

기체냉매의 PVT 거동을 나타내기 위한 상태방정식

An Equation of State for the PVT Behavior of Gaseous Refrigerants

박 경 근*, R. E. Sonntag**
K. Park,

Key words : Equation of State(상태방정식), Thermodynamic Property(열역학적 상태량), Refrigerant(냉매)

Abstract

The objective of this work is to investigate the form of equations of state for specific refrigerants. In particular, equations of the extended van der Waals form have been studied. As a result, a new equation of state has been developed and tested over ranges of pressure and density up to 5 and 1.5 times critical, respectively.

The equation of state separates the compressibility factor into two parts. One is the repulsive compressibility factor and the other is attractive. The former is in the same form of Carnahan-Starling's repulsive term with constant hard-sphere volume. The latter is based on a combination of two different functions linear to density. The equation of state developed here has 12 adjustable parameters and correlates PVT data successfully. All properties are in reduced forms.

기 호 실 명

A : VDW 유인항 계수
 b : 경구체적의 4배
 E : 오차[%]
 N : 실험자료의 갯수
 P : 압력[MPa]
 R : 기체상수[kJ/kg K]
 T : 온도[K, IPTS-68]
 v : 비체적[m³/kg]
 w : 기중인자
 X : 임의의 상태량

y : b/v
 Z : 압축성인자
 ϕ : 목적함수
 ρ : 밀도[kg/m³]
 $a_0, a_1, a_2, \delta, \epsilon$: A표현식의 계수
 a_{i0}, a_{i1}, a_{i2} 표현식의 계수($i=0, 1, 2$)
 a_{iS} : 상수($i=0, 1, 2$)
 ϵ_0 : ϵ 표현식의 계수
 a_p, b_p, c_p : 압력 표현식의 계수
 A_z, B_z, C_z : 압축성인자 표현식의 계수
 $B_1, B_2, B_3, c_0, c_1, \gamma$: LK형 상태방정식의 계수
 b_{1j}, b_{2j}, b_{3j} : B_1, B_2, B_3 표현식의 계수($j=0, 1, 2, 3$)
 b_{iS} : 상수($i=1, 2, 5$)

* 국민대학교 기계공학과
 ** Dept. of MEAM, The University of Michigan, Ann Arbor

약 어

AAD : 평균절대편차
 BWR : Benedict-Webb-Rubin
 CS : Carnahan-Starling
 LK : Lee-Kesler
 MBWR : 변형된 Benedict-Webb-Rubin
 RK : Redlich-Kwong
 RMS : 제곱근 평균제곱편차
 VDW : van der Waals
 MW : 분자량

상 첨 자

att : 유인
 cal : 계산치
 exp : 실험치
 rep : 반발

하 첨 자

c : 임계점
 r : 환산치

1. 서 론

순수유체 또는 혼합물에 대한 열역학적 상태량의 관계를 나타내기 위해 많은 상태방정식이 제안되어 왔다. 그중 몇몇 방정식들이 성공적으로 유체 및 유체혼합물의 상태량을 정량적으로 기술함으로써, 상태방정식을 개선하려는 최근의 노력에 동기가 되고 있다.

Benedict, Webb 및 Rubin^{1, 2)}이 그들의 경험상태 방정식을 제안한 이래, 이 Benedict-Webb-Rubin (BWR) 방정식 또는 변형된 BWR(MBWR) 방정식들은 물질에 대한 PVT 상관관계를 나타내는 효과적인 방법으로 사용되어 왔다. MBWR 상태방정식들은 넓은 상태변수의 영역에서 PVT 곡면을 정확하게 나타낸다. 더우기 이들은 액체-증기의 평형상태도 상당히 정확하게 나타낼 수 있음이 알려지고 있다. 반면에 상태방정식의 개발에 있어서 다른 접근방식도 있다. van der Waals(VDW) 상태방정

식이 그 대표적인 예이며 압력을 두 부분으로 나누어 표현한다. 그중 하나는 반발압력이고 다른 하나는 유인압력이다. 이러한 방식으로 압력을 분리하는 상태방정식에는 다양한 형태가 있으며 이것은 대부분 물질의 PVT 거동을 더 잘 나타내기 위하여 VDW 방정식의 변형을 시도한 결과이다. 가장 성공적인 것으로는 Redlich-Kwong(RK) 방정식³⁾, Soave 방정식⁴⁾ 및 Peng-Robinson 방정식⁵⁾ 등이 있다. 이 방정식들은 두개의 항으로 압력을 표현하므로, BWR 또는 MBWR 방정식에 비하여 상대적으로 간단하나 정확도는 떨어지며 주로 증기-액체 상평형의 계산을 위해 많이 사용된다.

본 연구에서는 압력, 밀도 및 온도의 공학적으로 관심이 있는 제한된 범위에서 MBWR 상태방정식보다 더 나은 정확도로 냉매의 PVT 실험자료를 표현하는 VDW형 방정식을 구해보고자 한다. 본 연구에서 제시할 VDW형 상태방정식에는 12개의 계수가 있으며, 이 방정식의 성능을 계수의 갯수가 같은 MBWR 상태방정식인 Lee-Kesler(LK)형 상태방정식⁶⁾의 성능과 비교하고자 한다. 냉매의 상태방정식으로 많이 사용되고 있는 Martin 상태방정식⁷⁾은 계수의 갯수가 다르므로 적절한 비교가 되지 않아서 그 대상에서 제외하였다. 일관성있는 계산을 위해 모든 상태량 자료의 단위를 통일하여 사용하였다. 압력의 단위로는 MPa, 비체적의 단위로는 m^3/kg 그리고 온도의 단위로는 IPTS-68척도에 따르는 절대온도단위 K이다. 본 연구에서 사용하는 오차(error, E), 평균절대편차(average absolute deviation, AAD), 제곱근 평균제곱편차(root mean squared deviation, RMS)는 다음과 같이 정의된다.

$$E_i = \frac{X_i^{cal} - X_i^{exp}}{X_i^{exp}} \times 100(\%), \quad (i=1, 2, 3, \dots, N) \quad (1.1)$$

$$AAD = \frac{1}{N} \sum_i |E_i| \quad (1.2)$$

$$RMS = \left(\frac{1}{N} \sum_i E_i^2 \right)^{1/2} \quad (1.3)$$

여기서 N 은 실험자료의 갯수이고 X 는 관심의 대상인 임의의 상태량이다.

2. 이론해석

2.1 VDW형 상태방정식

본 연구에서는 van der Waals가 압력을 분리하여 취급한 방식을 그대로 따르기 보다는 그 자체가 무차원 양인 압축성인자를 분리하여 취급하기로 한다. 또한 편의를 위하여 독립변수들도 무차원 상태량 즉 환상상태량만을 사용하기로 한다. 압축성인자-양함수 형태의 VDW 방정식은

$$Z = \frac{P_v}{RT} = \frac{1}{(1-y)} - Ay \tag{2.1}$$

이다. 여기서 $y = b/v = b_r v_r$, $b_r = b/v_0$, $v_r = v/v_0$ 이며, b 는 경구체적(hard sphere volume)의 4배, v 는 비체적, v_0 는 임계비체적, A 는 상수이다. 식(2.1)은 압축성인자가 다음과 같이 표현될 수 있음을 의미한다.

$$Z = Z^{rep} - Z^{at} \tag{2.2}$$

여기서 Z^{rep} 는 상호거리가 가까운 구간에서의 분자간 반발포텐셜을 나타내는 반발압축성인자이며 Z^{at} 는 먼 구간에서의 분자간 유인포텐셜에 해당한다.

반발 압축성인자에 대해서는 이론적인 연구가 많이 되어왔다. 가장 잘 알려진 것으로는 Carnahan과 Starling(CS)⁸⁾의 근사적인 표현이 있으며 다음과 같다.

$$Z^{rep} = \frac{(1+y+y^2-y^3)}{(1-y)^3} \tag{2.3}$$

위의 식(2.3)은 비리얼계수를 4차까지 정확하게 나타낸다. 또한 Carnahan과 Starling⁹⁾은 VDW 방정식 및 RK 방정식의 반발 압축성인자를 그들의 것으로 대체하면 개선된 결과를 얻을 수 있다는 것을 보였다. 따라서 van der Waals의 반발 압축성인자를 CS 반발 압축성인자로 대체하면

$$Z = \frac{(1+y+y^2-y^3)}{(1-y)^3} - Ay \tag{2.4}$$

이 된다.

그 다음으로 식(2.4)에서 상수로 고정된 A 를 온도와 밀도의 함수로 가정하고 A 의 거동을 조사하였다. 임계등온선은 유체의 가장 중요한 특성중의 하나이므로 이 임계등온선에서의 A 의 거동을 밀도의 함수로 파악하는데 주력하였다. 그러나 이 임계등온선에 해당하는 실험자료가 거의 없으므로 알곤에 대한 정확한 상태방정식¹⁰⁾을 그 대신 이용하였다. Fig.1은 임계등온선을 따라 b_r 의 값을 변화시키면서 관찰한 A 의 거동을 환산밀도의 함수로 나타낸 것이다. 여기서 주목할 것은 저밀도의 영역에서 Fig.1의 곡선은 b_r 에 관계없이 사실상 직선으로 나타난다는 것이다. 반면 고밀도의 영역에서 곡선의 곡률은 b_r 의 값에 따라 그 부호가 바뀌며, 특정한 b_r 값에서 곡률이 0이 된다. 따라서 그 특정한 b_r 값에 대한 곡선을 고밀도 영역과 저밀도 영역에서 각각 두개의 서로 다른 직선으로 근사시킬 수 있을 것이다. 이 관찰을 토대로 하여 A 를 다음과 같은 형태로 표현하고자 한다.

$$A = a_0 + a_1 y + a_2 (\sqrt{(y-\delta)^2 + \epsilon^2} - \epsilon) \tag{2.5}$$

여기서 a_0, a_1, a_2, δ 및 ϵ 은 온도의 함수인 것으로 가정한다. ϵ 의 값이 작을 때에는 식(2.5)는 서로 다른 직선의 근사적인 표현식이 될 것이다.

계수 a_0, a_1 및 a_2 의 함수 형태를 결정하기 위해, 일반적으로 정적선(isometric)은 $P-T$ 선도상에서 약간의 곡률이 있는 직선이라는 관찰된 사실을 이용한다. 이는 다음과 같이 표현할 수 있다.

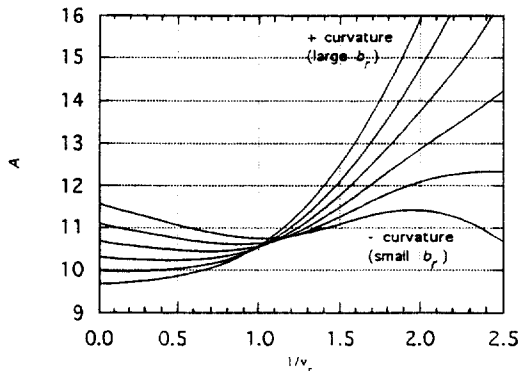


Fig.1 The coefficient A as a function of density along the critical isotherm for argon.

$$P = a_p + b_p \times T + c_p / T^2 \quad (2.6.a)$$

여기서 a_p , b_p 및 c_p 는 체적의 함수이나 각 정적선에 대하여는 상수이며 우변의 마지막 항은 곡률항이다. 이 경우에 압축성인자는 정의에 의해 다음과 같이 표현된다.

$$Z = \frac{Pv}{RT} = A_z + B_z/T + C_z/T^3 \quad (2.6.b)$$

여기서 $A_z = b_p v/R$, $B_z = a_p v/R$ 및 $C_z = c_p v/R$ 이다. 따라서 각 정적선에 대하여 식(2.4) 및 식(2.5)의 $y (= b_p/v)$ 을 상수로 간주하면 a_p 를 온도의 함수로 다음과 같이 가정할 수 있다.

$$a_i = a_{i0} + a_{i1}/T_i + a_{i2}/T_i^3, \quad (i=0, 1, 2) \quad (2.7)$$

ϵ_i 온도에 정비례한다고 가정함과 동시에 제2비리얼계수와 관계되는 a_2 를 T_i 로 나누면, 상태방정식의 성능이 향상됨을 차후에 설명할 수치계산 과정중에 알 수 있었다. 따라서 다음과 같이 ϵ 을 표현하는 것이 적절하다.

$$\epsilon = \epsilon_0 T_i \quad (2.8)$$

여기서 ϵ_0 는 상수이다. 물리적으로 경구체적은 분자에너지의 척도라고 할 수 있으며 고온의 기체 상태에서 빠르게 움직이는 분자들은 반발포텐셜을 극복하고 서로 더 가까이 접근할 가능성이 있다. 즉 경구체적이 온도에 따라서 변할 가능성이 있다. 이 가능성을 확인하기 위해 경구체적을 대표하는 b_p 을 온도의 함수로 가정하여 보았으나 상태방정식의 성능이 그다지 개선되지 않음을 차후에 설명할 수치계산 과정 중에 역시 알 수 있었다. 더우기 b_p 이 온도의 함수이면, 압력을 온도로 미분하는 경우 및 다른 관련된 열역학적 상태량을 유도하는 경우에 함수형태가 아주 복잡해지는 난점이 있다. 따라서 여기서는 b_p 을 상수로 가정한다. 마지막 남은 δ 도 유사한 이유로 온도의 함수가 아닌 상수로 가정한다.

최종적으로 12개의 미지계수가 있는 상태방정식이 다음과 같이 결정되었다.

$$Z = \frac{(1+y+y^2-y^3)}{(1-y)^3} - y \times (a_0 + a_1 y + \frac{a_2}{T_r} \{ \sqrt{(y-\delta)^2 + \epsilon^2} - \epsilon \}) \quad (2.9)$$

2.2 Lee-Kesler형 상태방정식

BWR 상태방정식은 탄화수소나 탄화수소 혼합물의 열역학적 상태량의 상관관계를 표현하고자 하여 개발되었다. 이 BWR 방정식이 발표된 이후 그 성능이 인정되어 광범위하게 쓰여져 왔다. 또한 원래의 BWR 방정식에 항을 50개까지 추가하는 방식으로 BWR 방정식을 변형하여 그 성능을 향상시키려는 시도가 많이 되어왔다.^{6, 10, 11, 12)} 그러나 이러한 변형방법은 각 항의 형태 및 계수의 값이 실험자료에 많이 좌우되므로, 수치계산이 더욱 복잡하게 되는 결과를 초래한다.¹¹⁾

Lee와 Kesler가 BWR 방정식을 변형한 LK형 방정식은 MBWR 방정식 중의 하나이며 3변수 대응상태의 원리에 근거하여 비극성 또는 약극성 물질의 열역학적 거동을 일반화하는데 쓰였다.⁶⁾ 본 연구에서는 12개의 미지계수가 있는 새로운 VDW형 상태방정식 (2.9)의 성능을 계수의 갯수가 동일한 아래와 같은 LK형 방정식의 성능과 비교하기로 한다.

$$Z = 1 + \frac{B_1}{v_r} + \frac{B_2}{v_r^2} + \frac{B_3}{v_r^3} + \frac{1}{v_r^2 T_r^3} \times (c_0 + \frac{c_1}{v_r^2}) \exp(-\gamma/v_r^2) \quad (2.10)$$

여기서

$$B_1 = b_{10} + b_{11}/T_r + b_{12}/T_r^2 + b_{13}/T_r^3 \quad (2.11.a)$$

$$B_2 = b_{20} + b_{21}/T_r + b_{22}/T_r^3 \quad (2.11.b)$$

$$B_3 = b_{30} + b_{31}/T_r \quad (2.11.c)$$

이고, v_r 은 원래는 유사환산체적이거나 여기서는 실제의 환산체적으로 하며 T_r 은 환산온도이다. 모든 계수 b_i , c_0 , c_1 및 γ 는 상수이다.

3. 수치계산 절차

3.1 VDW형 상태방정식

VDW형 상태방정식의 미지계수들을 결정하는 절차는 다음과 같다. 우선 식(2.9)의 미지계수 중 b , δ 및 ϵ_0 를 아는 것으로 가정하면 식(2.9)를 선형 함수로 취급할 수 있다는 것에 주목하여, 임계점에서의 세 조건을 적용한다.

$$P_r = 1, \quad \frac{\partial P_r}{\partial v_r} = 0, \quad \frac{\partial^2 P_r}{\partial v_r^2} = 0 \quad (3.1)$$

그러나 이 세 조건을 적용하기 전에 편의를 위해 계수 a_0 , a_1 및 a_2 를 다음과 같이 변형한다.

$$a_0 = a_{05} + a_{01} \times (1/T_r - 1) + a_{02} \times (1/T_r^3 - 1) \quad (3.2.a)$$

$$a_1 = a_{15} + a_{11} \times (1/T_r - 1) + a_{12} \times (1/T_r^3 - 1) \quad (3.2.b)$$

$$a_2 = a_{25} + a_{21} \times (1/T_r - 1) + a_{22} \times (1/T_r^3 - 1) \quad (3.2.c)$$

여기서

$$a_{05} = a_{00} + a_{01} + a_{02} \quad (3.3.a)$$

$$a_{15} = a_{10} + a_{11} + a_{12} \quad (3.3.b)$$

$$a_{25} = a_{20} + a_{21} + a_{22} \quad (3.3.c)$$

이다. 따라서 세 조건(식, 3.1)을 적용하면 a_{05} , a_{15} 및 a_{25} 의 값을 계산할 수 있다. 나머지 6개의 변수는 다음의 목적함수를 최소화하도록 PVT 실험자료를 사용하여 최소자승법으로 결정한다.

$$\phi = \sum_{i=1}^n w_i (Z_i^{\text{exp}} - Z_i^{\text{cal}})^2 \quad (3.4)$$

여기서

$$Z_i^{\text{exp}} = P_i^{\text{exp}} v_i^{\text{exp}} / RT_i^{\text{exp}} \quad (3.5)$$

이고 w_i 는 가중인자(weighting factor)로 그 값을 모두 1로 하였다. 물론 Z_i^{cal} 은 식 (2.9)를 사용한

다.

이렇게 임계점에서의 조건 및 최소자승법으로 실험자료에 근거하여 결정한 9개의 선형변수의 값은 b , δ 및 ϵ_0 의 값에 따라 달라지므로 식 (3.4)의 목적함수 ϕ 는 외견상 b , δ 및 ϵ_0 만의 함수로 간주할 수 있다. 따라서 목적함수 ϕ 를 최소화하도록 비선형 최적화방법으로 이 세 변수의 값을 결정하였다. 세 변수의 값은 최적화과정 중에 계속하여 그 값이 변하므로, 그에 대응되는 9개의 선형변수의 값도 변한다. 이 방법을 쓰면 목적함수를 독립변수가 12개인 비선형함수로 취급하여 최적화하는 것보다 계산속도가 빠르게 된다.

3.2 LK형 상태방정식

수치계산을 위해 LK형 상태방정식 (2.10)을 다음과 같은 형태로 재배치하였다.

$$Z - 1 - \frac{1}{v_r^2 T_r^2} \left(c_0 + \frac{c_1}{v_r^2} \right) \exp(-\gamma/v_r^2) = \frac{B_1}{v_r} + \frac{B_2}{v_r^2} + \frac{B_5}{v_r^5} \quad (3.6)$$

고전적인 Beattie-Bridgeman 방정식을 확장한 Benedict, Webb 및 Rubin의 방법에 의하면 식 (3.6) 좌변의 마지막 항은 P - T 선도상에서 정적선의 곡률과 관계가 있으며, 계수 c_0 , c_1 및 γ 는 일반적으로 항상 양수이다.^{1,2)} 여기서는 c_0 , c_1 및 γ 모두를 비선형 변수로 취급한다. 그렇게하면 식 (3.6)의 우변에 세 항만이 남기 때문에, 임계점에서의 세 조건(식, 3.1)을 적용하는 것이 수월해진다. 앞의 VDW형 상태방정식의 경우와 마찬가지로 계수 B_1 , B_2 및 B_5 를 변형하여

$$B_1 = b_{15} + b_{11} \times (1/T_r - 1) + b_{12} \times (1/T_r^2 - 1) + b_{13} \times (1/T_r^3 - 1) \quad (3.7.a)$$

$$B_2 = b_{25} + b_{21} \times (1/T_r - 1) + b_{23} \times (1/T_r^3 - 1) \quad (3.7.b)$$

$$B_5 = b_{55} + b_{51} \times (1/T_r - 1) \quad (3.7.c)$$

으로 하면

$$b_{1s} = b_{10} + b_{11} + b_{12} + b_{13} \quad (3.8.a) \quad \text{다.}$$

$$b_{2s} = b_{20} + b_{21} + b_{23} \quad (3.8.b)$$

$$b_{3s} = b_{30} + b_{31} \quad (3.8.c)$$

이 되고, 임계점에서의 조건을 이용하면 c_0 , c_1 및 γ 의 값에 대응되는 b_{1s} , b_{2s} 및 b_{3s} 의 값을 결정할 수 있다. 다음으로 PVT 실험자료를 이용하면 나머지 6개 선형변수들의 값을 최소자승법으로 결정할 수 있다.

따라서 앞의 VDW형 상태방정식의 경우와 마찬가지로 식 (3.4)와 동일한 형태의 목적함수를 의견상 c_0 , c_1 및 γ 만의 함수로 간주하여 최적화하였

4. 계산결과 및 검토

환산상태량의 계산을 위해 선택된 냉매의 임계상태량 및 분자량은 Table 1에 나타나 있다. 현재 많이 사용하고 있는 냉매의 대부분은 메탄 또는 에탄의 수소를 할로젠족의 원소로 대치한 형태이므로 기본 물질로 메탄과 에탄도 포함되어 있다. 본 연구의 초점은 냉매의 PVT 관계이므로 실용성을 고려하여 압력과 밀도의 범위를 각각 임계압력의 5배와 임계밀도의 1.5배까지로 제한하였다. Table 2에는 이 제한된 범위 안에 있는 계산에 사용된 PVT 실험자료에 대한 환산압력과 환산온도의 범

Table 1 Some selected properties of substances.

Substance	Formula	P_c (MPa)	ρ_c (kg/m ³)	T_c (K)	MW
methane	CH ₄	4.5992	162.66	190.551	16.0428
R12	CCl ₂ F ₂	4.129	568	385.01	120.94
R13	CClF ₃	3.8785	582.4	301.88	104.459
R14	CF ₄	3.745	625.7	227.516	88.005
R22	CHClF ₂	4.99	515	369.32	86.457
R23	CHF ₃	4.8162	529	299.01	70.013
ethane	C ₂ H ₆	4.8718	206.581	305.33	30.070
R123	CHCl ₂ -CF ₃	3.6655	556	456.86	152.931
R134a	CF ₃ -CH ₂ F	4.064	508	374.3	102.03
R152a	CH ₃ -CHF ₂	4.5198	368	386.44	66.051

Table 2 Application ranges and total number of data points used.

Substance	N	Range	
		P_r	T_r
Methane	1893	0.021-4.994	0.594-3.271
R12	352	0.028-2.059	0.709-1.223
R13	494	0.074-4.774	0.715-1.402
R14	221	0.419-4.978	0.920-2.739
R22	442	0.046-3.412	0.685-1.281
R23	114	0.021-2.857	0.743-1.312
ethane	592	0.241-4.934	0.813-2.041
R123	205	0.045-2.984	0.771-1.145
R134a	692	0.021-4.032	0.783-1.211
R152a	428	0.022-2.430	0.759-1.121

의가 명시되어 있다.

Table 3에서는 VDW형 상태방정식 (2.9)와 LK형 방정식 (2.10)을 이용하여 압력 또는 밀도를 예측한 결과와 실험치의 오차(AAD, RMS)를 비교하였다. 압력을 온도와 밀도의 함수로 예측하는 경우에는 각 상태방정식이 압력에 대한 양함수 형태이므로 비체적과 온도의 실험치를 상태방정식에 직접 대입하여 계산한 압력값을 실험자료와 비교하였다. 한편 밀도를 온도와 압력의 함수로 예측하는 경우에는 각 상태방정식이 밀도에 대한 음함수 형태이므로 계산절차가 약간 복잡해진다. 우선 밀도의 초기값을 추정하여 압력을 구한 뒤에, 밀도값을 가감하여 그에 따른 압력값이 실험치에 충분히 접근하도록 하는 방식으로 밀도값을 결정하였으며 그렇게 결정된 밀도값을 실험자료와 비교하였다. 압력을 온도와 밀도의 함수로 예측하는 전자의 경우에는 VDW형 상태방정식 (2.9)가 LK형 방정식 (2.10)보다 약간 좋은 결과를 나타낸다. 밀도를 온도와 압력의 함수로 예측하는 후자의 경우에는 새로운 상태방정식이 약 0.1%정도 더 좋은 결과를 나타낸다. 그러나 두 방정식의 전반적인 성능은 거의 같으며, 어느 한 쪽이 더 낫다고 단정하기는 어렵다고 생각된다. Table 4에는 영역별로 계산한 오차가 각각 나타나 있다. 실제유체는 고전적인 상태방정식이 예측하는 것과는 달리 포화곡선이 임

계점 근방에서 더 평평한 형태이다. 따라서 식 (2.9)나 식 (2.10)과 같이 임계점 근방에서 해석적인 함수로는 실제 유체의 거동을 정확하게 나타내지 못하게 되므로 두 식 모두 임계점 근방에서는 잘 맞지 않는다. 이는 Table 4에서 임계점 영역(C로 표시)에서는 오차가 상대적으로 큰 이유를 설명한다. 본 연구에서 사용한 PVT 실험자료의 출처¹³⁻²⁰⁾를 Table 5에 상세히 나타내었으며, 이 Table에는 각 자료군에 대한 오차도 표시하였다. R123의 경우에는 Fukushima의²⁰⁾ 실험자료에 대하여 식 (2.9) 및 식 (2.10) 모두 상대적으로 큰 오차를 보이며 이는 R134a의 경우도 마찬가지이다. Fukushima의²⁰⁾ 실험자료는 다른 자료에 비하여 상대적으로 측정오차가 큰 것으로 생각된다.

Table 6a와 6b에는 각 냉매에 대한 식 (2.9)의 상수값이 나와 있다. b_i 의 값들은 대체로 0.2와 0.3 사이의 좁은 범위에 있음을 알 수 있다. Table 6a와 6b에 나타낸 모든 수치들은 6개의 유효숫자를 갖고 있으나 정확도는 그에 못미친다고 생각된다. 다만 표현의 일관성 및 재현성을 목적으로 유효숫자를 많이 잡았다. 본 연구에서 제안한 상태방정식의 각 항은 열역학적 상태량의 유도를 위해 필요한 모든 미분과 적분이 가능하며, 일부 유도상태량의 표현식이 부록에 수록되어 있다. 따라서 이들 표현식을 사용하면 주어진 상태에서 냉매의 내부에너지, 엔

Table 3 Overall comparison of calculated pressures and densities with experimental data.

Substance	Errors in P (%)				Errors in ρ (%)			
	AAD		RMS		AAD		RMS	
	Eq(2.9)	LK	Eq(2.9)	LK	Eq(2.9)	LK	Eq(2.9)	LK
methane	0.12	0.13	0.20	0.21	0.69	0.84	1.82	1.96
R12	0.07	0.12	0.10	0.18	0.36	0.55	1.64	1.80
R13	0.20	0.21	0.28	0.29	0.67	0.69	1.79	1.65
R14	0.08	0.11	0.21	0.19	0.08	0.13	0.17	0.22
R22	0.17	0.22	0.37	0.41	0.34	0.45	0.90	0.94
R23	0.20	0.20	0.27	0.26	0.37	0.36	0.60	0.60
ethane	0.17	0.25	0.42	0.51	0.70	1.01	1.77	2.13
R123	0.24	0.26	0.38	0.38	0.88	0.83	2.79	2.45
R134a	0.11	0.12	0.18	0.17	0.26	0.27	0.58	0.54
R152a	0.08	0.11	0.16	0.17	0.54	0.71	1.89	2.31
AVE.	0.14	0.17			0.49	0.58		

Table 4 Regional comparison of calculated pressures and densities with experimental data*

Subst.	Region	N	Errors in P (%)				Errors in ρ (%)			
			AAD		RMS		AAD		RMS	
			Eq(2.9)	LK	Eq(2.9)	LK	Eq(2.9)	LK	Eq(2.9)	LK
methane	G	1336	0.08	0.08	0.10	0.12	1.13	1.16	0.26	0.42
	C	506	0.21	0.25	0.33	0.35	2.25	2.72	3.49	3.73
	L	51	0.22	0.07	0.26	0.09	0.17	0.05	0.20	0.06
R12	G	269	0.06	0.09	0.08	0.11	0.10	0.17	0.18	0.29
	C	83	0.11	0.22	0.15	0.30	1.20	1.80	3.37	3.68
	L	0								
R13	G	282	0.14	0.17	0.20	0.23	0.27	0.31	0.45	0.59
	C	198	0.28	0.27	0.37	0.36	1.29	1.27	2.77	2.54
	L	14	0.15	0.17	0.30	0.35	0.11	0.13	0.22	0.26
R14	G	194	0.06	0.09	0.08	0.12	0.06	0.11	0.11	0.18
	C	16	0.40	0.45	0.73	0.58	0.32	0.42	0.52	0.54
	L	11	0.06	0.15	0.07	0.07	0.07	0.05	0.09	0.06
R22	G	348	0.14	0.17	0.38	0.39	0.21	0.27	0.48	0.53
	C	93	0.25	0.38	0.35	0.49	0.82	1.14	1.73	1.78
	L	1	0.05	0.25	0.05	0.25	0.04	0.23	0.04	0.23
R23	G	80	0.22	0.22	0.29	0.29	0.39	0.39	0.61	0.62
	C	34	0.17	0.15	0.21	0.20	1.31	0.29	0.56	0.54
	L	0								
ethane	G	367	0.11	0.16	0.18	0.22	0.22	0.31	0.40	0.56
	C	210	0.28	0.41	0.66	0.80	1.57	2.31	2.93	3.50
	L	15	0.14	0.09	0.19	0.12	0.10	0.07	0.12	0.08
R123	G	154	0.23	0.25	0.40	0.40	0.45	0.46	0.88	0.80
	C	51	0.25	0.27	0.30	0.31	2.19	1.95	5.37	4.72
	L	0								
R134a	G	579	0.08	0.10	0.13	0.15	0.13	0.16	0.24	0.29
	C	113	0.26	0.22	0.32	0.26	0.94	0.80	1.34	1.17
	L	0								
R152a	G	307	0.04	0.06	0.06	0.09	0.07	0.10	0.20	0.23
	C	121	0.19	0.24	0.28	0.28	1.72	2.25	3.53	4.33
	L	0								

*Definition of regions¹²⁾C : critical, $2/3 < \rho_r < 1.5$ and $T_r < 1.25$.G : gaseous, $\rho_r < 1$ excluding the region C.L : liquid, $\rho_r < 1$ excluding the region C.

Table 5 Sources of experimental PVT data.

Substance	N	AAD(%)				Data Source	
		Errors in P		Errors in ρ			
		Eq(2.9)	LK	Eq(2.9)	LK		
methane	115	0.09	0.05	0.09	0.05	40	
	264	0.08	0.07	0.08	0.07	18	
	181	0.34	0.34	1.54	1.55	45	
	62	0.24	0.26	2.83	3.12	24	
	81	0.17	0.17	0.18	0.20	34	
	248	0.12	0.17	1.81	2.19	21	
	308	0.07	0.05	0.07	0.06	44	
	45	0.05	0.03	0.05	0.03	31	
	28	0.08	0.03	0.08	0.03	13	
	218	0.12	0.18	1.46	2.24	25	
	168	0.06	0.06	0.06	0.07	26	
	175	0.07	0.06	0.08	0.07	39	
	R12	186	0.07	0.14	0.42	0.74	30
		71	0.07	0.10	0.52	0.57	36
95		0.07	0.09	0.13	0.17	46	
R13	84	0.25	0.28	0.72	0.74	14	
	255	0.17	0.19	0.73	0.74	30	
	155	0.21	0.20	0.56	0.58	32	
R14	197	0.06	0.09	0.05	0.09	17	
	24	0.32	0.30	0.33	0.39	27	
R22	181	0.07	0.13	0.28	0.37	28	
	171	0.17	0.22	0.33	0.46	50	
	55	0.36	0.37	0.40	0.40	33	
	26	0.29	0.41	0.70	1.03	42	
	9	0.30	0.35	0.46	0.60	19	
R23	77	0.22	0.22	0.39	0.39	22	
	37	0.16	0.16	0.32	0.30	15	
ethane	101	0.08	0.18	0.14	0.27	29	
	356	0.11	0.13	0.67	0.98	16	
	82	0.47	0.67	1.58	2.10	35	
	53	0.30	0.51	0.59	0.98	41	
R123	75	0.07	0.09	0.09	0.11	48	
	46	0.51	0.50	1.80	1.68	20	
	84	0.23	0.27	1.09	1.01	38	
R134a	50	0.18	0.21	0.58	0.69	49	

Table 5 Contmued sources of experimental PVT data.

Substance	N	AAD(%)				Data Source
		Errors in P		Errors in ρ		
		Eq(2.9)	LK	Eq(2.9)	LK	
R134a	69	0.08	0.09	0.17	0.19	47
	50	0.26	0.26	0.70	0.60	20
	122	0.20	0.19	0.54	0.45	37
	401	0.06	0.07	0.10	0.13	43
R152a	102	0.21	0.24	1.91	2.47	23
	326	0.04	0.07	0.11	0.16	43

Table 6a Parameters for the equation of state, Equation (2.9) (I)

Coeff.	methane	R12	R13	R14	R22
b_r	2.01273E-01	2.79139E-01	2.18157E-01	2.22856E-01	2.47282E-01
δ	2.37995E-01	4.20173E-01	2.71185E-01	2.88255E-01	3.82110E-01
ϵ_0	1.29864E-01	2.17975E-01	1.56370E-01	1.72054E-01	2.23083E-01
a_{00}	6.97885E+00	-8.87605E+00	5.35518E+00	4.40367E+00	-3.40860E+00
a_{01}	2.77544E+00	-2.92870E+01	1.21011E+00	2.61066E+01	-1.09655E+01
a_{03}	2.24037E+00	8.43280E+00	2.43433E+00	2.28570E+00	3.19674E+00
a_{10}	1.75116E+01	6.39154E+01	2.37378E+01	2.70759E+01	5.02239E+01
a_{11}	2.35609E+01	1.10214E+02	3.17261E+01	3.49717E+01	6.27061E+01
a_{13}	-1.15515E+01	-2.89411E+01	-1.23840E+01	-1.17670E+01	-1.40712E+01
a_{20}	2.01008E+01	6.77489E+01	2.70142E+01	3.10337E+01	5.71968E+01
a_{21}	-1.78143E+01	-1.94663E+01	-2.87726E+01	-3.82516E+01	-4.58004E+01
a_{23}	1.65983E+00	-7.94232E+00	6.27606E+00	9.88075E+00	7.68847E+00

Table 6b Parameters for the equation of state, Equation (2.9) (II)

Coeff.	R23	ethane	R123	R134a	R152a
b_r	1.94880E-01	2.25659E-01	2.34473E-01	2.14428E-01	2.36149E-01
δ	2.21602E-01	2.88006E-01	3.05755E-01	2.77400E-01	4.38039E-01
ϵ_0	1.68590E-01	1.63575E-01	1.84963E-01	2.03002E-01	3.11034E-01
a_{00}	8.03322E+00	4.36113E+00	3.31133E+00	5.23805E+00	-9.42200E+00
a_{01}	2.85276E+00	-7.59294E+01	-1.09031E+01	-4.00714E+00	-1.64687E+01
a_{03}	3.10102E+00	2.90908E+00	6.27931E+00	4.59487E+00	-7.01202E-01
a_{10}	1.35492E+01	2.71892E+01	3.07752E+01	2.43630E+01	6.48908E+01
a_{11}	3.65970E+01	3.36255E+01	3.36255E+01	7.65508E+01	5.74471E+01
a_{13}	-1.83584E+01	-1.31104E+01	-2.69095E+01	-2.22563E+01	-9.16004E+00
a_{20}	2.83255E+01	2.96278E+01	3.59340E+01	3.61078E+01	8.66341E+01
a_{21}	2.45292E+00	-4.34437E+01	-7.19539E+01	-2.62838E+01	-4.26825E+00
a_{23}	5.81075E+00	7.24115E+00	-5.59937E+00	-2.02507E+00	6.67857E+00

탈피, 엔트로피, 퓨계시티계수 등을 계산할 수 있다. 그러나 이 유도상태량들은 실험자료와 직접적인 비교가 되어있지 않으므로 정확도를 아직 알 수 없다.

5. 결 론

van der Waals 방정식의 유인항 계수 A 를 제곱근함수를 이용하여 표현하는 근사적인 방식으로 새로운 상태방정식이 얻어졌다. 이 상태방정식은 냉동공학에서 필요한 계산을 전부 포함하는 임계압력의 5배 및 임계밀도의 1.5배까지의 제한된 영역에서 유체의 PVT 거동을 상당히 정확하게 예측하고 있으며, Lee-Kesler형 상태방정식과 비교하여 동등하거나 약간 향상된 결과를 제공한다. 각 냉매에 대한 상수값은 Table 6a 및 6b에 나타나 있으며 각 냉매의 특성치는 Table 1에 나와있다. 방정식을 사용할 수 있는 타당한 최대 환산온도와 최대 환산압력이 Table 2에 나타나 있으며 이 범위를 벗어나는 경우에는 다른 상태방정식과 마찬가지로 오차를 예측할 수 없다. 부록의 유도상태량들은 아직 실험치와 비교가 되어있지 않으므로 사용상의 주의가 요구된다.

참 고 문 헌

1. Benedict, M. et al., 1940, "An Empirical Equation for Thermodynamic Properties of Light Hydrocarbons and Their Mixtures I. Mixtures of Methane, Ethane, Propane, and n-Butane", J. Chem. Phys., Vol.3, pp.334-345.
2. Benedict, M. et al., 1942, "An Empirical Equation for Thermodynamic Properties of Light Hydrocarbons and Their Mixtures II. Mixtures of Methane, Ethane, Propane, and n-Butane", J. Chem. Phys., Vol.10, pp.747-758.
3. Redlich, O. and Kwong, J.N.S., 1949, "On the Thermodynamics of Solutions V", Chem. Rev., Vol.44, pp.233-244.
4. Soave, G., 1972, "Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State", Chem. Eng. Sci., Vol.27, pp.1197-1203.

5. Peng, D. and Robinson, D.B., 1976, "A New Two-Constant Equation of State", Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol.15, No.1, pp.59-64.
6. Lee, B.I. and Kesler, M.G., 1975, "A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States", AIChE J., Vol.21, No.3, pp.510-527.
7. Martin, J.J. and Hou, Y.C., 1955, "Development of an Equation of State for Gases", AIChE J., Vol.1, No.2, pp.142-151.
8. Carnahan, N.F. and Starling, K.E., 1969, "Equation of State for Nonattracting Spheres", J. Chem. Phys., Vol.51, pp.635-636.
9. Carnahan, N.F. and Starling K.E., 1972, "Intermolecular Repulsions and Equation of State for Fluids", AIChE J., Vol.18, No.6, pp.1184-1189.
10. Stewart, R.B. and Jacobsen, R.T., 1989, "Thermodynamic Properties of Argon from the Triple Point to 1200 K with Pressures to 1000 MPa", J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol.18, No.2, pp.639-798.
11. Wagner, W., 1972, "A Method to Establish Equations of State Exactly Representing All Saturated State Variables Applied to Nitrogen", Cryogenics, Vol.12, pp.214-221.
12. Platzer, B. et al., 1990, Thermophysical Properties of Refrigerants, pp.4-8, Springer-Verlag, Berlin ; New York.
13. Achtermann, H.J. et al., 1986, "Precise Determination of the Compressibility Factor of Methane, Nitrogen, and Their Mixtures from Refractive Index Measurements", Int. J. Thermophys., Vol.7, No.3, pp.709-720.
14. Albright, L.F. and Martin, J.J., 1952, "Thermodynamic Properties of Chlorotrifluoromethane", Ind. Eng. Chem., Vol.44, No.1, pp.188-198.
15. Belzile, J.L. et al., 1976, "PVT Study of Trifluoromethane by the Burnett Method", Can. J. Chem. Eng., Vol.54, pp.446-450.
16. Douslim, D.R. and Harrison, R.H., 1973, "Pressure, Volume, Temperature Relations of Ethane", J. Chem. Thermodyn., Vol.5, pp.491-512.
17. Douslin, D.R. et al., 1961, "Tetrafluoromethane

- : *P-V-T* and Intermolecular Potential Energy Relations", *J. Chem. Phys.*, Vol.35, No.4, pp.1357-1366.
18. Douslin, D.R. et al., 1964, "*P-V-T* Relations for Methane", *J. Chem. Eng. Data*, Vol.9, No.3, pp.358-363.
 19. Fukuizumi, H. and Uematsu, M., 1991, "Density, Isothermal Compressibility, and the Volume Expansion Coefficient of Liquid Chlorodifluoromethane for Temperatures of 310-400 K and Pressures up to 10 MPa", *J. Chem. Eng. Data*, Vol.36, No.1, pp.91-93.
 20. Fukushima, M. et al., 1990, "Measurements of the *PVT* Properties of HCFC123 and HFC134a", *Trans, JAR*, Vol.7, No.3, pp.243-256.
 21. Gammon, B.E. and Douslin, D.R., 1976, "The Velocity of Sound and Heat Capacity in Methane from Near-Critical to Subcritical Conditions and Equation-of-State Implications", *J. Chem. Phys.*, Vol.64, No.1, pp.203-218.
 22. Hou, Y.C. and Martin, J.J., 1959, "Physical and Thermodynamic Properties of Trifluoromethane", *AIChE J.*, Vol.5, No.1, pp.125-129.
 23. Iso, A. and Uematsu, M., 1989, "Thermodynamic Properties of 1, 1-Difluoroethane in the Supercritical and High Density Regions", *Physica A*, Vol. 156, No.1, pp.454-466.
 24. Jansoone, V. et al., 1970, "The Pressure-Temperature-Volume Relationship of Methane near the Critical Point", *Physica*, Vol.46, pp.213-221.
 25. Kleinrahn, R. et al., 1986, "(Pressure, Density, Temperature) Measurements in the Critical Region of Methane", *J. Chem. Thermodyn.*, Vol.18, pp.1103-1114.
 26. Kleinrahn, R. et al., 1988, "Measurement and Correlation of the (Pressure, Density, Temperature) Relation of Methane in the Temperature Range from 273.15 K to 323.15 K at Pressures up to 8 MPa", *J. Chem. Thermodyn.* Vol.20, pp. 621-631.
 27. Martin, J.J. and Bhada, R.K., 1971, "Pressure-Volume-Temperature Behavior of Carbon Tetrafluoride Using a Variable-Volume Cell of Bellows Design", *AIChE J.*, Vol.17, No.3, pp.683-688.
 28. Michels, A. as in Martin, J.J., 1967, "Equations of State", *Ind. Eng. Chem.*, Vol.59, No.12, pp.34-52.
 29. Michels, A. et al., 1954, "Isotherms and Thermodynamical Functions of Ethane at Temperatures between 0°C and 150°C and Pressures up to 200 Atm", *Physica*, Vol.20, pp.17-23.
 30. Michels, A. et al., 1966, "*P-V-T* Data and Thermodynamic Properties of Freon-12 (CCl₂F₂) and Freon-13 (CClF₃) Fluorocarbons at Temperatures between 0 to 150°C and at Pressures up to 400 Atm", *J. Chem. Eng. Data*, Vol.11, No.4, pp.449-452.
 31. Mollerup, J., 1985, "Measurement of the Volumetric Properties of Methane and Ethene at 310 K at Pressures to 70 MPa and of Propene from 270 to 345 K at Pressures to 3 MPa by the Burnett Method", *J. Chem. Thermodyn.*, Vol.17, pp. 489-499.
 32. Oguchi, K. et al., 1975, "Experimental Study of *P-V-T* Properties of Fluorocarbon Refrigerant R13 (CClF₃) (First Report : Experimental Method and Experimental Results)", *Bull. JSME*, Vol.18, No.126, pp.1448-1455.
 33. Oguchi, K. et al., 1979, "Experimental Study of *PVT* Properties of Fluorocarbon Refrigerant R22 (CHClF₂)", *Trans. JSME*, Vol.45B, No.398, pp. 1522-1528.
 34. Olson, J.D., 1975, "The Refractive Index and Lorenz-Lorentz Function of Fluid Methane", *J. Chem. Phys.*, Vol.63, No.1, pp.474-484.
 35. Pal, A.K. et al., 1976, "Experimental Pressure-Volume-Temperature Relations for Saturated and Compressed Fluid Ethane", *J. Chem. Eng. Data*, Vol.21, No.4, pp.394-397.
 36. Perelstein, I.I., 1970, "Experimental Investigation of Compressibility of Freon-12", *Thermophysical Properties of Matter and Substances*, Vol.2, pp. 224-234.
 37. Piao, C.-C. et al., 1990, "An Experimental Study

- for PVT Properties of CFC Alternative Refrigerant 1, 1, 1, 2-Tetrafluoroethane", ASHRAE Tr., Vol.96, Pt.1, pp.132-140.
38. Piao, C.-C. et al., 1991, "PVT and Vapor Pressure Measurements on 1,1-Dichloro-2, 2, 2-Trifluoroethane(HCFC-123)", J. Chem. Eng. Data, Vol.36, No.4, pp.398-403.
39. Pierperbeck, N. et al., 1991, "Results of (Pressure, Density, Temperature) Measurements on Methane and on Nitrogen in the Temperature Range from 273.15 K to 323.15 K at Pressures up to 12 MPa Using a New Apparatus for Accurate Gas-Density Measurements", J. Chem. Thermodyn., Vol.23, pp.175-194.
40. Schamp, H.W. et al., 1958, "Compressibility and Intermolecular Forces in Gases : Methane", Phys. Fluids, Vol.1, No.4, pp.329-337.
41. Straty, G.C. and Tsumura, R., 1976, "PVT and Vapor Pressure Measurements on Ethane", J.Res. NBS, Vol.80A, No.1, pp.35-39.
42. Takaishi, Y. et al., 1982, "Volumetric Properties of the Binary Mixtures Dichlorodifluoromethane + Chlorodifluoromethane", in Proceedings of the 8th Symposium on Thermophysical Properties, ed. by Sengers, J.V.(ASME, New York), Vol. 2, pp.387-395.
43. Tillner-Roth, R. and Baehr, H.D., 1992, "Burnett Measurements and Correlation of Gas-Phase(p , ρ , T) of 1, 1, 2-Tetrafluoroethane(R134a) and of 1, 1-Difluoroethane(R152a)", J. Chem. Thermodyn., Vol.24, pp.413-424.
44. Trappeniens, N.J. et al., 1979, "Isotherms and Thermodynamic Properties of Methane at Temperatures between 0 and 150°C and at Densities up to 570 Amagat", Physica, Vol.98A, pp.289-297.
45. Vennix, A.J., 1965, Low Temperature Volumetric Properties and Development of an Equation of State for Methane, Ph.D. thesis. Dept. of Chem. Engineering, Rice University as in Goodwin, R.D. and Prydz, R., 1972, "Densities of Compressed Liquid Methane, and the Equation of State", J. Res. NBS, Vol.76A, No.2, pp.81-101.
46. Watanabe, K. et al., 1977, "Compressibility and Virial Coefficients of Dichlorodifluoromethane(R 12) with Burnett Apparatus", in Proceedings of the 7th Symposium on Thermophysical Properties, ed. by Cezairliyan, A., pp.470-479, ASME, New York.
47. Weber, L.A., 1989, "Vapor Pressures and Gas-Phase PVT Data for 1, 1, 1, 2-Tetrafluoroethane", Int. J. Thermophys., Vol.10, No.3, pp.617-627.
48. Weber, L.A., 1990, "Vapor Pressure and Gas-Phase PVT Data for 1, 1-Dichloro-2, 2, 2-Trifluoroethane", J. Chem. Eng. Data, Vol.35, No.3, pp. 237-240.
49. Wilson, D.P. and Basu, R.S., 1988, "Thermodynamic Properties of a New Stratospherically Safe Working Fluid-Refrigerant 134a", ASHRAE Tr., Vol.94, Pt.2, pp.2095-2115.
50. Zander, M., 1968, "Pressure-Volume-Temperature Behavior of Chlorodifluoromethane(Freon 22) in the Gaseous and Liquid States", in Proceedings of the 4-th Symposium on Thermophysical Properties, ed. by Moszynski, J.R., pp.114-123, ASME, New York.

부록 : 열역학적 상태량의 유도

본 연구에서 다룬 상태방정식은 다음과 같다.

$$Z = \frac{(1+y+y^2-y^3)}{(1-y)^3} - y \times \left(a_0 + a_1 y + \frac{a_2}{T_r} (\sqrt{Z} - \epsilon) \right) \quad (A.1)$$

여기서,

$$y = b_r v_r$$

$$\epsilon = \epsilon_0 T_r$$

$$d = (y - \delta)^2 + \epsilon^2$$

$$a_0 = a_{00} + a_{01}/T_r + a_{02}/T_r^3$$

$$a_1 = a_{10} + a_{11}/T_r + a_{12}/T_r^3$$

$$a_2 = a_{20} + a_{21}/T_r + a_{22}/T_r^3$$

이며, b_r , δ , ϵ_0 및 a_{ij} 는 상수이다($i, j=0, 1, 2$). 식 (A.1)의 각 항들은 열역학적 유도상태량의 계산을

위해 필요한 모든 미분과 적분이 가능하며, 그중의 일부는 아래와 같다.

내부에너지 :

$$u = u_0 + \int_{T_0}^T C_v^0 dT + RT \int_{\infty}^v T \frac{\partial Z}{\partial T} \Big|_v \frac{dv}{v} \quad (A.2)$$

엔탈피 :

$$h = h_0 + \int_{T_0}^T C_p^0 dT + RT \left[(Z-1) + \int_{\infty}^v T \frac{\partial Z}{\partial T} \Big|_v \frac{dv}{v} \right] \quad (A.3)$$

퓨개시티계수 :

$$\ln \frac{f}{P} = (Z-1) - \ln Z - \int_{\infty}^v (Z-1) \frac{dv}{v} \quad (A.4)$$

엔트로피 :

$$s = s_0 + R \ln \left(\frac{P_0}{P} \right) + \int_{T_0}^T C_p^0 dT + R \left[\ln Z + \int_{\infty}^v \left\{ (Z-1) + T \frac{\partial Z}{\partial T} \Big|_v \right\} \frac{dv}{v} \right] \quad (A.5)$$

여기서

- u_0 = 기준상태 (P_0, T_0)에서의 내부에너지
- C_v^0 = 이상기체 정적비열
- R = 기체상수
- h_0 = 기준상태 (P_0, T_0)에서의 엔탈피 = $u_0 + RT_0$
- C_p^0 = 이상기체 정압비열 = $C_v^0 + R$

이다. 이 상태량들을 계산하기 위해서는 다음의 두 적분식이 필요하다.

$$\begin{aligned} I_1 &= \int_{\infty}^v (Z-1) \frac{dv}{v} = - \int_0^1 (Z-1) \frac{dy}{y} \\ &= \int_0^1 \frac{2(y-2)}{(1-y)^3} + a_0 + a_1 y + (a_2/T_r) \{ \sqrt{1-\epsilon} \} dy \\ &= y(3y-4)/(1-y)^2 + a_0 y + a_1 y^2/2 + (a_2/T_r) J_1 \quad (A.6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} I_2 &= \int_{\infty}^v T \frac{\partial Z}{\partial T} \Big|_v \frac{dv}{v} = T_r \int_0^1 \left(\frac{-1}{y} \frac{\partial Z}{\partial T_r} \right)_y \frac{dy}{y} \\ &= T_r \int_0^1 a_0' + a_1' y + (a_2'/T_r - a_2/T_r^2) \{ \sqrt{1-\epsilon} \} + (\epsilon a_2'/T_r) \{ \epsilon \sqrt{1-\epsilon} \} dy \\ &= T_r [a_0' y + a_1' y^2/2 + (a_2'/T_r - a_2/T_r^2) J_1 + (\epsilon a_2'/T_r) J_2] \quad (A.7) \end{aligned}$$

여기서

$$\begin{aligned} J_1 &= -\epsilon y - (\delta/2) (\sqrt{1-\delta} - \sqrt{1-\delta_0}) + (y/2) \sqrt{1-\delta} + \\ &\quad (\epsilon^2/2) \ln \{ (y-\delta+\sqrt{1-\delta}) / (-\delta+\sqrt{1-\delta_0}) \} \\ J_2 &= -y + \epsilon \ln \{ (y-\delta+\sqrt{1-\delta}) / (-\delta+\sqrt{1-\delta_0}) \} \end{aligned}$$

및

$$\begin{aligned} \Delta_0 &= \delta^2 + \epsilon^2 \\ a_0' &= da_0/dT_r = -a_{01}/T_r^2 - 3a_{02}/T_r^4 \\ a_1' &= da_1/dT_r = -a_{11}/T_r^2 - 3a_{12}/T_r^4 \\ a_2' &= da_2/dT_r = -a_{21}/T_r^2 - 3a_{22}/T_r^4 \end{aligned}$$

이다.