การทดลองที่ 2
อันดับของปฏิกิริยา

จุดประสงค์

1. ศึกษาวิธีวัดอัตราเริ่มต้นของการเกิดปฏิกิริยา (Initial Rate)
2. หาอันดับและค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยา Iodine clock ที่อุณหภูมิ 25°ซ

ทฤษฎี

พิจารณาปฏิกิริยา

$$aA + bB + cC + \ldots \longrightarrow dD + eE + fF + \ldots \qquad (1)$$

ความก้าวหน้าของปฏิกิริยาสามารถติดตามจากความเข้มข้นที่เปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นหรือสารผลิตภัณฑ์ โดยเขียนอัตราของปฏิกิริยาในรูปสมการอนุพันธ์เป็น

$$\text{อัตรา} = v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^{n_1}[B]^{n_2}[C]^{n_3} \qquad (2)$$

เมื่อ [A] [B] และ [C] คือความเข้มข้นของสารตั้งต้น A B และ C ตามลำดับ

k คือค่าคงที่อัตรา และ n_1 n_2 n_3 คืออันดับของปฏิกิริยาที่สัมพันธ์กับ A B และ C โดย $n_1 + n_2 + n_3 + \ldots$ คืออันดับรวมของปฏิกิริยา

สำหรับปฏิกริยาอันดับหนึ่งหรืออันดับสอง การหาอันดับของปฏิกิริยาไม่ค่อยมีความยุ่งยากโดยเพียงแต่พิจารณากราฟเส้นตรงจากการใช้สมการอินทิเกรตของกฎอัตราดังตารางที่ 2.1

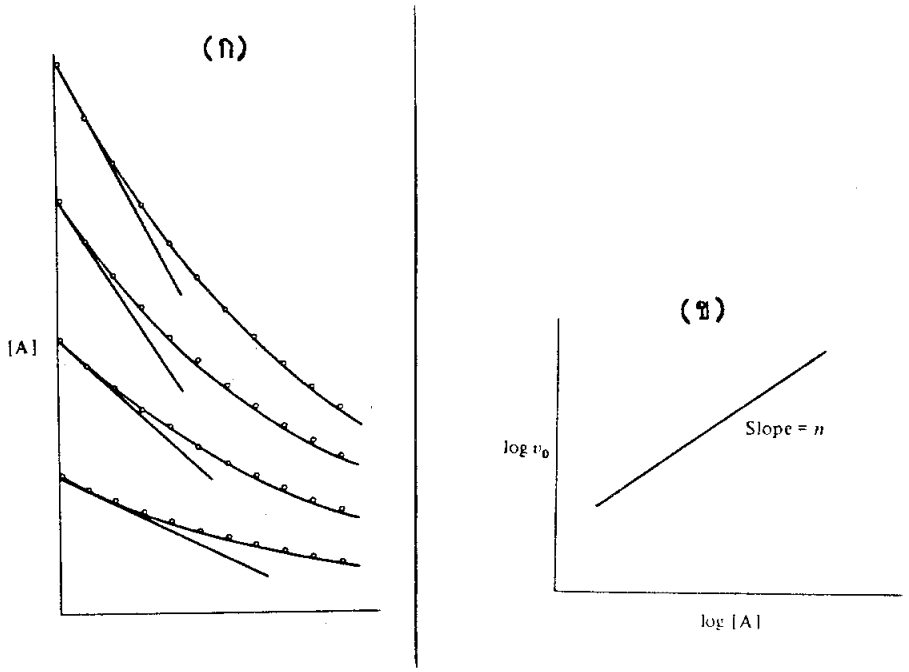
ตารางที่ 2.1 ตัวอย่างสมการกฎอัตรา

อันดับ	ดิฟเฟอเรนเชียล	อินทิเกรต
1	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$	$[A] = [A]_0 e^{-kt}$
2	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$	$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$
2	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$	$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[B][A]_0}{[A][B]_0} = kt$

กรณีปฏิกิริยาบางชนิดที่มีกลไกการเกิดปฏิกิริยาค่อนข้างซับซ้อนไม่สามารถหาอันดับของปฏิกิริยาด้วยวิธีดังกล่าวข้างต้น โดยเฉพาะเมื่อสารผลิตภัณฑ์มีผลแทรกสอดต่ออันดับของปฏิกิริยา ดังนั้นอาจใช้วิธีวัดอัตราเริ่มต้นของการเกิดปฏิกิริยา เมื่อระยะเวลาที่ใช้ในการดำเนินปฏิกิริยาน้อยกว่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาแต่มากกว่าสภาวะคงตัว (steady state) ซึ่งในทางปฏิบัติทำได้โดยการพิจารณาสมการ (2) ในรูปลอกการิทึมจะได้

$$\log v = \log k + n_1 \log[A] + n_2 \log[B] + n_3 \log[C] + \ldots \quad (3)$$

อัตราของปฏิกิริยา v คำนวณได้ในรูปอัตราเริ่มต้น v_o เช่น เมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่างๆ กันโดย [B] และ [C] คงที่ เขียนกราฟระหว่างความเข้มข้นที่เปลี่ยนแปลงกับเวลา จะได้ความชันที่เวลาเป็นศูนย์ เป็นอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่จุดเริ่มต้นดังรูปที่ 2.1(ก) จากนั้นเขียนกราฟระหว่าง $\log v_o$ กับ $\log[A]$ ควรได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเป็น n_1 ดังรูปที่ 2.1(ข) ในทำนองเดียวกันถ้า [A] [C] และ [A] [B] คงที่ก็สามารถคำนวณ n_2 และ n_3 ได้ ตามลำดับ



รูปที่ 2.1 (ก) กราฟอัตราเริ่มต้น v_o ของปฏิกิริยา
(ข) กราฟระหว่าง log v_o กับ log [A]

หรือโดยการเปรียบเทียบอัตราเริ่มต้นของสารตั้งต้นตัวใดตัวหนึ่ง เช่น A ที่ความเข้มข้น $[A]_1$ และ $[A]_2$ เมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นอื่นๆคงที่ ฉะนั้นจากสมการ (3) จะได้

$$\log \frac{v_1}{v_2} = n_1 \log \frac{[A]_1}{[A]_2} \qquad (4)$$

หรือ
$$n_1 = \frac{\log v_1 - \log v_2}{\log[A]_1 - \log[A]_2} \qquad (5)$$

ในทำนองเดียวกันสำหรับ n_2 และ n_3

พิจารณาการหาอันดับของปฏิกิริยา Iodine clock

$$IO_3^- + 8I^- + 6H^+ \longrightarrow 3I_3^- + 3H_2O \qquad (6)$$

เขียนกฎอัตราได้เป็น

$$-\frac{d[IO_3^-]}{dt} = k[IO_3^-]^{n_1}[I^-]^{n_2}[H^+]^{n_3} \qquad (7)$$

ถ้าการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้นทีละน้อยสมการ (7) จะกลายเป็น

$$\frac{\Delta[IO_3^-]}{\Delta t} = k[IO_3^-]_o^{n_1}[I^-]_o^{n_2}[H^+]_o^{n_3} \qquad (8)$$

เมื่อ $[O_3^-]_o$ $[I^-]_o$ และ $[H^+]_o$ คือความเข้มข้นเริ่มต้นของ IO_3^- I^- และ H^+ ตามลำดับ ระยะเวลาการทำปฏิกิริยาของ IO_3^- (Δt) สามารถวัดได้จากระยะเวลาการเกิด I_2 ซึ่งอยู่ในรูป I_3^- (triiodide ion) ดังสมการ

$$I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^- \qquad (9)$$

ถ้าเติมกรดอาร์ซีเนียส (arseneous acid (H_2AsO_3)) ลงไปในสารละลายผสมของปฏิกิริยาขณะเริ่มต้นและควบคุมภาวะการทดลอง (pH) จะเกิดปฏิกิริยาระหว่างกรดอาร์ซีเนียสและ I_3^- อย่างรวดเร็วเป็น

$$H_3AsO_3 + I_3^- + H_2O \longrightarrow HAsO_4^{2-} + 3I^- + 4H^+ \qquad (10)$$

เมื่อ H_3AsO_3 ทำปฏิกิริยาหมด ในสารละลายผสมของปฏิกิริยาจะเหลือ แต่ I_2 อิสระในรูป I_3^- ซึ่งสามารถทดสอบจุดยุติของปฏิกิริยาได้จากการเกิดสีน้ำเงินของสารเชิงซ้อนระหว่าง I_3^- กับน้ำแป้ง (I_3^-.starch complex) โดยทันทีทันใด ด้วยเหตุนี้เองจึงเรียก ปฏิกิริยานี้ว่า "Iodine clock" ดังนั้นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นทั้งหมด (6) และ (10) จนกระทั่งถึงจุดยุติคือ

$$IO_3^- + 3H_3AsO_3 \longrightarrow I^- + 3HAsO_4^{2-} + 6H^+ \qquad (11)$$

โดยหลักการของวิธีวัดอัตราเริ่มต้น อัตราของปฏิกิริยาไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของ I_3^- ณ เวลาเริ่มต้น แสดงว่ากฎอัตราของปฏิกิริยานี้ ควรมีรูปแบบคงเดิมดังสมการ (8)

อุปกรณ์และสารเคมี

ขวดวัดปริมาตรขนาด 250 และ 500 ลบ.ซม.
ขวดรูปกรวยขนาด 250 ลบ.ซม.
ปิเปตขนาด 5 และ 25 ลบ.ซม.
อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ
นาฬิกาจับเวลา
เครื่องวัด pH
กรดอะซิติก (acetic acid (HOAc))
โซเดียมอะซิเตต (sodium acetate (NaOAc))
โซเดียมอาร์ซีไนต์ (sodium arsenite ($NaAsO_2$))
โปตัสเซียมไอโอเดต (potassium iodate (KIO_3))
โปตัสเซียมไอโอไดด์ (potassium iodide (KI))
แป้ง (starch)

วิธีการทดลอง

1. เตรียมสารละลายอะซิเตตบัฟเฟอร์ 2 ชนิด A และ B โดยขั้นแรกเตรียมสารละลายต่อไปนี้

- โซเดียมอะซิเตตความเข้มข้น 0.75 โมลาร์ จำนวน 250 ลบ.ซม.
- กรดอะซิติกความเข้มข้น 0.22 โมลาร์ จำนวน 250 ลบ.ซม.
- น้ำแป้ง (2%) จำนวน 50 ลบ.ซม.

บัฟเฟอร์ A เกิดจากการผสมสารละลายทั้งสามดังกล่าวในขวดวัดปริมาตรขนาด 500 ลบ.ซม. โดยมีโซเดียมอะซิเตตจำนวน 100 ลบ.ซม. กรดอะซิติกจำนวน 100 ลบ.ซม. และน้ำแป้งจำนวน 20 ลบ.ซม. จากนั้นเติมน้ำกลั่นจนมีปริมาตรของสารละลายพอดีขีด

บัฟเฟอร์ B เตรียมเช่นเดียวกับบัฟเฟอร์ A เพียงแต่ลดจำนวนสารละลายไซเดียมอะซิเตตลงครึ่งหนึ่งเป็น 50 ลบ.ซม. และน้ำแป้ง (2%) เป็น 10 ลบ.ซม.

2. เตรียมสารละลายกรดอาร์ซีเนียสความเข้มข้น 0.03 โมลาร์ จำนวน 250 ลบ.ซม. (โดยเตรียมจากการละลาย $NaAsO_2$ ด้วย HOAc จนกระทั่งสารละลายผสมมี pH ประมาณ 5)

3. เตรียมสารละลายโปตัสเซียมไอโอเดตความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ จำนวน 250 ลบ.ซม.

4. เตรียมสารละลายโปตัสเซียมไอโอไดด์ความเข้มข้น 0.2 โมลาร์ จำนวน 500 ลบ.ซม.

5. จากนั้นปิเปตสารละลายที่เตรียมไว้ในข้อ 1 - 3 ใส่ในขวดรูปกรวยขนาด 250 ลบ.ซม. จำนวน 6 ใบ ดังตารางข้างล่างนี้

ชนิดของสารละลาย	ขนาดปิเปต (ลบ.ซม.)	ปริมาตรเริ่มต้นของสารละลาย (ลบ.ซม.)					
		1	2	3	4	5	6
กรดอาร์ซีเนียส	5	5	5	5	5	10	10
โปตัสเซียมไอโอเดต	5	5	10	5	5	10	10
บัฟเฟอร์ A	25	65	60	40	-	30	-
บัฟเฟอร์ B	25	-	-	-	65	-	30

6. นำสารละลายทั้งหมดในข้อ 5 ไปแช่ในอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิที่ 25°ซ

7. ปิเปตสารละลายในข้อ 4 ใส่ลงในขวดรูปกรวยขนาด 250 ลบ.ซม. อีกจำนวน 6 ใบ ดังตารางต่อไปนี้

ชนิดของสารละลาย	ขนาดปิเปต (ลบ.ซม.)	ปริมาตรเริ่มต้นของสารละลาย (ลบ.ซม.)					
		1	2	3	4	5	6
ไปตัสเซียมไอโอไดด์	25	25	25	50	25	50	50

นำสารละลายทั้งหมดไปแช่ในอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิที่ 25°ซ

8. เริ่มปฏิกิริยาโดยนำสารละลายในข้อ 7 ผสมกับสารละลายในข้อ 5 (โดยให้หมายเลขสอดคล้องกัน) อย่างรวดเร็ว (ปริมาตรรวมของสารละลายผสมเป็น 100 ลบ.ซม.) ขณะเดียวกันเริ่มจับเวลาทันที ระหว่างนี้เทสารละลายผสมกลับไปกลับมาจนแน่ใจว่าการผสมเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์แล้ว จึงนำสารละลายผสมของปฏิกิริยาไปแช่ในอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิที่ 25°ซ อีกครั้งหนึ่งเขย่าสารละลายเป็นครั้งคราว จนกระทั่งสารละลายเกิดสีน้ำเงินขึ้นครั้งแรกจึงหยุดจับเวลา บันทึกผลการทดลอง

9. ทำการทดลองซ้ำ ข้อ 5 - 8 อีก 1-2 ครั้ง

การวิเคราะห์ผลและการคำนวณ

1. คำนวณความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตั้งต้น IO_3^- I^- และ H^+ ในแต่ละขวด ซึ่งความเข้มข้น $[H^+]$ คำนวณได้จากสมการ

$$[H^+] = \frac{K[HOAc]}{[OAc^-]} \frac{1}{\gamma_{\pm}^2} \qquad (12)$$

เมื่อ $[HOAc]$ และ $[OAc^-]$ คือความเข้มข้นจริงของ HOAc และ NaOAc ตามลำดับ $\gamma_{\pm}$ คือสัมประสิทธิ์แอกติวิตีเฉลี่ยคำนวณจากทฤษฎีดีบาย-ฮักเกล (Debye-Hückel theory) เมื่อความแรงเชิงไอออน (ionic strength) I = 0.16 และค่าคงที่สมดุล $K_{25°ซ}$ เท่ากับ 1.753×10^{-5} โมล.ลิตร$^{-1}$

2. จากความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดอาร์ซีเนียส คำนวณหาอัตราเริ่มต้นของปฏิกิริยาในสารละลายแต่ละชุด

3. คำนวณหาอันดับและอัตราคงที่ของปฏิกิริยาจากสมการ (8) โดยเปรียบเทียบอัตราเริ่มต้นของสารละลายแต่ละชุด พร้อมทั้งหาค่าคงที่อัตราเฉลี่ยของสารละลายทั้งหมด

4. พิจารณากฎอัตราเริ่มต้นของสารละลายทุกชุด เมื่อ n_1 n_2 และ n_3 เป็นเลขจำนวนเต็ม(โดยใช้กฎการปัดตัวเลขสำหรับค่า n_1 n_2 และ n_3 จากผลลัพธ์ในข้อ 3) และเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากผลการทดลองในข้อ 2

คำถาม

1. การหาอันดับของปฏิกิริยาโดยการวัดอัตราเริ่มต้นของการเกิดปฏิกิริยาระหว่างการเขียนกราฟดังรูป 2.1(ก) และ 2.1(ข) กับวิธีเปรียบเทียบดังสมการ (5) จงแสดงข้อคิดเห็นว่าวิธีใดควรให้ผลแน่นอนกว่ากัน

2. เหตุใดจึงเริ่มปฏิกิริยาโดยการเติมไปตัสเซียมไอโอไดด์หลังสุด ถ้าจะเปลี่ยนเป็นเติมไปตัสเซียมไอโอเดตหลังสุดบ้างจะได้หรือไม่

3. เมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้น A สำหรับปฏิกิริยา A → สารผลิตภัณฑ์ เปลี่ยนจาก 1.20 โมลาร์ เป็น 0.60 โมลาร์ ทำให้ครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจาก 2 นาที เป็น 4 นาที ที่อุณหภูมิ 25°ซ จงคำนวณหาอันดับและค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยา

แบบรายงานข้อมูลการทดลองที่ 2

อันดับของปฏิกิริยา

ชื่อนักศึกษา ..... รหัสประจำตัว .....

ชื่อผู้ร่วมงาน 1. ..... รหัสประจำตัว .....

2. ..... รหัสประจำตัว .....

กลุ่มที่ ..... ตอนที่ .....

วันที่ทำการทดลอง .....

อุณหภูมิห้อง ..... °ซ

อุณหภูมิที่ทำการทดลอง ..... °ซ

น.น. NaOAc = กรัม

น.น. KI = กรัม

น.น. $NaAsO_2$ = กรัม

น.น. KIO_3 = กรัม

เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาของสารละลายผสมในแต่ละขวด

ขวดหมายเลข	เวลาที่เกิดปฏิกิริยา (นาที)
1	
2	
3	
4	
5	
6	

แบบรายงานข้อมูลการทดลองที่ 2

อันดับของปฏิกิริยา

ชื่อนักศึกษา ..... รหัสประจำตัว .....

ชื่อผู้ร่วมงาน 1. ..... รหัสประจำตัว .....

2. ..... รหัสประจำตัว .....

กลุ่มที่ ..... ตอนที่ .....

วันที่ทำการทดลอง .....

อุณหภูมิห้อง ..... °ซ

อุณหภูมิที่ทำการทดลอง ..... °ซ

น.น. NaOAc = กรัม

น.น. KI = กรัม

น.น. $NaAsO_2$ = กรัม

น.น. KIO_3 = กรัม

เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาของสารละลายผสมในแต่ละขวด

ขวดหมายเลข	เวลาที่เกิดปฏิกิริยา (นาที)
1	
2	
3	
4	
5	
6	