제 4 장

열역학

제 1 절 van der Waals 식에서 압축 인자의 변화

1.1 개념 설명

여러 환산 온도에서 van der Waals 식의 경우에 환산 압력에 따른 압축 인자의 변화.

1.2 사용된 수치 해법

단일 비선형 방정식의 해, 여러 함수들을 도시하기 위하여 상미분 방정식의 적분.

1.3 문제 설명

문제 1.1에서 논의된 바와 같이 van der Waals 상태 방정식은 기체들에 대한 압축 인자를 계산하는데 사용될 수 있다. 열역학 교과서에는 환산 압력 P_r의 함수로 여러 환산 온도 T_r에서의 압축 인자 도표가 나와있다. Kyle [1]이 그 예이다.

임계 온도가 $T_C = 304\text{K}$이고 임계 압력이 $P_C = 72.9$기압인 CO_2에 대한 일반적인 압축 인자 도표를 위한 계산을 고려하자.

(a) 일정한 환산 온도 $T_r = 1.1$에 대하여 $0.1 \leq P_r \leq 10$의 환산 압력 범위에서 CO_2의 압축인자를 도시하라.

(b) $T_r = 1.3$에 대하여 (a)를 반복하라.

(c) $T_r = 2.0$에 대하여 (a)를 반복하라.

(d) (a), (b), (c)의 결과를 한 그림에 도시하고 Kyle [1]과 Sandler [2]와 같은 교과서에 주어진 일반화된 압축인자와 비교하라.

1.4 해

(a)-(d) 방법 1 첫번째 방법은 원하는 환산 온도에서 여러 환산 압력에 대하여 van der Waals 식을 직접 푸는 것이다. 문제 1.1에서 논의된 바와 같이 비선형 방정식 해법이 사용된다. 원하는 T_r, P_r 값에 대하여 몰 부피 V와 압축 인자 Z를 계산할 수 있다. 이 방법에서는 연속적인 Z 곡선을 얻기 위해서는 비선형 방정식을 반복하여 풀어야 한다. 이 방법이 쉽기는 하지만, 많은 계산량이 요구되며, 계산 결과로부터 그림을 그려야 한다.

(a), (b), (c)**에 대한** MATLAB **스크립트는** CHAP4 **디렉토리의** p401abc1.m**과** p401abc1f.m**으로 주어진다**.

(a)-(d) 방법 2 연속적인 압축 인자 곡선을 그리기 위한 또 다른 더 효과적인 방법은 van der Waals 방정식을 환산 압력에 따라서 몰 부피가 어떻게 변하는지를 기술할 미분 방정식으로 바꾸는 것 이다. 환산 압력과 압축 인자의 정의와 이 미분 방정식이 다음에서 설명하는 것과 같이 연속적인 곡선을 그리는데 사용된다.

van der Walls 방정식은 다음과 같이 다시 쓰여질 수 있다 (문제 1.1참조).

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V^2} \tag{4.1}$$

식 (4.1)을 V에 대하여 미분하면 다음과 같이 된다.

$$\frac{dP}{dV} = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} \tag{4.2}$$

P_r에 따른 V의 변화는 다음 식을 사용하여 결정된다.

$$\frac{dV}{dP_r} = \frac{dV}{dP}\frac{dP}{dP_r} \tag{4.3}$$

정의에 의하여, $P_r = P/P_c$이고, 따라서 다음과 같이 된다.

$$\frac{dP}{dP_r} = P_c \tag{4.4}$$

앞의 식에서의 도함수와 식(4.2)의 역을 식 (4.3)에 대입하면 P_r에 따른 V의 변화를 기술하는 식을 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$\frac{dV}{dP_r} = \left[-\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}\right]^{-1} P_c \tag{4.5}$$

미분 방정식 (4.5)는 T_r 값은 하나로 고정된 반면에 독립변수 P_r은 원하는 범위 $0.1 \leq P_r \leq 10$에서 변하는 경우에 MATLAB 상미분 방정식 해법을 사용하여 풀어진다. 식 (4.5)에 대한 ($P_r = 0.1$에서의) 초기치를 구하기 위하여, P_r이 0.1로 고정되고, T_r이 알려진 경우에 van der Waals 방정식을 푸는데 MATLAB 비선형 방정식 해법이 사용될 수 있다. 예를들면, P_r이 0.1이고, $T_r = 1.1$인 경우에 해는 $V = 3.71998$ liter/g-mol이다.

P_r 값들의 범위에 대하여 van der Waals 방정식에 대한 해를 구하는 MATLAB 스크립트들은 다음과 같이 주어진다.

p401abc2.m

```
clear all
global Tc Pc T P R
Tc=304.2;
Pc=72.9;
R=0.08206;
Tr=input('Input! the reduced temperature, Tr');
T=Tc*Tr;
Pr0=0.1;
Prf=10;
V0=input('Input! the molar volume at T=Tr*Tc');
[Pr V]=ode45('p401abc2f',[Pr0 Prf],V0);
P=Pc*Pr;
Z=(P.*V)./(R.*T);
plot(Pr,Z);
xlabel('Reduced Pressure')
ylabel('Compressibility Factor')
axis([0.1 10 0 1.5])
```

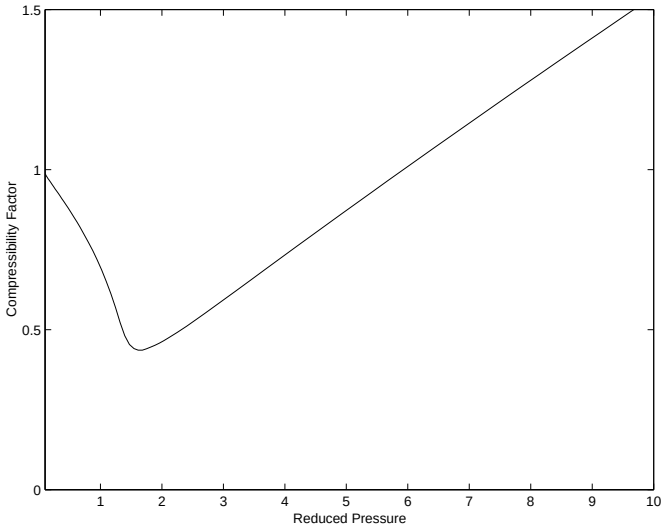

그림 4.1: van der Waals식으로부터 계산된 $T_r = 1.1$에서 P_r의 함수로 주어지는 압축 인자의 변화

p401abc2f.m

```
function dVdPr=p401abc2f(Pr,V)
global Tc Pc T P R
a=27*(R^2*Tc^2/Pc)/64;
b=R*Tc/(8*Pc);
dVdPr= Pc/(-R*T/(V-b)^2+2*a/V^3);
return
```

$T_r = 1.1$인 경우에 계산된 Z 대 P_r 도표는 그림 4.1에 나타나 있다.

이 도표는 Kyle [1]이나 Sandler [2]에 주어진 것과 같이 실험 데이터로부터 얻어진 비슷한 곡선과 비교될 수 있다. van der Waals식이 부정확해지는 높은 환산 온도 압력에서 편차가 발견된다. 다른 T_r값에 비슷한 도표도 V에 대한 초기조건이 MATLAB 비선형 방정식 해법을 사용하여 van der Waals 방정식을 풀어서 얻어지는 값으로 바꾸면 쉽게 얻어진다.

(a), (b), (c)에 대한 MATLAB 스크립트는 CHAP4 디렉토리의 p401abc2.m과 p401abc2f.m으로 주어진다.

(d)에서는 세 T_r값에서의 압축 인자를 한 그림에 나타내고자 한다. 이 경우는 환산 온도 1.1, 1.3 및 2.0에 대하여 방정식에 각각 첨자 1, 2, 3을 사용하여 수정하면 MATLAB에서 수행될 수 있다. 각각의 경우에 대하여 van der Waals식을 풀어서 얻어지는 초기조건들은 `V1` = 3.71998, `V2` = 4.4344, `V3` = 6.89988이다. MATLAB 스크립트들은 다음과 같이 주어진다.

p401d2.m

```
clear all
global Tc Pc T P R
Tc=304.2;
Pc=72.9;
R=0.08206;
Tr=[1.1; 1.3; 2.0];
T=Tc*Tr;
Pr0=0.1;
Prf=10;
V10=3.71998;
V20=4.4344;
V30=6.89988;
[Pr V]=ode45('p401d2f',[Pr0 Prf],[V10 V20 V30]);
P=Pc*Pr;
T1=T(1);
T2=T(2);
T3=T(3);
Z1=(P.*V(:,1))./(R.*T1);
Z2=(P.*V(:,2))./(R.*T2);
Z3=(P.*V(:,3))./(R.*T3);
plot(Pr,Z1,Pr,Z2,'--',Pr,Z3,':');
xlabel('Reduced Pressure')
ylabel('Compressibility Factor')
axis([0.1 10 0 1.5])
```

p401d2f.m

```
function dVdPr=p401d2f(Pr,V)
global Tc Pc T P R
dVdPr=zeros(3,1);
a=27*(R^2*Tc^2/Pc)/64;
b=R*Tc/(8*Pc);
dVdPr= Pc/(-R*T./(V-b).^2+2*a./V.^3);
return
```

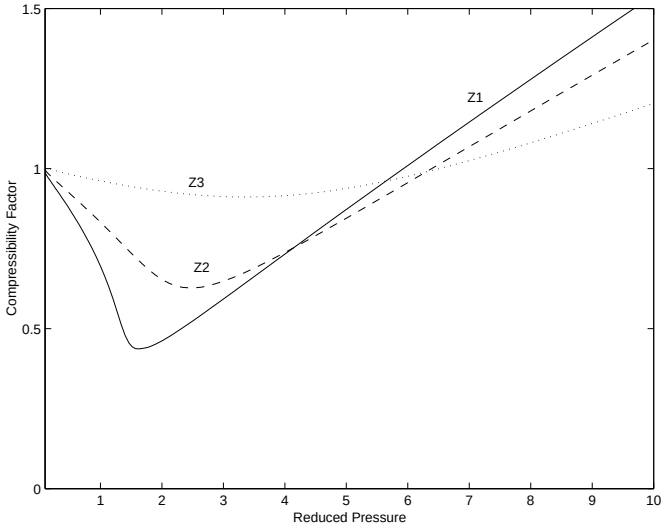

그림 4.2: van der Waals식으로부터 계산된 $T_r = 1.1$(Z1), $T_r = 1.3$(Z2) $T_r = 2.0$(Z3)에서 P_r의 함수로 주어지는 압축 인자의 변화

(a), (b), (c)에 대한 MATLAB 스크립트는 CHAP4 디렉토리의 p401d2.m과 p401d2f.m으로 주어진다.

제 2 절 여러 상태 방정식으로 계산되는 압축인자

2.1 개념 설명

압축인자를 계산하는데 Virial, Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson, Beattie-Bridgeman 상태 방정식을 사용하라. 일정 환산 온도에서 환산 압력에 대하여 압축 인자를 도시하라.

2.2 사용된 수치 해법

단일 비선형 방정식의 해, 연속적인 해를 얻기위하여 비선형 대수 방정식을 미분 방정식으로의 변환.

2.3 문제 설명

(a) 표 4.1에서 성분을 선택하고, 일정 환산 온도 $T_r = 1.3$에서 $0.5 \leq P_r \leq 11$ 범위에 걸쳐서 압축인자를 도시하라. 계산에는 다음의 상태 방정식 중의 하나를 사용하라: Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson, Beattie-Bridgeman 또는 Virial 방정식.

(b) $T_r = 2.0$에서 (a)를 반복하라.

(c) $T_r = 10.0$에서 (a)를 반복하라.

(d) (a), (b), (c)의 결과를 하나의 그림에 도시하라.

부가 정보 및 데이터

Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson, Beattie-Bridgeman 상태 방정식은 문제 1.8에 주어져 있다.

Virial 상태 방정식 Virial 상태 방정식은 다음과 같이 표현된다 [3].

$$P = \frac{RT}{V - B} \tag{4.6}$$

여기서

$P =$ 압력(atm)

$V =$ 몰 부피(liter/g-mol)

$T =$ 온도(K)

$R =$ 기체 상수($R = 0.08206\text{atm} \cdot \text{liter/g-mol·K}$)

$B =$ 2차 Virial 계수(liter/g-mol)

이다.

다양한 방법들이 B를 계산하는데 제안 되어왔다. Smith and van Ness [4]에 의하여 요약된 방법은 다음과 같다.

$$B = \frac{RT_c}{P_c}[B^{(0)} + \omega B^{(1)}] \tag{4.7}$$

여기서

$T_c =$ 임계 온도(K)

$P_c =$ 임계 압력(atm)

$\omega =$ 이심 인자(acentric factor)

이고,

$$B^{(0)} = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} \tag{4.8}$$

$$B^{(1)} = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} \tag{4.9}$$

이다. Virial 상태 방정식에 대한 위와 같은 간략화는 $T_r > 4$인 경우에만 타당하다.

표 4.1에는 몇개의 선택된 물질에 대한 T_c, P_c, ω 값들이 요약되어 있다. Beattie-Bridgeman 식의 상수 값들은 표 4.2에 주어져 있다.

표 4.1: 몇개의 선택된 물질에 대한 임계 상수

물질		임계 온도 T_c(K)	임계 압력 P_c(atm)	이심 인자 ω
수소	H_2	33.3	12.8	-0.218
질소	N_2	126.2	33.5	0.039
산소	O_2	154.8	50.1	0.025
이산화 탄소	CO_2	304.2	72.9	0.239
일산화 탄소	CO	133	34.5	0.066
일산화 질소	N_2O	309.7	71.7	0.165

물	H_2O	647.4	218.3	0.344
암모니아	NH_3	405.5	111.3	0.250
메탄	CH_3	191.1	45.8	0.011
에탄	C_2H_6	305.5	48.2	0.099
프로판	C_3H_8	370.0	42.0	0.153
n-부탄	C_4H_{10}	425.2	37.5	0.199

표 4.2: Beattie-Bridgement 식의 상수들

기체	A_0	a	B_0	b	$c \times 10^{-4}$
수소	0.1975	-0.00506	0.02096	-0.044359	0.0504
질소	1.3445	0.02617	0.05046	-0.00691	4.20
산소	1.4911	0.02562	0.04624	0.004208	4.80
공기	1.3012	0.01931	0.04611	-0.001101	4.34
이산화 탄소	5.0065	0.07132	0.10476	0.07235	66.00
암모니아	2.3930	0.17031	0.03415	0.19112	476.87
일산화 탄소	1.3445	0.02617	0.05046	-0.00691	4.20
일산화 질소	5.0065	0.07132	0.10476	0.07235	66.00
메탄	2.2769	0.01855	0.05587	-0.01587	12.83
에탄	5.8800	0.05861	0.09400	0.01915	90.00
프로판	11.9200	0.07321	0.18100	0.04293	120.00
n-부탄	17.7940	0.12161	0.24620	0.094620	350.00

2.4 해 (제안들)

해법은 4.1절을 참조하라.

제 3 절 Redlich-Kwong 상태 방정식을 사용하는 등온 압축

3.1 개념 설명

이상 기체와 실제 기체에서 등온 압축 공정 동안의 일과 부피 변화.

3.2 사용된 수치 해법

상미분 방정식의 해.

3.3 문제 설명

이산화 탄소가 50°C에서 초기 부피의 1/100로 등온 압축된다. 초기 압력은 1기압이다.

(a) 상태 방정식으로 이상 기체 식과 Redlich Kwong 식을 사용하여 기체 단위 g-mol 당 필요한 일을 계산하라.

(b) 등온 압축 공정 동안에 압력 P와 부피 V의 변화가 이상 기체와 비이상 기체의 경우에 예측되는 PV=상수 경로를 따르는지를 검토하라.

(c) 압축되는 기체가 공기(1)와 메탄(2)의 경우에 (a)와 (b)를 다시 풀어라. 세 기체의 거동의 차이점을 설명하라.

부가 정보 및 데이터

Redlich Kwong 상태 방정식 Redlich Kwong 식은 다음과 같이 주어진다.

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V(V+b)\sqrt{T}} \tag{4.10}$$

여기서

$$a = 0.42747\left(\frac{R^2 T_c^{5/2}}{P_c}\right) \tag{4.11}$$

$$b = 0.08664\left(\frac{RT_c}{P_c}\right) \tag{4.12}$$

$P =$ 압력(atm)

$V =$ 몰 부피(liter/g-mol)

$T =$ 온도(K)

$R =$ 기체 상수($R = 0.08206$(atm·liter/g-mol·K))

$T_c =$ 임계 온도(K)

$P_c =$ 임계 압력(atm)

CO_2와 메탄의 임계치들은 표 4.1에서 찾을 수 있다.

3.4 (부분) 해

(a) 폐쇄 계에서 V_1에서 V_2로의 가역 등온 압축 공정에서 계에 가해지는 일은 다음과 같이 계산된다.

$$\frac{dW}{dV} = -P \tag{4.13}$$

이상 기체의 경우에 위 식을 V_1에서 V_2까지 적분하면 다음과 같은 결과를 얻을 수 있다.

$$W = -RT \ln \frac{V_2}{V_1} \tag{4.14}$$

이상 기체가 아닌 경우에는 식 (4.13)은 부피의 함수로 압력을 계산하는 식 (4.10)을 사용하여 수치적으로 적분하여야 한다. 초기 부피 V_1은 1기압, 50°C에서 비선형 방정식인 식 (4.10)으로 주어지는 Redlich Kwong 상태 방정식을 풀어서 구한다. V_1은 MATLAB 비선형 방정식 해법으로 구할 수 있다. 계산 결과는 $V_1 = 26.4134$ liter이며, 따라서 $V_2 = 0.2641$ liter가 된다.

(a)의 초기 부피 추산에 대한 MATLAB 스크립트는 CHAP4 디렉토리의 p403a1.m과 p403a1f.m으로 주어진다.

상미분 방정식에서 독립 변수의 수를 줄이기 위한 변수 변환

MATLAB을 포함하는 대부분의 수치 적분 프로그램은 독립 변수의 값이 증가하는 방향으로 적분해 간다. 이 문제에서는 이러한 일반적인 경향과 일치하지 않으므로, 편의상 새로운 독립 변수가 도입된다. 이 경우에는 새로운 독립변수 Y와 변수 V 사이에 다음과 같은 간단한 선형 관계가 도입된다.

$$V = 26.4134 - Y \tag{4.15}$$

따라서 이 새로운 변수는 초기값 $Y = 0$에서 최종값 $Y = 26.1493$까지 나아간다, 즉 $V_1 = 26.4134$에서 $V_2 = 0.2641$까지 간다. 원래의 방정식에서의 주요한 변화는, 식 (4.15)로부터

$dV = -dY$ 이므로, 식 (4.13)을 독립변수 Y를 사용하여 다음과 같이 다시 써야 한다는 것이다.

$$\frac{dW}{dY} = P \tag{4.16}$$

즉, 대수 방정식 식 (4.15)가 상미분 방정식에 도입되어야 한다는 것이다.

(b) 만약 "PV = 상수"라는 법칙이 이 공정에서 성립된다면, $\ln(V)$에 대하여 $\ln(P)$를 도시하면 기울기가 -1인 직선이 될 것이다.

필요한 계산은 (a)를 풀기 위하여 Y에 대하여 논의된 것과 같은 초기/최종 조건을 사용하여 식 (4.10)에서 (4.12)와 식 (4.14)에서 (4.16)을 사용하는 수치해를 구하는 과정에서 수행된다. (b)는 필요한 변수들을 도시함으로써 똑같은 상미분 방정식의 해를 수치적으로 구하는 과정에서 풀린다. 이 문제를 푸는 MATLAB 스크립트들은 다음과 같다.

p403a2.m

```
clear all
global P R T Tc Pc a b
T=50+273.15;
R=0.08206;
Tc=304.2;
Pc=72.9;
a=0.42747*R^2*Tc^(5/2)/Pc;
b=0.08664*R*Tc/Pc;
W0=0;
Y0=0;
Yf=26.1493;
[Y W]=ode45('p403a2f',[Y0 Yf],W0);
V=26.4134-Y;
P=(R*T)./(V-b)-a./(V.*(V+b)*sqrt(T));
Pideal=(R*T)./V;
Wideal=-R*T*log(V./26.4134);
lnV=log(V);
lnP=log(P);
lnPideal=log(Pideal);
disp('      V          P      Pideal         W        Wideal')
disp([V P Pideal W Wideal])
plot(lnV,lnP,lnV,lnPideal,':')
xlabel('ln(V)')
ylabel('ln(P)')
```

p403a2f.m

```
function dWdY=p403a2f(Y,W)
global P R T Tc Pc a b
V=26.4134-Y;
dWdY=(R*T)/(V-b)-a/(V*(V+b)*sqrt(T));
return
```

압축 공정 중의 서로 다른 부피에서 계산된 P, Pideal, W 및 Wideal의 수치값들의 일부가 표 4.3에 주어져 있다.

표 4.3: 이산화 탄소의 등온 압축에 대한 부분 해

V	P	Pideal	W	Wideal
26.4134	1.0000	1.0039	0	0
23.6673	1.1155	1.1204	2.8990	2.9110
21.7061	1.2158	1.2217	5.1822	5.2049
18.4374	1.4302	1.4383	9.4877	9.5328
15.8225	1.6650	1.6759	13.5189	13.5887
13.8613	1.8988	1.9131	17.0035	17.0978
10.5926	2.4789	2.5034	24.0740	24.2295
8.6314	3.0354	3.0722	29.4446	29.6590
5.3628	4.8497	4.9448	41.8709	42.2795
2.7478	9.2912	9.6503	59.1043	60.0109
0.2641	67.4198	100.4078	112.6720	122.1219

여기서 접미사 “ideal”은 이상 기체 가정을 사용하여 계산된 값을 나타낸다. 앞의 표에 있는 결과들은 압축 공정의 초기에는 이상 기체 법칙을 사용하여 계산된 일과 실제 일은 거의 같아서 계가 이상적으로 거동하고 있음을 나타낸다. 하지만, 압축이 고압, 저부피로 진행됨에 따라 이상 기체 법칙을 사용하여 계산된 압력과 실제 압력, 이상적인 일과 실제 일 사이에는, 계가 아주 비이상적으로 거동하는 것처럼, 현저한 차이를 보인다.

그림 4.3은 ln(V)에 대하여 ln(P)와 ln(Pideal)를 도시한 것이다. 이 그림은 이상 기체의 경우에는 ln(V)에 대하여 ln(Pideal)을 도시하면 기대한 바와 같이 기울기 -1인 직선을 나타냄을 보여주고, 실제 CO_2에 대한 계산에 근거한 ln(V)에 대한 ln(P)의 기울기는, 계가 이상 기체에서 벗어남에 따라, $P \sim 12$ 기압 이상에 대하여 상당히 변화함을 보여준다.

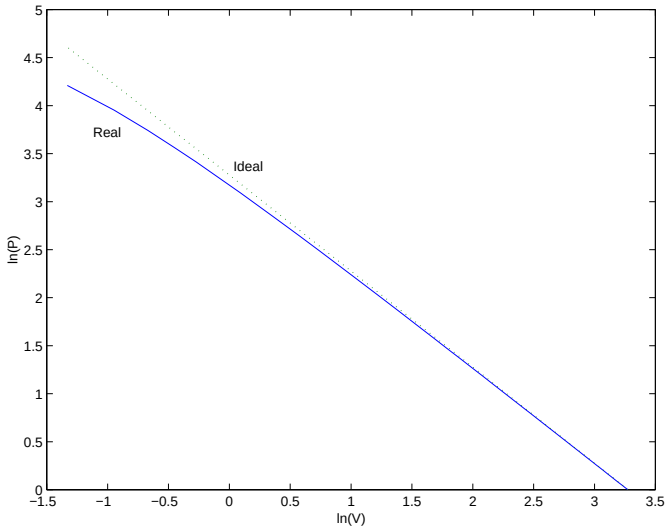

그림 4.3: 이산화 탄소의 등온 압축 공정에서 ln(V)에 대한 ln(P)와 ln(Pideal)의 도시

MATLAB 스크립트에서 T_c와 P_c 및 초기/최종 조건 만을 바꿈으로써 공기 및 메탄에 대해서도 Redlich Kwong 상태 방정식을 사용하는 비슷한 계산을 할 수 있다. 초기/최종 조건은 시작 온도 압력에서 비선형 방정식으로 주어지는 상태 방정식을 풀어서 얻어야 한다.

(a), (b)를 풀기 위한 MATLAB 스크립트는 CHAP4 디렉토리의 p403a2.m과 p403a2f.m으로 주어진다.

제 4 절 Redlich-Kwong 식으로 계산된 수증기의 열역학적 특성치들

4.1 개념 설명

상태 방정식으로 압축인자, 몰 부피, 액상의 엔탈피, 기상의 엔탈피의 계산 및 이상 기체의 엔탈피 변화.

4.2 사용된 수치 해법

비선형 대수 방정식의 해.

4.3 문제 설명

몰 부피, 압축 인자 또는 순수한 물질의 엔탈피를 구하기 위하여 (압력-엔탈피 도표와 같은) 열역학적 도표를 사용해본 경험이 있다면, 도표로부터 물성치 값들을 정확히 얻는 것이 얼마나 어려운 일인지를 알 것이다. 컴퓨터를 사용하는 것이 좀 더 나을 것이라는 결론에 도달하게 될 것이다.

이 문제는 Redlich-Kwong 상태 방정식을 사용하여 유효숫자 3자리의 정밀도로 수증기의 열역학적 특성치들을 제공하여 주는 간단한 수치 계산법을 개발하는 것을 요구한다.

(a) 특정한 온도, 압력에서 몰 부피(m^3/kg-mol), 비 부피(m^3/kg), 압축 인자, 수증기의 엔탈피를 계산하기 위하여 Redlich-Kwong 상태 방정식을 사용하는 일반적인 계산 순서를 요약하라.

(b) 계산 결과를 100, 200, 300°C에서 포화 수증기에 대하여 수증기 표(steam table)나 열역학 교과서에 주어지는 데이터와 비교하라. 어떤 영역에서는 Redlich-Kwong 방정식이 다중 해를 가질 가능성이 있음에 특히 주의하라. 대표적인 예로 가장 큰 몰 부피가 옳은 값이고, 다른 해들은 틀린 값들이다.

(c) (1) 임계점 이하, (2) 임계점 근처, (3) 임계점 이상 등 서로 다른 세 영역에서 Redlich-Kwong 방정식의 거동을 관찰하라.

부가 정보 및 데이터

Redlich-Kwong 방정식은 4.3절에 기술되어 있고, 물의 임계 물성치들은 표 4.1에서 찾을 수 있다.

이상 기체 상태에서 기체들의 몰 비열은 다음과 같이 온도의 다항식 꼴로 문헌에 주어진다.

$$C_p^o = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 \tag{4.17}$$

여기서

$T =$ 온도(K)

$C_p =$ 몰 비열(cal/g-mol·K)

a_0, a_1, a_2 및 $a_3 =$ 물질에 대해 지정되는 상수. 수증기의 경우에는 $a_0 = 7.700$, $a_1 = 0.04594 \times 10^{-2}$, $a_2 = 0.2521 \times 10^{-5}$ 및 $a_3 = -0.8587 \times 10^{-9}$

이다.

통상적으로 액상의 물의 엔탈피에 대한 기준 상태는 $T_0 = 0^{\circ}\mathrm{C} = 273.15\mathrm{K}$에서 $H_l^o = 0\mathrm{kJ/kg}$이고, 이 온도에서 물의 기화 엔탈피는 $\Delta H_{vap}^o = 2501.3\mathrm{kJ/kg}$이다. 따라서 온도 T에서 이상 기체로의 수증기의 엔탈피는 다음과 같이 계산된다.

$$H_v^o = H_l^o + \Delta H_{vap}^o + \int_{T_0}^{T} C_p^o dT \tag{4.18}$$

여기서

$$\int_{T_0}^{T} C_p^o dT = a_0(T - T_0) + \frac{a_1}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{a_2}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{a_4}{4}(T^4 - T_0^4) \tag{4.19}$$

이고, 온도는 K단위이다.

등온 엔탈피 departure는 다음과 같은 적분 방정식으로 나타낼 수 있다.

$$(H_v - H_v^o) = \int_{\infty}^{V} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \right] dV \tag{4.20}$$

비이상성을 고려하는 Redlich-Kwong 상태 방정식을 식 (4.20)에 대입하고 해석적으로 적분을 할 수 있다. 이 방정식의 적분된 형태는 Edmister [5]에 다음과 같이 주어진다.

$$(H_v - H_v^o) = RT \left[Z - 1 - \frac{1.5a}{bRT^{1.5}} \ln \left(1 + \frac{b}{V} \right) \right] \tag{4.21}$$

따라서 T, P에서 수증기의 엔탈피는 통상적인 기준 상태와 단위의 일관성을 유지하기 위한 환산 인자를 사용하여 다음과 같은 형태로 계산될 수 있다.

$$H_v = H_l^o + \Delta H_{vap}^o + \int_{T_0}^{T} C_p^o dT + RT\left[Z - 1 - \frac{1.5a}{bRT^{1.5}} \ln\left(1 + \frac{b}{V}\right)\right] \tag{4.22}$$

4.4 (부분) 해

(a) T와 P가 정해진 경우에, MATLAB 비선형 방정식 해법을 이용하여 몰 부피를 구하는데 Redlich-Kwong 방정식이 사용될 수 있다. 두 상이 공존하는 영역에 대해서는 이 방정식은 3개의 해를 가질 수 있다: 해들중 가장 작은 값은 액체에 대한 근사해이고, 가장 큰 값은 기체에 대한 정확한 값이고, 중간 값은 물리적 의미가 없다.

몰 부피와 비부피(specific volume)을 계산하고, 압축 인자는 다음과 같은 정의에 의하여 계산될 수 있다.

$$Z = \frac{PV}{RT} \tag{4.23}$$

부가적인 계산들은 앞의 논의를 따라 행해지며, 식 (4.22)로부터 최종 결과 H_v가 계산된다. 앞의 모든 식들은 MATLAB에서 쉽게 계산된다.

(a) 온도 T가 ^{o}C로 주어지고, 압력 P가 기압으로 주어지는 경우에 이 문제를 풀기위한 MATLAB 스크립트들은 다음과 같이 주어진다.

p404a.m

```
lear all
global P T R a b
P=1;
R=0.08206;
Tc=674.4;
Pc=218.3;
a=0.42747*R^2*Tc^(5/2)/Pc;
b=0.08664*R*Tc/Pc;
T0=273.15;
T=100+273.15;
a0=7.70;
a1=0.04594e-2;
a2=0.2521e-5;
a3=-0.8587e-9;
V0=R*T/P;
V=fzero('p404af',V0);
Z=P*V/(R*T);
```

```
Vsp=V/18;
Hv0=a0*(T-T0)+a1/2*(T^2-T0^2)+a2/3*(T^3-T0^3)+a3/4*(T^4-T0^4);
Hdep=R*T*(Z-1-1.5*a*log(1+b/V)/(b*R*T^1.5))/R*1.987;
Hv=2501.3+4.1868*(Hv0+Hdep)/18;
disp('      T          P          V         Vsp        Z       Hv')
disp([T P V Vsp Z Hv])
```

p404af.m

```
function f=p404af(V)
global P T R a b
f=P-R*T/(V-b)+a/(V*(V+b)*sqrt(T));
return
```

Hdep를 구하기 위한 식에서 환산 인자 24.218은 liter·atm을 cal로 바꾸기 위하여 곱해졌고, H_v를 계산하는 식에서 환산인자 4.1868/18은 cal/g-mol을 kJ/kg으로 바꾸기 위하여 곱해졌음에 주의하라.

(b) P=1기압에서, $T = 100^oC$의 포화 수증기의 경우가 위의 MATLAB 스크립트에 입력 되었다. 해는 V=30.4027 liter/g-mol, $v = 1.68904 m^3/kg$, $Z = 0.99288$, $H_v = 2686.09$ kJ/kg이 된다. 같은 조건에서 포화 수증기에 대하여 수증기 표에 나와있는 값은 $v = 1.6729 m^3/kg$, $H_v = 2676.1$ kJ/kg이다.

비부피와 포화 수증기 엔탈피를 얻기위해서는 위의 스크립트에서 압력과 온도만 바꾸면 된다. 다른 순 물질에 대한 수정도 쉽게 할 수 있다.

(b)를 풀기 위한 MATLAB 스크립트는 CHAP4 디렉토리의 p404a.m과 p404af.m으로 주어진다.

제 5 절 Redlich-Kwong 식을 사용하는 엔탈피 및 엔트로피 Departure

5.1 개념 설명

환산 온도 압력에 대한 등온 엔탈피 및 엔트로피 departure를 계산하기 위한 Redlich-Kwong 식의 사용.

5.2 사용된 수치 해법

비선형 대수 방정식의 해, 상미분 방정식의 적분.

5.3 문제 설명

(a) 표 4.1에서 성분을 선택하고, 환산 온도가 $T_r = 1.2$, 1.4 및 3.0에서 환산 압력 $0.5 \leq Pr \leq 30$ 범위에 걸쳐서 엔탈피 departure 함수를 도시하라.

(b) 엔트로피 departure 함수에 대하여 (a)를 다시 풀어라.

(c) (a)와 (b)의 결과를 문헌에서 얻을 수 있는 일반화된 도표와 직접 비교할 수 있도록 수정하라. 문헌에서 얻을 수 있는 도표는 $\ln(Pr)$에 대한 $(\Delta H^*)/T_c$와 ΔS^*로 주어진다.

(d) 계산 결과를 일반화된 도표 및 (Mollier 도표 등으로 부터) 얻을 수 있는 실험 결과와 비교하라.

부가 정보 및 데이터

Redlich-Kwong 식에 대한 엔탈피와 엔트로피 departure 함수는 Edmister [5]에 의하여 다음과 같이 주어진다.

$$\frac{\Delta H^*}{RT} = \frac{3a}{2bRT^{1.5}} \ln\left(1 + \frac{b}{V}\right) - (Z - 1) \tag{4.24}$$

$$\frac{\Delta S^*}{R} = \frac{a}{2bRT^{1.5}} \ln\left(1 + \frac{b}{V}\right) - \ln\left(Z - \frac{Pb}{RT}\right) \tag{4.25}$$

여기서

$$\Delta H^* = H^o - H \qquad \Delta S^* = S^o - S$$

H^o = 온도 T에서의 이상 기체 엔탈피 (cal/g-mol)

H = 온도 T에서의 기체 엔탈피 (cal/g-mol)

S^o = 온도 T에서의 이상 기체 엔트로피 (cal/g-mol·K)

S = 온도 T에서의 기체 엔트로피 (cal/g-mol·K)

P = 압력 (atm)

V = mol 부피 (liter/g-mol)

T = 온도 (K)

R = 기체 상수 ($R = 0.08206 \text{liter} \cdot \text{atm/g-mol·K}$) ($R = 1.9872$ cal/g-mol·K)

Z = 압축인자

여기서 a와 b는 문제 4.3에서 논의된 임계 압력과 온도로 부터 계산되는 Redlich-Kwong 식 상수이다.

5.4 (부분) 해

계산상의 접근법 엔탈피와 엔트로피에 대한 연속적인 곡선을 원하므로, Redlich-Kwong 식에 대한 미분 방정식을 전개하는데 4.1절에서 논의된 방법이 사용될 것 이다. 엔탈피 및 엔트로피 departure 식들은 수치 해를 얻는 동안에 계산되고 도시될 것이다.

4.3절에서 논의된 다음과 같이 주어지는 Redlich-Kwong 식은

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)\sqrt{T}} \tag{4.26}$$

V에 대하여 미분되어 다음과 같이 된다.

$$\frac{dP}{dV} = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{a}{\sqrt{T}}\left[\frac{2V+b}{V^2(V+b)^2}\right] \tag{4.27}$$

식 (4.27)과 (4.4)를 식 (4.3)에 대입하면 다음과 같은 결과를 얻을 수 있다.

$$\frac{dV}{dP_r} = \left\{-\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{a}{\sqrt{T}}\left[\frac{2V+b}{V^2(V+b)^2}\right]\right\}^{-1} P_c \tag{4.28}$$

식 (4.28)은 독립변수가 원하는 범위 ($0.5 \leq Pr \leq 30$)에서 변하는 동안 원하는 T_r값에 대하여 MATLAB 상미분 방정식 해법으로 수치 적분 될 수 있다. 적분이 진행되는 동안 식 (4.24)와 (4.25)로 주어지는 엔탈피와 엔트로피의 departure 함수는 도시되기 위하여 계산된다.

(a)와 (b) 이 문제에서 선택된 물질은 물이다. 따라서 수증기 표의 데이터와 비교될 수 있다. V에 대한 초기 조건은 MATLAB 비선형 방정식 해법과 Redlich-Kwong 식을 사용하여 따로 계산되어야 한다. 4.4절에 제시된 것과 비슷한 이 계산의 결과는 $P_r = 0.5$와 $T_r = 1.2$인 경우에 $V = 0.523726$ liter가 된다.

몰 부피를 계산하기 위한 MATLAB **스크립트는** CHAP4 **디렉토리의** p405a1.m**과** p405a1f.m**으로 주어진다.**

엔탈피 departure 함수(`Hdep`)와 엔트로피 departure 함수(`Sdep`)를 구하기 위한 MATLAB 스크립트들은 다음과 같이 주어진다.

p405a2.m

```
clear all
global Pc R T a b
Tc=647.4;
Pc=218.3;
R=0.08206;
a=0.42747*R^2*Tc^(5/2)/Pc;
b=0.08664*R*Tc/Pc;
Tr=1.2;
T=Tc*Tr;
Pr0=0.5;
Prf=30;
V0=0.523726;
[Pr,V]=ode45('p405a2f',[Pr0 Prf],V0);
P=Pr.*Pc;
Z=(P.*V)./(R*T);
Hdep=(3*a/(2*b*R*T^(1.5)))*log(1+b./V)-(Z-1);
Sdep=(a/(2*b*R*T^(1.5)))*log((1+b./V))-log(Z-(P*b)./(R*T));
plot(Pr,Hdep,Pr,Sdep,':')
xlabel('Reduced Pressure (Pr)')
ylabel('Departure Properties')
```

p405a2f.m

```
function dVdPr=p405a2f(Pr,V)
global Pc R T a b
dVdPr=Pc/(-R*T/((V-b)^2)+a*(2*V+b)/(V^2*(V+b)^2*sqrt(T)));
```

`Tr=1.2`인 경우에 `Pr`에 대하여 MATLAB 변수 `Hdep`와 `Sdep`는 그림 4.4에 도시되어 있다. 그림에서 보듯이 두 함수 모두 `Pr`에 대하여 최대값을 보인다.

세 `Tr`에 대한 `Hdep` 모두가 같은 그림에 도시되길 원하므로 세 경우를 동시에 풀기 위하여 MATLAB 스크립트들은 수정될 수 있다. `Tr`들은 환산 압력 1.2, 1.4, 3.0에 대하여, 4.1절에서 논의된 것과 비슷하게 각각 첨자 1, 2, 3으로 코딩된다. 각각에 대한 초기조건은 Redlich-Kwong 식의 해로 부터 `V1 =` 0.523726, `V2 =` 0.639885, `V3 =` 1.46132로 결정된다. 이 세 환산 온도에 대한 결과가 그림 4.5에 주어져 있다.

(a), (b)**를 풀기 위한** MATLAB **스크립트는** CHAP4 **디렉토리의** p405a2.m**과** p405a2f.m, p405a3.m**과** p405a3f.m **으로 주어진다**.

(c) 문헌에 주어지는 대부분의 도표는 log 스케일의 P_r에 대하여 $(\Delta H^*)/T_c$와 ΔS^*로 주어진다. 따라서 이 변수들이 수치 해를 구하는 과정에서 계산되어야 한다. 대표적인 결과가 그림 4.6에 주어져 있다.

(d) (Kyle [1]이나 Sandler [2]와 같은) 대부분의 열역학 교과서들에는 이상 기체 거동에서 벗어나는 일반화된 엔탈피 및 엔트로피 departure에 대한 그림이 주어져 있다. $T_r = 1.2$와 $P_r = 10$에 대한 수치 계산의 결과는 $(\Delta H^*)/T_c = 6.031$ cal/g-mol과 $\Delta S^* = 3.374$ cal/g-mol·K이다. 이 값들은 (Kyle [1]의 pp. 100과 101의) 일반화된 그림에서 주어지는 값보다 약간 작다. 하지만 일반화된 그림에서의 $Z_c = 0.27$인데 반하여 물의 경우는 $Z_c = 0.23$이다.

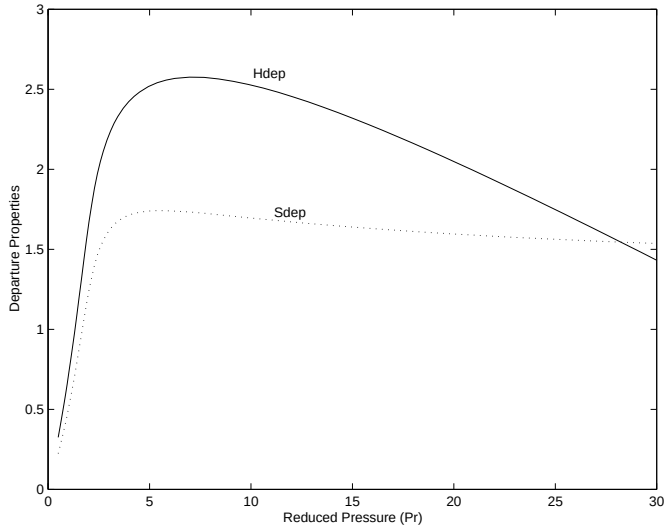

그림 4.4: $T_r = 1.2$에서 수증기에 대한 엔탈피 및 엔트로피 departure

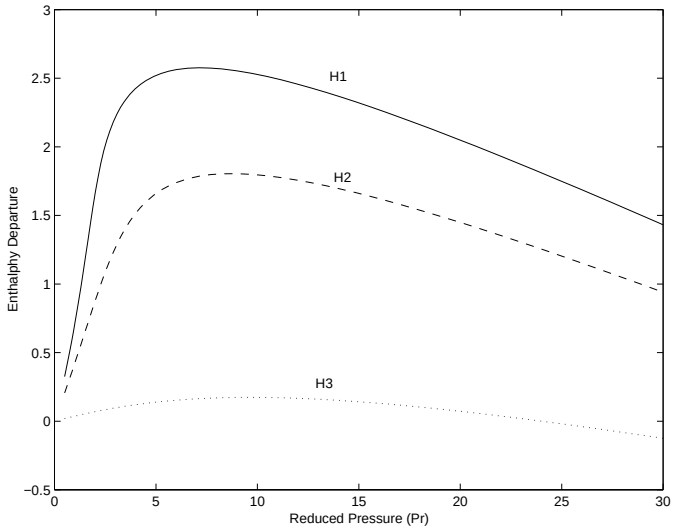

그림 4.5: $T_r = 1.2, 1.4, 3.0$에서 수증기에 대한 엔탈피 departure

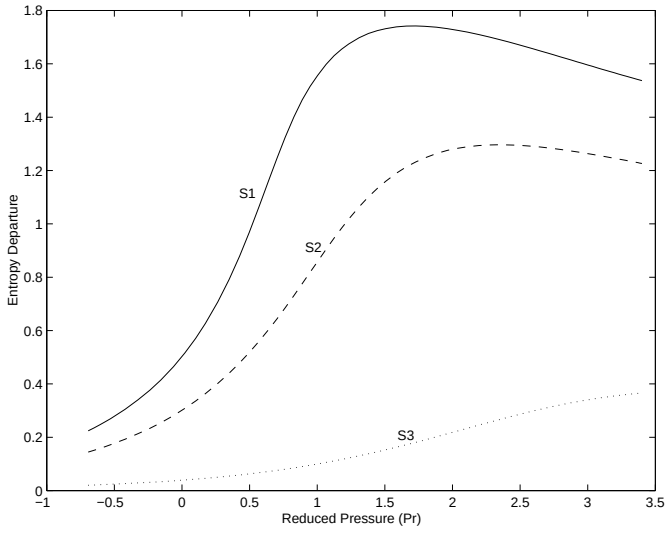

그림 4.6: $T_r = 1.2$, 1.4, 3.0에서 수증기에 대한 엔트로피 departure 곡선

제 6 절 여러 상태 방정식으로부터 계산되는 Fugacity Coefficient

6.1 개념 설명

기상과 액상에서 순물질의 fugacity 계수를 계산하기 위하여 여러 상태 방정식의 사용.

6.2 사용된 수치 해법

단일 비선형 방정식의 해, 비선형 방정식을 미분 방정식으로의 변환.

6.3 문제 설명

(a) 표 4.1에서 성분을 선택하고, van der Waals 식을 사용하여 환산 온도가 $T_r = 1.2$, 1.4 및 3.0에서 환산 압력 $0.5 \leq Pr \leq 30$ 범위에 걸쳐서 fugacity 계수 도시하라.

(b) Redlcih-Kwong 상태 방정식을 사용하여 (a)를 다시 풀어라.

(c) Peng-Robinson 상태 방정식을 사용하여 (a)를 다시 풀어라.

(d) 계산 결과를 일반화된 도표 및 (Mollier 도표 등으로 부터) 얻을 수 있는 실험 결과와 비교하라.

부가 정보 및 데이터

Fugacity 계수는 $\phi = f/P$로 정의된다. 여기서 f는 압력 단위의 어떤 성분의 fugacity이고 P는 압력이다. 순물질의 fugacity는 Walas [**?**]에 의하여 요약된 많은 상태 방정식으로부터 계산될 수 있다.

van der Waals

$$\ln \phi = Z - 1 - \frac{a}{RTV} - \ln \left[Z \left(1 - \frac{b}{V} \right) \right] \tag{4.29}$$

Redlich-Kwong

$$\ln \phi = Z - 1 - \ln \left[Z \left(1 - \frac{b}{V} \right) \right] - \frac{a}{bRT^{1.5}} \ln \left(1 + \frac{b}{V} \right) \tag{4.30}$$

Peng-Robinson

$$\ln\phi = Z - 1 - \ln(Z - B) + \left(-\frac{A}{2\sqrt{2}B}\right)\ln\frac{(Z + 2.414B)}{(Z - 0.414B)} \tag{4.31}$$

여기서 $A = 0.45724\alpha P_r/T_r^2$, $\alpha = [1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)(1 - T_r^{0.5})]^2$이고, $B = 0.07780P_r/T_r$이다.

식 (4.29)에서 (4.31)은 Z (또는 V)에 대한 방정식을 푸는 과정에서 선택되는 근에 따라서 기상과 액상 모두에 적용 가능하다. Z에 대한 가장 작은 근은 액상에 대한 것이고, 가장 큰 근은 기상에 관한 것이다.

6.4 해(제안들)

문제 4.5에서 제시된 압축인자에 대한 등온선을 따라서 압력이 연속적으로 변화하는 가운데, 대상이 되는 상태 방정식은 풀릴 수 있다. 몰 부피와 압축 인자가 계산된 후에 fugacity 계수가 결정된다.

물에 대한 임계치들과 이심인자는 표 4.1에 주어져 있다. Van der Waals 식과 상수들은 문제 1.1에서 논의되었다. Redlich-Kwong 상태 방정식은 문제 4.3에 기술되어 있다.

제 7 절 암모니아의 Fugacity Coefficient-실험치 및 예측치

7.1 개념 설명

실험 데이터로 부터 fugacity의 계산, 여러 태 방정식으로부터 fugacity 계수의 계산.

7.2 사용된 수치 해법

실험 데이터의 적분과 비선형 대수 방정식의 해.

7.3 문제 설명

100°C의 암모니아에 대하여 여러 압력에서 실험적으로 측정된 압축 인자가 표 4.4에 정리되어 있다.

(a) 표 4.4에 주어진 실험 데이터로부터 fugacity 계수를 계산하라. 100기압 간격으로 $100 \leq P \leq 1100$에 걸쳐서 이 값들을 표로 정리하라.

(b) Van der Waals 상태 방정식을 사용하여 fugacity 계수를 계산하고 이 값들을 (a)에서 만들어진 표에 집어 넣어라.

(c) Redlich-Kwong 상태 방정식을 사용하여 (b)를 다시 풀어라.

(d) Peng-Robinson 상태 방정식을 사용하여 (b)를 다시 풀어라.

(e) 여러분이 사용한 상태 방정식의 정확도에 대하여 내릴수 있는 결론에 대하여 논의하라.

표 4.4: 암모니아에 대한 실험 데이터

압력(atm)	Z	압력(atm)	Z	압력(atm)	Z
1.374	0.9928	30.47	0.8471	300	0.3212
3.537	0.9828	33.21	0.831	400	0.4145
5.832	0.9728	36.47	0.8111	500	0.506
8.632	0.9599	40.41	0.7864	600	0.5955
11.352	0.9468	45.19	0.7538	700	0.6828

14.567	0.9315	51.09	0.7102	800	0.7684
19.109	0.9085	58.28	0.6481	900	0.8507
22.84	0.889	100	0.1158	1000	0.9333
26.12	0.8714	200	0.2221	1100	1.014

부가 정보 및 데이터

실험 데이터나 상태 방정식으로부터의 fugacity 계수는 다음과 같은 형태로 계산된다.

$$\ln \phi = \int_0^P \frac{Z-1}{P} dP \tag{4.32}$$

P의 함수로 Z에 대한 실험 데이터가 이용가능할 때, 식 (4.32)에 있는 적분의 계산에 대해서는 cubic spline의 사용이 추천된다.

이 문제를 위한 MATLAB 데이터 file은 CHAP4 디렉토리의 p407.mat로 주어진다.

7.4 해 (제안들)

여러 상태 방정식으로부터 fugacity 계수를 계산하기 위한 식은 식 (4.29)에서 (4.31)로 주어진다.

제 8 절 이상 다성분 혼합물의 Flash 증발

8.1 개념 설명

이상 다성분 혼함물의 flash 증발의 경우에 기포점 및 이슬점 온도와 기상 및 액상의 조성 계산.

8.2 사용된 수치 해법

단일 비선형 대수 방정식의 해.

8.3 문제 설명

Flash 증발기가 프로판 및 n-부탄도 포함하고 있는 공급류로부터 에틸렌과 에탄을 분리해야만 한다. 증발기에 대한 대략적인 그림은 그림 4.7에 주어져 있다. 여기서

F = 총 공급 흐름 속도 (lb-mol/hr)

V = 총 기상 흐름 속도 (lb-mol/hr)

L = 총 액상 흐름 속도 (lb-mol/hr)

z_j 공급 흐름에서의 j 성분의 몰 분율

y_j 기상 흐름에서의 j 성분의 몰 분율

x_j 액상 흐름에서의 j 성분의 몰 분율

n_c 성분들의 총 수

이다.

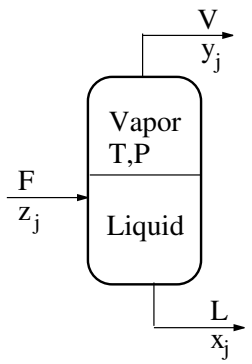

그림 4.7: Flash 증발기

증발기로 들어가는 공급 흐름의 조성은 표 4.5에 주어진다. 증발기는 15에서 25 기압 사이의 고압에서 운전될 것이다. 공급 흐름의 온도는 50°C이다.

(a) 증발기로 들어가는 50°C의 총 공급류 중에서 증발되는 %와 그에 해당하는 기상 및 액상의 몰 분율을 다음의 압력의 경우에 계산하라. P = 15, 17, 19, 21, 23 및 25기압.

(b) 공급류의 기포점과 이슬점 온도를 결정하라.

표 4.5: 액상 조성 및 Antoine 방정식 상수들

성분	몰 분율	A	B	C
에틸렌	0.1	6.64380	395.74	266.681
에탄	0.25	6.82915	663.72	256.681
프로판	0.5	6.80338	804.00	247.04
n-부탄	0.15	6.80776	935.77	238.789

부가 정보 및 데이터

각 성분들의 증기압은 다음의 Antoine 식을 사용하여 계산될 수 있다.

$$P_j = 10^{\,A_j - \frac{B_j}{C_j + T}} \tag{4.33}$$

여기서 P_j는 성분 j의 증기압이다. 상수들 A_j, B_j, C_j는 성분 j에 대한 것이고, T는 온도(°C)이다. 이 문제의 탄화수소들에 대한 Antoine 식 상수들은 표 4.5에 주어진다. P_j의 단위는 mmHg이다.

8.4 (부분) 해

Flash 증발기에 대한 물질 수지식과 상 평형 식은 다음과 같은 단일 비선형 방정식으로 수식화 될 수 있다(Henley and Rosen [6] 참조).

$$f(\alpha) = \sum_{j=1}^{n_c} (x_j - y_j) = \sum_{j=1}^{n_c} \frac{z_j(1 - k_j)}{1 + \alpha(k_j - 1)} = 0 \tag{4.34}$$

여기서 α는 공급 흐름에 대한 기상 흐름의 비, $\alpha = V/F$, k_j는 j 성분에 대한 평형 비이다. 일단 α가 결정되고 나면, 기상과 액상의 몰 분율은 다음과 같이 계산될 수 있다.

$$x_j = \frac{z_j}{1 + \alpha(k_j - 1)} \tag{4.35}$$

및

$$y_j = k_j x_j \tag{4.36}$$

이상 계에 대하여 기액 평형비는 다음과 같이 계산될 수 있다.

$$k_j = \frac{P_j}{P} \tag{4.37}$$

여기서 P_j는 성분 j의 증기압, P는 증발기에서의 전압이다. 이 문제에서 필요한 k_j들은 특정 온도, 압력에서, 식 (4.37)의 증기압 P_j에 대하여 식 (4.33)의 Antoine 식을 사용함으로써 계산될 수 있다.

(a) 이 문제는 각 성분 j에 대한 식 (4.33)과 (4.35)에서 (4.37)과 함께 식 (4.34)의 단일 비선형 방정식의 해를 요구한다. 이 방정식들은 공급 흐름에 대한 기상 흐름의 비, α와 최종 몰 분율에 대하여 풀릴 수 있다. $V/F > 1$과 $V/F < 0$은 물리적 의미가 없기 때문에, 해 구간은 $0 \le \alpha \le 1$이다. $P = 20$기압, $T = 50^{\circ}$C에 대해서 이 문제를 풀기위한 MATLAB 스크립트들은 다음과 같이 주어진다.

p408a.m

```
clear all
global k z
A=[6.64380; 6.82915; 6.80338; 6.80776];
B=[395.74; 663.72; 804.00; 935.77];
C=[266.681; 256.681; 247.04; 238.789];
z=[0.1; 0.25; 0.5; 0.15];
P=20*760;
TC=50;
k=10.^(A-B./(TC+C))/P;
alpha=fzero('p408f',0.5);
x=z./(1+alpha*(k-1));
y=k.*x;
disp('       zi       xi        yi       ki');
disp([z x y k]);
```

p408af.m

```
function f=p408f(alpha)
global k z
fi=z.*(1-k)./(1+alpha*(k-1))
f=sum(fi);
return
```

이 경우에 대한 해는 $\alpha = 0.6967$이다. 이는 공급 흐름의 69.67%가 20기압의 압력에서 증발된다는 것을 의미한다. 이에 해당하는 기상과 액상 흐름에서의 몰 분율은 다음과 같이 주어진다.

성분 몰분율	에틸렌	에탄	프로판	n-부탄
공급류	0.1	0.25	0.5	0.15
기상	0.1398	0.313904	0.46917	0.077126
액상	0.00857431	0.1023203	0.570821	0.317401

($P = 20$기압이고, $T = 20^{o}$C인) (a)를 풀기 위한 MATLAB 스크립트는 CHAP4 디렉토리의 p408a.m과 p408af.m으로 주어진다.

(b) $\alpha = 0$이고 일정 압력에 대하여, 식 (4.34)는 다음과 같이 된다.

$$f(T) = 1 - \sum_{j=1}^{n_c} z_j k_j \tag{4.38}$$

T에 대한 이 방정식의 해는 기포점 온도가 된다.

$\alpha = 1$이고 일정 압력에 대하여, 식 (4.34)는 다음과 같이 된다.

$$f(T) = \sum_{j=1}^{n_c} \frac{z_j}{k_j} - 1 \tag{4.39}$$

T에 대한 식 (4.39)의 해는 이슬점 온도가 된다.

제 9 절 여러 탄화수소 혼합물의 Flash 증발

9.1 개념 설명

이상 다성분 혼합물의 flash 증발에 대한 기상 및 액상 조성 및 기포점과 이슬점 계산.

9.2 사용된 수치 해법

단일 비선형 대수 방정식의 해.

9.3 문제 설명

서로 다른 세개 또는 네개의 탄화수소 혼합물에 대하여 문제 4.8을 완성하라. 표 4.6으로부터 성분들을 선택하고 공급류에서의 몰분율의 합을 1로 두라.

표 4.7: 여러 탄화수소의 Antoine 식 상수들

물질	A	B	C
메탄	6.64380	395.74	266.681
에탄	6.82915	663.72	256.681
프로판	6.80338	804.00	247.04
n-부탄	6.80776	935.77	238.789
n-펜탄	6.85296	1064.84	232.012
n-헥산	6.87601	1171.17	224.408
n-헵탄	6.89677	1264.90	216.544
n-옥탄	6.91868	1351.99	209.155
n-노난	6.93893	1431.82	202.011
n-데칸	6.94363	1495.17	193.858

해(제안들)

적절한 방정식은 문제 4.8에 주어져 있다.

제 10 절 Van Laar 식을 사용하는 활성도 계수의 상관식

10.1 개념 설명

이성분 활성도 계수를 위한 van Larr 식의 매개인자 추산

10.2 사용된 수치 해법

선형 및 비선형 회귀분석, 회귀분석을 위한 데이터 변환, 신뢰도 구간의 계산 및 비교, 오차 도시, 오차의 제곱의 합.

10.3 문제 설명

이성분 활성도 계수를 위한 van Larr 식은 다음과 같이 주어진다.

$$\gamma_1 = \exp\left\{A/[1+(x_1/x_2)(A/B)]^2\right\} \tag{4.40}$$

$$\gamma_2 = \exp\left\{B/[1+(x_2/x_1)(B/A)]^2\right\} \tag{4.41}$$

여기서 x_1과 x_2는 각각 성분 1, 2의 몰 분율이고, γ_1과 γ_2는 활성도 계수들이다. 매개인자 A와 B는 특정 이성분 혼합물에 대한 상수이다.

식 (4.40)과 (4.41)을 결합하여 다음과 같은 잉여 Gibbs 에너지 식을 얻을 수 있다.

$$g = G^E/RT = x_1 \ln\gamma_1 + x_2 \ln\gamma_2 = ABx_1x_2/(Ax_1 + bx_2) \tag{4.42}$$

식 (4.42)의 g가 계산될 벤젠과 n-헵탄 계에 대한 여러 몰분율에서 활성도 계수는 표 2.7에 주어져 있다. 매개인자 A와 B 값을 추산하는데 선형 회귀분석이 사용될 수 있다. A와 B 값을 결정하기 위한 또 다른 방법은 식 (4.40)과 (4.41)을 더하고 이 합에 비선형 회귀분석을 적용하는 것이다.

(a) 벤젠과 n-헵탄 이성분 계를 위한 van Larr 식의 A와 B를 결정하기 위하여 표 2.7의 데이터와 식 (4.42)에 대하여 선형 회귀분석을 하라.

(b) 식 (4.42)과 식 (4.40)과 (4.41)을 더하여 얻어지는 한 방정식에 비선형 회귀분석을 적용하여 A와 B를 추산하라.

(c) 매개인자의 신뢰도 구간, 나머지 도표, (두 활성도 계수에 대하여 계산된 최소 제곱의 합인)오차의 제곱의 합을 비교하여 (a), (b)에서의 회귀분석의 결과를 비교하라.

(d) 이 데이터들을 상관시키기 위한 문제 2.8의 Margules 식과 이 문제에서의 van Larr 식 사이에서 최상의 선택에 대하여 언급하라.

10.4 해(제안들)

이 문제에 대한 접근법은 문제 2.8의 Margules 식의 매개인자를 결정하는 방법과 비슷하다.

식 (4.42)는 선형 회귀분석을 사용하여 A와 B를 결정하기 위한 선형화된 형태로 다음과 같이 다시 쓰여진다.

$$\frac{x_1}{x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2} = \frac{1}{A} + \frac{1}{B}\frac{x_1}{x_2} \tag{4.43}$$

이 문제를 위한 MATLAB **데이터** file**은** CHAP2 **디렉토리의** p208.mat**로 주어진다.**

제 11 절 전체 압력 측정으로 계산되는 기-액 평형 I

11.1 개념 설명

Gibbs-Duhem 방정식을 사용하여 액상 조성과 전압 데이터를 이용하여 기상의 조성 계산, 활성도 계수에 대한 타당성 검토.

11.2 사용된 수치 해법

표로 주어지는 데이터의 미분과 적분, 상미분 방정식의 해, 적분 구간의 시작점에서 정의되지 않는 함수에 대한 l'Hospital의 공식 적용.

11.3 문제 설명

벤젠(1)과 아세트 산(2) 계에 대한 전압에 대한 액상 조성 데이터는 표 4.7에 주어져 있다.

(a) Gibbs-Duhem 방정식을 사용하여 액상 조성의 함수로 기상 조성을 계산하라.

(b) 액상의 벤젠과 아세트 산의 활성도 계수를 계산하라.

(c) Gibbs-Duhem 방정식을 사용하여 활성도 계수의 일관성을 검토하라.

표 4.8: 50°C에서 벤젠(1)-아세트 산(2) 계에 대한 전압 데이터

x_1	P (mm Hg)	x_1	P (mm Hg)
0.0	57.52	0.8286	250.20
0.0069	58.2	0.8862	259.00
0.1565	126.00	0.9165	261.11
0.3396	175.30	0.9561	264.45
0.4666	189.50	0.9840	266.53
0.6004	224.30	1.0	271.00
0.7021	236.00		

부가 정보 및 데이터

이성분 계의 기-액 평형 데이터는 다성분 다상 평형을 계산하는데 아주 중요하다. 다성분 다상 평형 데이터를 얻는 간단하고 경제적인 방법은 일정 온도에서 조성의 함수로 이성 혼합물의 전체 증기압을 측정하는 것이다. 전압 및 액상 조성 데이터는 기상 조성 및 액상의 활성도 계수를 계산하는데 사용될 수 있다.

기상 조성과 활성도 계수를 계산하는데 Gibbs-Duhem 방정식이 기본식으로 사용된다. 이성분 계에 대하여 Gibbs-Duhem 방정식은 다음과 같이 쓰여진다.

$$x_1 \left(\frac{\partial \gamma_1}{\partial x_1}\right)_{P,T} + x_2 \left(\frac{\partial \gamma_2}{\partial x_1}\right)_{P,T} = 0 \tag{4.44}$$

여기서 x_1는 액상에서 i 성분의 몰 분율이고, γ_i는 액상에서 i 성분의 활성도 계수이다.

활성도 계수는 다음과 같이 정의된다.

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i P_i^v} \tag{4.45}$$

여기서 y_i는 기상에서 i 성분의 몰분율이고, P는 전압, P_i^v는 i 성분의 증기압이다.

식 (4.45)를 식 (4.46)에 대입하고, 약간의 조작(Balzhiser et al [**?**]의 p.448 참조)을 거치면 다음과 같은 결과를 얻을 수 있다.

$$\frac{dy_1}{dx_1} = \frac{y_1(1-y_1)}{y_1 - x_1} \frac{d\ln P}{dx_1} \tag{4.46}$$

만약 x에 대한 P 데이터가 있으면, 식 (4.46)을 사용하여 x_1에 대한 y_1을 계산할 수 있다. 이 계산에서는 x_1의 함수로 도함수 $d\ln P/dx_1$에 대한 표현이 필요하게 된다. 그런다음, y_1을 구하기 위해서는 $y_1 = 0$이 되는 $x_1 = 0$에서 $x_1 = 1.0$까지 식 (4.46)을 적분하는 수치해가 필요하다.

11.4 해

이 문제에서 표 4.7에 주어지는 조성 대 전압 데이터를 다항식 형태의 연속 함수로 구하기 위하여 MATLAB "polyfit"이 사용된다. 3차 다항식을 사용한 결과는 다음과 같이 주어진다.

$$P = 57.6218 + 463.137x_1 - 419.736x_1^2 + 169.871x_1^3 \tag{4.47}$$

이 식이 모든 계수가 0과 현저히 다르게 되는 최고차 다항식이다. 따라서 이 다항식이 x_1의 함수로 P의 변화를 나타내는데 사용될 수 있다.

표 4.7의 데이터는 CHAP4 **디렉토리의** p411.mat**로 주어진다.**

식 (4.46)을 적용하기 위해서는 $d\ln P/dx_1$ 값이 필요하게 되고, 이 값들은 식 (4.47)을 사용하여 다음과 같이 구해진다.

$$\frac{d\ln(P)}{dx_1} = \frac{1}{P}\frac{dP}{dx_1} = \frac{1}{P}[463.137 - 2(419.736)x_1 + 3(169.871)x_1^2] \tag{4.48}$$

식 (4.46)은 $x_1 = 0$에서 $y_1 = 0$인 경우에는 정의되지 않기때문에, 이 식의 적분에 대한 초기조건은 적분하는데 어려움을 준다. 도함수들의 초기값을 결정하는데 다음과 같이 L'Hospital 공식을 적용할 수 있다.

$$\frac{dy_1}{dx_1} = 1 + \left.\frac{d\ln(P)}{dx_1}\right|_{x_1=0} \tag{4.49}$$

식 (4.49)의 좌변의 표현에 대하여 유한 차분법을 사용하면, x_1값이 아주 작은 경우에 y_1 값이 계산될 수 있다. 따라서 $x_1 = 0.00001$에 대하여 다음과 같은 결과를 얻는다.

$$y_1|_{x_1=0.00001} = \left(1 + \left.\frac{d\ln(P)}{dx_1}\right|_{x_1=0}\right)10^{-5} = (1 + 8.0375)10^{-5} = 9.0375 \times 10^{-5} \tag{4.50}$$

x_1과 y_1에 대한 이 초기값을 사용하면 식 (4.46)은 적분될 수 있지만, 이 식은 $y_1 = 1$이 되어감에 따라 $x_1 = 1$에서 또 한번 정의되지 않게 된다. 이 난점에 대한 실용적인 해결 방안은 타당한 결과를 주는 $x_1 = 0.99999$이 되면 적분을 멈추는 것이다.

이와 같은 적분이 진행되는 동안, 활성도 계수는 다음 식으로부터 계산된다.

$$\gamma_1 = \frac{y_1 P}{x_1 P_1^v} \quad \text{and} \quad \gamma_2 = \frac{(1-y_1)P}{(1-x_1)P_2^v} \tag{4.51}$$

여기서 P는 식 (4.47)으로부터 계산될 수 있다. 순수한 성분의 증기압은 표 4.7으로부터 $P_1^v = 271.00$mm Hg와 $P_2^v = 57.52$mm Hg로 알려져 있다.

Gibbs-Duhem 식은 실험 결과에 근거한 결과의 일관성과 질을 검토하는데 사용될 수 있다. 이성분 계에 대하여 Gibbs-Duhem 식은 다음에 주어지는 적분이 0이 되는 것을 요구한다.

$$I = \int_0^1 \ln\frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 \tag{4.52}$$

식 (4.52)는 다음과 같이 다시 쓸 수 있다.

$$\frac{dI}{dx_2} = \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \tag{4.53}$$

앞의 수치 적분 과정에서 γ_1과 γ_2가 계산되기 때문에 앞의 문제를 푸는 과정에서 이 미분 방정식은 계산될 수 있다. I에 대한 초기 조건은 0이다.

따라서 이 문제는 식 (4.47), (4.48), (4.51)의 대수 방정식과 동시에 풀어야 하는 식 (4.46)과 (4.53)의 상미분 방정식으로 구성된다.

이 문제를 풀기위한 MATLAB 스크립트들은 다음과 같이 주어진다.

p411abc.m

```
clear all
global a b
load p411
a=polyfit(x1,P,3);
b=polyder(a);
x10=1e-5;
x1f=0.99999;
x1=[x10 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 x1f];
y10=9.029e-5;
I0=0;
[x1 y]=ode45('p411cf',x1,[y10 I0]);
P=polyval(a,x1);
y1=y(:,1);
gamma1=y1.*P./(x1*271);
gamma2=(1-y1).*P./((1-x1)*57.52);
disp('      x1        y1      gamma1    gamma2     P');
disp([x1 y1 gamma1 gamma2 P]);
[x1 y]=ode45('p411cf',[x10 x1f],[y10 I0]);
I=y(:,2);
plot(x1,I)
axis([0 1 -0.025 0.225]);
xlabel('liquid phase mole fraction of 1 (x1)');
ylabel('Integral of eq. (4.52)');
```

p411abcf.m

```
function dydx=p411cf(x1,y)
global a b
dydx=zeros(2,1);
P=polyval(a,x1);
```

```
dlnPdx=polyval(b,x1)/P;
gamma1=y(1)*P/(x1*271);
gamma2=(1-y(1))*P/((1-x1)*57.52);
dydx(1)=y(1)*(1-y(1))*dlnPdx/(y(1)-x1);
dydx(2)=log(gamma1/gamma2);
return
```

계산된 몰 분율과 활성도 계수는 표 4.8에 정리되어 있다.

표 4.9: 벤젠 아세트 산 계에 대한 계산된 y_1, γ_1, γ_2 값들

x1	y1	gamma1	gamma2	P
1e-5	9.0290e-5	1.9200	1.0018	57.626
0.1	0.47852	1.7641	1.0064	99.908
0.2	0.65125	1.6199	1.0218	134.82
0.3	0.74096	1.4890	1.0511	163.37
0.4	0.79675	1.3715	1.0989	186.59
0.5	0.83594	1.2677	1.1722	205.49
0.6	0.86654	1.1783	1.2824	221.09
0.7	0.89339	1.1040	1.4482	234.41
0.8	0.92059	1.0466	1.7014	246.47
0.9	0.95357	1.0099	2.0848	258.30
0.99999	0.9999988	0.99961	5.8812	270.89

그림 4.8은 $x_1 = 0.00001$에서 $x_1 = 0.99999$까지에서 x_1에 대하여 $I = \int_0^{x_1} \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1$으로 주어지는 적분을 도시한 것이다.

식 (4.46)이 $x_1 = 1$에서 정의되지 않기 때문에, 적분은 정확히 $x_1 = 1$까지 수행되지는 않지만 적분은 $x_1 = 0.99999$에 대하여 (정확한 값은 -2.20×10^{-3} 정도로) 0에 아주 가까이 감을 보여준다. 이는 활성도 계수 계산이 일관적이었음을 나타낸다.

압력 P를 나타내는 다항식의 결정이 이 문제에 결정적인 영향을 미친다. 이 다항식의 결정은 특히 활성도 계수에 주로 영향을 미친다. 도함수 값을 얻기 위하여 실험 데이터를 수치적으로 처리하는 것은 항상 힘든 일이다.

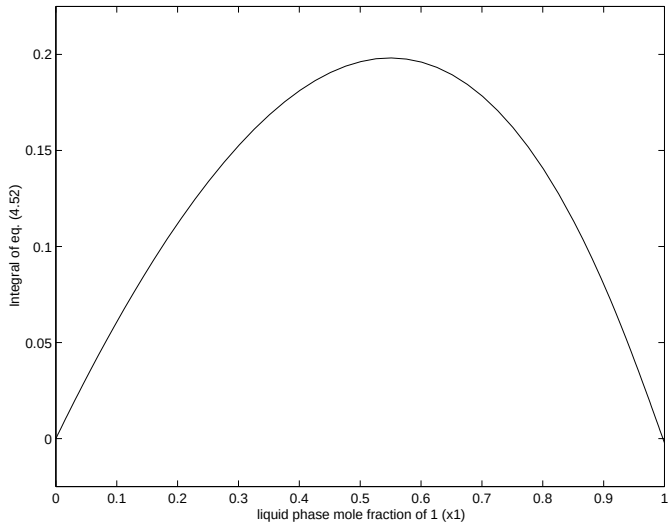

그림 4.8: $x_1 = 0.000001$에서 $x_1 = 0.99999$까지 $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$의 적분

(a), (b), (c)에 대한 MATLAB 스크립트는 CHAP4 디렉토리의 p411abc.m과 p411abcf.m으로 주어진다.

제 12 절 전체 압력 측정으로 계산되는 기-액 평형 II

12.1 개념 설명

Gibbs-Duhem 방정식을 사용하여 액상 조성과 전압 데이터를 이용하여 기상의 조성 계산, 활성도 계수에 대한 타당성 검토.

12.2 사용된 수치 해법

표로 주어지는 데이터의 미분과 적분, 상미분 방정식의 해, 적분 구간의 시작점에서 정의되지 않는 함수에 대한 l'Hospital의 공식 적용.

12.3 문제 설명

International Critical Tables [7] (pp. 278-290)에는 부록에 있는, 물-메틸 알콜(표 C-1), 에틸 에테르-클로로포름(표 C-2), 톨루엔-아세트 산(표 C-3), 클로로포름-아세톤(표C-4)의 4개의 서로 다른 계의 액상 조성에 대한 전압 데이터가 주어져 있다.

4 계에 대한 액상 조성에 따른 전압 데이터 하나를 선택하라.

(a) Gibbs-Duhem 방정식을 사용하여 액상 조성의 함수로 기상 조성을 계산하라.

(b) 액상에서 두 성분의 활성도 계수를 계산하라.

(c) Gibbs-Duhem 방정식을 사용하여 활성도 계수의 일관성을 검토하라.

12.4 해(제안들)

해법은 4.11절을 참조하라. 식 (4.46)은 압력의 증가하는 방향으로 적분하여야 함에 주의하라 (van Ness [8] 참조). (톨루엔-아세트 산과 같이) 공비 혼합물을 형성하는 계는 공비 조성을 중심으로 두 영역으로 나뉘어야 함에 주의하라. 적분은 두 영역에서 서로 반대 방향으로 진행되어야 한다.

제 13 절 복잡한 화학 평형

13.1 개념 설명

부피가 일정한 회분 반응기에서 일어나는 복잡한 반응계의 평형 농도 계산 과 온도에 따른 평형 상수의 변화를 계산하기 위한 van't Hoff 식의 사용.

13.2 사용된 수치 해법

비선형 연립 방정식의 효율적인 해, 비선형 연립 방정식의 가능한 다중해를 구하기 위한 유용한 기법.

13.3 문제 설명

문제 3.7에서는 일정 부피의 회분 반응기에 주입되는 50%의 A와 50%의 B 기체 혼합물을 다루었다. 이 반응은 평형에 급격하게 도달한다. 초기 총 농도는 3.0g-mol/dm^3 이다. 다음의 세가지 독립적인 반응이 일어난다고 알려져 있다.

$$\begin{array}{lll} \text{반응 1} & A + B \leftrightarrow C + D & K_{C1}(350K) = 1.06 \\ \text{반응 2} & C + B \leftrightarrow X + Y & K_{C2}(350K) = 2.63 \\ \text{반응 3} & A + X \leftrightarrow Z & K_{C3}(350K) = 5.0\text{dm}^3\text{/g-mol} \end{array}$$

330K에서 농도에 근거한 평형 상수는 $K_{C1}(330K) = 0.7$, $K_{C2}(330K) = 4.0$, $K_{C3}(330K) = 5.0\text{dm}^3$/g-mol 이다.

(a) 330K에서 모든 반응 성분의 평형 조성을 계산하라.

(b) 370K에서 (a)를 다시 풀어라.

13.4 해 (제안들)

(a) 3.7.4절이 해를 구하는데 도움을 줄 것이다.

(b) 370K에서의 평형 상수는 반응열 ΔH_R이 일정하다고 가정하여 van't Hoff의 식으로부터 계산될 수 있다.

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H_R}{RT^2} \tag{4.54}$$

K_C와 K_P 사이의 상관관계는 Fogler [**?**]에 의하여 논의되었다.

제 14 절 일정 압력 또는 일정 부피에서의 반응 평형

14.1 개념 설명

원소 수지식과 평형 표현의 조합을 사용하여 일정 압력 조건과 일정 부피 조건에 대한 평형 조성 계산

14.2 사용된 수치 해법

비선형 대수 방정식과 선형 대수 방정식의 연립 해

14.3 문제 설명

고온 저압에서 황화 수소와 이산화 황은 다음과 같은 가역 반응을 일으킨다.

$$\mathrm{H_2S} \rightleftharpoons \mathrm{H_2} + \frac{1}{2}\mathrm{S_2} \quad K_{P1} = 0.45\mathrm{atm}^{1/2} \tag{4.55}$$

$$2\mathrm{H_2S} + \mathrm{SO_2} \rightleftharpoons 2\mathrm{H_2O} + \frac{3}{2}\mathrm{S_2} \quad K_{P2} = 29.5\mathrm{atm}^{1/2} \tag{4.56}$$

초기에 1.2 기압인 기체 혼합물에는 45mol%의 $\mathrm{H_2S}$, 25mol%의 $\mathrm{SO_2}$, 나머지는 불활성 물질인 $\mathrm{N_2}$로 구성되어 있다.

(a) 위의 반응이 1.2기압의 일정한 압력에서 평형에 이르렀을 때, 모든 반응 성분의 평형 몰 분율을 계산하라.

(b) 초기 압력이 1.2기압이고 일정한 부피에서 반응이 진행될 경우, (a)를 다시 풀어라.

14.4 해 (제안)

이 반응계에 관여하는 다양한 화학종 (H, S, O, N)에 대한 물질 수지를 세우면 식 (4.55)와 (4.66)과 함께 풀어야할 선형 연립 방정식이 나온다. Newton-Raphson 법을 사용하면 이 모든 방정식들을 풀 수 있다. 모든 방정식을 연립해를 얻기 위한 비선형 방정식으로 입력하는 것이 추천된다. 비선형 방정식의 해를 탐색하는 것에 관한 3.7.4절의 제안을 적용하라.

참고문헌

[1] Kyle, R.G., *Chemical and Process Thermodynamics*, 2nd ed., Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1992.

[2] Sandler, S.I., *Chemical and Engineering Thermodynamics*, New York: Wiley, 1989.

[3] Modell, M. and Reid, C., *Thermodynamics and its Applications*, 2nd ed., Englewood Cliffs, N.J.: Prentice Hall, 1983.

[4] Smith, J.M. and van Ness, H.C., *Introduction to Chemical Thermodynamics*, 3rd ed., New York: Mc Graw Hill,1975.

[5] Edmister, W.C., *Hydrocarb. Processes*, **40**(10), 145-149 (1968).

[6] Henley, E.J. and Rosen, E.M., *Material and Energy Balence Computation*, New York: Wiley, 1969.

[7] *International Critical Table*, 1st ed., Vol. III, New York: McGraw Hill, 1928.

[8] van Ness, H.C., *AIChE J.*, **16**(1),18 (1970).