

บทที่ 2

ทฤษฎี

ความสัมพันธ์ที่อธิบายว่าพฤติกรรม PVT ของสารเคมีแปรกับอุณหภูมิ ความดันและ/หรือปริมาตรอย่างไรนั้น รู้จักกันดีว่าเป็น “สมการสถานะ” (Equation of state) ความสัมพันธ์นี้มีความสำคัญสำหรับการคำนวณสมบัติอุณหพลวัต (Thermodynamic properties) ของสารประกอบได้อย่างถูกต้อง สมการสถานะนี้สามารถอธิบายสมบัติต่างๆ ของก๊าซได้ ในขณะที่เดียวกันมีสมการใหม่ๆ หลายสมการเป็นประโยชน์สำหรับการคำนวณสมบัติต่างๆ ของของเหลว การเข้าใจอย่างลึกซึ้งถึงวิธีการคำนวณเหล่านี้ต้องอาศัยความเข้าใจอุณหพลวัตแบบเดิมอย่างดี

ก๊าซแบ่งได้เป็น 2 ประเภท : ก๊าซอุดมคติ (Ideal gas) คือ ก๊าซประพฤติตัวตามกฎก๊าซอุดมคติ ก๊าซไม่อุดมคติ (Nonideal gas) คือ ก๊าซไม่ประพฤติตามกฎนี้ ในการศึกษาก๊าซจริง (Real gas) มีการใช้วิธีการต่างๆ หลายวิธี รวมทั้งสมการสถานะเชิงวิเคราะห์ (Analytical equation of state) หรือทฤษฎีบทสถานะสมนัย (Theorem of corresponding state) แต่ละวิธีเหล่านี้พยายามคำนึงถึงความเบี่ยงเบนจากอุดมคติโดยเพิ่มพารามิเตอร์ตัวอื่นเข้ามานอกจากความดัน ปริมาตร และอุณหภูมิของก๊าซ

2.1 ก๊าซอุดมคติ (1)

ก๊าซอุดมคติที่ระดับโมเลกุลเป็นของผสมของอนุภาคต่างๆ ที่แข็ง อีลาสติกและเฉื่อยเคลื่อนที่ไปมาแยกจากกันโดยอนุภาคเหล่านี้ไม่มีอันตรกิริยา (Interaction) ซึ่งกันและกัน ไม่มีแรงดึงดูดหรือแรงผลักระหว่างโมเลกุล ดังนั้นก๊าซอุดมคติเป็นภาวะจำกัดของสาร ทำให้กฎก๊าซอุดมคติประยุกต์กับสารจริงไม่ได้ อย่างไรก็ตามก๊าซทั่วไปภายใต้ภาวะของอุณหภูมิปานกลางและสูง และความดันต่ำและปานกลางเป็นไปตามกฎก๊าซอุดมคติดังสมการ (2.1) ที่ความดันศูนย์ ก๊าซทุกชนิดเข้าใกล้กฎนี้

$$PV = RT$$

หรือ $PV = nRT$ (2.1)

ซึ่ง $n =$ จำนวนโมลของก๊าซ

$R =$ ค่าคงที่ของก๊าซ

กฎก๊าซอุดมคติพัฒนาโดย Boyle, Charles และ Gay-Lussac ในศตวรรษที่ 17 และ 18 ขอให้สังเกตว่าสำหรับก๊าซเชิงเดี่ยว (Simple gas) 1) ที่อุณหภูมิคงที่ปริมาตรก๊าซลดลงผกผันกับการเพิ่มความดัน (V แปรผกผันกับ $1/P$) และ 2) ที่ความดันคงที่ปริมาตรก๊าซเพิ่มตามกับการเพิ่มอุณหภูมิ (V แปรผันกับ T) ดังนั้นการรวมข้อสังเกตทั้งสองข้อเข้าด้วยกัน นำไปสู่ความเป็นสัดส่วน PV แปรผันกับ T ค่าคงที่ R สำหรับก๊าซ 1 โมเลกุลคือ ค่าคงที่สำหรับก๊าซอะตอมเดี่ยว (Monoatomic gas) ที่ความดันต่ำ

อันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลทำให้เกิดการเบี่ยงเบนพฤติกรรมจากก๊าซอุดมคติ เมื่อแรงดึงดูดและแรงผลักระหว่างโมเลกุล ทำให้เกิดอันตรกิริยาเพิ่มขึ้น มีผลให้ก๊าซเบี่ยงเบนจากอุดมคติมากขึ้น (เป็นก๊าซจริงมากขึ้น) ดังนั้น ก๊าซเฉื่อยซึ่งเป็นก๊าซอะตอมเดี่ยว เช่น ฮีเลียม อาร์กอน คริปทอน นีออน จึงเป็นก๊าซอุดมคติมากที่สุด ก๊าซสองอะตอม เช่น ไนโตรเจน ออกซิเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ เป็นก๊าซอุดมคติที่อุณหภูมิสูงและความดันต่ำ ก๊าซสามอะตอม เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ น้ำ ไม่เป็นไปตามกฎก๊าซอุดมคติเลย ยกเว้นที่อุณหภูมิสูงมากและความดันต่ำมาก

สมบัติอุณหพลวัตของก๊าซอุดมคติขึ้นกับอุณหภูมิและไม่ขึ้นกับความดัน การใช้การสมมติก๊าซอุดมคติสามารถทำให้การคำนวณหลายอย่างง่ายขึ้นอย่างมาก สำหรับเอนทัลปีและเอนโทรปีสมบัติเหล่านี้จะกล่าวต่อไปภายหลัง

2.2 ก๊าซจริง (1)

นักวิจัยหลายคนได้พยายามปรับปรุงกฎก๊าซอุดมคติให้ถูกต้องมากขึ้น สำหรับอุณหภูมิต่ำความดันสูงหรือทั้งสองกรณี สองวิธีการที่ใช้คือ

วิธีการแรก โดยการเพิ่มเติมพจน์ต่างๆ เข้ากับกฎก๊าซอุดมคติเพื่อคำนวณความดัน เช่น สำหรับ 1 โมลของก๊าซ

$$P = RT/V + C_1 f(T,V) + C_2 f(T,V) + \dots$$

หรือ $P = RTp + C_1 f(T,p) + C_2 f(T,p) + \dots$

สมการสถานะเชิงวิเคราะห์แปรเปลี่ยนไปในเชิงความยุ่งยากและความถูกต้อง ถูกจำแนกเป็นประเภทต่างๆ เช่น สมการสถานะกำลังสาม (Cubic equation of state) ค่าคงที่เป็นค่าคงที่เฉพาะหรือค่าคงที่ทั่วไปขึ้นกับค่าคงที่นั้นพัฒนาสำหรับสารประกอบแต่ละชนิดโดยอาศัยข้อมูลการทดลอง PVT หรือค่าคงที่นั้นคำนวณสำหรับสารประกอบใดๆ โดยใช้สมบัติอื่นที่หาได้

วิธีการที่สอง โดยใช้แฟกเตอร์แก้ไขอย่างง่าย Z แฟกเตอร์สภาพอัด (Compressibility factor)

$$P = ZRT/V = ZR\rho T$$

เราอาจคำนวณแฟกเตอร์ Z นี้สำหรับสารประกอบจากข้อมูลการทดลอง และ Z เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิและความดัน อีกวิธีหนึ่งคือ ทฤษฎีบทสถานะสมนัย กล่าวว่า “สารประกอบต่างชนิดกันที่ภาวะเดียวกัน คืออุณหภูมิรีดิวส์และความดันรีดิวส์ค่าเดียวกันจะให้ค่าปริมาตรรีดิวส์ค่าเดียวกัน” ความจริงนี้ทำให้เกิดพล็อตของแฟกเตอร์ Z กับพารามิเตอร์สองตัว อย่างไรก็ตามวิธีการนี้ประยุกต์ใช้ได้สำหรับโมเลกุลไม่เป็นโพляр ไม่กลม สำหรับโมเลกุลยุ่งยากมากขึ้นนั้นการเพิ่มจำนวนพารามิเตอร์มีความจำเป็น วิธีการใช้พารามิเตอร์สามตัวสามารถคำนวณได้ผลสำเร็จสำหรับโมเลกุลไม่เป็นโพлярและไม่กลม พารามิเตอร์ทั้งสามตัวคือ แฟกเตอร์สภาพอัดวิกฤต (Critical compressibility factor) แฟกเตอร์อะเซนทริก (Acentric factor) และอัลฟา (Alpha) สำหรับโมเลกุลโพлярนั้นมีความยุ่งยากเพิ่มขึ้น ดังนั้นโมเดลพารามิเตอร์สี่ตัวกำลังอยู่ระหว่างการพัฒนาซึ่งมีความสำเร็จในขั้นต่างๆ สำหรับ 20 ปีที่ผ่านมา

2.3 สมการสถานะเชิงวิเคราะห์ (Analytical Equations of State)

สมการสถานะมีหลายรูปแบบ ในบทนี้ขอกกล่าวถึงรูปแบบต่างๆ ของสมการ ขอเริ่มต้นด้วยรูปแบบสำคัญของสมการสถานะกำลังสาม เช่น Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson, Ishiwaka-Chung-Lu และ Harmens-Knapp สุดท้ายเป็นการเสนอรูปแบบสมการสถานะโดย Benedict-Webb-Rubin-Starling และ Lee-Kesler

2.3.1 สมการสถานะกำลังสามโซฟ-เรดลิช-กวง (Soave-Redlich-Kwong) (2)

Soave (1972) เสนอการดัดแปลงสมการสถานะเรดลิช-กวง โดยการนำพารามิเตอร์ตัวที่สาม แฟกเตอร์อะเซนทริก และพารามิเตอร์ซึ่งขึ้นกับอุณหภูมิเพิ่มเข้าไปกับพจน์พลังงานเชื่อม

แน่น (Cohesive energy) สำหรับการคำนึงถึงผลของความไม่กลมของโมเลกุลต่อสมบัติ PVT ของไหล สมการนี้คือ

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a(T,\omega)}{V(V+b)} \quad (2.2)$$

ซึ่ง

$$a(T,\omega) = a\alpha = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \cdot \alpha \quad (2.3)$$

$$\begin{aligned} \sqrt{\alpha} &= 1 + (1 - \sqrt{T_r})(0.48508 + 1.55171\omega - 0.15613\omega^2) \\ &= 1 + m \cdot (1 - \sqrt{T_r}) \end{aligned} \quad (2.4)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.5)$$

สมการไซฟ-เรดลิช-กวง เขียนเป็นสมการ Z ได้ดังนี้

$$z^3 - z^2 + (A - B - B^2)z - AB = 0 \quad (2.6)$$

ซึ่ง

$$A = \frac{a\alpha P}{R^2 T^2} = 0.42747\alpha \frac{P_r}{T_r^2} \quad (2.7)$$

$$B = \frac{bP}{RT} = 0.08664 \frac{P_r}{T_r} \quad (2.8)$$

ฟังก์ชันการเบี่ยงเบนเอนทัลปีเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$\frac{\Delta H'}{RT} = 1 - z + \frac{A}{B} \left(1 + \frac{D}{a\alpha}\right) \cdot \ln\left(1 + \frac{B}{z}\right) \quad (2.9)$$

ฟังก์ชันการเบี่ยงเบนเอนโทรปีเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$\frac{\Delta S'}{R} = -\ln(z - B) + \frac{BD}{Aa\alpha} \cdot \ln\left(1 + \frac{B}{z}\right) \quad (2.10)$$

$$D = ma\alpha \sqrt{\frac{T_r}{\alpha}} \quad (2.11)$$

2.3.2 สมการสถานะกำลังสามเปง-โรบินสัน (Peng-Robinson) (3)

สมการสถานะนี้พัฒนาโดยอาศัยพื้นฐานเดียวกันกับไซฟ สมการนี้มีรูปแบบดังนี้

$$P = \frac{RT}{(V - b)} - \frac{a(T)}{V(V + b) + b(V - b)} \quad (2.12)$$

$$a(T_c) = 0.45724R^2 \frac{T_c^2}{P_c} \quad (2.13)$$

$$b(T_c) = 0.07780R \frac{T_c}{P_c} \quad (2.14)$$

$$z_c = 0.307 \quad (2.15)$$

$$a(T) = a(T_c) \cdot \alpha(T_r, \omega) \quad (2.16)$$

$$\sqrt{\alpha} = 1 + (1 - \sqrt{T_r})(0.37464 + 1.5422\omega - 0.26992\omega^2) = 1 + m(1 - \sqrt{T_r}) \quad (2.17)$$

สมการเปง-โรบินสัน เขียนเป็นสมการ z ได้ดังนี้

$$z^3 - (1 - B)z^2 + (A - 3B^2 - 2B)z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (2.18)$$

$$A = \frac{a\alpha P}{R^2 T^2} = 0.45724\alpha \frac{P_r}{T_r^2} \quad (2.19)$$

$$B = \frac{bP}{RT} = 0.07780 \frac{P_r}{T_r} \quad (2.20)$$

ฟังก์ชันการเบี่ยงเบนเอนทัลปีเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$\frac{\Delta H'}{RT} = 1 - z + \frac{A}{2.828B} \left(1 + \frac{D}{a\alpha}\right) \cdot \ln \frac{z + 2.414B}{z - 0.414B} \quad (2.21)$$

ฟังก์ชันการเบี่ยงเบนเอนโทรปีเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$\frac{\Delta S'}{R} = -\ln(z - B) + \frac{BD}{2.828Aa\alpha} \cdot \ln \frac{z + 2.414B}{z - 0.414B} \quad (2.22)$$

ซึ่ง
$$D = ma\alpha \sqrt{\frac{T_r}{\alpha}} \quad (2.23)$$

2.3.3 สมการสถานะกำลังสามอิชิวากา-ชุง-ลู (Ishiwaka-Chung-Lu) (4)

สำหรับก๊าซจริง ความดันที่เกิดขึ้นมีปัจจัยมาจากแรงดึงดูดและแรงผลักรวมที่เกิดขึ้นในระบบนั่นเอง ดังนั้นถ้าเรานำแนวความคิดนี้มาใช้ปรับปรุงสมการสถานะ ผลสรุปที่ได้ ก็น่าที่จะทำให้สมการสถานะมีความถูกต้องและแม่นยำมากยิ่งขึ้น ยกตัวอย่างเช่น ถ้าเรานำสมการเรดลิช-กวง มาปรับปรุงก็จะได้รูปแบบของสมการดังนี้

$$P = \frac{RT}{V} \left(\frac{1 + y + y^2 - y^3}{(1 - y)^3} \right) - \frac{a}{\sqrt{TV}(V + b)} \quad (2.24)$$

ซึ่ง
$$y = b / 4V \quad (2.25)$$

สำหรับรูปแบบอย่างง่ายของสมการสถานะ อิชิวากา-ชุง-ลู ได้เสนอไว้ดังนี้

$$P = \frac{RT}{V} \left(\frac{2V + b}{2V - b} \right) - \frac{a}{\sqrt{TV}(V + b)} \quad (2.26)$$

โดย
$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad (2.27)$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.28)$$

$$\Omega_a = 0.46712 \quad (2.29)$$

$$\Omega_b = 0.10876 \quad (2.30)$$

สมการอิซิวากา-ซุง-สุ เขียนเป็นสมการ V ได้ดังนี้

$$V^3 - \left(\frac{RT}{P} - \frac{b}{2} \right) \cdot V^2 + \left(\frac{a}{P\sqrt{T}} - \frac{3RTb}{2P} - \frac{b^2}{2} \right) \cdot V - \left(\frac{RTb^2}{2P} + \frac{ab}{2P\sqrt{T}} \right) = 0$$

(2.31)

ฟังก์ชันการเบี่ยงเบนเอนทัลปีและเอนโทรปี ได้จากการแก้ปัญหาคณิตศาสตร์
(รายละเอียดจะได้กล่าวต่อไปในหัวข้อที่ 3.3.1)

2.3.4 สมการสถานะกำลังสามฮาร์เมนส์-แนปป์ (Harmens-Knapp) (5)

ฮาร์เมนส์-แนปป์ ได้เสนอรูปแบบของสมการสถานะไว้ดังนี้

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V^2 + bcV - b^2(c-1)} \quad (2.32)$$

ซึ่ง

$$a = \alpha(T_r)\Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (2.33)$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.34)$$

$$c = 1 + \frac{1-3\zeta}{\beta\zeta} \quad (2.35)$$

$$\sqrt{\alpha(T_r)} = 1 + A(1 - \sqrt{T_r}) - B(1 - \frac{1}{T_r}) \quad (2.36)$$

เมื่อ $\omega \leq 0.2$,

$$A = 0.50 + 0.27767\omega + 2.17225\omega^2 \quad (2.37)$$

$$B = -0.022 + 0.338\omega - 0.845\omega^2 \quad (2.38)$$

เมื่อ $\omega > 0.2$,

$$A = 0.41311 + 1.14657\omega \quad (2.39)$$

$$B = 0.0118 \quad (2.40)$$

และเมื่อ $T_r > 1.0$

$$\alpha(T_r) = 1.0 - (0.6258 + 1.5227\omega) \ln T_r + (0.1533 + 0.41\omega)(\ln T_r)^2 \quad (2.41)$$

ซึ่ง

$$\Omega_a = 1 - 3\zeta + 3\zeta^2 + \beta\zeta(3 - 6\zeta + \beta\zeta) \quad (2.42)$$

$$\Omega_b = \beta\zeta \quad (2.43)$$

$$\beta = 0.10770 + 0.76405\zeta - 1.24282\zeta^2 + 0.96210\zeta^3 \quad (2.44)$$

$$\zeta = 0.3211 - 0.080\omega + 0.0384\omega^2 \quad (2.45)$$

สมการฮาร์เมนส์-แนปป์ เขียนเป็นสมการ V ได้ดังนี้

$$V^3 + AV^2 + BV + C = 0 \quad (2.46)$$

ซึ่ง

$$A = bc - b - \frac{RT}{P} \quad (2.47)$$

$$B = \frac{a}{P} + b^2(1 - 2c) - \frac{bcRT}{P} \quad (2.48)$$

$$C = b^3(c - 1) + \frac{b^2(c - 1)RT}{P} - \frac{ab}{P} \quad (2.49)$$

ฟังก์ชันการเบี่ยงเบนเอนทัลปีและเอนโทรปี ได้จากการแก้ปัญหาคณิตศาสตร์ (รายละเอียดจะได้กล่าวต่อไปในหัวข้อที่ 3.3.2)

พบว่าสมการสถานะกำลังสามฮาร์เมนส์-แนปป์ แม้ว่าจะมีวิธีการคำนวณที่ยุ่งยากและซับซ้อน แต่ก็มีคามแม่นยำในการคำนวณค่าต่างๆ มากกว่า สมการสถานะกำลังสามของโซฟ-เรดลิช-กวงและเพง-โรบินสัน

2.3.5 สมการสถานะเบเนดิก-เว็บ-รูบิน-สตาร์ลิง

(Benedict-Webb-Rubin-Starling) (6)

สมการแสดงข้างล่างนี้เป็นสมการสถานะที่มีค่าคงที่ 11 ตัว ซึ่งได้มาจากข้อมูลการทดลองสำหรับไฮโดรคาร์บอนเบา

$$P = \rho RT + (B_o RT - A_o - \frac{C_o}{T^2} + \frac{D_o}{T^3} - \frac{E_o}{T^4}) \cdot \rho^2 + (bRT - a - \frac{d}{T}) \cdot \rho^3 + \alpha \cdot (a + \frac{d}{T}) \cdot \rho^6 + \frac{c\rho^3}{T^2} (1 + \gamma\rho^2) \exp(-\gamma\rho^2) \quad (2.50)$$

Constant	Hydrocarbons (C ₁ -C ₆)					
	Methane	Ethane	Propane	n-Butane	n-Pentane	n-Hexane
A ₀	7520.29	13439.3	18634.7	32544.7	51108.2	45333.1
B ₀	0.723251	0.826059	0.964762	1.56588	2.44417	2.66233
C ₀ x 10 ⁻³	271092	2951950	7961780	13743600	22393100	52606700
D ₀ x 10 ⁻⁵	107737	2574770	4537080	3331590	10176900	55215800
E ₀ x 10 ⁻⁷	3011.22	1468190	2560530	230902	3908600	62643300
a	2574.89	22404.5	40066.4	71181.8	162185	434517
b	0.925404	3.11206	5.46248	9.14066	16.6070	29.4983
c x 10 ⁻³	437222	6818260	27446100	70004400	135286000	318412000
d	47489.1	702189	15052000	36423800	38852100	32746000
α	0.468828	0.909681	2.01402	4.00985	7.06702	9.70230
γ	1.48640	2.99656	4.56182	7.54122	11.8593	14.8720

ฟังก์ชันการเบี่ยงเบนเอนทัลปีเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$\Delta H' = -\rho(B_o RT - 2A_o - \frac{4C_o}{T^2} + \frac{5D_o}{T^3} - \frac{6E_o}{T^4}) - \frac{1}{2}(2bRT - 3a - \frac{4d}{T}) \cdot \rho^2 + \frac{1}{5}\alpha \cdot (6a + \frac{7d}{T}) \cdot \rho^5 - \frac{c}{\gamma T^2} (3 - (3 + \frac{1}{2}\gamma\rho^2 - \gamma^2\rho^4) \exp(-\gamma\rho^2)) \quad (2.51)$$

ฟังก์ชันการเบี่ยงเบนเอนโทรปีเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$\Delta S' = R \ln(\rho RT) + \rho \left(B_o R + \frac{2C_o}{T^3} - \frac{3D_o}{T^4} + \frac{4E_o}{T^5} \right) + \frac{1}{2} \left(bR + \frac{d}{T^2} \right) \cdot \rho^2 - \frac{1}{5} \alpha \frac{d}{T^2} \rho^5 - \frac{2c}{\gamma T^3} \left(1 - \left(1 + \frac{1}{2} \gamma \rho^2 \right) \exp(-\gamma \rho^2) \right) \quad (2.52)$$

สมการสถานะเบเนดิก-เว็บ-รูบิน-สตาร์ลิง เป็นสมการสถานะที่ยอมรับกันทั่วไป ในอุตสาหกรรมต่างๆ ว่ามีความถูกต้องและแม่นยำสูงมาก

2.3.6 สมการสถานะลี-เคสเลอร์ (Lee-Kesler) (7)

วิธีการนี้สมมติว่าสมบัติใดๆ ในรูปแบบลดรูปของของไหลเป็นฟังก์ชันของพารามิเตอร์สามตัว ดังนั้นสำหรับแฟกเตอร์ Z

$$z = z^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^{(r)}} \cdot (z^{(r)} - z^{(0)}) = z^{(0)} + \omega z^{(1)} \quad (2.53)$$

$$\omega^{(r)} = 0.3978 \quad (2.54)$$

$$z = \frac{P_r V_r}{T_r} = 1 + \frac{B}{V_r} + \frac{C}{V_r^2} + \frac{D}{V_r^5} + \frac{c_4}{T_r^3 V_r^2} \cdot \left(\beta + \frac{\gamma}{V_r^2} \right) \exp\left(-\frac{\gamma}{V_r^2}\right) \quad (2.55)$$

$$B = b_1 - \frac{b_2}{T_r} - \frac{b_3}{T_r^2} - \frac{b_4}{T_r^3} \quad (2.56)$$

$$C = c_1 - \frac{c_2}{T_r} + \frac{c_3}{T_r^3} \quad (2.57)$$

$$D = d_1 + \frac{d_2}{T_r} \quad (2.58)$$

Constant	Simple Fluids	Reference Fluids
b ₁	0.1181193	0.2026579
b ₂	0.265728	0.331511
b ₃	0.154790	0.027655
b ₄	0.030323	0.203488
c ₁	0.0236744	0.0313385
c ₂	0.0186984	0.0503618
c ₃	0.0	0.016901
c ₄	0.042724	0.041577
d ₁ × 10 ⁴	0.155488	0.48736
d ₂ × 10 ⁴	0.623689	0.0740336
β	0.65392	1.226
γ	0.060167	0.03754

ฟังก์ชันการเบี่ยงเบนเอนทัลปีเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$\frac{\Delta H'}{RT_c} = -T_r \cdot (z - 1 - \frac{b_2 + 2b_3 / T_r + 3b_4 / T_r^2}{T_r V_r} - \frac{c_2 - 3c_3 / T_r^2}{2T_r V_r^2} + \frac{d_2}{5T_r V_r^5} + 3E) \quad (2.59)$$

ฟังก์ชันการเบี่ยงเบนเอนโทรปีเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$\frac{\Delta S'}{R} = \ln\left(\frac{P}{P^o}\right) - \ln(z) + \frac{b_1 + b_3 / T_r^2 + 2b_4 / T_r^3}{V_r} + \frac{c_1 - 2c_3 / T_r^3}{2V_r^2} + \frac{d_1}{5V_r^5} - 2E \quad (2.60)$$

พบว่าสมการสถานะลี-เคสเลอร์ มีความแม่นยำในการคำนวณค่าต่างๆ มากที่สุด โดยเฉพาะสารประกอบจำพวกไฮโดรคาร์บอนเบา

2.4 ฟังก์ชันเบี่ยงเบน (Departure function) (8)

การคำนวณการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางอุณหพลวัตมักอ้างอิงกับก๊าซอุดมคติ นั่นคือ “ฟังก์ชันเบี่ยงเบน”

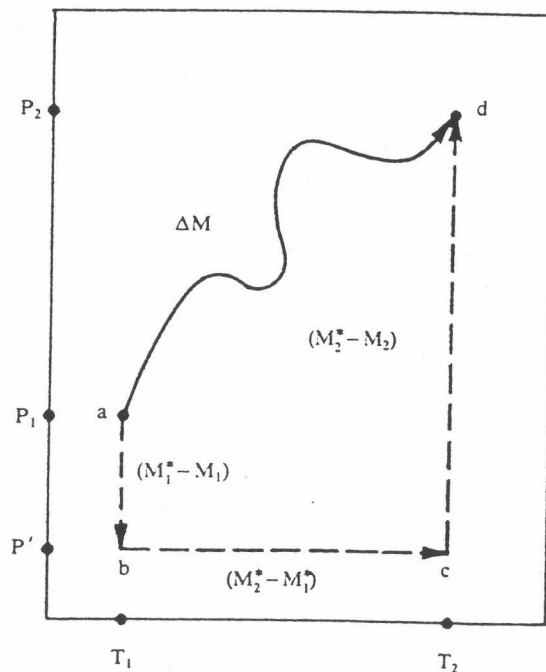
เมื่อพิจารณากระบวนการซึ่งสารเริ่มต้นจากภาวะเริ่มต้น P_1T_1 ไปยังภาวะสุดท้าย P_2T_2 เราจะมองภาพกระบวนการนี้เป็นขั้นตอนต่างๆ มาตรฐานกัน จากภาวะเริ่มต้น P_1T_1

- 1) เคลื่อนไปยังความดันสถานะอุดมคติ $P'T_1$
- 2) อุณหภูมิเพิ่มหรือลด ที่ความดันคงที่ไปยัง $P'T_2$
- 3) ความดันเพิ่มที่อุณหภูมิคงที่ไปยัง P_2T_2

ดังนั้น การเปลี่ยนแปลงสมบัติสำหรับกระบวนการจะเป็นการรวม 3 กระบวนการเข้าด้วยกันในรูปแบบสมการ สำหรับสมบัติใดๆ ซึ่งในก๊าซอุดมคติไม่มีผลความดัน

$$\Delta M = M_2 - M_1 = (M_1^* - M_1) + (M_2^* - M_1^*) - (M_2^* - M_2) \quad (2.61)$$

- ซึ่ง
- $M_1^* - M_1$ = การเบี่ยงเบนที่สถานะเริ่มต้น
 - $M_2^* - M_1^*$ = การเปลี่ยนแปลงสำหรับก๊าซอุดมคติ
 - $M_2^* - M_2$ = การเบี่ยงเบนที่สถานะสุดท้าย



รูปที่ 2.1 การเปลี่ยนแปลงสมบัติจาก P_1T_1 ไปยัง P_2T_2 (8)

สำหรับเอนทัลปี

$$\Delta H = (H_1^* - H_1) + (H_2^* - H_1^*) - (H_2^* - H_2) \quad (2.62)$$

$$\Delta H = (H_1^* - H_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_P^* \cdot dT - (H_2^* - H_2) \quad (2.63)$$

สำหรับเอนโทรปี ที่สถานะก๊าซอุดมคติมีผลของความดัน ดังนั้นจำเป็นต้องคิดพจน์ของผลของความดันก๊าซอุดมคติในการเดินจาก P_1 ไปยัง P' และในทางเดินจาก P' ไปยัง P_2 ดังนั้น

$$\Delta S = (S_1^* - S_1) + (S_1'^* - S_1^*) + (S_2'^* - S_1'^*) + (S_2^* - S_2'^*) - (S_2^* - S_2) \quad (2.64)$$

ซึ่ง $(S_1'^* - S_1^*) = R \cdot \ln \frac{P_1}{P'}$ (2.65)

$$(S_2^* - S_2'^*) = R \cdot \ln \frac{P'}{P_2} \quad (2.66)$$

$$(S_2'^* - S_1'^*) = \int_{T_1}^{T_2} C_P^* \cdot \frac{dT}{T} \quad (2.67)$$

แทนค่าสมการ (2.65), (2.66) และ (2.67) ลงในสมการ (2.64)

$$\Delta S = (S_1^* - S_1) + R \cdot \ln \frac{P_1}{P_2} + \int_{T_1}^{T_2} C_P^* \cdot \frac{dT}{T} - (S_2^* - S_2) \quad (2.68)$$

ดังนั้นสำหรับค่าเบี่ยงเบนเอนทัลปีและเอนโทรปีของสมการสถานะทั้ง 6 ก็คือ ค่าของ $\Delta H'$ และ $\Delta S'$ ดังได้กล่าวไว้แล้วในหัวข้อ 2.3 นั่นเอง

2.5 วารสารปริทัศน์

Tarakad และ Danner (9) ศึกษาการเปรียบเทียบค่าเอนทัลปีเบี่ยงเบนจากสมการสถานะ 6 สมการ คือ Curl-Pitzer (Kay), Curl-Pitzer (SBV), Lee-Erbar-Edmister, Soave, Starling และ Lee-Kesler สำหรับสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจำพวกสารบริสุทธิ์และของผสม พบว่าสมการสถานะ Soave, Starling และ Lee-Kesler ให้คำตอบที่ดีกว่าสมการสถานะ Curl-Pitzer (Kay), Curl-Pitzer (SBV) และ Lee-Erbar-Edmister และถ้าเปรียบเทียบโดยรวมแล้ว สมการสถานะ Lee-Kesler ให้คำตอบที่ดีที่สุดสำหรับสารประกอบไฮโดรคาร์บอน

Ormanoudis และ Stamatoudis (10) ศึกษาการเปรียบเทียบค่าเอนโทรปีเบี่ยงเบนจากสมการสถานะ 8 สมการ คือ Sugie-Lu, Barner-Adler, Yamada (8 parameters), Yamada (16 parameters), Peng-Robinson, Lee-Erbar-Edmister, Soave และ Lee-Kesler สำหรับสารประกอบอินทรีย์ อนินทรีย์ และสารมีขั้ว (polar substances) พบว่า สำหรับสารประกอบอินทรีย์ สมการสถานะ Barner-Adler, Yamada (8 parameters), Yamada (16 parameters), Lee-Erbar-Edmister และ Lee-Kesler ให้คำตอบที่ดี สำหรับสารประกอบอินทรีย์ สมการสถานะ Barner-Adler ให้คำตอบที่ดีที่สุด และสารมีขั้วไม่มีสมการสถานะที่ให้คำตอบที่น่าพอใจ

Toledo และ Reich (11) ศึกษาการเปรียบเทียบค่าเอนทัลปีเบี่ยงเบนจากสมการสถานะ 5 สมการ คือ Soave-Redlich-Kwong (SRK), Mathias-Soave-Redlich-Kwong (MSRK), Peng-Robinson (PR), Ploecker-Lee-Kesler (PLK) และ GCEOS สำหรับสารมีขั้วและไม่มีขั้ว จำนวน 11000 ข้อมูล พบว่าสำหรับสารไม่มีขั้ว สมการสถานะ GCEOS และ Ploecker-Lee-Kesler (PLK) ให้คำตอบที่ดีกว่าสมการสถานะ Soave-Redlich-Kwong (SRK) และ Peng-Robinson (PR) สำหรับสมการสถานะ GCEOS ให้คำตอบที่ดีทั้งสำหรับสารมีขั้วและไม่มีขั้ว และในสถานะ 2 เฟส (phase) ไม่มีสมการสถานะที่ให้คำตอบที่น่าพอใจ

Tarakad, Spencer และ Adler (12) ศึกษาการเปรียบเทียบค่าความหนาแน่นและพิวกาซิติ ในสถานะก๊าซจากสมการสถานะ 8 สมการ คือ Redlich-Kwong (RK), Redlich-Kwong-Chueh (RKC), Joffe-Barner-Adler (JBA), Soave-Redlich-Kwong (SRK), virial equation, Nakamura-Breedveld-Prausnitz (NBP), deSantis-Breedveld-Prausnitz-Redlich-Kwong (RKD) และ Guerreri-

Prausnitz-Redlich-Kwong (RKG) สำหรับสารบริสุทธิ์และของผสม พบว่าค่าความหนาแน่นในสถานะก๊าซ สมการสถานะ Redlich-Kwong (RK) ให้คำตอบที่น่าพอใจเทียบเท่าสมการสถานะที่ดัดแปลงจาก RK บางสมการ สำหรับสารมีขั้วที่ความดันไม่สูงมากนัก สมการวิเรียลให้คำตอบที่น่าพอใจ แต่อย่างไรก็ตามที่ความดันสูงไม่มีสมการสถานะใดที่ให้คำตอบที่น่าพอใจ

Garipis และ Stamatoudis (13) ศึกษาการเปรียบเทียบค่าความจุความร้อนจำเพาะจากสมการสถานะ 8 สมการ คือ Sugie-Lu, Barner-Adler, Yamada (8 parameters), Yamada (16 parameters), Peng-Robinson, Lee-Erbar-Edmister, Soave และ Lee-Kesler สำหรับสารประกอบอินทรีย์ อนินทรีย์ และสารมีขั้ว (polar substances) พบว่า สำหรับสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเบา สมการสถานะ Yamada (8 parameters) และ Barner-Adler ให้คำตอบที่ดี สำหรับสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอะโรมาติกส์ สมการสถานะ Sugie-Lu ให้คำตอบที่ดีที่สุด และสำหรับสารประกอบแอลกอฮอล์ สมการสถานะ Lee-Erbar-Edmister ให้คำตอบที่ดีที่สุด

Starling (14) ได้ศึกษาและดัดแปลงสมการสถานะ Benedict-Webb-Rubin (BWR) ทำให้ได้สมการสถานะชนิดใหม่ที่มีประสิทธิภาพดีขึ้น แต่ก็มีข้อจำกัดเพิ่มขึ้น สมการสถานะชนิดใหม่นี้ใช้คำนวณสมบัติทางอุณหพลวัตได้หลายชนิด ตัวอย่างเช่น ความหนาแน่น เอนทัลปี เบียงเบน เอนโทรปีเบียงเบน ฟิวกาซิตี และความดันไอ

Plocker และ Knapp (15) ได้ศึกษาการประหยัดเวลาที่ใช้ในการคำนวณสำหรับสมการสถานะ Benedict-Webb-Rubin (BWR) และสมการสถานะ Benedict-Webb-Rubin-Starling (BWRS) โดยการเขียนโปรแกรมคอมพิวเตอร์ด้วยภาษา Fortran-IV และลดขั้นตอนที่ไม่จำเป็นสำหรับการคำนวณออกไป ทำให้การคำนวณหาค่าความหนาแน่นสำหรับสมการสถานะทั้งสองนี้ใช้เวลาอันน้อยลง