



สมุดไอ-ของเหลวของระบบเอธานอลกับน้ำที่มีเกลือละลายอยู่

นางสาวเกสรินทร์ เขียรกานนท์
นายปริญญา พนาพิศาล
นางสาวรุ่งฟ้า จันทรพาณิชระวี
นางสาวสิริพร ชีรปกรณ์

วัน เดือน ปี..... ๒๕๖๑
เลขทะเบียน..... 038629
เลขเรียกหนังสือ..... ๒๖๐๙๒๕๖๑

ปริญญาานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า เจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2540

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญาบัตรเรื่อง สมดุลไอ-ของเหลวของระบบแกนอลก้าน้ำที่มีเกลือละลายอยู่

โดย นางสาวเกศรินทร์ เร็ยรگانนท์

นายปริญญา พนาพิศาล

นางสาวรุ่งฟ้า จันทร์พาณิชย์

นางสาวศิริพร ชีรปกรณ์

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

อาจารย์ที่ปรึกษา ดร.ประกอบ กิจไชยา

ปริญญาบัตรนี้ได้รับการพิจารณาอนุมัติให้นำเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาคตามหลักสูตร
วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

คณะกรรมการตรวจสอบปริญญาบัตร

.....ประธานกรรมการ
(ดร.ประกอบ กิจไชยา)

.....กรรมการ
(นายบุญชัย โชควิวิยาณิชย์)

.....กรรมการ
(นางสาวสุธาณี แก้วพวงงาม)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เรื่อง สมดุลไอ-ของเหลวของระบบเอธานอลก้าน้ำที่มีเกลือละลายอยู่

โดย นางสาวเกศรินทร์ เขียวกานนท์

นายปริญญา พนาพิศาล

นางสาวรุ่งฟ้า จันทร์พานิชระวี

นางสาวสิริพร ชีรปกรณ

อาจารย์ที่ปรึกษา ดร.ประกอบ กิจไชยา

ปริญญาโท วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

การมีเกลืออยู่ในระบบจะมีผลต่อสมดุล ไอ-ของเหลวของระบบเอธานอลก้าน้ำเป็นอย่างมาก เนื่องมาจากเกลือจะเข้าไปทำการเปลี่ยนแปลงค่าการระเหยสัมพัทธ์ของตัวทำละลายทั้งสอง ส่งผลให้ความเข้มข้นของแอลกอฮอล์ในวัฏภาคของไอน้ำมีค่ามากขึ้น ดังนั้นเกลือจึงเป็นสารชนิดหนึ่งที่มีคุณสมบัติในการเพิ่มความบริสุทธิ์ของสารผลิตภัณฑ์ที่ต้องการในการกลั่นแบบสีกัด แต่อย่างไรก็ตามการออกแบบกระบวนการแยกและการกะประมาณปริมาณเกลือที่จะนำมาใช้ขณะปฏิบัติงานจริงจำเป็นต้องอาศัยฐานข้อมูลที่มีปริมาณเพียงพอ อีกทั้งมีความน่าเชื่อถือได้ระดับหนึ่ง

จากข้อมูลของระบบสมดุล ไอ-ของเหลวสำหรับระบบที่ประกอบด้วยน้ำ เอธานอล และเกลือซิงค์คลอไรด์หรือเกลือคอปเปอร์คลอไรด์ ที่ได้ทำการวัด ณ.ความดัน 1 บรรยากาศ ด้วยความเข้มข้นสัดส่วนโมลของเกลือ 0.04 โดยใช้วิธีหมุนเวียนจะสังเกตได้ว่าในระบบของเกลือทั้งสองชนิดจะมีการเพิ่มขึ้นของความเข้มข้นของเอธานอลในวัฏภาคของไอ เมื่อเทียบกับในขณะที่ระบบนั้นปราศจากเกลือ ผลที่ได้จะถูกนำไปสร้างสมการสหสัมพันธ์ (Correlation equation) โดยใช้ข้อมูลสมมติฐานว่าระบบทั้งหมดมีคุณสมบัติเสมือนระบบสององค์ประกอบเทียม (Pseudobinary System) และนำผลที่ได้ไปปรับใช้กับสมการสำหรับระบบที่ไม่มีเกลือ เช่น สมการของแวนดาร์หรือสมการยูนิแฟลด์ หรือ อาจจะนำข้อมูลที่ได้สร้างค่าแก้ไข (Correction Factor) ขึ้นมาใช้กับระบบดังกล่าวโดยเฉพาะ

Report Title Vapor-Liquid Equilibria in aqueous-ethanol Systems with Salt

By KESSARIN TIANKANON

PARINYA PANAPISAL

RUNGFA JUNPANICHRAVEE

SIRIPORN TEERAPAKORN

Advisor PRAKOB KIJCHAIYA

Report for Bachelor Degree of Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering Faculty of Engineering

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

Abstract

Vapor-Liquid Equilibrium (VLE) behavior of ethanol-water may be strongly influenced by the presence of salts. In water + alcohol + salt systems, an increase of the concentration of the alcohol component in the vapor phase compared to the salt free system is usually observed. When a completely nonvolatile salt is added to the solvent mixture, the relative volatility generally changes. Therefore, salts have been used as separating agents in the extractive distillation as an interesting alternative to solvent. However, an accurate description of the VLE behavior is essential for the design of separation process involving salts.

VLE for aqueous mixtures of $ZnCl_2$ or $CuCl_2$ with ethanol where the mole fraction of salts at 0.04 were measured under isobaric condition at 1 atm using a circulation method (The increasing of ethanol mole fraction in vapor phase was observed). The results were correlated by both assuming that the salt was in an ionic form which was associated only with the water and using an extension of the equation (such as Van Laar's, UNIFAC) or a correction factor for the mixed solvents electrolyte system.

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้จัดทำขอขอบพระคุณผู้ที่ให้ความช่วยเหลือและให้ความร่วมมือในการค้นคว้างาน
ปริญญานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลงได้ดังต่อไปนี้

ดร.ประกอบ กิจไชยา ผู้ที่ได้ให้คำปรึกษาและคำแนะนำต่างๆ ในการค้นคว้า การ
ทดลองทดลองจนการจัดทำปริญญานิพนธ์ฉบับนี้

ผศ.ดร.เผชิญชัย ไชยสิทธิ ผู้ให้คำแนะนำในส่วนที่ไม่เข้าใจ

อาจารย์บุญชัย ไชตวิริยวาณิช ผู้ควบคุมดูแลและให้ความสะดวกในส่วนของห้องปฏิบัติการ

อาจารย์ทุกท่านที่ได้ให้ความรู้ความเข้าใจคำแนะนำและคำสั่งสอนต่างๆ

นอกจากนี้คณะผู้จัดทำขอขอบคุณเพื่อนนักศึกษาที่ให้ความร่วมมือและความช่วยเหลือดังนี้

นางสาววงษา พิฒหาเวสศ ผู้มีน้ำใจให้ยืมเครื่องพิมพ์

นางสาวศรญา เสียนาวางศ์ษา ผู้ให้คำแนะนำในการจัดทำปริญญานิพนธ์

นายถาวร เจริญชลาสูตร ผู้ช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกในด้านต่างๆ

คณะผู้จัดทำ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ	ฉ
สารบัญ	ช
สารบัญตาราง	ฅ
สารบัญภาพ	ฉ
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	ฉ
บทที่	
1. บทนำ	1
วัตถุประสงค์ของการวิจัย	1
ขอบเขตการวิจัย	1
งานวิจัยที่ผ่านมา	2
2. ทฤษฎีที่ใช้ในโครงการวิจัย	6
2.1. บทนำ	6
2.2. ประเภทของการกลั่นที่ใช้ในอุตสาหกรรม	8
2.3. ความสัมพันธ์ทั่วไป	10
2.3.1. เภณท์การพิจารณาแบบที่สมดุล	10
2.3.2. ราชอาณาจักรปกครองเดี่ยว	10
2.3.3. ระบบหลายองค์ประกอบ	13
2.4. สารละลายอุดมคติ	19
2.4.1. นิยามสารละลายอุดมคติ	19
2.4.2. สมดุลไอ-ของเหลวในระบบอุดมคติ	19
2.5. สารละลายจริง	24
2.5.1. แอกติวิตี้และค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี้	24
2.6. สมดุลไอ-ของเหลวในระบบจริง (แบบนอนอเล็กโตรไลต์)	27
2.6.1. การใช้ค่าแก้ไข	30

2.6.2. การขยายสมการวงกลมด้วยสมการของเคอบายสูงเกิด37

2.6.3. การปรับปรุงสมการยูนิแควกด้วยสมการของเคอบายสูงเกิด
ในระบบที่มีเกลืออยู่49

3. วิธีการศึกษาและทำงานวิจัย 58

 3.1. วิธีการเก็บข้อมูล59

 3.2. ผลการศึกษาค้นคว้า 61

 3.3. สรุปและวิเคราะห์ผลการทดลอง 70

 3.4. ปัญหาที่พบในการทำงานวิจัย 71

 3.5. ข้อเสนอแนะในการทำกรวิจัยต่อ 72

เอกสารอ้างอิง 73

ภาคผนวก 76

 ภาคผนวก ก. ข้อมูล T-x-y จากเอกสารอ้างอิง 77

 ภาคผนวก ข. ค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ที่ใช้ในการคำนวณ โดยวิธียูนิแวก 78

 ภาคผนวก ค. ผลการทดลองในภาคเรียนที่ 1 98

 ภาคผนวก ง. ผลการทดลองในภาคเรียนที่ 2100

 ภาคผนวก จ. ตัวอย่างการคำนวณโดยการใช้วิธียูนิแวก..... 105

 ภาคผนวก ฉ. รูปเครื่องมือการทดลองที่ใช้ในการทำสมดุล.....117

 ภาคผนวก ช. ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี.....118

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่

2.1. การเปรียบเทียบข้อดี-ข้อเสียของการกลั่นวิธีต่างๆ	9
2.2. ค่าสัมประสิทธิ์สำหรับสมการองตัวน	35
2.3. ค่า “ ϵ ” ค่าเฉลี่ยและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของเศษส่วน โมลของเอธานอล ในวัฏภาคไอและอุณหภูมิที่ได้จากการคำนวณและการทดลอง	36
2.4. ค่าสัมประสิทธิ์สำหรับสมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์ แอกติวิตี (γ_k) กับเศษส่วนโมลขององค์ประกอบ k (x_k) ในวัฏภาคของเหลว	36
2.5. ค่าสัมประสิทธิ์ (A_{ij}) ในแบบจำลองแวนลาร์สำหรับระบบที่เติมด้วย SrNO_3 และ NaNO_3	36
2.6. ค่า “ q ” ที่ใช้ในวิธีการขยายสมการแวนลาร์ด้วยสมการของเดอบายฮุสเคลด	42
2.7. ค่าพารามิเตอร์ q สำหรับไอออนบางชนิดที่คิดจากค่า $V(\text{CH}_2)$	44

สารบัญญภาพ

หน้า

รูปที่

1.1. ผลของเกลือแคลเซียมคลอไรด์ที่มีต่อสมมูลไอ-ของเหลวของสารละลาย 1-โพรพานอลกับน้ำ	2
1.2. T-x-y ไดอะแกรม ของสารละลาย 1-โพรพานอลกับน้ำที่มีการเติมเกลือแคลเซียม- คลอไรด์.....	3
1.3. x-y ไดอะแกรมจากการทดลองและการคำนวณของระบบเอทานอล น้ำ และ แคลเซียมไนเตรทที่ความดัน 50.66 kPa ที่ความเข้มข้น 1.038 โมลต่อกิโลกรัม	3
1.4. x-y ไดอะแกรมจากการทดลองและการคำนวณของระบบเอทานอล น้ำ และ แคลเซียมไนเตรทที่ความดัน 50.66 kPa ที่ความเข้มข้น 2.049 โมลต่อกิโลกรัม	4
1.5. x-y ไดอะแกรมจากการทดลองและการคำนวณของระบบ2-โพรพานอล น้ำ และ แคลเซียมไนเตรทที่ความดัน 50.66 kPa ที่ความเข้มข้น 1.038 โมลต่อกิโลกรัม.....	5
1.6. x-y ไดอะแกรมจากการทดลองและการคำนวณของระบบ2-โพรพานอล น้ำ และ แคลเซียมไนเตรทที่ความดัน 50.66 kPa ที่ความเข้มข้น 2.073 โมลต่อกิโลกรัม.....	5
2.1. ระบบการกลั่นที่ทำอย่างต่อเนื่อง	7
2.2. แนวความคิดพื้นฐาน	9
2.3. กราฟไอโซเทอร์มอลที่ขึ้นอยู่กับความดันย่อยขององค์ประกอบ A และ B และความดันรวมของไอต่อองค์ประกอบในวัฏภาคของเหลวในสารละลาย ที่เป็นไปตามกฎของราอูลท์	21
2.4. กราฟไอโซเทอร์มอลที่ขึ้นอยู่กับความดันรวมของไออิมิตัวกับองค์ประกอบในวัฏภาค ของเหลวและวัฏภาคไอในสารละลายสององค์ประกอบที่เป็นอุดมคติและเป็นไปตามกฎของรา อูลท์	22
2.5. กราฟไอโซเทอร์มอลที่ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของวัฏภาคของเหลวสำหรับ สารละลายสององค์ประกอบที่เป็นอุดมคติตามกฎของราอูลท์	23
2.6. ลักษณะต่างๆของระบบจริงที่มีสององค์ประกอบ	25
2.7. สูตรวิธีต่างที่ใช้ในการอธิบายระบบบิเล็กโตรไลต์	30
2.8. บล็อกไดอะแกรมแสดงลำดับวิธีการคำนวณสำหรับวิธีการขยายสมการแวนดาร์ วาล์วสมการของเดอบายสูงเกิด	38
2.9. บล็อกไดอะแกรมแสดงลำดับวิธีการคำนวณแอนเนื่องมาจากการกระทำ	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ระหว่าง โมเลกุลในระยะยาว	47
2.10. เครื่องมือวัดความดันออสโมติก	47
2.11. บล็อกโคอะแกรมแสดงลำดับวิธีการคำนวณสำหรับวิธีการขยายสมการยูนิแควคด้วย พจน์ของเคอบายสูงเกิด.....	49
3.1. ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์พื้นที่และเปอร์เซ็นต์น้ำหนักของ เอธานอลครั้งที่ 1	62
3.2. ความสัมพันธ์ระหว่างเศษส่วน โมลในวัฏภาค ไอและของเหลวของ สารละลายเอธานอลและน้ำ	63
3.3. ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์พื้นที่และเปอร์เซ็นต์น้ำหนักของเอธานอล ครั้งที่ 2	65
3.4. ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์พื้นที่และเปอร์เซ็นต์น้ำหนักของเอธานอล ครั้งที่ 3	66
3.5. ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์พื้นที่และเปอร์เซ็นต์น้ำหนักของเอธานอล ครั้งที่ 4	67
3.6. ความสัมพันธ์ระหว่างเศษส่วน โมลในวัฏภาค ไอและของเหลวของสารละลาย เอธานอลและน้ำ	68
3.7. ความสัมพันธ์ระหว่างเศษส่วน โมลในวัฏภาค ไอและของเหลวของสารละลาย เอธานอลและน้ำ	70

สัญลักษณ์และคำย่อ

- a – ค่าแอกติวิตี้
- B = ค่าสัมประสิทธิ์ลำดับที่สองของสมการสถานะของไวเรียล
- d = ค่าความหนาแน่น (kg/m^3)
- d' = ความหนาแน่น (kmol/m^3)
- D = ค่าคงที่ไดอิลีกทริก
- e = ประจุอิเล็กตรอน
- E = สารอิเล็กโทรไลต์
- f̂ – ฟังก์ชันในสารละลาย
- f° = ฟังก์ชันของสารบริสุทธิ์ ณ ความดันและอุณหภูมิที่กำหนดให้
- G = พลังงานอิสระกิบส์ของระบบ
- G', G'' – พลังงานอิสระกิบส์ของวัฏภาคที่ 1 และ 2 ตามลำดับ
- \bar{G} = พลังงานอิสระกิบส์ต่อโมล
- I = ความแข็งแรงของไอออนิก
- k = ค่าคงตัวของการเป็นสัดส่วน
- M – น้ำหนักโมเลกุล
- n = จำนวนโมล
- n', n'' – จำนวนโมลของสารที่อยู่ในวัฏภาคที่กำลังพิจารณา
- N_{Av} = ค่าอวอกาโดร
- NSOLU = จำนวนขององค์ประกอบที่เป็นไอออน
- P = ความดัน
- P° = ความดันไอ
- q – พื้นที่ของ โมเลกุลในสารบริสุทธิ์
- r = ปริมาตรของ โมเลกุลในสารบริสุทธิ์
- S = เอนโทรปีต่อโมล
- \bar{S} = เอนโทรปีต่อโมลในสารละลาย
- T = อุณหภูมิองศาเซลเซียส
- V = ปริมาตรต่อโมล
- \bar{V} = ปริมาตรต่อโมลขององค์ประกอบในสารละลาย
- x = เศษส่วนโมลของสารในสถานะของเหลว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

x' - เศษส่วน โมลของสารในสถานะของเหลวที่ไม่คิดเกลือ

x^* = เศษส่วน โมลของเกลือในองค์ประกอบ II

y_A, y_B - เศษส่วน โมลของสาร A และ B ในวัฏภาคไอ

Z_i = คอมเพรตซิวิตีแฟกเตอร์

z = เลขประจุของไอออน

อักษรกรีก

α - ค่าคงที่อิสระขององค์ประกอบในระบบ (Relative Volatility or Enrichment Ratio)

β = สัมประสิทธิ์การกระทำระหว่างกันเฉพาะ (Specific Interaction Coefficient)

δ = อิเตอร์แอกชันพารามิเตอร์

ε - ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก

ϕ - ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของสารบริสุทธิ์ และ ค่าสัมประสิทธิ์ออสโมติก (ใช้กับสมการ UNIFAC)

ϕ_i = ค่าสัมประสิทธิ์ฟูกาซิวิตีของสาร

γ = ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี

θ = เศษส่วนพื้นที่

σ = ตัวแปรที่ขึ้นอยู่กับค่า ka (ka = reduce Debye length)

τ = ตัวแปรที่ขึ้นอยู่กับค่า ka (ka = reduce Debye length)

II = แรงดันออสโมติก

ตัวห้อย

1 = เอทานอล

2 - น้ำ

3 - เกลือ

I = องค์ประกอบเอทานอลบริสุทธิ์

II = องค์ประกอบน้ำที่มีเกลือละลายอยู่

a = กระจุก

c = กระจุก

g - วัฏภาคไอ

l = วัฏภาคของเหลว

ตัวยก

E = เอ็กเซส (excess)

chem = เคมี

phy = ศึกษาศาสตร์

LR = แรงอันตรกิริยาระหว่าง โมเลกุลระยะยาว

T = ทั้งหมด

c = Combinatorial

R = เรซิดิว (Residual)

D-H = Debye Hückel



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

ตั้งแต่ในอดีตที่ผ่านมาอุตสาหกรรมการผลิตเอธานอลให้มีความบริสุทธิ์นั้น ระบบการกลั่น เป็นวิธีที่ได้รับการยอมรับและใช้กันโดยทั่วไป อันเนื่องมาจากความสะดวก กรรมวิธีที่ไม่ซับซ้อน ยุ่งยาก ประกอบกับงบประมาณและค่าใช้จ่ายที่ค่อนข้างถูกเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีอื่นๆ

อย่างไรก็ตามระบบการกลั่นก็ยังคงถูกพัฒนาให้มีประสิทธิภาพที่ดีขึ้นต่อไป เพื่อให้ได้ เอธานอลที่มีความบริสุทธิ์สูง มีปริมาณเพียงพอในการตอบสนองต่อความต้องการของผู้บริโภค โดยส่วนรวม และยังสามารถลดพลังงานในการกลั่นให้น้อยลงได้

ปัจจัยหนึ่งที่สำคัญอันจะสามารถช่วยพัฒนาการกลั่นได้ก็คือ การมีข้อมูลพื้นฐานใหม่ๆ ที่ จำเป็นต่อการออกแบบและปรับปรุงระบบการกลั่นให้มีประสิทธิภาพขึ้น ดังนั้นโครงการวิจัยนี้จึง มุ่งเน้นที่จะค้นคว้าหาข้อมูลดังกล่าวนั้น โดยมีจุดประสงค์ของการวิจัยและขอบเขตของโครงการ วิจัยดังนี้

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

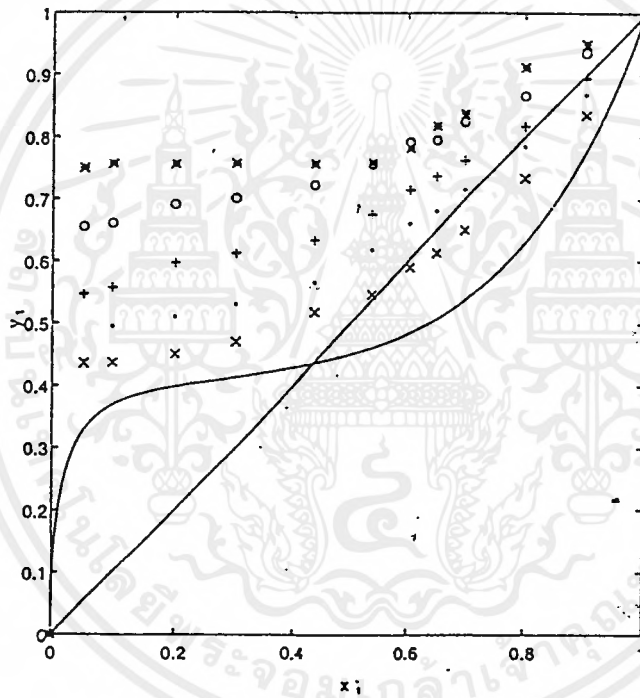
ค้นคว้าหาข้อมูลของสมมูลไอ-ของเหลวของเอธานอลกับน้ำที่มีเกลือละลายอยู่ ซึ่งจะช่วย ในการแยกเอธานอลออกจากน้ำได้ง่ายขึ้น ประหยัดพลังงาน ลดปริมาณการรีฟลักซ์ และได้ เอธานอลที่มีความบริสุทธิ์ในปริมาณที่สูง

ขอบเขตของการวิจัย

1. ศึกษาสมมูลระหว่างไอ-ของเหลวของเอธานอลกับน้ำ
2. ศึกษาถึงผลกระทบของเกลือชนิดต่างๆ ที่มีผลต่อสมมูลไอ-ของเหลวของเอธานอลกับ น้ำ
3. ทดลองเก็บข้อมูลของสมมูลไอ-ของเหลวของเอธานอลกับน้ำซึ่งถูกเติมเกลือชนิดต่างๆ ลงไปที่ความเข้มข้นต่างๆ กัน
4. วิเคราะห์ผลการทดลองและสรุปผล

งานวิจัยที่ผ่านมา

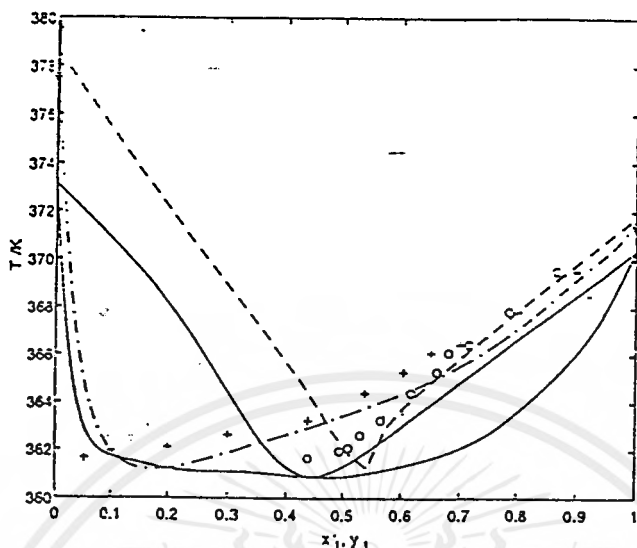
ในปี ค.ศ. 1996 MARIA C. ILIUTA and FERNAND C. THYRION ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับผลกระทบของเกลือแคลเซียมคลอไรด์ที่มีต่อสมมูลไอ-ของเหลวของสารละลาย 1-โพรพานอลและน้ำโดยแปรผันความเข้มข้นของเกลือ ตั้งแต่เศษส่วนโมล 0.02 ถึงจุดอิ่มตัวที่สภาวะความดัน 101.32 kPa ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของปริมาณของแอลกอฮอล์ในวัฏภาคของไอจากการกลั่นในสภาวะปกติ และสามารถกำจัดจุดอะซิโตรีโพรระหว่างแอลกอฮอล์และน้ำ เมื่อใช้เศษส่วนโมลของเกลือมากกว่า 0.08 โดยนำผลการทดลองมาเปรียบเทียบกับแบบจำลองยูนิแฟก (UNIFAC) และยูนิควาก (UNIQUAC) ซึ่งจะมีผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 1.1 และ 1.2 [1]



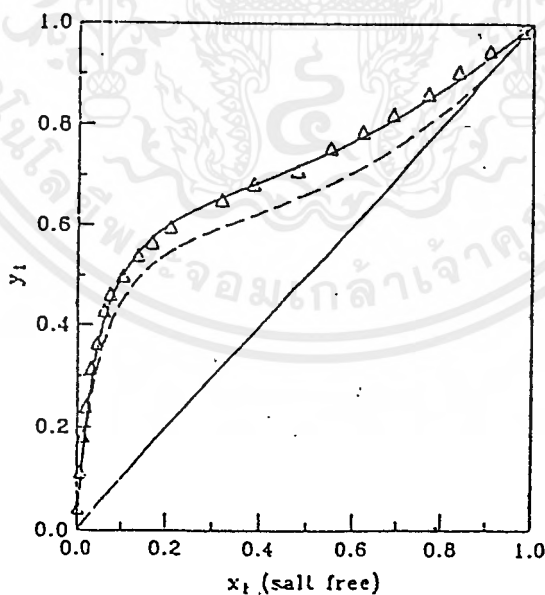
รูปที่ 1.1. ผลของเกลือแคลเซียมคลอไรด์ที่มีต่อสมมูลไอ-ของเหลวของสารละลาย 1-โพรพานอลกับน้ำ
: __, ระบบที่ไม่มีเกลือ; x, เศษส่วน โมลของเกลือ $x_s = 0.02$; *, $x_s = 0.04$; +, $x_s = 0.06$
; o, $x_s = 0.10$; *, ความเข้มข้นที่เกลืออิ่มตัว [1]

ในปี ค.ศ. 1996, 1995, 1994 M.PILAR PENA ERNESTO VERCHER และ ANTONI MARTINEZ-ANDREU ได้ศึกษาเกี่ยวกับสมมูลไอ-ของเหลวของสารละลายเอทานอลและน้ำโดยที่มีการเติมเกลือสตรอนเดียมไนเตรท โพแทสเซียมไนเตรท โซเดียมไนเตรท (1996) สตรอนเดียมคลอไรด์ (1995) และสตรอนเดียมโบรไมด์ (1994) ที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่สภาวะความดัน 100 kPa โดยมีการทำแบบจำลองจากการสมมติว่าเกลือสามารถแตกตัวเป็นไอออนได้เฉพาะ ในน้ำ [2,3,4,5,6]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



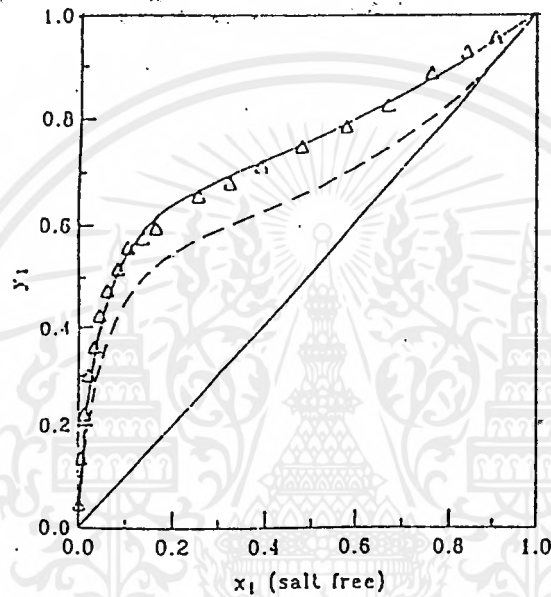
รูปที่ 1.2. T-x-y โคออร์เดตของสารละลาย 1-โพรพานอลกับน้ำที่มีการเติมเกลือแคลเซียมคลอไรด์ ($x_2=0.04$) จากการทดลองและจากแบบจำลองยูนิแควค : +, T-x (การทดลอง); —•—, T-x (แบบจำลอง); •, T-y (การทดลอง); —, T-y (แบบจำลอง)[1]



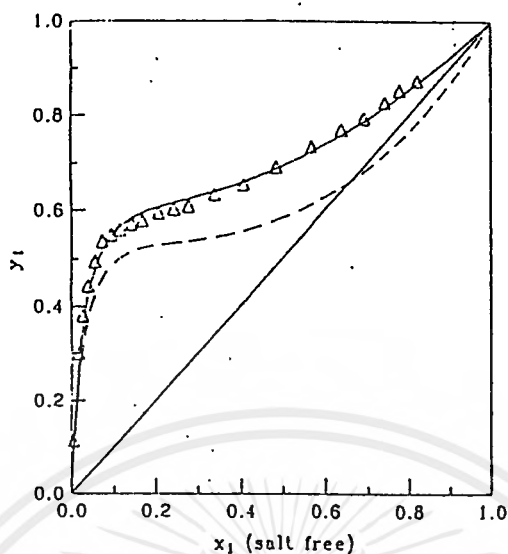
รูปที่ 1.3. x-y โคออร์เดตจากการทดลองและการคำนวณของระบบเอธานอล น้ำ และแคลเซียมไนเตรท ที่ ความดัน 50.66 kPa ที่ความเข้มข้น 1.038 โมลต่อกิโลกรัม: Δ , จากการทดลอง, —, จากการคำนวณโดยสมการยูนิแควค, —, ระบบที่ไม่มีเกลือ[7]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

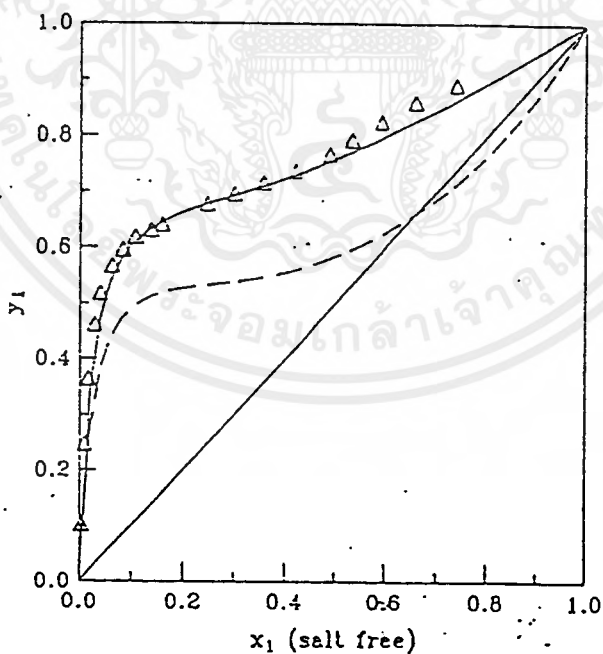
ใน ค.ศ. 1994 HANS-MARTIN POLKA and JÜRGEN GMEHLING ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับผลกระทบของเกลือแคลเซียมไนเตรทที่มีต่อสมมูลไอ-ของเหลวของสารละลายเอธานอล กับน้ำ และ 2-โพรพานอลกับน้ำ ที่สภาวะความดันคงที่ 50.66 kPa ผลการทดลองที่ได้จะสังเกตเห็นว่าเกลือมีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของสมมูลจากเดิมมาก ซึ่งเป็นผลดีทำให้ไม่เกิดจุดอะซิไอโทรปและอาจจะประหยัดพลังงานในการกลั่นได้ ดังรูปที่ 1.3. และ 1.4.[7]



รูปที่ 1.4. x-y ไคอะแกรมจากการทดลองและการคำนวณของระบบเอธานอล น้ำ และแคลเซียมไนเตรท ที่ความดัน 50.66 kPa ที่ความเข้มข้น 2.049 โมลต่อกิโลกรัม; Δ ,จากการทดลอง; — ,จากการคำนวณโดยสมการยูนิแควก; --- ,ระบบที่ไม่มีเกลือ[7]



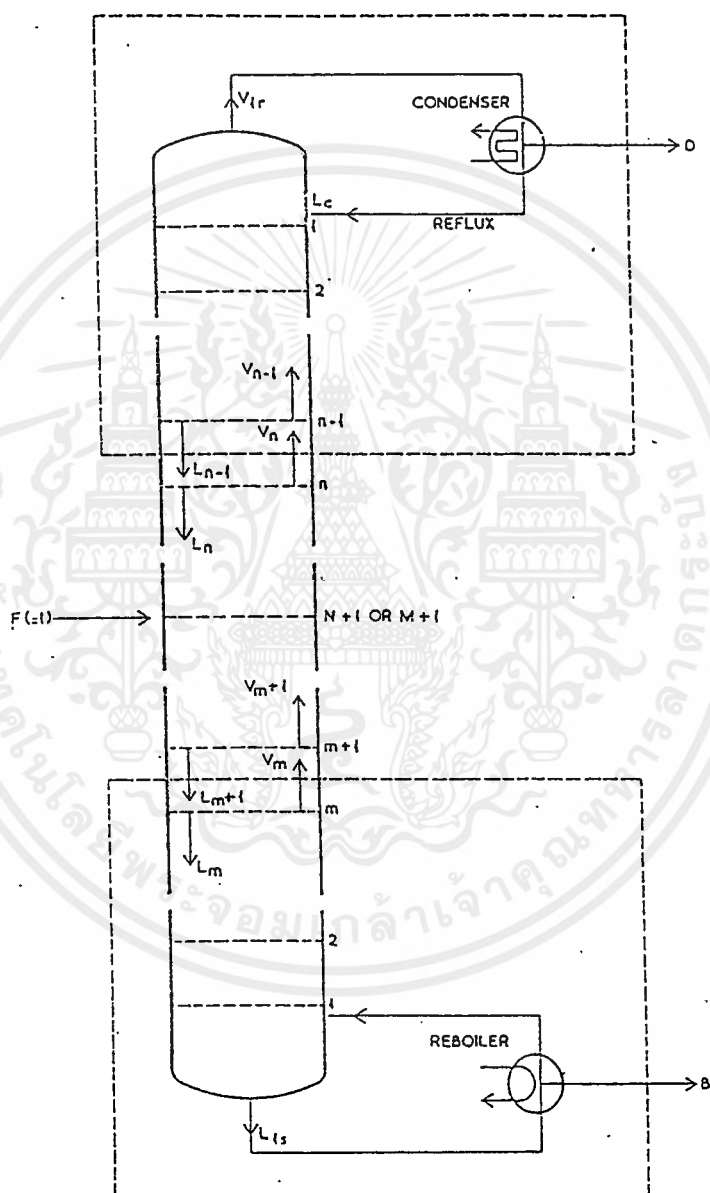
รูปที่ 1.5. x-y โคออดิเนตจากการทดลองและการคำนวณของระบบ 2-โทพานอล น้ำ และแอลกอฮอล์ในเครท ที่ ความดัน 50.66 kPa ที่ความเข้มข้น 1.038 โมลต่อกิโลกรัม; Δ ,จากการทดลอง; — ,จากการคำนวณโดยสมการยูนิแควก; --- ,ระบบที่ไม่มีแก๊ส[7]



รูปที่ 1.6. x-y โคออดิเนตจากการทดลองและการคำนวณของระบบ 2-โทพานอล น้ำ และแอลกอฮอล์ในเครท ที่ ความดัน 50.66 kPa ที่ความเข้มข้น 2.073 โมลต่อกิโลกรัม; Δ ,จากการทดลอง; — ,จากการคำนวณโดยสมการยูนิแควก; --- ,ระบบที่ไม่มีแก๊ส[7]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จนกว่าจะไหลออกจากก้นหอกลั่นไปในทางเดียวกันกับค้ำานบน เพื่อให้ความบริสุทธิ์ของสารหนักเพิ่มขึ้น ของเหลวที่ออกจากก้นหอกลั่นจะถูกทำให้เป็นไอเสียส่วนหนึ่งใน



รูปที่ 2.1. ระบบการกลั่นที่ทำอย่างต่อเนื่อง[8]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รีบอยเลอร์ แล้วส่งไอที่ได้คืนเข้ามาทางก้นหอกถันเรียกว่า“รีบอยล์” ไอที่เข้ามานี้จะช่วยไล่สารเบาๆ ที่ติดอยู่กับของเหลวให้กลับขึ้นไปในหอกถันใหม่ ทำให้ของเหลวที่ออกจากก้นหอกถันมีความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้น ส่วนของหอกถันที่อยู่เหนือจุดที่ไล่สารที่นำมากถันหรือสารป้อน เรียกว่า “ส่วนเรกติไฟอิง (Rectifying)” ส่วนที่อยู่ใต้จุดนี้ลงไปจนถึงก้นหอกถันเรียกว่า “ส่วนสตรipping (Stripping)” [8]

2.2. ประเภทของการกลั่นที่ใช้ในอุตสาหกรรม

เนื่องจากความบริสุทธิ์ที่ได้จากการกลั่นธรรมดาไม่สูงมากนัก อันเป็นผลมาจากปรากฏการณ์อะซิโโทรป ดังนั้นเพื่อตอบสนองความต้องการสารที่มีความบริสุทธิ์สูงในกิจการบางประเภท เช่น อุตสาหกรรมยา อุตสาหกรรมเครื่องสำอาง เป็นต้น ทำให้เทคนิคของกระบวนการกลั่นถูกพัฒนาควบคู่มาพร้อมกับความเจริญเติบโตของวงการอุตสาหกรรมตามลำดับ ซึ่งวิธีที่นิยมใช้ในการทำให้สารบริสุทธิ์ในงานอุตสาหกรรมอาจได้แก่

1. การสกัดของเหลวด้วยของเหลว (Liquid - Liquid Extraction, LLE)
2. การกลั่นแบบอะซิโโทรป (Azeotropic Distillation, AD)
3. การกลั่นแบบสกัด (Extractive Distillation, ED)

LLE เป็นวิธีที่เหมาะสมกับสารที่สลายตัวได้ง่ายที่อุณหภูมิสูง หรือไม่สามารถระเหยได้ ส่วน AD จะมีการเติมสารชนิดที่ 3 ลงไปในระบบ หรือเรียกว่า “เอนเทนเนอร์ (Entrainer)” ส่งผลให้สามารถแยกสารที่ต้องการได้เพิ่มมากขึ้น ทั้งในเชิงปริมาณและความบริสุทธิ์ของสาร ซึ่งจะเป็นไปในลักษณะเดียวกันกับ ED แต่ ED ต่างจาก AD ตรงที่ไล่สารตัวที่ 3 แล้วไม่ได้ทำให้เกิดอะซิโโทรปใหม่ และสารตัวที่ 3 ใน ED ไม่สามารถระเหยได้ โดยสารชนิดที่ 3 จะเข้าไปทำหน้าที่ในการขยายช่วงความแตกต่างของจุดเดือดขององค์ประกอบให้กว้างมากขึ้น ก่อนที่จะส่งผ่านไปยังขั้นตอนต่อไป

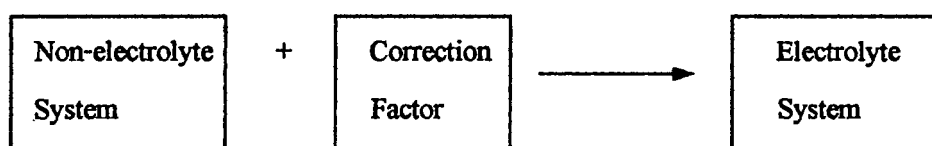
การพิจารณาว่าควรจะใช้วิธีใดในการแยกนั้น จะสามารถเปรียบเทียบได้จากข้อดีข้อเสียของในแต่ละวิธีดังตารางที่ 2.1.[9]

โดยที่โครงการวิจัยนี้มุ่งที่จะเก็บข้อมูลเกี่ยวกับสมมูลของ ไอ-ของเหลวของสารละลายเอธานอลกับน้ำที่มีเกลือละลายอยู่ ซึ่งยังไม่มียกฤษฎีที่ยอมรับกันทั่วไปที่สามารถอธิบายระบบดังกล่าวได้ อย่างไรก็ตามมีข้อมูลจากเอกสารต่างๆ [1,2,3,4,5,6,7] ที่สามารถนำมาประยุกต์ใช้เพื่ออธิบายระบบดังกล่าวให้ง่ายต่อการทำความเข้าใจได้ โดยทฤษฎีต่างๆที่ใช้อธิบายจะตั้งอยู่บนพื้นฐานของแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของระบบของสารละลายซึ่งไม่มีเกลือละลายอยู่ ซึ่งเป็นที่รู้จักกันอย่างแพร่หลายโดยมีการใช้ค่าแก้ไข (correction factor) เพิ่มขึ้นมา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.1. แสดงการเปรียบเทียบข้อดี-ข้อเสียของการถ่วงวิธีต่างๆ [9]

วิธี	ข้อเปรียบเทียบ	ข้อดี	ข้อเสีย
LLE		<ul style="list-style-type: none"> - สามารถแยกสารประกอบที่มีช่วงของจุดเดือดแคบได้ - สามารถแยกสารที่ค่อนข้างจะละลายตัวได้ง่ายเมื่ออุณหภูมิสูงได้ - สามารถนำองค์ประกอบที่ไม่สามารถระเหยกลับมาได้ 	<ul style="list-style-type: none"> - การออกแบบค่อนข้างซับซ้อนและมีราคาแพง - ต้องการระบบสนับสนุนในการแยกสารเพื่อให้บริสุทธิ์ยิ่งขึ้น - สิ่งสกปรกต่างๆมีผลกระทบต่อระบบการทำงานค่อนข้างมาก
AD		<ul style="list-style-type: none"> - สามารถแยกได้อย่างมีประสิทธิภาพ - คุ้มค้ำกับพลังงานและเงินทุนสำหรับบางระบบ 	<ul style="list-style-type: none"> - อาจเกิดอะซิไอโทรปในระบบทำให้ต้องการเทคนิคเพิ่มเติมในการแยกอะซิไอโทรปและนำผลิตภัณฑ์กลับมาได้
ED		<ul style="list-style-type: none"> - ไม่ต้องเพิ่มระบบสนับสนุนอื่นๆ - มี degree of freedom มากกว่าการถ่วงแบบอื่น - มีความยืดหยุ่นในการปรับแต่งระบบ - ให้ประสิทธิภาพในการทำงานมากกว่าแบบ LLE เมื่อเปรียบเทียบที่ขนาดเดียวกัน 	<ul style="list-style-type: none"> - ไม่เหมาะกับสารที่ละลายตัวง่ายที่อุณหภูมิสูง - จะมีประสิทธิภาพน้อยลงถ้าจุดเดือดของสารกว้างมาก - ความแตกต่างของความสามารถในการระเหยต้องมีค่าค่อนข้างกว้าง



รูปที่ 2.2. แนวความคิดพื้นฐาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎี

2.1. บทนำ

การกลั่น คือ กระบวนการทางกายภาพสำหรับการแยกองค์ประกอบของของเหลวผสมจะเกิดขึ้นได้เพราะองค์ประกอบมีสมบัติในการระเหยไม่เท่ากัน ในสถานะสมดุลหนึ่งๆ ส่วนที่เป็นไอจะมีสัดส่วนขององค์ประกอบที่ระเหยง่าย (สารเบา) มากกว่าในส่วนที่เป็นของเหลว ดังนั้นเมื่อนำไอนี้มาทำการควบแน่นให้เป็นของเหลวก็จะได้ของเหลวที่มีสารเบาเข้มข้นขึ้น[†] ในกระบวนการกลั่นส่วนของไอที่ได้จากการกลั่นจะถูกควบแน่นและเรียกว่า “ผลิตภัณฑ์ยอดหอ” ส่วนของเหลวที่เหลือจะถูกเรียกว่า “ผลิตภัณฑ์ก้นหอ”

ในช่วงสองศตวรรษที่ผ่านมาการกลั่นถือว่าเป็นกรรมวิธีการแยกที่สำคัญในกระบวนการทางอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องเมื่อเทียบกับวิธีอื่นๆ เพราะเป็นวิธีที่สะดวก มีประสิทธิภาพและประหยัดสำหรับการแยกของเหลวผสมออกจากกันในเชิงพาณิชย์

การพัฒนาที่สำคัญของเทคนิคการกลั่น คือ การค้นพบว่าเมื่อนำการกลั่นอย่างง่ายมาต่ออนุกรมกันและมีการป้อนกลับของผลิตภัณฑ์ที่เป็น ไอและของเหลว โดยการใช้เครื่องควบแน่นและรีบอยเลอร์ ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความบริสุทธิ์ขึ้นและกระบวนการกลั่นมีประสิทธิภาพมากขึ้นจนเป็นที่น่าสนใจในการนำมาใช้งานทางเศรษฐกิจ ซึ่งมีลักษณะเหมือนหอกลั่นที่ใช้อยู่ในปัจจุบันดังรูปที่ 2.1.

จากรูปที่ 2.1. หอกลั่นจะประกอบด้วยถาดซึ่งไอจะระเหยขึ้นไป ในขณะที่ของเหลวไหลผ่านลงมา ไอและของเหลวก็จะสัมผัสกันอย่างดีบนถาดนั้นจนถึงหรืออาจใกล้ถึงสมดุลก่อนจะแยกออกจากกัน ซึ่งการแยกเอาไอกับของเหลวออกจากกันครั้งหนึ่งๆ จะเรียกว่า “ขั้น” ไอจะถูกชำระล้างด้วยของเหลว ทำให้สารเบาบริสุทธิ์ขึ้นเรื่อยๆ จนได้ความบริสุทธิ์ตามต้องการซึ่งจะมีขอบเขตจำกัดเมื่อไอออกจากยอดหอกลั่นมา ก็จะถูกทำให้เย็นเป็นของเหลวภายในเครื่องควบแน่น (Condenser) และส่วนหนึ่งของของเหลวที่ได้นี้จะถูกส่งกลับเข้ามาที่ยอดหอกลั่นใหม่ ช่วยล้างไอที่จะขึ้นมาให้มีสารเบาบริสุทธิ์ยิ่งขึ้น วิธีนี้จะทำให้สารที่กลั่นได้จากยอดหอมีความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้นอย่างมาก ของเหลวที่ส่งคืนกลับมายา ยอดหอกลั่นนี้เรียกว่า “รีฟลักซ์” ในระหว่างที่ไอถูกชำระล้างให้เหลือแต่สารเบาบริสุทธิ์ขึ้นนั้น ของเหลวที่ไหลลงมาจากถาดก็จะมีสารเบาอยู่น้อยลง มีสารหนักเพิ่มขึ้นเรื่อย

[†] เรียกว่า “การกลั่นอย่างง่าย”

2.3. ความสัมพันธ์ทั่วไป

ในหัวข้อนี้เป็นการนำเสนอความสัมพันธ์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ที่จำเป็นต่อการคำนวณระบบสมดุลไอ-ของเหลวซึ่งมีอุณหภูมิ ความดัน และองค์ประกอบในระบบเป็นตัวแปรอิสระในการแสดงถึงสภาวะของระบบ

2.3.1. เกณฑ์การพิจารณาระบบที่สมดุล

ระบบจะอยู่ในสมดุลก็ต่อเมื่อสามารถเกิดกระบวนการย้อนกลับของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายในระบบได้ และเป็นระบบปิดที่ความดันและอุณหภูมิตงที่มีพลังงานอิสระกิบส์ของระบบไม่เปลี่ยนแปลง จากข้อความนี้สามารถนำมาแสดงถึงสภาวะสมดุลในเชิงคณิตศาสตร์ได้เป็น

$$\begin{aligned}dT &= 0 \\dP &= 0 \\dG &= 0\end{aligned}\tag{2.1}$$

โดย T คือ อุณหภูมิองศาสัมบูรณ์ P คือ ความดัน และ G คือ พลังงานอิสระกิบส์ของระบบ ซึ่งสมการ (2.1) ก็คือเกณฑ์ในการพิจารณาสภาวะสมดุลของระบบ เนื่องจากพลังงานอิสระกิบส์มีสมบัติความเป็นเอ็กทีนซีฟ (Extensive) เอนทัลปีอิสระของระบบจึงได้จากการรวมกันของพลังงานอิสระกิบส์ในแต่ละวัฏภาคของระบบดังนี้

$$dG = dG' + dG'' + \dots\tag{2.2}$$

โดย G' คือ พลังงานอิสระกิบส์ของวัฏภาคที่ 1 และ G'' คือพลังงานอิสระกิบส์ของวัฏภาคที่ 2

จากหลักเกณฑ์ที่ได้กล่าวถึงในการพิจารณาว่าระบบจะมีสมดุลได้อย่างไร จะถูกนำมาใช้ในการพิจารณาระบบที่สมดุลหลายๆแบบ เช่น ระบบองค์ประกอบเดียว ระบบหลายองค์ประกอบ ดังต่อไปนี้

2.3.2. ระบบองค์ประกอบเดียว

ระบบองค์ประกอบเดียวเป็นการใช้เกณฑ์พิจารณาของสมดุลในสมการ (2.1) นำมาสร้างความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติต่างๆ ในระบบที่มีองค์ประกอบเดียวแต่มีสองวัฏภาค โดยเริ่มพิจารณาจากระบบที่มีหนึ่งองค์ประกอบ สองวัฏภาคที่แยกกันอย่างเด็ดขาด เช่น ภายในภาชนะปิดที่เติมน้ำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไว้บางส่วน ในระบบนี้สิ่งที่เกิดขึ้น คือ การเปลี่ยนจากวัฏภาคหนึ่งไปยังอีกวัฏภาคหนึ่ง ดังนั้นการพิจารณาในแต่ละวัฏภาคจึงจำเป็นที่จะพิจารณาเสมือนว่าวัฏภาคนั้นอยู่ในระบบที่เปิดถึงกัน แต่ระบบทั้งระบบที่มีสองวัฏภาคเป็นระบบปิดเมื่อเทียบกับสิ่งแวดล้อมภายนอก สถานะของวัฏภาคสามารถเปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิ ความดัน และจำนวนโมลของสารที่อยู่ในสถานะนั้นๆ จากสมการ (2.1) จะได้ว่า

$$dG' = \left(\frac{\partial G'}{\partial T} \right)_{P,n'} dT + \left(\frac{\partial G'}{\partial P} \right)_{T,n'} dP + \left(\frac{\partial G'}{\partial n'} \right)_{T,P} dn' \quad (2.3. ก)$$

ในทำนองเดียวกัน

$$dG'' = \left(\frac{\partial G''}{\partial T} \right)_{P,n''} dT + \left(\frac{\partial G''}{\partial P} \right)_{T,n''} dP + \left(\frac{\partial G''}{\partial n''} \right)_{T,P} dn'' \quad (2.3. ข)$$

โดย n' และ n'' คือ จำนวนโมลของสารที่อยู่ในวัฏภาคที่กำลังพิจารณา และการเปลี่ยนแปลงของพลังงานอิสระกิบส์ของระบบเป็นไปตามสมการ (2.2) คือ

$$dG = dG' + dG'' \quad (2.4)$$

แทนค่าสมการ (2.3.ก) และ (2.3.ข) ในสมการ (2.4) ที่อุณหภูมิและความดันคงที่

$$dG = \left(\frac{\partial G'}{\partial n'} \right)_{T,P} dn' + \left(\frac{\partial G''}{\partial n''} \right)_{T,P} dn'' \quad [T \text{ และ } P \text{ คงที่}] \quad (2.5)$$

อนุพันธ์ย่อย $\left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P}$ คือพลังงานอิสระกิบส์ต่อโมล ใช้อักษรย่อเป็น \bar{G}

$$G = \bar{G} n \quad (2.6)$$

เมื่อระบบมีอุณหภูมิและความดันคงที่จะได้ว่า

$$\bar{G}' = \left(\frac{\partial G'}{\partial n'} \right)_{T,P}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และ
$$\bar{G}'' = \left(\frac{\partial G''}{\partial n''} \right)_{T,P} \quad (2.7)$$

เพราะระบบทั้งหมดถูกพิจารณาอยู่ในระบบปิด ดังนั้นจำนวนโมลจึงไม่มีการเปลี่ยนแปลง

$$dn' = -dn'' \quad (2.8)$$

เมื่อระบบนั้นอยู่ในสภาวะสมดุลและจากสมการ (2.1) (2.5) (2.7) และ (2.8) จะได้ว่า

$$dG = (\bar{G}' - \bar{G}'') dn' = 0 \quad (2.9)$$

แต่เนื่องจาก dn' ไม่เท่ากับศูนย์ ดังนั้น

$$\bar{G}' = \bar{G}'' \quad (2.10)$$

ความสัมพันธ์ในสมการ (2.10) แสดงถึงการที่ระบบจะถูกระบุว่าอยู่ในสภาวะสมดุลหรือไม่นั้นขึ้นอยู่กับพลังงานอิสระกิบส์ต่อ โมลของสารทั้งสองวัฏภาคว่ามีค่าเท่ากันหรือไม่ และจากความสัมพันธ์นี้สามารถนับเป็นเกณฑ์พิจารณาอีกข้อหนึ่งของระบบสมดุล โดยที่มีข้อแตกต่างจากความสัมพันธ์ในสมการ (2.1) คือค่า \bar{G} ของแต่ละวัฏภาคในระบบในสมการ (2.10) นั้นเป็นปริมาณอินเทนซีฟ (Intensive) เช่นเดียวกับกับอุณหภูมิและความดัน คือเป็นค่าที่ไม่ขึ้นกับขนาดของระบบหรือปริมาณของสารในระบบนั้นๆ แต่ค่า G ในสมการ (2.1) เป็นของทั้งระบบเป็นปริมาณเอ็กทีน-ซีฟ และที่สมดุลมีค่าเป็นศูนย์แตกต่างจาก \bar{G} ในสมการ (2.10) ที่ไม่เป็นศูนย์

จากสมการ (2.10) สามารถนำมาสร้างความสัมพันธ์ระหว่างความดันและอุณหภูมิของระบบที่สมดุลได้เริ่มพิจารณาสถานะของวัฏภาคแรกโดยไม่คำนึงถึงสถานะของวัฏภาคที่สอง ดังนั้นสถานะของวัฏภาคดังกล่าวจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและความดัน โมลาร์เอนทัลปีอิสระจึงเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิและความดันซึ่งสามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงได้อย่างอิสระ อย่างไรก็ตามถ้าทั้งสองวัฏภาคยังคงอยู่ในสภาวะสมดุล \bar{G} จะมีค่าเท่ากันในทั้งสองวัฏภาค ดังนั้นจึงเป็นไปได้ในการที่จะนำสมการ (2.10) มาเพื่อคำนวณหาความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและความดันระหว่างวัฏภาคของระบบสมดุลที่มีองค์ประกอบเดียว ซึ่งถ้าทั้งสองวัฏภาคของระบบอยู่ในสภาวะสมดุลแล้วย่อมจะเป็นไปไม่ได้อีกต่อไปที่จะมีการเปลี่ยนแปลงระหว่างอุณหภูมิและความดันอย่างอิสระ ณ ที่

อุณหภูมิหนึ่งๆ จะมีค่าความดันเฉพาะอยู่แล้วค่าหนึ่ง หรืออาจกล่าวได้อีกนัยหนึ่งว่าระบบนี้มีองศาอิสระ(degree of freedom) เท่ากับหนึ่ง

ถ้าทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิแล้วระบบยังคงรักษาสภาพสมดุลไว้ได้ ความดัน ณ.สภาวะสมดุลจะเปลี่ยนแปลงเท่ากับ dP หลักการเปลี่ยนแปลงที่อุณหภูมิ $T+dT$ ความดัน $P+dP$ คือ พลังงานอิสระกิบส์ต่อ โมล ในทั้งสองวัฏภาคยังคงมีค่าเท่ากัน แต่จะมีค่าเปลี่ยนไปเมื่อเทียบกับระบบสมดุลเดิม

$$\bar{G}' + d\bar{G}'' = \bar{G}'' + d\bar{G}'' \quad (2.11)$$

จากสมการ (2.10) และ (2.11) จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าช่วงของการเปลี่ยนแปลงของค่าพลังงานอิสระกิบส์ต่อ โมลของทั้งสองวัฏภาคนั้นมีค่าเท่ากัน

$$d\bar{G}' = d\bar{G}'' \quad (2.12)$$

จากการรวมกันของกฎข้อที่ 1 และ 2 ของเทอร์โมไดนามิกส์ ในกรณีระบบหนึ่งองค์ประกอบ ปริมาณสาร 1 โมล

$$d\bar{G} = -S dT + V dP \quad (2.13)$$

ดังนั้น

$$d\bar{G}' = -S' dT + V' dP \quad (2.13.ก)$$

$$d\bar{G}'' = -S'' dT + V'' dP \quad (2.13.ข)$$

โดย S คือ เอนโทรปีต่อ โมล และ V คือ ปริมาตรต่อ โมล

2.3.3. ระบบหลายองค์ประกอบ

1) ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานอิสระกิบส์กับตัวแปรสภาวะ

พิจารณาระบบเปิดซึ่งสามารถทำงานทางปริมาตรต่อความดันภายนอกได้ สภาวะของระบบนี้ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ความดัน และจำนวนโมลของทุกสารในระบบ

พลังงานอิสระกิบส์ คือ ฟังก์ชันสภาวะฟังก์ชันหนึ่ง ซึ่งขึ้นอยู่กับทุกๆ ตัวแปรที่จะบ่งบอกถึงสภาวะของระบบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$G = G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_K) \quad (2.14)$$

หรือ

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2, \dots, n_K} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2, \dots, n_K} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_{j \neq 1}} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_{j \neq 2}} dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_K} \right)_{T, P, n_{j \neq K}} dn_K \quad (2.15)$$

โดย n_1, n_2, \dots, n_K คือ จำนวนโมลของสารที่ 1, 2, ..., K ความสำคัญของสองเทอมแรกทางด้านขวาของสมการ (2.15) สามารถแสดงให้เห็นได้จากการพิจารณาดังต่อไปนี้

กระบวนการผันกลับได้ที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบจะมีความสัมพันธ์เป็น

$$dn_1 = dn_2 = \dots = dn_K = 0 \quad (2.16)$$

สมการ (2.15) จะกลายเป็น

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2, \dots, n_K} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2, \dots, n_K} dP \quad (2.17)$$

จากกฎข้อที่ 1 และ 2 ของเทอร์โมไดนามิกส์

$$dG = -S dT + V dP \quad (2.18)$$

นำสมการ (2.17) และ (2.18) มาเปรียบเทียบจะเห็นได้ว่า

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2, \dots, n_K} = -S \quad (2.19.ก)$$

และ

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2, \dots, n_K} = V \quad (2.19.ข)$$

โดยที่อนุพันธ์ย่อย $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$ เรียกว่า ศักย์เชิงเคมีของสาร i หรือเขียนอีกรูปว่า μ_i รวมสมการ

(2.15) และ (2.19) จะได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$dG = -S dT + V dP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_K dn_K \quad (2.20)$$

สมการ (2.20) แสดงถึงความสัมพันธ์ของเอนทัลปีอิสระของระบบหลายองค์ประกอบกับตัวแปรสถานะซึ่งในที่นี้คือ อุณหภูมิ ความดัน และองค์ประกอบของระบบ

2) ศักย์เชิงเคมี (Chemical Potential)

ศักย์เชิงเคมีเป็นปริมาณอินเทินซีฟซึ่งนับเป็นส่วนสำคัญทางเทอร์โมไดนามิกส์ของสารผสมแบบวิวิธกัณฑ์ การพิจารณาความสัมพันธ์ของศักย์เชิงเคมีกับความดัน อุณหภูมิ และองค์ประกอบของระบบ

$$\mu_i = \mu_i(T, P, n_1, n_2, \dots, n_K) \quad (2.21)$$

ดังนั้น

$$d\mu_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2, \dots, n_K} dT + \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2, \dots, n_K} dP + \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_{j \neq 1}} dn_1 + \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_{j \neq 2}} dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_K} \right)_{T, P, n_{j \neq K}} dn_K \quad (2.22)$$

ความสำคัญของสองเทอมแรกในด้านขวาของสมการ (2.22) สามารถเห็นได้อย่างชัดเจนเมื่อใช้การอนุพันธ์ที่เหมาะสมในการนิยามความสัมพันธ์

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \\ \frac{\partial \mu_i}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right) = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) = \frac{\partial (-S)}{\partial n_i} = -\bar{S}_i \quad (2.23)$$

ในทำนองเดียวกัน

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial P} = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right) = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right) = \frac{\partial V}{\partial n_i} = \bar{V}_i \quad (2.24)$$

โดย \bar{S}_i คือ เอนโทรปีต่อโมลขององค์ประกอบ i ในสารละลาย \bar{V}_i คือปริมาตรต่อโมลขององค์ประกอบ i ในสารละลาย รวมสมการ (2.22) (2.23) และ (2.24) จะได้

$$d\mu_i = -\bar{S}_i dT + \bar{V}_i dP + \frac{\partial \mu_i}{\partial n_1} dn_1 + \frac{\partial \mu_i}{\partial n_2} dn_2 + \dots + \frac{\partial \mu_i}{\partial n_K} dn_K \quad (2.25)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดย \bar{S}_i คือ เอนโทรปีต่อโมลขององค์ประกอบ i ในสารละลาย \bar{V}_i คือปริมาตรต่อโมลขององค์ประกอบ i ในสารละลาย รวมสมการ (2.22) (2.23) และ (2.24) จะได้

$$d\mu = -\bar{S}_i dT + \bar{V}_i dP + \frac{\partial \mu}{\partial n_1} dn_1 + \frac{\partial \mu}{\partial n_2} dn_2 + \dots + \frac{\partial \mu}{\partial n_K} dn_K \quad (2.25)$$

3) สมดุลของระบบหลายองค์ประกอบที่เป็นระบบวิวิธกัณฑ์

พิจารณาที่ระบบปิดซึ่งมีจำนวน F วัฏภาค และไม่มีปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้น ในแต่ละสถานะประกอบด้วยสาร K ชนิด จากเกณฑ์พิจารณาสมดุลหรือสมการ (2.1) ระบบนี้จะสมดุลก็ต่อเมื่อพลังงานอิสระกิบส์ไม่มีการเปลี่ยนแปลง และระบบมีอุณหภูมิและความดันคงที่

$$dG = dG' + dG'' + \dots + dG^F = 0 \quad [T \text{ และ } P \text{ คงที่}] \quad (2.26)$$

จากสมการ (2.20)

$$\begin{aligned} dG' &= \mu'_1 dn'_1 + \mu'_2 dn'_2 + \dots + \mu'_K dn'_K && [T \text{ และ } P \text{ คงที่}] \\ dG'' &= \mu''_1 dn''_1 + \mu''_2 dn''_2 + \dots + \mu''_K dn''_K && [T \text{ และ } P \text{ คงที่}] \\ &\vdots && \\ dG^F &= \mu^F_1 dn^F_1 + \mu^F_2 dn^F_2 + \dots + \mu^F_K dn^F_K && [T \text{ และ } P \text{ คงที่}] \end{aligned} \quad (2.27)$$

จากสมการ (2.26) และ (2.27) ในกรณีระบบสมดุลที่ความดันและอุณหภูมิคงที่

$$\begin{aligned} &\mu'_1 dn'_1 + \mu'_2 dn'_2 + \dots + \mu'_K dn'_K \\ &+ \mu''_1 dn''_1 + \mu''_2 dn''_2 + \dots + \mu''_K dn''_K \\ &+ \dots + \mu^F_1 dn^F_1 + \mu^F_2 dn^F_2 + \dots + \mu^F_K dn^F_K = 0 \end{aligned} \quad [T, P \text{ คงที่}] \quad (2.28)$$

ถ้าไม่มีปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นในระบบ จำนวนโมลทั้งหมดในระบบจะคงที่

$$\begin{aligned} dn'_1 + dn''_1 + \dots + dn^F_1 &= 0 \\ dn'_2 + dn''_2 + \dots + dn^F_2 &= 0 \\ &\vdots \\ dn'_K + dn''_K + \dots + dn^F_K &= 0 \end{aligned} \quad (2.29)$$

นำเอาสมการ (2.28) และ (2.29) มาใช้วิธี Lagrangean Multipliers จะได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\left. \begin{aligned} \mu'_1 &= \mu''_1 = \dots = \mu^F_1 \\ \mu'_2 &= \mu''_2 = \dots = \mu^F_2 \\ &\vdots \\ \mu'_k &= \mu''_k = \dots = \mu^F_k \end{aligned} \right\} \quad (2.30)$$

ซึ่งจากสมการ (2.30) สามารถสรุปได้ว่า “ถ้าระบบอยู่ในสภาวะสมดุลแล้ว ศักย์เชิงเคมีของสารชนิดเดียวกันในแต่ละวัฏภาคจะมีค่าเท่ากัน” นับว่าเป็นเกณฑ์พิจารณาระบบที่มีประโยชน์เช่นเดียวกับความสัมพันธ์ในสมการ (2.1) แต่เป็นในรูปของตัวแปรอินเทินซีฟ

4) ฟูกาซิตี (Fugacity)

จากสมการทั้งหมดที่ผ่านมาเป็นพื้นฐานทางเทอร์โมไดนามิกส์ที่เพียงพอต่อการพิจารณาคุณสมบัติต่างๆ ของระบบที่ต้องการ อย่างไรก็ตามเพื่อการเปรียบเทียบสมบัติของระบบจริงกับระบบในอุดมคตินั้น จำเป็นจะต้องมีการนิยามตัวแปรทางเทอร์โมไดนามิกส์บางตัวขึ้นมาใช้เพิ่มเติม คือ ฟูกาซิตี แอ็กติวิตี และค่าสัมประสิทธิ์แอ็กติวิตี โดยลิวอิส (Lewis) นิยามฟูกาซิตีไว้ว่า

$$d\mu_i = RT \, d \ln \hat{f}_i \quad [T \text{ คงที่}] \quad (2.31)$$

โดยที่ \hat{f}_i คือ ฟูกาซิตีของสาร i ในสารละลาย อินทิเกรตสมการ (2.31) ดังนี้

$$\int_{\mu''_i}^{\mu'_i} d\mu_i = RT \int_{\hat{f}''_i}^{\hat{f}'_i} d \ln \hat{f}_i$$

$$\mu'_i - \mu''_i = RT \ln \frac{\hat{f}'_i}{\hat{f}''_i}$$

แต่ $\mu'_i = \mu''_i$ ที่สภาวะสมดุล ดังนั้นจะได้ว่าที่สภาวะสมดุล

$$\hat{f}'_i = \hat{f}''_i \quad (2.32)$$

และจากสมการ (2.30) และ (2.32) สามารถสรุปได้ว่า “ในระบบที่อยู่ในสภาวะสมดุล ค่าฟูกาซิตีของสารชนิดเดียวกันในแต่ละวัฏภาคจะมีค่าเท่ากัน”

จากสมการ (2.24)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{T,x} = \bar{V}_i \quad (2.33)$$

โดย x บอกถึงองค์ประกอบของระบบคงที่ รวมสมการ (2.24) และ (2.31) ได้เป็น

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P}\right)_{T,x} = \frac{\bar{V}_i}{RT} \quad (2.34)$$

ในกรณีที่เป็นก๊าซบริสุทธิ์

$$\bar{V}_i = V_i = z_i RT / P \quad (2.35)$$

โดย \bar{V}_i คือ ปริมาตรต่อโมลขององค์ประกอบ i ในสารละลาย V_i คือ ปริมาตรต่อโมลของก๊าซบริสุทธิ์ และ Z_i คือ คอมเพรสซิบิลิตีแฟกเตอร์ (Compressibility Factor) ดังนั้นสำหรับก๊าซบริสุทธิ์

$$d \ln f_i = Z_i d \ln P = d \ln f \quad [T \text{ คงที่}] \quad (2.36)$$

สำหรับก๊าซอุดมคติ $Z = 1$ และจากสมการ (2.36) ฟูกาซิตีจะเป็นสัดส่วนกับความดัน แต่ค่าของฟูกาซิตีไม่สามารถหาได้อย่างสมบูรณ์จากสมการ (2.31) จำเป็นต้องใช้สมการเพิ่มเติม โดยที่ค่าฟูกาซิตีของก๊าซอุดมคตินั้นเท่ากับ 1 หรืออีกนัยหนึ่งคือ อัตราส่วนระหว่างฟูกาซิตีกับความดันของก๊าซอุดมคติเท่ากับ 1 เพราะที่ความดันต่ำก๊าซจริงจะเสมือนก๊าซอุดมคติจึงสามารถจัดอยู่ในรูป

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{f}{P}\right) = 1 \quad (2.37)$$

โดยอาจนิยามอัตราส่วนระหว่างค่าฟูกาซิตีต่อค่าความดันว่าสัมประสิทธิ์ฟูกาซิตีของของไหล (Fugacity Coefficient : ϕ)

$$\phi \equiv \frac{f}{P}$$



แต่ที่สภาวะความดันสูง ความดันและค่าฟูกาซิตีของก๊าซจริงนั้นไม่เท่ากับค่าสัมประสิทธิ์ฟูกาซิตีสามารถถูกนำมาใช้แก้ไขค่าความดัน ณ สภาวะสมดุลได้

2.4. สารละลายอุดมคติ (Ideal Solution)

ในการศึกษาเกี่ยวกับสารละลายนั้น หลักการของสารละลายอุดมคตินี้จะเป็นสิ่งแรกที่ถูกหยิบยกขึ้นมาเป็นมาตรฐานสำหรับการเปรียบเทียบกับสารละลายจริง ตลอดจนสารละลายที่มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับสารละลายจริง

2.4.1. นิยามของสารละลายอุดมคติ

อันเนื่องจากการนิยามของลิวอิสที่ว่า “ในสารละลายอุดมคติก่าฟูกาซิตีของแต่ละสารจะเป็นสัดส่วนกับเศษส่วน โมล ตลอดจนช่วงของความเข้มข้นในทุกๆ อุณหภูมิและทุกๆ ความดัน”

$$\hat{f}_i = k_i x_i \quad (2.38)$$

โดย \hat{f}_i คือ ค่าฟูกาซิตีของสาร i ในระบบไม่ว่าจะเป็นสถานะไอ ของเหลว หรือของแข็ง x_i คือ เศษส่วน โมล และ k_i คือค่าคงตัวของการเป็นสัดส่วน ซึ่ง k_i จะมีค่าเท่ากับตลอดช่วงของความเข้มข้น ณ. ที่อุณหภูมิและความดันที่กำหนดให้ และสำหรับ $x_i = 1$ จะได้

$$x_i = 1 \quad k_i = f_i^\circ \quad (2.39)$$

โดย f_i° คือ ค่าฟูกาซิตีของสาร i บริสุทธิ์ ณ. ความดันและอุณหภูมิที่กำหนดให้ ดังนั้นสมการ (2.38) สามารถเขียนได้อีกรูปแบบคือ

$$\hat{f}_i = x_i f_i^\circ \quad (2.40)$$

2.4.2. สมดุลไอ-ของเหลวในระบบอุดมคติ

พิจารณาระบบที่ประกอบด้วยสองวัฏภาค คือ ไอและของเหลวโดยที่ทั้งสองวัฏภาคเป็นสารละลายอุดมคติและอยู่อย่างสมดุลในระบบ สาร i ในวัฏภาคของเหลวสามารถนิยามได้ตามสมการ (2.40) ได้ว่า

$$(\hat{f}_i)_i = x_i(f_i^\circ)_i \quad (2.41)$$

โดย x_i คือ เศษส่วนของโมลของสาร i ในสถานะของของเหลว ซึ่งแสดงด้วย 1 จากข้อสรุปที่ว่า สัมประสิทธิ์เชิงเคมีของแต่ละวิภาคในสารแต่ละชนิดมีค่าเท่ากันจึงเป็นเหตุที่ทำให้ค่าฟูกาซิตีของแต่ละสารในแต่ละวิภาคมีค่าเท่ากันด้วยเช่นกัน

$$(\hat{f}_i)_i = (\hat{f}_i)_g \quad (2.42)$$

จากสมการ (2.41) และ (2.42) สามารถจัดรูปใหม่ได้เป็น

$$(\hat{f}_i)_g = x_i(f_i^\circ)_i \quad (2.43)$$

1) กฎของราอูลท์ (Raoult)

ณ.สภาวะที่มีความดันต่ำ การแทนที่ค่าฟูกาซิตีของวิภาคไอ $(\hat{f}_i)_g$ ด้วยความดันย่อย (P_i) สามารถกระทำได้เช่นเดียวกันกับการแทนที่ $(f_i^\circ)_i$ ด้วยความดันไอของสารบริสุทธิ์ ณ.ที่อุณหภูมิที่กำหนดให้และ P_i° ดังนั้นความสัมพันธ์ตามสมการ (2.43) สามารถทำให้อยู่ในรูปที่ง่ายขึ้นคือ

$$P_i = x_i P_i^\circ \quad (2.44)$$

สมการ (2.44) นี้เป็นสมการที่สร้างขึ้นจากการสังเกตของราอูลท์ ถ้าความดันไอของสารบริสุทธิ์สามารถทราบค่าได้ องค์ประกอบในวิภาคของไอในระบบที่สภาวะสมดุลซึ่งองค์ประกอบในวิภาคของเหลวนั้นได้ระบุมาแล้ว ย่อมจะสามารถคำนวณได้จากสมการนี้

2) ระบบที่ประกอบไปด้วยสาร 2 ชนิด (Binary Systems)

ณ.ที่อุณหภูมิคงที่เริ่มพิจารณาระบบที่ประกอบไปด้วยสาร A และ B จากสมการ (2.44)

$$P_A = x_A P_A^\circ \quad (2.45)$$

$$P_B = x_B P_B^\circ \quad (2.46)$$

ความดันรวมทั้งหมดยกจากกฎของดาลตัน (Dalton)

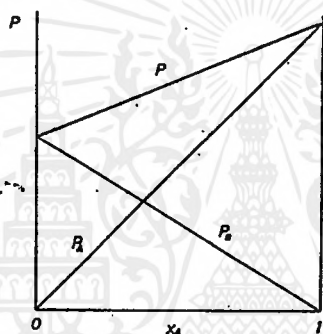
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$P = P_A + P_B = x_A P_A^o + x_B P_B^o \quad (2.47)$$

เนื่องจากเป็นระบบสององค์ประกอบดังนั้น $1 - x_A = x_B$ จะได้

$$P = x_A (P_A^o - P_B^o) + P_B^o \quad (2.48)$$

สมการ (2.48) แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างความดันทั้งหมดในระบบสารละลายอุดมคติกับองค์ประกอบของสารซึ่งจะเป็นไปในลักษณะของกราฟเส้นตรงดังแสดงในรูปที่ 2.3.



รูปที่ 2.3. กราฟไอโซเทอร์มอลที่ขึ้นอยู่กับความดันย่อยขององค์ประกอบ A และ B และความดันรวมของไอขององค์ประกอบในวิภาคของเหลวในสารละลายที่เป็นไปตามกฎของราอูลท์ [10]

จากกฎของดาลตันแสดงถึงวิภาคไอได้ดังสมการ (2.49) และ (2.50)

$$P_A = y_A P \quad (2.49)$$

$$P_B = y_B P = (1 - y_A) P \quad (2.50)$$

โดย y_A คือสัดส่วนโมลของสาร A ในวิภาคไอ และ y_B คือสัดส่วนโมลของสาร B ในวิภาคไอ จากความสัมพันธ์ในสมการ (2.45) (2.49) (2.46) และ (2.50) จะได้

$$y_A P = x_A P_A^o \quad (2.51)$$

$$y_B P = x_B P_B^o \quad (2.52)$$

นำมาทำเป็นอัตราส่วนจะได้

$$\left(\frac{\frac{y_A}{y_B}}{\frac{x_A}{x_B}} \right) = \frac{y_A(1-x_A)}{x_A(1-y_A)} = \frac{P_A^o}{P_B^o} = \alpha \quad (2.53)$$

สำหรับสารละลายอุดมคติค่า α คือ ค่าคงที่อิสระขององค์ประกอบในระบบหรือสามารถเรียกอีกอย่างว่า การระเหยสัมพัทธ์ (Relative Volatility หรือ Enrichment Ratio)

สมการ (2.53) แสดงถึง อัตราส่วนของเศษส่วนโมลของสาร A และ B ในวัฏภาคไอและถูกหารด้วยเทอมของวัฏภาคของเหลว ซึ่งผลที่ได้จะเป็นค่าคงที่ค่าหนึ่ง

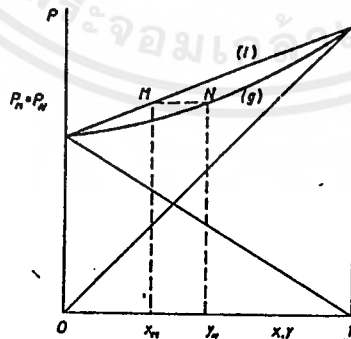
จากสมการ (2.51) (2.52) และ $x_A + x_B = 1$ จะได้

$$\frac{y_A P}{P_A^o} + \frac{y_B P}{P_B^o} = 1 \quad (2.54)$$

หรือ
$$P = \frac{P_A^o}{\alpha - y_A(\alpha - 1)} \quad (2.55)$$

หรือ
$$P = \frac{P_A^o P_B^o}{P_A^o - y_A(P_A^o - P_B^o)} \quad (2.56)$$

ดังในรูปที่ 2.4.



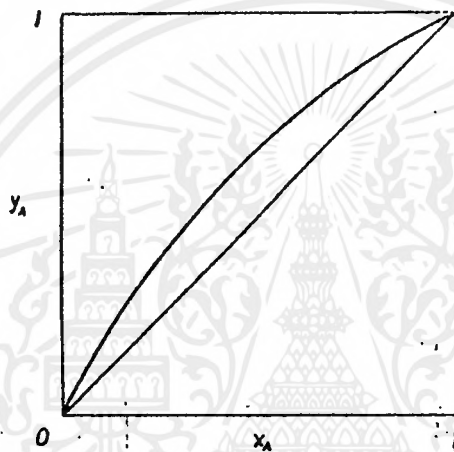
รูปที่ 2.4. กราฟไอโซเทอร์มอลที่ขึ้นอยู่กับความดันรวมของไออิมิตัวกับองค์ประกอบในวัฏภาคของเหลวและวัฏภาคไอในสารละลายสององค์ประกอบที่เป็นอุดมคติและเป็นไปตามกฎของราอูลท์ [10]

จากความสัมพันธ์ที่ได้จากสมการ (2.53) สามารถจัดรูปใหม่ให้ง่ายขึ้นได้ว่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$y_A = \frac{\alpha \frac{x_A}{1-x_A}}{1 + \alpha \frac{x_A}{1-x_A}} \quad (2.57)$$

ความสัมพันธ์นี้เป็นการแสดงถึงความเกี่ยวเนื่องกันระหว่างเศษส่วนของโมลของสาร A ใน
 วัฏภาคของเหลวกับในวัฏภาคไอ สามารถแสดงในลักษณะของกราฟดังรูปที่ 2.5.



รูปที่ 2.5. กราฟไอโซเทอร์มอลที่ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของวัฏภาคไอกับวัฏภาคของเหลวสำหรับสารละลายสอง
 องค์ประกอบที่เป็นอุดมคติตามกฎของราอูลท์ [10]

รูปที่ 2.3, 2.4, และ 2.5. สามารถสร้างได้จากค่าความดันไอของสารบริสุทธิ์ A และ B ณ.ที่
 อุณหภูมิที่กำหนดให้

ที่ความดันคงที่ สมดุลแบบไอโซเทอร์มอลระหว่างไอ-ของเหลวเป็นไปตามกฎของราอูลท์
 ดังที่กล่าวมาแล้วในข้างต้น แต่ในกรณีที่ระบบเป็นไอโซบาริกนั้นนับได้ว่ามีความสำคัญมากกว่า
 ซึ่งในกรณีนี้จากสมการ (2.47)

$$P = P_A + P_B = x_A P_A^o(T) + (1 - x_A) P_B^o(T) \quad (2.58)$$

การระบุ $P_i^o(T)$ นั้นเป็นการเน้นว่าความดันไอของสารบริสุทธิ์ i ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิซึ่ง
 แน่แน่นอนว่าไม่สามารถนับค่าความดันไอเป็นค่าคงที่ได้ ทำให้ความสัมพันธ์ระหว่างองค์ประกอบ
 ของไอ-ของเหลว จะเป็นไปตามสมการ (2.59)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$y = \frac{\alpha(T) \frac{x_A}{1-x_A}}{1 + \alpha(T) \frac{x_A}{1-x_A}} \quad (2.59)$$

$\alpha(T) = P_A^\circ(T) / P_B^\circ(T)$ สามารถระบุได้โดยทั่วไปว่าเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ แต่อย่างไรก็ตามอัตราส่วนระหว่างความดันไอของสารบริสุทธิ์นั้นแปรผันกับช่วงสั้นๆ ของอุณหภูมิ ดังนั้น α จึงมักจะถูกพิจารณาว่าเป็นเสมือนค่าคงที่ค่าหนึ่งตลอดช่วงองค์ประกอบนั้นๆ การแสดงลักษณะของกราฟจากสมการ (2.59) นั้นจะอยู่ในแนวโน้มเดียวกันกับในกรณีที่เป็นไอโซเทอร์มอล ในรูปที่ 2.5.

2.5. สารละลายจริง (Real Solution)

สารละลายอุดมคติเป็นเพียงกรณีที่เกิดขึ้นจริงจำนวนน้อยมาก แต่ในความเป็นจริงแล้วสารละลายโดยทั่วไปจะมีคุณสมบัติต่างจากความเป็นอุดมคติมาก

ชนิดของระบบสารละลายจริงแบบสององค์ประกอบสามารถแสดงในลักษณะของกราฟ P-x-y T-x-y หรือ x-y ดังในรูปที่ 2.6.

เพื่อเป็นการสะดวกต่อการเปรียบเทียบระหว่างสารละลายอุดมคติกับสารละลายจริง จำเป็นจะต้องมีการนิยามตัวแปรใหม่ซึ่งในที่นี้ คือ ค่าแอกติวิตี และสัมประสิทธิ์แอกติวิตี

2.5.1. แอกติวิตีและค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี

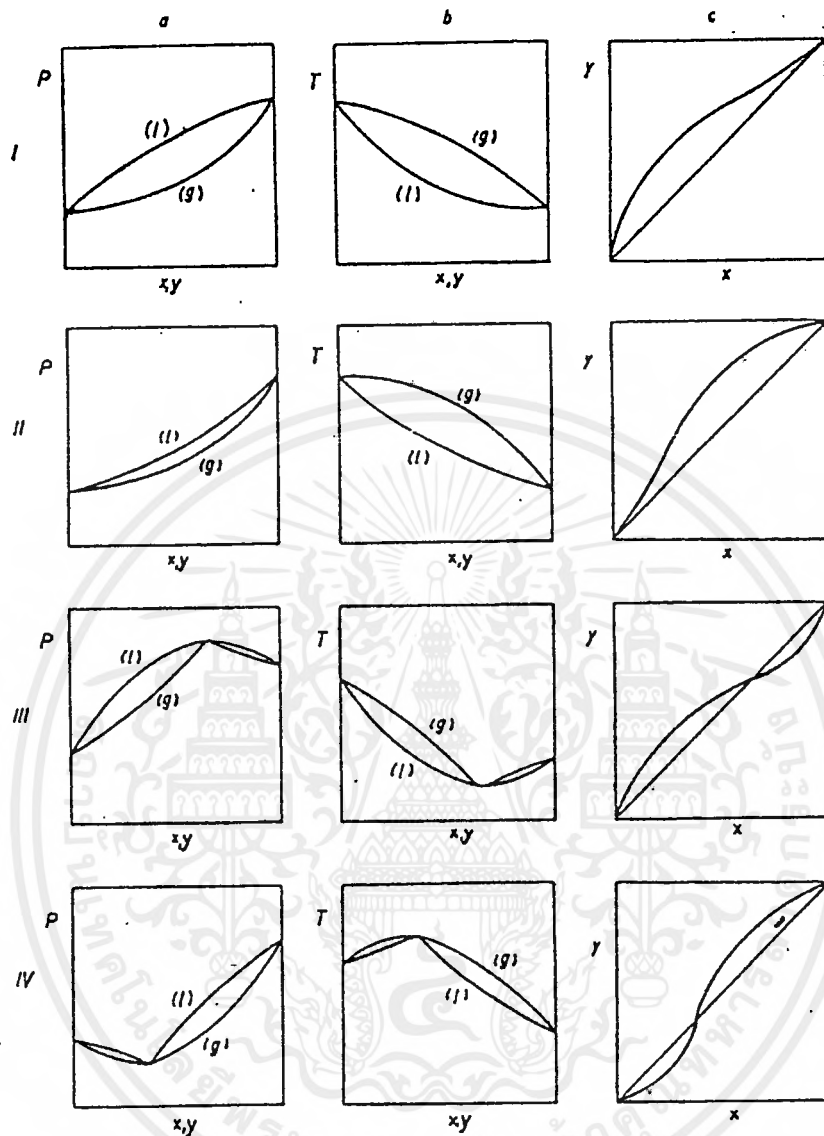
ค่าแอกติวิตีถูกนิยามเป็นเสมือนอัตราส่วนระหว่างค่าฟูกาซิตีของสาร ณ.ที่สภาวะที่กำหนดให้กับค่าฟูกาซิตีของสารชนิดเดียวกันที่อุณหภูมิเดียวกัน ณ.สภาวะมาตรฐาน

$$a_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \quad (2.60)$$

โดย a_i คือ ค่าแอกติวิตีของสาร i f_i° คือ ค่าฟูกาซิตีในสภาวะมาตรฐาน ณ.อุณหภูมิเดียวกัน

เมื่อรวมสมการ (2.60) และ (2.32) จะเห็นได้ว่าค่าแอกติวิตี คือ ค่าความแตกต่างของศักย์เชิงเคมีที่สภาวะที่กำหนดให้กับที่สภาวะมาตรฐาน

$$\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} = RT \ln a_i \quad (2.61)$$



รูปที่ 2.6. ลักษณะต่างๆ ของระบบจริงที่มีองค์ประกอบ (y คือ เศษส่วนโมลขององค์ประกอบที่ระเหยง่ายใน
 วิกฤตไอ x คือ เศษส่วนโมลขององค์ประกอบที่ระเหยง่ายในวิกฤตของเหลว)[10]
 กรณี I ความดันทั้งหมดของไออิ่มตัวของระบบมีค่ามากกว่าค่าที่ได้จากกฎของราอูลต์
 II ความดันทั้งหมดของไออิ่มตัวของระบบมีค่าน้อยกว่าค่าที่ได้จากกฎของราอูลต์
 III, IV เป็นกรณีพิเศษของกรณี I และ II คือเกิดจุดอะซีโอโทรปบนกราฟ P - x - y และ T - x - y ซึ่ง
 บนจุดนี้ส่วนประกอบของวิกฤตไอและของเหลวจะเหมือนกันทำให้ไม่สามารถทำการกลั่น
 แยกภายใต้สภาวะแวดล้อมนั้นๆ ได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ดังนั้นค่าแอกติวิตี้จึงขึ้นอยู่กับสภาวะมาตรฐานที่เลือกมาใช้ ถ้า f_i^o เปลี่ยน a_i ย่อมจะเปลี่ยนแปลงด้วยจากสมการ (2.60) เพราะฉะนั้นการเลือกสภาวะมาตรฐานจะต้องเลือกให้เหมาะสมกับการแก้ปัญหาในแต่ละระบบ ยกตัวอย่างเช่น สำหรับสารละลายที่ไม่ใช่สารอิเล็กโทรไลต์ การเลือกสภาวะมาตรฐานมักจะเลือกในกรณีที่องค์ประกอบนั้นเป็นสารบริสุทธิ์ ณ ความดันและอุณหภูมิที่กำหนดให้ ดังนั้นค่าแอกติวิตี้ของสารบริสุทธิ์จึงเท่ากับ 1

$$(a_i)_{x_i=1} = \frac{f_i^o}{f_i^o} = 1 \quad (2.62)$$

นอกจากนี้ค่าแอกติวิตี้ของสารในระบบอุดมคติจะเท่ากับเศษส่วน โมลของมันดังจะสังเกตได้จากสมการ (2.60) และ (2.40)

$$\frac{\hat{f}_i}{f_i^o} = a_i = x_i \quad (2.63)$$

โดย * แทนความเป็นอุดมคติ

ในขณะเดียวกัน γ_i หรือค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี้จะถูกนิยามว่าเป็นอัตราส่วนระหว่างค่าแอกติวิตี้กับเศษส่วน โมลของสาร i

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad (2.64)$$

จากการเปรียบเทียบระหว่างสมการ (2.63) และ (2.64) จะเห็นได้ว่าค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี้ของสารละลายอุดมคตินี้ค่าเท่ากับ 1

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} = \frac{x_i}{x_i} = 1 \quad (2.65)$$

เนื่องจากทั้งค่าแอกติวิตี้และสัมประสิทธิ์แอกติวิตี้ นั้นจัดว่าเป็นปริมาณทางเทอร์โมไดนามิกส์ ดังนั้นการปรับสมการจากระบบที่มีสององค์ประกอบที่สมดุลไปยังระบบหลายองค์ประกอบที่สมดุลย่อมสามารถกระทำได้ นอกจากนี้แล้วการแทนที่เทอม x_i ในสมการของระบบอุดมคติด้วยเทอม a_i หรือ $\gamma_i x_i$ จะเป็นการปรับสมการนั้นให้เข้ากับระบบสารละลายจริงได้หรืออาจกล่าว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อีกนัยหนึ่งได้ว่าการเบี่ยงเบนไปจากความเป็นอุดมคติของสารละลายจริงนั้นถูกรวมอยู่ในพจน์ของค่าสัมประสิทธิ์แอกทิวิตีนั่นเอง

2.6. สมดุลไอ-ของเหลวในระบบจริง (แบบนอนอเล็กโตรไลต์)

เริ่มพิจารณาจากระบบจริง ระบบปิดซึ่งประกอบด้วยวัฏภาค F วัฏภาค และสาร k ชนิด ถ้าระบบนี้อยู่ในสถานะสมดุลแล้ว ดังนั้นจากสมการ (2.42) “ค่าฟูกาซีตี้ของสารชนิดเดียวกันในแต่ละวัฏภาคย่อมมีค่าเท่ากัน”

$$(\hat{f}_i)' = (\hat{f}_i)'' = \dots = (\hat{f}_i)^F \quad (2.66)$$

ด้วยข้อจำกัดของระบบที่ว่า ระบบนั้นประกอบไปด้วยหนึ่งวัฏภาคไอและหนึ่งวัฏภาคของเหลว ดังนั้นจากความสัมพันธ์เดิมจะได้

$$(\hat{f}_i)_l = (\hat{f}_i)_g \quad (2.66.g)$$

โดยจะทำการแยกพิจารณาที่ละวัฏภาค
สำหรับวัฏภาคไอ

ค่าฟูกาซีตี้ของวัฏภาคไอหรือค่าความดันของวัฏภาคไอในระบบจริงนั้นได้มาจากการใช้ค่าแก้ไข (ซึ่งในที่นี้ คือ ค่าสัมประสิทธิ์ฟูกาซีตี้) เข้าไปแก้ไขค่าความดันของวัฏภาคไอในระบบอุดมคติจาก

$$(\hat{\phi}_i)_g = \left(\frac{f_i}{P_i} \right)_g$$

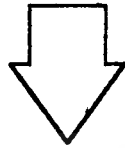
และ

$$P_i = y_i P \quad (\text{Dalton's law})$$

ดังนั้น

$$\boxed{(\hat{f}_i)_g} = \boxed{(\hat{\phi})_g} \times \boxed{P_i}$$

Real Correction Ideal
factor



$$(\hat{f}_i)_g = (\hat{\phi})_g \times y_i P \quad \text{————— (gas phase)} \quad (2.66.ข)$$

สำหรับวัฏภาคของเหลว

จะกระทำในลักษณะเดียวกัน แต่ค่าแก้ไขสำหรับวัฏภาคนี้จะกลายเป็นค่าสัมประสิทธิ์-
แอกติวิตีจาก

$$a_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^o} \quad \text{และ} \quad \gamma_i = \frac{a_i}{x_i}$$

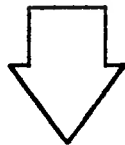
จะได้ค่าแก้ไขสำหรับวัฏภาคนี้ (γ_i) ในเทอม

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^o x_i}$$

ดังนั้น

$$\boxed{(\hat{f}_i)_l} = \boxed{a_i} \times \boxed{(f_i^o)}$$

Real Correction Ideal
factor



$$(\hat{f}_i)_l = \gamma_i x_i (f_i^o) \quad \text{————— (liquid phase)} \quad (2.66.ค)$$

จากสมการ (2.66.ก) (2.66.ข) และ (2.66.ค) จะได้ว่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$(\hat{\phi})_g y_i P = \gamma_i x_i f_i^o \quad (2.67)$$

พิจารณาที่ค่าความดันค่าอาจกล่าวได้ว่าค่าฟังก์ชันที่สภาวะมาตรฐานมีค่าเท่ากับค่าฟังก์ชันของของ
 เกลวบริสุทธิ์ ณ.ความดันและอุณหภูมิของระบบ ($f_i^o \approx \hat{f}_i$) เพื่อความสะดวกในการจัดรูปแบบ
 “ ϕ ” จึงถูกนิยามขึ้นและมีค่าเท่ากับ $(\hat{\phi})_g \frac{P_i^{sat}}{\hat{f}_i}$ โดยที่ P_i^{sat} คือ ความดันไอขององค์ประกอบ i
 บริสุทธิ์ ณ.อุณหภูมิที่สภาวะสมดุลจากสมการ (2.67) จะได้เป็น

$$y_i \phi^i P = \gamma_i x_i P_i^{sat} \quad (2.68)$$

และด้วยข้อสมมติที่ว่า

- ภูมิภาคไอจะถือว่ามีความสมบัติเสมือนก๊าซอุดมคติ
- ค่าฟังก์ชันของภูมิภาคของเหลวจะเป็นอิสระต่อความดัน

ดังนั้นจึงทำให้ค่า ϕ ณ.ที่สภาวะความดันต่ำมีค่าเข้าใกล้หนึ่งทำให้สามารถสรุปสมการสุดท้ายได้
 เป็น

$$y_i P = \gamma_i x_i P_i^{sat} \quad (2.69)$$

ซึ่งสมการ (2.69) นี้นอกจากจะสามารถใช้กับระบบนอนอัสเท็ก ไตรโกลท์ได้แล้ว ยังสามารถนำไป
 ปรับใช้กับระบบอัสเท็ก ไตรโกลท์ โดยอาศัยค่าแก้ไขได้อีกด้วย [9,10,11,12] ซึ่งจะนำเสนออยู่ในส่วน
 ต่อไปของรายงานฉบับนี้

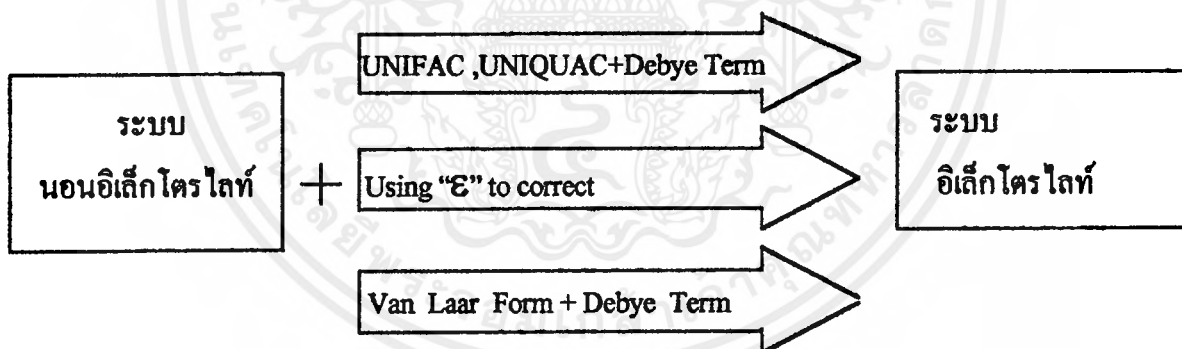
จากความสัมพันธ์เดิมในสมการ (2.69) เป็นสมการที่ถูกสร้างขึ้นเพื่อเป็นแบบจำลอง
 สำหรับการทำนายคุณสมบัติของระบบและสร้างความเกี่ยวเนื่อง (Correlation) ระหว่างตัวแปรใน
 ระบบของสารละลาย ต่อมาเมื่อระบบดังกล่าวมีการเติมเกลือเข้ามาเป็นส่วนหนึ่งของระบบทั้งหมด
 การใช้ความสัมพันธ์เดิมจึงไม่อาจเรียกได้ว่าเป็นการวิเคราะห์ที่เหมาะสมได้อีกต่อไป เนื่องจาก
 เกลือที่ถูกเติมลงไปนั้นมีผลต่อค่าการระเหยสัมพัทธ์ (Relative Volatility) ของสารละลาย ซึ่งจะมี
 ผลมากหรือน้อยนั้นขึ้นอยู่กับแรงปฏิภิกิริยาระหว่างไอออนของสารอัสเท็ก ไตรโกลท์ (ซึ่งในที่นี้คือเกลือ)
 กับโมเลกุลของตัวทำละลายทั้งสอง

อิทธิพลของเกลือต่อสมดุล ไอ-ของเหลว ได้ถูกค้นพบมานานแล้ว และสร้างความประหลาด
 ใจแก่นักวิจัยเป็นอันมาก การศึกษาปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นนั้นนับว่าเป็นงานวิจัยทางวิศวกรรมเคมี
 อีกแขนงที่เปิดกว้าง ทำทาย และน่าสนใจ เพื่อจะนำไปสู่การประยุกต์ใช้ก่อให้เกิดประโยชน์ต่อวง
 การอุตสาหกรรมอย่างกว้างขวางยิ่งขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การวิจัยได้ถูกพัฒนาอย่างต่อเนื่อง ซึ่งส่งผลให้การเติมเกลือกลายมาเป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพสำหรับกรรมวิธีการกลั่นแบบสกัด (Extractive Distillation) ในกรณีที่สารละลายคู่ นั้นมีช่วงของจุดเดือดที่ค่อนข้างแคบ เกิดสารอะซิโโทรปหรือแม้แต่กับระบบอื่นๆ ที่การแยกเป็นไปไม่ได้โดยยาก โดยจะใช้เกลือที่สามารถละลายได้มาแทนการเติมสารอื่นลงไป เพื่อเข้าไปทำให้เกิดการแยกทำให้สารที่ต้องการนั้นมีความบริสุทธิ์ยิ่งขึ้น การวิจัยส่วนใหญ่จะถูกจำกัดด้วยการมีอยู่ของผลการทดลอง กล่าวคือผลการทดลองที่มีอยู่เป็นเพียงผลในช่วงที่ความเข้มข้นของเกลืออยู่ในสถานะอิ่มตัว รวมทั้งการขาดแคลนผลการทดลองที่น่าเชื่อถือได้ จึงทำให้สมการแสดงความเกี่ยวเนื่องที่ได้ถูกนำเสนอขึ้นมาหลายสมการนั้น ไม่สามารถจะอธิบายถึงปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในระบบได้ แต่อย่างไรก็ดีในแบบจำลองจำนวนมากมายนั้น ก็ยังคงมีบางสมการที่สามารถนำมาใช้ทำนายได้อย่างใกล้เคียง ถึงแม้ว่าแบบจำลองดังกล่าวนั้นจะอยู่ภายใต้เงื่อนไขสถานะที่ค่อนข้างจะจำกัดอันเนื่องจากลักษณะเฉพาะของแต่ละระบบก็ตาม ซึ่งในรายงานฉบับนี้จะนำเสนอแบบจำลองทั้งหมด 3 แบบด้วยกันได้แก่

1. การใช้ค่าแก้ไข (Correction Factor; ϵ)
2. การขยายสมการแวนลาาร์ด้วยสมการของเดอบายสูงเคิล
3. การปรับปรุงสมการยูนิแควคด้วยสมการของเดอบายสูงเคิลในระบบที่มีเกลือละลายอยู่



รูปที่ 2.7. สรุปวิธีในการที่ใช้ในการอธิบายระบบอิเล็กโตรไลต์

1) การใช้ค่าแก้ไข (Correction Factor; ϵ) [2,3,4,5,6,7]

วิธีนี้ค่าแก้ไขความดันไอ (Vapor Pressure Correction Factor) จะถูกคำนวณโดยใช้วิธีของ ดี จ้าคส. (D. Jaques) และ คัลบลิว เอฟ เฟอ์เทอร์ (W.F. Furter)[13] จากผลการทดลอง ความเข้มข้นของเกลือที่แตกต่างกันไป โดยที่แบบจำลองจะอยู่บนข้อสมมติฐานดังนี้

⇒ เกลือที่เติมในสารละลายเอธานอลและน้ำมีปริมาณน้อยและจะสามารถละลายและแตกตัวเป็นไอออนเฉพาะในน้ำเท่านั้น ไม่มีการละลายในส่วนของเอธานอล

⇒ สารละลายผสมในวิภาคของเหลวจะถือว่าเป็นระบบสององค์ประกอบเทียม(Pseudobinary System) ซึ่งประกอบด้วย เอธานอลบริสุทธิ์(I) และน้ำที่มีเกลือละลายอยู่(II)

สมการหลักที่ใช้ในการคำนวณ

$$\gamma_I = \frac{y_I \hat{\phi}_I P}{x_I P_I^\circ}$$

$$\gamma_{II} = \frac{y_{II} \hat{\phi}_{II} P}{x_{II} P_{II}^\circ}$$

โดยที่

γ_I, γ_{II} คือ สัมประสิทธิ์แอกติวิตี้ขององค์ประกอบ I และ II

$\hat{\phi}_I, \hat{\phi}_{II}$ คือ สัมประสิทธิ์ฟูกาซีตี้ขององค์ประกอบ I และ II

P คือ ความดันรวม ณ.สภาวะที่ทำการทดลอง

x_I คือ เศษส่วนโมลขององค์ประกอบ I ในวิภาคของของเหลว ($= x_1$)

x_{II} คือ เศษส่วนโมลขององค์ประกอบ II ในวิภาคของของเหลว ($= x_2 + x_3$)

y_I คือ เศษส่วนโมลของเอธานอลในวิภาคของไอ ($= y_1$)

y_{II} คือ เศษส่วนโมลของน้ำในวิภาคของไอ ($= 1 - y_1$)

ซึ่งแต่ละเทอมทางขวามือสามารถคำนวณได้ดังนี้

- 1) x_I, x_{II}, y_I, y_{II} และ P สามารถวัดได้โดยตรงจากการทดลอง
- 2) $\hat{\phi}_I$ คำนวณโดยใช้สมการสถานะของไวเรียล (Virial Equation of State) โดยจากสมการดังกล่าว จะได้

$$\ln \phi = \frac{BP}{RT} \quad (2.70)$$

โดยที่

ϕ คือ ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี้ของสารบริสุทธิ์

B คือ ค่าสัมประสิทธิ์ลำดับที่สองของสมการสถานะของไวเรียล

เนื่องจากสมการ (2.70) เป็นสมการที่มาจากนิยามด้วยสารบริสุทธิ์ รวมทั้งค่าสัมประสิทธิ์ลำดับที่สองเป็นฟังก์ชันกับองค์ประกอบของระบบ ดังนั้นเมื่อต้องการพิจารณาระบบที่ประกอบด้วยสารมากกว่าหนึ่งชนิด จึงทำให้การพิจารณาค่า B สำหรับระบบสารผสม และปรับใช้ให้เข้ากับสมการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(2.70) จึงเป็นสิ่งที่ไม่อาจหลีกเลี่ยงได้ ด้วยเหตุจากแรงอันเกิดจากความต่างชนิดของโมเลกุลจะส่งผลกระทบต่อค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี และต่อสถานะสมดุลของระบบในที่สุด ความสัมพันธ์ระหว่างค่า B กับองค์ประกอบของระบบจะเป็นไปตามสมการ

$$B = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \quad (2.71)$$

โดยที่

y คือ เศษส่วนโมลขององค์ประกอบของระบบในวิภาคของไอ

i, j คือ ตัวห้อยแสดงถึงชนิดของสารในระบบซึ่งจะต้องครอบคลุมสารทุกชนิดในระบบสารผสมนั้น

B_{ij} คือ ค่าสัมประสิทธิ์ลำดับที่สองของสมการสถานะของไวเรียลที่เกิดจากแรงกระทำระหว่างโมเลกุลของสาร i และโมเลกุลของสาร j ดังนั้นค่า B_{ij} จึงมีค่าเท่ากับค่า B_{ji}

สำหรับระบบสารสององค์ประกอบ ($i = 1, 2$ และ $j = 1, 2$) จะสามารถขยายสมการ (2.71) ได้เป็น

$$B = y_1 y_1 B_{11} + y_1 y_2 B_{12} + y_2 y_1 B_{21} + y_2 y_2 B_{22}$$

หรือ

$$B = y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22} \quad (2.72)$$

ซึ่งจากสมการ (2.72) จะปรากฏค่าสัมประสิทธิ์ลำดับที่สองขึ้น 2 ชนิด

B_{11} และ B_{22} จะแสดงถึงค่าสัมประสิทธิ์ลำดับที่สอง สำหรับสารบริสุทธิ์ชนิดที่ 1 และที่ 2 ตามลำดับ

B_{12} และ B_{21} จะแสดงถึงค่าสัมประสิทธิ์ลำดับที่สองสำหรับสารผสมระหว่างสารชนิดที่ 1 และสารชนิดที่ 2 หรืออาจเรียกได้อีกอย่างว่า “ค่าสัมประสิทธิ์ข้าม” (Cross Coefficient)

นับได้ว่าสมการ (2.72) เป็นส่วนสำคัญในการคำนวณหาความสัมพันธ์สำหรับค่า $\ln \hat{\phi}_1$ และ $\ln \hat{\phi}_2$ ในระบบสององค์ประกอบ โดยเริ่มจากการคูณทั้งสองข้างของสมการ (2.70) ด้วยจำนวนโมลทั้งหมดในระบบ (n) จะได้

$$n \ln \phi = \frac{(nB)P}{RT} \quad (2.73)$$

อนุพันธ์เทียบกับจำนวน โมลของสารชนิดที่ 1 (n_1)

$$\left[\frac{\partial(n \ln \phi)}{\partial n_1} \right]_{P,T,n_2} = \frac{P}{RT} \left[\frac{\partial nB}{\partial n_1} \right]_{T,n_2} \quad (2.74)$$

และจาก $\ln \hat{\phi}_1 = \left[\frac{\partial(n \ln \phi)}{\partial n_1} \right]_{P,T,n_2}$

ดังนั้น

$$\ln \hat{\phi}_1 = \frac{P}{RT} \left[\frac{\partial(nB)}{\partial n_1} \right]_{T,n_2} \quad (2.75)$$

จากสมการ (2.72) สามารถนำมาจัดได้ใหม่เป็น

$$\begin{aligned} B &= y_1(1-y_2)B_{11} + 2y_1y_2B_{12} + y_2(1-y_1)B_{22} \\ &= y_1B_{11} - y_1y_2B_{11} + 2y_1y_2B_{12} + y_2B_{22} - y_1y_2B_{22} \end{aligned}$$

หรือ

$$B = y_1B_{11} + y_2B_{22} + y_1y_2\delta_{12} \quad (2.76)$$

โดยที่

$$\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22}$$

จาก $y_1 = n_1 / n$

$$nB = n_1B_{11} + n_2B_{22} + \frac{n_1n_2}{n} \delta_{12} \quad (2.77)$$

ดังนั้นจากเทอมในสมการ (2.77) จะทำให้เทอมของการอนุพันธ์ของสมการ (2.75) เท่ากับ

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial(nB)}{\partial n_1} \right]_{T,n_2} &= B_{11} + \left(\frac{1}{n} - \frac{n_1}{n_2} \right) n_2 \delta_{12} \\ &= B_{11} + (1-y_1)y_2\delta_{12} = B_{11} + y_2^2\delta_{12} \end{aligned}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เพราะฉะนั้นจะได้

$$\ln \hat{\phi}_1 = \frac{P}{RT} (B_{11} + y_2^2 \delta_{12}) \quad (2.78.ก)$$

ในทำนองเดียวกันสำหรับสารชนิดที่ 2 จะได้

$$\ln \hat{\phi}_2 = \frac{P}{RT} (B_{22} + y_1^2 \delta_{12}) \quad (2.78.ข)$$

สืบเนื่องจากการอ้างอิงนิยามทั้งหมดข้างต้น ในกรณีที่พิจารณาระบบที่ประกอบด้วยสารหลายชนิด การแสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีกับค่า B สามารถกระทำได้ในลักษณะเช่นเดียวกันกับสมการ (2.78.ก) และสมการ (2.78.ข) ซึ่งจะแสดงในลักษณะของสมการทั่วไปได้ดังนี้

$$\ln \hat{\phi}_k = \frac{P}{RT} \left[B_{kk} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_l y_i y_l (2\delta_{ik} - \delta_{il}) \right] \quad (2.79)$$

โดยที่

$$\delta_{ik} = 2B_{ik} - B_{ii} - B_{kk}$$

$$\delta_{ii} = 2B_{ii} - B_{ii} - B_{ii}$$

และ

$$\delta_{ii} = 0$$

$$\delta_{kk} = 0$$

$$\delta_{ii} = \delta_{kk} \quad [11,12,16]$$

จากสมการทั้งหมด เป็นสมการที่ใช้กับระบบบนอนิเล็กโตรไลต์ แต่ในระบบที่อยู่ในความสนใจเป็นระบบอิเล็กโตรไลต์ ดังนั้นจึงต้องใช้ค่าแก้ไขสำหรับองค์ประกอบมีขั้วของ Tsonopoulos, 1974 [17]

3) P_I^o คือ ความดันไอของเอธานอลบริสุทธิ์ คำนวณได้จากสมการขององตวน (Antoine Equation) โดยใช้ค่าสัมประสิทธิ์ต่างๆ ดังตารางที่ 2.2.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\log\left(\frac{P_i^o}{mmHg}\right) = \frac{A-B}{(T/^\circ C)+C} \quad (2.80)$$

ตาราง 2.2. ค่าสัมประสิทธิ์ของสมการขององควน[16]

องค์ประกอบ	A	B	C
เอทานอล	8.11220	1592,864	226.184
น้ำ	8.07131	1730.630	233.426

- 4) P_H^o คือ ค่าความดันไอของน้ำที่มีเกลือละลายอยู่ ซึ่งจะขึ้นอยู่กับความดันไอของน้ำบริสุทธิ์ และความเข้มข้นของเกลือ ซึ่งมีความสัมพันธ์กันตามสมการ (2.81)

$$P_H^o = P_2^o(T)\varepsilon(x_3^*) \quad (2.81)$$

โดยที่

P_2^o คือ ความดันไอของน้ำบริสุทธิ์ (คำนวณเช่นเดียวกับ P_1^o)

x_3^* คือ เศษส่วน โมลของเกลือในองค์ประกอบ II ($= x_3 / x_2 + x_3$)

ε คือ ค่าแก้ไขสำหรับความดันไอในองค์ประกอบ II เพื่อใช้ในการคำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี

ค่าแก้ไขสำหรับความดันไอ (ε) สามารถคำนวณได้จากวิธีของจีคและเฟอร์เทอร์ ดังที่ได้กล่าวข้างต้นไว้แล้วในข้างต้น ซึ่งเป็นการคำนวณจากผลการทดลองของความดันไอของน้ำที่แปรความเข้มข้นของเกลือค่าต่างๆ และความดันไอของน้ำบริสุทธิ์ที่ได้จากสมการขององควน ณ.ที่สถานะอุณหภูมิเดียวกัน

ในขณะที่ความสัมพันธ์สมการแสดงความเกี่ยวเนื่อง (Correlation Equation) จะได้จากผลการทดลองของค่า “ ε ” กับเศษส่วน โมลของเกลือในองค์ประกอบ II (x_3^*) ซึ่งจะเป็นความสัมพันธ์หนึ่งที่จะนำไปสู่ผลการคำนวณที่ค่อนข้างใกล้เคียงกับผลการทดลองจริงในทุกๆ ค่าความเข้มข้นของเกลือที่ได้ทำการศึกษา

ผลการทดลองได้แสดงไว้ในตารางสรุปผลค่าต่างๆ ที่ได้จากวิธีนี้แยกตามความเฉพาะของแต่ละระบบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.3. ค่า “ ϵ ” ค่าเฉลี่ย(mean) และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard Deviation) ของเศษส่วนโมลของเอธานอลในวัฏภาคไอและอุณหภูมิที่ได้จากการคำนวณและการทดลอง[16]

ชนิดของเกลือ	ϵ	y_{exp}	y_{cal}	T_{exp}	T_{cal}
		mean	Std Dev.	Mean	Std Dev.
SrBr	$1 - 2.23257x_3^* - 67.3602(x_3^*)^2 + 330.1488(x_3^*)^3$	0.011	0.01	0.81	1.00
SrCl	$1 - 2.511x_3^* - 27.7125(x_3^*)^2$	0.013	0.016	0.83	0.89
SrNO ₃	$1 - 1.891x_3^* - 8.63(x_3^*)^2$	0.015	0.016	0.78	0.83
NaNO ₃	$1 - 1.723x_3^* + 0.11(x_3^*)^2$	0.028	0.024	1.05	1.25
KNO ₃	$1 - 1.4152x_3^* + 0.9510(x_3^*)^2$	0.005	0.008	0.72	0.57

ตารางที่ 2.4. ค่าสัมประสิทธิ์สำหรับสมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี (γ_k) กับเศษส่วนโมลขององค์ประกอบ $k(x_k)$ ในวัฏภาคของของเหลว[16]

$$\ln \gamma_I = (a + bx_I + cx_I^2 + dx_I^3)(1 - x_I)^2$$

$$\ln \gamma_{II} = (e + fx_{II})(1 - x_{II})^2$$

ชนิดของเกลือ	a	b	c	d	e	f
SrBr	2.4080	-5.7787	9.2154	-3.1057	1.54	-0.12722
SrCl	2.4497	-6.5749	11.509	-7.9717	0.90598	0.59469
SrNO ₃	-	-	-	-	-	-
NaNO ₃	-	-	-	-	-	-
KNO ₃	2.0729	-5.6966	10.709	-8.8191	1.0437	0.9464

ตารางที่ 2.5. ค่าสัมประสิทธิ์ (A_{ij}) ในแบบจำลองแวนดาร์สำหรับระบบที่เติมด้วย SrNO₃ และ NaNO₃[16]

ชนิดของเกลือ	$A_{I,II}$	$A_{II,I}$
SrNO ₃	2.121	1.042
NaNO ₃	2.460	1.020

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี (γ_k) กับเศษส่วน โมลขององค์ประกอบ k (x_k) ในวัฏภาคของของเหลว สำหรับระบบที่ประกอบไปด้วยสาร 2 ชนิด (Binary System) สามารถแสดงได้ด้วยแบบจำลองรูปแบบต่างๆ ซึ่งในระบบของเกลือ SrNO_3 และ NaNO_3 จะถูกนำเสนอด้วยแบบจำลองของแวนลาร์ (Van Larr Model) ซึ่งจะเป็นไปในลักษณะต่อไปนี้[11]

$$\ln \gamma_1 = A_{12} \left(1 + \frac{A_{12} x_1}{A_{21} x_2} \right)^{-2} \quad (2.82.ก)$$

$$\ln \gamma_2 = A_{21} \left(1 + \frac{A_{21} x_2}{A_{12} x_1} \right)^{-2} \quad (2.82.ข)$$

จากการอ้างอิงข้อสมมติฐานเดิมที่ถือว่าระบบสารละลายที่ประกอบด้วยน้ำ เอทานอล และเกลือ เป็นระบบสององค์ประกอบ ดังนั้นจากพื้นฐานของข้อสันนิษฐานดังกล่าวจึงทำให้สามารถขยายสมการแวนลาร์เดิมได้เป็น

$$\ln \gamma_I = A_{I,II} \left(1 + \frac{A_{I,II} x_I}{A_{II,I} x_{II}} \right)^{-2} \quad (2.83.ก)$$

$$\ln \gamma_{II} = A_{II,I} \left(1 + \frac{A_{II,I} x_{II}}{A_{I,II} x_I} \right)^{-2} \quad (2.83.ข)$$

2) การขยายสมการแวนลาร์ด้วยสมการของเคอบายสูงเกิล[17]

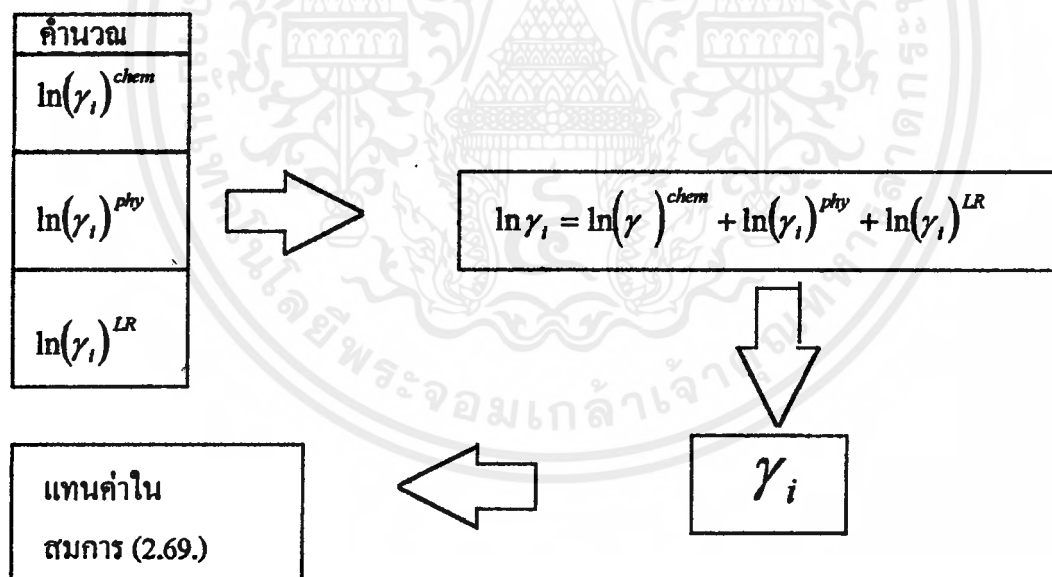
การคำนวณวิธีนี้นับว่าเป็นวิธีแบบเซมิเอมไพริคัล (Semiempirical) วิธีหนึ่งในการคำนวณระบบสมดุลไอ-ของเหลวที่มีเกลือละลายอยู่ แต่วิธีนี้ยังคงมีความแตกต่างทางพื้นฐานความคิด เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับวิธีอื่น กล่าวคือ

- วิธีนี้ถือว่าสาเหตุสำคัญที่ทำให้ระบบเบี่ยงเบนออกจากความเป็นอุดมคติ คือ สาเหตุเชิงเคมี หรือสาเหตุอันเกี่ยวข้องกับอ็อนภายในระบบ ในขณะที่สาเหตุรองลงมา คือ สาเหตุเชิงกายภาพซึ่งรายละเอียดของแต่ละสาเหตุจะขอกกล่าวในส่วนต่อไป แต่อย่างไรก็ตามสำหรับวิธีอื่นนั้นการให้ความสำคัญสำหรับสองสาเหตุนี้จะ เป็นไปในลักษณะตรงกันข้ามกับวิธีดังกล่าวนี้
- สำหรับสาเหตุเชิงเคมีในวิธีนี้สามารถปรับใช้กับความเข้มข้นของเกลือในระดับที่สูงมากได้ คือ สามารถใช้กับความเข้มข้นอิ่มตัวของเกลือ ซึ่งมีค่าประมาณ 20 โมลาร์ หรือมากกว่านั้น

แบบจำลองสำหรับค่า G^E (Excess Gibbs Energy)

แบบจำลองทางเทอร์โมไดนามิกส์ในระดับโมเลกุลที่แสดงถึงการเบี่ยงเบนจากความเป็นอุดมคติสำหรับระบบของสารอนไอเล็กโตรไลต์ มักจะคำนึงถึงแรงกระทำระหว่างโมเลกุลระยะสั้น ในขณะที่ระบบของสารไอเล็กโตรไลต์กลับให้ความสำคัญกับแรงกระทำระหว่างโมเลกุลระยะยาวมากกว่า ซึ่งแรงกระทำระหว่างโมเลกุลในระยะยาวนี้จะเป็นส่วนสำคัญในกรณีที่มี ความเข้มข้นของเกลือต่ำ

ผลจากแรงกระทำระหว่างโมเลกุลระยะสั้นจะสามารถอธิบายได้ด้วยทฤษฎีเชิง “กายภาพ” (Physical Theory) เช่น สมการของแวนเดอร์วาลส์ หรือ ทฤษฎีเชิง “เคมี” (Chemical Theory) เช่น การรวมตัวของไอออน (Ion Solvation) หรือ อาจจะใช้ทั้งสองทฤษฎีร่วมกันก็ได้ ส่วนผลจากแรงกระทำระหว่างโมเลกุลระยะยาวสามารถอธิบายได้ด้วยทฤษฎีของเดอบายฮุงเคิล เพราะฉะนั้นเพื่อสร้างแบบจำลองที่สามารถนำไปปรับใช้กับระบบที่ประกอบด้วยสารไอเล็กโตรไลต์และสารอนไอเล็กโตรไลต์ เช่น ระบบที่ประกอบด้วย น้ำ เอทานอล และเกลือ จึงจำเป็นจะต้องคำนึงถึงแรงระหว่างโมเลกุลทั้งสองระยะ



รูปที่ 2.8. บล็อกไดอะแกรมแสดงลำดับวิธีการคำนวณสำหรับวิธีการขยายสมการแวนเดอร์วาลส์ด้วยสมการของเดอบายฮุงเคิล

บทสรุปที่ได้จากความคิดพื้นฐานข้างต้น ทำให้สามารถจำแนกส่วนประกอบสำคัญของเทอมพลังงานกิบส์อิสระเกิน (G^E) ได้ว่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$G^E = G^{E^{chem}} + G^{E^{phy}} + G^{E^{LR}} \quad (2.84)$$

โดยที่ ตัวยก LR คือ ค่าที่ได้จากการอ้างอิงแรงระหว่างโมเลกุลในระยะยาว

chem คือ ค่าที่ได้จากการอ้างอิงทฤษฎีเชิง “เคมี”

phy คือ ค่าที่ได้จากการอ้างอิงทฤษฎีเชิง “กายภาพ”

และค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของน้ำ ตัวทำละลายอื่น ประจุบวก และประจุลบ มีความสัมพันธ์กับค่าพลังงานกิบส์อิสระเกิน ดังนี้

$$RT \ln(\gamma_k) = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_k} \right)_{T,P,n_{j \neq k}} \quad (2.85)$$

เมื่อนำสมการ (2.85) มาปรับเข้ากับสมการ (2.84) จะได้สมการแสดงความเกี่ยวเนื่องกันในแต่ละเทอมในรูปของค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีว่า

$$\ln(\gamma_i) = \ln(\gamma_i)^{chem} + \ln(\gamma_i)^{phy} + \ln(\gamma_i)^{LR} \quad (2.86)$$

โดยที่ i อาจเป็นชนิดที่ 1 หรือ 2 ก็ได้ เช่น น้ำหรือเอธานอล

ในส่วนอธิบายรายละเอียดของวิธีนี้ เทอมองค์ประกอบทั้งสามจะถูกอธิบายแยกออกจากกันโดยในเทอมเชิงเคมี จะเป็นการพิจารณาถึงการก่อตัวของอออนที่แท้จริง คือ พิจารณาโดยปราศจากโมเลกุลของตัวทำละลาย (ยกตัวอย่าง เช่น ในระบบน้ำ เอธานอล และเกลือ ก็พิจารณาเฉพาะการกระทำของอออนของเกลือต่อ โมเลกุลของน้ำและเอธานอลโดยไม่คำนึงถึงความเป็นไปของโมเลกุลอื่น) แต่ในขณะที่เดียวกันในกรณีพิจารณาเทอมเชิงกายภาพและเทอมอันเนื่องจากแรงกระทำในระยะยาว จะไม่คำนึงถึงการก่อตัวของอออนที่แท้จริง ดังนั้นเมื่อรวมทั้งสามเทอมเข้าด้วยกัน จึงทำให้เกิดแบบจำลองที่เหมาะสม สามารถอธิบายปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นได้อย่างสอดคล้องและสมเหตุสมผล

ณ.ระดับความเข้มข้นของเกลือต่ำ เทอมอันเนื่องจากแรงกระทำในระยะยาวจะมีความสำคัญมาก แต่เมื่อระดับความเข้มข้นของเกลือเพิ่มขึ้น เทอมดังกล่าวกลับลดความสำคัญลงไป และณ.ระดับความเข้มข้นของเกลือปานกลางจนถึงสูงเทอมเชิงเคมีจะมีความสำคัญเหนือเทอมอื่นใดทั้งหมด

ทอมเชิงเคมี

จากที่กล่าวมาแล้วข้างต้น ด้วยข้อสมมติฐานที่สารอิเล็กโทรไลต์ (E) แยกตัวอย่างสมบูรณ์เป็นประจุบวก (Cation; C) และประจุลบ (Anion; A) แต่เพื่อจะลดจำนวนพารามิเตอร์ที่ปรับค่าได้ บางตัว การคำนวณจะคำนึงเฉพาะการรวมตัวของประจุบวกเท่านั้น ซึ่งเป็นข้อเงื่อนไขที่ใช้กันโดยทั่วไปในการคำนวณของสารอิเล็กโทรไลต์[18] ซึ่งการรวมตัวของไอออนจะเป็นไปตามสมการ (2.87) นี้และมีค่าคงที่สมดุลของสมการนี้เท่ากับ K_y

สมดุล



โดยที่

C_o คือ ประจุบวกที่ไม่ได้รวมกับโมเลกุลอื่นใด

C_y คือ ประจุบวกที่รวมตัวกับโมเลกุลของตัวทำละลายตัวที่ 1 เป็นจำนวน i โมเลกุล และกับโมเลกุลของตัวทำละลายตัวที่ 2 เป็นจำนวน j โมเลกุลตามลำดับ

ทำให้ได้ค่าพลังงานกิบส์อิสระในเชิงเคมี ($G^{E^{chem}}$) เป็น

$$\frac{G^{E^{chem}}}{RT} = n_1 \ln(\gamma_1)^{chem} + n_2 \ln(\gamma_2)^{chem} + n_c \ln(\gamma_c)^{chem} + n_A \ln(\gamma_A)^{chem} \quad (2.88)$$

ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี (γ_k^{chem}) สามารถคำนวณได้[17]

สำหรับตัวทำละลาย

$$\ln \gamma_1^{chem} = \ln \left(\frac{\epsilon_1^f}{x_1} \right) \quad (2.89.ก)$$

และ

$$\ln \gamma_2^{chem} = \ln \left(\frac{\epsilon_2^f}{x_2} \right) \quad (2.89.ข)$$

โดยที่ ϵ_s คือ เศษส่วนโมลแท้จริงขององค์ประกอบ S ณ สมดุลเมื่อเทียบกับจำนวน โมลของทุกๆ องค์ประกอบ (n^T)

$$\epsilon_s = \frac{n_s}{n^T} \quad (2.90)$$

สำหรับประจวบ

$$\ln(\gamma_c^{chem}) = \ln\left(\frac{\varepsilon_{c,c}}{x_c}\right) + \ln(\Sigma^\theta) \quad (2.91)$$

โดยที่ Σ^θ ได้ถูกนิยามให้เท่ากับ $\sum_{i=0}^N K_{iy=0}$

ผลรวมนี้ (Summation) i ถูกอ้างถึงจำนวนโมเลกุลของน้ำที่รวมตัวกับไอออนซึ่งรวมถึงไอออนที่ไม่ได้รวมตัวกับโมเลกุลโคคัลย ($K_{0,0} = 1$) ส่วนค่า "N" คือจำนวนบริเวณยึดเกาะ (binding site) ต่อไอออน โดยที่ N มีค่าเท่ากับ 5 ในกรณีที่ประจวบนั้นเป็น โมโนวาเลนต์ (Monovalent Cations) และ N มีค่าเท่ากับ 12 ในกรณีที่ประจวบนั้นเป็น ไบวาเลนต์ (Bivalent Cations)

สำหรับประจุลบ

$$\ln(\gamma_A)^{chem} = \ln\left(\frac{\varepsilon_{A,0}}{x_A}\right) \quad (2.92)$$

ในสมการ (2.92) นี้ เทอมสุดท้ายและค่าคงที่สมดุลจะมีค่าเท่ากับศูนย์ เนื่องจากข้อเงื่อนไขที่จะพิจารณาเพียงการรวมตัวของประจวบเท่านั้น

เทอมเชิงกายภาพ

สำหรับระบบสององค์ประกอบ ที่ปราศจากเกลือจากการรวมสมการของแวนเดอร์วาลส์กับการของสก็อตต์และฮามเมอร์จะได้เทอมเชิงกายภาพในลักษณะดังนี้[20]

$$\frac{G^{E^{phy}}}{n^T RT} = q\phi_1\phi_2 [A + B\phi_2 + C\phi_1\phi_2] \quad (2.93)$$

โดยที่เศษส่วนปริมาตรถูกนิยามโดย

$$\phi_k = \frac{q_k x_k}{q} \quad (2.94)$$

$$q = \sum_k x_k q_k \quad (2.95)$$

โดยที่ q_k คือ พารามิเตอร์ทางปริมาตรสำหรับตัวทำละลายทั้งสองชนิด[21,22]

ตารางที่ 2.6. ค่า “q” ที่ใช้ในวิธีการขยายสมการแวนดาร์คัวสมการของเคอบายสูงสุด[16]

ตัวทำละลาย	q
น้ำ	0.92
เมธานอล	1.43
อะซิโตไนไตรด์	1.87
เอธานอล	2.11
โพรพานอล	2.78
บิวทานอล	3.45
อะซิโตน	2.57
2-บิวทานอน	3.25

ซึ่งผลรวม (Summation) นั้นรวมทั้งน้ำและตัวทำละลายอีกชนิดด้วย และเมื่อต้องการขยายสมการเดิมเพื่อให้สามารถใช้กับระบบที่มีเกลือได้ ก็เพียงเพิ่มเติมของประจุบวกและประจุลบเข้ากับผลรวม ทำให้จำนวนโมลทั้งหมดจะเป็น

$$n^T = n_1 + n_2 + n_c + n_A \quad (2.96)$$

การพิจารณาการกระทำระหว่างโมเลกุลของตัวทำละลายกับไอออนจะถูกแยกเป็นกรณี โดยแยกเป็น

— สารละลายระหว่างน้ำและเกลือจะได้

$$\frac{G_{(1-1)}^{E^{ph}}}{n^T RT} = x_1 x_1 \beta_1 \quad (2.97.ก)$$

— สารละลายระหว่างตัวทำละลายอื่น (อาจจะเป็นเอธานอล) และเกลือจะได้

$$\frac{G_{(2-1)}^{E^{ph}}}{n^T RT} = x_2 x_1 \beta_2 \quad (2.97.ข)$$

โดยที่ x_1 คือ ผลรวมของเศษส่วนโมลของประจุบวกและประจุลบ ($x_1 = x_c + x_A$)

β_1, β_2 คือ ค่าสัมประสิทธิ์การกระทำระหว่างกันเฉพาะ (Specific Interaction Coefficients)

สำหรับระบบน้ำ-เกลือ และ ตัวทำละลายอื่น-เกลือ ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์ดังกล่าวสามารถคำนวณได้จากข้อมูลเกลือ/ตัวทำละลาย ที่ได้จากการทดลอง
 อย่างไรก็ตามค่าสัมประสิทธิ์ทุกค่าในเทอมเชิงเคมีและเชิงกายภาพที่จะนำไปสู่ค่าพลังงาน
 กิบส์อิสระเกิน สามารถคำนวณได้จากข้อมูลของระบบสององค์ประกอบ ดังนั้นเมื่อเพิ่มเทอมอื่น
 เนื่องจากการกระทำของ โมเลกุลในระยะยาว ทำให้แบบจำลองนั้นสามารถทำนายสมคุณวิภาค
 ของระบบตติยภูมิ (Ternary System) ได้ โดยใช้เพียงข้อมูลขององค์ประกอบบริสุทธิ์และระบบ
 สององค์ประกอบเพื่อที่จะบ่งบอกค่าพารามิเตอร์ในแบบจำลอง ส่งผลให้ค่าที่ทำนายได้ค่อนข้าง
 ใกล้เคียงกับผลการทดลอง

ดังนั้นเทอมเชิงกายภาพเมื่อมีเกลือเป็นหนึ่งในองค์ประกอบของระบบจะเป็น

$$\frac{G^{E^{plv(om)}}}{n^T RT} = q\phi_1\phi_2 [A(1+bx_1) + B\phi_2 + C\phi_1\phi_2] + x_1x_1\beta_1 + x_2x_1\beta_2 \quad (2.98)$$

โดยที่ b คือ พารามิเตอร์สำหรับระบบตติยภูมิ

ด้วย (sym) คือ ภาวะมาตรฐานที่คิดเสมือนว่าทุกๆ องค์ประกอบเป็นของเหลวบริสุทธิ์
 เพื่อจะนำเทอมเชิงกายภาพไปใช้จริงจะต้องทำการนอร์มอลไรซ์ (Normalization) หรืออ้างอิงกับ
 ภาวะมาตรฐานของอ็อนจะได้

$$\frac{G^{E^{plv}}}{n^T RT} = \frac{G^{E^{plv(sym)}}}{n^T RT} - x_1 \ln(\gamma_1^\infty) \quad (2.99)$$

$$\frac{G^{E^{plv}}}{n^T RT} = \frac{G^{E^{plv(sym)}}}{n^T RT} - x_1\beta_1 \quad (2.100)$$

หมายเหตุ เนื่องจากสถานะมาตรฐานของทั้งประจุบวกและประจุลบถูกกำหนดให้เป็นสารละลาย
 เจือจางอุดมคติ (Ideal Dilute Solution) ในตัวทำละลายที่ 1 คือน้ำและมีเศษส่วน โมลของอ็อน
 เข้าใกล้หนึ่งในทุกๆ ค่าความดันและอุณหภูมิ

$$\frac{G^{E^{plv}}}{n^T RT} = q\phi_1\phi_2 [A(1+bx_1) + B\phi_2 + C\phi_1\phi_2] + x_1x_1\beta_1 + x_2x_1\beta_2 - x_1\beta_1 \quad (2.101)$$

แต่สำหรับระบบที่มีอ็อนค่าพารามิเตอร์ q_k จะถูกคำนวณโดยใช้ค่า r_k (Crystallographic-Radius)
 โดยที่

$$q_k = \frac{(4/3)\pi r_k^3}{V_{ref} / N_{Av}} \quad (2.102)$$

N_{Av} คือ ค่าอโวกาโด (Avogadro 's Number)

V_{ref} คือ $V(CH_2)=15.17$ cc/mol

อย่างไรก็ตามจากการวิจัยที่มีมาอย่างต่อเนื่อง ค่าพารามิเตอร์ q สำหรับไอออนบางตัวได้ถูกคำนวณไว้แล้ว ดังตารางที่ 2.7 ส่วนค่า $(\gamma_k)^{phy}$ สามารถคำนวณได้จากสมการ (2.101)[17] ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี้จะได้จากการอนุพันธ์เทอมพลังงานกิบส์เทียบกับจำนวน โมลของแต่ละองค์ประกอบจะได้

$$\begin{aligned} \ln(\gamma_1)^{phy} = & Aq_1(\phi_2 - \phi_1\phi_2) + Bq_1(\phi_2^2 - 2\phi_1\phi_2^2) + Cq_1(2\phi_1\phi_2^2 - 3\phi_1^2\phi_2^2) \\ & + Abq_1\left(\phi_2x_1 - \phi_1\phi_2x_1\left(1 + \frac{q}{q_1}\right)\right) + x_1^2\beta_1 + x_2x_1(\beta_1 - \beta_2) \end{aligned} \quad (2.103.ก)$$

และ

$$\begin{aligned} \ln(\gamma_2)^{phy} = & Aq_2(\phi_1 - \phi_1\phi_2) + Bq_2(\phi_1\phi_2 - 2\phi_1\phi_2^2) + Cq_2(2\phi_2\phi_1^2 - 3\phi_1^2\phi_2^2) \\ & + Abq_2\left(\phi_1x_1 - \phi_1\phi_2x_1\left(1 + \frac{q}{q_2}\right)\right) + x_1^2\beta_2 + x_1x_1(\beta_2 - \beta_1) \end{aligned} \quad (2.103.ข)$$

ตารางที่ 2.7. ค่าพารามิเตอร์ q สำหรับไอออนบางชนิดที่คิดจากค่า $V(CH_2)$ [16]

ไอออน	q
Li ⁺	0.060
Na ⁺	0.095
K ⁺	0.133
Ca ²⁺	0.099
Cl ⁻	0.987
Br ⁻	1.234
OH ⁻	0.457
CO ₃ ²⁻	1.053

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เทอมอื่นเนื่องจากการกระทำระหว่างโมเลกุลในระยะยาว

จากการที่แรงในระยะยาวมีความสัมพันธ์กับค่าแรงดันออกสโมติกของเคอบายสูงเคลิล (Π^{DH}) จึงทำให้สามารถกำหนดสมการหลักในการคำนวณหาค่า γ_r^{LR} จากค่าแรงดันออกสโมติกดังกล่าวได้ ซึ่งจะเป็นคังสมการต่อไปนี้

$$RT \ln(\gamma_1)^{LR} = -(\bar{V}_1) \Pi^{DH} \quad (2.104.ก)$$

$$RT \ln(\gamma_2)^{LR} = -(\bar{V}_2) \Pi^{DH} \quad (2.104.ข)$$

ซึ่งค่าแรงดันออกสโมติกเคอบายสูงเคลิลจะมีค่าเท่ากับ[23]

$$\frac{\Pi^{DH}}{kT} = \frac{-K^3 f(Kd)}{24\pi} \quad (2.105)$$

โดยที่ $f(Kd) = \frac{3}{(Kd)^3} \left[1 + Kd - \frac{1}{1 + Kd} - 2 \ln(1 + Kd) \right]$ (2.106)

K^{-1} คือ ความยาวของเคอบาย (Debye Length)

$$K^2 = \frac{4\pi e^2 (\sum_k x_k Z_k^2)}{kTDV} \quad (2.107)$$

โดยที่

e คือ ประจุอิเลิเมนต์ (Elementary Charge)

z_k คือ ประจุบนไอออน k (ทั้งบนประจุบวกและประจุลบ)

d คือ ระยะทางที่ใกล้ที่สุดระหว่างสองไอออน (=0.4 นาโนเมตร)

k คือ ค่าคงที่ของโบลซ์แมน (Boltzmann Constant)

D คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric Constant)

V คือ ปริมาตรโมลาร์ของสารผสม

เพื่อให้สมการหลัก (สมการ (2.104.ก)) ได้ถูกนิยามขึ้นใหม่ ด้วยตัวแปรที่สามารถคำนวณได้ ก่อให้เกิดความสะดวกในการคำนวณหาค่า γ_r^{LR} ดังนั้นจึงนำสมการ (2.106) และ (2.107) แทนลงในสมการ (2.105) และนำสมการที่เกิดจากการแทนนั้นแทนลงในเทอม Π^{DH} ของสมการ (2.104.ก) จะได้สมการผลลัพธ์ที่พร้อมจะนำไปคำนวณค่า γ_r^{LR} ดังนี้

$$\ln(\gamma_k)^{LR} = \frac{-z_k^2 e^2 K}{2DkT} \frac{1}{1 + Kd} \quad (2.108)$$

ซึ่งขั้นตอนทั้งหมดจะเป็นไปตามบล็อกไดอะแกรมที่แสดงไว้ในรูปที่ 2.9.

หมายเหตุ สำหรับตัวแปรต่างๆ ในเทอมดังกล่าวนี้สามารถประมาณได้จากองค์ประกอบบริสุทธิ์
เช่น

- ค่าปริมาตรโมลาร์เฉพาะ (Partial Molar Volume) ของตัวทำละลายสามารถหาค่าได้โดยประมาณจากปริมาตรขององค์ประกอบบริสุทธิ์ (Pure-Component Volumes) โดยไม่คิดค่าปริมาตร โมลาร์เฉพาะเกลือ
- ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของสารผสมสามารถคำนวณได้จากกฎเศษส่วนปริมาตรผสม

$$D = \phi_1 D_1 + \phi_2 D_2 \quad (2.109)$$

โดยที่

ϕ คือ เศษส่วนโมล (Volume Fraction) โดยคิดจากระบบที่ปราศจากเกลือ

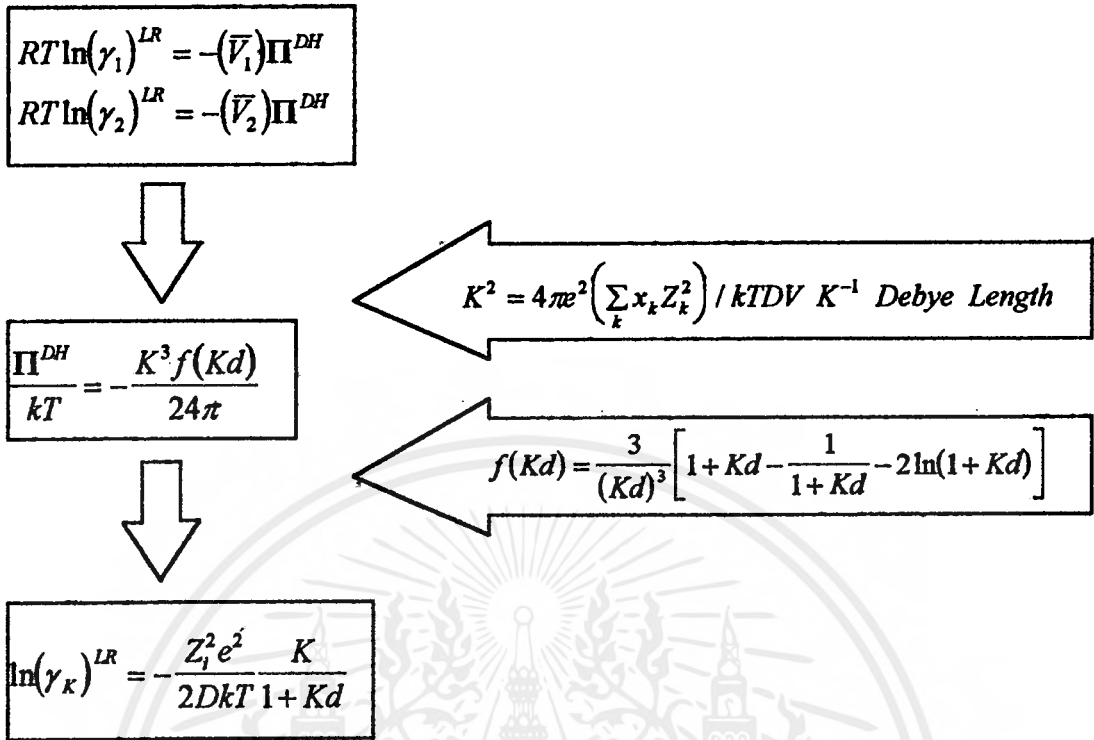
- ปริมาตรโมลาร์ของส่วนผสม v สามารถประมาณจากปริมาตร โมลาร์ของส่วนผสมที่ปราศจากเกลือ โดยใช้กฎปริมาตรย่อยของอามาแกต์ (Amagat 's Law ... ปริมาตรรวมเกิดจากปริมาตรย่อยของแต่ละองค์ประกอบรวมกัน)

จากที่ได้กล่าวข้างต้นแล้วข้างต้น ในการอธิบายถึงแรงกระทำระหว่างกันของโมเลกุลในระบะยาวจำเป็นจะต้องใช้เทอมต่างๆ ของทฤษฎีของเดอบายสูงเคิล ดังที่แสดงในบล็อกไดอะแกรมดังนั้นเพื่อให้เกิดความเข้าใจอย่างถ่องแท้มากขึ้นถึงที่มาของสมการหลัก คือ

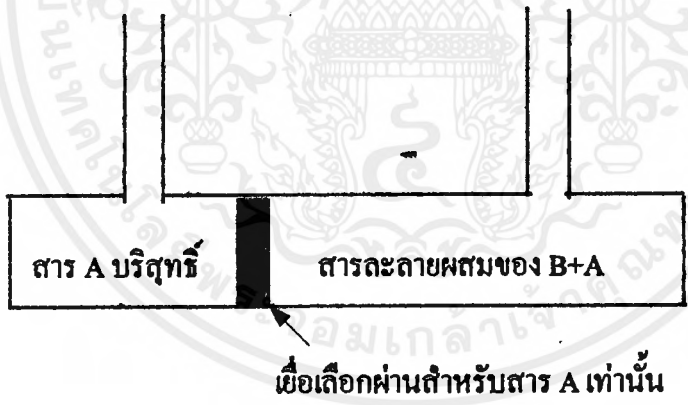
$$RT \ln(\gamma_1)^{LR} = -(\bar{V}_1) \Pi^{DH}$$

$$RT \ln(\gamma_2)^{LR} = -(\bar{V}_2) \Pi^{DH}$$

จึงจะขอกกล่าวถึงค่าความดันออสโมติกเดอบายสูงเคิล (Debye Hückel Osmotic Pressure, Π^{DH}) เนื่องจากค่าดังกล่าวมีอิทธิพลต่อแรงในระบะยาวค่อนข้างมาก[25]



รูปที่ 2.9. บล็อกโคอะแกรมแสดงลำดับวิธีการคำนวณแอมพลิจูดของไอออนเนื่องจากการกระทำระหว่างโมเลกุลในระยะยาว



รูปที่ 2.10. เครื่องมือวัดความดันออสโมติก

จากรูปที่ 2.10. เมื่อเลือกผ่านจะปล่อยให้เฉพาะอนุภาคของสาร A ผ่านเท่านั้น จะไม่ปล่อยให้สาร B ผ่านเข้า-ออกในช่องว่างทางซ้ายมือจะมีสาร A บริสุทธิ์ และทางขวามือจะเป็นสารละลายผสมระหว่าง B และ A โดยที่กำหนดให้สาร A เป็นสารนอนอเล็กโตรไลต์

เมื่อเริ่มต้นสมมติให้ความสูงของของเหลวในหลอดคาปิลารีทั้งสองนั้นสูงเท่ากัน ดังนั้นในช่องว่างทั้งสองจะมีความดันเริ่มต้นเท่ากับ $P_L = P_R$ เมื่อตัวห้อยแทนด้านซ้าย (L) และด้านขวา (R)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และเมื่อมีอุณหภูมิเท่ากับ $T_L = T_R$ มีค่าศักย์ทางเคมีของสาร A ทางด้านซ้ายเท่ากับ μ_A° และในทางด้านขวาเท่ากับ μ_A แต่เนื่องจากการมีอยู่ของสาร B ในช่องว่างขวามือจึงทำให้ μ_A° มีค่ามากกว่า μ_A ส่งผลให้มีการไหลของสารจากส่วนที่มีค่าศักย์ทางเคมีมากไปยังส่วนที่มีน้อยกว่าหรืออีกนัยหนึ่ง คือ สาร A จะ ไหลจากด้านซ้ายมือ ไปยังด้านขวามือด้วยเหตุของเงื่อนไขที่ว่า

$$\mu_A^\circ = \mu_{A,L} > \mu_{A,R}$$

ทำให้ในเวลาต่อมาความสูงของของเหลวในหลอดคาปิลารีทางขวามือมีค่ามากกว่าหลอดทางซ้ายมือจากการเพิ่มขึ้นของความดันทางด้านขวามือ ส่งผลให้ค่า $\mu_{A,R}$ เพิ่มขึ้นจนถึงภาวะสมดุลหรือ

$$\mu_{A,L} = \mu_{A,R}$$

หมายเหตุ เนื่องจากเมื่อขอมให้อนุภาคของสาร A ผ่านเท่านั้น ทำให้เทอมทั้งหมดอยู่ในรูปของสาร A

เมื่อนำภาวะความดันที่ถึงจุดสมดุลมาพิจารณาจะพบว่า ณ. ที่จุดสัมผัสความดันของช่องว่างทางซ้ายมือมีค่าเท่ากับ P ทางด้านขวามือมีค่าเท่ากับ $P + \Pi^{DH}$ และค่าความดันที่เพิ่มขึ้นมาหรือค่า Π^{DH} คือ ค่าความดันออสโมติก ซึ่งเป็นค่าความดันที่ทำให้ค่า μ_A ในสารละลายมีค่าเท่ากับ μ_A° ซึ่งเป็นค่าของสาร A บริสุทธิ์ ดังนั้น ณ. ที่จุดสมดุล

$$\mu_{A,L} = \mu_{A,R} \quad (2.110)$$

$$\mu_A^\circ(P, T) = \mu_A^\circ(P + \Pi^{DH}, T) + RT \ln \gamma_A x_A \quad (2.111)$$

โดยที่

γ_A เป็นค่า ณ. ภาวะความดันเท่ากับ $P + \Pi^{DH}$ ในสารละลาย

จาก

$$d\mu_A^\circ = V_A^\circ dP$$

ทำการอินทิเกรตตั้งแต่ P จนถึง $P + \Pi^{DH}$ จะได้สมการว่า

$$\mu_A^\circ(P + \Pi^{DH}, T) - \mu_A^\circ(P, T) = \int_P^{P + \Pi^{DH}} V_A^\circ dP \quad [T \text{ คงที่}]$$

$$RT \ln \gamma_A x_A = -V_A^\circ (P + \Pi^{DH} - P)$$

$$RT \ln \gamma_A x_A = -V_A^\circ \Pi^{DH} \quad (2.112)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากสมการ (2.112) จะเห็นได้ถึงที่มาและความเกี่ยวเนื่องกันระหว่างค่าความดันออสโมติกและสมการหลักที่จะใช้ในการหาค่าของเทอมอันเนื่องจากการกระทำระหว่าง โมเลกุลในระยะยาวต่อไป

Zeus และ Prausnitz (1994) สามารถใช้แบบจำลองที่เขาได้เสนอตั้งกล่าวนี้ทำนายผลการทดลองต่างๆ ทั้งในระบบที่มีสองและสามองค์ประกอบได้ผลเป็นอย่างดี เช่น ทำนายสัมประสิทธิ์แอกติวิตีและความดันไอของน้ำที่มีเกลือละลายอยู่ รวมทั้งระบบของเอธานอลที่มีเกลือละลายอยู่นอกจากนี้ยังรวมถึงระบบสมดุลไอ-ของเหลวของแอลกอฮอล์และน้ำที่มีเกลือละลายอยู่หลายชนิด โดยมีค่าผิดพลาดของค่าสัดส่วนโมลในวัฏภาคไอที่ทำนายได้น้อยกว่า 5% และสามารถใช้ทำนายได้ในระบบสมดุลระหว่างของเหลวกับของเหลวที่มีเกลือละลายอยู่

3) การปรับปรุงสมการยูนิแควคด้วยสมการของเคอบายสูงเกิดในระบบที่มีเกลือละลายอยู่[26]

การคำนวณ โดยใช้วิธีนี้ จะอาศัยพื้นฐานจากแบบจำลองของ ซานเดอร์ (Sander, 1996) ที่ใช้สำหรับหาความสัมพันธ์และทำนายอิทธิพลของเกลือที่มีต่อสมดุลไอ-ของเหลว ในการคำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี ซึ่งจะรวมพจน์ของเคอบายสูงเกิดมาปรับเข้ากับสมการยูนิแควค ตัวแปรต่างๆจะขึ้นอยู่กับค่าความเข้มข้นของเกลือ โดยวิธีที่จะกล่าวถึงนี้จะต่างจากแบบจำลองของ ซานเดอร์ตรงที่จะมีการปรับปรุงและเพิ่มเติมตัวแปรเข้าไปในพจน์ของเคอบายสูงเกิด เพื่อนำไปใช้ทำนายผลของแรงระหว่างโมเลกุลระยะยาวได้อย่างถูกต้องมากขึ้น

ข้อดีของแบบจำลองนี้คือ สามารถนำไปประยุกต์ใช้กับระบบของสารต่างๆ ได้กว้างขวางกว่า ซึ่งก็คือสามารถนำไปใช้กับระบบของตัวทำละลายอะซิโตน และ T-บิวทานอลที่เติมลงในน้ำ เมธานอล เอธานอล 1-และ2-โพรพานอล และเกลือของ Cu^{2+} , Ba^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} , Sr^{2+} , F^- และ I^- นอกจากนี้แบบจำลองของซานเดอร์ ที่ใช้ได้เฉพาะเกลือของ Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Br^- , NO_3^- และ CHCOO^-

คำนวณ

$$\ln \gamma_i^{\text{D-H}}, \ln \gamma_i^{\text{C}}, \ln \gamma_i^{\text{R}} \Rightarrow \ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{D-H}} + \ln \gamma_i^{\text{C}} + \ln \gamma_i^{\text{R}} \Rightarrow \gamma_i$$

รูปที่ 2.11. บล็อกไดอะแกรมแสดงลำดับวิธีการคำนวณสำหรับวิธีการขยายสมการยูนิแควคด้วยพจน์ของเคอบายสูงเกิด

ทฤษฎีที่ใช้ในการคำนวณสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของแต่ละองค์ประกอบสำหรับระบบของผสมที่มีเกลือและตัวทำละลายหลายชนิด (Multisalt multisolvent mixtures) จะประกอบด้วยตัวแปร 2 พจน์ใหญ่ๆ คือ

(1) พจน์ของสมการ โมดิฟายยูนิแควก (Modified UNIQUAC equation) ซึ่งจะแสดงผลของแรงกระทำระหว่าง โมเลกุลระยะสั้น และ ผลของรูปร่างและขนาดของ โมเลกุล[27]

(2) พจน์เคอบายสูงเกิดอธิบายผลของแรงระหว่าง โมเลกุลระยะยาวเนื่องจากในระบบจริงที่ทำการทดลองมีเกลือ สามารถคำนวณจากสมการ (2.129)

สมการหลักที่ใช้ในการคำนวณสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของตัวทำละลาย i (γ_i) แสดงได้ดังนี้

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{D-H} + \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (2.113)$$

เมื่อ γ_i^{D-H} คือ พจน์ของเคอบายสูงเกิด

γ_i^C คือ พจน์คอมบินาทอเรียล (Combinatorial) จากสมการยูนิแควก

γ_i^R คือ พจน์เรซิดิวอล (Residual) จากสมการยูนิแควก

ซึ่งแต่ละพจน์ทางขวามือสามารถคำนวณได้ดังนี้

1. พจน์ของ $\ln \gamma_i^C$ และ $\ln \gamma_i^R$

พจน์ทั้งสองสามารถคำนวณโดยใช้สมการ โมดิฟายยูนิแควกซึ่งมีหลักการเช่นเดียวกับสมการยูนิแควกทั่วไป แต่จะมีการปรับปรุงโดยเพิ่มตัวแปรที่แสดงถึงผลของแรงอันตรกิริยาระหว่างไอออน i และตัวทำละลาย m (a_{im} และ a_{mi}) เพิ่มเข้ามาในสมการ เพื่อความเข้าใจมากขึ้น จะขอนำเสนอพื้นฐานของวิธียูนิแฟกก่อนที่จะกล่าวถึงการนำมาประยุกต์ในระบบที่มีเกลือ

สมการยูนิแควก

สมการยูนิแควกสามารถใช้ทำนายค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของสารละลายนอนอิเล็กโตรไลต์ โดยอาศัยหลักการที่ว่า สัมประสิทธิ์แอกติวิตีของสารละลายมีความสัมพันธ์กับแรงอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างกลุ่มโครงสร้างใน โมเลกุล (structural group)

ข้อดีของวิธียูนิแฟกคือ

1. ใช้ผลการทดลองไม่มากในการหาสัมประสิทธิ์แอกติวิตีและตัวแปรอื่นๆของสารละลายนอนอิเล็กโตรไลต์

2. ใช้ตัวแปรเหล่านั้นมาทำนายหุสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของระบบอื่นๆที่มีกลุ่มโครงสร้าง โมเลกุลเหมือนกันโดยไม่ทำการทดลองได้

สัมประสิทธิ์เอนทาลปีแยกได้เป็น 2 ส่วน คือ ส่วนแรกเกิดจากความแตกต่างของขนาดและรูปร่างของโมเลกุล ส่วนที่สองเกิดจากแรงอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล ทำให้ได้สมการยูนิแควก ดังนั้นสมการจึงประกอบไปด้วย 2 พจน์ พจน์แรกคือ พจน์คอมบิเนทอเรียลซึ่งเกิดจากขนาดและรูปร่างของโมเลกุลในสารละลายที่แตกต่างกัน และพจน์ที่สองคือพจน์เรซิดวล ซึ่งเกิดจากแรงอันตรกิริยาระหว่าง โมเลกุล ขนาดของกลุ่ม โครงสร้างใน โมเลกุลและการกระทำระหว่างพื้นผิว ซึ่งมีการใช้ข้อมูลของสารบริสุทธิ์ในการหาด้วย

สมการยูนิแควก ใช้ได้ดีในสมดุลไอ-ของเหลว และสมดุลของเหลว-ของเหลว ทั้งระบบสององค์ประกอบและระบบหลายองค์ประกอบ ที่ประกอบด้วยสารนอนิเล็กโครไลต์ เช่น ไฮโดรคาร์บอน คีโตน เอสเทอร์ น้ำ เอมีน แอลกอฮอล์และไนโครล เป็นต้น สมการยูนิแควก สำหรับระบบหลายองค์ประกอบคือ

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (2.114)$$

โดยที่

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (2.115)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_j \phi_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ji}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (2.116)$$

$$l_i = (z/2)(r_i - q_i) - (r_i - 1), \quad z=10$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j}$$

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j}$$

$$\tau_{ji} = \exp \left(- \frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT} \right)$$

โดย x_i = เศษส่วนโมลขององค์ประกอบ i

θ_i = เศษส่วนพื้นที่ขององค์ประกอบ i

ϕ_i = สัมประสิทธิ์ออกโมติกขององค์ประกอบ i

r_i = ปริมาตรของโมเลกุลในสารบริสุทธิ์ i

q_i = พื้นที่ของโมเลกุลในสารบริสุทธิ์ i

ค่า r_H และ r_H จะได้จากการทดลอง ในพจน์ Combinatorial สามารถหาได้โดยตรง r_i และ q_i จำนวนจากผลรวมของกลุ่มปริมาตร R_k และกลุ่มพื้นที่ Q_k ตามลำดับ ส่วน R_k และ Q_k ได้จากตารางที่ 1. ในภาคผนวก ข.

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \text{ และ } q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (2.117)$$

โดยที่ $v_k^{(i)}$ เป็นจำนวนเต็มบวกและเป็นเลขประจำกลุ่มชนิด k ในโมเลกุล i ในพจน์ Residual สมการ (2.115) นั้นวิธียูนิแฟกเขียนได้ใหม่คือ

$$\ln \gamma_i^r = \sum_{\substack{k \\ \text{all group}}} v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (2.118)$$

โดยที่ Γ_k คือ กลุ่มสัมประสิทธิ์แอกติวิตี residual

$\Gamma_k^{(i)}$ คือ สัมประสิทธิ์แอกติวิตี residual ของกลุ่ม k ในสารละลายอ้างอิงที่ประกอบด้วย

โมเลกุลชนิด i และหาได้จากการคำนวณเมื่อ $x_i \rightarrow 1$ แล้ว $\gamma_i = 1$

ส่วน Γ_k หาจากสมการ

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \psi_{km}}{\sum_n \theta_n \psi_{nm}} \right] \quad (2.119)$$

θ_m คือ เศษส่วนพื้นที่ของกลุ่ม และผลรวมของกลุ่มทั้งหมดที่แตกต่างกัน คำนวณได้จากสมการ

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (2.120)$$

เมื่อ X_m คือ เศษส่วนโมลของกลุ่มโครงสร้าง m ในสารละลายผสม และคำนวณ ψ_{nm} จาก

$$\psi_{nm} = \exp \left(-\frac{U_{nm} - U_{nn}}{RT} \right) = \exp \left(-\frac{a_{nm}}{T} \right) \quad (2.121)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อ U_{mm} คือ พลังงานที่เกิดจากการกระทำระหว่างกลุ่ม

และ ค่า a_{mm} หาได้จากในตารางที่ 2. ในภาคผนวก ข. มีหน่วยเป็นเคลวินและ $a_{mm} \neq a_{mm}$

สำหรับระบบที่มีเกลืออยู่ด้วยนั้นจะต้องมีพจน์ a_{mm} ซึ่งเกิดจากแรงอันตรกิริยาของ

ไอออนของเกลือกับตัวทำละลายด้วย (ในกรณีนี้ให้ a_{mm} แทนด้วย a_{mm}^i)

a_{mm}^i สามารถหาได้โดยการคำนวณจากสมการดังต่อไปนี้

$$a_{mm}^i = a_{mm}^{i*} + \theta_i^i \sum_{j \neq i} \delta_{ij,m} \theta_j^i \quad (2.122)$$

$$a_{mm}^i = a_{mm}^{i*} + \theta_i^i \sum_{j \neq m} \delta_{ij,m} \theta_j^i \quad (2.123)$$

เมื่อ a_{mm}^{i*} และ a_{mm}^{i*} คือ ตัวแปร ณ สถานะอ้างอิง (สรุปไว้ในตารางที่ 3. ภาคผนวก ข.)

$\delta_{ij,m}$ คือ ตัวแปรที่คำนึงถึงผลจากแรงกระทำระหว่างสารที่สามารถแตกตัวเป็นไอออนได้ (ion species) ทุกองค์ประกอบขยกเว้น i (สรุปไว้ในตารางที่ 4. ภาคผนวก ค.)

θ_i^i คือ เศษส่วนพื้นที่ผิวของไอออน i

ระบบที่มีเกลือ

สำหรับระบบที่มีเกลือจะต้องคำนวณ $\ln \gamma_n^c$ และ $\ln \gamma_n^R$ จากสมการ โมดิฟายยูนิแควกซึ่งคำนวณได้ดังนี้

เทอมคอมบิเนทอเรียล:

$$\ln \gamma_n^c = \ln \frac{\phi_n}{x_n} + 1 - \frac{\phi_n}{x_n} - \frac{z}{2} q_n \left(\ln \frac{\phi_n}{\theta_n} + 1 - \frac{\phi_n}{\theta_n} \right) \quad (2.124)$$

เทอมเรซิดวอล:

$$\ln \gamma_n^R = q_n \left\{ 1 - \ln \left(\sum_k \theta_k \psi_{kn} \right) - \sum_I \frac{\theta_I \psi_{mi}}{\sum_k \theta_k \psi_{ki}} \right\} - 2 \frac{q_n}{T} \sum_i \sum_m \theta_i^2 \theta_m \sum_{j \neq i} \delta_{ij,m} \theta_j^i \left(\frac{\psi_{mi}}{\sum_k \theta_k \psi_{ki}} + \frac{\psi_{im}}{\sum_k \theta_k \psi_{km}} \right) \quad (2.125)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดย

$$\psi_H = \exp\left(\frac{-a_H}{T}\right)$$

หมายเหตุ สำหรับระบบที่มีเกลือจะนิยามตัวห้อยของตัวแปรแต่ละตัวดังนี้

a = ประจุลบ

c = ประจุบวก

i, j = องค์ประกอบที่เป็นไอออน

k, l = องค์ประกอบในสารละลาย

m, n = องค์ประกอบในตัวทำละลาย

S = สารละลายผสม

2. เทอมของเคอบาย สูงเคิล

เทอมของเคอบาย สูงเคิล ซึ่งแสดงในรูปของ ฟังก์ชันของพลังงานกิบส์อิสระเกิน (excess Gibbs function, G_{D-H}^E) ที่ใช้ในแบบจำลองนี้ พัฒนามาจากสมการดั้งเดิมของเคอบาย สูงเคิล (1923) โดยใช้วิธีการกระบวนการชาร์จจิง (Charging process) ของฟอว์เลอร์ และ กักเกนไฮม์ (Fawler and Guggenheim, 1949) และ โรบินสันและสโตกส์ (Robinson and Stokes, 1965) : [28,29]

$$G_{D-H}^E = -\frac{k}{3\epsilon} \sum_{n=1}^{NSOLU} s_n z_n^2 e^2 \tau \quad (2.126)$$

เมื่อ s_n คือ จำนวนไอออนของ องค์ประกอบ n. ในระบบ

z_n คือ เลขประจุของ ไอออน n (Charge number of ion I)

ϵ คือ ค่าคงที่ ไดอิเล็กทริกของของผสมที่มีตัวทำละลายหลายชนิด (mixed-solvent dielectric constant)

e คือ ประจุของอิเล็กตรอน (Electron charge)

a คือ ระยะทางที่ใกล้ที่สุดระหว่างสองไอออน (Debye-Huckel distance of closet approach of ions)

NSOLU คือ จำนวนของสารที่สามารถแตกตัวได้ (number of ionic species)

τ เป็นตัวแปรที่ขึ้นอยู่กับ ka (ka คือ reduced Debye length)

k คือ Inverse Debye length ซึ่งมีนิยามตามสมการ[29]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$k^2 = 8\pi N_0 d_i e^2 / (\epsilon K T) \quad (2.127)$$

เมื่อ N_{Av} คือ ค่าคงที่อาโวกาโดร (Avogadro constant)

I คือ ความแข็งแรงของไอออนิก (Ionic strength)

T คือ อุณหภูมิ

K คือ ค่าคงที่โบลซ์แมน (Boltzmann constant)

d_i คือ ความหนาแน่นของระบบสารผสมที่มีตัวทำละลายหลายชนิด

ϵ คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของระบบสารผสมที่มีตัวทำละลายหลายชนิด

เมื่อทำการหาอนุพันธ์สมการ (2.126) จะได้เทอมเดอบาย สูงเกิดสำหรับคำนวณ

สัมประสิทธิ์แอกติวิตี้ของตัวละลาย $n(\gamma_i^{D-H})$ ดังนี้

$$\ln \gamma_n^{D-H} = \frac{V_n}{24\pi N_0 a^3} (ka)^3 \sigma \quad (2.128)$$

เมื่อ V_n คือ ปริมาตรพาร์เชิลโมลาร์ของตัวทำละลาย i

σ เป็นตัวแปรขึ้นอยู่กับค่า ka [28,29] ซึ่งมีนิยามดังนี้

$$\sigma = \frac{3}{(ka)^3} \left[1 + ka - \frac{1}{1 + ka} - 2 \ln(1 + ka) \right] \quad (2.129)$$

สำหรับค่า V_i อาจประมาณให้มีค่าเท่ากับปริมาตรโมลาร์ของทำละลายบริสุทธิ์ i ได้ดังนี้

$$V_n = M_n / d_n \quad (2.130)$$

เมื่อ M_n คือ มวลโมเลกุลของตัวทำละลายบริสุทธิ์ (kg/mol)

d_n คือ ความหนาแน่นของตัวทำละลายบริสุทธิ์ (kg/m³)

ถ้ากำหนดให้ค่า a มีค่าเท่ากับ 4×10^{-10} m. และรวมสมการ (2.127) ถึง (2.130) จะได้

$$\ln \gamma_n^{D-H} = \frac{2AM_n d_s}{b^3 d_n} \left[1 + b\sqrt{I} - \frac{1}{1 + b\sqrt{I}} - 2 \ln(1 + b\sqrt{I}) \right] \quad (2.131)$$

$$\text{เมื่อ } A = 1.327757 \cdot 10^5 d_s^{1/2} / (\epsilon T)^{3/2}$$

$$b = 6.359696 d_s^{1/2} / (\epsilon T)^{1/2}$$

$$d_s, d_p \equiv [\text{Kg/m}^3]$$

$$T \equiv [\text{K}]$$

สำหรับค่า d_s สามารถคำนวณได้ดังนี้

$$d_s = \frac{M_s}{\sum_n x'_n M_n / d_n}$$

เมื่อ

$$x'_n = \frac{n_n}{\sum_m n_m}$$

โดยที่ M_s คือ มวลโมเลกุลของสารผสม

สำหรับค่า ϵ ของระบบตัวทำละลายผสมสามารถคำนวณได้จากค่า ϵ ของตัวทำละลายบริสุทธิ์ [30] ร่วมกับกฎผสมของ ออสเทอร์ (Oster) [31] สำหรับระบบ 2 องค์ประกอบ สามารถแสดงได้ดังสมการ

$$\epsilon = \epsilon_1 + [(\epsilon_2 - 1)(2\epsilon_2 + 1) / 2\epsilon_2 - (\epsilon_1 - 1)] x_2' V_2 / V \quad (2.132)$$

จากสมการจะได้ $\epsilon \approx \epsilon_1$ สำหรับตัวทำละลายบริสุทธิ์ชนิดที่ 1 สำหรับตัวทำละลายบริสุทธิ์ชนิดที่ 2 จะได้

$$\epsilon \approx \epsilon_1 + (2\epsilon_2^2 - 1 + \epsilon_2 - 2\epsilon_1\epsilon_2) / 2\epsilon_2 \quad (2.133)$$

ถ้าพิจารณาให้

$$\epsilon_2^2, \epsilon_1\epsilon_2 \gg \epsilon_2 - 1$$

สมการ (2.133) สามารถเขียนได้ดังนี้

$$\epsilon \approx \epsilon_1 + \epsilon_2 - \epsilon_1 \sim \epsilon_2 \quad (2.134)$$

และ

$$V = x_1' V_1 + x_2' V_2 \quad (2.135)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อ x_1, x_2 คือ เศษส่วนโมลขององค์ประกอบที่ 1 และ 2 ที่ไม่มีเกลือตามลำดับ

วิธีการปรับปรุงสมการยูนิแควกด้วยสมการของเคบาย สูงเคิล โคมาซีโค (Macedo, 1990) ให้ผลการทำนายสมมูล ไอของเหลวที่มีเกลือละลายอยู่ได้ผลเป็นที่น่ายินดียิ่ง โดยมีความผิดพลาดในการทำนายของสัดส่วน โมลในไอน้อยกว่า 1 ถึง 3% เมื่อเทียบกับผลการทดลอง



บทที่ 3

วิธีการศึกษาและทำงานวิจัย

ในบทนี้จะเป็นส่วนของการทดลองเพื่อทำการเก็บข้อมูลของสมดุลไอ-ของเหลวของเอธานอลกับน้ำ ทั้งกรณีที่ไม่มีการเกิดละลายอยู่เพื่อเป็นการตรวจสอบอุปกรณ์ต่างๆ ในการทดลองว่ามีความน่าเชื่อถือได้หรือไม่ โดยจะทำการเทียบผลการทดลองที่ได้กับข้อมูลในเอกสารอ้างอิงซึ่งเป็นที่ยอมรับ และกรณีที่มีเกิดละลายอยู่เพื่อศึกษาถึงผลของเกลือชนิดต่างๆ ที่มีผลต่อสมดุลไอ-ของเหลวของเอธานอลกับน้ำ ซึ่งจะทำให้เศษส่วนโมลของเอธานอลในวัฏภาคไอที่สมดุลเปลี่ยนแปลงไปจากกรณีที่ไม่มีการเติมเกลือ

โดยการทดลองที่ทำการเก็บข้อมูลนั้น ได้ทำการเก็บข้อมูลของเกลือซิงค์คลอไรด์และแคลเซียมคลอไรด์ที่ความเข้มข้นของเกลือที่ 4 เปอร์เซ็นต์โมลที่ความดันคงที่ที่ 1 บรรยากาศ โดยมีเครื่องมือที่ใช้และขั้นตอนในการทดลองดังนี้

เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. เครื่อง Vapour-Liquid-Equilibrium VLE 100/SM ของบริษัท VTU ประเทศเยอรมันนี
2. เครื่องก๊าซโครมาโตกราฟฟีของ Trimetrics รุ่น P/N 118804

คอลัมน์ที่ใช้: เหล็กกล้าไร้สนิม

เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 1/8 นิ้ว ยาว 2 เมตร

บรรจุด้วย Porapak Q หนัก 2.85 กรัม

อุณหภูมิสูงสุด 250 องศาเซลเซียส

เทอร์มอด คอนดักติวิตี ดีเทคเตอร์

: ดีเทคเตอร์

ปริมาตรเซลล์ : 70 ไมโครลิตรต่อฟิลาเมนต์

อุณหภูมิสูงสุดขณะปฏิบัติงาน : 400 องศาเซลเซียส

ใส่หลอด : ทั้งสแตน/เรเนียม

แก๊สพา : ฮีเลียม

: อิเล็กทรอนิกส์

ระบบควบคุม : ความต่างศักย์คงที่

สภาพความไว : 1 = ปิค, 2 = คำ, 3 = ปานกลาง, 4 = สูง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

: เอาที่พูด

Direct output : 10 volt full scale

Data system output : 1 volt full scale

: System response range and linearity

Minimum detectable Qty : 5 ppm butane

สภาพความไว : 2,000 mv ml / mg butane

3. เจ็มนิค Halminton ขนาด 10 ไมโครลิตร

วิธีการในการเก็บข้อมูล

วิธีการในการเก็บข้อมูลสามารถแบ่งออกได้เป็นขั้นตอนต่างๆ ทั้งหมด 5 ขั้นตอนดังนี้

ขั้นที่ 1. สภาพภาวะในการใช้งานของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

เตรียมสารละลายที่ความเข้มข้น 4, 50 และ 96 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของเอธานอล เพื่อให้ได้สภาพการใช้งานของเครื่องที่ครอบคลุมทุกช่วงความเข้มข้นของสารตัวอย่างที่จะทำการวิเคราะห์ จากนั้นทำการปรับเปลี่ยนพารามิเตอร์ที่มีผลต่อการวิเคราะห์หรือการแยกของเอธานอล และน้ำจากกัน ซึ่งได้แก่ อัตราเร็วของแก๊สพา ปริมาณของสารตัวอย่างที่ทำการฉีดเข้าเครื่อง และ อุณหภูมิ

ขั้นที่ 2. หากกราฟในการเปรียบเทียบค่า

เตรียมสารละลายเอธานอลกับน้ำที่มีเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักตั้งแต่ 0 ถึง 100 เปอร์เซ็นต์

1. คำนวณหาน้ำหนักของเอธานอลและน้ำที่ต้องเตรียมจาก

$$\text{เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของเอธานอล} = \frac{E}{E + W} 100$$

โดยที่ W คือ น้ำหนักของน้ำ, กรัม

E คือ น้ำหนักของเอธานอล, กรัม

หมายเหตุ น้ำหนักของเอธานอลหรือน้ำไม่ควรที่จะชั่งต่ำกว่า 0.1 กรัม เพื่อป้องกันความผิดพลาดที่เกิดขึ้นจากการระเหยของเอธานอลและความละเอียดของเครื่องชั่ง

2. ชั่งน้ำใส่ขวดทดลองขนาดเล็กหนัก W กรัม

3. ชั่งเอธานอลใส่ขวดทดลองขนาดเล็กหนัก E กรัม

4. ทำซ้ำข้อ 1 2 และ 3 โดยเปลี่ยนเปอร์เซ็นต์น้ำหนักเอธานอลจาก 0 ถึง 100

นำสารละลายที่เตรียมจากข้อ 2.1 มาวิเคราะห์หาเปอร์เซ็นต์โดยพื้นที่ โดยทำการวิเคราะห์สารละลายแต่ละความเข้มข้นอย่างน้อย 5 ครั้ง จากนั้นนำมาพล็อตกราฟของความสัมพันธ์ ระหว่างเปอร์เซ็นต์โดยพื้นที่และเปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก

หมายเหตุ ในระหว่างที่ทำการเก็บข้อมูลของสมมูลไอ-ของเหลวของเอธานอลกับน้ำจะต้องทำการตรวจสอบทุกครั้งว่าผลตอบสนองของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟฟียังคงให้ผลตอบสนองที่คงที่ โดยถ้าผลตอบสนองมีการเบี่ยงเบนไปจะต้องทำการสร้างกราฟมาตรฐานขึ้นมาปรับเทียบค่าใหม่

ขั้นที่ 3. หาข้อมูลของสมมูลของไอ-ของเหลวของเอธานอลกับน้ำ

1. เตรียมสารละลายที่มีความเข้มข้นต่างๆ ของเอธานอลปริมาตรประมาณ 110 มิลลิลิตร เติมลงในเครื่องสมมูลของไอ-ของเหลว
2. ทำการเปิดเครื่องเพื่อทำให้เกิดสมมูลนานประมาณ 1 ชั่วโมง
3. นำเอาตัวอย่างทางด้านของเหลวและโอมานิดเพื่อวิเคราะห์ปริมาณเอธานอลในแต่ละวัฏภาคด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี่จนกระทั่ง ความเข้มข้นในแต่ละวัฏภาคคงที่ บันทึกผล
4. ปิดเครื่องให้ความร้อนเครื่องทำสมมูลจนอุณหภูมิต่ำกว่า 40 องศาเซลเซียส
5. ถ่ายสารละลายที่อยู่ในเครื่องออกจากนั้นทำการล้างเครื่องแล้วเติมสารละลายที่มีความเข้มข้นใหม่ลงไป
6. ทำซ้ำข้อ 2 ถึง 5 จะ ได้ช่วงความเข้มข้นต่างๆ ของสารละลายเอธานอลกับน้ำ

ขั้นที่ 4. คัดเลือกชนิดของเกลือที่จะนำมาใช้ศึกษา

เกลือที่จะนำมาใช้ศึกษาถึงผลที่มีต่อสมมูล ไอ-ของเหลวของเอธานอลเราจะทำการคัดเลือกจากเกลือที่สามารถละลายในสารละลายเอธานอลกับน้ำได้ในทุกช่วงความเข้มข้น จึงทำการทดสอบโดยนำไปละลายในสารละลายเอธานอลกับน้ำที่ความเข้มข้นบางค่า ซึ่งถ้าเกลือสามารถที่จะละลายได้ จึงจะนำเกลือชนิดนั้นไปทำการทดลองในขั้นต่อไป

ขั้นที่ 5. หาข้อมูลของสมมูลของไอ-ของเหลวของเอธานอลกับน้ำที่มีเกลือละลายอยู่

ทำการทดลองเช่นเดียวกับข้อ 3 โดยเปลี่ยนสารละลายระหว่างเอธานอลกับน้ำเป็นสารละลายของเอธานอลกับน้ำที่มีเกลือละลายอยู่แทน

ผลการศึกษาค้นคว้า

ผลการทดลองจะแสดงผลการทดลองออกเป็น 2 ตอน คือ ในภาคเรียนที่ 1 และภาคเรียนที่ 2 เพื่อแสดงถึงปัญหาที่เกิดขึ้นในภาคการเรียนที่ 1 ผลที่เกิดขึ้นเมื่อได้ทำการแก้ปัญหาที่ได้ดำเนินไปในภาคเรียนที่ 2 และผลของการเดิมเกลือ และในแต่ละตอนก็จะแสดงผลออกเป็นขั้นตอนต่างๆ ตามวิธีการทดลองดังนี้

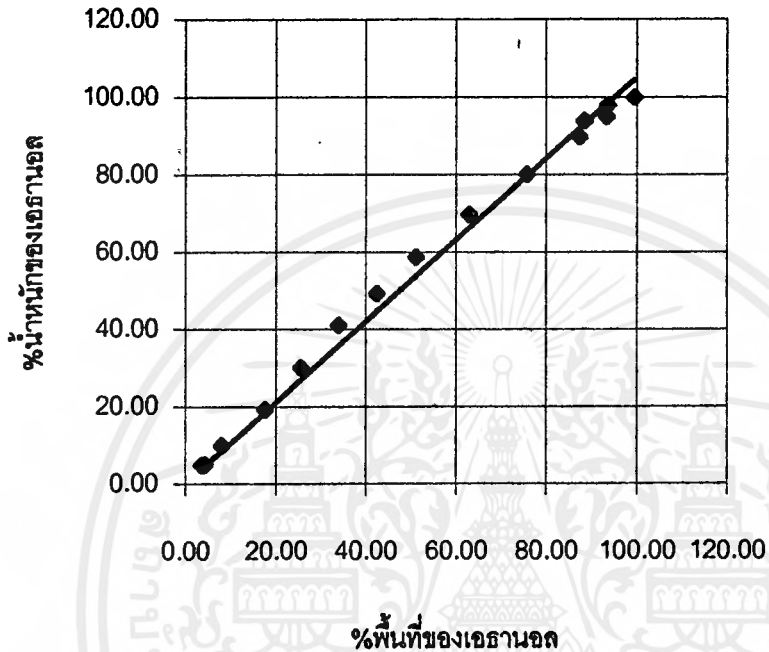
หมายเหตุ ข้อมูลที่นำมาแสดงในกราฟจะอยู่ในภาคผนวก ค. และ ภาคผนวก ง.

ตอนที่ 1. ผลการทดลองในภาคเรียนที่ 1

ขั้นที่ 1. สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟฟี

อัตราเร็วของแก๊สพาเท่ากับ	25.2	มิลลิลิตรต่อนาที
ปริมาณของสารตัวอย่างที่ใช้เท่ากับ	3	ไมโครลิตร
อุณหภูมิของช่องฉีดสารเข้าเท่ากับ	200	องศาเซลเซียส
อุณหภูมิของคิเทคเตอร์เท่ากับ	200	องศาเซลเซียส
อุณหภูมิของเตาเท่ากับ	200	องศาเซลเซียส

ขั้นที่ 2. กราฟมาตรฐานในการเปรียบเทียบค่า



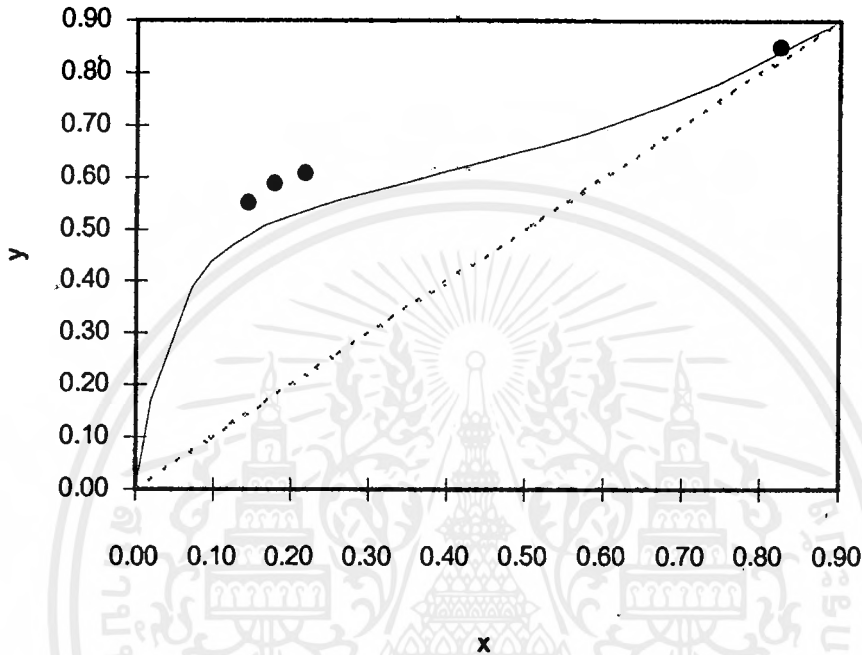
รูปที่ 3.1. ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์พื้นที่และเปอร์เซ็นต์น้ำหนักของเอธานอลครั้งที่ 1.

จากกราฟมาตรฐานที่ได้จะ ได้ความสัมพันธ์ของเปอร์เซ็นต์พื้นที่กับเปอร์เซ็นต์น้ำหนักของเอธานอลดังนี้

$$\text{เปอร์เซ็นต์น้ำหนักของเอธานอล} = 1.052 \times (\text{เปอร์เซ็นต์พื้นที่ของเอธานอล})$$

ซึ่งเมื่อทำการวิเคราะห์สารถอย่างด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟฟีแล้วผลที่ได้จะออกมาเป็นเปอร์เซ็นต์พื้นที่ดังตัวอย่างในภาคผนวก ข. จะทำให้สามารถคำนวณออกมาเป็นเปอร์เซ็นต์น้ำหนักได้ตามความสัมพันธ์ดังกล่าว และค่าการเบี่ยงเบน (R^2) ของข้อมูลเท่ากับ 0.9925

ขั้นที่ 3. สมดุลไอ-ของเหลวของเอธานอลกับน้ำ



รูปที่ 3.2. ความสัมพันธ์ระหว่างเศษส่วนโมลในวัฏภาคไอและของเหลวของสารละลายเอธานอลและน้ำ
: ● (การทดลอง); — จากเอกสารอ้างอิง (ภาคผนวก ก.)

โดยที่ x คือ เศษส่วนโมลในวัฏภาคของของเหลวของเอธานอลที่สภาวะสมดุล
 y คือ เศษส่วนโมลในวัฏภาคไอของเอธานอลที่สภาวะสมดุล

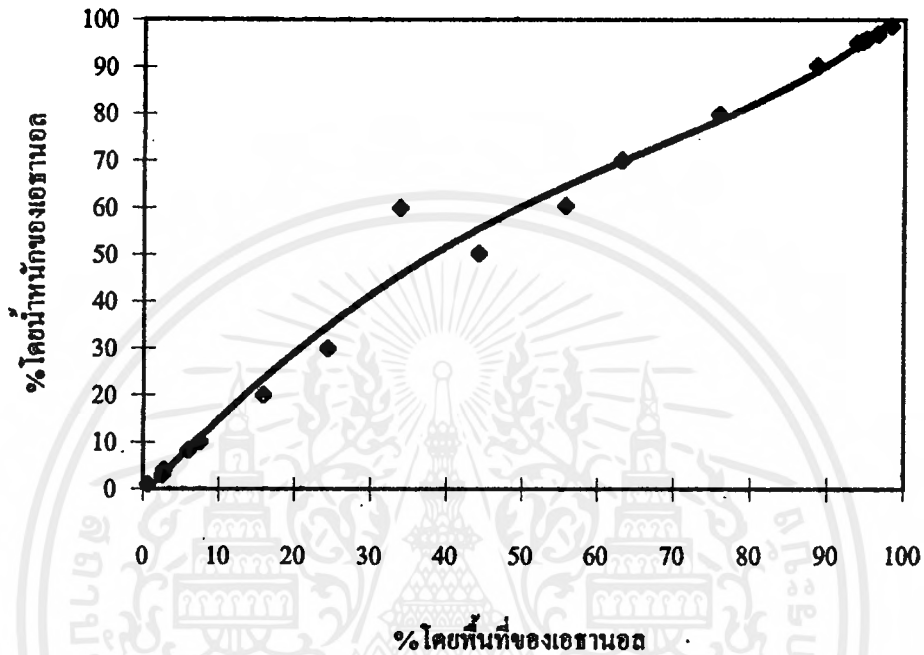
ตอนที่ 2. ผลการทดลองในภาคเรียนที่ 2

ขั้นที่ 1. สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟฟี

เนื่องจากสภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ในภาคเรียนที่ 1 ลักษณะของกราฟที่ได้ในช่วงความเข้มข้นของเอธานอลต่ำๆ จะมีการซ้อนทับกันในส่วนจึงได้มีการปรับปรุงสภาวะในการวิเคราะห์ใหม่ดังนี้ ซึ่งผลที่ได้เป็นที่น่าพอใจเพราะกราฟที่ได้จากการวิเคราะห์จะไม่มีการซ้อนทับกันในทุกๆ ช่วงความเข้มข้นของเอธานอล

อัตราเร็วของแก๊สพาเทากับ	14.4	มิลลิลิตรต่อนาที
ปริมาณของสารตัวอย่างที่ใช้เท่ากับ	2	ไมโครลิตร
อุณหภูมิของช่องฉีดสารเข้าเท่ากับ	200	องศาเซลเซียส
อุณหภูมิของดีเทคเตอร์เท่ากับ	200	องศาเซลเซียส
อุณหภูมิของเตาจะทำการ โปรแกรมดังนี้		
-อุณหภูมิเริ่มต้น	150	องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 นาที
-อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ	20	องศาเซลเซียสต่อนาทีจนถึง 180 องศาเซลเซียส
-ให้อุณหภูมิตั้งที่	180	องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 นาที 30 วินาที

ขั้นที่ 2. กราฟมาตรฐานในการเปรียบเทียบค่า



รูปที่ 3.3. ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์พื้นที่และเปอร์เซ็นต์น้ำหนักของเอธานอลครั้งที่ 2.

จากกราฟมาตรฐานที่ได้จะให้ความสัมพันธ์ของเปอร์เซ็นต์พื้นที่กับเปอร์เซ็นต์น้ำหนักของเอธานอลดังนี้

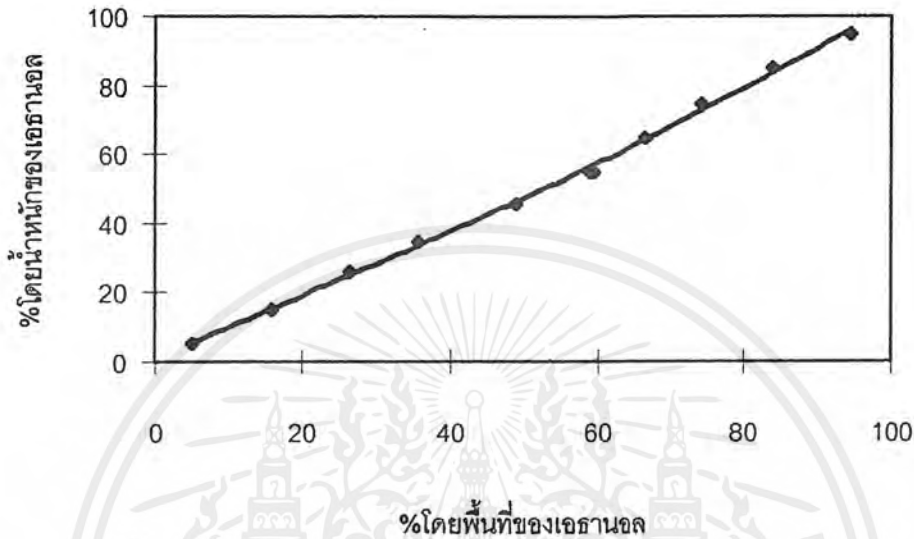
$$y = 9 \times 10^{-7} x^4 - 9 \times 10^{-5} x^3 - 0.0069 x^2 + 1.6789 x - 1.226$$

โดย y คือ เปอร์เซ็นต์น้ำหนักของเอธานอล

x คือ เปอร์เซ็นต์พื้นที่ของเอธานอล

ซึ่งเมื่อทำการวิเคราะห์สารถัวอย่างด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟฟีแล้วผลที่ได้จะออกมาเป็นเปอร์เซ็นต์พื้นที่ดังตัวอย่างในภาคผนวก ข. จะทำให้สามารถคำนวณออกมาเป็นเปอร์เซ็นต์น้ำหนักได้ตามความสัมพันธ์ดังกล่าว และค่าการเบี่ยงเบนของ (R^2) ข้อมูลเท่ากับ 0.9881

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.4. ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์พื้นที่และเปอร์เซ็นต์น้ำหนักของเอธานอลครั้งที่ 3.

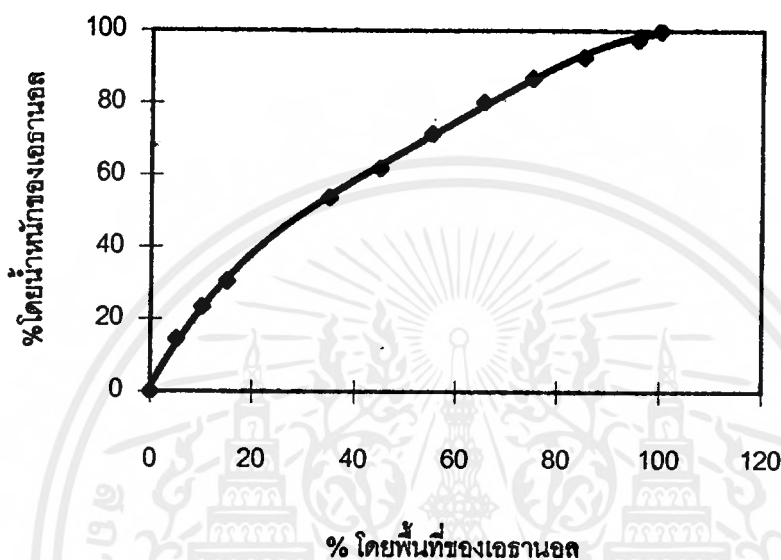
จากกราฟมาตรฐานที่ได้จะ ได้ความสัมพันธ์ของเปอร์เซ็นต์พื้นที่กับเปอร์เซ็นต์น้ำหนักของเอธานอลดังนี้

$$y = 1 \times 10^{-5} x^3 - 0.0002 x^2 + 0.9128 x + 0.7446$$

โดย y คือ เปอร์เซ็นต์น้ำหนักของเอธานอล

x คือ เปอร์เซ็นต์พื้นที่ของเอธานอล

ซึ่งเมื่อทำการวิเคราะห์สารตัวอย่างด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีแล้วผลที่ได้จะออกมาเป็นเปอร์เซ็นต์พื้นที่ดังตัวอย่างในภาคผนวก ข. จะทำให้สามารถคำนวณออกมาเป็นเปอร์เซ็นต์น้ำหนักได้ตามความสัมพันธ์ดังกล่าว และค่าการเบี่ยงเบนของ (R^2) ข้อมูลเท่ากับ 0.9982



รูปที่ 3.5. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์พื้นที่และเปอร์เซ็นต์น้ำหนักของเอธานอลครั้งที่ 4.

จากกราฟมาตรฐานที่ได้จะให้ความสัมพันธ์ของเปอร์เซ็นต์พื้นที่กับเปอร์เซ็นต์น้ำหนักของเอธานอลดังนี้

$$y = -2 \times 10^{-6} x^4 + 0.0005 x^3 - 0.0463 x^2 + 2.5752 x + 1.1156$$

โดย y คือ เปอร์เซ็นต์น้ำหนักของเอธานอล

x คือ เปอร์เซ็นต์พื้นที่ของเอธานอล

ซึ่งเมื่อทำการวิเคราะห์สารตัวอย่างด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟฟีแล้วผลที่ได้จะออกมาเป็นเปอร์เซ็นต์พื้นที่ดังตัวอย่างในภาคผนวก ข. จะทำให้สามารถคำนวณออกมาเป็นเปอร์เซ็นต์น้ำหนักได้ตามความสัมพันธ์ดังกล่าว และค่าการเบี่ยงเบนของ (R^2) ข้อมูลเท่ากับ 0.9994

โดยในรูปที่ 3.3. ถึง 3.5. จะนำไปใช้กับข้อมูลในแต่ละช่วงที่มีการให้ผลตอบสนองของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟฟีเปลี่ยนไปดังนี้

รูปที่ 3.3. ใช้กับสมจุดไอ-ของเหลวของเอธานอลกับน้ำของการทดลองครั้งที่ 1. ซึ่งยังไม่มีเกลือ

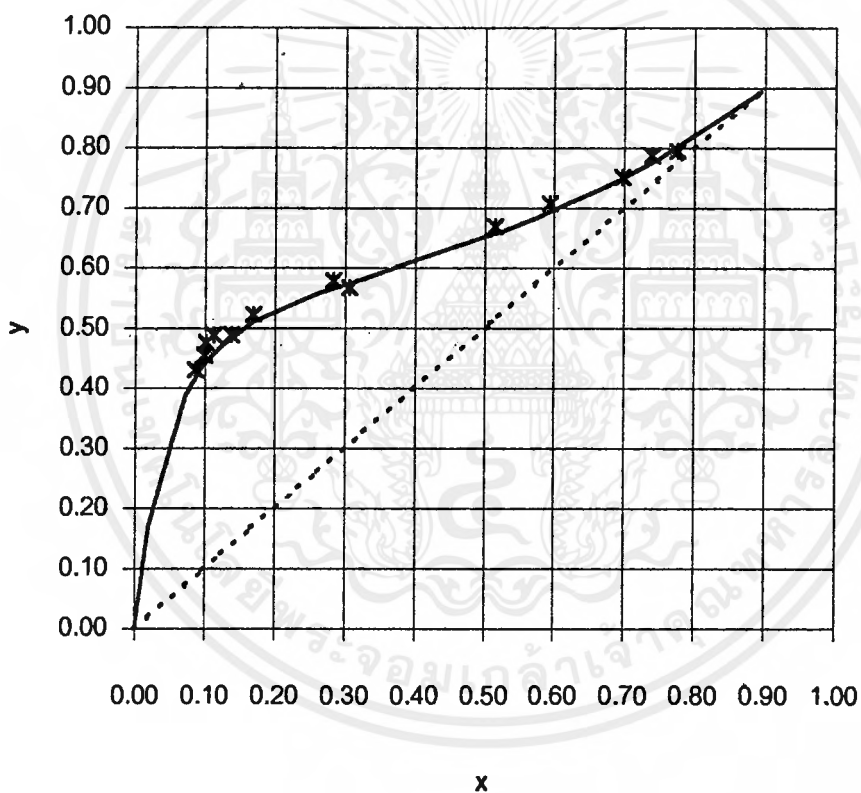
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ละลายอยู่ (ตารางที่ 4. ภาคผนวก ง.) ถึงครั้งที่ 8

รูปที่ 3.4. ใช้กับสมมูลไอ-ของเหลวของเอธานอลกับน้ำของการทดลองครั้งที่ 9 ถึง ครั้งที่ 15 (ตารางที่ 4 ภาคผนวก ง.)

รูปที่ 3.5. ใช้กับข้อมูลของสมมูลไอ-ของเหลวของเอธานอลกับน้ำเมื่อมีเกลือละลายอยู่ (ตารางที่ 5. และ 6. ภาคผนวก ง.)

ขั้นที่ 3. สมมูลไอ-ของเหลวเอธานอลกับน้ำ



รูปที่ 3.6. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเศษส่วน โมลในวัฏภาคไอและของเหลวของสารละลายเอธานอลและน้ำ :

x ข้อมูลจากการทดลอง ; — จากเอกสารอ้างอิง[31]

โดยที่ x คือ เศษส่วน โมลในวัฏภาคไอของของเหลวของเอธานอลที่สถานะสมดุล

y คือ เศษส่วน โมลในวัฏภาคไอของเอธานอลที่สถานะสมดุล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

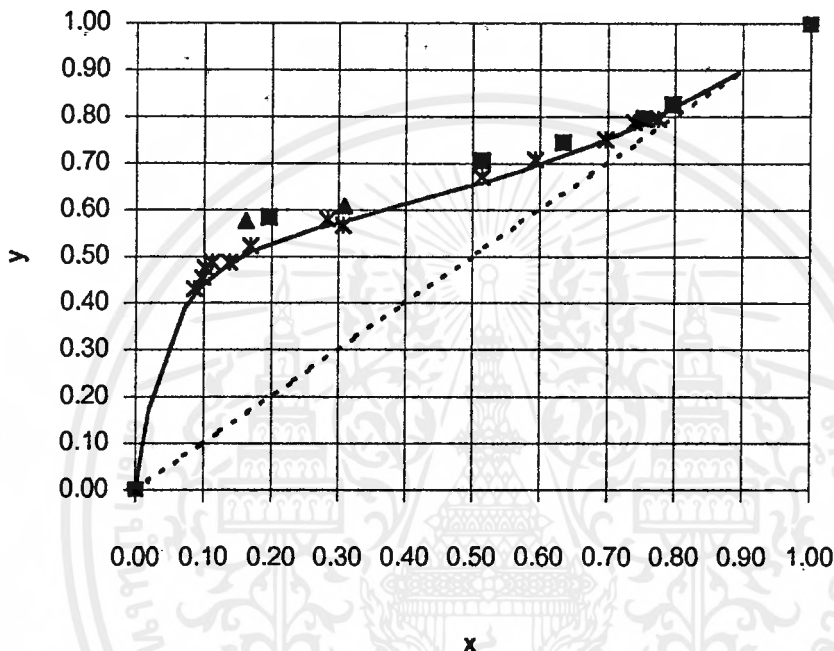
ขั้นที่ 4. ผลการทดสอบการละลายของเกลือ

ชื่อเกลือ	mol fraction EtOHสารละลาย ไม่เค็มเกลือ	mol fraction เกลือ	อุณหภูมิห้อง	น้ำร้อน
KCl	0.300535668	0.1	ละลายหมด	ละลายหมด
CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.2998	0.1	ละลายหมด	ละลายหมด
	0.2998	0.08	ละลายหมด	ละลายหมด
NaCl	0.6954	0.04	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย
	0.7029	0.005	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย
ZnCl ₂	0.3749	0.078	ละลายหมด	ละลายหมด
	0.8	0.09	ละลายหมด	ละลายหมด
NiSO ₄ ·6H ₂ O	0.30842	0.08	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย

เมื่อได้ทดสอบการละลายของเกลือแล้ว ในขั้นต่อไปจะเป็นการนำเกลือที่สามารถละลายได้หมดไปทำการศึกษาในขั้นต่อไป

ขั้นที่ 5. ข้อมูลสมมูลไอ-ของเหลวของเอธานอลกับน้ำที่มีเกลือละลายอยู่

ซึ่งในการเก็บข้อมูลในขั้นตอนนี้จะทำการเก็บข้อมูลของซิงค์คลอไรด์และคอปเปอร์คลอไรด์ที่ความเข้มข้น 4 เปอร์เซ็นต์โมลดังนี้



รูปที่ 3.7. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเศษส่วนโมลในวัฏภาคไอและของเหลวของสารละลายเอธานอลและน้ำ
: x ข้อมูลจากการทดลองไม่มีเกลือ ; — จากเอกสารอ้างอิง[31]; Δ CuCl_2 (4%mol); \blacksquare ZnCl_2 (4%mol)

โดยที่ แกน x คือ เศษส่วน โมลของเอธานอลในวัฏภาคของเหลว
แกน y คือ เศษส่วน โมลของเอธานอลในวัฏภาค ไอ

สรุปและวิเคราะห์ผลการทดลอง

จากที่ได้ตั้งสมมติฐานถึงสาเหตุของปัญหาที่เกิดขึ้นในภาคเรียนที่ 1 ว่าผลของการเบี่ยงเบน น่าจะเกิดขึ้นจากความไม่บริสุทธิ์ของเอธานอลเกรดทางการค้าที่นำมาใช้ทำให้ผลที่ได้เบี่ยงเบนไป จากข้อมูลในเอกสารอ้างอิง[31] ดังนั้นในภาคการศึกษาที่ 2.จึงได้ทำการศึกษาโดยเปลี่ยนจากเอธานอล เกรดทางการค้ามาเป็นเอธานอลบริสุทธิ์ ทำให้ผลที่ได้เป็นที่น่าพอใจดังแสดงในรูปที่ 3.6.

และสำหรับค่าที่ยังต่างกันอยู่เล็กน้อยคณะผู้ทำการวิจัยได้ตั้งสมมติฐานไว้ว่าน่าจะเกิดจากการเตรียมเอกสารนี้เป็นเอกสารที่ส่งงานไว้สำหรับการเรียนเพื่อการศึกษเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารละลายมาตรฐานที่ใช้ในการทำกราฟความสัมพันธ์ของเปอร์เซ็นต์พื้นที่กับเปอร์เซ็นต์น้ำหนัก นั้น แต่ถือน้ำน้อยมากจนสามารถยอมรับได้ หลังจากนั้นได้ทำการวิเคราะห์เอธานอลเกรคทาง การค้าโดยนำเอธานอลเกรคทางการค้าประมาณ 110 มิลลิลิตรมาทำการระเหยเพื่อหาสิ่งเจือปน ผล ที่ได้ปรากฏออกมาว่ามีสารลักษณะคล้ายน้ำมันเหลืออยู่ 0.276 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (จากน้ำหนัก เอธานอล 87.0302 กรัม) ซึ่งจะนำสารที่เหลือนั้นมาทำการวิเคราะห์ต่อไป

หลังจากนั้นได้ทำการเก็บข้อมูลของสมมูลไอ-ของเหลวของเอธานอลและน้ำที่มีเกลือ ละลายอยู่โดยทำการหาข้อมูลที่ความเข้มข้นของเกลือประมาณ 4 เปอร์เซ็นต์โมลของเกลือซิงค์- คลอไรด์และคอปเปอร์คลอไรด์ผลการทดลองที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 3.7. จากผลการทดลองที่สามารถ ที่จะสรุปได้ว่าเกลือทั้งสองชนิดดังกล่าวมีผลต่อสมมูลไอ-ของเหลวของเอธานอลและน้ำ ทำให้ สมดุลเกิดการเบี่ยงเบนไปจากสมดุลเดิม และอาจเป็นไปได้ว่าความร้อนของการละลายไม่มีผลต่อ สมดุลเนื่องจากว่าในเอกสารอ้างอิง[31] ได้ให้ค่าความร้อนของการละลายของเกลือทั้งสองตัวดัง กล่าวในน้ำไว้ซึ่งมีค่าต่างกันมาก แต่ผลที่ได้จากการทดลองดังแสดงไว้ในรูปที่ 3.7. ยังแตกต่างกัน ไม่เด่นชัดเท่าที่ควร จึงยังคงต้องการข้อมูลมากกว่านี้เพื่อยืนยันข้อสมมติฐานดังกล่าวด้วย

จากการทำการคำนวณค่าที่ได้จากการทดลองเปรียบเทียบกับค่าคำนวณโดยวิธียูนิแฟกซึ่ง ให้เปอร์เซ็นต์ความผิดพลาดหรือแตกต่างไม่เกิน 10 เปอร์เซ็นต์ (ภาคผนวก จ.) แต่ข้อมูลที่นำมา คำนวณเพื่อเปรียบเทียบนั้นยังมีจำนวนที่น้อยอยู่ซึ่งยังต้องอาศัยข้อมูลที่มากกว่านี้เพื่อทำการ สนับสนุน และเกลือซิงค์คลอไรด์ยังไม่สามารถคำนวณได้อีกด้วยเพราะยังไม่มีค่าของซิงค์ไอออน โดยการที่จะทำให้คำนวณได้นั้นยังต้องอาศัยการเก็บข้อมูลในปริมาณที่มากเพื่อหาความสัมพันธ์ ของผลของซิงค์คลอไรด์ต่อไป

ปัญหาที่พบในการทำงานวิจัย

ปัญหาต่างๆ ที่เกิดขึ้นในระหว่างการทำงานวิจัยนั้น สามารถสรุปได้ดังนี้ คือ

1. ปัญหาจากเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์สารตัวอย่างหรือแก๊สโครมาโตกราฟฟี

เนื่องจากตัวเครื่องที่ใช้ในการวิเคราะห์สารตัวอย่างโดยตรงมีราคาแพงมาก ในการทำงานวิจัยนี้จึง ได้นำเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟฟีมาประยุกต์ใช้ในการวิเคราะห์ ซึ่งผลปรากฏออกมาว่าสามารถ วิเคราะห์ได้ผลในระดับหนึ่งเท่านั้น เพราะเมื่อใช้ไปในระยะเวลาหนึ่งเครื่องดีเทคเตอร์เริ่มที่จะให้ ผลตอบสนองไม่ดีขึ้นในที่สุดต้องหยุดทำการทดลองลง นอกจากนี้ปัญหาของเครื่องวิเคราะห์ดัง กล่าวก็จะเป็นสาเหตุของปัญหาต่างๆ ตามมาอีกมากด้วย

2. ปัญหาเนื่องจากเวลาที่ต้องใช้ในการเก็บข้อมูลต้องใช้เวลานานพอสมควร แต่ สถานที่ที่ใช้ในการวิจัยนั้นมีเวลาในการเปิดปิดทำให้แม้ว่าคณะผู้ทำการวิจัยจะได้รับการเวลาในการ ทำการทดลองดีแค่ไหนก็ไม่อาจที่จะทำการเก็บรวบรวมข้อมูลได้มากเท่าที่วางเป้าหมายไว้

ข้อเสนอแนะในการทำงานวิจัยต่อ

1. ควรที่จะใช้เครื่องมือที่สามารถวิเคราะห์สารตัวอย่างได้โดยตรงเพื่อที่จะสามารถประหยัดเวลาในการทำการวิจัยลงได้อย่างมาก
2. งานวิจัยนี้เป็นงานวิจัยที่ใช้เวลาในการทำการทดลองมาก ดังนั้นคณะผู้จัดทำหวังว่าผู้ที่ จะทำการงานวิจัยนี้ต่อไปจะจัดสรรเวลาในการทำงานอย่างมีประสิทธิภาพด้วย
3. เมื่อทำการทดลองแล้วควรจะได้มีการคำนวณเพื่อเปรียบเทียบผลการทดลองกับวิธีการ คำนวณในทุกๆ การทดลองเลย เพราะจะใช้เวลาในการคำนวณค่อนข้างมาก
4. ค่าที่คำนวณจากวิธีการยูนิแฟกอาจจะนำไปใช้พิจารณาในการเลือกเกลือได้ช่วยเพื่อเป็น การประหยัดเวลา เมื่อได้ทำการตรวจสอบว่าวิธีดังกล่าวสามารถเชื่อถือได้แล้ว



เอกสารอ้างอิง

1. Maria C. Iliuta and Fernand C. Thyron. Effect of Calcium Chloride on the Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium of 1-Propanol+Water. *J. Chem. Eng. Data.* 41(1996) : 402-408.
2. Ernesto Vercher, M. Pilar Pena, and Antoni Martinez-Andreu. Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium for Ethanol+Water+Strontium Nitrate. *J. Chem. Eng. Data.* 41(1996): 748-751.
3. Ernesto Vercher, M. Pilar Pena, and Antoni Martinez-Andreu. Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium for Ethanol+Water+Potassium Nitrate. *J. Chem. Eng. Data.* 41(1996): 66-69.
4. M. Pilar Pena, Ernesto Vercher, and Antoni Martinez-Andreu. Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium for Ethanol+Water+Sodium Nitrate. *J. Chem. Eng. Data.* 41(1996): 1097-1100.
5. M. Pilar Pena, Ernesto Vercher, and Antoni Martinez-Andreu. Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium for Ethanol+Water+Strontium Chloride. *J. Chem. Eng. Data.* 40(1995) : 311-314.
6. Ernesto Vercher, M. Pilar Pena, and Antoni Martinez-Andreu. Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium for Ethanol+Water+Strontium Bromide System. *J. Chem. Eng. Data.* 39 (1994): 316-319.
7. Hans-Martin Polka and Jurgen Gmehling. Effect of Calcium Nitrate on the Vapor-Liquid Equilibrium of Ethanol+Water and 2-Propanol+Water. *J. Chem. Eng. Data.* 39(1994): 621-624.
8. ปราโมทย์ ไชยเวช. ปิโตรเลียมเทคโนโลยี. กรุงเทพมหานคร: สุนทรออฟเซท, 2537.
9. Fu-Ming Lee and Joseph C. Gentry ,GTC Technology Corp.. Don't Overlook Extractive Distillation. *Chem. Eng. Prog.*. Oct.(1997) : 56-64
10. Edward Hála ,Jiri Pick ,Vojtech Fried and Otakar Vilim. Vapor-Liquid Equilibrium 2nd ed. Translated by George Standart. English: Pergamon Press,1967.
11. J. M. Smith and H.C. Van Ness. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics. 4th ed. Singapore : McGraw-Hill, 1987.
12. H.C. Van Ness and M.M. Abbott. Classical Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions with Applications to PhaseEquilibria.USA : McGraw-Hill Inc., 1982.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

13. D. Jaques and W.F. Furter. Salt Effects in Vapor-Liquid Equilibrium Thermodynamic Consistency of Ethanol-Water Saturated with Inorganic Salts. *AIChE J.* Vol.18. No.2. March(1972) : 343
14. Robert C. Reid ,John M. Prausnitz and Bruce E. Poling. The properties of gases and liquids. 4th ed.
15. Tsonopoulos ,C. An Empirical Correlation of Second Virial Coefficients. *AIChE J.* 20 (1974) : 263
16. Gmehling J., Onken U. and Arlt W.. Vapor-Liquid equilibrium Data Collection. Chemistry Data Series. DECHEMA. Frankfurt. Vol. I/1 (1981)
17. H. Zerres and J.M. Prausnitz. Thermodynamics of Phase Equilibria in Aqueous Organic Systems with Salt. *AIChE J.* April. Vol 40. No.4. (1994)
18. Stokes ,R.H., and R.A. Robinson. Solvation Equilibria in Very Concentrated Electrolyte Solutions. *J. Sol. Chem.* 2 ,173(1973)
19. H. Schonert. The Thermodynamic Model of Stepwise Hydration of Hydrophilic Solutes in Aqueous Solutions :I General Considerations. *Zeitsch Phys. Chem. Neue Folge.* 150 ,163(1986)
20. G. Scatchard and W.J. Hamer. The Application of Equations for the Chemical Potentials to Partially Miscible Solution. *J. Amer. Chem. Soc.* 157 ,1805(1935)
21. Reid. R., J.M. Prausnitz and B.E. Poling. The properties of gases and liquids. NewYork. McGraw Hill (1987)
22. Bondi A.. Physical Properties of Molecular Crystals, Liquid & Glasses. NewYork. Wiley (1968)
23. D.A. McQuarric. Statistical Thermodynamics Harpers and Row. New York(1973)
24. A.H. Harvey. Dielectric Constants of Fluid Mixtures Over A Wide Range of Temperature and Density. *J. Sol. Chem.* 16(1987)
25. Ira N. Levine. Physical Chemistry 4th ed. Singapore .McGraw Hill:316-317
26. Eugenia A Macedo ,Per Skovborg and Peter Rasmussen and Peter Rasmussen. Calculation of Phase Equilibria for Solutions of Strong Electrolytes in Solvent-Water Mixture. *Chem. Eng. Sci.* Vol. 45, No.4(1990) : 875-882

27. B. Sander. , Aa. Fredenslund and P. Rasmuss. Calculation of Vapor-Liquid Equilibria in Mixed Solvent/Salt System Using An Extended UNIQUAC Equation. Chem. Eng. Sci. Vol. 41. 1179(1986)
28. S.R. Fowler and E.A. Guggenheim. Statistical Thermodynamics. Cambridge :Cambridge University Press. (1987)
29. R.A. Robinson and R.H. Stokes. Electrolyte Solutions. London: Butterworths(1965)
30. A. Maryott and E.R. Smith. Table of Dielectric Constants of Pure Liquids. National Bureau of Standards Circular.514
31. F. Franks. Water a Comprehensive Treatise. Vol. 2. Chap. 7. New York : Plenum Press (1973)
32. Perry, R. and Green, D. Perry's Chemical Engineers' Handbook. 6th ed., New York. : McGraw-Hill Inc.(1984)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก.

ตารางข้อมูล T-x-y จากเอกสารอ้างอิง[32]

T-x-y diagram of ethanol-water system at 1 atm

T(C)	x ethanol	y ethanol
100.00	0.0000	0.0000
95.50	0.0190	0.1700
89.00	0.0721	0.3891
86.70	0.0966	0.4375
85.30	0.1238	0.4704
84.10	0.1661	0.5089
82.70	0.2337	0.5445
82.30	0.2608	0.5580
81.50	0.3273	0.5826
80.70	0.3965	0.6122
79.80	0.5079	0.6564
79.70	0.5198	0.6599
79.30	0.5732	0.6841
78.74	0.6763	0.7385
78.41	0.7472	0.7815
78.15	0.8943	0.8943

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข.

ค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ที่ใช้ในการคำนวณ โดยวิธียูนิแฟก

ตารางที่ 1. UNIFAC Group Specifications and Sample Group Assignments

Group numbers		Name	R	Q	MW	Sample assignment	
Main	Sec.					NOGP	IDGP
1	1	CH ₃	0.9011	0.848	15.03	2,2-4-Trimethylpentane:	
1	2	CH ₃	0.6744	0.540	14.03	5	1
1	3	CH	0.4469	0.228	13.02	1	2
						1	3
1	4	C	0.2195	0.000	12.01	1	4
2	5	CH ₂ =CH	1.3454	1.176	27.05	3-Methyl-1-hexane:	
2	6	CH=CH	1.1167	0.867	26.04	2	1
2	7	CH ₂ =C	1.1173	0.988	26.04	2	2
2	8	CH=C	0.8886	0.676	25.03	1	3
2	9	C=C	0.6605	0.485	24.02	1	5
3	10	ACH	0.5313	0.400	13.02	Benzene:	
3	11	AC	0.3652	0.120	12.01	6	10
4	12	ACCH ₃	1.2663	0.968	27.05	Xylene:	
4	13	ACCH ₂	1.0396	0.660	26.04	4	10
4	14	ACCH	0.8121	0.348	25.03	2	12
5	15	OH	1.0000	1.200	17.01	Ethanol:	
						1	1
						1	2
						1	15
6	16	CH ₃ OH	1.4311	1.432	32.04	Water:	
7	17	H ₂ O	0.9200	1.4	18.02	1	17
8	18	ACOH	0.8952	0.68	29.02	Phenol:	
						5	10
						1	18
9	19	CH ₃ CO	1.6724	1.488	43.05	Methylethylketone:	
9	20	CH ₂ CO	1.4457	1.180	42.04	1	1
						1	2
						1	19

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 1. UNIFAC Group Specifications and Sample Group Assignments (Continued)

Group numbers		Name	R	Q	MW	Sample assignment	
Main	Sec.					NOGP	IDGP
10	21	CHO	0.9980	0.948	29.02	Hexanal:	
						1	1
						4	2
						1	21
11	22	CH ₃ COO	1.9031	1.728	59.04	Butyl acetate:	
11	23	CH ₂ COO	1.6764	1.420	58.04	1	1
						3	2
						1	22
12	24	HCOO	1.2420	1.188	45.02	Ethyl formate:	
						1	1
						1	2
						1	24
13	25	CH ₃ O	1.1450	1.088	31.03	Ethyl ether:	
13	26	CH ₂ O	0.9183	0.780	30.03	2	1
13	27	CH-O	0.6908	0.468	29.02	1	2
13	28	FCH ₂ O	0.9183	1.100	30.03	1	26
14	29	CH ₃ NH ₂	1.5959	1.544	31.06	Propyl amine:	
14	30	CH ₂ NH ₂	1.3692	1.236	30.05	1	1
14	31	CHNH ₂	1.1417	0.924	29.04	1	2
						1	30
15	32	CH ₃ NH	1.4337	1.244	30.05	Diethyl amine:	
15	33	CH ₂ NH	1.2070	0.936	29.04	2	1
15	34	CHNH	0.9795	0.624	28.03	1	2
						1	33
16	35	CH ₃ N	1.1865	0.940	29.04	Triethyl amine:	
16	36	CH ₂ N	0.9597	0.632	28.03	3	1
						2	2
						1	36

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 1. UNIFAC Group Specifications and Sample Group Assignments (Continued)

Group numbers		Name	R	Q	MW	Sample assignment	
Main	Sec.					NOGP	IDGP
17	37	ACNH2	1.0600	0.816	28.03	Aniline:	
						5	10
						1	37
18	38	C5H5N	2.9993	2.113	79.10	Methyl pyridine:	
18	39	C5H4N	2.8332	1.833	78.09	1	1
18	40	C5H3N	2.6607	1.553	77.09	1	39
19	41	CH3CN	1.8701	1.724	41.05	Propionitrile:	
19	42	CH2CN	1.6434	1.416	40.04	1	1
						1	42
20	43	COOH	1.3013	1.224	54.02	Acetic acid:	
20	44	HCOOH	1.5280	1.532	46.03	1	1
						1	43
21	45	CH2Cl	1.4654	1.264	49.48	Chloroethane:	
21	46	CHCl	1.2380	0.952	48.47	1	1
21	47	CCl	1.0060	0.724	47.46	1	45
22	48	CH2Cl2	2.2564	1.988	84.93	1,1-Dichloroethane:	
22	49	CHCl2	2.0606	1.684	83.92	1	1
22	50	CCl2	1.8016	1.448	82.92	1	49
23	51	CHCl3	2.8700	2.410	119.38	1,1,1-Trichloroethane:	
23	52	CCl3	2.6401	2.184	118.37	1	1
						1	52
24	53	CCl4	3.3900	2.910	153.82	Trichloromethane:	
						1	53
25	54	ACCl	1.1562	0.844	47.46	Chlorobenzene:	
						5	10
						1	54

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 1. UNIFAC Group Specifications and Sample Group Assignments (Continued)

Group numbers						Sample assignment	
Main	Sec.	Name	R	Q	MW	NOGP	IDGP
26	55	CH ₃ NO ₂	2.0086	1.868	61.04	Nitroethane:	
26	56	CH ₂ NO ₂	1.7818	1.560	60.03	1	1
26	57	CHNO ₂	1.5544	1.248	59.02	1	56
27	58	-ACNO	1.4199	1.104	58.02	Nitrobenzene:	
						5	10
						1	58
28	59	CS ₂	2.0570	1.650	76.13	Carbon disulfide:	
						1	59
29	60	CH ₃ SH	1.8770	1.676	48.10	Ethanethiol:	
29	61	CH ₂ SH	1.6510	1.368	47.09	1	17
						1	61
30	62	Furfural	3.1680	2.481	96.09	Furfural:	
						1	62
31	63	(CH ₂ OH) ₂	2.4088	2.248	62.07	Ethylene glycol:	
						1	63
32	64	I	1.2640	0.992	126.90	Iodomethane:	
						1	1
						1	64
33	65	BR	0.9492	0.832	79.90	Bromomethane:	
						1	1
						1	64
34	66	CH-trip-CC	1.2920	1.088	25.03	Propyne:	
34	67	C-trip-C	1.0613	0.784	24.02	1	1
						1	66
35	68	Me ₂ SO	2.8266	2.472	78.13	Dimethylsulfoxide:	
						1	68
36	69	Acry	2.3144	2.052	53.06	Acrylonitrile:	
						1	69

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 1. UNIFAC Group Specifications and Sample Group Assignments (Continued)

Group numbers						Sample assignment	
Main	Sec.	Name	R	Q	MW	NOGP	IDGP
37	70	Cl(C=C)	0.7910	0.724	35.45	Trichloroethylene:	
						1	8
						3	70
38	71	ACF	0.6948	0.524	31.01	Fluorobenzene:	
						5	10
						1	71
39	72	DMF-1	3.0856	2.736	73.09	Dimethylformamide:	
39	73	DMF-2	2.6322	2.120	43.03	Diethylformamide:	
						2	1
						1	73
40	74	CF ₃	1.4060	1.380	69.01	Perfluoroethane:	
40	75	CF ₂	1.0105	0.920	50.01	2	74
40	76	CF	0.6150	0.460	31.01		
41	77	COO	1.3800	1.200	44.01	Butylacetate:	
						2	1
						3	2
						1	77
42	78	SiH ₃	1.6035	1.263	31.11	Methylsilane:	
42	79	SiH ₂	1.4443	1.006	30.10	1	1
42	80	SiH	1.2851	0.749	29.09	1	78
42	81	Si	1.0470	0.410	28.09		
43	82	SiH ₂ O	1.5434	1.062	46.10	Hexaethyldisiloxane:	
43	83	SiHO	1.3030	0.764	45.09	6	1
43	84	SiO	1.1044	0.466	44.09	1	81
						1	84

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 1. UNIFAC Group Specifications and Sample Group Assignments (Continued)

Group numbers						Sample assignment	
Main	Sec.	Name	R	Q	MW	NOGP	IDGP
44	85	<i>tert</i> -n	0.2854	0.092	14.01	Triethylamine:	
						3	1
						3	2
						1	85
45	86	Amide	1.4660	1.336	44.03	Acetamide:	
						1	1
						1	86
46	87	CON(Me) ₂	2.8590	2.428	72.09	<i>N,N</i> -Methylethylamide:	
46	88	CONMeCH ₂	2.6320	2.120	71.08	2	1
46	89	CON(CH ₂) ₂	2.4050	1.812	70.07	1	88

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2. UNIFAC Group-Group Interaction Parameters, in Kelvins

Main group numbers*	1	2	3	4	5	6	7
1	0	86.020	61.130	76.500	986.500	697.200	1318.000
2	-35.360	0	38.810	74.150	524.100	787.600	270.600
3	-11.120	3.446	0	167.000	636.100	637.300	903.800
4	-69.700	-113.600	-146.800	0	803.200	603.200	5695.000
5	156.400	457.000	89.600	25.820	0	-137.100	353.500
6	16.510	-12.520	-50.000	-44.500	249.100	0	-181.000
7	300.000	496.100	362.300	377.600	-229.100	289.600	0
8	275.800	217.500	25.340	244.200	-451.600	-265.200	-601.800
9	26.760	42.920	140.100	365.800	164.500	108.700	472.500
10	505.700	56.300	23.390	106.000	-404.800	-340.200	232.700
11	114.800	132.100	85.840	-170.000	245.400	249.600	200.800
12	90.490	-62.550	1967.000	2347.000	191.200	155.700	0
13	83.360	26.510	52.130	65.690	237.700	238.400	-314.700
14	-30.480	1.163	-44.850	0	-164.000	-481.700	-330.400
15	65.330	-28.700	-22.310	223.000	-150.000	-500.400	-448.200
16	-83.980	-25.380	-223.900	109.900	28.600	-406.800	-598.800
17	1136.000	2000.000	247.500	762.800	-17.400	-118.100	-367.800
18	-101.600	0	31.870	49.800	-132.300	-378.200	-332.900
19	24.820	-40.620	-22.970	-138.400	-185.400	157.800	242.800
20	315.300	1264.000	62.320	268.200	-151.000	1020.000	-66.170
21	91.460	97.510	4.680	122.900	562.200	529.000	698.200
22	34.010	18.250	121.300	140.800	747.700	669.900	708.700
23	36.700	51.060	288.500	33.610	742.100	649.100	826.700
24	-78.450	160.900	-4.700	134.700	856.300	860.100	1201.000
25	-141.300	-158.800	-237.700	375.500	246.900	661.600	920.400
26	-32.690	-1.996	10.380	-97.050	261.600	252.600	417.900
27	5541.000	0.000	1824.000	-127.800	561.600	0	360.700
28	-52.650	16.620	21.500	40.680	823.500	914.200	1081.000
29	-7.481	0	28.410	0	461.600	382.800	0
30	-25.310	0	157.300	404.300	521.600	0	23.480
31	140.000	0	221.400	150.600	267.600	0	-142.100
32	128.000	0	58.680	0.000	501.300	0	0
33	-31.520	0	155.600	291.100	721.900	494.700	0
34	-72.880	41.380	0	0	0	0	0
35	50.490	422.400	-2.504	-143.200	-25.870	695.000	-240.000
36	-165.900	0	0	0	0	0	386.600
37	47.410	124.200	395.800	0	738.900	528.000	0
38	-5.132	0	-237.200	-157.300	649.700	645.900	0
39	-31.950	249.000	-133.900	-240.200	64.160	172.200	-287.100
40	147.300	0	0	0	0	0	0
41	529.000	1397.000	317.600	615.800	88.630	171.000	284.400
42	-34.360	0	787.900	191.600	1913.000	0	0
43	110.200	0	234.400	221.800	84.850	0	0
44	220.300	0	30.040	46.380	-504.200	0	-452.200
45	272.000	0	-288.000	-1020.000	0	-668.000	-1080.000
46	8960.000	-963.000	-63.100	-196.000	0	0	0
47	-11.100	0	-11.800	-36.600	0	0	0

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2. UNIFAC Group-Group Interaction Parameters, in Kelvins (Continued)

Main group numbers*	8	9	10	11	12	13	14
1	1333.000	476.400	677.000	232.100	741.400	251.500	391.500
2	526.100	182.600	448.800	37.850	449.100	214.500	204.900
3	1329.000	25.770	347.300	5.994	-92.550	32.140	161.700
4	884.900	-52.100	586.600	5688.000	115.200	213.100	0
5	-259.700	84.000	441.800	101.100	193.100	28.060	83.020
6	-101.700	23.390	306.400	-10.720	193.400	-128.600	359.300
7	324.500	-195.400	-257.300	72.870	0	540.500	48.890
8	0	-356.100	0	-449.400	0	0	0
9	-133.100	0	-37.360	-213.700	-38.470	-103.600	0
10	0	128.000	0	-110.300	11.310	304.100	0
11	-36.720	372.200	185.100	0	372.900	-235.700	0
12	0	70.420	35.350	-261.100	0	0	0
13	0	191.100	-7.838	461.300	0	0	0
14	0	0	0	0	0	0	0
15	0	0	0	136.000	0	-49.300	108.800
16	0	225.300	0	-294.800	0	0	38.890
17	-253.100	-450.300	0	0	0	0	-15.070
18	-341.600	-51.540	0	0	0	0	0
19	0	-287.500	0	-266.600	0	38.810	0
20	0	-297.800	0	-256.300	312.500	-338.500	0
21	0	286.300	-47.510	35.380	0	225.400	0
22	0	423.200	0	-132.900	0	-197.700	0
23	0	552.100	242.800	176.500	488.900	-20.930	0
24	10000.000	372.000	0	129.500	403.100	113.900	261.100
25	0	128.100	0	-246.300	0	95.500	203.500
26	0	-142.600	0	129.300	0	-94.490	0
27	0	0	0	-127.800	0	0	0
28	0	303.700	0	243.800	0	112.400	0
29	0	160.600	0	0	239.800	63.710	106.700
30	0	317.500	0	-146.300	0	0	0
31	838.400	0	0	152.000	0	9.207	0
32	0	138.000	0	21.920	0	476.600	0
33	0	-142.660	0	24.370	0	736.400	0
34	0	443.600	0	0	0	0	0
35	0	110.400	0	41.570	0	-122.100	0
36	0	0	0	175.500	0	0	0
37	0	-40.900	0	16.990	0	217.900	0
38	0	0	0	0	0	167.100	0
39	0	97.040	0	0	0	-158.200	0
40	0	0	0	0	0	0	0
41	-167.300	123.400	0	-234.900	65.370	-247.800	0
42	0	992	0	0	0	0	0
43	0	0	0	0	0	0	0
44	0	0	0	0	0	0	0
45	0	-435.000	-686.000	-463.000	0	2880.000	0
46	0	-444.000	-167.000	0	0	-74.700	0
47	0	1530.000	-60.800	-466.000	0	0	0

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2. UNIFAC Group-Group Interaction Parameters, in Kelvins (Continued)

Main group numbers*	15	16	17	18	19	20	21
1	225.700	206.600	920.700	287.700	597.000	663.500	35.930
2	163.900	61.110	749.300	0	336.900	318.900	204.600
3	122.800	90.490	648.200	-4.449	212.500	537.400	-18.810
4	-49.290	23.500	664.200	52.800	6096.000	603.800	-114.100
5	42.700	-323.000	52.390	170.000	6.172	199.000	75.620
6	266.000	53.900	489.700	580.500	36.230	-289.500	-38.320
7	168.000	304.000	-59.290	459.000	112.600	-14.090	325.400
8	0	119.900	-305.500	0	0	0	0
9	0	-169.000	6201.000	165.100	481.700	669.400	-191.700
10	0	0	0	0	0	0	751.900
11	-73.500	0	475.500	0	494.600	660.200	-34.740
12	0	0	0	0	0	-356.300	0
13	141.700	0	0	0	-18.510	664.600	30.100
14	63.720	-41.110	-200.700	0	0	0	0
15	0	-189.200	0	0	0	0	0
16	865.900	0	0	0	0	0	0
17	0	0	0	0	0	-281.600	287.000
18	0	0	0	0	-169.700	-153.700	0
19	0	0	777.400	134.300	0	0	88.750
20	0	0	0	-313.500	0	0	44.420
21	0	0	429.700	0	-62.410	326.400	0
22	0	-141.400	0	587.300	258.600	339.600	-84.530
23	0	-293.700	0	18.980	74.040	1346.000	-157.100
24	91.130	-126.000	898.200	309.200	492.000	689.000	11.800
25	-108.400	1088.000	530.500	0	356.900	0	-314.900
26	0	0	0	0	0	0	113.000
27	0	0	134.900	0	0	0	0
28	0	0	0	0	335.700	0	-73.090
29	0	0	0	0	125.700	0	-27.940
30	0	0	0	0	0	0	0
31	0	0	255.400	0	0	0	0
32	0	0	0	0	0	0	0
33	0	0	0	0	0	5256.000	1169.000
34	0	0	0	0	329.100	0	0
35	0	-257.200	0	0	0	150.000	0
36	0	0	0	0	-42.310	0	0
37	0	0	0	0	304.000	868.200	428.500
38	0	116.500	0	0	0	0	0
39	0	0	343.700	0	0	-106.600	0
40	0	0	0	0	0	0	0
41	284.500	0	-221.000	0	-61.600	1179.000	182.200
42	0	0	0	0	0	2450.000	0
43	0	0	0	0	0	2496.000	0
44	0	0	0	0	0	0	0
45	0	0	0	0	0	0	0
46	0	0	0	0	0	0	0
47	0	0	0	0	0	0	0

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2. UNIFAC Group-Group Interaction Parameters, in Kelvins (Continued)

Main group numbers*	22	23	24	25	26	27	28
1	53.760	24.900	104.300	321.500	661.500	543.000	153.600
2	5.892	-13.990	-109.700	393.100	357.500	0	76.300
3	-144.400	-231.900	3.000	538.200	168.000	194.900	52.070
4	-111.000	-12.140	-141.300	-126.900	3629.000	4448.000	-9.451
5	-112.100	-98.120	143.100	287.800	256.500	157.100	477.000
6	-102.500	-139.400	-67.800	17.120	75.140	0	-31.090
7	370.400	353.700	497.500	678.200	220.600	399.500	887.100
8	0	0	1827.000	0	0	0	0
9	-284.000	-354.600	-39.200	174.500	137.500	0	216.100
10	0	-483.700	0	0	0	0	0
11	108.900	-209.700	54.470	629.000	-81.130	0	183.000
12	0.000	-287.200	36.840	0	0	0	0
13	137.800	-154.300	47.670	66.150	95.180	0	140.900
14	0	0	-99.810	68.810	0	0	0
15	0	0	71.230	4350.000	0	0	0
16	-73.850	-352.900	-8.283	-86.360	0	0	0
17	0	0	882.000	287.900	0	-139.300	0
18	-351.600	-114.700	-165.100	0	0	0	0
19	-152.700	-15.620	-54.860	52.310	-0.515	0	230.900
20	120.200	76.750	212.700	0	0	0	0
21	108.300	249.200	62.420	464.400	32.750	0	450.100
22	0	0	56.330	0	0	0	0
23	0	0	-30.100	0	0	0	116.600
24	17.970	51.900	0	475.800	490.900	534.700	132.200
25	0	0	-255.400	0	-154.500	0	0
26	0	0	-34.680	794.400	0	533.200	0
27	0	0	514.600	0	-85.120	0	0
28	0	-26.060	-60.710	0	0	0	0
29	0	0	0	0	0	0	0
30	0	48.480	-133.100	0	0	0	0
31	0	0	0	0	481.300	0	0
32	-40.820	21.760	48.490	0	64.280	0	0
33	0	0	225.800	224.000	125.300	0	0
34	0	0	0	0	174.400	0	0
35	-215.000	-343.600	-58.430	0	0	0	0
36	0	0	-85.150	0	0	0	0
37	0	-149.800	-134.200	0	379.400	0	167.900
38	0	0	-124.600	0	0	0	0
39	0	0	-186.700	0	0	0	0
40	0	0	0	0	0	0	0
41	305.400	-193.000	335.700	1107.000	124.700	0	885.500
42	0	0	0	0	0	0	0
43	0	0	70.810	0	0	0	0
44	0	0	0	0	0	0	0
45	0	0	0	0	0	0	0
46	0	0	0	0	0	0	0
47	0	0	0	0	0	0	0

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2. UNIFAC Group-Group Interaction Parameters, in Kelvins (Continued)

Main group numbers*	29	30	31	32	33	34	35
1	184.400	354.500	3025.000	335.800	479.500	298.900	526.500
2	0	0	0	0	0	31.140	-137.400
3	-10.430	-64.690	210.400	113.300	-13.590	0	169.900
4	0	-20.360	4975.000	0	-171.300	0	4284.000
5	147.500	-120.500	-318.900	313.500	133.400	0	-202.100
6	37.840	0	0	0	106.300	0	-399.300
7	0	188.000	13.530	0	0	0	-139.000
8	0	0	-687.100	0	0	0	0
9	-46.280	-163.700	0	53.590	245.200	-246.600	-44.580
10	0	0	0	0	0	0	0
11	0	202.300	-101.700	148.300	18.880	0	52.080
12	4.339	0	0	0	0	0	0
13	-8.538	0	-20.110	-149.500	-202.300	0	172.100
14	-70.140	0	0	0	0	0	0
15	0	0	0	0	0	0	0
16	0	0	0	0	0	0	243.100
17	0	0	-136.900	0	0	0	0
18	0	0	0	0	0	0	0
19	21.370	0	0	0	0	-203.000	0
20	0	0	0	0	-95.000	0	-561.200
21	59.020	0	0	0	-125.900	0	0
22	0	0	0	177.600	0	0	215.000
23	0	-64.380	0	86.400	0	0	363.700
24	0	546.700	0	247.800	41.940	0	337.700
25	0	0	0	0	-60.700	0	0
26	0	0	139.800	304.300	10.170	-27.700	0
27	0	0	0	0	0	0	0
28	0	0	0	0	0	0	0
29	0	0	0	0	0	0	31.660
30	0	0	0	0	0	0	0
31	0	0	0	0	0	0	-417.200
32	0	0	0	0	0	0	0
33	0	0	0	0	0	0	0
34	0	0	0	0	0	0	0
35	85.700	0	535.800	0	0	0	0
36	0	0	0	0	0	0	0
37	0	0	0	0	0	0	0
38	0	0	0	0	0	0	0
39	-71.000	0	-191.700	0	0	6.699	136.600
40	0	0	0	0	0	0	0
41	0	0	0	288.100	0	0	-29.340
42	0	0	0	0	0	0	0
43	0	0	0	0	0	0	0
44	0	0	0	0	0	0	0
45	0	0	0	0	0	0	0
46	0	0	0	0	0	0	0
47	0	0	0	0	0	0	0

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2. UNIFAC Group-Group Interaction Parameters, in Kelvins (Continued)

Main group numbers*	36	37	38	39	40	41	42
1	689.000	-4.189	125.800	485.300	-2.859	387.100	-450.400
2	0	-66	0	-70.450	0	48.330	0
3	0	-259.100	389.300	245.600	0	103.500	-432.300
4	0	0	101.40	5629.00	0	68.260	683.300
5	0	225.800	44.780	-143.900	0	190.300	-817.700
6	0	33.470	-48.250	-172.400	0	165.700	0
7	160.80	0	0	319.00	0	-197.500	0
8	0	0	0	0	0	-494.200	0
9	0	-34.570	0	-61.700	0	-18.800	0
10	0	0	0	0	0	0	0
11	-28.610	-83.300	0	0	0	560.200	0
12	0	0	0	0	0	-70.240	0
13	0	240.200	-273.900	254.800	0	417.000	0
14	0	0	0	0	0	0	0
15	0	0	0	0	0	-38.770	0
16	0	0	-196.300	0	0	0	0
17	0	0	0	-334.400	0	-89.420	0
18	0	0	0	0	0	0	0
19	81.570	4	0	0	0	120.300	0
20	0	-11.160	0	-246.500	0	-337.000	169.300
21	0	-245.400	0	0	0	63.670	0
22	0	0	0	0	0	0	0
23	0	111.200	0	0	0	255.800	0
24	369.500	187.100	215.200	498.600	0	256.500	639.300
25	0	0	0	0	0	0	0
26	0	10.760	0	0	0	248.400	0
27	0	0	0	0	0	0	0
28	0	47.370	0	0	0	469.800	0
29	0	0	0	78.920	0	0	0
30	0	0	0	0	0	0	0
31	0	0	0	302.200	0	0	0
32	0	0	0	0	0	69	0
33	0	0	0	0	0	0	0
34	0	0	0	-119.800	0	0	0
35	0	0	0	-97.170	0	153.700	0
36	0	0	0	0	0	423.400	0
37	0	0	0	0	0	730.800	0
38	0	0	0	0	0	0	0
39	0	0	0	0	0	0	0
40	0	0	185.600	0	0	0	0
41	-53.910	-198.000	0	0	0	0	0
42	0	0	0	0	0	0	0
43	0	0	0	0	0	0	745.300
44	0	0	0	0	0	0	0
45	0	0	0	0	0	0	0
46	0	0	0	0	0	0	0
47	0	0	0	0	0	0	0

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2. UNIFAC Group-Group Interaction Parameters, in Kelvins (Continued)

Main group numbers*	43	44	45	46	47
1	252.700	13.890	383.000	-1380.000	729.000
2	0	0	0	2340.000	0
3	238.900	-23.880	109.000	75.900	784.000
4	355.500	6.214	1320.000	482.000	386.000
5	202.700	796.900	0	0	0
6	0	0	214.000	0	0
7	0	832.200	365.000	0	0
8	0	0	135.000	-1680.000	-58.000
9	0	0	-7180.000	333.000	6810.000
10	0	0	-54.600	0	6960.000
11	0	0	0	0	0
12	0	0	5780.000	131.000	0
13	0	0	0	0	0
14	0	0	0	0	0
15	0	0	0	0	0
16	0	0	0	0	0
17	0	0	0	0	0
18	0	0	0	0	0
19	0	0	0	0	0
20	127.200	0	0	0	0
21	0	0	0	0	0
22	0	0	0	0	0
23	0	0	0	0	0
24	0	0	0	0	0
25	0	0	0	0	0
26	0	0	0	0	0
27	0	0	0	0	0
28	0	0	0	0	0
29	0	0	0	0	0
30	0	0	0	0	0
31	0	0	0	0	0
32	0	0	0	0	0
33	0	0	0	0	0
34	0	0	0	0	0
35	0	0	0	0	0
36	0	0	0	0	0
37	0	0	0	0	0
38	0	0	0	0	0
39	0	0	0	0	0
40	0	0	0	0	0
41	0	0	0	0	0
42	-2166.000	0	0	0	0
43	0	0	0	0	0
44	0	0	0	0	0
45	0	0	0	0	0
46	0	0	0	0	0
47	0	0	0	0	0

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 3. แสดงตัวแปร ณ.สถานะอ้างอิง $d_{\text{ref}}^{\text{ion}}$ (K) [26]

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Cu ²⁺	Ba ²⁺	Ni ²⁺	Hg ²⁺
Li ⁺	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Na ⁺	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
K ⁺	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Ca ²⁺	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Cu ²⁺	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Ba ²⁺	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Ni ²⁺	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Hg ²⁺	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Sr ²⁺	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Cl ⁻	127.3	-11.2	-60.9	0.0	278.0	n.a.	416.9	140.0
Br ⁻	1444.7	15,533.9	393.3	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
NO ₃ ⁻	n.a.	0.0	0.0	0.0	n.a.	13.28	n.a.	n.a.
CH ₃ COO ⁻	n.a.	-627.7	531.9	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
F ⁻	n.a.	-1874.7	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
I ⁻	n.a.	2.889	-123.7	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
H ₂ O	-99.2	330.6	458.3	-959.2	1039.1	1967.8	500.4	1830.4
MeOH	-826.1	557.9	944.2	631.0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
EtOH	295.4	116.8	146.5	-386.4	442.1	641.1	2011.1	n.a.
1-PrOH	n.a.	923.0	869.5	74.1	n.a.	788.9	506.9	967.8
2-PrOH	1003.3	1258.8	250.7	52.6	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Acetone	n.a.	n.a.	559.7	935.1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
1-BuOH	n.a.	n.a.	145.3	457.1	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

ตารางที่ 3. (ต่อ) แสดงตัวแปร ณ.สภาวะข้างอิง α_{nm}^{ion} (K) [26]

	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	CH ₃ COO ⁻	F ⁻	I ⁻	H ₂ O	MeOH
Li ⁺	140.8	351.2	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-477.7	680.7
Na ⁺	76.2	-600.1	0.0	-236.0	13.67	-135.4	-209.6	283.6
K ⁺	-470.3	-501.5	0.0	-41.0	n.a.	7907.8	-220.6	334.9
Ca ²⁺	0.0	n.a.	0.0	n.a.	n.a.	n.a.	-594.0	-74.3
Ca ²⁺	-432.3	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1913.1	n.a.
Ba ²⁺	n.a.	n.a.	-262.5	n.a.	n.a.	n.a.	-321.5	n.a.
Ni ²⁺	-399.2	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-1071.1	n.a.
Hg ²⁺	-106.9	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1165.3	n.a.
Sr ²⁺	1224.9	n.a.	-51.47	n.a.	n.a.	n.a.	-326.6	n.a.
Cl ⁻	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-524.7	792.9
Br ⁻	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-168.0	-108.8
NO ₃ ⁻	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-218.9	159.2
CH ₃ COO ⁻	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-416.5	-239.2
F ⁻	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-1015.5	n.a.
I ⁻	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-464.0	n.a.
H ₂ O	-190.6	9.4	139.4	-144.3	1737.3	-929.2	0.0	256.6
MeOH	-426.7	-326.0	-252.0	-350.0	n.a.	n.a.	-164.8	0.0
EtOH	374.6	442.6	619.9	106.8	914.4	-244.2	-14.5	130.2
1-PrOH	213.2	n.a.	173.4	n.a.	n.a.	n.a.	106.2	57.1
2-PrOH	531.1	995.0	216.4	1036.7	n.a.	n.a.	110.5	-26.7
Acetone	636.0	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	337.9	223.8
1-BuOH	n.a.	n.a.	306.8	n.a.	n.a.	49.01	308.83	121.5

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 3. (ต่อ) แสดงตัวแปร ณ.สภาวะอ้างอิง α_{nm}^{ion} (K) [26]

	Sr ²⁺	EtOH	1-PrOH	2-PrOH	Acetone	1-BuOH
Li ⁺	0.0	-447.5	n.a.	17.3	n.a.	n.a.
Na ⁺	0.0	85.8	516.8	540.3	n.a.	n.a.
K ⁺	0.0	424.0	572.6	79.3	577.2	31.76
Ca ²⁺	0.0	718.6	-9.5	1669.6	891.7	-683.6
Cu ²⁺	0.0	-551.6	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ba ²⁺	0.0	168.8	1753.5	n.a.	n.a.	n.a.
Ni ²⁺	0.0	-980.2	-988.2	n.a.	n.a.	n.a.
Hg ²⁺	0.0	n.a.	-560.5	n.a.	n.a.	n.a.
Sr ²⁺	0.0	-17.13	1895.1	n.a.	n.a.	n.a.
Cl ⁻	3.134	915.9	1572.5	447.3	703.4	n.a.
Br ⁻	-1125.1	8179.5	n.a.	-690.5	n.a.	n.a.
NO ₃ ⁻	n.a.	603.1	78.6	-287.9	n.a.	308.3
CH ₃ COO ⁻	n.a.	621.0	n.a.	737.1	n.a.	n.a.
F ⁻	n.a.	3951.5	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
I ⁻	n.a.	-574.2	n.a.	n.a.	n.a.	-421.8
H ₂ O	-497.4	162.4	130.0	83.6	-45.9	-23.464
MeOH	n.a.	-101.7	-13.2	39.7	-54.2	40.39
EtOH	-273.4	0.0	-69.6	-176.5	59.3	162.3
1-PrOH	-26.01	126.7	0.0	289.4	934.4	449.1
2-PrOH	n.a.	241.9	-200.9	0.0	46.87	845.5
Acetone	n.a.	47.6	-294.6	119.7	0.0	-198.7
1-BuOH	n.a.	16.39	-338.7	-511.2	453.7	0.0

โดยที่ n.a. = not available

ตารางที่ 4. พารามิเตอร์ $\delta_{j,m}$ [26]

m = H ₂ O						
j						
I	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	CH ₃ COO ⁻	F ⁻	I ⁻
Li ⁺	6502	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Na ⁺	-458	6242	n.a.	3488	11,423	-913
K ⁺	539	6035	-207	1737	n.a.	-4538
Ca ²⁺	10,392	n.a.	1735	n.a.	n.a.	n.a.
Cu ²⁺	-757	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ba ²⁺	n.a.	n.a.	12,514	n.a.	n.a.	n.a.
Ni ²⁺	-14,107	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Hg ²⁺	-2163	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Sr ²⁺	-169	n.a.	-864	n.a.	n.a.	n.a.

m = MeOH						
j						
I	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	CH ₃ COO ⁻	F ⁻	I ⁻
Li ⁺	31,050	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Na ⁺	11,625	20,600	n.a.	4908	n.a.	n.a.
K ⁺	338,238	21,585	19,611	n.a.	n.a.	n.a.
Ca ²⁺	25,749	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Cu ²⁺	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ba ²⁺	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ni ²⁺	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Hg ²⁺	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Sr ²⁺	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4. (ต่อ) พารามิเตอร์ $\delta_{j,m}$ [26]

m = EtOH						
j						
I	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	CH ₃ COO ⁻	F ⁻	I ⁻
Li ⁺	28,630	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Na ⁺	54,085	38,936	n.a.	4624	86,996	1771
K ⁺	61,793	54,595	4489	4601	n.a.	1750
Ca ²⁺	32,286	n.a.	93,312	n.a.	n.a.	n.a.
Cu ²⁺	5993	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ba ²⁺	n.a.	n.a.	138,850	n.a.	n.a.	n.a.
Ni ²⁺	-2966	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Hg ²⁺	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Sr ²⁺	-2874	n.a.	-3044	n.a.	n.a.	n.a.

m = 1-PrOH						
j						
I	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	CH ₃ COO ⁻	F ⁻	I ⁻
Li ⁺	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Na ⁺	-5349	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
K ⁺	3364	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ca ²⁺	22,902	n.a.	n.a.	6522	n.a.	n.a.
Cu ²⁺	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ba ²⁺	n.a.	n.a.	n.a.	76,606	n.a.	n.a.
Ni ²⁺	-7291	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Hg ²⁺	157	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Sr ²⁺	55,479	n.a.	n.a.	13,999	n.a.	n.a.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4. (ต่อ) พารามิเตอร์ $\delta_{j,m}$ [26]

m = 2-PrOH						
<i>j</i>						
<i>i</i>	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	CH ₃ COO ⁻	F ⁻	I ⁻
Li ⁺	55,912	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Na ⁺	n.a.	-31,748	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
K ⁺	n.a.	n.a.	n.a.	5344	n.a.	n.a.
Ca ²⁺	55,175	n.a.	10,623	n.a.	n.a.	n.a.
Cu ²⁺	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ba ²⁺	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ni ²⁺	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Hg ²⁺	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Sr ²⁺	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

m = Acetone						
<i>j</i>						
<i>i</i>	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	CH ₃ COO ⁻	F ⁻	I ⁻
Li ⁺	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Na ⁺	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
K ⁺	7,753;211	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ca ²⁺	-94,112	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Cu ²⁺	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ba ²⁺	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ni ²⁺	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Hg ²⁺	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Sr ²⁺	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4. (ต่อ) พารามิเตอร์ $\delta_{ij,m}$ [26]

m=1-BuOH						
<i>j</i>						
I	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	CH ₃ COO ⁻	F ⁻	I ⁻
Li ⁺	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Na ⁺	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
K ⁺	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	49
Ca ²⁺	n.a.	n.a.	4440	n.a.	n.a.	n.a.
Cu ²⁺	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ba ²⁺	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ni ²⁺	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Hg ²⁺	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Sr ²⁺	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

โดยที่ n.a. = not available

ภาคผนวก ก.

ผลการทดสอบในภาคเรียนที่ 1.

ตารางที่ 1. ข้อมูลจากการทดลองเพื่อใช้หากราฟในการเปรียบเทียบค่าเอธานอล

เอธานอล (%น้ำหนัก)	เอธานอล(%พื้นที่)ในการ วิเคราะห์ครั้งที่						เอธานอล (%พื้นที่) เฉลี่ย	ค่าความ เบี่ยงเบน
	1	2	3	4	5	6		
4.95	3.60	3.30	4.20				3.70	0.42
5.00	4.90	4.20	4.40	4.90	3.90		4.46	0.77
10.11	8.00	8.20	8.20				8.13	0.03
19.32	18.00	17.40	18.20	17.90	17.10		17.72	0.83
30.04	25.60	25.60	25.70				25.63	0.01
41.10	33.00	34.60	34.50				34.03	1.61
49.28	42.40	43.40	43.20	42.30	41.40		42.54	2.55
58.68	50.60	51.10	52.10	51.10	51.30		51.24	1.19
69.74	61.80	63.60	63.60				63.00	2.16
80.06	75.50	75.50	76.50	75.60	76.10		75.84	0.79
89.73	87.30	87.40	87.40				87.37	0.01
93.77	88.20	88.40	88.50	88.60	88.50	88.70	88.44	0.15
95.00	93.40	93.40	93.40				93.40	0.00
97.86	93.60	93.70	93.50	93.70	93.60		93.62	0.03
100.00	99.60	99.60	99.60	99.60	99.60		99.60	0.00

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2. ข้อมูลของสมมูล ไอ-ของเหลวของเอธานอลกับน้ำ

การทดลองที่	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	สถานะ	เอธานอล(%พื้นที่) วิเคราะห์ครั้งที่						เอธานอล (%พื้นที่) เฉลี่ย
			1	2	3	4	5	6	
1	82	ของเหลว	29.7000	30.3000	30.4000	29.7000	30.7000	29.7000	30.0833
		ไอ	72.3000	72.3000	72.6000	72.7000	72.4000		72.4600
2	81.5	ของเหลว	35.7000	35.6000	35.3000	35.0000	35.2000		35.3600
		ไอ	73.5000	74.0000	74.6000	73.8000	74.2000		74.0200
3	82.2	ของเหลว	25.1000	25.2000	25.5000	24.8000	25.3000		25.1800
		ไอ	69.7000	69.6000	69.5000	69.1000	70.1000		69.6000
4	77.5	ของเหลว	88.4000	88.4000	88.4000	88.4880			88.4220
		ไอ	89.9500	90.0500	89.7600	89.8600	89.9500	90.0500	89.9367

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ง.

ผลการทดลองในภาคเรียนที่ 2.

ตารางที่ 1. ข้อมูลของกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์น้ำหนักกับเปอร์เซ็นต์พื้นที่ของครั้งที่ 2.

เอธานอล (%น้ำหนัก)	เอธานอล(%พื้นที่)ในการวิเคราะห์ครั้งที่														ค่าความ เบี่ยงเบน		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14		เฉลี่ย	
1.0196	0.7	2	0.6	0.5	0.7	0.4	0.4	0.5	0.3	0.5	0.5	0.4				0.63	2.2225
96.0058	95.1	95.2	95.2	95.2	95.3	94.7	94.7									95.06	0.3771
20.0670	15.7	15.5	16.1	16.3	15.9	16.2	15.1	16.1								15.86	1.1588
98.6995	97.8	98.5	98.2	98.4	98.4	98.3	98.1	98.2								98.24	0.3388
79.9420	75.8	75.9	75.8	75.8	75.8	76										75.85	0.0350
90.3250	87.9	88.7	88.8	88.9												88.58	0.6275
70.0420	64.3	63	63.1	63	63.4	63.2	63.3	63.2	62.8	61.7	63.4	63	63			63.11	3.7692
29.9550	24.3	23.9	25	24	24.1	25.2	24.2	24.7	24.2	24						24.36	1.8240
59.9920	34.1	33.7	33.6	33.9	33.3	33.8	33.9	34.1								33.80	0.5000
50.1731	44.2	44.1	44.8	43.8	44.2	44.2	43.9									44.17	0.6143
95.4010	94.7	94.5	94.3	94.5	94.6	93.7	94.6									94.41	0.6886
10.1049	11.1	8	7	6.7	7.8	7.4	6.5	6.8	7.4	7.2	7.6	7	7.5	6.8		7.49	16.5371
4.0873	3.7	3	2.5	2.7	2.4	2.5	2.6	2.7								2.76	1.2388
95.2180	91.7	94.4	94.5	94.5												93.78	5.7475
96.9890	96.4	96.4	96.4	96.6	96.5	96.6										96.48	0.0483
2.9896	5.5	1.9	3	2.1	1.7	2.1	2.1	2								2.55	10.9600
8.3150	5.6	6.3	6.1	6	5.9	5.6	6	6								5.94	0.3988
60.4149	55.4	55.8	55.9	55.7	55.5											55.66	0.1720

ตารางที่ 2. ข้อมูลของกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์น้ำหนักกับเปอร์เซ็นต์พื้นที่ของครั้งที่ 3.

เอธานอล (%น้ำหนัก)	เอธานอล(%พื้นที่)ในการวิเคราะห์ครั้งที่						ค่าความ เบี่ยงเบน
	1	2	3	4	5	เฉลี่ย	
5.1130	5.7	4.7	5.3	5.3		5.25	0.5100
15.1735	15.5	14.9	15.9	16.2	16.8	15.86	2.0520
26.0311	26.5	26.6				26.55	0.0050
34.5967	35.6	35.8				35.70	0.0200
45.9327	48.8	49.6	48.4	49.2		49.00	0.8000
54.7720	59.5	59.2				59.35	0.0450
55.1447	59	58.7				58.85	0.0450
64.9290	66.6	66.7	66.9			66.73	0.0467
74.6362	73.8	74.6	75	74.3		74.43	0.7675
84.8989	83.9	84.4	83.6			83.97	0.3267
94.9950	94.7	94.6				94.65	0.0050

ตารางที่ 3. ข้อมูลของกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์น้ำหนักกับเปอร์เซ็นต์พื้นที่ของครั้งที่ 4.

เอธานอล (%น้ำหนัก)	เอธานอล(%พื้นที่)ในการวิเคราะห์ครั้งที่						ค่าความ เบี่ยงเบน
	1	2	3	4	5	เฉลี่ย	
5.1089	16.9	13.2	11.5	16.7		14.58	21.2675
10.1466	23.8	23.2	22	25.1		23.53	4.9875
15.0295	32	29.1	31.7	30.8	29.3	30.58	7.148
25.0223	44	60.1	42.8			48.97	186.64667
35.0139	55	54.8	51.7	53.2		53.68	7.1475
44.9432	62.7	61.2	61.6			61.83	1.2066667
55.1059	71.5	71.6	71.1			71.40	0.14
65.4102	78.2	81.3	81.4	79.8		80.18	6.8075
75.024	85.2	86	88.3	88.1	87.2	86.96	7.172
85.0238	92.5	93.1	91.5	94		92.78	3.3075
95.6227	97.2	96.6	98.2	98.6		97.65	2.51

ตารางที่ 4. ข้อมูลของสมดุไอ-ของเหลวของน้ำและแอลกอฮอล์

การทดลองที่	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	วัสดุภาควัสดุ	เดธานอล(%ที่พบที่วิเคราะห์ครั้งที่)													ค่าความเบี่ยงเบน		
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13			
1	81	ของเหลว	43.7	44.1	43.4	44.6	43.9	45.6									44.22	3.1083
			ไอดี	72.6	74.2	73.8	73.3	75.5	75.6									
2	80.8	ของเหลว	44.8	44.8	44.9												44.83	0.0067
			ไอดี	75.7	76	75.3	76.1	76									75.82	
3	84.8	ของเหลว	19.5	17.5	18.8	18.3	16.5	17.9	17.1	16.8							17.8	7.42
			ไอดี	64.6	67.9	68.1	63.4	65.1	67.6	61.9	62.5						65.14	
4	78.1	ของเหลว	78.7	87.3	87.4	87.4	87.4	87.2	87.4								86.11	64.169
			ไอดี	89.4	89.4	89.6	89.2	89.5	89.5	89.3							89.41	
5	79.5	ของเหลว	68.5	68.7	68.4	68.6	69	69	68.2	68.5							68.61	0.5487
			ไอดี	81.2	78.6	80	81.4	82	81.7	81.9	81.8	82					81.18	
6	79.6	ของเหลว	64.5	65.2	64.6	64.6	65	65.1	64.8								64.83	0.4543
			ไอดี	81.4	80.6	80.4	81.4	81	81.4	81.6	81.4						81.15	
7	78.8	ของเหลว	75.15	75.13	74.9	75.3	75.9	75.3	75.5								75.31	0.6105
			ไอดี	83.8	84	83.4	83.9	83.9	84.2	84.2							83.91	
8	78.1	ของเหลว	83.2	82.8	83	83.1	83.4	83	83.3								83.11	0.2486
			ไอดี	87	86.6	86.8	87.2	87.2	87.1	86.8							86.96	
9	83.8	ของเหลว	22.9	23.5	23.5	23.1	23	23	23.2								23.17	0.3543
			ไอดี	70.9	71.1	71.1	71.1	70.4	71	70.9							70.93	

ตารางที่ 4.(ต่อ) ข้อมูลของสมดุไล-ของเหลวของน้ำและแอลกอฮอล์

การทดลองที่	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ภูมิภาค	เจถานอล(%พื้นที่วิเคราะห์ครั้งที่													ค่าความเบี่ยงเบน	
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13		
10	82.4	ของเหลวใส	31.5	31.8	31.4	30.7	34.5	31	32.9	28.8	29.6	29.7	30.4	29.7	29.1	30.85	30.872
			73.1	74.1	73.4	73.3	74.3	74.6	72.7	73.9	73.7	73.8	74.2	73.74	73.74	3.2255	
11	81.3	ของเหลวใส	36.3	36.2	36.8	36.1	37	36.5	36.4								36.47
			76.32	76.8	76.7	76.3	76.4	75.7	76.1								76.33
12	80	ของเหลวใส	56	55.9	55.9	56.2	56.4	55.9									56.05
			79.3	79.6	79.2	79.4	79.4	79.9									79.47
13	83.9	ของเหลวใส	21.4	17.7	21.4	19.7	22.1	19.6	19.9	20.2	21.4	20.5	21.9				20.53
			70.6	60.7	68.1	70.6	70.6	70.5	70.7								68.83
14	84.6	ของเหลวใส	24.6	27	26.3	26.4	25.6	25.1	25.1	27.1							25.9
			73.7	73.8	74	74.2	72.8	73.8									73.72
15	78.0	ของเหลวใส	91.2	91.1	91.2	91	91.2										91.14
			92.1	92	92	92.1	92.1										92.06

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 5. ข้อมูลของสมมูลไอ-ของเหลวของเอธานอลและน้ำเมื่อมีเกลือของคอปเปอร์คลอไรด์ละลายอยู่ความเข้มข้นของเกลือเท่ากับ 4 เปอร์เซ็นต์โมล

การทดลองที่	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	วิญภาค	เอธานอล(%พื้นที่)วิเคราะห์ครั้งที่					ค่าความเบี่ยงเบน
			1	2	3	4	เฉลี่ย	
1	83.5	ของเหลว	18.8	14.8	17	15.3	16.5	9.8675
		ไอ	70.9	71.7	67.3	68.5	69.6	12.6
2	79.8	ของเหลว	34.3	36.5			35.4	2.42
		ไอ	73.7	71.9	72.5	72.4	72.6	1.7475

ตารางที่ 6. ข้อมูลของสมมูลไอ-ของเหลวของเอธานอลและน้ำเมื่อมีเกลือของซิงค์คลอไรด์ละลายอยู่ความเข้มข้นของเกลือเท่ากับ 4 เปอร์เซ็นต์โมล

การทดลองที่	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	วิญภาค	เอธานอล(%พื้นที่)วิเคราะห์ครั้งที่							ค่าความเบี่ยงเบน	
			1	2	3	4	5	6	7		เฉลี่ย
1	78.2	ของเหลว	85.7	85.9	85.8	86.1				85.9	0.09
		ไอ	89.5	89.3	89.4	89.5	89.9	89.8	89.8	89.6	0.32
2	84.6	ของเหลว	22.7	21	20.6	19.4	19.1			20.6	8.25
		ไอ	73	73.1	73.5	66	66.3			70.4	59.83
3	79.1	ของเหลว	62.4	64.4	61.8					62.9	3.71
		ไอ	81.9	80.9	82.2	81.5	81.8			81.7	0.97
4	78.6	ของเหลว	76.3	73.1	76.2					75.2	6.62
		ไอ	85.3	85.5	84.3	85.9	84.3	85.4		85.1	2.21
5	78	ของเหลว	90.4	87.8	90.1	90.2				89.6	4.49
		ไอ	92.3	92.7	92.5	91.2	93	93		92.5	2.26

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก จ.

ตัวอย่างการคำนวณโดยวิธียูนิแฟก

จากการทดลองที่ 12 สมดุลของระบบเอทานอลกับน้ำที่ยังไม่เค็มเกลือมีองค์ประกอบดังนี้ $x=0.3065$ (โดยโมล) $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$

กำหนดให้ เอทานอล ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) เป็นสารที่ 1

น้ำ (H_2O)

เป็นสารที่ 2

จากตารางที่ 1 ในภาคผนวก ข.

Molecule	Group Identification			$v_j^{(i)}$	R_j	Q_j
	Name	Main No.	Sec. No.			
Ethanol (1)	CH_3	1	1	1	0.9011	0.848
	CH_2	1	2	1	0.6744	0.540
	OH	5	15	1	1.0000	1.200
H_2O	H_2O	7	17	1	0.9200	1.400

Molecule (i)	r_i	q_i	ϕ_i	θ_i	l_i
EtOH (1)	2.5755	2.588	0.5530	0.4496	-1.638
H_2O (2)	0.9200	1.400	0.4470	0.5504	-2.320

(1) คำนวณ $\ln \gamma_i^c$ จากสมการ (2.115)

$$\ln \gamma_i^c = \ln \frac{\phi}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (\text{ก})$$

$$\text{เมื่อ } l_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1), \quad z=10$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad ; \quad \phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j}$$

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad ; \quad q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k$$

คำนวณค่าต่างๆ เพื่อหา $\ln \gamma_i^c$

$$1. \quad r_1 = (1)(0.9011) + (1)(0.6744) + (1)(1.0000) \\ = 2.5755$$

$$r_2 = 0.9200$$

$$2. \quad q_1 = (1)(0.848) + (1)(0.540) + (1)(1.200) = 2.588$$

$$q_2 = 1.400$$

$$3. \quad l_1 = (1)(r_1 - q_1) - (r_1 - 1) = 5(2.5755 - 2.588) - 1.5755 \\ = -1.638$$

$$l_2 = 5(0.9200 - 1.400) - (-0.08) = -2.32$$

$$4. \quad \phi_1 = \frac{r_1 x_1}{r_1 x_1 + r_2 x_2} = \frac{(2.575)(0.3065)}{(2.5755)(0.3065) + (0.92)(0.6935)} = 0.5530$$

$$\phi_2 = 1 - 0.5530 = 0.4470$$

$$5. \quad \theta_1 = \frac{q_1 x_1}{q_1 x_1 + q_2 x_2} = \frac{(2.588)(0.3065)}{(2.588)(0.3065) + (1.400)(0.6935)} = 0.4496$$

$$\theta_2 = 1 - 0.4496 = 0.5504$$

แทนค่าต่างๆ ลงในสมการ (ก) จะได้

$$\ln \gamma_1^c = \ln \frac{\phi_1}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} + l_1 - \frac{\phi_1}{x_1} [x_1 l_1 + x_2 l_2] \\ = \ln \left(\frac{0.5530}{0.3065} \right) + 5(2.588) \ln \left(\frac{0.4496}{0.5530} \right) - 1.638 \\ + \frac{0.5530}{0.3065} [(0.3065)(1.638) + (0.6935)(2.320)] \\ = 0.08226$$

$$\ln \gamma_2^c = \ln \left(\frac{0.4470}{0.6935} \right) + 5(1.400) \ln \left(\frac{0.5504}{0.4470} \right) - 2.320 \\ + \frac{0.4470}{0.6935} [(0.6935)(2.320) + (0.3065)(1.638)] \\ = 0.05805$$

(2) คำนวณ $\ln \gamma_i^R$ จากสมการ (2.118)

$$\ln \gamma_i^R = \sum_{\substack{k \\ \text{all group}}} v_k^{(i)} (\ln l_k - \ln l_k^{(i)}) \quad (\text{ข})$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\text{เมื่อ } \ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \psi_{km}}{\sum_n \theta_n \psi_{nm}} \right]$$

$$\theta_m = \frac{Q_m x_m}{\sum_n Q_n x_n}$$

$$\psi_m = \exp \left(-\frac{a_{mm}}{T} \right)$$

คำนวณค่าต่างๆ เพื่อหา $\ln \gamma_i^R$

1. a_{mm} จากตารางที่ 2 ในภาคผนวก ข. โดย m และ n คือ Main Group number

$$a_{1,1} = 0 \quad \rightarrow \quad \psi_{1,1} = \exp \left(-\frac{0}{353} \right) = 1$$

$$a_{1,5} = 986.5 \quad \rightarrow \quad \psi_{1,5} = \exp \left(-\frac{986.5}{353} \right) = 0.06114$$

$$a_{1,7} = 1318.0 \quad \rightarrow \quad \psi_{1,7} = 0.0239$$

$$a_{5,1} = 156.4 \quad \rightarrow \quad \psi_{5,1} = 0.642$$

$$a_{5,5} = 0 \quad \rightarrow \quad \psi_{5,5} = 1$$

$$a_{5,7} = 353.5 \quad \rightarrow \quad \psi_{5,7} = 0.3674$$

$$a_{7,1} = 300 \quad \rightarrow \quad \psi_{7,1} = 0.4275$$

$$a_{7,5} = 229.1 \quad \rightarrow \quad \psi_{7,5} = 1.9136$$

$$a_{7,7} = 0 \quad \rightarrow \quad \psi_{7,7} = 1$$

2. หา $\Gamma_k^{(i)}$ ของสารบริสุทธิ์แต่ละตัว

2.1. สำหรับเอทานอลบริสุทธิ์ $i = 1$

กำหนดให้ 1 = CH₃, 2 = CH₂, 15 = OH, 17 = H₂O

$$\text{กลุ่ม CH}_3: x_1^{(1)} = \frac{v_1^{(1)}}{v_1^{(1)} + v_2^{(1)} + v_{15}^{(1)}} = \frac{1}{1+1+1} = \frac{1}{3}$$

$$\text{กลุ่ม CH}_2: x_2^{(1)} = \frac{v_2^{(1)}}{v_1^{(1)} + v_2^{(1)} + v_{15}^{(1)}} = \frac{1}{1+1+1} = \frac{1}{3}$$

$$\text{กลุ่ม OH: } x_{15}^{(1)} = 1 - \frac{1}{3} - \frac{1}{3} = \frac{1}{3}$$

$$\text{ดังนั้น } \theta_1^{(1)} = \frac{1}{3}(0.848) = 0.3277$$

$$\frac{1}{3}(0.848) + \frac{1}{3}(0.540) + \frac{1}{3}(1.200)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\theta_2^{(1)} = \frac{\frac{1}{3}(0.540)}{\frac{1}{3}(0.848) + \frac{1}{3}(0.540) + \frac{1}{3}(1.200)} = 0.2087$$

$$\theta_{15}^{(1)} = 1 - 0.3277 - 0.2087 = 0.4636$$

$$\ln \Gamma_1^{(1)} = 0.848 \{ 1 - \ln [0.3277(1) + 0.2087(1) + 0.4636(0.642)] \}$$

$$\left[\frac{0.3277(1)}{0.3277(1) + 0.2087(1) + 0.4636(0.642)} + \frac{0.2087(1)}{0.3277(1) + 0.2087(1) + 0.4636(0.642)} + \frac{0.4636(0.642)}{0.3277(0.642) + 0.2087(0.642) + 0.4636(1)} \right] \}$$

$$= 0.408094 \approx 0.4081$$

$$\ln \Gamma_2^{(1)} = 0.540 \left\{ 1 - \ln [0.3277 + 0.2087 + 0.4636(0.642)] \right. \\ \left. \left[\frac{0.3277}{0.3277 + 0.2087 + 0.4636(0.642)} + \frac{0.2087}{0.3277 + 0.2087 + 0.4636(0.642)} + \frac{0.4636(0.642)}{0.3277(0.642) + 0.2087(0.642) + 0.4636} \right] \right\}$$

$$= 0.259871 \approx 0.2599$$

$$\ln \Gamma_{15}^{(1)} = 1.200 \left\{ 1 - \ln [0.3277(0.642) + 0.2087(0.642) + 0.4636] \right. \\ \left. \left[\frac{0.3277(0.642)}{0.3277 + 0.2087 + 0.4636(0.642)} + \frac{0.2087(0.642)}{0.3277 + 0.2087 + 0.4636(0.642)} + \frac{0.4636}{0.3277(0.642) + 0.2087(0.642) + 0.4636} \right] \right\}$$

$$= 0.4243$$

2.2. สำหรับน้ำเรสิทที่ $i = 2$

$$x_1^{(2)} = 1$$

เนื่องจากมี Main group เพียงกลุ่มเดียวดังนั้น $\ln \Gamma^{(2)} = 0$

3. หา $\ln \Gamma_k$ ของสารละลาย

$$\text{จาก } \theta_m = \frac{Q_m x_m}{\sum_n Q_n x_n}$$

กำหนดให้ กลุ่ม CH_3 : $m = 1$

กลุ่ม CH_2 : $m = 2$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กลุ่ม OH : m = 15

กลุ่ม H₂O : m = 17

$$x_1 = \frac{0.3065(1)}{0.3065(3) + 0.6935(1)} = 0.19002$$

$$x_2 = \frac{0.3065(1)}{0.3065(3) + 0.6935(1)} = 0.19002$$

$$x_{15} = \frac{0.3065(1)}{0.3065(3) + 0.6935(1)} = 0.19002$$

$$x_{17} = \frac{0.6935(1)}{0.3065(3) + 0.6935(1)} = 0.4299$$

$$\theta_1 = \frac{0.848(0.19002)}{0.848(0.19002) + 0.540(0.19002) + 1.200(0.19002) + 1.400(0.4299)}$$

$$= \frac{0.161137}{1.09363} = 0.1473$$

$$\theta_2 = \frac{0.540(0.19002)}{1.09363} = 0.0938$$

$$\theta_{15} = \frac{1.200(0.19002)}{1.09363} = 0.2085$$

$$\theta_{17} = \frac{1.400(0.4299)}{1.09363} = 0.5503$$

แทนค่าต่างๆ ในสมการ

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \psi_{mk} - \sum_m \frac{\theta_m \psi_{km}}{\sum_n \theta_n \psi_{nm}} \right) \right]$$

ดังนั้น

$$\ln \Gamma_1 = 0.848 \left[1 - \ln \left[0.1473(1) + 0.0938(1) + 0.2085(0.642) + 0.5503(0.4275) \right] \right]$$

$$= 0.9057$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\ln \Gamma_2 = 0.540 \left[\begin{array}{l} 1 - \ln[0.1473 + 0.0938 + 0.2085(0.642) + 0.5503(0.4275)] \\ \frac{0.1473 + 0.0938}{0.1473 + 0.0938 + 0.2085(0.642) + 0.5503(0.4275)} \\ + \frac{0.2085(0.06114)}{(0.1473 + 0.0938)(0.06114) + 0.2085 + 0.5503(1.9136)} \\ + \frac{0.5503(0.0239)}{(0.1473 + 0.0938)(0.0239) + 0.2085(0.3674) + 0.5503} \end{array} \right]$$

$$= 0.57676$$

$$\ln \Gamma_{15} = 1.200 \left[\begin{array}{l} 1 - \ln[(0.1473 + 0.0938)(0.06114) + 0.2085 + 0.5503(1.9136)] \\ \frac{(0.1473 + 0.0938)(0.642)}{0.1473 + 0.0938 + 0.2085(0.642) + 0.5503(0.4275)} \\ + \frac{0.2085}{(0.1473 + 0.0938)(0.06114) + 0.2085 + 0.5503(1.9136)} \\ + \frac{0.5503(0.3674)}{(0.1473 + 0.0938)(0.0239) + 0.2085(0.3674) + 0.5503} \end{array} \right]$$

$$= 0.01804$$

$$\ln \Gamma_{17} = 1.400 \left[\begin{array}{l} 1 - \ln[(0.1473 + 0.0938)(0.0239) + 0.2085(0.3674) + 0.5503] \\ \frac{(0.1473 + 0.0938)(0.4275)}{0.1473 + 0.0938 + 0.2085(0.642) + 0.5503(0.4275)} \\ + \frac{0.2085(1.9136)}{(0.1473 + 0.0938)(0.06114) + 0.2085 + 0.5503(1.9136)} \\ + \frac{0.5503}{(0.1473 + 0.0938)(0.0239) + 0.2085(0.3674) + 0.5503} \end{array} \right]$$

$$= 0.14906$$

จากสมการ (ข) จะได้

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1^R &= (1)(\ln \Gamma_1 - \ln \Gamma_1^{(1)}) + (1)(\ln \Gamma_2 - \ln \Gamma_2^{(1)}) + (1)(\ln \Gamma_{15} - \ln \Gamma_{15}^{(1)}) \\ &= (0.9057 - 0.4081) + (0.57676 - 0.2599) + (0.01804 - 0.4243) \\ &= 0.4082 \\ \ln \gamma_2^R &= (1)(\ln \Gamma_{17} - \ln \Gamma_{17}^{(2)}) = 0.14906 - 0 = 0.14906 \end{aligned}$$

$$\therefore \ln \gamma_1 = \ln \gamma_1^c + \ln \gamma_1^R = 0.08226 + 0.4082 = 0.4905$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^c + \ln \gamma_2^R = 0.05805 + 0.14906 = 0.20711$$

$$\therefore \gamma_1 = 1.6331$$

$$\gamma_2 = 1.2301$$

จากนั้นนำ γ_1, γ_2 ที่ได้มาคำนวณเพื่อทำนายค่า y_1 และ y_2 ตามลำดับจาก

$$\begin{aligned} y_i P &= x_i \gamma_i P_i^{sat} \\ \therefore y_{1_{calc}} &= \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P} \\ &= \frac{(0.3065)(1.6331)(108.34)}{101.3} = 0.5353 \\ y_{2_{calc}} &= \frac{(0.6935)(1.2301)(47.36)}{101.3} = 0.3988 \end{aligned}$$

เมื่อเปรียบเทียบกับค่า y_i จากการทดลอง

$$y_{1_{exp}} = 0.5677$$

$$y_{2_{exp}} = 0.4323$$

จะได้เปอร์เซ็นต์ความผิดพลาดมีค่าเท่ากับ

$$\begin{aligned} \% \text{ ความผิดพลาดเมื่อคิดเฮรานอล} &= \frac{|y_{1_{exp}} - y_{1_{calc}}|}{y_{1_{exp}}} \times 100 \\ &= \left(\frac{0.5677 - 0.5353}{0.5677} \right) \times 100 = 5.71\% \end{aligned}$$

$$\% \text{ ความผิดพลาดเมื่อคิดน้ำ} = \left(\frac{0.4323 - 0.398}{0.4323} \right) \times 100 = 7.75\%$$

.....ANS

ตัวอย่างการคำนวณสำหรับระบบน้ำก้ำเอธานอลที่มีการเติมเกลือ CuCl_2

ข้อมูลจากภาคผนวก ง. ตารางที่ 5. การทดลองที่ 1 เศษส่วน โมลของเอธานอลในวัฏภาคของเหลวเท่ากับ 0.16 เศษส่วน โมลของเกลือเท่ากับ 0.04 อุณหภูมิขณะสมดุลเท่ากับ 83.5 องศาเซลเซียส (356.5 K)

วิธีการคำนวณ

จากตารางที่ 1. ในภาคผนวก ข.

Component	x_k	Γ_k	q_k
Ethanol (n = 1)	0.1536	2.1055	1.9720
H_2O (n = 2)	0.8064	0.92	1.40
Cu^{2+} (i = c:cation)	0.04	1.0	1.0
Cl^- (i = a:anion)	0.08	0.9861	0.9917

จากสมการ (2.113)

$$\ln \gamma_n = \ln \gamma_n^{D-H} + \ln \gamma_n^c + \ln \gamma_n^R \quad (*)$$

1. คำนวณพจน์ $\ln \gamma_n^c$

จากสมการ (2.115)

$$\ln \gamma_n^c = \ln \frac{\phi_n}{x_n} + 1 - \frac{\phi_n}{x_n} - \frac{z}{2} q_n \left(\ln \frac{\phi_n}{\theta_n} + 1 - \frac{\phi_n}{\theta_n} \right) \quad (ก)$$

$$\text{เมื่อ } z=10, \quad \phi_n = \frac{x_n r_n}{\sum_k x_k r_k}, \quad \theta_i = \frac{q_n x_n}{\sum_k q_k x_k}$$

$$1.1. \phi_1 = \frac{0.16(2.1055)}{0.16(2.1055) + 0.80(0.92) + 0.04(1.0) + 0.08(0.9861)} = 0.302$$

$$\phi_2 = 0.659, \quad \phi_c = 0.036, \quad \phi_a = 0.003$$

$$1.2. \theta_1 = \frac{0.16(1.9720)}{0.16(1.9720) + 0.80(1.4) + 0.04(1.0) + 0.08(0.9917)}$$

$$\theta_2 = 0.72, \quad \theta_c = 0.026, \quad \theta_a = 0.051$$

แทนค่า 1.1. และ 1.2. ในสมการ (ก) จะได้

$$\ln \gamma_1^c = \ln \left(\frac{0.302}{0.16} \right) + 1 - \left(\frac{0.302}{0.16} \right) - 5(1.9720) \left[\ln \left(\frac{0.302}{0.203} \right) + 1 - \left(\frac{0.302}{0.203} \right) \right] = 0.6407$$

$$\ln \gamma_2^c = \ln \left(\frac{0.659}{0.80} \right) + 1 - \left(\frac{0.659}{0.80} \right) - 5(1.40) \left[\ln \left(\frac{0.659}{0.72} \right) + 1 - \left(\frac{0.659}{0.72} \right) \right] = 9.234 \times 10^{-3}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.คำนวณพจน์ $\ln \gamma_n^R$

จากสมการ (2.118)

$$\ln \gamma_n^R = q_n \left[1 - \ln \left(\sum_k \theta_k \psi_{kn} \right) - \sum_l \frac{\theta_l \psi_{nl}}{\sum_k \theta_k \psi_{kl}} \right] - \left(\frac{2q_n}{T} \sum_i \sum_m \theta_i^2 \theta_m \sum_{j \neq i} \delta_{ij,m} \theta_j \right) \left[\frac{\psi_{mi}}{\sum_k \theta_k \psi_{ki}} + \frac{\psi_{im}}{\sum_k \theta_k \psi_{km}} \right] \quad (ข)$$

$$\text{เมื่อ } \psi_{kl} = \exp \left(-\frac{a_{kl}}{T} \right)$$

$$a_{im} = a_{im}^* + \theta_i \sum_{j \neq i} \delta_{ij,m} \theta_j$$

$$a_{ml} = a_{ml}^* + \theta_l \sum_{j \neq l} \delta_{lj,m} \theta_j$$

คำนวณ a_{kl} และ ψ_{kl} จากข้อมูล a_{kl}^* จากตาราง 2.8.

kl	a_{kl}^*	a_{kl}	$\psi_{kl} = \exp \left(-\frac{a_{kl}}{356.5} \right)$
a_{11}^*	0.0	0.0	1.0
a_{12}^*	-14.5	-14.5	1.04
a_{1c}^*	442.1	450.047	0.283
a_{1a}^*	374.6	382.547	0.342
a_{21}^*	162.4	162.4	0.634
a_{22}^*	0.0	0.0	1.0
a_{2c}^*	1039.1	1038.096	0.054
a_{2d}^*	-190.6	-191.604	1.71
a_{c1}^*	-551.6	-543.653	4.595
a_{c2}^*	1913.1	1912.096	0.0047
a_{cc}^*	0.0	0.0	1.0
a_{ca}^*	-432.3	-432.3	3.3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

kl	a_{kl}^*	a_{kl}	$\psi_{kl} = \exp\left(-\frac{a_{kl}}{356.5}\right)$
a_{a1}^*	915.9	923.847	0.075
a_{a2}^*	-524.7	-525.704	4.371
a_{ac}^*	278.0	278.0	0.46
a_{aa}^*	0.0	0.0	1.0

ข้อมูล $\delta_{ij,m}$ จากตารางที่ 2.9.

$$\delta_{ca,1} = \delta_{ac,1} = 5993$$

$$\delta_{ca,2} = \delta_{ac,2} = -757$$

แทนค่าต่างๆ ในสมการ (ข)

$$\ln \gamma_1^R = q_1 \left\{ 1 - \ln(\theta_1 \psi_{11} + \theta_2 \psi_{21} + \theta_c \psi_{c1} + \theta_a \psi_{a1}) - \left[\begin{aligned} & \left(\frac{\theta_1 \psi_{11}}{\theta_1 \psi_{11} + \theta_2 \psi_{21} + \theta_c \psi_{c1} + \theta_a \psi_{a1}} \right) \right. \\ & + \left(\frac{\theta_2 \psi_{12}}{\theta_1 \psi_{12} + \theta_2 \psi_{22} + \theta_c \psi_{c2} + \theta_a \psi_{a2}} \right) \\ & + \left(\frac{\theta_c \psi_{1c}}{\theta_1 \psi_{1c} + \theta_2 \psi_{2c} + \theta_c \psi_{cc} + \theta_a \psi_{ac}} \right) \\ & \left. + \left(\frac{\theta_a \psi_{1a}}{\theta_1 \psi_{1a} + \theta_2 \psi_{2a} + \theta_c \psi_{ca} + \theta_a \psi_{aa}} \right) \right] \right\} \\ & + 2 \frac{q_1}{T} \left\{ \begin{aligned} & \theta_c^2 \theta_1 \delta_{ca,1} \theta_a \left(\frac{\psi_{1c}}{\theta_1 \psi_{1c} + \theta_2 \psi_{2c} + \theta_c \psi_{cc} + \theta_a \psi_{ac}} + \frac{\psi_{c1}}{\theta_1 \psi_{11} + \theta_2 \psi_{21} + \theta_c \psi_{c1} + \theta_a \psi_{a1}} \right) \\ & + \theta_c^2 \theta_2 \delta_{ca,2} \theta_a \left(\frac{\psi_{2c}}{\theta_1 \psi_{1c} + \theta_2 \psi_{2c} + \theta_c \psi_{cc} + \theta_a \psi_{ac}} + \frac{\psi_{c2}}{\theta_1 \psi_{12} + \theta_2 \psi_{22} + \theta_c \psi_{c2} + \theta_a \psi_{a2}} \right) \\ & + \theta_a^2 \theta_1 \delta_{ac,1} \theta_c \left(\frac{\psi_{1a}}{\theta_1 \psi_{1a} + \theta_2 \psi_{2a} + \theta_c \psi_{ca} + \theta_a \psi_{aa}} + \frac{\psi_{a1}}{\theta_1 \psi_{11} + \theta_2 \psi_{21} + \theta_c \psi_{c1} + \theta_a \psi_{a1}} \right) \\ & + \theta_a^2 \theta_2 \delta_{ac,2} \theta_c \left(\frac{\psi_{2a}}{\theta_1 \psi_{1a} + \theta_2 \psi_{2a} + \theta_c \psi_{ca} + \theta_a \psi_{aa}} + \frac{\psi_{a2}}{\theta_1 \psi_{12} + \theta_2 \psi_{22} + \theta_c \psi_{c2} + \theta_a \psi_{a2}} \right) \end{aligned} \right\}$$

จะได้

$$\ln \gamma_1^R = 0.5311$$

$$\ln \gamma_2^R = -0.00377$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. คำนวณพจน์ $\ln \gamma_n^{D-H}$

จากสมการ (2.131)

$$\ln \gamma_n^{D-H} = \frac{2AM_n d_s}{b^3 d_n} \left[1 + b\sqrt{I} - \frac{1}{1+b\sqrt{I}} - 2\ln(1+b\sqrt{I}) \right] \quad (\text{ค})$$

เมื่อ

$$A = 1.327757 \times 10^5 d_s^{1/2} / (\epsilon T)^{3/2}$$

$$b = 6.359696 d_s^{1/2} / (\epsilon T)^{1/2}$$

$$d_i = 0.911$$

$$\epsilon \approx 45$$

$$M_1 = 46$$

$$M_2 = 18$$

$$d_1 = 0.77$$

$$d_2 = 1$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 m_i$$

z_i = ประจุของไอออนชนิด i

m_i = ค่าโมลแลทซ์ของไอออนชนิด i

$$m_{Cu^{2+}} = 1.78 \times 10^{-3}$$

$$m_{Cl^-} = 3.56 \times 10^{-3}$$

ดังนั้น

$$A = 0.0624$$

$$b = 0.0479$$

$$I = 5.34 \times 10^{-3}$$

แทนค่าทั้งหมดลงในสมการ (ค)

$$\ln \gamma_1^{D-H} = \frac{2 \times 0.0624 \times 46 \times 0.911}{(0.0479)^3 \times 0.77} \left[1 + 0.0479\sqrt{5.43 \times 10^{-3}} - \frac{1}{1 + 0.0479\sqrt{5.34 \times 10^{-3}}} - 2\ln(1 + 0.0479\sqrt{5.34 \times 10^{-3}}) \right]$$

$$= 8.786 \times 10^{-4}$$

$$\ln \gamma_2^{D-H} = 2.647 \times 10^{-4}$$

รวมทั้ง 3 พจน์เข้าด้วยกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\ln \gamma_1 = 8.786 \times 10^{-4} + 0.6407 + 0.5311 = 1.1727$$

$$\gamma_1 = 3.23$$

$$\ln \gamma_2 = 2.647 \times 10^{-4} + 9.234 \times 10^{-3} - 0.00377 = 5.7287 \times 10^{-3}$$

$$\gamma_2 = 1.005745 \approx 1.006$$

จากนั้นนำ γ_1 และ γ_2 ที่ได้มาคำนวณเพื่อทำนายค่า y_1 และ y_2 ตามลำดับ

จากสมการของอองควอนจะได้

$$P_1^{sat} = 124.02 \text{ kPa}$$

$$P_2^{sat} = 54.37 \text{ kPa}$$

และ $P = 101.3 \text{ kPa}$

$$y_1 = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P}$$

$$= 0.633$$

$$y_2 = 0.4536$$

เมื่อเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลองของค่า y_1 คือ

$$y_{1,exp} = 0.58$$

$$y_{2,exp} = 0.42$$

จะได้ค่าเปอร์เซ็นต์ความผิดพลาดมีค่าเท่ากับ

$$\% \text{ความผิดพลาดของเอธานอลในวัฏภาคไอ} = \left| \frac{y_{1,exp} - y_{1,calc}}{y_{1,exp}} \right| = 9.138$$

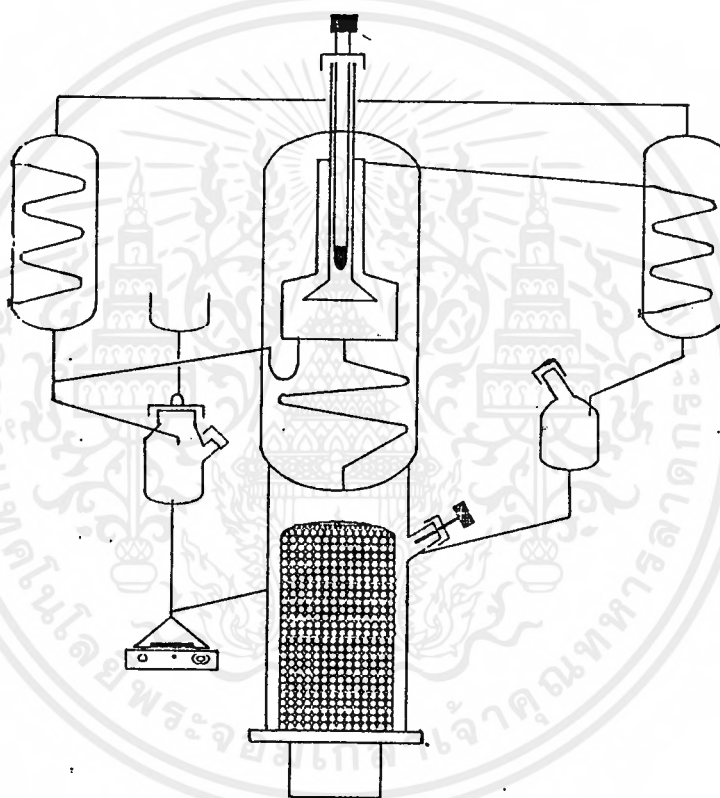
$$\% \text{ความผิดพลาดของน้ำในวัฏภาคไอ} = 8 \dots \dots \dots \text{ANS}$$

ภาคผนวก ฉ.

รูปเครื่องมือการทดลองที่ใช้ในการทำให้เกิดสมดุล

Vapour-Liquid-Equilibrium

Unit VLE 100/sm



Technical Data

Operation Temperature : max. 200 °C

Operation Pressure : Atm

Charge : apporx. 100 ml

Material : borosilicate glass

Mains Supply : 230v. 50Hz

Dimensions : apporx. 0.6 × 0.5 × 0.4 m (h × w × d)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

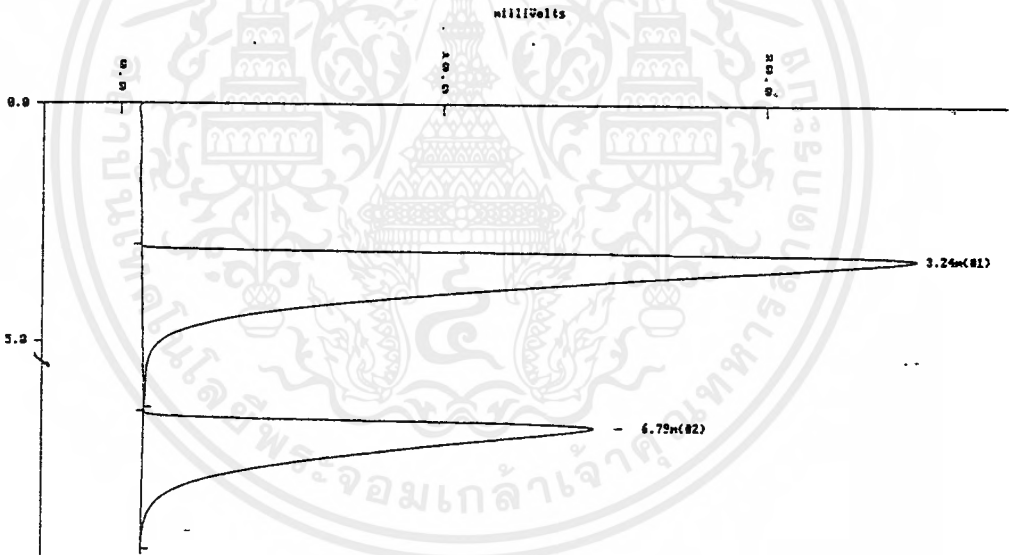
ภาคผนวก ข.

ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี

 *
 * TIME : 2:49 pm DELTA CHROMATOGRAPHY DATA SYSTEM DATE : 6/ 2/98 *
 * AREA PERCENT REPORT *

SAMPLE NAME : checkr4a CHROMATOGRAM FILE : checkr4a
 SAMPLE TYPE : SAMP CHROMATOGRAM SOURCE : ACQUIRE
 SAMPLE AMOUNT : 1.00 METHOD NAME : INTEGRAT
 DILUTE : 1.00 INJ : 1 OF 1

Chromatogram checkr4a recorded at 2:39 pm on 06/02/98
 Captured by analyst using method : INTEGRAT



PK#	CPT#	TYPE	COMPONENT NAME	RET. TIME	WIDTH	AREA	RESULT
1		BB		3.24	43.85	1159.3	64.6
2		BB		6.79	40.41	634.3	35.4
TOTALS :						1793.6	100.0

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้