



ปฏิกิริยาเชิงซ้อน

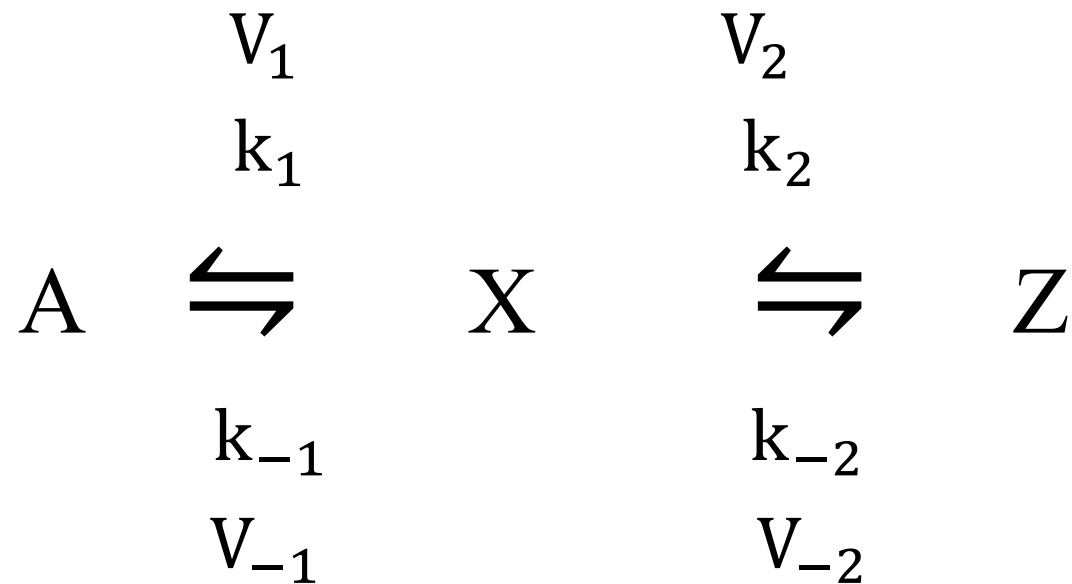
(Complex reaction)

ปฏิกิริยาเคมี

- เกิดแบบปฏิกิริยามูลฐาน (Elementary reaction)
- ประกอบด้วยปฏิกิริยามูลฐานมากกว่า 1 ขั้นตอน เรียกว่า “ปฏิกิริยาเชิงซ้อน (complex reaction) หรือ ปฏิกิริยาคอมโพสิท (composite reaction)”

1.) สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงซ้อน (Rate equation of complex reaction)

ปฏิกิริยาเชิงซ้อน



→ มี 4 ขั้นตอน

พิจารณาหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาแต่ละขั้นตอน

1.1) ปฏิกิริยา $A \rightarrow X$

ให้ V_1 = อัตราการเกิดปฏิกิริยา $A \rightarrow X$

$\therefore$ เรียกอีกอย่างหนึ่งได้เป็น $V_{-A,X}$

ถ้าไม่มีปฏิกิริยาอื่นเกิดขึ้น จะได้

$$V_1 = V_{-A,X} = k_1[A]$$

1.2) ปฏิกิริยา $X \rightarrow A$

พิจารณากรณีไม่มีปฏิกิริยาอื่นเกิดขึ้น

$$V_{-1} = V_{-X,A} = k_{-1}[X]$$

1.3) ปฏิกิริยา $X \rightarrow Z$

ถ้าไม่มีปฏิกิริยาอื่นเกิดขึ้น

$$V_2 = V_{-X,Z} = k_2[X]$$

1.4) ปฏิกิริยา $Z \rightarrow X$

ถ้าไม่มีปฏิกิริยาอื่นเกิดขึ้น

$$V_{-2} = V_{-Z,X} = k_{-2}[Z]$$

จาก * อัตราการเกิด $X =$ ผลบวกของทุกปฏิกิริยาที่ให้ X

$$= \varepsilon V_X$$

จะได้ว่า

$$\varepsilon V_X = V_1 + V_{-2} = k_1[A] + k_{-2}[Z]$$

อัตราการสูญเสีย $X = \varepsilon V_{-X}$ = ผลบวกของทุกปฏิกิริยาที่เสีย X

$$\varepsilon V_{-X} = V_{-1} + V_2 = (k_{-1} + k_2)[X]$$

ระบบอยู่ในสถานะสมดุล

อัตราการเกิด $X =$ อัตราการสูญเสีย $X : \varepsilon V_X = \varepsilon V_{-X}$

“Steady-State Approximation”

2.) ชนิดของปฏิกิริยาเชิงซ้อน (Type of Complex Reaction)

2.1) ปฏิกิริยาย้อนกลับ (Reversible Reaction)

2.2) ปฏิกิริยาต่อเนื่อง (Consecutive Reaction)

2.3) ปฏิกิริยาคู่ขนาน (Parallel Reaction)

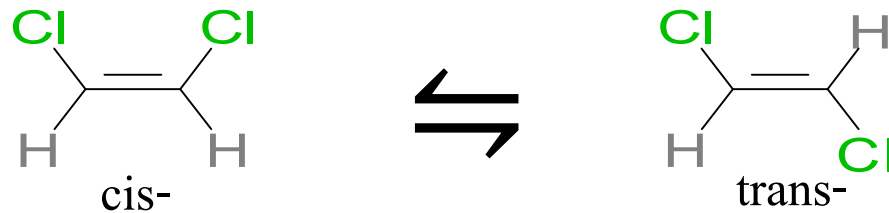
2.4) ปฏิกิริยาลูกโซ่ (Chain Reaction)

2.5) ปฏิกิริยาผสม (Mixed Reaction)

2.1) ปฏิกิริยาย้อนกลับ (Reversible Reaction)

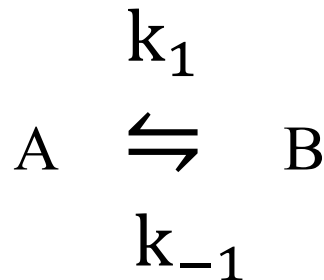
-สารผลิตภัณฑ์สามารถเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับไปเป็นสารตั้งต้น

เช่น cis-trans isomerization reaction ของ 1,2-dichloro-ethylene



การเกิด cis-trans isomerization reaction

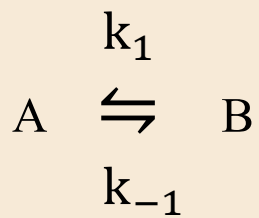
สามารถเขียนสมการทั่วไปได้เป็น



หาสมการอัตราของปฏิกิริยาย้อนกลับโดยการจำแนกชนิดของปฏิกิริยาย้อนกลับ ดังนี้

2.1.1) ปฏิกริยาย้อนกลับอันดับหนึ่ง

แบบที่1: มีเฉพาะสารตั้งต้นเมื่อเริ่มต้นปฏิกิริยา



กำหนดให้: a = ความเข้มข้นเริ่มต้นของสาร A ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

x = ความเข้มข้นของ product ที่เกิดขึ้นที่เวลา t

	ความเข้มข้น ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	
	A	B
ที่เริ่มต้น $t = 0$	a	0
ที่เวลาใดๆ $t = t$	$(a-x)$	x

$\therefore$ สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา

$$\frac{d[\text{B}]}{dt} = \frac{dx}{dt} = \overset{\text{ข้างหน้า}}{k_1(a-x)} - \overset{\text{ย้อนกลับ}}{k_{-1}x}$$

(1)

ที่สภาวะสมดุล : อัตราการเกิดขึ้นและหายไปของ product (B) = 0 “Steady-State Approximation”

นั่นคือ $\frac{dx}{dt} = 0$; X_e = ความเข้มข้นของ product ที่ equilibrium

จะได้

$$0 = k_1(a - X_e) - k_{-1}X_e \quad (2)$$

$$k_{-1}X_e = k_1a - k_1X_e \quad (3)$$

$$k_1a = X_e(k_1 + k_{-1}) \quad (4)$$

สมการที่ (2) เขียนใหม่ได้เป็น

$$k_{-1} = \frac{k_1(a - X_e)}{X_e} \quad (5)$$

แทนสมการ (5) ลงใน (1)

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_{-1}X \quad (1)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - \frac{k_1(a - X_e)}{X_e} \cdot X \quad (6)$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1(a - x)X_e - k_1(a - X_e)x}{X_e} \quad (7)$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1aX_e - \cancel{k_1xX_e} - k_1ax + \cancel{k_1xX_e}}{X_e} \quad (8)$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1a(X_e - x)}{X_e} \quad (9)$$

$$\frac{1}{X_e - x} dx = \frac{k_1a}{X_e} dt \quad (10)$$

อินทิเกรต (โดยไม่มีกำหนดเงื่อนไขของการอินทิเกรต)

$$\int \frac{1}{X_e - x} dx = \int \frac{k_1 a}{X_e} dt \quad (11)$$

$$-\ln(X_e - x) = \frac{k_1 a}{X_e} t + C \quad (12)$$

ที่เริ่มต้นปฏิกิริยา :

$$t = 0$$

$$x = 0$$

$$\therefore C = -\ln X_e$$

เขียนสมการที่ (12) ใหม่ได้เป็น

$$-\ln(X_e - x) = \frac{k_1 a t}{X_e} - \ln X_e \quad (13)$$

$$\ln X_e - \ln(X_e - x) = \frac{k_1 a t}{X_e} \quad (14)$$


$$\ln \left(\frac{X_e}{X_e - x} \right) = \frac{k_1 a t}{X_e} \quad (15)$$

จากสมการที่ (4)

$$k_1 a = X_e (k_1 + k_{-1})$$

แทนค่าลงในสมการที่ (15)

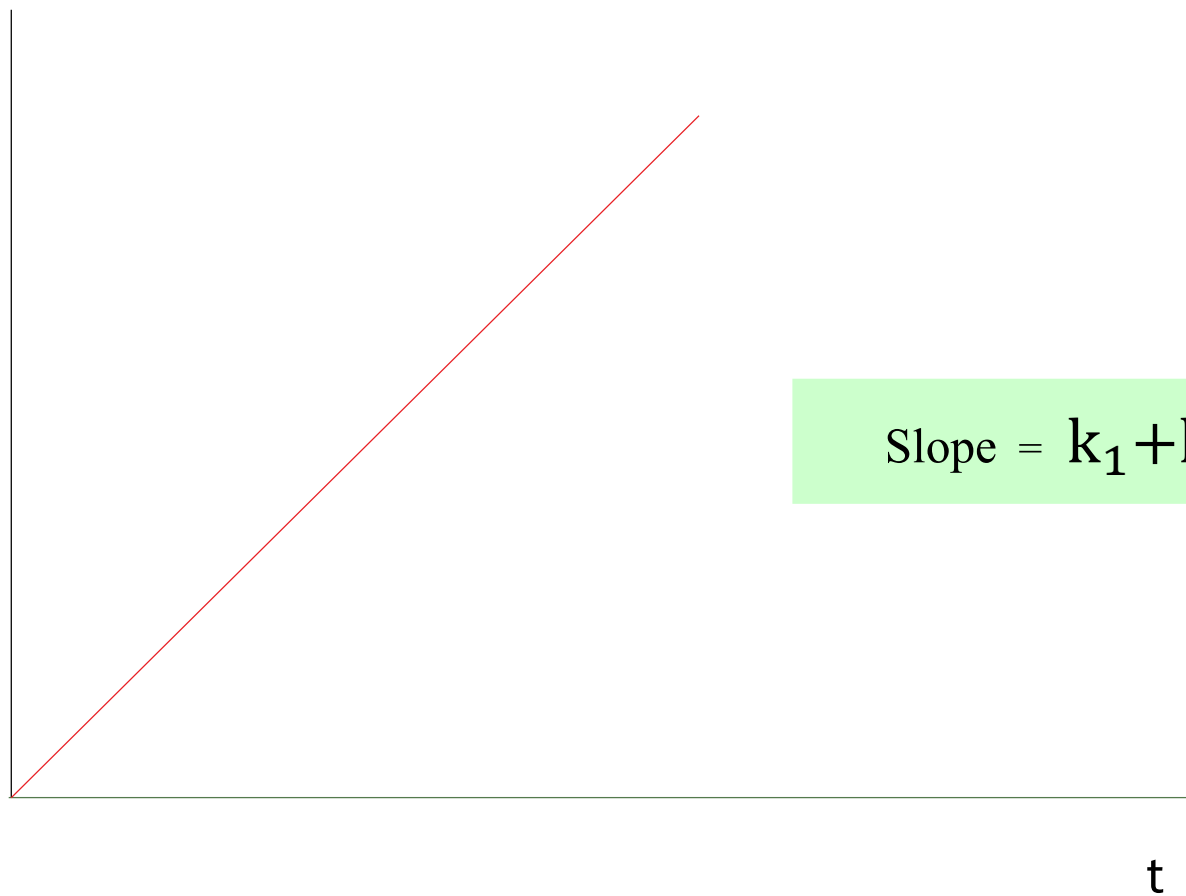
$$\ln \left(\frac{X_e}{X_e - x} \right) = \frac{X_e (k_1 + k_{-1}) t}{X_e} \quad (16)$$


$$\ln \left(\frac{X_e}{X_e - x} \right) = (k_1 + k_{-1}) t \quad (17)$$

$$\ln \left(\frac{X_e}{X_e - x} \right) = (k_1 + k_{-1})t$$

$$y = mx + c$$

$$\ln \frac{x_e}{x_e - x}$$



$$\text{Slope} = k_1 + k_2$$

ที่สภาวะสมดุล

อัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้า = อัตราการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ

$$k_1[A]_e = k_{-1}[B]_e$$

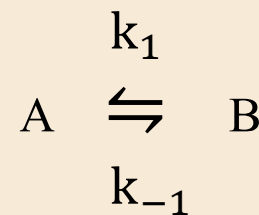
$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[B]_e}{[A]_e} = K_{eq}$$

Half-life ($t_{1/2}$)

แทนค่า $t = t_{1/2}$; $x = \frac{X_e}{2}$ ในสมการที่ (17)

$$\ln\left(\frac{X_e}{X_e - x}\right) = (k_1 + k_{-1})t \quad (17)$$

$$\ln\left(\frac{X_e}{X_e - \frac{X_e}{2}}\right) = (k_1 + k_{-1})t_{1/2} \quad (20)$$



(18)

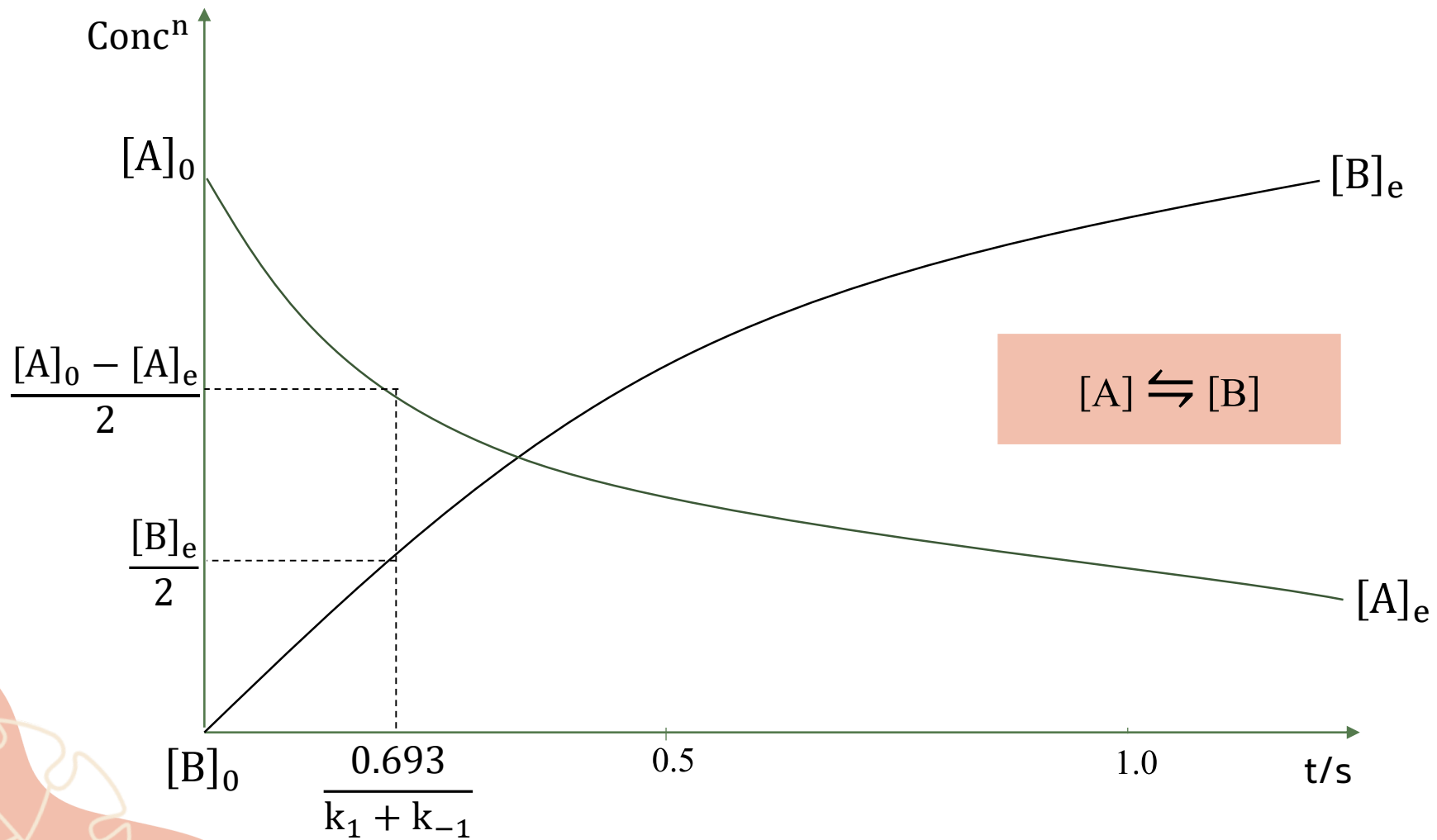
(19)

(17)

(20)

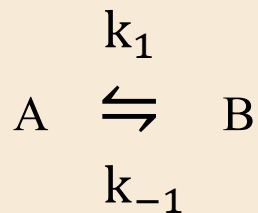
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1 + k_{-1}} = \frac{0.693}{(k_1 + k_{-1})}$$

(21)



แบบที่2 สารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ผสมกันอยู่ตั้งแต่เริ่มปฏิกิริยา

สมการทั่วไป



เมื่อ a = ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารA

b = ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารB

$a-x$ = ความเข้มข้นของสารA ที่เวลาใด ๆ

$b+x$ = ความเข้มข้นของสารB ที่เวลาใด ๆ

	ความเข้มข้น ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	
	A	B
ที่เริ่มต้น $t = 0$	a	b
ที่เวลาใด ๆ $t = t$	$a-x$	$b+x$

สมการอัตราการเกิด B

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \overset{\text{[A]}}{(a - x)} - k_{-1} \overset{\text{[B]}}{(b + x)} \quad (22)$$

ที่ equilibrium $\frac{dx}{dt} = 0$

$$0 = k_1(a - x_e) - k_{-1}(b + x_e) \quad (23)$$

$$k_{-1} = \frac{k_1(a - x_e)}{(b + x_e)} \quad (24)$$

หรือ

$$0 = k_1(a - x_e) - k_{-1}(b + x_e)$$

$$0 = k_1a - k_1x_e - k_{-1}b - k_{-1}x_e$$

$$0 = k_1 a - k_{-1} b - (k_1 + k_{-1})x_e$$

$$(k_1 + k_{-1})x_e = k_1 a - k_{-1} b$$

$$x_e = \frac{k_1 a - k_{-1} b}{(k_1 + k_{-1})}$$

(25)

แทนสมการ (24) ลงในสมการที่ (22)

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - \frac{k_1(a - x_e)}{(b + x_e)}(b + x)$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1(a - x)(b + x_e) - k_1(a - x_e)(b + x)}{b + x_e}$$

$$= \frac{k_1 a(b + x_e) - k_1 x(b + x_e) - k_1 a(b + x) - k_1 x_e(b + x)}{b + x_e}$$

$$= \frac{\cancel{k_1 ab} + k_1 ax_e - k_1 xb - \cancel{k_1 xx_e} - \cancel{k_1 ab} - k_1 ax + k_1 x_e b + \cancel{k_1 x_e x}}{b + x_e}$$

$$= \frac{k_1 ax_e - k_1 xb - k_1 ax + k_1 x_e b}{b + x_e}$$

$$= \frac{k_1 (ax_e - xb - ax + x_e b)}{b + x_e}$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 [a(x_e - x) + b(x_e - x)]}{b + x_e} = \frac{k_1 (a + b)(x_e - x)}{(b + x_e)}$$

(26)

อินทิเกรตสมการที่ (26)

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1(a+b)(x_e - x)}{(b + x_e)}$$

$$\int \frac{1}{x_e - x} dx = \int \frac{k_1(a+b)}{(b + x_e)} dt$$

$$-\ln(x_e - x) = \frac{k_1(a+b)}{(b + x_e)} \cdot t + C \quad (27)$$

ที่ $t = 0, x = 0 \therefore C = -\ln x_e$

เขียนสมการ (27) ใหม่ได้เป็น

$$\ln \frac{x_e}{(x_e - x)} = \frac{k_1(a+b)}{(b + x_e)} \cdot t \quad (28)$$

แทนสมการ (25) ลงในสมการที่ (28) ด้านขวา

$$x_e = \frac{k_1 a - k_{-1} b}{(k_1 + k_{-1})} \quad (25)$$

จะได้

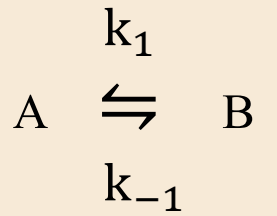
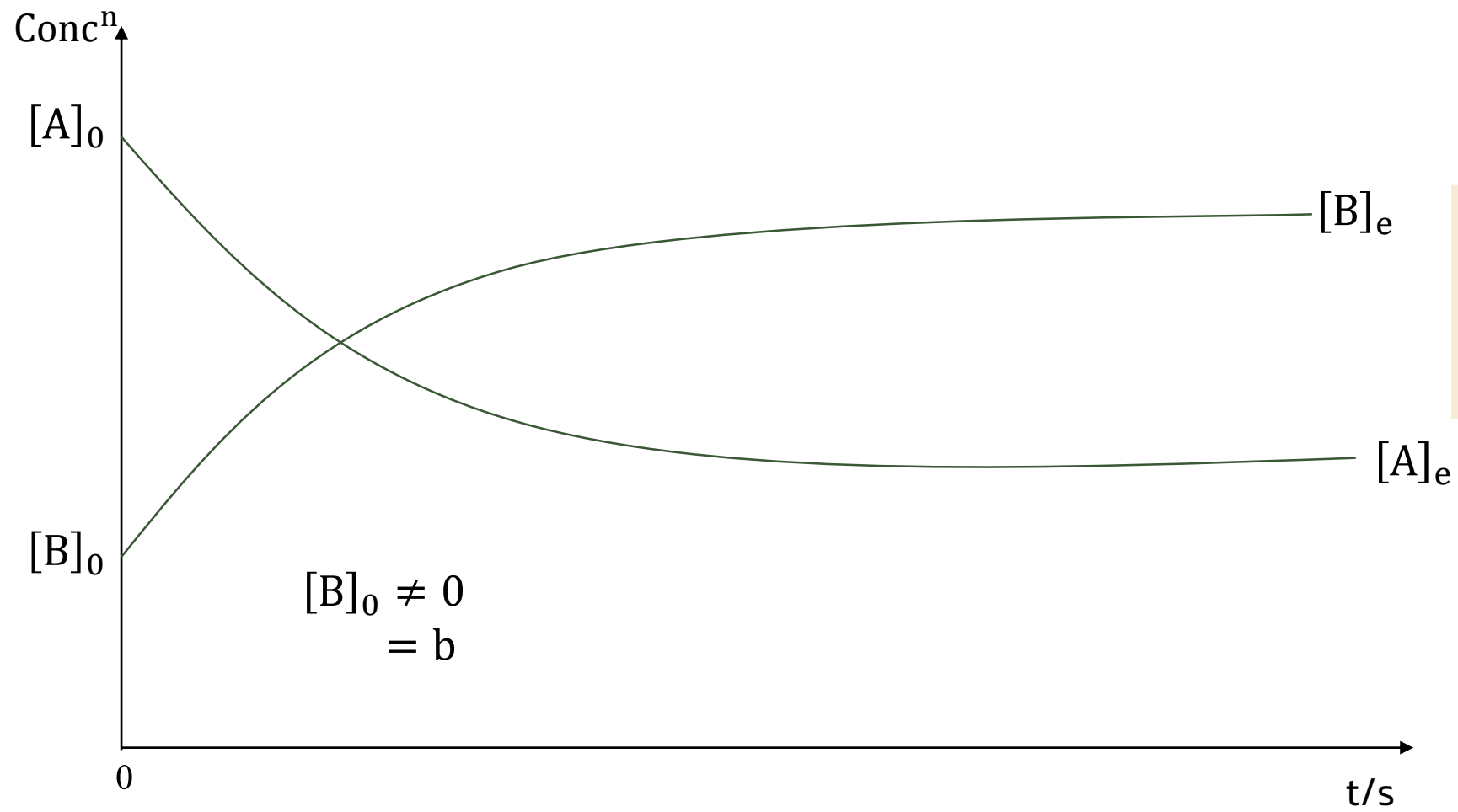
$$\begin{aligned} \ln \left(\frac{x_e}{x_e - x} \right) &= \frac{k_1(a + b) \cdot t}{b + \left(\frac{k_1 a - k_{-1} b}{k_1 + k_{-1}} \right)} \\ &= \frac{k_1(a + b) \cdot t (k_1 + k_{-1})}{k_1 b + \cancel{k_{-1} b} + k_1 a - \cancel{k_{-1} b}} \\ &= \frac{\cancel{k_1} (a + b) \cdot t (k_1 + k_{-1})}{\cancel{k_1} (a + b)} \end{aligned}$$

$$\ln \left(\frac{x_e}{x_e - x} \right) = (k_1 + k_{-1})t$$

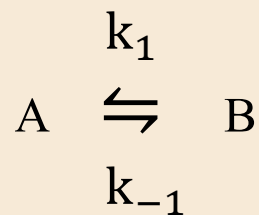
*เช่นเดียวกับสมการที่ (17)

(29)

$$\therefore t_{1/2} = \frac{0.693}{(k_1 + k_{-1})} \quad (30)$$



ตัวอย่าง : ปฏิกริยา



ได้ผลการทดลองดังนี้

เวลา (s)	0	1830	3816	7260	12006	∞
[A] (M)	100	88.1	76.3	62.0	48.5	17

ถ้าที่เริ่มต้นปฏิกริยามีเฉพาะสารตั้งต้น A จงหาค่า k_1 และ k_{-1}

วิธีทำ ปฏิกริยาย้อนกลับอันดับหนึ่ง

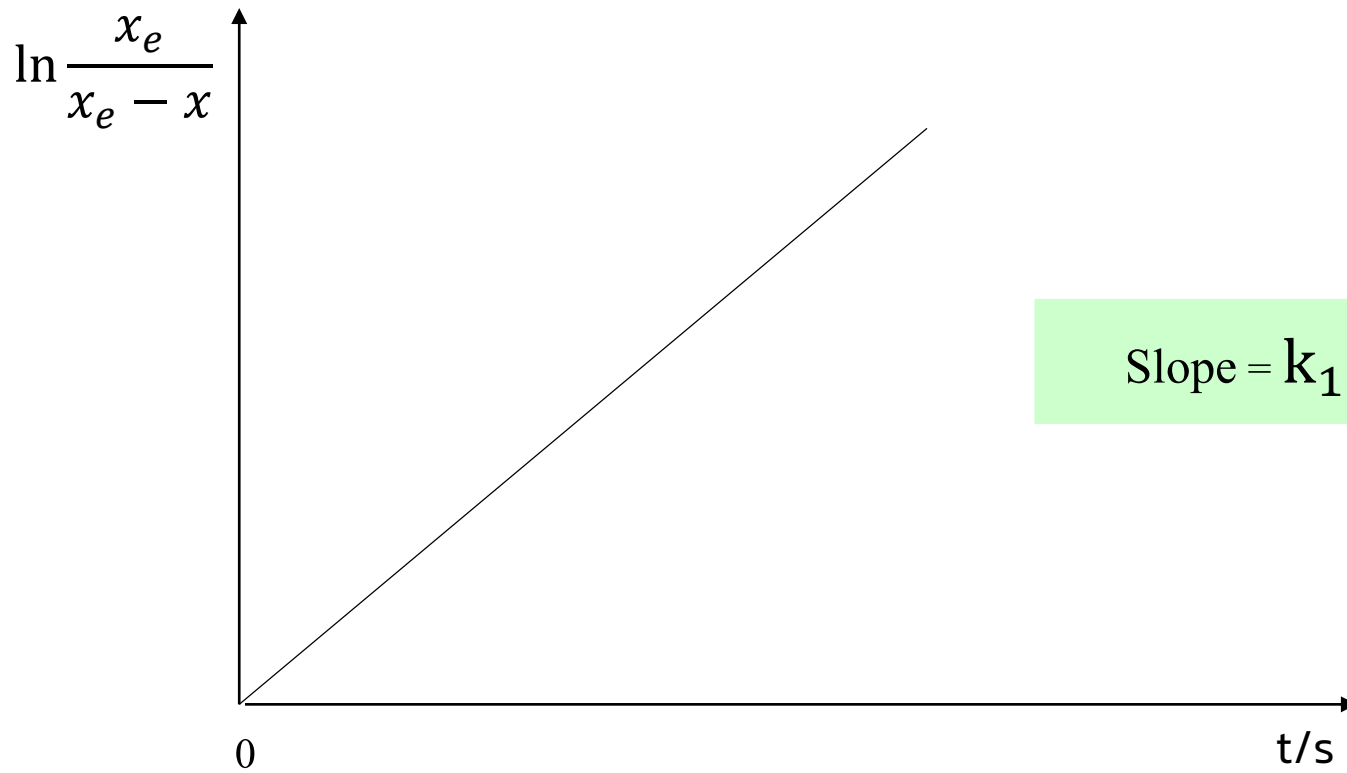
$$\ln \frac{x_e}{(x_e - x)} = (k_1 + k_{-1}) \cdot t$$

โดยที่ x_e = ความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์ที่สมดุล

x = ความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์ที่เวลาใด ๆ

ที่	A	$\rightleftharpoons$ B	$x_e - x$	$\ln \left(\frac{x_e}{x_e - x} \right)$
t = 0	100	0	$83 - 0 = 83$	0
t = 1830	88.1	11.9	$83 - 11.9 = 71.1$	0.15
t = 3816	76.3	23.7	$83 - 23.7 = 59.3$	0.34
t = 7260	62.0	38	$83 - 38 = 45$	0.61
t = 12006	48.5	51.5	$83 - 51.5 = 31.5$	0.97
t = ∞	17	83 = x_e	-	-

- หาค่า $\ln \left(\frac{x_e}{x_e - x} \right)$ แล้วเขียนกราฟระหว่าง $\ln \left(\frac{x_e}{x_e - x} \right)$ กับ t



วิธีที่ 1

หา k_1
(สมการ (4))

จาก

$$k_1 a = x_e (k_1 + k_{-1})$$

(1)

เมื่อ a = ความเข้มข้นเริ่มต้นของสาร $A = 100 \text{ M}$

หา k_{-1}
(สมการ (5))

จาก

$$k_{-1} = \frac{k_1 (a - x_e)}{x_e} \quad \text{โดยแทน } k_1 \text{ ที่ทราบค่าแล้วจาก (1)}$$

หรือ

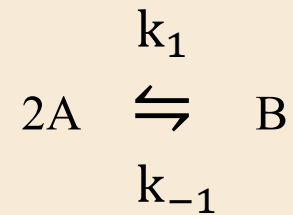
$$k_{-1} = \text{slope} - k_1$$

วิธีที่ 2



แบบที่3 ปฏิกริยาย้อนกลับที่มีปฏิกริยาทั่วไปเป็น

* ที่เริ่มต้นปฏิกริยาไม่มีสารB



	ความเข้มข้น (mol · L ⁻¹)	
	A	B
ที่เริ่มต้น t = 0	a	0
ที่เวลาใด ๆ t = t	(a-x)	$\frac{x}{2}$

สมการอัตราของการเกิด B

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_{-1}\left(\frac{x}{2}\right)$$

(31)

อินทิเกรตสมการที่ (31) จะได้

$$\ln \left(\frac{x_e}{x_e - x} \right) = (k_1 + k_{-1})t$$

(32.)

เช่นเดียวกับแบบที่ 1 และ 2

ที่ equilibrium $\frac{dx}{dt} = 0$

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_{-1} \left(\frac{x}{2} \right)$$

$$k_1(a - x_e) - k_{-1} \left(\frac{x_e}{2} \right) = 0$$

$$k_1 = \frac{k_{-1}x_e}{2(a - x_e)}$$

$$k_{-1} = \frac{2k_1(a - x_e)}{x_e}$$

$$a = \frac{x_e k_{-1}}{2k_1} + x_e$$

$$a = \frac{x_e k_{-1} + 2k_1 x_e}{2k_1}$$

แทนค่า k_1 ในสมการที่ (31)

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - \frac{\cancel{2}k_1(a - x_e)}{x_e} \left(\frac{x}{\cancel{2}} \right)$$

$$= \frac{k_1(a - x)x_e - k_1(a - x_e)x}{x_e}$$

$$= \frac{ak_1x_e - \cancel{xk_1x_e} - ak_1x + \cancel{xk_1x_e}}{x_e}$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{ak_1(x_e - x)}{x_e}$$

อินทิเกรต

$$\int \frac{1}{x_e - x} dx = \int \frac{ak_1}{x_e} dt$$

$$-\ln(x_e - x) = \frac{ak_1 t}{x_e} + C$$

(31.1)

หา $C = ?$ $t = 0, x = 0$

$$-\ln(x_e - 0) = \frac{\cancel{ak_1(0)}^0}{x_e} + C$$

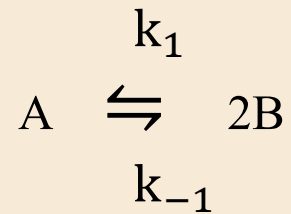
$$C = -\ln x_e$$

แทนค่า c ในสมการ (31.1)

$$-\ln(x_e - x) = \frac{ak_1t}{x_e} - \ln x_e$$

$$\ln \left(\frac{x_e}{x_e - x} \right) = \frac{ak_1t}{x_e}$$

หรือปฏิกิริยาที่สมการทั่วไปเป็น



*ที่เริ่มต้นปฏิกิริยาไม่มีสารB

$$\text{สมการอัตรา: } \frac{dx}{dt} = k_1 \left(a - \frac{x}{2} \right) - k_{-1}x$$

อินทิเกรตสมการที่(33.) ได้

$$\ln \left(\frac{x_e}{x_e - x} \right) = (k_1 + k_{-1})t$$

*เหมือนแบบที่ 1 และ แบบที่ 2

	ความเข้มข้น ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	
	A	B
ที่เริ่มต้น $t = 0$	a	0
ที่เวลาใด ๆ $t = t$	$(a - \frac{x}{2})$	x

(33)

(34)