

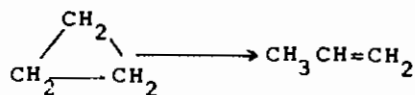
# บทที่ 3

## ปฏิกิริยาแบบต่าง ๆ

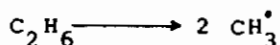
(Types of Reactions)

### 3.1) ปฏิกิริยาหนึ่งโมเลกุล (Unimolecular Reactions)

ในปฏิกิริยาหนึ่งโมเลกุลนั้นแอมคคิวเตคคอมเพลกซ์จะประกอบด้วย โมเลกุลของสารตั้งต้นตัวเดียว ซึ่งแสดงว่าพลังงานกระตุ้นที่ได้รับมาเกิดจากการชนกันกับโมเลกุลอื่น ๆ ปฏิกิริยาหนึ่งโมเลกุลมีด้วยกัน 2 ชนิด ชนิดแรกคือการไอโซเมอไรซ์ (isomerization) เช่น การไอโซเมอไรซ์จากไซโคลโพรเพน (cyclopropane) ไปเป็น โพรพิลีน (propylene)



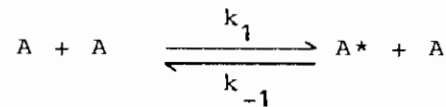
อีกชนิดหนึ่งเป็นการสลายตัว (decompositions) เช่นการสลายตัวของอีเทนไปเป็นเมทิลแรดคัล (methyl radicals)



สำหรับปฏิกิริยาการสลายตัว ได้ศึกษาในเวลาต่อมาพบว่า ส่วนใหญ่ไม่ได้เกิดในขั้นตอนนี้ แต่เกิดหลายขั้นตอนโดยกลไกของฟรีแรดคัล (free radical) โดยที่ในขั้นแรกจะเป็นการสลายตัวแบบโมเลกุลเดียว และการสลายตัวของอีเทนนี้ก็พบว่าขั้นตอนแรกเป็นการสลายตัวโดยความร้อน

ปัญหาจึงเกิดขึ้นที่ว่าโมเลกุลถูกกระตุ้นได้อย่างไรในปฏิกิริยาหนึ่งโมเลกุลนี้ เพราะถ้าคิดว่าถูกกระตุ้นด้วยการชนกัน จะต้องเป็นปฏิกิริยาอันดับที่สอง เนื่องจากจำนวนการชนเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นยกกำลังสอง จนกระทั่งในปี ค.ศ. 1922 ลินเดมันน์ (Lindemann) สามารถอธิบายได้ว่า การกระตุ้นด้วยการชนกันนั้นมีลักษณะอย่างไร จึงเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งได้ โดยมีข้อพิสูจน์ที่แน่นอน ทฤษฎีของลินเดมันน์จึงเป็นพื้นฐานของทฤษฎียุคใหม่ของปฏิกิริยาหนึ่งโมเลกุล แม้ว่าจะต้องมีการเพิ่มเติมแก้ไขในรายละเอียดในเวลาต่อมา ก็ถือได้ว่าทฤษฎีของเขาคือพื้นฐานเริ่มต้นเกี่ยวกับเรื่องนี้

3.1.1) ทฤษฎีของลินเดอมานน์ (Lindemann's Theory) ทฤษฎีของลินเดอมานน์อธิบายได้โดยใช้พื้นฐานของการชนกันแบบสองโมเลกุล คือเขาอธิบายว่าโมเลกุลของสารตั้งต้นจะถูกกระตุ้นด้วยการชนกับโมเลกุลอื่น ด้วยสมมติฐานว่าจะมีช่วงเวลา (time lag) ที่โมเลกุลจำนวนหนึ่งมีพลังงานเพียงพอที่จะผ่านไปเป็นผลิตภัณฑ์ โดยไม่ต้องรับพลังงานจากส่วนใดอีก โมเลกุลพวกนี้จะเรียกว่า โมเลกุล 'energized' โดยที่โมเลกุล 'energized' นี้จะเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ ด้วยอัตราเร็วที่ต่ำมาก เมื่อเทียบกับ อัตราเร็วที่โมเลกุลเหล่านั้นปลดพลังงานลงโดยการชน กลับไปเป็นสารตั้งต้น นั่นก็คือ โมเลกุล 'energized' จะอยู่ในสภาวะสมดุลกับโมเลกุลตั้งต้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาจึงขึ้นกับความเข้มข้นของโมเลกุล 'energized' เพียงตัวเดียว ปฏิกิริยานี้จึงเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง แต่ถ้าความดันต่ำ ๆ อัตราการชนกันจะลดลง และอัตราการลดการกระตุ้น (deactivation) กลับไปเป็นโมเลกุลธรรมดาจะลดลงด้วย อัตราการเปลี่ยนโมเลกุล 'energized' ไปเป็นผลิตภัณฑ์จะเร็วขึ้นถ้าเทียบกับอัตราการชนในขั้นตอนแรก คือโมเลกุล 2 โมเลกุลชนกัน ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นกับขั้นตอนแรกซึ่งเป็นอัตราการกระตุ้นไปเป็นโมเลกุล 'energized' และเป็นปฏิกิริยาอันดับสอง เราอาจเขียนกลไกการกระตุ้นและลดการกระตุ้นได้เป็น



A เป็นโมเลกุลสารตั้งต้น และ A\* เป็นโมเลกุล 'energized'  $k_1$  เป็นค่าคงที่อัตราการกระตุ้น ส่วน  $k_{-1}$  เป็นค่าคงที่อัตราการลดการกระตุ้น ปฏิกิริยาย่อยอีกขั้นหนึ่งคือการสลายตัวหรือการไอโซเมอไรซ์ของโมเลกุล 'energized' คือ



ใช้ steady-state approximation จะได้

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1 [A]^2 - k_{-1} [A^*][A] - k_2 [A^*] = 0 \dots (3.1)$$

จากสมการ (3.1) หาความเข้มข้นของโมเลกุล 'energized' ได้

$$[A^*] = \frac{k_1 [A]^2}{k_{-1} [A] + k_2} \dots (3.2)$$

เพราะฉะนั้นอัตราการเกิดผลิตภัณฑ์

$$v = k_2 [A^*] = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1} [A] + k_2} \dots (3.3)$$

พิจารณาสมการ (3.3) ถ้าที่ความดันสูงเพียงพอ อัตราการลดการกระตุ้น (deactivation) จะเร็วมาก เมื่อเทียบกับอัตราการเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ นั่นคือ

$$k_{-1} [A] \gg k_2$$

เพราะฉะนั้น สมการ (3.3) จะกลายเป็น

$$v = \frac{k_1 k_2 [A]}{k_{-1}} = k_{\infty} [A] \dots (3.4)$$

เพราะฉะนั้นจะเห็นว่าปฏิกิริยาเป็นอันดับหนึ่ง โดยที่  $k_{\infty}$  เป็นค่าคงที่อัตราที่ความดันสูง มีค่าเท่ากับ  $k_1 k_2 / k_{-1}$  ในกรณีที่ความดันต่ำ อัตราการลดการกระตุ้นจะต่ำกว่าอัตราการเกิดผลิตภัณฑ์

คือ  $k_{-1} [A] \ll k_2$  อัตราการเกิดปฏิกิริยาจากสมการ (3.3) จะกลายเป็น

$$v = k_1 [A]^2 \dots (3.5)$$

กรณีนี้จะเห็นว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับสอง

การเปลี่ยนแปลงจากอันดับหนึ่งไปเป็นอันดับสอง ตามความดันที่ลดลงนี้ ทฤษฎีของลินเดอมานน์อธิบายได้ผลดีพอสมควรเมื่อเทียบกับผลการทดลอง ในแง่คุณภาพ (qualitative) แต่ในแง่ของปริมาณ (quantitative) ยังไม่สมบูรณ์เพียงพอต้องแก้ไขบ้าง ซึ่งพิจารณาได้ดังต่อไปนี้

ถ้าให้  $k'$  เป็นสัมประสิทธิ์ของอัตรา (rate coefficient) ที่เปลี่ยนไปตามความดัน เพราะฉะนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยา

$$v = k' [A] \dots (3.6)$$

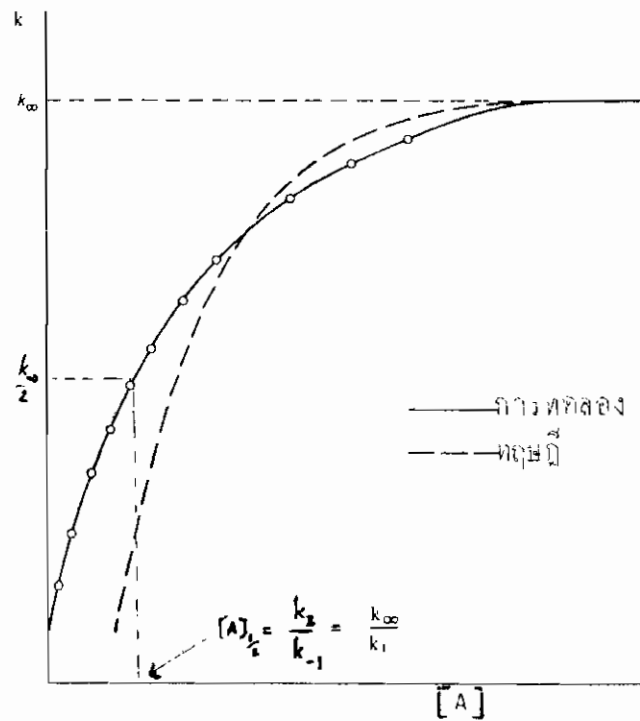
จากสมการ (3.3) เทียบกับสมการ (3.6) จะได้

$$k' = \frac{k_1 k_2 [A]}{k_{-1} [A] + k_2}$$

เอา  $k_{-1} [A]$  ทหารบนและล่างจะได้

$$k' = \frac{k_{\infty}}{1 + k_2/k_{-1} \cdot [A]} \quad \dots (3.7)$$

เขียนกราฟระหว่าง  $k'$  กับ  $[A]$  จะได้กราฟตามรูป 3.1  $k'$  จะมีค่าคงที่ที่ความดันสูง และจะเป็นศูนย์ที่ความดันต่ำ



รูปที่ 3.1 กราฟระหว่าง  $k'$  กับ  $[A]$  ของปฏิกิริยาหนึ่งโมเลกุล

ในสมการ (3.7) จะได้  $k' = \frac{k_\infty}{2}$  ถ้า

$$k_{-1} [A]_{1/2} = k_2$$

ถ้าเอา  $k_1$  คูณและหารด้วย  $k_{-1}$  ทั้งสองข้าง จะได้

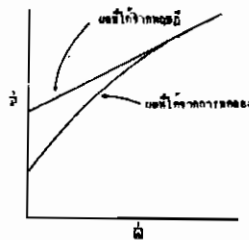
$$k_1 [A]_{1/2} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} = k_\infty$$

$$[A]_{1/2} = \frac{k_\infty}{k_1}$$

จะเห็นได้ว่า  $[A]_{1/2}$  จากการทดลองกับทฤษฎีของลินเดอมานน์นั้นแตกต่างกัน เรามาพิจารณาค่า  $k_\infty$  นั้นเป็นค่าคงที่อัตราอันดับหนึ่งที่มีความดันสูง และได้จากการทดลอง จึงไม่มีปัญหา ค่า  $[A]_{1/2}$  ที่แตกต่างกันระหว่างผลการทดลองกับทฤษฎีของลินเดอมานน์ จึงน่าจะมาจาก  $k_1$  ซึ่งถ้าหากนำสมการ (3.7) มาเขียนใหม่เป็น

$$\frac{1}{k'} = \frac{k_{-1}}{k_1 k_2} + \frac{1}{k_1 [A]} \quad \dots (3.8)$$

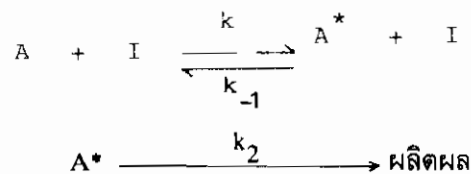
นำไปเขียนกราฟระหว่าง  $\frac{1}{k'}$  กับ  $\frac{1}{[A]}$  จะให้กราฟเส้นตรง แต่ผลการทดลองจะเบี่ยงเบนออกจากเส้นตรงช่วงความดันสูง ตามรูป 3.2 ซึ่งการเบี่ยงเบนนี้เกิดเนื่องจากว่า จุดตัดแกนตั้งคือ  $\frac{k_{-1}}{k_1 k_2}$  แสดงว่าผลจากทฤษฎีได้ค่าสูงเกินไป การแก้ไขก็แก้ไขโดยแก้ค่า  $k_2$  ให้สูงขึ้นซึ่งจะ



อธิบายโดยทฤษฎีของคาสเซล (Kassel) ไรซ์ (Rice) และแรมสเปอร์เจอร์ (Ramsperger) ในหัวข้อต่อไป

รูปที่ 3.2 กราฟระหว่าง  $\frac{1}{k'}$  กับ  $\frac{1}{[A]}$

มีกรณีที่ทดลองแล้วได้กราฟเส้นตรงตามทฤษฎีของลินเดอมานน์ คือให้ความดันของสารตั้งต้นคงที่ แต่เปลี่ยนความดันรวมโดยการใส่ก๊าซเฉื่อย เช่น ก๊าซไนโตรเจน หรือ ก๊าซอาร์กอน เป็นต้น ถ้าใช้สัญลักษณ์ I กลไก จะเขียนได้เป็น



ใช้ steady-state approximation จะได้

$$v = \frac{k_1 k_2 [A][I]}{k_{-1} [I] + k_2}$$

ที่ความดันสูง  $k_{-1} [I] \gg k_2$  เพราะฉะนั้น

$$v = \frac{k_1 k_2 [A]}{k_{-1}} = k_{\infty} [A]$$

ตรงกับสมการ (3.4)

ที่ความดันต่ำ  $k_{-1} [I] \ll k_2$  เพราะฉะนั้น

$$v = k_1 [A][I]$$

ปฏิกิริยาจะมีอันดับเป็นหนึ่งเมื่อเทียบกับ (A) หรือ (I)

ถ้าเขียนอัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็น

$$v = k' [A]$$

$k'$  เป็นสัมประสิทธิ์ของอัตราที่มีค่าคงที่ เท่ากับ  $k_{\infty}$  (หรือ  $\frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$ ) ที่ความดันสูง และมีค่าเท่ากับ  $k_1 [I]$  มีความดันต่ำ ถ้าเขียนในรูปทั่วไปจะได้เป็น

$$k' = \frac{k_1 k_2 [I]}{k_{-1} [I] + k_2}$$

หรือเขียนเป็น

$$\frac{1}{k'} = \frac{k_{-1}}{k_1 k_2} + \frac{1}{k_1 [I]}$$

เขียนกราฟระหว่าง  $\frac{1}{k'}$  กับ  $\frac{1}{[I]}$  จะได้กราฟเส้นตรงแสดงให้เห็นว่าค่าของ  $k'$  ที่ลดลงไปสามารถทำให้โมเลกุลสารตั้งต้นถูกกระตุ้นและลดการกระตุ้นได้เช่นกัน การทดลองนี้เป็นการแสดงให้เห็นกลไกของปฏิกิริยาหนึ่งโมเลกุล ของทฤษฎีของลินเดอมานน์

### 3.1.2) ทฤษฎีของฮินเชลวูด (Hinshelwood's theory)

พิจารณารูป 3.1 จะเห็นได้ว่าค่า  $[A]_{1/2}$  ที่ได้จากทฤษฎีมีค่ามากกว่าที่ได้จากการทดลอง ซึ่งหมายความว่า ค่า  $k_1$  จากทฤษฎีของลินเดอมานน์มีค่าน้อยกว่าที่ควรจะเป็นที่ความดันต่ำ ๆ เพราะว่า  $[A]_{1/2} = k_{\infty}/k_1$  ฮินเชลวูดเป็นผู้อธิบายข้อผิดพลาดนี้ได้ โดยเขาตั้งสมมติฐานว่า ค่าคงที่อัตราในขบวนการที่โมเลกุลเปลี่ยนไปเป็นโมเลกุล 'energized' คือ  $k_1$  นั้นน่าจะมีค่ามากกว่าขบวนการลดการกระตุ้นกลับไปเป็นโมเลกุลธรรมดา ( $k_{-1}$ ) เนื่องจากอัตราการกระตุ้นขึ้นกับจำนวน degree of freedom ของ vibration ในโมเลกุล โมเลกุลใดมีจำนวน degree of freedom ของ vibration มาก ก็มีโอกาสรับพลังงานสำหรับการกระตุ้นได้มาก เนื่องจากพลังงานสามารถจะกระจายไปตาม degree of freedom เหล่านี้

กรณีที่โมเลกุลมี S degree of freedom ของ vibration จะได้ค่าคงที่อัตราเป็น

$$k_1 = \frac{Z_1}{(S-1)!} \left(\frac{E^*}{RT}\right)^{S-1} e^{-E^*/RT} \quad \dots (3.9)$$

$Z_1$  เป็นจำนวนการชนกันของสองโมเลกุล และ  $E^*$  เป็นพลังงานที่ต้องการในการกระตุ้น เปรียบเทียบสมการ (3.9) กับสมการที่ได้จากทฤษฎีการชน

$$k_1 = Z_1 e^{-E^*/RT} \quad \dots (3.10)$$

สมการ (3.9) จะให้ค่า  $k_1$  มากกว่า ในสมการ (3.10) พิจารณาตัวอย่าง

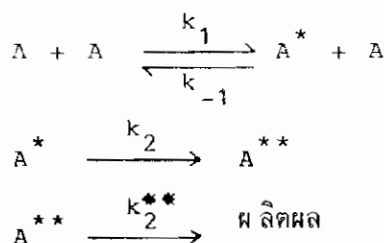
ตัวอย่าง 3.1 จงคำนวณแฟกเตอร์แห่งความถี่ สำหรับปฏิกิริยาซึ่งมีพลังงานกระตุ้น 200 kJ.mol<sup>-1</sup> และ S = 6 ที่ 300 K สมมติว่าความถี่ของการชนเท่ากับ 10<sup>12</sup>dm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>

วิธีทำ แฟกเตอร์แห่งความถี่ ในสมการ (3.9) ของอินซิลวูด ก็คือ preexponential term

$$\begin{aligned} \frac{Z_1}{(S-1)!} \left( \frac{E^*}{RT} \right)^{S-1} &= \frac{10^{12}}{5!} \left( \frac{200 \times 10^3}{8.31 \times 300} \right)^5 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ &= 2.8 \times 10^{19} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

ถ้าคำนวณค่า preexponential term ในสมการ (3.10) คือ Z<sub>1</sub> จะได้ 10<sup>12</sup>dm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> จะเห็นว่าต่างกันอยู่ประมาณ 10<sup>7</sup> ซึ่งชี้ให้เห็นว่าอัตราการกระตุ้นจะสูงขึ้นตามสมมติฐานของอินซิลวูด และเป็นการแก้ไขทฤษฎีของลินเดอมานน์ ในช่วงความดันต่ำ ในทางปฏิบัติแล้วการหาค่า S ในทฤษฎีของอินซิลวูด จะใช้วิธี trial and error และเป็นไปได้เสมอที่จะได้ค่า S ออกมาเท่ากับ หรือน้อยกว่า จำนวน normal modes ทั้งหมดในโมเลกุล แต่ค่าที่ดีที่สุดคือ เมื่อ S เท่ากับครึ่งหนึ่งของจำนวน modes ทั้งหมด จะได้ผลใกล้เคียงกับการทดลอง จุดอ่อนของทฤษฎีอินซิลวูดอยู่ที่วิธีการหาค่า S ซึ่งทำให้ได้ค่า k<sub>1</sub> สูงเกินไป และ k<sub>2</sub> ต่ำกว่าปกติ

ทฤษฎีของอินซิลวูด และทฤษฎีใหม่ ๆ ต่อมาที่พยายามปรับปรุงทฤษฎีของลินเดอมานน์ สำหรับปฏิกิริยาหนึ่งโมเลกุล ให้ดีที่สุด โดยใช้พื้นฐานของลินเดอมานน์เป็นสำคัญ เขียนกลไก ได้คือ



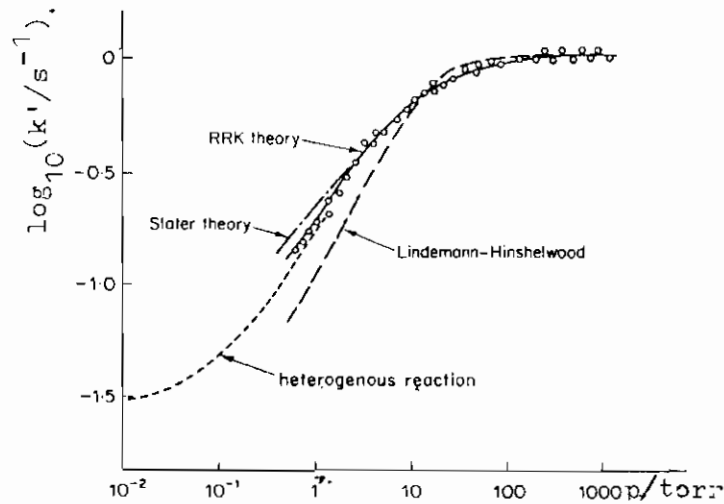
A<sup>\*\*</sup> เป็นแอคติเวเตดคอมเพลกซ์ ที่สามารถผ่านไปเป็นผลิตภัณฑ์ได้ ส่วน A<sup>\*</sup> เป็นโมเลกุล 'energized' ซึ่งมีพลังงานเพียงพอที่จะหายไปเป็นแอคติเวเตดคอมเพลกซ์ ได้โดยไม่ต้องรับพลังงานจากที่อื่น แต่จะต้องมีการเปลี่ยนแปลง vibration ก่อนจึงจะเปลี่ยนไปเป็นแอคติเวเตดคอมเพลกซ์ได้ ซึ่งอาจจะมีการเคลื่อนย้ายพลังงานไปในพันธะต่าง ๆ ตามทฤษฎีของอินซิลวูด โมเลกุลจะถูกกระตุ้นไปเป็นโมเลกุล 'energized' ได้มากกว่าในทฤษฎีการชน และช่วงเวลานานกว่าก่อนที่จะเปลี่ยนไปเป็นแอคติเวเตดคอมเพลกซ์



### 3.1.3) ทฤษฎีของ RRK และสเลเตอร์ (RRK and Slater Theory)

คาสเซล (Kassel) ไรซ์ (Rice) และแรมสเปอร์เจอร์ (Ramsperger) ได้พยายามปรับปรุงทฤษฎีใหม่เพื่ออธิบายการเบี่ยงเบนของทฤษฎีลินเดอแมนน์ กับผลการทดลองโดยเขามุ่งแก้ไข  $k_2$  เป็นสำคัญ เราเรียกทฤษฎีของทั้งสามคนง่าย ๆ ว่า ทฤษฎี RRK ทฤษฎีนี้ตั้งสมมติฐานว่า ค่าคงที่อัตรา  $k_2$  ของการสลายตัวของโมเลกุลที่ถูกกระตุ้น ( $k_2^*$ ) จะขึ้นอยู่กับพลังงานที่มีในโมเลกุล ซึ่งมี degree of freedom ต่าง ๆ กัน ถ้าที่ความดันสูง จำนวนโมเลกุลที่ถูกกระตุ้นจะมีมากเพราะว่าการชนกันมาก อัตราเร็วที่คำนวณได้ จะมีค่าสูงกว่า การคำนวณจากทฤษฎีการชนธรรมดา โดยที่ใน vibrational mode จะมีการแลกเปลี่ยนพลังงานกัน จนกระทั่งมี mode ใด mode หนึ่งมีพลังงานสูงพอจะเกิดปฏิกิริยาได้ เรียกว่า critical mode เพราะฉะนั้น ถ้ามีจำนวนโมเลกุลที่ถูกกระตุ้นมาก โอกาสที่จะเกิด critical mode ก็มีมาก ค่า  $k_2$  จะสูงขึ้น

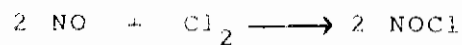
ส่วนทฤษฎีของสเลเตอร์นั้นต่างกับของฮินเชลวูด และ RRK ตรงที่จะไม่มีการไหลไปมาของพลังงานระหว่าง mode เลย แต่ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้ เมื่อมี 'critical coordinate' เกิดในโมเลกุล คือ ความยาวพันธะ หรือผลรวมของความยาวพันธะขยายออกจนถึงจุดวิกฤต (critical) ซึ่งการขยายดังกล่าวจะเกิดเมื่อจำนวน mode ต่าง ๆ ของการ vibrate เข้ามาอยู่ในวิภาค (phase) เดียวกัน ข้อดีของสเลเตอร์ก็คือเข้าใจได้ง่ายกว่า RRK แต่ผลไม่แตกต่างกันมากนัก รายละเอียดของทฤษฎีทั้งสองจะยังไม่กล่าวถึงในหนังสือเล่มนี้ เพียงแต่แสดงค่าเปรียบเทียบกันให้ดูระหว่างทฤษฎีต่าง ๆ ดังรูปที่ 3.3



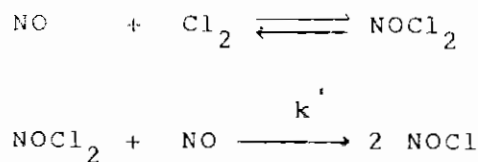
รูปที่ 3.3 แสดงการเปรียบเทียบค่าที่ได้จากทฤษฎีต่าง ๆ กับการทดลองในปฏิกิริยาการไอโซเมอไรซ์ของไซโคลโพรเพน ที่ 500°C

### 3.2) ปฏิกริยาสามโมเลกุล (Termolecular Reactions)

ปฏิกริยาชนิดนี้จะมีสารตั้งต้น 3 โมเลกุล เข้าทำปฏิกริยากัน ตัวอย่างเช่น



กรณีอย่างนี้ไม่สามารถอธิบายได้ด้วยการชนพร้อม ๆ กัน 3 โมเลกุลได้ ทราutz (Trautz) เป็นผู้อธิบายว่า ปฏิกริยาอันดับสาม ในสถานะก๊าซนี้ใช้หลักของปฏิกริยาสองโมเลกุลได้ เพราะฉะนั้นปฏิกริยาระหว่าง NO กับ Cl<sub>2</sub> เขาตั้งสมมติฐานได้เป็นสองขั้นตอน คือ



ขั้นตอนแรกมีสภาวะสมดุล จะได้ค่าคงที่ของสมดุลเป็น

$$K = \frac{[\text{NOCl}_2]}{[\text{NO}][\text{Cl}_2]}$$

และ  $[\text{NOCl}_2] = K[\text{NO}][\text{Cl}_2]$

อัตราการเกิดผลิตภัณฑ์ในขั้นตอนที่สอง คือ

$$\frac{d[\text{NOCl}]}{dt} = k'[\text{NO}][\text{NOCl}_2]$$

แทนค่า  $[\text{NOCl}_2]$  แล้วจะได้

$$\frac{d[\text{NOCl}]}{dt} = k'K[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]$$

ซึ่งเป็นสมการอัตราดิฟเฟอเรนเชียล ของปฏิกริยาอันดับสาม  $k_3 = k'K$  โดยวิธีการเช่นนี้ เราอาจนำไปใช้อธิบายปฏิกริยาอันดับสามในสภาวะก๊าซอื่น ๆ ได้

### 3.3 ปฏิกิริยาซับซ้อน (Complex Reactions)

ปฏิกิริยาเคมีหลาย ๆ ชนิดที่พบว่า ไม่ได้เกิดเพียงขั้นตอนเดียว แต่เกิดหลายขั้นตอนด้วยกันก่อนจะไปเป็นผลิตภัณฑ์ ปฏิกิริยาเหล่านี้มักจะมีจำนวนโมลไม่สัมพันธ์กับอันดับของปฏิกิริยา เช่น



ปฏิกิริยานี้พิจารณาจากจำนวนโมลน่าจะมีอันดับ 4 แต่ผลการทดลองปรากฏว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับสาม

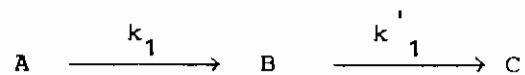
เขียนเป็นสมการอัตราดิฟเฟอเรนเชียลได้คือ

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

ปฏิกิริยาที่มีลักษณะเช่นนี้ เป็นตัวอย่างหนึ่งของปฏิกิริยาซับซ้อน (Complex reactions) ซึ่งมีตัวช่วยกันหลายชนิด คือ

#### 3.3.1 ปฏิกิริยาต่อเนื่อง (Consecutive reactions)

เป็นปฏิกิริยาที่เมื่อเกิดผลิตภัณฑ์แล้ว ปฏิกิริยาสามารถดำเนินต่อไปได้อีก โดยผลิตภัณฑ์นั้นเป็นสารตั้งต้นของปฏิกิริยาต่อไป เช่น



เขียนสมการอัตราดิฟเฟอเรนเชียลได้เป็น

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k_1 [\text{A}] \quad \dots\dots (3.11)$$

$$\frac{d[\text{B}]}{dt} = k_1 [\text{A}] - k_1' [\text{B}] \quad \dots\dots (3.12)$$

$$\frac{d[\text{C}]}{dt} = k_1' [\text{B}] \quad \dots\dots (3.13)$$

อินทิเกรตสมการ (3.11) จะได้

$$\ln[A] = -k_1 t + \text{ค่าคงที่}$$

เมื่อ  $t = 0$ ,  $[A] = [A]_0$  คือความเข้มข้นเริ่มต้น, ค่าคงที่ =  $\ln[A]_0$

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

เพราะฉะนั้น  $[A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \dots (3.14)$

แทนค่า [A] ในสมการ (3.12) แล้วอินทิเกรต จะได้

$$[B] = \frac{[A]_0 k_1}{k_1' - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_1' t}) \dots (3.15)$$

พิจารณารูป 3.4 ความเข้มข้นของสารทั้ง 3 ตัว จะเปลี่ยนแปลงไปที่เวลาต่าง ๆ

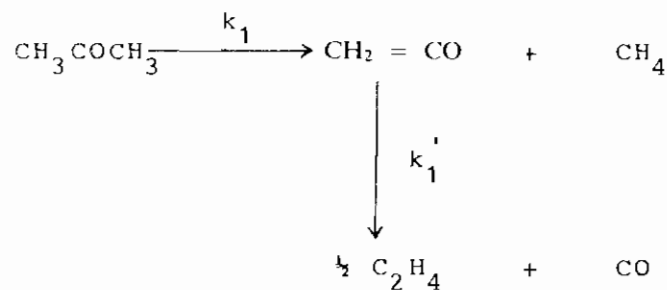
พิจารณาที่เวลา  $t = 0$ ,  $[A] = [A]_0$

เมื่อเวลา  $t = t$ ;  $[A] + [B] + [C] = [A]_0$  ทุก ๆ จุดที่เวลาใด ๆ

เมื่อเวลาสุดท้าย  $t = t_\infty$  ความเข้มข้น  $[C] = [A]_0$  เนื่องจาก [B] หหมดไป เราสามารถจะหา [C] ที่เวลาใด ๆ ได้ คือ

$$[C] = \frac{[A]_0}{k_1' - k_1} k_1' (1 - e^{-k_1 t}) - k_1 (1 - e^{-k_1' t}) \dots (3.16)$$

ตัวอย่างของปฏิกิริยาแบบนี้ เช่น การสลายตัวของอะซีโตนด้วยความร้อน

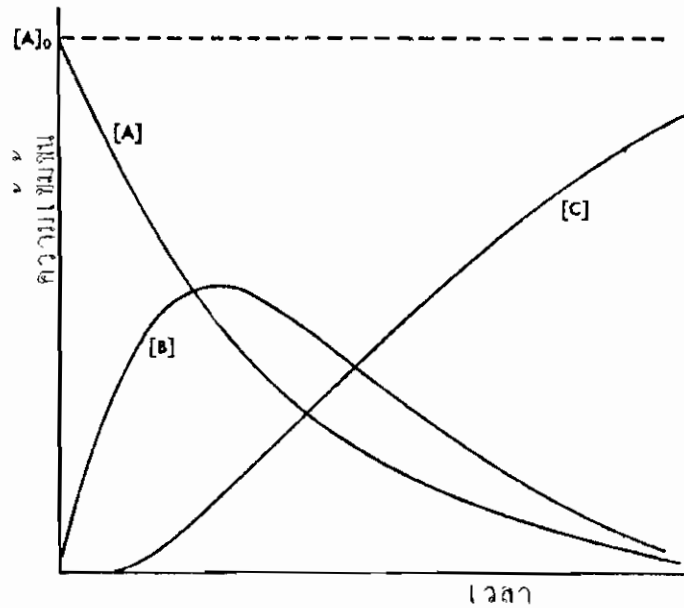


เวลาเราพบปฏิกิริยาแบบนี้ อาจจะใช้หลักของขั้นกำหนดอัตรา คือถือว่าขั้นที่มีอัตราเร็วต่ำสุด เป็นขั้นกำหนดอัตรา

เพราะฉะนั้น ถ้า  $k_1 \ll k_1'$

$k_1$  จึงเป็นตัวกำหนดอัตรา นำไปใช้กับสมการ (3.16)

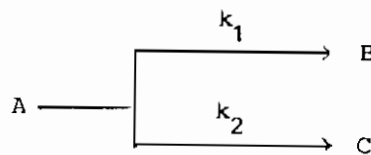
จะได้  $[C] = [A]_0 (1 - e^{-k_1 t})$



รูปที่ 3.4 การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ A, B และ C ที่เวลาต่าง ๆ

### 3.3.2 ปฏิกิริยาขนาน (Parallel reactions)

ปฏิกิริยาแบบนี้พบมากในอินทรีย์เคมี เขียนรูปทั่ว ๆ ไปได้เป็น



ถ้าให้ a เป็นความเข้มข้นเริ่มต้นของ A ที่เวลา  $t = 0$ , b และ c เป็นความเข้มข้นของ B และ C ที่เวลา t ตามลำดับ เพราะฉะนั้นที่เวลา t และความเข้มข้นของ A จะเหลือ  $a-b-c$  เขียนสมการอัตราดิฟเฟอเรนเชียลได้เป็น

$$\frac{db}{dt} = k_1(a-b-c) \quad \dots\dots(3.17)$$

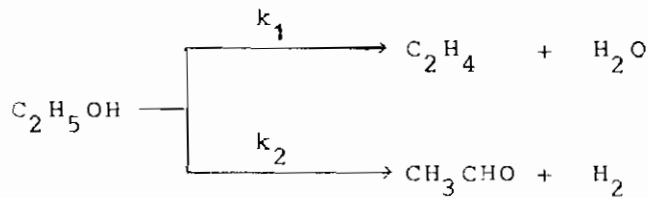
และ  $\frac{dc}{dt} = k_2(a-b-c) \quad \dots\dots(3.18)$

อินทิเกรตแล้วจะได้

$$b = \frac{k_1 a}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}] \quad \dots\dots(3.19)$$

$$c = \frac{k_2 a}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}] \quad \dots\dots(3.20)$$

ตัวอย่างของปฏิกิริยาแบบนี้เช่น การสลายตัวของเอทานอล



กรณีของปฏิกิริยาแบบนี้จะได้ผลิตภัณฑ์อันไหนเป็นผลิตภัณฑ์หลัก (main products) ขึ้นอยู่กับค่า  $k_1$  และ  $k_2$  ว่าตัวไหนจะมากกว่ากัน ถ้า  $k_1$  มากกว่า  $k_2$  จะได้  $\text{C}_2\text{H}_4$  มากกว่า  $\text{CH}_3\text{CHO}$  เพราะฉะนั้นเราสามารถควบคุมปฏิกิริยาให้เป็นไปตามที่ต้องการได้ โดยการเติมคะตะไลสต์หรือควบคุมอุณหภูมิเพราะว่า  $k_1$  อาจจะสูงที่อุณหภูมิหนึ่ง พออุณหภูมิเปลี่ยนไป  $k_2$  อาจจะสูงขึ้น เช่นนี้เป็นต้น

### 3.3.3 ปฏิกิริยาลูกโซ่ (Chain reactions)

ปฏิกิริยาลูกโซ่ เป็นปฏิกิริยาที่ซับซ้อนอีกประเภทหนึ่งในปฏิกิริยาเคมี ซึ่งจะมีการเกิดอะตอมอิสระ (free atoms) และ แรดิคัล (radicals) เป็นอินเทอร์มีเดียต ปฏิกิริยาประเภทนี้มีลักษณะพิเศษที่แตกต่างจากที่กล่าวมาแล้วข้างต้น โดยที่การเกิดปฏิกิริยาจะประกอบด้วยกระบวนการปฐม (elementary processes) ดังนี้

ก) Chain initiation เป็นขั้นตอนที่สารตั้งต้นแตกออกได้ฟรีแรดิคัลซึ่งจะทำตัวเป็น chain carrier

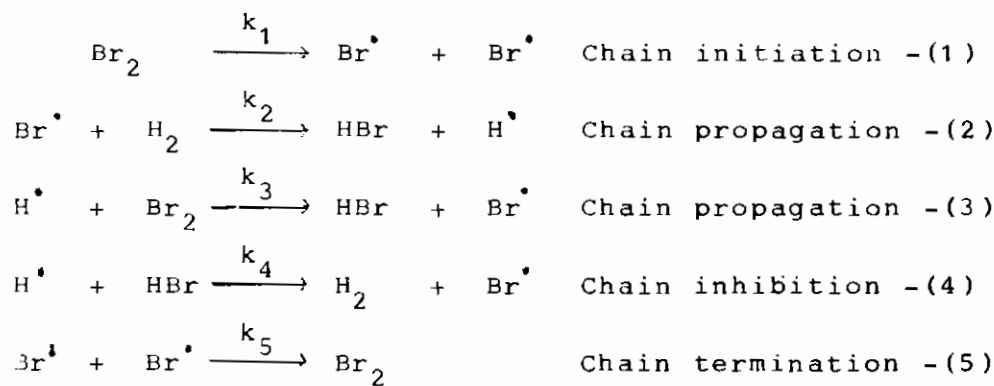
ข) chain propagation เกิดเมื่อฟรีแรดดิคัลเข้าทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้น แล้วให้ผลิตภัณฑ์และสารที่ว่องไว (reactive species) ซึ่งอาจเป็นฟรีแรดดิคัลอีก และเป็น chain carrier ทำให้เกิดปฏิกิริยาไปเรื่อย ๆ

ค) Chain termination เป็นขั้นตอนที่ฟรีแรดดิคัลถูกทำลายไปจากระบบ โดยอาจเกิดการรวมกัน (combination) หรือแยกส่วน (disproportionation) ปฏิกิริยาจึงสิ้นสุด

ตัวอย่างของปฏิกิริยาลูกโซ่ที่รู้จักกันดีที่สุด คือปฏิกิริยาระหว่าง  $H_2$  กับ  $Br_2$  ซึ่งได้สมการอัตราดิฟเฟอเรนเชียล จากผลการทดลองเป็น

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k_a [H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{k_b + [HBr]/[Br_2]} \dots\dots (3.21)$$

โดยที่  $k_a$  และ  $k_b$  เป็นค่าคงที่ที่อุณหภูมิหนึ่ง สมการ (3.21) เป็นผลการทดลองของโบเดนสไตน์ (Bodenstein) และลินด์ (Lind) แต่ไม่มีใครอธิบายได้ว่าทำไมจึงเป็นเช่นนั้น จนกระทั่งปี 1919 คริสเตียนเซน (Christiansen) เฮอร์ซเฟลด์ (Herzfeld) และโพลานยี (Polanyi) ได้อธิบายกลไกของปฏิกิริยาได้โดยมีขั้นตอนดังนี้



ขั้นตอนที่ 4 chain inhibition นั้นเป็นการทำลายผลิตภัณฑ์ ซึ่งในปฏิกิริยาลูกโซ่ชนิดอื่น ๆ อาจจะมีหรือไม่มีก็ได้ ดังนั้นการพิจารณาว่าปฏิกิริยาใดเป็นปฏิกิริยาลูกโซ่หรือไม่ จึงพิจารณาเพียงว่ามี 3 ขั้นตอนที่กล่าวตอนต้นหรือไม่ และขั้นตอนที่สำคัญที่จะต้องมึแน่ ๆ คือ chain propagation จึงจะถือว่าเป็นปฏิกิริยาลูกโซ่

ตัวที่ทำหน้าที่เป็น chain carrier คืออะตอม H และอะตอม Br และอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะพิจารณาเฉพาะขั้นตอน chain propagation คืออัตราการเกิดผลิตภัณฑ์ เพราะฉะนั้นสมการอัตราดิฟเฟอเรนเชียลเขียนได้ คือ

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2 [\text{H}_2][\text{Br}] + k_3 [\text{H}][\text{Br}_2] - k_4 [\text{H}][\text{HBr}] \dots\dots\dots(3.22)$$

ใช้ steady state approximation

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = 0 = k_2 [\text{Br}][\text{H}_2] - k_3 [\text{H}][\text{Br}_2] - k_4 [\text{H}][\text{HBr}] \dots\dots\dots(3.23)$$

$$\frac{d[\text{Br}]}{dt} = 0 = 2k_1 [\text{Br}_2] - k_2 [\text{Br}][\text{H}_2] + k_3 [\text{H}][\text{Br}_2] + k_4 [\text{H}][\text{HBr}] - 2k_5 [\text{Br}]^2 \dots\dots(3.24)$$

สมการ (3.23) + (3.24) จะได้

$$[\text{Br}]^2 = \frac{k_1 [\text{Br}_2]}{k_5}$$

เพราะฉะนั้น  $[\text{Br}] = (k_1/k_5)^{1/2} [\text{Br}_2]^{1/2}$

แทนค่า [Br] ในสมการ (3.23) หา [H]

$$[\text{H}] = \frac{k_2 (k_1/k_5)^{1/2} [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}]}$$

แทนค่า [Br] และ [H] ในสมการ (3.22) จะได้

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2k_2 (k_1/k_5)^{1/2} (k_3/k_4) [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{k_3/k_4 + [\text{HBr}]/[\text{Br}_2]} \dots\dots(3.25)$$

สมการ (3.25) จะตรงกับผลการทดลองในสมการ (3.21) โดยที่

$$k_a = 2k_2 (k_1/k_5)^{1/2} (k_3/k_4)$$

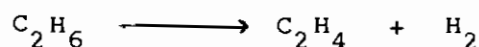
$$k_b = k_3/k_4$$



แสดงว่ากลไกทั้ง 5 ขั้นตอนที่เสนอมาถูกต้อง และปฏิกิริยานี้มีอันดับ 3/2 เมื่อเทียบกับ  $[H_2][Br_2]^{1/2}$

กรณีปฏิกิริยาระหว่าง  $H_2$  กับ  $Cl_2$  ซึ่งคิดว่าจะมีกลไกเหมือนกับ  $H_2$  กับ  $Br_2$  แต่เนื่องจาก  $Cl_2$  วงโคจรต่อแสงมากศึกษาได้ยาก รายละเอียดต่าง ๆ จะยังไม่กล่าวถึงในที่นี้

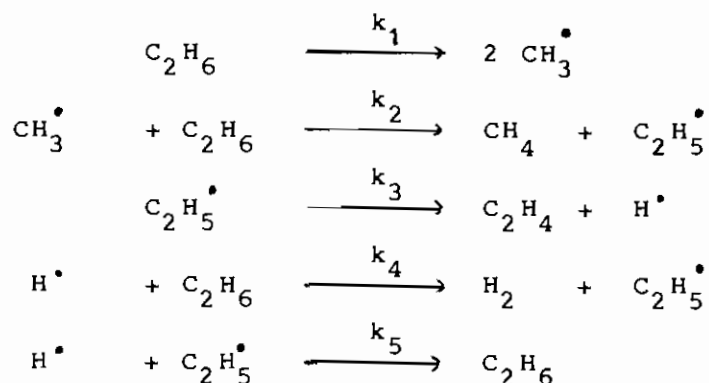
ปฏิกิริยาอื่น ๆ ที่เกิดโดยแตกตัวเป็นฟรีแรดดิคัล ก็มีอีกมากมาย เช่น การแตกตัวของอีเทน (Ethane) ไปเป็นเอทิลีน และไฮโดรเจน



จะได้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็น

$$\frac{d[C_2H_4]}{dt} = k[C_2H_6]$$

กลไกที่เกิดแต่ละขั้นตอนเขียนได้ดังนี้



โดยใช้ steady-state approximation จะได้

$$k = \left( \frac{k_1 k_3 k_4}{k_5} \right)^{1/2}$$

### 3.4) ปฏิกิริยาในสารละลาย (Reactions in solution)

ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดในสารละลาย ปกติตัวทำละลาย (solvent) จะมีปริมาณมากจนถือว่า ความเข้มข้นไม่เปลี่ยนแปลงไปกับปฏิกิริยาเพราะฉะนั้นในสมการอัตราจึงไม่ต้องเขียนเทอมของความเข้มข้นของตัวทำละลายไว้ด้วย และในสมการเคมีทั่ว ๆ ไป ก็มักไม่ได้รวมเอาตัวทำละลายไว้ ซึ่งถือว่า ตัวทำละลายมีผลเป็นเพียงสิ่งแวดล้อมทางกายภาพเท่านั้น (physical environment) เมื่อเปรียบเทียบปฏิกิริยาที่เกิดในสภาวะก๊าซกับในสารละลาย ปฏิกิริยาในสภาวะก๊าซสามารถจะพิจารณาจากทฤษฎีจลน์ของก๊าซได้ แต่ในสารละลายค่อนข้างจะยุ่งยาก เพราะมีความแตกต่างกันอย่างเช่น โมเลกุลของสารตั้งต้นจะมีการชนกับโมเลกุลของตัวทำละลายด้วย ถ้าหากมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาใกล้เคียงกัน ทั้งในสภาวะก๊าซและสารละลาย แสดงว่าตัวทำละลายไม่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยานั้น เช่นการสลายตัวของไนโตรเจนเพนตอกไซด์ด้วยความร้อน ตามตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ค่า  $k$ ,  $\log A$  และ  $E_a$  ของปฏิกิริยาการสลายตัวของ  $N_2O_5$  ในตัวทำละลายต่าง ๆ ที่  $25^\circ C$

ตัวทำละลาย	$k \times 10^5$	$\log A$	$E_a$ (k cal)
สภาวะก๊าซ	3.38	13.6	24.7
$CCl_4$	4.09	13.8	25.5
$CHCl_3$	3.72	13.6	24.5
$CICH = CHCl$	4.79	13.6	24.4
$CH_3NO_2$	3.13	13.5	24.5
$Br_2$	4.27	13.3	24.0

จะเห็นได้ว่าค่าคงที่อัตรา ค่าแฟกเตอร์แห่งความถี่ และค่าพลังงานกระตุ้น มีค่าใกล้เคียงกันมาก ทั้งในสภาวะก๊าซและในสารละลายที่มีตัวทำละลายต่าง ๆ กัน

ปฏิกิริยาอื่น ๆ ก็มี เช่น การไดเมอร์ไรเซชัน (dimerization) ของไซโคลเพนเตไดเอิน (cyclopentadiene) และการแตกตัว (dissociation) ของไดเมอร์ศึกษาได้ทั้งในสภาวะก๊าซและสารละลาย พบว่ามีค่าพลังงานกระตุ้น และค่าแฟกเตอร์แห่งความถี่ในสภาวะก๊าซ และในสารละลายใกล้เคียงกัน แสดงว่าตัวทำละลายไม่มีผลต่ออัตราเร็ว แฟกเตอร์แห่งความถี่ และค่าพลังงานกระตุ้น อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาในสารละลายจำนวนมากที่ตัวทำละลายทำให้เกิดไอออน อัตราการเกิดปฏิกิริยา

กิริยาก็จะขึ้นกับสภาวะทางไฟฟ้าของอ็อน และอิทธิพลจากค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (dielectric constant) ของตัวทำละลายด้วย

ข้อแตกต่างที่สำคัญอีกอย่างระหว่างปฏิกิริยาในสภาวะก๊าซกับในสารละลายคือความถี่ของการชนกันของโมเลกุล พบว่าในสารละลายจะมีความถี่ของการชนสูงกว่าในก๊าซ ผู้ที่ทำการทดลองเรื่องนี้ คือ ราบินอวิทซ์ (Rabinowitch) โดยอาศัยพื้นฐานจากความคิดของ เดบาย (Debye) และเมนเก (Menke) ซึ่งทั้งสองคนหลังได้ศึกษาโครงสร้างปรอทเหลวเทียบกับไอปรอท โดยอาศัยทฤษฎีการชน แล้วราบินอวิทซ์คำนวณความถี่ของการชน ปรากฏว่าในของเหลวมีค่าสูงกว่าในสภาวะก๊าซประมาณ 2-3 เท่า ต่อมาอีเวนส์ (Evans), โพลานยี (Polanyi) และเบลล์ (Bell) ใช้ทฤษฎีอัตราสัมบูรณ์ศึกษาความถี่ของการชน แต่มีปัญหาในการหา partition function ของโมเลกุลที่เป็นของเหลว เนื่องจากความซับซ้อนของการเคลื่อนที่แบบต่าง ๆ คือ translation, rotation และ vibration เขาจึงใช้ทฤษฎีอัตราสัมบูรณ์ในทอมของเอนโทรปีของการกระตุ้น ( $\Delta S^\ddagger$ ) แทน และพบว่าในโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว (nonpolar molecule) ในสารละลายจะมีค่าแฟกเตอร์แห่งความถี่มากกว่าในสภาวะก๊าซ ประมาณ 3 เท่า ซึ่งให้ผลใกล้เคียงกันกับของเดบาย และเมนเก แต่มีสมมติฐานว่าพลังงานกระตุ้นในสารละลายกับก๊าซมีค่าเท่ากัน (อันนี้เป็นข้อเสียเพราะจริง ๆ แล้ว  $E_a$  จะไม่เท่ากัน) เพราะฉะนั้นจากทฤษฎีการชนและทฤษฎีอัตราสัมบูรณ์ชี้ให้เห็นว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาในสารละลายจะมีค่าสูงกว่าในสภาวะก๊าซประมาณ 3 เท่า ถ้ายอมรับว่าพลังงานกระตุ้นเท่ากัน ราบินอวิทซ์และวูดได้แสดงการทดลองให้เห็นว่าในสารละลายนั้นจะมี 'cage effect' ซึ่งทำให้ความถี่ของการชนสูง เพราะโมเลกุลถูกบังคับให้อยู่ใกล้กันโดยตัวทำละลายและมีค่าพลังงานกระตุ้นต่ำ

#### 3.4.1) ปฏิกิริยาระหว่างอ็อน (Reactions between ions)

มีการทดลองมากมายที่แสดงให้เห็นถึงอิทธิพลของสิ่งต่าง ๆ ที่มีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาอ็อนิก แต่ที่พบมากที่สุด ที่จะกล่าวถึงมี 3 ชนิด คือ

- ก) ธรรมชาติของตัวทำละลาย (the nature of the solvent)
- ข) ธรรมชาติของอ็อน (the nature of the ions)
- ค) ความแรงของอ็อนของสารละลาย (the ionic strength of the solution)

#### ก) ธรรมชาติของตัวทำละลาย

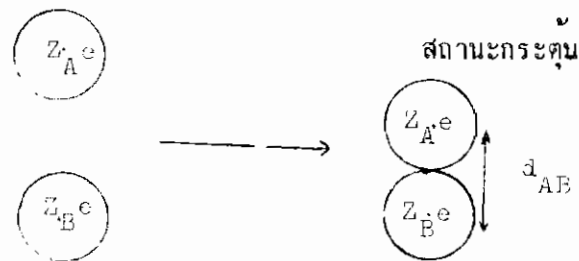
จากสมการ (2.41)

$$k_r = \frac{kT}{h} \exp \left( - \frac{\Delta G^\ddagger}{RT} \right)$$

จะเห็นได้ว่าค่าคงที่อัตราขึ้นกับพลังงานอิสระของการกระตุ้น  $\Delta G^\ddagger$  ในปฏิกิริยาออสโมติก พบว่าแรงกระทำทางไฟฟ้า (electrostatic interaction) สัมพันธ์กับ  $\Delta G^\ddagger$  เพราะฉะนั้นสมมติให้ออ้อนเป็นรูปทรงกลม (sphere) มีประจุ  $Z_A$  และ  $Z_B$  ตามลำดับ ตัวทำละลายมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริก  $\epsilon$  กรณีแรกให้แอคติเวเตด คอมเพลกซ์ มีรูปร่างเป็นทรงกลม 2 ลูก (double - sphere) จากรูปที่ 3.5 จะได้ค่าคงที่อัตราเป็น

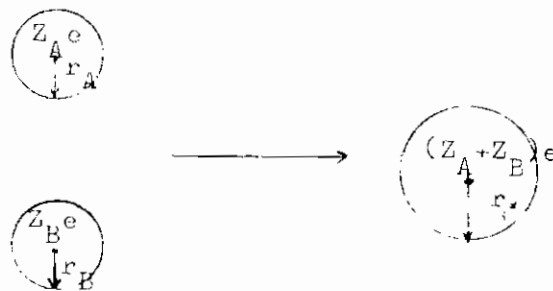
$$\ln k_r = \ln k_o - \frac{Z_A Z_B e^2}{\epsilon d_{AB} kT} \quad \dots (3.26)$$

โดยที่  $k_o$  เป็นค่าคงที่อัตราเมื่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเป็นอนันต์ (infinite dielectric constant)  $e$  เป็นประจุของอิเล็กตรอน และ  $d_{AB}$  เป็นระยะห่างระหว่างนิวเคลียสในแอคติเวเตดคอมเพลกซ์



รูปที่ 3.5 แสดงภาพแอคติเวเตดคอมเพลกซ์ที่มีรูปร่างเป็นทรงกลม 2 ลูก

ข้อดีของการใช้แอคติเวเตดคอมเพลกซ์มาอธิบายก็คือ จะให้มีรูปร่างอย่างไรก็ได้ ถ้าจะให้ป็นรูปทรงกลม 1 ลูก ก็ได้ (single-sphere) ตามรูป



รูปที่ 3.6 แสดงภาพแอคติเวเตดคอมเพลกซ์ที่มีรูปร่างเป็นทรงกลม 1 ลูก

กรณีนี้จะได้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็น

$$\ln k_r = \ln k_o - \frac{e^2}{2\epsilon kT} \left[ \frac{(Z_A + Z_B)^2}{r_*} - \frac{Z_A^2}{r_A} - \frac{Z_B^2}{r_B} \right] \dots (3.27)$$

สมการ (3.27) ถ้า  $r_A = r_B = r_*$  จะเหมือนกับสมการ (3.26)

นำไปเขียนกราฟระหว่าง  $\ln k_r$  กับ  $\frac{1}{\epsilon}$  ได้เป็นกราฟเส้นตรงยกเว้นที่  $\epsilon$  ต่ำ ๆ เพราะฉะนั้นจะเห็นว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของตัวทำละลาย จะมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาดัง

### ข) ธรรมชาติของอออน

ในปฏิกิริยาระหว่างอออนที่มีประจุลบเหมือนกัน หรือ ประจุบวกเหมือนกัน แอคติเวเตดคอมเพลกซ์ จะมีประจุเพิ่มเป็นสองเท่า ทำให้โมเลกุลของตัวทำละลายเข้ามาอยู่ใกล้คอมเพลกซ์มากขึ้น เนื่องจากแรงทางไฟฟ้า ทำให้อิสระในการเคลื่อนที่ลดลงและเอนโทรปีลดลงด้วย เป็นผลให้อเอนโทรปีของการกระตุ้นเป็นลบ แต่ในกรณีปฏิกิริยาระหว่างอออนที่มีประจุตรงกันข้าม ประจุของแอคติเวเตดคอมเพลกซ์จะลดลงอิสระในการเคลื่อนที่เพิ่มขึ้น และเอนโทรปีของการกระตุ้นจะมีค่าเป็นบวก

พิจารณาสมการ (2.52) จะพบว่า ค่าแฟกเตอร์แห่งความถี่ จะเป็นสัดส่วนกับค่า  $\exp(\Delta S^*/R)$  เพราะฉะนั้นในปฏิกิริยาระหว่างอออนที่มีประจุเหมือนกัน  $\Delta S^*$  มีค่าเป็นลบ ค่าแฟกเตอร์แห่งความถี่จะน้อยกว่าปกติ และในปฏิกิริยาระหว่างอออนที่มีประจุต่างกัน  $\Delta S^*$  มีค่าเป็นบวก ค่าแฟกเตอร์แห่งความถี่จะมากกว่าปกติ ดูตารางที่ 3.2

พลังงานอิสระของการกระตุ้น ( $\Delta G^*$ ) สัมพันธ์กับประจุของอออนตามสมการ

$$\Delta G^* = \frac{NZ_A Z_B e^2}{\epsilon d_{AB}} \dots (3.28)$$

ความสัมพันธ์ระหว่างเอนโทรปีกับพลังงานอิสระ คือ

$$S = - \left( \frac{\Delta G}{\partial T} \right)_P \dots (3.29)$$

เพราะฉะนั้นอาจเขียนได้ว่า

$$\Delta S^* = - \left( \frac{\partial \Delta G^*}{\partial T} \right)_P \dots (3.30)$$

ในสมการ (3.28) ค่า  $\epsilon$  แปรตามอุณหภูมิเพียงค่าเดียว เพราะฉะนั้น

$$\begin{aligned} \Delta S^\ddagger &= \left( \frac{NZ_A Z_B e^2}{\epsilon^2 d_{AB}} \right) \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_P \\ &= \left( \frac{NZ_A Z_B e^2}{\epsilon d_{AB}} \right) \left( \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T} \right)_P \quad \dots (3.31) \end{aligned}$$

ในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย (aqueous solution) ค่า  $\epsilon$  ประมาณ 80 ค่า  $\left( \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T} \right)_P$  จะมีค่าประมาณ -0.0046 ถ้า  $d_{AB}$  เท่ากับ  $2 \times 10^{-8}$  cm สมการ (3.31) จะได้

$$\Delta S^\ddagger \approx -10 Z_A Z_B \quad \dots (3.32)$$

จะเห็นได้ว่า ถ้า  $Z_A Z_B$  เป็นลบทั้งคู่หรือบวกทั้งคู่  $\Delta S^\ddagger$  จะเป็นลบ ถ้า  $Z_A Z_B$  มีประจุต่างกัน  $\Delta S^\ddagger$  จะเป็นบวก

ตาราง 3.2 แสดงค่า  $\Delta S^\ddagger$  และ  $A$  ของปฏิกิริยาระหว่างไอออน

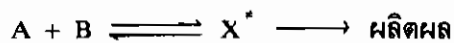
สารตั้งต้น	$A$ ( $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$\Delta S^\ddagger$ ( $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{SO}_3^{2-}$	$2 \times 10^6$	-30
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+} + \text{Hg}^{2+}$	$1 \times 10^8$	-100
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{CNS}^-$	$1 \times 10^{19}$	30
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+} + \text{OH}^-$	$5 \times 10^{17}$	22

### ค) ความแรงของไอออนของสารละลาย

บรอนสเตด (Bronsted), เจอร์รัม (Bjerrum) และคริสเตียนเซน (Christiansen) ได้แสดงให้เห็นว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาระหว่างไอออนจะขึ้นกับความแรงของไอออนของสารละลาย และความแรงของไอออนของสารละลายสามารถเปลี่ยนแปลงได้โดยการเติมเกลือที่ไม่เข้าร่วมกับปฏิกิริยา

(inert salt) ซึ่งเรียกกันว่า 'primary salt effect'

พิจารณาปฏิกิริยาระหว่างไอออน



$$\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา } v = k' [X^*] \quad \dots\dots(3.33)$$

ค่าคงที่สมดุลเขียนในรูปความสัมพันธ์กับแอกติวิตี (a) คือ

$$K = \frac{a_{X^*}}{a_A a_B} = \frac{[X^*]}{[A][B]} \frac{\gamma_{X^*}}{\gamma_A \gamma_B} \quad \dots\dots(3.34)$$

โดยที่  $a = \gamma C$  เมื่อ  $\gamma$  คือสัมประสิทธิ์ของแอกติวิตี (activity coefficient) และ  $C$  เป็นความเข้มข้น

จากสมการ (3.34) แทนค่า  $[X^*]$  ลงในสมการ (3.33)

$$\text{เพราะฉะนั้น } v = k' K [A][B] \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{X^*}} \quad \dots\dots(3.35)$$

เราอาจเขียนอัตราการเกิดปฏิกิริยาในรูป

$$v = k [A][B] \quad \dots\dots(3.36)$$

เปรียบเทียบสมการ (3.35) กับ (3.36) จะได้

$$k = k' K \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{X^*}} \quad \dots\dots(3.37)$$

ถ้า  $k_0$  เป็นค่าคงที่อัตราเมื่อความเจือจางเป็นอนันต์ (infinite dilution) ค่าสัมประสิทธิ์ของแอกติวิตีจะเป็น 1 เพราะฉะนั้น

$$k_0 = k' K \quad \dots\dots(3.38)$$

แทนค่า  $k_0$  จากสมการ (3.38) ลงใน สมการ (3.37)

$$k = k_0 \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{X^*}} \quad \dots\dots(3.39)$$

ใส่ log จะได้ 
$$\log k = \log k_o + \log\left(\frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_x}\right) \dots\dots(3.40)$$

การเปลี่ยนค่า  $\gamma$  ให้อยู่ในทอมของความแรงของไอออน (I) จะอาศัยกฎจำกัดของเดบาย-ฮักเกิล (Debye-Hückel limiting law) คือ

$$\log \gamma = -AZ^2 \sqrt{I}$$

โดยที่ A เป็นค่าคงที่ของเดบาย-ฮักเกิล, I เป็นความแรงของไอออนมีค่าเท่ากับ  $\frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$  เพราะฉะนั้นจะได้

$$\begin{aligned} \log \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_x} &= -A\sqrt{I} [z_A^2 + z_B^2 - (z_A + z_B)^2] \\ &= 2AZ_A Z_B \sqrt{I} \dots\dots(3.41) \end{aligned}$$

แทนค่าสมการ (3.41) ลงใน (3.40) จะได้

$$\log k = \log k_o + 2AZ_A Z_B \sqrt{I} \dots\dots(3.42)$$

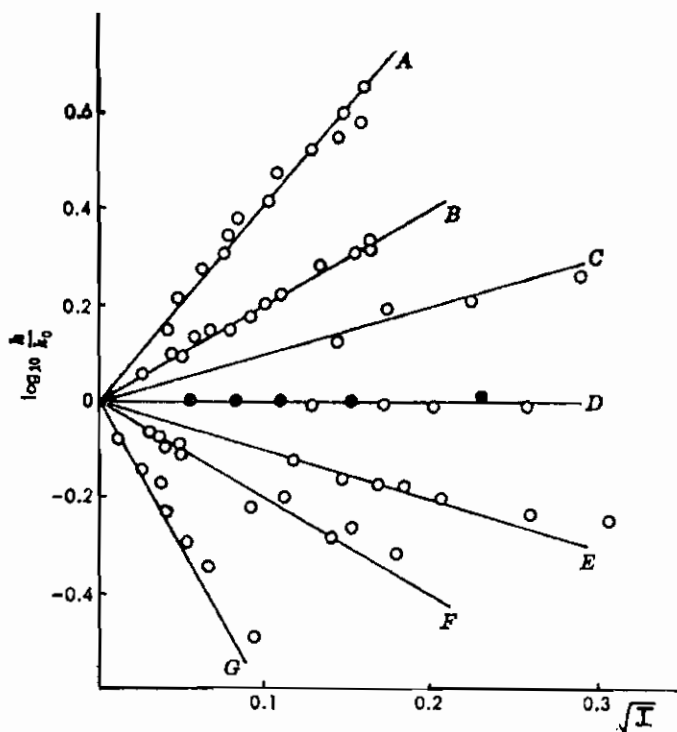
สมการ (3.42) เรียกว่า ความสัมพันธ์บรอนสเตด-เจอร์รัม (Bronsted-Bjerrum relationship) ถ้าเขียนกราฟระหว่าง  $\log k$  กับ  $\sqrt{I}$  จะได้กราฟเส้นตรง มีความชันเท่ากับ  $2AZ_A Z_B$  จุดตัดแกนตั้ง (intercept) เท่ากับ  $\log k_o$  สำหรับในสารละลายน้ำที่ 25°C ค่า  $A = 0.51 \text{ dm}^{3/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$

สมการ (3.42) อาจเขียนใหม่ได้

$$\log \frac{k}{k_o} = 2AZ_A Z_B \sqrt{I} \dots\dots(3.43)$$

สมการ (3.43) เขียนกราฟระหว่าง  $\log \frac{k}{k_o}$  กับ  $\sqrt{I}$  ของปฏิกิริยาต่าง ๆ แสดงให้เห็นในรูป 3.7





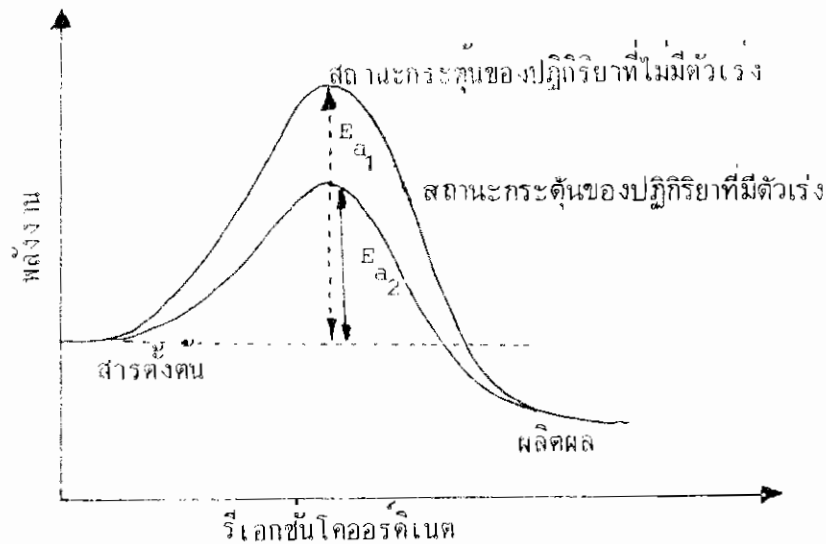
รูปที่ 3.7 กราฟระหว่าง  $\log \frac{k}{k_0}$  กับ  $\sqrt{I}$  ของปฏิกิริยาระหว่าง

A	$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+} + \text{Hg}^{2+}$	$(Z_A Z_B = 4)$
B	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{I}^-$	$(Z_A Z_B = 2)$
C	$[\text{Co}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{NNO}_2]^- + \text{OH}^-$	$(Z_A Z_B = 1)$
D	$[\text{Cr}(\text{Urea})_6]^{3+} + \text{H}_2\text{O} (\circ)$	$(Z_A Z_B = 0)$
	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^- (\bullet)$	$(Z_A Z_B = 0)$
E	$\text{H}^+ + \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}_2$	$(Z_A Z_B = -1)$
F	$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}^{2+} + \text{OH}^-$	$(Z_A Z_B = -2)$
G	$\text{Fe}^{2+} + \text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$	$(Z_A Z_B = -6)$

พิจารณาารูปที่ 3.7 จะเห็นได้ว่า ปฏิกริยาระหว่างอ็อกซิจินที่มีประจุเหมือนกัน ความชันของเส้นกราฟจะเป็นบวก แสดงว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มตามความแรงของอ็อกซิจิน ส่วนปฏิกิริยาระหว่างอ็อกซิจินที่มีประจุต่างกัน ความชันของเส้นกราฟจะเป็นลบ แสดงว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงเมื่อความแรงของอ็อกซิจินเพิ่มขึ้น สำหรับปฏิกิริยาระหว่างอ็อกซิจินกับโมเลกุลที่เป็นกลาง (Neutral molecule) ผลคูณของประจุจะเป็นศูนย์ ความชันของเส้นกราฟมีค่าเป็นศูนย์ แสดงว่าการเพิ่มความแรงของอ็อกซิจินไม่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเลย

### 3.5) ปฏิกริยาอะตะลิซิส (Catalysed reaction)

ปฏิกริยาอะตะลิซิส หมายถึงปฏิกิริยาที่มีการเติมตัวเร่ง (catalyst) เข้าไป เพื่อทำให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้น แต่หลังจากปฏิกิริยาเกิดสิ้นสุดแล้ว จะได้ตัวเร่งกลับคืนมา ประโยชน์ของตัวเร่งใช้กันมากในอุตสาหกรรมเคมี เนื่องจากสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของขบวนการเกิดปฏิกิริยาและลดต้นทุนการผลิต ดังนั้นการค้นคว้าตัวเร่งใหม่ ๆ จึงมีอยู่เสมอ แม้ว่าจะมีปฏิกริยาอะตะลิซิสหลายชนิดที่ยังไม่เข้าใจกลไกของมัน และยังมีตัวเร่งบางตัวที่ใช้ในอุตสาหกรรมเป็นการค้นพบโดยวิธีสุ่ม (trial and error) มากกว่าจะเป็นการวิจัย การใส่ตัวเร่งลงไปในปฏิกิริยาจะไม่ทำให้ค่าคงที่สมดุลเปลี่ยนแปลง เพียงแต่ทำให้ถึงสภาวะสมดุลเร็วขึ้น การที่เป็นเช่นนี้เพราะว่าตัวเร่งเข้าไปทำให้พลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาลดต่ำลงจากเดิม โอกาสเกิดปฏิกิริยาจึงง่ายขึ้น เพราะกำแพงกำลังงาน (energy barrier) ต่ำลง พิจารณาารูป 3.8



รูปที่ 3.8 แผนภาพพลังงานศักย์ของปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งเปรียบเทียบกับปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่ง

จะเห็นว่าในปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งพลังงานกระตุ้น  $E_{a_2}$  จะน้อยกว่าพลังงานกระตุ้น  $E_{a_1}$  ของปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่ง ปฏิกิริยาย้อนกลับก็เกิดด้วยอัตราเร็วมากขึ้น เช่นกัน แต่ไม่ทำให้สภาวะสมดุลเปลี่ยนแปลงไป เนื่องจากเพิ่มในสัดส่วนที่เท่าเดิมเมื่อเทียบกับปฏิกิริยาไปข้างหน้า

สารบางชนิดเมื่อเติมลงไปในปฏิกิริยา ทำให้ปฏิกิริยาเกิดช้าลงหรือหยุดยั้งปฏิกิริยาได้อย่างสิ้นเชิง เรียกสารพวกนี้ว่า ตัวยับยั้ง (inhibitor) ตัวยับยั้งไม่เพียงแต่สามารถเปลี่ยนแปลงอัตราการเกิดปฏิกิริยาเท่านั้น แต่สามารถเปลี่ยนองค์ประกอบสมดุลเทอร์โมไดนามิกส์ของระบบด้วย แสดงว่าตัวยับยั้งถูกทำให้เปลี่ยนแปลงในปฏิกิริยาด้วย การที่เรียกตัวยับยั้งว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบลบ (negative catalysts) จึงเป็นความเข้าใจผิด ปฏิกิริยาอะตอมลิทเธียมจะจำแนกได้เป็น 2 ประเภทใหญ่ ๆ โดยพิจารณาจากวิธภาคของสาร คือ

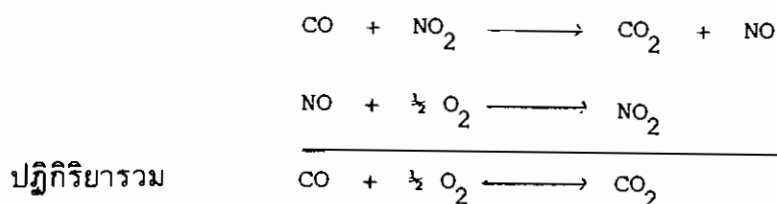
- ก) อะตอมลิทเธียมประเภทเอกพันธ์ (homogeneous catalysis)
- ข) อะตอมลิทเธียมประเภทวิธพันธ์ (heterogeneous catalysis)

### 3.5.1) อะตอมลิทเธียมประเภทเอกพันธ์

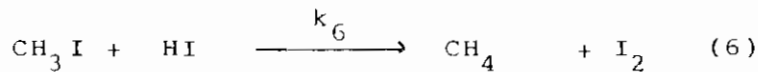
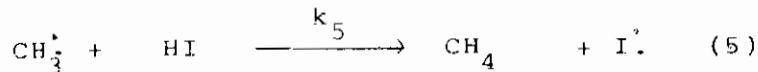
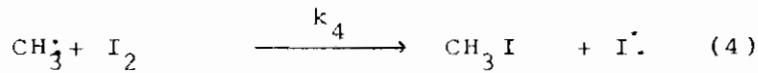
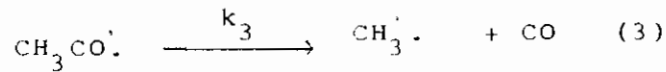
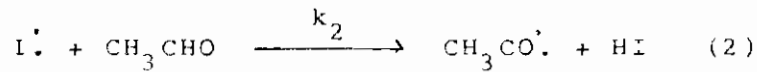
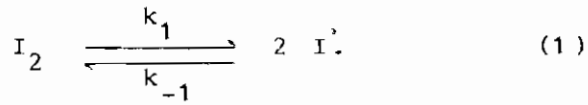
เป็นปฏิกิริยาที่สารตั้งต้น ตัวเร่ง (catalyst) และตัวทำละลาย (solvent) (ถ้ามี) อยู่ในวิธภาคเดียวกัน กรณีนี้ผนังของภาชนะจะไม่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นการใส่สารที่เป็นของแข็งและไม่ว่องไวต่อปฏิกิริยาลงไปเพื่อเพิ่มอัตราส่วนพื้นที่ผิวต่อปริมาตร จะไม่ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลง ตัวอย่างของปฏิกิริยาพวกนี้ จะแยกพิจารณาคือ

#### ก) ปฏิกิริยาสถานะก๊าซ (Gas-phase reaction)

ในปฏิกิริยาประเภทนี้พบว่าไนโตรเจนไดออกไซด์ เป็นตัวเร่งที่มีประสิทธิภาพมากตัวหนึ่ง ตัวอย่างเช่น การออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ เกิดเป็น 2 ขั้นตอน



ไอโอดีน (Iodine vapour) เป็นตัวเร่งอีกตัวหนึ่งที่ใช้มาก เช่นปฏิกิริยาการสลายตัวของอะซีตัลดีไฮด์ (acetaldehyde) ซึ่งมีกลไกดังนี้



โดยใช้ Steady-state approximation จะได้สมการอัตราเป็น

$$- \frac{d [CH_3CHO]}{dt} = k [I_2]^{\frac{1}{2}} [CH_3CHO]$$

$$\text{เมื่อ } k = (k_1 / 2k_{-1})^{\frac{1}{2}} \cdot k_2$$

เปรียบเทียบพลังงานกระตุ้นกรณีที่ไม่ใช่ตัวเร่ง มีค่า  $198 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  แต่เมื่อใส่ตัวเร่งลงไป พลังงานกระตุ้นลดลงเป็น  $134 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  เพราะฉะนั้นพลังงานกระตุ้นลดลงถึง  $64 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

ข) คตะตะลิตซิสโดยกรดและเบส (Acid-base catalysis)

ปฏิกิริยาอะคะตะลิตซิสประเภทเอกพันธ์ในสารละลายเป็นจำนวนมากที่ตัวเร่งมักจะเป็นกรดและเบส ตัวอย่างเช่นปฏิกิริยาไฮโดรลิตซิสของเอสเทอร์โดยกรด หรือเบส หรือปฏิกิริยามิวตาโรเตชัน (mutarotation) ของกลูโคส เป็นต้น

พิจารณาในปฏิกิริยาที่มีกรดเป็นตัวเร่ง อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของกรด และสารตั้งต้น (นิยมเรียก substrate, S) ซึ่งเกิดในขั้นตอนปฏิกิริยาปฐม (elementary reaction)

$$v = k_H \cdot [H^+] [S] \quad \dots (3.44)$$

เมื่อ  $k_H$  + เป็นค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาไฮโดรเจนอ็อกซิออนอะคะตะลิตซิส จะเห็นว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับสอง ถ้าความเข้มข้นของไฮโดรเจนอ็อกซิออนคงที่ จะเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง

$$v = k_{H^+}'[S] \quad \dots\dots(3.45)$$

ค่าคงที่อัตราอันดับหนึ่งสัมพันธ์กับค่าคงที่อัตราอันดับสอง คือ

$$k_{H^+}' = k_{H^+}[H^+] \quad \dots\dots(3.46)$$

ในกรณีที่ขบวนการคะตะลิซิสได้รับอิทธิพลจากไฮโดรเจนไอออนและไฮดรอกไซด์ไอออน และปฏิกิริยาอาจจะเกิดไปได้อัตโนมัติไม่มีตัวเร่ง อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเขียนได้เป็น

$$v = k_o[S] + k_{H^+}'[H^+][S] + k_{OH^-}'[OH^-][S] \dots(3.47)$$

เพราะฉะนั้นค่าคงที่อัตราอันดับหนึ่ง (first-order rate constant) คือ

$$k = k_o + k_{H^+}'[H^+] + k_{OH^-}'[OH^-] \quad \dots\dots(3.48)$$

โดยที่  $k_o$  เป็นค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาแบบเกิดขึ้นเอง (spontaneous reaction)  $k_{H^+}'$  และ  $k_{OH^-}'$  เป็นค่าคงที่คะตะลิซิส (catalytic constants) ของ  $H^+$  และ  $OH^-$  ตามลำดับ

เนื่องจาก  $K_w = [H^+][OH^-]$  เมื่อ  $K_w$  เป็นค่าคงที่ของผลคูณของไอออน (ionic product constant) ของน้ำ เพราะฉะนั้น  $[OH^-] = K_w/[H^+]$  แทนค่าในสมการ (3.48)

$$k = k_o + k_{H^+}'[H^+] + k_{OH^-}'K_w/[H^+] \quad \dots\dots(3.49)$$

หรืออาจแทน  $[H^+] = K_w/[OH^-]$  ในสมการ (3.48)

$$k = k_o + k_{H^+}'K_w/[OH^-] + k_{OH^-}'[OH^-] \quad \dots\dots(3.50)$$

ส่วนมากเทอมเหล่านี้มีความเข้มข้นเมื่อเปรียบเทียบกับกันจะมีบางเทอมที่มีค่าน้อยจนตัดออกได้ เช่น ถ้ากรดเกลือเข้มข้น 0.1 N เทอมที่ 2 ในสมการ (3.49) จะเป็น  $k_{H^+}' \times 10^{-1}$  ขณะที่เทอมที่ 3 เป็น  $(k_{OH^-}') \times 10^{-13}$  (เพราะว่าค่า  $K_w = 10^{-14}$ ) จึงตัดเทอมที่ 3 ออกไปได้ เพราะฉะนั้นความเข้มข้นของ  $OH^-$  ที่เป็นตัวเร่งจะมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับ  $H^+$

สคราบอล (Skrabal) ได้ศึกษาปฏิกิริยาพวกนี้ โดยการเขียนกราฟระหว่าง  $\log k$  กับ pH ซึ่งแสดงให้ออกในรูปที่ 3.9 โดยแยกพิจารณาในปฏิกิริยาที่มีความเข้มข้นของกรดสูง สม-

การ (3.48) จะเป็น

$$k = k_{H^+} [H^+]$$

ใส่ log จะได้

$$\log k = \log k_{H^+} + \log [H^+]$$

$$\log k = \log k_{H^+} - pH \quad \dots (3.51)$$

เขียนกราฟระหว่าง  $\log k$  กับ  $pH$  ในช่วงของกรดจะได้กราฟเส้นตรงมีความชันเท่ากับ -1

ถ้าในปฏิกิริยาที่มีความเข้มข้นของเบสสูง สมการ (3.48) จะเป็น

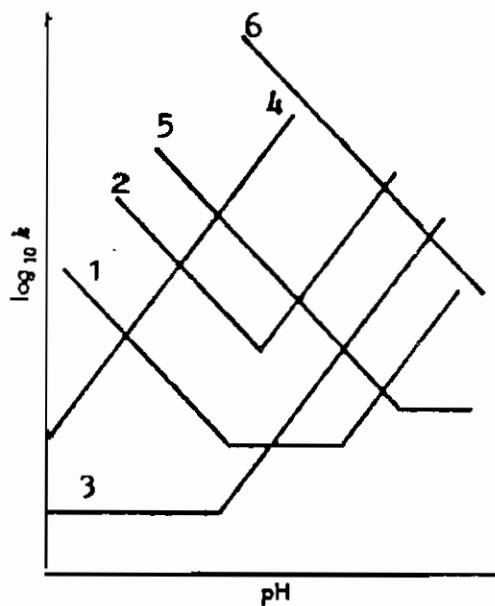
$$\begin{aligned} k &= k_{OH^-} [OH^-] \\ &= k_{OH^-} \frac{K_w}{[H^+]} \end{aligned}$$

ใส่ log จะได้

$$\log k = \log k_{OH^-} - K_w + pH \quad \dots (3.52)$$

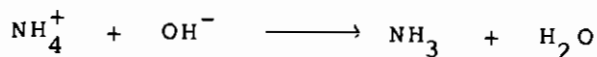
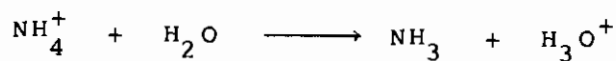
เขียนกราฟระหว่าง  $\log k$  กับ  $pH$  จะได้กราฟเส้นตรงมีความชันเท่ากับ +1

อัตราการเกิดปฏิกิริยาตรงช่วงกลาง ๆ จะเท่ากับ  $k_0[S]$  คือไม่มีผลจาก  $H^+$  และ  $OH^-$   $k_0$  คำนวณได้โดยตรงจากกราฟในช่วงนี้ ตัวอย่างเช่นปฏิกิริยามิวตาโรเตชัน (mutarotation) ของกลูโคสในกราฟเส้นที่ 1 แต่ถ้าอัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบเกิดขึ้นเอง (spontaneous-reaction) มีค่าน้อยมาก คือ  $k_0$  น้อยมาก เส้นกราฟตรงช่วงที่ขนานกับแกนนอนจะไม่มี เช่นกราฟเส้น 2 พบในปฏิกิริยา เช่น ฮาโลจิเนชัน (halogenation) ของอะซิโตน (Acetone) และปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของพวกลีเอสเทอร์ ถ้า  $k_{H^+}$  หรือ  $k_{OH^-}$  น้อยมาก หมายถึงปฏิกิริยาเกิดได้เองเป็นสำคัญ หมายถึง  $k_0$  มีค่ามาก ความชันจะเป็นศูนย์ กรณีแรก  $k_{H^+}$  น้อยมาก จึงคิดเฉพาะ  $k_0$  กับ  $k_{OH^-}$  จะได้กราฟเส้น 3 เช่นในปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชัน (Aldol condensation) ของอะซีตัลดีไฮด์ (acetaldehyde) และถ้า  $k_{H^+}$  กับ  $k_0$  น้อยมาก ทั้งคู่จะได้กราฟเส้นที่ 4 ซึ่งคิดเฉพาะ  $k_{OH^-}$



รูปที่ 3.9 ผลของ pH ที่มีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาที่มีกรด-เบส เป็นตัวเร่ง

ในลักษณะเดียวกัน ถ้า  $k_{OH^-}$  น้อยมาก จะได้กราฟเส้น 5 ซึ่งคิดเฉพาะ  $k_{H^+}$  กับ  $k_0$  ในปฏิกิริยาอินเวอร์ชัน (inversion) ของน้ำตาล และถ้า  $k_{OH^-}$  และ  $k_0$  น้อยมากทั้งคู่ จะได้กราฟเส้น 6 ซึ่งคิดเฉพาะ  $k_{H^+}$  อย่างเดียว กรณีที่กล่าวมาทั้งหมดนี้เป็นปฏิกิริยาที่คิดเฉพาะตัวเร่งที่เป็น  $H^+$  และ  $OH^-$  เท่านั้น ซึ่งเรียกว่า specific acid-base catalysis ยังมีอีกประเภทหนึ่งซึ่งถือหลักของบรอนสเตด-เลารี (Bronsted-Lowry) ที่ว่ากรดเป็นสารที่ให้โปรตอน และเบสเป็นสารที่รับโปรตอน เพราะฉะนั้นไม่จำเป็นว่าจะต้องเป็น  $H^+$  และ  $OH^-$  เท่านั้น สารใดที่เป็นตัวเร่งและมีคุณสมบัติตามนิยามของบรอนสเตด-เลารี ก็ถือเป็น acid-base catalysis และเรียกว่า general acid-base catalysis เช่น แอมโมเนียมไอออนจะให้โปรตอนในปฏิกิริยาข้างล่างนี้ ก็มีสมบัติเป็นกรด



พิจารณา  $H_2O$  และ  $OH^-$  ในปฏิกิริยาข้างบนจะเห็นว่ารับโปรตอน จึงมีสมบัติเป็นเบส พวกไอออนลบเช่นพวก แอนไอออน (anion) ของกรด ก็มีสมบัติเป็นเบสด้วย ดังปฏิกิริยา



ในปฏิกิริยาเหล่านี้กรดทำปฏิกิริยากับเบสจะให้กรดกับเบสคู่ใหม่ เช่น



กรด           เบส                   เบส           กรด

ในกรณีทั่ว ๆ ไป เมื่อกรดละลายน้ำจะแตกตัวดังสมการ



HA ทำหน้าที่เป็นกรดเนื่องจากให้โปรตอน ขณะที่  $\text{A}^-$  สามารถรับโปรตอนจากน้ำได้ จึงมีสมบัติเป็นเบส



เพราะฉะนั้นอาจเขียนค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาได้เป็น

$$k = k_0 + k_{\text{H}^+} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{OH}^-} \cdot [\text{OH}^-] + k_{\text{HA}} [\text{HA}] + k_{\text{A}^-} \cdot [\text{A}^-] \dots (3.53)$$

$k_0$  เป็นค่าคงที่อัตราปฏิกิริยาแบบเกิดขึ้นเอง (spontaneous reaction)  $k_{\text{H}^+}$ ,  $k_{\text{OH}^-}$ ,  $k_{\text{HA}}$  และ  $k_{\text{A}^-}$  เป็นค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งเป็นกรด  $\text{H}^+$  เบส  $\text{OH}^-$  กรด HA และเบส  $\text{A}^-$  ตามลำดับ จะเห็นได้ว่ากรณีของ general acid-base catalysis จะมีเทอมอื่น ๆ นอกเหนือจาก  $\text{H}^+$  และ  $\text{OH}^-$  มาเกี่ยวข้องด้วย

ถ้าในสารละลายถูกควบคุมด้วยบัฟเฟอร์ (buffer)  $\text{H}_3\text{O}^+$  และ  $\text{OH}^-$  จะไม่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา เพราะฉะนั้น  $k_{\text{H}^+}$  และ  $k_{\text{OH}^-}$  ตัดออกไปได้ อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นกับความเข้มข้นของกรดที่ไม่แตกตัว (undissociated acid) HA และความเข้มข้นของคู่เบส (conjugate base)  $\text{A}^-$  และถ้าปฏิกิริยาแบบเกิดขึ้นเองมีค่าน้อยมาก สมการ (3.53) จะได้เป็น

$$k = k_{\text{HA}} [\text{HA}] + k_{\text{A}^-} \cdot [\text{A}^-] \dots (3.54)$$



ปฏิกิริยานี้จะศึกษาที่ pH ต่างกัน 2 ค่า ค่า  $[HA]/[A^-]$  จะเป็นค่าคงที่ที่ทราบได้ 2 ค่า เช่นกัน สมมติให้เป็น  $x_1$  และ  $x_2$  ตามลำดับ เพราะฉะนั้นที่ pH ค่าหนึ่ง  $[A^-] = \frac{[HA]}{x_1}$  และอีกค่าหนึ่ง  $[A^-] = \frac{[HA]}{x_2}$  แทนค่า  $[A^-]$  ลงในสมการ (3.54)

$$k = k_{HA}[HA] + k_{A^-} \cdot \frac{[HA]}{x_1}$$

$$= \left( k_{HA} + \frac{k_{A^-}}{x_1} \right) [HA] \dots\dots (3.55)$$

เขียนกราฟระหว่าง  $k$  กับ  $[HA]$  จะได้กราฟเส้นตรงความชันเป็น  $k_{HA} + \frac{k_{A^-}}{x_1}$  สำหรับที่ pH อีกค่าหนึ่ง จะได้

$$k = k_{HA}[HA] + k_{A^-} \cdot \frac{[HA]}{x_2}$$

$$= \left( k_{HA} + \frac{k_{A^-}}{x_2} \right) [HA] \dots\dots (3.56)$$

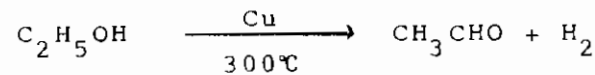
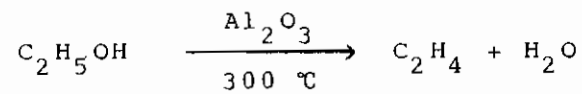
เขียนกราฟระหว่าง  $k$  กับ  $[HA]$  จะได้กราฟเส้นตรงความชันเป็น  $k_{HA} + \frac{k_{A^-}}{x_2}$  ค่าความชันที่ได้ 2 ค่านี้ นำไปหาค่า  $k_{HA}$  และ  $k_{A^-}$  ได้

ใช้วิธีการแบบนี้ สามารถจะหาค่าคงที่อัตราทั้ง 5 ค่าในสมการ (3.53) ได้ และจะได้ค่า  $k$  ของปฏิกิริยารวมที่อุณหภูมิ และ pH ที่กำหนดให้ เบลล์ (Bell) และโจนส์ (Jones) ได้หาค่าคงที่ของปฏิกิริยาไอโอดีนเนชัน (iodination) ของอาซิโตน ได้คือ  $k_o = 5 \times 10^{-10} s^{-1}$ ,  $k_{H^+} = 1.6 \times 10^{-3} dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ ,  $k_{OH^-} = 15 dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ ,  $k_{HA} = 5 \times 10^{-6} dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$  และ  $k_{A^-} = 15 \times 10^{-6} dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$

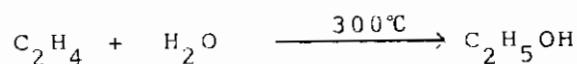
### 3.5.2) คະตะลิตสิสประเภทวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalysis)

มีปฏิกิริยาจำนวนมากที่เกิดขบวนการคะตะลิตสิสที่มีพหุหน้าระหว่างวัฏภาคของระบบที่มีมากกว่าหนึ่งวัฏภาค เช่น ก๊าซ-ของแข็ง ของเหลว-ของแข็ง ซึ่งตัวเร่งที่ใช้มักเป็นของแข็ง อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่อยู่ตรงผิวรอยต่อ คະตะลิตสิสประเภทนี้ ในขบวนการอุตสาหกรรมใช้กันมาก เช่น

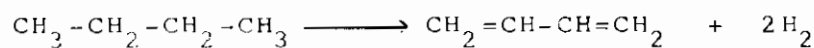
1) การสลายตัวของสารอินทรีย์ (Organic decompositions) เช่นการเตรียมเอทิลีน และอะซีทัลดีไฮด์ จากเอทานอล โดยใช้อลูมิเนียมออกไซด์และทองแดงเป็นตัวเร่งตามลำดับ



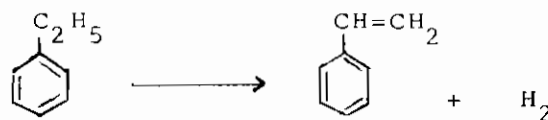
2) การไฮเดรตของสารไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อิ่มตัว (Hydration of unsaturated hydrocarbons) เช่น การเตรียมเอทานอลจากการไฮเดรตของเอทิลีนที่ความดันสูง โดยใช้กรดฟอสฟอริกที่ถูกดูดซับ (adsorbed) อยู่บนซีไลต์ (celite) เป็นตัวเร่ง



3) การดีไฮโดรจีเนชัน (Dehydrogenation) เช่นการเตรียม 1,3-บิวตาไดอีนจากบิวเทน โดยใช้อลูมิเนียมออกไซด์-โครเมียม (III) ออกไซด์เป็นตัวเร่ง



การเตรียมสไตรีนจากเอทิลเบนซีน ที่ 650°C โดยใช้เหล็กออกไซด์เป็นตัวเร่ง

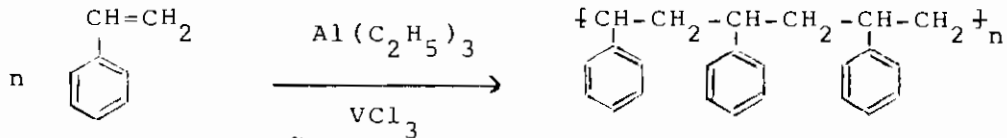


4) การไฮโดรคลอรีนชัน (Hydrochlorination) เช่น การเตรียมไวนิลคลอไรด์จากปฏิกิริยาระหว่างอะเซทิลีน คับกรดเกลือ ที่ 200°C โดยใช้ เมอร์คิวริกคลอไรด์บนถ่าน (charcoal) เป็นตัวเร่ง



5) การเตรียมโพลิเมอร์โดยใช้ซีเกลอร์-นาคตา อะตะลิสต์ (Ziegler-Natta catalysts) เช่นการเตรียมโพลีสไตรีน (polystyrene) โดยใช้อลูมิเนียมไตรเอทิล  $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$  กับวานาเดียมไตรคลอไรด์ ( $\text{VCl}_3$ ) เป็นตัวเร่ง จะได้โพลีสไตรีนที่มีคุณสมบัติพิเศษ คือมีการเรียงตัวเป็นระเบียบและ

ความหนาแน่นสูง



ผลิตภัณฑ์ที่ได้แบบนี้เรียกไอโซแทกติกโพลิสไตรีน (isotactic polystyrene)

ก) กลไกของปฏิกิริยาของกาซ-ของแข็ง (Mechanism of gas-solid reactions)

ในอุตสาหกรรมส่วนใหญ่ ปฏิกิริยาจะคะตะลิสต์มักเกิดระหว่างกาซกับของแข็ง ขบวนการคะตะลิสต์จึงเกิดที่ผิวหน้าระหว่างกาซกับของแข็ง (gas-solid interface) กลไกของปฏิกิริยาพวกนี้ อาศัยทฤษฎีของแลงเมียร์ (Langmuir) ที่กล่าวว่า

- 1) การเคลื่อนที่ของโมเลกุลกาซจะเข้าหาผิวหน้า (surface) โดยการแพร่ (diffusion)
- 2) จะเกิดการดูดซับ (adsorption) ในโมเลกุลสารตั้งต้นบนพื้นผิว โดยเกิดการดูดซับแบบเคมี (chemisorption) คือมีพันธะที่แข็งแรง โอกาสจะหลุดออกก็ยาก
- 3) ปฏิกิริยาปฏุม จะเกิดระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับ (adsorbed) กับโมเลกุลในสถานะกาซ
- 4) จะเกิดการคายออก (desorption) ของโมเลกุลของผลิตภัณฑ์หลุดออกมาจากผิวหน้า
- 5) การเคลื่อนที่ของโมเลกุลกาซจากผิวหน้าจะเกิดโดยการแพร่ (diffusion)

ข) การดูดซับไอโซเธอร์มแบบแลงเมียร์ (Langmuir adsorption isotherm)

การที่จะศึกษาการดูดซับแบบเคมี (chemisorption) จะต้องพิจารณาจำนวนโมเลกุลที่ถูกดูดซับ (adsorbed) ที่สภาวะสมดุล เนื่องจากมีตัวแปรมาก เพราะฉะนั้นถ้าให้อุณหภูมิคงที่ จำนวนการดูดซับจะเป็นฟังก์ชันกับความดัน เราเรียกการศึกษานี้ว่าการดูดซับไอโซเธอร์ม (adsorption isotherm) โดยจะศึกษาของแลงเมียร์ (Langmuir) ซึ่งเป็นการเกิดการดูดซับที่ง่ายที่สุด โดยมีสมมติฐานว่า

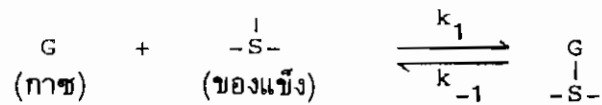
- 1) การดูดซับโมเลกุลของกาซจะเกิดไปเรื่อย ๆ บนผิวหน้า (surface) จนกระทั่งเต็ม แต่จะมีเพียงชั้นเดียว (single layer or monolayer)
- 2) การดูดซับจะเกิดอยู่กับที่ (localise)
- 3) ไม่คิดแรงกระทำระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับ เพราะฉะนั้นความร้อนของการดูด

ชัด (heat of adsorption) ไม่ขึ้นกับเศษส่วน (fraction) ของผิวหน้าที่ไม่ว่าง (surface covered)

อัตราการดูดซับจะขึ้นกับ

- 1) อัตราการชนของโมเลกุลก๊าซกับผิวหน้าซึ่งเป็นสัดส่วนกับความดัน (p)
- 2) ถ้าให้  $\theta$  เป็นเศษส่วน (fraction) ของผิวหน้าที่ไม่ว่าง (surface covered) เพราะฉะนั้นโอกาสของโมเลกุลของก๊าซที่จะเข้าไปในตำแหน่งว่าง (vacant site) จะเท่ากับ  $(1-\theta)$
- 3) ถ้า  $E_a'$  เป็นพลังงานกระตุ้นของการดูดซับ อัตราการดูดซับจะเป็นสัดส่วนกับ  $-E_a'/RT$

พิจารณาการดูดซับและการคายออกข้างล่างนี้



ที่สภาวะสมดุล อัตราการดูดซับ = อัตราการคายออก (desorption)

$$k_1 p (1 - \theta) = k_{-1} \theta$$

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{k_1}{k_{-1}} p \quad \dots (3.57)$$

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = Kp \quad \dots (3.58)$$

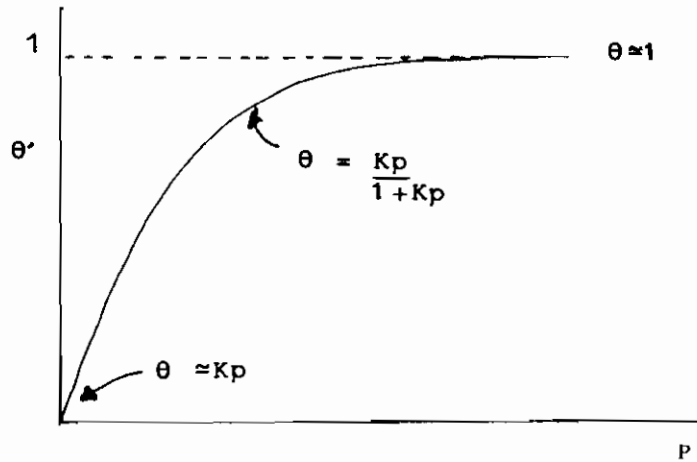
โดยที่  $K = \frac{k_1}{k_{-1}}$  จากสมการ (3.58) จะได้

$$\theta = Kp - Kp\theta$$

$$\theta(1 + Kp) = Kp$$

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad \dots (3.59)$$

สมการที่ (3.59) เป็นสมการการดูดซับไอโซเทอร์มแบบแลงเมียร์ ถ้าเขียนกราฟระหว่าง  $\theta$  กับ  $p$  จะได้กราฟตามรูป 3.10



รูปที่ 8.10 ความสัมพันธ์ระหว่างเศษส่วน (fraction) ของผิวหน้าที่ไม่ว่าง (surface covered) กับความดัน

จะเห็นได้ว่ากรณีความดันต่ำ ๆ  $\theta$  จะมีค่าประมาณเท่ากับ  $K_p$  แต่พอความดันสูง ๆ  $\theta$  จะมีค่าประมาณเท่ากับ 1 หมายถึงผิวหน้า (surface) จะเต็มเกือบหมด

อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเป็นสัดส่วนกับ  $\theta$  เพราะฉะนั้นถ้าเป็นปฏิกิริยาหนึ่งโมเลกุล

$$v = -\frac{dp}{dt} = k\theta \quad \dots (3.60)$$

กรณีที่ความดันต่ำ ๆ  $\theta \sim K_p$  เพราะฉะนั้นสมการอัตราจะเป็น

$$\begin{aligned} v &= kK_p \\ &= k'p \end{aligned} \quad \dots (3.61)$$

กรณีความดันปกติ

$$\begin{aligned} \theta &= \frac{K_p}{1+K_p} \\ v &= k \left( \frac{K_p}{1+K_p} \right) \end{aligned} \quad \dots (3.62)$$

และกรณีความดันสูง ๆ  $\theta \sim 1$

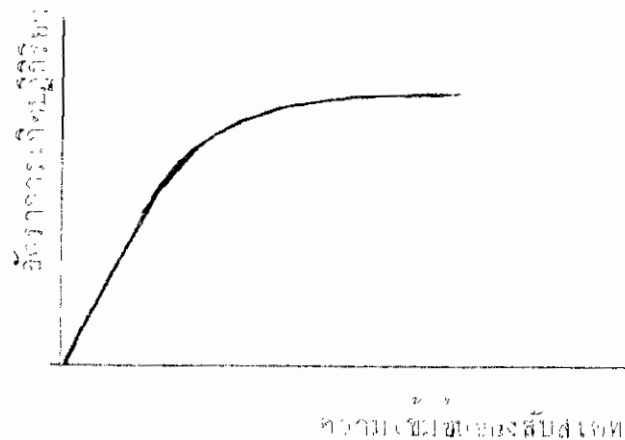
$$v = k \quad \dots (3.63)$$

กรณีสุดท้ายสมการที่ (3.63) จะเป็นปฏิกิริยาอันดับศูนย์ ตัวอย่างเช่นปฏิกิริยาการสลายตัวของแอมโมเนียบนโลหะทังสเตน ที่ความดันประมาณ 20 ทอร์รี่ (torr) จะเป็นปฏิกิริยาอันดับศูนย์

นอกจากปฏิกิริยาอะตอมลิซิสที่กล่าวมาแล้ว ยังมีอีกประเภทหนึ่งที่สำคัญและควรกล่าวถึงเป็นกรณีเฉพาะ คือปฏิกิริยาอะตอมลิซิสด้วยเอนไซม์ (enzyme catalysis)

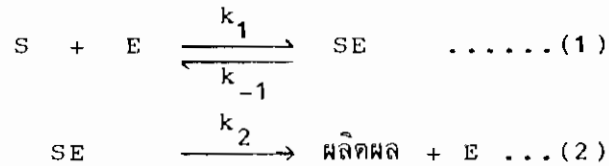
### 3.5.3) อะตอมลิซิสด้วยเอนไซม์

เอนไซม์เป็นตัวเร่งทางชีววิทยาที่มีความสำคัญมาก เอนไซม์แต่ละตัวจะมีหน้าที่เฉพาะอย่างในระบบอวัยวะของสิ่งมีชีวิต เช่น เปปซิน (pepsin) ซึ่งผลิตจากกระเพาะอาหารจะเป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของโปรตีน ยูเรียส (Urease) เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาการเปลี่ยนยูเรีย (urea) ไปเป็นแอมโมเนียและคาร์บอนไดออกไซด์ เอนไซม์เป็นสารประกอบประเภทโปรตีน มีน้ำหนักโมเลกุลสูงมากอยู่ในช่วงประมาณ 6,000 ถึงหลาย ๆ ล้าน และมีประมาณ 150 ชนิดที่สามารถแยกมาอยู่ในรูปผลึกได้ ปฏิกิริยาเอนไซม์อะตอมลิซิส เป็นปฏิกิริยาที่เกิดเร็วมาก (fast reactions) การศึกษาจึงต้องใช้เทคนิคเฉพาะอย่าง เช่น สโตบโฟลว์ โฟโตมิเตอร์ เป็นต้น และมีพฤติกรรมการเร่งปฏิกิริยาคล้ายกับตัวเร่งแบบวิวิธพันธ์ จึงมักมีผู้เรียกเอนไซม์ว่า 'microheterogeneous catalysts' การศึกษาทางจลนศาสตร์ค่อนข้างยุ่งยากเนื่องจากมีกลไกที่ซับซ้อนและมีแหล่งที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา (active sites) มาก จึงมักทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นซึ่งนิยมเรียก สับสเตรท (substrate) ได้หลายทาง ปฏิกิริยาพวกนี้มักเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเมื่อเทียบกับสับสเตรท (S) กรณีที่ความเข้มข้นของสับสเตรทต่ำ แต่ถ้าความเข้มข้นของสับสเตรทสูงขึ้น กฎอัตราจะเปลี่ยนไปเป็นอันดับศูนย์ ดังแสดงในรูป (3.11)



รูปที่ 3.11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นของสับสเตรท (substrate) เมื่อมีเอนไซม์เป็นตัวเร่ง

การศึกษาทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาที่ถูกเร่งด้วยเอนไซม์ ที่รู้จักกันดี คือกลไกของไมเคิลลิส-เมนเทน (Michaelis Menten Mechanism) ซึ่งเริ่มที่สับสเตรต S ถูกเร่งด้วยเอนไซม์ E ได้คอมเพล็กซ์เป็น SE (substate-enzyme complex) ซึ่งสามารถสลายตัวกลับคืนเป็นเอนไซม์และสับสเตรตอีกหรืออาจสลายตัวต่อไปเป็นผลิตภัณฑ์กับเอนไซม์กลับคืนมาตามปฏิกิริยาข้างล่างนี้



$k_1$  เป็นค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาการเกิดคอมเพล็กซ์  $k_{-1}$  เป็นค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาย้อนกลับ และ  $k_2$  เป็นค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาการสลายตัวไปเป็นผลิตภัณฑ์

โดยวิธี Steady-state approximation จะได้

$$\frac{d[SE]}{dt} = k_1[S][E] - k_{-1}[SE] - k_2[SE] = 0 \dots (3.64)$$

เมื่อ  $[E]$  เป็นความเข้มข้นของเอนไซม์  $[S]$  เป็นความเข้มข้นของสับสเตรต และ  $[SE]$  เป็นความเข้มข้นของคอมเพล็กซ์

ถ้าให้  $[E]_0$  เป็นความเข้มข้นเริ่มต้นของเอนไซม์ ความเข้มข้น  $[E]$  ของเอนไซม์ที่เวลาใด ๆ ที่ยังไม่ได้ไปเป็นคอมเพล็กซ์จะเท่ากับ  $[E]_0 - [SE]$  ส่วนความเข้มข้นของ  $[S]$  มีค่ามากกว่า  $[E]$  มาก เพราะฉะนั้นความเข้มข้น  $[S]$  ถือว่าเปลี่ยนแปลงน้อยมาก แทนค่า  $[E]$  เท่ากับ  $[E]_0 - [SE]$  ลงในสมการ (3.64) จะได้

$$[SE] = \frac{k_1[S][E]_0}{k_1[S] + k_{-1} + k_2} \dots\dots (3.65)$$

อัตราการเกิดปฏิกิริยาคิดจากขั้นกำหนดอัตรา (rate determining step) คือ ขั้นที่ 2 เพราะฉะนั้น

$$v = \frac{d[\text{Product}]}{dt} = k_2[SE] \dots\dots (3.66)$$

แทนค่า  $[SE]$  จากสมการ (3.65) ลงใน (3.66) จะได้

$$v = \frac{k_2[S][E]_0}{[S] + (k_{-1} + k_2)/k_1} \dots\dots (3.67)$$

ค่า  $(k_{-1} + k_2) / k_1$  เรียกว่าค่าคงที่ ไมเคิลลิส (Michaelis constant,  $K_m$ ) และสมการ (3.67) เรียกว่า สมการไมเคิลลิส (Michaelis equation)  
 สมการ (3.67) อาจเขียนง่าย ๆ เป็น

$$v = \frac{k_2 [S][E]_0}{[S] + K_m} \quad \dots\dots (3.68)$$

อาจใช้ค่าคงที่สมดุลมาคิดก็ได้โดยพิจารณาขั้นตอนแรกสมการ (1)

$$K = \frac{([E]_0 - [SE])[S]}{[SE]}$$

จัดเรียงใหม่จะได้

$$[SE] = \frac{[S][E]_0}{[S] + K} \quad \dots\dots (3.69)$$

แทนค่า [SE] ในสมการ (3.66)

$$v = k_2 \frac{[S][E]_0}{[S] + K} \quad \dots\dots (3.70)$$

สมการ (3.70) เหมือนกับสมการ (3.68) เมื่อค่าคงที่สมดุล  $K$  คือค่าคงที่ไมเคิลลิส  $K_m$

อัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าสูงสุด (The maximum reaction rate,  $v_{max}$  หรือ limiting reaction rate) เมื่อเอนไซม์ไปเป็นคอมเพลกซ์ (SE) หมด ความเข้มข้น [SE] จะเท่ากับ  $[E]_0$  อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะได้เป็น

$$v_{max} = k_2 [E]_0 \quad \dots\dots (3.71)$$

แทนค่าสมการ (3.71) ลงใน (3.68) จะได้

$$v = \frac{v_{max} [S]}{[S] + K_m} \quad \dots\dots (3.72)$$



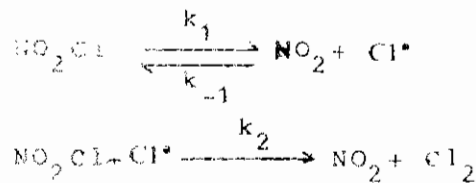
สมการ (3.72) สามารถเปลี่ยนให้อยู่ในรูปสมการเส้นตรงได้คือ

$$\frac{1}{v} = \frac{K_m}{v_{\max}} [S] + \frac{1}{v_{\max}} \quad \dots (3.73)$$

เขียนกราฟระหว่าง  $\frac{1}{v}$  กับ  $\frac{1}{[S]}$  จะได้กราฟเส้นตรงมีความชันเท่ากับ  $K_m/v_{\max}$  และจุดตัดแกนตั้ง (intercept) เท่ากับ  $\frac{1}{v_{\max}}$  สามารถหาค่า  $v_{\max}$  และค่า  $K_m$  ได้

### แบบฝึกหัดบทที่ 3

1. ปฏิกิริยา ไฮโดรไลซิสของเพอร์คลอเรต --- เพอร์คลอเรต ถือว่าเกิดกลไกตามทฤษฎีของลินเดอมานน์ ถ้าค่าคงที่อัตราที่มีพารามิเตอร์  $\log A = 10.7$  และ  $E^* = 55 \text{ kcal.mol}^{-1}$  ที่อุณหภูมิ 765 K กำหนดค่า  $k = 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$  ที่ความดัน 1 Torr. จงคำนวณค่า  $k_{\infty}$  ที่ 765 K และอัตราส่วน  $k_{2/k_{-1}}$
2. จากปฏิกิริยาข้างล่างนี้



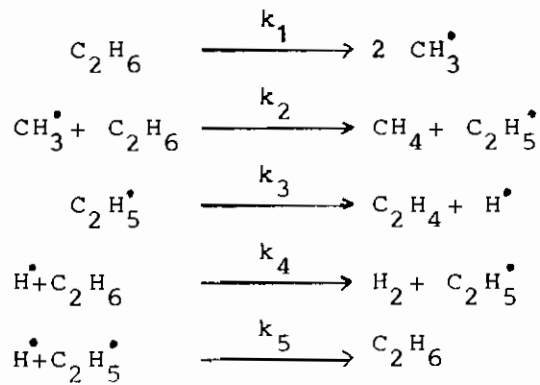
จงแสดงการหากฎอัตราของปฏิกิริยานี้

3. ค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาระหว่างเปอร์ซัลเฟตกับไฮโดรไดต์อออน ที่เปลี่ยนแปลงไปกับความแรงไอออน ได้ผลตามตาราง

I (mol.litre <sup>-1</sup> )	0.00245	0.00365	0.00445	0.00645	0.00845	0.01245
k (litre.mole <sup>-1</sup> .sec <sup>-1</sup> )	1.05	1.12	1.16	1.18	1.26	1.39

จงหาค่า  $Z_A Z_B$  โดยประมาณ ถ้าขึ้นกำหนดอัตราคือปฏิกิริยาระหว่างเปอร์ซัลเฟตอออนกับไฮโดรไดต์อออน จงหาประจุของเปอร์ซัลเฟตอออน

4. จงคำนวณค่าคงที่อัตรา  $k$  ที่ 273 K สำหรับปฏิกิริยาหนึ่งโมเลกุล (unimolecular) ในขั้นตอนการชนที่ให้เกิดสารกระตุ้น โดยกำหนดพลังงานกระตุ้น  $167 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ,  $S = 12$  และการชน  $= 10^{12}$
5. จงหาอัตราส่วนระหว่างค่าคงที่อัตราที่คำนวณโดยทฤษฎีการชนกับที่คำนวณโดยใช้ทฤษฎีของลินเดอมานน์ของปฏิกิริยาหนึ่งโมเลกุล ซึ่งมีค่าพลังงานกระตุ้น  $80 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ,  $S = 8$  และการชน  $= 10^{12}$  ที่ 273 K
6. ปฏิกิริยาการสลายตัวของ  $\text{C}_2\text{H}_6$  มีกลไกดังนี้



จงแสดงว่าปฏิกิริยานี้ เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง

7. ปฏิกิริยาอันดับสองระหว่างโบรโมอะซีเตตไอออนกับไฮดรอกไซด์ไอออน ซึ่งเป็นเกลือของโปตัสเซียม



สารตั้งต้นใช้ความเข้มข้นเท่ากันทั้ง 2 ตัว ค่าคงที่อัตราที่ความเข้มข้นเปลี่ยนไปเป็นดังนี้

$k \text{ (dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}\text{)}$	0.298	0.309	0.324	0.343	0.336
ความเข้มข้นเริ่มต้น $(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \times 10^3$	0.5	0.7	1.0	1.4	2.0

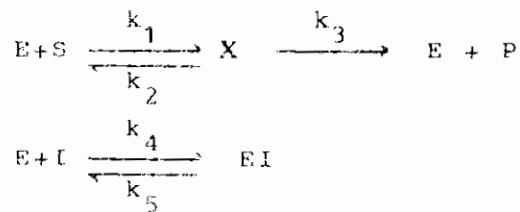
จงคำนวณหาค่าคงที่อัตรา เมื่อสัมประสิทธิ์เอกวัตต์ = 1 สมมติว่าค่าคงที่เดบาย-ฮักเกน =  $0.51 \text{ dm}^{\frac{3}{2}} \cdot \text{mol}^{-\frac{1}{2}}$

8. ในปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของเมทิลไฮโดรซินนามेट (methyl hydrocinnamate) ซึ่งมีเอนไซม์ไคโมไทรพิน (chymotrypsin) ที่  $25^\circ\text{C}$  pH = 7.6 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้น วัดที่ความเข้มข้นของเมทิลไฮโดรซินนามेटต่าง ๆ กัน ได้ผลดังนี้

$c \times 10^3 \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{)}$	30.8	14.6	8.57	4.60	2.24
อัตราเริ่มต้น $\times 10^8 \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	20	17.5	15.0	11.5	7.5

จงคำนวณหา  $v_{\text{max}}$  และค่าคงที่ไมเคิลลิส (Michaelis constant, K)

9. จงหสมการอัตราของปฏิกิริยาที่มีกลไกตามข้างล่างนี้ โดยใช้ steady-state



กรณีที่  $[S] \gg [E]_0$  และ  $[I] \gg [E]_0$

10. จากผลการทดลองการสลายตัวของ  $NH_3$  บนหลอดทั้งสแตน ที่  $856^\circ C$  วัดความดันที่เวลาต่าง ๆ ได้ผลดังนี้

ความดันทั้งหมด (torr)	228	250	273	318
เวลา (s)	200	400	600	1000

จงคำนวณหาค่าคงที่อัตรา และอันดับของปฏิกิริยา