

บทที่ 3

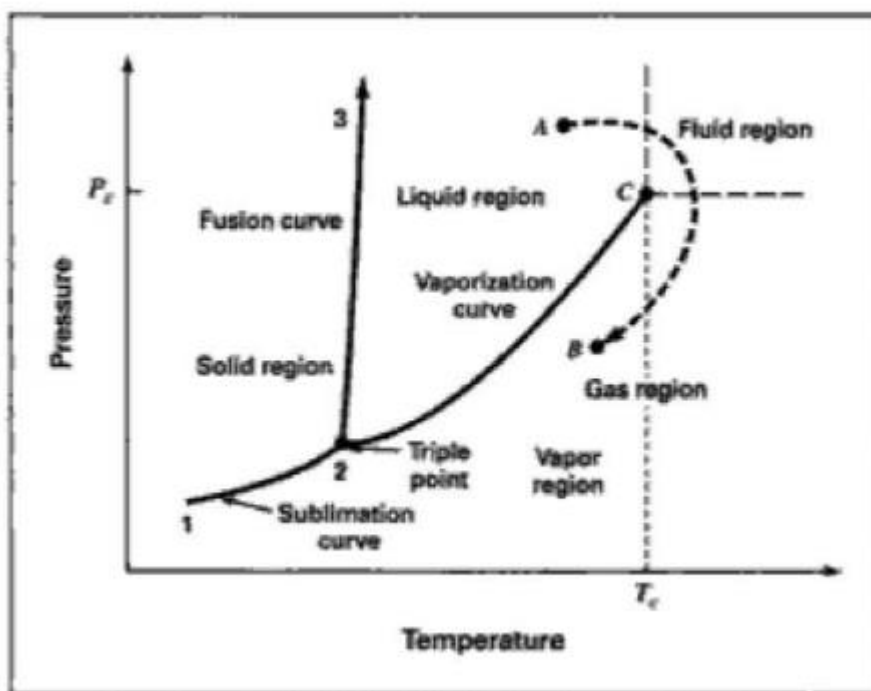
คุณสมบัติของปริมาตรของของไหลบริสุทธิ์

(Volumetric properties of pure Fluid)

3.1 The PVT Behavior of Pure Substances

homogeneous fluid โดยทั่วไปแบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ ของเหลวและก๊าซ

Critical point เป็นจุดหรือสภาวะที่ของเหลวและไอไม่สามารถแยกจากกันได้อย่างชัดเจน



รูปที่ 3.1 PT diagram สำหรับสารบริสุทธิ์

รูปที่ 3.1 เส้น 1-2 เป็นเส้น sublimation curve จะเป็นเส้นแบ่งเขตระหว่างของแข็งและก๊าซ

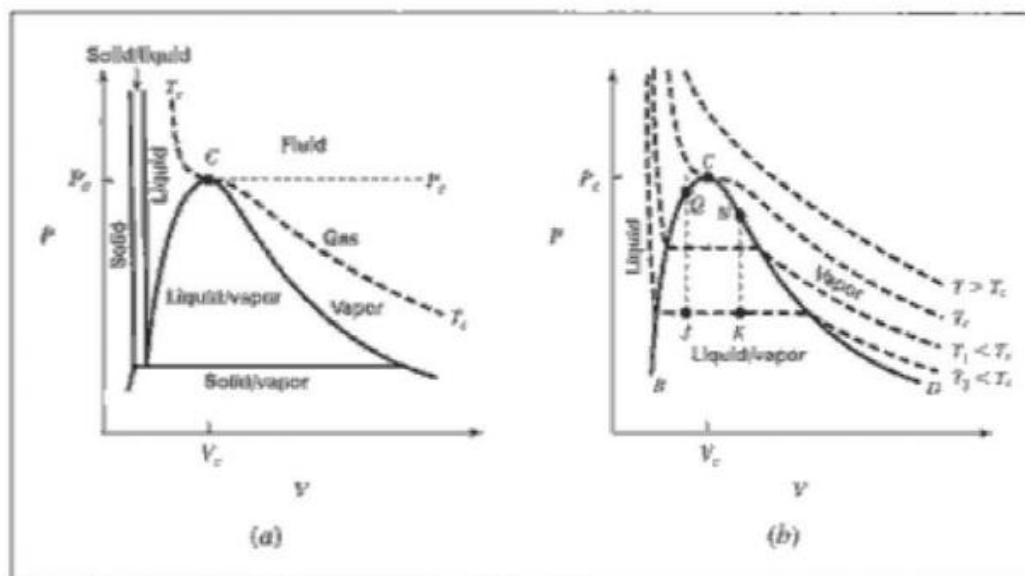
เส้น 2-3 เรียกว่า fusion curve จะเป็นเส้นแยกเขตของเหลวและของแข็ง

เส้น 2-C เรียกว่า vaporization curve จะเป็นเส้นแยกเขตระหว่างของเหลวกับก๊าซ

เส้นโค้งทั้งสามจะพบกันที่จุด triple point ซึ่งเป็นจุดที่ระบบมี 3 phases อยู่รวมกัน

จุด C คือ critical point เป็นจุดสูงสุดที่ระบบมีความดัน (critical pressure P_c) และอุณหภูมิ (critical temperature T_c) สูงที่สุดที่สารบริสุทธิ์สามารถอยู่ในสมดุลระหว่างไอและของเหลว

fluid region เป็นบริเวณที่ไม่สามารถแยกเฟสระหว่างของเหลวกับไอ เฟสทั้งสองจะกลมกลืนกัน



รูปที่ 3.2 PV diagram สำหรับของไหลบริสุทธิ์

รูปที่ 3.2 เป็นการ plot ระหว่าง P กับ V (ปริมาตรต่อโมล) เส้น $T_1, T_2, \dots$ เป็นเส้น isotherms

เส้น T_3 กับ T_4 มีอุณหภูมิต่ำกว่า T_c จะเห็นว่าประกอบด้วย 3 ส่วน ส่วนที่เป็นเส้นแนวราบจะแทนการเปลี่ยน phase ระหว่างไอกับของเหลว จุดในเส้นแนวราบจะแทนของผสมของก๊าซกับของเหลวเริ่มจาก 100% ของเหลวทางซ้ายไป 100% ไอทางขวา

เส้น AC เป็นเส้น saturated liquid บริเวณด้านซ้ายเป็นปริมาณของเหลวล้วน

CB แทน saturated vapor บริเวณด้านขวาเป็นบริเวณก๊าซล้วน

พื้นที่ใต้เส้น ACB จะเป็นบริเวณที่มี 2 phases

C คือ critical point เป็นจุดที่ของเหลวและไอไม่สามารถแยกออกจากกันได้ จากรูปแสดงว่า

$$f(P, V, T) = 0$$

นั่นคือหนึ่งในสามจะเป็นฟังก์ชันของอีก 2 ตัว เช่น $V = V(T, P)$ ซึ่ง

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \quad (3.1)$$

ถ้าให้นิยาม

1. volume expansivity

$$\beta \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (3.2)$$

2. isothermal compressibility

$$\kappa \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (3.3)$$

จะได้

$$\frac{dV}{V} = \beta dT - \kappa dP \quad (3.4)$$

โดยทั่วไปของเหลวอุดมคติจะให้ β และ κ ประมาณ 0 เนื่องจากเป็น incompressible fluid กรณีของเหลวจริงการเปลี่ยนแปลงปริมาตรต่อผลของ P และ T คือ

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \beta (T_2 - T_1) - \kappa (P_2 - P_1) \quad (3.5)$$

ตัวอย่างที่ 3.1 Acetone ที่ 25°C และ 1 bar มี

$$\begin{aligned} \beta &= 1.487 \times 10^{-3} \quad ^\circ\text{C}^{-1} \\ \kappa &= 62 \times 10^{-6} \quad \text{bar}^{-1} \\ V &= 1.287 \quad \text{cm}^3/\text{g} \end{aligned}$$

ได้หา

$$(a) \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

(b) P เพื่อให้ acetone ร้อนขึ้นที่ V คงที่จาก 20°C 1 bar ไปเป็น 30°C

(c) ΔV เมื่อ acetone เปลี่ยนจาก 20°C และ 1 bar ไปเป็น 0°C และ 10 bar

วิธีทำ

(a) จาก Eq. (3.4) เมื่อ V คงที่ $dV = 0$ จะได้

$$\beta dT - \kappa dp = 0$$

หรือ

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{\beta}{\kappa} = \frac{1.487 \times 10^{-3}}{60 \times 10^{-6}} = 24 \text{ bar}/^\circ\text{C}$$

(b) สมการจาก (a) ค่า β และ κ สมมติว่าคงที่ในช่วง $\Delta T = 10$

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{\beta}{\kappa}$$

$$P_2 = P_1 + \Delta T \frac{\beta}{\kappa} = 1 + (10)(24) = 241 \text{ bar}$$

c) แทนค่าใน Eq. (3.5)

$$\begin{aligned} \ln \frac{V_2}{V_1} &= \beta (T_2 - T_1) - \kappa (P_2 - P_1) \\ &= (1.487 \times 10^{-3}) (-20) - (62 \times 10^{-6}) (9) = -0.0303 \end{aligned}$$

$$\therefore \frac{V_2}{V_1} = 0.9702$$

$$V_2 = (1.287) (0.9702) = 1.24 \text{ g cm}^3/\text{g}$$

$$\therefore \Delta V = 1.249 - 1.287 = -0.038 \text{ cm}^3/\text{g}$$

3.2 The Virial Equation

ที่เส้น T คงที่ในรูป 3.2 จะได้ความสัมพันธ์ของผลคูณ PV

$$PV = a(1 + B'P + C'P^2 + \dots) \quad (3.6)$$

เมื่อ a, B', C' และอื่นๆ เป็นค่าคงที่สำหรับ T คงที่ที่กำหนด

เมื่อ $P \rightarrow 0$ จะได้ $(PV)^* = a$ (* แทนเมื่อ P เข้าใกล้ศูนย์)

แต่ค่า a ขึ้นกับ T

$$\therefore (PV)^* = a = RT \quad (3.7)$$

R คือค่าคงที่มีค่า $= 83.144 \text{ cm}^3 \text{ bar}/(\text{mol.K})$ ส่วนค่าที่หน่วยอื่นๆ มีใน Appendix A จากสมการ (3.6) และ (3.7) และให้อัตราส่วน PV/RT เป็น compressibility factor และกำหนดสัญลักษณ์เป็น Z จะได้

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots \quad (3.10)$$

สมการอื่นที่ใช้หา Z ซึ่งเป็นสมการที่ใช้กันทั่วไป คือ

$$Z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots \quad (3.11)$$

สมการ (3.10) และ (3.11) เรียกว่า virial equations ค่าคงที่ $B', C', D' \dots$ และ $B, C, D \dots$ เรียกว่า virial coefficients และค่าจะขึ้นกับ T อย่างเดียว

เซตสองเซตของสัมประสิทธิ์ในสมการ (3.8) และ (3.9) มีความสัมพันธ์กันดังนี้

$$\begin{aligned} B' &= \frac{B}{RT} \\ C' &= \frac{C - B^2}{(RT)^2} \\ D' &= \frac{D - 3BC + 2B^3}{(RT)^3} \end{aligned}$$

เทอม B/V เป็นเทอมอธิบายถึงปฏิภณระหว่างคู่ของโมเลกุล

เทอม C/V^2 เป็นเทอมอธิบายถึงปฏิภณระหว่างสามโมเลกุล

3.3 The Ideal Gas

กรณี ideal gas ปฏิภณระหว่างโมเลกุลจะไม่มี ค่า Virial coefficients จะมีค่าเป็นศูนย์ ฉะนั้น

$$Z = 1 \quad \text{หรือ} \quad PV = RT$$

สำหรับก๊าซจริงเมื่อ $P \rightarrow 0$ แรงระหว่างโมเลกุลจะลดลง ฉะนั้น

$$Z = 1 \quad \text{หรือ} \quad PV = RT$$

ฉะนั้นก๊าซอุดมคติหรือก๊าซที่มีความดันใกล้เคียงศูนย์ จะมีคุณลักษณะดังนี้

$$1. PV = RT \quad (3.12)$$

2. พลังงานภายในจะขึ้นกับ T อย่างเดียว ฉะนั้นจากสมการ (2.20) C_v ก็ขึ้นกับ T อย่างเดียว ในทางวิศวกรรมก๊าซที่มีความดันถึง 2-3 bar มักพิจารณาในการคำนวณเป็น ideal gas ฉะนั้นต่อไปจะกล่าวถึงความสัมพันธ์ของเทอร์โมไดนามิกส์สำหรับก๊าซอุดมคติ

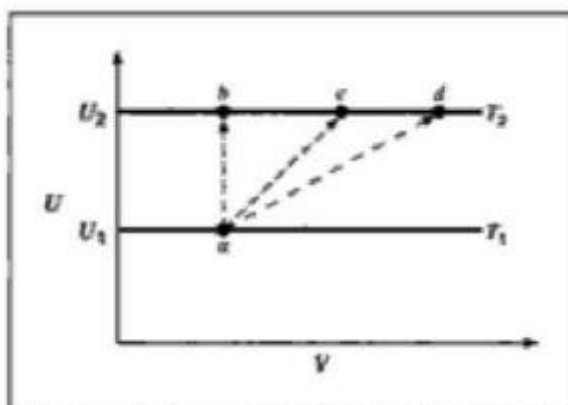
The Constant-Volume Process

$$dU = dQ = C_v dT \quad (3.13)$$

หรือ

$$\Delta U = Q = \int C_v dT \quad (3.14)$$

ΔU ของ ideal gas จะคำนวณโดย $\int C_v dT$ ได้เสมอ โดยไม่คำนึงถึงว่ากระบวนการจะเปลี่ยนแปลงอย่างไร ดังรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 ΔU สำหรับ ideal gas

U กับ C_v สำหรับก๊าซอุดมคติจะขึ้นกับ T อย่างเดียว

เส้นประ ab แสดงกระบวนการที่มี V คงที่ มี $\Delta U = U_2 - U_1$ เมื่อ T เปลี่ยนจาก T_1 ไป T_2 เส้นประ ac และ ad แทนกระบวนการอื่นที่ V ไม่คงที่ จะเห็นว่า ΔU ในแต่ละกรณีจะเท่ากับของ ab ถ้า T_1 เปลี่ยนไป T_2 แต่ Q จะขึ้นกับเส้นทางด้วย ฉะนั้น ΔU ในแต่ละกรณีจะไม่เท่ากับ Q (จะเท่ากรณีที่ V คงที่) นั่นคือในทุกขบวนการ ค่า ΔU จะคำนวณจาก $\Delta U = \int C_v dT$ ได้เสมอ

The Constant-Pressure Process (isobaric)

$$dH = dQ = C_p dT \quad (3.15)$$

และ

$$\Delta H = Q = \int C_p dT \quad (3.16)$$

สำหรับทุกกระบวนการที่เป็นอุดมคติ และไม่อุดมคติใช้คำนวณเหมือนกันเช่นเดียวกับกรณี ΔU ความสัมพันธ์ระหว่าง C_p และ C_v คือ

$$C_p = C_v + R \quad (3.17)$$

The Constant-Temperature Process (Isothermal)

กรณีนี้ U จะไม่มีการเปลี่ยนแปลง หรือ $\Delta U = 0$ จากกฎข้อที่ 1 จะได้

$$Q = W = \int P dV = \int RT \frac{dV}{V}$$

นั่นคือ

$$Q = W = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3.18)$$

หรือ

$$Q = W = RT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (3.19)$$

Adiabatic Process

เป็นกระบวนการที่ไม่มีความร้อนถ่ายเทระหว่างสิ่งแวดล้อมกับระบบ นั่นคือ $dQ = 0$

$$dU = -dW = -PdV$$

จาก $PV = RT$ และกำหนดให้ $\gamma = C_p/C_v$ จะได้ความสัมพันธ์ต่อไปนี้

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \quad (3.22)$$

หรือ

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} \quad (3.23)$$

หรือ $P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma = P V^\gamma = \text{ค่าคงที่}$ (3.24)

การหางาน $-dW = dU = C_v dT$ (3.25)

$$W = -\Delta U = -C_v \Delta T \quad (3.26)$$

หรือ

$$W = -C_v \Delta T = \frac{RT_1 - RT_2}{\gamma - 1} = \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{\gamma - 1} \quad (3.27)$$

หรือในกรณี V_2 ไม่รู้

$$W = \frac{P_1 V_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} \right] = \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} \right] \quad (3.28)$$

สมการ (3.22)-(3.28) เป็นสมการสำหรับก๊าซอุดมคติที่มีความจุความร้อนคงที่ และต้องเป็น mechanically reversible และ adiabatic process ถ้ากระบวนการย้อนกลับแต่ไม่เป็น adiabatic จะใช้สมการเหล่านี้ไม่ได้

กรณีก๊าซจริง การประมาณจากสมการบนมักให้ผลเป็นที่น่าสนใจ หากไม่เบี่ยงเบนจาก ideal gas มากนัก

ค่า γ ประมาณสำหรับ monotonic gas = 1.67

diatomic gas = 1.4

polyatomic gas = 1.3

The Polytropic Process

เป็นกระบวนการทั่วๆ ไปใดๆ ที่สภาวะไม่จำกัดตั้งที่กล่าวมาข้างต้น บอกเพียงเป็นกระบวนการเชิงกลย้อนกลับ ฉะนั้นในกรณี ideal gas ใน nonflow process สำหรับก๊าซ 1 โมลจะได้

$$dU = dQ - dW \quad \Delta U = Q - W \quad (\text{กฎข้อที่หนึ่ง})$$

$$dW = PdV \quad W = \int PdV$$

$$dU = C_v dT \quad \Delta U = \int C_v dT$$

$$dH = C_p dT \quad \Delta H = \int C_p dT$$

ค่า Q หาโดยตรงไม่ได้ แต่หาโดยกฎข้อที่ 1 และแทนค่า dU และ dW จะได้

$$dQ = C_v dT + PdV \quad (3.29)$$

และ

$$Q = \int C_v dT + \int PdV \quad (3.30)$$

เนื่องจากกฎข้อที่ 1 ใช้สำหรับคำนวณ Q งานจึงต้องคำนวณโดยตรงจาก $\int PdV$

สมการต่าง ๆ ที่พัฒนามาในหัวข้อนี้ พัฒนาเพื่อกระบวนการเชิงกลแบบ nonflow อย่างไรก็ดีตามสำหรับตัวแปรที่เป็น state function ที่เป็นอุดมคติไม่ว่าจะเป็นกระบวนการย้อนกลับหรือไม่ย้อนกลับ การไหลหรือไม่ไหลจะใช้สมการเหล่านี้ได้ เนื่องจาก state function ขึ้นกับภาวะเริ่มต้นและสุดท้ายเท่านั้น แต่ Q และ W จะเฉพาะเจาะจงเป็นกรณี ๆ ไป (เพราะไม่ใช่ state function)

การหา Work ของกระบวนการไม่ย้อนกลับมี 2 ขั้นตอน

1. หา W กรณีเชิงกลย้อนกลับก่อน
2. คูณหรือหาร W จากข้อ 1 ด้วยประสิทธิภาพเพื่อเป็น W จริง

ถ้ากระบวนการให้งานต้องคูณ

ถ้ากระบวนการใช้งานต้องหาร

ตัวอย่างที่ 3.2 อากาศถูกอัดจาก 1 bar 25°C ไป 5 bar 25°C โดย 3 กระบวนการเชิงกลย้อนกลับ (mechanically reversible processes) ที่ต่างกัน

(a) ทำให้ร้อนที่ V คงที่ แล้วตามด้วยทำให้เย็นที่ความดันคงที่

(b) Isothermal compression

(c) Adiabatic compression แล้วตามด้วยทำให้เย็นที่ V คงที่

ที่สภาวะนี้อากาศอาจพิจารณาเป็น ideal gas ที่ $C_v = (5/2)R$ และ $C_p = (7/2)R$ ให้หา W ที่ต้องใช้, Q , ΔU และ ΔH ในแต่ละกระบวนการ

วิธีทำ พิจารณา 1 mole ของอากาศเป็นระบบ และสมมติอยู่ในลูกสูบที่ไม่มีความเสียดทาน เมื่อ $R = 8.314 \text{ J/(mol.K)}$

$$C_v = 20.785 \quad C_p = 29.099 \quad \text{H/(mol.K)}$$

เนื่องจากก๊าซที่ 0°C และ 1 bar มี $V = 0.02271 \text{ m}^3$ ฉะนั้นคล้าย Ex 2.12 จะได้

$$V_1 = 0.02479 \quad \text{และ} \quad V_2 = 0.004958 \text{ m}^3$$

(a) กรณีนี้คล้ายกับ (b) ใน Ex 2.12

$$\begin{array}{ccccc}
 1 \text{ bar} & & 5 \text{ bar} & & 5 \text{ bar} \\
 25^\circ\text{C} & \longrightarrow & T & \longrightarrow & 25^\circ\text{C} \\
 V = 0.02479 & & V = 0.2479 & & V = 0.004958 \\
 & & T = (298.15) \left(\frac{5}{1} \right) = 1490.75 \text{ K} & &
 \end{array}$$

Step แรก $W = 0$

$$Q = \Delta U = C_v \Delta T = (29.099)(298.15 - 1490.75) = 24788 \text{ J}$$

$$\Delta H = C_p \Delta T = (29.099)(1490.75 - 298.15) = 34703 \text{ J}$$

และ $W = Q - \Delta U = -34703 - (-24788) = -9915 \text{ J}$

Step สอง

$$Q = \Delta H = C_p \Delta T = (29.099)(298.15 - 1490.75) = -34703 \text{ J}$$

$$\Delta U = C_v \Delta T = (20.785)(298.15 - 1490.75) = -24788 \text{ J}$$

และ $W = Q - \Delta U = 34703 - (-24788) = -9915 \text{ J}$

ตลอดกระบวนการ

$$\Delta U = 24788 - 24788 = 0$$

$$\Delta H = 34703 - 34703 = 0$$

$$Q = 24788 - 34703 = -9915 \text{ J}$$

(b) กรณี isothermal

$$\Delta U = \Delta H = 0$$

จากสมการ (3.19)

$$Q = W = RT \ln \frac{P_1}{P_2} = (8.314)(298.15) \ln \frac{1}{5} = -3,990 \text{ J}$$

(c) 1 bar P 5 bar

$$\begin{array}{ccccc}
 25^{\circ}\text{C} & \longrightarrow & T & \longrightarrow & 25^{\circ}\text{C} \\
 V = 0.02479 & & V = 0.004958 & & V = 0.004958
 \end{array}$$

Step 1 จาก (3.22)

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = (298.15) \left(\frac{0.02479}{0.004958} \right)^{0.4} = 567.57 \text{ K}$$

$$P_2 = P_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma} = (1) \left(\frac{0.02479}{0.004958} \right)^{1.4} = 9.52 \text{ bar}$$

$$Q = 0$$

$$\Delta U = -W = C_v \Delta T = (20.785) (567.57 - 298.15) = 5600 \text{ J}$$

และ $\Delta H = C_p \Delta T = (29.099) (567.57 - 298.15) = 7840 \text{ J}$

ขั้นที่ 2 $\Delta V = 0$ และ $W = 0$

$$Q = \Delta U = C_v \Delta T = (20.785) (298.15 - 567.57) = -5600 \text{ J}$$

และ $\Delta H = C_p \Delta T = (29.099) (298.15 - 567.57) = -7840 \text{ J}$

สำหรับขบวนการทั้งหมด

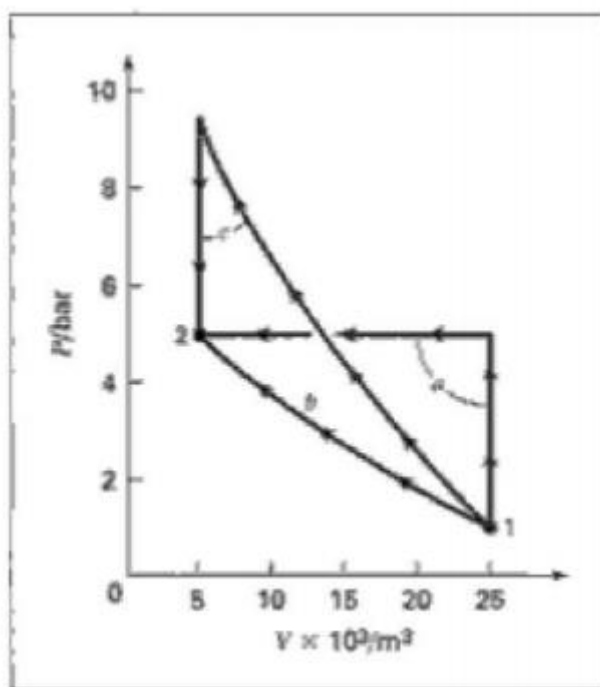
$$\Delta U = 5600 - 5600 = 0$$

$$\Delta H = 7840 - 7840 = 0$$

$$Q = 0 - 5600 = -5600 \text{ J}$$

$$W = -5600 + 0 = -5600 \text{ J}$$

รูปที่ 3.6 สเก็ทกระบวนการใน PV diagram



รูปที่ 3.6 แผนภาพสำหรับตัวอย่างที่ 3.2

จากตัวอย่างนี้แสดงให้เห็นว่า ΔU และ ΔH จะมีค่าเหมือนกันโดยไม่ขึ้นกับเส้นทาง

$$Q = W \quad \text{จะขึ้นกับเส้นทาง}$$

ตัวอย่างที่ 3.3 ideal gas ดำเนินแบบ reversible ดังต่อไปนี้

(a) จาก 70°C 1 bar อัดแบบ adiabatic ไปที่ 150°C

(b) ทำให้เย็นที่ความดันคงที่จาก 150°C ไป 70°C

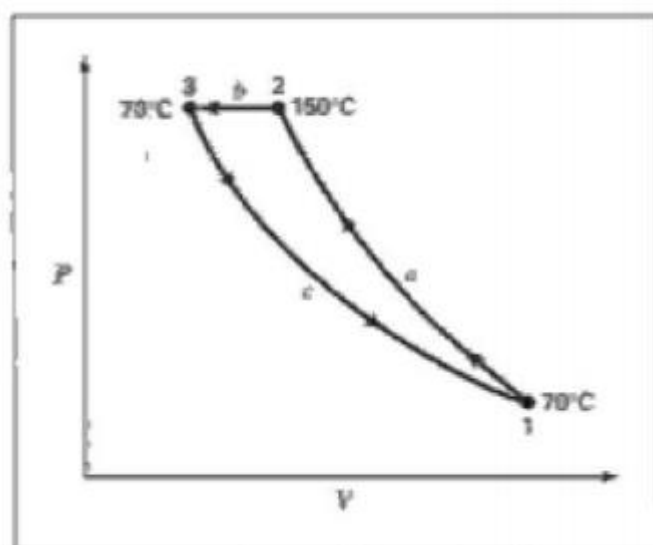
(c) ทำให้ขยายตัวไปจุดเริ่มต้นแบบ isothermal

ให้หา W , Q , ΔU และ ΔH ในแต่ละ process และทั้ง cycle ให้ $C_v = (3/2)R$, $C_p = (5/2)R$ และถ้า process เป็น irreversible แต่มี change of state เท่ากัน ให้หา Q และ W เมื่อ efficiency = 80%

วิธีทำ $C_v = (3/2)(8.314) = 12.471 \text{ J/mol.K}$

$$C_p = 20.785$$

พิจารณา 1 mole ของก๊าซ cycle จะมีลักษณะดังรูปที่ 3.7



รูปที่ 3.7 แผนภาพสำหรับตัวอย่างที่ 3.3

(a) การอัดแบบ adiabatic

$$\Delta U = -W = C_v \Delta T = (12.471)(150-70) = 998 \text{ J}$$

$$\Delta H = C_p \Delta T = (20.785)(150-70) = 1,663 \text{ J}$$

$$Q = 0$$

P_2 หาจาก Eq (3.23)

$$P_2 = P_1 \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\gamma/(\gamma-1)} = (1) \left(\frac{150 + 273.15}{70 + 273.15} \right)^{2.5} = 1.689 \text{ bar}$$

b) กรณี P คงที่

$$\Delta H = Q = C_p \Delta T = (20.785)(70-150) = -1,663 \text{ J}$$

$$\Delta U = C_v \Delta T = (12.471)(70-150) = -998 \text{ J}$$

โดยกฎข้อที่ 1

$$W = Q - \Delta U = -665 \text{ J}$$

c) กรณี isothermal

$$\Delta H = \Delta U = 0$$

เพราะว่า $P_3 = P_2$ สมการ (3.19) จะให้

$$Q = W = RT \ln \frac{P_3}{P_1} = (8.314) (343.15) \ln \frac{1.689}{1} = 1,495 \text{ J}$$

จะนับตลอด cycle

$$Q = 0 - 1663 + 1495 = -168 \text{ J}$$

$$W = -998 - 665 + 1495 = -168 \text{ J}$$

$$\Delta U = 998 - 998 + 0 = 0$$

$$\Delta H = 1663 - 1663 + 0 = 0$$

จะเห็นว่า $Q = W$ เพราะ $\Delta U = 0$ และโดยกฎข้อที่ 1

กรณี irreversible Process

(a) process มี efficiency = 80%

$$W = \frac{-998}{0.80} = -1248 \text{ J}$$

$$\Delta U = 998 \text{ J (เพราะเป็น state function, โจทย์)}$$

$$Q = \Delta U + W = -250 \text{ J}$$

(b) กรณี P คงที่

$$W = \frac{-665}{0.80} = -831 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U + W = 1829 \text{ J}$$

(c) isothermal

$$W = (0.80) (1495) = 1196 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U + W = 0 + 1196 = 1196 \text{ J}$$

จะนับตลอด cycle

$$Q = -250 + 1829 + 1196 = -883 \text{ J}$$

$$W = -1248 - 831 + 1196 = -883 \text{ J}$$

ข้อสังเกตคือ total work กรณี irreversible ต้องใช้มากกว่า 5 เท่าของ reversible

ตัวอย่างที่ 3.4 N_2 0.4 kg ในกระบอกสูบที่ $27^\circ C$ มี P สูงกว่าบรรยากาศ (ซึ่งมีความดัน 1 bar $27^\circ C$) 0.35 bar นั่นคือ $= 1.35$ bar ลูกสูบไม่มีความเสียดทาน พิจารณาขั้นตอนกระบวนการนี้

- เครื่องมือจุ่มในอ่างน้ำ/น้ำแข็ง แล้วปล่อยให้เย็นในสมดุล
- ค่อยๆ ใส่แรงเพื่ออัด N_2 ที่ T คงที่ $0^\circ C$ จนก๊าซมีปริมาตรครึ่งหนึ่งของ a (มีสลักยึดลูกสูบ)

(c) เอาเครื่องมือออกจากอ่างน้ำ/น้ำแข็ง แล้วปล่อยให้สมดุลกับอากาศที่ $27^\circ C$

(d) เอาสลักออกแล้วปล่อยให้เข้าสู่สมดุลกับสิ่งแวดล้อมเหมือนตอนเริ่มต้น

ให้เขียนวงจรบน PV diagram และคำนวณหา Q, W, ΔU , ΔH ในแต่ละขั้นตอนให้

พิจารณา N_2 เป็น ideal gas มี $C_V = (5/2) R$ และ $C_P = (7/2) R$

วิธีทำ process ของแต่ละขั้นตอนสรุปได้ดังนี้

(a)	$27^\circ C, 1.35 \text{ bar}$	$\xrightarrow{\text{const } P}$	$0^\circ C, 1.35 \text{ bar}$
(b)	$0^\circ C, V_2$	$\xrightarrow{\text{const } T}$	$0^\circ C, V_3 = \frac{1}{2} V_2$
(c)	$0^\circ C, V_3$	$\xrightarrow{\text{const } V}$	$27^\circ C, V_4 = V_3$
(d)	$27^\circ C, V_4$	$\xrightarrow{T_4 = T_1}$	$27^\circ C, 1.35 \text{ bar}$

(a) จะแทนด้วยเส้นนอนในรูป 3.8

$$W_a = m \int P dV = mP \Delta V = \frac{mR \Delta T}{M} = \frac{(40)(8.314)(0-27)}{28} = -3.207 \text{ J}$$

$$Q_a = m \Delta H_a = m C_P \Delta T = (400) (7/2) (8.314/28)(0-27) = -11224 \text{ J}$$

จากกฎข้อที่ 1

$$m \Delta U_a = Q_a - W_a = -11214 - (-3207) = -8017 \text{ J}$$

หรืออาจคำนวณจาก (3.14)

$$m \Delta U_a = m C_V \Delta T = (400) (5/2) (8.314/28) (0-27) = -8017 \text{ J}$$

รูปที่ 3.4 แผนภาพสำหรับตัวอย่างที่ 3.4

(b) กรณี T คงที่

$$\Delta U_b = \Delta H_b = 0$$

$$\begin{aligned} Q_b = W_b &= \frac{mRT}{M} \ln \frac{V_3}{V_2} = \frac{(400)(8.314)(273.15)}{28} \ln \frac{1}{2} \\ &= -22487 \text{ J} \end{aligned}$$

c) กรณี V คงที่ $W_b = 0$ และจาก (3.14)

$$\begin{aligned} Q_c = m\Delta U_c &= mC_v\Delta T = (400) (5/2) (8.314/28) (27-0) \\ &= 8017 \text{ J} \end{aligned}$$

$$m\Delta H_c = mC_p\Delta T = (400) (7/2) (8.314/28) (27-0) = 1124 \text{ J}$$

d) กรณีนี้เป็น irreversible เมื่อเอาสลักออกจะมีการแกว่งของลูกสูบแล้วไปสู่สมดุล กรณีนี้เส้นทางไม่สามารถระบุได้แน่นอนตามเส้นปะในรูป งานหาจาก $\int PdV$ ไม่ได้ (เพราะใช้เฉพาะย้อนกลับ) ฉะนั้นการแกว่งทำให้หา Q และ W ไม่ได้

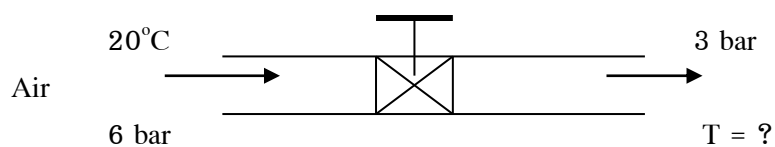
ส่วน state function คือ ΔU_d และ ΔH_d หาได้ = 0 (เพราะ T เท่ากัน)

$$\therefore \Delta U_d = Q_d - W_d = 0$$

$$Q_d = W_d$$

นั่นคือ Q_d และ W_d คำนวณไม่ได้ ทราบแต่ว่าค่าเท่ากัน

ตัวอย่างที่ 3.5 อากาศไหลผ่านท่อแนวนอนหุ้มฉนวน ด้วยอัตราคงที่มี Valve เปิดบางส่วน



พิจารณาอากาศเป็นก๊าซอุดมคติ

วิธีทำ กระบวนการไหลผ่าน Valve เรียกว่า throttling process เนื่องจากการไหลคงที่จะใช้สมการ (2.10) และกรณีนี้ $Q = 0$ และ $W_s = 0$ จะได้

$$\Delta H = 0$$

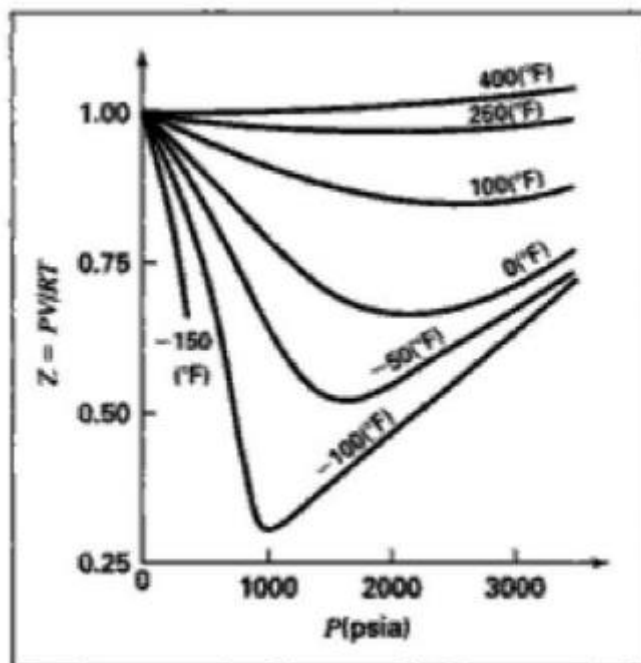
กรณีก๊าซอุดมคติ

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = 0$$

$$T_2 = T_1$$

3.4 Application of the Virial Equation

รูปที่ 3.9 แสดงกราฟ compressibility factor สำหรับมีเทนกับความดันที่ T ต่าง ๆ ที่ $P = 0$ ของทุก T จะมี $Z = 1$ แต่ที่ P สูงขึ้นค่า Z จะเบี่ยงเบนไป



รูปที่ 3.9 กราฟ compressibility factor สำหรับ methane

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (3.31)$$

หรือ

$$Z = 1 + \frac{B}{V} \quad (3.32)$$

จะนิยมใช้ (3.31) ซึ่งใช้ได้เป็นที่น่าพอใจสำหรับไอส่วนใหญ่ที่ T ต่ำกว่า T_c และ P สูงจนถึง 15 bar

กรณี P สูงกว่าช่วงที่ใช้สมการ (3.31) แต่ต่ำกว่า 50 bar จะใช้

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} \quad (2.26)$$

ค่า B และ C จะขึ้นกับชนิดของก๊าซและอุณหภูมิ การหา V ต้องใช้วิธี iteration

ตัวอย่างที่ 3.6 ค่า virial coefficients ของ isopropanol vapor ที่ 200°C คือ

$$B = -388 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$C = -26000 \text{ cm}^3/\text{mol}^2$$

ให้คำนวณหา V และ Z ที่ 200°C และ 10 bar

(a) สมการก๊าซอุดมคติ

(b) สมการ (3.31)

(c) สมการ (3.33)

วิธีทำ $T = 473.15 \text{ K}$ และ R ที่เหมาะสม = $83.14 \text{ cm}^3 \text{ bar}/(\text{mol.K})$

(a) สมการก๊าซอุดมคติ

$$V = \frac{RT}{P} = \frac{(83.14)(473.15)}{10} = 3934 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

และ $Z = 1$

(b)

$$V = \frac{RT}{P} + B = 3934 - 388 = 3546 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

และ

$$Z = \frac{PV}{RT} = \frac{(10)(3546)}{(83.14)(473.15)} = 0.9014$$

(c) กรณีนี้เราต้อง iteration ซึ่งจะเขียนเป็น

$$V_{i+1} = \frac{RT}{P} \left(1 + \frac{B}{V_i} + \frac{C}{V_i^2} \right)$$

การคำนวณครั้งแรก $i = 0$

$$V_1 = \frac{RT}{P} + \left(1 + \frac{B}{V_0} + \frac{C}{V_0^2} \right)$$

เมื่อ V_0 คือค่าประมาณครั้งแรก จะใช้ V ที่ได้จากก๊าซอุดมคติ

$$V_1 = 3934 \left(1 - \frac{380}{3934} - \frac{26,000}{(3934)^2} \right) = 3539$$

การคำนวณ ครั้งที่ 2

$$V_2 = \frac{RT}{P} \left(1 + \frac{B}{V_1} + \frac{C}{V_1^2} \right)$$

$$V_2 = 3934 \left(1 - \frac{388}{3539} - \frac{26,000}{(3539)^2} \right) = 3495$$

คำนวณซ้ำเรื่อยๆ จน $V_{i+1} - V_i$ มีค่าน้อยมาก สุดท้ายจะได้

$$V = 3488 \quad \text{cm}^3/\text{mole}$$

และ $Z = \frac{PV}{RT} = 0.886$ จะเห็นว่าต่ำกว่าค่าจากก๊าซอุดมคติ 13%

3.5 Cubic Equations of State

เป็นการอธิบายพฤติกรรม PVT ของของไหลในช่วงอุณหภูมิและความดันกว้างๆ สมการกำลังสามของสเตตได้เสนอครั้งแรกโดย J.D. Van der Waals คือ

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (3.34)$$

เมื่อ a และ b เป็นค่าคงที่มีเครื่องหมายเป็น + ถ้ามีค่าเป็นศูนย์สมการจะเป็นสมการอุดมคติ รูปที่ 3.10 เป็นเส้น isotherms (อุณหภูมิคงที่) ที่ได้จากสมการ cubic equation ของ state เมื่อทราบ a และ b ที่ $T < T_c$ เส้นจะตัดผ่านไปถึงบริเวณที่มีสองเฟส

การพัฒนาต่อมา สมการ cubic Equations ได้เสนอโดย Redlich/Khong

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{1/2}V(V+b)} \quad (3.35)$$

สมการนี้มี 3 รากของ V ในกรณี $T > T_c$ จะให้ค่า V เป็นบวกค่าหนึ่งซึ่งจะเป็นเป็นรากจริง

เมื่อ $T < T_c$ ค่า V จะมี 3 ราก ซึ่งทุกค่าจะเท่ากับ V_c

เมื่อ $T < T_c$ จะมีเพียงหนึ่งรากบวกจริง ที่ความดันสูง แต่ที่ P ต่ำจะได้สามรากเป็น + จริง รากกลางจะไม่มี ความหมาย รากน้อยสุดจะเป็นปริมาตรของเหลว รากที่มีค่ามากจะเป็น ปริมาตรของไอ นั่นคือปริมาตรของของเหลวอิ่มตัวและไออิ่มตัวจะเป็นรากที่น้อยที่สุดและมากที่สุด เมื่อ P เป็นความดันไออิ่มตัว แต่ในทางปฏิบัติ การคำนวณ V โดยใช้ Eq (3.35) มักใช้วิธี iteration ดังนี้

Vapor volumes

$$V-b = \frac{RT}{P} - \frac{a(V-b)}{T^{1/2}PV(V+b)} \quad (3.36)$$

รูปแบบการคำนวณซ้ำ

$$V_{i+1} = \frac{RT}{P} + b - \frac{a(V_i - b)}{T^{1/2}PV_i(V_i + b)} \quad (3.37)$$

ค่าเริ่มต้นจะหาจากสมการก๊าซอุดมคติ $V_o = RT/P$

Liquid Volumes

รูปแบบการคำนวณซ้ำคือ

$$V_{i+1} = \frac{1}{c} \left(V_i^3 - \frac{RT}{P} V_i^2 - \frac{ab}{PT^{1/2}} \right) \quad (3.38)$$

เมื่อ

$$c = b^2 + \frac{bRT}{P} - \frac{a}{PT^{1/2}} \quad (3.39)$$

สำหรับค่าเริ่มต้นคำนวณใช้ $V_o = b$

ค่าคงที่ a และ b อาจหาได้โดย

The Van der Waals equation

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} \quad b = \frac{RT_c}{8P_c}$$

The Redlich/Kwong equation

$$a = \frac{0.42748 R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad (3.40)$$

$$b = \frac{0.08664 R T_c}{P_c} \quad (3.41)$$

ค่า T_c และ P_c หาได้จาก Appendix B

สมการที่ถูกต้องมากกว่านี้จะซับซ้อนมาก เช่น สมการ Benedict/Webb/Robin

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{B_0 RT - A_0 - C_0/T^2}{V^2} + \frac{bRT - a}{V^3} + \frac{a\alpha}{V^6} + \frac{C}{V^3 T^2} \left(1 + \frac{\gamma}{V^2} \right) \exp - \frac{\gamma}{V^2} \quad (3.42)$$

สมการนี้และที่ดัดแปลงจะใช้อย่างกว้างขวางในงานอุตสาหกรรมปิโตรเลียม ก๊าซธรรมชาติสำหรับไฮโดรคาร์บอนเบา และก๊าซบางอย่างสองสามชนิดที่พบทั่วไป

ตัวอย่างที่ 3.7 กำหนดค่าความดันไอของ Methyl chloride ที่ 60°C เท่ากับ 13.76 bar ให้ใช้สมการ Redlich/Kwong คำนวณหาปริมาตรต่อโมลของไออิ่มตัวและของเหลวอิ่มตัวที่สภาวะดังกล่าว

วิธีทำ ค่า a และ b หาโดยสมการ (3.40) และ (3.41) โดยค่า T_c และ P_c หาจาก Appendix B

$$\begin{aligned} a &= \frac{(0.42748) (83.14)^2 (416.3)^{2.5}}{66.8} \\ &= 1.56414 \times 10^8 \text{ cm}^6 \text{ bar}/(\text{mol}^2 \text{ K}^{1/2}) \\ b &= \frac{(0.08334) (83.14) (416.3)}{66.8} = 44.819 \text{ cm}^3/\text{mol} \end{aligned}$$

จาก (3.37) หา V ของไออิ่มตัว

$$V_{i+1} = 2057.83 - \frac{622784}{V_i} \left(\frac{V_i - 44.891}{V_i + 44.891} \right)$$

V_o เริ่มต้น = $RT/P = 2012.94 \text{ cm}^3/\text{mol}$ คำนวณซ้ำในที่สุดจะได้

$$V = 1712 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\text{ค่าที่ได้จากการทดลอง} = 1635.6 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

ใช้สมการ (3.38) และ (3.39) หา V ของของเหลวอิ่มตัว

$$V_{i+1} = \frac{V_i^3 - 2012.94 V_i^2 - 2.79573 \times 10^7}{-530405}$$

เริ่มโดย $V_0 = b = 44.891 \text{ cm}^3/\text{mole}$ และค่าคำนวณในที่สุดจะได้

$$V = 71.34 \text{ cm}^3/\text{mole}$$

ค่าที่ได้จากการทดลอง $60.37 \text{ cm}^3/\text{mol}$

3.6 Generalized Correlation for Gases

สมการของ state ซึ่งแสดง Z เป็นฟังก์ชันของ T_r และ P_r เรียกว่า generalized เนื่องจากใช้ได้ทั่วไปสำหรับก๊าซทุกชนิด

สมการโดยทั่วไปของ Redlich/Kwong คือ

$$Z = \frac{1}{1-h} - \frac{4.9340}{T_r^{1.5}} \left(\frac{h}{1+h} \right) \quad (3.43a)$$

$$h = \frac{0.0866 P_r}{Z T_r} \quad (3.43b)$$

เมื่อ $T_r = T/T_c$ เรียกว่า reduced temperature

$P_r = P/P_c$ เรียกว่า reduced pressure

สมการ Redlich/Kwong สะดวกในการคำนวณแบบ iteration เพียงต้องการทราบค่า T_r และ P_r ก็พอ

สมการนี้เป็นพื้นฐานของทฤษฎีสองพารามิเตอร์หรือ (two-parameter theorem of corresponding states) ที่กล่าวว่า ก๊าซทุกชนิดเมื่อเปรียบเทียบกับ T_r และ P_r เท่ากันจะมีค่า Z เท่ากัน จะเบี่ยงเบนจาก ideal gas behavior ที่ระดับเหมือนกัน

อย่างไรก็ตามทฤษฎีสองพารามิเตอร์จะใช้ได้ดีคือไม่เบี่ยงเบนจากค่าทดลองในกรณีของไฮโดรเจน (Ar, Kr, Xe) เท่านั้นการปรับปรุงคือใส่พารามิเตอร์ตัวที่สาม พารามิเตอร์ที่นิยมคือ acentric factor ω ซึ่งนิยามจากสมการ

$$\omega \equiv -1.0 - \log (P_r^{\text{sal}})T_r = 0.7 \quad (3.44)$$

ค่า ω , T_c , P_c และ V_c สำหรับของไหลบางชนิดได้ให้ไว้ใน Appendix B.

ฉะนั้น $\omega = 0$ กรณี Ar, Kr, Xe

ความสัมพันธ์ที่พัฒนาโดย Pitzer และคณะ ซึ่งเรียกว่า generalized compressibility factor correlation คือ

$$Z = Z^0 + \omega Z^1 \quad (3.45)$$

เมื่อ Z^0 และ Z^1 เป็น complex function ขึ้นกับทั้ง T_r และ P_r ซึ่งค่าแสดงใน Fig 3.12-3.15 สมการ Pitzer จะให้ผลที่เชื่อถือได้สำหรับ nonpolar gas หรือมีขั้วค่อนข้างน้อย จะผิดพลาด 2-3%

Pitzer และคณะได้เสนอความสัมพันธ์ของ compressibility factor ที่สองจากสมการ (3.31) ซึ่งเป็น virial equation รูปแบบง่ายที่สุดจึงเรียกว่า generalized virial-coefficient correlation

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} = 1 + \left(\frac{BP_c}{RT_c} \right) \frac{P_r}{T_r} \quad (3.46)$$

โดย

$$\frac{BP_c}{RT_c} = B^0 + \omega B^1 \quad (3.47)$$

Virial coefficients B^0 กับ B^1 ซึ่งเป็นฟังก์ชันกับ T_r จะแทนโดยสมการง่ายๆ

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} \quad (3.48)$$

$$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} \quad (3.49)$$

การที่ความสัมพันธ์สัมประสิทธิ์ไวเรียล นัยทั่วไปมีรูปแบบง่ายๆ ทำให้ถูกแนะนำให้ใช้นอกจากนี้ T และ P ของการทำงานของ chemical process อยู่ในช่วงที่ทำให้การเบี่ยงเบนของ Z ไม่ค่อยมีความสำคัญนัก

เช่นเดียวกับสมการ generalized compressibility-factor correlation ความสัมพันธ์นี้จะให้ความถูกต้องสำหรับสารที่ไม่มีขั้ว ความถูกต้องจะน้อยเมื่อสารมีขั้วสูง

ตัวอย่างที่ 3.3 ให้หา V ของ n-butane ที่ 510 K และ 25 bar จาก

- (a) สมการก๊าซอุดมคติ
- (b) generalized compressibility-factor correlation
- (c) generalized virial-coefficient correlation

วิธีทำ

$$(a) \quad V = \frac{RT}{P} = \frac{(83.14)(510)}{25} = 1696.1 \quad \text{cm}^3/\text{mole}$$

(b) T_c และ P_c จาก Appendix B จะได้

$$T_r = \frac{510}{415.2} = 1.198 \quad P_r = \frac{25}{38.0} = 0.658$$

จาก Fig 3.12 และ 3.14 จะได้

$$Z^0 = 0.865 \quad Z^1 = 0.038$$

จากสมการ (3.45) และ $\omega = 0.193$

$$Z = Z^0 + \omega Z^1 = 0.865 + (0.193)(0.038) = 0.872$$

และ

$$V = \frac{ZRT}{P} = \frac{(0.872)(83.14)(510)}{25} = 1479.0 \quad \text{cm}^3/\text{mol}$$

ถ้าสมมติให้ $Z = Z^0$ จะได้ $Z = 0.865$ ซึ่งจะได้ $V = 1437.1$ ซึ่งต่ำกว่าค่าข้างบน 1%

(c) ค่า B^0 และ B^1 หาจากสมการ (3.48) และ (3.49) ได้

$$B^0 = -0.233 \quad B^1 = 0.059$$

โดยสมการ (3.47)

$$\frac{BP_c}{RT_c} = B^0 + \omega B^1 = -0.233 + (0.193)(0.059) = -0.222$$

จะนั้นจาก (3.46)

$$Z = 1 + (-0.222) \frac{0.658}{1.198} = 0.878$$

จะได้ $V = \frac{ZRT}{P} = 1489.1 \text{ cm}^3/\text{mole}$

ค่าจากการทดลอง คือ $1480.7 \text{ cm}^3/\text{mole}$

ตัวอย่างที่ 3.9 P เท่ากับเท่าไร เมื่อ Methane 1 lb-mole ถูกเก็บในปริมาตร 2 ft^3 122°F เมื่อใช้

- (a) สมการก๊าซอุดมคติ
- (b) สมการ Redlich/Kwong
- (c) A generalized correlation

a) $P = \frac{RT}{V} = \frac{(0.7302)(122 + 459.67)}{2} = 212.4 \text{ atm}$

b) จากสมการ (3.40) และ (3.41)

$$a = \frac{0.42748 R^2 T_c^{2.5}}{P_c} = \frac{0.42748 (0.7302)^2 (343.1)^{2.5}}{45.4} = 10945.4 (\text{atm}) (\text{ft})^6 (R)^{1/2}$$

$$b = \frac{0.08664 R T_c}{P_c} = \frac{0.08664 (0.7302) (343.1)}{45.4} = 0.4781 \text{ ft}^3$$

แทนใน (3.35)

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{1/2} V(V+b)}$$

$$= \frac{(0.7302)(581.67)}{2-0.4761} - \frac{10945.4}{(581.67)^{1/2}(2)(2+0.4781)} = 187.5 \text{ atm}$$

c) กรณีนี้ไม่รู้ P_r ต้องใช้หลักคำนวณซ้ำ

$$P \frac{ZRT}{V} = \frac{Z(0.7302)(581.67)}{2} = 212.4 Z$$

$$\therefore P = P_c P_r = 45.4 P_r$$

จากสองสมการบนจะได้

$$Z = \frac{45.5 P_r}{212.4} = 0.2138 P_r$$

หรือ

$$P_r = \frac{Z}{0.2138}$$

1. เริ่มสมมติค่าเริ่มต้นคำนวณคือให้ $Z = 1$ จะได้ $P_r = 4.63$
2. จาก $T_r = 581.67/341.1 = 1.695$, $\omega = 0.007$ โดย Fig 3.13 และ 3.15 หาค่า Z โดยสมการ (3.45)
3. เอาค่า Z ใหม่คำนวณซ้ำหา P_r แล้วหา Z ใหม่
4. ทำซ้ำๆเรื่อยๆ จะได้ค่า Z สุดท้าย = 0.885 และ $P_r = 4.14$

$$\therefore P = \frac{ZRT}{V} = \frac{(0.885)(0.7302)(581.67)}{2} = 188.9 \quad \text{atm}$$

ตัวอย่างที่ 3.10 Ammonia 500 g จุนในถัง 30000 cm³ ซึ่งจุ่มในอ่าง T คงที่ 65°C ให้หา P ในแต่ละกรณี

- a) สมการก๊าซอุดมคติ
- b) สมการ Redlick/Kwong
- c) A generalized correlation

วิธีทำ

$$\text{ปริมาตรต่อโมล} = V = \frac{30,000}{500/17.02} = 1021.2 \text{ cm}^3/\text{mole}$$

$$(a) \quad P = \frac{RT}{V} = \frac{(83.14)(65 + 273.15)}{1021.2} = 27.53 \text{ bar}$$

$$(b) \quad P_c = 112.8 \text{ bar} \quad T_c = 405.6 \quad (\text{จาก Appendix B}) \quad \omega = 0.250$$

โดยใช้สมการ (3.40) (3.41) และ (3.35) เหมือน Ex 3.9 จะได้

$$P = 23.83 \text{ bar}$$

(c) กรณีนี้ P ต่ำ เราจะใช้ generalized virial-coefficient correlation

$$T_r = 328.15/405.6 \text{ จาก (3.48) และ (3.49) จะได้}$$

$$B^0 = -0.482 \quad B^1 = -0.232$$

แทนค่าใน (3.47)

$$\frac{BP_c}{RT_c} = B^0 + \omega B^1 = -0.482 + (0.250)(-0.232) = -0.54$$

$$\therefore B = \frac{-0.540 RT_c}{P_c} = \frac{(-0.540)(83.14)(405.6)}{112.8} = -161.4 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

จาก (3.31)

$$P = \frac{RT}{V - B} = \frac{(83.14)(338.15)}{1021.2 + 161.4} = 23.77 \text{ bar}$$

จากการทดลอง $P = 23.32 \text{ bar}$

3.7 Generalized Correlation for Liquids

สำหรับของเหลว อาจคำนวณโดยใช้สมการของ Rackett

$$V^{\text{sat}} = V_c Z_c^{(1-T_r)^{0.2857}} \quad (3.50)$$

Lydersen, Grunkorm และ Hougen ได้พัฒนาสมการสำหรับคำนวณปริมาตรของเหลว โดยยึดหลัก reduced density เป็นฟังก์ชันของ T_r และ P_r โดย ρ_r นิยามว่า

$$\rho_r = \frac{\rho}{\rho_c} = \frac{V_c}{V} \quad (3.51)$$

ความสัมพันธ์โดยนัยทั่วไปแสดงใน Fig 3.17 เมื่อทราบ T_r , P_r จะหา ρ_r จาก Fig นี้ได้แล้วหา V จาก (3.51)

วิธีที่ดีกว่าในกรณีที่ปริมาตรของของเหลวที่ภาวะหนึ่งรู้ค่า คือใช้

$$V_2 = \frac{V_1 \rho_{r1}}{\rho_{r2}} \quad (3.52)$$

เมื่อ V_2 = ปริมาตรที่ต้องการ

V_1 = ปริมาตรที่รู้

ρ_{r1}, ρ_{r2} = reduced density อ่านจาก Fig 3.17

วิธีการนี้จะให้ผลดีมากเพียงต้องการข้อมูล จากการทดลองที่สถานะหนึ่งเท่านั้น

ตัวอย่างที่ 3.11 a) ให้ประมาณ ρ ของ ammonia อิ่มตัวที่ 310 K

b) ให้ประมาณ ρ ของ ammonia ที่ 310 K และ 100 bar

วิธีทำ a) โดยสมการ Rackett

$$T_r = \frac{310}{405.6} = 0.7643$$

$V_c = 72.5$ และ $Z_c = 0.242$ (Appendix B) จะได้

$$V^{\text{sat}} = V_c Z_c^{(1-T_r)^{0.2857}} = (72.5) (0.242)^{(0.2857)^{0.2857}}$$

$$= 28.35 \text{ cm}^3/\text{mol} \quad (\text{ค่าจากการทดลอง} = 29.14 \text{ cm}^3/\text{mole})$$

$$\rho^{\text{sat}} = \frac{M}{V^{\text{sat}}}$$

$$\text{b) } T_r = 0.764 \quad P_r = \frac{100}{112.8} = 0.887$$

จาก Fig 3.17 ได้ $\rho_r = 2.38$ ฉะนั้นจาก (3.51)

$$V = \frac{V_c}{\rho_r} = \frac{72.5}{2.38} = 30.5 \text{ cm}^3/\text{mole}$$

$$\text{ค่าจากการทดลอง} = 28.6 \text{ cm}^3/\text{mole}$$

ถ้าเราใช้สมการ (3.52) โดยใช้ค่าทดลอง $29.15 \text{ cm}^3/\text{mole}$ สำหรับของเหลวอิ่มตัวของข้อ (a)

สำหรับของเหลวอิ่มตัวที่ $T_r = 0.764$ จาก Fig 3.17 จะได้ $\rho_{r1} = 2.34$ (ใช้สมการ

$$(3.51) \rho_{r1} = \frac{V_c}{V} \text{) จาก (3.52)}$$

$$V_2 = \frac{V_1 \rho_{r1}}{\rho_{r2}} = \frac{(29.14)(2.34)}{2.38} = 28.65 \text{ cm}^3/\text{mole}$$

ผลที่ได้นี้จะตรงกับค่าที่ได้จากการทดลอง

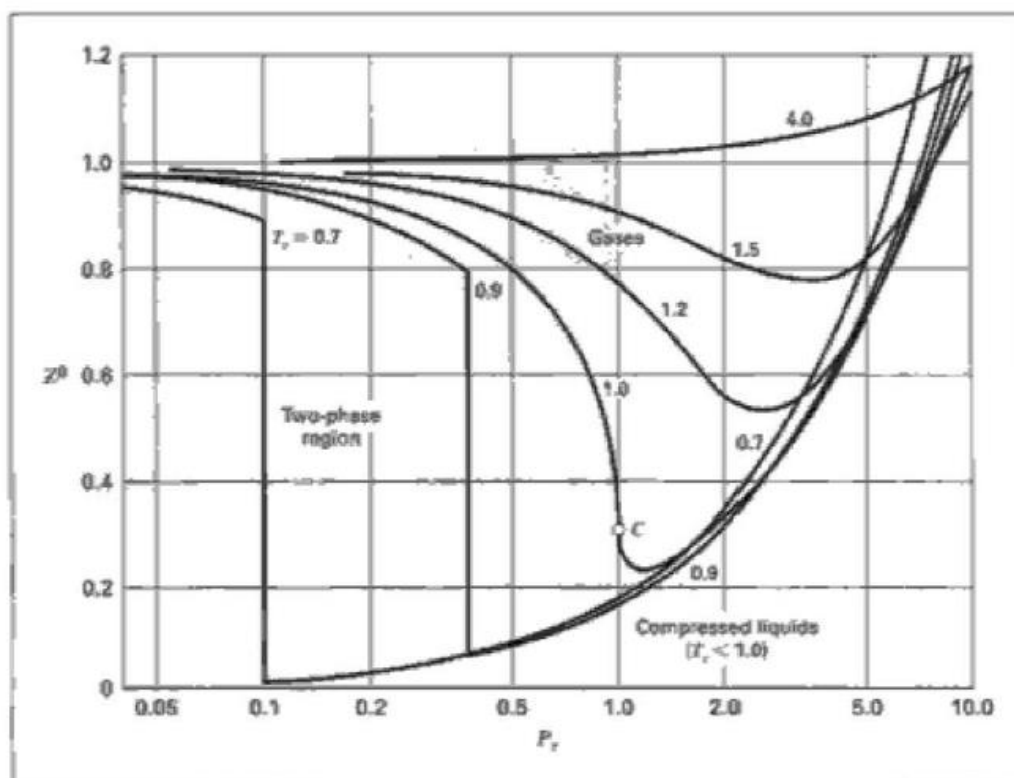


Figure 3.13: The Lee/Kesler correlation for $Z^0 = F^0(T_r, P_r)$.

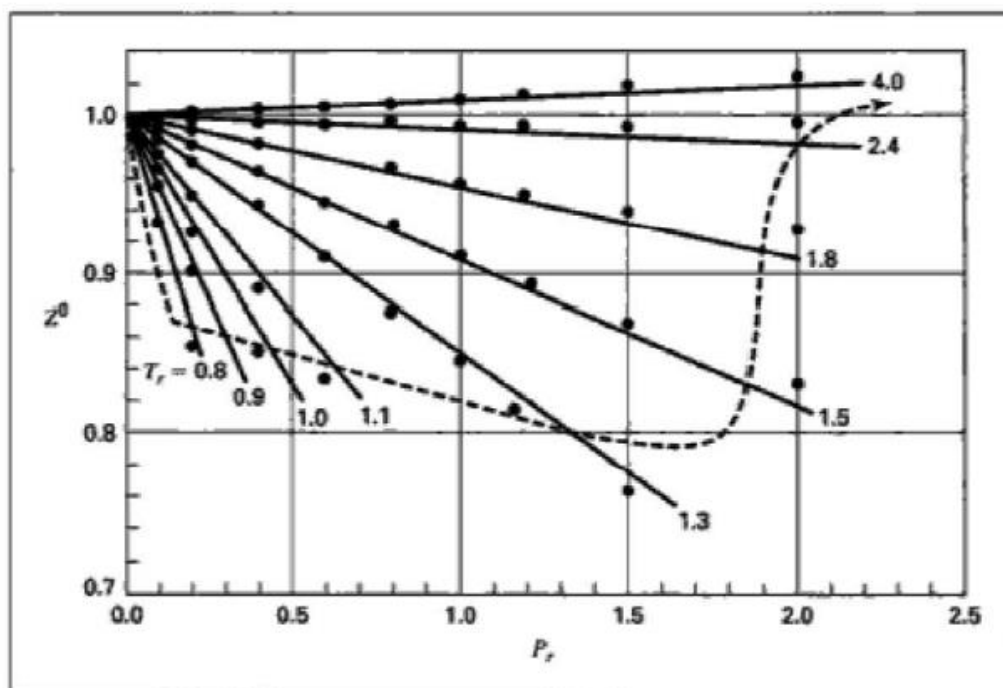


Figure 3.14: Comparison of correlations for Z^0 . The virial-coefficient correlation is represented by the straight lines; the Lee/Kesler correlation, by the points. In the region above the dashed line the two correlations differ by less than 2%.

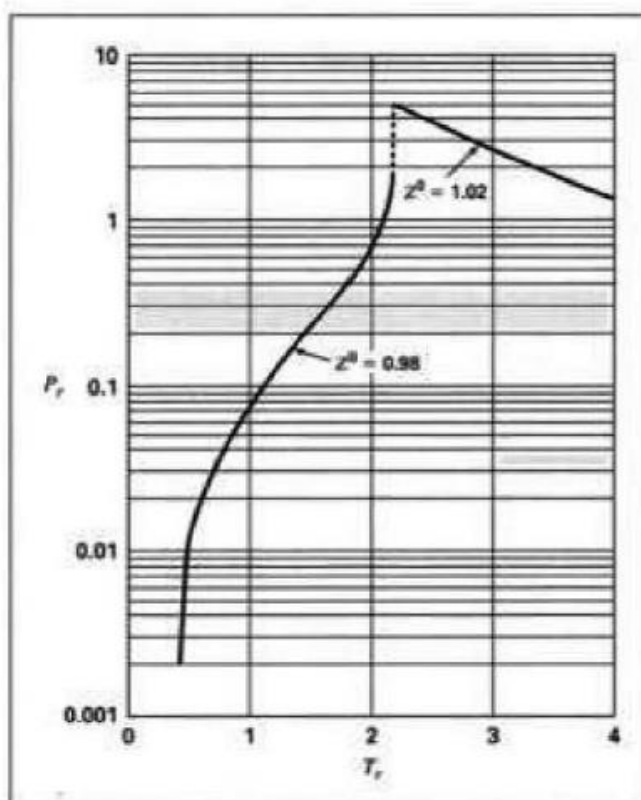


Figure 3.15: Region where Z^0 lies between 0.98 and 1.02, and the ideal-gas equation is a reasonable approximation.

แบบฝึกหัดบทที่ 3

3.1 Liquid carbon tetrachloride 5 kg มีการเปลี่ยนแปลงแบบ mechanically reversible, isobaric ที่ความดันคงที่ 1 bar โดยอุณหภูมิเปลี่ยนจาก 0 ไปเป็น 20°C ให้คำนวณหา ΔV^t , W , Q , ΔH^t และ ΔU^t โดยสมมติว่าคุณสมบัติของ liquid carbon tetrachloride ที่ 1 bar และ 0°C ต่อไปนี้ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิคือ $\beta = 1.2 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ และ $C_p = 0.84 \text{ kJ/(kg.K)}$ ความหนาแน่นที่ 0°C และ 1 bar = 1.590 kg/m^3 .

3.2 Ideal gas 1 mole ซึ่งมี $C_p = (7/2)R$ และ $C_v = (5/2)R$ ขยายตัวจาก $P_1 = 10 \text{ bar}$ และ $V_1 = 0.005 \text{ m}^3$ ไป $P_2 = 1 \text{ bar}$ โดยเส้นทางต่อไปนี้

(a) ปริมาตรคงที่

(b) อุณหภูมิคงที่

(c) Adiabatically

สมมติว่าเป็น mechanically reversibility ให้คำนวณหา W , Q , ΔU^t และ ΔH^t ในแต่ละกระบวนการ แล้วให้เขียนเส้นทางในกราฟ PV

3.3 Ideal gas ซึ่งมี $C_p = (5/2)R$ และ $C_v = (3/2)R$ เปลี่ยนจาก $P_1 = 1 \text{ bar}$ และ $V_1^t = 10 \text{ m}^3$ ไปที่ $P_2 = 10 \text{ bar}$ และ $V_2^t = 1 \text{ m}^3$ โดยกระบวนการย้อนกลับต่อไปนี้

(a) Isothermal compression

(b) Adiabatic compression แล้วตามด้วยทำให้เย็นที่ความดันคงที่

(c) Adiabatic compression แล้วตามด้วยทำให้เย็นที่ปริมาตรคงที่

(d) ทำให้ร้อนที่ปริมาตรคงที่แล้วตามด้วยทำให้เย็นที่ความดันคงที่

(e) ทำให้เย็นที่ความดันคงที่แล้วตามด้วยทำให้ร้อนที่ปริมาตรคงที่

ให้คำนวณ Q , W , ΔU^t และ ΔH^t ในแต่ละกระบวนการ และให้เขียนเส้นทางในแต่ละกระบวนการบนกราฟ PV บนกราฟเดียวกัน

3.4 ถังทำด้วยวัสดุแข็งไม่นำความร้อน มีปริมาตร 4 m^3 ถูกแบ่งออกเป็น 2 ส่วนเท่า ๆ กันโดย membrane บางๆ ส่วนที่อยู่ด้านหนึ่งของ membrane มีก๊าซไนโตรเจนความดัน 5 bar และ 80°C และอีกส่วนหนึ่งเป็นสุญญากาศ ถ้าทำให้แผ่น membrane แตกทำให้ก๊าซกระจายไปเต็มถัง อุณหภูมิสุดท้ายของก๊าซจะเป็นเท่าใด งานที่กระทำเป็นเท่าใด กระบวนการเป็น reversible หรือไม่ ให้อธิบายกระบวนการ reversible ที่ก๊าซสามารถกลับไปสู่สภาวะเริ่มต้นได้ และงานที่กระทำจะเป็นเท่าใด สมมติว่าไนโตรเจนเป็น ideal gas มี $C_p = (7/2)R$ และ $C_v = (5/2)R$

3.5 หนึ่งลูกบาศก์เมตรของ ideal gas ที่ 500 K และ 2000 kPa ขยายตัวเป็น 10 เท่าของปริมาตรเริ่มต้นดังต่อไปนี้

(a) โดย mechanically reversible, isothermal process

(b) โดย mechanically reversible, adiabatic process

(c) โดย adiabatic, irreversible process ซึ่งจะขยายตัวด้านความดัน 100 kPa

ในแต่ละกรณี คำนวณหาอุณหภูมิและความดันสุดท้าย และงานที่ได้จากก๊าซ ซึ่งมี $C_p = 21 \text{ J/(mole.K)}$

3.6 กระบอกสูบแข็งและหุ้มฉนวนมีปริมาตร 0.5 m^3 ถูกแบ่งครึ่งโดยลูกสูบที่ไม่มีน้ำหนักและความเสียดทาน แต่สมมติว่ามีค่าการนำความร้อนสูงมาก ถูกยึดโดยสลัก ด้านหนึ่งของลูกสูบเป็น ideal ก๊าซที่ 100 kPa และ 300 K และอีกด้านหนึ่งเป็น ideal gas เช่นกันที่ 900 kPa และ 300 K

(a) ให้คำนวณหาอุณหภูมิและความดันสุดท้ายเมื่อเอาสลักปล่อยลูกสูบเป็นอิสระแล้ว

(b) สมมติว่ามีก้านต่อกับลูกสูบมีแรงต้านทานคงที่ที่ 100 kPa ให้คำนวณหาอุณหภูมิและความดันสุดท้ายเมื่อปล่อยลูกสูบแล้ว ถ้า $C_v = (5/2)R$

3.7 หนึ่ง lb-mole ของอากาศ ซึ่งเริ่มต้นมีอุณหภูมิ 120°C และ 8.11 bar ขยายตัวแบบ reversible และ isothermal ไปที่ความดัน ซึ่งเมื่อทำให้เย็นที่ปริมาตรคงที่แล้วมีอุณหภูมิ 20°C และความดันสุดท้ายคือ 3.04 bar ถ้าสมมติว่าอากาศเป็น ideal gas ซึ่งมี $C_p = (7/2)R$ และ $C_v = (5/2)R$ ให้คำนวณหา W , Q , ΔU และ ΔH

3.8 หนึ่ง lb-mole ของ ideal gas เริ่มต้นมีอุณหภูมิ 40°C และ 1 bar ถูกเปลี่ยนไปที่ 120°C และ 15 bar โดยกระบวนการ reversible ที่แตกต่างดังต่อไปนี้

(a) ก๊าซถูกทำให้ร้อนที่ปริมาตรคงที่ก่อน จนกระทั่งอุณหภูมิเท่ากับ 120°C จากนั้นจะถูกอัดแบบ isothermal จนกระทั่งความดันเป็น 15 bar

(b) ก๊าซถูกทำให้ร้อนที่ความดันคงที่ก่อน จนกระทั่งอุณหภูมิเท่ากับ 120°C จากนั้นจะถูกอัดแบบ isothermal ไปที่ 15 bar

(c) ก๊าซถูกอัดแบบ isothermal ก่อนไปที่ 15 bar จากนั้นถูกทำให้ร้อนที่ความดันคงที่ไปที่ 120°C

ให้คำนวณหา Q , W , ΔU และ ΔH ในแต่ละกรณี ให้ใช้ $C_p = (7/2)R$ และ $C_v = (5/2)R$

3.9 หนึ่ง mole ของ ideal gas เริ่มต้นที่ 20°C และ 1 bar ดำเนินการเปลี่ยนแปลงไปแบบ reversible โดยจะถูกอัดแบบ isothermal ไปถึงจุดที่เมื่อถูกทำให้ร้อนที่ปริมาตรคงที่ไปที่ 100° แล้วความดันสุดท้ายจะเป็น 10 bar ให้คำนวณหา Q , W , ΔU และ ΔH สำหรับกระบวนการ ให้ใช้ $C_p = (7/2)R$ และ $C_v = (5/2)R$

3.10 กระบวนการหนึ่งประกอบด้วย 2 ขั้นตอน

(a) หนึ่งโมลของอากาศที่ $T_1 = 900\text{K}$ และ $P_1 = 3 \text{ bar}$ ถูกทำให้เย็นที่ปริมาตรคงที่ไปที่ $T_2 = 300\text{K}$

(b) จากนั้นอากาศจะถูกทำให้ร้อนที่ความดันคงที่ จนกระทั่งอุณหภูมิถึง 900 K

ได้มีการเสนอที่จะแทนที่กระบวนการสองขั้นตอนนี้ให้เหลือเป็นหนึ่งขั้นตอนแบบ isothermal expansion ของอากาศ จาก 900 K และ 3 bar ไปที่ความดันสุดท้าย P ค่าของ P จะเป็นเท่าใด เพื่อที่จะทำให้งานของกระบวนการที่เสนอนี้เท่ากับงานของกระบวนการสองขั้นตอน สมมติว่ากระบวนการเป็น reversible และอากาศเป็น ideal gas มี $C_p = (7/2)R$ และ $C_v = (5/2)R$

- 3.11 ให้คำนวณ Z และ V สำหรับ methanol vapor ที่ 200°C และ 10 bar โดยสมการต่อไปนี้
 (a) Truncated virial equation (3.33) โดยค่า virial coefficients ที่หาจากการทดลอง คือ

$$B = -219 \text{ cm}^3/\text{mole} \quad C = -17,300 \text{ cm}^6/\text{mole}^2$$

(b) Truncated virial equation (3.31) โดย B หาจาก generalized Pitzer correlation

(c) Redlich/Kwong equation โดยค่า a และ b ประมาณจากสมการ (3.40) และ (3.41)

- 3.12 ให้คำนวณหาค่า molar volume ของ saturated liquid และ saturated vapor ของ propane ที่ 40°C ซึ่งมี $P^{\text{sat}} = 13.71 \text{ bar}$ โดย Redlich/Kwong equation จากนั้นเปรียบเทียบผลที่ได้จากการหาค่าโดยใช้ generalized correlation ที่เหมาะสม

- 3.13 ให้คำนวณ

(a) ปริมาตรที่บรรจุ ethane 20 kg ที่ 50°C และ 30 bar

(b) มวลของ ethane ที่บรรจุในทรงกระบอก 0.3 m^3 ที่ 60°C และ 130 bar

- 3.14 ให้ประมาณ molar volume ของ ethanol vapor ที่ 900°F และ 900 psia ผลที่ได้แตกต่างจากค่าเมื่อเป็น ideal gas เท่าใด

- 3.15 ถังขนาด 28.32 m^3 บรรจุ liquid n-butane อยู่ 14.16 m^3 ซึ่งอยู่สมดุลกับไอที่ 25°C ให้หาค่าประมาณมวลของ n-butane vapor ในถัง โดยค่า vapor pressure ของ n-butane ที่อุณหภูมิที่ให้เท่ากับ 2.43 bar

- 3.16 ภาชนะ 0.3 m^3 บรรจุ ethane vapor ที่ 18°C และ 2500 kPa ถ้าถูกทำให้ร้อนจนเป็น 200°C ความดันจะเป็นเท่าใด

- 3.17 ความหนาแน่นของ liquid n-pentane เท่ากับ 0.630 g/cm^3 ที่ 18°C และ 1 bar ให้ประมาณค่าความหนาแน่นที่ 150°C และ 100 bar