{\partial n_A} = (1-x_A)F(q) + \frac{\partial F(q)}{\partial q}\times q - (1-x_A) \tag{22}$$

또한 (22)식을 더욱 더 변형하면 다음을 얻는다.

$$n\frac{\partial Z^{ch}}{\partial n_A} = F(q) + \frac{\partial F(q)}{\partial q}\cdot q - Z^{ch} \tag{23}$$

위의 (23)식을 정리하면 다음을 얻는다.

$$n\frac{\partial Z^{ch}}{\partial n_A} + Z^{ch} - 1 = F(q) + \frac{\partial F(q)}{\partial q}\cdot q - 1 \tag{24}$$

이제 (10)식의 우변의 첫 번째 항을 구하면 다음과 같다.

$$\ln\left(\hat{\Phi}_i^{ch} Z^{ch}\right) = -\int_{\infty}^{V}\left[n\frac{\partial Z^{ch}}{\partial n_i} + Z^{ch} - 1\right]\frac{dV}{V} \tag{25}$$

(24)식을 (25)식에 대입하면 다음을 얻는다.

$$\ln\left(\hat{\Phi}_i^{ch} Z^{ch}\right) = -\int_{\infty}^{V}\left[F(q) + \frac{\partial F(q)}{\partial q}\cdot q - 1\right]\frac{dV}{V} = -\int_{\infty}^{v}\left[F(q) + \frac{\partial F(q)}{\partial q}\cdot q - 1\right]\frac{dv}{v}$$

(26)

그런데 여기에서 (14)식에 의하면 $q = \dfrac{RTKx_A}{v}$ 이므로 $v \to \infty$일 때, $q = 0$이다. 또한,

$$\frac{dq}{dv} = -\frac{RTKx_A}{v^2} = -\frac{q}{v} \tag{27}$$

위의 (27)식을 변형하면 다음을 얻는다.

$$\frac{dq}{q} = -\frac{dv}{v} \tag{28}$$

위의 (28)식을 (26)식에 적용하면 다음을 얻는다.

$$\ln\left(\hat{\Phi}_i^{ch} Z^{ch}\right) = \int_0^q \left[F(q) + \frac{\partial F(q)}{\partial q} \cdot q - 1\right] \frac{dq}{q} = \int_0^q \left[\frac{1}{q}(F(q) - 1)\right] dq + (F(q) - 1) \tag{29}$$

압축인자의 화학적 기여항을 회합하지 않는 성분 B의 몰수로 미분하면 다음을 얻는다.

$$\frac{\partial Z^{ch}}{\partial n_B} = \frac{\partial x_A}{\partial n_B} F(q) + x_A \frac{\partial F(q)}{\partial q} \cdot \frac{\partial q}{\partial n_B} + (1 - x_A) \tag{30}$$

(30)식의 각 미분항을 구하기 위해서 다음을 생각하자.

$$\frac{\partial x_A}{\partial n_B} = \frac{\partial}{\partial n_A}\left(\frac{n_A}{n}\right) = \frac{-n_A}{n^2} = -\frac{x_A}{n} \tag{31}$$

$$\frac{\partial q}{\partial n_B} = \frac{\partial}{\partial n_B}\left(\frac{RTKn_A}{V}\right) = 0 \tag{32}$$

$$\frac{\partial}{\partial n_B}\left(\sum_{K=1}^{r} x_{BK}\right) = \frac{\partial}{\partial n_B}\left(\frac{n - n_A}{n}\right) = \frac{\partial}{\partial n_B}(1 - x_A) = \frac{x_A}{n} \tag{33}$$

(31), (32), (33)식을 (30)식에 대입하면 다음을 얻는다.

$$\frac{\partial Z^{ch}}{\partial n_B} = -\left(\frac{x_A}{n}\right) \cdot F(q) + \frac{x_A}{n} \tag{34}$$

위의 (34)식을 정리하면 다음을 얻는다.

$$n\frac{\partial Z^{ch}}{\partial n_B}+Z^{ch}-1 = -x_A F(q)+x_A+[x_A F(q)+(1-x_A)]-1 = 0 \tag{35}$$

그러므로, $i = B_K$인 경우

$$\ln(\hat{\phi}_i^{ch}) = 0 \tag{36}$$

(10)식을 변형하면 다음을 얻는다.

$$\ln(\widehat{\phi}_i) = \ln(\hat{\phi}_i^{ph})+\ln Z^{ph}-\ln Z = \ln\hat{\phi}_i^{ph}+\ln\left(\frac{Z^{ph}}{Z^{ph}+Z^{ch}-1}\right) \tag{37}$$

그런데 $Z^{ch} < 1$이므로 $Z^{ph} > Z$이다. 또한 $\frac{Z^{ph}}{Z} > 1$이다.

즉, $\widehat{\phi}_i > \hat{\phi}_i^{ph}$ 이 된다. Association 하지 않는 성분의 퓨개시티는 더 커진다.

(29)식의 적분기호 안에 있는 $[F(q)-1]\frac{1}{q}$를 (16)식을 대입해서 계산해 보자.

$$\begin{aligned}
[F(q)-1]\frac{1}{q} &= \frac{1-(1+q+\alpha q^2)}{1+q+\alpha q^2}\times\frac{1}{q} = -\frac{1+\alpha q}{1+q+\alpha q^2} = -\frac{1}{2}\frac{(1+2\alpha q)+1}{1+q+\alpha q^2} \\
&= -\frac{1}{2}\frac{\frac{d}{dq}(1+q+\alpha q^2)}{1+q+\alpha q^2}-\frac{1}{2\alpha}\frac{1}{q^2+\frac{1}{\alpha}q+\frac{1}{\alpha}} \\
&= -\frac{1}{2}\frac{\frac{d}{dq}(1+q+\alpha q^2)}{1+q+\alpha q^2}-\frac{1}{2\alpha}\frac{1}{\left(q+\frac{1}{2\alpha}\right)^2+\left(\frac{1}{\alpha}-\frac{1}{4\alpha^2}\right)} \\
&= -\frac{1}{2}\frac{\frac{d}{dq}(1+q+\alpha q^2)}{1+q+\alpha q^2}-\frac{1}{2\alpha}\frac{1}{\left(q+\frac{1}{2\alpha}\right)^2+\left(\frac{\sqrt{4\alpha-1}}{2\alpha}\right)^2}
\end{aligned} \tag{38}$$

$$\int_0^q[(F(q)-1)]\frac{dq}{q} = -\frac{1}{2}\ln(1+q+\alpha q^2)-\frac{1}{2\alpha\left(\frac{\sqrt{4\alpha-1}}{2\alpha}\right)}\tan^{-1}\left(\frac{q+\frac{1}{2\alpha}}{\frac{\sqrt{4\alpha-1}}{2\alpha}}\right)\Bigg|_0^q$$

$$= -\frac{1}{2}\ln\left[\frac{1}{F(q)}\right]-\frac{1}{\sqrt{4\alpha-1}}\left[\tan^{-1}\left(\frac{2\alpha q+1}{\sqrt{4\alpha-1}}\right)-\tan^{-1}\left(\frac{1}{4\alpha-1}\right)\right]$$

(39)

그런데 (38)식에서 다음의 적분공식이 이용되었다.

$$\int \frac{dx}{c^2 + x^2} = \frac{1}{c} \tan^{-1}\left(\frac{x}{c}\right) \tag{40}$$

$$\ln\left(\hat{\Phi}_i^{ch} Z^{ch}\right) = (F(q) - 1) + \frac{1}{2}\ln F(q) - \frac{1}{\sqrt{4\alpha - 1}}\left[\tan^{-1}\left(\frac{2\alpha q + 1}{\sqrt{4\alpha - 1}}\right) - \tan^{-1}\left(\frac{1}{4\alpha - 1}\right)\right] \tag{41}$$

위의 (41)식에서 $F(q) < 1$이므로 $(F(q) - 1) < 0$, $\frac{1}{2}\ln F(q) < 0$이다. 또한, $2\alpha q > 0$이므로, $\left[\tan^{-1}\left(\frac{2\alpha q + 1}{\sqrt{4\alpha - 1}}\right) - \tan^{-1}\left(\frac{1}{4\alpha - 1}\right)\right] > 0$이다. 따라서, $\ln\left(\hat{\Phi}_i^{ch} Z^{ch}\right) < 0$이 성립한다. 즉, $\hat{\Phi}_i^{ch} Z^{ch} < 1$이다.

Anderko, Fluid Phase Equilibria, 65 (1991)의 **Appendix**에서

$$\ln(\hat{\phi}_i^{ch} Z^{ch}) = -\left[\frac{1}{2}\ln\left(1 + A\frac{x_A}{V} + B\frac{x_A^2}{V^2}\right) - \frac{AC}{D} + \frac{A\frac{x_A}{V} + B x_A^2}{1 + A\frac{x_A}{V} + B x_A^2}\right] \tag{42}$$

여기에서:

$$A = RTK \tag{43}$$

$$B = \alpha(RTK)^2 = \alpha A^2 \tag{44}$$

$$C = (4B - A^2)^{1/2} = \sqrt{4B - A^2} = \sqrt{4\alpha A^2 - A^2} = A\sqrt{4\alpha - 1} \tag{45}$$

$$A\frac{x_A}{V} = \frac{RTKx_A}{V} = q$$

(46)

$$B\frac{x_A^2}{V^2} = \alpha q^2 \tag{47}$$

$$D = \tan^{-1}\left(\frac{2V + Ax_A}{x_A C}\right) - 2\tan^{-1}(1) = \tan^{-1}\left(\frac{2 + \frac{Ax_A}{V}}{C\frac{x_A}{V}}\right) - 2\tan^{-1}(1)$$

$$= \tan^{-1}\left(\frac{2+q}{q\sqrt{4\alpha - 1}}\right) - 2\tan^{-1}(1) \tag{48}$$

위의 (42)식에 (43)에서 (48)식들을 대입해 보면 다음을 얻는다.

$$\ln(\hat{\phi}_i^{ch} Z^{ch}) = -\frac{1}{2}(\ln 1 + q + \alpha q^2) + \frac{AC}{D} - \left(\frac{1 + q + \alpha q^2 - 1}{1 + q + \alpha q^2}\right)$$

$$= \frac{1}{2}\ln F(q) - [1 - F(q)] + \frac{AC}{D} \tag{49}$$

(48)식에서

$$\frac{AC}{D} = \frac{A^2\sqrt{4\alpha - 1}}{\tan^{-1}\left(\frac{2+q}{q\sqrt{4\alpha - 1}}\right) - 2\tan^{-1}(1)} \tag{50}$$

그런데 (50)식은 dimension이 맞지 않는다. 그러므로 $\frac{AC}{D}$는 $\frac{AD}{C}$를 잘못 기록한 것으로 판단된다.

$$\frac{AD}{C} = \frac{1}{\sqrt{4\alpha-1}}\left[\tan^{-1}\left(\frac{2+q}{q\sqrt{4\alpha-1}}\right)-2\tan^{-1}(1)\right] \tag{51}$$

그러면 최종적으로 (42)식은 다음과 같이 변환할 수 있다.

$$\ln\left(\hat{\Phi}_i^{ch} Z^{ch}\right) = \frac{1}{2}\ln F(q)-[1-F(q)]+\frac{1}{\sqrt{4\alpha-1}}\left[\tan^{-1}\left(\frac{2+q}{q\sqrt{4\alpha-1}}\right)-2\tan^{-1}(1)\right] \tag{52}$$

결국 위의 (52)식과 (41)식은 동일해야 한다. 따라서, 위의 두 식을 비교해 보면 다음의 등식이 성립해야 한다.

$$\tan^{-1}\left(\frac{2+q}{q\sqrt{4\alpha-1}}\right)-2\tan^{-1}(1) = \tan^{-1}\left(\frac{1}{4\alpha-1}\right)-\tan^{-1}\left(\frac{2\alpha q+1}{\sqrt{4\alpha-1}}\right) \tag{53}$$

위의 (53)식의 등식관계가 성립하는지 간단한 테스트를 해 보자.

Test 1] $\alpha = 2.5,\ q = 1$인 경우:

좌변 = $\tan^{-1}\left(\frac{3}{3}\right)-2\tan^{-1}(1) = -\tan^{-1}(1)-\frac{\pi}{2} = -0.7853981$

우변 = $\tan^{-1}\left(\frac{1}{3}\right)-\tan^{-1}\left(\frac{6}{3}\right) = 0.3217505-1.1071487 = -0.7853982$

Test 2] $\alpha = 2.5,\ q = 0$인 경우:

좌변 = $\tan^{-1}(\infty)-2\tan^{-1}(1) = \frac{\pi}{2}-2\times\frac{\pi}{4} = 0$

우변 = $\tan^{-1}\left(\frac{1}{3}\right)-\tan^{-1}\left(\frac{1}{3}\right) = 0$

Test 3] $\alpha = 2.5,\ q = \infty$인 경우:

좌변 = $\tan^{-1}\left(\frac{1}{3}\right)-2\tan^{-1}(1) = \tan^{-1}\left(\frac{1}{3}\right)-2\times\frac{\pi}{4}$

우변 = $\tan^{-1}\left(\frac{1}{3}\right)-\tan^{-1}(\infty) = \tan^{-1}\left(\frac{1}{3}\right)-\frac{\pi}{2}$

위의 (53)식의 등식관계를 직접 유도하기 위해서 다음의 관계식을 이용한다.

$$\tan^{-1}A\pm\tan^{-1}B = \tan^{-1}\left(\frac{A\pm B}{1\mp AB}\right) \tag{54}$$

(53)식의 우변의 부호를 바꾸면 다음과 같다.

$$\tan^{-1}\left(\frac{2aq+1}{\sqrt{4a-1}}\right)-\tan^{-1}\left(\frac{1}{4a-1}\right) \tag{55}$$

여기에서 식을 단순화하기 위해서 다음을 정의한다.

$$A=\frac{2aq+1}{\sqrt{4a-1}} \tag{56}$$

$$B=\frac{1}{4a-1} \tag{57}$$

위의 (55), (56), (57)식을 (54)식에 대입하면 다음을 얻는다.

$$\begin{aligned}\tan^{-1}A-\tan^{-1}B &= \tan^{-1}\left(\frac{2aq+1}{\sqrt{4a-1}}\right)-\tan^{-1}\left(\frac{1}{4a-1}\right)\\ &= \tan^{-1}\left(\frac{\frac{2aq+1-1}{\sqrt{4a-1}}}{1+\frac{2aq+1}{(4a-1)}}\right)=\tan^{-1}\left(\frac{2aq\sqrt{4a-1}}{4a+2aq}\right)\\ &= \tan^{-1}\left(\frac{q\sqrt{4a-1}}{2+q}\right)=\frac{\pi}{2}-\tan^{-1}\left(\frac{2+q}{q\sqrt{4a-1}}\right)\end{aligned} \tag{58}$$

증명 끝.

(58)식에서 사용한 공식은 $\tan^{-1}\theta=\frac{\pi}{2}-\tan^{-1}\left(\frac{1}{\theta}\right)$이다. (왜?)

HF의 경우의 퓨개시티계수의 유도

원식 (29)에서 출발한다.

$$\ln\left(\hat{\Phi}_i^{ch} Z^{ch}\right) = \int_0^q \left[\frac{1}{q}(F(q)-1)\right]dq + (F(q)-1) \tag{29}$$

또한 HF의 경우

$$F(q) = \frac{1+\sum_{K=1}^{8} a_K q^K}{(1+q)^8}$$

(59)

$$\frac{F(q)-1}{q} = \frac{1}{q}\left[\frac{1+\sum_{K=1}^{8} a_K q^K - (1+q)^8}{(1+q)^8}\right] = \frac{1}{q} \times \frac{\sum_{K=1}^{8}(a_K - {}_8C_K)q^K}{(1+q)^8}$$
$$= \frac{\sum_{K=0}^{7}(a_{K+1} - {}_8C_{K+1})q^K}{(1+q)^8}$$

(60)

여기에서 $1+q = Q$라 놓으면, $q = Q-1$이므로 이를 (60)식에 대입하면 다음을 얻는다.

$$\begin{aligned}\frac{F(q)-1}{q} &= \frac{\sum_{K=0}^{7}(a_{K+1} - {}_8C_{K+1})(Q-1)^K}{Q^8} \\ &= Q^{-8}\sum_{K=0}^{7}\left[(a_{K+1} - {}_8C_{K+1})\sum_{r=0}^{K}(-1)^{k-r}\,{}_kC_r Q^r\right] \\ &= Q^{-8}\sum_{r=0}^{7}\left[\sum_{K=r}^{7}(a_{K+1} - {}_8C_{K+1})(-1)^{k-r}\,{}_kC_r\right]Q^r \\ &= Q^{-8}\sum_{r=0}^{7} A_K Q^r\end{aligned} \tag{61}$$

여기에서,

$$A_K = \sum_{K=r}^{7}(a_{K+1} - {}_8C_{K+1})(-1)^{k-r}\,{}_kC_r \tag{62}$$

이다.

		r=0	1	2	3	4	5	6	7
		$1(Q-1)^K$							
K	$(a_{K+1} - {}_8C_{K+1})$	1	Q	Q^2	Q^3	Q^4	Q^5	Q^6	Q^7
0	$a_1 - 8$	1							
1	$a_2 - 28$	-1	1						
2	$a_3 - 56$	1	-2	1					
3	$a_4 - 70$	-1	3	-3	1				
4	$a_5 - 56$	1	-4	6	-4	1			
5	$a_6 - 28$	-1	5	-10	10	-5	1		
6	$a_7 - 8$	1	-6	15	-20	15	-6	1	
7	$a_8 - 1$	-1	7	-21	35	-35	21	-7	1

$$\frac{F(q)-1}{q} = Q^{-8}\sum_{r=0}^{7} A_K Q^r = \sum_{r=0}^{7} A_K Q^{(r-8)} \tag{63}$$

윈식 (29)에서

$$\begin{aligned}\ln(\hat{\Phi}_i^{ch} Z^{ch}) &= \int_0^q \left[\frac{1}{q}(F(q)-1)\right] dq + (F(q)-1) \\ &= \int_1^Q \sum_{r=0}^{7} A_K Q^{(r-8)} dQ + [F(q)-1] \\ &= \sum_{r=0}^{6} \frac{A_r}{r-7}\left[1-\frac{1}{(1+q)^{7-r}}\right] + A_7 \ln(1+q) + [F(q)-1]\end{aligned} \tag{64}$$

최종적으로 HF에 대해서 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$\ln(\hat{\Phi}_i^{ch} Z^{ch}) = \sum_{r=0}^{6} \frac{A_r}{r-7}\left[1-\frac{1}{(1+q)^{7-r}}\right] + A_7 \ln(1+q) + [F(q)-1] \tag{65}$$

$$F(q) = \frac{1+\sum_{K=1}^{8} a_K q^K}{(1+q)^8}$$

(66)

$$q = \frac{RTKx_A}{V} \tag{67}$$

$$A_K = \sum_{K=r}^{7} (a_{K+1} - {}_8C_{K+1})(-1)^{k-r}\, {}_kC_r \tag{68}$$