

인력 포텐셜을 갖는 강체구형 기체에 대한 2-매개변수 상태방정식

정 해 영*

덕성여자대학교 화학과

(접수 2011. 12. 5; 게재확정 2012. 3. 21)

A New Two-Parameter Equation of State for Pure Gases of Hard Spheres with An Attractive Potential

Hae-Young Jung*

Department of Chemistry, DukSung Women's University, Seoul 132-714, Korea. *E-mail: hyjung@duksung.ac.kr

(Received December 5, 2011; Accepted March 21, 2012)

요 약. 강체구형입자에 대한 Carnahan-Starling식과 인력 포텐셜을 갖는 격자 모델을 이용하여 새로운 2-매개변수 상태식을 유도하였다. 이 식을 이용하여 압축인자를 계산하고 Nelson-Obert 압축인자도표와 비교하여 보았다. 그 결과 이 식은 Redlich-Kwong식과 평균적으로 비슷한 정도로 실험적인 압축인자도표와 일치한다는 것을 알 수 있다. 그런데 새 상태식에서 나타나는 매개변수와 항들은 Redlich-Kwong equation의 경우보다 분명한 물리적 의미를 갖고 있다.

주제어: 상태방정식, 상태식, 격자 기체

ABSTRACT. Using Carnahan-Starling equation for hard spheres and a lattice model with an attractive potential, a new two-parameter equation of state for pure gases is derived. Using this equation, compressibility factors are calculated and compared with Nelson-Obert generalized compressibility factor charts. The results show that the agreement of this equation with the experimental Nelson-Obert charts is similar to that of Redlich-Kwong equation in the average. But parameters and terms of the new equation have physical meanings which are more definite than those of Redlich-Kwong equation.

Key words: Equation of state, Lattice gas

서 론

1세기 전에 발표된 van der Waals 상태식은 정량적인 정확성은 떨어지나 이 분야에 있어서 커다란 기여를 하였으며 이 후 오랫동안 기체의 상태를 나타내는 방정식에 대한 연구가 진행되어 오고 있다.¹ 이를 수정한 형태의 많은 2-매개변수 상태식들이 나왔으며 그 중 Redlich-Kwong² 식은 가장 성공적인 것으로 알려져 있다. 그런데 Redlich-Kwong식의 성공 원인은 분자 반발과 인력을 나타내는 항에서 발생하는 오차들이 우연히 서로 상쇄되기 때문인 것으로 생각되고 있다. 이 후 이 식을 수정하여 정량적 정확성을 개선한 여러 식^{3,4}들이 나와 화학공정에서 널리 사용되고 있다.

본 연구에서는 강체구형입자에 대한 Carnahan-Starling⁵ 식과 인력 포텐셜을 갖는 FCC(Face Centered Cubic, 면심 입방) 격자 모델을 적용하여 새로운 2-매개변수의 상태식을 유도하였다. 이 식을 이용하여 계산한 압축인자를 실험적인 Nelson-Obert^{6,7} 압축인자도표와 비교한 결과, 평

균적으로 Redlich-Kwong식과 유사한 정도의 정확성을 보여주고 있다. 또한 Redlich-Kwong식과는 다르게 매개변수들이 분명한 의미를 나타내고 있다.

Carnahan-Starling 식

강체구형입자에 대한 분자동역학 컴퓨터모사의 결과는 다음과 같은 Carnahan-Starling식으로 잘 묘사된다.⁵

$$Z_{hard} = \frac{PV}{RT} = \frac{1+y+y^2-y^3}{(1-y)^3}; y = \frac{\pi N_1 \sigma^3}{6V} \quad (1)$$

식 (1)의 좌변 Z_{hard} 는 압축인자, P 는 압력, V 는 부피, R 은 기체상수, T 는 절대온도, σ 는 입자의 직경, N_1 은 입자의 수를 나타낸다. V^* 는 입자의 최조밀 부피로 $N_1 \sigma^3 / \sqrt{2}$ 이다. 따라서 식 (1)의 y 는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$y = \frac{\sqrt{2}\pi V^*}{6V} = \frac{\sqrt{2}\pi}{6} \tilde{\rho}; \tilde{\rho} = \frac{\rho}{\rho^*} \quad (2)$$

식 (2)에서 ρ 는 밀도, ρ^* 는 최초밀한 경우의 밀도이다.

본 연구에서는 다음과 같은 포텐셜을 사용하기로 한다.

$$\phi(r) = -\varepsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6; r \geq \sigma$$

$$= +\infty; r < \sigma \quad (3)$$

식 (3)에서 r 은 입자간 거리, ε 은 에너지 매개변수이다. 즉 식 (3)의 포텐셜은 강체구형입자에 인력항을 추가한 형태이므로 정준분배함수는 다음과 같이 근사적으로 쓸 수 있다.⁸

$$Q = Q_{hard} Q_{attractive} \quad (4)$$

식 (4)에서 Q_{hard} 는 강체구형입자의 분배함수이며, $Q_{attractive}$ 는 인력항에 대한 분배함수이다. 따라서 압축인자 Z 는 다음과 같이 표시된다.

$$Z = Z_{hard} + Z_{attractive} \quad (5)$$

본 연구에서 Z_{hard} 는 Carnahan-Starling식을 사용한다. $Q_{attractive}$ 와 $Z_{attractive}$ 는 FCC 구조의 격자 기체 모델을 사용하여 구하기로 한다.

격자 기체의 $Q_{attractive}$

N_0 개의 빈 격자와 N_1 개의 입자가 N_0+N_1 개의 격자점에 무작위하게 배열되어 있는 격자공간을 생각하여 보자. N_0+N_1 이 매우 클 때 입자간의 최근린 상호작용 수 N_{11} 에 대한 분포는 격자의 구조에 상관없이 다음과 같은 정규 분포로 근사할 수 있다.⁹

$$f(X) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_X} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{X - \langle X \rangle}{\sigma_X} \right)^2 \right] \quad (6)$$

$$\frac{\langle X \rangle}{Nz_1/2} = x_1^2; \langle X \rangle \text{ is a mean of } X \quad (7)$$

$$\frac{\sigma_X^2}{Nz_1/2} = x_0^2 x_1^2; \sigma_X^2 \text{ is a variance of } X \quad (8)$$

여기서 z_1 은 최근린 격자점의 수를 나타낸다.

식 (6)~(8)에서

$$X = N_{11} \quad (9)$$

$$N = N_0 + N_1 \quad (10)$$

$$x_j = N_j/N; j=0,1 \quad (11)$$

본 연구에서는 입자간의 상호작용을 최근린 입자를 포함하여 주위의 모든 입자에 적용하는 경우를 생각한다. i -째 최근린 입자와의 총 상호작용수를 $N_{11}^{(i)}$ 로 표시하고 $X_i = N_{11}^{(i)}$ 로 놓자($i=1$ 때가 최근린 입자의 경우). 입자는

무작위하게 배열하므로 X_1, X_2, \dots 는 서로 독립적이며 근사적으로 각각은 식 (6)과 같은 정규분포를 따른다. 따라서 $\{X_i\}$ 에 대한 확률밀도함수는 다음과 같이 근사할 수 있다.

$$F(X_1, X_2, \dots, X_\infty) = \prod_{i=1}^{\infty} f(X_i) \quad (12)$$

$$f(X_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{X_i}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{X_i - \langle X_i \rangle}{\sigma_{X_i}} \right)^2 \right] \quad (13)$$

$$\frac{\langle X_i \rangle}{Nz_i/2} = x_1^2 \quad (14)$$

$$\frac{\sigma_{X_i}^2}{Nz_i/2} = x_0^2 x_1^2 \quad (15)$$

여기서 z_i 는 i -번째 최근린 격자점의 수이다. FCC 격자의 경우 z 는 12, 6, 24, 12, 24 등의 값을 갖는다.¹⁰ 총 격자 에너지는 다음과 같이 표시된다.

$$E = \sum_{i=1}^{\infty} N_{11}^{(i)} \phi_i = \sum_{i=1}^{\infty} X_i \phi_i \quad (16)$$

식 (16)에서 ϕ_i 는 i -째 최근린 입자와의 포텐셜 에너지이다.

인력 포텐셜을 갖는 격자기체의 분배함수는 다음과 같이 표시된다.

$$Q_{lattice} = Q_{ideal} Q_{attractive} \quad (17)$$

식 (17)에서

$$Q_{ideal} = \frac{(N_0 + N_1)!}{N_0! N_1!} \quad (18)$$

$$Q_{attractive} = \sum_{\{X_i\}} F(\{X_i\}) e^{-\beta E(\{X_i\})}$$

$$= \sum_{\{X_i\}} \prod_{i=1}^{\infty} [f(X_i) e^{-\beta X_i \phi_i}] \quad (19)$$

$Q_{attractive}$ 는 최대항 법칙⁸에 의해 다음과 같이 식 (19) 우변의 최대항으로 근사할 수 있다.

$$Q_{attractive} \approx \prod_{i=1}^{\infty} \left[f(X_i^*) e^{-\beta X_i^* \phi_i} \right] \quad (20)$$

식 (20)에서 X_i^* 는 $\prod_{i=1}^{\infty} [f(X_i) e^{-\beta X_i \phi_i}]$ 를 최대가 되게 하는 값이다. 따라서 다음 식을 만족한다.

$$\frac{\partial}{\partial X_i} [\ln f(X_i) - \beta X_i \phi_i] = 0 \text{ when } X_i = X_i^*; i=1,2,\dots \quad (21)$$

식 (13), (21)로부터

$$X_i^* = \langle X_i \rangle - \beta \sigma_{X_i}^2 \phi_i \quad (22)$$

식 (22)는 입자간 포텐셜에너지 ϕ_i 가 0이 아닌 경우 최대항을 나타내는 X_i^* 가 평균값 $\langle X_i \rangle$ 에서 벗어남을 나타내고 있다. 이것은 입자간 포텐셜이 있는 경우 실제 입자의 배열이 완전하게 무질서하지는 않고 국소적으로 입자간 뭉침 현상이 일어남을 의미한다.

식 (14)~(15), (20), (22)로부터

$$\ln Q_{attractive} = -\frac{\beta N x_1^2}{2} \sum_i z_i \phi_i + \frac{\beta^2 N x_0 x_1^2}{4} \sum_i z_i \phi_i^2 \quad (23)$$

식 (23)은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\ln Q_{attractive} = -\frac{N x_1^2}{\tilde{T}} + a \frac{N x_0 x_1^2}{\tilde{T}^2} \quad (24)$$

식 (24)에서

$$\tilde{T} = \frac{T}{T^*}; \quad T^* = -\frac{\sum_i z_i \phi_i}{2k} \quad (25)$$

$$a = \frac{\sum_i z_i \phi_i^2}{\left[\sum_i z_i \phi_i \right]^2} \quad (26)$$

식 (26)의 ϕ_i 는 식 (3)을 적용하여 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\phi_i = \phi(r_i) = -\epsilon \left(\frac{\sigma}{r_i} \right)^6; \quad i = 1, 2, 3, \dots \quad (27)$$

식 (27)에서 r_i 는 i -째 최근린 격자까지의 거리로 다음과 같은 값을 갖는다.

$$\left(\frac{r_i}{\sigma} \right)^2 = 1, 2, 3, \text{ etc for FCC when } i=1, 2, 3, \text{ etc}^{10} \quad (28)$$

인력 포텐셜을 갖는 강체구형입자의 압축인자

N_0 개의 빈 격자와 N_1 개의 입자로 구성된 격자 기체의 경우

$$V = (N_0 + N_1) v^* \quad (29)$$

식 (29)에서 v^* 는 격자점 하나가 차지하는 부피이며 일정함을 가정한다.

식 (29)로부터 N_1 이 일정할 때

$$dV = v^* dN_0 \quad (30)$$

통계역학적 관계식⁸과 식 (30)으로부터

$$\frac{P_{attractive}}{kT} = \left(\frac{\partial \ln Q_{attractive}}{\partial V} \right)_{N_1, T} = \frac{1}{v^*} \left(\frac{\partial \ln Q_{attractive}}{\partial N_0} \right)_{N_1, T} \quad (31)$$

식 (11), (24), (31)로부터

$$\frac{P_{attractive}}{kT} = \frac{1}{v^*} \left[-\frac{x_1^2}{\tilde{T}} + a \frac{x_0 x_1^2}{\tilde{T}^2} (-x_0 + 2x_1) \right] \quad (32)$$

따라서

$$\begin{aligned} Z_{attractive} &= \frac{P_{attractive} v}{kT}; \quad v = \frac{V}{N_1} \\ &= \frac{v}{v^*} \left[-\frac{x_1^2}{\tilde{T}} + a \frac{x_0 x_1^2}{\tilde{T}^2} (-x_0 + 2x_1) \right] \end{aligned} \quad (33)$$

x_0 와 x_1 은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$x_1 = \frac{N_1}{N} = \frac{V^*}{V} = \frac{\rho}{\rho^*} = \tilde{\rho} \quad (34)$$

$$x_0 = 1 - x_1 = 1 - \tilde{\rho} \quad (35)$$

식 (34)에서

$$V^* = N_1 v^*; \text{ the closest packed volume} \quad (36)$$

식 (33)~(35)로부터

$$Z_{attractive} = -\frac{\tilde{\rho}}{\tilde{T}} - a \frac{\tilde{\rho}(1-\tilde{\rho})(1-3\tilde{\rho})}{\tilde{T}^2} \quad (37)$$

식 (1), (5), (37)로부터 다음과 같은 압축인자에 대한 식이 얻어진다.

$$Z = \frac{1+y+y^2-y^3}{(1-y)^3} - \frac{\tilde{\rho}}{\tilde{T}} - a \frac{\tilde{\rho}(1-\tilde{\rho})(1-3\tilde{\rho})}{\tilde{T}^2} \quad (38)$$

식 (26)~(28)로부터 a 는 0.05807의 값을 갖는다.

결 과

식 (38)과 Redlich-Kwong식을 이용하여 계산한 압축인자와 Nelson-Obert⁶ 압축인자도표를 비교한 것을 Fig. 1~4에 나타내었다.

Fig. 1~4에서

$$P_r = \frac{P}{P_c}, \quad T_r = \frac{T}{T_c} \quad (39)$$

식 (39)에서 P_r 와 T_r 는 임계압력과 임계온도를 나타낸다.

Fig. 1~4에서 실선은 계산값을 나타내고 심볼은 Nelson-Obert 압축인자도표에서 취한 값을 나타낸다. 심볼은 $P_r \leq 10$ 에서는 26개 실제기체의 실험값의 평균값이고 $10 \leq P_r \leq 40$ 에서는 9개의 실제기체에 대한 평균값이다. 그

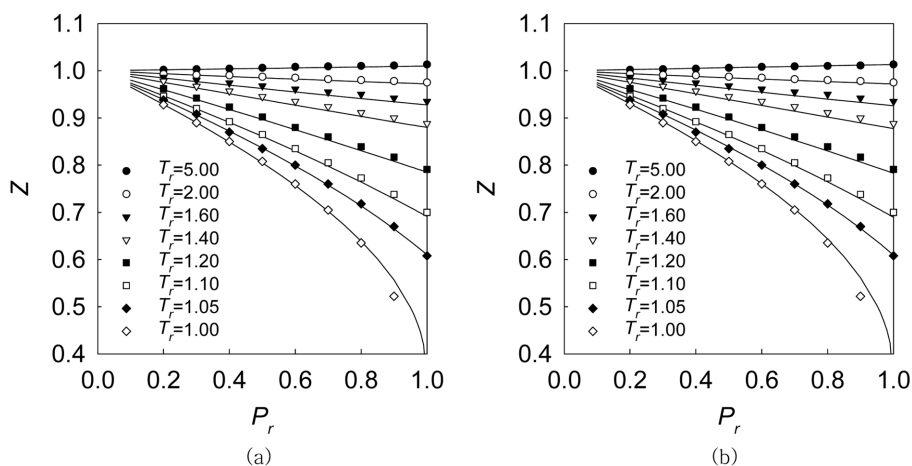


Fig. 1. Comparison with the Nelson-Obert chart for $P_r \leq 1$ and $1 \leq T_r \leq 5$ Lines of (a) are calculated by Redlich-Kwong equation and lines of (b) by eq 37. Symbols are taken from the Nelson-Obert chart.

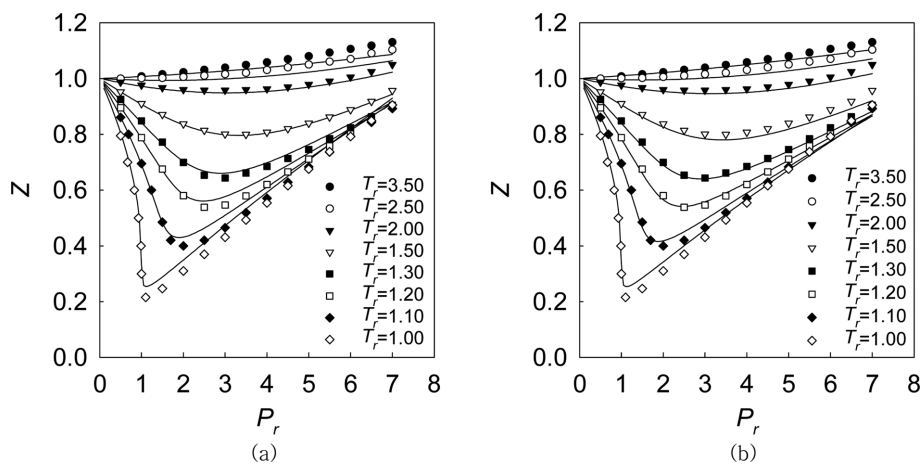


Fig. 2. Comparison with the Nelson-Obert chart for $P_r \leq 7$ and $1 \leq T_r \leq 3.5$ Lines and symbols of (a) and (b) have the same meanings as in Fig. 1.

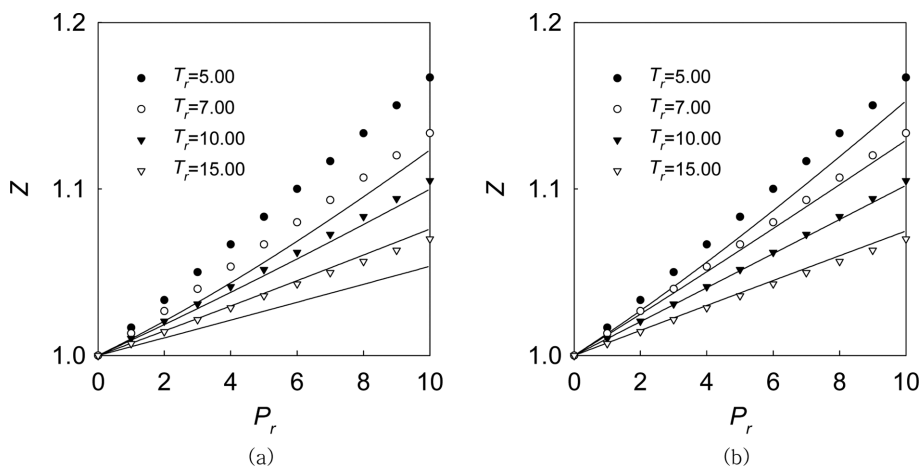


Fig. 3. Comparison with the Nelson-Obert chart for $P_r \leq 10$ and $5 \leq T_r \leq 15$ Lines and symbols of (a) and (b) have the same meanings as in Fig. 1.

그러나 Nelson-Obert 압축인자도표는 수소, 헬륨과 강한 극성기체에 대해서는 적용되지 않는다. Fig. 1~4에서 (a)의

실선은 Redlich-Kwong식을 이용하여 계산한 값이고 (b)의 실선은 식 (38)을 이용하여 계산한 값이다.

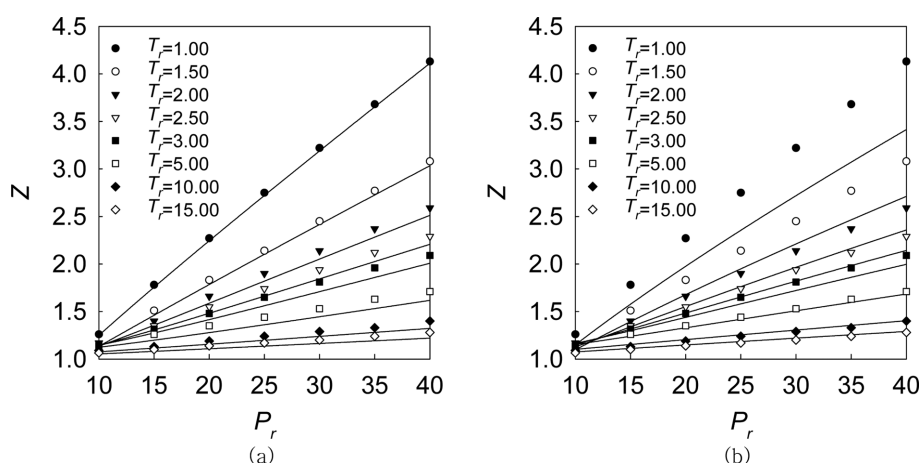


Fig. 4. Comparison with the Nelson-Obert chart for $10 \leq P_r \leq 40$ and $1 \leq T_r \leq 15$. Lines and symbols of (a) and (b) have the same meanings as in Fig. 1.

몇몇 임계값들의 계산결과는 다음과 같다.

$$\frac{\rho_c}{\rho^*} = 0.1364, \quad \frac{T_c}{T^*} = 0.1388, \quad Z_c = 0.3359 \quad (40)$$

$$\frac{P_c}{P^*} = 0.006361; \quad P^* = \rho^* T^* \quad (41)$$

식 (40)에서 ρ_c 와 Z_c 는 임계점에서의 밀도와 압축인자를 나타낸다.

Figs. 1~4로부터 실험적인 Nelson-Obert 압축인자도표와의 일치도를 정리하면 다음과 같다.

$P_r \leq 1$, $T_r \geq 1$ 의 경우와 $1 < P_r < 10$, $1 \leq T_r < 3$ 의 경우는 Redlich-Kwong식과 식(38)은 Nelson-Obert 압축인자도표와 비슷한 정도로 일치한다.

$1 < P_r < 10$, $T_r > 3$ 의 경우 식 (38)이 Redlich-Kwong식보다 더 잘 일치한다.

$10 \leq P_r \leq 40$, $T_r < 3$ 의 경우 Redlich-Kwong식이 식 (38)보다 더 잘 일치한다.

$10 \leq P_r \leq 40$, $T_r > 3$ 의 경우 식 (38)이 Redlich-Kwong식보다 약간 더 잘 일치한다.

결과적으로 $10 \leq P_r \leq 40$ 이고 $T_r < 3$ 인 고밀도의 경우 식 (38)은 정확도가 떨어진다는 것을 알 수 있다. 이 지역에서 정확도가 떨어지는 것은 본 연구에서 근사적으로 도입한 식 (23)의 인력효과와 강체구형입자를 나타내는 식(1)의 반발력효과가 해당 고밀도 지역에서는 잘 맞지 않는다는 것을 나타낸다고 볼 수 있다. 그 외의 지역에서는 Redlich-Kwong식과 비슷하거나 더 나은 결과를 보여주고 있다.

결론

본 연구에서는 강체구형입자에 대한 Carnahan-Starling

식과 인력 포텐셜을 갖는 FCC 격자 모델을 이용하여 새로운 2-매개변수 상태식을 만들었다. 본 연구의 식 (38)의 정량적인 정확성은 평균적으로 Redlich-Kwong식과 엇비슷한 정도임을 알 수 있다. 그런데 식 (38)에서는 반발항으로 Carnahan-Starling식을 사용하였으므로 Redlich-Kwong식의 반발항보다 정확하다. 따라서 나머지 인력항 역시 Redlich-Kwong식의 인력항보다 더 정확할 것으로 생각된다. 또한 인력항은 Redlich-Kwong식과는 달리 분자간 상호작용에 근거를 둔 분명한 물리적의미를 가지고 있다.

REFERENCES

- Valderrama, J. O. The State of the Cubic Equations of State. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, 1603.
- Redlich, O.; Kwong, J. N. S. On the Thermodynamics of Solutions. V: An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions. *Chem. Rev.* **1949**, 44, 233.
- Soave, G. Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State. *Chem. Eng. Sci.* **1972**, 27, 1197.
- Peng, D. Y.; Robinson, D. B. A New Two-Constant Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1976**, 15, 59.
- Carnahan, N. F.; Starling, K. E. Equation of State for non-attracting Rigid Spheres. *J. Chem. Phys.* **1969**, 51, 635.
- Nelson, L. C.; Obert E. F. Generalized Compressibility Charts. *Chem. Eng.* July **1954**, 203.
- Nelson, L. C.; Obert E. F. Generalized PVT Properties of Gases. *Trans. ASME.* **1954**, 76, 1057.
- Hill, T. L. *Introduction to Statistical Thermodynamics*; Addison Wesley: Reading, MA; 1960.
- Jung, H. Y.; Study of Excess Gibbs Energy for a Lattice Solution by Random Number Simulation. *J. Korean Chem. Soc.* **2007**, 51, 312 (in Korean).
- Hirschfelder, J. O.; Curtiss, C. F.; Bird, R. B. *The Molecular Theory of Gases and Liquids*; Wiley: New York, 1964; p 1037.