

# 제 9장 순수유체의 상평형

## 학습목표

1. Clapeyron과 Clausius-Clapeyron식을 이용하여 제한된 데이터로부터 열역학 성질 계산.
2. 간단한 증기압식의 기원과 그 한계를 설명.
3. Antoine식을 이용하여 포화온도와 포화 압력을 계산.
4. Gibbs 에너지의 편차와 퓨가시티 사이의 관계를 설명.
5. 주어진 온도와 압력에서 이상기체 모델, 비리얼 상태방정식, 또는 3차 상태방정식을 이용하여 퓨가시티값의 예측(적절한 단위로).
6. 주어진 3차 상태방정식과 매개변수값  $Z$ ,  $A$ ,  $B$ 로 증기와 액체의 퓨가시티 계수 계산 및 여러 개의 근 중 가장 안정된 근의 결정.
7. 증기압이 주어진 경우에 액체 또는 고체의 퓨가시티 예측.
8. 포화상태에서의 상태방정식의 결과 해석과, 두 상의 혼합물에서 엔탈피, 내부에너지, 엔트로피와 같은 성질에 지렛대 법칙(lever rule)의 적용.
9. 도표나 표보다는 열역학 성질에 대한 3차 상태방정식을 이용하여 조름(throttling), 압축기, 터빈 팽창기 문제를 해결.

## 9.1 상평형의 판별기준

- 피스톤에 갇힌 프로판의 등온 압축 예제

$$\underline{V} = n^L V^{satL} + n^V V^{satV} = n V^{satL} + qn(V^{satV} - V^{satL})$$

이고  $V^{satV}$  와  $V^{satL}$  이 고정되어있고  $V^{satV} > V^{satL}$  이므로  $\underline{V}$  가 감소하면  $q$  도 감소

- 2 상계의 평형조건

- 일정한 온도와 압력에서  $G \equiv U + PV - TS$   $dG = -SdT + VdP$  로 부터

$$dG^L = dG^V$$

-  $G = n^L G^L + n^V G^V$ , 곱의 미분법에 의하여  $\Rightarrow d\underline{G} = n^L dG^L + n^V dG^V + dn^L G^L + dn^V G^V$  < 식 9.2 >

그러나 물질 수지식에 의해서  $dn^L = -dn^V$  이며 이것을 사용하면 식9.2는  $0 = G^L + G^V$  또는

$$G^L = G^V \quad \text{순수유체 상평형} \quad \text{<식 9.3>}$$

## 9.2 Clausius-Clapeyron 식

- 증기압 곡선의 기울기  $dP^{sat} / dT$  를 산출

- 기-액 평형에 대하여  $dG^L = dG^V$

- $dG = V^V dP^{sat} - S^V dT = V^L dP^{sat} - S^L dT$  로부터  $\Rightarrow (V^V - V^L)dP^{sat} = (S^V - S^L)dT$

- Gibbs 에너지 정의식으로부터  $G^V = H^V - TS^V = H^L - TS^L = G^L$ 이므로

$$S^V - S^L = \Delta S^{vap} = \frac{(H^V - H^L)}{T} = \frac{\Delta H^{vap}}{T}$$

- 따라서  $\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{\Delta H^{vap}}{T(V^V - V^L)}$

- 기액평형에 대하여  $\frac{T^2}{P^{sat}} \frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{\Delta H^{vap}}{R(Z^V - Z^L)}$

$$\frac{dP^{sat}}{P^{sat}} = d \ln P^{sat} \quad \text{그리고} \quad d\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{dT}{T^2} \quad \text{의 관계를 이용하면} \quad d \ln P^{sat} = \frac{-\Delta H^{vap}}{R(Z^V - Z^L)} d\left(\frac{1}{T}\right)$$

임계점으로부터 멀리 벗어난 경우에는  $Z^V - Z^L \approx Z^V$  이므로

$$\boxed{d \ln P^{sat} = \frac{-\Delta H^{vap}}{R} d\left(\frac{1}{T}\right)}$$

Clausius-Clapeyron 식

## 9.3 포화상태 성질의 지름길 계산

- 임계점 부근으로 접근하면  $\Delta Z^{vap} \rightarrow 0$  이고  $\Delta H^{vap} \rightarrow 0$  이므로  $\Delta H^{vap} / \Delta Z^{vap}$  는 유한한 상수로 가정할 수 있다.
- $\Delta H^{vap} / \Delta Z^{vap}$  를 상수로 가정하고 Clausius - Clapeyron식을 적분하면

$$\ln\left(\frac{P^{sat}}{P_R}\right) = -\frac{\Delta H^{vap}}{R\Delta Z^{vap}}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_R}\right)$$

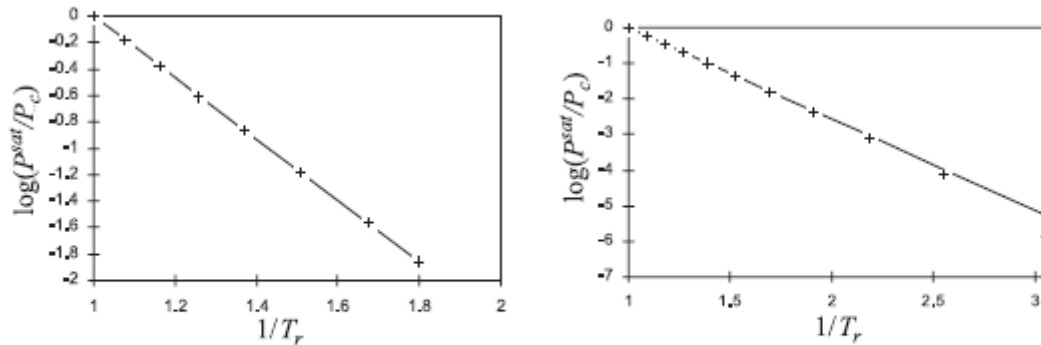


그림 9.1 • 고압에서의 증기압을 계산하기 위한 Clausius-Clapeyron식의 평가를 위한 도표. 아르곤 (좌), 에탄 (우)

$P_R = P_C, T_R = T_C$  라 놓으면

$$\ln(P_r^{sat}) \approx \frac{-\Delta H^{vap}}{R\Delta Z^{vap}T_c} \left( \frac{T_c}{T} - \frac{T_c}{T_c} \right) = \frac{-\Delta H^{vap}}{R\Delta Z^{vap}T_c} \left( 1 - \frac{1}{T_r} \right)$$

지름길 예측(빠른 계산)에는 상용대수의 사용이 일반적이는데, 이는 10배의 크기를 가시화하기 편리하기 때문이다.

$$\log_{10} P_r^{sat} = \frac{1}{2.303} \frac{\Delta H}{R\Delta Z T_c} \left( 1 - \frac{1}{T_r} \right) \equiv A \left( 1 - \frac{1}{T_r} \right)$$

이 식을 식 7.2로 정의되는 이심인자에 연결하면

$$\log_{10} P_r^{sat} \Big|_{T_r=0.7} = -(\omega + 1) = A \left( 1 - \frac{1}{0.7} \right) = -\frac{3}{7} A \Rightarrow A = \frac{7}{3} (1 + \omega)$$

가 되고 결과적으로 다음과 같은 지름길 증기압 계산식을 얻게 된다.

$$\log_{10} P_r^{sat} = \frac{7}{3} (1 + \omega) \left( 1 - \frac{1}{T_r} \right) \quad \text{<식 9.11>}$$

- Antoine 식

$$\log_{10} P^{sat} = A - B / (T + C)$$

## 9.4 압력에 따른 Gibbs 에너지 변화

- 일정한 온도에서  $dG = VdP$  ( $T$  일정)  $\implies G_2 - G_1 = \int_{P_1}^{P_2} VdP$  ( $T$  일정)
  - 부피는  $V = ZRT/P$  로 주어지므로  $dG = RTZ \frac{dP}{P}$
  - 이상기체의 경우에는  $Z = 1$  이므로

$$dG^{ig} = RT \frac{dP}{P} = RT d \ln P$$

$$\Delta G^{ig} = \int_{P_1}^{P_2} \frac{RT}{P} dP = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

- $P \rightarrow 0$  으로 가면  $dG$ 와  $dG^{ig}$  는 무한대가 되지만  $dG - dG^{ig} = 0$  이 된다.

$$dG - dG^{ig} = d(G - G^{ig})$$

$$d(G - G^{ig}) / RT = (Z - 1) / PdP$$

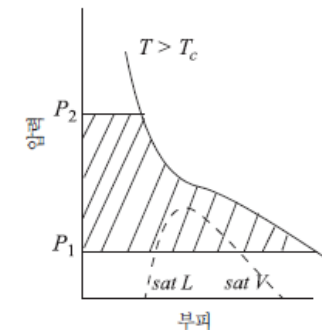
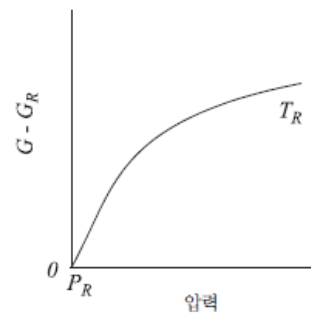


그림 9.2 • 온도  $T_R$ 에서 실제기체의 경우  $G$ 의 압력에 대한 의존성과,  $P_1$ 에서  $P_2$ 로 변할 시  $P$ - $V$ 도표에서의 등온 변화를 나타내는 개략도.

## 9.5 퓨가시티와 퓨가시티 계수

- 퓨가시티의 정의 (G.N. Lewis)

$$dG = VdP \equiv RTd \ln f$$

- 이상기체와의 편차함수로부터

$$d(G - G^{ig}) / RT = d \ln(f / P)$$

- 적분하면

좌변:  $\frac{1}{RT} \int_0^P d(G - G^{ig}) = \frac{1}{RT} [(G - G^{ig})|_P - (G - G^{ig})|_{P=0}] = \frac{(G - G^{ig})}{RT}$

우변:  $\ln\left(\frac{f}{P}\right)\Big|_P - \ln\left(\frac{f}{P}\right)\Big|_{P=0}$

저압의 극한  $\lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{f}{P}\right) = 1$

- 퓨가시티 계수의 정의

$$\frac{(G - G^{ig})}{RT} = \ln\left(\frac{f}{P}\right) = \ln \phi$$

우변과 좌변, 그리고 퓨가시티 계수를 이용하여 정리하면

$$\frac{(G - G^{ig})}{RT} = \ln\left(\frac{f}{P}\right) = \ln \phi = \frac{1}{RT} \int_0^P (V - V^{ig}) dP = \int_0^P \frac{(Z-1)}{P} dP$$

- 상태방정식이  $z = f(T, v)$  의 형태로 주어지면 (8장 참조)

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

- 퓨가시티는 퓨가시티 계수로부터  $f = \phi P$  를 이용하여 산출한다.

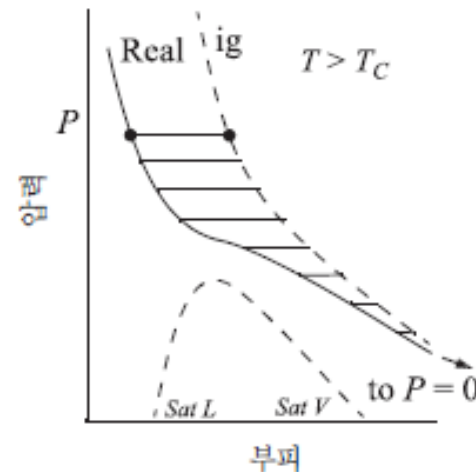


그림 9.3 • 편차함수인  $RT \ln \phi$  의 예시



## 9.6 상평형에 대한 퓨가시티 기준

- 기액평형에 대하여

$$G^L = G^V$$

양변에서  $G^{ig}$  를 빼고  $RT$ 로 나누면 다음을 얻는다.

$$\frac{(G^L - G^{ig})}{RT} = \frac{(G^V - G^{ig})}{RT}$$

식 9.22를 대입하면

$$\ln\left(\frac{f^L}{P}\right) = \ln\left(\frac{f^V}{P}\right)$$

이 식으로부터 다음을 얻게 된다.

$$f^L = f^V$$

## 9.7 퓨가시티 계산(기체)

- 이상기체의 경우:  $\phi^{ig} = 1$  그리고  $f^{ig} = P$
- 비리얼 상태방정식:

$$Z = 1 + BP/RT \quad \text{또는} \quad Z - 1 = BP/RT$$

$$\ln \phi = \int_0^P \frac{B}{RT} dP = \frac{BP}{RT}$$

$$\text{따라서} \quad \ln \phi = \frac{BP}{RT}$$

환산온도와 환산 압력으로 비리얼 계수를 표현하면

$$\ln \phi = \frac{P_r}{T_r} (B^0 + \omega B^1)$$

여기에서  $B^0$  와  $B^1$  은 식 7.8과 7.9로 주어지는 비리얼 계수의 상관관계이다.

- Peng-Robinson 식(예제 8.6)

$$\ln \phi = -\ln(Z - B) - \frac{A}{B\sqrt{8}} \ln \left[ \frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z + (1 - \sqrt{2})B} \right] + Z - 1$$

- 일반화된 도표:

$$\ln \phi = \ln \phi^0 + \omega \ln \phi^1$$

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

$$(S - S^{ig})/R = \left[ (H - H^{ig})/RT \right] / T_r - (G - G^{ig})/(RT)$$

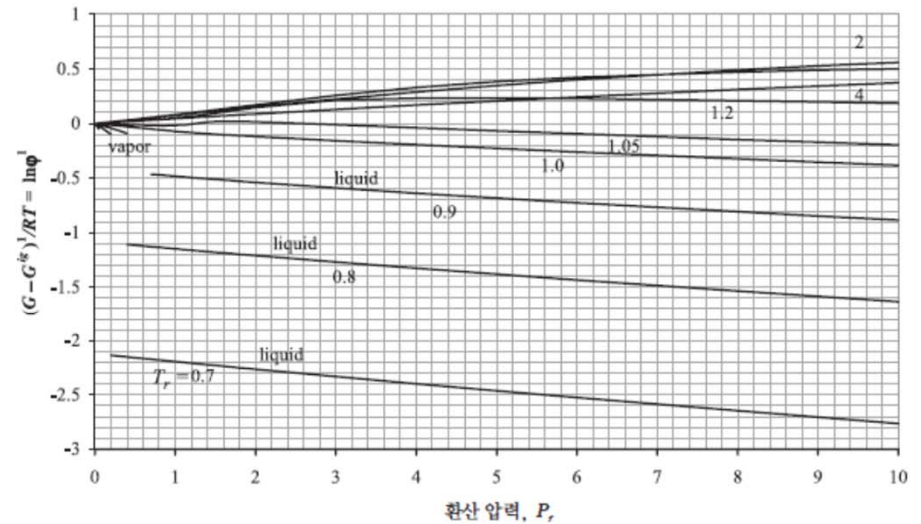
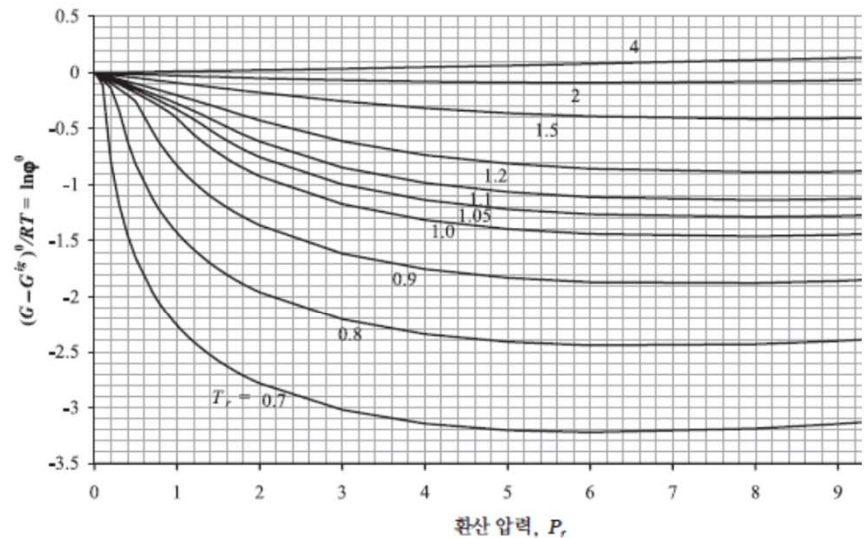


그림 9.4 • Lee-Kesler 상태방정식을 이용한 Gibbs 편차함수 측정을 위한 일반화된 도표.  $(G - G^{ig})^0/RT$ 은  $\omega = 0.0$ 을 적용했으며,  $(G - G^{ig})^1/RT$ 은  $\omega = 1.0$ 인 가상물질에 대한 보정인자이다.

## 9.8 퓨가시티의 계산(액체)

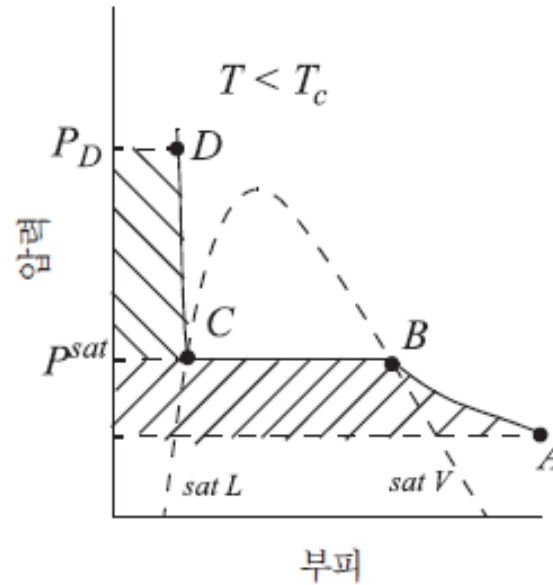


그림 9.5 • 일정 온도에서 순수한 액체의 Gibbs 에너지와 퓨가시티 변화량 계산을 위한 개략도

- 포화압력에서  $f_C = f_B = f^{sat}$

- Poynting 방법

$$RT \ln \frac{f_D}{f^{sat}} = \int_{P^{sat}}^{P_D} V dP \quad <식 9.37>$$

액체는  $T_r < 0.9$  인 조건에서 거의 비압축성이기 때문에, 적분구간 내에서 부피는 일정한 것으로 간주하여 적분에서 제외되고 결과적으로 Poynting 보정(Poynting correction)은 다음과 같이 된다.

$$\frac{f}{f^{sat}} = \exp\left(\frac{V^L(P - P^{sat})}{RT}\right)$$

$$f = \varphi^{sat} P^{sat} \exp\left(\frac{V^L(P - P^{sat})}{RT}\right)$$

- $\varphi^{sat}$  는 기체에 대한 계산과 같은 방식으로 산출
- 포화액체의 부피는 Rackett 식을 이용

$$V^{satL} = V_c Z_c^{(1-T_r)^{0.2857}}$$

- 상온, 상압에서는 Poynting 보정식이 1이 됨

$$f^L \approx \varphi^{sat} P^{sat} \quad \text{또는 일반적으로} \quad f^L \approx P^{sat}$$

- 상태방정식 법

$$\frac{(G - G^{ig})}{RT} = \ln\left(\frac{f}{P}\right) = \int_0^P \frac{(Z-1)}{P} dP + (Z-1) - \ln Z$$

- 압축인자는 액체의 압축인자를 사용

- 예제 9.5 액체와 증기의 퓨가시티 계산

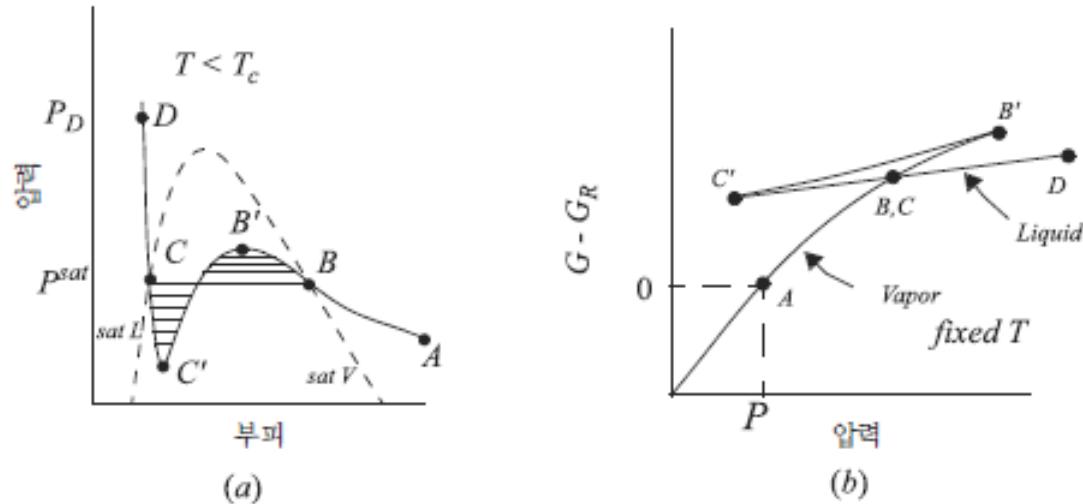


그림 9.6 • 3차 상태방정식에 의한 등온선 상태 예측값에 대한 도식적 설명. 그림. 9.5와 비교하여라. 오른쪽 그림은 기준상태에 대하여 상대적으로 계산된 Gibbs 에너지를 나타낸다. 휘산도값도 정성적으로 같은 모양을 가질 것이다.

## 9.9 퓨가시티 계산(고체)

- Poynting 보정의 부피는 고체의 부피

$$f^S = \varphi^{sat} P^{sat} \exp\left(\frac{V^S (P - P^{sat})}{RT}\right)$$

- Poynting 보정항을 1로 두면

$$f^S \approx \varphi^{sat} P^{sat} \quad \text{또는 일반적으로} \quad f^S \approx P^{sat}$$

- 여기서  $P^{sat}$  과  $\varphi^{sat}$  는 승화 압력과 그 압력에서 퓨가시티 계수

## 9.10 상태방정식으로부터 포화 조건

- 증기와 액체가 동일한 퓨가시티를 갖는 온도 또는 압력을 결정
- 예제 9.6와 예제 9.7
- 등면적의 법칙

$$\frac{G^L - G^V}{RT} = \frac{G^L - G^{ig}}{RT} - \frac{G^V - G^{ig}}{RT} = \int_{\rho^V}^{\rho^L} \frac{Z-1}{\rho} d\rho + Z^L - Z^V - \ln(Z^L / Z^V)$$

$$\frac{G^L - G^V}{RT} = - \int_{V^V}^{V^L} \left( \frac{P}{RT} - \frac{1}{V} \right) dV + \frac{1}{RT} (PV^L - PV^V) - \ln \left( \frac{PV^L / RT}{PV^V / RT} \right)$$

$$\frac{G^L - G^V}{RT} = \frac{1}{RT} (PV^L - PV^V) - \int_{V^V}^{V^L} \left( \frac{P}{RT} \right) dV + \int_{V^V}^{V^L} \left( \frac{1}{V} \right) dV - \ln \left( \frac{V^L}{V^V} \right)$$

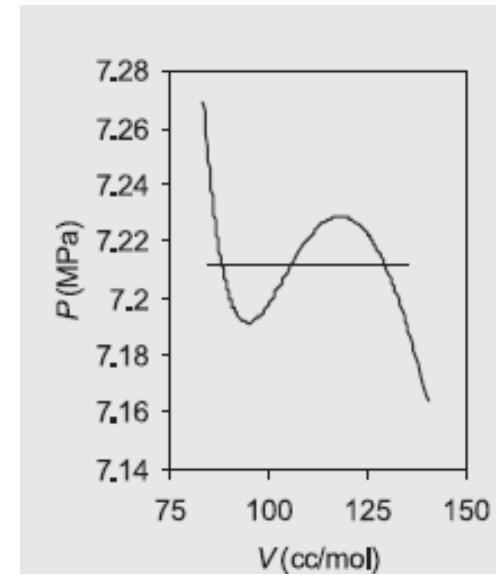
$$\frac{G^L - G^V}{RT} = - \frac{1}{RT} \left\{ - [PV]_{V^V}^{V^L} + \int_{V^V}^{V^L} P dV \right\}$$

- 포화압력을 위한 식은

여기서

$$P = \left( \int_{\rho^V}^{\rho^L} \frac{Z-1}{\rho} d\rho - \ln \left( \frac{V^L}{V^V} \right) \right) \left[ \frac{RT}{(V^V - V^L)} \right]$$

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





## 9.11 안정한 근과 포화조건

- 주어진 값을 갖는 안정된 상이 존재하는 경우: 예  $S = -18.185 \text{ J/mol-K}$
- 그렇지 않은 경우: 두 상의 퓨가시티가 같은 조건을 찾아

$$S = S^{satL} + q(S^{satV} - S^{satL})$$

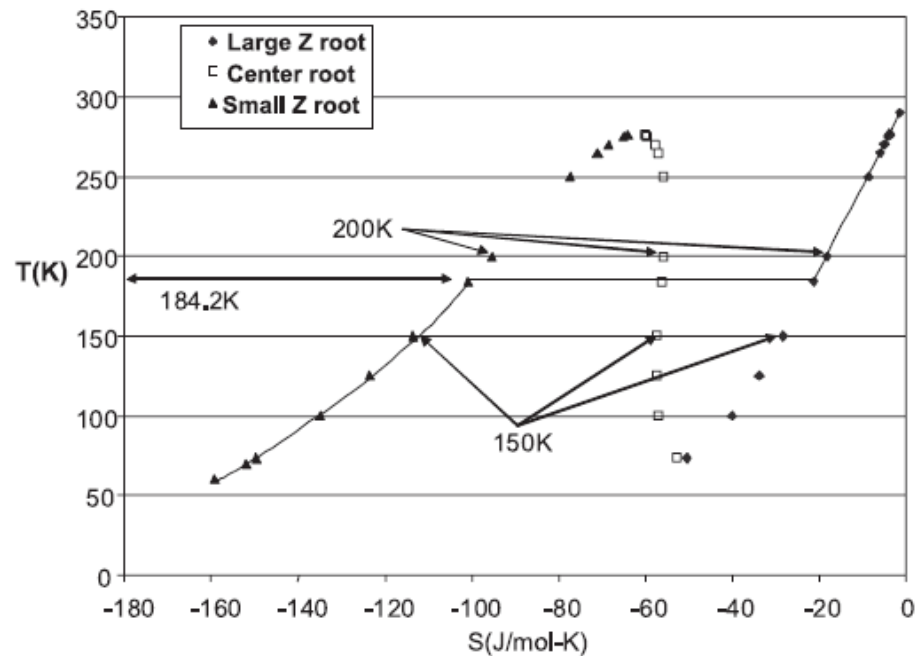


그림 9.11 • 0.1 MPa 정압에서 Peng-Robinson식으로 계산된 에탄의 엔트로피값. 가장 큰 Z 근은 다이아몬드 모양으로 표시되고, 가장 작은 Z근은 삼각형 모양으로 표시되었으며, 중간 근은 빈 사각형 모양으로 표시되었다. 안정된 거동은 실선으로 표시되었다.

## 9.12 G와 f에 대한 온도의 영향

- 일정한 압력에서

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

- 증기의 엔트로피가 액체보다 크기 때문에 온도에 민감하게 의존