

## บทที่ 7

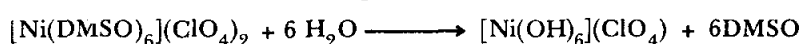
### ปฏิกิริยาการแทนที่ของน้ำในอออนของสารประกอบกลอโรเฟน- ตะแอมมีนโคบอลต์ (III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ (Aqueation of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ )

#### 1. จุดประสงค์ของการทดลอง

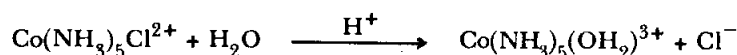
ต้องการหากลไกของปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยน้ำใน  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$  โดยการหาอัตราเร็วของปฏิกิริยาของสารนั้นที่ความเข้มข้นของกรดต่าง ๆ กัน

#### 2. บทนำ

มีสารประกอบเชิงซ้อนเป็นจำนวนมากที่มีน้ำเป็นลิแกนด์ ทั้งนี้เพราะในบางครั้งน้ำสามารถจะแทนที่ลิแกนด์ซึ่งโคออดิเนตอยู่ในสารประกอบนั้นได้อ่อนกว่าน้ำ เช่น ไดมethyl ซัลฟอกไซด์ (Dimethyl sulfoxide ; DMSO) เป็นลิแกนด์ที่โคออดิเนตกับอออนของโลหะทรานซิชัน เช่น  $\text{Ni}^{2+}$  โดยการโคออดิเนตผ่านทางอะตอมของออกซิเจน เกิดเป็น  $\text{Ni}^{2+}\text{-O-S} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$  แต่ถ้าสารประกอบเชิงซ้อนอยู่ในน้ำ DMSO ก็จะถูกแทนที่ด้วย  $\text{H}_2\text{O}$  ในโคออดิเนชันสเฟีย ดังสมการ



ในกรณีที่น้ำเป็นตัวทำละลายและสามารถเป็นลิแกนด์ที่แทนที่ DMSO ทั้งนี้เพราะส่วนหนึ่งของแรงกระตุ้น (driving force) ในการแทนที่มีมาก ทำนองเดียวกับลิแกนด์อื่น ๆ ในสารประกอบเชิงซ้อนอื่น ก็สามารถถูกแทนที่ได้เหมือนกัน ในการทดลองนี้เป็นการศึกษาถึงจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการแทนที่  $\text{Cl}^-$  ในสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$  ด้วย  $\text{H}_2\text{O}$  ในสภาพที่เป็นกรด ดังปฏิกิริยา



ปฏิกิริยาแทนที่อาจมีกลไกได้หลายแบบ แบบหนึ่งที่น่าจะเป็นไปได้คือ การเกิดกลไกแบบ  $\text{S}_{\text{N}}1$  ซึ่งขั้นตอนของอัตราเร็วในปฏิกิริยา (rate determining step) คือการทำลายพันธะของ Co-Cl ซึ่งทำให้ส่วนที่โคออดิเนตของสารประกอบเชิงซ้อนนั้นแตกออก และโมเลกุลของน้ำจะเข้าแทนที่อย่างรวดเร็ว อีกอย่างหนึ่งคือการเกิดกลไกแบบ  $\text{S}_{\text{N}}2$  คือการที่โมเลกุลของน้ำเข้าไป โคออดิเนตกับสารประกอบเชิงซ้อนของ  $\text{Co}(\text{III})$  เกิดเป็นสารประกอบมัธยันตร์ที่มีเลขโคออดิเนชันเป็นเจ็ดที่มีเวลาสั้นมาก หลังจากนั้น  $\text{Cl}^-$  ก็จะหลุดออกไปอย่างรวดเร็วแล้วได้ผลิตภัณฑ์ออกมา

กลไกของปฏิกิริยาทั้ง 2 แบบนี้แตกต่างกัน แต่ในการทดลองไม่สามารถบอกความแตกต่างระหว่างกลไกทั้ง 2 แบบนี้ได้ ดังปฏิกิริยาเกิดในตัวทำละลายที่เป็นน้ำ กลไกที่เป็น  $S_N1$  นั้นสามารถทำนายได้ว่า เป็นกฎลำดับอัตราเร็วปฏิกิริยาที่หนึ่ง (first order rate law) โดยที่

$$\text{อัตราเร็วของปฏิกิริยาของ } \text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+} = k_1 [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}]$$

ซึ่ง  $k_1$  เป็นค่าคงที่ของปฏิกิริยาลำดับที่หนึ่ง (first order constant) มีหน่วยเป็นต่อวินาที ( $\text{sec}^{-1}$ ) ถึงแม้ว่า กลไกแบบ  $S_N2$  จะเกิดเป็นกฎลำดับอัตราเร็วของปฏิกิริยาที่สองทั้งหมด ดังนี้

$$\text{อัตราเร็วของปฏิกิริยาของ } \text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+} = k_2 [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}] [\text{H}_2\text{O}]$$

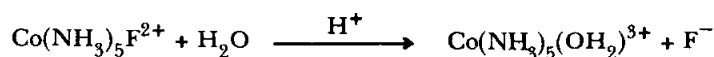
ในกรณีที่น้ำเป็นตัวทำละลายในการทดลองนี้ ไม่สามารถที่จะบอกได้ว่า อัตราเร็วของปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของน้ำหรือไม่ เพราะความเข้มข้นของน้ำไม่เปลี่ยนแปลงขณะที่ปฏิกิริยาดำเนินต่อไป ดังนั้นในการทดลอง จะเห็นได้ว่ากฎอัตราเร็วเป็นดังนี้

$$\text{อัตราเร็ว} = k_{\text{obs}} [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}]$$

$$\text{ซึ่ง } k_{\text{obs}} = k_2 [\text{H}_2\text{O}]$$

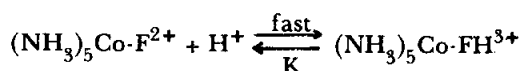
ในการทดลองนี้ไม่สามารถบอกความแตกต่างของกลไกระหว่าง  $S_N1$  และ  $S_N2$  ในปฏิกิริยาการแทนที่ของน้ำโดยมีน้ำเป็นตัวทำละลาย อย่างไรก็ตามการทดลองนี้เชื่อว่าปฏิกิริยาจะเป็นไปตามกฎอัตราเร็วลำดับที่หนึ่ง (first order rate law) ไม่ว่าจะเป็กลไกแบบ  $S_N1$  หรือ  $S_N2$  ดังนั้นการศึกษากลศาสตร์ของปฏิกิริยาการแทนที่น้ำ โดยมีน้ำเป็นตัวทำละลายจึงไม่รู้อย่างแน่นอน

กลไกของปฏิกิริยาอันที่สามที่เป็นไปได้คือ ปฏิกิริยาการแทนที่น้ำ โดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวอย่างของกลไกของปฏิกิริยาที่พบ ได้แก่ ปฏิกิริยาต่อไปนี้

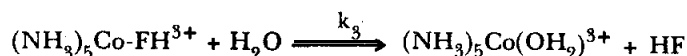


ในการทดลองจะได้กฎอัตราเร็ว ดังนี้

อัตราเร็วของปฏิกิริยาของ  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}^{2+} = k [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}^{2+}] [\text{H}^+]$  โดยกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็น  $\text{H}^+$  อีออน จะเข้าไปโคออดิเนตกับ  $\text{F}^-$  อีออนดังสมการ



การเกิดโปรโตเนชัน (Protonation) ของโคออดิเนต  $\text{F}^-$  จะทำให้พันธะของ  $\text{Co-FH}$  อ่อนลงและ  $\text{HF}$  หลุดออกมา ทำให้เกิดที่ว่างและโมเลกุลน้ำก็จะเข้าไปแทนที่อย่างรวดเร็ว เกิดเป็น



ถ้าขั้นสุดท้ายนี้เป็นขั้นตอนของอัตราเร็วปฏิกิริยา ดังนั้นสามารถทำนาย กฎอัตราเร็วได้เป็นดังนี้

$$\text{อัตราเร็วของปฏิกิริยา } \text{Co(NH}_3)_5\text{F}^{2+} = k_3 K [\text{Co(NH}_3)_5\text{F}^{2+}] [\text{H}^+]$$

ซึ่งอัตราเร็วของปฏิกิริยานี้จะตรงกับการทดลอง แต่มีข้อแตกต่างที่อัตราเร็วคงที่  $k$  เท่านั้น คือในขั้นตอนการหาอัตราเร็วนั้น อัตราเร็วคงที่จะมีค่าเท่ากับค่าคงที่สมดุล (equilibrium constant,  $K$ ) คูณกับอัตราเร็วคงที่

$$k = k_3 K$$

การหาค่าอัตราเร็วคงที่  $k_3$  จะต้องวัดค่าคงที่สมดุล  $K$  แล้วนำไปหาค่า  $k$  ที่ได้จากการทดลอง แล้วคำนวณค่า  $k_3$  ออกมาได้

### วิธีการหาอัตราเร็วของปฏิกิริยา

ในการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการแทนที่ โดยทั่วไปตั้งสมมุติฐานว่า กฎอัตราเร็วจะเป็นปฏิกิริยาลำดับที่หนึ่ง ซึ่งขึ้นกับความเข้มข้นของสารประกอบเชิงซ้อน ไม่ว่าจะป็นกลไกแบบ  $S_N1$  หรือ  $S_N2$  ทำนายตามกฎอัตราเร็วได้เป็น

$$\text{อัตราเร็ว} = K_{\text{obs}} [\text{สารประกอบเชิงซ้อน}]$$

ดังปฏิกิริยามีกรดเป็นตัวเร่ง ตามกฎอัตราเร็วพบว่า

อัตราเร็ว =  $K [\text{สารประกอบเชิงซ้อน}] [\text{H}^+]^n$  เมื่อ  $n = 1, 2, 3, \dots$  ในปฏิกิริยา  $\text{H}^+$  ไม่ถูกใช้ เพราะฉะนั้น  $[\text{H}^+]^n$  จึงมีค่าคงที่และเป็นไปตามกฎอัตราเร็วคือ

$$\text{อัตราเร็ว} = K_{\text{obs}} [\text{สารประกอบเชิงซ้อน}]$$

และ  $K_{\text{obs}} = K [\text{H}^+]^n$  และค่า  $K_{\text{obs}}$  ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ  $\text{H}^+$

$K_{\text{obs}}$  หาได้จากการพลอตจากการทดลอง โดยที่วัดค่าการดูดกลืน ( $A$ ) ที่ 550 นาโนเมตร เทียบกับเวลา ( $t$ ) และจากค่า  $A_\infty$  ที่คำนวณได้ เมื่อพลอตค่า  $\ln(A - A_\infty)$  เทียบกับเวลา ( $t$ ) จะได้สโลปเป็นเส้นตรงคือค่า  $K_{\text{obs}}$  และจากค่า  $K_{\text{obs}}$  สามารถทราบความสัมพันธ์ระหว่างอัตราเร็วของปฏิกิริยากับความเข้มข้นของกรดได้

ในการทดลองวัดค่าอัตราเร็วของปฏิกิริยาของ  $[\text{Co(NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$  ที่มีความเข้มข้น  $\text{H}^+$  ต่างๆ กัน จากข้อมูลสามารถอธิบายในรูปของกฎอัตราเร็ว แล้วสันนิษฐานกลไกของปฏิกิริยาได้ เนื่องจากสารประกอบเชิงซ้อนตัวตั้งต้น และผลิตภัณฑ์คือ  $[\text{Co(NH}_3)_5(\text{OH}_2)]^{3+}$  จะมีค่าสัมประสิทธิ์ต่างกันที่การดูดกลืน 550 นาโนเมตร ซึ่งการเปลี่ยนแปลงค่าการดูดกลืนเป็นฟังก์ชันกับเวลา สามารถศึกษาอัตราเร็วของปฏิกิริยาได้

## 3. การทดลอง

### 3.1 สารเคมีที่ใช้

สารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Co(NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$  จากการทดลองบทที่ 6 (3.2)  
กรดไนตริก

### 3.2 วิธีการทดลอง

การทดลองต่อไปนี้เป็นที่ถูกต้องโดยแสงหรือออกซิเจน -ตั้งเครื่องมือโดยอุณหภูมิในเครื่องอ่างน้ำ (water bath) เป็น 60 องศาเซนติเกรด แล้วเตรียม

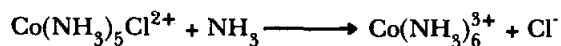
- 1) สารละลาย 0.1 และ 0.3 โมล.ดม.<sup>-3</sup> กรดไนตริก (ดูโมเลกุลสูตรของกรดเข้มข้นจากฉลากที่ปิดข้างขวด)
- 2) จุ่มสารละลายกรดทั้งสองซึ่งใส่ในขวดแก้วรูปชมพู่ลงในเครื่องอ่างน้ำที่เตรียมไว้ข้างต้นอย่างน้อย 15 นาที
- 3) เติมสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  ลงในแต่ละขวดที่มีกรดจาก (2) โดยมีความเข้มข้น  $1.2 \times 10^{-2} \text{ M}$  เขย่าจนสารประกอบเชิงซ้อนนั้นละลายหมด แล้วนำสารผสมนั้นจุ่มลงในเครื่องอ่างน้ำอีก จนสารผสมนั้นมีอุณหภูมิ 60 องศาเซนติเกรด อีกประมาณ 15 นาที
- 4) ปิดสารละลายแต่ละขวด ประมาณ 10 มิลลิลิตร \*นำมาวัดการดูดกลืนแสงทันทีที่ปิดขึ้นมา ที่ความยาวคลื่น 550 นาโนเมตร หรือถ้าเครื่องมือที่สแกน (scan) ได้ก็วัดที่ความยาวคลื่นตั้งแต่ 350–650 นาโนเมตร และบันทึกเวลาขณะที่วัดการดูดกลืนแสง
- 5) ปิดสารละลายแต่ละขวดมาครั้งละ 10 มิลลิลิตร และวัดการดูดกลืนแสงอีก 8 ครั้ง เพื่อหาอัตราเร็วของปฏิกิริยา โดยให้แต่ละครั้งห่างกันสักประมาณ 15 นาที โดยบันทึกค่าการดูดกลืนและเวลาไว้
- 6) หาค่า  $A_\infty$  ได้จากการคำนวณ โดยที่ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของสารประกอบเชิงซ้อน  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})_2]^+$  เท่ากับ 21.0 ต่อเซนติเมตรต่อโมล ที่ 550 นาโนเมตร
- 7) พล็อตค่า  $\ln(A - A_\infty)$  เทียบกับเวลา (t) หาค่าอัตราเร็วของปฏิกิริยา

---

\* วัดการดูดกลืนแสงด้วยอุลตราไวโอเลตออสซิลโลสโคปโครโฟโตมิเตอร์ รุ่นที่ 9.3

## คำถามท้ายบท

- 1) นอกเหนือจากการหาอัตราเร็วของปฏิกิริยาการแทนที่น้ำของสารประกอบเชิงซ้อน  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$  โดยวิธีสเปกโตรโฟโตเมตรีแล้ว ยังมีวิธีอื่นใดอีก
- 2) ทำไมจึงเลือกทำการศึกษาปฏิกิริยาที่ความยาวคลื่น 550 นาโนเมตร
- 3) จากปฏิกิริยาต่อไปนี้



สามารถเขียนกฎอัตราเร็วในรูปทั่วไปเป็น

อัตราเร็ว =  $k[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}]^x[\text{NH}_3]^y$  โดย  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+} = 0.001 \text{ M}$  และ  $\text{NH}_3$  มีค่าความเข้มข้นต่าง ๆ กัน โดยให้เท่ากับ 0.2, 0.3, 0.4 และ 0.6 M จากผลทางจลนพลศาสตร์ ท่านจะสามารถทราบค่า  $x$  และ  $y$  ได้อย่างไร

- 4) ในการศึกษาปฏิกิริยาการแทนที่ของน้ำในสารประกอบข้างต้นโดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำไมจึงใช้กรดไนตริก แทนที่จะเป็นกรดไฮโดรคลอริก