บทที่ 3

อุปกรณ์และวิธีการวิจัย

3.1 อุปกรณ์การวิจัย

อุปกรณ์ในการวิจัยและประมวลผลสามารถแบ่งได้ดังนี้

ก. ฮาร์ดแวร์ (Hardware)

ได้แก่คอมพิวเตอร์ ประกอบด้วย โปรเซสเซอร์เบอร์ 80486 หน่วยความจำขนาด 4 เมกกะไบท์ ฮาร์ดดิสท์ขนาด 170 เมกกะไบท์ จอภาพแสดงผล แป้นพิมพ์ และเครื่องพิมพ์

ข. ซอฟท์แวร์ (Software)

- เทอร์โบปาสคาล เวอร์ชัน 7.0 (Turbo Pascal V.7.0)
- แมทแคด เวอร์ชัน 4.0 (MathCad V.4.0)
- ไมโครซอฟท์เอ็กเซล เวอร์ชัน 5.0 (Microsoft Excel V.5.0)

3.2 วิธีดำเนินการวิจัย

สามารถแบ่งเป็นขั้นตอนได้ดังนี้

1. ค้นคว้าและเลือกสมการสถานะชนิดใหม่ๆ สำหรับในงานวิจัยนี้คือ สมการสถานะของ อิชิวากา-ซุง-ลู และ ฮาร์เมนส์-แนปป์

2. ใช้วิธีทางคณิตศาสตร์ เพื่อให้ได้สมการเอนทัลปีและเอนโทรปีเบี่ยงเบนสำหรับ

สมการสถานะ ในข้อ 1.

3. เขียนโปรแกรมเพื่อคำนวณค่าเอนทัลปีและเอนโทรปีเบี่ยงเบนสำหรับ สมการสถานะ ในข้อ 2. และสมการสถานะอีก 4 สมการ คือ โซฟ-เรดลิช-กวง เปง-โรบินสัน เบเนดิก-เว็บ-รูบิน-สตาร์ลิง และ ลี-เคสเลอร์ ซึ่งเป็นสมการสถานะที่รู้จักกันดี

4. กำหนดช่วงของอุณหภูมิและความดัน ที่ใช้ในการคำนวณ สำหรับไฮโดรคาร์บอน C_1 - C_6 ดังนี้

สมการสถานะ	ระบบที่ใช้	ฟังก์ชันเบี่ยงเบน	อุณหภูมิ		ความดัน		จำนวนข้อมูล
			ช่วง (เคลวิน)	จำนวนข้อมูล	ช่วง (บาร์)	จำนวนข้อมูล	
SRK	C_1-C_6	$\Delta H'$, $\Delta S'$	180-1000	42	1-1000	10	5040
PR	C_1-C_6	$\Delta H'$, $\Delta S'$	180-1000	42	1-1000	10	5040
ICL	C_1-C_6	$\Delta H'$, $\Delta S'$	180-1000	42	1-1000	10	5040
HK	C_1-C_6	$\Delta H'$, $\Delta S'$	180-1000	42	1-1000	10	5040
BWRS	C_1-C_6	$\Delta H'$, $\Delta S'$	180-1000	42	1-1000	10	5040
LK	C_1-C_6	$\Delta H'$, $\Delta S'$	180-1000	42	1-1000	10	5040
						รวม	30240

5. บันทึกค่าเอนทัลปีและเอนโทรปีเบี่ยงเบนสำหรับ สมการสถานะ อิชิวากา-ซุง-ลู ฮาร์เมนส์-แนปป์ โซฟ-เรดลิช-กวง เปง-โรบินสัน เบเนดิก-เว็บ-รูบิน-สตาร์ลิง และ ลี-เคสเลอร์ ในรูปของตาราง

6. พล็อตกราฟเปรียบเทียบค่าเอนทัลปีและเอนโทรปีเบี่ยงเบนสำหรับ สมการสถานะ ฮาร์เมนส์-แนปป์ เปง-โรบินสัน และลี-เคสเลอร์

7. นำข้อมูลที่ได้จาก 5. มาเปรียบเทียบค่าเอนทัลปีและเอนโทรปีเบี่ยงเบน สำหรับสมการสถานะ อิชิวากา-ซุง-ลู ฮาร์เมนส์-แนปป์ โซฟ-เรดลิช-กวง เปง-โรบินสัน เบเนดิก-เว็บ-

รูบิน-สตาร์ลิง และลี-เคสเลอร์ ในรูปของตาราง

8. เปรียบเทียบค่าเอนทัลปีและเอนโทรปีเบี่ยงเบนสำหรับ สมการสถานะ อิชิวากา-ชุง-ลู ฮาร์เมนส์-แนปป์ โซฟ-เรดลิช-กวง เปง-โรบินสัน และเบเนดิก-เว็บ-รูบิน-สตาร์ลิง กับลี-เคสเลอร์ ที่ใช้ในการอ้างอิง ในรูปของค่าเบี่ยงเบนเฉลี่ยและไบแอส (รายละเอียดจะได้กล่าวต่อไปในบทที่ 5)

3.3 วิธีทางคณิตศาสตร์ที่ใช้ในการคำนวณหาค่าของสมการเอนทัลปีและเอนโทรปีเบี่ยงเบน

3.3.1 สมการสถานะของอิชิวากา-ชุง-ลู

The Ishiwaka-Chung-Lu Equations of State (ICL)

ฟังก์ชันการเบี่ยงเบนเอนทัลปีทั่วไปเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$\Delta H' = RT - PV + \int_{\infty}^{V} (P - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V) \cdot dV \qquad (3.1)$$

จากสมการ (2.26) ;

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

จะได้ $$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V}\left(\frac{2V+b}{2V-b}\right) + \frac{aT^{-1.5}}{2V(V+b)} \qquad (3.2)$$

แทนค่าสมการ (3.2) ลงใน (3.1) ;

$$\Delta H' = RT - PV + \int_{\infty}^{V}\left(\frac{RT}{V}\left[\frac{2V+b}{2V-b}\right] - \frac{a}{\sqrt{T}V(V+b)} - \frac{RT}{V}\left[\frac{2V+b}{2V-b}\right] - \frac{aT^{-0.5}}{2V(V+b)}\right) \cdot dV \qquad (3.3)$$

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

$$\Delta H' = RT - PV + \int_{\infty}^{V} -\frac{3a}{2\sqrt{T}V(V+b)}\,dV \tag{3.4}$$

$$\Delta H' = RT - PV - \frac{3a}{2\sqrt{T}}\int_{\infty}^{V}\frac{1}{V(V+b)}\,dV \tag{3.5}$$

พิจารณาเฉพาะพจน์อินทิเกรตในสมการ (3.5) ;

$$\int_{\infty}^{V}\frac{1}{V(V+b)}\,dV = \frac{1}{b}\int_{\infty}^{V}\frac{1}{V}\cdot dV - \frac{1}{b}\int_{\infty}^{V}\frac{1}{V+b}\cdot dV \tag{3.6}$$

$$\int_{\infty}^{V}\frac{1}{V(V+b)}\,dV = \frac{1}{b}\cdot \ln V - \frac{1}{b}\cdot \ln(V+b) \tag{3.7}$$

$$\int_{\infty}^{V}\frac{1}{V(V+b)}\,dV = \frac{1}{b}\cdot \ln\frac{V}{V+b} \tag{3.8}$$

แทนค่าสมการ (3.8) ลงใน (3.5) ;

$$\Delta H' = RT - PV - \frac{3a}{2\sqrt{T}}\cdot\frac{1}{b}\cdot \ln\frac{V}{V+b} \tag{3.9}$$

สุดท้ายจะได้สมการการเบี่ยงเบนเอนทัลปีดังนี้ ;

$$\boxed{\frac{\Delta H'}{RT} = 1 - z - \frac{3a}{2bRT^{1.5}}\cdot \ln\frac{V}{V+b}} \tag{3.10}$$

ฟังก์ชันการเบี่ยงเบนเอนโทรปีทั่วไปเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$\Delta S' = \int_{\infty}^{V}\left(\frac{R}{V} - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V}\right)\cdot dV - R\ln z \tag{3.11}$$

แทนค่าสมการ (3.2) ลงใน (3.11) ;

$$\Delta S' = -2bR\int_{\infty}^{V}\frac{1}{V(2V-b)}\cdot dV - \frac{a}{2T^{1.5}}\int_{\infty}^{V}\frac{1}{V(V+b)}\cdot dV - R\ln z \qquad (3.12)$$

แทนค่าสมการ (3.8) ลงใน (3.12) ;

$$\Delta S' = 2R\ln\frac{V}{2V-b} - \frac{a}{2bT^{1.5}}\cdot\ln\frac{V}{V+b} - R\ln z \qquad (3.13)$$

สุดท้ายจะได้สมการการเบี่ยงเบนเอนทัลปีดังนี้ ;

$$\boxed{\frac{\Delta S'}{R} = 2\ln\frac{V}{2V-b} - \frac{a}{2RbT^{1.5}}\cdot\ln\frac{V}{V+b} - \ln z} \qquad (3.14)$$

3.3.2 สมการสถานะของฮาร์เมนส์-แนปป์

The Harmens-Knapp Equation of State (HK)

ฟังก์ชันการเบี่ยงเบนเอนทัลปีทั่วไปเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$\Delta H' = RT - PV + \int_{\infty}^{V}\left(P - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right)\cdot dV \qquad (3.1)$$

จากสมการ (2.32) ;

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

จะได้ $$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b} + \frac{1}{V^2 + bcV - b^2(c-1)}\cdot\frac{da}{dT} \qquad (3.15)$$

แทนค่าสมการ (3.15) ลงใน (3.1) ;

$$\Delta H' = RT - PV + \left(T \cdot \frac{da}{dT} - a \right) \cdot \int_{\infty}^{V} \frac{1}{V^2 + bcV - b^2(c-1)} \, dV \tag{3.16}$$

พิจารณาเฉพาะพจน์อินทิเกรตในสมการ (3.16) และให้ ;

$$K = \sqrt{c^2 + 4c - 4} \tag{3.17}$$

$$u = V + \frac{bc}{2} \tag{3.18}$$

$$q = \frac{bK}{2} \tag{3.19}$$

$$\int_{\infty}^{V} \frac{1}{V^2 + bcV - b^2(c-1)} \, dV = \int_{\infty}^{V} \frac{1}{u^2 - q^2} \, dV \tag{3.20}$$

$$\int_{\infty}^{V} \frac{1}{u^2 - q^2} \, dV = \int_{\infty}^{V} \frac{1}{2q(u-q)} \, dV - \int_{\infty}^{V} \frac{1}{2q(u+q)} \, dV \tag{3.21}$$

$$\int_{\infty}^{V} \frac{1}{V^2 + bcV - b^2(c-1)} \, dV = \frac{1}{2q} \cdot \ln(u-q) - \frac{1}{2q} \cdot \ln(u+q) \tag{3.22}$$

$$\int_{\infty}^{V} \frac{1}{V^2 + bcV - b^2(c-1)} \, dV = \frac{1}{2q} \cdot \ln \frac{u-q}{u+q} \tag{3.23}$$

แทนค่าสมการ (3.18) และ (3.19) ลงใน (3.23) ;

$$\int_{\infty}^{V} \frac{1}{V^2 + bcV - b^2(c-1)} \, dV = \frac{1}{bK} \cdot \ln \frac{2V + b(c-K)}{2V + b(c+K)} \tag{3.24}$$

แทนค่าสมการ (3.24) ลงใน (3.16) ;

$$\Delta H' = RT - PV - \left(T \cdot \frac{da}{dT} - a\right) \cdot \frac{1}{Kb} \cdot \ln \frac{2V + b(c+K)}{2V + b(c-K)} \tag{3.25}$$

สุดท้ายจะได้สมการการเบี่ยงเบนเอนทัลปีดังนี้ ;

$$\boxed{\frac{\Delta H'}{RT} = 1 - z - \frac{L}{RT} \cdot \left(T \cdot \frac{da}{dT} - a\right)} \tag{3.26}$$

ซึ่ง $$L = \frac{1}{Kb} \cdot \ln \frac{2V + b(c+K)}{2V + b(c-K)} \tag{3.27}$$

ฟังก์ชันการเบี่ยงเบนเอนโทรปีทั่วไปเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$\Delta S' = \int_{\infty}^{V} \left(\frac{R}{V} - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right) \cdot dV - R \ln z \tag{3.11}$$

แทนค่าสมการ (3.15) ลงใน (3.11) ;

$$\Delta S' = \int_{\infty}^{V} \left(\frac{R}{V} - \frac{R}{V-b} + \frac{1}{V^2 + bcV - b^2(c-1)} \cdot \frac{da}{dT}\right) \cdot dV - R \ln z \tag{3.28}$$

แทนค่าสมการ (3.24) ลงใน (3.28) ;

$$\Delta S' = R \ln V - R \ln(V-b) - \frac{1}{Kb} \cdot \ln \frac{2V + b(c+K)}{2V + b(c-K)} \cdot \frac{da}{dT} - R \ln z \tag{3.29}$$

$$\Delta S' = R \ln \frac{V}{z(V-b)} - \frac{1}{Kb} \cdot \ln \frac{2V + b(c+K)}{2V + b(c-K)} \cdot \frac{da}{dT} \tag{3.30}$$

$$\Delta S' = R \ln \frac{RT}{P(V-b)} - \frac{1}{Kb} \cdot \ln \frac{2V + b(c+K)}{2V + b(c-K)} \cdot \frac{da}{dT} \tag{3.31}$$

สุดท้ายจะได้สมการการเบี่ยงเบนเอนโทรปีดังนี้ ;

$$\boxed{\frac{\Delta S'}{R} = \ln\frac{RT}{P(V-b)} - \frac{L}{R}\cdot\frac{da}{dT}} \qquad (3.32)$$

ซึ่ง

$$L = \frac{1}{Kb}\cdot\ln\frac{2V+b(c+K)}{2V+b(c-K)} \qquad (3.27)$$