สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

โปรแกรมการคำนวณสัมประสิทธิ์แอกติวิตีโดยวิธียูนิแฟก

นายศิริวัฒน์ เตชะวัฒนาพาณิชย์

นายอธิป ถายานุวัตร

ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต

สาขาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2541

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน 33988
วัน, เดือน, ปี 27 ก.ย. 2542

สำนักหอสมุดกลางได้จัดเก็บเอกสารนี้ไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Activity Coefficients Calculation Program by UNIFAC Method

Siriwat Taechawattanapanich

Atip Tayanuvat

A Report Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Bachelor of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

1998

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญานิพนธ์เรื่อง โปรแกรมการคำนวณสัมประสิทธิ์แอกติวิตีโดยวิธียูนิแฟก

โดย นายศิริวัฒน์ เตชะวัฒนาพาณิชย์ รหัสประจำตัว 38014503

นายอธิป ถายานุวัตร รหัสประจำตัว 38014613

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

อาจารย์ที่ปรึกษา ดร. ประกอบ กิจไชยา

ปริญญานิพนธ์นี้ได้รับการพิจารณาอนุมัติให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี

คณะกรรมการตรวจสอบปริญญานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ

(ดร. ประกอบ กิจไชยา)

.....กรรมการ

(ดร. ไพศาล นาคพิพัฒน์)

.....กรรมการ

(นายบุญชัย โชติวิริยวาณิชย์)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เรื่อง โปรแกรมการคำนวณสัมประสิทธิ์แอกติวิตีโดยวิธียูนิ แฟก
โดย นายศิริวัฒน์ เตชะวัฒนาพาณิชย์ รหัสประจำตัว 38014503
นายอธิป ถายานุวัตร รหัสประจำตัว 38014613
อาจารย์ที่ปรึกษา ดร. ประกอบ กิจไชยา
ปริญญานิพนธ์ วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

ข้อมูลสมดุลของระบบที่ต้องทำการแยกสารเป็นสิ่งจำเป็น สำหรับใช้เป็นเกณฑ์ในการออกแบบอุปกรณ์แยกสาร โดยทั่วไปพบว่าข้อมูลสมดุลของระบบต่างๆ ที่ได้จากการทดลองมักจะไม่ครอบคลุมครบทุกระบบและถึงแม้ว่าจะมีข้อมูลดังกล่าว ก็อาจจะไม่ละเอียดพอกับความต้องการ นอกจากนั้นการทดลองเพื่อเก็บข้อมูลสมดุลจะใช้เวลาและค่าใช้จ่ายในการทดลองมากจึงได้มีความพยายามที่จะสร้างโปรแกรมการคำนวณ สำหรับใช้ในการประมาณข้อมูลสมดุลที่สามารถให้ผลใกล้เคียงกับการทดลอง

โครงงานนี้เป็นการเสนอโปรแกรมการคำนวณสัมประสิทธิ์แอกติวิตีโดยวิธียูนิแฟกเพื่อจะนำค่าที่คำนวณได้มาประมาณหาข้อมูลสมดุล โดยแนวคิดของวิธียูนิแฟกจะคำนึงถึงขนาด รูปร่าง และแรงอันตรกิริยาระหว่างกลุ่มโครงสร้างเฉพาะภายในของโมเลกุลในสารละลาย ซึ่งค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ของแต่ละกลุ่มโครงสร้างเฉพาะจะได้จากข้อมูลการทดลองเป็นจำนวนมาก จึงทำให้ค่าพารามิเตอร์ที่นำมาใช้ในการคำนวณมีความน่าเชื่อถือสูง นอกจากนี้วิธีดังกล่าวสามารถนำมาใช้ในการหาข้อมูลสมดุลของระบบต่างๆ ที่โมเลกุลของสารสามารถแตกให้กลุ่มโครงสร้างเฉพาะได้ และผลการคำนวณโดยวิธียูนิแฟก สามารถให้ข้อมูลสมดุลได้เป็นที่น่าพอใจทั้งในระบบที่มีเกลือและไม่มีเกลือ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Report Title Activity Coefficients Calculation Program by UNIFAC Method

By Siriwat Taechawattanapanich

Atip Tayanuvat

Advisor Dr.Prakob Kitchaiya

Report for Bachelor Degree of Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

Abstract

Chemical process design typically includes units for the separation of liquid mixtures. Design methods for such units require the liquid phase equilibrium data. While these data may be available from limited experiments and experimental measurements are generally time-consuming and expensive. Thus attempt calculation program creation for equilibrium data prediction close by experiment.

This paper presents activity coefficients calculation program by UNIFAC method for equilibrium data prediction. The concepts, of UNIFAC model wherein the calculation of activity coefficients in mixture are base on the interaction between structure groups and difference in molecule size and shape. The key parameter values used in UNIFAC model are desired from plenty of reliable equilibrium data source. The UNIFAC activity coefficient calculations agree well with those form the experimental results for both electrolyte and non-electrolyte system.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้จัดทำขอขอบพระคุณผู้ที่ให้ความช่วยเหลือและให้ความร่วมมือในการค้นคว้าเอกสารประกอบในการทำปริญญานิพนธ์ จนปริญญานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลงได้ดังต่อไปนี้

1. ดร.ประกอบ กิจไชยา ผู้ที่ให้คำปรึกษาและคำแนะนำต่างๆ ในการค้นคว้า การเสนอแนะแนวทางในการแก้ไขปัญหาของการทำปริญญานิพนธ์

2. อาจารย์สุธาสินี แก้วพวงงาม ผู้ที่ให้คำแนะนำเกี่ยวกับการทำรายงานปริญญานิพนธ์

3. อาจารย์สุรัตน์ อารีรัตน์ และเจ้าหน้าที่กรมวิทยาศาสตร์และบริการทุกท่าน ที่ได้ให้ความช่วยเหลือในการจัดหาเอกสารอ้างอิงและข้อมูลต่างๆ สำหรับใช้ประกอบในการทำปริญญานิพนธ์

4. นายชัยศักดิ์ อาคมานุวัตร นายกวีวัฒน์ เจียรพันธ์ ผู้ช่วยตรวจตราเอกสารให้มีความถูกต้องสมบูรณ์

ศิริวัฒน์ เตชะวัฒนาพาณิชย์
อธิป ถายานุวัตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ	ฉ
สารบัญ	ช
สารบัญตาราง	ฌ
สารบัญภาพ	ญ
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	ฏ
บทที่	
1. บทนำ	1
1.1 มูลเหตุจูงใจ	1
1.2 วัตถุประสงค์	1
1.3 ขอบเขตของโครงงาน	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
2. เกณฑ์และความสัมพันธ์โดยทั่วไปของระบบสมดุล	3
2.1 เกณฑ์ที่ใช้ในการพิจารณาระบบที่สมดุล	3
2.1.1 ระบบองค์ประกอบเดียว	4
2.1.2 ระบบหลายองค์ประกอบ	7
2.2 สมบัติสารละลายและสมดุลทางกายภาพ	8
2.2.1 สมบัติพาร์เชียลโมลาร์และศักย์เคมี	9
2.2.1.1 สมบัติพาร์เชียลโมลาร์	9
2.2.1.2 ศักย์เคมี	11
2.2.2 ฟูกาซิตี	12
3. สารละลายอุดมคติ	14
3.1 นิยามของสารละลายอุดมคติ	14

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2 สมดุลไอ-ของเหลวในระบบอุดมคติ 15
3.2.1 กฎของราอูลท์ 15
3.2.2 ระบบที่ประกอบไปด้วยสาร 2 ชนิด 16
4. สารละลายจริง 19
4.1 แอกติวิตีและสัมประสิทธิ์แอกติวิตี 19
5. สมดุลไอ-ของเหลวในสารละลายจริง 22
5.1 พื้นฐานของสมดุลไอ-ของเหลว 22
5.2 การหาข้อมูลสมดุลไอ-ของเหลว 23
5.3 สัมประสิทธิ์แอกติวิตีจากข้อมูลสมดุลไอ-ของเหลว 24
5.4 แผนภาพสมดุลวัฏภาค 25
6. การคำนวณสัมประสิทธิ์แอกติวิตี 33
6.1 สมการกิบส์-ดูเฮม 33
6.2 สมการมากูลส์ 36
6.3 สมการแวนลาร์ 37
6.4 สมการวิลสัน 37
6.5 สมการ NRTL 38
6.6 สมการยูนิแควก 39
6.7 สมการยูนิเฟก 41
7. การประมาณข้อมูลสมดุลวัฏภาคโดยโปรแกรมการคำนวณสัมประสิทธิ์แอกติวิตี 47
7.1 สมดุลไอ-ของเหลว ของระบบที่ไม่มีเกลือละลาย 47
7.2 สมดุลไอ-ของเหลวของระบบที่มีเกลือละลาย 59
รายการอ้างอิง 66
ภาคผนวก
ภาคผนวก ก. ตารางแสดงค่าพารามิเตอร์ต่างๆที่ใช้ในการคำนวณโดยวิธียูนิเฟก 67
ภาคผนวก ข. ตารางแสดงตัวอย่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริค 84
ภาคผนวก ค. แสดงตัวอย่างการคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีโดยวิธียูนิเฟก 85
ภาคผนวก ง. แสดงโปรแกรมที่ใช้ในการคำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีโดยวิธียูนิเฟก 98

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
6.1 ตัวอย่างเกี่ยวกับแนวคิดสำหรับค่าพลังงานอิสระกิบส์ส่วนเกิน และค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของระบบสององค์ประกอบ	36
6.2 แสดงสามตัวอย่างเกี่ยวกับแนวคิดสำหรับค่าพลังงานอิสระส่วนเกินและค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของระบบหลายองค์ประกอบ	37
7.1 ข้อมูลสมดุลไอ-ของเหลวของระบบ Methanol(1)-Water(2)	48
7.2 ข้อมูลสมดุลไอ-ของเหลวของระบบ Ethanol(1)-Water(2)	49
7.3 ข้อมูลสมดุลไอ-ของเหลวของระบบ 1-Propanol(1)-Water(2)	50
7.4 ข้อมูลสมดุลไอ-ของเหลวของระบบ Butanol(1)-Water(2)	51
7.5 ข้อมูลสมดุลไอ-ของเหลวของระบบ Acetone(1)-Water(2)	52
7.6 ข้อมูลสมดุลไอ-ของเหลวของระบบ Acetone(1)-Chloroform(2)	53
7.7 ข้อมูลสมดุลไอ-ของเหลวของระบบ Methanol(1)-Ethyl acetate(2)	54
7.8 ข้อมูลสมดุลไอ-ของเหลวของระบบ Ethanol(1)- Ethyl acetate(2)	55
7.9 ข้อมูลสมดุลไอ-ของเหลวของระบบ n-Hexane(1)-Ethanol(2)	56
7.10 ข้อมูลสมดุลไอ-ของเหลวของระบบ Methanol(1)-Benzene(2)	57
7.11 ข้อมูลสมดุลไอ-ของเหลวของระบบ Ethanol(1)-Benzene(2)	58
7.12 ข้อมูลสมดุลไอ-ของเหลวของระบบ Ethanol(1)-Water(2)-KNO_3(3)	60
7.13 ข้อมูลสมดุลไอ-ของเหลวของระบบ Ethanol(1)-Water(2)-$CuCl_2$(3)	61
7.14 ข้อมูลสมดุลไอ-ของเหลวของระบบ 1-Propanol(1)-Water(2) -$CaCl_2$ (3)	62

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญภาพ

รูปที่		หน้า
3.1	กราฟไอโซเทอร์มอลของของผสม A และ B โดยแสดงความดันรวมของไอต่อสัดส่วนในวัฏภาคของเหลวที่เป็นไปตามกฎของราอูลท์	16
3.2	กราฟไอโซเทอร์มอลที่แสดงความสัมพันธ์กันโดยตรงระหว่างสัดส่วนโมลของสาร A ในวัฏภาคของเหลวกับสัดส่วนโมลในวัฏภาคไอ	18
4.1	ลักษณะต่างๆ ของสารละลายที่มีสององค์ประกอบ	21
5.1	อุปกรณ์สมดุลไอ-ของเหลวแบบสถิต	23
5.2	อุปกรณ์สมดุลไอ-ของเหลวแบบไหลเวียน	24
5.3	แผนภาพแสดงวัฏภาคสำหรับน้ำ	26
5.4	แผนภาพสมดุลไอ-ของเหลวของระบบสององค์ประกอบ	27
5.5	สมดุลไอ-ของเหลวอุณหภูมิคงที่และความดันคงที่	28
5.6	สมดุลไอ-ของเหลวของสารละลายอุดมคติระบบ Benzene(b) - Toluene(t)	29
5.7	การเบี่ยงเบนจากอุดมคติของสมดุลไอ-ของเหลว	30
5.8	สมดุลไอ-ของเหลว อะซีโอโทรปจุดเดือดต่ำสุดของระบบ Isopropylether(E)-Isopropylalcohol(A)	30
5.9	สมดุลไอ-ของเหลว อะซีโอโทรปจุดเดือดสูงสุดสำหรับระบบ Acetone(a)-Chloroform(c)	31
5.10	ผลของความดันต่อสมดุลไอ-ของเหลว	32
7.1	ผลการคำนวณโดยใช้วิธียูนิแฟกของระบบ Methanol(1)-Water(2)	49
7.2	ผลการคำนวณโดยใช้วิธียูนิแฟกของระบบ Ethanol(1)-Water(2)	50
7.3	ผลการคำนวณโดยใช้วิธียูนิแฟกของระบบ 1-Propanol(1)-Water(2)	51
7.4	ผลการคำนวณโดยใช้วิธียูนิแฟกของระบบ Butanol(1)-Water(2)	52
7.5	ผลการคำนวณโดยใช้วิธียูนิแฟกของระบบ Acetone(1)-Water(2)	53
7.6	ผลการคำนวณโดยใช้วิธียูนิแฟกของระบบ Acetone(1)-Chloroform(2)	54

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ หน้า

7.7 ผลการคำนวณโดยใช้วิธียูนิแฟกของระบบ Methanol(1)-Ethyl acetate(2) 55

7.8 ผลการคำนวณโดยใช้วิธียูนิแฟกของระบบ Ethanol(1)- Ethyl acetate(2) 56

7.9 ผลการคำนวณโดยใช้วิธียูนิแฟกของระบบ n-Hexane(1)-Ethanol(2) 57

7.10 ผลการคำนวณโดยใช้วิธียูนิแฟกของระบบ Methanol(1)-Benzene(2) 58

7.11 ผลการคำนวณโดยใช้วิธียูนิแฟกของระบบ Ethanol(1)-Benzene(2) 59

7.12 ผลการคำนวณโดยใช้วิธียูนิแฟกของระบบ Ethanol(1)-Water(2)-KNO_3(3) 60

7.13 ผลการคำนวณโดยใช้วิธียูนิแฟกของระบบ Ethanol(1)-Water(2)-$CuCl_2$(3) 61

7.14 ผลการคำนวณโดยใช้วิธียูนิแฟกของระบบ 1-Propanol(1)-Water(2) -$CaCl_2$ (3) 62

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สัญลักษณ์และคำย่อ

a_i	ค่าแอกติวิตีของสาร i
A	พลังงานอิสระเฮมโฮลทต่อโมล
c	จำนวนองค์ประกอบของสารทั้งหมดในระบบ
d_s	ความหนาแน่นของสารละลายผสม
d_n	มวลโมเลกุลของสารบริสุทธิ์
$\hat{f}_i$	ฟูกาซิตีของสาร i
f_i^o	ค่าฟูกาซิตีที่สภาวะอ้างอิง
g^E	พลังงานอิสระกิบส์ส่วนเกินโมลาร์ย่อย
g_{ij}	แรงอันตรกิริยาระหว่างคู่โมเลกุล
G^E	พลังงานอิสระกิบส์-ดูเฮมส่วนเกิน
G	พลังงานอิสระกิบส์ของระบบ
G', G''	พลังงานอิสระกิบส์ของวัฏภาคที่ 1 และวัฏภาคที่ 2 ตามลำดับ
$\overline{G}$	พลังงานอิสระกิบส์ต่อโมล
H	เอนทาลปีต่อโมล
I	ความแข็งแรงของอิออนิก
L	วัฏภาคของเหลว
M_s	มวลโมเลกุลของสารละลายผสม
M_n	มวลโมเลกุลของสารบริสุทธิ์
n', n''	จำนวนโมลของสารที่อยู่ในวัฏภาคที่ 1 และวัฏภาคที่ 2 ตามลำดับ
n_i	จำนวนโมลของสาร i
n_T	จำนวนโมลทั้งหมด
P_i	ความดันย่อยของสาร i
P	ความดันของระบบ
S	เอนโทรปีต่อโมล
S_t	เอนโทรปีของระบบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

T อุณหภูมิสมบูรณ์หน่วยเคลวิน

U พลังงานภายในของระบบต่อหนึ่งโมลของระบบ

V ปริมาตรโมลาร์ หรือ วัฏภาคไอ

V_t ปริมาตรโมลาร์ของระบบ

x_i, y_i สัดส่วนโมลของสาร i

x_m สัดส่วนโมลของกลุ่มโครงสร้าง m ในสารละลาย

$x_n^{'}$ สัดส่วนโมลของตัวทำละลายบริสุทธิ์ n ที่คิดโดยไม่รวมเกลือ $(salt - free)$

$\overline{X}_i$ สมบัติพาร์เชียลโมลาร์ขององค์ประกอบ i ในสารละลาย

z เลขประจุของอิออน

ตัวยก

E *Excess*

id *ideal*

$D-H$ *Debye – Hückel*

C เทอมคอมบิเนทอเรียล

R เทอมเรซิดวล

อักษรกรีก

ε ค่าคงที่ไดอิเล็กทริค

$\hat{\varphi}_i$ สัมประสิทธิ์ฟูกาซิตีของสาร i

μ_i ศักย์เคมีของสาร i

γ_i สัมประสิทธิ์แอกติวิตีของสาร i

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 มูลเหตุจูงใจ

ในการออกแบบอุปกรณ์แยกสาร เช่น หอกลั่น(Distillation Column) หอดูดซึมก๊าซ (Gas Absorption) เครื่องสกัดของเหลว(Liquid-Liquid Extraction Equipment) เครื่องชะ-ละลาย(Leaching Equipment) เพื่อใช้ในโรงงานอุตสาหกรรม จะต้องอาศัยข้อมูลสมดุลของระบบที่ต้องการทำการแยกสารเพื่อใช้ในการออกแบบอุปกรณ์ดังกล่าว โดยทั่วไปพบว่าข้อมูลสมดุลของระบบต่างๆ ที่ได้จากการทดลองมักจะไม่ครอบคลุมครบทุกระบบและถึงแม้ว่าจะมีข้อมูลดังกล่าวก็อาจจะไม่ละเอียดพอกับความต้องการ นอกจากนั้นการทดลองเพื่อเก็บข้อมูลสมดุลจะใช้เวลาและค่าใช้จ่ายในการทดลองมากยัง จึงได้มีการพยายามหาวิธีการใหม่เพื่อที่จะใช้แทนการทดลองจริง โดยทฤษฎีของสารละลายจริงตัวที่แสดงถึงความไม่เป็นอุดมคติหรือพารามิเตอร์ที่แสดงถึงความเบี่ยงเบนไปจากความเป็นอุดมคติของสารละลายจริงก็คือค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี (Activity Coefficient) ดังนั้นถ้าเราสามารถคำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีได้เราก็สามารถจะนำทฤษฎีของดาลตันและราอูลห์มาประยุกต์ร่วมกัน เพื่อทำการหาข้อมูลสมดุลแทนการทดลองจริง วิธีการนี้จะทำให้ประหยัดทั้งเวลาและค่าใช้จ่ายกว่าการทำการทดลองจริง

ด้วยเหตุนี้จึงมีความสนใจที่จะเสนอตัวอย่างแบบจำลองของการคำนวณค่าสัมประสิทธิ์-แอกติวิตี โดยในปริญญานิพนธ์ฉบับนี้จะอาศัยสมการของยูนิแฟกในการคำนวณ

1.2 วัตถุประสงค์

1. ศึกษาปัจจัยที่ทำให้ระบบจริงเบี่ยงเบนไปจากระบบอุดมคติ
2. ศึกษาขั้นตอนการคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี
3. ศึกษาการเขียนโปรแกรมสำหรับการคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. สามารถทำนายสมดุลวัฏภาคของระบบที่ไม่เป็นอุดมคติ จากการใช้ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีแทนการทดลองจริง

1.3 ขอบเขตของโครงงาน

1. เขียนโปรแกรมสำหรับการคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี
2. ตรวจสอบความถูกต้องของแบบจำลองโดยการเปรียบเทียบข้อมูลสมดุลวัฏภาคที่ได้จากการคำนวณกับผลการทดลองจริง

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. มีความรู้ความเข้าใจทางด้านการเขียนโปรแกรมสำหรับการคำนวณ
2. สามารถเข้าใจถึงปัจจัยต่างๆ ที่ทำให้ระบบจริงเบี่ยงเบนไปจากระบบอุดมคติ
3. สามารถนำความรู้เกี่ยวกับสมดุลไปประยุกต์เข้ากับอุปกรณ์ต่างๆ ที่มีใช้อยู่ในอุตสาหกรรมเคมี
4. สามารถนำค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีที่ได้จากการคำนวณมาทำนายค่าสมดุลวัฏภาคของระบบแทนการทดลองจริง
5. เพื่อเพิ่มเติมความรู้ความเข้าใจในการศึกษาทางวิศวกรรมเคมี
6. สร้างเสริมประสบการณ์ในการทำงานจริง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

เกณฑ์และความสัมพันธ์โดยทั่วไปของระบบสมดุล

บทนี้จะเป็นการนำเสนอความสัมพันธ์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ที่จำเป็นต่อการคำนวณระบบสมดุลไอ-ของเหลว ซึ่งมีอุณหภูมิ ความดัน และองค์ประกอบในระบบเป็นตัวแปรอิสระในการแสดงถึงสภาวะของระบบ และเงื่อนไขโดยทั่วไปของสมดุลทางเทอร์โมไดนามิกส์ในระบบปิดที่มีอุณหภูมิและความดันคงที่ จะถูกนำไปเป็นพื้นฐานสำหรับการสร้างความสัมพันธ์ต่างๆ ที่เกิดขึ้นในระบบสมดุล

2.1 เกณฑ์ที่ใช้ในการพิจารณาระบบสมดุล[18]

ระบบจะอยู่ในสมดุลก็ต่อเมื่อระบบสามารถเกิดกระบวนการผันกลับได้ และเป็นระบบที่มีความดันและอุณหภูมิคงที่ อีกทั้งไม่มีการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระกิบส์ของระบบ ฉะนั้นระบบเมื่อเข้าสู่สมดุล

$$\begin{aligned} dT &= 0 \\ dP &= 0 \\ dG &= 0 \end{aligned} \qquad 2\text{-}1$$

โดย T คืออุณหภูมิสมบูรณ์ P คือความดันของระบบ และ G คือพลังงานอิสระกิบส์ของระบบ สมการ 2-1 จะเป็นเกณฑ์ที่ใช้ในการพิจารณาสมดุลของระบบ เนื่องจากพลังงานอิสระกิบส์เป็นตัวแปรที่มีคุณสมบัติในลักษณะเอ็กเท็นซีพ(Extensive) ดังนั้นพลังงานอิสระกิบส์ของระบบจึงได้จากการรวมกันของพลังงานอิสระกิบส์ในแต่ละวัฏภาคของระบบดังนี้

$$dG = dG' + dG'' + \ldots \qquad 2\text{-}2$$

โดย G' คือพลังงานอิสระกิบส์ของวัฏภาคที่ 1 และ G'' คือพลังงานอิสระกิบส์ของวัฏภาคที่ 2 ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากหลักเกณฑ์ดังกล่าวจะถูกนำมาพิจารณาสำหรับระบบสมดุลในแบบต่างๆ เช่น ระบบองค์ประกอบเดียว ระบบหลายองค์ประกอบ ดังต่อไปนี้

2.1.1 ระบบองค์ประกอบเดียว

ในระบบที่มีองค์ประกอบเดียวแต่มีสองวัฏภาคที่แยกกันอย่างเด็ดขาด เช่น ภายในภาชนะที่เติมน้ำไว้บางส่วน ดังนั้นสิ่งที่เกิดขึ้นภายในระบบก็คือ การเปลี่ยนแปลงจากวัฏภาคหนึ่งไปยังอีกวัฏภาคหนึ่งซึ่งการพิจารณาสมดุลของระบบ จะเริ่มจากพิจารณาเสมือนว่าวัฏภาคนั้นอยู่ในระบบที่เปิดถึงกัน แต่ระบบทั้งระบบที่มีสองวัฏภาคเป็นระบบปิดเมื่อเทียบกับสิ่งแวดล้อมภายนอก โดยสภาวะของวัฏภาคสามารถเปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิ ความดัน และจำนวนโมลของสารที่อยู่ในสถานะนั้น ฉะนั้นในวัฏภาคที่ 1

$$dG' = \left(\frac{dG'}{dT}\right)_{P,n'} dT + \left(\frac{dG'}{dP}\right)_{T,n'} dP + \left(\frac{dG'}{dn'}\right)_{T,P} dn' \qquad 2\text{-}3$$

ในทำนองเดียวกันสำหรับวัฏภาคที่ 2

$$dG'' = \left(\frac{dG''}{dT}\right)_{P,n''} dT + \left(\frac{dG''}{dP}\right)_{T,n''} dP + \left(\frac{dG''}{dn''}\right)_{T,P} dn'' \qquad 2\text{-}4$$

โดย n' และ n'' คือ จำนวนโมลของสารที่อยู่ในวัฏภาคที่ 1 และ 2 ตามลำดับและจากสมการ 2-2 การเปลี่ยนแปลงของพลังงานอิสระกิบส์ของระบบ คือ

$$dG = dG' + dG'' \qquad 2\text{-}5$$

แทนค่าสมการ 2-3 และ 2-4 ในสมการ 2-5 เมื่ออุณหภูมิและความดันคงที่

$$dG = \left(\frac{dG'}{dn'}\right)_{T,P} dn' + \left(\frac{dG''}{dn''}\right)_{T,P} dn'' \qquad 2\text{-}6$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

$$\therefore \quad G = n\overline{G} \qquad 2\text{-}7$$

เมื่อระบบมีอุณหภูมิและความดันคงที่จะได้ว่า

$$\overline{G}' = \left(\frac{\partial G'}{\partial n'}\right)_{T,P} \qquad 2\text{-}8$$

และ

$$\overline{G}'' = \left(\frac{\partial G''}{\partial n''}\right)_{T,P} \qquad 2\text{-}9$$

เนื่องจากระบบทั้งหมดถูกพิจารณาอยู่ในระบบปิด ดังนั้นจำนวนโมลจึงไม่มีการเปลี่ยนแปลง

$$dn' = -dn''$$

เมื่อระบบนั้นอยู่ในสภาวะสมดุลและจากสมการ 2-1 , 2-6 , 2-8 และ 2-9 จะได้ว่า

$$dG = (\overline{G}' - \overline{G}'')dn' = 0$$

แต่เนื่องจาก dn' ไม่เท่ากับศูนย์ ดังนั้น

$$\overline{G}' = \overline{G}'' \qquad 2\text{-}10$$

ความสัมพันธ์ในสมการ 2-10 แสดงให้เห็นว่าระบบที่อยู่ในสภาวะสมดุลจะต้องมีพลังงานอิสระกิบส์ต่อโมลของสารในแต่ละวัฏภาคเท่ากัน ซึ่งจากความสัมพันธ์นี้สามารถนำมาเป็นเกณฑ์ในการพิจารณาอีกข้อหนึ่งของระบบสมดุล โดยที่มีข้อแตกต่างระหว่าง G และ $\overline{G}$ คือค่า $\overline{G}$ ของแต่ละวัฏภาคในสมการ 2-10 นั้นเป็นปริมาณอินเท็นซีฟ (Intensive) เช่นเดียวกันกับอุณหภูมิและความ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ดันคือเป็นค่าที่ไม่ขึ้นกับขนาดของระบบหรือปริมาณของสารในระบบนั้นๆ แต่ค่า G ในสมการ 2-7 เป็นปริมาณเอ็กเท็นซีฟ และที่สมดุลมีค่าเป็นศูนย์ในขณะที่ค่า $\overline{G}$ ไม่เป็นศูนย์

จากสมการ 2-10 สามารถที่จะนำมาสร้างความสัมพันธ์ระหว่างความดันและอุณหภูมิของระบบที่สมดุลได้เริ่มจากพิจารณาสภาวะของวัฏภาคแรกโดยไม่คำนึงถึงสภาวะของวัฏภาคที่สอง ดังนั้นสภาวะของวัฏภาคแรกจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและความดัน ถ้าทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิไปเป็นขนาด dT แล้วระบบยังคงรักษาสภาพสมดุลไว้ได้ ความดัน ณ สภาวะสมดุลจะเปลี่ยนแปลงเท่ากับ dP ฉะนั้นระบบก็จะมีอุณหภูมิ $T+dT$ ความดัน $P+dP$ และพลังงานอิสระกิบส์ต่อโมลในทั้งสองวัฏภาคยังคงมีค่าเท่ากัน แต่จะมีค่าเปลี่ยนไปเมื่อเทียบกับระบบสมดุลเดิม

$$\overline{G}' + d\overline{G}' = \overline{G}'' + d\overline{G}'' \qquad 2\text{-}11$$

จากสมการ 2-10 และ 2-11 จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าช่วงของการเปลี่ยนแปลงของค่าพลังงานอิสระกิบส์ต่อโมลของทั้งสองวัฏภาคนั้นมีค่าเท่ากัน นั่นคือ

$$d\overline{G}' = d\overline{G}'' \qquad 2\text{-}12$$

จากการรวมกันของกฎข้อที่ 1 และกฎข้อที่ 2 ของเทอร์โมไดนามิกส์ ในกรณีระบบหนึ่งองค์ประกอบปริมาณสาร 1 โมล

$$d\overline{G} = -SdT + VdP \qquad 2\text{-}13$$

ดังนั้น

$$d\overline{G}' = -S'dT + V'dP$$

$$d\overline{G}'' = -S''dT + V''dP$$

โดย S คือ เอนโทรปีต่อโมล และ V คือ ปริมาตรต่อโมล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.2 ระบบหลายองค์ประกอบ

พิจารณาระบบเปิดซึ่งสามารถกระทำงานทางปริมาตรต่อความดันภายนอกได้ สภาวะของระบบนี้ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ความดัน และจำนวนโมลของทุกสารในระบบ

พลังงานอิสระกิบส์ คือ ฟังก์ชันสภาวะฟังก์ชันหนึ่ง ซึ่งขึ้นอยู่กับทุกๆ ตัวแปรที่จะบ่งบอกถึงสภาวะของระบบ

$$G = G(T, P, n_1, n_2, \ldots n_K) \qquad 2\text{-}14$$

หรือ

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_1,n_2,\ldots,n_K} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_1,n_2,\ldots,n_K} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_{j\neq 1}} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_{j\neq 2}} dn_2 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_K}\right)_{T,P,n_{j\neq K}} dn_K \qquad 2\text{-}15$$

โดย $n_1, n_2, \ldots n_K$ คือ จำนวนโมลของสารที่ 1,2,..., K ความสำคัญของสองเทอมแรกทางด้านขวาของสมการ 2.1-14 สามารถแสดงให้เห็นได้จากการพิจารณาต่อไปนี้

กระบวนการผันกลับได้ที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบจะมีความสัมพันธ์เป็น

$$dn_1 = dn_2 = \ldots = dn_K = 0 \qquad 2\text{-}16$$

ดังนั้นสมการ 2-15 จะกลายเป็น

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_1,n_2,\ldots,n_K} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_1,n_2,\ldots,n_K} dP \qquad 2\text{-}17$$

จากกฎข้อที่ 1 และ 2 ของเทอร์โมไดนามิกส์

$$dG = -S_t dT + V_t dP \qquad 2\text{-}18$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อนำสมการ 2-17 และ 2-18 มาเปรียบเทียบจะเห็นได้ว่า

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_1,n_2,\ldots,n_K} = -S_t \qquad 2\text{-}19$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_1,n_2,\ldots,n_K} = V_t$$

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

รวมสมการ 2-15 และ 2-19 จะได้

$$dG = -S_t dT + V_t dP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \ldots + \mu_K dn_K \qquad 2\text{-}20$$

สมการ 2-20 แสดงถึงความสัมพันธ์ของพลังงานอิสระกิบส์ของระบบหลายองค์ประกอบกับตัวแปรสภาวะซึ่งในที่นี้ คือ อุณหภูมิ ความดัน และองค์ประกอบของระบบ

2.2 สมบัติสารละลายและสมดุลทางกายภาพ[13]

การประยุกต์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ที่สำคัญประการหนึ่งคือ การคำนวณสมดุลระหว่างวัฏภาคซึ่งไม่มีปฏิกิริยาเกิดขึ้น ยกตัวอย่างเช่น การคำนวณสมดุลไอ-ของเหลวมีความสำคัญสำหรับการออกแบบอุปกรณ์การกลั่นและอุปกรณ์การดูดซึม (Absorber) สมดุลก๊าซ-ของแข็ง และสมดุลของเหลว-ของแข็งมีความสำคัญสำหรับการออกแบบอุปกรณ์ดูดซับ (Adsorber) และสมดุลของเหลว-ของเหลว และของเหลว-ของแข็ง ต้องคำนวณได้สำหรับกระบวนการแยกสกัด (Extraction)

เพื่อความเข้าใจกระบวนการเหล่านี้และการคำนวณสมดุล จำเป็นต้องทราบแนวคิดทางเทอร์โมไดนามิกส์เกี่ยวกับ สมบัติพาร์เชียลโมลาร์ ศักย์เคมี ฟูกาซิตี และแอกติวิตี ความแตกต่างระหว่างสารละลายอุดมคติกับสารละลายจริงและกฎวัฏภาค ดังจะได้กล่าวต่อไปนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.1 สมบัติพาร์เชียลโมลาร์และศักย์เคมี (Partial molar properties and Chemical Potential)

สมบัติเทอร์โมไดนามิกส์ใดๆ สำหรับองค์ประกอบบริสุทธ์สามารถกำหนดเป็นฟังก์ชันกับสมบัติอ้างอิงสองตัวคือ ความดันและอุณหภูมิ สำหรับของผสมเนื้อเดียวกันสององค์ประกอบหรือมากกว่า เราต้องกำหนดสมบัติเพิ่มเติมสำหรับแต่ละองค์ประกอบที่เพิ่มเข้าไปตามกฎวักภาค(phase rule) ตัวอย่างเช่นสำหรับของผสมสี่องค์ประกอบ เราต้องกำหนดอุณหภูมิ ความดัน จำนวนโมลหรือสัดส่วนโมลของสารสามในสี่องค์ประกอบ

2.2.1.1 สมบัติพาร์เชียลโมลาร์ (Partial molar properties)

ค่าสมบัติของสารละลายนอกจากจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและความดันเหมือนกับสารบริสุทธิ์แล้ว ยังขึ้นกับสัดส่วนองค์ประกอบ (x_i) ด้วย เราจึงกำหนดสมบัติขึ้นมาอีกชุดหนึ่งเรียกว่า สมบัติพาร์เชียลโมลาร์ซึ่งเป็นสมบัติของสารประกอบหนึ่งเมื่อเกิดการผสมกับองค์ประกอบอื่นๆ โดยสมบัติพาร์เชียลโมลาร์ $\overline{X}_i$ ขององค์ประกอบใดๆ i **เป็นการเปลี่ยนแปลงเชิงอนุพันธ์ของสมบัติเมื่อเทียบกับการเปลี่ยนแปลงเชิงอนุพันธ์ของปริมาณที่อุณหภูมิ ความดันและส่วนประกอบที่เหลือคงที่** ดังนั้นจึงเขียนเป็นสมการทางคณิตศาสตร์ได้ว่า

$$\overline{X}_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j} \qquad 2\text{-}21$$

โดยที่ n_i คือ องค์ประกอบที่เราพิจารณา

n_j คือ องค์ประกอบอื่นๆ ที่เหลือ

X คือ คุณสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ หนึ่งของระบบสารละลาย (ซึ่งอาจเป็น V, U, S, H, G หรือ A)

$\overline{X}_i$ คือ สมบัติพาร์เชียลโมลาร์ขององค์ประกอบ i ในสารละลาย

ยกตัวอย่าง สมบัติพาร์เชียลโมลาร์

$$\overline{U}_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j} \qquad 2\text{-}22$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำหรับในระบบสารละลาย เราได้

$$U_i = U_i(T, P, n_1, n_2, ..., n_c) \qquad 2\text{-}23$$

โดยที่ n_1 คือ จำนวนโมลของสารองค์ประกอบที่ 1

n_2 คือ จำนวนโมลของสารองค์ประกอบที่ 2

c คือ จำนวนองค์ประกอบทั้งหมดในระบบ

การเปลี่ยนแปลงค่า U_i เขียนได้เป็น

$$dU_i = \left(\frac{\partial U_i}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial U_i}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \sum_{i=1}^{c} \overline{U}_i dn_i \qquad 2\text{-}24$$

โดยที่ $\overline{U}_i = \left(\frac{\partial U_i}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{j\neq i}}$ เรียก Partial molar internal energy ของสารองค์ประกอบ i

ในกรณีที่ T และ P คงที่ สมการข้างต้นก็จะลดรูปลงเหลือเป็น

$$dU_i = \sum_{i=1}^{c} \overline{U}_i dn_i \qquad 2\text{-}25$$

เทอม $\overline{U}_i dn_i$ หมายถึง ปริมาณพลังงานภายในของสารละลายที่เปลี่ยนไปเมื่อเราเติมสารบริสุทธิ์ i ปริมาณน้อยๆ dn_i ให้กับระบบ ในขณะที่อุณหภูมิ ความดันและปริมาณของสารอื่นๆ ของระบบคงที่ จะเห็นได้ว่า $\overline{U}_i$ คือส่วนของพลังงานภายในของระบบที่เนื่องมาจากพลังงานภายในของสารบริสุทธิ์ i สำหรับพลังงานภายในทั้งหมดของระบบ อาจเขียนได้เป็น

$$U_t = \sum_{i=1}^{c} \overline{U}_i n_i \qquad 2\text{-}26$$

หรือต่อหนึ่งโมลของระบบ

$$U_t = \sum_{i=1}^{c} \overline{U}_i x_i \qquad 2\text{-}27$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพาร์เชียลโมลาร์ต่างๆ นั้นมีรูปแบบเดียวกันกับสมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติโดยรวมดังนี้[14]

$$\overline{H}_i = \overline{U}_i + P\overline{V}_i \qquad 2\text{-}28$$

$$\overline{A}_i = \overline{U}_i - T\overline{S}_i \qquad 2\text{-}29$$

$$\overline{G}_i = \overline{H}_i - T\overline{S}_i \qquad 2\text{-}30$$

$$d\overline{U}_i = Td\overline{S}_i - Pd\overline{V}_i \qquad 2\text{-}31$$

$$d\overline{H}_i = Td\overline{S}_i + \overline{V}_i dP \qquad 2\text{-}32$$

$$d\overline{A}_i = \overline{S}_i dT - Pd\overline{V}_i \qquad 2\text{-}33$$

$$d\overline{G}_i = -\overline{S}_i dT + \overline{V}_i dP \qquad 2\text{-}34$$

2.2.1.2 ศักย์เคมี (Chemical potential , μ)[17]

ฟังก์ชันในทางเทอร์โมไดนามิกส์ เช่น V, U, H และ G เป็นฟังก์ชันที่ขึ้นกับอุณหภูมิ ความดันและปริมาณของสาร ในกรณีที่เป็นของผสมฟังก์ชันเหล่านี้จะขึ้นกับค่า $n_1, n_2, ..., n_K$ ดังเช่นในสมการ 2-14

$$G = G(T, P, n_1, n_2, ...n_K)$$

และในรูปอนุพันธ์ในสมการ 2-15

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

เรานิยามศักย์เคมี(μ_i) ว่า

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} dn_i \qquad 2\text{-}35$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ดังนั้นสมการ 2-15 สามารถลดรูปได้ดังเช่นในสมการ 2-20

$$dG = -S_t dT + V_t dP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + ... + \mu_K dn_K$$

จะเห็นได้ว่าศักย์เคมีของส่วนประกอบ i เป็นการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระกิบส์ต่อโมล เมื่อเราเติมสาร i จำนวนน้อยยิ่งในระบบที่อุณหภูมิ ความดันและส่วนประกอบอื่นๆ คงที่ ทำนองเดียวกันสำหรับฟังก์ชันอื่นทางเทอร์โมไดนามิกส์ เราก็สามารถพิสูจน์ได้ว่า

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V,S,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j\neq i}} \qquad 2\text{-}36$$

หรือ

$$\mu_i = \overline{G}_i \qquad 2\text{-}37$$

เนื่องจากปริมาณพาร์เชียลโมลาร์ปกตินิยามที่ความดันและอุณหภูมิคงที่ ดังนั้น **ศักย์เคมีเท่ากับพลังงานอิสระกิบส์พาร์เชียลโมลาร์** และปริมาณตัวแปรอื่นๆ ก็เป็นศักย์เคมีด้วยเมื่อนิยามดังสมการ 2-36

2.2.2 ฟูกาซิตี (Fugacity)

แนวคิดของฟูกาซิตีได้ถูกเสนอโดย G.N. Lewis คือ การใช้รูปแบบสมการซึ่งพัฒนามาจากการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของก๊าซอุดมคติที่อุณหภูมิและองค์ประกอบคงที่ สำหรับก๊าซจริง โดยนิยามสำหรับองค์ประกอบใดๆ ของของผสม ดังนี้

$$[d\overline{G}_i = d\mu_i = RTd(\ln \hat{f}_i)]_{T,x_i} \qquad 2\text{-}38$$

โดย

$dG = -SdT + VdP$ สำหรับองค์ประกอบบริสุทธิ์

$dG = VdP$ เมื่ออุณหภูมิคงที่

$dG = \frac{RT}{P}dP = RTd(\ln P)$ สำหรับก๊าซอุดมคติ

ดังนั้น รูปแบบของก๊าซอุดมคติจึงถูกดัดแปลงสำหรับ **ก๊าซจริง** ด้วย **การใช้ฟูกาซิตี** f **แทนความดัน** P **ในเทอมของพาร์เชียลโมลาร์** $d\overline{G}_i = \overline{V}_i dP$ หรือ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ในการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งไม่อนุญาตให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\left(\frac{\partial \overline{G_i}}{\partial P}\right)_{T,x_i} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,x_i} = \overline{V_i} \qquad 2\text{-}39$$

รวม 2-38 และ 2-39 จะได้สมการสำหรับผลของความดันต่อฟูกาซิตีที่อุณหภูมิคงที่และองค์ประกอบคงที่

$$RT\partial(\ln \hat{f}_i) = \overline{V_i}\partial P \qquad 2\text{-}40$$

$$\left[\frac{\partial(\ln \hat{f}_i)}{\partial P}\right]_{T,x_i} = \frac{\overline{V_i}}{RT} \qquad 2\text{-}41$$

โดยที่

$$\lim_{P\to 0} \frac{\hat{f}_i(P,T)}{y_i P} = 1 \qquad 2\text{-}42$$

โดยทั่วไป เรานิยมใช้สัมประสิทธิ์ฟูกาซิตี ($\hat{\phi}_i$) แทนฟูกาซิตี โดยที่นิยามสัมประสิทธิ์ฟูกาซิตี ของสารประกอบ i ในระบบสารละลาย คือ

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{y_i P} \qquad 2\text{-}43$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

สารละลายอุดมคติ[18]

ในการศึกษาเกี่ยวกับสารละลายนั้น หลักการของสารละลายอุดมคติมักจะเป็นสิ่งแรกที่ถูกหยิบยกขึ้นมาเป็นมาตรฐานสำหรับการเปรียบเทียบกับสารละลายจริง

3.1 นิยามของสารละลายอุดมคติ

จากการนิยามของ Lewis ที่ว่าใน **สารละลายอุดมคติค่าฟูกาซิตีของแต่ละสารจะเป็นสัดส่วนกับสัดส่วนโมล ตลอดช่วงของความเข้มข้นในทุกๆ อุณหภูมิและทุกๆ ความดัน**

$$\hat{f}_i = k_i x_i \qquad 3\text{-}1$$

โดยที่ $\hat{f}_i$ คือ ค่าฟูกาซิตีของสาร i ในระบบไม่ว่าจะเป็นสถานะไอ ของเหลว หรือของแข็ง

x_i คือ เศษส่วนโมล

k_i คือ ค่าคงตัวของการเป็นสัดส่วน

ซึ่งค่า k_i จะมีค่าเท่ากันตลอดช่วงของความเข้มข้น ณ อุณหภูมิและความดันที่กำหนดให้ และสำหรับ x_i=1 จะได้ว่า

$$k_i = f_i^0 \qquad 3\text{-}2$$

โดยที่ f_i^0 คือ ค่าฟูกาซิตีของสาร i บริสุทธิ์ ณ ความดันและอุณหภูมิที่กำหนดให้ ดังนั้นจึงทำให้สามารถเขียนสมการ 3-1 ได้อีกรูปแบบคือ

$$\hat{f}_i = f_i^0 x_i \qquad 3\text{-}3$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2 สมดุลไอ-ของเหลวในระบบอุดมคติ

พิจารณาระบบที่ประกอบด้วยสองวัฏภาค คือ ไอและของเหลวโดยที่ทั้งสองวัฏภาคเป็นสารละลายอุดมคติและอยู่อย่างสมดุลในระบบ สาร i ในวัฏภาคของเหลวสามารถนิยามได้ตามสมการ 3-3 ได้ว่า

$$\left(\hat{f}_i\right)_l = x_i\left(f_i^o\right)_l \qquad 3\text{-}4$$

และจากข้อสรุปที่ว่าศักย์เคมีของแต่ละวัฏภาคในสารแต่ละชนิดมีค่าเท่ากันในระบบที่สมดุล ทำให้ค่าฟูกาซิตีของแต่ละสารในแต่ละวัฏภาคมีค่าเท่ากันด้วยเช่นกัน(จากสมการ 2-38) นั่นคือ

$$\left(\hat{f}_i\right)_l = \left(\hat{f}_i\right)_g \qquad 3\text{-}5$$

จากสมการ 3-4 และ 3-5 สามารถจัดรูปได้ใหม่เป็น

$$\left(\hat{f}_i\right)_g = x_i\left(f_i^0\right)_l \qquad 3\text{-}6$$

3.2.1 กฎของราอูลท์(Raoult's Law)

ณ สภาวะที่มีความดันต่ำ(ไม่เกิน 10 บรรยากาศ) เราสามารถแทนที่ค่าฟูกาซิตีของวัฏภาคไอ $\left(\hat{f}_i\right)_g$ ด้วยความดันย่อย P_i และแทนที่ $\left(f_i^0\right)_l$ ด้วย P_i^0 ซึ่งเป็นความดันไอของสารบริสุทธิ์ ณ ที่อุณหภูมิที่กำหนดให้ ดังนั้นความสัมพันธ์ตามสมการ 3-6 สามารถทำให้อยู่ในรูปที่ง่ายขึ้นดังนี้

$$P_i = x_i P_i^o \qquad 3\text{-}7$$

สมการ 3-7 เป็นสมการที่สร้างขึ้นจากการสังเกตของราอูลท์ ซึ่งถ้าทราบความดันไอของสารบริสุทธิ์และสัดส่วนโมลในวัฏภาคของเหลว จะทำให้สามารถคำนวณหาสัดส่วนโมลในวัฏภาคไอได้จากสมการ 3-8 ดังนี้

$$y_i = \frac{P_i}{P} \qquad 3\text{-}8$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อ P_i และ P คือความดันย่อยของสาร i ในระบบและความดันรวมของระบบตามลำดับ

3.2.2 ระบบที่ประกอบไปด้วยสาร 2 ชนิด (Binary System)

ณ อุณหภูมิของระบบคงที่ ระบบที่ประกอบไปด้วยสาร A และ B จากสมการ 3-7 สามารถเขียนได้เป็น

$$P_A = x_A P_A^0 \qquad 3\text{-}9$$

$$P_B = x_B P_B^0 \qquad 3\text{-}10$$

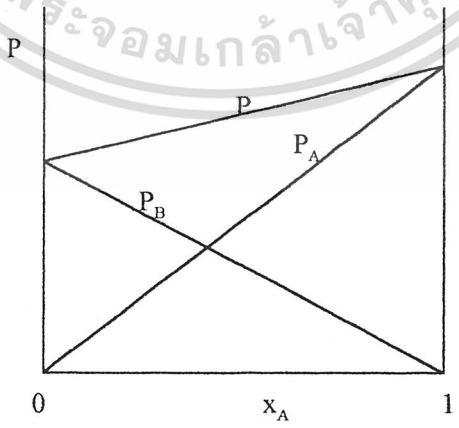
ความดันรวมจากกฎของดาลตัน (Dalton's Law)

$$P = P_A + P_B = x_A P_A^0 + x_B P_B^0 \qquad 3\text{-}11$$

เนื่องจากเป็นระบบสององค์ประกอบดังนั้น $1 - x_A = x_B$ แทนลงใน 3-11 จะได้

$$P = x_A\left(P_A^0 - P_B^0\right) + P_B^0 \qquad 3\text{-}12$$

สมการ 3-12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันในระบบสารละลายอุดมคติกับสัดส่วนโมลในวัฏภาคของเหลวซึ่งจะเป็นกราฟเส้นตรงดังแสดงในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 กราฟไอโซเทอร์มอลของผสม A และ B โดยแสดงความดันรวมของไอต่อสัดส่วนโมลในวัฏภาคของเหลวที่เป็นไปตามกฎของรอูลท์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

จากกฎของดาลตันสามารถเขียนความสัมพันธ์ในวัฏภาคไอได้ดังนี้

$$P_A = y_A P \qquad 3\text{-}13$$

$$P_B = y_B P = (1 - y_A)P \qquad 3\text{-}14$$

โดยที่ y_A คือสัดส่วนโมลของสาร A ในวัฏภาคไอ y_B คือ สัดส่วนโมลของสาร B ในวัฏภาคไอ จากความสัมพันธ์ในสมการ 3-9 , 3-10, 3-13 และ 3-14 จะได้

$$y_A P = x_A P_A^0 \qquad 3\text{-}15$$

$$y_B P = x_B P_B^0 \qquad 3\text{-}16$$

นำมาทำเป็นอัตราส่วนจะได้

$$\left(\frac{y_A / y_B}{x_A / x_B} \right) = \frac{y_A(1 - x_A)}{x_A(1 - y_A)} = \frac{P_A^0}{P_B^0} = \alpha \qquad 3\text{-}17$$

โดยค่า α คือ ค่าคงที่อิสระขององค์ประกอบในระบบหรือสามารถเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า ค่าการระเหยสัมพัทธ์ (Relative Volatility หรือ Enrichment Ratio) ซึ่งสำหรับสารละลายอุดมคติ α จะเป็นค่าคงที่ค่าหนึ่งตามสมการ 3-17 และจากความสัมพันธ์ที่ได้นี้สามารถจัดรูปใหม่ให้ง่ายขึ้นดังนี้

$$y_A = \frac{\alpha \dfrac{x_A}{1 - x_A}}{1 + \alpha \dfrac{x_A}{1 - x_A}} \qquad 3\text{-}18$$

สมการ 3-18 แสดงความสัมพันธ์กันโดยตรงระหว่างสัดส่วนโมลของสาร A ในวัฏภาคของเหลวกับสัดส่วนโมลในวัฏภาคไอ ซึ่งสามารถแสดงในลักษณะของกราฟดังรูปที่ 3.2

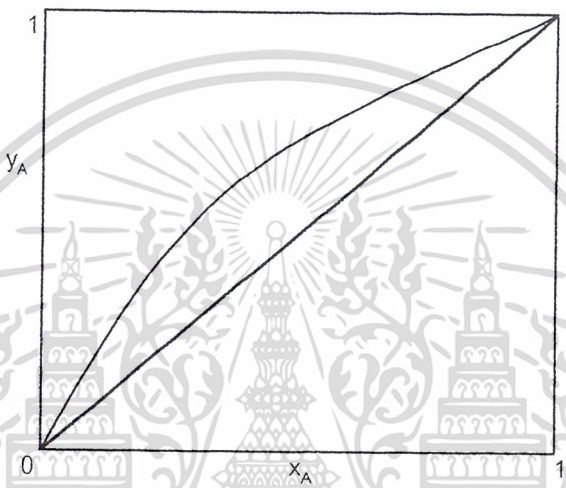
รูปที่ 3.1 และ 3.2 สามารถสร้างได้จากค่าความดันไอของสารบริสุทธิ์ A และ B ณ อุณหภูมิคงที่ที่กำหนดให้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

33988

ณ อุณหภูมิคงที่ สมดุลแบบไอโซเทอร์มอลระหว่าง ไอ-ของเหลว เป็นไปตามกฎของราอูลห์ดังที่กล่าวมาแล้วในข้างต้น แต่สำหรับระบบที่เป็นไอโซบาร์ริกนั้นนับได้ว่ามีความสำคัญมากกว่า ซึ่งสำหรับกรณีนี้สมการ 3-11 สามารถเขียนใหม่ คือ

$$P = P_A + P_B = x_A P_A^0(T) + (1 - x_A) P_B^0(T) \qquad 3\text{-}19$$



รูปที่ 3.2 กราฟไอโซเทอร์มอลแสดงความสัมพันธ์กันโดยตรงระหว่างสัดส่วนโมลของสาร A ในวัฏภาคของเหลวกับสัดส่วนโมลในวัฏภาคไอ

การระบุ $P_i^0(T)$ นั้นเป็นการเน้นว่าความดันไอของสารบริสุทธิ์ i ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและทำให้ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนโมลของวัฏภาคไอ-วัฏภาคของเหลว เป็นไปตามสมการ 3-20 ดังนี้คือ

$$y_A = \frac{\alpha(T)\dfrac{x_A}{1 - x_A}}{1 + \alpha(T)\dfrac{x_A}{1 - x_A}} \qquad 3\text{-}20$$

เมื่อ $\alpha(T) = P_A^0(T) \Big/ P_B^0(T)$ เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ แต่อย่างไรก็ตามพบว่าอัตราส่วนระหว่างความดันไอของสารบริสุทธิ์นั้นแปรผันกับอุณหภูมิในช่วงสั้นๆ ดังนั้นค่า $\alpha(T)$ สามารถพิจารณาว่าเป็นเสมือนค่าคงที่ค่าหนึ่งตลอดช่วงสัดส่วนโมลนั้นๆ ลักษณะของกราฟตามสมการ 3-20 นั้นจะมีแนวโน้มเดียวกันกับกรณีที่เป็นระบบไอโซเทอร์มอลในรูปที่ 3.2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

สารละลายจริง[18]

สารละลายจริงหรือสารละลายไม่เป็นอุดมคติได้แก่สารละลายที่ไม่เป็นไปตามสมการ 3-3 สารละลายในวัฏภาคของเหลวและวัฏภาคของแข็งโดยทั่วไปจะเป็นสารละลายจริง ดังนั้นเพื่อความสะดวกในการบรรยายพฤติกรรมของสารละลายจริงจึงได้กำหนดสมบัติของสารละลายขึ้นมาอีกสมบัติหนึ่งเรียกว่า สัมประสิทธิ์แอกติวิตี(γ_i) เพื่อแทนพฤติกรรมของสารละลายที่ผิดไปจากพฤติกรรมของสารละลายอุดมคติ โดยใช้ γ_i เป็นตัวปรับสมการ 3-3 เป็น

$$\hat{f}_i = \gamma_i x_i f_i^0 \qquad 4\text{-}1$$

สำหรับสารละลายอุดมคติ จะได้ค่า $\gamma_i = 1$

ค่า γ_i จะเป็นค่าที่ขึ้นกับอุณหภูมิ ความดันและสัดส่วนโมลที่มีอยู่ในสารละลาย

$$\gamma_i = \gamma_i(T, P, x_i) \qquad 4\text{-}2$$

สารละลายอุดมคติเป็นเพียงกรณีที่เกิดขึ้นจริงจำนวนน้อยมาก ซึ่งในความเป็นจริงสารละลายโดยทั่วไปจะมีคุณสมบัติต่างจากความเป็นอุดมคติมาก

ชนิดของสารละลายจริงแบบสององค์ประกอบสามารถแสดงในลักษณะของกราฟ P-x-y , T-x-y หรือ x-y ดังในรูปที่ 4.1

4.1 แอกติวิตีและสัมประสิทธิ์แอกติวิตี

แอกติวิตีและสัมประสิทธิ์แอกติวิตีเป็นตัวแปรที่สำคัญสำหรับการคำนวณสมดุลของระบบจริง โดยแอกติวิตี นิยาม เป็นอัตราส่วนของฟูกาซิตีของสารประกอบที่สถานะหนึ่งหารด้วยฟูกาซิตีที่สถานะอ้างอิง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$a_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \qquad 4\text{-}3$$

โดยที่ a_i คือ ค่าแอกติวิตีของสาร i

f_i^0 คือ ค่าฟูกาซิตีที่สภาวะอ้างอิงของสาร i ณ อุณหภูมิที่กำหนด

เมื่อรวมสมการ 2-40 และ 4-3 จะเห็นได้ว่าค่าแอกติวิตี คือ ค่าความแตกต่างของศักย์เคมีที่สภาวะที่กำหนดให้กับสภาวะมาตรฐาน

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^0} = RT \ln a_i \qquad 4\text{-}4$$

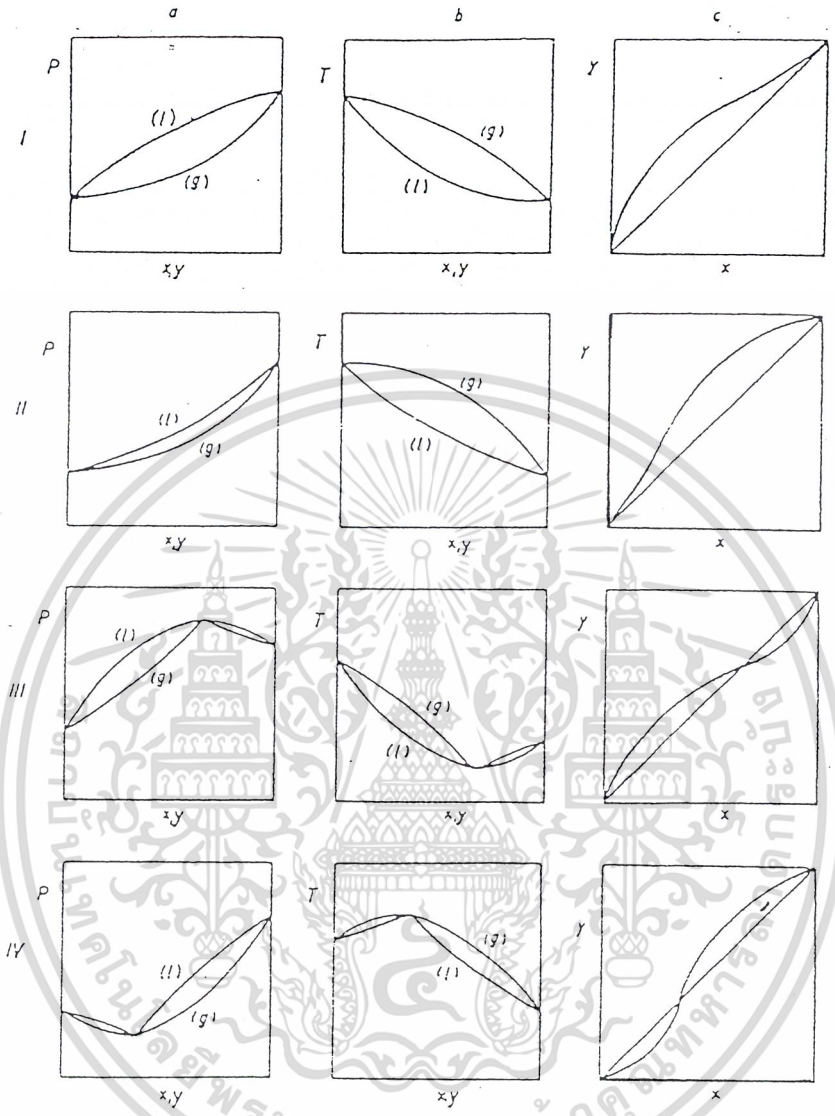
แอกติวิตีเป็นพารามิเตอร์ไม่มีหน่วยซึ่งค่าของมันขึ้นกับสถานะมาตรฐาน ค่าแอกติวิตีนี้มีประโยชน์มากเนื่องจากสามารถเชื่อมโยงกับตัวแปรของส่วนประกอบ เช่น เศษส่วนโมล ความเข้มข้น หรือความดันย่อย

สัมประสิทธิ์แอกติวิตีเป็นตัวประกอบแก้ไข ซึ่งวัดการเบี่ยงเบนของสารละลายจริงจากสารละลายอุดมคติ โดยสัมประสิทธิ์แอกติวิตีถูกนิยามว่าเป็นอัตราส่วนอย่างง่ายของแอกติวิตีกับสัดส่วนโมล

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \qquad 4\text{-}5$$

ทั้งค่าแอกติวิตีและสัมประสิทธิ์แอกติวิตีจัดว่าเป็นปริมาณทางเทอร์โมไดนามิกส์ ดังนั้นการปรับสมการจากระบบที่มีสององค์ประกอบที่สมดุลไปยังระบบหลายองค์ประกอบที่สมดุลย่อมสามารถกระทำได้ นอกจากนี้แล้วการแทนที่เทอม x_i ในสมการของระบบอุดมคติด้วยเทอม a_i หรือ $\gamma_i x_i$ จะเป็นการปรับสมการนั้นให้เข้ากับระบบสารละลายจริงได้หรือ **อาจกล่าวอีกนัยหนึ่งได้ว่าการเบี่ยงเบนไปจากความเป็นอุดมคติของสารละลายจริงนั้นถูกรวมอยู่ในพจน์ของสัมประสิทธิ์แอกติวิตีนั้นเอง**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.1 ลักษณะต่างๆ ของสารละลายจริงที่มีสององค์ประกอบ โดย

y คือสัดส่วนโมลขององค์ประกอบที่ระเหยง่ายในวัฏภาคไอ

x คือสัดส่วนโมลขององค์ประกอบที่ระเหยง่ายในวัฏภาคของเหลว

กรณี I. ความดันรวมของระบบมีค่ามากกว่าค่าที่คำนวณได้จากกฎของราอูลห์

กรณี II. ความดันรวมของระบบมีค่าน้อยกว่าค่าที่คำนวณได้จากกฎของราอูลห์

กรณี III ,IV. เป็นกรณีพิเศษของกรณี I และ II คือเกิดจุดอะซีโอโทรปบนกราฟ P-x-y และ T-x-y ซึ่งบนจุดนี้สัดส่วนโมลในวัฏภาคไอและในวัฏภาคของเหลวจะเท่ากันทำให้ไม่สามารถทำการกลั่นแยกได้ง่ายๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สมดุลไอ-ของเหลวในสารละลายจริง[13]

เนื่องจากสมดุลไอ-ของเหลวเป็นสมดุลที่มีการประยุกต์ใช้และมีการคำนวณมากที่สุด ดังนั้นในบทนี้จะกล่าวถึงเฉพาะสมดุลไอ – ของเหลว ดังต่อไปนี้

5.1 พื้นฐานของสมดุลไอ – ของเหลว

สำหรับระบบสมดุลระหว่างของเหลว(L) และไอ(V) ฟูกาซิตีขององค์ประกอบ i เท่ากันในแต่ละวัฏภาค

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \qquad 5\text{-}1$$

และจากสมการ 4-3

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

ดังนั้น

$$a_i^V f_i^{oV} = a_i^L f_i^{oL} \qquad 5\text{-}2$$

สมดุลไอ- ของเหลวสามารถจัดรูปในเทอมของสัมประสิทธิ์แอกติวิตีโดยใช้สมการ 4-5

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

นั่นคือ จะได้

$$\gamma_i^V y_i f_i^{oV} = \gamma_i^L x_i \hat{f}_i^{oL} \qquad 5\text{-}3$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5.2 การหาข้อมูลสมดุลไอ-ของเหลว

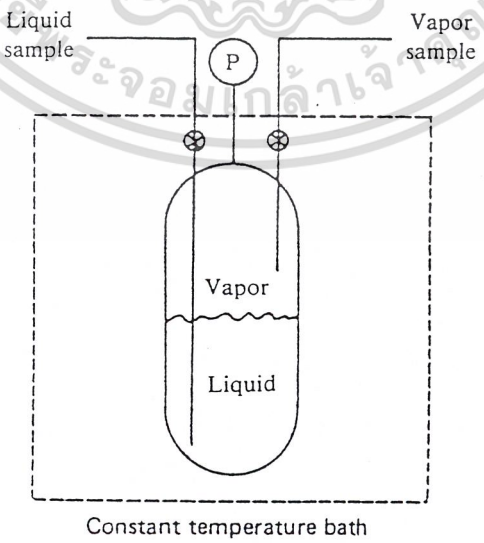
สำหรับหัวข้อนี้จะเป็นการแสดงวิธีการหาข้อมูลสมดุลไอ-ของเหลว จากเครื่องมือดังต่อไปนี้

เครื่องมือสถิต (static apparatus)

เครื่องมือสำหรับการหาข้อมูลสมดุลไอ-ของเหลว แสดงในรูปที่ 5.1 หลักการคือ ปล่อยให้ไอและของเหลวเข้าสู่สมดุลตามอุณหภูมิที่กำหนด ต่อจากนั้นทำการวัดความดันและเก็บตัวอย่างในแต่ละวัฏภาคโดยตัวอย่างจะถูกนำมาวิเคราะห์หาส่วนประกอบ วิธีการนี้ระบบจะเข้าสู่สมดุลได้ช้าแต่เร่งได้โดยการกวนเชิงกล เครื่องมือชนิดนี้เหมาะในการหาข้อมูลอุณหภูมิคงที่ ความยุ่งยากสำหรับเครื่องมือชนิดนี้คือ การไล่ก๊าซออกจากระบบเพื่อให้การอ่านค่าความดันที่เชื่อถือได้

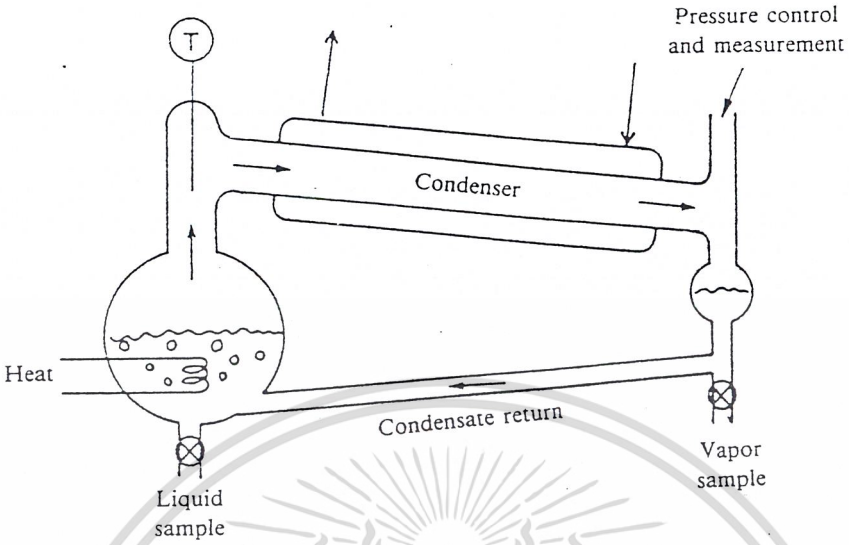
เครื่องกลั่นแบบไหลเวียน (Recirculating still)

เครื่องกลั่นแบบไหลเวียน แสดงในรูปที่ 5.2 ไอเกิดจากหม้อต้มโดยการให้ความร้อน จะไหลเข้าสู่คอนเดนเซอร์และกลั่นตัวทั้งหมดและไหลกลับเข้าหม้อต้มโดยความโน้มถ่วง ดังนั้นเป็นการไหลเวียนอย่างต่อเนื่องของไอ โดยเราสามารถปรับความดันของระบบเพื่อกำหนดภาวะสมดุล สุดท้ายก็เป็นการเก็บตัวอย่างของเหลวและไอกลั่นตัวเพื่อนำมาทำการวิเคราะห์ส่วนประกอบ และอ่านค่าอุณหภูมิจากเทอร์โมมิเตอร์หรือเทอร์โมคัปเปิลเพื่อบอกอุณหภูมิสมดุลของระบบ



รูปที่ 5.1 อุปกรณ์สมดุลไอ-ของเหลวแบบสถิต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 5.2 อุปกรณ์สมดุลไอ-ของเหลวแบบไหลเวียน

5.3 สัมประสิทธิ์แอกติวิตีจากข้อมูลสมดุลไอ – ของเหลว

รูปที่ 5.1 สารละลายของเหลวและไออยู่ร่วมกัน ณ สภาวะสมดุล โดยมีอุณหภูมิและความดันคงที่ตลอดภาชนะ ตัวอย่างของวัฏภาคไอและวัฏภาคของเหลวจะถูกดึงออกมาวิเคราะห์ด้วยวิธีก๊าซโครมาโทกราฟี และการวิเคราะห์ให้ค่าการทดลองสำหรับสัดส่วนโมลในวัฏภาคไอ y_i และสัดส่วนโมลในวัฏภาคของเหลว x_i ที่สมดุล สำหรับระบบที่ความดันไม่สูงมากนัก(ไม่เกิน 10 บรรยากาศ) เราสามารถสมมติว่าวัฏภาคไอเป็นก๊าซอุดมคติ ทำให้สามารถประมาณค่า $\gamma_i^V \approx 1$, $f_i^{oV} \approx P$ และ $\hat{f}_i^{oL} \approx P_i^o$ นั่นคือเราสามารถสร้างความสัมพันธ์อย่างง่ายของสมการ 5-3 ได้ใหม่ ดังนี้

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i P_i^o} \qquad 5\text{-}4$$

สมการอย่างง่ายนี้เหมาะสมกับวัตถุประสงค์คือ การคำนวณอย่างง่ายของสัมประสิทธิ์แอกติวิตีจากข้อมูลการทดลองสมดุลไอ – ของเหลวที่ความดันต่ำ($P \leq 10\ atm$)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในกรณีสมดุลไอ-ของเหลวที่ความดันสูง ($P > 10\ atm$) ปริมาตรโมลาร์ย่อยในกรณีของผสมจะไม่เท่ากับปริมาตรโมลาร์ย่อยในกรณีของเหลวบริสุทธิ์ แต่อย่างไรก็ตามก็มีวิธีที่ใช้ในการคำนวณสมดุลไอ-ของเหลวที่ความดันสูงอยู่ 3 วิธี ดังนี้

1) การใช้สมการสถานะ

2) การใช้สัมประสิทธิ์แอกติวิตี

3) วิธีการใช้ค่า K

ในที่นี้จะไม่กล่าวถึงรายละเอียดของแต่ละวิธี แต่สามารถหาอ่านได้ในหนังสือเล่มอื่นที่เกี่ยวข้อง

5.4 แผนภาพสมดุลวัฏภาค

เพื่อให้เข้าใจแนวคิดของสมดุลกายภาพชัดเจนขึ้น กราฟของความสัมพันธ์สมดุลระหว่างวัฏภาคจะสามารถทำให้เข้าใจและนำประยุกต์ใช้ในการออกแบบอุปกรณ์ ในส่วนนี้จะแสดงแผนภาพสมดุลแบบต่างๆ อย่างละเอียด โดยในรูปที่ 5.3 เป็นแผนภาพสมดุลแบบต่างๆ ของน้ำ

สมดุลไอ-ของเหลวของระบบที่ละลายด้วยกันได้อย่างสมบูรณ์นี้ สามารถแบ่งได้เป็น 4 ประเภทที่สำคัญ ดังนี้

1) สารละลายอุดมคติ

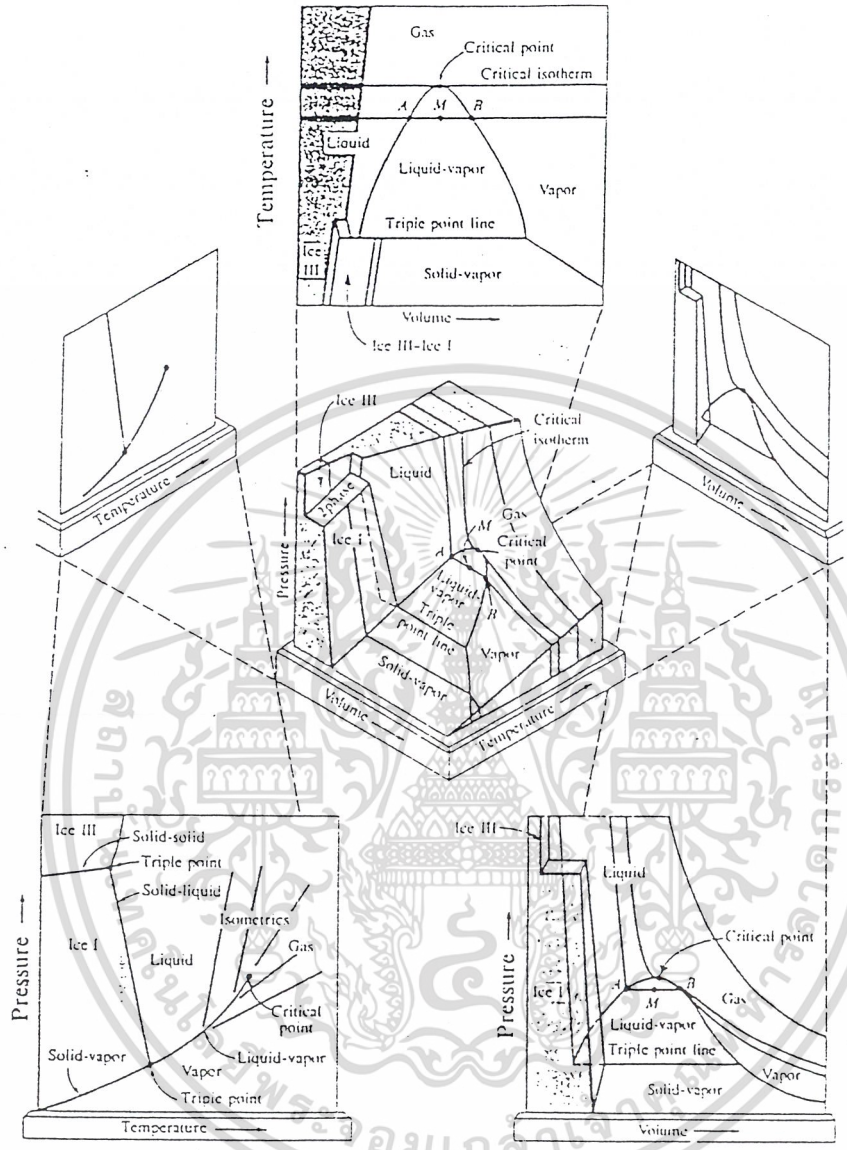
2) สารละลายจริง

3) สารละลายจริงที่เกิดอะซีโอโทรปที่จุดเดือดต่ำสุด

4) สารละลายจริงที่เกิดอะซีโอโทรปที่จุดเดือดสูงสุด

ระบบแบบที่ 1 และ 2 นั่นส่วนใหญ่จะเกิดจากของผสมที่เป็นสารใกล้เคียงกันของอนุกรมฮอมอโลกัส(homologous series) เช่น เมทานอล-เอทานอล นอร์มอลเฮฟเทน-นอร์มอลออกเทน เบนซีน-โทลูอีน เป็นต้น ซึ่งระบบเหล่านี้ เราสามารถจะนำกฎดาลตันและกฎราอูลห์มาประยุกต์เพื่อทำการหาแผนภาพสมดุลได้ โดยกฎราอูลห์สามารถประยุกต์ใช้กับของเหลวตลอดช่วงทุกความเข้มข้น แต่ก็อาจจะมีข้อยกเว้นสำหรับบางระบบเนื่องจากของผสมของพวกอนุกรมฮอมอโลกัสนั้นในของเหลวอาจเป็นอุดมคติเพียงบางส่วนดังนั้นการแก้ไขจะใช้กฎเฮนรีประยุกต์กับของเหลวที่ความเข้มข้นต่ำ และกฎราอูลห์ประยุกต์ใช้กับของเหลวที่ความเข้มข้นสูงสำหรับการหาแผนภาพสมดุล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

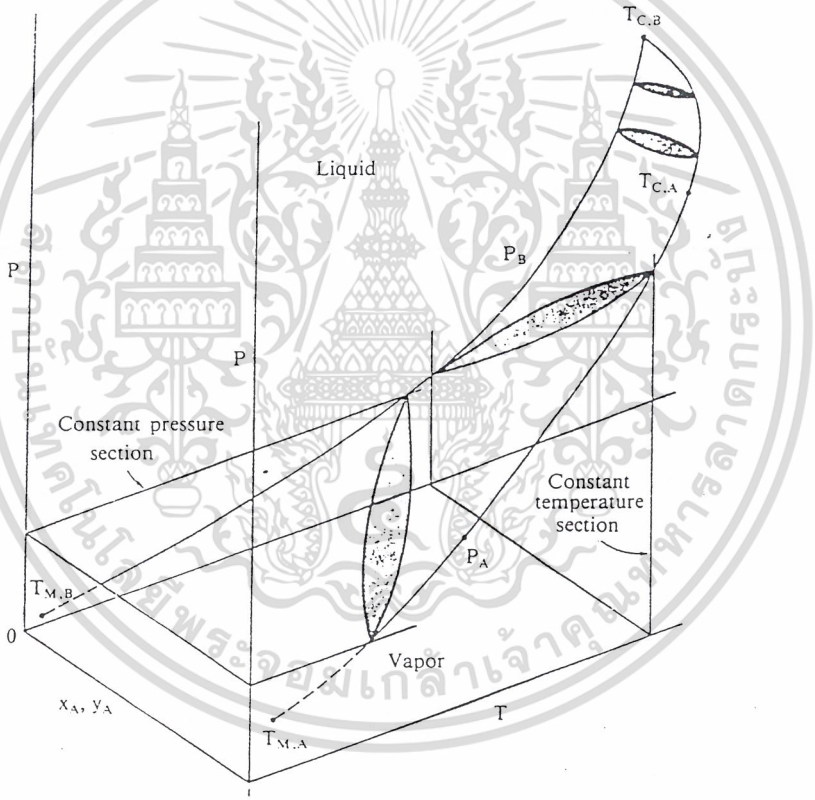


รูปที่ 5.3 แผนภาพแสดงวัฏภาคของน้ำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 5.4 แสดงแผนภาพสามมิติสำหรับระบบละลายได้แบบที่ 1 และ 2 หน้าตัดของแผนภาพนี้ในระนาบอุณหภูมิ-ความเข้มข้นหรือระนาบความดัน-ความเข้มข้นสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 5.5ก และ 5.5ค ส่วนรูปที่ 5.5ข เป็นแผนภาพ xy หรือแผนภาพสมดุล ซึ่งสามารถสร้างโดยพล็อตจุดหัวและจุดท้ายของเส้นโยงแนวนอน (tie lines)ในรูปที่ 5.5ก รูปที่ 5.5ข เป็นรูปที่เป็นประโยชน์มากสำหรับกระบวนการกลั่น เช่น การกลั่นที่ความดันคงที่

สำหรับระบบอุดมคติ ความดันย่อยสามารถคำนวณจากกฎราอูลห์และบวกกันโดยตรง ซึ่งสามารถแสดงได้ในรูปที่ 5.6 ก.



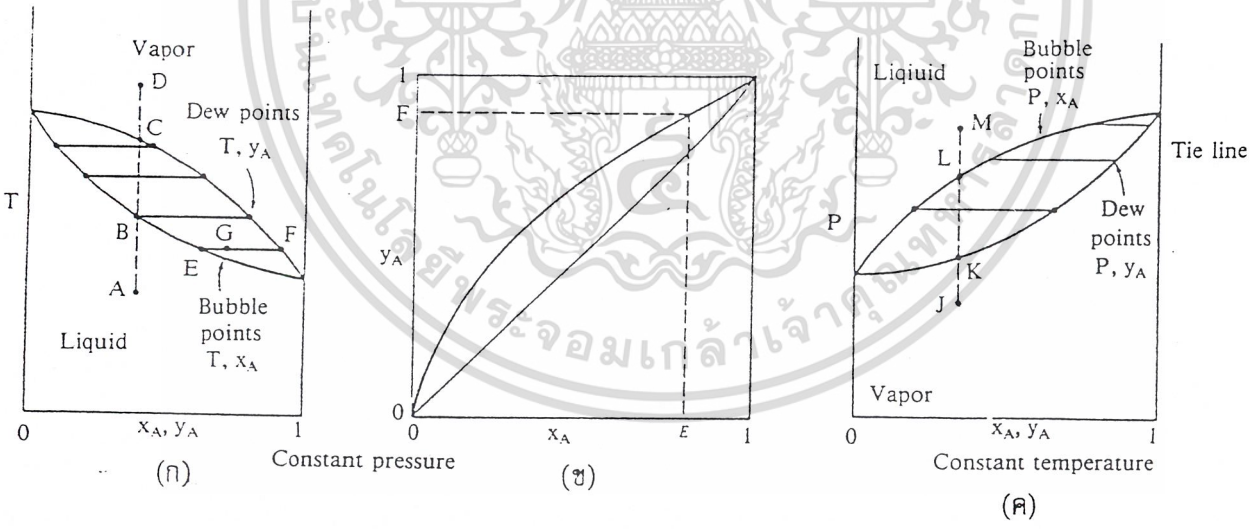
รูปที่ 5.4 แผนภาพสมดุลไอ-ของเหลวของระบบสององค์ประกอบ

แผนภาพความดัน-ความเข้มข้นสำหรับระบบที่เบี่ยงเบนไปจากอุดมคติทั้งในทางบวกและในทางลบเมื่อเปรียบเทียบกับระบบอุดมคติแสดงในรูปที่ 5.7

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

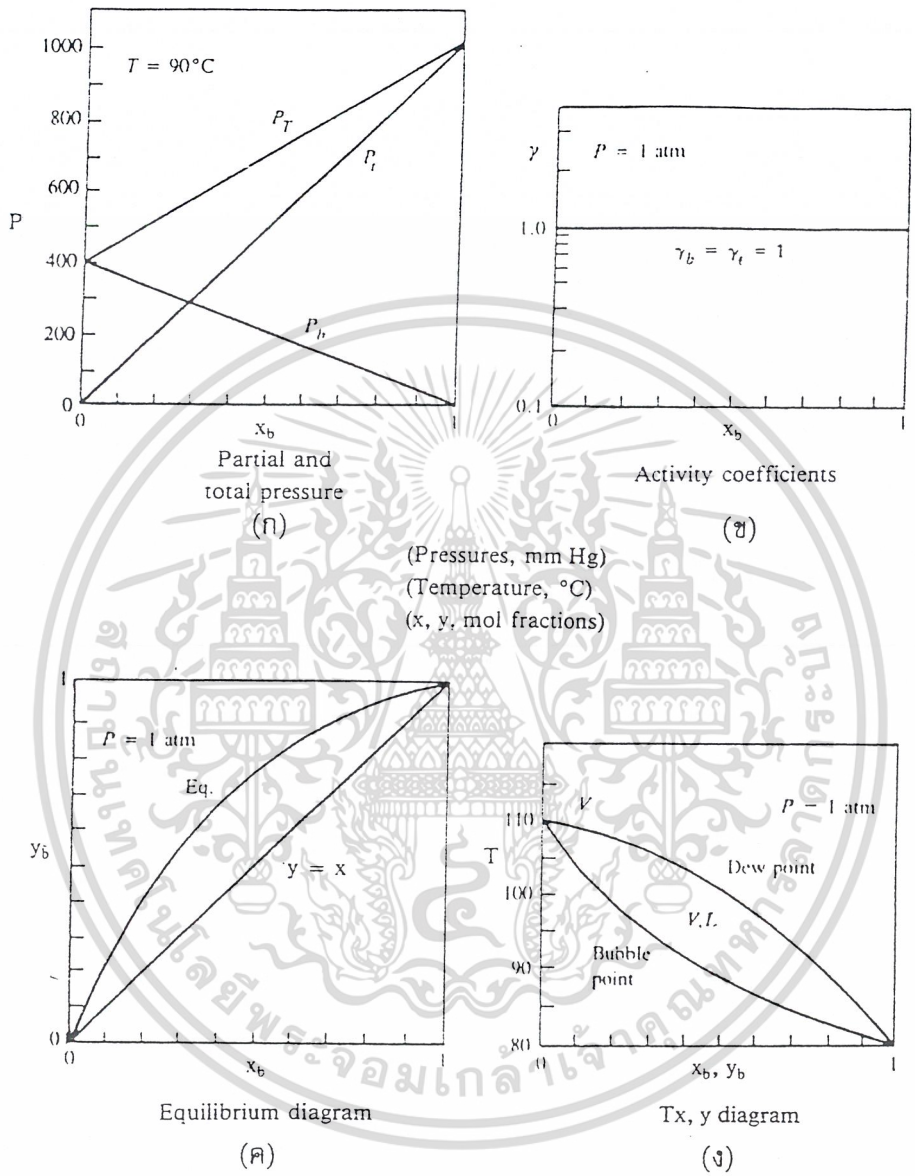
ระบบที่เกิดอะซีโอโทรปจุดเดือดต่ำและเบี่ยงเบนทางบวก ตัวอย่างเช่น เอทานอล-น้ำ คาร์บอนเตตะคลอไรท์-เอทานอล และอะซีโทน-CS_2 ระบบนี้ความดันทั้งหมดเพิ่มขึ้นผ่านจุดสูงสุด ขณะที่สัมประสิทธิ์แอกติวิตีมีค่าเท่ากันที่จุดอะซีโอโทรป ตัวอย่างแผนภาพสมดุลของผสมอะซีโอโทรปจุดเดือดต่ำสุดระบบไอโซโพรพิลอีเทอร์-ไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์แสดงในรูปที่ 5.8 และแผนภาพสมดุลสำหรับระบบอะซีโอโทรปเบี่ยงเบนในทางลบหรืออะซีโอโทรปจุดเดือดสูงสุด ตัวอย่างเช่น ระบบอะซีโทน-คลอโรฟอร์ม แสดงในรูปที่ 5.9

รูปที่ 5.10 เป็นแผนภาพอุณหภูมิ-ความเข้มข้น และแผนภาพสมดุล xy ในกรณีที่เพิ่มความดันจาก P_1 ถึง P_4 แผนภาพนี้แสดงผลของความดันต่อความเข้มข้นที่สมดุลพบว่าความดันที่ต่ำกว่าจะทำให้การแยกดีขึ้นหรือง่ายขึ้น การวิเคราะห์ผลของความดันมีความสำคัญมากเนื่องจากบางระบบการใช้ความดันที่ถูกต้องจะทำให้การทำงานไปอยู่ในช่วงที่ไม่สามารถเกิดอะซีโอโทรป ซึ่งวิธีการนี้มีความสำคัญสำหรับกระบวนการกลั่น



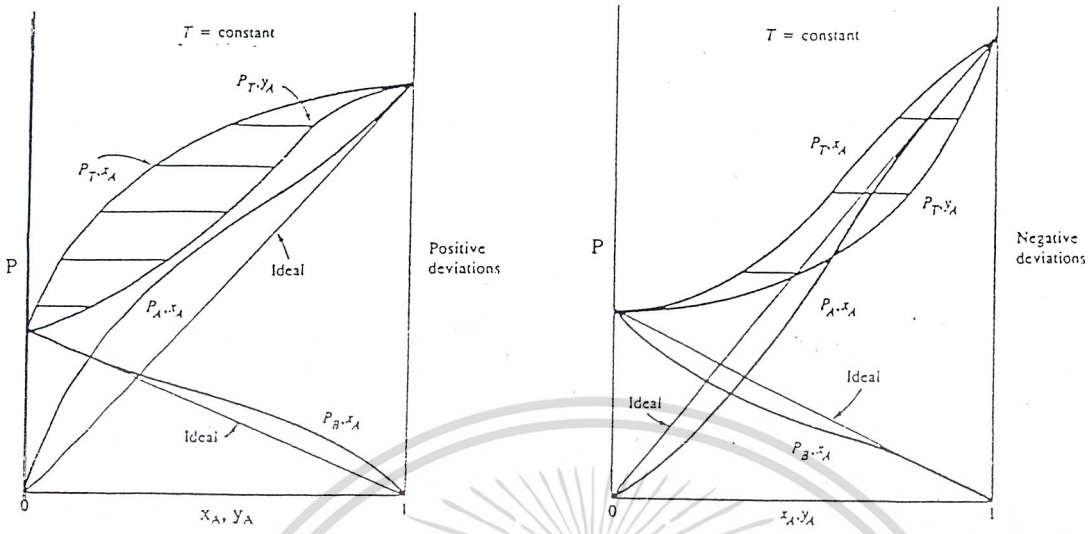
รูปที่ 5.5 สมดุลไอ-ของเหลวแบบอุณหภูมิคงที่และความดันคงที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

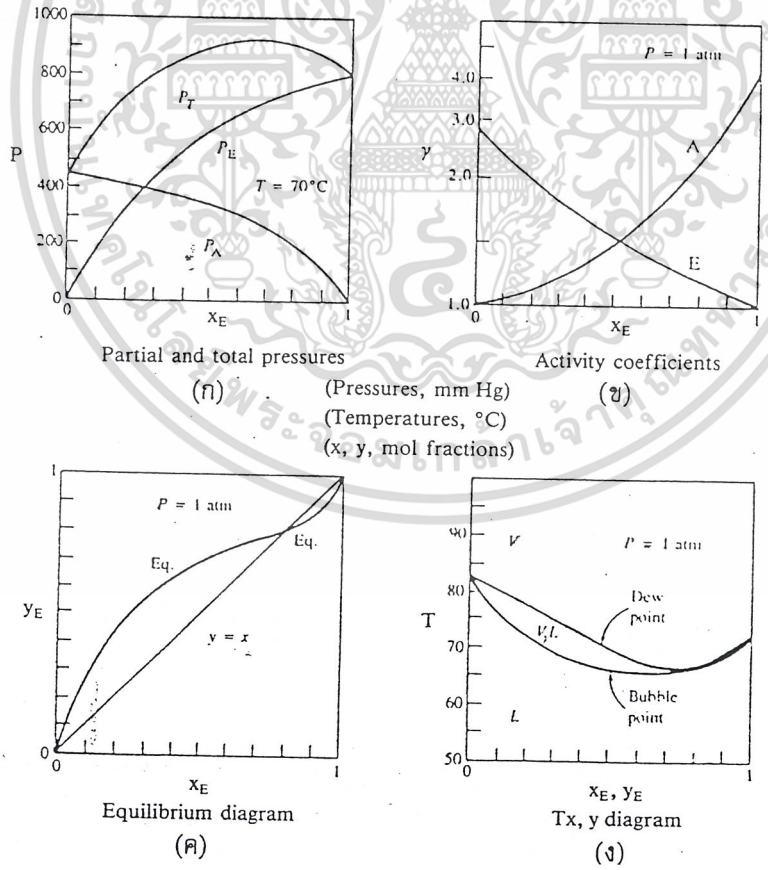


รูปที่ 5.6 สมดุลไอ-ของเหลวของสารละลายอุดมคติระบบ Benzene(b)-Toluene(t)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

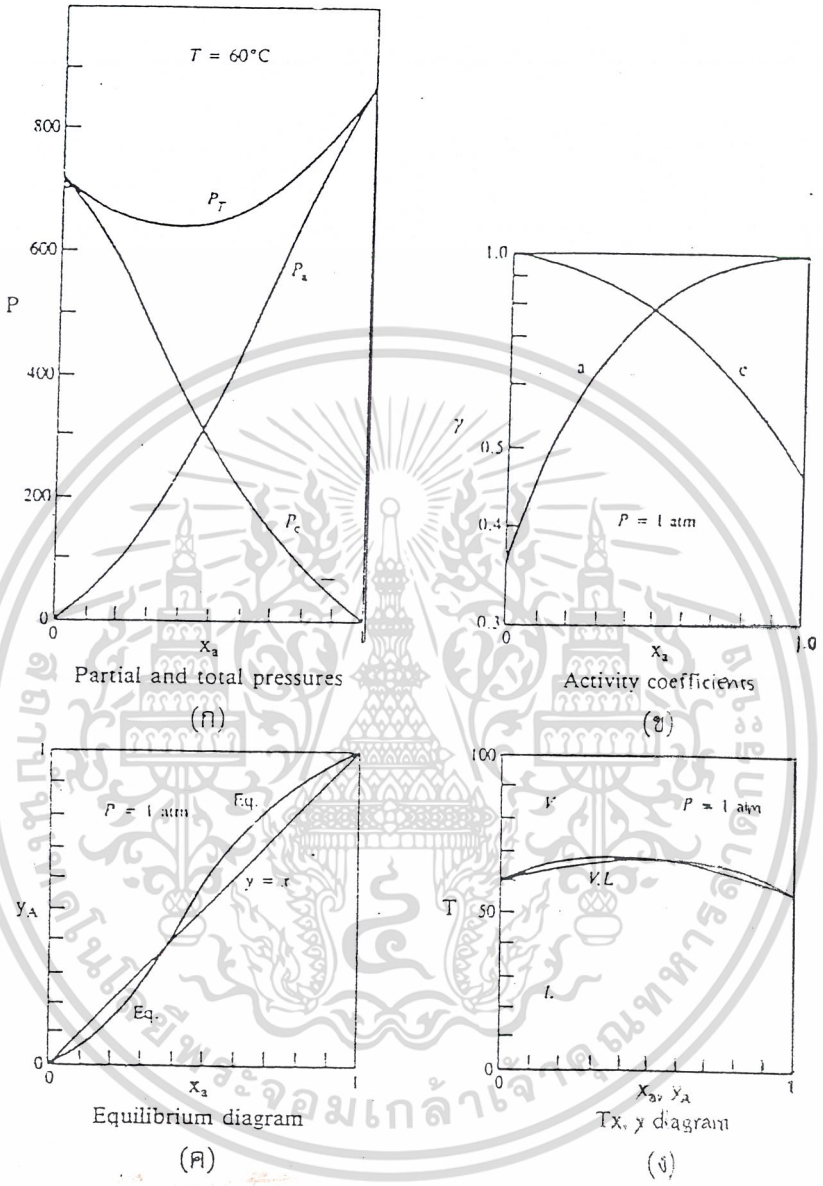


รูปที่ 5.7 การเบี่ยงเบนจากอุดมคติของสมดุลไอ-ของเหลว



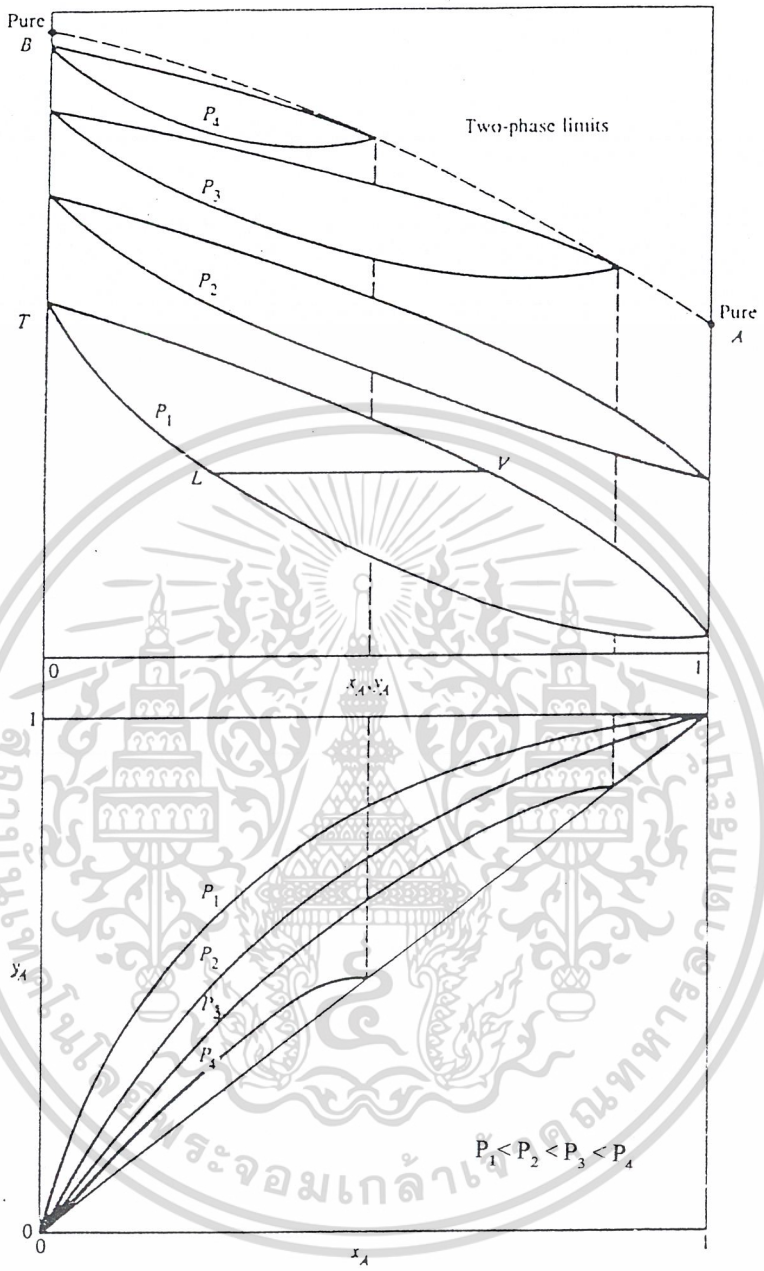
รูปที่ 5.8 สมดุลไอ-ของเหลวอะซิโอโทรปจุดเดือดต่ำสุดของระบบ Isopropyl ether(E)-Isopropyl alcohol(A)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น มีการอ้างอิงถึงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่5.9 สมดุลไอ-ของเหลวอะซีโอโทรปจุดเดือดสูงสุดของระบบ Acetone(a)-Chloroform(c)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 5.10 ผลของความดันต่อสมดุลไอ-ของเหลว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 6

การคำนวณสัมประสิทธิ์แอกติวิตี

ระบบของผสม กฎของราอูลท์ให้การประมาณค่าสัดส่วนขององค์ประกอบในแต่ละวัฏภาคได้ไม่ดีนัก แต่สามารถให้การประมาณค่าได้ดีในระบบที่องค์ประกอบในของผสมนั้นมีความคล้ายคลึงกัน เช่น ของผสมระหว่าง n-butane กับ isobutane หรือของผสมที่จัดอยู่ในอนุกรมฮอมอโลกัส เพราะเราสามารถสมมติว่าค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีมีค่าเป็นหนึ่ง สำหรับทุกสัดส่วนของการผสม ดังนั้นจะเห็นว่าค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีจะมีความสำคัญสำหรับนำมาใช้ในการหาข้อมูลสมดุลในระบบของผสม

การคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีนั้นโดยทั่วไปวิธีการจะเริ่มต้นจากสมการกิบส์-ดูเฮม(Gibbs-Duhem) โดยมีแนวคิดหรือพัฒนามาจากพลังงานอิสระกิบส์-ดูเฮมส่วนเกิน (Excess Gibbs-Duhem) ซึ่งก็คือ "ค่าพลังงานอิสระกิบส์ที่สูงกว่าพลังงานอิสระกิบส์ที่คำนวณได้ในระบบสารละลายอุดมคติที่ P, T และ x_i เดียวกันกับสารละลาย"

6.1. สมการกิบส์-ดูเฮม(Gibbs-Duhem Equation)[13]

เมื่อพิจารณาพลังงานอิสระกิบส์ทั้งหมดของสารละลายที่ T และ P คงที่ โดยใช้นิยามตามสมการ 2-7 และ 2-37

$$G_{T,P} = \left(\sum_i n_i \overline{G}_i\right)_{T,P} = \left(\sum_i n_i \mu_i\right)_{T,P} \qquad 6\text{-}1$$

หาอนุพันธ์

$$dG_{T,P} = \left(\sum_i n_i d\mu_i\right)_{T,P} + \left(\sum_i \mu_i dn_i\right)_{T,P} \qquad 6\text{-}2$$

เนื่องจาก $d\mu_i = 0$ เมื่อ T, P คงที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น ทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\therefore \qquad dG_{T,P} = \left(\sum_i \mu_i dn_i \right)_{T,P} \qquad 6\text{-}3$$

จากสมการ 6-2 และ 6-3 จะได้

$$\left(\sum_i n_i d\mu_i \right)_{P,T} = 0 \qquad 6\text{-}4$$

และจาก

$$x_i = n_i / n_T$$

$$[d\mu_i = RTd(\ln \hat{f}_i)]_T$$

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

สำหรับของผสมสององค์ประกอบ สามารถเขียนสมการ 6-4 ได้ใหม่ ดังนี้

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} = x_2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} \right)_{T,P} \qquad 6\text{-}5$$

หรือ

$$[x_1 \partial(\ln \gamma_1) = -x_2 \partial(\ln \gamma_2)]_{T,P} \qquad 6\text{-}6$$

สมการ 6-6 นี้มีประโยชน์มากสำหรับการนำไปประยุกต์ เช่น ถ้ามีผลการทดลองหรือข้อมูล γ_1 เป็นฟังก์ชันกับ x_1 เราก็สามารถจะอินทิเกรตสมการ 6-6 เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่าง γ_2 กับ x_2 นั่นคือทำให้สามารถหาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีขององค์ประกอบที่เหลือได้

จากนิยามของพลังงานอิสระกิบส์ส่วนเกิน สามารถนำมาเขียนเป็นสมการทางคณิตศาสตร์ได้ดังนี้

$$G_{T,P}^E = G_{T,P} - G_{T,P}^{id} \qquad 6\text{-}7$$

ดังนั้น พลังงานอิสระกิบส์ส่วนเกินทั้งหมดสำหรับระบบสององค์ประกอบ สามารถนิยามได้ดังนี้

$$\frac{G^E}{RT} = (n_1 \ln \gamma_1 + n_2 \ln \gamma_2) \qquad 6\text{-}8$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในสมการ 6-8 นั้นเราสามารถหาความสัมพันธ์ระหว่าง γ_1 หรือ γ_2 กับ G^E ได้โดยทำการอนุพันธ์สมการ 6-8

$$\ln \gamma_1 = \frac{1}{RT}\left(\frac{\partial G^E}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2} \qquad 6\text{-}9$$

และ

$$\ln \gamma_2 = \frac{1}{RT}\left(\frac{\partial G^E}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_1} \qquad 6\text{-}10$$

จากสมการ 6-9 และ 6-10 จะเห็นว่าในการคำนวณหาค่า γ_1 และ γ_2 นั้นสามารถกระทำได้ตามขั้นตอนต่อไปนี้

1. สร้างสมการซึ่งแสดงค่า G^E ให้อยู่ในรูปของฟังก์ชันกับองค์ประกอบ
2. ใช้วิธีวิเคราะห์เชิงตัวเลข(Numerical Method) สำหรับในการหาค่าคงที่ที่มีอยู่ในสมการที่ได้จากการกระจาย G^E โดยสามารถหาได้จากการใช้ข้อมูลสมดุลที่มีอยู่อย่างจำกัด ซึ่งค่าคงที่นั้นจะขึ้นกับอุณหภูมิเท่านั้น
3. คำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีโดยกำหนดค่า n_1 กับ n_2 พร้อมทั้งทำการอนุพันธ์ค่า G^E ตามที่ปรากฏในสมการ 6-9 และ 6-10

สำหรับการกระจายค่า G^E นั้นส่วนใหญ่แล้วมักจะแสดงออกมาในรูป g^E แทน โดย g^E คือพลังงานอิสระกิบส์ส่วนเกินโมลาร์ย่อย(molar excess Gibbs energy)และมีความสัมพันธ์กับพลังงานอิสระกิบส์ส่วนเกิน ดังนี้

$$g^E = \frac{G^E}{n_T} \qquad 6\text{-}11$$

โดย n_T คือ จำนวนโมลทั้งหมด

ตารางที่ 6.1 ได้แสดงตัวอย่างเกี่ยวกับแนวคิดสำหรับค่าพลังงานอิสระกิบส์ส่วนเกินและค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของระบบสององค์ประกอบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 6.1 ตัวอย่างเกี่ยวกับแนวคิดสำหรับค่าพลังงานอิสระกิบส์ส่วนเกินและค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของระบบสององค์ประกอบ[4]

Name	g^E	Binary parameter	$\ln\gamma_1$ and $\ln\gamma_2$
Two-suffix Margules	$g^E = Ax_1x_2$	A	$RT\ln\gamma_1 = Ax_2^2,\ RT\ln\gamma_2 = Ax_2^2$
Three-suffix Margules	$g^E = x_1x_2[A + B(x_1 - x_2)]$	A,B	$RT\ln\gamma_1 = (A+3B)x_2^2 - 4Bx_2^3$ $RT\ln\gamma_2 = (A-3B)x_1^2 + 4Bx_1^3$
Van Laar	$g^E = \dfrac{Ax_1x_2}{x_1(A/B) + x_2}$	A,B	$RT\ln\gamma_1 = A\left(1+\dfrac{Ax_1}{Bx_2}\right)^{-2},\ RT\ln\gamma_2 = B\left(1+\dfrac{Bx_2}{Ax_1}\right)^{-2}$
Wilson	$\dfrac{g^E}{RT} = -x_1\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1)$	$\Lambda_{12}, \Lambda_{21}$	$\ln\gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2\left(\dfrac{\Lambda_{12}}{x_1+\Lambda_{12}x_2} - \dfrac{\Lambda_{21}}{x_2+\Lambda_{21}x_1}\right)$ $\ln\gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1\left(\dfrac{\Lambda_{12}}{x_1+\Lambda_{12}x_2} - \dfrac{\Lambda_{21}}{x_2+\Lambda_{21}x_1}\right)$
Four-suffix Margules	$g^E = x_1x_2[A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2]$	A,B,C	$RT\ln\gamma_1 = (A+3B+5C)x_2^2 - 4(B+4C)x_2^3 + 12Cx_2^4$ $RT\ln\gamma_2 = (A-3B+5C)x_1^2 + 4(B-4C)x_1^3 + 12Cx_1^4$
NRTL	$\dfrac{g^E}{RT} = x_1x_2\left(\dfrac{\tau_{21}G_{21}}{x_1+x_2G_{21}} + \dfrac{\tau_{12}G_{12}}{x_2+x_1G_{12}}\right)$ *where* $\tau_{12} = \dfrac{\Delta g_{12}}{RT}\quad \tau_{21} = \dfrac{\Delta g_{21}}{RT}$ $\ln G_{12} = -\alpha_{12}\tau_{12}\quad \ln G_{21} = -\alpha_{12}\tau_{21}$	$\Delta g_{12}, \Delta g_{21}, \alpha_{12}$*	$\ln\gamma_1 = x_2^2\left[\tau_{21}\left(\dfrac{G_{21}}{x_1+x_2G_{21}}\right)^2 + \dfrac{\tau_{12}G_{12}}{(x_2+x_1G_{12})^2}\right]$ $\ln\gamma_2 = x_1^2\left[\tau_{12}\left(\dfrac{G_{12}}{x_2+x_1G_{12}}\right)^2 + \dfrac{\tau_{21}G_{21}}{(x_1+x_2G_{21})^2}\right]$
UNIQUAC	$g^E = g^E(combinatorial) + g^E(residual)$ $\dfrac{g^E(combinatorial)}{RT} = x_1\ln\dfrac{\Phi_1}{x_1} + x_2\ln\dfrac{\Phi_2}{x_2} + \dfrac{z}{2}\left(q_1x_1\ln\dfrac{\theta_1}{\Phi_1} + q_2x_2\ln\dfrac{\theta_2}{\Phi_2}\right)$ $\dfrac{g^E(residual)}{RT} = -q_1x_1\ln[\theta_1 + \theta_2\tau_{21}] - q_2x_2\ln[\theta_2 + \theta_1\tau_{12}]$ $\Phi_1 = \dfrac{x_1r_1}{x_1r_1 + x_2r_2}\quad \theta_2 = \dfrac{x_1q_1}{x_1q_1 + x_2q_2}$ $\ln\tau_{21} = \dfrac{-\Delta u_{21}}{RT}\quad \ln\tau_{12}\dfrac{-\Delta u_{12}}{RT}$ r and q are pure-component parameters and coordination number z=10	Δu_{12} and Δu_{21}**	$\ln\gamma_i = \ln\dfrac{\Phi_i}{x_i} + \dfrac{z}{2}q_i\ln\dfrac{\theta_i}{\Phi_i} + \Phi_j\left(l_i - \dfrac{r_i}{r_j}l_j\right) - q_i\ln(\theta_i + \theta_j\tau_{ji}) + \theta_jq_i\left(\dfrac{\tau_{ji}}{\theta_i+\theta_j\tau_{ji}} - \dfrac{\tau_{ij}}{\theta_j+\theta_i\tau_{ij}}\right)$ where $i=1\quad j=2$ or $i=2\quad j=1$ $l_i = \dfrac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1)$ $l_j = \dfrac{z}{2}(r_j - q_j) - (r_j - 1)$

* $\Delta g_{12} = g_{12} - g_{22};\ \Delta g_{21} = g_{21} - g_{11}$

** $\Delta u_{12} = u_{12} - u_{22};\ \Delta u_{21} = u_{21} - u_{11}$

6.2 สมการมากูลส์(Marqules Equation)[3]

เป็นสหสัมพันธ์ที่มีใช้กันมานาน สำหรับใช้ในการหาสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของของเหลว ซึ่งได้พิสูจน์มาจากการกระจายพหุนามอย่างง่ายๆ ของพจน์ g^E ออกมาในรูปที่เป็นฟังก์ชันกับสัดส่วนโมลของของเหลวโดย Redlich และ Kister สหสัมพันธ์นี้จะใช้ได้ดีกับของผสมที่มีขนาดของโมเลกุล หรือปริมาตรโมลาร์ไม่แตกต่างกันมากนัก ซึ่งในการพิสูจน์เพื่อให้ได้มาซึ่งสมการมากูลส์นั้น จะอาศัยการสมมติว่าขนาดของโมเลกุลแต่ละโมเลกุลที่อยู่ในของผสมนั้นมีขนาดเท่ากัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

6.3. สมการแวนลาร์(Van Laar Equation)[3]

สมการแวนลาร์ เป็นสมการที่สามารถนำมาใช้ทำนายสมดุลวัฏภาคได้ดี และสามารถนำมาใช้ทำนายสมดุลได้หลายระบบ ซึ่งสมการแวนลาร์นี้ได้มาจากการพิสูจน์สมการสถานะของแวน-เดอวาวล์แต่ค่าคงที่ของสมการแวนลาร์ที่ปรากฏในสมการในตารางที่ 6.1 นั้นจะได้มาจากการคำนวณซึ่งจะต้องอาศัยข้อมูลสมดุลที่ได้จากการทดลอง ดังนั้นค่าคงที่ที่คำนวณได้มานั้น จะเป็นค่าคงที่เฉพาะสำหรับระบบๆ หนึ่ง ณ อุณหภูมิที่กำหนด

สมการแวนลาร์เป็นสมการที่นำมาใช้หาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีได้ดี ไม่ว่าระบบนั้นจะเบี่ยงเบนไปในทางบวกหรือเบี่ยงเบนไปในทางลบจากกฎของราอูลห์ แต่สำหรับระบบที่เกิดอะซี - โอโทรปแล้ว พบว่าสมการแวนลาร์ไม่สามารถให้ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีได้ดีนัก

<u>ตารางที่ 6.2</u> แสดงสามตัวอย่างเกี่ยวกับแนวคิดสำหรับค่าพลังงานอิสระส่วนเกินและค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของระบบหลายองค์ประกอบ[4]

Name	Molar excess Gibbs energy	Activity coefficient for component i
Wilson	$\frac{g^E}{RT} = -\sum_i^N x_i \ln\left(\sum_j^N x_j \Lambda_{ij}\right)$	$\ln \gamma_i = -\sum_{i=1}^N x_i \ln\left(\sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{ij}\right) + 1 - \sum_{i=1}^N \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{kj}}$
NRTL	$\frac{g^E}{RT} = \sum_i^N x_i \frac{\sum_j^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k}$	$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k^N G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^N \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^N G_{kj} x_k}\left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^N \tau_{kj} G_{kj} x_k}{\sum_{k=1}^N G_{kj} x_k}\right)$
UNIQUAC	$\frac{g^E}{RT} = \sum_i^N x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2}\sum_i^N q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} - \sum_i^N q_i x_i \ln\left(\sum_j^N \theta_j \tau_{ji}\right)$	$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i}\sum_{j=1}^N x_i l_i - q_i \ln\left(\sum_{j=1}^N \theta_j \tau_{ji}\right) + q_i - q_i \sum_{j=1}^N \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^N \theta_k \tau_{kj}}$ where $\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{k=1}^N x_k r_k}$ and $\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{k=1}^N x_k q_k}$

6.4 สมการวิลสัน(Wilson Equation)[3]

ในช่วงปี 1964 สมการวิลสันที่แสดงไว้ในตาราง 6.1 สำหรับระบบสององค์ประกอบและในตาราง 6.2 สำหรับระบบหลายองค์ประกอบนั้นเป็นสมการที่นิยมใช้กันมาก เพราะสามารถที่จะให้ผลข้อมูลสมดุลสำหรับระบบที่ไม่เป็นอุดมคติอย่างมากได้เป็นอย่างดี เนื่องจากสมการวิลสันได้มาจากแนวคิดที่เกี่ยวกับสัดส่วนองค์ประกอบเฉพาะบริเวณ(Local Composition) โดยมีแนว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คิดพื้นฐานที่ว่าโมเลกุลต่างๆ ที่อยู่ในสารละลายจะมีความแตกต่างทั้งขนาดของโมเลกุลและแรงกระทำระหว่างโมเลกุล ทำให้สัดส่วนองค์ประกอบที่อยู่ในบริเวณๆ หนึ่งในสารละลาย จะแตกต่างไปจากสัดส่วนองค์ประกอบที่อยู่บริเวณอื่นในสารละลายเดียวกัน

ข้อจำกัดของสมการวิลสัน โดยทั่วๆ ไปจะมีอยู่ด้วยกัน 2 ข้อ

1. สมการวิลสัน เหมาะสำหรับระบบที่ละลายเข้ากันได้เป็นอย่างดี นั่นคือถ้าเป็นระบบของผสมที่ละลายกันได้บางส่วนแล้ว สมการวิลสันจะให้ผลค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีได้ไม่ดี
2. สมการวิลสันไม่เหมาะกับระบบที่เกิดอะซีโอโทรป

แต่สมการวิลสันมีข้อดีตรงที่มีช่วงอุณหภูมิของการใช้งานกว้าง เมื่อเทียบกับสมการมากูลส์ และสมการแวนลาร์ อีกทั้งสามารถนำมาทำนายระบบที่ของผสมประกอบไปด้วยองค์ประกอบที่มีขั้วได้ดี

6.5 สมการ NRTL (Non Random Two Liquid Equation)[3]

สมการนี้ได้ถูกพัฒนาขึ้นมาโดย Renon และ Prausnitz ซึ่งสมการนั้นได้แสดงในตารางที่ 6.2 สมการ NRTL เป็นสมการที่ได้ขยายแนวคิดต่อจากสมการ Wilson โดยสมการ NRTL จะเหมาะสมกับระบบหลายองค์ประกอบของสมดุลไอ-ของเหลว สมดุลของเหลว-ของเหลว และสมดุลไอ-ของเหลว-ของเหลว

สำหรับระบบหลายองค์ประกอบ สมการ NRTL สำหรับใช้ในการคำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี แสดงได้ดังนี้

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^{c} \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^{c} G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^{c} \left[\frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^{c} G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^{c} x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_{k=1}^{c} G_{kj} x_k} \right) \right] \qquad 6\text{-}12$$

โดย $G_{ji} = \exp\left(-a_{ji}\tau_{ji}\right)$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และค่าสัมประสิทธิ์ τ หาได้โดย

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT}$$

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT}$$

โดยที่ g_{ij}, g_{jj} คือ แรงอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล

จากสมการที่แสดง $G_{ij} \neq G_{ji}$, $\tau_{ij} \neq \tau_{ji}$, $G_{ii} = G_{jj} = 1$ และ $\tau_{ii} = \tau_{jj} = 0$ และโดยส่วนใหญ่แล้วจะพบว่า $g_{ij} - g_{jj}$ จะเป็นค่าคงที่และแปรผันโดยตรงกับอุณหภูมิ สำหรับสารละลายอุดมคติแล้ว $\tau_{ji} = 0$

ตัวแปร a_{ij} เป็นตัวแปรที่แสดงลักษณะการกระจายตัวของโมเลกุลชนิด j กับโมเลกุลชนิด i โดยที่ $a_{ji} = 0$ จะมีความหมายว่า สัดส่วนโมลเฉพาะบริเวณหนึ่งๆ นั้นจะเท่ากับสัดส่วนโมลที่อยู่ในสารละลาย ค่า a_{ij} โดยปกติจะเป็นค่าที่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและชนิดของโมเลกุลและโดยทั่วไปจะมีค่าอยู่ระหว่าง 0.2-0.47 โดยส่วนใหญ่

6.6 สมการยูนิแควก (UNIQUAC Equation)

ในความพยายามที่จะหาวิธีคำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีในวัฏภาคของเหลวที่มีความสะดวกและง่ายนั้น Abrams และ Prausnitz ได้ใช้วิธีทางสถิติกลศาสตร์ในการวิเคราะห์และแสดงการกระจายพลังงานอิสระกิบส์ ต่อมาแบบจำลองที่ได้ถูกเรียกว่า ยูนิแควก(UNIQUAC: UNIVERSAL QUASI-CHEMICAL) ซึ่งก่อนหน้านี้ Guggenheim ได้แสดงให้เห็นว่าในของผสมโมเลกุลต่างๆ ที่ผสมกันอยู่จะมีความแตกต่างทั้งขนาดและรูปร่างของโมเลกุล

ในสมการ Wilson และ NRTL ล้วนแต่ใช้แนวคิดในแบบของสัดส่วนโมลเฉพาะบริเวณหนึ่งๆ ในขณะที่สมการยูนิแควกจะใช้สัดส่วนพื้นที่เฉพาะบริเวณแทน(local area fraction, θ_{ij}) เนื่องจากความเข้มข้นของสารละลายสามารถเปลี่ยนแปลงได้

โดยสัดส่วนพื้นที่เฉพาะบริเวณ(θ_{ij}) สามารถคำนวณได้จากการใช้ข้อมูลของโมเลกุลแต่ละชนิด ซึ่งในโมเลกุลแต่ละชนิดนี้จะมีตัวแปรที่กำหนดลักษณะของโมเลกุลอยู่ด้วยกัน 2 ตัวแปร โดยจะกำหนดลักษณะทางด้านปริมาตรของโมเลกุล(r : *volume parameter*) และพื้นที่ผิวของโมเลกุล (q : *surface parameter*) โดยค่าของตัวแปรทั้งสองนี้จะคำนวณมาจากมุมระหว่างพันธะและความยาวของพันธะซึ่งได้ถูกเสนอโดย Abrams , Prausnitz , Gmehling และ Onken

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำหรับของผสมหลายองค์ประกอบของของเหลว สมการยูนิแควกได้แสดงการกระจายพลังงานอิสระกิบส์ ดังนี้

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^{c} x_i \ln\left(\frac{\psi_i}{x_i}\right) + \frac{z}{2}\sum_{i=1}^{c} q_i x_i \ln\left(\frac{\theta_i}{\psi_i}\right) - \sum_{i=1}^{c} q_i x_i \ln\left(\sum_{j=1}^{c} \theta_i \tau_{ji}\right) \qquad 6\text{-}13$$

combinatorial residual

โดยในเทอมคอมบิเนทอเรียล ได้แสดงถึงความแตกต่างทางด้านขนาดและรูปร่างของโมเลกุลแต่ละชนิดที่อยู่ในของผสม ในขณะที่เทอมเรซิดวลจะแสดงถึงแรงอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลแต่ละชนิด

สมการที่ใช้ในการคำนวณสัมประสิทธิ์แอกติวิตีสำหรับวัฏภาคของเหลวของสารแต่ละชนิด ในของผสมสามารถคำนวณได้จาก

$$\ln\gamma_i = \underset{\text{combinatorial}}{\ln\gamma_i^C} + \underset{\text{residual}}{\ln\gamma_i^R} \qquad 6\text{-}14$$

$$\ln\gamma_i^C = \ln\frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln\frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i}\sum_j x_j l_j \qquad 6\text{-}15$$

$$\ln\gamma_i^R = q_i\left[1 - \ln\left(\sum_j \theta_j \tau_{ji}\right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}}\right] \qquad 6\text{-}16$$

$$l_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad , z = 10 \quad \{z \text{ คือเลขโคออดิเนตแลคทิส}\} \qquad 6\text{-}17$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \qquad 6\text{-}18$$

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \qquad 6\text{-}19$$

$$\tau_{ji} = \exp\left(-\frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT}\right) \qquad 6\text{-}20$$

เมื่อ x_i = เศษส่วนโมลขององค์ประกอบ i

θ_i = เศษส่วนพื้นที่ขององค์ประกอบ i

ϕ_i = สัมประสิทธิ์ออสโมติกขององค์ประกอบ i

r_i = ปริมาตรของโมเลกุลในสารบริสุทธิ์ i

q_i = พื้นที่ของโมเลกุลในสารบริสุทธิ์ i

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

6.7 สมการยูนิแฟก (UNIFAC Equation)[3,4]

สมการยูนิแฟกสามารถใช้ทำนายค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของสารละลายนอนอิเล็คโตรไลท์ โดยอาศัยหลักการที่ว่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของสารละลายมีความสัมพันธ์กับแรงอันตรกิริยา(interaction) ระหว่างกลุ่มโครงสร้างภายในโมเลกุล(structural group)

ข้อดีของวิธียูนิแฟก

1. เป็นวิธีที่มีพื้นฐานมาจากวิธีของ UNIQUAC เพียงแต่ UNIQUAC จะมองของผสมที่อยู่ในสารละลายในลักษณะที่เป็นโมเลกุลในขณะที่ UNIFAC จะมองของผสมที่อยู่ในสารละลายในรูปของกลุ่มโครงสร้างเฉพาะ

2. ตัวแปรที่ใช้สำหรับการคำนวณ โดยส่วนใหญ่จะไม่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ

3. มีข้อมูลมากพอเกี่ยวกับขนาด รูปร่างและแรงอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลสำหรับ functional groups ชนิดต่างๆ

4. ช่วงการใช้งานของอุณหภูมิประมาณ 275 ถึง 425 K และความดันต่ำจนถึงความดันประมาณ 10 atm

5. ใช้ตัวแปรเหล่านั้นมาทำนายหาสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของระบบอื่นๆ ที่มีกลุ่มโครงสร้างโมเลกุลเหมือนกันโดยไม่ทำการทดลองได้

6. สามารถนำมาใช้หาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีได้กับสารประกอบทุกชนิด เมื่ออุณหภูมิของสารประกอบนั้นมีอุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิวิกฤต

สัมประสิทธิ์แอกติวิตีสามารถพิจารณาแยกออกได้เป็น 2 ส่วนคือ ส่วนแรกเกิดจากความแตกต่างของขนาดและรูปร่างของโมเลกุล ส่วนที่สองเกิดจากแรงอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลทำให้ได้สมการยูนิแควก ดังนั้นสมการยูนิแควกจึงประกอบไปด้วย 2 เทอม โดยเทอมแรกคือเทอมคอมบิเนทอเรียล ซึ่งเป็นเทอมที่คำนึงถึงผลของความแตกต่างของขนาดและรูปร่างของโมเลกุลแต่ละโมเลกุลที่มีอยู่ในสารประกอบ ส่วนในเทอมที่สองคือเทอมเรซิดวล เทอมนี้จะเป็นเทอมที่แสดงถึงผลของแรงอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล ขนาดของกลุ่มโครงสร้างในโมเลกุลและการกระทำระหว่างพื้นผิว ซึ่งมีการใช้ข้อมูลของสารบริสุทธิ์ในการหาด้วย สมการยูนิแควก ใช้ได้ดีในสมดุลไอ-ของเหลว และสมดุลของเหลว-ของเหลว ทั้งระบบสององค์ประกอบและระบบหลายองค์ประกอบ ที่ประกอบด้วยสารละลายนอนอิเล็คโตรไลท์ เช่น ไฮโดรคาร์บอน คีโตน เอสเทอร์ น้ำ เอมีน แอลกอฮอล์และไนไตรล์ เป็นต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วิธีการ UNIFAC (UNIQUAC Functional-group Activity Cofficients) มีพื้นฐานมาจากสมการ UNIQUAC โดยในเทอมคอมบิเนทอเรียลเราสามารถหาค่า r_i และ q_i โดยคำนวณจากผลรวมของกลุ่มปริมาตร R_k และกลุ่มพื้นที่ Q_k ตามลำดับ ซึ่งค่า R_k และ Q_k สามารถหาได้จากตารางที่ 1 ในภาคผนวก ก.

โดย

$$r_i = \sum_k \nu_k^{(i)} R_k \qquad 6\text{-}21$$

$$q_i = \sum_k \nu_k^{(i)} Q_k \qquad 6\text{-}22$$

โดยที่ $\nu_k^{(i)}$ คือจำนวนกรุปของกรุป k ในโมเลกุล i

ส่วนในเทอมเรซิดวล ในสมการ 6-16 นั้นวิธียูนิแฟกเขียนได้ใหม่ คือ

$$\ln \gamma_i^R = \sum_{\substack{k \\ all\ group}} \nu_k^{(i)} \left(\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right) \qquad 6\text{-}23$$

โดยที่ Γ_k คือ กลุ่มสัมประสิทธิ์แอกติวิตีเรซิดวล

$\Gamma_k^{(i)}$ คือ สัมประสิทธิ์แอกติวิตีเรซิดวลของกลุ่ม k ในสารละลายอ้างอิงที่ประกอบด้วยโมเลกุลชนิด i และหาได้จากการคำนวณเมื่อ $x_i \to 1$ แล้ว $\gamma_i = 1$

ส่วน Γ_k หาจากสมการ

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \psi_{km}}{\sum_n \theta_n \psi_{nm}} \right] \qquad 6\text{-}24$$

เมื่อ θ_m คือเศษส่วนพื้นที่ของกลุ่ม และผลรวมของกลุ่มทั้งหมดที่แตกต่างกัน ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการ

$$\theta_m = \frac{Q_m x_m}{\sum_n Q_n x_n} \qquad 6\text{-}25$$

เมื่อ x_m คือเศษส่วนโมลของกลุ่มโครงสร้าง m ในสารละลายผสม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และสามารถคำนวณ x_m ได้ดังนี้

$$x_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} x_j} \qquad 6\text{-}26$$

ส่วนการคำนวณ ψ_{mn} นั้นจะคำนวณได้จาก

$$\psi_{mn} = \exp\left(-\frac{U_{mn} - U_{nn}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{a_{mn}}{T}\right) \qquad 6\text{-}27$$

เมื่อ U_{mn} คือพลังงานที่เกิดจากการกระทำระหว่างกลุ่ม m กับ n

a_{mn} หาได้จากในตารางที่ 2 ในภาคผนวก ก. มีหน่วยเป็นเคลวิน

a_{mn} โดยที่ $a_{mn} \neq a_{nm}$ เมื่อ $m \neq n$ และ $a_{mn} = a_{nm} = 0$ เมื่อ $m = n$ ส่วนในกรณีที่ subgroups ทั้งหมดที่มี main group เดียวกัน จะให้ค่า a_{mn} เท่ากัน ตัวอย่างเช่น main group ที่ 1 จะมี subgroups เป็น CH_3, CH_2, CH และ C จะให้ค่า

$$a_{CH_3,CHO} = a_{CH_2,CHO} = a_{CH,CHO} = a_{C,CHO}$$

ระบบที่เติมเกลือ[10]

สำหรับระบบที่เติมเกลือค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี(γ_n) ของสารละลาย n ในของเหลวผสมจะสามารถคำนวณได้จาก

$$\ln\gamma_n = \ln\gamma_n^{D-H} + \ln\gamma_n^{C} + \ln\gamma_n^{R} \qquad 6\text{-}28$$

ในขณะที่ γ_n^{D-H} จะเป็นเทอมของ *Debye – Hückel* และ $\gamma_n^{C}, \gamma_n^{R}$ ซึ่งเป็นค่าในเทอมคอมบิเนทอ -เรียลและเทอมเรซิดวล ตามลำดับ ก็คงยังเป็นค่าที่คำนวณตามวิธีของยูนิเฟก

เทอม *Debye – Hückel* จะสามารถคำนวณได้จากสมการ 6-29 ซึ่งเป็นสมการที่เสนอโดย *Macedo et al.*(1990)

$$\ln\gamma_n^{D-H} = \frac{2AM_n d_s}{b^3 d_n}\left(1 + b\sqrt{I} - \frac{1}{1+b\sqrt{I}} - 2\ln(1+b\sqrt{I})\right) \qquad 6\text{-}29$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่อนุญาตให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของลิขสิทธิ์ทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยในสมการ 6-29 ค่า M_n คือ มวลโมเลกุลของตัวทำละลายบริสุทธิ์ n (kg/mol)

I จะเป็นค่า *Ionic Strength* ซึ่งจะคำนวณได้จาก 6-30

$$I = \frac{1}{2}\sum\left(z_i^2 M_i\right) \qquad 6\text{-}30$$

เมื่อ z_i คือขนาดประจุของอิออน

M_i คือความเข้มข้นของอิออน i ในหน่วยโมแลล $(mol/kg\ of\ Solvent)$

สามารถคำนวณได้ดังนี้

$$M_i = \frac{x_i}{1-x_i}\left(\frac{1}{\sum_n x_n' M_n}\right) \qquad 6\text{-}31$$

เมื่อ x_i คือสัดส่วนโมลของอิออน i ในสารละลาย

x_n' คือสัดส่วนโมลของตัวทำละลายบริสุทธิ์ n ที่คิดโดยไม่รวมเกลือ $(salt-free)$

$$x_n' = \frac{x_n}{\left(1-\sum_i x_i\right)} \qquad 6\text{-}32$$

ค่า d_s คือค่าความหนาแน่นของสารละลายผสม ซึ่งจะสามารถคำนวณจากค่าความหนาแน่นของตัวทำละลายบริสุทธิ์ (d_n) ที่นำมาผสม

$$d_s = \frac{M_s}{\sum_n \left(x_n' M_n / d_n\right)} \qquad 6\text{-}33$$

และ M_s คือมวลโมเลกุลของของเหลวผสม

$$M_s = \sum x_n' M_n \qquad 6\text{-}34$$

สำหรับค่าความหนาแน่นของตัวทำละลายบริสุทธิ์ (d_n) ณ อุณหภูมิต่างๆ สามารถประมาณได้จาก *DIPPR Table*(1984) ซึ่งสำหรับข้อมูลความหนาแน่นของตัวทำละลายบริสุทธิ์ (d_n) ที่ใช้ในการเขียนโปรแกรมการคำนวณในที่นี้จะเป็นค่าความหนาแน่นที่ได้จากการประมาณจากสมการที่สร้างขึ้นจากข้อมูลความหนาแน่นของสารชนิดต่างๆ [11] โดยสมการที่มีเพื่อใช้ในการประมาณค่าความหนาแน่นก็มีเฉพาะระบบของน้ำ เมทานอล เอทานอล 1-โพรพานอลและ 2-โพรพานอล เนื่องจาก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ในรูปแบบอื่นๆ ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น

ค่าพารามิเตอร์ต่างๆที่ใช้ในการประมาณค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของระบบที่มีเกลือที่เสนอขึ้น โดย *Macedo* นั้นจะเป็นค่าที่ได้จากระบบของน้ำ เมทานอล เอทานอล 1-โพรพานอล 2-โพรพานอล 1-บิวทานอล และ อะซีโทน เป็นหลัก ดังนั้นหากผู้ใช้โปรแกรมการคำนวณต้องการใช้โปรแกรมสำหรับคำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของระบบของผสมอื่นๆผู้ใช้โปรแกรมจะต้องทำการป้อนข้อมูลเกี่ยวกับความหนาแน่นของตัวทำละลายที่ใช้เองและสำหรับระบบของผสมที่โปรแกรมการคำนวณที่สร้างขึ้นสามารถคำนวณค่าความหนาแน่นได้เองแต่ถ้าผู้ใช้มีข้อมูลเกี่ยวกับความหนาแน่นดังกล่าวก็ควรจะป้อนเข้าโปรแกรมโดยตรงเพื่อลดความผิดพลาดเนื่องจากการใช้ค่าความหนาแน่นที่ได้จากการประมาณโดยใช้สมการที่สร้างขึ้น

<u>*น้ำ*</u> $$d = -0.032T^2 + 1.6074T + 779.13 \qquad 6\text{-}35$$

ช่วงอุณหภูมิการใช้งาน $0 - 100\ ^0C$

<u>*เอทานอล*</u> $$d = -256.04\ln(T) + 2243.5 \qquad 6\text{-}36$$

ช่วงอุณหภูมิการใช้งาน $0 - 40\ ^0C$

<u>*เมทานอล*</u> $$d = -267.61\ln(T) + 2311.5 \qquad 6\text{-}37$$

ช่วงอุณหภูมิการใช้งาน $0 - 20\ ^0C$

<u>*1-โพรพานอล*</u> $$d = -226.29\ln(T) + 2088.9 \qquad 6\text{-}38$$

ช่วงอุณหภูมิการใช้งาน $0 - 30\ ^0C$

<u>*2-โพรพานอล*</u> $$d = -234.89\ln(T) + 2119.3 \qquad 6\text{-}39$$

ช่วงอุณหภูมิการใช้งาน $0 - 30\ ^0C$

สำหรับค่า T ที่ใช้ในสมการต่างๆ จะอยู่ในหน่วยเคลวิน (K) และ d คือค่าความหนาแน่น (kg/m^3)

ส่วนค่า A และ b จะสามารถคำนวณจาก

$$A = 1.327757 \times 10^5 d_s^{1/2} / (\varepsilon T)^{3/2} \qquad 6\text{-}40$$

$$b = 6.359696 d_s^{1/2} / (\varepsilon T)^{1/2} \qquad 6\text{-}41$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยที่ ε เป็นค่า dielectric constant ของสารละลายผสม ซึ่งได้จากค่า ε_n ของตัวทำละลายบริสุทธิ์แต่ละตัว[12] *Oster's* ได้เสนอสมการสำหรับการคำนวณค่า ε ของของผสมสององค์ประกอบ ดังนี้

$$\varepsilon \approx \varepsilon_1 + \left[\frac{(2\varepsilon_2 + 1)(\varepsilon_2 - 1)}{2\varepsilon_2} - (\varepsilon_1 - 1)\right] \times \frac{x_2' V_2}{V} \qquad 6\text{-}42$$

ค่า ε_n ของตัวทำละลายบริสุทธิ์แต่ละตัวจากเอกสารอ้างอิงที่ 12 จะเป็นค่าเฉพาะที่อุณหภูมิหนึ่งๆ และมีช่วงอุณหภูมิของการใช้งาน ยกเว้นค่า dielectric constant ของน้ำจะมีสมการในการคำนวณให้ และจากการทดสอบเพื่อหาค่าความผิดพลาดของการใช้ค่า dielectric constant ตามที่แสดงไว้ในภาคผนวก ข. ณ อุณหภูมิอื่นๆ เพื่อประมาณค่า ε พบว่ามีค่าผิดพลาดเฉลี่ยประมาณ 2.8 เปอร์เซ็นต์ สำหรับระบบที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย ดังนั้นในที่นี้จึงได้ใช้ค่า dielectric constant ที่แสดงไว้ในภาคผนวก ข. ยกเว้นค่า dielectric constant ของน้ำซึ่งจะคำนวณตามสมการ เพื่อใช้ในการคำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี ณ อุณหภูมิอื่นๆ โดยสามารถคิดว่ามีค่าความผิดพลาดในการคำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีเนื่องจากสาเหตุดังกล่าวมีค่าน้อยมาก

ส่วนค่า V ซึ่งเป็นค่าปริมาตรโมลาร์ (m^3/mol) ของสารละลายผสม ซึ่งจะคำนวณจากปริมาตรโมลาร์ของสารละลายบริสุทธิ์ V_1 และ V_2 ดังนี้

$$V = x_1' V_1 + x_2' V_2 \qquad 6\text{-}43$$

เมื่อ V_n ของสารละลายบริสุทธิ์สามารถคำนวณได้จากมวลโมเลกุลและความหนาแน่น

$$V_n = \frac{M_n}{d_n} \qquad 6\text{-}44$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 7

การประมาณข้อมูลสมดุลวัฏภาคโดยโปรแกรมการคำนวณสัมประสิทธิ์แอกติวิตี

บทนี้จะเป็นการแสดงค่าของข้อมูลสมดุลวัฏภาคจากการคำนวณ โดยใช้ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีที่ได้จากโปรแกรมการคำนวณโดยวิธียูนิแฟก และได้นำข้อมูลสมดุลที่ได้จากการทดลองมาเปรียบเทียบเพื่อแสดงให้เห็นว่าเราสามารถที่จะนำข้อมูลสมดุลที่ได้จากการคำนวณมาใช้ประโยชน์ในขั้นต่อไป เช่น นำข้อมูลสมดุลมาช่วยในการออกแบบหอกลั่น

7.1 สมดุลไอ-ของเหลว ในระบบที่ไม่มีเกลือละลาย

โดยทั่วไปข้อมูลสมดุลไอ-ของเหลว ของระบบสององค์ประกอบมักจะเป็นสิ่งที่สนใจและทำการศึกษาทดลองเพื่อเก็บข้อมูลดังกล่าวมากกว่าระบบสามองค์ประกอบหรือระบบหลายองค์ประกอบ เพราะระบบสององค์ประกอบจะเป็นระบบที่ความยุ่งยากในการศึกษาน้อยกว่าและถึงแม้ว่าจะทำการศึกษาได้ง่ายกว่าระบบหลายองค์ประกอบก็ตามแต่ปัญหาเรื่องของเวลาที่ใช้ในการทดลองและค่าใช้จ่ายสำหรับใช้ในการทดลองก็ยังคงใช้เวลานานและค่าใช้จ่ายก็สูงสำหรับในการทดลองแต่ละครั้ง ดังนั้นในที่นี้จะแสดงข้อมูลสมดุลไอ-ของเหลว ที่ได้จากการคำนวณโดยวิธียูนิ-แฟก ซึ่งวิธีการนี้เป็นวิธีการที่มีความเป็นมาตรฐานสูงกว่าวิธีการคำนวณอื่นๆ เพราะพารามิเตอร์ต่างๆ ที่ใช้ในการคำนวณนั้นได้จากข้อมูลการทดลองเป็นจำนวนมากและเป็นค่าในลักษณะที่เป็นของ Functional groups ต่างๆ ซึ่งถ้าโมเลกุลต่างๆ ที่อยู่ในสารละลายสามารถทำการแตกกระจายออกเป็น Functional groups ที่มีการกำหนดไว้(ภาคผนวก ก. ตารางที่ 1) เราก็สามารถทำการคำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีเพื่อจะมาประมาณหาข้อมูลสมดุลของระบบต่างๆได้ แทนการทดลองจริง และระบบที่นำมาทำการทดสอบเพื่อเปรียบเทียบผลที่ได้จากการคำนวณโดยใช้โปรแกรมกับผลการทดลอง สามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภทใหญ่ คือ ระบบที่มีน้ำผสมและระบบที่ไม่มีน้ำผสม ดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ระบบที่มีน้ำผสม ได้แก่

1. Methanol-Water
2. Ethanol-Water
3. 1-Propanol-Water
4. Buthanol-Water
5. Acetone-Water

ระบบที่ไม่มีน้ำผสม ได้แก่

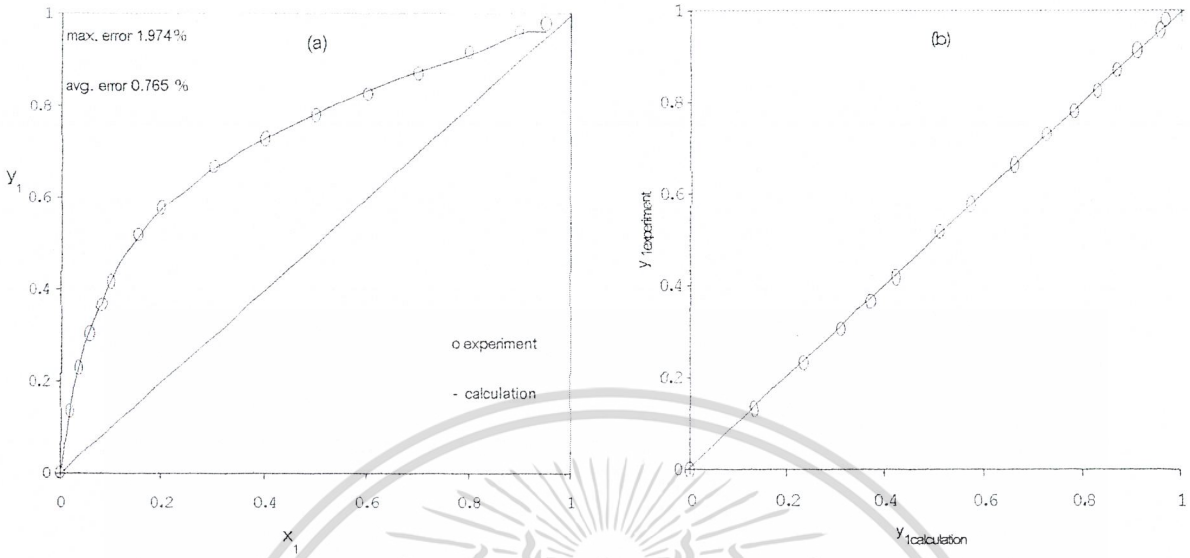
1. Acetone-Chloroform
2. Methanol-Ethyl acetate
3. Ethanol-Ethyl acetate
4. n-Hexane-Ethanol
5. Methanol-Benzene
6. Ethanol-Benzene

และผลของการประเมินข้อมูลสมดุลของระบบต่างๆ สามารถแสดงได้ดังต่อไปนี้

ตารางที่ 7.1 ข้อมูลสมดุลไอ-ของเหลวของระบบ Methanol(1)-Water(2) ที่ความดันบรรยากาศ

temp ($^{\circ}$c)	x_i	y_i (experiment)	y_i(calculation)
100	0.0	0.0	0.0
96.4	0.02	0.134	0.135
93.5	0.04	0.230	0.234
91.2	0.06	0.304	0.31
89.3	0.08	0.365	0.731
87.7	0.10	0.418	0.422
84.4	0.15	0.517	0.514
81.7	0.20	0.579	0.575
78.0	0.30	0.665	0.663
75.3	0.40	0.729	0.728
73.1	0.50	0.779	0.782
71.2	0.60	0.825	0.832
69.3	0.70	0.870	0.873
67.5	0.80	0.915	0.911
66.0	0.90	0.958	0.956
65.0	0.95	0.979	0.967

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 7.1 ผลการคำนวณโดยใช้วิธียูนิแฟกของระบบ Methanol(1)-Water(2) ที่ความดันบรรยากาศ

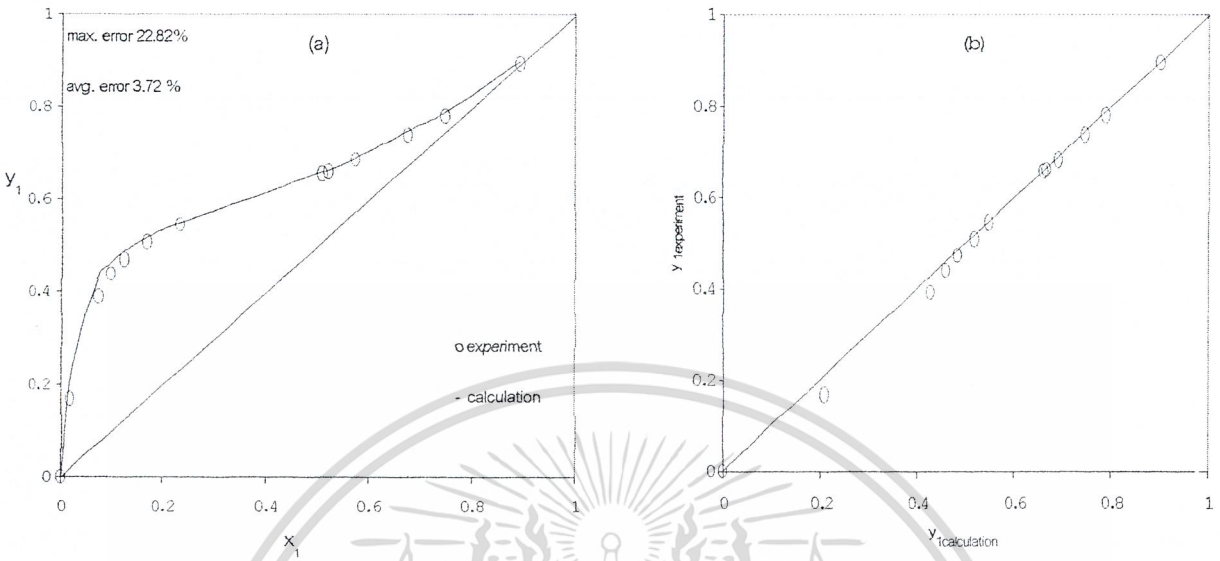
(a) กราฟ x-y diagram ระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณ

(b) เปรียบเทียบสัดส่วนโมลในวัฏภาคไอที่ได้จากการทดลองกับผลการคำนวณ

ตารางที่ 7.2 ข้อมูลสมดุลไอ-ของเหลวของระบบ Ethanol(1)-Water(2) ที่ความดันบรรยากาศ

temp (^{o}c)	x_1	y_1 (experiment)	y_1(calculation)
95.5	0.019	0.1700	0.0
89.0	0.0721	0.3891	0.135
86.7	0.0966	0.4375	0.234
85.3	0.1238	0.4704	0.31
84.1	0.1661	0.5089	0.731
82.7	0.2337	0.5445	0.422
82.3	0.2608	0.5580	0.514
81.5	0.3273	0.5826	0.575
80.7	0.3965	0.6122	0.663
79.8	0.5079	0.6564	0.728
79.7	0.5198	0.6599	0.782
79.3	0.5732	0.6841	0.832
78.4	0.6763	0.7385	0.873
78.41	0.7472	0.7815	0.911
78.15	0.8943	0.8943	0.956

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 7.2 ผลการคำนวณโดยใช้วิธียูนิแฟกของระบบ Ethanol(1)-Water(2) ที่ความดันบรรยากาศ

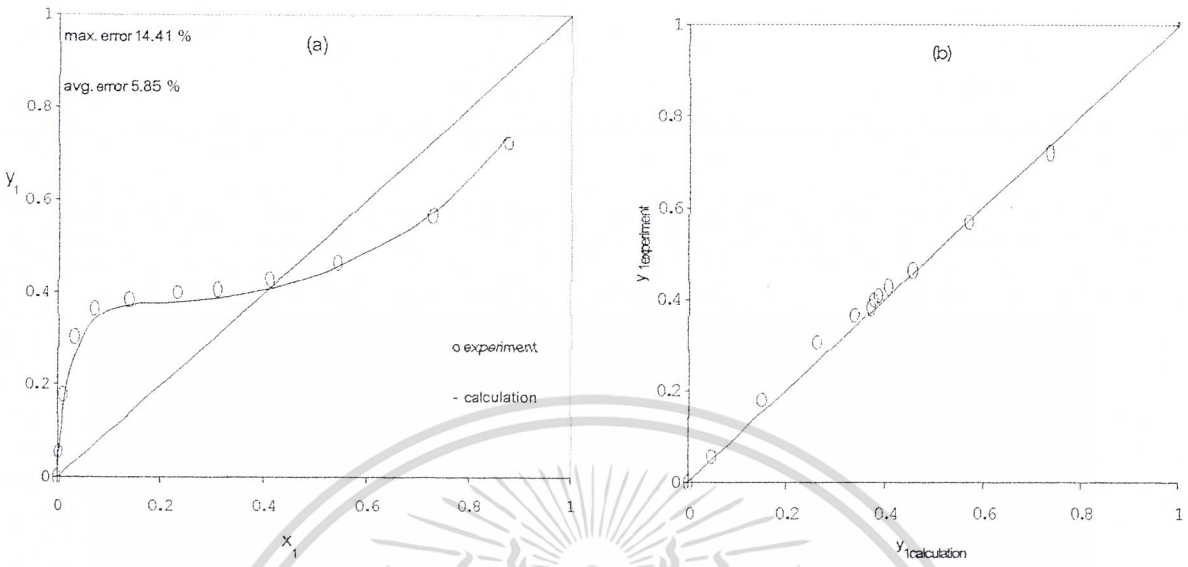
(a) กราฟ x-y diagram ระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณ

(b) เปรียบเทียบสัดส่วนโมลในวัฏภาคไอที่ได้จากการทดลองกับผลการคำนวณ

ตารางที่ 7.3 ข้อมูลสมดุลไอ-ของเหลวของระบบ 1-Propanol(1)-Water(2) ที่ความดันบรรยากาศ

temp ($^{\circ}$c)	x_1	y_1 (experiment)	y_1(calculation)
100	0.0	0.0	0.0
98.59	0.003	0.0544	0.048
95.09	0.0123	0.1790	0.1532
91.05	0.0322	0.3040	0.2616
88.96	0.0697	0.3650	0.3380
88.26	0.1390	0.3840	0.3714
87.96	0.2310	0.3970	0.3773
87.79	0.3110	0.4060	0.3860
87.66	0.4120	0.4280	0.408
87.83	0.5450	0.4650	0.4570
89.34	0.7300	0.5670	0.573
92.30	0.8780	0.7210	0.738

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 7.3 ผลการคำนวณโดยใช้วิธียูนิแฟกของระบบ 1-Propanol(1)-Water(2) ที่ความดันบรรยากาศ

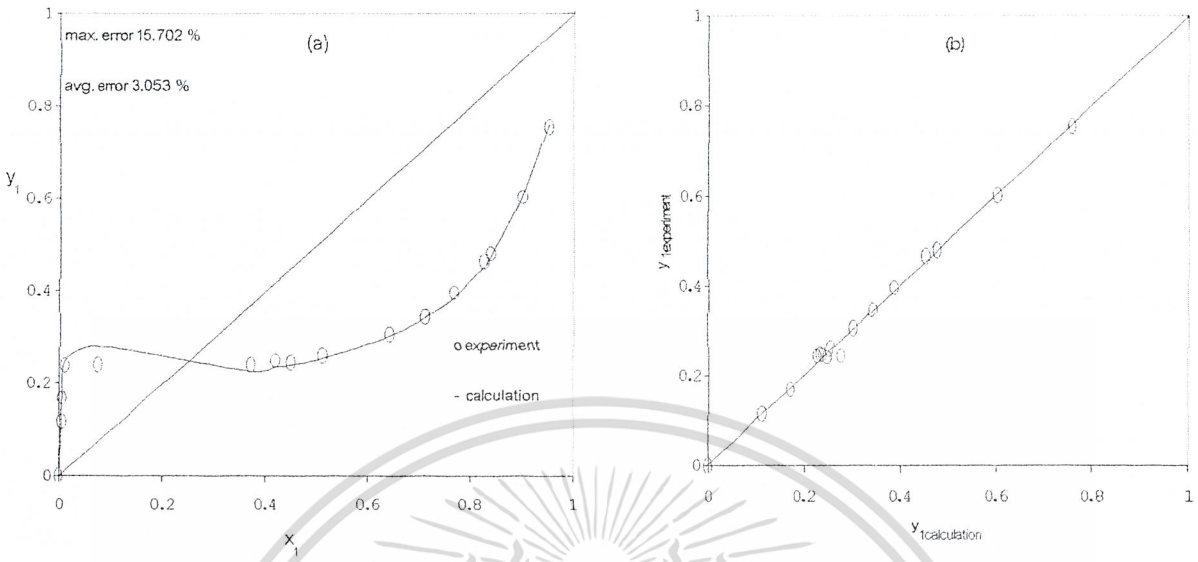
(a) กราฟ x-y diagram ระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณ

(b) เปรียบเทียบสัดส่วนโมลในวัฏภาคไอที่ได้จากการทดลองกับผลการคำนวณ

ตารางที่ 7.4 ข้อมูลสมดุลไอ-ของเหลวของระบบ Butanol(1)-Water(2) ที่ความดันบรรยากาศ

temp (^{o}c)	x_1	y_1 (experiment)	y_1(calculation)
117.6	0.0	0.0	0.0
111.4	0.004	0.117	0.115
106.7	0.007	0.168	0.172
102.0	0.014	0.24	0.25
101.0	0.073	0.242	0.28
98.5	0.372	0.242	0.227
96.7	0.420	0.248	0.234
95.2	0.449	0.245	0.239
93.6	0.513	0.261	0.255
93.1	0.642	0.307	0.303
93.0	0.712	0.346	0.343
92.9	0.768	0.395	0.388
92.9	0.827	0.466	0.453
93.2	0.839	0.48	0.476
95.2	0.90	0.603	0.605
96.8	0.951	0.755	0.758

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 7.4 ผลการคำนวณโดยใช้วิธียูนิแฟกของระบบ Butanol(1)-Water(2) ที่ความดันบรรยากาศ

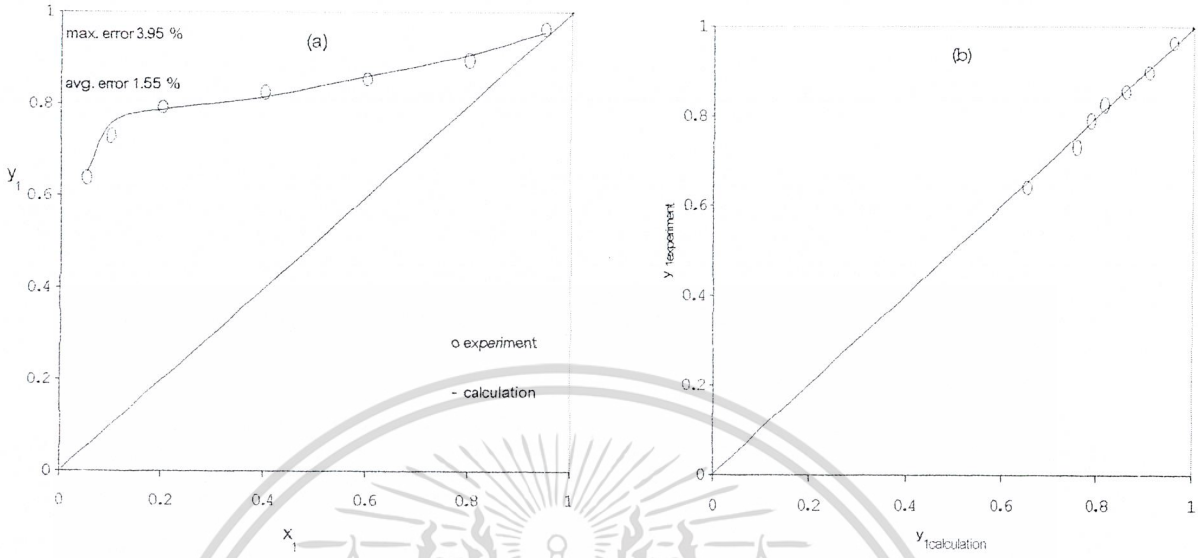
(a) กราฟ x-y diagram ระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณ

(b) เปรียบเทียบสัดส่วนโมลในวัฏภาคไอที่ได้จากการทดลองกับผลการคำนวณ

ตารางที่ 7.5 ข้อมูลสมดุลไอ-ของเหลวของระบบ Acetone(1)-Water(2) ที่ความดันบรรยากาศ

temp (°c)	x_1	y_1 (experiment)	y_1(calculation)
74.8	0.05	0.6381	0.652
68.53	0.1	0.7301	0.759
63.59	0.2	0.7916	0.786
60.75	0.4	0.8269	0.816
59.12	0.6	0.8532	0.861
57.49	0.8	0.895	0.906
56.3	0.95	0.9627	0.957

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 7.5 ผลการคำนวณโดยใช้วิธียูนิแฟกของระบบ Acetone(1)-Water(2) ที่ความดันบรรยากาศ

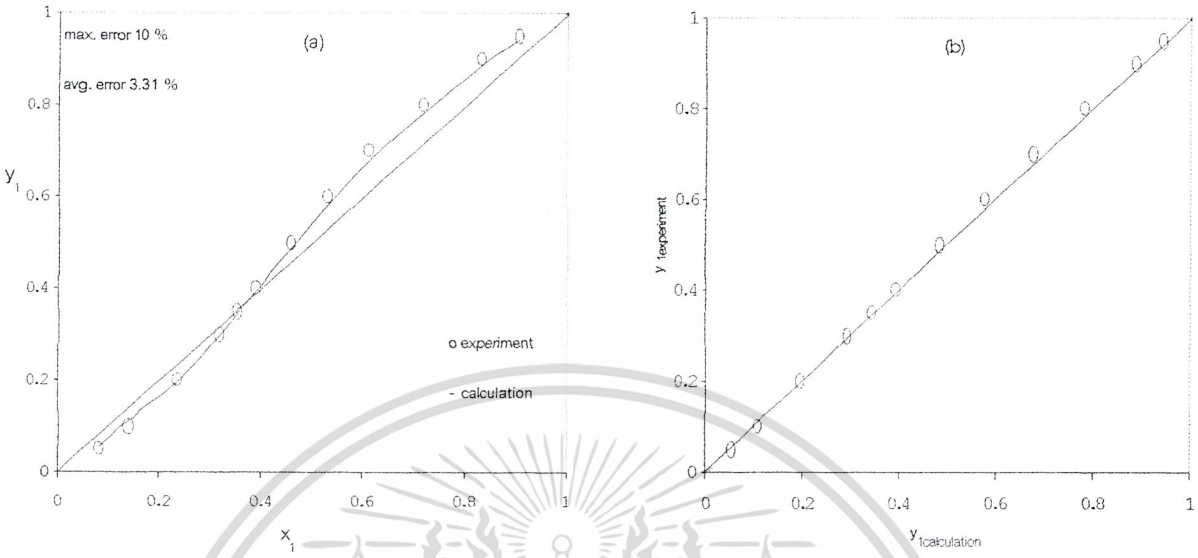
(a) กราฟ x-y diagram ระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณ

(b) เปรียบเทียบสัดส่วนโมลในวัฏภาคไอที่ได้จากการทดลองกับผลการคำนวณ

ตารางที่ 7.6 ข้อมูลสมดุลไอ-ของเหลวของระบบ Acetone(1)-Chloroform(2) ที่ความดันบรรยากาศ

temp ($^{\circ}$c)	x_1	y_1 (experiment)	y_1(calculation)
62.5	0.0817	0.05	0.054
62.82	0.139	0.1	0.11
63.83	0.2338	0.2	0.195
64.3	0.3162	0.3	0.295
64.37	0.3535	0.35	0.345
64.35	0.3888	0.4	0.392
64.02	0.4582	0.5	0.486
63.33	0.5299	0.6	0.58
62.23	0.6106	0.7	0.677
60.72	0.7178	0.8	0.781
58.71	0.8302	0.9	0.887
57.48	0.9075	0.95	0.941

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 7.6 ผลการคำนวณโดยใช้วิธียูนิแฟกของระบบ Acetone(1)-Chloroform(2) ที่ความดันบรรยากาศ

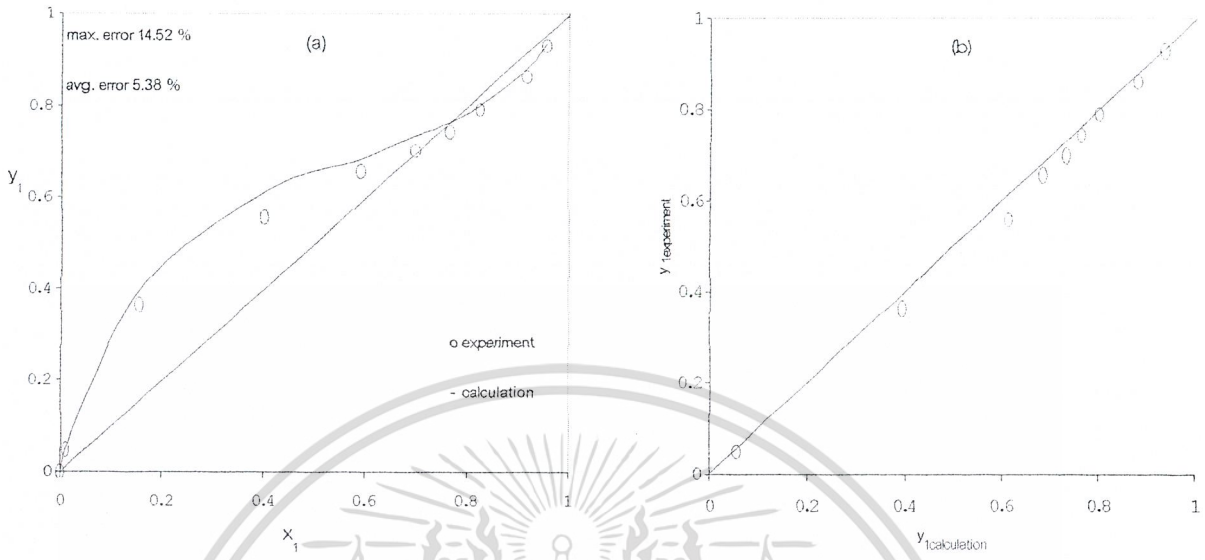
(a) กราฟ x-y diagram ระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณ

(b) เปรียบเทียบสัดส่วนโมลในวัฏภาคไอที่ได้จากการทดลองกับผลการคำนวณ

ตารางที่ 7.7 ข้อมูลสมดุล-ของเหลวของระบบ Methanol(1)-Ethyl acetate(2) ที่ความดันบรรยากาศ

temp ($^{\circ}$c)	x_1	y_1 (experiment)	y_1(calculation)
76.10	0.0125	0.0475	0.0544
67.75	0.155	0.3650	0.393
64.00	0.4020	0.5560	0.614
62.50	0.5890	0.6560	0.683
62.50	0.6960	0.7000	0.733
62.35	0.7650	0.7420	0.762
62.60	0.8250	0.7890	0.801
63.21	0.9160	0.8600	0.879
63.90	0.9550	0.9290	0.934

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 7.7 ผลการคำนวณโดยใช้วิธียูนิแฟกของระบบ Methanol(1)-Ethyl acetate(2) ที่ความดันบรรยากาศ

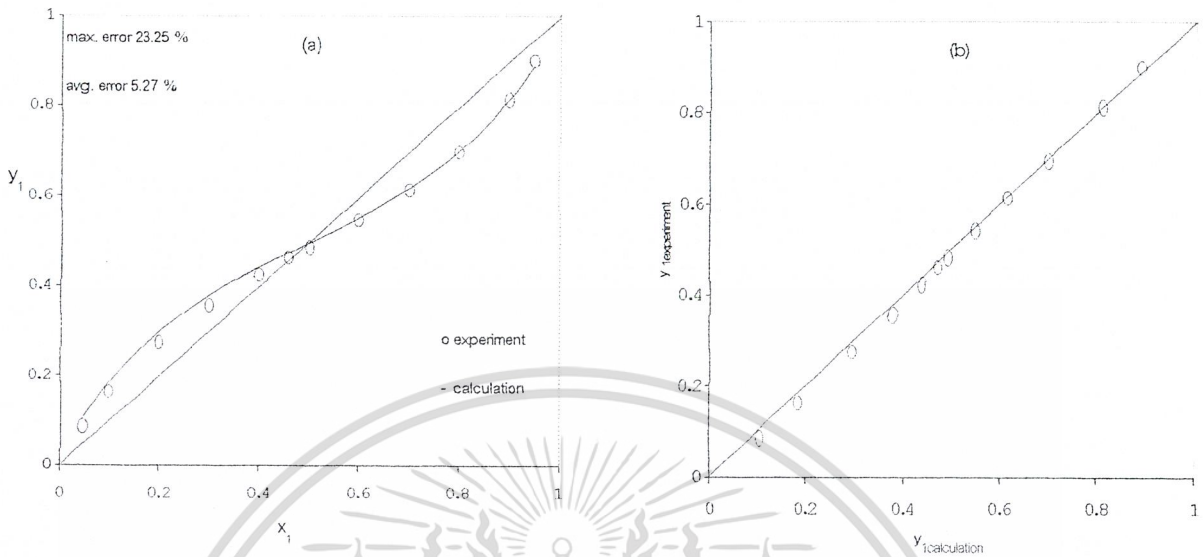
(a) กราฟ x-y diagram ระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณ

(b) เปรียบเทียบสัดส่วนโมลในวัฏภาคไอที่ได้จากการทดลองกับผลการคำนวณ

ตารางที่ 7.8 ข้อมูลสมดุล-ของเหลวของระบบ Ethanol(1)-Ethyl acetate(2) ที่ความดันบรรยากาศ

temp (^{o}c)	x_1	y_1 (experiment)	y_1(calculation)
76	0.05	0.086	0.106
74.7	0.1	0.163	0.185
78.0	0.2	0.274	0.298
72.2	0.3	0.356	0.378
71.9	0.4	0.424	0.441
71.8	0.46	0.46	0.474
71.8	0.5	0.484	0.495
77.1	0.6	0.543	0.551
72.8	0.7	0.611	0.617
73.9	0.8	0.695	0.7
75.5	0.9	0.813	0.813
76.6	0.95	0.898	0.89

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 7.8 ผลการคำนวณโดยใช้วิธียูนิแฟกของระบบ Ethanol(1)-Ethyl acetate(2) ที่ความดันบรรยากาศ

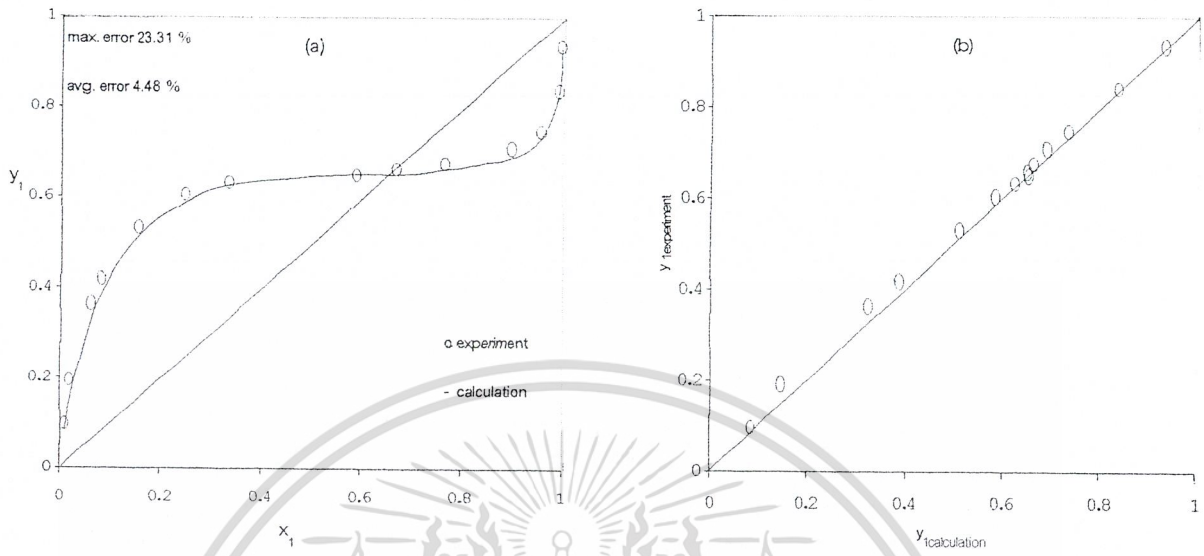
(a) กราฟ x-y diagram ระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณ

(b) เปรียบเทียบสัดส่วนโมลในวัฏภาคไอที่ได้จากการทดลองกับผลการคำนวณ

ตารางที่ 7.9 ข้อมูลสมดุล-ของเหลวของระบบ n-Hexane(1)-Ethanol(2) ที่ความดันบรรยากาศ

temp (°c)	x_1	y_1 (experiment)	y_1(calculation)
76.0	0.01	0.095	0.083
73.20	0.02	0.193	0.148
67.40	0.06	0.365	0.325
65.90	0.08	0.42	0.386
61.80	0.152	0.532	0.513
59.40	0.245	0.605	0.587
58.70	0.333	0.63	0.626
58.10	0.588	0.65	0.652
58.00	0.67	0.66	0.651
58.45	0.765	0.675	0.662
59.15	0.898	0.71	0.69
60.20	0.955	0.745	0.733
63.50	0.99	0.84	0.837
66.70	0.994	0.935	0.932

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 7.9 ผลการคำนวณโดยใช้วิธียูนิแฟกของระบบ n-Hexane(1)-Ethanol(2) ที่ความดันบรรยากาศ

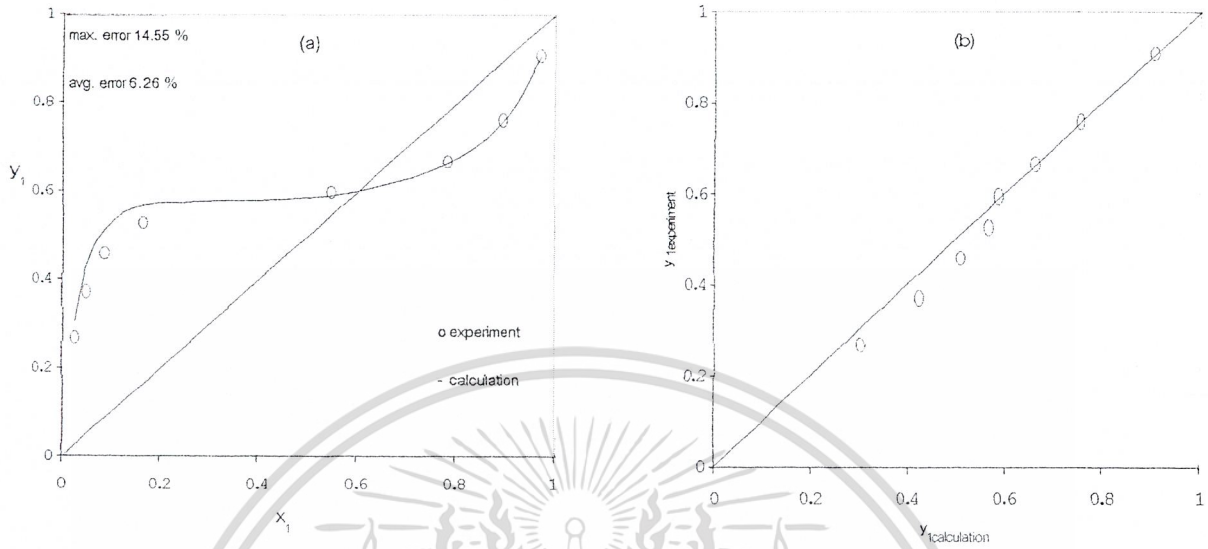
(a) กราฟ x-y diagram ระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณ

(b) เปรียบเทียบสัดส่วนโมลในวัฏภาคไอที่ได้จากการทดลองกับผลการคำนวณ

ตารางที่ 7.10 ข้อมูลสมดุล-ของเหลวของระบบ Methanol(1)-Benzene(2) ที่ความดันบรรยากาศ

temp ($^{\circ}$c)	x_1	y_1 (experiment)	y_1(calculation)
70.67	0.026	0.267	0.305
66.44	0.05	0.371	0.425
62.87	0.088	0.457	0.511
60.20	0.164	0.526	0.567
58.02	0.549	0.595	0.589
58.47	0.782	0.665	0.662
59.90	0.898	0.760	0.759
62.71	0.973	0.907	0.906

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 7.10 ผลการคำนวณโดยใช้วิธียูนิแฟกของระบบ Methanol(1)-Benzene(2) ที่ความดันบรรยากาศ

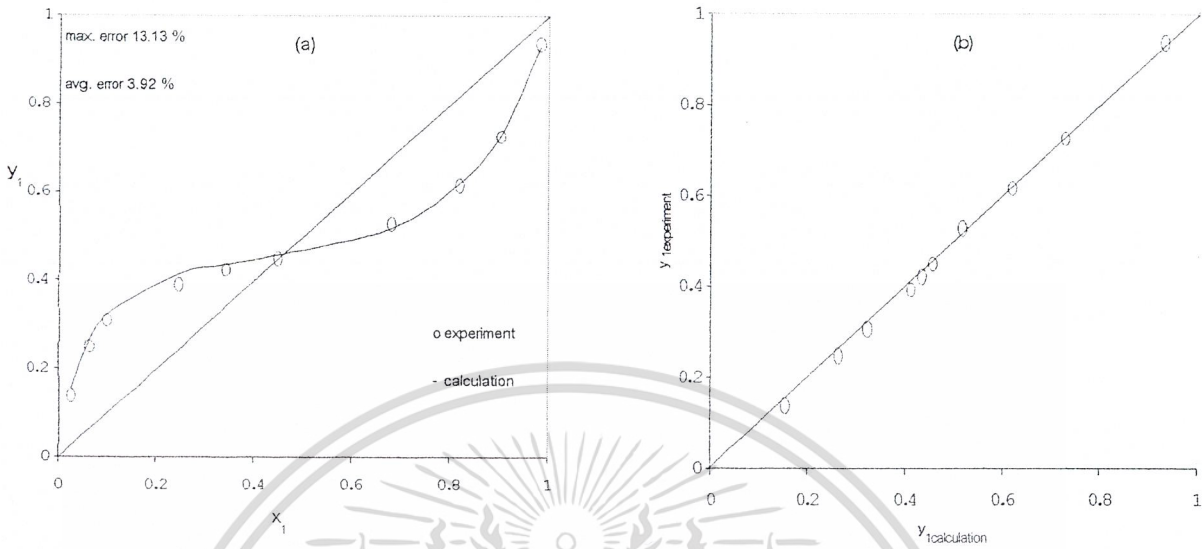
(a) กราฟ x-y diagram ระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณ

(b) เปรียบเทียบสัดส่วนโมลในวัฏภาคไอที่ได้จากการทดลองกับผลการคำนวณ

ตารางที่ 7.11 ข้อมูลสมดุล-ของเหลวของระบบ Ethanol(1)-Benzene(2) ที่ความดันบรรยากาศ

temp ($^{\circ}$c)	x_1	y_1 (experiment)	y_1(calculation)
76.1	0.027	0.137	0.155
72.7	0.063	0.248	0.263
70.8	0.100	0.307	0.322
68.4	0.245	0.390	0.413
68.0	0.341	0.422	0.435
67.9	0.450	0.447	0.456
68.7	0.680	0.528	0.527
70.4	0.820	0.615	0.62
72.7	0.905	0.725	0.73
76.9	0.984	0.937	0.931

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 7.11 ผลการคำนวณโดยใช้วิธียูนิแฟกของระบบ Ethanol(1)-Benzene(2) ที่ความดันบรรยากาศ

(a) กราฟ x-y diagram ระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณ

(b) เปรียบเทียบสัดส่วนโมลในวัฏภาคไอที่ได้จากการทดลองกับผลการคำนวณ

7.2 สมดุลไอ-ของเหลวของระบบที่มีเกลือละลาย

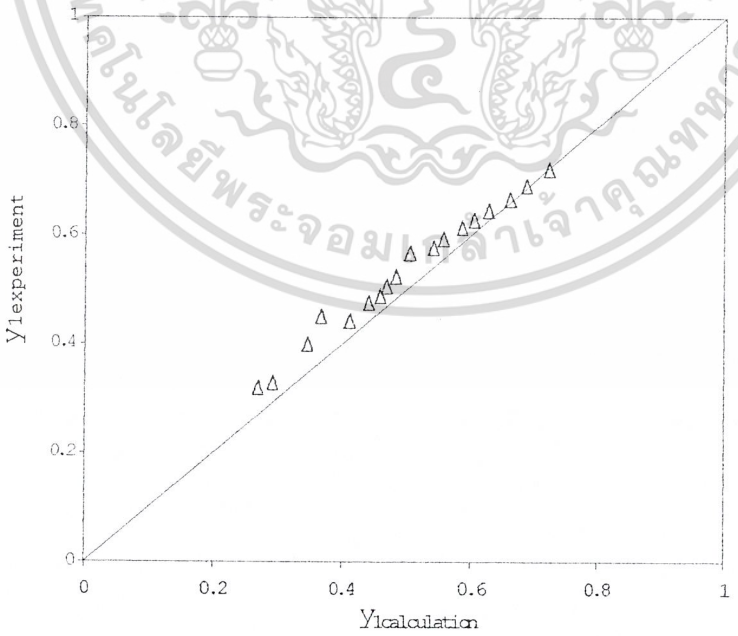
สารละลายที่มีความเข้มข้นสูงจะเกิดการเบี่ยงเบนจากสารละลายอุดมคติ โดยเฉพาะอย่างยิ่งสารละลายอิเล็กโทรไลต์จะมีการเบี่ยงเบนมากกว่าสารละลายนอนอิเล็กโทรไลต์ ทั้งนี้เนื่องมาจากการแตกตัวของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ดังนั้นหากเติมสารจำพวกเกลือลงในสารละลายซึ่งมีองค์ประกอบที่ระเหยได้จะทำให้ค่าการระเหยสัมพัทธ์เปลี่ยนไป ซึ่งองค์ประกอบใดที่มีอยู่ในสารละลายมีสัมพรรคภาพ (affinity) กับเกลือมาก ความดันไอก็จะลดลงมาก ซึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้ค่าการระเหยสัมพันธ์มีการเปลี่ยนแปลง

รูปที่ 7.12 แสดงผลการทดลองและผลการคำนวณกรณีที่เติมเกลือ KNO_3 ลงในระบบของ Ethanol(1)-Water(2) และในรูปที่ 7.13 แสดงผลการทดลองและผลการคำนวณกรณีที่เติมเกลือ $CuCl_2$ ลงในระบบของ Ethanol(1)-Water(2)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 7.12 ข้อมูลสมดุลไอ-ของเหลวของระบบ Ethanol(1)-Water(2)-KNO_3(3) ที่ความดัน 100 kPa.

temp (K)	y_1 (experiment)	y_1(calculation)
364	0.32	0.27
363.7	0.329	0.293
361.3	0.399	0.347
360	0.451	0.368
359.6	0.442	0.412
358.3	0.475	0.442
357.7	0.488	0.46
357.2	0.505	0.47
356.6	0.523	0.484
355.4	0.566	0.505
354.8	0.576	0.541
354.3	0.592	0.556
353.6	0.613	0.586
353.2	0.627	0.605
352.9	0.645	0.627
352.4	0.665	0.66
352	0.69	0.686
351	0.721	0.724

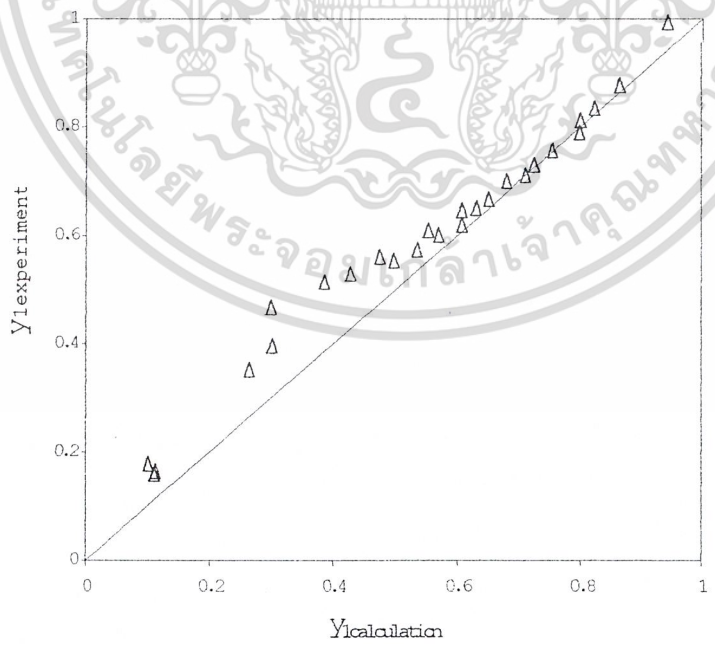


รูปที่ 7.12 ผลการคำนวณโดยใช้วิธียูนิแฟกสำหรับของระบบ Ethanol(1)-Water(2)-KNO_3(3) ที่ความดัน 1 บรรยากาศ ค่าผิดพลาดเฉลี่ย 7.07 %

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 7.13 ข้อมูลสมดุลไอ-ของเหลวของระบบ Ethanol(1)-Water(2)-$CuCl_2$(3) ที่ความดัน 100 kPa.

temp (K)	y_1 (experiment)	y_1(calculation)
375.1	0.159	0.112
371.0	0.164	0.114
375.7	0.178	0.102
364.6	0.467	0.3
361.6	0.514	0.387
358.9	0.529	0.428
355.8	0.553	0.498
356.6	0.56	0.4756
355.0	0.573	0.536
354.3	0.601	0.57
354.9	0.609	0.554
353.5	0.619	0.607
354.1	0.646	0.607
353.0	0.65	0.63
353.0	0.667	0.65
352.0	0.711	0.712
353.0	0.729	0.725
352.0	0.79	0.799
351.1	0.993	0.943

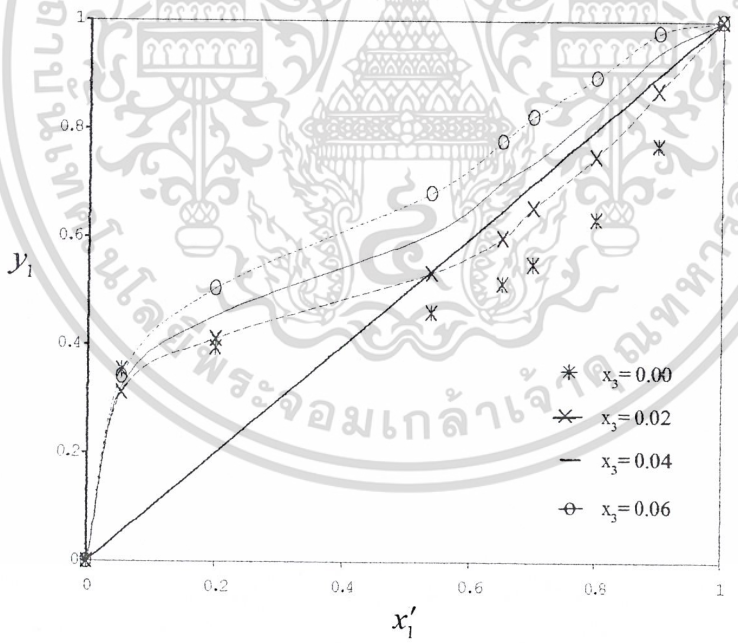


รูปที่ 7.13 ผลการคำนวณโดยใช้วิธียูนิแฟกสำหรับของระบบ Ethanol(1)-Water(2)-$CuCl_2$(3) ที่ความดัน 1 บรรยากาศ ค่าผิดพลาดเฉลี่ย 11.69 %

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ ดัดแปลง เผยแพร่ หรือแสวงหาประโยชน์ทางการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ลบข้อความนี้ออก และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 7.14 ข้อมูลสมดุลไอ-ของเหลวของระบบ 1-Propanol(1)-Water(2) -$CaCl_2$(3) ที่ความดัน 101.32 kPa.

temp(K)	x_1' (free-salt)	x_3=0.00	x_3=0.02		x_3=0.04		x_3=0.06	
		y_1(exp)	y_1(exp)	y_1(cal)	y_1(exp)	y_1(cal)	y_1(exp)	y_1(cal)
374.95	0	0	0	0	0	0	0	0
361.55	0.053	0.352	0.436	0.312	0.483	0.322	0.547	0.341
361.25	0.2	0.395	0.451	0.412	0.51	0.454	0.597	0.505
362.6	0.538	0.461	0.547	0.534	0.617	0.607	0.675	0.682
363.2	0.65	0.514	0.613	0.599	0.68	0.704	0.737	0.778
364.45	0.7	0.55	0.65	0.655	0.715	0.739	0.762	0.824
366	0.8	0.634	0.734	0.75	0.784	0.834	0.817	0.896
368	0.9	0.77	0.835	0.872	0.867	0.942	0.895	0.979
370.85	1	1	1	1	1	1	1	1



รูปที่ 7.14 อิทธิพลของเกลือ $CaCl_2$(3) ต่อระบบ 1-Propanol(1)-Water(2)

ในรูปที่ 7.14 จะสังเกตุเห็นว่า อิทธิพลของกลือเพิ่มขึ้นเป็นสัดส่วนตามความเข้มข้นของเกลือ เมื่อความเข้มข้นของเกลือมากขึ้นจะทำให้จุดอะซีโอโทรปขยับตัวขึ้น จนกระทั่งเมื่อความเข้มข้นของเกลือประมาณ x_3= 0.04 จะทำให้จุดอะซีโอโทรปหายไป(จากการใช้โปรแกรมคำนวณ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่อนุญาตให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซึ่งในการทดลองจริงที่ $x_3 = 0.04$ จะเป็นค่าความเข้มข้นของเกลือที่ทำให้เกิดจุดอะซีโอโทรปที่สัมผัสกับเส้น $x = y$) แนวโน้มเช่นเดียวกันนี้ปรากฏให้เห็นในกรณีที่ใช้เกลือชนิดต่างๆ ที่สามารถละลายได้เป็นอย่างดีในสารละลาย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รายการอ้างอิง

1.Hala, E.;Pick, J.;Fried, V.; and Vilim, O.,Vapor-Liquid Equilibrium, 2nd ed, Translated by Georage Standart, Pergamon Press, 1997.

2.J.M. Smith and H.C. Van Ness, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamic , 5th ed, Singapore, McGraw-Hill, 1987.

3.J.D. Seader and Ernest J. Henley, Separation Process Principle , Singapore, John Wiley & Sons, INC.

4.Reid, R.; Prausnitz, J.; and Poling, B.,The properties of gases and liquids, New York, McGraw-Hill,1987

5.Christi J.,Transport Process and Unit Operation, 3th ed, Prentice Hall International, Inc.

6.Sander, B.;Fredenshund, A.;Rasmusen, P.,Calculation of Vapor-Liquid Equilibria in Mixed Solvent/Salt Systems Using an Extened Uniquac Equation,Chem. Eng. Sci., 1986, 41, p.1171-1183.

7.Iiiuta, M.; and Thyrion, F., Effect of Calcium Chloride on the Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium of 1-Propanol + Water ,J. Chem. Eng. Data, 1996, 41, p.402-408.

8.Vercher, E.; Pena, P.; and Antoni Martinez-Andreu,Isobaric Vapor- Liquid Equilibrium for Ethanol + Water + Potassium Nitrate, J. Chem. Eng. Data, 1996, 41, p.66-69.

9.Vercher, E.; Pena, P.; and Antoni Martinez-Andreu.,Isobaric Vapor- Liquid Equilibrium for Ethanol + Water + Copper(II) Chloride, J. Chem. Eng. Data, 1995, 40, p.657-661.

10.Kikic, I.; Fermeglia, M.; Rasmusen, P., UNIFAC Prediction of Vapor-Liquid Equilibria in Mixed Solvent-Salt Systems, Chem. Eng. Sci, 1991, v 41, p. 2775-2780.

11.Perry, R.; Green, D.; and Maloney, J., Perry's Chemical Engineerings' Handbook, 6th ed, New York, McGraw-Hill Book Company, 1984.

12.Weast, R., Handbook of Chemistry and Physics , 52th ed,Published by The Chemical Rubber Co., p.1971-1972.

13.ดร. ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ. เทอร์โมไดนามิกส์ วิศวกรรมเคมี, สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์-มหาวิทยาลัย. 2538

เอกสารนี้สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

14.เกริกชัย สุกาญจนัจที . อุณหพลศาสตร์ สำหรับอุตสาหกรรมซีพีไอ . สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย . 2538

15.ปิยะสาร ประเสริฐธรรม . หลักการออกแบบเครื่องมือแยกสาร (หน่วย SI).พิมพ์ครั้งที่2 . สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย . 2536

16.รองศาสตราจารย์ วิโรจน์ ปียวัชรพันธุ์. เคมีเชิงฟิสิกส์ .พิมพ์ครั้งที่ 1. สำนักพิมพ์โอดียนสโตร์. 2540

17.ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ปริญญา อรุณวิสุทธิ์ . เทอร์โมไดนามิกส์เคมี . พิมพ์ครั้งที่ 1 . สำนักพิมพ์โอเดียนสโตร์ 2540

18.เกศรินทร์ เธียรกานนท์ ปริญญา พนาพิศาล รุ่งฟ้า จันทร์พาณิชระวี สิริพร ธีรปกรณ์ . สมดุลไอ-ของเหลว ของระบบเอธานอลกับน้ำที่เกลือละลายอยู่ . ปริญญานิพนธ์ สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง . ปีการศึกษา 2540

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก.

ตารางแสดงค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ที่ใช้ในการคำนวณโดยวิธียูนิแฟก[4]

ตารางที่ 1 UNIFAC Group Specifications and Sample Group Assignments

Group numbers						Sample assignment	
Main	Sec.	Name	R	Q	M.W.	NOGP	IDGP
1	1	CH_3	0.9011	0.848	15.03	2,2-4 Trimethylpentane	
1	2	CH_2	0.6744	0.540	1403	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-hexene	
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_3OH	1.4311	1.432	32.04	Methanol	
						1	16
7	17	H_2O	0.9200	1.400	18.02	Water	
						1	17
8	18	ACOH	0.8952	0.68	29.02	Phenol	
						5	10
						1	18
9	19	CH_3CO	1.6724	1.488	43.05	Methylethylketone	
9	20	CH_2CO	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						Sample assignment	
Main	Sec.	Name	R	Q	M.W.	NOGP	IDGP
10	21	CHO	0.9980	0.948	29.02	Hexanal	
						1	1
						4	2
						1	21
11	22	CH_3COO	1.9031	1.728	59.04	Butyl acetate	
11	23	CH_2COO	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_3O	1.1450	1.088	31.03	Ethyl ether	
13	26	CH_2O	0.9183	0.780	30.03	2	1
13	27	CHO	0.6908	0.468	29.02	1	2
13	28	FCH_2O	0.9183	1.100	30.03	1	26
14	29	CH_3NH_2	1.5959	1.544	31.06	Propyl amine	
14	30	CH_2NH_2	1.3692	1.236	30.05	1	1
14	31	$CHNH_2$	1.1417	0.924	29.04	1	2
						1	33
15	32	CH_3NH	1.4337	1.244	30.05	Diethyl amine	
15	33	CH_2NH	1.2070	0.936	29.04	2	1
16	34	CHNH	0.9795	0.624	28.03	1	2
						1	33
16	35	CH_3N	1.1865	0.940	29.04	Triethyl amine	
16	36	CH_2N	0.9597	0.632	28.03	3	1
						2	2
						1	36
17	37	$ACNH_2$	1.0600	0.816	28.03	Aniline	
						5	10
						1	37
18	38	C_5H_5N	2.9993	2.113	79.10	Methyl pyridine	
18	39	C_5H_4N	2.8332	1.833	78.09	1	1
18	40	C_5H_3N	2.6607	1.553	77.09	1	39

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

Group numbers						Sample assignment	
Main	Sec.	Name	R	Q	M.W.	NOGP	IDGP
19	41	CH_3CN	1.8701	1.724	41.05	Propionitrile	
19	42	CH_2CN	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	CH_2Cl	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	CH_2Cl_2	2.2564	1.988	84.93	1,1-Dichloroethane	
22	49	$CHCl_2$	2.0606	1.684	83.92	1	1
22	50	CCl_2	1.8016	1.448	82.92	1	49
23	51	$CHCl_3$	2.8700	2.410	119.38	1,1,1-Trichloroethane	
23	52	CCl_3	2.6401	2.184	118.37	1	1
						1	52
24	53	CCl_4	3.3900	2.910	153.82	Trichloromethane	
						1	53
25	54	ACCl	1.1562	0.844	47.46	Chlorobenzene	
						5	10
26	55	CH_3NO_2	2.0086	1.868	61.04	Nitroethane	
26	56	CH_2NO_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_3SH	1.8770	1.676	48.10	Ethanethiol	
29	61	CH_2SH	1.6510	1.368	47.09	1	17
						1	61
30	62	Furfural	3.1680	2.481	96.09	Furfural	
						1	62
31	63	$(CH_2OH)_2$	2.4088	2.248	62.70	Ethylene glycol	
						1	63

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

Group numbers						Sample assignment	
Main	Sec.	Name	R	Q	M.W.	NOGP	IDGP
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	66
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_2SO	2.8266	2.472	78.13	Dimethylsulfoxide	
						1	68
36	69	Acry	2.3144	2.052	53.06	Acrylonitrile	
						1	69
37	70	Cl(C=C)	0.7910	0.724	35.45	Trichloreethylene	
						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	1	72
						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	2	78
42	81	Si	1.0470	0.410	28.09		

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

Group numbers						Sample assignment	
Main	Sec.	Name	R	Q	M.W.	NOGP	IDGP
43	82	SiH_2O	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
44	85	Tert-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	N,N-Methylethylamide	
46	88	$CONMECH_2$	2.6320	2.120	71.08	2	1
46	89	$CON(CH)_2$	2.4050	1.812	70.07	1	88

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2 UNIFAC Group-Group Interaction Parameter,in Kelvins[4]

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	167.00	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	363.300	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	-7481	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	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	172.000	-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	-1080.000
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 Parameter,in Kelvins[4](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	25.770	347.300	5.994	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 อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2 UNIFAC Group-Group Interaction Parameter,in Kelvins[4](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	660.400	-191.700
12	0	0	0	0	0	-356.300	0
13	141.720	-41.110	-200.700	0	0	0	0
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	88.750
21	0	0	429.700	0	-62.410	326.400	0
22	0	-141.460	0	587.300	258.600	339.600	-84.530
23	0	-293.700	0	18.980	74.040	1346.000	-157.100
24	-108.400	1088.000	530.500	0	356.900	0	-314.900
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 Parameter,in Kelvins[4](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	143.300	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	-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	0
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 Parameter,in Kelvins[4](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	4284.000
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 Parameter,in Kelvins[4](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	255.800	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	302.200	0	0	0
31	0	0	0	0	0	69	0
32	0	0	0	0	0	0	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 อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2 UNIFAC Group-Group Interaction Parameter,in Kelvins[4](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

ระบบที่มีเกลือ

ตารางที่ 3 Group Volume (R_k) and surface area (Q_k) parameter[10]

Cation

Type	Li^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Ba^{2+}	Sr^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Hg^{2+}
R_k	1.0	3.0	3.0	1.0	3.0	1.0	1.0	1.0	3.0
Q_k	1.0	3.0	3.0	1.0	3.0	1.0	1.0	1.0	3.0

Anion

Type	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	NO_3^-	CH_3COO^-
R_k	0.4195	0.9861	1.2331	1.6807	1.64	2.05
Q_k	0.5597	0.9917	1.1510	1.4118	1.60	1.90

Solvent groups

No.	Main group	No.	Subgroup	R_k	Q_k
1	CH_2	1	CH_3	0.9011	0.848
		2	CH_2	0.6744	0.540
		3	CH	0.4469	0.228
5	OH	15	OH	1.000	1.200
6	CH_3OH	16	CH_3OH	1.4311	1.432
7	H_2O	17	H_2O	0.92	1.40
9	CH_2CO	19	CH_3OH	1.6724	1.488

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4 UNIFAC group interaction parameter a_{ij} in Kelvins[10]

	CH_2	OH	CH_3OH	H_2O	CH_2CO
CH_2	0.00	986.50	697.20	1,318.00	476.40
OH	156.40	0.00	-137.10	353.50	84.00
CH_3OH	16.51	249.10	0.00	-181.00	23.39
H_2O	300.00	-229.10	289.60	0.00	-195.40
CH_2CO	26.76	164.50	108.70	472.50	0.00
Li^+	4,651.50	-616.00	-789.23	-612.95	n.a.
Na^+	1,681.10	783.60	2,860.80	-165.00	n.a.
K^+	753.20	30.79	209.40	-284.20	351.40
Ca^{2+}	9,655.40	3,343.70	-837.40	-838.20	690.00
Ba^{2+}	982.91	-248.49	n.a.	-558.57	n.a.
Sr^{2+}	1,448.30	1,562.90	n.a.	-1,019.60	n.a.
Cu^{2+}	387.54	565.85	n.a.	7,218.50	n.a.
Ni^{2+}	251.03	431.52	n.a.	-821.12	n.a.
Hg^{2+}	423.63	-185.86	n.a.	366.00	n.a.
F^-	235.23	-922.86	n.a.	-377.85	n.a.
Cl^-	1,991.20	-367.70	7,604.50	-230.20	1,531.20
Br^-	3,106.40	-539.20	15,164.30	-372.50	n.a.
I^-	9,183.50	-864.67	n.a.	-733.40	n.a.
NO_3^-	252.10	186.16	288.80	466.60	100.00
CH_3COO^-	415.67	-289.90	1,134.40	423.30	100.00

n.a. : not available; N.C. : not calculated (if needed , use 0.0)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4 UNIFAC group interaction parameter a_{ij} in Kelvins[10](Continued)

	Li^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Ba^{2+}
CH_2	6,434.40	1,257.70	103.70	-433.20	1,744.40
OH	-6.628	1,610.40	87.98	5,779.70	-296.21
CH_3OH	-71.347	-287.20	89.21	-601.20	n.a.
H_2O	-404.64	22.38	99.73	-897.20	-374.92
CH_2CO	n.a.	n.a.	97.74	-674.30	n.a.
Li^-	0.00	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
Na^-	N.C.	0.00	N.C.	N.C.	N.C.
K^-	N.C.	N.C.	0.00	N.C.	N.C.
Ca^{2-}	N.C.	N.C.	N.C.	0.00	N.C.
Ba^{2-}	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	0.00
Sr^{2-}	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
Cu^{2-}	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
Ni^{2-}	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
Hg^{2-}	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
F^-	n.a.	-2,272.20	n.a.	n.a.	n.a.
Cl^-	2,795.60	14,548.00	-704.80	21,983.00	n.a.
Br^-	24.10	104.51	-710.60	n.a.	n.a.
I^-	n.a.	50,016.70	-1,479.60	n.a.	n.a.
NO_3^-	n.a.	909.00	-307.60	77,324.00	10,105.00
CH_3COO^-	n.a.	1,373.00	589.90	n.a.	n.a.

n.a. : not available; N.C. : not calculated (if needed , use 0.0)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4 UNIFAC group interaction parameter a_{ij} in Kelvins[10](Continued)

	Sr^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Hg^{2+}	F^-
CH_2	77.75	9.312	248.60	-9.025	93.731
OH	273.76	8.794	510.20	-222.30	84.422
CH_3OH	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
H_2O	49.226	4.361	-153.16	334.66	121.31
CH_2CO	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Li^+	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	n.a.
Na^+	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	-267.65
K^+	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	n.a.
Ca^{2+}	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	n.a.
Ba^{2+}	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	n.a.
Sr^{2+}	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	n.a.
Cu^{2+}	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	n.a.
Ni^{2+}	N.C.	0.00	N.C.	N.C.	n.a.
Hg^{2+}	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	n.a.
F^-	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.00
Cl^-	-1,583.80	12,975.00	-1,028.20	-830.30	N.C.
Br^-	-634.10	n.a.	n.a.	n.a.	N.C.
I^-	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	N.C.
NO_3^-	-1,112.90	n.a.	n.a.	n.a.	N.C.
CH_3COO^-	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	N.C.

n.a. : not available; N.C. : not calculated (if needed , use 0.0)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4 UNIFAC group interaction parameter a_{ij} in Kelvins[10](Continued)

	Cl^-	Br^-	I^-	NO_3^-	CH_3COO^-
CH_2	68.14	-673.80	-1,796.40	98.87	105.47
OH	-586.40	14,624.00	31,892.60	107.30	102.30
CH_3OH	102.80	-1,295.35	n.a.	107.00	139.20
H_2O	-982.50	-1,058.60	-1,366.90	97.50	84.05
CH_2CO	-188.60	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Li^+	22,989.10	23,277.00	n.a.	n.a.	n.a.
Na^+	6,342.20	22,114.00	7,535.20	107.80	126.15
K^+	205.90	3,720.20	-4,359.60	99.70	96.12
Ca^{2+}	4,166.30	n.a.	n.a.	90.20	n.a.
Ba^{2+}	n.a.	n.a.	n.a.	-1,517.10	n.a.
Sr^{2+}	-8,853.70	-1,020.40	n.a.	-1,629.60	n.a.
Cu^{2+}	-1,412.00	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Ni^{2+}	-702.31	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Hg^{2+}	-766.13	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
F^-	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
Cl^-	0.00	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.
Br^-	N.C.	0.00	N.C.	N.C.	N.C.
I^-	N.C.	N.C.	0.00	N.C.	N.C.
NO_3^-	N.C.	N.C.	N.C.	0.00	N.C.
CH_3COO^-	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	0.00

n.a. : not available; N.C. : not calculated (if needed , use 0.0)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข.

ตารางแสดงตัวอย่างค่า Dielectric constant[12]

Substance		ε	$t^{o}C$	Range (t_1,t_2)
H_2O	Water*	78.54	25	0,100
		34.5	200	100,370
CH_4	Methane	1.70	-173	-181,-159
CH_4O	Methanol	32.63	25	5,55
$C_2H_4O_2$	Acetic acid	6.15	20	-
		6.29	40	
		6.62	70	
C_2H_6O	Ethanol	24.3	25	-5,70
C_3H_6	Propene	1.87	20	-
		1.79	45	
		1.53	85	
C_3H_8O	1-Propanol	20.1	25	20,90
	2-Propanol	18.3	25	20,70
C_3H_6O	Acetone	20.7	25	-60,40
$C_4H_{10}O$	1-Butanol	17.1	25	25,70
C_6H_6	Benzene	2.284	20	10,60

หมายเหตุ * สำหรับน้ำ

ช่วงอุณหภูมิ 0-100^{0}C

$$\varepsilon = 78.54\left[1 - 4.579(10^{-3})(t-25) + 1.19(10^{-5})(t-25)^2 - 2.8(10^{-8})(t-25)^3\right]; \quad \text{av.dev. } \pm 0.03\%$$

โดย t คืออุณหภูมิในหน่วย ^{0}C

ช่วงอุณหภูมิ 100-370^{0}C

$$\varepsilon = \frac{5321}{T} + 233.76 - 0.9297T + 0.001417T^2 - 0.0000008292T^3$$

โดย T คืออุณหภูมิในหน่วย K

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ค.

แสดงตัวอย่างการคำนวณสมดุลไอ-ของเหลวโดยวิธียูนิแฟก

<u>ตัวอย่างที่1</u> จงคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีสำหรับระบบของผสม acetone(1)-n-pentane(2) ที่อุณหภูมิ 307 K และมี $x_1 = 0.047$

<u>ขั้นตอนการคำนวณ</u>

1. วาดโครงสร้างของสารเคมีแต่ละชนิดที่เกี่ยวข้อง
2. ทำการหาชนิดและจำนวนของ Structural groups
3. คำนวณค่า r_i, q_i โดยใช้สมการ 6-21 และ 6-22 โดยอ่านค่า R_k, Q_k ในตารางที่ 1 ภาคผนวก ก.
4. คำนวณค่า l_i จากสมการ 6-17
5. คำนวณค่า ϕ_i, θ_i จากสมการ 6-18 และ 6-19 ตามลำดับ
6. คำนวณค่า $\ln \gamma_i^c$ จากสมการ 6-15
7. คำนวณค่า θ_m, x_m จากสมการ 6-25 และสมการ 6-26 ตามลำดับ
8. คำนวณค่า ψ_{mn} ของแต่ละ group โดยใช้สมการ 6-27 ซึ่งค่า a_{mn} สามารถอ่านค่าได้โดยดูจากภาคผนวก ก. ในตารางที่ 2 โดยที่ค่า m,n คือ subgroup number แต่ในภาคผนวก ก.จะแสดงค่า a_{mn} ของ main group number ตัวอยางเช่น $a_{1,18}$ ซึ่งเป็นค่า interaction parameter ของ subgroup 1 กับ 18 ซึ่งมี main group เป็น 1 และ 8 ตามลำดับ ดังนั้นวิธีการอ่านค่าก็จะเป็นค่าที่อยู่ในแถวที่ 1 หลักที่ 8 ซึ่งในที่นี้จะอ่านค่าได้เท่ากับ 287.70 K เป็นต้น
9. คำนวณค่า $\ln \Gamma_k, \ln \Gamma_k^i$ โดยใช้สมการ 6-24
10. คำนวณค่า $\ln \gamma_i^R$ จากสมการ 6-23
11. คำนวณค่า $\ln \gamma_i$ จากสมการ 6-14

<u>วิธีทำ</u>

1. เขียนโครงสร้างของสารแต่ละชนิด

   acetone : $(CH_3)_2 - C = O$

   n-pentane : $CH_3(CH_2)_3CH_3$

2. acetone ประกอบด้วย $CH_3 - C = O$ 1 group และ CH_3 1 group

   n-pentane ประกอบด้วย CH_3 2 group และ CH_2 3 group

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Group	Main Group No.	Subgroup No. (k)	i	v_k	R_k	Q_k
CH_3	1	1	1	1	0.9011	0.848
$CH_3C=O$	9	19	1	1	1.6724	1.488
CH_3	1	1	2	2	0.9011	0.848
CH_2	1	2	2	3	0.6744	0.540

3. จากสมการ 6-21 และ 6-22

$$r_1 = 1\times 0.9011 + 1\times 1.6724 = 2.5735$$
$$q_1 = 1\times 0.848 + 1\times 1.488 = 2.336$$
$$r_2 = 2\times 0.9011 + 3\times 0.6744 = 3.8254$$
$$q_2 = 2\times 0.848 + 3\times 0.540 = 3.316$$

4. จากสมการ 6-17

$$l_1 = 5\times(2.5735 - 2.336) - 1.5735 = -0.3860$$
$$l_2 = 5\times(3.8254 - 3.316) - 2.8254 = -0.2784$$

5. จากสมการ 6-18 และ 6-19

$$\phi_1 = \frac{2.5735\times 0.047}{2.5735\times 0.047 + 3.8254\times 0.953} = 0.0321$$
$$\phi_2 = 1 - \varphi_1 = 0.9679$$
$$\theta_1 = \frac{2.336\times 0.047}{2.336\times 0.047 + 3.316\times 0.953} = 0.0336$$
$$\theta_2 = 1 - \theta_1 = 0.9664$$

6. จากสมการ 6-15

$$\ln\gamma_1^c = \ln\left(\frac{0.0321}{0.047}\right) + 5\times 2.336\times\ln\left(\frac{0.0336}{0.0321}\right) - 0.3860 - \left(\frac{0.0321}{0.047}\right)\times\left[0.047(-0.386) + 0.953(-0.2784)\right]$$
$$= -0.040$$

$$\ln\gamma_2^c = \ln\left(\frac{0.9679}{0.953}\right) + 5\times 3.316\times\ln\left(\frac{0.9664}{0.9679}\right) - 0.2784 - \left(\frac{0.9679}{0.953}\right)\times\left[0.047(-0.386) + 0.953(-0.2784)\right]$$
$$= -0.0007$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

7. จากสมการ 6-25 และ 6-26

สำหรับ Pure acetone

$$x_1^{(1)} = \frac{v_1^{(1)}}{v_1^{(1)} + v_{19}^{(1)}} = \frac{1}{1+1} = \frac{1}{2}$$

$$x_{19}^{(1)} = 1 - x_1^{(1)} = \frac{1}{2}$$

$$\theta_1^{(1)} = \frac{0.848 \times 1/2}{0.848 \times 1/2 + 1.488 \times 1/2} = 0.3630$$

$$\theta_{19}^{(1)} = 1 - \theta_1^{(1)} = 0.6370$$

สำหรับ Pure n-pentane

$$x_1^{(2)} = \frac{v_1^{(2)}}{v_1^{(2)} + v_2^{(2)}} = \frac{2}{2+3} = \frac{2}{5}$$

$$x_2^{(2)} = 1 - x_1^{(2)} = \frac{3}{5}$$

$$\theta_1^{(2)} = \frac{0.848 \times 2/5}{0.848 \times 2/5 + 0.540 \times 3/5} = 0.5115$$

$$\theta_2^{(2)} = 1 - \theta_1^{(2)} = 0.4885$$

สำหรับสารละลายผสม

จาก $x_1 = 0.047, x_2 = 1 - x_1 = 0.953$ ดังนั้นเมื่อทำการ normalize mole fraction โดย subscript จะหมายถึง หมายเลขของ subgroup

$$x_1 = \frac{1 \times 0.047 + 2 \times 0.953}{2 \times 0.047 + 5 \times 0.953} = 0.4019$$

$$x_2 = \frac{0 \times 0.047 + 3 \times 0.953}{2 \times 0.047 + 5 \times 0.953} = 0.5884$$

$$x_{19} = 1 - (x_1 + x_2) = 0.0097$$

$$\theta_1 = \frac{0.848 \times 0.4019}{0.848 \times 0.4019 + 0.540 \times 0.5884 + 1.488 \times 0.0097} = 0.5064$$

$$\theta_2 = \frac{0.540 \times 0.5884}{0.848 \times 0.4019 + 0.540 \times 0.5884 + 1.488 \times 0.0097} = 0.4722$$

$$\theta_{19} = 1 - (\theta_1 + \theta_2) = 0.0214$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

8. จากตารางที่ 2 ในภาคผนวก ก. และสมการ 6-27

$$a_{1,2} = a_{2,1} = a_{1,1} = a_{2,2} = a_{19,19} = 0 \ K$$

$$a_{1,19} = a_{2,19} = 476.4K \ ; a_{19,1} = a_{19,2} = 26.76 \quad K$$

$$\psi_{1,19} = \psi_{2,19} = \exp\left(\frac{-476.4}{307}\right) = 0.2119$$

$$\psi_{19,1} = \psi_{19,2} = \exp\left(\frac{-26.76}{307}\right) = 0.9165$$

$$\psi_{1,2} = \psi_{2,1} = \psi_{1,1} = \psi_{2,2} = \psi_{19,19} = 1$$

9. คำนวณค่า $\ln\Gamma_k, \ln\Gamma_k^i$ โดยใช้สมการ 6-24

สำหรับ Pure acetone

$$\ln\Gamma_1^{(1)} = 0.848\left[1 - \ln(0.3630\times1 + 0.6370\times0.9165) - \frac{0.3630\times1}{(0.3630\times0.2119)+(0.6370\times0.9165)} - \frac{0.3630\times0.9165}{(0.6370\times0.9165)+(0.3630\times1)}\right]$$

$$= 0.4089$$

$$\ln\Gamma_{19}^{(1)} = 1.488\left[1 - \ln(0.6370\times1 + 0.363\times0.2119) - \frac{0.6370\times1}{(0.6370\times1)+(0.3630\times0.2119)} - \frac{0.3630\times0.9165}{(0.6370\times0.9165)+(0.3630\times1)}\right]$$

$$= 0.1389$$

สำหรับ acetone ในสารละลายผสม

$$\ln\Gamma_1 = 0.848\left[1 - \ln(0.5064\times1 + 0.4722\times1 + 0.0214\times0.9165) - \frac{0.5064\times1}{(0.5064\times1)+(0.4722\times1)+(0.0214\times0.9165)} - \frac{0.4722\times1}{(0.5064\times1)+(0.4722\times1)+(0.0214\times0.9165)} - \frac{0.0214\times0.2119}{(0.5064\times0.2119)+(0.4722\times0.2119)+(0.0214\times1)}\right]$$

$$= 0.0014$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\ln \Gamma_{19} = 1.488\left[\begin{array}{l} 1-\ln(0.0214\times 1+0.5064\times 0.2119+0.4722\times 0.2119) \\ -\dfrac{0.0214\times 1}{(0.0214\times 1)+(0.5064\times 0.2119)+(0.4722\times 0.2119)} \\ -\dfrac{0.5064\times 0.9165}{(0.0214\times 0.9165)+(0.5064\times 1)+(0.4722\times 1)} \\ -\dfrac{0.4722\times 0.9165}{(0.0214\times 0.9165)+(0.5064\times 1)+(0.4722\times 1)} \end{array}\right]$$

$$= 2.2067$$

จากสมการ 6-23

$$\ln \gamma_1^R = 1\times(0.0014-0.4089)+1\times(2.2067-0.1389)$$

$$= 1.6603$$

จากสมการ 6-14

$$\ln \gamma_1 = -0.040+1.6603$$

$$= 1.620$$

$$\gamma_1 = 5.05$$

สำหรับค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของ n-pentane ก็สามารถคำนวณได้เช่นเดียวกับการคำนวณข้างต้นสำหรับ acetone ซึ่งผลการคำนวณที่ได้จะได้ $\gamma_2 = 1.005$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(ระบบที่มีเกลือ)

ตัวอย่างที่ 2 จงคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีสำหรับสารละลายผสม ethano(1)-water(2)-$CuCl_2$(3) ณ อุณหภูมิ 359.0 K.

Component	x_i	R_k	Q_k	x_{in}	r_k	q_k
(1) CH_3CH_2OH	0.099			0.087	2.5755	2.588
-CH_3	0.099	0.9011	0.848			
-CH_2	0.099	0.6744	0.540			
-OH	0.099	1	1.2			
(2) H_2O	0.832	0.92	1.40	0.731	0.92	1.4
$CuCl_2$	0.069					
(3) Cu^{+2}	0.069	1	1	0.0606	1	1
(4) Cl^-	0.138	0.9801	0.9917	0.1212	1.9722	1.9834

วิธีทำ ในสารละลายจะมีโมเลกุลของ $CH_3CH_2OH, H_2O, Cu^{+2}, Cl^-$ ละลายรวมกันอยู่

1.ทำการ normalize mole fraction x_i เพื่อทำให้ผลรวมของ mole fraction รวมเป็นหนึ่ง

โดย $$x_{in} = \frac{x_i}{\sum x_i}$$

ซึ่งผลการคำนวณที่ได้แสดงรวมไว้ในตาราง

2.คำนวณค่า r_k และ q_k จากสมการ 6-21 และ 6-22 ซึ่งสามารถคำนวณได้เช่นเดียวกับตัวอย่างที่ 1 และได้แสดงผลการคำนวณไว้ในตาราง

3.หาค่า $\ln \gamma_1^c$

จากสมการ 6-15 $$\ln \gamma_1^c = \ln\left(\frac{\phi_1}{x_{1n}}\right) + 5q_1 \ln\left(\frac{\theta_1}{\varphi_1}\right) + l_1 - \frac{\phi_1}{x_{1n}} \sum_j x_{jn} l_j$$

โดย

$$\theta_1 = \frac{q_1 x_{1n}}{\sum q_i x_{in}} = \frac{0.087(2.588)}{0.087(2.588) + 0.731(1.4) + 0.0606(1) + 0.1212(1.9834)} = 0.1453$$

$$\phi_1 = \frac{r_1 x_{1n}}{\sum r_i x_{in}} = \frac{0.087(2.5755)}{0.087(2.5755) + 0.731(0.92) + 0.0606(1) + 0.1212(1.9722)} = 0.1874$$

$$l_1 = 5(r_1 - q_1) - (r_1 - 1) = 5(2.5757 - 2.588) - (2.5755 - 1) = -1.638$$

$l_2 = -2.32$, $l_3 = 0$, $l_4 = -1.0282$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\sum x_{in} l_i = 0.087(-1.638) + 0.731(-2.32) + 0.0606(0) + 0.1212(-1.0282) = -1.963$$

ดังนั้นจะได้

$$\ln \gamma_1^c = \ln\left(\frac{0.1874}{0.087}\right) + 5(2.588)\ln\left(\frac{0.1453}{0.1874}\right) + (-1.638) - \frac{0.1874}{0.087}(-1.963) = 0.06517$$

4.หา $\ln \gamma_1^R$

สมการ 6-23 $\ln \gamma_1^R = \sum_k v_k^{(i)}\left(\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}\right)$

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

$$\theta_m = \frac{Q_m x_m}{\sum_n Q_n x_n}, \quad x_m = \frac{\sum_j v_m^{(i)} x_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(i)} x_j}, \quad \psi_{mn} = \exp\left(\frac{-a_{mn}}{T}\right), \text{ T = 359 K}$$

n , m = 1,2,...,N (Total Groups)

j = 1,2,...,M (Total number of component)

	a_{mn}	ψ_{mn}		a_{mn}	ψ_{mn}		a_{mn}	ψ_{mn}
$a_{1,1}$	0	1	$a_{5,1}$	156.4	0.64684	$a_{7,1}$	300	0.4336
$a_{1,5}$	986.5	0.064	$a_{5,5}$	0	1	$a_{7,5}$	-229.1	1.893
$a_{1,7}$	1318	0.0254	$a_{5,7}$	353.5	0.37535	$a_{7,7}$	0	1
$a_{1,16}$	9.312	0.9744	$a_{5,16}$	8.794	0.9758	$a_{7,16}$	4.361	0.9879
$a_{1,20}$	68.14	0.8271	$a_{5,20}$	-586.4	5.1214	$a_{7,20}$	-982.5	15.437

	a_{mn}	ψ_{mn}		a_{mn}	ψ_{mn}
$a_{16,1}$	387.54	0.33976	$a_{20,1}$	1991.2	3.901×10^{-3}
$a_{16,5}$	565.85	0.20676	$a_{20,5}$	-367.7	2.785
$a_{16,7}$	7218.5	1.851×10^{-9}	$a_{20,7}$	-230.2	1.8988
$a_{16,16}$	0	1	$a_{20,16}$	12975	2.0123×10^{-16}
$a_{16,20}$	-1412.0	51.0675	$a_{20,20}$	0	1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หา $\ln\Gamma_k^{(1)}$

$$x_1^{(1)} = \frac{1}{1+1+1} = \frac{1}{3} = x_2^{(1)} = x_3^{(1)}$$

$$\theta_1 = \frac{0.848}{0.848+0.540+1.2} = 0.32766$$

$$\theta_2 = \frac{0.540}{0.848+0.540+1.2} = 0.20865$$

$$\theta_3 = 1-\theta_1-\theta_2 = 0.46369$$

ดังนั้น

$$\ln\Gamma_1^{(1)} = 0.848\left[1-\ln[0.32766(1)+0.20865(1)+0.43639(0.64684)] - \frac{0.32766(1)}{0.32766(1)+0.20865(1)+0.46369(0.64684)} - \frac{0.20865(1)}{0.32766(1)+0.20865(1)+0.46369(0.64684)} - \frac{0.46369(0.064)}{0.32766(0.064)+0.20865(0.064)+0.46369(1)}\right]$$

$$= 0.405271$$

$$\ln\Gamma_2^{(1)} = 0.54\left[1-\ln[0.32766(1)+0.20865(1)+0.43639(0.64684)] - \frac{0.32766(1)}{0.32766(1)+0.20865(1)+0.46369(0.64684)} - \frac{0.20865(1)}{0.32766(1)+0.20865(1)+0.46369(0.64684)} - \frac{0.46369(0.064)}{0.32766(0.064)+0.20865(0.064)+0.46369(1)}\right]$$

$$= 0.258074$$

$$\ln\Gamma_3^{(1)} = 1.2\left[1-\ln[0.32766(0.064)+0.20865(0.064)+0.43639(1)] - \frac{0.32766(0.064)}{0.32766(1)+0.20865(1)+0.46369(0.64684)} - \frac{0.20865(0.064)}{0.32766(1)+0.20865(1)+0.46369(0.64684)} - \frac{0.46369(1)}{0.32766(0.064)+0.20865(0.064)+0.46369(1)}\right]$$

$$= 0.421451$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หา $\ln\Gamma_k$ ในกรณีคิดเป็นสารละลายผสม

$$x_1 = \frac{1(0.087)}{3(0.087)+1(0.731)+1(0.0606)+1(0.1212)} = 0.07412 = x_2 = x_3$$

$$x_{H_2O} = 0.62276$$

$$x_{Cu^{+2}} = 0.05163$$

$$x_{Cl^-} = 0.103254$$

$$\theta_1 = \frac{0.848(0.07412)}{\left[(0.848+0.540+1.2)(0.07412)+1.4(0.62276)+1(0.05163)+0.9917(0.103254)\right]} = 0.051616$$

$\theta_2 = 0.032869$, $\theta_3 = 0.073042$, $\theta_{H_2O} = 0.715984$, $\theta_{Cu^{+2}} = 0.042399$, $\theta_{Cl^-} = 0.08409$

$$\ln\Gamma_1 = 0.848\left[\begin{array}{l}
1-\ln\left[\begin{array}{l}0.051616(1)+0.032869(1)+0.073042(0.64684)+0.715984(0.4336)\\+0.042399(0.33976)+0.08409(3.901\times10^{-3})\end{array}\right] \\
-\dfrac{0.051616(1)}{\left[\begin{array}{l}0.051616(1)+0.032869(1)+0.073042(0.64684)+0.715984(0.4336)\\+0.042399(0.33976)+0.08409(3.901\times10^{-3})\end{array}\right]} \\
-\dfrac{0.032869(1)}{\left[\begin{array}{l}0.051616(1)+0.032869(1)+0.073042(0.64684)+0.715984(0.4336)\\+0.042399(0.33976)+0.08409(3.901\times10^{-3})\end{array}\right]} \\
-\dfrac{0.073042(0.064)}{\left[\begin{array}{l}0.051616(0.064)+0.032869(0.064)+0.073042(1)+0.715984(1.893)\\+0.042399(0.20676)+0.08409(2.785)\end{array}\right]} \\
-\dfrac{0.715984(0.0254)}{\left[\begin{array}{l}0.051616(0.0254)+0.032869(0.0254)+0.073042(0.37356)+0.715984(1)\\+0.042399(1.851\times10^{-9})+0.08409(1.8988)\end{array}\right]} \\
-\dfrac{0.042399(0.9744)}{\left[\begin{array}{l}0.051616(0.9744)+0.032869(0.9744)+0.073042(0.9758)+0.715984(0.9879)\\+0.042399(1)+0.08409(2.0123\times10^{-16})\end{array}\right]} \\
-\dfrac{0.08409(0.8271)}{\left[\begin{array}{l}0.051616(0.8271)+0.032869(0.8271)+0.073042(5.1214)+0.715984(15.437)\\+0.042399(51.0675)+0.08409(1)\end{array}\right]}
\end{array}\right]$$

$$= 1.292926$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\ln \Gamma_2 = 0.54\left[\begin{array}{l} 1-\ln\left[\begin{array}{l}0.051616(1)+0.032869(1)+0.073042(0.64684)+0.715984(0.4336)\\+0.042399(0.33976)+0.08409(3.901\times10^{-3})\end{array}\right] \\ -\dfrac{0.051616(1)}{\left[\begin{array}{l}0.051616(1)+0.032869(1)+0.073042(0.64684)+0.715984(0.4336)\\+0.042399(0.33976)+0.08409(3.901\times10^{-3})\end{array}\right]} \\ -\dfrac{0.032869(1)}{\left[\begin{array}{l}0.051616(1)+0.032869(1)+0.073042(0.64684)+0.715984(0.4336)\\+0.042399(0.33976)+0.08409(3.901\times10^{-3})\end{array}\right]} \\ -\dfrac{0.073042(0.064)}{\left[\begin{array}{l}0.051616(0.064)+0.032869(0.064)+0.073042(1)+0.715984(1.893)\\+0.042399(0.20676)+0.08409(2.785)\end{array}\right]} \\ -\dfrac{0.715984(0.0254)}{\left[\begin{array}{l}0.051616(0.0254)+0.032869(0.0254)+0.073042(0.37356)+0.715984(1)\\+0.042399(1.851\times10^{-9})+0.08409(1.8988)\end{array}\right]} \\ -\dfrac{0.042399(0.9744)}{\left[\begin{array}{l}0.051616(0.9744)+0.032869(0.9744)+0.073042(0.9758)+0.715984(0.9879)\\+0.042399(1)+0.08409(2.0123\times10^{-16})\end{array}\right]} \\ -\dfrac{0.08409(0.8271)}{\left[\begin{array}{l}0.051616(0.8271)+0.032869(0.8271)+0.073042(5.1214)+0.715984(15.437)\\+0.042399(51.0675)+0.08409(1)\end{array}\right]} \end{array}\right]$$

$$= 0.823326$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\ln\Gamma_3 = 1.20\left[\begin{array}{l} 1-\ln\left[\begin{array}{l}0.051616(0.064)+0.032869(0.064)+0.073042(1)+0.715984(1.893)\\+0.042399(0.20676)+0.08409(2.785)\end{array}\right] \\ -\dfrac{0.051616(0.64684)}{\left[\begin{array}{l}0.051616(1)+0.032869(1)+0.073042(0.64684)+0.715984(0.4336)\\+0.042399(0.33976)+0.08409(3.901\times10^{-3})\end{array}\right]} \\ -\dfrac{0.032869(0.64684)}{\left[\begin{array}{l}0.051616(1)+0.032869(1)+0.073042(0.64684)+0.715984(0.4336)\\+0.042399(0.33976)+0.08409(3.901\times10^{-3})\end{array}\right]} \\ -\dfrac{0.073042(1)}{\left[\begin{array}{l}0.051616(0.064)+0.032869(0.064)+0.073042(1)+0.715984(1.893)\\+0.042399(0.20676)+0.08409(2.785)\end{array}\right]} \\ -\dfrac{0.715984(0.37356)}{\left[\begin{array}{l}0.051616(0.0254)+0.032869(0.0254)+0.073042(0.37356)+0.715984(1)\\+0.042399(1.851\times10^{-9})+0.08409(1.8988)\end{array}\right]} \\ -\dfrac{0.042399(0.9758)}{\left[\begin{array}{l}0.051616(0.9744)+0.032869(0.9744)+0.073042(0.9758)+0.715984(0.9879)\\+0.042399(1)+0.08409(2.0123\times10^{-16})\end{array}\right]} \\ -\dfrac{0.08409(5.1214)}{\left[\begin{array}{l}0.051616(0.8271)+0.032869(0.8271)+0.073042(5.1214)+0.715984(15.437)\\+0.042399(51.0675)+0.08409(1)\end{array}\right]} \end{array}\right]$$

$$= -0.06319$$

$$\ln\gamma_1^R = \left(\ln\Gamma_1 - \ln\Gamma_1^{(1)}\right)+\left(\ln\Gamma_2 - \ln\Gamma_2^{(1)}\right)+\left(\ln\Gamma_3 - \ln\Gamma_3^{(1)}\right)$$

$$= 2.053057 - 1.084796 = 0.968261$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5.หา $\ln \gamma_1^{D-H}$

$$\ln \gamma_1^{D-H} = \frac{2AM_n d_s}{b^3 d_n}\left[1 + b\sqrt{I} - \frac{1}{1+b\sqrt{I}} - 2\ln\left(1+b\sqrt{I}\right)\right]$$

$\left(T = 359\ K\ ,\ 86^\circ C\right)$

กำหนดให้ 1:CH_3CH_2OH

2:H_2O

$\varepsilon_1 = 24.3$ (ใช้ค่าที่อุณหภูมิ $25^\circ C$)

$$\varepsilon_2 = 78.54\left(1 - \left(4.579\times10^{-3}\right)(86-25) + \left(1.19\times10^{-5}\right)(86-25)^2 - \left(2.8\times10^{-8}\right)(86-25)^3\right)$$

$$= 59.58$$

(salt free) $x_1' = \dfrac{0.087}{0.087+0.731} = 0.10634$

$$x_2' = 1 - 0.10634 = 0.89366$$

$$\rho_1 = \left(-7\times10^{-6}\right)T^3 + 0.0054T^2 - 2.3057T + 1176$$

$$= (-7\times10^{-6})(359)^3 + 0.0054(359)^2 - 2.3057(359) + 1176 = 720.33\ kg/m^3$$

$$V_1 = \frac{M.W_{.1}}{\rho_1} = \frac{46\times10^{-3}}{720.33} = 6.386\times10^{-5}\ m^3/mol$$

$$V_2 = \frac{M.W_{.2}}{\rho_2} = \frac{18\times10^{-3}}{967.971} = 1.859\times10^{-5}\ m^3/mol$$

$$V = x_1'V_1 + x_2'V_2 = 6.386\times10^{-5}(0.10634) + 1.859\times10^{-5}(0.89366) = 2.34\times10^{-5}\ m^3/mol$$

$$\varepsilon_{mix} = \varepsilon_1 + \left[\frac{(\varepsilon_1 - 1(2\varepsilon_2+1))}{2\varepsilon_2} - (\varepsilon_1 - 1)\right]\times\frac{x_2'V_2}{V}$$

$$= 24.3 + \left[\frac{(59.58-1)(2\times59.58+1)}{2(59.58)} - (24.3-1)\right]\times\frac{1.85910^{-5}(0.89366)}{2.34\times10^{-5}}$$

$$= 49.48385$$

$$d_s = \frac{M_s}{\sum\left(\frac{x_n'M_n}{d_n}\right)} = \frac{\sum x_n'M_n}{\sum\left(\frac{x_n'M_n}{d_n}\right)} = \frac{0.10634(46\times10^{-3}) + 0.89366(18\times10^{-3})}{\frac{0.10634(46\times10^{-3})}{720.33} + \frac{0.89366(18\times10^{-3})}{967.971}}$$

$$= 896.695\ kg/mol$$

$$A = \frac{1.327757\times10^5 \times (896.695)^{1/2}}{(49.8385\times359)^{3/2}} = 1.66$$

$$b = \frac{6.359696\times(896.695)^{1/2}}{(49.8385\times359)^{3/2}} = 1.4237$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งไม่อนุญาตให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$b = \frac{6.359696 \times (896.695)^{1/2}}{(49.8385 \times 359)^{3/2}} = 1.4237$$

$$I = \tfrac{1}{2}\Sigma(Z^2 M_i)$$

$$M_i = \frac{x_{in}}{1 - x_{in}} \left(\frac{1}{\sum_m x'_m M_m} \right)$$

$$\sum x'_m M_m = 0.10634(46 \times 10^{-3}) + 0.89366(18 \times 10^{-3}) = 0.021$$

$$M_{cation} = \left(\frac{0.0606}{1 - 0.0606} \right) \times \frac{1}{0.021} = 3.072$$

$$M_{anion} = \left(\frac{0.1212}{1 - 0.1212} \right) \times \frac{1}{0.021} = 6.555$$

$$I = \tfrac{1}{2}\left(2^2(3.072) + 1^2(6.555)\right) = 9.4215$$

$$\ln \gamma_1^{D-H} = \frac{2 \times 1.66 \times 46 \times 10^{-3} \times 896.695}{(1.4237)^3 \times 720.33}(1.822) = 0.12$$

$$\ln \gamma_1 = \ln \gamma_1^c + \ln \gamma_1^R + \ln \gamma_1^{D-H}$$

$$= 0.06517 + 0.968261 + 0.12$$

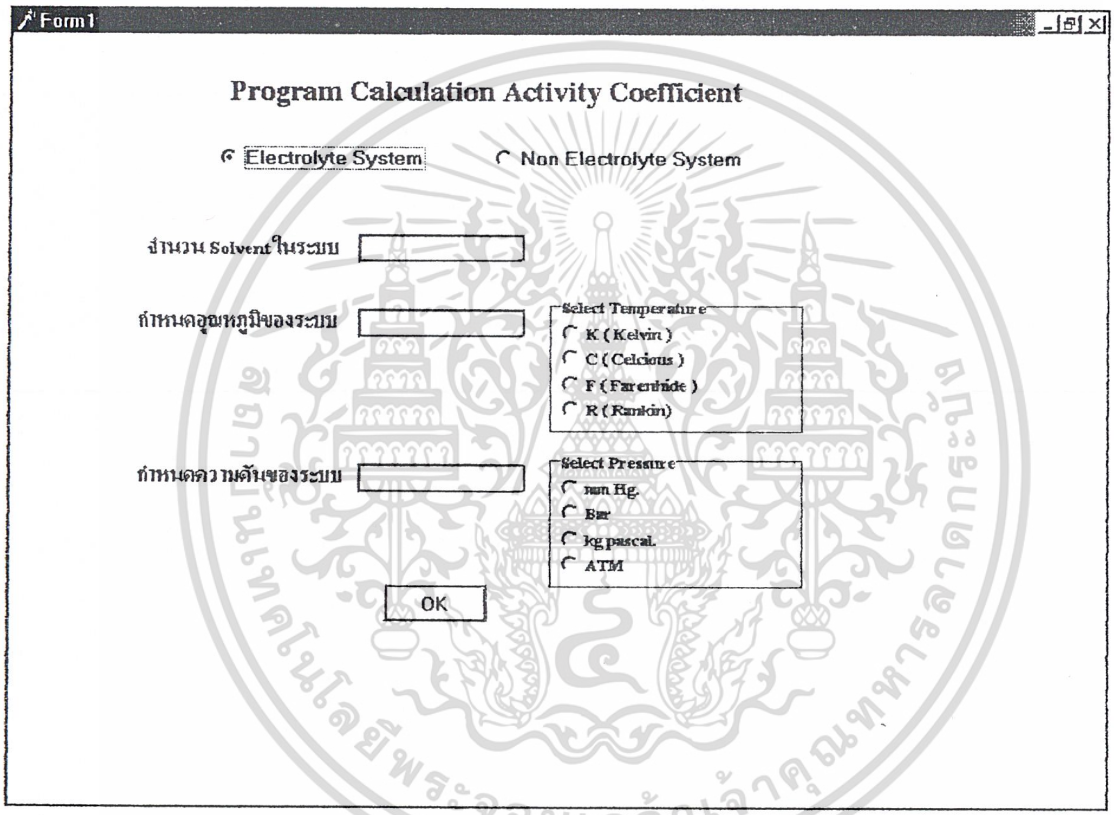
$$= 1.153431$$

หรือ $\gamma_1 \approx 3.17$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ง.

โปรแกรมการคำนวณภาษาที่ใช้ *Delphi* (*version* 3)



Form 1 : การเลือกระบบสำหรับใช้ในการคำนวณ ระหว่างระบบที่เติมเกลือกับระบบที่ไม่เติมเกลือ

```
unit Number_of_substance;
interface
uses
  Windows, Messages, SysUtils, Classes, Graphics, Controls, Forms, Dialogs,
  StdCtrls, ExtCtrls;
type
  TForm1 = class(TForm)
    Edit1: TEdit;
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```
Button1: TButton;
  Label1: TLabel;
  Label2: TLabel;
  GroupBox1: TGroupBox;
  RadioButton1: TRadioButton;
  RadioButton2: TRadioButton;
  RadioButton3: TRadioButton;
  RadioButton4: TRadioButton;
  Label3: TLabel;
  RadioButton5: TRadioButton;
  RadioButton6: TRadioButton;
  Label4: TLabel;
  Edit3: TEdit;
  GroupBox2: TGroupBox;
  RadioButton7: TRadioButton;
  RadioButton8: TRadioButton;
  RadioButton9: TRadioButton;
  RadioButton10: TRadioButton;
  procedure Button1Click(Sender: TObject);
 private
  { Private declarations }
 public
  { Public declarations }
 end;
var
 Form1: TForm1;
 T,Press : real;
 n,a,j : integer;
 tt,ttt,pp,ppp : string;
 names : array[1..99] of string;
implementation
uses Number_of_Group, Unit6;
{$R *.DFM}
procedure TForm1.Button1Click(Sender: TObject);
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

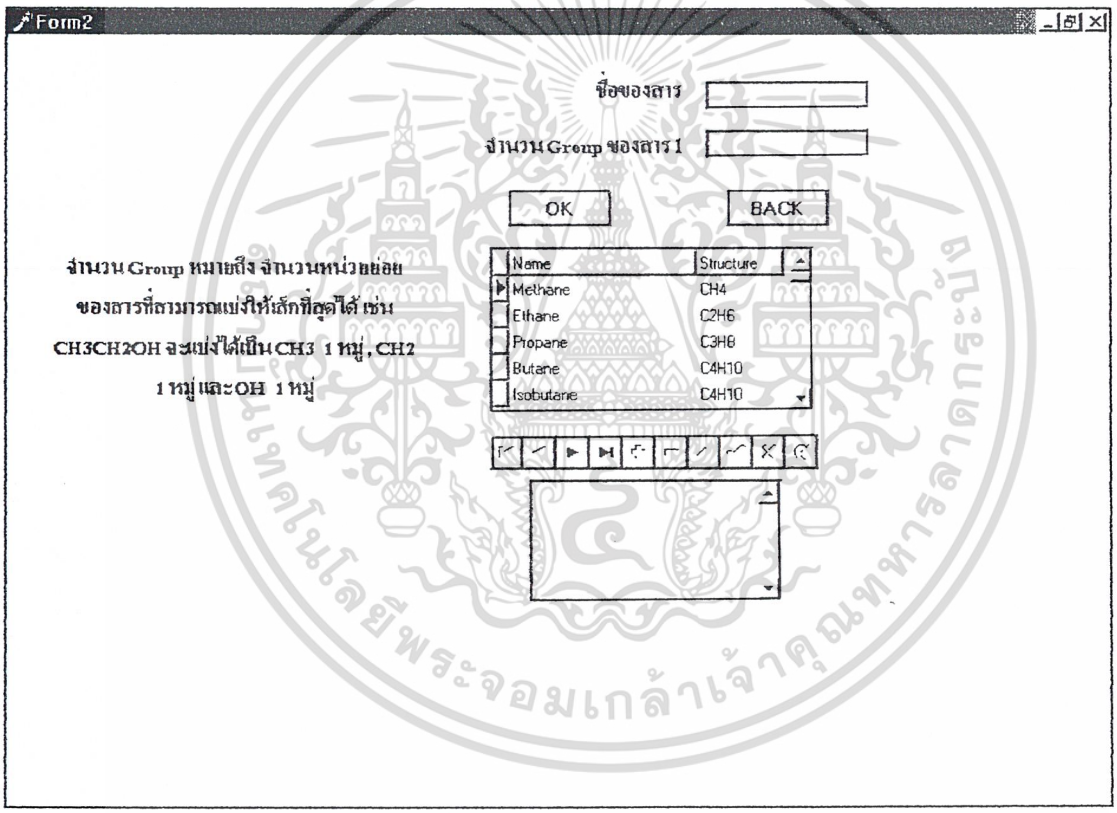
```
begin
    if radiobutton1.checked = True
    then
    begin
        tt := edit1.text;
        ttt := 'Kelvin';
        T := strtofloat(edit1.text);
    end;
    if radiobutton2.checked = True
    then
    begin
        tt := edit1.text;
        ttt := 'Celcious';
        T := strtofloat(edit1.text)+273.15;
    end;
    if radiobutton3.checked = True
    then
    begin
        tt := edit1.text;
        ttt := 'Farenhide';
        T := 5/9*(strtofloat(edit1.text)-32)+273.15;
    end;
    if radiobutton4.checked = True
    then
    begin
        tt := edit1.text;
        ttt := 'Farenhide';
        T := strtofloat(edit1.text)/1.8;
    end;
    if radiobutton7.checked = True
    then
    begin
        pp := edit3.text;
        ppp := 'mm Hg.';
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```
    Press := strtofloat(edit3.text);
end;
if radiobutton8.checked = True
then
begin
    pp := edit3.text;
    ppp := 'Bar';
    Press := strtofloat(edit3.text)*750.1;
end;
if radiobutton9.checked = True
then
begin
    pp := edit3.text;
    ppp := 'kg Pascal';
    Press := strtofloat(edit3.text)*7.501;
end;
if radiobutton10.checked = True
then
begin
    pp := edit3.text;
    ppp := 'ATM';
    Press := strtofloat(edit3.text)*760;
end;
n := strtoint(edit2.text);
a := 1 ;
j := 1 ;
if radiobutton5.checked = true then
begin
    Form1.Hide;
    Form6.Show;
end;
if radiobutton6.checked = true then
begin
    Form1.Hide;
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```
Form2.Show;
    end
    else;
    edit1.clear;
    edit2.clear;
    edit3.clear;
end;
end.
```



Form 2 : การกำหนดจำนวนกรุ๊ปของสารเพื่อใช้ในการคำนวณระบบ *non – eletrolyte*

```
unit Number_of_Group;
interface
uses
  Windows, Messages, SysUtils, Classes, Graphics, Controls, Forms, Dialogs,
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```
StdCtrls, Mask, DBCtrls, Db, DBTables, ExtCtrls, Grids, DBGrids;
type
  TForm2 = class(TForm)
    Label1: TLabel;
    Label2: TLabel;
    Edit1: TEdit;
    Button1: TButton;
    Memo1: TMemo;
    Label3: TLabel;
    Button2: TButton;
    DBGrid1: TDBGrid;
    DBNavigator1: TDBNavigator;
    DataSource1: TDataSource;
    Table1: TTable;
    DBEdit1: TDBEdit;
    DBEdit2: TDBEdit;
    DBEdit3: TDBEdit;
    Edit2: TEdit;
    Label4: TLabel;
    procedure Button1Click(Sender: TObject);
    procedure FormCreate(Sender: TObject);
    procedure Button2Click(Sender: TObject);
  private
    { Private declarations }
  public
    { Public declarations }
  end;
var
  Form2: TForm2;
  i : array[1..99] of integer;
  Tk,xmm,Orm,sumx,sumx1,sumx2,Tkm : array[1..99,1..99] of real;
  ymn,amn : array[1..49,1..49] of real;
  xm,or1,sump,sump1,sump2 : array[1..99,1..99] of real;
  sumv,su,bb,ss,xx :real;
```

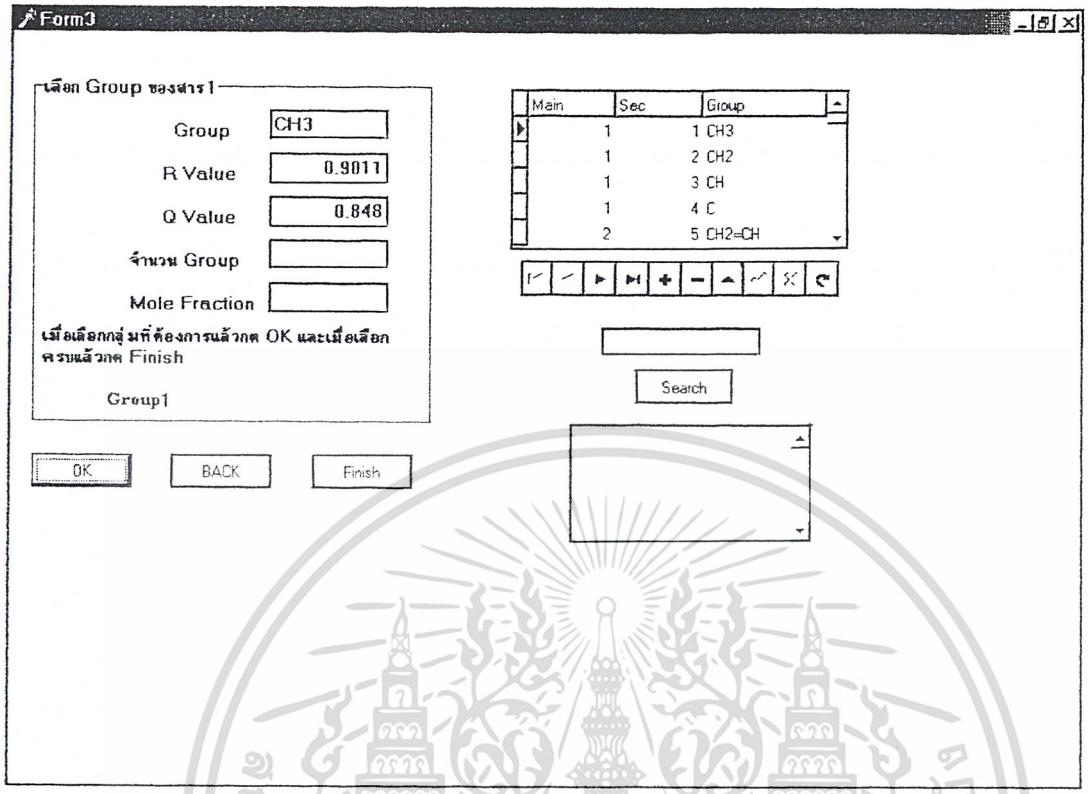
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

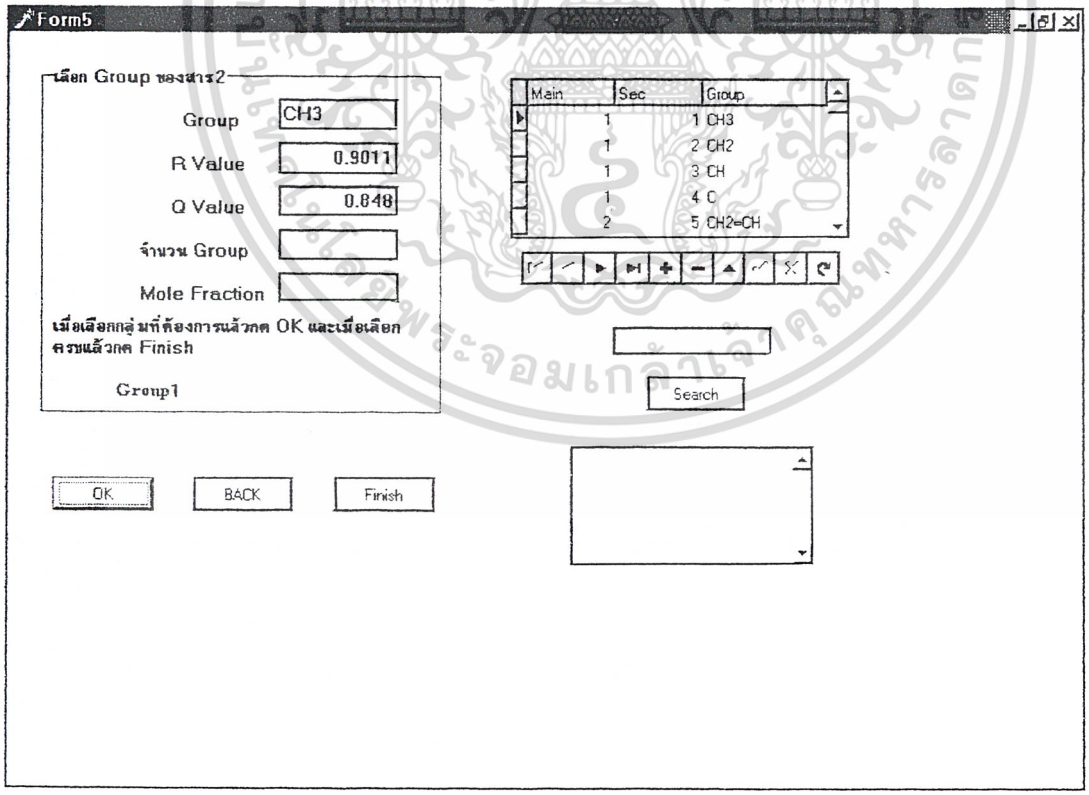
```
  k,u : integer;
implementation
uses Number_of_substance, Value_for_Cal;
{SR *.DFM}
procedure TForm2.Button1Click(Sender: TObject);
begin
    {input number of groups and choose substance for calculation in antoine
     equation }
    if j > n then
    begin
        Form2.Hide;
        Form3.Show;
        button1.caption := 'OK';
        a := 1;
        k := 1;
        s := 1;
    end;
    if j = n then
    begin
        i[j] := strtoint(edit1.text);
        Names[j] := edit2.text;
        Aan[j] := strtofloat(dbedit1.text);
        Ban[j] := strtofloat(dbedit2.text);
        Can[j] := strtofloat(dbedit3.text);
        edit1.clear;
        edit2.clear;
        memo1.lines.add(Names[j]+'  have  '+inttostr(i[j])+'groups');
        j := j+1;
        button1.caption := 'Finish';
        Label2.caption := '1';
    end;
    if j < n then
    begin
        Label2.caption := inttostr(j+1);
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```
        Names[j] := edit2.text;
        i[j] := strtoint(edit1.text);
        Aan[j] := strtofloat(dbedit1.text);
        Ban[j] := strtofloat(dbedit2.text);
        Can[j] := strtofloat(dbedit3.text);
        edit1.clear;
        edit2.clear;
        memo1.lines.add(Names[j]+' have '+inttostr(i[j])+'groups');
        j := j+1;
    end;
end;
procedure TForm2.FormCreate(Sender: TObject);
begin
    memo1.Lines.clear;
end;
procedure TForm2.Button2Click(Sender: TObject);
begin
    Label2.caption := inttostr(a-1);
    a := a-1;
end;
end.
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้





Form 3,5 : การเลือกชนิดของกรุ๊ปที่ประกอบอยู่ในโมเลกุลของสาร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```
unit Value_for_Cal;
interface
uses
  Windows, Messages, SysUtils, Classes, Graphics, Controls, Forms, Dialogs,
  StdCtrls, Mask, DBCtrls, ExtCtrls, Grids, DBGrids, Db, DBTables;
type
  TForm3 = class(TForm)
    Button1: TButton;
    GroupBox1: TGroupBox;
    Edit1: TEdit;
    Edit2: TEdit;
    DBEdit1: TDBEdit;
    DBEdit2: TDBEdit;
    DBEdit3: TDBEdit;
    DBEdit4: TDBEdit;
    Label1: TLabel;
    Label2: TLabel;
    Label3: TLabel;
    Label4: TLabel;
    Label5: TLabel;
    Label8: TLabel;
    DataSource1: TDataSource;
    Table1: TTable;
    DBGrid1: TDBGrid;
    DBNavigator1: TDBNavigator;
    Button2: TButton;
    Label9: TLabel;
    Label6: TLabel;
    Label7: TLabel;
    Button3: TButton;
    Memo1: TMemo;
    Edit3: TEdit;
    Button4: TButton;
    procedure Button1Click(Sender: TObject);
```

เอกสารนี้มีไว้สำหรับใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

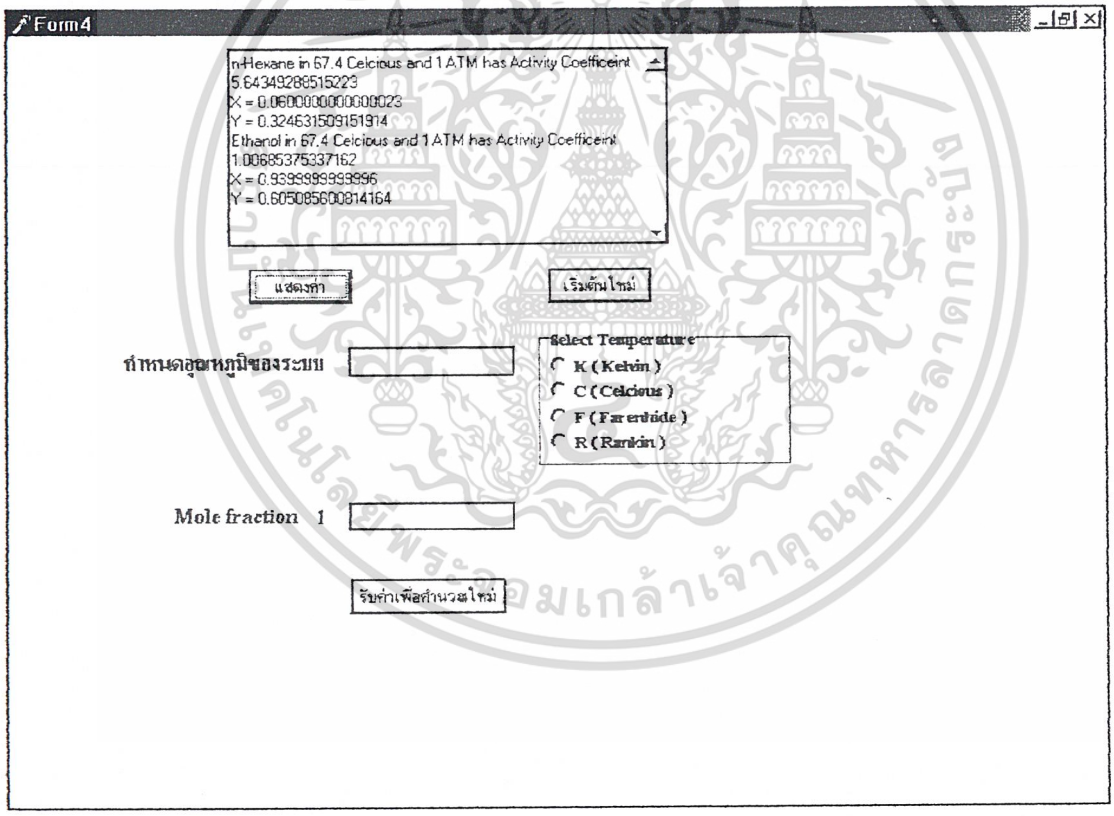
```
    procedure Button2Click(Sender: TObject);
    procedure Button3Click(Sender: TObject);
    procedure FormCreate(Sender: TObject);
    procedure Button4Click(Sender: TObject);
  private
    { Private declarations }
  public
    { Public declarations }
  end;
var
  Form3: TForm3;
  R,Q,V : array[1..99,1..99] of real;
  m : array[1..99,1..99] of integer;
  RR,QQ,l,o,p,g,x,gm,ac,aan,ban,can : array[1..99] of real;
  b,s,e,vv,d,c,w : integer;
  z,y,sum,sum1,mul : real;
implementation
uses Calculation,Number_of_substance,Number_of_Group, Value_for_Cal1;
{$R *.DFM}
procedure TForm3.Button1Click(Sender: TObject);
begin
    { choose group for calculation}
    if a <= i[k] then
        begin
            R[k,a] := strtofloat(dbedit2.text);
            Q[k,a] := strtofloat(dbedit3.text);
            V[k,a] := strtoint(edit1.text);
            m[k,a] := strtoint(dbedit4.text);
            a := a+1;
            Memo1.Lines.add(dbedit1.text+' ' +edit1.text+' ' +'Groups');
            if a > i[k] then
            begin
                label18.caption := 'Press Finish';
                label19.visible := false;
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```
            end
            else
                label9.caption := inttostr(a);
        end
        else
            label8.caption := 'Press Finish';
            x[k] := strtofloat(edit2.text);
end;
procedure TForm3.Button2Click(Sender: TObject);
begin
   if k >= n then
   begin
          a := 1;
          Form3.Hide;
          Form4.Show;
   end
   else
   begin
       label9.caption := '1';
       Form3.Hide;
       Form5.Show;
       k := k+1;
       a := 1;
   end;
end;
procedure TForm3.Button3Click(Sender: TObject);
begin
   Label8.caption := 'Group';
   Label9.caption := inttostr(a-1);
   a := a-1;
end;
procedure TForm3.FormCreate(Sender: TObject);
begin
   memo1.Lines.clear;
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```
end;
procedure TForm3.Button4Click(Sender: TObject);
begin
    Table1.close;
    table1.IndexName := 'SelGroup';
    Table1.Open;
    table1.setkey;
    table1.Fields[2].asstring := edit3.text;
    table1.GotoKey;
end;
end.
```



Form 4 : ส่วนของการคำนวณและแสดงผลค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีในระบบ *non – eletrolyte*

```
unit Calculation;
interface
uses
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```
  Windows, Messages, SysUtils, Classes, Graphics, Controls, Forms, Dialogs,
  StdCtrls, DBTables, Dbctrls, Db, Grids, DBGrids, Mask,math;
type
  TForm4 = class(TForm)
    Button1: TButton;
    Button2: TButton;
    Memo1: TMemo;
    Table1: TTable;
    DBEdit1: TDBEdit;
    DataSource1: TDataSource;
    DBGrid1: TDBGrid;
    DBEdit2: TDBEdit;
    DBEdit3: TDBEdit;
    Button3: TButton;
    Edit1: TEdit;
    GroupBox1: TGroupBox;
    RadioButton1: TRadioButton;
    RadioButton2: TRadioButton;
    RadioButton3: TRadioButton;
    RadioButton4: TRadioButton;
    Edit2: TEdit;
    Label2: TLabel;
    Label3: TLabel;
    Label4: TLabel;
    procedure Button1Click(Sender: TObject);
    procedure Button2Click(Sender: TObject);
    procedure FormCreate(Sender: TObject);
    procedure Button3Click(Sender: TObject);
  private
    { Private declarations }
  public
    { Public declarations }
  end;
var
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```
  Form4: TForm4;
  b,e,c,d,h,hh : integer;
  ysys,Pressi : array[1..99] of real;
implementation
uses Value_for_Cal,Number_of_substance,Number_of_group;
{$R *.DFM}
procedure TForm4.Button1Click(Sender: TObject);
begin
    {input amn data}
    for b := 1 to 2210 do
    begin
        h := strtoint(dbedit1.text);
        hh := strtoint(dbedit2.text);
        amn[h,hh] := strtofloat(dbedit3.text);
        Table1.next;
    end;
    {calculation ri and qi}
    for b := 1 to n do
        begin
            sum := 0;
            sum1 := 0;
            for e := 1 to i[b] do
            begin
                y := R[b,e] * V[b,e];
                sum := sum + y;
                z := Q[b,e] * V[b,e];
                sum1 := sum1 + z;
            end;
            RR[b] := sum;
            QQ[b] := sum1;
        end;
        {calculation li and area fraction (oi) and osmotic coefficient(pi)}
            sum := 0;
            sum1 := 0;
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```
for b := 1 to n do
begin
    l[b] := 5 *( RR[b] - QQ[b] )-( RR[b] - 1 );
    y := QQ[b] * x[b];
    sum := sum + y ;
    z := RR[b] * x[b];
    sum1 := sum1 + z ;
end;
for b := 1 to n do
begin
    O[b] := QQ[b] * x[b] / sum;
    P[b] := RR[b] * x[b] / sum1;
end;
{ calculation activity coefficient(combination part)}
for b := 1 to n do
begin
    sum := 0;
    for e := 1 to n do
    begin
        mul := x[e] * l[e] ;
        sum := sum + mul ;
    end;
    y := p[b]/x[b];
    z := O[b]/p[b];
    g[b] := ln(y)+5*QQ[b]*ln(z)+l[b]-(p[b]/x[b])*sum;
end;
{ Residual Part}
{ calculation Ymn}
for b := 1 to 49 do
begin
for e := 1 to 49 do
begin
    ymn[b,e] := exp(-(amn[b,e]/T));
end;
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```
    end;
{Calculatiom mole fraction in mixture (xm)}
for b := 1 to n do
begin
    sumv := 0 ;
    for e := 1 to i[b] do
    sumv := sumv + v[b,e];
    for e := 1 to i[b] do
    xm[b,e] := V[b,e]/sumv;
end;
{Calculation area fraction (Or) in mixture}
for b := 1 to n do
begin
    mul := 0;
    for e := 1 to i[b] do
    mul := mul + (q[b,e]*xm[b,e]);
    for e := 1 to i[b] do
    or1[b,e] := (q[b,e]*xm[b,e])/mul;
end;
{Calculation  Residual group coefficient (Tk=lnTk)}
{for Pure solvent part}
for b :=1 to n do
begin
    for e := 1 to i[b] do
    begin
        u := m[b,e];
        su := 0;
        for c := 1 to i[b] do
            begin
                w := m[b,c];
                su := su + or1[b,c]*ymn[w,u];
            end;
        sump[b,e] := su;
    end;
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```
end;
for b := 1 to n do
begin
    for e:= 1 to i[b] do
    begin
        u := m[b,e];
        su := 0;
        for c := 1 to i[b] do
        begin
            w := m[b,c];
            su := su +or1[b,c]*ymn[w,u];
        end;
        sump1[b,e] := su;
    end;
end;
for b := 1 to n do
begin
    for e := 1 to i[b] do
    begin
        u := m[b,e];
        su := 0;
        for c := 1 to i[b] do
        begin
            w := m[b,c];
            su := su + (or1[b,c]*ymn[u,w]/sump1[b,c]);
        end;
        sump2[b,e] := su;
    end;
end;
for b := 1 to n do
begin
    for e := 1 to i[b] do
    begin
        bb := sump[b,e];
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```
        Tk[b,c] := q[b,c]*(1-ln(bb)-sump2[b,c]);
    end;
end;
{for Mixture solution part}
su := 0;
for b := 1 to n do
    su := su + x[b]*i[b];
for b := 1 to n do
begin
    for c := 1 to i[b] do
        xmm[b,c] := x[b]*v[b,c]/su;
end;
su := 0;
for b := 1 to n do
begin
    for c := 1 to i[b] do
        su := su + q[b,c]*xmm[b,c];
end;
for b := 1 to n do
begin
    for c := 1 to i[b] do
        Orm[b,c] := (q[b,c]*xmm[b,c])/su;
end;

for b := 1 to n do
begin
    for c := 1 to i[b] do
    begin
        u := m[b,c];
        su := 0;
        for d := 1 to n do
        begin
            for c := 1 to i[d] do
            begin
```

เอกสารนี้เป็นการที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```
            w := m[d,c];
            su := su + Orm[d,c]*ymn[w,u];
          end;
        end;
        sumx[b,e] := su;
    end;
end;
for b := 1 to n do
begin
    for e := 1 to i[b] do
    begin
        u := m[b,e];
        su := 0;
        for d := 1 to n do
        begin
            for c := 1 to i[d] do
            begin
                w := m[d,c];
                su := su + Orm[d,c]*ymn[w,u];
            end;
        end;
        sumx1[b,e] := su;
    end;
end;
for b := 1 to n do
begin
    for e := 1 to i[b] do
    begin
        u := m[b,e];
        su := 0;
        for d := 1 to n do
        begin
            for c := 1 to i[d] do
            begin
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```
            w := m[d,c];
            su := su + ((Orm[d,c]*ymn[u,w])/sumx[d,c]);
          end;
        end;
        sumx2[b,c] := su;
    end;
end;
for b := 1 to n do
begin
    for c := 1 to i[b] do
    begin
        su := sumx[b,c];
        Tkm[b,c] := q[b,c]*(1-ln(su)-sumx2[b,c]);
    end;
end;
{Calcultion activity coefficient (residual part)}
for b := 1 to n do
begin
    su := 0;
    for c := 1 to i[b] do
    begin
        bb := Tk[b,c];
        ss := Tkm[b,c];
        xx := V[b,c];
        su := su + xx*(ss-bb);
    end;
    gm[b] := su;
end;
for b := 1 to n do
begin
    su := g[b] + gm[b];
    ac[b] := exp(su);
end;
  {calcution antoine equation for find yi}
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```
    for b := 1 to n do
      Pressi[b] := power(10,(aan[b]-(ban[b]/(T-273.15+can[b]))));
    for b := 1 to n do
      Ysys[b] := x[b]*ac[b]*Pressi[b]/Press;
    for b := 1 to n do
    begin
      memo1.lines.add(Names[b]+' in '+tt+' '+ttt+' and '+pp+' '+ppp+' has Activity Coefficeint '+floattostr(ac
[b]));
      memo1.lines.add('X = '+ floattostr(x[b]));
      memo1.lines.add('Y = '+ floattostr(ysys[b]));
    end;
    k := 1;
    button3.caption := 'Input Data';
    label3.caption  := '1';
end;
procedure TForm4.Button2Click(Sender: TObject);
begin
    {reset variable}
    for b := 1 to 99 do
    begin
      i[b] := 0;
      g[b] := 0;
      gm[b] := 0;
      ac[b] := 0;
      o[b] := 0;
      p[b] := 0;
      x[b] := 0;
      l[b] := 0;
      RR[b] := 0;
      QQ[b] := 0;
      for e := 1 to 99 do
      begin
        r[b,e] := 0;
        q[b,e] := 0;
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

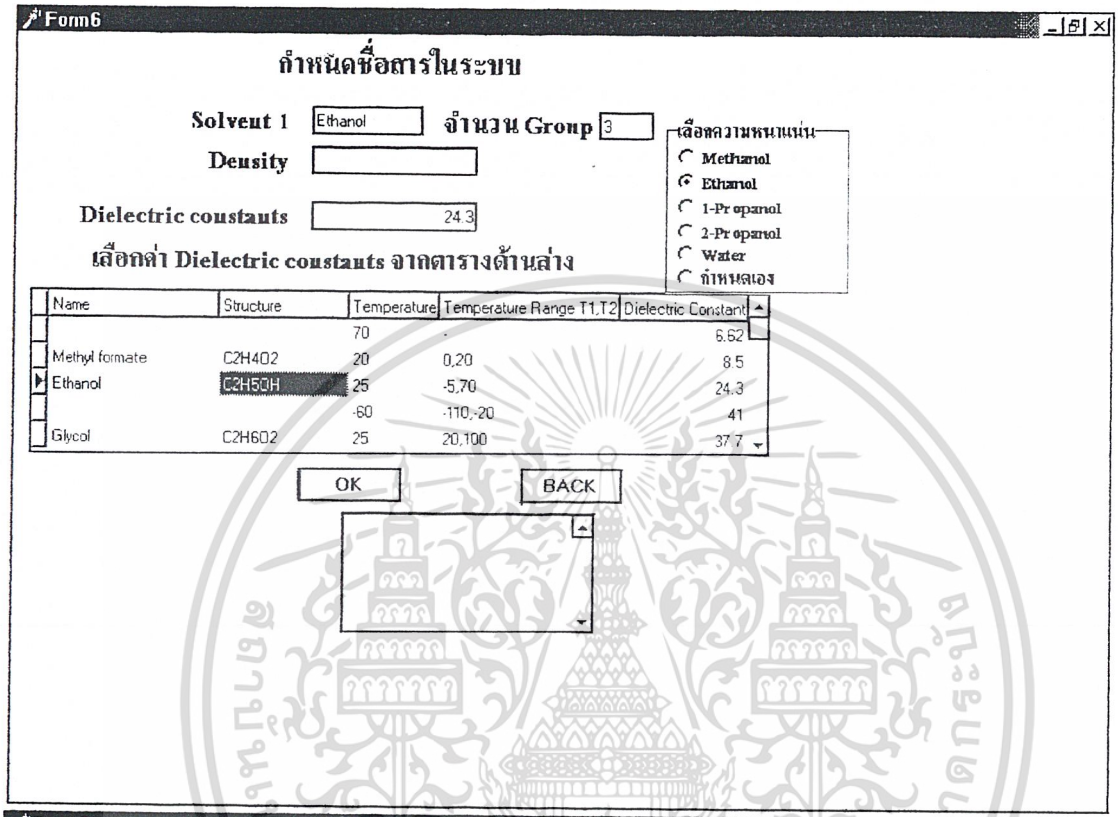
```
            v[b,e] := 0;
            m[b,e] := 0;
            xm[b,e] := 0;
            xmm[b,e] := 0;
            or1[b,e] := 0;
            orm[b,e] := 0;
            sump[b,e] := 0;
            sump1[b,e] := 0;
            sump2[b,e] := 0;
            sumx[b,e] := 0;
            sumx1[b,e] := 0;
            sumx2[b,e] := 0;
            Tk[b,e] := 0;
            Tkm[b,e] := 0;
        end;
    end;
    Form4.Hide;
    Form1.Show;
    a := 1 ;
    j := 1 ;
    n := 0;
end;
procedure TForm4.FormCreate(Sender: TObject);
begin
    memo1.lines.clear;
end;
procedure TForm4.Button3Click(Sender: TObject);
begin
    {change condition}
    if k = n then
    begin
        x[k] := strtofloat(edit2.text);
        k := k+1;
        button3.caption := 'Finish';
```

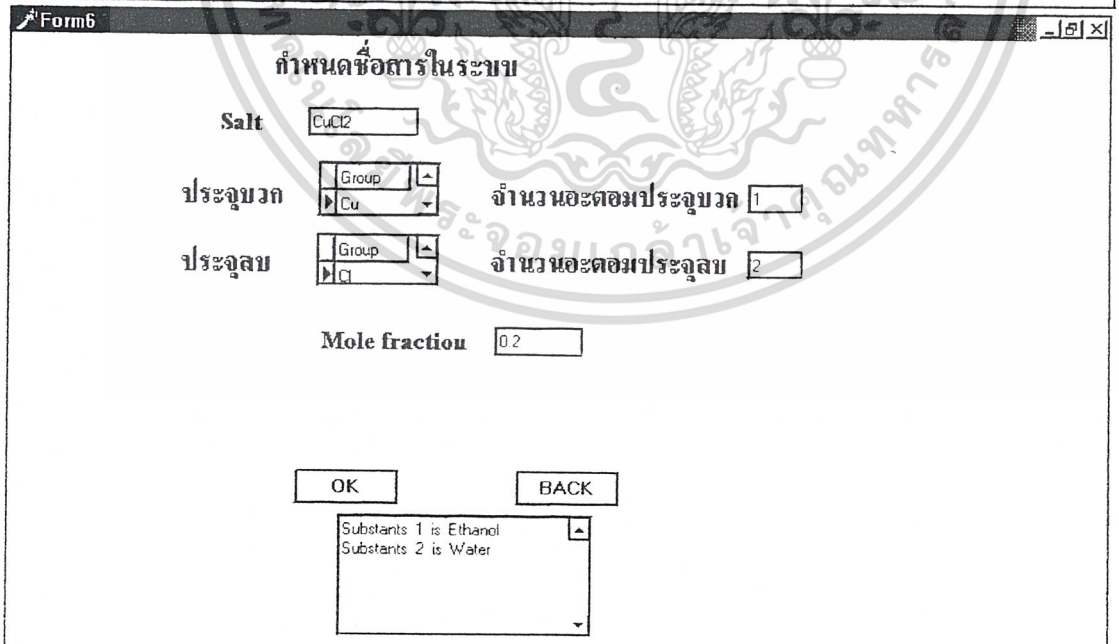
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```
end;
if k < n then
begin
    x[k] := strtofloat(edit2.text);
    k := k+1;
    label3.caption := inttostr(k);
end;
if radiobutton1.checked = True
then
begin
    tt := edit1.text;
    ttt := 'Kelvin';
    T := strtofloat(edit1.text);
end;
if radiobutton2.checked = True
then
begin
    tt := edit1.text;
    ttt := 'Celcious';
    T := strtofloat(edit1.text)+273.15;
end;
if radiobutton3.checked = True
then
begin
    tt := edit1.text;
    ttt := 'Farenhide';
    T := 5/9*(strtofloat(edit1.text)-32)+273.15;
end;
if radiobutton4.checked = True
then
begin
    tt := edit1.text;
    ttt := 'Farenhide';
    T := strtofloat(edit1.text)/1.8;
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```
end;
end;
end.
```





เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Form 6 : การกำหนดจำนวนกรุ๊ปให้กับสารในระบบ *eletrolyte*

```
unit Unit6;
interface
uses
  Windows, Messages, SysUtils, Classes, Graphics, Controls, Forms, Dialogs,
  StdCtrls, Db, DBTables, Grids, DBGrids, Mask, DBCtrls,math;
type
  TForm6 = class(TForm)
    Label1: TLabel;
    Label2: TLabel;
    Label3: TLabel;
    Edit1: TEdit;
    Button1: TButton;
    Memo1: TMemo;
    Button2: TButton;
    Edit2: TEdit;
    Label4: TLabel;
    DBGrid1: TDBGrid;
    DataSource1: TDataSource;
    Table1: TTable;
    Label5: TLabel;
    Label6: TLabel;
    DBEdit1: TDBEdit;
    Label7: TLabel;
    Label8: TLabel;
    Edit4: TEdit;
    Label9: TLabel;
    Label10: TLabel;
    Label11: TLabel;
    Edit7: TEdit;
    Label12: TLabel;
    Edit8: TEdit;
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```
  DataSource2: TDataSource;
  Table2: TTable;
  DBGrid2: TDBGrid;
  DBGrid3: TDBGrid;
  DataSource3: TDataSource;
  Table3: TTable;
  DBEdit2: TDBEdit;
  DBEdit3: TDBEdit;
  DBEdit4: TDBEdit;
  DBEdit5: TDBEdit;
  DBEdit6: TDBEdit;
  DBEdit7: TDBEdit;
  DBEdit8: TDBEdit;
  DBEdit9: TDBEdit;
  GroupBox1: TGroupBox;
  RadioButton1: TRadioButton;
  RadioButton2: TRadioButton;
  RadioButton3: TRadioButton;
  RadioButton4: TRadioButton;
  RadioButton5: TRadioButton;
  RadioButton6: TRadioButton;
  DBEdit10: TDBEdit;
  DBEdit11: TDBEdit;
  DBEdit12: TDBEdit;
  Edit5: TEdit;
  procedure FormCreate(Sender: TObject);
  procedure Button1Click(Sender: TObject);
  procedure Button2Click(Sender: TObject);
private
  { Private declarations }
public
  { Public declarations }
end;
var
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```
  sss : array[1..99] of string;
  den,di : array[1..99] of real;
  catom,aatom : integer;
  ccha,acha,xsal : real;
  xr,xrr : array[1..99] of real;
  Form6: TForm6;
implementation
uses Number_of_substance,Unit7,Number_of_group,Value_for_cal;
{$R *.DFM}
procedure TForm6.FormCreate(Sender: TObject);
begin
    memo1.lines.clear;
end;
procedure TForm6.Button1Click(Sender: TObject);
begin
    { input data for calculation in Electrolyte system}
    if j > n then
    begin
        Form6.Hide;
        Form7.Show;
        a := 1;
        k := 1;
        s := 1;
        edit1.text := ' ';
        Label1.caption := 'Solvent';
        Label2.caption := '1';
        dbgrid1.visible := True;
        label5.visible := True;
        label6.visible := True;
        dbedit1.visible := True;
        edit2.Visible := True;
        label4.Visible := True;
        label7.visible := false;
        edit5.visible := false;
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```
    label8.visible := false;
    edit4.visible := false;
    label9.visible := false;
    dbgrid2.visible := false;
    label10.visible := false;
    dbgrid3.visible := false;
    label11.visible := false;
    edit7.visible := false;
    label12.visible := True;
    edit8.visible := True;
    groupbox1.visible := True;
end;
if j = n then
begin
    m[n,1] := strtoint(dbedit4.text);
    m[n+1,1] := strtoint(dbedit5.text);
    sss[j] := edit1.text;
    v[3,1] := strtoint(edit5.text);
    v[4,1] := strtoint(edit4.text);
    R[3,1] := strtofloat(dbedit6.text);
    R[4,1] := strtofloat(dbedit8.text);
    Q[3,1] := strtofloat(dbedit7.text);
    Q[4,1] := strtofloat(dbedit9.text);
    ccha  := strtofloat(dbedit2.text);
    acha  := strtofloat(dbedit3.text);
    x[3] := strtofloat(edit7.text)*v[3,1];
    x[4] := strtofloat(edit7.text)*v[4,1];
    xr[3] := strtofloat(edit7.text);
    xr[4] := strtofloat(edit7.text);
    memo1.lines.add('Salt is  '+sss[j]);
    j := j+1;
    button1.caption := 'Finish'
end;
if j = n-1 then
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

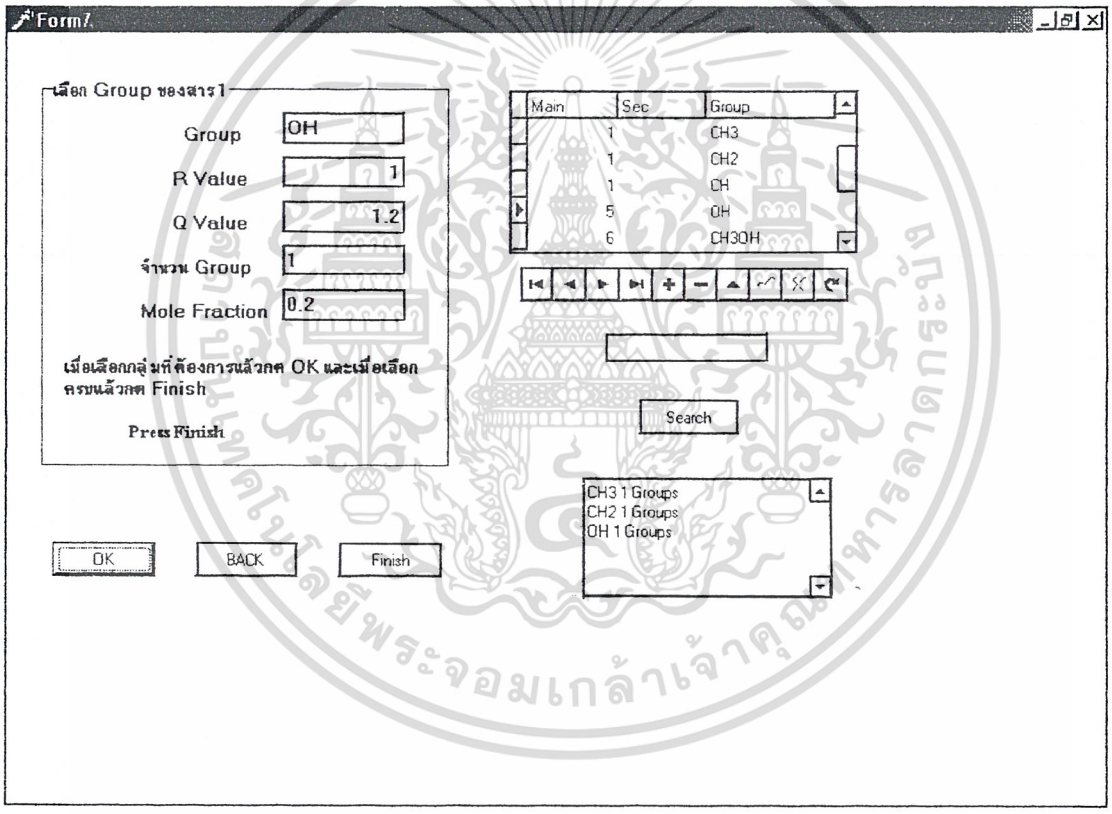
```
begin
    if radiobutton1.Checked = true then
    den[j] := -267.61*ln(T)+2311.5;
    if radiobutton2.Checked = true then
    den[j] := -256.04*ln(T)+2243.5;
    if radiobutton3.Checked = true then
    den[j] := -226.29*ln(T)+2088.9;
    if radiobutton4.Checked = true then
    den[j] := -234.89*ln(T)+2119.3;
    if radiobutton5.Checked = true then
    den[j] := -0.0032*power(T,2)+1.6074*T+799.13;
    if radiobutton6.Checked = true then
    den[j] := strtofloat(edit2.text);
    aan[j] := strtofloat(dbedit10.text);
    ban[j] := strtofloat(dbedit11.text);
    can[j] := strtofloat(dbedit12.text);
    sss[j] := edit1.text;
    di[j] := strtofloat(dbedit1.text);
    i[j] := strtoint(edit8.text);
    edit1.clear;
    memo1.lines.add('Substants  '+inttostr(j)+'  is  '+sss[j]);
    j := j+1;
    Label1.caption := '      Salt';
    Label2.caption := ' ';
    dbgrid1.visible := false;
    label5.visible := false;
    label6.visible := false;
    dbedit1.visible := false;
    edit2.Visible := false;
    label4.Visible := false;
    label7.visible := true;
    edit5.visible := true;
    label8.visible := true;
    edit4.visible := true;
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

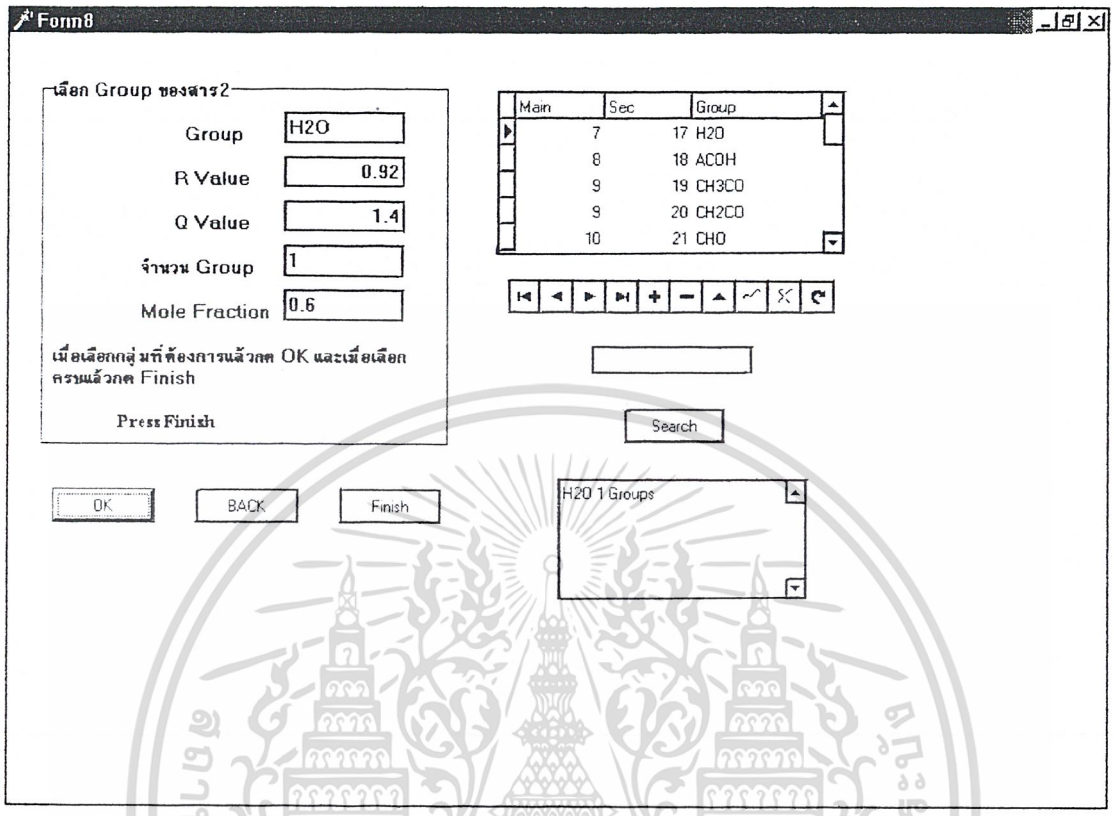
```
    label9.visible := true;
    dbgrid2.visible := true;
    label10.visible := true;
    dbgrid3.visible := true;
    label11.visible := true;
    edit7.visible := true;
    label12.visible := false;
    edit8.visible := false;
    groupbox1.visible := false;
end;
if j < n-1 then
begin
    if radiobutton1.Checked = true then
    den[j] := -267.61*ln(T)+2311.5;
    if radiobutton2.Checked = true then
    den[j] := -256.04*ln(T)+2243.5;
    if radiobutton3.Checked = true then
    den[j] := -226.29*ln(T)+2088.9;
    if radiobutton4.Checked = true then
    den[j] := -234.89*ln(T)+2119.3;
    if radiobutton5.Checked = true then
    den[j] := -0.0032*power(T,2)+1.6074*T+799.13;
    if radiobutton6.Checked = true then
    den[j] := strtofloat(edit2.text);
    aan[j] := strtofloat(dbedit10.text);
    ban[j] := strtofloat(dbedit11.text);
    can[j] := strtofloat(dbedit12.text);
    Label2.caption := inttostr(j+1);
    sss[j] := edit1.text;
    i[j] := strtoint(edit8.text);
    di[j] := strtofloat(dbedit1.text);
    edit1.clear;
    memo1.lines.add('Substants '+inttostr(j)+' is '+sss[j]);
    j := j+1;
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```
    end;
end;
procedure TForm6.Button2Click(Sender: TObject);
begin
    Label2.caption := inttostr(a-1);
    a := a-1;
    button1.caption := 'OK';
end;
end.
```



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



Form 7,8 : การเลือกชนิดของกรุ๊ปในโมเลกุลของสารสำหรับระบบ *eletrolyte*

```
unit Unit7;
interface
uses
  Windows, Messages, SysUtils, Classes, Graphics, Controls, Forms, Dialogs,
  Db, DBTables, StdCtrls, ExtCtrls, DBCtrls, Grids, DBGrids, Mask;
type
  TForm7 = class(TForm)
    Button1: TButton;
    GroupBox1: TGroupBox;
    Label1: TLabel;
    Label2: TLabel;
    Label3: TLabel;
    Label4: TLabel;
    Label5: TLabel;
    Label8: TLabel;
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```
    Label9: TLabel;
    Label6: TLabel;
    Label7: TLabel;
    Edit1: TEdit;
    Edit2: TEdit;
    DBEdit1: TDBEdit;
    DBEdit2: TDBEdit;
    DBEdit3: TDBEdit;
    DBEdit4: TDBEdit;
    DBGrid1: TDBGrid;
    DBNavigator1: TDBNavigator;
    Button2: TButton;
    Button3: TButton;
    Memo1: TMemo;
    Edit3: TEdit;
    Button4: TButton;
    DataSource1: TDataSource;
    Table1: TTable;
    DBEdit5: TDBEdit;
    procedure Button1Click(Sender: TObject);
    procedure Button3Click(Sender: TObject);
    procedure Button2Click(Sender: TObject);
    procedure FormCreate(Sender: TObject);
  private
    { Private declarations }
  public
    { Public declarations }
  end;
var
  mw : array[1..99,1..99] of real;
  Form7: TForm7;
implementation
uses Unit9, Unit8,Value_for_cal,Number_of_substance,Number_of_group,unit6;
{$R *.DFM}
```

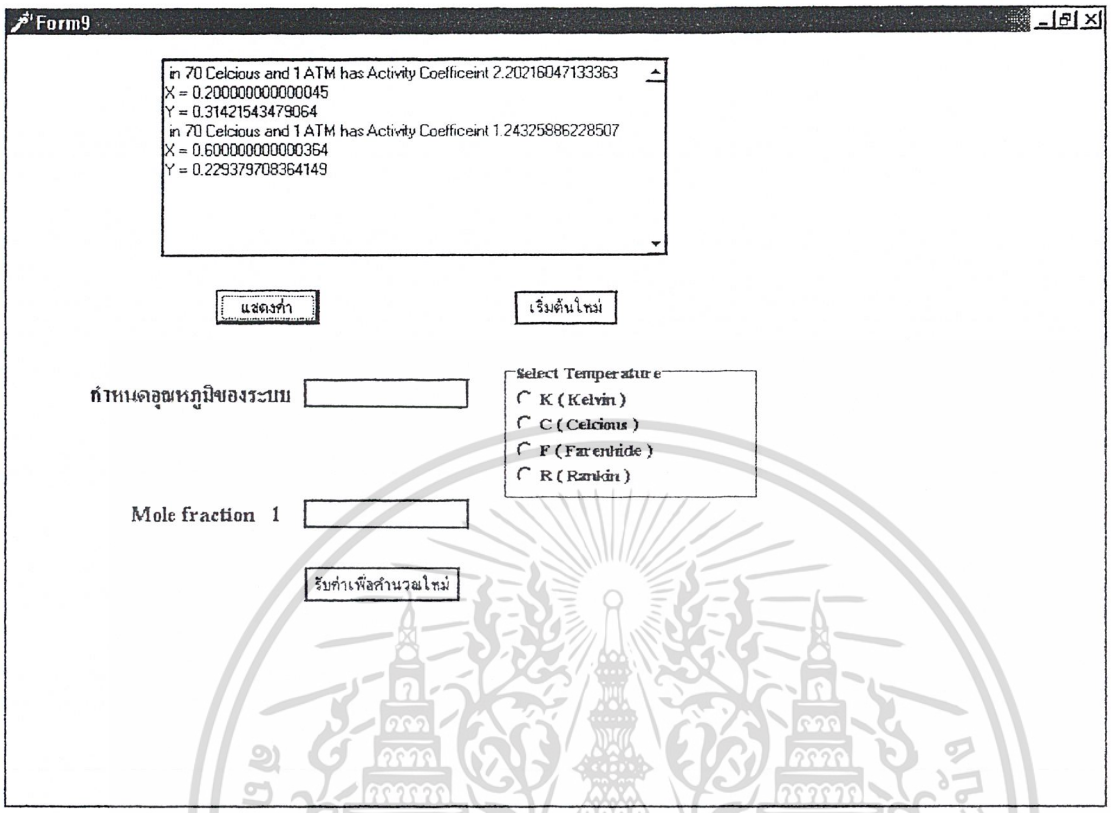
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```
procedure TForm7.Button1Click(Sender: TObject);
begin
   {choose group}
   if a <= i[k] then
      begin
         R[k,a] := strtofloat(dbedit2.text);
         Q[k,a] := strtofloat(dbedit3.text);
         V[k,a] := strtoint(edit1.text);
         m[k,a] := strtoint(dbedit4.text);
         mw[k,a] := strtofloat(dbedit5.text);
         a := a+1;
         Memo1.Lines.add(dbedit1.text+' ' +edit1.text+' ' +'Groups');
         if a > i[k] then
         begin
            label8.caption := 'Press Finish';
            label9.visible := false;
         end
         else
            label9.caption := inttostr(a);
      end
      else
         label8.caption := 'Press Finish';
         x[k] := strtofloat(edit2.text);
         xr[k] := strtofloat(edit2.text);
         xrr[k] := strtofloat(edit2.text);
end;
procedure TForm7.Button3Click(Sender: TObject);
begin
   Label8.caption := 'Group';
   Label9.caption := inttostr(a-1);
   a := a-1;
end;
procedure TForm7.Button2Click(Sender: TObject);
begin
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```
    if k >= n-1 then
    begin
          a := 1;
          Form7.Hide;
          Form9.Show;
    end
    else
    begin
        label9.caption := '1';
        Form7.Hide;
        Form8.Show;
        k := k+1;
        a := 1;
    end;
end;
procedure TForm7.FormCreate(Sender: TObject);
begin
    memo1.lines.clear;
end;
end.
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



Form 9 : ส่วนของการแสดงผลค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของระบบ *eletrolyte*

```
unit Unit9;
interface
uses
  Windows, Messages, SysUtils, Classes, Graphics, Controls, Forms, Dialogs,
  Db, DBTables, StdCtrls, Grids, DBGrids, Mask, DBCtrls,math;
type
  TForm9 = class(TForm)
    Button1: TButton;
    Button2: TButton;
    Memo1: TMemo;
    DBEdit1: TDBEdit;
    DBGrid1: TDBGrid;
    DBEdit2: TDBEdit;
    DBEdit3: TDBEdit;
    Button3: TButton;
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```
    Edit1: TEdit;
    GroupBox1: TGroupBox;
    RadioButton1: TRadioButton;
    RadioButton2: TRadioButton;
    RadioButton3: TRadioButton;
    RadioButton4: TRadioButton;
    Table1: TTable;
    DataSource1: TDataSource;
    Edit2: TEdit;
    Label2: TLabel;
    Label3: TLabel;
    Label4: TLabel;
    procedure Button1Click(Sender: TObject);
    procedure FormCreate(Sender: TObject);
    procedure Button2Click(Sender: TObject);
    procedure Button3Click(Sender: TObject);
  private
    { Private declarations }
  public
    { Public declarations }
  end;
var
  b,h,hh,e,c,d : integer;
  amns : array[1..99,1..99] of real;
  smw,xms,diel,Vm,gI : array[1..99] of real;
  ds,Vs,diele,Acon,Bcon,Mcat,Man,IonS,BI : real;
  Form9: TForm9;
implementation
uses Number_of_substance,calculation,value_for_cal,Number_of_group,unit7,unit6;
{$R *.DFM}
procedure TForm9.Button1Click(Sender: TObject);
begin
    {input amn data}
    i[3] := 1;
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```
i[4] := 1;
for b := 1 to 400 do
 begin
    Table1.next;
    h := strtoint(dbedit1.text);
    hh := strtoint(dbedit2.text);
    amns[h,hh] := strtofloat(dbedit3.text);
 end;
 {calculation mole fraction}
 sum := 0;
 for b := 1 to n+1 do
 begin
    sum := sum + x[b];
 end;
 for b := 1 to n+1 do
 begin
    x[b] := x[b]/sum;
    xr[b] := xr[b]/sum;
 end;
 {calculation ri{RR)and qi(QQ)}
 for b := 1 to n+1 do
  begin
      sum := 0;
      sum1 := 0;
      for e := 1 to i[b] do
      begin
         y := R[b,e] * V[b,e];
         sum := sum + y;
         z := Q[b,e] * V[b,e];
         sum1 := sum1 + z;
      end;
      RR[b] := sum;
      QQ[b] := sum1;
  end;
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```
{calculation li and and area fraction (oi) and osmotic coefficient(pi)}
    sum := 0;
    sum1 := 0;
  for b := 1 to n+1 do
  begin
    l[b] := 5 *( RR[b] - QQ[b] )-( RR[b] - 1 );
    y := QQ[b] * x[b];
    sum := sum + y ;
    z := RR[b] * x[b];
    sum1 := sum1 + z ;
  end;
  for b := 1 to n+1 do
  begin
    O[b] := QQ[b] * x[b] / sum;
    P[b] := RR[b] * x[b] / sum1;
  end;
  {calculation activity coefficient (combination part) in Electrolyte
  system}

  for b := 1 to n+1 do
  begin
    sum := 0;
    for e := 1 to n+1 do
    begin
      mul := x[e] * l[e] ;
      sum := sum + mul ;
    end;
    y := p[b]/x[b];
    z := O[b]/p[b];
    g[b] := ln(y)+5*QQ[b]*ln(z)+l[b]-(p[b]/x[b])*sum;
  end;
{Calcution  Residual Part}
{Calcution Ymn}
  for b := 1 to 49 do
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```
    begin
    for e := 1 to 49 do
    begin
       ymn[b,e] := exp(-(amns[b,e]/T));
    end;
    end;
{Calculation mole fraction in mixture(Xm1)}
for b := 1 to n+1 do
begin
    sumv := 0 ;
    for e := 1 to i[b] do
    sumv := sumv + v[b,e];
    for e := 1 to i[b] do
    xm[b,e] := V[b,e]/sumv;
end;
{Calcution area fraction in mixture (Or)}
for b := 1 to n+1 do
begin
    mul := 0;
    for e := 1 to i[b] do
    mul := mul + (q[b,e]*xm[b,e]);
    for e := 1 to i[b] do
    or1[b,e] := (q[b,e]*xm[b,e])/mul;
end;
{CalculationResidual group coefficient (Tk=lnTk)}
{for Pure solvent}
for b :=1 to n+1 do
begin
    for e := 1 to i[b] do
    begin
       u := m[b,e];
       su := 0;
       for c := 1 to i[b] do
          begin
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```
            w := m[b,c];
            su := su + or1[b,c]*ymn[w,u];
          end;
        sump[b,e] := su;
    end;
end;
for b := 1 to n+1 do
begin
    for e:= 1 to i[b] do
    begin
        u := m[b,e];
        su := 0;
        for c := 1 to i[b] do
        begin
            w := m[b,c];
            su := su +or1[b,c]*ymn[w,u];
        end;
        sump1[b,e] := su;
    end;
end;

for b := 1 to n+1 do
begin
    for e := 1 to i[b] do
    begin
        u := m[b,e];
        su := 0;
        for c := 1 to i[b] do
        begin
            w := m[b,c];
            su := su + (or1[b,c]*ymn[u,w]/sump1[b,c]);
        end;
        sump2[b,e] := su;
    end;
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```
end;
for b := 1 to n+1 do
begin
    for e := 1 to i[b] do
    begin
        bb := sump[b,e];
        Tk[b,e] := q[b,e]*(1-ln(bb)-sump2[b,e]);
    end;
end;
{for Mixture solution}
su := 0;
for b := 1 to n+1 do
    su := su + x[b]*i[b];
for b := 1 to n+1 do
begin
    for c := 1 to i[b] do
        xmm[b,c] := xr[b]*v[b,c]/su;
end;
su := 0;
for b := 1 to n+1 do
begin
    for e := 1 to i[b] do
        su := su + q[b,e]*xmm[b,e];
end;
for b := 1 to n+1 do
begin
    for e := 1 to i[b] do
        Orm[b,e] := (q[b,e]*xmm[b,e])/su;
end;
for b := 1 to n+1 do
begin
    for e := 1 to i[b] do
    begin
        u := m[b,e];
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```
        su := 0;
        for d := 1 to n+1 do
        begin
            for c := 1 to i[d] do
            begin
                w := m[d,c];
                su := su + Orm[d,c]*ymn[w,u];
            end;
        end;
        sumx[b,e] := su;
    end;
end;
for b := 1 to n+1 do
begin
    for e := 1 to i[b] do
    begin
        u := m[b,e];
        su := 0;
        for d := 1 to n+1 do
        begin
            for c := 1 to i[d] do
            begin
                w := m[d,c];
                su := su + Orm[d,c]*ymn[w,u];
            end;
        end;
        sumx1[b,e] := su;
    end;
end;
for b := 1 to n+1 do
begin
    for e := 1 to i[b] do
    begin
        u := m[b,e];
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```
        su := 0;
        for d := 1 to n+1 do
        begin
          for c := 1 to i[d] do
          begin
            w := m[d,c];
            su := su + ((Orm[d,c]*ymn[u,w])/sumx[d,c]);
          end;
        end;
        sumx2[b,e] := su;
    end;
end;
for  b := 1 to n+1 do
begin
    for e := 1 to i[b] do
    begin
      su := sumx[b,e];
      Tkm[b,e] := q[b,e]*(1-ln(su)-sumx2[b,e]);
    end;
end;
{Calculation activity coefficient (residual part) gm (lngm)}
for b := 1 to n+1 do
begin
    su := 0;
    for e := 1 to i[b] do
    begin
      bb := Tk[b,e];
      ss := Tkm[b,e];
      xx := V[b,e];
      su := su + xx*(ss-bb);
    end;
    gm[b] := su;
end;
{Debye-Huckel Part}
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```
{summation of MW}
for b := 1 to n-1 do
begin
    sum := 0;
    for c := 1 to i[b] do
    begin
        sum := sum + mw[b,c];
    end;
    smw[b] := sum/1000;
end;
{calculation salt free mole fraction(x'm)}
for b:= 1 to n-1 do
begin
    sum := 0;
    for c := 1 to n-1 do
    begin
        sum := sum+x[c];
    end;
    xms[b] := x[b]/sum;
end;
{calculation density of solvent mixture(ds)}
   sum := 0;
   sum1 := 0;
   for b := 1 to n-1 do
   begin
       sum := sum + xms[b]*smw[b];
       sum1 := sum1 +(xms[b]*smw[b]/den[b]);
   end;
   ds := sum/sum1;
   {calculation molar volume of pure solvent(Vm)}
   for b := 1 to n-1 do
   vm[b] := smw[b]/den[b];
   {calculation total volume of mixture (V)}
   sum := 0;
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```
for b := 1 to n-1 do
sum := sum + xms[b] * Vm[b];
Vs := sum;
{calculation dielectric const(diele)}
for b := 1 to n-1 do
begin
   if (di[b] >  78) then
   di[b] := 78.54*(1-4.579*power(10,-3)*(T-273.15-25)+1.19*power(10,-5)*power((T-273.15-25),2)-
2.8*power(10,-8)*power((T-273.15-25),3));
   if (di[b] >  34) and (di[b] < 35) then
   di[b] := 5321/T+233.76-0.929*T+0.001417*power(T,2)-0.0000008292*power(T,3);
end;
diel[1] := di[1];
diel[2] := di[2];
diele := diel[1] + (((diel[2]-1)*(2*diel[2]+1)/(2*diel[2]))-(diel[1]-1))*xms[2]*Vm[2]/Vs;
{calculation A,B constants}
Acon := 1.327757*power(10,5)*power(ds,0.5)/power(diele*T,3/2);
Bcon := 6.359696*power(ds,0.5)/power(diele*T,1/2);
{calculation Molal cation and anion}
sum := 0;
for b := 1 to n-1 do
  sum := sum + xms[b]*smw[b];
Mcat := (v[3,1]*x[3]/(1-v[3,1]*x[3]))/(sum);
Man  := (v[4,1]*x[3]/(1-v[4,1]*x[3]))/(sum);
{calcualtion Ionic Strength}
IonS := (power(Ccha,2)*Mcat+power(Acha,2)*Man)/2;
BI := 1+Bcon*power(IonS,0.5);
{calculation activity coefficient (Debye-Huckel Part)}
for b := 1 to n-1 do
begin
   gI[b] := 2*Acon*smw[b]*ds/(power(bcon,3)*den[b])*(BI-1/BI-2*ln(BI));
end;
{Calculation activity coefficient in Electrolyte system}
su := 0;
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```
    for b := 1 to n-1 do
    begin
        su := g[b] + gm[b]+ gl[b];
        ac[b] := exp(su);
    end;
    {Calculation Y by antoine equation}
    for b := 1 to n-1 do
        Pressi[b] := power(10,(aan[b]-(ban[b]/(T-273.15+can[b]))));
    for b := 1 to n-1 do
        Ysys[b] := xrr[b]*ac[b]*Pressi[b]/Press;
    for b := 1 to n-1 do
    begin
        memo1.lines.add(sss[b]+' in '+tt+' '+ttt+' and '+pp+' '+ppp+' has Activity Coefficeint '+floattostr(ac[b]));
        memo1.lines.add('X = '+ floattostr(xrr[b]));
        memo1.lines.add('Y = '+ floattostr(ysys[b]));
    end;
    k := 1;
    button3.caption := 'Input Data';
    label3.caption  := '1';
end;
procedure TForm9.FormCreate(Sender: TObject);
begin
    memo1.lines.clear;
end;
procedure TForm9.Button2Click(Sender: TObject);
begin
    {reset variable}
    for b := 1 to 99 do
    begin
        i[b] := 0;
        g[b] := 0;
        gm[b] := 0;
        ac[b] := 0;
        o[b] := 0;
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```
 if k = n then
 begin
     x[k]  := strtofloat(edit2.text);
     xr[k] := strtofloat(edit2.text);
     xrr[k]:= strtofloat(edit2.text);
     k := k+1;
     button3.caption := 'Finish';
 end;
 if k < n then
 begin
     x[k] := strtofloat(edit2.text);
     xr[k] := strtofloat(edit2.text);
     xrr[k]:= strtofloat(edit2.text);
     k := k+1;
     label3.caption := inttostr(k);
 end;
 if radiobutton1.checked = True
 then
 begin
     tt := edit1.text;
     ttt := 'Kelvin';
     T := strtofloat(edit1.text);
 end;
 if radiobutton2.checked = True
 then
 begin
     tt := edit1.text;
     ttt := 'Celcious';
     T := strtofloat(edit1.text)+273.15;
 end;
 if radiobutton3.checked = True
 then
 begin
     tt := edit1.text;
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```
        ttt := 'Farenhide';
        T := 5/9*(strtofloat(edit1.text)-32)+273.15;
    end;
    if radiobutton4.checked = True
    then
    begin
        tt := edit1.text;
        ttt := 'Farenhide';
        T := strtofloat(edit1.text)/1.8;
    end;
end;
end.
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้