

บทที่ 5

การเปลี่ยนแปลงของสาร

เราได้คุ้นเคยกับคุณสมบัติสามตัวของสารหนึ่ง ๆ อันได้แก่ ปริมาตร
จำเพาะ, ความกดดัน และอุณหภูมิมาพอสมควร ในหัวข้อนี้เราจะให้ความสนใจใน
คุณสมบัติของสารบริสุทธิ์ในบางเฟสของสารบริสุทธิ์ที่เกิดขึ้น จำนวนของคุณสมบัติอิสระ
ที่ใช้ระบุภาวะของสารบริสุทธิ์และวิธีการแสดงให้ทราบถึงคุณสมบัติของอุณหพลศาสตร์

5.1 สารบริสุทธิ์ (The Pure Substance)

สารบริสุทธิ์ หมายถึง สารที่เป็นเนื้อเดียวกันและมีองค์ประกอบทางเคมี
คงที่ สารบริสุทธิ์นี้สามารถเกิดขึ้นได้มากกว่าหนึ่งเฟสและในทุก ๆ เฟสนั้นองค์
ประกอบทางเคมีจะเหมือนกัน ตัวอย่าง เช่น ถ้าสารนั้นเป็นน้ำในสภาพของเหลว
สารผสมระหว่างน้ำกับไอน้ำ หรือสารผสมระหว่างน้ำกับน้ำแข็งนั้นล้วนแต่สามารถ
พิจารณาให้เป็นสารบริสุทธิ์ได้ทั้งนั้น เนื่องจากทุก ๆ เฟสจะมีองค์ประกอบทางเคมี
คงที่และเหมือนกัน (เพราะโมเลกุลของน้ำในแต่ละเฟสยังคงเป็น H_2O ตลอดกาล)
แต่ถ้าพิจารณาสารผสมของอากาศเหลวและอากาศ(ก๊าซ) นั้นจะพบว่าอากาศไม่เป็น
สารบริสุทธิ์ เนื่องจากในอากาศเหลวนั้นจะมีไนโตรเจนที่เข้มข้นกว่าในอากาศสภาพ
ก๊าซ นั่นคือ ส่วนประกอบในสารผสมไม่ได้อยู่ในอัตราส่วนเดียวกัน ถึงแม้ว่าองค์
ประกอบทางเคมีจะคงที่และเหมือนกันก็ตามแต่เราก็สามารถพิจารณาอากาศให้เป็น
สารบริสุทธิ์ได้ตราบดีที่อากาศนั้นไม่เปลี่ยนแปลงเฟส

สรุปได้ว่าสารใด ๆ จะพิจารณาให้เป็นสารบริสุทธิ์ได้ต้องมีลักษณะดังนี้

1. เป็นสารเนื้อเดียวกันและองค์ประกอบทางเคมีคงที่
2. องค์ประกอบทางเคมีจะเหมือนกันทุก ๆ เฟสที่เกิดขึ้น
3. สารประกอบหรือปริมาณธาตุในทุก ๆ เฟสจะอยู่ในอัตราส่วนเดียวกัน

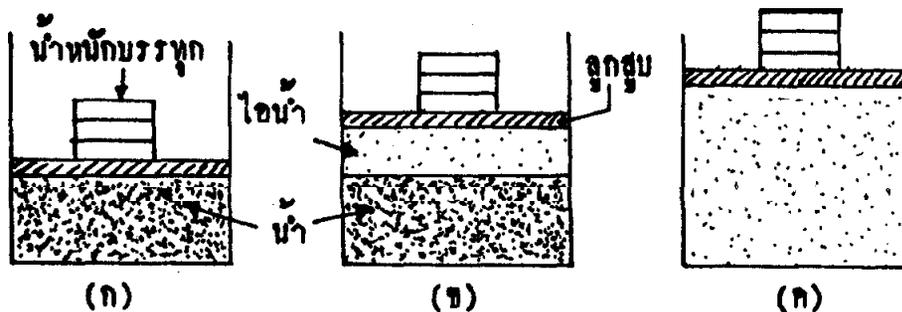
เสมอ

ในทางอุณหพลศาสตร์นั้นจะพิจารณาสารบริสุทธิ์นั้นเป็น สารอัดตัวเชิงเดี่ยว
(Simple Compressible Substance) กล่าวคือ ขณะเป็นสารอัดตัวเชิงเดี่ยวจะ

ไม่คำนึงถึงผลทางพื้นผิว (Surface effect) ผลทางแม่เหล็ก (Magnetic effect) และผลทางไฟฟ้า (Electric effect) ในทางตรงกันข้ามถ้าสารที่ไม่ใช่สารอัดตัวเชิงเดี่ยวจะต้องคำนึงถึงผลทางพื้นผิว, ผลทางแม่เหล็กและผลทางไฟฟ้าเสมอ เมื่อใดก็ตามถ้ากล่าวถึงระบบหนึ่ง ๆ ที่ประกอบด้วยสารอัดตัวเชิงเดี่ยวหนึ่ง ๆ นั้น นั้นจะถือว่าเป็น ระบบอัดตัวเชิงเดี่ยว (Simple compressible system)

5.2 สภาวะสมดุลของสารบริสุทธิ์

ก่อนที่จะกล่าวถึงสภาวะสมดุลสำหรับเฟสต่าง ๆ ของสารบริสุทธิ์ เราจะพิจารณาการเปลี่ยนแปลงเฟสตามรูปที่ 5.1 ดังต่อไปนี้



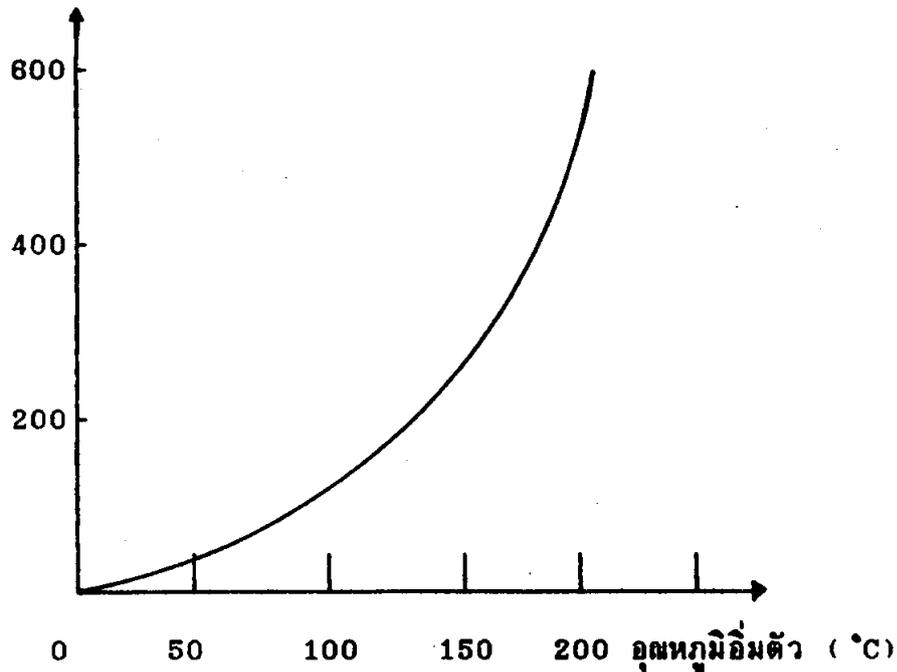
รูปที่ 5.1 แสดงการเปลี่ยนแปลงจากเฟสของเหลวไปเป็นเฟสไอสำหรับสารบริสุทธิ์

พิจารณาระบบหนึ่งซึ่งเป็นน้ำจำนวน 1 กิโลกรัมบรรจุอยู่ในกระบอกสูบและมีลูกสูบปิดอยู่ด้านบน (ลูกสูบเคลื่อนที่ขึ้นลงได้) ดังรูปที่ 5.1 (ก) และในตำแหน่งนี้เป็นตำแหน่งที่ลูกสูบยันกับติดผิวน้ำ (อุณหภูมิของน้ำเท่ากับ 20°C) สมมุติให้ความกดดันกระทำต่อน้ำเนื่องจากน้ำหนักของลูกสูบและน้ำหนักบรรทุกมีค่าเท่ากับ 0.1 Mpa

ขณะที่ให้ความร้อนแก่น้ำภายในกระบอกสูบจะพบว่าอุณหภูมิของน้ำภายในกระบอกสูบมีค่าสูงขึ้น ปริมาตรจำเพาะของน้ำเพิ่มขึ้นเล็กน้อยโดยในขณะนั้นความกดดันของน้ำคงที่ 0.1 Mpa เมื่ออุณหภูมิของน้ำสูงขึ้นจนกระทั่งถึง 99.6°C ปริมาณความร้อนที่เพิ่มให้กับน้ำต่อไปจะเป็นผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสของน้ำดังรูปที่ 5.1 (ข) โดยน้ำจะระเหยกลายเป็นไอบางส่วน ซึ่งในขณะที่เปลี่ยนแปลงเฟสนี้ทั้งความกดดันและอุณหภูมิของน้ำมีค่าคงที่แต่ปริมาตรจำเพาะจะเพิ่มขึ้นอย่างมาก เมื่อหยุดสุดท้ายของน้ำจะระเหยไปและเมื่อเราให้ความร้อนต่อไปอีกจะเป็นผลทำให้ทั้งอุณหภูมิและปริมาตรจำเพาะของไอน้ำเพิ่มขึ้นดังรูปที่ 5.1 (ค)

จากการทดลองดังกล่าวจะพบว่าน้ำระเหยกลายเป็นไอที่อุณหภูมิค่าหนึ่งซึ่งความกดดันกำหนดให้ขณะนั้น เราเรียกอุณหภูมิตัวนี้ว่า อุณหภูมิอิ่มตัว (Saturation temperature) หรืออาจกล่าวได้ว่าอุณหภูมิอิ่มตัวคืออุณหภูมิซึ่งมีการระเหยกลายเป็นไอเกิดขึ้นที่ความกดดันค่าหนึ่ง ๆ และที่ความกดดันค่านี้จะถูกเรียกว่า ความกดดันอิ่มตัว (Saturation pressure) สำหรับอุณหภูมิที่กำหนดให้ดังกล่าวเช่นกัน

ดังนั้นสำหรับน้ำที่อุณหภูมิ 99.6°C นั้นจะมีค่าความกดดันอิ่มตัวเท่ากับ 0.1 Mpa และสำหรับน้ำที่ความกดดัน 0.1 Mpa นั้นจะมีอุณหภูมิอิ่มตัวเท่ากับ 99.6°C สำหรับสารบริสุทธิ์นั้นจะมีความสัมพันธ์ระหว่างความกดดันอิ่มตัวและอุณหภูมิอิ่มตัวดังรูปที่ 5.2 ซึ่งเรียกว่า เส้นโค้งความกดดันไอ (Vaper-pressure curve) ความกดดันอิ่มตัว (Kpa)



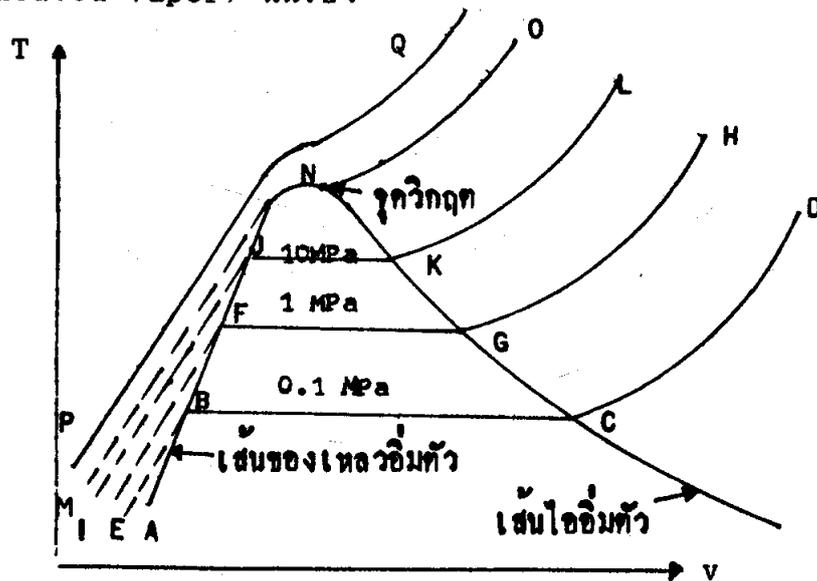
รูปที่ 5.2 แสดงเส้นโค้งความกดดันไอของสารบริสุทธิ์

ถ้าสารหนึ่งปรากฏเป็นของเหลวอยู่ได้ที่อุณหภูมิและความกดดันอิ่มตัวคู่หนึ่ง เราเรียกลักษณะนี้ว่า ของเหลวอิ่มตัว (Saturated liquid) เมื่อสารนั้นปรากฏเป็นของเหลวที่ความกดดันค่าหนึ่งโดยที่อุณหภูมิของสารขณะนั้นต่ำกว่าอุณหภูมิอิ่มตัวที่ความกดดันค่า นั้น เราเรียกลักษณะนี้ว่า ของเหลวอัดตัว (Compressed liquid)

เมื่อสารนั้นปรากฏเป็นสารผสมระหว่างของเหลวกับไอที่อุณหภูมิอิ่มตัวค่าหนึ่ง สารที่สภาวะนี้จึงจำเป็นต้องทราบถึงอัตราส่วนของมวลของไต่อ่อมวลทั้งหมดของสารผสม และอัตราส่วนที่กล่าวถึงนี้เรียกว่า คุณภาพไอ (Quality) และใช้สัญลักษณ์ x ตัวอย่างเช่น ในรูปที่ 5.1(ข) ถ้าให้มวลของไอเป็น 0.2 kg มวลของของเหลวเป็น 0.8 kg และมวลของสารผสมจะเป็น 1.0 kg

ดังนั้นขณะนี้สารผสมมีคุณภาพไอ $x = 0.2$ หรือ 20% เนื่องจากคุณภาพไอ (x) นี้ไม่ขึ้นกับปริมาณของสารผสม จึงอาจพิจารณาให้คุณภาพไอเป็นคุณสมบัติที่ไม่ขึ้นกับปริมาณได้ (Intensive properties)

ถ้าสารนั้นปรากฏเป็นไอน้ำเท่านั้นที่อุณหภูมิอิ่มตัวค่าหนึ่ง เราเรียกสารนี้ว่า ไออิ่มตัว (Saturated vapor) บางครั้งอาจเรียกว่า ไออิ่มตัวแห้ง (dry saturated vapor) ที่เรียกเช่นนั้นเนื่องจากสารที่สภาวะนี้เป็นไอเท่านั้น และมี $x = 100\%$ ถ้าให้ความร้อนแก่ไออิ่มตัวต่อไปภายใต้ความกดดันคงที่จะทำให้อุณหภูมิของไอสูงกว่าอุณหภูมิอิ่มตัวเดิมและไอจะอยู่ในสภาวะใหม่ซึ่งเรียกว่า ไอร้อนยวดยิ่ง (Superheated vapor) และพบว่าเราสามารถพิจารณาให้ความกดดันและอุณหภูมิของไอร้อนยวดยิ่งนั้นเป็นคุณสมบัติอิสระได้ เนื่องจากขณะที่อุณหภูมิของสารเพิ่มขึ้นนั้นความกดดันของสารคงที่โดยแท้ที่จริงแล้วสารหนึ่ง ๆ ที่เราเคยเรียกว่าก๊าซนั้นก็คือ ไอร้อนยวดยิ่งอย่างสูง (Highly superheated vapor) นั่นเอง



รูปที่ 5.3 แสดงภาพอุณหภูมิ-ปริมาตรจำเพาะสำหรับแสดงเฟสของเหลวและไอ

พิจารณาการเปลี่ยนแปลงเฟสของน้ำจากรูปที่ 5.1 โดยอาศัยแผนภาพ อุณหภูมิและปริมาตรจำเพาะดังรูปที่ 5.3 แทนโดยน้ำจะเปลี่ยนแปลงสภาวะไปตาม เส้นความกดดันคงที่ (Constant pressure line) ซึ่งได้แก่เส้น ABCD โดยน้ำ จะมีสภาวะเริ่มต้นอยู่ที่ 0.1 Mpa และ 20°C ให้จุด A แทนสภาวะเริ่มต้นนั้น จุด B แทนสภาวะของเหลวอิ่มตัว (อุณหภูมิ 99.6°C และเส้น AB เป็นกระบวนการซึ่งของเหลวถูกทำให้ความร้อนจากอุณหภูมิเริ่มต้น (20°C) ไปสู่อุณหภูมิอิ่มตัว (99.6°C) ที่ ความดันคงที่ จุด C เป็นสภาวะไออิ่มตัวและเส้น BC เป็นกระบวนการเปลี่ยนแปลง เฟสจากของเหลวกลายเป็นไอลายใต้อุณหภูมิต่ำที่ เส้น CD เป็นกระบวนการซึ่งไอน้ำ ถูกทำให้ร้อนขยายภายใต้ความกดดันคงที่สำหรับกระบวนการ CD นี้ทำให้อุณหภูมิและ ปริมาตรของไอน้ำเพิ่มขึ้น

ถ้าพิจารณาในเส้นความกดดันคงที่ EFGH (ซึ่งมีค่าเท่ากับ 1 Mpa) โดย เริ่มจากอุณหภูมิเริ่มต้น 20°C เช่นกันจุด E แทนสภาวะเริ่มต้นและพบว่าที่จุด E นี้มี ปริมาตรจำเพาะมีค่าน้อยกว่าที่จุด A ($0.1 \text{ Mpa}, 20^{\circ}\text{C}$) การระเหยจะเกิดขึ้นที่จุด F ซึ่งมีอุณหภูมิเท่ากับ 179.9°C จุด G เป็นสภาวะไออิ่มตัว และเส้น GH เป็น กระบวนการความกดดันคงที่ซึ่งไอน้ำถูกทำให้ร้อนขยาย

ถ้าพิจารณาให้เส้นความกดดันคงที่ IJKL (ได้แก่เส้นความกดดันคงที่ 10 Mpa) จะได้ผลในทำนองเดียวกันและมีอุณหภูมิอิ่มตัวเป็น 311.1°C

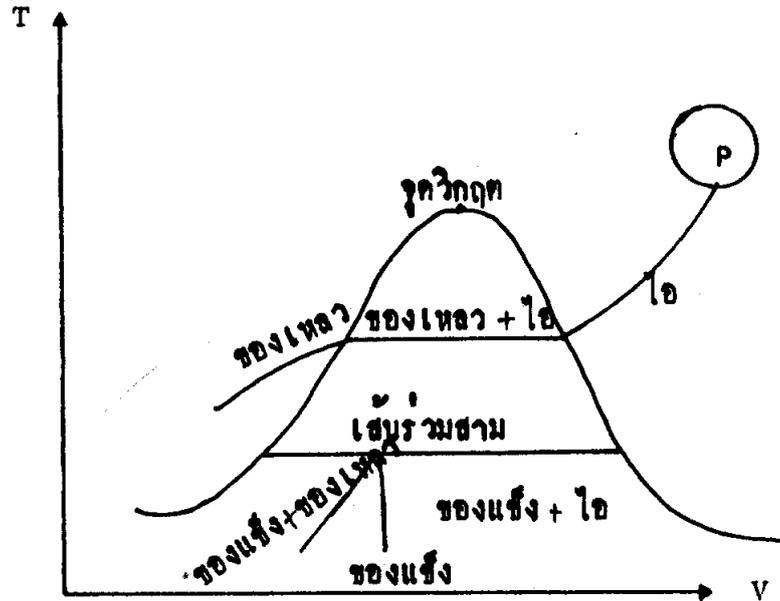
สำหรับเส้นความกดดันคงที่ 22.09 Mpa จะใช้แทนด้วยเส้น MNO และพบว่าไม่มีกระบวนการกลายเป็นไอที่อุณหภูมิต่ำที่เกิดขึ้น โดยจุด N เป็นจุดเปลี่ยนความ โค้ง (Point of inflection) ซึ่งมีความลาดชันเท่ากับศูนย์และเรียกจุดนี้ว่า จุดวิกฤต (Critical point) ที่จุดวิกฤตนี้สภาวะของเหลวอิ่มตัวและสภาวะไออิ่ม ตัวนี้เป็นสภาวะเดียวกัน อุณหภูมิ ความกดดันและปริมาตรจำเพาะที่จุดวิกฤตนี้จะเรียก ว่า อุณหภูมิวิกฤต (Critical temperature) ความกดดันวิกฤต (Critical pressure) และ ปริมาตรวิกฤต (Critical volume) ตามลำดับค่าวิกฤตของสาร ต่าง ๆ แสดงไว้ในตาราง 5.1 ดังนี้

ชนิดของสาร	อุณหภูมิวิกฤต (K)	ความดันวิกฤต (Mpa)	ปริมาณวิกฤต (m^3/kmol)
Ar	151	4.86	0.0749
CO ₂	304.2	7.39	0.0943
O ₂	154.8	5.08	0.0780
H ₂	33.3	1.30	0.0649
N ₂	126.2	3.39	0.0899
H ₂ O	647.3	22.09	0.0568
He	5.3	0.23	0.0578
Ne	44.5	2.73	0.0417

ตารางที่ 5.1 แสดงค่าวิกฤตของสารชนิดต่าง ๆ

พิจารณากระบวนการความกดดันคงที่ที่มีความกดดันมากกว่าความกดดันวิกฤตซึ่งแทนด้วยเส้น PQ ในรูปที่ 5.3 ถ้าสภาวะเริ่มต้นของน้ำอยู่ที่ 40 Mpa และ 20°C ภายในกระบอกลูกสูบในรูปที่ 5.1 และให้ความร้อนแก่น้ำภายใต้กระบวนการความกดดันคงที่พบว่าน้ำนั้นไม่ปรากฏเป็นสองเฟสให้เห็นอย่างเช่นเคยเห็นในรูป 5.1 (ข) แต่มีการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของน้ำและตลอดเวลาทั้งหมดน้ำจะมีเพียงเฟสเดียวที่เกิดขึ้นเท่านั้น ดังนั้นจึงเกิดข้อสงสัยขึ้นว่าเราจะพิจารณาให้น้ำบนเส้นความกดดันคงที่ในกรณีที่เป็น ความกดดันเหนือวิกฤต (Supercritical pressure) นั้นเป็นของเหลวหรือไอ เราไม่สามารถจะบอกได้ว่าน้ำนั้นจะอยู่ในสภาพของเหลวหรือไอ ทั้งนี้จะพิจารณาให้น้ำขณะนั้นเป็นเพียงของไหลเท่านั้น เมื่อพิจารณากรณีอื่น ๆ อีก ตัวอย่างเช่น ถ้าน้ำที่เส้นความกดดันวิกฤต 22.09 Mpa เมื่อค่าเนินกระบวนการบนเส้นความกดดันคงที่นั้นจนกระทั่งถึงอุณหภูมิค่าหนึ่งซึ่งต่ำกว่าอุณหภูมิวิกฤตของน้ำนั้นจะเรียกน้ำที่สภาวะนี้ว่า "ของเหลวอัดตัว" ถ้าวัดเนินกระบวนการบนเส้นความกดดันคงที่นั้นจนกระทั่งถึงอุณหภูมิค่าหนึ่งซึ่งว่าอุณหภูมิวิกฤตของน้ำนั้นจะเรียกน้ำที่สภาวะนี้ว่า "ไอร้อนหวดยิ่ง"

ในรูปที่ 5.3 จุด B, F, J และ N เป็นจุดซึ่งน้ำอยู่ในสภาวะของเหลวอิ่มตัว ดังนั้นเส้น BFJN เรียกว่า เส้นของเหลวอิ่มตัว (Saturated liquid line) และในทำนองเดียวกันจุด C, G, K และ N เป็นจุดซึ่งน้ำอยู่ในสภาวะไออิ่มตัว ดังนั้นเส้น CGKN เรียกว่า เส้นไออิ่มตัว (Saturated vapor line)



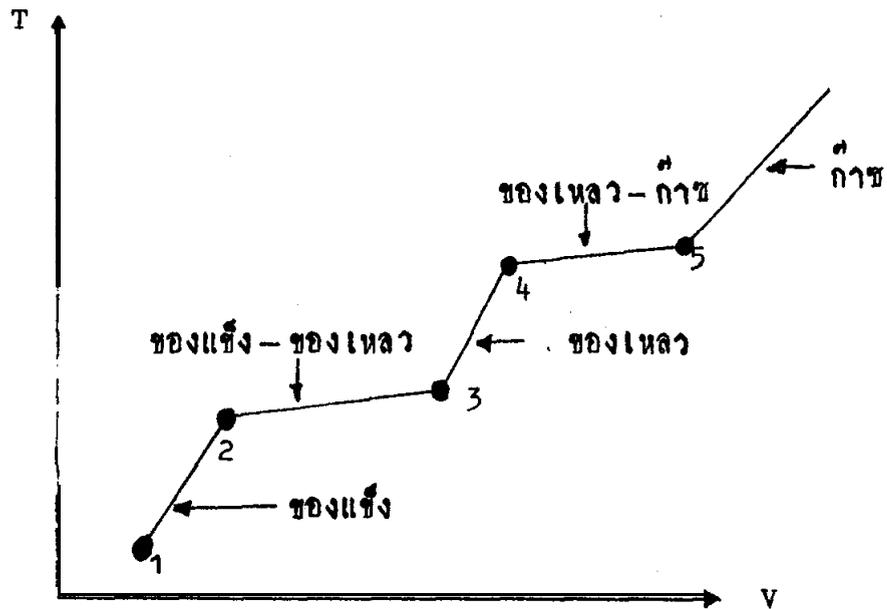
รูปที่ 5.4 แสดงแผนภาพอุณหภูมิและปริมาตรจำเพาะสำหรับแสดงเฟสของแข็งของเหลว และไอของน้ำ

ในการพิจารณาที่ผ่านมาเน้นพิจารณาการเปลี่ยนแปลงเฟสของน้ำที่มีความกดดันและอุณหภูมิซึ่งมีค่าสูงกว่า จุดร่วมสาม (Triple point) ดังนั้นจึงเห็นเพียงแต่เฟสของเหลวและไอเท่านั้น แต่ถ้าเราพิจารณาการเปลี่ยนแปลงของน้ำในบริเวณจุดร่วมสามนี้จะพบว่า สภาวะของน้ำที่จุดนี้จะปรากฏเป็นเฟสของแข็ง, เฟสของเหลวและเฟสไอซึ่งอยู่ร่วมกันอย่างสมดุลทั้งสามเฟส สำหรับน้ำจะมีจุดร่วมสามอยู่ที่ 0.01°C และ 0.6113 Kpa ลองพิจารณาการทดลองที่จัดอุปกรณ์ไว้ดังรูปที่ 5.1 โดยสมมุติให้กระบอกสูบบรรจุด้วยน้ำแข็ง 1 kg ที่ -20°C และ 100 Kpa เมื่อให้ความร้อนแก่น้ำแข็งภายใต้ความกดดันคงที่นั้นปริมาตรจำเพาะของน้ำจะเพิ่มขึ้นเล็กน้อย เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจนกระทั่งถึง 0°C ซึ่งเป็นจุดที่น้ำแข็งหลอมละลายที่สภาวะนี้ของน้ำแข็งเรียกว่า "ของแข็งอิ่มตัว" (Saturated solid) โดยทั่วไปแล้วสำหรับสารส่วนใหญ่ปริมาตรจำเพาะของสาร

นั้นจะเพิ่มขึ้นขณะดำเนินการหลอมเหลว (melting process) ดังรูปที่ 5.5 แต่สำหรับน้ำนั้นปริมาตรจำเพาะของของเหลวน้อยกว่าปริมาตรจำเพาะของของแข็ง ขณะน้ำแข็งดำเนินการหลอมเหลวภายใต้อุณหภูมิคงที่และความกดดันคงที่จนกระทั่งน้ำแข็งละลายทั้งหมด ถ้าเราให้ความร้อนต่อไปจะทำให้อุณหภูมิของของเหลวเพิ่มขึ้น

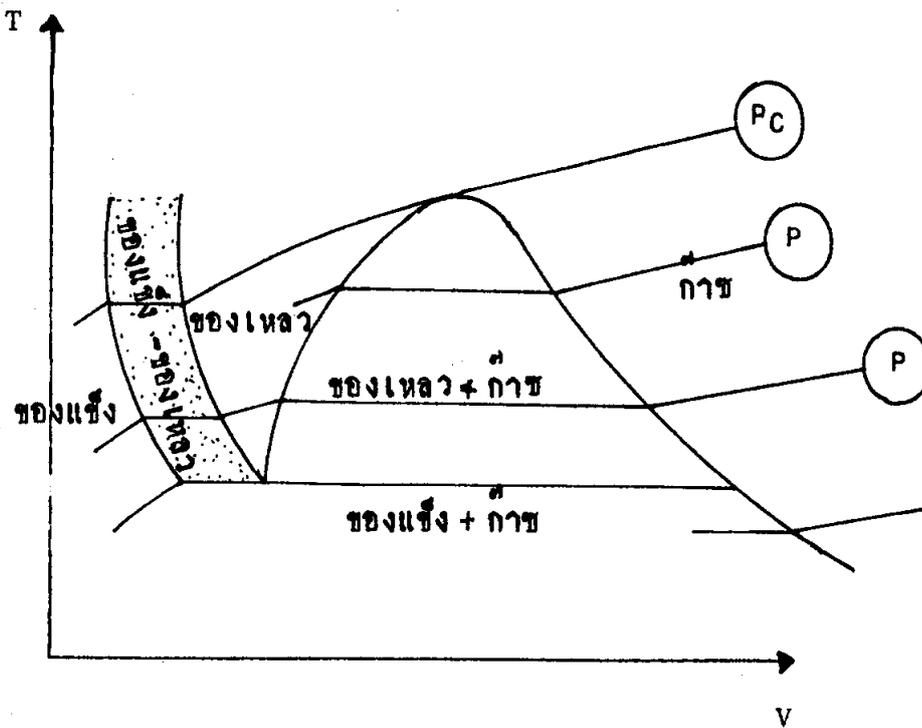
ชนิดของสาร	อุณหภูมิ (0°C)	ความกดดัน (เทียบกับความสูงระดับปรอท)
O_2	- 218.0	2.0
N_2	- 210.0	96.4
A	- 190.0	512.0
CO_2	- 56.6	3880.0
H_2O	0.0098	4.579

ตารางที่ 5.2 แสดงจุดร่วมสาม (Triple point) ของสารบางชนิด



รูปที่ 5.5 แสดงการเปลี่ยนแปลงเฟสของแข็ง, ของเหลวและไอ สำหรับสารที่มีปริมาตรจำเพาะเพิ่มขึ้นขณะหลอมเหลว

สำหรับการเปลี่ยนแปลงเฟสภายใต้ความกดดันคงที่ซึ่งต่ำกว่าความกดดันจุดร่วมสามตามรูปที่นั้นพิจารณาของแข็งที่สภาวะ A เมื่ออุณหภูมิของสารเพิ่มขึ้นภายใต้ความกดดันคงที่ สารนั้นจะเปลี่ยนจากเฟสของแข็งกลายเป็นเฟสไอโดยตรงตามเส้นความกดดันคงที่ AB ถ้าสารเปลี่ยนแปลงตามเส้นความกดดันคงที่ EF ซึ่งสูงกว่าความกดดันจุดร่วมสาม ของแข็งที่สภาวะ E เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น สารนั้นจะเปลี่ยนจากเฟสของแข็งกลายเป็นเฟสของเหลวที่อุณหภูมิต่ำหนึ่ง และเมื่ออุณหภูมิของสารสูงขึ้นต่อไปอีกสารนั้นจะเปลี่ยนจากเฟสของเหลวกลายเป็นเฟสไอ สำหรับเส้นความกดดันคงที่ CD ซึ่งผ่านจุดร่วมสามนี้สารนั้นจะอยู่ที่จุดร่วมสามเท่านั้น โดยที่สภาวะนี้เฟสทั้งสามของสารเกิดขึ้นร่วมกันและอยู่ในสมดุลย์และสำหรับเส้นความกดดันที่ GH ซึ่งมีความกดดันเหนือวิกฤตนั้นจะไม่มี การเปลี่ยนแปลงอย่างแน่ชัดจากเฟสของเหลวไปเป็นเฟสไอ

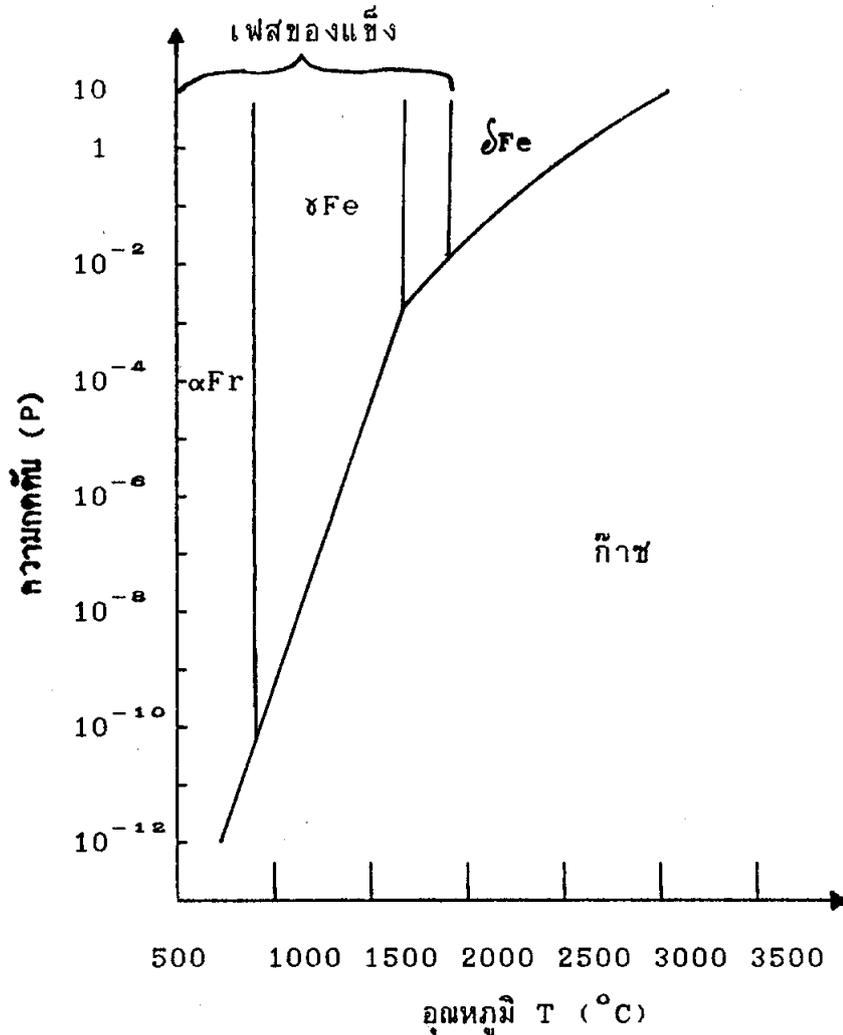


รูปที่ 5.7 แผนภาพ T-V สำหรับสารที่ขยายตัวขณะหลอมเหลว

พิจารณารูปที่ 5.7 ซึ่งแสดงแผนภาพอุณหภูมิกับปริมาตรจำเพาะสำหรับสารที่ขยายตัวขณะหลอมเหลวโดยมีลักษณะแตกต่างจากสารที่หดตัวขณะหลอมเหลว

(เช่นน้ำ) คือบริเวณที่มีกระบวนการหลอมเหลว กล่าวคือภายใต้ความกดดันคงที่หนึ่ง ๆ นั้นสำหรับสารขยายตัวขณะหลอมเหลว เมื่อดำเนินกระบวนการหลอมเหลวพบว่า ปริมาตรจำเพาะของของเหลวมีค่ามากกว่าปริมาตรจำเพาะของของแข็ง แต่สำหรับสารที่หดตัวขณะหลอมเหลว นั้น เมื่อดำเนินการกระบวนการหลอมเหลว ปริมาตรจำเพาะของของเหลวจะมีค่าน้อยกว่า ปริมาตรจำเพาะของของแข็ง (ดูรูปที่ 5.4 ประกอบ)

สารบริสุทธิ์นั้นยังสามารถปรากฏอยู่ในเฟสของแข็งที่ค่าต่างกันเป็นจำนวนมากได้ การเปลี่ยนแปลงจากเฟสของแข็งหนึ่งไปสู่อีกเฟสของแข็งหนึ่งนั้น เรียกว่า "การเปลี่ยนแปลงทางอัญรูป" (Allotropic transformation)



รูปที่ 5.8 แผนภาพความกดดันและอุณหภูมิสำหรับแสดงเฟสของเหล็ก

จากรูปที่ 5.8 ซึ่งเป็นแผนภาพความกดดันและอุณหภูมิสำหรับแสดง เฟสของเหล็กใน 3 เฟสของแข็ง (αFe , γFe และ Fe) เฟสของเหลวและเฟสไอดังนั้นสำหรับสารบริสุทธิ์หนึ่ง ๆ นั้นสามารถมีจุดร่วมสามได้หลายจุด แต่ละจุดจะมีร่วมสามเพียงจุดเดียวเท่านั้นที่มีเฟสของแข็ง เฟสของเหลวและเฟสไอยู่มกกันอย่างสมดุลย์ สำหรับจุดร่วมสามอื่น ๆ ของสารบริสุทธิ์ได้แก่ จุดร่วมสามที่มีเฟสของแข็ง 2 เฟสและเฟสของเหลว 1 เฟส จุดร่วมสามที่มีเฟสของแข็ง 2 เฟสและเฟสไอยู 1 เฟส หรือเฟสของแข็ง 3 เฟส เป็นต้น

5.3 สมการสภาวะสำหรับเฟสไอุของสารอัดตัวเชิงเดี่ยว

สำหรับสารบริสุทธิ์หนึ่ง ๆ โดยเฉพาะสารบริสุทธิ์แบบอัดตัวเชิงเดี่ยว (หมายถึงสารบริสุทธิ์ที่ไม่คิดผลของการเคลื่อนไหว, ความโน้มถ่วง, ผลทางไฟฟ้า, ผลทางแม่เหล็กและผลทางพื้นผิว) พบว่าที่สภาวะหนึ่งสภาวะใดจะต้องอยู่บนพื้นผิวของความกดดัน, ปริมาตรและอุณหภูมิเสมอ และพฤติกรรมของ P-V-T ของก๊าซที่มีความหนาแน่นต่ำจะให้ความสัมพันธ์ใกล้เคียงกับสมการต่อไปนี้

$$P\bar{V} = \bar{R}T \quad \dots\dots\dots (5.1)$$

เมื่อ R เป็นค่าคงที่สากลของก๊าซ และมีค่าเป็น 8.3144 kJ/kmole.K เมื่อหารสมการ (5.1) ด้วยน้ำหนักโมเลกุล (M) จะได้

$$\frac{P\bar{V}}{M} = \frac{\bar{R}T}{M}$$

$$PV = RT \quad \dots\dots\dots (5.2)$$

เมื่อ $R = \bar{R}/M$ และเป็นค่าคงที่สำหรับก๊าซหนึ่ง ๆ มีหน่วยเป็น kJ/kg. จากสมการ (5.1) และ (5.2) เขียนให้อยู่ในเทอมของปริมาตรทั้งหมดจะได้

$$PV = n\bar{R}T \quad \dots\dots\dots (5.3)$$

$$PV = mRT \quad \dots\dots\dots (5.4)$$

โดยที่ n คือ จำนวนโมลของก๊าซ (kmol) และ m คือ มวลของก๊าซ (kg) สมการ (5.3) และ (5.4) สามารถเขียนให้อยู่ในอีกรูปหนึ่งได้ดังนี้

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \dots\dots\dots (5.5)$$

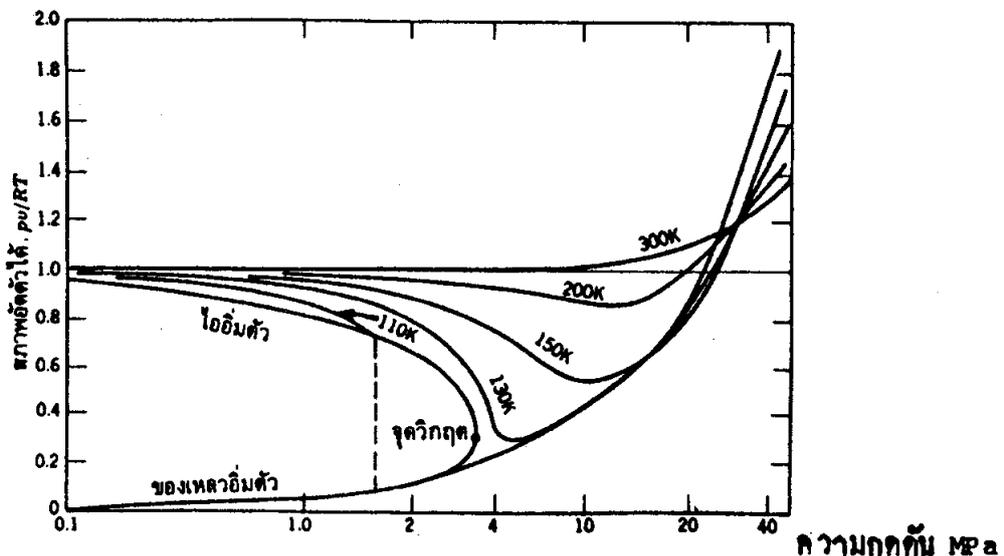
สมการ(5.5) เรียกว่ากฎของบอยล์และชาร์ล(Boyle's and charle's laws) สำหรับก๊าซที่มีความหนาแน่นต่ำสามารถใช้สมการนี้ได้

สมการสภาวะ(5.1)หรือ(5.2)ก็คือสมการของสภาวะสำหรับก๊าซอุดมคติ สำหรับก๊าซและไอทั้งหลายที่มีความหนาแน่นต่ำมาก ๆ จะมีพฤติกรรมเยี่ยงก๊าซอุดมคติ ความสัมพันธ์ P-V-T ของก๊าซหรือไอนั้นจึงใช้สมการสภาวะสำหรับก๊าซอุดมคติแทนได้ สำหรับก๊าซที่มีความหนาแน่นมากนั้นความสัมพันธ์ P-V-T จะไม่เข้าใกล้ก๊าซอุดมคติ หรือพฤติกรรม P-V-T ของก๊าซจริงนั้นจะมีสมการสภาวะแตกต่างไปจากก๊าซอุดมคติ มากน้อยเพียงใดนั้นจะต้องพิจารณาจาก แฟกเตอร์สภาพการอัดตัว Z (Compressibility factor) ซึ่งแฟกเตอร์สภาพการอัดตัวกำหนดดังนี้

$$Z = \frac{PV}{RT}$$

หรือ $P\bar{V} = Z\bar{R}T \dots\dots\dots (5.6)$

ในสมการ(5.6)สำหรับก๊าซอุดมคตินั้นค่า Z = 1.0 การเบี่ยงเบนของ Z ออกจาก 1.0 บ่งบอกให้ทราบถึงการเบี่ยงเบนของความสัมพันธ์ของคุณสมบัติของก๊าซจริงออกจากสมการสภาวะสำหรับก๊าซอุดมคติ ดังรูปที่ 5.9



รูปที่ 5.9 แสดงสภาพการอัดตัวของไนโตรเจน

พิจารณาจากแผนภูมิที่แสดงสภาพการอัดตัวกับความกดดันที่อุณหภูมิต่าง ๆ สำหรับก๊าซ N_2 ในรูปที่ 5.9 เราจะทราบถึงปรากฏการณ์ 3 ประการ คือ

ประการแรก

สำหรับทุก ๆ อุณหภูมิ Z จะเข้าใกล้ 1.0 เมื่อความกดดันเข้าใกล้ศูนย์นั้นคือ ถ้าความกดดันเข้าใกล้ศูนย์พฤติกรรม P-V-T ของก๊าซสามารถทำนายได้โดยอาศัยสมการสถานะสำหรับก๊าซอุดมคติแทนได้ สำหรับที่อุณหภูมิ $300^\circ K$ และสูงกว่านี้ แพลกเตอร์สภาพอัดตัวมีค่าเข้าใกล้ 1.0 จนกระทั่งถึงความกดดันประมาณ 10 Mpa ในช่วงพิสัยดังกล่าวมานี้สามารถใช้พฤติกรรม P-V-T ตามสมการของสถานะสำหรับก๊าซอุดมคติได้

ประการที่ 2

ถ้าเราลดอุณหภูมิจาก $300^\circ K$ ภายใต้อุณหภูมิคงที่ 4 Mpa ความหนาแน่นของก๊าซ N_2 จะเพิ่มขึ้น และค่า Z จะลดลงต่ำกว่า 1.0 ค่า $Z < 1.0$ หมายความว่า ความหนาแน่นของก๊าซจริงนั้นมีค่ามากกว่าค่าที่ทำนายได้จากพฤติกรรมของก๊าซอุดมคติอธิบายผลในการทางฟิสิกส์คือ ขณะที่อุณหภูมิลดลงจาก $300^\circ K$ ภายใต้อุณหภูมิคงที่ 4 Mpa นั้น โมเลกุลของก๊าซจะเข้าใกล้กันมากขึ้น ระยะห่างระหว่างโมเลกุลในพิสัยนี้ภายใต้อุณหภูมิและความกดดันดังกล่าวจึงเกิดแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลขึ้น อุณหภูมิลดต่ำลงเท่าใดแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลจะมากขึ้นเท่านั้น เนื่องจากความหนาแน่นของก๊าซนั้นเป็นผลมาจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล ดังนั้นแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลมากขึ้นความหนาแน่นก็มากขึ้นด้วย ถ้าอาศัยพฤติกรรมของก๊าซอุดมคติทำนายพฤติกรรม P-V-T ของก๊าซภายใต้อุณหภูมิคงที่ดังกล่าวจะทำให้ผลผิดพลาดได้

ประการที่ 3

สำหรับความกดดันของก๊าซ N_2 ซึ่งสูงกว่า 30 Mpa นั้น ค่า Z จะสูงกว่า 1.0 เสมอ ซึ่งในพิสัยนี้ระยะห่างระหว่างโมเลกุลอยู่ชิดกันมากและทำให้เกิดแรงผลักรันระหว่างโมเลกุลขึ้น ด้วยเหตุผลดังกล่าวจึงทำให้ความหนาแน่นของก๊าซจริงนั้นมีค่าน้อยกว่าค่าที่ทำนายได้จากพฤติกรรมของก๊าซอุดมคติ

สำหรับก๊าซอื่น ๆ พฤติกรรมของ Z ที่อุณหภูมิและความกดดันหนึ่ง ๆ จะคล้ายคลึงกับของก๊าซ N_2 มาก แต่จะพิจารณาในเทอมของ อุณหภูมิรีดิวซ์ (Reduced temperature) T_r และ ความกดดันรีดิวซ์ (Reduced pressure) P_r แทน

$$\text{โดยที่} \quad T_r = \frac{T}{T_c} \quad \dots\dots\dots (5.7)$$

$$\text{และ} \quad P_r = \frac{P}{P_c} \quad \dots\dots\dots (5.8)$$

เมื่อ T_c เท่ากับ P_c คือ อุณหภูมิวิกฤตและความกดดันวิกฤตของสารตามลำดับ

ตัวอย่าง 1 บรรจุอากาศที่มีความกดดัน 100 Kpa และมีอุณหภูมิ 25°C ไว้ภายในห้องที่มีขนาด $6\text{m} \times 10\text{m} \times 4\text{m}$ จงหามวลของอากาศภายในห้องนี้ โดยสมมติให้อากาศเป็นก๊าซอุดมคติและกำหนดค่า R ของอากาศเท่ากับ $0.287 \text{ KN}\cdot\text{m}/\text{kg}\cdot\text{K}$

วิธีทำ จากสมการ (5.4)

$$m = \frac{PV}{RT}$$

ดังนั้น

$$m = \frac{100 \times 240}{0.287 \times 298} = 280.616 \text{ kg}$$

นั่นคือ มวลของอากาศภายในห้องเท่ากับ 280.6 kg

ตัวอย่าง 2 ถังใบหนึ่งมีปริมาตร 0.5 m^3 บรรจุด้วยก๊าซอุดมคติ 10 kg ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 24 และอุณหภูมิ 25°C จงหาความกดดันของก๊าซอุดมคตินี้

วิธีทำ หาค่าคงที่ของก๊าซได้ดังนี้

$$R = \frac{\bar{R}}{M}$$

$$= \frac{8.3144 \text{ KN.m/kg.}^\circ\text{K}}{24 \text{ kg/kmol}}$$

$$= 0.34643 \text{ KN.m/kg.}^\circ\text{K}$$

หาความกดดันได้จากสมการ(5.4)

$$P = \frac{mRT}{V}$$

$$= \frac{(10) \times (0.34643) \times (298)}{(0.5)}$$

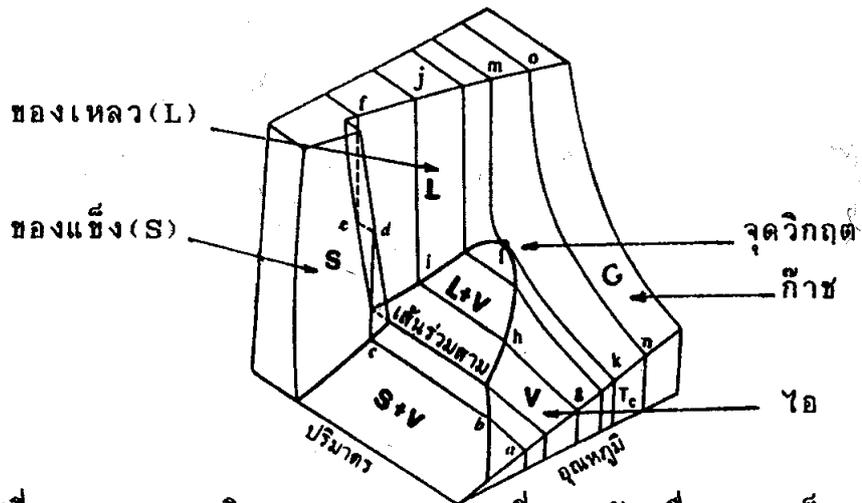
$$= 2065 \text{ Kpa}$$

นั่นคือ ความกดดันของก๊าซอุดมคตินี้มีค่าเท่ากับ 2065 Kpa

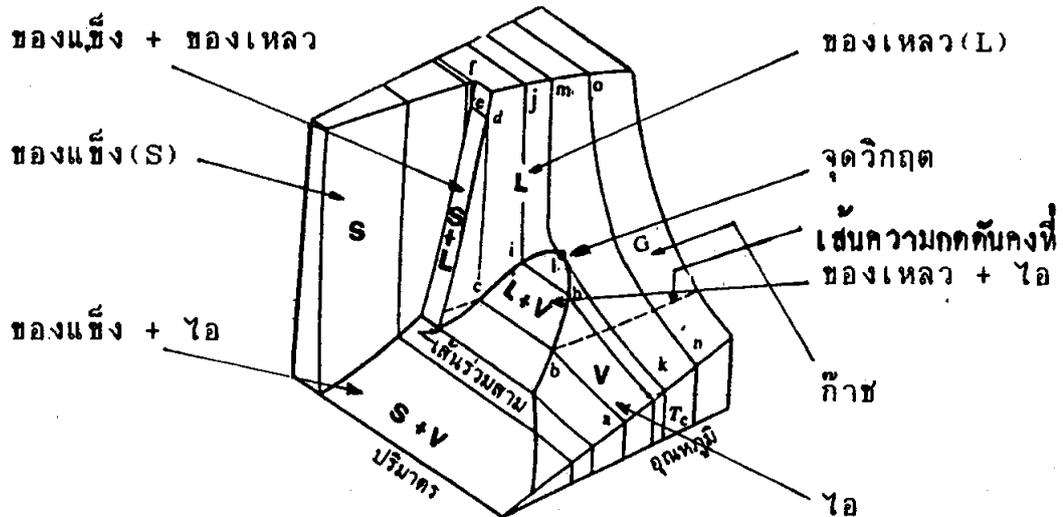
5.4 พื้นผิวระหว่างความกดดัน-ปริมาตร-อุณหภูมิของสารบริสุทธิ์

(P-V-T surface of pure substances)

สารบริสุทธิ์ทุกชนิดจะมีความสัมพันธ์ระหว่างความกดดัน, ปริมาตรจำเพาะ และอุณหภูมิซึ่งก็คือสมการสถานะของสารนั่นเอง ($PV = nRT$) สภาวะสมดุลย์ของสารที่เป็นไปได้จะอยู่บนพื้นผิวความกดดัน, ปริมาตรจำเพาะและอุณหภูมิหรือผิว P-V-T นั้นเอง ตัวอย่างได้แก่ ผิว P-V-T ของก๊าซอุดมคติ, สารบริสุทธิ์ (สารจริง) จะอยู่บนเฟสก๊าซ (gas phase) เมื่ออุณหภูมิต่ำและความกดดันต่ำและที่อุณหภูมิต่ำ และความกดดันสูงแล้วมันจะอยู่ในเฟสของเหลว (Liquid phase) และ เฟสของแข็ง (Solid phase)



รูปที่ 5.10 แสดงผิว P-V-T ของสารที่ขยายตัวเมื่อกลายเป็นช่องแข็ง



รูปที่ 5.11 แสดงผิว P-V-T ของสารที่หดตัวเมื่อกลายเป็นช่องแข็ง

พื้นผิว P-V-T ที่เห็นในรูปที่ 5.10 และ 5.11 นั้นเป็นการแสดงให้เห็นถึงสารหนึ่ง ๆ เช่นในรูปที่ 5.10 จะเป็นน้ำซึ่งปริมาตรจำเพาะจะเพิ่มขึ้นขณะแข็งตัว ส่วนในรูปที่ 5.11 นั้นเป็นสาร (CO_2) ซึ่งปริมาตรจำเพาะจะลดลงขณะแข็งตัว

เมื่อพิจารณาในสองมิติของภาพ P-T และ P-V ในรูป 5.10 หรือ 5.11 จะเป็นการพล็อตบนพิกัดที่ตั้งฉากซึ่งกันและกัน สภาวะสมดุลในแต่ละสภาวะที่เกิดขึ้นนั้นแสดงด้วยจุดหนึ่ง ๆ บนพื้นผิว P-V-T และทุก ๆ สภาวะหรือจุดบนกระบวนการสมดุลควอไซนั้นก็ปรากฏอยู่บนพื้นผิว P-V-T ทั้งนี้เนื่องจากกระบวนการนั้นผ่านสภาวะสมดุลเสมอ

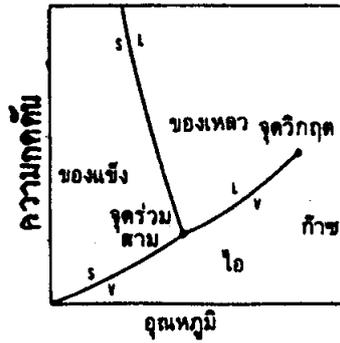
พิจารณาจากพื้นผิว P-V-T จะเห็นว่าสามารถแบ่งบริเวณพื้นผิวออกเป็น 2 ลักษณะ ดังนี้

1. บริเวณเฟสเดียว (Single phase) มีลักษณะเป็นพื้นผิวโค้ง เช่น เฟสของแข็ง (Solid phase) เฟสของเหลว (Liquid phase) และเฟสไอ (gas or vapor phase)

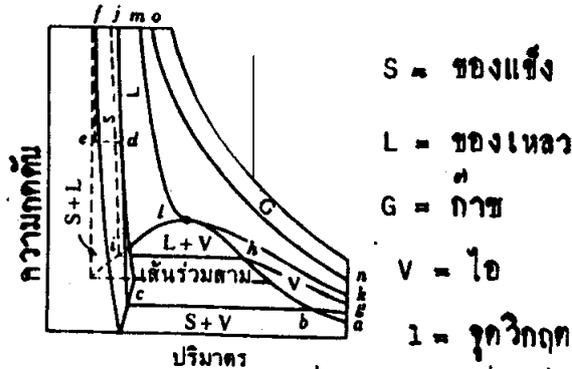
2. บริเวณสองเฟส (double phase) เป็นบริเวณที่สารที่มี 2 สถานะ อยู่ด้วยกันได้อย่างสมดุลย์ และมีลักษณะเป็นผิวบรรทัด (Ruled surface) เช่น บริเวณของแข็ง-ของเหลว, บริเวณของแข็ง-ไอ และบริเวณของเหลว-ไอ และมีลักษณะประกอบด้วยเส้นตรงที่ขนานกับแกนปริมาตรจำเพาะ และภายในบริเวณสองเฟสนี้เส้นความกดดันคงที่ยังคงเป็นเส้นเดียวกับเส้นออกอุณหภูมิดังที่ แต่ปริมาตรจำเพาะนั้นเปลี่ยนแปลงภายในบริเวณสองเฟส พิจารณาจุดร่วมสามที่เกิดขึ้นบนแผนภาพ P-T นั้นแท้ที่จริงแล้วเป็นเส้นร่วมสาม (Triple line) บนพื้นผิว P-V-T นั้นเอง ความกดดันและอุณหภูมิของจุดร่วมสามนั้นคงที่แต่ปริมาตรจำเพาะของจุดร่วมสามอาจเปลี่ยนแปลงได้ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับสัดส่วนในแต่ละเฟสที่เกิดขึ้น

เมื่อฉายภาพ (Projection) บนพื้นผิว P-V-T ของรูป 5.10 และรูป 5.11 ให้ได้ระนาบเฉพาะแผนภาพ P-T หรือ P-V (สำหรับแผนภาพ P-T สำหรับน้ำนั้นได้มีการพิจารณาแล้วตามหัวข้อ 5.2) บนระนาบ P-T เราจะพบจุดร่วมสาม แต่ถ้าพิจารณาในแผนภาพ P-V นั้นจะพบเส้นร่วมสามแทนเส้นออกอุณหภูมิดังที่ได้ และเส้นออกอุณหภูมิดังที่เห็นในแผนภาพ P-V นี้จะเป็นรอยตัดระหว่างระนาบออกอุณหภูมิดังที่หนึ่ง ๆ กับพื้นผิว P-V-T เส้นออกอุณหภูมิดังที่มีหลายเส้นแต่มีเพียงเส้นเดียวที่มีจุดเปลี่ยนความเว้าอยู่ที่จุดวิกฤตซึ่ง เรียกว่า เส้นออกอุณหภูมิจวิกฤต

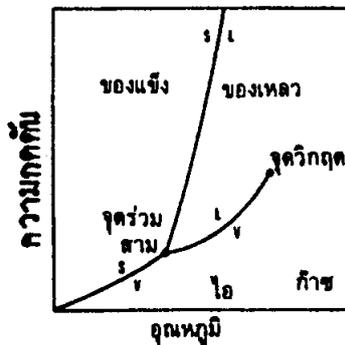
(Critical isotherm) และการฉายภาพ (projection) ของรูป 5.11 และรูป 5.11 บนแผนภาพ P-T และ P-V จะทำให้ได้อีก 4 รูปภาพดังนี้



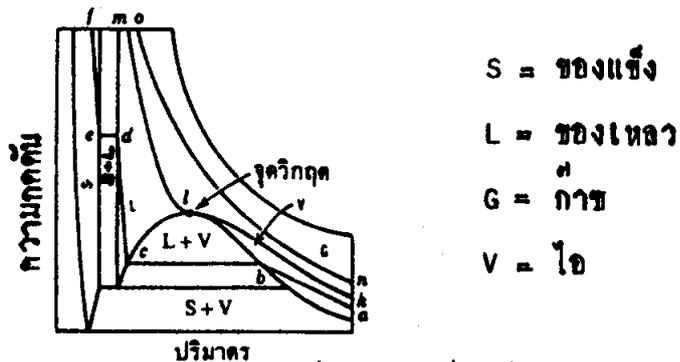
รูปที่ 5.12 (ก) แสดงแผนภาพ P-T สำหรับสารซึ่งขยายตัวเมื่อแข็งตัว (เช่นน้ำ)



รูปที่ 5.12 (ข) แสดงแผนภาพ P-V สำหรับสารซึ่งขยายตัวเมื่อแข็งตัว (เช่นน้ำ)



รูปที่ 5.13 (ก) แสดงพื้นที่ P-T สำหรับสารซึ่งหดตัวเมื่อแข็งตัว (เช่น CO₂)



รูปที่ 5.13 (ข) แสดงพื้นที่ P-V สำหรับสารซึ่งหดตัวเมื่อแข็งตัว (เช่น CO₂)

สังเกตจากรูปที่ 5.12(ก) จะพบว่าสำหรับสารหนึ่ง ๆ ซึ่งขยายตัวเมื่อแข็งตัว (เช่น น้ำ) จะมีอุณหภูมิเยือกแข็งลดลงเมื่อความกดดันของสารนั้นเพิ่มขึ้น และในรูป 5.13(ก) นั้นสารหนึ่งจะหดตัวเมื่อแข็งตัวจะมีอุณหภูมิเยือกแข็งเพิ่มขึ้น เมื่อความกดดันของสารเพิ่มขึ้น ดังนั้นขณะที่ความกดดันไอ (Pressure of vapor) เพิ่มขึ้นตามเส้นอุณหภูมิคงที่ ABCDEF (ในรูปที่ 5.10) จะพบว่าสารซึ่งขยายตัวเมื่อแข็งตัวนั้นจะกลายเป็นของแข็งก่อนในครั้งแรก แล้วจึงกลายเป็นของเหลวในเวลาต่อมา และสำหรับสารซึ่งหดตัวเมื่อแข็งตัวนั้นจะพบว่า ขณะที่ความกดดันของไอเพิ่มขึ้นตามเส้นอุณหภูมิคงที่ ABCDEF (ในรูปที่ 5.11) สารนั้นจะกลายเป็นของเหลวก่อนในครั้งแรก และจะกลายเป็นของแข็งในเวลาต่อมา

เมื่อผิว P-V-T เมื่อฉายภาพ (Projection) ลงบนพื้นผิว P-T จะมีเส้นเกิดขึ้น 3 เส้น (ดูรูปที่ 5.6) ดังต่อไปนี้

1. เมื่อสารซึ่งมีเฟสของแข็งและก๊าซอยู่ด้วยกันอย่างสมดุลจะได้เส้นที่เรียกว่า เส้นระเหิด (Sublimation curve) แสดงถึงอุณหภูมิของการระเหิดของของแข็งเทียบกับความกดดัน เส้นจะมีลักษณะเอียงไปทางขวา นั่นคือเมื่อความกดดันเพิ่มขึ้นจุดระเหิดของสารจะมีค่ามากขึ้นด้วย

2. เมื่อสารซึ่งมีเฟสของเหลวและก๊าซอยู่ด้วยกันอย่างสมดุล เส้นนี้เรียกว่า เส้นระเหย (Vaporization curve) หรือ เส้นโค้งความดันไอ (Vapor pressure curve) หรือ เส้นจุดเดือด (Boiling point curve) แสดงถึงอุณหภูมิเดือดของของเหลวเทียบกับความกดดัน จุดเดือดของสารจะเพิ่มขึ้นเมื่อมีความกดดันมากขึ้น และเส้นนี้จะเอียงไปทางขวาเช่นเดียวกัน

3. เมื่อสารซึ่งมีเฟสของแข็งและของเหลวอยู่ด้วยกันอย่างสมดุล เส้นนี้เรียกว่า เส้นการหลอมตัว (Fusion curve) หรือ เส้นหลอมเหลว (Melting point curve) หรือ เส้นเยือกแข็ง (Freezing point curve) ซึ่งแสดงถึงอุณหภูมิหลอมเหลวของของแข็งเทียบกับความกดดัน เส้นนี้จะเอียงได้เป็น 2 แบบคือ

3.1 สำหรับสารที่ หดตัว เมื่อกลายเป็นของแข็ง เส้นนี้จะเอียงไปทางขวาซึ่งสารทุกชนิดจะมีลักษณะแบบนี้ (ดูจากรูปที่ 5.12)

3.2 สำหรับสารที่ขยายตัวเมื่อกลายเป็นของแข็ง เส้นนี้จะเอียงไปทางซ้าย (ดูรูปที่ 5.13 และรูปที่ 5.6)

โดยทั่วไปแล้วเส้นการหลอมตัว (Fusion curve) จะมีความชัน (Slop) เป็นบวกแต่มีสารบางชนิด (เช่นน้ำ) จะมีความชันเป็นลบ

5.5 ตารางของคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์

ตารางของคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ของสารต่าง ๆ นับว่าเป็นประโยชน์มาก โดยทั่วไปแล้วตารางทั้งหมดจะมีรูปแบบที่เหมือนกัน ตารางของคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์นั้นจะมีหลายอย่าง เช่น

1. ตารางไอน้ำ
2. ตารางสำหรับไอน้ำอิมิตัวที่ความดันต่าง ๆ
3. ตารางสำหรับไอร้อนขวดยั้ง
4. ตารางสำหรับของเหลวอัดตัว
5. ตารางบอกคุณสมบัติของของแข็งอิมิตัวและไออิมิตัว

สำหรับหัวข้อนี้จะกล่าวถึงเฉพาะตารางไอน้ำ และตารางไอน้ำที่ใช้กันได้นำมาจากตารางไอน้ำของ Keenan Keyes Hill และ Moore ซึ่งได้ตีพิมพ์ในปี ค.ศ. 1969 และ 1978

สำหรับปริมาตรจำเพาะของสารหนึ่ง ๆ ซึ่งมีคุณภาพเอนทัลปีหนึ่งนั้นเราสามารถหาปริมาตรจำเพาะของสารที่สภาวะนั้นในเทอมของคุณภาพเอนทัลปีของสารหนึ่งในสภาวะอิมิตัว

พิจารณาสารมวล m กิโลกรัม มีคุณภาพเอนทัลปีของเหลวอิมิตัวและไออิมิตัวมี $m_{l,10}$ และ $m_{v,10}$ กิโลกรัม ตามลำดับ

v_l เป็นปริมาตรจำเพาะของของเหลวอิมิตัว

v_v เป็นปริมาตรจำเพาะของไออิมิตัว

$(v_v - v_l)$ เป็นการเพิ่มขึ้นของปริมาตรจำเพาะเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงสภาวะจากของเหลวอิมิตัวไปเป็นไออิมิตัว และใช้สัญลักษณ์ v_{fg}

ดังนั้น

$$= \frac{m_{\text{vap}}}{m_{\text{liq}} + m_{\text{vap}}} = \frac{m_{\text{vap}}}{m} \dots \dots \dots (5.9)$$

ปริมาตรของสารที่ได้อัตราผลรวมของปริมาตรของของเหลวกับปริมาตรของไอ

$$\begin{aligned} V &= V_{\text{liq}} + V_{\text{vap}} \\ mV &= m_{\text{liq}} \cdot V_f + m_{\text{vap}} \cdot V_g \\ V &= \left(\frac{m_{\text{liq}}}{m} \right) V_f + \left(\frac{m_{\text{vap}}}{m} \right) V_g \\ &= \left(1 - \frac{m_{\text{vap}}}{m} \right) V_f + \chi V_g \\ &= (1 - \chi) V_f + V_g \\ &= V_f + \chi V_g \dots \dots \dots (5.10) \end{aligned}$$

สมการ (5.10) บ่งบอกถึงปริมาตรจำเพาะของสารที่สภาวะอิ่มตัวหนึ่ง ๆ ซึ่งมีความสัมพันธ์กับ v_f, v_g และ χ ของสารที่สภาวะอิ่มตัวนั้น

ตัวอย่างที่ 1 จงหาปริมาตรจำเพาะของไอน้ำอิ่มตัวที่ 200°C และมีคุณภาพไอ 70% (กำหนดให้ 200°C $v_f = 0.001157 \text{ m}^3/\text{kg}$ และ $v_g = 0.12736 \text{ m}^3/\text{kg}$ ตามตารางภาคผนวก)

วิธีทำ จากสมการ (5.10)

$$\begin{aligned} V &= V_f + \chi V_{fg} \\ \text{แต่จาก } V_{fg} &= V_g - V_f \\ \text{ดังนั้นจะได้} \end{aligned}$$

$$V = V_f + \chi (V_g - V_f)$$

แทนค่าต่าง ๆ จะได้

$$V = 0.001157 + (0.70) (0.12736 - 0.001157)$$

$$V = 0.0895 \text{ m}^3/\text{kg}$$

นั่นคือปริมาตรจำเพาะของไอน้ำอิ่มตัวที่ 200°C มีค่าเท่ากับ $0.0895 \text{ m}^3/\text{kg}$

ตัวอย่างที่ 2 ภาชนะปิดสนิทใบหนึ่งมีปริมาตร 0.4 m^3 บรรจุด้วยน้ำ 2.0 kg ในสภาพของเหลวและไอในสมดุลที่ความกดดัน 600 Kpa จงคำนวณหา

ก) ปริมาตรและมวลของของเหลว ($V_{\text{liq}}, m_{\text{liq}}$)

ข) ปริมาตรและมวลของไอ ($V_{\text{vap}}, m_{\text{vap}}$)

วิธีทำ เนื่องจากความกดดัน 600 Kpa หรือ 0.6 Mpa จากตารางภาคผนวก จะได้ $V_f = 0.001101 \text{ m}^3/\text{kg}$, $V_g = 0.31446 \text{ m}^3/\text{kg}$

ดังนั้น $V_{fg} = V_g - V_f = 0.3157 - 0.001101 = 0.3146 \text{ m}^3/\text{kg}$

และเนื่องจากน้ำทั้งหมดในภาชนะเป็นระบบ ดังนั้นปริมาตรจำเพาะของ

ระบบ

$$V = \frac{\bar{V}}{M} = \frac{V}{m}$$

$$V = \frac{0.4}{2.0} = 0.20 \text{ m}^3/\text{kg}$$

จากสมการ (5.10)

$$V = V_f + \chi V_{fg}$$

แทนค่า $0.20 = 0.001101 + \chi (0.3146)$

$$\chi = 0.6322 \text{ หรือ } 63.22\%$$

ก) หาปริมาตรและมวลของของเหลว ($V_{\text{liq}}, m_{\text{liq}}$)

$$\begin{aligned} \text{จาก } m_{\text{liq}} &= (1 - \chi)m \\ &= (1 - 0.6322)(2.0) \\ &= 0.7356 \text{ kg} \end{aligned}$$

นั่นคือมวลของของเหลวเท่ากับ 0.7356 kg

$$\begin{aligned} \text{และจาก } V_{\text{liq}} &= m V_f \\ &= (0.7356)(0.001101) \\ &= 0.0008 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

นั่นคือ ปริมาตรของของเหลวเท่ากับ 0.0008 ลบ. เมตร

ข) หาปริมาตรและมวลของไอ (V_{vap}, m_{vap})

$$\begin{aligned} \text{จาก } m_{vap} &= \gamma m \\ &= (0.6322)(2.0) \\ &= 1.2644 \text{ kg} \end{aligned}$$

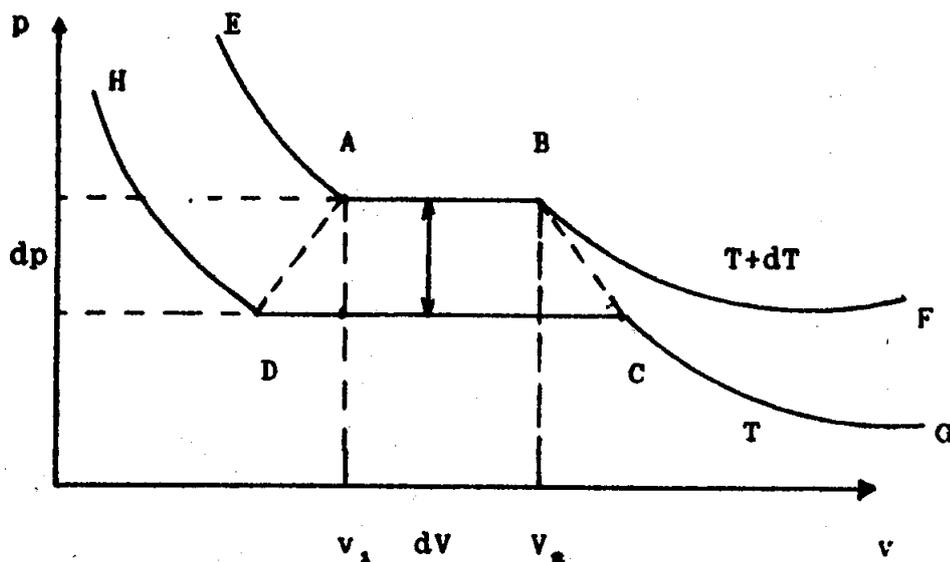
นั่นคือ มวลของไอเท่ากับ 1.2644 กิโลกรัม

$$\begin{aligned} \text{และจาก } V_{vap} &= m_{vap} V_g \\ &= (1.2644)(0.3157) \\ &= 0.3992 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

นั่นคือ ปริมาตรของไอเท่ากับ 0.3992 ลูกบาศก์เมตร

5.6 สมการของคลอเซียส-คลาเปียร์รอง (Clausius-Clapeyron equation)

พิจารณาการทำงานเครื่องจักรกลตามแบบของคาร์โนต์ที่ทำงานอยู่ระหว่างแหล่งความร้อนสองแหล่งที่มีอุณหภูมิต่างกันน้อยมากและสมมุติว่าสารตัวกลางในเครื่องจักรหรือเครื่องชนิดแบบคาร์โนต์คือ ของเหลวและไออิ่มตัวของของเหลว ซึ่งอยู่ที่สมดุล (equilibrium) ดังรูปที่ 5.14



รูปที่ 5.14 แสดงการทำงานของเครื่องจักรแบบคาร์โนต์ เมื่อสารตัวกลางเป็นของเหลว, และไออิ่มตัว

จากรูปเส้น FBAE เป็นเส้นกราฟแบบอุณหภูมิ ($T+dT$) คงที่ และเส้น GCDH เป็นเส้นกราฟแบบอุณหภูมิ T คงที่อีกเส้นหนึ่ง

ในช่วง FB และ GC นั้น เป็นช่วงของสารตัวกลางที่เป็นไอที่ไม่อิ่มตัว เมื่อกดดันที่อุณหภูมิทั้งสองค่า (T และ $T+dT$) ความกดดันจะเพิ่มขึ้น และเส้นกราฟค่อนข้างจะเป็นไปตามกฎของบอยล์ เมื่อถึงจุด C และ B ไอเริ่มกลั่นตัวเป็นของเหลว และถ้ายังคงกดต่อไปอีกความกดดันจะไม่เพิ่มขึ้นตอนนี้อีจะอยู่ร่วมกับของเหลวที่สมดุลย์ (ทั้งอุณหภูมิและความกดดันคงที่) เป็นไออิ่มตัวเมื่อปริมาตรลดลงความกดดันของไออิ่มตัวจะไม่เปลี่ยนแปลงตามปริมาตรที่ลดลงแต่เมื่อปริมาตรลดลงเรื่อย ๆ ไออิ่มตัวจะค่อย ๆ กลั่นตัวเป็นของเหลวมากขึ้นและในช่วง AE และ DH จะแทนของเหลวเพียงอย่างเดียวคือเมื่อกดก๊าซถึงจุด D และ A ไออิ่มตัวก็จะกลั่นตัวเป็นของเหลวหมด

เมื่อมีเส้นเชื่อม AD และ BC แล้ว ABCD จะกลายเป็นกระบวนการครบรอบ (cycle) ได้ซึ่งสามารถใช้ทฤษฎีของคาร์โนต์บรรยายได้ดังนี้ สมมติว่าสารตัวกลางที่สภาวะ A มีปริมาตรเป็น V_1 อยู่ที่อุณหภูมิ $T+dT$ ถ้าสารตัวกลางได้รับความร้อนของเหลวจะค่อย ๆ กลายเป็นไออิ่มตัวเพิ่มขึ้น ปริมาตรจะค่อยขยายตัวเพิ่มขึ้น แต่ความกดดันยังคงที่ จนถึงจุด B ของเหลวจะกลายเป็นไอทั้งหมด และมีปริมาตรเป็น V_2 และสมมติว่าที่จุด A นั้น มีของเหลวอยู่หนึ่งกรัมให้ปริมาตรความร้อนที่ระบบดูดกลืนเข้าไปเพื่อทำให้ของเหลวกลายเป็นไอทั้งหมดคือ Q_1 ดังนั้น $Q_1 = L+dL$ ถ้า $L+dL$ คือ ความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอของของเหลวที่อุณหภูมิ $T+dT$ (คล้ายกับว่า ถ้าของเหลวหนึ่งกรัมที่อุณหภูมิ T จะกลายเป็นไอไปทั้งหมดต้องใช้ความร้อน $Q = L$ แต่ถ้าอุณหภูมิเพิ่มขึ้นอีก dT ต้องใช้ความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอเพิ่มขึ้นอีก dL นั่นคือ ความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอของของเหลวนั้นจะมีค่าไม่คงที่)

ถ้าจุด B ความกดดันของไอเกิดลดต่ำลงไปเป็น dp ไอจะขยายตัว แบบอะเดียเบติก (Adiabatic) และอุณหภูมิลดลง จนถึงจุด C อุณหภูมิของไอลดต่ำลงเป็น T และเมื่ออุณหภูมิลดลงก็จะเริ่มกลั่นตัวเป็นของเหลว (เหมือนกับการเกิดน้ำค้าง) ปริมาตรจะค่อย ๆ ลดลงเมื่อไอกลั่นตัวเป็นของเหลวมากขึ้น จนกระทั่งไอกลั่นตัวหมดที่อุณหภูมิตั้งที่ T และมาอยู่ที่สภาวะ D การเกิดกระบวนการจาก C ถึง D สารตัวกลางจะคลายความร้อน Q_2 โดยมีอุณหภูมิตั้งที่ T และ Q_2 จะเท่ากับ L

เมื่อ L คือความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอที่อุณหภูมิ T และถ้าระบบมีความกดดันเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยสารตัวกลางก็จะไปอยู่สภาวะ A ที่จุดเริ่มต้นโดยไม่มีความร้อนถ่ายเทเข้าหรือออกจากระบบเกิดกระบวนการอะเดียแบติก นับเป็นการครบรอบ ABCDA

จากวัฏจักรครบรอบแบบคาร์โนต์

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

หรือ
$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_2} = \frac{T_1 - T_2}{T_2} \quad \dots \dots \dots (5.11)$$

และจากกระบวนการดังกล่าว ซึ่งจะได้ว่า

$$Q_1 = L + dL, \quad Q_2 = L$$

$$T_1 = T + dT, \quad T_2 = T$$

แทนค่าลงในสมการ (5.11) จะได้

$$\frac{dL}{L} = \frac{dT}{T} \quad \dots \dots \dots (5.12)$$

เมื่อระบบทำงานครบรอบ โดยพลังงานภายในไม่เปลี่ยนแปลงจะได้ว่า

$$\begin{aligned} W &= Q_1 - Q_2 \\ &= \text{งานที่ระบบทำได้ในหนึ่งรอบ} \\ &= \text{พื้นที่ที่ล้อมรอบด้วยกระบวนการ ABCD} \end{aligned}$$

แต่จาก $Q_1 - Q_2 = dL$

ดังนั้น

$$dL = \text{พื้นที่ที่ล้อมรอบด้วยกระบวนการ ABCD}$$

$$dL = dp(V_2 - V_1)$$

แทนค่า dL ลงในสมการ (5.12) จะได้

$$\frac{dT}{T} = \frac{dp(V_2 - V_1)}{L}$$

$$\text{หรือ} \quad \frac{dp}{dT} = \frac{L}{T V_2 - V_1} \quad \dots\dots\dots(5.13)$$

สมการ(5.13) เรียกว่า สมการของคลอเซียส-คลาเปียร์รอง (Clausius-Clapeyron) สารตัวกลางที่ใช้อยู่ในสภาวะอาจจะเป็นของแข็งกับของเหลวที่อยู่ที่สมดุลย์ (กำลังหลอมเหลวหรือแข็งตัว) หรือสารตัวกลางที่อยู่ที่สภาวะของแข็งกับไอที่สมดุลย์ก็ได้

ตัวอย่าง จงคำนวณว่าจุดเดือดของน้ำจะเพิ่มจาก 100°C ไปเท่าไรถ้าความกดดันบนผิวของน้ำเพิ่มจากเดิม 1 atm เมื่อกำหนดให้ความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอของน้ำมีค่า 540 cal/qm ถ้าน้ำ 1 cm³ กลายเป็นไอจะมีปริมาตร 1677 cm³

วิธีทำ จากโจทย์จะได้

$$\begin{aligned} dP &= 1 \text{ atm} \\ &= 1.013 \times 10^6 \text{ dynes/cm}^2 \\ T &= 273 + 100 = 373^\circ \text{K} \\ L &= 540 \text{ cal/qm} \\ &= 540 \times 4.186 \times 10^7 \text{ ergs/qm} \\ v_1 &= 1 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

$$\text{และ} \quad v_2 = 1677 \text{ cm}^3$$

จากสมการ(5.13) ของคลอเซียส-คลาเปียร์รอง

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)}$$

$$\text{ดังนั้น} \quad dT = \frac{T V_2 - V_1}{L} dp$$

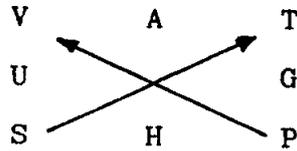
$$= \frac{373 \quad 1676 \quad 1.013 \times 10^6}{540 \times 4.186 \times 10^7}$$

$$= 27.92^\circ \text{K}$$

นั่นคือ จุดเดือดใหม่ของน้ำเมื่อความกดดันเพิ่มขึ้นอีก 1 atm คือ 127.92°C ประมาณ 128°C

5.7 สมการของแมกซ์เวลล์ (Maxwell equation)

แมกซ์เวลล์ได้แสดงให้เห็นถึงความสัมพันธ์ของตัวแปรต่างๆ ทางอุณหพลศาสตร์ ดังนี้



เมื่อ V เป็นปริมาตร (Volume), U เป็นพลังงานภายใน (Internal energy), S เป็นเอนโทรปี (entropy), H เป็นเอนทาลปี (enthalpy), P เป็นความกดดัน (pressure), G เป็นฟังก์ชันกิบส์ (Gibbs potential หรือ Gibbs free energy), T เป็นอุณหภูมิสัมบูรณ์ (Absolute temperature) และ A เป็นฟังก์ชันเฮล์มโฮลทซ์ (Helmholtz potential หรือ Helmholtz free energy) ซึ่งตัวแปรต่าง ๆ มีความสัมพันธ์กันดังนี้

$$A = U - TS$$

$$G = H - TS$$

$$H = U + PV$$

ถ้าพิจารณาสภาวะที่สมดุลย์ของระบบจากสภาวะหนึ่งไปยังอีกสภาวะหนึ่ง จะได้ดังนี้

1. การเปลี่ยนแปลงพลังงานภายใน (The internal energy change)
จากกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W$$

หรือ $dU = dQ - pdv$

ดังนั้น $dU = Tds - pdv$ (5.14)

2. การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี (The enthalpy change)

จาก $H = U + pv$

$$dH = dU + pdv + vdp$$

$$dH = dQ + vdp$$

หรือ $dH = Tds + vdp$ (5.15)

3. การเปลี่ยนแปลงฟังก์ชันเฮล์มโฮลทซ์ (The helmholtz potential change)

$$\begin{aligned} \text{จาก} \quad A &= U - TS \\ dA &= dU - Tds - SdT \\ dA &= -SdT - pdv \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(5.16)$$

4. การเปลี่ยนแปลงฟังก์ชันกิบส์ (Gibbs potential change)

$$\begin{aligned} \text{จาก} \quad G &= H - TS \\ dG &= dH - Tds - SdT \\ dG &= vdp - SdT \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(5.17)$$

พิจารณาสมการ(5.14)ดังต่อไปนี้

$$\text{เมื่อ} \quad dU = Tds - pdv$$

แสดงว่า U เป็นฟังก์ชันของ S และ V ซึ่งจะได้ความสัมพันธ์

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad \dots\dots\dots(5.18)$$

และจากสมการ(5.15)

$$dH = Tds + vdp$$

แสดงว่า H เป็นฟังก์ชันของ S และ p ซึ่งจะได้ความสัมพันธ์

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial v}{\partial S}\right)_p \quad \dots\dots\dots(5.19)$$

จากสมการ(5.16)

$$dA = -SdT - pdv$$

แสดงว่า A เป็นฟังก์ชันของ T และ V ซึ่งจะได้ความสัมพันธ์

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad \dots\dots\dots(5.20)$$

และจากสมการ(5.17)

$$dG = vdp - SdT$$

แสดงว่า G เป็นฟังก์ชันของ p และ T ซึ่งจะได้ความสัมพันธ์

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad \dots\dots\dots (5.21)$$

เราอาจจะหาความสัมพันธ์ต่างๆของสมการแมกซ์เวลได้อีกวิธีหนึ่ง ดังนี้

พิจารณาเอนทาลปี H เมื่อ H เป็นฟังก์ชันของ S และ p

$$H = H(s, p)$$

$$dH = \left(\frac{\partial h}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_S dp \quad \dots\dots\dots (5.22)$$

เทียบกับ dH ในสมการ(5.15)จะได้

$$T = \left(\frac{\partial h}{\partial S}\right)_S \quad \dots\dots\dots (5.23)$$

และ

$$v = \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_S \quad \dots\dots\dots (5.24)$$

ดิฟเฟอเรนทิเอทสมการ(5.23)เทียบกับ p เมื่อ S คงที่ จะได้

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right) \right]_S$$

$$\text{ดังนั้น} \quad \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_S = \frac{\partial^2 h}{\partial p \cdot \partial S} \quad \dots\dots\dots (5.25)$$

และเมื่อดิฟเฟอเรนทิเอทสมการ(5.24)เทียบกับ S เมื่อ p คงที่ จะได้

$$\left(\frac{\partial v}{\partial S}\right)_P = \left[\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right) \right]_P$$

$$\text{ดังนั้น} \quad \left(\frac{\partial v}{\partial S}\right)_P = \frac{\partial^2 h}{\partial p \cdot \partial S} \quad \dots\dots\dots (5.26)$$

จากสมการ(5.25)และ(5.26)ในที่สุดจะได้

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial v}{\partial S}\right)_P$$

ซึ่งก็เหมือนกับสมการ(5.19)นั่นเอง

ในการทำงานเดียวกันความสัมพันธ์ของแมกซ์เวลอื่นก็สามารถหาได้ด้วยวิธีการเดียวกันและก็จะจะเป็นไปตามสมการ (5.18) (5.20) และ (5.21)

ค่า H, G และ A รวมทั้ง 3 ตัวแปรเรียกว่า "Thermodynamics potential"

5.8 ฟังก์ชันเฮล์มโฮลทซ์ (Helmholtz function)

ในปี ค.ศ. 1847 เฮล์มโฮลทซ์ (H. Helmholtz) ได้คิดค้นรวบรวมตัวแปรต่าง ๆ ทางอุณหพลศาสตร์เข้าด้วยกันเพื่อให้เป็นฟังก์ชัน โดยใช้สัญลักษณ์ A แทนฟังก์ชันเฮล์มโฮลทซ์ และถือว่าเป็นคุณสมบัติอย่างหนึ่งของระบบที่แสดงสภาวะของระบบได้ เช่นเดียวกับตัวแปรอื่น เช่น พลังงานภายใน (U), อุณหภูมิ (T), ความกดดัน (P), ปริมาตร (V) และเอนโทรปี (S) ฟังก์ชันเฮล์มโฮลทซ์ตามความสัมพันธ์ของแมกซ์เวลมีนิยามดังนี้

$$A = U - TS$$

$$\text{หรือ} \quad dA = -SdT - pdV \quad \dots\dots\dots (5.27)$$

ฟังก์ชันเฮล์มโฮลทซ์ อาจเรียกว่า Helmholtz potential หรือ Helmholtz free energy

จากสมการ (5.27) สำหรับกระบวนการที่ย้อนกลับได้ที่มีอุณหภูมิคงที่ (reversible isothermal process) จะได้

$$dA = -pdv$$

$$\text{หรือ} \quad A_1 - A_2 = -dw \quad \dots\dots\dots (5.28)$$

$$A_1 - A_2 = - \int_1^2 pdv$$

จากสมการแสดงสภาวะ $PV = RT$

$$A_1 - A_2 = - \int_1^2 RT \frac{dv}{V}$$

$$A_1 - A_2 = -RT \ln \frac{V_2}{V_1} \dots\dots\dots (5.29)$$

จากสมการ (5.28) จะเห็นว่า "การเปลี่ยนแปลงของฟังก์ชันเฮมโวลท์ซระหว่างกระบวนการย้อนกลับได้ที่มีอุณหภูมิคงที่จะเท่ากับงานที่ทำให้กับระบบ และสำหรับกระบวนการย้อนกลับได้ที่มีอุณหภูมิและปริมาตรคงที่

จากสมการ (5.27) จะได้ $dA = 0$

นั่นคือ $A = \text{คงที่}$

5.9 ฟังก์ชันกิบส์ (Gibbs function)

ระบบทางอุณหพลศาสตร์บางระบบนั้นนอกจากจะมียานน้อย ๆ $p dv$ อันเนื่องมาจากระบบเกิดการเปลี่ยนสภาวะโดยมีปริมาตรเปลี่ยนแปลงไปเข้ามาเกี่ยวข้องแล้วยังมีงานอื่น ๆ อีกเช่น งานทางไฟฟ้า (Electrical work) คืองานที่สนามไฟฟ้าใช้เคลื่อนที่ประจุไฟฟ้าในวงจรไฟฟ้านั้นได้

ในปี ค.ศ. 1878 กิบส์ (J.W.Gibbs) ได้คิดปริมาณของงาน (Work done) ที่รวมงานในรูปต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับระบบ (คืองานในรูป $p dv$ และงานอื่นๆ) ใช้สัญลักษณ์ G และมีนิยามดังนี้

$$G = H - ST$$

หรือ $G = U + pv - ST$

ดังนั้น $dG = dU + pdv + vdp - SdT - Tds$

หรือ $Tds - dU = -dG + pdv + vdp - SdT \dots\dots\dots (5.30)$

จากกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์

$$Tds = dU + dw$$

หรือ $dw = Tds - dU$

แทนค่า $Tds - dU$ ลงในสมการ (5.30) จะได้

$$dU = -dG + pdv + vdp - SdT \dots\dots\dots (5.31)$$

ถ้าพิจารณาว่าในการเกิดกระบวนการขึ้นนั้น มีงานอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้องกับระบบนอกจากงาน pdv และสมมติว่าให้งานนั้นคือ dF ดังนั้น งานทั้งหมด (W_T) จะหาได้ดังนี้

$$dW = dF + pdv$$

หรือ $dF = dW - pdv$

จากสมการ (5.31) จะได้ว่า

$$dF = -dG - SdT + vdp \quad \dots\dots\dots(5.32)$$

ถ้าระบบเกิดการเปลี่ยนแปลงสภาวะแบบกระบวนการย้อนกลับได้ชนิดที่อุณหภูมิและความกดดันคงที่ (isothermal and isobaric process) จากสมการ (5.32) จะได้ว่า

$$dF_{P,T} = -dG_{P,T}$$

ถ้าระบบเกิดการเปลี่ยนแปลงสภาวะอย่างมาก (finite process) จะได้ว่า

$$F_{P,T} = (G_2 - G_1)_{P,T}$$

หรือ

$$F_{P,T} = (G_1 - G_2)_{P,T}$$

นั่นคืองาน (ที่นอกเหนือจาก pdv) ทั้งหมดที่ระบบทำได้ ($A_{P,T}$ เป็นบวก) จะเท่ากับค่าฟังก์ชันกิบส์ที่ลดลงจากการเปลี่ยนสภาวะ 1 ไปยังสภาวะ 2 โดยการเปลี่ยนสภาวะนั้นระบบต้องมีความกดดัน P และอุณหภูมิ T คงที่ นอกจากนั้นกระบวนการดังกล่าวก็ต้องเป็นกระบวนการแบบย้อนกลับได้ด้วย

ในทำนองเดียวกันถ้าระบบเกิดกระบวนการแบบย้อนกลับไม่ได้แบบมีความกดดันและอุณหภูมิกคงที่ $F_{P,T}$ ก็น้อยกว่า $(G_1 - G_2)_{P,T}$ ซึ่งอาจเขียนเป็นสมการทั่วไปได้

$$F_{P,T} \leq (G_1 - G_2)_{P,T}$$

ถ้า $F_{P,T} = (G_1 - G_2)_{P,T}$ ซึ่ง $F_{P,T}$ ก็หมายถึงงานที่นอกเหนือจากงาน pdv และมีค่าสูงสุด (Maximum) คือเมื่อระบบเกิดการเปลี่ยนแปลงสภาวะจากสภาวะ 1 ไปยังสภาวะ 2 โดยมีความกดดันและอุณหภูมิกคงที่แบบกระบวนการย้อนกลับได้

ถ้า $F_{P,T} < (G_1 - G_2)_{P,T}$ ก็หมายความว่าระบบเกิดการเปลี่ยนแปลงสภาวะแบบย้อนกลับไม่ได้จากสภาวะ 1 ไปยังสภาวะ 2 โดยมีความกดดันและอุณหภูมิคงที่นั่นเอง

สำหรับฟังก์ชันกิบส์นี้จะใช้กับระบบก้ำชอุณหคติเป็นตัวอย่างไม่ได้ ทั้งนี้เพราะไม่มีกระบวนการใด ๆ ที่เกิดกับก้ำชอุณหคติแล้วความกดดันและอุณหภูมิจะคงที่พร้อม ๆ กันได้แต่ในการเปลี่ยนสถานะของสาร เช่น จากของเหลวไปเป็นไอที่อุณหภูมิของจุดเดือด (boiling point) นั้น อุณหภูมิและความกดดันของของเหลวนั้นจะมีค่าคงที่ดังเช่น น้ำจะเดือดที่อุณหภูมิ 100°C และความกดดัน 1 บรรยากาศถ้ายังได้รับความร้อนต่อไปน้ำก็จะกลายเป็นไอ (Vapor) ที่อุณหภูมิและความกดดันค่านี้อยู่จนกระทั่งน้ำจะเปลี่ยนสถานะเป็นไอน้ำทั้งหมด

ถ้า G เป็นฟังก์ชันกิบส์ของสถานะของเหลว 1 กรัมโมเลกุล

G' เป็นฟังก์ชันกิบส์ของสถานะไอที่อยู่ที่สมดุลกับของเหลวที่อุณหภูมิจุดเดือดคงที่ T และความกดดันคงที่ P

จากความสัมพันธ์ของแมกซ์เวล จะได้ว่า

$$G = U - TS + PV$$

และ $G' = U' - TS' + PV'$

ดังนั้น $G - G' = (U - U') - T(S - S') + p(v - v')$

หรือ $G - G' = -(U' - U) + T(S' - S) - p(v' - v) \dots \dots (5.33)$

จากสมการ (5.33) จะเห็นว่า

$T(S' - S)$ เป็นปริมาณความร้อนแฝง L ที่ต้องส่งถ่ายเข้าไปในระบบเพื่อให้ของเหลวนั้นเปลี่ยนเป็นไอทั้งหมด

$p(v' - v)$ เป็นงานที่ของเหลว 1 กรัมโมเลกุล ทำได้ในการเปลี่ยนเป็นไอทั้งหมดโดยมีปริมาตรเพิ่มขึ้น $v' - v$ และ

v' เป็นปริมาตรของไอ และ v เป็นปริมาตรของของเหลว (น้ำ)

แต่จากกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์จะได้ว่าค่าของสมการ (5.33) นั้นจะมีค่าเป็น 0 ซึ่งพิจารณาได้ดังนี้

เนื่องจาก $dQ = dU + dW$

$$T(S' - S) = (U' - U) + p(v' - v)$$

$$\text{ดังนั้น} \quad T(S'-S) - (U'-U) - p(v'-v) = 0$$

$$\text{เพราะฉะนั้น} \quad G-G' = 0$$

$$G = G'$$

สรุปได้ว่า ขณะที่ของเหลวและไอของของเหลวอยู่ที่สมดุลที่จุดเดือดนั้น จะมีค่าของฟังก์ชันกิบส์เท่ากัน และโดยความจริงดังกล่าวนี้สามารถนำไปใช้กับการเปลี่ยนสถานะของธาตุหรือสารประกอบบริสุทธิ์ที่เป็นเนื้อเดียวกันตลอดได้ และที่เปลี่ยนกลับไปกลับมาระหว่างของแข็งเป็นของเหลว หรือของเหลวเป็นไอและยังใช้ได้เมื่อสารอยู่ที่จุดทริเพิล (Triple point) ด้วย

นอกจากนี้ยังจะได้ว่า ในการเปลี่ยนสถานะของสารที่อุณหภูมิจุดเดือดหรือจุดหลอมเหลวนี้ค่าฟังก์ชันกิบส์จะไม่เปลี่ยน ดังนั้น $F_{p,T}$ คืองานที่นอกเหนือจากที่ระบบทำได้จากที่ปริมาตรเปลี่ยนไปจะเป็นศูนย์ด้วย

ดังนั้น ในการเปลี่ยนสถานะของสารที่จุดหลอมเหลวหรือจุดเดือดของสารนั้น งานที่ระบบ(สาร)นั้นทำได้หรืองานที่ต้องกระทำกับระบบก็คืองานที่เรียกว่า $p dv$ เท่านั้น

เราเรียกฟังก์ชันกิบส์ G ว่า "พลังงานอิสระ" (free energy) ของระบบได้ทั้งนี้เพราะเมื่อระบบเกิดการควบแน่นหรือการหลอมที่(isothermal)นั้น ค่า G ที่เปลี่ยนแปลงไปจะเกี่ยวข้องกับงาน (work done) เท่านั้น ไม่เกี่ยวข้องกับพลังงานภายในของระบบ ($dU = 0$) นั่นคือ $dF_{p,T} = -dG_{p,T}$

5.9.1 ฟังก์ชันกิบส์กับสภาวะสมดุลของสถานะของเหลวและไอของสารบริสุทธิ์

ในขณะที่ของเหลวของสารประกอบหรือสารบริสุทธิ์ชนิดหนึ่งอยู่ที่สภาวะสมดุลกับไ้อิ่มตัว (saturated vapour) ของของเหลวเองนั้น อาจพิจารณาโดยใช้ฟังก์ชันกิบส์ได้ดังต่อไปนี้

พิจารณาระบบปิดอันหนึ่งที่มีของเหลวและไ้อิ่มตัวของของเหลวนั้นอยู่ที่สภาวะสมดุลทั้งอุณหภูมิและความกดดันของทั้งของเหลวและของไ้อิ่มตัวจะมีค่าเท่ากัน นั่นคืออุณหภูมิของของเหลวก็เท่ากับอุณหภูมิของไ้อิ่มตัวและความกดดันของของเหลวก็เท่ากับความกดดันของไ้อิ่มตัว

ถ้าให้ m_1 เป็นมวลของของเหลว, g_1 เป็นค่าฟังก์ชันกิบส์ต่อหนึ่งหน่วยมวลของของเหลว, m_2 เป็นมวลของไออิมิตัว และ g_2 เป็นค่าฟังก์ชันกิบส์ต่อหนึ่งหน่วยมวลของไออิมิตัว

ดังนั้นจะได้ว่า

$$G = m_1 g_1 = m_2 g_2 \quad \dots\dots\dots (5.34)$$

เมื่อ G เป็นค่าฟังก์ชันกิบส์ของสารทั้งสองสถานะรวมกัน

ถ้ามีของเหลวปริมาณน้อย ๆ เปลี่ยนไปเป็นไอเพิ่มเติมโดยมีอุณหภูมิและความกดดันยังคงที่อยู่ จากสมการ (5.34) จะได้

$$dG = d(m_1 g_1) + d(m_2 g_2) \quad \dots\dots\dots (5.35)$$

จากสมการ (5.17) เมื่อความกดดัน P และอุณหภูมิ T คงที่ จะได้

$$dG = 0$$

ดังนั้น $d(m_1 g_1) + d(m_2 g_2) = 0$

แต่ $dm_1 = -dm_2$

ทั้งนี้เพราะ dm_1 คือมวลของของเหลวที่ลดลง จะมีค่าเท่ากับมวลของไออิมิตัวที่เพิ่มขึ้น dm_2

ดังนั้นจะได้

$$g_1 = g_2 \quad \dots\dots\dots (5.36)$$

นอกจากนี้สมการ (5.36) ยังใช้ได้กับสภาวะที่ของแข็งอยู่ที่สมดุลกับของเหลวขณะที่มีการหลอมเหลว หรือในการระเหิด ซึ่งอยู่ในสภาวะสมดุลระหว่างของแข็งและไออิมิตัวของของแข็งด้วย

5.9.2 ฟังก์ชันกิบส์กับการเปลี่ยนสถานะอันดับหนึ่งของสารบริสุทธิ์

การเปลี่ยนสถานะ (phase transition) ก็คือ การเปลี่ยนสถานะของสารบริสุทธิ์จากของแข็งเป็นของเหลวที่จุดหลอมเหลวหรือเปลี่ยนสถานะจากของเหลวเป็นไอที่จุดเดือด หรือเปลี่ยนจากของแข็งเป็นไอ ที่เรียกว่า การระเหิด หรืออาจเปลี่ยนสถานะบางชนิด เช่น การเปลี่ยนรูปผลึกของสารบริสุทธิ์บางชนิดจากรูปหนึ่งไปอีกรูปหนึ่งได้

สมมติว่าพิจารณาระบบสารบริสุทธิ์ที่อยู่ในสถานะของเหลว และไออิมิตัวของของเหลวนั้นอยู่ในภาวะปิดอันหนึ่ง และกำลังเกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะโดยที่อุณหภูมิและความกดดันคงที่ และถ้า g_1 และ g_2 เป็นค่าฟังก์ชันกิบส์ของของเหลวและไออิมิตัวตามลำดับ จะได้ว่า

$$g_1 = g_2$$

ถ้าสมมติว่า อุณหภูมิของระบบเกิดการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นน้อย ๆ จากอุณหภูมิ T เป็น $T+dT$ แล้วไปอยู่ในสภาวะสมดุลอันใหม่ ฟังก์ชันกิบส์ก็จะเกิดการเปลี่ยนแปลงไป ดังนั้นจะได้

$$g_1 + dg_1 = g_2 + dg_2$$

นั่นคือ

$$dg_1 = dg_2 \quad \dots\dots\dots (5.37)$$

ถ้าระบบเกิดสภาวะที่มีไออิมิตัว จะได้ว่า

$$\left(\frac{dg_1}{dT}\right)_{\text{Sat}} = \left(\frac{dg_2}{dT}\right)_{\text{Sat}} \quad \dots\dots\dots (5.38)$$

เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงโดยมีค่าเพิ่มขึ้นจาก T เป็น $T + dT$ และความกดดันก็จะเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นจาก p เป็น $p + dp$

และถ้าฟังก์ชันกิบส์ g_1 ของสารบริสุทธิ์ส่วนที่เป็นของเหลวเป็นฟังก์ชันของ T และความกดดัน p

$$g_1 = g_1(T, p)$$

$$dg_1 = \left(\frac{\partial g_1}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial g_1}{\partial p}\right) dp$$

หรือ

$$\left(\frac{\partial g_1}{\partial T}\right) = \left(\frac{\partial g_1}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial g_1}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right) \quad \dots\dots\dots 5.39)$$

ถ้าหากสารบริสุทธิ์นั้นมีมวลหนึ่งหน่วยมีสองสถานะอยู่รวมกันที่สภาวะสมดุลย์
จะได้

$$dg = \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T \quad \dots\dots\dots (5.40)$$

และจากฟังก์ชันกิบส์สมการ(5.17)จะได้

$$dg = vdp - SdT \quad \dots\dots\dots (5.41)$$

เมื่อ g, v และ S เป็นค่าฟังก์ชันกิบส์, ปริมาตร, และเอนโทรปีของสาร
บริสุทธิ์

เมื่อเทียบกับสัมประสิทธิ์ของสมการ(5.40)กับ(5.41)จะได้ว่า

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_T = v \quad \dots\dots\dots (5.42)$$

และ $\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P = -S \quad \dots\dots\dots (5.43)$

และถ้าพิจารณาเฉพาะสถานะแต่ละสถานะของสารบริสุทธิ์ที่อยู่รวมกันทั้งสองสถานะ
ดังกล่าวจะได้ว่า

$$\left(\frac{\partial g_1}{\partial p}\right)_T = v_1$$

$$\left(\frac{\partial g_1}{\partial T}\right)_P = -S_1$$

$$\left(\frac{\partial g_2}{\partial p}\right)_T = v_2$$

และ $\left(\frac{\partial g_2}{\partial T}\right)_P = -S_2$

นำค่าเหล่านี้ไปแทนลงในสมการ(5.39)จะได้สมการทั้ง 2 สถานะของฟังก์ชันกิบส์
ดังนี้

$$\left(\frac{\partial g_1}{\partial T}\right)_{Sat} = -S_1 + v_1 \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{Sat}$$

และ $\left(\frac{\partial g_2}{\partial T}\right)_{Sat} = -S_2 + v_2 \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{Sat}$

เมื่อ S_1, S_2, v_1 และ v_2 เป็นเอนโทรปีของเหลวและของไออิ่มตัวและ
ปริมาตรของของเหลวและไออิ่มตัวของสารบริสุทธิ์มวลหนึ่งหน่วยตามลำดับ

ดังนั้นเมื่อพิจารณาจากสมการ(5.38)จะได้ว่า

$$-S_1 + v_1 \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\text{Sat}} = -S_2 + v_2 \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\text{Sat}}$$

ดังนั้น
$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\text{Sat}} = \frac{S_2 - S_1}{v_2 - v_1}$$

หรืออาจเขียนใหม่ได้ว่า
$$\frac{d}{dT} p = \frac{S_2 - S_1}{v_2 - v_1} \dots\dots\dots (5.44)$$

แต่จาก
$$S_2 - S_1 = \frac{Q}{T}$$

เมื่อ Q เป็นความร้อนที่ระบบอาจดูดกลืนเข้าไปในระบบหรือส่งถ่ายออกจากระบบเพื่อทำให้เกิดการเปลี่ยนสถานะ และถ้ามวลของสารบริสุทธิ์มีหนึ่งหน่วย Q จะเท่ากับ L

ดังนั้น
$$S_2 - S_1 = \frac{L}{T}$$

แทนค่าในสมการ (5.44) จะได้ว่า

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T v_2 - v_1} \dots\dots\dots (5.45)$$

สมการ(5.45)ก็คือสมการแสดงการเปลี่ยนแปลงสถานะของคลอเซียส - คลาเปียร์นั่นเอง

เมื่อพิจารณาสมการ(5.42)และ(5.43)จะเห็นว่า การเปลี่ยนสถานะดังที่พิจารณานั้นจะสรุปคุณลักษณะได้สองประการดังนี้

1. ในการเปลี่ยนสถานะ เอนโทรปีและปริมาตรของแต่ละสถานะจะมีการเปลี่ยนแปลง
2. ค่าอนุพันธ์อันดับหนึ่ง (first order derivative) ของฟังก์ชันกิบส์ จากทั้งสองสมการจะเปลี่ยนค่าแบบไม่ต่อเนื่อง (discontinuous changes) ที่อุณหภูมิและความกดดันขณะที่มีการเปลี่ยนสถานะ

การเปลี่ยนสถานะของสารบริสุทธิ์ที่เป็นไปตามเงื่อนไขทั้งสองประการนี้ เรียกว่า การเปลี่ยนสถานะอันดับหนึ่ง (first order phase transition) และสามารถอธิบายเพิ่มเติมได้ดังนี้

ในการเปลี่ยนสถานะของสารบริสุทธิ์บางชนิดแบบการระเหิด, การหลอมเหลวและการกลายเป็นไอที่เรียกว่า เป็นการเปลี่ยนสถานะอันดับหนึ่งและค่าอนุพันธ์อันดับหนึ่งของฟังก์ชันกิบส์คือ $\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P = -S$ และ $\left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T = V$ จะเปลี่ยนค่าแบบไม่ต่อเนื่อง

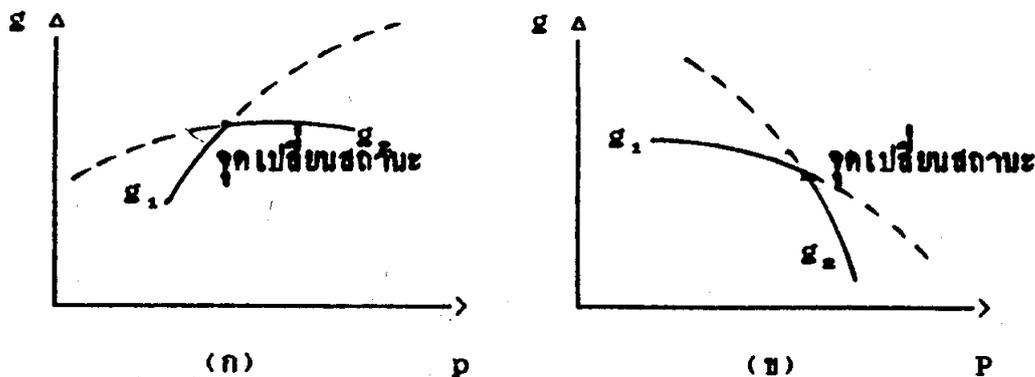
และถ้าให้สถานะของเหลวแทนด้วยหมายเลข 1 และสถานะที่กลายเป็นไอแทนด้วยหมายเลข 2 ระบบเริ่มต้นจากที่มีสถานะของเหลวอย่างเดี่ยวเมื่ออุณหภูมิ T และความกดดัน P เปลี่ยนไปค่าอนุพันธ์อันดับหนึ่งของฟังก์ชันกิบส์ของสถานะของเหลวคือ $\left(\frac{\partial g_1}{\partial T}\right)_P$ และ $\left(\frac{\partial g_1}{\partial P}\right)_T$ ก็จะมีค่าเปลี่ยนไปเรื่อย ๆ อย่างต่อเนื่อง และถ้าของเหลว

เปลี่ยนสถานะไปเป็นหมดแล้วค่าอุณหภูมิ T และความกดดัน P ยังเปลี่ยนไปอีก และค่าอนุพันธ์อันดับหนึ่งของฟังก์ชันของสถานะไอคือ $\left(\frac{\partial g_2}{\partial T}\right)_P$ และ $\left(\frac{\partial g_2}{\partial P}\right)_T$ ก็จะเปลี่ยน

ค่าไปอย่างต่อเนื่องเช่นเดียวกัน แต่จะมีสภาวะอยู่สภาวะหนึ่งคือ สภาวะที่ของเหลวกำลังเปลี่ยนเป็นไออยู่ จะได้ว่า $\left(\frac{\partial g_1}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial g_1}{\partial P}\right)_T$ และ $\left(\frac{\partial g_2}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial g_2}{\partial P}\right)_T$ หาค่าไม่ได้

คือมีค่าขาดหายไปหรือช่วงที่ขาดหายไป

ถ้าเขียนกราฟแสดงสามแกนที่ติดฉากกันของค่า g, p และ T และแยกกราฟแสดงผิวของ $g-p$ เมื่อ T คงที่และผิว $g-T$ เมื่อ p คงที่จะได้รูป 5.15



รูปที่ 5.15 แสดงการเปลี่ยนสถานะเมื่ออุณหภูมิคงที่ (ก) และเมื่อความกดดันคงที่ (ข)

5.9.3 ฟังก์ชันกิบส์กับการเปลี่ยนสถานะอันดับสองของสารบริสุทธิ์

การเปลี่ยนสถานะอันดับสอง (second-order phase transition) คือการเปลี่ยนสถานะของสารบริสุทธิ์ที่ค่าเอนโทรปี และปริมาตรของสารบริสุทธิ์ไม่เปลี่ยนไปด้วยนอกจากนี้ความกดดันและอุณหภูมิของสารบริสุทธิ์ก็ยังคงที่อยู่เดิม ตัวอย่างของการเปลี่ยนสถานะอันดับสองของสารบริสุทธิ์ก็เช่น การเปลี่ยนสภาพของสารบริสุทธิ์ที่เป็นสารตัวนำยิ่งยวด (super conductivity material) ไปเป็นสารตัวนำธรรมดา เมื่อไม่ได้อยู่ในสนามแม่เหล็ก เป็นต้น

อย่างไรก็ตามอาจจะแสดงให้เห็นได้ว่า อนุพันธ์อันดับสอง (second derivative) ของฟังก์ชันกิบส์ก็มีการเปลี่ยนค่าไปอย่างไม่ต่อเนื่องที่จุดการเปลี่ยนสถานะเช่นเดียวกัน

จากค่าความร้อนจำเพาะเมื่อความกดดันคงที่ของสารบริสุทธิ์ คือ

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

หรือ

$$\frac{C_p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

และจากสมการ (4.43)

$$S = - \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_p$$

ดังนั้นจะได้

$$\frac{C_p}{T} = \frac{\partial}{\partial T} = \left[- \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_p \right]_p$$

$$\frac{C_p}{T} = - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right)_p \quad \dots \dots \dots (5.46)$$

เมื่อ g คือค่าฟังก์ชันกิบส์ของสารบริสุทธิ์มวลหนึ่งหน่วย

จากนิยามของสัมประสิทธิ์ของการอัดตัว (compressibility)

$$\kappa = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$$

$$\kappa v = - \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$$

และจากสมการ (5.42)

$$v = \left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_T$$

ดังนั้น

$$v = -\frac{\partial}{\partial p} \left[\left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_T \right]$$

$$v = - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial p^2} \right)_T \quad \dots \dots \dots (5.47)$$

และจากนิยามสัมประสิทธิ์การขยายตัวตามบาศก์ (coefficient of cubical expansion)

$$\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$$

ดังนั้นจะได้

$$\beta v = \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_T \right]_P$$

$$\beta v = \left(\frac{\partial^2 g}{\partial p \cdot \partial T} \right)_P \quad \dots \dots \dots (5.48)$$

เมื่อนำสมการ (5.46) มาใช้กับสารบริสุทธิ์สองสถานะที่กำลังมีการเปลี่ยนแปลงสถานะอันดับสองจะได้ว่า

$$\frac{C}{T}P_1 = -\left(\frac{\partial^2 g_1}{\partial T^2}\right)_P$$

และ

$$CTP_2 = -\left(\frac{\partial^2 g_2}{\partial T^2}\right)_P$$

$$\frac{Cp_1 - Cp_2}{T} = \left(\frac{\partial^2 g_2}{\partial T^2}\right)_P - \left(\frac{\partial^2 g_1}{\partial T^2}\right)_P \dots\dots\dots (5.49)$$

ในทำนองเดียวกันจากสมการ (5.47) และ (5.48) จะได้

$$V(k_1 - k_2) = \left(\frac{\partial^2 g_2}{\partial P^2}\right)_T - \left(\frac{\partial^2 g_1}{\partial P^2}\right)_T \dots\dots\dots (5.50)$$

$$\text{และ } V(\beta_2 - \beta_1) = \left(\frac{\partial^2 g_2}{\partial T \partial P}\right)_P - \left(\frac{\partial^2 g_1}{\partial T \partial P}\right)_P \dots\dots\dots (5.51)$$

แต่จากเงื่อนไขของการเปลี่ยนแปลงสถานะอันดับสอง เอนโทรปีและปริมาตรของสารบริสุทธิ์จะคงที่และอุณหภูมิ T และความกดดัน P ก็คงที่

$$S_1 = S_2$$

และถ้าอุณหภูมิเปลี่ยนค่าจาก T เป็น $T+dT$ และความกดดันเปลี่ยนค่าจาก P เป็น $P + dP$ จะได้ว่า

$$S_1 + dS_1 = S_2 + dS_2$$

จะได้ว่า

$$dS_1 = dS_2 \dots\dots\dots (5.52)$$

และเนื่องจากเอนโทรปี S เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ T และความกดดัน P

ดังนั้น

$$S = S(T, P)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$

หรือจะได้

$$dS = \left(\frac{C_P}{T}\right) dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dp \quad \dots\dots\dots (5.53)$$

แต่จากความสัมพันธ์ของแมกซ์เวลล์หรือสมการ (5.18) จะได้

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = - \beta V$$

ดังนั้นสมการ (5.53) จะได้

$$dS = \frac{C_P}{T} dT - \beta v dp \quad \dots\dots\dots (5.54)$$

เมื่อพิจารณาสารบริสุทธิ์แต่ละสถานะจะได้

$$dS_1 = \frac{C_{P1}}{T} dT - \beta_1 v dp$$

และ
$$dS_2 = \frac{C_{P2}}{T} dT - \beta_2 v dp$$

เมื่อ β_1 และ β_2 คือสัมประสิทธิ์การขยายตัวตามปกติของสารบริสุทธิ์สถานะ 1 และสถานะ 2 ตามลำดับ ส่วน V นั้นถือว่ามีค่าคงที่ขณะที่มีการเปลี่ยนสถานะอยู่

แต่จากสมการ (5.52) จะได้

$$\frac{C_{P1}}{T} dT - \beta_1 v dp = \frac{C_{P2}}{T} dT - \beta_2 v dp$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{C_{P2} - C_{P1}}{T v (\beta_2 - \beta_1)} \quad \dots\dots\dots (5.55)$$

พิจารณาการเปลี่ยนสถานะอันดับสองของสารบริสุทธิ์โดยพิจารณาให้ปริมาตรคงที่ และมีอุณหภูมิ T และความกดดัน P คงที่ด้วยจะได้ว่า

$$V_1 = V_2$$

ถ้าอุณหภูมิเปลี่ยนจาก T เป็น $T+dT$ และความกดดันเปลี่ยนจาก P เป็น $P + dp$ จะได้

$$dv_1 = dv_2$$

ถ้าปริมาตร V เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ T และความกดดัน P

$$V = V(T, P)$$

$$dV = \beta v dT - k v dp$$

ดังนั้น

$$dv_1 = \beta_1 v dT - k_1 v dp$$

และ

$$dv_2 = \beta_2 v dT - k_2 v dp$$

$$\beta_1 v dT - k_1 v dp = \beta_2 v dT - k_2 v dp$$

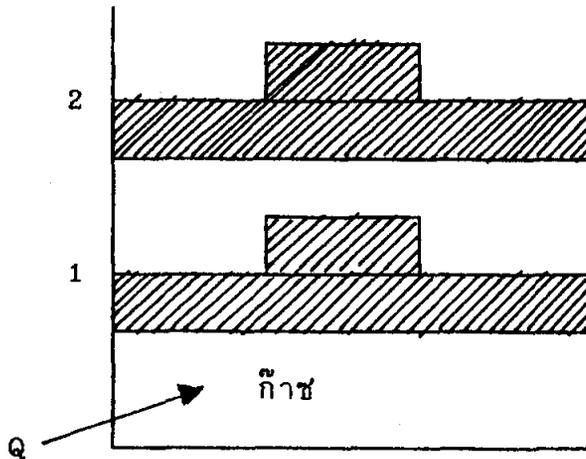
$$v(k_1 - k_2) dp = v(\beta_1 - \beta_2) dT$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\beta_1 - \beta_2}{k_1 - k_2} \dots\dots\dots (5.56)$$

สมการ (5.55) และ (5.56) เป็นสมการที่ใช้แทนความสัมพันธ์ของปริมาณต่างๆของสารบริสุทธิ์ที่มีการเปลี่ยนสถานะอันดับสอง (second-order phase transition) ซึ่ง เออฮ์เรนเฟสต์ (P.Ehrenfest) เป็นผู้ค้นพบ และเรียกสมการทั้งสองนี้ว่า สมการของเออฮ์เรนเฟสต์ (Ehrenfest's equation)

5.10 เอนทาลปี (enthalpy)

เอนทาลปีเป็นคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ตัวหนึ่ง โดยอาศัยการรวมของ คุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ตัวอื่นในกระบวนการเฉพาะอย่างเพื่อใช้เป็นนิยามของ เอนทาลปีพิจารณากระบวนการหนึ่งซึ่งดำเนินกระบวนการสมดุลย์ควอไซสภายใต้ความกดดัน คงที่ดังรูปที่ 5.16



รูปที่ 5.16 แสดงกระบวนการสมดุลย์ควอไซสภายใต้ความกดดันคงที่

สมมุติให้ไม่มีการเปลี่ยนแปลงของพลังงานจลน์และพลังงานศักย์และมีเพียง งานเนื่องจากการเคลื่อนที่ของขอบเขตของระบบเท่านั้น และพิจารณาก๊าซเป็นระบบ และให้ความร้อนแก่ระบบได้

จากกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์จะได้

$${}_1Q_2 = U_2 - U_1 + {}_1W_2$$

เนื่องจาก ${}_1W_2 = \int_1^2 pdv$ และ ${}_1W_2 = P \int_1^2 dv = P(v_2 - v_1)$

ดังนั้นจะได้

$${}_1Q_2 = U_2 - U_1 + p_2v_2 - p_1v_1$$

$${}_1Q_2 = (U_2 + p_2v_2) - (U_1 + p_1v_1) \dots \dots \dots (5.57)$$

จากสมการดังกล่าวพบว่า ความร้อนถ่ายเทระหว่างกระบวนการนั้น ปรากฏในเทอมของการเปลี่ยนแปลงในปริมาณ $U + pV$ ของระบบระหว่างสภาวะเริ่มต้นและสภาวะสุดท้ายเนื่องจาก P และ V เป็นฟังก์ชันของสภาวะของระบบ ดังนั้น ปริมาณ $U + pV$ จึงขึ้นอยู่กับสภาวะของระบบ และจัดว่าเป็นคุณสมบัติขึ้นกับปริมาณ เพื่อความสะดวกเราจึงกำหนดคุณสมบัติตัวใหม่ซึ่งเรียกว่า เอนทาลปี H ดังนี้

$$H = U + PV \quad \dots\dots\dots (5.58)$$

เขียนในรูปสมการต่อหนึ่งหน่วยมวลจะได้

$$h = U + pV \quad \dots\dots\dots (5.59)$$

โดยที่ H คือเอนทาลปีทั้งหมด และ h คือเอนทาลปีจำเพาะ อย่างไรก็ตามเพื่อความสะดวกเราจะเรียก H และ h ว่าเอนทาลปีเท่านั้น

ในกระบวนการสมดุลย์ควอไซสแตติกความกดดันคงที่ว่า ความร้อนที่ถ่ายเทเท่ากับการเปลี่ยนแปลงของเอนทาลปี และนิยามเอนทาลปีว่าเป็นปริมาณ $U + pV$ ของระบบซึ่งจะสอดคล้องกับความสัมพันธ์ของแมกเวลล์ในหัวข้อ 5.7

โดยเหตุที่เอนทาลปีถือเป็นคุณสมบัติอย่างหนึ่งของระบบ และเกี่ยวข้องกับกระบวนการเปลี่ยนสถานะของสารประกอบหรือสารบริสุทธิ์ ดังนี้คือ

ในการเปลี่ยนสถานะของสารดังกล่าวอาจจะเปลี่ยนจากของแข็งเป็นของเหลวหรือจากของเหลวเป็นก๊าซหรือการระเหิด เมื่อสารนั้นได้รับความร้อนหรือถ้าสารนั้นถูกดึงความร้อนออก กระบวนการเกิดขึ้นก็จะสลับกัน โดยทั่วไปในการเปลี่ยนสถานะของสารที่อุณหภูมิจุดหลอมเหลวและจุดเดือดนั้นทั้งอุณหภูมิและความกดดันจะคงที่ และปริมาตรของสารนั้นจะเปลี่ยนแปลงไปด้วย ดังนั้นจากสมการ (5.57) จะได้เป็น

$$L = (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_2 V_1)$$

เมื่อ L คือความร้อนแฝงในการเปลี่ยนสถานะ

จากสมการ (5.59) จะได้

$$L = h_2 - h_1 \quad \dots\dots\dots (5.60)$$

นั่นคือ การเปลี่ยนสถานะของสารบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิและความกดดันคงที่ ความร้อนแฝงในการเปลี่ยนสถานะจะเท่ากับผลต่างของเอนทาลปีของสารบริสุทธิ์ในแต่ละสถานะที่กำลังมีการเปลี่ยนแปลงอยู่นั่นเอง

และจากความสัมพันธ์ของความร้อนจำเพาะเมื่อความกดดันคงที่กับเอนทาลปี
จะได้

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p$$

ดังนั้น

$$dh = c_p dT$$

หรือ

$$\int_1^2 dh = c_p \int_1^2 dT$$

$$h_2 - h_1 = c_p (T_2 - T_1) \quad \dots \dots \dots (5.61)$$

สมการ (5.61) เรียกว่า การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี (the change of enthalpy)

ตัวอย่าง ความกดดันของก๊าซอุดมคติลดลงจาก 200 ถึง 50 dyne/cm² และอุณหภูมิตอนเริ่มต้นของระบบเป็น 140k เมื่อ r=1.2 สำหรับกระบวนการนี้ Cp=0.25 จงคำนวณหาการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี

วิธีทำ จากกฎของบอยล์ $p_1 v_1 = p_2 v_2$
และ $\frac{p_1 v_1}{T_1} = \frac{p_2 v_2}{T_2}$

ในที่สุดจะได้ความสัมพันธ์

$$\begin{aligned} T_2 &= T_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \\ &= 140 \left(\frac{50}{200} \right)^{\frac{1.2-1}{1.2}} \\ &= 140 \left(\frac{1}{4} \right)^{\frac{1}{6}} \\ &= 11.11\% \end{aligned}$$

จากสมการ (5.61) การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี

$$\begin{aligned} h_2 - h_1 &= C_p(T_2 - T_1) \\ &= (0.025)(11.11 - 140) \\ &= -32.22 \end{aligned}$$

นั่นคือ การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีเท่ากับ -32.22 Cal

5.11 สมการ Tds รูปต่างๆ (Tds equation)

พิจารณาพลังงานภายใน U และเอนโทรปี S ของสารบริสุทธิ์ ถ้าสมมติเป็นฟังก์ชันของ T และ V จะได้

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad \dots\dots\dots (5.62)$$

$$\text{และ} \quad dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad \dots\dots\dots (5.63)$$

และจากกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์ จะได้

$$dS = \frac{1}{T} (dU + pdv)$$

เมื่อแทนค่า dU จาก (5.62) จะได้

$$dS = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \right] + \frac{1}{T} pdv$$

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T} \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] dV \quad \dots\dots\dots (5.64)$$

เทียบสัมประสิทธิ์ของ dT และ dV จากสมการ (5.63) และ

(5.64) จะได้

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad \dots\dots\dots (5.65)$$

$$\text{และ } \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right]$$

จากความสัมพันธ์ความร้อนจำเพาะเมื่อปริมาตรคงที่สำหรับสาร
บริสุทธิ์ปริมาณ 1 กรัมโมเลกุล

$$C_v = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

ดังนั้นจากสมการ (5.65) จะได้ว่า

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

จากสมการ (5.63) ถ้าคูณตลอดด้วย T จะได้ว่า

$$Tds = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \dots\dots\dots (5.66)$$

และจากความสัมพันธ์ของแมกซ์เวลล์ สมการ (5.19)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

แทนค่าเหล่านี้ลงในสมการ (5.66) จะได้

$$Tds = C_v dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \dots\dots\dots (5.67)$$

สมการ (5.67) เรียกว่า "Tds สมการที่หนึ่ง"

และถ้าพิจารณาพลังงานภายใน U และเอนโทรปี S ของสารประกอบหรือ
สารบริสุทธิ์เป็นฟังก์ชันของ T และ p จะได้ว่า

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP \dots\dots\dots (5.68)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP \dots\dots\dots (5.69)$$

$$\text{และ } dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \dots\dots\dots (5.70)$$

แทนค่า dU และ dv ลงในกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์ $dQ = dU + pdv$ จะได้

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dp + p \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T dp \right]$$

$$dQ = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \right] dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + p \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T \right] dp \dots \dots \dots (5.71)$$

ถ้าระบบเกิดกระบวนการแบบความกดดันคงที่ ($dp=0$) จากสมการ (5.71) จะได้

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$$

สมการ (5.71) จะกลายเป็น

$$dQ = C_p dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + p \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T \right] dp$$

หรือ $Tds = C_p dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + p \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T \right] dp$

ดังนั้น

$$ds = \frac{1}{T} C_p dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + p \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T \right] dp \dots \dots \dots (5.72)$$

เมื่อเทียบสัมประสิทธิ์ของ dT และ dp ของสมการ (5.69) กับ (5.72) เพราะ dT และ dp ต่างก็เปลี่ยนค่าไปอย่างอิสระ

ดังนั้นจะได้ว่า

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T} C_p$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + p \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T \right]$$

จากสมการ (5.72) จะเขียนได้ว่า

$$TdS = C_p dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dp$$

และจากความสัมพันธ์ของแมกซ์เวลล์ สมการ (5.18)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

ดังนั้นจะได้ว่า

$$TdS = C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dp \quad \dots \dots \dots (5.73)$$

สมการ (5.73) เรียกว่า "TdS สมการที่สอง"

5.12 การนำเอาสมการ TdS ไปใช้ประโยชน์ (Application of TdS-equation)

สมการ TdS ทั้งสมการที่หนึ่งและสมการที่สองสามารถนำไปใช้ประโยชน์ในการคำนวณหาปริมาตรต่าง ๆ ได้ดังต่อไปนี้

1. เมื่อสารบริสุทธิ์เกิดกระบวนการแบบอุณหภูมิคงที่ (isothermal process)

ปริมาตรและความกดดันผิวของสารบริสุทธิ์มีค่าเปลี่ยนไปแต่ค่าอุณหภูมิคงที่ในการเกิดกระบวนการนี้สามารถหาปริมาณความร้อนที่เกี่ยวข้องได้ดังนี้

เมื่อ T คงที่ ($dT = 0$) จาก TdS สมการที่สอง (5.73) จะได้

$$TdS = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dp$$

หรือ
$$dq = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dp$$

ดังนั้น

$$Q = -T \int \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$$

แต่จากนิยามค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวตามบาศก์ของสารบริสุทธิ์ สมการ
(2.27)

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

ในที่สุดจะได้

$$Q = -T \int \beta v dp \quad \dots\dots\dots (5.74)$$

ค่า β และ v ขึ้นอยู่กับการเปลี่ยนค่าของความกดดัน p (เป็นฟังก์ชันของ p) แต่ในกรณีสารบริสุทธิ์เป็นของแข็งหรือของเหลวที่ค่า β และ v เกือบจะไม่เปลี่ยนค่าเลยเมื่อความกดดันเปลี่ยนค่าไปดังนั้นในการอินทิเกรตเราจึงคิดว่า ค่า β และ v เป็นค่าคงที่และจะใช้เป็นค่าเฉลี่ยแทนซึ่งเขียนเป็นสัญลักษณ์ $\bar{\beta}$ และ \bar{v} ดังนั้นสมการ (5.74) จะเป็น

$$Q = -T\bar{\beta}\bar{v} \int_{p_1}^{p_2} dp$$

$$Q = -T\bar{\beta}\bar{v}(p_2 - p_1) \quad \dots\dots\dots (5.75)$$

ตัวอย่าง จงหาปริมาณความร้อนที่ส่งถ่ายออกจากระบบสารบริสุทธิ์ (ปรอท) ที่มีปริมาตร 0.015 ลิตร อุณหภูมิ 0°C และมีความกดดันบนผิวเพิ่มจาก 0 atm ถึง 1000 atms

วิธีทำ จากโจทย์จะได้

$$T = 273 + 0 = 273 \text{ K}, \bar{v} = 0.015 \text{ ลิตร}, \bar{\beta} = 178 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$$

$$P_1 = 0 \text{ atm และ } P_2 = 1000 \text{ atms}$$

จากสมการ (5.75) จะได้

$$\begin{aligned} Q &= -(273)(178 \times 10^{-6})(0.015)(1000) \\ &= -0.730 \text{ ลิตร-atm} \\ &= -0.730 \times 101 \text{ J} \\ &= -73.7 \text{ J} \end{aligned}$$

นั่นคือ ปริมาณความร้อนที่ส่งถ่ายออกจากปรอทเท่ากับ 73.7 Joule การหางานจากปริมาณความร้อนที่สารบริสุทธิ์ส่งถ่ายออกมาเมื่อเป็นกระบวนการแบบอุณหภูมิตั้งที่จะหาได้ดังนี้

จากสมการ (5.70)

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp$$

$$\text{ดังนั้น } pdv = p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dT + p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp$$

เมื่อ $dT = 0$ จะได้

$$pdv = p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp$$

$$\text{หรือ } w = \int \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T pdp$$

จากนิยามค่าการอัดตัว (Compressibility) κ ของสมการ (2.31) ดังนี้

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)$$

ดังนั้นจะได้

$$W = - \int_{P_1}^{P_2} \kappa V dp$$

ค่า κ และ V ของสารบริสุทธิ์เมื่อเกิดกระบวนการจะไม่ค่อยเปลี่ยนแปลงมากนักเมื่อความกดดัน p เปลี่ยนไป ดังนั้นจึงใช้ค่าเฉลี่ย $\bar{\kappa}$ และ \bar{V} แทนในที่สุดจะได้

$$W = -\bar{\kappa} \bar{V} \int_{P_1}^{P_2} dp$$

$$\text{หรือ} \quad W = -\frac{\bar{\kappa} \bar{V}}{2} (P_2^2 - P_1^2) \quad \dots \dots \dots (5.76)$$

จะเห็นว่าจากตัวอย่างถ้า $\kappa = 3.88 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$ จะได้งาน 2.94 J นั่นคือสารบริสุทธิ์หรือปรอทจะต้องสูญเสียพลังงานภายในออกมาในรูปของพลังงานความร้อนประมาณ 70.8 J (คิดตามกฎข้อที่หนึ่งทางอุณหพลศาสตร์) ซึ่งปรากฏการณ์เช่นนี้จะเกิดขึ้นกับการกดสารบริสุทธิ์แบบอุณหภูมิตงที่โดยทั่วไป

2. เมื่อระบบสารบริสุทธิ์เกิดกระบวนการความร้อนคงที่ (adiabatic process)

ในกระบวนการนี้อุณหภูมิตงที่, ปริมาตร และความกดดันของสารบริสุทธิ์จะเปลี่ยนค่าไปแต่เอนโทรปีของระบบจะคงที่ ($dS = 0$) จากสมการ (5.73)

$$T dS = C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$$

จะได้

$$dT = \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp$$

หรือ
$$dT = \frac{T\beta v}{C_p} dp \quad \dots\dots\dots(5.77)$$

สำหรับกรณีที่สารบริสุทธิ์เป็นของแข็งหรือของเหลว ถ้าเพิ่มความกดดันบนผิวสูงมาก ๆ ก็จะมีผลให้อุณหภูมิของระบบเปลี่ยนแปลงไปเพียงเล็กน้อยเท่านั้น และค่า C_p ก็จะเปลี่ยนแปลงไปน้อยมากดังนั้นสมการ (5.77) จึงเขียนใหม่ได้เป็น

$$\Delta T = \frac{T\beta \bar{V}}{C_p} (p_2 - p_1) \quad \dots\dots\dots(5.78)$$

เมื่อ T เป็นอุณหภูมิเริ่มต้นของระบบสารบริสุทธิ์

ถ้าระบบสารบริสุทธิ์มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวตามศาสตร์เป็นบวกเมื่อเกิดกระบวนการกดแบบความร้อนคงที่ อุณหภูมิที่เปลี่ยนไปจะมีค่าเป็นบวกคือเพิ่มขึ้น แต่ถ้าสัมประสิทธิ์การขยายตัวตามศาสตร์เป็นลบในช่วงอุณหภูมิใดก็ตาม อุณหภูมิที่เปลี่ยนไปจะมีค่าเป็นลบคือลดลงนั่นเอง

ตัวอย่าง เมื่อกดปรอทประมาณ 1 mole ปริมาตร 0.015 liter อุณหภูมิเริ่มต้น 0°C ค่า $C_p = 28.6 \text{ Joule/mole-}^\circ\text{K}$ ความกดดันเพิ่มขึ้นจาก 0 ถึง 1000 atms ถ้ากำหนดให้ $\beta = 178 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ จงหาอุณหภูมิที่เปลี่ยนไปของระบบ

วิธีทำ จากโจทย์ $T = 273 + 0 = 273^\circ\text{K}$, $v = 0.015 \text{ liter}$, $\beta = 178 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $C_p = 28.6 \text{ Joule/mole-K}$, $P_1 = 0 \text{ atm}$ และ $P_2 = 1,000 \text{ atms}$

จากสมการ (5.78) จะได้

$$\begin{aligned} \Delta T &= \frac{(273)(178 \times 10^{-6})(0.015)(1000)}{(28.6)} \\ &= 2.58^\circ\text{K} \end{aligned}$$

นั่นคือ อุณหภูมิที่เปลี่ยนไปของระบบเท่ากับ 2.58°K

บทสรุปและคำจำกัดความที่ควรรู้

1. Simple compressibility substance (สารอัดตัวเชิงเดี่ยว) เป็นสารที่ ขณะที่มีการอัดตัวจะไม่คำนึงถึงผลทางพื้นผิว, ผลทางแม่เหล็กและผลทางไฟฟ้า
2. Saturation temperature (อุณหภูมิอิ่มตัว) เป็นอุณหภูมิของสารซึ่งเมื่อระเหยกลายเป็นไอจะมีค่าความกดดันคงที่
3. Subcooled liquid (ของเหลวเย็นเยือก) เป็นอุณหภูมิของสารที่มีค่าต่ำกว่าอุณหภูมิอิ่มตัว
4. Vapor Quantity (คุณภาพไอ) เป็นอัตราส่วนของมวลของไอต่อมวลทั้งหมดของสารผสมใช้ตัวย่อเป็น
5. Critical point (จุดวิกฤต) เป็นจุดที่มีการเปลี่ยนความโค้ง (point of inflection) ซึ่งมีความลาดชันเท่ากับศูนย์
6. Triple point (จุดร่วมสาม) เป็นจุดที่สารมีสามเฟสร่วมกันอย่างสมดุลย์ (เช่น เป็นของแข็ง, ของเหลว และไอร่วมกัน)
7. Sublimation process (กระบวนการระเหิด) เป็นกระบวนการที่สารเปลี่ยนเฟสจากของแข็งไปเป็นเฟสไออย่างรวดเร็ว
8. Allotropic transformation (การเปลี่ยนแปลงทางอัญรูป) หมายถึงการเปลี่ยนแปลงจากเฟสของแข็งหนึ่งไปสู่อีกของแข็งหนึ่ง
9. Compressibility factor (Z) สภาพการเบี่ยงเบนของก๊าซจริงที่มีต่อสมการสถานะของก๊าซอุดมคติ

$$P\bar{V} = Z \bar{R}T$$

$$\text{หรือ } Z = \frac{P\bar{V}}{RT}$$

10. Reduced temperature and reduced pressure

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad P_r = \frac{P}{P_c}$$

11. melting point (จุดหลอมเหลว) เป็นอุณหภูมิที่ของแข็งและของเหลวมีจุดสมดุลย์ร่วมกัน หรือเป็นอุณหภูมิที่ของแข็งกลายเป็นของเหลว

12. Boiling (จุดเดือด) เป็นอุณหภูมิที่ของเหลวเปลี่ยนแปลงสภาพกลายเป็นก๊าซ
13. Clausius-Clapeyron equation จะได้ $\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(v_2 - v_1)}$
14. Thermodynamics potential หมายถึงค่าของตัวแปรทั้ง 3 คือ H, G และ A
15. การเปลี่ยนแปลงของฟังก์ชันเฮมโวลท์ระหว่างกระบวนการย้อนกลับได้ที่มีอุณหภูมิตั้งแต่ค่าเท่ากับงานที่ทำได้ของระบบ
16. สำหรับกระบวนการย้อนกลับได้ที่มีอุณหภูมิตั้งแต่ค่าคงที่จะได้ว่าฟังก์ชันเฮมโวลท์มีค่าคงที่
17. สำหรับของเหลวและไอของของเหลวที่อยู่จุดสมดุลเดียวกันจะมีค่าฟังก์ชันกิบส์เท่ากัน
18. Ehrenfest's equation จะมีลักษณะดังนี้

$$1. \quad \frac{dp}{dT} = \frac{C_{P2} - C_{P1}}{TV(\beta_2 - \beta_1)}$$

$$2. \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\beta_1 - \beta_2}{k_1 - k_2}$$

19. ผลต่างของเอนทัลปีของสารบริสุทธิ์จะมีค่าเท่ากับความร้อนแฝงในการเปลี่ยนสถานะของสารเขียนเป็นความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$h_2 - h_1 = L$$

แบบฝึกหัดบทที่ 5

1. ถังมีขนาด 200 ลิตร บรรจุด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ไว้ที่ 35°C และ 2 Mpa
 - ก) จงหามวลภายในถัง
 - ข) จงหาเปอร์เซ็นต์ความคลาดเคลื่อน (สมมติให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นก๊าซอุดมคติ)
2. ทรงกลมกลวงทำด้วยโลหะซึ่งมีรัศมีภายในเท่ากับ 75 mm ซึ่งน้ำหนักของทรงกลมบนเครื่องซึ่งแบบคานสมดุลย์เมื่อเป็นทรงกลมเปล่า และเมื่อภายในทรงกลมนั้นบรรจุด้วยก๊าซที่โมลาราบที่ 875 Kpa ความแตกต่างอ่านเป็น 0.0025 kg อุณหภูมิของห้องเท่ากับ 25°C สมมติให้ก๊าซนั้นเป็นสารบริสุทธิ์ ถ้ามวลก๊าซที่บรรจุไว้ภายในทรงกลมกลวงนั้นคือก๊าซอะไร
3. ถัง A มีปริมาตร 0.1 m^3 บรรจุด้วยฟร็อน -12 ที่ 25°C ซึ่งมีของเหลว 10% และไอ 90 % โดยปริมาตร ส่วนถัง B เป็นถังเปล่า เปิดวาล์วจนกระทั่งฟร็อน -12 ในถังทั้งสองใบนั้นมีความกดดันสม่ำเสมอ 200 Kpa เดียวกัน ระหว่างดำเนินกระบวนการอยู่นั้นควบคุมอุณหภูมิคงที่ที่ 25°C จงหาปริมาตรของถัง B (กำหนดให้ ฟร็อน -12 อิ่มตัวที่ 25°C นั้น $v_f = 0.000763 \text{ m}^3/\text{kg}$ และ $v_g = 0.026854 \text{ m}^3/\text{kg}$)
4. ถังปิดสนิทใบหนึ่งบรรจุในเฟสไอและของเหลวซึ่งอยู่ในสมดุลย์ที่ 250°C โดยวัดระดับของเหลวได้สูง 10 เมตรจากกันถึง ความกดดันที่ระดับกันถึงจะเป็นเท่าใด
5. ภาชนะแข็งเกร็งบรรจุน้ำอิ่มตัวที่ 100 kpa จงหาเปอร์เซ็นต์ของเหลวโดยปริมาตรน้ำที่สภาวะนี้ โดยที่สภาวะนี้นั้นพบว่า เมื่อให้ความร้อนแก่น้ำแล้วน้ำจะผ่านจุดวิกฤต
6. ถังใบหนึ่งมีปริมาตร 0.1 m^3 บรรจุด้วยน้ำซึ่งเป็นไ้อิ่มตัวอยู่ที่ 200 kpa น้ำถูกทำให้เย็นลงถึง 20°C จงหาเปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรของน้ำซึ่งเป็นของแข็งที่อุณหภูมิ -20°C นี้
7. จงหาค่า P_c, V_c และ T_c ของ Van der Waals gas

8. จงคำนวณหาว่าจุดหลอมเหลวของแนพทาลีน (naphthalene) จะเปลี่ยนแปลงไปเท่าไร ถ้าความกดดันบนผิวเพิ่มจากเดิม 1 บรรยากาศ เมื่อจุดหลอมเหลวของแนพทาลีนเป็น 80°C ความร้อนแฝงของการหลอมเหลว 4563 cal/mole และปริมาตรของแนพทาลีนจะเพิ่มขึ้น จากเป็นของแข็งเมื่อหลอมเหลวแล้วคือ $18.7 \text{ cm}^3/\text{mole}$
9. จงคำนวณหาจุดเดือดของเบนซินซึ่งมีความกดดันบนผิว 80 cm ของระดับปรอท เมื่อจุดเดือดธรรมดาของเบนซินคือ 80°C ความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอของเบนซิน มีค่า 380 J/gm ความหนาแน่นของไอเบนซินที่จุดเดือดคือ 4 gm/liter และขณะที่เป็นของเหลวที่จุดเดือดมีความหนาแน่น 0.9 gm/cm^3
10. จงคำนวณหาว่าจุดหลอมเหลวของน้ำแข็งจะเปลี่ยนแปลงไปเท่าไรถ้าหากบนผิวของน้ำแข็งมีความกดดัน 100 atm เมื่อความหนาแน่นของน้ำแข็งคือ 0.917 gm/cm^3 และความร้อนแฝงของการหลอมเหลวของน้ำแข็งเท่ากับ $80 \times 4.2 \text{ J/gm}$
11. เมื่อตะกั่วหลอมเหลวที่ความกดดัน 1 atm อุณหภูมิ 600°K ความหนาแน่นจะลดลง จาก 11.01 ไปเป็น 10.65 gm/cm^3 ความร้อนแฝงในการหลอมเหลวของตะกั่วคือ 24.5 J/gm ถ้าความกดดันบนผิวของตะกั่วเป็น 100 atm จุดหลอมเหลวของตะกั่วจะเป็นเท่าไร
12. จงคำนวณหาว่าน้ำจะเดือดที่อุณหภูมิ 120°C โดยมีความกดดันบนผิวของน้ำเท่าไร ถ้าน้ำ มวล 1 gm เปลี่ยนไปเป็นไอน้ำ โดยมีปริมาตรเปลี่ยนไป 1676 cm^3 และความร้อนแฝงของการระเหยของน้ำคือ 540 cal/gm
13. จงแสดงว่าสำหรับสารบริสุทธิ์

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}$$

เฉลยคำตอบแบบฝึกหัดบทที่ 5

1. ก). 7.633 kg
ข). 10%
 2. ก๊าซฮีเลียม เนื่องจากมี $M = 4.0$
 3. 1.518 m^3
 4. 4.05 Mpa
 5. 33%
 6. 0.123%
 7. $P_c = \frac{a}{27b^2}$
 $V_c = 3b$
 $T_c = \frac{8a}{27Rb}$
 8. 80.03488°C
 9. 81.233°C
 10. 99.2674°C
 11. 600.7539°K
 12. 1.725 atm
-