

ตอนที่
จลนศาสตร์เกม

บทที่ 1

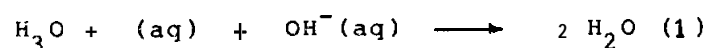
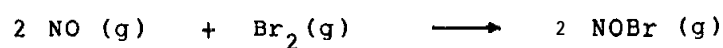
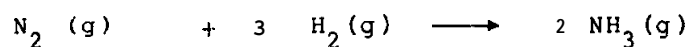
อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี

(Chemical Reaction Rate)

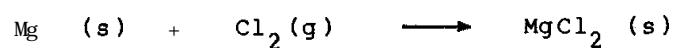
การศึกษาทางจลนศาสตร์เคมีนั้น มุ่งที่จะศึกษาเกี่ยวกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาว่าช้าหรือเร็วเพียงใด ซึ่งผลที่ได้จากการศึกษานี้จะช่วยให้ สามารถทำนายกลไกของปฏิกิริยาเคมีได้ ซึ่งแตกต่างจากการศึกษาทางเทอร์โมไดนามิกส์ที่กล่าวถึงการใช้พลังงานอิสระ เพื่อทำนายทิศทางของปฏิกิริยาว่าจะเกิดไปในทิศทางใด และมุ่งจะศึกษาค่าคงที่สมดุลเคมีของปฏิกิริยา

ในการศึกษาเกี่ยวกับจลนศาสตร์เคมี ปฏิกิริยาต่าง ๆ ที่เกิด อาจจำแนกได้ 2 ชนิด คือ

ก) **ปฏิกิริยาเอกพันธ์** (homogeneous reaction) หมายถึงปฏิกิริยาที่สารทุกตัวอยู่ในวัฏภาคเดียวกัน เช่น อาจจะเป็นก๊าซเหมือนกัน หรือไม่ก็เป็นสารละลายเหมือนกัน ตัวอย่างเช่น

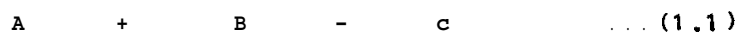


ข) **ปฏิกิริยาวិวิพันธ์** (heterogeneous reaction) หมายถึงปฏิกิริยาที่สารตั้งต้นมีวัฏภาคต่างกัน อาจจะเป็นก๊าซกับสารละลาย หรือ สารละลายกับของแข็งก็ได้แล้วแต่ ตัวอย่างเช่น

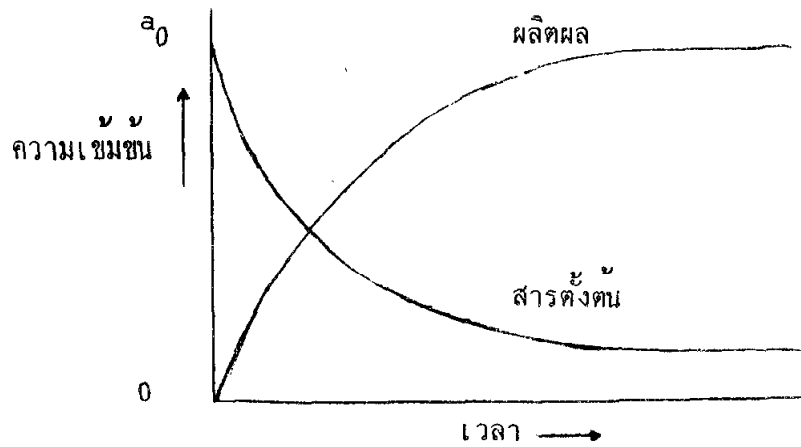


1.1) กฎอัตรา (Rate Law)

พิจารณาปฏิกิริยาข้างล่างนี้



ในระหว่างที่ปฏิกิริยาดำเนินไป สาร A และ B จะทำปฏิกิริยากันเปลี่ยนไปเป็น สาร C เพราะฉะนั้น ความเข้มข้นของสาร A และ B จะลดลงเรื่อย ๆ ในขณะที่เดียวกับที่สาร C ก็เพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ เช่นกัน ถ้านำความเข้มข้นของสารตั้งต้นกับผลิตภัณฑ์มาเขียนกราฟที่เวลาต่าง ๆ จะได้กราฟรูปที่ 1.1 โดยที่กำหนดให้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นเริ่มต้น = a_0



รูปที่ 1.1 การเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้นของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่เวลาต่าง ๆ

อัตราเร็วหรืออัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เวลาต่าง ๆ จะทราบได้จากการวัดปริมาณ สาร ณ. ที่เวลานั้น ซึ่งส่วนใหญ่อัตราเร็วของปฏิกิริยามักจะบอกในทอมของความเข้มข้นของสารตั้งต้น หรือผลิตภัณฑ์ ณ. ที่เวลาใดเวลาหนึ่ง ในกรณีที่ต้องการบอกอัตราการเกิด ปฏิกิริยาระหว่าง สาร A และสาร B ในรูปของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ C ที่เกิดใน 1 หน่วย เวลา จะเขียนได้เป็น :-

$$\begin{aligned} \text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} &= \frac{\text{ความเข้มข้นของ C ที่เปลี่ยนไป}}{\text{เวลาที่เปลี่ยนไป}} \\ &= \frac{d[C]}{dt} \quad \dots\dots (1.2) \end{aligned}$$

อาจเขียนในรูปของการเปลี่ยนความเข้มข้นของสารตั้งต้น A และ B ก็ได้ คือ

$$\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} = - \frac{d[A]}{dt} = - \frac{d[B]}{dt} \quad \dots\dots (1.3)$$

อัตราเร็วของปฏิกิริยา ณ เวลาใด ๆ สามารถหาได้จากความชันของกราฟที่เวลาใด ๆ ในรูป 1.1 ได้ และอัตราเร็วของปฏิกิริยานี้ หมายถึง อัตราสุทธิ (net rate) ไม่ใช่ใช้อัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าอย่างเดียว เพราะอาจเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับด้วย ในขณะที่ศึกษา และเมื่อใดที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้า เท่ากับอัตราการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ อัตราสุทธิจะมีค่าเป็นศูนย์ หมายความว่าปฏิกิริยาสันสมดุล เรียกว่า สภาวะสมดุล

จากรูป 1.1 จะเห็นได้ว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาตอนต้น ๆ มีค่าสูง แล้วค่อย ๆ ลดลง เมื่อเวลาผ่านไป ซึ่งพบว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยานี้ขึ้นกับค่าความเข้มข้นของสารตั้งต้น ในเมื่อตอนเริ่มต้นปฏิกิริยา ความเข้มข้นของสารตั้งต้นมีค่ามาก อัตราการเกิดก็เร็วมาก ต่อมาความเข้มข้นของสารตั้งต้นลดลง อัตราการเกิดปฏิกิริยาก็ลดลงด้วย เพราะฉะนั้นเขียนได้ว่า

$$\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} \propto [A][B] \quad \dots\dots\dots (1.4)$$

เพราะฉะนั้นความสัมพันธ์ของ (1.2), 1.3) และ (1.4) เขียนได้เป็น

$$\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} \propto [A][B]$$

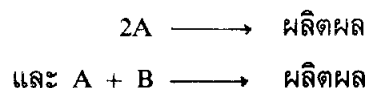
$$\text{จะได้} \quad -\frac{d[A]}{dt} = k [A][B] \quad \dots\dots\dots (1.5)$$

สมการ (1.5) เรียกกฏอัตรา (rate law) หรือสมการอัตรา (rate equation)

โดยที่ k เป็นค่าคงที่ที่อุณหภูมิหนึ่ง ๆ เรียกว่า ค่าคงที่อัตรา หรือ ค่าคงที่อัตราเฉพาะของปฏิกิริยา (specific - reaction rate constant)

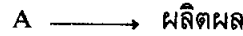
1.1.1 อันดับของปฏิกิริยา (Order of the reaction)

ในปฏิกิริยา (1.1) ถ้าศึกษาโดยการทดลองแล้ว พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของสาร A และสาร B ตามสมการ (1.5) กรณีนี้ เรียกว่าปฏิกิริยานี้มีอันดับของปฏิกิริยา = 2 ซึ่งอาจมี 2 ชนิด คือ สารตั้งต้นเหมือนกัน หรือ สารตั้งต้นต่างกัน



$$\begin{aligned} \text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} &= -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \\ \text{หรือ} &= k[A][B] \end{aligned}$$

ถ้าหากเป็นปฏิกิริยาประเภท :-



$$\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

กรณีนี้เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง

กรณีสมการ (1.5) อาจเรียกเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งได้ ถ้าเทียบกับ [A] หรือเทียบกับ [B] ตัวใดตัวหนึ่ง

ถ้าเขียนในรูปทั่ว ๆ ไป



$$\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^{n_1} [B]^{n_2} [C]^{n_3} \dots \quad (1.6)$$

$$\text{กรณีนี้อันดับของปฏิกิริยา} = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$$

เพราะฉะนั้นโดยสรุปแล้ว อันดับของปฏิกิริยาก็หมายถึง ผลบวกของเลขยกกำลังบนเทอมของความเข้มข้น ในสมการอัตรานั่นเอง และที่สำคัญจะต้องเป็นผลจากการทดลองเท่านั้น

พิจารณาตัวอย่าง



สมการ (1.7) น่าจะเป็นปฏิกิริยาอันดับ 1 ส่วนสมการ (1.8) น่าจะเป็นปฏิกิริยาอันดับ 3 แต่จริง ๆ แล้ว โดยการทดลองทั้งสองปฏิกิริยากลับเป็นปฏิกิริยาอันดับ 2 เหมือนกัน เพราะฉะนั้น อันดับของปฏิกิริยาจึงอาจแตกต่างไปจากจำนวนโมลได้ คือบางครั้งก็อาจสัมพันธ์กับจำนวนโมล บางครั้งอาจจะไม่สัมพันธ์กัน ขึ้นอยู่กับผลการทดลองเป็นสำคัญ ถ้าหากอันดับของปฏิกิริยาสัมพันธ์กับจำนวนโมลก็แสดงว่าปฏิกิริยานั้นเกิดขึ้นตอนเดียว แต่ถ้าไม่สัมพันธ์กันก็แสดงว่าปฏิกิริยานั้นเกิดหลายขั้นตอน

ตัวอย่างเช่น

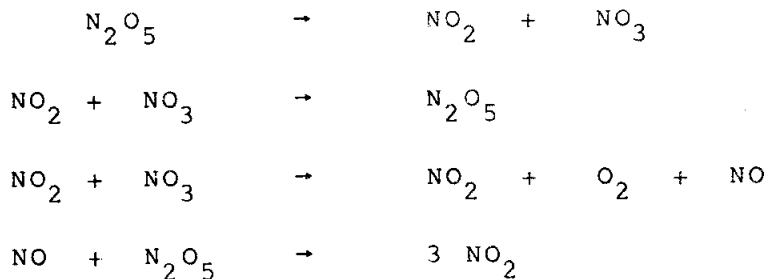


จากผลการทดลองได้อัตราการเกิดปฏิกิริยา = $\frac{-d[N_2O_5]}{dt} = k_1 [N_2O_5]$

เป็นปฏิกิริยาอันดับ 1

แสดงว่าปฏิกิริยานี้ต้องเกิดหลายขั้นตอน เพราะว่าอันดับของปฏิกิริยาไม่สัมพันธ์กับจำนวนโมล

จากการศึกษาพบว่าเกิดได้ 4 ขั้นตอนดังนี้



แสดงว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับขั้นตอนแรกเท่านั้น

1.1.2) โมเลกุลาริติของปฏิกิริยา (Molecularity of reaction)

โมเลกุลาริติของปฏิกิริยา หมายถึง จำนวนโมเลกุลของสารตั้งต้นที่เข้าทำปฏิกิริยากันในขั้นตอนใดขั้นตอนหนึ่ง เพียงขั้นตอนเดียวเท่านั้น เพราะฉะนั้นโมเลกุลาริติจึงเป็นค่าทางทฤษฎีต่างกับอันดับของปฏิกิริยาที่เป็นค่าจากการทดลอง

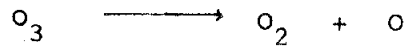
จำแนกได้หลายประเภทตามจำนวนโมเลกุลของสาร ที่เข้าทำปฏิกิริยากันในแต่ละขั้น คือ

ก) ปฏิกิริยาหนึ่งโมเลกุล (Unimolecular reactions)

ปฏิกิริยาประเภทนี้จะมีสารตั้งต้นเพียงโมเลกุลเดียวในขั้นตอนหนึ่งเท่านั้น เช่น

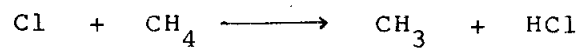
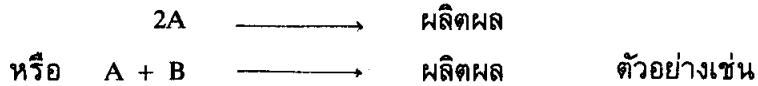


แบบนี้เรียกว่า โมเลกุลาริติ = 1 ตัวอย่างเช่น



ข) ปฏิกริยาสองโมเลกุล (Bimolecular reactions)

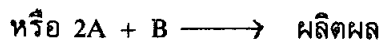
ปฏิกริยาประเภทนี้อาจมีสารตั้งต้นชนิดเดียวกัน หรือต่างชนิดกันก็ได้ โดยมี 2 โมเลกุล เข้าทำปฏิกริยากัน ในขั้นตอนหนึ่ง เช่น



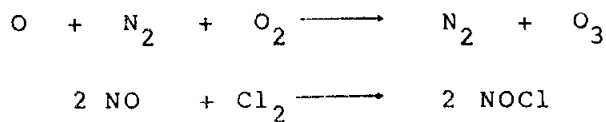
พวกนี้ เรียกว่า โมเลกุลาริติ = 2

ค) ปฏิกริยาสามโมเลกุล (Trimolecular reactions)

ปฏิกริยาประเภทนี้จะมีสารตั้งต้น 3 โมเลกุล เข้าทำปฏิกริยากันในขั้นตอนหนึ่ง ซึ่งอาจจะ เป็นชนิดเดียวกันหรือต่างชนิดกันก็ได้ เช่น



ตัวอย่างเช่น



พวกนี้เรียกว่า โมเลกุลาริติ = 3

1.1.3) ค่าคงที่อัตรา (Rate constant)

ค่าคงที่อัตรา มีประโยชน์มากในการวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่อุณหภูมิต่าง ๆ เนื่องจากค่าคงที่นี้จะคงที่เฉพาะปฏิกิริยาหนึ่ง ๆ และที่อุณหภูมิค่าเดียวกันนั้น ถ้าอุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไปหรือปฏิกิริยาเป็นคนละปฏิกิริยา ค่าคงที่นี้จะเปลี่ยนไปด้วย และที่สำคัญหน่วยของค่าคงที่อัตราจะขึ้นกับอันดับของปฏิกิริยาด้วย ทำให้เราทราบได้ว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับที่เท่าใด ถ้าทราบค่าคงที่อัตราโดยพิจารณาจากหน่วยของมัน

พิจารณาปฏิกิริยาอันดับ 1

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

อาจเขียนได้ว่า $\frac{\text{ความเข้มข้น}}{\text{เวลา}} = k (\text{ความเข้มข้น})$

เพราะฉะนั้นหน่วยของ $k = (\text{เวลา})^{-1}$

นั่นคือถ้าหน่วยของค่าคงที่อัตรา = $(\text{เวลา})^{-1}$ แสดงว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับ 1

พิจารณาปฏิกิริยาอันดับ 2

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

หน่วยของค่า $k = (\text{ความเข้มข้น})^{-1} \cdot (\text{เวลา})^{-1}$

เช่นอาจจะเป็น $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ เราก็สามารถบอกได้ว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับ 2

ถ้าในรูปทั่ว ๆ ไป ปฏิกริยาอันดับที่ n ค่าคงที่อัตราจะมีหน่วยเป็น (ความเข้มข้น) $^{1-n}$ (เวลา) $^{-1}$

1.1.4 ปัจจัยสำคัญที่มีอิทธิพลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี ได้แก่

ก) **ความเข้มข้น** ความเข้มข้นของสารตั้งต้น หรือ ความดันในกรณีที่เป็นก๊าซมีอิทธิพลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีมาก กรณีที่ความเข้มข้นมากหรือความดันมากจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็ว ซึ่งเราสามารถติดตามความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่เวลาใด ๆ เพื่อหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เวลานั้นได้

ข) **อุณหภูมิ** ในการทดลองเพื่อศึกษาปฏิกิริยาเคมีส่วนใหญ่ พบว่าที่อุณหภูมิปกติจะมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาต่ำ แต่พอเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาก็จะเพิ่มขึ้นในอัตราสูงมาก ซึ่งโดยทั่ว ๆ ไป ค่าคงที่อัตราจะเพิ่มขึ้นประมาณ 2 เท่า ถ้าเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น 10°C

ค) **ตัวเร่ง (catalyst) หรือตัวขัดขวางปฏิกิริยา (inhibitor)** ปฏิกิริยาเคมีบางชนิดเกิดช้ามากที่อุณหภูมิปกติ จึงต้องหาวิธีทำให้เกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้นโดยใส่ตัวเร่งลงไปโดยที่ไม่ทำให้ผลิตภัณฑ์เปลี่ยนแปลงไป และบางครั้งมีปฏิกิริยาที่เกิดเร็วมาก เราต้องการให้ช้าก็โดยเติมตัวขัดขวางปฏิกิริยาลงไป ซึ่งรายละเอียดในเรื่องนี้จะกล่าวไว้ในบทที่ 3

ง) **ธรรมชาติของสารตั้งต้น** สารตั้งต้นบางชนิดทำปฏิกิริยาได้รวดเร็ว บางชนิดก็ทำปฏิกิริยาได้ช้า ขึ้นอยู่กับธรรมชาติของมัน เช่นเหล็กทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศได้ช้าแต่ฟอสฟอรัสขาวสามารถติดไฟในอากาศได้ทันที

จ) **ธรรมชาติของตัวทำละลาย** กรณีที่ปฏิกิริยาเคมีเกิดในสารละลาย ธรรมชาติของตัวทำละลาย เช่น ความหนืด การนำไฟฟ้า หรือสมบัติทางเคมีบางอย่างจะมีอิทธิพลต่ออัตราการเกิดของปฏิกิริยาด้วย

ฉ) **ขนาดของอนุภาคในปฏิกิริยาริวิวิพันธ์** ในกรณีที่ปฏิกิริยาริวิวิพันธ์ การเกิดปฏิกิริยาจะเกิดเฉพาะที่ผิวของของแข็ง เพราะฉะนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาจึงขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิว ถ้าพื้นที่ผิวมากอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเร็วขึ้น นั่นคือ ต้องทำให้อนุภาคมีขนาดเล็กมาก ๆ เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิว ถ้าอนุภาคขนาดใหญ่ พื้นที่ผิวจะมีน้อย และทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาช้าลง

1.2) กลไกของปฏิกิริยา (Reaction Mechanism)

เราอาจพิจารณา กลไกของปฏิกิริยาได้ 2 ลักษณะด้วยกันคือ

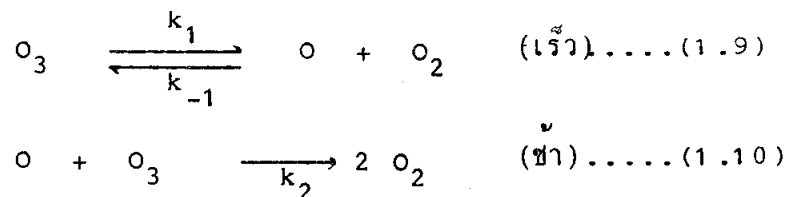
ก) ในขณะที่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีนั้น กระบวนการปฐม (elementary process) ที่เกิดขึ้นมีกี่ขั้นตอน โดยที่ปกติแล้ว ปฏิกิริยาส่วนใหญ่ไม่ได้เกิดภายในขั้นตอนเดียว (single step) เช่นปฏิกิริยาการสลายตัวของไนโตรเจนเพนตอกไซด์ (N_2O_5) ซึ่งพบว่ามีปฏิกิริยาเป็น 4 ขั้นตอน (ในหัวข้อ 1.1.1) แต่ละขั้นตอนของปฏิกิริยานี้เรียกว่า กระบวนการปฐม กรณีนี้เราศึกษา กลไกของปฏิกิริยาในลักษณะที่ว่าปฏิกิริยานั้นเกิดกี่ขั้นตอนด้วยกัน ซึ่งความหมายนี้ใช้ศึกษาในทางจลนศาสตร์เคมี

ข) ในขณะที่เกิดการเปลี่ยนแปลงจากสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์นั้น มีการจัดรูปใหม่ของพันธะ (rearrangement) อย่างไรบ้าง โดยพิจารณาจากสารตั้งต้นไปเป็นแอคติเวเตด คอมเพลกซ์ (activated complex) และจนกระทั่งไปเป็นผลิตภัณฑ์เคมีมีการจัดรูปใหม่อย่างไร ซึ่งความหมายนี้ใช้มากในทางอินทรีย์เคมี

1.2.1) ขั้นตอนกำหนดอัตรา (Rate-determining step)

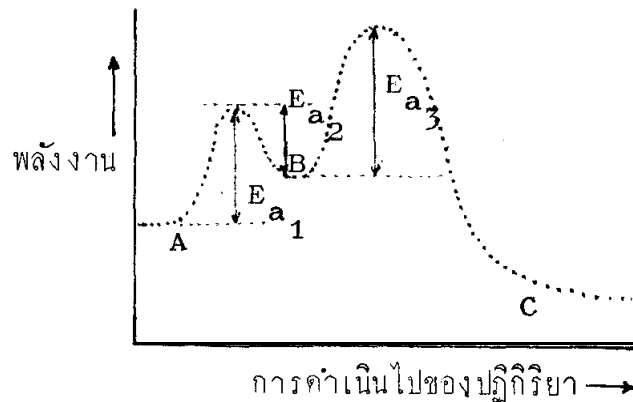
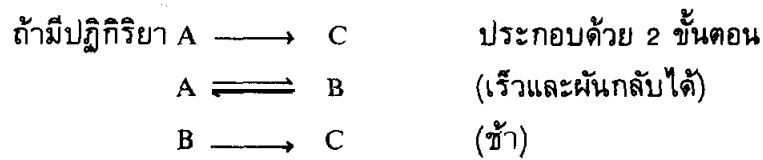
ในการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่มีหลายขั้นตอนนั้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาในแต่ละขั้นตอนหรืออาจเรียกว่า อัตราการเกิดกระบวนการปฐมแต่ละขั้นนั้นมีค่าแตกต่างกันไป แต่จะมีอยู่ขั้นหนึ่งที่อัตราการเกิดช้าที่สุด เมื่อเทียบกับขั้นตอนอื่น ๆ เช่น $2 \text{O}_3 \longrightarrow 3 \text{O}_2$

มีกลไกการเกิดปฏิกิริยา อยู่ 2 ขั้นตอน คือ



จะเห็นว่าอัตราของปฏิกิริยารวมจะต้องขึ้นกับขั้นตอน (1.10) แน่แน่นอน เนื่องจากขั้นตอน (1.10) ช้ากว่า (1.9) เพราะฉะนั้น จึงถือว่า กระบวนการปฐมใน (1.10) เป็นขั้นกำหนดอัตรา

เราอาจจะพิจารณาจากแผนภาพพลังงาน การดำเนินไปของปฏิกิริยาได้ดังนี้

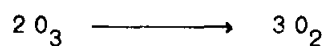


รูปที่ 1.2 แสดงแผนภาพพลังงานของการดำเนินไปของปฏิกิริยาจาก $A \longrightarrow C$ โดยผ่าน B

พิจารณาตามรูป (1.2) จาก $A \longrightarrow B$ นั้นผ่านพลังงานกระตุ้น E_{a1} และจาก B สามารถกลับมาเป็น A ได้โดยผ่านพลังงานกระตุ้น E_{a2} ทั้ง E_{a1} และ E_{a2} มีค่าน้อยกว่า E_{a3} ที่ B จะเปลี่ยนไปเป็น C นั่นคือกระบวนการปฐมขั้นแรก $A \rightleftharpoons B$ สามารถเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับได้ และมีอัตราเร็วกว่า กระบวนการปฐมขั้นที่ 2 ที่ $B \longrightarrow C$ ซึ่งต้องผ่านพลังงานกระตุ้น E_{a3} ซึ่งมีค่ามากที่สุด เพราะฉะนั้นขั้นที่ 2 นี้ปฏิกิริยาจะไม่เกิดย้อนกลับ (irreversible) และเป็นขั้นตอนที่เกิดช้าที่สุด ซึ่งจะเป็นขั้นกำหนดอัตรา

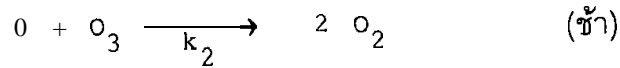
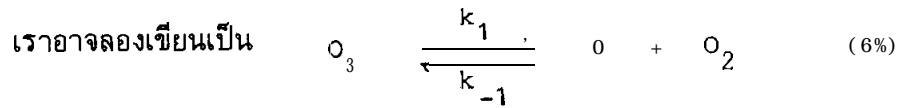
1.2.2) วิธีหากลไกของปฏิกิริยา

การหากลไกของปฏิกิริยา ปกติแล้ว จะต้องทำการทดลองเพื่อศึกษากฎอัตราก่อน. เมื่อได้กฎอัตราแล้ว ก็พยายามเขียนกลไกที่อาจจะเป็นได้ แล้วพิสูจน์ออกมาว่าตรงกับผลการทดลองหรือไม่ ถ้าผลตรงกันก็ใช้ได้ เช่น



ผลการทดลองได้ว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยา = $-\frac{d[O_3]}{dt} = k \frac{[O_3]^2}{[O_2]}$ (1.11)

แสดงว่าปฏิกิริยาไม่ได้เกิดขึ้นขั้นตอนเดียว



จากนี้ ก็ดำเนินการพิสูจน์ว่าถูกต้องหรือไม่ โดยขั้นกำหนดอัตราคือขั้นที่ 2

เพราะฉะนั้น อัตราการเกิดปฏิกิริยา =
$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_2 [O][O_3] \dots (1.12)$$

แต่เนื่องจากความเข้มข้นของ [O] หาไม่ได้ ต้องใช้วิธีการใดวิธีการหนึ่งคือ

ก) พิจารณาจากค่าคงที่สมดุล

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[O][O_2]}{[O_3]}$$

เพราะฉะนั้นจะได้
$$[O] = \frac{K[O_3]}{[O_2]} \dots (1.13)$$

แทนค่า (1.13) ใน (1.12) จะได้

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_2 \frac{K[O_3]^2}{[O_2]} \dots (1.14)$$

เปรียบเทียบค่าที่คำนวณได้ คือ $k_2 K$ ใน (1.14) กับค่าที่ได้จากการทดลอง คือ k ใน (1.11) ถ้าหากเท่ากันก็แสดงว่ากลไกที่เราพยายามเขียนไว้ถูกต้อง

ข) ใช้ **Steady State Approximation** Steady State หมายถึง ปฏิกิริยามีอินเตอร์มีเดียต (intermediate) ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยามาก ดังนั้นมันจะเข้าทำปฏิกิริยาอย่างรวดเร็ว ทำให้ในปฏิกิริยานั้น มีความเข้มข้นของอินเตอร์มีเดียตเหลืออยู่น้อยมากจนถือว่ามีค่าคงที่ เพราะฉะนั้นถ้า ดิฟเฟอเรนเชียล ต่อเวลาเข้าไป จะมีค่าเป็นศูนย์ สรุปได้ว่า Steady State Approximation คือการดิฟเฟอเรนติ

เอท ความเข้มข้นของอินเตอร์มีเดียตเทียบกับเวลาจะมีค่า = 0

$$\text{นั่นคือ } \frac{d(\text{reactive intermediate})}{dt} = 0$$

พิจารณาปฏิกิริยาของ $2\text{O}_3 \longrightarrow 3\text{O}_2$ อีกครั้ง
ในขั้นตอนที่ 2

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_2 [\text{O}_3][\text{O}] \dots\dots(1.15)$$

เราไม่ทราบ $[\text{O}]$ เพราะฉะนั้นใช้ Steady State Approximation

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = 0 = k_1 [\text{O}_3] - k_{-1} [\text{O}][\text{O}_2] - k_2 [\text{O}][\text{O}_3]$$

$$\text{เพราะฉะนั้น } k_1 [\text{O}_3] = k_{-1} [\text{O}][\text{O}_2] + k_2 [\text{O}][\text{O}_3] \dots\dots(1.16)$$

$$\frac{k_1 [\text{O}_3]}{k_{-1} [\text{O}_2] + k_2 [\text{O}_3]} \quad (1.17)$$

แทนค่า (1.17) ใน (1.15) จะได้

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{O}_3]^2}{k_{-1} [\text{O}_2] + k_2 [\text{O}_3]}$$

ก็สามารถหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้เช่นกัน และพิสูจน์ก็ได้โดยเปรียบเทียบกับ
การทดลอง

1.3) การศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยา

ในการศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาเคมีนั้น เราไม่มีวิธีการที่จะวัดอัตราเร็วได้โดยตรง
ด้วยวิธีการธรรมดา โดยปกติแล้ว จะใช้วิธีการหาความเข้มข้นของสารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์
ที่เวลาต่าง ๆ แล้วนำมาวิเคราะห์ด้วยวิธีการต่าง ๆ ซึ่งแบ่งออกได้ 3 วิธีใหญ่ ๆ คือ

1.3.1) วิธีการดิฟเฟอเรนเชียล (The differential method) วิธีการนี้เริ่มศึกษาโดย
วานท์ ฮอฟฟ์ (van't Hoff) เป็นการวัดความเข้มข้นที่เวลาต่าง ๆ แล้วนำมาเขียนกราฟจะได้กราฟ

เหมือนรูป 1.1 จากนั้นก็สามารถหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เวลาต่าง ๆ ได้ โดยคำนวณจากค่าความชัน (slope) ณ. ที่เวลาที่ต้องการ พิจารณาปฏิกิริยา



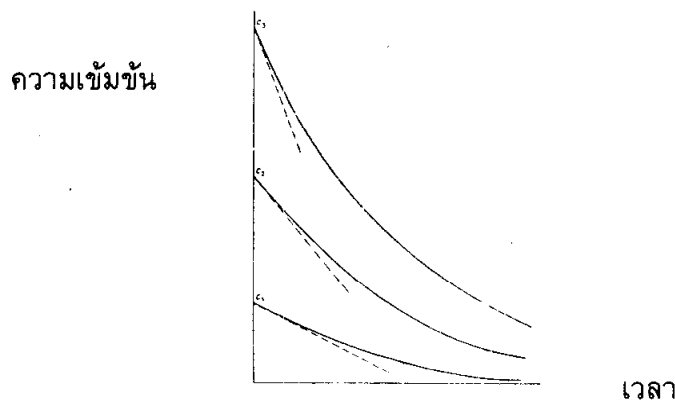
อัตราการเกิดปฏิกิริยา สามารถเขียนให้อยู่ในรูปความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารตั้งต้นเหมือนสมการ (1.5) ซึ่งอยู่ในรูปดิฟเฟอเรนเชียล จึงอาจเรียก สมการอัตราดิฟเฟอเรนเชียล (differential rate equation) หรือกฎอัตราดิฟเฟอเรนเชียล (differential rate law)

$$- \frac{d[A]}{dt} = v = k C_A^n \dots\dots (1.18)$$

- โดยที่ v = อัตราการเกิดปฏิกิริยา
 - k = ค่าคงที่อัตรา
 - C_A = ความเข้มข้นของสารตั้งต้น
 - และ n = อันดับของปฏิกิริยา
- ใส่ \log เข้าไปใน (1.8) จะได้เป็น

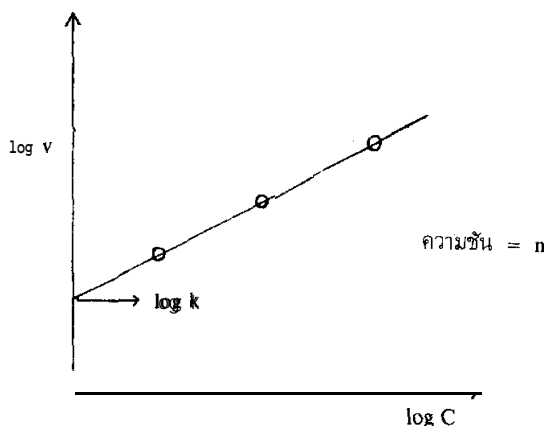
$$\log v = \log k + n \log C_A \dots\dots (1.19)$$

ถ้าเปลี่ยนความเข้มข้นสารตั้งต้น 3 ค่า คือ C_1, C_2 และ C_3 เขียนกราฟแล้วจะได้กราฟ 3 เส้น ตามรูป 1.3 เพราะฉะนั้น สามารถจะหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่จุดเริ่มต้นได้ 3 ค่า เช่นกัน คือค่าความชัน ณ. ที่เวลาเป็นศูนย์



รูปที่ 1.3 กราฟระหว่างความเข้มข้นกับเวลาที่ความเข้มข้นต่าง ๆ กัน

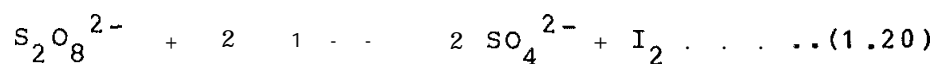
อัตราเร็วเริ่มต้นจะเปลี่ยนแปลงไปตามความเข้มข้นตั้งต้น คือ C_1 , C_2 และ C_3 ซึ่งหาได้จากความชัน จะเห็นได้ว่า ค่าความชันของกราฟที่ความเข้มข้น C_3 สูงที่สุด และ C_1 น้อยที่สุด เนื่องจาก C_3 เข้มข้นมากกว่า C_2 และมากกว่า C_1 ทำให้อัตราเร็วเริ่มต้นสูงกว่า C_2 และ C_1 ด้วย ถ้าเขียนกราฟระหว่าง $\log v$ กับ $\log C_A$ ในสมการ (1.19) โดยใช้ความเข้มข้น C_A 3 ค่า คือ C_1 , C_2 และ C_3 จะให้กราฟเส้นตรง โดยที่จุดตัดแกนตั้ง (intercept) คือ $\log k$ และค่าความชันคือ n ตามรูป 1.4 เพราะฉะนั้น สามารถหาค่าคงที่อัตราและอันดับของปฏิกิริยาได้ด้วย เรียกวิธีนี้ว่า **วิธีวัดอัตราเร็วเริ่มต้น** (The initial rate method)



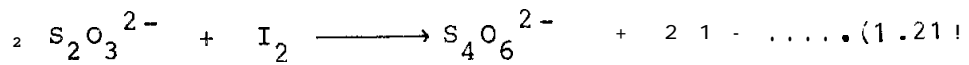
รูปที่ 1.4 กราฟระหว่าง $\log v$ กับ $\log C$

ข้อดีของวิธีการดิฟเฟอเรนเชียลที่เหนือกว่าวิธีการอินทิเกรต ก็คือ สามารถหาอัตราเร็วโดยไม่ต้องรู้อันดับของปฏิกิริยา แต่ข้อเสียก็คือ การวัดอัตราเร็วที่ขณะใดขณะหนึ่ง เพื่อให้ได้ค่าที่เที่ยงตรงจริง ๆ ตามความหมายทางคณิตศาสตร์ ($-\frac{dA}{dt}$) นั้นจะทำได้ยากมาก เพราะในทางปฏิบัติมีปัญหาในการวัดช่วงเวลาที่สามารถตั้งต้นเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ที่ละน้อย

พิจารณาตัวอย่างปฏิกิริยาระหว่างเปอร์ซัลเฟตไอออนกับไอโอไดด์ไอออน

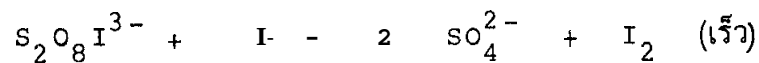


อัตราเร็วเริ่มต้นอาจจะหาได้จากการผสมโซเดียมไฮโอซัลเฟตที่รู้ความเข้มข้นกับน้ำแข็งเป็นอินดิเคเตอร์ ลงไป ไฮโอซัลเฟตจะทำปฏิกิริยากับไอโอดีน



เมื่อไฮโอซัลเฟตไอออนทำปฏิกิริยาหมด หลังจากนั้นไอโอดีนที่เกิดจาก (1.20) ก็จะไม่ถูกทำลายต่อไปอีก มันก็จะทำปฏิกิริยากับน้ำแข็งให้สีน้ำเงินออกมา เราสามารถวัดเวลาตั้งแต่เริ่มต้นจนเกิดสีน้ำเงินได้ โดยสมมติว่า $t = \Delta t$

เนื่องจากปฏิกิริยานี้เกิด 2 ขั้นตอน



เพราะฉะนั้นขั้นตอนแรกเป็นขั้นกำหนดอัตรา สามารถเขียนอัตราการศึกษาได้เป็น

$$-\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt} = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{I}^-]$$

ถ้าเขียนในรูปความเข้มข้นของ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ที่เปลี่ยนแปลงทีละน้อย จะได้เป็น

$$\frac{\Delta[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{\Delta t} = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 [\text{I}^-]_0$$

ความเข้มข้นของ $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ ที่เปลี่ยนไปในช่วงเวลา Δt นั้นจะเท่ากับ 2 เท่าของความเข้มข้นของไฮโอซัลเฟตที่เติมลงไป สมมติว่า $= 2 \Delta x$ ซึ่งเราทราบ เพราะฉะนั้น

$$\frac{\Delta[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{\Delta t} = \frac{2\Delta x}{\Delta t} = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 [\text{I}^-]_0$$

$$[S_2O_8^{2-}]_0 = \text{ความเข้มข้นเริ่มต้นของ } S_2O_8^{2-}$$

$$[I^-]_0 = \text{ความเข้มข้นเริ่มต้นของ } I^-$$

เพราะฉะนั้น สามารถหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ และหาค่าคงที่อัตราได้

1.3.2) วิธีการอินทิเกรต (The method of integration)

โดยปกติแล้ว การศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยา ด้วยการวัดอัตราเร็วโดยตรง ไม่ค่อยได้กระทำกัน เนื่องจากไม่ได้ค่าที่แม่นยำมากนัก ส่วนใหญ่ นิยมวัดความเข้มข้นของสารตั้งต้น หรือผลิตภัณฑ์เวลาต่าง ๆ แล้วนำมาวิเคราะห์ด้วยวิธีการอินทิเกรต ซึ่งจะได้กราฟระหว่างความเข้มข้นกับเวลาที่มีรูปร่างต่าง ๆ ในกรณีที่ปฏิกิริยามีอันดับที่ต่างกัน ซึ่งรายละเอียดจะได้กล่าวในหัวข้อของปฏิกิริยาอันดับต่าง ๆ

1.3.3) วิธีการไอโซเลต (The isolation method) วิธีการนี้เริ่มศึกษาโดย แฮร์คอร์ต (Harcourt) และเอสสัน (Esson) โดยวิธีการที่ถ้ามีสารตั้งต้นหลาย ๆ ตัว เราทำให้ทุกตัวมีความเข้มข้นมากเกินพอยกเว้นไว้ตัวเดียว อันดับของปฏิกิริยาก็คงขึ้นกับตัวที่ยกเว้นไว้นั้นตัวเดียว เรียกว่า สารตั้งต้นตัวหนึ่งถูกไอโซเลต (isolated) ออกจากระบบ ส่วนตัวอื่น ๆ ที่มีความเข้มข้นมากเกินพอนั้น ถือว่าความเข้มข้นไม่เปลี่ยนแปลงในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา วิธีการนี้ได้ศึกษาต่อมาโดย ออสท์วาลด์ (Ostwald) กรณีที่ปฏิกิริยาเป็นอันดับที่ a เมื่อเทียบกับสาร A เป็นอันดับ b เมื่อเทียบกับสาร B เป็นอันดับ c เมื่อเทียบกับสาร C ตามสมการ



$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A]^a [B]^b [C]^c$$

ถ้าทำให้ (B) และ (C) เข้มข้นมาก ๆ จนถือว่าคงที่ในขณะที่เกิดปฏิกิริยา อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นกับความเข้มข้นของสาร [A] เพียงตัวเดียว ซึ่งคงเขียนได้เป็น

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot k_1 [A]^a$$

$$k_1 = \frac{k [B]^b [C]^c}{[B]^b [C]^c} = \text{ค่าคงที่}$$

เพราะฉะนั้น สามารถหาอันดับของปฏิกิริยาได้เมื่อเทียบกับสาร A จากนั้นสามารถเปลี่ยนให้ความเข้มข้นของสาร A และ C มากเกินพอบ้าง อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นกับสาร B เพียงตัวเดียว ก็หา b ได้ จากนั้นก็หา c ได้โดยวิธีการเดียวกัน ก็จะทราบอันดับของปฏิกิริยาทั้งหมดได้

พิจารณาตัวอย่างปฏิกิริยาอันดับ 2 ที่สารตั้งต้นต่างกัน สามารถใช้วิธีการไอโซเลต เพื่อลดรูปลงเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งได้ เรียกว่า ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม (Pseudo first order)

$$\begin{array}{l}
 \text{ที่เวลา } t = 0 \\
 \text{ที่เวลา } t = t
 \end{array}
 \begin{array}{cccc}
 A + B & \longrightarrow & C + D \\
 a & b & & \\
 (a-x) & (b-x) & x & x
 \end{array}$$

$$\begin{aligned}
 \text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} &= -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \\
 &= k(a-x)(b-x) \quad \dots (1.21)
 \end{aligned}$$

ถ้าเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้นตัวหนึ่งให้มาก ๆ ให้ $[A] \gg [B]$

$$\begin{aligned}
 \text{เพราะฉะนั้น} & \quad a \gg b \\
 \text{และ} & \quad a-x \approx a \quad (x \text{ น้อยมากเมื่อเทียบกับ } a)
 \end{aligned}$$

เพราะฉะนั้น ถือว่าความเข้มข้นสาร A ไม่เปลี่ยนแปลงตลอดปฏิกิริยา

ดังนั้น อัตราการเกิดปฏิกิริยา จะขึ้นกับความเข้มข้นของ B เพียงตัวเดียว

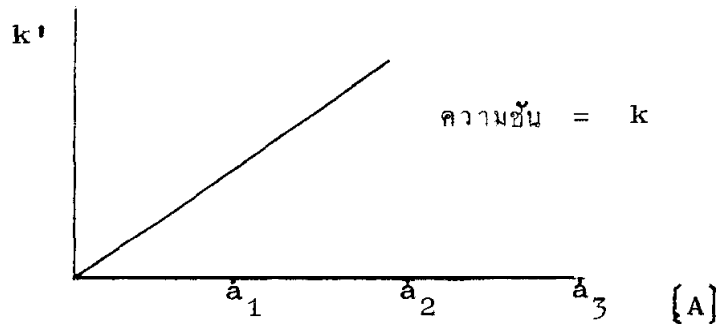
$$\text{นั่นคือ} \quad -\frac{d[A]}{dt} = ka(b-x) \quad \dots (1.23)$$

เนื่องจากถือว่า a คงที่ เพราะฉะนั้น

$$\text{ให้} \quad ka = k' \quad \dots (1.24)$$

$$\text{จะได้} \quad -\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k'(b-x) \quad \dots (1.25)$$

ค่า k' ที่ได้เป็นค่าคงที่อัตราที่ปรากฏ ไม่ใช่ค่าคงที่อัตราที่แท้จริงของปฏิกิริยา เราต้องหาค่าคงที่อัตราที่แท้จริงคือ k ออกมา ซึ่งทำได้โดยพิจารณาสมการ (1.24) k' จะเปลี่ยนแปลงไปกับ a แต่ k จะต้องคงที่เสมอ เราหาค่า k ได้โดยการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นสาร A หลาย ๆ ค่า เช่น เป็น a_1, a_2, a_3 แล้วเขียนกราฟระหว่างค่า k' กับค่าความเข้มข้นของสาร A จะได้กราฟเส้นตรง ความชันเป็น k ตามรูป (1.5)



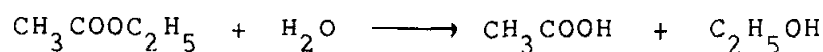
รูปที่ 1.5 กราฟระหว่างความเข้มข้นของสาร A กับค่า k'

วิธีการไอโซเลตนี้ มักใช้ควบคู่กับวิธีการอินทิเกรต เพราะฉะนั้นในสมการ (1.25) อินทิเกรตแล้วจะได้

$$k' = \frac{2.303}{t} \log \frac{a-b}{b-x} \quad \dots (1.26)$$

หาค่า k' ได้แล้วนำไปแทนค่าใน (1.24) หาค่า k ได้

ประโยชน์ของวิธีไอโซเลต ที่ใช้มากคือในกรณีสารตั้งต้นตัวหนึ่งเป็นตัวทำละลาย ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของเอทิลอะซิเตต



ใช้ความเข้มข้นของเอสเทอร์น้อยมากเมื่อเทียบกับตัวทำละลายคือน้ำ ปฏิกิริยานี้จะลดรูปลงเป็นอันดับหนึ่ง โดยที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นกับความเข้มข้นของเอสเทอร์เพียงตัวเดียว โดยถือความเข้มข้นของน้ำคงที่ กฎอัตราดิฟเฟอเรนเชียลจะเขียนได้เป็น

$$\begin{aligned}
 -\frac{d[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]}{dt} &= k_2 [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}] \\
 &= k_1 [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \\
 \text{โดยที่ } k_1 &= k_2 [\text{H}_2\text{O}]
 \end{aligned}$$

ซึ่งก็เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม (pseudo-first order)

1.4) ปฏิกิริยาอันดับศูนย์ (Zero order reaction)

ปฏิกิริยาประเภทนี้ อัตราการเกิดปฏิกิริยาไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้น ส่วนใหญ่มักเกิดกับปฏิกิริยาแบบบิวิธพันธ์ เช่นการสลายตัวของก๊าซแอมโมเนียบนหลอดทังสเตน แม้จะเพิ่มความเข้มข้นของแอมโมเนียก็ไม่ทำให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้นเลย หรือการสลายตัวของก๊าซ HI บนผิวทองคำ เป็นต้น

พิจารณาปฏิกิริยาข้างล่างนี้



อัตราการเกิดปฏิกิริยา เขียนได้เป็น

$$\frac{dx}{dt} = k_0 (a-x)^0 = k_0$$

เพราะฉะนั้น $\frac{dx}{dt} = k_0 \dots\dots (1.27)$

k_0 คือค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาอันดับศูนย์ และมีหน่วยเป็นหน่วยเดียวกับอัตราคือ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$

ถ้าอินทิเกรตสมการ (1.27) จะได้

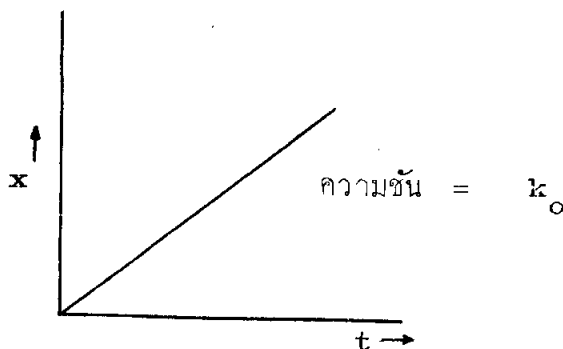
$$x = k_0 t + \text{ค่าคงที่}$$

ที่เวลา $t = 0$, $x = 0$ และค่าคงที่ $k_0 = 0$

$$\text{เพราะฉะนั้น} \quad x = k_0 t \quad \dots\dots (1.28)$$

สมการ (1.28) เป็นสมการอัตราอินทิเกรต (integrated rate equation) หรือกฎอัตราอินทิเกรต (integrated rate law) ของปฏิกิริยาอันดับศูนย์

นำสมการ (1.28) ไปเขียนกราฟระหว่างความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์กับเวลาจะได้กราฟเส้นตรงตามรูป 1.6 ได้ค่าความชันเป็น k_0



รูปที่ 1.6 กราฟของความเข้มข้นกับเวลาของการปฏิกิริยาอันดับศูนย์

สมบัติที่สำคัญอีกอย่างที่ต้องศึกษาคือครึ่งชีวิต (half-life) ของปฏิกิริยา ($t_{1/2}$) ซึ่งหมายถึงเวลาที่ใช้ไปเมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นลดลงเหลือครึ่งหนึ่งของค่าเริ่มต้น ดังนั้นที่เวลา $t_{1/2}$ นี้ ค่าความเข้มข้นสารตั้งต้นจะต้องเท่ากับ $\frac{a}{2}$ เสมอ และความเข้มข้นผลิตภัณฑ์ x ก็จะเท่ากับ $\frac{a}{2}$ เช่นกันซึ่ง ถ้าแทนค่าในสมการ (1.28) จะได้

$$\begin{aligned} \frac{a}{2} &= k_0 t_{1/2} \\ \text{จะได้} \quad t_{1/2} &= \frac{a}{2k_0} \quad \dots\dots (1.29) \end{aligned}$$

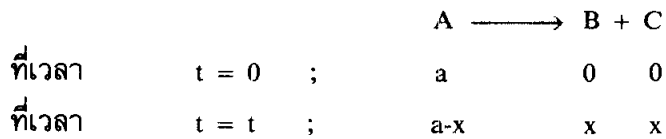
จะเห็นได้ว่าค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาอันดับศูนย์ เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสารตั้งต้น ซึ่งจะพบต่อไปว่า ค่าครึ่งชีวิตนี้มีลักษณะเฉพาะสำหรับปฏิกิริยาอันดับต่าง ๆ ดังนั้น

สามารถจะใช้หาอันดับของปฏิกิริยาได้ ซึ่งจะได้กล่าวต่อไป

1.5) ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (First order reaction)

ปฏิกิริยาแบบนี้อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นตัวเดียว

พิจารณาปฏิกิริยา



กำหนดให้ a = ความเข้มข้นตั้งต้นของสาร A

และ x = ความเข้มข้นของสาร B ที่เกิดขึ้นที่เวลา $= t$

เพราะฉะนั้น $(a-x)$ = ความเข้มข้นของสาร A ที่เหลือที่เวลา $= t$

เพราะฉะนั้น อัตราการเกิดปฏิกิริยา = $\frac{dx}{dt} = k_1 (a-x) \dots (1.30)$

โดยวิธีอินทิเกรต เพื่อให้ได้สมการเส้นตรง

$$\int_0^x \frac{dx}{a-x} = k_1 \int_0^t dt$$

จะได้ $[-\ln(a-x)]_0^x = [k_1 t]_0^t$

$$\ln \frac{a}{a-x} = k_1 t \dots (1.31)$$

สมการ (1.31) เป็นสมการอัตราอินทิเกรต หรือกฎอัตราอินทิเกรตของปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง
สมการ (1.31) อาจจัดรูปใหม่ เพื่อจะได้ใช้เขียนกราฟ จะได้เป็น

$$\ln(a-x) = -k_1 t + \ln a \dots (1.32)$$

หรือ $\log(a-x) = \left(-\frac{k_1}{2.303}\right)t + \log a \dots (1.33)$

นำสมการ (1.33) ไปเขียนกราฟระหว่าง $\log(a-x)$ กับ t จะได้กราฟเส้นตรงมีจุดตัดแกนตั้งเป็น $\log a$ ค่าความชันเป็น $-\frac{k_1}{2.303}$ ตามรูป 1.7 สมการ (1.33) จะใช้ทดสอบได้ว่าปฏิกิริยาใดจะเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งหรือไม่ ถ้าเขียนกราฟแล้วได้เส้นตรงแสดงว่า เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง และหาค่า k_1 ได้

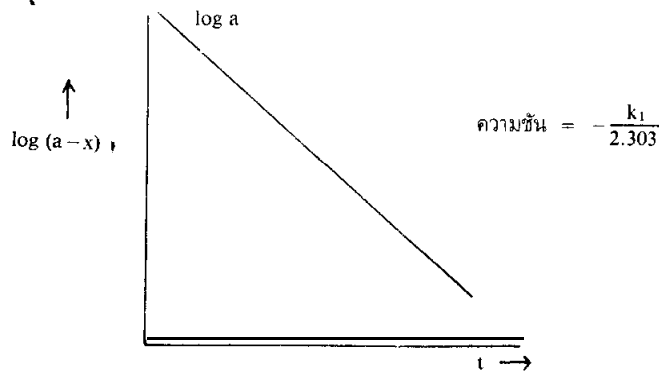
$$k_1 = -2.303 (\text{ความชัน}) \dots \dots (1.34)$$

สำหรับครึ่งชีวิต (half-life) ของปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง หาได้โดยที่แทนค่า

$$a-x = \frac{a}{2}; \text{ ที่เวลา } t = t_{1/2} \text{ ใน (1.31)}$$

$$\begin{aligned} \text{เพราะฉะนั้น } t_{1/2} &= \frac{\ln a}{k_1} = \frac{\ln 2}{k_1} \\ &= \frac{2.303 \log 2}{k_1} = \frac{0.693}{k_1} \dots (1.35) \end{aligned}$$

จะเห็นได้ว่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง ไม่ขึ้นกับความเข้มข้นเริ่มต้นเลย จึงใช้เป็นตัวทดสอบปฏิกิริยาต่าง ๆ ได้ว่า จะเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งหรือไม่ ถ้าเปลี่ยนความเข้มข้นตั้งต้นแล้ว ครึ่งชีวิตไม่เปลี่ยนแปลงก็แสดงว่า เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง อีกอย่างหนึ่งที่อาจสังเกตได้คือ หน่วยของค่าคงที่อัตราจะเป็น เวลา^{-1} เสมอสำหรับปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง ซึ่งสามารถใช้เป็นตัวชี้ได้ว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับใด เพราะหน่วยของค่าคงที่อัตราจะเปลี่ยนแปลงไปตามอันดับของปฏิกิริยา



รูปที่ 1.7 กราฟของ $\log(a-x)$ กับ t ของปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง

ตัวอย่างที่ 1.1 ในการทดลองศึกษาการสลายตัวของกลูโคส ในสารละลายของน้ำ ได้ผลตามตาราง

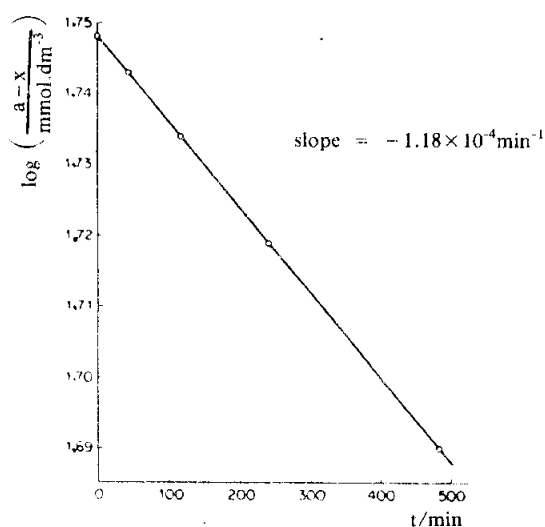
ความเข้มข้นของกลูโคส (m mol-dm^{-3})	56.0	55.3	54.2	52.5	49.0
เวลา (min)	0	45	120	240	480

ให้แสดงว่าปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง และคำนวณหาค่าคงที่อัตรากับครึ่งชีวิตของปฏิกิริยานี้

วิธีทำ จากตารางที่กำหนดให้ $a = 56.0 \text{ m mol-dm}^{-3}$ และค่าความเข้มข้นอื่น ๆ คือ ค่า $(a-x)$ ที่เวลาต่าง ๆ สามารถเปลี่ยนให้เป็นค่า $\log(a-x)$ ได้ เพื่อจะได้เขียนกราฟตามสมการ (1.33)

$\log a-x$	1.748	1.743	1.734	1.719	1.690
t	0	45	120	240	480

นำค่าจากตารางนี้ไปเขียนกราฟระหว่าง $\log(a-x)$ กับ t ได้รูป 1.8



รูปที่ 1.8 กราฟของปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง เป็นปฏิกิริยาการสลายตัวของกลูโคสในสารละลายของน้ำ

จะเห็นได้ว่า กราฟที่ได้เป็นเส้นตรง แสดงว่าการสลายตัวของกลูโคสในน้ำเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง

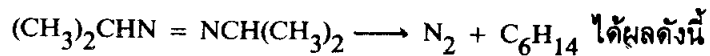
$$\text{วัดค่าความชันได้} = -\frac{k_1}{2.303} = -1.18 \times 10^{-4}$$

$$\text{เพราะฉะนั้น } k_1 = 2.72 \times 10^{-4} \text{ min.}^{-1}$$

หาครึ่งชีวิตได้จาก (1.35)

$$\begin{aligned} t_{1/2} &= \frac{0.693}{k_1} = \frac{0.693}{2.72 \times 10^{-4}} \text{ min} \\ &= 2.55 \times 10^3 \text{ min} \end{aligned}$$

ตัวอย่างที่ 1.2 Ramsperger ได้ศึกษาการสลายตัวของ azoisopropane ไปเป็น hexane และไนโตรเจน ด้วยความร้อน ดังสมการ



t (sec)	0	180	360	540	720	1020
P (mm.Hg)	35.15	46.30	53.90	58.85	62.20	65.55

ให้หาค่าคงที่อัตรา

วิธีทำ กำหนดให้ P_i เป็น ความดันเริ่มต้นของ azoisopropane

P เป็น ความดันรวมของระบบ

P_A เป็น ความดันของ azoisopropane ที่เวลา t

x เป็น ความดันของ azoisopropane ที่ลดลงที่เวลา t

$$\text{ที่เวลา } t ; \text{ จะได้ } P_A = P_i - x \text{ และ } P_{\text{N}_2} = P_{\text{C}_6\text{H}_{14}} = x$$

$$\begin{aligned}
\text{ความดันรวมของระบบ} &= P = P_A + P_{N_2} + P_{C_6H_{14}} \\
&= (P_i - x) + x + x \\
&= P_i + x \\
\text{เพราะฉะนั้น} &x = P - P_i \\
\text{แทนค่า } x \text{ ใน} &P_A = P_i - x \\
\text{จะได้} &P_A = P_i - (P - P_i) \\
&= 2 P_i - P
\end{aligned}$$

เนื่องจาก a ในสมการ (1.31) เป็นสัดส่วนโดยตรงกับ P_i และ $(a-x)$ เป็นสัดส่วนโดยตรงกับ P_A เพราะฉะนั้น สมการ (1.31) เขียนได้เป็น :-

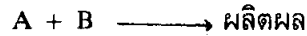
$$\begin{aligned}
\ln \frac{P_i}{P_A} &= k_1 t \\
k_1 &= \frac{2.303}{t} \log \frac{P_i}{P_A} \\
&= \frac{2.303}{t} \log \frac{P_i}{2 P_i - P}
\end{aligned}$$

จากนี้ แทนค่า $P_i = 35.15 \text{ mm Hg}$ และ P คือค่าความดันรวมของระบบตามตารางที่ให้มา คือ 46.30, 53.90, 58.85, 62.20 และ 65.55 mm Hg ที่เวลา 180, 360, 540, 720, 1020 วินาที ตามลำดับ หาค่า k_1 เฉลี่ย = $2.06 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ หรือ อาจจะทำได้โดยเขียนกราฟระหว่าง $\log \frac{P_i}{2 P_i - P}$ กับ t ก็ได้ จะได้ค่าความชัน = $\frac{k_1}{2.303}$ ก็สามารถหาค่า k_1 ได้เช่นกัน

1.6) ปฏิกริยาอันดับสอง (Second order reactions)

ปฏิกริยาประเภทนี้สามารถจำแนกได้ 2 ประเภท คือ

1.6.1) ประเภทที่มีสารตั้งต้น 2 ชนิด แตกต่างกัน และความเข้มข้นต่างกัน พิจารณาปฏิกิริยาข้างล่างนี้



ถ้าความเข้มข้นตั้งต้นของสาร A และ B เป็น a และ b ตามลำดับ และให้ x เป็นความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ณ เวลา t ซึ่งจะเท่ากับความเข้มข้นของสาร A และ B ที่ลดลงที่เวลา t ด้วย เพราะฉะนั้นความเข้มข้นของสาร A ที่เวลา t จะเท่ากับ a-x และของสาร B จะเท่ากับ b-x

$$\text{ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยา} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k_2[A][B]$$

$$\begin{aligned} \text{หรืออาจเขียนได้เป็น} \quad \frac{dx}{dt} &= k_2(a-x)(b-x) \\ \frac{dx}{(a-x)(b-x)} &= k_2 dt \quad \dots\dots(1.36) \end{aligned}$$

สมการข้างบนนี้เรายังอินทิเกรตไม่ได้ ต้องทำ partial fraction ก่อนโดยกำหนดให้

$$\begin{aligned} \frac{1}{(a-x)(b-x)} &= \frac{A}{(a-x)} + \frac{B}{(b-x)} \quad \dots\dots(1.37) \\ &= \frac{A(b-x) + B(a-x)}{(a-x)(b-x)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{คูณไขว้จะได้} \quad (bA+aB) - (A+B)x &= 1 \\ \text{และ} \quad bA + aB &= 1 \\ A + B &= 0 \end{aligned}$$

$$\text{เพราะฉะนั้นหา A ได้} = -\frac{1}{a-b} ; \quad B = \frac{1}{a-b}$$

แทนค่า A และ B ใน (1.37) จะได้

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = -\frac{1}{(a-b)(a-x)} + \frac{1}{(a-b)(b-x)} \quad \dots(1.38)$$

แทนค่า (1.38) ใน (1.36) จะได้

$$-\frac{dx}{(a-b)(a-x)} + \frac{dx}{(a-b)(b-x)} = k_2 dt$$

อินทิเกรตแล้วจะได้

$$-\frac{1}{a-b} [-\ln(a-x)] + \frac{1}{a-b} [-\ln(b-x)] = k_2 t + \text{ค่าคงที่}$$

$$\frac{1}{a-b} \ln(a-x) - \frac{1}{a-b} \ln(b-x) = k_2 t + \text{ค่าคงที่}$$

ถ้า $t=0$; $x=0$; ค่าคงที่จะ $= \frac{\ln a/b}{a-b}$

จะได้สมการเป็น :-

$$\frac{1}{a-b} \ln(a-x) - \frac{1}{a-b} \ln(b-x) = k_2 t + \frac{\ln a/b}{a-b}$$

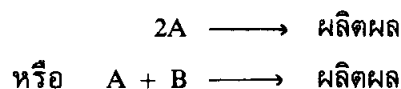
เพราะฉะนั้น $\frac{1}{a-b} \ln \left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right] = k_2 t$

หรือ $\frac{2.303}{(a-b)} \log \left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right] = k_2 t \dots\dots(1.39)$

สามารถหาค่า k_2 ได้โดยการเขียนกราฟระหว่าง $\frac{2.303}{(a-b)} \log \left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right]$ กับ t จะได้ค่าความชันเป็น k_2

1.6.2 ประเภทที่มีสารตั้งต้นชนิดเดียวกัน หรือสองชนิดแต่ความเข้มข้นเท่ากัน

พิจารณาปฏิกิริยา



เมื่อความเข้มข้นสาร A และ B เท่ากัน อาจเขียนสมการอัตราได้ในลักษณะเดียวกัน คือ

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_2[A]^2$$

หรือ $= k_2[A][B] = k_2[A]^2$ เมื่อ $[A]=[B]$

ถ้ากำหนดให้ $a =$ ความเข้มข้นตั้งต้นของสาร A
และ $x =$ ความเข้มข้นที่ลดลงเมื่อเวลา t

เพราะฉะนั้นที่เวลา t ความเข้มข้นสาร A $= a-x$

เพราะฉะนั้น อัตราการเกิดปฏิกิริยา $= \frac{dx}{dt} = k_2(a-x)^2$

หรือ $\frac{dx}{(a-x)^2} = k_2 dt$

อินทิเกรตแล้วจะได้

$$\frac{1}{a-x} = k_2 t + \text{ค่าคงที่}$$

ถ้า $t = 0, x = 0$ ค่าคงที่จะ $= \frac{1}{a}$

จะได้ $\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = k_2 t$

เพราะฉะนั้น $\frac{x}{a(a-x)} = k_2 t \dots \dots (1.40)$

ถ้าเขียนกราฟระหว่าง $\frac{x}{a(a-x)}$ กับ t จะได้ค่าความชันเท่ากับ k_2

สมการ (1.39) และ (1.40) เป็นสมการอัตราอินทิเกรต หรือกฎอัตราอินทิเกรตของปฏิกิริยาอันดับสอง กรณีสารตั้งต้นต่างกันและเหมือนกันตามลำดับ

ครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาประเภทนี้ หาได้โดยแทนค่า $x = \frac{a}{2}$ ณ. ที่เวลา $t = t_{1/2}$ แทนในสมการ (1.40)

$$\frac{a/2}{a(a-\frac{a}{2})} = k_2 t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 a} \dots \dots (1.41)$$

จะเห็นได้ว่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาอันดับสอง แปรผกผันกับค่าความเข้มข้นตั้งต้น และค่าคงที่อัตราสามารถหาได้จากการวัดครึ่งชีวิตอีกด้วย

1.7) ปฏิกิริยาอันดับสาม (Third-order Reaction)

จำแนกได้เป็น 3 ประเภทคือ

1.7.1) ประเภทที่สารตั้งต้น 3 ตัว ต่างกัน โดยพิจารณาปฏิกิริยาข้างล่าง คือ



ถ้าให้ a, b และ c เป็นความเข้มข้นเริ่มต้นของสาร A, B และ C ตามลำดับ และ x เป็นความเข้มข้นที่ลดลงเมื่อเวลา = t จะได้สมการอัตราเป็น :-

$$\frac{dx}{dt} = k_3 (a-x)(b-x)(c-x) \dots (1.42)$$

กรณีอย่างนี้การอินทิเกรตจะยุ่งยากมาก ต้องทำให้ความเข้มข้นตั้งต้นของสาร 2 ตัวเท่ากัน เช่นให้ a = b เพื่อจะได้ง่ายขึ้น สมการ (1.42) จะได้เป็น

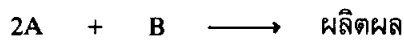
$$\frac{dx}{dt} = k_3 (a-x)^2 (c-x)$$

อินทิเกรตแล้วจะได้

$$k_3 t = \frac{1}{(c-a)^2} \left[\frac{x(c-a)}{a(a-x)} + \frac{\ln c(a-x)}{a(c-x)} \right] \dots (1.43)$$

1.7.2) ประเภทที่ สารตั้งต้นมี 2 โมเลกุลที่เหมือนกัน และต่างกับอีกโมเลกุลหนึ่ง

โดยพิจารณาปฏิกิริยาข้างล่าง คือ



ที่เวลา t = 0 a b 0

ที่เวลา t = t (a-2x) (b-x) x

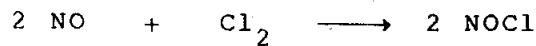
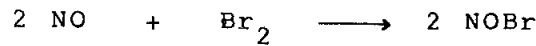
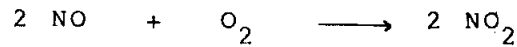
จะได้สมการอัตราเป็น

$$\frac{dx}{dt} = k_3 (a-2x)^2 (b-x)$$

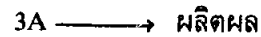
ซึ่งถ้าอินทิเกรตโดยทำ partial fraction จะได้

$$\frac{1}{(2b-a)^2} \left[\frac{(2b-a) 2x}{a(a-2x)} + \ln \frac{b(a-2x)}{a(b-x)} \right] = k_3 t \dots (1.44)$$

ตัวอย่างปฏิกิริยาอันดับสามลักษณะแบบนี้ เช่น



1.7.3) ประเภทที่สารตั้งต้นมีความเข้มข้นตั้งต้นเท่ากันทั้ง 3 ตัว อาจจะต่างชนิดกันหรือเหมือนกันก็ได้ โดยพิจารณาปฏิกิริยาข้างล่างนี้



สมการอัตราจะได้เป็น

$$\frac{dx}{dt} = k_3 (a-x)^3$$

$$\frac{dx}{(a-x)^3} = k_3 dt$$

อินทิเกรตแล้วจะได้

$$\frac{1}{2(a-x)^2} = k_3 t + \text{ค่าคงที่}$$

$$\text{ถ้า } x = 0 \text{ ที่ } t = 0, \text{ ค่าคงที่} = \frac{1}{2a^2}$$

$$\text{นั่นคือ} \quad \frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} = k_3 t \quad \dots\dots(1.45)$$

สมการ (1.43), (1.44) และ (1.45) เป็นสมการอัตราอินทิเกรตของปฏิกิริยาอันดับสามแต่
ละชนิด

เราสามารถหาค่าคงที่อัตราได้โดยการแทนค่าผลการทดลองในสมการ (1.43), (1.44)
หรือ (1.45) แล้วแต่กรณี แล้วเขียนกราฟ เช่นกรณีสมการ (1.45)
ก็เขียนกราฟระหว่าง $\frac{1}{(a-x)^2}$ กับเวลา หรือ อาจจะหาค่าคงที่อัตราได้จากการวัดครึ่งชีวิต
ก็ได้ โดยแทนค่า $x = \frac{a}{2}$ ใน (1.45) เมื่อ $t = t_{1/2}$ จะได้

$$t_{1/2} = \frac{3}{2k_3 a^2} \quad \dots\dots(1.46)$$

ตารางที่ 1.1 กฎอัตราดิฟเฟอเรนเชียลและกฎอัตราอินทิเกรตของปฏิกิริยาอันดับต่าง ๆ

อันดับ	กฎอัตราดิฟเฟอเรนเชียล	กฎอัตราอินทิเกรต	หน่วยของค่าคงที่อัตรา
0	$\frac{dx}{dt} = k$	$k = \frac{x}{t}$	$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{sec}^{-1}$
$\frac{1}{2}$	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{1/2}$	$k = \frac{2}{t} [a^{1/2} - (a-x)^{1/2}]$	$\text{mol}^{1/2} \cdot \text{dm}^{-3/2} \cdot \text{sec}^{-1}$
1	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$	sec^{-1}
$3/2$	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{3/2}$	$k = \frac{2}{t} \left[\frac{1}{(a-x)^{1/2}} - \frac{1}{a^{1/2}} \right]$	$\text{dm}^{3/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{sec}^{-1}$
2	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$	$k = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$	$\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$
2	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$	$k = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$	$\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$
3	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^3$	$k = \frac{1}{2t} \frac{2ax - x^2}{a^2(a-x)^2}$	$\text{dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$

1.8) การหาอันดับของปฏิกิริยา

สิ่งที่จะบอกความแตกต่างว่าปฏิกิริยาเป็นอันดับที่เท่าไร คือครึ่งชีวิต โดยพิจารณาจากสมการ (1.29), (1.35), (1.41) และ (1.46) จะเห็นได้ว่าเราสามารถเขียนสมการทั่วไปของครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาอันดับที่ n ได้ในลักษณะที่สัมพันธ์กับความเข้มข้นตั้งต้น คือ

$$t_{1/2} \propto \frac{1}{a^{n-1}}$$

$$t_{1/2} = \frac{\text{ค่าคงที่}}{a^{n-1}}$$

ใส่ \log เข้าไปจะได้

$$\log t_{1/2} = \log \text{ค่าคงที่} - (n-1) \log a$$

$$\log t_{1/2} = \log \text{ค่าคงที่} + (1-n) \log a \quad \dots (1.47)$$

เขียนกราฟระหว่าง $\log t_{1/2}$ กับ $\log a$ จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชัน $= 1-n$ สามารถหาอันดับของปฏิกิริยาได้ วิธีนี้เรียกว่า Fractional-life-method ซึ่งการหาอันดับของปฏิกิริยานั้น อาจใช้วิธีอื่น ๆ ได้อีก เช่นวิธีเขียนกราฟ โดยที่คิดว่าปฏิกิริยานั้นน่าจะมีอันดับที่เท่าใด ก็ใช้สมการอินทิเกรตของปฏิกิริยาอันดับนั้นมาลองเขียน ถ้าได้กราฟเส้นตรงก็แสดงว่าอันดับที่คิดไว้ถูกต้อง หรืออาจจะใช้วิธีไอโซเลต ดังได้กล่าวไว้ในหัวข้อ (1.3.3) แล้ว

โดยวิธี Fractional-life-method อาจไม่ต้องเขียนกราฟก็ได้ โดยที่เราเริ่มจากความเข้มข้นตั้งต้น 2 ค่า คือ a_1 และ a_2 ครึ่งชีวิตก็เป็น $(t_{1/2})_1$ และ $(t_{1/2})_2$ ตามลำดับ จะได้ความสัมพันธ์เป็น

$$\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \left(\frac{a_2}{a_1}\right)^{n-1} \quad \dots (1.48)$$

เมื่อแทนค่า $(t_{1/2})_1$, $(t_{1/2})_2$, a_1 และ a_2 แล้ว สามารถหา n ได้เช่นกัน

ตัวอย่างที่ 1.3 ในปฏิกิริยา $A \longrightarrow B$ ถ้าเปลี่ยนความเข้มข้นตั้งต้นของสาร A จาก 0.51 mol.dm^{-3} ไปเป็น 1.03 mol.dm^{-3} ครึ่งชีวิตจะเปลี่ยนแปลงจาก 150 วินาที ไปเป็น 75 วินาที ที่ 25°C จงหาอันดับของปฏิกิริยานี้ และค่าคงที่อัตรา

วิธีทำ จากสมการ (1.48)
$$\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \left(\frac{a_2}{a_1}\right)^{n-1}$$

แทนค่า
$$\left(\frac{150}{75}\right) = \left(\frac{1.03}{0.51}\right)^{n-1}$$

ใส่ log จะได้
$$\begin{aligned} \log 2 &\approx (n-1) \log 2 \\ n-1 &= 1 \\ n &= 2 \end{aligned}$$

เพราะฉะนั้น อันดับของปฏิกิริยา = 2

เนื่องจากเป็นปฏิกิริยาอันดับ 2 เพราะฉะนั้น ใช้สมการ (1.41)

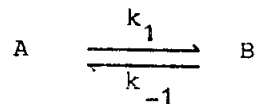
จะได้
$$\begin{aligned} t_{1/2} &= \frac{1}{k_2 a} \\ k_2 &= \frac{1}{0.51 \times 150} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \\ &= 1.31 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \end{aligned}$$

1.9) ปฏิกิริยาย้อนกลับ (Reversible or opposing reaction)

ในปฏิกิริยาส่วนใหญ่ตำแหน่งสมดุลมักจะไปอยู่ทางผลิตภัณฑ์มากกว่าที่จะอยู่ทางด้านสารตั้งต้น นั่นหมายถึงปฏิกิริยาเกิดไปข้างหน้าเป็นส่วนใหญ่ เช่นปฏิกิริยาการสลายตัวของไนโตรเจนเพนตอกไซด์ เป็นต้น แต่มีปฏิกิริยาบางชนิดที่เมื่อถึงสมดุลแล้ว ยังมีสารตั้งต้นเหลืออยู่มาก เช่นปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส ของเอซิลอะซีเตตในสารละลายของน้ำ แสดงว่าปฏิกิริยาเช่นนี้เกิดย้อนกลับในอัตราที่สูงพอสมควร การคิดอัตราการเกิดปฏิกิริยาจริง ๆ จึงต้องคิดทั้งปฏิกิริยาไปข้างหน้าและย้อนกลับด้วย ในปฏิกิริยาย้อนกลับอย่างนี้ สามารถจำแนกได้เป็น 2 ประเภท คือ

1.9.1 ปฏิกิริยาย้อนกลับอันดับหนึ่ง (Opposing first-order reactions)

พิจารณาปฏิกิริยา



เมื่อ k_1 และ k_{-1} เป็นค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาไปข้างหน้าและย้อนกลับตามลำดับที่เวลา $t = 0$ ความเข้มข้นสาร A = a และสาร B = 0 เมื่อเวลาผ่านไปเป็นเวลา = t สาร B เกิดขึ้น = x เพราะฉะนั้นสาร A จะเหลือ = a-x

อัตราการเกิดปฏิกิริยารวม จะเขียนได้เป็น

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_{-1}x \quad \dots\dots(1.49)$$

เมื่อปฏิกิริยาถึงจุดสมดุล สาร B มีความเข้มข้น = x_e ขณะนี้อัตราการเกิดปฏิกิริยารวมจะเท่ากับ 0 เพราะว่าปฏิกิริยาไปข้างหน้าจะเท่ากับปฏิกิริยาย้อนกลับ

นั่นคือ $k_1(a-x_e) - k_{-1}x_e = 0 \quad \dots\dots(1.50)$

จะได้ $k_{-1} = \frac{k_1(a-x_e)}{x_e}$

แทนค่า k_{-1} ในสมการ (1.49) จะได้

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1(a-x) - \frac{k_1(a-x_e)x}{x_e} \\ &= \frac{k_1 a}{x_e} (x_e - x) \end{aligned}$$

อินทิเกรต ; $\int_0^x \frac{dx}{x_e - x} = \frac{k_1 a}{x_e} \int_0^t dt$

$$\text{จะได้} \quad \ln \left(\frac{x_e}{x_e - x} \right) = \frac{k_1 a t}{x_e}$$

$$\text{หรือ} \quad k_1 = \frac{x_e}{a t} \ln \left(\frac{x_e}{x_e - x} \right) \dots (1.51)$$

ค่า x_e เราทราบ ดังนั้นสามารถคำนวณค่า k_1 โดยการวัด x ที่เวลาต่าง ๆ ได้ จากสมการ (1.50) อาจเขียนใหม่ได้เป็น

$$x_e (k_1 + k_{-1}) = k_1 a$$

$$\text{และ} \quad \frac{x_e}{a} = \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}}$$

เอาไปแทนค่าใน (1.51) จะได้เป็น

$$k_1 = \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} \frac{1}{t} \ln \left(\frac{x_e}{x_e - x} \right) \dots (1.52)$$

$$\text{หรือ} \quad k_1 + k_{-1} = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{x_e}{x_e - x} \right) \dots (1.53)$$

เปรียบเทียบสมการ (1.53) กับสมการ (1.31) ของปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง จะเห็นได้ว่ามีลักษณะเหมือนกันถ้าแทน x_e ด้วย a และแทน $k_1 + k_{-1}$ ด้วย k

กรณีที่กล่าวมานี้เป็นกรณีที่ผลิตภัณฑ์ไม่เกิดเลยเมื่อเวลาเริ่มต้น คือ สาร B = 0 เมื่อเวลา $t = 0$ แต่ถ้าเป็นกรณีที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของสาร A = a และสาร B = b เมื่อเวลา $t = 0$ สาร A จะลดลงเป็น $a-x$ สาร B จะเพิ่มขึ้นเป็น $b+x$ อัตราการเกิดปฏิกิริยารวมจะเป็น :-

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a-x) - k_{-1} (b+x)$$

$$\text{ถ้าให้} \quad m = \frac{k_1 a - k_{-1} b}{k_1 + k_{-1}}$$

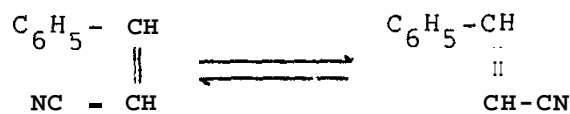
$$\text{จะได้} \quad \frac{dx}{dt} = (k_1 + k_{-1}) (m-x)$$

$$\text{อินทิเกรตแล้วจะได้} ; -\ln (m-x) = (k_1 + k_{-1}) t + \text{ค่าคงที่}$$

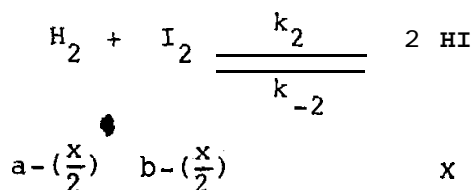
$$\text{เมื่อ } t = 0, x = 0 \text{ จะได้ค่าคงที่} = -\ln m$$

$$\text{ดังนั้น} \quad k_1 + k_{-1} = \frac{1}{t} \ln \frac{m}{m-x} \dots (1.54)$$

เขียนกราฟระหว่าง $\ln \frac{m}{m-x}$ กับ t จะให้ความชันเท่ากับ $k_1 + k_{-1}$ และจากหลักของกัลด์เบิร์ก (Guldberg) และ เวจ (Waage) ที่กล่าวว่า ค่าคงที่ของสมดุล $(K) = \frac{k_1}{k_{-1}}$ นำมาใช้หาค่า k_1 และ k_{-1} ได้ ตัวอย่างของปฏิกิริยาแบบนี้ เช่น ปฏิกิริยา cis-trans isomerisation ของสไตรีนไซยาไนด์ :-



1.9.2) ปฏิกิริยาย้อนกลับอันดับสอง (Opposing second-order reactions) คนแรกที่ศึกษาปฏิกิริยาแบบนี้ คือ มักซ์ โบเดนสไตน์ (Max Bodenstein) เขาศึกษาปฏิกิริยาระหว่างไฮโดรเจนกับไอโอดีนในช่วงอุณหภูมิ 523-773 K ถ้าอุณหภูมิสูงกว่านี้พบว่าจุดสมดุลจะเคลื่อนมาอยู่ทางสารตั้งต้นมาก



อัตราการเกิดปฏิกิริยารวมจะเป็น

$$\frac{d[\text{HI}]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_2 \left(a - \frac{x}{2}\right) \left(b - \frac{x}{2}\right) - k_{-2} x^2 \dots (1.54)$$

โดยที่ค่าคงที่ของสมดุล (K) = $\frac{k_2}{k_{-2}}$

และกำหนดให้ $m = \sqrt{(a+b)^2 - 4ab(1-4K)^{-1}}$

แทนค่าในสมการ (1.54) แล้วอินทิเกรตจะได้

$$k_2 = \frac{2}{mt} \left[\ln \left(\frac{\frac{a+b+m}{1-4K^{-1}} - x}{\frac{a+b-m}{1-4K^{-1}} - x} \right) + \ln \left(\frac{a+b-m}{a+b+m} \right) \right] (1-4K)^{-1}$$

....(1.55)

ค่าคงที่ที่คำนวณได้แสดงไว้ให้ดูในตารางที่ 1.2

ตารางที่ 1.2 ค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยา $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2 HI$

T (K)	cm ³ .mol ⁻¹ .sec ⁻¹		K = $\frac{k_2}{k_{-2}}$
	k ₂	k ₋₂	
300	2.04 x 10 ⁻¹⁶	2.24 x 10 ⁻¹⁹	912
400	6.61 x 10 ⁻⁹	2.46 x 10 ⁻¹¹	371
500	2.14 x 10 ⁻⁴	1.66 x 10 ⁻⁶	129
600	2.14 x 10 ⁻¹	2.75 x 10 ⁻³	77.8
700	3.02 x 10 ¹	5.50 x 10 ⁻¹	54.9

1.10) วิธีทดลองเพื่อหาอัตราการเกิดปฏิกิริยา

อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีนั้นปกติเราวัดจากอัตราการลดลงของความเข้มข้นของสารตั้งต้น หรืออัตราการเพิ่มขึ้นของความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์ เพราะฉะนั้นการวัดจำเป็นต้องติดตามการเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้นของสารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์ต่อเวลา โดยหาวิธีการที่เหมาะสม การจะ

เลือกใช้วิธีการใด จำเป็นต้องพิจารณาสิ่งต่าง ๆ เหล่านี้คือ

ก) พิจารณาปฏิกิริยามีอัตราเร็วหรือช้าแค่ไหน โดยพิจารณาจากครึ่งชีวิตของปฏิกิริยานั้น ๆ เพื่อจะได้เลือกใช้วิธีการที่เหมาะสม

ข) ปฏิกิริยานั้นอยู่ในสภาวะก๊าซ หรือสารละลาย

ค) สารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์ สามารถวิเคราะห์ได้หรือไม่

ง) ในระหว่างเกิดปฏิกิริยา มีคุณสมบัติทางกายภาพของระบบเปลี่ยนแปลงไปบ้างหรือไม่ เช่น ความหนืด (viscosity) การนำไฟฟ้า (electrical conductivity) การหมุนของแสง (optical rotation) ค่าการดูดกลืนของแสง (absorbance) เป็นต้น

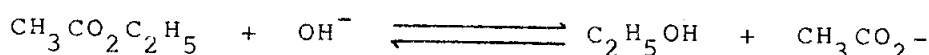
จ) มีสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดเป็นก๊าซบ้างหรือไม่

การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจะมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาอย่างมาก เพราะฉะนั้นปกติแล้ว การทดลองจึงต้องพยายามรักษาระดับอุณหภูมิให้คงที่ โดยกระทำในภาชนะอย่างน้ำที่ควบคุมด้วยเทอร์โมสแตต (thermostat) ซึ่งอุณหภูมิจะเปลี่ยนแปลงอย่างมากไม่เกิน 0.1°C การวัดเวลาของปฏิกิริยาต้องใช้นาฬิกาจับเวลาที่มีความแม่นยำมาก ๆ และต้องพยายามผสมสารที่จะทำปฏิกิริยาให้รวดเร็ว เพื่อให้ได้ผลการทดลองที่แม่นยำที่สุด

1.10.1) ปฏิกิริยาในสารละลาย (Reactions in solution)

วิธีการทดลองเพื่อวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาในสารละลาย มีวิธีการที่สะดวกและตรงไปตรงมามากกว่าในปฏิกิริยาพหุภาวะ โดยที่ถ้าเป็นปฏิกิริยามีอัตราการเกิดปกติหรือค่อนข้างช้า เราใช้วิธีแบ่งของผสมออกมาที่เวลาต่าง ๆ แล้วทำให้เย็นเพื่อหยุดปฏิกิริยา หลังจากนั้นก็อาจนำไปวิเคราะห์โดยวิธีดีเทรต หรือวิธีการทางเคมีอย่างอื่น เช่น ก๊าซโครมาโตกราฟี (gas chromatography) สเปกโตรสโคปี (spectroscopy) แมสสเปกโตรเมตรี (mass spectrometry) เป็นต้น นอกจากนี้อาจใช้วิธีการศึกษาคุณสมบัติทางฟิสิกส์โดยไม่ต้องแบ่งของผสมออกมาก็ได้ เช่น

ก) วิธีการวัดการนำไฟฟ้า (Electrical conductivity method) วิธีนี้มีประโยชน์ในการศึกษาไอออนในปฏิกิริยาโดยเฉพาะพวกไอออน H^+ และ ไอออน OH^- ซึ่งมีการนำไฟฟ้าของไอออนสูง
พิจารณาปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของเอสเทอร์



การนำไฟฟ้าของสารละลายจะลดลงเมื่อไอออน OH^- ลดลง เพราะฉะนั้นเราสามารถศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ เนื่องจากปฏิกิริยานี้มีอันดับเท่ากับ 2 จากสมการ (1.40) คือ

$$k_2 t = \frac{x}{a(a-x)}$$

ถ้าให้ x_0 เป็นค่าสภาพนำ (conductivity) เริ่มต้น

x_t เป็นค่าสภาพนำหลังจากเกิดปฏิกิริยาแล้วที่เวลา t

และ x_∞ เป็นค่าสภาพนำเมื่อปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์แล้ว

เพราะฉะนั้นความเข้มข้นที่ลดลง (x) เมื่อเวลา t จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับ $x_0 - x_t$ และความเข้มข้น $a-x$ ที่เวลา t จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับ $x_t - x_\infty$

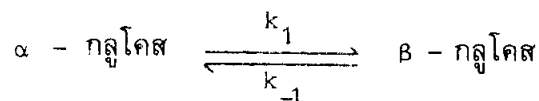
สมการ (1.40) จะเขียนใหม่ได้เป็น

$$k_2 t = \frac{1}{a} \left[\frac{x_0 - x_t}{x_t - x_\infty} \right]$$

ถ้าจัดรูปใหม่จะได้
$$x_t = \frac{1}{ka} \left(\frac{x_0 - x_t}{t} \right) + x_\infty$$

นำไปเขียนกราฟระหว่าง x_t กับ $\frac{x_0 - x_t}{t}$ จะได้กราฟเส้นตรง มีความชันเท่ากับ $\frac{1}{ka}$ สามารถหาค่า k ได้

ข) วิธีวัดการหมุนของแสง (Optical rotation method) วิธีนี้ใช้กับสารที่มีคุณสมบัติไวต่อแสง (optically active) เช่น น้ำตาลกลูโคสสามารถเปลี่ยนรูปไปมาระหว่าง α - form กับ β - form ซึ่งเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง α - กลูโคสมีค่า specific rotation เท่ากับ 110° β - กลูโคส มีค่า specific rotation เท่ากับ 19° และที่สมดุลของของผสมมี specific rotation เท่ากับ 52.5°



ปฏิกิริยานี้เราสามารถวัด specific rotation ที่เวลาต่าง ๆ ได้ จากสมการ (1.53)

$$k_1 + k_{-1} = \frac{1}{t} \ln \frac{x_e}{x_e - x}$$

x และ x_e เท่ากับความเข้มข้นของ β -กลูโคส ที่เวลา t และที่สมดุลตามลำดับ ถ้า α_0 เท่ากับมุมของการหมุนเริ่มต้น (initial angle of rotation) และ α_∞ เป็นมุมของการหมุนตอนสุดท้าย และ α_t เป็นมุมของการหมุนไปที่เวลา t เพราะฉะนั้น x_e จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับ $\alpha_0 - \alpha_\infty$ และ $x_e - x$ จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับ $\alpha_t - \alpha_\infty$

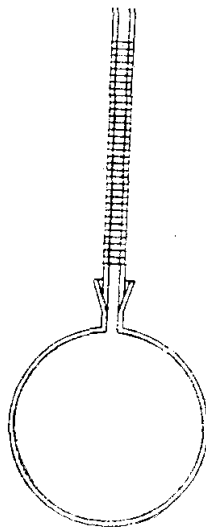
สมการ (1.53) จะเขียนได้ใหม่เป็น

$$k_1 + k_{-1} = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} \right)$$

หรือ $\ln (\alpha_t - \alpha_\infty) = \ln (\alpha_0 - \alpha_\infty) - (k_1 + k_{-1}) t$

นำไปเขียนกราฟระหว่าง $\ln (\alpha_t - \alpha_\infty)$ กับ t จะได้กราฟเส้นตรง ความชันเท่ากับ $-(k_1 + k_{-1})$

ค) วิธีไดลาโตเมตริก (Dilatometric method) วิธีนี้ใช้ในกรณีที่ปฏิกิริยาเคมีมีการเปลี่ยนแปลงปริมาตร ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของปริมาตรจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับการเกิดปฏิกิริยา การเพิ่มหรือลดลงของปริมาตร สามารถวัดได้โดยใช้ เครื่องมือ ไดลาโตมิเตอร์ (dilatometer) ตามรูป 1.9



รูป 1.9 เครื่องมือไดลาโตมิเตอร์ (Dilatometer)

ถ้าให้ V_0 , V_∞ และ v_t เป็นปริมาตรเริ่มต้น, ปริมาตรสุดท้าย และปริมาตรที่เวลา t ตามลำดับ สมการอัตราดิฟเฟอเรนเชียลของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งจะเขียนได้เป็น

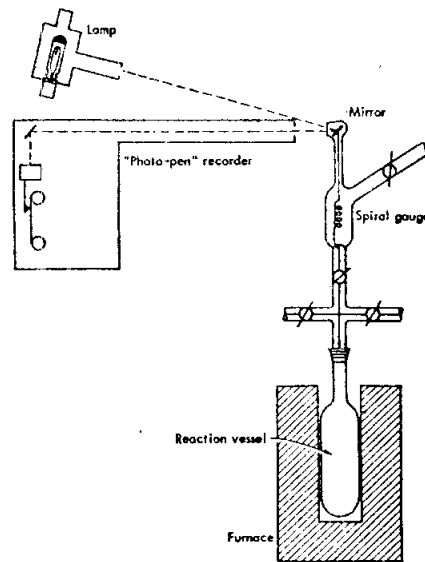
$$\log (V_\infty - V_t) = \log (V_\infty - V_0) - \frac{k_1 t}{2.303}$$

โดยที่ x แปรตาม $V_t - V_0$ และ a แปรตาม $V_\infty - V_0$

เขียนกราฟระหว่าง $\log (V_\infty - V_t)$ กับ t จะได้กราฟเส้นตรงมีความชัน $= - \frac{k_1}{2.303}$

1.10.2) ปฏิกิริยาในสถานะก๊าซ (Gas-phase reaction)

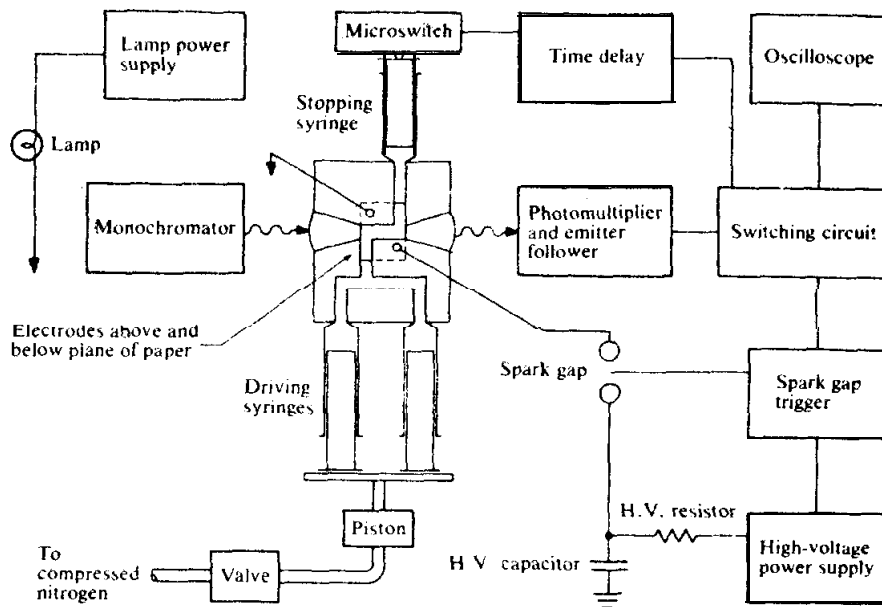
วิธีการวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยากรณีที่สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เป็นก๊าซ วิธีที่ธรรมดาที่สุดก็คือวิธีที่ศึกษาส่วนประกอบที่ช่วงเวลาต่าง ๆ หลังจากที่สารตั้งต้นผสมกันแล้ว ซึ่งเรียกว่าวิธีสแตติก (Static method) การศึกษาส่วนประกอบอาจทำได้โดยวิธีวิเคราะห์ทางเคมี หรืออาจใช้วิธีอื่น ๆ แต่วิธีที่ใช้กันมากที่สุดคือ การวัดความดันของระบบที่ปริมาตรคงที่ เนื่องจากจำนวนโมเลกุลมีการเปลี่ยนแปลงและความดันจะเปลี่ยนแปลงตามด้วย เราใช้เครื่องมือตามรูป 1.10 สารตั้งต้นจะถูกผสมใน reaction vessel และ spiral gauge จะวัดความดันรวมของระบบ จากนั้นสัญญาณจะถูกส่งไปยัง recorder บันทึกออกมาเป็นความดันที่เวลาต่าง ๆ ตัวอย่างการคำนวณแสดงให้ดูในตัวอย่าง 1.2 แล้ว



รูป 1.10 เครื่องมือวัดความดันของปฏิกิริยาที่เวลาต่าง ๆ

1.10.3) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเร็วมาก (Fast reactions)

การศึกษาปฏิกิริยาที่มีอัตราเร็วมาก ๆ จำเป็นต้องใช้วิธีการเฉพาะ (special technique) ในการศึกษา วิธีการธรรมดา (conventional method) ไม่สามารถใช้ศึกษาได้ เพราะอายุครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาสั้นมาก โดยปกติจะถือว่าปฏิกิริยาที่มีครึ่งชีวิตต่ำกว่า 10^{-2} วินาที เป็นปฏิกิริยาที่เร็วมาก หรืออาจพิจารณาจากแฟคเตอร์ของความถี่ (frequency factor) ถ้ามากกว่า 10^{10} ลิตร. โมล⁻¹.วินาที⁻¹ ขึ้นไปก็จัดเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเร็วเช่นกัน เทคนิคที่ใช้ศึกษาปฏิกิริยาประเภทนี้ ปัจจุบันมีด้วยกันหลายเทคนิค แต่จะยกตัวอย่างมากล่าวเพียงเทคนิคเดียว คือ สตอป-โฟลว์ (stopped-flow technique) ซึ่งชานซ์ (B. Chance) เป็นคนแรกที่ใช้ศึกษาปฏิกิริยาในสารละลาย หลังจากนั้นก็มีสจวต (Stewart) และเอ็ดลันด์ (Edlund) ใช้ศึกษาปฏิกิริยาในสถานะก๊าซคือปฏิกิริยาระหว่างเอธิลีน กับไฮโดรเจน รายละเอียดของเครื่องมือแสดงให้ดูในรูปที่ 1.11



รูปที่ 1.11 แสดงรายละเอียดของเครื่องมือสตอป-โฟลว์ โฟโตมิเตอร์

หลักการของเครื่องมือสตอป-โฟลว์ นั้นใช้วิธีสถิติก (static method) ร่วมกับวิธีโฟลว์ (flow method) คือเริ่มต้นให้สารละลาย (หรือก๊าซ) เข้าผสมกันใน mixing chamber โดย driving syringes หลังจากนั้น stopping syringe จะเคลื่อนเข้าไปทำให้สารละลายหยุดไหล จากนั้นสารละ

ลายจะถูกวัดความเข้มข้นที่เวลาต่าง ๆ โดยวิธี สเปคโตรโฟโตมิตรี และส่งสัญญาณไปยัง oscilloscope นำไปหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เวลาต่าง ๆ ได้

วิธีการอื่น ๆ นอกเหนือจากนี้ มีเช่น relaxation, pressure jump, temperature jump, flash photolysis, shock tubes และวิธีการทางสเปคโตสโคปี อื่น ๆ เช่น NMR, ESR เป็นต้น ช่วงเวลาครึ่งชีวิตที่เหมาะสมในแต่ละเทคนิคแสดงไว้ในตาราง 1.3

ตาราง 1.3 ช่วงเวลาครึ่งชีวิตที่วัดโดยเทคนิคต่าง ๆ

เทคนิค	ครึ่งชีวิต/วินาที
วิธีธรรมดา	$10^{-2} - 10^8$
สตอป-โฟลว์	$10^{-3} - 10^2$
แฟลช โฟโตไลซิส	$10^{-6} - 1$
relaxation	$10^{-10} - 1$
pressure jump	$10^{-6} - 1$
temperature jump	$10^{-7} - 1$
shock tubes	$10^{-9} - 10^{-3}$
kinetic spectroscopy	$10^{-15} - 10^{-10}$

แบบฝึกหัดบทที่ 1

- ถ้าสารตั้งต้นลดลงในอัตรา 0.25% (นาที)⁻¹ จงคำนวณหาครึ่งชีวิตในกรณีที่ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง
- จากการศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของซูโครส 17% ในสารละลายของเกลือ $0.099 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ที่ 25°C ผลการทดลองได้ตามตาราง

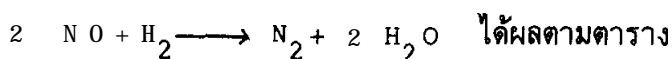
เวลา (นาที)	9.82	59.60	93.18	142.9	244.8	589.4
ความเข้มข้นของซูโครสที่เหลือ(%)	96.5	80.3	71.0	59.1	32.8	11.1

จงหาอันดับของปฏิกิริยานี้ โดยเทียบกับซูโครส และคำนวณหาค่าคงที่อัตรา

- ถ้าปฏิกิริยาระหว่าง $A + B \longrightarrow$ ผลิตภัณฑ์ มีกฎอัตราดิฟเฟอเรนเชียล เขียนได้เป็น $\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B]$ เมื่อ $k = 0.02 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. เมื่อเริ่มปฏิกิริยามี $[A] = 0.1 \text{ mol/dm}^3$. และ $[B] = 0.3 \text{ mol/dm}^3$. จงคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของสาร A ที่ทำปฏิกิริยาไปได้ 15 นาที
- ถ้าเมธิลอะซีเตตถูกไฮโดรไลต์ในสารละลาย กรดเกลือ $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. ที่ 25°C ของผสมนำมาติดเคตรกับสารละลายของโซเดียมไฮดรอกไซด์ ในปริมาตรที่เท่ากันทุกครั้ง ปริมาตรของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ที่เวลาต่าง ๆ ตามตารางข้างล่าง จงคำนวณค่าคงที่อัตราโดยที่ปฏิกิริยามีอันดับเท่ากับ 1

เวลา (sec)	339	1242	2745	4546	∞
ปริมาตร (cm^3)	26.34	27.80	29.70	31.81	39.81

- จงคำนวณค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาของกาซระหว่างไฮโดรเจน และไอโอดีนที่ 681 K ถ้าอัตราการลดลงของไอโอดีนเท่ากับ $0.192 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. เมื่อความดันเริ่มต้นของไอโอดีนเท่ากับ $823 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ และของไฮโดรเจนเท่ากับ $10500 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$. ถ้าความดันของไอโอดีนไม่เปลี่ยนแปลง และความดันเริ่มต้นของไฮโดรเจนเท่ากับ $39500 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$. จงคำนวณหาอัตราการเกิดปฏิกิริยา
- จากการศึกษาปฏิกิริยาระหว่างไนตริกออกไซด์ กับ ไฮโดรเจนที่ 700°C



ความเข้มข้นเริ่มต้น (mol.dm ⁻³)		อัตราการเกิดเริ่มต้น (mol.dm ⁻³ sec ⁻¹)
NO	H ₂	
0.025	0.01	2.4 × 10 ⁻⁶
0.025	0.005	1.2 × 10 ⁻⁶
0.0125	0.01	0.6 × 10 ⁻⁶

- จงคำนวณหา ก) อันดับของปฏิกิริยาเทียบกับสารตั้งต้นแต่ละตัว
 ข) ค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยานี้ที่ 70°C

7. ปฏิกิริยาการสลายตัวของ H₂O₂ ในสารละลายของน้ำ ศึกษาโดยการติเตรตกับ KMnO₄ ที่ช่วงเวลาต่าง ๆ เพื่อหา H₂O₂ ที่ยังเหลืออยู่ ได้ผลตามตาราง

เวลา (min)	5	10	20	30	50
ปริมาตร KMnO ₄ (cm ³)	37.1	29.8	19.6	12.3	5.0

ให้แสดงว่าปฏิกิริยานี้มีอันดับหนึ่งโดยวิธีกราฟ และคำนวณค่าคงที่อัตรา

8. ปฏิกิริยา neutralization ของไนโตรอีเทนในสารละลายของน้ำ เขียนสมการอัตราได้เป็น

$$-\frac{d[\text{OH}^-]}{dt} = -\frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2]}{dt} = k [\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2][\text{OH}^-]$$

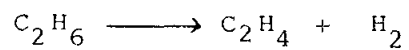
การทดลองกระทำที่ 0°C ถ้าความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตั้งต้นทั้ง 2 ตัวเท่ากับ 0.01 mol.dm⁻³. วัดครึ่งชีวิตได้ 150 วินาที จงคำนวณค่าคงที่อัตราที่ 0°C

9. ปฏิกิริยาการสลายตัวของ NH₃ บนผิวทังสเตนที่ร้อน เมื่อเปลี่ยนความดันเริ่มต้นหลาย ๆ ค่า วัดครึ่งชีวิตได้ผลตามตาราง

ความดันเริ่มต้น (torr)	65	105	150	185
ครึ่งชีวิต (sec)	290	460	670	820

จงคำนวณหาอันดับของปฏิกิริยา

10. ในการศึกษาปฏิกิริยาการสลายตัวของอีเทน ที่ 856 K



ซึ่งเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง วัดความดันรวมที่ปริมาตรคงที่ ณ. เวลาต่าง ๆ ได้ผลตามตาราง

ความดัน (torr)	384	390	394	396	400	405	408
เวลา (sec)	0	29	50	64	84	114	134

จงคำนวณหาค่าคงที่อัตราที่อุณหภูมินี้
