

제7장 PVT 성질에 대한 공학적 상태방정식

1. 2개 또는 3개의 매개변수를 갖는 대응상태의 원리를 설명하고 적용할 수 있어야 한다.
2. 상태방정식을 적용하여 주어진 온도와 압력에서 밀도에 대해 풀 수 있어야 하며, 이는 액체 근과 증기 근을 포함한다.
3. PVT 성질에 대해 임의의 상태방정식을 사용하여 6장에 있는 것과 같은 편도함수를 평가할 수 있어야 한다.
4. 임의의 상태방정식에 대한 분자 간의 반발력 기여와 인력 기여를 식별하고, 분자 모사 및 실험 데이터와 비교하여 얼마나 정확한지 엄격히 평가할 수 있어야 한다.

7.1 실험적 측정

$$dS(T, V) = C_V / T dT + (\partial P / \partial T)_V dV$$

$$dS(V, P) = C_P (\partial T / \partial V)_P / T dV + C_V (\partial T / \partial P)_V / T dP$$

$$dH(T, P) = C_P dT + [V - T(\partial V / \partial T)_P] dP$$

$$dU(T, V) = C_V dT + [T(\partial P / \partial T)_V - P] dV$$

: PVT관계식과 열용량을 이용하여 열역학적 성질을 추정

실험으로 결정하여 도표 및 표로 작성

실험결과 혹은 이론적 전개를 통해 해석식을 유도

7.2 3-매개변수 대응상태

- 등온선은 환산온도 $T \equiv T/T_c$ 로 표시됨
- 포화밀도는 상분리선과 포화압력에서 그은 수평선과의 교점
- 임계점에서는 등온 압축율 $\left(\equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T \right)$ 이 무한대
- 임계점에서는 변곡점을 보이므로 $(\partial^2 P / \partial \rho^2)_T = 0$ 이고 $(\partial P / \partial \rho)_T = 0$
- 압축인자 : $Z \equiv \frac{PV}{RT}$

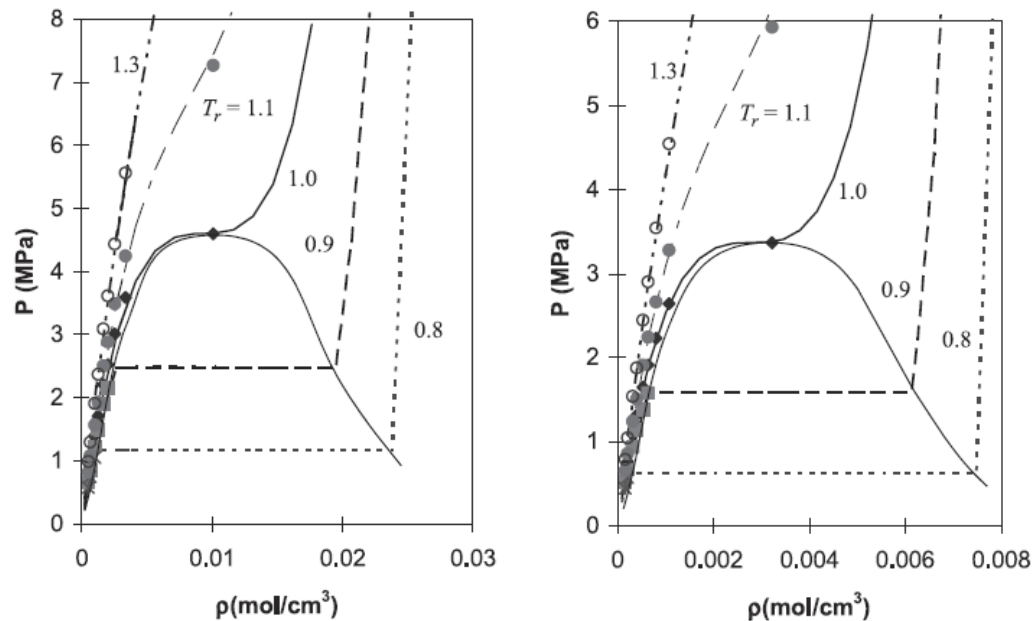


그림 7.1 • 유체의 대응상태 처리를 가능케 하는 정성적인 유사성을 보여 주는 메탄(왼쪽)과 펜탄(오른쪽)의 $P\rho T$ 거동의 비교. 선들은 나중에 논의될 Peng-Robinson식으로 계산된 것이다. 상 분리선은 그림에서 얻을 수 있는 점을 통해 대략적으로 그린 것이다. 실험 데이터는 Brown, G. G, Saunders Jr., M., Smith, R. L., 1932. Ind. Eng. Chem., 24: 513으로부터 얻은 것이다. 보이지는 않았지만, Peng-Robinson 식은 액체 밀도를 모델링하는 데 특별하게 정확한 것은 아니다.

- 환산온도 $T_r = \frac{T}{T_c}$ 와 환산 압력 $P_r = P / P_c$
- 이심인자

$$\omega \equiv -1 - \log_{10} \left(\frac{P^{sat}}{P_c} \right) \Big|_{T_r=0.7} \equiv \text{이심인자}$$

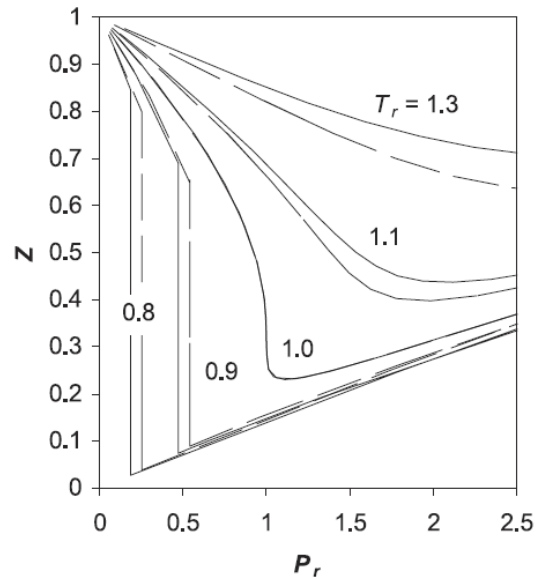


그림 7.2 • $T_r = 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.3$ 에서 환산 압력에 관해 도식화된 그림 7.1로부터 얻은 Peng-Robinson 선들. 이는 임계온도와 임계 압력만으로는 P - V - T 거동을 정확히 나타내기에 불충분하다는 것을 보여 주고 있다. 대시 점선은 메탄에 대한 것이며 실선은 펜탄에 대한 것이다. 이 그림은 하나의 예를 만들기 위해 의도된 것이다. 정확한 계산은 다음 절에 개발된 압축인자 도표를 사용해야 한다.

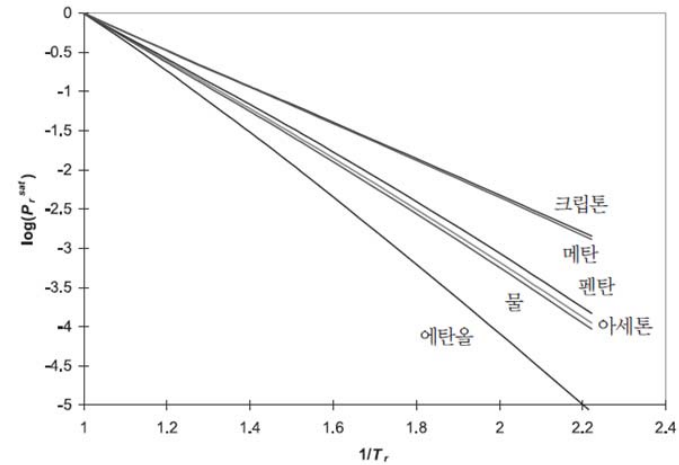


그림 7.3 • 여섯 가지의 유체에 대하여 환산온도의 함수로 그려진 환산 증기압으로 곡선의 형태는 구조에 크게 의존하지 않으나 주된 차이는 이심인자에 의해 주어지는 기울기라는 것을 보여주고 있다.

7.3 일반화된 압축인자 도표

- Pitzer의 상관관계 $Z = Z^0 + \omega Z^1$

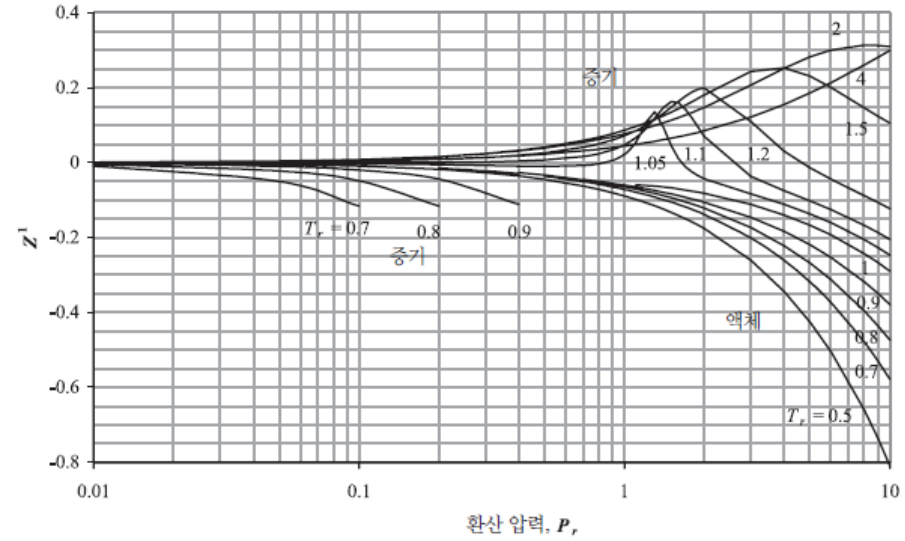
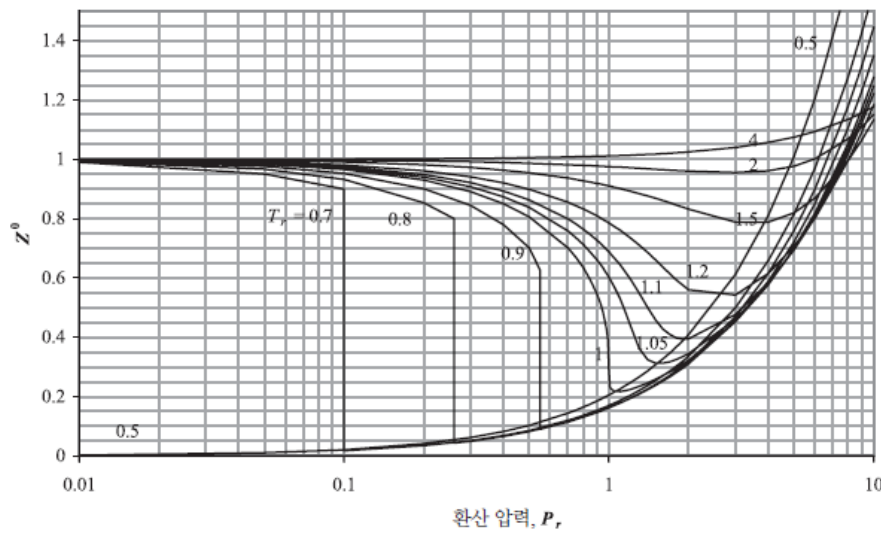


그림 7.4 • 압축인자를 예측하기 위한 일반화된 도표. (Z^0)는 $\omega = 0$ 을 사용한 Lee-Kesler식을 적용한 것이며, (Z^1)은 $\omega = 1.0$ 을 가진 가상 유체에 대한 보정인자이다. 이 그래프는 반로그눈금으로 그린 것이 라는 것에 주목하라.

7.4 비리얼 상태방정식

- 낮은 환산압력에서는 $Z = 1 + B\rho + C\rho^2 + D\rho^3 + \dots$
- 일반적으로 $Z = 1 + B(P/RT)$ 이고 B는 온도의 함수
- 높은 환산온도에서는 높은 환산압력까지 선형성이 유지됨

$$Z = 1 + (B^0 + \omega B^1)P_r / T_r \text{ 또는 } Z = 1 + BP / RT \quad \text{<식 7.6>}$$

$$\text{여기서 } B(T) = (B^0 + \omega B^1)RT_c / P_c \quad \text{<식 7.7>}$$

$$B^0 = 0.083 - 0.422 / T_r^{1.6} \quad \text{<식 7.8>}$$

$$B^1 = 0.139 - 0.172 / T_r^{4.2} \quad \text{<식 7.9>}$$

<식 7.10>

- Lee-Kesler 식 $T_r > 0.686 + 0.439P_r$ 또는 $V_r > 2.0$

$$Z = 1 + \frac{B}{V_r} + \frac{C}{V_r^2} + \frac{D}{V_r^5} + \frac{E_0}{T_r^3 V_r^2} \left(E_1 + \frac{E_2}{V_r^2} \right) \exp\left(-\frac{E_2}{V_r^2} \right)$$

7.5 3차 상태방정식

- van der Waals 상태방정식
 - 이상기체상태방정식을 분자의 부피와 상호작용을 감안하여 수정

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} = \frac{\rho RT}{1-b\rho} - a\rho^2 \quad \text{또는} \quad Z = \frac{1}{(1-b\rho)} - \frac{a\rho}{RT}$$

- 임계점의 성질(1차와 2차 도함수가 0)을 이용하면

$$a \equiv \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad b \equiv \frac{RT_c}{8P_c}$$

- 분자의 상호작용 성질로 나타내면

$$Z = 1 + Z^{rep} + Z^{att} = 1 + \frac{b\rho}{1-b\rho} - \frac{a\rho}{RT}$$

- Peng-Robinson 상태방정식

$$P = \frac{RT\rho}{(1-b\rho)} - \frac{a\rho^2}{1+2b\rho-b^2\rho^2} \quad \text{혹은} \quad Z = \frac{1}{(1-b\rho)} - \frac{a}{bRT} \cdot \frac{b\rho}{1+2b\rho-b^2\rho^2}$$

- $\rho = \text{몰밀도} = n/V$ 이며, b 는 상수이고 a 는 온도와 이심인자에 의존

$$a \equiv a_c \alpha, \quad a_c \equiv 0.45723553 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad b \equiv 0.07779607 R \frac{T_c}{P_c}$$

$$\alpha \equiv [1 + \kappa(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad \kappa \equiv 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$$

- 또 $\frac{da}{dT} = \frac{-a_c k \sqrt{\alpha T_r}}{T}$

- 기여항 별로 정리하면

$$Z = 1 + Z^{rep} + Z^{att} = 1 + \frac{b\rho}{1-b\rho} - \frac{a}{bRT} - \frac{b\rho}{1+2b\rho-b^2\rho^2}$$

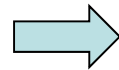
7.6 Z에 대한 3차 방정식의 풀이

- 3차 방정식을 무차원화

$$Z = PV / RT = P / \rho RT$$

$$A \equiv aP / R^2 T^2$$

$$B \equiv bP / RT$$



$$b\rho = B / Z; a\rho / RT = A / Z$$

- Peng-Robinson EOS

$$Z = \frac{1}{(1 - B/Z)} - \frac{A}{B} \cdot \frac{B/Z}{1 + 2B/Z - (B/Z)^2}$$

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0$$

- 등온선 형태와 실근

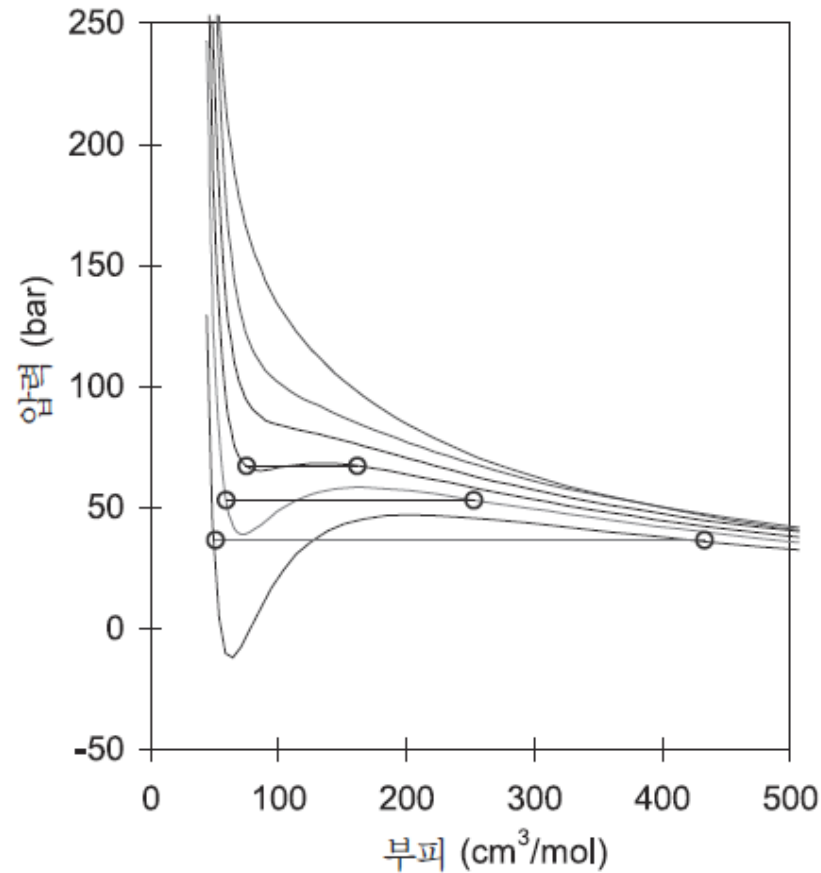


그림 7.5 • 275 K, 290 K, 300 K, 310 K, 320 K, 350 K에서 CO_2 ($T_c = 304.2$ K)에 대하여 Peng-Robinson 상태방정식으로 예측한 등온선의 예시. 임의의 주어진 부피에 대하여 더 높은 온도는 더 높은 압력을 낳는다. ‘혹’들은 본문에 설명되어 있으며, 증기압의 계산값은 275 K에서 36.42 bar, 290 K에서 53.2 bar, 그리고 300 K에서 67.21 bar이다.

- 3차식 풀이법: $V = ZRT/P$ 는 일반적으로 0과 1사이 존재

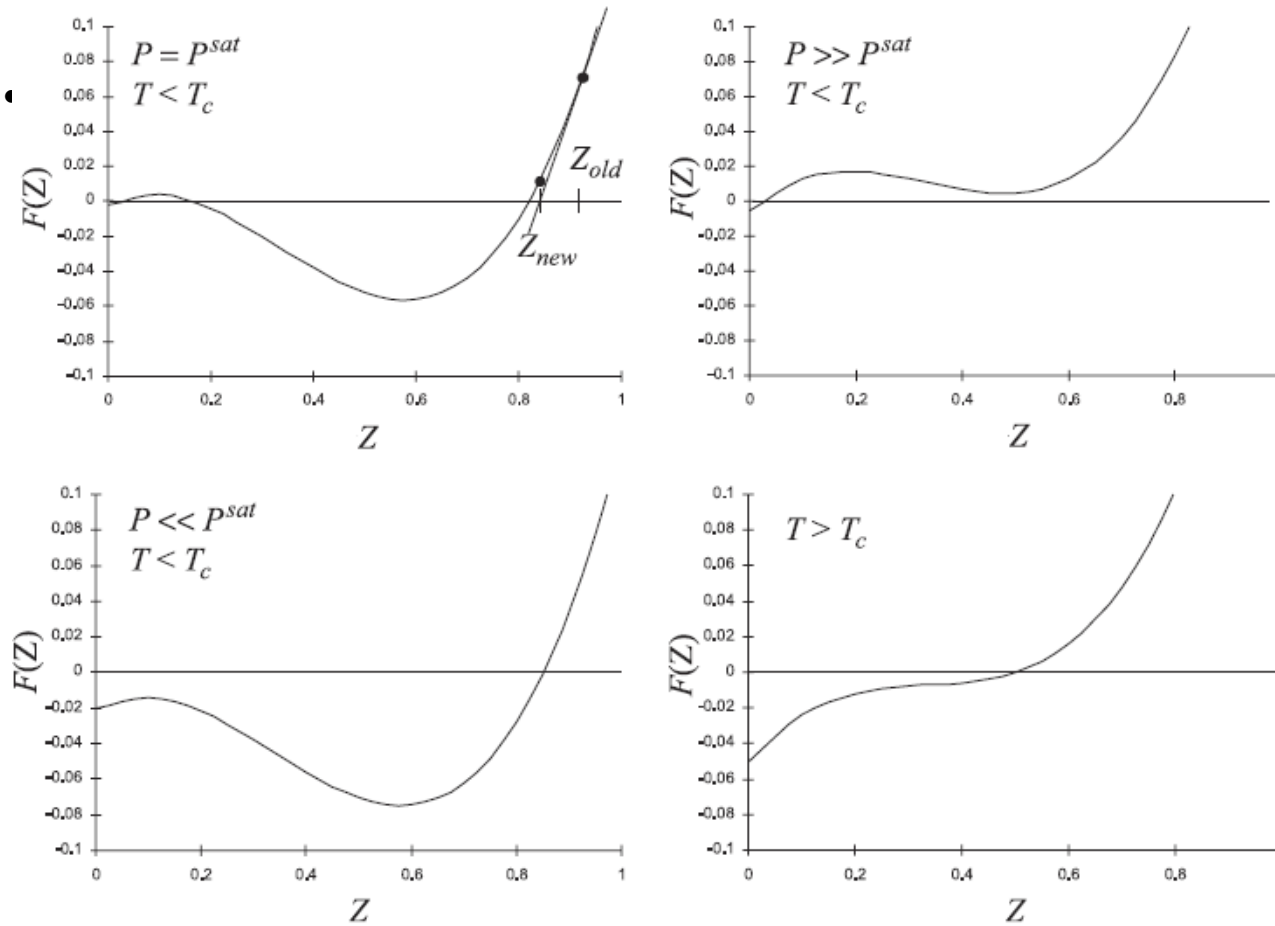


그림 7.6 • 몇 가지 조건에서 Peng–Robinson 상태방정식에 대하여 Z 의 3차 거동의 비교. 왼쪽 위 그래프에 있는 라벨 Z_{new} 와 Z_{old} 에 대한 설명은 부록 B에 있는 반복 풀이법에 묘사되어 있다.

- 반복법: Newton-Raphson 법
- 안정된 근의 결정: text 참조

7.7실제기체 거동

예제 7.6 Peng-Robinson식의 도함수

Peng-Robinson식에 대하여 $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_v$, $\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T$ 그리고 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ 를 구하라.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{R\rho}{1-b\rho} - \frac{\rho^2}{1+2b\rho-b^2\rho^2} \frac{da}{dT}$$

이 식은 이상기체의 한계 조건, $\lim_{\rho \rightarrow 0} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = R\rho = \frac{R}{V}$ 에 접근한다.

C_v 의 부피 의존성은 다음의 2차 도함수에 의해 얻어진다.

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v = \frac{-T\rho^2}{1+2b\rho-b^2\rho^2} \frac{d^2a}{dT^2} = \frac{-\rho^2}{1+2b\rho-b^2\rho^2} \frac{a_c \kappa}{2} \left(\frac{\kappa}{T_c} + \frac{\sqrt{\alpha T_r}}{T} \right)$$

이 식은 낮은 밀도에서 이상기체 한계 조건에 접근한다.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P = \frac{\rho^2}{1+2b\rho-b^2\rho^2} \left[a - \frac{da}{dT} \right] = \frac{\rho^2 a_c}{1+2b\rho-b^2\rho^2} \left[\alpha + \kappa \sqrt{\alpha T_r} \right]$$

낮은 밀도에서 0의 이상기체 한계 조건에 접근. 또

$$C_v - C_v^{ig} = \int_{\infty}^v \left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T dV = \left(\frac{d^2a}{dT^2}\right)_0 \int_0^{\rho} \frac{T\rho^2}{1+2b\rho-b^2\rho^2} \frac{d\rho}{\rho^2} = \frac{T}{2\sqrt{2}b} \left(\frac{d^2a}{dT^2}\right) = \frac{T}{2\sqrt{2}b} \left(\frac{d^2a}{dT^2}\right) \ln \left[\frac{1+(1+\sqrt{2})b\rho}{1+(1-\sqrt{2})b\rho} \right]$$

$$\text{여기서 } \left(\frac{d^2a}{dT^2}\right)_{\infty} = \frac{a_c \kappa}{2T_c^2 T_r} \left[\kappa + \sqrt{\frac{\alpha}{T_r}} \right]$$

7.8 임계점 맞추기

- 임계점은 변곡점

$$T_c, P_c \text{에서 } \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \text{이고} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$$

- 혹은 삼중근을 가지므로

$$(Z - Z_c)^3 = 0 = Z^3 - 3Z_c Z^2 + 3Z_c^2 Z - Z_c^3 = Z^3 - a_2 Z^2 + a_1 Z - a_0$$

예제 7.7 van der Waals식의 임계 매개변수

7.9 상태방정식의 분자기반

- 분자차원의 대응상태

- a와 b매개변수

$$v_{mol} = 4\pi r^3 / 3 = 4\pi(\sigma/2)^3 / 3 = \pi\sigma^3 / 6, \quad N_A v_{mol} = b$$

- 충전분율 : $\eta_P = b\rho = b/V$

- Van der Waal 식을 재배열하면 $Z = 1/(1/\eta_P) - (a/bRT)\eta_P$

- 단위가 J/mol인 a/b는 $a/b \sim N_A \epsilon$

- $\epsilon/kT = \beta\epsilon$ 로부터 $\beta = 1/kT$

- 반발력과 인력

- 반발성 : $Z_0 = 1/(1 - b\rho)$

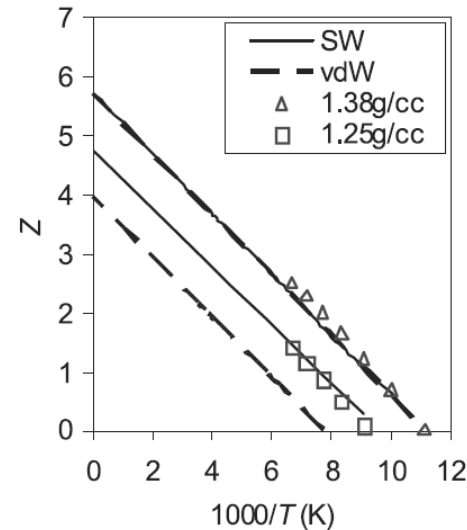


그림 7.7 • 압축된 액체 아르곤. NIST WebBook으로부터 얻은 실험 데이터. 점선은 Van der Waals 모델의 특징을 나타내며 실선은 $\lambda = 1.7$ 을 갖는 사각우물 모델의 분자 모사에 대응한다. 분자 매개변수(a와 b 또는 ϵ 과 σ)를 맞추는 방식은 예제 7.9에 묘사되어 있다.

7.10 분자모사

- 분자동역학(Molecular dynamics simulation)

- 분자 상호 간의 퍼텐셜과 모든 충돌에 대한 분자의 평균 성질간의 관계로 부터 분자의 성질(예: ϵ, σ)와 거시적 성질(예: a, b)간을 연관시킴

- 2차원에서 두 분자간의 탄성충돌

- 탄성충돌에 대하여

$$m_1(v_1^o)^2 = m_1v_1^2 + m_2v_2^2 \quad : \text{운동(탄성)에너지보존}$$

$$m_1v_1^o = m_1v_1 \cos \theta_1 + m_2v_2 \cos \theta_2 \quad : x\text{-운동량보존}$$

$$0 = m_1v_1 \sin \theta_1 + m_2v_2 \cos \theta_2 \quad : y\text{-운동량보존}$$

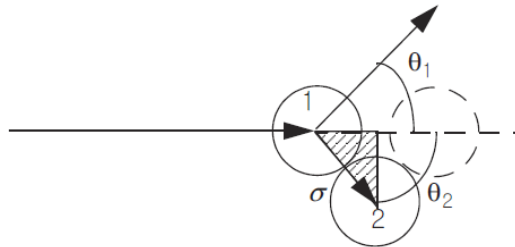


그림 7.8 • 2D에서의 분자 충돌. 점선으로 그려진 디스크는 이 책에서 논의될 디스크 이미지이다.

- 미지수($v_1, \theta_1, v_2, \theta_2$) 이고 $\sin \theta_2 = (y_2^c - y_1^c) / \sigma$ 이며 두 질량이 같으면 $\theta_1 - \theta_2 = 90^\circ$

- 그러면

$$v_2 = v_1^o \cos \theta_2; \quad v_1 = \sqrt{(v_1^o)^2 - v_2^2}; \quad v_2 \sin \theta_2 = -v_1 \sin \theta_1$$

- 충돌시간 추산

- 벽과의 충돌시간 $t_i^E = (L - x_i - \sigma/2)v_{i,x}$
- 분자 2의 위치를 감안하여 시간을 계산 $v_{1,x}'' = ((v_{1,x}')^2 + (v_{1,y}')^2)^{1/2}$
 $x_i' = x_i - x_1, y_i' = y_i - y_1$; $v_{i,x}' = v_{i,x} - v_{2,x}, v_{i,y}' = v_{i,y} - v_{2,y}$
- 두 번째 분자의 위치는
 $\tan \phi_1 = v_{1,y}' / v_{1,x}'; \tan \phi_2 = y_2' / x_2'; r_2' = ((x_2')^2 + (y_2')^2)^{1/2}$
- 회전을 통해 변형하면
 $x_2'' = r_2' \cos(\phi_2 - \phi_1)$
 $y_2'' = r_2' \sin(\phi_2 - \phi_1)$
- 충돌은 $|y_2''| < \sigma$ 일 때 발생한다. 만약 충돌이 있으면
 $x_1^{c''} = x_2'' - \sigma \cos \theta_2$ 여기서 $\sin \theta_2 = y_2'' / \sigma$
 $t_{12}^c = x_1^{c''} / v_{i,x}''$
- 충돌 후 위치는 $x_i^f = x_i + V_{i,x} \cdot t_{12}^c; y_i^f = y_i + V_{i,y} \cdot t_{12}^c$
- 회전을 뒤집으면 $V_{1,x}^f = V_1 \cos(\theta_1 + \Phi_1); V_{1,y}^f = V_1 \sin(\theta_1 + \Phi_1)$
- 두 번째 분자의 경우 $V_{2,x}^f = V_{2,x}^0 + V_{1,x}^0 - V_{1,x}^f; V_{2,y}^f = V_{2,y}^0 + V_{1,y}^0 - V_{1,y}^f$

MD 결과 분석

- 강체구(Hard sphere)의 퍼텐셜
 - 온도가 높거나 우물 깊이가 0인 경우

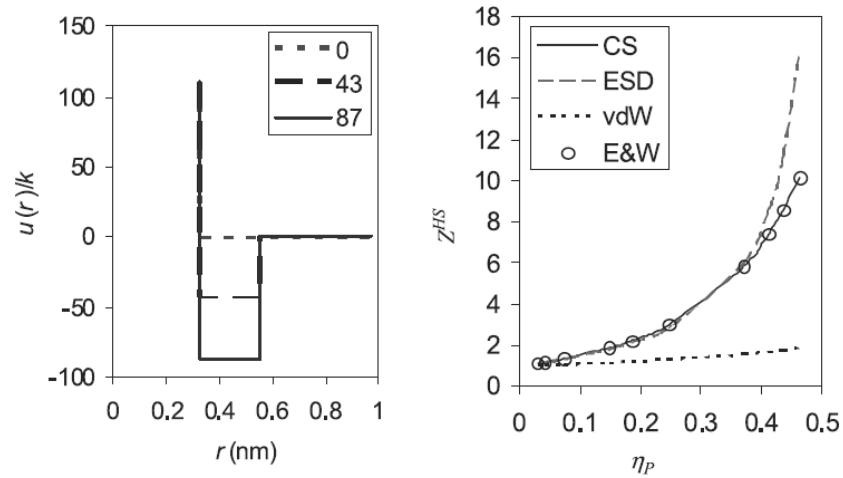


그림 7.9 • (a) 사각우물 모델의 특별한 경우로서 강체구 퍼텐셜, (b) 본문에서 인용된 Erpenbeck과 Wood의 모사 데이터와 비교된 강체구 퍼텐셜에 대한 DMD 모사 결과.

$$Z^{HS} = 1/(1-\eta_p)$$

Van der Waals 모델

$$Z^{HS} = (1+2\eta_p)/(1-2\eta_p)$$

Scott 모델

$$Z^{HS} = 1+4\eta_p/(1-1.9\eta_p)$$

ESD 모델

$$Z^{HS} = 1+4\eta_p(1-\eta_p/2)/(1-\eta_p)^3$$

Carnahan-Starling 모델

7.11 상태방정식의 해석적 이론

- 에너지식: $Z \equiv \frac{PV}{RT}$
 - u : pair potential(짝 퍼텐셜)
 - $g(r)$: Radial distribution function(방사방향 분포함수)
 - Configurational energy(배열에너지)
 - 무차원 형태로 쓰면

$$\frac{U - U^{ig}}{RT} = \frac{N_A \rho}{2} \int_0^{\infty} \frac{N_A u}{RT} g(r) 4\pi r^2 dr$$

- 압력식: $P = \rho RT - \frac{\rho^2 N_A^2}{6} \int_0^{\infty} r \left(\frac{du}{dr} \right) g(r) 4\pi r^2 dr$
 - 무차원 형태로 쓰면

$$\frac{P}{\rho RT} = 1 - \frac{\rho N_A}{6} \int_0^{\infty} \frac{N_A r}{RT} \left(\frac{du}{dr} \right) g(r) 4\pi r^2 dr$$

- 먼거리에서는 pair potential과 그 도함수가 0
- 분자 지름의 4~5배의 거리에서는 피적분 함수가 0

방사방향분포함수

- 이상기체

- 중앙 입자 주변의 점 입자들에 대하여 $dN_v = N \frac{dV}{V}$
- 중앙 입자의 구형 이웃영역의 부피는 $dV = 4\pi r^2 dr$
- 그 부피 내의 입자 수는

$$N_c = \int_0^{N_c} dN_v = N_A \rho \int_0^{R_0} \rho 4\pi r^2 dr$$

- 저밀도 강구체

$$N_c = N_A \rho \int_0^{R_0} g(r) 4\pi r^2 dr$$

- $g(r)$: radial distribution function : 일종의 가중치(weighting factor)
- r 부터 $r+dr$ 까지의 구형 껍질(shell)내의 원자 중앙 수를 부피로 나눈 총괄 수 밀도

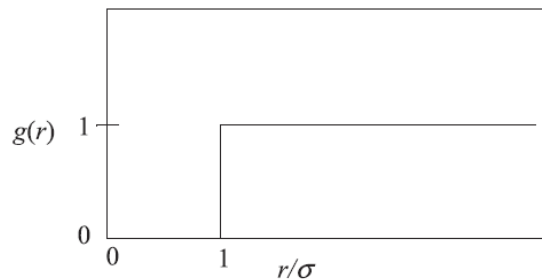


그림 7.11 • 저밀도 강구체 유체에 대한 방사방향 분포함수.

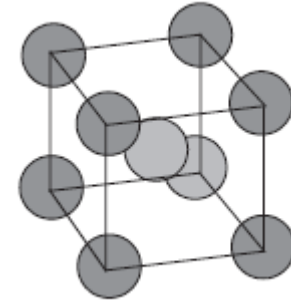


그림 7.10 • 체심 입방 단위 셀

- 체심입방(bcc) 격자 구조

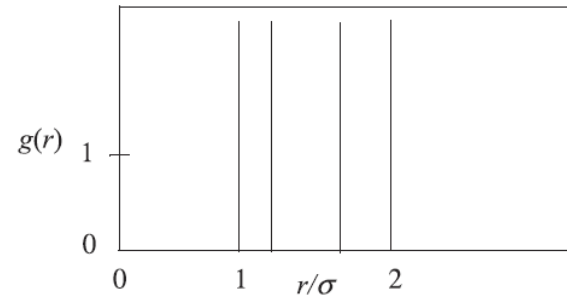


그림 7.12 • bcc 강체구 유체에 대한 방사방향 분포함수

- 고밀도 강구체 유체구조

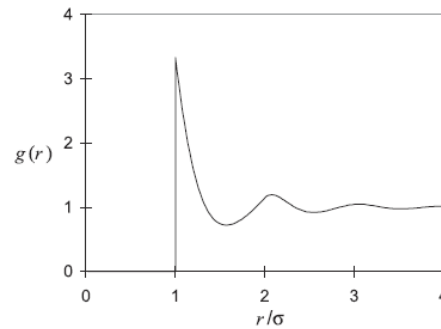
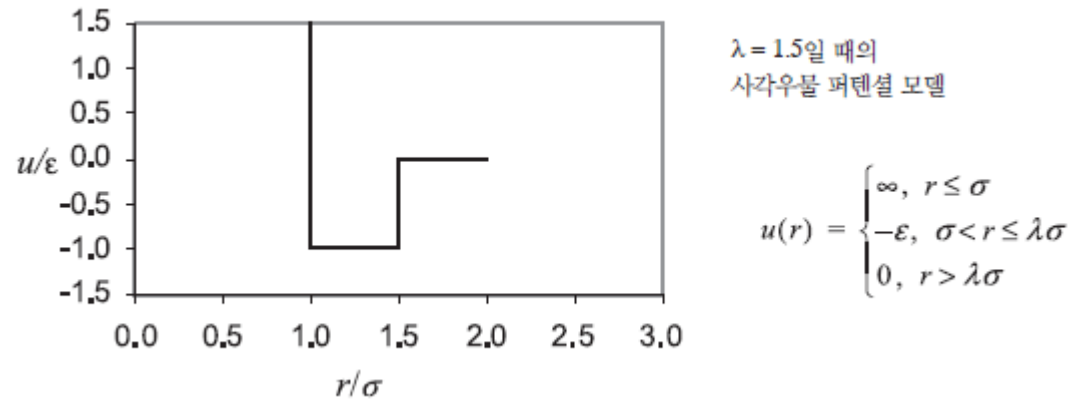


그림 7.13 • $b\rho = 0.4$ 의 충전 분율에서의 강구체 유체에 대한 방사방향 분포함수.

- 단거리 : 규칙적인 격자성이 남아 있음
- 장거리 : 격자성이 없음

- 인력과 반발력이 존재하는 유체구조: 사각우물 퍼텐셜



- 저밀도에서는 Boltzmann Distribution $\lim_{\rho \rightarrow 0} g(r) = \exp\left[\frac{u(r)}{kT}\right]$
- 고밀도에서는 충전효과가 주도적이고 인력은 부수적

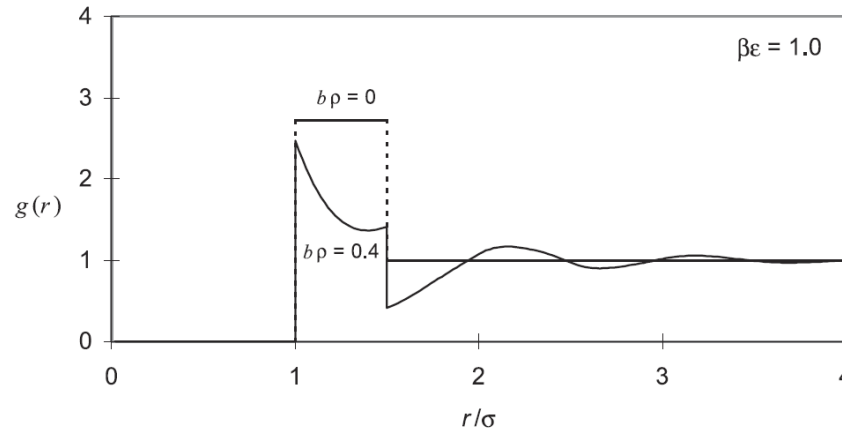


그림 7.14 • 밀도가 0이고 충전 분율이 $b\rho = 0.4$ 인 경우의 사각우물 유체 ($R = 1.5$). 변수 $\beta = 1/kT$ 이다.

- 비리얼 식

$$Z = 1 + B\rho + C\rho^2 + D\rho^3$$

- 저밀도의 비리얼식 $Z = 1 + B\rho$ 와 $\frac{P}{\rho RT} = 1 - \frac{\rho N_A}{6} \int_0^\infty \frac{N_A r}{RT} \left(\frac{du}{dr} \right) g(r) 4\pi r^2 dr$ 를 비교하면

$$B = 2\pi N_A \int_0^\infty \left(1 - \exp\left(-\frac{u}{kT} \right) \right) r^2 dr$$

- 예제 B.1 과 B.2

Example B.1 The hard-sphere equation of state

A significant application of the Dirac delta function is suggested by the pressure equation developed for hard-sphere fluids. The discussion in Unit II indicates that, at low density, the radial distribution function (rdf) is given by a simple Boltzmann weighting probability:

$$g(r) \sim \exp(-u/kT)$$

Note that for hard-sphere fluids, this function is discontinuous and behaves as the Heaviside step function at $r = \sigma$.

The pressure equation is:

$$\frac{P}{\rho RT} = 1 - \frac{N_A \rho}{6kT} \int_0^\infty r \frac{\partial u}{\partial r} g(r) 4\pi r^2 dr \quad \text{B.65}$$

If we were to substitute the hard-sphere potential and a discontinuous rdf like the low-density one into the pressure equation, we would have a combination of discontinuities that we could not resolve. Note what happens if we postulate a function $y(r)$ such that

$$y(r) = \exp(u/kT) \cdot g(r) \quad \text{B.66}$$

Clearly, $y(r)$ would be continuous at low density and approaches a value of one. Furthermore, it turns out that $y(r)$ can be rigorously proven to be continuous for all densities and all potentials.¹ Apply these insights to develop the equation of state for a hard-sphere fluid in terms of its rdf value at $r = \sigma$.

Solution: Substituting $g(r) = y(r)\exp(-u/kT)$ and recognizing

$$\frac{\partial \exp\left(-\frac{u}{kT}\right)}{\partial r} = -\frac{1}{kT} \exp\left(-\frac{u}{kT}\right) \frac{\partial u}{\partial r}, \text{ then} \quad \text{B.67}$$

$$Z = \frac{P}{\rho RT} = 1 - \frac{N_A \rho}{6kT} \int_0^\infty \frac{\partial u}{\partial r} y(r) \exp\left(-\frac{u}{kT}\right) 4\pi r^3 dr = 1 + \frac{N_A \rho}{6} \int_0^\infty \frac{\partial \exp\left(-\frac{u}{kT}\right)}{\partial r} y(r) 4\pi r^3 dr \quad \text{B.68}$$

Example B.1 The hard-sphere equation of state (Continued)

If you plot the function $\exp(-u/kT)$ versus r for the hard-sphere potential, you will see that it is a Heaviside step function. This means that its derivative is a Dirac delta. So the pressure equation becomes,

$$Z = \frac{P^{HS}}{\rho RT} = 1 + \frac{N_A \rho}{6} \int_0^\infty \delta(r - \sigma) y^{HS}(r) 4\pi r^3 dr \quad \text{B.69}$$

Applying Eqn. B.60,

$$Z = \frac{P^{HS}}{\rho RT} = 1 + \frac{4\pi\sigma^3 N_A \rho}{6} y^{HS}(\sigma) \quad \text{B.70}$$

Although it may seem that we don't know $y(\sigma)$, recall that it is a continuous function. Therefore the value of $y(\sigma)$ will be approximated by $y(\sigma^+)$. Further, recognizing that $u^{HS}(\sigma^+) = 0$, therefore $\exp(u^{HS}(\sigma^+)/kT) = 1$ in Eqn. B.66, and therefore $y^{HS}(\sigma^+) = g^{HS}(\sigma^+)$.

$$Z = \frac{P^{HS}}{\rho RT} = 1 + \frac{4\pi\sigma^3 N_A \rho}{6} g^{HS}(\sigma^+) \quad \text{B.71}$$

Defining $\eta_P = \frac{1}{6} \pi \sigma^3 N_A \rho$

$$\boxed{Z = \frac{P^{HS}}{\rho RT} = 1 + 4\eta_P g^{HS}(\sigma^+)} \quad \text{B.72}$$

The relationship between Z^{HS} and $g^{HS}(\sigma^+)$ is used often. It provides the functional form for building Z^{rep} in the equation of state. It also provides a basis for converting our approximate equation of state for Z^{rep} back into a quantitative estimate of $g^{HS}(\sigma)$. Recognize that Eqn. B.72 is a virial equation for hard spheres, $Z = 1 + B\rho$. At low density, $g^{HS}(\sigma^+) = \exp(-u^{HS}(\sigma^+)/kT) = 1$, resulting in Boltzmann's value for the second virial coefficient for hard spheres.

예제 7.12 자신의 상태방정식 유도하기

부록 B는 거시적 상태방정식을 $\lambda = 1.5$ 에 대한 사각우물 퍼텐셜 면에서 미시적 성질에 관계시키기 위해 다음의 식이 어떻게 유도될 수 있는지를 보여 준다.

$$Z = 1 + \frac{4\pi N_A \rho \sigma^3}{6} \{g(\sigma^+) - 1.5^3 [1 - \exp(-\epsilon/kT)g(1.5\sigma^-)]\} \quad < \text{식7.60} >$$

다음 형태의 방사방향 분포함수를 가진 상태방정식을 개발하기 위해 위의 결과를 적용한다.

$$g(x) = \frac{\exp(-u/kT)}{(1 - 2b\rho/x^6)(1 + 2Sb\rho/x^6)} \quad < \text{식7.61} >$$

여기에서 $x = r/\sigma$, $b = \pi N_A \sigma^3 / 6$ 그리고 S 는 '학생'매개변수이다. S 의 값에 따라 다른 상태방정식이 된다. $\epsilon/kT = 0.5$, $b\rho = 0.4$ 에서 상태방정식을 평가하라.

$$g(\sigma^+) = \frac{\exp(\epsilon/kT)}{(1 - 2b\rho)\{1 + 2Sb\rho\}} \quad \text{식7.62}$$

$$g(1.5\sigma^-) = \frac{\exp(\epsilon/kT)}{(1 - 0.176Sb\rho)\{1 + 0.176Sb\rho\}} \quad \text{식7.63}$$

$$Z = 1 + \frac{4b\rho}{1 - 2b\rho} \frac{\exp(\epsilon/kT)}{1 + 2Sb\rho} - \frac{13.5b\rho[\exp(\epsilon/kT) - 1]}{(1 - 0.176b\rho)(1 + 0.176Sb\rho)} \quad \text{식7.64}$$

풀이

$S=3$ 을 가정하면,

$$Z(0.5, 0.4) = 1 + 4 \cdot 0.4 \cdot 1.649 / (0.2 \cdot 2.4) - 13.5 \cdot 0.4 \cdot 0.648 / (0.789 \cdot 1.211) = 2.83$$