



ปฏิกิริยาเชิงซ้อน

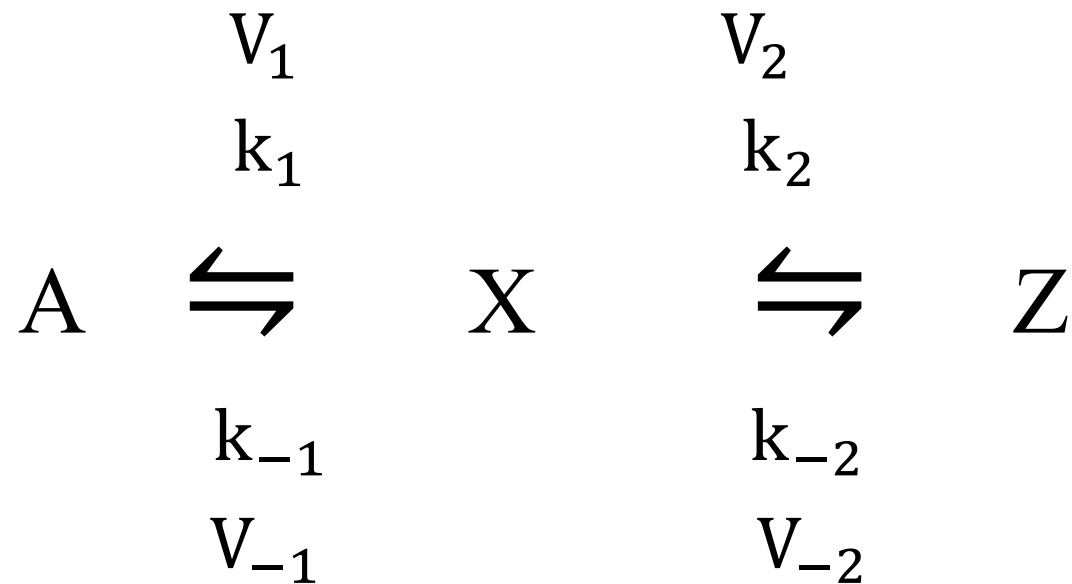
(Complex reaction)

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

$$= \epsilon V_X$$

จะได้ว่า

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

อัตราการสูญเสีย X = ϵV_{-X} = ผลบวกของทุกปฏิกิริยาที่เสีย X

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

ระบบอยู่ในสถานะสมดุล

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

“Steady-State Approximation”

2.) ชนิดของปฏิกิริยาเชิงซ้อน (Type of Complex Reaction)

2.1) ปฏิกิริยาย้อนกลับ (Reversible Reaction)

2.2) ปฏิกิริยาต่อเนื่อง (Consecutive Reaction)

2.3) ปฏิกิริยาคู่ขนาน (Parallel Reaction)

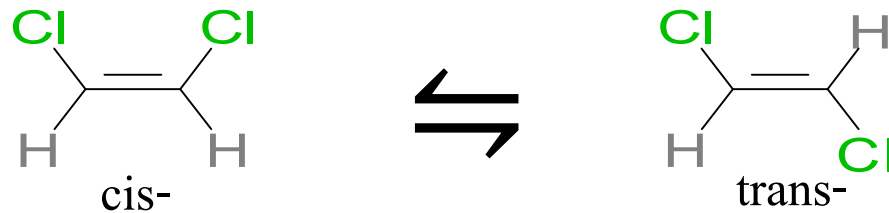
2.4) ปฏิกิริยาลูกโซ่ (Chain Reaction)

2.5) ปฏิกิริยาผสม (Mixed Reaction)

2.1) ปฏิกิริยาย้อนกลับ (Reversible Reaction)

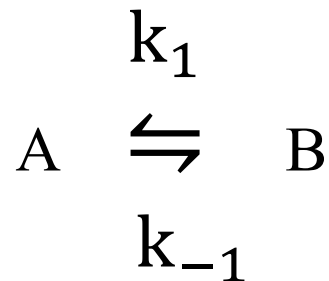
-สารผลิตภัณฑ์สามารถเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับไปเป็นสารตั้งต้น

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



การเกิด cis-trans isomerization reaction

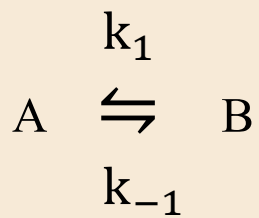
สามารถเขียนสมการทั่วไปได้เป็น



หาสมการอัตราของปฏิกิริยาย้อนกลับโดยการจำแนกชนิดของปฏิกิริยาย้อนกลับ ดังนี้

2.1.1) ปฏิกิริยาย้อนกลับอันดับหนึ่ง

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

∴ 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)

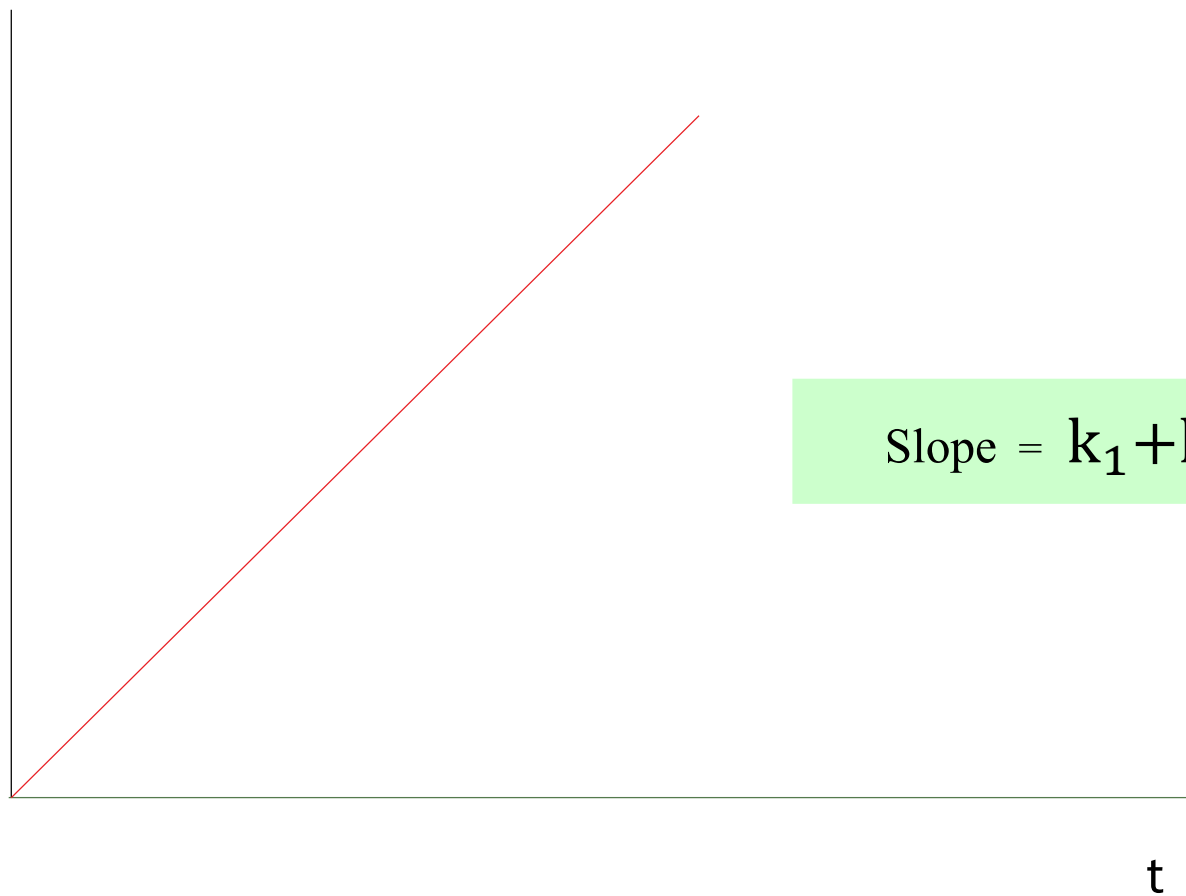
$$\ln \left(\frac{X_e}{X_e - x} \right) = \frac{X_e (k_1 + k_{-1}) t}{X_e} \quad (16)$$

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

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

$$y = mx + c$$

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



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

ที่สภาวะสมดุล

อัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้า = อัตราการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ

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

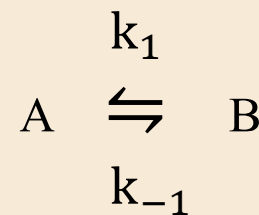
$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[B]_e}{[A]_e} = K_{eq}$$

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)

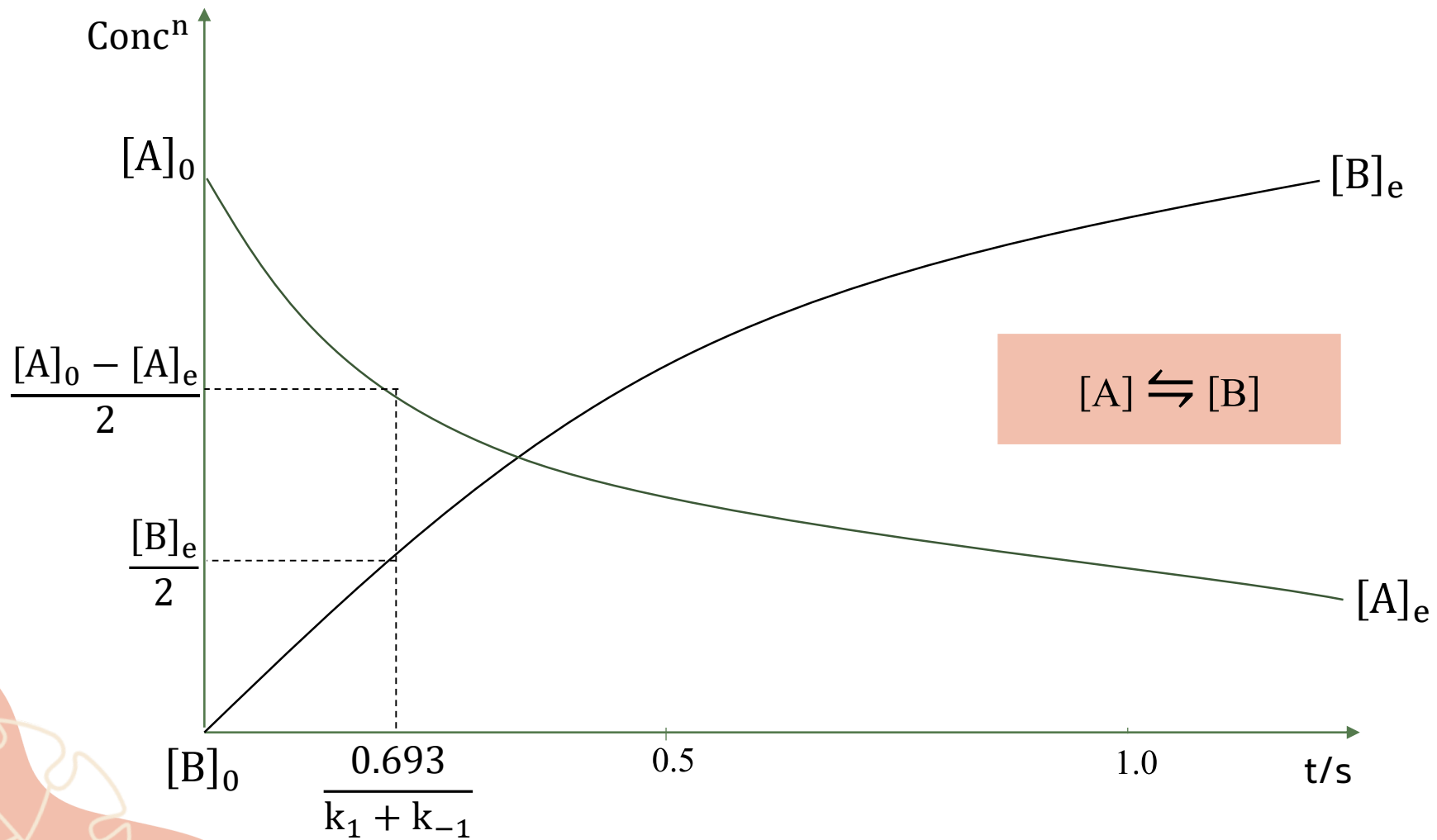
(19)

(17)

(20)

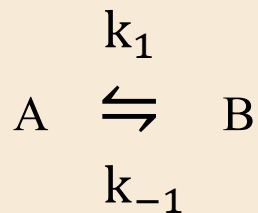
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1 + k_{-1}} = \frac{0.693}{(k_1 + k_{-1})}$$

(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

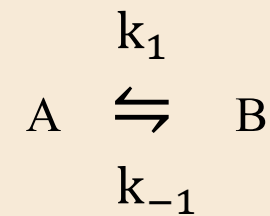
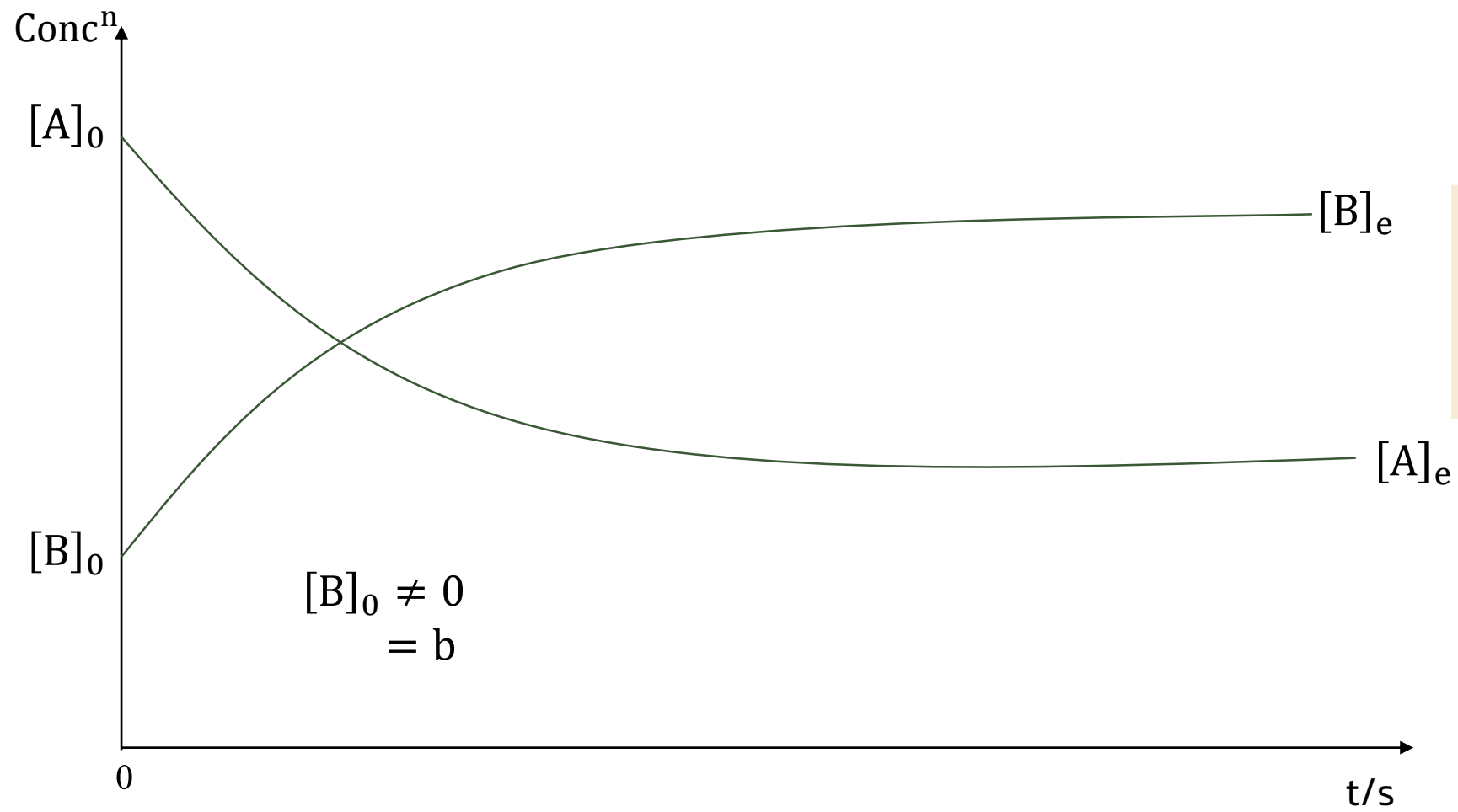
$$x_e = \frac{k_1 a - k_{-1} b}{(k_1 + k_{-1})} \quad (25)$$

จะได้

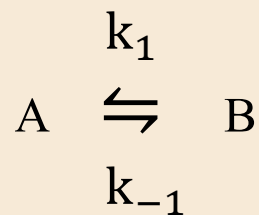
$$\begin{aligned} \ln \left(\frac{x_e}{x_e - x} \right) &= \frac{k_1(a + b) \cdot t}{b + \left(\frac{k_1 a - k_{-1} b}{k_1 + k_{-1}} \right)} \\ &= \frac{k_1(a + b) \cdot t (k_1 + k_{-1})}{k_1 b + \cancel{k_{-1} b} + k_1 a - \cancel{k_{-1} b}} \\ &= \frac{\cancel{k_1} (a + b) \cdot t (k_1 + k_{-1})}{\cancel{k_1}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

$$\ln \left(\frac{x_e}{x_e - x} \right) = (k_1 + k_{-1})t \quad \text{*เช่นเดียวกับสมการที่ (17)} \quad (29)$$

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



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

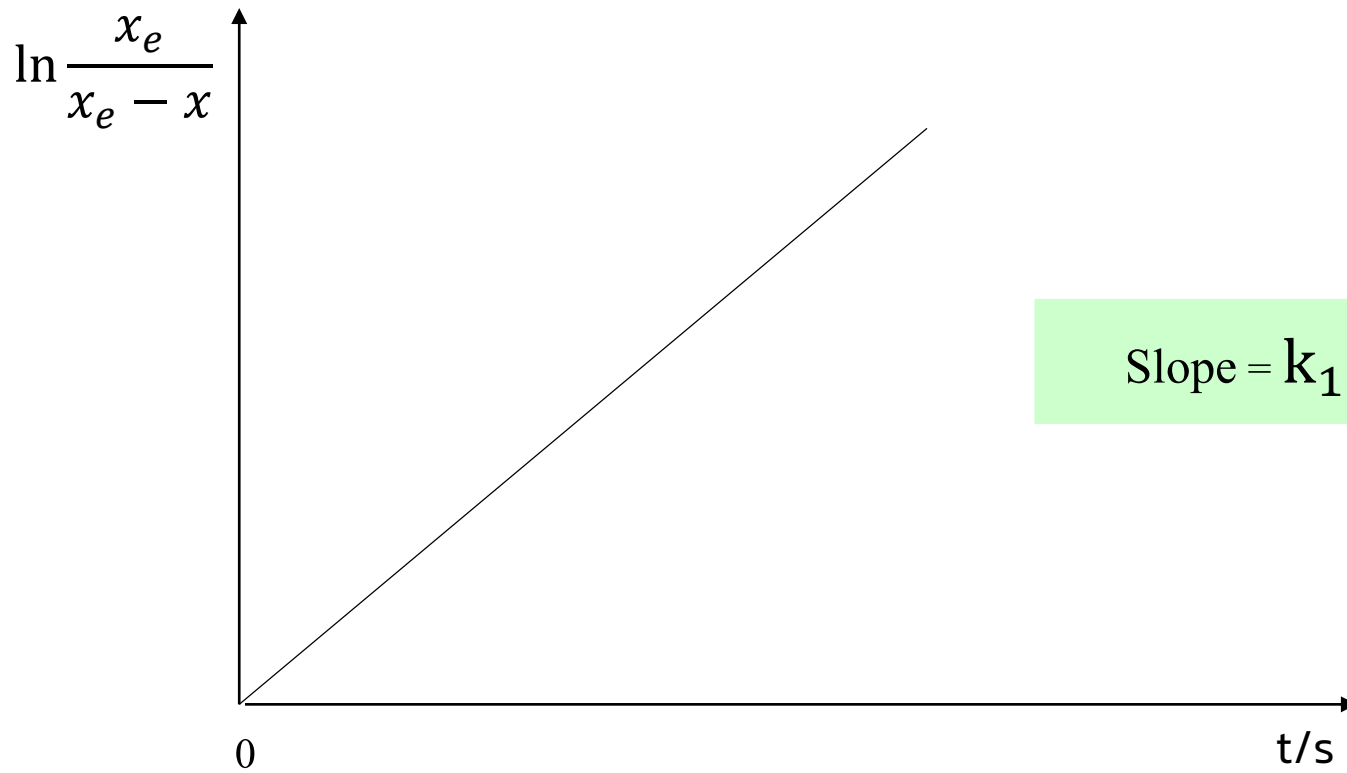
$$\ln \frac{x_e}{(x_e - x)} = (k_1 + k_{-1}) \cdot t$$

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

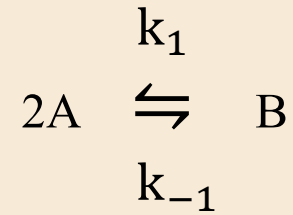
$$k_{-1} = \text{slope} - k_1$$

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)

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

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

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

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

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 $C = ?$ $t = 0, x = 0$

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

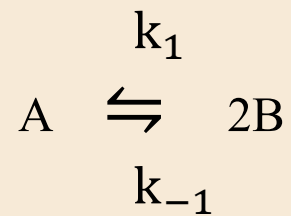
$$C = -\ln x_e$$

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

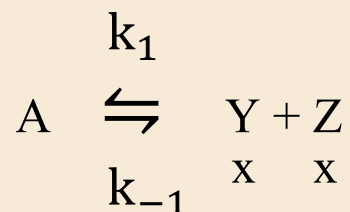
(33)

(34)

2.1.2) ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งไปข้างหน้าอันดับสองย้อนกลับ

*ที่เริ่มต้นปฏิกิริยามีเฉพาะสารตั้งต้น

ปฏิกิริยาทั่วไป:



เช่น $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$

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

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

x = ความเข้มข้นของสาร Y หรือ Z ที่เกิดขึ้นที่เวลาใดๆ

a-x = ความเข้มข้นของสาร A ที่เหลืออยู่ที่เวลาใดๆ

สมการอัตรา:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_1x^2 \quad \text{[x][x]} \quad (35.)$$

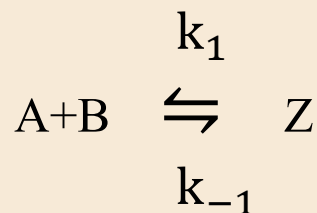
อินทิเกรตสมการ(35.) จะได้

$$\frac{x_e}{2a - x_e} \ln \frac{ax_e + x(a - x_e)}{a(x_e - x)} = k_1 t \quad (36.)$$

2.1.3) ปฏิกริยาอันดับสองไปข้างหน้าอันดับหนึ่งย้อนกลับ

*ที่เริ่มต้นปฏิกริยามีเฉพาะสารตั้งต้น

ปฏิกริยาทั่วไป:



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

เมื่อ a = ความเข้มข้นเริ่มต้นของสาร A และ B ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

x = ความเข้มข้นของสาร Z ที่เกิดขึ้นที่เวลาใดๆ

สมการอัตรา:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x)^2 - k_{-1}x \quad (37.)$$

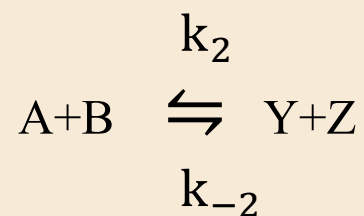
อินทิเกรตสมการ(37.) จะได้

$$\frac{x_e}{a^2 - x_e^2} \ln \frac{x_e(a - xx_e)}{a^2(x_e - x)} = k_1 t \quad (38.)$$

2.1.3) ปฏิกิริยาย้อนกลับอันดับสอง

*ที่เริ่มต้นปฏิกิริยามีเฉพาะสารตั้งต้น

ปฏิกิริยาทั่วไป:



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

เมื่อ a = ความเข้มข้นเริ่มต้นของสาร A และ B ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

x = ความเข้มข้นของสาร Y และ Z ที่เกิดขึ้นที่เวลาใดๆ

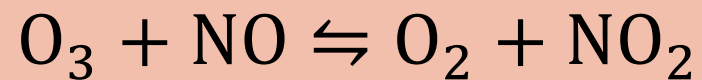
สมการอัตรา:

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a - x)^2 - k_{-2}(x)^2 \quad (39.)$$

อินทิเกรตสมการที่(39) จะได้

$$\frac{x_e}{2a(a - x_e)} \ln \left[\frac{x(a - 2x_e) + ax_e}{a(x_e - x)} \right] = k_2 t \quad (40.)$$

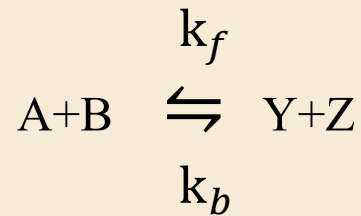
ตัวอย่างปฏิกิริยาย้อนกลับอันดับสอง:



Ozone Nitric oxide

สรุป Reversible reaction

ที่จุดสมดุล:



f = forward

b = backward

อัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้า = อัตราการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ

$$k_f[A][B] = k_b[Y][Z]$$

f = forward

b = backward

*สมดุลเคมี

$$\frac{k_f}{k_b} = \frac{[Y][Z]}{[A][B]} = k_{eq}$$

(41.)

การกำหนดค่าคงที่สมดุล:

เขียนสมการเคมีที่สมดุลแล้ว



เขียนสมการค่าคงที่สมดุล



แทนค่าตามความเข้มข้นที่สมดุลของสารที่เกี่ยวข้องใน
ปฏิกิริยา

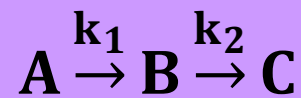
2.2) ปฏิกิริยาต่อเนื่อง (Consecutive Reaction)

*เป็น irreversible reaction ที่เกิดขึ้นต่อเนื่องกัน

2.2.1) ปฏิกิริยาต่อเนื่องอันดับหนึ่ง

แบบที่1 : ปฏิกิริยาต่อเนื่องอันดับหนึ่งที่มี 2 ขั้นตอน

ปฏิกิริยาทั่วไป :



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

โดยที่ a = ความเข้มข้นเริ่มต้นของสาร A

x,y,z = ความเข้มข้นของสาร A,B,C ที่เวลาใดๆ

$$\therefore a = x+y+z$$

อัตราการเกิดปฏิกิริยา:

$$-\frac{dx}{dt} = k_1 x \quad (42.)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_1 x - k_2 y \quad (43.)$$

$$\frac{dz}{dt} = k_2 y \quad (44.)$$

หาX:

อินทิเกรตสมการ(42) จะได้ความเข้มข้นของ A ที่เวลาใดๆ

$$\int_a^x \frac{1}{x} dx = \int_0^t -k_1 dt$$

$$\ln x \Big|_a^x = -k_1 t \Big|_0^t$$

$$\ln x - \ln a = -k_1 t - (-k_1 \overset{0}{0})$$

$$\ln \frac{x}{a} = -k_1 t$$

$$\frac{x}{a} = e^{k_1 t}$$

$$x = ae^{-k_1 t}$$

(45.)

หา y : (ความเข้มข้นของ B ที่เวลาใดๆ)

* โดยการแทนค่า x ลงในสมการ(43) ; $x = ae^{-k_1t}$

$$\frac{dy}{dt} = k_1x - k_2y \quad (43.)$$

จะได้เป็น

$$\frac{dy}{dt} = k_1 \frac{ae^{-k_1t}}{x} - k_2y \quad (46.)$$

อินทิเกรตสมการ(46)จะได้ว่า

$$y = \frac{k_1a}{k_2 - k_1} (e^{-k_1t} - e^{-k_2t}) \quad (47.)$$

หา z : (ความเข้มข้นของ B ที่เวลาใดๆ)

เราทราบว่า $\rightarrow a = x + y + z \quad \therefore z = a - x - y$

$$z = a - a e^{-k_1 t} - \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$z = a \left[1 - e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \right]$$

$$z = a \left[1 - \frac{(k_2 - k_1)e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} - \frac{(k_1)e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} + \frac{(k_1)e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right]$$

$$z = a \left[1 - \frac{(k_2)e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} + \frac{(k_1)e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} - \frac{(k_1)e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} + \frac{(k_1)e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right]$$

$$z = a \left[1 - \frac{(k_2)e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} + \frac{(k_1)e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right]$$

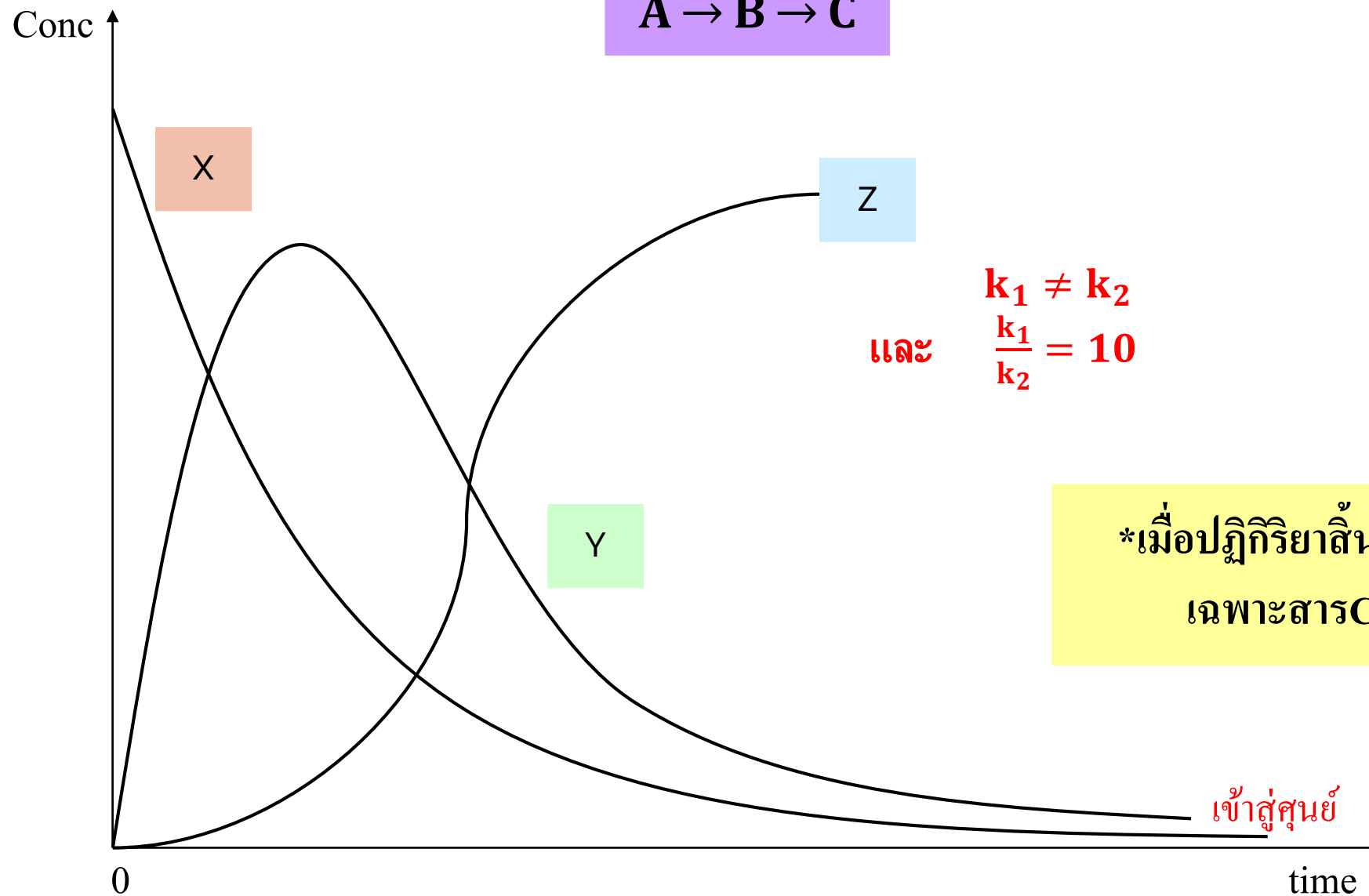
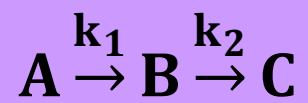
(48.)

พิจารณาการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$

$$x = ae^{-k_1 t}$$

$$y = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

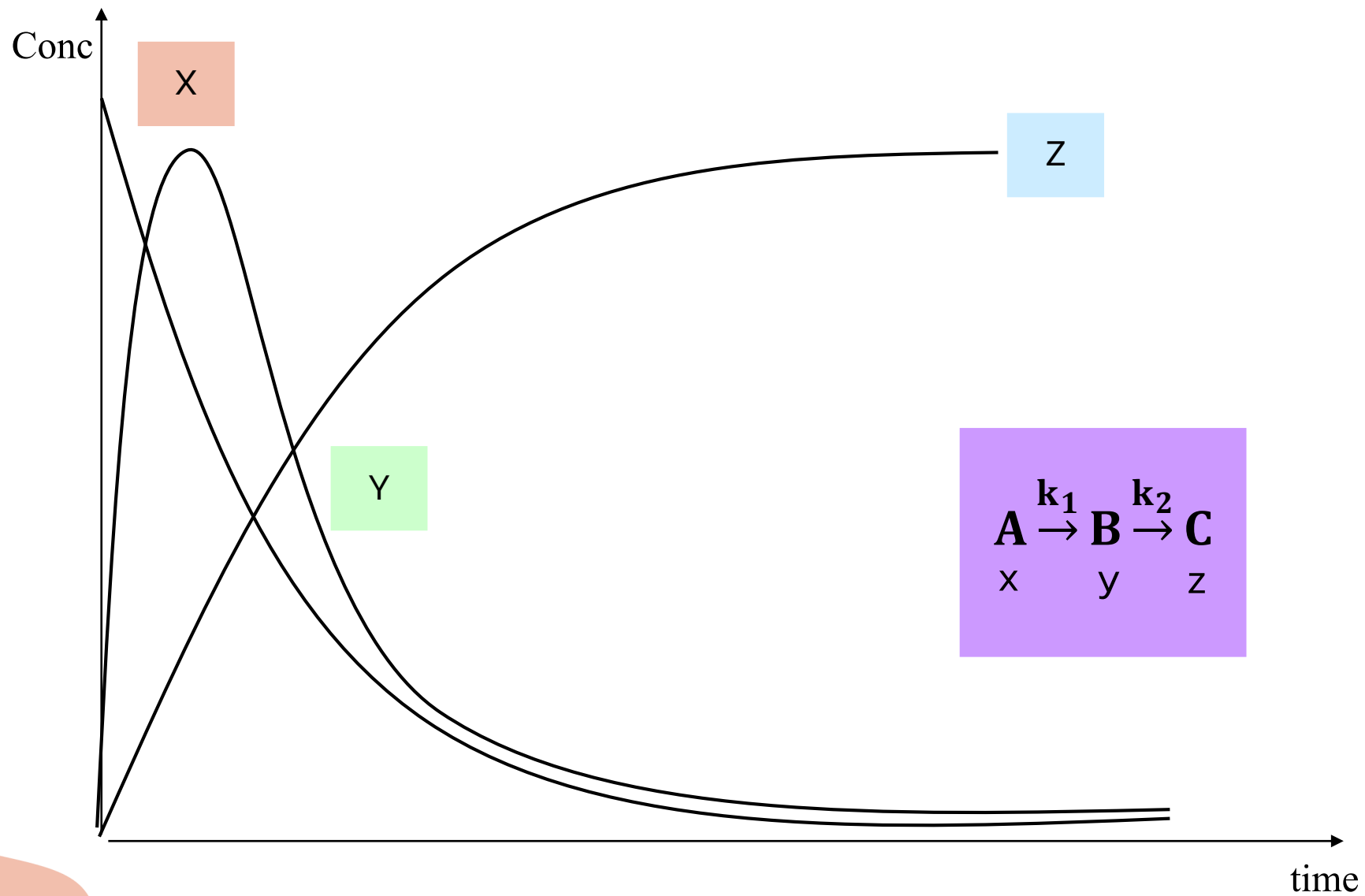
$$z = a \left[1 - \frac{(k_2)e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} + \frac{(k_1)e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right]$$



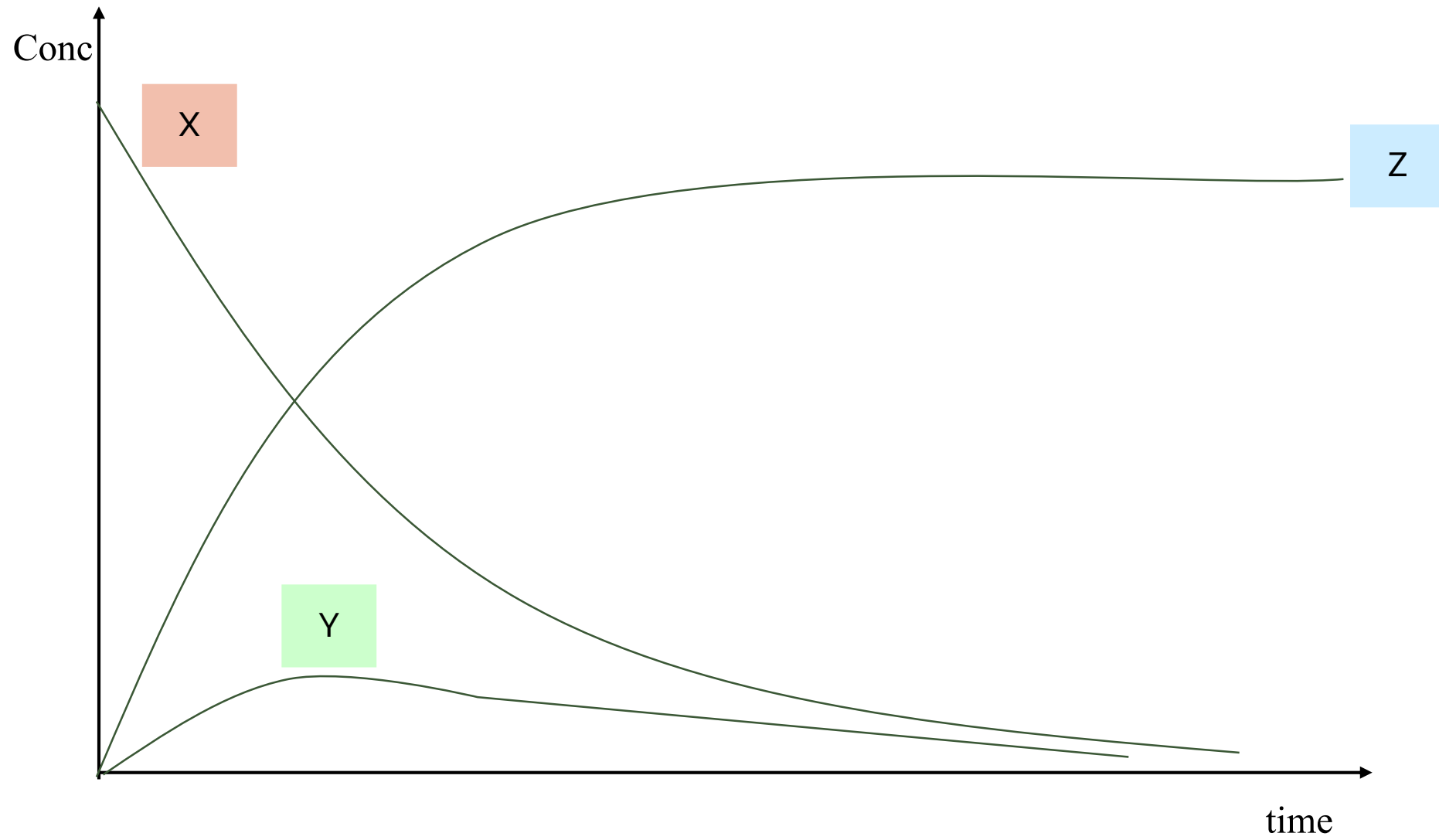
และ $k_1 \neq k_2$
 $\frac{k_1}{k_2} = 10$

*เมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดจะเหลือ
เฉพาะสารCเท่านั้น

$$k_1 \gg k_2$$



$$k_1 \ll k_2$$

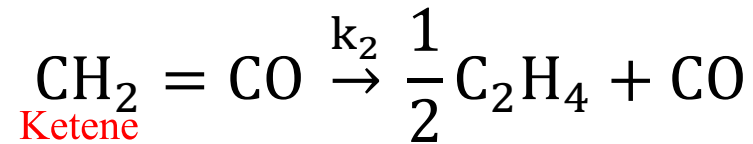
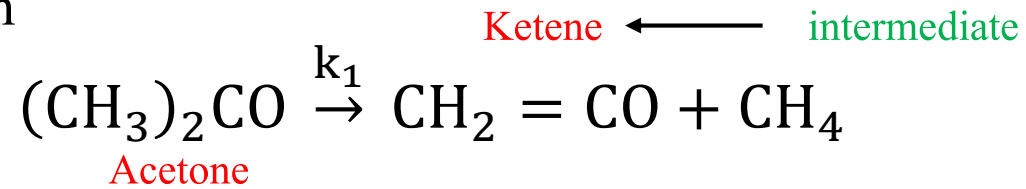


ตัวอย่าง Consecutive reaction

$k_2 \gg k_1$: intermediate

(Ketene) เปลี่ยนเป็น

Product อย่างรวดเร็ว



พิจารณา:

$$z = a \left[1 - \frac{(\cancel{k_2})e^{-k_1 t}}{\cancel{k_2 - k_1}} + \frac{(\cancel{k_1})e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right]$$

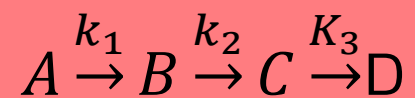
ตัดทิ้งได้

$$z = a(1 - e^{-k_1 t})$$

แบบที่2 : ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งต่อเนื่อง ที่มีมากกว่า 2 ขั้นตอน

ปฏิกิริยาต่อเนื่องที่มีมากกว่า 2 ขั้นตอน

*สามารถหาสมการอัตราได้จากการอินทิเกรตเช่นกัน แต่การอินทิเกรตจะยุ่งยากมากขึ้น



	ความเข้มข้น ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)			
	A	B	C	D
t = 0	a	0	0	0
t = t	x	y	z	s

สมการอัตราคิฟเฟอเรนเชียล

$$-\frac{dx}{dt} = k_1 x \xrightarrow{\text{อินทิเกรต}} x = ae^{-k_1 t}$$

$$\frac{dy}{dt} = k_1 x - k_2 y \xrightarrow{\text{อินทิเกรต}} y = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$\frac{dz}{dt} = k_2 y - k_3 z$$

(*)

แทนค่า y ลงใน (*) จะได้

$$\frac{dz}{dt} + k_3 z = \frac{k_1 k_2 a}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

อินทิเกรต:

$$z = \left(\frac{k_1 k_2 a}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} \right) e^{-k_1 t} + \left(\frac{k_1 k_2 a}{(k_1 - k_2)(k_3 - k_2)} \right) e^{-k_2 t} + \left(\frac{k_1 k_2 a}{(k_1 - k_3)(k_2 - k_3)} \right) e^{-k_3 t}$$

จาก $a = x + y + z + s$

$\therefore s = a - x - y - z$

$$s = a \left[\frac{k_2 k_3 e^{-k_1 t}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} - \frac{k_1 k_2 e^{-k_2 t}}{(k_1 - k_2)(k_3 - k_2)} - \frac{k_1 k_2 e^{-k_3 t}}{(k_1 - k_3)(k_2 - k_3)} \right]$$

2.2.1) ปฏิกริยาต่อเนื่องอันดับสูง

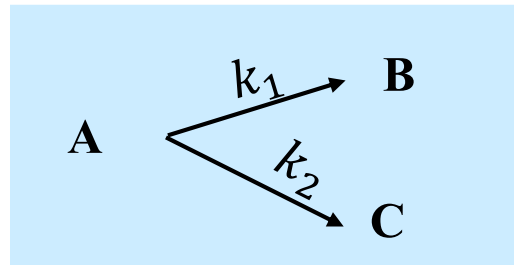
สมการดิฟเฟอเรนเชียลของปฏิกริยาแบบนี้จะไม่เป็นเส้นตรง (nonlinear) และหาคำตอบที่แท้จริงไม่ได้ ในการหาสมการอัตราต้องมีการตัดตัวแปรบางตัวออก

2.3) ปฏิกิริยาคู่ขนาน (Parallel Reaction)

2.3.1) การสลายตัวอันดับหนึ่งที่ให้ผลิตภัณฑ์ต่างกัน

* สารตั้งต้นตัวเดียวสลายตัวให้ผลิตภัณฑ์ที่แตกต่างกัน

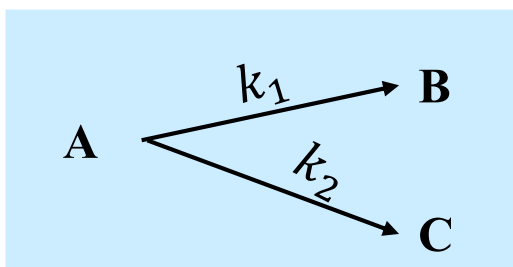
ปฏิกิริยาทั่วไป:



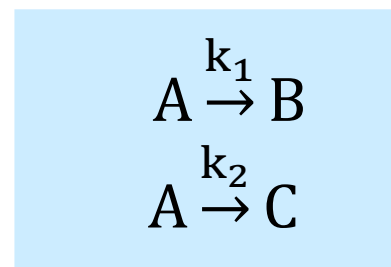
	ความเข้มข้น ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)		
	A	B	C
ที่เริ่มต้น $t=0$	$[A]_0$	0	0
ที่เวลาใดๆ $t=t$	$[A]$	$[B]$	$[C]$

โดยที่ $[A]_0$ = ความเข้มข้นเริ่มต้นของสาร A

$[A]$, $[B]$, $[C]$ = ความเข้มข้นที่เวลาใดๆของสาร A,B และ C ตามลำดับ



หรือ



1.) สมการอัตราดิฟเฟอเรนเชียล: แสดงการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ A

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] + k_2[A]$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = [A](k_1 + k_2)$$

(1.)

อินทิเกรตสมการ(1.) จาก $[A]_0 \rightarrow [A]$, $t=0 \rightarrow t=t$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{1}{[A]} d[A] = - \int_0^t (k_1 + k_2) dt$$

$$\ln[A] \Big|_{[A]_0}^{[A]} = -(k_1 + k_2)t \Big|_0^t$$

$$\ln[A] - \ln[A]_0 = -(k_1 + k_2)t - \cancel{(-(k_1 + k_2)(0))}^0$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -(k_1 + k_2)t$$

$$[A] = [A]_0 e^{-(k_1 + k_2)t}$$

(2.)

2.) สมการอัตราดิฟเฟอเรนเชียล: แสดงการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ B

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

(3.)

แทนค่า [A] ลงในสมการ(3.)

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A]_0 e^{-(k_1+k_2)t} \quad (4.)$$

อินทิเกรตสมการ(4.) จาก $[B]_0 \rightarrow [B]$, $t=0 \rightarrow t=t$

$$\int_0^{[B]} d[B] = \int_0^t k_1[A]_0 e^{-(k_1+k_2)t} dt$$

$$[B] \Big|_0^{[B]} = k_1[A]_0 \left(-\frac{1}{k_1 + k_2} \right) e^{-(k_1+k_2)t} \Big|_0^t$$

$$[B] = -\frac{k_1[A]_0}{(k_1 + k_2)} \left[e^{-(k_1+k_2)t} - \overset{1}{e^0} \right]$$

$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{(k_1 + k_2)} (1 - e^{-(k_1+k_2)t})$$

(5.)

3.) สมการอัตราดิฟเฟอเรนเชียล: แสดงการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ C

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[A] \quad (6.)$$

แทนค่า [A] ลงในสมการ(6.)

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[A]_0 e^{-(k_1+k_2)t} \quad (7.)$$

อินทิเกรตสมการ(7.) จาก $[C]_0 \rightarrow [C]$, $t=0 \rightarrow t=t$

$$\int_0^t d[C] = \int_0^t k_2[A]_0 e^{-(k_1+k_2)t} dt$$

$$[C] = \frac{k_2[A]_0}{(k_1 + k_2)} (1 - e^{-(k_1+k_2)t}) \quad (8.)$$

จากสมการ

$$[A] = [A]_0 e^{-(k_1 + k_2)t}$$

$$[B] = \frac{k_1 [A]_0}{(k_1 + k_2)} (1 - e^{-(k_1 + k_2)t})$$

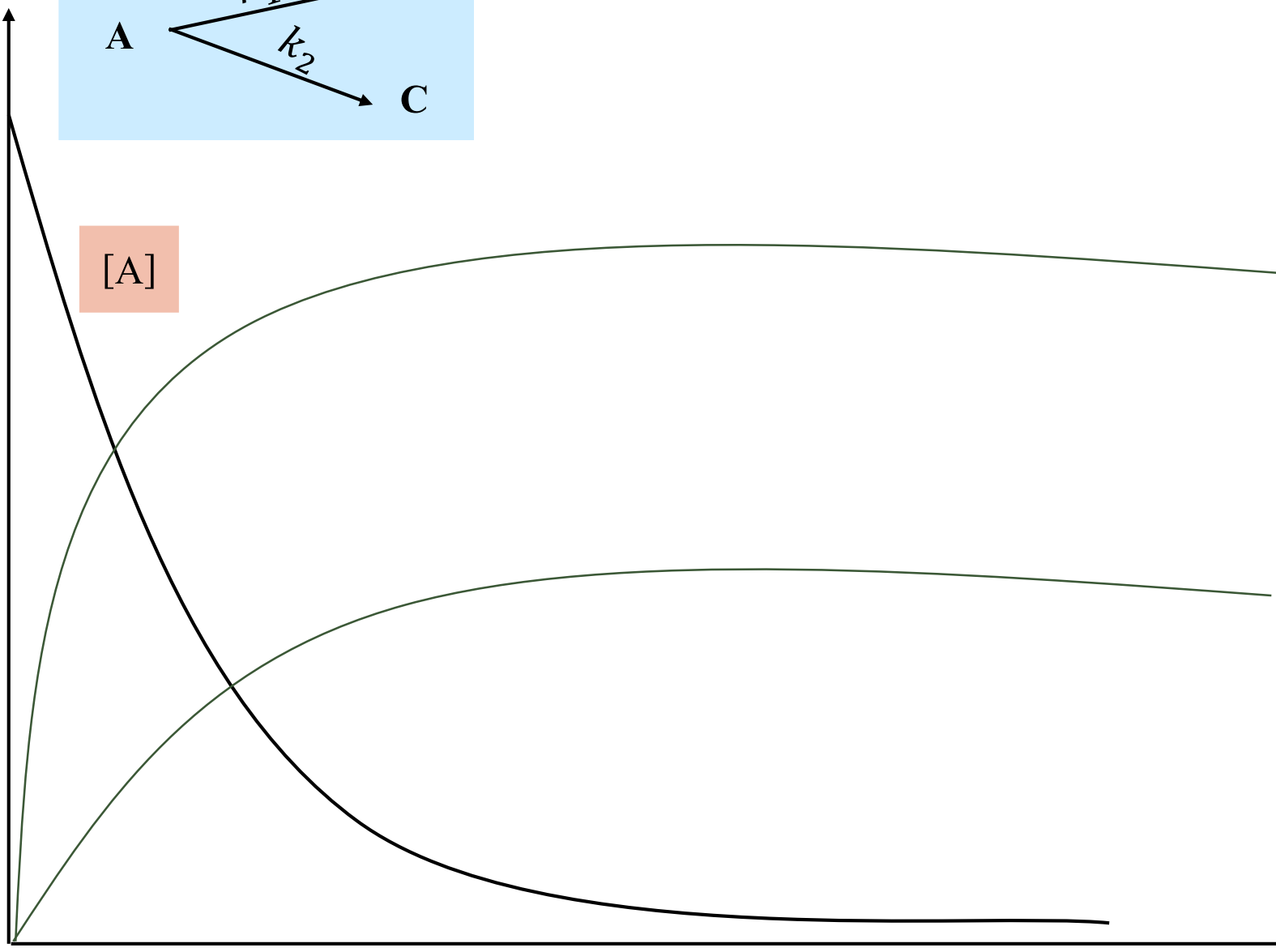
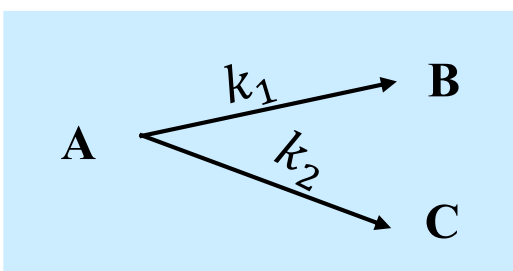
$$[C] = \frac{k_2 [A]_0}{(k_1 + k_2)} (1 - e^{-(k_1 + k_2)t})$$

อัตราส่วนของค่าคงที่อัตรา (ค่าคงที่อัตราสัมพัทธ์) หาได้จากการวัดความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ที่เวลาใดๆ

$$\frac{[B]}{[C]} = \frac{\frac{k_1 [A]_0}{(k_1 + k_2)} (1 - e^{-(k_1 + k_2)t})}{\frac{k_2 [A]_0}{(k_1 + k_2)} (1 - e^{-(k_1 + k_2)t})}$$

$$\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2}$$

อัตราส่วนแตกแขนง
(Branching ratio)



[B] or [C]

$k_1 > k_2$

$k_2 > k_1$

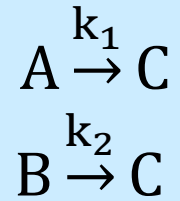
[C] or [B]



2.3.2) การสลายตัวอันดับหนึ่งที่ทำให้ผลิตภัณฑ์เหมือนกัน

*สารตั้งต้นต่างกัน สลายตัวให้ผลิตภัณฑ์เหมือนกันแบบปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง

ปฏิกิริยาทั่วไป:



	ความเข้มข้น ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)		
	A	B	C
ที่เริ่มต้น $t=0$	$[A]_0$	$[B]_0$	0
ที่เวลาใดๆ $t=t$	$[A]$	$[B]$	$[C]$

สมการอัตราดิฟเฟอเรนเชียล

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

(9.)

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1[A] + k_2[B] \quad (10.)$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_2[B] \quad (11.)$$

หา[A]

อินทิเกรตสมการ(9.) $[A]_0 \rightarrow [A]$, $t=0 \rightarrow t=t$

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

อินทิเกรต:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{1}{[A]} d[A] = - \int_0^t k_1 dt$$

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

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

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

(12.)

หา[B]

อินทิเกรตสมการ(11.) $[B]_0 \rightarrow [B]$, $t=0 \rightarrow t=t$

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

อินทิเกรต:

$$\int_{[B]_0}^{[B]} \frac{1}{[B]} d[B] = - \int_0^t k_2 dt$$

$$[B] = [B]_0 e^{-k_2 t}$$

(13.)

หา $[C]$ แทนค่า $[A]$ และ $[B]$ ลงในสมการ(10.) จะได้

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1 \underbrace{[A]_0 e^{-k_1 t}}_{[A]} + k_2 \underbrace{[B]_0 e^{-k_2 t}}_{[B]}$$

อินทิเกรต $[C]_0 = 0 \rightarrow [C], t=0 \rightarrow t=t$

$$[C] = [A]_0 - [A]_0 e^{-k_1 t} + [B]_0 - [B]_0 e^{-k_2 t}$$

(14.)