

## 삼중점과 임계점간 파라수소의 증기압 예측

鄭在灌

성균관대학교 공과대학 화학공학과  
(2001. 4. 26 접수)

### Prediction of Vapor Pressure of Parahydrogen from the Triple to the Critical Point

Jaygwan G. Chung

Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea  
(Received April 26, 2001)

**요약.** 본헌에 보고된 삼중점과 임계점간 기존의 파라수소 증기압 측정값을 이용하여 환원증기압과 환원온도 형태의 아래와 같은 식의 지수와 상수를 구하는데 사용하였다.

$$\ln P_r = 2.64 - \frac{2.75}{T_r} - 1.48129 \ln T_r + 0.11 T_r^5$$

증기압을 계산하기 위해서 필요한 것은 정상 끓는점( $T_b = 20.268$  K), 임계압력( $P_c = 1292.81$  kPa) 및 임계온도( $T_c = 32.976$  K)뿐이며 153개 파라수소의 증기압 실험자료에 적용하여 본 결과 전체 평균편차가 0.21%였다.

**ABSTRACT.** The existing vapor pressure measurements reported in the literature for parahydrogen between the triple point and the critical point have been employed to establish the constants and exponent of the following equation in the form of reduced vapor pressure and reduced temperature:

$$\ln P_r = 2.64 - \frac{2.75}{T_r} - 1.48129 \ln T_r + 0.11 T_r^5$$

Only the normal boiling point ( $T_b = 20.268$  K), the critical pressure ( $P_c = 1292.81$  kPa), and the critical temperature ( $T_c = 32.976$  K) are necessary to calculate the vapor pressure for an overall average deviation of 0.21% for 153 experimental vapor pressure data.

#### 서론

로켓 추진시 연료로 사용되는 파라수소에 대한 관심 때문에 파라수소의 증기압을 정확하게 아는 것은 로켓의 설계와 순환 해석에 필수적인 열역학 성질을 계산하는데 대단히 중요하다. 따라서 파라수소의 증기압에 대한 관심이 높아짐에 따라 본헌에서 찾아볼 수 있는 실험값을 사용하여 증기압을 예측하는 일이 주목을 받게 되어 Frost-Kalkwarf 증기압 방정식<sup>1)</sup>을 재검토하는 계기가 되었다.

$$\ln P = A + \frac{B}{T} - C \ln T - D \frac{P}{T^2} \quad (1)$$

식 (1)은 양변에  $P$ 가 있으므로 직접  $P$ 의 값을 계산할 수 없고  $P$ 값을 구하기 위해서는 시행오차법에 의존해야 된다. 이러한 불편을 없애기 위해서 증기압  $P$ 는 온도의 함수이므로  $DP/T^2$  대신에  $DT^m$ 을 사용할 수 있으며,  $DT^m$ 을 식 (1)에 적용하면 식 (2)이 된다.

$$\ln P = A + \frac{B}{T} - C \ln T - D T^m \quad (2)$$

따라서 파라수소에 관하여 문헌에 보고된 삼중점과 임계점간 측정값 전구간에 적용될 수 있는 지수  $n$ 의 값을 알아야 된다. 식 (2)를 문헌에 있는 파라수소의 증기압 측정값과 연관시켜 증기압을 예측할 수 있는지 여부를 알아보기 위하여 각각 독립적으로 측정 보고된 실험값을 사용하여 비교 검토하였으며<sup>3,9</sup> 또한 1993년에 Pavese가 증기압식을 ITS-90으로 평가한 것을 활용하였다.<sup>10</sup>

### 상수 및 지수 결정

$P - P_c, P$ 과  $T - T_c, T$ 을 식 (2)에 대입하면 아래와 같다.

$$\ln P_r - A - \frac{B}{T_r} - C \ln T_r - D T_r^n \quad (3)$$

여기서

$$A = A' - \ln P_c + C' \ln T_c$$

$$B = \frac{B'}{T_c}$$

$$C = C'$$

$$D = D' T_c^n$$

이다. 식 (3)을 임계점에 적용하면 다음과 같이 된다.

$$A = -B - D \quad (4)$$

반일 Plank-Riedel의 제안<sup>11,12</sup>에 따르면 식 (3)으로 부터 식 (5)를 얻게 된다.

$$B = -D n^2 \quad (5)$$

상기 제안은 Goodwin의 견해<sup>13</sup>와는 상이하다. 그러나 Plank-Riedel의 제안을 받아들인다면, 식 (4)와 (5)를 식 (3)에 대입하여 식 (6)을 얻게 된다.

$$\ln P_r - C \ln T_r + D \left[ (T_r^n - 1) + n^2 \left( 1 - \frac{1}{T_r} \right) \right] \quad (6)$$

여기서 주어진 물질에 따라 결정되는 상수인  $C, D$ 와 지수  $n$ 을 구하기 위해서 도해접근법을 사용하며 증기압 측정값과 임의기준점 ( $P_n, T_n$ )을 적용한다. 임의기준점을 식 (6)에 대입하여 정리하면 식 (7)이 되며

$$Y = C + D X \quad (7)$$

여기서

$$X = \frac{(T_r^n - T_{r1}^n) - n^2 \left( \frac{1}{T_r} - \frac{1}{T_{r1}} \right)}{\ln \left( \frac{T_r}{T_{r1}} \right)} \quad (8)$$

$$Y = \frac{\ln \left( \frac{P_r}{P_{r1}} \right)}{\ln \left( \frac{T_r}{T_{r1}} \right)} \quad (9)$$

Table 1. Moduli X and Y for the typical vapor pressure data of Weber *et al.*<sup>9</sup>( $n=5$ )

Temp. [K]	Vapor pressure		X	Y
	[atm]	[kPa]		
20.2680	1.0000	101.33	41.1134	20.2192
22.0000	1.6124	163.38	39.5941	5.8260
23.0000	2.0688	209.62	38.8200	5.7490
25.0000	3.2462	328.92	37.4665	5.6115
26.0000	3.9826	403.54	36.8767	5.5488
27.0000	4.8285	489.25	36.3394	5.4901
28.0000	5.7920	586.87	35.8513	5.4353
29.0000	6.8863	697.75	35.4099	5.3860
30.0000	8.1162	822.37	35.0128	5.3394
30.5000	8.7886	890.51	34.8304	5.3182
31.0000	9.5003	962.62	34.6585	5.2979
31.5000	10.2525	1038.83	34.4968	5.2785
32.0000	11.0516	1119.80	34.3453	5.2608
32.5000	11.8989	1205.66	34.2039	5.2445
32.6000	12.0751	1223.51	34.1768	5.2415
32.7000	12.2536	1241.60	34.1501	5.2387
32.8000	12.4352	1260.00	34.1238	5.2360
32.9000	12.6183	1278.55	34.0979	5.2333

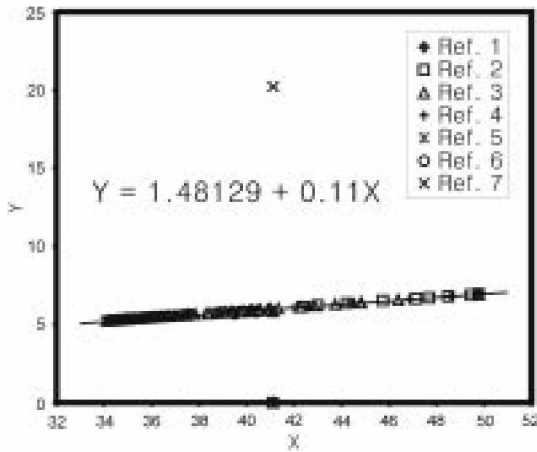


Fig. 1. Relationship between X and Y for the vapor pressure data of parahydrogen (n=5). Ref. 1. Anestin<sup>1</sup>. 2. Barber and Horsford<sup>2</sup>. 3. Hoge and Arnold<sup>3</sup>. 4. Keesom *et al.*<sup>4</sup>. 5. Roder *et al.*<sup>5</sup>. 6. Van Isterbeek *et al.*<sup>6</sup>. 7. Weber *et al.*<sup>7</sup>.

이다. 임의기준점으로서는 믿을만한 측정값이라면 어떠한 증기압 실험값도 사용 가능하지만 직접 사용의 편의성 때문에 정상 끓는 점(normal boiling point,  $T_b$  - 20.268 K)을 temperature modulus X와 vapor pressure modulus Y를 계산하는데 사용하였다. 개개의 증기압 측정값에 대하여 Y 값을 계산하였으나 X 값을 계산하기 위해서는 n의 값을 알아야 된다. 따라서 n의 값을 가정하여 X를 계산하였으며 식 (7)이 성립될 때까지 X값에 대하여 Y값을 도시(plotting)하였다. n=5에 대하여 X와 Y의 직선 관계가 성립되었으며 계산으로써 Weber 등<sup>7</sup>의 증기압 자료와 계산된 X와 Y의 값을 Table 1에 표시하였다. 한편 상이한 자료군에 대한 해석의 결과는 Fig. 1에 표시되어 있다. 임의 기준점 ( $X=41.0$ ) 근처에서 Y값이 상당히 흩어질 것을 볼 수 있는데 이것은 임의기준점이 불연속점이 되는 것을 표시한다. L'Hospital's rule 을 불연속점에 적용하여 불연속점의 X값을 구하면 아래와 같이 된다.

$$\frac{\frac{d}{dT_r} \left[ (T_r^n - T_{r1}^n) n^2 \left( \frac{1}{T_r} - \frac{1}{T_{r1}} \right) \right]}{\frac{d}{dT_r} \left[ \ln \left( \frac{T_r}{T_{r1}} \right) \right]} = nT_r^n + \frac{n^2}{T_r} \quad (10)$$

n=5와 임의기준점으로 선택한 정상 끓는 점( $T_b$  - 20.268 K)의  $T_{r1}=0.61463$ 에 대하여 그 관계식은:  $X = 41.11$ 이 된다. Fig. 1에서 표시된 관계는:

Table 2. Experimental and calculated vapor pressures for parahydrogen

Temp. [K]	Vapor pressure [kPa]			Source
	Exptl.	Calc.	Dev.(%)	
13.8030 <sup>a</sup>	7.035	7.001	0.48	3
13.8030 <sup>a</sup>	7.039	7.001	0.54	5
16.2885	24.40	24.43	-0.10	4
16.9652	32.41	32.42	-0.03	5
17.1980	35.59	35.57	0.05	6
17.3890	38.37	38.33	0.11	6
17.8194	45.12	45.10	0.04	5
18.5712	58.94	58.98	-0.07	5
18.7960	63.66	63.68	-0.03	6
19.0503	69.27	69.31	-0.07	4
20.0301	94.35	94.42	-0.08	5
20.2680 <sup>b</sup>	101.33	101.39	-0.06	5
20.3969	105.27	105.31	-0.04	5
20.5067	108.68	108.74	-0.05	5
20.8555	120.08	120.16	-0.06	5
21.1946	131.96	132.05	-0.07	5
21.6773	150.28	150.40	-0.08	5
22.2504	174.44	174.44	0.00	5
22.5692	188.80	188.93	-0.07	5
22.7720	198.42	198.57	-0.07	7
22.8958	204.64	204.62	0.01	5
23.0000	209.62	209.82	-0.10	8
23.6341	243.59	243.46	0.05	5
24.6800	306.87	306.97	-0.03	7
31.3921	1021.3	1021.4	-0.01	5
31.5000	1038.8	1038.3	0.05	8
31.8810	1100.6	1099.9	0.60	5
32.0000	1119.8	1119.7	0.01	8
32.1292	1140.9	1141.5	-0.05	5
32.2760	1166.9	1166.7	0.01	7
32.3753	1183.2	1184.0	-0.06	5
32.5000	1205.7	1206.0	-0.03	8
32.6000	1223.5	1223.8	-0.03	8
32.6357	1229.2	1230.2	-0.09	5
32.7000	1241.6	1241.9	-0.02	8
32.8000	1260.0	1260.1	-0.01	8
32.8833	1275.4	1275.5	-0.01	5
32.9000	1278.5	1278.6	-0.01	8
32.9760 <sup>c</sup>	1292.8	1292.8	0.00	7

<sup>a</sup>Triple point. <sup>b</sup>Normal boiling point. <sup>c</sup>Critical point

$$Y = 1.48129 + 0.11X \quad (11)$$

로서  $C = 1.48129$ ,  $D = 0.11$ 이 된다. 한편 식 (5)와 식 (4)로부터 B와 A를 구하면  $B = -2.75$ ,  $A = -2.64$ 가 된다.

Table 3. Average deviations between experimental and calculated vapor pressures of parahydrogen

Source	No. of points	Average deviation(%)
Ancsin <sup>3</sup>	1	0.48
Barber and Horsford <sup>1</sup>	10	0.16
Hoge and Arnold <sup>5</sup>	48	0.14
Keesom <i>et al.</i> <sup>6</sup>	12	0.32
Roder <i>et al.</i> <sup>7</sup>	1	0.00
Van Isterbeek <i>et al.</i> <sup>8</sup>	41	0.38
Weber <i>et al.</i> <sup>9</sup>	40	0.09
7 sources	153	0.21

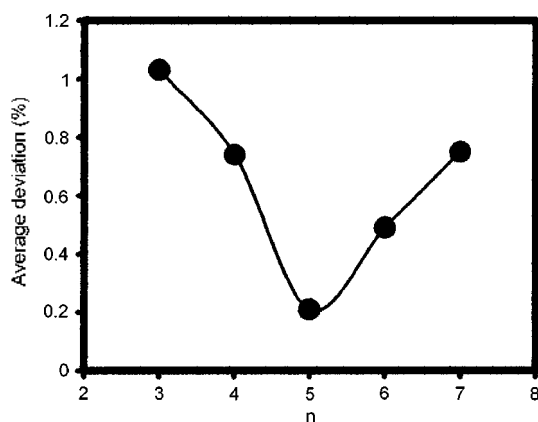


Fig. 2. Relationship between  $n$  and average deviation for parahydrogen.

### 결과 및 고찰

상수 A, B, C 및 D와 지수  $n$ 값의 신빙성은 본 연구에 포함된 모든 증기압 측정값을 고려하여 검토되었다. 선정된 증기압 계산값을 Table 2에 나타내었으며 이러한 계산된 증기압 들은 대응 되는 실험값과 비교되었다. 이들 증기압은 Fig. 1의 직선 부근에서 임의로 선정되었다. 본 연구에 포함된 모든 증기압 자료로부터 계산된 평균편차의 개요가 Table 3에 표시되어 있다.

평균편차  $\sigma$ 는 식 (12)와 같이 구했으며 각 자료군 별로 평균편차를 계산하였다.

$$\sigma = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left( \frac{P_{exp} - P_{calc}}{P_{exp}} \times 100 \right)_i \quad (12)$$

7개 자료군에 대한 153개의 증기압 측정값에 대하여 환원증기압과 환원온도 형태의 증기압 방정식을 적용

해 본 결과 전체평균편차는 0.21%였다.

지수  $n=5$ 의 값이 타당한지를 확인하기 위해서 상이한  $n$  값에 대하여 상기한 방법을 반복 적용하였으며 각각의  $n$  값에 따라 다른 A, B, C 및 D값이 결정되었다.  $n=3, 4, 5, 6, 7$ 에 대한 평균편차가 Fig. 2에 표시되어 있으며  $n=5$ 에서 최소값 0.21%를 나타내고 있다.

### 결론

지금까지 문헌에 발표된 파라수소에 대한 증기압 측정값을 사용하여 환원증기압과 환원온도 형태의 증기압 방정식의 상수와 지수를 구하였으며 결정된 식은 다음과 같다.

$$\ln P_r = 2.64 - \frac{2.75}{T_r} + 1.48129 \ln T_r - 0.11 T_r^5$$

증기압을 계산하기 위해서 필요한 것은 정상 끓는 점 ( $T_b = 20.268$  K), 임계압력 ( $P_c = 1292.81$  kPa)과 임계온도 ( $T_c = 32.976$  K)뿐이며 153개 파라수소의 증기압 측정값에 적용한 결과 0.21%의 전체평균편차를 얻었다.

### 사용기호

- A, B, C, D : constants, Eq. (3) [-]
- A', B', C', D' : constants, Eq. (1) [-]
- $n$  : exponent, Eq. (2) [-]
- $P$  : vapor pressure [kPa]
- $P_r$  : reduced vapor pressure,  $P/P_c$  [-]
- $T$  : absolute temperature [K]
- $T_r$  : reduced temperature,  $T/T_c$  [-]
- $X$  : temperature modulus, Eq. (8) [-]
- $Y$  : vapor pressure modulus, Eq. (9) [-]

### 하첨자

- l : reference point
- b : normal boiling point
- c : critical point
- r : reduced value

### 인용문헌

1. Frost, A. A.; Kalkwarf, D. R. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 264.

2. Chung, J. G.; Thodos, G. *Chem. Eng. J. (Netherlands)* **1976**, *12*, 219.
  3. Ancsin, J. *Metrologia* **1977**, *13*, 79.
  4. Barber, C. R.; Horsford, A. *Brit. J. Appl. Phys.* **1963**, *14*, 920.
  5. Hoge, H. J.; Arnold, R. D. *J. Res. Natl. Bur. Stds.* **1951**, *47*, 63.
  6. Keesom, W. H.; Bijl, A.; van der Horst, H. *Comm. No. 217a, Leiden, Proc. Acad. Sci. Amsterdam.* **1931**, *34*, 1223.
  7. Roder, H. M.; Diller, D. E.; Weber, L. A.; Goodwin, R. D. *Cryogenics* **1963**, *3*, 16.
  8. Van Iiterbeek, A.; Verbeke, O.; Theewes, F.; Staes, K.; De Boelpaep, J. *Physica* **1964**, *30*, 1238.
  9. Weber, L. A.; Diller, D. E.; Roder, H. M.; Goodwin, R. D. *Cryogenics*, **1962**, *2*, 236.
  10. Pavese, F. *J. Chem. Thermodynamics* **1993**, *25*, 1351.
  11. Plank, R.; Riedel, L. *Ing. Arch.* **1948**, *16*, 255.
  12. idem.: *Tex. J. Sci.* **1949**, *1*, 86.
  13. Goodwin, R. D. *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A.* **1969**, *73A*, 487.
-