

หนังสือที่ได้รับทุนสนับสนุนการเขียนตำราจากมหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ พ.ศ. 2568

พรรณนิภา นาชัย.

เคมีเชิงฟิสิกส์ = *Physical Chemistry*.

1. เคมีฟิสิกส์. 2. อุณหพลศาสตร์. 3. สมดุลเคมี. 4. กฎแห่งวิวัฒนาการและดุลยภาพ.

QD453.3

ISBN 978-616-602-290-2

ลิขสิทธิ์ของผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พรรณนิภา นาชัย
สงวนลิขสิทธิ์

ฉบับพิมพ์ครั้งที่ 1 เดือนสิงหาคม 2569
จำนวน 60 เล่ม

สำนักงานบริหารการพิมพ์ธรรมศาสตร์

จัดพิมพ์โดยสำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
99 หมู่ 18 อาคารโรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12121
โทร. 085-112-6081, 085-112-6968
<http://thammasatpress.tu.ac.th>

จัดจำหน่ายโดยศูนย์หนังสือมหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
โทร. 02-564-4438, 085-112-6081
<https://linktr.ee/tubookstore>

พิมพ์ที่โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

ราคาเล่มละ 270 บาท

สารบัญ

คำนำ	(11)
กิตติกรรมประกาศ	(12)
บทที่ 1 พลังงานและกฎข้อที่หนึ่งของอุณหพลศาสตร์	1
บทนำ: ธรรมชาติของอุณหพลศาสตร์และมุมมองทางกายภาพ	1
มุมมองมหภาคและจุลภาค	1
นิยามพื้นฐานของระบบ	2
การจำแนกประเภทของระบบทางอุณหพลศาสตร์	3
สมบัติของระบบและสภาวะทางอุณหพลศาสตร์	5
สิ่งแวดล้อม	7
ขอบเขต	8
กฎข้อที่ศูนย์และแนวคิดเรื่องอุณหภูมิ	9
เครื่องมือทางคณิตศาสตร์: อนุพันธ์แม่นยำตรงและฟังก์ชันสภาวะ	10
ฟังก์ชันสภาวะและฟังก์ชันวิถี	10
เกณฑ์ของอนุพันธ์แม่นยำตรง	11
งานและความร้อน: กลไกการถ่ายโอนพลังงาน	11
ข้อตกลงเรื่องเครื่องหมาย	12
งานเชิงกลและการขยายตัว	12
กฎข้อที่หนึ่งของอุณหพลศาสตร์	14
การอนุรักษ์พลังงานและพลังงานภายใน	14
การทดลองของจูลและพลังงานภายในของก๊าซอุดมคติ	14
เอนทัลปี	15
ความจุความร้อน	16
นิยามเชิงคณิตศาสตร์	16
ความสัมพันธ์ระหว่าง C_p และ C_v	17
อุณหเคมีและกฎของเคอร์ชอฟฟ์	18
กฎของเฮสส์และเอนทัลปีมาตรฐาน	18
กฎของเคอร์ชอฟฟ์	19

ก๊าซจริงและสมการแวนเดอร์วาลส์	20
สมการแวนเดอร์วาลส์	20
ค่าคงที่วิกฤต	21
หลักการสภาวะสอดคล้อง และตัวแปรลด	22
ตัวประกอบการไม่เป็นทรงกลมของฟิตเซอร์: การขยายผลสู่ระบบสามตัวแปร	24
บทสรุป	26
แบบฝึกหัดท้ายบทที่ 1	28

บทที่ 2 กฎข้อที่สองและข้อที่สามของอุณหพลศาสตร์ **31**

ทิศทางของการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นเอง	32
ความล้มเหลวของกฎข้อที่หนึ่งในการทำนายทิศทาง	33
การค้นหาเกณฑ์ใหม่: การกระจายตัวและคุณภาพของพลังงาน	33
เอนโทรปีเชิงอุณหพลศาสตร์	33
การวิเคราะห์เชิงทฤษฎีของวัฏจักรคาร์โนต์และบทบาท	
ของกระบวนการอะเดียแบติก	34
นิยามของเอนโทรปี	39
กฎข้อที่สองและอสมการของเคลาซิอุส	40
คำกล่าวของกฎข้อที่สอง	40
อสมการของเคลาซิอุส	40
การพิสูจน์เกณฑ์สำหรับการเปลี่ยนแปลง	41
การคำนวณการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี	42
การขยายตัวของก๊าซอุดมคติ	42
การเปลี่ยนสถานะ	43
การผสมของก๊าซอุดมคติ	45
กฎข้อที่สามและเอนโทรปีสัมบูรณ์	46
กฎข้อที่สามของอุณหพลศาสตร์	46
การหาค่าเอนโทรปีสัมบูรณ์	47
มุมมองทางสถิติ	48
ความสัมพันธ์ระหว่างสมมติฐานของเนิร์นสต์	
และการตีความเชิงสถิติของโบลทซ์มานน์	48

เอนโทรปีตกค้าง	48
การวิเคราะห์ความแตกต่างระหว่าง Third-law entropy	
และ Spectroscopic entropy	49
บทสรุป	50
แบบฝึกหัดท้ายบทที่ 2	51
บทที่ 3 พลังงานอิสระและศักย์เคมี	53
บทนำ: รอยต่อระหว่างกฎข้อที่หนึ่งและกฎข้อที่สอง	53
พลังงานกิบส์และพลังงานเอนทัลปี	54
การแปลงเอนทัลปีและการกำเนิดฟังก์ชันศักย์ใหม่	54
ความหมายทางกายภาพและเกณฑ์ความสมดุล	55
สมการพื้นฐานและความสัมพันธ์ของแมกซ์เวลล์	59
โครงสร้างของสมการพื้นฐาน	59
การพิสูจน์ความสัมพันธ์ของแมกซ์เวลล์	60
การประยุกต์ใช้ Maxwell Relation	61
ศักย์เคมี	62
นิยามในระบบเปิดและองค์ประกอบแปรผัน	62
ความหมายทางกายภาพ: แนวโน้มการหนี	62
สมการกิบส์-ดูแฮม	63
สมการกิบส์-เอนทัลปี	63
การพิสูจน์ที่มา	63
การประยุกต์ใช้กับค่าคงที่สมดุล	64
ฟิวแกซิตี	65
นิยามและความจำเป็น	65
สัมประสิทธิ์ฟิวแกซิตี	67
การคำนวณฟิวแกซิตี	67
การประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรม	69
บทสรุป	70
แบบฝึกหัดท้ายบทที่ 3	72

บทที่ 4 สมดุลเฟสและแผนภาพเฟส	77
นิยามและแนวคิดพื้นฐานทางอุณหพลศาสตร์ของระบบหลายเฟส	79
เฟส	79
องค์ประกอบ	80
องศาอิสระ	82
กฎของเฟส	83
การพิสูจน์กฎของเฟส	83
การประยุกต์ใช้และการวิเคราะห์ความหมาย	84
เสถียรภาพของเฟสและการเปลี่ยนเฟส	85
การเปลี่ยนแปลงศักย์เคมีตามอุณหภูมิ	85
ผลของความดันต่อจุดหลอมเหลว	87
ขอบเขตของเฟส: สมการคลาเปียร์รอนและเคลาซิอุส-คลาเปียร์รอน	88
สมการคลาเปียร์รอน	88
สมการเคลาซิอุส-คลาเปียร์รอน	89
แผนภาพเฟสของสารบริสุทธิ์	90
แผนภาพเฟสของคาร์บอนไดออกไซด์	91
แผนภาพเฟสของน้ำ	91
แผนภาพเฟสของฮีเลียม	91
การจำแนกประเภทของการเปลี่ยนเฟสตาม Ehrenfest และมุมมองสมัยใหม่	92
การวิเคราะห์พฤติกรรมทางอุณหพลศาสตร์ของการเปลี่ยนเฟสตามนิยาม	
ของ Ehrenfest	92
การเปลี่ยนเฟสแลมบ์ดาและมุมมองสมัยใหม่	94
ของไหลวิกฤตยิ่งยวดและบทประยุกต์เชิงนวัตกรรมในอุตสาหกรรมไทย	95
อุณหพลศาสตร์ของการสกัด	95
กรณีศึกษาจากงานวิจัยในประเทศไทย	97
บทสรุป	98
แบบฝึกหัดท้ายบทที่ 4	99

บทที่ 5 อุณหพลศาสตร์ของสารละลายและสมดุลวัฏภาคในระบบหลายองค์ประกอบ	103
ปริมาณโมลาร์ย่อย	104
ปริมาตรโมลาร์ย่อย	104
ศักย์เคมีและสมการกิบบส์-ดูเฮม	109
อุณหพลศาสตร์ของการผสม	110
พลังงานกิบบส์ของการผสม	110
เอนโทรปีและเอนทาลปีของการผสม	111
ศักย์เคมีของของเหลว	112
กฎของราอูลต์ (Raoult's Law) และสารละลายอุดมคติ	112
กฎของเฮนรี (Henry's Law) และสารละลายเจือจางอุดมคติ	113
สารละลายจริงและกัมมันตภาพ	114
กัมมันตภาพ	115
ทฤษฎีสารละลายสมำเสมอ	115
สมบัติคอลลิเกทีฟ	117
การลดลงของความดันไอ	117
การเพิ่มขึ้นของจุดเดือด	117
การลดลงของจุดเยือกแข็ง	118
ความดันออสโมติก	119
แผนภาพวัฏภาคของระบบสององค์ประกอบ	120
สมดุลของเหลว-ไอและการกลั่น	120
สมดุลของเหลว-ของเหลว	125
สมดุลของแข็ง-ของเหลวและจุดยูเทกติก	133
ระบบสามองค์ประกอบ	136
การสังเคราะห์และการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรม	137
เทคนิคโซนรีไฟนิ่ง	137
การประยุกต์ใช้ในประเทศไทยและแนวโน้มในอนาคต	138
บทสรุป	140
แบบฝึกหัดท้ายบทที่ 5	142

บทที่ 6 สมดุลเคมี	145
พลังงานกิบส์ของปฏิกิริยาและขอบเขตของการเกิดปฏิกิริยา	146
การอนุพัทธ์ค่าคงที่สมดุลทางอุณหพลศาสตร์	148
ศักย์เคมีและกัมมันตภาพ	148
สมการหลักของสมดุลเคมี	149
รูปแบบต่างๆ ของค่าคงที่สมดุล	150
การตอบสนองของสมดุลต่อสภาวะ	151
ผลของอุณหภูมิ	152
ผลของความดันและการเติมก๊าซเฉื่อย	153
บทวิเคราะห์กระบวนการฮาเบอร์ในมุมมองอุณหพลศาสตร์	154
ก๊าซจริงและฟิวแกซีตี	155
สมดุลวิวิธพันธุ์	157
บทสรุป	157
แบบฝึกหัดท้ายบทที่ 6	159
 ภาคผนวก	 161
ภาคผนวก ก ค่าคงที่ทางฟิสิกส์และแฟกเตอร์การแปลงหน่วย	161
ภาคผนวก ข ข้อมูลทางอุณหพลศาสตร์มาตรฐานของสารที่ 298.15 K, 1 bar	163
ภาคผนวก ค พารามิเตอร์สภาวะวิกฤตและตารางสหสัมพันธ์ทั่วไปของฟิตเซอร์	165
 อภิธานศัพท์	 170
บรรณานุกรม	173
ดัชนีค้นคำ	174
ประวัติผู้เขียน	178

คำนำ

ตำราเรื่อง เคมีเชิงฟิสิกส์ (Physical Chemistry) นี้ เรียบเรียงขึ้นโดยมีวัตถุประสงค์หลักเพื่อใช้ประกอบการเรียนการสอนในระดับอุดมศึกษา ของนักศึกษา คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ในรายวิชา คม.231 เคมีเชิงฟิสิกส์ 1 และ คม.236 เคมีเชิงฟิสิกส์ ซึ่งเป็นวิชาบังคับในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต เนื้อหาของตำราเล่มนี้ได้รับการสังเคราะห์และเรียบเรียงอย่างเป็นระบบ โดยแบ่งออกเป็น 6 หัวข้อ ดังนี้ พลังงานและกฎข้อที่หนึ่งของอุณหพลศาสตร์ กฎข้อที่สองและข้อที่สามของอุณหพลศาสตร์ พลังงานอิสระและศักย์เคมี สมดุลเฟสและแผนภาพเฟส อุณหพลศาสตร์ของสารละลายและสมดุลวัฏภาคในระบบหลายองค์ประกอบ และสมดุลเคมี ตามลำดับ นอกจากนี้ยังมีคำถามท้ายบทเพื่อให้ผู้เรียนสามารถทบทวนบทเรียนด้วยตนเองได้ ผู้เขียนหวังเป็นอย่างยิ่งว่า ตำราเล่มนี้จะเป็นรากฐานทางปัญญาที่สำคัญเพื่อสร้างความรู้ความเข้าใจแก่ผู้เรียนและผู้สนใจทางด้านเคมีเชิงฟิสิกส์

ท้ายที่สุดนี้ แม้ผู้เขียนจะมีความมุ่งมั่นและวิริยะอุตสาหะในการเรียบเรียงตำราเล่มนี้ให้มีความถูกต้อง สมบูรณ์ และมีมาตรฐานวิชาการระดับสูง อย่างไรก็ตาม หากมีข้อบกพร่องหรือข้อผิดพลาดประการใดอันอาจเกิดขึ้นได้ ผู้เขียนขอน้อมรับคำแนะนำและข้อเสนอแนะเชิงวิชาการจากผู้ทรงคุณวุฒิ คณาจารย์ และผู้อ่านทุกท่านด้วยความยินดีอย่างยิ่ง เพื่อเป็นประโยชน์ในการปรับปรุงแก้ไขตำราให้มีความสมบูรณ์และทรงคุณค่าทางวิชาการยิ่งขึ้นในโอกาสต่อไป

พรรณิภา นาชัย

พฤษภาคม 2569

กิตติกรรมประกาศ

การเรียบเรียงตำราวิชาการเล่มนี้จะไม่สำเร็จล่วงได้หากปราศจากการสนับสนุนและแรงบันดาลใจจากบุคคลและหน่วยงานหลายภาคส่วน ผู้เขียนขอกราบขอบพระคุณสาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ที่ได้ให้การสนับสนุนด้านทรัพยากร สภาพแวดล้อมทางวิชาการ และเวลาที่เอื้ออำนวยต่อการสร้างสรรค์ผลงานชิ้นนี้

ขอแสดงความรำลึกถึงพระคุณของครูบาอาจารย์ทุกท่านที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ทางด้านเคมีเชิงฟิสิกส์และอุณหพลศาสตร์ ทั้งในช่วงการศึกษาในประเทศและต่างประเทศ ซึ่งรากฐานความรู้เหล่านั้นได้ถูกนำมาสังเคราะห์และถ่ายทอดลงในตำราเล่มนี้ ขอขอบคุณเพื่อนร่วมงานและผู้ทรงคุณวุฒิที่ได้สละเวลาอ่านทบทวนต้นฉบับและให้ข้อเสนอแนะที่เป็นประโยชน์อย่างยิ่งในการปรับปรุงเนื้อหาให้มีความลุ่มลึกและถูกต้องแม่นยำตามหลักการวิชาการ

แรงบันดาลใจสำคัญส่วนหนึ่งมาจากนิสิตนักศึกษาที่ผู้เขียนได้มีโอกาสร่วมเรียนรู้และอภิปรายในชั้นเรียน คำถามและข้อสงสัยของพวกท่านคือแรงผลักดันที่ทำให้ผู้เขียนพยายามค้นหาวิธีการอธิบายมโนทัศน์ทางอุณหพลศาสตร์ที่ซับซ้อนให้มีความชัดเจนและเป็นลำดับขั้นตอนมากขึ้น

สุดท้ายนี้ ขอกราบขอบพระคุณครอบครัวที่เป็นกำลังใจและอุทิศเวลาให้แก่ผู้เขียนในระหว่างกระบวนการรวบรวมและเรียบเรียงข้อมูล และหวังเป็นอย่างยิ่งว่าตำราเล่มนี้จะเป็นมรดกทางปัญญาที่ช่วยเสริมสร้างรากฐานทางวิทยาศาสตร์ให้แก่ประเทศไทยสืบต่อไป