제 8장 편차함수

학습목표

1. 주어진 상태방정식에 대해 8.5 또는 8.6절에서의 적분 사용의 선택
2. 단순한 상태방정식에 대한 8.5 또는 8.6에서의 적분의 평가
3. 상태 성질의 수치 변화를 결정하기 위한 이상기체의 계산과 편차함수의 결합 및 표준상태의 이용
4. 도표나 표를 이용하지 않고 Preo.xlsx 또는 PreoProps.m과 같은 프로그램을 이용해서 공정 열역학 문제를 풀기. 이 기술은 출력물을 읽고/해석하고, 정확한 근을 선택하는 것을 포함하는 다른 주제에 의해 커버되는 여러 개념의 적분을 요구한다.

8.1 편차함수의 경로

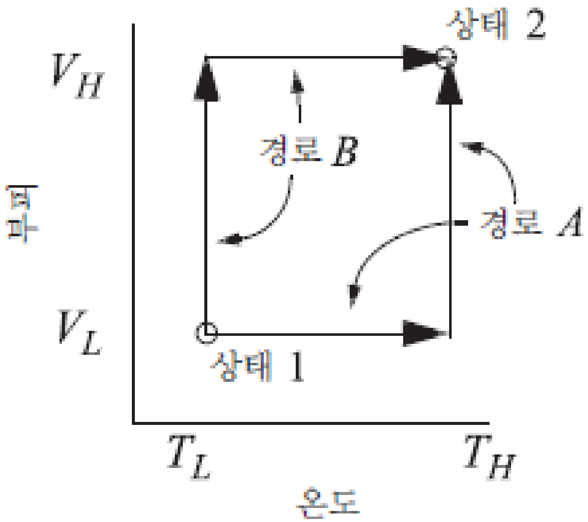
초기상태 (V_L, T_L) 로부터 최종상태(V_H, T_H) 로 변화하는 공정에서의 내부에너지 U 의 변화

경로 A:

$$\Delta U = \int C_V\Big|_{V_L} dT + \int \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \right]\Bigg|_{T_H} dV$$

혹은 경로 B:

$$\Delta U = \int C_V\Big|_{V_H} dT + \int \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \right]\Bigg|_{T_L} dV$$



일반적으로 C_V 가 부피의 함수이므로 상태방정식으로부터 구해야 함

그대신 다음과 같이 정리하면 일반적인 상태방정식을 적용할 수 있음

$$\Delta U = U_2 - U_1 = (U_2 - U_2^{ig}) + (U_2^{ig} - U_1^{ig}) - (U_1 - U_1^{ig})$$

일반적으로

$$\Delta M = M_2 - M_1 = (M_2 - M_2^{ig}) + (M_2^{ig} - M_1^{ig}) - (M_1 - M_1^{ig})$$

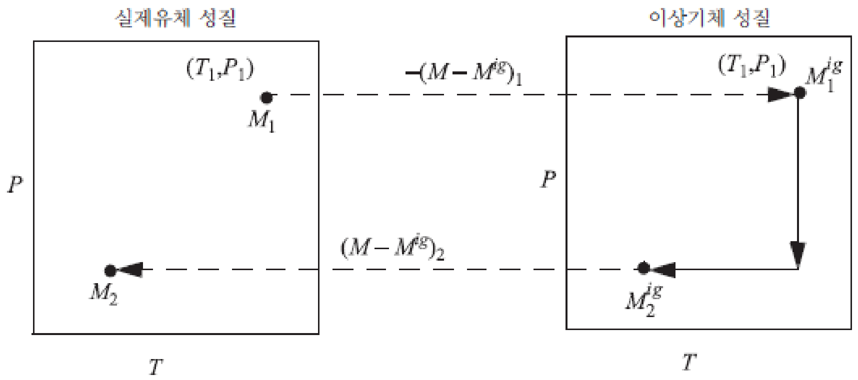


그림 8.2 • 일반적 성질 M이 U, H, S, G 또는 A라 할 때, 편차함수를 이용하여 상태 변화에 따른 성질 M의 변화값을 계산하는 예

이상기체 상태에서는

$$C_P^{ig} = C_V^{ig} + R$$

$$dU^{ig} = C_V^{ig} dT \qquad dH^{ig} = C_P^{ig} dT \qquad dS^{ig} = (C_P^{ig} / T)dT - (R / P)dP$$

8.2 내부에너지 편차함수

편차함수: $U - U^{ig}$ 와 $(\mathrm{U} - U^{ig})_{T,V}$

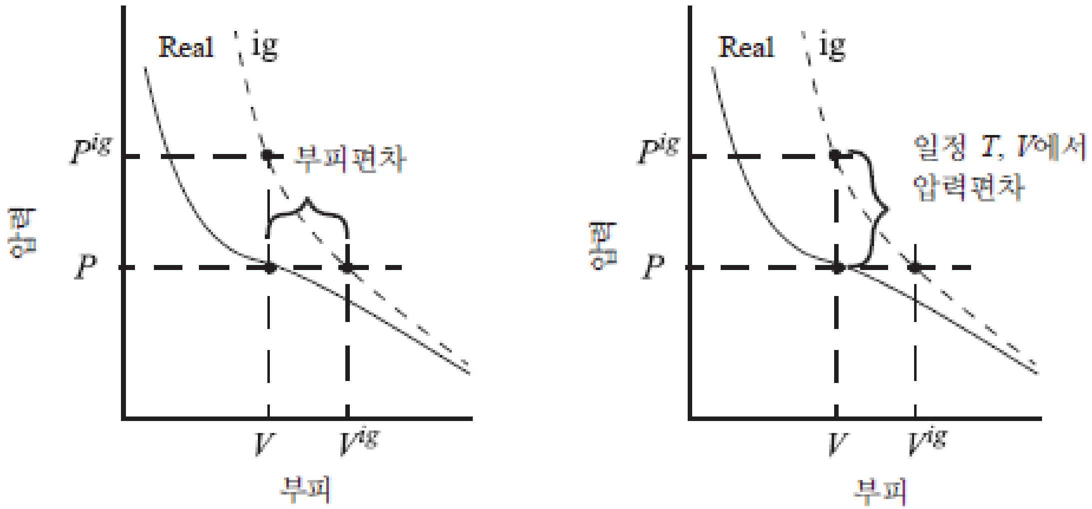


그림 8.3 • 동일온도에서의 실제유체와 이상기체의 등온선 비교로 편차함수 및 일정한 T, V에서의 편차함수를 보여 준다.

$(U - U^{ig})_{TV}$ 의 산출

- 등온선을 따라 $$U(T,V) - U(T,\infty) = \int_{\infty}^{V} dU = \int_{\infty}^{V} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

- 이상기체에 대해서는
$$U^{ig}(T,V) - U^{ig}(T,\infty) = \int_{\infty}^{V} dU = \int_{\infty}^{V} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T^{ig} dV$$

- $V \to \infty$ 일 때 실체기체는 이상기체가 되므로 $\left(U - U^{ig}\right)_{T,V=\infty} = 0$

$$(U - U^{ig})_{T,V} - \cancel{(U - U^{ig})_{T,V=\infty}} = \int_{\infty}^{V} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T^{ig}\right] dV$$

- $$U - U^{ig} = (U - U^{ig})_{TP} = (U - U^{ig})_{TV} - (U_{TP}^{ig} - U_{TV}^{ig}) = (U - U^{ig})_{TV} - \int_{V}^{V^{ig}} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T^{ig} dV$$

- $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$ 그리고 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T^{ig} = 0$ 이므로,

$$U - U^{ig} = \int_{\infty}^{V} \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right] dV$$

3차 상태방정식에 대하여 $dV = -d\rho/\rho^2$ 이고 $V \to \infty$ 에서 $\rho \to \infty$ 이 되므로

$$\frac{U - U^{ig}}{RT} = \int_0^\rho \left[\frac{P}{\rho RT} - \frac{1}{\rho R}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\rho \right] \frac{d\rho}{\rho} = -\int_0^\rho T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_\rho \frac{d\rho}{\rho}$$

- 여기서는 다음의 연쇄법칙을 적용하였다.

$$T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_T = T\left(\frac{\partial (P/\rho RT)}{\partial T}\right)_V = \frac{T}{\rho RT}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_T - \frac{PT}{R\rho T^2}\left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{\rho R}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - Z$$

- van der Waals 식의 경우에는 $-T(dZ/dT)\rho = -a\rho/RT$ 이므로(예제8.1)

$$\frac{U - U^{ig}}{RT} = -\int_0^\rho T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_\rho \frac{d\rho}{\rho} = -\int_0^\rho \frac{a\rho}{RT}\frac{d\rho}{\rho} = -\frac{a}{RT}\int_0^\rho d\rho = \left.\frac{a\rho}{RT}\right|_0^\rho = \frac{a\rho}{RT}$$

편차함수의 계산을 위한 체계적인 접근 방법

1. 일정한 온도 T 에서의 부피에 대한 성질의 도함수를 써라. 6장에서 사용한 방법을 이용하여 측정 가능한 성질의 도함수로 전환하라.
2. 실제유체와 이상기체의 도함수의 차이를 써라.
3. 무한대 부피(이때 실제유체와 이상기체가 같아진다)로 부터 계의 부피 V까지 dV에 대해 적분한다.
4. V 에서 V^{ig} 로 이상기체에 대하여 필요한 적분 보정항을 가해 준다(이것은 엔트로피에 대해서 더욱 명확하다).
5. 도함수를 Z의 도함수로 변환시켜라. 상태방정식을 사용하여 도함수를 구하고 적분한다.
6. 좀 더 간결하게 하기 위해 밀도와 압축인자의 항으로 재정리한다.

8.3 엔트로피 편차함수

- 편차함수를 엔트로피에 대하여 쓰면

$$S - S^{ig} = \left(S - S^{ig}\right)_{TV} - \int_{V}^{V^{ig}} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T}^{ig} dV$$

- 일정한 {T, V}에서 편차에 대한 적분을 대입하면

$$S - S^{ig} = \int_{\infty}^{V}\left[\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T} - \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T}^{ig}\right]dV - \int_{V}^{V^{ig}}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T}^{ig}dV = \int_{\infty}^{V}\left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{T} - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{T}^{ig}\right]dV - \int_{V}^{V^{ig}}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V}^{ig}dV$$

- 이상기체에서는 $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{T}^{ig} = \frac{R}{V}$ 이므로

$$S - S^{ig} = \int_{\infty}^{V}\left[\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{V} - \frac{R}{V}\right]dV - R\ln\frac{V}{V^{ig}}$$

- $V^{ig} = RT/P,\ V/V^{ig} = PV/RT = Z$ 를 이용하여

$$\frac{S - S^{ig}}{R} = \int_{\infty}^{V}\left[\frac{1}{R}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V} - \frac{1}{V}\right]dV + \ln Z = \int_{0}^{\rho}\left[-T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{\rho} - (Z-1)\right]\frac{d\rho}{\rho} + \ln Z$$

- 여기서는 다음 식을 사용하여 ρ의 편미분 항을 정리함

$$T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{V} = T\left(\frac{\partial (P/\rho RT)}{\partial T}\right)_{V} = \frac{T}{\rho RT}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V} - \frac{PT}{R\rho T^{2}}\left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_{V} = \frac{1}{\rho R}\left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_{V} - Z$$

- 다른 편차함수들

$$H = U + PV \Rightarrow \frac{H - H^{ig}}{RT} = \frac{U - U^{ig}}{RT} + \frac{PV - RT}{RT} = \frac{U - U^{ig}}{RT} + Z - 1$$

$$A = U - TS \Rightarrow \frac{A - A^{ig}}{RT} = \frac{U - U^{ig}}{RT} - \frac{S - S^{ig}}{R}$$

$$\frac{G - G^{ig}}{RT} = \frac{H - H^{ig}}{RT} - \frac{S - S^{ig}}{RT}$$

- 밀도 의존식의 요약

$$\frac{(U - U^{ig})}{RT} = \int_0^\rho -T\left[\frac{\partial Z}{\partial T}\right]_\rho \frac{d\rho}{\rho}$$

$$\frac{(S - S^{ig})}{R} = \int_0^\rho \left[-T\left[\frac{\partial Z}{\partial T}\right] - (Z - 1)\right]\frac{d\rho}{\rho} + \ln Z$$

$$\frac{(H - H^{ig})}{RT} = \int_0^\rho -T\left[\frac{\partial Z}{\partial T}\right]_\rho \frac{d\rho}{\rho} + Z - 1$$

$$\frac{(A - A^{ig})}{RT} = \int_0^\rho \frac{(Z - 1)}{\rho} d\rho - \ln Z$$

$$\frac{(G - G^{ig})}{RT} = \int_0^\rho \frac{(Z - 1)}{\rho} d\rho + (Z - 1) - \ln Z$$

$$\frac{(A - A^{ig})_{TV}}{RT} = \int_0^\rho \frac{(Z - 1)}{\rho} d\rho$$

$$\frac{(S - S^{ig})_{TV}}{RT} = \int_0^\rho \left[-T\left[\frac{\partial Z}{\partial T}\right]_\rho - (Z - 1)\right]\frac{d\rho}{\rho}$$

8.6 압력 의존식

1. 일정한 T에서 압력에 관하여 성질에 대한 도함수를 써라. 6장에서 사용된 방법을 이용하여 측정 가능한 성질의 도함수로 변환시킨다.
2. 실제유체의 도함수와 이상기체의 도함수의 차이를 써라.
3. P=0(실체유체와 이상기체가 같아지는 점)에서부터 계의 압력P까지 dP에 대해 적분.
4. 도함수를 Z의 도함수로 변환시켜라. 상태방정식을 사용하여 도함수를 구하고 적분한다.
5. 좀 더 간결하게 하기 위해 밀도와 압축인자의 항으로 재정리한다.

- 편차함수

$$\left(\frac{H-H^{ig}}{RT}\right)=-\int_0^P T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P\frac{dP}{P}$$

$$\left(\frac{S-S^{ig}}{R}\right)=-\int_0^P \left[(Z-1)+T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P\right]\frac{dP}{P}$$

8.7 편차식의 완성

- 예제 8.2

  엔진 내 연료/공기 혼합물이 0.08MPa, 20°C에서 초기부피의 1/7로 압축될 경우 필요한 일과 최종 온도 압력을 구하라.

$$PV = RT + aP$$

- 시스템은 가역적 닫힌 계이므로 다음 관계식에서 등엔트로피 과정.

$$\frac{dS}{dt} = \cancel{\sum_{in} S^{in}\dot{m}^{in}} - \cancel{\sum_{out} S^{out}\dot{m}^{out}} + \cancel{\frac{\dot{Q}}{T_{sys}}} + \cancel{\dot{S}_{gen}} = 0$$

- 상태방정식은 $Z = \dfrac{1}{1-a\rho}$

방법 I. 일정한 T와 V의 항으로, $\left(\dfrac{\partial Z}{\partial T}\right)_\rho = 0,\ Z - 1 = \dfrac{1}{1-a\rho} - \dfrac{1-a\rho}{1-a\rho} = \dfrac{a\rho}{1-a\rho}$

$$\frac{(S-S^{ig})_{TV}}{R} = \int_0^\rho \left[-T\left[\frac{\partial Z}{\partial T}\right] - (Z-1)\right]\frac{d\rho}{\rho} = -a\int_0^\rho \frac{d\rho}{1-a\rho} = \ln(1-a\rho)$$

$$S_2 - S_1 = (S-S^{ig})_{TV,2} + (S_2^{ig} - S_1^{ig}) - (S-S^{ig})_{TV,1}$$
$$= R\cdot\left[\ln(1-187\cdot 2.28E-4) + \{(C_V/R)\ln(T_2/T_1) + \ln(V_2/V_1)\} - \ln(1-187\cdot 3.257E-5)\right]$$
$$\Delta S/R = 0 = -0.04357 + 32/8.314\cdot\ln(T_2/293.15) - \ln(7) + 0.00611 = 0 \Rightarrow T_2 = 490.8K$$

방법 II. T와 P의 항으로,

$$\frac{(S-S^{ig})}{R} = \int_0^{\rho}\left[-T\left[\frac{\partial Z}{\partial T}\right]-(Z-1)\right]\frac{d\rho}{\rho} + \ln Z$$

$$= -a\int_0^{\rho}\frac{d\rho}{1-a\rho} + \ln Z = \ln(1-a\rho) + \ln\left[\frac{1}{1-a\rho}\right] = 0$$

그러므로

$$S_2 - S_1 = (S-S^{ig})_2 + (S_2^{ig} - S_1^{ig}) - (S-S^{ig})_1 = (S_2^{ig} - S_1^{ig}) = C_p\, ln(T_2/T_1) - R\, ln(P_2/P_1)$$

압력대신 최종부피가 주어졌으므로

$$\Delta S = C_P \ln(T_2/T_1) - R\ln\left[\frac{RT_2}{V_2-a}/\frac{RT_1}{V_1-a}\right] = (C_P - R)\ln(T_2/T_1) - R\ln\left(\frac{V_1-a}{V_2-a}\right)$$

정리하면

$$\Delta S = C_V \ln(T_2/T_1) - R\ln(V_2/V_1) + R\ln\left(\frac{1-a\rho_2}{1-a\rho_1}\right)$$

$$= R\ln(1-a\rho_2) + C_V\ln(T_2/T_1) + R\ln(V_2 - V_1) - R\ln(1-a\rho_1)$$

이는 방법 I로 $T_2 = 490.8K$일 때 얻은 식과 같다.

결국 $$P_2 = \frac{RT_2}{V_2-a} = \frac{8.314(490.8)}{1/2.28X10^{-4} - 187} = 0.972\,MPa$$

$$W = \Delta U = (U-U^{ig})_2 + C_V\Delta T - (U-U^{ig})_1 = 0 + C_V\Delta T - 0 = 6325\ \ J/mole$$

- 예제 8.3: 비리얼 상태방정식을 이용한 메탄의 압축

메탄가스가 연속 조름공정에서 40°C, 20bar로 들어와서 1bar로 나간다. 조름장치를 빠져나가는 가스의 온도는 얼마인가? 이상기체 상태에서의 1몰당 메탄의 열용량은 다음과 같이 주어진다.

$$C_p = 19.25 + 0.0523T + 1.197E-5T^2 - 1.132E-8T^3,\ T[\equiv]K,\ C_P[\equiv]J/mol-K$$

메탄에 대해서 비리얼 상태방정식이 이 조건하에서 적용된다고 가정한다.

$$Z = 1 + BP/RT = 1 + (B^0 + \omega B^1)P_r/T_r$$

여기서, $B^0 = 0.083 - 0.422/T_r^{1.6} \quad and \quad B^1 = 0.139 - 0.172/T_r^{4.2}$

풀이

조름공정은 등엔탈피 공정이므로

$$\Delta H = 0 = H_2 - H_1 = \left(H_2 - H_2^{ig}\right) + \left(H_2^{ig} - H_1^{ig}\right) - \left(H_1 - H_1^{ig}\right)$$

일정 농도와 압력에서의 엔탈피 편차식은

$$\left(\frac{H - H^{ig}}{RT}\right) = -\int_0^P T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P \frac{dP}{P}$$

B는 온도만의 함수이므로 고 미분에 의해,

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P = 1 + \frac{P}{R}\left[\frac{\partial(B\cdot(1/T))}{\partial T}\right]_P = \frac{P}{R}\left[\left(\frac{1}{T}\right)\frac{dB}{dT} - \left(\frac{B}{T^2}\right)\right]$$

$$\left(\frac{H-H^{ig}}{RT}\right)=\int_0^P \frac{1}{R}\left[\left(\frac{B}{T}\right)-\frac{dB}{dT}\right]dP$$

<식8.32>

$$\left(\frac{H-H^{ig}}{RT}\right)=\frac{P}{R}\left(\frac{B}{T}-\frac{dB}{dT}\right)$$

$$\left(\frac{S-S^{ig}}{R}\right)=-\frac{P}{R}\frac{dB}{dT}$$

식 7.8과 7.9를 미분함으로써 다음을 쉽게 얻을 수 있다.

$$\frac{dB^0}{dT_r}=\frac{0.6752}{T_r^{2.6}} \qquad \frac{dB^1}{dT_r}=\frac{0.7224}{T_r^{2.6}}$$

$B^0, B^1, \frac{dB^0}{T_r}$ 그리고 $dB^1 dT_r$의 관계를 순수유체의 편차함수에 대한 식 8.32에 대입하면 다음 식을

$$\left(\frac{H-H^{ig}}{RT}\right)=-P_r\left[\frac{1.0972}{T_r^{2.6}}-\frac{0.083}{T_r}+\omega\left(\frac{0.8944}{T_r^{5.2}}-\frac{0.139}{T_r}\right)\right]$$

<식8.33>

$$\left(\frac{S-S^{ig}}{R}\right)=-P_r\left[\frac{0.675}{T_r^{2.6}}-\omega\frac{0.722}{T_r^{5.2}}\right]$$

<식8.34>

초기상태 1에서

$$\left(\frac{H-H^{ig}}{RT}\right)=-0.110 \qquad \left(H-H^{ig}\right)_1=-287\ J/mole$$

온도강하를 매우 작다고 가정하면 열용량이 그 온도범위 안에서 일정하다고 할 수 있으므로, $C_p \approx 36J/mole \cdot K$ 로 두면

조름공정에 대해 $\Delta H = 0 \Rightarrow \left(H - H^{ig}\right)_2 + 36(T_2 - 40) + 287 = 0$

$P = 1bar,\ T_2 = 35°C$ 상태 2에서는 시행착오법에 의해 $\Rightarrow \left(H - H^{ig}\right)_2 + 36(T_2 - 40) + 287 = 94$

$$T_2 = 30°C \Rightarrow -13 + 36(30 - 40) + 287 = -87$$

내삽에 의해 $T_2 = 35 + (35 - 30)/(94 + 87)(-94) = 32.4°C$

예제 8.5 Peng-Robinson식의 엔탈피 편차

Peng-Robinson식의 엔탈피 편차함수에 대한 일반적인 식을 구하라.

풀이

Peng-Robinson식은 $Z(T,\rho)$의 형태이므로

$$Z = \frac{1}{(1-b\rho)} - \frac{(a\rho)/(RT)}{(1+2b\rho+(-b^2\rho^2))}$$

$$-T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_\rho = \frac{(\rho T)/R}{(1+2b\rho-b^2\rho^2)}\left[\frac{-a}{T^2}+\frac{1}{T}\left[\frac{da}{dT}\right]\right]$$

식 7.18에 주어진 da/dT를 대입하여,

$$-T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_\rho = \frac{b\rho}{(1+2b\rho-b^2\rho^2)}\left[\frac{-a}{T^2}-\frac{a_C\kappa\sqrt{\alpha T_r}}{bRT}\right]$$

위 식에서 대괄호 안을 $F(T_r)$로 간단히 표시하면

$$-T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_\rho \equiv \frac{b\rho}{(1+2b\rho-b^2\rho^2)}F(T_r)$$

또한 $B \equiv bP/RT \Rightarrow b\rho = B/Z$ 그리고 $A = aP/R^2T^2 \Rightarrow a/bRT = A/B$ 이다.

$$\int_0^{b\rho}\left(-T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_\rho\right)\frac{d(b\rho)}{b\rho} = \int_0^{b\rho}\frac{b\rho}{(1+2b\rho-b^2\rho^2)}F(T_r)\frac{d(b\rho)}{\rho} =$$

$$\frac{F(T_r)}{\sqrt{8}}\left[\ln\left(\frac{1-\sqrt{2}}{1+\sqrt{2}}\right)\left(\frac{b\rho(1+\sqrt{2})+1}{b\rho(1-\sqrt{2})+1}\right)\right]_0^{b\rho} = \frac{F(T_r)}{\sqrt{8}}\ln\left[\frac{1+(1+\sqrt{2})b\rho}{1+(1-\sqrt{2})b\rho}\right]$$

$$\frac{B}{Z} = \frac{\dfrac{bP}{RT}}{\dfrac{P}{\rho RT}} = b\rho \Rightarrow \int_0^{b\rho} -T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_\rho \frac{d(b\rho)}{b\rho} = \frac{F(T_r)}{\sqrt{8}}\ln\left[\frac{Z+(1+\sqrt{2})B}{Z+(1-\sqrt{2})B}\right]$$

$$\frac{(H-H^{ig})}{RT} = Z-1+\frac{1}{\sqrt{8}}\ln\left[\frac{Z+(1+\sqrt{2})B}{Z+(1-\sqrt{2})B}\right]\left[\frac{-a}{bRT}-\frac{a_c\kappa\sqrt{\alpha T_r}}{bRT}\right]$$

$$\frac{(H-H^{ig})}{RT} = Z-1-\ln\left[\frac{Z+(1+\sqrt{2})B}{Z+(1-\sqrt{2})B}\right]\frac{A}{B\sqrt{8}}\left(1+\frac{\kappa\sqrt{T_r}}{\sqrt{\alpha}}\right) \qquad \text{< 식 8.35 >}$$

예제 8.6 Peng-Robinson식의 Gibbs 에너지 편차

Peng-Robinson식의 Gibbs 에너지 편차함수에 대한 일반적인 식을 구하라.

$$Z = \frac{1}{(1-b\rho)} - \frac{a\rho / RT}{(1+2b\rho - b^2\rho^2)}$$

풀이

답은 식 8.26을 수행하므로 얻는다. 피적분 함수는

$$Z - 1 = \frac{1}{1-b\rho} - \frac{1-b\rho}{1-b\rho} - \frac{(a\rho)/RT}{(1+2b\rho-b^2\rho^2)} = \frac{b\rho}{1-b\rho} + \frac{a\rho/RT}{(1+2b\rho-b^2\rho^2)}$$

적분 변수의 변화에 대해 재차 주의하며 적분을 수행하면(예제 8.5의 적분과 유사)

$$\int_0^{b\rho}(Z-1)\frac{d(b\rho)}{b\rho} = \int_0^{b\rho}\frac{d(b\rho)}{(1-b\rho)} + \frac{a}{bRT}\int_0^{b\rho}\frac{d(b\rho)}{(1+2b\rho-b^2\rho^2)}$$

$$\frac{(A-A^{ig})T,V}{RT} = -\ln(1-b\rho) - \frac{a}{bRT\sqrt{8}}\ln\left[\frac{1+(1+\sqrt{2})b\rho}{1+(1-\sqrt{2})b\rho}\right]$$

결과를 무차원으로 표시하면

$$\frac{(G-G^{ig})}{RT} = Z - 1 - \ln(Z-B) - \frac{A}{B\sqrt{8}}\ln\left[\frac{Z+(1+\sqrt{2})B}{Z+(1-\sqrt{2})B}\right] \quad <식8.36>$$

예제 8.7 Peng-Robinson식의 U와 S 편차

Peng-Robinson식의 대한 내부에너지와 엔트로피의 편차함수를 유도하라.
힌트 : 식 8.22와 8.23과 함께 시작하거나, 혹은 식 8.20과 8.21에서 제시된 많은 적분 없이 예제 8.5와 8.6의 결과를 이용할 수 있다.

풀이

식 8.20에 의해 U편차는 식 8.35에서 ’Z-1’항을 생략함으로써 얻을 수 있다. 이 식을 써 보면,

$$\frac{U-U^{ig}}{RT} = -\frac{A}{B\sqrt{8}}\frac{\kappa\sqrt{T_r}}{\sqrt{\alpha}}\ln\left[\frac{Z+(1+\sqrt{2})B}{Z+(1-\sqrt{2})B}\right] \quad <\text{식 } 8.37>$$

식 8.21에 의해, 엔트로피 편차는 식 8.35와 8.36에서의 엔탈피 편차와 Gibbs 에너지 편차의 차이에 의해 얻을 수 있다. 그러므로 곧바로 다음 식으로 쓸 수 있다.

$$\frac{S-S^{ig}}{R} = -\ln(Z-B) - \frac{A}{B\sqrt{8}}\frac{\kappa\sqrt{T_r}}{\sqrt{\alpha}}\ln\left[\frac{Z+(1+\sqrt{2})B}{Z+(1-\sqrt{2})B}\right] \quad <\text{식}8.38>$$

8.8 기준상태

- 기준상태를 정하기 위한 사항들

  차트나 표로 작성하거나 비교할 때 절대값이 필요.

  압력, 온도 그 외에도 기준상태에서의 응집상태, 즉 다음 중 하나를 정해야 한다.

  1. 이상기체
  2. 실제기체
  3. 액체
  4. 고체

- 이상기체 기준상태

$$H = (H - H^{ig})_{T,P} + \int_{T_R}^{T} C_P dT + H_R^{ig}$$

$$S = (S - S^{ig})_{T,P} + \int_{T_R}^{T} \frac{C_P}{T} dT - R\ln\frac{P}{P_R} + S_R^{ig}$$

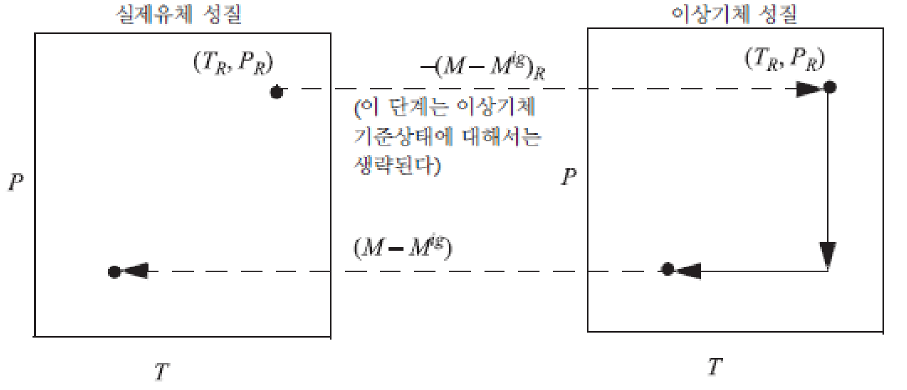


그림 8.4 • 편차함수를 이용하여 일반적 성질 M(M은 U, H, S, G 혹은 A)의 상태 변화를 계산하는 예. 이 계산은 초기상태를 기준상태로 정한 그림 8.2에 사용된 원리의 확장이다.

- 실제유체 기준상태

$$H = (H - H^{ig})_{T,P} + \int_{T_R}^{T} C_P dT - (H - H^{ig})_R + H_R$$

$$S = (S - S^{ig})_{T,P} + \int_{T_R}^{T} \frac{C_P}{T} dT - R \ln \frac{P}{P_R} - (S - S^{ig})_R + S_R$$

- 상태함수의 성질 변화
  - 기준상태, 혹은 기준상태를 이용하는 방법과 무관

$$\Delta H = (H - H^{ig})_{T_2,P_2} + \int_{T_1}^{T_2} C_P dT - (H - H^{ig})_{T_1,P_1}$$

$$\Delta S = (S - S^{ig})_{T_2,P_2} + \int_{T_R}^{T} \frac{C_P}{T} dT - R \ln \frac{P_2}{P_1} - (S - S^{ig})_{T_1,P_1}$$

- 예제 8.4, 8.5, 8.6

8.9 엔탈피 편차에 대한 일반화된 도표

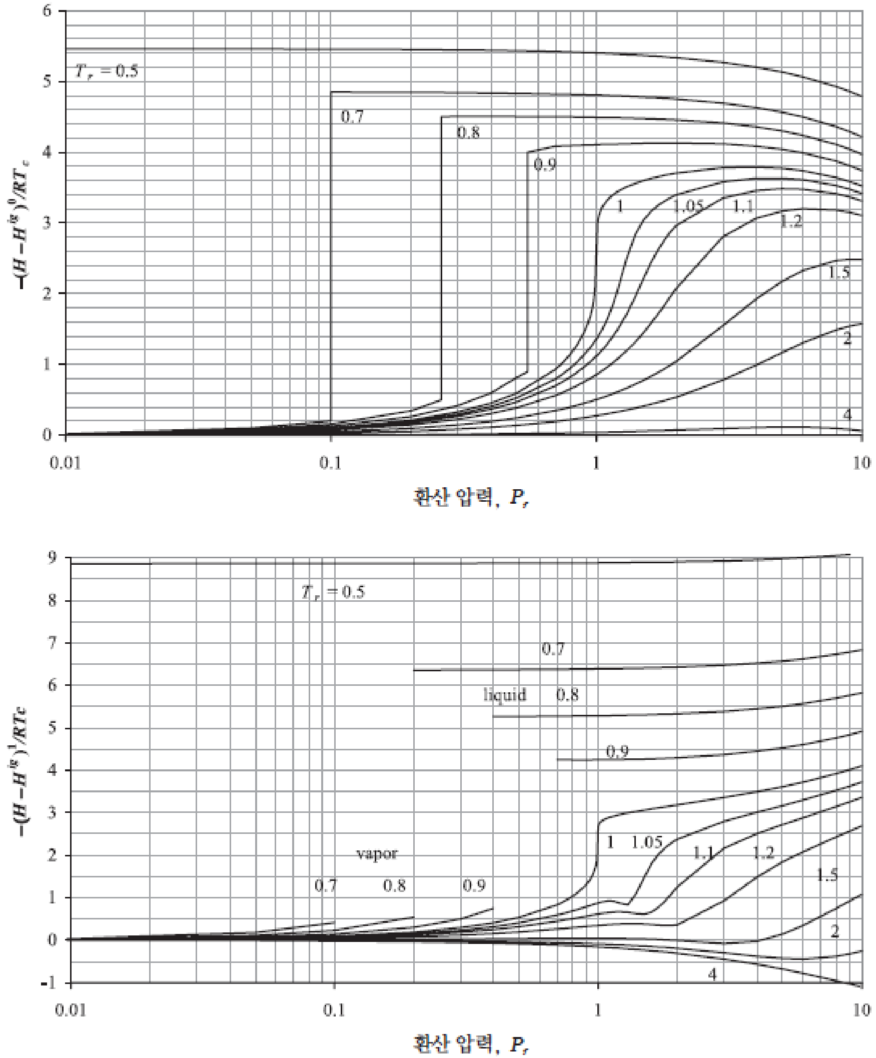


그림 8.7 • Lee-Kesler 상태방정식을 이용하여 $(H-H^{ig})/RT_c$를 계산하는 일반화된 도표. $(H-H^{ig})^0/RT_c$은 $\omega=0.0$일 때이고, $(H-H^{ig})^1/RT_c$는 $\omega=1.0$인 가상적인 유체에 대한 보정항이다. 엔탈피 편차 함수를 얻기 위해 환산온도로 나누었다.