

การทดลองที่ 6

ผลของอุณหภูมิต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

จุดประสงค์

1. ศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาด้วยวิธีสเปกโทรโฟโตเมตรี
2. หาพลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy) ของปฏิกิริยาการแยกสลายที่มีเอนไซม์หรือกรดเป็นตัวเร่ง

ทฤษฎี

อาร์เรเนียส (Arrhenius) ได้เสนอสมการซึ่งแสดงถึงผลของอุณหภูมิที่มีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (1)$$

เมื่อ k คือค่าคงที่อัตรา R คือค่าคงที่ก๊าซ T คืออุณหภูมิสัมบูรณ์ E_a คือพลังงานก่อกัมมันต์ และ A คือแฟกเตอร์แห่งความถี่ (frequency factor หรือ preexponential factor) ถ้าเขียนสมการ (1) ในรูปลอการิทึมจะได้

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

ดังนั้นถ้าเขียนกราฟระหว่าง $\ln k$ กับ $1/T$ ควรจะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเป็น $-(E_a/R)$ และจุดตัดแกนตั้งเป็น $\ln A$ ซึ่งการเขียนกราฟนี้เป็นวิธีหนึ่งที่ใช้หาพลังงานก่อกัมมันต์ หรือจะเปรียบเทียบสมการ (2) จากข้อมูลสองชุด โดยรู้ค่าคงที่อัตรา k_1 และ k_2 ที่อุณหภูมิ T_1 และ T_2 ตามลำดับ กล่าวคือ

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1} \quad (3)$$

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2} \quad (4)$$

ซึ่งผลต่างของสมการ (3) และสมการ (4) จะเป็น

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (5)$$

ฉะนั้นสมการ (5) จึงเป็นอีกวิธีหนึ่งที่ใช้ในการคำนวณพลังงานก่อกัมมันต์

พิจารณาปฏิกิริยาสมดุลจากสมการ วานท์ ฮอฟฟ์ (Van't Hoff equation)

$$\frac{d \ln K}{dt} = \frac{\Delta H'}{RT^2} \quad (6)$$

เมื่อ K คือค่าคงที่สมดุลซึ่งเป็นอัตราส่วนของ (k_f/k_b) โดย k_f คือค่าคงที่อัตราสำหรับปฏิกิริยาไปข้างหน้า (forward reaction) k_b คือค่าคงที่อัตราสำหรับปฏิกิริยาย้อนหลัง (backward reaction) $\Delta H'$ คือความร้อนของปฏิกิริยาที่สภาวะมาตรฐาน จะเห็นได้ว่าสมการ (6) นี้มีรูปแบบเทียบได้กับสมการ (2) โดย

$$\Delta H' = E_{a,f} - E_{a,b} \quad (7)$$

เมื่อ $E_{a,f}$ และ $E_{a,b}$ คือพลังงานก่อกัมมันต์สำหรับปฏิกิริยาไปข้างหน้าและสำหรับปฏิกิริยาย้อนหลัง ตามลำดับ ซึ่งความสัมพันธ์ของตัวแปรในสมการ (7) นี้ สามารถเขียนเป็นแผนภาพได้ดังรูปที่ 6.1 เมื่อ $\Delta H' > 0$ คือปฏิกิริยาดูดความร้อน และ $\Delta H' < 0$ คือปฏิกิริยาคายความร้อน แสดงให้เห็นว่าการที่สารตั้งต้นเกิดปฏิกิริยาเป็นสารผลิตภัณฑ์ได้นั้น จะต้องใช้

พลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy)

โดยปกติพลังงานก่อกัมมันต์ค่อนข้างคงที่สำหรับปฏิกิริยาหนึ่งๆ ในช่วงอุณหภูมิประมาณ 50 เคลวิน ซึ่งมีประโยชน์ต่อการคำนวณตัวแปรเสริมก่อกัมมันต์อื่นๆ เช่น เอนโทรปีก่อกัมมันต์ ΔS^\ddagger โดย

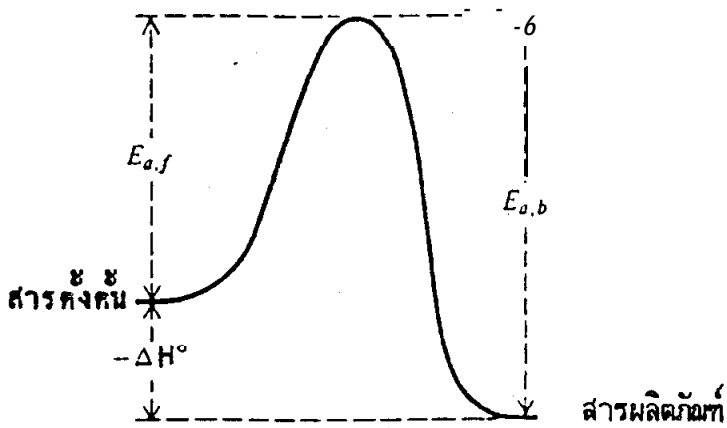
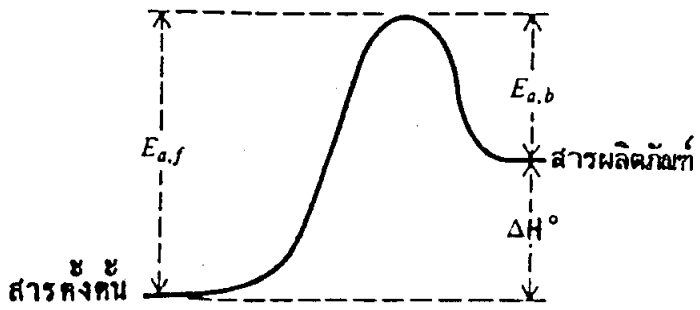
$$k = \frac{k_B T}{h} e^{(\Delta S^\ddagger/R)} e^{-E_a/RT} \quad (8)$$

เมื่อ k_B และ h คือค่าคงที่โบลต์ซมันน์ (Boltzmann constant) และค่าคงที่พลังค์ (Planck constant) ตามลำดับ จาก ΔS^\ddagger ทำให้สามารถหาค่าพลังงานอิสระก่อกัมมันต์ได้ดังสมการ

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (9)$$

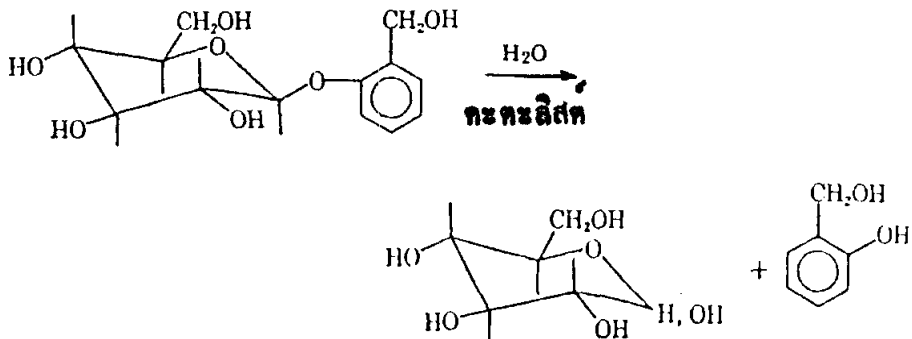
และ

$$E_a = \Delta H^\ddagger + RT \quad (10)$$

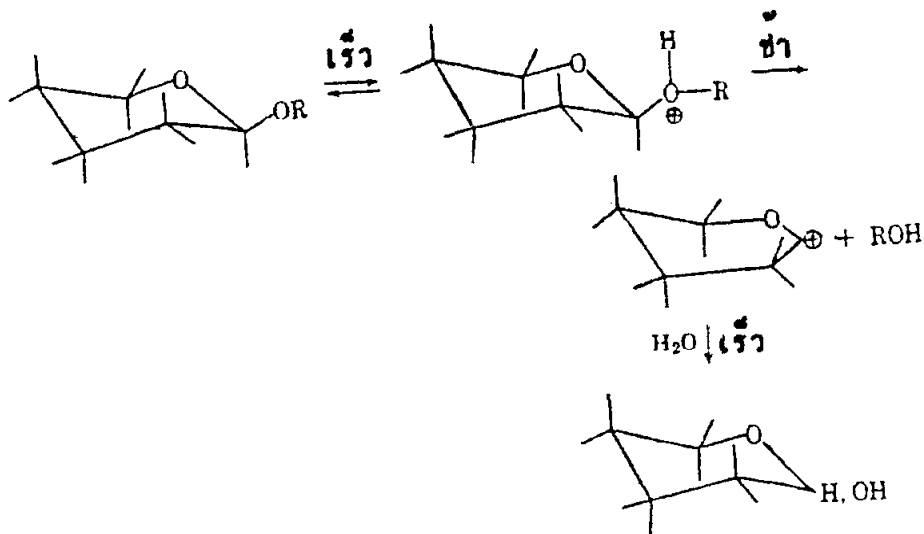


รูปที่ 6.1 พลังงานก่อกัมมันต์สำหรับปฏิกิริยาไปข้างหน้า และปฏิกิริยาย้อนกลับ
เมื่อ $\Delta H^\circ > 0$ และ $\Delta H^\circ < 0$

ปฏิกิริยาการไฮโดรลิซิสของซาลิซิน (salisin) เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst)

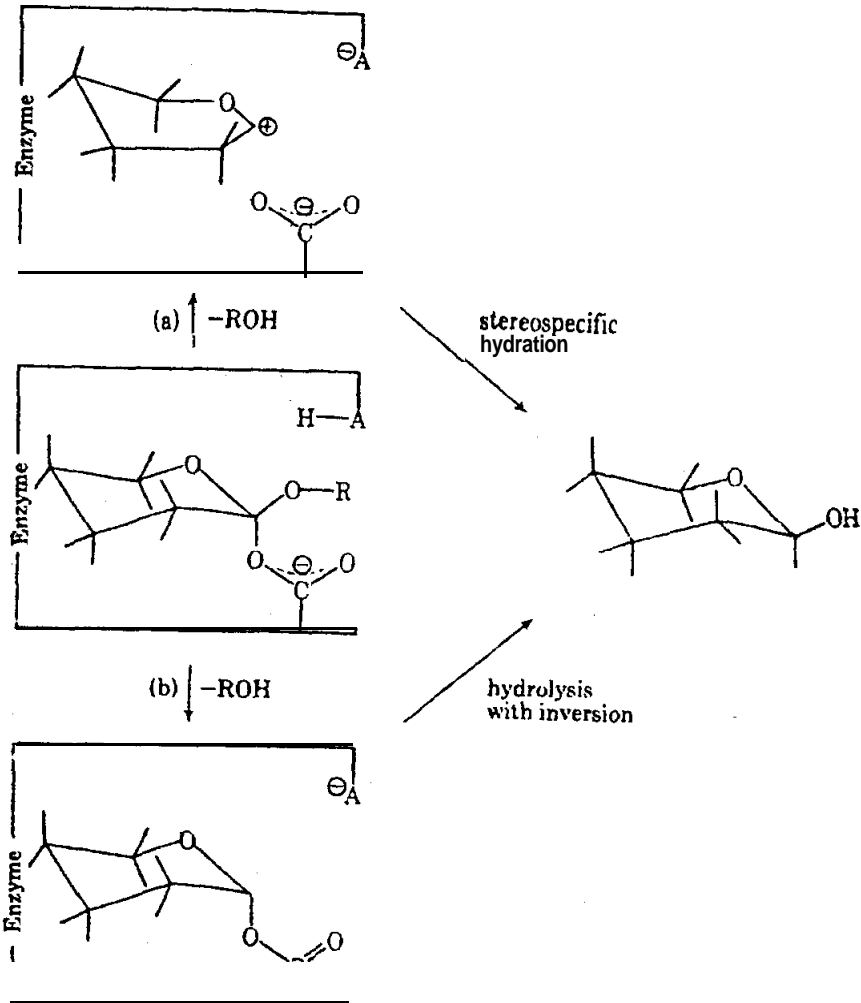


เมื่อปฏิกิริยาถูกเร่งด้วยกรดมีกลไกแบบหนึ่งโมเลกุล (unimolecular) คือ



อันดับของปฏิกิริยานี้พบว่าเป็นอันดับหนึ่ง เนื่องจากปริมาณของกรดที่ใช้มากกว่าสารตั้งต้นจนทำให้อัตราของปฏิกิริยาขึ้นกับขั้นตอนการแยกสลายของซาลิซินที่ถูกเพิ่มโปรตอน (protonated salisin) ซึ่งเป็นขั้นตอนกำหนดอัตรา (rate determining step) ของ

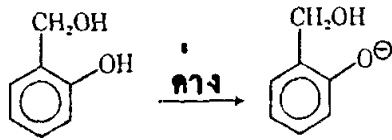
ปฏิกิริยานั้นเอง แต่ถ้าปฏิกิริยาถูกเร่งด้วยเอนไซม์ β -D-glucoside glucohyrolase (EC 3.2.1.21) เชื่อว่ามีกลไกการเกิดปฏิกิริยาเป็น 2 ทางคือ



ถ้ามีเอนไซม์ปริมาณมากเกินไป และอิ่มตัวด้วยซับสเตรท (substrate) จะทำให้อัตราปฏิกิริยาไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของซับสเตรท ฉะนั้นอัตราของปฏิกิริยานี้จะเป็นอันดับศูนย์

จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาสามารถติดตามความก้าวหน้าด้วยวิธีสเปกโทรโฟโตเมตรี โดยการนำส่วนผสมของปฏิกิริยาส่วนหนึ่งมาเติมสารละลายของด่างเพื่อระงับการ

ดำเนินปฏิกิริยาที่เวลานั้นๆ จากนั้นนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสง (absorbance) ที่ความยาวคลื่น 290 นาโนเมตร ซึ่งแชนไอออนของซาลิซิล แอลกอฮอล์ (salicyl alcohol) ดูดกลืนได้มากที่สุด ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อเติมด่าง คือ



อุปกรณ์และสารเคมี

ขวดวัดปริมาตรขนาด 100 ลบ.ซม.

ขวดรูปกรวยขนาด 250 ลบ.ซม.

ปิเปตขนาด 1 5 และ 10 ลบ.ซม.

กระบอกตวงขนาด 50 ลบ.ซม.

หลอดทดลอง

อ่างควบคุมอุณหภูมิ

นาฬิกาจับเวลา

สเปกโตรนิค 20 สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (spectronic 20 spectrophotometer)

สารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์

อีมัลซิน (emulsin)

ซาลิซิน (salisin)

โซเดียมไฮดรอกไซด์ (sodium hydroxide (NaOH))

กรดไฮโดรคลอริก (hydrochloric acid (HCl))

วิธีการทดลอง

ทำการทดลองเพียงหนึ่งปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาเร่งด้วยเอนไซม์

1. เตรียมสารละลายอิมัลชัน โดยละลายอิมัลชันจำนวน 0.025 กรัม ด้วยฟอสเฟตบัฟเฟอร์ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ จำนวน 70 ลบ.ซม.

2. เตรียมสารละลายซาลิซิน โดยละลายซาลิซินจำนวน 0.67 กรัม ด้วยบัฟเฟอร์ตัวเดียวกันกับข้อ 1. จำนวน 100 ลบ.ซม.

3. แบ่งสารละลายในข้อ 1 และข้อ 2 ออกเป็นสองส่วนเท่าๆกันใส่ขวดรูปกรวยขนาด 250 ลบ.ซม. จากนั้นนำไปแช่ในอ่างควบคุมอุณหภูมิที่ 30°ซ และ 40°ซ จนกระทั่งสารละลายมีอุณหภูมิคงที่

4. เตรียมสารละลาย โซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 2.0 โมลาร์ จำนวน 250 ลบ.ซม.

5. เตรียมหลอดทดลองจำนวน 14 หลอด โดยแต่ละหลอดบรรจุสารละลาย โซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 2.0 โมลาร์ จำนวน 10 ลบ.ซม.

6. ที่อุณหภูมิ 30°ซ เริ่มปฏิกิริยาโดยการผสมสารละลายซาลิซินจำนวน 7.5 ลบ.ซม. กับสารละลายอิมัลชันจำนวน 2.5 ลบ.ซม. ในหลอดทดลองอีกหลอดหนึ่ง เริ่มจับเวลาทันที

7. จากนั้นเปิดสารละลายในข้อ 6 ทันทีจำนวน 0.3 ลบ.ซม. ใส่ลงในหลอดทดลองที่เตรียมไว้ในข้อ 5 ทำการทดลองซ้ำเช่นนี้ทุกๆ 3 นาที จนครบ 7 หลอดทดลอง

8. ทำการทดลองซ้ำข้อ 6 และข้อ 7 สำหรับที่อุณหภูมิ 40°ซ

9. นำการทดลองซ้ำทั้งสองชุด (14 หลอด) ไปวัดค่าการดูดกลืนแสง ที่ความยาวคลื่น 290 นาโนเมตร โดยเปรียบเทียบกับสารละลายไร้ซึ่งตัวอย่าง (blank) ซึ่งเป็นสารละลายผสมระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์จำนวน 7.5 ลบ.ซม. กับน้ำกลั่นจำนวน 2.5 ลบ.ซม. บันทึกผลการทดลอง

ปฏิกิริยาเร่งด้วยกรด

1. ละลายซาลิซินจำนวน 0.67 กรัมในสารละลายที่ประกอบด้วยน้ำ 80% และ 1-propanol 20% จำนวน 100 ลบ.ซม.

2. แบ่งสารละลายนี้ออกเป็นสองส่วนเท่าๆกัน นำไปแช่ในอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ

ที่ 65°ซ และ 75°ซ จนกระทั่งสารละลายมีอุณหภูมิคงที่

3. เตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 2.0 โมลาร์ จำนวน 250 ลบ.ซม.

4. เตรียมหลอดทดลอง 15 หลอด ซึ่งภายในบรรจุด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 2.0 โมลาร์ จำนวน 10 ลบ.ซม.

5. ที่อุณหภูมิ 65°ซ เริ่มปฏิกิริยาโดยการผสมสารละลายซาลิซิลินในข้อ 2 จำนวน 7.5 ลบ.ซม. เข้ากับกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นจำนวน 2.5 ลบ.ซม. เริ่มจับเวลาทันที

6. ปิเปตสารละลายในข้อ 5 ทันทันที ครึ่งละ 0.3 ลบ.ซม. ลงในหลอดทดลองที่เตรียมไว้ในข้อ 4 ทำการทดลองซ้ำเช่นนี้ทุกๆ 5 นาที จนครบ 7 หลอดทดลอง

7. ทำการทดลองซ้ำเช่นเดียวกับข้อ 5 และข้อ 6 สำหรับที่อุณหภูมิ 70°ซ

8. จากนั้นนำสารละลายผสมของปฏิกิริยาที่เหลือ ไปอุ่นในน้ำเดือดเป็นเวลาประมาณ 15 นาที ตั้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง แล้วทำการทดลองซ้ำเช่นเดียวกับข้อ 6 และข้อ 7 ซึ่งจะเป็นการไฮโดรลิซิสที่เกิดขึ้นทั้งหมดในปฏิกิริยา

9. นำหลอดทดลองทั้งหมด (15 หลอด) ไปวัดค่าการดูดกลืนแสง บันทึกผลการทดลอง

การวิเคราะห์ผลและการคำนวณ

1. หาค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ T_1 และ T_2 เนื่องจากค่าการดูดกลืนแสงแปรผันโดยตรงกับความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์ (salicyl alcohol) จากกฎของเบียร์และแลมเบิร์ต (Beer-Lambert Law)

$$\log \frac{I_0}{I} = Ebc$$

เมื่อ $\log(I_0/I)$ คือค่าการดูดกลืนแสง ϵ คือสภาพดูดกลืนโมลาร์ (molar absorptivity) b คือความกว้างของเซลล์ที่บรรจุสารละลายในหน่วยเซนติเมตร และ c คือความเข้มข้นของสารละลายในหน่วย โมล.ลิตร⁻¹

สำหรับปฏิกิริยาอันดับศูนย์ซึ่งมีสมการอัตราอินทิเกรตเป็น

$$x = kt$$

เมื่อ x คือความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์ k คือค่าคงที่อัตราอันดับศูนย์ และ t คือเวลาดังนั้นถ้าเขียนกราฟระหว่างค่าการดูดกลืนแสงกับเวลา ควรได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเป็น k

ส่วนปฏิกิริยาอันดับหนึ่งมีสมการอัตราอินทิเกรตเป็น

$$\ln(a-x) = \ln a - \frac{k't}{2.303}$$

เมื่อ a คือความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตั้งต้น และ k' คือค่าคงที่อัตราอันดับหนึ่ง ถ้าเขียนกราฟระหว่างลอการิทึมของผลต่างของค่าการดูดกลืนแสง (ที่เกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์และที่เวลาใดๆ) กับเวลาควรจะได้เส้นตรงที่มีความชันเป็น $-k'/2.303$

2. หาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาจากสมการอาร์เรเนียส

$$E_a = \frac{RT_2 T_1 \ln(k_2/k_1)}{T_2 - T_1}$$

เมื่อ k_1 และ k_2 คือค่าคงที่อัตราที่อุณหภูมิสัมบูรณ์ T_1 และ T_2 ตามลำดับ จากนั้นคำนวณค่าแพกเตอร์แห่งความถี่

3. คำนวณค่า ΔS^\ddagger , ΔH^\ddagger และ ΔG^\ddagger ของปฏิกิริยา

คำถาม

1. จงทำนายค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาเมื่ออุณหภูมิสัมบูรณ์ T มีค่าเป็นอนันต์ (∞)
2. จงเปรียบเทียบระหว่างพลังงานก่อกัมมันต์กับพลังงานอิสระของปฏิกิริยา

3. ถ้าพลังงานก่อกัมมันต์และความร้อนของปฏิกิริยา $\text{H}_2 + \text{I}_2 \longrightarrow 2\text{HI}$ มีค่าเป็น 40 และ 6.7 กิโลแคลอรีตามลำดับ จงคำนวณหาพลังงานก่อกัมมันต์สำหรับการสลายตัวของ HI

4. ปฏิกิริยา $\text{CH}_3\text{Br} + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{Br}^-$ ในอะซิโตน (acetone) พบว่ามีค่าแพดเตอร์แห่งความถี่เป็น 2×10^9 เดซิเมตร³.โมล⁻¹.วินาที⁻¹ และพลังงานก่อกัมมันต์เป็น 15.7 กิโลแคลอรี.โมล⁻¹ จงหา ΔH^\ddagger ΔS^\ddagger และ ΔG^\ddagger ของปฏิกิริยานี้ที่ 300 K

5. ถ้าการเพิ่มอุณหภูมิของปฏิกิริยาหนึ่งจาก 25°C เป็น 42°C ทำให้อัตราของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น 23 เท่า จงหาพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยานี้

6. พบว่าอัตราของปฏิกิริยาแบคทีเรียล ไฮโดรลิซิส (bacterial hydrolysis) ของเนื่อปลาที่อุณหภูมิ 2.2°C เป็นสองเท่าของอัตราที่อุณหภูมิ -1.1°C จงหา ΔE_a ของปฏิกิริยานี้ และผลลัพธ์นี้ควรเกี่ยวข้องกับปัญหาการเก็บรักษาปลาสำหรับการบริโภคหรือไม่

แบบรายงานข้อมูลการทดลองที่ 6
ผลของอุณหภูมิต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

ชื่อนักศึกษา รหัสประจำตัว

ชื่อผู้ร่วมงาน 1. รหัสประจำตัว

2. รหัสประจำตัว

กลุ่มที่ ตอนที่

วันที่ทำการทดลอง

อุณหภูมิห้อง °C

อุณหภูมิที่ทำการทดลอง °C

ปฏิกิริยา ไฮโดรลิซิสของซาลิซินเมื่อเร่งด้วยเอนไซม์
ที่อุณหภูมิ 30 °C

หลอดทดลอง	เวลา (นาที)	ค่าการดูดกลืนแสง
1	0	
2	3	
3	6	
4	9	
5	12	
6	15	
7	18	

ที่อุณหภูมิ 40 °ซ

หลอดทดลอง	เวลา (นาที)	ค่าการดูดกลืนแสง
1	0	
2	3	
3	6	
4	9	
5	12	
6	15	
7	18	

แบบรายงานข้อมูลการทดลองที่ 6
ผลของอุณหภูมิต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

ชื่อนักศึกษา รหัสประจำตัว

ชื่อผู้ร่วมงาน 1. รหัสประจำตัว

 2. รหัสประจำตัว

กลุ่มที่ ตอนที่

วันที่ทำการทดลอง

อุณหภูมิห้อง °C

อุณหภูมิที่ทำการทดลอง °C

ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของซาลิซิลเมื่อเร่งด้วยเอนไซม์
ที่อุณหภูมิ 30 °C

หลอดทดลอง	เวลา (นาที)	ค่าการดูดกลืนแสง
1	0	
2	3	
3	6	
4	9	
5	12	
6	15	
7	18	

ทฤษฎี 40 ข

หลอดทดลอง	เวลา (นาที)	ค่าการดูดกลืนแสง
1	0	
2	3	
3	6	
4	9	
5	12	
6	15	
7	18	

แบบรายงานข้อมูลการทดลองที่ 6
ผลของอุณหภูมิต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

ชื่อนักศึกษา รหัสประจำตัว

ชื่อผู้ร่วมงาน 1. รหัสประจำตัว

 2. รหัสประจำตัว

กลุ่มที่ ตอนที่

วันที่ทำการทดลอง

อุณหภูมิห้อง °C

อุณหภูมิทำการทดลอง °C

ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของซาลิซินเมื่อเร่งด้วยกรด
ที่อุณหภูมิ 65 °C

หลอดทดลอง	เวลา (นาที)	ค่าการดูดกลืนแสง
1	0	
2	3	
3	6	
4	9	
5	12	
6	15	
7	18	

ทฤษฎี 75 ซี

หลอดทดลอง	เวลา (นาที)	ค่าการดูดกลืนแสง
1	0	
2	3	
3	6	
4	9	
5	12	
6	15	
7	18	

และค่าการดูดกลืนแสงเมื่อปฏิกิริยาเกิดไฮโดรลิซิสอย่างสมบูรณ์ =

แบบรายงานข้อมูลการทดลองที่ 6
ผลของอุณหภูมิต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

ชื่อนักศึกษา รหัสประจำตัว

ชื่อผู้ร่วมงาน 1. รหัสประจำตัว

 2. รหัสประจำตัว

กลุ่มที่ ตอนที่

วันที่ทำการทดลอง

อุณหภูมิห้อง °C

อุณหภูมิที่ทำการทดลอง °C

ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของซาลิซินเมื่อเร่งด้วยกรด
ที่อุณหภูมิ 65 °C

หลอดทดลอง	เวลา (นาที)	ค่าการดูดกลืนแสง
1	0	
2	3	
3	6	
4	9	
5	12	
6	15	
7	18	

ทฤษฎี 75° ซ

หลอดทดลอง	เวลา (นาที)	ค่าการดูดกลืนแสง
1	0	
2	3	
3	6	
4	9	
5	12	
6	15	
7	18	

และค่าการดูดกลืนแสงเมื่อปฏิกิริยาเกิดไฮโดรลิซิสอย่างสมบูรณ์ =