

# Thermodynamics I

Assoc.Prof.Sommai Pripem, Ph.D.

## Chapter 2 : Properties of a Pure Substance



## คุณสมบัติของสารบริสุทธิ์ (Properties of a Pure Substance)

ดังได้กล่าวในบทที่แล้วว่าเทอร์โมไดนามิกส์เป็นวิชาเกี่ยวกับการเปลี่ยนแปลงรูปของความร้อนและงาน ในการนี้จำเป็นต้องมีสารตัวกลางซึ่งโดยปกติมักจะเป็นของไหลเป็นตัวรับและถ่ายทอดพลังงาน การที่จะคำนวณหาปริมาณความร้อนและงานทำได้โดยการวัดคุณสมบัติของสารตัวกลางในสถานะต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้อง ในระบบ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องทำความเข้าใจกับคุณสมบัติของสารเสียก่อน ในที่นี้จะกล่าวถึงเฉพาะสารที่เป็น “สารบริสุทธิ์ (Pure Substance)” ซึ่งหมายถึงสารที่มีเนื้อเป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneous) และส่วนประกอบทางเคมีไม่เปลี่ยนแปลง และมีสภาพเป็น “สารยวตวัตรรรค (Simple compressible substance)” ซึ่งหมายถึงสารที่อยู่ในสถานะที่ไม่มีอิทธิพลของแรงดึงดูด สนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้า โดยในบทนี้จะอธิบายถึงคุณสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ของสารด้วยแนวคิดเชิงการทดลอง และแสดงค่าคุณสมบัติจำเพาะของสารบางอย่างในภาคผนวก ซึ่งจะนำไปใช้ในการคำนวณในบทต่อไป

### 2.1 สารบริสุทธิ์ (Pure Substance)

สารที่ใช้เป็นตัวกลางในระบบทางเทอร์โมไดนามิกส์นั้นมีมากมายหลากหลายประเภท ในการที่จะเข้าใจถึงความเปลี่ยนแปลงเพื่อวิเคราะห์ระบบนั้น จำเป็นต้องเข้าใจถึงพฤติกรรมรวมทั้งวิธีการหาค่าคุณสมบัติต่างๆของสารตัวกลางนั้น เพื่อเป็นพื้นฐานในการศึกษา ในที่นี้จะกล่าวถึงเฉพาะสารบริสุทธิ์ เมื่อสามารถเข้าใจถึงพฤติกรรมของมันแล้ว จะทำให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้กับสารที่ไม่เป็นสารบริสุทธิ์ได้ต่อไปอีก

สารบริสุทธิ์ หมายถึงสารที่มีเนื้อเป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneous) และส่วนประกอบทางเคมีไม่เปลี่ยนแปลง มันอาจคงสภาพอยู่ได้ในหลายสถานะ (phase) แต่ส่วนประกอบทางเคมี (chemical composition) ในทุกๆ สถานะต้องเหมือนกัน เช่น น้ำ น้ำผสมกับไอน้ำ น้ำผสมน้ำแข็ง ทั้งหมดเป็นสารบริสุทธิ์

อากาศเป็นของไหลที่เรานำมาใช้ประโยชน์ได้เป็นอย่างมาก อากาศมีองค์ประกอบหลักคือ ไนโตรเจนและออกซิเจน ในสถานะที่มีการควบแน่นนั้นองค์ประกอบทางเคมีของ ส่วนผสมของอากาศเหลวและอากาศในส่วนที่เป็นก๊าซนั้นอาจไม่เหมือนกัน อากาศจึงไม่เป็นสารบริสุทธิ์ แต่ในระบบทางวิศวกรรมความร้อนมีการใช้อากาศเป็นสารตัวกลางมาก เพราะสะดวกและสามารถหาได้อย่างไม่จำกัด โดยไม่ต้องเสียค่าใช้จ่าย และในการใช้งานนั้นส่วนใหญ่อากาศอยู่ในสภาพเป็นก๊าซตลอดเวลา ดังนั้นเพื่อความสะดวกในการวิเคราะห์ จึงจะถือว่าอากาศในขณะที่เป็นก๊าซนั้นเป็นสารบริสุทธิ์

เพื่อความเข้าใจในพฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงของสารบริสุทธิ์เราจำเป็นต้องทราบถึง การสมดุลระหว่างสถานะทั้งสามของสารบริสุทธิ์ (Vapor-Liquid-Solid Phase Equilibrium of a Pure substance) โดยใช้แนวทางเหมือนการทดลองที่ควบคุมตัวคุณสมบัติบางตัวไว้ให้คงที่ แล้วให้เกิดการเปลี่ยนแปลง โดยการให้ความร้อนเข้าไป คุณสมบัติอื่นๆจะเปลี่ยนไป ทั้งนี้จะแยกพิจารณาเป็น 2 ส่วนหลักคือ ส่วนแรกจะกล่าวถึงพฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงของสารบริสุทธิ์ระหว่างสถานะของเหลวและไอ ซึ่งเป็นส่วนที่จะให้ความสำคัญที่สุดเนื่องจากในระบบทางเทอร์โมไดนามิกส์นั้นส่วนใหญ่ การเปลี่ยนแปลงสถานะของสารนั้นเกิดในช่วงนี้ และส่วนที่สองจะกล่าวถึงการเปลี่ยนแปลงระหว่างสถานะของแข็งและของเหลว รวมทั้งการเกิดการระเหิด

## 2.2 พฤติกรรมของสารบริสุทธิ์ (Behavior of pure substance)

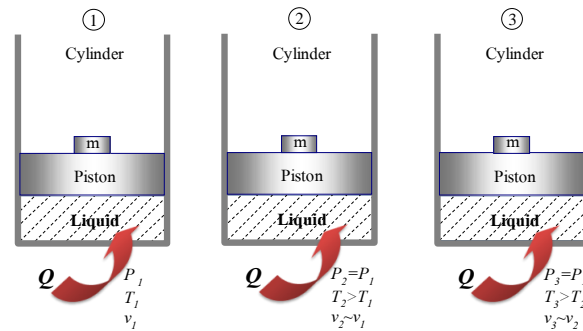
**การสมดุลระหว่างของเหลวและไอ ของสารบริสุทธิ์ (Vapor-Liquid Phase Equilibrium of a Pure substance)** พิจารณาระบบดังรูปที่ 2.1 ซึ่งเป็นระบบที่สามารถควบคุมให้ความดันที่ก้นของไหลคงที่ ระบบนี้ประกอบด้วย กระบอกสูบ ลูกสูบที่ไม่มีความเสียดทาน (frictionless piston-cylinder device) และบรรจุสารไว้ภายใน ในระหว่างการเปลี่ยนแปลง ความดัน จะ คงที่ ตลอดเวลาเนื่องจากน้ำหนักของลูกสูบและก้อนน้ำหนักที่ตกลงสู่พื้นน้ำหนักที่รวมทั้งความดันภายนอกที่กดบนลูกสูบก็คงที่

เริ่มโดยใส่น้ำที่อุณหภูมิบรรยากาศไว้ในกระบอกสูบจำนวน 1 กก. ใส่ก้อนน้ำหนักไว้บน ลูกสูบ จนทำให้เกิดความดันกดผิวหน้าเป็น 100 kPa กำหนดชื่อสถานะนี้ว่า สถานะที่ 1 เมื่อเราถ่ายเทความร้อนเข้าไปให้น้ำในระบบ อุณหภูมิของน้ำจะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆอย่างเห็น ได้ชัด การที่อุณหภูมิสูงขึ้นก็เนื่องจากน้ำได้รับพลังงานเข้าไปทำให้โมเลกุลของมันสั่นมากขึ้นก็จะส่งผลให้อุณหภูมิเพิ่มขึ้น แต่ปริมาณจำเพาะจะเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยจนแทบสังเกตไม่เห็น ทั้งนี้ในระหว่างการเปลี่ยนแปลง ความดันคงที่ ตลอดเวลา ดังได้อธิบายข้างต้น ก็คือการเปลี่ยนแปลงจากสถานะ 1-2-3 ในรูปที่ 2.1(a) จนเมื่อ เมื่ออุณหภูมิถึง  $99.6^{\circ}\text{C}$  ซึ่งก็คือสถานะที่ 3 น้ำกำลังจะเดือดพอดี

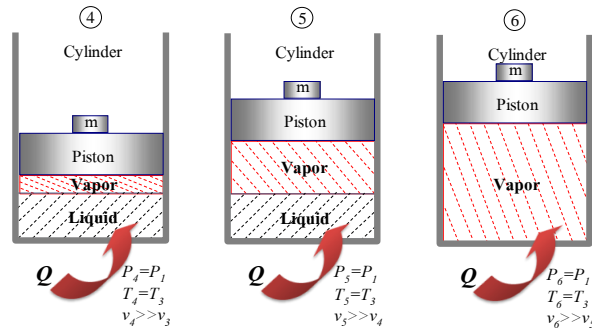
เมื่อเพิ่มปริมาณความร้อนต่อไปจะทำให้น้ำที่เป็นของเหลว ส่วนหนึ่งกลายเป็นไอ ดัง แสดงด้วยสถานะที่ 4-5-6 ในรูปที่ 2.1 (b) ในระหว่างการเปลี่ยนแปลงช่วงนี้ทั้งอุณหภูมิคงที่ แต่ปริมาณจำเพาะจะเพิ่มขึ้นอย่างมากมา เนื่องจากความหนาแน่นของไอน้ำนั้นต่ำกว่าความหนาแน่นของน้ำที่เป็นของเหลวมาก มันจึงต้องการปริมาตรที่มากกว่ามากมาย การที่อุณหภูมิคงที่ก็เนื่องจากพลังงานความร้อนที่ใส่เข้าไปถูกนำไปใช้เป็นพลังงานในการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวไปเป็นไอ ซึ่งทราบกันในนาม “ความร้อนแฝง” (Latent heat) นั่นเอง ในสถานะที่อุณหภูมิถึงจุดเดือดนี้ พลังงานที่น้ำได้รับเข้าไปทำให้โมเลกุลของมันสั่นมากขึ้นจนหลุดจากการจับกันเป็นของเหลวกลายเป็นไอน้ำ ดังนั้นอุณหภูมิ

ของมันจึงไม่เพิ่มขึ้น เมื่อให้ความร้อนต่อไปการเปลี่ยนแปลงจะยังคงเป็นรูปแบบเดิม จนกระทั่งน้ำหยดสุดท้ายกลายเป็นไอในสถานะที่ 6

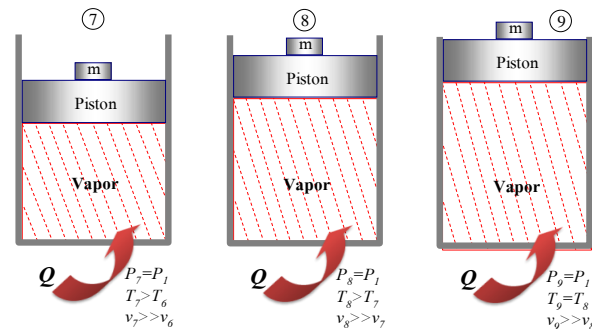
เมื่อให้ความร้อนต่อไปอีก ใอน้ำที่ได้รับพลังงานความร้อนเพิ่มขึ้น จะทำให้อุณหภูมิ เพิ่มขึ้น และทั้งปริมาตรจำเพาะก็เพิ่มขึ้นด้วย ดังแสดงตามสภาวะ 7-8-9 ของรูปที่ 2.1 (c)



(a) 1-2-3 heating: Temperature rises and volume almost the same



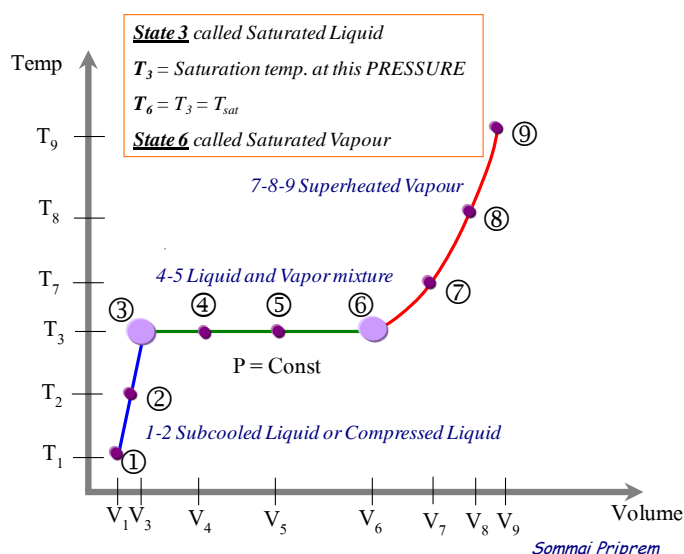
(b) 4-5-6 boiling: Temperature rises and volume significantly increased



(c) 7-8-9 superheating: Temperature rises and volume significantly increased

รูปที่ 2.1 การเปลี่ยนแปลงสถานะจากของเหลวเป็นไอโดยความดันคงที่ของสารบริสุทธิ์

สถานะทั้ง 9 สถานะนี้หากนำไปเขียนกราฟ อุณหภูมิ-ปริมาตร จะได้ดังแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 กระบวนการเปลี่ยนแปลงตามรูปที่ 2.1 เมื่อเขียนบนแผนภาพ อุณหภูมิ-ปริมาตร

สถานะที่น้ำยังไม่เดือด (สถานะ 1-2) เราเรียกว่าเป็นของเหลวไม่อิ่มตัว ( Subcooled liquid หรือ Compressed liquid) เนื่องจากอุณหภูมิของมันต่ำกว่าอุณหภูมิที่จุดเดือด ( Saturation temperature) ใช้เรียกแทนอุณหภูมิที่ จุดเดือดหรืออุณหภูมิที่ เริ่มเกิดการระเหย (vaporization) ที่ความดันที่กำหนดเนื่องจากคำว่าเดือดสื่อถึงอุณหภูมิที่สูงในความรู้สึกของมนุษย์ แต่ของเหลวสามารถเปลี่ยนสภาพเป็นไอน้ำได้แม้อุณหภูมิจะต่ำทั้งนี้ขึ้นกับความดันที่กดมันอยู่เช่น น้ำสามารถ “เดือด” ได้ที่อุณหภูมิ  $10^{\circ}\text{C}$  เป็นต้น ดังนั้นคำว่า เดือดจึง ไม่เหมาะสมที่จะใช้ จึงใช้คำว่า อุณหภูมิอิ่มตัว (Saturation temperature) แทน การอิ่มตัวในที่นี้ หมายถึง การอิ่มพลังงานแล้ว การให้พลังงานเพิ่มขึ้นจะทำให้มันอยู่ในสภาพเดิมไม่ได้ต้องกลายสภาพเป็นอย่างอื่น ดังนั้น ของเหลวที่กำลังเดือด (สถานะที่ 3) ก็คือของเหลวอิ่มตัว (Saturated liquid) ความดัน ในขณะที่อิ่มตัวนั้น เรียกว่า ความดันอิ่มตัว (Saturation pressure) ที่อุณหภูมินั้น

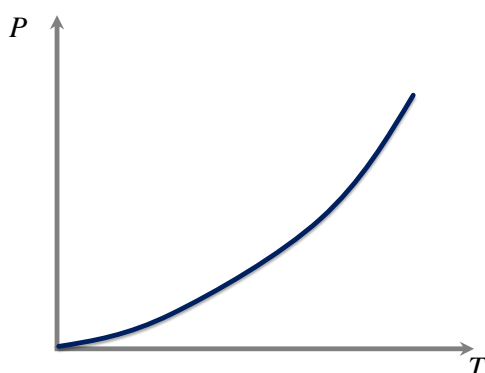
ในขณะที่กำลังเดือดและยังมีของเหลวอยู่นั้น ทั้งไอน้ำและน้ำที่เป็นของเหลวจะอยู่ในสมดุลกัน คือทั้งอุณหภูมิและความดันของทั้งสองสถานะจะเหมือนกัน ส่วนที่กลายเป็นไอน้ำแล้วก็เรียกว่า ไอน้ำอิ่มตัว (Saturated vapor) สถานะที่มีไอน้ำและน้ำที่เป็นของเหลวปนกันอยู่เรียกว่า ของผสมของของเหลวและไอน้ำอิ่มตัว (Mixture of saturated liquid and saturated vapor) ต่อไปจะเรียกสั้นๆว่า “ของผสม” (Mixture) สถานะที่เป็นของผสมนี้มีนัยบอन्नั้สถานะ ขึ้นกับสัดส่วนผสมว่ามีไอน้ำมากหรือน้อยเพียงใด จึงได้นิยามสัดส่วนนี้ขึ้นมาเพื่อประโยชน์ในการคำนวณ สัดส่วนผสมนี้ มีชื่อเรียกว่า คุณภาพของไอน้ำ (Steam Quality) ใช้สัญลักษณ์เป็น  $x$  หรือบางครั้งเรียกว่า ค่าความแห้งของไอน้ำ (Dryness fraction) ซึ่งมีค่าเท่ากับสัดส่วนของ มวลของไอน้ำต่อมวลของของผสมทั้งหมด

$$x = \frac{m_{\text{vapor}}}{m_{\text{total}}} \quad (2.1)$$

เช่น สภาวะที่ 5 ในรูปที่ 2.1 (b) ถ้ามีไอน้ำหนัก 0.2 กก. ดังนั้นส่วนที่เป็นของเหลวจะหนัก 0.8 กก. นั่นคือคุณภาพของไอน้ำเท่ากับ 0.2 หรือ 20 % คุณภาพของไอน้ำก็เป็นคุณสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์เช่นกัน และเป็นคุณสมบัติเฉพาะตัว (ไม่ขึ้นกับมวล) คุณภาพของไอน้ำใช้วัดเฉพาะเมื่ออยู่ในสภาวะอิ่มตัวเท่านั้น ค่า  $x$  จะมีค่าระหว่าง 0.0 – 1.0 ค่า  $x = 0.0$  หมายความว่า เป็นของเหลวอิ่มตัวทั้งหมด ในขณะที่ค่า  $x = 1.0$  ก็ต่อเมื่อเป็น ไอน้ำอิ่มตัวทั้งหมด ค่าระหว่างนั้นหมายถึงเป็นของผสมของเหลวอิ่มตัวและไอน้ำอิ่มตัว หากสารอยู่ในสภาวะเป็นของเหลวไม่อิ่มตัว (Sub cooled liquid หรือ Compressed liquid) แม้ว่า จะไม่มีไอน้ำเลย หากบอกว่า  $x = 0.0$  ก็เป็นการบอกที่ผิด เพราะในสภาวะนี้จะนำค่า  $x$  มาใช้ไม่ได้

สารที่อยู่ในสภาพเป็นไอน้ำที่อุณหภูมิอิ่มตัว นั่นคือส่วนที่เป็นไอน้ำในสภาวะที่ 4, 5, 6 ตามรูปที่ 2.1 (b) เมื่อไอน้ำมีอุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิอิ่มตัวของมันเรียกว่าไอน้ำนั้นเป็น **ไอน้ำ (superheated vapor)** (บางตำราอาจใช้คำว่า ไอน้ำยิ่งยวด ไอน้ำซูเปอร์ฮีท) นั่นคือไอน้ำในสภาวะ 7, 8, 9 ตามรูปที่ 2.1 (c)

ความดันในขณะอิ่มตัวนั้นเรียกว่า **ความดันอิ่มตัว (saturation pressure)** ที่อุณหภูมินั้น เช่น น้ำที่ 99.6 °C มีความดันอิ่มตัวเป็น 0.1 MPa และน้ำที่ความดัน 0.1 MPa มีอุณหภูมิอิ่มตัวเป็น 99.6°C สำหรับสารบริสุทธิ์หนึ่ง ๆ ความสัมพันธ์ระหว่างความดันอิ่มตัวและอุณหภูมิอิ่มตัว จะแน่นอนตายตัวลักษณะความสัมพันธ์โดยทั่วไป จะเป็นเส้นโค้งดังรูปที่ 2. 3 ซึ่งเรียกว่า “เส้นโค้งความดันไอน้ำ” (vapor-pressure curve) หรืออีกนัยหนึ่งสามารถกล่าวได้ว่า ความดันอิ่มตัว และ อุณหภูมิ อิ่มตัว นั้นขึ้นต่อกัน หากรู้ความดันอิ่มตัวก็จะรู้อุณหภูมิ อิ่มตัว หรือหากรู้ อุณหภูมิ อิ่มตัวก็จะรู้ ความดันอิ่มตัว เช่นกัน

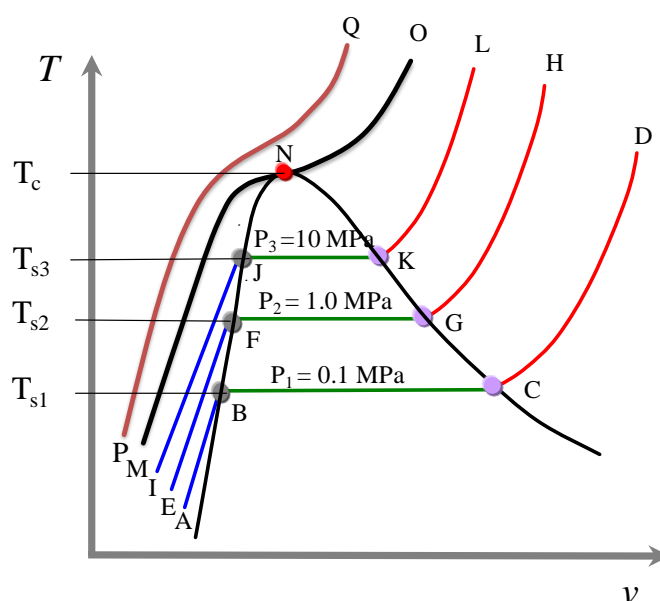


รูปที่ 2.3 เส้นโค้งความดันไอน้ำ

ในช่วงที่เป็นไอน้ำนั้น ณ ความดันหนึ่งๆ จะมีไอน้ำได้หลายสภาวะ แตกต่างกันได้เนื่องจากอุณหภูมิที่ต่างกัน ดังสภาวะที่ 7, 8, 9 ในรูปที่ 2.1 (c) หรืออีกนัยหนึ่ง ณ ที่อุณหภูมิเดียวกันสารอาจเป็น

ไอดังได้ที่ความดันแตกต่างกัน ดังนั้นสรุปได้ว่า ความดันและอุณหภูมิของไอดังจะไม่ขึ้นต่อกัน ถ้าไอดัง  
ความเป็นไอดังสูง (highly superheated vapor) เราเรียกว่าเป็น แก๊ส (gas)

คราวนี้ลองใช้กระบวนการเกิดขึ้นในทำนองเดียวกันกับที่ผ่านมาแต่เพิ่มความดันให้เป็น 1 MPa และเริ่มต้นที่อุณหภูมิเดียวกันคือ 20°C จุด E แทนสถานะเริ่มต้น ปริมาตรจำเพาะจะน้อยกว่าที่ 0.1 MPa 20°C เล็กน้อย เมื่อให้ความร้อนมันจะเริ่มกลายเป็นไอที่จุด F ซึ่งอุณหภูมิจะเป็น 179.9 °C (นี่คือ อุณหภูมิอิ่มตัวที่ความดัน 0.1 MPa นั้นเอง) และกลายเป็นไอหมดที่ จุด G ซึ่งเป็นสถานะไออิ่มตัว และ เส้น GH แสดงการเปลี่ยนแปลงเมื่อให้ความร้อนต่อไป ก็คือ กระบวนการทำให้เป็นไอคงโดยมีความดันคงที่



รูปที่ 2.4 แผนภาพอุณหภูมิ-ปริมาตรของน้ำแสดงสถานะของเหลวและไอ

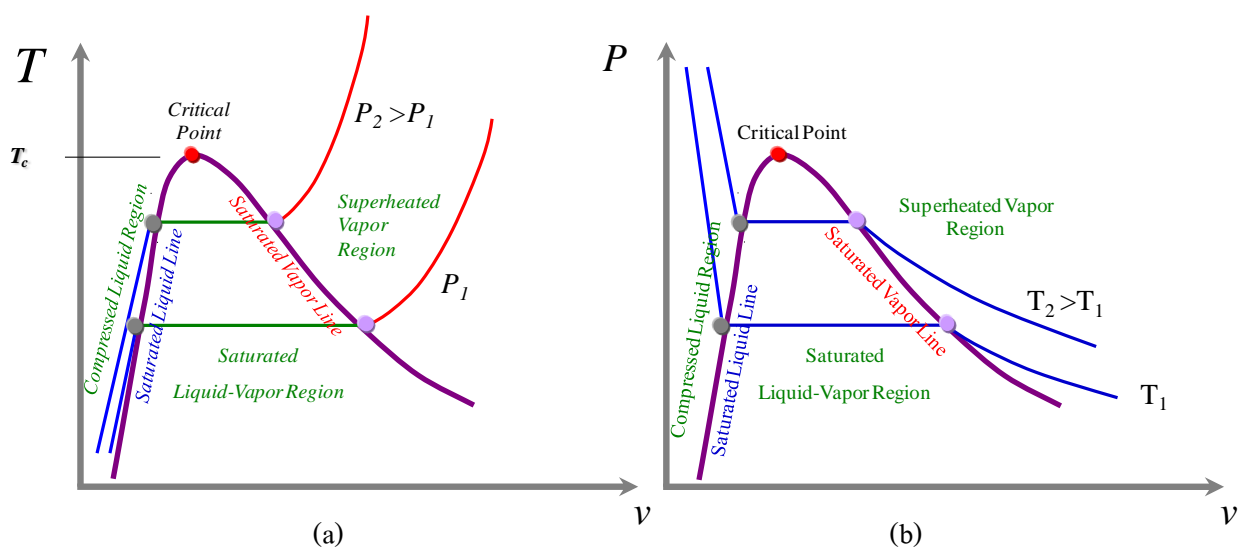
ในการทำนองเดียวกัน ภายใต้ความดัน 10 MPa กระบวนการที่เกิดแทนได้ด้วยเส้น IJKL อุณหภูมิอมิตัวจะเป็น 311.1°C ณ ความดัน 22.09 MPa แทนด้วยเส้น MNO พบว่าไม่มีช่วงกลายเป็นไอ โดยอุณหภูมิคงที่เลข นอกจากจุด N ซึ่งเป็นจุดเปลี่ยนความโค้ง และมีความชันเป็นศูนย์ จุดนี้เรียกว่า จุดวิกฤต (Critical point) และที่จุดนี้ของเหลวอมิตัวและไออมิตัวจะมีคุณสมบัติเหมือนกันทุกประการ อุณหภูมิความดัน และปริมาตรจำเพาะ เรียกว่า อุณหภูมิวิกฤต (Critical Temperature) ความดันวิกฤต (Critical Pressure) และปริมาตรจำเพาะวิกฤต (Critical Specific Volume) ข้อมูลของจุดวิกฤตของสารบางอย่างแสดงในตารางที่ 2.1 กระบวนการ ความดันคงที่ที่ความดันสูงกว่าความดันวิกฤต (Super Critical Pressure) แทนด้วยเส้น PQ ตัวอย่างเช่น ถ้าน้ำที่ 40 MPa 20°C ได้รับความร้อนโดยกระบวนการความดันคงที่ในกระบอกสูบดังรูปที่ 2.1 ในกรณีนี้จะไม่มีน้ำใน 2 สถานะดังรูป 2.1 ( b) เพราะมันไม่สามารถอยู่ในสภาวะสมดุลกันได้ที่ความดันเหนือวิกฤต (Super critical pressure) ที่อุณหภูมิต่ำกว่า อุณหภูมิวิกฤตน้ำจะเป็นของเหลวไม่อมิตัวและที่อุณหภูมิเหนือวิกฤตจะเป็นไอดง

ตาราง 2.1 ข้อมูลที่จุดวิกฤต ของสารบางชนิด

|                  | อุณหภูมิวิกฤต<br>(°C) | ความดันวิกฤต<br>MPa | ปริมาตรจำเพาะวิกฤต<br>(m <sup>3</sup> /kg) |
|------------------|-----------------------|---------------------|--|
| น้ำ              | 374.17                | 22.09               | 0.003155                                   |
| คาร์บอนไดออกไซด์ | 31.05                 | 7.39                | 0.002143                                   |
| ออกซิเจน         | -118.35               | 5.08                | 0.002438                                   |
| ไนโตรเจน         | -239.85               | 1.30                | 0.032192                                   |

ในรูปที่ 2. 4 เส้น NJFB เรียกว่า เส้นของเหลวอิ่มตัว (Saturated liquid line) และเส้น NKGC เรียกว่า เส้นไออิ่มตัว (Saturated vapor line) ทั้งสองเส้นรวมกันเรียกว่า เส้นอิ่มตัว (Saturation line)

รูปที่ 2.5 เป็นแผนภาพแสดงความสัมพันธ์ ของอุณหภูมิ -ความดัน -ปริมาตรจำเพาะ ที่เชื่อมโยงกับเส้นอิ่มตัวและให้เห็นถึงขอบเขตของส่วนที่เป็น ของเหลว -ของผสม -ไอ โดยรูป (a) เป็นแผนภาพของอุณหภูมิ-ปริมาตรจำเพาะ แสดงเส้นความดันคงที่และรูป (b) เป็นแผนภาพของความดัน -ปริมาตรจำเพาะ แสดงเส้นอุณหภูมิคงที่

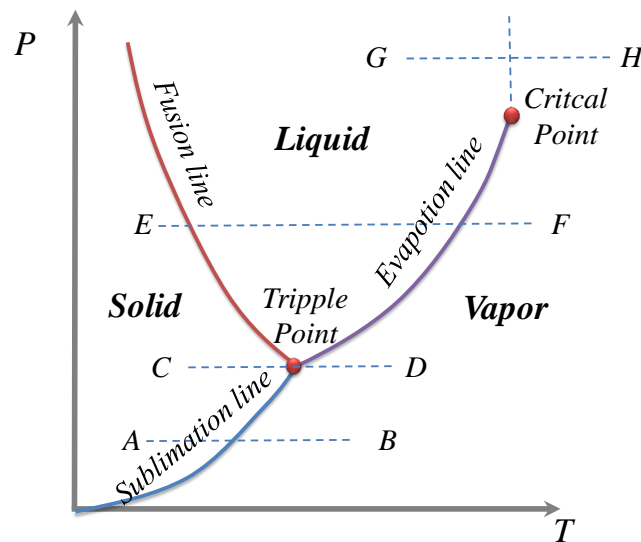


รูปที่ 2.5 แผนภาพแสดงความสัมพันธ์ ของอุณหภูมิ -ความดัน -ปริมาตรจำเพาะ (a) แผนภาพของอุณหภูมิ-ปริมาตรจำเพาะ แสดงเส้นความดันคงที่และ (b) แผนภาพของความดัน -ปริมาตรจำเพาะ แสดงเส้นอุณหภูมิคงที่



**การสมดุลระหว่างของแข็งและของเหลวของสารบริสุทธิ์ (Solid-Liquid Phase Equilibrium of a Pure substance)** คราวนี้พิจารณาอีกการทดลองหนึ่งโดยใช้ลูกสูบและกระบอกสูบเช่นเดิม แต่บรรจุ น้ำแข็ง 1 กก. ที่  $-20^{\circ}\text{C}$  100 MPa เมื่อให้ความร้อนปริมาณจำเพาะจะเพิ่มขึ้นเล็กน้อยและอุณหภูมิ จะเพิ่มขึ้นจนกระทั่งถึง  $0^{\circ}\text{C}$  โดยที่ความดันยังคงที่ตลอดเวลา จากนั้นน้ำแข็งจะเริ่มละลายแต่อุณหภูมิ จะยังคงที่อยู่ ที่สภาวะนี้น้ำแข็งเรียกว่าเป็น ของแข็งอิ่มตัว (Saturated Solid) สำหรับสารโดยทั่วไป ปริมาตรจำเพาะจะเพิ่มขึ้นในขณะที่เกิดการละลาย แต่สำหรับน้ำแล้วปริมาตรจำเพาะของส่วนที่เป็น ของเหลวน้อยกว่าน้ำแข็ง เมื่อน้ำแข็งละลายหมดการให้ความร้อนต่อไปจะทำให้อุณหภูมิของน้ำสูงขึ้น ถ้าหากเริ่มให้ความร้อนแก่น้ำแข็งที่  $-20^{\circ}\text{C}$  ภายใต้ความดัน 0.260 MPa ช่วงแรกจะทำให้อุณหภูมิของ น้ำแข็งสูงขึ้น จนกระทั่งถึง  $-10^{\circ}\text{C}$  ที่สภาวะนี้น้ำแข็งจะกลายเป็นไอทันทีกระบวนการนี้คือ การ ระเหิด (Sublimation) ถ้าให้ความร้อนต่อไปไโอก็จะเป็นไอดัง

ท้ายสุด ถ้าให้ภาวะเริ่มต้นของน้ำแข็งอยู่ที่ 0.6113 MPa และอุณหภูมิ  $-20^{\circ}\text{C}$  เมื่อให้ความร้อน จนกระทั่งอุณหภูมิถึง  $0.01^{\circ}\text{C}$  ถ้าให้ความร้อนต่อไปน้ำแข็งบางส่วนจะกลายเป็นน้ำ และบางส่วนจะ กลายเป็นไอ เพราะที่จุดนี้ น้ำสามารถดำรงอยู่อย่างสมดุลได้ทั้งสามสถานะ จุดนี้เรียกว่า จุดสาม สถานะ (Triple point) จุดสามสถานะของสารแต่ละชนิดแน่นอนตายตัว ในตารางที่ 2.2 ได้แสดง ค่าอุณหภูมิและความดันที่จุดสามสถานะของสารบางอย่าง



รูปที่ 2.6 แผนภาพ ความดัน – อุณหภูมิของสาร

ตารางที่ 2.2 ข้อมูลที่จุดสามสถานะของสารบางอย่าง

| สาร      | อุณหภูมิ<br>°C | ความดัน<br>kPa |
|----------|----------------|----------------|
| Hydrogen | -259           | 7.194          |
| Oxygen   | -219           | 0.15           |
| Nitrogen | -210           | 12.53          |
| Mercury  | -39            | 0.00000013     |
| Water    | 0.01           | 0.6113         |
| Zinc     | 419            | 5.066          |
| Silver   | 961            | 0.01           |
| Blast    | 1083           | 0.000079       |

ทั้งหมดนี้สามารถสรุปได้โดยแผนภาพดังรูปที่ 2.6 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าทั้งสามสถานะจะอยู่ในสมดุลกันได้อย่างไรตาม **เส้นระเหิด (Sublimation line)** ของแข็งและไออยู่ในสมดุลกันตาม **เส้นหลอมเหลว (Fusion line)** ของแข็งและของเหลวอยู่ในสมดุลกันและตาม **เส้นระเหย (Vaporization line)** ของเหลวและไออยู่ในสมดุลกันมีเพียงจุดเดียวเท่านั้นที่ทั้งสามสถานะอยู่ในสมดุลกันได้คือจุดสามสถานะ เส้นระเหยสิ้นสุดที่จุดวิกฤต เพราะไม่มีความแตกต่างระหว่างสถานะของเหลวและไอที่เหนือจุดวิกฤต

พิจารณารูปที่ 2.6 อีกครั้ง ถ้าของแข็งอยู่ที่สภาวะ A (ความดันต่ำกว่าความดันที่จุดสามสถานะ) เมื่อเพิ่มอุณหภูมิโดยความดันคงที่ สารนั้นจะเปลี่ยนสถานะจากของแข็งเป็นไอโดยตรง ตามเส้นความดันคงที่ EF มันจะเปลี่ยนสถานะเป็นของเหลวที่อุณหภูมิหนึ่งก่อนแล้วจึงกลายเป็นไอที่อุณหภูมิสูงกว่านั้น ตามเส้น CD ซึ่งผ่านจุดสามสถานะ จะมีเพียงจุดเดียวที่ทั้งสามสถานะอยู่ในสมดุลกัน ที่ความดันเหนือความดันวิกฤต เช่น GH จะไม่มีจุดเปลี่ยนสถานะที่ชัดเจน

### 2.3 คุณสมบัติอิสระของสารบริสุทธิ์ (Independent Properties of a Pure Substance)

ดังที่ได้กล่าวมาในบทที่ 1 ว่าเราจะกำหนดสภาวะของสารโดยการบอกคุณสมบัติสองอย่างที่เป็นอิสระต่อกัน เช่น ถ้าเรากำหนด อุณหภูมิและความดันของไอคงเราก็จะรู้สภาวะของมัน

เพื่อความเข้าใจในความหมายของคำว่า คุณสมบัติอิสระ ลองพิจารณาสภาวะที่เป็นของเหลว อิ่มตัว และไออิ่มตัว รวมทั้งของผสมที่เกิดจากทั้งสองสภาวะนี้รวมกัน (ซึ่งมีความแตกต่างได้มากมายตามสัดส่วนที่ผสม) สภาวะต่างๆ เหล่านี้มีอุณหภูมิและความดันเหมือนกัน ถ้าเรากำหนดเพียงอุณหภูมิและความดันเราจะไม่สามารถ บอกความแตกต่างของมันได้ หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งว่าไม่สามารถกำหนดสภาวะได้ ทั้งนี้เพราะในสภาวะดังกล่าวอุณหภูมิและความดันขึ้นต่อกัน หมายความว่าถ้าอยู่ในสภาวะอิ่มตัว หากรู้อุณหภูมิก็จะรู้ความดัน และในทางตรงกันข้ามหากรู้ความดัน ก็จะรู้อุณหภูมิ กล่าวอีกนัยหนึ่งคือในสภาวะอิ่มตัว อุณหภูมิและความดันไม่เป็นคุณสมบัติที่เป็นอิสระต่อกัน ดังนั้นจำเป็นต้องรู้

คุณสมบัติอย่างอื่นอีกอย่างน้อยหนึ่งตัวที่มากขึ้นต่อกันก็จะกำหนดสภาวะได้ เช่น คุณภาพของไอน้ำ ปริมาตรจำเพาะ เป็นต้น

## 2.4 ตารางคุณสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ (Table of Thermodynamic Properties)

ในการหาค่าคุณสมบัติของสารนั้นจำเป็นต้องรู้สภาวะของสารขณะนั้น นั่นคือต้องรู้ค่าคุณสมบัติที่ไม่ขึ้นต่อกัน 2 คุณสมบัติ ประกอบกับความสัมพันธ์ของคุณสมบัติที่เกี่ยวข้อง โดยทั่วไปก็คือสมการความสัมพันธ์นั่นเอง ซึ่งเรียกว่าสมการสถานะ (Equation of state) ของสารนั้นๆ สมการสถานะที่ง่ายที่สุดคือสมการสถานะของ แก๊สจินตภาพ ที่เป็นที่ยอมรับกันดีคือ  $PV = mRT$  ซึ่งจะได้กว่าในรายละเอียดในหัวข้อถัดไป

สมการสถานะของของแข็ง ของเหลว และไอน้ำ มีความซับซ้อนกว่าของแก๊สจินตภาพอย่างมาก โดยปกติจะสร้างสมการจากผลการทดลอง และมักแสดงความสัมพันธ์ของคุณสมบัติในแต่ละสถานะ เช่น ของเหลว หรือในสถานะอิ่มตัว หรือไอคง สมการความสัมพันธ์ นั้นมีความ ซับซ้อน อีกทั้ง ยาวและ มีค่าคงที่จำนวนมากไม่สะดวกที่จะใช้ในรูปแบบสมการ จึงได้มีการจัดทำความสัมพันธ์ของคุณสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ในรูปแบบ ตาราง (Table) และแผนภาพ (diagram) เพื่อความง่ายในการใช้งาน ในภาคผนวกได้บรรจุตารางและแผนภาพแสดงความสัมพันธ์ของคุณสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ของสารบางอย่างที่สำคัญไว้ ซึ่งจะยกมาอธิบายด้วยตัวอย่างในแต่ละหัวข้อที่เกี่ยวข้องต่อไป ในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงตารางคุณสมบัติของไอน้ำ ส่วนคุณสมบัติของสารอื่น ๆ ก็มีลักษณะคล้ายคลึงกัน

ในตารางที่ 4 เป็นตารางอิ่มตัวของน้ำ ตารางอุณหภูมิ (Saturated water: Temperature table) เป็นตารางอิ่มตัวของน้ำทั้งสภาวะที่เป็นของเหลวอิ่มตัว (saturated liquid) และไอน้ำอิ่มตัว (saturated vapor) โดยบอกค่าคุณสมบัติที่สำคัญ 6 คุณสมบัติ คือ อุณหภูมิ (Temperature, T) ความดัน (Pressure, P) (ค่าความดันที่ปรากฏในตารางทั้งหมดเป็นความดันสัมบูรณ์) ปริมาตรจำเพาะ (Specific volume, v) พลังงานภายในจำเพาะ (Specific Internal energy, u) เอนทัลปีจำเพาะ (Specific enthalpy, h) และ เอนโทรปีจำเพาะ (Specific entropy, s) ตามรายละเอียดของตารางดังนี้

ช่องแรกบอกค่าอุณหภูมิอิ่มตัวใน หน่วยเป็น องศาเซลเซียส (degree Celcius) ช่องถัดไปเป็นค่าความดันอิ่มตัวสัมบูรณ์ที่อุณหภูมินั้นมีหน่วยเป็น กิโลปาสกาล (kPa) สอง ช่องถัด ไปเป็น ค่าปริมาตรจำเพาะมีหน่วยเป็น ลูกบาศก์เมตรต่อกิโลกรัม ( $m^3/kg$ ) ช่องแรกนั้นเป็นค่าปริมาตรจำเพาะของของเหลวอิ่มตัว  $v_f$  และช่องที่ 2 เป็นของไอน้ำอิ่มตัว  $v_g$  ช่องถัดๆ ไปก็มีลักษณะคล้ายกัน โดยบอกค่า พลังงานภายในจำเพาะ (Specific Internal energy, u) เอนทัลปีจำเพาะ (Specific enthalpy, h) และ เอนโทรปีจำเพาะ (Specific entropy, s) โดยช่องที่กำกับด้วย  $f$  หมายถึงค่าคุณสมบัติของของเหลวอิ่มตัว และ

ช่องที่กำกับด้วย  $g$  หมายถึงค่าคุณสมบัติของไออิ่มตัว ช่องที่อยู่ระหว่างกลางที่มีตัวห้อย สัญลักษณ์  $fg$  หมายถึงปริมาณของคุณสมบัตินั้น ที่เพิ่มขึ้นเมื่อเปลี่ยนสถานะจากของเหลวอิ่มตัวไปเป็นไออิ่มตัว เช่น  $u_{fg} = (u_g - u_f)$  ตัวอย่างเช่น น้ำที่เป็นของเหลวอิ่มตัวที่อุณหภูมิ  $100^\circ\text{C}$  จะมีความดันเท่ากับ 101.325 kPa มีปริมาตรจำเพาะ  $0.001043 \text{ m}^3/\text{kg}$  และมีพลังงานภายในจำเพาะ 418.99 kJ/kg และหากพิจารณาน้ำที่เป็นไออิ่มตัวที่อุณหภูมิ  $100^\circ\text{C}$  จะมีความดันเท่ากับ 101.325 kPa เช่นเดียวกัน แต่มีปริมาตรจำเพาะ  $1.672 \text{ m}^3/\text{kg}$  และมีพลังงานภายในจำเพาะ 2,506.0 kJ/kg หากต้องการควบคุมให้น้ำเดือดที่อุณหภูมิ  $100^\circ\text{C}$  จะต้องรักษาความดันของน้ำให้เท่ากับ 101.325 kPa และหากต้องการควบคุมให้น้ำเดือดที่อุณหภูมิ  $110^\circ\text{C}$  จะต้องรักษาความดันของน้ำให้เท่ากับ 143.38 kPa หรือต้องการให้น้ำเดือดที่อุณหภูมิ  $5^\circ\text{C}$  จะต้องลดความดันของน้ำให้เหลือเท่ากับ 0.8726 kPa

**Table 4 Saturated water: Temperature table**

| Temp             | Press.  | Specific Volume        |                        | Specific Internal Energy |          |         | Specific Enthalpy |          |         | Specific Entropy |          |         |
|------------------|---------|------------------------|------------------------|--------------------------|----------|---------|-------------------|----------|---------|------------------|----------|---------|
| $T$              | $P$     | $v_f$                  | $v_g$                  | $u_f$                    | $u_{fg}$ | $u_g$   | $h_f$             | $h_{fg}$ | $h_g$   | $s_f$            | $s_{fg}$ | $s_g$   |
| $^\circ\text{C}$ | kPa     | $\text{m}^3/\text{kg}$ | $\text{m}^3/\text{kg}$ | kJ/kg                    | kJ/kg    | kJ/kg   | kJ/kg             | kJ/kg    | kJ/kg   | kJ/kg K          | kJ/kg K  | kJ/kg K |
| 0.01             | 0.6117  | 0.001000               | 206.00                 | (0.00)                   | 2,374.9  | 2,374.9 | 0.00              | 2,500.9  | 2,500.9 | (0.0000)         | 9.1555   | 9.1555  |
| 4                | 0.8135  | 0.001000               | 157.12                 | 16.81                    | 2,363.6  | 2,380.4 | 16.81             | 2,491.4  | 2,508.2 | 0.0611           | 8.9895   | 9.0506  |
| 5                | 0.8726  | 0.001000               | 147.02                 | 21.02                    | 2,360.8  | 2,381.8 | 21.02             | 2,489.1  | 2,510.1 | 0.0763           | 8.9486   | 9.0249  |
| 10               | 1.2282  | 0.001000               | 106.31                 | 42.02                    | 2,346.6  | 2,388.7 | 42.02             | 2,477.2  | 2,519.2 | 0.1511           | 8.7488   | 8.8998  |
| 80               | 47.415  | 0.001029               | 3.405                  | 334.90                   | 2,146.7  | 2,481.6 | 334.95            | 2,308.1  | 2,643.0 | 1.0754           | 6.5356   | 7.6110  |
| 95               | 84.609  | 0.001040               | 1.981                  | 397.93                   | 2,102.1  | 2,500.0 | 398.02            | 2,269.6  | 2,667.6 | 1.2502           | 6.1648   | 7.4150  |
| 100              | 101.325 | 0.001043               | 1.672                  | 418.99                   | 2,087.0  | 2,506.0 | 419.10            | 2,256.5  | 2,675.6 | 1.3070           | 6.0471   | 7.3541  |
| 105              | 120.90  | 0.001047               | 1.418                  | 440.09                   | 2,071.8  | 2,511.9 | 440.21            | 2,243.2  | 2,683.4 | 1.3632           | 5.9320   | 7.2951  |
| 110              | 143.38  | 0.001052               | 1.209                  | 461.21                   | 2,056.5  | 2,517.7 | 461.36            | 2,229.7  | 2,691.1 | 1.4187           | 5.8194   | 7.2380  |

ในตารางที่ 5 เป็นตารางอิ่มตัวของน้ำ ตารางความดัน (Saturated water: Pressure table) เป็นตารางอิ่มตัวของน้ำทั้งสถานะที่เป็นของเหลวอิ่มตัว (saturated liquid) และไออิ่มตัว (saturated vapor) เช่นเดียวกับตารางที่ 4 เพียงแต่เอาค่าความดันอิ่มตัวมาไว้ที่ช่องแรกและอุณหภูมิอิ่มตัวไปไว้ช่องถัดไปเท่านั้น ทั้งนี้เพื่อความสะดวกในการใช้งานในกรณีที่รู้ค่าความดันอิ่มตัว

ในสถานะที่สารเป็นของผสมจะไม่มีตารางแต่จะสามารถคำนวณหาค่าต่างๆได้โดยใช้ตารางอิ่มตัวแต่ทั้งนี้ต้องรู้ค่าคุณภาพของไอ (Quality) ตัวอย่างเช่น ปริมาตรจำเพาะของไอขึ้นที่รู้ค่าคุณภาพของไอ สามารถคำนวณหาได้จากการใช้ค่าจำกัดความของคุณภาพของไอ ซึ่งเท่ากับ มวล ของไอส่วน มวลทั้งหมด สมมติว่ามวลทั้งหมดเป็น 1 kg และคุณภาพของไอเป็น  $x$

$$\text{ปริมาตรรวม} = \text{ปริมาตรของไอ} + \text{ปริมาตรของของเหลว}$$

$$\begin{aligned}
 V &= V_{\text{liquid}} + V_{\text{vapor}} \\
 mv &= m_{\text{liquid}} v_{\text{liquid}} + m_{\text{vapor}} v_{\text{vapor}} \\
 mv &= (m - m_{\text{vapor}}) v_f + m_{\text{vapor}} v_g
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 v &= (1 - \frac{m_{\text{vapor}}}{m})v_f + \frac{m_{\text{vapor}}}{m}v_g \\
 v &= (1 - x)v_f + xv_g \\
 v &= (1 - x)v_f + x(v_f + v_{fg}) \\
 v &= v_f - xv_f + xv_f + xv_{fg} \\
 v &= v_f + xv_{fg}
 \end{aligned} \tag{2.6}$$

สำหรับคุณสมบัติอื่นๆก็คำนวณได้ในทำนองเดียวกันคือ

$$u = u_f + xu_{fg} \tag{2.7}$$

$$h = h_f + xh_{fg} \tag{2.8}$$

$$s = s_f + xs_{fg} \tag{2.9}$$

ตารางที่ 6 แสดงคุณสมบัติของไอน้ำ (Superheated Steam) สำหรับไอน้ำความดันและอุณหภูมิเป็นคุณสมบัติอิสระต่อกัน ดังนั้นที่ความดันหนึ่งๆ จึง มีค่าอุณหภูมิได้ หลายค่า และที่แต่ละค่าอุณหภูมิที่ให้ จะมีค่าคุณสมบัติ 4 อย่างที่เหลือให้ไว้ ลักษณะของตารางไอน้ำจึงเหมือนตารางย่อยๆ ที่ความดันแต่ละค่า ในแถวแรกจะแสดงค่าที่สถานะไออิ่มตัวไว้ด้วยเพื่อความสะดวกในการตรวจสอบ สังเกตว่า ณ ความดันหนึ่งๆ ค่าคุณสมบัติใดๆของไอน้ำจะมีค่ามากกว่าคุณสมบัติของไออิ่มตัว เช่น อุณหภูมิของไอน้ำมีค่ามากกว่าอุณหภูมิของไออิ่มตัว เอนทัลปีจำเพาะของไอน้ำมีค่ามากกว่าเอนทัลปีจำเพาะของไออิ่มตัว เป็นต้น หลักการนี้จะใช้ในการตรวจสอบว่าสารอยู่ในสถานะใด เช่น ในกรณีที่เราทราบค่า ความดัน และอุณหภูมิของน้ำ ให้เปรียบเทียบอุณหภูมิของน้ำกับอุณหภูมิอิ่มตัวที่ความดันเดียวกัน หากอุณหภูมิของน้ำสูงกว่าอุณหภูมิอิ่มตัว แสดงว่าน้ำอยู่ในสถานะเป็นไอน้ำ แต่หากอุณหภูมิของน้ำต่ำกว่าอุณหภูมิอิ่มตัว แสดงว่าน้ำอยู่ในสถานะเป็นของเหลวไม่อิ่มตัว (ยังไม่เดือด) แต่กรณีที่อุณหภูมิของน้ำเท่ากับอุณหภูมิอิ่มตัว จะยังบอกไม่ได้ว่า น้ำอยู่ในสถานะใดระหว่าง ของเหลวอิ่มตัว หรือของผสม หรือ ไออิ่มตัว จะต้องหาคุณสมบัติตัวอื่นอีกหนึ่งตัวมาประกอบ

ตารางที่ 6 Superheated Water Vapor

| P = 10 kPa<br>Tsats = 45.81 °C |        |         |         |         | P = 20 kPa<br>Tsats = 60.06 °C |       |         |         |         | P = 30 kPa<br>Tsats = 69.10 °C  |       |         |         |         |
|--------------------------------|--------|---------|---------|---------|--------------------------------|-------|---------|---------|---------|---|-------|---------|---------|---------|
| T                              | v      | u       | h       | s       | T                              | v     | u       | h       | s       | T   | v     | u       | h       | s       |
| °C                             | m³/kg  | kJ/kg   | kJ/kg   | kJ/kg K | °C                             | m³/kg | kJ/kg   | kJ/kg   | kJ/kg K | °C  | m³/kg | kJ/kg   | kJ/kg   | kJ/kg K |
| sat                            | 14.671 | 2,437.2 | 2,583.9 | 8.1489  | sat                            | 7.648 | 2,456.0 | 2,608.9 | 8.1489  | sat   | 5.229 | 2,467.7 | 2,624.6 | 7.7675  |
| 50                             | 14.867 | 2,443.3 | 2,592.0 | 8.1741  |                                |       |         |         |         |   |       |         |         |         |
| 75                             | 16.035 | 2,479.5 | 2,639.8 | 8.3167  | 75                             | 8.000 | 2,478.0 | 2,638.0 | 7.9926  | <div><math>T &gt; T_{sat} \rightarrow \text{Superheated vapor}</math><br/><math>T &lt; T_{sat} \rightarrow \text{Subcooled liquid}</math></div> |       |         |         |         |
| 100                            | 17.197 | 2,515.5 | 2,687.4 | 8.4488  | 100                            | 8.586 | 2,514.5 | 2,686.2 | 8.1262  |   |       |         |         |         |
| 150                            | 19.514 | 2,587.9 | 2,783.0 | 8.6892  | 150                            | 9.749 | 2,587.3 | 2,782.3 | 8.3680  |   |       |         |         |         |

ส่วนตารางที่ 7 แสดงคุณสมบัติของของเหลวไม่อิ่มตัว (Compressed liquid or Subcooled liquid) และตารางที่ 8 แสดงค่าคุณสมบัติของของแข็งและไออิ่มตัวในสมดุ

ปริมาณค่าของคุณสมบัติที่ปรากฏในตาราง ไม่ใช่ค่าสัมบูรณ์ แต่เป็นค่าที่ได้มาจากการเปรียบเทียบกับสถานะอ้างอิง เนื่องจากการวิเคราะห์ทางเทอร์โมไดนามิกส์นั้น เป็นการพิจารณาปริมาณที่เปลี่ยนแปลงไปจากสถานะหนึ่งไปยังอีกสถานะหนึ่ง ดังนั้นการใช้ค่าที่เทียบกับจุดอ้างอิงเดียวกันย่อมให้คำตอบเหมือนกับการใช้ค่าสัมบูรณ์ การใช้ค่าสัมบูรณ์นั้น อาจทำให้ตัวเลขสูงมากและอาจไม่ใช่การเปรียบเทียบ ดังนั้นในการสร้างตารางเทอร์โมไดนามิกส์จึงนิยมใช้ค่าที่เปรียบเทียบกับสถานะอ้างอิง ซึ่งสถานะอ้างอิงนั้นก็มักจะใช้สถานะที่อุณหภูมิต่ำที่สุดของช่วงใช้งานของสารชนิดนั้นๆ เช่น สำหรับน้ำ จะกำหนดให้ค่าพลังงานภายในจำเพาะของของเหลวอิ่มตัว  $u_f$  เป็นศูนย์ที่  $0.01^\circ\text{C}$  และสารทำความเย็นมักกำหนดให้ค่าเอนทาลปีจำเพาะของของเหลวอิ่มตัว  $h_f$  เป็นศูนย์ที่  $-40^\circ\text{C}$

**ตัวอย่างที่ 2.1** ถังทรงรูปใบหนึ่งบรรจุน้ำในสถานะเป็นของเหลวอิ่มตัวเต็มถึง มวลของน้ำเท่ากับ  $50\text{ kg}$  และมีอุณหภูมิ  $90^\circ\text{C}$  จงหาความดันในถัง และปริมาตรของถัง

**วิธีทำ** เนื่องจากน้ำอยู่ในสถานะเป็นของเหลวอิ่มตัว

ดังนั้น  $P = P_{\text{sat}} @ T_{\text{sat}} 90^\circ\text{C}$

จากตารางที่ 4 ได้ค่าความดันอิ่มตัว  $= 70.182\text{ kPa}$

ความดันในถังเท่ากับ  $70.182\text{ kPa}$  **ตอบ**

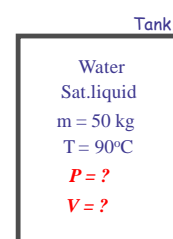
และจาก  $V = mv; \quad m = 50\text{ kg}$

$$v = v_f @ T_{\text{sat}} 90^\circ\text{C}$$

จากตารางที่ 4  $v = 0.001\,036\text{ m}^3/\text{kg}$

ดังนั้น  $V = mv = (50\text{ kg})(0.001\,036\text{ m}^3/\text{kg})$   
 $= 0.0518\text{ m}^3$

ปริมาตรของถังเท่ากับ  $0.0518\text{ m}^3$  **ตอบ**



**Table 4 Saturated water: Temper**

| Temp             | Press.       | Specific Volume        |                        |
|------------------|--------------|------------------------|------------------------|
| $T$              | $P$          | $v_f$                  | $v_g$                  |
| $^\circ\text{C}$ | $\text{kPa}$ | $\text{m}^3/\text{kg}$ | $\text{m}^3/\text{kg}$ |
| 80               | 47.415       | 0.001029               | 3.405                  |
| 85               | 57.867       | 0.001032               | 2.826                  |
| 90               | 70.182       | 0.001036               | 2.359                  |
| 95               | 84.609       | 0.001040               | 1.981                  |
| 100              | 101.325      | 0.001043               | 1.672                  |

**ตัวอย่างที่ 2.2** ชุดกระบอกสูบลูกสูบบรรจุน้ำในสถานะ เป็น ไออิ่มตัว มีปริมาตร  $0.5\text{ m}^3$  และความดัน  $150\text{ kPa}$  จงหาอุณหภูมิและมวลของไอน้ำ

**วิธีทำ** เนื่องจากน้ำอยู่ในสถานะเป็น ไออิ่มตัว

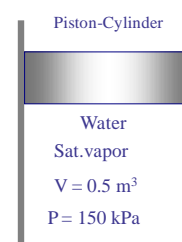
ดังนั้น  $T = T_{\text{sat}} @ P_{\text{sat}} 150\text{ kPa}$

จากตารางที่ 5 ได้ค่าอุณหภูมิอิ่มตัว  $= 111.4^\circ\text{C}$

อุณหภูมิในถังเท่ากับ  $111.4^\circ\text{C}$  **ตอบ**

และจาก  $V = mv; \quad m = V/v$

$$v = v_g @ P_{\text{sat}} 150\text{ kPa}$$



$T = ? \quad m = ?$

จากตารางที่ 5  $v = 1.1594 \text{ m}^3/\text{kg}$   
 ดังนั้น  $m = V/v = (0.5 \text{ m}^3)/(1.1594 \text{ m}^3/\text{kg})$   
 $= 0.4313 \text{ kg}$   
 มวลของไอน้ำถึงเท่ากับ  $0.4313 \text{ kg}$  **ตอบ**

Table 5 Saturated water: Pressure table

| Temp<br><i>P</i><br>kPa | Press.<br><i>T</i><br>°C | Specific Volume                            |  |
|-------------------------|--------------------------|--|--|
|                         |                          | <i>v<sub>f</sub></i><br>m <sup>3</sup> /kg | <i>v<sub>g</sub></i><br>m <sup>3</sup> /kg |
| 101.325                 | 100.0                    | 0.001043                                   | 1.6733                                     |
| 125                     | 106.0                    | 0.001048                                   | 1.3749                                     |
| 150                     | 111.4                    | 0.001053                                   | 1.1594                                     |
| 175                     | 116.0                    | 0.001057                                   | 1.0036                                     |

**ตัวอย่างที่ 2.3** ถังขนาด  $0.4 \text{ m}^3$  บรรจุไอน้ำและไอน้ำในสถานะสมดุล

มีมวลทั้งหมด  $2.0 \text{ kg}$  ที่ความดัน  $6 \text{ bar}$  ( $0.6 \text{ MPa}$ ) จงคำนวณหา

1. ปริมาตรและมวลของน้ำ
2. ปริมาตรและมวลของไอน้ำ

**วิธีทำ** ไอน้ำและไอน้ำอยู่ในสถานะสมดุลกันแสดงว่าทั้ง 2 อยู่ในภาวะอิ่มตัว

ปริมาตรของน้ำ ( $V_f$ ) + ปริมาตรของไอน้ำ ( $V_g$ ) = ปริมาตรทั้งหมด

$$V_f + V_g = V = 0.4 \text{ m}^3 \quad (1)$$

น้ำหนักของน้ำ ( $m_f$ ) + น้ำหนักของไอน้ำ ( $m_g$ ) = น้ำหนักทั้งหมด ( $m$ )

$$m_f + m_g = 2.0 \text{ kg} \quad (2)$$

$$\text{จาก } V = mv \quad ; \quad \frac{V_f}{v_f} + \frac{V_g}{v_g} = 2.0 \quad (3)$$

จากตาราง A.1.2 ที่ความดัน  $0.6 \text{ MPa}$ ,  $v_f = 0.001101 \text{ m}^3/\text{kg}$   $v_g = 0.3157 \text{ m}^3/\text{kg}$

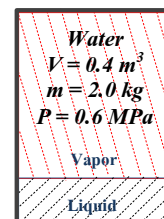
แทนค่าใน (3) ; จากสมการ (1) และ (3) หาค่า  $V_f$  และ  $V_g$  ได้

$$\text{ปริมาตรของน้ำ(ของเหลว)} \quad V_f = 0.0008 \text{ m}^3$$

$$\text{ปริมาตรของไอน้ำ} \quad V_g = 0.3992 \text{ m}^3$$

$$\text{มวลของน้ำ(ของเหลว)} \quad m_f = \frac{0.0008}{0.001101} = 0.7356 \text{ kg}$$

$$\text{มวลของไอน้ำ} \quad m_g = \frac{0.3992}{0.3157} = 1.2644 \text{ kg} \quad \text{ตอบ}$$



**ตัวอย่างที่ 2.4** ไอน้ำ  $0.3 \text{ kg}$  ขยายตัวในชุดกระบอกสูบลูกสูบ ณ สถานะสุดท้ายมีปริมาตร  $0.2 \text{ m}^3$

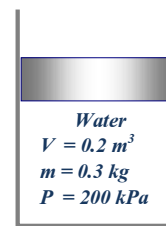
ความดัน  $200 \text{ kPa}$  จงหาอุณหภูมิไอน้ำและคุณภาพของไอน้ำ

**วิธีทำ** ต้องตรวจสอบสถานะของไอน้ำว่าเป็นอะไร

โดยต้องรู้คุณสมบัติ 2 คุณสมบัติ

คุณสมบัติที่ 1 ความดัน  $P = 200 \text{ kPa}$

คุณสมบัติที่ 2 ปริมาตรจำเพาะ  $v = V/m = (0.2 \text{ m}^3)/(0.3 \text{ kg})$   
 $= 0.66667 \text{ m}^3/\text{kg}$



เนื่องจากรู้ความดันจึงตรวจสอบโดยใช้ตารางที่ 5 โดยเปรียบเทียบ  $v$  กับ  $v_f$  และ  $v_g$

Table 5 Saturated water: Pressure table

| Temp | Press.             | Specific Volume        |                        |
|------|--------------------|------------------------|------------------------|
| $P$  | $T$                | $v_f$                  | $v_g$                  |
| kPa  | $^{\circ}\text{C}$ | $\text{m}^3/\text{kg}$ | $\text{m}^3/\text{kg}$ |
| 175  | 116.0              | 0.001057               | 1.0036                 |
| 200  | 120.2              | 0.001061               | 0.88574                |
| 225  | 124.0              | 0.001064               | 0.79325                |

ที่  $P_{\text{sat}} = 200 \text{ kPa}$

$v_f = 0.00161 \text{ m}^3/\text{kg}$ ;  $v_g = 0.88574 \text{ m}^3/\text{kg}$

เนื่องจาก  $v_f < v < v_g$  แสดงว่าน้ำมีสภาพเป็นของผสม

ดังนั้น  $T = T_{\text{sat}} @ P_{\text{sat}} 200 \text{ kPa}$

จากตารางที่ 5 ได้ค่าอุณหภูมิอิ่มตัว  $= 120.2^{\circ}\text{C}$

อุณหภูมิในถังเท่ากับ  $120.2^{\circ}\text{C}$

และจาก

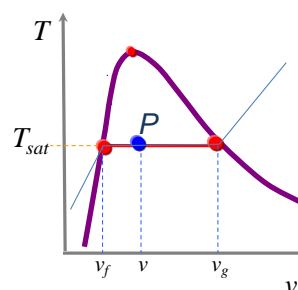
$$v = v_f + x v_{fg}$$

ดังนั้น  $x = \frac{(v - v_f)}{v_{fg}} = \frac{(0.66667 - 0.001061) \text{ m}^3/\text{kg}}{(0.88574 - 0.001061) \text{ m}^3/\text{kg}}$

$$x = 0.7524 \text{ หรือ } 75.24\%$$

คุณภาพของไอน้ำเท่ากับ  $75.24\%$

ตอบ



ตอบ

**ตัวอย่างที่ 2.5** ไอน้ำในชุดกระบอกสูบลูกสูบก่อนขยายตัวมีปริมาตร  $0.02 \text{ m}^3$  ความดัน  $800 \text{ kPa}$  และ

อุณหภูมิ  $250^{\circ}\text{C}$  จงหาผลและพลังงานภายในของไอน้ำ

วิธีทำ ต้องตรวจสอบสถานะของไอน้ำว่าเป็นอะไร

โดยต้องรู้คุณสมบัติ 2 คุณสมบัติ

คุณสมบัติที่ 1 ความดัน  $P = 800 \text{ kPa}$

คุณสมบัติที่ 2 อุณหภูมิ  $T = 250^{\circ}\text{C}$

เนื่องจากรู้ความดันจึงตรวจสอบ

โดยใช้ตารางที่ 5 โดยเปรียบเทียบ  $T$  กับ  $T_{\text{sat}}$

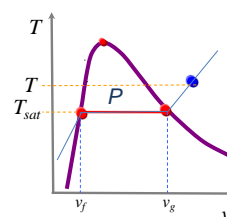
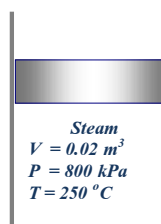
พบว่า  $T_{\text{sat}} = 170.41^{\circ}\text{C}$ :  $T > T_{\text{sat}}$  ดังนั้นจึงเป็นไอน้ำ

ตารางที่ 6 ที่  $800 \text{ kPa}$  และ  $250^{\circ}\text{C}$  ได้

$$v = 0.293 \text{ m}^3/\text{kg}; u = 2,716.0 \text{ kJ/kg}$$

ดังนั้น มวล  $m = V/v = (0.02 \text{ m}^3)/(0.293 \text{ m}^3/\text{kg})$

$$= 0.06821 \text{ kg}$$



$m = ?, U = ?$

| $P = 800 \text{ kPa}$                     |                        |                |                |                  |
|---|------------------------|----------------|----------------|------------------|
| $T_{\text{sat}} = 170.41^{\circ}\text{C}$ |                        |                |                |                  |
| $T$                                       | $v$                    | $u$            | $h$            | $s$              |
| $^{\circ}\text{C}$                        | $\text{m}^3/\text{kg}$ | $\text{kJ/kg}$ | $\text{kJ/kg}$ | $\text{kJ/kg K}$ |
| sat                                       | 0.240                  | 2,576.0        | 2,768.3        | 6.6615           |
| 200                                       | 0.261                  | 2,631.1        | 2,839.8        | 6.8176           |
| 250                                       | 0.293                  | 2,716.0        | 2,950.5        | 7.0403           |
| 300                                       | 0.324                  | 2,797.6        | 3,056.9        | 7.2345           |

ตอบ



พลังงานภายใน  $U = mu = (0.06821 \text{ kg})(2,716.0 \text{ kJ/kg})$

$$= 185.27 \text{ kJ}$$

**ตอบ**

**ตัวอย่างที่ 2.6** ถังบรรจุไอน้ำของแอมโมเนียที่  $20^\circ\text{C}$  ให้ความร้อนเข้าไปจนกระทั่งอุณหภูมิเป็น  $40^\circ\text{C}$  ความดันสุดท้ายเป็นเท่าไร

**วิธีทำ** เนื่องจากบรรจุในถังรูป และมวลไม่เปลี่ยนแปลง ดังนั้นปริมาตรจำเพาะของแอมโมเนียก็ไม่เปลี่ยนแปลงด้วย  $v_1 = v_2$

เริ่มแรกเป็นไอน้ำ  $\therefore v_1 = v_g$  ที่  $20^\circ\text{C}$

จากตารางไอน้ำของแอมโมเนีย (ตาราง A.2)  $v_g = 0.1494 \text{ m}^3/\text{kg}$

และที่  $40^\circ\text{C}$  พบว่า  $v_g$  น้อยกว่า  $0.1494 \text{ m}^3/\text{kg}$  แสดงว่าในสภาวะนี้เป็นไอคง

จากการเทียบข้อมูลในตารางระหว่าง 900 และ 1000 kPa ของตาราง A.2.2 ได้ว่า

ที่ 900 kPa  $v = 0.1559$

1000 kPa  $v = 0.1388$

$$\Delta v = (0.1388 - 0.1559), \quad \Delta P = (1000 - 900)$$

$$\Delta v = (0.1494 - 0.1559), \quad \Delta P = (1000 - 900) \frac{(0.1494 - 0.1559)}{(0.1388 - 0.1559)}$$

$$= 38 \text{ kPa}$$

$$P_2 = 900 + \Delta P$$

$$= 938 \text{ kPa}$$

**ตอบ**

## 2.5 สมการสถานะของแก๊สจินตภาพ (Ideal gas equation of state)

ในเนื้อหาที่ผ่านมาได้แสดงหลักที่สำคัญประการหนึ่งคือ “การกำหนดสถานะ” ซึ่งต้องบอกคุณสมบัติที่ไม่ขึ้นต่อกันอย่างน้อยสองค่า ทั้งนี้เพราะจะทำให้สามารถหาค่าคุณสมบัติอื่นๆที่เหลือได้ เราจำเป็นต้องทราบความสัมพันธ์ของคุณสมบัติต่างๆว่าเชื่อมโยงกันอย่างไร การศึกษาในเรื่องนี้มีการดำเนินการมายาวนานโดยนักวิทยาศาสตร์ในยุคต่างๆ สมการความสัมพันธ์ของคุณสมบัติของสารที่เราคุ้นเคยกันดีคือ สมการสถานะของแก๊สจินตภาพ (Ideal gas equation of state) ซึ่งเป็นผลจากการทดลองและสังเกตการณ์พฤติกรรมของแก๊สที่ความหนาแน่นต่ำของ บอยล์และชาลส์ (Robert Boyle, Charles) และข้อสรุปของ อวอกาโด (Avocado) ที่สรุปว่า พฤติกรรมของแก๊สที่ความหนาแน่นต่ำเป็นไปตามสมการ

$$P\bar{v} = \bar{R}T \quad (2.1)$$

เมื่อ  $\bar{R}$  คือ ค่าคงที่สากลของแก๊ส (Universal gas constant)

$$\bar{R} = 8.3143 \text{ kJ/kmol K}$$

เอาจำนวนโมเลกุล ( $n$ ) คูณสมการ (2.1) จะได้

$$\begin{aligned} nP\bar{V} &= n\bar{R}T \\ PV &= n\bar{R}T \end{aligned} \quad (2.2)$$

จาก  $m = nM$  ดังนั้น  $n = m/M$  แทนค่าได้

$$\begin{aligned} PV &= \frac{m\bar{R}T}{M} \\ PV &= mRT \end{aligned} \quad (2.3)$$

เมื่อ

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

$R$  คือค่าคงที่ของก๊าซชนิดนั้นๆ ค่า  $R$  ของก๊าซบางชนิดปรากฏในตารางที่ 1

สมการสถานะตามแก๊สตามสมการ (2.2) หรือ (2.3) เราเรียกว่า สมการสถานะของแก๊สจินตภาพ (ideal gas equation of state) ที่ความหนาแน่นต่ำมากๆ แก๊สทุกชนิดมีพฤติกรรมใกล้เคียงกับแก๊สจินตภาพ แต่ที่ความหนาแน่นสูงพฤติกรรมจะแตกต่างออกไป สมการสถานะก็จะซับซ้อน และได้มีการศึกษาและนำเสนอรูปแบบความสัมพันธ์มากมาย แต่จะไม่นำมากล่าวในที่นี้

**ตัวอย่างที่ 2.7** จงหามวลของอากาศที่อยู่ในห้องขนาด  $6\text{m} \times 10\text{m} \times 4\text{m}$  ถ้าความดันเป็น  $100 \text{ kPa}$  และอุณหภูมิ  $25^\circ\text{C}$  สมมติให้อากาศเป็นแก๊สจินตภาพ

วิธีทำ จากสมการที่ (2.4)  $PV = mRT$ ,  $m = PV / RT$   
จากตารางที่ 1 สำหรับอากาศ  $R = 0.287 \text{ kJ/kg.K}$

$$\text{แทนค่า} \quad m = \frac{(100\text{kPa})(6 \times 10 \times 4)\text{m}^3}{(0.287 \frac{\text{kJ}}{\text{kgK}})(25+273)\text{K}} = 280.5 \text{ kg}$$

มวลของอากาศที่อยู่ในห้อง  $= 280.5 \text{ kg}$  ตอบ

**ตัวอย่างที่ 2.8** ถังปริมาตร  $0.5 \text{ m}^3$  บรรจุแก๊สจินตภาพหนัก  $10 \text{ kg}$  ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุล  $24 \text{ kg/kmol}$  อุณหภูมิ  $25^\circ\text{C}$  ความดันภายในถังเป็นเท่าไร

วิธีทำ จาก  $R = \frac{\bar{R}}{M}$  แทนค่า  $R = \frac{8.3143 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol} \cdot \text{K}}}{24 \text{ kg/kmol}} = 0.34643 \text{ kJ/kgK}$

$$\begin{aligned} \text{จากสมการที่ (2.4)} \quad PV &= mRT; \quad P = \frac{mRT}{V} \\ &= \frac{(10 \text{ kg})(0.34643 \frac{\text{kJ}}{\text{kgK}})(25+273)\text{K}}{0.5\text{m}^3} \end{aligned}$$

ความดันภายในถัง

$$= 2,065.8 \text{ kPa}$$

ตอบ

## 2.6 สมการสถานะของก๊าซจริง (Real Gas Equation of State)

สมการสถานะของแก๊สจินตภาพ (Ideal gas equation of state) เป็นสมการที่ง่ายแต่มีข้อจำกัดในการใช้ คือต้องใช้กับแก๊สที่มีคุณสมบัติเป็นแก๊ส จินตภาพเท่านั้น ไม่สามารถใช้ในช่วงที่นอกเหนือจากนั้นได้ จะทำให้เกิดความผิดพลาดในการคำนวณ จึงได้มีนักวิทยาศาสตร์จำนวนมากพยายามพัฒนาสมการสถานะของแก๊ส ที่สามารถอธิบายความสัมพันธ์ของคุณสมบัติพื้นฐาน  $P$ - $v$ - $T$  ในช่วงที่กว้าง แต่ก็ยังไม่มีสมการใดสามารถแทนพฤติกรรมของแก๊สทุกแก๊สในทุกๆสถานะได้ ในที่นี้จะกล่าวถึงสมการที่เป็นที่ยอมรับว่าให้ค่าที่ใกล้เคียงมาก ดังนี้

**2.7.1 Van der Waals Equation of State** เป็นหนึ่งสมการแรกๆที่เกิดจากความพยายามในการสร้างสมการสถานะของแก๊สจริง สมการนี้ได้นำเสนอโดย **Van der Waals** ในปี ค.ศ. 1873 สมการนี้มีการเพิ่มค่าคงที่เข้ามา 2 ค่าเพื่อชดเชยความผิดพลาดที่มาจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของแก๊สเอง และชดเชยปริมาตรที่โมเลกุลของแก๊สครอบครอง สมการเป็นดังนี้

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

เมื่อ  $a = \frac{27 R^2 T_{cr}^2}{64 P_{cr}} ; \quad b = \frac{RT_{cr}}{8 P_{cr}}$

$T_{cr}$  คือค่าอุณหภูมิวิกฤต (Critical Temperature, K)

$P_{cr}$  คือค่าความดันวิกฤต (Critical Pressure, kPa)

**2.6.2 Beattie-Bridgeman** สมการนี้ได้ถูก ในปี ค.ศ. 1928 ค่าคงที่ต่างๆในสมการได้จากการทดลอง

$$P = \frac{\bar{R}T}{\bar{v}^2} \left(1 - \frac{c}{\bar{v}T^3}\right)(\bar{v} + B) - \frac{A}{\bar{v}^2}$$

สมการนี้ได้รับการยอมรับว่าให้ค่าที่ใกล้เคียงจนความหนาแน่นถึง  $0.8\rho_{cr}$

**2.6.3 Benedict-Webb-Rubin** สมการนี้ได้นำเสนอในปี ค.ศ. 1940 โดย Benedict Webb และ Rubin ได้ปรับปรุงสมการของ **Beattie-Bridgeman** โดยเพิ่มค่าคงที่เข้าไปอีกเป็น 8 ค่า

$$P = \frac{\bar{R}T}{v} + \left( B_o \bar{R}T - A_o - \frac{C_o}{T^2} \right) \frac{1}{v^2} + \frac{b \bar{R}T - a}{v^3} + \frac{a \propto}{v^6} + \frac{c}{v^3 T^2} \left( 1 + \frac{\gamma}{v^2} \right) e^{-\frac{\gamma}{v^2}}$$

**2.6.4 Compressibility Factor** สมการสถานะของก๊าซจินตภาพมีโครงสร้างที่ง่ายและสะดวกต่อการให้ แต่จะให้ค่าที่คลาดเคลื่อนอย่างมากหากใช้ในช่วงที่ใกล้สถานะอิ่มตัว หรือใกล้จุดวิกฤติ การปรับค่าให้เข้าใกล้ค่าที่ถูกต้องนั้นสามารถทำได้โดยเติมค่า Compressibility Factor, Z เข้าไปในสมการคือ

$$Pv = ZRT$$

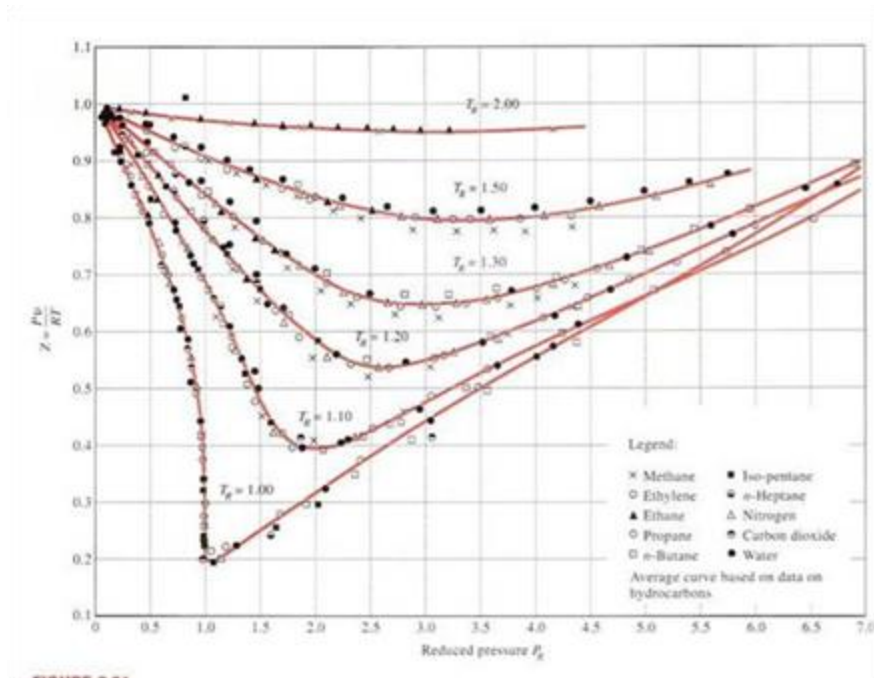
นั่นคือหากสถานะของก๊าซเป็นก๊าซจินตภาพ ค่า  $Z=1$  สำหรับก๊าซจริงนั้นค่า  $Z$  ไม่เท่ากับ 1 การหาค่า  $Z$  นั้นทำได้โดยการทดลองจากก๊าซจำนวนมากในสถานะต่างๆ แล้วนำมาสร้างเป็นแผนภาพ Generalization Compressibility Chart

ก่อนอื่นกลับมาทบทวนเกี่ยวกับก๊าซจินตภาพเสียก่อน เราทราบกันดีว่าก๊าซจินตภาพ หมายถึง ก๊าซที่มีความหนาแน่นต่ำ ความหนาแน่นของก๊าซจะต่ำเกินไปได้สองทางคือ อุณหภูมิสูงๆ หรือความดันต่ำๆ แต่อุณหภูมิเท่าใดจึงจะสูง หรือความดันเท่าใดจึงจะถือว่าต่ำ ลองมาพิจารณาสารบางอย่างที่เราคุ้นเคย สารแรกคือน้ำ น้ำที่อุณหภูมิและความดันบรรยากาศปกติจะมีสภาพเป็นของเหลว หากจะทำให้ให้น้ำกลายเป็นไอคงที่ความดันบรรยากาศต้องให้ความร้อนจนอุณหภูมิสูงกว่า  $100^{\circ}\text{C}$  แต่ถ้าจะให้เป็นก๊าซที่เป็นก๊าซจินตภาพต้องทำให้อุณหภูมิสูงกว่านั้นมาก แสดงว่าสำหรับน้ำแล้วอุณหภูมิบรรยากาศถือว่าต่ำ คราวนี้ลองพิจารณาอากาศ ในสภาพที่อุณหภูมิและความดันบรรยากาศปกติจะมีสภาพเป็นก๊าซ และพบว่าสามารถสมมุติให้เป็นก๊าซจินตภาพได้ แสดงว่าสำหรับอากาศแล้วอุณหภูมิบรรยากาศถือว่าสูง ดังนั้น อุณหภูมิเท่าใดจึงจะสูง หรือความดันเท่าใดจึงจะถือว่าต่ำ ขึ้นกับตัวสารเอง สถานะที่จะใช้อ้างอิงก็คือจุดวิกฤตินั่นเอง ที่จุดวิกฤตินี้จะมีอุณหภูมิ  $373.2^{\circ}\text{C}$  และความดัน  $22.09\text{ MPa}$  สำหรับอากาศซึ่งประกอบด้วยก๊าซหลายชนิดแต่มีไนโตรเจนประมาณ 80% โดยมวล จึงสามารถใช้ไนโตรเจนเป็นตัวแทนในการพิจารณานี้ได้ ไนโตรเจนมีอุณหภูมิวิกฤตที่  $-147^{\circ}\text{C}$  จะเห็นได้ชัดเจนว่าอุณหภูมิบรรยากาศสูงกว่าอุณหภูมิวิกฤตกว่า 2 เท่า

ในการสร้างแผนภาพ Generalization Compressibility Chart เพื่อให้สามารถใช้ได้กับก๊าซทุกชนิดนั้น จำเป็นต้องทำการกำหนดค่า ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับอุณหภูมิสูงวิกฤติ และความดันกับความดันวิกฤตดังนี้

$$\text{Reduced Pressure, } P_R = \frac{P}{P_{cr}} \text{ และ Reduced Temperature, } T_R = \frac{T}{T_{cr}}$$

เขียนกราฟระหว่าง Compressibility factor,  $Z$  กับค่า Reduced Pressure,  $P_R$  ที่ค่า  $T_R$  คงที่ต่างๆ จะได้ดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 แผนภาพ Generalization Compressibility Chart

จากแผนภาพจะเห็นได้ว่าที่  $T_R > 2$  ค่า  $Z$  จะใกล้เคียง 1.0 ไม่ว่าค่า  $P_R$  จะเป็นเท่าใด และที่  $P_R < 0.1$  ค่า  $Z$  จะใกล้เคียง 1.0 สำหรับทุกๆค่าของ  $T_R$  ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าก๊าซจะเข้าใกล้สภาวะเป็นก๊าซจินตภาพเมื่อ  $T_R > 2$  หรือ  $P_R < 0.1$

## Concussion : สรุปท้ายบทที่ 2

ในบทนี้เราจะทำความเข้าใจกับคุณสมบัติของสาร ซึ่งในที่นี้จะกล่าวถึงเฉพาะสารบริสุทธิ์ โดยแบ่งเนื้อหาเป็น 6 หัวข้อดังนี้

### 1. สารบริสุทธิ์ (Pure Substance)

คือ สารที่เป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneous) ส่วนประกอบทางเคมีจะต้องไม่เปลี่ยนแปลง อยู่ได้ในหลายสถานะ (phase) แต่ส่วนประกอบทางเคมี (Chemical composition) ในทุกสถานะต้องเหมือนกัน และมีสภาพเป็นสารยวตวัธรรมดา (Simple compressible substance)

### 2. พฤติกรรมของสารบริสุทธิ์ (Behavior of pure substance)

เราจะศึกษาพฤติกรรมของสารบริสุทธิ์จากการสมดุล 2 แบบดังนี้

**2.1) การสมดุลระหว่างของเหลวและไอของสารบริสุทธิ์ (Vapor-Liquid Phase Equilibrium of a Pure substance)** สมบัติของสารทำงานที่เกี่ยวข้องกับระบบนี้ คือ

- ของเหลวไม่อิ่มตัว (Subcooled liquid or Compressed liquid) คือ ของเหลวที่อุณหภูมิของมันต่ำกว่าอุณหภูมิอิ่มตัว สามารถใช้สมบัติของของเหลวอิ่มตัวที่อุณหภูมิเดียวกันแทนได้
- ของเหลวอิ่มตัว (Saturated liquid) คือ ของเหลวที่กำลังเดือด อยู่ในสภาวะอุณหภูมิและความดันอิ่มตัว
- ไออิ่มตัว (Saturated vapor) คือ ของเหลวส่วนที่กลายเป็นไอลแล้ว
- ของผสมระหว่างของเหลวและไออิ่มตัว (Mixture) คือ สภาวะที่สารมีไอและของเหลวปนกันอยู่
- ความดันอิ่มตัว (Saturated pressure) คือ ความดันในขณะของเหลวอิ่มตัว
- อุณหภูมิอิ่มตัว (Saturated temperature) คือ อุณหภูมิที่จุดเดือด
- คุณภาพของไอ (Stream quality,  $x$ ) คือ สัดส่วนมวลของไอต่อมวลผสมทั้งหมด

$$x = \frac{m_{vapor}}{m_{total}} \quad \text{โดย } 0 < x < 1$$

- ไอคง หรือ ไอยิ่งยวด (Superheated vapor) คือ ไอที่มีอุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิอิ่มตัวของมัน
- จุดวิกฤติ (critical point) คือ จุดเปลี่ยนโค้งที่มีความชันเป็นศูนย์ ซึ่งเป็นจุดที่ของเหลวอิ่มตัวและไออิ่มตัว มีคุณสมบัติเหมือนกันทุกประการ

**2.2) การสมดุลระหว่างของแข็งและของเหลวของสารบริสุทธิ์ (Solid-Liquid Phase Equilibrium of a Pure substance)** สมบัติของสารทำงานที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการนี้ คือ

- ของแข็งอิ่มตัว (Saturated Solid) คือ ของแข็งที่เริ่มละลายในขณะอุณหภูมิยังคงที่
- การระเหิด (Sublimation) คือ กระบวนการที่ของแข็งกลายเป็นไอ โดยไม่ผ่านการเป็นของเหลวก่อน
- จุดสามสถานะ (Triple point) คือ จุดที่สารดำรงอยู่อย่างสมดุลได้ทั้ง 3 สถานะ

### 3. คุณสมบัติอิสระของสารบริสุทธิ์ (Independent Properties of a Pure Substance)

คือ คุณสมบัติที่ไม่ขึ้นต่อกัน อย่างที่ทราบว่าการรู้คุณสมบัติอิสระอย่างน้อย 2 อย่าง จะทำให้กำหนดสถานะของสารนั้นได้ เช่น เนื่องจากอุณหภูมิและความดันไม่เป็นอิสระต่อกัน จึงจำเป็นต้องรู้คุณสมบัติอย่างอื่นอีกอย่างน้อยหนึ่งตัว จึงจะกำหนดสถานะได้

### 4. ตารางคุณสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ (Table of Thermodynamics Properties)

สิ่งที่จำเป็นต้องรู้ในการหาค่าคุณสมบัติของสาร

- 1) สถานะ คือ ต้องรู้ค่าคุณสมบัติที่ไม่ขึ้นต่อกัน อย่างน้อย 2 คุณสมบัติ ใช้เปิดตารางคุณสมบัติ
- 2) สมการสถานะ ที่ง่ายที่สุด คือ สมการสถานะของก๊าซจินตภาพ  $PV = mRT$

#### สัญลักษณ์จากตาราง

- ตัวห้อย f หมายถึง ค่าคุณสมบัติของของเหลวอิ่มตัว
- ตัวห้อย g หมายถึง ค่าคุณสมบัติของไออิ่มตัว
- ตัวห้อย fg หมายถึง ค่าคุณสมบัติขณะที่สารเปลี่ยนสถานะจากของเหลวอิ่มตัวไปเป็น ไออิ่มตัว

โดย

$$\begin{aligned}v &= v_f + x v_{fg} \\u &= u_f + x u_{fg} \\h &= h_f + x h_{fg} \\s &= s_f + x s_{fg}\end{aligned}$$

**สารสถานะไอแดง** (Superheated Stream) กรณีที่รู้ค่าความดันและอุณหภูมิของสาร ให้เปรียบเทียบอุณหภูมินั้นกับอุณหภูมิอิ่มตัวที่ความดันเดียวกัน หากอุณหภูมิของสารนั้นสูงกว่าอุณหภูมิอิ่มตัว แสดงว่า สารนั้นอยู่ในสถานะไอแดง ถ้าอยากรู้คุณสมบัติ ต้องเปิดตารางคุณสมบัติของไอแดง

หมายเหตุ : ตารางทางเทอร์โมไดนามิกส์ไม่ใช่ค่าสัมบูรณ์ แต่เป็นค่าเปรียบเทียบกับสถานะอ้างอิง ซึ่งสถานะอ้างอิงที่มักเลือกใช้ คือ สถานะที่อุณหภูมิต่ำสุดของช่วงใช้งานของสารนั้นๆ

### 5. สมการสถานะของแก๊สจินตภาพ (Ideal gas equation of state)

จาก  $P\bar{v} = \bar{R}T$  โดย  $\bar{R} = 8.3143 \text{ kJ/kmol K}$

คูณจำนวนโมเลกุลได้  $PV = n\bar{R}T$

จาก  $m = nM$  จะได้  $PV = mRT$  โดย  $R = \frac{\bar{R}}{M}$

### 6. สมการสถานะของแก๊สจริง (Real gas equation of state)

ปัจจุบันยังไม่มีสมการใดสามารถแทนพฤติกรรมของแก๊สทุกแก๊สในทุกๆสถานะได้ จึงจะกล่าวถึงเฉพาะสมการที่เป็นที่ยอมรับว่าให้ค่าใกล้เคียงมากๆ เท่านั้น

- Van der Waals Equation of State
- Beattie-Bridgeman
- Benedict-Webb-Rubin
- Compressibility Factor

## Exercises : แบบฝึกหัดท้ายบทที่ 2

### Thermodynamics I Chapter 2 Properties of Pure Substances

*Source: Cengel, Y.A., and Boles, M.A., THERMODYNAMICS :An Engineering Approach, 5<sup>th</sup> Edition in SI unit, McGraw-Hill, 2006.*

#### Home Work no.1

1. What is the difference between saturated liquid and subcooled liquid?
2. What is the difference between saturated vapor and superheated vapor?
3. Is it true that water boils at higher temperature at higher pressure? Explain.
4. If the pressure of a substance is increased during a boiling process, will the temperature also increase or will it remain constant? Why?
5. What is the specific volume of saturated liquid water 300 kPa.
6. What is the specific volume of saturated vapor water 300 kPa.
7. What is the phase and enthalpy of water at 250 °C and 400 kPa.
8. What is the phase and enthalpy of water at 80 °C and 500 kPa.
9. What is the phase and enthalpy of water at 200 kPa and 0.7 quality.
10. What is the temperature of water at 5 MPa and 2,000 kJ/kg specific internal energy. Also determine its quality.

#### Home Work no.2

11. A 1.8 m<sup>3</sup> rigid tank contains steam at 220 °C. One-third of the volume is in the liquid phase and the rest is in the vapor form. Determine (a) the pressure of the steam, (b) the quality of the saturated mixture, and (c) the density of the mixture.
  12. A rigid vessel contains 2 kg of refrigerant-134a at 800 kPa and 120 °C. Determine the volume of the vessel and the total internal energy. (answer: 0.0753 m<sup>3</sup>, 655.7 kJ)
  13. A piston-cylinder device initially contains 50 L of liquid water at 200 kPa and 40 °C. Heat is transferred to the water at constant pressure until the entire liquid is vaporized.
    - a. What is the mass of the water?
    - b. What is the final temperature?
    - c. Determine the total enthalpy change.
    - d. Show the process on a T-v diagram with respect to saturation line.  
(answer: (a) 49.61 kg, (b) 120.21 °C, (c) 125,943 kJ)
  14. A 0.3 m<sup>3</sup> rigid vessel initially contains saturated liquid-vapor mixture at 150 °C. It is required that if the water were heated it would finally reaches the critical state. Determine the mass of the liquid and vapor at the initial state. (answer: liquid = 96.10 kg)
  15. A piston-cylinder device contains 0.8 kg of steam at 300 °C and 1 MPa. Steam is cooled at constant pressure until one-half of the mass condenses.
    - e. Show the process on a T-v diagram with respect to saturation line.
    - f. Find is the final temperature?
    - g. Determine the volume change.
-