

บทที่ 11

การสืบค้นกลไกปฏิกิริยา

ในการศึกษาปฏิกิริยาเคมีต่าง ๆ นักเคมีไม่เพียงแต่อยากทราบว่าจะได้ผลผลิตอะไรเท่านั้น นักเคมีมักอยากรู้ว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้อย่างไร สิ่งที่นักเคมีอยากทราบในประการหลังนี้เรียกว่า กลไกปฏิกิริยา (reaction mechanism)

กลไกปฏิกิริยาเป็นกระบวนการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นตั้งแต่เริ่มทำปฏิกิริยาจนกระทั่งกลายเป็นผลผลิต ถ้าปฏิกิริยามีหลายขั้นตอน กลไกปฏิกิริยาจะบอกด้วยว่าแต่ละขั้นตอนมีการเปลี่ยนแปลงอย่างไร และมีอินเทอร์มีเดียตอะไรเกิดขึ้นบ้าง

การมีความรู้ความเข้าใจในกลไกปฏิกิริยาต่าง ๆ จะช่วยให้เราเข้าใจปฏิกิริยาเคมีอื่น ๆ ที่ยุ่งยากซับซ้อนได้ มีปฏิกิริยาเคมีหลายปฏิกิริยาซึ่งใช้สารตั้งต้นต่างกัน ให้ผลผลิตแตกต่างกัน แต่มีกลไกปฏิกิริยาเคมีเหมือนกันหรือคล้ายคลึงกัน ดังนั้นสิ่งที่เราเรียนรู้จากปฏิกิริยาหนึ่งอาจนำไปประยุกต์กับปฏิกิริยาอื่น ๆ ได้ นอกจากนี้แล้วเมื่อมีความเข้าใจกลไกปฏิกิริยาใดปฏิกิริยาหนึ่งอย่างดีแล้ว เราสามารถเปลี่ยนสภาวะปฏิกิริยาเพื่อเพิ่มผลได้ของผลผลิต หรือสามารถเปลี่ยนวิถีทางของปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ผลผลิตอย่างอื่นได้ ในกรณีที่มีความเข้าใจในกลไกปฏิกิริยาอย่างลึกซึ้งแล้ว เราสามารถบังคับปฏิกิริยาให้เป็นไปตามที่เราต้องการได้ด้วย

ในบทนี้เราจะได้ศึกษาถึงกลไกปฏิกิริยาประเภทต่าง ๆ เกณฑ์ทางอุณหพลศาสตร์และทางจลนพลศาสตร์เพื่อให้มีปฏิกิริยาเกิดขึ้น และการสืบค้นกลไกปฏิกิริยาด้วยวิธีต่าง ๆ

11.1 ประเภทของกลไกปฏิกิริยา

ในปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์จะมีการแตกพันธะเกิดขึ้นเสมอ และอาจมีการสร้างพันธะเกิดขึ้นด้วย กลไกปฏิกิริยาแบ่งออกได้เป็นสามประเภทตามลักษณะของการแตกพันธะดังต่อไปนี้

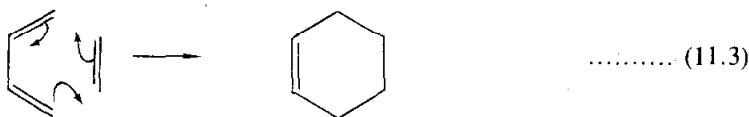
11.1.1 กลไกแบบมีขั้วหรือกลไกแบบเฮเทอโรลิติก ถ้าการแตกพันธะทำให้อิเล็กตรอนทั้งสองของพันธะนั้นอยู่ด้วยกันทั้งคู่ที่ขึ้นส่วนข้างเดียวกัน (สมการ 11.1) กลไกแบบนี้เรียกว่า กลไกแบบมีขั้ว (polar mechanism) หรือกลไกแบบเฮเทอโรลิติก (heterolytic mechanism) ปฏิกริยาแบบมีขั้วไม่จำเป็นต้องมีอินเทอร์มีเดียตแบบไอออนิก แต่ส่วนใหญ่แล้วจะมีอินเทอร์มีเดียตแบบไอออนิก ข้อสำคัญของกลไกแบบนี้ก็คือ อิเล็กตรอนต้องไปด้วยกันเป็นคู่เสมอ ในปฏิกริยาเคมีอินทรีย์เราจะเรียกรีเอเจนต์ที่มีอิเล็กตรอนอิสระคู่หนึ่งว่า นิวคลีโอไฟล์ (nucleophile) และเรียกปฏิกริยาที่มีนิวคลีโอไฟล์เป็นรีเอเจนต์ว่า ปฏิกริยานิวคลีโอฟิลิก ส่วนรีเอเจนต์ที่จะรับอิเล็กตรอนคู่หนึ่งไปเรียกว่า อิเล็กโทรไฟล์ (electrophile) ปฏิกริยาที่มีอิเล็กโทรไฟล์เป็นรีเอเจนต์เรียกว่า ปฏิกริยาอิเล็กโทรฟิลิก ถ้าสารตั้งต้นมีอะตอมหรือหมู่อะตอมส่วนใดส่วนหนึ่งหลุดออกไป อะตอมหรือหมู่อะตอมที่หลุดออกไปเรียกว่า หมู่หลุด (leaving group) ถ้าหมู่หลุดพาอิเล็กตรอนติดไปด้วย เรียกหมู่หลุดชนิดนี้ว่า นิวคลีโอฟิวกัล (nucleofugal) ถ้าหมู่หลุดไม่พาอิเล็กตรอนติดไปด้วย เรียกหมู่หลุดชนิดนี้ว่า อิเล็กโทรฟิวกัล (electrofugal)



11.1.2 กลไกแบบฟรีแรดิคัล ถ้าการแตกพันธะทำให้ชิ้นส่วนทั้งสองได้รับอิเล็กตรอนข้างละหนึ่งตัว จะเกิดเป็นฟรีแรดิคัลขึ้น กลไกแบบนี้เรียกว่า กลไกแบบฟรีแรดิคัล (free-radical mechanism)



11.1.3 กลไกแบบเพอริไซคลิก กลไกแบบเพอริไซคลิก (pericyclic) ประกอบด้วยอิเล็กตรอนหกตัวเป็นส่วนใหญ่ (แต่บางปฏิกริยาประกอบด้วยอิเล็กตรอนเพียงสี่ตัวหรือเป็นจำนวนอื่นก็มี) มีการเคลื่อนที่โดยรอบเป็นวง ไม่ปรากฏอินเทอร์มีเดียตแบบไอออนิกหรือฟรีแรดิคัล และไม่สามารถบอกได้ว่าอิเล็กตรอนไปกันเป็นคู่หรือเดี่ยว สมการ 11.3 เป็นตัวอย่างของกลไกแบบเพอริไซคลิก



11.2 เกณฑ์ทางอุณหพลศาสตร์

ปฏิกิริยาใดก็ตามจะเกิดขึ้นเองได้ต้องมีพลังงานเสรี (free energy) ของผลผลิตต่ำกว่าพลังงานเสรีของสารตั้งต้นเสมอ นั่นคือ ΔG ต้องมีค่าเป็นลบ แต่ถ้าปฏิกิริยาเกิดขึ้นเองไม่ได้ และเราต้องการให้ปฏิกิริยานั้นเกิดขึ้นให้ได้ เราจะต้องให้พลังงานเสรีเข้าไป ดูจเดียวกับน้ำในแม่น้ำลำคลองซึ่งตามธรรมชาติจะไหลจากที่สูงลงสู่ที่ต่ำเสมอ แต่ถ้าต้องการให้น้ำไหลจากที่ต่ำขึ้นไปที่สูงก็ต้องใส่พลังงานเสรีเข้าไป นั่นคือการใช้เครื่องสูบน้ำ โมเลกุลต่าง ๆ ก็เช่นเดียวกันย่อมต้องการตำแหน่งที่อยู่ซึ่งมีพลังงานศักย์ต่ำที่สุดเสมอ พลังงานเสรีมีองค์ประกอบสองอย่างคือ เอนทัลปี (enthalpy) ซึ่งมีสัญลักษณ์ H กับเอนโทรปี (entropy) ซึ่งมีสัญลักษณ์ S ดังสมการ 11.4

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \dots\dots\dots (11.4)$$

ในปฏิกิริยาเคมีมีการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีจะมาจากความแตกต่างของพลังงานพันธะ (bond energy) เป็นส่วนใหญ่ และถ้ามีพลังงานเรโซแนนซ์ (resonance energy) พลังงานความเครียด (strain energy) และพลังงานซอลเวชัน (solvation energy) ด้วยแล้ว ก็จะต้องนำมารวมด้วย การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีมีวิธีคำนวณโดยการรวมพลังงานพันธะของทุกพันธะที่มีการแตกหักไปลบออกจากพลังงานพันธะที่ถูกสร้างขึ้นและรวมกับการเปลี่ยนแปลงพลังงานเรโซแนนซ์ พลังงานความเครียด และพลังงานซอลเวชัน ส่วนการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีจะแตกต่างออกไป กล่าวคือ เอนโทรปีหมายถึงความไม่มีระเบียบในระบบหรือในปฏิกิริยาเคมี ถ้าระบบหรือปฏิกิริยาเคมีใดมีความเป็นระเบียบน้อยลง การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีจะมีค่ามากขึ้น กระบวนการตามธรรมชาติจะนำระบบไปสู่สถานะที่มีเอนทัลปีต่ำและมีเอนโทรปีสูง และในปฏิกิริยาเคมีก็เช่นเดียวกัน จะมีการเปลี่ยนแปลงสถานะจากเอนทัลปีสูงไปยังเอนทัลปีต่ำ และจากเอนโทรปีต่ำไปยังเอนโทรปีสูงเสมอ

มีปฏิกิริยาเคมีหลายปฏิกิริยาที่การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีมีค่าน้อยมากจนตัดทิ้งได้ เหลือไว้แต่ค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีเป็นตัวตัดสินว่าปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้หรือไม่ แต่ในบางปฏิกิริยาเอนโทรปีกลับมีความสำคัญมากกว่าเอนทัลปี จนไม่ต้องคำนึงถึงการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี ดังกรณีต่าง ๆ ต่อไปนี้

(1) โดยทั่วไปแล้วของเหลวมีเอนโทรปีต่ำกว่าแก๊สเพราะโมเลกุลของแก๊สมีอิสระมากกว่า ส่วนของแข็งมีเอนโทรปียิ่งต่ำกว่าเอนโทรปีของของเหลว ปฏิริยาใดที่มีสารตั้งต้นเป็นของเหลวและมีผลผลิตหนึ่งชนิดหรือมากกว่าหนึ่งชนิดเป็นแก๊ส ปฏิริยานั้นจะเกิดขึ้นได้ตามหลักของวิชาอุณหพลศาสตร์ เพราะค่าเอนโทรปีเพิ่มขึ้น และค่าคงที่สมดุล (equilibrium constant) ของปฏิริยาดังกล่าวนี้จะมีค่าสูงด้วย นอกจากนี้แก๊สที่อยู่ในอากาศจะมีค่าเอนโทรปีสูงกว่าแก๊สชนิดเดียวกันที่ละลายอยู่ในสารละลาย

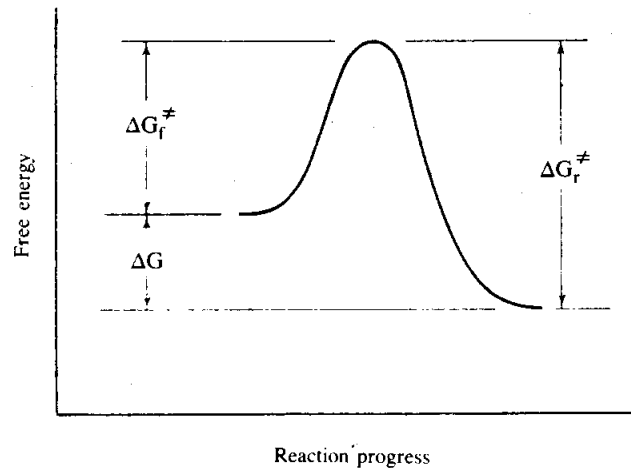
(2) ปฏิริยาใดก็ตามที่จำนวนโมเลกุลของผลผลิตเท่ากับจำนวนโมเลกุลของสารตั้งต้น เช่น $A+B \rightarrow C+D$ ผลกระทบจากเอนโทรปีจะน้อยมาก แต่ถ้าปฏิริยาใดมีจำนวนโมเลกุลเพิ่มขึ้น ดังเช่นปฏิริยาต่อไปนี้ $A \rightarrow B+C$ แล้วจะมีเอนโทรปีสูงขึ้น เพราะเมื่อมีโมเลกุลมากขึ้น ความไม่มีระเบียบจากการปะปนกันก็จะมีมากขึ้นด้วย ดังนั้นปฏิริยาใดก็ตามที่สารตั้งต้นแตกออกเป็นสองส่วนหรือมากกว่าสองส่วน จะเกิดขึ้นได้ตามหลักอุณหพลศาสตร์โดยพิจารณาจากค่าเอนโทรปี ในทางตรงกันข้าม ถ้าปฏิริยาใดมีจำนวนโมเลกุลของผลผลิตน้อยกว่าจำนวนโมเลกุลของสารตั้งต้นแล้ว เอนโทรปีจะลดลง ในกรณีนี้เอนทัลปีจะต้องลดลงมากเพื่อชดเชยหรือเอาชนะเอนโทรปีที่ลดลงไป ปฏิริยาจึงจะเกิดขึ้นได้

(3) ถึงแม้ว่าปฏิริยาที่สารตั้งต้นแตกเป็นสองส่วนหรือมากกว่าสองส่วนจะเกิดขึ้นได้ เพราะผลจากการเพิ่มมากขึ้นของเอนโทรปีก็ตาม แต่มีหลายปฏิริยาที่ปฏิริยาเช่นนี้เกิดขึ้นไม่ได้ เพราะเอนทัลปีเพิ่มมากเกินไป (เอนทัลปีเป็นบวกมาก) ดังตัวอย่างของแก๊สอีเทน ถ้าอีเทนแตกตัวเป็นเมทิลเรดิคัลสองตัว จะต้องการพลังงานความร้อนในการแตกพันธะประมาณ 79 กิโลแคลอรี/โมล การแตกตัวของอีเทนทำให้ค่าเอนทัลปีเป็นบวกมากกว่าค่าเอนโทรปี ปฏิริยานี้จึงเกิดไม่ได้ แต่ถ้าอีเทนแตกตัวเป็นเมทิลเรดิคัลที่อุณหภูมิสูง ๆ เอนโทรปีจะเพิ่มมากขึ้นขณะที่อุณหภูมิสูงขึ้น เอนทัลปีไม่ขึ้นกับอุณหภูมิแต่เอนโทรปีขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ เพราะเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นโมเลกุลจะมีอิสระมากขึ้น ดังนั้นอีเทนจึงแตกตัวเป็นเมทิลเรดิคัลได้ที่อุณหภูมิสูง ๆ

(4) โมเลกุลที่เป็นโซ่เปิดมีเอนโทรปีสูงกว่าโมเลกุลขนาดเดียวกันที่เป็นวง เพราะว่ามีโมเลกุลที่เป็นโซ่เปิดมีโครงสร้างได้มากกว่า ตัวอย่างเช่น เฮกเซนมีโครงสร้างได้มากกว่าไซโคลเฮกเซน ดังนั้นปฏิริยาที่ทำให้วงเปิดออกจึงเป็นการเพิ่มเอนโทรปี แต่ปฏิริยาที่ทำให้เป็นวงปิดจึงเป็นการลดเอนโทรปี

11.3 เกณฑ์ทางจลนพลศาสตร์

ปฏิกิริยาที่มีค่า ΔG มีเครื่องหมายลบ ไม่ได้หมายความว่า ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้ในระยะเวลาอันสมควร ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้จำเป็นต้องมีค่า ΔG เป็นลบก็จริง แต่เกณฑ์ทางอุณหพลศาสตร์ไม่เพียงพอที่จะชี้บอกได้ว่าปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้เอง ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาระหว่าง H_2 กับ O_2 ซึ่งได้ H_2O เป็นผลผลิต มีค่า ΔG เป็นลบ ถ้าผสม H_2 และ O_2 ตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องนานเป็นศตวรรษก็จะมีปฏิกิริยาเกิดขึ้นเลย ถ้าจะให้ปฏิกิริยาระหว่าง H_2 กับ O_2 เกิดขึ้นได้ จะต้องใส่พลังงานเสรีก่อกัมมันต์ (free energy of activation, ΔG^\ddagger) หรือพลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy, E_A) เข้าไปในปฏิกิริยา ภาพ 11.1 เป็นกราฟของพลังงานเสรี (free energy diagram) ของปฏิกิริยาประเภทขั้นตอนเดียว ไม่มีอินเทอร์มีเดียต แกนนอนของกราฟในภาพ 11.1 แสดงความคืบหน้าของปฏิกิริยา (reaction progress) ΔG_r^\ddagger คือพลังงานเสรีก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาที่ไปทางขวา มีค่าเท่ากับความแตกต่างระหว่างพลังงานเสรีของสถานะแทรนซิชันและพลังงานเสรีของสารตั้งต้น ถ้าปฏิกิริยาในภาพ 11.1 เป็นปฏิกิริยาผันกลับ ΔG_r^\ddagger จะมีค่ามากกว่า ΔG_r^\ddagger เพราะ ΔG_r^\ddagger เท่ากับผลบวกของ ΔG กับ ΔG_r^\ddagger



ภาพ 11.1 ลักษณะกราฟของพลังงานเสรีของปฏิกิริยาที่ไม่มีอินเทอร์มีเดียตและผลผลิตมีพลังงานเสรีต่ำกว่าสารตั้งต้น

เมื่อปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลสองโมเลกุลหรือมากกว่าสองโมเลกุลดำเนินไปจนถึงจุดยอดของเส้นโค้งในภาพ 11.1 สถานะที่จุดยอดของเส้นโค้งนี้เรียกว่า สถานะแทรนซิชัน (transition state) โครงสร้างขณะอยู่ในสถานะแทรนซิชันเรียกว่า สารเชิงซ้อนกัมมันต์ (activated complex) สารเชิงซ้อนกัมมันต์จะเกิดขึ้นและสลายไปในเวลาอันรวดเร็ว มีชีวิตที่สั้นมาก จึงแยกออกจากปฏิกิริยาไม่ได้

ตามทฤษฎีสถานะแทรนซิชัน (transition state theory) สารตั้งต้นและสารเชิงซ้อนกัมมันต์จะอยู่ในสมดุลกัน ค่าคงที่สมดุลมีสัญลักษณ์ K^\ddagger ค่า ΔG^\ddagger และ K^\ddagger เกี่ยวข้องกันตามสมการ 11.5

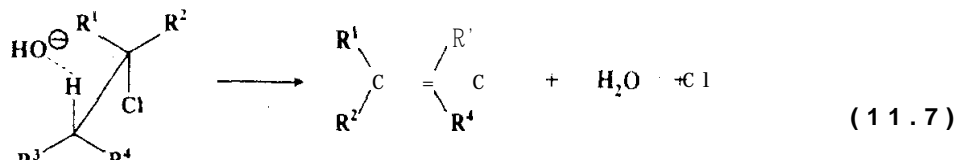
$$\Delta G^\ddagger = -2.3RT \ln K^\ddagger \quad \dots\dots\dots (11.5)$$

จากสมการ 11.5 ถ้า ΔG^\ddagger มีค่ามากขึ้น แสดงว่าค่าคงที่สมดุลมีค่าน้อยลง อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเร็วขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เพราะพลังงานความร้อนที่เพิ่มเข้าไปจะช่วยให้โมเลกุลเอาชนะพลังงานกัมมันต์ที่ขวางกั้นไว้

ΔG^\ddagger ประกอบด้วยเอนทัลปีและเอนโทรปีเช่นเดียวกับ ΔG ดังสมการ 11.6

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad \dots\dots\dots (11.6)$$

ΔH^\ddagger คือเอนทัลปีก่อกัมมันต์ (enthalpy of activation) ซึ่งเป็นผลต่างของพลังงานพันธะ พลังงานความเครียด พลังงานเรโซแนนซ์ และพลังงานซอลเวชัน ระหว่างสารตั้งต้นและสารเชิงซ้อนกัมมันต์ ส่วน ΔS^\ddagger คือเอนโทรปีก่อกัมมันต์ ซึ่งเป็นผลต่างของเอนโทรปีระหว่างสารตั้งต้นกับสารเชิงซ้อนกัมมันต์ ค่าของเอนโทรปีก่อกัมมันต์จะมีความสำคัญเมื่อสารสองชนิดที่เข้าทำปฏิกิริยากันจะต้องหันโมเลกุลเข้าหากันในลักษณะและทิศทางที่เฉพาะเจาะจงจึงจะเกิดปฏิกิริยาได้ ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาระหว่างแอลคิลไฮไลต์กับไฮดรอกไซด์ไอออน ซึ่งให้ผลผลิตเป็นแอลคีนดังสมการ 11.7 จะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อในสถานะแทรนซิชันสารทั้งสองที่เข้าทำปฏิกิริยากันมีตำแหน่งและทิศทางดังสมการ 11.7 ไม่เพียงแต่ OH^- จะต้องอยู่ใกล้กับไฮโดรเจนอะตอมเท่านั้น แต่ไฮโดรเจนอะตอมจะต้องมีทิศทางตรงกันข้ามกับคลอไรด์อะตอมอีกด้วย ถ้า OH^- บังเอิญไปอยู่ใกล้ R^1 หรือ R^2 หรือคลอไรด์อะตอม ปฏิกิริยาจะไม่เกิดขึ้นเลย ดังนั้นเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ สารทั้งสองจะต้องยอมสูญเสียอิสระภาพในการเคลื่อนที่ไปมาและอิสระภาพที่มีโครงรูปได้หลายแบบในโมเลกุลเดียวกันให้มีเพียงโครงรูปเดียว ซึ่งจะก่อให้เกิดปฏิกิริยาได้เท่านั้น ดังนั้นจึงมีการสูญเสียเอนโทรปีมาก นั่นคือ ΔS^\ddagger เป็นลบ

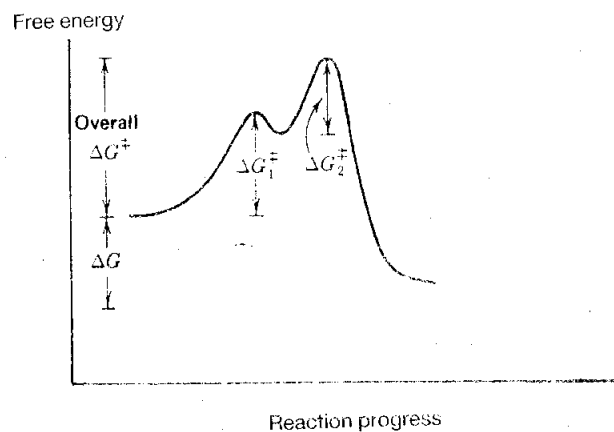


ปฏิกิริยาการปิดเป็นวง (ring closure) ของโซ่ที่มีคาร์บอนมากกว่าหกอะตอมเกิดขึ้นได้ยาก ซึ่งอธิบายได้ด้วยเอนโทรปีก่อกัมมันต์ ตัวอย่างเช่น ถ้าต้องการสร้างวงที่มีขนาดสิบอะตอม หมู่ฟังก์ชันทั้งสองที่อยู่ปลายทั้งสองของโซ่ที่มีคาร์บอนสิบอะตอมจะต้องมาเจอกัน แต่โซ่ขนาดคาร์บอนสิบตัวมีโครงรูปได้มากมายหลายแบบ และมีเพียงไม่กี่แบบเท่านั้นที่เป็นโครงรูปที่ปลาย

ทั้งสองข้างจะมาเจอกันได้ ดังนั้นการเกิดเป็นสารเชิงซ้อนกัมมันต์จึงต้องสูญเสียเอนโทรปีมาก ในการทำให้โซ่ยาวขนาดคาร์บอนหกอะตอมหรือน้อยกว่าหกอะตอมปิดเป็นวงก็ต้องสูญเสียเอนโทรปีเช่นเดียวกัน แต่การสูญเสียเอนโทรปีของโซ่ขนาดหกหรือน้อยกว่าหกคาร์บอนมีค่าน้อยกว่าการสูญเสียเอนโทรปีของโซ่ขนาดสิบคาร์บอน การสร้างวงขนาดห้าหรือหกคาร์บอนที่มีหมู่ฟังก์ชันทั้งสองอยู่ในโมเลกุลเดียวกันจะสูญเสียเอนโทรปีน้อยกว่าปฏิกิริยาชนิดเดียวกัน แต่หมู่ฟังก์ชันทั้งสองอยู่ต่างโมเลกุลกัน ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาระหว่างหมู่ $-OH$ กับหมู่ $-COOH$ ในโมเลกุลเดียวกัน เพื่อสร้างแลกโตน (lactone) ซึ่งเป็นวงขนาดห้าหรือหกคาร์บอนอะตอม เกิดขึ้นได้เร็วกว่าปฏิกิริยาการเกิดเอสเทอร์ระหว่างหมู่ $-OH$ กับหมู่ $-COOH$ ซึ่งอยู่ต่างโมเลกุลกัน ที่เป็นเช่นนี้เพราะว่า ΔH^\ddagger ของทั้งสองปฏิกิริยามีค่าใกล้เคียงกัน แต่ ΔS^\ddagger ของการสร้างเป็นวงจะมีค่าน้อยกว่ามาก การสร้างวงจากโซ่ยาวขนาดสามหรือสี่คาร์บอนอะตอมจะเกิดความเครียดเชิงมุม (angle strain) ขึ้น ทำให้ข้อได้เปรียบทางเอนโทรปีอาจไม่เพียงพอที่จะชนะ ΔH^\ddagger ซึ่งมีพลังงานความเครียดเพิ่มเข้ามาอีก

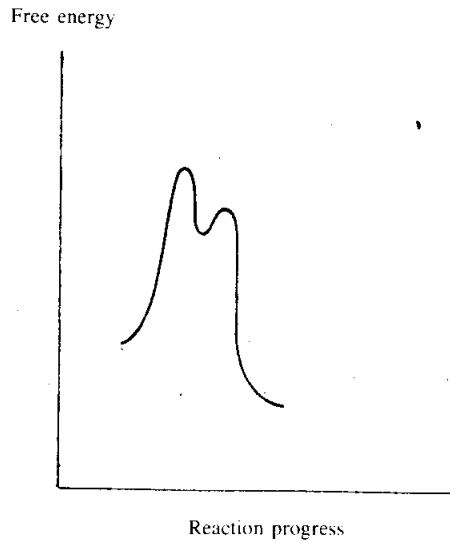
ปฏิกิริยาที่โครงสร้างในสภาวะแทรนซิชันมีความไม่มีระเบียบมากกว่าสารตั้งต้น ดังเช่นปฏิกิริยาการสลายตัวด้วยความร้อนของไซโคลโพรเพนกลายเป็นโพรพีน มีค่า ΔS^\ddagger เป็นบวก ดังนั้นปฏิกิริยาจึงเกิดขึ้นได้เพราะผลจากเอนโทรปี

ปฏิกิริยาที่มีอินเทอร์มีเดียตจะประกอบด้วยปฏิกิริยาย่อยสองขั้นตอน (หรือมากกว่าสองขั้นตอน) ปฏิกิริยาประเภทนี้จะมี "บ่อพลังงาน (energy well)" อยู่หนึ่งแห่ง (หรือมากกว่า) และมีสภาวะแทรนซิชันอยู่สองแห่ง โดยที่สภาวะแทรนซิชันแต่ละแห่งจะมีพลังงานเสรีสูงกว่าพลังงานเสรีของอินเทอร์มีเดียต (ภาพ 11.2) บ่อพลังงานยิ่งลึกเท่าใด อินเทอร์มีเดียตก็จะเสถียรมากขึ้นเท่านั้น



ภาพ 11.2 ลักษณะกราฟของพลังงานเสรีของปฏิกิริยาที่มีอินเทอร์มีเดียตโดยที่ ΔG_1^\ddagger และ ΔG_2^\ddagger คือพลังงานเสรีก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาขั้นตอนที่หนึ่งและที่สองตามลำดับ

จากภาพ 11.2 ยอดที่สองสูงกว่ายอดแรก ซึ่งแตกต่างจากภาพ 11.3 ซึ่งมียอดแรกสูงกว่ายอดที่สอง ขอให้สังเกตว่าปฏิกิริยาที่มียอดที่สองสูงกว่ายอดแรก ΔG^\ddagger รวมจะน้อยกว่า ΔG^\ddagger ของปฏิกิริยาย่อยทั้งสองขั้นตอน ที่จุดต่ำสุดของพลังงานเสรีในบ่อพลังงานเป็นตำแหน่งของอินเทอร์มีเดียตซึ่งอาจเป็นคาร์โบแคตไอออน คาร์เบนไอออน ฟรีแรดิคัล หรืออาจเป็นโมเลกุลที่ทุกอะตอมมีพันธะครบถ้วนก็ได้ อินเทอร์มีเดียตเหล่านี้มีชีวิตอยู่ได้ไม่นาน เพราะ ΔG^\ddagger ต่ำมาก จะกลายเป็นผลผลิตต่อไปอย่างรวดเร็ว ที่จุดยอดสูงสุดในภาพ 11.2 และ 11.3 เป็นตำแหน่งของสารเชิงซ้อนกัมมันต์ในสถานะแทรนซิชันซึ่งกำลังแตกพันธะ และ/หรือกำลังสร้างพันธะด้วย สารเชิงซ้อนกัมมันต์มีตัวตนเพียงชั่วแวบเดียว จึงถือว่ามีอายุขัยเป็นศูนย์



ภาพ 11.3 ลักษณะกราฟของพลังงานเสรีของปฏิกิริยาที่อินเทอร์มีเดียตโดยที่ขั้นตอนแรกมีพลังงานเสรีต่ำกว่าขั้นที่สอง

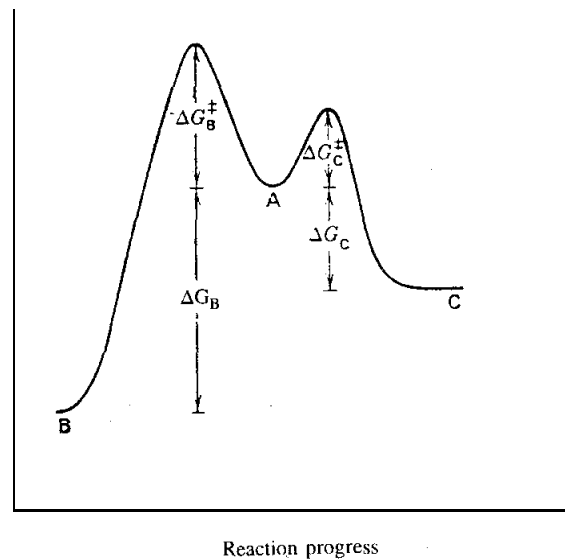
11.4 ผลผลิตควบคุมโดยจลนพลศาสตร์และผลผลิตควบคุมโดยอุณหพลศาสตร์

มีปฏิกิริยาหลายปฏิกิริยาที่สารประกอบชนิดหนึ่งในภาวะปฏิกิริยาอย่างหนึ่งอาจเกิดปฏิกิริยาพร้อมกันได้สองอย่าง ทำให้ได้ผลผลิตแตกต่างกัน ดังสมการ 11.8



ภาพ 11.4 เป็นกราฟพลังงานเสรีของปฏิกิริยาของสารตั้งต้น A ซึ่งให้ผลผลิต B ที่เสถียรกว่าผลผลิต C ตามหลักของอุณหพลศาสตร์ เพราะว่า ΔG_B มากกว่า ΔG_C แต่ C เกิดได้เร็วกว่า B เพราะพลังงานก่อกัมมันต์ของ C ต่ำกว่าพลังงานก่อกัมมันต์ของ B ($\Delta G_C^\ddagger < \Delta G_B^\ddagger$) ถ้าปฏิกิริยาทั้งสองเป็นปฏิกิริยาไม่ผันกลับ (irreversible reaction) C จะมีปริมาณมากกว่า B เพราะ C เกิดได้เร็วกว่า เราเรียกผลผลิต C ว่า **ผลผลิตควบคุมโดยจลนพลศาสตร์ (kinetically controlled product)** แต่ถ้าปฏิกิริยาทั้งสองเป็นปฏิกิริยาผันกลับ (reversible reaction) และให้ปฏิกิริยาหยุดชะงักก่อนถึงภาวะสมดุล ปฏิกิริยาจะถูกควบคุมโดยจลนพลศาสตร์เพราะผลผลิตที่เกิดขึ้นเร็วกว่าจะมีปริมาณมากกว่า แต่ถ้าปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินไปเรื่อย ๆ จนถึงภาวะสมดุล ผลผลิต B จะมีปริมาณมากกว่าหรืออาจเป็นผลผลิตเพียงชนิดเดียวก็ได้ เหตุที่เป็นเช่นนี้เพราะ C ซึ่งเกิดขึ้นก่อนย้อนกลับไปเป็น A อีก ในขณะที่ B ซึ่งเกิดขึ้นแล้ว แต่ไม่ค่อยจะกลับไปเป็น A เพราะมีพลังงานเสรีก่อกัมมันต์ ($\Delta A_B^\ddagger + \Delta G_B$) สูงมาก เราจึงเรียกผลผลิต C ว่าเป็น **ผลผลิตควบคุมโดยอุณหพลศาสตร์ (thermodynamically controlled product)** มีหลายปฏิกิริยาซึ่งเป็นปฏิกิริยาแข่งขันให้ผลผลิตที่เสถียรและเกิดได้เร็วกว่าด้วย ในกรณีเช่นนี้ผลผลิตที่เกิดขึ้นจะเป็นผลผลิตควบคุมโดยจลนพลศาสตร์และเป็นผลผลิตควบคุมโดยอุณหพลศาสตร์ด้วยในผลผลิตชนิดเดียวกัน

Free energy



ภาพ 11.4 ลักษณะกราฟของพลังงานเสรีของปฏิกิริยาที่มีผลผลิตควบคุมโดยจลนพลศาสตร์และผลผลิตควบคุมโดยอุณหพลศาสตร์

11.5 วิธีสืบค้นกลไกปฏิกิริยา

วิธีสืบค้นกลไกปฏิกิริยามีหลายขั้นตอน ถ้าใช้เพียงขั้นตอนใดขั้นตอนหนึ่งมักจะได้อัฒมูลไม่เพียงพอ โดยทั่วไปแล้วต้องใช้อย่างน้อยขั้นตอนเพื่อนำข้อมูลต่าง ๆ มาประมวลเข้าด้วยกันเพื่อประกอบการพิจารณา วิธีสืบค้นกลไกปฏิกิริยามีขั้นตอนตามลำดับดังต่อไปนี้

- (1) การพิสูจน์เอกลักษณ์ของผลผลิต
- (2) การตรวจสอบอินเทอร์มีเดียต
- (3) การตรวจสอบสเตอริโอเคมี
- (4) การตรวจสอบทางจลนพลศาสตร์
- (5) การตรวจสอบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา
- (6) การตรวจสอบด้วยตัวทำลาย
- (7) การตรวจสอบด้วยหมู่แทนที่
- (8) การตรวจสอบด้วยไอโซโทป

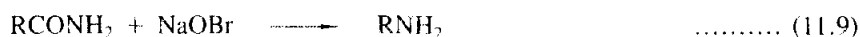
11.5.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของผลผลิต

ผลผลิตที่เกิดขึ้นทั้งหมดจะต้องมีการพิสูจน์เอกลักษณ์เพื่อทราบสูตรโครงสร้างก่อน ขั้นตอนนี้สำคัญมาก เพราะกลไกปฏิกิริยาที่สืบค้นมาได้จะต้องอธิบายได้อย่างสอดคล้องและมีเหตุผลสอดคล้องไปถึงการเกิดผลผลิตต่าง ๆ และอัตราส่วนของผลผลิตเหล่านั้น ตลอดจนการเกิดผลผลิตพลอยได้จากปฏิกิริยาข้างเคียงได้ด้วย ถ้าไม่สามารถอธิบายได้ชัดเจนย่อมเป็นที่น่าสงสัยว่ากลไกปฏิกิริยานั้นจะถูกต้องสมบูรณ์หรือไม่

11.5.2 การตรวจสอบอินเทอร์มีเดียต

หลังจากที่ได้แยกผลผลิตต่าง ๆ ออกมา และสามารถพิสูจน์เอกลักษณ์ได้แล้ว ขั้นตอนต่อไปจะเป็นการตรวจสอบว่ามีอินเทอร์มีเดียตเกิดขึ้นหรือไม่ และถ้ามีอินเทอร์มีเดียตเกิดขึ้นจะต้องมีการพิสูจน์เอกลักษณ์เพื่อทราบโครงสร้างของอินเทอร์มีเดียตด้วย จุดประสงค์ของการตรวจอินเทอร์มีเดียตก็เพื่อต้องการทราบว่าเป็นกลไกปฏิกิริยาขั้นตอนเดียวซึ่งมีการสร้างและแตกพันธะพร้อม ๆ กัน (one-step, concerted mechanism) กลไกแบบนี้จะไม่มีอินเทอร์มีเดียต หรือเป็นกลไกปฏิกิริยามากกว่าหนึ่งขั้นตอน ซึ่งจะมีอินเทอร์มีเดียตเกิดขึ้น การตรวจสอบอินเทอร์มีเดียตมีหลายวิธีดังต่อไปนี้

11.5.2.1 การแยกอินเทอร์มีเดียตออกจากปฏิกิริยา อินเทอร์มีเดียตในบางปฏิกิริยาสามารถแยกออกมาได้โดยตรงจากปฏิกิริยา โดยปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินไปเพียงชั่วครู่แล้วทำให้ปฏิกิริยาหยุดชะงักลง หรือใช้ภาวะปฏิกิริยาที่ไม่รุนแรง ตัวอย่างเช่น อินเทอร์มีเดียตจากปฏิกิริยาในสมการ 11.9 เมื่อแยกออกมาแล้วพิสูจน์เอกลักษณ์พบว่าอินเทอร์มีเดียต คือ RCONHBr



นอกจากนี้ถ้าสามารถพิสูจน์ต่อไปได้ว่า อินเทอร์มีเดียตที่แยกออกมาสามารถให้ผลผลิตเหมือนกันเมื่ออยู่ในภาวะปฏิกิริยาอื่นที่สร้างขึ้นให้เหมือนกัน และมีอัตราเร็วปฏิกิริยาไม่ช้าไปกว่ากันแล้ว จะเป็นการยืนยันที่แน่ชัดว่าอินเทอร์มีเดียตที่แยกออกมานั้นเป็นอินเทอร์มีเดียตของปฏิกิริยานั้นจริง

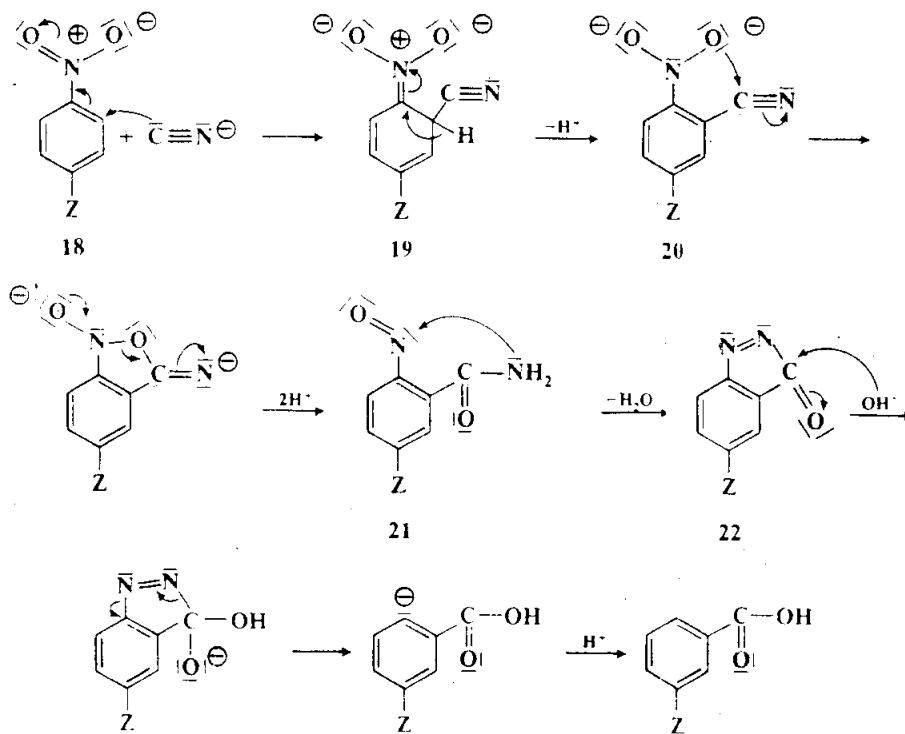
11.5.2.2 การตรวจสอบอินเทอร์มีเดียตในปฏิกิริยา ในกรณีที่ไม่สามารถแยกอินเทอร์มีเดียตออกจากปฏิกิริยาได้ การใช้เครื่องมืออินฟราเรด เอ็นเอ็มอาร์ หรือเครื่องมือที่ใช้แสงอื่น ๆ จะสามารถตรวจสอบอินเทอร์มีเดียตในขณะมีปฏิกิริยาได้ ตัวอย่างเช่น การใช้ Raman spectra ตรวจพบ NO_2^+ เป็นอินเทอร์มีเดียตตัวหนึ่งในปฏิกิริยาในทรานซ์ของเบนซีน การใช้ เอ็นเอ็มอาร์ตรวจสอบคาร์โบแคตไอออน และการใช้ ESR ตรวจสอบฟรีแรดิคัล เป็นต้น

11.5.2.3 การใช้สารดักจับอินเทอร์มีเดียต ในบางกรณีถ้าทราบว่าอินเทอร์มีเดียตที่สงสัยจะทำปฏิกิริยากับสารชนิดใดชนิดหนึ่งได้ ก็ใช้สารนั้นดักจับอินเทอร์มีเดียตโดยการเติมสารชนิดนั้นลงไป ในปฏิกิริยา ตัวอย่างเช่น เบนซายน์ (benzynes) ทำปฏิกิริยากับไดอีน (diene) ได้ โดยปฏิกิริยาดีลส์อัลเดอร์ (Diels – Alder reaction) ดังนั้นถ้าสงสัยว่าปฏิกิริยาใดจะมีเบนซายน์เป็นอินเทอร์มีเดียต ก็ให้เติมไดอีนลงไป ถ้าตรวจพบว่าได้ผลผลิตแบบดีลส์อัลเดอร์แล้ว ย่อมเป็นการพิสูจน์ว่ามีเบนซายน์เป็นอินเทอร์มีเดียตในปฏิกิริยานั้นจริง

11.5.2.4 การทดลองโดยใช้อินเทอร์มีเดียตสังเคราะห์ ถ้าสงสัยว่าสารตัวใดอาจเป็นอินเทอร์มีเดียตในปฏิกิริยาที่กำลังศึกษาค้นคว้าอยู่ และถ้าสารนั้นสามารถหามาได้หรือสังเคราะห์ได้โดยวิธีอื่น ก็ให้นำสารนั้นมาหรือสังเคราะห์สารนั้น และให้ทำปฏิกิริยาในภาวะปฏิกิริยาเหมือนกัน ถ้าสารที่สงสัยเป็นอินเทอร์มีเดียตจริง ควรให้ผลผลิตเหมือนกัน แต่ถ้าสารที่สงสัยให้ผลผลิตที่แตกต่างออกไป สารที่สงสัยก็ไม่ใช่อินเทอร์มีเดียตของปฏิกิริยานั้น การทดสอบวิธีนี้ใช้ได้ผลดีเมื่อต้องการพิสูจน์ว่าสารที่สงสัยไม่ใช่อินเทอร์มีเดียต แต่ถ้าสารที่สงสัยให้ผลผลิตที่เหมือนกันแล้ว ก็ยังไม่ควรแน่ใจว่าสารที่สงสัยจะเป็นอินเทอร์มีเดียตจริง เพราะอาจเป็นการบังเอิญที่ได้ผลผลิตชนิดเดียวกันก็ได้ ดังตัวอย่างปฏิกิริยาแบบฟอนริชเตอร์ (von Richter reaction)

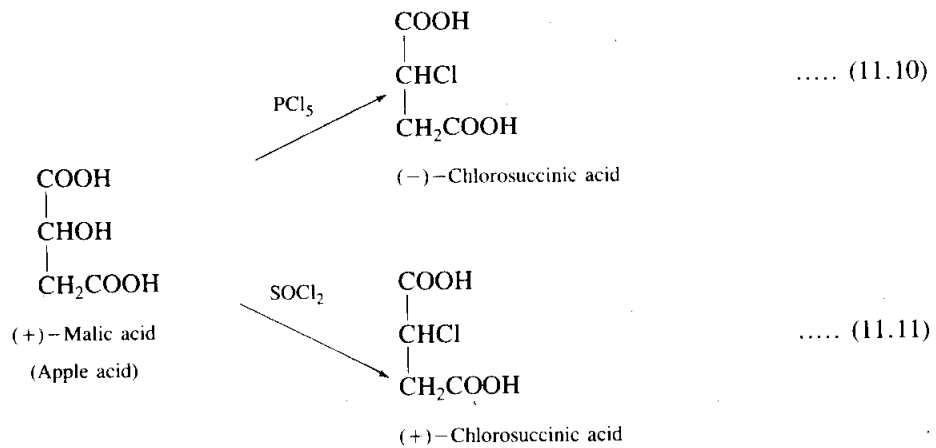
ซึ่งเชื่อกันมานานว่ามีอินเทอร์มีเดียตคือแอริลไนไทรล์ เพราะโดยปกติแล้วไซอะไนด์แยกสลายด้วยน้ำให้ผลผลิตคือกรดคาร์บอกซิลิกอย่างง่ายดาย จนกระทั่งในปี ค.ศ. 1954 ได้พบความจริงว่า เมื่อ *p*-chlorobenzonitrile ทำปฏิกิริยาแบบฟอนริชเตอร์ให้ผลผลิตคือ *p*-chlorobenzoic acid แต่เมื่อใช้ 1-cyanonaphthalene เป็นสารตั้งต้น และใช้ภาวะปฏิกิริยาเหมือนกัน ปรากฏว่าไม่ได้ 1-naphthoic acid นอกจากนี้ถ้าให้ 2-nitronaphthalene ทำปฏิกิริยาแบบเดียวกัน ก็จะได้ 1-naphthoic acid ซึ่งมีผลได้ 13% ผลการทดลองต่าง ๆ เหล่านี้แสดงให้เห็นว่า เมื่อ 2-nitronaphthalene เปลี่ยนเป็น 1-naphthoic acid จะใช้วิถีทางอื่นซึ่งไม่เกี่ยวกับ 1-cyanonaphthalene แต่อย่างใด นอกจากนี้ผลการทดลองเหล่านี้ยังชวนให้สงสัยว่าการเปลี่ยนแปลงจาก *m*-nitrochlorobenzene เป็นผลผลิต *p*-chlorobenzoic acid นั้น มี *p*-chlorobenzonitrile เป็นอินเทอร์มีเดียตจริงหรือไม่ เพราะกลไกปฏิกิริยาไม่น่าจะผิดแผกไปมากเมื่อเปลี่ยนจากแทนทาลีนเป็นเบนซีน

Rosenblum ได้เสนอกลไกปฏิกิริยาแบบฟอนริชเตอร์ไว้ดังนี้

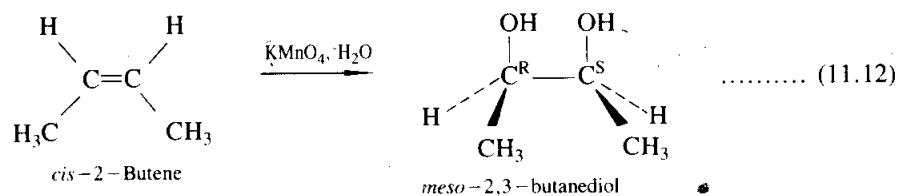


แผนปฏิกิริยา 11.1 กลไกปฏิกิริยาแบบฟอนริชเตอร์

11.5.3 การตรวจสอบสเตอริโอเคมี ถ้าผลผลิตของปฏิกิริยาไดเมสเตรอไอเคมีที่นำไปได้มากกว่าหนึ่งรูปแบบแล้ว สเตอริโอเคมีที่เกิดจริงในปฏิกิริยาจะให้ข้อมูลเกี่ยวกับกลไกปฏิกิริยาได้ ตัวอย่างเช่น เมื่อใช้ฟอสเพอรัสเพนทะคลอไรด์เป็นรีเอเจนต์ (+)-malic acid จะเปลี่ยนเป็น (-)-chlorosuccinic acid แต่ถ้าใช้ thionyl chloride เป็นรีเอเจนต์ จะได้ (+)-chlorosuccinic acid) ผลการทดลองของทั้งสองปฏิกิริยาแสดงให้เห็นว่ากลไกของทั้งสองปฏิกิริยาไม่เหมือนกัน



อีกตัวอย่างหนึ่งคือ ปฏิกิริยาระหว่าง *cis*-2-butene กับโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ที่เจือจางและเป็นกลาง ให้ผลผลิตคือ *meso*-2,3-butanediol โดยไม่มีสารผสมเรซีมิก ทำให้ทราบกลไกปฏิกิริยาคือหมู่ -OH ทั้งสองหมู่เข้าเกาะกับคาร์บอนด้านเดียวกันของพันธะคู่



11.5.4 การตรวจสอบทางจลนพลศาสตร์ วิชาจลนพลศาสตร์เป็นการศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาว่าเกิดได้เร็วหรือช้าเพียงใด อัตราการเกิดปฏิกิริยาก็คือ อัตราการสูญเสียสารตั้งต้นหรืออัตราการเกิดผลผลิตนั่นเอง อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเปลี่ยนแปลงไปตามเวลาของปฏิกิริยา เพราะว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้นซึ่งลดลงตามเวลาของปฏิกิริยา ในบางปฏิกิริยาอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นทุกตัว หมายความว่า การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้นบางตัวจะไม่มีผลกระทบต่อ

อัตราการเกิดปฏิกิริยาแต่อย่างใด ในบางปฏิกิริยาอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย การศึกษาว่าสารตัวใดในปฏิกิริยามีผลกระทบต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาจะทำให้เราทราบกลไกปฏิกิริยาได้

ถ้าอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้นเพียงตัวเดียว กฎอัตราการเกิดปฏิกิริยา (rate law) หรือสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา (rate equation) จะเป็นไปตามสมการ 11.13

$$\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad \text{..... (11.13)}$$

เมื่อ k คือค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (rate constant) เครื่องหมายลบแสดงว่าสาร A ลดลงตามเวลาของปฏิกิริยา ปฏิกิริยาที่มีกฎอัตราการเกิดปฏิกิริยาดังสมการ 11.13 เรียกว่าปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (first-order reaction) k ในปฏิกิริยาอันดับหนึ่งมีหน่วยเป็น วินาที⁻¹

อัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาอันดับสอง (second-order reaction) ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้นสองชนิด โดยที่เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งของสาร A และเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งของสาร B ดังสมการ 11.14 หรืออัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาอันดับสองขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้นชนิดเดียวกันยกกำลังสอง ดังสมการ 11.15

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \quad \text{..... (11.14)}$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad \text{..... (11.15)}$$

ค่า k ในปฏิกิริยาอันดับสองมีหน่วยเป็น ลิตร·โมล⁻¹·วินาที⁻¹ หรือหน่วยอื่นที่เป็นสัดส่วนผกผันกับความเข้มข้นหรือความดันในหนึ่งหน่วยเวลา

อัตราการเกิดปฏิกิริยาอันดับสาม (third-order reaction) ก็สามารถเขียนได้ในทำนองเดียวกัน

อัตราการเกิดปฏิกิริยาอาจวัดเป็นอัตราการสูญเสียสารตั้งต้นตัวใดตัวหนึ่ง หรืออัตราการเกิดผลิตภัณฑ์ตัวใดตัวหนึ่งก็ได้ แต่ผลลัพธ์อาจไม่เหมือนกัน ดังตัวอย่างปฏิกิริยาในสมการ 11.16



จะเห็นได้ว่า ถ้าวัดความเข้มข้นเป็นโมลาร์ (molar) อัตราการสูญเสียสาร A จะเป็นสองเท่าของอัตราการสูญเสียสาร B

กฎอัตราการเกิดปฏิกิริยาหรือสมการการเกิดปฏิกิริยาเป็นผลที่ได้จากการทดลอง จากกฎอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะทำให้เราหาโมเลกุลาริ (molecularity) ได้ โมเลกุลาริคือจำนวนโมเลกุลที่มารวมกันเพื่อเกิดเป็นสารเชิงซ้อนกัมมันต์ (activated complex) ร่วมกันในขั้นปฐม (elementary step) ขั้นใดขั้นหนึ่ง ถ้าเราทราบชนิดและจำนวนโมเลกุลที่เกี่ยวข้องในการเกิดเป็นสารเชิงซ้อนกัมมันต์แล้ว เราจะทราบกลไกปฏิกิริยาได้ชัดเจนยิ่งขึ้น

สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเพียงขั้นตอนเดียวโดยไม่มีอินเทอร์มีเดียตเลย อันดับปฏิกิริยาจะเป็นตัวเลขเดียวกับโมเลกุลาริ ดังนั้นถ้าเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งจะมีโมเลกุลเดียวที่เข้าทำปฏิกิริยา ซึ่งเรียกว่าปฏิกิริยาหนึ่งโมเลกุล (unimolecular reaction) ถ้าเป็นปฏิกิริยาขั้นตอนเดียวและเป็นปฏิกิริยาอันดับสองของ A แสดงว่าต้องใช้ A สองโมเลกุล แต่ถ้าเป็นปฏิกิริยาขั้นตอนเดียวซึ่งเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งของ A กับอันดับหนึ่งของ B ด้วยแล้ว แสดงว่า A หนึ่งโมเลกุลจะเข้าทำปฏิกิริยากับ B หนึ่งโมเลกุล ปฏิกิริยาทั้งสองกรณีหลังนี้เรียกว่า ปฏิกิริยาสองโมเลกุล (bimolecular reaction)

ถ้าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีหลายขั้นตอน กฎอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่หาได้จากการทดลองจะมีได้เพียงสมการเดียวเท่านั้น ถ้าขั้นตอนใดช้ากว่าขั้นตอนอื่น ๆ แล้ว กฎอัตราการเกิดปฏิกิริยารวมจะเป็นไปตามกฎอัตราการเกิดปฏิกิริยาของขั้นตอนที่ช้ากว่า นอกจากนี้แล้วในบางกรณีที่ปฏิกิริยามีหลายขั้นตอน อันดับปฏิกิริยาของขั้นตอนใดก็คือโมเลกุลาริของขั้นตอนนั้น และอันดับปฏิกิริยาที่ได้จากการทดลองก็ไม่จำเป็นต้องเป็นตัวเลขเดียวกับโมเลกุลาริในขั้นกำหนดอัตรา (rate-determining step) เสมอไป

สำหรับปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยสองขั้นตอนหรือมากกว่าจะจำแนกกลไกปฏิกิริยาอย่างกว้าง ๆ ได้เป็นสองกรณี คือ กรณีแรกขั้นตอนแรกเป็นขั้นกำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งหมายความว่าขั้นตอนแรกมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาช้ากว่าขั้นตอนอื่น ๆ ทั้งหมด และกรณีที่สองขั้นตอนแรกไม่เป็นขั้นกำหนดอัตรา

(1) **ขั้นตอนแรกเป็นขั้นกำหนดอัตรา** ในกรณีนี้กฎอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งหลายในขั้นกำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยา ดังตัวอย่างปฏิกิริยาในสมการ 11.17



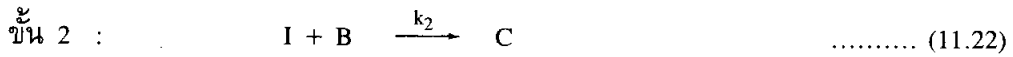
ถ้ากลไกปฏิกิริยาในสมการ 11.17 มีสองขั้นตอน และขั้นตอนแรกเป็นขั้นกำหนดอัตรา จะเขียนกลไกปฏิกิริยาได้ดังนี้



I คืออินเทอร์มีเดียต ปฏิกริยานี้เป็นปฏิกริยาอันดับสองซึ่งมีสมการอัตราการเกิดปฏิกริยาดังสมการ 11.20

$$\text{อัตราการเกิดปฏิกริยา} = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \quad \dots\dots\dots (11.20)$$

(2) **ขั้นตอนแรกไม่เป็นขั้นกำหนดอัตรา** การหาสมการอัตราการเกิดปฏิกริยาจะมีความยุ่งยากมากขึ้น กลไกปฏิกริยาจะเป็นดังนี้



โดยที่ขั้นแรกอยู่ในภาวะสมดุลอย่างรวดเร็ว และขั้นที่สองเป็นขั้นตอนที่ช้าซึ่งให้ผลผลิต C อัตราการสูญเสียสารตั้งต้น A เป็นไปตามสมการ 11.23

$$-\frac{dA}{dt} = k_1[A][B] - k_{-1}[I] \quad \dots\dots\dots (11.23)$$

จะเห็นว่าสมการ 11.23 ยังนำไปใช้ไม่ได้ เพราะวัดความเข้มข้นของอินเทอร์มีเดียต I ไม่ได้ แต่เราสามารถเขียนสมการอัตราการเปลี่ยนแปลงของ I ได้ ดังสมการ 11.24

$$\frac{d[I]}{dt} = k_1[A][B] - k_{-1}[I] - k_2[I][B] \quad \dots\dots\dots (11.24)$$

สมการ 11.24 อาจจะถูกยุ่งยากกว่าสมการ 11.23 แต่ถ้าตั้งสมมติฐานว่า ความเข้มข้นของ I ไม่เปลี่ยนแปลงตามกาลเวลา เนื่องจาก I เป็นอินเทอร์มีเดียตที่ถูกใช้ไป (กลายเป็น A+B หรือกลายเป็น C) ทันทีที่เกิดขึ้น สมมติฐานนี้เรียกว่า สมมติฐานภาวะสมดุล (steady-state assumption) สมมติฐานนี้ทำให้ค่า $\frac{d[I]}{dt} = 0$ และทำให้เราหาค่า I ในเทอมของ [A] และ [B] ที่สามารถวัดได้จากการทดลอง ดังสมการ 11.25

$$[I] = \frac{k_1[A][B]}{k_2[B] + k_{-1}} \quad \dots\dots\dots (11.25)$$

เมื่อแทนค่า [I] จากสมการ 11.25 ลงในสมการ 11.23 จะได้สมการ 11.26

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A][B]^2}{k_2[B] + k_{-1}} \quad \dots\dots\dots (11.26)$$

เนื่องจากเราได้ตั้งสมมติฐานไว้แต่แรกว่า ขั้นแรกเป็นขั้นที่เร็วกว่าขั้นที่สอง ดังนั้น

$$k_1[A][B] \gg k_2[I][B] \quad \dots\dots\dots (11.27)$$

และเนื่องจากขั้นแรกอยู่ในภาวะสมดุล เพราะฉะนั้น

$$\frac{[I]}{[A][B]} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad \dots\dots\dots (11.28)$$

หรือ $k_1[A][B] = k_{-1}[I] \quad \dots\dots\dots (11.29)$

แทนสมการ 11.29 ลงในสมการ 11.27 จะได้ว่า

$$k_{-1}[I] \gg k_2[I][B] \quad \dots\dots\dots (11.30)$$

ตัด [I] ทั้งสองข้างในสมการ 11.30 ออก จะได้

$$k_{-1} \gg k_2[B] \quad \dots\dots\dots (11.31)$$

ดังนั้นเมื่อเปรียบเทียบค่าระหว่าง k_{-1} กับ $k_2[B]$ แล้ว จากสมการ 11.31 จะทราบว่า $k_2[B]$ มีค่าน้อยกว่า k_{-1} มาก จึงตัดค่า $k_2[B]$ ทิ้งได้ ดังนั้นสมการ 11.26 จึงเขียนใหม่ได้เป็นสมการ 11.32

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A][B]^2 \quad \dots\dots\dots (11.32)$$

จากสมการ 11.32 อัตราการเกิดปฏิกิริยารวมจึงเป็นปฏิกิริยาอันดับสามซึ่งเป็นอันดับหนึ่งของ A และเป็นอันดับสองของ B

จากสมการ 11.26 ถ้าขั้นแรกเป็นขั้นกำหนดอัตรา นั่นคือ $k_2[B] \gg k_{-1}$ ดังนั้น k_{-1} ในสมการ 11.26 จึงตัดทิ้งได้ สมการ 11.26 จึงกลายเป็นสมการ 11.33 ดังต่อไปนี้

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A][B] \quad \dots\dots\dots (11.33)$$

ดังนั้น สมการ 11.33 จึงเหมือนกับสมการ 11.20 เพราะขั้นแรกเป็นขั้นกำหนดอัตรา เช่นเดียวกัน

ในบางกรณี ถึงแม้ว่าทั้ง A และ B จะเข้าทำปฏิกิริยากันในขั้นกำหนดอัตรา แต่เราสามารถทำให้ [A] เท่านั้นอยู่ในสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งทำได้โดยในทางปฏิบัติเราจะใส่ B ลงไปในปฏิกิริยาให้มากเกินพอ จากตัวอย่างปฏิกิริยาในสมการ 11.17 ถ้าใส่ A ลงไปในปฏิกิริยาเพียงหนึ่งโมล แต่ใส่ B ลงไปในปฏิกิริยาจำนวน 100 โมล เมื่อปฏิกิริยาลิ้นสุดลง A จะถูกใช้ไปในปฏิกิริยาเพียงหนึ่งโมล และ B ถูกใช้ไปในปฏิกิริยาเพียงสองโมล เท่านั้น ยังเหลือ B อีก 98 โมลในปฏิกิริยา จึงไม่เป็นการรบกวนที่จะวัดการเปลี่ยนแปลงความเร็วเข้มข้นของ B โดยปกติเราจะไม่พยายามวัดการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ B ที่เวลาต่าง ๆ กัน โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อ B เป็นตัวทำละลาย ในทางปฏิบัติจึงถือว่าความเข้มข้น

ของ B คงที่ตลอดเวลา ดังนั้นปฏิกิริยานี้จึงเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งของ A อย่างเดียว ทั้ง ๆ ที่ A และ B ต่างก็อยู่ในขั้นกำหนดอัตรา ปฏิกิริยาเช่นนี้เรียกว่า ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo-first-order reaction) ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียมอาจจะเกิดในกรณีที่สารตั้งต้นตัวใดตัวหนึ่งเป็นตัวเร่งซึ่งถือว่ามีความเข้มข้นคงที่ตลอดเวลา เพราะว่าตัวเร่งจะกลับคืนมาและถูกใช้ไปทันที นอกจากนี้แล้วปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียมอาจจะเกิดขึ้นในกรณีที่ต้องการควบคุมความเข้มข้นของสารตั้งต้นตัวใดตัวหนึ่งให้คงที่ตลอดเวลา อย่างเช่นในสารละลายบัฟเฟอร์ซึ่งมี H^+ หรือ OH^- เป็นสารตั้งต้น

ในการหาอัตราการเกิดปฏิกิริยา สิ่งที่ต้องวัดจากการทดลองก็คือ ความเข้มข้นของสารตั้งต้นหรือผลผลิตที่เวลาต่าง ๆ วิธีวัดมีหลายวิธี การเลือกใช้วิธีใดขึ้นอยู่กับความสะดวกและความเหมาะสมกับปฏิกิริยา วิธีต่าง ๆ เหล่านี้ได้แก่

(1) **การอ่านค่าจากสเปกตรัม** มีหลายปฏิกิริยาที่เราปล่อยให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นในเซลล์ซึ่งอยู่ในเครื่องมือสเปกโทรมิเตอร์ หน้าที่ของเราก็คือการอ่านค่าที่เวลาต่าง ๆ กันเป็นระยะ ๆ เครื่องมือสเปกโทรมิเตอร์ที่ใช้กับวิธีนี้ได้แก่ อินฟราเรด อัลตราไวโอเลต นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ และอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์

(2) **การทำให้ปฏิกิริยาหยุดชะงัก** วิธีนี้จะต้องเตรียมปฏิกิริยาไว้หลายชุด ปฏิกิริยาของแต่ละชุดจะถูกทำให้หยุดชะงักลงโดยการลดอุณหภูมิหรือโดยการเติมตัวยับยั้งลงไปที่เวลาต่าง ๆ กัน ต่อจากนั้นสารต่าง ๆ ในปฏิกิริยาแต่ละชุดจะถูกนำไปวิเคราะห์โดยวิธีสเปกโทรสโกปีหรือไทเทรชัน (titration) หรือแก๊สโครมาโทกราฟี (gas chromatography) หรือโพลาริมิตรี (polarimetry) ถ้าเป็นสารที่หมุนระนาบแสงได้) หรือวิธีอื่นที่เหมาะสม

(3) **การเก็บตัวอย่างจากปฏิกิริยา** ตัวอย่างสารละลายในปฏิกิริยาจะถูกเก็บขึ้นมาในเวลาต่าง ๆ กัน แล้วจะนำไปวิเคราะห์ต่อไปตามวิธีในข้อ (2) ข้างต้น

(4) **การใช้ไคละทอมิเตอร์** ไคละทอมิเตอร์ (dilatometer) ใช้วัดปริมาตรรวมของสารละลายที่เปลี่ยนแปลงไป

(5) **การวัดการเปลี่ยนแปลงความดันรวม** วิธีนี้ใช้กับปฏิกิริยาของแก๊ส

(6) **การใช้แคลอริมิเตอร์** ความร้อนที่คายออกมาหรือความร้อนที่ดูดกลืนเข้าไปในปฏิกิริยาที่เวลาต่าง ๆ กัน สามารถวัดได้โดยใช้แคลอริมิเตอร์

ค่าต่าง ๆ ที่วัดได้จากวิธีข้างต้น เมื่อนำมาจุดบนแผนกราฟโดยให้ค่าที่อ่านได้จากวิธีข้างต้นเช่นความเข้มข้นอยู่ในแกนตั้ง และเวลาอยู่ในแกนนอนแล้ว จะสามารถหาสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาและค่าคงที่อัตราได้

ถ้าปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งหรืออันดับสอง การตีความออกมาให้เป็นกลไก ปฏิกิริยามักจะไม่มีปัญหา ตัวอย่างเช่น ถ้าความเข้มข้นเริ่มต้นของ A เป็น A_0 สมการอัตรา การเกิดปฏิกิริยาอันดับหนึ่งจะเขียนได้ดังนี้

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad \dots\dots\dots (11.34)$$

หรือ
$$\frac{d[A]}{[A]} = -k dt \quad \dots\dots\dots (11.35)$$

เมื่ออินทิเกรตสมการ 11.35 ในช่วงเวลา $t = 0$ ถึง $t = t$ จะได้

$$-\ln \frac{[A]}{A_0} = -kt \quad \dots\dots\dots (11.36)$$

หรือ
$$\ln [A] = -kt + \ln A_0 \quad \dots\dots\dots (11.37)$$

ดังนั้น เมื่อนำค่า $\ln[A]$ ที่เวลาต่าง ๆ กันไปจุดบนแผ่นกราฟ โดยให้ค่า $\ln[A]$ อยู่ในแนวตั้ง และค่า t อยู่ในแนวนอนแล้ว ถ้าได้เส้นตรงแสดงว่าปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง และค่า k ก็จะได้จากความชัน (slope) ของเส้นตรงในแผ่นกราฟนั้น สำหรับปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง มักจะไม่หาค่า k เพียงอย่างเดียว แต่จะหาค่าครึ่งชีวิต (half-life) ด้วย ครึ่งชีวิตคือเวลาที่ผ่านไปที่สารตั้งต้นถูกใช้ไปจนเหลือเพียงครึ่งหนึ่งของปริมาณเดิม เนื่องจาก ครึ่งชีวิต ($t_{1/2}$) เป็นเวลาที่ผ่านไปจนกระทั่ง $[A]$ มีค่าเท่ากับ $\frac{A_0}{2}$ ดังนั้น ถ้า $t = t_{1/2}$ และ $[A] = \frac{A_0}{2}$ แล้ว สมการ 11.37 จะกลายเป็น

$$\ln \frac{A_0}{2} = -kt_{1/2} + \ln A_0 \quad \dots\dots\dots (11.38)$$

หรือ
$$t_{1/2} = \frac{\ln \frac{A_0}{A_0/2}}{k} = \frac{\ln 2}{k} \quad \dots\dots\dots (11.39)$$

หรือ
$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k} \quad \dots\dots\dots (11.40)$$

สำหรับปฏิกิริยาอันดับสองรวมโดยที่เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งของ A และอันดับหนึ่ง ของ B ดังสมการ 11.41

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \quad \dots\dots\dots (11.41)$$

สมการ 11.41 สามารถทำให้ง่ายขึ้นได้ โดยในทางปฏิบัติจะให้ A และ B เริ่มต้นที่ความเข้มข้นเท่ากัน ดังนั้น เมื่อ $A_0 = B_0$ A และ B จะถูกใช้ไปในปฏิกิริยาเท่ากันด้วย สมการ 11.41 จะกลายเป็น

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad \dots\dots\dots (11.42)$$

หรือ
$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = kdt \quad \dots\dots\dots (11.43)$$

เมื่ออินทิเกรตสมการ 11.43 จะได้

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{A_0} = kt \quad \dots\dots\dots (11.44)$$

ดังนั้น เมื่อนำค่า $\frac{1}{[A]}$ ที่เวลาต่าง ๆ กันไปจุดบนแผ่นกราฟ โดยให้ค่า $\frac{1}{[A]}$ อยู่ในแนวตั้ง และค่า t อยู่ในแนวนอนแล้ว ถ้าได้เส้นตรงแสดงว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับสอง และมีความชันเป็นค่า k

สำหรับปฏิกิริยาที่เป็นปฏิกิริยาอันดับสองของ A อย่างเดียวนั้น จะได้สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาเช่นเดียวกับสมการ 11.42 และเมื่ออินทิเกรตแล้วก็จะได้สมการซึ่งเหมือนกับสมการ 11.44

หนึ่ง ในการศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยา ถึงแม้ว่าจะมีหลายปฏิกิริยาที่ให้กราฟเป็นเส้นตรงซึ่งย่อมไม่เป็นการยากที่จะตีความ แต่ก็ยังมีมากมายหลายปฏิกิริยาที่ให้ผลออกมายุ่งยาก เช่น บางปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งที่มีความเข้มข้นต่ำ ๆ เท่านั้น แต่เป็นปฏิกิริยาอันดับสองที่มีความเข้มข้นสูง ๆ และบางปฏิกิริยามีอันดับปฏิกิริยาเป็นเครื่องหมายลบ เป็นต้น การตีความออกมาเป็นกลไกปฏิกิริยาจึงต้องอาศัยความชำนาญและความพยายามอย่างมาก ในบางกรณีกลไกปฏิกิริยาไม่ยุ่งยากซับซ้อนแต่อย่างใด แต่การเก็บข้อมูลอย่างถูกต้องแม่นยำกระทำไต่ยาก จึงทำให้การตีความเป็นกลไกปฏิกิริยาประสบความสำเร็จยาก

การศึกษาจลนพลศาสตร์จะให้ข้อมูลทางกลไกปฏิกิริยาดังต่อไปนี้

(1) **อันดับปฏิกิริยา** อันดับปฏิกิริยาจะบอกให้ทราบถึงชนิดของโมเลกุลและจำนวนโมเลกุลที่เข้าทำปฏิกิริยากันในขั้นกำหนดอัตรา ข้อมูลนี้มีประโยชน์มากและสำคัญต่อการสืบค้นกลไกปฏิกิริยา การสืบค้นกลไกปฏิกิริยาของปฏิกิริยาใดนั้น จะต้องตั้งสมมติฐานกลไกปฏิกิริยานั้นไว้ก่อน แล้วจึงเขียนสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาตามทฤษฎีให้สอดคล้องกับกลไกปฏิกิริยาที่ตั้งสมมติฐานไว้ ถ้าสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาจากการทดลองไม่สอดคล้องกับสมการ

อัตราการเกิดปฏิกิริยาตามทฤษฎี แสดงว่ากลไกปฏิกิริยาที่ตั้งสมมติฐานไว้ไม่ถูกต้อง อย่างไรก็ตาม การโยงอันดับปฏิกิริยาให้เข้ากับกลไกปฏิกิริยามักเป็นเรื่องยาก โดยเฉพาะในกรณีที่อันดับปฏิกิริยาไม่เป็นเลขจำนวนเต็มหรือมีเครื่องหมายลบ นอกจากนี้ยังมีบางปฏิกิริยาที่มีกลไกปฏิกิริยาได้สองแบบหรือมากกว่าสองแบบ เพราะต่างก็ให้สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เหมือนกัน

(2) **ค่าคงที่อัตรา** ค่าคงที่อัตรานับว่าเป็นข้อมูลจากจลนพลศาสตร์ที่มีประโยชน์มากที่สุด เนื่องจากค่าคงที่อัตราจะเป็นดัชนีที่ชี้บอกผลกระทบต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงต่าง ๆ เช่น โครงสร้างของสารตั้งต้น ตัวทำละลาย ความแรงไอออนิก (ionic strength) และตัวเร่ง เป็นต้น

(3) **ค่าต่าง ๆ ทางอุณหพลศาสตร์** ถ้าวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน แล้วนำค่า $\ln k$ และ $\frac{1}{T}$ (เมื่อ T คืออุณหภูมิสัมบูรณ์) ไปจุดบนแผนกราฟโดยให้ค่า $\ln k$ อยู่ในแนวตั้ง และค่า $\frac{1}{T}$ อยู่ในแนวนอนแล้ว ถ้าผลที่ได้เป็นเส้นตรง ความชันมีเครื่องหมายลบ และสอดคล้องกับสมการ 11.45

$$\ln k = -\frac{E_A}{RT} + \ln A \quad \text{..... (11.45)}$$

เมื่อ R คือค่าคงที่แก๊ส (gas constant) และ A คือปัจจัยความถี่ (frequency factor) จะคำนวณค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของอาร์เรเนียส (E_a) ได้ จากค่า E_a จะคำนวณค่า ΔH^\ddagger ได้ตามสมการ 11.46

$$E_A = \Delta H^\ddagger + RT \quad \text{..... (11.46)}$$

นอกจากนี้แล้ว ค่า ΔS^\ddagger ก็คำนวณได้ตามสมการ 11.47

$$\frac{\Delta S^\ddagger}{4.576} = \log k - 10.753 - \log T + \frac{E_A}{4.576T} \quad \text{..... (11.47)}$$

11.5.5 การตรวจสอบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา การตรวจสอบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาก็เพื่อศึกษาว่าตัวเร่งใดสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ และตัวเร่งใดไม่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยา การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะให้ข้อมูลเกี่ยวกับกลไกปฏิกิริยาได้มาก เนื่องจากกลไกปฏิกิริยาจะต้องสามารถอธิบายการเกิดผลผลิตได้อย่างสอดคล้อง ในทำนองเดียวกันกลไกปฏิกิริยาที่ต้องสอดคล้องกับตัวเร่งปฏิกิริยาเช่นเดียวกัน ตัวอย่างเช่น แสงหรือความร้อนเป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยฟรีแรดิคัล โลหะเป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนของแอลคีน นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น ๆ เช่น กรด ตัวทำละลาย เป็นต้น ก็มีการใช้กันมาก โดยปกติแล้วตัวเร่งปฏิกิริยา

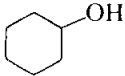
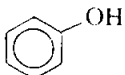
ไม่สามารถลดพลังงานก่อกัมมันต์ให้ต่ำลงได้ แต่จะทำหน้าที่เปลี่ยนวิถีทางของปฏิกิริยาไปใช้วิถีทางอื่นที่มีค่า ΔG^\ddagger ต่ำกว่าวิถีทางเดิมที่ไม่มีตัวเร่ง




11.5.6 การตรวจสอบด้วยตัวทำละลาย ตัวทำละลายมีอิทธิพลต่อปฏิกิริยาเคมีมาก เพราะจะทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้สำเร็จหรืออาจทำให้ปฏิกิริยาไม่เกิดขึ้นก็ได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งปฏิกิริยาการแทนที่ในสารประกอบแอลิแฟทิกด้วยนิวคลีโอไฟล์ ตัวทำละลายจะมีอิทธิพลอย่างมาก

ตัวทำละลายแบ่งออกเป็นสองชนิดคือ ตัวทำละลายชนิดให้โปรตอน (protic solvent) และตัวทำละลายชนิดไม่ให้โปรตอน (aprotic solvent) ตัวทำละลายแต่ละชนิดยังแบ่งออกเป็นตัวทำละลายมีขั้ว (polar) และไม่มีขั้ว (nonpolar) อีกด้วย ตัวทำละลายชนิดให้โปรตอนมักจะมีหมู่ $-OH$ อยู่ในโมเลกุล เช่น น้ำ แอลกอฮอล์ (ROH) และกรดคาร์บอกซิลิก (RCOOH) หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งก็คือ ตัวทำละลายชนิดให้โปรตอนก็คือตัวทำละลายที่มีโปรตอนที่เป็นกรด (acidic proton) หรือมีโปรตอนที่หลุดง่ายอยู่ในโมเลกุลนั่นเอง ตัวทำละลายชนิดไม่ให้โปรตอนจะไม่มีไฮโดรเจนที่เป็นกรด จึงไม่มีหมู่ $-OH$ อยู่ในโมเลกุล

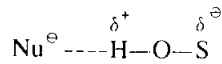
ตัวทำละลายชนิดไม่มีขั้วจะไม่แสดงประจุในโมเลกุล ตัวอย่างของตัวทำละลายชนิดไม่มีขั้วได้แก่ ไฮโดรคาร์บอน แอลกอฮอล์ที่สมมาตร เช่น เทตระคลอโรมีเทน เป็นต้น สภาพมีขั้ว (polarity) ของตัวทำละลายวัดได้จากค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant, ϵ) ซึ่งเป็นค่าที่แสดงความสามารถของตัวทำละลายในการแยกประจุบวกและประจุลบออกจากกัน หรือแสดงความสามารถของตัวทำละลายในการเป็นฉนวนกันประจุบวกและประจุลบออกจากกัน โดยทั่วไปแล้วตัวทำละลายที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงจะมีสภาพมีขั้วที่แรงมากด้วย

ตาราง 11.1 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของตัวทำละลายสามัญบางตัว

ตัวทำละลาย	ϵ
Nonpolar Protic	
$CH_3-C(=O)-OH$	6.15
$(CH_3)_3C-OH$	12.47
$CH_3-(CH_2)_5-OH$	13.3
	15.0
	9.78

ตัวทำละลาย	ϵ
Polar Protic	
H ₂ O	78.5
HCOOH	58.5
CH ₃ OH	32.70
C ₂ H ₅ OH	24.55
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HCNH}_2 \end{array}$	111.0
Nonpolar Aprotic	
CCl ₄	2.24
	12.4
n-C ₆ H ₁₄	1.88
	2.02
	2.28
C ₂ H ₅ -O-C ₂ H ₅	4.34
Polar Aprotic	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	20.70
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	36.71
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_3 \end{array}$	46.68
CH ₃ -CN	37.5
CH ₃ NO ₂	35.87
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{P}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	30.00
(hexamethylphosphoramide)	

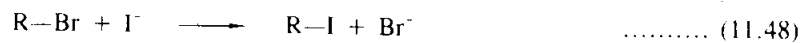
ตัวทำละลายในปฏิกิริยาเคมีจะมีอิทธิพลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ ยกตัวอย่างเช่น ตัวทำละลายชนิดให้โปรตอน (ใช้สัญลักษณ์ HOS) สามารถห้อมล้อมนิวคลีโอไฟล์ได้ดีกว่าตัวทำละลายชนิดไม่ให้โปรตอน เพราะตัวทำละลายชนิดให้โปรตอนสร้างพันธะไฮโดรเจนกับนิวคลีโอไฟล์ได้



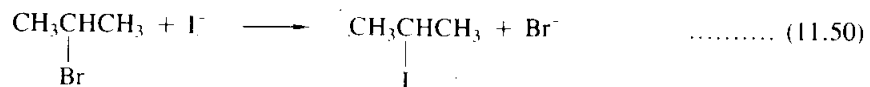
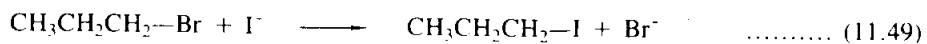
เมื่อนิวคลีโอไฟล์สร้างพันธะไฮโดรเจนกับตัวทำละลายเสียแล้ว อิเล็กตรอนคู่ที่ว่างของนิวคลีโอไฟล์จึงไม่เป็นอิสระ ทำให้สมรรถภาพของนิวคลีโอไฟล์ลดลงไป

ในทางปฏิบัติมักจะไม่ใช่ตัวทำละลายชนิดไม่ให้โปรตอนและไม่มีขั้ว (nonpolar aprotic solvent) เพราะตัวทำละลายชนิดนี้ไม่ละลายเกลืออินทรีย์ ปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์ต้องการตัวทำละลายชนิดไม่ให้โปรตอนที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง เช่น hexamethylphosphoramide, dimethylformamide, acetonitrile, dimethyl sulfoxide และ nitromethane ส่วนสภาพมีขั้วของตัวทำละลายนั้นจะต้องเลือกความแรงของขั้วให้พอเหมาะที่จะทำให้นิวคลีโอไฟล์และสารอินทรีย์สามารถละลายเป็นเนื้อเดียวกันได้

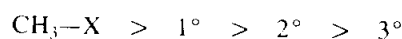
11.5.7 การตรวจสอบด้วยหมู่แทนที่ เมื่อพอจะทราบกลไกปฏิกิริยาบ้างแล้ว ขั้นตอนต่อไปก็ควรรหาข้อมูลเพิ่มเติมเพื่อยืนยันกลไกปฏิกิริยาที่สืบค้นมาได้ เช่น การใช้สารประกอบที่มีโครงสร้างแตกต่างออกไป หรือเปลี่ยนเป็นหมู่ฟังก์ชันอื่น ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาการเปลี่ยนแอลคิลโบรมไนด์เป็นแอลคิลไอโอไดด์ (สมการ 11.48) ถ้ามีการเปลี่ยนแปลงหมู่แอลคิลแล้วจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไป



จากการทดลองพบว่า 1-bromopropane เข้าทำปฏิกิริยาได้รวดเร็วกว่า 2-bromopropane ถึง 100 เท่า (สมการ 11.49 และ 11.50)



สาเหตุที่ปฏิกิริยาในสมการ 11.49 และ 11.50 มีอัตราเร็วที่แตกต่างกันมาก ก็เนื่องมาจากความเกะกะของหมู่อะตอมที่เรียกว่า ปรากฏการณ์ความเกะกะ (steric effect) นั่นเอง ถ้ารอบ ๆ คาร์บอนที่มีหมู่หลุดเกาะอยู่มีความเกะกะมาก จะทำให้ปฏิกิริยาการแทนที่ที่เกิดขึ้นช้าลง ความว่องไวของแอลคิลเฮไลด์เป็นไปตามลำดับจากเร็วไปหาช้า ดังนี้



จะเห็นได้ว่าถ้าคาร์บอนที่มีธาตุออกซิเจนเกาะอยู่มีหมู่แทนที่มากเกาะเพิ่มขึ้น จะทำให้การแทนที่ที่เกิดขึ้นได้ยากยิ่งขึ้นตามลำดับ

11.5.8 การตรวจสอบด้วยไอโซโทป การติดตามวิถีทางของอะตอมใดอะตอมหนึ่งในปฏิกิริยาโดยการเปลี่ยนอะตอมนั้นเป็นไอโซโทปของธาตุเดียวกัน หรือที่เรียกว่า การติดฉลากด้วยไอโซโทป (isotopic labeling) นั้น จะได้ข้อมูลที่เป็นประโยชน์อย่างมากต่อการสืบค้นกลไกปฏิกิริยา ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกรดคาร์บอกซิลิกกับแอลกอฮอล์ซึ่งให้ผลผลิตคือเอสเทอร์ ดังสมการ 11.51

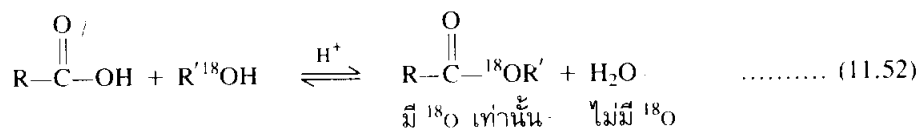


จะเห็นได้ว่าออกซิเจนอะตอมในเอสเทอร์อาจจะมาจากแอลกอฮอล์หรือมาจากกรดคาร์บอกซิลิกก็ได้

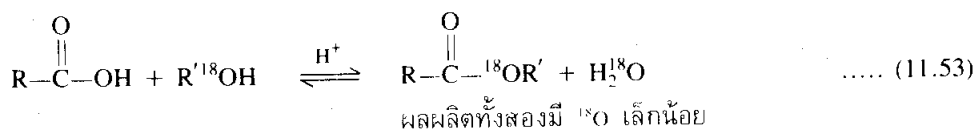


ดังนั้นเพื่อติดตามวิถีทางของออกซิเจนอะตอมในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน จึงใช้แอลกอฮอล์ที่มีออกซิเจน-18 ซึ่งเป็นไอโซโทปของออกซิเจน-16 และปรากฏผลดังนี้

แอลกอฮอล์ปฐมภูมิและส่วนใหญ่ของแอลกอฮอล์ทุติยภูมิ :

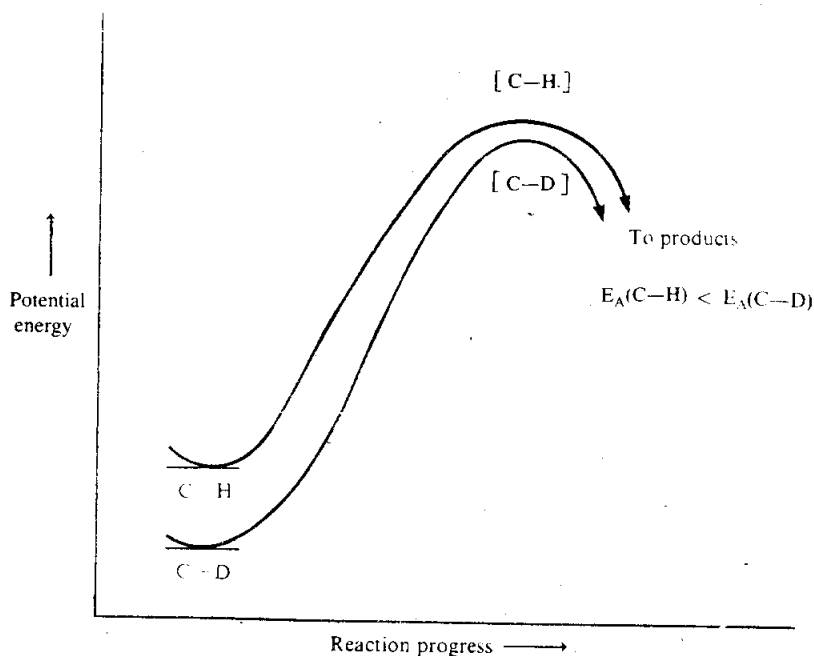


แอลกอฮอล์ตติยภูมิและส่วนน้อยของแอลกอฮอล์ทุติยภูมิ :



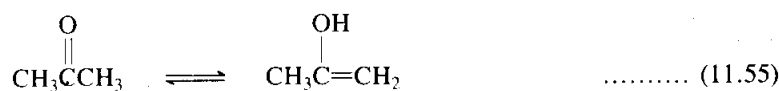
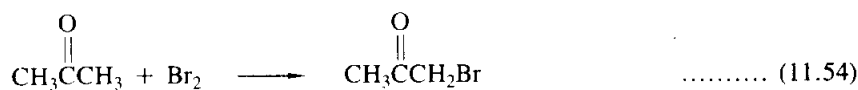
การทดลองนี้แสดงว่าเมื่อใช้แอลกอฮอล์ปฐมภูมิและส่วนใหญ่ของแอลกอฮอล์ทุติยภูมิ ออกซิเจนอะตอมในเอสเทอร์จะมาจากแอลกอฮอล์ แต่ถ้าเป็นแอลกอฮอล์ตติยภูมิและส่วนน้อยของแอลกอฮอล์ทุติยภูมิแล้ว ออกซิเจนอะตอมในเอสเทอร์จะมาจากทั้งแอลกอฮอล์และกรดคาร์บอกซิลิก

นอกจากจะใช้ไอโซโทปในการติดตามวิถีทางของอะตอมใดอะตอมหนึ่งในปฏิกิริยาแล้ว โมเลกุลสองโมเลกุลที่เป็นสารประกอบเดียวกันแต่ต่างกันตรงที่อะตอมใดอะตอมหนึ่งในโมเลกุลหนึ่งถูกแทนที่ด้วยไอโซโทปของธาตุเดียวกันแล้ว จะมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน การเปลี่ยนแปลงอัตราการเกิดปฏิกิริยาอันเนื่องมาจากไอโซโทปเรียกว่า ปรากฏการณ์ไอโซโทป (isotope effect) ถ้าอัตราการเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไปเพราะไฮโดรเจนอะตอมถูกแทนที่ด้วยดิวทีเรียม (deuterium) เรียกว่า ปรากฏการณ์ดิวทีเรียมไอโซโทป (deuterium isotope effect) ซึ่งแสดงได้ด้วยอัตราส่วน $\frac{k_H}{k_D}$ ถ้าพันธะที่แตกหักเป็นพันธะที่เชื่อมกับไอโซโทป เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า ปรากฏการณ์ไอโซโทปปฐมภูมิ (primary isotope effect) แต่ถ้าพันธะที่แตกหักไม่ใช่พันธะที่เชื่อมกับไอโซโทป เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า ปรากฏการณ์ไอโซโทปทุติยภูมิ (secondary isotope effect) ปรากฏการณ์ไอโซโทปทุติยภูมิแบ่งออกเป็นสองชนิดคือ ปรากฏการณ์ไอโซโทปทุติยภูมิชนิดแอลฟา (α -secondary isotope effect) ซึ่งก็คือปรากฏการณ์ไอโซโทปที่เกิดจากการแตกพันธะที่เชื่อมกับแอลฟาอะตอมของไอโซโทป และปรากฏการณ์ไอโซโทปทุติยภูมิชนิดเบตา (β -secondary isotope effect) ซึ่งก็คือปรากฏการณ์ไอโซโทปที่เกิดจากการแตกพันธะที่เชื่อมกับเบตาอะตอมของไอโซโทป



ภาพ 11.5 ความแตกต่างของพลังงานการสั่นที่จุดศูนย์ของพันธะ C-H และ C-D ซึ่งก่อให้เกิดปรากฏการณ์ไอโซโทป

พลังงานการสั่นที่จุดศูนย์ (zero-point vibrational energy) ของพันธะใดก็ตาม ขึ้นอยู่กับมวลของอะตอมที่ปลายทั้งสองของพันธะ ถ้ามวลลดทอน (reduced mass) ซึ่งมีค่าเท่ากับ $\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ มีค่าสูง พลังงานการสั่นที่จุดศูนย์ ก็จะมีค่าต่ำ ด้วยเหตุนี้พันธะ D-C, D-O และ D-N จึงมีพลังงานการสั่นที่จุดศูนย์ต่ำกว่าพันธะ H-C, H-O และ H-N ตามลำดับ ดังนั้นการแตกของพันธะที่เชื่อมกับดิวทีเรียมจึงต้องการพลังงานมากกว่าการแตกของพันธะที่เชื่อมกับไฮโดรเจนในสารประกอบชนิดเดียวกัน แต่ต่างกันที่ไอโซโทป (ภาพ 11.5) แต่ถ้าพันธะ H-C, H-O หรือ H-N ไม่เกิดการแตกหักเลย หรือเกิดการแตกหักในขั้นตอนที่ไม่ใช่ขั้นตอนกำหนดอัตรา เมื่อแทนที่ไฮโดรเจนอะตอมด้วยดิวทีเรียมแล้ว อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเหมือนเดิมไม่มีการเปลี่ยนแปลง แต่ถ้าการแตกพันธะอยู่ในขั้นตอนกำหนดอัตราแล้ว ปฏิกิริยาจะช้าลงเมื่อแทนที่ไฮโดรเจนด้วยดิวทีเรียม ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาโบรมิเนชันของแอซิโตน (สมการ 11.54) ซึ่งมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของโบรมีน จึงทำให้เกิดสมมติฐานว่าขั้นกำหนดอัตราน่าจะเป็นขั้นตอนที่เกิดทอทอมเมอร์ซีมของแอซิโตน ดังสมการ 11.55

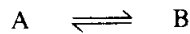


ดังนั้นการแตกพันธะ C-H จึงอยู่ในขั้นกำหนดอัตรา และควรแสดงปรากฏการณ์ไอโซโทปเมื่อแทนไฮโดรเจนอะตอมด้วยดิวทีเรียม จากการทดลองพบว่า $\frac{k_H}{k_D}$ มีค่าประมาณ 7 โดยปกติแล้วปรากฏการณ์ดิวทีเรียมไอโซโทปมักมีค่าตั้งแต่หนึ่ง (ไม่มีปรากฏการณ์ไอโซโทปเลย) ถึงเก้าหรือสิบ

คำถามบทที่ 11

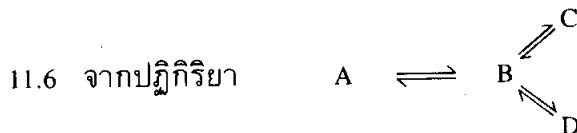
- 11.1 จงเขียนกราฟพลังงานของปฏิกิริยาแสดงความแตกต่างของสัญลักษณ์หรือคำศัพท์แต่ละคู่ต่อไปนี้
- (1) ปฏิกิริยาคายความร้อนและปฏิกิริยาดูดความร้อน
 - (2) ΔG^\ddagger และ ΔG
 - (3) ΔH และ E_A
 - (4) สภาวะแทรนซิชันและอินเทอร์มีเดียต
 - (5) ผลผลิตควบคุมโดยจลนพลศาสตร์และผลผลิตควบคุมโดยอุณหพลศาสตร์
- 11.2 จากปฏิกิริยา $\text{CH}_4 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Br} + \text{HBr}$ จงคำนวณปริมาณความร้อนจากปฏิกิริยาหรือการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีที่ 25° (ΔH) กำหนดให้ความร้อนเพื่อแตกพันธะ C—H มีค่า 104 กิโลแคลอรี/โมล พันธะ Br—Br มีค่า 46 กิโลแคลอรี/โมล พันธะ C—Br มีค่า 70 กิโลแคลอรี/โมล และพันธะ H—Br มีค่า 88 กิโลแคลอรี/โมล
- 11.3 ปฏิกิริยา $U+T = W$ เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน จงเขียนกราฟพลังงานของปฏิกิริยานี้ (เมื่อ $\Delta S = 0$) และระบุตำแหน่งของ
- (1) สารตั้งต้น
 - (2) ผลผลิต
 - (3) พลังงานก่อกัมมันต์ (E_A)
 - (4) ปริมาณความร้อนจากปฏิกิริยา (ΔH)
 - (5) สภาวะแทรนซิชัน
- 11.4 จงเขียนกราฟพลังงานของปฏิกิริยาต่อไปนี้ (เมื่อ $\Delta S = 0$)
- (1) ปฏิกิริยาขั้นตอนเดียว
 - (2) ปฏิกิริยาสองขั้นตอนโดยที่ขั้นตอนที่สองช้ากว่าขั้นตอนแรก
 - (3) ปฏิกิริยาสามขั้นตอนโดยที่ขั้นตอนแรกมีพลังงานก่อกัมมันต์สูงสุดและอินเทอร์มีเดียตที่สองเสถียรกว่าอินเทอร์มีเดียตแรก

11.5 สาร A และสาร B อยู่ในภาวะสมดุล ดังนี้



ปฏิกิริยา $A \rightarrow B$ มีค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (E_A) เท่ากับ 15 กิโลแคลอรี/โมล และมีค่า $\Delta H = 12$ กิโลแคลอรี/โมล

- (1) จงเขียนกราฟพลังงานของปฏิกิริยานี้
- (2) จงหาค่า E_A และ ΔH ของปฏิกิริยา $B \rightarrow A$



การเปลี่ยนแปลงจาก A เป็น B จะดูดความร้อนเข้าไปเท่ากับ 30 กิโลแคลอรี/โมล การเปลี่ยนแปลงจาก B เป็น C และจาก C เป็น D จะคายความร้อนออกมาเท่ากับ 35 และ 40 กิโลแคลอรี/โมล ตามลำดับ พลังงานก่อกัมมันต์จาก B เป็น A มีค่าเท่ากับ 6 กิโลแคลอรี/โมล จาก B เป็น C มีค่า 4 กิโลแคลอรี/โมล และจาก B เป็น D มีค่า 2 กิโลแคลอรี/โมล

- (1) จงเขียนกราฟพลังงานของปฏิกิริยานี้
- (2) ปฏิกิริยาขั้นตอนใดที่เป็นขั้นกำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยา

11.7 ปฏิกิริยา $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$ มีค่าทางอุณหพลศาสตร์ที่คำนวณไว้ดังนี้

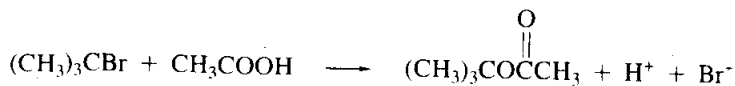
ปฏิกิริยา $A \rightarrow B$ มีค่า $E_A = 10$ กิโลแคลอรี/โมล, $\Delta H = 8$ กิโลแคลอรี/โมล

ปฏิกิริยา $B \rightarrow C$ มีค่า $E_A = 4$ กิโลแคลอรี/โมล, $\Delta H = -5$ กิโลแคลอรี/โมล

- (1) จงเขียนกราฟพลังงานของปฏิกิริยานี้
- (2) จงหาค่า E_A และ ΔH ของปฏิกิริยาย้อนกลับ $C \rightarrow B$, $B \rightarrow A$

11.8 *sec*-Butyl chloride เป็นสารกัมมันต์แสง เมื่อทำปฏิกิริยากับโซเดียมคลอไรด์จะให้ผลผลิตเป็น *sec*-butyl alcohol ซึ่งเป็นสารกัมมันต์แสงเช่นเดียวกัน แต่มีโครงสร้างตรงกันข้าม ปฏิกิริยานี้มีขั้นตอนเดียว จากสเตอริโอเคมีของสารตั้งต้นและของผลผลิต ท่านคิดว่าปฏิกิริยานี้ควรมีกกลไกเป็นอย่างไร

11.9 ปฏิกิริยาต่อไปนี้



มีสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา ดังนี้

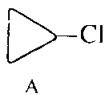
$$\frac{d[(CH_3)_3CBr]}{dt} = k[(CH_3)_3CBr]$$

อยากทราบว่าปฏิกิริยาควรมีกลไกเป็นอย่างไร

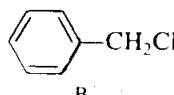
11.10 ปฏิกิริยา 1 และปฏิกิริยา 2 เป็นปฏิกิริยาของสารตั้งต้นตัวเดียวกัน แต่มีวิถีทางต่างกัน ถ้าสถานะแทรนซิชันของปฏิกิริยา 1 มีพลังงานสูงกว่าสถานะแทรนซิชันของปฏิกิริยา 2 ข้อความข้อใดต่อไปนี้ถูกต้อง

- (1) ปฏิกิริยา 1 เกิดได้เร็วกว่า
- (2) ผลผลิตจะเกิดจากปฏิกิริยา 1
- (3) ปฏิกิริยา 1 มีพลังงานก่อกัมมันต์สูงกว่า

11.11 ปฏิกิริยาซอลวอลิซิส (solvolysis) ของ A มีค่า ΔS^\ddagger เป็นบวก แต่ปฏิกิริยาซอลวอลิซิสของ B มีค่าเป็นลบ เพราะเหตุใด

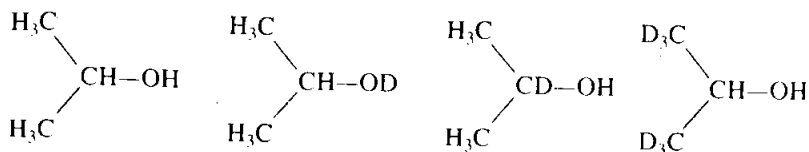


$$\Delta S^\ddagger = +1.99 \text{ e.u.}$$



$$\Delta S^\ddagger = -12.3 \text{ e.u.}$$

11.12 อัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ที่ถูกติดฉลากด้วยดิวทีเรียมที่ตำแหน่งต่างกัน จะมีอัตราเร็วของปฏิกิริยาแตกต่างกันเป็นอัตราส่วนกัน ดังนี้



อัตราส่วนอัตราการเกิดปฏิกิริยา, $\frac{k_H}{k_D}$

1.0

1.0

0.16

1.0

จงแสดงความเห็นเกี่ยวกับกลไกปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับข้อมูล $\frac{k_H}{k_D}$ ที่แตกต่างกัน
