Quiz 04

Check understanding For **Chapter 6** by Fill up the blank Equations ให้เติมสมการ ตัวแปร ความสัมพันธ์ต่าง ๆ ในช่องว่าง
Shows... Relationship smong Thermo Properties (Ref. the 9th ed)

6.1 Property relation for Homogeneous phase

U = Q+W

Enthalpy $H \equiv$ 6.2 2.10
Helmholtz energy $A \equiv$ 6.3
Gibbs energy $G \equiv$ 6.4

Fundamental property relation

$d(nU) = T\,d(nS) - P\,d(nV)$ 6.1 6.8
$d(nH) = T\,d(nS) + nV\,dP$ 6.5 6.9
$d(nA) = -nS\,dT - P\,d(nV)$ 6.6 6.10
$d(nG) = -nS\,dT + nV\,dP$ 6.7 6.11

ถ้า $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P =$ or $C_P \equiv$ 2.19
$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P =$ 6.18
จาก $C_V \equiv$ 2.15
และจากบทที่ 2 $(@U/@T)_V = = T(@S/@T)_V$
so $= (@S/@T)_V =$

Maxwell

$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$ 6.14
$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$ 6.15
$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ 6.16
$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ 6.17

H(T,P)

P. diff $dH = (@H/@T)_p\,dT + (@H/@P)_T\,dP$ **
พจน์แรก $(@H/@T)_p\,dT =$ อ้าง Eq (2.19)
พจน์ที่ 2 $(@H/@P)_T\,dP$ เราจะกำจัดตัวแปร H ออก
From Eq.(6.9) $dH = dU + d(PV) = TdS + VdP$ 6.8
Diff (6.8) เทียบกับ P ที่ T คงที่
$(dH/dP)_T =$
แทน $(@S/@p)_T$ ด้วย $-(@V/@T)_P$ จาก Eq. (6.17) Maxwell
จะได้ $(dH/dP)_T =$ 6.20
แทน ทั้งสองพจน์ลงใน Eq (**) dH ข้างต้น
$dH =$ 6.21
Replace $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\beta V = @V/@T)_P$ 6.25 6.17
For Liq. (or Inc.) 6.27

U(T,V)

P. Diff $dU =$
พจน์แรก $(@U/@T)_V\,dT = C_V\,dT$ อ้าง Eq. (2.15)
พจน์ที่ 2 $(@U/@V)_T\,dV$ เราจะกำจัดตัวแปร U ออก
Diff 6.7 เทียบกับ V ที่ T คงที่จะได้
$(dU/dV)_T =$
$= T(dS/dV)_T - P$ 6.31
แทน $(@S/@V)_T$ ด้วย $(@P/@T)_V$ จาก Eq. (6.16) Maxwell
แทน ทั้งสองพจน์ลงในสมการ dU ข้างต้น
$dU = C_V\,dT + (T(@P/@T)_V - P)dV$ 6.32
Replace $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{\kappa}$ 6.34
For Liq. (or Inc.) 6.35

S(T,P)

P. diff $dS = (@S/@T)_p\,dT + (@S/@P)_T\,dP$
พจน์แรก $(@S/@T)_p\,dT =$ อ้าง Eq. (6.3)
พจน์ที่ 2 $(@S/@P)T\,dP$ เราจะกำจัดตัวแปร S ออก
แทน $(@S/@p)_T$ ด้วย $-(@V/@T)_P$ จากสมการ (6.16) Maxwell
จะได้ $dS =$ 6.22
Take Eq. (6.35) the same method
For Liq. (or Inc.) 6.28

S(T,V)

P. Diff $dS = (@S/@T)_V\,dT + (@S/@V)_T\,dV$
พจน์แรก $(@S/@T)_V =$ อ้าง Eq. (6.3)
พจน์ที่ 2 $(@S/@V)_T\,dV$ เราจะกำจัดตัวแปร S ออก
โดยแทน $(@S/@V)_T$ ด้วย จาก Eq. (6.16) Maxwell
แทน ทั้งสองพจน์ลงในสมการ dS ข้างต้น
$dS =$ 6.33
Take Eq. (6.34) the same method
For Liq. (or Inc.) 6.36

กรณีที่เป็น Ideal (V = RT/P และ $(@V/@T)_P = R/P$
แทนสมการ (6.20) หา I $dH^{ig} = C_P^{ig}\,dT$ 6.23
แทนสมการ (6.21) หา S $dS^{ig} = C_P^{ig}\frac{dT}{T} - R\frac{dP}{P}$ 6.24

G(P,T) Generating function

Diff G/RT : d(G/RT) = (1/RT) dG + G d(1/RT)
พจน์แรกแทน dG ด้วย Eq. (6.11) dG = = VdP-SdT 6.11
พจน์ที่ 2 แทน G ด้วย Eq. (6.4) G = H-TS 6.4
d(G/RT) =
ให้ S = 0 d(G/RT) = 6.37
ที่ dT = 0 (V/RT) = 6.38 6.43
ที่ dP = 0 H/RT = 6.39 6.44

Compress $C_p = C_V + R$
Incompress $C_P = C_V$ Ex. 2

Alternative Forms for Liquids

Alternative forms of Eqs. (6.19) and (6.20) result when $(\partial V/\partial T)_P$ is replaced by βV [Eq. (3.3)]: $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ 6.19

Volume expansivity: $\beta \equiv \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ 3.3

จาก Eq. (6.19) และ Eq. (3.3) จะได้ความสัมพันธ์กับ S ด้วย
$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\beta V$ 6.25
จาก 6.17 จะได้ความสัมพันธ์กับ H ด้วย
$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = (1 - \beta T)V$ 6.26
ยังเหลือ ความสัมพันธ์กับ *U*
โดย จากสมการ (6.2) *H = U+PV*
หรือ *U = H-PV*
P. Diff U เทียบกับ P ที่ T คงที่ show the step
$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T =$
Finally $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T =$ 6.29

เขียนให้อยู่ในรูป Cp และ CV

ในรูป Cp จาก Eq. (6.21)
$dH =$ 6.27 Ex. 6.1
ในรูป Cp จากสมการ (6.21)
$dS =$ 6.28
ในรูป Cv แทนค่าใน Eq. (6.32)
$dU =$ 6.35
ในรูป Cv แทนค่าในสมการ (6.33)
$dS =$ 6.36

6.2 Residual Properties

$M^R \equiv M - M^{ig}$ โดย M คือ State P. ใด ๆ 6.41

$G^R \equiv G - G^{ig}$

$V^R \equiv V - V^{ig}$

หรือ $V = ZRT/P$, $V^{ig} = RT/P$ --> $V^R \equiv (RT/P)(Z-1)$ 6.40

สอดคล้องกับ Eq. (6.37)

$$d\left(\frac{G}{RT}\right) = \frac{V}{RT}dP - \frac{H}{RT^2}dT \qquad 6.42 \quad 6.37$$

ที่ $dT = 0$ $\frac{V^R}{RT} = \left[\frac{\partial(G^R/RT)}{\partial P}\right]_T$ 6.43

ที่ $dP = 0$ $\frac{H^R}{RT} = -T\left[\frac{\partial(G^R/RT)}{\partial T}\right]$ 6.44

จัดรูป (6.43) $d\left(\frac{G^R}{RT}\right) = \frac{V^R}{RT}dP \quad (\text{const } T)$

Int P_o to P $\frac{G^R}{RT} = \left(\frac{G^R}{RT}\right)_{P=0} + \int_0^P \frac{V^R}{RT}dP \quad (\text{const } T)$

for convenient define: $\left(\frac{G^R}{RT}\right)_{P=0} \equiv J$

and with $V^R = \frac{RT}{P}(Z-1)$ 6.40

จะได้ $\frac{G^R}{RT} = J + \int_0^P (Z-1)\frac{dP}{P} \quad (\text{const } T)$ 6.45

แทน $(G^R/RT)_P$ ใน Eq. (6.44) แล้ว p. Diff

จะได้ $\frac{H^R}{RT} = T)_P$ = 6.46

ซึ่ง H^R สามารถหาโดยใช้สมการ Redlich/Kwong ก็ได้ EX 6.4

หรือคนอื่นก็ได้ ตารางที่ 6.2 ตัวอย่างของ n butane

เมื่อ J = 0

ส่วน S^R $\frac{S^R}{R} =$. 6.48

จาก Eq. (6.45) จะได้ $\frac{G^R}{RT} =$. 6.49

ดูตัวอย่าง 6.3 Isobutane

หา S^R/R บ้าง

จาก Eq. (6.3) จะได้ $G^R - H^R - TS^R$ $TS^R = H^R - G^R$

หารด้วย RT ตลอด จะได้ $S^R/R = H^R/RT - G^R/RT$ 6.47

แทน H^R/RT ด้วย Eq. (6.46) แทน G^R/RT ด้วย Eq.(6.45)

จะได้

$$\frac{S^R}{R} = -T\int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P \frac{dP}{P} - J - \int_0^P (Z-1)\frac{dP}{P} \quad (\text{const } T) \qquad 6.47a$$

เมื่อ $J = 0$ $\frac{S^R}{R} = -T\int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P \frac{dP}{P} - \int_0^P (Z-1)\frac{dP}{P} \quad (\text{const } T)$ 6.48

สรุปว่าหา S^R/R, H^R/RT และ G^R/RT ได้หมดแล้ว ก็จะหา H หรือ S ได้เลย

หา H $H = H^{ig} + H^R$ A

จาก Eq. (6.23) $dH^{ig} = C_P^{ig}\,dT$ 6.49a

แทนค่าทั้งหมดลงในใน A เพื่อหา H

$H =$ 6.50

หรือจัดรูปให้ง่าย = 6.52

หา S $S = S^{ig} + S^R$ B

แทนค่าทั้งหมดลงในใน B เพื่อหา S

$S =$ 6.51

หรือจัดรูปให้ง่าย = 6.53

หรือ หาโดยใช้ 6.3 Equation State ในรูปต่าง ๆ เช่น Virial หรือ Cubic

ถ้ารูป Virial เมื่อเขียนเป็น Virial $Z-1 = B\rho + C^2\rho$ 3.38

ให้ $Z-1 =$ BP/RT เมื่อ B คือค่าคงที่ใด ๆ

แทนใน Eq.(6.45)จะได้ $G^R/RT =$ BP/RT 6.54

สมการ 6.44 ก็จะได้ $\frac{H^R}{RT} =$ 6.55

แทน Eq.(6.54) และ Eq.(6.55) ใน Eq.(6.48)

จะได้ $\frac{S^R}{R} = -\frac{P}{R}\frac{dB}{dT}$

คุณสมบัติของ V (Ex. P) --> Density (in P.)

$\frac{G^R}{RT} =$. 6.58

แก้สมการ (6.42) และแทนค่า $V^R = \frac{RT}{P}(Z-1)$ Eq.(6.40) ลงไป

จะได้ $\frac{H^R}{RT} =$ 6.59

S^R/R หาจาก Eq. (6.47) โดยแทนค่า Eq.(6.58) และ Eq.(6.59) ลงไป

$\frac{S^R}{R} =$ 6.60

เมื่อเขียนเป็น Virial $Z-1 = B\rho + C^2\rho$

แทน Eq.(3.38) ใน Eq.(6.58) Eq.(6.59) และ Eq.(6.60) จะได้

$\frac{G^R}{RT} =$ 6.61

$\frac{H^R}{RT} =$ 6.62

$\frac{S^R}{R} =$ 6.63

Ex. 6.3 Isobutane หา P^{sat}, $H^{ig}{}_0$, $C^{ig}{}_P$ เปิดตารางหา Z

Ex. 6.4 n butane H^R, S^R โดยกำหนด8ให้ใช้ Redlich/Kwong

~~Ex. 6.5 ถ้า P^{sat} ต่ำ เราใช้ Clausius/clapeyron ไม่แน่น~~

Ex. 6.6 ในการเปรียบเทียบการหา P^{Sat} ของ n Hexane

โดยใช้ตาราง B.2 และ Lee/Kesler ในการหา $P^{sat}{}_r$

6.7 *General property correlations for gases*

จะมี P_r T_r เข้ามาเกี่ยวข้องกับสมการ

จาก Eq. (6.46) จะได้

$$\frac{H^R}{RT_c} = -T_r^2\int_0^{P_r}\left(\frac{\partial Z}{\partial T_r}\right)_{P_r}\frac{dP_r}{P_r} \qquad 6.64$$

จาก Eq. (6.48) จะได้ $\frac{S^R}{R} = -T_r\int_0^{P_r}\left(\frac{\partial Z}{\partial T_r}\right)_{P_r}\frac{dP_r}{P_r} - \int_0^{P_r}(Z-1)\frac{dP_r}{P_r}$ 6.65

เราใช้ Compressibility factor $Z = Z^0 + \omega Z^1$ หรือ ในหัวข้อ 3.6

แสดง เฉพาะหลักการ ถ้า diff Z เทียบกับ T $\left(\frac{\partial Z}{\partial T_r}\right)_{P_r} = \left(\frac{\partial Z^0}{\partial T_r}\right)_{P_r} + \omega\left(\frac{\partial Z^1}{\partial T_r}\right)_{P_r}$

จัดรูป

$$\frac{H^R}{RT_c} = \frac{(H^R)^0}{RT_c} + \omega\frac{(H^R)^1}{RT_c} \qquad 6.66$$

$$= P_r\left[B^0 - T_r\frac{dB^0}{dT_r} + \omega\left(B^1 - T_r\frac{dB^1}{dT_r}\right)\right] \qquad 6.68$$

Eq. (6.68) อยู่ในบทที่ 3

$$\frac{S^R}{R} = \frac{(S^R)^0}{R} + \omega\frac{(S^R)^1}{R} \qquad 6.67$$

$$= -P_r\left(\frac{dB^0}{dT_r} + \omega\frac{dB^1}{dT_r}\right) \qquad 6.69$$

Eq. (6.69) รายละเอียดอยู่ในบทที่ 3 Pitzer Correlations for the Second Virial Coefficient

โดยที่

$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}}$ (3.61)	$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}}$ (3.62)
$\frac{dB^0}{dT_r} = \frac{0.675}{T_r^{2.6}}$ (6.70)	$\frac{dB^1}{dT_r} = \frac{0.722}{T_r^{5.2}}$ (6.71)

สามารถหา The enthalpy change for the process, $\Delta H = H_2 - H_1$,

$$H_1 = H_0^{ig} + \int_{T_0}^{T_1} C_P^{ig}dT + H_1^R \qquad H_2 = H_0^{ig} + \int_{T_0}^{T_2} C_P^{ig}dT + H_2^R$$

So $\Delta H =$ 6.72

หรือในรูป $= \langle C_P^{ig}\rangle_H (T_2 - T_1) + H_2^R - H_1^R$ 6.74

$\Delta S =$ 6.73

หรือในรูป $= \langle C_P^{ig}\rangle_S \ln\frac{T_2}{T_1} - R\ln\frac{P_2}{P_1} + S_2^R - S_1^R$ 6.75

Ex. 6.7 จะเห็นภาพชัดขึ้น ในการหา H และ S

ส่วน Ex. 6.8 ให้หาเพียง H^R และ S^R