

# 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,  $\Delta G$  เป็นลบ)

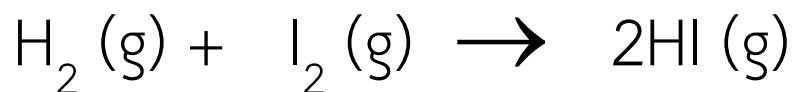
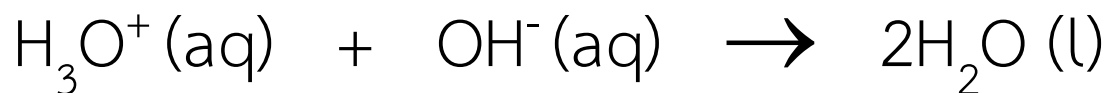
แต่ ในทางปฏิบัติ  $2\text{H}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$  ที่  $P = 1 \text{ atm}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  ไม่มี  $\text{H}_2\text{O}$  เกิดขึ้น นอกจากจะมีการให้พลังงานไฟฟ้าหรือใส่ลวดทองคำขาว (Platinum) ที่อุณหภูมิสูง ปฏิกิริยาดังกล่าวจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว

อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีไม่มีความสัมพันธ์โดยตรงกับค่า  $\Delta G$  ของปฏิกิริยา การที่เราจะทราบว่า ปฏิกิริยานั้นจะเกิดช้าหรือเร็ว และมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาอย่างไร ต้องใช้ความรู้ทางจลนศาสตร์ เข้ามาช่วย

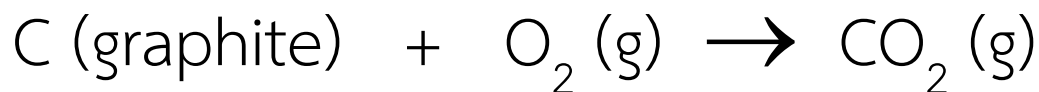
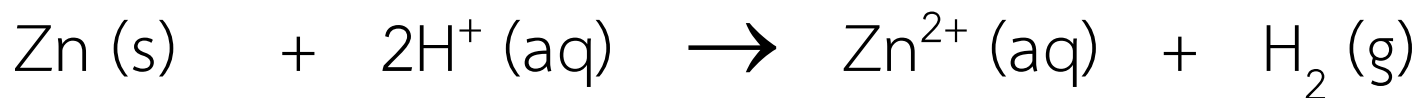
## ชนิดของปฏิกิริยาเคมี:

แบ่งตามวัฏภาค (phase) ของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา ได้เป็น 2 ชนิด ได้แก่

### 1. ปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous reaction)



### 2. ปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous reaction)



## 2. ทฤษฎีของจลนศาสตร์เคมี

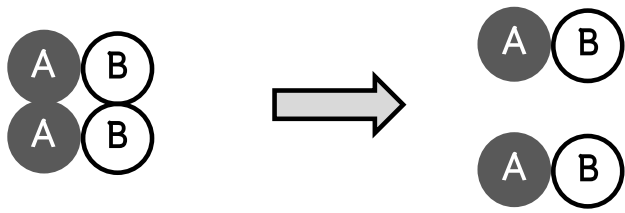
### 2.1 ทฤษฎีการชนกัน (The Collision Theory)

โมเลกุลของสารตั้งต้นชนกันและเกิดปฏิกิริยา เมื่อ

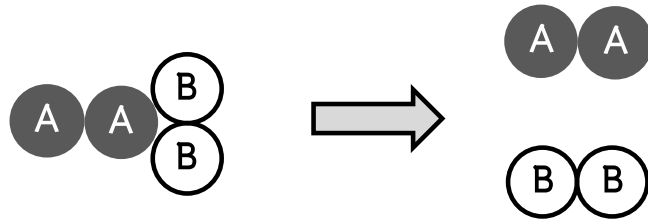
- ชนในลักษณะที่เหมาะสม (ถูกทิศทางและถูกจังหวะ)
- พลังงานในการชนต้องมากกว่าพลังงานกระตุ้น (Activation energy,  $E_a$ )
- ชนแล้วต้องเกิดการสร้างพันธะใหม่ระหว่างอะตอมของสารตั้งต้น

อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับ

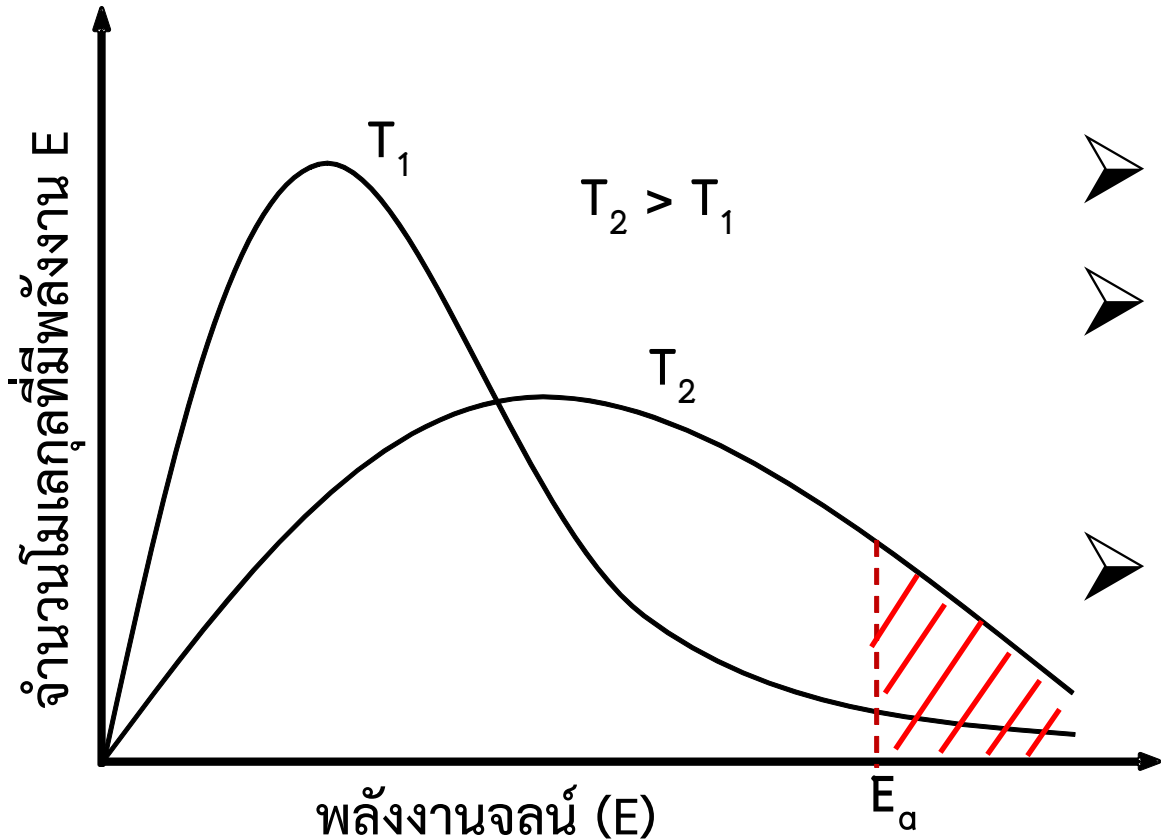
- 1) ทิศทางและพลังงานการชน
- 2)  $E_a$ :  $E_a$  มาก โอกาสเกิดปฏิกิริยาน้อย หรือปฏิกิริยาเกิดช้า



Effective collision  
ชนแล้วเกิดปฏิกิริยา



Ineffective collision  
ชนแล้วไม่เกิดปฏิกิริยา



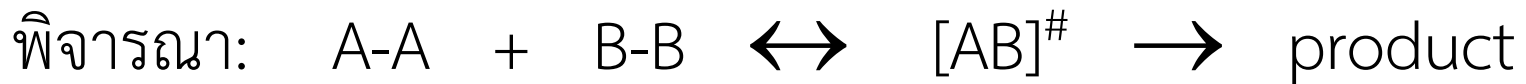
- เพิ่มอุณหภูมิ
- เพิ่มจำนวนโมเลกุลที่มีพลังงานมากกว่า  $E_a$
- เพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยา

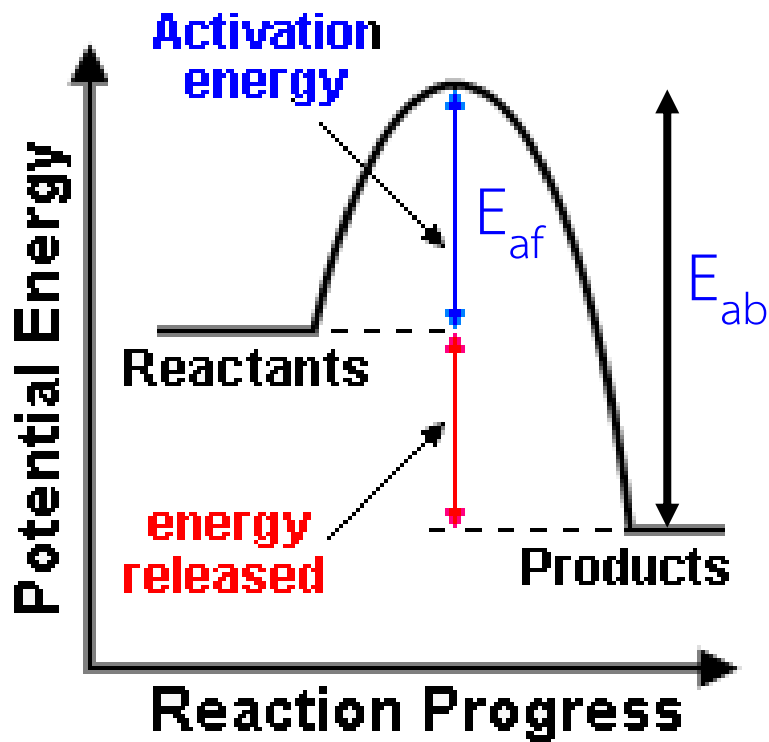
## 2.2 ทฤษฎีสถานะทรานสิชัน (The Transition State Theory)

สารตั้งต้นเคลื่อนที่เข้าใกล้กัน แล้วเกิดพันธะอย่างอ่อน ๆ ขึ้นระหว่างอะตอมคู่ที่จะเกิดปฏิกิริยา เรียกว่า สถานะก่อกัมมันต์ (Transition state) ซึ่งจะได้สารเชิงซ้อนกัมมันต์ (Activated complex)

สารเชิงซ้อนกัมมันต์:

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





$E_{af}$  = activation energy  
ของปฏิกิริยาไปข้างหน้า

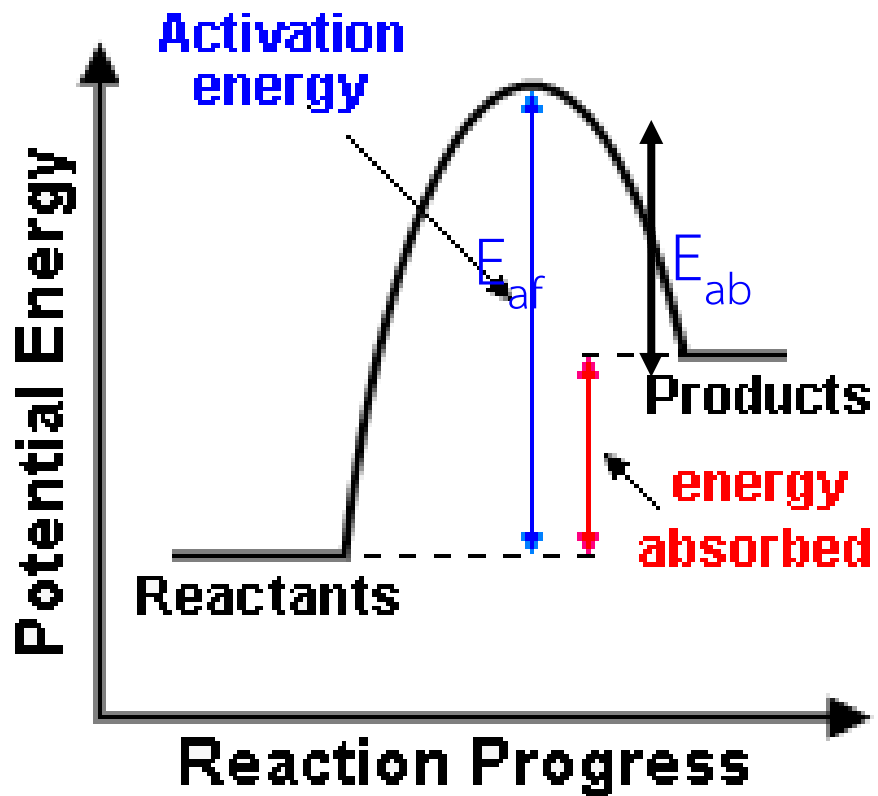
$E_{ab}$  = activation energy  
ของปฏิกิริยาย้อนกลับ

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 9

อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับ:

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

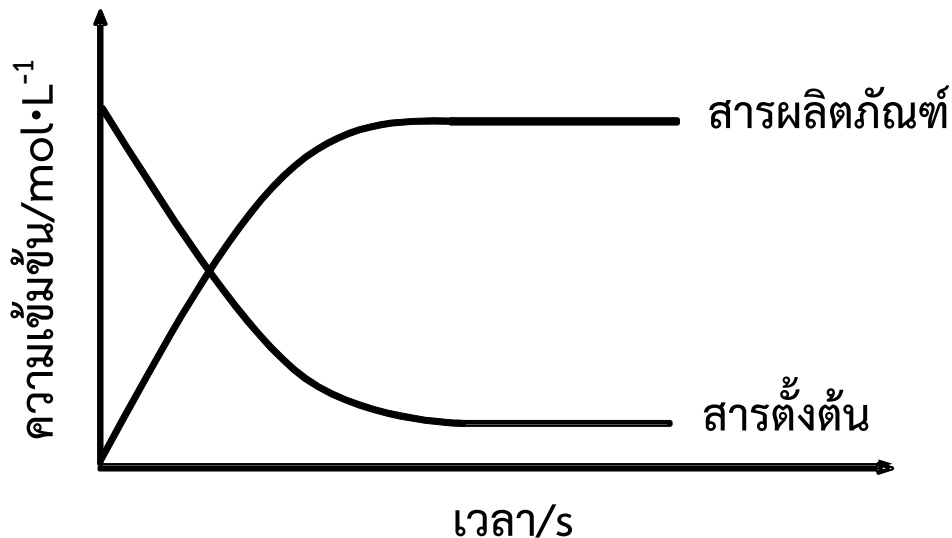
### 3. อัตราการเกิดปฏิกิริยา

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 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 ( $\text{mol L}^{-1}$  หรือ  $\text{mol dm}^{-3}$ )

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

Example 1 ปฏิกิริยาการเกิด  $\text{NH}_3$  (g) จาก  $\text{N}_2$  (g) และ  $\text{H}_2$  (g) ถ้าอัตราการเกิด  $\text{NH}_3$  (g) =  $4 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$  จงหาอัตราการสลายตัวของ  $\text{N}_2$  (g) และ  $\text{H}_2$  (g)



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

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

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

อัตราการสลายตัวของ  $H_2 = -\frac{1}{3} \frac{d[H_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[NH_3]}{dt}$

$$= -3 \times \frac{1}{2} (4)$$
$$= -6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

# ปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี

**1.ธรรมชาติของสารตั้งต้น:** สารต่างชนิดกันจะมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีต่างกัน สารบางชนิดเกิดปฏิกิริยายาก บางชนิดเกิดปฏิกิริยารวดเร็วจนวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาไม่ได้

## 2.ความเข้มข้น(หรือความดัน ในกรณีของก๊าซ) ของสารตั้งต้น:

ปฏิกิริยาเอกพันธ์: อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้น

ปฏิกิริยಾವិวิธพันธ์: อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างเฟส

ของสารที่ทำปฏิกิริยากัน

3. อุณหภูมิ: ปฏิกิริยาเคมีโดยส่วนใหญ่พบว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มเมื่ออุณหภูมิเพิ่ม ยกเว้น ปฏิกิริยาการสลายตัวของธาตูกัมมันตรังสี

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

- Activation energy ( $E_a$ ) ลดลง
- $\Delta H$  และ ปริมาณสารผลิตภัณฑ์ (product) คงที่
- ปริมาณ catalyst คงเดิม เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา



Inhibitor - ทำให้ปฏิกิริยาเกิดช้าลง

- Activation energy ( $E_a$ ) เพิ่มขึ้น
- $\Delta H$  และ ปริมาณสารผลิตภัณฑ์ (product) คงที่
- ปริมาณ inhibitor คงเดิม เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา

### 5.ขนาดของอนุภาคของของแข็งหรือของเหลวในปฏิกิริยาวิวิธพันธ์:

เนื่องจากปฏิกิริยาวิวิธพันธ์เกิดขึ้นเฉพาะที่ผิวของวัฏภาคที่เข้าทำปฏิกิริยา ดังนั้นอัตราเร็วของปฏิกิริยาจึงขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวสัมผัส

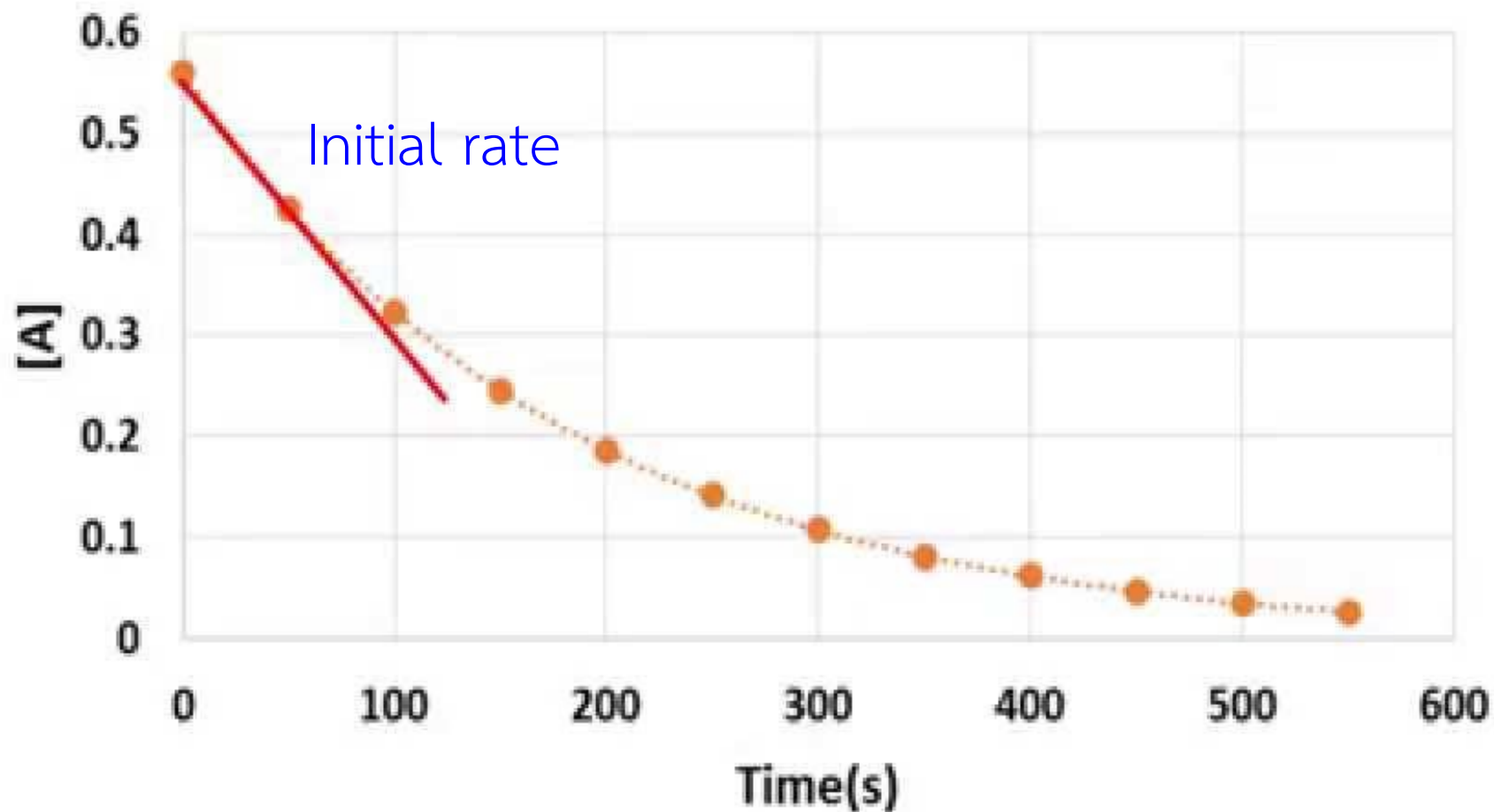
สารที่มีขนาดอนุภาคเล็ก พื้นที่ผิวมาก อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูง

## 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)

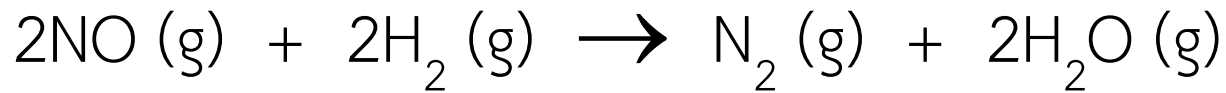
$m + n = 1$  ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (First-order reaction)

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

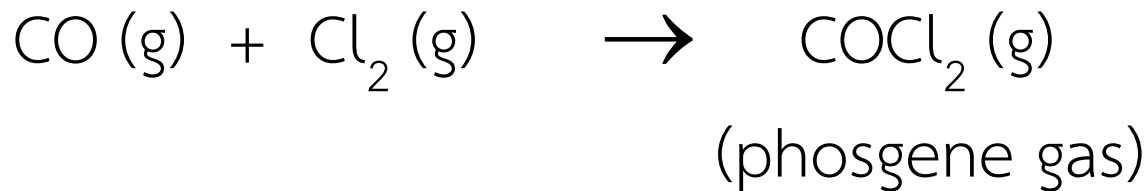
$m + n = 3$  ปฏิกิริยาอันดับสาม (Third-order reaction)

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

ค่า  $m$  และ  $n$  ไม่จำเป็นต้องเท่ากับสัมประสิทธิ์ในสมการมวลสารสัมพันธ์  
เช่น

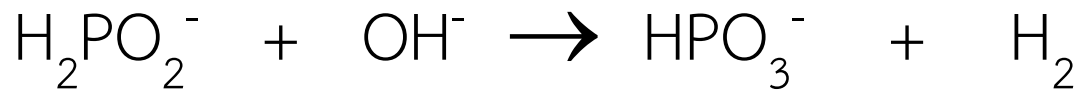


$$\frac{-d[\text{NO}]}{dt} = k[\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$$



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

ตัวอย่าง ไฮเปอร์ฟอสไฟต์ไอออน ( $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ ) สลายตัวในสารละลายที่เป็นด่าง ให้ฟอสไฟต์ไอออน ( $\text{HPO}_3^-$ ) และ ไฮโดรเจน ดังสมการ

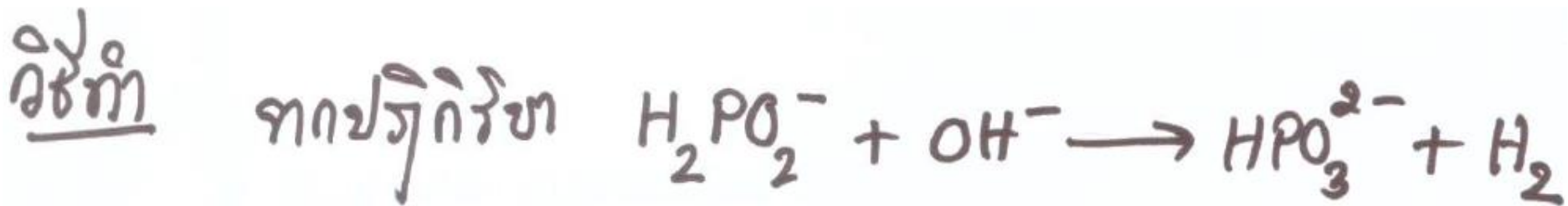


จากการทดลองพบว่าอัตราการหายไปของ  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  ที่  $100^\circ\text{C}$  ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของตัวทำปฏิกิริยาดังนี้

การทดลองที่	$\text{H}_2\text{PO}_2^-$ (M)	$\text{OH}^-$ (M)	อัตราการเกิดปฏิกิริยา ( $\text{M}\cdot\text{min}^{-1}$ )
1	0.1	1.0	$3.2 \times 10^{-5}$
2	0.5	1.0	$1.6 \times 10^{-4}$
3	0.5	4.0	$6.4 \times 10^{-4}$

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

1. จงหาอันดับของปฏิกิริยา



กฎอัตราเร็วเชิงอนุพันธ์ คือ

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



อันดับของปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับ  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  เป็นอันดับ 1 (จาก m)

$\therefore$  อัตราการเกิดเมื่อความเข้มข้นของ  $\text{OH}^-$  คงที่  $\rightarrow$  กราฟอันดับที่ 1  
 $\rightarrow$  กราฟอันดับที่ 2

กราฟอันดับที่ 1

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

กราฟอันดับที่ 2

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

กำหนด  $n$  โดย (2)/(1)

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

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

$$5 = 5^m$$

$$\therefore m = 1 \quad \#$$

หาอันดับของปฏิกิริยาเมื่อ  $\text{OH}^-$  เป็นนกลิก (ขก ก)

$\therefore$  พิจารณาเมื่อความเข้มข้น  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  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)

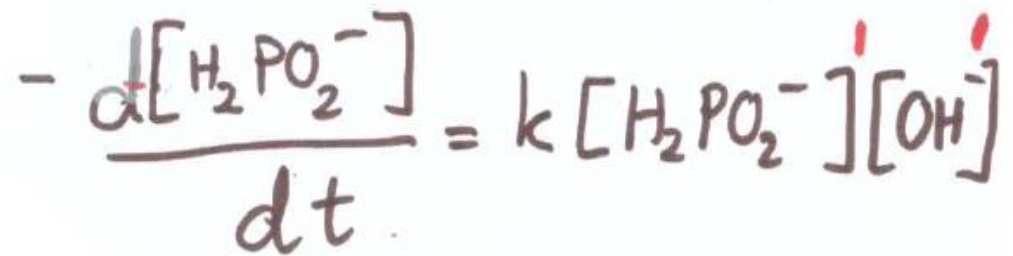
$$\frac{6.4 \times 10^{-4}}{1.6 \times 10^{-4}} = \frac{\cancel{k(0.5)^m} (4.0)^n}{\cancel{k(0.5)^m} (1.0)^n}$$

$$4 = 4^n$$

$$\therefore n = 1$$

2. เขียนกฎอัตราเร็วเชิงอนุพันธ์ของปฏิกิริยานี้

กฎอัตราเร็วเชิงอนุพันธ์คือ



อันดับรวมของปฏิกิริยาคือ  $m+n = 1+1 = 2$

3. จงหาค่าคงที่อัตรา (k) ของปฏิกิริยา

เลือกข้อมูลจากตารางต่อไปนี้ 1, 2 หรือ 3 ก็ได้ มาแทนค่าใน  
กฎอัตราเร็วเชิงอนุพันธ์ของปฏิกิริยา

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

แทนค่าข้อมูลจากกราฟตอนที่ 1

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

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

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

การบ้าน การทดลองของปฏิกิริยาระหว่างออกซิเจนและไนโตรเจนออกไซด์



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

ก. จงหาอันดับของปฏิกิริยาเมื่อยึด O<sub>2</sub> 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)<sup>-1</sup>

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

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

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

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

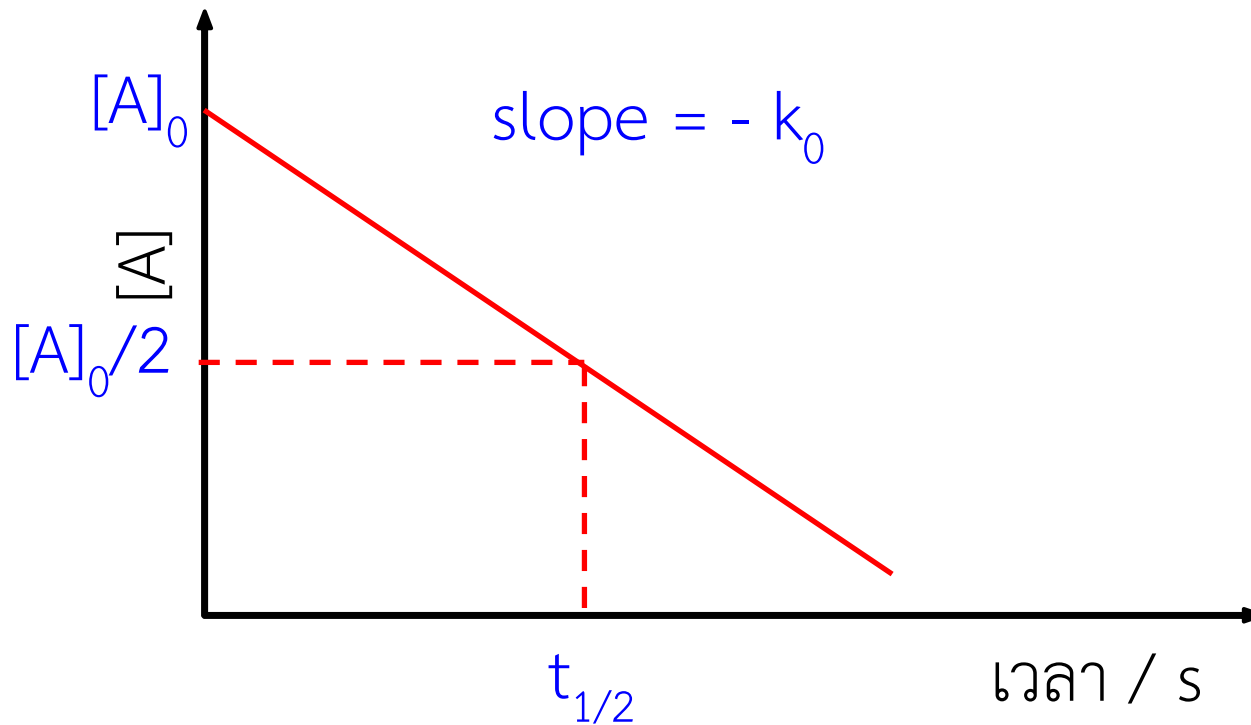
$$\boxed{[A]_0 - [A] = k_0 t} *$$

หรือ

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

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

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



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

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:  $A \rightarrow \text{Product}$

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

กำหนดให้  $[A]$  = ความเข้มข้นของ A ที่เวลา t

$k_1$  = ค่าคงที่อัตราเร็ว เมื่ออันดับปฏิกิริยาเป็นหนึ่ง

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

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

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

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

$$-(\ln [A] - \ln [A]_0) = k_1 (t - 0)$$

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

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

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

$$\log \left( \frac{[A]}{[A]_0} \right) = -\frac{k_1 t}{2.303}$$

$k_1$  มีหน่วยเป็น 1/s หรือ  $s^{-1}$

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

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

ลงใน 
$$\log \left( \frac{[A]}{[A]_0} \right) = - \frac{k_1 t}{2.303}$$

$$\log \left( \frac{\frac{[A]_0}{2}}{[A]_0} \right) = - \frac{k_1 t_{1/2}}{2.303}$$

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



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

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

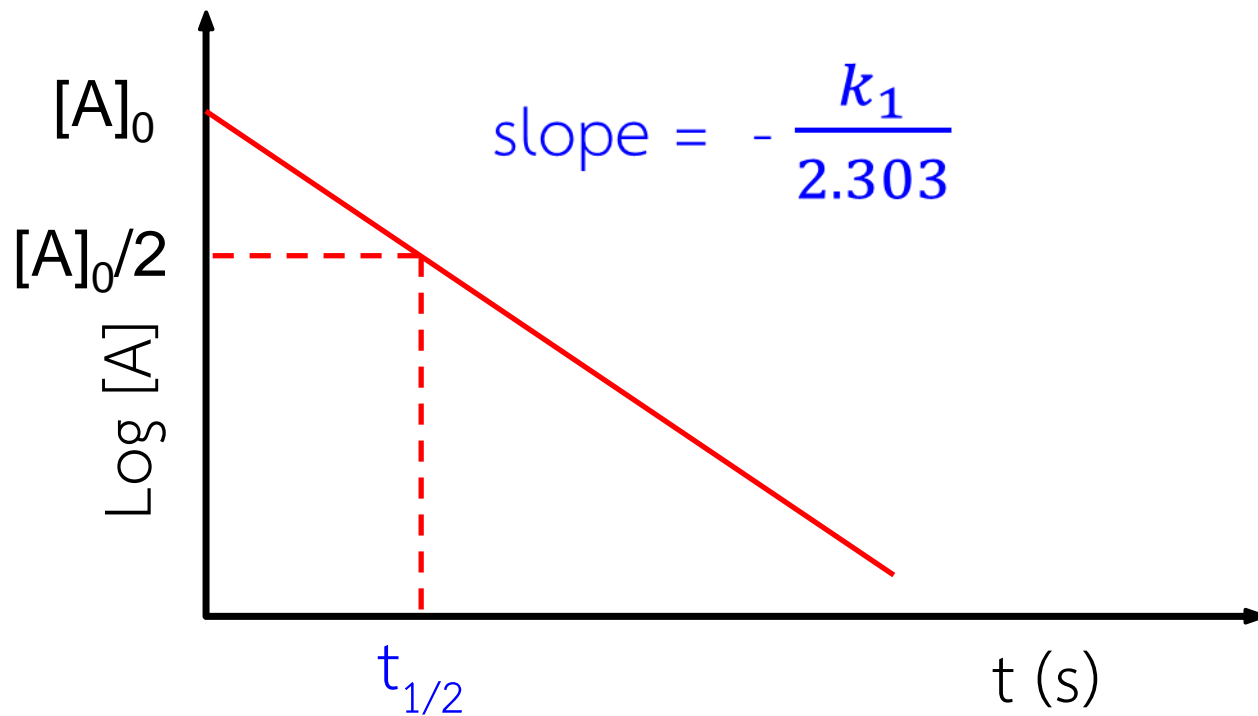
$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{2.303 \cdot \log(2)}{k_1}$$

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

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

ค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาอันดับ 1 ไม่ขึ้นกับความเข้มข้นเริ่มต้น 41

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



**ตัวอย่าง** จากการศึกษาทดลองเกี่ยวกับการสลายตัวของกลูโคส 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  $t_{1/2}$

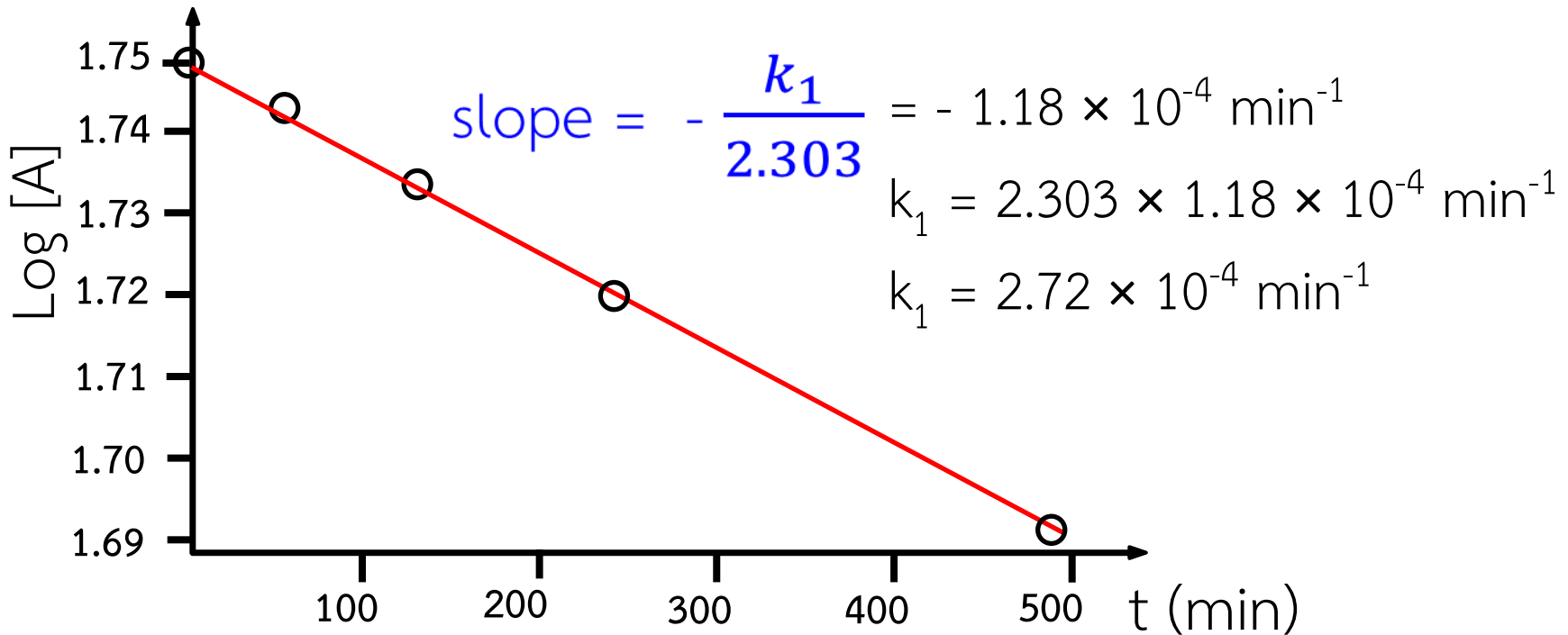
วิธีทำ เขียนกราฟของ  $\log [A]$  กับ  $t$

[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  $[A]$

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

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



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

กำหนดให้  $[A]$  = ความเข้มข้นของ A และ B ที่เวลา t

$k_2$  = ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาอันดับสอง

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

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

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{1}{[A]^2} d[A] = k_2 \cdot \int_0^t dt$$

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

$$-\left[-\left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0}\right)\right] = k_2 \cdot (t - 0)$$

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

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

$k_2$  มีหน่วยเป็น  $M^{-1} \cdot s^{-1}$



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

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

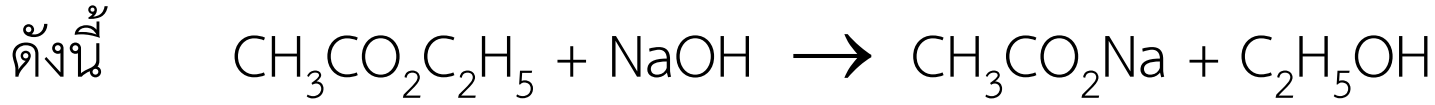
แทนค่า  $[A] = [A]_0/2$  และ  $t = t_{1/2}$

$$\frac{1}{[A]_0/2} - \frac{1}{[A]_0} = k_2 \cdot t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0 \cdot k_2}$$

ค่าครึ่งชีวิตเป็นส่วนกลับกับความเข้มข้นเริ่มต้น

**ตัวอย่าง** ปฏิกิริยาของเอทิลอะซิเตตในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่  $30^{\circ}\text{C}$  เป็น



ความเข้มข้นเริ่มต้นเอทิลอะซิเตตและเบสที่ค่าเท่ากันคือ  $0.05\text{ M}$  ผู้ทดลองวัดการ

ลดลงของเอทิลอะซิเตตตามระยะเวลาต่าง ๆ ได้ดังนี้

ความเข้มข้นที่ลดลง: 5.91 11.42 16.30 22.07 27.17 31.47 36.44  
( $10^3\text{ M}$ )

เวลา (min): 4 9 15 24 37 83 83

จงหาค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยานี้

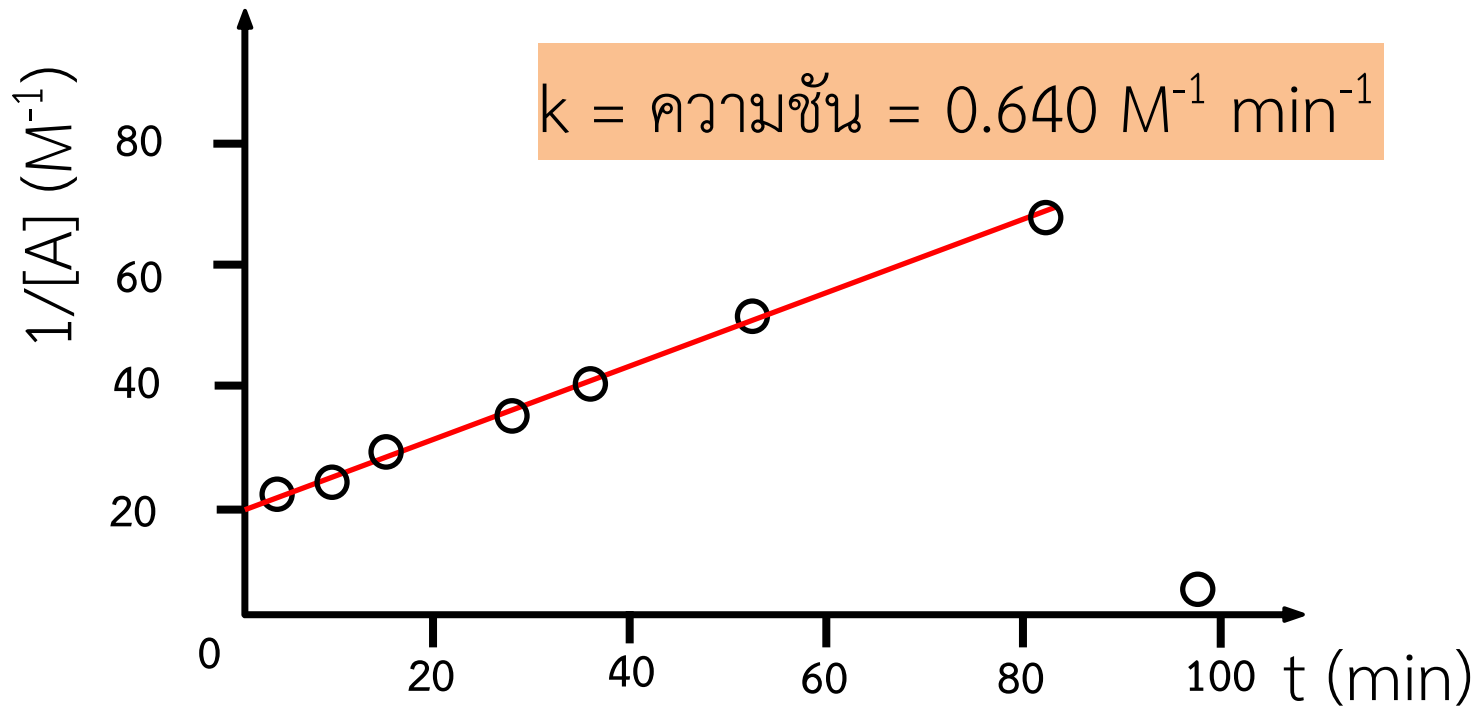
วิธีทำ เขียนกราฟของ  $1/[A]$  กับ  $t$  เพื่อทดสอบว่าอันดับของปฏิกิริยานี้เป็นอันดับสอง

ข้อมูลที่โจทย์กำหนดให้คือความเข้มข้นที่ลดลง ( $x$ )

ความเข้มข้นของเอทิลอะซิเตตที่เหลืออยู่ที่เวลาต่างๆ:  $a = a_0 - x$

$1/[A] (M^{-1})$ : 22.7 25.9 29.7 35.8 43.8 53.9 73.8

$t (min)$ : 4 9 15 24 37 53 83



## 5.4 ปฏิกิริยาอันดับ n ( $n^{\text{th}}$ -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 เพิ่ม เมื่อ temp. เพิ่ม
- โดยทั่วไป ถ้าเพิ่ม temp.  $10^{\circ}\text{C}$  จะทำให้ rate เพิ่ม 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)

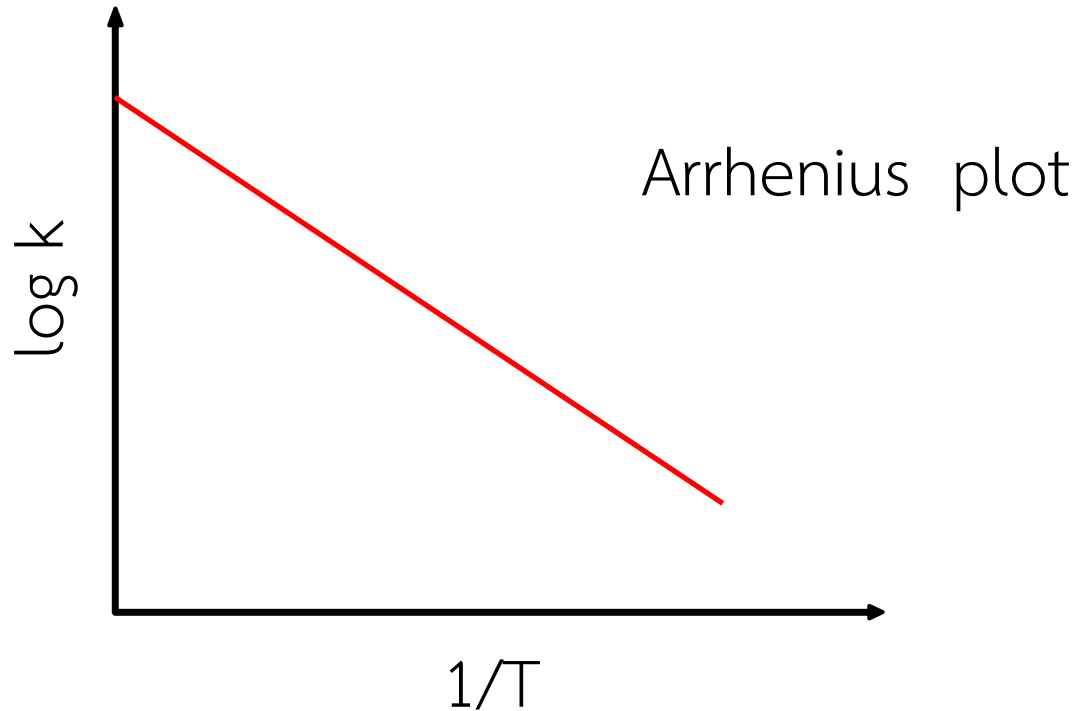
$E_a$  = พลังงานกระตุ้น (Activation energy)

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

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

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

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

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

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  $T_1 = 300 \text{ K}$

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

$T_2 = 400 \text{ K}$

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

$T_3 = 500 \text{ K}$

$k_3 =$  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

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

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

$$= 2.62$$

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

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

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

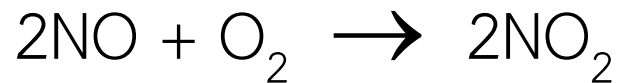
อุณหภูมิเพิ่ม อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่ม

## 7. กลไกของปฏิกิริยาและอัตราการเกิดปฏิกิริยา

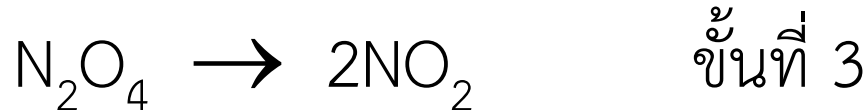
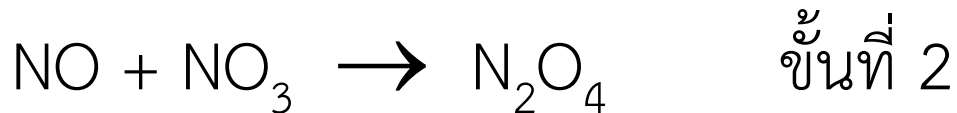
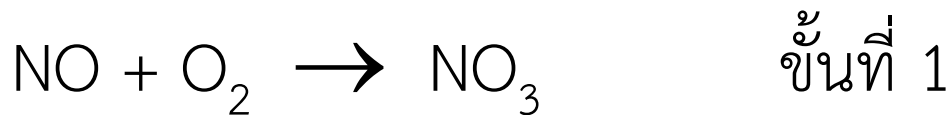
### 7.1 กระบวนการปฐม (Elementary process)

ปฏิกิริยาส่วนใหญ่ไม่ได้เกิดขึ้นขั้นตอนเดียว เช่น ปฏิกิริยาการเกิด

ไนโตรเจนไดออกไซด์ ( $\text{NO}_2$ )



ปฏิกิริยาดำเนินเป็นขั้นๆ ดังนี้



แต่ละขั้นของปฏิกิริยาเรียกว่า กระบวนการปฐม (Elementary process)

7.2 **ขั้นกำหนดอัตรา** กระบวนการปฐมที่ช้าที่สุดของกลไกของปฏิกิริยา เรียกว่า **ขั้นกำหนดอัตรา**

### 7.3 **วิธีหากลไกของปฏิกิริยา**

- ทำการทดลองเพื่อหากฎอัตราของปฏิกิริยา
- ลองเขียนกลไกที่เป็นไปได้แบบต่างๆ
- กลไกที่สามารถหากฎอัตราได้ตรงกับผลการทดลอง ควรเป็นกลไกที่ถูกต้อง



## 8. ตัวเร่งปฏิกิริยาและอัตราการเกิดปฏิกิริยา

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