

《報文》

HWAHAK KONGHAK Vol. 19, No. 4, August 1981, pp.327-338
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

화학평형조성 및 열역학적 특성치 계산의 전산화

임 유 진 · 윤 여 길

홍능기계공업주식회사

이 승 무

연세대학교 공과대학 화학공학과

(접수 1981. 7. 5)

Computer Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Thermodynamic Properties

Yoo-Jin Yim and Yo-Kil Yoon

Hongneung Machine Industrial Comany, Deajoun 300, Korea

Sung-Moo Lee

Department of Chemical Engineering, College of Engineering,
Yonsei University, Seoul 120, Korea

(Received July 5, 1981)

요 약

복잡한 화학적 반응계에서 평형조성과 열역학적 특성치들을 계산하려면 복잡한 수학적 계산이 많이 필요하게 된다. 따라서 본 연구에서는 평형조성을 계산할 수 있는 Digital Computer Program을 고안하여 새로이 제시하였으며, 이에 필요한 이론적인 수식 및 그 방법을 동시에 상술하였다. 여기서 사용한 화학 평형 계산방법은 자유에너지 최소화 법이며, 이것에 따라 어떤 주어진 열역학적 상태(온도와 압력이 일정, 엔탈피와 압력이 일정, 엔트로피와 압력이 일정, 온도와 부피가 일정 내부에너지와 부피가 일정 또는 엔트로피와 부피가 일정)에 대한 평형조성을 계산할 수가 있다. 또한 기체물질 뿐만 아니라 액체나 고체도 포함하여 계산할 수가 있으며, 어떤 화학적 반응계에 대한 열역학적 특성치까지도 계산할 수 있다. 계산결과로 얻어진 열역학적 특성치는 압축기, 터빈, 노즐, 엔진, 속크류브, 열교환기 기타 화학공업적인 장치에 응용될 수가 있다.

ABSTRACT

Considerable numerical calculations are necessary to obtain equilibrium compositions for complex chemical systems. This requires a computer program to do the calculations and the numerical method for this program is described in detail. The complex chemical equilibrium compositions are calculated by a free-energy minimization technique. The program calculations of chemical equilibrium compositions for assigned thermodynamic states such as (T,P) (H,P), (S,P), (T,V), (U,V), or (S,V). The program considers condensed species as well as gaseous species and permits calculations of other thermodynamic properties (T,P, ρ ,M,h,s, c_p , and so on) for any chemical system. These results can be applied to the fundamental design and analysis of equipment such as compressors, turbines, nozzles, engines, shock tubes, heat exchangers, and chemical processing equipment.

1. 서 론

화학 평형계산에는 일반적으로 평형상수법^{4),5)} 8), 12), 13), 18), 22) 이나 자유에너지 최소화법^{17), 32), 33), 34), 36)}을 사용한다.^{25), 29)} 이 두 방법을 일반화 하게 되면, 그 때 생기는 Iteration Equation의 수는 같게 된다.³³⁾ 그러나 평형상수법은 자유에너지 최소화법보다 불편한 점이 훨씬 많다.^{17), 29)} 평형상수법의 단점은 모든 반응에 대한 평형상수 값이 있어야만 가능하며, 성분이 극히 미량인 경우에는 이를 수학적으로 계산하는데 어려움이 생기며 또한 액체나 고체물질이 존재할 경우에는 평형계산이 너무 복잡해진다는 것이다. 이러한 이유 때문에 자유에너지 최소화법을 사용하게 되었다.

평형조건은 Gibbs 자유에너지 또는 Helmholtz 자유에너지의 최소화 또는 엔트로피의 최대화 같은 열역학적인 함수로써 표현할 수가 있다.^{7), 11)} 열역학적인 상태로써 온도와 압력이 주어졌다면 Gibbs 자유에너지의 최소화법을 사용하게 되며, 온도와 부피(또는 밀도)가 주어졌다면 Helmholtz 자유에너지를 최소화하여 평형조건을 계산하게 된다.

2. 상태 방정식

본 연구에 있어서, 모든 기체가 이상적이고 상간의 상호작용이 없다고 가정한다.

$$PV = nRT \text{ 또는 } \frac{P}{\rho} = nRT \quad (1)$$

여기서 V 는 단위질량당 부피, n 은 단위질량당 몰수를 나타낸다. 식 (1)은 Condensed Species가 소량(중량으로 몇 % 정도) 존재하더라도 전제한 기체에 대하여 잘 맞다고 가정한다. 즉 Condensed Species의 부피와 몰수는 무시되고 단지 중량만을 고려한다. 따라서 이혼합물의 평균 분자량(M)은

$$M = \frac{\sum_{j=1}^n n_j M_j}{\sum_{j=1}^n n_j} \quad (2)$$

여기서 M_j 는 물질 j 의 분자량, 첨부호 $j = 1, \dots, m$ 은 기체물질을 $j = m + 1, \dots, n$ 까지는 Condensed Species를 나타낸다. 그래서 총몰수 n 을 다시 써보면

$$n = \sum_{j=1}^m n_j \quad (3)$$

3. Gibbs 자유에너지의 최소화

3-1. Gibbs 자유에너지

Gibbs 자유에너지 g 는 다음과 같이 쓸 수 있다. ^{1), 14), 26)}

$$g = \sum_{j=1}^n \mu_j n_j \quad (4)$$

여기서 μ_j 는 물질 j 의 화학포텐셜로써 식 (5) 와 같다.

$$\mu_j = \left(\frac{\partial g}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_{i \neq j}} \quad (5)$$

여기서 i 는 혼합물의 구성성분중 임의의 물질을 나타낸다.

3-2. 물질 수지식

어떤 화학반응이 일어나기 전과 후의 원소량은 같으므로 다음과 같은 물질수지 조건이 수반된다.

$$\sum_{j=1}^n a_{ij} n_j - b_i^0 = 0, \quad i = 1, \dots, l \quad (6)$$

여기서 화학양론적 계수인 a_{ij} 는 물질 j 의 kg-mole 당 원소 i 의 kg-atom 수이고, b_i^0 는 전체 반응물 kg 당 주어진 원소 i 의 kg-atom 수이다.

3-3. G 의 정의

식 (4)를 최소화 하면서 식 (6)을 만족시키는 평형조건을 산출하기 위하여 먼저 G 를 식 (7)과 같이 정의한다. 즉,

$$\begin{aligned} G &\equiv g + \sum_{i=1}^l \lambda_i (b_i - b_i^0) \\ &= \sum_{j=1}^n \mu_j n_j + \sum_{i=1}^l \lambda_i (b_i - b_i^0) \end{aligned} \quad (7)$$

여기서 b_i 는 $\sum_{j=1}^n a_{ij} n_j$ 이며 λ_i 는 Lagrangian Multipliers 이다. 평형시에 있어서 식 (7)은 다음과 같이 된 바,

$$dG = \sum_{j=1}^n (\mu_j + \sum_{i=1}^l \lambda_i a_{ij}) dn_j + \sum_{i=1}^l (b_i - b_i^0)$$

$$d\lambda_i = 0$$

여기서 n_j 와 λ_i 는 독립변수이므로

$$\mu_j + \sum_{i=1}^l \lambda_i a_{ij} = 0, \quad j = 1, \dots, m \quad (8)$$

$$b_i - b_i^0 = 0, \quad i = 1, \dots, l \quad (9)$$

이 된다.

화학포텐셜 μ_j 에 대해 풀이하여 보면

$$\begin{aligned} \mu_j &= \mu_j^0 + RT \ln a_j \\ &= \mu_j^0 + RT \ln (f_j / f_j^0) \\ &= \mu_j^0 + RT \ln \left(\frac{P_{atm} n_j / n}{f_j^0} \right) \end{aligned}$$

가 된다. 기체인 경우는 이상기체라고 가정하였으므로 $f_j^0 = 1$ 이다. 그러나 Condensed Species 인 경우에는 순수한 성분으로 존재한다고 가정하면 $f_j / f_j^0 \simeq 1$ 이므로 식 (10)과 같이 쓸 수 있다. ^{3, 23)} 여기서 정의되는 표준상태는 압력이 1 atm, 온도는 그계의 온도를 취했다.

$$\mu_j = \begin{cases} \mu_j^0 + RT \ln (n_j / n) + RT \ln P_{atm}, & (j = 1, \dots, m) \\ \mu_j^0 & (\gamma = m + 1, \dots, n) \end{cases} \quad (10)$$

3-4. 엔탈피와 압력이 일정한 경우

어떤 계에서 엔탈피와 압력이 일정할 경우에는 반응전과 후의 값이 같아야 하므로

$$h = h_0 \quad (11)$$

$$P = P_0 \quad (12)$$

라는 조건이 만족되어야 한다. 혼합물의 엔탈피 h 를 다시 각 성분별로 나타내면,

$$h = \sum_{j=1}^n n_j (H_T^0)_j \quad (13)$$

3-5. 엔트로피와 압력이 일정한 경우

어떤 계에서 엔트로피와 압력이 일정할 경우에는 반응전과 후의 엔트로피와 압력이 같아야 하므로,

$$s = s_0$$

$$P = P_0 \quad (14)$$

가 되어야 하고, 반응 혼합물의 엔트로피 s 를 성분별로 써보면

$$s = \sum_{j=1}^n n_j s_j \quad (15)$$

여기서 s_j 는 물질 j 의 엔트로피로써 식 (10)과 같은 방법으로 정리해 보면 식 (16)과 같이 된다.

$$s_j = \begin{cases} (s_T^0)_j - R \ln(n_j/n) - R \ln P_{\text{atm}} & (j = 1, \dots, m) \\ (s_T^0)_j & (j = m+1, \dots, n) \end{cases} \quad (16)$$

4. Iteration Equations의 유도

앞에서 유도된 식들을 바탕으로 하여, 조성 n_j 와 Lagrangian Multipliers λ_i , 총몰수 n , 그리고 온도 T (온도가 일정하지 않은 경우)에 대한 초기값을 정하여, 계속 보정하면서 계산을 하게 된다. 보정식은 Decent Newton-Raphson Method^{2), 6), 15)}에 의해 만든다. 여기서 사용되는 보정항들은 $\Delta \ln n_j$ ($j = 1, \dots, m$), Δn_j ($j = m+1, \dots, n$), $\Delta \ln n$, $\Delta \ln T$, 그리고 $\pi_i = -\lambda_i/RT$ 이다. 즉, 식 (8)로부터

$$\Delta \ln n_j - \sum_{i=1}^l a_{ij} \pi_i - \Delta \ln n - \left[\frac{(H_T^0)_j}{RT} \right]$$

$$\Delta \ln T = -\frac{\mu_j}{RT}, \quad j = 1, \dots, m \quad (17)$$

$$\sum_{i=1}^l a_{ij} \pi_i + \left[\frac{(H_T^0)_j}{RT} \right] \Delta \ln T = \frac{\mu_j}{RT}$$

$$j = m+1, \dots, n \quad (18)$$

식 (6)으로부터

$$\sum_{j=1}^m a_{kj} n_j \Delta \ln n_j + \sum_{j=m+1}^n a_{kj} \Delta n_j = b_k^0 - b_k,$$

$$k = 1, \dots, l \quad (19)$$

식 (3)으로부터

$$\sum_{j=1}^m n_j \Delta \ln n_j - n \Delta \ln n = n - \sum_{j=1}^m n_j \quad (20)$$

식 (11)로부터

$$\sum_{j=1}^m \left[\frac{n_j (H_T^0)_j}{RT} \right] \Delta \ln n_j + \sum_{j=m+1}^n \left[\frac{(H_T^0)_j}{RT} \right]$$

$$\begin{aligned} & \Delta n_j + \left[\sum_{j=1}^n \frac{n_j (c_p^0)_j}{R} \right] \Delta \ln T \\ &= \frac{h_0 - h}{RT} \end{aligned} \quad (21)$$

식 (14)로부터

$$\sum_{j=1}^m \left(\frac{n_j s_j}{R} \right) \Delta \ln n_j + \sum_{j=m+1}^n \left[\frac{(s_T^0)_j}{R} \right] \Delta n_j$$

$$+ \left[\sum_{j=1}^n \frac{n_j (c_p^0)_j}{R} \right] \Delta \ln T$$

$$= \frac{s - s_0}{R} + n - \sum_{j=1}^m n_j \quad (22)$$

식 (19)-(22)에서 $\Delta \ln n_j$ 항을 소거하기 위하여, 식 (17)을 대입 정리하여 도표로 나타내면, Table 1과 같이 행렬식으로 나타나게 된다. Gibbs 자유에너지를 최소화하는 방법에서 온도가 일정한 경우에는 온도 보정항인 $\Delta \ln T$ 가 필요 없게 된다.

5. Helmholtz 자유에너지의 최소화

부피(또는 밀도)가 일정한 경우에 사용되는 Helmholtz 자유에너지의 최소화 방법은 화학포텐셜 μ_j ($j = 1, \dots, n$)의 형태만 다를뿐이며, 그 외는 Gibbs 자유에너지의 최소화와 거의 동일하다.

반응 혼합물의 Helmholtz 자유에너지 f 는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} f &= g - PV \\ &= \sum_{j=1}^n \mu_j n_j - PV \end{aligned} \quad (23)$$

화학포텐셜에 대한 열역학적 미분형태는 여러 가지로 나타낼 수 있는데^{1), 14)} 그중 한가지가 식 (5)이며, 또 다른 한가지가 다음의 식 (24)이다.

$$\mu_j = \left(\frac{\partial f}{\partial n_j} \right)_{T, V, n_{i \neq j}} \quad (24)$$

만약 F 를

$$F \equiv f + \sum_{i=1}^l \lambda_i (b_i - b_i^0) \quad (25)$$

라고 정의하면, 평형조건은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} dF &= \sum_{j=1}^n (\mu_j + \sum_{i=1}^l \lambda_i a_{ij}) dn_j + \sum_{i=1}^l (b_i - b_i^0) \\ d\lambda_i &= 0 \end{aligned} \quad (26)$$

식 (26)에서도 역시 식 (8)과 식 (9)가 얻어진다. 그러나, 화학포텐셜에 대한 표현은 다음의 식을 사용해야 한다.

$$\mu_j = \begin{cases} \mu_j^0 + RT \ln \frac{n_j R' T}{V} & (j = 1, \dots, m) \\ \mu_j^0 & (j = m+1, \dots, n) \end{cases} \quad (27)$$

여기서 R' 는 $R' = R/101325$ 로써 단위는 (atm) (m³)/(g-mole) (K)이다.

Variables Eq.	π_1	π_2	...	π_g	$\Delta n_{m+1} \dots \Delta n_n$	$\Delta \ln n$	$\Delta \ln T$ (a)	Right Side
(19)	$\sum_{j=1}^m a_{1j} a_{1j} \bar{q}_j$	$\sum_{j=1}^m a_{2j} a_{2j} \bar{q}_j$...	$\sum_{j=1}^m a_{gj} a_{gj} \bar{q}_j$	$a_{1,m+1} \dots a_{1n}$	$\sum_{j=1}^m a_{1j} n_j$	$\sum_{j=1}^m a_{1j} n_j \bar{q}_j$	$(b_1^0 - b_1) + \sum_{j=1}^m a_{1j} n_j \bar{q}_j$
	$\sum_{j=1}^m a_{2j} a_{2j} \bar{q}_j$	$\sum_{j=1}^m a_{3j} a_{3j} \bar{q}_j$...	$\sum_{j=1}^m a_{gj} a_{gj} \bar{q}_j$	$a_{2,m+1} \dots a_{2n}$	$\sum_{j=1}^m a_{2j} n_j$	$\sum_{j=1}^m a_{2j} n_j \bar{q}_j$	$(b_2^0 - b_2) + \sum_{j=1}^m a_{2j} n_j \bar{q}_j$

	$\sum_{j=1}^m a_{gj} a_{gj} \bar{q}_j$	$\sum_{j=1}^m a_{gj} a_{gj} \bar{q}_j$...	$\sum_{j=1}^m a_{gj} a_{gj} \bar{q}_j$	$a_{g,m+1} \dots a_{gn}$	$\sum_{j=1}^m a_{gj} n_j$	$\sum_{j=1}^m a_{gj} n_j \bar{q}_j$	$(b_g^0 - b_g) + \sum_{j=1}^m a_{gj} n_j \bar{q}_j$
(18)	$a_{1,m+1}$	$a_{2,m+1}$...	$a_{g,m+1}$	0 ... 0	0	\bar{H}_{m+1}	\bar{q}_{m+1}

	a_{1n}	a_{2n}	...	a_{gn}	0 ... 0	0	\bar{H}_n	\bar{q}_n
(20)	$\sum_{j=1}^m a_{1j} n_j$	$\sum_{j=1}^m a_{2j} n_j$...	$\sum_{j=1}^m a_{gj} n_j$	0 ... 0	$\sum_{j=1}^m n_j - n$	$\sum_{j=1}^m n_j \bar{q}_j$	$n - \sum_{j=1}^m n_j + \sum_{j=1}^m n_j \bar{q}_j$
(21)	$\sum_{j=1}^m a_{1j} n_j \bar{q}_j$	$\sum_{j=1}^m a_{2j} n_j \bar{q}_j$...	$\sum_{j=1}^m a_{gj} n_j \bar{q}_j$	$\bar{H}_{m+1} \dots \bar{H}_n$	$\sum_{j=1}^m n_j \bar{q}_j$	$\sum_{j=1}^m n_j \bar{q}_j + \sum_{j=1}^m n_j \bar{q}_j \bar{q}_j$	$\bar{q}_n - \bar{H} + \sum_{j=1}^m n_j \bar{q}_j \bar{q}_j$
(22)	$\sum_{j=1}^m a_{1j} n_j \bar{q}_j$	$\sum_{j=1}^m a_{2j} n_j \bar{q}_j$...	$\sum_{j=1}^m a_{gj} n_j \bar{q}_j$	$\bar{S}_{m+1} \dots \bar{S}_n$	$\sum_{j=1}^m n_j \bar{q}_j$	$\sum_{j=1}^m n_j \bar{q}_j + \sum_{j=1}^m n_j \bar{q}_j \bar{q}_j$	$\bar{S}_n - \bar{S} + n - \sum_{j=1}^m n_j + \sum_{j=1}^m n_j \bar{q}_j \bar{q}_j$

- a. Column not used for assigned temperature and pressure
 b. Row used only for assigned enthalpy and pressure
 c. Row used only for assigned entropy and pressure

Table 1. Iteration Equations to Determine Equilibrium Compositions for Either Assigned Temperature and Pressure, Enthalpy and Pressure, or Entropy and Pressure

Variables Ref.	π_1	π_2	...	π_g	$\Delta n_{m+1} \dots \Delta n_n$	$\Delta \ln T$ (a)	Right Side
	$\sum_{j=1}^m a_{1j} a_{1j} \bar{q}_j$	$\sum_{j=1}^m a_{2j} a_{2j} \bar{q}_j$...	$\sum_{j=1}^m a_{gj} a_{gj} \bar{q}_j$	$a_{1,m+1} \dots a_{1n}$	$\sum_{j=1}^m a_{1j} n_j \bar{q}_j$	$(b_1^0 - b_1) + \sum_{j=1}^m a_{1j} n_j \bar{q}_j$
	$\sum_{j=1}^m a_{2j} a_{2j} \bar{q}_j$	$\sum_{j=1}^m a_{3j} a_{3j} \bar{q}_j$...	$\sum_{j=1}^m a_{gj} a_{gj} \bar{q}_j$	$a_{2,m+1} \dots a_{2n}$	$\sum_{j=1}^m a_{2j} n_j \bar{q}_j$	$(b_2^0 - b_2) + \sum_{j=1}^m a_{2j} n_j \bar{q}_j$

	$\sum_{j=1}^m a_{gj} a_{gj} \bar{q}_j$	$\sum_{j=1}^m a_{gj} a_{gj} \bar{q}_j$...	$\sum_{j=1}^m a_{gj} a_{gj} \bar{q}_j$	$a_{g,m+1} \dots a_{gn}$	$\sum_{j=1}^m a_{gj} n_j \bar{q}_j$	$(b_g^0 - b_g) + \sum_{j=1}^m a_{gj} n_j \bar{q}_j$
	$a_{1,m+1}$	$a_{2,m+1}$...	$a_{g,m+1}$	0 ... 0	\bar{U}_{m+1}	\bar{q}_{m+1}

	a_{1n}	a_{2n}	...	a_{gn}	0 ... 0	\bar{U}_n	\bar{q}_n
(b)	$\sum_{j=1}^m a_{1j} n_j \bar{q}_j$	$\sum_{j=1}^m a_{2j} n_j \bar{q}_j$...	$\sum_{j=1}^m a_{gj} n_j \bar{q}_j$	$\bar{U}_{m+1} \dots \bar{U}_n$	$\sum_{j=1}^m n_j (\bar{q}_j) + \sum_{j=1}^m n_j \bar{q}_j \bar{q}_j$	$\bar{U}_n - \bar{U} + \sum_{j=1}^m n_j \bar{q}_j \bar{q}_j$
(c)	$\sum_{j=1}^m a_{1j} n_j (\bar{q}_j - 1)$	$\sum_{j=1}^m a_{2j} n_j (\bar{q}_j - 1)$...	$\sum_{j=1}^m a_{gj} n_j (\bar{q}_j - 1)$	$\bar{S}_{m+1} \dots \bar{S}_n$	$\sum_{j=1}^m n_j (\bar{q}_j) + \sum_{j=1}^m n_j \bar{q}_j (\bar{q}_j - 1)$	$\bar{S}_n - \bar{S} + \sum_{j=1}^m n_j (\bar{q}_j - 1) \bar{q}_j$

- a. Column not used for assigned temperature and volume
 b. Row used only for assigned internal energy and volume
 c. Row used only for assigned entropy and volume

Table 2. Iteration Equation to Determine Equilibrium Compositions for Either Assigned Temperature and Volume, Internal Energy and Volume, or Entropy and Volume

Variables Eq.	$\frac{\partial \pi_1}{\partial \ln T}$	$\frac{\partial \pi_2}{\partial \ln T}$	\dots	$\frac{\partial \pi_l}{\partial \ln T}$	$\frac{\partial \pi_{m+1}}{\partial \ln T}$	\dots	$\frac{\partial \pi_n}{\partial \ln T}$	$\frac{\partial \ln n}{\partial \ln T}$	Right Side
(33)	$\sum_{j=1}^m a_{1j} a_{1j} n_j$	$\sum_{j=1}^m a_{1j} a_{2j} n_j$	\dots	$\sum_{j=1}^m a_{1j} a_{lj} n_j$	$a_{1,m+1}$	\dots	a_{1n}	$\sum_{j=1}^m a_{1j} n_j$	$-\sum_{j=1}^m a_{1j} n_j \bar{H}_j$
	$\sum_{j=1}^m a_{2j} a_{1j} n_j$	$\sum_{j=1}^m a_{2j} a_{2j} n_j$	\dots	$\sum_{j=1}^m a_{2j} a_{lj} n_j$	$a_{2,m+1}$	\dots	a_{2n}	$\sum_{j=1}^m a_{2j} n_j$	$-\sum_{j=1}^m a_{2j} n_j \bar{H}_j$
	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots
	$\sum_{j=1}^m a_{lj} a_{1j} n_j$	$\sum_{j=1}^m a_{lj} a_{2j} n_j$	\dots	$\sum_{j=1}^m a_{lj} a_{lj} n_j$	$a_{l,m+1}$	\dots	a_{ln}	$\sum_{j=1}^m a_{lj} n_j$	$-\sum_{j=1}^m a_{lj} n_j \bar{H}_j$
(32)	$a_{1,m+1}$	$a_{2,m+1}$	\dots	$a_{l,m+1}$	0	\dots	0	0	$-\bar{H}_{m+1}$
	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots
	a_{1n}	a_{2n}	\dots	a_{ln}	0	\dots	0	0	$-\bar{H}_n$
(34)	$\sum_{j=1}^m a_{1j} n_j$	$\sum_{j=1}^m a_{2j} n_j$	\dots	$\sum_{j=1}^m a_{lj} n_j$	0	\dots	0	0	$-\sum_{j=1}^m n_j \bar{H}_j$

Table 3. Equations for Evaluating Derivatives with Respect to Logarithm of Temperature at Constant Pressure

단약 내부에너지가 일정한 경우에는 반응전의 내부에너지 u_0 와 반응후 혼합물의 내부 에너지 u 가 같아야 하는 조건을 사용하면 되고, 엔트로피가 일정한 경우에는 앞에서 사용되었던 식 (14)를 사용한다. Gibbs 자유에너지의 최소화 방법에서 유도된 Iteration Equations와 같은 방법으로 Helmholtz 자유에너지 최소화로부터 Iteration Equations를 구하여 정리하면 Table 2와 같이 된다.

Table 1과 Table 2를 비교해 보면 Table 2에 $\ln n$ 항이 없음을 알 수 있는데, 이것은 식 (10)에서는 가 있으나 식 (27)에서는 n 가 없기 때문에 생긴 결과이다.

6. 열역학적 미분치

모든 열역학적인 일차 미분치는 어떤 세종류의 독립된 일차 미분치로 나타낼 수가 있다. Bridgman Table에는 일차 미분치 $(\partial V/\partial T)_P$ $(\partial/\partial P)_T$ 그리고 $c_p \equiv (\partial h/\partial T)_P$ 로 나타나 있다.^{16,35)}

식 (13)으로부터 c_p 를 풀어쓰면,

$$c_p \equiv \sum_{j=1}^n n_j (c_p^0)_j + \sum_{j=1}^m n_j \frac{(H_T^0)_j}{T} \left(\frac{\partial \ln n_j}{\partial \ln T} \right)_p + \sum_{j=m+1}^n \frac{(H_T^0)_j}{T} \left(\frac{\partial n_j}{\partial \ln T} \right)_p \quad (28)$$

식 (1)로부터

$$\left(\frac{\partial \ln V}{\partial \ln T} \right)_P = 1 + \left(\frac{\partial \ln n}{\partial \ln T} \right)_P \quad (29)$$

$$\left(\frac{\partial \ln V}{\partial \ln P} \right)_T = -1 + \left(\frac{\partial \ln n}{\partial \ln P} \right)_T \quad (30)$$

이 얻어진다.

6-1. 온도에 대한 미분치

식 (8), (6), (3)을 온도에 대하여 미분하면

$$\left(\frac{\partial \ln n_j}{\partial \ln T} \right)_P - \sum_{i=1}^l a_{ij} \left(\frac{\partial \pi_i}{\partial \ln T} \right)_P - \left(\frac{\partial \ln n}{\partial \ln T} \right)_P = \frac{(H_T^0)_j}{RT} \quad (j=1, \dots, m) \quad (31)$$

$$- \sum_{i=1}^l a_{ij} \left(\frac{\partial \pi_i}{\partial \ln T} \right)_P = \frac{(H_T^0)_j}{RT} \quad (j=m+1, \dots, n) \quad (32)$$

Variables Σ_j	$\frac{\partial \pi}{\partial \ln P}$	$\frac{\partial \pi_1}{\partial \ln P}$	\dots	$\frac{\partial \pi_l}{\partial \ln P}$	$\frac{\partial n_{m+1}}{\partial \ln P}$	\dots	$\frac{\partial n_m}{\partial \ln P}$	$\frac{\partial \ln n}{\partial \ln P}$	Right Side
(35)	$\sum_{j=1}^m a_{1j} n_j$	$\sum_{j=1}^m a_{2j} n_j$	\dots	$\sum_{j=1}^m a_{lj} n_j$	$a_{1,m+1}$	\dots	$a_{l,m}$	$\sum_{j=1}^m a_{lj} n_j$	$\sum_{j=1}^m a_{lj} n_j$
	$\sum_{j=1}^m a_{2j} n_j$	$\sum_{j=1}^m a_{3j} n_j$	\dots	$\sum_{j=1}^m a_{lj} n_j$	$a_{2,m+1}$	\dots	$a_{2,m}$	$\sum_{j=1}^m a_{2j} n_j$	$\sum_{j=1}^m a_{2j} n_j$
	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots
	$\sum_{j=1}^m a_{lj} n_j$	$\sum_{j=1}^m a_{lj} n_j$	\dots	$\sum_{j=1}^m a_{lj} n_j$	$a_{l,m+1}$	\dots	$a_{l,m}$	$\sum_{j=1}^m a_{lj} n_j$	$\sum_{j=1}^m a_{lj} n_j$
(36)	$a_{1,m+1}$	$a_{2,m+1}$	\dots	$a_{l,m+1}$	0	\dots	0	0	0
	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots
	a_{1m}	a_{2m}	\dots	a_{lm}	0	\dots	0	0	0
(37)	$\sum_{j=1}^m a_{1j} n_j$	$\sum_{j=1}^m a_{2j} n_j$	\dots	$\sum_{j=1}^m a_{lj} n_j$	0	\dots	0	0	$\sum_{j=1}^m n_j$

Table 4. Equations for Evaluation Derivatives with Respect to Logarithm of Pressue at Constant Temperature

$$\sum_{j=1}^m a_{kj} n_j \left(\frac{\partial \ln n_j}{\partial \ln T} \right)_P + \sum_{j=m+1}^n a_{kj} \left(\frac{\partial n_j}{\partial \ln T} \right)_P = 0, \quad (k = 1, \dots, l) \quad (33)$$

$$\sum_{j=1}^m n_j \left(\frac{\partial \ln n_j}{\partial \ln T} \right)_P - n \left(\frac{\partial \ln n}{\partial \ln T} \right)_P = 0 \quad (34)$$

식 (31)에서 $(\partial \ln n_j / \partial \ln T)_P$ 값을 식 (33)과 (34)에 대입하고, 식 (32)는 부호를 바꾸어서 정리한 후에, 도표로 작성하면 Table 3과 같이 된다. 여기서 계산된 $(\partial \ln n_j / \partial \ln T)_P$, $(j = 1, \dots, m)$ $(\partial n_j / \partial \ln T)_P$, $(j = m + 1, \dots, n)$ 와 $(\partial \ln n / \partial \ln T)_P$ 값을 식 (28)과 식 (29)에 대입하여 c_P 와 $(\partial \ln V / \partial \ln T)_P$ 를 계산하게 된다.

6-2. 압력에 대한 미분치

식 (8), (6) 그리고 식 (3)을 압력에 대하여 각각 미분하면

$$\sum_{i=1}^l \sum_{j=1}^m a_{kj} a_{ij} n_j \left(\frac{\partial \pi_i}{\partial \ln P} \right)_T + \sum_{j=m+1}^n a_{kj}$$

$$\left(\frac{\partial n_j}{\partial \ln P} \right)_T + \sum_{j=1}^m a_{kj} n_j \left(\frac{\partial \ln n}{\partial \ln P} \right)_T = \sum_{j=1}^m a_{kj} n_j \quad (k = 1, \dots, l) \quad (35)$$

$$\sum_{i=1}^l a_{ij} \left(\frac{\partial \pi_i}{\partial \ln P} \right)_T = 0 \quad (j = m + 1, \dots, n) \quad (36)$$

$$\sum_{i=1}^l \sum_{j=1}^m a_{ij} n_j \left(\frac{\partial \pi_i}{\partial \ln P} \right)_T = \sum_{j=1}^m n_j \quad (37)$$

식 (35)-(37)을 도표로 만들면 Table 4와 같다.

여기서 계산된 $(\partial \ln n / \partial \ln P)_T$ 값을 식 (30)에 대입하여 $(\partial \ln V / \partial \ln P)_T$ 값을 계산하게 된다.

6-3. 기타 열역학적 미분치

음속 a 를 미분항으로 표시하면^{1),26)}

$$a^2 = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_s = \frac{P}{\rho} \left(\frac{\partial \ln P}{\partial \ln \rho} \right)_s = - \frac{P}{\rho} \left(\frac{\partial \ln P}{\partial \ln V} \right)_s \quad (38)$$

이며, 정적비열 C_v 를 미분항으로 나타내면

$$C_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = C_p + \frac{(PV/T) (\partial \ln V / \partial \ln T)^2_p}{(\partial \ln V / \partial \ln P)_T} \quad (39)$$

이다. a 값을 계산하기 위하여 $(\partial \ln P / \partial \ln V)_s$ 를 다른 형태로 나타내면,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln P}{\partial \ln V} \right)_s &= \frac{C_p}{C_p \left(\frac{\partial \ln V}{\partial \ln P} \right)_T + \frac{PV}{T} \left(\frac{\partial \ln V}{\partial \ln T} \right)_p^2} \\ &= \frac{C_p}{C_v \left(\frac{\partial \ln V}{\partial \ln P} \right)_T} \quad (40) \end{aligned}$$

앞에서 계산된 미분값을 식 (38)-(40)에 대입하면 a 와 C_v 를 계산할 수가 있으며 $\gamma = C_p/C_v$ 값도 계산이 된다. 여기서 Isentropic Exponent γ_s 를

$$\gamma_s = \left(\frac{\partial \ln P}{\partial \ln \rho} \right)_s = - \left(\frac{\partial \ln P}{\partial \ln V} \right)_s \quad (41)$$

이라고 하면 음속 a 를 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$a = \sqrt{nRT\gamma_s} \quad (42)$$

7. 열역학 데이터

계산에 필요한 열역학 데이터(비열, 엔탈피, 엔트로피)는 JANAF Table²⁷⁾에 있는 것과 기타 자료에 의해 얻은 데이터^{19), 20), 31)}를 온도의 함수 형태로 만들어서 Thermodata Library에 저장해 두었다가 사용한다.

7-1. 엔탈피

각 물질에 대한 엔탈피 $(H_T^0)_j$ 는 생성열(또는 전이열)과 현열을 합한 값이다.

$$(H_T^0)_j = H_{298.15}^0 + (H_T^0 - H_{298.15}^0) \quad (43)$$

여기서는 임의로 $H_{298.15}^0 = (\Delta H_f^0)_{298.15}$ 로 가정하여서 사용한다.

$$(H_T^0)_j = (\Delta H_f^0)_{298.15} + (H_T^0 - H_{298.15}^0) \quad (44)$$

7-2. 최소 자승법에 의한 계수

각 물질에 대한 비열, 엔탈피(식 (44)) 및 엔

트로피를 온도의 함수형태로 다음과 같이 최소 자승법에 의해 각각 계수를 구하여 사용한다.

$$\begin{aligned} (C_p^0)_j/R &= a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 \\ &\quad + a_5T^4 + a_6T^4 \end{aligned} \quad (45)$$

$$\begin{aligned} (H_T^0)_j/RT &= a_1 + \frac{a_2}{2}T + \frac{a_3}{3}T^2 + \frac{a_4}{4}T^3 \\ &\quad + \frac{a_5}{5}T^4 + \frac{a_6}{T} \end{aligned} \quad (46)$$

$$\begin{aligned} (S_T^0)_j/R &= a_1 \ln T + a_2T + \frac{a_3}{2}T^2 + \frac{a_4}{3}T^3 \\ &\quad + \frac{a_5}{4}T^4 + a_7 \end{aligned} \quad (47)$$

8. 반복 계산 과정

8-1. 초기값의 설정

계산을 시작할 때 필요한 초기값은 $n = 0.1$ 즉 혼합물의 평균 분자량 M 을 10 으로 하며, 기체 물질의 조성 n_j 는 0.1/m 으로 한다. Condensed Species 의 조성은 $n_j (j = m+1, \dots, n) = 0$ 으로 한다. 온도가 변수로 되는 경우에는 대략적인 추정온도를 정해주면 된다. λ_i 는 초기에 0 으로 하여도 계산에 지장이 없다.³⁶⁾ 이와같이 초기값을 정해주면 계산회수가 3-12 번만에 8-3 항에서 정해진 수렴범위를 만족하게 된다.

8-2. 보정인자^{9), 10), 28), 30)}

보정인자는 경험식²¹⁾에서 얻어진 보정인자 λ_1 과 λ_2 에 의해 결정된다. $n_j/n > 10^{-8}$ 이고, $\Delta \ln n_j > 0$ 인 경우에는

$$\lambda_1 = \frac{2}{\max(|\Delta \ln T|, |\Delta \ln n|, |\Delta \ln n_j|)} \quad (j = 1, \dots, m) \quad (48)$$

$n_j/n \leq 10^{-8}$ 이고 $\Delta \ln n_j > 0$ 인 경우에는

$$\lambda_2 = \min \left| \frac{-\ln(n_j/n) - 9.2103404}{\Delta \ln n_j - \Delta \ln n} \right| \quad (j = 1, \dots, m) \quad (49)$$

이상에서 얻어진 λ_1 과 λ_2 를 이용하여 λ 는

$$\lambda = \min(1, \lambda_1, \lambda_2) \quad (50)$$

이 되고, 평형조건에 가까워질수록 λ 는 1 에 가까워진다.

8-3. 보정식

반복 계산과정에서 보정항은 다음식에 의해 수

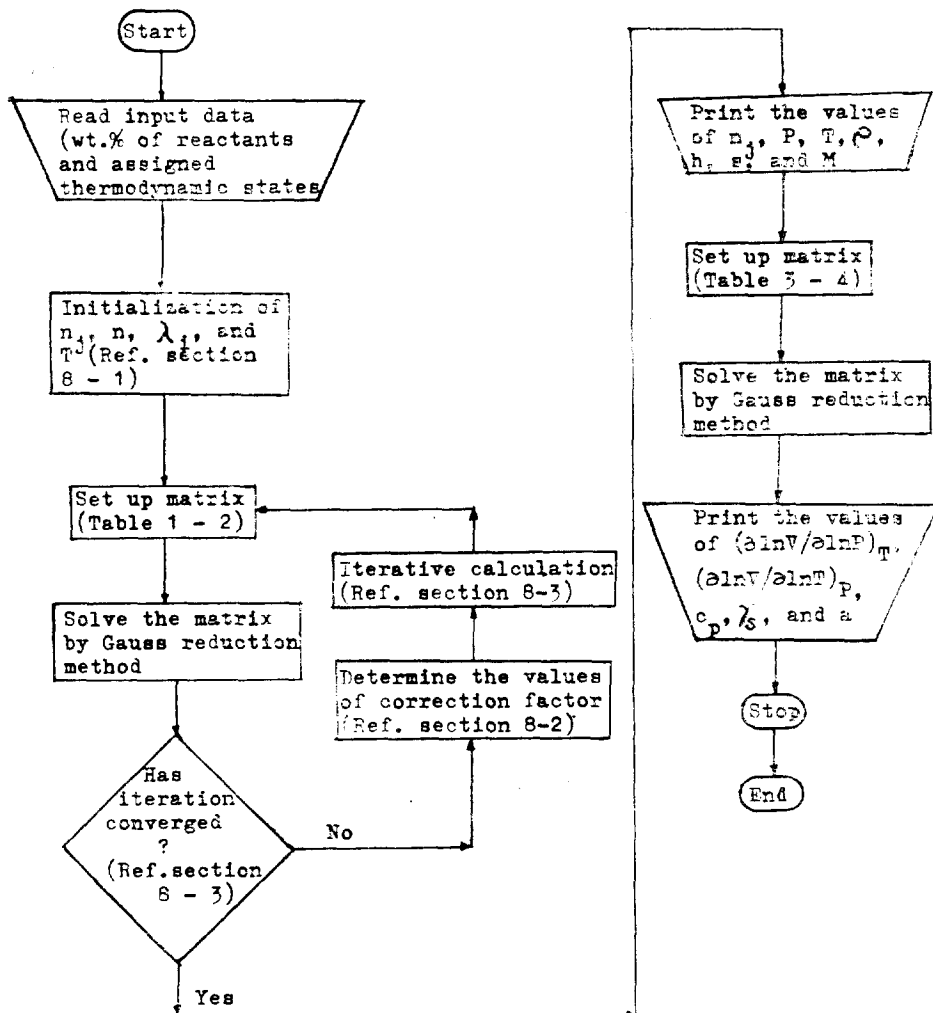


Fig. 1. Flow Chart of the Computer Program

정된다.

$$\ln n_j^{(i+1)} = \ln n_j^{(i)} + \lambda_j^{(i)} (\Delta \ln n_j)^{(i)} \quad (j = 1, \dots, m)$$

$$n_j^{(i+1)} = n_j^{(i)} + \lambda_j^{(i)} (\Delta n_j)^{(i)} \quad (j = m+1, \dots, n)$$

$$\ln n^{(i+1)} = \ln n^{(i)} + \lambda^{(i)} (\Delta \ln n)^{(i)}$$

$$\ln T^{(i+1)} = \ln T^{(i)} + \lambda^{(i)} (\Delta \ln T)^{(i)}$$

여기서, 첨부호 (i)와 (i+1)은 반복 계산회수를 나타낸 것이다. 반복계산은 다음의 부등식을 만족할 때까지 한다.³⁰⁾

$$\frac{n_j |\Delta \ln n_j|}{\sum_{j=1}^m n_j} \leq 0.5 \times 10^{-5} (j = 1, \dots, m)$$

$$\frac{|\Delta n_j|}{\sum_{j=1}^m n_j} \leq 0.5 \times 10^{-5} (j = m+1, \dots, n)$$

$$|\Delta \ln n| \leq 0.5 \times 10^{-5}$$

만약 엔트로피가 일정한 경우에는 다음의 부등식을 만족할 때까지 계산한다.

$$\left| \frac{s_0 - s}{R} \right| \leq 0.5 \times 10^{-4}$$

이상의 부등식을 만족시킴으로써 얻어진 평형조성을 몰 분율로 나타낼 경우에 그 값은 소수점 이하 다섯자리까지 정확한 값으로 나타난다.

THERMODYNAMIC PROPERTIES			
U, CAL/G	6.29	6.29	6.29
P, ATM	26.712	35.641	257.51
T, DEG K	2549	2551	2561
PH, CAL/G	3.3333-3	4.4444-3	3.7037-2
H, CAL/G	200.4	200.5	201.1
S, CAL/(G)(K)	2.2358	2.2137	2.0524
W, MOL WT	26.103	26.107	26.125
(DLV/DLP)T	-1.00057	-1.00050	-1.00023
(DLV/DLT)P	1.0132	1.0116	1.0042
CP, CAL/(G)(K)	0.3880	0.3848	0.3710
GAMMA (S)	1.2514	1.2530	1.2602
SON VEL, M/SEC	1008.0	1009.0	1013.5
MOLE FRACTIONS			
AS	0.00756	0.00756	0.00757
CC	0.14670	0.14672	0.14682
CC2	0.04254	0.04253	0.04253
H	0.00146	0.00128	0.00046
HCH	0.00000	0.00000	0.00001
HCO	0.00001	0.00001	0.00003
H2	0.05989	0.05992	0.06002
H2O	0.10780	0.10792	0.10844
H2O2	0.00000	0.00000	0.00003
NO	0.00014	0.00012	0.00004
N2	0.63330	0.63335	0.63384
O	0.00001	0.00001	0.00000
CH	0.00058	0.00051	0.00019
O2	0.00001	0.00001	0.00000

Table 5. Computer Output of Sample Problem for Assigned Internal Energy and Volume

9. 예 제

이상에서 서술된 수식들이 전산화되어 계산되는 과정을 Fig. 1에 Flow Chart로 나타내었다. 그예로써, 액체톨루엔(C_7H_8) 44wt%, 액체옥탄(C_8H_{18}) 6wt.%를 중량비로 공기(공기의 조성은 N_2 :75.524 wt.%, O_2 :23.144 wt.%, Ar:1.286wt.%, CO_2 :0.046 wt.%)가 90% 되도록 혼합하여 연소시키는 경우에 내부에너지가 일정하고 부피가 일정한 상태($V=300, 225, 27cm^3/g$)에 대한 반응후 혼합물의 열역학적 특성치가 Table 5에 나타나 있다.

컴퓨터 계산에 의해 얻어진 Table. 5에서 (DLV/DLP) T는 $(\partial \ln V / \partial \ln P)_T$ 를 (DLV/DLT) $_P$ 는 $(\partial \ln V / \partial \ln T)_P$ 를 SON VEL은 음속 a 를 각각 나타내는 것이며, 각 성분의 조성은 몰분율로 나타나 있다.

10. 결 론

이상의 식들을 사용하여 얻은 열역학적 특성치를 종합해 보면, 압력, 온도, 밀도, 엔탈피, 엔트로피, 평균분자량, $(\partial \ln V / \partial \ln T)_P$, $(\partial \ln V / \partial \ln P)_T$ 와 비열 등이다. 또한 γ_s 와 음속 그리고 평형조성인 각성분의 몰분율이 계산된다. 본 프로그램의 특징중 하나는 출력이 다양하면서도 입력이 간단하다는 점이다. 현재 이 프로그램은 주로 고온이고 중간압력이하에서 Condensed Species가 적을 경우에 매우 잘 맞으며, 계산결과와 정확도는 반응후 혼합물이 어느 정도 이상적인가 하는 것과 사용하는 열역학 데이터의 정확성에 달려 있다. 그외에 적용하고자 하는 계에 맞도록 수정하여 사용한다면 그 이용 범위가 매우 넓어질 것이다.

NOMENCLATURE

- a : velocity of sound, m/sec.
- a_{ij} : stoichiometric coefficient, kg-atoms of element i per kg-mole of reactant j , (kg-atom) $_i$ /(kg-mole) $_j$.
- a_i ($i=1$ to 7): least squares coefficients.
- a_j : activity of species j .
- b_i : kg-atoms of element i per kg of mixture. (kg-atom) $_i$ /kg.
- b_i^0 : assigned kg-atoms of element i per kg of total reactant, (kg-atom) $_i$ /kg.
- $(C_p^0)_j$: standard state constant pressure specific heat for species or reactant j , J/(kg-mole) $_j$ (K).
- $(C_v^0)_j$: standard state constant pressure specific heat for species or reactant j , J/(kg-mole) $_j$ (K).
- $(C_v^0)_j$: standard state constant volume specific heat for species j , J/(kg-mole) $_j$ (K).
- \bar{C}_0 : constant pressure specific heat of total reactant, kg-mole/kg.
- \bar{C}_j : $(C_p^0)_j/R$, dimensionless.

$(\bar{C}_v)_j : (C_v^0)_j/R$, dimensionless.
 c_p : constant pressure specific heat of mixture, J/(kg) (K).
 c_v : constant volume specific heat of mixture, J/(kg) (K).
 F : Helmholtz free energy of mixture with constraints, J/kg.
 f : Helmholtz freeenergy of mixture, J/kg.
 f_j : partial fugacity of species j , dimensionless.
 f_j^0 : standard state fugacity of species j , dimensionless.
 G : Gibbs free energy of mixture with constraints, J/kg.
 $\bar{G}_j : \mu_j/RT$, dimensionless.
 g : Gibbs free energy of mixture, J/kg.
 $(H_T^0)_j$: standard state enthalpy for species j , J/(kg-mole) $_j$.
 $(H_f^0)_T$: heat of formation at temperature T , J/(kg-mole).
 $\bar{H} : h/RT$, dimensionless.
 $\bar{H}_j : (H^0)_j/RT$, dimensionless.
 \bar{H}_0 : enthalpy of total reactants, kg-mole/kg.
 h : enthalpy of mixture, J/kg.
 h_0 : enthalpy of total reactants, J/kg.
 M : molecular weight of mixture, kg/kg-mole.
 M_i : atomic weight of chemical element i , (kg/kg-atom) $_i$.
 n : moles of mixture, kg-mole/kg.
 n_j : kg-moles of species j per kg of mixtures, (kg-mole) $_j$ /kg.
 P : pressure, N/m².
 P_{atm} : pressure, atm.
 P_0 : assigned or initial pressure, N/m².
 R : universal gas constant, 8314.3J/(kg-mole) (K).
 S_j : entropy of species j , J/(kg-mole) $_j$ (K).
 $(S_T^0)_j$: standard state entropy for species j , J/(kg-mole) (K).

$\bar{S} : s/R$, entropy of mixture, (kg-mole)/kg.
 $\bar{S}_j : S_j/R$, dimensionless.
 \bar{S}_0 : entropy of total reactants, (kg-mole)/kg.
 s : entropy of mixture, J/(kg) (K).
 s_0 : entropy of total reactants, J/(kg) (K).
 T : temperature, K.
 $(U_T^0)_j$: standard state internal energy for species j , J/(kg-mole) $_j$.
 $\bar{U}_j : (U_T^0)_j/RT$, dimensionless.
 \bar{U}_0 : internal energy of total reactants, (kg-mole)/kg.
 u : internal energy of mixture, J/kg.
 u_0 : internal energy of total reactants, J/kg.
 γ : ratio of specific heats.
 r_s : isentropic exponent.
 $\lambda, \lambda_1, \lambda_2$: control factors.
 λ_i : Lagrangian multiplier for chemical element i , (J)/(kg-mole) $_i$.
 μ_j : chemical potential of species j , J/(kg-mole) $_j$.
 μ_j^0 : standard state chemical potential for species j , J/(kg-mole) $_j$.
 $\pi_i : -\lambda_i/RT$, Lagrangian multipliers for chemical element i , kg-mole/(kg-atom) $_i$.
 ρ : density of mixture, kg/m³.

참 고 문 헌

1. R.E. Balzhiser; M.R. Samuels, and J.D. Eliassen, "Chemical Engineering Thermodynamics," Prentice-Hall Inc., (1972).
2. J.G.P. Barnes, *Computer J.*, 8(1965), 66.
3. F.P. Boynton, *J. of Chem. Phys.*, (1960), 1880.
4. S.R. Jr. Brinkley, *ibid*, 14(1946).
5. S.R. Jr. Brinkley, *ibid*, 15(1947), 107.
6. C.G. Broyden, *Math. Comput.*, 19(1965) 577.
7. G.B. Danzig and J.C. Dehaven, *J. of Chem. Phys.*, 36(1961), 2620.
8. A.J. Doneban and M. Farber, *Jet Propu-*

- Ision*, 26(1956), 164.
9. R.Fletcher and M.J.D. Powell, *Computer J.*, 6(1963), 163.
10. F.Freundenstein and B.Roth, *J.Assoc. Comput. Math.*, 10(1963), 550
11. P.Giles, "Mathematical Foundations of Thermodynamics," The Macmillian Co., New York, (1964).
12. V.N. Huff; S. Gordon and V.E. Morrell, NACA Report 1037, (1951).
13. H.J. Kandiner and S.R. Jr. Brinkley, *Ind. & Eng. Chem.*, (1950), 850.
14. J.G. Kirwood and I. Oppenheim, "Chemical Thermodynamics," McGraw-Hill, (1961).
15. S.S. Kuo, "Computer Applications of Numerical Methods," Addison-Wesley, (1972).
16. G.N. Lewis and M. Randall, "Thermodynamics," 2nd ed., McGraw-Hill, 1961), 667.
17. B.T. Lundin, NASA SP-239, (1970).
18. F.J. Martin and M. Yachter, *Ind. & Eng. Chem.*, 43 (1951), 2446.
19. B.J. McBride, et al., NASA SP-3001, (1963).
20. B.J. McBride and S. Gordon, NASA TN D-4097, (1967).
21. B.J. McBride and S. Gordon, NASA SP-273, (1971).
22. N.Mullet, "Handbook of Compositions at Thermodynamic Equilibrium," Interscience,)1965).
23. L.M. Naphtali, *Ind. & Eng. Chem.*, 53 (1961), 387.
24. R.L. Potter and W. Vanderkulk, *J. of Chem. Phys.*, 32 (1960), 1304.
25. D.B. Scully, *Chem. Eng. Sci.*, 17(1962), 977.
26. J.M. Smith and H.C. Van Ness, "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics," 3rd ed., McGraw-Hill, (1975).
27. D.R. Stull and H. Prophet, "JANAF Thermochemical Tables," 2nd ed., NSRDS-NBS Dow Chemical Co., Midland, Mich., (1971).
28. L.Tornheim, *J. of Assoc. for Comput. Mach.*, 11(1964), 210.
29. F. Van Zeggeren and S.H. Storey, "The Computation of Chemical Equilibria," Cambridge Univ. Press, (1970).
30. J.Warga, *J. of Soc. Indust. Appl. Math* 11 (1963), 1954.
31. R.C. Weast, ed., "Handbook of Chemistry and Physics," 57th ed., Chemical Rubber Co., (1976~1977).
32. W.B. White; S.M. Johnson, and G.B. Dantzic, *J. of Chem. Phys.*, 28(1958), 751.
33. F.J. Zeleznik and S. Gordon, NASA TN D-473, (1960).
34. F.J. Zeleznik and S. Gordon, NASA TN D-1454, (1962).
35. F.J. Zeleznik and S. Gordon, *Can. J. of Phys.*, 44(1966), 877.
36. F.J. Zeleznik and S. Gordon, *Ind. & Eng. Chem.*, 60(1968), 27.