



เทอร์โมไดนามิกส์ วิศวกรรมเคมี



ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ
ประพันธ์ คุณชลาธารา

เทอร์โมไดนามิกส์วิศวกรรมเคมี

เทอร์โมไดนามิกส์วิศวกรรมเคมี

ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ

ประพันธ์ คูชลธारा



สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2560

450.-

ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ / ประพันธ์ คูชลธารา

เทอร์โมไดนามิกส์วิศวกรรมเคมี / ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ / ประพันธ์ คูชลธารา

1. เทอร์โมไดนามิกส์.

660.2969

ISBN 978-974-03-3649-5

สพจ. 427/4



www.ChulaPress.com
สรรคุณคำวิชาการ ผู้สืบทอด
Knowledge to All

ลิขสิทธิ์ของสำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พิมพ์ครั้งที่ 1 จำนวน 2,000 เล่ม พ.ศ. 2538

พิมพ์ครั้งที่ 2 จำนวน 2,000 เล่ม พ.ศ. 2545

พิมพ์ครั้งที่ 3 จำนวน 2,000 เล่ม พ.ศ. 2552

พิมพ์ครั้งที่ 4 จำนวน 600 เล่ม พ.ศ. 2560

การผลิตและการลอกเลียนหนังสือเล่มนี้ไม่ว่ารูปแบบใดทั้งสิ้น

ต้องได้รับอนุญาตเป็นลายลักษณ์อักษรจากสำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ผู้จัดทำหมาย ศูนย์หนังสือจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ถนนพญาไท เขตปทุมวัน กรุงเทพฯ 10330

สาขา ศาลาพระเกษียณ โทร.0-2218-7000-3 โทรสาร0-2255-4441

สยามสแควร์ โทร.0-2218-9881-2 โทรสาร 0-2254-9495

ม.นเรศวร จ.พิษณุโลก โทร. 0-5526-0162-4 โทรสาร 0-5526-0165

ม.เทคโนโลยีสุรนารี จ.นครราชสีมา โทร. 0-4421-6131-4 โทรสาร 0-4421-6135

ม.บูรพา จ.ชลบุรี โทร. 0-3839-4855-9 โทรสาร 0-3839-3239

โรงเรียนนายร้อย จปร. จ.นครนายก โทร. 0-3739-3023 โทรสาร 0-3739-3023

ม.พะเยา จ.พะเยา โทร. 0-5446-6799-800 โทรสาร 0-5446-6798

จัตุรัสจามจุรี (CHAMCHURI SQUARE) ชั้น 4 โทร. 0-2160-5301-2 โทรสาร0-2160-5304

หัวหมาก โทร. 0-2374-1378 โทรสาร 0-2374-1377

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสาน จ.นครราชสีมา โทร.0-4492-2662-3 โทรสาร0-4492-2664

มือถือ 08-6392-7785

Call Center (จัดส่งทั่วประเทศ) โทร. 0-2255-4433 <http://www.chulabook.com>

และเครือข่าย ฯ

ร้านค้าติดต่อ แผนกขายส่ง สาขาหัวหมาก โทร. 0-2374-1375-6 โทรสาร 0-2374-1375

มีจำหน่ายที่ ร้านซีเอ็ดทุกสาขา และร้านขายหนังสือชั้นนำทั่วประเทศ

กองบรรณาธิการ : กนิษฐา กิตติคุณ

พิสูจน์อักษร : ปุณณิสา บุญเปี่ยม

ออกแบบปก : สุดธิดา เสกสรรค์

ออกแบบรูปเล่ม : ศ. ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ

พิมพ์ที่ : โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย [6010-254]

โทร. 0-2218-3562-63 โทรสาร 0-2218-3551

www.cuprint.chula.ac.th

คำนำ

เทอร์โมไดนามิกส์วิศวกรรมเคมี (Chemical Engineering Thermodynamics) เป็นวิชาที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนพลังงานรูปหนึ่งไปเป็นอีกรูปหนึ่ง และกฎที่ควบคุมการเปลี่ยนรูปพลังงาน ตำราเทอร์โมไดนามิกส์นี้พยายามรวบรวมวิธีทางต่าง ๆ ของเทอร์โมไดนามิกส์ที่จำเป็นสำหรับวิศวกรเคมีในการกำหนดสูตร การออกแบบ และควบคุมกระบวนการเคมีต่าง ๆ จุดประสงค์คือ การเสนอเทอร์โมไดนามิกส์ในรูปแบบง่ายและใช้ในงานปฏิบัติได้ผลในอุตสาหกรรม ส่วนสำคัญของตำราเทอร์โมไดนามิกส์นี้คือ ครอบคลุมทั้งทฤษฎีและการปฏิบัติด้านการแก้ปัญหาที่มีความสำคัญสำหรับงานวิศวกรรมเคมี

ตำราเล่มนี้เริ่มต้นด้วยบทนำ ให้พื้นฐานและนิยามคำศัพท์สำคัญของเทอร์โมไดนามิกส์ บทที่ 2 เสนอสมการสถานะใช้ในการคำนวณในงานอุตสาหกรรม บทที่ 3 และบทที่ 4 เสนอกฎข้อแรกเทอร์โมไดนามิกส์และการประยุกต์ดุลพลังงานกับกระบวนการ บทที่ 5 และบทที่ 6 กล่าวถึงกฎข้อสองเทอร์โมไดนามิกส์และการคำนวณเอนทัลปี เอนโทรปี และพลังงานเสรี บทที่ 7 เกี่ยวข้องกับวัฏจักรเทอร์โมไดนามิกส์ บทที่ 8 เสนอความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติเทอร์โมไดนามิกส์และในรูปกราฟของสมบัติต่าง ๆ บทที่ 9 และ 10 เสนอสมบัติสารละลายและสมดุลกายภาพระหว่างเฟส บทที่ 11 เป็นเนื้อหาของสมดุลเคมี ผู้เขียนพยายามเขียนอย่างสั้นและให้มีแผนภาพ พล็อต และตัวอย่างมากพอที่จะช่วยให้ผู้เรียนเข้าใจเนื้อหาวิชา รวมทั้งมีแบบฝึกหัดท้ายบท ให้ผู้เรียนฝึกแก้โจทย์ปัญหาเพื่อทดสอบความเข้าใจในหลักการ ท้ายเล่มเป็นภาคผนวกสมบัติกายภาพสารประกอบบริสุทธิ์ สมบัติไอน้ำ และการแปลงหน่วย

ตำราเล่มนี้เรียบเรียงเพื่อใช้ในการเรียนการสอนวิชาเทอร์โมไดนามิกส์วิศวกรรมเคมี สำหรับนิสิตปริญญาตรีชั้นปีที่ 2 สาขาเคมีวิศวกรรมและเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิคจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ตำรานี้ใช้ประกอบการสอนได้ในรายวิชาเทอร์โมไดนามิกส์สำหรับหลักสูตรวิศวกรรมเคมีสถาบันอื่น ปัจจุบันมีตำราเทอร์โมไดนามิกส์ภาษาอังกฤษหลายเล่ม เนื่องจากนิสิตนักศึกษาไม่ชอบอ่านตำราภาษาอังกฤษ ผู้เขียนคาดหวังว่า ตำราภาษาไทยเล่มนี้จะช่วยให้ นิสิตอยากอ่านและสามารถเข้าใจเทอร์โมไดนามิกส์ได้ดียิ่งขึ้น

ตำราเทอร์โมไดนามิกส์วิศวกรรมเคมีฉบับปรับปรุงนี้ มีการเพิ่มเติมเนื้อหาและตัวอย่างการคำนวณในทุกบท สุดท้ายนี้ผู้เขียนใคร่ขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ชันทอง สุนทรภา ช่วยเขียนเพิ่มเติมในบทที่ 5 และบทที่ 7 และแก้ไขในบางบท และรองศาสตราจารย์ ดร.นพิตา หิณชิระนันท์ ช่วยตรวจสอบและปรับปรุงเนื้อหาในบางส่วน ทำให้ตำราเทอร์โมไดนามิกส์ฉบับปรับปรุงนี้มีเนื้อความสมบูรณ์มากขึ้น

ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ

กันยายน 2560

สารบัญ

	หน้า
คำนำ	(5)
สารบัญ	(7)
สัญลักษณ์	(11)
บทที่ 1 วัตถุประสงค์และนิยามของเทอร์โมไดนามิกส์	1
1.1 พื้นฐานของเทอร์โมไดนามิกส์	1
1.2 ประโยชน์ของเทอร์โมไดนามิกส์	1
1.3 ปริมาณพื้นฐานและหน่วยของเทอร์โมไดนามิกส์	2
1.4 นิยามพื้นฐานที่มีความสำคัญทางเทอร์โมไดนามิกส์	5
บทที่ 2 สมบัติ PVT ของไหล : สมการสถานะ	11
2.1 ก๊าซอุดมคติ (Ideal gas).....	12
2.2 ก๊าซจริง (Nonideal หรือ Real gas)	13
2.3 สมบัติวิกฤต (Critical properties).....	14
2.4 สมการสถานะเชิงวิเคราะห์ (Analytical equation of state).....	19
2.5 สมการสถานะทั่วไป (Generalized equation of state)	27
2.6 สหสัมพันธ์ทั่วไปสำหรับของเหลว	30
2.7 แฟกเตอร์ Z ของก๊าซธรรมชาติ	32
แบบฝึกหัด	35
เอกสารอ้างอิง	38
บทที่ 3 การอนุรักษ์พลังงาน-กฎข้อแรกของเทอร์โมไดนามิกส์	39
3.1 ชนิดของพลังงาน	39
3.2 กฎอนุรักษ์พลังงาน-ดุลพลังงาน	43
3.3 ความจุความร้อนของไอ ของเหลว และของแข็ง	49
3.4 ความร้อนการหลอมและการกลายเป็นไอ	56
3.5 ความร้อนการเกิด ความร้อนของปฏิกิริยา และความร้อนของการเผาไหม้	60
แบบฝึกหัด	65

บทที่ 4	การประยุกต์ดุลพลังงานกับกระบวนการ.....	67
4.1	ก๊าซอุดมคติ-กระบวนการไม่มีการไหล (Ideal gas-nonflow process)	67
4.2	ก๊าซจริง-กระบวนการไม่มีการไหล (Nonideal gas-nonflow process)	77
4.3	กระบวนการไหล (Flow process)	78
4.4	การประยุกต์ของเคมีเทอร์โม	85
	แบบฝึกหัด	95
บทที่ 5	กฎข้อสองของเทอร์โมไดนามิกส์	101
5.1	กฎข้อสองและนิยามของศัพท	102
5.2	เอนโทรปี	103
5.3	การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี	107
5.4	งานสูญเสียและการวิเคราะห์กระบวนการ	116
5.5	การประยุกต์กฎข้อที่สองของเทอร์โมไดนามิกส์กับกระบวนการวัฏจักร และไม่เป็นวัฏจักร	122
	แบบฝึกหัด	132
บทที่ 6	ฟังก์ชันเทอร์โมไดนามิกส์.....	137
6.1	พลังงานเสรี (Free energy).....	137
6.2	สมบัติที่สมดุล : G, A, S	141
6.3	การคำนวณพลังงานภายใน เอนทัลปี และเอนโทรปี	142
	แบบฝึกหัด	159
บทที่ 7	วัฏจักรเทอร์โมไดนามิกส์.....	163
7.1	วัฏจักรออตโต (Otto) : เครื่องยนต์แก๊ส	163
7.2	วัฏจักรการจุด-การอัด-เครื่องยนต์ดีเซล	167
7.3	วัฏจักรจูล (Joule) และเบรย์ตัน (Brayton) : เทอร์โบแก๊ส	169
7.4	วัฏจักรแรงคิน (Rankine) เครื่องจักรไอน้ำ	172
7.5	วัฏจักรการทำความเย็น (Refrigeration cycle).....	177
7.6	การทำให้เป็นของเหลว (Liquefaction)	188
	แบบฝึกหัด	193

บทที่ 8	ความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติเทอร์โมไดนามิกส์และกราฟของสมบัติต่าง ๆ	197
8.1	สมบัติเทอร์โมไดนามิกส์	197
8.2	ความสัมพันธ์เชิงคณิตศาสตร์ระหว่างสมบัติพื้นฐาน ความสัมพันธ์แมกซ์เวลล์ (Maxwell)	199
8.3	ความสัมพันธ์เพิ่มเติมระหว่างสมบัติต่าง ๆ-จาโคเบียน (Jacobians)	205
8.4	การเปลี่ยนแปลงสมบัติ-ผลของอุณหภูมิและความดัน	208
8.5	การประยุกต์การเปลี่ยนแปลงสมบัติกับก๊าซอุดมคติและ กับสมการสถานะ-ผลของอุณหภูมิและความดัน	211
8.6	แผนภาพเทอร์โมไดนามิกส์	213
8.7	แผนภาพและข้อมูลเทอร์โมไดนามิกส์	217
	แบบฝึกหัด	224
บทที่ 9	สมบัติสารละลายและสมดุลทางกายภาพ.....	227
9.1	สมบัติโมลาร์ย่อยและศักย์เคมี (Chemical potential)	227
9.2	แนวคิดของฟิวกาซิตี	231
9.3	การคำนวณฟิวกาซิตีของก๊าซและของเหลว	234
9.4	ฟิวกาซิตีของของเหลวและของแข็ง	240
9.5	สารละลายอุดมคติและไม่เป็นอุดมคติ	242
9.6	แนวคิดของแอกทิวิตีและสถานะมาตรฐาน	247
9.7	สมการกิบส์-ดูเฮม (Gibbs-Duhem)	251
	แบบฝึกหัด	253
บทที่ 10	สมดุลกายภาพระหว่างเฟส.....	255
10.1	สมดุล-กฎเฟส	255
10.2	พื้นฐานของสมดุลไอ-ของเหลว	258
10.3	การหาข้อมูลสมดุลไอ-ของเหลว	260
10.4	ระบบอุดมคติความดันต่ำ (Low-pressure ideal system)	261
10.5	ระบบความดันต่ำทั่วไป	273
10.6	การคำนวณสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี	275

10.7	สัมประสิทธิ์แอกทिवิตีจากข้อมูลสมดุลไอ-ของเหลว	277
10.8	แผนภาพเฟสสมดุล	281
10.9	สภาพละลายได้และพารามิเตอร์เฟสของเหลว	293
	แบบฝึกหัด	297
บทที่ 11	สมดุลเคมี	305
11.1	สถานะสมดุล (Equilibrium state).....	306
11.2	สมดุลปฏิกิริยาเฟสก๊าซ	315
11.3	กฎเฟสสำหรับสมดุลเคมี	324
11.4	ปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับของเหลวและของแข็ง	326
11.5	สมดุลของปฏิกิริยาหลายปฏิกิริยา (Multireaction equilibria)	333
	แบบฝึกหัด	340
ภาคผนวก ก		345
ภาคผนวก ข		347
ภาคผนวก ค		358
ภาคผนวก ง		363
ประมวลศัพท์		369
บรรณานุกรม		375
ดัชนี		377
ประวัติผู้เขียน		383

สัญลักษณ์

อักษรตัวใหญ่

A	=	พลังงานเสรีเฮล์มโฮลตซ์
A	=	ค่าคงที่ในสมการแวนเดอร์และสมการมากุลส์
B	=	สัมประสิทธิ์วีเรียลตัวที่สอง
C	=	ความจุความร้อน
C	=	จำนวนองค์ประกอบในกฎเฟส
C	=	สัมประสิทธิ์วีเรียลตัวที่สาม
D	=	พจน์เบี่ยงเบนสำหรับวิธีการสถานะสมนัยลีเดอแซน
F	=	แรง
G	=	พลังงานเสรีกิบส์
H	=	เอนทัลปี
H	=	ค่าคงที่กฎเฮนรี
K	=	ค่าคงที่สมดุล
M	=	น้ำหนักโมเลกุล
P	=	ความดัน
P°	=	ความดันไอ
Q	=	ความร้อน
R	=	ค่าคงที่ก๊าซ
R	=	จำนวนปฏิกิริยาอิสระไม่ขึ้นแก่กันในกฎเฟส
S	=	เอนโทรปี
SC	=	จำนวนเงื่อนไขบังคับในกฎเฟส
T	=	อุณหภูมิ
U	=	พลังงานภายใน
V	=	ปริมาตร
V	=	จำนวนตัวแปรในกฎเฟส
W	=	งาน
W_s	=	งานชาฟต์
X	=	อัตราส่วนโมลของสององค์ประกอบในของผสม
Y	=	อัตราส่วนโมลของสององค์ประกอบในของผสม
Z	=	แฟกเตอร์สภาพอัด

อักษรตัวเล็ก

a	= แอกลิต
a	= ค่าคงที่ในทอมอดูกันของสมการสถานะแวนเดอวาลส์และเรดลิช-กวง
b	= ค่าคงที่ในทอมอดูกันของสมการสถานะแวนเดอวาลส์และเรดลิช-กวง
f	= ฟิวกาซิตี
g	= ความเร่งของแรงโน้มถ่วง, ระยะทาง/เวลา ²
h_f	= ความเสียดทาน
k	= อัตราส่วนของความจุความร้อนความดันคงที่กับความจุความร้อนปริมาตรคงที่
m	= โมลาริตีของสารละลาย
m	= มวล
m	= อัตราการไหลเชิงมวล, มวล/เวลา
n	= จำนวนโมลสำหรับองค์ประกอบ
q	= ความร้อน
r	= อัตราส่วนการอัด
u	= ความเร็ว, ระยะทาง/เวลา
x	= เศษส่วนโมลในเฟสของเหลว
y	= เศษส่วนโมลในเฟสไอ
z	= ระยะทางเหนือระดับอ้างอิง

ตัวอักษรกรีก

α	= ฟังก์ชันของสมการโซฟ
β	= สัมประสิทธิ์ของการขยายตัวเชิงความร้อน
γ	= สัมประสิทธิ์แอกลิต
δ	= พารามิเตอร์สภาพละลายได้
ε	= โคออร์ดิเนตปฏิกิริยา
η	= ประสิทธิภาพ
λ	= ความร้อนแฝง
μ	= ศักย์เคมี
ν	= สัมประสิทธิ์ปริมาณสัมพันธ์ (Stoichiometric coefficient)
ρ	= ความหนาแน่น
ϕ	= สัมประสิทธิ์ฟิวกาซิตี = f / P

- ϕ = เศษส่วนปริมาตรขององค์ประกอบ
 ϕ = จำนวนเฟสในกฎเฟส
 ω = แฟกเตอร์อะเซนทริก

ตัวห้อย

- b = จุดเดือดปกติ
 c = วิกฤต
 C = การเผาไหม้
 f = การเกิด
 g, G = เฟสก๊าซ
 i = องค์ประกอบของของผสม
 j = องค์ประกอบของของผสม
 l, L = เฟสของเหลว
 M = การผสม
 P = ความดันคงที่
 pc = สมบัติวิกฤตเทียม
 Pr = ผลิตกัณฑ์
 r = รีติวซ์
 R = ปฏิกิริยา
 Re = สารตั้งต้น
 rev = ผันกลับได้
 s = ระบบ
 s = ซาฟต์เมื่อใช้กับ W
 s = อิมิตัวเมื่อใช้กับความดัน
 S = บริเวณล้อมรอบ
 S = เอนโทรปีคงที่เมื่อใช้กับอนุพันธ์
 t = อุณหภูมิคงที่
 T = ทั้งหมด
 T = อุณหภูมิคงที่เมื่อใช้กับอนุพันธ์
 v = เฟสไอ
 V = ปริมาตรคงที่

(14)

ตัวยก

0 = สถานะมาตรฐาน

(0) = พจน์ของไหลเชิงเตี้ยสำหรับวิธีการสถานะสมนัยพิตเซอร์

(1) = พจน์แก้ไขสำหรับวิธีการสถานะสมนัยพิตเซอร์

* = สมบัติก้ำชอุตมคติ

- = ปริมาณโมลาร์ย่อย เช่น $\overline{H}_i, \overline{V}_i, \overline{G}_i$

^ = สมบัติขององค์ประกอบในของผสม เช่น $\hat{f}_i, \hat{\phi}_i$

∞ = เจือจางอนันต์



บทที่ 1

วัตถุประสงค์และนิยามของเทอร์โมไดนามิกส์

เทอร์โมไดนามิกส์ เป็นการศึกษาการถ่ายโอนหรือการเปลี่ยนรูปพลังงานในระหว่างพลังงานหลายรูปแบบ ดุลพลังงานและการวิเคราะห์การถ่ายโอนเป็นความสำคัญลำดับที่สองรองจากดุลมวลในการออกแบบและการวิเคราะห์กระบวนการเคมี ความถูกต้องของการคำนวณ หมายถึง ความแตกต่างระหว่างความสำเร็จเชิงเศรษฐศาสตร์และความผิดพลาด

1.1 พื้นฐานของเทอร์โมไดนามิกส์

เทอร์โมไดนามิกส์สามารถแบ่งได้เป็นประเภทใหญ่ๆ คือ แบบเดิม เชิงสถิติ และแบบผันกลับไม่ได้ ในตำราเล่มนี้กล่าวเฉพาะประเภทแรก เทอร์โมไดนามิกส์แบบเดิม (Classical thermodynamics) เป็นการวิเคราะห์สมบัติมหภาค (Macroscopic properties) ของสาร เช่น ความดัน อุณหภูมิ และปริมาตร และแสดงสมบัติของสารต่อหน่วยมวลหรือโมลของสาร สมบัติต่าง ๆ เหล่านี้สามารถคำนวณจากสมบัติกายภาพที่วัดได้ของสารนั้น ๆ เทอร์โมไดนามิกส์เชิงสถิติ (Statistical thermodynamics) เป็นการวิเคราะห์ระดับโมเลกุลหรือระดับจุลภาคและพยายามคำนวณสมบัติเทอร์โมไดนามิกส์ตามระดับพลังงาน การแจกแจงเชิงสถิติของระดับพลังงานเหล่านี้และข้อมูลสเปกโทรสโกปิก เทอร์โมไดนามิกส์แบบไม่ผันกลับ (Irreversible หรือ Nonequilibrium thermodynamics) เป็นสาขาใหม่ซึ่งพยายามที่จะศึกษาและจัดการระบบที่ไม่อยู่ที่สมดุล เช่น ระบบความร้อน ระบบไฟฟ้า ระบบการไหล และระบบเกิดปฏิกิริยา อย่างไรก็ตาม การประยุกต์ของหลักการใหม่นี้ยังไม่ถึงขั้นเป็นประโยชน์กับการคำนวณเชิงปฏิบัติ

1.2 ประโยชน์ของเทอร์โมไดนามิกส์

การปฏิบัติงานทางวิศวกรรมเคมีต้องการใช้ความรู้เทอร์โมไดนามิกส์ในทุกสถานการณ์ เมื่อพิจารณาระบบกระบวนการเคมีซึ่งประกอบด้วย เครื่องปฏิกรณ์ อุปกรณ์แยก เครื่องสูบลและอุปกรณ์แลกเปลี่ยนความร้อน เราไม่สามารถออกแบบหรือวิเคราะห์อุปกรณ์อันใดอันหนึ่งนี้ได้โดยไม่ใช้หลักการ

เทอร์โมไดนามิกส์ ขอยกตัวอย่าง ต่อไปนี้

- ดุลพลังงานของอุปกรณ์แลกเปลี่ยนความร้อน
- ดุลพลังงานของกระบวนการทั้งหมด
- การออกแบบกำลังเครื่องสูบลมและเครื่องอัด
- การวิเคราะห์เทอร์ไบน์และเครื่องจักรความร้อน
- การคำนวณการสูญเสียความดันในท่อและหอ
- การคำนวณการแยกในหอกลั่น หอแยกสกัด และหอดูดซึม
- การคำนวณการเปลี่ยน (Conversion) สูงสุด และการแจกแจงผลิตภัณฑ์ที่สมดุลในเครื่องปฏิกรณ์
- การคำนวณผลความร้อนในเครื่องปฏิกรณ์
- การคำนวณงานที่ต้องการใช้ในการดำเนินการของกระบวนการทั้งหมด

เราเห็นได้ชัดเจนว่า ความรู้เทอร์โมไดนามิกส์พื้นฐานมีความจำเป็นสำหรับความสำเร็จของวิศวกรรมเคมี

1.3 ปริมาณพื้นฐานและหน่วยของเทอร์โมไดนามิกส์

ปริมาณพื้นฐานที่สำคัญในการคำนวณเทอร์โมไดนามิกส์คือ เวลา ความยาว มวล แรง และอุณหภูมิ ระบบหน่วยที่นิยมใช้ในปัจจุบันมี 3 ระบบคือ ระบบอังกฤษ ใช้โดยกลุ่มวิศวกรเคมีเป็นเวลาหลายสิบปี ระบบ CGS ใช้โดยกลุ่มนักวิทยาศาสตร์มาหลายร้อยปี และระบบ Système International (SI) ซึ่งใช้เมื่อไม่นานมานี้ในสหรัฐอเมริกาในอาชีพวิศวกรรมเคมี โดยผ่าน AIChE และวงการวิชาชีพอื่น ๆ ใช้แทนระบบอังกฤษในช่วงปลาย ค.ศ. 1980 ตำราเล่มนี้จะใช้ระบบ SI เพื่อการอ้างอิงที่ถูกต้อง แต่บางตัวอย่างใช้หน่วยอังกฤษ ดังนั้น ปริมาณพื้นฐานมีหน่วยต่าง ๆ ในสองระบบดังกล่าวข้างล่าง

	SI	อังกฤษ
เวลา	วินาที	วินาที, ชั่วโมง (ชม.)
ความยาว	เมตร (ม.)	ฟุต
มวล	กิโลกรัม (กก.)	ปอนด์มวล
แรง	นิวตัน	ปอนด์แรง
อุณหภูมิ	เคลวิน *	°ฟ, °โรเมอร์
พื้นที่	ตารางเมตร (ม. ²)	ตารางฟุต (ฟุต ²)
ความหนาแน่น	กิโลกรัมต่อ ลบ.ม. (กก./ม. ³)	ปอนด์ต่อ ลบ.ฟุต (ปอนด์/ฟุต ³)
พลังงาน (ความร้อน)	จูล	บีทียู
กำลังงาน	วัตต์	บีทียูต่อชั่วโมง
ความดัน	นิวตันต่อ ตร.ม. (นิวตัน/ม. ²) หรือ ปาสคัล	ปอนด์แรงต่อ ตร.ฟุต (ปอนด์/ฟุต ²)

* ในบางกรณีอาจใช้อุณหภูมิเซลเซียส (°C) แทนเคลวิน (K)



เพื่อให้เกิดความเข้าใจดีขึ้นกับขนาดของหน่วยต่าง ๆ การเปลี่ยนหน่วยจากระบบอังกฤษเป็นระบบ SI แสดงในตารางที่ 1.1 และภาคผนวก ก. แสดงแฟกเตอร์การแปลงหน่วย (Conversion factor) และสำหรับการเปลี่ยนจากระบบปกติเป็นระบบ SI ที่รวบรวมโดย AIChE (1971) และสถาบันปิโตรเลียมอเมริกัน (1982)

ตารางที่ 1.1 แฟกเตอร์สำหรับการเปลี่ยนหน่วย

Mass	$1 \text{ kg} = 1000 \text{ g} = 0.001 \text{ metric ton} = 2.20462 \text{ lb}_m = 35.27392 \text{ oz}$ $1 \text{ lb}_m = 16 \text{ oz} = 5 \times 10^{-4} \text{ ton} = 453.593 \text{ g} = 0.453593 \text{ kg}$
Length	$1 \text{ m} = 100 \text{ cm} = 1000 \text{ mm} = 10^6 \text{ microns } (\mu\text{m}) = 10^{10} \text{ angstrom } (\text{\AA})$ $= 39.37 \text{ in.} = 3.2808 \text{ ft} = 1.0936 \text{ yd} = 0.0006214 \text{ mi}$ $1 \text{ ft} = 12 \text{ in.} = 1/3 \text{ yd} = 0.3048 \text{ m} = 30.48 \text{ cm}$
Volume	$1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ L} = 10^6 \text{ cm}^3 = 10^6 \text{ mL}$ $= 35.3145 \text{ ft}^3 = 220.83 \text{ imperial gal} = 264.17 \text{ U.S. gal}$ $= 1056.68 \text{ qt}$ $1 \text{ ft}^3 = 1728 \text{ in.}^3 = 7.4805 \text{ gal} = 0.028317 \text{ m}^3 = 28.317 \text{ L}$ $= 28317 \text{ cm}^3$
Force	$1 \text{ N} = 1 \text{ kg m/s}^2 = 10^5 \text{ dynes} = 10^5 \text{ g cm/s}^2 = 0.22481 \text{ lb}_f$ $1 \text{ lb}_f = 32.174 \text{ lb}_m \text{ ft/s}^2 = 4.4482 \text{ N} = 4.4482 \times 10^5 \text{ dyn}$
Pressure	$1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ N/m}^2 (\text{Pa}) = 101.325 \text{ kPa} = 1.01325 \text{ bar}$ $= 1.01325 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ $= 760 \text{ mmHg at } 0^\circ \text{C (torr)} = 33.9 \text{ ft H}_2\text{O at } 4^\circ \text{C}$ $= 29.921 \text{ in.Hg at } 0^\circ \text{C}$
Energy	$1 \text{ J} = 1 \text{ N m} = 10^7 \text{ dyn cm} = 10^7 \text{ ergs}$ $= 2.778 \times 10^{-7} \text{ kW h} = 0.23901 \text{ cal}$ $= 0.7376 \text{ ft lb}_f = 9.486 \times 10^{-4} \text{ BTU}$
Power	$1 \text{ W} = 1 \text{ J/s} = 0.23901 \text{ cal/s} = 0.7376 \text{ ft lb}_f/\text{s} = 9.486 \times 10^{-4} \text{ BTU/s}$ $= 1.341 \times 10^{-3} \text{ hp}$

ตัวอย่าง : แฟกเตอร์การเปลี่ยน yd กับ in เท่ากับ $\frac{39.37 \text{ in}}{1.0936 \text{ yd}}$

การทบทวนหน่วยและมีติเป็นประโยชน์ทั้งในระบบ SI และระบบอังกฤษ เราจึงักกฎนิวตันข้อสอง

$$F = ma \quad \text{..... (1.1)}$$

แรง = มวล x ความเร่งโน้มถ่วง

$$1 \text{ นิวตัน} = 1 \text{ กก.} \times 1 \text{ ม./วินาที}^2$$

ในระบบ SI, นิวตัน, กก., วินาที เป็น 3 หน่วยพื้นฐาน หน่วย SI อื่นสัมพันธ์กับ 3 หน่วยนี้ ตัวอย่างเช่น 1 จูล = 1 นิวตัน. ม. = 10^7 erg

สำหรับระบบอังกฤษซึ่งยังใช้อย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรม สมการ (1.1) เช่น

$$F = ma/g_c \quad \text{..... (1.2)}$$

$$1 \text{ ปอนด์ แรง} = 1 \text{ ปอนด์} \times 32.17 \text{ ฟุต/วินาที}^2$$

F เป็นค่าแรงกระทำต่อ 1 ปอนด์โดยแรงโน้มถ่วงโลก (ที่สถานที่เฉพาะ) ทำให้แฟกเตอร์เปลี่ยน g_c จำเป็นระหว่างแรง ระยะทางและเวลา

$$\text{ระบบอังกฤษ} \quad g_c = 32.17 \text{ lb ft/lb}_f \text{ s}^2$$

$$\text{ระบบ SI} \quad g_c = 1 \text{ kg m/N s}^2$$

ขอให้สังเกตว่า g_c เป็นค่าคงที่ และสถานที่ไม่มีผล ค่านี้เป็นค่าเดียวกันบนดาวอังคารหรือในอวกาศและที่ใด ๆ บนโลก

ตัวอย่างที่ 1.1 เหล็กบล็อกหนัก 1120 lb_f ที่ตำแหน่งหนึ่งบนโลกซึ่งความเร่งโน้มถ่วง g เท่ากับ 32.05 ft/s² (9.77 m/s²) เหล็กบล็อกนี้หนักเท่าไรบนดาวคิริปตอน ซึ่ง $g = 260 \text{ ft/s}^2$

วิธีทำ

คำนวณมวลจากสมการ (1.2) ใช้ $a = g_1 = 32.05$

$$m = F_1 g_c / g_1 = \frac{(1120 \text{ lb}_f)(32.17 \text{ lb} \cdot \text{ft} / \text{lb}_f \cdot \text{s}^2)}{(32.05 \text{ ft} / \text{s}^2)} = 1124 \text{ lb}$$

ต่อไปคำนวณแรงเหล็กบล็อกเกิดขึ้นเนื่องจากความเร่งโน้มถ่วง g_2 บนดาวคิริปตอน

$$F_2 = m g_2 / g_c = \frac{(1124 \text{ lb})(260 \text{ ft} / \text{s}^2)}{(32.17 \text{ lb} \cdot \text{ft} / \text{lb}_f \cdot \text{s}^2)} = 9084 \text{ lb}_f$$

แบบฝึกหัด จงคำนวณเหล็กบล็อกนี้หนักเท่าไรบนดวงจันทร์ซึ่ง $g = 1.67 \text{ m/s}^2$ (5.48 ft/s²)

ตัวอย่างที่ 1.2 จงคำนวณความดันที่ก้นถังบรรจุน้ำขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 ฟุตและลึก 8 ฟุต

วิธีทำ หลักอ้างอิง คอลัมน์น้ำสูง 8 ฟุต บนพื้นที่หน้าตัด 1 นิ้ว²

แรงแนวตั้งบนผิวน้ำเนื่องจากความดันบรรยากาศ

$$F_{top} = (14.7 \text{ psia})(1 \text{ in}^2) = 14.7 \text{ lb}_f$$

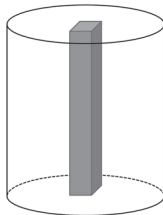
ที่ก้นถัง ถึงถูกกดด้วยแรงนี้บวกด้วยน้ำหนักคอลัมน์น้ำ

$$\begin{aligned} W_{water} &= mg / g_c = \rho Ahg / g_c \\ &= (62.4 \text{ lb} / \text{ft}^3)(1/144 \text{ ft}^2)(8 \text{ ft})(32.17 / 32.17 \text{ lb}_f / \text{lb}) \\ &= 3.47 \text{ lb}_f \end{aligned}$$

ซึ่ง ρ = ความหนาแน่น , A = พื้นที่ และ h = ความสูง

ความดันที่ก้นถัง $P_{bot} = 14.7 + 3.47 = 18.17 \text{ psia}$

- ข้อสังเกต 1) น้ำสูง 8 ฟุต ให้ความดันเพิ่ม 1/4 บรรยากาศ ดังนั้น น้ำสูง 32 ฟุต ให้ความดันเพิ่ม 1 บรรยากาศ
- 2) ถึงใบ้ขนาด 628.3 ฟุต³ กรณีถังใหญ่เส้นผ่านศูนย์กลาง 15 ฟุต ขนาด 1413.7 ฟุต³ ความดันก้นถังใหญ่มีค่าเดียวกับความดันก้นถังเล็กความสูงเท่ากัน



1.4 นิยามพื้นฐานที่มีความสำคัญทางเทอร์โมไดนามิกส์

ในการเรียนเทอร์โมไดนามิกส์ มีศัพท์หลายศัพท์ที่สำคัญมักปรากฏขึ้นซ้ำแล้วซ้ำอีก ในตอนนี้ขอนิยามสั้น ๆ ศัพท์ต่าง ๆ ที่มีความสำคัญ บางศัพท์จะขยายนิยามต่อไปอีกในบทต่าง ๆ ของตำราเล่มนี้

1.4.1 ความดัน ปริมาตร และอุณหภูมิ

ความดัน ของของไหลที่กระทำบนผิวคือ แรงตั้งฉากเกิดโดยของไหลต่อหน่วยพื้นที่ของผิวของไหล แรงนี้ต่อหน่วยพื้นที่สามารถวัดโดยอุปกรณ์ต่าง ๆ รวมทั้งเกจน้ำหนักตายตัว (Deadweight gauge) เกจความดันหลอด Bourdon หรือมาโนมิเตอร์ สำหรับเกจน้ำหนักตายตัวนี้ใช้ในการเทียบมาตรฐานอุปกรณ์อีกสองตัวที่เหลือ มาโนมิเตอร์ใช้สำหรับงานความละเอียดสูงที่ความดันต่ำ ขณะที่หลอด Bourdon ใช้สำหรับความดันสูงกว่า

ปริมาตร เป็นปริมาณสามมิติครอบคลุมโดยสารและขึ้นกับมวลของสารปริมาตรจำเพาะ (Specific volume) เป็นปริมาตรต่อหน่วยมวลหรือปริมาตรต่อโมลของสาร ความหนาแน่นเป็นส่วนกลับของปริมาตรจำเพาะ

อุณหภูมิ อาศัยนิยามเป็นตัวแปรซึ่งเป็นสัดส่วนโดยตรงกับระดับความร้อนของสาร ขอยกตัวอย่าง ถ้าวัตถุสองตัว A และ B มาชิดกัน ซึ่งอุณหภูมิของวัตถุ A สูงกว่าอุณหภูมิของ B พลังงานสุทธิไหลจาก A ไปยัง B จนกระทั่งอุณหภูมิวัตถุทั้งสองเท่ากัน

อุณหภูมิเทอร์โมไดนามิกส์ นิยามเป็นสมบัติอิสระไม่ขึ้นกับสารเฉพาะใด ๆ ซึ่งอุณหภูมิเพิ่มทางบวกกับการเพิ่มระดับความร้อน สเกลอุณหภูมิสามารถนิยามโดยการเลือกสารอ้างอิง และขอให้สังเกตว่าเป็นสมบัติซึ่งเป็นฟังก์ชันกับความดันและปริมาตร และสมบัตินี้คงที่ขณะสารเปลี่ยนสถานะสมดุล ในบทต่อไปจะแสดงว่าการกำหนดตัวแปรสองตัวของความดันปริมาตรและอุณหภูมิสำหรับสารบริสุทธิ์จะกำหนดตัวแปรอีกตัวหนึ่งที่เหลือ

1.4.2 สมบัติไม่ขึ้นกับปริมาณและสมบัติขึ้นกับปริมาณ

สมบัติไม่ขึ้นกับปริมาณ (Intensive property) ของสาร เป็นสมบัติซึ่งค่าไม่ขึ้นกับขนาดของระบบ ในทางกลับกัน สมบัติขึ้นกับปริมาณ (Extensive property) ขึ้นกับขนาดของระบบ ตัวอย่างเช่น ปริมาตร (m^3) เป็นสมบัติขึ้นกับปริมาณ ขณะที่ปริมาตรจำเพาะ ($\text{m}^3/\text{กิโลโมล}$) และความหนาแน่น ($\text{กก.}/\text{m}^3$) เป็นสมบัติไม่ขึ้นกับปริมาณ สำหรับความดัน อุณหภูมิ และสมบัติเทอร์โมไดนามิกส์ ส่วนใหญ่เป็นสมบัติไม่ขึ้นกับปริมาณและบวกกันไม่ได้ ขณะที่ปริมาณที่สำคัญคือ ความร้อน และงานเป็นสมบัติขึ้นกับปริมาณและบวกกันได้ ความแตกต่างระหว่างสมบัติสองแบบนี้มีความสำคัญในกระบวนการคำนวณทางเทอร์โมไดนามิกส์

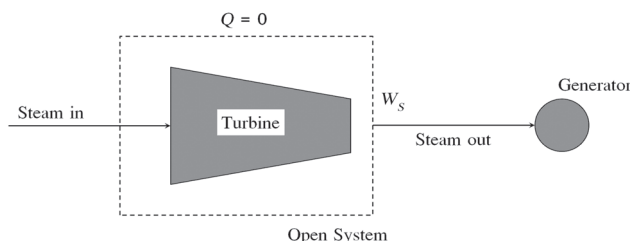
1.4.3 ระบบเทอร์โมไดนามิกส์

ระบบเทอร์โมไดนามิกส์ คือ ส่วนหนึ่งของเอกภพ (Universe) ซึ่งเรากำลังพิจารณาบริเวณล้อมรอบ (Surrounding) คือ ส่วนที่เหลือของเอกภพ ซึ่งแยกจากระบบโดยขอบเขต (Boundary) บริเวณล้อมรอบอาจเป็นจริงเชิงกายภาพ หรืออาจสมมติสำหรับจุดประสงค์ต่าง ๆ ของการคำนวณทางเทอร์โมไดนามิกส์ ระบบซึ่งไม่เปลี่ยนแปลงโดยอิทธิพลของการเปลี่ยนในบริเวณล้อมรอบและระบบซึ่งพลังงานหรือสารไม่สามารถข้ามขอบเขต เราเรียกระบบนี้ว่า “ระบบโดดเดี่ยว” (Isolated system) ระบบนี้เป็นระบบเชิงสมมติ แต่เป็นเครื่องมือที่เป็นประโยชน์ในการเข้าใจเทอร์โมไดนามิกส์ ระบบนี้ห้ามการถ่ายโอนสารข้ามขอบเขต หรือเป็นที่รู้จักกันคือ “ระบบปิด” (Closed system) ในทางกลับกันระบบซึ่งสารข้ามขอบเขตได้เรียกว่า “ระบบเปิด” (Open system)

เครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ (Batch reactor) เป็น ระบบปิด ซึ่งสารไม่สามารถข้ามขอบเขต แต่พลังงานอาจข้ามได้ แต่เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหล (Tubular flow reactor) เป็น ระบบเปิด ซึ่งทั้งสารและพลังงานข้ามขอบเขตได้ กระบวนการวัฏจักร เช่น วัฏจักรกำลัง วัฏจักรการทำความเย็น เป็น

กระบวนการไหลและเป็นระบบปิดเมื่อพิจารณาทั้งหมด อย่างไรก็ตาม แต่ละองค์ประกอบของวัฏจักรเป็นระบบเปิด เช่น เครื่องอัด เครื่องสูบ วาล์วขยายตัว และอุปกรณ์แลกเปลี่ยนความร้อน

ตัวอย่าง 1.3 เทอร์ไบน์แอดิเอแบติกได้งานจากไอน้ำและต่อเข้ากับเครื่องกำเนิดไฟฟ้า จงวาดรูปกระบวนการและระบุระบบ บริเวณล้อมรอบ และสตรีมเข้าและสตรีมออก ระบบนี้เป็นระบบเปิดหรือปิด



เส้นประแสดงระบบซึ่งเป็นระบบเปิด ส่วนที่เหลือของเอกภพเป็นบริเวณล้อมรอบ

1.4.4 สถานะระบบ

ระบบอุณหภูมิคงที่ (Isothermal system) คือ ระบบที่ทุกส่วนของระบบมีอุณหภูมิเท่ากัน

ระบบความดันคงที่ (Isobaric system) คือ ระบบที่มีความดันคงที่ตลอดระบบ

ระบบปริมาตรคงที่ (Isometric หรือ Isochoric system) คือ ระบบที่มีปริมาตรคงที่

ระบบอะเดียแบติก (Adiabatic system) คือ ระบบที่ไม่มีพลังงานความร้อนเข้าหรือออกจากระบบ

1.4.5 สถานะกระบวนการ

กระบวนการทางเทอร์โมไดนามิกส์ซึ่งผลิตหรือใช้พลังงาน ไม่ว่าในระบบเปิดหรือระบบปิด แบ่งได้เป็นกระบวนการสองแบบคือ กระบวนการผันกลับได้หรือผันกลับไม่ได้ กระบวนการผันกลับได้ (Reversible process) คือ กระบวนการซึ่งสามารถเปลี่ยนทิศทางโดยการเปลี่ยนขนาดแรงกระทำต่อระบบเพียงเล็กน้อยมาก กระบวนการผันกลับไม่ได้ (Irreversible process) คือ มีแรงค่าหนึ่งไม่สมดุลกัน หรือมีการสลายพลังงานโดยการเสียดทานและไม่สามารถผันกลับได้โดยการเปลี่ยนเพียงเล็กน้อยมาก

แนวคิดของสภาพผันกลับได้ นิยามได้ยากกล่าวคือ เป็นกระบวนการอุดมคติ และไม่เกิดกระบวนการเช่นนี้ในเชิงปฏิบัติ จุดประสงค์หลักของกระบวนการผันกลับได้คือ ใช้เป็นมาตรฐานในการเปรียบเทียบเพื่อสามารถประเมินกระบวนการจริงหรือกระบวนการผันกลับไม่ได้ ค่างานสูงสุดคืองานที่สามารถทำหรือเกิดได้ในกระบวนการผลิตงานแบบผันกลับได้ ขณะที่ค่างานต่ำสุดคือ งานต้องการใช้สำหรับกระบวนการใช้งานแบบผันกลับได้ ดังนั้น ประสิทธิภาพของกระบวนการจริงสามารถคำนวณได้เนื่องจากไม่มีกระบวนการใดสามารถมีประสิทธิภาพสูงกว่ากระบวนการผันกลับได้ ทำให้วิศวกรพยายามหากฎมาประยุกต์ใช้ในการปรับปรุงกระบวนการ

สภาพผันกลับได้และสภาพผันกลับไม่ได้สามารถนิยามจากตัวอย่าง ขอพิจารณากระบวนการต่าง ๆ ต่อไปนี้

1. การขยายตัวของก๊าซจากความดันสูงไปยังความดันต่ำผ่านวาล์ว เมื่อก๊าซขยายตัวแล้วไม่สามารถถูกอัดกลับไปยังความดันเดิมได้โดยไม่มีการเพิ่มอุปกรณ์ เช่น เครื่องอัดซึ่งใส่งานเข้าในระบบ ดังนั้น กระบวนการนี้ผันกลับไม่ได้ อย่างไรก็ตาม กระบวนการวัฏจักรซึ่งประกอบด้วยวาล์ว เครื่องอัด และอุปกรณ์แลกเปลี่ยนความร้อนสามารถทำให้ผันกลับได้และจะกล่าวต่อไป

2. การถ่ายโอนความร้อนระหว่างของไหลสองแหล่งที่อุณหภูมิต่างกัน ถ้าเราอมให้การถ่ายโอนความร้อนเกิดต่อไปเรื่อย ๆ โดยไม่จำกัด แหล่งทั้งสองจะไปถึงอุณหภูมิเดียวกัน ดังนั้น กระบวนการนี้ไม่สามารถผันกลับ (ถ้าเราไม่ทำให้แหล่งหนึ่งเย็นลงและอีกแหล่งหนึ่งร้อนขึ้นโดยอาศัยแหล่งพลังงานภายนอก) ขอยกตัวอย่างกรณีก๊าซจำนวนหนึ่งบรรจุในกระบอก ถูกอัดภายใต้ความดันค่าหนึ่งด้วยลูกสูบ ความร้อนจากแหล่งภายนอกให้กับก๊าซทำให้ก๊าซร้อนขยายตัวและอยู่ที่อุณหภูมิหนึ่ง ก๊าซในกระบอกมีอุณหภูมิต่ำกว่าแหล่งเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ถ้าอุณหภูมิก๊าซเพิ่มเพียงเล็กน้อย การถ่ายโอนความร้อนจะหยุด แต่ถ้าอุณหภูมิก๊าซเพิ่มอีกเล็กน้อยจะทำให้การถ่ายโอนความร้อนกลับทิศทางได้ ดังนั้น กระบวนการจะผันกลับได้

3. การผสมของก๊าซสองชนิด ก๊าซสองชนิดสามารถผสมกันได้ง่าย และเมื่อผสมแล้วจะไม่สามารถแยกก๊าซทั้งสองออกจากกันโดยไม่費พลังงานภายนอกใส่เข้าไป กระบวนการนี้ผันกลับไม่ได้

4. ปฏิกริยาเคมี เช่น การเผาไหม้ปกติผันกลับไม่ได้ ปฏิกริยาต่าง ๆ ในบางกรณีทำให้ผันกลับได้โดยอุปกรณ์ซึ่งรักษาสมดุล เช่น เซลล์กัลวานิก

เราสามารถแก้ปัญหาเทอร์โมไดนามิกส์ได้อย่างถูกต้อง โดยการประยุกต์หลักการการผันกลับได้ทั้งกระบวนการวัฏจักร เช่น กระบวนการที่ของไหลเริ่มและจบที่สถานะเดียวกัน กระบวนการที่ไม่เป็นวัฏจักรจะขอกว่าในบทที่ 3, 4 และ 5 การคำนวณทางเทอร์โมไดนามิกส์ต่าง ๆ สามารถทำได้โดยการสมมติว่ากระบวนการที่วิเคราะห์นั้นผันกลับได้และสมบัติเทอร์โมไดนามิกส์เป็นสมบัติสถานะ (State properties) สมบัติสถานะเป็นสมบัติขึ้นกับภาวะของระบบไม่ขึ้นกับทิศทางเดิน ซึ่งภาวะนั้นมาถึงหรือโดยประวัติของระบบนั้น โดยปกติอุณหภูมิ ความดัน ปริมาตร และมวลขององค์ประกอบของแต่ละเฟสของระบบเป็นตัวแปรนิยามสถานะ ขณะเดียวกันความดัน ปริมาตร และอุณหภูมิสัมพันธ์กัน และเราไม่อาจกำหนดอย่างอิสระได้ ยกตัวอย่างเช่น ก๊าซบริสุทธิ์ซึ่งกำหนดสองในสามตัวแปร เราจะคำนวณตัวแปรที่เหลืออีกตัวหนึ่ง ขอกว่ากฎเฟสในบทต่อไปเพื่อแสดงว่าตัวแปรที่ตัวเราต้องกำหนด สมบัติสถานะ เช่น พลังงานภายใน เอนทัลปีและเอนโทรปีจะกล่าวในบทที่ 3, 4 และ 5 และในบทต่อไปจะแสดงว่าการคำนวณทางเทอร์โมไดนามิกส์เป็นไปได้หรือง่ายกว่าโดยการสมมติกระบวนการผันกลับได้ หรืออนุกรมของกระบวนการดำเนินจากสถานะเริ่มต้นไปยังสถานะสุดท้ายมากกว่าการพิจารณากระบวนการที่เกิดขึ้นจริง

1.4.6 สมดุลเทอร์โมไดนามิกส์

สมดุลสามารถนิยามเป็นสถานะ ซึ่งเมื่อมีการกระทบกระเทือนเล็กน้อยจากภาวะภายนอก จะกลับคืนสถานะเดิมได้ การกลับคืนนี้อาจช้าหรือเร็วขึ้นกับสาร ของเหลวความหนืดต่ำ เช่น น้ำ จะกลับคืนสู่สถานะเดิมอย่างรวดเร็วหลังการกระทบ ขณะที่สารความหนืดสูงอาจใช้เวลานานกว่า กรณีนี้เป็นสมดุลเชิงกล ในทำนองเดียวกัน ปฏิกิริยาเคมีอาจเกิดการรบกวนส่วนประกอบของสารต่าง ๆ อย่างไรก็ดีตามระบบนี้จะดำเนินไปสู่ส่วนประกอบสมดุลที่สถานะคงตัวอย่างช้า ระบบเคมีพยายามรักษาสสมดุลเทอร์โมไดนามิกส์ไว้เมื่อไม่มีการเปลี่ยนแปลงและระบบจะไม่หนีไปจากส่วนประกอบสมดุลนี้ สมดุลกายภาพหรือสมดุลเฟสเกิดขึ้นได้เมื่อองค์ประกอบในของผสมเปลี่ยนเฟสและทำให้ไปถึงส่วนประกอบสมดุล ซึ่งต่อไปไม่เปลี่ยนกับเวลา ตัวอย่างเช่น ถ้าของผสมเอทานอลและเมทานอลได้รับความร้อนถึงอุณหภูมิหนึ่งในระบบปิดปริมาตรคงที่ เฟสไอและเฟสของเหลวจะมีส่วนประกอบคงที่และไม่เปลี่ยนกับเวลา เราเรียกว่า “สมดุลกายภาพ” ถ้าอุณหภูมิ ความดัน หรือปริมาตรถูกรบกวน ระบบจะเบี่ยงเบนจากสถานะสมดุล รายละเอียดเกี่ยวกับสมดุลจะกล่าวในบทที่ 10 สำหรับสมดุลกายภาพ และบทที่ 11 สำหรับสมดุลเคมี

1.4.7 เฟส

เฟสอาจนิยามเป็นก๊าซ หรือของเหลว หรือของแข็ง เฟสก๊าซเพียงเฟสเดียวอาจเกิดอยู่ในระบบได้ เฟสของเหลวหลายเฟสหรือเฟสของแข็งหลายเฟสอาจอยู่ร่วมกับเฟสก๊าซในระบบก็ได้ เฟสหรือระบบเอกพันธุ์มีสมบัติเท่ากันทุกส่วนหรือเปลี่ยนจากจุดหนึ่งไปอีกจุดหนึ่งอย่างต่อเนื่อง ระบบวิวิธพันธุ์มีเฟสเอกพันธุ์สองเฟสหรือมากกว่านั้นปรากฏแยกจากกันโดยผิวของความไม่ต่อเนื่อง



บทที่ 2

สมบัติ PVT ของไหล : สมการสถานะ

ความสัมพันธ์ที่อธิบายว่าพฤติกรรม PVT ของสารเคมีแปรกับอุณหภูมิ ความดันและ/หรือปริมาตรอย่างไรนั้น รู้จักกันดีว่าเป็น สมการสถานะ (Equation of state) ความสัมพันธ์นี้มีความสำคัญสำหรับการคำนวณสมบัติเทอร์โมไดนามิกส์ของสารประกอบได้อย่างถูกต้อง สมการสถานะนี้สามารถอธิบายสมบัติต่าง ๆ ของก๊าซได้ในขณะเดียวกันมีสมการใหม่ ๆ หลายสมการเป็นประโยชน์สำหรับการคำนวณสมบัติต่าง ๆ ของของเหลว การเข้าใจอย่างลึกซึ้งของวิธีการคำนวณเหล่านี้ต้องอาศัยความเข้าใจเทอร์โมไดนามิกส์แบบเดิมอย่างดี

ก๊าซแบ่งได้เป็น 2 ประเภท : ก๊าซอุดมคติ (Ideal gas) คือ ก๊าซประพฤติตัวตามกฎก๊าซอุดมคติ ก๊าซไม่อุดมคติ คือ ก๊าซไม่ประพฤติตามกฎนี้ ในการศึกษาก๊าซจริง (Real gas หรือ Nonideal gas) มีการใช้วิธีการต่าง ๆ หลายวิธี รวมทั้งสมการสถานะเชิงวิเคราะห์ (Analytical equation of state) หรือทฤษฎีบทสถานะสมนัย (Theorem of corresponding state) แต่ละวิธีเหล่านี้พยายามคำนึงถึงความเบี่ยงเบนจากอุดมคติ โดยเพิ่มพารามิเตอร์ตัวอื่นเข้ามานอกจากความดัน ปริมาตร และอุณหภูมิของก๊าซ

สำหรับสารบางชนิด วิธีการเหล่านี้ไม่เพียงพอที่จะใช้อธิบายโมเลกุลเพื่อให้การคำนวณได้ถูกต้องตามต้องการ ดังนั้น ทำให้ต้องใช้ข้อมูลการทดลองโดยตรง อย่างไรก็ตาม สูตรที่ยังยากก็ใช้ได้ในการคำนวณสมบัติของไหลประเภทไฮโดรคาร์บอน และวิธีการต่าง ๆ กำลังพัฒนาเพื่อปรับปรุงการคำนวณสมบัติของไหลโพลาร์โดยการเพิ่มเติมพารามิเตอร์เข้าไป โมเลกุลโพลาร์เป็นพวกอสมาตรซึ่งมีประจุกระจายรอบนิวเคลียส ดังนั้น จึงเกิดโมเมนต์ขั้วคู่สูงกว่าและถาวร ส่วนโมเลกุลสมมาตร เช่น อาร์กอนและมีเทนมีโมเมนต์ขั้วคู่เป็นศูนย์ ไฮโดรคาร์บอนมีโมเมนต์ขั้วคู่ต่ำ และสารประกอบอินทรีย์ส่วนใหญ่ที่ประกอบด้วยออกซิเจน ไนโตรเจน และซัลเฟอร์ มีสมบัติเป็นโพลาร์มากกว่า

2.1 ก๊าซอุดมคติ (Ideal gas)

ก๊าซอุดมคติที่ระดับโมเลกุลเป็นของผสมของอนุภาคต่าง ๆ ที่แข็ง อีลาสติก และเฉื่อย เคลื่อนที่ไปมาแยกจากกันโดยอนุภาคเหล่านี้ไม่มีอันตรกิริยา (Interaction) ซึ่งกันและกัน ไม่มีแรงดูดหรือแรงผลักระหว่างโมเลกุล ดังนั้น ก๊าซอุดมคติเป็นภาวะจำกัดของสาร ทำให้กฎก๊าซอุดมคติประยุกต์กับสารจริงไม่ได้ อย่างไรก็ตาม ก๊าซทั่วไปภายใต้ภาวะของอุณหภูมิปานกลางและสูง และความดันต่ำและปานกลางเป็นไปตามกฎก๊าซอุดมคติดังสมการ (2.1) ที่ความดันเป็นศูนย์ ก๊าซทุกชนิดเข้าใกล้กฎนี้

$$PV = RT$$

$$\text{หรือ} \quad PV = nRT \quad \text{..... (2.1)}$$

ซึ่ง n = จำนวนโมลของก๊าซ

R = ค่าคงที่ก๊าซ

กฎก๊าซอุดมคติพัฒนาโดย Boyle, Charles และ Gay-Lussac ในศตวรรษที่ 17 และ 18 ขอให้สังเกตว่าสำหรับก๊าซเชิงเดี่ยว (Simple gas) 1) ที่อุณหภูมิคงที่ ปริมาตรก๊าซลดลงผกผันกับการเพิ่มความดัน $V \sim 1/P$ และ 2) ที่ความดันคงที่ ปริมาตรก๊าซเพิ่มตามกับการเพิ่มอุณหภูมิ $V \sim T$ ดังนั้นการรวมข้อสังเกตทั้งสองข้อเข้าด้วยกัน นำไปสู่ความสัมพันธ์ $PV \sim T$ ค่าคงที่ R สำหรับก๊าซ 1 โมเลกุล คือ ค่าคงที่สำหรับก๊าซอะตอมเดี่ยว (Monoatomic gas) ที่ความดันต่ำ

อันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลทำให้เกิดการเบี่ยงเบนพฤติกรรมจากก๊าซอุดมคติ เมื่อแรงดูดและแรงผลักระหว่างโมเลกุลเพิ่มขึ้นทำให้ก๊าซห่างจากอุดมคติมากขึ้น (เป็นก๊าซจริงมากขึ้น) ดังนั้น ก๊าซเฉื่อย เช่น ฮีเลียม อาร์กอน คริปทอน นีออน เป็นก๊าซอุดมคติมากที่สุด ก๊าซสองอะตอม เช่น ไนโตรเจน ออกซิเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ เป็นก๊าซอุดมคติที่อุณหภูมิสูงและความดันต่ำ ก๊าซสามอะตอม เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ น้ำ ไม่เป็นไปตามกฎก๊าซอุดมคติเลย ยกเว้นที่อุณหภูมิสูงมากและความดันต่ำมาก

ตัวอย่างที่ 2.1 สมมติว่านอร์มัลบิวเทนเป็นก๊าซอุดมคติ จงคำนวณปริมาตรโมลาร์ที่จุดเดือดปกติ

หลักอ้างอิง นอร์มัลบิวเทน 1 กิโลโมล

$$PV = nRT$$

$$P = 1.013 \times 10^5 \quad \text{พาสคัล}$$

$$R = 8.3143 \times 10^3 \quad \text{ม.}^3 \text{ พาสคัล} / (\text{กิโลโมล} \cdot \text{เคลวิน}) \quad (\text{จากภาคผนวก ก.})$$

$$T = -0.5^\circ \text{C} = 272.6 \text{ เคลวิน} \quad (\text{จากภาคผนวก ข.})$$

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น} \quad V &= \frac{(1)(8.3143 \times 10^3)(272.6)}{1.013 \times 10^5} \\ &= 22.37 \quad \text{ม}^3 \end{aligned}$$



ถ้าคำนวณสำหรับไอน้ำ 1 กิโลโมล

$$T = 100^{\circ}\text{C} = 373.1 \text{ เคลวิน}$$

$$V = \frac{(1)(8.3143 \times 10^3)(373.1)}{1.013 \times 10^5}$$

$$= 30.62 \text{ ม.}^3$$

สมบัติเทอร์โมไดนามิกส์ของก๊าซอุดมคติขึ้นกับอุณหภูมิและไม่ขึ้นกับความดัน การใช้สมมติ
ก๊าซอุดมคติสามารถทำให้การคำนวณหลายอย่างง่ายขึ้นอย่างมาก สำหรับพลังงานภายในและเอนทัลปี
สมบัติเหล่านี้ จะกล่าวในบทที่ 3

2.2 ก๊าซจริง (Nonideal หรือ Real gas)

นักวิจัยหลายคนได้พยายามปรับปรุงกฎก๊าซอุดมคติให้ถูกต้องมากขึ้น สำหรับอุณหภูมิต่ำความดัน
สูง หรือทั้งสองกรณี 2 วิธีการที่ใช้คือ

วิธีการแรก โดยการเพิ่มเติมพจน์ต่าง ๆ เข้ากับกฎก๊าซอุดมคติเพื่อคำนวณความดัน เช่น สำหรับ
1 โมลของก๊าซ

$$P = \frac{RT}{V} + C_1 f(T, V) + C_2 f(T, V) + \dots \quad \dots\dots (2.2)$$

หรือ
$$P = R\rho T + C'_1 f(T, \rho) + C'_2 f(T, \rho) + \dots \quad \dots\dots (2.3)$$

สมการสถานะเชิงวิเคราะห์แปรเปลี่ยนไปในเชิงความยุ่งยากและความถูกต้อง และถูกจำแนกเป็นประเภท
ต่าง ๆ เช่น สมการวิเรียล สมการกำลังสามแวนเดอร์วาลส์ และสมการสถานะกำลังสามต่าง ๆ
(Cubic equation of state) ค่าคงที่เป็นค่าคงที่เฉพาะหรือค่าคงที่ทั่วไปขึ้นกับค่าคงที่นั้นพัฒนาสำหรับ
สารประกอบแต่ละชนิดโดยอาศัยข้อมูลการทดลอง PVT หรือค่าคงที่นั้นคำนวณสำหรับสารประกอบ
ใด ๆ โดยใช้สมบัติอื่นที่หาได้

วิธีการที่สอง โดยใช้แฟกเตอร์แก้ไขอย่างง่าย Z แฟกเตอร์สภาพอัด (Compressibility factor)

$$P = \frac{ZRT}{V} = ZR\rho T \quad \dots\dots (2.4)$$

เราอาจคำนวณแฟกเตอร์ Z นี้สำหรับสารประกอบจากข้อมูลการทดลอง และ Z เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ
และความดัน อีกวิธีหนึ่งคือ ทฤษฎีบทสถานะสมนัย กล่าวว่า “สารประกอบต่างชนิดกันที่ภาวะเดียวกัน
คือ อุณหภูมิรีดิวซ์ และความดันรีดิวซ์ค่าเดียวกันจะให้ค่าปริมาตรรีดิวซ์ค่าเดียวกัน” (จะกล่าวต่อไปใน
บทนี้) ความจริงนี้ทำให้เกิดพล็อตของแฟกเตอร์ Z กับพารามิเตอร์สองตัว อย่างไรก็ตาม วิธีการนี้
ประยุกต์ใช้ได้สำหรับโมเลกุลไม่เป็นโพлярไม่กลม สำหรับโมเลกุลยุ่งยากมากขึ้นนั้น การเพิ่มจำนวน
พารามิเตอร์มีความจำเป็น วิธีการใช้พารามิเตอร์สามตัวสามารถคำนวณได้ผลสำเร็จสำหรับโมเลกุล

ไม่เป็นโพลาร์และไม่กลม พารามิเตอร์ทั้งสามตัวคือ แฟกเตอร์สภาพอัดวิกฤต (Critical compressibility factor) แฟกเตอร์อะเซนทริก (Acentric factor) และแอลฟา (Alpha) สำหรับโมเลกุลโพลาร์นั้นมีความยุ่งยากเพิ่มขึ้น ดังนั้น โมเดลพารามิเตอร์สี่ตัวกำลังอยู่ระหว่างการพัฒนา ซึ่งมีความสำเร็จในขั้นต่าง ๆ สำหรับ 20 ปีที่ผ่านมา

ตัวอย่างที่ 2.2 ปริมาตรโมลาร์ของไอน้ำที่จุดเดือดปกติเท่ากับ $30.0 \text{ m}^3/\text{กิโลโมล}$ จงคำนวณแฟกเตอร์สภาพอัด

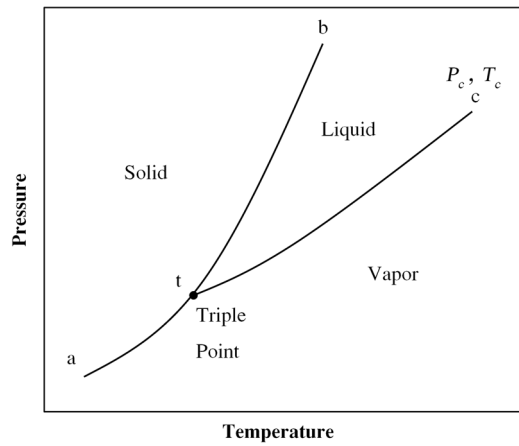
หลักอ้างอิง ไอน้ำ 1 โมล

$$\begin{aligned} PV &= ZRT \\ Z &= \frac{PV}{RT} \\ &= \frac{(1.013 \times 10^5)(30.0)}{(8.3143 \times 10^3)(373.1)} \\ &= 0.980 \end{aligned}$$

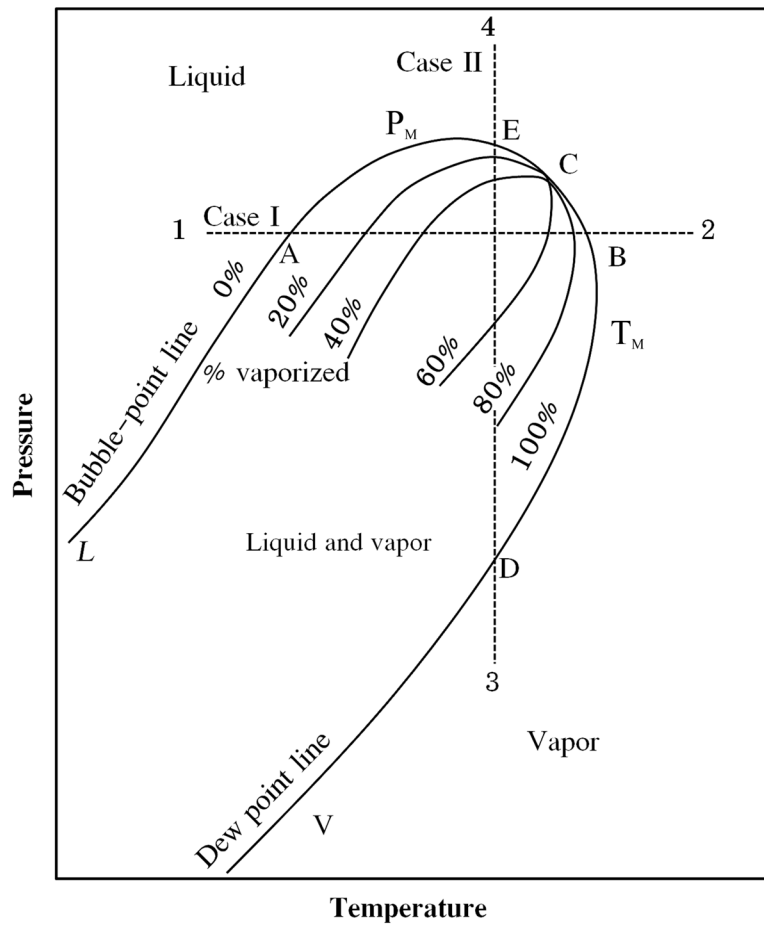
2.3 สมบัติวิกฤต (Critical properties)

เฟสไอและเฟสของเหลวสามารถอยู่ร่วมกันได้บนเส้นโค้งความดันไอ (Vapor pressure curve) ของแผนภาพความดัน-อุณหภูมิ ดังรูปที่ 2.1 สำหรับสารบริสุทธิ์ เส้นโค้งความดันไอเริ่มต้นจากจุดร่วมสาม (Triple point) (t) ซึ่งเฟสไอ ของเหลวและของแข็งสมดุลกัน และไปสิ้นสุดที่จุดวิกฤต (c) จุดวิกฤตเป็นจุดอุณหภูมิ-ความดันสุดท้ายบนเส้นโค้ง ซึ่งสมบัติเฟสทั้งสองเหมือนกันและเกิดเป็นเฟสเดียว (Single homogeneous phase) ที่จุดวิกฤตนี้ไอและของเหลวรวมเป็นของไหล ซึ่งไม่สามารถบอกความแตกต่างลักษณะไอและของเหลวต่อไปบริเวณเหนืออุณหภูมิวิกฤตเฟสไอสามารถปรากฏเท่านั้น เส้นโค้ง at เป็นเส้นโค้งการระเหิด (Sublimation curve) และ tb เป็นเส้นโค้งหลอมเหลว (Melting curve)

สำหรับของผสมของเหลว การระเหยที่ความดันคงที่จะเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิหนึ่ง ดังนั้น การระเหยต้องใช้เส้นโค้งสองเส้นบนแผนภาพความดัน-อุณหภูมิในการนิยามลักษณะการระเหย รูปที่ 2.2 แสดงพฤติกรรมของผสมสององค์ประกอบ (Binary mixture) ซึ่งเส้น LAE (เส้นจุดบับเบิล) และเส้น VDB (เส้นจุดกลั่นตัว) มาพบกันที่จุดวิกฤต (C) เอนVELOปสองเฟส (Two-phase envelope) นี้เป็นตัวแทนของผสมซึ่งกำหนดองค์ประกอบ การเปลี่ยนองค์ประกอบของของผสมมีผลสะท้อนในการเปลี่ยนเส้นโค้งคลุมบริเวณสองเฟส อุณหภูมิวิกฤตและความดันวิกฤตจะเปลี่ยนตามอุณหภูมิและความดันสูงสุดและความชันของเส้น



รูปที่ 2.1 แผนภาพความดัน-อุณหภูมิสำหรับสารบริสุทธิ์



รูปที่ 2.2 แผนภาพความดัน-อุณหภูมิสำหรับของผสมที่มีส่วนประกอบคงที่

จากรูปที่ 2.2 เมื่อเราติดตามเส้นทางความดันคงที่กรณี I ระหว่างจุด 1 และ 2 นั้น การเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้ของเหลวเริ่มเดือดเมื่อผ่านเส้นจุดบับเบิล (ที่จุด A) เมื่อเพิ่มอุณหภูมิต่อไป ปริมาณของเหลวจะลดลง และปริมาณไอจะเพิ่มขึ้นจนกระทั่งของผสมกลายเป็นไอทั้งหมดที่เส้นจุดกลั่นตัว (ที่จุด B) เมื่ออุณหภูมิเพิ่มต่อไป เพียงเฟสไอปรากฏเท่านั้น

จากรูปที่ 2.2 เมื่อเราติดตามเส้นทางอุณหภูมิคงที่กรณี II ระหว่างจุด 3 และ 4 การเพิ่มความดันจะไม่มีผลกับไอจนกระทั่งผ่านเส้นจุดกลั่นตัว (ที่จุด D) ระหว่างจุด D และ E เมื่อเพิ่มความดันทำให้ปริมาณไอจะลดลงและปริมาณของเหลวจะเพิ่มขึ้นจนกระทั่งของผสมกลายเป็นของเหลวทั้งหมดที่เส้นจุดบับเบิล (ที่จุด E) บริเวณเหนือจุด E ของผสมเป็นของเหลวตลอด

ในที่นี้ควรสังเกตว่าบริเวณสองเฟสไม่จำเป็นต้องมีความดันและอุณหภูมิสูงสุดที่จุดวิกฤต รูปที่ 2.2 แสดงว่า จุดความดันสูงสุดคือ จุด P_M เรียกว่า ความดันกลั่นตัววิกฤต (Critical condensation pressure) และจุดอุณหภูมิสูงสุดคือ T_M เรียกว่า อุณหภูมิกลั่นตัววิกฤต (Critical condensation temperature) ดังนั้น สำหรับระบบหลายองค์ประกอบเอนเวิลอป (รูปที่ 2.2) จะเกิดแทนที่เส้นความดันไอสารบริสุทธิ์

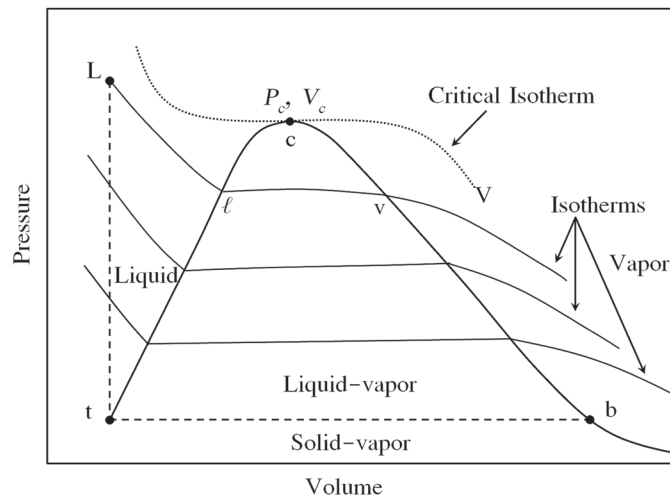
สถานะเหนือวิกฤต (Supercritical state) ของของไหล คือ ของไหลที่อยู่เหนือ (สูงกว่า) อุณหภูมิวิกฤตและความดันวิกฤตของมัน การประยุกต์ใช้ของไหลภาวะเหนือวิกฤตกำลังได้รับความนิยมมากขึ้น สำหรับการสัมผัสกับของแข็งผสมหรือของเหลวผสมเพื่อสกัดองค์ประกอบหนึ่งหรือมากกว่าหนึ่ง ดังนั้น ความรู้เกี่ยวกับสถานะวิกฤตมีความสำคัญสำหรับการคำนวณสมดุลในระบบนั้นเช่นเดียวกับสถานะสมดุลไอ-ของเหลว เรื่องของสมดุลจะกล่าวต่อไปในบทที่ 10

สำหรับการคำนวณทางเทอร์โมไดนามิกส์ส่วนใหญ่ นั้น สมบัติวิกฤตของสารประกอบบริสุทธิ์มีความสำคัญมาก เพราะความสัมพันธ์สำหรับของผสมเป็นสมการที่ต้องใช้สมบัติวิกฤตเป็นพารามิเตอร์ในการคำนวณอุณหภูมิและความดันดำเนินการสำหรับอุปกรณ์ถ่ายโอนความร้อนและมวลและเครื่องปฏิกรณ์เคมี เราต้องการทราบสมบัติวิกฤตจริงของผสม สำหรับจุดประสงค์ของบทนี้จะจำกัดเพียงแค่สมบัติสารบริสุทธิ์องค์ประกอบเดียว

นิยามของอุณหภูมิวิกฤตของสารบริสุทธิ์คือ อุณหภูมิสูงสุดที่เฟสของเหลวและเฟสไอสามารถอยู่ร่วมกันที่สมดุล ที่จุดนี้ความดันไอเรียกว่า ความดันวิกฤต และปริมาตรต่อหน่วยมวลเรียกว่า ปริมาตรวิกฤต เมื่อพิจารณาแผนภาพ PV ดังรูปที่ 2.3 เส้นอุณหภูมิคงที่วิกฤต (Critical isotherm) ต้องมีจุดเปลี่ยนความเว้า (Inflection) ซึ่งที่จุดนี้สามารถเขียนได้ว่า

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = 0 \quad \text{และ} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0 \quad \text{..... (2.5)}$$

เมื่อพลังงานจลน์ของโมเลกุลเท่ากับค่าลบพลังงานศักย์ของการดึงดูดที่จุดวิกฤต ดังนั้น ไม่มีเฟสของเหลวปรากฏเหนือจุดวิกฤต นักวิจัยหลายคนไม่สามารถตกลงได้ว่า จุดวิกฤตเป็นจุดที่แน่นอนหรือเป็นบริเวณวิกฤตซึ่งมีช่วงเล็ก ๆ ของ P, V และ T อย่างไรก็ตาม มีการเสนอวิธีการหลายวิธีในการคำนวณสมบัติวิกฤตของสารประกอบบริสุทธิ์และของผสม



- | | |
|----------------------|----------------------------------|
| t = triple point | tc = saturated liquid curve |
| c = critical point | cb = saturated vapor curve |
| ℓ = saturated liquid | tb = triple point line |
| v = saturated vapor | Lℓ = compressed liquid |
| | ℓv = mixture of liquid and vapor |
| | vV = superheated vapor |

รูปที่ 2.3 แผนภาพความดัน-ปริมาตรสำหรับสารบริสุทธิ์

ได้กล่าวข้างต้นแล้วว่า ทฤษฎีบทสถานะสมนัยต้องการค่าอุณหภูมิวิกฤตและความดันวิกฤตของสารประกอบบริสุทธิ์ สำหรับของผสมนั้น สมบัติวิกฤตเทียม (Pseudocritical properties) ของของผสมถูกพิจารณาว่ามีความสำคัญสำหรับของผสมเหมือนกับภาวะวิกฤตจริงของสารประกอบบริสุทธิ์ เคย์ (Kay, 1936) เสนอแนวคิดของวิกฤตเทียมโดยการแสดงเชิงกราฟว่าอุณหภูมิและความดันวิกฤตเทียมสำหรับของผสมมีความสำคัญสำหรับพฤติกรรม PVT เหมือนกับสมบัติวิกฤตจริงสำหรับสารประกอบบริสุทธิ์ เคย์เสนอการประมาณค่าโดยวิธีเฉลี่ยเชิงโมล ดังนี้

$$T_{pc} = \sum_{i=1}^n x_i T_{ci} \quad P_{pc} = \sum_{i=1}^n x_i P_{ci} \quad \text{..... (2.6)}$$

ซึ่ง x_i = สัดส่วนโมล
 i = องค์ประกอบ
 pc = วิกฤตเทียม
 c = วิกฤต

กฎอย่างง่ายของการทำนายพฤติกรรมของสารประกอบผสมดังสมการ (2.6) ยังไม่ถูกต้องนัก โดยเฉพาะบริเวณอุณหภูมิวิกฤตจริง อย่างไรก็ตาม วิธีการนี้เป็นประโยชน์อย่างมากเพราะง่ายและถูกต้องเพียงพอสำหรับการทำนายสมบัติเชิงปริมาตร สมบัติเทอร์โมไดนามิกส์ และสมบัติการถ่ายโอนของของผสมในบริเวณส่วนใหญ่ของแผนภาพเฟส สำหรับของผสมที่มีจุดเดือดกว้าง กฎง่ายเฉื่อยเชิงโมลแบบนี้ใช้ไม่ได้ และสมการยุ่งยากหลายแบบได้รับการพัฒนาขึ้นมาเพื่อใช้ในงานนี้ อย่างไรก็ตาม สำหรับหลายกรณี กฎแค่เพียงพอแล้วในการคำนวณ

การเข้าสู่วิธีการของทฤษฎีบทสถานะสมนัย ต้องอาศัยนิยามสมบัติรีดิคัล ดังนี้

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad \text{และ} \quad P_r = \frac{P}{P_c} \quad \text{สำหรับสารบริสุทธิ์} \quad \text{..... (2.7)}$$

$$\text{และ} \quad T_r = \frac{T}{T_{pc}} \quad \text{และ} \quad P_r = \frac{P}{P_{pc}} \quad \text{สำหรับของผสม} \quad \text{..... (2.8)}$$

ความจริงสมบัติรีดิคัลเท่ากับ 1 ที่จุดวิกฤต อุณหภูมิรีดิคัลสูงกว่า 1 ระบุเฟสไอ

ดังกล่าวข้างต้นแล้วว่า พารามิเตอร์ตัวที่สามมีความสำคัญสำหรับทฤษฎีบทสถานะสมนัยและสมการสถานะพารามิเตอร์นี้คือ แฟกเตอร์สภาพอัดวิกฤต (Z_c) แฟกเตอร์อะเซนทริก (ω) แฟกเตอร์สภาพอัดวิกฤตนิยามว่า $Z_c = P_c V_c / RT_c$ จึงสามารถคำนวณจากสมบัติวิกฤต เราพบว่า Z_c นี้เปลี่ยนจาก 0.23 สำหรับน้ำไปยัง 0.30 สำหรับก๊าซเบา สารประกอบโพลาร์ส่วนใหญ่มีค่า Z_c อยู่ในช่วง 0.24 ถึง 0.26 ขณะที่ไฮโดรคาร์บอนมีค่าอยู่ในช่วง 0.26 ถึง 0.28

Pitzer กล่าวว่า ความชันของเส้นโค้งความดันไอรีดิคัลเป็นสมบัติที่สำคัญสำหรับการคำนวณพารามิเตอร์ตัวที่สาม เนื่องจากความดันไอสามารถวัดได้อย่างถูกต้องแม่นยำกว่าสมบัติวิกฤต วิธีการนี้ควรจะดีกว่าแฟกเตอร์สภาพอัดวิกฤต ดังนั้น เขาจึงนิยามแฟกเตอร์ ω ดังนี้

$$\omega = -\log \frac{P_s}{P_c} - 1.000 \quad \text{..... (2.9)}$$

ซึ่ง P_s = ความดันไอที่ $T_r = 0.700$ สมการรูปแบบนี้ถูกเลือกโดยให้แน่ใจว่า $\omega = 0$ สำหรับก๊าซมีสกุล เช่น อาร์กอน คริปตอน และซีนอน ขณะที่ของไหลชนิดอื่น ๆ จะมีค่าของ ω เป็นบวกเล็กน้อย แฟกเตอร์อะเซนทริกนี้ใช้เป็นพารามิเตอร์ตัวที่สามในสมการสถานะพารามิเตอร์สามตัวสำหรับของไหลไฮโดรคาร์บอน แฟกเตอร์สภาพอัดวิกฤตใช้บ่อยมากสำหรับสหสัมพันธ์สามพารามิเตอร์ของของไหลโพลาร์ วิธีเหล่านี้แต่ละวิธีจะกล่าวถึงอย่างละเอียดต่อไปในบทนี้

ตัวอย่างที่ 2.3 จงคำนวณแฟกเตอร์สภาพอัดวิฤตและแฟกเตอร์อะเซนทริกของน้ำ

$$P_c = 22.12 \times 10^6 \text{ พาสคัล}, \quad T_c = 374.6 \text{ }^\circ\text{ซ.} = 647.3 \text{ เคลวิน} \quad V_c = 0.05697 \text{ ม.}^3/\text{กิโลโมล}$$

หลักอ้างอิง น้ำ 1 กิโลโมล

$$\begin{aligned} Z_c &= \frac{P_c V_c}{RT_c} = \frac{(22.12 \times 10^6)(0.05697)}{(8.3143 \times 10^3)(647.3)} \\ &= 0.234 \end{aligned}$$

$$\omega = -\log\left(\frac{P_s}{P_c}\right) - 1.000$$

$$P_s = \text{ความดันไอที่ } T_r = 0.7$$

$$T_r = 0.7 = \frac{T}{647.3}$$

ดังนั้น $T = 453.1 \text{ เคลวิน} = 180 \text{ }^\circ\text{ซ.}$

$$P_s = 1.0 \times 10^6 \text{ พาสคัล}$$

$$\begin{aligned} \omega &= -\log\left(\frac{1.0 \times 10^6}{22.12 \times 10^6}\right) - 1.000 \\ &= 1.3448 - 1.0 = 0.3448 \end{aligned}$$

2.4 สมการสถานะเชิงวิเคราะห์ (Analytical equations of state)

สมการสถานะมีหลายรูปแบบ ในส่วนนี้ขอกล่าวถึงรูปแบบต่าง ๆ ของสมการ ขอเริ่มต้นด้วยรูปแบบเชิงวิเคราะห์ของการขยายวิเรียล สูตร Benedict Webb–Rubin สมการกำลังสี่แวนเดอวาลส์ และรูปแบบสำคัญของสมการกำลังสาม เช่น Redlich–Kwong และ Soave สุดท้ายเป็นการเสนอรูปแบบเชิงกราฟโดย Pitzer แต่ละสมการกำหนด 1 โมลเป็นหลักอ้างอิงของการคำนวณ และ V เป็นปริมาตรโมลาร์ (Molar volume) หรือ ปริมาตรต่อ 1 โมล (ม.³/กิโลโมล)

สมการวิเรียล (Virial)

เมื่อพิจารณาอันตรกิริยาของโมเลกุลก๊าซโดยวิธีการของกลศาสตร์เชิงสถิติ สมการสถานะวิเรียลสามารถเขียนได้สำหรับก๊าซจริงเป็นอนุกรมกำลัง ดังนี้

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots \quad \text{..... (2.10)}$$

สมการ (2.10) สมมติว่า PV ตามเส้นอุณหภูมิคงที่ แทนได้ด้วยการขยายอนุกรมกำลัง สมการนี้เขียนได้อีกรูปแบบเป็นฟังก์ชันกับความดันเพื่อแสดงว่าปริมาตรจำเพาะ (Specific volume) เป็นฟังก์ชันกับความดันและเพื่อให้เชื่อมโยงกับข้อมูลการทดลองง่ายขึ้น

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + \dots \quad \text{..... (2.11)}$$

ซึ่ง $B' = B / RT$ และ $C' = (C - B^2) / R^2 T^2$

สัมประสิทธิ์วีเรียลเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิเท่านั้น และคำนวณได้จากข้อมูลการทดลอง PVT ค่าของสัมประสิทธิ์วีเรียลตัวที่สองมีเสนอไว้สำหรับก๊าซหลายชนิด โดยทั่วไปสัมประสิทธิ์เหล่านี้สัมพันธ์กับพจน์ของแรงดึงดูดและแรงผลักระหว่างโมเลกุลซึ่งเป็นฟังก์ชันกับระยะทางระหว่างโมเลกุล อย่างไรก็ตามวิธีการนี้ใช้ได้สำหรับสารประกอบง่าย ๆ เช่น พวกละเอียดกลสมแข็ง สมการวีเรียลถูกลดเป็นสองพจน์ได้และพบว่าใช้ประโยชน์ได้กับก๊าซถึงความดัน 15 บรรยากาศ ขณะที่สมการที่ลดเป็นสามพจน์ใช้ได้ถึงความดัน 50 บรรยากาศ

สมการเบเนดิก-เว็บ-รูบิน (Benedict-Webb-Rubin, 1940)

สมการแสดงข้างล่างนี้เป็นสมการอย่างง่ายและมีค่าคงที่แปดตัว ซึ่งได้มาจากข้อมูลการทดลองสำหรับไฮโดรคาร์บอนเบา

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{1}{V^2} (B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2}) + \frac{1}{V^3} (b RT - a) + \frac{a\alpha}{V^6} + \frac{c}{V^3 T^2} \left(1 + \frac{\gamma}{V^2} \right) e^{-\gamma/V^2} \quad \text{..... (2.12)}$$

สมการนี้ใช้ในการคำนวณได้ผลถูกต้องแม่นยำสำหรับสารประกอบ ซึ่งค่าคงที่หาได้และค่าคงที่แปดตัวขึ้นกับชนิดของสารประกอบ

สมการแวนเดอวาลส์ (Van der Waals, 1873)

การพัฒนาทฤษฎีของอุณหภูมิต้นนั้นมาจากการสมมติว่า ปริมาตรของโมเลกุลน้อยมากเมื่อเทียบกับปริมาตรทั้งหมด ความจริงคือ ในปริมาตรซึ่งโมเลกุลสามารถเคลื่อนที่มีค่าน้อยกว่าปริมาตรทั้งหมดนั้นเท่ากับ b ซึ่งคำนึงถึงขนาดของโมเลกุลและแรงผลักระหว่างโมเลกุลแล้ว แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลเรียกว่า แรงแวนเดอวาลส์ ถูกละทิ้งไปในทฤษฎีก๊าซ และแรงนี้ไปลดค่าความดันให้ต่ำกว่าค่าคำนวณได้จากทฤษฎีของอุณหภูมิต้นโดยการตั้งโมเลกุลเข้ามาอยู่ด้วยกัน ทฤษฎีจลน์แสดงว่าความดันเป็นสัดส่วนผกผันกับกำลังสองของปริมาตรโมลาร์ จากข้อสังเกตข้างต้นนี้ทำให้สมการแวนเดอวาลส์เขียนได้ดังนี้

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \quad \text{..... (2.13 ก)}$$

ซึ่ง a และ b เป็นลักษณะเฉพาะของก๊าซเรียกว่า ค่าคงที่แวนเดอวาลส์ อย่างไรก็ตาม ค่าคงที่เหล่านี้คำนวณได้ขึ้นกับอุณหภูมิและความหนาแน่นของของไหล ทำให้จำกัดการใช้สมการ อย่างไรก็ตาม สมการนี้ยืนยันทฤษฎีบทสถานะสมนัยและเป็นประโยชน์มากในการพัฒนาขั้นต่อไป

ค่า a และ b สามารถคำนวณได้จากสมบัติวิกฤตโดยการประยุกต์สมการแวนเดอวาลส์ที่จุดวิกฤตและอาศัยหลักความจริงว่าที่จุดวิกฤตนั้นอนุพันธ์อันดับหนึ่งและอันดับสองของความดันเทียบกับปริมาตรเท่ากับศูนย์ การจัดรูปใหม่สมการ (2.13 ก) กลายเป็น



$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad \text{..... (2.13 ข)}$$

อนุพันธ์เหล่านี้อาจทำได้ 3 วิธีคือ T_c , V_c หรือ V_c , P_c หรือ P_c , T_c คงที่

1. ยกตัวอย่าง ถ้า T_c คงที่

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T_c} = \frac{-RT_c}{(V_c - b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(V_c - b)^3} - \frac{6a}{V_c^4} = 0$$

ซึ่งแก้สมการได้เป็น

$$a = \frac{9}{8} RT_c V_c \quad b = \frac{V_c}{3} \quad \text{..... (2.14)}$$

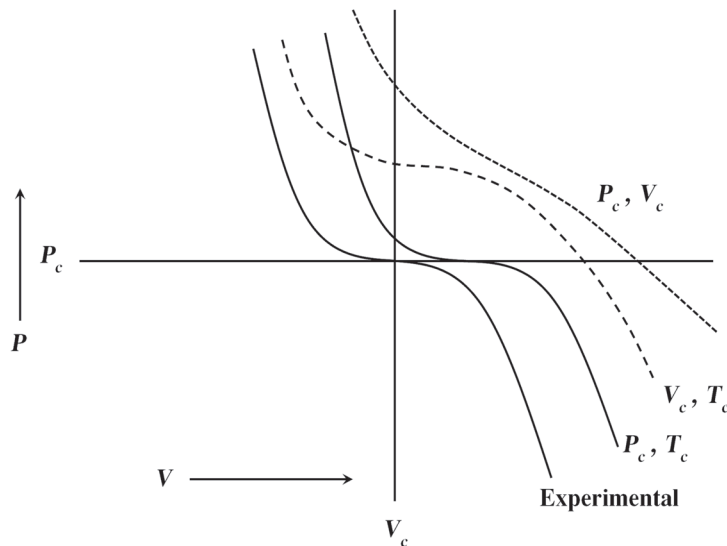
2. ถ้าแก้ในเทอมของ P_c และ T_c

$$a = \frac{27R^2 T_c^2}{64P_c} \quad b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad \text{..... (2.15)}$$

3. ถ้าแก้ในเทอมของ V_c และ P_c

$$a = 3P_c V_c^2 \quad b = \frac{V_c}{3} \quad \text{..... (2.16)}$$

เมื่อลากเส้นอุณหภูมิคงที่ตามค่าคงที่เหล่านี้ เส้นที่สอดคล้องกับข้อมูลการทดลองมากที่สุดคือ สูตรที่สอง นั่นคือ P_c และ T_c คงที่ ดังแสดงในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 เส้นอุณหภูมิคงที่ (Isotherm) สำหรับสมการแวนเดอร์วาลส์

โดยปกติ ค่าคงที่แวนเดอวาลส์คำนวณได้จากความดันวิกฤตและอุณหภูมิวิกฤตโดยใช้สมการเหล่านี้ เนื่องจากค่าปริมาตรวิกฤตจากการทดลองหาได้ยากและการคำนวณปริมาตรวิกฤตมักไม่ถูกต้อง ดังนั้น การใช้สูตรในพจน์ของ P_c และ T_c มีเหตุผลที่ดีในที่นี้ อย่างไรก็ตาม สมการแวนเดอวาลส์นี้ง่าย ถึงแม้จะไม่ถูกต้องมาก แต่เป็นจุดเริ่มต้นที่ดีสำหรับสูตรที่ยุ่งยากอื่น ๆ ต่อไป

สมการเรดลิช-กวง (Redlich-Kwong, 1949)

จนถึงขณะนี้ได้มีการพัฒนาสมการสถานะกำลังสามมากมายหลายสมการ ซึ่งรวมสมการของ Berthelot, Beattie-Bridgeman, เรดลิช-กวง และสมการดัดแปลงแบบอื่น ๆ สมการที่ประสบความสำเร็จมากที่สุดคือ โซฟ และ เพง-โรบินสัน ในที่นี้จะกล่าวเฉพาะสมการประเภทเรดลิช-กวง ซึ่งนิยมใช้กันมาก

สมการสถานะค่าคงที่สองตัวเรดลิช-กวง พบว่าเป็นสมการหนึ่งที่เป็นประโยชน์มาก ซึ่งเสนอต่อจากงานของแวนเดอวาลส์ สมการนี้คือ

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{\sqrt{TV}(V+b)} \quad \text{..... (2.17)}$$

ค่าคงที่ a และ b สามารถหาได้อย่างถูกต้องแม่นยำ โดยการฟิตค่าคงที่กับข้อมูลการทดลอง PVT อย่างไรก็ตาม ข้อมูลเหล่านี้บางทีหาไม่ได้ ดังนั้น ใช้เกณฑ์ของจุดวิกฤต (สมการ 2.5) คำนวณค่า a และ b เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิวิกฤตและความดันวิกฤตของสารนั้น ผลที่ได้คือ

$$a = \frac{0.4278R^2T_c^{2.5}}{P_c} \quad b = \frac{0.0867RT_c}{P_c} \quad \text{..... (2.18)}$$

พารามิเตอร์ทั่วไปนี้สามารถใช้กับสมการเรดลิช-กวง ในการคำนวณสมบัติ PVT

สมการเรดลิช-กวง เขียนเป็นสมการ Z ได้ดังนี้

$$Z = \frac{1}{1-h} - \frac{A}{B(1+h)} \quad \text{..... (2.19)}$$

$$\text{ซึ่ง} \quad h = \frac{b}{V} = \frac{BP}{Z} \quad B = \frac{b}{RT} \quad \frac{A}{B} = \frac{a}{bRT^{1.5}}$$

สมการนี้ติดค่า Z และ h ดังนั้น ทำให้ต้องคำนวณ Z โดยวิธีการทำซ้ำ (Iteration) ขั้นตอนคือ การเริ่มต้นกำหนดค่า Z (เท่ากับ 1) และคำนวณ h ต่อไปจึงคำนวณค่าใหม่สำหรับ Z กระบวนการนี้จะทำซ้ำจนกระทั่งค่า Z สมมติ และค่า Z คำนวณได้ เข้าใกล้กันที่ลิมิตหนึ่ง

สมการกำลังสามใด ๆ จะให้คำตอบสามรากสำหรับ V รากใหญ่ที่สุดคือ ปริมาตรไอ รากน้อยที่สุดคือ ปริมาตรของเหลว และรากค่าตรงกลางไม่มีความสำคัญใด ๆ

สมการเรดลิช-กวง-โซฟ (Redlich-Kwong-Soave, 1972)

Soave (1972) เสนอการดัดแปลงสมการสถานะเรดลิช-กวง โดยการนำพารามิเตอร์ตัวที่สาม แฟกเตอร์อะเซนทริก และพารามิเตอร์ซึ่งขึ้นกับอุณหภูมิเพิ่มเข้าไปกับพจน์พลังงานเชื่อมแน่น (Cohesive energy) สำหรับการคำนึงถึงผลของความไม่กลมของโมเลกุลต่อสมบัติ PVT ของไหล สมการนี้คือ

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha}{V(V+b)} \quad \text{..... (2.20)}$$

ซึ่ง a และ b คล้ายกับ a และ b ของสมการเรดลิช-กวง (สมการ 2.18) ด้วยความต่างกันคือ $T_c^{2.5}$ กลายเป็น T_c^2 และ $\alpha = f(T/T_c, \omega)$ ฟังก์ชันอย่างง่ายนี้หาได้จากข้อมูลความดันไอของไฮโดรคาร์บอนบริสุทธิ์ โซฟใช้จุดวิกฤตและความดันไอที่อุณหภูมิรีดิวซ์ 0.7 นั่นคือ ใช้แฟกเตอร์อะเซนทริกในการคำนวณฟังก์ชันที่ต้องการให้สัมพันธ์กับความดันไอ และได้ว่า

$$\alpha = [1 + S(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad \text{..... (2.21)}$$

ซึ่ง

$$S = a' + b'\omega + c'\omega$$

$$a', b', c' = \text{ค่าคงที่}$$

Graboski และ Daubert (1978) พิสูจน์สัมพันธ์ดั้งเดิมของโซฟ สำหรับ a', b' และ c' และได้ว่า

$$S = 0.48508 + 1.55171\omega - 0.15613\omega^2 \quad \text{..... (2.22)}$$

ซึ่งสำหรับไฮโดรคาร์บอนยอมให้การทำนายความดันไอสำหรับไฮโดรคาร์บอนบริสุทธิ์ในช่วงภาวะกว้าง ได้ถูกต้องภายใน 3% Graboski และ Daubert (1979) ศึกษาต่อไปว่า สมการโซฟถูกต้องแม่นยำสำหรับก๊าซไฮโดรคาร์บอนบริสุทธิ์และก๊าซไม่ใช่ไฮโดรคาร์บอน (ยกเว้นไฮโดรเจน) โดยไม่ต้องมีการดัดแปลงสมการ

สำหรับของผสมต่าง ๆ สมการโซฟนี้สามารถดัดแปลงในการใช้พจน์ a, b เฉลี่ยจากกฎรวม (Van der Waals one-fluid combining rules) ดังนี้

$$\bar{\alpha a} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j a_{ij} \alpha_{ij} \quad \bar{b} = \sum_{j=1}^n x_j b_j \quad \text{..... (2.23)}$$

ซึ่ง

$$\alpha_{ij} a_{ij} = (1 - C_{ij})(\alpha_i a_i \alpha_j a_j)^{\frac{1}{2}}$$

Chueh-Prausnitz (1967) ช่วยแก้ไขค่า C_{ij} สัมประสิทธิ์อันตรกิริยา สำหรับผลของการเบี่ยงเบนกฎรวมเฉลี่ยเชิงเรขาคณิต และค่า C_{ij} หาได้จากข้อมูลของผสมสององค์ประกอบ สัมประสิทธิ์นี้ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ ความดันและส่วนประกอบ โซฟเสนอแนะ และ Graboski และ Daubert (1978a) พิสูจน์ว่า C_{ij} สำหรับของผสมไฮโดรคาร์บอนเข้าใกล้ศูนย์ Graboski และ Daubert (1978b) เสนอวิธีการสำหรับการคำนวณ C_{ij} สำหรับของผสมไฮโดรคาร์บอน-พวกไม่ใช่ไฮโดรคาร์บอน

สมการโซฟนี้เป็นสมการสถานะเชิงวิเคราะห์ที่ง่ายและทั่วไปมากที่สุด ซึ่งสามารถใช้คำนวณสมบัติเทอร์โมไดนามิกส์ได้ถูกต้องแม่นยำ โดยเฉพาะสมดุลไอ-ของเหลว โซฟ (1979, 1980) ขยายสมการนี้ไปสู่กรณีสารประกอบโพลาร์โดยนิยามใหม่ของฟังก์ชัน

สมการเพง-โรบินสัน (Peng-Robinson, 1976)

สมการสถานะนี้พัฒนาโดยอาศัยพื้นฐานเดียวกันกับสมการโซฟ สมการนี้มีรูปแบบ ดังนี้

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha}{V(V+b)+b(V-b)} \quad \text{..... (2.24)}$$

ซึ่ง

$$a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad \text{และ} \quad b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c}$$

$$\alpha = [1 + S(1 - \sqrt{T_r})]^2$$

$$S = 0.37464 + 1.5422\omega - 0.26992\omega^2$$

สมการสำหรับแอลฟาได้มาจากการใช้ข้อมูลความดันไอจากจุดเดือดปกติถึงจุดวิกฤต และสมการนี้มีรูปแบบเดียวกับสมการแอลฟาของโซฟ ซึ่งใช้เพียงจุดวิกฤตและค่าความดันไอคำนวณที่ $T_r = 0.7$ เพียงแต่ต่างกันที่ค่าคงที่ในสมการ S เท่านั้น

สมการเพง-โรบินสันมีความทัดเทียมกับสมการโซฟ สำหรับการคำนวณแฟกเตอร์ Z และสมดุลไอของเหลวและถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางในระบบน้ำ ซึ่งจะกล่าวต่อไปในบทที่ 10 เกี่ยวกับสมดุล อย่างไรก็ตาม เราสามารถแก้สมการโซฟได้ง่ายกว่าเมื่อพิจารณาในรูปแบบ Z ของสมการดังตัวอย่างต่อไปนี้

$$\text{Soave :} \quad Z^3 - Z^2 + Z(A - B - B^2) - AB = 0 \quad \text{..... (2.25)}$$

$$\text{Peng-Robinson :} \quad Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0$$

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad B = \frac{bP}{RT}$$

ดังนั้น สมการโซฟดัดแปลงมาใช้งานได้ดี เพราะว่าการนำมาใช้ก่อนและความง่ายเมื่อเทียบกับสมการอื่น

ตัวอย่างที่ 2.4 จงคำนวณปริมาตรโมลาร์และแฟกเตอร์สภาพอัดสำหรับก๊าซมีเทนที่ 182 เคลวิน และ 2.5 เมกะพาสคัล โดยใช้สมการสถานะ ก) สมการแวนเดอวาลส์ ข) สมการเรดลิช-กวง-โซฟ

หลักอ้างอิง มีเทน 1 กิโลโมล

$$\text{ก)} \quad \left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT$$

ภาคผนวก ข. $T_c = 190.6$ เคลวิน $P_c = 4,604$ กิโลพาสคัล $\omega = 0.01083$

$R = 8,314.3$ พาสคัล $\cdot$ ม.³/(กิโลโมล $\cdot$ เคลวิน)



$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} = \frac{27(8,314.3)^2(190.6)^2}{64(4.604 \times 10^6)} = 230,115 \text{ พาสคัล} \cdot \text{ม.}^6$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} = \frac{(8,314.3)(190.6)}{8(4.604 \times 10^6)} = 0.043 \text{ ม.}^3$$

$$(2.5 \times 10^6 + \frac{230,115}{V^2})(V - 0.043) = (8,314.3)(182)$$

ถ้าเป็นก๊าซอุดมคติ $V = \frac{RT}{P} = \frac{(8,314.3)(182)}{2.5 \times 10^6} = 0.605 \text{ ม.}^3/\text{กิโลโมล}$

โดยวิธีการลองผิดลองถูก (Trial and error)

ถ้า $V = 0.6$ $1,513,203 = (3,139,208)(0.557) = 1,748,539$

ถ้า $V = 0.5$ $1,513,203 = (3,420,460)(0.457) = 1,563,150$

ถ้า $V = 0.47$ $1,513,203 = (3,541,716)(0.427) = 1,512,313$

$V = 0.47 \text{ ม.}^3/\text{กิโลโมล}$

ข) $P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha}{V(V+b)+b(V-b)}$

$$a = \frac{0.4278R^2T_c^2}{P_c} = 233,347$$

$$b = \frac{0.0867RT_c}{P_c} = 0.02984$$

$$S = 0.48508 + 1.55171\omega - 0.15613\omega^2 = 0.5019$$

$$T_r = \frac{182}{190.6} = 0.9549$$

$$\alpha = \left[1 + S(1 - \sqrt{T_r})\right]^2 = \left[1 + 0.5019(1 - \sqrt{0.9549})\right]^2 = 1.023$$

$$2.5 \times 10^6 = \frac{(8,314.3)(182)}{V - 0.02984} - \frac{(233,347)(1.023)}{V(V + 0.02984)}$$

โดยวิธีการลองผิดลองถูก

ถ้า $V = 0.47$ $25 \times 10^6 = 3,437,847 - 1,016,211 = 2,421,636$

ถ้า $V = 0.45$ $25 \times 10^6 = 3,601,491 - 1,105,618 = 2,495,873$

ถ้า $V = 0.448$ $25 \times 10^6 = 3,618,717 - 1,115,202 = 2,503,515$

$V = 0.448 \text{ ม.}^3/\text{กิโลโมล}$

$$Z = \frac{(2.5 \times 10^6)(0.448)}{(8,314.3)(182)} = 0.74$$

ตัวอย่างที่ 2.5 ก๊าซแอมโมเนีย 500 กรัม บรรจุในถัง 30,000 ซม.³ (0.03 ม.³) อยู่ภายในอ่างอุณหภูมิคงที่ที่ 65 °ซ. จงคำนวณความดันของก๊าซโดยใช้ ก) สมการก๊าซอุดมคติ ข) สมการเรดลิช-กวง

วิธีทำ

ภาคผนวก ข. $T_c = 405.7$ เคลวิน $P_c = 11,280$ กิโลพาสคัล

$$R = 8,314.3 \text{ พาสคัล} \cdot \text{ม.}^3 / (\text{กิโลโมล} \cdot \text{เคลวิน})$$

คำนวณปริมาตรโมลาร์ของก๊าซแอมโมเนีย

$$V = \frac{V'}{m/M}$$

ซึ่ง $m =$ น้ำหนักก๊าซ และ $M =$ น้ำหนักโมเลกุลของก๊าซ และ $V' =$ ปริมาตรทั้งหมด

$$V = \frac{(0.03)(17.02)}{0.5} = 1.0212 \text{ ม.}^3 / \text{กิโลโมล}$$

ก) สมการก๊าซอุดมคติ

$$P = \frac{RT}{V} = \frac{(8,314.3)(338)}{1.0212} = 2.752 \times 10^6 \text{ พาสคัล} = 27.52 \text{ บาร์}$$

ข) สมการ เรดลิช-กวง

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{\sqrt{TV}(V+b)}$$

$$a = \frac{0.4278R^2T_c^{2.5}}{P_c} = \frac{(0.4278)(8,314.3)^2(405.7)^{2.5}}{(11.280 \times 10^6)}$$

$$= 8,691,517 \text{ พาสคัล} \cdot \text{ม.}^6 \cdot \text{เคลวิน}^{0.5}$$

$$b = 0.0867 \frac{RT_c}{P_c} = \frac{(0.0867)(8,314.3)(405.7)}{(11.280 \times 10^6)} = 0.02593 \text{ ม.}^3$$

$$P = \frac{(8,314.3)(338)}{1.0212 - 0.0259} - \frac{8,691,517}{\sqrt{338}(1.0212)(1.0212 + 0.0259)}$$

$$= 2.381 \times 10^6 \text{ พาสคัล} = 23.81 \text{ บาร์}$$

แบบฝึกหัด การคำนวณอุณหภูมิเมื่อโจทย์บอกค่าความดันในถัง

จงคำนวณอุณหภูมิในถังขนาด 0.03 ม.³ บรรจุก๊าซแอมโมเนีย 0.5 กิโลกรัมที่ความดัน 24 บาร์ โดยใช้ 1) สมการก๊าซอุดมคติ 2) สมการเรดลิช-กวง

2.5 สมการสถานะทั่วไป (Generalized equation of state)

ดังกล่าวข้างต้นแล้วว่า ทฤษฎีบทสถานะสมนัยที่ตั้งไว้โดยแวนเดอวาลส์ ใน ค.ศ. 1873 กล่าวว่า “ก๊าซบริสุทธิ์ทุกชนิดมีค่าแฟกเตอร์ Z เดียวกันที่อุณหภูมิรีดิวซ์และความดันรีดิวซ์ค่าเดียวกัน” วิธีนี้ได้ถูกขยายไปยังของเหลวโดย Young ใน ค.ศ. 1899 ทฤษฎีบทพารามิเตอร์สองตัวกล่าวว่า $Z = f(P_r, T_r)$ ถ้าทฤษฎีนี้เป็นความจริง สิ่งที่มาคือ ของไหลบริสุทธิ์ทุกชนิดต้องมีความเบี่ยงเบนจากอุดมคติเท่ากันที่ภาวะรีดิวซ์เท่ากัน แผนภูมิทั่วไปพัฒนามาจากทฤษฎีบทนี้และใช้สำหรับการทำนายสมบัติต่าง ๆ เป็นเวลาหลายปี แม้ว่าไม่เป็นที่พอใจมากนัก ในการนี้จึงนำไปสู่การพัฒนาวิธีการพารามิเตอร์สามตัว เพื่อให้มีการคำนึงถึงการเบี่ยงเบนด้านขนาดและรูปร่างของโมเลกุล วิธีการที่ประสบความสำเร็จมากที่สุดคือ วิธีการลีเดอร์เซน (Lydersen) Greenkorn และ Hougen (1955) ใช้แฟกเตอร์ Z_c เป็นพารามิเตอร์ตัวที่สาม และวิธีพิตเซอร์ (Pitzer, 1955, 1958) ใช้แฟกเตอร์อะเซนทริกเป็นพารามิเตอร์ตัวที่สาม วิธีการแรกนั้นใช้ง่ายและคำนวณได้ถูกต้องแม่นยำสำหรับสารประกอบชนิดต่าง ๆ ขณะที่วิธีการที่สองนั้นพัฒนาสำหรับของไหลพวกไฮโดรคาร์บอนและคำนวณได้ถูกต้องแม่นยำกว่า ตำราเล่มนี้จะกล่าวเฉพาะวิธีที่สอง บทนี้จะกล่าวถึงการคำนวณแฟกเตอร์ Z ส่วนการคำนวณสมบัติเทอร์โมไดนามิกอื่น ๆ จะพิจารณาในบทต่อไป

วิธีการพิตเซอร์ (Pitzer)

ดังกล่าวข้างต้นแล้วว่า วิธีการนี้สมมติว่าสมบัติใด ๆ ในรูปแบบลดรูปของของไหลเป็นฟังก์ชันของพารามิเตอร์สามตัว ดังนั้น สำหรับแฟกเตอร์ Z

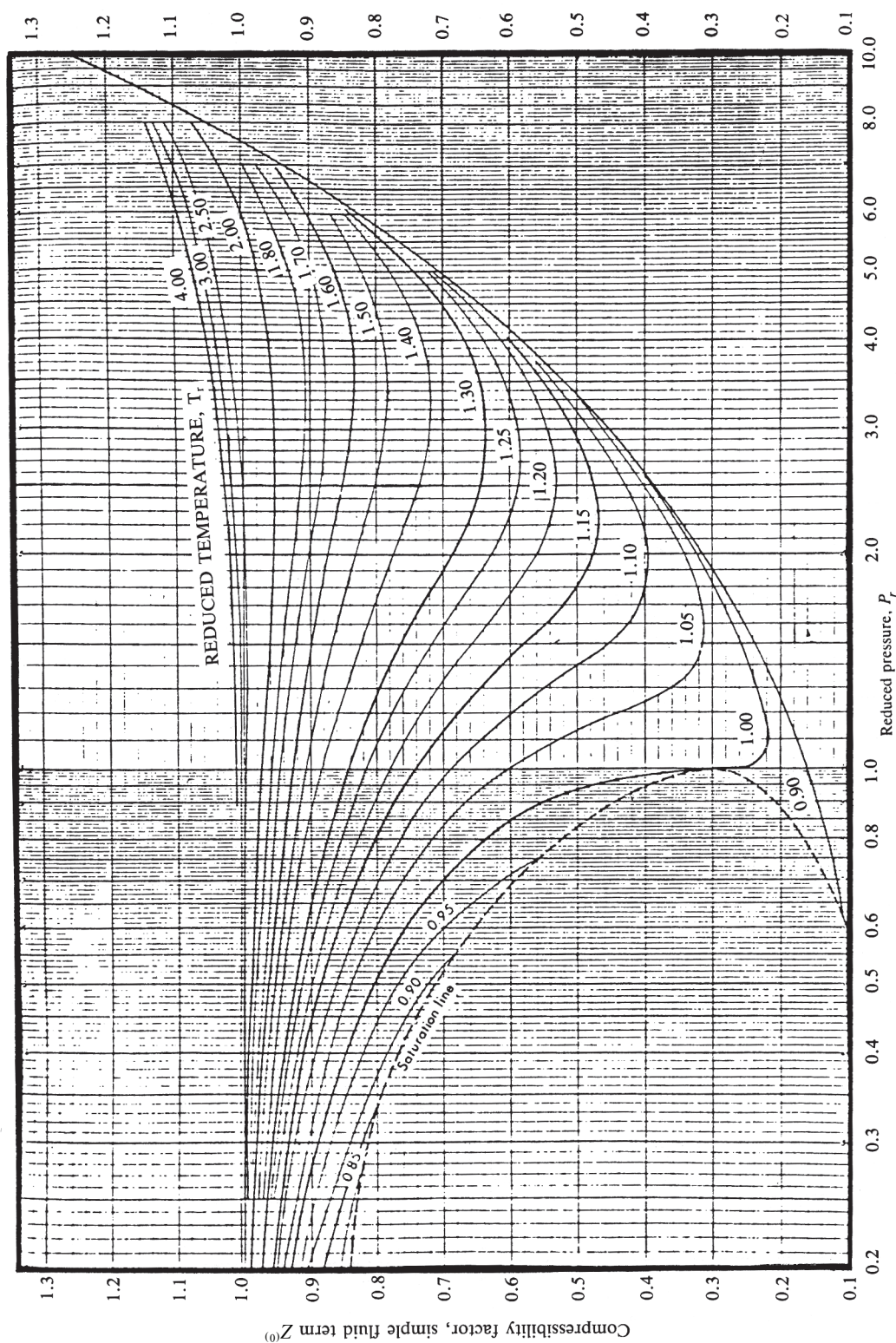
$$Z = Z(P_r, T_r, \omega) \quad \text{..... (2.26)}$$

และพบว่าเป็นสมการเส้นตรงกับ

$$Z = Z^{(0)}(P_r, T_r) + \omega Z^{(1)}(P_r, T_r) \quad \text{..... (2.27)}$$

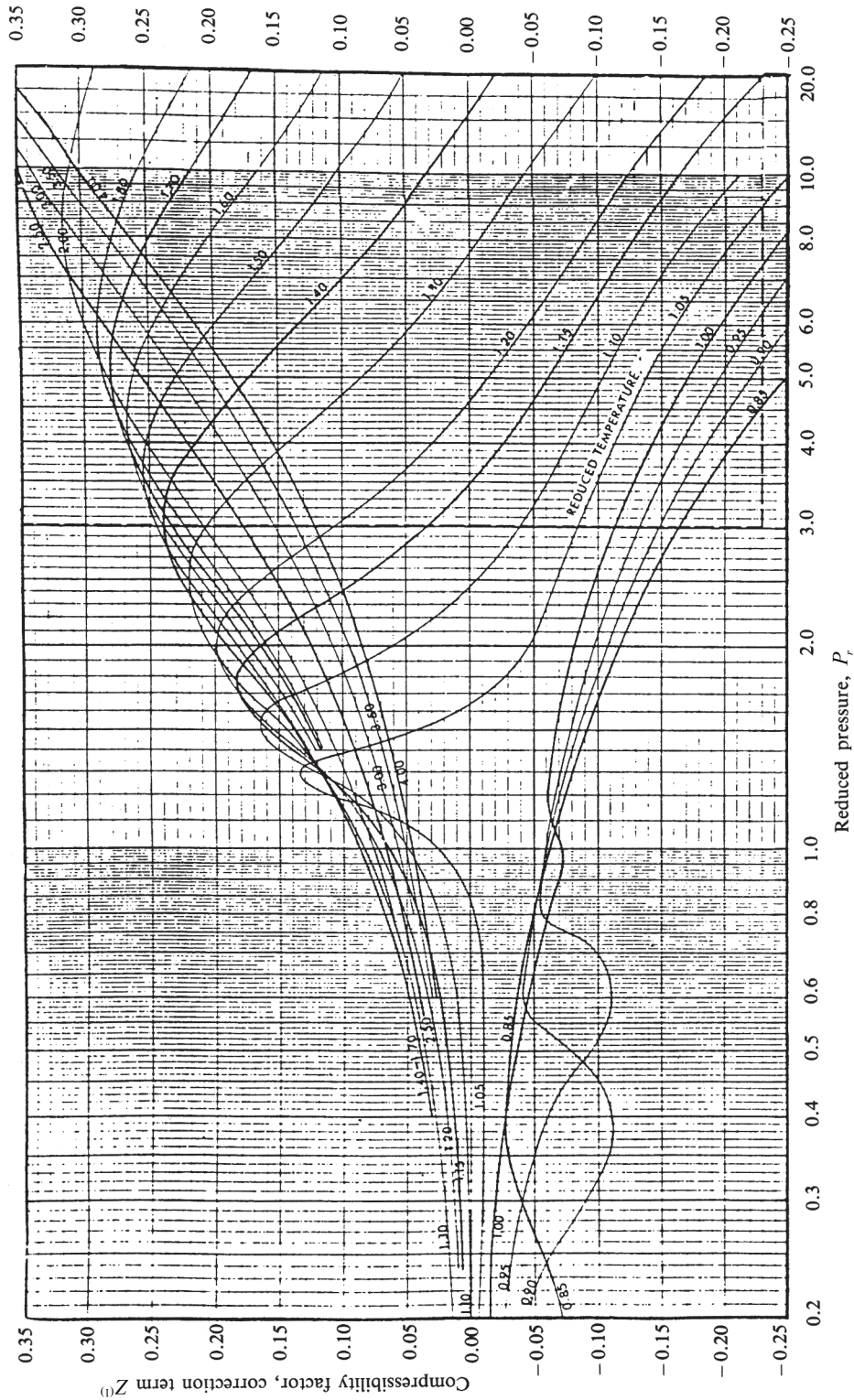
ซึ่ง $Z^{(0)}$ เป็นพจน์ของไหลเชิงเดี่ยว และ $Z^{(1)}$ เป็นพจน์แก้ไข พิตเซอร์แสดงค่าของ $Z^{(0)}$ และ $Z^{(1)}$ ในรูปแบบตารางและกราฟ รูปที่ 2.5 และ 2.6 แสดงค่าเหล่านี้และต่อขยาย และปรับปรุงดีขึ้นโดย Lee และ Kesler (1975) พล็อตของช่วงที่ต่อขยายนั้นให้ไว้ในตำรา “Technical Data Book-Petroleum Refining”

การใช้วิธีนี้ในการคำนวณแฟกเตอร์ Z จะได้ค่าต่าง ๆ สำหรับของไหลทั่วไปมีความถูกต้องภายใน 1% เทียบกับค่าจริง ยกเว้นในบริเวณวิกฤตบนพล็อตซึ่งมีความผิดพลาดได้ถึง 25% พล็อตอาจจะต้องต่อขยาย (Extrapolate) ที่ความดันรีดิวซ์ต่ำกว่า 0.2 โดยกำหนดว่า $Z^{(0)}$ เข้าใกล้ 1 และ $Z^{(1)}$ เข้าใกล้ 0 ขณะที่ความดันเข้าใกล้ 0



รูปที่ 2.5 แพ็กเตอร์สภาพอัด พจน์ของไหลเชิงเดี่ยว $Z^{(0)}$

(ที่มา : Technical Data Book-Refining. 4th ed. American Petroleum Institute, 1982)



รูปที่ 2.6 แฟกเตอร์สภาพอัด พจน์แก้ไข $Z^{(1)}$

(ที่มา : Technical Data Book-Refining. 4th ed. American Petroleum Institute, 1982)

ตัวอย่างที่ 2.6 จงคำนวณปริมาตรโมลาร์และแฟกเตอร์สภาพอัด สำหรับมีเทนที่ 182 เคลวิน และ 2.5 เมกะพาสคัล โดยใช้วิธีการพิตเซอร์

ภาคผนวก ข. $T_c = 190.6$ เคลวิน $P_c = 4,604$ กิโลพาสคัล $\omega = 0.01083$

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{182}{190.6} = 0.9549$$

$$P_r = \frac{P}{P_c} = \frac{25 \times 10^6}{4.60 \times 10^6} = 0.543$$

$$Z = Z^{(0)} + \omega Z^{(1)}$$

จากรูปที่ 2.5 $Z^{(0)} = 0.74$

จากรูปที่ 2.6 $Z^{(1)} = -0.12$

$$Z = 0.74 + (0.01083)(0.12) = 0.7387$$

$$V = \frac{(0.7387)(8,314.3)(182)}{2.5 \times 10^6}$$

$$= 0.447 \text{ ม.}^3/\text{กิโลโมล}$$

2.6 สหสัมพันธ์ทั่วไปสำหรับของเหลว

แม้ว่าปริมาตรโมลาร์ของของเหลว สามารถคำนวณโดยสมการสถานะกำลังสามและผลไม่ถูกต้องมากนัก อย่างไรก็ตาม มีการเสนอสมการทั่วไปสำหรับการคำนวณปริมาตรโมลาร์ของของเหลวอิ่มตัว สมการต่อไปนี้เสนอโดย Rackett (1970) เป็นตัวอย่างหนึ่ง

$$V^{\text{sat}} = V_c Z_c^{(1-T_r)^{0.2857}} \quad \text{..... (2.28)}$$

ข้อมูลที่ต้องการใช้คือ ค่าคงที่วิกฤตที่ให้ไว้ในภาคผนวก ข. ผลการคำนวณมักจะถูกต้องถึง 1% หรือ 2%

Lydersen Greenkorn และ Hougen (1955) พัฒนารูปแบบทั่วไปสำหรับการคำนวณปริมาตรของเหลว โดยอาศัยหลักการพื้นฐานของสถานะสมนัย วิธีการนี้ประยุกต์กับของเหลวคล้ายกับวิธีการที่ใช้สหสัมพันธ์ของแฟกเตอร์สภาพอัดสองพารามิเตอร์ประยุกต์กับก๊าซ แต่วิธีการนี้อาศัยสหสัมพันธ์ของความหนาแน่นรีดิวซ์เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิรีดิวซ์และความดันรีดิวซ์ ความหนาแน่นรีดิวซ์นิยามดังนี้

$$\rho_r = \frac{\rho}{\rho_c} = \frac{V_c}{V} \quad \text{..... (2.29)}$$

ซึ่ง ρ_c เป็นความหนาแน่นที่จุดวิกฤต สหสัมพันธ์ทั่วไปนี้แสดงในรูปที่ 2.7 รูปนี้อาจใช้โดยตรงกับสมการ (2.29) สำหรับการคำนวณปริมาตรของเหลวถ้าเราทราบค่าปริมาตรวิกฤต วิธีการนี้ดีกว่า คือ การใช้ปริมาตรของเหลวที่ทราบค่า (สถานะ 1) และใช้สมการต่อไปนี้

$$V_2 = V_1 \frac{\rho_1}{\rho_2} \quad \text{..... (2.30)}$$