

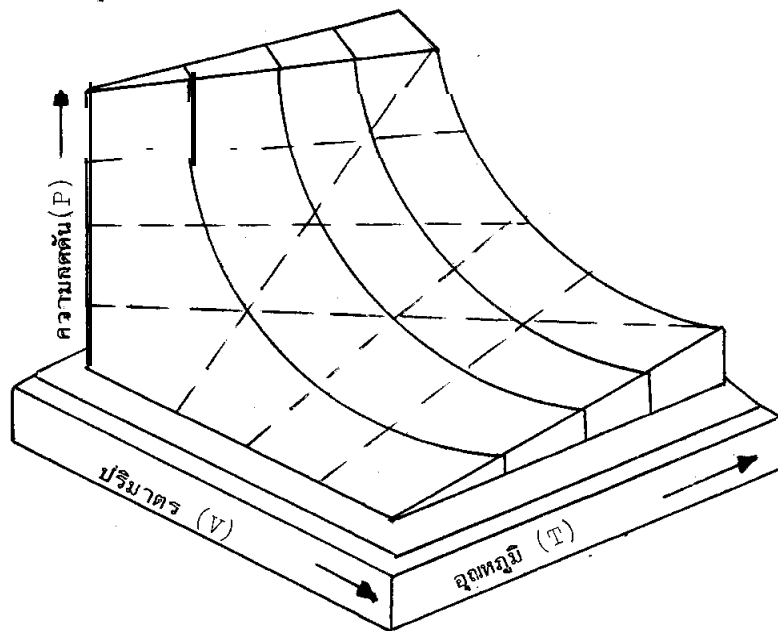
บทที่ 3

การเปลี่ยนสถานะของสาร

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

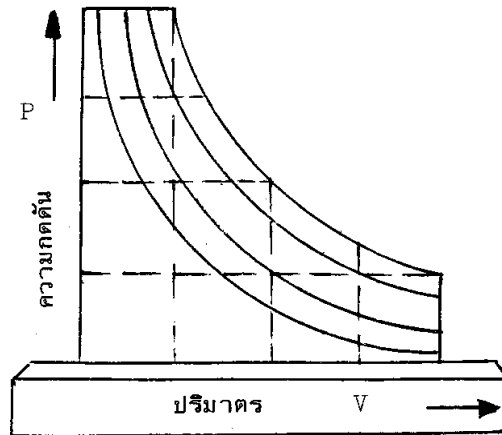
สารบริสุทธิ์ (pure substance) หมายถึงธาตุหรือสารประกอบทางเคมีที่มีอะตอมหรือโมเลกุลเป็นเนื้อเดียวกันตลอด ซึ่งอาจจะอยู่ในสถานะที่เป็นก๊าซของเหลวหรือของแข็งก็ได้สำหรับสารบริสุทธิ์ทุกชนิดจะมีคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์บางอย่าง เช่น ความกดดัน (P) ปริมาตร (V) และอุณหภูมิ (T) ที่มีความสัมพันธ์กัน ทั้งนี้เพราะคุณสมบัติต่างๆ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

สำหรับก๊าซอุดมคติซึ่งมีสมการแสดงสภาวะ $Pv = nRT$ จะมีผิวความกดดัน-ปริมาตร-อุณหภูมิ ดังแสดงในรูปที่ 3.1

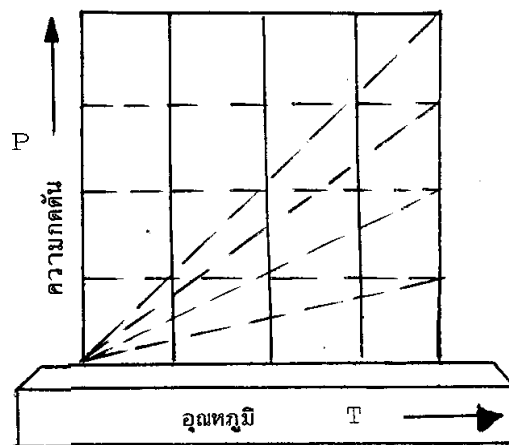


รูปที่ 3.1 แสดงค่า P, V และ T ของก๊าซอุดมคติที่สภาวะต่างๆ

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

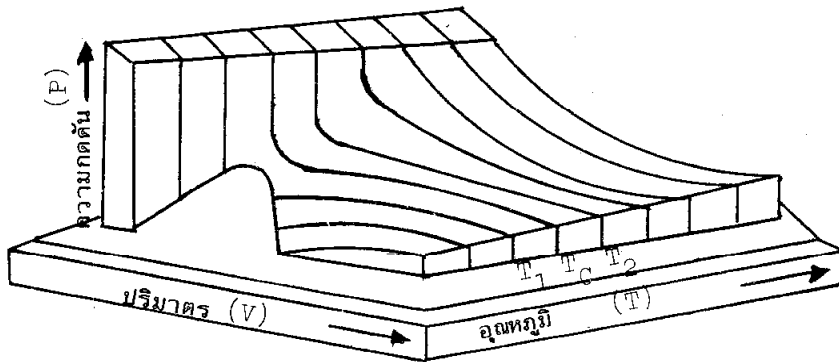


รูปที่ 3.3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของ P และ T

สำหรับก๊าซที่มีพฤติกรรมเป็นไปตามสมการแสดงสถานะของก๊าซจริงของวานเดอร์วาลส์คือ

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

ก๊าซจริงเหล่านี้จะมีผิว ความกดดัน-ปริมาตร-อุณหภูมิ ดังรูปที่ 3.4 ดังต่อไปนี้



รูปที่ 3.4

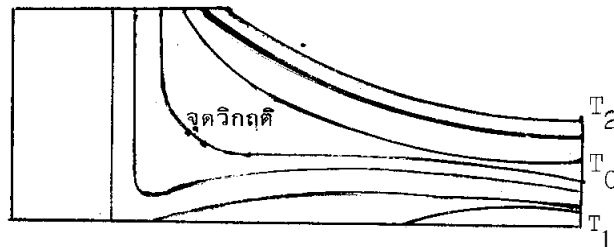
จากสมการ (3.1) อาจเปลี่ยนรูปได้

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

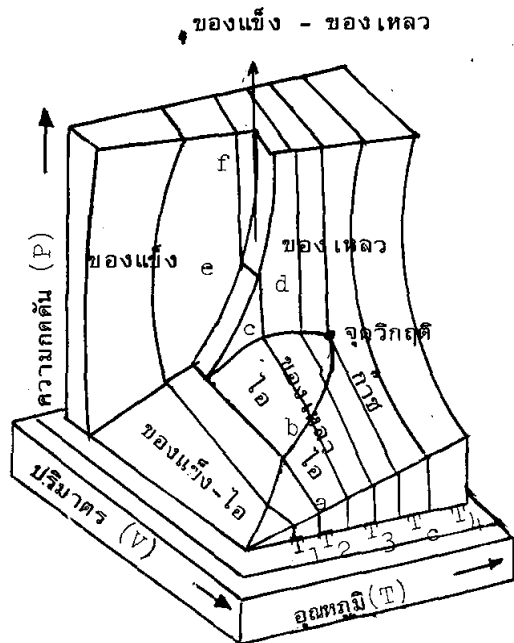
สมการ (3.2) จะอยู่ในรูปกำลังสามของ V ดังนั้นเมื่อกำหนดค่า P และ T ให้ค่าใดค่าหนึ่งจะมีค่า V ถึงสามค่าที่อุณหภูมิต่างๆ เช่นที่ T_1 ค่าปริมาตร V ทั้งสามค่าจะเป็นค่าจริงทั้งสามค่าในช่วงของค่าความกดดัน P ช่วงหนึ่ง และที่ความกดดันต่ำกว่าหรือสูงกว่าค่าช่วงนี้ ค่า V ทั้งสามค่าสำหรับค่า P และ T ชุดหนึ่งๆ จะเป็นค่าจริงเพียงค่าเดียว เมื่ออุณหภูมิของก๊าซสูงขึ้นจาก T_1 เรื่อยๆ ค่าของ V ทั้งสามค่าจะมีค่าใกล้เคียงกันและที่อุณหภูมิต่ำหนึ่งที่เราเรียกว่า 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

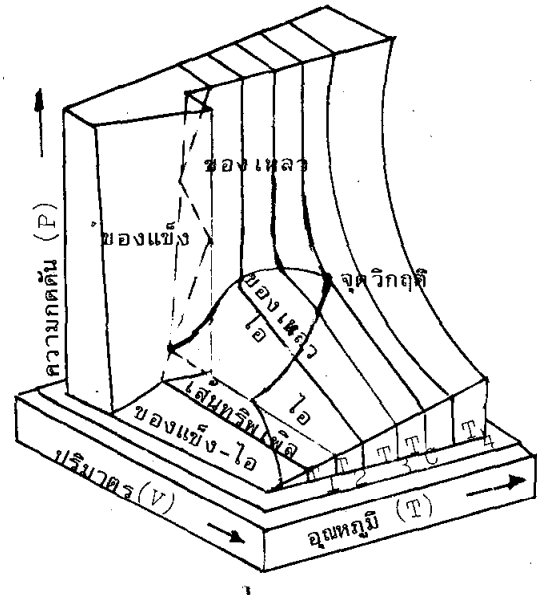
รูปที่ 3.5



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

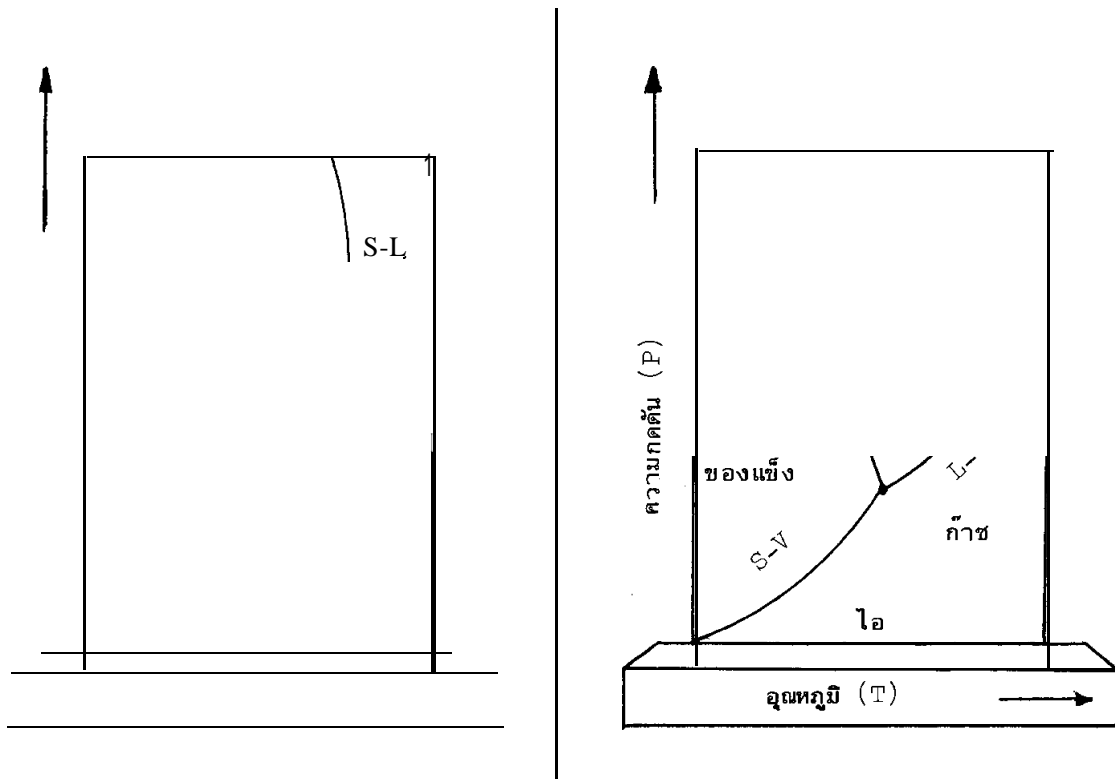


รูปที่ 3.6 แสดงผิว P-V-T ของสารที่
หดรตัวเมื่อกลายเป็นของแข็ง



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



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

