

บทที่ 2

กลไกของกระบวนการปฏิกิริยา

(The Mechanisms of Elementary Processes)

เราได้ศึกษาจากบทที่ 1 มาบ้างแล้วว่ากระบวนการในการเกิดปฏิกิริยาเคมี จากสารตั้งต้นไปเป็นสารผลิตภัณฑ์นั้น อาจจะมีขั้นตอนในการเกิดปฏิกิริยาขั้นตอนเดียวหรือหลายขั้นตอน ซึ่งในแต่ละขั้นตอนย่อย ๆ นั้น เราเรียกว่า กระบวนการปฏิกิริยา (elementary processes) ในบทนี้เราจะได้ศึกษารายละเอียดของลักษณะและกลไกของกระบวนการปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น รวมทั้งจะได้ศึกษาทฤษฎีต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับกลไกของปฏิกิริยาไปพร้อมกันด้วย

2.1) กฎของอาร์เรเนียส (The Arrhenius Law)

ในการศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ส่วนใหญ่พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะสูงขึ้นถ้าอุณหภูมิเพิ่มขึ้น และนั่นก็หมายความว่า ค่าคงที่อัตราจะสูงขึ้นด้วย ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาระหว่าง CO กับ NO₂ พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้ค่าคงที่อัตราเพิ่มสูงตามไปด้วย

ตาราง 2.1 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าคงที่อัตรา



อุณหภูมิ (K)	ค่าคงที่อัตรา (mol.dm ⁻³ .sec ⁻¹)
600	0.028
650	0.22
700	1.3
750	6.0
800	23.0

สำหรับปฏิกิริยาในสารละลายพบว่าส่วนใหญ่ ถ้าเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นประมาณ 10°C จะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นถึงสองเท่า ผู้ที่พบความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่อัตรากับอุณหภูมิคนแรก คือ ฮูด (Hood) เขียนความสัมพันธ์ได้เป็นสมการ

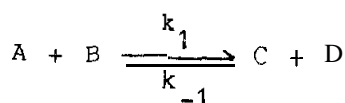
$$\log k = B - \frac{A'}{T} \quad \dots\dots(2.1)$$

โดยที่ A' และ B เป็นค่าคงที่ T เป็นอุณหภูมิสัมบูรณ์ และ k เป็นค่าคงที่อัตรา จะเห็นว่าค่าคงที่อัตราจะแปรผันตามอุณหภูมิสัมบูรณ์

ในปี ค.ศ. 1884 วานท์ฮอฟฟ์ (van't Hoff) ได้ศึกษาผลของอุณหภูมิสัมบูรณ์ ที่มีต่อค่าคงที่สมดุล และผลอันนี้ได้แพร่หลายโดยอาร์เรเนียสนำไปประยุกต์ใช้กับปฏิกิริยาต่าง ๆ เขียนความสัมพันธ์ได้เป็น

$$\frac{d \ln K_c}{d T} = \frac{\Delta E}{RT^2} \quad \dots\dots(2.2)$$

โดยที่ K_c เท่ากับค่าคงที่สมดุลในเทอมของความเข้มข้น และ ΔE เป็นพลังงานที่เปลี่ยนไป (The energy change) ถ้าเราพิจารณาสถานะสมดุลเป็นพลวัต (dynamic) ในปฏิกิริยา



ปฏิกิริยานี้อยู่ในสภาวะสมดุล k₁ และ k₋₁ เป็นค่าคงที่อัตราไปข้างหน้าและย้อนกลับตามลำดับ เพราะฉะนั้นที่สภาวะสมดุลจะได้อัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าเท่ากับอัตราการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ นั่นคือ

$$k_1 [A][B] = k_{-1} [C][D] \quad \dots(2.3)$$

และค่าคงที่สมดุล $K_c = \frac{k_1}{k_{-1}}$

เพราะฉะนั้นจากสมการ (2.3) จะได้ $\frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K_c \quad \dots(2.4)$

สมการ (2.2) จะกลายเป็น

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_{-1}}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2} \quad \dots (2.5)$$

ซึ่งอาจแยกเป็น 2 สมการ คือ

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} + I \quad \dots (2.6)$$

และ

$$\frac{d \ln k_{-1}}{dT} = \frac{E_{-1}}{RT^2} + I \quad \dots (2.7)$$

โดยที่ $E_1 - E_{-1} = \Delta E$ และจากผลการทดลองพบว่า I เป็นศูนย์ ดังนั้นค่าคงที่อัตราจะสัมพันธ์กับอุณหภูมิสัมบูรณ์ ในลักษณะ

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad \dots (2.8)$$

E เป็นค่าพลังงาน ซึ่งจะศึกษารายละเอียดต่อไปว่าเป็นพลังงานที่อย่างน้อยปฏิกิริยาจะต้องมีจึงจะเกิดปฏิกิริยาได้เราเรียกว่า **พลังงานกระตุ้น** (activation energy) นั้นเอง เพราะฉะนั้นเราจะใช้ E_a แทน E สมการ (2.8) เราเรียกสมการของอาร์เรเนียส หรือกฎของอาร์เรเนียส พิจารณาสมการ (2.2) กับ (2.8) จะคล้ายกัน ต่างกันเพียงเทอมของค่าคงที่สมดุลกับค่าคงที่อัตรา

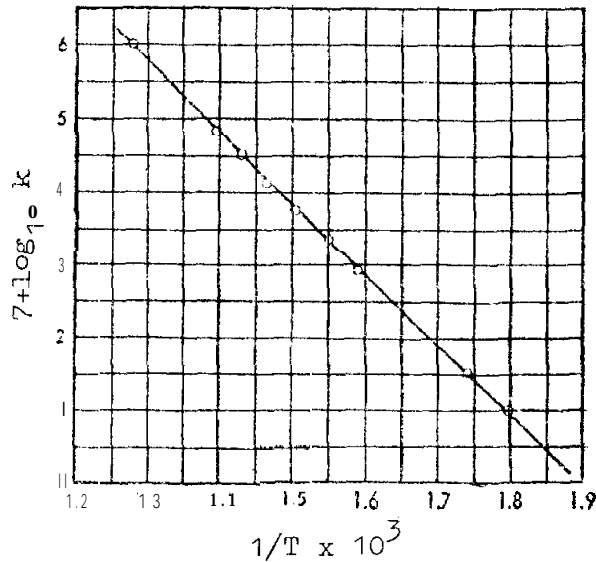
สมการ (2.8) ถ้าอินทิเกรตแล้วจะได้

$$\ln k = - \frac{E_a}{RT} + \text{ค่าคงที่} \quad \dots (2.9)$$

ค่า E_a จะไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ ถ้าให้ค่าคงที่เท่ากับ $\ln A$ สมการ (2.9) จะเขียนใหม่ได้เป็น

$$k = A \exp \left(- \frac{E_a}{RT} \right) \quad \dots (2.10)$$

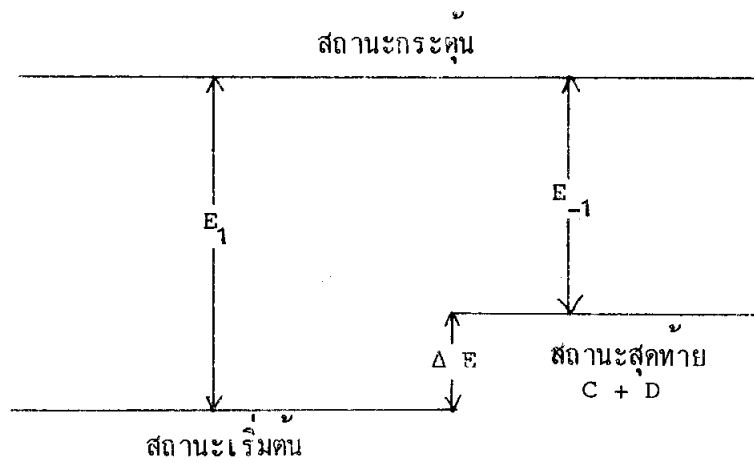
ค่า A เรียกว่า แฟกเตอร์แห่งความถี่ (frequency factor หรือ pre-exponential factor) และ A นี้จะมีหน่วยเช่นเดียวกับหน่วยของค่า k ส่วน E_a เป็นพลังงานกระตุ้นมีหน่วย $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ R คือค่าคงที่ของแก๊สมีค่า $8.3143 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ และ T คืออุณหภูมิสัมบูรณ์ กฎของอาร์เรเนียส ทดสอบได้โดยการเขียนกราฟระหว่าง $\log k$ กับ $\frac{1}{T}$ ในสมการ (2.9) จะได้กราฟเส้นตรง มีความชันเป็น $-\frac{E_a}{2.303 R} = -\frac{E_a}{4.57 T}$ ตามรูป (2.1) ซึ่งทำให้คำนวณหา E_a ได้ด้วย



รูปที่ 2.1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\log k$ กับ $\frac{1}{T}$ ในปฏิกิริยาการสลายตัวของไฮโดรเจนไอโอไดด์ ได้ค่าความชันเท่ากับ $-\frac{E_a}{2.303 R}$ และคำนวณค่า E_a เท่ากับ 44.0 กิโลแคลอรี

2.2) พลังงานกระตุ้น (Activation Energy)

พิจารณาสมการ (2.6) และ (2.7) ค่า I ซึ่งเป็นค่าคงที่ของการอินดิเกรตนั้นปกติแล้วจะเป็นศูนย์ แต่หากไม่เป็นศูนย์แสดงว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าและย้อนกลับ ซึ่งขึ้นอยู่กับอุณหภูมิจะต้องมีผลกระทบจากปัจจัยอื่น ๆ บางอย่างอีกด้วย ในกรณีที่ค่า I เป็นศูนย์ เราสามารถสรุปได้ว่าปฏิกิริยาจาก $A + B$ ไปเป็น $C + D$ สามารถแยกออกเป็น 2 ส่วน โดยที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าจะขึ้นกับค่า E_1 และอัตราการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับจะขึ้นกับค่า E_{-1} และในระหว่างสถานะเริ่มต้นกับสถานะสุดท้าย จะมีสถานะอินเทอร์มีเดียต (Intermediate state) ซึ่งจะเรียกว่า สถานะกระตุ้น (Activated state) พิจารณารูป (2.2)



รูป 2.2 แผนภาพแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานในสถานะเริ่มต้น, สถานะสุดท้าย และสถานะกระตุ้น

พลังงาน E_1 เป็นพลังงานที่ต้องใช้ในกรณีที่ปฏิกิริยาระหว่าง $A + B$ จะผ่านสถานะเริ่มต้นไปเป็นสถานะกระตุ้น AB^* ซึ่งเราเรียกว่าพลังงานกระตุ้น (activation energy) และที่สถานะอินเทอร์มีเดียตนั้น จะอยู่ในสภาวะสมดุลกับสารตั้งต้น เราเรียก แอคติเวเตดคอมเพลกซ์ (activated-complex) เครื่องหมาย \neq จะใช้แทนสถานะกระตุ้น ดังนั้นพลังงานกระตุ้นจะเป็นตัวชี้ว่าสาร A และ B จะเกิดปฏิกิริยาไปเป็น C กับ D ได้ ต้องใช้พลังงานอย่างน้อยเท่ากับพลังงานกระตุ้น E_1 สำหรับ E_{-1} ก็เป็นพลังงานกระตุ้นที่ปฏิกิริยาจาก $C + D$ ต้องการในการเกิดย้อนกลับผ่านแอคติเวเตด คอมเพลกซ์ แล้วไปเป็น $A + B$

ในปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับโมเลกุลตั้งแต่ 2 ตัวขึ้นไป ก่อนเกิดปฏิกิริยาจะต้องมีการชนกัน แต่การชนกันทุกครั้งไม่ได้หมายความว่าเกิดปฏิกิริยาทุกครั้งไป แต่ต้องชนในทิศทางที่พอเหมาะ และต้องมีพลังงานเพียงพอคือต้องมากกว่าหรือเท่ากับพลังงานกระตุ้นจึงจะเกิดปฏิกิริยาได้ เพราะฉะนั้นโดยนัยนี้ เราอาจพิจารณาว่าพลังงานกระตุ้นเป็นเสมือนกำแพงพลังงานที่ขวางกั้นการเกิดปฏิกิริยา เรียกว่าเป็น potential energy barrier คือ ถ้าโมเลกุลใดมีพลังงานสูงเพียงพอที่จะก้าวผ่านยอดของกำแพง (top of the barrier) ไปเป็นแอคติเวเตด คอมเพลกซ์ และเลยไปเป็นผลิตภัณฑ์ได้ ถ้าปฏิกิริยาใดมีพลังงานกระตุ้นต่ำก็เปรียบเสมือนมีกำแพงต่ำ ปฏิกิริยาก็คงเกิดได้เร็ว

เพราะฉะนั้นเราอาจพิจารณาว่าค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาใด ๆ จะขึ้นอยู่กับปัจจัย 2 อย่าง คือ

- 1) ความถี่ของการชนกันระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้น
- 2) ค่าของพลังงานกระตุ้น

จากสมการของอาร์เรเนียส (2.10)

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

ค่า A ซึ่งเป็นค่าแฟกเตอร์ของความถี่ จะแปรผันตามค่า k โดยตรง และสัมพันธ์กับความถี่ของการชนกันระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้นเสมอ การคำนวณหาค่าพลังงานกระตุ้นก็ทำได้ถ้าเราทราบค่า k ที่อุณหภูมิต่าง ๆ แล้วนำไปเขียนกราฟระหว่าง $\log k$ กับ $\frac{1}{T}$ ในสมการ (2.9) ซึ่งได้กล่าวถึงไปแล้วในตอนท้ายหัวข้อ 2.1 และจากกราฟยังสามารถหาค่า A ได้

ในกรณีที่ค่าคงที่อัตรา k_1 และ k_2 วัดได้ที่อุณหภูมิ T_1 และ T_2 ตามลำดับ พลังงานกระตุ้นอาจจะคำนวณได้โดยพิจารณาจากสมการ (2.8)

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

เราอินทิเกรต $\int_{k_1}^{k_2} d \ln k = \frac{E_a}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$

$$[\ln k]_{k_1}^{k_2} = - \frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T} \right]_{T_1}^{T_2}$$

จะได้ $\ln \frac{k_2}{k_1} = - \frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$

หรือ $\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303 R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303 R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right] \dots (2.11)$$

เราสามารถคำนวณค่าพลังงานกระตุ้นจากสมการ (2.11) ได้

ตัวอย่าง 2.1 ปฏิกิริยาระหว่างก๊าซ NH_3 กับ NO_2 เป็นปฏิกิริยาอันดับสอง ถ้ากำหนดค่าคงที่อัตราให้เท่ากับ $0.385 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ที่ 600 K และเท่ากับ $16.0 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ที่ 716 K จงคำนวณหาพลังงานกระตุ้นและค่าแฟกเตอร์แห่งความถี่

วิธีทำ จากสมการ (2.11) แทนค่าจะได้

$$\log \frac{16.0}{0.385} = \frac{E_a}{2.303 \times 8.314} \left(\frac{716-600}{716 \times 600} \right)$$

จะได้

$$E_a = \frac{1.619 \times 2.303 \times 8.314 \times 716 \times 600}{116} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 114.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

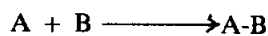
ใช้ค่า k_2 ที่ 716 K แทนค่าใน (2.10) จะได้

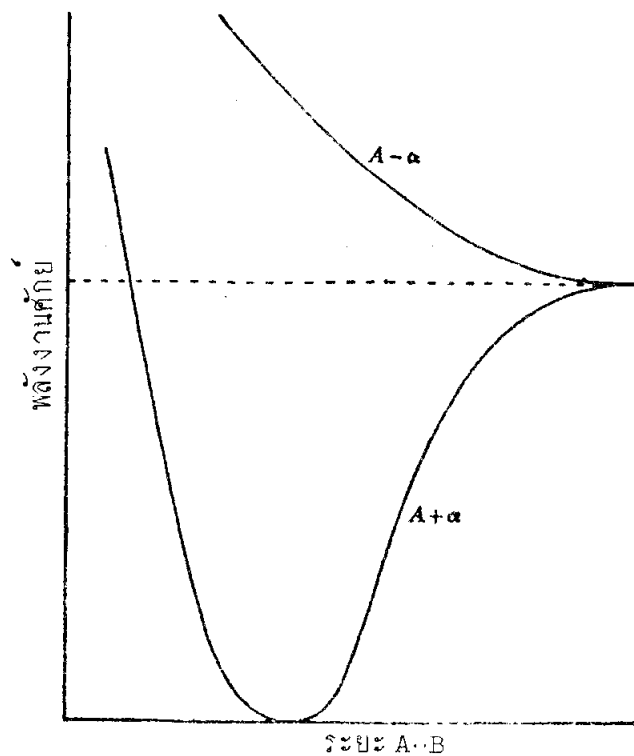
$$\ln (16.0 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) = \ln A - \frac{114800}{8.314 \times 716}$$

$$A = 3.8 \times 10^9 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

2.3) Potential-energy Surfaces

การศึกษาพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาเคมี เราจะใช้วิธีการพิจารณา potential energy surfaces ซึ่งวิธีการนี้กระทำโดยการเขียนกราฟระหว่างพลังงานกับระยะห่างระหว่างอะตอม (interatomic distance) ในเอกติเวตเตด คอมเพลกซ์ ถ้าในปฏิกิริยามีเพียงสองอะตอม กราฟระหว่างพลังงานศักย์ (potential energy) กับระยะห่างระหว่างอะตอม จะเป็น 2 มิติ และกราฟที่ได้ก็จะ เป็น potential-energy curve ของโมเลกุลอะตอมคู่ (diatomic molecule) ตามรูป (2.3)





รูปที่ 2.3 แสดง potential-energy curve ของโมเลกุลอะตอมคู่ A-B

การศึกษา potential-energy surfaces ที่ง่ายที่สุดคือการศึกษาในโมเลกุลไฮโดรเจน เฮาเลอร์ (Heitler) กับ ลอนดอน (London) เป็นสองคนแรกที่ศึกษาโดยใช้กลศาสตร์ควอนตัม คำนวณหาค่าพลังงาน และพบว่าในโมเลกุลไฮโดรเจนจะมีสองระดับพลังงานที่เกี่ยวข้อง คือผลบวก และผลต่างของพลังงานสองชนิด ซึ่งเขียนสมการได้เป็น

$$E = A \pm \alpha \quad \dots\dots (2.12)$$

โดยที่ A เป็น coulombic energy ซึ่งเกิดจากแรงกระทำทางไฟฟ้า (electrostatic interaction) ระหว่างโปรตอนและอิเล็กตรอน ส่วน α เป็นค่า exchange energy ที่เกิดจากการที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปรอบ ๆ (delocalized) นิวเคลียสอยู่เสมอ โดยปกติแล้วค่า A และ α จะเป็นลบ

ทั้งค่า A และ α จะเป็นฟังก์ชันกับระยะห่างระหว่างนิวเคลียส กรณีที่อะตอมแยกกันอยู่ ค่า E จะเป็นศูนย์ และเมื่ออะตอมเคลื่อนที่เข้าหากันจะเกิดแรงผลึก (repulsion force) ค่า E จะเป็นบวก มีค่าเท่ากับ $A - \alpha$ กรณีนี้เป็นกรณีที่ไม่เสถียร พิจารณาจากรูป (2.3) จะเห็นได้ว่า ถ้า

ระยะ A-B ยิ่งใกล้กันค่า E จะสูงมากขึ้นเรื่อย ๆ ในกรณีที่โมเลกุลอะตอมคู่ที่เสถียร ค่า E จะเป็น $A + \alpha$ สังเกตจากรูป (2.3) เช่นกัน จะพบว่าในระยะแรกที่อะตอมค่อย ๆ เคลื่อนที่เข้าใกล้กันคือระยะ A-B ค่อย ๆ ลดลง ค่า E จะลดลงเรื่อย ๆ จนถึงจุดหนึ่งค่า E จะต่ำที่สุดที่จุดนั้นเป็นจุดที่ระยะห่าง A-B เสถียรมากที่สุด หลังจากนั้นถ้าทั้งสองอะตอมยังเคลื่อนที่เข้าหากันต่อไปอีก ค่า E จะเพิ่มขึ้นคือเสถียรน้อยลง จนในที่สุด มีค่าเป็นบวก แสดงว่าโมเลกุลนั้นไม่เสถียรอีกต่อไป

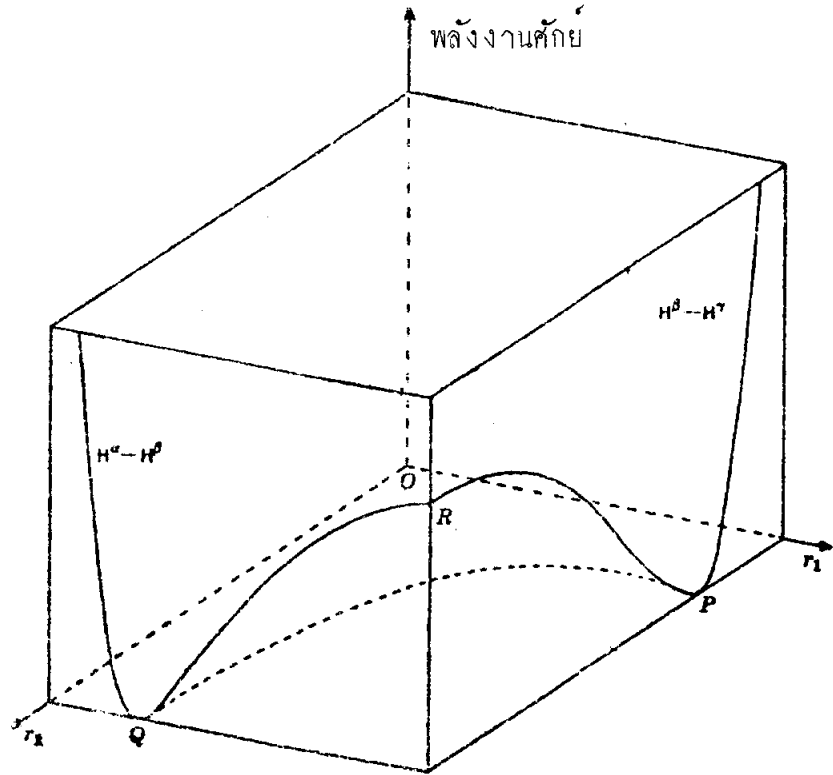
ในกรณีที่อะตอมมากกว่า 2 ขึ้นไป เป็น polyatomic molecule พิจารณาในกรณีที่มี 3 อะตอม



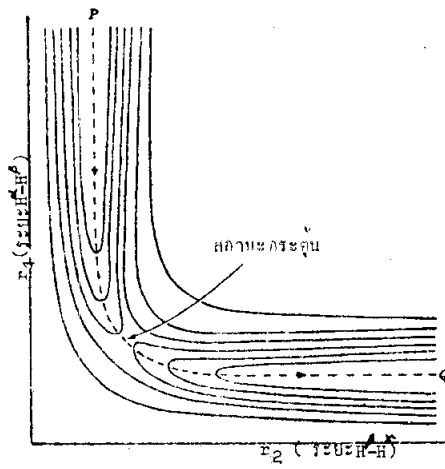
การจะสร้าง potential energy surface โดยการเขียนกราฟระหว่างพลังงานกับระยะห่างของอะตอม ซึ่งอาจจะมีระยะ A-B, B-C และ A-C หรืออาจจะเป็นระยะ A-B, B-C และมุมระหว่างพันธะ A-B-C ซึ่งจะมีลักษณะเป็น 4 มิติ แต่ถ้าคิดว่า แอคติเวเตด คอมเพลกซ์ เป็น $A \cdots B \cdots C$ ระยะ A-C ก็ตัดทิ้งไปได้ เพราะฉะนั้นจะคิดแค่ระยะ A-B, B-C และ มุม $A-B-C$ เพื่อที่ให้ง่ายขึ้นจะกำหนดให้มุม $A-B-C$ เป็น 180° เพื่อจะได้เป็นเส้นตรง (linear) สามารถเขียนรูป 3 มิติได้ โดยมีระยะ A-B และ B-C มาเกี่ยวข้องเท่านั้น ลอนดอน (London) เป็นผู้ที่ศึกษาเรื่องนี้ในปฏิกิริยาระหว่างอะตอมของไฮโดรเจนและโมเลกุลของไฮโดรเจน ซึ่งพบว่าปฏิกิริยานี้มีพลังงานกระตุ้น $8.8 \text{ k cal.mol}^{-1}$ และระดับพลังงานของสารตั้งต้นกับผลิตภัณฑ์ค่าเท่ากัน ถ้าเราให้อะตอมไฮโดรเจนเป็น H^A และโมเลกุลของไฮโดรเจนเป็น H^B-H^B ระหว่างที่เกิดปฏิกิริยาพลังงานจะเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ และจะเพิ่มมากที่สุดเมื่อระยะห่าง $H^A \cdots H^B$ เท่ากับระยะห่าง $H^B \cdots H^B$ ขณะนี้จะเกิดแอคติเวเตด คอมเพลกซ์ $H^A \cdots H^B \cdots H^B$ หลังจากนั้นพลังงานจะเริ่มลดลงจนต่ำสุดเมื่ออะตอม H^A แยกออกไป ได้โมเลกุลใหม่เป็น $H^A \cdots H^B$ พิจารณาตามรูป (2.4) ระยะห่าง $H^A \cdots H^B$ ใช้แทนด้วย r_1 ระยะห่าง $H^B \cdots H^B$ แทนด้วย r_2 ด้านซ้ายมือเป็นแผนภาพพลังงานของโมเลกุลอะตอมคู่ $H^A \cdots H^B$ ด้านขวามือเป็นแผนภาพพลังงานของโมเลกุลอะตอมคู่ $H^B \cdots H^B$

จะสังเกตเห็นได้ว่าปฏิกิริยาจะเกิดเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงบน potential energy surface จากจุด P ไปยังจุด Q ผ่านจุด R ซึ่งเป็นจุดที่มีพลังงานสูงสุด เกิดแอคติเวเตด คอมเพลกซ์ $H^A \cdots H^B \cdots H^B$ ซึ่งมีระยะห่างระหว่างพันธะเท่ากันจากจุด P ไปจุด R ระยะ $H^B \cdots H^B$ จะยาวขึ้นเรื่อย ๆ จนถึงจุด R ระยะ $H^A \cdots H^B$ เท่ากับระยะ $H^B \cdots H^B$ พอผ่านจุด R ไปทางซ้าย ระยะ $H^A \cdots H^B$ จะสั้นลงจนเสถียรเมื่อถึงจุด Q ได้ผลิตภัณฑ์เป็นโมเลกุล $H^A \cdots H^B$ ส่วนอะตอม H^B จะหลุดออกไป ซึ่งรูป (2.4) ได้แสดงให้เห็นชัดเจนขึ้นในลักษณะ contour diagram ตามรูป (2.5) โดยมองจากด้านบนของกล่องสี่เหลี่ยม เส้นปลະ (dashed line) จะชี้ให้เห็นถึง การดำเนินไปของปฏิกิริยา (reaction

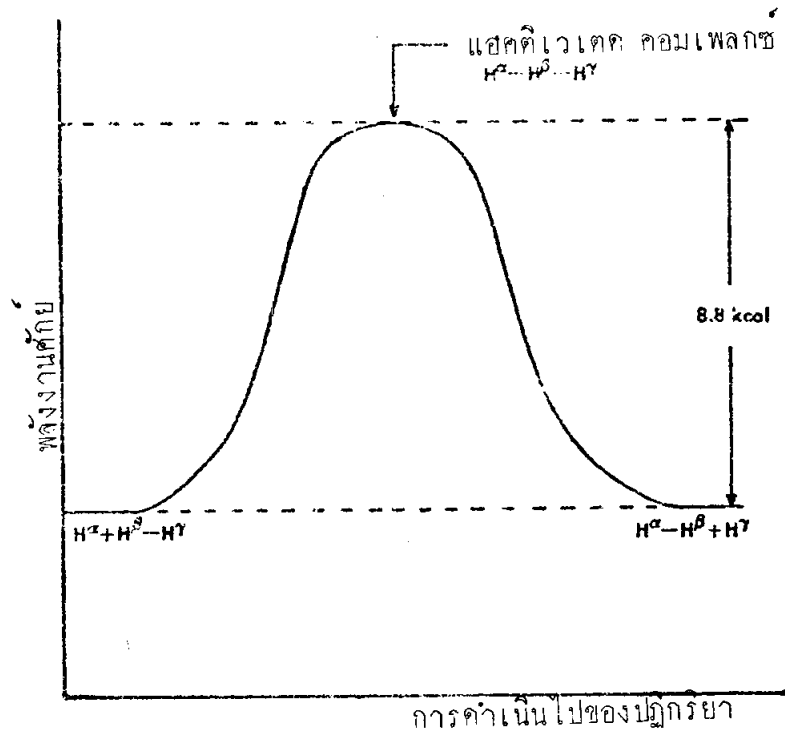
pathway) จากจุด P ไปยังจุด Q ผ่านจุด R ที่เรียกว่าสถานะกระตุ้น มีพลังงานสูงสุด และความสูงของจุด R นี้เองเป็นตัวกำหนดพลังงานกระตุ้นเพราะฉะนั้นจากจุด P ผ่านจุด R ไปจุด Q เราสามารถนำไปเขียนกราฟระหว่างพลังงานกับ reaction coordinate เพื่อแสดงให้เห็นกำแพงพลังงาน (energy barrier) คือความสูงของจุด R ได้ตามรูป (2.6)



รูปที่ 2.4 แผนภาพพลังงานศักย์สำหรับโมเลกุล $H-H-H$ ซึ่งเป็นเส้นตรง.



รูปที่ 2.5 แสดง potential energy contour diagram สำหรับ linear triatomic molecule $H^a-H^b-H^c$

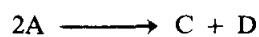


รูปที่ 2.6 แสดงกำแพงพลังงาน (energy barrier) สำหรับปฏิกิริยาระหว่างอะตอมไฮโดรเจนกับโมเลกุลไฮโดรเจน

2.4) ทฤษฎีการชน (Collision theory)

ในการอธิบายเกี่ยวกับจลนศาสตร์ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี เรามีทฤษฎีที่ใช้ อยู่ 2 ทฤษฎีด้วยกัน คือ ทฤษฎีการชน และทฤษฎีอัตราสัมบูรณ์ (absolute rate theory) หรือ ทฤษฎีแอคทีเวเตด คอมเพลกซ์ (activated complex theory) ทฤษฎีแรกเริ่มศึกษาในปฏิกิริยาพวกก๊าซ โดยตั้งสมมติฐานว่า โมเลกุลของก๊าซ A และ B จะทำปฏิกิริยากันจะต้องมีการชนกันระหว่างโมเล กูลทั้งสอง ในการชนกันนั้นจะมีการสลายพันธะเก่าและสร้างพันธะใหม่เกิดขึ้นทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ใหม่ ขึ้นมา เพราะฉะนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาจึงขึ้นอยู่กับอัตราการชนกันระหว่างโมเลกุลของสารตั้ง ดัน

พิจารณาในปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลของก๊าซ A 2 โมเลกุล ให้ผลิตภัณฑ์เป็น C และ D



จากทฤษฎีจลน์ของก๊าซความถี่ของการเข้าชนกัน ในหนึ่งหน่วยปริมาตรต่อหนึ่งหน่วย เวลา จะได้เป็น

$$Z_{AA} = \frac{1}{2} \sqrt{2} \pi d^2 \bar{c} n^2 \quad \dots \dots (2.13)$$

โดยที่ n เป็นความเข้มข้นของก๊าซ A คิดเป็นจำนวนโมเลกุลใน 1 หน่วยปริมาตร d เป็นเส้นผ่าศูนย์กลางของการชน (collision diameter) คือระยะห่างของจุดศูนย์กลางของโมเลกุลทั้ง สอง เมื่อชนกัน และ \bar{c} เป็นความเร็วเฉลี่ยของแต่ละโมเลกุล หาได้จากทฤษฎีจลน์ คือ

$$\bar{c} = \left(\frac{8 kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \dots \dots (2.14)$$

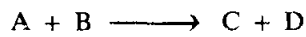
เมื่อ m เป็นมวลของแต่ละโมเลกุล k เป็นค่าคงที่โบลต์ซมานน์ (Boltzmann constant) ถ้าแทนค่า \bar{c} ในสมการ (2.13) จะได้ความถี่ของการชนเป็น

$$\begin{aligned} Z_{AA} &= \frac{1}{2} \sqrt{2} \pi n^2 d^2 \left(\frac{8 kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \\ &= 2 n^2 d^2 \left(\frac{\pi kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \dots \dots (2.15) \end{aligned}$$

หรือ
$$Z_{AA} = 2 n^2 d^2 \left(\frac{\pi RT}{M} \right)^{\frac{1}{2}}$$

โดยที่ R คือค่าคงที่ของก๊าซ (gas constant) M เป็นมวลสาร 1 โมล [$k = \frac{R}{N_0}$ เมื่อ N_0 เป็นเลขอาโวกาโดร (Avogadro's number)]

ในกรณีที่โมเลกุลต่างชนิดกันชนกัน เช่น A ชนกับ B แล้วได้ C กับ D



ความถี่ของการชนกันก็จะเป็น

$$Z_{AB} = n_A n_B d_{AB}^2 \left[8\pi kT \frac{m_A + m_B}{m_A m_B} \right]^{1/2} \quad \dots (2.16)$$

โดยที่ m_A, m_B เป็นมวลของโมเลกุล A และ B ตามลำดับ n_A, n_B เป็นความเข้มข้นคิดเป็นจำนวนโมเลกุลของ A และ B ในหนึ่งหน่วยปริมาตร และ d_{AB} เป็นเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ยของการชน (mean collision diameter) ซึ่งก็คือ

$$d_{AB} = \frac{d_A + d_B}{2}$$

ถ้าให้ $\mu =$ มวลลด (reduced mass) $= \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$

สมการ (2.16) จะเขียนได้เป็น

$$Z_{AB} = n_A n_B \frac{2}{d_{AB}} \left(\frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{1/2} \quad \dots (2.17)$$

ในการคำนวณความถี่ในการชนสำหรับก๊าซที่อุณหภูมิและความดันที่เหมาะสมปรากฏว่า มีปฏิกิริยาเคมีน้อยชนิดมากที่จะเกิดปฏิกิริยาทุกครั้งที่มีการชนกันของโมเลกุล หมายความว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีมีค่าต่ำกว่าอัตราของการชนกัน (Collision rate) แสดงว่าการชนกันทุกครั้งไม่ได้เกิดปฏิกิริยาทุกครั้งไป ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาการสลายตัวของ HI ไปเป็น H_2 และ I_2 ที่ 700 K และความดัน 760 มม. ของปรอท ปรากฏว่า ค่าของ Z ได้เท่ากับ $10^{34} m^{-3} \cdot s^{-1}$ แต่อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ทดลองได้ประมาณ $10^{20} m^{-3} \cdot s^{-1}$ เท่านั้นเอง แสดงว่ามีการชนเพียง 1 ใน 10^{14} เท่านั้นที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาขึ้นได้ นั่นก็คือในการชนกันแต่ละครั้งจะเกิดปฏิกิริยาได้ โมเลกุลที่ชนจะต้องมีพลังงานสูงเพียงพอถึงค่าหนึ่งคือ ต้องมากกว่าหรือเท่ากับพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา ส่วนโมเลกุลใดที่ชนกันแล้ว พลังงานต่ำกว่าค่าพลังงานกระตุ้นก็จะไม่เกิดปฏิกิริยา เพราะฉะนั้น

$$\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} = \text{ความถี่ของการชน} \times \text{เศษส่วนของโมเลกุลที่ถูกกระตุ้นต่อโมเลกุลทั้งหมด}$$

เทอมหลังสามารถคำนวณได้จากกฎการกระจายของแมกเวลล์-โบลต์ซมานน์ (Maxwell-Boltzmann distribution law) คือเศษส่วนของโมเลกุลที่มีความเร็วในช่วง c และ $c+dc$ ต่อโมเลกุลทั้งหมด เท่ากับ

$$\frac{dn_c}{n} = \frac{M}{RT} \exp\left(-\frac{Mc^2}{2RT}\right) c dc$$

M เป็นมวลสาร 1 โมล เพราะฉะนั้นเราเปลี่ยนเป็นเศษส่วนของโมเลกุลที่ถูกกระตุ้นมีพลังงานในช่วง E และ $E+dE$ ต่อโมเลกุลทั้งหมด โดยที่ $E = \frac{1}{2}Mc^2$ จะได้

$$\frac{dn_E}{n} = \frac{1}{RT} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dE \quad \dots (2.18)$$

E เป็นพลังงานจลน์ต่อโมล ของโมเลกุลที่มีความเร็ว c

เศษส่วนของโมเลกุลที่มีพลังงานเท่ากับหรือมากกว่าพลังงานกระตุ้น (E_a) ต่อโมเลกุลทั้งหมดจะเท่ากับ

$$\begin{aligned} \int_{E \geq E_a}^{\infty} \frac{dn_E}{n} &= \int_{E_a}^{\infty} \frac{\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dE}{RT} \\ &= \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \dots (2.19) \end{aligned}$$

เรียกเทอมนี้ว่าแฟกเตอร์โบลต์ซมานน์ (Boltzmann factor)

เพราะฉะนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยา (v) ที่ได้จากความถี่ของการชนกัน จากโมเลกุลที่มีพลังงานเท่ากับหรือสูงกว่าพลังงานกระตุ้น จะเป็น

$$v = 2 Z_{AA} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \dots (2.20)$$

การที่คูณด้วย 2 เพราะว่าเป็นโมเลกุลที่เหมือนกันเข้าชนกัน ถ้าโมเลกุลต่างกัน จะเป็น

$$v = Z_{AB} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \dots (2.21)$$

พิจารณาปฏิกิริยาการสลายตัวของ HI ไปเป็น H₂ และ I₂ อีกครั้ง พบว่ามีพลังงานกระตุ้น 184 k J.mol⁻¹ ที่ 700 K เพราะฉะนั้นคำนวณเศษส่วนของโมเลกุลที่ถูกกระตุ้นต่อโมเลกุลทั้งหมด ได้เท่ากับ

$$\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{184000}{8.31 \times 700}\right) = 1.85 \times 10^{-14}$$

แสดงว่ามีการชน 1 ใน 10¹⁴ ที่มีพลังงานเท่ากับหรือมากกว่าพลังงานกระตุ้น ถ้าลดอุณหภูมิลงเป็น 500 K เศษส่วนจะเป็น

$$\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{184000}{8.31 \times 500}\right) \approx 6 \times 10^{-20}$$

หมายความว่า การชนที่ทำให้มีพลังงานสูงเท่ากับหรือมากกว่าพลังงานกระตุ้น จะลดลงเป็นประมาณ 1 ใน 10²¹ เมื่อลดอุณหภูมิลงเป็น 500 K

อัตราการเกิดปฏิกิริยาในเทอมของความเข้มข้น เมื่อ k_r เป็นค่าคงที่อัตรา เท่ากับ

$$v = k_r [A]^2 = k_r n^2 \dots\dots (2.22)$$

สมการ (2.22) เท่ากับ (2.20) เพราะฉะนั้น

$$k_r n^2 = 2 Z_{AA} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$k_r = \frac{2 Z_{AA} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}{n^2}$$

แทนค่า Z_{AA} จากสมการ (2.15)

$$k_r = 4 d^2 \left(\frac{\pi RT}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \dots (2.23)$$

พิจารณาสมการ (2.23) คล้ายกับสมการของอาร์เรเนียส (2.10)

$$k_r = A \cdot \exp(-E_a/RT)$$

เพราะฉะนั้นแฟกเตอร์แห่งความถี่ (A) จะได้เป็น

$$A = 4 d^2 \left(\frac{\pi RT}{M} \right)^{1/2}$$

หรือ

$$A = 4 d^2 \left(\frac{\pi kT}{m} \right)^{1/2}$$

ในกรณีที่โมเลกุลต่างชนิดกัน เช่น A กับ B อัตราการเกิดปฏิกิริยาในเทอมความเข้มข้น จะเป็น

$$v = k_r n_A n_B$$

เมื่อเทียบกับสมการ (2.21) จะได้ค่าคงที่อัตราเป็น

$$k_r = \frac{Z_{AB} \exp(-E_a/RT)}{n_A n_B} \dots\dots (2.24)$$

แทนค่า Z_{AB} จากสมการ (2.17)

$$k_r = d_{AB}^2 \left(\frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{1/2} \exp(-E_a/RT) \dots\dots (2.25)$$

ในสมการ (2.24) ถ้าให้ความเข้มข้นของ A และ B เป็น 1

$$k_r = Z_{AB} \exp(-E_a/RT) \dots\dots (2.26)$$

สมการ (2.26) จะเหมือนกับ (2.21) เพราะฉะนั้นถ้าความเข้มข้นมีค่าเป็น 1 ค่าคงที่อัตราจะเป็นค่าเดียวกับอัตราการเกิดปฏิกิริยา ค่าคงที่อัตรานี้มีหน่วยเป็น (ปริมาตร) (โมเลกุล)⁻¹ (เวลา)⁻¹ ถ้าจะให้ เป็น (ปริมาตร) (โมล)⁻¹ (เวลา)⁻¹ ต้องคูณด้วยเลขอาโวกาโดร (N) เข้าไป

จาก (2.25) จะได้ค่าคงที่อัตราเท่ากับ

$$k_r = d_{AB}^2 N \left(\frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \exp(-E_a/RT) \dots (2.27)$$

มีหน่วยเป็น (ปริมาตร).(โมล)⁻¹.(เวลา)⁻¹

เปรียบเทียบกับสมการ (2.10) เพราะฉะนั้นแฟกเตอร์แห่งความถี่เท่ากับ

$$A = N d_{AB}^2 \left(\frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}}$$

มีหน่วยเป็น (ปริมาตร)(โมล)⁻¹(เวลา)⁻¹ เช่นเดียวกับกับค่า k_r

ตัวอย่างที่ 2.2 จงคำนวณอัตราการเกิดปฏิกิริยา และค่าคงที่อัตรา ของปฏิกิริยาการสลายตัวของ HI ที่ 700 K ความดัน 1 บรรยากาศ (101.3 k N m⁻²) สมมติว่าเส้นผ่าศูนย์กลางการชนเป็น 350 pm.

วิธีทำ จำนวนโมเลกุล ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร (n) หาได้จาก

$$\begin{aligned} n &= \frac{PN}{RT} = \frac{(1.013 \times 10^5)(6.023 \times 10^{23})}{8.314 \times 700} \text{ molecule.m}^{-3} \\ &= 1.05 \times 10^{25} \text{ molecule.m}^{-3} \end{aligned}$$

จากสมการ (2.15)

$$\begin{aligned} Z_{AA} &= 2 n^2 d^2 \left(\frac{\pi RT}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \\ &= 2 \times (1.05 \times 10^{25})^2 \times (3.5 \times 10^{-10})^2 \times \left(\frac{\pi \times 8.31 \times 700}{127.9 \times 10^{-3} \text{ kg}} \right)^{\frac{1}{2}} \\ &\qquad\qquad\qquad \text{molecule.m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \\ &= 1.02 \times 10^{34} \text{ molecule.m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 v &= 2 Z_{AA} \exp(-E_a/RT) \text{ molecule} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \\
 &= 2 \times 1.02 \times 10^{34} \exp\left(-\frac{184000}{8.314 \times 700}\right) \\
 &= 3.75 \times 10^{20} \text{ molecule} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \\
 &= \frac{3.75 \times 10^{20}}{6.02 \times 10^{23}} = 6.23 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}
 \end{aligned}$$

หาค่าคงที่อัตราจากสมการ (2.23)

$$\begin{aligned}
 k_r &= 4 \times (3.5 \times 10^{-10})^2 \left(\frac{\pi \times 8.31 \times 700}{127.9 \times 10^{-3}}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{184000}{8.31 \times 700}\right) \\
 &= 3.40 \times 10^{-30} \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \\
 &= 3.40 \times 10^{-30} \times 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \\
 &= 2.05 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}
 \end{aligned}$$

ค่าที่ได้จากการทดลองได้ค่าคงที่อัตราเท่ากับ $1.57 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ซึ่งใกล้เคียงกับค่าที่คำนวณได้ อย่างไรก็ตามมีปฏิกิริยาเคมีน้อยชนิดที่จะได้ผลแบบนี้ ส่วนใหญ่ไม่ว่าจะเป็นปฏิกิริยาในสถานะก๊าซ หรือในสารละลาย ค่าคงที่อัตราซึ่งเป็นค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาในกรณีความเข้มข้นเป็นหนึ่งนั่นเอง มักจะมีค่าน้อยกว่าที่คำนวณได้จากทฤษฎีการชนเสมอ เพื่อที่จะแก้ปัญหาการเบี่ยงเบนไปจากความเป็นจริง อาจคิดได้ว่า นอกจากโมเลกุลที่เข้าชนจะต้องมีพลังงานสูงพอถึงค่าพลังงานกระตุ้นแล้วก็ตาม โมเลกุลนั้น ๆ อาจจะไม่เกิดปฏิกิริยาที่ได้ จนกว่าจะมีการชนกันในทิศทางที่เหมาะสม เนื่องจากต้องมีการสร้างพันธะใหม่ ดังนั้นจำเป็นที่ว่ นอกจากจะต้องให้มีพลังงานเพียงพอแล้ว ยังต้องมีทิศทางที่เหมาะสมอีกด้วย เพราะฉะนั้นจะแก้ไขโดยคูณแฟกเตอร์หนึ่งเข้าไปในสมการที่ (2.26) จะได้

$$k_r = p Z_{AB} \exp(-E_a/RT) \dots (2.28)$$

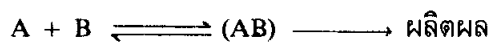
เรียก p ว่า steric factor หรือ probability factor เป็นเทอมที่ใช้แก้ไขเกี่ยวกับทิศทาง

การชนกันให้เหมาะสม ปกติค่านี้จะมีค่าใกล้ ๆ 1 เช่น ในปฏิกิริยาการสลายตัวของ HI ไปจนถึง 10^{-5} บางครั้งถึง 10^{-8} ได้มีความพยายามที่จะศึกษาหาวิธีการคำนวณค่า p ที่ถูกต้อง แต่ยังไม่ประสบผลสำเร็จ นอกจากนี้ยังพบว่า มีปฏิกิริยาหนึ่งโมเลกุล ในสถานะก๊าซ (Unimolecular gas-phase) และปฏิกิริยาในสารละลายจำนวนมากที่มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วกว่าที่ทำนายได้ แสดงว่าค่า p มีค่ามากกว่าหนึ่งทฤษฎีการชนจึงมีข้อเสียที่ไม่สามารถอธิบายกรณีเช่นนี้ได้

2.5) ทฤษฎีอัตราสัมบูรณ์ (Absolute rate theory)

อาจเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า ทฤษฎีแอคติเวเตดคอมเพลกซ์ (activated complex theory) หรือทฤษฎีทรานซิชันสเตต (Transition-state theory) ซึ่งก็อาศัยทฤษฎีการชนเช่นเดียวกัน แต่วิวัฒนาการขึ้นมามากกว่า โดยที่นอกจากจะพิจารณาเพียงการชนอย่างเดียว ทฤษฎีนี้ใช้หลักทางเทอร์โมไดนามิกส์อีกด้วย โดยอาศัยสมมติฐานของสภาวะสมดุล (equilibrium hypothesis) และตั้งสมมติฐานว่าในการเกิดปฏิกิริยาเคมีนั้น ก่อนที่สารตั้งต้นจะเปลี่ยนไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ จะต้องผ่านสถานะทรานซิชัน (transition state) โดยการเกิดเป็นแอคติเวเตดคอมเพลกซ์ ซึ่งอยู่ในสภาวะสมดุลกับสารตั้งต้น ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับอัตราการสลายตัวของแอคติเวเตดคอมเพลกซ์ไปเป็นผลิตภัณฑ์

พิจารณาปฏิกิริยา



เพราะฉะนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นกับความเข้มข้นของแอคติเวเตดคอมเพลกซ์ด้วย ซึ่งสามารถเขียนได้ในเทอมของค่าคงที่สมดุล

$$K^* = \frac{[(AB)^*]}{[A][B]}$$

$$[(AB)^*] = K^* [A][B]$$

ถ้าให้ความถี่ของการสลายตัวของคอมเพลกซ์ $(AB)^*$ ไปเป็นผลิตภัณฑ์ = ν เพราะฉะนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยา =

$$-\frac{d[A]}{dt} = \nu K^* [A][B] \dots (2.29)$$

ค่า K^* หาได้ในเทอมของ partition function และค่าแตกต่างของพลังงานที่สถานะพื้น (ground-state) ของสารตั้งต้นกับแอคติเวเตดคอมเพลกซ์

เพราะฉะนั้น
$$K^* = \frac{[(AB)^*]}{[A][B]} = \frac{Q^*}{Q_A Q_B} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \dots (2.30)$$

E_0 เป็นค่าพลังงานที่แตกต่างระหว่างสถานะพื้น (ground-state) ต่อโมลของสารตั้งต้นกับแอคติเวเตด คอมเพลกซ์ ซึ่งจะหมายถึงพลังงานสารตั้งต้นที่ 0K ก่อนทำปฏิกิริยา เพราะฉะนั้น E_0 จึงเป็นค่าพลังงานการกระตุ้นทางทฤษฎี (hypothetical energy of activation) ที่อุณหภูมินี้ เพราะฉะนั้น partition function ก็ต้องคิดจากระดับ zero-point ของโมเลกุลเช่นกัน ซึ่งเคยทราบมาแล้วว่าฟังก์ชันเหล่านี้ สัมพันธ์กับพลังงาน translation, rotation, vibration และพลังงาน electronic ตัวอย่างเช่น โมเลกุล A ประกอบด้วย N_A อะตอมจะมี $3 N_A$ partition function ซึ่งมีการเคลื่อนที่แบบ translation 3 rotation 3 (ถ้าโมเลกุลเป็นเส้นตรงจะมีค่า 2) เพราะฉะนั้นการเคลื่อนที่แบบ vibration จะเหลือ $3N_A - 6$ (ถ้าโมเลกุลเป็นเส้นตรง จะมี $3N_A - 5$) กรณีที่แอคติเวเตดคอมเพลกซ์ ประกอบด้วย $N_A + N_B$ อะตอม แพลคเตอร์ vibration จะเท่ากับ $3(N_A + N_B) - 6$ (ถ้าคอมเพลกซ์เป็นเส้นตรงก็เท่ากับ $3(N_A + N_B) - 5$) แต่เนื่องจากการเคลื่อนที่ของคอมเพลกซ์ $(AB)^*$ บนจุดสูงสุดของกำแพง พลังงานจะสูญเสีย vibration ไป 1 เพื่อให้ $(AB)^*$ สลายตัวไปเป็นผลิตภัณฑ์ เพราะฉะนั้น vibration จะเหลือเพียง $3(N_A + N_B) - 7$ degree of freedom สำหรับ vibration ที่สูญเสียไป 1 degree of freedom คำนวณได้จากแฟคเตอร์ $\frac{1}{1 - \exp(-\frac{h\nu}{kT})}$ ในช่วง $\nu \rightarrow 0$

$$\lim_{\nu \rightarrow 0} \frac{1}{1 - \exp(-h\nu/kT)} = \frac{1}{1 - (1 - h\nu/kT)} = \frac{kT}{h\nu}$$

ค่าคงที่ของสมการเขียนแทนได้ด้วยเทอมนี้ และแทน Q^* ด้วย Q^* ซึ่งหมายถึงว่ามี vibration เพียง $3(N_A + N_B) - 7$ degree of freedom (สำหรับโมเลกุลที่เป็นเส้นตรง เท่ากับ $3(N_A + N_B) - 6$) เพราะฉะนั้นแทน $Q^* = Q^* \cdot \frac{kT}{h\nu}$ ในสมการ (2.30)

$$K^* = \frac{[(AB)^*]}{[A][B]} = \frac{Q^*}{Q_A Q_B} \cdot \frac{kT}{h\nu} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \dots (2.31)$$

คูณไขว้ค่า ν กับ $(A)(B)$

$$\nu [(AB)^*] = [A][B] \frac{Q^*}{Q_A Q_B} \cdot \frac{kT}{h} \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \dots (2.32)$$

เทียบสมการ (2.32) กับ (2.29) จะเห็นว่า สมการ (2.32) ก็คืออัตราการเกิดปฏิกิริยานั่นเอง

$$\text{เพราะฉะนั้น} \quad - \frac{d[A]}{dt} = [A][B] \frac{Q_* k T}{Q_A Q_B h} \exp\left(\frac{-E_o}{RT}\right) \quad \dots (2.33)$$

เทียบกับสมการอัตราดิฟเฟอเรนเชียล เมื่อ k_r เป็นค่าคงที่อัตรา

$$= \frac{d[A]}{dt} = k_r [A][B] \quad \dots (2.34)$$

$$\text{เพราะฉะนั้น} \quad k_r = \frac{kT}{h} \cdot \frac{Q_*}{Q_A Q_B} \cdot \exp\left(\frac{-E_o}{RT}\right) \quad \dots (2.35)$$

ค่า $\frac{kT}{h}$ มีค่าประมาณ $6 \times 10^{12} \text{ sec}^{-1}$ ที่ 300 K

2.5.1) การนำทฤษฎีอัตราสัมบูรณ์ไปใช้ประโยชน์

พิจารณาปฏิกิริยาระหว่างอะตอม A และอะตอม B ก่อน



ถ้าให้ N_A, N_B เป็นจำนวนอะตอมของ A และ B ตามลำดับ และให้ q_T, q_R และ q_V เป็น partition function ต่อ degree of freedom สำหรับการเคลื่อนที่แต่ละแบบ เพราะฉะนั้นเขียนได้ว่า

$$\begin{aligned} Q_A &= (q_T)^t (q_R)^r (q_V)^v \\ Q_B &= (q_T)^t (q_R)^r (q_V)^v \\ Q_* &= (q_T)^t (q_R)^r (q_V)^{v-1} \end{aligned}$$

t, r, v หมายถึง จำนวน degree of freedom ของการเคลื่อนที่แต่ละแบบ เพราะฉะนั้นกรณีอะตอม A และ B จะมีเพียง translation อย่างเดียว 3 degree of freedom

เพราะฉะนั้น

$$\begin{aligned} Q_A &= (q_T)^3 (q_R)^0 (q_V)^0 \\ &= (q_T)^3 \end{aligned}$$

และ $Q_B = (q_T)^3$ ด้วย

สำหรับ Q_x หากจากอะตอมคู่ เป็นเส้นตรง เพราะฉะนั้น $V = 3(N_A + N_B) - 5 - 1$

$$\begin{aligned} Q_x &= (q_T)^3 (q_R)^2 (q_V)^{3 \times 2 - 5 - 1} \\ &= (q_T)^3 (q_R)^2 q_V^0 \\ &= (q_T)^3 (q_R)^2 \end{aligned}$$

นำค่า Q_A , Q_B และ Q_x ที่ได้ไปแทนค่าในสมการ (2.35) จะได้

$$\begin{aligned} k_r &= \frac{k T}{h} \frac{(q_T)^3 (q_R)^2 \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)}{(q_T)^3 (q_T)^3} \\ &= \frac{kT}{h} \frac{(q_R)^2 \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)}{(q_T)^3} \quad \dots (2.36) \end{aligned}$$

ค่า q_T , q_R , q_V ได้จากตาราง 2.1

ตาราง 2.1 แสดง partition function ต่อ degree of freedom

Motion	Degree of freedom	Partition function degree of freedom	Order of magnitude
Translational	3	$q_T = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}}{h}$	$10^{24} - 10^{25}$
Rotational (linear molecule)	2	} $q_R = \frac{(8\pi^2 IkT)^{\frac{1}{2}}}{h}$	$10 - 10^2$
Rotational (nonlinear molecule)	3		
Vibrational (linear molecule)	3N-5	} $q_V = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)}$	1 - 10
Vibrational (nonlinear molecule)	3N-6		

แทนค่า q_T, q_R จากตารางลงในสมการ (2.36) และแทน $I = d_{AB}^2 \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$

เมื่อ d_{AB} เป็นระยะห่างของอะตอมในแอคติเวเตด คอมเพลกซ์ จะได้

$$k_r = d_{AB}^2 \left(8\pi kT \frac{m_A + m_B}{m_A m_B} \right)^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

$$= d_{AB}^2 \left(\frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \dots (2.37)$$

หน่วยที่ได้จะเป็น $\text{molecule}^{-1} \text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ถ้าจะให้เป็น $\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ก็คูณด้วยเลขอาโวกาโดร (N)

$$k_r = N d_{AB}^2 \left(\frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \dots (2.38)$$

เปรียบเทียบสมการ (2.38) กับสมการ (2.27) ของทฤษฎีการชน จะเห็นว่าต่างกันเพียง E_0 กับ E_a เท่านั้น

พิจารณาในปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลบ้าง กรณีเป็น nonlinear

$$Q_A = q_T^3 q_R^3 q_V^{3N_A - 6}$$

$$Q_B = q_T^3 q_R^3 q_V^{3N_B - 6}$$

$$Q_{\ddagger} = q_T^3 q_R^3 q_V^{3(N_A + N_B) - 7}$$

แทนค่าในสมการ (2.35) จะได้

$$k_r = \frac{kT \cdot q_V^5}{h \cdot q_T^3 \cdot q_R^3} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \dots (2.39)$$

ค่าต่าง ๆ ข้างหน้าเทอม exponential (preexponential) ของสมการ (2.35) ของปฏิกิริยานิตต่าง ๆ แสดงไว้ให้ในตาราง 2.2

พิจารณาจากสมการ (2.39) ถ้าแทนค่า q_T , q_R และ q_V แล้วค่า k_T ที่ได้จะแตกต่างไปจากสมการ (2.27) ของทฤษฎีการชน แสดงว่าในปฏิกิริยาที่ไม่เลกุลเป็น nonlinear จะได้ค่า k_T ต่างจากที่ได้จากทฤษฎีการชน

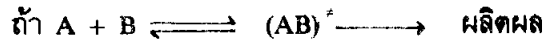
ตาราง 2.2 แสดงค่า preexponential ของสมการ (2.35) สำหรับปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ

ชนิดของปฏิกิริยา	เทอม pre-exponential	ค่าที่ปรากฏที่ 25 °C	
		molecule ⁻¹ .m ³ .s ⁻¹	mol ⁻¹ .dm ³ .s ⁻¹
atom + atom → diatomic	$\frac{kT}{h} \cdot \frac{q_R^2}{q_T^3}$	10 ⁻¹⁵	10 ¹²
atom + linear → linear	$\frac{kT}{h} \cdot \frac{q_V^2}{q_T^3}$	10 ⁻¹⁷	10 ¹⁰
atom + linear → nonlinear	$\frac{kT}{h} \cdot \frac{q_V q_R}{q_T^3}$	10 ⁻¹⁶	10 ¹¹
atom + nonlinear → nonlinear	$\frac{kT}{h} \cdot \frac{q_V^2}{q_T^3}$	10 ⁻¹⁷	10 ¹⁰
linear+linear → nonlinear	$\frac{kT}{h} \cdot \frac{q_V^3}{q_T^3 q_R}$	10 ⁻¹⁹	10 ⁸
nonlinear+nonlinear → nonlinear	$\frac{kT}{h} \cdot \frac{q_V^5}{q_T^3 q_R^3}$	10 ⁻²⁰	10 ⁷

2.6) สูตรทางเทอร์โมไดนามิกส์ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา

(The thermodynamical formulation of reaction rates)

เนื่องจากการใช้ partition function จำนวนค่าคงที่อัตรา อาจจะมีปัญหาที่เราไม่ทราบโครงสร้างที่แน่นอนของแอคติเวตคอมเพลกซ์ ในกรณีของก๊าซเราใช้โครงสร้างโมเลกุล (molecular structure) มาช่วยหา partition function ที่ถูกต้องได้ แต่กรณีปฏิกิริยาในสารละลาย partition function ที่หาได้อาจไม่ถูกต้องนัก เพราะผลของตัวทำละลาย (solvent effect) ดังนั้นเพื่อให้ทฤษฎีอัตราสัมบูรณ์นำไปใช้ได้ผลดี จึงต้องทำสมการของทฤษฎีอัตราสัมบูรณ์ให้อยู่ในเทอมทางเทอร์โมไดนามิกส์



$$K^{\ddagger} = \frac{[(AB)^{\ddagger}]}{[A][B]} = \frac{Q^{\ddagger}}{Q_A Q_B} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \dots (2.40)$$

เปรียบเทียบสมการ (2.40) กับ (2.35) จะได้

$$k_r = \frac{kT}{h} K^{\ddagger} \dots (2.41)$$

K^{\ddagger} เขียนให้อยู่ในเทอมของ ΔG^{\ddagger} ได้คือ

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

สมการ (2.41) จะได้เป็น

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

โดยปกติ พลังงานอิสระ (free energy) วัดไม่ได้ จึงต้องเปลี่ยนให้อยู่ในเทอมของเอนโทรปี (entropy) และเอนทาลปี (enthalpy) ของการกระตุ้น คือ ΔS^{\ddagger} และ ΔH^{\ddagger} ตามลำดับ

$$\Delta G^{\ddagger} = \Delta H^{\ddagger} - T \Delta S^{\ddagger}$$

เพราะฉะนั้น

$$k_r = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^{\ddagger}}{RT}\right) \dots (2.42)$$

สมการนี้ศึกษาโดย ไวน์นี่-โจนส์ (Wynne-Jones) กับไอรिंग (Eyring) ถ้า k_f มีหน่วยเป็น $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ แล้วสถานะมาตรฐานสำหรับพลังงานอิสระ และเอนโทรปีของการกระตุ้น จะเป็น $1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

สมการ (2.42) อาจเปลี่ยน ΔH^\ddagger ให้อยู่ในเทอมที่สามารถหาได้จากการทดลอง คือ E_{exp} (experimental energy of activation) เนื่องจากค่า K^\ddagger แปรตามอุณหภูมิ จากสมการ (2.2)

$$\frac{d \ln K^\ddagger}{dT} = \frac{\Delta E^\ddagger}{RT^2} \quad \dots (2.43)$$

จากสมการ (2.41) เราใส่ \ln เข้าไปแล้วดิฟเฟอเรนเชียล

$$\frac{d \ln k_f}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln K^\ddagger}{dT} \quad \dots (2.44)$$

แทนสมการ (2.43) ใน (2.44)

$$\frac{d \ln k_f}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta E^\ddagger}{RT^2} = \frac{RT + \Delta E^\ddagger}{RT^2} \quad \dots (2.45)$$

เทียบกับสมการ (2.8) คือ

$$\frac{d \ln k_f}{dT} = \frac{E_{\text{exp}}}{RT^2}$$

เพราะฉะนั้น

$$E_{\text{exp}} = RT + \Delta E^\ddagger \quad \dots (2.46)$$

จาก

$$\Delta H^\ddagger = \Delta E^\ddagger + P\Delta V^\ddagger$$

$$\Delta E^\ddagger = \Delta H^\ddagger - P\Delta V^\ddagger$$

แทนค่า ΔE^\ddagger ในสมการ (2.46)

$$E_{\text{exp}} = \Delta H^\ddagger - P\Delta V^\ddagger + RT \quad \dots (2.47)$$

ΔV^\ddagger วัดไม่ได้ต้องเปลี่ยนโดยอาศัยความสัมพันธ์

$$P\Delta V^\ddagger = \Delta n^\ddagger RT$$

กรณีปฏิกิริยา unimolecular $\Delta n^\ddagger = 0$ เพราะฉะนั้น ΔV^\ddagger เป็น 0 ด้วย ในสารละลายก็เช่นเดียวกัน พบว่า ΔV^\ddagger เปลี่ยนแปลงน้อยมาก เพราะฉะนั้น สมการ (2.47) จะกลายเป็น

$$E_{\text{exp}} = \Delta H^\ddagger + RT$$

และ
$$\Delta H^\ddagger = E_{\text{exp}} - RT$$

นำไปแทนในสมการ (2.42)

$$k_r = \frac{kT}{h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left[\frac{-(E_{\text{exp}} - RT)}{RT}\right]$$

หรือ
$$k_r = \frac{kT}{h} \cdot \exp\left(1 + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(\frac{-E_{\text{exp}}}{RT}\right) \dots (2.48)$$

สำหรับปฏิกิริยาของก๊าซทั่ว ๆ ไป $\Delta n^\ddagger \neq 0$ เช่นในปฏิกิริยาสองโมเลกุล (bimolecular reaction) จากสองโมเลกุล ไปเป็นหนึ่งโมเลกุลคอมเพลกซ์ $\Delta n^\ddagger = -1$

เพราะฉะนั้น
$$E_{\text{exp}} = \Delta H^\ddagger + 2 RT$$

แทนค่า ΔH^\ddagger ในสมการ (2.42)

$$k_r = \frac{kT}{h} \exp\left(2 + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \cdot \exp\left(\frac{-E_{\text{exp}}}{RT}\right) \dots (2.49)$$

เปรียบเทียบสมการ (2.48) กรณีโมเลกุลเดียว กับสมการของอาร์เรเนียสจะได้ ค่าแฟคเตอร์แห่งความถี่ (A) คือ

$$A = \frac{kT}{h} \exp\left(1 + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \dots (2.50)$$

และสมการ (2.49) กรณีสองโมเลกุลจะได้

$$A = \frac{kT}{h} \exp \left(2 + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right) \quad \dots (2.51)$$

ในรูปทั่วไป ถ้ามี n โมเลกุล จะได้

$$A = \frac{kT}{h} \exp \left(n + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right) \quad \dots (2.52)$$

ตัวอย่างที่ 2.8 จงคำนวณค่าเอนโทรปีของการกระตุ้นที่ 530°C ของปฏิกิริยาการสลายตัวของเอซิลไวนิลอีเธอร์ เมื่อค่าแฟกเตอร์แห่งความถี่เท่ากับ $2.7 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$

วิธีทำ พิจารณาจากหน่วยของแฟกเตอร์แห่งความถี่ ซึ่งให้ให้เห็นว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง เพราะฉะนั้นใช้สมการ (2.50)

$$A = \frac{kT}{h} \exp \left(1 + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right)$$

ใส่ ln $\ln A = \ln kT + 1 + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$

$$\begin{aligned} \Delta S^\ddagger &= R [2.303 \log A - 2.303 \log \left(\frac{kT}{h} \right) - 1] \\ &= 8.314 [2.303 \log (2.7 \times 10^{11} \text{ J}) - 2.303 \log \left(\frac{1.38 \times 10^{-23} \times 803}{6.626 \times 10^{-34}} \right) - 1] \\ &= -42.7 \text{ J.K}^{-1} \text{ .mol}^{-1} \end{aligned}$$

มีบางปฏิกิริยาที่มีพลังงานกระตุ้นใกล้เคียงกัน แต่พบว่าเมื่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาแตกต่างกันที่อุณหภูมิเดียวกัน แสดงว่าต้องต่างกันที่เอนโทรปีของการกระตุ้น ถ้าเราเปรียบเทียบสมการ (2.49) กับ (2.28) ในทฤษฎีการชน

$$pZ = \frac{kT}{h} \exp \left(2 + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right)$$

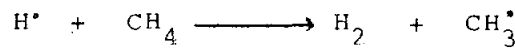
จะพบว่าค่าที่เปลี่ยนแปลงได้คือค่า p และ ΔS^\ddagger ถ้า p เข้าใกล้ 1 เอนโทรปีของการกระตุ้นจะมีค่าใกล้ศูนย์ แสดงว่าปฏิกิริยานี้มีอัตราการเกิดปกติ และใช้ทฤษฎีการชนอธิบายได้ แต่ ถ้า p มีค่าน้อยกว่า 1 ΔS^\ddagger จะมีค่าเป็นลบ นั่นคืออัตราการเกิดปฏิกิริยาจะช้ากว่าปกติ ลักษณะเดียวกัน ถ้า p มากกว่า 1 อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเร็วกว่าปกติ คือเร็วกว่าที่คำนวณได้จากทฤษฎีการชน และถ้าใช้ทฤษฎีอัตราสัมบูรณ์ ค่า ΔS^\ddagger จะเป็นบวก ค่า ΔS^\ddagger ได้จาก

$$\Delta S^\ddagger = S_{\text{สถานะกระตุ้น}} - S_{\text{สารตั้งต้น}}$$

เอนโทรปีนั้น เป็นค่าที่ชี้ให้เห็นถึงความไม่เป็นระเบียบของระบบ ถ้า ΔS^\ddagger เป็นบวก แสดงว่าที่สถานะกระตุ้นมีความเป็นระเบียบน้อยกว่าสารตั้งต้น และถ้า ΔS^\ddagger เป็นลบ แสดงว่าที่สถานะกระตุ้นมีความเป็นระเบียบมากกว่าสารตั้งต้น คือคอมเพลกซ์มีเอนโทรปีลดลง ซึ่งจะมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเสมอ.

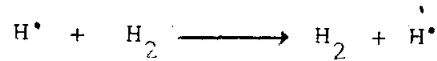
แบบฝึกหัดที่ 2

1. จงคำนวณหาค่าเอนโทรปีของการกระตุ้น ΔS^\ddagger ของปฏิกิริยา



กำหนดให้ค่า preexponential factor เท่ากับ $10^{13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ที่ 500 K

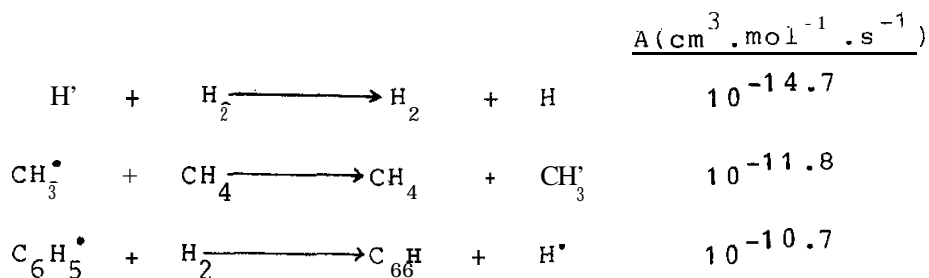
2. จงใช้ทฤษฎีอัตราสัมบูรณ์คำนวณค่า preexponential factor สำหรับค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยา



ที่ 500 K โดยสมมติว่าแอกติเวเตดคอมเพล็กซ์เป็นเส้นตรง และอะตอมอยู่ห่างกัน 1.8×10^{-10} เมตร และค่า partition function ของการ vibrate เท่ากับ 1

3. ในการทดลองหาค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยา $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ พบว่าการทดลองที่ 556 K ได้ค่าคงที่อัตรา $3.52 \times 10^{-7} \text{ liter} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$. ถ้าเปลี่ยนเป็นที่ 781 K ได้ค่าคงที่อัตรา $3.95 \times 10^{-2} \text{ liter} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$. จงคำนวณหาค่าพลังงานกระตุ้นและค่าแฟคเตอร์แห่งความถี่ของปฏิกิริยานี้

4. จงคำนวณค่า ΔS^\ddagger จาก preexponential factor ของปฏิกิริยาสองโมเลกุลข้างล่างนี้ที่อุณหภูมิห้อง



5. ในปฏิกิริยาอันดับหนึ่งของการสลายตัวของก๊าซโพพริลีนออกไซด์ $\Delta H^\ddagger = 56.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. และ $\Delta S^\ddagger = 6 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. ที่ 285°C จงคำนวณ

ก) แฟคเตอร์แห่งความถี่ A

ข) ค่าคงที่อัตราที่ 285°C

6. ค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งในการสลายตัวของ $C_2H_5Br(g)$ มีค่าเป็น $(3.8 \times 10^{14} s^{-1}) e^{-55,000/RT}$ โดยที่ค่าพลังงานกระตุ้นมีหน่วยเป็น $cal.mol^{-1}$ จงคำนวณ ก) ΔH^\ddagger ข) ΔS^\ddagger ที่ $500^\circ C$

7. ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของ $[CH_2]_6C(CH_3)Cl$ ใน 80% เอทานอล เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง ค่าคงที่อัตรา ทำการทดลองโดย H.C. Brown และ M. Borkowski ได้ผลตามตาราง

t(๕)	0	25	35	45
k(s ⁻¹)	1.06×10^{-5}	3.19×10^{-4}	9.86×10^{-4}	2.92×10^{-3}

ก) จงเขียนกราฟระหว่าง $\log k$ กับ $\frac{1}{T}$ ข) จงคำนวณหาพลังงานกระตุ้น ค) จงคำนวณ pre-exponential factor.

8. จงคำนวณค่า ΔS^\ddagger และ ΔH^\ddagger สำหรับปฏิกิริยาการสลายตัวของ N_2O_5 ที่ความดันสูง ปฏิกิริยานี้เป็นอันดับหนึ่ง มีค่าคงที่อัตราเท่ากับ $3.35 \times 10^{-5} sec^{-1}$ ที่ $25^\circ C$ และ $0.0048 sec^{-1}$ ที่ $65^\circ C$

9. ค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาอันดับสอง $CH_3CHO + I_2^- \rightarrow CH_3I + CO + I_2^-$ เปลี่ยนไปตามอุณหภูมิดังตาราง :-

T(K)	630	645	660	675	695
k (dm ³ .mol ⁻¹ .sec ⁻¹)	12	22	41	76	140

จงคำนวณหาค่า A และพลังงานกระตุ้น และใช้ทฤษฎีอัตราสัมบูรณ์ คำนวณหา ΔS^\ddagger

10. ค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาโมเลกุลเดี่ยว เป็น $4.14 \times 10^{-4} s^{-1}$ ที่ $404 K$ ถ้ากำหนดให้พลังงานกระตุ้นเป็น $108 k J.mol^{-1}$ คำนวณหา ΔS^\ddagger เอนโทรปีของการกระตุ้นที่อุณหภูมินี้

