

จลนศาสตร์เคมี (Chemical Kinetics)

1. บทนำ
2. ทฤษฎีของจลนศาสตร์เคมี
3. อัตราการเกิดปฏิกิริยา
4. ความเข้มข้นและอัตราการเกิดปฏิกิริยา
5. กฎอัตราอินทิเกรต
6. ผลของอุณหภูมิต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา
7. กลไกของปฏิกิริยาและอัตราการเกิดปฏิกิริยา
8. ตัวเร่งปฏิกิริยาและอัตราการเกิดปฏิกิริยา

1. บทนำ

จลนศาสตร์เคมี:

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

ตัวอย่าง ปฏิกิริยาการเกิดน้ำจากก๊าซไฮโดรเจน และ ก๊าซออกซิเจน



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

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

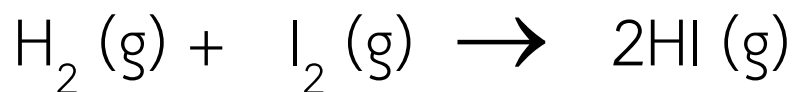
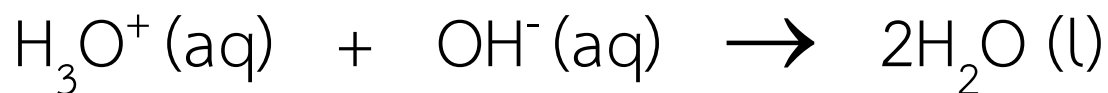
แต่ ในทางปฏิบัติ $2\text{H}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$ ที่ $P = 1 \text{ atm}$, $T = 25^\circ\text{C}$ ไม่มี H_2O เกิดขึ้น นอกจากจะมีการให้พลังงานไฟฟ้าหรือใส่ลวดทองคำขาว (Platinum) ที่อุณหภูมิสูง ปฏิกิริยาดังกล่าวจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว

อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีไม่มีความสัมพันธ์โดยตรงกับค่า ΔG ของปฏิกิริยา การที่เราจะทราบว่า ปฏิกิริยานั้นจะเกิดช้าหรือเร็ว และมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาอย่างไร ต้องใช้ความรู้ทางจลนศาสตร์ เข้ามาช่วย

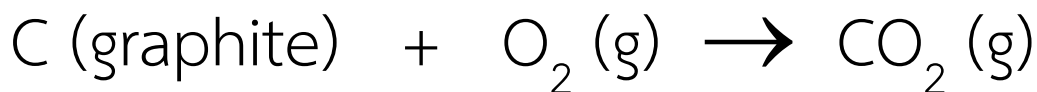
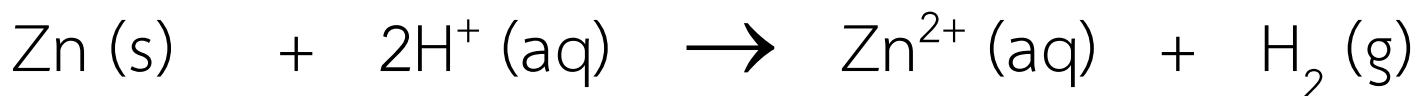
ชนิดของปฏิกิริยาเคมี:

แบ่งตามวัฏภาค (phase) ของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา ได้เป็น 2 ชนิด ได้แก่

1. ปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous reaction)



2. ปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous reaction)



2. ทฤษฎีของจลนศาสตร์เคมี

2.1 ทฤษฎีการชนกัน (The Collision Theory)

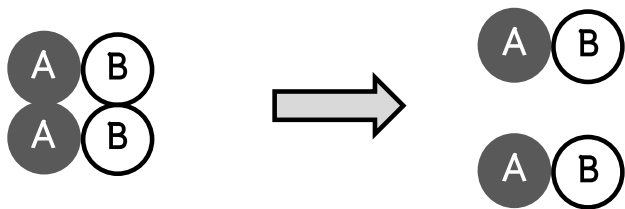
โมเลกุลของสารตั้งต้นชนกันและเกิดปฏิกิริยา เมื่อ

- ชนในลักษณะที่เหมาะสม (ถูกทิศทางและถูกจังหวะ)
- พลังงานในการชนต้องมากกว่าพลังงานกระตุ้น (Activation energy, E_a)
- ชนแล้วต้องเกิดการสร้างพันธะใหม่ระหว่างอะตอมของสารตั้งต้น

อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับ

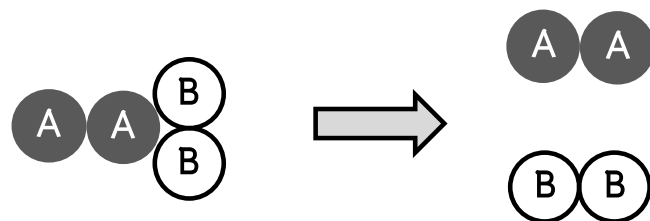
1) ทิศทางและพลังงานการชน

2) E_a : E_a มาก โอกาสเกิดปฏิกิริยาน้อย หรือปฏิกิริยาเกิดช้า



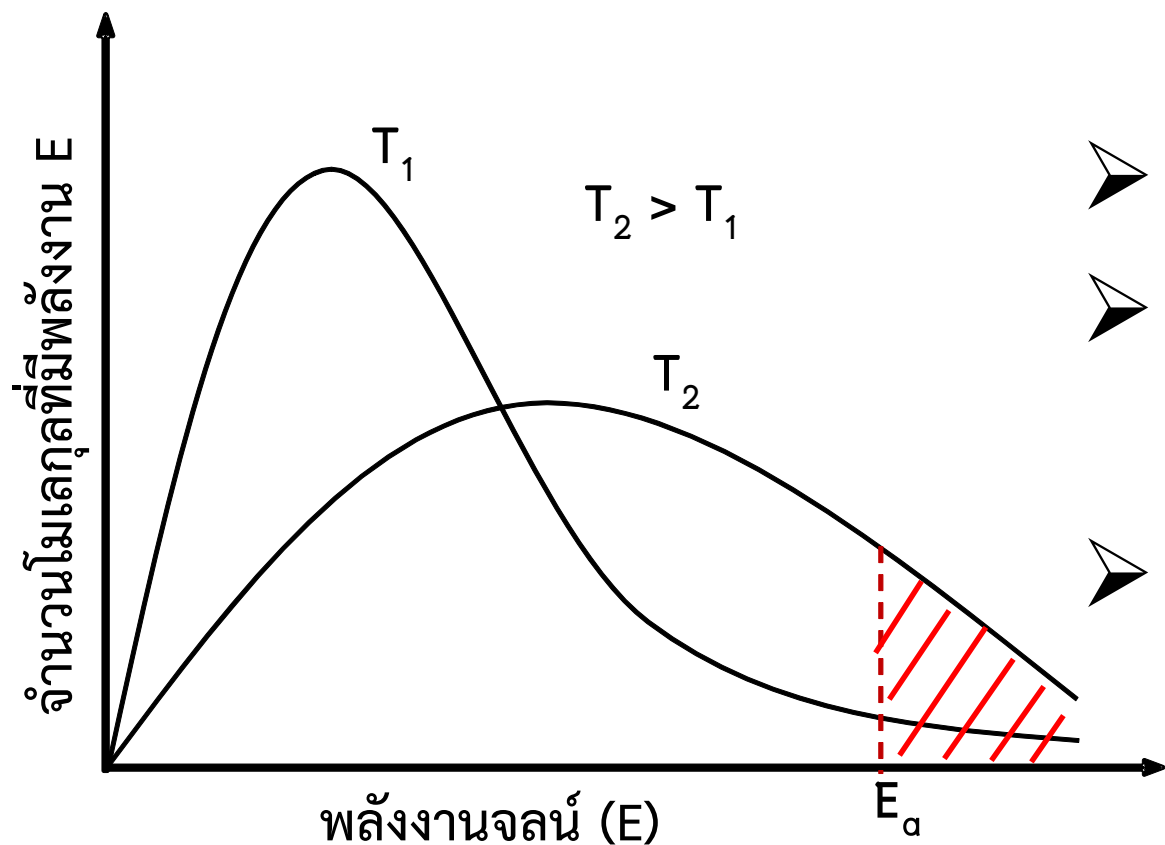
Effective collision

ชนแล้วเกิดปฏิกิริยา



Ineffective collision

ชนแล้วไม่เกิดปฏิกิริยา



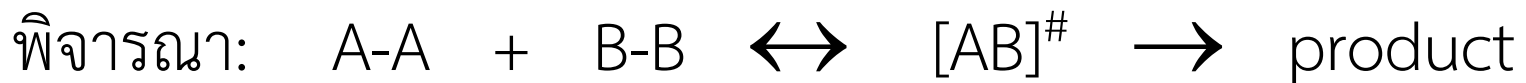
- เพิ่มอุณหภูมิ
- เพิ่มจำนวนโมเลกุลที่มีพลังงานมากกว่า E_a
- เพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยา

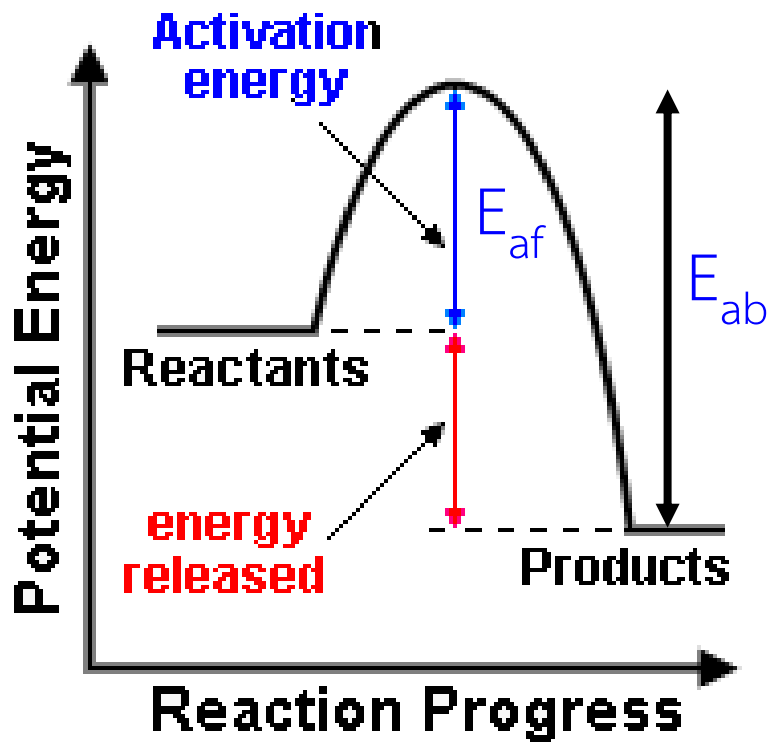
2.2 ทฤษฎีสถานะทรานสิชัน (The Transition State Theory)

สารตั้งต้นเคลื่อนที่เข้าใกล้กัน แล้วเกิดพันธะอย่างอ่อน ๆ ขึ้นระหว่างอะตอมคู่ที่จะเกิดปฏิกิริยา เรียกว่า **สถานะก่อกัมมันต์ (Transition state)** ซึ่งจะได้ **สารเชิงซ้อนกัมมันต์ (Activated complex)**

สารเชิงซ้อนกัมมันต์:

- มีพลังงานสูง ไม่เสถียร
- สลายตัว ให้สารผลิตภัณฑ์ตัวใหม่ (พันธะเดิมสลาย, พันธะใหม่เกิดขึ้น) หรือ กลับไปเป็นสารตั้งต้น เหมือนเดิมก็ได้





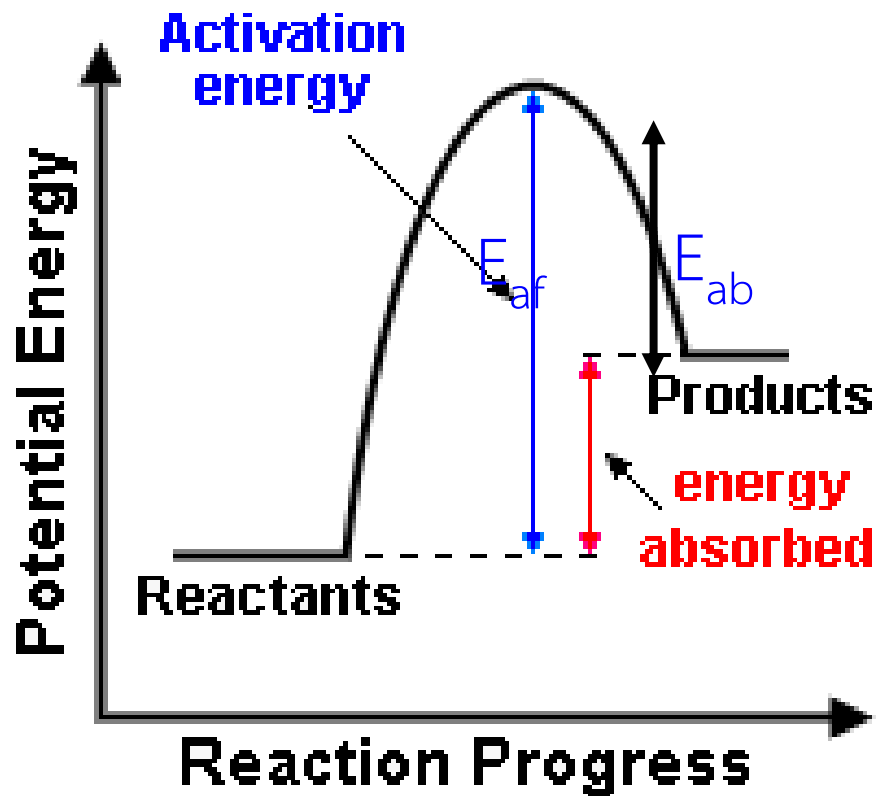
E_{af} = activation energy
ของปฏิกิริยาไปข้างหน้า

E_{ab} = activation energy
ของปฏิกิริยาย้อนกลับ

Exothermic reaction

$$E_{af} < E_{ab}$$

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



Endothermic reaction

$$E_{af} > E_{ab}$$

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

อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับ:

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

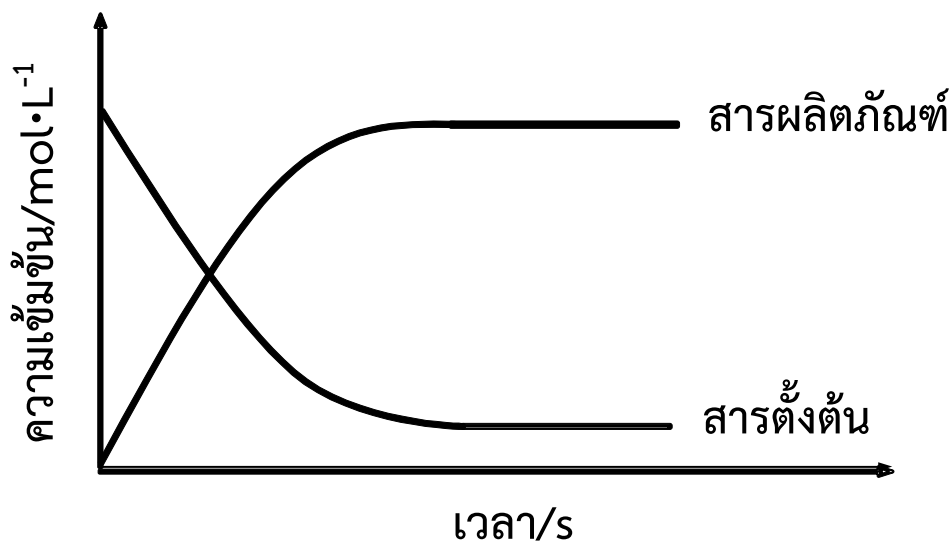
3. อัตราการเกิดปฏิกิริยา

คำนวณได้จากการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารที่เกี่ยวข้องเทียบกับเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา



เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป:

- ความเข้มข้นของสาร C เพิ่มขึ้น
- ความเข้มข้นของสาร A และ B ลดลง



อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี (Reaction rate) หมายถึง “อัตราการเร็วของการหายไปของสารตั้งต้น หรืออัตราการเพิ่มขึ้นของสารผลิตภัณฑ์ เมื่อเวลาของปฏิกิริยาดำเนินไป”



- อัตราการหายไปของสาร A เป็น a/b เท่า ของอัตราการหายไปของสาร B
- การเขียนอัตราการเกิดปฏิกิริยาในรูปสารต่างๆ 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 dm^{-3})

หน่วยของอัตราการเกิดปฏิกิริยา: $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ หรือ $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$ 12

Example 1 ปฏิกิริยาการเกิด NH_3 (g) จาก N_2 (g) และ H_2 (g) ถ้าอัตราการเกิด NH_3 (g) = $4 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ จงหาอัตราการสลายตัวของ N_2 (g) และ H_2 (g)



$$\text{Rate} = -\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$$

$$\frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = 4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \text{อัตราการสลายตัวของ } \text{N}_2 &= -\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} \\ &= \frac{1}{2} (4) \\ &= -2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{อัตราการสลายตัวของ } H_2 &= -\frac{1}{3} \frac{d[H_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[NH_3]}{dt} \\
 &= -3 \times \frac{1}{2} (4) \\
 &= -6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}
 \end{aligned}$$

ปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี

1.ธรรมชาติของสารตั้งต้น: สารต่างชนิดกันจะมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีต่างกัน สารบางชนิดเกิดปฏิกิริยายาก บางชนิดเกิดปฏิกิริยารวดเร็วจนวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาไม่ได้

2.ความเข้มข้น(หรือความดัน ในกรณีของก๊าซ) ของสารตั้งต้น:
ปฏิกิริยาเอกพันธ์: อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้น
ปฏิกิริยาวិวิธพันธ์: อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างเฟสของสารที่ทำปฏิกิริยากัน

3.อุณหภูมิ: ปฏิกิริยาเคมีโดยส่วนใหญ่พบว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มเมื่ออุณหภูมิเพิ่ม ยกเว้น ปฏิกิริยาการสลายตัวของธาตุกัมมันตรังสี

4.ตัวเร่ง (Catalyst) หรือ ตัวยับยั้ง (Inhibitor) ปฏิกิริยา
Catalyst - ทำให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้น

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

Inhibitor - ทำให้ปฏิกิริยาเกิดช้าลง

- Activation energy (E_a) เพิ่มขึ้น
- ΔH และ ปริมาณสารผลิตภัณฑ์ (product) คงที่
- ปริมาณ inhibitor คงเดิม เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา

5.ขนาดของอนุภาคของของแข็งหรือของเหลวในปฏิกิริยารีดอกซ์:

เนื่องจากปฏิกิริยารีดอกซ์เกิดขึ้นเฉพาะที่ผิวของวัสดุภาคที่เข้าทำปฏิกิริยา ดังนั้นอัตราเร็วของปฏิกิริยาจึงขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวสัมผัส

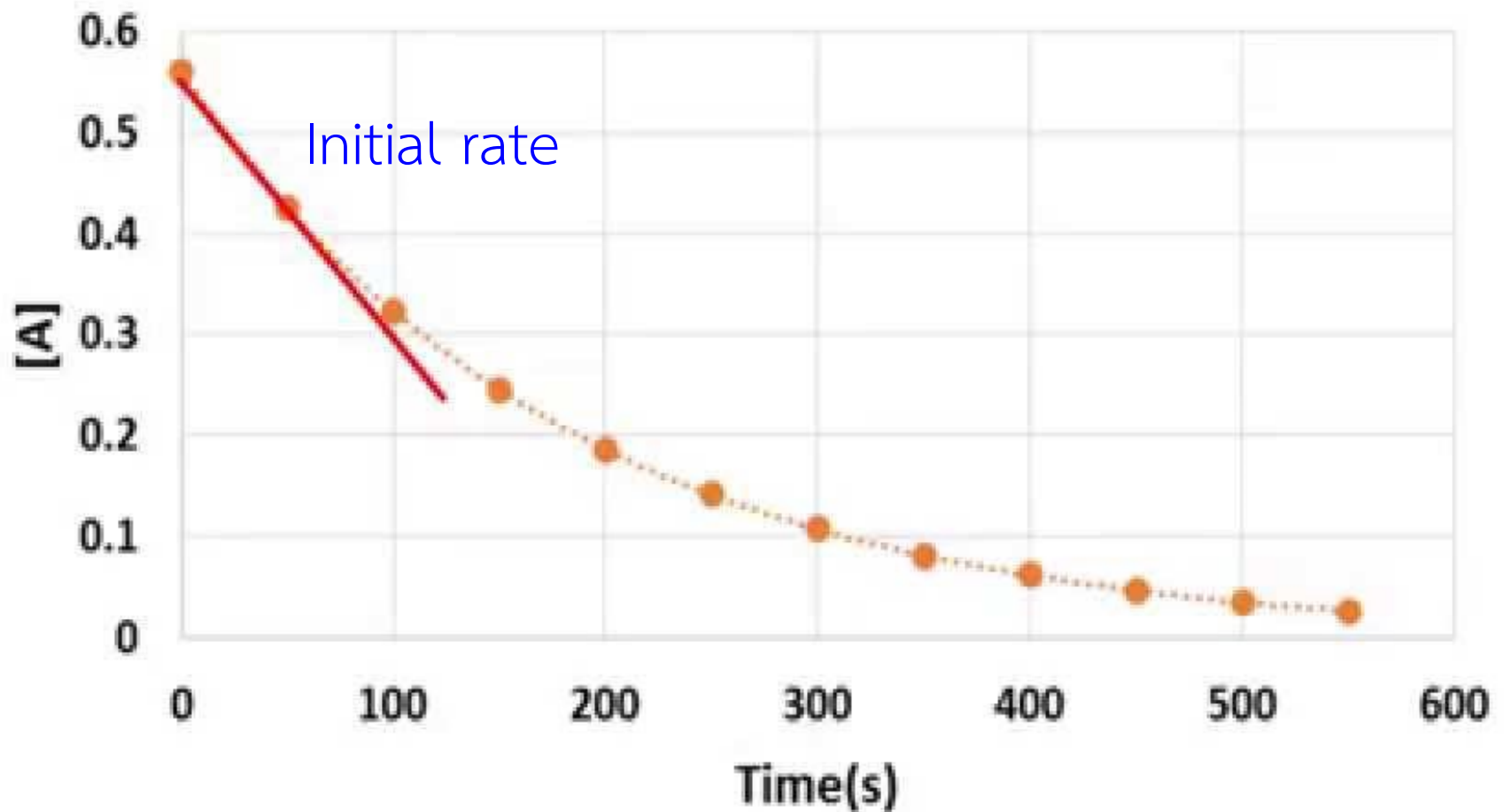
สารที่มีขนาดอนุภาคเล็ก พื้นที่ผิวมาก อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูง

4. ความเข้มข้นและอัตราการเกิดปฏิกิริยา

ศึกษาผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นด้วยวิธีวัดอัตราเร็วเริ่มต้น (Initial rate) ของปฏิกิริยา โดย

- ปฏิกิริยาต้องเกิดช้าพอ
- ทำการทดลองซ้ำหลาย ๆ ครั้ง โดยให้ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตั้งต้นตัวหนึ่งคงที่แล้วเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตั้งต้นอีกตัวหนึ่ง พร้อมทั้งวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นโดยอาจติดตามจากการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้นหรือสารผลิตภัณฑ์ที่เวลาต่างๆ
- เขียนกราฟระหว่างความเข้มข้นกับเวลา

[Reactant] vs Time



ที่มา: <https://www.youtube.com/watch?v=XO0ehBqv9hs>

กฎอัตราดิฟเฟอเรนเชียล (Differential rate law)



กฎอัตราของปฏิกิริยาเขียนในรูปอนุพันธ์ได้เป็น

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

k = ค่าคงที่อัตรา (rate constant) ขึ้นกับธรรมชาติของสารตั้งต้น อุณหภูมิ

$[A]$ = ความเข้มข้นของสาร A

$[B]$ = ความเข้มข้นของสาร B

m = อันดับ (order) ของปฏิกิริยาเมื่อถือ A เป็นหลัก

n = อันดับ (order) ของปฏิกิริยาเมื่อถือ B เป็นหลัก

m, n เป็นค่าที่ได้จากการทดลองเท่านั้น

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

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

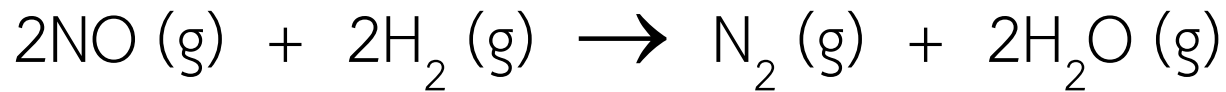
$m + n = 1$ ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (First-order reaction)

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

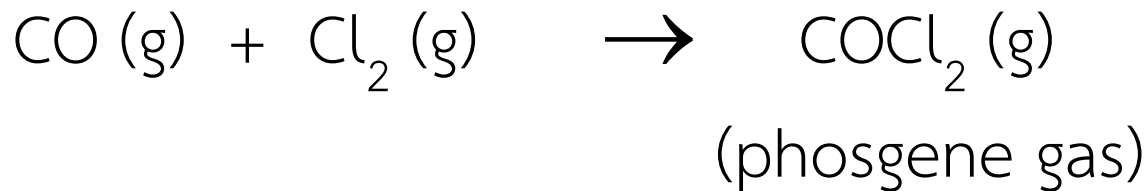
$m + n = 3$ ปฏิกิริยาอันดับสาม (Third-order reaction)

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

ค่า m และ n ไม่จำเป็นต้องเท่ากับสัมประสิทธิ์ในสมการมวลสารสัมพันธ์
เช่น

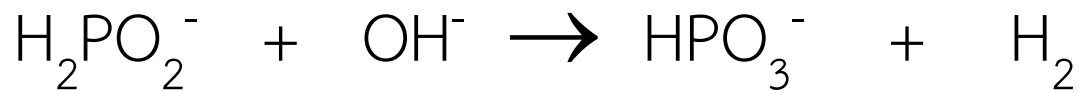


$$\frac{-d[\text{NO}]}{dt} = k[\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$$



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

ตัวอย่าง ไฮเปอร์ฟอสไฟต์ไอออน (H_2PO_2^-) สลายตัวในสารละลายที่เป็นด่าง
ให้ฟอสไฟต์ไอออน (HPO_3^-) และ ไฮโดรเจน ดังสมการ

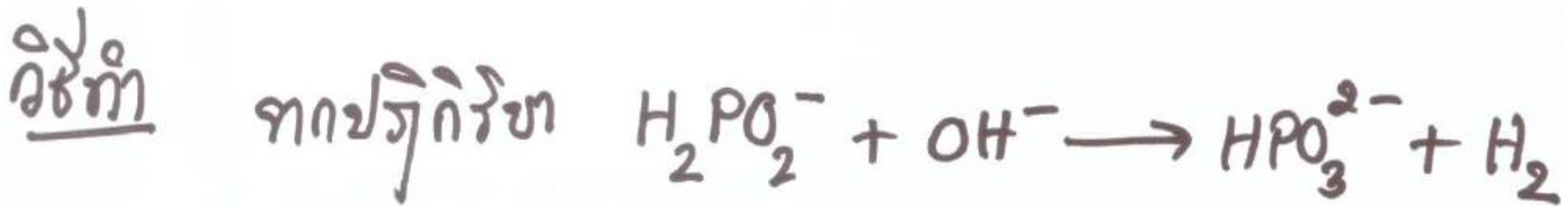


จากการทดลองพบว่าอัตราการหายไปของ H_2PO_2^- ที่ 100°C ขึ้นอยู่กับ
กับความเข้มข้นของตัวทำปฏิกิริยาดังนี้

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}

1. จงหาอันดับของปฏิกิริยา
2. เขียนกฎอัตราเร็วเชิงอนุพันธ์ของปฏิกิริยานี้
3. จงหาค่าคงที่อัตรา (k) ของปฏิกิริยา

1. จงหาอันดับของปฏิกิริยา



กฎอัตราเร็วเชิงอนุพันธ์ คือ

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{PO}_2^-]}{dt} = k [\text{H}_2\text{PO}_2^-]^m [\text{OH}^-]^n$$

๑) อัตราปฏิกิริยาเมื่อ H_2PO_2^- เป็นตัวเร่ง (บาท)

∴ อัตราการเกิดตามสมการ OH^- ดังที่ → การทดลองที่ 1
→ การทดลองที่ 2

การทดลองที่ 1 $3.2 \times 10^{-5} = k(0.1)^m(1.0)^n$ — (1)

การทดลองที่ 2 $1.6 \times 10^{-4} = k(0.5)^m(1.0)^n$ — (2)

กำหนด n โดย (2)/(1)

$$\frac{1.6 \times 10^{-4}}{3.2 \times 10^{-5}} = \frac{\cancel{k} (0.5)^m \cancel{(1.0)^n}}{\cancel{k} (0.1)^m \cancel{(1.0)^n}}$$

$$5 = \left(\frac{0.5}{0.1} \right)^m$$

$$5 = 5^m$$

$$\therefore m = 1$$

#

หาอันดับของปฏิกิริยาเมื่อ OH^- เป็นหลัก (ข ท)

$\therefore$ พิจารณาเมื่อความเข้มข้น H_2PO_2^- คงที่

การทดลองที่ 2

$$1.6 \times 10^{-4} = k (0.5)^m (1.0)^n \quad \text{--- (3)}$$

การทดลองที่ 3

$$6.4 \times 10^{-4} = k (0.5)^m (4.0)^n \quad \text{--- (4)}$$

กำหนด m โดย (4)/(3)

$$\frac{6.4 \times 10^{-4}}{1.6 \times 10^{-4}} = \frac{\cancel{k(0.5)^n} (4.0)^n}{\cancel{k(0.5)^n} (1.0)^n}$$

$$4 = 4^n$$

$$\therefore n = 1$$

2. เขียนกฎอัตราเร็วเชิงอนุพันธ์ของปฏิกิริยานี้

กฎอัตราเร็วเชิงอนุพันธ์

$$-\frac{d[H_2PO_2^-]}{dt} = k [H_2PO_2^-] [OH^-]$$

อันดับรวมของปฏิกิริยา คือ $m+n = 1+1 = 2$

3. จงหาค่าคงที่อัตรา (k) ของปฏิกิริยา

เลือกข้อมูลจากตารางต่อไปนี้ 1, 2 หรือ 3 ก็ได้ มาแทนค่าใน
กฎอัตราเร็วเชิงอนุพันธ์ของปฏิกิริยา

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{PO}_2^-]}{dt} = k [\text{H}_2\text{PO}_2^-][\text{OH}^-]$$

แทนค่าข้อมูลจากตารางข้อที่ 1

$$3.2 \times 10^{-5} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1} = k (0.1 \text{ M})(1.0 \text{ M})$$

$$k = \frac{3.2 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}}{(\cancel{0.1})(\cancel{1.0}) \rightarrow 0.1}$$

$$k = 3.2 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

การบ้าน การทดลองของปฏิกิริยาระหว่างออกซิเจนและไนโตรเจนออกไซด์



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

5. 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)

5.1 ปฏิกิริยาอันดับศูนย์ (Zero-order reaction)

- Rate ไม่ขึ้นกับสารตั้งต้นเลย
- การเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้น ไม่ทำให้ rate เพิ่ม

สมการทั่วไป: $A \rightarrow \text{product}$

กฎอัตรา:

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

k_0 = ค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาอันดับศูนย์
หน่วยเป็น (ความเข้มข้น)(เวลา)⁻¹

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

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = k_0 \int_0^t dt$$

$$-[A] \Big|_{[A]_0}^{[A]} = k_0 [t] \Big|_0^t$$

$$-[A] - (-[A]_0) = k_0 t - \cancel{k(0)}$$

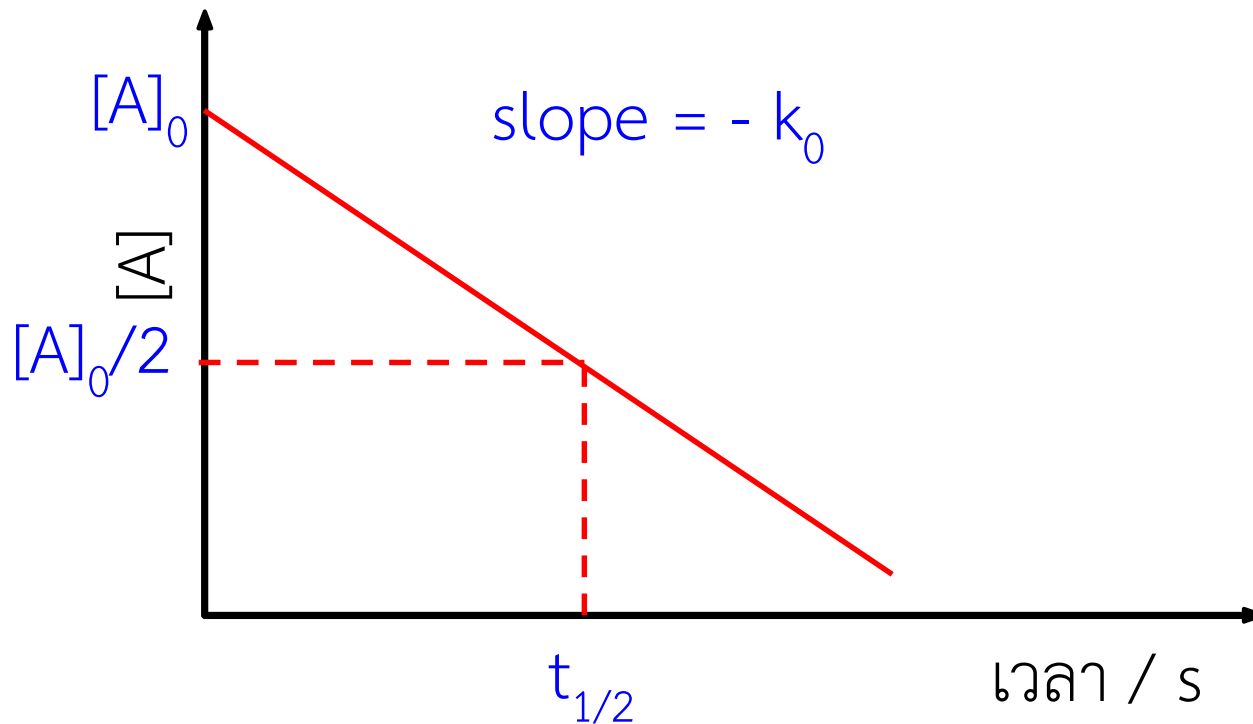
$$\boxed{[A]_0 - [A] = k_0 t} *$$

หรือ

$$[A] = [A]_0 - k_0 t$$

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

$$[A] = [A]_0 - k_0 t$$



$$[A] = [A]_0 - k_0 t$$

แทนค่า $[A] = [A]_0/2$ เมื่อ $t = t_{1/2}$ ในสมการ $[A]_0 - [A] = k_0 t$ จะได้

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

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

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

5.2 ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (First-order reaction)

➤ อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นยกกำลัง 1

ปฏิกิริยาทั่วไป: $A \rightarrow \text{Product}$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1 \cdot [A]^1$$

หรือ
$$-\frac{da}{dt} = k_1 \cdot a$$

กำหนดให้ a = ความเข้มข้นของ A ที่เวลา t

k_1 = ค่าคงที่อัตราเร็ว เมื่ออันดับปฏิกิริยาเป็นหนึ่ง

อินทิเกรตสมการในช่วง $[A] = a_0$ ที่ $t = 0$ ถึง $[A] = a$ ที่ $t = t$

$$-\frac{da}{a} = k_1 \cdot dt$$

$$-\int_{a_0}^a \frac{1}{a} da = \int_0^t k_1 \cdot dt$$

$$-\int_{a_0}^a \frac{1}{a} da = k_1 \int_0^t dt$$

$$-(\ln a - \ln a_0) = k_1 (t - 0)$$

$$\ln a = -k_1 t + \ln a_0$$

$$\ln \left(\frac{a}{a_0} \right) = -k_1 t$$

$$\log a = \frac{-k_1 t}{2.303} + \log a_0$$

$$\log \left(\frac{a}{a_0} \right) = - \frac{k_1 t}{2.303}$$

k_1 มีหน่วยเป็น 1/s หรือ s^{-1}

ค่าครึ่งชีวิต (half-life, $t_{1/2}$):

แทนค่า $a = \frac{a_0}{2}$ และ $t = t_{\frac{1}{2}}$

ลงใน $\log\left(\frac{a}{a_0}\right) = -\frac{k_1 t}{2.303}$

$$\log\left(\frac{\frac{a_0}{2}}{a_0}\right) = -\frac{k_1 \cdot t_{\frac{1}{2}}}{2.303}$$

$$\log\left(\frac{1}{2}\right) = -\frac{k_1 \cdot t_{\frac{1}{2}}}{2.303}$$

$$\log\left(\frac{1}{2}\right) = - \frac{k_1 \cdot t_{\frac{1}{2}}}{2.303}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = - \frac{2.303 \cdot \log\left(\frac{1}{2}\right)}{k_1}$$

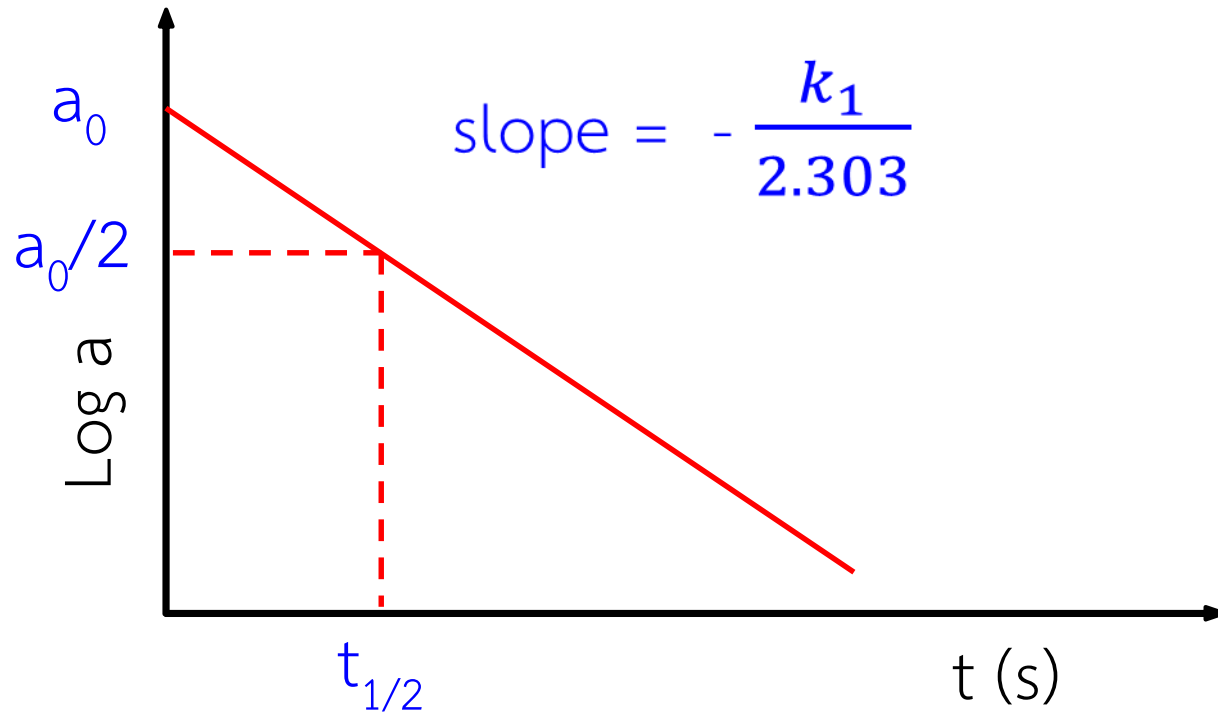
$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{2.303 \cdot \log(2)}{k_1}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{2.303 (0.301)}{k_1}$$

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

ค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาอันดับ 1 ไม่ขึ้นกับความเข้มข้นเริ่มต้น

$$\log a = \frac{-k_1 t}{2.303} + \log a_0$$



ตัวอย่าง จากการทดลองเกี่ยวกับการสลายตัวของกลูโคส ในสารละลาย
ที่มีน้ำเป็นตัวทำละลายได้ผลดังนี้

ความเข้มข้นของกลูโคส (mM):	56.0	55.3	54.2	52.5	49.0
----------------------------	------	------	------	------	------

เวลา (min):	0	45	120	240	480
-------------	---	----	-----	-----	-----

ก. จงแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง

ข. จงคำนวณหาค่า k และ ค่า $t_{1/2}$

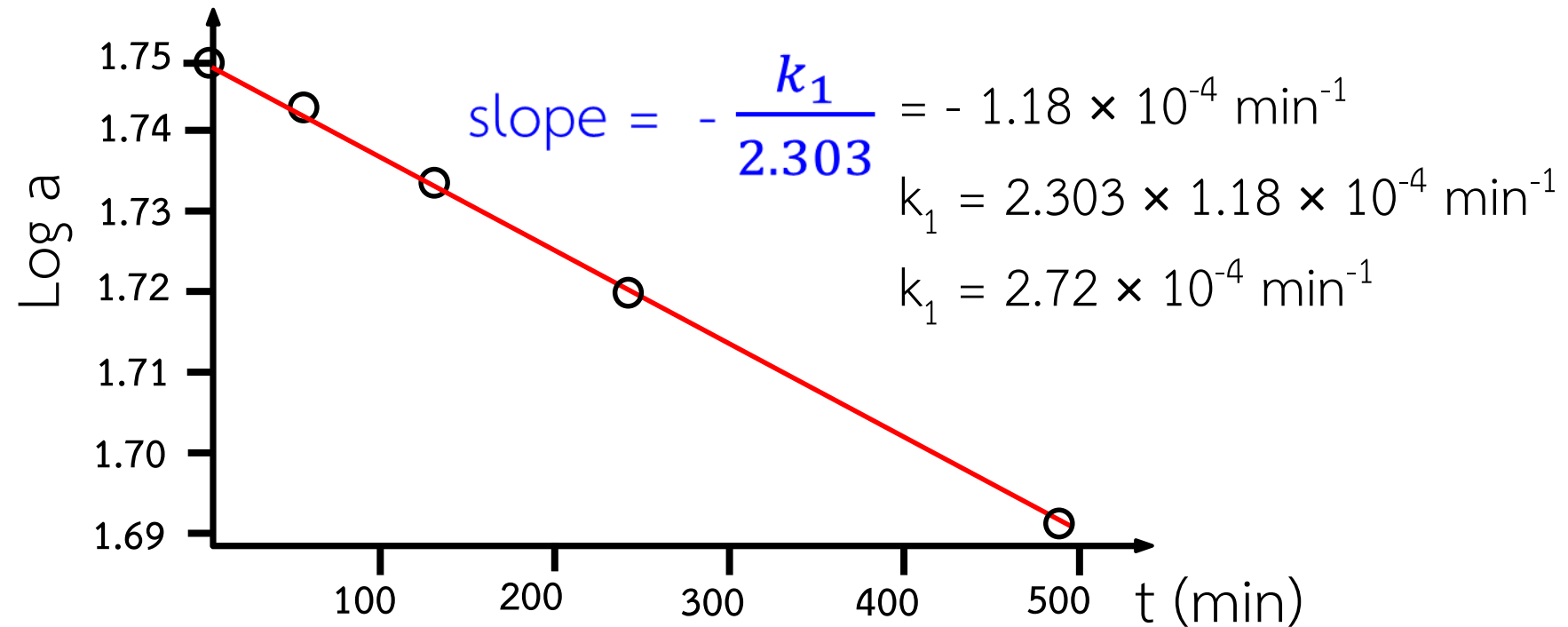
วิธีทำ เขียนกราฟของ $\log a$ กับ t

a (mM): 56.0 55.3 54.2 52.5 49.0

t (min): 0 45 120 240 480

Log a: 1.748 1.743 1.734 1.719 1.690

t (นาที): 0 45 120 240 480



$$t_{1/2} = 0.693/k_1 = 2.55 \times 10^3 \text{ min}$$

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 $\ln \frac{a}{a_0}$ กับ t จะได้กราฟเส้นตรงที่มี slope = $-k_1$

3. คำนวณจากค่าครึ่งชีวิต ($t_{1/2}$)

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

5.3 ปฏิกิริยาอันดับสอง (Second-order reaction)

มี 2 กรณี

1. ตัวทำปฏิกิริยาทั้งสองเป็นสารชนิดเดียวกัน หรือ ต่างชนิดกันแต่ความเข้มข้นเท่ากัน
2. ตัวทำปฏิกิริยาทั้งสองเป็นสารต่างชนิดกัน
(ยุ่งยาก ไม่กล่าวถึงในระดับนี้)

1. ตัวทำปฏิกิริยาทั้งสองเป็นสารชนิดเดียวกัน หรือ ต่างชนิดกันแต่ความเข้มข้นเท่ากัน



$$-\frac{d[A]}{dt} = k_2 \cdot [A]^2 \quad \text{หรือ} \quad -\frac{da}{dt} = k_2 \cdot a^2$$

กำหนดให้ a = ความเข้มข้นของ A และ B ที่เวลา t

k_2 = ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาอันดับสอง

$$-\frac{da}{dt} = k_2 \cdot a^2$$

$$-\frac{da}{a^2} = k_2 \cdot dt$$

$$-\int_{a_0}^a \frac{1}{a^2} \cdot da = k_2 \cdot \int_0^t dt$$

$$\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1}$$

$$-\left[-\left(\frac{1}{a} - \frac{1}{a_0}\right)\right] = k_2 \cdot (t - 0)$$

$$\frac{1}{a} - \frac{1}{a_0} = k_2 \cdot t$$

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_0} + k_2 t$$

k_2 มีหน่วยเป็น $M^{-1} \cdot s^{-1}$

ค่าครึ่งชีวิต (half-life, $t_{1/2}$)

$$\frac{1}{a} - \frac{1}{a_0} = k_2 \cdot t$$

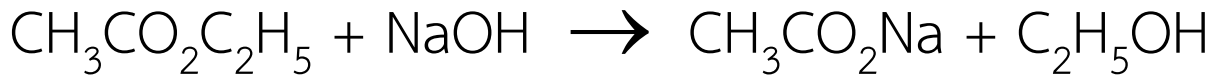
แทนค่า $a = \frac{a_0}{2}$ $t = t_{\frac{1}{2}}$

$$\frac{1}{\left(\frac{a_0}{2}\right)} - \frac{1}{a_0} = k_2 \cdot t_{\frac{1}{2}}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{a_0 \cdot k_2}$$

ค่าครึ่งชีวิตเป็นส่วนกลับกับความเข้มข้นเริ่มต้น

ตัวอย่าง ปฏิกิริยาของเอทิลอะซิเตตในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่ 30°C เป็นดังนี้



ความเข้มข้นเริ่มต้นเอทิลอะซิเตตและเบสที่ค่าเท่ากันคือ 0.05 M ผู้ทดลองวัดการลดลงของเอทิลอะซิเตตตามระยะเวลาต่าง ๆ ได้ดังนี้

ความเข้มข้นที่ลดลง: 5.91 11.42 16.30 22.07 27.17 31.47 36.44
(10^3 M)

เวลา (min): 4 9 15 24 37 83 83

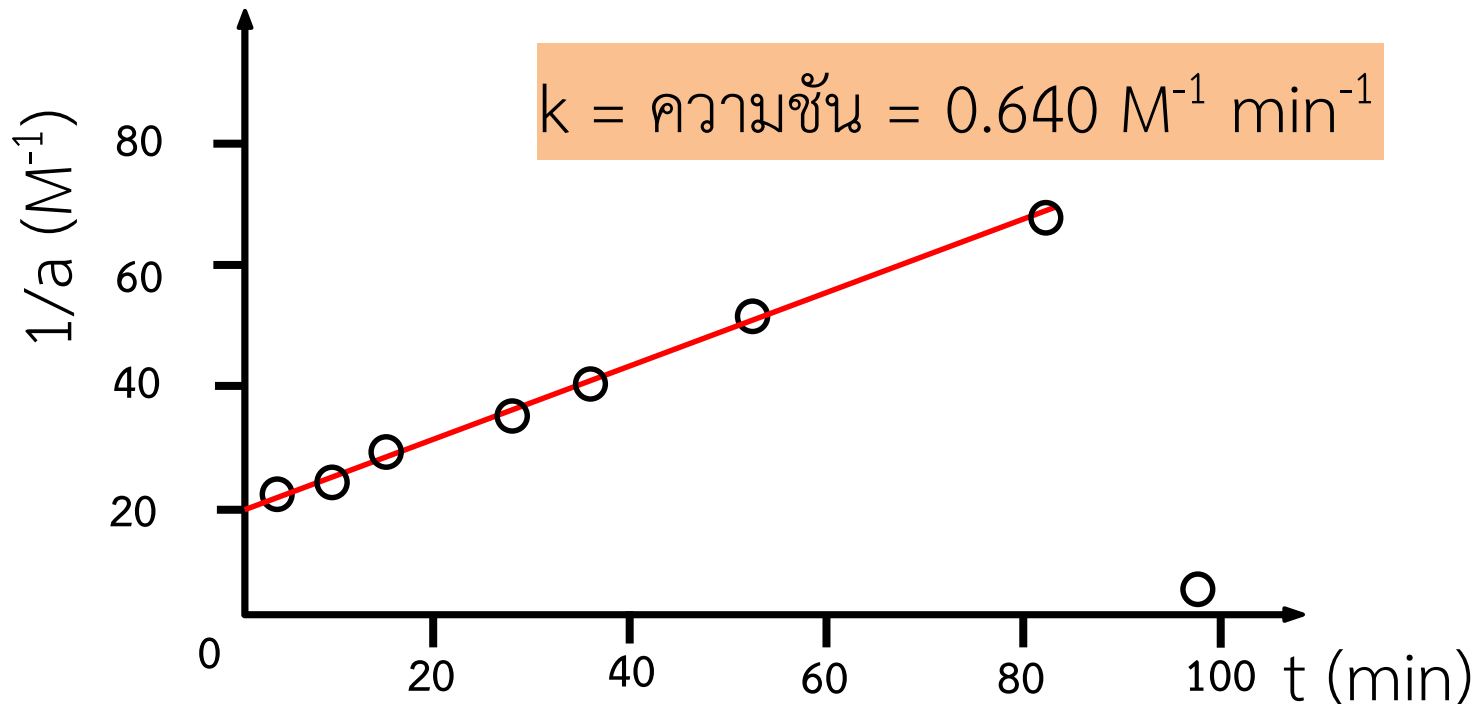
จงหาค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยานี้

วิธีทำ เขียนกราฟของ $1/a$ กับ t เพื่อทดสอบว่าอันดับของปฏิกิริยานี้เป็นอันดับสอง

ข้อมูลที่โจทย์กำหนดให้คือความเข้มข้นที่ลดลง (x)

ความเข้มข้นของเอทิลอะซิเตตที่เหลืออยู่ที่เวลาต่างๆ: $a = a_0 - x$

$1/a \text{ (M}^{-1}\text{):}$	22.7	25.9	29.7	35.8	43.8	53.9	73.8
$t \text{ (min):}$	4	9	15	24	37	53	83



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

สมการทั่วไป $aA \rightarrow \text{product}$

กฎอัตรา

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

อินทิเกรต $[A] = a_0$ ที่ $t = 0$ ถึง $[A] = a$ ที่ $t = t$

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

6. ผลของอุณหภูมิต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

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

Svante. A. Arrhenius (1859-1927): ศึกษาผลของอุณหภูมิต่อค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาเคมีพบว่า ค่าคงที่อัตราเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ โดยมีความสัมพันธ์ระหว่าง k กับ T ดังสมการ (Arrhenius's equation)

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

Arrhenius equation:

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

k = ค่าคงที่อัตรา

A = แฟกเตอร์แห่งความถี่ (Frequency factor)

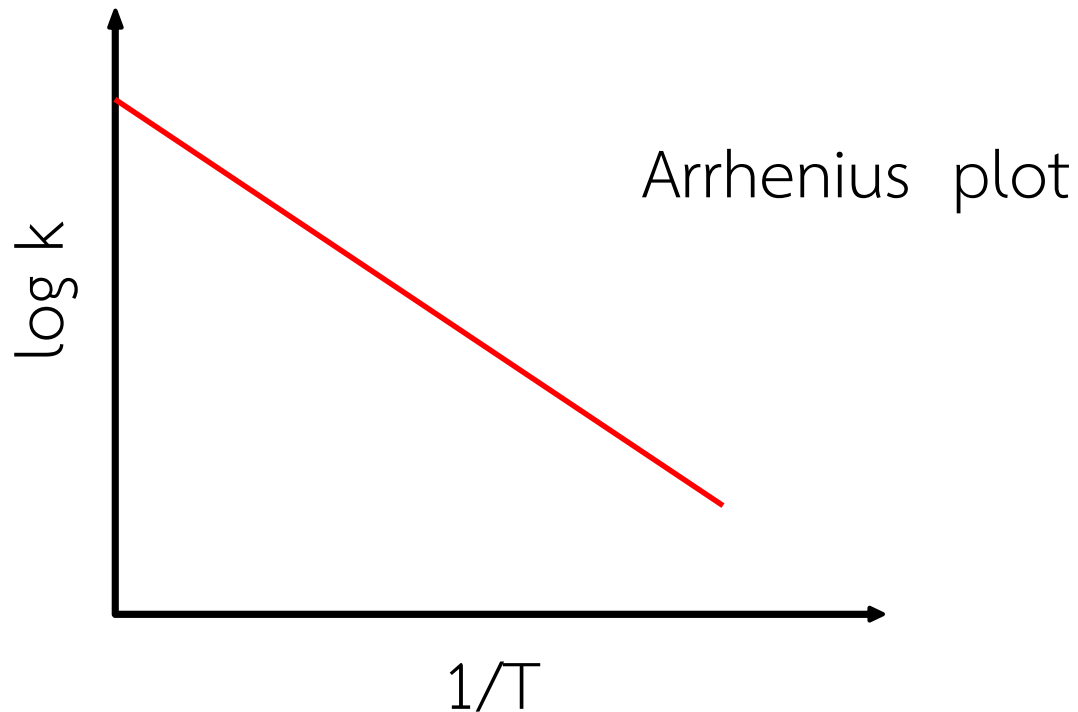
E_a = พลังงานกระตุ้น (Activation energy)

R = ค่าคงที่ของแก๊ส ($8.3143 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

T = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K)

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2.303RT}$$

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2.303RT}$$



การหาค่า E_a และ A : วัดค่าคงที่อัตราที่อุณหภูมิต่างๆ

ที่ T_1 :
$$\log k_1 = \log A - \frac{E_a}{2.303RT_1} \quad (1)$$

ที่ T_2 :
$$\log k_2 = \log A - \frac{E_a}{2.303RT_2} \quad (2)$$

$$(2) - (1): \log k_2 - \log k_1 = -\frac{E_a}{2.303RT_2} + \frac{E_a}{2.303RT_1}$$

$$\log \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{E_a}{2.303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

หรือ

$$\log \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{E_a}{2.303R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

เขียนสมการในรูป E_a :

$$E_a = 2.303R \left(\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right) \log \left(\frac{k_2}{k_1} \right)$$

ตัวอย่าง ปฏิกิริยาในระยะเริ่มต้นระหว่างแก๊สแอมโมเนียกับไนโตรเจนไดออกไซด์ พบว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับสอง กำหนดให้ค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยานี้ที่ 600 K เท่ากับ $0.385 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ และที่อุณหภูมิ 716 K เท่ากับ $16.0 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ จงคำนวณหาพลังงานกระตุ้น และแฟกเตอร์แห่งความถี่

วิธีทำ หาค่า E_a โดยแทนค่าต่างๆ ในสมการ

$$E_a = 2.303R \left(\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right) \log \left(\frac{k_2}{k_1} \right)$$

$$\begin{aligned} E_a &= 2.303 \times 8.314 \left(\frac{600 \times 716}{716 - 600} \right) \log \left(\frac{16.0}{0.385} \right) \\ &= \frac{2.303 \times 8.314 \times 600 \times 716 \times 1.619}{116} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 114.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

วิธีทำ หาค่าแฟกเตอร์แห่งความถี่

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2.303RT}$$

$$\log(16.0 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1})$$

$$= \log A - \frac{114800 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{2.303(8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(716 \text{ K})}$$

$$A = 3.8 \times 10^9 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

ตัวอย่าง สำหรับปฏิกิริยา $2\text{NOCl (g)} \rightarrow 2\text{NO (g)} + \text{Cl}_2 \text{(g)}$ มีสมการอัตราการเกิด ดังนี้

$$\text{อัตราการเกิด } \text{Cl}_2 = k[\text{NOCl}]^2$$

กำหนด $k = 3.0 \times 10^{-8} \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ ที่ 300 K

และ $k = 7.0 \times 10^{-4} \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ ที่ 400 K

ก. จงคำนวณหาพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา

ข. จงหาค่าคงที่อัตราที่ 500 K

วิธีทำ ก. ให้ $T_1 = 300 \text{ K}$

$$k_1 = 3.0 \times 10^{-8} \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$T_2 = 400 \text{ K}$$

$$k_2 = 7.0 \times 10^{-4} \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$T_3 = 500 \text{ K}$$

$$k_3 = \text{ต้องการหา}$$

$$R = 8.31 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$E_a = 2.303R \left(\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right) \log \left(\frac{k_2}{k_1} \right)$$

$$E_a = 2.30(8.31 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \left(\frac{300\text{K} \times 400\text{K}}{400\text{K} - 300\text{K}} \right)$$

$$\log \left(\frac{7.0 \times 10^{-4} \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}}{3.0 \times 10^{-8} \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}} \right)$$

$$= (19.1 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1})(1200\text{K}) \log(2.33 \times 10^4)$$

$$= (22,900 \text{ Jmol}^{-1})(4.37)$$

$$= (100,000 \text{ Jmol}^{-1})$$

$$= (100 \text{ kJmol}^{-1})$$

วิธีทำ ข. จากสมการ

$$\log \frac{k_3}{k_2} = \frac{E_a}{2.30R} \left(\frac{T_3 - T_2}{T_2 T_3} \right)$$

$$= \frac{1.00 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}}{2.30(8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})} \left(\frac{500 \text{ K} - 400 \text{ K}}{(400 \text{ K})(500 \text{ K})} \right)$$

$$= 2.62$$

$$\frac{k_3}{k_2} = 10^{2.62} = 4.2 \times 10^2$$

$$k_3 = 4.2 \times 10^2 (7.0 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$$

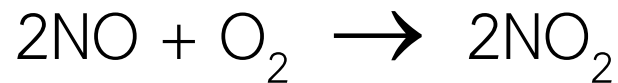
$$k_3 = 0.29 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

อุณหภูมิเพิ่ม อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่ม

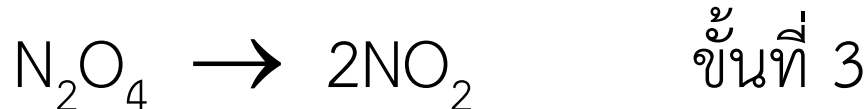
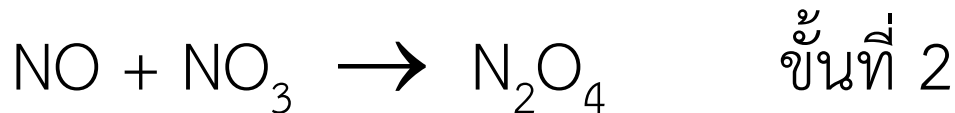
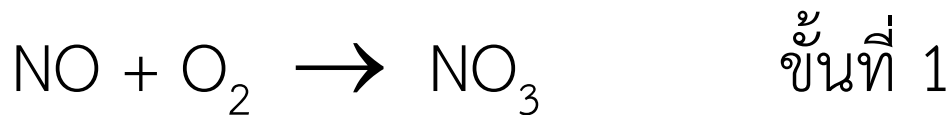
7. กลไกของปฏิกิริยาและอัตราการเกิดปฏิกิริยา

7.1 กระบวนการปฐม (Elementary process)

ปฏิกิริยาส่วนใหญ่ไม่ได้เกิดขึ้นขั้นตอนเดียว เช่น ปฏิกิริยาการเกิดไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2)



ปฏิกิริยาดำเนินเป็นขั้นๆ ดังนี้



แต่ละขั้นของปฏิกิริยาเรียกว่า กระบวนการปฐม (Elementary process)

7.2 ขั้นตอนการปฏิบัติ กระบวนการปฐมที่ซ้ำที่สุดของกลไกของปฏิกิริยา เรียกว่า ขั้นตอนการปฏิบัติ

7.3 วิธีการของปฏิกิริยา

- ทำการทดลองเพื่อหากฎอัตราของปฏิกิริยา
- ลองเขียนกลไกที่เป็นไปได้แบบต่างๆ
- กลไกที่สามารถหากฎอัตราได้ตรงกับการทดลอง ควรเป็นกลไกที่ถูกต้อง

8. ตัวเร่งปฏิกิริยาและอัตราการเกิดปฏิกิริยา

- การเร่งปฏิกิริยา (Catalysis) เป็นการเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)
- ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) ช่วยเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยตัวมันเอง ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีอย่างถาวร เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาแล้วจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยากลับคืนมา
- ตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดกลไกใหม่ที่มีพลังงานกระตุ้นต่ำกว่ากลไกเดิมที่ไม่ได้ถูกเร่ง และทำให้จำนวนโมเลกุลที่มีพลังงานสูงกว่าพลังงานกระตุ้นเพิ่มขึ้น
- ตัวเร่งปฏิกิริยาในสิ่งมีชีวิตคือ เอนไซม์ (Enzyme)