

# SOP 24

## 순수 이산화탄소 가스나 공기중 이산화탄소의 fugacity 계산

### 1. 대상 및 적용 분야

이 절차는 순수 이산화탄소 가스나 공기에서 이산화탄소의 fugacity를 계산하는 방법을 다룬다.  $f(\text{CO}_2)$ 는 Pascal 또는 기압으로 표시한다<sup>1</sup>.

### 2. 정의

기체상태인 화학종의 화학 포텐셜(chemical potential,  $\mu_B$ )은 그들의 fugacity ( $f_B$ )로 나타내진다. 이는 다음 식으로 정의된다.

$$RT \ln f_B = \mu_B - \lim_{p \rightarrow 0} [\mu_B - RT \ln(x_B p / p^\circ)] \quad (1)$$

식에서  $x_B$ 는 기체 혼합물에서 B의 몰 분율로 따라서  $x_B p$ 는 수증기상에서 B( $p_B$ )의 분압이며  $p^\circ$ 는 표준 기압 (전형적인 값은 101325 Pa, 즉, 1 atm)이다. 다음 항은

$$\lim_{p \rightarrow 0} [\mu_B - RT \ln(x_B p / p^\circ)] \quad (2)$$

따라서 표준화학 포텐셜  $\mu_B^\circ(T)$ 이다.

### 3. 원리

순수한 기체 ( $x_B = 1$ ) 나 혼합 기체의 수증기상 fugacity는 다음 식으로 계산된다.

---

<sup>1</sup> 1 atm = 101325 Pa.

$$f_B = x_B p \exp\left(\frac{1}{RT} \int_0^p (V_B - RT/p') dp'\right) \quad (3)$$

$V_B$  는 다음에서 구한다.

$$V_B = \left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{T,p} \quad (4)$$

식에서  $V$  는 기체의 상태 방정식으로 주어진다.

$$V = f(T, p) \quad (5)$$

### 3.1 이상 기체 방정식

완전한 기체 혼합물에 대한 가장 단순한 형태의 상태 방정식은

$$V = \frac{RT}{p} \sum_B n_B \quad (6)$$

그러면 식 (3)의 적분 값은 0이 되어서

$$f_B = x_B p \quad (7)$$

### 3.2 비리얼 방정식 (virial equation)

일반적으로, 기체의 상태 방정식은 비리얼 방정식으로 제시된다.

$$\frac{pV_B}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V_B} + \frac{C(T)}{V_B^2} + \dots \quad (8)$$

2차 비리얼 계수까지만 남긴 방정식이 몇 기압까지의 압력-부피-온도 속성을 표현하는데 대체로 충분하다. 또 하나 장점은 계수  $B(T)$  가 고려 대상 기체 분자의 분자간 포텐셜 에너지 함수를 연계시켜 준다는데 있다.

혼합 기체에서,

$$B(T) = \sum_l \sum_m x_l x_m B_{lm}(T) \quad (9)$$

여기서  $B_{lm} = B_{ml}$ 이다. 총 부피는 아래와 같이 쓸 수 있다.

$$V = \sum_k n_k V_k = \sum_k n_k \frac{RT}{p} + \frac{\sum_l \sum_m n_l n_m B_{lm}(T)}{\sum_k n_k} \quad (10)$$

각 기체 성분이 몰 당 차지하는 부피는

$$V_B = \frac{RT}{p} - \frac{\sum_l \sum_m n_l n_m B_{lm}(T)}{\left(\sum_k n_k\right)^2} + \frac{2 \sum_m n_m B_{Bm}(T)}{\sum_k n_k} \quad (11)$$

그러므로

$$V_B = \frac{RT}{p} + \sum_l \sum_m x_l x_m [2B_{Bm}(T) - B_{lm}(T)]p \quad (12)$$

따라서 fugacity는 아래와 같이 주어진다.

$$f_B = x_B p \exp\left(\frac{\sum_l \sum_m x_l x_m (2B_{Bm}(T) - B_{lm}(T))p}{RT}\right) \quad (13)$$

순수한 기체에 대해서 식은 간략하게 된다.

$$f_B = p \exp\left(\frac{B_{BB}(T)p}{RT}\right) \quad (14)$$

식에서  $B_{BB}(T)$ 는 순수한 기체 B에 대한 비리얼 계수이다.

식 (13)의 특별한 경우로 두 기체가 섞인 것에 대한 식이 있다.

$$f_B = x_B p \exp\left[\left(B_{BB}(T) + 2x_C^2 \delta_{B-C}(T)\right) \frac{p}{RT}\right] \quad (15)$$

식에서

$$\delta_{B-C} = B_{BC} - \frac{1}{2}(B_{BB} + B_{CC}) \quad (16)$$

혼합 기체의 fugacity를 제대로 계산하는데 필요한 기체 상호간 비리얼 계수들은 대부분 실험으로 측정된 적이 전혀 없다. 그렇지만 몇 가지 경험적인 방법이 쓰이고 있다.

가장 간단한 것이 Lewis와 Randall 규칙이다.

$$f_B = x_B f_B^* \quad (17)$$

식에서  $f_B^*$ 는 혼합물의 총 압력과 온도가 같은 상태에서 순수한 B의 fugacity이다 (식 14).

$B(T)$ 를 통계-기계적 속성을 이용하는 다른 예측 방법은 아래 식을 이용하는 것이다.

$$B(T) = 2\pi L \int_0^\infty [1 - \exp(-u(r)/kT)] r^2 dr \quad (18)$$

식에서  $L$ 은 아보가드로 상수이고  $k$ 는 볼츠만 상수이다. 여기서 쌍-상호작용 에너지  $u(r)$ 은 단지 두 분자의 질량 중심 간의 거리  $r$ 에만 의존하는 것으로 가정하고 있다.

## 4. 결과의 계산과 제시

### 4.1 순수한 이산화탄소 기체의 비리얼 계수

이산화탄소의 첫번째 비리얼 계수  $B(\text{CO}_2, T)$ 는 Levelt Sengers 등 (1971)의 발표에 기초한 식으로 제시되었다 (Weiss, 1974).

$$\frac{B(\text{CO}_2, T)}{\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}} = -1636.75 + 12.0408 \left( \frac{T}{\text{K}} \right) - 3.27957 \times 10^{-2} \left( \frac{T}{\text{K}} \right)^2 + 3.16528 \times 10^{-5} \left( \frac{T}{\text{K}} \right)^3 \quad (19)$$

식이 적용 가능한 온도 범위는  $273 < T/\text{K} < 313$ 이다.

이 방정식은 순수한 이산화탄소 압력과 온도를 알고 있으면 식 (14)에 적용해서 fugacity를 계산할 수 있다.

### 4.2 대기 중 이산화탄소의 비리얼 계수

Weiss는  $u(r)$  를 계산하는데 Lennard-Jones (6-12) potential을 이용해서  $\text{CO}_2$ -공기 둘로 된 혼합물의  $\delta_{\text{BC}}$  를 하나 더 계산했다. Weiss는 이 매개변수의 온도 의존성이 다음 식을 따르는 것을 발견했다.

$$\frac{\delta(\text{CO}_2 - \text{air})}{\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 57.7 - 0.118 \left( \frac{T}{\text{K}} \right) \quad (20)$$

식이 적용 가능한 온도 범위는  $273 < T/\text{K} < 313$ 이다.

위 식은 식(19)와 함께 식 (15)에 넣어서 대기 중 이산화탄소의 fugacity를 계산할 수 있다.

### 4.3 계산 예시

#### 4.3.1 순수한 $\text{CO}_2$ 의 fugacity

$$T = 298.15 \text{ K}$$

$$p = 101.325 \text{ kPa (1 atm)}$$

그러면

$$B(T) = -123.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$f(\text{CO}_2) = 101325 \exp\left(\frac{-123.2 \times 10^{-6} \times 101325}{8.31447 \times 298.15}\right)$$

$$= 100.816 \text{ kPa}$$

또는

$$f(\text{CO}_2) = 100.816 / 101.325 = 0.99498 \text{ atm}$$

#### 4.3.2 공기중 CO<sub>2</sub>의 fugacity

$$T = 298.15 \text{ K}$$

$$p = 101.325 \text{ kPa (1 atm),}$$

$$x(\text{CO}_2) = 350 \times 10^{-6}$$

그러면

$$B(T) = -123.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\delta(\text{CO}_2\text{-air}) = 22.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$f(\text{CO}_2) = (350 \times 10^{-6})(101325)$$

$$\times \exp\left\{\frac{[-123.2 \times 10^{-6} + 2(1 - 350 \times 10^{-6})^2(22.5 \times 10^{-6})] \times 101325}{8.31447 \times 298.15}\right\}$$

$$= 35.35 \text{ Pa (348.9} \times 10^{-6} \text{ atm)}$$

## 5. 참고문헌

- Dymond, J.H. and Smith, E.B. 1969. Virial Coefficients of Gases: A Critical Compilation. Oxford Science Research Papers 2, Clarendon Press, Oxford.
- Guggenheim, E.A. 1967. Thermodynamics. An Advanced Treatment for Chemists and Physicists, 5th edition, North-Holland, 390 pp.
- Hirschfelder, J.O., Curtiss, C.F. and Bird, R.B. 1954. Molecular Theory of Gases and Liquids. Wiley, New York.
- IUPAC. 1988. Quantities, units and symbols in physical chemistry. Prepared by I. Mills, Blackwell Scientific Publications, Oxford.
- Levelt Sengers, J.M.H., Klein, M. and Gallagher, J.S. 1971. Pressure-volume-temperature relationships of gases: virial coefficients. USAF Arnold Engineering Development Center Technical Report. AEDC TR-71-39.
- McGlashan, M.L. 1979. Chemical Thermodynamics. Academic Press, 345 pp.
- Weiss, R.F. 1974. Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas. *Mar. Chem.* 2: 203–215.