PRINCE OF SONGKLA UNIVERSITY, FACULTY OF ENGINEERING

Final Examination: Semester 2 **Academic Year: 2009**

Date: February 23, 2010 **Time: 9.00 – 12.00**

Subject: 230–213 Chemical Engineering Thermodynamics **Room: Robot**

หมายเหตุ

1. ข้อสอบมีทั้งหมด 5 ข้อ ในกระดาษคำถามและคำตอบ 13 หน้า
2. ห้ามการหยิบยืมสิ่งใดๆ ทั้งสิ้น จากผู้อื่น เว้นแต่ผู้คุมสอบจะหยิบยืมให้
3. ห้ามนำส่วนใดส่วนหนึ่งของข้อสอบออกจากห้องสอบ
4. ผู้ที่ประสงค์จะออกจากห้องสอบก่อนหมดเวลาสอบ **แต่ต้องไม่น้อยกว่า 30 นาที** ให้ยกมือขออนุญาตจากผู้คุมสอบก่อนจะลุกจากที่นั่ง
5. เมื่อหมดเวลาสอบ ผู้เข้าสอบต้องหยุดการเขียนใด ๆ ทั้งสิ้น
6. ผู้ที่ปฏิบัติเข้าข่ายทุจริตในการสอบ ตามประกาศคณะวิศวกรรมศาสตร์ **มีโทษ คือ ปรับตกในรายวิชาที่ทุจริต และพักการเรียน 1 ภาคการศึกษา**
7. **ห้ามนำเอกสารใดๆเข้าห้องสอบ (Close Book)**
8. ให้นักศึกษาสามารถนำเฉพาะ **เครื่องคิดเลข** เข้าห้องสอบได้
9. ให้ทำข้อสอบโดยใช้ ดินสอ 2 B ขึ้นไป หรือ ปากกา

ข้อที่	คะแนนเต็ม	คะแนนที่ได้
1	60	
2	25	
3	25	
4	30	
5	40	
รวม	180	

ผู้ออกข้อสอบ ดร.สินินาฏ จงคง

นักศึกษารับทราบ ชื่อ-นามสกุล ..... รหัสนักศึกษา .....

สูตร ข้อมูล และโมเดลทางคณิตศาสตร์ที่ใช้ประกอบการทำข้อสอบ

$$Z=\frac{PV}{RT}=1+\frac{BP}{RT} \quad \ldots(3.38)$$

$$\beta\equiv\frac{bP}{RT} \quad \ldots(3.50) \qquad q\equiv\frac{a(T)}{bRT} \quad \ldots(3.51)$$

$$Z^{v}=1+\beta-q\beta\frac{Z-\beta}{(Z+\varepsilon\beta)(Z+\sigma\beta)} \quad \ldots(3.52)$$

$$\beta=\Omega\frac{P_r}{T_r} \quad \ldots(3.53) \qquad q=\frac{\Psi\alpha(T_r)}{\Omega T_r} \quad \ldots(3.54)$$

$$Z^{l}=\beta+(Z+\varepsilon\beta)(Z+\sigma\beta)\left(\frac{1+\beta-Z}{q\beta}\right) \quad \ldots(3.56) \quad ;Z_0=\beta$$

Table 3.1: Parameter Assignments for Equations of State

For use with Eqs. (3.49) through (3.56)

Eq. of State	$\alpha(T_r)$	σ	ϵ	Ω	Ψ	Z_c
vdW (1873)	1	0	0	1/8	27/64	3/8
RK (1949)	$T_r^{-1/2}$	1	0	0.08664	0.42748	1/3
SRK (1972)	$\alpha_{\mathrm{SRK}}(T_r;\omega)^{\dagger}$	1	0	0.08664	0.42748	1/3
PR (1976)	$\alpha_{\mathrm{PR}}(T_r;\omega)^{\ddagger}$	$1+\sqrt{2}$	$1-\sqrt{2}$	0.07780	0.45724	0.30740

$^{\dagger}\alpha_{\mathrm{SRK}}(T_r;\,\omega)=\left[1+(0.480+1.574\,\omega-0.176\,\omega^2)\left(1-T_r^{1/2}\right)\right]^2$

$^{\ddagger}\alpha_{\mathrm{PR}}(T_r;\,\omega)=\left[1+(0.37464+1.54226\,\omega-0.26992\,\omega^2)\left(1-T_r^{1/2}\right)\right]^2$

Table A.2: Values of the Universal Gas Constant

R = 8.314 J mol^{-1} K^{-1} = 8.314 m^3 Pa mol^{-1} K^{-1}
= 83.14 cm^3 bar mol^{-1} K^{-1} = 8,314 cm^3 kPa mol^{-1} K^{-1}
= 82.06 cm^3(atm) mol^{-1} K^{-1} = 62,356 cm^3(torr) mol^{-1} K^{-1}
= 1.987(cal) mol^{-1} K^{-1} = 1.986(Btu)(lb mole)$^{-1}$(R)$^{-1}$
= 0.7302(ft)^3(atm)(lb mol)$^{-1}$(R)$^{-1}$ = 10.73(ft)^3(psia)(lb mol)$^{-1}$(R)$^{-1}$
= 1,545(ft)(lb$_f$)(lb mol)$^{-1}$(R)$^{-1}$

สูตร ข้อมูล และโมเดลทางคณิตศาสตร์ที่ใช้ประกอบการทำข้อสอบ (ต่อ)

$$B_{ij}^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_{r_{ij}}^{1.6}} \quad \ldots(3.65) \qquad B_{ij}^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_{r_{ij}}^{4.2}} \quad \ldots(3.66)$$

$$B_{ij} = \frac{RT_{c_{ij}}}{P_{c_{ij}}}\left(B_{ij}^0 + \omega_{ij} B_{ij}^1\right)$$

$$\frac{G^R}{RT} = \frac{BP}{RT} \qquad \ldots(6.54)$$

$$\frac{H^R}{RT} = \frac{P}{R}\left(\frac{B}{T} - \frac{dB}{dT}\right) \quad \ldots(6.55)$$

$$\frac{S^R}{R} = -\frac{P}{R}\frac{dB}{dT} \qquad \ldots(6.56)$$

Case I: $\varepsilon \neq \sigma$ $\quad I = \dfrac{1}{\sigma - \varepsilon}\ln\left(\dfrac{1+\sigma\rho b}{1+\varepsilon\rho b}\right) \qquad \ldots(6.65a)$

$$\beta = \frac{\mathrm{bP}}{\mathrm{RT}} \qquad Z = \frac{P}{\rho RT} \qquad whence \ \frac{\beta}{Z} = \rho b$$

$$I = \frac{1}{\sigma - \varepsilon}\ln\left(\frac{Z+\sigma\beta}{Z+\varepsilon\beta}\right) \qquad \ldots(6.65b)$$

Case II: $\varepsilon = \sigma$ $\quad I = \dfrac{\rho b}{1+\varepsilon\rho b} = \dfrac{\beta}{Z+\varepsilon\beta}$

$$\frac{dB^0}{dT_{r_{ij}}} = \frac{0.675}{T_r^{2.6}} \quad \ldots(6.89) \qquad \frac{dB^1}{dT_{r_{ij}}} = \frac{0.722}{T_{r_{ij}}^{5.2}} \quad \ldots(6.90)$$

$$\frac{dB_{ij}}{dT} = \frac{R}{P_{c_{ij}}}\left(\frac{dB^0}{dT_{r_{ij}}} + \omega_{ij}\frac{dB^1}{dT_{r_{ij}}}\right)$$

$$\frac{dB}{dT} = y_1^2\frac{dB_{11}}{dT} + 2y_1y_2\frac{dB_{12}}{dT} + y_2^2\frac{dB_{22}}{dT}$$

$$\ln\phi_i = Z_i - 1 - \ln(Z_i - \beta_i) - q_i I_i \quad \ldots(11.37)$$

$$\phi_i = \frac{f_i}{P} \quad \ldots(11.34) \qquad \hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{y_i P} \qquad \ldots(11.52)$$

$$B = y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22} \qquad (11.62)$$

$$B = y_1 B_{11} + y_2 B_{22} + y_1 y_2 \delta_{12} \quad with \quad \delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22}$$

$$\ln \hat{\varphi}_1 = \frac{P}{RT}\left(B_{11} + y_2^2 \delta_{12}\right) \qquad ...(11.63a)$$

Similarly, $$\ln \hat{\varphi}_2 = \frac{P}{RT}\left(B_{22} + y_1^2 \delta_{12}\right) \qquad ...(11.63b)$$

$$\omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2} \quad ...(11.70) \qquad T_{cij} = \left(T_{ci} T_{cj}\right)^{1/2}\left(1 - k_{ij}\right) \quad ...(11.71)$$

$$P_{cij} = \frac{Z_{cij} R T_{cij}}{V_{cij}} \quad ...(11.72) \qquad Z_{cij} = \frac{Z_{ci} + Z_{cj}}{2} \quad ...(11.73)$$

$$V_{cij} = \left(\frac{V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3}}{2}\right)^3 \qquad ...(11.74)$$

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 \qquad (12.6)$$

$$\ln \gamma_1 = x_2^2\left[A_{12} + 2\left(A_{21} - A_{12}\right)x_1\right] \qquad (12.10a)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2\left[A_{21} + 2\left(A_{12} - A_{21}\right)x_2\right] \qquad (12.10b)$$

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 \qquad (12.14)$$

When $A = B = C = ... = 0$, $G^E/RT = 0$, $\ln \gamma_2 = 0, \gamma_1 = \gamma_2 = 1$,
and the solution is ideal.

If $B = C = ... = 0$, then: $\dfrac{G^E}{x_1 x_2 RT} = A$

$$\ln \gamma_1 = A x_2^2 \qquad (12.15a) \qquad \ln \gamma_2 = A x_1^2 \qquad (12.15b)$$

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = \frac{A'_{12} A'_{21}}{A'_{12} x_1 + A'_{21} x_2} \qquad (12.16)$$

$$\ln \gamma_1 = A'_{12}\left(1 + \frac{A'_{12} x_1}{A'_{21} x_2}\right)^{-2} \qquad (12.17a) \qquad \ln \gamma_2 = A'_{21}\left(1 + \frac{A'_{21} x_2}{A'_{12} x_1}\right)^{-2} \qquad (12.17b)$$

สูตร ข้อมูล และโมเดลทางคณิตศาสตร์ที่ใช้ประกอบการทำข้อสอบ (ต่อ)

From Eq.(11.41): $y_i\Phi_i P = x_i\gamma_i P_i^{sat}$ (14.1) $\Phi_i = \dfrac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^{sat}}$ (14.2)

The Antoine Eq.(6.71) $\Rightarrow$ $\ln P_i^{sat} = A_i - \dfrac{B_i}{T + C_i}$ (14.3)

Eq.(11.61) $\Rightarrow$ $\hat{\phi}_i = \exp\dfrac{P}{RT}\left[B_{ii} + \dfrac{1}{2}\sum_i\sum_k y_i y_k(2\delta_{ij} - \delta_{ik})\right]$ (14.4)

where $\delta_{ij} = 2B_{ji} - B_{jj} - B_{ii}$ $\delta_{jk} = 2B_{jk} - B_{jj} - B_{kk}$ with $\delta_{ii} = \delta_{jj} = 0, etc.$, and $\delta_{ij} = \delta_{ji}, etc.$

At saturated vapor: $\phi_i^{sat} = \exp\dfrac{B_{ii}P_i^{sat}}{RT}$ (14.5)

Eqs.(14.2) + (14.4) + (14.5) gives: $\Phi_i = \exp\dfrac{B_{ii}(P - P_i^{sat}) + \frac{1}{2}P\sum_i\sum_k y_i y_k(2\delta_{ij} - \delta_{ik})}{RT}$ ...(14.6)

For a binary system; $\Phi_1 = \exp\dfrac{B_{11}(P - P_1^{sat}) + Py_2^2\delta_{12}}{RT}$ ...(14.7a)

$\Phi_2 = \exp\dfrac{B_{22}(P - P_{21}^{sat}) + Py_1^2\delta_{12}}{RT}$ ...(14.7b)

From Eq.(14.1), $y_i = \dfrac{x_i\gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i P}$ ...(14.8) $x_i = \dfrac{y_i\Phi_i P}{\gamma_i P_i^{sat}}$ ...(14.9)

Because $\sum_i y_i = 1$ and $\sum_i x_i = 1$, solved for P.

$P = \sum_i \dfrac{x_i\gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i}$ ...(14.10) $P = \dfrac{1}{\sum_i y_i\Phi_i/\gamma_i P_i^{sat}}$ ...(14.11)

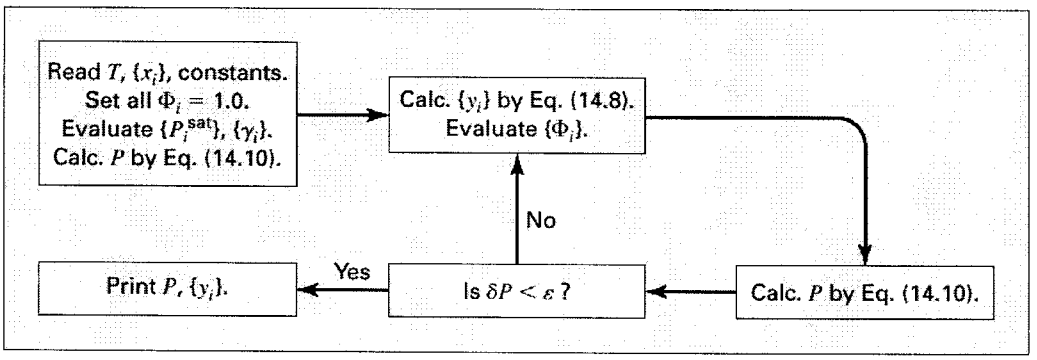

Figure 14.1: Block diagram for the calculation *BUBL P*.

1. (60 คะแนน) จงคำนวณหาค่า $\hat{f}_1$, $\hat{f}_2$, $\hat{\phi}_1$, $\hat{\phi}_2$, V, H^R, S^R และ G^R ของระบบ ethylene (1)/propylene (2) ในสถานะก๊าซ ที่อุณหภูมิ 150°C ความดัน 30 bar และ $y_1 = 0.35$ โดยใช้สมการ (11.63)

   กำหนดให้

   สมบัติของ ethylene: $T_{C_1} = 282.3$ K, $P_{C_1} = 50.40$ bar, $\omega_1 = 0.087$, $Z_{C_1} = 0.281$, $V_{C_1} = 131.0$ cm^{3}mol^{-1}

   propylene: $T_{C_2} = 365.6$ K, $P_{C_2} = 46.65$ bar, $\omega_2 = 0.140$, $Z_{C_2} = 0.289$, $V_{C_2} = 188.4$ cm^{3}mol^{-1}

2. (25 คะแนน) จงคำนวณหาค่า f และ ϕ ของ Acetylene ที่ 325 K และ 15 bar โดยใช้ Redlich/Kwong equation

   กำหนดให้ ข้อมูลของ Acetylene: $T_c = 308.3$ K, $P_c = 61.39$ bar และ $\omega = 0.187$

3. (25 คะแนน) สมการต่อไปนี้เสนอมาเพื่อใช้แทนข้อมูลสัมประสิทธิ์แอกติวิตี้ (The activity coefficients) สำหรับระบบของเหลวผสมทวิภาค ที่ T และ P คงที่

$$\ln\gamma_1 = x_2^2(0.273 + 0.096x_1)$$
$$\ln\gamma_2 = x_1^2(0.273 - 0.096x_2)$$

ก) จงหานิพจน์สำหรับ G^E/RT ของระบบนี้

ข) จงประยุกต์สมการที่ได้จากข้อ ก) เพื่อพัฒนาสมการสำหรับ $\ln\gamma_1$ และ $\ln\gamma_2$

4. (30 คะแนน) จงแสดงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นและหาผลของความร้อน (The heat of effect) เมื่อเติม $CaCl_{2_{(S)}}$ 1 โมล ลงในสารละลายซึ่งประกอบด้วย $CaCl_2$ 1 โมล และ H_2O 25 โมล ในกระบวนการไอโซเทอร์-มอล (Isothermal) ที่ 25°C โดยใช้ข้อมูล Heat of Formation ที่ 25°C ซึ่งแสดงดังตาราง

สาร	$\Delta H^o_{f_{25°C}}$
$CaCl_{2_{(S)}}$	-795.80 kJ
$CaCl_2$ in 10 mol H_2O	-862.74 kJ
$CaCl_2$ in 15 mol H_2O	-867.85 kJ
$CaCl_2$ in 20 mol H_2O	-870.60 kJ
$CaCl_2$ in 25 mol H_2O	-871.07 kJ

_____ ⟶ _____ + _____ (1)

_____ + _____ + _____ ⟶ _____ (2)

_____ ⟶ _____ + _____ + _____ (3)

$CaCl_2(25H_2O) + CaCl_2$ ⟶ _____

5. (40 คะแนน) พลังงานส่วนเกินกิบส์สำหรับของเหลวผสมทวิภาค ที่อุณหภูมิ 55°C ถูกเสนอไว้โดยสมการแวนลาร์ (The van Laar equation) คือ $\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = \frac{0.59(1.42)}{0.59x_1 + 1.42x_2}$

ถ้าความดันไอของสารประกอบตัวที่ 1 และ 2 ที่ 55°C คือ P_1^{sat} = 82.37 kPa และ P_2^{sat} = 37.31 kPa

จงคำนวณหา BUBL P ที่ 55°C และวัฏภาคของเหลวมี x_1 = 0.75 โดยใช้สมการ (14.1) และ (14.2) ด้วยสัมประสิทธิ์ไวเรียล (Virial coefficients)

B_{11} = -963 $cm^3 mol^{-1}$, B_{22} = -1,523 $cm^3 mol^{-1}$ และ B_{12} = 52 $cm^3 mol^{-1}$