

2302236 PHYS CHEM

เคมีฟิสิกส์

ภาคต้น ปีการศึกษา 2553

ประมวลรายวิชา 2302236 PHYSICAL CHEMISTRY

- จำนวนหน่วยกิต 2 (บรรยาย)
- สถานภาพวิชา วิชาบังคับ

- ผู้สอน 1. ผศ. ดร. พรเทพ สมพรพิสุทธิ์
2. ผศ. ดร. กอบรัตน์ เกรียวสกุล



<http://www.chemistry.sc.chula.ac.th/personnel/details/sompornpisut.htm>

<http://www.chemistry.sc.chula.ac.th/personnel/details/kriyasakul.htm>



1

- ผู้สอน 1st week — 7th week:

ผศ.ดร.พรเทพ สมพรพิสุทธิ์

ห้องทำงาน : ห้อง 1124 อาคารมหามกุฏ

เอกสารคำสอน:

ดาวน์โหลดที่เว็บไซต์

<http://pioneer.netserv.chula.ac.th/~sornthe/2302236.htm>



2

- เงื่อนไขรายวิชา

วิชาที่ต้องเรียนมาก่อน 2301101 หรือ 2301117, 2302112 หรือ 2302176

(GEN CHEM I/II หรือ GEN CHEM)

- เวลาเรียน จันทร์และพุธ 9.00-10.00 น. ที่อาคาร MHMK ห้อง 201

- วัตถุประสงค์

- อธิบายธรรมชาติและปรากฏการณ์ของระบบชีวภาพ โดยใช้ความรู้พื้นฐานทางเคมีฟิสิกส์ที่เกี่ยวข้อง และนำความรู้ไปใช้ในการศึกษาต่อทางวิทยาศาสตร์ชีวภาพขั้นสูงขึ้นไป



3

เนื้อหาวิชาต่อสัปดาห์

หัวข้อ	รายละเอียดเนื้อหา
•Fundamental	•Physical constants, ideal gas, energy distribution, system and surrounding, equilibrium, entropy and probability, spontaneous change, the laws of thermodynamics, bioenergy consumption
•The first law of thermodynamics	•Equilibrium state, work, heat and energy, molecular energies, internal energy, the exchange of energy, enthalpy, heat capacity, conservation in the living organism, thermochemistry,
•The second and the third law of thermodynamics	•Expansion of gas, randomness and probability, energy change, entropy, spontaneous change, some examples: protein denaturation
•Free energy	•Gibbs Free energy, reversible process , phase transition, ΔG in biochemistry
•Chemical thermodynamics in action	•Electrochemical cells, solution thermodynamics, thermodynamics in living systems: bioenergetics



4

Physical Equilibria	phase equilibria , free energies of transfer between phases, surface membranes, biological membranes, active and passive transport etc.
Transport phenomena	velocities and translational kinetic energy of molecules, Maxwell-Boltzman distribution, molecular collision, random walk, electrophoresis, gel electrophoresis of DNA etc.
Kinetics	rate laws, determining the order and rate constant of a reaction, transition state theory etc.
Enzyme Kinetics	behavior of enzyme - catalyzed reactions, Michaelis — Menten kinetics mechanisms of enzymetic reactions, competitive & noncompetitive inhibition



5
PS

- การวัดผลการเรียน
- การเข้าเรียน-การบ้าน การมีส่วนร่วม 10%
- สอบข้อเขียน ภาคต้น 45% และภาคปลาย 45%
- วันสอบกลางภาค : 3 ส.ค. 2553 เวลา 8:30-10:30 น.
- วันสอบปลายภาค : 4 ต.ค. 2553 เวลา 13:00-15:00 น.
- ตำรา หนังสือ
- ตามที่ปรากฏในแบบประมวลรายวิชา



6
PS

บทนำ

วิชาเคมีฟิสิกัล

เกี่ยวข้องกับการใช้กฎและทฤษฎีต่างๆ ที่มีอยู่หรือสร้างขึ้นใหม่เพื่อศึกษาและอธิบายสมบัติและโครงสร้างของสาร รวมทั้งกระบวนการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของสารที่สภาวะหนึ่งๆ

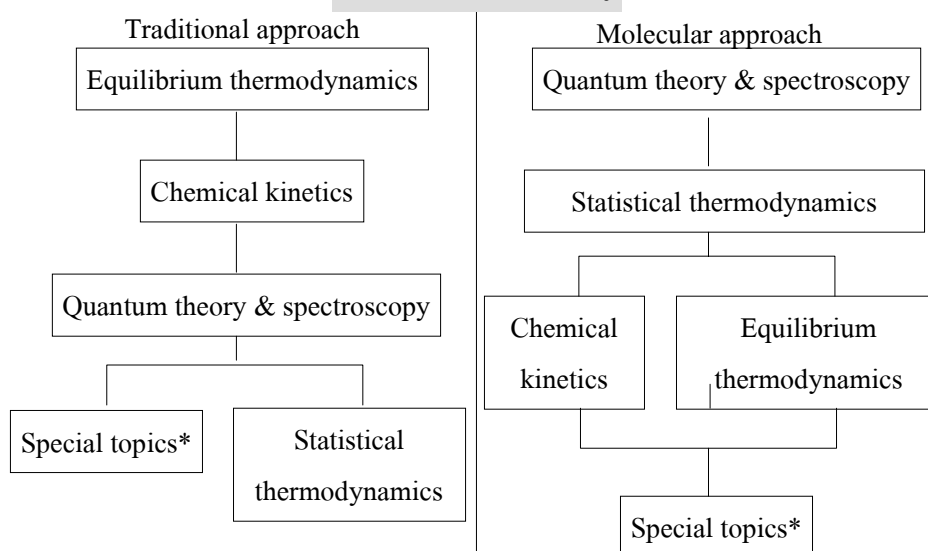
โครงสร้างเนื้อหาของวิชาเคมีฟิสิกัลแบ่งเป็น 3 ส่วน คือ

1. สมดุล (equilibrium) : เทอร์โมไดนามิกส์ทางเคมี
2. โครงสร้าง (structure) : เคมีควอนตัม และ สเปกโตรสโกปี
3. การเปลี่ยนแปลง (change) : จลนศาสตร์เคมี เคมีไฟฟ้า



7

ลำดับขั้นตอนการเรียนรู้



*Molecular symmetry, Molecular interactions, Macromolecules, Solid state etc.



8

สรุปหัวข้อหลักในแต่ละส่วน

1. สมดุล (equilibrium) :

- The properties of gases
- The first and second law
- Physical transformation of pure substances
- Simple mixtures
- Phase diagrams
- Chemical equilibrium
- Equilibrium electrochemistry



9

สรุปหัวข้อหลักในแต่ละส่วน

2. โครงสร้าง (Structure)

- Quantum theory
- Atomic structure and atomic spectra
- Molecular structure
- Molecular symmetry
- Spectroscopy:
 - a) rotational and vibrational spectra
 - b) electronic spectra
 - c) magnetic spectra
- Molecular interactions
- Macromolecules
- The solid state



10

สรุปหัวข้อหลักในแต่ละส่วน

3. การเปลี่ยนแปลง (Change)

- Molecules in motion
- The rates of chemical reactions /kinetics
- Molecular reaction dynamics
- Processes at solid surfaces
- Dynamics of electron transfer



11

เนื้อหาในแต่ละหัวข้อหลัก

- 1 The properties of gases:
 - The perfect gas vs the real gases
 - Equation of state
- 2 The first law of thermodynamics
 - work, heat and energy
 - enthalpy
 - state and path functions
- 3 The second law of thermodynamics
 - Entropy
 - The third law of thermodynamics
 - Spontaneous process
 - Gibbs free energy



12

เนื้อหาในแต่ละหัวข้อหลัก (ต่อ)

4 Physical transformation of pure substances

- Phases & Phase boundaries
- Phase diagrams
- Phase stability and phase transitions

5 Equilibrium electrochemistry

- Ion activities
- Half-reaction, electrodes and standard potentials

6 Quantum theory

- The failures of classical physics
- Wave-particle duality, Uncertainty Principle, Planck, Einstein
- The Schrödinger equation



13

เนื้อหาในแต่ละหัวข้อหลัก (ต่อ)

- Atomic structure and spectra: structure of hydrogen atoms, orbitals, spin and energy levels

- Molecular structure: Valence-bond theory, Molecular orbital theory
- Molecular symmetry

7 Spectroscopy

- rotational and vibrational spectra: Infrared, Raman, Microwave
- electronic transitions: Ultraviolet-Visible, X-ray, Fluorescence and phosphorescence, Laser
- Magnetic resonance: NMR (nuclear magnetic resonance), EPR (electron paramagnetic resonance, MRI (magnetic resonance imaging)



14

เนื้อหาในแต่ละหัวข้อหลัก (ต่อ)

8 Statistical thermodynamics

- distribution of molecular states, molecular partition function
- canonical ensemble, statistical entropy

9 Molecular Interactions: attractive-repulsive interactions, vdW, electrostatic

10 Macromolecules: Proteins, DNA and biopolymers

11 The solid state: Crystal lattices and structure

12 Molecules in motion: rate, kinetic, dynamics



15

กฎทางเทอร์โมไดนามิกส์ (Laws of thermodynamics)

The four principles

The zeroth law

The first law

The second law

The third law



16

ตัวแปรประเภทต่างๆ ทางเทอร์โมไดนามิกส์

ตัวแปรคอนจูเกต (Conjugate variables)

symbol	ตัวแปร	หน่วย
P	Pressure	
V	Volume	
T	Temperature	
S	Entropy	
μ	Chemical Potential	
N	Particle number	

17
PS

ตัวแปรเชิงพลังงาน (Energetic variables)

symbol	ตัวแปร	หน่วย
w	Work	
q	heat	
U	Internal Energy	
H	Enthalpy	
G	Gibb free energy	
A	Helmholtz free energy	

18
PS

ตัวแปรที่เกี่ยวข้องกับสมบัติของวัสดุ (Variables related to material properties)

symbol	ตัวแปร	หน่วย
ρ	Density	
c_p	Heat capacity (constant pressure)	$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$
c_v	Heat capacity (constant volume)	$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$
κ_T	Isothermal compressibility	$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$
α	Thermal expansion coefficient	$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$



ค่าคงที่ที่สำคัญทางเทอร์โมไดนามิกส์

$$k_B = R / N_A$$

symbol	ตัวแปร	ค่าคงที่	หน่วย
k_B	Boltzmann constant	1.38065×10^{-23}	J K^{-1}
k_B	Boltzmann constant	8.617×10^{-5}	eV K^{-1}
R	Gas constant	8.314472	$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} / \text{L kPa K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $/\text{m}^3 \text{ Pa K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
R	Gas constant	1.9858775	$\text{cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
R	Gas constant	0.0821	$\text{L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
R	Gas constant	62.36367	$\text{L mmHg K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$



กระบวนการทางเทอร์โมไดนามิกส์ (thermodynamic process)

การเปลี่ยนแปลง Initial state $\rightarrow$ final state

Isobaric process : P คงที่

Isothermal process : T คงที่

Isochoric process : V คงที่

Adiabatic process : E คงที่ (ไม่มีการถ่ายเทความร้อนระหว่างระบบและสิ่งแวดล้อม)



21

สถานะทางเทอร์โมไดนามิกส์ (thermodynamic state)

สถานะหรือสภาวะภาพหนึ่งของระบบ (system) ที่สมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ที่กำหนดด้วยค่าของตัวแปรทางเทอร์โมไดนามิกส์

สมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์

-สมบัติมหภาค (macroscopic properties): P, T, V

-สมบัติจุลภาค (microscopic properties) หรือ สมบัติระดับอนุภาค เช่น ความเร็ว โมเมนตัม โครงสร้าง เป็นต้น



22

หน่วยของค่าต่างๆ และที่มา

Words derived from a scientist's name

Scientist	Field of study	Present meaning(s)	Derived words ^a
Ampère, André	current, electricity	current	<i>amp</i> (unit of current); <i>amperometry</i> ; <i>amperometric</i> ; <i>voltammetry</i>
Coulomb, Charles	charge, electricity	charge passed	<i>coulomb</i> (unit of charge); <i>coulombic</i>
Faraday, Michael	capacitance, electrochemistry	electricity	<i>faraday</i> (molar electronic charge); <i>faradaic</i> ; <i>farad</i> (unit of capacitance)
Voltaire, Alessandro	electricity, potential	potential	<i>volt</i> (unit of potential); <i>voltaic</i> ; <i>voltammetry</i>

^aNote that derived words do not start with a capital letter.

Words and roots from Latin

Word or root	Original Latin meaning	Modern meaning	Modern examples	Scientific examples
Centi(n)s	hundred times	hundred	century, cent (= \$/100)	centi (symbol c) = factor of 10 ²
Deci(n)s	ten times	ten	decimate (i.e. to kill 1 in 10)	deci (symbol d) factor of 10
Giga(n)s	giant	very large	decimal	decimetre (= metre ÷ 10)
Milli	thousand, thousands	thousand, thousandth	gigantic	giga (symbol G) = factor of 10 ⁹
Stratum	bed, couch, coverlet	something beneath	millipede, millennium	milli (symbol m) = factor of 10 ⁻³
			stratify (many layered)	strata of rock (in geology)
Sub	under, beneath, directly under	below, less than	subterfuge, subterranean	substrate (chemistry and physics)
Super	above, on, over, on top of	above, bigger than	sub-standard, subset	substrate (i.e. underlying strata)
			superstar, superlative	subscript (in typesetting)
				superscript (in typesetting)

Words and roots from Greek

Word or root	Original Greek meaning	Modern meaning	Modern examples	Scientific examples
Anode (<i>ανοδο</i>)	ascent	positive electrode	anode	anode, anodic, anodize
Baro (<i>βαρος</i>)	weigh down, heaviness	to do with atmosphere	barometer, barometric	barometer, isobar, bar (unit of pressure)
Cathode (<i>καθοδο</i>)	descent	negative electrode	cathode	cathode, cathodic, cathodize
Cyclo (<i>κυκλο</i>)	circle, circular	cycle, circle	bicycle, cylinder, cyclone	cyclotron, cyclization
Di (<i>δις</i>)	two, twice	to do with two	dihedral dilemma (two options)	to do with two (coordination chemistry) dimer, di-stereoisomer (i.e. one of two images)
Iso (<i>ισο</i>)	level, equality	same	Isomer	e.g. isobutane, isomer
Kilo (<i>κιλο</i>)	lots of, many	factor of a thousand	Kilometre	kilo (symbol k) = factor of 10^3
Mega (<i>μεγα-</i>)	great, large	very large	megabyte	mega (symbol M) = factor of 10^6
Mesos (<i>μεσο</i>)	middle, mid	mid, intermediate	mezzanine (mid floor)	mesophase (i.e. phase between two extremes)
Meta (<i>μετα-</i>)	afterwards	after, beyond	metaphor (i.e. beyond the real meaning)	position beyond ortho on a ring metathesis (i.e. product of mixing)
Meter (<i>μετρητης</i>)	meter	a meter, to meter	gas meter, metrical	barometer (i.e. measures pressure)
Micro (<i>μικρο</i>)	small	tiny, small	microscope, micrometer	micro (symbol μ) = factor of 10^{-6}
Mono (<i>μονο</i>)	one	one, alone	monorail, monologue monotonous (i.e. on one note)	monomer, e.g. mono-substituted
Ortho (<i>ορθο</i>)	straight	straight, right	orthodox (i.e. to the standard) orthopaedic (straightening bones)	adjacent position on a ring
Para (<i>παρα-</i>)	near, beyond, contrary	opposite	paranormal (beyond normal) paradox (contrary to standard)	position opposite the primary carbon
Tetra (<i>τετταρος</i>)	four, four times	to do with four	tetrahedron	to do with four (in coordination chemistry)
Thermo (<i>θερμο</i>)	energy, temperature	Heat	thermos, thermometer	thermos, thermometer



25

เครื่องหมายและสัญลักษณ์ สัญลักษณ์แทนตัวแปร

Symbols for variables

a	Activity	$E_{O,R}$	electrode potential for the couple $O + ne^- = R$
a	van der Waals constant	$E_{O,R}^\ominus$	standard electrode potential for the couple $O + ne^- = R$
A	optical absorbance	$E_{(LHS)}$	electrode potential of the negative electrode in a cell
A	Area	$E_{(RHS)}$	electrode potential of the positive electrode in a cell
b	van der Waals constant	f	fugacity
B'	virial coefficient	f	frequency
c	concentration	F	force
c	the intercept on the y-axis of a graph	G	Gibbs function
c	constant of proportionality	ΔG	change in Gibbs function
C	virial coefficient	$G^\ominus$	standard Gibbs function
C	heat capacity	$G^\ddagger$	Gibbs function of activation
C_p	heat capacity determined at constant pressure	h	height
C_V	heat capacity determined at constant volume	H	enthalpy
E	energy	ΔH	change in enthalpy
E	potential	$H_{(ads)}$	enthalpy of adsorption
E_a	activation energy	$H^\ominus$	standard enthalpy
		ΔH_{bond}	bond enthalpy



26

สัญลักษณ์แทนตัวแปร (ต่อ)

I_o	intensity of incident light beam	m	mass
I	ionic strength	M	relative molar mass
I	ionization energy	n	number of moles
J	rotational quantum number; rotational quantum number of an excited state	n	number of electrons in a redox reaction
J'	rotational quantum number of ground state	n_m	amount of material in an adsorbed monolayer
k	force constant of a bond	N	number
k	proportionality constant	p	pressure
k	rate constant	$p_{(i)}$	partial pressure of component i
k'	pseudo rate constant	$p_{(i)}^\ominus$	vapour pressure of pure i
k_n	rate constant of an n th-order reaction	$p^\ominus$	standard pressure of 10^5 Pa
k_{-n}	rate constant for the back reaction of an n th-order reaction	q	heat energy
$k_{(n)}$	rate constant of the n th process in a multi-step reaction	Q	charge
k_a	rate constant of adsorption	Q	reaction quotient
k_d	rate constant of desorption	r	separation between ions
k_H	Henry's law constant	r	radius of a circle or sphere
K	equilibrium constant	r	bond length
		r'	bond length in an optically excited species
		r_o	equilibrium bond length



27

สัญลักษณ์แทนตัวแปร (ต่อ)

K	correction constant of an ion-selective electrode	R	electrical resistance
K_a	acidity constant ('acid dissociation' constant)	s	solubility
$K_{a(n)}$	acidity constant for the n th dissociation reaction	s	stoichiometric ratio
K_b	basicity constant	S	entropy
K_c	equilibrium constant formulated in terms of concentration	ΔS	change in entropy
K_p	equilibrium constant formulated in terms of pressure	$S^\ominus$	standard entropy
K_s	equilibrium constant of solubility (sometimes called 'solubility product' or 'solubility constant')	$S^\ddagger$	entropy of activation
K_w	autoprotolysis constant of water	t	time
$K^\ddagger$	equilibrium constant of forming a transition state 'complex'	$t_{1/2}$	half life
l	length	T	temperature
m	gradient of a graph	T	optical transmittance
		T_o	optical transmittance without a sample
		T_K	Krafft temperature
		U	internal energy
		ΔU	change in internal energy, e.g. during reaction
		v	quantum-number of vibration
		v'	quantum-number of vibration in an excited-state species



28

สัญลักษณ์แทนตัวแปร (ต่อ)

v''	quantum-number of vibration in a ground-state species	v	velocity
V	volume	ν	frequency (the reciprocal of the period of an event)
V	voltage, e.g. of a power pack	ν_0	frequency following transmission (in Raman spectroscopy)
V	Coulomb potential energy	ξ	extent of reaction
V_m	molar volume	ρ	density
w	work	σ	electrical conductivity
x	controlled variable on the horizontal axis of a graph	σ	standard deviation
x	deviation of a bond from its equilibrium length	ϕ	electric field strength (electrostatic interaction)
x_i	mole fraction of i	ϕ	work function of a metal
y	observed variable on the vertical of a graph	ϕ	primary quantum yield
z	charge on ion (so z^+ for a cation and z^- for an anion)	Φ	quantum yield of a reaction
Z	compressibility	χ	electronegativity
		ω	wavenumber of a vibration (determined as $\omega = \lambda \div c$)

สัญลักษณ์แทนค่าคงที่

Symbols for constants

A	Debye–Hückel ‘A’ factor
c	the speed of light <i>in vacuo</i>
$c^\ominus$	standard concentration
e	charge on an electron, of value 1.6×10^{-19} C
f	mathematical operator (‘function of’)
F	Faraday constant, of value 96 485 C mol ⁻¹
k_B	Boltzmann constant, of value 1.38×10^{-23}
L	Avogadro constant, of value 6.022×10^{23} mol ⁻¹
N_A	Avogadro number, of value 6.022×10^{23} mol ⁻¹
g	acceleration due to gravity, of value 9.81 m s ⁻²
h	Planck constant, of value 6.626×10^{-34} J s
R	gas constant, of value 8.314 J K ⁻¹ mol ⁻¹

1.4.3 สัญลักษณ์แทนหน่วย

Symbols for units

A	ampère		
Å	ångström, length of value 10^{-10} m (non-IUPAC)	s	second (SI unit)
bar	standard pressure of 10^5 Pa (non-SI unit)	S	siemen
C	coulomb	V	volt
°C	centigrade (non-SI)	W	watt
g	gram	yr	year
Hz	hertz	Ω	ohm
J	joule		
K	kelvin		
kg	kilogram		
m	metre		
mmHg	millimetre of mercury (non-SI unit of pressure)		
mol	mole		
N	newton		
Pa	pascal		



31

คำนำหน้าหน่วย (Prefix of the units)

10^{-18}	a atto	0.000, 000, 000, 000, 000, 001	1 aJ
10^{-15}	f femto	0.000, 000, 000, 000, 001	1 fJ : of
10^{-12}	p pico	0.000, 000, 000, 001	1 pJ
10^{-9}	n nano	0.000, 000, 001	1 nJ
10^{-6}	μ micro	0.000, 001	1 μJ : ph
10^{-3}	m milli	0.001	1 mJ wa
10^{-2}	c centi	0.01	1 cJ : wa
10^{-1}	d deci	0.1	1 dJ foi
$10^0=1$	1	1	1 J = tra
10^3	k kilo	1, 000	1 kJ of
10^6	M mega	1, 000, 000	1 MJ (at
10^9	G giga	1, 000, 000, 000	1 GJ (λ
10^{12}	T tera	1, 000, 000, 000, 000	1 TJ
10^{15}	P peta	1, 000, 000, 000, 000, 000	1 PJ

J=Joule



32

สัญลักษณ์อื่นๆ

- คำย่อ (Abbreviation) เช่น IR (Infrared), NMR (Nuclear Magnetic Resonance), EDTA (ethylenediamine tetraacetic acid), DMF (N,N-dimethylformamide), DMSO (dimethylsulfoxide)
- ตัวยก (Superscript) เช่น $*$ (excited state, A^*), $\ddagger$ (activated quantity, $B^\ddagger$)
- ตัวห้อย (Subscript) เช่น aq (aqueous), g (gas), l (liquid), s (solid)



33



34

ประมวลรายวิชา