

บทที่ 2

อุปกรณ์ และวิธีการศึกษา

1. ข้อมูลสมดุลระหว่างวัฏภาคไอและวัฏภาคของเหลวของระบบที่ไม่เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ที่มีความดันของระบบมีค่าคงที่
 - 1.1 Constant-Pressure Liquid-Vapor Equilibrium Data for Selected Binary Systems Perry's chemical engineer's handbook, 7th ed. (Perry, Green and Maloney, 1997)
 - 1.2 VLE for water + ethanol + 1-octanol mixtures. Experimental measurements and correlations (Arce, Martinez-Ageitos and Soto, 1996)
 - 1.3 Isobaric Vapor-Liquid Equilibria of the Water + 1-Propanol System at 30, 60, and 100 kPa (Gabaldon *et al.*, 1996a)
 - 1.4 Isobaric Vapor-Liquid Equilibria of the Water + 2-Propanol System at 30, 60, and 100 kPa (Marzal, Monton and Rodrigo, 1996)
 - 1.5 Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Binary and Ternary Systems Composed of Water, 1-Propanol, and 2-Propanol at 100 kPa (Gabaldon *et al.*, 1996b)
2. ข้อมูลสมดุลระหว่างวัฏภาคไอและวัฏภาคของเหลวของระบบสารอิเล็กโทรไลต์ที่มีความดันของระบบมีค่าคงที่
 - 2.1 Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium for Ethanol + Water + Potassium Nitrate (Vercher, Pena and Martinez-Andreu, 1996a)
 - 2.2 Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium for Ethanol + Water + Strontium Nitrate (Vercher, Pena and Martinez-Andreu, 1996b)
 - 2.3 Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium for Ethanol + Water + Sodium Nitrate (Pena, Vercher and Martinez-Andreu, 1996)
 - 2.4 Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for 1-Propanol + Water + Calcium Nitrate (Vercher, Rojo and Martinez-Andreu, 1999)
 - 2.5 Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for 1-Propanol + Water + Lithium Nitrate at 100 kPa (Vercher, Vazquez and Martinez-Andreu, 2002)

3. อุปกรณ์

- 3.1 เครื่องคอมพิวเตอร์ส่วนบุคคล 1 ชุด
- 3.2 โปรแกรม ODRPACK
- 3.3 โปรแกรม Visual FORTRAN

4. วิธีการศึกษา

ลักษณะของการศึกษาโดยรวมเป็นการนำข้อมูลการทดลองสมดุระหว่างวัฏภาคไอและวัฏภาคของเหลวที่ความดันของระบบมีค่าคงที่เพื่อใช้ในการหาค่าพารามิเตอร์ของแบบจำลอง ด้วยการทำการถดถอยไม่เชิงเส้นด้วยโปรแกรม ODRPACK (Bogg *et.al.*, 1992) ซึ่งอยู่ในรูปของภาษา FORTRAN หลังจากนั้นจึงใช้แบบจำลองร่วมกับค่าพารามิเตอร์ที่ได้ดังกล่าวในการคำนวณสมดุระหว่างวัฏภาคและเปรียบเทียบผลการทดลองกับผลที่ได้จากการคำนวณ การศึกษาแบ่งเป็น 4 ส่วน ดังนี้

ส่วนที่ 1 การศึกษาสมดุระหว่างวัฏภาคไอและวัฏภาคของเหลวของระบบที่ไม่เป็นสารอเล็กโตรไลต์และความดันของระบบมีค่าคงที่

1. หาค่าพารามิเตอร์ของแบบจำลอง UNIQUAC ด้วยวิธีที่แสดงในข้อ 4.1
2. คำนวณสมดุระหว่างวัฏภาคของระบบสององค์ประกอบด้วยวิธีที่แสดงในข้อ 4.2 ระบบที่ศึกษา 5 ระบบ ได้แก่
 - เมทานอล(1) + น้ำ(2) ที่ความดันคงที่ 101.3 kPa
 - เอทานอล(1) + น้ำ(2) ที่ความดันคงที่ 101.32 kPa
 - 1-โพรพานอล(1) + น้ำ(2) ที่ความดันคงที่ 3 ระดับ ได้แก่ที่ 30 60 และ 100 kPa
 - 2-โพรพานอล(1) + น้ำ(2) ที่ความดันคงที่ 3 ระดับ ได้แก่ที่ 30 60 และ 100 kPa
 - 2-โพรพานอล(1) + 1-โพรพานอล(2) ที่ความดันคงที่ 100 kPa
3. คำนวณสมดุระหว่างวัฏภาคของระบบสามองค์ประกอบด้วยวิธีที่แสดงในข้อ 4.3 ระบบที่ศึกษา 1 ระบบ คือ
 - น้ำ(1) + 1-โพรพานอล(2) + 2-โพรพานอล(3) ที่ความดันคงที่ 100 kPa

ส่วนที่ 2 การศึกษาสมดุลระหว่างศักย์ไฟฟ้าและศักย์ของเหลวของระบบสารอิเล็กโทรไลต์ และความดันของระบบมีค่าคงที่ การศึกษาในส่วนนี้ใช้ค่าพารามิเตอร์โครงสร้างของสารอิเล็กโทรไลต์ตามที่ปรากฏในผลการศึกษานี้ของ Sander, Fredenslund และ Rasmussen (1986)

1. หาค่าพารามิเตอร์ของแบบจำลอง Electrolyte UNIQUAC ด้วยวิธีที่แสดงในข้อ 4.4
2. คำนวณสมดุลระหว่างศักย์ไฟฟ้าของระบบอิเล็กโทรไลต์ด้วยวิธีที่แสดงในข้อ 4.5 ระบบที่ศึกษา 2 ระบบ ได้แก่

1-โพรพานอล(1) + น้ำ(2) + แคลเซียมไนเตรท(3) ที่ความดันคงที่ 100 kPa

1-โพรพานอล(1) + น้ำ(2) + ลิเทียมไนเตรท(3) ที่ความดันคงที่ 100 kPa

ส่วนที่ 3 การศึกษาสมดุลระหว่างศักย์ไฟฟ้าและศักย์ของเหลวของระบบสารอิเล็กโทรไลต์ และความดันของระบบมีค่าคงที่ โดยใช้ค่าพารามิเตอร์ของแบบจำลอง Electrolyte UNIQUAC จากระบบอื่นที่มีองค์ประกอบเหมือนกัน การศึกษาในส่วนนี้ใช้ค่าพารามิเตอร์โครงสร้างของสารอิเล็กโทรไลต์ของ Sander, Fredenslund และ Rasmussen (1986)

1. หาค่าคงที่สำหรับปรับค่าพารามิเตอร์ของแบบจำลอง Electrolyte UNIQUAC ที่ได้จากระบบอื่นด้วยวิธีที่แสดงในข้อ 4.5.3
2. คำนวณสมดุลระหว่างศักย์ไฟฟ้าของระบบอิเล็กโทรไลต์ด้วยวิธีที่แสดงในข้อ 4.5 ระบบที่ศึกษา 2 ระบบ ได้แก่

1-โพรพานอล(1) + น้ำ(2) + แคลเซียมไนเตรท(3) ที่ความดันคงที่ 100 kPa

1-โพรพานอล(1) + น้ำ(2) + ลิเทียมไนเตรท(3) ที่ความดันคงที่ 100 kPa

ส่วนที่ 4 การศึกษาสมดุลระหว่างศักย์ไฟฟ้าและศักย์ของเหลวของระบบสารอิเล็กโทรไลต์ และความดันของระบบมีค่าคงที่ โดยค่าพารามิเตอร์โครงสร้างของสารอิเล็กโทรไลต์กำหนดจากรัศมีไอออน

1. หาค่าพารามิเตอร์โครงสร้างขององค์ประกอบ ด้วยวิธีที่แสดงในข้อ 4.6
2. หาค่าพารามิเตอร์ของแบบจำลอง Electrolyte UNIQUAC ด้วยวิธีที่แสดงในข้อ 4.4
3. คำนวณสมดุลระหว่างศักย์ไฟฟ้าของระบบอิเล็กโทรไลต์ด้วยวิธีที่แสดงในข้อ 4.5 ระบบที่ศึกษา 5 ระบบ ได้แก่

เอทานอล(1) + น้ำ(2) + โพแทสเซียมไนเตรท(3) ที่ความดันคงที่ 100 kPa

เอทานอล(1) + น้ำ(2) + สตรอนเทียมไนเตรท(3) ที่ความดันคงที่ 100 kPa

เอทานอล(1) + น้ำ(2) + โซเดียมไนเตรท(3) ที่ความดันคงที่ 100 kPa

1-โพรพานอล(1) + น้ำ(2) + แคลเซียมไนเตรท(3) ที่ความดันคงที่ 100 kPa

1-โพรพานอล(1) + น้ำ(2) + ลิเทียมไนเตรท(3) ที่ความดันคงที่ 100 kPa

4.1 การหาค่าพารามิเตอร์สำหรับแบบจำลอง UNIQUAC จากข้อมูลสมดุลระหว่างวัฏภาคไอ และวัฏภาคของเหลวซึ่งเป็นระบบสององค์ประกอบ (องค์ประกอบ i และองค์ประกอบ j โดยที่ $i \neq j$) ที่ไม่เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ และความดันของระบบมีค่าคงที่

4.1.1 ใช้ข้อมูลจากการทดลองสมดุลระหว่างวัฏภาค ได้แก่ ค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคของเหลว ($x_{i,\text{exp}}$) ค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคไอ ($y_{i,\text{exp}}$) อุณหภูมิของระบบ (T_{exp}) และความดันรวมของระบบ (P_{Total}) ใช้ข้อมูลคุณสมบัติทางโครงสร้างขององค์ประกอบ ได้แก่ พารามิเตอร์ของขนาด (r_i, r_j) และพารามิเตอร์ของพื้นที่ผิว (q_i, q_j) ของโมเลกุล ขององค์ประกอบ i และ องค์ประกอบ j ตามลำดับ ในการคำนวณเศษส่วนของปริมาตรโดยเฉลี่ย (Average segment fraction, Φ_i) เศษส่วนของพื้นที่โดยเฉลี่ย (Average area fraction, θ_i) และความสัมพัทธ์ของพารามิเตอร์โครงสร้าง l_i ดังนี้

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{x_i r_i + x_j r_j} \quad \text{และ} \quad \Phi_j = \frac{x_j r_j}{x_i r_i + x_j r_j} \quad (2-1)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{x_i q_i + x_j q_j} \quad \text{และ} \quad \theta_j = \frac{x_j q_j}{x_i q_i + x_j q_j} \quad (2-2)$$

$$l_i = \left(\frac{z}{2}\right)(r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad \text{และ} \quad l_j = \left(\frac{z}{2}\right)(r_j - q_j) - (r_j - 1) \quad (2-3)$$

4.1.2 ใช้ข้อมูลอุณหภูมิจากการทดลอง T_{exp} และข้อมูลค่าคงที่ของสมการ Antoine ในช่วงอุณหภูมิของระบบ สำหรับการคำนวณค่าความดันไออิ่มตัว (Saturated vapor pressure) ขององค์ประกอบ i แต่ละอุณหภูมิ T_{exp} การคำนวณค่าความดันไออิ่มตัวขององค์ประกอบ i ด้วยสมการ Antoine ดังนี้

$$\ln(P_i^S) = A_i - \frac{B_i}{(C_i + T_{\text{exp}})} \quad (2-4)$$

เมื่อ P_i^S คือ ความดันไออิ่มตัวขององค์ประกอบ i (kPa)

T_{exp} คือ อุณหภูมิของระบบ (K)

A_i, B_i, C_i คือ ค่าคงที่ของสมการ Antoine ขององค์ประกอบ i ในช่วงอุณหภูมิของระบบที่ศึกษา

$$\log(P_i^S) = A_i - \frac{B_i}{(C_i + T_{\text{exp}})} \quad (2-5)$$

เมื่อ P_i^S คือ ความดันไออิ่มตัวขององค์ประกอบ i (Torr)
 T_{exp} คือ อุณหภูมิของระบบ (C)

4.1.3 กำหนดค่าเริ่มต้นของพารามิเตอร์ (A_{ij}) ด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์สำหรับทำการถดถอยไม่เชิงเส้น กล่าวคือเป็นการกำหนดค่าพลังงานปฏิสัมพันธ์ระหว่างโมเลกุลขององค์ประกอบ i และโมเลกุลขององค์ประกอบ j ซึ่งสามารถเขียนในรูปความสัมพันธ์กับพลังงานภายใน (u_{ij} และ u_{jj}) หรือเขียนในรูปของพารามิเตอร์ปรับค่าของแบบจำลอง ได้ดังนี้

$$\tau_{ij} \equiv \exp \left\{ - \left[\frac{u_{ij} - u_{jj}}{RT} \right] \right\} \quad (2-6)$$

หรือ

$$\tau_{ij} \equiv \exp \left\{ - \left[\frac{A_{ij}}{RT} \right] \right\} \quad (2-7)$$

เมื่อ u_{ij} คือ พลังงานภายในขององค์ประกอบ i มีต่อองค์ประกอบ j (cal / mol)
 u_{jj} คือ พลังงานภายในขององค์ประกอบ j มีต่อองค์ประกอบ j (cal / mol)
 A_{ij} คือ พารามิเตอร์ปรับค่าได้ของแบบจำลอง (cal / mol)
 R คือ ค่าคงที่ของก๊าซ (cal / mol.K)

โดยกำหนดให้ค่าเศษส่วน โมลในวัฏภาคของเหลว ($x_{i,\text{exp}}$) และอุณหภูมิของระบบจากการทดลอง (T_{exp}) เป็นตัวแปรอิสระ (Independent variable) และให้ค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคไอจากการทดลอง ($y_{i,\text{exp}}$) เป็นตัวแปรตาม (Dependent variable)

4.1.4 แทนค่าลงในแบบจำลอง UNIQUAC เพื่อคำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีขององค์ประกอบ i ด้วยแบบจำลอง UNIQUAC ดังนี้

$$\ln \gamma_{i,\text{cal}} = \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) - (z/2)q_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\Phi_i} \right) + \Phi_j \left(l_i - \frac{r_i}{r_j} l_j \right) - q_i \ln(\theta_i + \theta_j \tau_{ji}) + \theta_j q_i \left[\frac{\tau_{ji}}{\theta_i + \theta_j \tau_{ji}} - \frac{\tau_{ij}}{\theta_j + \theta_i \tau_{ij}} \right] \quad (2-8)$$

- เมื่อ Φ_i คือ เศษส่วนของปริมาตรโดยเฉลี่ยขององค์ประกอบ i
 θ_i คือ เศษส่วนของพื้นที่โดยเฉลี่ยขององค์ประกอบ i
 l_i คือ ความสัมพันธ์ของพารามิเตอร์โครงสร้างขององค์ประกอบ i
 z คือ ค่าตัวเลข โคออดิเนชันของผลึก กำหนดให้มีค่าเท่ากับ 10
 (Abrams and Prausnitz, 1975)
 τ_{ij} คือ พลังงานปฏิสัมพันธ์ระหว่างโมเลกุลขององค์ประกอบ i และโมเลกุลขององค์ประกอบ j

4.1.5 คำนวณค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคไอขององค์ประกอบ i สำหรับใช้ในการทำการลดถอยไม่เชิงเส้น แสดงดังสมการ

$$y_{i,\text{cal}} = \frac{x_{i,\text{exp}} \gamma_{i,\text{cal}} P_i^S}{P_{\text{Total}}} \quad (2-9)$$

- เมื่อ $x_{i,\text{exp}}$ คือ เศษส่วนโมลในวัฏภาคของเหลวขององค์ประกอบ i จากข้อมูลการทดลอง
 $y_{i,\text{cal}}$ คือ ค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคไอขององค์ประกอบ i ได้จากการคำนวณ
 $\gamma_{i,\text{cal}}$ คือ สัมประสิทธิ์แอกติวิตีขององค์ประกอบ i ได้จากการคำนวณ
 P_i^S คือ ค่าความดันไออิ่มตัวขององค์ประกอบ i ได้จากการคำนวณ (kPa)
 P_{Total} คือ ความดันรวมของระบบ (kPa)

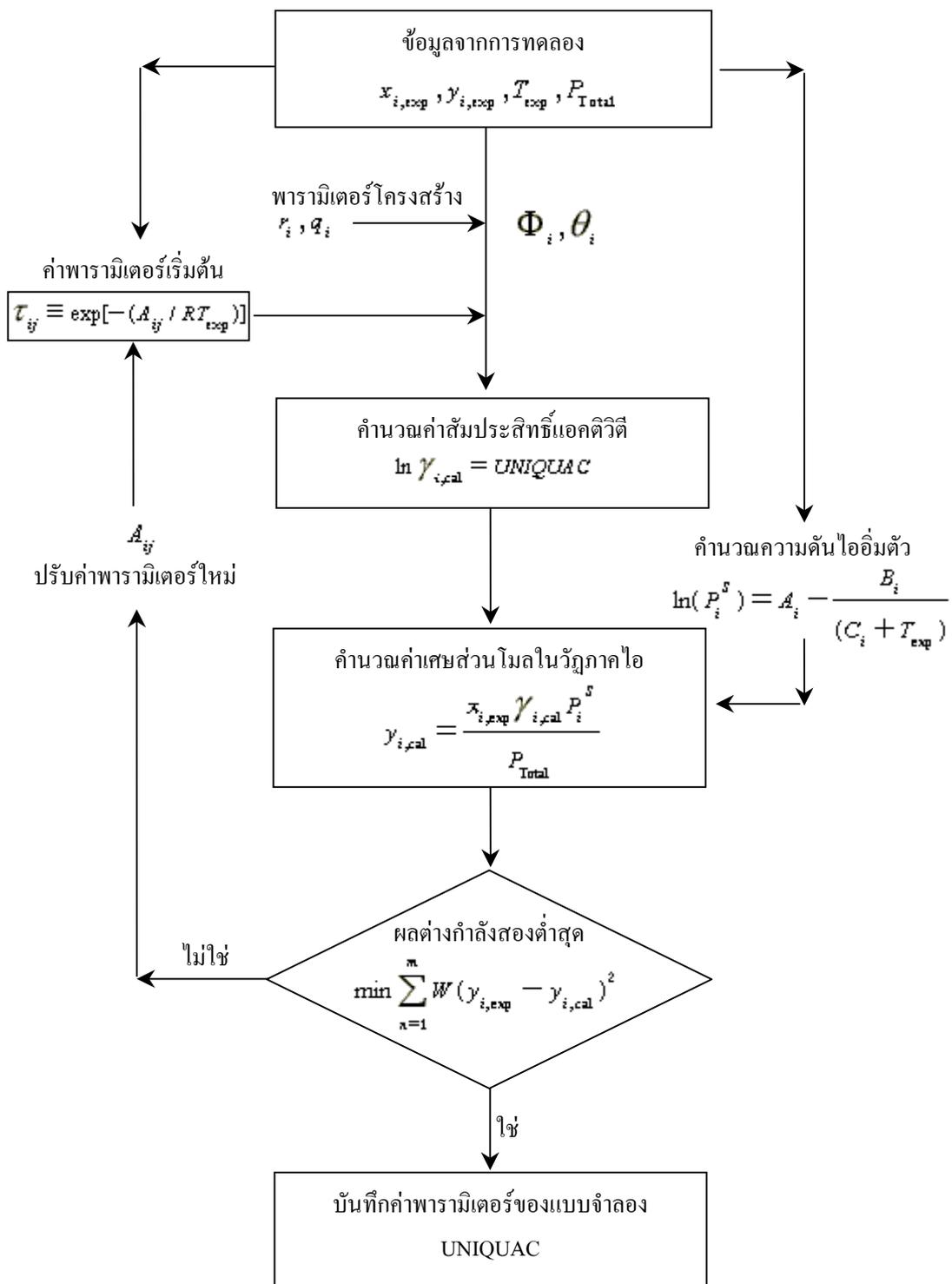
4.1.6 ปรับค่าพารามิเตอร์ของแบบจำลอง UNIQUAC (A_{ij}) เพื่อให้ผลรวมของผลต่างกำลังสองของค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคไอจากการทดลองและจากการคำนวณมีค่าต่ำที่สุด ดังสมการ

$$\min \sum_{n=1}^m W(y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{cal}})^2 \quad (2-10)$$

เมื่อ n คือ จำนวนข้อมูล ซึ่ง $n = 1, 2, 3, \dots, m$

$y_{i,\text{cal}}$ คือ ค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคไอขององค์ประกอบ i ที่ได้จากการคำนวณ

W คือ น้ำหนัก (Weight) ในการทำการถดถอยไม่เชิงเส้น



ภาพที่ 2-1 ฟังก์ชันการคำนวณค่าพารามิเตอร์สำหรับแบบจำลอง UNIQAC สำหรับระบบสององค์ประกอบ ที่ความดันคงที่และองค์ประกอบไม่เป็นสารอิเล็กโทรไลต์

4.2 การคำนวณสมดุลระหว่างวัฏภาคไอและวัฏภาคของเหลวของระบบสององค์ประกอบ ที่ไม่เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ และความดันของระบบมีค่าคงที่ โดยพิจารณาค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคของเหลวขององค์ประกอบ i ตามที่ปรากฏในข้อมูลผลการทดลอง (ข้อ 4.2.1) เพื่อนำค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคไอมาเปรียบเทียบกับความผิดพลาดที่เกิดจากการคำนวณ และพิจารณาในลักษณะที่ค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคของเหลวขององค์ประกอบ i มีค่าตั้งแต่ 0.00 ถึง 1.00 (ข้อ 4.2.2) เพื่อวาดกราฟสมดุลระหว่างวัฏภาคและอุณหภูมิของระบบ ($T-x-y$ diagram) ในขณะเดียวกันก็เป็นการกำหนดอุณหภูมิของระบบและการกำหนดตำแหน่งอะซีโอโทรปที่เกิดขึ้น ด้วยการใช้ค่าพารามิเตอร์ของแบบจำลอง UNIQUAC จากการทำการทดลองไม่เชิงเส้น ดังนี้

4.2.1 การคำนวณสมดุลระหว่างวัฏภาคด้วยค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคของเหลวที่ปรากฏในผลการทดลอง ต้องใช้ข้อมูลสมดุลระหว่างวัฏภาค ได้แก่ ค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคของเหลว ($x_{i,\text{exp}}$) อุณหภูมิของระบบ (T_{exp}) ความดันรวมของระบบ (P_{Total}) พารามิเตอร์โครงสร้างขององค์ประกอบ (r_i, q_i) ค่าพารามิเตอร์ของแบบจำลอง UNIQUAC ที่ได้จากการทำการทดลองไม่เชิงเส้น (ข้อ 4.1) แทนค่าในแบบจำลอง UNIQUAC (สมการ 2-8) เพื่อคำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี ($\gamma_{i,\text{cal}}$)

คำนวณความดันไออิ่มตัว (P_i^S) ด้วยสมการ Antoine ใช้ความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีกับค่าความดันไออิ่มตัวเพื่อคำนวณค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคไอ ดังแสดงในสมการ (2-9)

ดังนั้นจะได้ว่า ที่ตำแหน่งค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคของเหลวเท่ากับ $x_{i,\text{exp}}$ อุณหภูมิของระบบเท่ากับ T_{exp} และความดันรวมของระบบเท่ากับ P_{Total} ด้วยการใช้แบบจำลอง UNIQUAC และค่าพารามิเตอร์ของแบบจำลอง (A_{ij}, A_{ji}) ให้ผลการคำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีเท่ากับ $\gamma_{i,\text{cal}}$ และผลการคำนวณค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคไอเท่ากับ $y_{i,\text{cal}}$ ซึ่งมีความผิดพลาดเท่ากับ $y_{i,\text{cal}} - y_{i,\text{exp}}$ หรือเปอร์เซ็นต์ความผิดพลาดเท่ากับ $[(y_{i,\text{cal}} - y_{i,\text{exp}}) / y_{i,\text{exp}}] \times 100$

4.2.2 การคำนวณสมดุลระหว่างวัฏภาคโดยพิจารณาค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคของเหลวขององค์ประกอบ i ที่มีค่าตั้งแต่ 0.00 ถึง 1.00 ดังนี้ กำหนดให้ค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคของเหลวขององค์ประกอบที่ 1 ($x_{1,cal}$) มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.001 ครั้งละ 0.001 จนถึง 0.999 และค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคของเหลวขององค์ประกอบที่ 2 ($x_{2,cal}$) มีค่าลดลงจาก 0.999 ครั้งละ 0.001 จนถึง 0.001 กำหนดอุณหภูมิเริ่มต้นของระบบดังตัวอย่างที่แสดงในภาพที่ 2-2 อุณหภูมิเริ่มต้นเท่ากับ 320 K ในการคำนวณโดยกำหนดให้ต่ำกว่าอุณหภูมิต่ำสุดของระบบที่ปรากฏในข้อมูลจากผลการทดลอง เป็นต้นว่าถ้าอุณหภูมิต่ำสุดจากข้อมูลการทดลองเท่ากับ 332 K ในที่นี้จะกำหนดให้อุณหภูมิเริ่มต้นเป็น 320 K และกำหนดให้อุณหภูมิเพิ่มขึ้นครั้งละ 0.10 K แทนค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคของเหลว อุณหภูมิของระบบที่กำหนด ค่าพารามิเตอร์โครงสร้างและค่าพารามิเตอร์ของแบบจำลองลงในแบบจำลอง UNIQUAC เพื่อคำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี และใช้อุณหภูมิที่กำหนดเพื่อคำนวณค่าความดันไออิ่มตัวเพิ่มอุณหภูมิและเปลี่ยนแปลงค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคของเหลวจนความดันรวมของระบบที่ได้จากการคำนวณมีค่าเท่ากับความดันรวมของระบบที่ได้จากการทดลอง ดังสมการ (2-11)

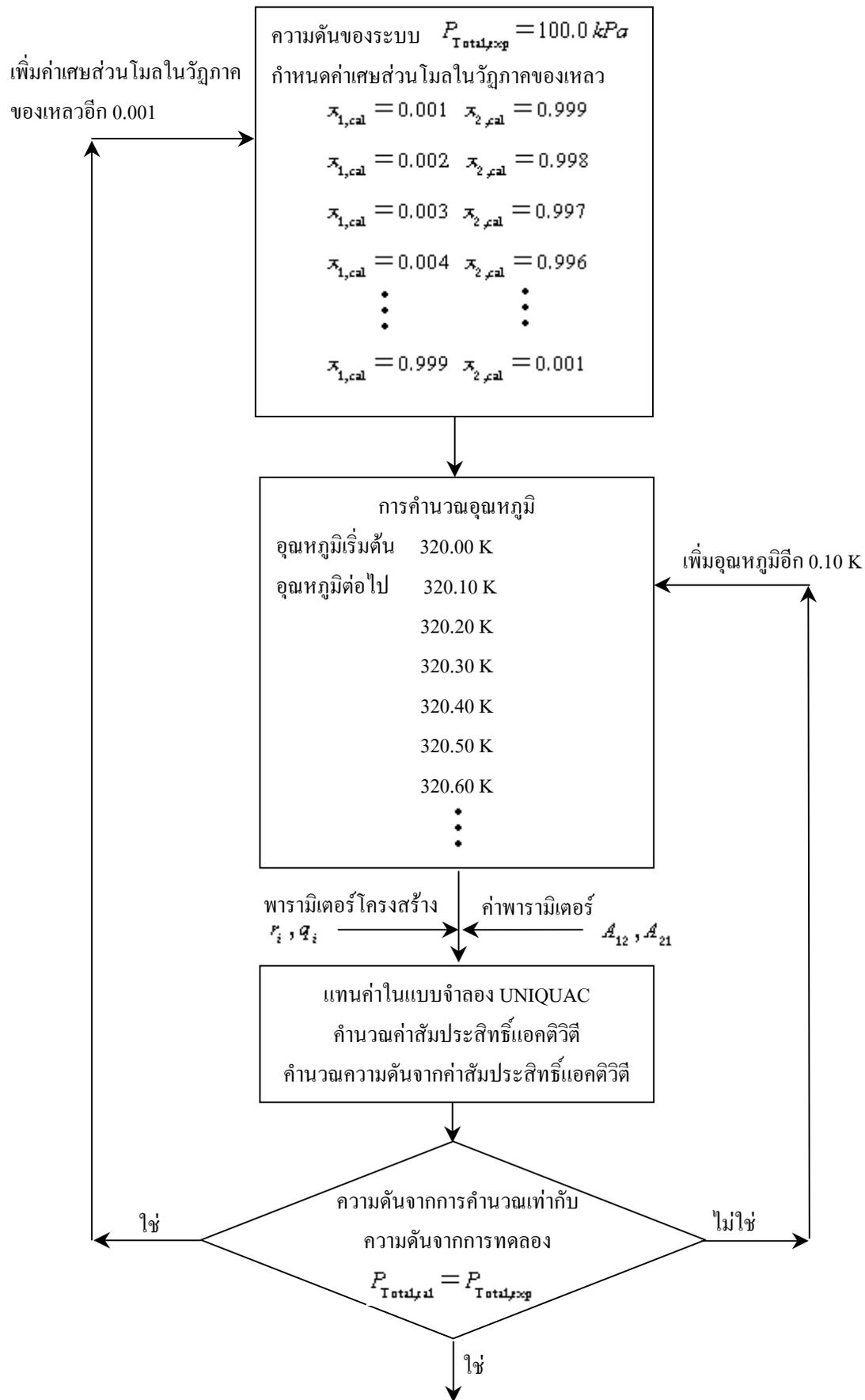
$$P_{Total,cal} = \gamma_{i,cal} x_{i,cal} P_i^S + \gamma_{j,cal} x_{j,cal} P_j^S \quad (2-11)$$

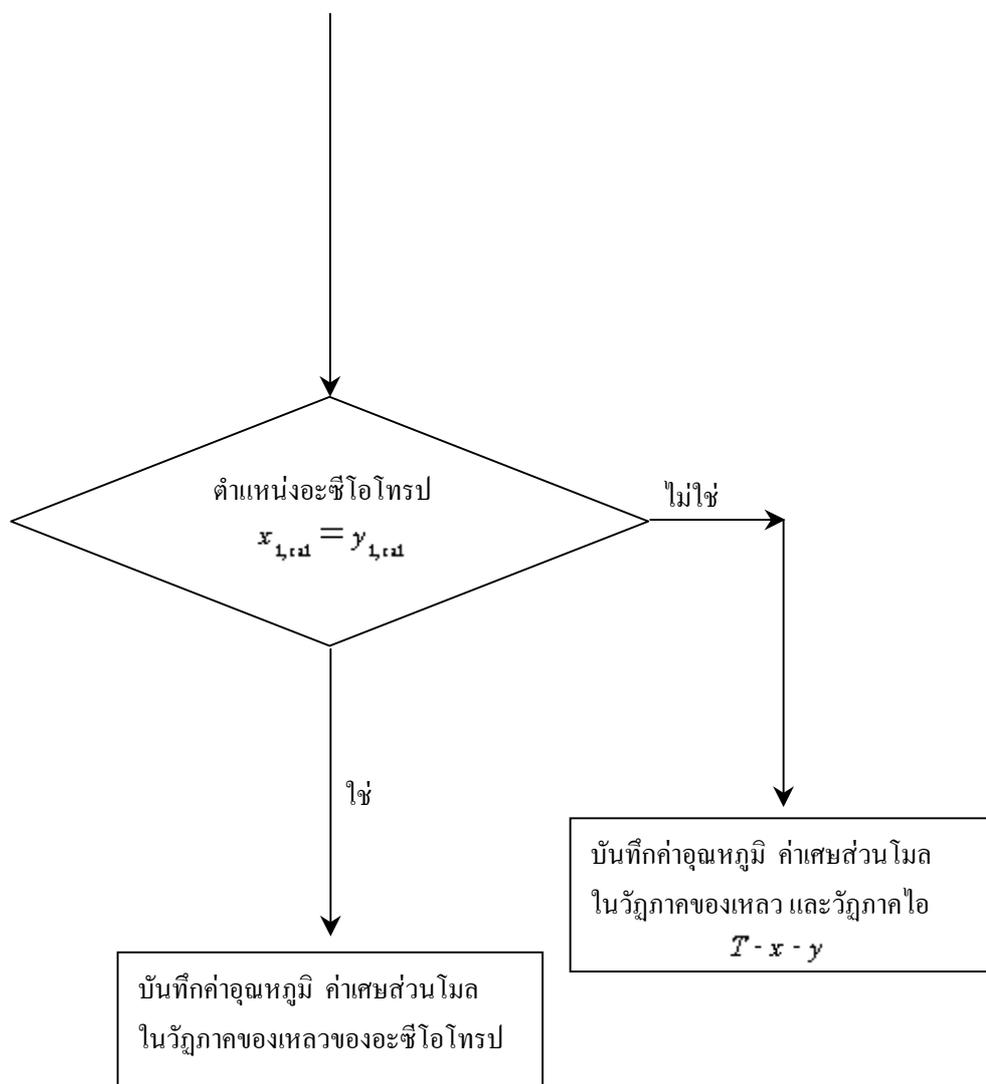
เริ่มต้นที่ตำแหน่งการคำนวณค่าเศษส่วนโมลครั้งที่ 1 (ภาพที่ 2-2) จะมีค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคของเหลวขององค์ประกอบที่ 1 เท่ากับ 0.001 และองค์ประกอบที่ 2 เท่ากับ 0.999 แทนค่าลงในแบบจำลอง UNIQUAC พร้อมกับใช้ค่าพารามิเตอร์ที่ได้จากการทำการทดลองไม่เชิงเส้น โดยใช้ค่าอุณหภูมิครั้งที่ 1 เท่ากับ 320 K และคำนวณครั้งที่สองโดยใช้ค่าอุณหภูมิครั้งที่สองเท่ากับ 320.10 K คำนวณครั้งที่สามใช้ค่าอุณหภูมิครั้งที่สามเท่ากับ 320.20 K คำนวณต่อไปจนกระทั่งได้อุณหภูมิที่ทำให้ค่าความดันรวมเท่ากับความดันของระบบ (ตัวอย่าง 100 kPa) จึงหยุดการคำนวณของตำแหน่งค่าเศษส่วนโมลครั้งที่ 1 ดังนั้นจะได้อุณหภูมิของระบบจากการคำนวณที่สอดคล้องกับตำแหน่งค่าเศษส่วนโมลขององค์ประกอบที่ 1 ที่เท่ากับ 0.001 และสามารถคำนวณค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคไอขององค์ประกอบที่ 1 ด้วยการใช้ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความดันไออิ่มตัวกับค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีและค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคของเหลว ดังสมการ (2-9)

จากนั้นจึงคำนวณครั้งต่อไปโดยใช้ตำแหน่งการคำนวณค่าเศษส่วนโมลครั้งที่ 2 โดยจะมีค่าเศษส่วนโมลในวิภาคของเหลวขององค์ประกอบที่ 1 เท่ากับ 0.002 และค่าเศษส่วนโมลในวิภาคของเหลวขององค์ประกอบที่ 2 เท่ากับ 0.998 แทนค่าลงในแบบจำลอง UNIQUAC พร้อมกับใช้ค่าพารามิเตอร์ที่ได้จากการทำการถดถอยไม่เชิงเส้น โดยใช้ค่าอุณหภูมิครั้งที่ 1 เท่ากับ 320 K และคำนวณครั้งที่สองโดยใช้ค่าอุณหภูมิครั้งที่สองเท่ากับ 320.10 K คำนวณครั้งที่สามใช้ค่าอุณหภูมิครั้งที่สามเท่ากับ 320.20 K คำนวณต่อไปจนกระทั่งได้อุณหภูมิที่ทำให้ค่าความดันรวมเท่ากับ ความดันของระบบ (ตัวอย่าง 100 kPa) จึงหยุดการคำนวณของตำแหน่งค่าเศษส่วนโมลครั้งที่ 2 ดังนั้นจะได้อุณหภูมิของระบบจากการคำนวณที่สอดคล้องกับตำแหน่งค่าเศษส่วนโมลขององค์ประกอบที่ 1 ที่เท่ากับ 0.002 และสามารถคำนวณค่าเศษส่วนโมลในวิภาคไอขององค์ประกอบที่ 1 ด้วยการใช้ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความดันไออิ่มตัวกับค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีและค่าเศษส่วนโมลในวิภาคของเหลว ดังสมการ (2-9)

จากนั้นจึงคำนวณครั้งต่อไปโดยใช้ตำแหน่งการคำนวณค่าเศษส่วนโมลครั้งที่ 3 และคำนวณต่อไปจนกระทั่งตำแหน่งการคำนวณที่ค่าเศษส่วนโมลในวิภาคของเหลวขององค์ประกอบที่ 1 มีค่าเท่ากับ 0.999 หรือ ค่าเศษส่วนโมลในวิภาคของเหลวขององค์ประกอบที่ 2 มีค่าเท่ากับ 0.001

ในการคำนวณดังกล่าวนี้สำหรับระบบที่มีอะซีโอโทรปจะปรากฏตำแหน่งอะซีโอโทรปที่ค่าเศษส่วนโมลในวิภาคของเหลวมีค่าเท่ากับค่าเศษส่วนโมลในวิภาคไอ





ภาพที่ 2-2 ผังการคำนวณสมดุลระหว่างวัฏภาค อุณหภูมิและอะซีไอโทรปของระบบสององค์ประกอบ ที่ความดันคงที่และองค์ประกอบไม่เป็นสารอิเล็กโทรไลต์

4.3 การคำนวณสมดุลระหว่างวิภาคไอและวิภาคของเหลวของระบบสามองค์ประกอบ (องค์ประกอบ i , j และ k) ที่ไม่เป็นสารอเล็กโทรไลต์ที่ความดันของระบบมีค่าคงที่ โดยพิจารณาค่าเศษส่วนโมลในวิภาคของเหลวตามที่ปรากฏในข้อมูลผลการทดลอง (ข้อ 4.3.1) เพื่อนำค่าเศษส่วนโมลในวิภาคไอมาเปรียบเทียบกับความผิดพลาดที่เกิดจากการคำนวณ และพิจารณาในลักษณะที่ค่าเศษส่วนโมลในวิภาคของเหลวมีค่า มีค่าตั้งแต่ 0.00 ถึง 1.00 (ข้อ 4.3.2) เพื่อวาดกราฟสมดุลระหว่างวิภาคและอุณหภูมิของระบบ ในขณะที่เดียวกันก็เป็นการกำหนดอุณหภูมิของระบบและการกำหนดตำแหน่งอะซีโอโทรปสามองค์ประกอบ (Ternary azeotrope) โดยการใช้ค่าพารามิเตอร์สำหรับแบบจำลอง UNIQUAC ที่ได้จากการทำการทดลองไม่เชิงเส้นข้อมูลสมดุลระหว่างวิภาคไอและวิภาคของเหลวซึ่งเป็นระบบสององค์ประกอบที่ไม่เป็นสารอเล็กโทรไลต์ และความดันคงที่ (พารามิเตอร์ที่ได้จากข้อ 4.1)

4.3.1 การคำนวณสมดุลระหว่างวิภาค ด้วยค่าเศษส่วนโมลในวิภาคของเหลวที่ปรากฏในผลการทดลอง ใช้ข้อมูลสมดุลระหว่างวิภาค ได้แก่ ค่าเศษส่วนโมลในวิภาคของเหลว ($x_{i,\text{exp}}$) และ ($x_{j,\text{exp}}$) อุณหภูมิของระบบ (T_{exp}) ความดันรวมของระบบ (P_{Total}) พารามิเตอร์โครงสร้างขององค์ประกอบ (r_i, r_j, r_k) และ (q_i, q_j, q_k) ขององค์ประกอบ i, j, k ตามลำดับ ในการคำนวณค่าเศษส่วนของปริมาตรโดยเฉลี่ย (Φ_i) และเศษส่วนของพื้นที่โดยเฉลี่ย (θ_i) และความสัมพันธ์ของพารามิเตอร์โครงสร้าง l_i ดังนี้

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{x_i r_i + x_j r_j + x_k r_k}, \quad \Phi_j = \frac{x_j r_j}{x_i r_i + x_j r_j + x_k r_k}, \quad \Phi_k = \frac{x_k r_k}{x_i r_i + x_j r_j + x_k r_k} \quad (2-12)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{x_i q_i + x_j q_j + x_k q_k}, \quad \theta_j = \frac{x_j q_j}{x_i q_i + x_j q_j + x_k q_k}, \quad \theta_k = \frac{x_k q_k}{x_i q_i + x_j q_j + x_k q_k} \quad (2-13)$$

$$l_i = \left(\frac{z}{2}\right)(r_i - q_i) - (r_i - 1), \quad l_j = \left(\frac{z}{2}\right)(r_j - q_j) - (r_j - 1), \quad l_k = \left(\frac{z}{2}\right)(r_k - q_k) - (r_k - 1) \quad (2-14)$$

ค่าพารามิเตอร์ของแบบจำลอง UNIQUAC ที่ได้จากการทำการถดถอยไม่เชิงเส้น ซึ่งประกอบด้วยค่าพารามิเตอร์พลังงานปฏิสัมพันธ์ระหว่างองค์ประกอบทุกชนิดในระบบ ได้แก่ $(A_{ij}, A_{ji}, A_{ik}, A_{ki}, A_{jk}, A_{kj})$ แทนค่าในแบบจำลอง UNIQUAC สำหรับระบบสามองค์ประกอบเพื่อคำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี ($\gamma_{i,cal}$)

ดังสมการ (2-15)

$$\ln \gamma_i = \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) + (z/2) q_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\Phi_i} \right) + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^m x_j l_j - q_i \ln \left(\sum_{j=1}^m \theta_j \tau_{ji} \right) + q_i - q_i \sum_{j=1}^m \left(\frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^m \theta_k \tau_{kj}} \right) \quad (2-15)$$

คำนวณความดันไออิ่มตัว (P_i^S) ด้วยสมการ Antoine ใช้ความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีกับค่าความดันไออิ่มตัวเพื่อคำนวณค่าเศษส่วน โมลในวัฏภาคไอ ดังแสดงในสมการ (2-9)

ดังนั้นจะได้ว่าที่ตำแหน่งค่าเศษส่วน โมลในวัฏภาคของเหลวขององค์ประกอบ i, j, k เท่ากับ $(x_{i,exp}), (x_{j,exp})$ และ $1.00 - (x_{i,exp}) - (x_{j,exp})$ ตามลำดับ อุณหภูมิของระบบเท่ากับ T_{exp} และความดันรวมของระบบเท่ากับ P_{Total} ด้วยการ ใช้แบบจำลอง UNIQUAC และค่าพารามิเตอร์ของแบบจำลอง ให้ผลการคำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีเท่ากับ $\gamma_{i,cal}$ และผลการคำนวณค่าเศษส่วน โมลในวัฏภาคไอ เท่ากับ $y_{i,cal}$ ซึ่งมีความผิดพลาดเท่ากับ $y_{i,cal} - y_{i,exp}$ หรือเปอร์เซ็นต์ความผิดพลาด (% error) ดังสมการที่ (2-16)

$$\% \text{ error} = [(y_{i,cal} - y_{i,exp}) / y_{i,exp}] \times 100 \quad (2-16)$$

4.3.2 การคำนวณสมดุลระหว่างวิภาคโดยพิจารณาค่าเศษส่วนโมลในวิภาคของเหลวขององค์ประกอบ i ที่มีค่าตั้งแต่ 0.00 ถึง 1.00 ดังนี้ กำหนดให้ค่าเศษส่วนโมลในวิภาคของเหลวขององค์ประกอบ i ($x_{i,cal}$) ให้เริ่มตั้งแต่ 0.0001 และเพิ่มขึ้นครั้งละ 0.0001 จนถึง 0.9999 ที่ค่าเศษส่วนโมลขององค์ประกอบ i ใดๆ กำหนดให้ค่าเศษส่วนโมลในวิภาคของเหลวขององค์ประกอบ j ($x_{j,cal}$) มีค่าเริ่มตั้งแต่ 0.0001 และเพิ่มขึ้นครั้งละ 0.0001 จนถึง 0.9999 และสำหรับค่าเศษส่วนโมลในวิภาคของเหลวขององค์ประกอบ k ($x_{k,cal}$) ให้มีค่าเท่ากับ $x_{k,cal} = 1.0000 - x_{i,cal} - x_{j,cal}$ ดังนี้จะได้ค่าเศษส่วนโมลในวิภาคของเหลวของทั้งสามองค์ประกอบ กำหนดค่าอุณหภูมิของระบบเป็นค่าคงที่ เพื่อพิจารณาว่าที่สภาวะอุณหภูมิและความดันของระบบมีค่าคงที่ระบบสามองค์ประกอบสามารถมีค่าเศษส่วนโมลในวิภาคของเหลวและวิภาคไอเป็นค่าใดได้ โดยอุณหภูมิที่กำหนดเป็นอุณหภูมิที่ปรากฏอยู่ในข้อมูลผลการทดลองสมดุลระหว่างวิภาคของระบบสามองค์ประกอบ แทนค่าเศษส่วนโมลในวิภาคของเหลวของทั้งสามองค์ประกอบ อุณหภูมิของระบบที่กำหนด ค่าพารามิเตอร์โครงสร้าง และค่าพารามิเตอร์ของแบบจำลองที่ได้จากการทำการถดถอยไม่เชิงเส้นจากระบบสององค์ประกอบลงในแบบจำลอง UNIQUAC สำหรับสามองค์ประกอบ เพื่อคำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี และใช้ อุณหภูมิที่กำหนดเพื่อคำนวณค่าความดันไออิ่มตัว จากนั้นใช้ความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีกับค่าความดันไออิ่มตัวและค่าเศษส่วน โมลในวิภาคของเหลวเพื่อคำนวณความดันของระบบ ดังสมการ (2-17)

$$P_{Total,cal} = \gamma_{i,cal} x_{i,cal} P_i^S + \gamma_{j,cal} x_{j,cal} P_j^S + \gamma_{k,cal} x_{k,cal} P_k^S \quad (2-17)$$

เปลี่ยนค่าเศษส่วน โมลในวิภาคของเหลวของทั้งสามองค์ประกอบจนกระทั่งได้ความดันจากการคำนวณเท่ากับค่าความดันของระบบจากการทดลอง จากนั้นคำนวณค่าเศษส่วน โมลในวิภาคไอ

เริ่มต้นที่ตำแหน่งการคำนวณที่ค่าเศษส่วน โมลในวิภาคของเหลวขององค์ประกอบที่ 1 มีค่า 0.0001 (ภาพที่ 2-3) ครั้งที่ 1 ค่าเศษส่วน โมลในวิภาคของเหลวขององค์ประกอบที่ 2 เท่ากับ 0.0001 และองค์ประกอบที่ 3 เท่ากับ 0.9998 กำหนดให้ อุณหภูมิของระบบมีค่าคงที่ (ดังตัวอย่างเท่ากับ 354.15 K) แทนค่าลงในแบบจำลอง UNIQUAC พร้อมกับใช้พารามิเตอร์ของแบบจำลองที่ได้จากการทำการถดถอยไม่เชิงเส้น

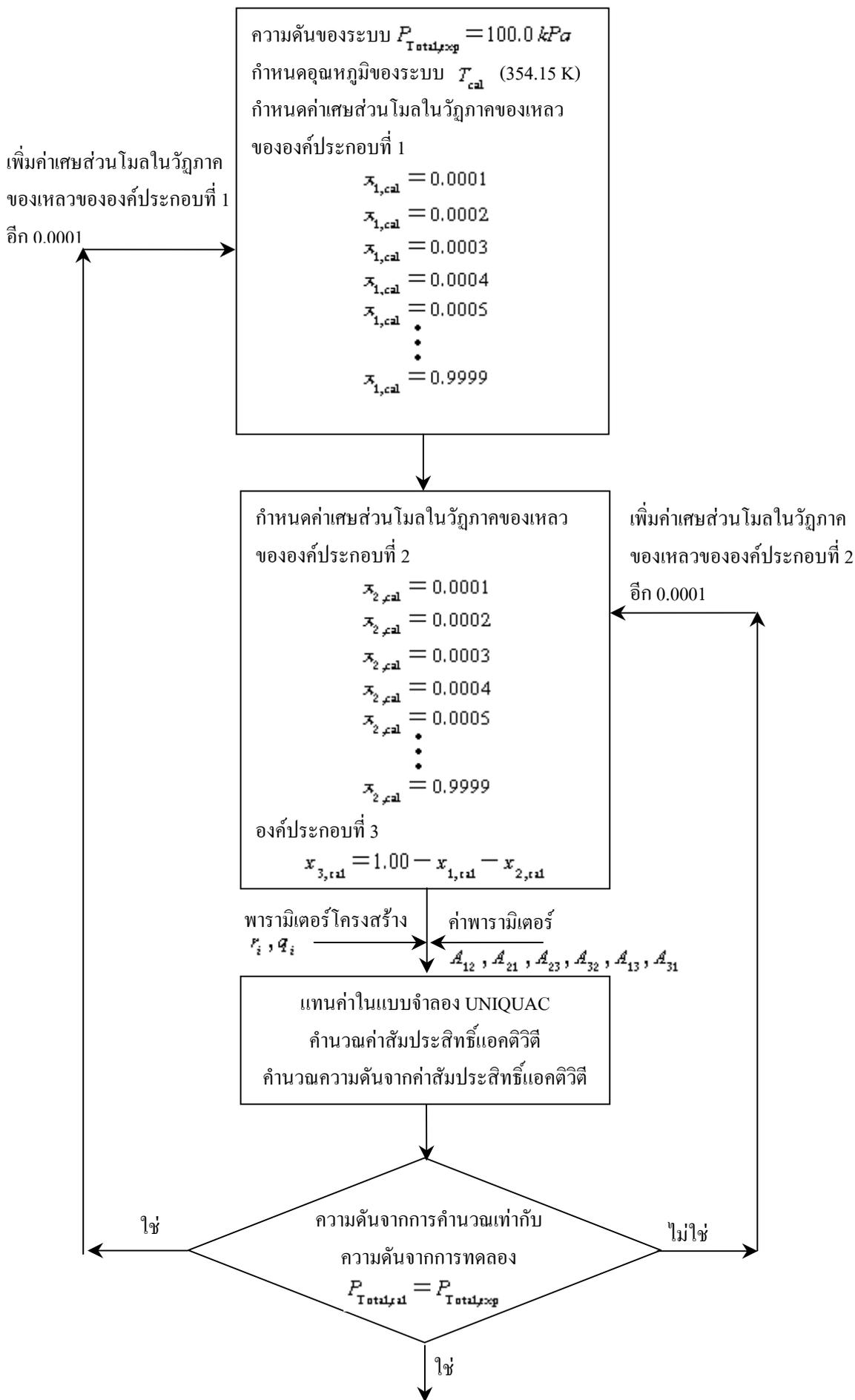
ครั้งที่ 2 จะมีค่าเศษส่วนโมลในวิฤภาคของเหลวขององค์ประกอบที่ 1 เท่ากับ 0.0001
องค์ประกอบที่ 2 เท่ากับ 0.0002 และองค์ประกอบที่ 3 เท่ากับ 0.9997

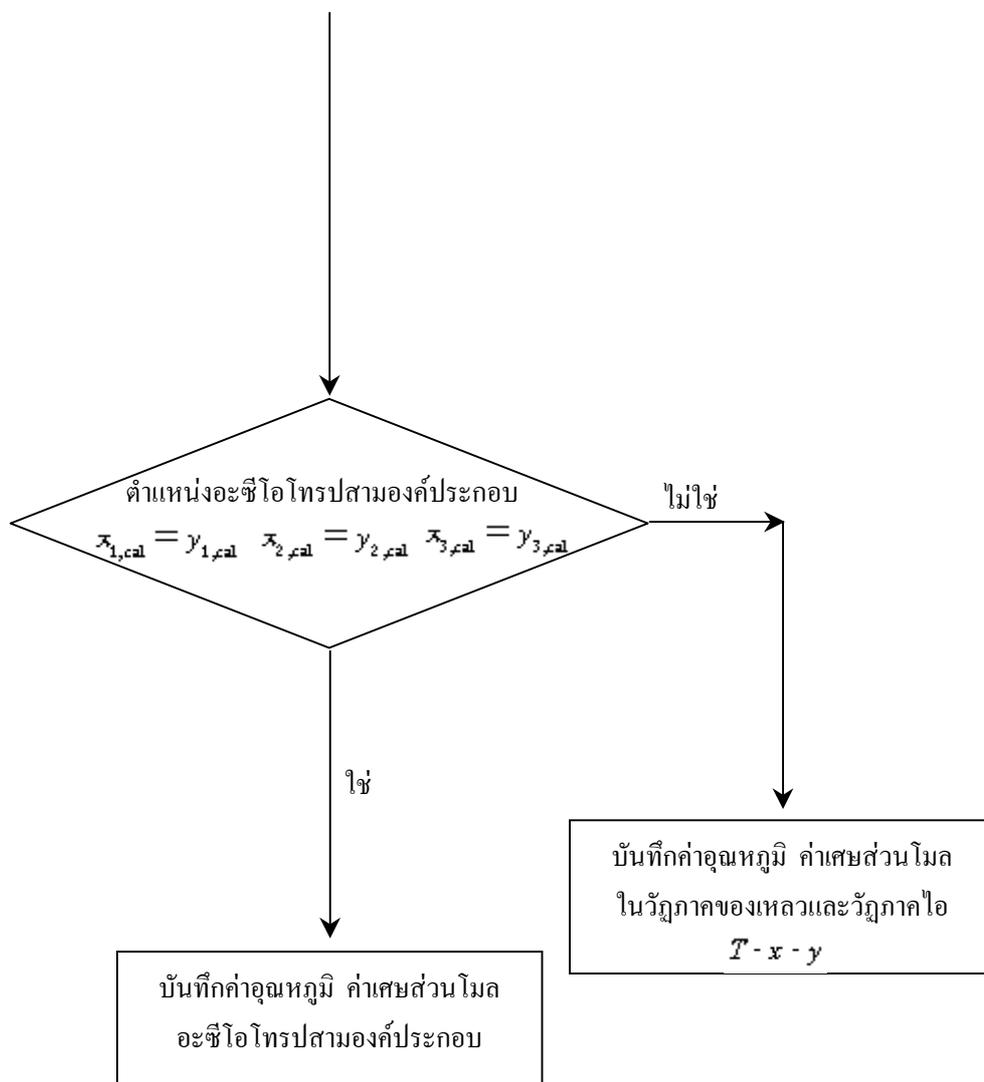
ครั้งที่ 3 จะมีค่าเศษส่วนโมลในวิฤภาคของเหลวขององค์ประกอบที่ 1 เท่ากับ 0.0001
องค์ประกอบที่ 2 เท่ากับ 0.0003 และองค์ประกอบที่ 3 เท่ากับ 0.9996 เปลี่ยนค่าเศษ
ส่วนโมลในวิฤภาคของเหลวขององค์ประกอบที่ 2 จนกระทั่งมีค่าเศษส่วนโมล
เท่ากับ 0.9999 แล้วจึงเพิ่มค่าเศษส่วนโมลขององค์ประกอบที่ 1 อีก 0.0001 เป็น
0.0002

ต่อไป ที่ตำแหน่งการคำนวณที่ค่าเศษส่วนโมลในวิฤภาคของเหลวขององค์ประกอบ
ที่ 1 มีค่า 0.0002 ครั้งที่ 1 ค่าเศษส่วนโมลในวิฤภาคของเหลวขององค์ประกอบที่ 2
เท่ากับ 0.0001 และองค์ประกอบที่ 3 เท่ากับ 0.9997

ครั้งที่ 2 จะมีค่าเศษส่วนโมลในวิฤภาคของเหลวขององค์ประกอบที่ 1 เท่ากับ 0.0002
องค์ประกอบที่ 2 เท่ากับ 0.0002 และองค์ประกอบที่ 3 เท่ากับ 0.9996

ครั้งที่ 3 จะมีค่าเศษส่วนโมลในวิฤภาคของเหลวขององค์ประกอบที่ 1 เท่ากับ 0.0002
องค์ประกอบที่ 2 เท่ากับ 0.0003 และองค์ประกอบที่ 3 เท่ากับ 0.9995 เปลี่ยนค่าเศษ
ส่วนโมลในวิฤภาคของเหลวขององค์ประกอบที่ 2 จนกระทั่งมีค่าเศษส่วนโมล
เท่ากับ 0.9999 แล้วจึงเพิ่มค่าเศษส่วนโมลขององค์ประกอบที่ 1 อีก 0.0001 เป็น
0.0003 ทำซ้ำจนกระทั่งค่าเศษส่วนโมลขององค์ประกอบที่ 1 มีค่าเท่ากับ 0.9999
จากนั้นจึงคำนวณค่าเศษส่วนโมลในวิฤภาคไอและคำนวณเปอร์เซ็นต์ความผิดพลาด





ภาพที่ 2-3 ผังการคำนวณสมดุลระหว่างวิถุภาค อุณหภูมิและจุดอะซีโอโทรปของระบบสามองค์ประกอบ ที่ความดันคงที่และองค์ประกอบไม่เป็นสารอิเล็กโตรไลต์

4.4 การหาค่าพารามิเตอร์สำหรับแบบจำลอง Electrolyte UNIQUAC จากข้อมูลสมดุลระหว่าง วัฏภาคไอและวัฏภาคของเหลวซึ่งเป็นระบบสารอิเล็กโทรไลต์ และความดันของระบบมี ค่าคงที่ โดยพิจารณาเป็น 3 กรณี ได้แก่ ระบบที่น้ำเป็นตัวทำละลาย (ข้อ 4.4.1) ระบบที่ แอลกอฮอล์เป็นตัวทำละลาย (ข้อ 4.4.2) และระบบที่น้ำ + แอลกอฮอล์เป็นตัวทำละลาย (ข้อ 4.4.3) โดยไอออนของเกลือเป็นตัวถูกละลาย

4.4.1 การหาค่าพารามิเตอร์สำหรับแบบจำลอง Electrolyte UNIQUAC ของระบบที่น้ำ เป็นตัวทำละลาย ที่ความดันของระบบมีค่าคงที่ โดยพิจารณาให้ไอออนอิสระที่เกิด จากการแตกตัวของเกลือเป็นองค์ประกอบที่ต่างชนิดกัน ใช้ข้อมูลการทดลองสมดุล ระหว่างวัฏภาค ได้แก่ ค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคของเหลว ($x_{w,exp}$) ของน้ำ สำหรับ ค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคไอ ($y_{w,exp}$) จะมีเฉพาะตัวทำละลายเท่านั้นจึงทำให้มีค่า เท่ากับ 1.00 เสมอ อุณหภูมิของระบบ (T_{exp}) และความดันของระบบ (P_{Total}) ใช้ข้อมูลคุณสมบัติทางโครงสร้างขององค์ประกอบ ได้แก่ พารามิเตอร์ของขนาด (r_i) และพารามิเตอร์ของพื้นที่ผิว (q_i) ของโมเลกุลของตัวทำละลายและตัวถูกละลายสารอิเล็กโทรไลต์ ในการคำนวณเศษส่วนของปริมาตรโดยเฉลี่ย (Φ_i) และเศษส่วนของพื้นที่โดยเฉลี่ย (θ_i) ดังนี้

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{k=1}^m x_k r_k} \quad \text{และ} \quad \theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{k=1}^m x_k q_k} \quad (2-18)$$

เมื่อ k คือ จำนวนองค์ประกอบในระบบ ซึ่ง $k = 1, 2, 3, \dots, m$

ใช้ข้อมูลคุณสมบัติของน้ำ ได้แก่ ความหนาแน่น (d_w) และค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (\mathcal{E}_w) ซึ่งเป็นคุณสมบัติที่ขึ้นกับอุณหภูมิเพื่อคำนวณค่าพารามิเตอร์ของพจน์ Debye-Huckel (Macedo, Skovborg and Rasmussen, 1990) ดังนี้

$$A = 1.327757 \times 10^5 \frac{d_w^{1/2}}{(\mathcal{E}_w T)^{3/2}} \quad (2-19)$$

$$b = 6.359696 \frac{d_w^{1/2}}{(\mathcal{E}_w T)^{1/2}} \quad (2-20)$$

ความหนาแน่นของน้ำ (d_w) (และแอลกอฮอล์ d_j) ซึ่งเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ (T) (Perry, Green and Maloney, 1997) ดังนี้

$$d(T) = \frac{C_1}{C_2^{[1+(1-T/C_3)^{C_4}]}} \tag{2-21}$$

เมื่อ $d(T)$ คือ ค่าความหนาแน่น ($kmol/m^3$)
 C คือ ค่าสัมประสิทธิ์สำหรับสมการคำนวณความหนาแน่นในช่วงอุณหภูมิ

ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของน้ำ (\mathcal{E}_w) (และแอลกอฮอล์ \mathcal{E}_j) ซึ่งเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ (T) (Lide, 1996) ดังนี้

$$\mathcal{E}(T) = a + bT + cT^2 + dT^3 \tag{2-22}$$

เมื่อ $\mathcal{E}(T)$ คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก
 a, b, c, d คือ ค่าสัมประสิทธิ์สำหรับสมการคำนวณค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในช่วงอุณหภูมิ

ตาราง 2-1 ค่าสัมประสิทธิ์สำหรับสมการคำนวณความหนาแน่นของตัวทำละลาย (Perry, Green and Maloney, 1997)

Solvent	Mol.wt	C_1	C_2	C_3	C_4	Temp range (K)
Methanol	32.042	2.288	0.2685	512.64	0.2453	175.47-512.64
Ethanol	46.069	1.648	0.27627	513.92	0.2331	159.05-513.92
1-Propanol	60.096	1.235	0.27136	536.78	0.24	146.95-536.78
2-Propanol	60.096	1.24	0.27342	508.3	0.2353	185.28-508.3
Water	18.015	5.459	0.30542	647.13	0.081	273.16-333.15

ตาราง 2-2 ค่าสัมประสิทธิ์สำหรับสมการคำนวณค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของตัวทำละลาย (Lide, 1996)

Solvent	a	b	c	d	Temp range (K)
Methanol	0.19341E+03	-0.92211E+00	0.12839E-02	-	177.2-293.2
Ethanol	0.15145E+03	-0.87020E+00	0.19570E-02	-0.15512E-05	163.2-523.2
1-Propanol	0.98045E+02	-0.36860E+00	0.36422E-03	-	193.2-493.2
2-Propanol	0.10416E+03	-0.41011E+00	0.42049E-03	-	193.2-493.2
Water	0.24921E+03	-0.79069E+00	0.72997E-03	-	273.3-372.2

ใช้ข้อมูล จำนวนประจุของไอออนแต่ละชนิดที่อยู่ในระบบ เพื่อคำนวณค่าความแรงของไอออน ดังนี้

$$I_m = \frac{1}{2} \left(\frac{\sum_{i=1}^{N_{\text{ion}}} x_i z_i^2}{x_w M_w} \right) \quad (2-23)$$

- เมื่อ i คือ ชนิดของไอออนในระบบ ซึ่ง $i = 1, 2, 3, \dots, N_{\text{ion}}$
 z_i คือ จำนวนประจุของไอออน i
 x_w คือ ค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคของเหลวของน้ำ
 M_w คือ น้ำหนักโมเลกุลของน้ำ

กำหนดค่าเริ่มต้นของพารามิเตอร์ (A_{ij}) ด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์สำหรับการทำ การทดลองไม่เชิงเส้น

$$\tau_{ij} \equiv \exp \left\{ - \left[\frac{u_{ij} - u_{jj}}{RT} \right] \right\} \quad (2-24)$$

หรือ

$$\tau_{ij} \equiv \exp \left\{ - \left[\frac{A_{ij}}{RT} \right] \right\} \quad (2-25)$$

- เมื่อ u_{ij} คือ พลังงานภายในขององค์ประกอบ i มีต่อองค์ประกอบ j (cal/mol)
 u_{jj} คือ พลังงานภายในขององค์ประกอบ j มีต่อองค์ประกอบ j (cal/mol)
 A_{ij} คือ พารามิเตอร์ปรับค่าได้ของแบบจำลอง (cal/mol)
 R คือ ค่าคงที่ของก๊าซ ($cal/mol.K$)

โดยกำหนดให้ค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคของเหลวของน้ำ ($x_{w, \text{exp}}$) เป็นตัวแปรอิสระ และอุณหภูมิของระบบจากการทดลอง (T_{exp}) เป็นตัวแปรตาม

แทนค่าลงในแบบจำลอง Electrolyte UNIQUAC เพื่อคำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของน้ำ ที่เป็นตัวทำละลาย

$$\ln \gamma_w^{DH} = \frac{2AM_n}{b^3} \left[1 + b\sqrt{I} - \frac{1}{(1+b\sqrt{I})} - 2\ln(1+b\sqrt{I}) \right] \quad (2-26)$$

$$\ln \gamma_w^C = \ln \left(\frac{\Phi_w}{x_w} \right) + 1 - \frac{\Phi_w}{x_w} - \frac{1}{2} zq_w \left[\ln \left(\frac{\Phi_w}{\theta_w} \right) + 1 - \frac{\Phi_w}{\theta_w} \right] \quad (2-27)$$

$$\ln \gamma_w^R = q_w [1 - \ln(S_w) - A_w] \quad (2-28)$$

$$\ln \gamma_w = \ln \gamma_w^{DH} + \ln \gamma_w^C + \ln \gamma_w^R \quad (2-29)$$

สำหรับตัวถูกละลาย องค์ประกอบ i

$$\ln \gamma_i^{*,DH} = -z_i^2 A \frac{\sqrt{I_m}}{1+b\sqrt{I_m}} \quad (2-30)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i^{*,C} = & \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) - \frac{\Phi_i}{x_i} - \ln \left(\frac{r_i}{r_w} \right) + \frac{r_i}{r_w} \\ & - \frac{1}{2} zq_i \left[\ln \left(\frac{\Phi_i}{\theta_i} \right) - \frac{\Phi_i}{\theta_i} - \ln \left(\frac{r_i q_w}{r_w q_i} \right) + \frac{r_i q_w}{r_w q_i} \right] \end{aligned} \quad (2-31)$$

$$\ln \gamma_i^{*,R} = q_i [-\ln(S_i) - A_i + \ln(\tau_{w,i}^{\infty,w}) + \tau_{i,w}^{\infty,w}] \quad (2-32)$$

$$\ln \gamma_i^* = \ln \gamma_i^{*,DH} + \ln \gamma_i^{*,C} + \ln \gamma_i^{*,R} \quad (2-33)$$

$$S_l = \sum_{k=1}^m \theta_k \tau_{kl} \quad (2-34)$$

$$C_{kl} = \tau_{kl} / S_l \quad (2-35)$$

$$A_k = \sum_{l=1}^m \theta_l C_{kl} \quad (2-36)$$

เมื่อ τ_{ij} คือ พลังงานปฏิสัมพันธ์ระหว่างโมเลกุลขององค์ประกอบ i และ
 โมเลกุลขององค์ประกอบ j
 m คือ จำนวนองค์ประกอบทั้งหมดในระบบ
 $\sum_{k=1}^m$ และ $\sum_{l=1}^m$ คือ ผลรวมของทุกองค์ประกอบในระบบ
 $\tau_{w,b}^{\infty,w}$ และ $\tau_{b,w}^{\infty,w}$ คือ พลังงานปฏิสัมพันธ์ระหว่างไอออน b กับน้ำ (w) ได้
 จากสมการ (2-24) เมื่อในระบบประกอบด้วยไอออนและน้ำเท่านั้น

ใช้ข้อมูลค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคของเหลวของน้ำจากการทดลอง ($x_{w,\text{exp}}$) ความ
 ดันรวมของระบบ (P_{Total}) และค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีจากการคำนวณ ($\gamma_{w,\text{cal}}$)
 สำหรับการคำนวณค่าความดันไออิ่มตัวของน้ำ ดังนี้

$$P_w^S = \frac{y_{w,\text{exp}} P_{\text{Total}}}{x_{w,\text{exp}} \gamma_{w,\text{cal}}} \quad (2-37)$$

เมื่อ P_w^S คือ ความดันไออิ่มตัวของน้ำ (kPa)
 P_{Total} คือ ค่าความดันรวมของระบบ (kPa)
 $y_{w,\text{exp}}$ คือ ค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคไอของน้ำซึ่งมีค่าเท่ากับ 1
 $x_{w,\text{exp}}$ คือ ค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคของเหลวของน้ำ
 $\gamma_{w,\text{cal}}$ คือ ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของน้ำที่ได้จากการคำนวณ

การคำนวณอุณหภูมิ สำหรับใช้ในการทำการถดถอยไม่เชิงเส้น แสดงดังสมการ

$$T_{\text{cal}} = - \left[\frac{B_w}{\ln(P_w^S) - A_w} + C_w \right] \quad (2-38)$$

เมื่อ T_{cal} คือ อุณหภูมิที่ได้จากการคำนวณ (K)
 A_w, B_w, C_w คือ ค่าคงที่ของสมการ Antoine ของน้ำ ในช่วงอุณหภูมิของ
 ระบบที่ศึกษา
 P_w^S คือ ความดันไออิ่มตัวของน้ำ (kPa)

หรือคำนวณอุณหภูมิ สำหรับใช้ในการทำการถดถอยไม่เชิงเส้น ด้วยสมการ

$$T_{\text{cal}} = \left[\frac{-B_w}{\log(P_w^s / 0.1333224) - A_w} - C_w - 273.15 \right] \quad (2-39)$$

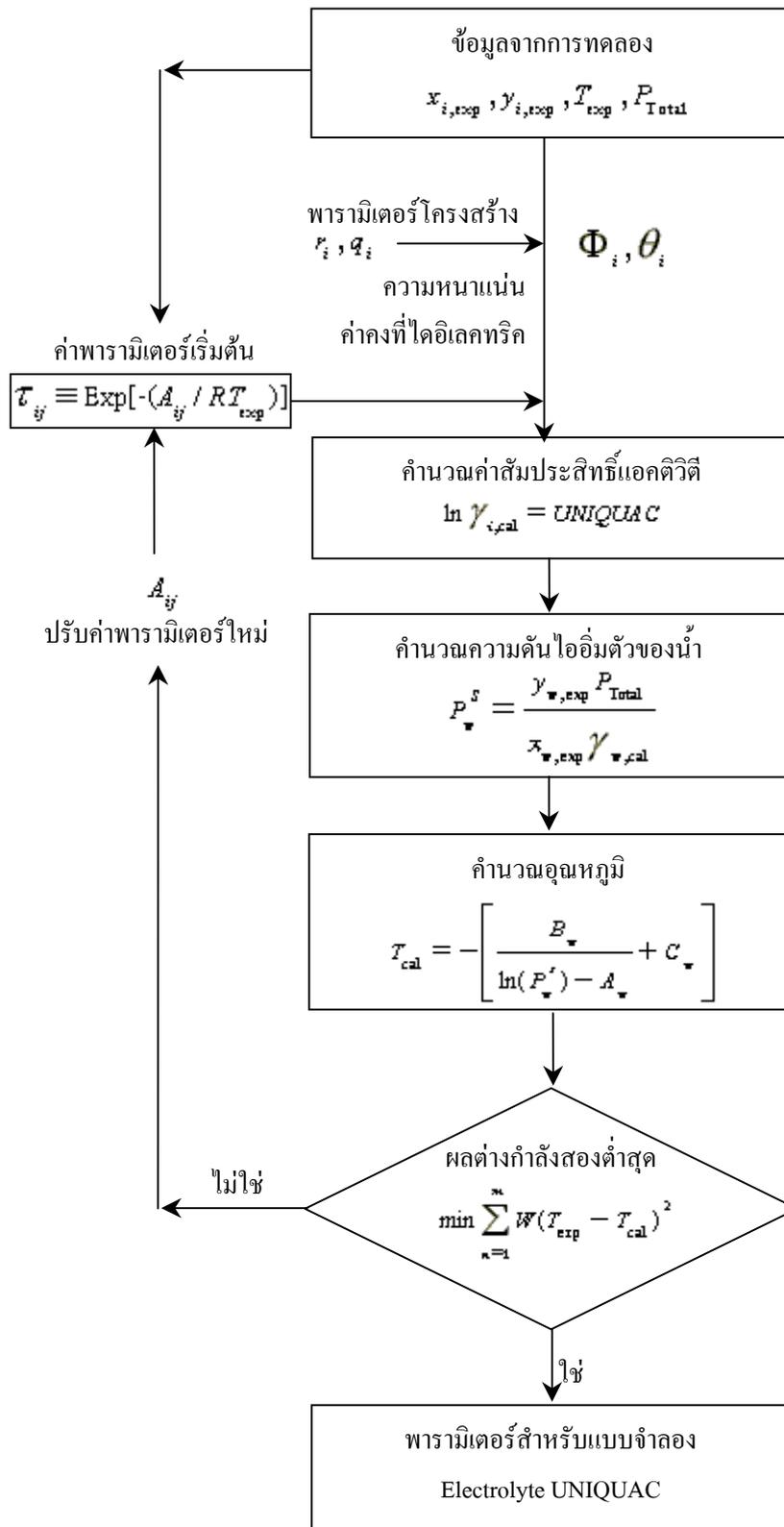
เมื่อ T_{cal} คือ อุณหภูมิที่ได้จากการคำนวณ (K)
 A_w, B_w, C_w คือ ค่าคงที่ของสมการ Antoine ของน้ำ ในช่วงอุณหภูมิของระบบที่ศึกษา
 P_w^s คือ ความดันไออิ่มตัวของน้ำ ($Torr$)

ขึ้นอยู่กับค่าพารามิเตอร์ของสมการ Antoine ว่าใช้ลอการิทึมบนฐานใด

ปรับค่าพารามิเตอร์แบบจำลอง Electrolyte UNIQUAC (A_{ij}) เพื่อให้ผลรวมของผลต่างกำลังสองของอุณหภูมิจากการทดลองและอุณหภูมิจากการคำนวณมีค่าต่ำที่สุด ดังสมการ

$$\min \sum_{n=1}^m W (T_{\text{exp}} - T_{\text{cal}})^2 \quad (2-40)$$

เมื่อ n คือ จำนวนข้อมูล ซึ่ง $n = 1, 2, 3, \dots, m$
 T_{cal} คือ อุณหภูมิของระบบที่ได้จากการคำนวณ (K)
 W คือ น้ำหนัก (Weight) ในการทำการถดถอยไม่เชิงเส้น



ภาพที่ 2-4 ผังการคำนวณพารามิเตอร์สำหรับแบบจำลอง Electrolyte UNIQUAC สำหรับระบบอิเล็กโทรไลต์ที่น้ำเป็นตัวทำละลาย ที่ความดันคงที่

4.4.2 การหาค่าพารามิเตอร์สำหรับแบบจำลอง Electrolyte UNIQUAC ของระบบที่ แอลกอฮอล์เป็นตัวทำละลาย ที่ความดันของระบบมีค่าคงที่ โดยพิจารณาให้ไอออนอิสระที่เกิดจากการแตกตัวของเกลือเป็นองค์ประกอบที่ต่างชนิดกัน ใช้ข้อมูลการทดลองสมมูลระหว่างวัฏภาค ได้แก่ ค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคของเหลว ($x_{j,\text{exp}}$) ของแอลกอฮอล์ สำหรับค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคไอ ($y_{j,\text{exp}}$) จะมีเฉพาะตัวทำละลายซึ่งมีค่าเท่ากับ 1.00 เสมอ อุณหภูมิของระบบ (T_{exp}) และความดันของระบบ (P_{Total}) ใช้ข้อมูลคุณสมบัติทางโครงสร้างขององค์ประกอบ ได้แก่ พารามิเตอร์ของขนาด (r_j) และพารามิเตอร์ของพื้นที่ผิว (q_j) ของโมเลกุลของตัวทำละลาย และตัวถูกละลายสารอิเล็กโทรไลต์ ในการคำนวณเศษส่วนของปริมาตรโดยเฉลี่ย (Φ_j) และเศษส่วนของพื้นที่โดยเฉลี่ย (θ_j) ดังสมการ (2-18)

ใช้ข้อมูลคุณสมบัติของแอลกอฮอล์ ได้แก่ ความหนาแน่น (d_j) และค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_j) ซึ่งเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ ดังสมการ (2-21) และ (2-22) ในการคำนวณค่าพารามิเตอร์ของพจน์ Debye-Huckel ดังสมการ (2-19) และ (2-20)

ใช้ข้อมูลจำนวนประจุของไอออนแต่ละชนิดที่อยู่ในระบบ คำนวณค่าความแรงของไอออน ด้วยสมการ (2-23) โดยเปลี่ยนตัวทำละลายจากน้ำเป็นแอลกอฮอล์

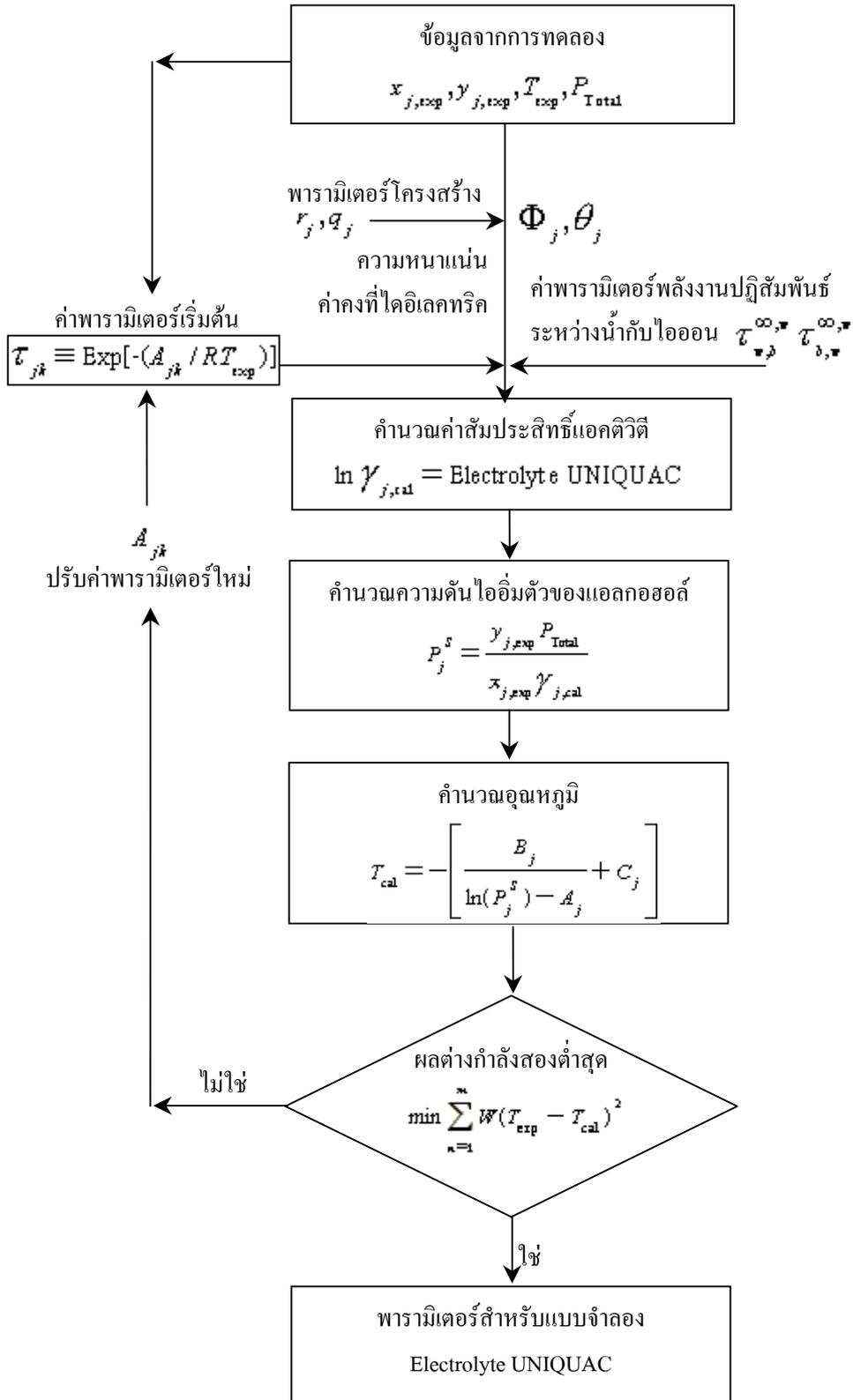
กำหนดค่าเริ่มต้นของพารามิเตอร์ (A_{jk}) ด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์ สำหรับทำการถดถอยไม่เชิงเส้น ดังสมการ (2-24) หรือ สมการ (2-25) โดยกำหนดให้ค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคของเหลวของแอลกอฮอล์ ($x_{j,\text{exp}}$) เป็นตัวแปรอิสระ และอุณหภูมิของระบบจากการทดลอง (T_{exp}) เป็นตัวแปรตาม

แทนค่าลงในแบบจำลอง Electrolyte UNIQUAC เพื่อคำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของแอลกอฮอล์ที่เป็นตัวทำละลายและสำหรับตัวถูกละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยในสมการ (2-32) ใช้ค่าพารามิเตอร์พลังงานปฏิสัมพันธ์ระหว่างน้ำกับไอออนที่ได้จากข้อ 4.4.1 ($\tau_{w,b}^{\infty,w}$ และ $\tau_{b,w}^{\infty,w}$)

ใช้ข้อมูลค่าเศษส่วนโมลในวิภาคของเหลวของแอลกอฮอล์จากการทดลอง ($x_{j,\text{exp}}$) ความดันรวมของระบบ (P_{Total}) และค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีจากการคำนวณ ($\gamma_{j,\text{cal}}$) สำหรับการคำนวณค่าความดันไออิ่มตัวของแอลกอฮอล์ (P_j^S) ด้วยสมการ (2-37)

คำนวณอุณหภูมิ สำหรับใช้ในการทำการถดถอยไม่เชิงเส้นด้วยสมการ (2-38) หรือสมการ (2-39) โดยใช้ค่าคงที่ของสมการ Antoine ของแอลกอฮอล์ (A_j, B_j, C_j) ในช่วงอุณหภูมิของระบบที่ศึกษา

ปรับค่าพารามิเตอร์ของแบบจำลอง Electrolyte UNIQUAC (A_{jk}) เพื่อให้ผลรวมของผลต่างกำลังสองของอุณหภูมิจากการทดลองและอุณหภูมิจากการคำนวณมีค่าต่ำที่สุด ดังสมการ (2-40)



ภาพที่ 2-5 ผังการคำนวณพารามิเตอร์สำหรับแบบจำลอง Electrolyte UNIQUAC สำหรับระบบอิเล็กโทรไลต์ที่แอลกอฮอล์เป็นตัวทำละลาย ที่ความดันคงที่

4.4.3 การหาค่าพารามิเตอร์สำหรับแบบจำลอง Electrolyte UNIQUAC ของระบบที่มีน้ำ + แอลกอฮอล์เป็นตัวทำละลาย ที่ความดันของระบบมีค่าคงที่ โดยพิจารณาให้ไอออนอิสระที่เกิดจากการแตกตัวของเกลือเป็นองค์ประกอบที่ต่างชนิดกัน ใช้ข้อมูลการทดลองสมมูลระหว่างวัฏภาค ได้แก่ ค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคของเหลว ($x_{i,\text{exp}}$) และค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคของเหลวโดยไม่รวมจำนวนโมลของไอออน ($x'_{i,\text{exp}}$) ค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคไอ ($y_{i,\text{exp}}$) อุณหภูมิของระบบ (T_{exp}) และความดันของระบบ (P_{Total})

ใช้ข้อมูลคุณสมบัติทางโครงสร้างขององค์ประกอบ ได้แก่ พารามิเตอร์ของขนาด (r_i) และพารามิเตอร์ของพื้นที่ผิว (q_i) ของโมเลกุลของตัวทำละลายและตัวถูกละลาย ในการคำนวณเศษส่วนของปริมาตรโดยเฉลี่ย (Φ_i) และเศษส่วนของพื้นที่โดยเฉลี่ย (θ_i) ดังสมการ (2-18)

ใช้ข้อมูลคุณสมบัติขององค์ประกอบที่เป็นตัวทำละลาย ได้แก่ ความหนาแน่น $d(T)$ ของตัวทำละลายบริสุทธิ์ในสถานะของเหลว (Pure liquid density) และ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก $\mathcal{E}(T)$ ของตัวทำละลายบริสุทธิ์ซึ่งเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ เพื่อใช้คำนวณความหนาแน่นและค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของตัวทำละลายผสมที่อุณหภูมิต่างๆ ของระบบ โดยค่าความหนาแน่นและค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของตัวทำละลายผสมจะใช้เพื่อการคำนวณค่าพารามิเตอร์ของพจน์ Debye-Huckel สำหรับความหนาแน่นของตัวทำละลายผสม (d_s) (Balaban, Kuranov and Smirnova, 2002) แสดงดังสมการ

$$d_s = \frac{M_s}{\sum_{m=1}^{N_{\text{sol}}} x'_m M_m / d_m} \quad (2-41)$$

เมื่อ M_s คือ น้ำหนักโมเลกุลของตัวทำละลายผสม (kg/mol)
 M_m คือ น้ำหนักโมเลกุลของตัวทำละลายบริสุทธิ์ (kg/mol)
 d_m คือ ความหนาแน่นของตัวทำละลายบริสุทธิ์ (kg/m^3)

สำหรับน้ำหนักโมเลกุลของตัวทำละลายผสม (M_s) (Balaban, Kuranov and Smirnova, 2002) แสดงดังสมการ

$$M_s = \sum_{i=1}^m x'_i M_i \quad (2-42)$$

เมื่อ M_i คือ น้ำหนักโมเลกุลของตัวทำละลายบริสุทธิ์ (kg/mol)
 i คือ องค์ประกอบที่เป็นตัวทำละลายในระบบ
 x'_i คือ ค่าเศษส่วนโมลของตัวทำละลาย i โดยไม่รวมค่าเศษส่วนโมลของไอออน

สำหรับค่าเศษส่วนโมลของตัวทำละลาย i โดยไม่รวมจำนวนโมลของไอออน (x'_i) (Salt-free mole fraction) แสดงดังสมการ

$$x'_i = \frac{n_i}{\sum_{m=1}^{N_{sol}} n_m} \quad (2-43)$$

เมื่อ x_i คือ ค่าเศษส่วนโมลของตัวทำละลาย i ในวัฏภาคของเหลว
 n_n คือ จำนวนโมลของตัวทำละลาย n
 m คือ ชนิดของตัวทำละลาย ซึ่ง $m = 1, \dots, n \dots N_{sol}$

สำหรับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของตัวทำละลายผสม (\mathcal{E}_s) (Balaban, Kuranov and Smirnova, 2002)

$$\mathcal{E}_s = \sum_{m=1}^{N_{sol}} \phi_m \mathcal{E}_m \quad (2-44)$$

เมื่อ ϕ_m คือ ค่าเศษส่วนปริมาตร (Volume fraction) ของตัวทำละลาย m
 \mathcal{E}_m คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของตัวทำละลาย m บริสุทธิ์

สำหรับค่าเศษส่วนปริมาตรของตัวทำละลาย n (ϕ_n) (Balaban, Kuranov and Smirnova, 2002)

$$\phi_n = \frac{x'_n V_n}{\sum_{m=1}^{N_{sol}} x'_m V_m} \quad (2-45)$$

เมื่อ V_m คือ ปริมาตรเชิงโมล (Molar volume) ของตัวทำละลาย m
 x'_m คือ ค่าเศษส่วนโมลของตัวทำละลาย m โดยไม่รวมจำนวนโมลของไอออน

สำหรับปริมาตรเชิงโมลของตัวทำละลาย n (V_n) (Rackett, 1970)

$$V_n = V_c Z_c^{(1-T_r)^{2/7}} \quad (2-46)$$

เมื่อ V_c คือ ปริมาตรวิกฤติ (Critical volume) ของตัวทำละลาย n
 Z_c คือ ค่าแฟกเตอร์การอัดวิกฤติ (Critical compressibility factor) ของตัวทำละลาย n
 T_r คือ อุณหภูมิส่วนลด (Reduce temperature) (K)

สำหรับอุณหภูมิส่วนลด (T_r)

$$T_r = T_{exp} / T_c \quad (2-47)$$

เมื่อ T_c คือ อุณหภูมิวิกฤติ (Critical temperature) ของตัวทำละลาย n (K)
 T_{exp} คือ อุณหภูมิของระบบ (K)

ใช้ค่าความหนาแน่น (d_s) และค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_s) ของตัวทำละลายผสมในการคำนวณค่าพารามิเตอร์ของพจน์ Debye-Huckel ดังนี้

$$A = 1.327757 \times 10^5 \frac{d_s^{1/2}}{(\epsilon_s T)^{3/2}} \quad (2-48)$$

$$b = 6.359696 \frac{d_s^{1/2}}{(\epsilon_s T)^{1/2}} \quad (2-49)$$

ใช้ข้อมูล จำนวนประจุ (Charge number) ของไอออนแต่ละชนิดที่อยู่ในระบบ เพื่อคำนวณค่าความแรงของไอออน (Ionic strength) ดังนี้ (Sander, Rasmussen and Fredenslund, 1986)

$$I_m = \frac{1}{2} \frac{\left(\sum_{i=1}^{N_{\text{ion}}} x_i z_i^2 \right)}{\left(\sum_{m=1}^{N_{\text{sol}}} x_m M_m \right)} \quad (2-50)$$

- เมื่อ i คือ ชนิดของไอออนในระบบ ซึ่ง $i = 1, 2, 3, \dots, N_{\text{ion}}$
 m คือ ชนิดของตัวทำละลายในระบบ ซึ่ง $m = 1, 2, 3, \dots, N_{\text{sol}}$
 z_i คือ จำนวนประจุของไอออน i
 x_m คือ ค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคของเหลวของตัวทำละลาย m
 M_m คือ น้ำหนักโมเลกุลของตัวทำละลาย m

ใช้ข้อมูลอุณหภูมิจากการทดลอง T_{exp} และข้อมูลค่าคงที่ของสมการ Antoine ในช่วงอุณหภูมิของระบบ สำหรับการคำนวณค่าความดันไออิ่มตัวขององค์ประกอบ i แต่ละอุณหภูมิ T_{exp} การคำนวณค่าความดันไออิ่มตัวขององค์ประกอบ i ด้วยสมการ Antoine ดังนี้

$$\ln(P_i^S) = A_i - \frac{B_i}{(C_i + T_{\text{exp}})} \quad (2-51)$$

- เมื่อ P_i^S คือ ความดันไออิ่มตัวขององค์ประกอบ i (kPa)
 T_{exp} คือ อุณหภูมิของระบบ (K)
 A_i, B_i, C_i คือ ค่าคงที่ของสมการ Antoine ขององค์ประกอบ i ในช่วงอุณหภูมิของระบบที่ศึกษา

หรือคำนวณด้วยสมการ

$$\log(P_i^S) = A_i - \frac{B_i}{(C_i + T_{\text{exp}})} \quad (2-52)$$

- เมื่อ P_i^S คือ ความดันไออิ่มตัวขององค์ประกอบ i (Torr)
 T_{exp} คือ อุณหภูมิของระบบ (C)

ใช้ข้อมูลพารามิเตอร์แรงปฏิสัมพันธ์ระหว่างไอออนกับน้ำจากระบบสารละลาย
อิเล็กโทรไลต์เจือจาง ($\tau_{i,w}^{\infty,w}$) และ ($\tau_{w,i}^{\infty,w}$) (ข้อ 4.4.1) และกำหนดค่าเริ่มต้นของ
พารามิเตอร์ (A_{ij}) ด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์สำหรับการทดลองไม่เชิงเส้น

$$\tau_{ij} \equiv \exp \left\{ - \left[\frac{u_{ij} - u_{ji}}{RT} \right] \right\} \quad (2-53)$$

หรือ

$$\tau_{ij} \equiv \exp \left\{ - \left[\frac{A_{ij}}{RT} \right] \right\} \quad (2-54)$$

- เมื่อ u_{ij} คือ พลังงานภายในขององค์ประกอบ i มีต่อองค์ประกอบ j (cal/mol)
 u_{ji} คือ พลังงานภายในขององค์ประกอบ j มีต่อองค์ประกอบ i (cal/mol)
 A_{ij} คือ พารามิเตอร์ปรับค่าได้ของแบบจำลอง (cal/mol)
 R คือ ค่าคงที่ของก๊าซ ($cal/mol.K$)

โดยกำหนดให้ค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคของเหลว ($x_{i,exp}$) และอุณหภูมิของระบบ
จากการทดลอง (T_{exp}) เป็นตัวแปรอิสระ และให้ค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคไอจาก
การทดลอง ($y_{i,exp}$) เป็นตัวแปรตาม

แทนค่าลงในแบบจำลอง Electrolyte UNIQUAC เพื่อคำนวณค่าสัมประสิทธิ์เอนทาลปี
ขององค์ประกอบที่เป็นตัวทำละลายและตัวถูกละลาย

สำหรับตัวทำละลาย องค์ประกอบ n

$$\ln \gamma_n^{DH} = \frac{2AM_n d_s}{b^3 d_n} \left[1 + b\sqrt{I} - \frac{1}{(1 + b\sqrt{I})} - 2\ln(1 + b\sqrt{I}) \right] \quad (2-55)$$

$$\ln \gamma_n^C = \ln \left(\frac{\Phi_n}{x_n} \right) + 1 - \frac{\Phi_n}{x_n} - \frac{1}{2} z q_n \left[\ln \left(\frac{\Phi_n}{\theta_n} \right) + 1 - \frac{\Phi_n}{\theta_n} \right] \quad (2-56)$$

$$\ln \gamma_n^R = q_n [1 - \ln(S_n) - A_n] \quad (2-57)$$

$$\ln \gamma_n = \ln \gamma_n^{DH} + \ln \gamma_n^C + \ln \gamma_n^R \quad (2-58)$$

สำหรับตัวถูกละลาย องค์ประกอบ i

$$\ln \gamma_i^{*,DH} = -z_i^2 A \frac{\sqrt{I_m}}{1 + b\sqrt{I_m}} \quad (2-59)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i^{*,C} = & \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) - \frac{\Phi_i}{x_i} - \ln \left(\frac{r_i}{r_w} \right) + \frac{r_i}{r_w} \\ & - \frac{1}{2} z q_i \left[\ln \left(\frac{\Phi_i}{\theta_i} \right) - \frac{\Phi_i}{\theta_i} - \ln \left(\frac{r_i q_w}{r_w q_i} \right) + \frac{r_i q_w}{r_w q_i} \right] \end{aligned} \quad (2-60)$$

$$\ln \gamma_i^{*,R} = q_i \left[-\ln(S_i) - A_i + \ln(\tau_{w,i}^{\infty,w}) + \tau_{i,w}^{\infty,w} \right] \quad (2-61)$$

$$\ln \gamma_i^* = \ln \gamma_i^{*,DH} + \ln \gamma_i^{*,C} + \ln \gamma_i^{*,R} \quad (2-62)$$

$$S_l = \sum_{k=1}^m \theta_k \tau_{kl} \quad (2-63)$$

$$C_{kl} = \tau_{kl} / S_l \quad (2-64)$$

$$A_k = \sum_{l=1}^m \theta_l C_{kl} \quad (2-65)$$

เมื่อ τ_{ij} คือ พลังงานปฏิสัมพันธ์ระหว่างโมเลกุลขององค์ประกอบ i และ
โมเลกุลขององค์ประกอบ j

m คือ จำนวนองค์ประกอบทั้งหมดในระบบ

$\sum_{k=1}^m$ และ $\sum_{l=1}^m$ คือ ผลรวมของทุกองค์ประกอบในระบบ

$\tau_{w,b}^{\infty,w}$ และ $\tau_{b,w}^{\infty,w}$ คือ พลังงานปฏิสัมพันธ์ระหว่างไอออน b กับน้ำ (w)

การคำนวณค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคไอขององค์ประกอบ i ที่เป็นตัวทำละลาย
 สำหรับใช้ทำการถดถอยไม่เชิงเส้น แสดงดังสมการ

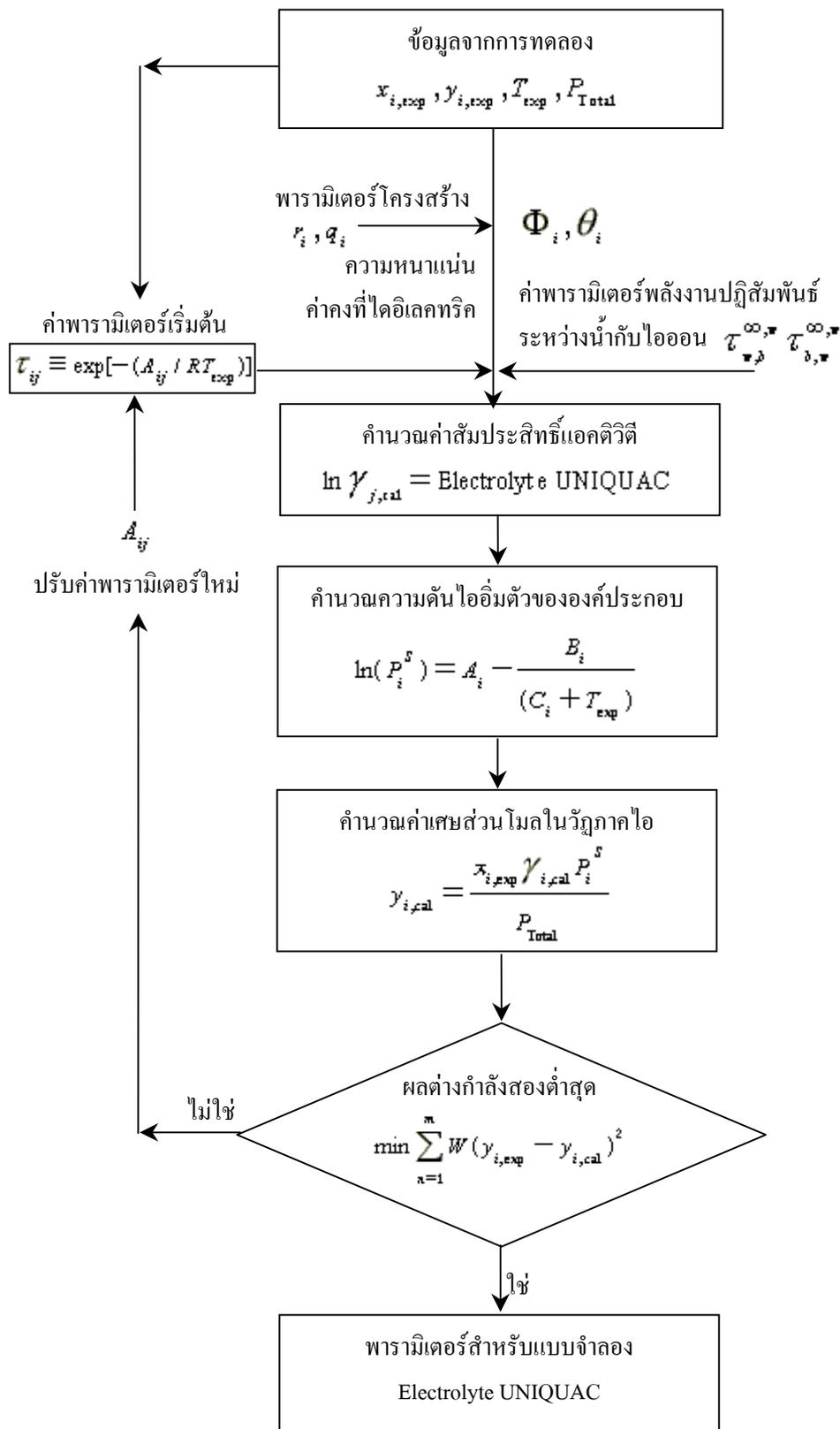
$$y_{i,\text{cal}} = \frac{x_{i,\text{exp}} \gamma_{i,\text{cal}} P_i^S}{P_{\text{Total}}} \quad (2-66)$$

- เมื่อ $x_{i,\text{exp}}$ คือ เศษส่วน โมลในวัฏภาคของเหลวขององค์ประกอบ i จากข้อมูล
 การทดลอง
 $y_{i,\text{cal}}$ คือ ค่าเศษส่วน โมลในวัฏภาคไอขององค์ประกอบ i
 $\gamma_{i,\text{cal}}$ คือ สัมประสิทธิ์แอกติวิตีขององค์ประกอบ i ได้จากการคำนวณ
 P_i^S คือ ค่าความดันไออิ่มตัวขององค์ประกอบ i ได้จากการคำนวณ (kPa)
 P_{Total} คือ ความดันรวมของระบบ (kPa)

ปรับค่าพารามิเตอร์แบบจำลอง Electrolyte UNIQUAC (A_{ij}) เพื่อให้ผลรวมของ
 ผลต่างกำลังสองของค่าเศษส่วน โมลในวัฏภาคไอจากการทดลองและจากการ
 คำนวณมีค่าต่ำที่สุด ดังสมการ

$$\min \sum_{n=1}^m W(y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{cal}})^2 \quad (2-67)$$

- เมื่อ n คือ จำนวนข้อมูล ซึ่ง $n = 1, 2, 3, \dots, m$
 $y_{i,\text{cal}}$ คือ ค่าเศษส่วน โมลในวัฏภาคไอขององค์ประกอบ i ที่ได้จาก
 การคำนวณ
 W คือ น้ำหนัก (Weight) ในการทำการถดถอยไม่เชิงเส้น



ภาพที่ 2-6 ผังการคำนวณค่าพารามิเตอร์สำหรับแบบจำลอง Electrolyte UNIQUAC สำหรับระบบอิเล็กโทรไลต์ที่น้ำ + แอลกอฮอล์เป็นตัวทำละลาย ที่ความดันคงที่

4.5 การคำนวณสมดุลระหว่างวัฏภาคไอและวัฏภาคของเหลวของระบบอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งระบบประกอบด้วย น้ำ + แอลกอฮอล์ + เกลือ ที่ความดันของระบบมีค่าคงที่ ด้วยค่าพารามิเตอร์ของแบบจำลองที่ได้จากการทำการถดถอยไม่เชิงเส้นของระบบ โดยพิจารณาให้ไอออนอิสระที่เกิดจากการแตกตัวของเกลือเป็นองค์ประกอบที่ต่างชนิดกัน สมดุลระหว่างวัฏภาคแยกพิจารณา โดยค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคของเหลวของตัวทำละลาย i และตัวถูกละลาย k ตามที่ปรากฏในข้อมูลผลการทดลอง (ข้อ 4.5.1) เพื่อนำค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคไอมาเปรียบเทียบกับความผิดพลาดที่เกิดจากการคำนวณ และพิจารณาในลักษณะที่ค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคของเหลวของตัวทำละลาย i โดยไม่รวมจำนวนโมลของตัวถูกละลาย (x'_i) มีค่าตั้งแต่ 0.00 ถึง 1.00 และตัวถูกละลาย k มีค่าคงที่ (ข้อ 4.5.2) เพื่อวาดกราฟสมดุลระหว่างวัฏภาคและอุณหภูมิของระบบ ($T-x'-y$ diagram)

4.5.1 การคำนวณสมดุลระหว่างวัฏภาคของระบบอิเล็กโทรไลต์ ด้วยค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคของเหลวที่ปรากฏในผลการทดลอง ใช้ข้อมูลสมดุลระหว่างวัฏภาค ได้แก่ ค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคของเหลวของตัวทำละลาย i ($x_{i,exp}$) และของตัวถูกละลายไอออน k ($x_{k,exp}$) อุณหภูมิของระบบ (T_{exp}) ความดันรวมของระบบ (P_{Total}) พารามิเตอร์โครงสร้างขององค์ประกอบ (r_i, q_i) และ (r_k, q_k) ค่าพารามิเตอร์ของพจน์ Debye-Huckel (A, b) ค่าพารามิเตอร์ของแบบจำลอง Electrolyte UNIQUAC (A_{ik}, A_{ki}) ที่ได้จากการทำการถดถอยไม่เชิงเส้น (ข้อ 4.4.3) แทนค่าในแบบจำลอง Electrolyte UNIQUAC (2-55) ถึง (2-65) เพื่อคำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของตัวทำละลาย ($\gamma_{i,cal}$) และตัวถูกละลาย ($\gamma_{k,cal}^*$)

คำนวณค่าความดันไออิ่มตัว (P_i^S) ด้วยสมการ Antoine ใช้ความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของตัวทำละลายกับค่าความดันไออิ่มตัวเพื่อคำนวณค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคไอ ดังแสดงในสมการ (2-51) หรือสมการ (2-52)

ดังนั้นจะได้ว่าที่ตำแหน่งค่าเศษส่วน โมลในวัฏภาคของเหลวของตัวทำละลายเท่ากับ $x_{i,exp}$ ของตัวถูกละลายเท่ากับ $x_{k,exp}$ อุณหภูมิของระบบเท่ากับ T_{exp} และความดันรวมของระบบเท่ากับ P_{Total} ด้วยการใช้แบบจำลอง Electrolyte UNIQUAC และค่าพารามิเตอร์ของแบบจำลอง (A_{ik}, A_{ki}) และพารามิเตอร์พลังงานปฏิสัมพันธ์ระหว่างน้ำกับไอออน ($\tau_{w,b}^{\infty,w}, \tau_{b,w}^{\infty,w}$) ให้ผลการคำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของตัวทำละลายเท่ากับ $\gamma_{i,cal}$ และของตัวถูกละลายเท่ากับ $\gamma_{k,cal}^*$ และผลการคำนวณค่า

เศษส่วนโมลในวัฏภาคไอเท่ากับ $y_{i,cal}$ ซึ่งมีความผิดพลาดเท่ากับ $y_{i,cal} - y_{i,exp}$ หรือเปอร์เซ็นต์ความผิดพลาดเท่ากับ $[(y_{i,cal} - y_{i,exp}) / y_{i,exp}] \times 100$

4.5.2 การคำนวณสมดุลระหว่างวัฏภาคโดยพิจารณาค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคของเหลวของตัวถูกละลาย k มีค่าคงที่ค่าใดค่าหนึ่ง ซึ่งปรากฏในข้อมูลผลการทดลอง เช่น $x_{k,cal} = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$ เป็นต้น และ ค่าเศษส่วนโมลในของตัวทำละลาย i โดยไม่รวมจำนวนโมลของตัวถูกละลาย ($x'_{i,cal}$) มีค่าตั้งแต่ 0.00 ถึง 1.00 กำหนดให้ $x'_{i,cal}$ เป็นค่าเศษส่วนโมลของแอลกอฮอล์ $x'_{j,cal}$ เป็นค่าเศษส่วนโมลของน้ำ โดยให้ $x'_{i,cal}$ มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.001 ครั้งละ 0.001 จนถึง 0.999 และ $x'_{i,cal}$ มีค่าลดลงจาก 0.999 ครั้งละ 0.001 จนถึง 0.001 กำหนดอุณหภูมิเริ่มต้นของระบบ (ตั้งตัวอย่าง 360 K) ในการคำนวณโดยกำหนดให้ต่ำกว่าอุณหภูมิสูงสุดของระบบที่ปรากฏในข้อมูลผลการทดลอง และกำหนดให้อุณหภูมิเพิ่มขึ้นครั้งละ 0.1 K เปลี่ยนค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคของเหลวของตัวทำละลายโดยไม่รวมจำนวนโมลของตัวถูกละลายเป็นค่าเศษส่วนโมลจริง (True mole fraction) (เปลี่ยน $x'_{i,cal}$ เป็น $x_{i,cal}$) แล้วแทนค่าเศษส่วนโมลจริงลงในแบบจำลอง Electrolyte UNIQUAC ร่วมกับค่าพารามิเตอร์ของแบบจำลอง และพารามิเตอร์พลังงานปฏิสัมพันธ์ระหว่างน้ำกับไอออน เพื่อคำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของตัวทำละลายและของตัวถูกละลาย และใช้อุณหภูมิที่กำหนดเพื่อคำนวณค่าความดันไออิ่มตัว เพิ่มอุณหภูมิและเปลี่ยนแปลงค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคของเหลวของตัวทำละลายจนความดันรวมของระบบที่ได้จากการคำนวณมีค่าเท่ากับความดันของระบบที่ได้จากการทดลอง ดังสมการ (2-11)

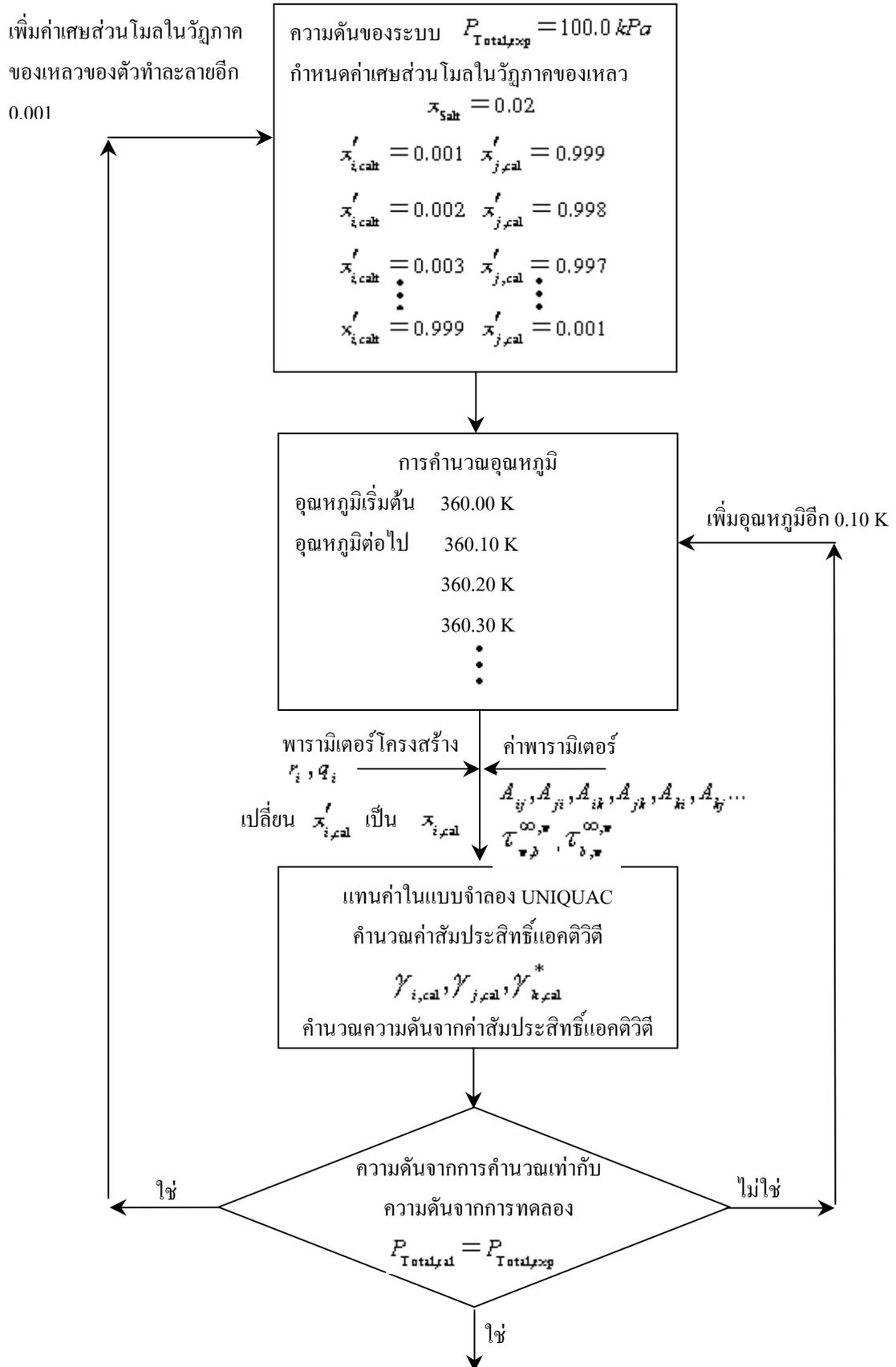
เริ่มต้นที่ตำแหน่งการคำนวณค่าเศษส่วนโมลครั้งที่ 1 (ภาพที่ 2-7) จะมีค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคของเหลวของแอลกอฮอล์ ($x'_{i,cal}$) เท่ากับ 0.001 และของน้ำ ($x'_{j,cal}$) เท่ากับ 0.999 ใช้ค่าอุณหภูมิครั้งที่ 1 เท่ากับ 360 K และคำนวณครั้งที่สองโดยใช้ค่าอุณหภูมิครั้งที่สองเท่ากับ 360.10 K คำนวณครั้งที่สามใช้ค่าอุณหภูมิครั้งที่สามเท่ากับ 360.20 K คำนวณต่อไปจนกระทั่งได้อุณหภูมิที่ทำให้ค่าความดันรวมเท่ากับ ความดันของระบบ (ตัวอย่าง 100 kPa) จึงหยุดการคำนวณของตำแหน่งค่าเศษส่วนโมลครั้งที่ 1 ดังนั้นจะได้อุณหภูมิของระบบจากการคำนวณที่สอดคล้องกับตำแหน่งค่าเศษส่วนโมล และสามารถคำนวณค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคไอด้วยการใช้ความ

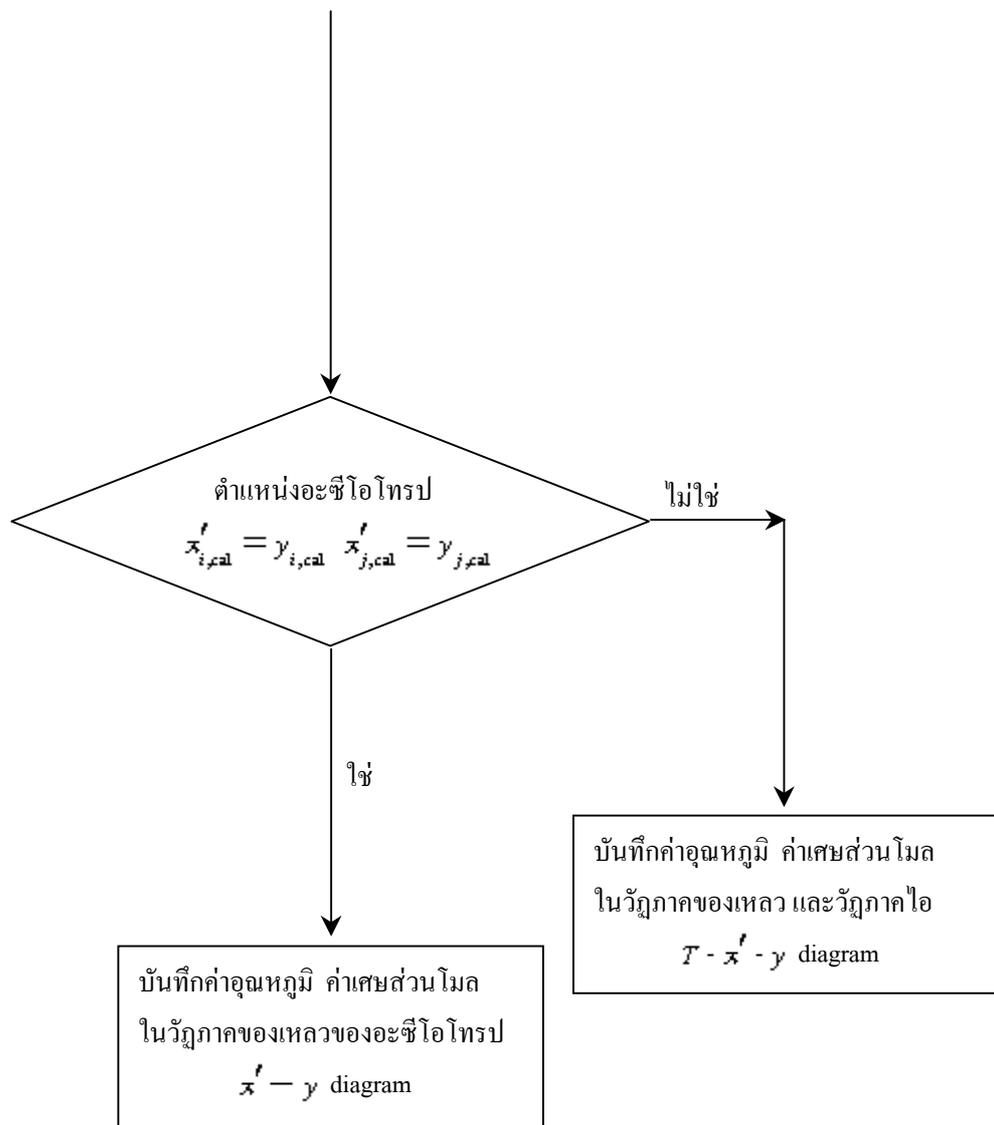
สัมพันธ์ระหว่างค่าความดันไออิ่มตัวกับค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีและค่าเศษส่วนโมล
ในวิภาคของเหลว ดังสมการ (2-51) หรือสมการ (2-52)

จากนั้นจึงคำนวณครั้งต่อไปโดยใช้ตำแหน่งการคำนวณค่าเศษส่วนโมลครั้งที่ 2 จะมี
ค่าเศษส่วนโมลในวิภาคของเหลวของแอลกอฮอล์ ($x'_{i,cal}$) เท่ากับ 0.002 และของ
น้ำ ($x'_{j,cal}$) เท่ากับ 0.998 ใช้ค่าอุณหภูมิครั้งที่ 1 เท่ากับ 360 K และคำนวณครั้งที่
สองโดยใช้ค่าอุณหภูมิครั้งที่สองเท่ากับ 360.10 K จำนวนครั้งที่สามใช้ค่าอุณหภูมิ
ครั้งที่สามเท่ากับ 360.20 K จำนวนต่อไปจนกระทั่งได้อุณหภูมิที่ทำให้ค่าความดัน
รวมเท่ากับความดันของระบบ (ตัวอย่าง 100 kPa) จึงหยุดการคำนวณของตำแหน่ง
ค่าเศษส่วนโมลครั้งที่ 2 ดังนั้นจะได้อุณหภูมิของระบบจากการคำนวณที่สอดคล้อง
กับตำแหน่งค่าเศษส่วนโมล และสามารถคำนวณค่าเศษส่วนโมลในวิภาคไอด้วย
การใช้ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความดันไออิ่มตัวกับค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีและค่า
เศษส่วนโมลในวิภาคของเหลว ดังสมการ (2-51) หรือสมการ (2-52)

จากนั้นจึงคำนวณครั้งต่อไปโดยใช้ตำแหน่งการคำนวณค่าเศษส่วนโมลครั้งที่ 3 และ
จำนวนต่อไปจนกระทั่งตำแหน่งการคำนวณที่ค่าเศษส่วนโมลในวิภาคของเหลว
ของแอลกอฮอล์ ($x'_{i,cal}$) มีค่าเท่ากับ 0.999 หรือ ค่าเศษส่วนโมลของน้ำ ($x'_{j,cal}$) มี
ค่าเท่ากับ 0.001 จากนั้นจึงเปลี่ยนค่าเศษส่วนโมลของตัวถูกละลาย

ในการคำนวณดังกล่าวนี้สำหรับระบบที่มีอะซีโอโทรปจะปรากฏตำแหน่งอะซี
โอโทรปที่ค่าเศษส่วนโมลในวิภาคของเหลวโดยไม่รวมจำนวนโมลของตัวถูกละ
ลายมีค่าเท่ากับค่าเศษส่วนโมลในวิภาคไอ ($x'_{i,cal} = y_{i,cal}$)





ภาพที่ 2-7 ผังการคำนวณสมดุลระหว่างวัฏภาค อุดมภูมิและอะซีโอโทรปของระบบบิเล็ก โทไรลด์ที่น้ำ + แอลกอฮอล์เป็นตัวทำละลาย ที่ความดันคงที่

- 4.5.3 การคำนวณสมมูลระหว่างศักย์ไฟฟ้าและศักย์ของเหลวของระบบอิเล็กโทรไลต์ ด้วยค่าพารามิเตอร์ของแบบจำลองที่ได้จากการทำการถดถอยไม่เชิงเส้นจากระบบอื่นที่ให้พารามิเตอร์ระหว่าง น้ำ-แอลกอฮอล์ น้ำ-ไอออน และแอลกอฮอล์-ไอออน ที่ความดันของระบบมีค่าคงที่และเท่ากับระบบที่คำนวณ กล่าวคือ ถ้าระบบที่ต้องการคำนวณสมมูลระหว่างศักย์ไฟฟ้ามีความดันของระบบเท่ากับ 100 kPa จะต้องใช้ค่าพารามิเตอร์จากระบบอื่นที่มีความดันของระบบเท่ากับ 100 kPa เช่นกัน ดังนั้น ค่าพารามิเตอร์ระหว่าง น้ำ-แอลกอฮอล์ ได้จากระบบสององค์ประกอบที่ประกอบด้วยน้ำ+แอลกอฮอล์ และไม่มีสารอิเล็กโทรไลต์ ค่าพารามิเตอร์ระหว่าง น้ำ-ไอออน และไอออน-ไอออน ได้จากระบบสารอิเล็กโทรไลต์ที่น้ำเป็นตัวทำละลายเพียงชนิดเดียว ค่าพารามิเตอร์ระหว่าง แอลกอฮอล์-ไอออน ได้จากระบบสารอิเล็กโทรไลต์ที่แอลกอฮอล์เป็นตัวทำละลายเพียงชนิดเดียว และเพื่อให้การคำนวณสมมูลระหว่างศักย์ไฟฟ้าของระบบมีความถูกต้องมากที่สุดจำเป็นต้องปรับค่าพารามิเตอร์ด้วยความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่กับค่าเศษส่วนโมลในศักย์ของเหลวของตัวทำละลาย ดังสมการ (2-68)

$$A_{ij} = k_{ij} x_{\text{solvent}} \quad (2-68)$$

- เมื่อ A_{ij} คือ พารามิเตอร์ของแบบจำลอง Electrolyte UNIQUAC (cal / mol) ที่ได้จากระบบอื่น
- k_{ij} คือ ค่าคงที่สำหรับปรับค่าพารามิเตอร์ของแบบจำลอง Electrolyte UNIQUAC (cal / mol)
- x_{solvent} คือ ค่าเศษส่วน โมลในศักย์ของเหลวขององค์ประกอบที่เป็นตัวทำละลาย

ลักษณะการคำนวณพิจารณาให้ค่าเศษส่วน โมลของตัวถูกละลายและของตัวทำละลายมีค่าตามที่ปรากฏในข้อมูลผลการทดลอง เช่นเดียวกับข้อ 4.5.1 และอีกลักษณะโดยพิจารณาให้ค่าเศษส่วน โมลของตัวถูกละลายมีค่าคงที่ค่าใดค่าหนึ่ง และค่าเศษส่วน โมลของตัวทำละลายมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.00 ถึง 1.00 เช่นเดียวกับข้อ 4.5.2

4.6 การหาค่าพารามิเตอร์โครงสร้าง (r_i, q_i) สำหรับองค์ประกอบในระบบ พิจารณาองค์ประกอบที่ไม่เป็นสารอิเล็กทรอนิกส์ได้แก่ ตัวทำละลาย และองค์ประกอบที่เป็นสารอิเล็กทรอนิกส์ได้แก่ ไอออนอิสระซึ่งเป็นตัวถูกละลาย

4.6.1 การหาค่าพารามิเตอร์โครงสร้าง (r_i, q_i) สำหรับองค์ประกอบ i ที่ไม่เป็นสารอิเล็กทรอนิกส์ (Abrams and Prausnitz, 1975)

ด้วยการใช้ปริมาตรและพื้นที่ของแวนเดอร์วาลส์ (van der Waals volume, V_{wi} and area, A_{wi}) ที่มีความสัมพันธ์กับส่วนมาตรฐาน (Standard segment) ดังนี้

$$r_i = \frac{V_{wi}}{V_{ws}} \quad (2-69)$$

$$q_i = \frac{A_{wi}}{A_{ws}} \quad (2-70)$$

เมื่อ V_{wi} คือ ปริมาตรของแวนเดอร์วาลส์ ขององค์ประกอบ i ($cm^3 / mole$)
 V_{ws} คือ ปริมาตรของแวนเดอร์วาลส์ ของส่วนมาตรฐาน ($cm^3 / mole$)
 A_{wi} คือ พื้นที่ของแวนเดอร์วาลส์ ขององค์ประกอบ i ($cm^2 / mole$)
 A_{ws} คือ พื้นที่ของแวนเดอร์วาลส์ ของส่วนมาตรฐาน ($cm^2 / mole$)

สำหรับปริมาตรและพื้นที่ของแวนเดอร์วาลส์ขององค์ประกอบ i ได้จากปริมาณที่แสดงในวารสารตีพิมพ์โดย Bondi (1968) สำหรับปริมาตรและพื้นที่ผิวของแวนเดอร์วาลส์ของส่วนมาตรฐาน (Abrams and Prausnitz, 1975) ใช้หมู่เมทิลีน (Methylene group, $-CH_2-$) เป็นส่วนมาตรฐาน ดังจะกล่าวต่อไปนี้
 ด้วยการกำหนดให้โมเลกุลมีรูปร่างเป็นทรงกลม (Spherical) และพิจารณาโมเลกุลของโพลีเมทิลีน (Polymethylene) ที่มีความยาวของโพลีเมอร์เป็นค่าอนันต์ จากความสัมพันธ์ของพารามิเตอร์โครงสร้างที่ได้จากการแสดงของ Guggenheim (1952) ดังนี้

$$(z/2)(r - q) = r - 1 \quad (2-71)$$

เมื่อ z คือ เลขโคออดิเนชัน (Coordination number) กำหนดให้มีค่าเท่ากับ 10

คำนวณปริมาตรและพื้นที่ของส่วนมาตรฐานจากสมการ

$$V_{ws} = (4/3)\pi R_{ws}^3 \quad (2-72)$$

$$A_{ws} = 4\pi R_{ws}^2 \quad (2-73)$$

เมื่อ R_{ws} คือ รัศมีของส่วนมาตรฐาน ($cm/mole$)

คำนวณปริมาตรและพื้นที่ของแวนเดอร์วาลส์ของโพลีเมทิลีนที่มีจำนวนหมู่เมทิลีนต่อกันจำนวน n หมู่ ด้วยการใช้อำนาจปริมาตรและพื้นที่ของแวนเดอร์วาลส์ของ Bondi ซึ่งมีค่าปริมาตรเท่ากับ $10.23 (cm^3/mole)$ และมีพื้นที่เท่ากับ $1.35 \times 10^9 (cm^2/mole)$

$$V_{wi} = n(10.23) \quad (2-74)$$

$$A_{wi} = n(1.35) \times 10^9 \quad (2-75)$$

แทนค่าสมการ (2-69) (2-70) และ สมการ (2-72) (2-73) (2-74) (2-75) ลงในสมการ (2-71) แก้สมการหาค่ารัศมีของส่วนมาตรฐาน R_{ws} ซึ่งจะได้ค่าเท่ากับ $10.95 \times 10^{15} (cm/mole)$ แทนค่ารัศมีของส่วนมาตรฐานลงในสมการ (2-72) และ (2-73) จะได้ค่าปริมาตรและพื้นที่ของส่วนมาตรฐานเท่ากับ $15.17 (cm^3/mole)$ และ $2.5 \times 10^9 (cm^2/mole)$ ตามลำดับ ดังนั้นในการคำนวณค่าพารามิเตอร์โครงสร้างด้วยการใช้ค่าปริมาตรและพื้นที่ของแวนเดอร์วาลส์ซึ่งมีความสัมพันธ์กับปริมาตรและพื้นที่ของส่วนมาตรฐานซึ่งกำหนดให้หมู่เมทิลีนเป็นส่วนมาตรฐานดังสมการ (2-69) และ (2-70) ดังนี้

$$r_i = \frac{V_{wi}}{15.17} \quad (2-76)$$

$$q_i = \frac{A_{wi}}{2.5 \times 10^9} \quad (2-77)$$

สำหรับ 1-โพรพานอลซึ่งประกอบด้วยหมู่นอร์มอลโพรพิล (n-Propyl) จำนวน 1 หมู่ และหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl) จำนวน 1 หมู่ ซึ่งมีปริมาตรของแวนเดอร์วาลส์เท่ากับ $34.13 (cm^3/mole)$ และ $8.04 (cm^3/mole)$ ตามลำดับ และมีพื้นที่ของแวนเดอร์วาลส์เท่ากับ $4.82 \times 10^9 (cm^2/mole)$ และ $1.46 \times 10^9 (cm^2/mole)$ ตามลำดับ

นำผลรวมของปริมาตรของแวนเดอร์วาลส์ของหมู่ไฮดรอกซิลคูณกับหมู่ไฮดรอกซิลแทนค่าในสมการ (2-76) และผลรวมของพื้นที่ของแวนเดอร์วาลส์ของทั้งสองหมู่แทนในสมการ (2-77) จะได้ค่าพารามิเตอร์โครงสร้างของ 1-โพรพานอล ดังนี้

$$r_{1\text{-Propanol}} = 2.7799 \text{ และ } q_{1\text{-Propanol}} = 2.5120$$

ทำนองเดียวกันสำหรับ 2-โพรพานอลซึ่งประกอบด้วยหมู่ไอโซโพรพิล (*i*-propyl) จำนวน 1 หมู่ และหมู่ไฮดรอกซิล จำนวน 1 หมู่

ตารางที่ 2-3 ค่าพารามิเตอร์โครงสร้างของตัวทำละลาย

	Water	Methanol	Ethanol	1-Propanol	2-Propanol
r_i	0.9200	1.4311	2.1055	2.7799	2.7791
q_i	1.4000	1.4322	1.9720	2.5120	2.5080

4.6.2 การหาค่าพารามิเตอร์โครงสร้าง (r_j, q_j) สำหรับองค์ประกอบ j ที่เป็นสารอิเล็กโทรไลต์

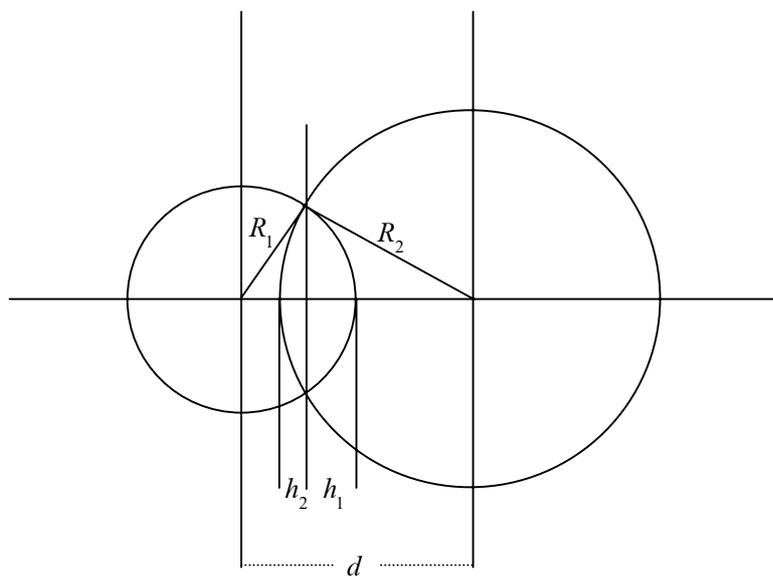
ตามที่ปรากฏในวารสารตีพิมพ์โดย Sander, Fredenslund and Rasmussen, (1986) กล่าวว่าค่าพารามิเตอร์โครงสร้าง r_j และ q_j ของไอออนลบ (Anion) อยู่บนฐานของขนาดโมเลกุลของไอออน สำหรับไอออนบวก (Cation) ที่มีรัศมีไอออนิกขนาดเล็กมากส่งผลให้ลดประสิทธิภาพของการกำหนดค่าพารามิเตอร์ของแบบจำลอง UNIQUAC ดังนั้นจึงกำหนดให้ค่าพารามิเตอร์โครงสร้าง r_j และ q_j ของไอออนบวกเป็นพารามิเตอร์ที่ปรับค่าได้ ตัวอย่างของค่าพารามิเตอร์โครงสร้างของสารอิเล็กโทรไลต์ ดังแสดงในตาราง 2-4

ตารางที่ 2-4 ค่าพารามิเตอร์โครงสร้างของไอออนจาก Sander, Fredenslund and Rasmussen (1986)

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	NO ₂ ⁺	Cu ²⁺	Ba ²⁺	Ni ²⁺	Hg ²⁺	Sr ²⁺
r_k	1.0	3.0	3.0	1.0	1.0	1.0	3.0	1.0	3.0	1.0
q_k	1.0	3.0	3.0	1.0	1.0	1.0	3.0	1.0	3.0	1.0

	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	CH ₃ COO ⁻	F ⁻	I ⁻
r_k	0.9861	1.2331	1.64	2.05	0.4195	1.6807
q_k	0.9917	1.1510	1.60	1.90	0.5597	1.4118

ในการศึกษาสมมูลระหว่างวิภาคของระบบที่ประกอบด้วยสารอิเล็กโทรไลต์นี้ได้กำหนดค่าพารามิเตอร์โครงสร้างของสารอิเล็กโทรไลต์ใหม่ ด้วยการใช้อิออน (Ionic radii) เนื่องจากรัศมีไอออนขึ้นกับระดับชั้นออกซิเดชัน (Oxidation state) และจำนวนเลขโคออดิเนชัน ในการพิจารณาเลือกใช้ค่ารัศมีไอออนจะต้องให้สอดคล้องกับไอออนหรือสารอิเล็กโทรไลต์ที่อยู่ในระบบ โดยเลือกใช้ค่ารัศมีไอออนที่ระดับชั้นออกซิเดชันเดียวกันและเลขโคออดิเนชันใกล้เคียงกับ 10 และนำค่ารัศมีไอออนไปคำนวณค่าปริมาตรและพื้นที่ สำหรับการคำนวณปริมาตรและพื้นที่ของสารอิเล็กโทรไลต์ที่เกิดจากรวมกันธาตุสองชนิด เช่น ไนเตรทไอออน ใช้วิธีการคำนวณทางเรขาคณิตโดยพิจารณาให้อะตอมของธาตุเป็นทรงกลม (ภาพที่ 2-8) หลังจากนั้นจึงนำไปคำนวณค่าพารามิเตอร์โครงสร้างด้วยการเทียบกับปริมาตรและพื้นที่ของส่วนมาตรฐานในลักษณะเดียวกับวิธีที่แสดงโดย Abrams and Prausnitz (1975) การคำนวณปริมาตรและพื้นที่ผิวของไอออนด้วยการใช้ความยาวรัศมีไอออน โดยพิจารณาให้ไอออนมีลักษณะเป็นรูปทรงกลม



เมื่อ R_1, R_2 คือ รัศมีของไอออน 1 และ 2 ($\text{Angstrom} / \text{atom}$)

d คือ ความยาวพันธะระหว่างไอออน 1-ไอออน 2 (Angstrom)

h_1, h_2 คือ ความยาวจากจุดตัดของทรงกลมไอออนถึงจุดศูนย์กลางไอออน

ภาพที่ 2-8 การคำนวณปริมาตรและพื้นที่ของโมเลกุลไอออน

สำหรับไอออนที่เป็นอะตอมเดี่ยว เช่น Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^+ เป็นต้น การคำนวณปริมาตรของไอออน ($V_{\text{ion } k}$) และพื้นที่ ($A_{\text{ion } k}$) แสดงดังสมการ

$$V_{\text{ion } k} = (4/3)\pi R_{\text{ion } k}^3 \quad (2-78)$$

$$A_{\text{ion } k} = 4\pi R_{\text{ion } k}^2 \quad (2-79)$$

เมื่อ $R_{\text{ion } k}$ คือ รัศมีของไอออน k ($\text{Angstrom} / \text{atom}$)

เทียบเป็นจำนวนโมลโดยคูณด้วยเลขอะโวกาโดร (Avogadro's number, N_A)

6.022×10^{23} ($\text{atom} / \text{mole}$) จะได้ปริมาตรและพื้นที่ที่เกิดจากไอออนจำนวน 1 โมล

และเปลี่ยนหน่วยของปริมาตรเป็น ($\text{cm}^3 / \text{mole}$) และพื้นที่เป็น ($\text{cm}^2 / \text{mole}$)

ดังสมการ (2-80) และ (2-81)

$$V_{\text{ion } k} = (4/3)\pi R_{\text{ion } k}^3 N_A \times 10^{-24} \quad (2-80)$$

$$A_{\text{ion } k} = 4\pi R_{\text{ion } k}^2 N_A \times 10^{-16} \quad (2-81)$$

แทนค่าปริมาตรและพื้นที่ของไอออน k ลงในสมการ (2-76) และ (2-77) เพื่อคำนวณค่าพารามิเตอร์โครงสร้าง r_k และ q_k ตามลำดับ

สำหรับไอออนที่เป็นโมเลกุล เช่น NO_3^- ที่เกิดจากการรวมกันของไนโตรเจน(2)

จำนวน 1 อะตอม กับออกซิเจน(1) จำนวน 3 อะตอม การคำนวณปริมาตรของ

ไอออน ($V_{\text{ion } \text{NO}_3}$) ซึ่งเกิดจากปริมาตรทั้งหมดของอะตอมไอออน(2) รวมกับ

ปริมาตรทั้งหมดของอะตอมไอออน(1) แล้วลบออกด้วยปริมาตรในส่วนที่ซ้อนทับ

กัน สำหรับพื้นที่ของไอออน ($A_{\text{ion } \text{NO}_3}$) เกิดจากพื้นที่ทั้งหมดของอะตอมไอออน

(2) รวมกับพื้นที่ทั้งหมดของอะตอมไอออน(1) แล้วลบออกด้วยพื้นที่ในส่วนที่ซ้อน

ทับกัน ดังสมการ (2-82) และ (2-83)

$$V_{\text{ion NO}_3} = V_2 + n_1 V_1 - n_{\text{ins}} \Delta V_{12} \quad (2-82)$$

$$A_{\text{ion NO}_3} = A_2 + n_1 A_1 - (n_{\text{ins}} A_{c1}) - (n_{\text{ins}} A_{c2}) \quad (2-83)$$

- เมื่อ V_1, V_2 คือ ปริมาตรของอะตอมไอออน 1 และ 2
 ΔV_{12} คือ ปริมาตรส่วนซ้อนทับกันของอะตอมไอออน 1 และ 2
 A_1, A_2 คือ พื้นที่ของอะตอมไอออน 1 และ 2
 A_{c1}, A_{c2} คือ พื้นที่ส่วนซ้อนทับกันของอะตอมไอออน 1 และ 2
 n_1 คือ จำนวนอะตอมของไอออน 1
 n_{ins} คือ จำนวนของการซ้อนทับกัน สำหรับ NO_3^- ($n_{\text{ins}} = 3$)

โดยปริมาตรของอะตอมไอออน 1 และ อะตอมไอออน 2 และปริมาตรส่วนที่ซ้อนทับกัน แสดงดังสมการ (www.mathworld.wolfram.com)

$$V_1 = (4/3)\pi R_1^3 \quad (2-84)$$

$$V_2 = (4/3)\pi R_2^3 \quad (2-85)$$

$$h_1 = \frac{(R_2 - R_1 + d)(R_2 + R_1 - d)}{2d} \quad (2-86)$$

$$h_2 = \frac{(R_1 - R_2 + d)(R_1 + R_2 - d)}{2d} \quad (2-87)$$

$$\Delta V_{12} = (1/3)\pi h_1^2 (3R_1 - h_1) + (1/3)\pi h_2^2 (3R_2 - h_2) \quad (2-88)$$

- เมื่อ R_1, R_2 คือ รัศมีของไอออน 1 และ 2 ($\text{\AA ngstrom / atom}$)
 d คือ ความยาวพันธะระหว่างไอออน 1-ไอออน 2 (\AA ngstrom)
 h_1, h_2 คือ ความยาวจากจุดตัดของทรงกลมไอออนถึงจุดศูนย์กลางไอออน

พื้นที่ของอะตอมไอออน 1 และอะตอมไอออน 2 และพื้นที่ส่วนที่ซ้อนทับกัน แสดงดังสมการ

$$A_1 = 4\pi R_1^2 \quad (2-89)$$

$$A_2 = 4\pi R_2^2 \quad (2-90)$$

$$A_{c1} = 2\pi R_1 h_1 \quad (2-91)$$

$$A_{c2} = 2\pi R_2 h_2 \quad (2-92)$$

ผลการคำนวณของสมการ (2-82) และ (2-83) คือปริมาตรและพื้นที่ของไอออน 1 โมเลกุล เทียบเป็นจำนวนโมลโดยคูณด้วยเลขอะโวกาโดรจะได้ปริมาตรและพื้นที่ที่เกิดจากไอออนจำนวน 1 โมลและเปลี่ยนหน่วยของปริมาตรเป็น ($cm^3 / mole$) และพื้นที่เป็น ($cm^2 / mole$) ดังสมการ (2-93) และ (2-94)

$$V_{ion NO_3} = N_A [V_2 + n_1 V_1 - n_{ins} \Delta V_{12}] \times 10^{-24} \quad (2-93)$$

$$A_{ion NO_3} = N_A [A_2 + n_1 A_1 - (n_{ins} A_{c1}) - (n_{ins} A_{c2})] \times 10^{-16} \quad (2-94)$$

แทนค่าปริมาตรและพื้นที่ของไอออน NO_3^- จากสมการ (2-93) และ (2-94) ลงในสมการ (2-76) และ (2-77) เพื่อคำนวณค่าพารามิเตอร์โครงสร้าง r_{NO_3} และ q_{NO_3} ตามลำดับ