

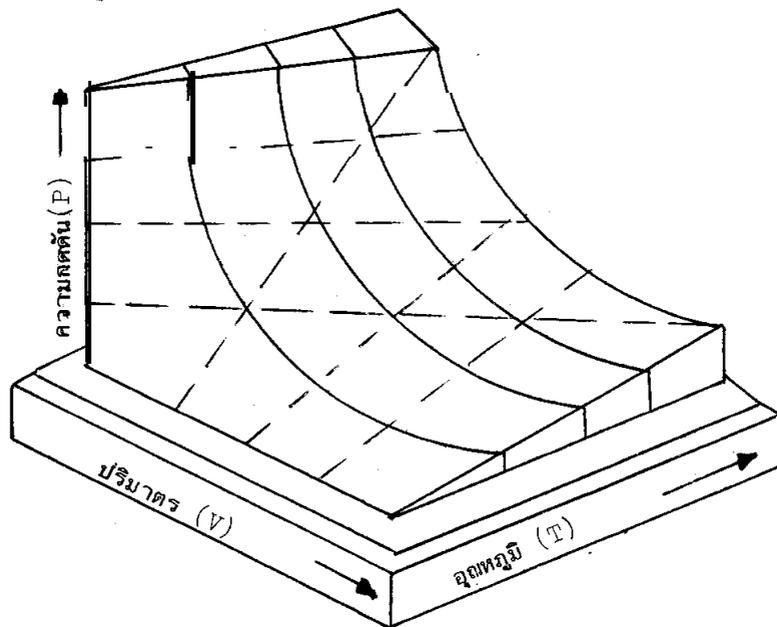
# บทที่ 3

## การเปลี่ยนสถานะของสาร

### 3.1 ผิวระหว่างความกดดัน-ปริมาตร-อุณหภูมิของสารบริสุทธิ์ (P-V-T Surface for pure substance)

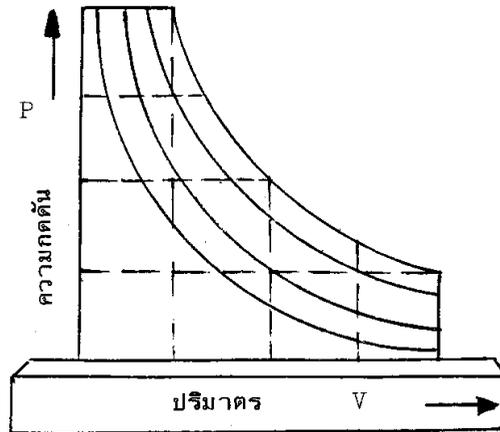
สารบริสุทธิ์ (pure substance) หมายถึงธาตุหรือสารประกอบทางเคมีที่มีอะตอมหรือโมเลกุลเป็นเนื้อเดียวกันตลอด ซึ่งอาจจะอยู่ในสถานะที่เป็นก๊าซของเหลวหรือของแข็งก็ได้สำหรับสารบริสุทธิ์ทุกชนิดจะมีคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์บางอย่าง เช่น ความกดดัน (P) ปริมาตร (V) และอุณหภูมิ (T) ที่มีความสัมพันธ์กัน ทั้งนี้เพราะคุณสมบัติต่างๆ ดังกล่าวในทางอุณหพลศาสตร์นั้นเรียกว่าเป็นตัวแปรที่สำคัญทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamics coordinate หรือ Thermodynamics Variables) ดังนั้นสารบริสุทธิ์ทั้งหลายที่อยู่ที่สภาวะสมดุลย์สภาวะหนึ่งสภาวะใดจะต้องอยู่บนผิวความกดดัน-ปริมาตร-อุณหภูมิเสมอ

สำหรับก๊าซอุดมคติซึ่งมีสมการแสดงสภาวะ  $Pv = nRT$  จะมีผิวความกดดัน-ปริมาตร-อุณหภูมิดังแสดงในรูปที่ 3.1

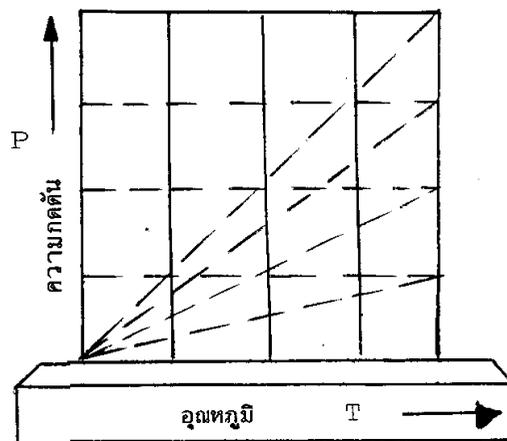


รูปที่ 3.1 แสดงค่า P, V และ T ของก๊าซอุดมคติที่สภาวะต่างๆ

พิจารณาแกน  $P, V$  และ  $T$  ทั้งสามแกนที่ตั้งฉากกันทุกๆ จุดบนกราฟที่แสดงพื้นผิวนี้แทนสภาวะที่สมดุลของก๊าซอุดมคติที่สภาวะใดสภาวะหนึ่ง ส่วนเส้นกราฟที่เชื่อมจุดต่างๆนั้นก็แสดงการเกิดการเปลี่ยนสภาวะหรือการเกิดกระบวนการต่างๆ ขึ้นกับก๊าซอุดมคติ ตัวอย่าง เช่น ขบวนการที่เกิดขึ้นแบบอุณหภูมิ  $T$  คงที่ต่างๆ กันซึ่งมีค่าความดัน  $P$  และปริมาตร  $V$  เปลี่ยนค่าไปเมื่อแยกออกมาเป็นกราฟสองมิติก็จะได้ดังรูปที่ 3.2 หรือเมื่อเกิดขบวนการที่ปริมาตร  $V$  คงที่ต่างๆกัน ซึ่งมีค่าความดัน  $P$  และอุณหภูมิ  $T$  เปลี่ยนค่าไปเมื่อแยกออกมาเป็นกราฟสองมิติก็จะได้ดังรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของ  $P$  และ  $V$

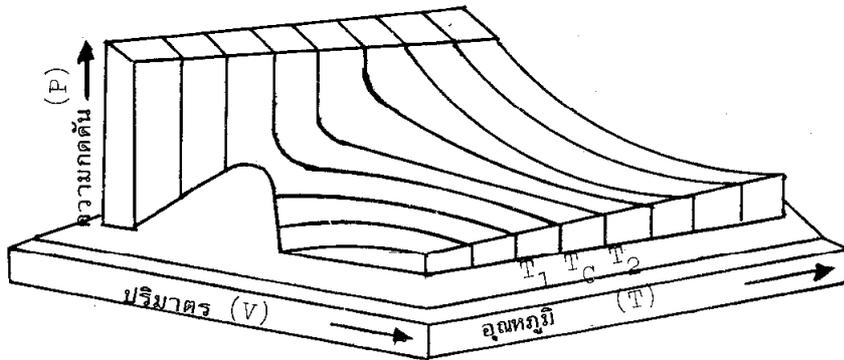


รูปที่ 3.3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของ  $P$  และ  $T$

สำหรับก๊าซที่มีพฤติกรรมเป็นไปตามสมการแสดงสถานะของก๊าซจริงของวานเดอร์วาลส์คือ

$$P + \frac{a}{V^2}(a-b) = nRT \quad \text{----- (3.1)}$$

ก๊าซจริงเหล่านี้จะมีผิว ความกดดัน-ปริมาตร-อุณหภูมิ ดังรูปที่ 3.4 ดังต่อไปนี้



รูปที่ 3.4

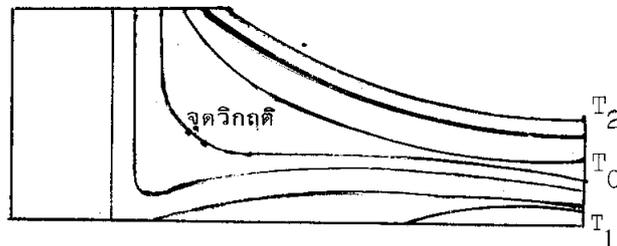
จากสมการ (3.1) อาจเปลี่ยนรูปได้

$$PV^3 - (pb + nRT)v^2 + av - ab = 0 \quad \text{----- (3.2)}$$

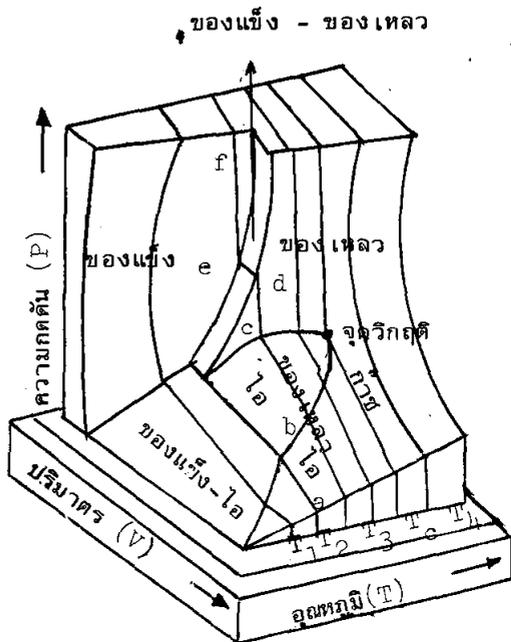
สมการ (3.2) จะอยู่ในรูปกำลังสามของ V ดังนั้นเมื่อกำหนดค่า P และ T ให้ค่าใดค่าหนึ่งจะมีค่า V ถึงสามค่าที่อุณหภูมิต่างๆ เช่นที่  $T_1$  ค่าปริมาตร V ทั้งสามค่าจะเป็นค่าจริงทั้งสามค่าในช่วงของค่าความกดดัน P ช่วงหนึ่ง และที่ความกดดันต่ำกว่าหรือสูงกว่าค่าช่วงนี้ ค่า V ทั้งสามค่าสำหรับค่า P และ T ชุดหนึ่งๆ จะเป็นค่าจริงเพียงค่าเดียว เมื่ออุณหภูมิของก๊าซสูงขึ้นจาก  $T_1$  เรื่อยๆ ค่าของ V ทั้งสามค่าจะมีค่าใกล้เคียงกันและที่อุณหภูมิต่ำหนึ่งที่เรียกว่า อุณหภูมิวิกฤต (Critical temperature) ซึ่งใช้  $T_c$  เป็นสัญลักษณ์ ค่าของ V ทั้งสามจะเป็นค่าเดียวกัน และเมื่ออุณหภูมิของก๊าซสูงกว่าอุณหภูมิวิกฤตนี้จะมีค่า V ค่าเดียวที่เป็นจริงทุกค่าของ P

จากรูปที่ 3.4 ซึ่งแสดงผิวความกดดัน-ปริมาตร-อุณหภูมิ ของก๊าซจริงที่มีพฤติกรรมเป็นไปตามสมการแสดงสถานะของวานเดอร์วาลส์นั้นสามารถจะแยกออกมาเป็นกราฟสองมิติที่แสดงการเกิดชนวนการแบบ isothermal อุณหภูมิ T คงที่ได้ดังรูปที่ 3.5

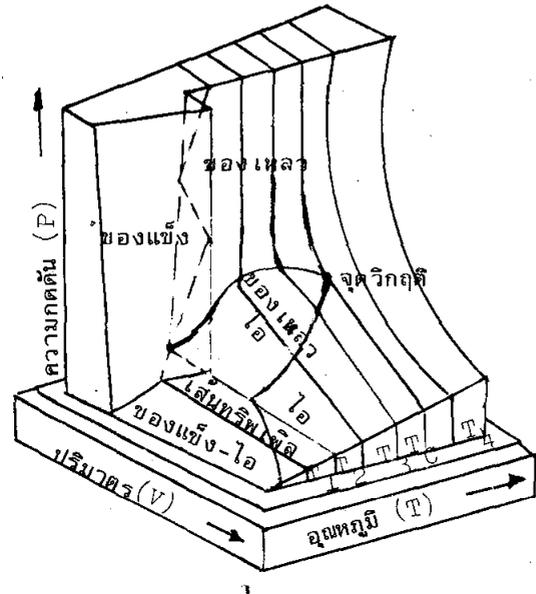
รูปที่ 3.5



สารบริสุทธิ์ดังกล่าวมาแล้วจะอยู่ในสถานะที่เป็นก๊าซก็ต่อเมื่อมีอุณหภูมิสูงมากๆ และความกดดันต้องมีค่าน้อย เมื่ออุณหภูมิลดต่ำลงมามากๆ และความกดดันเพิ่มสูงขึ้นก็อาจจะเกิดการเปลี่ยนสถานะขึ้นเช่น จากสถานะที่เป็นก๊าซก็อาจเปลี่ยนมาเป็นสถานะของเหลวและสถานะของแข็งได้ตามลำดับ ดังนั้นสำหรับผิว ความกดดัน-ปริมาตร-อุณหภูมิของสารบริสุทธิ์โดยทั่วไปก็จะแสดงสถานะต่างๆ ของสารนั้นๆ ไว้ด้วย



รูปที่ 3.6 แสดงผิว P-V-T ของสารที่  
หดรตัวเมื่อกลายเป็นของแข็ง

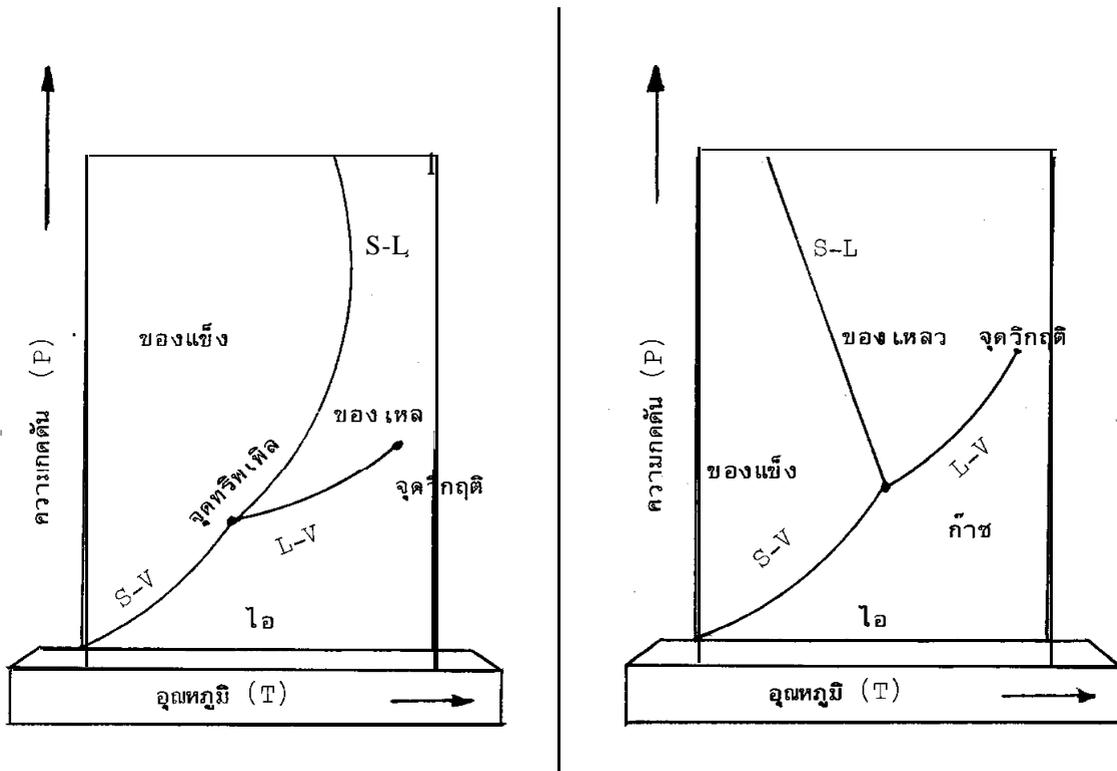


รูปที่ 3.7 แสดงผิว P-V-T ของสารที่ขยายตัวเมื่อ  
กลายเป็นของแข็ง

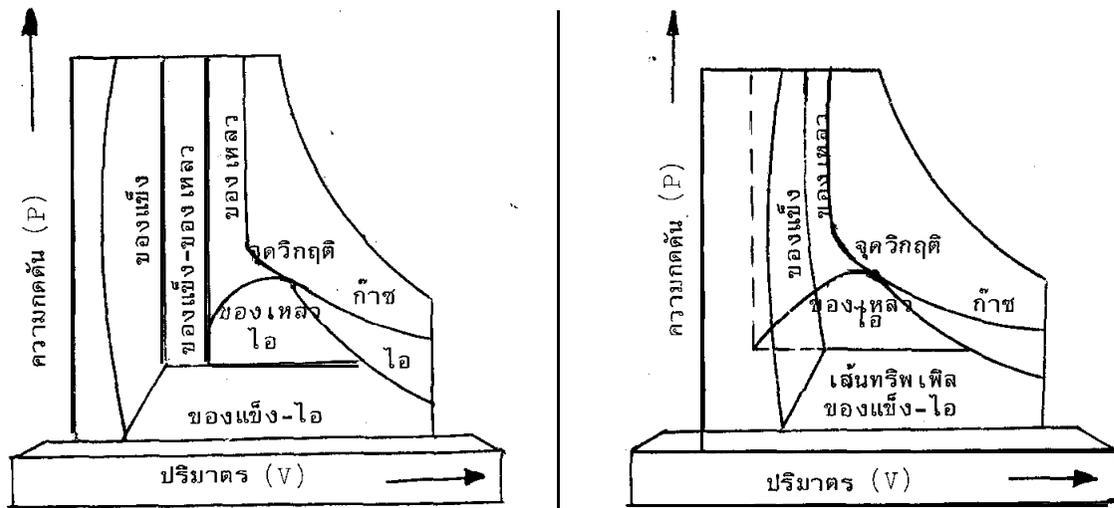
พิจารณารูปที่ 3.6 และ 3.7 ซึ่งแสดงตัวอย่างภาพแสดงผิว P-V-T ของสารบริสุทธิ์ที่รวมสถานะทั้งสามสถานะเอาไว้ด้วย รูปที่ 3.6 เป็นของสารบริสุทธิ์ที่เมื่ออุณหภูมิลดลงจนถึงเยือกแข็งปริมาตรจะลดลง เช่น ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ส่วนรูปที่ 3.7 เป็นของสารบริสุทธิ์ที่เมื่ออุณหภูมิลดลงถึงจุดเยือกแข็งปริมาตรจะโตขึ้นหรือเกิดการขยายตัวขึ้น เช่น น้ำ เป็นต้น นอกจากนั้นรูปที่ 3.6 และ 3.7 จะแทนผิว P-V-T บางส่วนคือสำหรับสภาวะบางสภาวะของสารบริสุทธิ์จะมีสถานะเพียงสถานะเดียว เช่น ส่วนที่กำกับว่าเป็นของแข็ง (Solid) ของเหลว (Liquid) ไอ (Vapor) และก๊าซ (gas) เป็นต้น

บางส่วนของวัสดุที่มีปริมาตรที่สามสถานะอยู่ร่วมกันอย่างสมดุลย์ เช่น ส่วนที่กำกับว่าเป็น ของแข็ง-ของเหลว (Solid-liquid) ของแข็ง-ไอ (Solid-Vapor) และของเหลว-ไอ (Liquid-Vapor) และจะมีสารบริสุทธิ์อยู่ร่วมกันทั้งสามสถานะอย่างสมดุลย์บนกราฟเส้นที่กำกับว่า เส้นทริพเพิล (Tripple line) และเส้นกราฟบนผิวที่กำกับด้วย  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ,  $T_C$  และ  $T_4$  เป็นขอบเขตการที่เกดขึ้นกับสารบริสุทธิ์แบบอหุภูมิคงที่ ส่วนขอบเขตบนเส้นกราฟ  $T_C$  นั้นคือขอบเขตการอหุภูมิคงที่ที่อหุภูมิวิกฤต บนเส้นอหุภูมินี้จะมีสภาวะของสารบริสุทธิ์สภาวะหนึ่งเรียกว่า อยู่ที่สภาวะวิกฤตหรือจุดวิกฤต (Critical point)

บนส่วนของผิว P-V-T ที่มีสารบริสุทธิ์สองสภาวะอยู่ร่วมกันอย่างสมดุลย์นั้นถ้าแยกออกไปเขียนเป็นกราฟสองมิติระหว่างความกดดัน P กับอหุภูมิ T จะได้เป็นกราฟดังรูปที่ 3.8 แต่ถ้าแยกเขียนเป็นกราฟสองมิติระหว่าง ความกดดัน P กับปริมาตร V จะได้กราฟดังรูปที่ 3.9 ดังนี้



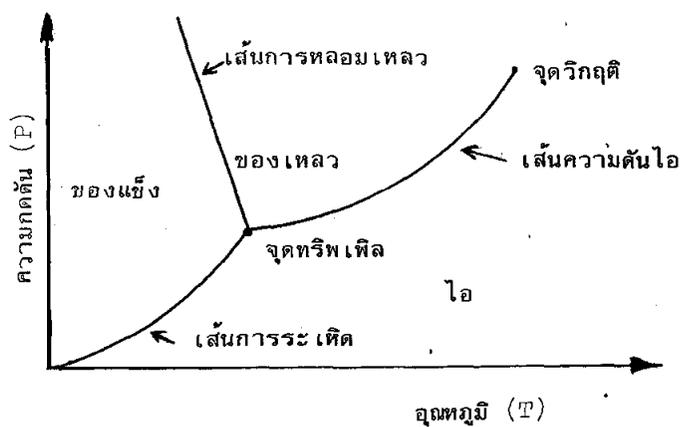
รูปที่ 3.8 แสดงภาพจากรูป 3.6 บนระนาบ P-T รูปที่ 3.9 แสดงกราฟจากรูป 3.7 บนระนาบ P-T



รูปที่ 3.10 แสดงกราฟจากรูป 3.6 บนระนาบ P-V รูปที่ 3.11 แสดงภาพจากรูป 3.7 บนระนาบ P-V

เส้นกราฟจากรูปที่ 3.8 และ 3.9 นี้เป็นกราฟที่แสดงว่าทุกสภาวะของสารบริสุทธิ์ที่ปริมาตรคงที่ค่าหนึ่ง แต่ความกดดันและอุณหภูมิจะเปลี่ยนไปในแต่ละสภาวะ และบนเส้นแต่ละเส้นจะมีสถานะของสารอยู่ร่วมกันอย่างสมดุลย์สองสถานะ สิ่งที่น่าสนใจก็คือในรูปที่ 3.8 ซึ่งแทนสารบริสุทธิ์ที่ทุกๆ ไปที่เมื่อเปลี่ยนสถานะเป็นของแข็งที่จุดเยือกแข็งปริมาตรจะลดลงนั้น เส้นของแข็ง-ของเหลว (S-L) จะมีความชันเป็นบวก (+) ส่วนในรูปที่ 3.9 ซึ่งแทนสารบริสุทธิ์ที่เมื่อเปลี่ยนสถานะเป็นของแข็งแล้วปริมาตรจะเพิ่มขึ้น เช่น น้ำเป็นต้น จะมีเส้นของแข็ง-ของเหลว (S-L) มีความชันเป็นลบ (-)

ผิว P-V-T เมื่อมีการฉายภาพลงบนระนาบ P-T จะมีเส้นเกิดขึ้น 3 เส้นด้วยกันดังรูปที่ 3.8 และ 3.9 ซึ่งสามารถเขียนแยกให้เห็นลักษณะอย่างละเอียดดังในรูปที่ 3.12 ดังนี้



รูปที่ 3.12 แสดงผิว P-V-T เมื่อฉายภาพลงบนระนาบ P-T (ได้แก่น้ำ)

ลักษณะของเส้น 3 เส้นจากรูปที่ 3.12 จะเป็นดังต่อไปนี้

1. เมื่อสารซึ่งมีสถานะเป็นของแข็งและก๊าซอยู่ด้วยกันอย่างสมดุลจะได้เส้นที่เรียกว่า เส้นการระเหิด (Sublimation Curve) ซึ่งแสดงถึงอุณหภูมิของการระเหิดของของแข็งเทียบกับความกดดัน เส้นจะเอียงไปทางขวา นั่นคือ เมื่อความกดดันเพิ่มขึ้นจุดระเหิดของสารจะมีค่ามากขึ้นด้วย
2. เมื่อสารซึ่งมีสถานะเป็นของเหลวและก๊าซอยู่ด้วยกันอย่างสมดุล เส้นนี้เรียกว่า เส้นความดันไอ (Vaporization Curve หรือ Vapor pressure curve หรือ boiling point curve) ซึ่งแสดงถึงอุณหภูมิเดือดของของเหลวเทียบกับความกดดัน จุดเดือดของสารจะเพิ่มขึ้นเมื่อมีความกดดันมากขึ้น และเส้นนี้จะเอียงไปทางขวาเช่นเดียวกัน
3. เมื่อสารซึ่งมีสถานะเป็นของแข็งและของเหลวอยู่ด้วยกันอย่างสมดุล เส้นนี้จะมีชื่อว่า เส้นการหลอมเหลว (Fusion Curve หรือ melting point curve หรือ Freezing point curve) ซึ่งแสดงถึงอุณหภูมิหลอมเหลวของของแข็งเทียบกับความกดดัน หรืออุณหภูมิเยือกแข็งของของเหลวเทียบกับความกดดัน และเส้นนี้จะมี 2 แบบ คือ ถ้าสารที่หดตัวเมื่อกลายเป็นของแข็งเส้นจะเอียงไปทางขวา และเมื่อสารที่ขยายตัวเมื่อกลายเป็นของแข็งเส้นจะเอียงไปทางซ้าย

เส้นกราฟบนผิว P-V-T ที่เรียกว่า เส้นทริฟเฟิลนั้นเมื่อแยกออกมาเขียนเป็นกราฟ P-T จะได้เป็นจุดที่เรียกว่า จุดวิกฤต (Triple point) ซึ่งหมายถึงสภาวะของสารบริสุทธิ์ที่มีสถานะสามสถานะอยู่รวมกันอย่างสมดุล และที่จุดทริฟเฟิลนี้จะกำหนดสภาวะของสารบริสุทธิ์ด้วยค่าอุณหภูมิและค่าความกดดันค่าหนึ่ง จุดทริฟเฟิลของสารบริสุทธิ์บางชนิดแสดงได้ดังตาราง 4.1 ดังต่อไปนี้

สาร	อุณหภูมิ (°C)	ความกดดัน (มม. ของปรอท)
O <sub>2</sub>	- 218.0	2.0
N <sub>2</sub>	- 210.0	96.4
A	- 190.0	512.0
CO <sub>2</sub>	- 56.6	3880.0
H <sub>2</sub> O	0.0098	4.579

ตาราง 4.1 แสดงจุดทริพเฟิลของสารบริสุทธิ์บางชนิด

กราฟแสดงผิว P-V-T ของสารบริสุทธิ์นี้อาจนำมาใช้ประโยชน์ในการพิจารณาการเปลี่ยนสถานะของสารได้ ดังตัวอย่างรูปที่ 3.6 เมื่อระบบสารบริสุทธิ์เกิดขบวนการจากสมการ a ไปยังสภาวะ f บนเส้นอุณหภูมิคงที่ T<sub>2</sub> นั้นเราอาจสมมุติว่า สารบริสุทธิ์นั้นบรรจุอยู่ในกระบอกสูบที่มีลูกสูบเคลื่อนที่ขึ้นลงได้และกระบอกสูบนี้นี้สัมผัสอยู่กับภาชนะ (Reservoir) ที่มีอุณหภูมิ T<sub>2</sub> ส่วนลูกสูบอาจจะติดอยู่กับแหล่งจ่ายงานจากภายนอก เช่น มอเตอร์ เป็นต้น ที่สภาวะเริ่มต้นคือสภาวะ a สารบริสุทธิ์จะอยู่ในสถานะที่เป็นไอ (Vapor) หรือก๊าซ (gas) เมื่อมีงานกระทำกับลูกสูบทำให้ความกดดันของสารบริสุทธิ์เพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ นั้น ในช่วงแรกปริมาตรของสารจะลดลงโดยมีพฤติกรรมคล้ายๆ กับก๊าซอุดมคติในช่วงนี้จะมีความร้อนถูกถ่ายเทออกครั้งละน้อยๆ เมื่อสารบริสุทธิ์เปลี่ยนสภาวะจนมาอยู่ที่สภาวะ b จะปรากฏว่าจะเริ่มเปลี่ยนสถานะเป็นของเหลวบางส่วนคือ จะมีสองสถานะอยู่รวมกันที่อุณหภูมิค่าเดียวกันแต่มีความหนาแน่นต่างกัน และเมื่อยังมีงานกระทำกับสารบริสุทธิ์นั้นต่อไปอีกปริมาตรก็จะลดลงแต่ความกดดันจะไม่เพิ่มขึ้น

ในช่วงนี้จะมีความร้อนถูกถ่ายเทออกมาเรื่อยๆ ส่วนที่เป็นไอจะลดลงและส่วนที่เป็นของเหลวจะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ เนื่องจากในส่วนของไอและของเหลวรวมกันที่อุณหภูมิค่าเดียวกันที่เรียกว่าอยู่อย่างสมดุลจึงเรียกไอที่สภาวะเหล่านี้ว่า ไออิ่มตัว (Saturated Vapor) และเรียกของเหลวว่า ของเหลวอิ่มตัว (Saturated liquid) และความกดดันบนผิวของสารที่อยู่ที่สภาวะอิ่มตัวนี้เรียกว่า ความกดดันไออิ่มตัว (Vapor pressure) ซึ่งความกดดันไออิ่มตัวนี้เป็นฟังก์ชันหรือขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นความกดดันไออิ่มตัวก็จะเพิ่มขึ้นด้วย จากรูปที่ 3.8 เส้นกราฟที่เรียกว่า L-V คือเส้นกราฟที่แสดงว่าสารบริสุทธิ์ที่มีสภาวะอยู่สองสถานะคือ เป็นของเหลวและไออยู่รวมกันอย่างสมดุล เส้นกราฟนี้อาจเรียกว่า เส้นกราฟความดันไอ (Vapor pressure) สำหรับสารบริสุทธิ์ทุกชนิดจะมีเส้นกราฟ L-V คล้ายๆ กัน แต่สารบริสุทธิ์แต่ละชนิดจะมีค่าความกดดันไอที่อุณหภูมิต่างกันค่าต่างๆ กันไป ตัวอย่าง เช่น ที่อุณหภูมิ  $20^{\circ}\text{C}$  ปรอทจะมีความกดดันไอ 0.0012 มม. ของปรอทแต่น้ำจะมีค่าความกดดันไอ 17.6 มม. ของปรอท เป็นต้น

ถ้าเราพิจารณากระบวนการกดดันสารบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิต่ำที่ต่อไปที่สภาวะ C สารบริสุทธิ์จะเปลี่ยนเป็นของเหลวทั้งหมดจะเห็นว่าทำให้ปริมาตรของของเหลวลดลงไปจนอยู่ที่สภาวะ d นั้นจะต้องเพิ่มความกดดันอย่างมากทั้งนี้เพราะของเหลวนั้นจะกดให้ปริมาตรเล็กลงได้ยากมากในกระบวนการจากสภาวะ C ถึงสภาวะ d อาจกล่าวได้ว่ามีงานกระทำกับระบบจำนวนหนึ่งและจะมีความร้อนปริมาณหนึ่งถูกถ่ายเทออกมาด้วย และที่สภาวะ d นี้สารบริสุทธิ์จะมีสถานะที่เป็นของแข็งเริ่มเกิดขึ้นและอยู่ร่วมกับสถานะของเหลว ความกดดันของสารจะคงที่ถึงแม้จะยังคงเพิ่มความกดดันให้สารนั้นก็ตามแต่จะมีของแข็งเกิดขึ้นมากขึ้นเรื่อยๆ ส่วนปริมาตรจะมีขนาดลดลงสารบริสุทธิ์จะกลายเป็นของแข็งทั้งหมดที่สภาวะ e ปริมาตรของสารจะเหลือน้อยกว่าสถานะที่เป็นของเหลวและสถานะที่เป็นไอ ยกเว้นสารบางชนิด เช่น น้ำซึ่งเมื่อกลายเป็นของแข็งจะมีปริมาตรใหญ่ขึ้น

กระบวนการอัดสารเริ่มตั้งแต่สถานะก๊าซ (ไอ) จนได้สถานะของเหลวและของแข็งเกิดขึ้น จะเห็นว่าจะต้องเพิ่มความกดดันมากขึ้นและเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น แต่พอสารนั้นกลายเป็นของเหลวทั้งหมดจะมีปริมาตรมากกว่าตอนที่ยังมีอุณหภูมิต่ำซึ่งจะมีเส้นกราฟที่อุณหภูมิของสารบริสุทธิ์ค่าหนึ่งเท่ากับด้วย  $T_C$  ที่เรียกว่า อุณหภูมิวิกฤต (Critical temperature) และที่อุณหภูมิต่ำนี้ไม่ว่าจะเพิ่มความกดดันให้กับสารบริสุทธิ์เพื่อที่จะทำให้ปริมาตรมีขนาดเล็กลงเท่าใดก็ตาม สารบริสุทธิ์ดังกล่าวจะไม่เปลี่ยนมาเป็นของเหลวได้เลย แต่ถ้าเพิ่มความกดดันให้สูงมากๆ จากสภาวะไอหรือก๊าซอาจเปลี่ยนมาเป็นของแข็งได้เลย และที่

จุดวิกฤต (Critical point) นี้สารบริสุทธิ์จะมีปริมาตรและความกดดันเฉพาะค่าหนึ่งโดยเรียกว่า ปริมาตรวิกฤต (Critical volume) และ ความดันวิกฤต (Critical pressure) ซึ่งจะใช้สัญลักษณ์  $V_C$  และ  $P_C$  ตามลำดับ ค่าอุณหภูมิวิกฤต, ความกดดันวิกฤตและปริมาตรวิกฤตของสารบริสุทธิ์นี้บางทีก็เรียกว่า ค่าคงที่วิกฤต (Critical constants) ค่าคงที่วิกฤตของสารต่างๆ แสดงให้เห็นตามตาราง 4.2 ดังนี้

ชนิดของสาร	(นิวตัน/เมตร <sup>2</sup> )	(เมตร <sup>3</sup> /กิโล-โมล)	(องศาเซลเซียส)
He	$2.3 \times 10^5$	0.062	5.25
H <sub>2</sub>	$13.0 \times 10^5$	0.065	33.2
N <sub>2</sub>	$34 \times 10^5$	0.090	126.0
O <sub>2</sub>	$51 \times 10^5$	0.075	154.0
CO <sub>2</sub>	$74 \times 10^5$	0.095	304.0
H <sub>2</sub> O	$221 \times 10^5$	0.057	647.0
Hg	$3600 \times 10^5$	0.040	1900.0

ตาราง 4.2 แสดงค่าคงที่วิกฤตของสารบริสุทธิ์ชนิดต่างๆ

นักวิทยาศาสตร์ได้แบ่งสารบริสุทธิ์ที่อยู่ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต (อุณหภูมิสูงกว่าวิกฤต) โดยเรียกชื่อว่า ก๊าซ (gas) แต่ถ้าอยู่ที่สภาวะต่ำกว่าอุณหภูมิวิกฤตและอยู่ในสถานะก๊าซจะเรียกว่า ไอ (Vapor) นั่นคือ สารบริสุทธิ์ที่อยู่ในสถานะก๊าซจะแบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ ก๊าซและไอ ด้วยคุณสมบัติดังกล่าวมาแล้วเราอาจสรุปได้ว่า จะไม่สามารถทำให้ก๊าซกลายมาเป็นของเหลวโดยการกดหรือเพิ่มความกดดันที่อุณหภูมิค่าใดค่าหนึ่งได้เลย แต่ถ้าเป็นไอจะสามารถกดหรือเพิ่มความกดดันให้สูงมากขึ้นเรื่อยๆ สารบริสุทธิ์ก็จะเปลี่ยนสถานะเป็นของเหลวได้

สารบริสุทธิ์ที่อยู่ในสถานะของเหลวนั้นอาจจะอยู่ในสถานะนี้ต่อไปได้ก็ต่อเมื่ออุณหภูมิหรือค่าความกดดันบนผิวสูงกว่าจุดทริพเฟิลเท่านั้น ถ้าหากความกดดันบนผิวของสารบริสุทธิ์อยู่ต่ำกว่าจุดทริพเฟิล สารบริสุทธิ์นั้นอาจจะอยู่ในสถานะที่เป็นของแข็งหรือไอหรืออาจจะอยู่ที่สภาวะ 2 สถานะคือ ของแข็งหรือไอร่วมกันอยู่อย่างสมดุลย์ก็คือ สภาวะต่างๆ ของสารบริสุทธิ์ที่อยู่บนเส้นกราฟ S-V นั้นเอง และเมื่อสารบริสุทธิ์อยู่ที่สภาวะใดๆ บนเส้น S-V แล้วได้รับความร้อนอุณหภูมิสูงขึ้นแต่ความกดดันยังต่ำกว่าที่จุดทริพเฟิลอยู่ สารนั้นจะเกิดการเปลี่ยนสถานะจากของแข็งไปเป็นไอจนหมดทันที เรียกว่า การระเหิด (Sublimation) ตัวอย่าง เช่น จุดทริพเฟิลของ  $\text{CO}_2$  คือมีอุณหภูมิ  $56.6^\circ\text{C}$  และความกดดัน 5.1 บรรยากาศ ดังนั้น  $\text{CO}_2$  เหลวจึงไม่สามารถอยู่ได้ที่มีความกดดันต่ำกว่า 5.1 บรรยากาศ เราจึงไม่เคยเห็น  $\text{CO}_2$  เหลวในภาชนะที่มีฝาปิดมิดชิดแต่ถ้าอยู่ในสภาวะที่เป็น  $\text{CO}_2$  แข็ง (dry ice) เมื่อเอามาตั้งไว้ในบรรยากาศธรรมดาก็จะเหิดอย่างรวดเร็วทันที แต่ถ้าต้องการให้  $\text{CO}_2$  เหลวอยู่ที่อุณหภูมิเท่ากับของบรรยากาศได้นั้นจะต้องเพิ่มความกดดันบนผิวให้สูงมากๆ

พิจารณาจากรูปที่ 3.8 และ 3.9 จะเห็นว่าเมื่อสารบริสุทธิ์มีสถานะ 2 สถานะใดๆ อยู่รวมกันอยู่อย่างสมดุลย์คือ สภาวะต่างๆ บนเส้นกราฟ S-L, L-V และ S-V นั้น ถ้าหากมีการถ่ายเทความร้อนออกหรือดูดความร้อนเข้าไปยังสารบริสุทธิ์ต่างๆ จะมีการเปลี่ยนสถานะจากสถานะหนึ่งไปสู่อีกสถานะหนึ่งมากขึ้นเรื่อยๆ จนกว่าจะหมด ถ้าการเปลี่ยนสถานะเกิดขึ้นเมื่อสารบริสุทธิ์อยู่บนเส้นกราฟ S-L โดยได้รับความร้อนเข้าไป ของแข็งจะเปลี่ยนสถานะเป็นของเหลวมากขึ้นที่อุณหภูมิและความกดดันคงที่ค่าหนึ่ง ถ้าความกดดันเท่ากับของบรรยากาศ อุณหภูมิในขณะที่มีการเปลี่ยนสถานะก็เรียกว่า จุดหลอมเหลว (Fusion point) แต่ถ้าความกดดันเพิ่มขึ้นหรือลดลงสารบริสุทธิ์ก็จะมีจุดหลอมเหลวที่เปลี่ยนไป ถ้าพิจารณาสภาวะของสารบริสุทธิ์บนเส้นกราฟ L-V จะได้ว่ามีสถานะของเหลวและไอร่วมกันอยู่อย่างสมดุลย์ ถ้าได้รับความ

ร้อนเข้าไปหรือถ่ายเทความร้อนออกมาก็จะเกิดการเปลี่ยนสถานะหนึ่งไปเป็นอีกสถานะหนึ่งมากขึ้นเรื่อยๆ ถ้าสารบริสุทธิ์ได้รับความร้อนเข้าไปและมีความกดดันเท่ากับของบรรยากาศ การเปลี่ยนสถานะดังกล่าวจะเรียกว่า การเดือด (boiling) การเปลี่ยนสถานะในตอนที่อุณหภูมิจะคงที่ซึ่งเราเรียกว่า จุดเดือด (boiling point) ถ้าความกดดันบนผิวของสารบริสุทธิ์เพิ่มขึ้นหรือลดลงจุดเดือดดังกล่าวก็จะเปลี่ยนค่าไปได้ ในทำนองเดียวกันการเปลี่ยนสถานะหนึ่งไปสู่อีกสถานะหนึ่งของของแข็งถ้าทำให้ปริมาณเล็กลงเราเรียกว่า การเยือกแข็ง (Freezing) จุดที่แสดงความสัมพันธ์ในสถานะนี้เรียกว่า จุดเยือกแข็ง (Freezing point)

### 3.2 ความเข้าใจเกี่ยวกับความร้อน (Concept of heat)

ความร้อน (heat) ในทางอุณหพลศาสตร์หมายถึงพลังงานที่ระบบส่งถ่ายออกสู่สิ่งแวดล้อมหรือพลังงานที่ระบบรับจากสิ่งแวดล้อมเข้าไปในระบบ สมมติว่าระบบมีอุณหภูมิค่าหนึ่ง จากทฤษฎีจลน์จะกล่าวว่าระบบนั้นมีพลังงานภายในค่าหนึ่ง (พลังงานภายในของระบบขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของระบบ) พลังงานภายในนั้นอยู่ในรูปของพลังงานจลน์ซึ่งเกิดจากการเคลื่อนที่ของโมเลกุลของระบบ ส่วนพลังงานศักย์อันเนื่องมาจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลด้วยกันนั้นก็อาจจะมีความร้อนเกิดขึ้น ซึ่งการวิ่งชนกันเองของโมเลกุลเราจะไม่สามารถแยกออกได้ว่าส่วนไหนคือพลังงานจลน์ ส่วนไหนคือพลังงานศักย์ และส่วนไหนคือพลังงานความร้อน ดังนั้นเราจึงไม่อาจกล่าวว่ามีพลังงานความร้อนในระบบไม่ว่าระบบขณะนั้นจะมีอุณหภูมิสูงแค่ไหนก็ตาม

เวลาต้มน้ำอุณหภูมิของน้ำจะสูงขึ้นเรื่อยๆ จนน้ำเกิดการเดือด แสดงว่ามีความร้อนจากเตาไฟไหลเข้าไปในระบบ (น้ำ) และถ้าน้ำร้อนมาตั้งไว้ในห้อง อุณหภูมิของน้ำร้อนจะลดลงเรื่อยๆ ซึ่งอาจกล่าวได้ว่า มีความร้อนไหลออกจากระบบ ดังนั้น ความร้อนในทางอุณหพลศาสตร์จึงหมายถึงพลังงานที่ระบบมีการแลกเปลี่ยน (Exchange energy) หรือ energy in transit) กับสิ่งแวดล้อม ซึ่งในทางตรงข้ามถ้าระบบไม่มีการแลกเปลี่ยนพลังงานกับสิ่งแวดล้อม เราอาจถือว่าไม่มีความร้อนเกิดขึ้นเนื่องจากระบบเลย

### 3.3 ความสัมพันธ์ทางความร้อนและอุณหภูมิ (Thermal equilibrium and Concept of Temperature)

ระบบทางอุณหพลศาสตร์ระบบหนึ่งจะอยู่ที่สมดุลย์ทางความร้อน (Thermal equilibrium) ถ้าความสัมพันธ์ทางอุณหพลศาสตร์อิสระตั้งแต่ 2 ตัวขึ้นไปของระบบไม่เปลี่ยนแปลงค่า ซึ่งเมื่อสภาวะแวดล้อมไม่มีการเปลี่ยนแปลงค่าก็กล่าวได้ว่าระบบนั้นมีความสมดุลย์ทางความร้อนกับสิ่งแวดล้อม สมมติว่าพิจารณาระบบหนึ่งเป็นก๊าซที่บรรจุอยู่ในกระบอกสูบจำนวนหนึ่งมีความกดดันเป็น  $P$  ปริมาตร  $V$  อุณหภูมิ  $T$  ซึ่งเท่ากับสิ่งแวดล้อมภายนอก ความกดดันและปริมาตรในขณะนั้นสมมติว่าคงที่ เมื่ออุณหภูมิของก๊าซและสิ่งแวดล้อมไม่เปลี่ยนแปลงก็อาจกล่าวได้ว่าระบบก๊าซดังกล่าวนี้มีความสมดุลย์ทางความร้อนกับบรรยากาศที่เป็นสิ่งแวดล้อม

มีกฎทางอุณหพลศาสตร์อยู่ข้อหนึ่งที่เรียกว่า กฎข้อที่ศูนย์ทางอุณหพลศาสตร์ (The zeroth law of Thermodynamics) กฎนี้เกิดขึ้นภายหลังจากที่มีกฎข้อที่หนึ่งและข้อที่สองทางอุณหพลศาสตร์แล้ว ซึ่งกฎข้อที่ศูนย์ทางอุณหพลศาสตร์นี้ได้ให้นิยามของอุณหพลศาสตร์ของระบบใดๆ ได้ โดยกล่าวว่า "ถ้ามีระบบ 3 ระบบเป็นระบบทางอุณหพลศาสตร์และถ้าระบบ A และระบบ B ต่างก็อยู่ที่สมดุลย์ทางความร้อนกับระบบ C แล้ว ระบบ A กับระบบ B จะอยู่ที่สมดุลย์ทางความร้อนซึ่งกันและกันด้วย" หรืออาจจะกล่าวอีกอย่างหนึ่งก็ได้ว่า "ถ้าระบบ A มีอุณหภูมิเท่ากับระบบ B และระบบ A มีอุณหภูมิเท่ากับระบบ C แล้วระบบ B กับระบบ C จะมีอุณหภูมิเท่ากันและถือได้ว่าระบบทั้งสามจะอยู่ที่สมดุลย์ทางความร้อนซึ่งกันและกัน" ตัวอย่าง เช่น มีน้ำแก้วหนึ่ง (ระบบ A) อุณหภูมิ  $20^{\circ}\text{C}$  วัดโดยเทอร์โมมิเตอร์อันหนึ่ง (ระบบ B) เมื่อระดับปรอทของเทอร์โมมิเตอร์คงที่ที่  $20^{\circ}\text{C}$  เราอาจกล่าวได้ว่าระบบ A และระบบ B อยู่ที่สมดุลย์ทางความร้อนซึ่งกันและกัน ถ้านำเอาเทอร์โมมิเตอร์อันนี้ไปวัดอุณหภูมิของน้ำเชื่อมแก้วหนึ่ง (ระบบ C) ปรากฏว่าอ่านอุณหภูมิได้  $20^{\circ}\text{C}$  เรากล่าวว่าน้ำกับน้ำเชื่อมมีอุณหภูมิเท่ากันและระบบทั้งสามก็อยู่ที่สมดุลย์ทางความร้อนซึ่งกันและกัน สรุปได้ว่าระบบใดจะอยู่ที่สมดุลย์ทางความร้อนกับระบบอื่นๆ หรือไม่จะต้องดูว่าระบบเหล่านั้นมีอุณหภูมิเท่ากันหรือไม่นั่นเอง ซึ่งก็แสดงให้เห็นว่าความสัมพันธ์ทางความร้อนกับอุณหภูมิของระบบมีความสัมพันธ์กันเสมอ

### 3.4 ความร้อนของการเปลี่ยนสถานะ (Heat of transformation)

ในการเปลี่ยนสถานะความร้อนอาจจะไหลเข้าหรือออกจากระบบก็ได้ นิยามค่าส่วนหนึ่งของกระบวนการที่มีอุณหภูมิคงที่ตามกราฟ S-L, L-V และ S-V โดยใช้กระบวนการที่มีมวล  $m$  เปลี่ยนสถานะจากของแข็งเป็นของเหลว จากของเหลวกลายเป็นไอ หรือจากของแข็งกลายเป็นไอ ความร้อนจะถูกดูดเข้าสู่ระบบโดยอุณหภูมิคงที่ ความร้อนนี้คือ ความร้อนของการเปลี่ยนสถานะ ความร้อนของการเปลี่ยนสถานะ หรือความร้อนของการเปลี่ยนสถานะแบบโมลาร์หมายถึงอัตราส่วนระหว่างความร้อนที่ดูดเข้าสู่ระบบต่อจำนวนโมล ( $n$ ) ในระหว่างที่มีการเปลี่ยนสถานะ

ถ้าให้  $I$  เป็นความร้อนของการเปลี่ยนสถานะ

ดังนั้นจะได้ว่า

$$I = \frac{Q}{m} = q \quad \text{จูลต่อกิโลกรัม} \quad \text{-----(3.3)}$$

$$I = \frac{Q}{n} = g \quad \text{จูลต่อกิโลกรัมโมล} \quad \text{-----(3.4)}$$

ความร้อนของการเปลี่ยนสถานะแบ่งออกได้เป็น 3 อย่างดังต่อไปนี้

1. ความร้อนของการเปลี่ยนสถานะจากของแข็งไปเป็นของเหลว เราเรียกว่า ความร้อนแฝงของการหลอมเหลว (Latent heat of fusion)

2. ความร้อนของการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวเป็นไอ เราเรียกว่า ความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอ (Latent heat of vaporization) แทนด้วย  $I_2$

3. ความร้อนของการเปลี่ยนสถานะจากของแข็งกลายเป็นไอ เราเรียกว่า ความร้อนแฝงของการระเหิด (Latent heat of sublimation) แทนด้วย  $I_3$

การเปลี่ยนสถานะเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงปริมาตร ดังนั้นจึงเกิดงานซึ่งได้จากระบบหรืองานซึ่งทำให้กับระบบในระหว่างการเปลี่ยนสถานะด้วย (ยกเว้นที่จุดวิกฤตซึ่งปริมาตรจำเพาะของของเหลวกับไอจะเท่ากัน) ถ้าการเปลี่ยนสถานะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิและความกดดันคงที่ จะได้งานจำเพาะซึ่งได้จากระบบดังสมการ (1.12) ดังนี้

$$W = P (v_2 - v_1) \quad \text{-----(3.5)}$$

เมื่อ  $v_2$  เป็นปริมาตรจำเพาะสุดท้าย  $v_1$  เป็นปริมาตรจำเพาะเริ่มต้น ดังนั้นจากกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์จะได้การเปลี่ยนแปลงของพลังงานภายในจำเพาะตามสมการ (2.3) ดังนี้

$$u_2 - u_1 = Q - W$$

จากสมการ (3.3) และ (3.5) จะได้

$$u_2 - u_1 = I - p(v_2 - v_1)$$

หรือ

$$I = (u_2 - u_1) + p(v_2 - v_1)$$

$$I = (u_2 + pv_2) - (u_1 + pv_1)$$

และจากสมการ (2.25) จะได้

$$I = H_2 - H_1$$

$$I = dH \quad \text{-----(3.6)}$$

นั่นคือ ความร้อนของการเปลี่ยนสถานะใดๆ จะเท่ากับผลต่างระหว่างเอนทาลปี (enthalpy) ของระบบในสองสถานะนั้นๆ

ความร้อนของการเปลี่ยนสถานะทั้งสามอย่างที่จุดทริฟเฟิลจะมีกระบวนการสองกระบวนการที่ของแข็งกลายเป็นไอที่อุณหภูมิของจุดทริฟเฟิล กระบวนการแรกเกิดขึ้นที่ความกดดันต่ำกว่าความกดดันที่จุดทริฟเฟิลเล็กน้อย และกระบวนการหลังเกิดขึ้นที่ความกดดันสูงกว่าความกดดันที่จุดทริฟเฟิลเล็กน้อย ทั้งสองกระบวนการระบบจะมีสถานะเริ่มต้นเหมือนกับสถานะสุดท้าย การเปลี่ยนแปลงของปริมาตรทั้งหมดจะเหมือนกันและความกดดันก็ตรงกันด้วยดังนั้น การเปลี่ยนแปลงของพลังงานภายในกับงานจึงเท่ากันฉะนั้น ความร้อนที่ให้กับระบบจึงเท่ากัน ในกระบวนการแรกมีการเปลี่ยนสถานะจากของแข็งเป็นไอ ความร้อนที่ให้ต่อหนึ่งหน่วยมวลหรือต่อโมลก็คือ  $I_3$  ในกระบวนการหลังสารจะหลอมเหลวกลายเป็นไอจะได้ความร้อนของการเปลี่ยนสถานะเป็น  $I_1 + I_2$  ดังนั้นที่จุดทริฟเฟิลจะได้

$$I_3 = I_1 + I_2 \quad \text{-----(3.7)}$$

นั่นคือ ความร้อนของการเปลี่ยนสถานะของการระเหิดจะเท่ากับผลรวมของความร้อนของการเปลี่ยนสถานะของการหลอมเหลวกับความร้อนของการเปลี่ยนสถานะของการกลายเป็นไอ

-----

## บทสรุปและคำจำกัดความที่ควรรู้

1. สารบริสุทธิ์ (pure substances) - ธาตุหรือสารประกอบทางเคมีที่มีอะตอมหรือโมเลกุลเป็นเนื้อเดียวกันโดยตลอด
2. อุณหภูมิวิกฤต (Critical temperature) - อุณหภูมิที่ทำให้ปริมาตรจำเพาะของก๊าซและของเหลวเท่ากัน
3. จุดทริเพิล (Tripple point) - จุดที่สภาวะของสารบริสุทธิ์ที่มีสถานะสามสถานะอยู่ร่วมกันอย่างสมดุลย์
4. ไออิ่มตัว (Saturated Vapor) - สภาวะบนผิวที่ซึ่งเป็นกระบวนการที่ของเหลวและก๊าซสามารถอยู่กันได้อย่างสมดุลย์
5. ค่าคงที่วิกฤต (Critical Constants) - ค่าอุณหภูมิวิกฤต, ปริมาตรวิกฤตและค่าความกดดันวิกฤตของสารบริสุทธิ์
6. กฎข้อที่ศูนย์ทางอุณหพลศาสตร์ (The Zeroth law of thermodynamics) - ถ้ามีระบบ 3 ระบบและเป็นระบบทางอุณหพลศาสตร์ ถ้าระบบที่หนึ่งกับระบบที่สองต่างก็อยู่ที่สมดุลย์ทางความร้อนกับระบบที่สามแล้ว ระบบที่หนึ่งและระบบที่สองต่างก็อยู่ที่สมดุลย์ทางความร้อนซึ่งกันและกัน
7. ความร้อนแฝง (Latent heat) - ปริมาณความร้อนที่ทำให้สารเปลี่ยนสถานะได้
8. จุดหลอมเหลว (Fusion point) - จุดที่ของแข็งและของเหลวมีความสมดุลย์ร่วมกันหรือคืออุณหภูมิที่ของแข็งกลายเป็นของเหลว
9. จุดเดือด (Boiling point) - อุณหภูมิที่ของเหลวและก๊าซมีจุดสมดุลย์ร่วมกันหรือคือ อุณหภูมิที่ของเหลวกลายเป็นก๊าซ

-----

### แบบฝึกหัดบทที่ 3

1. จงคำนวณหาค่าคงที่วิกฤตของ Van der Waals gas

2. ที่จุดวิกฤตของก๊าซ  $\text{CO}_2$  ค่าตัวแปรต่างๆ จะเป็นดังนี้

$$PC = 74 \times 10^5 \text{ n/m}^2, \quad VC = 0.095 \text{ m}^3/\text{mole}, \quad TC = 304\text{-K}$$

เมื่ออุณหภูมิเป็น  $299^\circ\text{K}$  ความดันไอจะมีค่า  $66 \times 10^5 \text{ n/m}^2$  และปริมาตรจำเพาะของ  $\text{CO}_2$  เหลวมีค่า  $0.063 \text{ m}^3/\text{mole}$

ที่จุดทริเพิล  $T = 216^\circ\text{K}$ ,  $P = 5.1 \times 10^5 \text{ n/m}^2$  และปริมาตรจำเพาะของ  $\text{CO}_2$  เหลวมีค่า  $0.037 \text{ m}^3/\text{mole}$  และของ  $\text{CO}_2$  แข็งมีค่า  $0.029 \text{ m}^3/\text{mole}$

ก) จงเขียนภาพโปรเจกชันของผิว  $P$ - $V$ - $T$  ของสารนี้บนระนาบ  $P$ - $V$

ข) ก๊าซ  $\text{CO}_2$  แข็งจำนวน 1 mole ถูกนำไปไว้ในกระบอกสูบซึ่งปริมาตรเปลี่ยนไปตามความกดดันดังสมการ

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

โดย  $P$  มีหน่วยเป็น  $\text{n/m}^2$  และ  $V$  เป็น  $\text{m}^3$  จงอธิบายการเปลี่ยนแปลงภายในกระบอกสูบเมื่ออุณหภูมิค่อยๆ เพิ่มขึ้นไปสู่  $310^\circ\text{K}$

3. จงคำนวณหาปริมาณความร้อนของน้ำแข็งมวล 1 กิโลกรัม ใช้ในการเปลี่ยนสถานะเป็นน้ำที่อุณหภูมิ  $0^\circ\text{C}$  หหมด (กำหนดให้ปริมาณความร้อนของการหลอมเหลวเท่ากับ  $80 \text{ cal/gm}$ )

เฉลยคำตอบแบบฝึกหัดบทที่ 3

1. 
$$P_C = \frac{a}{27b^2}$$

$$V_C = 3b$$

$$T_C = \frac{8a}{27Rb}$$

2. 293 คาลอรีต่อองศาเซลเซียส

-----