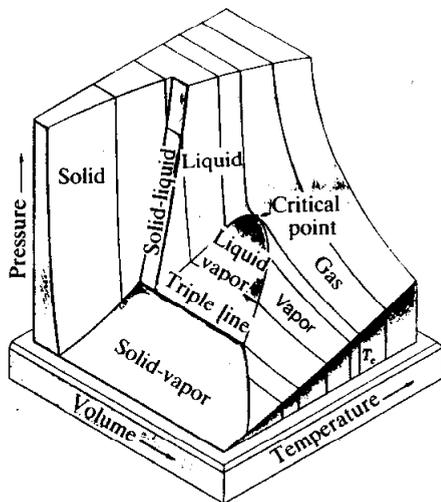


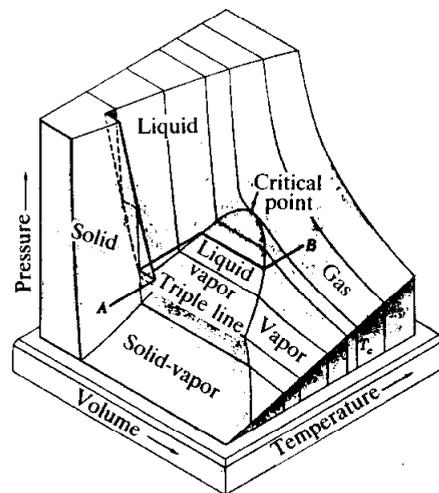
# บทที่ 3 การเปลี่ยนสถานะของสาร

## 3.1 ผิวกว้างของสารจริง (p - v - T surfaces for real substances)

สารจริงทุกชนิดจะมีความสัมพันธ์ระหว่าง ความกดดัน ปริมาตรจำเพาะ และ อุณหภูมิ ซึ่งก็คือ สมการสถานะของสารนั่นเอง สมการสถานะของสารที่เป็นไปได้จะอยู่บนผิวกว้างที่ ตัวอย่างได้แก่ ผิวกว้างของก๊าซอุดมคติ ดังรูปที่ 1.6 (หน้า 11) สารจริง (real substance) จะอยู่ในสถานะก๊าซ (gas phase) เมื่ออุณหภูมิสูงและความกดดันต่ำ ที่อุณหภูมิต่ำและความกดดันสูงแล้วมันจะอยู่ในสถานะของเหลว (liquid phase) และสถานะของแข็ง (solid phase) คำว่าสถานะ (phase) หมายถึงปริมาณของสสารที่มีเนื้อเดียวกันตลอด



รูปที่ 3.1 ผิวกว้างของสารที่หดตัวเมื่อกลายเป็นของแข็ง



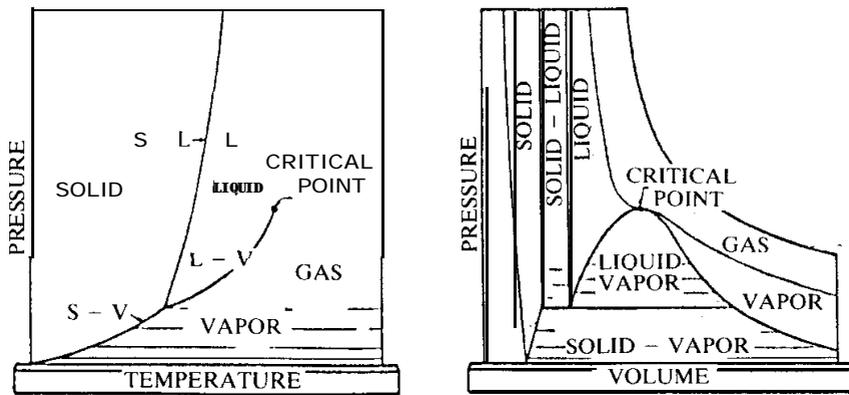
รูปที่ 3.2 ผิวกว้างของสารที่ขยายตัวเมื่อกลายเป็นของแข็ง

รูปที่ 3.1 แสดงผิวกว้างของสารที่หดตัวเมื่อกลายเป็นของแข็ง ซึ่งได้แก่  $\text{CO}_2$  ส่วนรูปที่ 3.2 แสดงผิวกว้างของสารที่ขยายตัวเมื่อเป็นของแข็ง ได้แก่ น้ำ ดูจากรูปทั้งสองแล้วจะเห็นว่า มีบริเวณแน่นอน (certain region) ที่สารอยู่ในสถานะเดี่ยว ๆ ได้ (single phase)

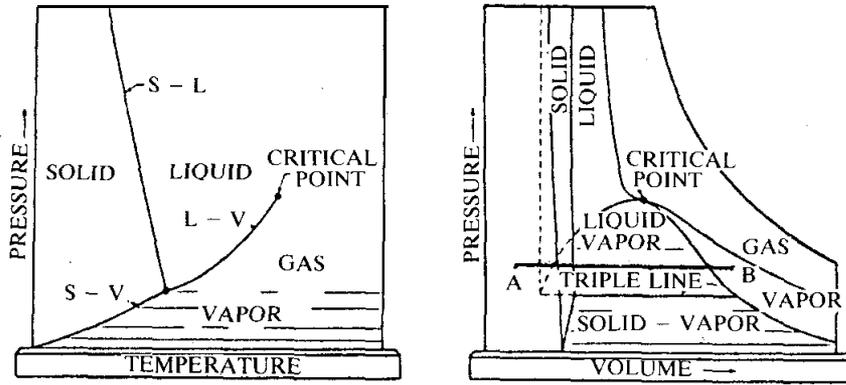
คือ ของแข็ง (solid) ของเหลว (liquid) และก๊าซ (gas or vapor) และยังมีบริเวณอื่น ๆ ที่สาร 2 สถานะอยู่ด้วยกันอย่างสมดุล ได้แก่ บริเวณของแข็ง-ของเหลว (solid-liquid) บริเวณของเหลว-ก๊าซ (liquid-vapor) และบริเวณของแข็ง-ก๊าซ (solid-vapor) และในระหว่างทั้งสามบริเวณนี้จะมีเส้น **triple line** ซึ่งสารทั้ง 3 สถานะอยู่ด้วยกันได้ เส้นที่ลากบนผิวพีวีที่ของก๊าซอุดมคติจะแทนกระบวนการผันกลับ รูปที่ 3.1 และ 3.2 เป็นกระบวนการที่มีอุณหภูมิคงที่

บริเวณผิวพีวีที่ซึ่งสาร 2 สถานะอยู่ด้วยกันได้ มีชื่อว่า **ruled surfaces** ซึ่งเมื่อฉายภาพ (projection) ของรูปที่ 3.1 และ 3.2 ลงบนระนาบพีที (p-T plane) แล้ว บริเวณ ruled surfaces จะกลายเป็นเส้น (lines) เรียกว่า **phase diagram** เส้น triple line จะกลายเป็นจุด เรียกว่า **triple point** ข้อมูลของ triple point ของสารบางชนิดจะอยู่ในตารางที่ 3.1

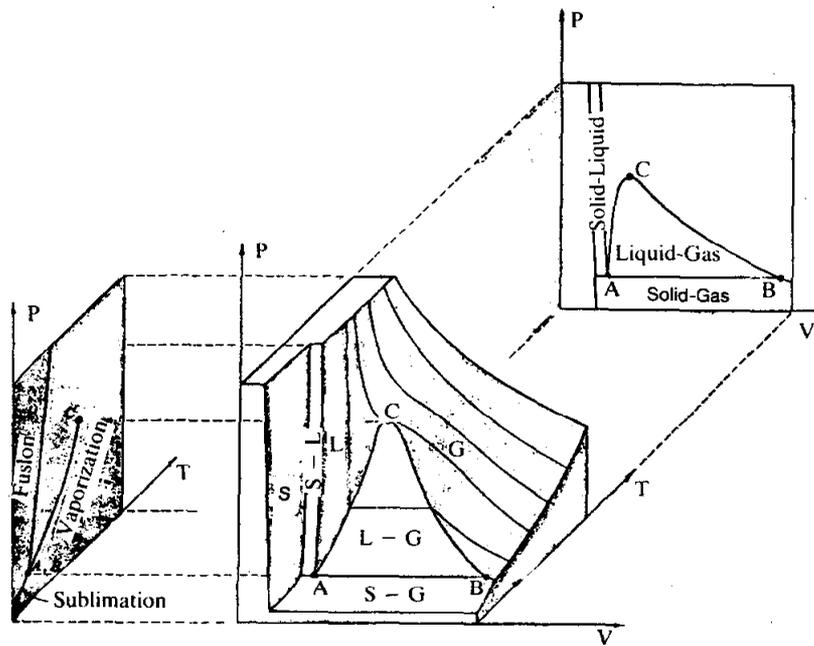
รูปที่ 3.1 และ 3.2 เมื่อฉายภาพลงบนระนาบพีทีและระนาบพีวี (p - v plane) จะได้ อีก 4 รูปดังภาพ



รูปที่ 3.3 การฉายภาพของรูปที่ 3.1 บนระนาบพีที และบนระนาบพีวี



รูปที่ 3.4 การฉายภาพของรูปที่ 3.2 บนระนาบพีทีและบนระนาบพีวี



รูปที่ 3.5 การฉายภาพของผิวพีทีที่ลงบนระนาบพีที (ซ้าย) และลงบนระนาบพีวี (ขวา)

ผิวที่วี่ที่เมื่อฉายภาพลงบนระนาบที่ จะมีเส้นเกิดขึ้น 3 เส้นด้วยกันดังนี้ คือ (ดูรูปที่ 3.6)

1. เมื่อสารซึ่งมีสถานะของแข็งและก๊าซอยู่ด้วยกันอย่างสมดุล จะได้เส้นที่เรียกว่า **sublimation curve** แสดงถึงอุณหภูมิของการระเหิดของของแข็งเทียบกับความกดดัน เส้นจะเอียงไปทางขวา นั่นคือเมื่อความกดดันเพิ่มขึ้น จุดระเหิดของสารจะมีค่ามากขึ้นด้วย

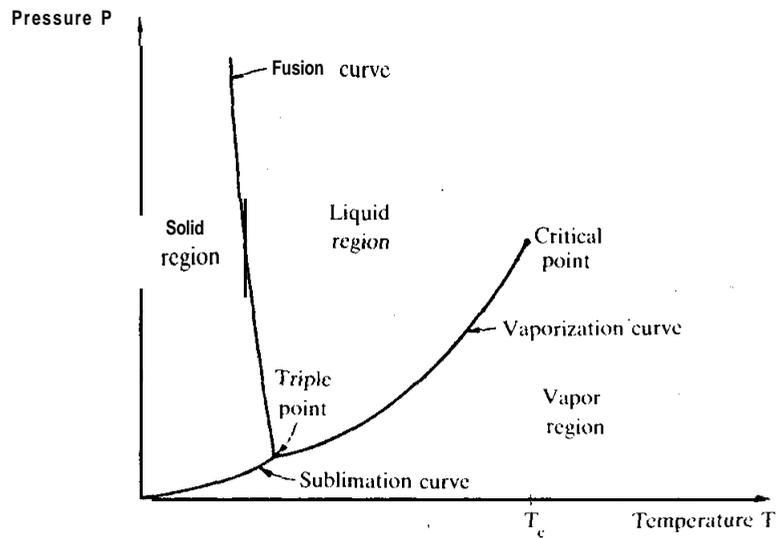
2. เมื่อสารซึ่งมีสถานะของเหลวและก๊าซอยู่ด้วยกันอย่างสมดุล เส้นนี้เรียกว่า **vaporization curve** หรือ **vapor pressure curve** หรือ **boiling point curve** แสดงถึงอุณหภูมิเดือดของของเหลวเทียบกับความกดดัน จุดเดือดของสารจะเพิ่มขึ้นเมื่อมีความกดดันมากขึ้น เส้นนี้จะเอียงไปทางขวาเช่นกัน

3. เมื่อสารซึ่งมีสถานะของแข็งและของเหลวอยู่ด้วยกันอย่างสมดุล เส้นนี้มีชื่อว่า **fusion curve** หรือ **melting point curve** หรือ **freezing point curve** ซึ่งแสดงถึงอุณหภูมิลอมเหลวของของแข็งเทียบกับความกดดัน หรืออุณหภูมิเยือกแข็งของของเหลวเทียบกับความกดดัน เส้นนี้จะเอียงได้ 2 แบบ คือ

ก. สำหรับสารที่หดตัวเมื่อกลายเป็นของแข็ง เส้นนี้จะเอียงไปทางขวา ซึ่งสารทุกชนิดจะมีลักษณะแบบนี้ (ดูรูปที่ 3.3)

ข. สำหรับสารที่ขยายตัวเมื่อกลายเป็นของแข็ง เส้นนี้จะเอียงไปทางซ้าย ตัวอย่างได้แก่ น้ำ (ดูรูปที่ 3.4 และ 3.6)

โดยทั่วไปแล้วเส้น **fusion curve** จะมีความชัน (slope) เป็นบวก แต่มีสารบางชนิด (เช่นน้ำ) จะมีความชันเป็นลบ



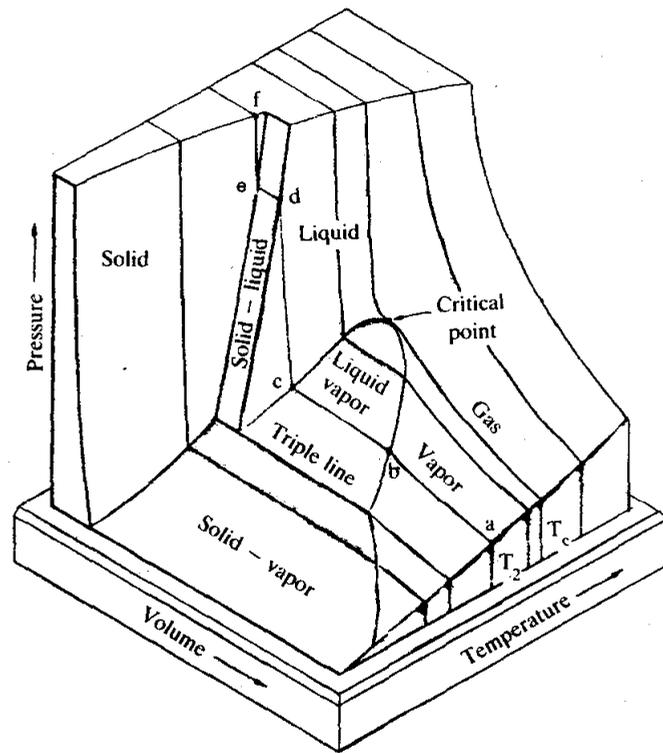
รูปที่ 3.6 ผิวนิพจน์เมื่อฉายภาพลงบนระนาบพีที (ได้แก่ น้ำ)

ตารางที่ 3.1 ข้อมูล triple point

สาร	t°C	p (มม.ของปรอท)
O <sub>2</sub>	- 218	2.0
N <sub>2</sub>	- 210	96.4
<b>A</b>	190	<b>512</b>
CO <sub>2</sub>	56.6	3880
H <sub>2</sub> O	+ 0.0098	4.579

ในรูปที่ 3.7 ให้เราพิจารณาการเปลี่ยนสถานะของสารซึ่งเป็นผิวนิพจน์ โดยเริ่มจากจุด a ถึงจุด f ตามเส้นอุณหภูมิคงที่ที่อุณหภูมิ  $T_2$  เราให้สารอยู่ในกระบอกสูบที่มีลูกสูบเคลื่อนที่ได้ กระบอกสูบนำไปสัมผัสกับแหล่งความร้อนที่อุณหภูมิ  $T_2$  เพื่อให้มีอุณหภูมิคงที่  $T_2$  ตลอดการเปลี่ยนแปลง เริ่มต้นจากสถานะที่จุด a สารในสถานะก๊าซ

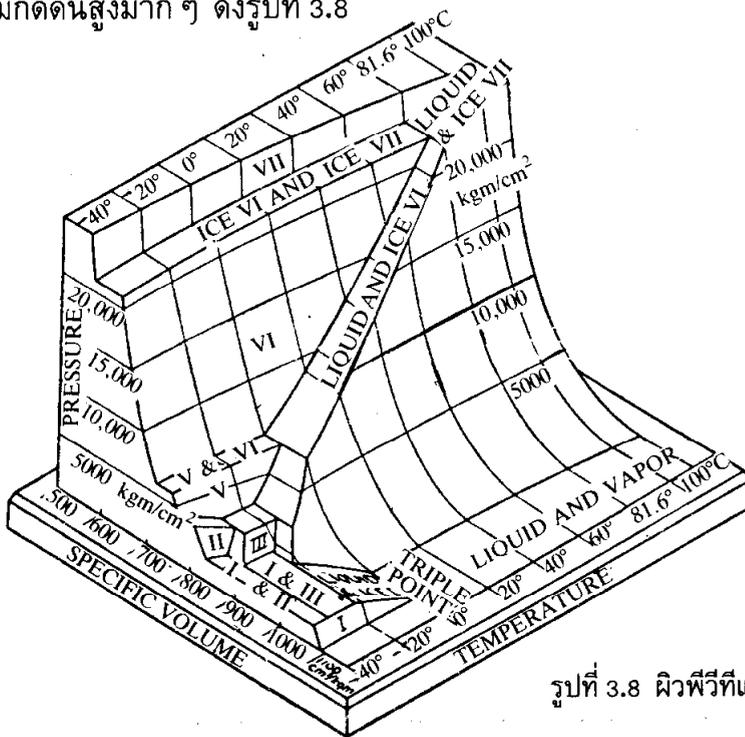
(หรือไอ) เราอัดลูกสูบอย่างช้าๆ ปริมาตรของก๊าซในกระบอกสูบจะลดลงซึ่งมีลักษณะคล้ายกับก๊าซอุดมคติ เราทำงานให้กับก๊าซและมีความร้อนไหลออกจากสาร ขณะเดียวกันพลังงานภายในก็เปลี่ยนแปลงด้วย เมื่อถึงสภาวะที่จุด **b** ในกระบอกสูบจะมีหยดของเหลวเกิดขึ้น นั่นคือ สารมี 2 สถานะที่มีความหนาแน่นต่างกันมาก (แม้ว่าของเหลวและก๊าซจะมีความกดดันและอุณหภูมิเช่นเดิม) ปริมาตรจะลดลงเรื่อยๆไปตามเส้น **bc** ความกดดันยังคงที่อยู่ สัดส่วนของสารในสถานะก๊าซจะลดลงเรื่อยๆ ในขณะที่สัดส่วนของสถานะของเหลวกลับเพิ่มขึ้นเสมอ ในกระบวนการนี้ของเหลวและก๊าซสามารถอยู่กันได้อย่างสมดุล เราเรียกก๊าซนี้ว่า **ไออิ่มตัว (saturated vapor)** และของเหลวเรียกว่า **ของเหลวอิ่มตัว (saturated liquid)** ความกดดันจึงเรียกว่า **ความดันไอ (vapor pressure)** ความดันไอจะเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิซึ่งจะมีค่ามากขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เส้นโค้งที่เขียนว่า **L - V** ในรูปที่ 3.6 จึงมีชื่อว่า **เส้นความดันไอ (vapor pressure curve หรือ vaporization curve)**



รูปที่ 3.7 การเปลี่ยนสถานะในกระบวนการเมื่ออุณหภูมิคงที่

โดยทั่ว ๆ ไปรูปร่างของเส้นความดันไอจะเหมือนกันสำหรับสารต่าง ๆ แต่ความดันไอที่อุณหภูมิหนึ่งมีค่าแตกต่างกันสำหรับสารต่าง ๆ เช่น ที่อุณหภูมิ 20°C ความดันไอของปรอทจะเป็น 0.0012 มม.ของปรอท ของน้ำเป็น 17.535 มม.ของปรอท และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จะเป็น 42.959 มม.ของปรอท

กลับมาดูกระบวนการอัดอย่างอุณหภูมิคงที่ต่อไป ที่จุด c นั้นสารจะอยู่ในสถานะของเหลวเสียเป็นส่วนใหญ่ (กลายเป็นของเหลวทั้งหมด) การที่จะลดปริมาตรให้เล็กลงจากจุด c ไปยังจุด d จะต้องเพิ่มความกดดันมากขึ้น เนื่องจากการหดตัวของของเหลวนี้น้อยมาก งานที่ทำให้สารมีค่าน้อยเนื่องจากปริมาตรลดลงเพียงเล็กน้อย (แต่ไม่เท่ากับศูนย์) ความร้อนก็ยังคงไหลออกจากสาร และมีการเปลี่ยนแปลงของพลังงานภายใน ที่จุด d สารจะแยกออกเป็น 2 สถานะ สถานะของแข็งจะมีผลึกเกิดขึ้น (ขณะที่ความกดดันยังคงที่อยู่และปริมาตรลดลงด้วย) งานยังต้องทำให้กับสารและความร้อนไหลออกมา แต่งานจะมีค่าน้อยกว่าความร้อน ดังนั้นปริมาตรจำเพาะของของเหลวและของแข็งจะไม่ต่างกัน และพลังงานภายในจะเปลี่ยนแปลงมาก ที่จุด e สารจะเป็นของแข็ง (สถานะของแข็ง) เป็นส่วนใหญ่ ปริมาตรจะลดลงน้อยมากแม้ว่าความกดดันจะเพิ่มขึ้นก็ตาม ยกเว้นถ้าสารนั้นเป็นของแข็งมีได้หลายแบบ (form) ตัวอย่างเช่น น้ำแข็ง มีรูปร่างต่าง ๆ กันได้ 7 แบบ ที่ความกดดันสูงมาก ๆ ดังรูปที่ 3.8



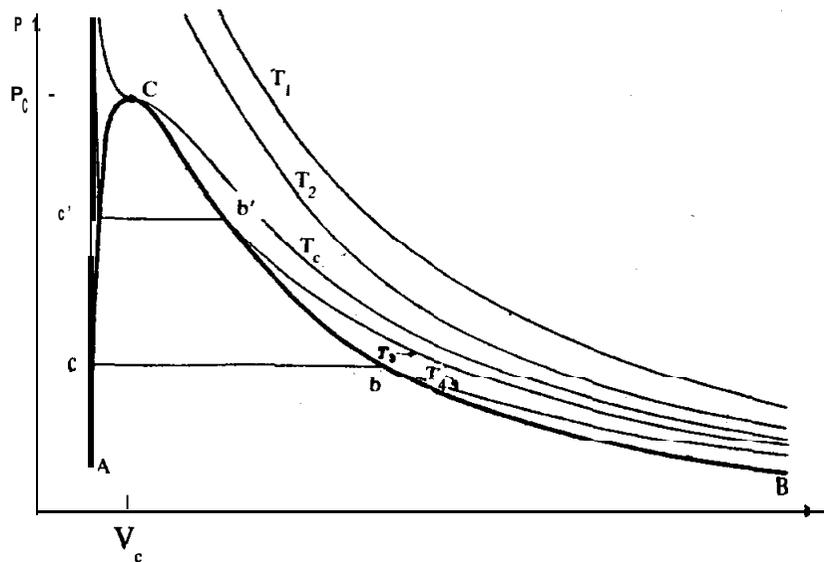
รูปที่ 3.8 ผิวน้ำที่แสดงแบบต่าง ๆ ของน้ำแข็ง

กระบวนการอัดที่ได้กล่าวมาแล้วเริ่มตั้งแต่สถานะก๊าซ (ไอ) จนได้สถานะของเหลว และของแข็งเกิดขึ้น จากรูปที่ 3.7 นั้นจะเห็นว่า ที่อุณหภูมิสูงขึ้นต้องเพิ่มความกดดันขึ้นด้วยและต้องลดปริมาตรจำเพาะลงไปเสียก่อนเพื่อให้สารเปลี่ยนจากสถานะก๊าซไปเป็นของเหลวเกิดขึ้น และเมื่อทำให้สารกลายเป็นของเหลวทั้งหมด ที่อุณหภูมิสูงนี้จะปรากฏว่าปริมาตรจำเพาะของสารค่อนข้างมากกว่าที่อุณหภูมิต่ำ

อุณหภูมิที่เขียนว่า  $T_c$  มีชื่อว่า อุณหภูมิวิกฤต (critical temperature) ปริมาตรจำเพาะของก๊าซ และของเหลวจะเท่ากัน อุณหภูมิสูงกว่านี้ขึ้นไปจะไม่มีการแยกออกเป็น 2 สถานะ ซึ่งมีความหนาแน่นต่างกันจากการอัดแบบอุณหภูมิคงที่ (isothermal compression) ที่มีปริมาตรใหญ่ๆ (นั่นคือ ในสถานะของเหลวจะไม่ปรากฏการแยกออกมา แต่ในสถานะก๊าซและสถานะของแข็งอาจแยกได้ที่ความกดดันค่อนข้างสูง) ปริมาตรจำเพาะของก๊าซและของเหลวเท่ากันที่อุณหภูมิวิกฤต เรียกว่า ปริมาตรจำเพาะวิกฤต (critical specific volume)  $v_c$  และความกดดัน ณ จุดนี้เรียกว่า ความกดดันวิกฤต (critical pressure)  $P_c$  จุดบนผิวพีวีที่มีโคออดิเนตทั้งสามคือ  $P_c$ ,  $v_c$  และ  $T_c$  คือ จุดวิกฤต (critical point) ค่าคงที่วิกฤตสำหรับสารบางชนิดมีอยู่ในตารางที่ 3.2

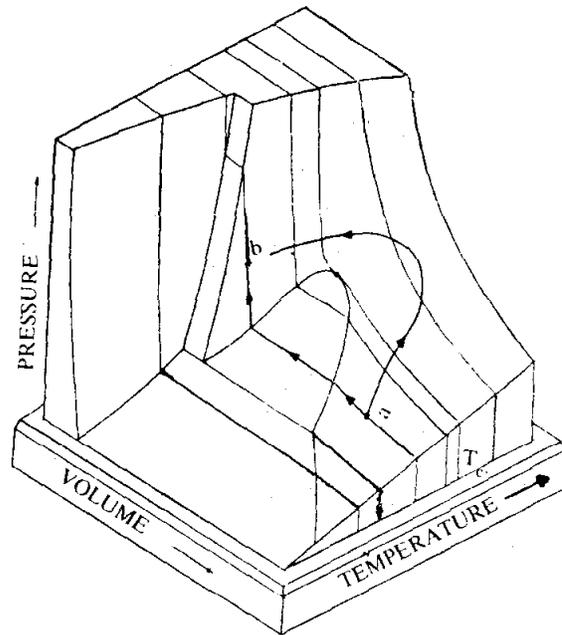
ตารางที่ 3.2 ค่าคงที่วิกฤต

สาร	$P_c$ N/m <sup>2</sup>	$v_c$ m <sup>3</sup> /kg-mole	$T_c$ K
He	$2.3 \times 10^5$	0.062	5.25
H <sub>2</sub>	13	0.065	33.2
N <sub>2</sub>	34	0.090	126
O <sub>2</sub>	51	0.075	154
CO <sub>2</sub>	74	0.095	304
H <sub>2</sub> O	221	0.057	647
Hg	3600	0.040	1900



รูปที่ 3.9 การเกิดจุดวิกฤต

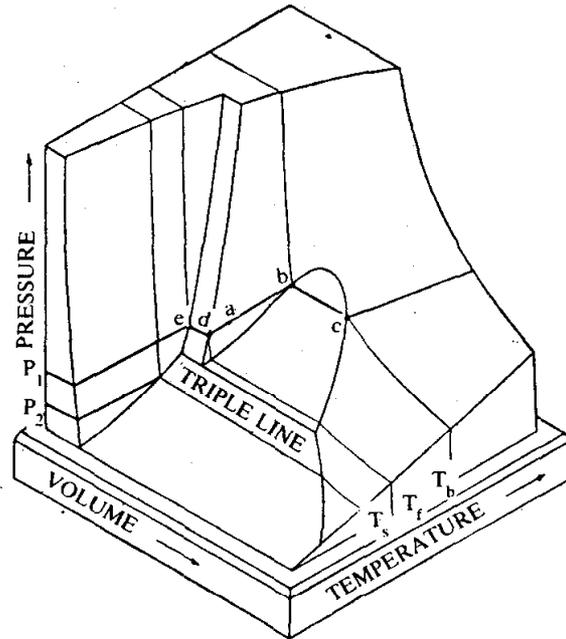
ในรูปที่ 3.9 เป็นแผนภาพของความกดดัน-ปริมาตร เส้น AC จะแทนของเหลวอิ่มตัว (saturated liquid) และเส้น CB จะแทนไออิ่มตัว (saturated vapor) พื้นที่ใต้เส้นโค้ง ACB จะแทนขอบเขตของสาร 2 สถานะ ซึ่งจะอยู่ด้วยกันได้อย่างสมดุล เส้นอุณหภูมิคงที่ต่าง ๆ เหล่านั้นเรียกว่า ไอโซเทอม (isotherm) เส้นไอโซเทอมวิกฤต (critical isotherm)  $T_c$  คือเส้นอุณหภูมิที่ลากผ่านจุดวิกฤต เส้นไอโซเทอมที่มีอุณหภูมิสูงกว่า  $T_c$  จะอยู่เหนือเส้นไอโซเทอมวิกฤต ได้แก่  $T_1$  และ  $T_2$  ส่วนเส้นไอโซเทอมที่มีอุณหภูมิต่ำกว่า  $T_c$  ( $T_3$  และ  $T_4$ ) จะอยู่ใต้เส้นไอโซเทอมวิกฤตและได้แบ่ง ACB ออกเป็น 3 ส่วน ซึ่งส่วนที่สอง ( $cc'b'b$ ) จะเป็นส่วนของเหลวและก๊าซอยู่ด้วยกันอย่างสมดุล ที่อุณหภูมิและความกดดันที่กำหนดแน่นอน จุดต่าง ๆ ตามเส้นระนาบ (horizontal line) จะแทนสัดส่วนของของเหลวกับก๊าซซึ่งคิดจากซ้ายไปขวา เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ( $T_4 \rightarrow T_3$ ) ปริมาตรจำเพาะในสถานะก๊าซที่จุด  $b'$  จะมีค่าน้อยกว่าที่จุด  $b$  แต่ปริมาตรจำเพาะในสถานะของเหลวที่จุด  $c'$  จะมากกว่าที่จุด  $c$  เส้น  $c'b'$  จะสั้นกว่า  $cb$  และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเรื่อย ๆ เส้น  $c'b'$  จะยังสั้นเข้า ๆ จนพบกันที่จุด C ของเส้นไอโซเทอมวิกฤตซึ่งมีอุณหภูมิวิกฤต ( $T_c$ ) จะได้ปริมาตรจำเพาะน้อยที่สุดของก๊าซเท่ากับปริมาตรจำเพาะมากที่สุดของของเหลว คือ ปริมาตรจำเพาะวิกฤต ( $v_c$ ) และมีความกดดันวิกฤต ( $p_c$ ) ดังนั้น จุด C จึงมีชื่อว่า จุดวิกฤต



รูปที่ 3.10 การเปลี่ยนแปลงต่อเนื่องผ่านจุดวิกฤต

สมมติว่าเราเริ่มอัดก๊าซอย่างอุณหภูมิคงที่โดยเริ่มต้นที่สภาวะที่จุด a (จากรูปที่ 3.10) ให้ก๊าซอยู่ในกระบอกสูบที่มีผนังโปร่งใสเพื่อว่าจะได้สามารถสังเกตเห็นการควบแน่นเป็นหยดของเหลวในขณะที่เริ่มเปลี่ยนสถานะของของเหลว ณ จุดที่เส้นไอโซเทอมพบกับผิวของเหลว-ไอ สามารถเห็นปริมาณของสถานะของเหลวที่เพิ่มขึ้นและขณะเดียวกันเห็นสถานะไอลดลงด้วย และที่สภาวะที่จุด b เราแน่ใจได้เลยว่า สารในกระบอกสูบกลายเป็นสถานะของเหลวหมด ในทำนองเดียวกันเราอาจเริ่มต้นด้วยสารที่สภาวะเดิม (คือ จุด a) และให้เกิดกระบวนการโดยเส้นโค้งจากจุด a ไปยังจุด b โดยอ้อมผ่านจุดวิกฤต (กระบวนการนี้ไม่ใช่อุณหภูมิคงที่เสียแล้ว) สภาวะสุดท้ายจะตรงกันทั้งสองกระบวนการ แต่จะปรากฏว่าในกระบวนการหลังสารจะไม่มีแยกสถานะไม่ว่าในขณะใดก็ตาม เราจึงแน่ใจได้ว่า ในตอนสุดท้ายของกระบวนการนี้สารได้กลายเป็นของเหลวเช่นเดียวกับตอนสุดท้ายของกระบวนการแรก สารมีคุณสมบัติเป็นของเหลวทุกอย่าง เช่น เป็นของไหลมีความหนาแน่นสูง (ปริมาตรจำเพาะน้อย) และมีการอัดตัวต่ำ (ความกดดันเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วถ้ามีการลดปริมาตรเพียงเล็กน้อย) แต่คุณสมบัติเหล่านี้จะเปลี่ยนอย่างสม่ำเสมอจากที่เป็นก๊าซที่จุด a จนกระทั่งกลายเป็นของเหลวที่จุด b ดังนั้นจึงเป็นไปได้ที่จะอัดก๊าซให้กลายเป็นของเหลวได้โดยไม่ผ่านกระบวนการควบแน่น (process of condensation) แต่ไม่สามารถเขียนเส้นแบ่งแยกส่วนที่เป็นของเหลวออกจากส่วนที่เป็นก๊าซบนผิวพีวีทีได้

เราจะเรียกสถานะก๊าซว่า vapor ต่อเมื่อสารมีอุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิวิกฤต  
 บางคนอาจสงสัยว่ายังมีจุดวิกฤตอีกจุดหนึ่งที่เกิดบนเส้นของแข็งและของเหลว  
 ได้หรือไม่ จากการสังเกตยังไม่พบจุดวิกฤต ซึ่งแสดงว่าปริมาตรจำเพาะหรือความหนาแน่น  
 ของสารในสถานะของแข็งและของเหลวต่างกันเสมอที่อุณหภูมิและความกดดันเดียวกัน



รูปที่ 3.11 การเปลี่ยนสถานะในกระบวนการความกดดันคงที่ (ไอโซแบริก)

สมมติว่าเรามีของเหลวบรรจุอยู่ในภาชนะที่เปิดอยู่ในบรรยากาศที่มีความกดดัน  $p_1$  เริ่มต้นจากสภาวะที่จุด a (ตามรูปที่ 3.11) ซึ่งเป็นของเหลว เมื่อให้ความร้อนแก่ของเหลว ทำให้อุณหภูมิเพิ่มขึ้นโดยมีความกดดันคงที่  $p_1$  จุดที่แทนสภาวะการเปลี่ยนแปลงจะเคลื่อนที่ไปตามเส้นความกดดันคงที่ไปสู่จุด b เมื่อถึงจุด b แล้วยังคงให้ความร้อนต่อไปอีก ระบบจะแยกออกเป็น 2 สถานะ คือ สถานะหนึ่งจะเป็นของเหลวที่จุด b และอีกสถานะหนึ่งจะเป็นไอที่จุด c ปริมาตรจำเพาะของสถานะไอจะมากกว่าปริมาตรจำเพาะของสถานะของเหลวมาก และปริมาตรของระบบจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ซึ่งปรากฏการณ์นี้คือ การเดือด (boiling) ถ้าภาชนะเปิดอยู่ไอจะพุ่งกระจายไปในบรรยากาศ ดังนั้นอุณหภูมิ  $T_b$  คืออุณหภูมิที่ความดันไอมีค่าเท่ากับความดันภายนอก ( $p_1$ ) และเส้นความดันไอในรูปที่ 3.6 จึงมีชื่อว่า เส้นจุดเดือด (boiling point curve) ถ้าสารเป็นน้ำ รูปที่ 3.11 (ซึ่งความจริงแล้วเส้นของแข็ง-ของเหลวจะมีความชันตรงข้ามกับรูปนั้น) ซึ่งมีความกดดัน  $p_1$  เป็น 1 บรรยากาศ จะได้

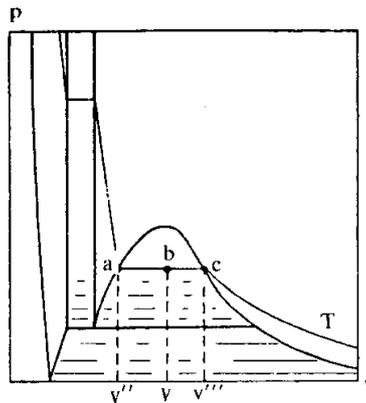
อุณหภูมิ  $T_b$  เป็น 373 K หรือ  $100^\circ\text{C}$  เส้นความดันไอจะเอียงไปทางขวาเสมอ เพื่อแสดงว่าเมื่อมีความกดดันภายนอกเพิ่มขึ้นจะทำให้อุณหภูมิของจุดเดือดสูงขึ้นเสมอ ในทางกลับกันถ้าลดความกดดันลง ก็จะทำให้จุดเดือดลดลงด้วย

ถ้าเริ่มต้นของเหลวที่จุด  $a$  เอาความร้อนออกจากของเหลวโดยมีความกดดันคงที่ จุดที่เปลี่ยนสถานะจะเคลื่อนไปตามเส้นความกดดันคงที่จนถึงจุด  $c$  ที่จุดนี้ยังคงเอาความร้อนออกไปอีกเรื่อยๆ ระบบจะแยกออกเป็น 2 สถานะ คือ สถานะหนึ่งเป็นของเหลวที่จุด  $d$  อีกสถานะหนึ่งเป็นของแข็งที่จุด  $e$  ปริมาตรจำเพาะของของแข็งจะน้อยกว่าปริมาตรจำเพาะของของเหลว และปริมาตรของสารลดลง กระบวนการนี้คือ การเยือกแข็ง (freezing) เส้นที่แสดงสมดุลของของแข็ง-ของเหลว ในรูปที่ 3.6 เรียกว่า เส้นเยือกแข็ง (freezing point curve) ที่ความกดดัน  $p_1$  จะได้อุณหภูมิเยือกแข็ง  $T_f$  เส้นเยือกแข็งจะมีความชันเอียงไปทางขวา (ดังรูปที่ 3.11) นั่นคือ ถ้าเพิ่มความกดดัน จุดเยือกแข็งจะสูงขึ้น และในทางกลับกันถ้าลดความกดดันลง จุดเยือกแข็งก็จะลดลงเช่นกัน

จากรูปที่ 3.11 จะเห็นว่าสถานะของเหลวจะเกิดขึ้นไม่ได้ (หรืออยู่ไม่ได้) ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิจุดทริปเปิล หรือความกดดันน้อยกว่าความกดดันที่จุดทริปเปิล ถ้าความกดดันน้อยกว่าความกดดันที่จุดทริปเปิล เช่น ที่  $p_2$  สารจะอยู่ในสถานะของแข็งและสถานะไอเท่านั้น หรือสามารถอยู่ด้วยกันอย่างสมดุล การเปลี่ยนสถานะหนึ่งไปเป็นอีกสถานะหนึ่ง เกิดขึ้นที่อุณหภูมิมระเหิด  $T_s$  (sublimation temperature) เส้นที่แสดงสมดุลของของแข็ง-ไอ เรียกว่า เส้นระเหิด (sublimation point curve)

ตัวอย่างในเรื่องนี้ได้แก่  $\text{CO}_2$  ซึ่งมีอุณหภูมิจุดทริปเปิล  $-56.6^\circ\text{C}$  และความกดดัน 5.1 บรรยากาศ คาร์บอนไดออกไซด์เหลว (liquid  $\text{CO}_2$ ) จึงอยู่ไม่ได้ที่ความกดดันบรรยากาศ และคงไม่มีใครเคยเห็นคาร์บอนไดออกไซด์เหลวในภาชนะที่เปิดด้วย คาร์บอนไดออกไซด์เหลวนำมาทำให้ระเหยอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิกัดจะแข็งตัวได้ คาร์บอนไดออกไซด์แข็ง เรียกว่า น้ำแข็งแห้ง เย็นจัดมาก เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะไม่ละลายแต่จะระเหิดเป็นไอคล้ายควัน น้ำแข็งแห้งใช้ทำไอศกรีม ใช้ถนอมอาหารสด ใช้เป็นส่วนประกอบในการทำขนมเค้ก ใช้ทำควันในการแสดงบนเวทีต่างๆ เมื่อให้ความร้อนกับคาร์บอนไดออกไซด์แข็ง(น้ำแข็งแห้ง)ที่ความกดดันบรรยากาศแล้ว มันจะระเหิดกลายเป็นไอโดยตรง คาร์บอนไดออกไซด์เหลวสามารถอยู่ได้ที่อุณหภูมิต้องถ้าหากมีความกดดันสูงพอ วัสดุชนิดนี้จะเก็บไว้ในถังเหล็กซึ่งถ้าเต็มถังแล้วจะประกอบด้วย  $\text{CO}_2$  เหลวเป็นส่วนใหญ่ และมีปริมาณของก๊าซ  $\text{CO}_2$  เพียงเล็กน้อย (ทั้งสองสถานะจะอึดตัว) ถ้า

เก็บไว้ในห้องแล้ว อุณหภูมิก็คืออุณหภูมิห้อง และความกดดันก็คือค่าออกติเนตของเส้น ความดันไอที่อุณหภูมิห้อง



รูปที่ 3.12 สมดุลระหว่างของเหลว-ไอ

ถ้าสถานะของระบบประกอบด้วย 2 สถานะที่สมดุลในผิวพีวีที่ไม่สามารถแสดง ด้วยจุดเพียงจุดเดียว เช่น จุด b (ในรูปที่ 3.12) แต่ควรจะใช้อีก 2 จุด คือ จุด a และจุด c ไม่ว่าจะมวลของ 2 สถานะจะเป็นเช่นไรก็ตาม สถานะของสถานะของของเหลวจะแทน ด้วยจุด a และสถานะของสถานะไอจะแทนด้วยจุด c ในกระบวนการควบแน่น ระบบเริ่มต้น ที่สถานะไอ มวลของสารในสถานะที่จุด c ลดลงขณะที่มวลของสารในสถานะที่จุด a เพิ่มขึ้น แต่จุดที่ใช้แทนสถานะต่าง ๆ (คือ ความกดดัน ความหนาแน่น และอุณหภูมิ) ของสถานะ ทั้งหลายจะไม่เปลี่ยนแปลง

ให้  $v'$  = ปริมาตรจำเพาะของของแข็งอิมิตัว

$v''$  = ปริมาตรจำเพาะของของเหลวอิมิตัว

$v'''$  = ปริมาตรจำเพาะของไออิมิตัว

จากรูปจะเห็นว่า แกนนอนของจุด c คือ ปริมาตรจำเพาะ  $v'''$  ของไออิมิตัวที่อุณหภูมิ T และแกนนอนของจุด a คือปริมาตรจำเพาะ  $v''$  ของของเหลวอิมิตัว เมื่อสถานะของระบบ อยู่ที่จุด b ระบบจะประกอบด้วยส่วนหนึ่งเป็นสถานะของเหลว อีกส่วนหนึ่งเป็นสถานะไอ เราต้องการคำนวณหาสัดส่วนของมวลของระบบในแต่ละสถานะ หาได้ดังต่อไปนี้ ถ้าปริมาตร จำเพาะคิดต่อหนึ่งหน่วยมวลแล้ว  $v'''$  และ  $v''$  จะเป็นส่วนกลับของความหนาแน่นของไอ อิมิตัวและของเหลวอิมิตัว และ  $v$  เป็นส่วนกลับของความหนาแน่นเฉลี่ยของระบบ หรือ เป็นปริมาตรทั้งหมด  $V$ หารด้วยมวลทั้งหมด  $m$

ให้  $v''' =$  ปริมาตรจริงของสถานะไอ และ  $m_3 =$  มวลของสถานะไอ

$v'' =$  ปริมาตรจริงของสถานะของเหลว และ  $m_2 =$  มวลของสถานะของเหลว  
เราได้ความสัมพันธ์กันดังนี้

$$v = v''' + v''$$

$$m = m_3 + m_2$$

$$\therefore v''' = \frac{V'''}{m_3}$$

$$v'' = \frac{V''}{m_2}$$

$$v = \frac{V}{m}$$

$$\therefore \frac{m_3}{m} = \frac{v - v''}{v''' - v''}$$

$$\frac{m_2}{m} = \frac{v''' - v}{v''' - v''}$$

ผลต่างของ  $v - v''$  และ  $v''' - v$  และ  $v''' - v''$  เป็นความยาวของส่วน ab, bc และ ac ตามลำดับ

### 3.2 ความร้อนของการเปลี่ยนสถานะ (heat of transformation)

ในการเปลี่ยนสถานะซึ่งความร้อนอาจจะไหลเข้าหรือออกจากระบบได้ ลองพิจารณาส่วนหนึ่งของกระบวนการที่มีอุณหภูมิคงที่ ตรงขอบเขตของของแข็ง-ของเหลว, ของเหลว-ไอ และของแข็ง-ไอ และให้กระบวนการที่มีมวล  $m$  เปลี่ยนจากของแข็งเป็นของเหลว จากของเหลวเป็นไอ หรือจากของแข็งเป็นไอ ความร้อนจะถูกดูดเข้าสู่ระบบโดยอุณหภูมิคงที่ ความร้อนนี้คือ ความร้อนของการเปลี่ยนสถานะ  $l$  ค่า  $l$  มีนิยามว่าเป็นอัตราส่วนของความร้อน  $Q$  ที่ดูดเข้าสู่ระบบต่อมวล  $m$  ในระหว่างที่มีการเปลี่ยนสถานะ เราอาจกำหนดนิยามของความร้อนของการเปลี่ยนสถานะโมลาร์ว่าเป็นอัตราส่วนของความร้อนที่ดูดเข้าสู่ระบบต่อจำนวนโมล  $n$  ในระหว่างที่มีการเปลี่ยนสถานะ

$$l = \frac{Q}{m} = q \quad \text{จูลต่อกิโลกรัม}$$

$$l = \frac{Q}{n} = q \quad \text{จูลต่อกิโลกรัมโมล}$$

ความร้อนของการเปลี่ยนสถานะแบ่งออกได้ 3 อย่างดังนี้

1. latent heat of fusion แทนด้วย  $l_{12}$  คือ ความร้อนของการเปลี่ยนสถานะจากของแข็งไปเป็นของเหลว

2. latent heat of vaporization แทนด้วย  $l_{23}$  คือ ความร้อนของการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวไปเป็นไอ

3. latent heat of sublimation แทนด้วย  $l_{13}$  คือ ความร้อนของการเปลี่ยนสถานะจากของแข็งไปเป็นไอ

ความร้อนของการเปลี่ยนสถานะทั้ง 3 อย่างดังกล่าว มีเครื่องหมายบวก (+) แต่ถ้การเปลี่ยนสถานะมีทิศทางตรงข้าม ความร้อนของการเปลี่ยนสถานะจะมีเครื่องหมายลบ (-) เพราะความร้อนไหลออกจากระบบ

การเปลี่ยนสถานะเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงปริมาตร ดังนั้นจึงเกิดงานขึ้นซึ่งได้จากระบบหรืองานซึ่งทำให้กับระบบในระหว่างการเปลี่ยนสถานะด้วย (ยกเว้นที่จุดวิกฤตซึ่งปริมาตรจำเพาะของของเหลวกับไอจะเท่ากัน) ถ้การเปลี่ยนสถานะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิคงที่และความกดดันก็คงที่ด้วย จะได้งานจำเพาะซึ่งได้จากระบบดังนี้

$$w = p(v_2 - v_1)$$

เมื่อ  $v_2$  เป็นปริมาตรจำเพาะสุดท้าย  $v_1$  เป็นปริมาตรจำเพาะเริ่มต้น ดังนั้นจากกฎอุณหพลศาสตร์ข้อที่ 1 เราได้การเปลี่ยนแปลงของพลังงานภายในจำเพาะ

$$\begin{aligned}u_2 - u_1 &= q - w \\ &= q - p(v_2 - v_1) \\ \therefore q &= (u_2 - u_1) + p(v_2 - v_1) \\ &= (u_2 + pv_2) - (u_1 + pv_1) \\ &= h_2 - h_1 \\ q &= dh\end{aligned}$$

นั่นคือ ความร้อนของการเปลี่ยนสถานะใด ๆ จะเท่ากับผลต่างระหว่างเอนทาลปีของระบบในสองสถานะนั้น ๆ

ความสัมพันธ์ง่าย ๆ อย่างหนึ่งระหว่างความร้อนของการเปลี่ยนสถานะทั้ง 3 อย่างที่จุดทริปเปิล ซึ่งมีกระบวนการ 2 กระบวนการที่ของแข็งกลายเป็นไอที่อุณหภูมิของจุดทริปเปิล กระบวนการแรกเกิดขึ้นที่ความกดดันต่ำกว่าความกดดันที่จุดทริปเปิลเล็กน้อย และกระบวนการหลังเกิดขึ้นที่ความกดดันสูงกว่าความกดดันที่จุดทริปเปิลเล็กน้อย ทั้ง

สองกระบวนการระบบจะมีสถานะเริ่มต้นเหมือนกับสถานะสุดท้าย การเปลี่ยนแปลงของปริมาตรทั้งหมดจะเหมือนกันและความกดดันก็ตรงกันด้วย ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงของพลังงานภายในและงานจึงเท่ากัน ฉะนั้นความร้อนที่ให้กับระบบจึงเท่ากัน ในกระบวนการแรกมีการเปลี่ยนสถานะจากของแข็งเป็นไอ ความร้อนของการเปลี่ยนสถานะที่ให้ต่อหนึ่งหน่วยมวลหรือต่อโมลคือ  $I_{13}$  ในกระบวนการหลังสารจะหลอมเหลวและกลายเป็นไอ จะได้รับความร้อนของการเปลี่ยนสถานะเป็น  $I_{12} + I_{23}$  ดังนั้นที่จุดทริปเปิล จะได้

$$I_{13} = I_{12} + I_{23}$$

นั่นคือ ความร้อนของการเปลี่ยนสถานะของการระเหิดจะเท่ากับผลรวมของความร้อนของการเปลี่ยนสถานะของการหลอมเหลวกับความร้อนของการเปลี่ยนสถานะของการกลายเป็นไอ

## สรุป

สภาวะสมดุลของสารจะอยู่บนผิวพีวีที ซึ่งสารจริงจะอยู่ในสถานะก๊าซเมื่ออุณหภูมิสูง และความกดดันต่ำ เมื่ออุณหภูมิต่ำและความกดดันสูงจะอยู่ในสถานะของของเหลวและสถานะของแข็ง สถานะเดี่ยวๆ ได้แก่ ของแข็ง ของเหลว และก๊าซหรือไอ บริเวณที่มี 2 สถานะอยู่ด้วยกันอย่างสมดุลเรียกว่า ruled surface ซึ่งได้แก่ บริเวณของแข็ง-ของเหลว ของเหลว-ไอ ของแข็ง-ไอ ทั้งสามบริเวณนี้จะมี triple line อยู่ด้วย เมื่อเราฉายภาพของผิวพีวีทีของก๊าซอุดมคติลงบนระนาบพีที บริเวณ ruled surfaces จะกลายเป็นเส้นที่เรียกว่า phase diagram มีทั้งหมด 3 เส้นด้วยกัน คือ sublimation curve, vaporization curve และ fusion curve และได้ triple point ด้วย โดยปกติเส้นทั้งสามจะเอียงไปทางขวา ยกเว้นเส้น fusion curve ซึ่งจะเอียงไปทางซ้ายเมื่อสารขยายตัวกลายเป็นของแข็งซึ่งได้แก่น้ำ เราอัดก๊าซให้กลายเป็นของเหลวและเป็นของแข็งได้โดยทำที่อุณหภูมิคงที่ หรือทำของเหลวให้กลายเป็นไอหรือกลายเป็นของแข็งได้ที่ความกดดันคงที่ จุดวิกฤตจะเกิดบนเส้นความดันไอเท่านั้น เราสามารถอัดก๊าซให้กลายเป็นของเหลวได้ โดยอ้อมผ่านจุดวิกฤตโดยไม่ผ่านกระบวนการควบแน่น ถ้าความกดดันต่ำกว่าความกดดันที่จุดทริปเปิลของแข็งจะเปลี่ยนสถานะเป็นไอ ซึ่งตัวอย่างนี้ได้แก่  $\text{CO}_2$  ในการเปลี่ยนสถานะที่มีอุณหภูมิกคงที่และมวลของสารเปลี่ยนจากของแข็งเป็นของเหลว ของเหลวเป็นก๊าซ และของแข็งเป็นก๊าซ ความร้อนจะถูกดูดเข้าสู่ระบบ ลักษณะนี้เราจะได้ ความร้อนของการเปลี่ยนสถานะ  $l$  ซึ่งมีค่า  $= q$  และจะได้ความสัมพันธ์ของความร้อนของการเปลี่ยนสถานะทั้ง 3 ที่จุดทริปเปิล คือ  $l_{13} = l_{12} + l_{23}$

## แบบฝึกหัดบทที่ 3

1. กระจกอบสุบที่มีลูกสูบขนาดพอดีกับกระจกอบสุบ และไม่มีควมเสียดทานกับกระจกอบสุบ ติดไว้กับแหล่งความร้อนอุณหภูมิ 300 เคลวิน ปริมาตรเริ่มต้นของกระจกอบสุบเท่ากับ 8 ลูกบาศก์เมตร บรรจุสาร 8 โมล ที่มีค่าคงที่ดังนี้คือ

$$v''' = 0.5 \text{ m}^3/\text{mole}$$

$$h''' = 1800 \text{ joules/mole}$$

$$v'' = 0.1 \text{ m}^3/\text{mole}$$

$$h'' = 600 \text{ joules/mole}$$

และให้สถานะก๊าซมีลักษณะแบบก๊าซอุดมคติ

ลูกสูบถูกกดตันจนกระทั่งปริมาตรของสารลดลงเป็น 1.6 ลูกบาศก์เมตร

(ก) จงหาความกดตันและปริมาตรของสารที่เริ่มมีการควบแน่น

(ข) เขียนภาพการเปลี่ยนแปลงบนระนาบพี

(ค) ที่จุดสุดท้ายของการเปลี่ยนแปลง จงหาว่าสารเปลี่ยนไปเป็นของเหลวเท่าใดโมล

(ง) ความร้อนไหลเข้าสู่แหล่งความร้อนเท่าใด ระหว่างที่สารมีการควบแน่น

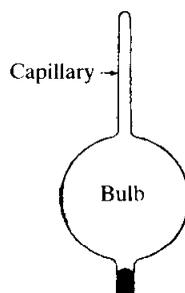
2. ปริมาตรของกระเปาะแก้วในภาพ มีค่า 250 ลูกบาศก์เซนติเมตร หลอดแก้วมีความยาว 10 เซนติเมตร เส้นผ่าศูนย์กลาง 1 มิลลิเมตร ปรอทถูกดันเข้ามาทางกระเปาะแก้วทางด้านล่าง และไล่ก๊าซในกระเปาะขึ้นไป จนกระทั่งปรอทไหลเข้าไปอยู่ในหลอดแก้วสูงขึ้นไป 1 เซนติเมตร จงหาความกดตันของก๊าซในหลอดแก้ว ถ้าอุณหภูมิมีค่า 300 องศาเซลเซียส และความกดตันเริ่มต้นเท่ากับ  $10^{-3}$  มิลลิเมตรปรอท เมื่อ

(ก) ก๊าซเป็นก๊าซอุดมคติ

(ข) ก๊าซเป็นไอน้ำ

(ค) ในกรณีของข้อ (ข) จงหาว่าไอน้ำควบแน่นเป็นหยดน้ำไปเท่าใดกรัม

กำหนดให้ ความดันไอของน้ำที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส มีค่าเท่ากับ 17.5 มิลลิเมตรปรอท



3. ที่จุดวิกฤตของคาร์บอนไดออกไซด์ ค่าตัวแปรมีค่าดังนี้

$$P_c = 74 \times 10^5 \text{ n/m}^2, v_c = 0.095 \text{ m}^3/\text{mole}$$

$T_c = 304 \text{ K}$  เมื่ออุณหภูมิเป็น 299 เคลวิน ความดันไอจะมีค่า  $66 \times 10^5 \text{ n/m}^2$  และปริมาตรจำเพาะของคาร์บอนไดออกไซด์เหลวมีค่า  $0.063 \text{ m}^3/\text{mole}$ ; ที่ triple point,  $T = 216 \text{ K}$ ,  $p = 5.1 \times 10^5 \text{ n/m}^2$  และปริมาตรจำเพาะของคาร์บอนไดออกไซด์เหลวมีค่า  $0.037 \text{ m}^3/\text{mole}$  ของคาร์บอนไดออกไซด์แข็ง มีค่า  $0.029 \text{ m}^3/\text{mole}$

(ก) จงเขียนภาพโปรเจกชันของผิวพีวีทีของสารนี้บนระนาบ  $p - v$

(ข) คาร์บอนไดออกไซด์แข็ง 1 โมล ถูกนำไปไว้ในกระบอกสูบซึ่งปริมาตรเปลี่ยนไปตามความกดดัน ดังสมการ

$$p = 7 \times 10^7 V$$

โดย  $p$  มีหน่วยเป็น  $\text{n/m}^2$  และ  $V$  เป็น  $\text{m}^3$  จงอธิบายการเปลี่ยนแปลงภายในกระบอกสูบ เมื่ออุณหภูมิค่อย ๆ เพิ่มขึ้นไปสู่  $310 \text{ K}$

4. จงหาค่า  $P_c$ ,  $v_c$  และ  $T_c$  ของ van der Waals gas.

---

## เฉลยคำตอบ

- (ก) ที่ประมาณ 50 atm.  $4\text{m}^3$   
(ค) 6 โมล  
(ง) 7200 J
  - (ก), (II) ประมาณ 32 mm Hg  
(ค)  $1.2 \times 10^{-7}$  g
  - $P_c = \frac{a}{27b^2} v_c = 3b$ ;  $T_c = \frac{8a}{27Rb}$
-