

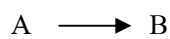
อัตราการศึกษาเคมี

จลนศาสตร์เคมี คือ สาขาหนึ่งของวิชาเคมีที่เกี่ยวข้องกับ ความเร็ว หรืออัตราเร็วที่ปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้น

อัตราการศึกษาเคมี หมายถึง การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารเริ่มต้นหรือสารผลิตภัณฑ์ ต่อหน่วยเวลา



แสดงปฏิกิริยาต่างๆ ซึ่งโมเลกุลสาร A เป็นผลิตภัณฑ์ B

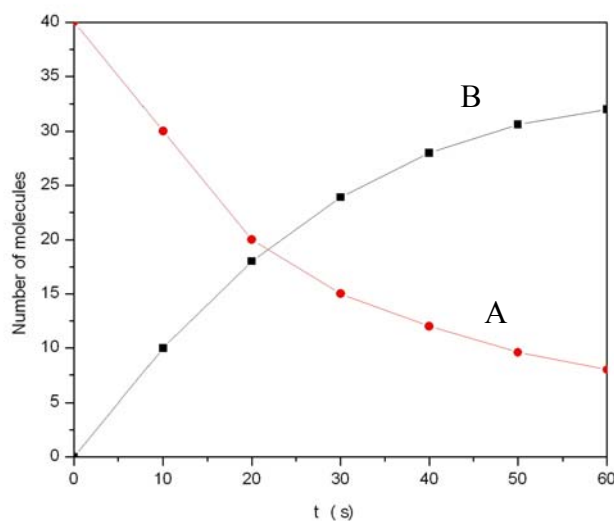


เราสามารถแทนปฏิกิริยาใดๆ ด้วยสมการทั่วไปดังนี้

$$\text{อัตราการศึกษาเคมี} = \frac{\text{ปริมาณของสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น}}{\text{เวลา}} = \frac{\text{ปริมาณของสารตั้งต้นที่ลดลง}}{\text{เวลา}}$$

หรือเขียนในรูปความสัมพันธ์ด้วยสมการ

$$\text{rate} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \quad \text{หรือ} \quad \text{rate} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

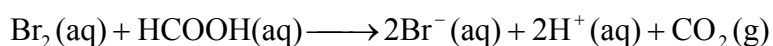


ประเภทของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี

แบ่งออกเป็น 3 ประเภท

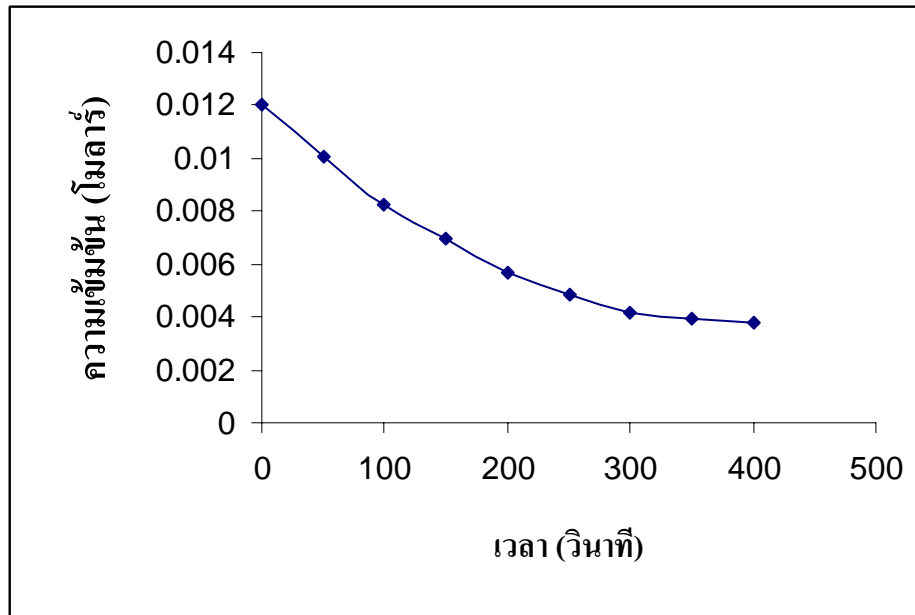
- 1) **อัตราเกิดปฏิกิริยาเฉลี่ย (Average rate)** คือ อัตราการเกิดปฏิกิริยาจากการเปลี่ยนแปลงปริมาณสารตั้งต้นที่ลดลงหรือผลิตภัณฑ์ที่เพิ่มขึ้น ทั้งหมดในหนึ่งหน่วยเวลา
- 2) **อัตราการเกิดปฏิกิริยาช่วงเวลาหนึ่ง** คือ อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่คิดจากปริมาณสารตั้งต้นที่ลดลงหรือสารผลิตภัณฑ์ที่เพิ่มขึ้น ณ ช่วงใดช่วงหนึ่ง ขณะที่ปฏิกิริยาดำเนินอยู่ใน 1 หน่วยเวลาที่ช่วงนั้น
- 3) **อัตราการเกิดปฏิกิริยา ณ จุดใดจุดหนึ่งของเวลา หรือที่เวลาใดเวลาหนึ่ง** คือ อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่คิดจากปริมาณสารตั้งต้นที่ลดลง หรือสารผลิตภัณฑ์ที่เพิ่มขึ้น ณ ที่เวลาใดเวลาหนึ่งในช่วงเวลาสั้นๆ ขณะที่ปฏิกิริยาดำเนินอยู่ ใน 1 หน่วยเวลา สามารถหาได้จากความชันของกราฟ

ตัวอย่างปฏิกิริยาระหว่างโบรมีนและกรดฟอร์มิก



เนื่องจากปฏิกิริยาระหว่างโบรมีนกับกรดฟอร์มิกซึ่งเราสามารถติดตามการเปลี่ยนแปลงของโบรมีนได้ ซึ่งเมื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของโบรมีนกับเวลาต่าง ได้ผลการทดลองดังนี้

เวลา (วินาที)	ความเข้มข้น โบรมีน (โมลาร์)
0	0.01200
50	0.01010
100	0.00825
150	0.00700
200	0.00566
250	0.00486
300	0.00413
350	0.00390
400	0.00380



จากข้อมูลที่กำหนดเราสามารถหาอัตราการผลิตปฏิกิริยาเคมีได้จาก

$$\text{อัตราการผลิตปฏิกิริยาเคมี} = -\frac{\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t}$$

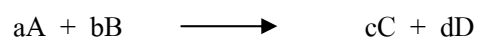
จากข้อมูลจะสามารถหาปฏิกิริยาเคมีได้เท่ากับ.....

จากข้อมูลสามารถหาอัตราการผลิตปฏิกิริยาในช่วงเวลา 50s มีค่าเท่ากับ.....

เราสามารถหาปฏิกิริยาที่เวลาใดเวลาหนึ่งได้จากความชันของกราฟที่สัมผัสจุดที่ต้องการศึกษา

อัตราการผลิตปฏิกิริยาที่ 100 วินาที เป็นเท่าใด

การหาอัตราจากสมการเคมี



อธิบายในเชิงอัตราได้ว่า

A ลดลง a mol B ลดลง b mol C เพิ่มขึ้น c mol และ D เพิ่มขึ้น d mol

ความสัมพันธ์

$$\frac{\text{อัตราการลดลงของ A}}{\text{อัตราการลดลงของ B}} = \frac{a}{b}$$

จะได้

$$\frac{1 \text{ (อัตราการลดลงของ A)}}{a} = \frac{1 \text{ (อัตราการลดลงของ B)}}{b}$$

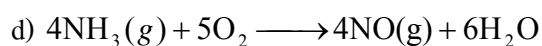
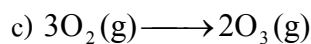
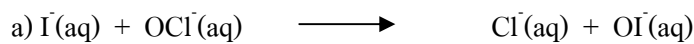
จะได้ความสัมพันธ์ดังนี้

$$\boxed{-\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = +\frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = +\frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}}$$

หน่วยวัดอัตราการผลิตปฏิกิริยาเคมี

1. แก๊สวัดเป็นปริมาตร (ในปัจจุบันมีอุปกรณ์ที่สามารถวัดเป็นความดันได้เลย ดังนั้นจึงวัดเป็นความดันก็ได้) สารละลายวัดเป็นความเข้มข้น และ วัดเป็นมวลที่เปลี่ยนไป
2. หน่วยเวลาที่ใช้ขึ้นว่าเกิดเร็วหรือช้า อาจวัดเป็นปี วัน ชั่วโมง นาที วินาที

Example จงเขียนสมการอัตราสำหรับปฏิกิริยาต่อไปนี้ในรูปของการหายไปของสารตั้งต้น และการเกิดขึ้นของสารผลิตภัณฑ์

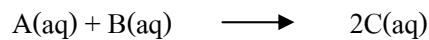


Example ถ้าสาร P ทำปฏิกิริยากับสาร Q เกิดสารผลิตภัณฑ์ W เพียงอย่างเดียว จากการทดลองพบว่า อัตราการผลิตปฏิกิริยาเคมี = $1/2$ เท่าของอัตราการลดลงของสาร P = $1/4$ เท่าของอัตราการลดลงของสาร Q = $1/3$ เท่าของอัตราการเกิดสาร W จงเขียนสมการปฏิกิริยาเคมีพร้อมดุล

Example ถ้า X 0.001 mol เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาในสารละลาย 200 cm^3 ในเวลา 5 วินาที จงหาอัตราการเกิดสาร X นี้ในหน่วย $\text{mol/dm}^3 \cdot \text{s}$

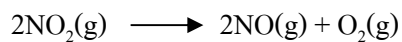
Example เมื่อนำโลหะ Mg 5 กรัม เติมลงในสารละลาย HCl 2.5 mol/l จำนวน 100 cm^3 หลังจากเวลาผ่านไป 50 วินาที ปรากฏว่าเหลือ Mg อยู่จำนวนหนึ่ง ส่วนกรดใช้หมดพอดี จงคำนวณหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาเฉลี่ยเป็น mol/s

Example สาร A และ B ทำปฏิกิริยากันดังสมการ



เมื่อใช้สารละลาย A เข้มข้น 0.2 mol/l จำนวน 3 cm³ ผสมกับสารละลาย B เข้มข้น 0.2 mol/l จำนวน 3 cm³ แล้วจับเวลาทันทีที่สารละลายผสมกัน หลังจากเวลาผ่านไป 10 วินาทีนำสารละลายไปวิเคราะห์หาจำนวนโมลของสาร C ทันทีปรากฏว่ามีสาร C เกิดขึ้น 2.3×10^{-4} mol จงคำนวณหาอัตราการผลิตปฏิกิริยาเคมีนี้เป็น mol/l.s

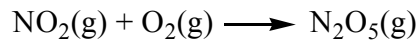
Example ก๊าซ NO₂ สลายตัวตามสมการ



ถ้าอัตราการสลายตัวของ NO₂(g) เท่ากับ 4.4×10^{-5} mol/l.s อัตราการเกิด O₂(g) จะเป็นเท่าใดในหน่วย mol/l.s

Example ก๊าซ AB₂ สลายตัวได้ตามสมการ $2AB_2 \longrightarrow 2AB(g) + B_2(g)$ ถ้าอัตราการสลายตัวของ AB₂ เท่ากับ k_1 mol/l.s อัตราการเกิด B₂ จะเป็นเท่าใด

Example พิจารณาปฏิกิริยาต่อไปนี้



สมมติว่า ที่เวลาหนึ่งในระหว่างที่ปฏิกิริยาดำเนินไปนั้น ออกซิเจนถูกใช้ไปในอัตรา 0.021 M/s จงหาว่า a) มี N_2O_5 เกิดขึ้นด้วยอัตราเท่าใด b) NO_2 ถูกใช้ไปในอัตราเท่าใด

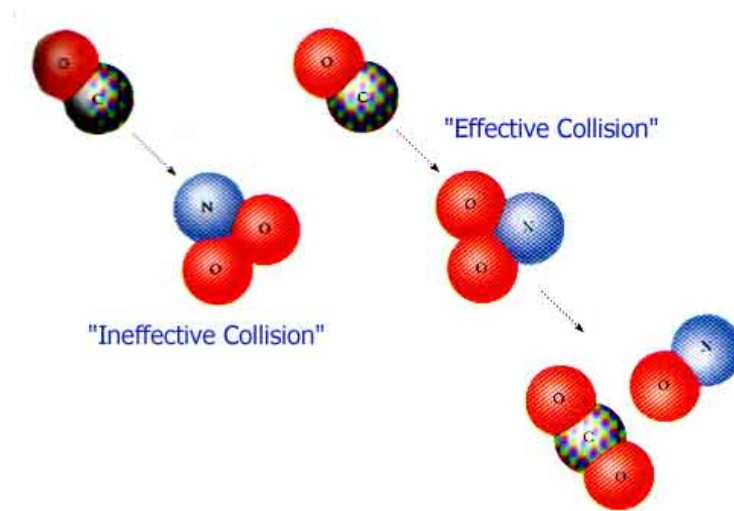
Example เมื่อทดลองนำกรดออกซาลิก ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) ทำปฏิกิริยากับสารละลายต่างหัตถิมที่อุณหภูมิ 20 °C บันทึกเวลาที่ใช้นั้นต่างหัตถิมหมดใช้เวลาทั้งสิ้น 300 วินาที ถ้าใช้กรดออกซาลิก 0.05 mol/l จำนวน 2 cm³ ผสมกับต่างหัตถิม 0.005 mol/l จำนวน 2 cm³ กับสารละลาย H_2SO_4 1.0 mol/l จำนวน 1 cm³ จงหาอัตราเร็วเฉลี่ยของปฏิกิริยานี้เป็น mol/s

กำหนดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังนี้ $5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} + 10\text{CO}_2$

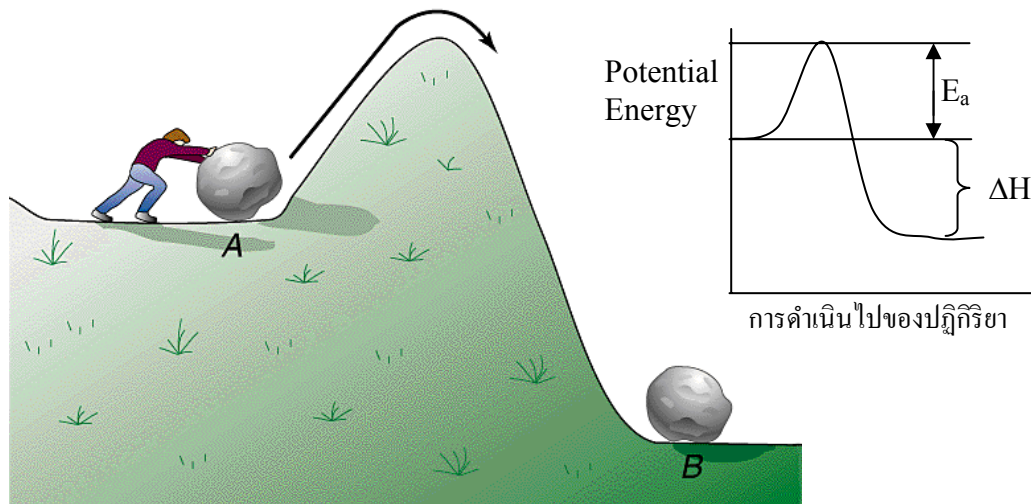
แนวคิดของการเกิดปฏิกิริยาเคมี

ทฤษฎีจลนศาสตร์เคมีกล่าวถึงสองทฤษฎีหลักๆ สองทฤษฎีด้วยกัน นั่นคือ ทฤษฎีการชน (Collision theory) และทฤษฎีสารเชิงซ้อนกัมมันต์ (Activated complex theory)

ทฤษฎีการชน อธิบายได้ดีเมื่อสารในปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีสถานะแก๊ส การเกิดปฏิกิริยาที่เร็วและมีประสิทธิภาพนั้นต้องชนกันอย่างถูกต้องทิศทาง และมีพลังงานที่ชนต้องเท่ากับหรือมากกว่าพลังงานค่าหนึ่ง ซึ่งเรียกพลังงานนั้นว่า พลังงานกระตุ้นหรือพลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy, E_a) ดังนั้นปฏิกิริยาใดก็ตามที่มีพลังงานกระตุ้นสูงจะเกิดปฏิกิริยาได้ช้ากว่าปฏิกิริยาที่มีพลังงานกระตุ้นต่ำ พลังงานกระตุ้นก็เหมือนกำแพงกั้นระหว่างสารตั้งต้นที่ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์

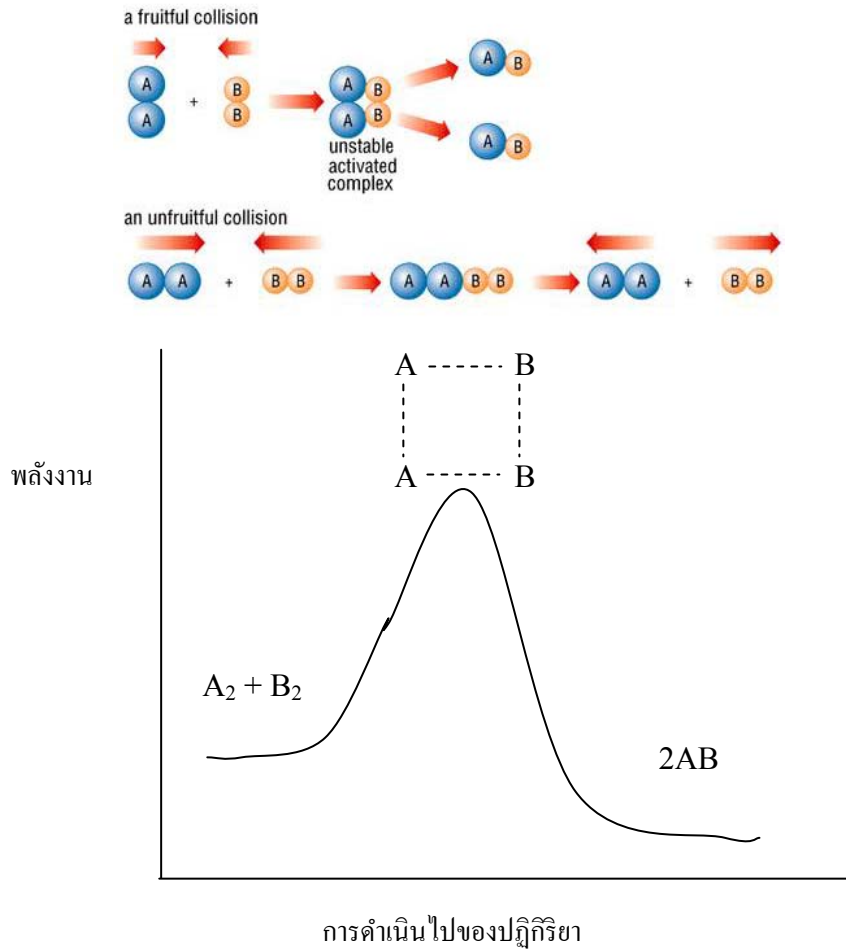


(<http://www.sci.nu.ac.th/chemistry/elearning/E%20Learning/Chapters/Kinetics/Theory01.jpg>)

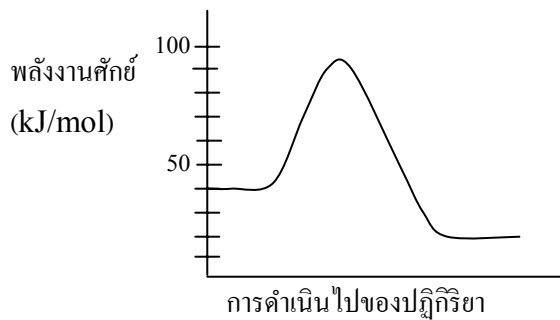


(http://www.chem.ufl.edu/~itl/2045/matter/FG14_013.GIF)

ทฤษฎีสารเชิงซ้อนกัมมันต์ เรียกอีกชื่อหนึ่งว่า ทฤษฎีสถานะแทรนซิชัน (transition state theory) เป็นทฤษฎีที่อธิบายขยายความทฤษฎีการชนให้ละเอียดมากยิ่งขึ้น การชนอย่างมีประสิทธิภาพของตัวทำปฏิกิริยาว่าเมื่อชนแล้วจะเกิดสารที่ไม่เสถียรและมีพลังงานสูง เรียกว่า สารเชิงซ้อนกัมมันต์ (Activated complex) ซึ่งอยู่ในสถานะที่มีพลังงานสูงและไม่เสถียรที่เรียกว่า สถานะแทรนซิชัน (Transition state)

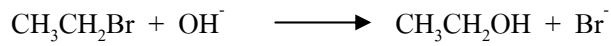


Example สมมติแผนภาพแสดงระดับพลังงานของปฏิกิริยา $H_2 + I_2 \longrightarrow 2HI$ เป็นดังนี้



พลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยามีค่าเท่าใด และมีสูตร โครงสร้างของสารเชิงซ้อนกัมมันต์เป็นอย่างไร

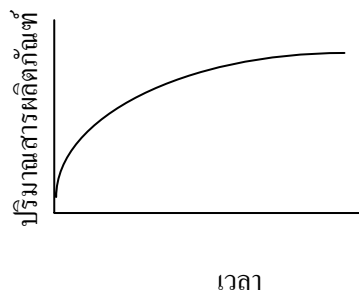
Example จงเขียนแผนภาพแสดงระดับพลังงานของปฏิกิริยาต่อไปนี้



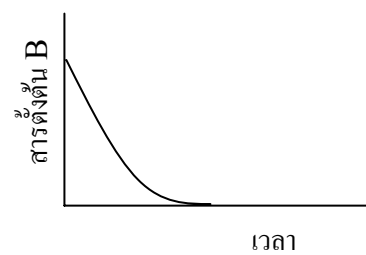
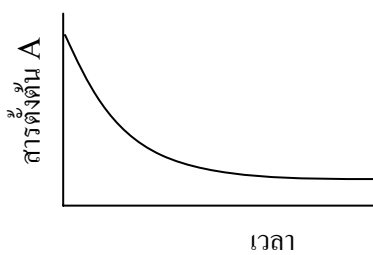
กำหนดให้ $\Delta H = -71 \text{ kJ/mol}$ และ $E_a = 90 \text{ kJ/mol}$

กราฟแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี

- 1) กราฟแสดงปริมาณสารผลิตภัณฑ์

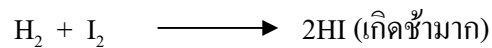
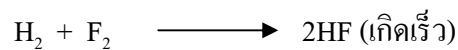


- 2) กราฟแสดงสารตั้งต้น



ปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี

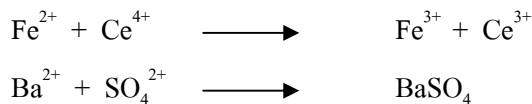
- 1) ธรรมชาติของสารตั้งต้น สารแต่ละชนิดมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน การเปลี่ยนชนิดของสารที่เข้าทำปฏิกิริยาจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไป ตัวอย่างการสังเคราะห์กรดไฮโดร



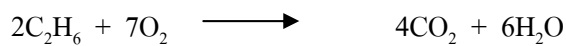
- 2) ความเข้มข้นของสารตั้งต้น โดยปกติอัตราการผลิตปฏิกิริยาจะขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้น เมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นของตัวทำปฏิกิริยามากปฏิกิริยาจะเกิดเร็วขึ้น
- 3) พื้นที่ผิวของสารตั้งต้น โดยปกติปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นบริเวณพื้นที่ผิวของสารที่เป็นของแข็งก่อน ดังนั้นสารที่เป็นของแข็งยังมีพื้นที่ผิวมากจะส่งผลให้ปฏิกิริยาดำเนินไปได้อย่างรวดเร็วมากขึ้น
- 4) ตัวเร่งปฏิกิริยา ผลของตัวเร่งจะส่งผลต่อค่าพลังงานกระตุ้นทำให้พลังงานกระตุ้นลดต่ำลงจึงส่งผลให้ปฏิกิริยาดำเนินไปได้อย่างรวดเร็ว
- 5) อุณหภูมิ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มมากขึ้น อัตราการผลิตปฏิกิริยาจะมากขึ้นไปด้วยเนื่องจากโมเลกุลที่มีพลังงานสูงมีมากขึ้น

ผลของธรรมชาติของสารตั้ง

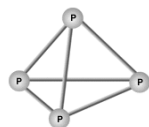
ปฏิกิริยาที่ไม่เกี่ยวข้องกับการสลายพันธะเคมีจะทำให้เกิดปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ตัวอย่างเช่นปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี



ในขณะที่ปฏิกิริยาที่มีการสลายพันธะแล้วจึงเกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์จะเกิดช้าตัวอย่างเช่น



สำหรับสารชนิดที่เป็นสารชนิดเดียวกันแต่มีหลายรูป เกิดขึ้นเร็ว เกิดช้าขึ้นกับโครงสร้างที่เกิดขึ้น หากโครงสร้างที่มีการเชื่อมต่อกันเป็นโครงสร้างขนาดใหญ่จะเกิดปฏิกิริยาได้ช้ากว่าโครงสร้างที่มีขนาดเล็กตัวอย่างเช่นฟอสฟอรัส ซึ่งฟอสฟอรัสขาวจะติดไฟในอากาศได้ทันที ในขณะที่ฟอสฟอรัสแดงไม่ติดไฟ



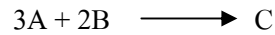
ฟอสฟอรัสขาว



ฟอสฟอรัสแดง

ผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นกับการเกิดอัตราปฏิกิริยาเคมี

การพิจารณาอัตราการผลิตปฏิกิริยาเคมีที่ขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นใดบ้างจะคาดคะเนดูจากสมการเคมีไม่ได้ ต้องทำการทดลอง ปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นดังสมการ



การทดลอง	ความเข้มข้นของ A (mol/l)	ความเข้มข้นของ B (mol/l)	อัตราการผลิตปฏิกิริยา สาร C (mol/l)
1	1.0	1.0	2.5
2	2.0	1.0	5.0
3	1.0	2.0	5.0

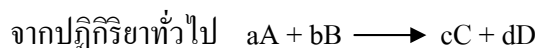
อัตราการผลิต C ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้นใดบ้าง

วิธีพิจารณา ทำการทดลองโดยเปลี่ยนความเข้มข้นของสารตั้งต้นทีละชนิด และควบคุมความเข้มข้นของสารตั้งต้นอื่นให้คงที่แล้วพิจารณาอัตราการผลิตปฏิกิริยาที่เปลี่ยนไป

กฎอัตรา

ปี ค.ศ. 1864 Guldberg และ Waage ชาวนอร์เว ได้ค้นพบความสัมพันธ์ระหว่างการผลิตปฏิกิริยากับความเข้มข้นของสารตั้งต้น เรียกว่า Law of Mass Action

Law of Mass Action กล่าวว่า อัตราการผลิตปฏิกิริยาเคมีจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่เข้าทำปฏิกิริยา



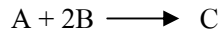
จากกฎนี้เขียนได้ว่า $R \propto [A]^m[B]^n$

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

R คือ อัตราการผลิตปฏิกิริยา

A, B คือ สารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา

m, n คือ อันดับของปฏิกิริยา ซึ่งบอกให้ทราบว่าอัตราการผลิตปฏิกิริยาขึ้นกับสารใดบ้างมากน้อยเพียงใด ทั้งนี้ขึ้นกับว่าในการเกิดปฏิกิริยาอาจมีหลายขั้นตอนย่อยและอัตราการผลิตปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับขั้นตอนที่เกิดช้าที่สุด (Rate determining step) ตัวอย่างเช่น

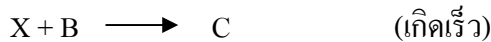


1. ปฏิกิริยาค้นตอนเดียว เขียนกฎอัตราได้ดังนี้

$$R = k[A][B]^2$$

2. ปฏิกิริยามีหลายขั้นตอน

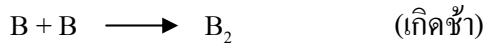
I)



เขียนกฎอัตราได้

$$R = k[A][B]$$

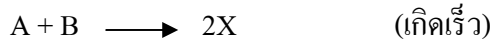
II)



เขียนกฎอัตราได้

$$R = k[B]^2$$

III)



เขียนกฎอัตราได้

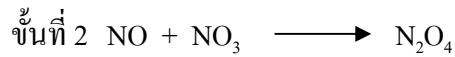
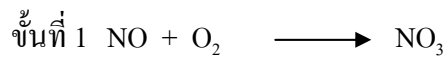
$$R = k$$

แต่ต้องพิจารณาด้วยว่ากฎอัตราที่ได้นั้นสัมพันธ์กับการทดลองหรือไม่อย่างไร โดยกฎอัตรานั้นเราสามารถหาได้จากการทดลองเท่านั้น แต่หากมีขั้นตอนเดียวเราสามารถเขียนกฎอัตราได้เลย

กลไกการเกิดปฏิกิริยาและอัตราการเกิดปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาส่วนใหญ่ไม่ได้เกิดเพียงขั้นเดียว แต่อาจเกิดขั้นย่อยๆ อีกหลายขั้น แต่ละขั้นเราจะเรียกว่ากระบวนการปฐมภูมิ (elementary process) เมื่อรวมขั้นย่อยๆ เข้าด้วยกันจะได้ปฏิกิริยารวม (Overall reaction) สำหรับสารที่เกิดในกระบวนการปฐมภูมิแล้วสลายไป เราเรียกว่าอินเทอร์มีเดียต (intermediate) ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ และสารใดก็ตามหากทำปฏิกิริยา

กับสารตั้งต้นแล้วได้กลับมาดังเดิมเราจะเรียกสารนั้นว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวอย่างปฏิกิริยารวมของ $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$ ซึ่งมีปฏิกิริยาย่อยหรือกระบวนการปฏิกิริยาดังนี้



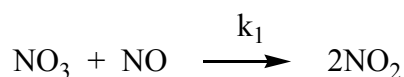
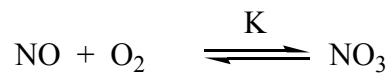
จากปฏิกิริยาข้างต้น สารที่เป็นอินเตอร์มีเดียตได้แก่ NO_3 และ N_2O_4

การหากลไกการเกิดปฏิกิริยา

โดยทั่วไปเราต้องทำการทดลองเพื่อหาสมการแสดงปฏิกิริยาก่อน แล้วจึงพยายามเขียนกลไกที่เป็นไปได้ แล้วพิสูจน์กลไกที่เป็นไปได้ที่ได้จากการเขียนตัวอย่างเช่น ถ้าพบว่ากลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ได้จากการทดลอง $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$ เป็นดังนี้

$$R = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

ถ้ามีผู้เสนอว่ากลไกเป็นดังนี้



ขั้นช้าคือขั้นที่ไม่เกิดสมดุลดังนั้นเราสามารถเขียนกฎอัตราได้

$$R = k_1[\text{NO}_3][\text{NO}]$$

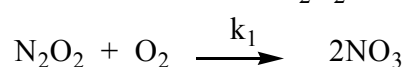
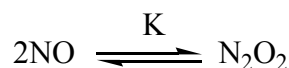
แต่เนื่องจาก NO_3 เป็นอินเตอร์มีเดียต เราต้องเปลี่ยนอินเตอร์มีเดียตให้เป็นสารที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยารวมจากขั้นสมดุลเราสามารถเขียนได้ว่า

$$K = \frac{[\text{NO}_3]}{[\text{NO}][\text{O}_2]}$$

$$[\text{NO}_3] = K[\text{NO}][\text{O}_2]$$

แทนค่าจะได้ $R = K[\text{NO}][\text{O}_2]k_1[\text{NO}] = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$

และมีผู้เสนอกฎอีกแบบหนึ่งเป็นดังนี้



อัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มเขียนจากขั้นที่ช้าที่สุด หรือขั้นกำหนดปฏิกิริยาเขียนได้ดังนี้

$$R = k_1[\text{O}_2][\text{N}_2\text{O}_2]$$

จากขั้นสมดุลเขียนสมการสมดุลได้เป็น

$$K = \frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2}$$

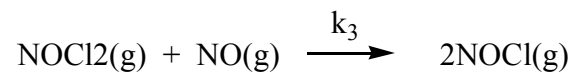
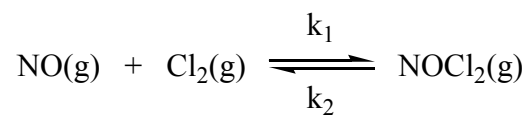
$$[\text{N}_2\text{O}_2] = K[\text{NO}]^2$$

แทนค่าจะได้กฎอัตราดังนี้

$$R = k_1[\text{O}_2]K[\text{NO}]^2 = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

จะเห็นได้ว่ากลไกที่เสนอมาทั้งสองสามารถเขียนกฎอัตราได้เหมือนกับการทดลองดังนั้นเราไม่สามารถสรุปได้ว่ากลไกไหนถูกต้องมากกว่ากัน แต่เราสามารถบอกได้ว่ากลไกทั้งสองที่เสนอมามีเป็นไปได้ทั้งสองกลไก

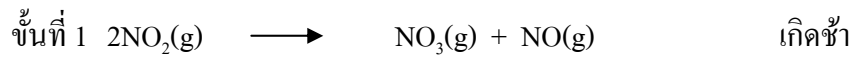
Example ปฏิกิริยาในวัฏภาคแก๊ส $2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NOCl}(\text{g})$ ได้มีผู้เสนอกลไกเป็นดังนี้



ซึ่งการเสนอกลไกดังกล่าวตรงกับกฎอัตราที่ได้จากการทดลอง จงหากฎอัตราดังกล่าว

Example จงพิจารณาปฏิกิริยาที่เป็นก๊าซ ดังนี้ $\text{NO}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \longrightarrow \text{NO}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$

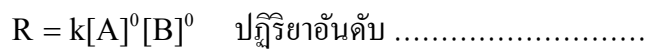
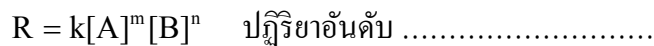
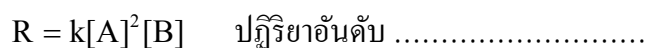
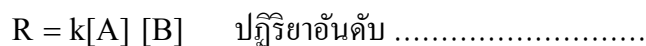
ซึ่งมีกลไกปฏิกิริยาดังนี้



จงเขียนกฎอัตราของปฏิกิริยา $\text{NO}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \longrightarrow \text{NO}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$

ลักษณะสำคัญของกฎอัตรา

1. กฎอัตราสำหรับปฏิกิริยาหนึ่งหาได้จากผลการทดลองเท่านั้น
2. เลขชี้กำลังของความเข้มข้นของสารตั้งต้นในกฎอัตราบอกให้ทราบว่า การเปลี่ยนความเข้มข้นของสารตั้งต้นนั้นมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยามากน้อยเพียงใด
ผลบวกของเลขชี้กำลังของความเข้มข้นของสารตั้งต้นในกฎอัตราเรียกว่า **อันดับของปฏิกิริยา (Order of reaction)**



การคำนวณหาผลจากการทดลอง

จากปฏิกิริยา $(C_2H_5)_2(NH)_2 + I_2 \longrightarrow (C_2H_5)_2N_2 + 2HI$ มีอัตราการผลิตปฏิกิริยาดังนี้

การทดลองที่	$[(C_2H_5)_2(NH)_2]$ (mol/l)	$[I_2]$ (mol/l)	อัตราการผลิต $(C_2H_5)_2N_2$ (mol/l.s)
1	1.0	1.0	2.0
2	1.0	2.0	4.0
3	3.0	2.0	12.0

วิธีทำ

$$R = k[(C_2H_5)_2(NH)_2]^m [I_2]^n$$

การทดลองที่ 1 $2 = k[1]^m [1]^n$

สมการที่ 1

การทดลองที่ 2 $4 = k[1]^m [2]^n$

สมการที่ 2

สมการที่ 2 / 1 จะได้ $2 = [2]^n$

ดังนั้น $n = 1$

การทดลองที่ 2 $4 = k[1]^m [2]^n$

สมการที่ 3

การทดลองที่ 3 $12 = k[3]^m [2]^n$

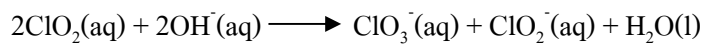
สมการที่ 4

สมการที่ 4 / 3 จะได้ $3 = [3]^m$

ดังนั้น $m = 1$

กฎอัตราคือ $R = k[(C_2H_5)_2(NH)_2] [I_2]$

Example ข้อมูลอัตราการผลิตปฏิกิริยาบันทึกไว้สำหรับปฏิกิริยาที่อุณหภูมิค่าหนึ่งเฉพาะ ดังนี้



การทดลองที่	$[\text{ClO}_2]$ (mol/l)	$[\text{OH}^-]$ (mol/l)	อัตราการผลิตปฏิกิริยา เคมี (mol/l.s)
1	0.015	0.015	3.88×10^{-4}
2	0.030	0.015	1.55×10^{-3}
3	0.015	0.030	7.76×10^{-4}
4	0.030	0.030	3.11×10^{-3}

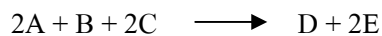
จงหากฎอัตราและอันดับของปฏิกิริยาของปฏิกิริยาต่อไปนี้

Example กำหนดปฏิกิริยาเป็น $A + 2B \longrightarrow AB_2$ จากการทดลองได้ข้อมูลดังนี้

การทดลองที่	[A] (mol/l)	[B] (mol/l)	อัตราการผลิต AB_2 (mol/l.s)
1	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-2}	1.5×10^{-4}
2	1.0×10^{-2}	2.0×10^{-2}	1.5×10^{-4}
3	2.0×10^{-2}	3.0×10^{-2}	6.0×10^{-4}

จงหาอัตราของปฏิกิริยานี้ และถ้า [A] และ [B] เท่ากับ $1.5 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ จงหาอัตราการผลิต AB_2 นี้

Example ข้อมูลอัตราของปฏิกิริยาต่อไปนี้ อุณหภูมิ 25°C จงหาอัตราของปฏิกิริยานี้

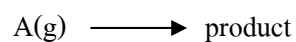


การทดลองที่	[A] (mol/l)	[B] (mol/l)	[C] (mol/l)	อัตราการผลิตปฏิกิริยา D (mol/l-min)
1	0.1	0.2	0.1	5.0×10^{-4}
2	0.2	0.2	0.3	1.5×10^{-3}
3	0.3	0.2	0.1	5.0×10^{-4}
4	0.4	0.6	0.3	4.5×10^{-3}

ถ้าเพิ่มความเข้มข้น B เป็น 2 เท่า และ C เป็น 2 เท่า อัตราการผลิตปฏิกิริยาจะเป็นกี่เท่าของปฏิกิริยาเดิม

ถ้าเพิ่มความเข้มข้น A เป็น 5 เท่าอัตราการผลิตปฏิกิริยาจะเป็นกี่เท่าของปฏิกิริยาเดิม

สำหรับปฏิกิริยาที่ศึกษาโดยใช้ความดัน เราสามารถใช้ความดันของแก๊สแทนความเข้มข้นได้โดยพิจารณาได้ดังต่อไปนี้



จะได้

$$PV = n_A RT$$

$$P = \frac{n_A}{V} RT$$

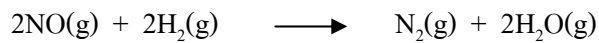
$$P = [A]RT$$

$$[A] = \frac{P}{RT}$$

$$[A] \propto P$$

จะเห็นได้ว่า $[A]$ สัมพันธ์กับ P เราจึงใช้ความดันในการคำนวณได้โดยแต่ต้องจำไว้ว่าหน่วยของอัตราที่ต้องการศึกษานั้นเป็นหน่วยอะไร

Example จงหากฎอัตราจากความดันย่อยของก๊าซที่ลดลงเมื่อทำปฏิกิริยากันที่อุณหภูมิ 826 °C ดังนี้

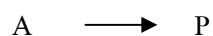


ข้อมูลผลการทดลองเป็นดังนี้

การทดลองที่	P_{NO} (atm)	P_{H_2} (atm)	อัตราการผลิตปฏิกิริยา (atm/min)
1	0.006	0.001	0.025
2	0.006	0.002	0.050
3	0.006	0.003	0.075
4	0.001	0.009	0.0063
5	0.002	0.009	0.025
6	0.003	0.009	0.056

การพิจารณาอัตราการผลิตปฏิกิริยาเคมีจากกราฟ

1) ปฏิกิริยาอันดับที่ศูนย์ เป็นปฏิกิริยาที่อัตราการผลิตปฏิกิริยาไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของตัวทำปฏิกิริยา เมื่อเปลี่ยนความเข้มข้นของตัวทำปฏิกิริยาโดยปัจจัยอื่นๆ ไม่เปลี่ยนแปลง



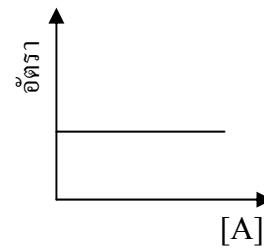
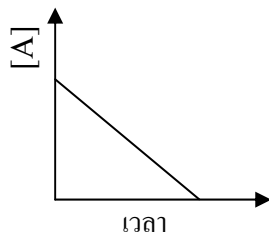
กฎอัตราอยู่ในรูป

$$r = k[\text{A}]^0 = k$$

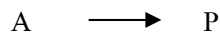
เมื่ออินทิเกรตอัตราจะได้

$$[\text{A}]_t = -kt + [\text{A}]_0$$

เมื่อเราวาดกราฟความเข้มข้นกับเวลาจะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเป็นลบ



2) ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง คือปฏิกิริยาที่อัตราเกิดขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้นยกกำลัง 1 สำหรับปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง



อัตราการเกิดปฏิกิริยา คือ

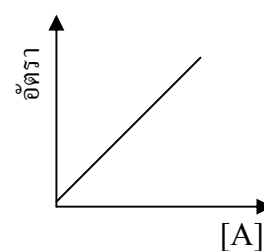
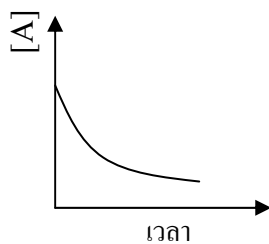
$$r = -\frac{d[A]}{dt}$$

เพราะฉะนั้นเขียนความสัมพันธ์ได้

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

เมื่ออินทิเกรตสมการจะได้ความสัมพันธ์ดังนี้

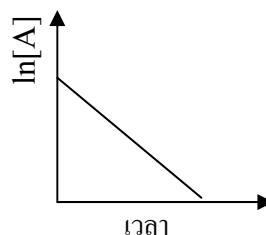
$$[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$$



สามารถจัดรูปได้อีกแบบหนึ่งดังนี้

$$\ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0$$

ดังนั้นเมื่อวาดกราฟระหว่าง $\ln[A]$ กับ t จะได้ความสัมพันธ์ดังนี้



3) ปฏิกิริยาอันดับสอง คือปฏิกิริยาที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้น 1 ชนิดกำลังสอง หรือ ความเข้มข้นของสารตั้งต้น 2 ชนิดและแต่ละชนิดยกกำลังหนึ่ง ปฏิกิริยาที่ง่ายต่อการพิจารณาเป็นแบบที่มีสารตั้งต้นเพียงชนิดเดียว



อัตราการเกิดปฏิกิริยา คือ

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

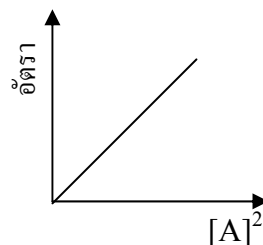
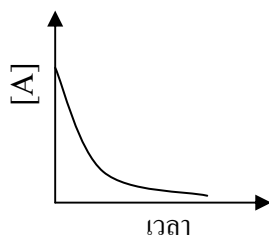
เพราะฉะนั้นเขียนความสัมพันธ์ได้

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

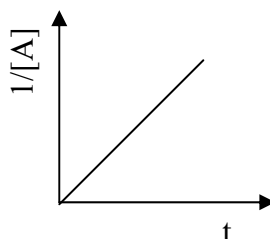
เมื่ออินทิเกรตสมการจะให้ความสัมพันธ์ดังนี้

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

จะได้กราฟดังนี้หากวาดกราฟระหว่าง $[A]$ กับ t จะให้ความสัมพันธ์ดังนี้



แต่เมื่อวาดกราฟระหว่าง $\frac{1}{[A]}$ กับ t จะได้กราฟดังนี้

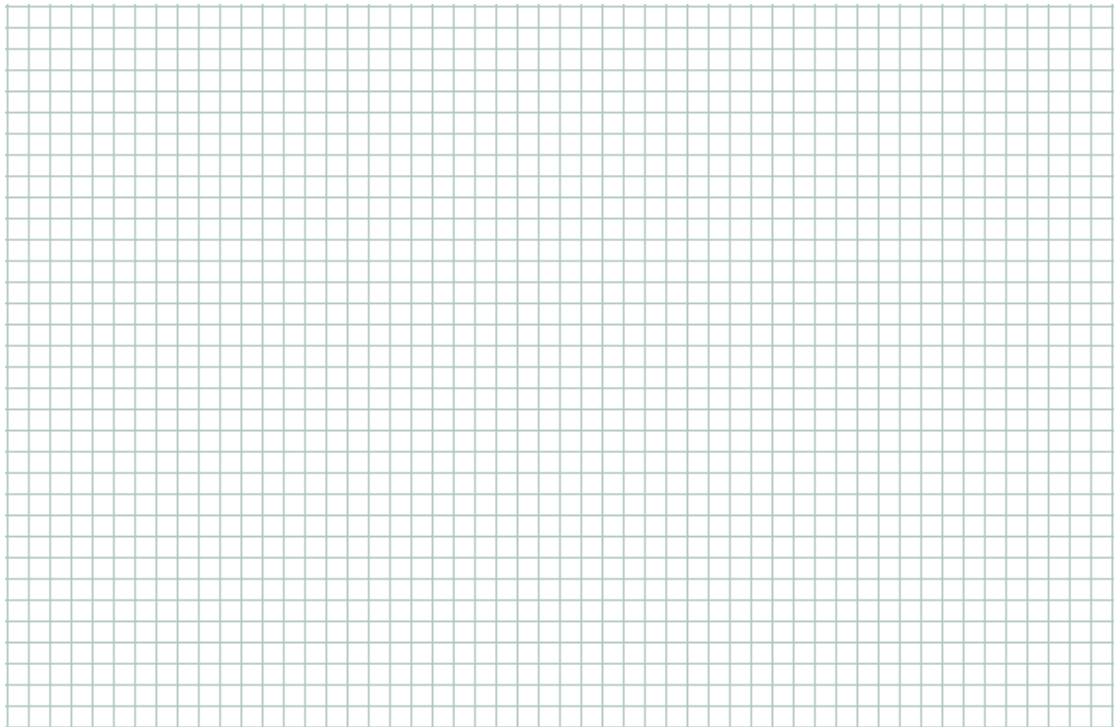


Example อัตราการผลิตปฏิกิริยารวมตัวของแก๊สชีวทาไดอินที่ 326°C แสดงด้วยความดันของแก๊สที่เวลาต่างๆ ตามตารางต่อไปนี้

t(min)	0.00	17.30	42.50	55.08	68.05	90.05	1119.00
P_{Bur}	0.832	0.661	0.509	0.458	0.417	0.361	0.307

a) จงหาอันดับของปฏิกิริยา

b) จงหาค่าคงตัวอัตรา

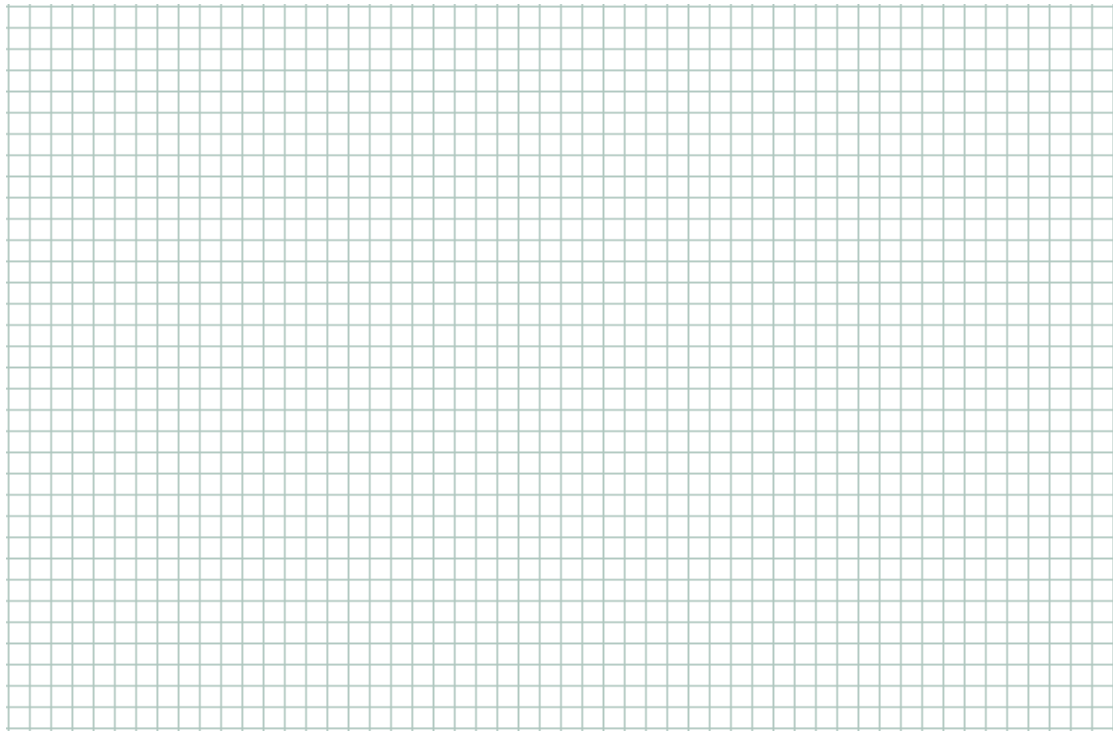


Example จากข้อมูลการทดลองของปฏิกิริยา A \longrightarrow P ต่อไปนี้

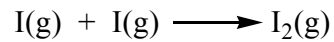
เวลา (นาที)	[A]	เวลา (นาที)	[A]
0.00	0.500	15.00	0.236
5.00	0.389	20.00	0.184
10.00	0.303	25.00	0.143

a) จงหาอันดับของปฏิกิริยา

b) จงหาค่าคงที่อัตรา



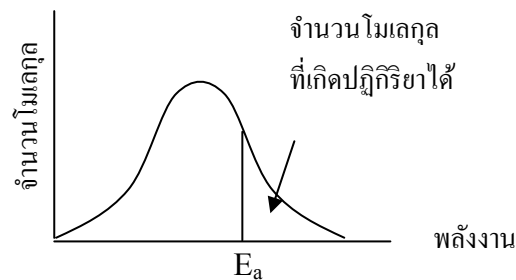
Example อะตอมไอโอดีนรวมตัวกันเป็นโมเลกุลไอโอดีนแก๊ส ดังสมการ



ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาอันดับที่สองมีค่าคงที่อัตราที่สูงถึง $7.0 \times 10^9 / M \cdot s$ ที่ $0^\circ C$ ถ้าความเข้มข้นเริ่มต้นของ I เป็น 0.86 M จงคำนวณความเข้มข้นหลังจากเวลาผ่านไป 2 นาที

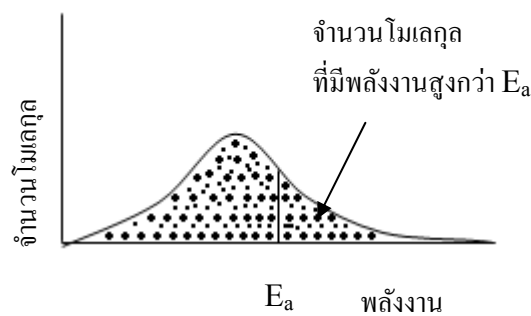
การเกิดปฏิกิริยาเคมี

โมเลกุลที่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้จะต้องเป็น โมเลกุลที่มีพลังงานสูงกว่าพลังงานกระตุ้น



ความเข้มข้นกับการดำเนินไปของปฏิกิริยา

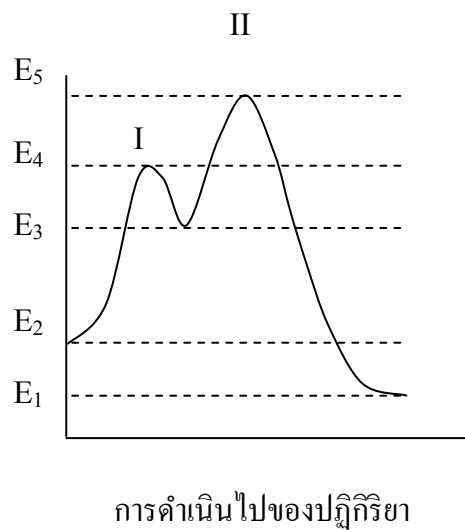
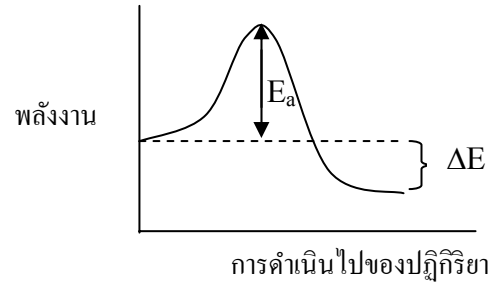
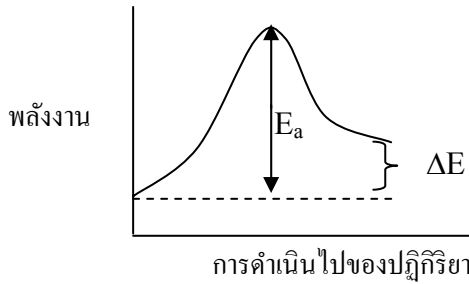
การเพิ่มความเข้มข้นเป็นการเพิ่มจำนวน โมเลกุลให้มากขึ้นทำให้ โมเลกุลที่มีพลังงานสูงขึ้นมีมากขึ้น



พลังงานและการดำเนินไปของปฏิกิริยา

1) ปฏิกิริยาคูดความร้อน

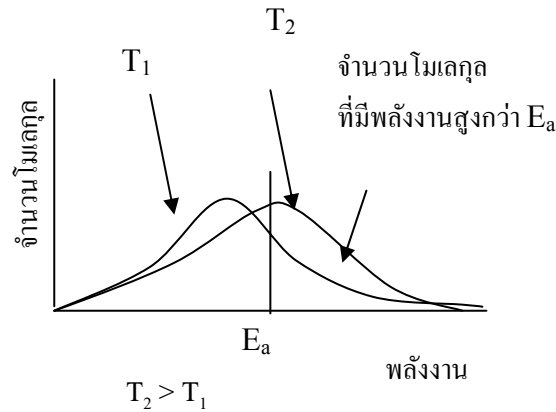
2) ปฏิกิริยาคายความร้อน



- ปฏิกิริยาขั้นที่ I เป็นปฏิกิริยาแบบใดมีค่า $E_a =$
- ปฏิกิริยาขั้นที่ II เป็นปฏิกิริยาแบบใด.....มีค่า $E_a =$
- ขั้นควบคุมปฏิกิริยาคือขั้นที่.....เป็นปฏิกิริยาแบบ.....ดูดหรือคายพลังงานเท่าไร.....
- ปฏิกิริยาย้อนกลับเป็นปฏิกิริยาแบบใด.....
- ปฏิกิริยานี้มีพลังงานกระตุ้นเท่ากับ
- ปฏิกิริยาย้อนกลับมีพลังงานกระตุ้นเท่ากับ.....

อุณหภูมิที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี

เมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้ระบบปฏิกิริยาจะเกิดเร็วขึ้นเนื่องจากจำนวนโมเลกุลของสารที่มีพลังงานสูงพอที่จะชนมีจำนวนมากขึ้น



ในปี ค.ศ. 1889 สวิตเต เอกุสต์ อาร์เรเนียส ได้เสนอสมการที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงตัวอัตรา กับอุณหภูมิซึ่งเรียกว่าสมการอาร์เรเนียส ซึ่งมีความสัมพันธ์ดังนี้

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

A = แฟกเตอร์ความถี่ (frequency factor) ซึ่งมีค่าคงที่ในช่วงอุณหภูมิที่กว้างพอสมควรสำหรับแต่ละปฏิกิริยา

E_a = พลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy) ของปฏิกิริยา (kJ/mol)

R = ค่าคงที่ของแก๊ส (8.314 J/K.mol)

T = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (หน่วย K)

Example จงพิสูจน์ว่า $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$

Example ปฏิกิริยาหนึ่งเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งมีค่าคงที่อัตราที่ 298 K เท่ากับ $3.46 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ หากพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาเท่ากับ 50.2 kJ/mol ค่าคงที่อัตราที่อุณหภูมิ 350 K เป็นเท่าใด

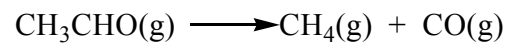
Example ปฏิกิริยาหนึ่งมีพลังงานกระตุ้น 84 kJ/mol จงคำนวณหาค่าคงตัวอัตราที่เปลี่ยนไปเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 100 °C เป็น 110 °C ถ้าค่าคงตัวอัตราที่ 100 °C เท่ากับ $5.0 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ค่าคงตัวอัตราที่ 100 °C จะมีค่าเท่าใด

Example ปฏิกิริยาที่กำหนดให้ต่อไปนี้เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง



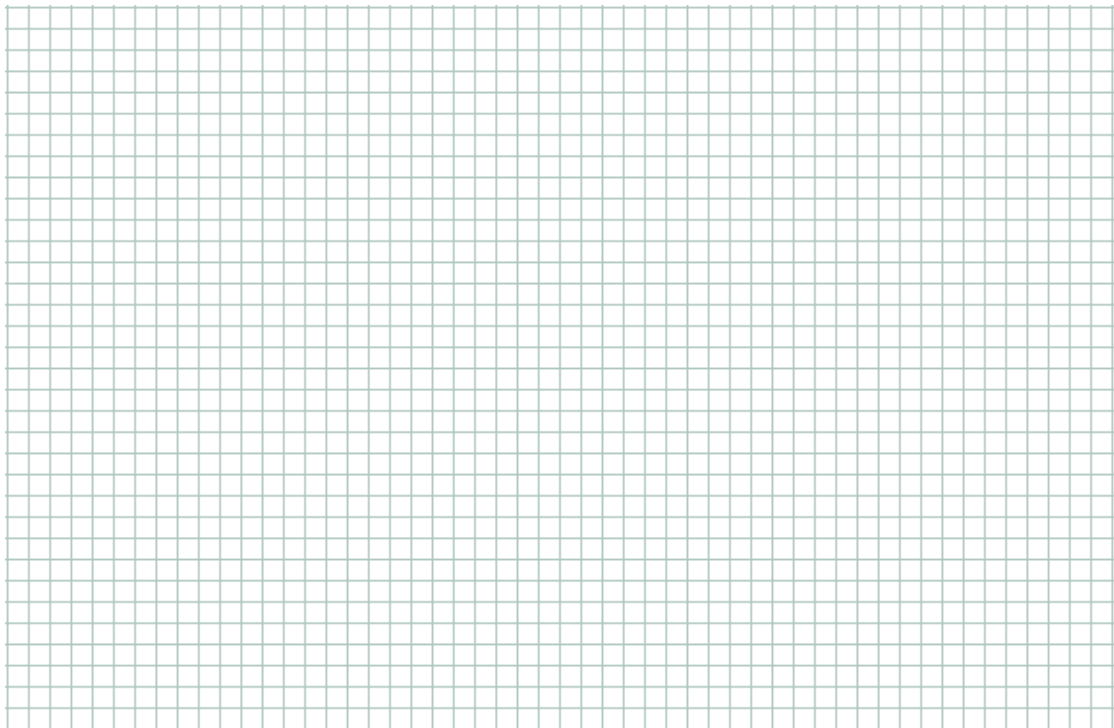
มีค่าคงที่อัตรา $1.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ที่ 500 °C และ $6.8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ที่ 600 °C จงคำนวณหาพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยานี้

Example ค่าคงที่อัตราสำหรับปฏิกิริยาการสลายตัวของอะเซตัลดีไฮด์



ที่อุณหภูมิต่างๆ 5 อุณหภูมิได้ถูกวัดและแสดงไว้ในตารางด้านล่างนี้ จงหาพลังงานกระตุ้น กำหนดให้ $R = 8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$

$k \text{ (1/M}^{1/2}\cdot\text{s)}$	$T(\text{K})$
0.011	700
0.035	730
0.105	760
0.343	790
0.789	810



พื้นที่ผิวที่มีผลต่ออัตราการผลิตปฏิกิริยาเคมี

การเพิ่มที่ผิวจะทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น โดยที่จะมีผลต่อปฏิกิริยาที่เป็นเนื้อผสม

ตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวขัดขวางปฏิกิริยา

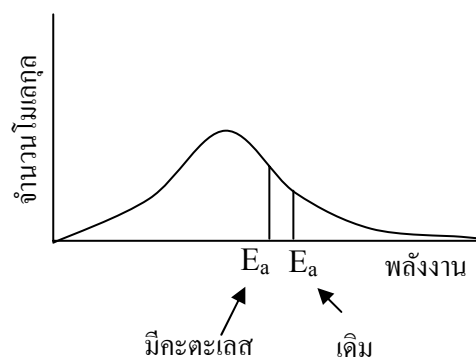
ตัวเร่งปฏิกิริยา คือสารที่เพิ่มความเร็วของปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีอย่างถาวรในปฏิกิริยา เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาคลับคืนมา

- ตัวเร่งทำให้โมเลกุลวิ่งชนถูกต้องทิศทางมากขึ้น (ให้พลังงานกระตุ้นลดลง)
- ตัวขัดขวางทำให้โมเลกุลวิ่งชนผิดทิศทางมากขึ้น (ทำให้พลังงานกระตุ้นเพิ่มขึ้น)

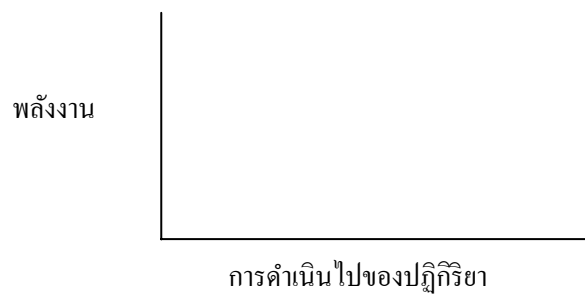
ตัวเร่งแบ่งออกเป็นสองประเภทใหญ่ๆ สองประเภทคือ

- 1) ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (homogeneous catalyst) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวิภาคเหมือนกับตัวเร่งปฏิกิริยา
- 2) ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (heterogeneous catalyst) คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวิภาคต่างจากตัวทำปฏิกิริยา มักเป็นของแข็ง

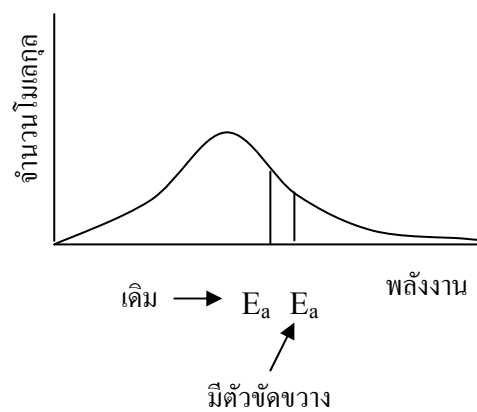
คะตะเลสกับการดำเนินไปของปฏิกิริยา



Example จงวาดกราฟพลังงาน กับ การดำเนินไปของปฏิกิริยาก่อนเดิมและหลังเดิมคะตะเลส



ตัวขัดขวางและการดำเนินไปของปฏิกิริยา ตัวขัดขวางจะทำให้พลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น



เอกสารอ้างอิง

- Raymond Chang, Chemistry, 6ed, McGraw Hill.
- รานี สุวรรณพฤกษ์, เคมีทั่วไป 2, บริษัทวิทยพัฒน์ จำกัด.
- เคมี, ทบวงมหาวิทยาลัย 1
- หนังสือเรียนสาระการเรียนรู้พื้นฐานและเพิ่มเติม เคมี 3, องค์การค้ำของ สกสศ.