

จลนศาสตร์เคมี (Chemical Kinetics)

วัตถุประสงค์:

เพื่อให้ นักศึกษาสามารถทำนายอัตราการเกิดปฏิกิริยา ภายใต้สภาวะใดๆ ที่กำหนดให้ เมื่อทราบคุณสมบัติทางกายภาพ (อุณหภูมิ, ความดัน, ความเข้มข้น ฯลฯ) ของสารที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา

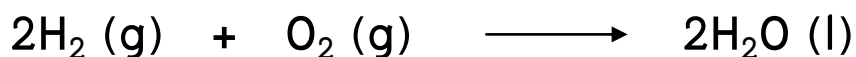
1. บทนำ
2. อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี
3. ปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา
4. กฎอัตรา (Rate laws)
5. การหาอันดับของปฏิกิริยา
6. อิทธิพลของอุณหภูมิต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา
7. ทฤษฎีการเกิดปฏิกิริยา
8. การวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยา

1. บทนำ

จลนศาสตร์เคมี:

- อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี (Reaction rate)
- กลไกการเกิดปฏิกิริยาเคมี (Reaction mechanism): มีขั้นตอนหรือกลไกการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นไปเป็นสารผลิตภัณฑ์อย่างไร?
- ปฏิกิริยาเกิดเร็วแค่ไหน?

ตัวอย่าง ปฏิกิริยาการเกิดน้ำจากก๊าซไฮโดรเจน (H_2) และ ก๊าซออกซิเจน (O_2)



$P = 1 \text{ atm}$ และ $T = 25^\circ\text{C}$

$\Delta G = -474.5 \text{ kJ}$ (ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้เอง, ΔG เป็นลบ)

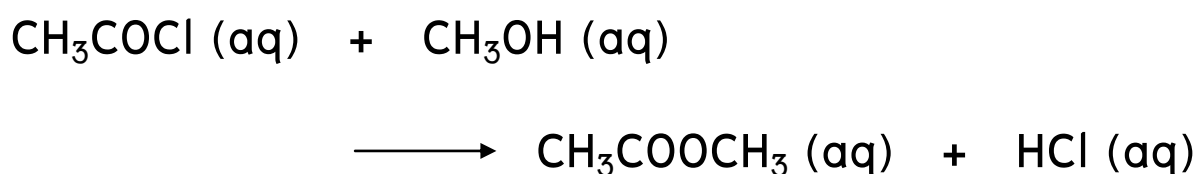
แต่ ในทางปฏิบัติ $2\text{H}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$ ที่ $P = 1 \text{ atm}$, $T = 25^\circ\text{C}$ ไม่มี H_2O เกิดขึ้น นอกจากจะมีการให้พลังงานไฟฟ้าหรือใส่ลวดทองคำขาว (Platinum) ที่อุณหภูมิสูง ปฏิกิริยาดังกล่าวจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว

- อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีไม่มีความสัมพันธ์โดยตรง กับค่า ΔG ของปฏิกิริยา การที่เราจะทราบว่า ปฏิกิริยานั้น จะเกิดช้าหรือเร็ว และมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาอย่างไร ต้องใช้ความรู้ทางจลนศาสตร์ เข้ามาช่วย

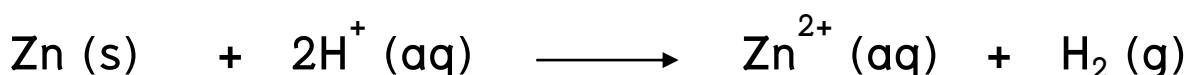
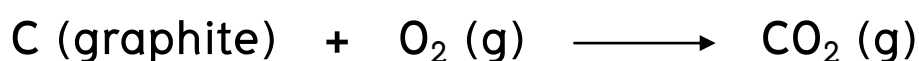
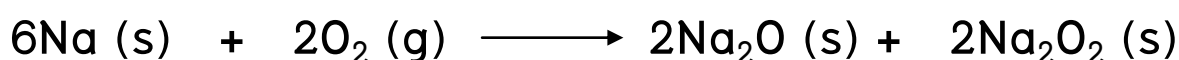
ชนิดของปฏิกิริยาเคมี:

แบ่งตามวัฏภาค (phase) ของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา ได้เป็น 2 ชนิด ได้แก่

1. ปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous reaction)



2. ปฏิกิริยารวิธพันธ์ (Heterogeneous reaction)



2. อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี

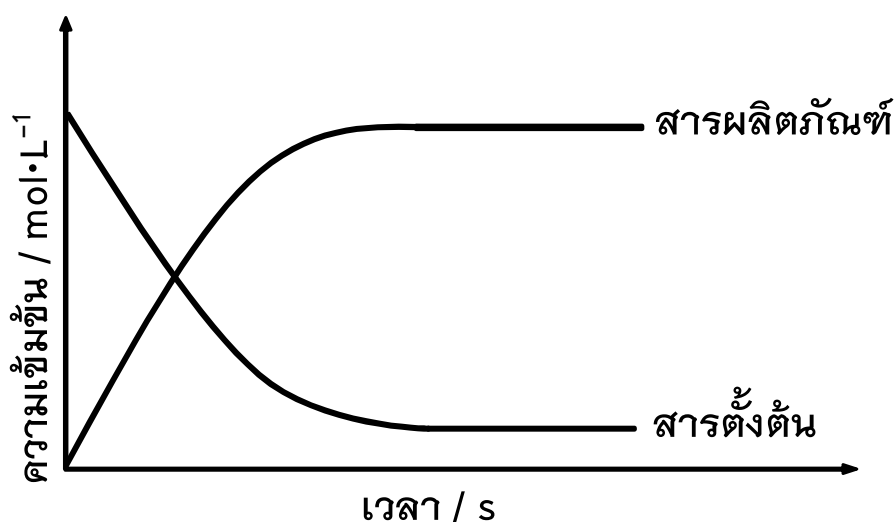
(Reaction rate or rate of reaction)

คำนวณได้จากการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารที่เกี่ยวข้อง
 เทียบกับเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา

พิจารณา: $aA + bB \longrightarrow cC$

เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป:

- ความเข้มข้นของสาร C เพิ่มขึ้น
- ความเข้มข้นของสาร A และ B ลดลง



กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้นและสาร
 ผลิตภัณฑ์เทียบกับเวลา

อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี (Reaction rate) หมายถึง “อัตราการเร็วของการหายไปของสารตั้งต้น หรืออัตราการเพิ่มขึ้นของสารผลิตภัณฑ์ เมื่อเวลาของปฏิกิริยาดำเนินไป”



- อัตราการหายไปของสาร A เป็น a/b เท่า ของอัตราการหายไปของสาร B
- การเขียนอัตราการเกิดปฏิกิริยาในรูปสารต่างๆ ต้องคิด ต่อ 1 โมล

สมการดิฟเฟอเรนเชียล:

$$\text{Rate} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

[] หมายถึง ความเข้มข้น (mol L^{-1} หรือ mol dm^{-3})

หน่วยของอัตราการเกิดปฏิกิริยา: $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ หรือ $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$

Example 1 ปฏิกิริยาการเกิด NH_3 (g) จาก N_2 (g) และ H_2 (g)

ถ้าอัตราการเกิด NH_3 (g) = $4 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ จงหาอัตราการ

สลายตัวของ N_2 (g) และ H_2 (g)

การวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยา

(Measurement of reaction rate)

1) การวิเคราะห์โดยปริมาตรหรือโดยน้ำหนัก (volumetric or gravimetric method)

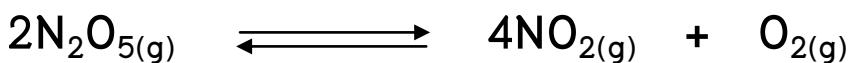
- ปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินไป
- แยกเอาสารตัวอย่างที่กำลังทำปฏิกิริยามาวิเคราะห์ที่
ช่วงเวลาต่าง ๆ
- เติมนลงในสารหยุดปฏิกิริยาหรือทำให้เจือจางทันที เพื่อหยุด
ปฏิกิริยาไม่ให้ดำเนินต่อไป
- วิเคราะห์ (ไทเทรต) หาปริมาณสารตั้งต้นที่เหลือ ณ เวลาที่
แยกสารตัวอย่างออกมา
- ทำซ้ำเดิมหลาย ๆ ช่วงเวลา แล้วนำข้อมูลมาวิเคราะห์หา
อัตราการเกิดปฏิกิริยา

2) การวัดความดันที่เปลี่ยนไป

- ปฏิกริยาที่สารตั้งต้นหรือสารผลิตภัณฑ์มีสถานะเป็นก๊าซ
- เมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้น จะมีการเปลี่ยนแปลงจำนวนโมเลกุลของสาร ทำให้ความดันเปลี่ยนแปลง เช่น

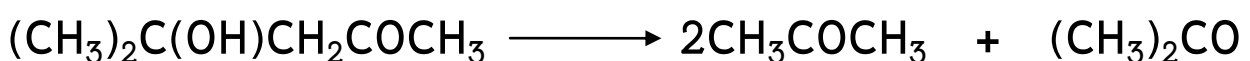
ปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยความร้อน (pyrolysis) ของก๊าซ

Dinitrogen pentoxide (N_2O_5)

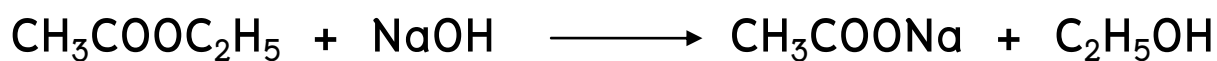


3) การวัดดัชนีหักเห (refractive index) เช่น การติดตามการเกิด polystyrene

4) การวัดปริมาตรจำเพาะ (specific volume) เช่น ปริมาตรที่เพิ่มขึ้นของ diacetone alcohol ระหว่างการแตกตัว



5) วัดความนำไฟฟ้าจำเพาะ (specific conductance) เช่น ใน
ปฏิกิริยา ester saponification



6) การวัดความหนืด (viscosity measurement) เช่น ปฏิกิริยา
การเกิดพอลิเมอร์ความหนืดเพิ่มขึ้น

3. ปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

(Factors affecting reaction rates)

3.1 ธรรมชาติของสารตั้งต้น

สารต่างชนิดกันจะมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีต่างกัน สารบางชนิดเกิดปฏิกิริยายาก บางชนิดเกิดปฏิกิริยารวดเร็วจนวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาไม่ได้

3.2 ความเข้มข้นของสารตั้งต้น

ปฏิกิริยาเอกพันธ์: อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้น

ปฏิกิริยಾವិวิพันธ์: อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างเฟสของสารที่ทำปฏิกิริยากัน

3.3 อุณหภูมิ (Temperature)

ปฏิกิริยาเคมีโดยส่วนใหญ่พบว่า Rate เพิ่มขึ้นเมื่อ Temp. เพิ่มขึ้น ยกเว้น ปฏิกิริยาการสลายตัวของธาตุกัมมันตรังสี (Temp. เพิ่มขึ้น, Rate คงที่)

3.4 ตัวเร่ง (Catalyst) หรือ ตัวยับยั้ง (Inhibitor) ปฏิิกิริยา

Catalyst – ทำให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้น

- Activation energy (E_a) ลดลง
- ΔH และ ปริมาณสารผลิตภัณฑ์ (product) คงที่
- ปริมาณ catalyst คงเดิม เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา

Inhibitor – ทำให้ปฏิกิริยาเกิดช้าลง

- Activation energy (E_a) เพิ่มขึ้น
- ปริมาณ inhibitor คงเดิม เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา

3.5 ขนาดของอนุภาค

ปฏิกิริยาวិวิธพันธ์ – rate ขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวสัมผัส

4. กฎอัตรา (Rate laws)

4.1 กฎอัตราเชิงอนุพันธ์ (Differential rate law)

แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นของสารตั้งต้น



กฎอัตราของปฏิกิริยาเขียนในรูปอนุพันธ์ได้เป็น

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = k[A]^m [B]^n$$

k = ค่าคงที่อัตรา (rate constant) ขึ้นอยู่กับธรรมชาติของตัวทำปฏิกิริยาและ อุณหภูมิเท่านั้น

m, n = ค่าคงที่สำหรับปฏิกิริยาหนึ่ง ๆ เป็นค่าที่ได้จากการทดลองเท่านั้น

m = อันดับ (order) ของปฏิกิริยาเมื่อถือ A เป็นหลัก

n = อันดับ (order) ของปฏิกิริยาเมื่อถือ B เป็นหลัก

$m + n =$ อันดับรวมของปฏิกิริยา (overall order of reaction)

$m + n = 0$ ปฏิกิริยาอันดับศูนย์ (Zero-order reaction)

$m + n = 1$ ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (First-order reaction)

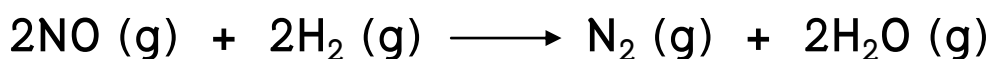
$m + n = 2$ ปฏิกิริยาอันดับสอง (Second-order reaction)

$m + n = 3$ ปฏิกิริยาอันดับสาม (Third-order reaction)

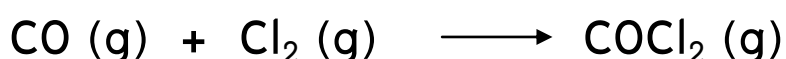
$m + n = 3/2$ ปฏิกิริยาอันดับสามส่วนสอง (Three-halves order reaction)

...

ค่า m และ n ไม่จำเป็นต้องเท่ากับสัมประสิทธิ์ในสมการมวลสารสัมพันธ์ เช่น



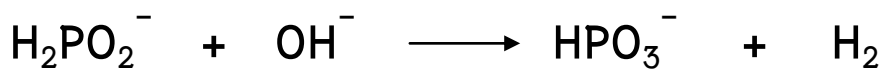
$$\frac{-d[\text{NO}]}{dt} = k[\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$$



(phosgene gas)

$$\frac{-d[\text{CO}]}{dt} = k[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{3/2}$$

ตัวอย่าง ไฮเปอร์ฟอสไฟต์ไอออน (H_2PO_2^-) สลายตัวในสารละลายที่เป็นด่าง ให้ฟอสไฟต์ไอออน (HPO_3^-) และไฮโดรเจน ดังสมการ



จากการทดลองพบว่าอัตราการหายไปของ H_2PO_2^- ที่ 100°C ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของตัวทำปฏิกิริยาดังนี้

การทดลองที่	H_2PO_2^- (M)	OH^- (M)	อัตราการเกิดปฏิกิริยา ($\text{M}\cdot\text{min}^{-1}$)
1	0.1	1.0	3.2×10^{-5}
2	0.5	1.0	1.6×10^{-4}
3	0.5	4.0	6.4×10^{-4}

ก. จงหาอันดับของปฏิกิริยาและเขียนกฎอัตราเร็วเชิงอนุพันธ์ของปฏิกิริยานี้

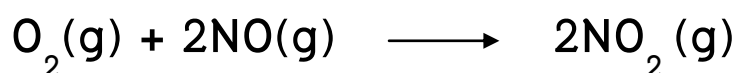
ข. จงหาค่าคงที่อัตรา (k) ของปฏิกิริยานี้ที่ 100°C

ค. จงคำนวณอัตราการเกิดของ HPO_3^- เมื่อกำหนดความ

เข้มข้นของ $\text{H}_2\text{PO}_2^- = 1.0 \text{ M}$ และ $\text{OH}^- 1.0 \text{ M}$

การบ้าน

การทดลองของปฏิกิริยาระหว่างออกซิเจนและไนโตรเจน
ออกไซด์



ได้ข้อมูลดังนี้

การทดลองที่	ความเข้มข้นเริ่มต้น (M)		อัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้น (M·s ⁻¹)
	O ₂	NO	
1	1.10 × 10 ⁻²	1.30 × 10 ⁻²	3.21 × 10 ⁻³
2	1.10 × 10 ⁻²	2.60 × 10 ⁻²	12.8 × 10 ⁻³
3	1.10 × 10 ⁻²	3.90 × 10 ⁻²	28.8 × 10 ⁻³
4	2.20 × 10 ⁻²	1.30 × 10 ⁻²	6.40 × 10 ⁻³
5	3.30 × 10 ⁻²	1.30 × 10 ⁻²	9.60 × 10 ⁻³

ก. จงหาอันดับของปฏิกิริยาเมื่อยึด O₂ เป็นหลัก

ข. หาอันดับของปฏิกิริยาเมื่อยึด NO เป็นหลัก

ค. จงหาค่าคงที่อัตรา (k) ของปฏิกิริยานี้

ง. เขียนกฎอัตราเร็วเชิงอนุพันธ์ของปฏิกิริยานี้

4.2 กฎอัตราอินทิเกรต

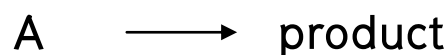
(Integrated rate law)

ปัญหา: การวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยา ณ เวลาหนึ่ง ๆ (Differential rate law) โดยตรงให้ถูกต้อง แม่นยำ ทำได้ยาก เพราะบางปฏิกิริยาเกิดเร็วมาก

แก้ไข: วัดความเข้มข้นของ reactant หรือ product ที่เวลาต่าง ๆ แล้วนำมาวิเคราะห์หาอัตราเร็วของปฏิกิริยา (Integrated rate law)

4.2.1 ปฏิกิริยาอันดับศูนย์ (Zero-order reaction)

- Rate ไม่ขึ้นกับสารตั้งต้นเลย
- การเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้น ไม่ทำให้ rate เพิ่ม



กฎอัตรา:

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

k_0 = ค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาอันดับศูนย์

หน่วยเป็น (ความเข้มข้น)(เวลา)⁻¹

อินทิเกรตสมการ $\frac{-d[A]}{dt} = k_0$ ในช่วง $[A] = [A]_0$ ที่ $t = 0$

ถึง $[A] = [A]$ ที่ $t = t$

เขียนกราฟระหว่าง $[A]_0 - [A]$ กับ t

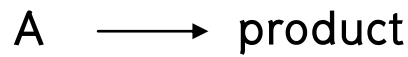
ค่าครึ่งชีวิต (half-life, $t_{1/2}$): เวลาที่ใช้ไปเพื่อทำให้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นลดลงเหลือครึ่งหนึ่งของความเข้มข้นเริ่มต้น

แทนค่า $[A] = [A]_0/2$ เมื่อ $t = t_{1/2}$ ในสมการ $[A]_0 - [A] = k_0t$ จะได้

“ค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาอันดับศูนย์ เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตั้งต้น”

4.2.2 ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (First-order reaction)

➤ อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้น
เพียงตัวเดียว



กฎอัตรา:

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

k_1 = ค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง

หน่วยเป็น (เวลา)⁻¹

อินทิเกรตสมการ $\frac{-d[A]}{dt} = k_1[A]$ ในช่วง $[A] = [A]_0$ ที่
 $t = 0$ ถึง $[A] = [A]$ ที่ $t = t$

$$\ln[A] = -k_1 t + \ln[A]_0$$

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

เขียนกราฟระหว่าง $\ln[A]$ กับ t หรือ $\log[A]$ กับ t

ค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง

จาก $\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_1 t$ แทนค่า $[A] = [A]_0/2$ และ $t = t_{1/2}$

หน่วยของค่า k_1

จาก $\ln \frac{[A]}{[A]_0} = k_1 t$

$$k_1 = \frac{1}{t} \times \ln \frac{[A]}{[A]_0}$$

[] หน่วย M, t หน่วย s

∴ หน่วย k_1 คือ s^{-1}

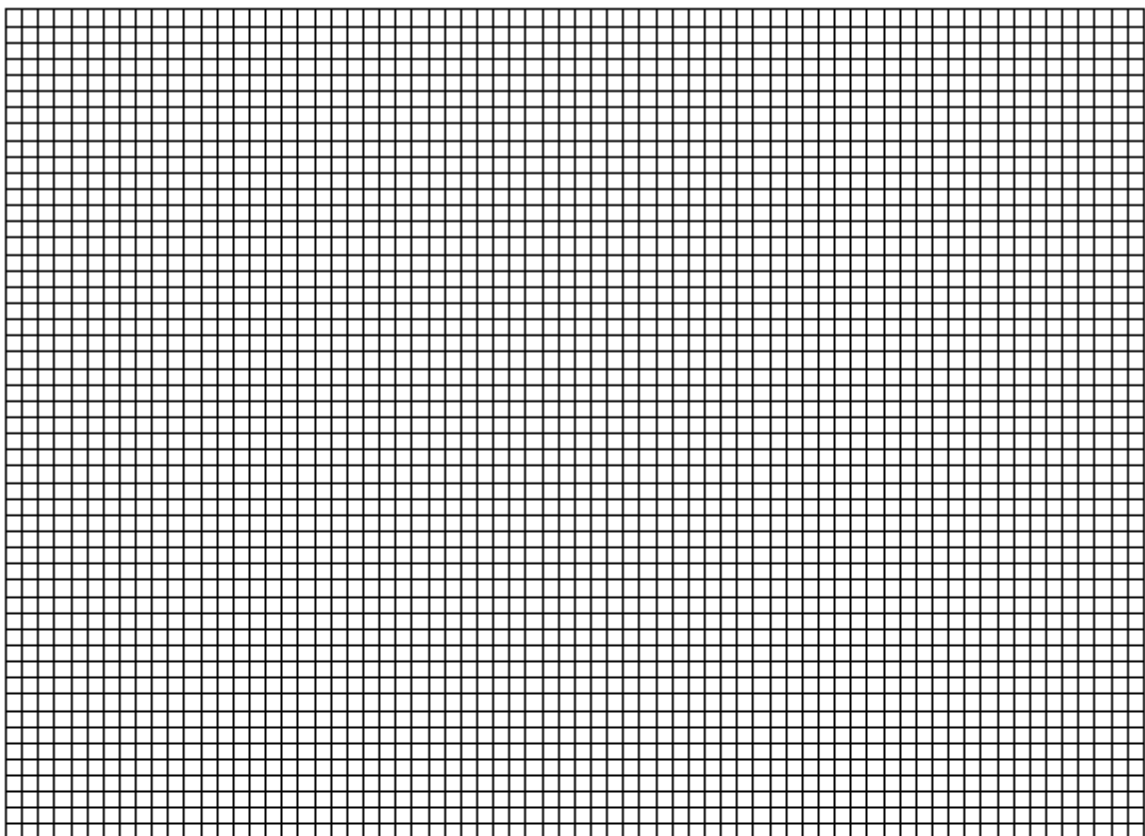
ตัวอย่าง จากการทดลองเกี่ยวกับการสลายตัวของกลูโคส ในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายได้ผลดังนี้

ความเข้มข้นของกลูโคส (mM): 56.0 55.3 54.2 52.5 49.0

เวลา (นาท): 0 45 120 240 480

จงแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง และจง

คำนวณหาค่า k และ ค่า $t_{1/2}$



การหาค่า k ของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งมี 3 วิธี

1. คำนวณจาก $\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_1 t$ เมื่อทราบ $[A]_0$ และ $[A]$ ที่ t ต่าง ๆ

2. เขียนกราฟระหว่าง $\ln[A]$ กับ t จะได้กราฟเส้นตรงที่มี

$$\text{slope} = -k_1$$

3. คำนวณจากค่าครึ่งชีวิต ($t_{1/2}$)
$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k_1}$$

4.2.3 ปฏิกิริยาอันดับสอง (Second-order reaction)

มี 2 กรณี

1. ตัวทำปฏิกิริยาทั้งสองเป็นสารชนิดเดียวกัน หรือ ต่างชนิดกันแต่ความเข้มข้นเท่ากัน

2. ตัวทำปฏิกิริยาทั้งสองเป็นสารต่างชนิดกัน

1. ตัวทำปฏิกิริยาทั้งสองเป็นสารชนิดเดียวกัน หรือ ต่างชนิดกันแต่ความเข้มข้นเท่ากัน

พิจารณา $A + A \longrightarrow \text{product}$

$A + B \longrightarrow \text{product} \quad ([A] = [B])$

กฎอัตราของทั้งสองปฏิกิริยา

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

k_2 = ค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาอันดับสอง

อินทิเกรตสมการ $\frac{-d[A]}{dt} = k_2 [A]^2$ ในช่วง $[A] = [A]_0$ ที่ $t = 0$ ถึง $[A] = [A]$ ที่ $t = t$

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

k_2 หน่วยเป็น (ความเข้มข้น)⁻¹(เวลา)⁻¹

เขียนกราฟระหว่าง $\frac{1}{[A]}$ และ t

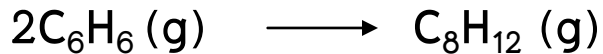
ค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาอันดับสอง

จาก $\frac{1}{[A]} = k_2 t + \frac{1}{[A]_0}$ แทนค่า $[A] = [A]_0/2$

และ $t = t_{1/2}$

ตัวอย่างปฏิกิริยา

- dimerisation reaction of butadiene (C_4H_6)



- ปฏิกิริยาการสลายตัวของก๊าซไฮโดรเจนไอโอไดด์ (HI)



2. ตัวทำปฏิกิริยาทั้งสองเป็นสารต่างชนิดกันและความเข้มข้นต่างกัน

พิจารณา $aA + bB \longrightarrow \text{product}$

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

พิจารณาจากปริมาณสารสัมพันธ์ในสมการ อัตราการหายไปของสาร A และ B เป็นดังนี้

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

หรือ

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

ถ้ากำหนดให้

x = ความเข้มข้นที่ลดลงของ A เมื่อเวลาผ่านไป t

y = ความเข้มข้นที่ลดลงของ B เมื่อเวลาผ่านไป t

ที่เวลา t ใด ๆ จะได้ $x = [A]_0 - [A]$

$$y = [B]_0 - [B]$$

อัตราการหายไปของสาร A

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

และอัตราการหายไปของสาร B

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

แทนค่าลงใน

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

จะได้

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

$$bx = ay$$

แทนค่า $x = [A]_0 - [A] \quad \text{or} \quad [A] = [A]_0 - x$

$y = [B]_0 - [B] \quad \text{or} \quad [B] = [B]_0 - y$

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

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

$bx = ay \quad \text{or} \quad y = bx/a$

ลงใน

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

จะได้

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \left\{ [A]_0 - x \right\} \left\{ [B]_0 - \frac{bx}{a} \right\} \dots\dots\dots(1)$$

แยกตัวแปรชนิดเดียวกันไว้ด้วยกัน

$$\frac{1}{\left\{ [A]_0 - x \right\} \left\{ [B]_0 - \frac{bx}{a} \right\}} dx = k_2 dt \dots\dots\dots(2)$$

สมการ (2) สามารถอินทิเกรตได้โดยวิธี partial fractions โดยการเขียนสมการ (2) อยู่ในรูป

$$\left\{ \frac{M}{[A]_0 - x} + \frac{N}{[B]_0 - \frac{bx}{a}} \right\} dx = k_2 dt \quad \dots\dots\dots(3)$$

เทียบสัมประสิทธิ์เทอมด้านซ้ายของสมการ (2) กับ (3)

$$\left\{ \frac{M}{[A]_0 - x} + \frac{N}{[B]_0 - \frac{bx}{a}} \right\} = \frac{1}{\{[A]_0 - x\} \left\{ [B]_0 - \frac{bx}{a} \right\}}$$

จัดสมการใหม่จะได้

$$M = \frac{1}{[B]_0 - \frac{b}{a}[A]_0} \qquad N = \frac{1}{[A]_0 - \frac{a}{b}[B]_0}$$

ดังนั้นสมการ (2) จะได้เป็น

$$\frac{1}{\left\{ [B]_0 - \frac{b}{a} [A]_0 \right\} \{ [A]_0 - x \}} + \frac{1}{\left\{ [A]_0 - \frac{a}{b} [B]_0 \right\} \left\{ [B]_0 - \frac{bx}{a} \right\}} dx = k_2 dt$$

กรณี $a = b$ อินทิเกรต ช่วง $x = 0$ ที่ $t = 0$ ถึง $x = x$ ที่ $t = t$
จะได้

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

กราฟระหว่าง $\ln \frac{[B]_0 [A]}{[A]_0 [B]}$ กับ t

กรณี $a \neq b$ อินทิเกรตสมการ

$$\frac{1}{\left\{ [B]_0 - \frac{b}{a} [A]_0 \right\} \{ [A]_0 - x \}} + \frac{1}{\left\{ [A]_0 - \frac{a}{b} [B]_0 \right\} \left\{ [B]_0 - \frac{bx}{a} \right\}} dx = k_2 dt$$

จะได้

$$\ln \frac{[A]}{[B]} = \left\{ \frac{b[A]_0 - a[B]_0}{a} \right\} k_2 t + \ln \frac{[A]_0}{[B]_0}$$

กราฟระหว่าง $\ln \frac{[A]}{[B]}$ กับ t

* ปฏิกิริยาอันดับสองเป็นปฏิกิริยาทั่วไปที่พบบ่อยที่สุด

* น่าสนใจ ถ้ามีความเข้มข้นของสารตัวหนึ่งมากกว่าสารตั้งต้นอีกตัวหนึ่งมาก ๆ การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตัวนั้นจะถือว่า น้อยมาก เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป จนอาจถือว่า ไม่มีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น อันดับของปฏิกิริยาจะลดลงเป็น 'ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม' (pseudo first-order)

4.2.4 ปฏิกิริยาอันดับสาม (Third-order reaction)

สมการทั่วไป $2A + B \longrightarrow \text{product}$

$[A]_0$ = ความเข้มข้นเริ่มต้นของสาร A

$[B]_0$ = ความเข้มข้นเริ่มต้นของสาร

ที่เวลาใด ๆ $[A] = [A]_0 - 2x$

$[B] = [B]_0 - x$

กฎอัตราคือ

$$\frac{dx}{dt} = k_3 \{ [A]_0 - 2x \}^2 \{ [B]_0 - x \}$$

อินทิเกรตจาก $x = 0$ ที่ $t = 0$ ถึง $x = x$ ที่ $t = t$ จะได้

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

* ปฏิกิริยาอันดับสามเป็นปฏิกิริยาที่พบน้อย

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

สมการทั่วไป $aA \longrightarrow \text{product}$

กฎอัตรา

$$-\frac{dA}{dt} = k_n [A]^n, \quad n \neq 1$$

อินทิเกรต $[A] = [A]_0$ ที่ $t = 0$ ถึง $[A] = [A]$ ที่ $t = t$

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

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

หรือ

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

5. การหาอันดับของปฏิกิริยา

(Determination of order of reaction)

5.1 วิธีวัดครึ่งชีวิต (Half-life method)

ปฏิกิริยา	สมการ	กราฟเส้นตรง		ครึ่งชีวิต($t_{1/2}$)
อันดับ 0	$[A]_0 - [A] = k_0 t$	$[A]_0 - [A]$ กับ t	Slope = k_0	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k_0}$
	$[A] = [A]_0 - k_0 t$	$[A]$ กับ t	Slope = $-k_0$	
อันดับ 1	$\ln[A] = \ln[A]_0 - k_1 t$	$\ln[A]$ กับ t	Slope = $-k_1$	$t_{1/2} = \frac{0.693}{k_1}$
	$\log[A] = \log[A]_0 - \frac{k_1 t}{2.303}$	$\log[A]$ กับ t	slope = $-\frac{k_1}{2.303}$	
อันดับ 2	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k_2 t$ (สารตั้งต้นเข้มข้นเท่ากัน)	$\frac{1}{[A]}$ กับ t	Slope = k_2	$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 [A]_0}$

- วัดค่าครึ่งชีวิต ($t_{1/2}$) ของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิคงที่ เทียบกับ ความเข้มข้นเริ่มต้น
- ถ้า $t_{1/2}$ ไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นแสดงว่าปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง
- ถ้า $t_{1/2}$ ขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นแสดงว่าปฏิกิริยาอาจเป็นอันดับศูนย์หรืออันดับสอง

สำหรับปฏิกิริยาที่ $n \neq 1$

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

เขียนในรูปทั่วไป

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

เมื่อ f เป็นฟังก์ชันของ n และ k_n ที่อุณหภูมิคงที่ค่าหนึ่ง

ใส่ $\log$ ทั้งสองข้างของสมการ จะได้

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

เขียนกราฟระหว่าง $\log(t_{1/2})$ กับ $\log[A]_0$

(ได้กราฟเส้นตรง slope = $1-n$)

ตัวอย่าง เมื่อนำแอมโมเนียมาทำให้สลายตัวบนผิวของโลหะทั้งสแตนที่เผาให้ร้อน ได้ข้อมูลดังนี้

ความดันเริ่มต้น (mmHg):	65	105	150	185
ครึ่งชีวิต (s):	290	460	670	820

จงคำนวณหา ก. อันดับของปฏิกิริยา

ข. ค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยา

วิธีทำ ก. หาอันดับของปฏิกิริยาจาก

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

จากโจทย์

$t_{1/2}$ (s):	290	460	670	820
$\log(t_{1/2})$:	2.46	2.66	2.83	2.91
$[A]_0$ (mmHg):	65	105	150	185
$\log[A]_0$:	1.81	2.02	2.18	2.27

เขียนกราฟระหว่าง $\log(t_{1/2})$ กับ $\log[A]_0$

ข. หาค่าคงที่อัตรา (k_0)

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

แทนค่า $t_{1/2}$ และ $[A]_0$ จากข้อมูลชุดใดก็ได้

(Answer: $k_0 = 0.114 \text{ mmHg} \cdot \text{s}^{-1}$)

5.2 วิธีวัดอัตราเร็วเริ่มต้น (Initial rate method)

- ปฏิกริยาต้องเกิดซ้ำพอ
- ทำการทดลองซ้ำหลาย ๆ ครั้ง โดยให้ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตั้งต้นตัวหนึ่งคงที่ แล้วเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตั้งต้นอีกตัวหนึ่ง



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

ถ้าให้ความเข้มข้นของ A คงที่ แล้วเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นเริ่มต้นของ B

ให้ $[A_1]_0$ = ความเข้มข้นเริ่มต้นของ A ในการทดลองครั้งที่ 1

ให้ $[A_2]_0$ = ความเข้มข้นเริ่มต้นของ A ในการทดลองครั้งที่ 2

จะได้:

$$R_1 = k'[A_1]_0^m$$

$$R_2 = k'[A_2]_0^m$$

เมื่อ $k' = k[B]_0^n$

R_1/R_2 แล้วใส่ $\log$ จะได้

เรียกสมการ Van't Hoff

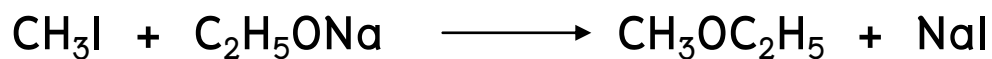
- การหาค่า n ก็ทำเช่นเดียวกัน โดยให้ความเข้มข้นของ B คงที่ แล้วเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นเริ่มต้นของ A
- อันดับรวมของปฏิกิริยา = $m + n$

6. อิทธิพลของอุณหภูมิต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

(Temperature dependence of reaction rate)

- ปฏิกิริยาเคมีส่วนใหญ่ rate เพิ่มขึ้น เมื่อ temp. เพิ่มขึ้น
- โดยทั่วไป ถ้าเพิ่ม temp. 10°C จะทำให้ rate เพิ่มขึ้น 2-3 เท่า
- อุณหภูมิมีผลโดยตรงต่อค่าคงที่อัตรา (k)

เช่น ปฏิกิริยาระหว่าง methyl iodide กับ sodium ethoxide
ใน ethanol (ปฏิกิริยาอันดับสอง)



ค่า k ของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นดังนี้

อุณหภูมิ ($^{\circ}\text{C}$)	k ($10^{-5} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
0	5.60
6	11.8
12	24.5
18	48.8
24	100
30	208

Svante. A. Arrhenius (1859–1927): ศึกษาผลของอุณหภูมิต่อค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาเคมีพบว่า ค่าคงที่อัตราเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ โดยมีความสัมพันธ์ดังสมการ (Arrhenius's equation)

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{หรือ} \quad \log k = \log A - \frac{E_a}{2.303RT}$$

A = pre-exponential factor or frequency factor

R = ค่าคงที่ของก๊าซ (gas constant = $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

E_a = พลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy) หรือพลังงานกระตุ้น คือ พลังงานที่น้อยที่สุดที่สารตั้งต้นต้องการเพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยา

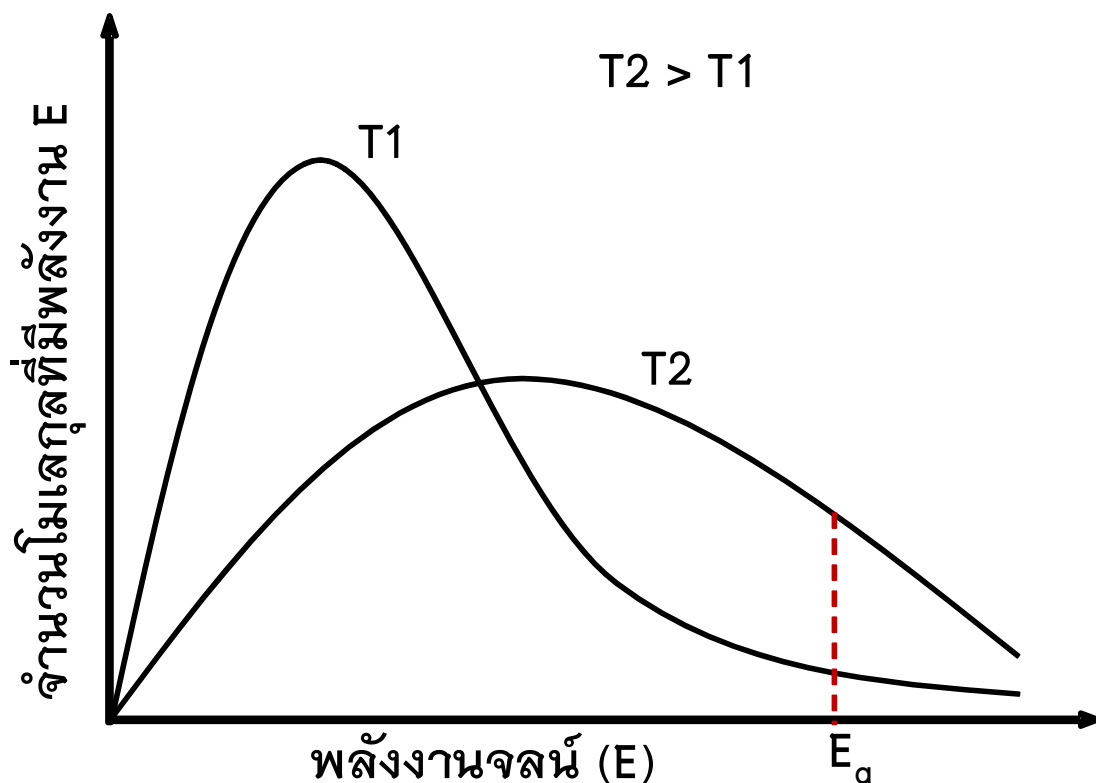
กราฟระหว่าง k กับ T เขียนได้ 2 แบบ

– สำหรับปฏิกิริยาเคมีใด ๆ

พลังงานของโมเลกุล $\geq E_a$ จึงจะเกิดปฏิกิริยาได้

– กราฟการกระจายของจำนวนโมเลกุลที่อุณหภูมิต่าง ๆ

เป็นไปตาม Maxwell-Boltzmann speed distribution



$T_2 > T_1$:

ที่ T_2 จำนวนโมเลกุลที่มีพลังงานมากกว่า E_a มากกว่าที่ T_1
 ดังนั้นโอกาสเกิดปฏิกิริยามากกว่า และอัตราการเกิดปฏิกิริยา
 สูงกว่า

ตัวอย่าง ในปฏิกิริยา $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{I}^-$

มีค่าคงที่อัตรา (k) ที่ 289 K เท่ากับ $5.03 \times 10^{-2} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

และที่อุณหภูมิ 333 K เท่ากับ $6.71 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ จงคำนวณหา

พลังงานก่อกัมมันต์และค่าคงที่อัตราที่อุณหภูมิ 305 K

วิธีทำ

7. ทฤษฎีของอัตราการเกิดปฏิกิริยา

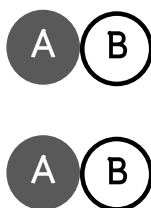
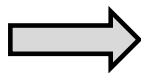
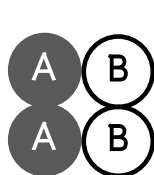
(Theories of reaction rates)

7.1 ทฤษฎีการชนกัน (Collision theory)

หลักการ: โมเลกุลของสารตั้งต้นชนกัน โดย

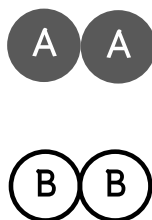
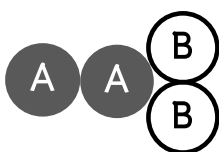
- ต้องชนแบบถูกทิศทางและถูกจังหวะ
- พลังงานในการชนต้องมากกว่าพลังงานกระตุ้น (E_a)
- ชนแล้วต้องเกิดการสร้างพันธะใหม่ระหว่างอะตอมของสารตั้งต้น

∴ Rate ขึ้นกับ 1) ทิศทางและพลังงานการชน
 2) E_a



effective collision

ชนแล้วเกิดปฏิกิริยา



ineffective collision

ชนแล้วไม่เกิดปฏิกิริยา

7.2 ทฤษฎีสถานะทรานสิชัน (Transition state theory or activated complex theory)

หลักการ: สารตั้งต้นเคลื่อนที่เข้าใกล้กัน แล้วเกิดพันธะอย่างอ่อน ๆ ขึ้นระหว่างอะตอมคู่ที่จะเกิดปฏิกิริยา เรียกว่า สถานะก่อกัมมันต์ (transition state) ซึ่งจะได้สารเชิงซ้อนกัมมันต์ (activated complex)

สารเชิงซ้อนกัมมันต์:

- มีพลังงานสูง ไม่เสถียร
- สลายตัว ให้สารผลิตภัณฑ์ตัวใหม่ พันธะเดิมเริ่มสลาย, พันธะใหม่เกิดขึ้น) หรือ กลับไปเป็นสารตั้งต้นเหมือนเดิมก็ได้

พิจารณา: $A-A + B-B \rightleftharpoons [AB]^\# \longrightarrow \text{product}$

E_{af} = activation energy ของปฏิกิริยาที่ดำเนินไปข้างหน้า

E_{ab} = activation energy ของปฏิกิริยาย้อนกลับ

รูป ก $E_{af} < E_{ab}$

- สารตั้งต้นเปลี่ยนเป็น activated complex ได้ง่าย
- activated complex เปลี่ยนไปเป็น product ได้ง่าย
- เป็น irreversible reaction

รูป ข $E_{af} > E_{ab}$

- สารตั้งต้นเปลี่ยนเป็น activated complex ได้ยาก
- ในทางกลับกัน product ที่เกิดขึ้นเปลี่ยนเป็น activated complex ที่เปลี่ยนกลับไปเป็นสารตั้งต้นได้ง่าย
- ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าช้ามาก และเป็น reversible reaction

∴ Rate ขึ้นกับ

- 1) ความเข้มข้นของ activated complex
- 2) อัตราเร็วของการสลายตัวของ activated complex
- 3) พลังงานกระตุ้น

8. การวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยา

(Measurements of reaction rates)

- วัดความเข้มข้นที่ลดลงของสารตั้งต้นเทียบกับเวลา
- วัดความเข้มข้นที่เพิ่มขึ้นของสารผลิตภัณฑ์เทียบกับเวลา

เทคนิคทั่วไปที่ใช้กับปฏิกิริยาที่มีค่าครึ่งชีวิตค่อนข้างนาน

8.1 วิธีการสุ่มตัวอย่าง (sampling methods)

- นำสารตัวอย่างออกมาจากของผสมในปฏิกิริยาที่ควบคุมอุณหภูมิ ที่ช่วงเวลาต่าง ๆ
- ทำการวิเคราะห์ปริมาณสารตั้งต้นที่เหลืออยู่ ณ เวลานั้น ๆ
- ข้อเสีย การกำหนดเวลาในการเก็บตัวอย่างอาจไม่แน่นอน
- ลดความไม่แน่นอนโดยวิธี quenching หรือ freezing สารตัวอย่างโดย
 - ทำให้สารตัวอย่างเย็นลงอย่างรวดเร็ว
 - ทำให้สารตัวอย่างเจือจางมากขึ้น
 - การเติมสารยับยั้งปฏิกิริยา (inhibitor)

8.2 วิธีการต่อเนื่อง (continuous methods)

- วัดการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพโดยไม่รบกวนปฏิกิริยา
- ไม่มีการนำเอาสารตัวอย่างออกมาจากของผสม
- ใช้วิธีการทางฟิสิกส์ ได้แก่

8.2.1. วัดค่าการนำไฟฟ้า

ให้ C_0 = ค่าการนำไฟฟ้าเริ่มต้น

C = ค่าการนำไฟฟ้าหลังจากเกิดปฏิกิริยา

ไปแล้วที่เวลาใด ๆ

C_∞ = ค่าการนำไฟฟ้าเมื่อปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์แล้ว

เศษส่วนของสารตั้งต้นที่ทำปฏิกิริยาที่เวลา t ใด ๆ

$$= \frac{C - C_0}{C_\infty - C_0} = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0}$$

8.2.2. วัดการหมุนของแสง

(optical rotating methods)

- สารตั้งต้น หรือ สารผลิตภัณฑ์ที่มีสมบัติเป็น optical active ได้แก่ สารประกอบอีนันทิโอเมอร์ (enantiomers)
- ติดตามการหมุนระนาบแสงโดย polarimeter ที่ช่วงเวลาต่างๆ ของปฏิกิริยา

ให้ R_0 = ค่ามุมของการหมุนระนาบแสง Polarize เริ่มต้น

R = ค่ามุมของการหมุนระนาบแสง Polarize

หลังจากเกิดปฏิกิริยาที่เวลาใด ๆ

R_∞ = ค่ามุมของการหมุนระนาบแสง Polarize เมื่อปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์แล้ว

เศษส่วนของสารตั้งต้นที่ทำปฏิกิริยาที่เวลา t ใด ๆ

$$= \frac{R - R_0}{R_\infty - R_0} = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0}$$

8.2.3. วัดความดัน (pressure measurements)

- สารตั้งต้น หรือ สารผลิตภัณฑ์เป็นก๊าซ
- วัดการเปลี่ยนแปลงความดันที่เวลาต่าง ๆ

8.2.4. วิธีสเปกโตรโฟโตเมตริก

(spectrophotometric method)

- สารตั้งต้น หรือ สารผลิตภัณฑ์ ต้องดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นที่ตรวจวัด
- วัดค่าการดูดกลืนแสง (absorbance) ของสารตัวอย่างที่เวลาต่าง ๆ

ให้ A_0 = ค่าการดูดกลืนแสงเริ่มต้น

A = ค่าการดูดกลืนแสงหลังจากเกิดปฏิกิริยาที่เวลาใด ๆ

A_∞ = ค่าการดูดกลืนแสงเมื่อปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์แล้ว

เศษส่วนของสารตั้งต้นที่ทำปฏิกิริยาที่เวลา t ใด ๆ

$$= \frac{A - A_0}{A_\infty - A_0} = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0}$$

References:

1. วิโรจน์ ปิยวัชรพันธุ์. เคมีเชิงฟิสิกส์ 1. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพมหานคร: สำนักพิมพ์โอเดียนสโตร์, 2540.
2. ทิพาภรณ์ ศรีธัญรัตน์. เอกสารประกอบการสอน วิชาเคมีฟิสิกส์ 2 จลนพลศาสตร์เคมี. ภาควิชาเคมี, คณะวิทยาศาสตร์, มหาวิทยาลัยขอนแก่น. 2530
3. Atkins, P. W. Physical Chemistry. 5th Ed., Oxford University Press, UK, 1997, P.861–897.

– The end –

ขอให้ทุกคนโชคดีในการสอบ