

## บทที่.2

### ทฤษฎี

สารทั้งหลายอาจจะมองเห็นด้วยตาเปล่า เช่น โด๊ยะ แก้ว น้ำหรือควันทไฟ หรืออาจจะมองด้วยตาเปล่าไม่เห็น เช่น อากาศ เป็นต้น แต่เรามาสัมผัสได้ด้วยประสาทสัมผัสทางใดทางหนึ่งในทางวิทยาศาสตร์ เราอาจชั่งตวงหรือวัด นำมาทดลองหรือนำมาใช้งานได้ สารประกอบด้วยส่วนย่อยๆ ซึ่งเรียกว่าโมเลกุล สามารถคงรูปได้ สาม เฟสในสภาวะปกติ คือ แก๊ส เฟส ของเหลว เฟสของแข็ง

#### 2.1 เฟสของสาร

เฟส คือส่วนที่เป็นเอกพันธ์ (homogeneous part) หนึ่ง ๆ ของระบบ และแต่ละส่วนแยกออกจากกันโดยมีเส้นเขตแดนที่ชัดเจน เช่น สารชนิดหนึ่งซึ่งถูกรวมตัวเป็นเนื้อเดียวกันเรียกลักษณะนั้นว่า สารที่มี หนึ่งเฟส หรือน้ำและน้ำแข็งอยู่ร่วมตัวกันเรียกว่า สารที่สองเฟสคือ มีน้ำหนึ่งเฟส และน้ำแข็งหนึ่งเฟส

#### แก๊ส ( Gas )

ในสภาวะเป็นแก๊สโมเลกุลของสารอยู่ห่างกันเคลื่อนที่อย่างรวดเร็วอยู่ตลอดเวลาและไม่มีความยึดเหนี่ยวกันเมื่อไม่บรรจุในภาชนะ แต่เมื่อบรรจุในภาชนะปริมาตรของแก๊สจะขึ้นอยู่กับภาชนะที่บรรจุเพราะ โมเลกุลของแก๊สจะแผ่กระจายไปทุกจุดและชนขอบภาชนะที่บรรจุแก๊สนั้นสมบัติดังกล่าวเรียกว่าแก๊ส( Gas)

#### ของเหลว ( Liquid )

ถ้าทำให้อุณหภูมิของแก๊สต่ำลง โมเลกุลของแก๊สจะวิ่งช้าลง จนภาชนะน้อยครั้งเข้าและปรากฏในทางการวัดปริมาณคือปริมาตรเล็กลงและความดันต่ำลงด้วยและเมื่อปริมาตรลดลงโมเลกุลของแก๊สก็ข่มอยู่ใกล้กันมากขึ้น

เมื่อปริมาตรเล็กลง โมเลกุลของแก๊สก็ยิ่งใกล้กันเข้าทุกทีจนกระทั่งถึงจุดหนึ่งที่โมเลกุลเคลื่อนที่เข้าใกล้กันพอที่จะเกิดแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลด้วยกัน แรงดังกล่าวต่างจากแรงยึดเหนี่ยวของอะตอมให้รวมกันเข้าเป็นโมเลกุล แต่เป็นที่แรงเนื่องจากประจุไฟฟ้าในอะตอมหรือโมเลกุล แรงประเภทนี้เรียกว่า แรงระหว่างโมเลกุล (Molecular force) หรือ (Van der Waals's force) เมื่อถึงภาวะของโมเลกุลของแก๊สใกล้กันจนเกิดแรง Van der Waals ขึ้นแล้ว ลักษณะของแก๊สที่ปรากฏจะเปลี่ยนไปจากสิ่งที่มองด้วยตาเปล่าไม่เห็นมาเป็นสารที่มองเห็นและสัมผัสได้เราเรียกว่า ของเหลว (Liquids)

### ของแข็ง(Solid)

ถ้าของเหลวเย็นตัวลงต่อไป โมเลกุลของของเหลวก็ยังคงอยู่ชิดกันมากขึ้นและแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลยิ่งมากขึ้น จนถึงจุดหนึ่งเรียกว่า จุดเยือกแข็ง (Freezing point) ในตอนนี้โมเลกุลจัดเรียงตัวกันใหม่ อาจมีแบบแน่นอนหรือไม่แน่นอนก็ได้ทำให้แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลมากขึ้น ทำให้น้ำที่อยู่ในเฟสของเหลวกลายเป็นของแข็ง

## 2.2 การระเหยและการควบแน่น

### การระเหย

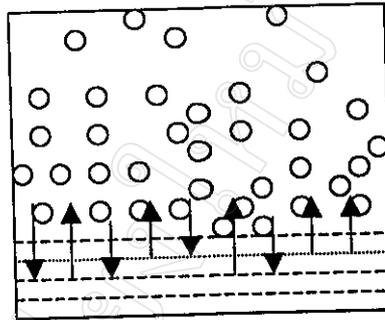
โมเลกุลที่อยู่ในเฟสของเหลวจะสามารถเคลื่อนที่ได้เช่นเดียวกับโมเลกุลของแก๊ส แต่พลังงานจลน์ของการเคลื่อนที่นี้มีค่าน้อยกว่าพลังงานเนื่องจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล โดยทั่วไปถือว่าทุกๆโมเลกุลจะมีพลังงานจลน์ของการเคลื่อนที่เฉลี่ยเท่าๆกัน แต่ความเป็นจริงนั้นโมเลกุลเหล่านี้ไม่ได้มีพลังงานเท่ากัน บางตัวมีพลังงานสูงกว่าค่าเฉลี่ยมาก บางตัวก็ต่ำกว่า ซึ่งค่าสูงต่ำของพลังงานของโมเลกุลเหล่านี้จะกระจายตามกฎการกระจายของ Maxwell-Boltzmann และจากกฎเดียวกันนี้พบว่าจะมีโมเลกุลอยู่ปริมาณหนึ่งที่มีพลังงานจลน์สูงกว่าค่าพลังงานของการยึดเหนี่ยว สัดส่วนของโมเลกุลเหล่านี้เป็นสัดส่วนโดยตรงกับ  $\exp\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right)$  เมื่อ  $\epsilon$  คือพลังงานของการดึงดูดซึ่งมีค่ามากที่สุด  $k_B$  คือค่าคงที่ของ Boltzmann มีค่าเท่ากับ  $1.38 \times 10^{-16}$  erg/Mole K และ  $T$  คืออุณหภูมิในหน่วย K เมื่อโมเลกุลเหล่านี้เคลื่อนที่มาถึงผิวหน้าของของเหลวมันจะสามารถเอาชนะแรง

ดึงดูดที่โมเลกุลอื่นมีต่อมันได้ ทำให้หลุดออกไปจากผิวของของเหลว โมเลกุลเหล่านี้มีสภาพเหมือนกับแก๊สแต่มีชื่อเรียกว่าไอ (Vapor) และเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า การระเหย

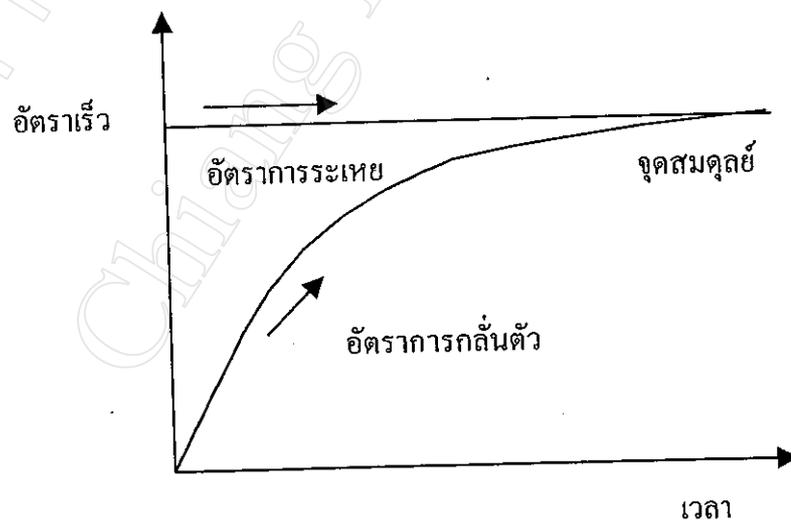
### การควบแน่น

เมื่อบรรจุของเหลวไว้ในภาชนะที่ปิดสนิท ดังรูป 2.1(ก) ของเหลวจะเริ่มระเหยทันที กลายเป็นไอในที่ว่างเหนือของเหลว จำนวนไอจะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ ในขณะที่มีการระเหย ไอเหล่านี้เคลื่อนที่ได้อย่างอิสระเช่นเดียวกับโมเลกุลของแก๊ส เมื่อใดที่มันไปชนกับผนังที่กีดขวางเข้า จะทำให้เกิดความดันขึ้น ซึ่งขนาดของความดันนี้จะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ อย่างไรก็ตามเมื่อไอลิงมาชนกับผิวของของเหลวมันจะถูกดึงกลับไปเป็นของเหลวทันที เรียกปรากฏการณ์ ที่ตรงกันข้ามกับการระเหยว่า การกลั่นหรือการควบแน่น (Condensation)

จะเห็นได้เมื่อปล่อยให้ของเหลวระเหยภายในที่ว่างที่จำกัด จะมีปรากฏการณ์เกิดขึ้นสองอย่างในขณะเดียวกัน คือ การระเหย กับ การกลั่นตัว การระเหยจะพยายามทำให้ของเหลวกลายเป็นไอ ขณะที่การกลั่นตัวพยายามทำให้ไอกลับเป็นของเหลว อัตราการกลั่นตัวจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของไอเพิ่มขึ้น ส่วนอัตราการระเหยนั้นจะคงที่ที่อุณหภูมิหนึ่งๆ เนื่องจากอัตราการระเหยขึ้นอยู่กับสัดส่วนของโมเลกุลที่มีพลังงานจลน์มากพอที่จะเอาชนะแรงดึงดูดระหว่าง โมเลกุลได้ ซึ่งเป็นสัดส่วนโดยตรงกับ  $\exp\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right)$  ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิกคงที่ สัดส่วนนี้จะคงที่ ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการระเหย อัตราการกลั่นตัวและเวลาในการระเหยที่อุณหภูมิกคงที่หนึ่งๆ ได้แสดงด้วยรูป 2.1(ข)



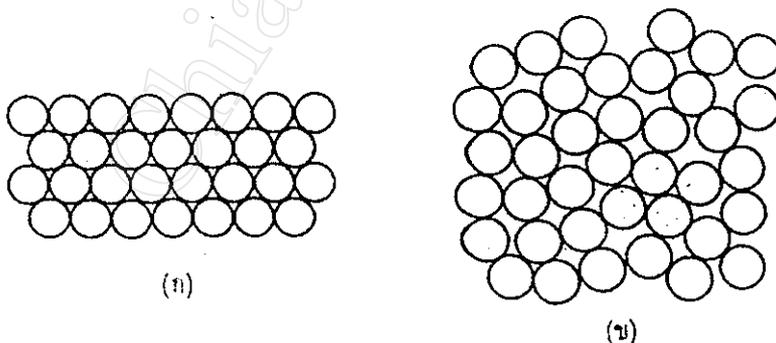
รูป.2.1 (ก) . การระเหยและการกลั่นตัวของของเหลวในภาชนะปิด



รูป.2.1 (ข) การระเหยและการกลั่นตัวของของเหลวในภาชนะปิด

### 2.3 ทฤษฎีจลน์ของของเหลว ( Kinetic Theory of Liquid )

เนื่องจากว่าโมเลกุลในของเหลวเกาะกันแน่นพอสมควร มีการชนกันและกระทบกระทั่งกันบ้างกับโมเลกุลข้างเคียง การเคลื่อนไหวจึงเกิดขึ้น ดังนั้นการศึกษาความเป็นไปได้ของแต่ละโมเลกุลจึงเป็นไปได้ยาก อย่างไรก็ตามในปี ค.ศ 1827 นักพฤกษศาสตร์ชื่อ *Robert Brown* ได้พบว่าอนุภาคเล็กๆ ( เส้นผ่านศูนย์กลาง  $\approx 10^{-4}$  cm ) ในของเหลว มีการเคลื่อนที่แบบอิสระตลอดเวลา โดยไม่มีแรงใดๆจากภายนอกไปกระทำ การเคลื่อนที่เช่นนี้เรียก Brownian motion เหตุที่มีการเคลื่อนที่เพราะอนุภาคนั้นถูกโมเลกุลข้างๆกระทบกระทำในทุกทิศทุกทางแต่ไม่เท่ากันจึงเกิดความไม่สมดุลย์ อนุภาคนั้นๆจึงเกิดการเคลื่อนที่ในทิศทางตามแรงลัพธ์ อนุภาคนี้ถึงแม้ว่าจะเล็กจนเกิด Random motion ได้แต่ก็ใหญ่พอจะให้เห็นพฤติกรรมของมันได้ เมื่อแยกแยะลงไปอีกพบว่าแต่ละอนุภาคจะมีพลังงานจลน์เฉลี่ยประมาณ  $\exp\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right)$  เมื่อคิดว่าโมเลกุลของของเหลวคืออนุภาคเหล่านี้ ก็พอจะกล่าวได้ว่าโมเลกุลในของของเหลวก็มีพลังงานเฉลี่ย  $\exp\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right)$  ด้วยซึ่งเท่ากับโมเลกุลของแก๊สเมื่ออยู่ในอุณหภูมิเดียวกัน แต่พลังงานศักย์ของโมเลกุลในของเหลวน้อยกว่าในแก๊สเพราะได้รับผลของแรงดึงดูดจากโมเลกุลข้างเคียงมากกว่า และระยะอิสระเฉลี่ยของโมเลกุลของน้ำยังสั้นกว่าของแก๊สอีก เพราะโมเลกุลอยู่ใกล้กันมากกว่า ดังแสดงในรูป 2.2



รูป 2.2 โครงสร้างของ ก. ผลึก ข. ของเหลว<sup>1</sup>

จากรูปที่ 2.2 เป็นแบบจำลองที่แสดงให้เห็นว่าโมเลกุลของของเหลวเกาะกันอยู่เป็นกลุ่มๆ แต่ละกลุ่มอาจมีโมเลกุลตั้งแต่ 4 ถึง 6 โมเลกุลจึงทำให้เกิดช่องว่างระหว่างโมเลกุลขึ้น และช่องว่างนี้ก็เป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้ระยะเฉลี่ยระหว่างโมเลกุลของของเหลวมากกว่าของของแข็ง พลังงานศักย์จึงมากกว่าด้วย และจากความไม่เป็นระเบียบในการเรียงตัวของโมเลกุล ก็เป็นผลให้ไม่สามารถทำให้ของเหลวค่อยๆ กลายเป็นของแข็งในช่วงอุณหภูมิหนึ่ง เพราะว่าไม่สามารถทำให้โมเลกุลทั้งหมดของของเหลวเรียงตัวเป็นระเบียบในเวลาเดียวกัน

การหลอมเหลวและการแข็งตัวเป็นผลจากการเปลี่ยนแปลงการเรียงตัวของโมเลกุลหรืออะตอม การหลอมเหลวเป็นการเปลี่ยนจากการเรียงตัวที่เป็นระเบียบไปสู่การเรียงตัวที่ไม่เป็นระเบียบ และในทางกลับกันก็ได้ลักษณะของการแข็งตัว สำหรับการแข็งตัวนั้นจำเป็นต้องมีอะไรบางอย่างไปทำให้เหล่าโมเลกุลที่อยู่กันอย่างไม่เป็นระเบียบ ให้อยู่ร่วมกันอย่างเป็นระเบียบพร้อมๆ กัน ซึ่งเป็นการยากพอๆ แต่เนื่องจากในของเหลวการจัดเรียงตัวของโมเลกุลบางส่วนเป็นระเบียบ และบางส่วนไม่เป็นระเบียบซึ่งมีช่องว่างระหว่าง ด้วยโมเลกุลข้างเคียงจะเกิดต่อกันไป

## 2.4 เอนโทรปี

ในทางเทอร์โมไดนามิกส์ เราแสดงความไม่เป็นระเบียบของระบบได้ด้วยฟังก์ชันที่เรียกว่าเอนโทรปี<sup>2</sup> (entropy) ดังนั้นการเพิ่มหรือลดความไม่เป็นระเบียบของระบบ ก็หมายถึงการเพิ่มหรือลดเอนโทรปีนั่นเอง เมื่อระบบเปลี่ยนสถานะจะคำนวณการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของระบบได้จากความสัมพันธ์

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T} \quad (2.1)$$

เมื่อ  $S$  เป็นเอนโทรปีของระบบ

$\delta q_{rev}$  เป็นปริมาณความร้อนที่ถ่ายเทระหว่างระบบกับสิ่งแวดล้อมในกระบวนการที่ผันกลับได้

$T$  เป็นอุณหภูมิในหน่วยเคลวิน เมื่ออินทิเกรตสมการ (2.1) จาก สภาวะ 1 ถึงสภาวะ 2 จะได้

$$\Delta S = \int_{\text{สภาวะ 1}}^{\text{สภาวะ 2}} \frac{\delta q_{rev}}{T} \quad (2.2)$$

เอนโทรปีเป็นฟังก์ชันสถานะเช่นเดียวกับพลังงานภายในและเอนทัลปี ดังนั้นเมื่อระบบเปลี่ยนจากสถานะ 1 ไปเป็นสถานะ 2  $\Delta S$  จะมีค่าคงที่เสมอไม่ว่าระบบจะเปลี่ยนสถานะด้วยกระบวนการแบบใด แต่สมการ (2.1) และ (2.2) ระบุว่าสามารถคำนวณการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีได้จากปริมาณความร้อนที่ถ่ายเทในกระบวนการที่ผันกลับได้เท่านั้น

ในการเปลี่ยนเฟสของสารเช่นเปลี่ยนจากของเหลวเป็นไอ ณ จุดเดือดของสารนั้นภายใต้ความดันหนึ่งบรรยากาศ ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงที่ผันกลับได้  $\Delta q_{rev}$  ก็คือความร้อนแฝง  $\Delta H$  ของการเปลี่ยนเฟสนั้นเอง ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีเมื่อของเหลวกลายเป็นไอคือ

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{vap}}{T_b} \quad (2.3)$$

เมื่อ  $\Delta H_{vap}$  คือความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอ

$T_b$  คืออุณหภูมิที่จุดเดือด

## 2.5 การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนเฟส<sup>2</sup>

การเปลี่ยนเฟสของสาร เช่นการหลอมเหลวหรือการระเหยนั้นจะเกิดความดันและอุณหภูมิคงที่ ในการหลอมเหลวนั้นเราต้องให้ความร้อนให้แก่ระบบ และทราบใดที่ยังมีของแข็งและของเหลวอยู่ด้วยกัน ความร้อนที่ใส่เข้าไปจะไม่ทำให้อุณหภูมิจนของระบบเปลี่ยนแปลง ความร้อนนี้ถูกดูดกลืนโดยระบบในรูปของความร้อนแฝงของการหลอมเหลว (heat of fusion) ที่จุดหลอมเหลวนี้นี้เป็นความร้อนที่ย้อนกลับได้ เพียงแต่เปลี่ยนอุณหภูมิจากเล็กน้อยเท่านั้น ดังนั้นการคำนวณค่าการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของขบวนการหลอมเหลวจึงอาจคำนวณโดยอาศัยความสัมพันธ์ของขบวนการย้อนกลับได้ กล่าวคือใช้  $ds = \frac{\delta q_{rev}}{T}$  ณ จุดหลอมเหลวความดันและอุณหภูมิจึงคงที่และความร้อนของการย้อนกลับเท่าความร้อนจำเพาะเมื่อความดันคงที่  $q_{rev} = q_p = \Delta H_{fus}$  ดังนั้น

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int \delta q_{rev} = \frac{\Delta H}{T_M} \quad (2.4)$$

โดย  $T_M$  เป็นจุดหลอมเหลว

ลักษณะสมการ(2.4) นี้ใช้ได้กับการเปลี่ยนเฟสแบบอื่น ๆ โดยเราสามารถเขียนเป็นสมการทั่วไปว่า

$$\Delta S = \frac{\Delta H_t}{T} \quad (2.5)$$

โดยที่  $\Delta H_t$  เป็นความร้อนแฝงของการเปลี่ยนเฟส  
 $T$  เป็นอุณหภูมิในขณะที่มีการเปลี่ยนเฟส

เมื่อพิจารณาสิ่งแวดล้อม เราข้อมได้ว่าความร้อนที่สิ่งแวดล้อมสูญเสียไปย่อมเท่ากับ

$-q_{rev}$

ดังนั้น

$$\Delta S_{ระบบ} = -\Delta S_{สิ่งแวดล้อม}$$

ซึ่งสอดคล้องกับเงื่อนไขที่ว่าสำหรับขบวนการที่อยู่ในสภาวะสมดุล เอนโทรปีของระบบโดดเดี่ยวจะไม่เปลี่ยนแปลง

## 2.6 เอนทัลปี (Enthalpy)<sup>3</sup>

เอนทัลปีใช้สัญลักษณ์  $h$  เป็นฟังก์ชันอีกชนิดหนึ่งได้จากการรวมพลังงานสองรูปเข้าด้วยกัน โดยมีนิยามดังนี้ คือ

$$h = U + PV \quad (2.6)$$

หรือ

$$dh = dU + PdV + VdP \quad (2.7)$$

จากกฎข้อที่หนึ่งทางเทอร์โมไดนามิกส์

$$dH = dU + PdV$$

ดังนั้นจากสมการ (2.6) กับ (2.7) จะได้ว่า

$$dh = dH + VdP \quad (2.8)$$

ถ้ามีความร้อน  $dH$  น้อย ๆ ไหลเข้าสู่ระบบ และระบบมีอุณหภูมิเปลี่ยนไปน้อย ๆ  $dT$  ความดัน  $P$  ยังคงที่อยู่และถ้าสารตัวกลางในระบบมี 1 g-mole จะได้ว่า

$$dH_p = C_p dT$$

ดังนั้นจากสมการ (2.8) จะได้

$$dh_p = C_p dT$$

หรือ

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = C_p \quad (2.9)$$

ถ้าเทียบกับการเปลี่ยนแปลงพลังงานภายใน เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไปและปริมาตรคงที่จะได้ว่า

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_v = C_v$$

โดยพิจารณาจากกฎข้อที่หนึ่งทางเทอร์โมไดนามิกส์

$$dH = dU + PdV$$

$$dH_v = dU + 0$$

$$dH_v = C_v dT$$

$$\text{นั่นคือ} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = C_v \quad (2.10)$$

เมื่อระบบใดๆเกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะหรือการเกิดขบวนการอย่างเด่นชัด (finite process) และเป็นชนิดที่ความดันคงที่ (isobaric process) จะได้ว่า

$$(h_2 - h_1)_p = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1)$$

แต่จากกฎข้อที่หนึ่งทางเทอร์โมไดนามิกส์ จะได้ว่า

$$H_p = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1)$$

ดังนั้นถ้าระบบเกิดขบวนการแบบย้อนกลับได้ ไม่มีพลังงานรูปใดรูปหนึ่งสูญเสียไปทางอื่น ๆ เลย

จะได้ว่า

$$H_p = (h_2 - h_1)_p$$

นั่นคือเมื่อระบบเกิดขบวนการแบบย้อนกลับได้โดยมีความดันคงที่ (reversible isobaric process) ความร้อนที่ถูกดูดกลืนเข้าไปในระบบ ( $H_p$  เป็นบวก) จะเท่ากับเอนทัลปีของระบบที่เพิ่มขึ้นนั่นเอง ( $h_2$  และ  $h_1$  คือเอนทัลปีของระบบที่สถานะสุดท้าย 2 และสถานะเริ่มต้น 1 ตามลำดับ) จากที่กล่าวมาแล้วว่า ความร้อนนั้นไม่ได้ขึ้นกับสถานะ (state) ของระบบ แต่เอนทัลปีนี้ขึ้นอยู่กับสถานะ (state) ของระบบ เป็นคุณสมบัติอย่างหนึ่งของระบบคล้ายพลังงานภายใน ( $U$ ) และเอนโทรปี ( $S$ )

ได้มีนักวิทยาศาสตร์รวบรวมจัดเป็นตารางแสดงค่าเอนทัลปีของระบบต่าง ๆ ขึ้นโดยเฉพาะเมื่อระบบเกิดการเปลี่ยนสถานะแบบมีความดันคงที่ ถ้าหากรู้สถานะเริ่มต้นและสถานะสุดท้ายของระบบ ก็เปิดดูค่าเอนทัลปีของระบบที่สถานะทั้งสองจากตาราง และเมื่อนำเอาค่าเอนทัลปีที่สถานะสุดท้ายลบด้วยเอนทัลปีที่สถานะเริ่มต้นผลลัพธ์ก็จะเป็นพลังงานความร้อนที่ระบบอาจจะดูดกลืนเข้าไปหรือส่งถ่ายออกมาในการที่ระบบเกิดการเปลี่ยนสถานะแบบมีความดันคงที่นั่นเอง

เอนทัลปีซึ่งเป็นสมบัติอย่างหนึ่งของระบบนั้น เกี่ยวข้องอยู่กับการเปลี่ยนเฟสของสารประกอบหรือธาตุบริสุทธิ์ ดังนี้คือ

ในการเปลี่ยนเฟสของสารดังกล่าวอาจจะเปลี่ยนจากของแข็งเป็นของเหลวหรือจากของเหลวเป็นก๊าซ หรือการระเหิด เมื่อสารนั้นได้รับความร้อนหรือถ้าหากสารนั้นถูกดึงความร้อนออก ขบวนการที่เกิดขึ้นก็จะกลับกัน โดยทั่วไปในการเปลี่ยนสถานะของสารที่อุณหภูมิจุดหลอมเหลว และจุดเดือดนั้นทั้งอุณหภูมิและความดันจะคงที่ และปริมาตรของสารนั้นจะเปลี่ยนแปลงไปด้วย

จากกฎข้อที่หนึ่งทางเทอร์โมไดนามิกส์ จะได้ว่า

$$H = U_2 - U_1 + W$$

หรือ 
$$L = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1)$$

เมื่อ  $L$  เป็นความร้อนแฝงในการเปลี่ยนเฟส

$U_2 - U_1$  เป็นพลังงานภายในของสสารที่เปลี่ยนไป

$V_2 - V_1$  เป็นปริมาตรที่เปลี่ยนไป

ถึงแม้อุณหภูมิจะคงที่ก็ตาม แต่ถ้าสสารนั้นเป็นก๊าซอุดมคติ ถ้าอุณหภูมิจึงที่พลังงานภายในจะไม่เปลี่ยนแปลง

## 2.7 สมบัติทั่วไปของสารบริสุทธิ์-ระบบของสารบริสุทธิ์

### 2.7.1 สมบัติทั่วไปของสารบริสุทธิ์

สารบริสุทธิ์หมายถึง ธาตุหรือสารประกอบทางเคมีที่มีโมเลกุลเป็นเนื้อเดียวกันโดยตลอด ดังเช่น น้ำก็เป็นสารบริสุทธิ์ชนิดหนึ่งประกอบด้วย โมเลกุลซึ่งมีการเคลื่อนที่อย่างไม่ค่อยเป็นระเบียบอยู่ตลอดเวลาแต่ละ โมเลกุลมีการชนกันและมีแรงดึงดูดระหว่าง โมเลกุลด้วยกันทำให้ โมเลกุลของน้ำมีปริมาตรคงที่โดยไม่ขึ้นกับขนาดของภาชนะที่บรรจุ โมเลกุลของน้ำไม่อยู่ชิดกันมากแรงดึงดูดจึงไม่เพียงพอที่จะให้โมเลกุลเหล่านั้นอยู่ตำแหน่งคงที่ ทำให้รูปร่างไม่แน่นอนทำให้ไหลได้ ถ้าอุณหภูมิจึงและความดันเปลี่ยนไป ปริมาตรเปลี่ยนไปน้อยมากเพราะแม้อุณหภูมิจึงเพิ่มจึ้นจะมีผลให้โมเลกุลเคลื่อนไหวมากขึ้นและระยะห่างระหว่างโมเลกุลมากขึ้นก็ตาม แต่ระยะห่างที่เพิ่มจึ้นถูกหักล้างด้วยแรงดึงดูดระหว่าง โมเลกุลซึ่งทำให้ โมเลกุลเข้ามาชิดกันอีกในทำนองเดียวกัน การเพิ่มความดันแม้จะเพิ่มเป็นจำนวนพันบรรยากาศก็ตาม ปริมาตรจะลดลงน้อยมากเพราะเดิม โมเลกุลจะชิดกันจึ้นไม่มีช่องว่างระหว่าง โมเลกุลที่จะบีบอัด โมเลกุลเข้าไปอีก ได้น้อยมากจึ้นกล่าว ว่าเราไม่สามารถบีบอัดของเหลวให้หดตัวมีปริมาตรลดลงไปได้

## 2.7.2 ระบบของสารบริสุทธิ์

### สมดุลของเหลว-ไอ

สมบัติของของเหลวที่เกี่ยวข้องกับการสมดุลเฟสได้แก่ความดันไอ พบว่าการกระจายของโมเลกุลของสารในเฟสของเหลวและไอนั้นจะเป็นไปตามสมการการกระจายของโบลท์ซมานน์ (Boltzmann distribution Equation)

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (2.11)$$

โดยที่  $N_1$  เป็นจำนวนโมเลกุลของน้ำ

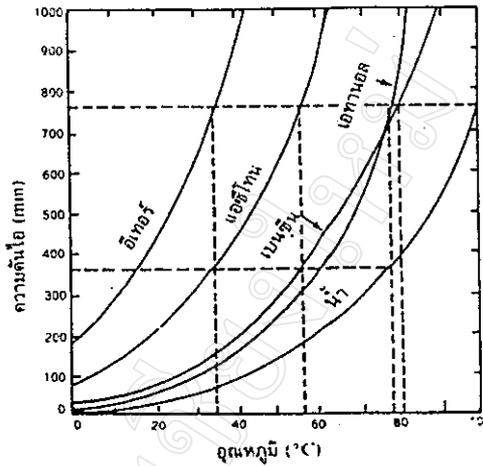
$N_2$  เป็นจำนวนโมเลกุลของไอน้ำ

$\Delta E$  เป็นผลต่างของพลังงานในแต่ละเฟส

$T$  เป็นอุณหภูมิองศาสัมบูรณ์

$k_B$  เป็นค่าคงที่ Boltzmann

พิจารณา กรณี  $N_1 < N_2$  เฟสไอนามากกว่าเฟสของเหลว เป็นการดึงความร้อนออกจากของเหลวทำให้อุณหภูมิลดลงจากการกลั่นตัวของไอกลายเป็นของเหลวที่อุณหภูมิ ความดันคงที่ ที่จุดสมดุลจะมีอัตราการระเหยเท่ากับอัตราการกลั่นตัวซึ่งมีความเข้มข้นของของเหลวและของไอคงที่ ความดันที่ตำแหน่งสมดุลนี้เรียกว่า ความดันไออิ่มตัวของของเหลว และอุณหภูมินี้เรียกว่าจุดเดือดของของเหลว ที่ความดันบรรยากาศหนึ่งๆ จะพบว่าของเหลวใดๆจะมีความดันไอสูงหรือต่ำขึ้นกับแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลและอุณหภูมิเช่นในรูป 2.3



รูปที่ 2.3 ความดันไอของของเหลวบางชนิดที่อุณหภูมิต่างๆ<sup>4</sup>

กราฟแต่ละเส้นแสดงความดันไอซึ่งอยู่ในสมดุลกับของเหลวของ เอทิลแอลกอฮอล์ นอร์แมลเฮปเทน และน้ำ จากรูปของเส้นโค้งจะเห็นว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นความดันไอจะสูงขึ้นมาก แต่ละสมดุลนี้จะมีพลังงานอิสระต่อ โมลของแต่ละเฟสเท่ากัน

$$dG_1 = dG_2 \quad (2.12)$$

สมดุลเฟสของของเหลวและไอไม่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมีเกิดขึ้น ดังนั้นจะเห็นว่าเฉพาะอุณหภูมิและความดันเท่านั้นที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของพลังงานอิสระ ( Free Energy ) ที่เปลี่ยนแปลงต่อ โมลของแต่ละเฟส

$$dG = VdP - SdT \quad (2.13)$$

โดยที่.

$dG$  เป็นการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระ

$dP$  เป็นการเปลี่ยนแปลงความดันเพียงเล็กน้อย

$dT$  เป็นการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิเพียงเล็กน้อย

เป็นปริมาตร

$S$  เป็นเอนโทรปี

พิจารณา พลังงานอิสระที่อุณหภูมิต่างๆ กัน ที่สมดุลของของเหลว-ไอ ทั้งสองเฟส จะต้องมียุณหภูมิและความดันอันเดียวกัน เนื่องจากว่า  $dG_L = dG_g$  ดังนั้น อาจเขียนได้ว่า

$$V_L dP - S_L dT = V_g dP - S_g dT$$

หรือ

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_g - S_L}{V_g - V_L} = \frac{\Delta S_{vap}}{\Delta V_{vap}} \quad (2.14)$$

สมการ ( 2.14 ) แสดงถึงความชันของกราฟสมดุลเฟส ของเหลว-ไอบนแผนภาพ PT ดังแสดงในรูปที่ 2.4  $\Delta S_{vap}$  เป็นเอนโทรปีของการระเหย ( Entropy of vaporization ) ที่ความดันภายนอกที่สามารถเขียนในรูปของความร้อนของการระเหย ( Heat of vaporization ) ได้ดังนี้

$$\Delta S_{vap} = S_g - S_L = \frac{\Delta H_{vap}}{T} \quad (2.15)$$

อาจเขียนความชันของเส้นกราฟสมดุลของเหลว-ไอ ได้ใหม่ดังนี้

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{\Delta V_{vap} T} \quad (2.16)$$

ในสมดุลของเหลว-ไอ ปริมาตรของของเหลวจะมีค่าน้อยมาก เมื่อเทียบกับปริมาตรของแก๊ส อาจสมมติได้ว่า

$$\Delta V_{vap} = V_g - V_L = V_g \quad (2.17)$$

ทำให้เทอม  $\frac{dP}{dT}$  ของสมการ(2.16) เท่ากับ

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{V_g T} \quad (2.18)$$

สมการ(2.18)เป็นสมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและความดันของของเหลวเรียกว่าสมการเคลาเซียส-คาเปร์รอน ( Clausius-Clapeyron Equation ) ถ้าสมมติให้แก๊สที่กำลังศึกษาเป็นแก๊สอุดมคติสามารถหาค่า  $V_g$  จาก  $PV = nRT$  เมื่อ  $n=1$  จะได้ว่า

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{T^2} \times \frac{P}{R} \quad (2.19)$$

จากความสัมพันธ์  $d \ln X = \frac{dX}{X}$  สามารถเขียนในรูปฟอร์มใหม่ของสมการ (2.19) ได้เป็น

$$\frac{d(\ln P)}{dT} = -\frac{\Delta H_{vap}}{RT^2}$$

และ

$$\frac{d(\ln P)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \quad (2.20)$$

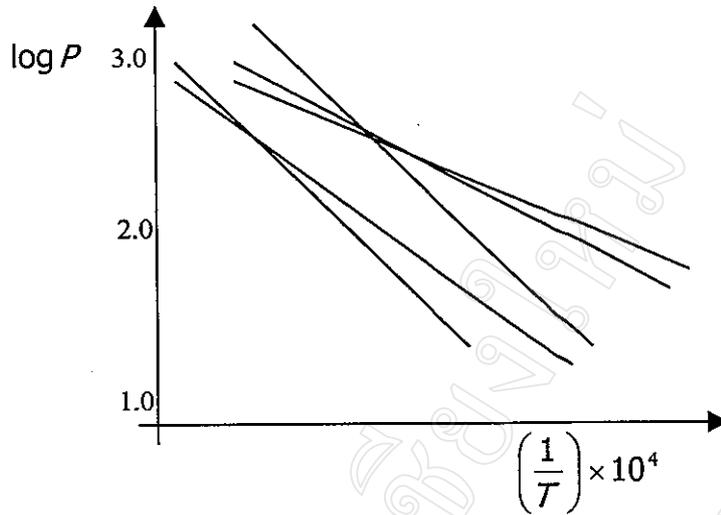
ทำการอินทิเกรตสมการ(2.20)และเปลี่ยนจาก  $\ln$  เป็น  $\log$  จะได้ว่า

$$\log \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{vap}}{2.303R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

หรือ

$$\log P = -\frac{\Delta H_{vap}}{2.303R} \left( \frac{1}{T} \right) + \text{ค่าคงที่} \quad (2.21)$$

ดังนั้น ถ้าทำการพลอตกราฟของ  $\log P$  กับ  $\frac{1}{T}$  จะได้เส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ  $-\frac{\Delta H_{vap}}{2.303R}$  ซึ่งสามารถคำนวณ  $\Delta H_{vap}$  ของของเหลวได้



รูปที่ 2.4 การพล็อตกราฟระหว่าง  $\log P$  กับ  $\frac{1}{T}$

#### สมมูลของแข็ง-ไอ

พิจารณาของแข็ง-ไอ จะเป็นเช่นเดียวกับพิจารณาสมมูลของเหลว-ไอ เนื่องจากของแข็งแต่ละชนิด ก็มีความดันไอที่สามารถเปลี่ยนค่าได้ ตามอุณหภูมิ และ  $V_s \ll V_g$  ดังนั้นจึงสามารถเขียนสมการ Clausius-Clapeyron ได้ดังนี้

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{sub} P}{RT^2} \quad (2.22)$$

หรือ

$$\log P = -\frac{\Delta H_{sub}}{2.303RT} + \text{ค่าคงที่} \quad (2.23)$$

โดยที่  $\Delta H_{sub}$  เป็นความร้อนของการระเหิด (Heat of sublimation)

### สมดุลของแข็ง-ของเหลว

การสมดุลของแข็ง-ของเหลวนั้น จะต่างจากสองสมดุลแรก เนื่องจากในสองกรณีไม่อาจใช้ข้อสมมติเกี่ยวกับแก๊สอุดมคติ เพราะในสมดุลนี้ไม่มีแก๊สมาเกี่ยวข้อง และในทางปฏิบัติ จะวัดอุณหภูมิสมดุล(จุดหลอมเหลว) ของระบบที่ความดันต่างๆ แทนที่จะวัดความดันไออิ่มตัวต่างๆ ดังเช่นในสองกรณีแรก

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{fus}}{T\Delta V_{fus}} \quad (2.24)$$

เมื่อ  $\Delta H_{fus}$  เป็นความร้อนของการหลอมเหลว(Heat of fusion)

$\Delta V_{fus}$  เป็นการเปลี่ยนแปลงปริมาตรต่อ โมลที่เกิดจากการถ่ายเทของสาร

$T$  เป็นอุณหภูมิของการเปลี่ยนเฟส

แผนภาพ  $PT$  ของระบบที่สมดุลของแข็ง-ของเหลวนั้น จะมีความชันเป็นไปได้อย่างบวก และทางลบ ขึ้นอยู่กับ  $V_s$  และ  $V_l$  ถ้า  $V_s > V_l$  จะให้ความชันของเส้นกราฟสมดุลเป็นบวก แต่ถ้าในทางกลับกันจะให้ความชันของกราฟเป็นลบ ถ้า  $\Delta V_{fus}$  อาจหาได้จากความหนาแน่น  $\rho_s$  และ  $\rho_l$

$$\Delta V_{fus} = V_l - V_s = M(\rho_l^{-1} - \rho_s^{-1})$$

โดยที่  $M$  มวลโมเลกุลของสาร

ดังนั้น

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{fus}}{TM(\rho_l^{-1} - \rho_s^{-1})} \quad (2.25)$$

ทำการอินทิเกรตสมการ (2.25) จะได้ว่า

$$\int_{P_1}^{P_2} dP = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_{fus} dT}{TM(\rho_l^{-1} - \rho_s^{-1})}$$

จะได้

$$\Delta P = \frac{\Delta H_{fus}}{M(\rho_l^{-1} - \rho_s^{-1})} \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (2.26)$$

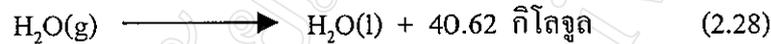
## 2.8 พลังงานของการเปลี่ยนเฟส

เป็นที่ทราบแล้วว่าสารมี 3 เฟส คือ ของแข็ง ของเหลว และแก๊ส แต่ละเฟสจะเปลี่ยนไปมาระหว่างกันได้เมื่ออยู่ในภาวะที่เหมาะสมเช่น ของเหลวจะเปลี่ยนเฟสเป็นแก๊สได้ต้องใช้พลังงานจำนวนหนึ่ง เพื่อเอาชนะแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล และแก๊สจะควบแน่นเป็นของเหลวซึ่งมีพลังงานต่ำกว่าได้ ต้องให้พลังงานออกมา

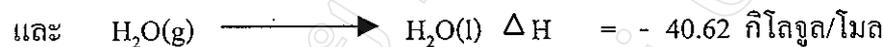
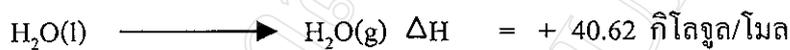
**ตัวอย่างเช่น** ถ้าต้องการทำให้น้ำ 1 โมลเปลี่ยนเป็นไอน้ำ 1 โมล ที่อุณหภูมิ 25 °C น้ำจะต้องดูดพลังงานความร้อนจากสิ่งแวดล้อมเข้าไป 40.62 กิโลจูล



ในทำนองกลับกัน เมื่อไอน้ำ 1 โมล ควบแน่นเป็นน้ำ 1 โมล จะคายพลังงานความร้อนออกมา 40.62 กิโลจูล



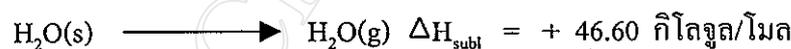
สมการ (2.27) และ (2.28) อาจเขียนได้อีกแบบดังนี้



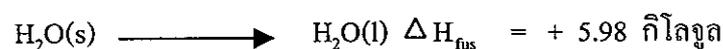
เมื่อ  $\Delta H$  เป็นพลังงานหรือความร้อนที่เปลี่ยนไปของระบบ

ปริมาณความร้อนที่ใช้ในการเปลี่ยนของเหลว 1 โมลไปเป็นแก๊ส 1 โมล ที่อุณหภูมิเดียวกันเรียกว่า ความร้อนของการกลายเป็นไอต่อโมล  $\Delta H_{\text{vap}}$

กระบวนการที่ของแข็งเปลี่ยนเป็นไอโดยตรงเรียกว่า การระเหิด (sublimation) ของแข็งจะเปลี่ยนไปเป็นไอได้ ต้องได้รับความร้อนเพียงพอที่จะทำลายแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของของแข็ง ปริมาณความร้อนที่ทำให้ของแข็ง 1 โมลระเหิดเรียกว่า ความร้อนของการระเหิดต่อโมล  $\Delta H_{\text{sub}}$  เช่น ในการทำน้ำแข็ง 1 โมลระเหิด ต้องใช้ความร้อน 46.60 กิโลจูล



ในทำนองเดียวกัน ปริมาณความร้อนที่ทำให้ของแข็ง 1 โมลหลอมเหลวเป็นของเหลวที่ความดันคงที่เรียกว่า ความร้อนของการหลอมเหลวต่อโมล  $\Delta H_{\text{fus}}$  เช่น



สารชนิดเดียวกันมีค่า  $\Delta H_{fus}$  น้อยกว่า  $\Delta H_{vap}$  เสมอ ดังตัวอย่างในตารางที่ 2.1 เพราะผลต่างระหว่างแรงดึงดูดของโมเลกุลของของแข็งกับโมเลกุลของของเหลวมีค่าน้อยกว่าผลต่างระหว่างแรงดึงดูดของโมเลกุลของเหลว และโมเลกุลของแก๊ส

ตารางที่ 2.1 ความร้อนของการหลอมเหลว และความร้อนของการกลายเป็นไอต่อโมล

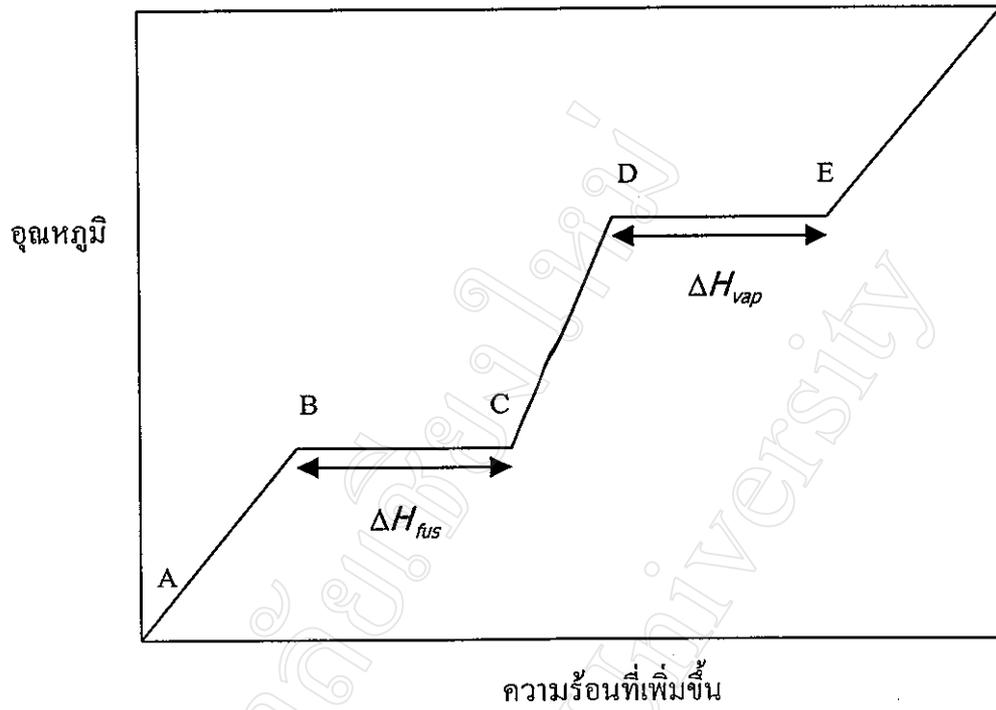
สาร	$\Delta H_{fus}$ (กิโลจูล/โมล)	$\Delta H_{vap}$ (กิโลจูล/โมล)
น้ำ (H <sub>2</sub> O)	5.98	40.62
เบนซีน (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	9.92	30.75
คลอโรฟอร์ม (CHCl <sub>3</sub> )	12.43	31.88
อีเทอร์ (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	6.86	25.98
แอลกอฮอล์ (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	7.61	38.58

ในการทำให้ของแข็งกลายเป็นไอโดยตรงนั้น ของแข็งต้องหลอมเหลวเป็นของเหลวก่อน แล้วของเหลวจึงระเหยเป็นไอ ดังนั้นความร้อนของการระเหิดต่อโมลจึงมีค่าเท่ากับผลบวกของความร้อนของการหลอมเหลวต่อโมล และความร้อนของการกลายเป็นไอต่อโมล คือ

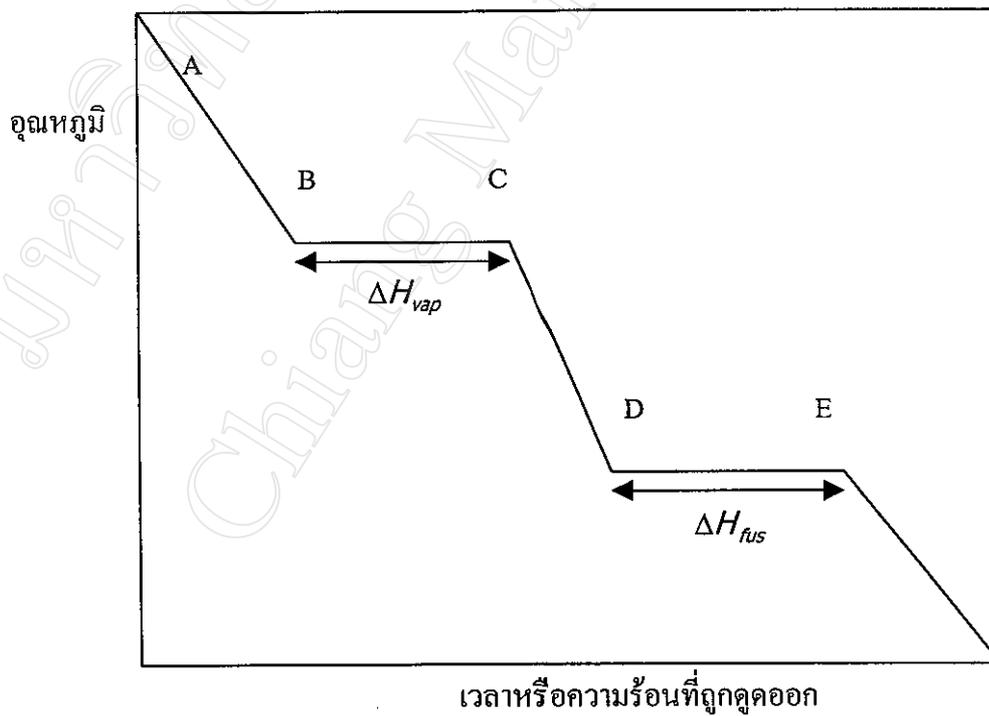
$$\Delta H_{\text{subl}} = \Delta H_{\text{fus}} + \Delta H_{\text{vap}}$$

ในกรณีของน้ำ  $\Delta H_{\text{subl}} = 5.98 + 40.62 = + 46.60$  กิโลจูล

เมื่อให้ความร้อนในอัตราเร็วคงที่แก่ของแข็ง 1 โมล อุณหภูมิจะเพิ่มขึ้นตั้งเส้น A ในรูปที่ 7.6 โมเลกุลของของแข็งจะมีพลังงานจลน์เพิ่มขึ้น ทำให้โมเลกุลสั่นมากขึ้น จนในที่สุดเมื่อได้รับความร้อนเพียงพอถึงจุด B โมเลกุลจะหลุดออกจากโครงผลึก นั่นคือ ของแข็งเริ่มหลอมเหลว อุณหภูมิ ณ จุด B เรียกว่าจุดหลอมเหลว ระหว่างที่ของแข็งหลอมเหลว (เส้น BC) อุณหภูมิคงที่ เพราะความร้อนส่วนที่เพิ่มเข้าไปอีก ถูกใช้ในการทำลายแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล จนของแข็งหลอมเหลวหมดที่จุด C ปริมาณความร้อนในช่วง BC จึงเป็น  $H_{\text{fus}}$  และถ้าให้ความร้อนแก่ของเหลวต่อไปจนถึงจุด D ของเหลวเริ่มเดือด เรียกอุณหภูมิที่จุด D ว่า จุดเดือด ในระหว่างของเหลวเดือด (เส้น DE) อุณหภูมิคงที่จนของเหลวกลายเป็นไอหมดที่จุด E ปริมาณความร้อนในช่วง DE คือ  $H_{\text{vap}}$  และถ้าเพิ่มความร้อนให้ไอต่อไป อุณหภูมิของไอจะเพิ่มขึ้น กราฟที่ได้เรียกว่า กราฟการเพิ่มความร้อน (heating curve)



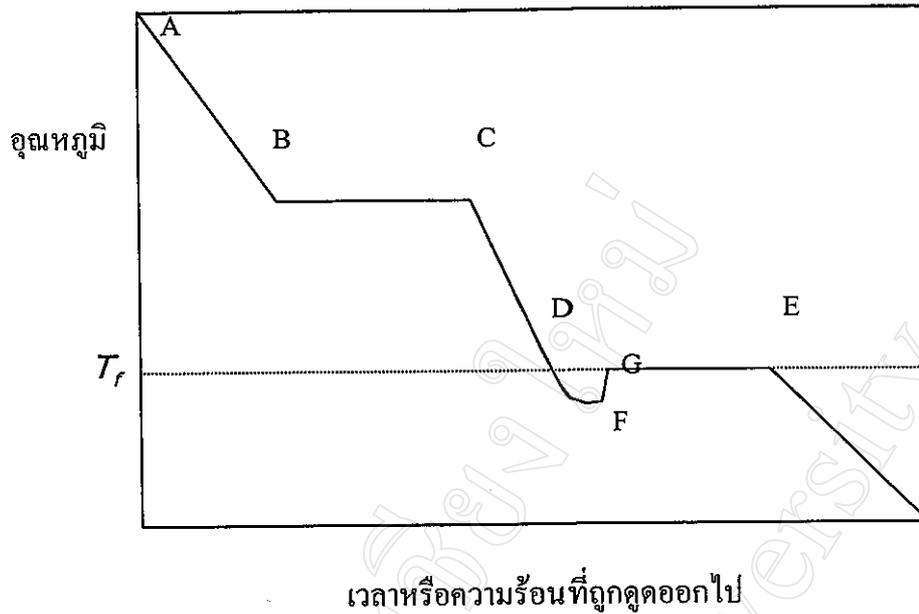
รูปที่ 2.5 กราฟการเพิ่มความร้อนของสาร 1 โมล



รูปที่ 2.6 กราฟการเย็นตัวของสาร 1 โมล

ในทางตรงข้าม ถ้าทำให้เกิด 1 โมลเย็นลง (เส้น A ในรูปที่ 2.6) พลังงานจลน์ของโมเลกุลจะลดลงจนถึงจุด B ซึ่งโมเลกุลมีแรงดึงดูดมากพอ จึงควบแน่นเป็นของเหลว อุณหภูมิที่จุด B จึงเท่ากับจุดเดือด ระหว่างเกิดควบแน่น (เส้น BC) อุณหภูมิคงที่จนถึงจุด C ซึ่งเกิดควบแน่นเป็นของเหลวหมด ความร้อนในช่วง BC ที่ถูกดึงออกไปจึงเท่ากับ  $H_{vap}$  แต่เครื่องหมายตรงข้ามกับในกรณีแรก และเมื่อทำให้ของเหลวเย็นลงต่อไปจนถึงจุด D ของเหลวจะเริ่มตกผลึก เรียกจุด D ว่า จุดเยือกแข็ง ซึ่งเป็นอุณหภูมิเดียวกันกับจุดหลอมเหลว ปริมาณความร้อนในช่วง DE คือ  $H_{fus}$  ซึ่งมีเครื่องหมายตรงข้ามกับกรณีแรก (รูปที่ 2.5) และถ้าทำให้ของแข็งเย็นลงต่อไปอีกอุณหภูมิจะลดลงต่อไป กราฟที่ได้นี้เรียกว่า กราฟการเย็นตัว (cooling curve)

โดยทั่วไปเมื่อโมเลกุลของของเหลวลดลงจนถึงจุดเยือกแข็งที่จุด D ของเหลวจะยังไม่ตกผลึกเนื่องจากเกิด การเย็นตัวยวดยิ่ง (supercooling) เพราะที่จุดเยือกแข็งนั้น โมเลกุลของของเหลวยังไม่จัดเรียงตัวอย่างถูกต้อง เป็นระเบียบเหมือนกับการจัดเรียงตัวของโมเลกุลในของแข็งของเหลวจึงยังไม่ตกผลึกทันที แต่เมื่อลดอุณหภูมิต่อไปอีกเล็กน้อยจนกระทั่งมีโมเลกุลจำนวนหนึ่งสามารถจัดเรียงตัวอย่างถูกต้องเป็นระเบียบ เหมือนในของแข็งแล้ว โมเลกุลส่วนนั้นจะเริ่มตกผลึกทันที ดังจุด F ในรูปที่ 2.7 เมื่อมีจุดเริ่มต้นของการตกผลึกเกิดขึ้น โมเลกุลอื่นๆ จะเข้ามาเกาะที่ผลึกนั้นอย่างเป็นระเบียบเหมือนในของแข็ง การตกผลึกจึงเป็นไปอย่างรวดเร็ว พลังงานศักย์เปลี่ยนเป็นพลังงานจลน์ในอัตราที่เร็วกว่าการลดอุณหภูมิของของเหลว ผลคือทำให้อุณหภูมิจนระบบสูงขึ้นจนเท่ากับจุดเยือกแข็งคือจุด G ต่อจากนั้นการตกผลึกจะเป็นไปตามปกติที่อุณหภูมิกงที่ และตกผลึกหมดที่จุด E ส่วนของกราฟในช่วง GE จึงเป็นเส้นตรงในแนวราบ

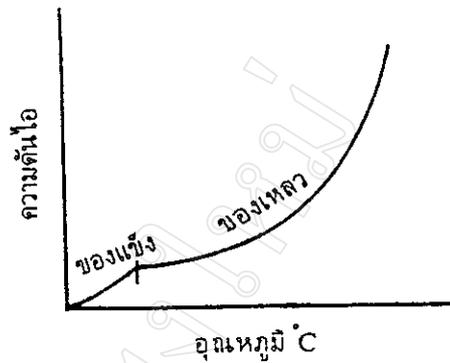


รูปที่ 2.7 กราฟการเย็นตัว แสดงการเกิดการเย็นตัวรวดเร็ว

การเกิดการเย็นตัวรวดเร็วอาจลดน้อยลงได้ โดยใช้วิธีง่าย ๆ 2 วิธี วิธีแรก คนของเหลวอย่างแรงจะช่วยให้โมเลกุลมีโอกาสดัดเรียงตัวอย่างถูกต้องเป็นระเบียบเหมือนในของแข็งเร็วขึ้น วิธีที่สอง เติมผลึกชิ้นเล็ก ๆ ของของแข็งชนิดนั้นลงในของเหลว ผลึกที่เติมลงไปจะเป็นจุดเริ่มต้นของการตกผลึก ทำให้ตกผลึกเร็วขึ้น

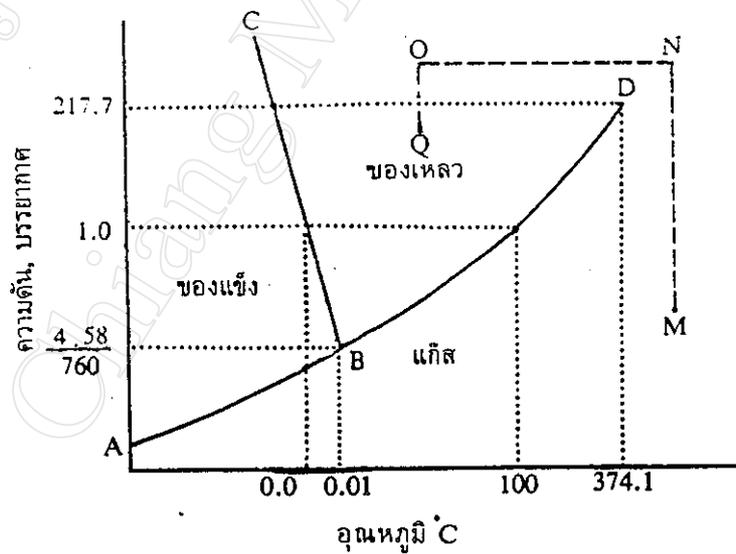
## 2.9 แผนผังวิภาค'

ของแข็งก็มีความดันไอ ซึ่งขึ้นกับอุณหภูมิเช่นเดียวกับของเหลว การเพิ่มอุณหภูมิให้แก่ของแข็งซึ่งอยู่ในสมดุลกับไอน้ำ สมดุลจะเลื่อนไปในทางที่ดูดความร้อน (ตามหลักของ เลอชาเตอลิเยร์) ของแข็งจึงกลายเป็นไอเพิ่มมากขึ้น ทำให้ความดันไอเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิต่อไปของแข็งจะหลอมเหลวเป็นของเหลวหมด ดังรูปที่ 2.8 เส้นโค้งของของแข็งแสดงถึงไออยู่ในภาวะสมดุลกับของแข็ง เส้นโค้งของของเหลวแสดงถึงไออยู่ในภาวะสมดุลกับของเหลว



รูปที่ 2.8 ความดันไอของสารที่อุณหภูมิต่างๆ

เราอาจเขียนแผนผัง แสดงความสัมพันธ์ของสารซึ่งอยู่ในสถานะของแข็ง ของเหลวและแก๊ส เข้าไว้ในแผนผังเดียวกันที่อุณหภูมิและความดันต่าง ๆ แผนผังที่ได้เรียกว่า แผนผังวัฏภาค (phase diagram) ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันและอุณหภูมิที่สารเปลี่ยนสถานะ สารแต่ละชนิดมีแผนผังวัฏภาคของตัวเอง ตัวอย่างเช่น แผนผังวัฏภาคของน้ำ ดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 แผนผังวัฏภาคของน้ำ (ไม่ได้เขียนสเกลตามมาตราส่วนจริง)

แผนผังแบ่งออกเป็น 3 บริเวณแต่ละบริเวณมีเพียงหนึ่งเฟส คือ เฟสของแข็ง เฟสของเหลว หรือเฟสแก๊ส เส้น AB แบ่งบริเวณที่เป็นของแข็งและแก๊ส จึงเป็นเส้นสมดุลระหว่างของแข็งและแก๊ส เส้น BC แบ่งบริเวณที่เป็นของแข็งและของเหลว จึงเป็นเส้นสมดุลระหว่างของแข็งและของเหลว เช่น ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ  $0^{\circ}\text{C}$  น้ำแข็งและน้ำอยู่ในภาวะสมดุลกัน ดังนั้นอุณหภูมิ  $0^{\circ}\text{C}$  จึงเป็นจุดหลอมเหลวหรือจุดเยือกแข็งของน้ำ เส้น BD แบ่งบริเวณที่เป็นของเหลวและแก๊ส จึงเป็นเส้นสมดุลระหว่างของเหลวและแก๊ส เช่น ที่ความดัน 1 บรรยากาศ อุณหภูมิ  $100^{\circ}\text{C}$  น้ำและไออยู่ในภาวะสมดุลกัน ดังนั้น อุณหภูมิ  $100^{\circ}\text{C}$  จึงเป็นจุดเดือดของน้ำ เส้นสมดุลทั้งสามตัดกันที่จุด B ซึ่งมีความดัน  $\frac{4.58}{760}$  บรรยากาศ อุณหภูมิ  $0.01^{\circ}\text{C}$  เรียกว่า จุดทริปเปิล (triple point) ซึ่งเป็นจุดที่แสดงถึงอุณหภูมิและความดันที่ของแข็ง ของเหลว และแก๊ส อยู่ในภาวะสมดุลกัน ที่จุดต่าง ๆ ในแต่ละบริเวณเป็นความดันและอุณหภูมิที่สารอยู่ในสถานะของบริเวณนั้นเช่น  $\frac{700}{760}$  ที่ความดันบรรยากาศ อุณหภูมิ  $0^{\circ}\text{C}$  น้ำอยู่ในสถานะของแข็ง อุณหภูมิ  $20^{\circ}\text{C}$  น้ำอยู่ในสถานะของเหลว อุณหภูมิ  $100^{\circ}\text{C}$  น้ำอยู่ในสถานะแก๊ส แผนผังวัฏภาค จึงมีประโยชน์ในการทำนายสถานะของสารที่อุณหภูมิและความดันต่าง ๆ ดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 สถานะของน้ำที่อุณหภูมิและความดันต่าง ๆ

อุณหภูมิ ( $^{\circ}\text{C}$ )	ความดัน(atm)	สถานะ
25	1.0	ของเหลว
0	2.0	ของเหลว
0	0.5	ของแข็ง
100	0.5	แก๊ส

จุด D เรียกว่า จุดวิกฤต (critical point) ซึ่งเป็นจุดสิ้นสุดของเส้นสมดุลระหว่างของเหลว และแก๊สที่ความดันวิกฤต  $P_c$  (critical pressure) และ อุณหภูมิวิกฤต  $T_c$  (critical temperature) เราอาจให้คำนิยาม  $P_c$  และ  $T_c$  ได้ว่าเป็นความดันและอุณหภูมิสุดท้ายที่เราสามารถเห็นขอบเขตระหว่างของเหลวและแก๊สได้ คือเหนือจุดนี้ขึ้นไป จะไม่มีขอบเขตที่แบ่งชัดระหว่างบริเวณที่เป็นของเหลว และแก๊สเลย แสดงว่าเหนือจุด D นี้ของเหลวและแก๊สมีพฤติกรรมไม่แตกต่างกัน สำหรับน้ำจุด D อยู่ที่  $P_c = 217.7$  บรรยากาศ และ  $T_c = 374.1$  °C พิจารณาจุด M ซึ่งน้ำอยู่ในสถานะไอที่อุณหภูมิสูงกว่า  $T_c$  ถ้าเพิ่มความดันให้น้ำที่จุด M นี้ แม้จะใช้ความดันสูงเท่าใดก็ตามจะไม่ทำให้ได้น้ำเลย และที่จุด O และ N ซึ่งมีความดันสูงกว่า  $P_c$  การเพิ่มอุณหภูมิที่จุดทั้งสองนี้ก็จะไม่ได้ไอน้ำเช่นกัน อย่างไรก็ตามถ้ามีไอน้ำที่จุด M เราสามารถเปลี่ยนไอน้ำให้เป็นน้ำที่จุด Q ได้โดยไม่ต้องผ่านสมดุล BD เลย โดยการเพิ่มความดันจนเท่ากับความดันที่จุด N แล้วลดอุณหภูมิที่ความดันคงที่นี้จนถึงจุด O จากนั้นก็ลดความดันลงจนเข้าสู่วัฏภาคของเหลวที่จุด Q ทั้งนี้จะไม่เห็นการเปลี่ยนแปลงสถานะว่าเกิดขึ้นที่อุณหภูมิและความดันใด

พิจารณาเส้น BC ในรูปที่ 2.9 จะเห็นว่าอนไปทางซ้าย (แต่ของสารอื่นส่วนใหญ่เอนไปทางขวา) แสดงว่าเมื่อความดันเพิ่มขึ้น อุณหภูมิที่น้ำแข็งอยู่ในภาวะสมดุลกับน้ำลดลง นั่นคือ จุดหลอมเหลวของน้ำแข็งลดลง เพราะน้ำแข็งมีความหนาแน่นน้อยกว่าน้ำ ซึ่งเป็นสมบัติของน้ำที่แปลกกว่าสารอื่น (สารอื่นของแข็งมีความหนาแน่นมากกว่าของเหลว) น้ำแข็งจึงมีปริมาตรมากกว่าน้ำ จากหลักของ เลอ ชาเตอริเยร์ ถ้าความดันเพิ่มขึ้น สมดุลของน้ำแข็งและน้ำจะเลื่อนไปในทางที่ทำให้ปริมาตรลดลง นั่นคือ น้ำแข็งจะละลายเป็นน้ำซึ่งมีปริมาตรน้อยกว่าน้ำแข็ง แต่การละลายของน้ำแข็งต้องการความร้อนจำนวนหนึ่ง จึงทำให้อุณหภูมิลดลง



รูปที่ 2.10 จะแทนผิวความดัน-ปริมาตรบางส่วนคือสำหรับสถานะของน้ำจะมีสถานะเพียงสถานะเดียวเช่น ที่กำกับว่าเป็นของแข็ง (Solid) ของเหลว (Liquid) ไอ (Vapor) หรือแก๊ส (Gas) เป็นต้น บางส่วนจะมีสองสถานะอยู่ร่วมกันอย่างสมดุล เช่น ส่วนที่กำกับว่าเป็นของแข็ง-ของเหลว (Solid-Liquid) ของแข็ง-ไอ (Solid - Vapor) และมีสถานะร่วมกันทั้งสามสถานะอย่างสมดุล บนกราฟเส้นที่กำกับว่า เส้นทริฟเฟิล (triple line) และเส้นกราฟบนผิวนี้ที่กำหนดด้วย  $T_1$   $T_2$   $T_3$   $T_c$   $T_4$  เป็นขบวนการที่เกิดขึ้นกับสารบริสุทธิ์แบบ Isothermal ส่วนขบวนการบนเส้นกราฟ  $T_c$  นั้นคือขบวนการ Isothermal ที่อุณหภูมิวิกฤตบนเส้นอุณหภูมินี้จะมีสถานะของสารบริสุทธิ์สถานะหนึ่งเรียกว่า อยู่ที่สถานะวิกฤต หรือจุดวิกฤต (Critical point)

มหาวิทยาลัยเชียงใหม่  
Chiang Mai University