

## บทที่ 1

### บทนำ

#### บทนำต้นเรื่อง

การกลั่นเป็นวิธีการแยกสารผสมที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในกระบวนการทางเคมี ซึ่งการกลั่นอาศัยความแตกต่างของจุดเดือดขององค์ประกอบที่อยู่ในสารผสม โดยสารผสมอาจประกอบด้วยสององค์ประกอบหรือประกอบด้วยหลายองค์ประกอบ ในการกลั่นจำเป็นต้องเกิดการแยกวัฏภาคเป็นวัฏภาคของเหลวและวัฏภาคไอ โดยเมื่อสารผสมที่ประกอบด้วยองค์ประกอบที่มีความสามารถในการระเหยแตกต่างกันได้รับความร้อน องค์ประกอบที่มีจุดเดือดต่ำหรือระเหยง่ายจะระเหยกลายเป็นไอ ทำให้ในวัฏภาคไอมีปริมาณขององค์ประกอบที่ระเหยง่ายอยู่เป็นจำนวนมาก ในขณะที่วัฏภาคของเหลวก็จะมียังองค์ประกอบที่ระเหยยากอยู่เป็นจำนวนมาก หรือกล่าวได้ว่าปริมาณและสัดส่วนขององค์ประกอบในวัฏภาคทั้งสองมีความแตกต่างกัน นอกจากนั้นวัฏภาคทั้งสองที่เกิดขึ้นจะต้องแยกจากกันโดยเกิดจากแรงโน้มถ่วง ซึ่งโดยทั่วไปวัฏภาคของเหลวซึ่งมีน้ำหนักมากจะไหลลงสู่ส่วนล่างของหอกลั่น ส่วนวัฏภาคไอจะระเหยขึ้นสู่ส่วนบนของหอกลั่น (Seader and Henley, 1998 ; Lei *et al.*, 2002)

ในขั้นตอนของการกลั่นมีการใช้พลังงานเพื่อเปลี่ยนวัฏภาคของสารผสมจึงถือว่าการกลั่นเป็นวิธีการแยกสารที่ใช้พลังงานในปริมาณมาก และในกรณีแยกสารผสมที่มีค่าความสัมพัทธ์ของการระเหยมีค่าต่ำ หรือองค์ประกอบในสารผสมมีจุดเดือดใกล้เคียงกัน หรือสารผสมมีสมบัติไม่เป็นสารละลายในอุดมคติ หรือสารผสมมีสมบัติอะซีโอโทรป จะทำให้ต้องใช้พลังงานในการดำเนินการกลั่นเพิ่มมากขึ้น หรือกรณีที่กระบวนการกลั่นมีความสำคัญที่สุดในการผลิตในเชิงเศรษฐศาสตร์แล้ว จำเป็นจะต้องอาศัยการออกแบบหอกลั่นที่มีประสิทธิภาพ และจะต้องมีวิธีการเพื่อลดการใช้พลังงานในการดำเนินการกลั่น ได้แก่ Extractive Distillation, Salt Distillation, Pressure-Swing Distillation, Homogeneous Azeotrope Distillation, Heterogeneous Azeotrope Distillation และ Reactive Distillation (Seader and Henley, 1998 ; Lei *et al.*, 2002)

สำหรับวิธีการ Salt Distillation เป็นการใช้เกลืออนินทรีย์ เติมลงในสารผสมในวัฏภาคของเหลว ซึ่งเกลืออนินทรีย์ที่เติมลงไปจะมีผลต่อความดันไอขององค์ประกอบ และทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของค่าความสัมพัทธ์ของการระเหยและยังจะมีผลทำให้ยับยั้งหรือเลื่อนตำแหน่งของการเกิดอะซิโโทป โดยทั้งชนิดและปริมาณของเกลืออนินทรีย์ที่ใช้จะมีผลต่อสมดุลระหว่างวัฏภาคแตกต่างกัน (Chou and Tanioka, 1997)

ในการออกแบบหอกลั่นจำเป็นต้องใช้ข้อมูลของสมดุลระหว่างวัฏภาคของเหลวและวัฏภาคไอของสารผสมที่ต้องการแยก ซึ่งข้อมูลดังกล่าวจะใช้ในการหาจำนวนชั้นและจำนวนถาดของหอกลั่นที่ต้องการใช้ในการแยกสารผสม เช่น การแยกสารผสมที่ประกอบด้วยสององค์ประกอบสามารถใช้วิธีการของ McCabe-Thiele ในการหาจำนวนชั้นของหอกลั่น เนื่องจากเกลือที่เติมลงในสารผสมมีผลทำให้สมดุลระหว่างวัฏภาคของเหลวและวัฏภาคไอของระบบมีความแตกต่างจากสมดุลระหว่างวัฏภาคของเหลวและวัฏภาคไอของระบบที่ปราศจากเกลือหรือสารอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งข้อมูลของสมดุลระหว่างวัฏภาคที่ต้องการนั้นสามารถได้จากผลการทดลองหรือการคำนวณด้วยแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ โดยแบบจำลอง UNIQUAC ได้รับความสนใจเพื่อใช้คำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของระบบที่ปราศจากเกลือ เนื่องจากแบบจำลอง UNIQUAC มีการใช้สมบัติของขนาดและพื้นที่ผิวของโมเลกุลในการคำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี ซึ่งทำให้สามารถใช้ได้ดีกับระบบที่องค์ประกอบมีความแตกต่างกันในด้านรูปร่างและขนาดของโมเลกุลอย่างมีนัยสำคัญ และต้องการตัวแปรปรับค่าได้จากระบบสององค์ประกอบเท่านั้น ส่วนแบบจำลอง Electrolyte UNIQUAC ได้รับความสนใจเพื่อใช้คำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของระบบที่ประกอบด้วยสารอิเล็กโทรไลต์ แบบจำลอง Electrolyte UNIQUAC ได้มีการรวมพจน์ของ Debye-Huckel เพื่อแสดงผลที่เกิดจากสารอิเล็กโทรไลต์ในสารละลายผสม (Huh and Bae, 2001)

เป็นที่ทราบกันดีว่าในอุตสาหกรรมเคมีหลายประเภทมีการใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ประเภทแอลกอฮอล์เป็นวัตถุดิบในการผลิตและใช้ในขั้นตอนการผลิต เช่น การผลิตสี หมึกพิมพ์ กาว สารเคมีกำจัดศัตรูพืช สารเคมีทางการแพทย์ สารทำความสะอาดพื้น สารเคลือบและขัดเงา สารต่อต้านการแข็งตัวของน้ำ สารสกัด และนอกจากนั้นยังมีการใช้แอลกอฮอล์เป็นเชื้อเพลิงเพื่อทดแทนน้ำมันปิโตรเลียมที่กำลังจะหมดไปและการกลั่นแยกแอลกอฮอล์ที่ปนอยู่ในน้ำทิ้งเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ก็มีความจำเป็นเพื่อลดต้นทุนการผลิตและรักษาสภาพแวดล้อม ทำให้การกลั่นแยกเพื่อให้ได้แอลกอฮอล์เป็นผลิตภัณฑ์มีความสำคัญมากยิ่งขึ้น ในขณะเดียวกันก็ทำให้ข้อมูลของสมดุลระหว่างวัฏภาคของเหลวและวัฏภาคไอที่มีความถูกต้องเป็นที่ต้องการมากขึ้น เพื่อนำไปใช้ในการออกแบบหอกลั่นและดำเนินกระบวนการกลั่น

การศึกษานี้มีวัตถุประสงค์เพื่อหาค่าพารามิเตอร์สำหรับแบบจำลอง UNIQUAC และแบบจำลอง Electrolyte UNIQUAC เพื่อคำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีและใช้ทำนายสมดุลระหว่างวัฏภาคของเหลวและวัฏภาคไอของระบบที่ประกอบด้วย น้ำ แอลกอฮอล์ และเกลือ

### การตรวจเอกสาร

การออกแบบอุปกรณ์หน่วยแยก (Separation unit) อาศัยข้อมูลสมดุลระหว่างวัฏภาคซึ่งอาจได้จากผลการทดลอง การคำนวณด้วยแบบจำลองหรือสมการทางคณิตศาสตร์ที่ประกอบด้วยคุณสมบัติขององค์ประกอบในระบบทั้งทางด้านกายภาพ (Physical properties) และคุณสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์เคมี (Chemical thermodynamics properties) สำหรับแบบจำลอง UNIQUAC มีทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง ดังจะกล่าวต่อไปนี้

#### 1. พลังงานส่วนเกินของกิบส์

(Prausnitz, Lichtenthaler and Azevedo, 1999)

ฟังก์ชันส่วนเกิน (Excess function) เป็นสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ของสารละลายที่เกินมาจากสารละลายอุดมคติที่มีสภาวะเดียวกัน โดยที่อุณหภูมิ ความดันและปริมาณขององค์ประกอบเท่ากัน สำหรับสารละลายอุดมคติจะมีฟังก์ชันส่วนเกินทุกฟังก์ชันเท่ากับศูนย์ ฟังก์ชันส่วนเกินมีนิยามดังแสดงตัวอย่างด้วยพลังงานส่วนเกินของกิบส์ ( $G^E$ ) ดังนี้

$$G^E = G(\text{Actual solution at } T, P \text{ and } x) - G(\text{Ideal solution at } T, P \text{ and } x) \quad (1-1)$$

เมื่อ  $G^E$  คือ พลังงานส่วนเกินของกิบส์ของระบบ (Excess Gibbs energy)

ฟังก์ชันส่วนเกินสามารถมีค่าเป็นบวกหรือลบก็ได้ ซึ่งเมื่อฟังก์ชันส่วนเกินมีค่ามากกว่าศูนย์ หมายถึงสารละลายจริงมีการเบี่ยงเบนจากสารละลายอุดมคติไปในทางบวก ในทางกลับกันถ้าฟังก์ชันส่วนเกินมีค่าน้อยกว่าศูนย์ หมายถึงสารละลายจริงมีการเบี่ยงเบนจากสารละลายอุดมคติไปในทางลบ

สำหรับพลังงานของกิบส์โมลาร์ย่อย (Partial molar Gibbs energy) หมายถึงพลังงานของกิบส์ที่เปลี่ยนแปลงต่อจำนวน โมลของสารที่เปลี่ยนแปลง ดังนี้

$$\bar{g}_i \equiv \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (1-2)$$

เมื่อ  $\bar{g}_i$  คือ พลังงานของกิบส์โมลาร์ย่อยขององค์ประกอบ  $i$   
 $G$  คือ พลังงานของกิบส์ของระบบ

เช่นเดียวกัน สำหรับฟังก์ชันส่วนเกินโมลาร์ย่อย (Partial molar excess function) หมายถึงฟังก์ชันส่วนเกินใดๆ ที่เปลี่ยนแปลงไปต่อจำนวน โมลของสารที่เปลี่ยนแปลง ดังยกตัวอย่างด้วยฟังก์ชันส่วนเกิน โมลาร์ย่อยของค่าพลังงานส่วนเกินของกิบส์ (Partial molar excess Gibbs energy) ดังนี้

$$\bar{g}_i^{-E} \equiv \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (1-3)$$

เมื่อ  $\bar{g}_i^{-E}$  คือ พลังงานส่วนเกินของกิบส์โมลาร์ย่อยขององค์ประกอบ  $i$   
 $G^E$  คือ พลังงานส่วนเกินของกิบส์ของระบบ  
 $n_i$  คือ จำนวน โมลขององค์ประกอบ  $i$   
 $n_j$  คือ จำนวน โมลขององค์ประกอบอื่นทั้งหมด นอกจาก  $i$  โดย กำหนดให้  $n_j$  มีค่าคงที่

จากสมการของ Euler สามารถเขียนพลังของกิบส์ในพจน์ของผลรวมของผลคูณระหว่างจำนวนโมลกับค่าพลังงานของกิบส์โมลาร์ย่อย ดังนี้

$$G = \sum_{i=1}^m n_i \bar{g}_i \quad (1-4)$$

และทำนองเดียวกัน สำหรับพลังงานส่วนเกินของกิบส์

$$G^E = \sum_{i=1}^m n_i \bar{g}_i^{-E} \quad (1-5)$$

เมื่อ  $i$  คือ องค์ประกอบในระบบ โดย  $i = 1, 2, 3 \dots m$   
 $m$  คือ จำนวนองค์ประกอบทั้งหมดในระบบ

## 2. พลังงานส่วนเกินของกิบส์ และ ศักย์เคมี

(Prausnitz, Lichtenthaler and Azevedo, 1999)

ในกระบวนการแก้ปัญหาทางเทอร์โมไดนามิกส์ที่มีความซับซ้อนจะใช้การกำหนดปริมาณจินตภาพ (Abstract) หรือค่าทางคณิตศาสตร์เพื่อให้การแก้ปัญหาทำได้ง่ายขึ้น ในด้านสมดุลระหว่างวัฏภาคปริมาณจินตภาพดังกล่าวคือ ศักย์เคมี (Chemical potential) แทนด้วยสัญลักษณ์  $\mu$  โดยกำหนดให้ศักย์เคมีขององค์ประกอบ  $i$  ในทุกวัฏภาคที่ปรากฏมีค่าเท่ากันเมื่อระบบเข้าสู่สภาวะสมดุลแล้วหรือกล่าวได้ว่า ถ้าระบบประกอบด้วยวัฏภาค  $\alpha$  และวัฏภาค  $\beta$  โดยพิจารณาองค์ประกอบ  $i$  กำหนดให้  $\mu_i^\alpha$  และ  $\mu_i^\beta$  คือ ศักย์เคมีขององค์ประกอบ  $i$  ในวัฏภาค  $\alpha$  และวัฏภาค  $\beta$  ตามลำดับ เมื่อเข้าสู่สมดุลแล้วจะทำให้

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (1-6)$$

และกำหนดให้ศักย์เคมี มีความสัมพันธ์กับปริมาณทางกายภาพ ได้แก่ อุณหภูมิ ( $T$ ) ความดัน ( $P$ ) และ ปริมาณขององค์ประกอบ ( $n_i$ )

$$\mu_i^\alpha(T, P, n_i) = \mu_i^\beta(T, P, n_i) \quad (1-7)$$

เนื่องจากศักย์เคมีเป็นปริมาณจินตภาพทำให้ไม่สามารถวัดค่าได้โดยตรง แต่สามารถหาค่าได้จากการเปลี่ยนแปลงของระบบโดยแสดงในพจน์ของการเปลี่ยนแปลงค่าพลังงานของกิบส์ ดังนี้

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (1-8)$$

นอกจากนี้ศักย์เคมีสามารถเขียนในพจน์ของการเปลี่ยนแปลงพลังงานอื่นๆ ได้ดังนี้

$$\mu_i \equiv \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_j} = \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (1-9)$$

เมื่อ  $U$  คือ พลังงานภายใน (Internal energy) ของระบบ

$H$  คือ เอนทัลปี (Enthalpy) ของระบบ

$A$  คือ พลังงานเฮล์มโฮลต์ส (Helmholtz energy) ของระบบ

$S$  คือ เอนโทรปี (Entropy) ของระบบ

$V$  คือ ปริมาตรของระบบ

สำหรับการเปลี่ยนแปลงศักย์เคมีขององค์ประกอบ  $i$  แสดงดังสมการ

$$d\mu_i = s_i dT + v_i dP \quad (1-10)$$

เมื่อ  $s_i$  คือ เอนโทรปีเชิงโมล (Molar entropy) ขององค์ประกอบ  $i$   
 $v_i$  คือ ปริมาตรเชิงโมล (Molar volume) ขององค์ประกอบ  $i$

### 3. ฟูกาซิตี และ แอคติวิตี

(Prausnitz, Lichtenthaler and Azevedo, 1999)

การเปลี่ยนแปลงของระบบได้แก่ การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ความดัน และปริมาณขององค์ประกอบ เมื่อพิจารณาศักย์เคมีขององค์ประกอบ  $i$  โดยระบบมีการเปลี่ยนแปลงความดัน ขณะที่อุณหภูมิและปริมาณขององค์ประกอบคงที่ จากสมการ (1-10) จะได้

$$d\mu_i = v_i dP \quad (1-11)$$

ทำอินทิเกรตสมการ (1-11) โดยอุณหภูมิและปริมาณของสารคงที่ กำหนดให้จุดเริ่มต้นเป็นสภาวะมาตรฐาน (Standard state) ไปยังสภาวะที่สนใจ และจากกฎของก๊าซอุดมคติ จะได้

$$\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln \frac{P}{P^\circ} \quad (1-12)$$

เมื่อ  $\mu_i^\circ$  คือ ศักย์เคมีขององค์ประกอบ  $i$  ที่สภาวะมาตรฐาน  
 $P^\circ$  คือ ความดันที่สภาวะมาตรฐาน  
 $\mu_i$  คือ ศักย์เคมีขององค์ประกอบ  $i$  ที่สภาวะที่สนใจ  
 $P$  คือ ความดันของระบบที่สภาวะที่สนใจ  
 $R$  คือ ค่าคงที่ของก๊าซ (Universal gas constant)  
 $T$  คือ อุณหภูมิของระบบ

อย่างไรก็ตามสมการ (1-12) ใช้ได้เฉพาะก๊าซอุดมคติเท่านั้น จึงมีการกำหนดความสัมพันธ์ใหม่ โดย Lewis ได้ให้นิยามความสัมพันธ์ดังกล่าว คือ ฟูกาซิตี (Fugacity,  $f$ ) เพื่อแสดงการเปลี่ยนแปลงของศักย์เคมีแบบอุดมคติของทุกๆ องค์ประกอบในระบบ ไม่ว่าจะอยู่ในสถานะของเหลวหรือสถานะก๊าซ และจะมีพฤติกรรมแบบก๊าซอุดมคติหรือไม่ก็ตาม ดังนี้

$$\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln \frac{f_i}{f_i^\circ} \quad (1-13)$$

เมื่อ  $\mu_i^\circ$  และ  $f_i^\circ$  คือ ศักย์เคมีและฟูกาซิตีขององค์ประกอบ  $i$  ที่สภาวะมาตรฐาน โดยทั้งสองค่าไม่เป็นอิสระต่อกัน กล่าวคือเมื่อกำหนดค่าใดค่าหนึ่ง  $\mu_i^\circ$  (หรือ  $f_i^\circ$ ) อีกค่าหนึ่งจะถูกแสดงออกมา ( $f_i^\circ$  หรือ  $\mu_i^\circ$ )

โดย Lewis ได้กำหนดให้อัตราส่วนระหว่างค่าฟูกาซิตีที่สภาวะที่สนใจ กับฟูกาซิตีที่สภาวะมาตรฐาน ( $f_i / f_i^\circ$ ) เป็น แอกติวิตี (Activity) ซึ่งแทนด้วยสัญลักษณ์  $a$

$$a_i \equiv \frac{f_i}{f_i^\circ} \quad (1-14)$$

แอกติวิตีของสารใดๆ เป็นค่าที่แสดงความว่องไว (Active) ที่สัมพันธ์กับสภาวะมาตรฐานตามที่กำหนดไว้เช่นเดียวกับศักย์เคมีที่ต้องการหาความแตกต่างของศักย์เคมีของสภาวะที่สนใจเทียบกับสภาวะมาตรฐาน

#### 4. สัมประสิทธิ์ฟูกาซิตี และ สัมประสิทธิ์แอกติวิตี

(Prausnitz, Lichtenthaler and Azevedo, 1999)

ในการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างระบบจริงกับระบบอุดมคติสำหรับสมดุลระหว่างวัฏภาคของเหลวและวัฏภาคไอ จะใช้ฟังก์ชันช่วยเหลือ (Auxiliary function) ได้แก่ สัมประสิทธิ์ฟูกาซิตี (Fugacity coefficient,  $\varphi$ ) ทำหน้าที่แสดงความสัมพันธ์ในวัฏภาคไอ และสัมประสิทธิ์แอกติวิตี (Activity coefficient,  $\gamma$ ) ทำหน้าที่แสดงความสัมพันธ์ในวัฏภาคของเหลว ซึ่งฟังก์ชันช่วยเหลือทั้งสองฟังก์ชันจำเป็นต้องหาความสัมพันธ์กับตัวแปรของระบบ ได้แก่ อุณหภูมิ ความดัน และปริมาณขององค์ประกอบ

$$\varphi_i = F_\varphi(T, P, y_1, y_2, \dots) \quad (1-15)$$

$$\gamma_i = F_\gamma(T, P, x_1, x_2, \dots) \quad (1-16)$$

สำหรับสัมประสิทธิ์ฟูกาซิตีขององค์ประกอบ  $i$  กำหนดนิยาม ดังนี้

$$\varphi_i = \frac{f_i}{y_i P} \quad (1-17)$$

สำหรับสัมประสิทธิ์แอกติวิตีขององค์ประกอบ  $i$  กำหนดนิยาม ดังนี้

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad (1-18)$$

เมื่อ  $y_i$  คือ ค่าเศษส่วนโมลขององค์ประกอบ  $i$  ในวัฏภาคไอ  
 $x_i$  คือ ค่าเศษส่วนโมลขององค์ประกอบ  $i$  ในวัฏภาคของเหลว

สำหรับระบบสารผสมของก๊าซอุดมคติจะมี  $\varphi_i = 1$  และสำหรับระบบสารผสมของของเหลวในอุดมคติที่ความดันต่ำๆ จะมี  $\gamma_i = 1$  ซึ่งระบบจริงจะมีค่า  $\varphi$  และ  $\gamma$  เบี่ยงเบนออกไปจาก 1

ค่าศักย์เคมีที่เปลี่ยนแปลงหรือค่าพลังงานส่วนเกินของกิบส์ สามารถโยงความสัมพันธ์กับปริมาณของสารในรูปของค่าเศษส่วนโมล ดังนี้

$$\mu_i - \mu_i^o = g^E = RT \sum_{i=1}^m x_i \ln \gamma_i \quad (1-19)$$

ซึ่งปรากฏว่ามีสมการทางคณิตศาสตร์หลายสมการที่แสดงค่าพลังงานส่วนเกินของกิบส์โดยใช้ความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีกับค่าเศษส่วนโมล โดยสมการที่มีที่มาจากกรขยายส่วนของ Wohl (Wohl's expansion) ได้แก่ สมการ Van Laar สมการ Margules และสมการ Scatchard-Hamer เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีสมการที่ไม่ได้เกิดจากการขยายส่วนของ Wohl ได้แก่ สมการ Wilson สมการ NRTL สมการ UNIQUAC และสมการ UNIFAC เป็นต้น

## 5. แบบจำลอง UNIQUAC

(Abrams and Prausnitz, 1975)

แบบจำลอง UNIQUAC เกิดจากการใช้ทฤษฎีของ Guggenheim ซึ่งเป็นทฤษฎีที่กล่าวถึงโครงสร้างผลึก (Lattice) ของสารผสมที่องค์ประกอบมีโมเลกุลที่มีขนาดเท่ากัน และไม่จำเป็นที่ให้มีการสุ่ม (Non-random) ทฤษฎีนี้ไม่มีความถูกต้องแต่สามารถใช้ประโยชน์ในการประมาณค่าทางเคมี (Quasichemical approximation) โดย Abrams และ Prausnitz (1975) ได้ขยายทฤษฎีของ Guggenheim ให้ใช้ได้กับระบบสารผสมที่โมเลกุลขององค์ประกอบมีขนาดและรูปร่างต่างกัน และใช้แนวคิดของ Wilson ที่กล่าวถึง Local-composition ด้วยการพิจารณาระบบในลักษณะที่เป็นส่วนเล็กๆ (Microscopic) และพิจารณาของเหลวผสมให้มีลักษณะไม่เป็นเนื้อเดียวกันทำให้องค์ประกอบที่ตำแหน่งต่างๆ ในของเหลวผสมไม่จำเป็นต้องเหมือนกับตำแหน่งอื่นๆ ด้วยการ

ทฤษฎีของ Guggenheim จึงนำไปสู่การพัฒนาแบบจำลอง UNIQUAC (Universal quasi-chemical) ด้วยการใช้ค่าพารามิเตอร์ของโครงสร้างขององค์ประกอบ ทำให้แบบจำลอง UNIQUAC ใช้ได้ดีกับระบบสารผสมที่องค์ประกอบมีขนาดและรูปร่างต่างกัน แบบจำลอง UNIQUAC ประกอบด้วยสองส่วน ได้แก่ ส่วน Combinatorial ซึ่งเป็นส่วนที่แสดงผลของการรวมกันขององค์ประกอบในสารผสมที่มีต่อค่าพลังงานส่วนเกินของกิบส์โดยใช้คุณสมบัติทางขนาดและรูปร่างของโมเลกุล และส่วน Residual เป็นส่วนที่แสดงถึงผลของแรงกระทำระหว่างโมเลกุลในสารผสม สำหรับระบบสารผสมที่ประกอบด้วยสององค์ประกอบนั้น แบบจำลอง UNIQUAC ต้องการพารามิเตอร์ปรับค่าได้ (Adjustable parameters) เพียงสองตัวเท่านั้น และสามารถนำค่าพารามิเตอร์จากระบบสององค์ประกอบ (Binary parameters) ไปใช้ในระบบสามองค์ประกอบได้

แบบจำลอง UNIQUAC สำหรับระบบสององค์ประกอบ

$$\frac{g^E}{RT} = \left( \frac{g^E}{RT} \right)_{\text{combinatorial}} + \left( \frac{g^E}{RT} \right)_{\text{residual}} \quad (1-20)$$

$$\left( \frac{g^E}{RT} \right)_{\text{combinatorial}} = x_1 \ln \left( \frac{\Phi_1}{x_1} \right) + x_2 \ln \left( \frac{\Phi_2}{x_2} \right) + (z/2) \left[ q_1 x_1 \ln \left( \frac{\theta_1}{\Phi_1} \right) + q_2 x_2 \ln \left( \frac{\theta_2}{\Phi_2} \right) \right] \quad (1-21)$$

$$\left( \frac{g^E}{RT} \right)_{\text{residual}} = -q_1 x_1 \ln[\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}] - q_2 x_2 \ln[\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}] \quad (1-22)$$

- เมื่อ  $i$  คือ องค์ประกอบ ( $i=1,2$ )  
 $x_i$  คือ เศษส่วน โมลในวัฏภาคของเหลวขององค์ประกอบ  $i$   
 $\Phi_i$  คือ เศษส่วนของปริมาตร โดยเฉลี่ย (Average segment fraction) ขององค์ประกอบ  $i$   
 $\theta_i$  คือ เศษส่วนของพื้นที่ โดยเฉลี่ย (Average area fraction) ขององค์ประกอบ  $i$   
 $\tau_{ij}$  คือ พลังงานปฏิสัมพันธ์ระหว่างโมเลกุลขององค์ประกอบ  $i$  และ โมเลกุลขององค์ประกอบ  $j$   
 $z$  คือ ค่าตัวเลขโคออดิเนชันของผลึก (Lattice coordination number) กำหนดให้มีค่าเท่ากับ 10

สำหรับค่าเศษส่วนของพื้นที่โดยเฉลี่ย

$$\theta_1 \equiv \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad \text{และ} \quad \theta_2 \equiv \frac{x_2 q_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad (1-23)$$

เมื่อ  $q_i$  คือ พารามิเตอร์จากโครงสร้างของสาร โดยเป็นพารามิเตอร์ของพื้นที่ผิวโมเลกุล

สำหรับเศษส่วนของปริมาตรโดยเฉลี่ย

$$\Phi_1 \equiv \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad \text{และ} \quad \Phi_2 \equiv \frac{x_2 r_2}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad (1-24)$$

เมื่อ  $r_i$  คือ พารามิเตอร์จากโครงสร้างของสาร โดยเป็นพารามิเตอร์ของขนาดโมเลกุล

สำหรับพลังงานปฏิสัมพันธ์ระหว่างโมเลกุลขององค์ประกอบ ( $\tau_{ij}$ ) สามารถเขียนในรูปความสัมพันธ์กับพลังงานภายใน ( $u_{ij}$  และ  $u_{jj}$ ) ซึ่งไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ ดังนี้

$$\tau_{ij} \equiv \exp \left\{ - \left[ \frac{u_{ij} - u_{jj}}{RT} \right] \right\} \quad (1-25)$$

เมื่อ  $u_{ij}$  คือ พลังงานภายในขององค์ประกอบ  $i$  มีต่อองค์ประกอบ  $j$

$u_{jj}$  คือ พลังงานภายในขององค์ประกอบ  $j$  มีต่อองค์ประกอบ  $j$

$A_{ij}$  คือ พารามิเตอร์ของแบบจำลอง โดยกำหนดให้  $A_{ij} = u_{ij} - u_{jj}$

แบบจำลอง UNIQUAC สำหรับคำนวณสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของระบบสององค์ประกอบ ขององค์ประกอบที่ 1 และองค์ประกอบที่ 2 ตามลำดับ ดังนี้ (Abrams and Prausnitz, 1975)

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 = & \ln \left( \frac{\Phi_1}{x_1} \right) - (z/2) q_1 \ln \left( \frac{\theta_1}{\Phi_1} \right) + \Phi_2 \left( l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right) - q_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) \\ & + \theta_2 q_1 \left[ \frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} \right] \end{aligned} \quad (1-26)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \left( \frac{\Phi_2}{x_2} \right) - (z/2)q_2 \ln \left( \frac{\theta_2}{\Phi_2} \right) + \Phi_1 \left( l_2 - \frac{r_2}{r_1} l_1 \right) - q_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12})$$

$$+ \theta_1 q_2 \left[ \frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} \right] \quad (1-27)$$

เมื่อ  $l_1 = \left( \frac{z}{2} \right) (r_1 - q_1) - (r_1 - 1) \quad (1-28)$

$$l_2 = \left( \frac{z}{2} \right) (r_2 - q_2) - (r_2 - 1) \quad (1-29)$$

เมื่อโมเลกุล  $i$  เกิดขึ้นจากการประกอบกันของหมู่ฟังก์ชันหลายๆ หมู่ (Group) ดังนั้นสำหรับพารามิเตอร์โครงสร้างของโมเลกุล ได้แก่  $q_i$  เป็นพารามิเตอร์พื้นที่ผิวของโมเลกุล และ  $r_i$  เป็นพารามิเตอร์ปริมาตรของโมเลกุล มีนิยามดังนี้ (Fredenslund, 1989)

$$q_i = \sum_{k=1}^{N_{group}} v_k^{(i)} Q_k \quad (1-30)$$

$$r_i = \sum_{k=1}^{N_{group}} v_k^{(i)} R_k \quad (1-31)$$

เมื่อ  $k$  คือ ชนิดของหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุล  $i$  ( $k = 1, 2, 3, \dots, N_{group}$ )

$N_{group}$  คือ จำนวนหมู่ฟังก์ชันทั้งหมดในโมเลกุล  $i$

$v_k^{(i)}$  คือ จำนวนหมู่ฟังก์ชัน  $k$  ในโมเลกุลขององค์ประกอบ  $i$

$Q_k$  คือ พารามิเตอร์ที่สัมพันธ์กับพื้นที่ผิวของ van Der Waals ของหมู่  $k$  (Relative van Der Waals surface area of group  $k$ )

$R_k$  คือ พารามิเตอร์ที่สัมพันธ์กับปริมาตรของ van Der Waals ของหมู่  $k$  (Relative van Der Waals volume of group  $k$ )

พารามิเตอร์ที่สัมพันธ์กับพื้นที่ผิวของและสัมพันธ์กับปริมาตรของ van Der Waals แสดงดังนี้

$$Q_k = \frac{A_{wk}}{2.5 \times 10^9} \quad (1-32)$$

$$R_k = \frac{V_{wk}}{15.17} \quad (1-33)$$

เมื่อ  $A_{wk}$  คือ พื้นที่ผิวของ van Der Waals (van Der Waals surface area) ( $cm^2 / mol$ )  
 $V_{wk}$  คือ ปริมาตรของ van Der Waals (van Der Waals volume) ( $cm^3 / mol$ )

แบบจำลอง UNIQUAC สำหรับระบบที่ไม่เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ซึ่งประกอบด้วยสามองค์ประกอบหรือมากกว่า แสดงค่าพลังงานส่วนเกินของกิบส์ ดังนี้ (Abrams and Prausnitz, 1975)

$$\left( \frac{g}{RT} \right)_{\text{combinatorial}} = \sum_{i=1}^m x_i \ln \left( \frac{\Phi_i}{x_i} \right) + (z/2) \sum_{i=1}^m q_i x_i \ln \left( \frac{\theta_i}{\Phi_i} \right) \quad (1-34)$$

$$\left( \frac{g}{RT} \right)_{\text{residual}} = - \sum_{i=1}^m q_i x_i \ln \left( \sum_{j=1}^m \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (1-35)$$

สำหรับระบบสามองค์ประกอบ หรือมากกว่า ค่าเศษส่วนของพื้นที่โดยเฉลี่ย ( $\theta_i$ ) และค่าเศษส่วนของปริมาตรโดยเฉลี่ย ( $\Phi_i$ ) ขององค์ประกอบ  $i$  ได้จาก

$$\theta_i \equiv \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^m x_j q_j} \quad (1-36)$$

$$\Phi_i \equiv \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^m x_j r_j} \quad (1-37)$$

เขียนในรูปของค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี ดังนี้

$$\ln \gamma_i = \ln \left( \frac{\Phi_i}{x_i} \right) + (z/2)q_i \ln \left( \frac{\theta_i}{\Phi_i} \right) + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^m x_j l_j - q_i \ln \left( \sum_{j=1}^m \theta_j \tau_{ji} \right) + q_i - q_i \sum_{j=1}^m \left( \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^m \theta_k \tau_{kj}} \right) \quad (1-38)$$

เมื่อ 
$$l_i = \left( \frac{z}{2} \right) (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (1-39)$$

$i$  คือ องค์ประกอบ  $i$  ซึ่ง  $i = 1, 2, 3, \dots, m$

$m$  คือ จำนวนองค์ประกอบทั้งหมดในสารผสม

$\tau_{ij}$  คือ พลังงานปฏิสัมพันธ์ นิยามดังสมการ (1-25)

แบบจำลอง UNIQUAC ได้ถูกพัฒนาใช้อย่างกว้างขวางสำหรับระบบที่ไม่เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ทั้งมีขั้วและไม่มีขั้ว ได้แก่ ไฮโดรคาร์บอน แอลกอฮอล์ ในไทรล์ คีโตน อัลดีไฮด์ กรดอินทรีย์ เอสเทอร์ น้ำ รวมถึงระบบที่องค์ประกอบละลายกันได้บางส่วน (Partially miscible mixture) เป็นต้น

## 6. แบบจำลอง Electrolyte UNIQUAC

สารผสมที่เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte solution) มีความซับซ้อนทางเทอร์โมไดนามิกส์มากกว่าสารผสมที่ไม่เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Non-electrolyte solution) โดยคุณสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ของสารผสมจะเป็นไปตามแรงกระทำ (Force) ที่เกิดขึ้นในภูมิภาคของเหลวในระบบสารผสมและเป็นสัดส่วนกับปริมาณขององค์ประกอบ (Achard, Dussap and Gros, 1994) ตัวอย่างเช่นระบบสารผสมที่ประกอบด้วยตัวทำละลาย (Solvent) เป็นสารที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant) สูง เช่น น้ำ และตัวถูกละลาย (Solute) หรืออิเล็กโทรไลต์ที่สามารถแยกออกเป็นสองส่วนหรือมากกว่า ดังนั้นระบบจึงกลายเป็นระบบสามองค์ประกอบซึ่งประกอบด้วย น้ำ-ประจุบวก-ประจุลบ แต่ถ้าพิจารณาอีกด้านหนึ่งระบบดังกล่าวจะไม่ใช่ระบบสามองค์ประกอบ เนื่องจากความเข้มข้นของประจุบวกและความเข้มข้นของประจุลบไม่เป็นอิสระต่อกัน โดยเมื่อประจุชนิดหนึ่งถูกกำหนดความเข้มข้นแล้ว ด้วยการทำดุลของประจุก็จะทำให้ประจุ

อีกชนิดหนึ่งมีค่าหนึ่งเพื่อให้เกิดสภาพเป็นกลางทางไฟฟ้า (Electroneutrality) เมื่อพิจารณาสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ประกอบด้วยสององค์ประกอบ ได้แก่ เกลือ  $s$  จำนวน  $n_s$  โมลในตัวทำละลาย  $n$  ซึ่งมีจำนวน 1 kg และใช้สมมุติฐานให้เกลือละลายได้ทั้งหมดหรือแตกตัวได้ทั้งหมด (Total dissociation) จำนวนโมลของตัวทำละลายเท่ากับ  $n_n = 1/M_n$  เมื่อ  $M_n$  คือน้ำหนักโมเลกุลของตัวทำละลาย ( $kg/mol$ ) ที่อุณหภูมิและความดันคงที่จะมีค่าพลังงานกิบส์ทั้งหมด (Total excess Gibbs energy) ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ดังนี้ (Prausnitz, Lichtenthaler and Azevedo, 1999)

$$G_{(solution)} = n_s \mu_s + n_n \mu_n \quad (1-40)$$

เมื่อ  $\mu_s$  คือ ศักย์เคมีของเกลือ  $s$   
 $\mu_n$  คือ ศักย์เคมีของตัวทำละลาย  $n$   
 $n_s$  คือ จำนวนโมลของเกลือ  $s$   
 $n_n$  คือ จำนวนโมลของตัวทำละลาย  $n$

เมื่อพิจารณาทิศทางของค่าพลังงานส่วนเกินของกิบส์ทั้งหมดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ พบว่าจะเป็นแบบไม่สมมาตร (Unsymmetric) เนื่องจากค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของตัวถูกละลายและตัวทำละลายมีทิศทางต่างกัน จึงเขียนพลังงานส่วนเกินทั้งหมดของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Total unsymmetric excess Gibbs energy) ดังนี้ (Prausnitz, Lichtenthaler and Azevedo, 1999)

$$G^{E*} = G_{(solution)} - G_{(ideal solution)}^* \quad (1-41)$$

ในปี ค.ศ. 1986 Sander และคณะ (Sander, Fredenslund and Rasmussen, 1986a-b) ได้เสนอแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่มีพารามิเตอร์ของแรงกระทำขึ้นกับความเข้มข้นขององค์ประกอบซึ่งมีฐานการคำนวณบนค่าเศษส่วนโมลเพื่อใช้คำนวณพลังงานส่วนเกินของกิบส์สำหรับระบบสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยพิจารณาผลของเกลือที่มีต่อสมดุลระหว่างวัฏภาค แบบจำลองดังกล่าวได้มีการรวมพจน์ของ Debye-Huckel กับแบบจำลอง UNIQUAC เป็นการรวมกันโดยตรงของแรงปฏิสัมพันธ์ 2 ชนิด คือ แรงระยะไกลหรือแรงที่เกิดขึ้นเมื่อโมเลกุลอยู่ห่างกัน (Long-range force) โดยจะเกิดขึ้นระหว่างไอออนกับไอออน (Huh and Bae, 2001) และแรงระยะใกล้หรือแรงที่เกิดขึ้นเมื่อโมเลกุลอยู่ใกล้กัน (Short-range force) โดยจะเกิดขึ้นระหว่างโมเลกุลทุกชนิดในระบบ ซึ่งพจน์ของ Debye-Huckel จะแสดงผลที่เกิดจากแรงระยะไกลที่มีต่อค่าพลังงานส่วนเกินของกิบส์ระหว่างไอออนกับไอออน ซึ่งจะมีความสำคัญมากเมื่อสารละลายมีความเข้มข้นต่ำ สำหรับพจน์

ของแบบจำลอง UNIQUAC จะแสดงผลที่เกิดจากแรงระยะใกล้ซึ่งมีความสำคัญมากเมื่อสารละลายมีความเข้มข้นสูง (Huh and Bae, 2001 ; Kaewsichan *et al.*, 2001) ดังนั้นฟังก์ชันของพลังงานส่วนเกินของกิบส์ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์เขียนได้ดังนี้ (Sander, Rasmussen and Fredenslund, 1986b)

$$G^{E*} = G_{\text{Debye-Huckel}}^{E*} + G_{\text{UNIQUAC}}^{E*} \quad (1-42)$$

พลังงานส่วนเกินของกิบส์ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในส่วนของพจน์ Debye-Huckel ได้จากการพัฒนามาจากแบบจำลองของ Debye-Huckel (Robinson and Stokes, 1965 ; Macedo, Skovborg and Rasmussen, 1990) ดังนี้

$$G_{\text{Debye-Huckel}}^{E*} = \frac{-K}{3\mathcal{E}} \sum_{i=1}^{N_{\text{ion}}} s_i z_i^2 e^2 \tau(Ka) \quad (1-43)$$

เมื่อ  $i$  คือ องค์ประกอบที่เป็นไอออน ( $i = 1, 2, \dots, N_{\text{ion}}$ )

$N_{\text{ion}}$  คือ จำนวนชนิดของไอออนในระบบ

$s_i$  คือ จำนวนของไอออน  $i$  ในระบบ

$z_i$  คือ จำนวนประจุของไอออน  $i$

$e$  คือ ค่าประจุของอิเล็กตรอน (Electron charge)

$\mathcal{E}$  คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของสารละลายผสม

$a$  คือ ค่าระยะทางของ Debye-Huckel ที่ใกล้ไอออนมากที่สุด

$\tau$  คือ ฟังก์ชันลดระยะทางของระยะทาง Debye ( $Ka$ )

$K$  คือ ระยะทางส่วนกลับกับระยะทางของ Debye

สำหรับฟังก์ชันลดระยะทางของระยะทาง Debye, (Reduced Debye length,  $\tau(Ka)$ ) มีนิยามดังนี้ (Robinson and Stokes, 1965)

$$\tau(Ka) = \frac{3}{(Ka)^3} \left[ \ln(1 + Ka) - Ka + \frac{(Ka)^2}{2} \right] \quad (1-44)$$

ซึ่งระยะทางส่วนกลับกับระยะทางของ Debye, (Inverse Debye length,  $\mathcal{K}$ ) มีนิยามดังนี้ (Robinson and Stokes, 1965)

$$\mathcal{K}^2 = \frac{4\pi e^2}{\mathcal{E}kT} \frac{\sum_{i=1}^{N_{\text{ion}}} s_i z_i^2}{V} \quad (1-45)$$

เมื่อ  $V$  คือ ปริมาตรทั้งหมดของระบบ  
 $k$  คือ ค่าคงที่ของ Boltzmann  
 $T$  คือ อุณหภูมิของระบบ

นอกจากนี้ยังสามารถเขียนระยะทางส่วนกลับกับระยะทาง Debye ในรูปของค่าความแรงของไอออน (Ionic strength,  $I_m$ ) ดังนี้ (Macedo, Skovborg and Rasmussen, 1990)

$$\mathcal{K}^2 = \frac{8\pi N_0 d_s I_m e^2}{\mathcal{E}kT} \quad (1-46)$$

เมื่อ  $N_0$  คือ ค่าคงที่ของ Avogadro  
 $I_m$  คือ ค่าความแรงของไอออนที่คำนวณบนฐานโมลลิตี  
 $d_s$  คือ ความหนาแน่นของตัวทำละลายผสม

สารละลายอิเล็กโทรไลต์ใช้หน่วยแสดงความเข้มข้นแตกต่างจากระบบที่ไม่เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ระบบที่ไม่เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์โดยทั่วไปใช้ค่าเศษส่วนโมลหรือค่าเศษส่วนของปริมาตร ซึ่งจะมีค่าตั้งแต่ 0 ถึง 1 แต่สำหรับระบบสารละลายอิเล็กโทรไลต์ หน่วยที่ใช้แสดงความเข้มข้นโดยเฉพาะตัวถูกละลายนิยมใช้ในหน่วยโมลลิตี (Molality,  $m$ ) ซึ่งเท่ากับจำนวนโมลของตัวถูกละลายต่อกิโลกรัมของตัวทำละลายมีค่าได้ตั้งแต่ 0 ถึงค่าอนันต์ (Infinity,  $\infty$ ) หน่วยโมลลิตีนิยมใช้เนื่องจากช่วงของความเข้มข้นของตัวถูกละลายในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ส่วนใหญ่มีค่าอยู่ในช่วงต่ำจนถึงค่าปานกลาง อย่างไรก็ตามก็ยังสามารถแสดงความเข้มข้นของตัวถูกละลายหรือประจุในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในรูปแบบของค่าเศษส่วนโมลได้ (Sander, Fredenslund and Rasmussen, 1986a ; Prausnitz, Lichtenthaler and Azevedo, 1999) เมื่อพิจารณาในวัฏภาคของเหลวซึ่งประกอบด้วยตัวทำละลาย  $n$  จำนวน  $n_n$  โมล ( $n=1, \dots, N_{\text{sol}}$  เมื่อ  $N_{\text{sol}}$  คือ จำนวนทั้งหมดขององค์ประกอบที่เป็นตัวทำละลายในระบบ) และตัวถูกละลายไอออน  $j$

จำนวน  $n_j$  โมล ( $j=1,\dots,N_{\text{ion}}$  เมื่อ  $N_{\text{ion}}$  คือ จำนวนทั้งหมดขององค์ประกอบที่เป็นไอออนในระบบ) ใช้สมมติฐานให้เกลือแตกตัวทั้งหมด (Total dissociation of electrolyte) ค่าเศษส่วนโมลของตัวทำละลาย  $n$  และไอออน  $j$  แสดงดังนี้ (Sander, Fredenslund and Rasmussen, 1986a)

$$x_n = \frac{n_n}{\sum_{m=1}^{N_{\text{sol}}} n_m + \sum_{i=1}^{N_{\text{ion}}} n_i} \quad (1-47)$$

$$x_j = \frac{n_j}{\sum_{m=1}^{N_{\text{sol}}} n_m + \sum_{i=1}^{N_{\text{ion}}} n_i} \quad (1-48)$$

- เมื่อ  $x_n$  คือ ค่าเศษส่วนโมลของตัวทำละลาย  $n$  ในวัฏภาคของเหลว  
 $x_j$  คือ ค่าเศษส่วนโมลของไอออน  $j$  ในวัฏภาคของเหลว  
 $n_n$  คือ จำนวนโมลของตัวทำละลาย  $n$   
 $n_j$  คือ จำนวนโมลของไอออน  $j$   
 $m$  คือ ชนิดของตัวทำละลาย ซึ่ง  $m=1,\dots,n\dots N_{\text{sol}}$   
 $i$  คือ ชนิดของไอออน ซึ่ง  $i=1,\dots,j\dots N_{\text{ion}}$

สำหรับค่าเศษส่วนโมลของตัวทำละลาย  $n$  โดยไม่รวมจำนวนโมลของไอออน (Salt-free mole fraction) ซึ่งใช้สัญลักษณ์  $x'_n$  แสดงดังนี้

$$x'_n = \frac{n_n}{\sum_{m=1}^{N_{\text{sol}}} n_m} \quad (1-49)$$

$x_n$  และ  $x'_n$  มีความสัมพันธ์ ดังนี้

$$x_n = x'_n \left(1 - \sum_{i=1}^{N_{\text{ion}}} x_i\right) \quad (1-50)$$

เมื่อ  $x_i$  คือ ค่าเศษส่วนโมลของไอออน  $i$  โดย  $i=1,2,3\dots N_{\text{ion}}$

สำหรับความเข้มข้นของไอออนในหน่วยโมลลิตี แสดงดังนี้

$$m_j = \frac{n_j}{\sum_{m=1}^{N_{\text{sol}}} n_m M_m} \quad (1-51)$$

เมื่อ  $m_j$  คือ ความเข้มข้นของไอออน  $j$   
 $M_m$  คือ น้ำหนักโมเลกุลของตัวทำละลาย  $m$  ( $\text{kg/mol}$ )

สำหรับค่าความแรงของไอออนที่มีฐานการคำนวณบนค่าเศษส่วน โมล มีนิยามดังนี้

$$I_x = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\text{ion}}} x_i z_i^2 \quad (1-52)$$

เมื่อ  $I_x$  คือ ค่าความแรงของไอออนบนฐานเศษส่วน โมล  
 $x_i$  คือ ค่าเศษส่วน โมลของไอออน  $i$  ในวิญภาคของเหลว  
 $z_i$  คือ จำนวนประจุของไอออน  $i$

ค่าความแรงของไอออนที่มีฐานการคำนวณบนค่าความเข้มข้นโมลลิตี ดังนี้

$$I_m = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\text{ion}}} m_i z_i^2 \quad (1-53)$$

เมื่อ  $I_m$  คือ ค่าความแรงของไอออนบนฐาน โมลลิตี  
 $m_i$  คือ ค่าความเข้มข้นของไอออน  $i$  ในหน่วยโมลลิตี

ทั้งสองนิยามของค่าความแรงของไอออนมีความสัมพันธ์ ดังนี้

$$I_m = \frac{I_x}{\sum_{m=1}^{N_{\text{sol}}} x_m M_m} \quad (1-54)$$

หรือสามารถเขียนค่าความแรงของไอออนในรูปของค่าเศษส่วน โมลของทั้งตัวทำละลายและของไอออน ดังนี้

$$I_m = \frac{1}{2} \left( \frac{\sum_{i=1}^{N_{\text{ion}}} x_i z_i^2}{\sum_{m=1}^{N_{\text{sol}}} x_m M_m} \right) \quad (1-55)$$

สำหรับความหนาแน่นของตัวทำละลายผสม ( $d_s$ ) สามารถคำนวณได้จากสมการ ดังนี้ (Kikic, Fermeiglia and Rasmussen, 1991)

$$d_s = \frac{M_s}{\sum_{m=1}^{N_{\text{sol}}} x'_m M_m / d_n} \quad (1-56)$$

เมื่อ  $M_s$  คือ น้ำหนักโมเลกุลของตัวทำละลายผสม ( $kg / mol$ )

$d_n$  คือ ความหนาแน่นของตัวทำละลายบริสุทธิ์ ( $kg / m^3$ )

$$M_s = \sum_{m=1}^{N_{\text{sol}}} x'_m M_m \quad (1-57)$$

เมื่อ  $M_m$  คือ น้ำหนักโมเลกุลของตัวทำละลายบริสุทธิ์ ( $kg / mol$ )

สมการแสดงสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของตัวทำละลาย  $n$  ได้จากการทำ Differentiate สมการ (1-43) เทียบกับจำนวนโมลของตัวทำละลาย  $n_n$  ดังนี้ (Macedo, Skovborg and Rasmussen, 1990)

$$\ln \gamma_n^{DH} = \frac{\bar{V}_n}{24\pi N_0 a^3} (Ka)^3 \sigma(Ka) \quad (1-58)$$

เมื่อ  $\bar{V}_n$  คือ ปริมาตร โมลาร์ย่อยที่เกิดจากตัวทำละลาย  $n$  (Partial molar volume)

$\sigma$  คือ ฟังก์ชันลดระยะทางของระยะทาง Debye ( $Ka$ )

ใช้สมมุติฐานในการประมาณค่าให้ปริมาตรโมลาร์ย่อยที่เกิดจากตัวทำละลาย  $n$  มีค่าเท่ากับปริมาตรของตัวทำละลาย  $n$  ปริสุทธิเชิงโมล (Molar volume) ดังนี้

$$\bar{V}_n = \frac{M_n}{d_n} \quad (1-59)$$

สำหรับฟังก์ชันลดระยะทางของระยะทาง Debye,  $\sigma(Ka)$  มีนิยามดังนี้ (Cardoso, O'Connell, 1987 ; Macedo, Skovborg and Rasmussen, 1990)

$$\sigma(Ka) = \frac{3}{(Ka)^3} \left[ 1 + Ka - \frac{1}{1 + Ka} - 2 \ln(1 + Ka) \right] \quad (1-60)$$

นำสมการ (1-46), (1-59), (1-60) แทนค่าลงในสมการ (1-58) และกำหนดให้  $a = 4 \times 10^{-10}$  (Macedo, Skovborg and Rasmussen, 1990) จะได้สมการแสดงค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีสำหรับตัวทำละลาย  $n$  จากพจน์ของ Debye-Huckel ดังนี้

$$\ln \gamma_n^{DH} = \frac{2AM_n d_s}{b^3 d_n} \left[ 1 + b\sqrt{I} - \frac{1}{(1 + b\sqrt{I})} - 2 \ln(1 + b\sqrt{I}) \right] \quad (1-61)$$

เมื่อค่าพารามิเตอร์ของพจน์ Debye-Huckel มีความสัมพันธ์กับความหนาแน่นและค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของตัวทำละลายผสม ดังนี้

$$A = 1.327757 \times 10^5 \frac{d_s^{1/2}}{(\epsilon T)^{3/2}} \quad (1-62)$$

$$b = 6.359696 \frac{d_s^{1/2}}{(\epsilon T)^{1/2}} \quad (1-63)$$

สมการแสดงค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของไอออน  $i$  ในส่วนของพจน์ Debye-Huckel ได้จากการทำ Differentiate สมการ (1-43) เทียบกับจำนวนโมลของไอออน  $n_i$  ดังนี้ (Robinson and Stokes, 1965)

$$\ln \gamma_i^{*,DH} = - \frac{z_i^2 e^2}{2\epsilon kT} \frac{K}{1 + Ka} \quad (1-64)$$

แทนค่าสมการ (1-46) ลงในสมการ (1-64) จะได้สมการแสดงค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีสำหรับไอออน  $i$  จากพจน์ของ Debye-Huckel ดังนี้ (Sander, Rasmussen and Fredenslund, 1986b)

$$\ln \gamma_i^{*,DH} = -z_i^2 A \frac{\sqrt{I_m}}{1 + b\sqrt{I_m}} \quad (1-65)$$

ค่าพลังงานส่วนเกินของกิบส์ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในส่วนพจน์ของแบบจำลอง UNIQUAC ซึ่งประกอบด้วยส่วน Combinatorial และ ส่วน Residual ดังแสดงในสมการ (1-34) และ (1-35)

$$\left( \frac{g}{RT} \right)_{\text{combinatorial}} = \sum_{i=1}^m x_i \ln \left( \frac{\Phi_i}{x_i} \right) + (z/2) \sum_{i=1}^m q_i x_i \ln \left( \frac{\theta_i}{\Phi_i} \right) \quad (1-34)$$

$$\left( \frac{g}{RT} \right)_{\text{residual}} = - \sum_{i=1}^m q_i x_i \ln \left( \sum_{j=1}^m \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (1-35)$$

- เมื่อ  $i$  คือ องค์ประกอบ  $i$  ซึ่ง  $i=1,2,3,\dots,m$   
 $m$  คือ จำนวนองค์ประกอบทั้งหมดในสารผสม  
 $\tau_{ij}$  คือ พลังงานปฏิสัมพันธ์ นิยามดังสมการ (1-25)

สมการแสดงสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของตัวทำละลาย  $n$  ได้จากการทำ Differentiate สมการ (1-34) และ (1-35) เทียบกับจำนวนโมลของตัวทำละลาย  $n_n$  ดังนี้ (Sander, Rasmussen and Fredenslund, 1986b)

$$\ln \gamma_n^C = \ln \left( \frac{\Phi_n}{x_n} \right) + 1 - \frac{\Phi_n}{x_n} - \frac{1}{2} z q_n \left[ \ln \left( \frac{\Phi_n}{\theta_n} \right) + 1 - \frac{\Phi_n}{\theta_n} \right] \quad (1-66)$$

$$\ln \gamma_n^R = q_n [1 - \ln(S_n) - A_n] \quad (1-67)$$

- เมื่อ  $C$  คือ ส่วน Combinatorial  
 $R$  คือ ส่วน Residual

การคำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของตัวทำละลาย  $n$  ด้วยฟังก์ชันค่าพลังงานส่วนเกินของกิบส์ โมลาร์ย่อยจะเป็นแบบสมมาตร ดังนี้

$$\mu_n = G_n^\circ + RT \ln(x_n \gamma_n) \quad (1-68)$$

เมื่อ  $G_n^\circ$  คือ ฟังก์ชันพลังงานกิบส์มาตรฐานของตัวทำละลาย  $n$  ที่อุณหภูมิและความดันของระบบ

$\gamma_n$  คือ สัมประสิทธิ์แอกติวิตีของตัวทำละลาย  $n$  โดย  $\gamma_n \rightarrow 1$  เมื่อ  $x_n \rightarrow 1$

เรียก  $\gamma_n$  ว่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีแบบสมมาตร (Symmetric activity coefficient)

แต่สำหรับไอออนซึ่งมีความเข้มข้นน้อยมากในสารละลายอิเล็กโทรไลต์การคำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของไอออนนั้น จะใช้ฟังก์ชันค่าพลังงานส่วนเกินของกิบส์โมลาร์ย่อยของไอออนที่เป็นแบบไม่สมมาตร ซึ่งมีนิยามดังนี้ (Sander, Rasmussen and Fredenslund, 1986a)

$$\frac{G_{\text{UNIQUAC}}^{E*}}{RT} = \frac{G_{\text{UNIQUAC}}^E}{RT} - \sum_{i=1}^{N_{\text{ion}}} x_i \ln \gamma_{i,\text{UNIQUAC}}^{\infty,w} \quad (1-69)$$

หรือเขียนในรูปสัมประสิทธิ์แอกติวิตี

$$\ln \gamma_{i,\text{UNIQUAC}}^* = \ln \gamma_{i,\text{UNIQUAC}} - \ln \gamma_{i,\text{UNIQUAC}}^{\infty,w} \quad (1-70)$$

เมื่อ  $\gamma_{i,\text{UNIQUAC}}^{\infty,w}$  คือ สัมประสิทธิ์แอกติวิตีของไอออน  $i$  ( $i=1,2,3,\dots,N_{\text{ion}}$ ) ซึ่งคำนวณด้วยแบบจำลอง UNIQUAC จากระบบที่มีความเข้มข้นของไอออน  $i$  ต่ำมาก (Infinite dilution activity coefficient) หรือมีค่าเศษส่วนโมลของไอออน  $i$  เข้าใกล้ศูนย์ ด้วยการจำกัดเขต (Limit) โดยในระบบมีน้ำบริสุทธิ์, ( $w$ ) เป็นตัวทำละลายเพียงอย่างเดียว ดังนี้

$$\ln \gamma_i^{\infty,w} = \lim_{x_i \rightarrow 0, x_w \rightarrow 1} \ln \gamma_i \quad (1-71)$$

สมการแสดงค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของไอออน  $i$  จากแบบจำลอง UNIQUAC ในสารละลายเจือจาง

$$\ln \gamma_{i,C}^{\infty,w} = \ln \left( \frac{r_i}{r_w} \right) + 1 - \frac{r_i}{r_w} - \frac{1}{2} z q_i \left[ \ln \left( \frac{r_i q_w}{r_w q_i} \right) + 1 - \frac{r_i q_w}{r_w q_i} \right] \quad (1-72)$$

$$\ln \gamma_{i,R}^{\infty,w} = q_i \left[ -\ln \tau_{wi} - \tau_{iw} + 1 \right] \quad (1-73)$$

สมการแสดงสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของไอออน  $i$  แบบไม่สมมาตรในส่วน Combinatorial และส่วน Residual ได้จากการนำสมการ (1-66), (1-67) และ สมการ (1-72), (1-73) แทนในสมการ (1-70) ตามลำดับ ดังนี้

$$\ln \gamma_i^{*,C} = \ln \left( \frac{\Phi_i}{x_i} \right) - \frac{\Phi_i}{x_i} - \ln \left( \frac{r_i}{r_w} \right) + \frac{r_i}{r_w} - \frac{1}{2} z q_i \left[ \ln \left( \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right) - \frac{\Phi_i}{\theta_i} - \ln \left( \frac{r_i q_w}{r_w q_i} \right) + \frac{r_i q_w}{r_w q_i} \right] \quad (1-74)$$

$$\ln \gamma_i^{*,R} = q_i \left[ -\ln(S_i) - A_i + \ln(\tau_{w,i}^{\infty,w}) + \tau_{i,w}^{\infty,w} \right] \quad (1-75)$$

$$S_l = \sum_{k=1}^m \theta_k \tau_{kl} \quad (1-76)$$

$$C_{kl} = \tau_{kl} / S_l \quad (1-77)$$

$$A_k = \sum_{l=1}^m \theta_l C_{kl} \quad (1-78)$$

- เมื่อ  $x_i$  คือ เศษส่วน โมลในวัฏภาคของเหลว  
 $\Phi_i$  คือ เศษส่วนของปริมาตร โดยเฉลี่ยขององค์ประกอบ  $i$   
 $\theta_i$  คือ เศษส่วนของพื้นที่โดยเฉลี่ยขององค์ประกอบ  $i$   
 $\tau_{ij}$  คือ พลังงานปฏิสัมพันธ์ระหว่างโมเลกุลขององค์ประกอบ  $i$  และโมเลกุลขององค์ประกอบ  $j$  ตามนิยามที่แสดงในสมการ (1-25)  
 $m$  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 ( $w$ )

สำหรับตัวถูกละลายหรือไอออน  $j$  ในระบบ บนฐานเศษส่วนโมลของไอออน  $j$

$$\mu_j = G_j^* + RT \ln(x_j \gamma_j^*) \quad (1-79)$$

เมื่อ  $G_j^*$  คือ ฟังก์ชันพลังงานกิบส์มาตรฐานของไอออน  $j$  ที่อุณหภูมิ ความดันและปริมาณตัวทำละลายของระบบ

$\gamma_j^*$  คือ สัมประสิทธิ์แอกติวิตีของไอออน  $j$  โดย  $\gamma_j^* \rightarrow 1$  เมื่อ  $\sum_i x_i \rightarrow 0$

$\sum_i x_i$  คือ ผลรวมของค่าเศษส่วนโมลของไอออนทุกชนิดในระบบ

เรียก  $\gamma_j^*$  ว่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีแบบไม่สมมาตรเชิงเศษส่วนโมล (Rational unsymmetric activity coefficient)

สำหรับตัวถูกละลายหรือไอออน  $j$  ในระบบ บนฐานโมลลิตีของไอออน  $j$

$$\mu_j = G_j^\nabla + RT \ln(m_j \gamma_{j,m}^*) \quad (1-80)$$

เมื่อ  $G_j^\nabla$  คือ ฟังก์ชันพลังงานกิบส์มาตรฐานของไอออน  $j$  ที่อุณหภูมิ ความดันและปริมาณตัวทำละลายของระบบ

$\gamma_{j,m}^*$  คือ สัมประสิทธิ์แอกติวิตีของไอออน  $j$  โดย  $\gamma_{j,m}^* \rightarrow 1$  เมื่อ  $\sum_i m_i \rightarrow 0$

$\sum_i m_i$  คือ ผลรวมของค่าโมลลิตีของไอออนทุกชนิดในระบบ

เรียก  $\gamma_{j,m}^*$  ว่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีแบบไม่สมมาตรเชิงโมลลิตี (Molal unsymmetric activity coefficient)

จะได้ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีจากผลรวมของทั้งสามพจน์ สำหรับตัวทำละลาย  $n$  และไอออน  $i$  ดังนี้ (Sander, Fredenslund and Rasmussen, 1986b)

$$\ln \gamma_n = \ln \gamma_n^{DH} + \ln \gamma_n^C + \ln \gamma_n^R \quad (1-81)$$

$$\ln \gamma_i^* = \ln \gamma_i^{*,DH} + \ln \gamma_i^{*,C} + \ln \gamma_i^{*,R} \quad (1-82)$$

## 7. Salting-in และ Salting-out

เกลือที่ละลายอยู่ในระบบสารผสมของตัวทำละลาย เช่น สารผสมระหว่างตัวทำละลายอินทรีย์ หรือ สารผสมระหว่างตัวทำละลายอินทรีย์กับน้ำ เกลือจะมีผลต่อจุดเดือดของสารผสม ค่าการละลายซึ่งกันและกันของแต่ละองค์ประกอบในระบบของเหลวผสมหรือเหลวกับของแข็ง และมีผลต่อสมคุณระหว่างวิภาคของไอและวิภาคของเหลวอย่างมีนัยสำคัญ (Prausnitz, Lichtenthaler and Azevedo, 1999) ซึ่งมีการนำเทคนิคการเติมเกลือไปใช้เพื่อช่วยในกระบวนการกลั่นแยกสารผสมที่มีค่าความสัมพันธ์ของการระเหยต่ำ (Low relative volatility) หรือมีสมบัติอะซีโอโทรปและการออกแบบอุปกรณ์หน่วยแยกตั้งที่กล่าวมาแล้ว ซึ่งปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นจากผลของเกลือมีความซับซ้อนเนื่องจากมีแรงกระทำเกิดขึ้นหลายชนิด (Vercher, Vazquez and Martinez-Andreu, 2002) และสามารถใช้อธิบายหลายทฤษฎีในการอธิบาย ได้แก่ ทฤษฎี Hydration ทฤษฎี Electrostatic และแนวคิดของความดันภายใน (Internal pressure concept) อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาผลของเกลือที่ละลายอยู่ในระบบสามารถแบ่งตามทิศทางของค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีที่เปลี่ยนแปลงไปจากเดิม โดย Salting-in คือ ผลของเกลือที่ทำให้ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของตัวทำละลายมีค่าลดลง ส่วน Salting-out คือ ผลของเกลือที่ทำให้ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของตัวทำละลายมีค่าเพิ่มสูงขึ้น สำหรับผลของเกลือในระบบสามองค์ประกอบ อาจเป็นสาเหตุทำให้มีการเพิ่มขึ้นของบริเวณสารผสมแบบไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (Heterogeneous region) และในหลายกรณีที่เป็นสาเหตุทำให้มีการเพิ่มขึ้นของค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย (Distribution coefficient) (Lintomen *et al.* 2000)

### งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Gabaldon, Marzal, Monton และ Rodrigo (1996a) ได้ศึกษาสมคุณระหว่างวิภาคไอและวิภาคของเหลวของระบบที่ประกอบด้วย Water + 1-Propanol ที่ความดันคงที่ จำนวน 3 การทดลอง ได้แก่ที่ความดัน 30 , 60 และ 100 kPa ผลการศึกษาพบที่มีความสอดคล้องทางเทอร์โมไดนามิกส์ (Thermodynamic consistency) ตามวิธีของ Van Ness-Byer-Gibbs , Kojima , และ Wisniak ระบบดังกล่าวแสดงสมบัติอะซีโอโทรปโดยมีจุดเดือดต่ำสุด (Minimum boiling azeotrope) และมีการเลื่อนตำแหน่งอะซีโอโทรปเมื่อเปลี่ยนค่าความดันของระบบเป็น 30 , 60 และ 100 kPa ข้อมูลผลการศึกษาที่มีความสัมพันธ์กับแบบจำลองของสัมประสิทธิ์แอกติวิตี ได้แก่

Margules , Van Laar , Wilson และ UNIQUAC สำหรับพารามิเตอร์ของแบบจำลอง UNIQUAC มีค่าดังนี้

$$\text{ที่ความดัน 30 kPa } A_{12} = 1867.76 ; A_{21} = 194.98 \text{ (} J / mol \text{)}$$

$$\text{ที่ความดัน 60 kPa } A_{12} = 2127.32 ; A_{21} = 37.79 \text{ (} J / mol \text{)}$$

$$\text{ที่ความดัน 100 kPa } A_{12} = 2132.80 ; A_{21} = 37.71 \text{ (} J / mol \text{)}$$

Marzal, Monton และ Rodrigo (1996) ได้ศึกษาสมมูลระหว่างวัฏภาคไอและวัฏภาคของเหลวของระบบที่ประกอบด้วย Water + 2-propanol ที่ความดันคงที่ จำนวน 3 การทดลองได้แก่ ที่ความดัน 30 , 60 และ 100 kPa ผลการศึกษาพบว่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีมีความสอดคล้องทางเทอร์โมไดนามิกส์ตามวิธีของ Van Ness-Byer-Gibbs, Kojima และ Wisniak ข้อมูลจากการทดลองมีความสัมพันธ์กับแบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกติวิตีด้วยค่าพารามิเตอร์ของแบบจำลอง UNIQUAC ดังนี้

$$\text{ที่ความดัน 30 kPa } A_{12} = 426.02 ; A_{21} = 1319.93 \text{ (} J / mol \text{)}$$

$$\text{ที่ความดัน 60 kPa } A_{12} = 609.21 ; A_{21} = 1087.85 \text{ (} J / mol \text{)}$$

$$\text{ที่ความดัน 100 kPa } A_{12} = 286.62 ; A_{21} = 1469.86 \text{ (} J / mol \text{)}$$

Gabaldon, Marzal, Monton และ Rodrigo (1996b) ได้ศึกษาสมมูลระหว่างวัฏภาคไอและวัฏภาคของเหลวของระบบสององค์ประกอบที่ประกอบด้วย 2-Propanol + 1-Propanol และระบบสามองค์ประกอบที่ประกอบด้วย Water + 2-Propanol + 1-Propanol โดยทั้งสองระบบศึกษาที่ความดัน 100 kPa พบว่า ผลการศึกษามีความสอดคล้องทางเทอร์โมไดนามิกส์ ตามวิธีของ Van Ness-Byer-Gibbs สำหรับระบบสององค์ประกอบและตามวิธีของ McDermott-Ellis สำหรับระบบสามองค์ประกอบ โดยเฉพาะระบบสององค์ประกอบมีการใช้สมมุติฐานให้มีพฤติกรรมสารละลายอุดมคติและสามารถใช้ค่าพารามิเตอร์ที่ได้จากการศึกษาระบบสององค์ประกอบในการทำนายสมมูลระหว่างวัฏภาคของระบบสามองค์ประกอบได้ ด้วยแบบจำลอง UNIQUAC, NRTL และ Wilson การทำนายสมมูลระหว่างวัฏภาคของระบบสามองค์ประกอบที่ความดัน 100 kPa ด้วยแบบจำลอง UNIQUAC ซึ่งใช้ค่าพารามิเตอร์ที่ได้จากระบบสององค์ประกอบที่ความดัน 100 kPa ดังนี้

$$\text{Water + 1-Propanol } A_{12} = 2132.80 ; A_{21} = 37.71 \text{ (} J / mol \text{)}$$

$$\text{Water + 2-Propanol } A_{12} = 286.62 ; A_{21} = 1469.80 \text{ (} J / mol \text{)}$$

2-Propanol + 1-Propanol ใช้สมมุติฐานให้มีพฤติกรรมเป็นสารละลายในอุดมคติ

Vercher, Rojo และ Martinez-Andreu (1999) ได้ศึกษาสมดุลระหว่างวัฏภาคของระบบสององค์ประกอบและระบบสามองค์ประกอบที่ประกอบด้วย 1-Propanol + Water และ Calcium Nitrate ที่ความดัน 100 kPa พบว่าการเติม Calcium Nitrate ในระบบสารผสมของตัวทำละลายส่งผลต่อระบบให้ยับยั้งการเกิดอะซีโอโทรปเมื่อเกลือ Calcium Nitrate มีค่าเศษส่วนโมลมากกว่า 0.08 การศึกษานี้ได้ใช้แบบจำลอง Electrolyte NRTL ในการทำนายสมดุลระหว่างวัฏภาคไอและวัฏภาคของเหลวซึ่งผลการทำนายด้วยแบบจำลองดังกล่าวสอดคล้องกับผลการทดลอง

Iliuta และ Thyron (1996) ได้ศึกษาผลของเกลือ Calcium Chloride ที่มีค่าเศษส่วนโมลของเกลือตั้งแต่ 0.02 ถึงจุดอิ่มตัว (Saturated) ที่มีต่อสมดุลระหว่างวัฏภาคของไอและวัฏภาคของเหลวของระบบที่ประกอบด้วย 1-Propanol + Water ที่ความดัน 101.32 kPa พบว่าเกลือแสดงผลแบบ Salting-out ต่อแอลกอฮอล์ในทุกช่วงความเข้มข้นขององค์ประกอบในวัฏภาคของเหลว และอะซีโอโทรปถูกยับยั้งเมื่อเกลือ Calcium Chloride มีค่าเศษส่วนโมลสูงกว่า 0.080 นอกจากนี้ในวัฏภาคของเหลวยังเกิดการแยกออกจากกันเป็น 2 วัฏภาคของของเหลวซึ่งไม่ละลายเข้ากัน (Two immiscible liquid phase) ในทุกช่วงความเข้มข้นของเกลือและในช่วงความเข้มข้นของ 1-Propanol ตั้งแต่ 0.01-0.54 บนฐานค่าเศษส่วนโมลแบบไม่รวมเกลือ (Salt-free basis) สำหรับค่าพารามิเตอร์ของแบบจำลอง Extended UNIQUAC แสดงในหน่วยอุณหภูมิ ได้แก่  $u_{12} - u_{22} = 90.210 (K)$  และ  $u_{21} - u_{11} = 144.557 (K)$

Gu และ Hou (2000) ได้ศึกษาสมดุลระหว่างวัฏภาคของไอและวัฏภาคของเหลวที่ความดัน 101.3 kPa ของระบบสององค์ประกอบจำนวน 4 ระบบ ได้แก่ (1) Acetone + Water +  $CaCl_2$ , (2) 2-Propanol + Water + Potassium Acetate และ 2-Propanol + Water + KBr โดยความเข้มข้นของเกลือแตกต่างกัน (3) Ethyl Acetate + Ethanol +  $CaCl_2$  อิ่มตัว และ (4) Acetone + Carbon tetrachloride +  $CaCl_2$  อิ่มตัว ผลการศึกษาพบว่าสอดคล้องกับพฤติกรรมของเกลือที่มีต่อสมดุลระหว่างวัฏภาค

Vercher, Vazquez และ Martinez-Andreu (2002) ได้ศึกษาสมดุลระหว่างวัฏภาคของไอและวัฏภาคของเหลวของระบบสององค์ประกอบที่ประกอบด้วย 1-Propanol + Lithium Nitrate และ Water + Lithium Nitrate และระบบสามองค์ประกอบที่ประกอบด้วย 1-Propanol + Water + Lithium Nitrate ที่ความดันคงที่ 100 kPa พบว่าการเติมเกลือ Lithium Nitrate ลงในระบบสารผสมของตัวทำละลายมีผลแบบ Salting-out และอะซีโอโทรปมีแนวโน้มที่จะหายไปเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเกลือ การศึกษานี้ได้ใช้แบบจำลอง Electrolyte NRTL ในการทำนายสมดุลระหว่างวัฏภาคไอและวัฏภาคของเหลวซึ่งผลการทำนายด้วยแบบจำลองดังกล่าวสอดคล้องกับผลการทดลอง

Vercher, Pena และ Martinez-Andreu (1996) ได้ศึกษาสมดุลระหว่างวัฏภาคไอและวัฏภาคของเหลวของระบบสามองค์ประกอบที่ประกอบด้วย Ethanol + Water + Potassium Nitrate ที่ความดันคงที่ ที่ 100 kPa โดยศึกษาในช่วงความเข้มข้นต่างๆ ของเกลือ Potassium Nitrate และความเข้มข้นของ Ethanol ตั้งแต่ค่าเศษส่วนโมล 0 ถึง 0.642 มีการใช้สมมุติฐานให้เกลืออยู่ในรูปของไอออนและกำหนดให้เกลือละลายอยู่ในตัวทำละลายที่เป็นน้ำเท่านั้น

### วัตถุประสงค์

1. หาค่าพารามิเตอร์ (Parameters) ของระบบ สำหรับใช้ในแบบจำลอง UNIQUAC
2. แสดงความสัมพันธ์และทำนายผลของอิเล็กโทรไลต์ที่มีต่อสมดุลของระบบ
3. เขียนโปรแกรมคอมพิวเตอร์เพื่ออธิบายระบบ ด้วยแบบจำลอง UNIQUAC

### ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ประโยชน์ในการใช้แบบจำลอง UNIQUAC ในการอธิบายสมดุลของวัฏภาคที่มีเกลือ เพื่อทำนายสมดุลของระบบที่สภาวะต่าง ๆ โดยใช้สมการทางคณิตศาสตร์ที่มีตัวแปรเฉพาะ ซึ่งจำเป็นในการออกแบบอุปกรณ์การกลั่น
2. เป็นพื้นฐานในการศึกษาการสร้างแบบจำลองของระบบในระดับที่มีความซับซ้อนกว่าได้ต่อไป