Peng-Robinson 식에 적용한 혼합물의 fugacity 계수 표현식의 유도

원식은 다음과 같다.

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

① Peng-Robinson 상태방정식

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)+b(v-b)} \tag{2}$$

(2)식의 양변에 $\frac{v}{RT}$을 곱하면 다음을 얻는다.

$$Z = \frac{v}{v-b} - \frac{av/RT}{v(v+b)+b(v-b)} \tag{3-1}$$

그런데 여기에서 매개변수 a와 b는 다음과 같다.

For pure component:

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \tag{3-2}$$

$$a = a(T_c) \cdot \alpha(T_r, \omega) \tag{3-3}$$

$$a(T_c) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \tag{3-4}$$

$$\alpha = \left[1+\beta\left(1-T_r^{0.5}\right)\right]^2 \tag{3-5}$$

$$T_r = T/T_c \tag{3-6}$$

$$\beta = 0.37464 \tag{3-7}$$

For mixtures:

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \tag{3-8}$$

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \tag{3-9}$$

$$b_{ij} = \sqrt{b_i b_j}\,(1-c_{ij}) \tag{3-10}$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}\,(1-k_{ij}) \tag{3-11}$$

원식 (1)의 표현식에서 nZ가 있으므로 이를 Peng-Robinson식에 적용하기 위해 (3)식을 이용한다.

$$nZ = \frac{V}{v-b} - \frac{aV/RT}{v(v+b)+b(v-b)} \tag{4}$$

여기에서 $V = nv$이다. 또한, (4)식의 우변의 첫째항의 분자와 분모항에 몰수 n을 곱하고 둘째항의 분자와 분모항에는 n^2을 곱하면 다음을 얻는다.

$$nZ = \frac{nV}{V-nb} - \frac{n^2 aV/RT}{V(V+nb)+nb(V-nb)} \tag{5-1}$$

$$nZ = \frac{nV}{V-nb} - \frac{n^2 aV/RT}{V^2+2nbV-(nb)^2} \tag{5-2}$$

편의상 하첨자, $T, V, n_{j\neq i}$를 생략한다.

$$\frac{\partial(nZ)}{\partial n_i} = \frac{V(V-nb)+nV\frac{\partial(nb)}{n_i}}{(V-nb)^2}$$

$$= -\frac{\frac{V}{RT}\frac{\partial(n^2a)}{\partial n_i}[V^2+2nbV-(nb)^2] - \frac{V}{RT}n^2a\left[2V\frac{\partial(nb)}{\partial n_i} - 2nb\frac{\partial(nb)}{\partial n_i}\right]}{[V^2+2nbV-(nb)^2]^2} \tag{6}$$

위의 (6)식으로부터 원식의 적분기호 안의 식을 구하면 다음과 같다.

$$\frac{\partial(nZ)}{\partial n_i} - 1 = \frac{nbV-(nb)^2+nV\frac{\partial(nb)}{\partial n_i}}{(V-nb)^2}$$

$$-\frac{\frac{V}{RT}\frac{\partial(n^2a)}{\partial n_i}}{[V^2+2nbV-(nb)^2]} + \frac{\frac{V}{RT}n^2a\left[2V\frac{\partial(nb)}{\partial n_i} - 2nb\frac{\partial(nb)}{\partial n_i}\right]}{[V^2+2nbV-(nb)^2]^2} \tag{7}$$

여기에서

$$b = \sum_i x_i b_i = \frac{1}{n^2}\sum_i\sum_j n_i n_j b_{ij}$$

(8-1)

$$nb = \frac{1}{n}\sum_i\sum_j n_i n_j b_{ij} \tag{8-2}$$

$$
\begin{aligned}
\sum_i \sum_j n_i n_j b_{ij} = \; & n_1 n_1 b_{11} + n_1 n_2 b_{12} + \ldots. + n_1 n_i b_{1i} + \ldots. \\
& + n_2 n_1 b_{21} + n_2 n_2 b_{22} + \ldots. + n_2 n_i b_{1i} + \ldots. \\
& + \ldots\ldots \\
& + n_i n_1 {}_{i1} + n_i n_2 b_{i2} + \ldots. + n_i n_i b_{ii} + \ldots. \\
& + \ldots\ldots
\end{aligned}
\tag{8-3}
$$

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial(nb)}{\partial n_i} &= \frac{\partial}{\partial n_i}\left[\frac{1}{n}\sum_i \sum_j n_i n_j b_{ij}\right] \\
&= -\frac{1}{n^2}\sum_i \sum_j n_i n_j b_{ij} + \frac{1}{n}\frac{\partial}{\partial n_i}\sum_i \sum_j n_i n_j b_{ij}
\end{aligned}
\tag{8-4}
$$

위의 (8-4)식에서 박스 안의 미분을 다시 쓰면 다음과 같다.

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial n_i}\sum_i \sum_j n_i n_j b_{ij} = \; & \frac{\partial(n_1 n_i b_{1i})}{\partial n_i} + \frac{\partial(n_2 n_i b_{2i})}{\partial n_i} + \ldots. + \frac{\partial(n_i n_i b_{ii})}{\partial n_i} + \ldots. \\
& + \frac{\partial(n_i n_1 b_{i1})}{\partial n_i} + \ldots. + \frac{\partial(n_i n_2 b_{i2})}{\partial n_i} + \ldots.
\end{aligned}
$$

(8-5)

위의 (8-5)식을 더욱 정리하면 다음을 얻는다.

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial n_i}\sum_i \sum_j n_i n_j b_{ij} = \; & n_1 b_{1i} + n_2 b_{2i} + \ldots. + 2n_i b_{ii} \,(= n_i b_{ii} + n_i b_{ii}) + \ldots. \\
& + n_1 b_{i1} + n_2 b_{i2} + \ldots. \\
= \; & \sum_l n_l b_{li} + \sum_l n_l b_{il}
\end{aligned}
\tag{8-6}
$$

그런데, $b_{il} = b_{li}$라 놓을 수 있다. (One fluid mixing rule) 또한 (8-4)식은 다음과 같이 단순화시킬 수 있다.

$$
\frac{\partial(nb)}{\partial n_i} = -b + 2\overline{b_i}
\tag{8-7}
$$

여기에서 $\overline{b}_i = \sum_l x_l b_{li}$이다.

또한 a에 대해서도 마찬가지 방법을 적용시켜 보자.

$$a = \sum_i x_i x_j a_{ij} = \frac{1}{n^2}\sum_i n_i n_j a_{ij}$$

(9-1)

$$n^2 a = \sum_i n_i n_j a_{ij} \tag{9-2}$$

$$\begin{aligned}
\sum_i \sum_j n_i n_j a_{ij} = {} & n_1 n_1 a_{11} + n_1 n_2 a_{12} + \ldots\ldots + n_1 n_i a_{1i} + \ldots\ldots \\
& + n_2 n_1 a_{21} + n_2 n_2 a_{22} + \ldots\ldots + n_2 n_i a_{2i} + \ldots\ldots \\
& + \ldots\ldots \\
& + n_i n_1 a_{i1} + n_i n_2 a_{i2} + \ldots\ldots + n_i n_i a_{ii} + \ldots\ldots \\
& + \ldots\ldots
\end{aligned} \tag{9-3}$$

위의 (9-3)식을 미분하면 다음을 얻는다.

$$\begin{aligned}
\frac{\partial(n^2 a)}{\partial n_i} = {} & \frac{\partial(n_1 n_i a_{1i})}{\partial n_i} + \frac{\partial(n_2 n_i a_{2i})}{\partial n_i} + \ldots\ldots + \frac{\partial(n_i n_i a_{ii})}{\partial n_i} + \\
& + \frac{\partial(n_i n_1 a_{i1})}{\partial n_i} + \frac{\partial(n_i n_2 a_{i2})}{\partial n_i} + \ldots\ldots
\end{aligned} \tag{9-4}$$

위의 (9-4)식을 다시 정리하면 다음을 얻는다.

$$\begin{aligned}
\frac{\partial(n^2 a)}{\partial n_i} & = n_1 a_{1i} + n_2 a_{2i} + \ldots\ldots + 2n_i a_{ii} \; (= n_i a_{ii} + n_i a_{ii}) \\
& = n_1 a_{i1} + n_2 a_{2i} + \ldots\ldots
\end{aligned} \tag{9-5}$$

위의 (9-5)식은 다음과 같이 일반화할 수 있다.

$$\frac{\partial(n^2 a)}{\partial n_i} = \sum_{l=1}^{N} n_l a_{li} + \sum_{l=1}^{N} n_l a_{il} \tag{9-6}$$

여기에서 $a_{il} = a_{li}$이다. (One fluid mixing rule) 그러면 위의 (9-6)식은 다음과 같이 된다.

$$\frac{\partial(n^2 a)}{\partial n_i} = 2\sum_{l=1}^{N} n_l a_{il} = 2n\sum_{l=1}^{N} x_l a_{il} = 2n\overline{a_i} \tag{9-7}$$

where: $\overline{a_i} = \sum_{l=1}^{N} x_l a_{il}$로 정의한다.

앞에서 유도한 식을 (7)식에 적용하면 다음을 얻는다.

$$\frac{\partial(nZ)}{\partial n_i}-1 = \frac{nbV+nV\frac{\partial(nb)}{\partial n_i}-(nb)^2}{(V-nb)^2}$$

$$-\frac{\frac{V}{RT}\frac{\partial(n^2a)}{\partial n_i}}{V^2+2nbV-(nb)^2}+\frac{\frac{V}{RT}n^2a\left[2V\frac{\partial(nb)}{\partial n_i}-2nb\frac{\partial(nb)}{\partial n_i}\right]}{[V^2+2nbV-(nb)^2]^2} \tag{10}$$

위의 (10)식에 (8-7)식과 (9-7)식을 대입해서 정리하면 다음을 얻는다.

$$\frac{\partial(nZ)}{\partial n_i}-1 = \frac{2n\overline{b}_iV-(nb)^2}{(V-nb)^2}-\frac{2n\overline{a}_iV/RT}{V^2+2nbV-(nb)^2}$$

$$+\frac{\frac{2n^2aV}{RT}[2\overline{b}_iV-bV-2n\overline{b}_ib+nb^2]}{[V^2+2nbV-(nb)^2]^2} \tag{11}$$

원식에서 $\left[\frac{\partial(nZ)}{\partial n_i}-1\right]\frac{1}{V}$을 구하기 위해 (11)식의 양변에 $\frac{1}{V}$를 곱하면 다음을 얻는다.

$$\left[\frac{\partial(nZ)}{\partial n_i}-1\right]\frac{1}{V} = \frac{2n\overline{b}_i}{(V-nb)^2}-\frac{(nb)^2}{V(V-nb)^2}+\frac{2na_i/RT}{V^2+2nbV-(nb)^2}$$

$$+\frac{\frac{2n^2a}{RT}(2\overline{b}_i-b)V}{[V^2+2nbV-(nb)^2]^2}-\frac{\frac{(2n^2a)(nb)}{RT}(2\overline{b}_i-b)}{[V^2+2nbV-(nb)^2]^2} \tag{12}$$

적분 테이블로부터 다음을 얻는다.

$$\int\frac{dx}{x(a+bx)^2} = \frac{1}{a(a+bx)}-\frac{1}{a^2}\ln\frac{a+bx}{x} \tag{A}$$

$$\int\frac{dx}{a+bx+cx^2} = \frac{1}{\sqrt{b^2-4ac}}\ln\frac{b+2cx-\sqrt{b^2-4ac}}{b+2cx+\sqrt{b^2-4ac}} \tag{B}$$

$$\int\frac{dx}{(a+bx+cx^2)^2} = \frac{b+2cx}{(4ac-b^2)(a+bx+cx^2)}+\frac{2c}{4ac-b^2}\int\frac{dx}{a+bx+cx^2} \tag{C}$$

$$\int\frac{xdx}{(a+bx+cx^2)^2} = -\frac{2a+bx}{(4ac-b^2)(a+bx+cx^2)}-\frac{b}{4ac-b^2}\int\frac{dx}{a+bx+cx^2} \tag{D}$$

$\int_\infty^V\left[\frac{\partial(nZ)}{\partial n_i}-1\right]\frac{dV}{V}$를 구하기 위해서 (12)식의 우변을 각 항마다 적분해 보자.

$$\cdot \int_{\infty}^{V} \frac{2n\overline{b_i}}{(V-nb)^2}\, dV = -\frac{2n\overline{b_i}}{V-nb}\Bigg|_{\infty}^{V} = -\frac{2n\overline{b_i}}{V-nb} = -\frac{2\overline{b_i}}{v-b} \tag{13}$$

$$\cdot \int_{\infty}^{V} \frac{(nb)^2}{V(V-nb)^2}\, dV = \frac{(nb)^2}{(-nb)(V-nb)} - \frac{(nb)^2}{(-nb)^2} \cdot \ln\frac{V-nb}{V}\Bigg|_{\infty}^{V}$$

$$= -\frac{nb}{V-nb} - \ln\frac{nb}{V-nb} = -\frac{b}{v-b} - \ln\frac{v-b}{v} \tag{14}$$

$$\cdot \int_{\infty}^{V} \frac{2n\overline{a_i}/RT}{[V^2+2nbV-(nb)^2]}\, dV = \frac{2n\overline{a_i}/RT}{2\sqrt{2}nb} \cdot \ln\frac{2nb+2V-2\sqrt{2}nb}{2nb+2V+2\sqrt{2}nb}\Bigg|_{\infty}^{V}$$

$$= \frac{\overline{a_i}/RT}{\sqrt{2}b} \cdot \ln\frac{b+v-\sqrt{2}b}{b+v+\sqrt{2}b} \tag{15}$$

그런데 여기에서 (B)식의 b^2-4ac를 계산해 보면 다음과 같다.

$$b^2-4ac = (2nb)^2-4(-nb)^2 = 8(nb)^2$$

그러므로, $\sqrt{b^2-4ac} = \sqrt{8(nb)^2} = 2\sqrt{2}nb$가 성립한다.

$$\cdot \int_{\infty}^{V} \frac{\frac{2n^2a}{RT}(2b_i-b)V}{[V^2+2nbV-(nb)^2]^2}\, dV$$

$$= \frac{2n^2a}{RT}(2b_i-b)\Bigg[-\frac{-2(nb)^2+2nbV}{[-8(nb)^2][V^2+2nbV-(nb)^2]}$$

$$-\frac{2nb}{-8(nb)^2} \cdot \frac{1}{2\sqrt{2}nb} \cdot \ln\frac{2nb+2V-2\sqrt{2}nb}{2nb+2V+2\sqrt{2}nb}\Bigg] \tag{16-1}$$

위의 (16-1)식을 정리하면 다음을 얻는다.

$$\cdot \int_{\infty}^{V} \frac{\frac{2n^2a}{RT}(2b_i-b)V}{[V^2+2nbV-(nb)^2]^2}\, dV$$

$$= \frac{a}{RT}(2b_i-b) \cdot \frac{b-v}{2b(v^2+2bv-b^2)} - \frac{a}{RT} \cdot (2\overline{b}_i-b)\frac{1}{4\sqrt{2}b^2} \cdot \ln\frac{2b+2v-2\sqrt{2}b}{2b+2v+2\sqrt{2}b}$$

(16-2)

$$\cdot \int_{\infty}^{V} \frac{\frac{1}{RT} n^2 a(2nb_i - b)}{[V^2 + 2nbV - (nb)^2]^2} dV$$

$$= \frac{(2n^2 a)(nb)}{RT}(2nb_i - b) \cdot \left[\frac{2nb + 2V}{[-8(nb)^2][V^2 + 2nbV - (nb)^2]} \right]$$
$$+ \frac{2}{-8(nb)^2} \cdot \frac{1}{2\sqrt{2}b} \cdot \ln \frac{2nb + 2V - 2\sqrt{2}nb}{2nb + 2V + 2\sqrt{2}nb} \qquad (17\text{-}1)$$

위의 (17-1)식을 정리하면 다음을 얻는다.

$$\cdot \int_{\infty}^{V} \frac{\frac{1}{RT} n^2 a(2nb_i - b)}{[V^2 + 2nbV - (nb)^2]^2} dV$$
$$= -\frac{a}{RT}(2nb_i - b) \cdot \frac{b + v}{2b(v^2 + 2bv - b^2)} + \frac{a}{RT} \cdot \frac{1}{4\sqrt{2}b^2} \cdot \ln \frac{b + v - \sqrt{2}b}{b + v + \sqrt{2}b}$$

(17-2)

앞서 유도한 (13), (14), (15), (16-2)와 (17-2)식들을 원식에 대입하면 다음을 얻는다.

$$\ln \widehat{\phi}_i = -\ln Z + \frac{2\overline{b}_i}{v - b} - \frac{b}{v - b} - \ln \frac{v - b}{v} + \frac{\overline{a}_i / RT}{\sqrt{2}b} \ln \frac{b + v - \sqrt{2}b}{b + v + \sqrt{2}b}$$
$$+ \frac{a}{RT}(2b_i - b) \frac{b - v}{2b(v^2 + 2bv - b^2)}$$
$$- \frac{a}{RT}(2\overline{b}_i - b) \frac{1}{4\sqrt{2}b^2} \ln \frac{b + v - \sqrt{2}b}{b + v + \sqrt{2}b}$$
$$- \frac{a}{RT}(2b_i - b) \frac{b + v}{2b(v^2 + 2bv - b^2)} - \frac{a}{RT}(2\overline{b}_i - b) \frac{1}{4\sqrt{2}b^2} \ln \frac{b + v - \sqrt{2}b}{b + v + \sqrt{2}b}$$

(18)

위의 (18)식을 다시 정리해서 쓰면 다음과 같다.

$$\ln \widehat{\phi}_i = -\ln Z - \ln \frac{v - b}{v} + \frac{2\overline{b}_i - b}{v - b} + \frac{\overline{a}_i / RT}{\sqrt{2}b} \cdot \ln \frac{b + v - \sqrt{2}b}{b + v + \sqrt{2}b}$$
$$+ \frac{a}{bRT}\left[\frac{\overline{a}_i}{\sqrt{2}b} - \frac{2\overline{b}_i - b}{2\sqrt{2}b} \right] \ln \frac{v + (1 - \sqrt{2})b}{v + (1 + \sqrt{2}b}$$
$$+ \frac{2\overline{b}_i - b}{b} \frac{-av/RT}{v^2 + 2bv - b^2} \qquad (19)$$

위의 (19)식에서 식의 일부분은 다음과 같이 요약될 수 있다.

$$\frac{2\overline{b}_i - b}{v-b} + \frac{2\overline{b}_i - b}{b}\frac{-av/RT}{v^2+2bv-b^2}$$

$$= \frac{2\overline{b}_i - b}{b}\left(\frac{b}{v-b} - \frac{av/RT}{v^2+2bv-b^2}\right) = \frac{2\overline{b}_i - b}{b}(Z-1)$$

(20)

$$-\ln Z - \ln\frac{v-b}{v} = -\ln\frac{Pv}{RT} - \ln\frac{v-b}{v} = -\ln\frac{P(v-b)}{RT} \qquad (21)$$

최종적으로 정리하면 다음식을 얻는다.

$$\ln\widehat{\phi}_i = \frac{2\overline{b}_i - b}{b}(Z-1) - \ln\frac{P(v-b)}{RT} + \frac{a}{2\sqrt{2}bRT}\left[\frac{2\overline{a}_i}{a} - \frac{2\overline{b}_i - b}{b}\right]\ln\frac{v+(1-\sqrt{2})b}{v+(1+\sqrt{2})b}$$

(22)

여기에서, $\overline{a}_i = \sum_l x_l a_{li}$, $\overline{b}_i = \sum_l x_l b_{li}$이다.

그런데, $b = \sum_i x_i b_i = \frac{1}{n}\sum_i n_i b_i$인 경우에는 $\frac{\partial(nb)}{\partial n_i} = b_i$가 된다. 따라서, (22)식에서 $2\overline{b}_i - b$대신에 b_i를 써야 하므로 다음과 같이 표현된다.

$$\ln\widehat{\phi}_i = \frac{\overline{b}_i}{b}(Z-1) - \ln\frac{P(v-b)}{RT} + \frac{a}{2\sqrt{2}bRT}\left(\frac{2\overline{a}_i}{a} - \frac{\overline{b}_i}{b}\right)\ln\frac{v+(1-\sqrt{2})b}{v+(1+\sqrt{2})b} \qquad (23)$$