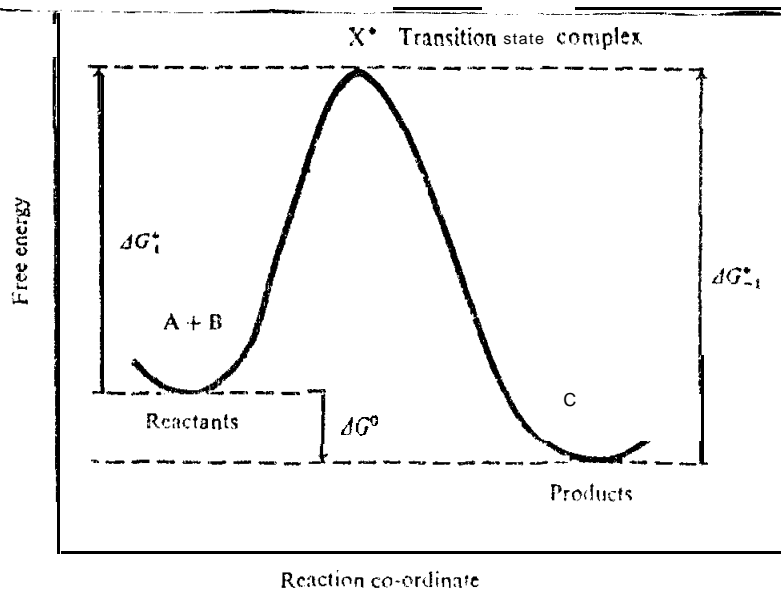
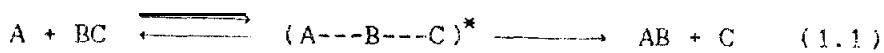


บทที่ 1

จลนพลศาสตร์เคมี (Chemical Kinetics)

วิชาจลนพลศาสตร์เคมีในเบื้องต้นจะเกี่ยวข้องกับการวัดอัตราเร็วของปฏิกิริยา (rate of reactions) และกลไกปฏิกิริยา (reaction mechanisms) โดยทั่วไปปฏิกิริยาเชิงไอออน (ionic reactions) จะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ยกเว้นในกรณีที่มีการจัดเรียงตัวใหม่ (rearrangement) ของอะตอมภายในโมเลกุลเพื่อให้เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา ปฏิกิริยาของสารประกอบโคเวเลนต์ (covalent compounds) มักจะเกิดขึ้นช้ากว่าพวกเชิงไอออน ปฏิกิริยาใดๆจะเกิดขึ้นได้เมื่อโมเลกุลของสารตั้งต้น (reactants) หรือ ไอออนของสารตั้งต้นได้รับพลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy, E_a) ในปริมาณที่เหมาะสม แล้วเปลี่ยนเป็นสารผลิตภัณฑ์ (products) โดยผ่าน "สภาวะทรานซิชัน" (transition state) ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาการแทนที่ (substitution reaction) ซึ่งเขียนสมการได้ดังนี้



รูปที่ 1.1 แสดงการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระ (free energy) ในปฏิกิริยา

(A---B---C)* เป็น "สารเชิงซ้อนกัมมันต์" (activated complex) ซึ่งมีพลังงานสูงสุดและเป็นตัวกำหนดโครงสร้างของสารผลิตภัณฑ์ที่จะเกิดขึ้นด้วย

การกระตุ้นโมเลกุลเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเคมี จะเกิดขึ้นจากการชนกันของโมเลกุลในสารละลาย หรือการแลกเปลี่ยนพลังงานกับสิ่งแวดล้อมโดยโมเลกุล อัตราเร็วปฏิกิริยาจะถูกกำหนดโดยอัตราเร็วในการเกิดสารเชิงซ้อนกัมมันต์ โดยจะเกิดการเปลี่ยนแปลงภายในสารเชิงซ้อนกัมมันต์ แล้วสลายตัวให้สารผลิตภัณฑ์ ปัจจัยสำคัญที่มีผลต่ออัตราเร็วปฏิกิริยา คือ อุณหภูมิ ความเข้มข้นของสารตั้งต้น และตัวเร่งในปฏิกิริยา ถ้าปฏิกิริยาเป็นแบบเชิงไอออน อัตราเร็วปฏิกิริยาจะขึ้นกับความแรงเชิงไอออน (ionic strength) ด้วย การวัดอัตราเร็วปฏิกิริยาทำได้โดยวัดอัตราเร็วที่สารตั้งต้นลดลงหรืออัตราเร็วที่สารผลิตภัณฑ์เกิดขึ้น

สำหรับปฏิกิริยาเคมีโดยทั่วไป ความเข้มข้นของสารละลายจะใช้หน่วย โมลาร์ การติดตามความเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้น อาจทำได้โดยวิธีทางเคมี หรือใช้เครื่องมือทางสเปกโทรสโกปี

1.1 อัตราเร็วปฏิกิริยา

การจําแนกประเภทของปฏิกิริยาเคมีอาจทำได้ 2 วิธี คือ

1) พิจารณาจากจํานวนโมเลกุลที่เข้าทำปฏิกิริยาจนเกิดสารผลิตภัณฑ์ วิธีนี้เป็นการพิจารณาโมเลกุลารวติ (molecularity) ของสารตั้งต้น เช่น

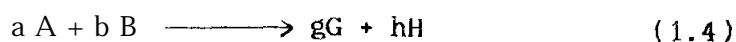


ในกรณีสมการ (1.2) ปฏิกิริยาจะเป็นแบบโมเลกุลเดียว (unimolecular) คือเริ่มจากสารตั้งต้นชนิดเดียว ในขณะที่



เป็นแบบโมเลกุลคู่ (bimolecular) คือมีการรวมตัวกันของโมเลกุล A กับ B ทำให้เกิดสารผลิตภัณฑ์ C

2) พิจารณาข้อมูลจากการทดลองทางจลนพลศาสตร์เคมี เรียกว่า อันดับปฏิกิริยา (reaction order) โดยอาศัยสมการการเกิดปฏิกิริยาเป็นแนวทาง และผลการทดลองเป็นเครื่องบอกอันดับที่แท้จริง พิจารณาปฏิกิริยาเคมีต่อไปนี้



อัตราเร็วปฏิกิริยาอาจเขียนได้ว่า

$$-\frac{d[A]}{dt}, \quad -\frac{d[B]}{dt}, \quad +\frac{d[G]}{dt}, \quad +\frac{d[H]}{dt} \quad (1.5)$$

โดยที่ t เป็นเวลา [] หมายถึงความเข้มข้นของสาร มีหน่วยเป็นโมลาร์ หรือ โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร

เครื่องหมายบวกหรือลบ จะแสดงการเพิ่มขึ้นหรือลดลงของสารต่างๆที่มีอยู่ในปฏิกิริยา จากสมการ (1.4) และ (1.5) จะเขียนความสัมพันธ์ของอัตราการเพิ่มหรือลดลงของความเข้มข้นของสารชนิดต่างๆ ในปฏิกิริยาได้ดังนี้

$$\frac{1}{a} \left(-\frac{d[A]}{dt} \right) = \frac{1}{b} \left(-\frac{d[B]}{dt} \right) = \frac{1}{g} \left(\frac{d[G]}{dt} \right) = \frac{1}{h} \left(\frac{d[H]}{dt} \right) \quad (1.6)$$

คุณสมบัติอื่นๆ ที่มีความสัมพันธ์เชิงเส้นกับความเข้มข้นอาจนำมาใช้ในการศึกษาจลนพลศาสตร์เคมีได้ เช่น ความดันในปฏิกิริยาที่มีสถานะก๊าซเข้ามาเกี่ยวข้องด้วย หรือ คุณสมบัติการดูดกลืนแสง (absorbance) ในช่วงความยาวคลื่นต่างๆ เป็นต้น

ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราเร็วปฏิกิริยา ความเข้มข้นของสารตั้งต้น ความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์ และ ตัวเร่ง(ถ้ามี) เรียกว่าสมการอัตราเร็วปฏิกิริยา (rate equation) จากสมการ (1.4) จะเขียนสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาได้ว่า

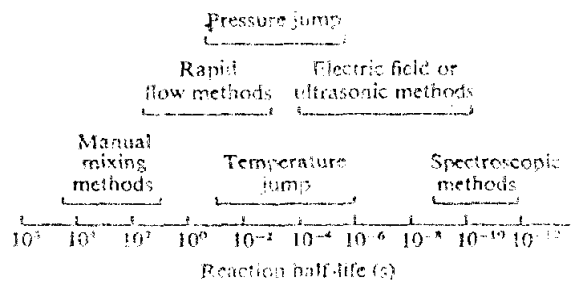
$$\text{อัตราเร็วปฏิกิริยา} = k [A]^x [B]^y \quad (1.7)$$

โดยที่ k เป็นค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาจำเพาะ (specific rate constant) x และ y เป็นค่าที่ได้จากการทดลองเท่านั้น

ค่า $(x+y)$ จะเป็นอันดับปฏิกิริยา x และ y แต่ละตัว จะเป็นอันดับซึ่งสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารแต่ละชนิด เช่น ในกรณีนี้จะเป็นอันดับที่สัมพันธ์กับความเข้มข้นของ A และ B ตามลำดับ ค่า x และ y อาจจะเป็นศูนย์ จำนวนเต็ม เศษส่วน หรือติดลบก็ได้ หน่วยของค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาจำเพาะ จะขึ้นอยู่กับอันดับปฏิกิริยา ถ้าให้อันดับปฏิกิริยาเป็น n แล้ว หน่วยของค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาจำเพาะจะเป็น (โมล/ลูกบาศก์เดซิเมตร) $^{1-n}$ เวลา $^{-1}$

ในทางปฏิบัติ การแบ่งจำพวกปฏิกิริยาเคมีแบบที่ 1 (ใช้โมเลกุลสารตั้งต้น) มักใช้ในกรณีที่เกี่ยวข้องกับกลไกปฏิกิริยา โดยจะหมายถึง จำนวนอะตอม โมเลกุล หรือไอออนที่ใช้ในการเกิดสารเชิงซ้อนกัมมันต์

โดยทั่วไป ถ้าปฏิกิริยาไม่ซับซ้อนนัก อัตราเร็วที่สามารถติดตามได้โดยวิธีการทดลองธรรมดาจะเป็นขั้นตอนที่ช้าที่สุดในปฏิกิริยา เรียกว่าเป็นขั้นกำหนดอัตราเร็วปฏิกิริยา (rate determining step) ในกรณีที่ปฏิกิริยามีขั้นมูลฐาน (elementary step) หลายขั้น โดยแต่ละขั้นเกิดขึ้นในช่วงเวลาต่างกัน การศึกษาขั้นมูลฐานเหล่านี้จะทำได้โดยเลือกวิธีการที่เหมาะสมกับครึ่งชีวิตของขั้นตอนเหล่านั้น (ดูรูปที่ 1.2)



รูปที่ 1.2 วิธีการที่เหมาะสมกับครึ่งชีวิต ในช่วงต่างๆ

1.2 ผลของอุณหภูมิต่ออัตราเร็วปฏิกิริยา

ในสมัยแรกของการศึกษาปฏิกิริยาเคมี ฮูด (Hood ค.ศ. 1878) ได้ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา (k) กับอุณหภูมิสัมบูรณ์ (absolute temperature, T) และสามารถเขียนสมการแสดงความสัมพันธ์ออกมาได้ว่า

$$\ln k = A - \frac{B}{T} \quad (1.8)$$

ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่สมดุล (equilibrium constant, K) และอุณหภูมิ ตามหลักวิชาอุณหพลศาสตร์จะเขียนโดยเริ่มจาก

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (1.9)$$

สมการที่ 1.9 นี้เรียกว่า สมการวานท์ฮอฟ (Van't Hoff)

โดยที่
$$\frac{d(\Delta G^\circ)}{dT} = -\Delta S^\circ \quad (1.10)$$

ดังนั้น

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ + T \frac{d(\Delta G^\circ)}{dT} \quad (1.11)$$

สมการ (1.11) เป็นสมการกิบส์-เฮล์มโฮลทซ์ (Gibbs - Helmholtz) โดยที่

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (1.12)$$

ดังนั้น

$$\frac{d(\Delta G^\circ)}{dT} = -R \ln K = RT^2 \frac{d(\ln K)}{dT} \quad (1.13)$$

แทนค่า $\frac{d(\Delta G^\circ)}{dT}$ ในสมการ (1.13) ลงในสมการ (1.11)

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (1.14)$$

สมการ (1.14) เรียกว่าความสัมพันธ์ของวอนท์โฮฟ (Van't Hoff isochore) ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่สมดุลกับอุณหภูมิ

ในการที่ปฏิกิริยาเป็นแบบย้อนกลับได้ (reversible reaction)



ที่สมดุล

$$k_1 [A_e] [B_e] = k_{-1} [C_e] [D_e] \quad (1.16)$$

โดยที่ k_1 และ k_{-1} เป็นค่าคงที่ที่อัตราเร็วปฏิกิริยาในทิศทางไปและกลับตามลำดับ
 ในกรณีนี้ ค่าคงที่สมดุลมีค่าเป็น $\frac{k_1}{k_{-1}}$

วานท์ฮอฟฟ์ ได้เสนอว่าสมการ (1.14) น่าจะเขียนเป็น

$$\frac{d(\ln k_1)}{dT} - \frac{d(\ln k_{-1})}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (1.17)$$

เราสามารถแยกสมการนี้ออกเป็น 2 ส่วน คือ ส่วนที่เป็นปฏิกิริยาไปข้างหน้า และ
 ส่วนที่เป็นปฏิกิริยาย้อนกลับ คือ

$$\begin{aligned} \frac{d(\ln k_1)}{dT} &= \frac{E_1}{RT^2} + C \\ \frac{d(\ln k_{-1})}{dT} &= \frac{E_{-1}}{RT^2} + C \end{aligned} \quad (1.18)$$

โดยที่ $\Delta H^\circ = E_1 - E_{-1}$ และ C เป็นค่าคงที่ ซึ่งจากการทดลองพบว่า C
 มีค่าเป็นศูนย์ ดังนั้น

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (1.19)$$

อินทิเกรตสมการ (1.19) จะได้ผลว่า

$$\ln k = \frac{-E_a}{RT} + \text{ค่าคงที่} \quad (1.20)$$

หรือ

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (1.21)$$

สมการ (1.20) มีลักษณะเหมือนสมการ (1.8) ของชุด ส่วนสมการ 1.21 เป็นสมการสำคัญ ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยากับอุณหภูมิ

มีชื่อเรียกว่า สมการอาร์เรเนียส (Arrhenius) โดยที่ $e^{-E_a/RT}$ เป็นนิพจน์ ไบลดซ์มันน์ (Boltzmann expression) ซึ่งแสดงสัดส่วนของจำนวนโมเลกุลที่มีพลังงาน E_a โดย E_a เป็นพลังงานที่สารตั้งต้นจะต้องมี หรือได้รับก่อนจะเกิดปฏิกิริยาได้

1.3 การวิเคราะห์ผลที่ได้จากการศึกษาจลนพลศาสตร์เคมี

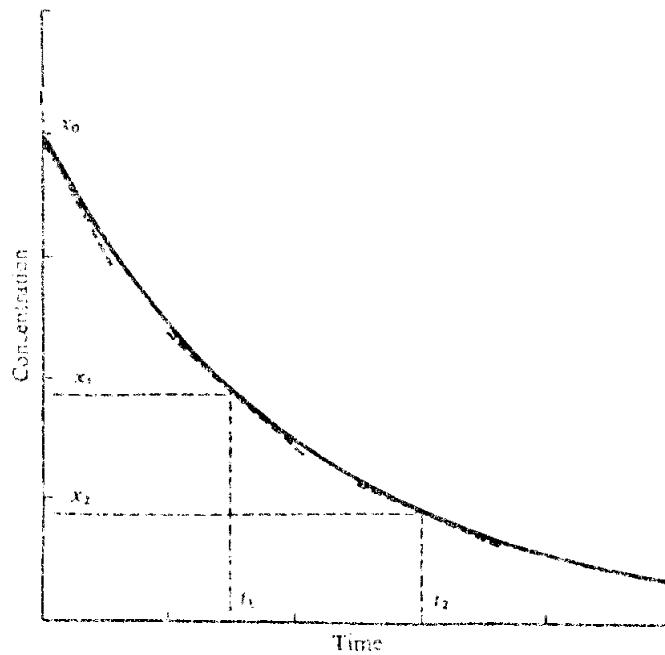
ในการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเคมี ข้อมูลที่สำคัญคือการเปลี่ยนแปลง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ ซึ่งสามารถวัดได้ทั้งทางตรงและทางอ้อม เช่น อาศัยคุณสมบัติทางแสง เป็นต้น ในการคำนวณค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาและอันดับปฏิกิริยา เราจำเป็นต้องเขียนสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาให้อยู่ในรูปแบบที่เหมาะสม โดยเหตุที่สมการอัตราเร็วปฏิกิริยาเป็นสมการอนุพันธ์ (differential equation) จึงมีวิธีคำนวณค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาและอันดับของปฏิกิริยาได้ 2 วิธี คือ

1.3.1 วิธีอนุพันธ์ (Differential Method)

วิธีนี้เป็นการใช้สมการอนุพันธ์โดยตรง โดยพจน์

$$\frac{d[x]}{dt} = \text{อัตราเร็วปฏิกิริยา}$$

และ $[x] = \text{ความเข้มข้นของสาร } x$



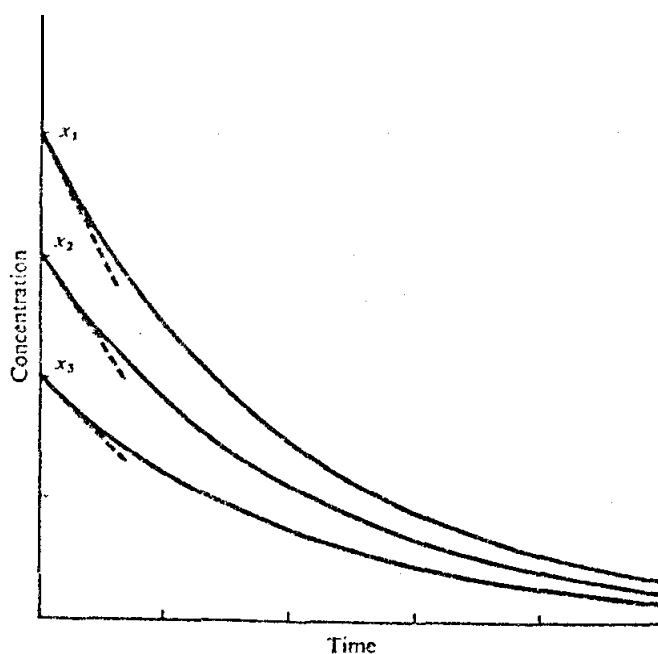
รูปที่ 1.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับเวลา และค่าความชัน $\frac{d[x]}{dt}$

เป็นเส้นประที่สัมพันธ์กับเส้นโค้ง ที่เวลา t_0 , t_1 และ t_2

เขียนกราฟผลการสัมพันธ์ระหว่าง $[x]$ กับ เวลา t จะหาความชัน $\frac{d[x]}{dt}$

ที่จุดต่างๆของ x ได้ นำค่านี้ไปแทนลงในสมการอัตราเร็วปฏิกิริยา ก็จะคำนวณค่าต่างๆได้ตามต้องการ (ดูรูปที่ 1.3) วิธีนี้ดูว่าจะเป็นวิธีง่ายๆ แต่ข้อเสียคือ ไม่มีความแม่นยำนัก เนื่องจากการคำนวณค่าความชันจากกราฟที่มีลักษณะเป็นเส้นโค้งนั้นทำได้ยาก

อย่างไรก็ตามเราสามารถคำนวณอัตราเร็วปฏิกิริยาจากกราฟชนิดนี้ให้แม่นยำขึ้นโดยใช้อัตราเร็วเริ่มต้น (initial rate) ซึ่งเป็นบริเวณจุดใกล้ๆกับเวลาศูนย์ แทนการหาความชันตามจุดต่างๆบนเส้นโค้งดังรูป 1.3 ปฏิกิริยาจะถูกทำให้ช้าโดยเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นเริ่มต้นไปเรื่อยๆ ดังรูป 1.4



รูปที่ 1.4 การหาอัตราเร็วปฏิกิริยา โดยอาศัยอัตราเร็วเริ่มต้น ($t = 0$)

อัตราเร็วปฏิกิริยาจะสัมพันธ์กับความเข้มข้น ดังนี้

$$v = k [c]^n \quad (1.23)$$

โดยที่

v = อัตราเร็วปฏิกิริยา

k = ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา

$[c]$ = ความเข้มข้นของสาร c

n = อันดับปฏิกิริยา

และ

$$\ln v = \ln k + n \ln [c] \quad (1.24)$$

ดังนั้น ถ้าเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln v$ กับ $\ln [c]$ จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชัน n (อันดับของปฏิกิริยา) และ จุดตัดเป็น $\ln k$

1.3.2 วิธีอินทิเกรต (Integration Method)

วิธีนี้จะแก้สมการอัตราเร็วปฏิกิริยาซึ่งเป็นสมการอนุพันธ์ โดยการอินทิเกรต (integration) เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับเวลา ซึ่งจะนำมาสู่ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา

ต่อไปจะพิจารณาการแก้สมการอัตราเร็วปฏิกิริยาอันดับต่างๆ

1.3.3 ปฏิกิริยาอันดับศูนย์ (Zeroth-order reaction)

ปฏิกิริยาอันดับศูนย์จะไม่พบบ่อยนักในธรรมชาติ เช่น ปฏิกิริยาในระบวมวิวิธพันธ์ (heterogeneous systems) และปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งอยู่ด้วย อัตราเร็วของปฏิกิริยาอันดับศูนย์จะไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้น

$$v = \frac{d[x]}{dt} = k \quad (1.25)$$

โดยที่ $[x]$ เป็นความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น อินทิเกรตสมการ (1.25) จะได้ว่า

$$\ln x = kt + c \quad (1.26)$$

เมื่อเวลา $t = 0$ จะไม่มีสารผลิตภัณฑ์เกิดขึ้น นั่นคือ $[x] = 0$ ดังนั้น $c = 0$ และ

$$x = kt \quad (1.27)$$

สมการ (1.27) เป็นสมการเส้นตรงที่มีความชันเป็น k และมีจุดตัดที่จุดกำเนิด หน่วยของ k จะเป็น (โมล/ลูกบาศก์เดซิเมตร) วินาที⁻¹

ครึ่งชีวิต (half-life) ของปฏิกิริยาอันดับศูนย์ จะเป็นเวลาที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นลดลงไปครึ่งหนึ่ง หรือเวลาที่สารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมาครึ่งหนึ่งของสารผลิตภัณฑ์ทั้งหมดเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา

$$t = t_{1/2} \quad \text{เมื่อ } [x] = \frac{[x_0]}{2}$$

โดยที่ $[x_0]$ เป็นความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตั้งต้น หรือความเข้มข้นสุดท้ายของสารผลิตภัณฑ์

$$t_{1/2} = \frac{[x_0]}{2k} \quad (1.28)$$

ดังนั้น "ครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาอันดับศูนย์ จะแปรผันโดยตรงกับความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตั้งต้น หรือกับความเข้มข้นสุดท้ายของสารผลิตภัณฑ์"

1.3.4 ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (First-order reaction)

สำหรับปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง จะเขียนสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาได้ว่า



ถ้าให้ความเข้มข้นเริ่มต้นของสาร A เป็น $[a]$ ที่เวลา $t = 0$ ความเข้มข้นของ B จะเป็นศูนย์ เมื่อเวลาผ่านไป t สาร A เปลี่ยนไปเป็นสาร B มีปริมาณ $[x]$ ดังนั้นที่เวลา t ความเข้มข้นของสาร A และ B ในปฏิกิริยาจะเป็น $([a]-[x])$ และ $[x]$ ตามลำดับ จะเขียนสมการอัตราเร็วของการเกิดสาร B ได้ว่า

$$\frac{d[x]}{dt} = k([a]-[x]) \quad (1.30)$$

เมื่ออินทิเกรตสมการ (1.30) แล้วจะได้ว่า

$$-\ln ([a]-[x]) = kt + c \quad (1.31)$$

โดยเหตุที่ เมื่อ $t = 0$ $[x]$ จะเท่ากับศูนย์ด้วย ดังนั้น $C = -\ln [a]$
เขียนสมการ (1.31) ใหม่ได้ว่า

$$\ln \left(\frac{[a]}{[a]-[x]} \right) = kt \quad (1.32)$$

หรืออาจเขียนในรูปของเลขชี้กำลัง (exponential form)

- ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา จะสามารถคำนวณได้จากสัดส่วนของความเข้มข้นที่เวลาต่างๆ หมายความว่าเราไม่จำเป็นต้องรู้ความเข้มข้นเริ่มต้นที่แน่นอนก็ได้

- ครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาเป็นค่าคงที่ และไม่ขึ้นกับความเข้มข้นเริ่มต้น

จาก $t = t_{1/2}$ เมื่อ $x = \frac{[a]}{2}$ แทนค่าลงไปในสมการ (1.32) จะได้ว่า

$$kt_{1/2} = \ln 2$$

หรือ

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k} \quad (1.34)$$

จะเห็นว่าจากครึ่งชีวิตของปฏิกิริยา เราจะคำนวณค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาได้โดยตรง วิธีนี้เป็นวิธีที่สะดวกมากในการศึกษาจลนพลศาสตร์เคมีในบางกรณีเราสามารถจัดเงื่อนไข (condition) ต่างๆ ในปฏิกิริยาที่มีความซับซ้อนและมีอันดับสูง จนปฏิกิริยาดังกล่าวมีอันดับลดลงเป็นหนึ่ง กรณีนี้เรียกว่าปฏิกิริยามืออันดับหนึ่งเทียม (pseudo-first order) ซึ่งจะทำให้การวิเคราะห์ข้อมูลทำได้ง่ายขึ้น

1. 3.5 ปฏิกิริยาอันดับสอง (Second-order reaction)

ปฏิกิริยาอันดับสอง เป็นปฏิกิริยาที่พบบ่อยในธรรมชาติ โดยเฉพาะกรณีที่ปฏิกิริยามีเพียงขั้นเดียว (single step) และความเข้มข้นของสารตั้งต้นมีปริมาณใกล้เคียงกัน

ตัวอย่างเช่น



หรือ



สมการอัตราเร็วปฏิกิริยาสำหรับสมการ (1.35) คือ

$$\frac{d[x]}{dt} = k ([a] - [x])^2 \quad (1.37)$$

โดยที่ $[a]$ เป็นความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตั้งต้น A ที่ $t = 0$
และ $[x]$ เป็นความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์ B ที่เวลา t
จัดรูปสมการ (1.37) ใหม่

$$\frac{d[x]}{([a] - [x])^2} = k dt \quad (1.38)$$

อินทิเกรตสมการ (1.38) จะได้ว่า

$$\frac{1}{([a] - [x])} = kt + C \quad (1.39)$$

โดยเหตุที่เมื่อ $t = 0$ $x = 0$ C จะมีค่าเท่ากับ $1/[a]$
เพราะฉะนั้น

$$\frac{1}{([a] - [x])} = kt + \frac{1}{[a]} \quad (1.40)$$

หรือ

$$kt = \frac{[x]}{[a]([a] - [x])} \quad (1.41)$$

จากสมการ (1.40) ถ้าเขียนกราฟความสัมพันธ์ของ $\frac{1}{([a]-[x])}$ กับเวลา t จะได้

กราฟเส้นตรงที่มีความชันเป็น k และจุดตัดเป็น $\frac{1}{[a]}$ จากนั้นจะสามารถหาครึ่งชีวิต

ได้โดยแทนค่า $x = \frac{[a]}{2}$ ลงไป เพราะฉะนั้น

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[a]} \quad (1.42)$$

ในการที่ปฏิกิริยามีอันดับสอง ครึ่งชีวิตจะแปรผกผันกับค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตั้งต้นและค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา ดังนั้นถ้าความเข้มข้นของสาร A เพิ่มขึ้น ครึ่งชีวิตจะลดลง

สำหรับปฏิกิริยาที่มีสารตั้งต้นต่างชนิดกัน (สมการ (1.36)) สมการอัตราเร็วปฏิกิริยาจะเป็น

$$\frac{d[x]}{dt} = k([a] - [x])([b] - [x]) \quad (1.43)$$

โดยที่ $[a]$ และ $[b]$ เป็นความเข้มข้นเริ่มต้นของสาร A และ B ตามลำดับ ถ้า $[x]$ เป็นความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์ที่เวลา t จัดรูปสมการ (1.43) ใหม่

$$\frac{d[x]}{(C a 1 - [x])([b] - [x])} = k dt \quad (1.44)$$

สมการ (1.44) สามารถแก้ได้โดยวิธีเศษส่วนย่อย (partial fractions)

$$\frac{-1}{([b] - Ca)} \ln ([a]-[x]) - \frac{1}{([a]-[b])} \ln ([b]-[x]) = kt + C \quad (1.45)$$

เราทราบว่า เมื่อ $t = 0, [x] = 0$

$$\square \quad \frac{1}{(Ca - [b])} \ln \frac{[a]}{[b]} \quad (1.46)$$

แทนค่าสมการ (1.46) ลงในสมการ (1.45)

$$\ln \frac{([a] - [x])}{([b] - [x])} = (Ca - [b])kt + \ln \frac{Ca}{[b]} \quad (1.47)$$

เขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln \frac{([a]-[x])}{([b]-[x])}$ กับเวลา t จะได้กราฟ

เส้นตรงที่มีความชันเป็น $([a]-[b])k$ และจุดตัดเป็น $\ln \frac{[a]}{[b]}$ ในกรณีที่ปฏิกิริยามี

อันดับสองและมีความเข้มข้นเริ่มต้นไม่เท่ากันอย่างที่พิจารณาอยู่นี้ ครึ่งชีวิตจะไม่มี
 หมายอะไรมากนัก

1.3.6 ปฏิกิริยาที่มีอันดับเป็นเลขเศษส่วน

มีปฏิกิริยาเคมีมากมายในธรรมชาติที่อันดับไม่เป็นเลขจำนวนเต็ม โดยมากปฏิกิริยาเหล่านี้จะมีกลไกซับซ้อนมาก เช่น กรณีปฏิกิริยาของก๊าซไฮโดรเจนกับโบรมีน

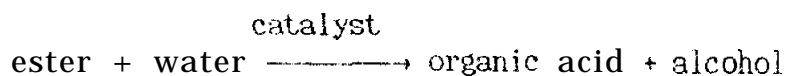


สมการอัตราเร็วปฏิกิริยานี้จะเป็น

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k'([\text{HBr}]/[\text{Br}_2])} \quad (1.49)$$

1.3.7 ปฏิกิริยาอันดับ n เทียม (pseudo nth order reaction)

ปฏิกิริยาที่มีอันดับสูง จะสามารถลดรูปลงมาเป็นอันดับต่ำๆ ได้ โดยจัดเงื่อนไขต่างๆ เป็นพิเศษ เช่น ในปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับสารหลายชนิด เราสามารถลดอันดับปฏิกิริยา โดยให้ความเข้มข้นของสารที่สนใจต่ำกว่าสารชนิดอื่นมากๆ จนทำให้ความเปลี่ยนแปลงของสารอื่นๆ ในขณะเกิดปฏิกิริยามีน้อยมาก จนไม่มีผลหรือมีผลเพียงเล็กน้อยต่อปฏิกิริยาส่วนรวม ตัวอย่างเช่น การศึกษาการสลายตัวของเอสเทอร์ (ester) โดยมีกรดเป็นตัวเร่ง



ปฏิกิริยานี้จะมีสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาเป็น

$$\text{อัตราเร็ว} = k [\text{water}][\text{catalyst}][\text{ester}]$$

ถ้าพิจารณาจากสมการอัตราเร็วปฏิกิริยา ปฏิกิริยานี้ น่าจะมีอันดับมากกว่าหนึ่ง
 อย่างไรก็ตาม โดยปกติแล้วน้ำจะมีปริมาณมากเมื่อเทียบกับสารชนิดอื่นๆ และตัวเร่ง
 ก็มีนิยามว่า จะต้องมีความเข้มข้นไม่เปลี่ยนแปลงขณะเกิดปฏิกิริยา ดังนั้น
 $k[\text{water}][\text{catalyst}]$ จะเขียนเป็นค่าคงที่ k' ทำให้เราสามารถลด
 อันดับของปฏิกิริยาลงมาเหลือเป็นอันดับหนึ่งได้

$$\text{อัตราเร็ว} = k' \text{ Cesterl}$$

แต่เนื่องจากอันดับหนึ่งในที่นี้ได้จากการมีเงื่อนไขพิเศษดังที่กล่าวมาแล้ว จึงเรียกว่า
 เป็นอันดับหนึ่งเทียม (pseudo - first order) และต้องคำนึงอยู่เสมอว่าค่า k' ไม่ใช่ค่า
 คงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาที่แท้จริง อย่างไรก็ตามค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา k สามารถคำนวณ
 ได้ เมื่อรู้ความเข้มข้นของสารอื่นๆ ในที่นี้เป็น น้ำและตัวเร่ง ในการจัดเงื่อนไขให้ได้ผลดี
 มักจะให้ความเข้มข้นของสารตัวอื่นๆ มากกว่าตัวที่กำลังสนใจอยู่ประมาณ 40 เท่าขึ้นไป

1.3.8 ปฏิกิริยาสมดุลและปฏิกิริยาต่อเนื่อง

สารสำคัญในตอนที่แล้วเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงจากสาร
 ตั้งต้นไปเป็นสารผลิตภัณฑ์โดยตรง ความยุ่งยากจะเกิดขึ้นเมื่อปฏิกิริยาเข้าสู่
 สภาวะสมดุล หรือประกอบด้วยปฏิกิริยาต่อเนื่องมากกว่าสองขั้นตอนขึ้นไป ตัวอย่างที่ง่ายที่สุด
 ของปฏิกิริยาแบบนี้ คือ



k_1 เป็นค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาในทิศทางไปข้างหน้า $A \longrightarrow B$
 k_{-1} เป็นค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาในทิศทางย้อนกลับ $B \longrightarrow A$

ปฏิกิริยาจะดำเนินไปจนกว่าจะเข้าสู่สภาวะสมดุล ซึ่งเป็นสภาวะที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาไปข้างหน้าเท่ากับอัตราเร็วปฏิกิริยาย้อนกลับ

ถ้าให้ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสาร A ที่เวลา $t = 0$ เป็น $[A]_0$
 ความเข้มข้นของสาร A และ B ที่เวลา t เป็น $[A]$ และ $[B]$ ตามลำดับแล้ว
 อัตราเร็วในการเกิดสารผลิตภัณฑ์ B, $\frac{d[B]}{dt}$ จะมีลักษณะดังนี้

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] \quad (1.51)$$

$k_1[A]$ เป็นอัตราเร็วปฏิกิริยาที่สภาวะไป
 $k_{-1}[B]$ เป็นอัตราเร็วปฏิกิริยาที่สภาวะกลับ

จากสมการ (1.50)

$$[A]_0 = [A] + [B] \quad (1.52)$$

แทนค่า $[A]$ ลงในสมการ (1.51)

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1([A]_0 - [B]) - k_{-1}[B] \quad (1.53)$$

ที่สภาวะสมดุล อัตราเร็วปฏิกิริยาสุทธิ มีค่าเป็นศูนย์

$$\frac{d[B]}{dt} = 0 \quad \text{และ}$$

$$k_1([A]_0 - [B]_e) = k_{-1}[B]_e \quad (1.54)$$

โดยที่ $[B_e]$ เป็นความเข้มข้นของสาร B ที่สภาวะสมดุล จากสมการ (1.54) แทนค่า k_{-1} ลงในสมการ (1.53)

$$\frac{d[B]}{dt} = -\frac{k_1 [A_0] ([B_e] - [B])}{[B_e]} \quad (1.55)$$

อินทิเกรตสมการ (1.55) โดยให้ k_1 , $[A_0]$ และ $[B_e]$ เป็นค่าคงที่

$$-\ln([B_e] - [B]) = k_1 \frac{[A_0]}{[B_e]} t + c \quad (1.56)$$

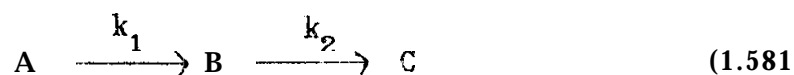
ที่เวลา $t = 0$ $[B] = 0$ ทำให้ $c = \ln [B_e]$

$$\text{ดังนั้น} \quad \ln \frac{1}{[B_e] - [B]} = k_1 \frac{[A_0]}{[B_e]} t + \ln [B_e] \quad (1.57)$$

ค่า $[B_e]$ จะหาได้โดยการวัดความเข้มข้น B ที่สภาวะสมดุล จากนั้นคำนวณ k_1 จากการเปลี่ยนแปลง $[B]$ กับเวลาเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป หลังจากนั้นก็จะสามารถหาค่า k_{-1} ได้จากสมการ (1.54)

1.3.9 ปฏิกิริยาลำดับ (Sequential Reactions)

ตัวอย่างของปฏิกิริยาลำดับที่ง่ายที่สุด ได้แก่



แต่ละขั้นตอนของปฏิกิริยาในสมการ (1.58) จะมีค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาเป็นของตัวเอง คือ k_1 เป็นค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาจาก $A \longrightarrow B$ และ k_2 เป็นค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาจาก $B \longrightarrow C$

ถ้าให้ความเข้มข้นเริ่มต้นของสาร A เมื่อ $t = 0$ เป็น $[A_0]$

$$[A_0] = [A] + [B] + [C] \quad (1.59)$$

อัตราเร็วที่สาร A ลดลงจะเป็น

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1 [A] \quad (1.60)$$

อินทิเกรตสมการ (1.60)

$$[A] = [A_0] e^{-k_1 t} \quad (1.61)$$

และอัตราเร็วที่ B และ C เกิดขึ้นเป็น

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A] - k_2 [B] \quad (1.62)$$

และ

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2 [B] \quad (1.63)$$

แทนค่าของ $[A]$ ในสมการ (1.61) ลงในสมการ (1.62)

$$\frac{d[B]}{dt} + k_2 [B] = k_1 [A^0] e^{-k_1 t} \quad (1.64)$$

อินทิเกรต สมการ (1.64) จะได้

$$[B] = \frac{k_1 [A_0]}{(k_2 - k_1)} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (1.65)$$

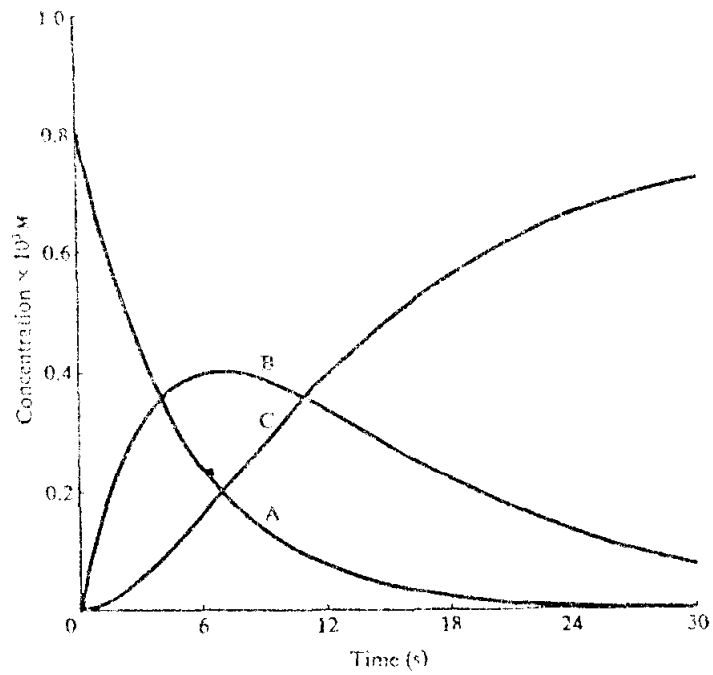
จากสมการ (1.59)

$$[C] = [A_0] - [A] - [B] \quad (1.66)$$

ดังนั้น

$$[C] = [A_0] \left(1 - \frac{1}{(k_2 - k_1)} (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) \right) \quad (1.67)$$

ความเปลี่ยนแปลงของ A B และ C กับเวลาจะมีลักษณะ ดังรูป 1.6



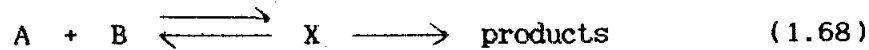
รูปที่ 1.6 แสดงการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ A B และ C สำหรับปฏิกิริยา
ในสมการ (1.58)

จะเห็นว่าสารตั้งต้น A จะมีการสลายตัวเชิงก้ำาลัง (exponential decay)
สารผลิตภัณฑ์ C จะค่อยๆเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆในตอนต้นเมื่อมีสาร B เกิดขึ้นไม่มากนัก และ
จะสูงสุดเมื่อ [B] มีค่ามากที่สุด จากนั้นอัตราการเกิดขึ้นของ C จะเป็นศูนย์ เมื่อ [B]
เข้าใกล้ศูนย์

1.3.10 ปฏิกิริยาที่มีไอออนเข้ามาเกี่ยวข้อง

ในกรณีที่ปฏิกิริยาเคมีเป็นปฏิกิริยาระหว่างไอออน อัตราเร็วปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับประจุของไอออนที่เข้าทำปฏิกิริยาและความแรงเชิงไอออน (ionic strength) ของของเหลวที่เป็นตัวกลางด้วย

พิจารณาปฏิกิริยาระหว่างไอออน A และ B ซึ่งมีประจุ Z_A และ Z_B ตามลำดับ



ในที่นี้ให้เกิดสารเชิงซ้อนกัมมันต์ X ที่มีประจุ $(Z_A + Z_B)$ และอยู่ในสมดุลกับสาร A และ B

จากกฎปฏิกิริยากระทำของมวลสาร (law of mass action) เราจะเขียนค่าคงที่สมดุลได้ว่า

$$\frac{a_X}{a_A a_B} = \frac{[C_X]}{[C_A][C_B]} \cdot \frac{\gamma_X}{\gamma_A \gamma_B} = K \quad (1.69)$$

โดยที่ a = แอกติวิตี
 [C] = ความเข้มข้น
 γ = สัมประสิทธิ์แอกติวิตี
 K = ค่าคงที่สมดุล

ดังนั้น

$$[C_X] = K [C_A][C_B] \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_X} \quad (1.70)$$

ถ้าให้อัตราเร็วปฏิกิริยาแปรผันโดยตรงกับความเข้มข้นของสารเชิงซ้อนกัมมันต์ x แล้ว จะเขียนสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาได้ว่า

$$\text{ความเร็ว} = k'[C_x] = k'K [C_A][C_B] \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_x} \quad (1.71)$$

โดยที่ค่า k' เป็นค่าคงที่
 ถ้าปฏิกิริยาในสมการ (1.68) เป็นปฏิกิริยาที่ไม่มีไอออนเข้ามาเกี่ยวข้องแล้ว
 สมการอัตราเร็วของปฏิกิริยาจะเป็น

$$\text{ความเร็ว} = k [C_A][C_B] \quad (1.72)$$

โดยที่ k เป็นค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา
 พิจารณาสมการ (1.71) และ (1.72) จะเห็นว่า

$$k = (\text{ค่าคงที่}) \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_x} \quad (1.73)$$

สมการความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์แอกติวิตี γ และความแรงเชิงไอออน I
 (Debye - Hückel 1923)

$$\log \gamma = -A Z_+ Z_- \sqrt{I} \quad (1.74)$$

โดยที่ A เป็นค่าคงที่ที่ขึ้นกับชนิดของตัวทำละลาย ซึ่งจะมีค่า 0.509 ในกรณี
 ที่น้ำเป็นตัวทำละลายที่ 25 องศาเซลเซียส

I เป็นความแรงเชิงไอออน (ionic strength) ซึ่งจะแสดงความแรง
 ของสนามไฟฟ้าในสารละลายเนื่องจากการมีไอออนชนิดต่างๆ อยู่

ถ้าสารละลายมีไอออนที่มีประจุ Z_1, Z_2, Z_3, \dots และมีความเข้มข้น $[C_1], [C_2], [C_3], \dots$ ตามลำดับแล้ว

$$I = \frac{1}{2} ([C_1]Z_1^2 + [C_2]Z_2^2 + [C_3]Z_3^2 + \dots) = \frac{1}{2} \sum_i [C_i]Z_i^2 \quad (1.75)$$

สมการ (1.74) เป็นกฎจำกัด (limiting law) ซึ่งใช้ได้ในการที่ I มีค่าน้อยๆ เท่านั้น โดยมากแล้วควรมีค่าน้อยกว่า 0.01 โมลาร์

$$\log \frac{\gamma_A \gamma_B}{x} = -AZ_A^2 + Z_B^2 - (Z_A + Z_B)^2 \sqrt{I} = 2AZ_A Z_B \sqrt{I} \quad (1.76)$$

ดังนั้น

$$\log k = \log (\text{ค่าคงที่}) + 2AZ_A Z_B \sqrt{I} \quad (1.77)$$

สมการ (1.77) เป็นพื้นฐานทางทฤษฎี ที่แสดงให้เห็นว่าอัตราเร็วของปฏิกิริยาเชิงไอออน จะขึ้นอยู่กับประจุของไอออนที่เข้าทำปฏิกิริยา และความแรงเชิงไอออนของตัวกลาง การที่ความแรงเชิงไอออนในตัวกลางมีผลต่ออัตราเร็วของปฏิกิริยาเรียกว่าเป็นผลปฐมภูมิของเกลือต่อปฏิกิริยา (primary salt effect)

ถ้าไอออนมีเครื่องหมายของประจุเหมือนกัน เช่น ปฏิกิริยาระหว่างไอโอดีนไอออนกับเปอร์ซัลเฟตไอออน ผลคูณของ Z_A และ Z_B จะเป็นบวก จากสมการ (1.77) จะเห็นว่าอัตราเร็วของปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเมื่อความแรงเชิงไอออนเพิ่มขึ้น

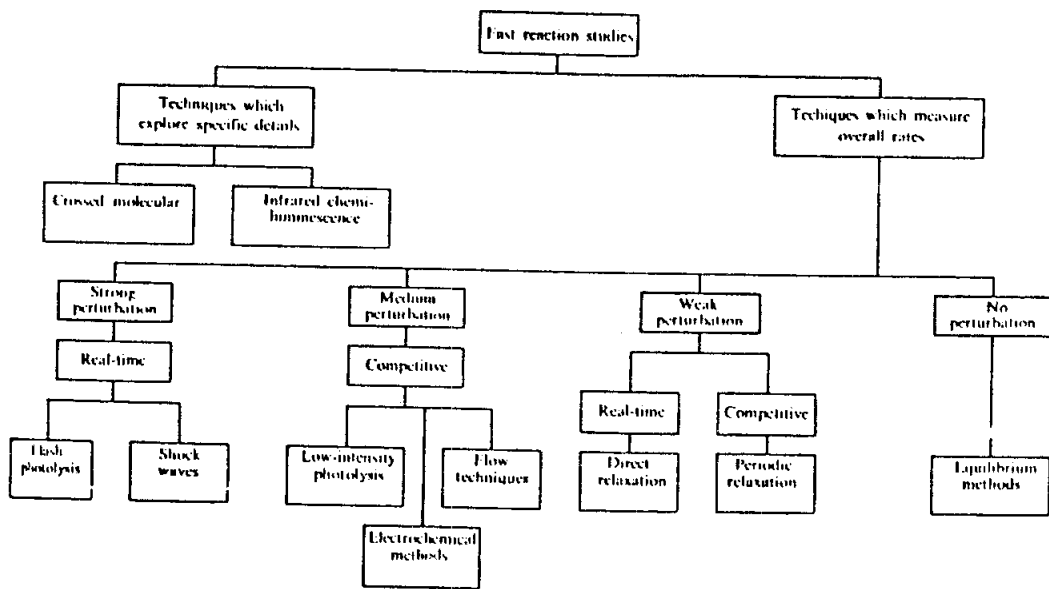
ถ้าปฏิกิริยาเกิดระหว่างโมเลกุลที่ไม่มีประจุ Z จะเท่ากับ 0 และอัตราเร็วปฏิกิริยา จะไม่ขึ้นกับความแรงเชิงไอออน

1.4 การศึกษาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว

ในการศึกษาวิชาจลนพลศาสตร์เคมี เรามักจะจัดเงื่อนไขต่างๆในปฏิกิริยาเพื่อให้การวัดอัตราเร็วปฏิกิริยาแต่ละครั้งเสร็จสิ้นภายในเวลา 30 วินาที ถึง 1 ชั่วโมง เพราะการศึกษาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายในเวลาน้อยกว่า 30 วินาที จะเกิดปัญหาในการผสมสารตั้งต้น และการกำหนดเวลาเริ่มต้นปฏิกิริยา ถ้าปฏิกิริยาเกิดขึ้นนานกว่า 1 ชั่วโมง ผู้ศึกษาจะต้องติดตามการเกิดปฏิกิริยานานเกินไป ในกรณีหลังนี้วิทยาการใหม่ๆ ทำให้การศึกษาปฏิกิริยาลักษณะนี้เป็นไปได้โดยอัตโนมัติ ตั้งแต่การผสมสารตั้งต้นจนถึงการบันทึกข้อมูล

ในการศึกษาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วนั้น เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาและคุณสมบัติบางประการของปฏิกิริยา จะเป็นตัวกำหนดวิธีการทดลอง

รูปที่ 1.7 แสดงวิธีการศึกษาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วโดยพิจารณาเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเป็นหลัก



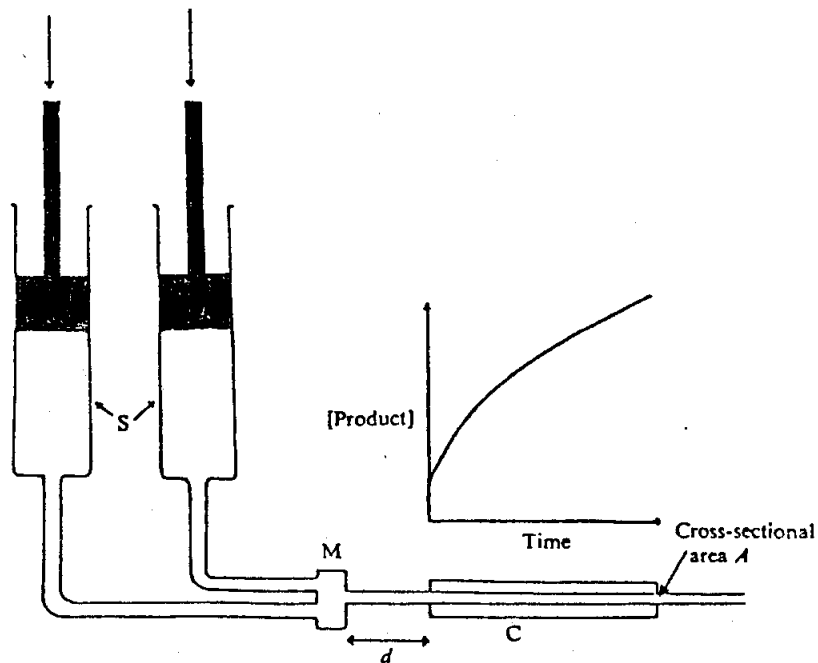
รูปที่ 1.7 วิธีต่างๆที่ใช้ในการศึกษาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว

ในที่นี้จะกล่าวถึงวิธีที่ใช้ในการศึกษาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว เฉพาะที่ไม่สลับ
 ชั้นชั้นนัก และส่วนใหญ่มีใช้ในการทดลองของนักศึกษา

1.4.1 วิธีการไหลอย่างรวดเร็ว (Rapid Flow Techniques)

เครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาจลนพลศาสตร์เคมีของปฏิกิริยาที่มีครึ่งชีวิต
 (half-life) ประมาณ $1-2 \times 10^{-3}$ วินาที ได้ถูกค้นพบครั้งแรกในปี คศ.1923
 (Hartridge & Roughton) โดยเครื่องมือชนิดนี้ใช้ในการศึกษาปฏิกิริยาระหว่าง
 เฮโมโกลบิน (haemoglobin) กับ ออกซิเจน

หลักการคือ ให้สารสองชนิดไหลเข้ามาผสมกันอย่างต่อเนื่อง รูปที่ 1.8 แสดงส่วน
 ประกอบของเครื่องมือชนิดนี้ ซึ่งอาจให้ชื่อว่า เครื่องมือการไหลต่อเนื่อง
 (continuous flow apparatus)



รูปที่ 1.8 เครื่องมือการไหลต่อเนื่อง

สารตั้งต้นจะถูกอัดหรือดันภายใต้ความดันคงที่มายังบริเวณผสม (M) ผ่านไปยังเซลล์ที่ใช้ในการติดตามปฏิกิริยา (C) การดันสารละลายด้วยความดันคงที่จะทำให้การเคลื่อนที่ของสารมีความเร็วคงที่ด้วย

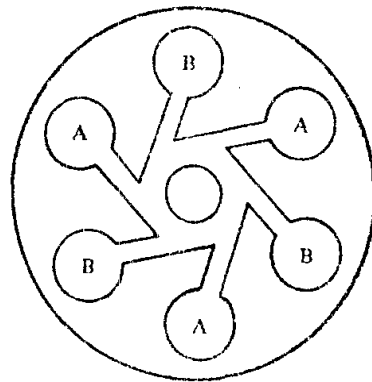
สมมติความเร็วมีค่า u เซนติเมตร วินาที⁻¹ ให้ d เป็นระยะทางระหว่างบริเวณ M และจุดสังเกต C แล้ว เวลาก่อนการสังเกต จะเป็น d/u วินาที ซึ่งถ้าให้ $d = 3$ เซนติเมตร และ $u = 1000$ เซนติเมตร วินาที⁻¹ เวลาดังกล่าวจะเป็น 3×10^{-3} วินาที

สำหรับค่าของ u จะคำนวณได้ โดยพิจารณาความเร็วของการเคลื่อนที่ของปริมาตร (V) หารด้วยพื้นที่หน้าตัดของการไหล (A)

$$u = \frac{V}{A} \quad (1.78)$$

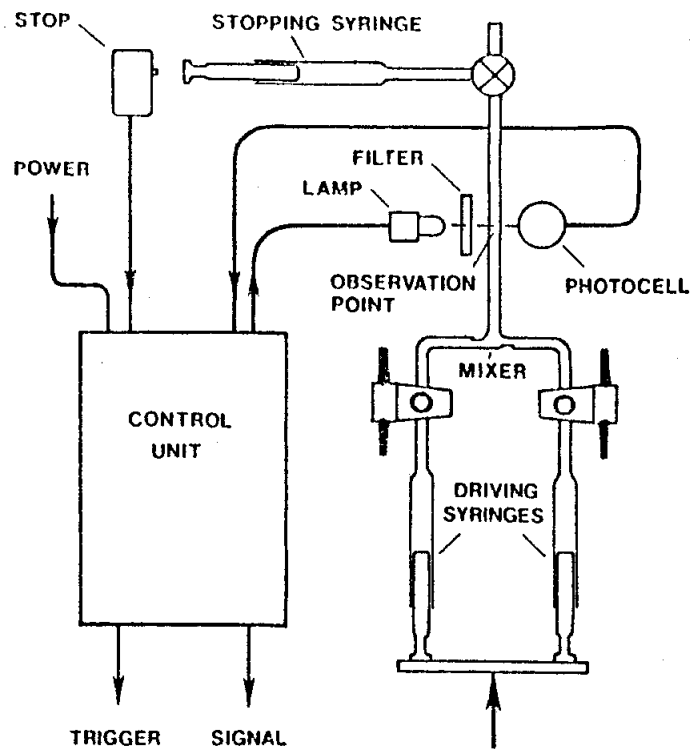
กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับเวลา จะสร้างได้โดยสังเกตความเข้มข้นที่จุดต่างๆ ตามแนว C

จะเห็นว่า การผสมอย่างสมบูรณ์และรวดเร็ว เป็นหัวใจสำคัญของการทดลองนี้ ดังนั้นการออกแบบส่วนประกอบของ M (Mixer) จึงต้องพิถีพิถันมาก ตัวอย่างของบริเวณผสม (M) ได้แสดงไว้ในรูป 1.9



รูปที่ 1.9 บริเวณผสม (mixing chamber) ในเครื่องมือการไหลต่อเนื่อง
ในที่นี้สารเข้าทำปฏิกิริยาจะเป็นสาร A และ B โดยจะไหลเข้ามา
รวมกันจากช่องทางต่างๆ

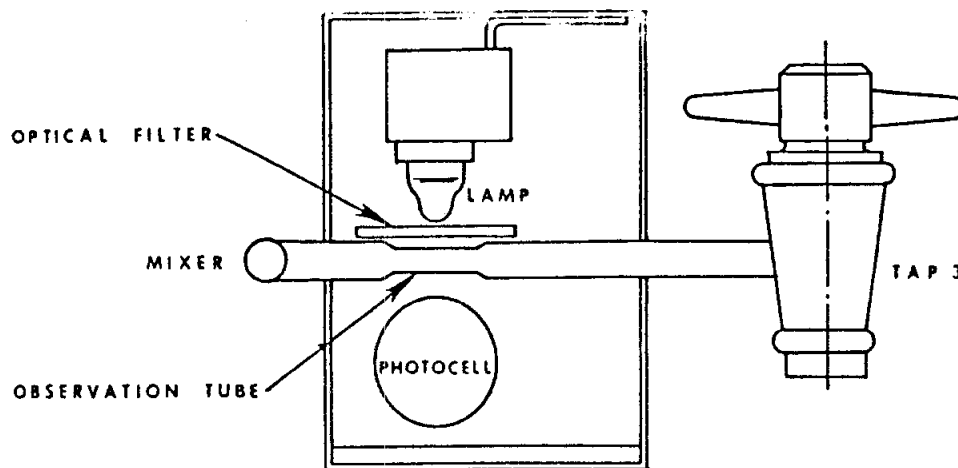
ข้อเสียของวิธีการไหลต่อเนื่องคือ จะต้องใช้สารเข้าทำปฏิกิริยา
 จำนวนมาก นอกจากเป็นการสิ้นเปลืองแล้ว สารบางชนิดยังสังเคราะห์ได้ยาก
 เพื่อเป็นการแก้ปัญหานี้ เครื่องมือสโตปโฟลว์ได้ถูกคิดค้นขึ้นมาในราวปี ค.ศ. 1950
 เครื่องมือสโตปโฟลว์ที่มีใช้กันโดยทั่วไป จะมีส่วนประกอบดังรูป 1.10



รูปที่ 1.10 ก. การต่อสโตปโฟลว์เข้ากับออสซิลโลสโคป
 ข. ส่วนประกอบต่างๆ ของสโตปโฟลว์

จากรูป 1.10 สารละลายสองชนิดบรรจุในท่อแก้วสองอันที่มีปริมาตรเท่ากัน และมีลักษณะคล้ายเข็มฉีดยา ก้านของเข็มฉีดยาทั้งสองจะถูกดันพร้อมกัน โดยใช้ความดันที่เกิดจากการขยายตัวของก๊าซหรือใช้มือช่วย ทำให้สารละลายทั้งสองชนิดนี้เคลื่อนมาพบกันและเกิดการผสมกันที่บริเวณผสม (mixer) แล้วไหลผ่านจุดสังเกตเลขไปยังท่อคล้ายเข็มฉีดยาอันที่ 3 ซึ่งจะทำการกักของมันถอยหลังไปกดปุ่มสัญญาณ ที่ทำหน้าที่สั่งให้การสังเกต ณ จุดสังเกต (observation point) เริ่มต้นเมื่อการไหลสิ้นสุดลงแล้ว การติดตามความเข้มข้นของสารที่จุดสังเกตจะอาศัยคุณสมบัติการดูดกลืนแสงของสารตั้งต้นตัวใดตัวหนึ่ง ซึ่งสลายไป หรือการเกิดขึ้นของสารผลิตภัณฑ์ โดยเลือกความยาวคลื่นที่เหมาะสม โดยทั่วไปมักใช้ตัวกรองแสง (filter) ช่วยกำหนดความยาวคลื่น

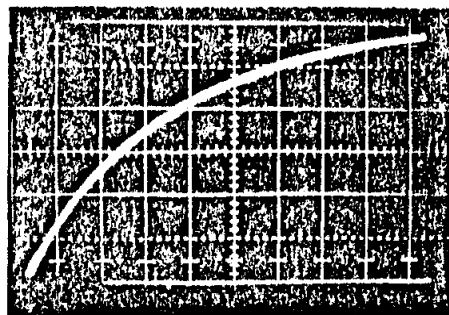
ส่วนประกอบของหน่วยติดตามปฏิกิริยา โดยใช้แสงได้แสดงไว้ในรูป 1.11



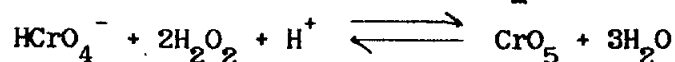
รูปที่ 1.11 ส่วนประกอบของหน่วยติดตามปฏิกิริยา ซึ่งใช้วิธีการทางแสง

เซลล์แสง (photo cell) จะเป็นตัวสังเกตการเปลี่ยนแปลงปริมาณสารที่ผ่านจุดสังเกตมา แสงตกกระทบจะถูกดูดกลืนโดยสารที่จุดสังเกต เซลล์แสงนี้จะมีหน้าที่เปลี่ยนพลังงานแสงที่ตกกระทบ ไปเป็นพลังงานไฟฟ้าแล้วผ่านไปยังเครื่องออสซิลโลสโคป ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารในรูปพลังงานไฟฟ้า กับเวลาจะถูกแสดงบนจอออสซิลโลสโคป

โดยที่ปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ออสซิลโลสโคปที่ใช้จึงควรเป็นประเภทเก็บข้อมูลในตัวเองได้ (storage oscilloscope) อย่างไรก็ตามถ้าไม่มี ก็อาจใช้กล้องถ่ายภาพชนิดพิเศษเพื่อบันทึกเหตุการณ์ที่เกิดขึ้นบนจอออสซิลโลสโคปได้ ดังรูป 1.12



รูปที่ 1.12 สัณฐานที่บันทึกจากจอออสซิลโลสโคป จากปฏิกิริยา



จากรูปถ่าย เราจะวิเคราะห์ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ต่อไปได้

1.4.2 วิธีการผ่อนคลาย (Relaxation Methods)

การใช้วิธีการไหลศึกษาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว มีข้อจำกัดเกี่ยวกับเวลาในการผสมคือ เราไม่สามารถผสมสารสองชนิดให้เข้ากันได้โดยสมบูรณ์ในเวลาน้อยกว่า 0.5×10^{-3} วินาที วิธีการผ่อนคลายเป็นวิธีการวิเคราะห์การกลับเข้าสู่สมดุลของปฏิกิริยาที่ถูกรบกวน เราจะสามารถศึกษาอัตราเร็วปฏิกิริยาซึ่งมีครึ่งชีวิตสั้นๆได้ (ประมาณ 10^{-10} วินาที)

อาศัยความรู้ที่ว่า ตำแหน่งของสมดุลเคมีขึ้นอยู่กับค่าตัวแปรทางอุณหพลศาสตร์ เช่น เอนทัลปี ความดัน ความแรงของสนามไฟฟ้า เป็นต้น เราจะศึกษาปฏิกิริยา เช่น การถ่ายเทโปรตอน (proton-transfer reactions) ปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับโลหะและลิแกนด์ และปฏิกิริยาของเอ็นไซม์ได้โดยรบกวนสมดุลของระบบ ขบวนการผ่อนคลายเป็นขบวนการที่มีอันดับหนึ่ง ดังนั้น

$$([C_0] - [C_t]) = ([C_0] - [C_\infty])(1 - \exp(-\frac{t}{\tau})) \quad (1.79)$$

$[C_0]$ $[C_t]$ และ $[C_\infty]$ จะเป็นความเข้มข้นเริ่มต้น ที่เวลา t และ ที่เวลาอนันต์ตามลำดับ

τ คือเวลาผ่อนคลาย (relaxation time)

ในกรณีที่ใช้อุณหภูมิรบกวนสมดุล ที่ความดันคงที่

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (1.80)$$

K = ค่าคงที่สมดุล
 ΔH° = ความแตกต่างของเอนทาลปี ของสารตั้งต้น และสารผลิตภัณฑ์

ในกรณีที่ ใช้ความดันรวมสมดุล ในสภาวะที่อุณหภูมิคงที่

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial P} \right)_{T=} = \frac{\Delta V^\circ}{RT} \quad (1.81)$$

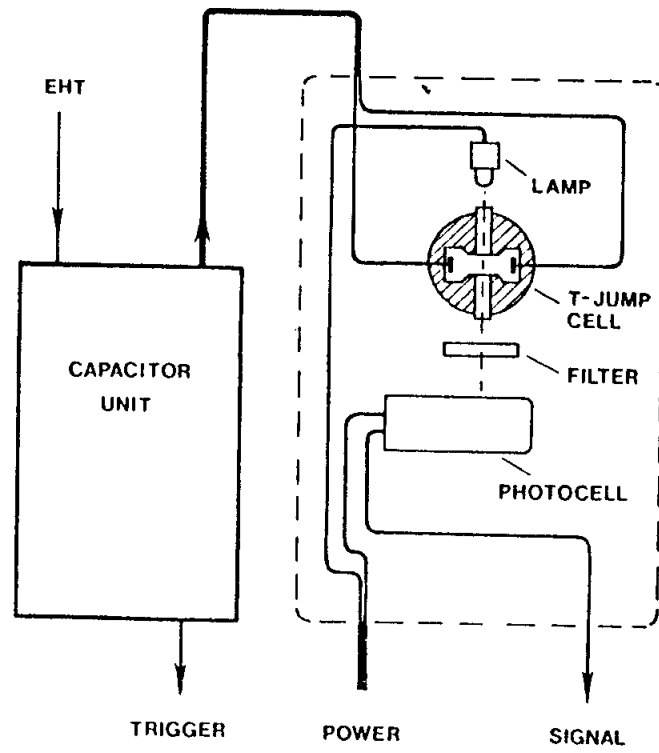
โดยที่ P = ความดัน
 ΔV° = ความเปลี่ยนแปลงปริมาตร

ในกรณีที่ ใช้ความแรงของสนามไฟฟ้ารวมสมดุล ในสภาวะที่อุณหภูมิ
 และ ความดันคงที่

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial H} \right)_{P, T} = \frac{\Delta M}{RT} \quad (1.82)$$

โดยที่ ΔM เป็นความแตกต่างของโมเมนต์ขั้วคู่ (dipole moment) สำหรับสาร
 ตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์

วิธีรวมสมดุล โดยใช้อุณหภูมิ (temperature jump หรือ T-jump) มี
 หลักการง่าย ๆ ก็คือ ทำให้อุณหภูมิของสารละลายเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว (ภายในเวลา
 10^{-6} วินาที) โดยให้ตัวเก็บประจุไฟฟ้า (capacitor) ปลดปล่อยงานไฟฟ้า
 อย่างรวดเร็ว ผ่านขั้วไฟฟ้าไปยังสารละลายที่กำลังจะศึกษา รูป 1.13 แสดงส่วนประ
 กอบและการต่อส่วนประกอบต่างๆ ในเครื่อง T-Jump



รูปที่ 1.13 แสดงส่วนประกอบและการต่อส่วนประกอบต่างๆ ในเครื่อง T-Jump

อุณหภูมิของสารละลายที่เพิ่มขึ้น จะแปรผัน โดยตรงกับพลังงาน ไฟฟ้าที่สะสมในตัวเก็บประจุ โดยความสัมพันธ์ที่ว่า

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (1.83)$$

E = พลังงาน

C = ค่าความสามารถในการจุ (capacitance) ในหน่วยของฟารัด (farad) ของตัวเก็บประจุ

V = ความต่างศักย์เมื่อเติมประจุ (charge)

อุณหภูมิของสารละลายจะเพิ่มขึ้น โดย

$$\Delta T = \Delta T_{\infty} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (1.84)$$

ΔT = อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น

τ = ค่าคงที่เวลาการให้ความร้อน (heating time constant)

$$= \frac{1}{2} RC$$

R = ค่าความต้านทานของสารละลาย

ในบางครั้งอาจต้องเติมเกลือ เช่น โซเดียมเปอร์คลอเรตลงไป เพื่อลดความต้านทานของสารละลายที่กำลังจะศึกษา ซึ่งจะทำให้ค่าคงที่เวลาการให้ความร้อนลดลงถึง 25×10^{-6} วินาที

ข้อจำกัดในการใช้วิธีนี้ศึกษาอัตราเร็วปฏิกิริยาเคมีคือ เวลาผ่อนคลายของปฏิกิริยาจะต้องมากกว่าประมาณ 2 เท่า ของค่าคงที่เวลาการให้ความร้อน เพื่อให้การศึกษานี้เกิดขึ้นหลังจากที่ขบวนการให้ความร้อนเสร็จสิ้นไปแล้ว

ปฏิกิริยาจะถูกติดตาม โดยอาศัยวิธีทางสเปกโทรสโกปี โดยเลือกความยาวคลื่นให้เหมาะสมกับสารตัวที่กำลังจะติดตาม สัญญาณที่ออกมาจากเซลล์แสงจะถูกส่งผ่านไปยังเครื่องออสซิลโลสโคป

ในทางปฏิบัติการคำนวณค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาของระบบที่ถูกรบกวนสมดุลทำได้ไม่ง่ายนัก แต่ถ้าปฏิกิริยาไม่สลับซับซ้อนเกินไป ก็จะสามารถคำนวณได้ดังตัวอย่าง



k_f = ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาไปที่อุณหภูมิสูงกว่า

k_b = ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยากลับจากอุณหภูมิสูงกว่า

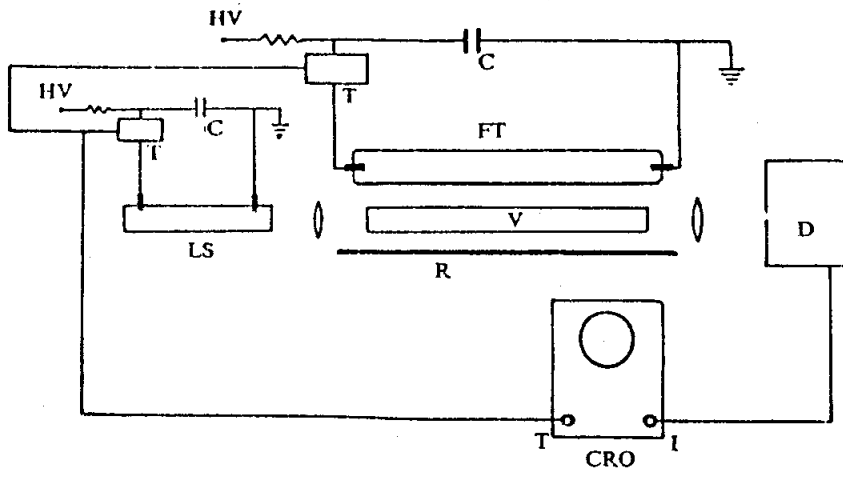
และ

$$\tau^{-1} = k_b + ([A] + [B])k_f \quad (1.86)$$

[A] และ [B] เป็นความเข้มข้นที่อุณหภูมิต่างๆ

1.4.3 วิธีการเหนี่ยวนำปฏิกิริยาโดยการฉายแสงอย่างรวดเร็ว

วิธีการแฟลชโฟโตลิซิส (flash photolysis) เป็นวิธีที่นิยมใช้กันมาก โดยวิธีนี้สารตั้งต้นจะถูกฉายด้วยแสงที่มีพลังงานสูงอย่างรวดเร็ว เครื่องมือแสดงไว้ในรูป 1.14



รูปที่ 1.14 แสดงส่วนประกอบของเครื่องมือพลซไฟโตลิส

ในกรณีแฟลชไฟโตลิซิส สารตั้งต้นจะบรรจุในภาชนะที่ทำด้วยควอทซ์ (quartz cell) V และได้รับพลังงานแสงจากหลอดแฟลช (flash tube, FT) หลอดแฟลชจะต่อกับตัวเก็บประจุ เพื่อให้มีพลังงานสูงและสามารถเปล่งแสงได้อย่างรวดเร็ว แสงที่เปล่งออกมาจะผ่าน V มายังกระจก R แล้วสะท้อนกลับไปยัง V อีก เพื่อเพิ่มความเข้มข้นของแสง ปฏิกริยาที่เกิดจากการเหนี่ยวนำวิธีนี้จะติดตามโดยอาศัยวิธีทางสเปกโทรสโกปี โดยที่แหล่งกำเนิดแสง LS จะให้แสงที่มีความยาวคลื่นที่เหมาะสม ผ่านสารละลายไปยังตัวที่หน้าทึบแสง D (detector) จากนั้น การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของแสงขณะเกิดปฏิกริยาจะส่งผ่านไปยังออสซิลโลสโคปเพื่อบันทึกต่อไป

แสงที่เกิดจากการแฟลชตอนเริ่มปฏิกริยาจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว จากนั้นก็ลดลง ระยะเวลาที่แสงลดลงนี้จะเป็นตัวกำหนดว่า จะสามารถศึกษาปฏิกริยาได้เร็วแค่ไหน โดยปกติเวลาที่แสงลดลง (decay time) จะประมาณ $1-2 \times 10^{-6}$ วินาที ทำให้ปฏิกริยาที่นำมาศึกษาควรมีครึ่งชีวิตมากกว่า 5×10^{-6} วินาที

คำถามท้ายบท

- 1) จงอธิบายคำดังต่อไปนี้
 - ไมเลควลาริตี
 - อันดับปฏิกิริยา
 - สภาวะทรานเซียน
 - สารเชิงซ้อนกัมมันต์
 - อัตราเร็วปฏิกิริยา
 - กลไกปฏิกิริยา
 - ปฏิกิริยาอันดับ n เทียม
 - ความแรงเชิงไอออน
 - วิธีการผ่อนคลาย
 - ขั้นตอนอัตราเร็วปฏิกิริยา

- 2) จงอธิบายคุณสมบัติพิเศษของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งและทำไมเราจึงนิยมจัดเงื่อนไขต่าง ๆ ในปฏิกิริยาที่มีอันดับสูงจนปฏิกิริยามีอันดับหนึ่งเทียม

- 3) อัตราเร็วปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับตัวแปรอะไรบ้าง และผ่านทางสมการอะไร

- 4) ทำไมอัตราเร็วปฏิกิริยาจึงสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

- 5) เราจะใช้วิธีการใดบ้างในการติดตามความเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นในขณะเกิดปฏิกิริยา และคุณสมบัติที่ใช้ควรมีความสัมพันธ์อย่างไรกับความเข้มข้น

- 6) จงอธิบายวิธีการสอดปรุไฟลว์ และเฟลชไฟโตลิสซิส

7) จงคำนวณค่า a และ b จากสมการ

$$\text{rate} = k[C_A]^a[C_B]^b$$

โดยใช้ผลการทดลองต่อไปนี้

อัตราเร็วปฏิกิริยา โมลาร์ วินาที ⁻¹	0.04	0.12	0.30	1.08
$[C_A]_0$, โมลาร์	0.5	0.5	1	1
$[C_B]_0$, โมลาร์	0.5	1	0.5	1

จากนั้นคำนวณค่า k

8) จากการศึกษาการสลายตัวของสารเคมีชนิดหนึ่ง ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 700-850 K พบว่าปฏิกิริยาเป็นอันดับสอง และค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆเป็น

T(K)	700	730	760	790	810	840	910	1000
k_2	0.011	0.035	0.105	0.343	0.789	2.17	20.0	145

จงคำนวณพลังงานก่อกัมมันต์ และค่า A ในสมการอาร์เรเนียส (1.21)