

1. จลนศาสตร์เคมี

1.1 บทนำ

ถ้าพิจารณาปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นรอบตัวจะพบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีแต่ละชนิดไม่เท่ากัน การเปลี่ยนแปลงทางเคมีที่เกิดขึ้นบางปฏิกิริยาอาจเกิดเร็ว บางปฏิกิริยาอาจเกิดช้า ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของปฏิกิริยา เช่น การเผาไหม้ของเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ การระเบิดของ TNT เป็นไปอย่างรวดเร็วมาก หรือปฏิกิริยาระหว่าง AgNO_3 กับ NaCl จะเกิดตะกอนของ AgCl ทันที แต่บางปฏิกิริยาช้ามาก เช่น การเกิดหินงอกหินย้อย จากหินปูนกับน้ำฝน และการเกิดสนิมของเหล็ก อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีบอกให้เราทราบว่าสารตั้งต้นของปฏิกิริยาถูกใช้ไปและสารผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาเคมีนั้นเกิดขึ้นได้เร็วเพียงใด ข้อมูลของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีเป็นประโยชน์ในชีวิตประจำวันมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งในการหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการผลิตสารชนิดต่างๆ ในอุตสาหกรรมให้มีประสิทธิภาพสูงที่สุด



ภาพที่ 1.1 The Wide range of reaction rates (Silberberg: 2003)

จลนศาสตร์เคมี (Chemical Kinetics) หรือเรียกอีกชื่อว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยา (rate of chemical reaction) คือสาขาหนึ่งที่เกี่ยวข้องกับความเร็วหรืออัตราเร็วที่ปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้น ความรู้เกี่ยวกับอัตราการเกิดปฏิกิริยามีประโยชน์ในการออกแบบยา การควบคุมมลพิษ และในการแปรรูปอาหาร

1.2 ความหมายของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี

อัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นการศึกษาการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นหรือสารผลิตภัณฑ์ต่อเวลา ซึ่งการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นนั้นอาจศึกษาในรูปของความเข้มข้น โมลที่เปลี่ยนไป หรือความดัน เป็นต้น ซึ่งสามารถเขียนในรูปความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$\frac{\text{การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น}}{\Delta t}$$

จากที่กล่าวไปแล้วว่าเราสามารถที่จะหาอัตราการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น หรือสารผลิตภัณฑ์ก็ได้ โดยหากเราศึกษาจากสารตั้งต้นพบว่าเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปจะทำให้สารตั้งต้นค่อยๆ ลดลงและทำให้สารผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้น เราจึงเขียนความสัมพันธ์ของสารตั้งต้นที่กำลังลดลง และสารผลิตภัณฑ์ที่เพิ่มขึ้นได้ดังนี้

$$\frac{\text{การเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นที่ลดลง}}{\text{เวลาที่เปลี่ยนไป}} = \frac{\text{การเปลี่ยนแปลงสารผลิตภัณฑ์ที่เพิ่มขึ้น}}{\text{เวลาที่เปลี่ยนไป}}$$

และโดยทั่วไปเราจะศึกษาการเปลี่ยนแปลงของปฏิกิริยาเคมีในรูปของความเข้มข้นซึ่งเขียนความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$r = -\frac{\Delta[\text{reactant}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{product}]}{\Delta t}$$

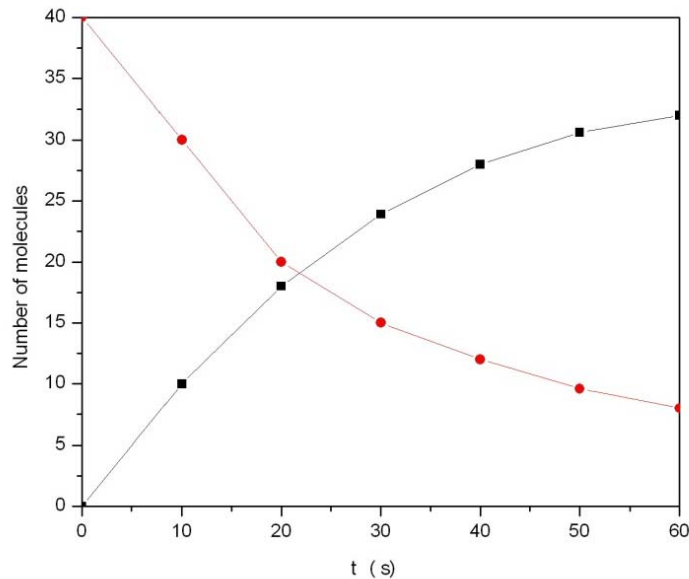
หรืออาจกล่าวได้ว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยา คือ derivative ของความเข้มข้นกับเวลาเขียนความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$r = -\frac{d[\text{reactant}]}{dt} = \frac{d[\text{product}]}{dt}$$

แต่ต้องระลึกไว้เสมอว่าเราสามารถหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้จากการเปลี่ยนแปลงความดันต่อเวลาหรือการเปลี่ยนแปลงโมลต่อเวลา ซึ่งเวลาที่ใช้ในการศึกษานั้นอาจเป็น วินาที นาที ชั่วโมง หรือ วัน เป็นต้นก็ได้ ขึ้นอยู่กับปฏิกิริยานั้นเกิดได้ช้าหรือเร็วมากน้อยเพียงใด

1.3 กราฟของการเปลี่ยนแปลงอัตราการเกิดปฏิกิริยา

หากเราติดตามปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ณ เวลาใดๆ แล้วนำมาเขียนกราฟเราจะได้ความสัมพันธ์ของกราฟดังแสดง เมื่อสารตั้งต้น A สลายตัวกลายเป็นสารตั้งต้น B ดังสมการ



กราฟที่ 1.1 การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ต่อเวลา

เมื่อพิจารณากราฟของสารตั้งต้น (A) พบว่าความเข้มข้นของสารตั้งต้น (A) จะมีปริมาณมากที่สุด เมื่อเวลา $t=0$ แต่ความเข้มข้นของสารตั้งต้น A จะลดลงเมื่อเวลาผ่านไป แสดงว่า สารตั้งต้น A ถูกสลายกลายเป็นสารผลิตภัณฑ์ B กราฟที่ได้โค้งลง เมื่อเปรียบเทียบอัตราการเกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้น พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาในช่วงแรกจะเร็วมาก และจะลดลงเมื่อเวลาผ่านไป การเปลี่ยนแปลงดังกล่าวสังเกตได้จากความชันของกราฟ ถ้ากราฟมีความชันมาก แสดงว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเร็วขึ้น แต่เมื่อพิจารณากราฟของสารผลิตภัณฑ์ (B) พบว่า กราฟจะโค้งขึ้นในช่วงแรก และจะคงที่หรือโค้งน้อยลง เหตุผลที่เป็นเช่นนั้นเพราะอัตราการเกิดปฏิกิริยาในช่วงแรกจะเร็วมาก เพราะมีสารตั้งต้นอยู่จำนวนมาก โอกาสที่จะสลายตัวเป็นผลิตภัณฑ์ จะมีมากกว่า แต่จะลดลงหรือคงที่ในช่วงหลังเพราะสารตั้งต้นถูกใช้หมด อัตราการเกิดปฏิกิริยาจึงน้อยลง หรือคงที่

1.4 ประเภทของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี

อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีสามารถแสดงได้ 3 แบบดังนี้

1.4.1 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเฉลี่ย (Average rate) หมายถึง ปริมาณของสารใหม่ที่เกิดขึ้น หรือสารตั้งต้นที่ลดลงทั้งหมดในหนึ่งหน่วยเวลา

สมการของปฏิกิริยา สารตั้งต้น \longrightarrow สารผลิตภัณฑ์

$$\text{rate}_{\text{ave}} = \frac{\text{ปริมาณของสารใหม่ทั้งหมด หรือ ปริมาณของสารตั้งต้นที่ลดลง}}{\text{เวลาที่ใช้ทั้งหมด}}$$

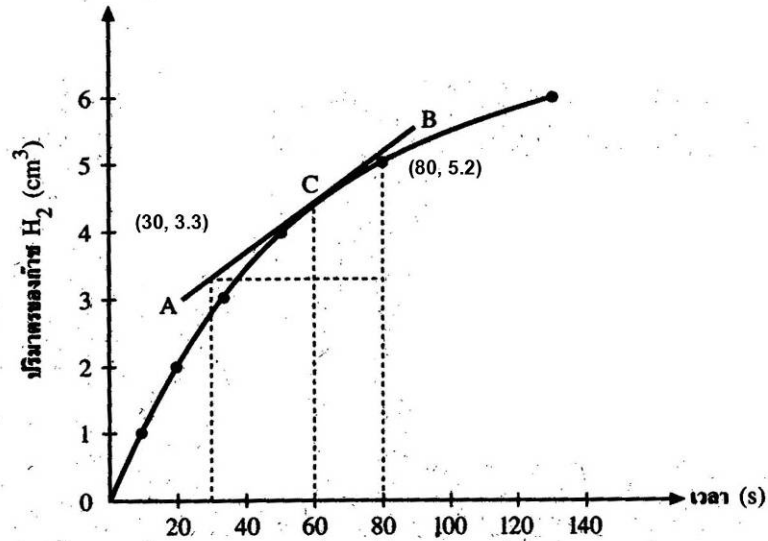
1.4.2 อัตราการเกิดปฏิกิริยาในช่วงเวลาหนึ่ง หมายถึง ปริมาณของสารใหม่ที่เกิดขึ้น หรือสารตั้งต้นที่ลดลงในช่วงเวลานั้น ๆ ต่อระยะเวลาในช่วงนั้น

$$\text{rate} = \frac{\text{ปริมาณของสารใหม่ที่เกิดขึ้นในช่วงนั้น ๆ หรือปริมาณของสารตั้งต้นที่ลดลงในช่วงนั้น ๆ}}{\text{ระยะเวลาในช่วงนั้น ๆ}}$$

1.4.3 อัตราการเกิดปฏิกิริยาขณะใดขณะหนึ่ง (Instantaneous rate) หมายถึง ปริมาณสารที่เกิดขึ้นขณะใดขณะหนึ่งในหนึ่งหน่วยเวลาของช่วงนั้น ซึ่งมักจะหาได้จากค่าความชันของกราฟ ณ เวลานั้น ๆ

$$\text{slope} = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{dy}{dx}$$

ตัวอย่างเช่น การหาอัตราการเพิ่มขึ้นของปริมาตรก๊าซไฮโดรเจน ณ เวลาเท่ากับ 60 วินาที



สามารถทำได้โดยลากเส้นจากจุดวินาทีที่ 60 มาตั้งฉากที่จุด C แล้วลากเส้นสัมผัส AB ผ่านจุด C หาความชันของเส้นสัมผัส ความชันที่หาได้ก็คือ อัตราการเกิดปฏิกิริยาก๊าซไฮโดรเจน ณ วินาทีที่ 60

$$\begin{aligned} \text{อัตราการเกิดปฏิกิริยาก๊าซไฮโดรเจน ณ วินาทีที่ 60} &= (5.2 - 3.3) / (80 - 30) \\ &= 0.038 \text{ cm}^3/\text{s} \end{aligned}$$

1.5 ความสัมพันธ์ระหว่างสมการเคมีและอัตราการเกิดปฏิกิริยา

โดยทั่วไปแล้วปฏิกิริยาเคมีแต่ละชนิดเมื่อสารตั้งต้นทำปฏิกิริยากันอาจเป็นอัตราส่วนใดๆ ก็ได้ ตัวอย่างเช่น O₂ จำนวน 1 โมลทำปฏิกิริยากับ H₂ 2 โมล จะเกิดน้ำเกิดขึ้น ซึ่งเมื่อเราพิจารณาอัตราของปฏิกิริยาพบว่า อัตราการลดลงของ H₂ เท่ากับ 2 เท่าของอัตราการลดลงของ O₂ เขียนเป็นความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$-\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -2 \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$$

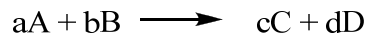
และเมื่อพิจารณาผลิตภัณฑ์พบว่าอัตราการลดลงของ O₂ เท่ากับ 1/2 เท่าของอัตราการเกิด H₂O หรืออัตราการลดลงของ H₂ เท่ากับอัตราการเพิ่มขึ้นของ H₂O ซึ่งสามารถเขียนความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} \quad \text{หรือ} \quad -\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

ดังนั้นเมื่อเราเขียนความสัมพันธ์ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาของสารทุกตัวจะได้

$$r = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

จะได้ความสัมพันธ์ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาหรืออัตราการเกิดปฏิกิริยาเฉลี่ยในรูปทั่วไปดังนี้



$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[\text{B}]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[\text{C}]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[\text{D}]}{dt}$$

โดยที่ a b c และ d คือ สัมประสิทธิ์ปริมาณสัมพันธ์ (stoichiometric coefficients)

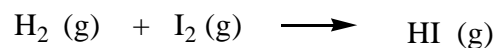
และคำว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยา หมายถึงอัตราสุทธิ (net rate) มิได้หมายถึงอัตราการเกิดปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้า (forward reaction) อย่างเดียว เพราะปฏิกิริยาย้อนกลับ (backward reaction) ก็อาจเกิดได้เช่นกัน

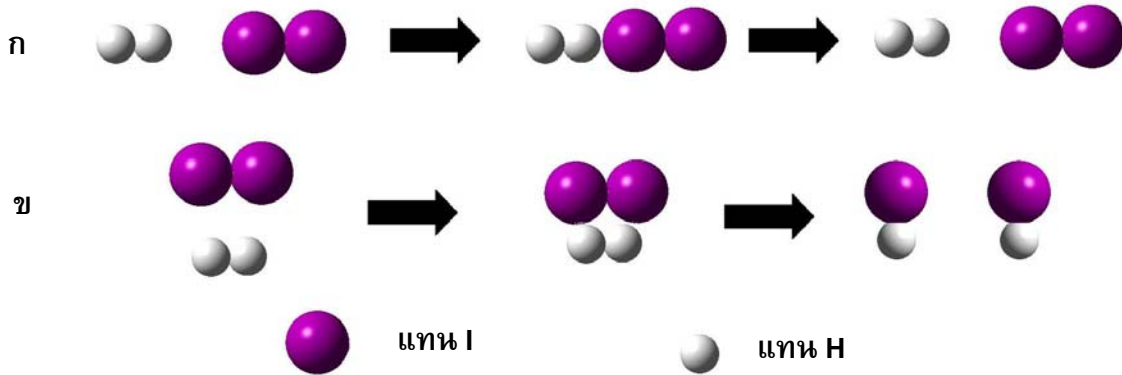
1.6 แนวคิดของการเกิดปฏิกิริยาเคมี

ปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นได้อย่างไร นักวิทยาศาสตร์พยายามหาคำอธิบาย ในการอธิบายนี้จะใช้ทฤษฎี 2 ทฤษฎี คือ ทฤษฎีการชน (Collision Theory) และ ทฤษฎีทรานซิชันสเตต (Transition State Theory)

1.6.1 ทฤษฎีการชน (Collision Theory)

ทฤษฎีนี้ได้อธิบายไว้ว่าการเกิดปฏิกิริยาเคมีได้นั้นจะต้องมีการชนกันของอนุภาคก่อน (มีพลังงานจลน์เกิดขึ้น) แล้วการชนนั้นจะต้องมีพลังงานเพียงพอที่ใช้สำหรับการสลายพันธะเดิม และมีการสร้างพันธะขึ้นมาใหม่ และจะต้องมีทิศทางเหมาะสมด้วย ซึ่งจะช่วยให้การเกิดปฏิกิริยาเคมีเร็วขึ้นด้วย แต่ถ้าชนกันแล้วมีพลังงานไม่เพียงพอหรือชนในทิศทางไม่เหมาะสมก็จะทำให้ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีได้ เช่น ปฏิกิริยาระหว่างก๊าซไฮโดรเจนกับก๊าซไอโอดีนเกิดก๊าซไฮโดรเจนไอโอดด์



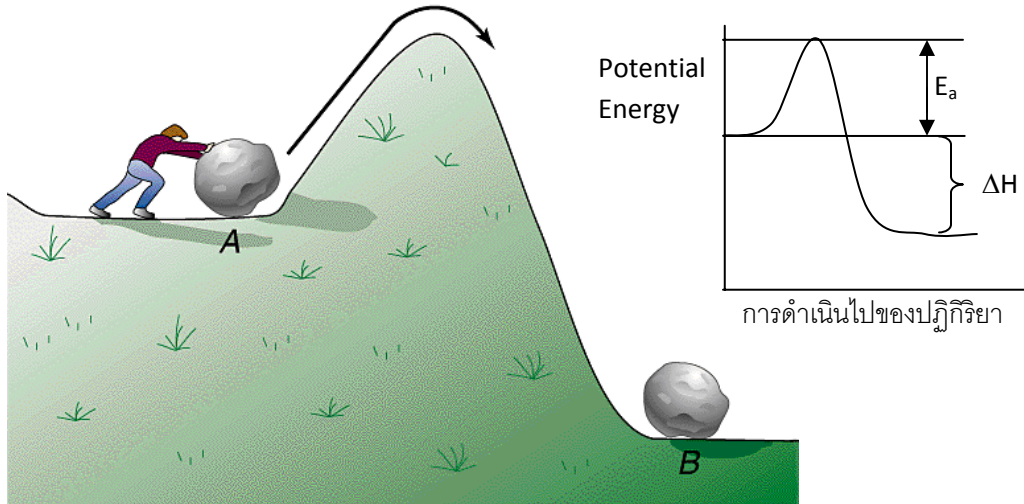


ภาพที่ 1.3 การชนกันของโมเลกุล H_2 และ I_2

เมื่อพิจารณาการชนกันของโมเลกุล H_2 และ I_2 พบว่าการชนกันแบบ ข. มีโอกาสที่จะเกิดปฏิกิริยาเคมีได้มากกว่าแบบ ก เนื่องจากมีทิศทางในการชนกันของทั้งสองโมเลกุลมีความเหมาะสม ทฤษฎีการชนมีหลักการที่สอดคล้องกับหลักความเป็นจริง แต่เราพบว่าความสัมพันธ์ระหว่างอัตรากับการชนของโมเลกุลซับซ้อนกว่านี้ ในทางปฏิบัติพบว่าหลาย ๆ กรณีปฏิกิริยาไม่ได้เกิดขึ้นเพราะการชนกันแต่เพียงอย่างเดียว จากการทดลองและคำนวณพบว่าจำนวนครั้งของการชนกันที่ได้ผลเป็นเพียงเศษส่วนน้อยมากของจำนวนครั้งของการชนกันทั้งหมด จากการคำนวณพบว่าในปฏิกิริยาทั่วไป การชนกันที่ได้ผลมีเพียง 1 ใน 10^7 ครั้งเท่านั้นโดยประมาณ

โมเลกุลที่เข้าชนกันจะมีการเปลี่ยนแปลงของพลังงานจลน์และพลังงานศักย์ เมื่อสองโมเลกุลเข้าใกล้กันและกันจะเกิดแรงผลักระหว่างกลุ่มหมอกของอิเล็กตรอน เป็นเหตุให้โมเลกุลเคลื่อนที่ช้าลง พลังงานจลน์ของโมเลกุลจะลดลง ในขณะที่เดียวกันพลังงานศักย์จะเพิ่มขึ้น หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งว่า พลังงานจลน์เปลี่ยนไปเป็นพลังงานศักย์ขณะที่โมเลกุลชนกัน ถ้าโมเลกุลเคลื่อนที่ช้า (พลังงานจลน์ต่ำ) เข้าชนกัน พลังงานศักย์ที่ได้จากพลังงานจลน์ไม่เพียงพอที่จะเอื้ออำนวยให้กลุ่มหมอกอิเล็กตรอนจัดเรียงตัวใหม่ โมเลกุลทั้งสองจะเคลื่อนที่ออกจากกันโดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้น ตรงกันข้าม ถ้าโมเลกุลเคลื่อนที่ด้วยความเร็วสูง (พลังงานจลน์สูง) เข้าชนกันพลังงานศักย์ที่ได้จากพลังงานจลน์สูงพอที่จะเอื้ออำนวยให้กลุ่มหมอกอิเล็กตรอนทะลุทะลวงกันและกัน เกิดการสลายของพันธะเดิมและสร้างพันธะใหม่เกิดผลิตภัณฑ์ขึ้น และเมื่อผลิตภัณฑ์ได้เคลื่อนที่ออกไป พลังงานศักย์จะลดลงขณะที่พลังงานจลน์เพิ่มขึ้น โมเลกุลเหล่านี้จึงเคลื่อนที่เร็วขึ้น สรุปได้ว่าโมเลกุลที่มีพลังงานจลน์สูง (พลังงานศักย์สูงเมื่อชนกัน) เท่านั้นที่เกิดปฏิกิริยาได้ และพลังงานขั้นต่ำสุดที่โมเลกุลจะต้องมีเพื่อเอื้ออำนวยให้เกิดปฏิกิริยาก็คือพลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy, E_a) นั่นเอง ถ้ามีพลังงานไม่ถึงค่านี้โมเลกุลก็ จะไม่มีการเปลี่ยนแปลงหลังจากการชน และหากปฏิกิริยาดังกล่าวมีพลังงานของสารตั้งต้นมากกว่าพลังงานของสารผลิตภัณฑ์จะเรียกปฏิกิริยา

นั่นว่าปฏิกิริยาคายความร้อน ในทางกลับกันหากพลังงานของสารผลิตภัณฑ์มากกว่าสารตั้งต้นจะเรียกปฏิกิริยานี้ว่าปฏิกิริยาดูดความร้อน

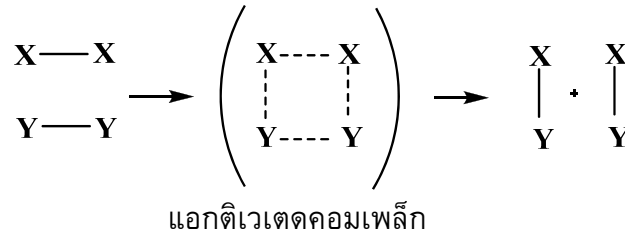


(http://www.chem.ufl.edu/~itl/2045/matter/FG14_013.GIF)

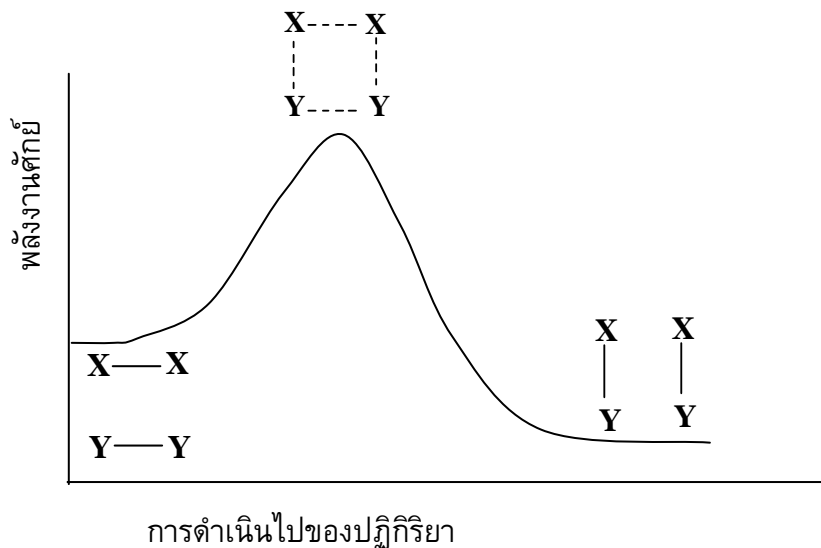
ภาพที่ 1.4 การเปลี่ยนแปลงพลังงานศักย์สำหรับปฏิกิริยาคายความร้อน

1.6.2 ทฤษฎีแอกติเวเตดคอมเพลกซ์ หรือ ทฤษฎีทรานซิชันสเตต (Transition state theory)

ทฤษฎีแอกติเวเตดคอมเพลกซ์ หรือ ทฤษฎีทรานซิชันสเตต (Transition state theory) เป็นผลงานของเฮนรี อย์ริง และคณะ (Henry Eyring *et al.*) เป็นอีกทฤษฎีหนึ่งที่เกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยาและอัตราการเกิดปฏิกิริยาทฤษฎีนี้ขยายความคิดเรื่องการชนออกไป อธิบายได้ว่า ในการเกิดปฏิกิริยาจะต้องมีการเปลี่ยนแปลงที่พันธะบางพันธะ ซึ่งพันธะอาจยึดและแตกออกไปแล้วเกิดพันธะใหม่ชั่วขณะหนึ่งที่อนุภาคเข้ามาปะทะกันมันจะรวมกันเกิดเป็นสารเชิงซ้อนชนิดหนึ่ง เรียกว่า แอกติเวเตดคอมเพล็กซ์ (activated complex) ซึ่งไม่เสถียรและปรากฏอยู่บนสุดของเส้นโค้งพลังงานของแผนภาพแสดงพลังงานศักย์กับการดำเนินไปของปฏิกิริยา แอกติเวเตดคอมเพล็กซ์นี้ไม่ใช่สารตั้งต้นหรือสารผลิตภัณฑ์ แต่เป็นการรวมเข้าด้วยกันของอะตอมของสารที่เข้าทำปฏิกิริยา ดังนี้



เส้นขีด ---- ระหว่างอะตอมในแอกติเวเตดคอมเพล็กซ์ แสดงให้เห็นว่าพันธะระหว่าง X-X และ Y-Y เริ่มสลายลง และพันธะ X-Y ของผลิตภัณฑ์เริ่มเกิดขึ้น และวงเล็บมีความหมายว่า แอกติเวเตดคอมเพล็กซ์นี้ไม่เสถียร ซึ่งอาจเกิดการเปลี่ยนแปลงได้ 2 อย่างคืออาจเกิดเป็นผลิตภัณฑ์หรือสารตั้งต้นก็ได้ บริเวณสูงสุดยอดของเส้นโค้งพลังงานศักย์ที่พบแอกติเวเตดคอมเพล็กซ์เรียกว่า **ทรานซิชันสเตต** (transition state แปลว่าภาวะที่เกิดการเปลี่ยนแปลง)



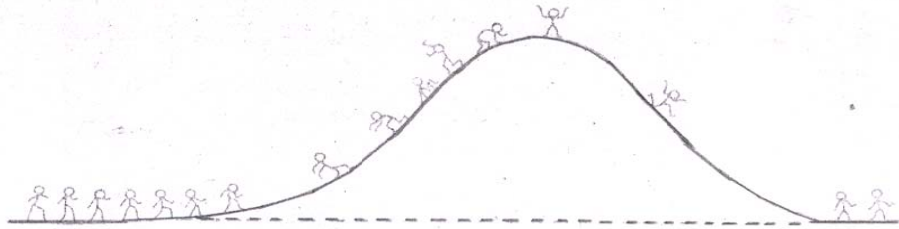
ภาพที่ 1.5 แสดงทรานซิชันสเตต และแอกติเวเตดคอมเพล็กซ์

ถ้าสารตั้งต้นมีพลังงานจลน์สูงไม่มาก การปะทะกันจะให้พลังงานศักย์สูงไม่พอที่จะทำให้เกิดสารเชิงซ้อนก่อกัมมันต์ โมเลกุลทั้งสองก็อาจแยกออกจากกันไปเลยโดยไม่เกิดอะไรขึ้น ความแตกต่างระหว่างพลังงานของสารเชิงซ้อนก่อกัมมันต์ (พลังงานที่เป็นค่าสูงสุด) กับพลังงานของตัวทำปฏิกิริยา คือ พลังงานก่อกัมมันต์ นั่นเอง

1.6.3 พลังงานก่อกัมมันต์ (Activated Energy; E_a)

ดังที่เสนอไว้ในทฤษฎีของการชนว่า การชนกันที่จะทำให้เป็นผลสำเร็จนั้นต้องประกอบด้วย การชนในทิศทางที่เหมาะสม และพลังงานของอนุภาคก็ต้องสูงพอเพียงด้วย เราเรียกพลังงานจำนวนน้อยที่สุดที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาขึ้นได้ว่า **พลังงานก่อกัมมันต์** เมื่อพลังงานก่อกัมมันต์มีค่า

น้อย ปฏิกริยามีอัตราเร็ว ปฏิกริยาเร็วบางปฏิกริยาแทบไม่มีพลังงานก่อกัมมันต์เลย อนุภาคของตัวทำปฏิกริยามีพลังงานรวมกันแล้วเกินค่าพลังงานก่อกัมมันต์ได้ง่าย ถ้าพลังงานก่อกัมมันต์มีค่ามาก ปฏิกริยาจะเกิดขึ้นช้า การเพิ่มอุณหภูมิทำให้อัตราของปฏิกริยาเพิ่มเร็วขึ้นเพราะเป็นการเพิ่มพลังงานจลน์ให้แก่อนุภาคของตัวทำปฏิกริยา และเพิ่มจำนวนอนุภาคที่มีพลังงานสูงพอที่จะทำให้พลังงานศักย์ของระบบเกินพลังงานก่อกัมมันต์ ซึ่งทำให้ปฏิกริยาเกิดได้สำเร็จ



ภาพที่ 1.6 การเดินทางข้ามภูเขา

(ที่มา: หนังสือสาระการเรียนรู้พื้นฐานและเพิ่มเติม เคมี 3 สสวท.)

จากภาพคนที่จะเดินข้ามภูเขาได้จะต้องแข็งแรงมาก เปรียบเสมือนอนุภาคของสารที่มีพลังงานสูง ดังนั้นจำนวนคนที่จะข้ามภูเขาได้ภายในเวลาที่กำหนดจึงขึ้นอยู่กับองค์ประกอบที่สำคัญ 2 ประการคือ

- (1) จำนวนคนที่แข็งแรงหรือมีพลังงานมาก
- (2) ความสูงของภูเขา เมื่อพลังงานก่อกัมมันต์มีค่าน้อย อัตราการเกิดปฏิกริยาจะมีค่า

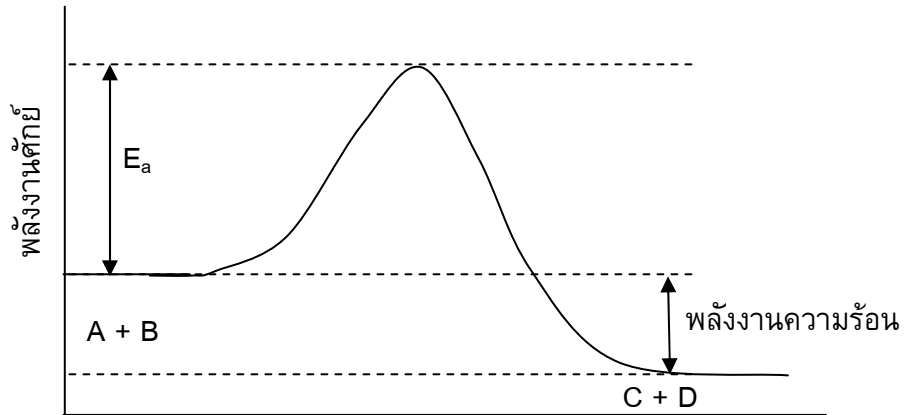
เร็ว

ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นเร็วบางปฏิกริยาแทบไม่มีพลังงานก่อกัมมันต์เลย อนุภาคของตัวทำปฏิกริยามีพลังงานรวมกันแล้วเกินค่าพลังงานก่อกัมมันต์ได้ง่าย

ถ้าพลังงานก่อกัมมันต์มีค่ามาก ปฏิกริยาจะเกิดขึ้นช้า การเพิ่มอุณหภูมิ ทำให้อัตราของการเกิดปฏิกริยาเพิ่มเร็วขึ้นเพราะเป็นการเพิ่มพลังงานจลน์ให้แก่อนุภาคของตัวทำปฏิกริยา และเพิ่มจำนวนอนุภาคที่มีพลังงานสูงพอที่จะทำให้พลังงานศักย์ของระบบเกิดกว่าพลังงานก่อกัมมันต์ ซึ่งทำให้ปฏิกริยาเกิดได้สำเร็จ

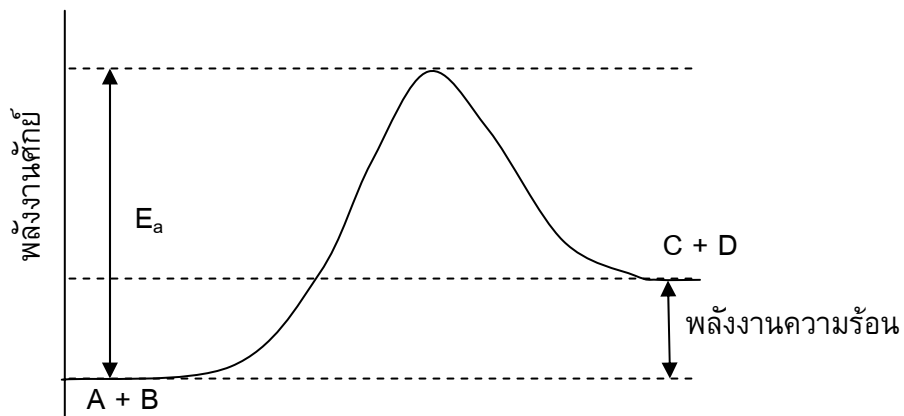
1.6.4 ปฏิกริยาคายความร้อน (exothermic reaction) และดูดความร้อน (endothermic reaction)

กำหนดปฏิกิริยาของสาร $A + B \longrightarrow C + D$ เมื่อนำมาเขียนกราฟการเปลี่ยนแปลงพลังงานศักย์ พบว่า สามารถเป็นไปได้ 2 แบบ คือกราฟ ก และ กราฟ ข



การดำเนินไปของปฏิกิริยา

a)

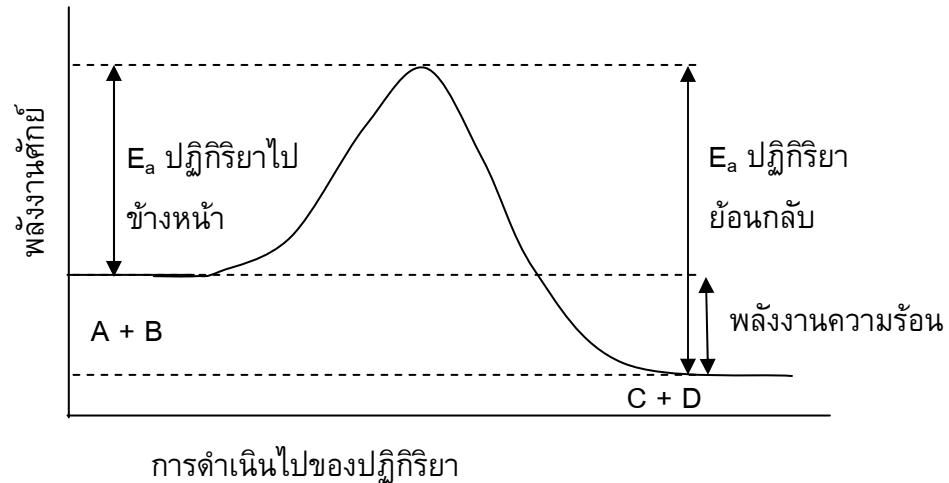


การดำเนินไปของปฏิกิริยา

b)

ภาพที่ 1.8 การเปลี่ยนแปลงพลังงาน a) คายพลังงาน b) ดูดพลังงาน

จากกราฟ **a)** C และ D มีพลังงานต่ำกว่า A และ B แสดงว่าปฏิกิริยานี้ปล่อยพลังงานออกมา พลังงานที่ปล่อยออกมาเป็นความร้อนของปฏิกิริยา ปฏิกิริยานี้เป็นแบบคายความร้อน ตามรูปจะเห็นได้ว่าความร้อนของปฏิกิริยาไม่เกี่ยวข้องกับพลังงานก่อกัมมันต์แต่อย่างใด ถ้าพลังงานของ C กับ D สูงกว่าพลังงานของ A กับ B ดังกราฟ **b)** ปฏิกิริยาเป็นแบบดูดความร้อน ถ้าต้องการให้ปฏิกิริยาดำเนินต่อไป จะต้องใส่พลังงานเข้าไปเรื่อย ๆ



ภาพที่ 1.9 พลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาไปข้างหน้าและของปฏิกิริยาผันกลับ

จากกราฟที่ 1.9 สมมติว่าปฏิกิริยาระหว่าง A และ B ไปเป็น C และ D เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน และสามารถผันกลับได้ กล่าวคือ C และ D สามารถทำปฏิกิริยากันกลับมาเป็น A และ B ปฏิกิริยาที่ผันกลับก็จะเป็นปฏิกิริยาแบบดูดความร้อน เราจะเห็นได้ว่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาผันกลับคือ C กับ D ไปเป็น A กับ B นั้นมีค่ามากกว่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาระหว่าง A กับ B ไปเป็น A กับ C

1.7 ปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

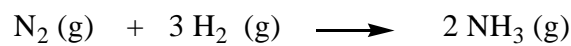
1.7.1 ธรรมชาติของสารตั้งต้น (reactant) และผลิตภัณฑ์ (product)

ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นช้าหรือเร็วขึ้นอยู่กับธรรมชาติของสาร เช่น สารที่ทำปฏิกิริยาเป็นก๊าซทั้งคู่จะทำปฏิกิริยาได้เร็วกว่าปฏิกิริยาที่สารอยู่ในสถานะต่างกัน

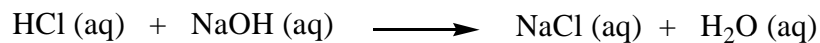
ชนิดของพันธะจะมีผลด้วยกล่าวคือสารแต่ละชนิดมีพันธะที่ยึดเหนี่ยวระหว่างกันแตกต่างกันไป ซึ่งอาจเป็นพันธะโลหะที่มีความแข็งแรงมาก พันธะโคเวเลนต์ที่เกิดจากระหว่างโลหะและอโลหะมีความแข็งแรงปานกลาง และพันธะแวนเดอร์วาลส์ ซึ่งเป็นพันธะที่มีความแข็งแรงน้อยที่สุด ดังนั้น

สารตั้งต้นมีพันธะที่แข็งแรงก็จะทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีได้ยาก (อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีช้า) ในทางตรงกันข้ามถ้ามีพันธะที่ไม่แข็งแรงมาก ก็จะทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีได้ง่าย (อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีเกิดได้เร็ว) ซึ่งนอกจากดูพันธะแล้วจะต้องดูโครงสร้างของสารด้วย ถ้าโครงสร้างไม่สลับซับซ้อนก็จะเกิดปฏิกิริยาเคมีได้ง่าย และในทางตรงกันข้าม ถ้าสารมีโครงสร้างซับซ้อนก็จะเกิดปฏิกิริยาเคมีได้ยากตัวอย่างของปฏิกิริยาต่างๆ เช่น

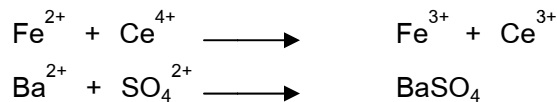
การเกิดก๊าซแอมโมเนีย จะพบว่าเกิดปฏิกิริยาเคมีได้ยาก เนื่องจากทั้ง ก๊าซไนโตรเจนและก๊าซไฮโดรเจน เป็นก๊าซที่เสถียรอยู่แล้ว ดังนั้นถ้าต้องการก๊าซแอมโมเนีย ก็จะต้องทำลายพันธะเดิมระหว่าง ก๊าซไนโตรเจนและก๊าซไฮโดรเจน ซึ่งต้องใช้พลังงานจำนวนมาก ดังนั้นปฏิกิริยานี้จึงเกิดขึ้นได้ยาก



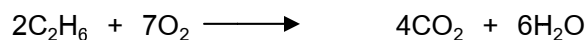
การเกิดเกลือแกง (NaCl) ทำปฏิกิริยาโดยการนำ เบสแก่ (NaOH) และกรดแก่ (HCl) มาผสมกัน ซึ่งปฏิกิริยานี้จะเกิดได้เร็ว เพราะปฏิกิริยาเป็นแบบการแลกเปลี่ยนไอออนเท่านั้นเอง



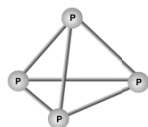
ปฏิกิริยาที่ไม่เกี่ยวข้องกับการสลายพันธะเคมีจะทำให้เกิดปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ตัวอย่างเช่นปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี



ในขณะที่ปฏิกิริยาที่มีการสลายพันธะแล้วจึงเกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์จะเกิดช้าตัวอย่างเช่น



สำหรับสารชนิดที่เป็นสารชนิดเดียวกันแต่มีหลายรูป เกิดขึ้นเร็ว เกิดช้าขึ้นกับโครงสร้าง หากโครงสร้างที่มีการเชื่อมต่อกันเป็นโครงสร้างขนาดใหญ่จะเกิดปฏิกิริยาได้ช้ากว่าโครงสร้างที่มีขนาดเล็กตัวอย่างเช่นฟอสฟอรัส ซึ่งฟอสฟอรัสขาวจะติดไฟในอากาศได้ทันที ในขณะที่ฟอสฟอรัสแดงไม่ติดไฟ



ฟอสฟอรัสขาว

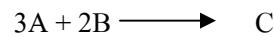


ฟอสฟอรัสแดง

1.7.2 ความเข้มข้นของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์

การเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้นจะช่วยให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีสามารถเกิดได้เร็วขึ้น เนื่องจากความเข้มข้นมากขึ้นปริมาณเนื้อสารก็จะมากตาม จะทำให้การชนกันของอนุภาคของสารเกิดขึ้นได้มากขึ้น แต่ถ้าทำการเพิ่มปริมาตรของสารโดยที่ปริมาณของเนื้อสารยังคงเท่าเดิม (เจือจาง) จะให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีช้าลง

การพิจารณาอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่ขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นได้บ้างจะคาดคะเนดูจากสมการเคมีไม่ได้ ต้องทำการทดลอง ดังตัวอย่าง ปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นดังสมการ



ตารางที่ 1.1 การทดลองเพื่อหาผลของความเข้มข้นต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี

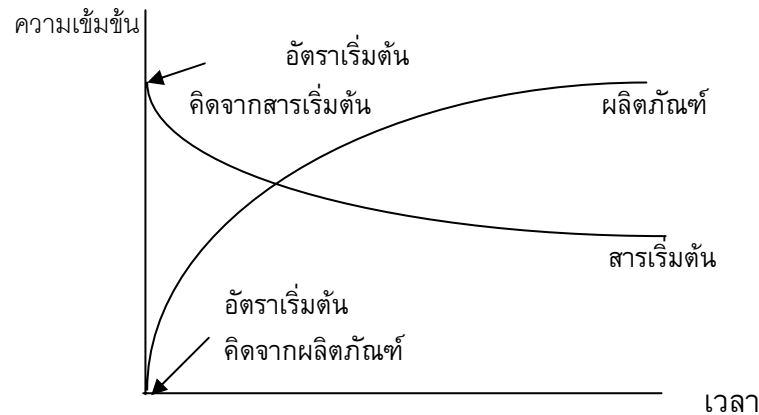
การทดลอง	ความเข้มข้นของ A (mol/l)	ความเข้มข้นของ B (mol/l)	อัตราการเกิดปฏิกิริยาสาร C (mol/l)
1	1.0	1.0	2.5
2	2.0	1.0	5.0
3	1.0	2.0	5.0

หากเราต้องการพิจารณาว่าอัตราการเกิด C ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้นได้บ้างพิจารณาได้จาก ทำการทดลองโดยเปลี่ยนความเข้มข้นของสารตั้งต้นทีละชนิด และควบคุมความเข้มข้นสารตั้งต้นอื่นให้คงที่แล้วพิจารณาอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เปลี่ยนไป เช่นหากพิจารณาการทดลองที่ 1 กับ การทดลองที่ 2 พบว่า ให้ความเข้มข้นของ B คงที่แล้วเพิ่มความเข้มข้นของสาร A อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น และเมื่อพิจารณาการทดลองที่ 1 กับ การทดลองที่ 3 พบว่า ความเข้มข้นของ A คงที่ เปลี่ยนเพิ่มความเข้มข้นของ B อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเช่นกัน ดังนั้นสาร A และ B มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

1.7.2.1 กฎอัตราและลำดับของปฏิกิริยา

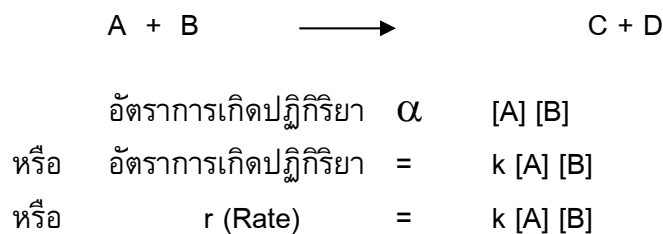
การศึกษาผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาวิธีหนึ่งคือหาว่าความเข้มข้นเริ่มต้นมีผลต่ออัตราเริ่มต้น (initial rate) อย่างไรบ้าง โดยทั่วไปเรามักนิยามวัดอัตราเริ่มต้นเพราะเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปสารตั้งต้นจะมีความเข้มข้นลดลง และอาจทำให้การวัดการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นได้ยากขึ้น นอกจากนี้ยังอาจเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับจากผลิตภัณฑ์ไปเป็นสารตั้งต้น ทำให้การวัดอัตราผิดพลาดได้แต่ที่เริ่มต้นปฏิกิริยาจะไม่มีปัญหาดังกล่าวนี้ ในทางปฏิบัติ

อาจติดตามความเข้มข้นของสารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์ที่เวลาต่าง ๆ แล้วนำมาเขียนกราฟระหว่างความเข้มข้นกับเวลา จากนั้นจึงคำนวณความเข้มข้นที่เวลา $t = 0$ ดังแสดงในภาพ



ภาพที่ 1.14 การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ กับเวลา

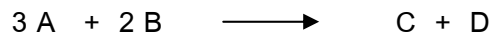
การศึกษาอัตราของปฏิกิริยา ใช้วิธีการทดลองหลาย ๆ การทดลอง โดยที่แต่ละการทดลองใช้ความเข้มข้นเริ่มต้น (initial concentration) ของสารตั้งต้นต่างกันแล้วบันทึกอัตราเริ่มต้นที่ได้จากการทดลอง และสามารถเขียนความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นของสารได้ในรูปของคณิตศาสตร์ดังนี้



สมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี เรียกว่า **กฎอัตรา (rate law หรือ Law of Mass Action)** ซึ่งถูกค้นพบโดย Guldberg และ Waage ชาวนอร์เว ในปี ค.ศ. 1864

Law of Mass Action กล่าวว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่เข้าทำปฏิกิริยา ค่า k เป็นค่าคงที่เรียกว่า **ค่าคงที่อัตรา (rate constant)** ค่า k จะมีค่าเท่ากับอัตราการเกิดปฏิกิริยาเมื่อสารตั้งต้นทุกชนิดมีความเข้มข้นเท่ากับหนึ่งหน่วย และ k จะมีค่ามากหรือน้อยขึ้นกับปัจจัยต่าง ๆ เช่น ธรรมชาติของสารตั้งต้น อุณหภูมิ ฯลฯ

สำหรับปฏิกิริยาต่อไปนี้



สามารถเขียนกฎอัตราในเทอมของผลคูณของความเข้มข้นของสารตั้งต้นยกกำลังด้วยเลขบางตัวได้ดังนี้

$$-\frac{1}{3} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} = k[A]^m [B]^n$$

สำหรับเลขยกกำลัง m และ n อาจมีค่าเท่าใดก็ได้ จะเป็นบวกหรือลบก็ได้ โดย

m คือ อันดับ (order) ของปฏิกิริยา เมื่อถือ A เป็นหลัก

n คือ อันดับ (order) ของปฏิกิริยา เมื่อถือ B เป็นหลัก

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

(ค่า m และ n ไม่จำเป็นต้องเท่ากับค่าสัมประสิทธิ์ในสมการปริมาณสัมพันธ์ ดังนั้นค่าของ m และ n จะต้องหาจากการทดลองเท่านั้น)

$m + n$ เท่ากับ 0 เรียกว่า ปฏิกิริยาอันดับศูนย์ (zero – order reaction)

$m + n$ เท่ากับ 1 เรียกว่า ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (first – order reaction)

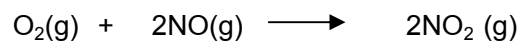
$m + n$ เท่ากับ 2 เรียกว่า ปฏิกิริยาอันดับสอง (second – order reaction)

$m + n$ เท่ากับ 3 เรียกว่า ปฏิกิริยาอันดับสาม (third – order reaction)

$m + n$ เท่ากับ $3/2$ เรียกว่า ปฏิกิริยาอันดับสามส่วนสอง

(three – halves order reaction)

ตัวอย่างการทดลองปฏิกิริยาระหว่างออกซิเจนและไนโตรเจนออกไซด์



การทดลองที่	ความเข้มข้นเริ่มต้นของปฏิกิริยา (โมล/ลิตร)		อัตราเริ่มต้น (mol dm ⁻³ s ⁻¹)
	O ₂	NO	
1	1.10 x 10 ⁻²	1.30 x 10 ⁻²	3.21 x 10 ⁻³
2	1.10 x 10 ⁻²	2.60 x 10 ⁻²	12.8 x 10 ⁻³
3	1.10 x 10 ⁻²	3.90 x 10 ⁻²	28.8 x 10 ⁻³
4	2.20 x 10 ⁻²	1.30 x 10 ⁻²	6.40 x 10 ⁻³
5	3.30 x 10 ⁻²	1.30 x 10 ⁻²	9.60 x 10 ⁻³

จากตาราง การทดลองที่ 1 และ 4 จะเห็นว่าถ้าเพิ่มความเข้มข้นเริ่มต้นของ O_2 (g) เป็นสองเท่า โดยที่ความเข้มข้นของ NO (g) คงที่ อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้น และจากการทดลองที่ 1 และ 2 จะเห็นว่าถ้าเพิ่มความเข้มข้นเริ่มต้นของ NO (g) เป็นสองเท่า โดยที่ความเข้มข้นของ O_2 (g) คงที่ อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้น

$$\frac{r_4}{r_1} = \frac{k[O_2]_4^m [NO]_4^n}{k[O_2]_1^m [NO]_1^n}$$

$$\frac{r_4}{r_1} = \left(\frac{[O_2]_4}{[O_2]_1} \right)^m$$

$$\frac{6.40 \times 10^{-3} \text{ mol / dm}^3 \text{ s}}{3.21 \times 10^{-3} \text{ mol / dm}^3 \text{ s}} = \left(\frac{2.20 \times 10^{-2} \text{ mol / dm}^3}{1.30 \times 10^{-3} \text{ mol / dm}^3} \right)^m$$

$$1.99 = (2.00)^m$$

$$2 = 2^m$$

$$\text{ดังนั้น } m = 1$$

จะเห็นว่าปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเมื่อยึด O_2 เป็นหลัก แสดงว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ O_2 เป็นสองเท่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเป็น 2 เท่า

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{k[O_2]_2^m [NO]_2^n}{k[O_2]_1^m [NO]_1^n}$$

$$\frac{r_2}{r_1} = \left(\frac{[NO]_2}{[NO]_1} \right)^n$$

$$\frac{6.40 \times 10^{-3} \text{ mol / dm}^3 \text{ s}}{3.21 \times 10^{-3} \text{ mol / dm}^3 \text{ s}} = \left(\frac{2.20 \times 10^{-2} \text{ mol / dm}^3}{1.10 \times 10^{-3} \text{ mol / dm}^3} \right)^n$$

$$3.99 = (2.00)^n$$

$$4 = 2^n$$

$$\text{ดังนั้น } n = 2$$

จะเห็นว่าปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาอันดับสองเมื่อยึด NO เป็นหลักแสดงว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ NO เป็นสองเท่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเป็น 4 เท่า ดังนั้นจะเขียนกฎอัตราของปฏิกิริยานี้ได้ว่า $r = k[\text{O}_2][\text{NO}]^2$

สำหรับการหาค่าคงที่อัตรา (Determining the Rate Constant) เมื่อทราบกฎอัตราของปฏิกิริยาต่าง ๆ แล้วก็สามารถหาค่าคงที่อัตราได้ ค่าคงที่อัตรานี้เป็นค่าเฉพาะที่อุณหภูมิหนึ่ง ในที่นี้จะใช้ข้อมูลจากการทดลองปฏิกิริยาระหว่างออกซิเจนและไนโตรเจนออกไซด์

$$k = \frac{r_1}{[\text{O}_2][\text{NO}]^2} = \frac{3.21 \times 10^{-3} \text{ mol/L.s}}{(1.10 \times 10^{-2} \text{ mol/L})(1.30 \times 10^{-2} \text{ mol/L})^2}$$

$$= \frac{3.21 \times 10^{-3} \text{ mol/L.s}}{1.86 \times 10^{-6} \text{ mol}^3/\text{L}^3} = 1.73 \times 10^3 \text{ L}^2/\text{mol}^2.\text{s}$$

นักเรียนสามารถตรวจสอบได้จากการทดลองครั้งอื่น ๆ ได้ด้วยวิธีเดียวกันนี้ จะสังเกตเห็นได้ว่าค่า k นี้จะมีหน่วยขึ้นอยู่กับอันดับของปฏิกิริยา ดังนั้นค่า k จึงไม่นิยมเขียนหน่วยไว้ นักเรียนลองตรวจสอบหน่วยของค่า k ในเมื่อเวลาที่มีหน่วยเป็น s ในตารางนี้

อันดับปฏิกิริยารวม	หน่วยของค่า k (t in seconds)
0	Mol/L.s (or mol L ⁻¹ s ⁻¹)
1	1/s (or s ⁻¹)
2	L/mol.s (or L mol ⁻¹ s ⁻¹)
3	L ² /mol ² .s (or L ² mol ⁻¹ s ⁻¹)

สามารถสรุปเป็นสูตรทั่วไปได้ว่า

$$\text{Unit of } k = \frac{(\text{L/mol})^{\text{order} - 1}}{\text{unit of } t}$$

1.7.2.2 อินทิเกรตกฎอัตรา

เราสามารถติดตามการเกิดปฏิกิริยาเคมีและหากฎอัตราได้โดยติดตามปริมาณสารที่เปลี่ยนไปกับเวลา ซึ่งเราสามารถนำข้อมูลที่ได้มาเขียนกราฟความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นกับเวลาที่ติดตาม โดยเราสามารถติดตามปฏิกิริยาและหาอันดับของปฏิกิริยาได้ดังนี้

1) ปฏิกิริยาอันดับศูนย์

สำหรับปฏิกิริยาอันดับศูนย์ของปฏิกิริยา A \longrightarrow ผลิตภัณฑ์ สามารถเขียนกฎอัตราได้ดังนี้

$$r = k$$

เขียนสมการการเปลี่ยนแปลงอัตราการลดลงของสารตั้งต้น A ได้

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

จะได้ความสัมพันธ์ระหว่างกฎอัตราและอัตราการลดลงของสาร A ดังนี้

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

จัดรูปใหม่ได้

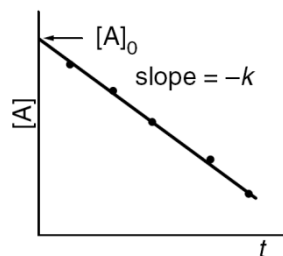
$$d[A] = -kdt$$

เมื่ออินทิเกรตกฎอัตราดังกล่าวจะได้

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

$$[A]_t - [A]_0 = -kt$$

$$[A]_t = [A]_0 - kt$$



ครึ่งชีวิต (half life) ของปฏิกิริยาหมายถึงเวลาที่ใช้ในการทำให้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นลดลงครึ่งหนึ่งของความเข้มข้นเริ่มต้น โดยเราจะใช้สัญลักษณ์แทนครึ่งชีวิตคือ $t_{1/2}$ ดังนั้นเราสามารถหาคึ่งชีวิตได้ดังนี้

$$t = t_{1/2} \text{ จะได้ } [A]_t = [A]_0/2$$

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

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

2) ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง

สำหรับปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเราสามารถหาความสัมพันธ์ได้ดังนี้



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

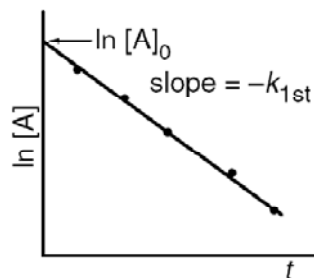
$$-\frac{d[A]}{[A]} = kdt$$

เมื่ออินทิเกรตกฎอัตราดังกล่าวจะได้

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

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kdt$$

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



สามารถหาครึ่งชีวิตได้

$$\ln \frac{[A]_0}{2} = \ln[A]_0 - kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

3) ปฏิกิริยาอันดับสอง

ปฏิกิริยาอันดับสองนั้นมีกฎอัตราสองแบบได้แก่ $r = k[A]^2$ และ $r = k[A][B]$

เมื่อ $A + B \longrightarrow$ ผลิตภัณฑ์

กรณี $r = k[A]^2$ อินทิเกรตกฎอัตราจะได้

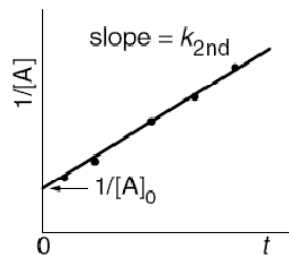
$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -kdt$$

เมื่ออินทิเกรตกฎอัตราดังกล่าวจะได้

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \int_0^t dt$$

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



สามารถหาครึ่งชีวิตได้

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

กรณี $r = k[A][B]$

จะได้

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

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

จัดเทอมของ $[B]$ ที่ t ใดๆ ให้อยู่ในรูปเทอม $[A]$

$$[A]_0 - [A] = [B]_0 - [B]$$

จะได้

$$[B] = [B]_0 - [A]_0 + [A]$$

แทนค่าจะได้

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]\{[B]_0 - [A]_0 + [A]\}$$

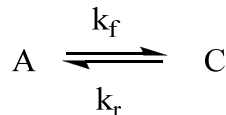
$$-\frac{d[A]}{[A]\{[B]_0 - [A]_0 + [A]\}} = -kdt$$

เมื่ออินทิเกรตกฎอัตราดังกล่าวจะได้

$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[A]_t [B]_0}{[A]_0 [B]_t} = -kt$$

4) ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งที่ย้อนกลับได้ (Reversible first-order reaction)

ในกรณีที่ระบบเกิดปฏิกิริยาที่ย้อนกลับได้ตั้งสมการ



กำหนดให้ปฏิกิริยาไปข้างหน้าและปฏิกิริยาย้อนกลับเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งมีค่าคงที่อัตราเป็น k_f และ k_r ดังนั้นสามารถเขียนกฎอัตราทั้งสองได้ดังนี้

$$r_f = k_f [A]$$

$$r_r = k_r [C]$$

จากสมการสมดุลพบว่าปฏิกิริยาไปข้างหน้า ความเข้มข้น A จะลดลง แต่ปฏิกิริยาย้อนกลับความเข้มข้น A จะเพิ่มขึ้น จึงได้ความสัมพันธ์ดังนี้

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k_f [A] - k_r [C] \quad 1)$$

เมื่อพิจารณาความเข้มข้นที่ C ณ เวลาใดๆ สามารถเขียนความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$[C] = [A]_0 - [A] \quad 2)$$

เมื่อแทนสมการที่ 2) ลงในสมการที่ 1) จะได้

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k_f[A] - k_r([A]_0 - [A]) \quad 3)$$

เมื่อพิจารณาสมการสมดุลจะได้ว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าเท่ากับอัตราการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ สามารถเขียนความสัมพันธ์ได้ว่า

$$r_f = r_r$$

$$k_f[A]_{eq} = k_r[C]_{eq}$$

$$\frac{k_f}{k_r} = \frac{[C]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{[A]_0 - [A]_{eq}}{[A]_{eq}} \quad 4)$$

$$[A]_0 = \frac{k_f + k_r}{k_r}[A]_{eq} \quad 5)$$

แทนสมการที่ 5) ลงในสมการที่ 3) จะได้

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_f[A] - k_r\left(\frac{k_f + k_r}{k_r}[A]_{eq} - [A]\right) \quad 6)$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_f[A] - (k_f + k_r)[A]_{eq} + k_r[A] \quad 7)$$

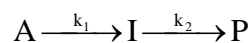
$$\frac{d[A]}{dt} = -(k_f + k_r)([A] - [A]_{eq}) \quad 8)$$

เมื่ออินทิเกรตสมการที่ 8) จะได้

$$\ln \frac{[A] - [A]_{eq}}{[A]_0 - [A]_{eq}} = -(k_f + k_r)t$$

5) ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งแบบ consecutive (Consecutive first-order reaction)

เมื่อปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นสามารถติดตามอินเตอร์มีเดียตได้ซึ่งปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถเขียนปฏิกิริยาได้ดังนี้



จากปฏิกิริยาที่ได้สามารถเขียนความสัมพันธ์การเปลี่ยนแปลงของสารได้ดังนี้

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \quad 1)$$

$$\frac{d[I]}{dt} = k_1[A] - k_2[I] \quad 2)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[I] \quad 3)$$

จากการเปลี่ยนแปลงของสาร A เมื่ออินทิเกรตจะได้

$$[A]_t = [A]_0 e^{-k_1 t} \quad 4)$$

เมื่อแทนค่า สมการที่ 4) ลงในสมการที่ 2) จะได้

$$\frac{d[I]}{dt} = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} - k_2[I] \quad 5)$$

$$\frac{d[I]}{dt} + k_2[I] = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} \quad 6)$$

สามารถแก้สมการที่ 6) โดยใช้วิธีแก้สมการเชิงเส้นโดยรูปทั่วไปของสมการคือ

$$y' + P(x)y + Q(x) = 0$$

โดย intergrating factor U(x) หาได้จาก

$$U(x) = e^{\int P(x) dx}$$

จากสมการที่ 6) สามารถหา U ได้

$$U(t) = e^{\int k_2 dt} = e^{k_2 t}$$

คูณ U(t) ในสมการที่ 6) ตลอดทั้งสมการจะได้

$$e^{k_2 t} \frac{d[I]}{dt} + e^{k_2 t} k_2 [I] = e^{k_2 t} k_1 [A]_0 e^{-k_1 t}$$

$$\frac{de^{k_2 t} [I]}{dt} = e^{k_2 t} k_1 [A]_0 e^{-k_1 t}$$

$$de^{k_2 t} [I] = e^{k_2 t} k_1 [A]_0 e^{-k_1 t} dt$$

อินทิเกรตสมการจะได้

$$\int_0^t de^{k_2 t} [I] = \int_0^t e^{k_2 t} k_1 [A]_0 e^{-k_1 t} dt$$

$$[I]_t = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

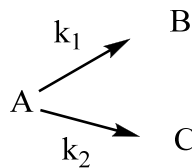
จากความสัมพันธ์

$$[P]_t = [A]_0 - [A]_t - [I]_t$$

จะสามารถหาความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ได้

$$[P]_t = [A]_0 \left\{ 1 - \frac{1}{k_2 - k_1} [k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}] \right\}$$

6) ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งคู่ขนาน



จากสมการคู่ขนานสามารถเขียนความสัมพันธ์ได้ดังนี้

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

$$= -(k_1 + k_2)[A]$$

เมื่ออินทิเกรตจะได้

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

ส่วนความเข้มข้นของสาร B หาได้จากสมการการเปลี่ยนแปลงดังนี้

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

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

เมื่ออินทิเกรตจะได้

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

ในทำนองเดียวกันเราสามารถหาค่า C ได้

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

ถ้านำสมการความเข้มข้น B และ C หารกันจะได้

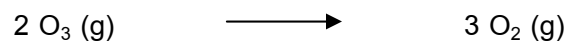
$$\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2}$$

ถ้าทราบความเข้มข้น B และ C จะทำให้เราทราบอัตราส่วนระหว่างค่า k_1 และ k_2 ได้

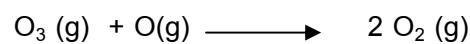
1.7.2.3 กลไกของปฏิกิริยาและอัตราการเกิดปฏิกิริยา

1) กระบวนการปฐม

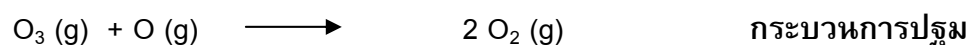
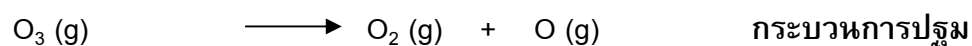
สมการแสดงปฏิกิริยาเคมีไม่ได้บอกให้เราทราบว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างไร ในหลาย ๆ กรณี สมการเคมีแสดงผลรวมของปฏิกิริยาย่อยหลาย ๆ ขั้นตอน และปฏิกิริยาส่วนใหญ่ไม่ได้เกิดขึ้นภายในขั้นตอนเดียว เช่น

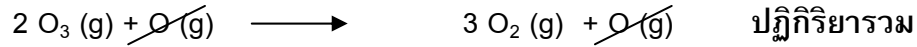


ปฏิกิริยานี้ไม่ได้หมายความว่า 2 โมเลกุลของ O_3 เข้ามาชนกัน แล้วได้ O_2 3 โมเลกุลเป็นผลิตภัณฑ์ในทันที ปฏิกิริยานี้ดำเนินไปโดยมี 2 ขั้นตอน ดังนี้



แต่ละขั้นของปฏิกิริยาที่เชื่อว่าจะเกิดขึ้นนี้ เรียกว่า กระบวนการปฐม (elementary process or elementary steps or elementary reactions) เป็นการแสดงขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาในระดับโมเลกุล เราเรียกการแสดงขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาย่อยเหล่านี้ตามลำดับว่า กลไกของปฏิกิริยา (reaction mechanism)

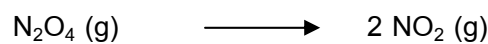
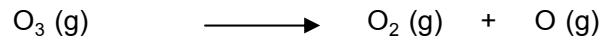




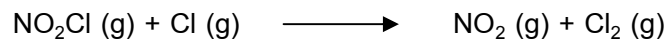
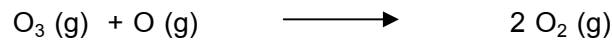
เราเรียก $\text{O} (\text{g})$ ในปฏิกิริยานี้ว่า สารมัธยันต์ (**Intermediate**) หมายถึงสารที่เกิดขึ้นในกลไกของปฏิกิริยาแต่ไม่ปรากฏในสมการแสดงปฏิกิริยารวม สังเกตว่าสารมัธยันต์จะเกิดขึ้นในขั้นแรกของกลไกและจะถูกใช้ต่อไปในขั้นใดขั้นหนึ่ง สารมัธยันต์หรืออินเตอร์มีเดียตนี้แตกต่างกับแอคติเวเตดคอมเพล็กซ์ เพราะอินเตอร์มีเดียตเกิดขึ้นจริง ๆ และสามารถตรวจสอบได้แม้ในบางกรณีอาจจะไม่ถนัดนัก เพราะอาจเกิดขึ้นแล้วถูกใช้ไปอย่างรวดเร็วมาก

พิจารณากระบวนการปฐมขัณฑ์ทำให้แบ่งออกเป็นชนิดต่างๆ ตามจำนวนโมเลกุลของสารที่เข้าทำปฏิกิริยากันในแต่ละขั้นดังนี้

- กระบวนการโมเลกุลเดี่ยว (unimolecular reaction) เป็นกระบวนการที่มีสารเริ่มต้นเพียงโมเลกุลเดี่ยว เช่น



- กระบวนการโมเลกุลคู่ (bimolecular reaction) เป็นกระบวนการที่มีสารเริ่มต้น 2 โมเลกุลเข้าทำปฏิกิริยากัน เช่น



- กระบวนการโมเลกุลสาม (termolecular reaction) เป็นกระบวนการชนิดที่สารเริ่มต้น 3 โมเลกุลเข้าทำปฏิกิริยากัน กระบวนการโมเลกุลสามนี้ไม่ค่อยพบบ่อยนัก

เนื่องจากเชื่อว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นจริง ฉะนั้นจึงเขียนกฎอัตราสำหรับแต่ละกระบวนการได้ โดยดูจากปริมาณสัมพันธ์ได้ทันที ดังนี้

ขั้นตอนปฐมภูมิ	Molecularity	กฎอัตรา
$\text{A} \longrightarrow \text{Product}$	Unimolecular	$r = k[\text{A}]$
$2\text{A} \longrightarrow \text{Product}$	Bimolecular	$r = k[\text{A}]^2$
$\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{Product}$	Bimolecular	$r = k[\text{A}][\text{B}]$
$2\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{Product}$	Termolecular	$r = k[\text{A}]^2[\text{B}]$

2) ขั้นตอนกำหนดอัตรา

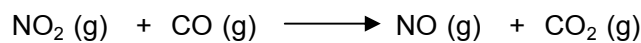
การเขียนปฏิกิริยาเคมี ถ้าแยกออกเป็นกระบวนการปฏุมแสดงว่าเราทราบกลไกหรือวิถีทางของการเกิดปฏิกิริยา อัตราการเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการปฏุมแต่ละขั้นนั้นมีค่าไม่เท่ากัน และอัตราของปฏิกิริยารวมย่อมขึ้นอยู่กับกระบวนการปฏุม ในทางปฏิบัติเราศึกษากลไกของปฏิกิริยาโดยเริ่มจากการรวบรวมข้อมูล (จากการวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยา) นำข้อมูลเหล่านี้มาวิเคราะห์เพื่อหาค่าคงที่อัตราและอันดับของปฏิกิริยา เขียนกฎอัตรา แล้วจึงเสนอกลไกของปฏิกิริยาในรูปของกระบวนการปฏุมโดยมีหลักการ 2 ข้อ

1) กระบวนการปฏุมทั้งหมดต้องรวมกันได้สมการแสดงปฏิกิริยารวม

2) ขั้นตอนกำหนดอัตรา (rate determining step) ซึ่งหมายถึงกระบวนการปฏุมขั้นที่ช้าที่สุดในกลไกจะต้องให้กฎอัตราที่เหมือนกับกฎอัตราที่ได้จากการทดลอง

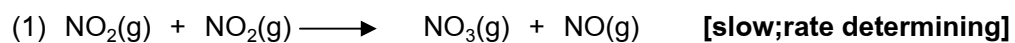
นอกจากนี้ในการเสนอกลไกของปฏิกิริยาเคมี จะต้องมีการตรวจสอบได้ว่าสารมัธยันตร์ในกระบวนการปฏุมแต่ละขั้นเกิดขึ้นจริงดังแสดงในกลไก

ตัวอย่าง ปฏิกิริยาระหว่างไนโตรเจนไดออกไซด์กับคาร์บอนมอนอกไซด์ ดังสมการ



ซึ่งมีกฎอัตราคือ $\text{Rate} = k[\text{NO}_2]^2$ ดังนั้นเราสามารถเสนอกลไกย่อยได้ดังนี้

กลไกของปฏิกิริยานี้เป็นดังนี้



พิจารณาจากกลไกของปฏิกิริยาจะเห็นว่า $\text{NO}_3 (\text{g})$ เป็นสารมัธยันตร์ หรือสารอินเทอร์มีเดียต และสามารถเขียนกฎอัตราของกระบวนการปฏุมได้ดังนี้

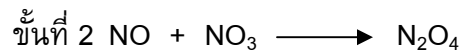
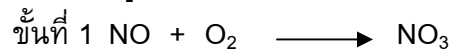
$$(1) \text{Rate}_1 = k_1[\text{NO}_2][\text{NO}_2] = k_1[\text{NO}_2]^2$$

$$(2) \text{Rate}_2 = k_2[\text{NO}_3][\text{CO}]$$

ถ้า $k_1 = k$ จะได้ว่ากฎอัตราของกระบวนการปฏุมที่ 1 เท่ากับกฎอัตราของปฏิกิริยานี้ และกระบวนการปฏุมที่ 1 เป็นขั้นที่ช้าเมื่อเทียบกับขั้นที่ 2 ดังนั้นกระบวนการปฏุมขั้นที่ 1 นี้จึงเป็นขั้นตอนกำหนดอัตราของปฏิกิริยา

3) กลไกการเกิดปฏิกิริยาและอัตราการเกิดปฏิกิริยา

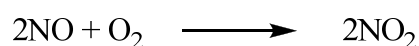
เป็นที่ทราบกันแล้วว่าปฏิกิริยาเคมีส่วนใหญ่ไม่ได้เกิดเพียงขั้นเดียว แต่อาจเกิดขึ้นย่อยๆ อีกหลายขั้น แต่ละขั้นเราจะเรียกว่ากระบวนการปฐมภูมิ (Elementary process) เมื่อรวมขั้นย่อยๆ เข้าด้วยกันจะได้ปฏิกิริยารวม (Overall reaction) สำหรับสารที่เกิดในกระบวนการปฐมภูมิแล้วสลายไป เราเรียกว่าสารมัธยันต์ (intermediate) ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ และสารใดก็ตามหากทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นแล้วได้กลับมาดังเดิมเราจะเรียกสารนั้นว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวอย่างปฏิกิริยารวมของ $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$ ซึ่งมีปฏิกิริยาย่อยหรือกระบวนการปฐมภูมิดังนี้



จากปฏิกิริยาข้างต้น สารที่เป็นอินเตอร์มีเดียตได้แก่ NO_3 และ N_2O_4 จำนวนของโมเลกุลที่เข้าทำปฏิกิริยาในกระบวนการปฐมภูมิเรียกว่าโมเลกุลาริตี (molecularity) ของกระบวนการปฐมภูนั้น กระบวนการปฐมภูมิที่เกิดขึ้นดังสมการ $\text{A} \longrightarrow \text{P}$ มีโมเลกุลาริตีเท่ากับ 1 หรือเรียกว่า unimolecular process $\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{P}$ หรือ $2\text{A} \longrightarrow \text{P}$ เรียกว่า bimolecular process หากมีโมเลกุลเท่ากับสามจะเรียกว่า termolecular process ส่วนกระบวนการที่มีโมเลกุลาริตีมากกว่า 3 เกิดขึ้นได้ยากมากจึงไม่มีความสำคัญต่อการศึกษาด้านจลนศาสตร์เคมี การหากลไกการเกิดปฏิกิริยานั้นสามารถหาได้ 2 วิธีด้วยกันได้แก่ การประมาณจากขั้นกำหนดอัตรา (rate-determining-step approximation) และการประมาณจากสถานะนิ่ง (steady-state approximation)

3.1) การประมาณจากขั้นกำหนดอัตรา ในปฏิกิริยาทั่วไป จะมีกระบวนการปฐมขั้นใดขั้นหนึ่งในกลไกที่เกิดขึ้นได้ช้ามาก ๆ เมื่อเทียบกับขั้นอื่นๆ จึงประมาณได้ว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยารวมจะขึ้นอยู่กับขั้นที่ช้าที่สุดเท่านั้น กระบวนการปฐมขั้นนี้เรียกว่าขั้นกำหนดอัตรา (rate-determining step) ปฏิกิริยาส่วนใหญ่มีขั้นกำหนดอัตราเพียงขั้นเดียว แต่บางปฏิกิริยาอาจมีขั้นกำหนดอัตรามากกว่า 1 ขั้นก็ได้

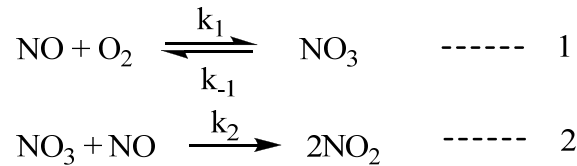
ในการประมาณวิธีนี้ถือว่ากลไกของปฏิกิริยาประกอบด้วยกระบวนการปฐมที่ผันกลับได้อย่างน้อย 1 ขั้นซึ่งอยู่ในสมดุลตลอดเวลา ตามด้วยขั้นกำหนดอัตรา และหลังจากนั้นอาจมีกระบวนการปฐมที่ค่อนข้างเร็วอีกหรือไม่ก็ได้ ซึ่งกลไกที่ได้เมื่อเทียบกับกฎอัตราจากการทดลองต้องเหมือนกัน หากเหมือนกันแสดงว่ากลไกที่เสนอนั้นยอมรับได้ ตัวอย่างการหากลไกการเกิดปฏิกิริยาทำได้ดังนี้



มีกฎอัตราที่ได้จากการทดลองดังนี้

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

มีผู้เสนอกลไกดังนี้



เขียนกฎอัตราจากขั้นที่ช้าที่สุด

$$r = k_2[\text{NO}_3][\text{NO}]$$

เปลี่ยน intermediate ในกฎอัตราที่เขียน

จากสมการที่ 1 ที่ภาวะสมดุลอัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าเท่ากับอัตราการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับจะได้

อัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้า = อัตราการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ

$$k_1[\text{NO}][\text{O}_2] = k_{-1}[\text{NO}_3]$$

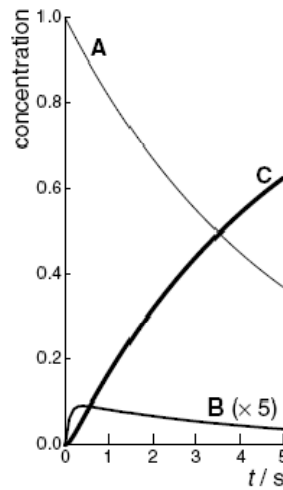
$$[\text{NO}_3] = \frac{k_1}{k_{-1}}[\text{NO}][\text{O}_2]$$

เมื่อแทนค่าในกฎอัตราจะได้

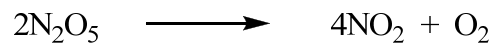
$$r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

จะเห็นได้ว่ากฎอัตราที่พิสูจน์ได้จากกลไกตรงกับกฎอัตราที่ได้จากการทดลองสรุปได้ว่ากฎอัตราที่เสนอนั้นยอมรับได้

3.2) การประมาณจากสถานะหนึ่ง กลไกที่ประกอบด้วยกระบวนการปฐมตั้งแต่ 2 ขั้นขึ้นไปมักมีสารผลิตภัณฑ์อย่างน้อย 1 ชนิดที่ไม่ปรากฏในสมการแสดงปฏิกิริยารวมเมื่อเกิดขึ้นแล้วจะเกิดปฏิกิริยาอย่างรวดเร็วซึ่งสารเหล่านี้ก็คือมัธยสาร (Intermediate) จึงมีความเข้มข้นต่ำมากตลอดเวลาที่เกิดปฏิกิริยา $[A] \gg [B] \ll [C]$ เมื่อ A คือสารตั้งต้น C คือผลิตภัณฑ์และ B คือสารมัธยสาร จากกราฟพบว่าอัตราการเปลี่ยนแปลงสารมัธยสารช่วงแรกจะไม่คงที่แต่เมื่อเวลาผ่านไปจะคงที่หรืออาจกล่าวได้ว่าอัตราการเปลี่ยนแปลงของสารมัธยสารคงที่ หรือ $d[B]/dt = 0$ ซึ่งเรียกสภาวะนี้ว่าสภาวะหยุดนิ่ง



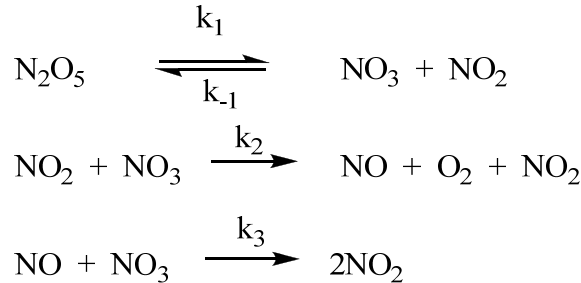
ตัวอย่างเช่นการสลายตัวของแก๊ส N_2O_5 เป็นดังสมการ



มีกฎอัตราที่ได้จากการทดลองดังนี้

$$r = k[N_2O_5]$$

และมีการเสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยาเป็น 3 ขั้นตอนดังนี้



เมื่อเราต้องการพิสูจน์ปฏิกิริยาดังกล่าวด้วยการประมาณค่าจากสภาวะหยุดนิ่งจะได้

$$\begin{aligned} \frac{d[NO_3]}{dt} = 0 &= k_1[N_2O_5] - k_{-1}[NO_2][NO_3] - k_2[NO_2][NO_3] - k_3[NO][NO_3] \\ &= k_1[N_2O_5] - (k_{-1} + k_2)[NO_2][NO_3] - k_3[NO][NO_3] \end{aligned} \quad 1)$$

และ

$$\frac{d[NO]}{dt} = 0 = k_2[NO_2][NO_3] - k_3[NO][NO_3] \quad 2)$$

จากสมการที่ 1) จะได้ $[NO_3]$ เขียนในเทอมของสารตั้งต้น $[N_2O_5]$ และ ผลิตภัณฑ์ $[NO_2]$ ดังนี้

$$[\text{NO}_3] = \frac{k_1[\text{N}_2\text{O}_5]}{(k_{-1} + 2k_2)[\text{NO}_2]} \quad 3)$$

และสมการที่ 2) จะได้

$$[\text{NO}] = \frac{k_2}{k_3} [\text{NO}_2] \quad 4)$$

จากกระบวนการปฏิกิริยาขั้นแรก จะเขียนอัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ N_2O_5 ได้ดังนี้

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = -k_1[\text{N}_2\text{O}_5] + k_{-1}[\text{NO}_2][\text{NO}_3] \quad 5)$$

แทนค่า $[\text{NO}_3]$ ในสมการที่ 5) จะได้

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = -k_1[\text{N}_2\text{O}_5] + k_{-1}[\text{NO}_2] \frac{k_1[\text{N}_2\text{O}_5]}{(k_{-1} + 2k_2)[\text{NO}_2]} \quad 6)$$

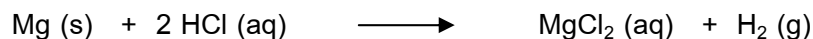
$$= -\frac{2k_1k_2}{(k_{-1} + 2k_2)} [\text{N}_2\text{O}_5] \quad 7)$$

ดังนั้นจะได้กฎอัตราดังนี้

$$r = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = \frac{k_1k_2}{(k_{-1} + 2k_2)} [\text{N}_2\text{O}_5] \quad \text{หรือ} \quad r = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

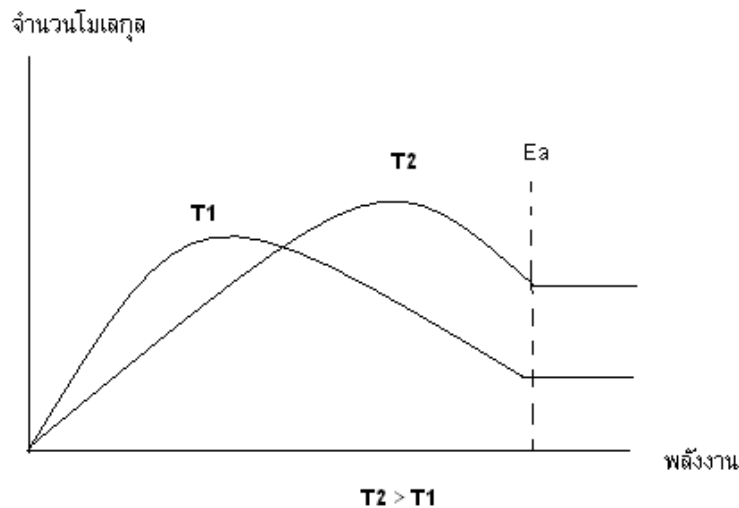
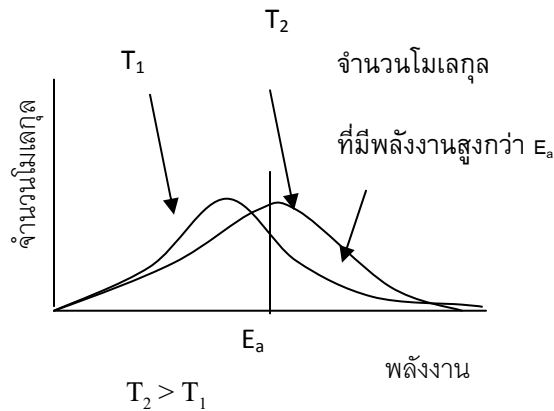
1.6.3 พื้นที่ผิว

อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับพื้นที่ผิวที่เกิดปฏิกิริยา ถ้าพื้นที่ผิวมาก อัตราการเกิดปฏิกิริยาก็จะมากเช่นเดียวกัน ในทางตรงกันข้าม ถ้าพื้นที่ผิวน้อยก็จะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาน้อยเช่นกัน เช่นเมื่อนำแท่งโลหะแมกนีเซียม และแผ่นโลหะแมกนีเซียมที่ตัดเป็นชิ้นเล็ก ๆ แล้ว (พื้นที่ผิวของแผ่นโลหะแมกนีเซียม มากกว่า แท่งโลหะแมกนีเซียม) มาจุ่มในกรดไฮโดรคลอริก จะพบว่าเมื่อโลหะแมกนีเซียม จุ่มลงในกรดไฮโดรคลอริก จะเกิดฟองแก๊สขึ้นซึ่งแก๊สที่เกิดขึ้น คือ แก๊สไฮโดรเจน ดังสมการ



1.6.4 อุณหภูมิ

โดยปกติเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิจะช่วยให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีเพิ่มขึ้นตามเช่นกัน เพราะเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้อนุภาคมีพลังงานจลน์มากขึ้นและจำนวนอนุภาคที่มีพลังงานมากกว่าพลังงานก่อกัมมันต์ (E_a) มากขึ้นเช่นกัน และมีปฏิกิริยาบางชนิดเท่านั้นที่เพิ่มอุณหภูมิแล้วทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีน้อยลงได้ แต่จะไม่สามารถลดพลังงานก่อกัมมันต์ลงได้



ภาพที่ 10 ผลของอุณหภูมิที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

จากกราฟสามารถสรุปได้ดังนี้

1) เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น จะทำให้อนุภาคมีพลังงานจลน์มากขึ้น จึงทำให้เกิดอัตราการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น

2) ถ้าปฏิกิริยาใดมีพลังงานก่อกัมมันต์ (E_a) สูง จะทำให้พื้นที่ใต้กราฟของอนุภาคที่มีพลังงานมากกว่าพลังงานก่อกัมมันต์ (E_a) น้อยลง จึงทำให้มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีน้อยลง

อนุภาคมีการเคลื่อนที่อย่างไรเมื่อได้รับความร้อน อนุภาคที่มีพลังงานมากขึ้น มีการเคลื่อนที่รอบ ๆ ได้เร็วขึ้น เมื่อมีการเคลื่อนที่เร็วขึ้น ทำให้มีการชนกันเพิ่มมากขึ้นภายในเวลาที่กำหนด ดังนั้นปฏิกิริยาจะเกิดได้เร็วขึ้นเมื่อเราเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้น ในบางครั้งการชนกันของอนุภาคทำให้เกิดการตั้งกลับ เนื่องจากการชนกันไม่มีความรุนแรงเพียงพอที่จะเริ่มปฏิกิริยาได้

เพราะอนุภาคไม่มีพลังงานเพียงพอ อย่างไรก็ตามอุณหภูมิที่เพิ่มสูงขึ้นทำให้อนุภาคมีการเคลื่อนที่เร็วขึ้น ทำให้เกิดการชนที่รุนแรงยิ่งขึ้น ดังนั้นจึงมีการชนที่ทำให้เกิดปฏิกิริยามากขึ้น

ดังนั้นการเพิ่มอุณหภูมิ

- 1) ทำให้อนุภาคมีการชนกันบ่อยครั้งขึ้นในช่วงเวลาที่กำหนด
- 2) การชนกันของอนุภาคที่มากขึ้นเป็นผลให้เกิดปฏิกิริยามากขึ้น

เนื่องจากการชนที่บ่อยครั้งขึ้นและมีประสิทธิภาพมากขึ้นอุณหภูมิมีอิทธิพลเป็นอย่างมากต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ถ้าเพิ่มอุณหภูมิขึ้น 10°C จะประมาณได้ว่าอัตราเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเป็น 2 เท่า

ตามสมการทั่วไป $r = k[A]^a[B]^b$ ถ้าความเข้มข้นของ A และความเข้มข้นของ B คงที่ แต่อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิเพิ่ม แสดงว่า k มีค่าสูงขึ้น ความเข้มข้นนั้นเกี่ยวข้องกับจำนวนการปะทะกัน ส่วน k จะต้องเกี่ยวข้องกับจำนวนการปะทะกันที่ให้ผลสำเร็จอันขึ้นอยู่กับพลังงานก่อกัมมันต์และทิศทางชนที่เหมาะสมของอนุภาค ทั้งยังเกี่ยวข้องกับอุณหภูมิด้วย ดังสมการของอาร์เรเนียส

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

- k = ค่าคงตัวอัตรา
 A = อาร์เรเนียสแฟกเตอร์ (เกี่ยวกับจำนวนการปะทะ การหันเหทิศทาง และอื่น ๆ)
 E_a = พลังงานก่อกัมมันต์
 R = ค่าคงตัวของก๊าซ
 = $8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ หรือ
 = 1.98 คอลอรี / โมล-องศา หรือ
 = $0.0821 \text{ l atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
 T = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K)

จากสมการของอาร์เรเนียส

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

ทำให้เป็น \log_{10}

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

จะเห็นได้ว่า เมื่อ T เปลี่ยนไปเล็กน้อย k จะเปลี่ยนไปได้มาก ซึ่งหมายถึงว่า r ย่อมเปลี่ยนไปได้มากด้วย (Higher T \longrightarrow larger k \longrightarrow increased rate)

เราอาจให้ A เป็นค่าคงตัว โดยประมาณว่าไม่ขึ้นต่ออุณหภูมิ ดังนั้นสามารถเขียนสมการใหม่ได้ว่า

$$\log k = -\frac{E_a}{2.303RT} + \text{ค่าคงตัว}$$

เมื่อหาค่า k ที่อุณหภูมิต่างๆ หลายอุณหภูมิแล้วทำกราฟของ $\log k$ กับ $1/T$ จะได้กราฟของเส้นตรง มีความชันเท่ากับ $-E_a/2.303 R$ จากนี้ก็อาจคำนวณพลังงานก่อกัมมันต์ (E_a) ได้จากความชัน

ถ้าหากทราบค่า k ที่อุณหภูมิต่างกันเพียงสองอุณหภูมิ เช่น ที่ T_1 และ T_2 ก็อาจเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$\log k_1 = -E_a/2.303R T_1 + \text{ค่าคงตัว} \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$\log k_2 = -E_a/2.303R T_2 + \text{ค่าคงตัว} \quad \dots\dots\dots(2)$$

(2) / (1)

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

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

จากค่า k_1 , k_2 , T_1 และ T_2 ก็จะสามารถคำนวณหาค่า E_a ได้ว่า

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

1.6.5 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยา หมายถึงสารซึ่งทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นโดยตัวเร่งปฏิกิริยาเองไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีอย่างถาวรในปฏิกิริยา ดังนั้น เมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดลงแล้วจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยากลับคืนมา ตัวเร่งปฏิกิริยามีความสำคัญเป็นอย่างมากในกระบวนการผลิตทางอุตสาหกรรม

1.6.5.1 สิ่งสำคัญเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยามี 3 ประการดังนี้

- 1) ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น แต่ผลผลิตไม่ได้เพิ่มมากขึ้นเมื่อเทียบกับไม่ได้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เพียงแต่ผลผลิตเกิดขึ้นได้เร็วกว่าเท่านั้น เมื่อเป็นเช่นนั้น

พลังงานของปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีค่าเท่ากันด้วย ถึงแม้ว่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาจะเปลี่ยนไปก็ตาม หรืออาจกล่าวได้ว่าเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยา เร่งปฏิกิริยาใด ๆ เรียบร้อยแล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องคงสภาพเหมือนเดิม ดังนี้



เมื่อ **S** คือ สารตั้งต้น (Substrate)

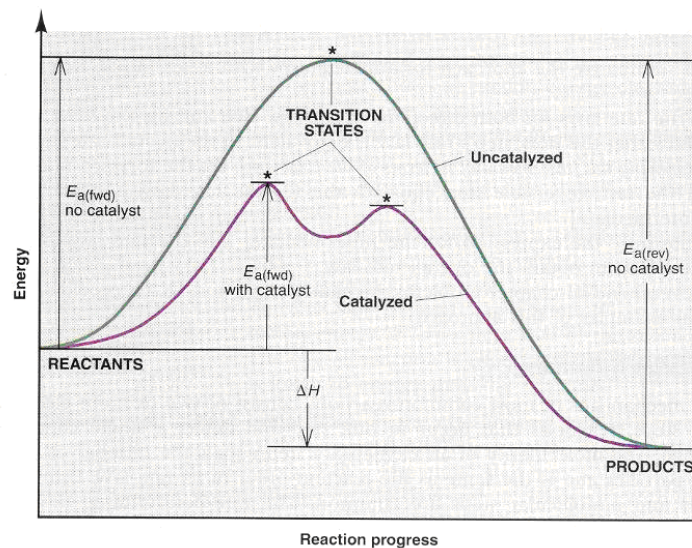
E คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)

ES คือ เอนไซม์ซับเตรตคอมเพล็กซ์ (Enzyme- Substrate Complex) หรือ สารมัธยันต์ (Intermediate)

P คือ ผลิตภัณฑ์ (Product)

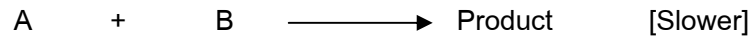
2) ตัวเร่งปฏิกิริยามีความจำเพาะเจาะจงกับสารตั้งต้น กล่าวคือ ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 ชนิด จะสามารถเร่งปฏิกิริยาได้บางปฏิกิริยาเท่านั้น ยกตัวอย่างเช่น เอนไซม์อะไมเลส จะช่วยย่อยแป้งหรือน้ำตาล แต่ไม่สามารถช่วยย่อยโปรตีนหรือไขมันได้ เป็นต้น

3) ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้เกิดกลไกใหม่ที่มีพลังงานก่อกัมมันต์ต่ำกว่ากลไกที่ไม่ได้มีตัวเร่งปฏิกิริยา

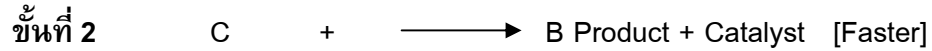
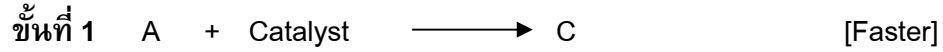


ภาพที่ 1.11 Reaction energy diagram of a catalyzed and uncatalyzed process.

จากภาพที่ 1.11 เมื่อไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยานี้เกิด 1 ชั้น ด้วยกระบวนการแบบสองโมเลกุล



และเมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดกลไกขึ้น 2 ชั้น ดังนี้



1.6.5.2 การเร่งปฏิกิริยาโดยทั่วไปอาจแบ่งได้เป็น 2 ชนิด คือ

การเร่งปฏิกิริยาประเภทเอกพันธ์ (Homogeneous catalysis)

การเร่งปฏิกิริยาประเภทวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalysis)

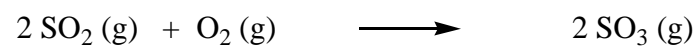
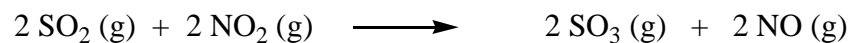
1) การเร่งปฏิกิริยาประเภทเอกพันธ์ (Homogeneous catalysis) ในการเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ สารตั้งต้น สารผลิตภัณฑ์ และตัวเร่งปฏิกิริยาต่างก็อยู่ในวัฏภาคเดียวกัน ซึ่งมักได้แก่ วัฏภาคของเหลว ตัวอย่างที่สำคัญที่สุดของการเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์คือการเร่งปฏิกิริยาด้วยกรดหรือเบสในสารละลายของเหลว ตัวอย่างเช่นปฏิกิริยาระหว่างเอทิลแอซีเตตกับน้ำ ได้กรดแอซิดกับเอทานอล ตามปกติปฏิกิริยานี้เกิดได้ช้ามากถ้าไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา กฎอัตราจะเป็นดังนี้

$$r = k [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$$

แต่ถ้ามีตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งปกติใช้กรด กฎอัตราจะเปลี่ยนเป็น

$$r = k [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] [\text{H}^+]$$

การเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์อาจเกิดขึ้นได้ในสถานะก๊าซ ตัวอย่างเป็นที่รู้จักกันดีได้แก่กระบวนการห้องตะกั่ว (lead chamber process) ซึ่งเป็นกระบวนการหลักในการผลิตกรดซัลฟูริก ดังสมการ

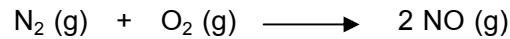


ปฏิกิริยารวม

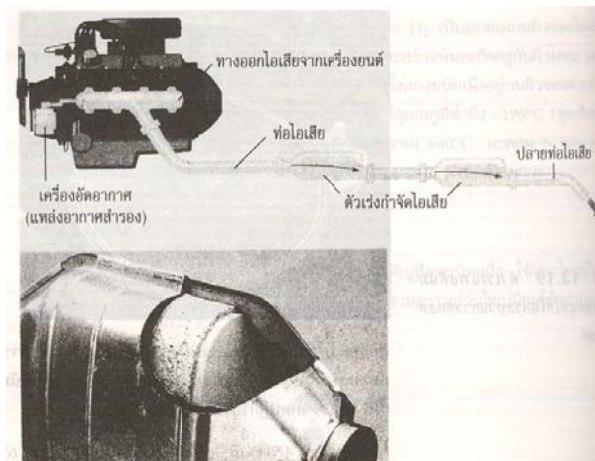
ในปฏิกิริยานี้สารใดคือตัวเร่งปฏิกิริยา คือ NO_2

2) การเร่งปฏิกิริยาประเภทวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalysis)

ในการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ สารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยามีวัฏภาคต่างกัน ตามปกติตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นของแข็งและสารตั้งต้นเป็นก๊าซหรือของเหลว ในเคมีอุตสาหกรรม การเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์นับว่ามีความสำคัญมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งในการสังเคราะห์สารเคมี สำคัญ ๆ หลายชนิด ตัวอย่างการนำไปใช้ในชีวิตประจำวันเช่น ตัวเร่งกำจัดไอเสีย ที่อุณหภูมิสูงใน เครื่องยนต์ของรถยนต์ ก๊าซไนโตรเจนกับออกซิเจนทำปฏิกิริยากันเป็นไนตริกออกไซด์ ดังสมการ

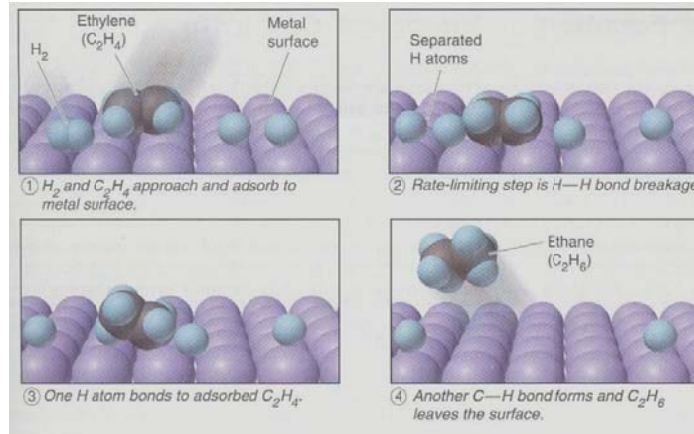


NO (g) จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศเกิดเป็น NO₂ (g) ซึ่งก๊าซนี้เป็นแหล่ง สำคัญของภาวะมลพิษทางอากาศ ปัจจุบันนี้รถยนต์ส่วนใหญ่จะมีอุปกรณ์พิเศษที่เรียกว่า ตัวเร่ง กำจัดไอเสีย (catalytic converter) ดังแสดงในภาพที่ 12 ตัวเร่งกำจัดไอเสียจะทำหน้าที่ 2 อย่างคือ ออกซิไดซ์ CO กับไฮโดรคาร์บอนที่เหลืออยู่ในหักกลายเป็น CO₂ กับ H₂O และรีดิวซ์ NO กับ NO₂ เป็น N₂ กับ O₂ ตามลำดับ วิธีการทำงานของอุปกรณ์นี้คือ ฉีดอากาศเข้าไปผสมกับไอเสียร้อนแล้ว ผ่านก๊าซทั้งหมดเข้าไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาในช่องแรกเพื่อเร่งการเผาไหม้ของไฮโดรคาร์บอนให้ สมบูรณ์และลดปริมาณของ CO ในภาพแสดงลักษณะภายในตัวเร่งกำจัดไอเสียซึ่งประกอบด้วย Pt หรือ Pd หรือออกไซด์ของโลหะทรานซิชัน เช่น CuO หรือ Cr₂O₃) อย่างไรก็ตาม เนื่องจากก๊าซ NO เกิดได้เร็วขึ้นที่อุณหภูมิสูง ช่องที่สองจึงบรรจุตัวเร่งอีกชนิดหนึ่ง (ซึ่งเป็นโลหะทรานซิชันหรือ ออกไซด์ของโลหะทรานซิชัน) ซึ่งสามารถแยกสลาย NO เป็น N₂ และ O₂ ได้ที่อุณหภูมิต่ำ ก่อนที่ ก๊าซทั้งหมดจะถูกพ่นออกทางท่อไอเสียต่อไป



ภาพที่ 1.12 อุปกรณ์ตัวเร่งกำจัดไอเสีย (catalytic converter) สำหรับรถยนต์

การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์นั้น ถึงแม้กลไกยังไม่แน่ชัด แต่ก็เชื่อว่าโมเลกุลของตัวทำปฏิกิริยาถูกดูดซับอยู่ที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และอยู่ในสภาพที่จะทำให้เกิดสารเชิงซ้อนก่อนกัมมันต์ได้ง่าย พันธะภายในตัวทำปฏิกิริยาที่ถูกดูดซับอยู่บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาอาจยืดออกและอ่อนแรงลง ไม่ต้องการพลังงานมากนักก็เกิดปฏิกิริยาได้ หรือบางที่ระหว่างที่ถูกดูดซับอยู่บนผิวอาจเห็นเหตุได้ในทิศทางที่เหมาะสมต่อการปะทะกับโมเลกุลของอีกสารหนึ่ง นอกจากนั้น การถูกดูดซับบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ตัวทำปฏิกิริยาเข้ามารวมอยู่ใกล้เคียงกันมาก นับเป็นสาเหตุหนึ่งให้อัตราของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น



ภาพที่ 1.13 The metal – catalyzed hydrogenation of ethylene.

1.6.6 ตัวหน่วงปฏิกิริยา (Inhibitor)

ตัวหน่วงปฏิกิริยาหรือตัวยับยั้ง เป็นสารบางชนิดที่เติมลงไปในของผสมที่นำมาทำปฏิกิริยา อาจทำให้ปฏิกิริยาเกิดช้าลงหรือหยุดยั้งปฏิกิริยาได้อย่างสิ้นเชิง เช่นการแยกสลายของ H_2O_2 เป็นน้ำและออกซิเจน โดยปกติจะสลายได้ง่ายแต่ถ้าใส่สารบางอย่างเช่นฟอสเฟต จะทำให้เกิดการสลายช้าลง ในสารละลาย H_2O_2 มักมี Fe^{3+} ปนอยู่เล็กน้อย ซึ่ง Fe^{3+} นี้จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการสลายของ H_2O_2 เมื่อใส่ฟอสเฟตลงไป ฟอสเฟตจะรวมกับ Fe^{3+} ซึ่งเท่ากับช่วยทำลายตัวเร่งปฏิกิริยา บางกรณีตัวยับยั้งอาจไปแย่งทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาเช่น สาร As เป็นตัวยับยั้งของปฏิกิริยาการสลายของ HI เป็น H_2 และ I_2 ซึ่งมี Pt เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งนี้ เพราะอะตอมของ As ถูกดูดติดบนผิว Pt ได้ดีกว่าโมเลกุล HI ซึ่งแย่งพื้นที่ผิวของ Pt เสียหมด HI จึงหาช่องว่างเข้ามาเกาะบนอะตอมของ Pt ไม่ได้ ปฏิกิริยาจึงเกิดยาก

1.6.7 ความดัน

ความดันจะมีผลต่อปฏิกิริยาในกรณีปฏิกิริยาที่เกี่ยวกับก๊าซ กล่าวคือเมื่อเพิ่มความดันโมเลกุลของก๊าซจะชนกันมากขึ้นปฏิกิริยาจะมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้น

แบบฝึกหัดท้ายบท

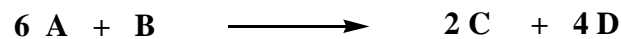
1. เมื่อนำสาร M ไปสลายตัวเป็นสาร N พบว่าความเข้มข้นของสาร M มีการเปลี่ยนแปลงดังนี้

เวลา (s)	[M] (mol/dm ³)
0	1.00
25	0.75
50	0.60
75	0.45
100	0.35

1.1 จงหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาเฉลี่ยของสาร M

1.2 จงหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาของสาร M ในช่วงเวลา 0-25 และ 50-75 นาที

2. ถ้านำก๊าซ A 40 โมล มาใส่ในภาชนะขนาด 10 cm³ จากนั้นนำมาทำปฏิกิริยากับสาร B เกิดปฏิกิริยาดังนี้



เมื่อปล่อยให้ ก๊าซ A ทำปฏิกิริยากับก๊าซ B 20 วินาที พบว่า เกิดก๊าซ C ขึ้น 80 โมล จงหา

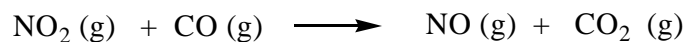
2.1 อัตราการเกิดปฏิกิริยาของก๊าซ C

2.2 อัตราการลดลงของก๊าซ A

2.3 อัตราการลดลงของก๊าซ B

2.4 อัตราการเกิดปฏิกิริยาของก๊าซ D

3. ปฏิกิริยาระหว่าง NO₂ กับ CO เป็นดังนี้



ถ้าเริ่มต้นมี NO₂ 100 cm³ และ CO อยู่ 50 cm³ เมื่อผสมแก๊สทั้งสองชนิดด้วยกันเป็นเวลา 10 นาที ปรากฏว่าเกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ขึ้น 30 cm³ จงหา

3.1 อัตราการเกิดของ CO₂

3.2 อัตราการลดลงของสาร NO₂

3.3 อัตราการลดลงของสาร CO

3.4 อัตราการเกิดของ NO

3.5 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเฉลี่ย

3.6 เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป 5 นาที จะมี CO₂ เกิดขึ้นกี่ cm³

4. จากปฏิกิริยา $3A \longrightarrow 2B + C$ การสลายตัวของสาร A มีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นดังนี้

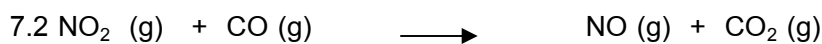
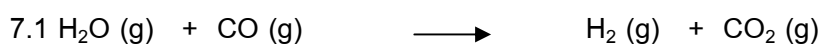
เวลา (s)	[A] (mol / dm ³)
0	1.00
25	0.78
50	0.61
75	0.47
100	0.37
150	0.22
200	0.14
250	Y

ถ้าอัตราการสลายตัวเฉลี่ยของสาร A เป็น 3.68×10^{-3} โมลต่อลูกบาศก์เดกซิเมตร-วินาที จงหาค่า Y จะมีค่าเท่าใด

5. พลังงานก่อกัมมันต์คืออะไร มีบทบาทในจลนศาสตร์เคมีอย่างไร

6. จงระบุปัจจัยที่ทำให้อนุภาคชนกันแล้วเกิดปฏิกิริยาเคมีได้

7. จงเขียนรูปแสดงการจัดตัวของโมเลกุลและทิศทางการชนกันของโมเลกุลที่น่าจะทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีได้ในปฏิกิริยาต่อไปนี้



8. จงคำนวณหาพลังงานกระตุ้นสำหรับปฏิกิริยาหนึ่งซึ่งเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 300 K เป็น 340 K อัตราของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเป็น 3 เท่า

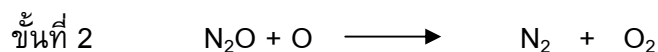
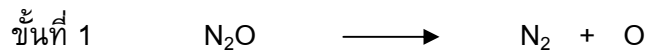
9. จงหาอันดับของปฏิกิริยาต่อไป $\text{NO}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \longrightarrow \text{NO}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$
จากข้อมูลในการทดลองที่กำหนดให้

การทดลองที่	อัตราเริ่มต้น (mol/L.s)	ความเข้มข้นเริ่มต้น ของ $[\text{NO}_2]$ (mol/L)	ความเข้มข้นเริ่มต้น ของ $[\text{CO}]$ (mol/L)
1	0.0050	0.10	0.10
2	0.0800	0.40	0.10
3	0.0050	0.10	0.20

10. การศึกษาการสลายตัวของ N_2O_5 ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ผลที่ได้บันทึกในตาราง และเมื่อวาดกราฟ
ระหว่าง $\log k$ กับ $\frac{1}{T}$ พบว่าผลที่ได้คือเส้นตรง มีความชัน -5400 องศา $^{-1}$
ให้คำนวณหาค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยานี้

อุณหภูมิ $^{\circ}\text{C}$	$1/T$	$k \times 10^5$ นาที $^{-1}$	$\log k$
65	0.002959	987	-2.313
55	0.003048	150	-2.824
45	0.003145	99.8	-3.303
35	0.003247	13.5	-3.871
25	0.003357	3.46	-4.461
0	0.003663	0.0787	-6.104

11. ในการสลายตัวของสารประกอบไนตรัสออกไซด์ (N_2O) จะมีกลไก 2 ขั้นตอน ดังนี้



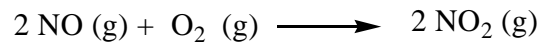
กฎอัตราที่ได้จากการทดลองคือ $r = k[\text{N}_2\text{O}]$

(ก) จงเขียนสมการแสดงปฏิกิริยารวม

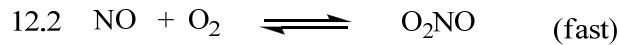
(ข) สารใดเป็นสารมัธยันตร์

(ค) กระบวนการปฐมทั้งสองขั้นมีอัตราการเกิดต่างกันอย่างไร

12. ปฏิกริยาที่กำหนดให้

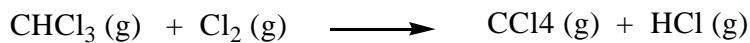


สามารถเขียนกลไก ได้ 2 แบบ คือ

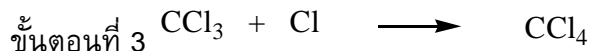
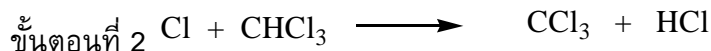
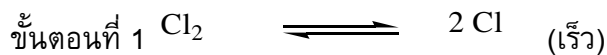


จงพิสูจน์ว่ากลไกในข้อ 2.1-2.2 มีกฎอัตราเหมือนกัน คือ $r = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$

13. ปฏิกริยา



มีกลไกที่อาจเป็นไปได้ 3 ขั้นตอนคือ



กฎอัตราที่ได้จากการทดลองคือ $r = k [\text{CHCl}_3][\text{Cl}_2]^{1/2}$ กลไกทั้ง 3 ขั้นตอนถูกต้องหรือไม่ ถ้า

13.1 ขั้นตอนที่ 2 ช้ากว่าขั้นตอนที่ 3

13.2 ขั้นตอนที่ 3 ช้ากว่าขั้นตอนที่ 2 และขั้นตอนที่ 2 มีสภาวะสมดุล

14. ปริมาณของกรดไฮโดรคลอริกที่เพิ่มขึ้น 20 มิลลิลิตร เมื่อก๊าซไฮโดรเจนทำปฏิกิริยากับก๊าซคลอรีน เป็นเวลา 5 นาที จงหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี พร้อมหน่วย

15. เกิดไฟไหม้ตึกแถวในกรุงเทพมหานคร นักวิทยาศาสตร์ได้ตรวจพบที่เกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ในอัตรา 20 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อวินาที ถ้าใช้เวลาในการวัด 10 นาที จงหาว่าในเวลา 10 นาที นี้มีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นกี่ลูกบาศก์เซนติเมตร

16. เมื่อจุ่มแผ่นโลหะสังกะสีหนัก 1000 กรัม ลงในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเป็นเวลา 20 นาที จากนั้นนำสังกะสีไปชั่งใหม่ พบว่าเหลือน้ำหนักของแผ่นสังกะสีเพียง 250 กรัม จงเขียนสมการแสดงการเกิดปฏิกิริยาและหาอัตราการเกิดปฏิกิริยา พร้อมหน่วย

วรากร หิรัญญาภินันท์. (2550). **เทคนิคการเรียนเคมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี**. กรุงเทพฯ ฯ: ฟิสิกส์เซ็นเตอร์

สุดจิต สงวนเรืองและคณะ. (2548). **เคมีทั่วไปเล่ม 3**. กรุงเทพฯ ฯ: วิ.เจ.พรีนติ้ง.

สถาบันส่งเสริมการสอนวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี. (2547). **คู่มือครูสาระการเรียนรู้พื้นฐาน และเพิ่มเติม เคมีเล่ม 3**. กรุงเทพฯ ฯ: โรงพิมพ์คุรุสภา.

สถาบันส่งเสริมการสอนวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี. (2547). **เคมีเล่ม 3**. กรุงเทพฯ ฯ: โรงพิมพ์คุรุสภา.

Steven S. Z. (1986). **Chemistry**. United State of America: D.C.Health and Company.

Siberberg. M. S. (2003). **Chemistry**. United State of America: Mc Graw-Hill Companies.

Brady, J.E. (1990)., **General Chemistry**. John Wiley and Sons, New York

Brady J.E. and Holum J.R., (1993). **Chemistry** : The Study of Matter and Its Changes, John Wiley and Sons, New York

Goldberg D.E., (1989). **Schaum' s 3000 Solved Problems in Chemistry**, Mc Graw-Hill

Petrucci R.H. and Harwood W.S., (1993). **General Chemistry. Priciples and Modern Applications**, 6th ed., Macmillan, New York

Russel, J.B., (1992). **General Chemistry**. McGraw-Hill, Inc

Shoemaker D.P., Garland C.W., Steinfeld J.I. and Nibler J. W., (1998). **Experiments in Physical Chemistry**, 4th ed., McGraw-Hill, Inc.

Egel, T. and Reid, P. **Physical Chemistry**. 3rd ed.; San Francisco: Pearson Education Inc., 2006.

Mortimer, M. and Taylor, P. **Chemical Kinetics and Mechanism**. United Kingdom: The Open University, 2002.

McQuarrie, D.A. and Simon, J.D. **Physical Chemistry: A Molecular Approach**. California: Edwards Brothers Inc., 1997.

Espenson, J.H. **Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms**. 2nd ed.; McGraw-Hill Inc., 1995.

นภดล ไชยคำ, **จลนศาสตร์เคมี**. โครงการตำราวิทยาศาสตร์อุสาหกรรม