

จลนพลศาสตร์เคมี

อ.วิริณรัชญ์ สี่ออก

สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยราชภัฏบุรีรัมย์

เนื้อหา

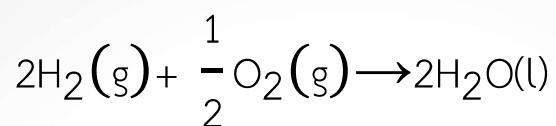
1. อัตราการเกิดปฏิกิริยา
2. ปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา
3. ทฤษฎีที่เกี่ยวกับการเกิดปฏิกิริยา
4. กฎอัตราอินทิเกรต
5. ทฤษฎีของจลนพลศาสตร์เคมี
6. กลไกของปฏิกิริยา
7. ตัวเร่งและตัวหน่วงปฏิกิริยา

จลนพลศาสตร์เคมี (Chemical kinetic)

เป็นการศึกษาเกี่ยวกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี อัตราของปฏิกิริยา(reaction rate) และกลไกปฏิกิริยาเคมี(reaction mechanism) ในการเปลี่ยนแปลงทางเคมี

วัตถุประสงค์ในการศึกษา จลนพลศาสตร์เคมี เพื่อทำนายอัตราการเกิดปฏิกิริยาภายใต้สภาวะใดสภาวะหนึ่ง ที่กำหนดให้

• 3



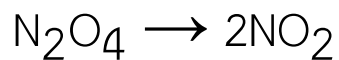
อุณหภูมิ = 25°C ความดัน 1 บรรยากาศ

$$\Delta G^0 = -474.5 \text{ kJ} \quad \text{ค่าคงที่สมดุล } 10^{83}$$

• 4

เราสามารถศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเคมีได้ทุกปฏิกิริยาหรือไม่?

ปฏิกิริยาการสลายตัวของไนโตรเจนเตตระออกไซด์



- ปฏิกิริยาเกิดเร็วมาก

• 5

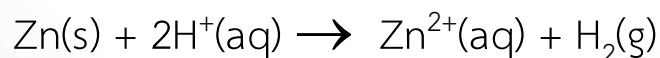
ปฏิกิริยาเคมี

แบ่งออกเป็น 2 ประเภท

1. ปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous reaction) เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อสารที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยามีสถานะเดียวกัน และจัดเป็นวัฏภาคเดียว เช่น



2. ปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous reaction) เป็นปฏิกิริยาที่มีสารที่เกี่ยวข้องอยู่ในสถานะที่แตกต่างกัน เช่น



• 6

อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี (Reaction rate)

เป็นการศึกษาการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นหรือสารผลิตภัณฑ์ต่อเวลา ซึ่งการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นนั้นอาจศึกษาในรูปของความเข้มข้น จำนวนโมลของสารที่เปลี่ยนไป หรือความดัน เป็นต้น ดังนั้น ในการศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีสามารถหาได้จากทั้ง สารตั้งต้นที่ลดลง หรือ ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น โดยสามารถวัดได้จากค่าต่างๆต่อไปนี้

- การวิเคราะห์ปริมาณ หรือน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไป
- การวัดความดันที่เปลี่ยนไป
- การวัดคุณสมบัติทางกายภาพ

•

•7

อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี (Reaction rate)

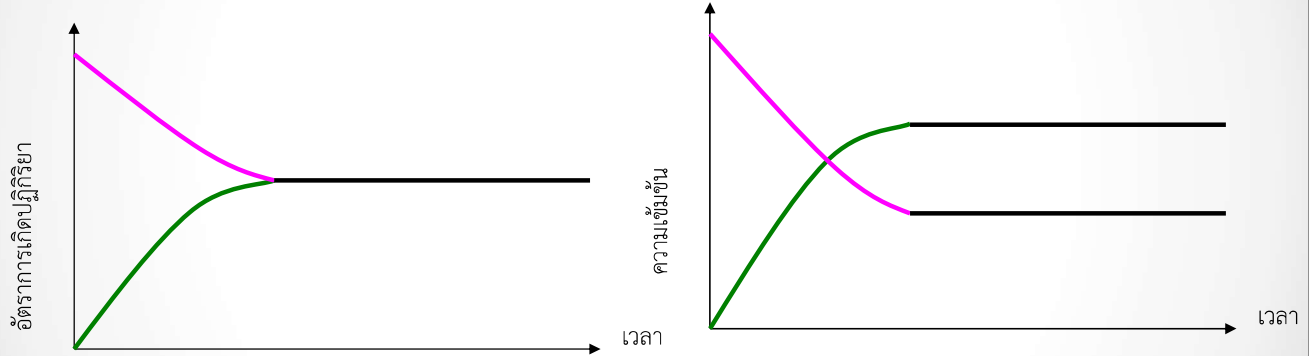
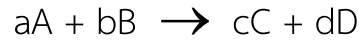
อัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นปริมาณที่บอกให้ทราบว่ามีการเปลี่ยนแปลงในปฏิกิริยาเคมีเกิดเร็วเพียงใด

- ระบุในเทอมของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นต่อหน่วยเวลา
- อัตราการเกิดปฏิกิริยามีหน่วยเป็น ความเข้มข้น/เวลา ($\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$, $\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ เป็นต้น)

•

•8

พิจารณาปฏิกิริยา



•

• 9

อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี หมายถึง อัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้นหรือสารผลิตภัณฑ์ เมื่อเวลาเปลี่ยนไป

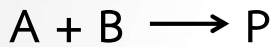
- การลดลงของสารตั้งต้น
- การเพิ่มขึ้นของผลิตภัณฑ์

ส่วนใหญ่จะระบุในรูปของ differential

•

• 10

การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น



- ขณะที่ปฏิกิริยาดำเนินไป (t เพิ่ม)
- ความเข้มข้นของสารตั้งต้น [A], [B] ลดลง

$$\Delta[A] = [A]_t - [A]_0 < 0$$

$$\Delta[B] = [B]_t - [B]_0 < 0$$

- ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ [P] เพิ่มขึ้น

$$\Delta[P] = [P]_t - [P]_0 > 0$$

เมื่อ $[X]_0$ คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสาร X

$[X]_t$ คือ ความเข้มข้นที่เวลา t ใดๆ

การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น (ต่อ)

- อัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสาร

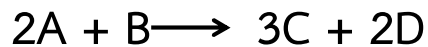
- สารตั้งต้น:
$$\frac{\text{การเปลี่ยนแปลง}[A]}{\text{เวลาที่เปลี่ยนไป}} \quad \frac{d[A]}{dt} = \frac{\Delta[A]}{\Delta t} < 0$$

- ผลิตภัณฑ์:
$$\frac{\text{การเปลี่ยนแปลง}[P]}{\text{เวลาที่เปลี่ยนไป}} \quad \frac{d[P]}{dt} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t} > 0$$

- อัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารแต่ละชนิดในปฏิกิริยาอาจไม่เท่ากัน
- อัตราการเกิดปฏิกิริยา (rate reaction; r) สามารถคำนวณได้จากอัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสาร (ตัวใดก็ได้)

อัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น

- อัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารแต่ละตัวมีความสัมพันธ์กันตามปฏิกิริยาเคมี (ปริมาณสารสัมพันธ์)
- อัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถหาได้จากอัตราการเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้นของสารตัวใดตัวหนึ่งในปฏิกิริยาเคมี

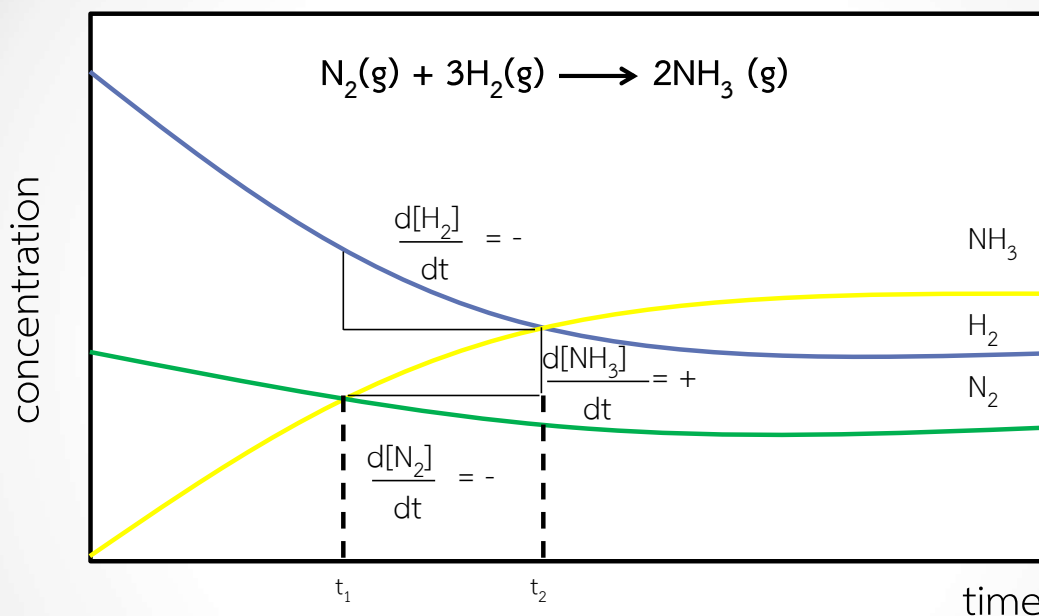


$$r = - \frac{1}{n} \frac{d[\text{reactant}]}{dt} = - \frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = - \frac{1}{1} \frac{d[B]}{dt}$$

$$= + \frac{1}{n} \frac{d[\text{product}]}{dt} = + \frac{1}{3} \frac{d[C]}{dt} = + \frac{1}{2} \frac{d[D]}{dt}$$

• 13

อัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น (ต่อ)



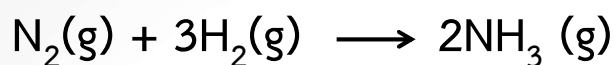
$$r = (\pm) \frac{1}{n} \frac{d[x]}{dt} = - \frac{1}{1} \frac{d[N_2]}{dt} = - \frac{1}{3} \frac{d[H_2]}{dt} = + \frac{1}{2} \frac{d[NH_3]}{dt}$$

• 14

ตัวอย่าง จากปฏิกิริยา $A \longrightarrow B$ [A] ลดลงจาก 0.1 mol L^{-1} เป็น 0.083 mol L^{-1} ในเวลา 10.6 นาที อัตราการเกิดปฏิกิริยาเฉลี่ยในช่วงนี้มีค่าเท่าใด

Solⁿ จากโจทย์ อัตราการเกิดปฏิกิริยา คือ

ตัวอย่าง จากปฏิกิริยาการเกิดแอมโมเนีย



- ก) ถ้าความเข้มข้นของ NH_3 เพิ่มขึ้นด้วยอัตราการเกิดเท่ากับ $0.024 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ จงหาอัตราการหายไปของ H_2
- ข) อัตราการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับเท่าใด

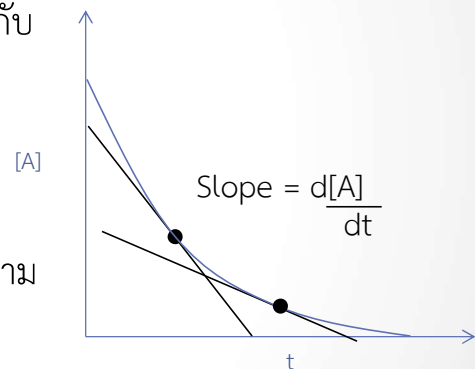
ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นและอัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็น

อัตราการเกิดปฏิกิริยา (r) สามารถหาได้จากอัตราการเปลี่ยนแปลงของสารตัวใดก็ได้

• 17

■ อัตราการเกิดปฏิกิริยาหาได้โดยการวัดความเข้มข้นของสารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์ ที่เวลาต่างๆ

- เขียนกราฟระหว่างเวลา กับความเข้มข้นของสาร
- อัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารเท่ากับ ความชันของกราฟ
- อัตราการเกิดปฏิกิริยาหาได้จากอัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสาร
- อัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสาร (ความชันของกราฟ) มีค่าไม่คงที่



• 18

ปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

ปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา คือ

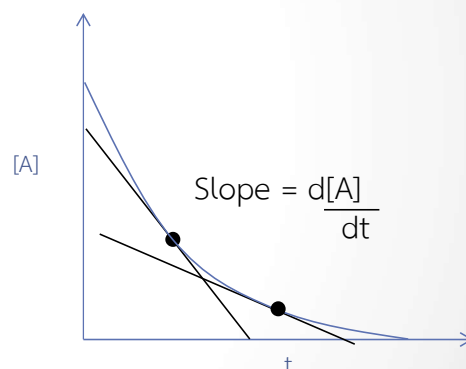
- ธรรมชาติของสารตั้งต้น (reactant) และผลิตภัณฑ์ (product)
- ความเข้มข้นของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์
- อุณหภูมิ
- ตัวเร่งปฏิกิริยา
- ขนาดของอนุภาคของแข็ง/ของเหลว ในปฏิกิริยา heterogeneous
- ธรรมชาติของตัวทำละลาย-เช่นความหนืด

• 19

ความเข้มข้นและอัตราการเกิดปฏิกิริยา

- ความเข้มข้นของสารตั้งต้นสัมพันธ์กับอัตราการเกิดปฏิกิริยา
 - เมื่อเวลาผ่านไป สารตั้งต้นลดลง จะส่งผลให้ r ลดลง
 - ค่า r ไม่จำเป็นต้องขึ้นกับสารตั้งต้นทุกตัว

[CH ₃ I] (M)	[OH ⁻] (M)	Initial rate (M/s)
1.35	0.10	8.78×10^{-6}
0.85	0.10	5.53×10^{-6}
0.85	0.15	8.29×10^{-6}

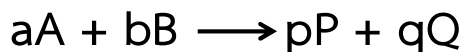


ความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์ไม่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ยกเว้นบางกรณี เช่น reversible reaction หรือ autocatalysis

• 20

กฎอัตรา (Rate law)

- กฎอัตรา คือ ความสัมพันธ์ทางคณิตศาสตร์ที่แสดงว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาแปรผันตามความเข้มข้นของสารตั้งต้นอย่างไร



รูปทั่วไปของกฎอัตรา $r = k [A]^x[B]^y$

k คือค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยา (rate constant) ขึ้นกับ

อุณหภูมิ และ ธรรมชาติของปฏิกิริยา (ค่าคงที่อัตรา)

x คือ อันดับของปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับสาร A

y คือ อันดับของปฏิกิริยาเทียบกับสาร B

x + y คือ อันดับรวมของปฏิกิริยา

} อันดับของปฏิกิริยา หาได้จากการทดลองเท่านั้น อาจเป็นเลขจำนวนเต็มหรือเศษส่วนก็ได้

• 21

กฎอัตราดิฟเฟอเรนเชียล

(Differential Rate Law)

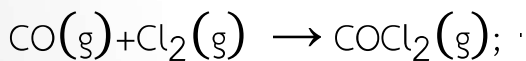
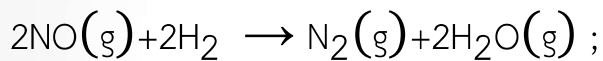
- ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นและอัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสาร
- กฎอัตราสามารถเขียนในรูปสมการดิฟเฟอเรนเชียล

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{p} \frac{d[P]}{dt} = \frac{1}{q} \frac{d[Q]}{dt} = k[A]^x[B]^y$$

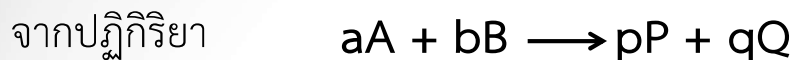
- อันดับของปฏิกิริยาได้จากการทดลองเท่านั้น

ถ้า	x+y	= 0	คือ	ปฏิกิริยาอันดับศูนย์
		= 1	คือ	ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง
		= 2	คือ	ปฏิกิริยาอันดับสอง
		= 3/2	คือ	ปฏิกิริยาอันดับสามส่วนสอง

• 22



อันดับปฏิกิริยาและกลไกปฏิกิริยา



กฎอัตราดิฟเฟอเรนเชียล คือ $-\frac{1}{a} \frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]^x[\text{B}]^y$

อันดับของปฏิกิริยาหาได้จากการทดลอง

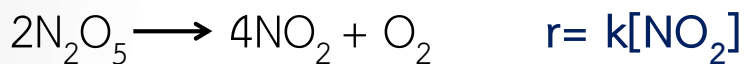
ถ้าอันดับของปฏิกิริยาเท่ากับสัมประสิทธิ์ ($x=a$ และ $y=b$) อาจสันนิษฐานได้ว่าปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นแบบขั้นตอนเดียว

ถ้าอันดับของปฏิกิริยาไม่เท่ากับสัมประสิทธิ์ ($x \neq a$ และ $y \neq b$) ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นโดยผ่านขั้นตอนย่อย

ตัวอย่าง



อันดับเท่ากับสัมประสิทธิ์ คาดว่าปฏิกิริยาน่าจะเกิดในขั้นตอนเดียว



อันดับไม่เท่ากับสัมประสิทธิ์ คาดว่าปฏิกิริยาน่าจะเกิดในหลายขั้นตอน



} Elementary steps

• 25

การหาอันดับปฏิกิริยา

- การหาอันดับปฏิกิริยาเทียบกับสารแต่ละตัว
 - เขียนกฎอัตราของปฏิกิริยาในเทอมของสารตั้งต้นทุกตัว
 - วัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาเทียบกับสารตั้งต้นที่ความเข้มข้นเริ่มต้นต่างๆกัน
 - หาความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นของสารแต่ละชนิด (อันดับของปฏิกิริยา)



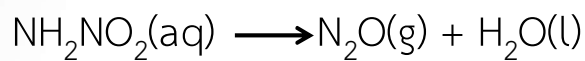
หาอันดับเทียบกับสาร A โดยให้ $[\text{A}]_0$ เปลี่ยน แต่ $[\text{B}]_0$ คงที่

หาอันดับเทียบกับสาร B โดยให้ $[\text{B}]_0$ เปลี่ยน แต่ $[\text{A}]_0$ คงที่

• 26

ตัวอย่าง

การสลายตัวของ nitramide



จงหา rate law จากข้อมูลต่อไปนี้

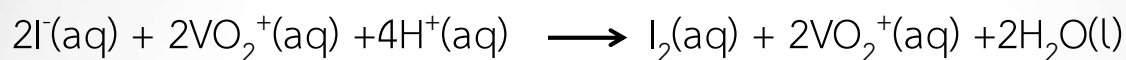
ความเข้มข้น NH_2NO_2 เริ่มต้น (M)	อัตราการเกิดปฏิกิริยา (M s^{-1})
0.400	1.88×10^{-5}
0.200	9.32×10^{-6}
0.100	4.76×10^{-6}

กฎอัตรา $r = k[\text{NH}_2\text{NO}_2]^x$

• 27

ตัวอย่าง

การคำนวณหากฎอัตราของปฏิกิริยา



I^- (M)	VO_2^+ (M)	H^+ (M)	Initial rate (M s^{-1})
0.002	0.010	0.100	2.60×10^{-8}
0.004	0.010	0.100	5.21×10^{-8}
0.002	0.020	0.100	5.19×10^{-8}
0.002	0.010	0.050	2.60×10^{-8}

กฎอัตรา $r = k[\text{I}^-]^x[\text{VO}_2^+]^y[\text{H}^+]^z$

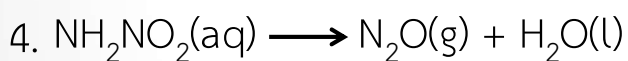
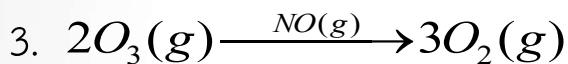
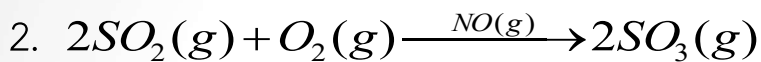
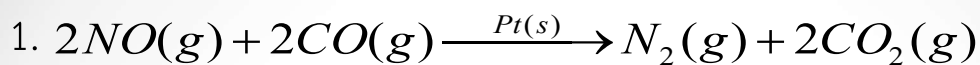
• 28

ตัวอย่าง ผลการทดลองวัดอัตราปฏิกิริยาของ $2\text{NO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{N}_2\text{O}(\text{g})$ ได้ข้อมูลดังที่
 จงเขียนกฎอัตรา และค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยานี้

[NO] (mol/dm ³)	[H ₂] (mol/dm ³)	อัตราของปฏิกิริยา (mol/dm ³ .s)
1.00	1.00	3.5×10^{-5}
1.20	1.20	5.0×10^{-5}
0.80	0.80	1.8×10^{-5}
1.00	2.00	7.0×10^{-5}
2.00	1.00	1.4×10^{-4}

• 29

จงเขียนกฎอัตราดิฟเฟอเรนเชียลของปฏิกิริยาต่อไปนี้



• 30

กฎอัตราอินทิเกรต (Integrated Rate Law)

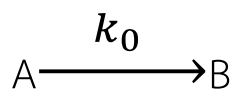
- กฎอัตราอินทิเกรตเป็นสมการที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารและเวลา
 - อธิบายว่าความเข้มข้นของสารเป็นเท่าใดที่เวลาต่างๆ
 - อันดับของปฏิกิริยาสามารถหาได้จากความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์ที่เวลาต่างๆ (การวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยตรงทำได้ยาก)
 - กฎอัตราอินทิเกรตหาได้จากการอินทิเกรตกฎอัตราดิฟเฟอเรนเชียล

โดยทั่วไปแล้ว การวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เวลาใดเวลาหนึ่ง ให้ได้ค่าเที่ยงตรงนั้นทำได้ยากมาก เพราะปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ในทางปฏิบัติเราจึงวัดความเข้มข้นของสารตั้งต้น หรือ ผลิตภัณฑ์ ที่เวลาต่างๆ จึงจำเป็นที่ควรทราบวิธีการคำนวณหาอันดับของปฏิกิริยาอีกแบบหนึ่ง ซึ่งเรียกว่า integrated rate law ซึ่งมีสูตรสำหรับปฏิกิริยาอันดับต่างๆดังนี้

• 31

ปฏิกิริยาอันดับศูนย์ (zero-order reaction)

ในกรณีนี้อัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าคงที่ ไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้น (ส่วนใหญ่เป็นปฏิกิริยารีดอกซ์)



$$r = - \frac{d[A]}{dt} = k_0[A]^0 = k_0$$

ที่เวลา = 0 [A] = a_0 และที่เวลา = t [A] = a

$$- \frac{d[A]}{dt} = k_0 \longrightarrow - d[A] = k_0 dt$$

$$-\int_{a_0}^a d[A] = \int_0^t k_0 dt$$

• 32

ปฏิกิริยาอันดับศูนย์ (ต่อ)

สมการอัตราของปฏิกิริยาอันดับศูนย์

$$-\int_{a_0}^a d[A] = \int_0^t k_0 dt$$

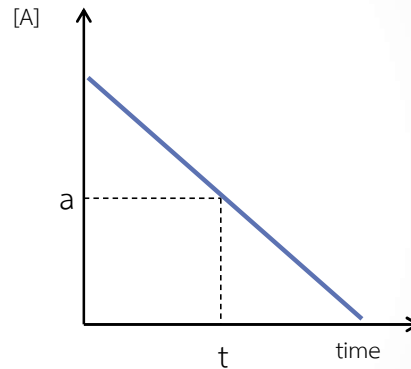
$$-[A] \Big|_{a_0}^a = k_0 (t - 0)$$

$$a = a_0 - k_0 t$$

$$\text{หรือ } [A] = [A]_0 - k_0 t$$

กฎอัตราเร็วอินทิเกรต สำหรับปฏิกิริยาอันดับศูนย์

ถ้า plot graph
ระหว่าง $[A]_0 - [A]$ กับ t



•

• 33

ครึ่งชีวิต (half-life, $t_{1/2}$)

คือ เวลาที่ผ่านไปตั้งแต่เริ่มต้นปฏิกิริยา จนความเข้มข้นของสารตั้งต้นลดลง
เป็นครึ่งหนึ่งของความเข้มข้นเริ่มต้น

$$\text{ที่ครึ่งชีวิต } t = t_{1/2} \quad \text{จะได้ } [A]_t = [A]_0/2$$

แทนค่า $[A]_t$ ใน กฎอัตราเร็วอินทิเกรต จะได้

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k_0}$$

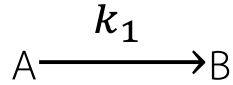
จะเห็นว่า ครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาอันดับศูนย์ จะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นเริ่มต้น
ของสารตั้งต้นด้วย

•

• 34

ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (first-order reaction)

อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้น



$$r = - \frac{d[A]}{dt} = k_1[A]$$

ที่เวลา = 0 $[A] = a_0$ และที่เวลา = t $[A] = a$

$$- \frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \longrightarrow - \frac{d[A]}{[A]} = k_1 dt$$

$$- \int_{a_0}^a \frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t k_1 dt$$

$$- \int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = k_1 \int_0^t dt$$

• 35

ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (ต่อ)

สมการอัตราของปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง

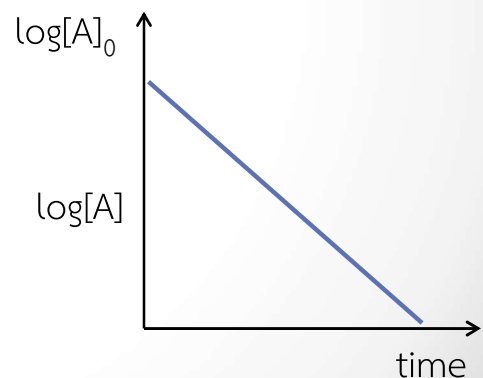
$$- \int_{[A]_0}^{[A]_t} d \ln[A] = k_1 \int_0^t dt \longrightarrow - \ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = k_1 t$$

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = k_1 t$$

$$2.303 \log \frac{[A]_0}{[A]_t} = k_1 t$$

หรือ $\log[A]_0 - \log[A]_t = \frac{k_1 t}{2.303}$

หรือ $\log[A]_t = - \frac{k_1 t}{2.303} + \log[A]_0$



กฎอัตราเร็วอินทิเกรต สำหรับปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง

• 36

ครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง

จากสมการ $2.303 \log \frac{[A]_t}{[A]_0} = -k_1 t$ ถ้า $[A]_t = \frac{[A]_0}{2}$ แสดงว่า t คือ $t_{1/2}$

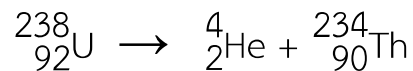
แทนค่า $[A]_t$ ใน กฎอัตราเร็วอินทิเกรต จะได้

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k_1}$$

จะเห็นว่า ครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง ไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้น แต่ขึ้นกับค่าคงตัวจำเพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยา

• 37

ตัวอย่างปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง ได้แก่ ปฏิกิริยาการสลายตัวของธาตุกัมมันตรังสี



ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งในวัฏภาคแก๊ส ได้แก่ ปฏิกิริยาการสลายตัวโดยความร้อนของ N_2O , N_2O_5 , azo compounds, amines และ $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$

สำหรับในสารละลาย ได้แก่ การสลายตัวของเบนซีนไดอะโซเนียมคลอไรด์ในน้ำ

• 38

Ex ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งชนิดหนึ่งมีค่าครึ่งชีวิตเท่ากับ 100 วินาที จงคำนวณค่าคงที่อัตรา และเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป 250 วินาที เศษส่วนของสารที่ทำปฏิกิริยาไปมีค่าเท่าใด

• 39

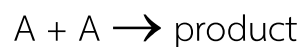
ปฏิกิริยาอันดับที่สอง (second-order reaction)

ปฏิกิริยาอันดับที่ 2 นี้สามารถพิจารณาได้ 2 แบบคือ

กรณีที่ 1 สารตั้งต้นเป็นสารชนิดเดียวกัน

กรณีที่ 2 สารตั้งต้นเป็นสารต่างชนิดกัน

กรณีที่ 1 สารตั้งต้นเป็นสารชนิดเดียวกัน หรือ ปฏิกิริยาขึ้นกับสารตั้งต้น 2 ตัว แต่มีความเข้มข้นเท่ากันตลอด กรณีนี้พิจารณาได้ง่ายและสะดวก



Differential rate law :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_2 [A][A] = k_2 [A]^2$$

จัดรูปใหม่จะได้

$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = k_2 dt$$

• 40

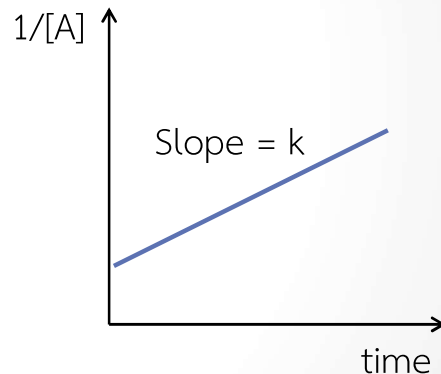
ปฏิกิริยาอันดับที่สอง (ต่อ)

$$-\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = k_2 \int_0^t dt$$

$$-\int_{[A]_0}^{[A]_t} [A]^{-2} d[A] = k_2 \int_0^t dt$$

ดังนั้น

$$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = k_2 t$$
$$\frac{1}{[A]_t} = k_2 t + \frac{1}{[A]_0}$$



กฎอัตราเร็วอินทิเกรต สำหรับปฏิกิริยาอันดับสองกรณีที่ 1

• 41

ครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาอันดับที่ 2 (กรณีที่สารตั้งต้นเป็นสารชนิดเดียวกัน)

จากสมการ $\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = k_2 t$ แสดงว่า t คือ $t_{1/2}$ $[A]_t = \frac{[A]_0}{2}$

แทนค่า $[A]_t$ ใน กฎอัตราเร็วอินทิเกรต จะได้

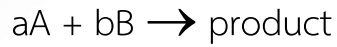
$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 [A]_0}$$

จะเห็นว่า ครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาอันดับที่ 2 ขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้น และค่าคงตัวจำเพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยาด้วย

จากสมการ เราอาจวัดครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาได้โดยการทดลองเปลี่ยนค่าความเข้มข้นของสาร A แล้วนำผลที่ได้ไปพล็อตกราฟระหว่าง $t_{1/2}$ กับ $1/[A]_0$ ถ้าได้กราฟเส้นตรงแสดงว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับ 2 (แต่ถ้า $t_{1/2}$ มีค่าคงที่ตลอด แสดงว่าปฏิกิริยานั้นเป็นปฏิกิริยาอันดับที่หนึ่ง)

• 42

ปฏิกิริยาอันดับ 2 กรณีที่ 2



กฎอัตรา คือ $\frac{-d[A]}{dt} = k_2[A][B]$

จากสมการ สามารถหาความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการหายไปของสาร A และ B ได้ ดังนี้

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt}$$

$$\frac{b}{dt} d[A] = \frac{a}{dt} d[B]$$

• 43

กำหนดให้ x คือความเข้มข้นที่ลดลงของสาร A เมื่อเวลาผ่านไป t
 y คือความเข้มข้นที่ลดลงของสาร B เมื่อเวลาผ่านไป t

ที่เวลา t ใด ๆ ; $x = [A]_0 - [A]$
 $y = [B]_0 - [B]$

ทำการ differentiate สมการข้างต้นโดยใช้ t เป็นหลัก

$$\frac{-d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

$$\frac{-d[B]}{dt} = \frac{dy}{dt}$$

$$\frac{b}{dt} dx = \frac{a}{dt} dy$$

$$bx = ay$$

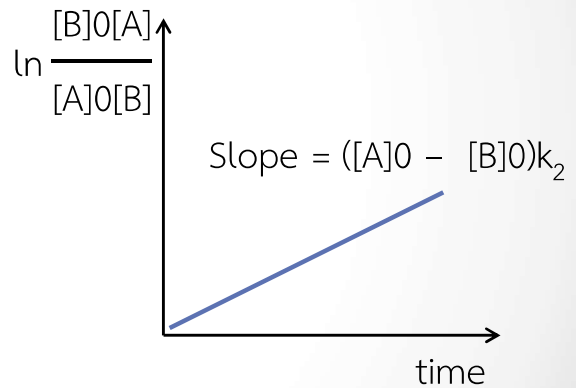
• 44

$$\frac{dx}{dt} = k_2([A]_0 - x)([B]_0 - \frac{bx}{a})$$

จัดรูปสมการใหม่ และทำการอินทิเกรต จะได้

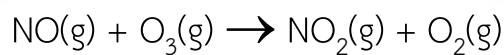
$$\frac{1}{([A]_0 - [B]_0)} \ln \frac{[B]_0([A]_0 - x)}{[A]_0([B]_0 - x)} = k_2 t$$

$$\ln \frac{[B]_0[A]}{[A]_0[B]} = ([A]_0 - [B]_0)k_2 t$$



• 45

Ex ปฏิกิริยาระหว่างแก๊สไนตริกออกไซด์ และแก๊สโอโซน ดังสมการ



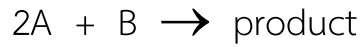
เป็นปฏิกิริยาอันดับสอง ค่าคงที่อัตราที่ 25°C เท่ากับ $1.20 \times 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

ก. ถ้าความเข้มข้นเริ่มต้นของ NO และ O₃ เท่ากันคือ 0.10 mol L⁻¹ เมื่อเวลาผ่านไป 1.0 s ความเข้มข้นของ O₃ ในภาชนะที่มีปริมาตรคงที่เท่ากับเท่าใด

ข. ถ้าความเข้มข้นเริ่มต้นของ NO และ O₃ เท่ากับ 1.0 g L⁻¹ เมื่อเวลาผ่านไป 10⁻⁵ s ความเข้มข้นของ O₂ เท่ากับเท่าใด (มวลอะตอม N = 14, O = 16)

• 46

ปฏิกิริยาอันดับสาม (Third-order reaction)



ถ้า A และ B มีความเข้มข้นเริ่มต้นต่างกัน และ ให้ x คือความเข้มข้นที่ลดลงของสารแต่ละชนิดที่เวลา t

แสดงว่าที่เวลา t ใด ๆ $[A] = [A]_0 - 2x$

และ $[B] = [B]_0 - x$

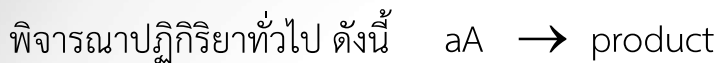
ดังนั้น กฎอัตรา คือ $\frac{dx}{dt} = k_3([A]_0 - 2x)^2 ([B]_0 - x)$

เมื่ออินทิเกรต จาก $x = 0$ ถึง x ที่ $t = 0$ ถึง t ใด ๆ จะได้.....

$$\frac{1}{(2[B]_0 - [A]_0)^2} \left(\frac{(2[B]_0 - [A]_0)2x}{[A]_0([A]_0 - 2x)} + \ln \frac{[B]_0([A]_0 - 2x)}{[A]_0([B]_0 - x)} \right) = k_3 t$$

• 47

ปฏิกิริยาอันดับ n (n^{th} -order reaction)



กฎอัตราของปฏิกิริยาอันดับ n มีได้หลายแบบ แต่ในที่นี้จะพิจารณาเฉพาะ

$$\frac{-d[A]}{dt} = k_n[A]^n$$

เมื่ออินทิเกรต จาก $[A]_0$ ถึง $[A]$ ที่ $t = 0$ ถึง t ใด ๆ จะได้

$$\int_{[A]_0}^{[A]} [A]^{-n} d[A] = -k_n \int_0^t dt$$

$$\frac{[A]^{-n+1} - [A]_0^{-n+1}}{-n + 1} = -k_n t \quad \dots\dots(1)$$

• 48

คุณสมบัติ (1) ด้วย $(1-n)[A]_0^{n-1}$ จัดรูปสมการใหม่จะได้

$$\left(\frac{[A]}{[A]_0} \right)^{1-n} = 1 + [A]_0^{n-1} (n-1) k_n t$$

ค่าครึ่งชีวิต คือ

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)[A]_0^{n-1} k_n}$$

การหาอันดับของปฏิกิริยา

Determination of Order of Reaction

1. differential method
2. Half-life method
3. Initial rate method
4. Isolation or flooding method

1 วิธีดิฟเฟอเรนเชียล (Differential method)

ทำการวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาจากความชันของกราฟระหว่าง ความเข้มข้นกับเวลา และนำค่าที่ได้ไปแทนค่าในกฎอัตราดิฟเฟอเรนเชียล

ถ้ากฎอัตราการเกิดปฏิกิริยาอันดับ n เป็นดังนี้

$$\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} = \frac{-d[A]}{dt} = k_n [A]^n$$

$$\log \left\{ \frac{-d[A]}{dt} \right\} = \log k_n + n \log [A] \quad (1)$$

นำสมการ 1 มาใช้หาค่าการเปลี่ยนแปลง และทำการลบ 2 สมการจะได้ดังนี้

$$n = \frac{\log \left(\frac{-d[A]}{dt} \right) - \log \left(\frac{-d[A]'}{dt} \right)}{\log [A] - \log [A]'}$$

• 51

2 วิธีวัดครึ่งชีวิต (Half-life method)

ทำการวัดค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิคงที่ ที่เป็นฟังก์ชันของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตั้งต้น ถ้าค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้น \rightarrow ปฏิกิริยาอันดับ 1

ถ้าไม่ใช่ปฏิกิริยาอันดับ 1 จะหาอันดับได้จากสมการ

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)[A]_0^{n-1} k_n}$$

หรือ

$$t_{1/2} = \frac{f(n, k_n)}{[A]_0^{n-1}} \quad (2)$$

เมื่อ f เป็นฟังก์ชันของ n และ k_n ที่อุณหภูมิคงที่ค่าหนึ่ง จากสมการ (2)

$$\log t_{1/2} = \log f + (1 - n) \log [A]_0$$

• 52

$$\log t_{1/2} = \log f + (1 - n) \log [A]_0$$

จากสมการ ถ้าทำการ plot กราฟระหว่าง $\log t_{1/2}$ กับ $\log [A]_0$ จะได้เส้นตรงที่มี

$$\text{slope} = 1-n$$

ทำการจัดสมการเพื่อหาค่า n จะได้

$$n = 1 + \frac{\log t'_{1/2} - \log t_{1/2}}{\log [A]_0 - \log [A]'_0}$$

Noyes equation's

3 วิธีวัดอัตราเริ่มต้น (Initial rate method)

วิธีนี้จะใช้ในปฏิกิริยาที่เกิดช้าพอที่จะหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ก่อนที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นจะเปลี่ยนไป โดยวิธีนี้จะทำการสมมติว่า ความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งหมดมีค่าเริ่มต้นคงที่ ดังนั้น อัตราเริ่มต้นของปฏิกิริยาทั่วไป $mA + nB \rightarrow \text{product}$

$$\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา (R)} = k[A]_0^m [B]_0^n$$

ถ้าทำการทดลองหลายๆครั้ง โดยให้ความเข้มข้นของ A เปลี่ยน และของ B คงที่ กฎอัตราคือ

$$R = k' [A]_0^m \quad ; k' = k[B]_0^n$$

ในสมการ 2 สมการที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นของ A ต่างกัน จะได้

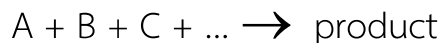
$$(R_1/R_2) = ([A]_1/[A]_2)^m$$

$$m = \frac{\log \left(\frac{R_1}{R_2} \right)}{\log \left(\frac{[A]_1}{[A]_2} \right)}$$

van't Hoff equation

4 วิธี Isolation หรือ Flooding (Isolation of Flooding method)

วิธีนี้จะใช้กับปฏิกิริยาที่สังเกตเห็นได้ยากจากการทดลอง หรือปฏิกิริยาที่เกิดช้าเกินไป
 วิธีการ ทำการเลือกเงื่อนไขเริ่มแรกให้สารตั้งต้นตัวอื่น ๆ มีปริมาณมากเกินพอ ยกเว้นสารตั้งต้น
 ตัวหนึ่ง (สมมติเป็นสาร A)



กฎอัตราคือ

$$\frac{-d[A]}{dt} = k[A]^\alpha [B]_0^\beta [C]_0^\gamma \dots$$

หรือ

$$\frac{-d[A]}{dt} = k'[A]^\alpha$$

เมื่อ

$$k' = k [B]_0^\beta [C]_0^\gamma \dots$$

Ex จากการศึกษาปฏิกิริยาการสลายตัวของแก๊สไฮโดรเจนไอโอดีน ได้ข้อมูลดังนี้

% การสลายตัวของ HI	อัตราการเกิดปฏิกิริยา / หน่วยใด ๆ
0	4.58
5	4.07
10	3.71
15	3.37
20	2.95

จงคำนวณอันดับของปฏิกิริยานี้

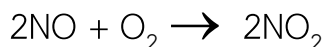
$$\log\left(\frac{-d[A]}{dt}\right) = \log k_n + n \log [A]$$

Ex สำหรับปฏิกิริยา $A \rightarrow B$

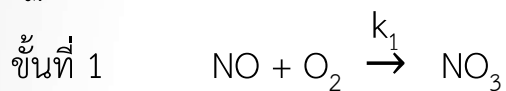
เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของ A เปลี่ยนจาก $0.502 \text{ mol dm}^{-3}$ เป็น $1.007 \text{ mol dm}^{-3}$ ค่าครึ่งชีวิตลดจาก 51 s เป็น 26 s ที่อุณหภูมิ 25°C จงคำนวณอันดับและค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาตั้งกล่าว

กฎอัตราและกลไกของปฏิกิริยา (Rate Laws and Reaction Mechanism)

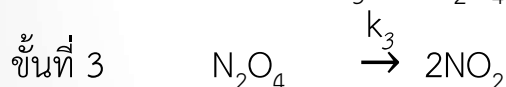
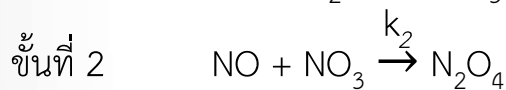
การเกิดปฏิกิริยา อาจไม่ได้เกิดภายในขั้นตอนเดียว แต่อาจเกิดผ่านหลายขั้นตอน เช่น



จากปฏิกิริยาข้างต้น อาจเกิดผ่านขั้นตอนดังนี้



NO_3 และ N_2O_4 = intermediate

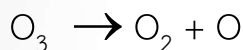
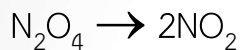


ปฏิกิริยาแต่ละขั้น เรียกว่า **ปฏิกิริยาขั้นปฐม** (elementary reaction)

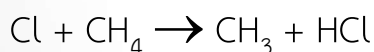
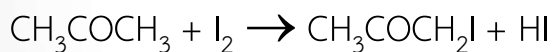
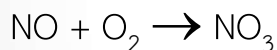
ถ้ารวมสมการทั้ง 3 เข้าด้วยกัน จะได้ $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$

ปฏิกิริยาขั้นปฐม อาจแบ่งออกเป็นปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ ตามจำนวนโมเลกุลของสารที่เข้าทำปฏิกิริยากัน ดังนี้

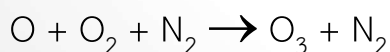
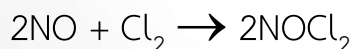
1. ปฏิกิริยาหนึ่งโมเลกุล (unimolecular reaction)



2. ปฏิกิริยาสองโมเลกุล (bimolecular reaction)



3. ปฏิกิริยาสามโมเลกุล (termolecular reaction)



• 59

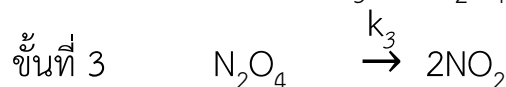
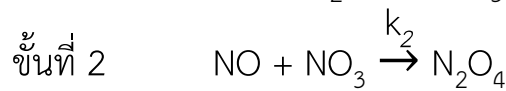
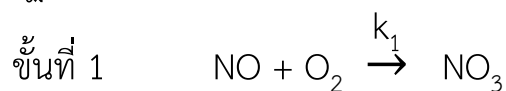
ในการเขียนกฎอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเขียนได้จากปฏิกิริยาขั้นปฐม เช่นปฏิกิริยาระหว่าง NO และ O₂ อัตราการเกิดปฏิกิริยาขั้นปฐมจะเป็นดังนี้

จากปฏิกิริยาข้างต้น อาจเกิดผ่านขั้นตอนดังนี้

$$\text{อัตราขั้นที่ 1} = k_1[\text{NO}][\text{O}_2]$$

$$\text{อัตราขั้นที่ 2} = k_2[\text{NO}][\text{NO}_3]$$

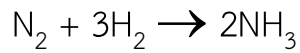
$$\text{อัตราขั้นที่ 3} = k_3[\text{N}_2\text{O}_4]$$



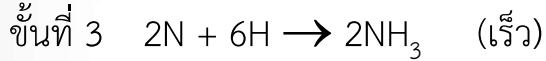
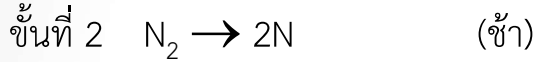
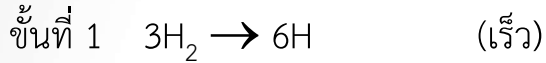
ปฏิกิริยาขั้นที่ 1-3 รวมเรียกว่า mechanism ซึ่งวิธีการตรวจสอบกลไกของปฏิกิริยาแบบต่าง ๆ ว่าถูกต้องหรือไม่ จะต้องทราบว่าปฏิกิริยาขั้นปฐมแต่ละขั้นมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาไม่เท่ากัน ซึ่งโดยทั่วไปจะมีหนึ่งขั้นที่เกิดได้ช้าที่สุด

• 60

เช่น ปฏิกิริยาการเกิดแอมโมเนีย ดังสมการ



มีกลไกดังนี้



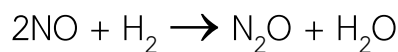
ในขั้นที่ 2 คือขั้นที่มีอัตราการเกิดช้าที่สุด จึงเรียกว่า **ขั้นกำหนดอัตรา (rate determining step)** แสดงว่า **ถ้าสามารถทำให้ขั้นนี้เกิดได้เร็วขึ้น ก็จะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยารวมเพิ่มขึ้นได้**

• 61

การหากฎอัตราการเกิดปฏิกิริยาจากกลไกการเกิดปฏิกิริยา

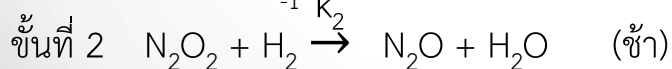
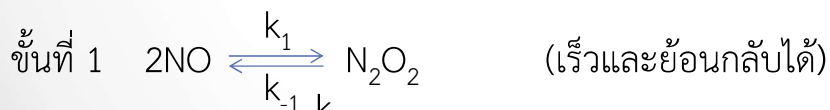
1. เขียนกฎอัตราทั่วไปของปฏิกิริยา

เช่น ปฏิกิริยาดังสมการ



กฎอัตราการเกิดปฏิกิริยา คือ $\frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$

ซึ่งในปฏิกิริยานี้อาจเกิดผ่านหลายขั้นตอน เช่น



• 62

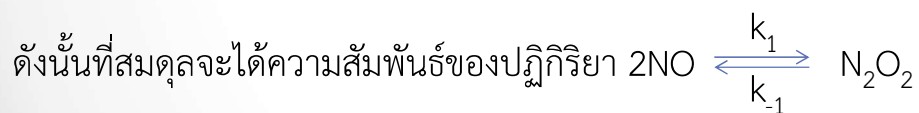
จากปฏิกิริยาขั้นที่ 2 เขียนกฎอัตราได้เป็น

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = \frac{-d[\text{N}_2\text{O}_2]}{dt} = k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{H}_2]$$

2. สมมติขั้นตอนที่อยู่ในสภาวะสมดุล

โดยทั่วไปจะทำการสมมติให้ปฏิกิริยาขั้นที่เกิดเร็วเป็นขั้นที่อยู่ในสภาวะสมดุล

อัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้า (k) = อัตราการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ (k_{-1})



• 63

$$k_1[\text{NO}]^2 = k_{-1}[\text{N}_2\text{O}_2]$$

$$[\text{N}_2\text{O}_2] = \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{NO}]^2$$

$$[\text{N}_2\text{O}_2] = K[\text{NO}]^2$$

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

แทนค่า $[\text{N}_2\text{O}_2]$ ลงในกฎอัตราขั้นที่ 2 จะได้

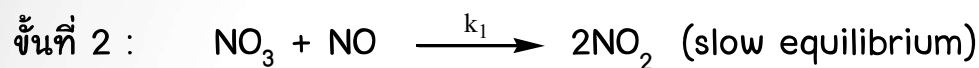
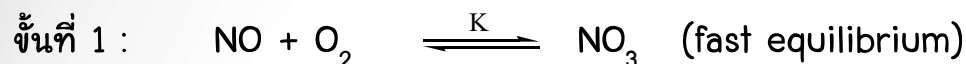
$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = k_2 K [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$$

โดยกฎอัตราที่หาได้จากกลไกปฏิกิริยาตรงกับผลการทดลอง

• 64

ตัวอย่าง สำหรับปฏิกิริยา $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$

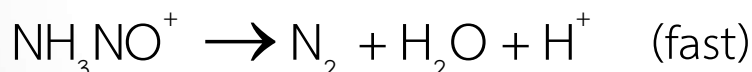
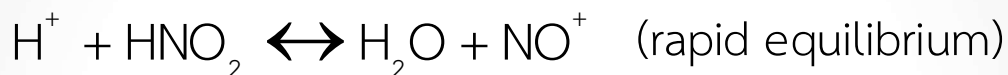
จากการทดลองพบว่า กฎอัตราเร็วเป็นดังนี้ อัตราการเกิดปฏิกิริยา = $k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$



	Zero - order	First - order	Second - order
กฎอัตราดิฟเฟอเรนเชียล	$r = k$	$r = k[\text{A}]$	$r = k[\text{A}]^2$
กฎอัตราอินทิเกรต	$[\text{A}] = -kt + [\text{A}]_0$	$\ln[\text{A}] = -kt + \ln[\text{A}]_0$	$1/[\text{A}] = kt + 1/[\text{A}]_0$
ครึ่งชีวิต	$t_{1/2} = [\text{A}]_0/2k$	$t_{1/2} = 0.693/k$	$t_{1/2} = 1/k[\text{A}]_0$



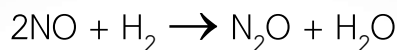
ซึ่งเกิดขึ้นในสารละลายที่เป็นกรด ซึ่งประกอบด้วยกลไกปฏิกิริยา ดังนี้



จงเขียนอัตราเร็วที่ประกอบด้วยกลไกปฏิกิริยานี้ โดยกำหนด

$d[\text{NH}_4^+]/dt$ ให้เป็นฟังก์ชันของ $[\text{NH}_4^+]$, $[\text{HNO}_2]$ และ $[\text{H}^+]$

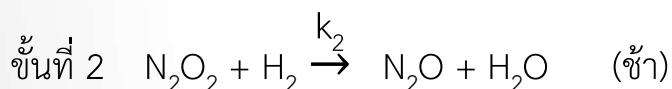
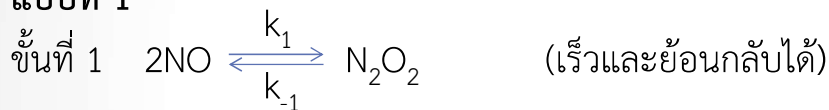
จากปฏิกิริยาดังสมการ



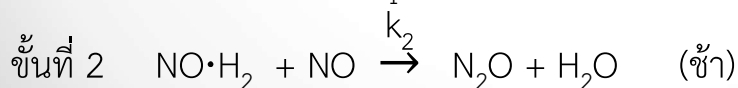
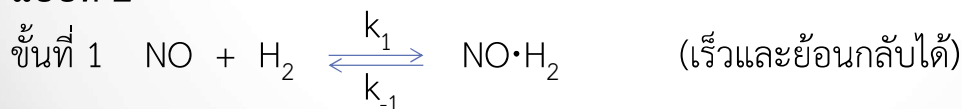
กฎอัตราการเกิดปฏิกิริยาคือ $\frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$

สมมติว่ากลไกการเกิดปฏิกิริยามี 2 แบบ คือ

แบบที่ 1



แบบที่ 2



• 67

การหากฎอัตราการเกิดปฏิกิริยาจากกลไกการเกิดปฏิกิริยา ด้วยวิธีการสมมติขั้นตอนที่อยู่ในสถานะสมดุล

พบว่า กลไกทั้ง 2 แบบสอดคล้องกับผลการทดลอง จึงต้องมีผลการทดลองเพิ่มเติมโดยการตรวจสอบสารมัธยันต์ ซึ่งจากปฏิกิริยานี้พบว่า สารมัธยันต์คือ $\text{NO}\cdot\text{H}_2$ แสดงว่ากลไกของปฏิกิริยาเป็นแบบที่ 2

หรืออาจใช้วิธีการหากฎอัตราการเกิดปฏิกิริยาจากกลไกการเกิดปฏิกิริยาอีกวิธีหนึ่งคือการประมาณสถานะคงที่ (the steady-state approximation)

• 68

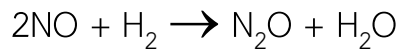
การประมาณสถานะคงที่ (the steady-state approximation)

วิธีนี้จะบอกถึงความเป็นสถานะคงที่ของสารมัธยันต์

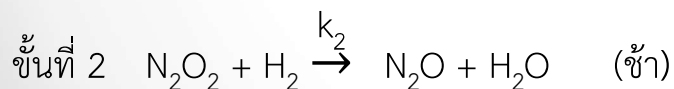
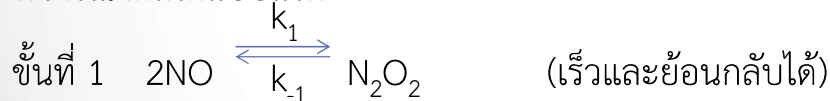
โดย อัตราการเกิดสารมัธยันต์ = อัตราการทำลายสารมัธยันต์

ดังนั้น อัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารมัธยันต์เทียบกับเวลามีค่า = 0

ตัวอย่าง จากปฏิกิริยาการเกิดไนตรัสออกไซด์



พิจารณากลไกแบบแรก



จากกลไก พิจารณาปฏิกิริยาที่เกิดช้าที่สุด **จะได้กฎอัตรา** คือ $\frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{H}_2]$ •69

จากกลไก สารมัธยันต์ คือ N_2O_2 ดังนั้น คือ $\frac{d[\text{N}_2\text{O}_2]}{dt} = 0$

ดังนั้น อัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ N_2O_2 เขียนได้ดังนี้

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_2]}{dt} = k_1[\text{NO}]^2 - k_{-1}[\text{N}_2\text{O}_2] - k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{H}_2] = 0$$

$$\text{หรือ} \quad [\text{N}_2\text{O}_2](k_{-1} + k_2[\text{H}_2]) = k_1[\text{NO}]^2$$

$$\text{ดังนั้น} \quad [\text{N}_2\text{O}_2] = \frac{k_1[\text{NO}]^2}{k_{-1} + k_2[\text{H}_2]} \quad ; \text{ แทนค่าลงในสมการกฎอัตรา}$$

$$\text{จะได้} \quad \frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = \frac{k_1 k_2[\text{NO}]^2[\text{H}_2]}{k_{-1} + k_2[\text{H}_2]}$$

ลองทำกลไกแบบที่ 2

Temperature Dependence of Reaction Rate

อิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

- ❖ อัตราการเกิดปฏิกิริยาส่วนใหญ่จะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น

↳ ค่าคงที่อัตราเพิ่มขึ้นด้วย

- ❖ ปฏิกิริยาต่างชนิดกันอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่อปฏิกิริยาเหล่านั้นจะแตกต่างกัน

↳ ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของเมทิลอะซิเตต ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ค่าคงที่อัตราที่อุณหภูมิ 35°C จะเป็น 1.82 เท่าของที่อุณหภูมิ 25°C

↳ ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของซูโครสในกรดเกลือเจือจาง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิ ค่าคงที่อัตราจะเปลี่ยนไป 4.13 เท่า

• 71

อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น จะสังเกตได้ในปฏิกิริยาวิฤภาคแก๊สและในสารละลายที่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลายดังแสดงในตาราง

การสลายตัวของ CH_3CHO ในวิฤภาคแก๊ส		การสลายตัวของ $\text{CO}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ ในสารละลายที่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย	
T / K	$k_2 / \text{s}^{-1} \text{M}^{-1}$	T / K	$k_1 / 10^{-5} \text{s}^{-1}$
703	0.011	273	2.46
733	0.035	283	10.80
759	0.105	293	47.50
791	0.343	303	163.00
811	0.790	313	576.00
836	2.140	323	1850.00
865	4.950	333	5480.00

• 72

สำหรับปฏิกิริยาบางประเภท เช่น ปฏิกิริยาระหว่างไนตริกออกไซด์ (NO) กับออกซิเจน (O₂) คลอรีน (Cl₂) หรือโบรมีน (Br₂) ในวัฏภาคแก๊สอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น

ตารางแสดงค่าคงที่อัตราสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของไนตริกออกไซด์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

T / K	80.1	90.1	143.1	163.1	228.1	293.1	323.6	363.1
$k_3 / 10^9 \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$	41.8	40.1	20.2	16.6	10.1	7.38	6.62	4.51

ในปี ค.ศ. 1889 S.Arrhenius ได้เสนอความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่อัตรา กับอุณหภูมิ ดังสมการ

Arrhenius equation

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (1)$$

A คือแฟกเตอร์ความถี่ (frequency factor) มีหน่วยเดียวกับหน่วยของค่า k

R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส (gas constant)

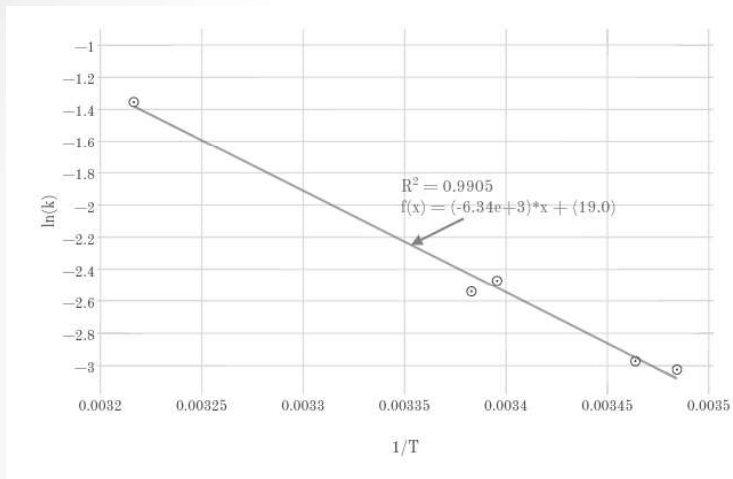
T คืออุณหภูมิสัมบูรณ์

E_a คือพลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy)

ถ้าเขียนสมการ (1) ในรูปลอการิทึม จะได้

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

จากสมการที่ 2 ถ้าสร้างกราฟระหว่าง $\ln k$ กับ $1/T$



$$\text{slope} = -E_a/R$$

$$\text{จุดตัดแกน } y = \ln A$$

Arrhenius plot

• 75

เมื่อดิฟเฟอเรนทิเอตสมการ 2 โดยเทียบกับอุณหภูมิ

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (3)$$

เมื่ออินทิเกรตสมการ 3 จาก k_1 ถึง k_2 ที่ T_1 ถึง T_2 จะได้

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2} \quad (4)$$



$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{(T_2 - T_1)} \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (5)$$

• 76

ตัวอย่าง ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งมีค่าครึ่งชีวิต 955 วินาที ที่อุณหภูมิ 25°C และ 126 วินาที ที่อุณหภูมิ 40°C จงคำนวณพลังงานก่อกัมมันต์ และแฟกเตอร์ความถี่ สำหรับปฏิกิริยานี้

วิธีทำ

•

• 77

•

• 78

ตัวอย่าง จงคำนวณอัตราส่วนของค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยา 2 ชนิด ที่อุณหภูมิห้อง ปฏิกิริยาทั้ง 2 นี้มีค่าแฟกเตอร์ความถี่เท่ากัน แต่มีค่าพลังงานก่อกัมมันต์ต่างกัน 1 กิโลแคลอรีต่อโมล

วิธีทำ

• 79

ตัวอย่าง ปฏิกิริยาการสะเทินของไนโตรอีเทนในสารละลายที่เป็นเบส ดำเนินไปตามกฎอัตรา ดังนี้

$$\frac{-d[\text{OH}^-]}{dt} = \frac{-d[\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2]}{dt} = k[\text{OH}^-][\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2]$$

ถ้าทำการทดลองที่อุณหภูมิ 0°C โดยใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นของ $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ และ NaOH เท่ากันคือ 0.01 mol dm^{-3} จะพบว่าค่าครึ่งชีวิตเท่ากับ 150 s ถ้าค่าคงที่อัตราที่ 25°C เท่ากับ $5.90 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ จงคำนวณพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา

• 80

กำหนดให้ค่า k ที่อุณหภูมิ 0°C และ 25°C แทนด้วย $k_{2,273}$ และ $k_{2,298}$ ตามลำดับ

ที่อุณหภูมิ 0°C โจทย์กำหนดค่าครึ่งชีวิตมาให้ ดังนั้นแทนค่าจากสมการครึ่งชีวิตเพื่อหาค่า k

ทฤษฎีของอัตราการเกิดปฏิกิริยา

- ในการอธิบายอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา จำเป็นต้องเข้าใจกระบวนการที่เกิดขึ้นในระดับโมเลกุล
- การเกิดปฏิกิริยาเคมีในทางจลนพลศาสตร์ ใช้ทฤษฎี 2 ในการอธิบายการเกิดปฏิกิริยาเคมี คือ ทฤษฎีการชน (Collision Theory) ทฤษฎีทรานซิชันสเตต (Transition State Theory หรือ Activated complex theory)

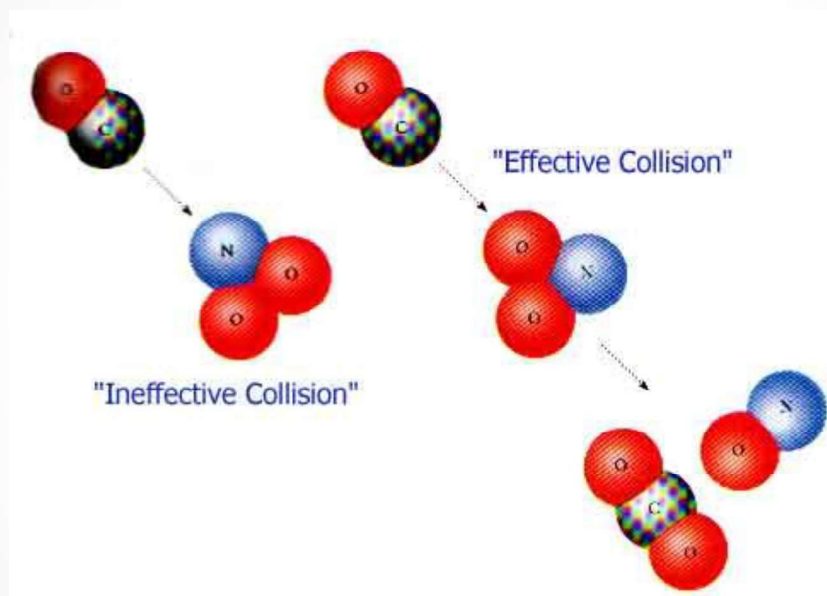
ทฤษฎีการชน (Collision Theory)

ปฏิกิริยาเคมีจะเกิดขึ้นได้เมื่อ:

ความถี่ของการชนขึ้นกับ:

- ความเข้มข้น(ความดัน)ของสาร
 - ความเข้มข้นมาก ชนกันบ่อย
- อุณหภูมิ
 - อุณหภูมิสูง อนุภาคเคลื่อนที่ได้เร็ว ชนกันบ่อยขึ้น

● 83



● 84

ทฤษฎีทรานซิชันสเตต (Transition State Theory)

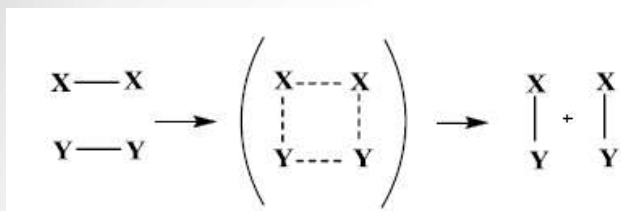
ทฤษฎีทรานซิชันสเตตคล้ายกับทฤษฎีการชน แต่สามารถอธิบายปัจจัยพลังงานการชนได้

ในการเกิดปฏิกิริยาจะต้องมีการเปลี่ยนแปลงที่พันธะบางพันธะ ซึ่งพันธะอาจยืดและแตกออกไปแล้วเกิดพันธะใหม่ชั่วขณะหนึ่งที่อนุภาคเข้ามาปะทะกัน มันจะรวมกันเกิดเป็นสารเชิงซ้อนชนิดหนึ่ง เรียกว่า **แอคติเวเตดคอมเพล็กซ์** (activated complex) ที่มีพลังงานสูง และไม่เสถียร

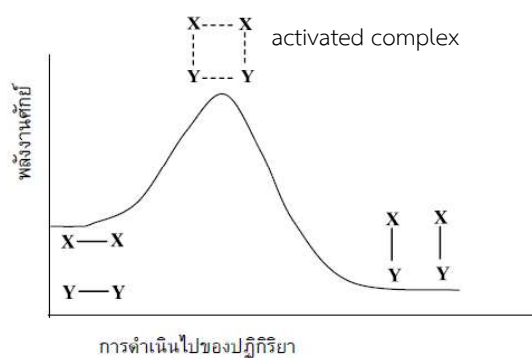
แอคติเวเตดคอมเพล็กซ์นี้ไม่ใช่สารตั้งต้นหรือสารผลิตภัณฑ์ แต่เป็นการรวมเข้าด้วยกันของอะตอมของสารที่เข้าทำปฏิกิริยา

• 85

activated complex



พลังงานของสารตั้งต้นในสถานะ transition เทียบกับพลังงานของสารตั้งต้น เท่ากับ พลังงานก่อกัมมันต์ E_a



• 86

พลังงานก่อกัมมันต์ (Activated Energy; E_a)

พลังงานก่อกัมมันต์ คือ พลังงาน จำนวนน้อยที่สุดที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาขึ้น

- ค่า E_a เป็นค่าคงที่ ขึ้นกับปฏิกิริยาเคมี
- ถ้าพลังงานก่อกัมมันต์มีค่าน้อย ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะมีอัตราเร็วมาก

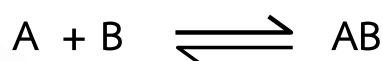
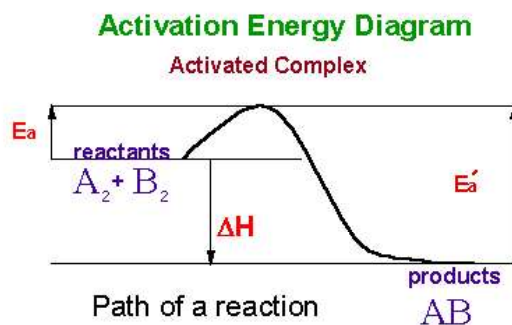


แต่ถ้าพลังงานก่อกัมมันต์มีค่ามาก ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นช้า หรือบางปฏิกิริยาก็อาจจะไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ การเพิ่มอุณหภูมิทำให้อัตราของปฏิกิริยาเพิ่มเร็วขึ้น เพราะเป็นการเพิ่มพลังงานจลน์ให้แก่อนุภาคของตัวทำปฏิกิริยา และเพิ่มจำนวนอนุภาคที่มีพลังงานสูงพอที่จะทำให้พลังงานศักย์ของระบบเกินพลังงานก่อกัมมันต์ ซึ่งทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้สำเร็จ

• 87

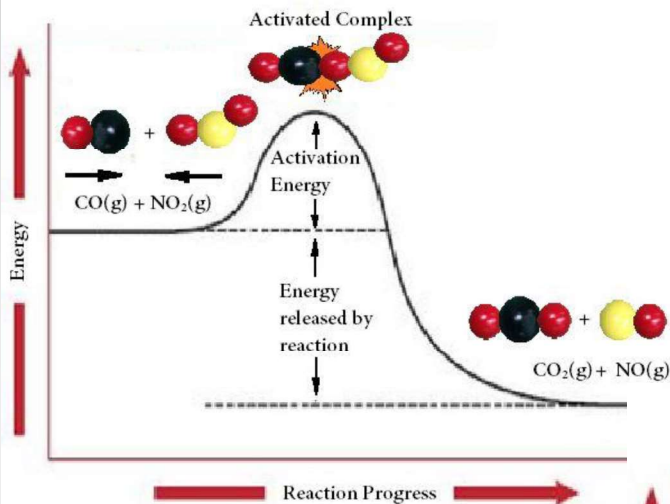
ปฏิกิริยาผันกลับได้ (Reversible Reaction)

ในปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ สารตั้งต้นเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้า (forward rxn) เป็นผลิตภัณฑ์ และผลิตภัณฑ์สามารถเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ (reverse rxn) เป็นสารตั้งต้นได้



• 88

Exothermic Reaction

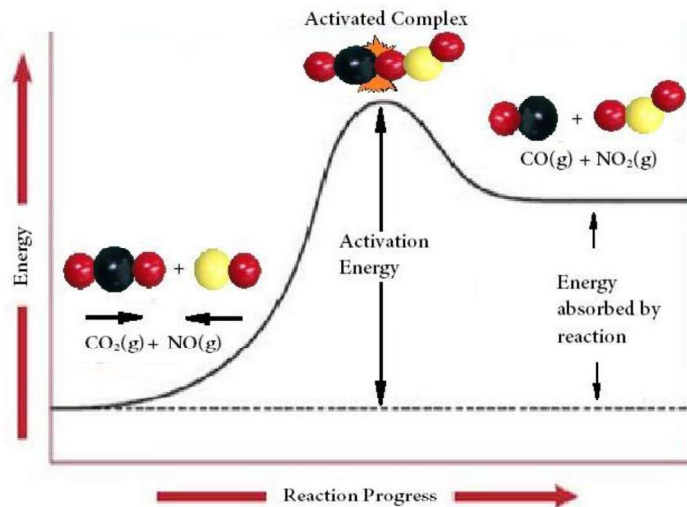


ปฏิกิริยาคายความร้อน
(exothermic reaction)

ดูดความร้อน

(endothermic reaction)

Endothermic Reaction



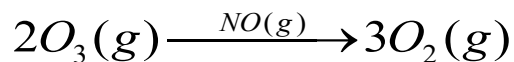
ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)

สารที่ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นโดยตัวเร่งปฏิกิริยาเองจะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีอย่างถาวรในปฏิกิริยา ดังนั้น เมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดลงแล้วจะได้ ตัวเร่งปฏิกิริยากลับคืนมา

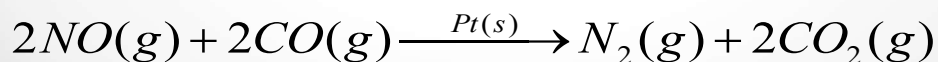
- ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น แต่ผลผลิตไม่ได้เพิ่มมากขึ้น
- ตัวเร่งปฏิกิริยามีความจำเพาะเจาะจงกับสารตั้งต้น
- ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้ เกิดกลไกใหม่ที่มีพลังงานก่อกัมมันต์ต่ำ กว่ากลไกที่ไม่ได้มีตัวเร่งปฏิกิริยา

ประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยา

-การเร่งปฏิกิริยาประเภทเอกพันธ์ (Homogeneous catalysis)



-การเร่งปฏิกิริยาประเภทวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalysis)

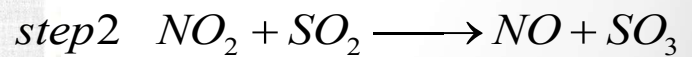
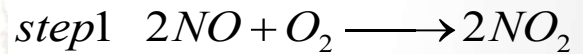
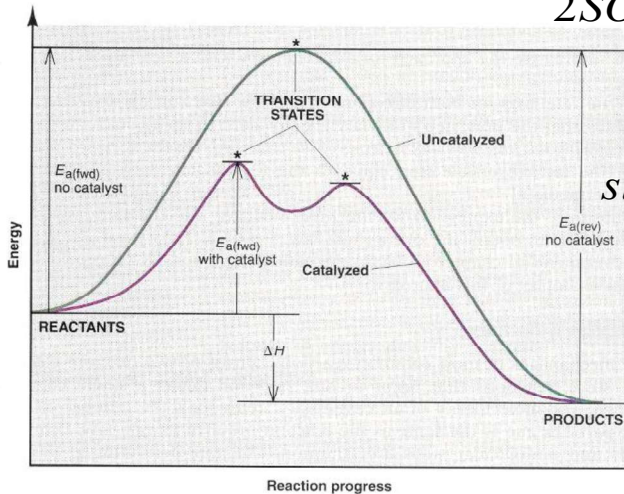
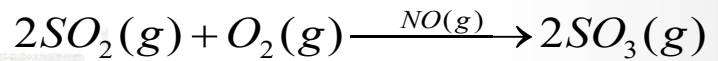


ปฏิกิริยาเคมีเมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาจะส่งผลให้กลไกเปลี่ยนไป

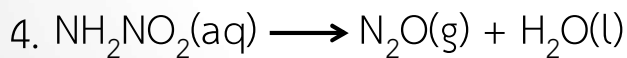
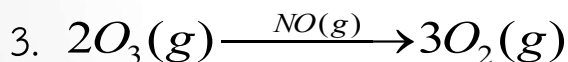
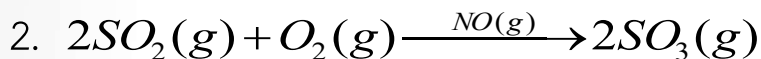
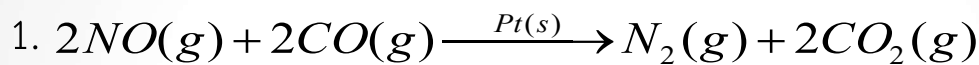
ในกลไกที่เกิดขึ้นอาจมีสารบางตัวเกิดขึ้นมาเพียงชั่วคราวแล้วหายไปเนื่องจากเกิดปฏิกิริยา ซึ่งจะไม่ได้แสดงในสมการของปฏิกิริยารวม

สารมัธยันต์(Intermediate) คือ สารที่เกิดขึ้นระหว่างที่กลไกของปฏิกิริยาดำเนินไป แต่จะหายไปเมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุด



● 91

จงเขียนกฎอัตราดิฟเฟอเรนเชียลของปฏิกิริยาต่อไปนี้



● 92

ตัวอย่าง จากการศึกษาปฏิกิริยาการสลายตัวของแก๊สไฮโดรเจนไอโอไดด์ ได้ข้อมูลดังนี้

% การสลายตัวของ HI	อัตราการเกิดปฏิกิริยา/ หน่วย ใด ๆ
0	4.58
5	4.07
10	3.71
15	3.37
20	2.95

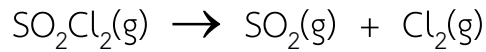
จงคำนวณอันดับของปฏิกิริยานี้

ตัวอย่าง สำหรับปฏิกิริยาอย่างง่าย ๆ $A \rightarrow B$

เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของ A เปลี่ยนจาก $0.502 \text{ mol dm}^{-3}$ เป็น $1.007 \text{ mol dm}^{-3}$ ค่าครึ่งชีวิตลดจาก 51 s เป็น 26 s ที่อุณหภูมิ 25°C จงคำนวณอันดับและค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาดังกล่าว

แบบฝึกหัด

1 จากการศึกษาการสลายตัวของซัลฟูริกคลอไรด์ (SO_2Cl_2) ดังสมการ



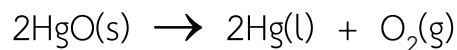
ได้ผลดังนี้

$t / 10^4 \text{ s}$	0	1	2	3	4	5
P / mmHg	300	362	406	442	475	501

จงแสดงว่าปฏิกิริยาข้างต้นเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง และจงคำนวณ

ก. ค่าคงที่อัตรา ข. ค่าครึ่งชีวิต

2. ถ้าการสลายตัวด้วยความร้อนของ HgO ดังสมการ



เป็นปฏิกิริยาอันดับ 1 ซึ่งสามารถติดตามการเกิดแก๊สออกซิเจนที่เป็นสารผลิตภัณฑ์ได้ ที่อุณหภูมิหนึ่ง ค่าคงที่อัตราเท่ากับ $6.02 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ถ้าเริ่มต้นมี HgO อยู่ 1.00 กรัม อยากทราบว่าจำเป็นต้องใช้เวลานานเท่าใด จึงจะผลิตแก๊สออกซิเจนได้ 10.0 mL ที่ STP (มวลอะตอมของ $\text{Hg} = 200.6$, $\text{O} = 16$)

3. ปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชันเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง ซึ่งเตรียมในเครื่องปฏิกรณ์ใบหนึ่ง เมื่อใช้โมโนเมอร์ความเข้มข้น 0.07 mol L^{-1} บรรจุในเครื่องปฏิกรณ์ใบดังกล่าว และเติมตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปเพื่อเริ่มต้นปฏิกิริยาจากการทดลองพบว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้น 30% ในเวลา 10 นาที

- จงคำนวณหาค่าคงที่อัตรา
- จงคำนวณค่าครึ่งชีวิต
- ถ้าต้องการให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้น 90% จะต้องใช้เวลานานเท่าใด