

จลนศาสตร์เคมี (Chemical Kinetics)

วัตถุประสงค์:

เพื่อให้ นักศึกษาสามารถทำนายอัตราการเกิดปฏิกิริยา ภายใต้สภาวะใด ๆ 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

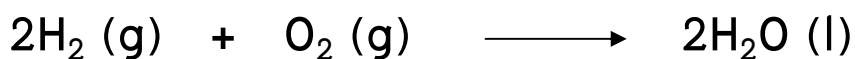
1. บทนำ

จลนศาสตร์เคมี:

- การเกิดปฏิกิริยาเคมี (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)

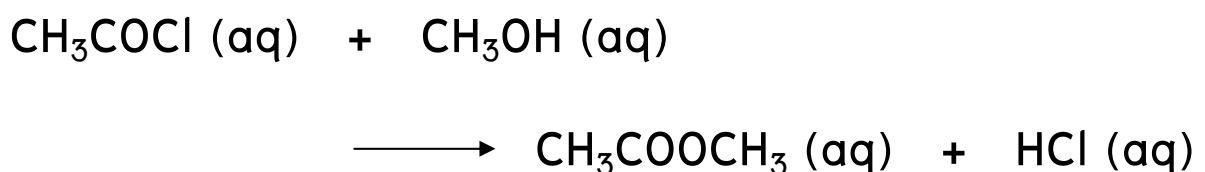
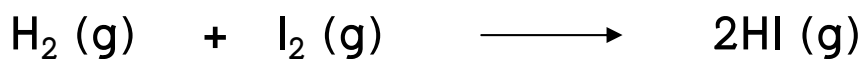
แต่ ในทางปฏิบัติ $2\text{H}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$ ที่ $P = 1 \text{ atm}$, $T = 25^\circ\text{C}$ ไม่มี H_2O เกิดขึ้น นอกจากจะมีการให้พลังงานไฟฟ้าหรือใส่ลวดทองคำขาว (Platinum) ที่อุณหภูมิสูง ปฏิกิริยาดังกล่าวจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว

- อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีไม่มีความสัมพันธ์โดยตรงกับค่า ΔG ของปฏิกิริยา การที่เราจะทราบว่า ปฏิกิริยานั้นจะเกิดช้าหรือเร็ว และมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาอย่างไร ต้องใช้ความรู้ทางจลนศาสตร์ เข้ามาช่วย

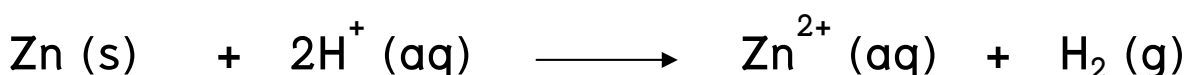
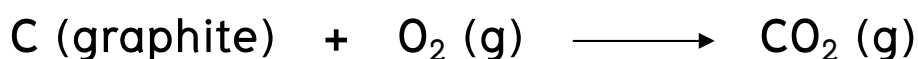
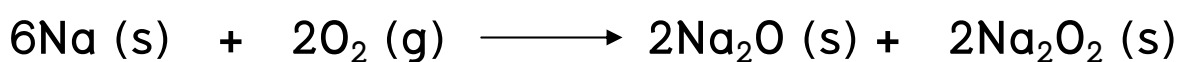
ชนิดของปฏิกิริยาเคมี:

แบ่งตามวัฏภาค (phase) ของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา ได้เป็น 2 ชนิด ได้แก่

1. ปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous reaction)



2. ปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous reaction)



2. อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี

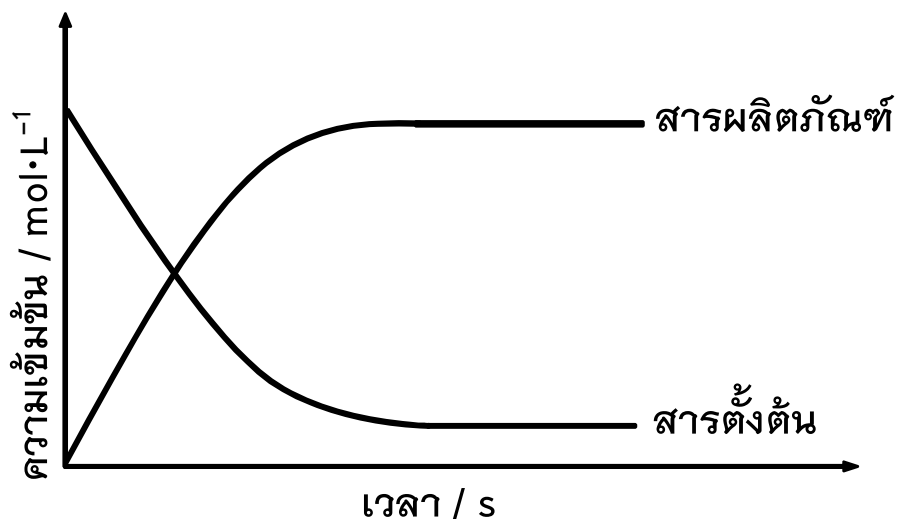
(Reaction rate or rate of reaction)

คำนวณได้จากการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารที่เกี่ยวข้อง
 ข้องเทียบกับเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา



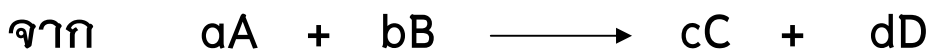
เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป:

- 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
- การเขียนอัตราการเกิดปฏิกิริยาในรูปสารต่าง ๆ ต้องคิดต่อ 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 cm^{-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)

3. ปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

(Factors affecting reaction rates)

3.1 ธรรมชาติของสารตั้งต้น

สารต่างชนิดกันจะมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีต่างกัน สารบางชนิดเกิดปฏิกิริยายาก บางชนิดเกิดปฏิกิริยารวดเร็วจนวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาไม่ได้

3.2 ความเข้มข้นของสารตั้งต้น

ปฏิกิริยาเอกพันธ์: อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้น

ปฏิกิริยาวិวิธพันธ์: อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างเฟสของสารที่ทำปฏิกิริยากัน

3.3 อุณหภูมิ (Temperature)

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

3.4 ตัวเร่ง (Catalyst) หรือ ตัวยับยั้ง (Inhibitor) ปฏิกริยา

Catalyst – ทำให้ปฏิกริยาเกิดเร็วขึ้น

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

Inhibitor – ทำให้ปฏิกริยาเกิดช้าลง

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

3.5 ขนาดของอนุภาค

ปฏิกริยารวติพันธ์ – 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)

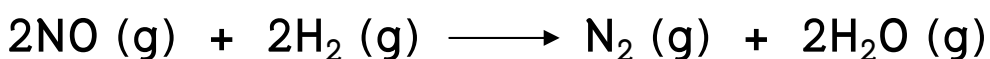
$m + n = 3$ ปฏิกิริยาอันดับสาม (Third-order reaction)

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

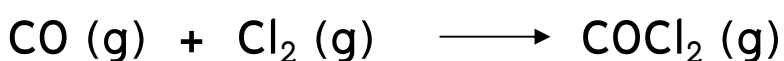
...

ค่า m และ n ไม่จำเป็นต้องเท่ากับสัมประสิทธิ์ในสมการมวล

สารสัมพันธ์ เช่น



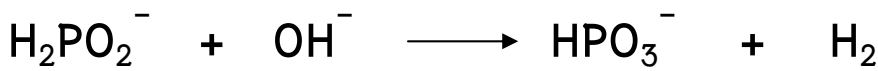
$$\frac{-d[\text{NO}]}{dt} = k[\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$$



(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

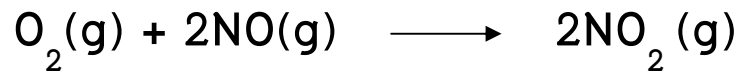
ข. จงหาค่าคงที่อัตรา (k) ของปฏิกิริยานี้ที่ 100°C

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 ($\text{M}\cdot\text{s}^{-1}$)
	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 O_2 เป็นหลัก

ข. หาอันดับของปฏิกิริยาเมื่อยึด NO เป็นหลัก

ค. จงหาค่าคงที่อัตรา (k) ของปฏิกิริยานี้

ง. เขียนกฎอัตราเร็วเชิงอนุพันธ์ของปฏิกิริยานี้

4.2 กฎอัตราอินทิเกรต

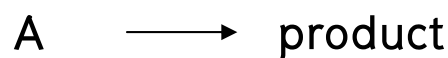
(Integrated rate law)

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 $[A] - [A]_0$ กับ t

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

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

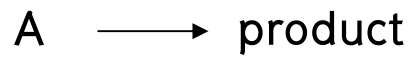
จะได้

“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 $t = t$

$$\ln[A] = -k_1t + \ln[A]_0$$

หรือ $\log[A] = -\frac{k_1t}{2.303} + \log[A]_0$

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}

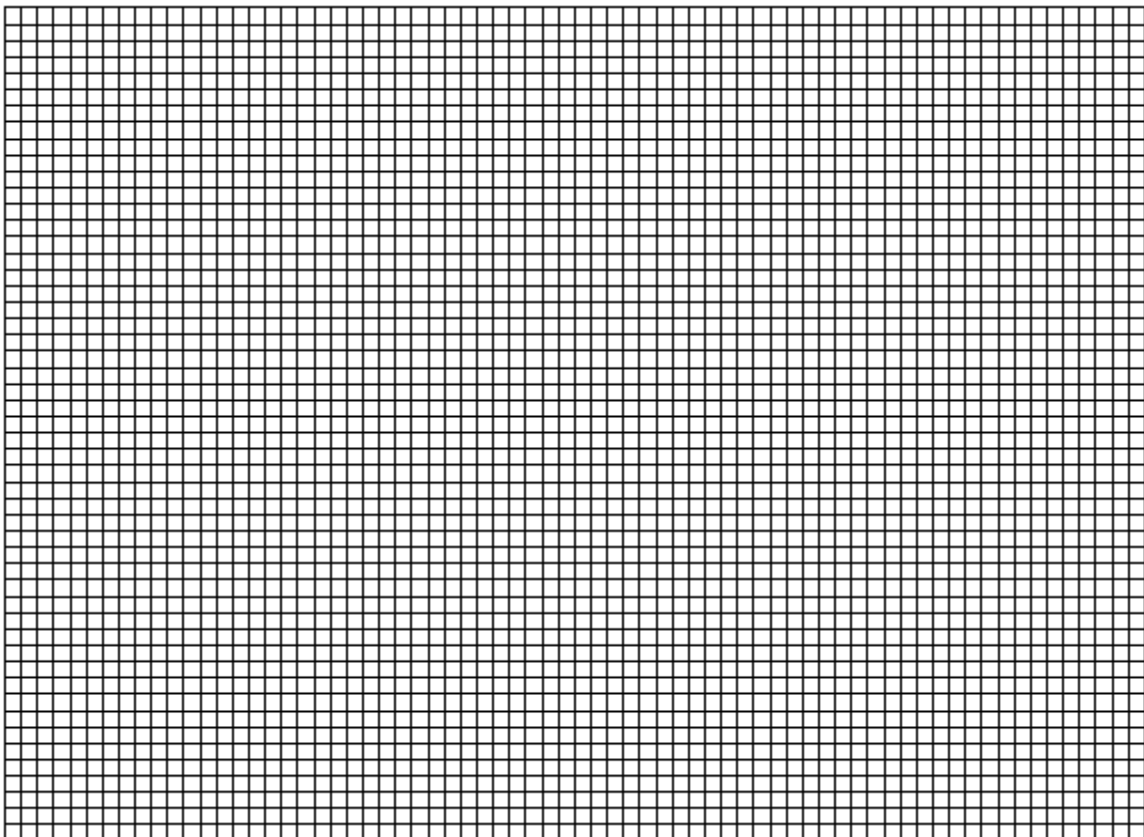
ตัวอย่าง จากการทดลองเกี่ยวกับการสลายตัวของกลูโคส ในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายได้ผลดังนี้

ความเข้มข้นของกลูโคส (mM): 56.0 55.3 54.2 52.5 49.0

เวลา (นาที): 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

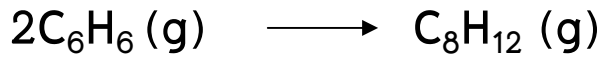
ค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาอันดับสอง

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

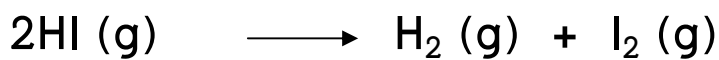
และ $t = t_{1/2}$

ตัวอย่างปฏิกิริยา

- dimerisation reaction of butadiene (C_6H_6)



- ปฏิกิริยาการสลายตัวของก๊าซไฮโดรเจนไอโอดีด (HI)



2. ตัวทำปฏิกิริยาทั้งสองเป็นสารต่างชนิดกัน

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

กฎอัตรา

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

พิจารณารากปริมาณสารสัมพันธ์ในสมการ

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

หรือ

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

ถ้ากำหนดให้

x = ความเข้มข้นของ A และ B ที่ทำปฏิกิริยากันให้ x โมล ของ product

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

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

อัตราการหายไปของสาร A

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

และอัตราการหายไปของสาร B

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

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 $x = [A]_0 - [A]$ or $[A] = [A]_0 - x$

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

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

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

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

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

* ปฏิกิริยาอันดับสองเป็นปฏิกิริยาทั่วไปที่พบบมากที่สุด

* น่าสนใจ ถ้ามีความเข้มข้นของสารตัวหนึ่งมากกว่าสารตั้งต้นตัวอื่นมาก ๆ การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตัวนั้นจะถือว่าน้อยมากเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป จนอาจถือว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น 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 $t_{1/2}$ ไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นแสดงว่าปฏิกิริยา อันดับหนึ่ง
- ถ้า $t_{1/2}$ ขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นแสดงว่าปฏิกิริยา อาจเป็นอันดับศูนย์หรืออันดับสอง

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 เมื่อนำแอมโมเนียมาทำให้สลายตัวบนผิวของโลหะทั้งสแตนท์ที่เผาให้ร้อน 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 โดยให้ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตั้งต้นตัวหนึ่งคงที่แล้วเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตั้งต้นอีกตัวหนึ่ง

เช่น $A + B \longrightarrow \text{product}$

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

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 = $m + n$

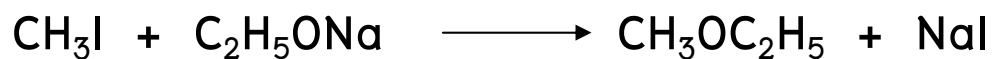
(ดูตัวอย่างหน้า 11)

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): คีศึกษาผลของอุณหภูมิต่อค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาเคมีพบว่า 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

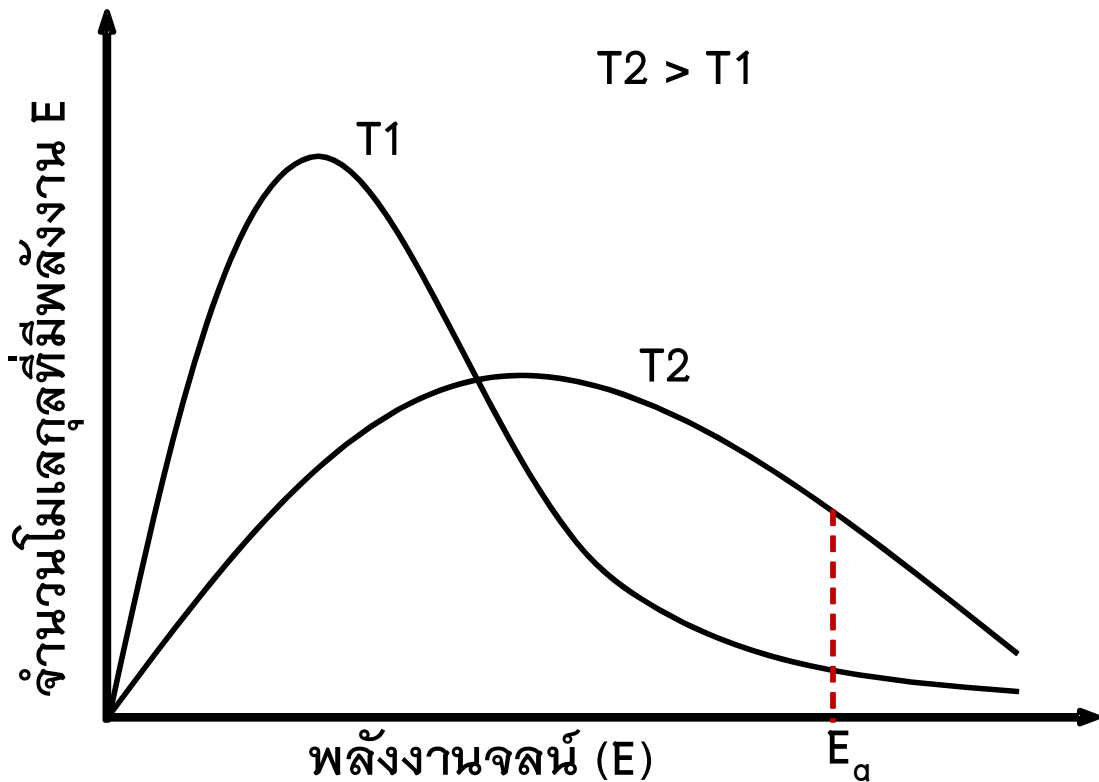
กราฟระหว่าง k กับ T เขียนได้ 2 แบบ

- สำหรับปฏิกิริยาเคมีใด ๆ

พลังงานของโมเลกุล $\geq E_a$ จึงจะเกิดปฏิกิริยาได้

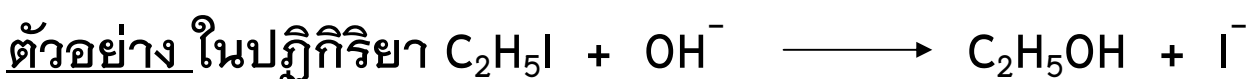
- กราฟการกระจายของจำนวนโมเลกุลที่อุณหภูมิต่าง ๆ

เป็นไปตาม Maxwell-Boltzmann speed distribution



$T_2 > T_1$:

ที่ T_2 จำนวนโมเลกุลที่มีพลังงานมากกว่า E_a มากกว่าที่ T_1 ดังนั้นโอกาสเกิดปฏิกิริยามากกว่า และอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่า



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

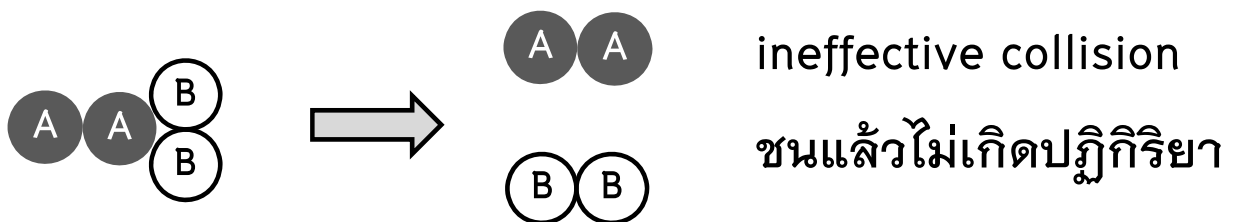
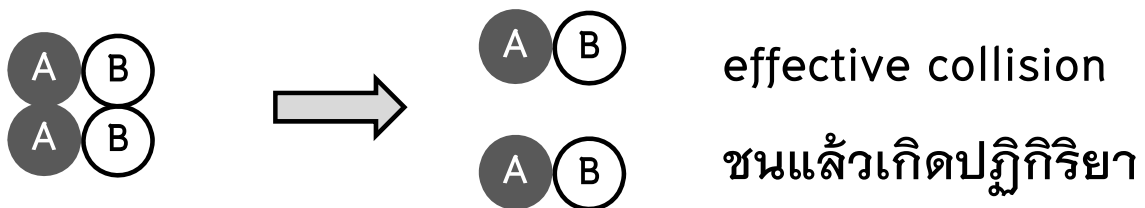
(Theories of reaction rates)

7.1 ทฤษฎีการชนกัน (Collision theory)

หลักการ: โมเลกุลของสารตั้งต้นชนกัน โดย

- ต้องชนแบบถูกทิศทางและถูกจังหวะ
- พลังงานในการชนต้องมากกว่าพลังงานกระตุ้น (E_a)
- ชนแล้วต้องเกิดการสร้างพันธะใหม่ระหว่างอะตอมของสารตั้งต้น

∴ Rate ขึ้นกับ 1) ทิศทางและพลังงานการชน
2) E_a

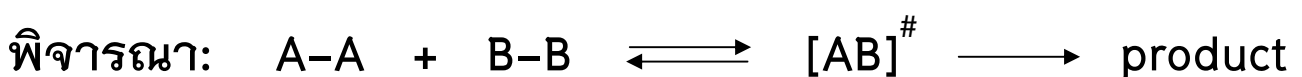


7.2 ทฤษฎีสถานะทรานสิชัน (Transition state theory or activated complex theory)

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

สารเชิงซ้อนกัมมันต์:

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



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

- The end -

ขอให้ทุกคนโชคดีในการสอบ