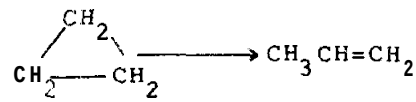
บทที่ 3
ปฏิกิริยาแบบต่าง ๆ
(Types of Reactions)

3.1) ปฏิกิริยาหนึ่งโมเลกุล *(Unimolecular Reactions)*

ในปฏิกิริยาหนึ่งโมเลกุลนั้นแอคติเวเตดคอมเพลกซ์จะประกอบด้วย โมเลกุลของสารตั้งต้นตัวเดียว ซึ่งแสดงว่าพลังงานกระตุ้นที่ได้รับมาเกิดจากการชนกันกับโมเลกุลอื่น ๆ ปฏิกิริยาหนึ่งโมเลกุลมีด้วยกัน 2 ชนิด ชนิดแรกคือการไอโซเมอไรซ์ (isomerization) เช่น การไอโซเมอไรซ์จากไซโคลโพรเพน (cyclopropane) ไปเป็น โพรพิลีน (propylene)



อีกชนิดหนึ่งเป็นการสลายตัว (decompositions) เช่นการสลายตัวของอีเธนไปเป็นเมธิลแรดดิคอล (methyl radicals)

สำหรับปฏิกิริยาการสลายตัว ได้ศึกษาในเวลาต่อมาพบว่า ส่วนใหญ่ไม่ได้เกิดในขั้นตอนเดียว แต่เกิดหลายขั้นตอนโดยกลไกของฟรีแรดดิคอล (free radical) โดยที่ในขั้นแรกจะเป็นการสลายตัวแบบโมเลกุลเดียว และการสลายตัวของอีเธนนี้ก็พบว่าขั้นตอนแรกเป็นการสลายตัวโดยความร้อน

ปัญหาจึงเกิดขึ้นที่ว่าโมเลกุลถูกกระตุ้นได้อย่างไรในปฏิกิริยาหนึ่งโมเลกุลนี้ เพราะถ้าคิดว่าถูกกระตุ้นด้วยการชนกัน จะต้องเป็นปฏิกิริยาอันดับที่สอง เนื่องจากจำนวนการชนเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นยกกำลังสอง จนกระทั่งในปี ค.ศ. 1922 ลิน เดอมานน์ (Lindemann) สามารถอธิบายได้ว่า การกระตุ้นด้วยการชนกันนั้นมีลักษณะอย่างไร จึงเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งได้ โดยมีข้อพิสูจน์ที่แน่นอน ทฤษฎีของลินเดอมานน์จึงเป็นพื้นฐานของทฤษฎียุคใหม่ของปฏิกิริยาหนึ่งโมเลกุล แม้ว่าจะต้องมีการเพิ่มเติมแก้ไขในรายละเอียดในเวลาต่อมา ก็ถือได้ว่าทฤษฎีของเขาเป็นพื้นฐานเริ่มต้นเกี่ยวกับเรื่องนี้

3.1.1) **ทฤษฎีของลินเดอมานน์** (Lindemann's Theory) ทฤษฎีของลินเดอมานน์อธิบายได้โดยใช้พื้นฐานของการชนกันแบบสองโมเลกุล คือเขาอธิบายว่าโมเลกุลของสารตั้งต้นจะถูกกระตุ้นด้วยการชนกับโมเลกุลอื่น ด้วยสมมติฐานว่าจะมีช่วงเวลา (time lag) ที่โมเลกุลจำนวนหนึ่งมีพลังงานเพียงพอที่จะผ่านไปเป็นผลิตผลได้ โดยไม่ต้องรับพลังงานจากส่วนใดอีก โมเลกุลพวกนี้จะเรียกว่า โมเลกุล 'energized' โดยที่โมเลกุล 'energized' นี้จะเปลี่ยนไปเป็นผลิตผล ด้วยอัตราเร็วที่ต่ำมาก เมื่อเทียบกับ อัตราเร็วที่โมเลกุลเหล่านั้นลดพลังงานลงโดยการชน กลับไปเป็นสารตั้งต้น นั่นก็คือ โมเลกุล 'energized' จะอยู่ในสภาวะสมดุลกับโมเลกุลตั้งต้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาจึงขึ้นกับความเข้มข้นของโมเลกุล 'energized' เพียงตัวเดียว ปฏิกิริยานี้จึงเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง แต่ถ้าความดันต่ำ ๆ อัตราการชนกันจะลดลง และอัตราการลดการกระตุ้น (deactivation) กลับไปเป็นโมเลกุลธรรมดาจะลดลงด้วย อัตราการเปลี่ยนโมเลกุล 'energized' ไปเป็นผลิตผลจะเร็วขึ้นถ้าเทียบกับอัตราการชนในขั้นตอนแรก คือโมเลกุล 2 โมเลกุลชนกัน ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นกับขั้นตอนแรกซึ่งเป็นอัตราการกระตุ้นไปเป็นโมเลกุล 'energized' และเป็นปฏิกิริยาอันดับสอง เราอาจเขียนกลไกการกระตุ้นและลดการกระตุ้นได้เป็น

$$A + A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A^* + A$$

A เป็นโมเลกุลสารตั้งต้น และ A* เป็นโมเลกุล 'energized' k_1 เป็นค่าคงที่อัตราการกระตุ้น ส่วน k_{-1} เป็นค่าคงที่อัตราการลดการกระตุ้น ปฏิกิริยาย่อยอีกขั้นหนึ่งคือการสลายตัวหรือการไอโซเมอไรซ์ของโมเลกุล 'energized' คือ

$$A^* \xrightarrow{k_2} \text{ผลิตผล}$$

ใช้ steady-sate approximation จะได้

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A]^2 - k_{-1}[A^*][A] - k_2[A^*] = 0 \quad \ldots (3.1)$$

จากสมการ (3.1) หาความเข้มข้นของโมเลกุล 'energized' ได้

$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_{-1}[A] + k_2} \quad \ldots (3.2)$$

เพราะฉะนั้นอัตราการเกิดผลิตผล

$$v = k_2[A^*] = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1}[A]+k_2} \quad ....(3.3)$$

พิจารณาสมการ (3.3) ถ้าที่ความดันสูงเพียงพอ อัตราการลดการกระตุ้น (deactivation) จะเร็วมาก เมื่อเทียบกับอัตราการเปลี่ยนไปเป็นผลิตผล นั่นคือ

$$k_{-1}[A] >> k_2$$

เพราะฉะนั้น สมการ (3.3) จะกลายเป็น

$$v = \frac{k_1 k_2 [A]}{k_{-1}} = k_\infty [A] \quad ....(3.4)$$

เพราะฉะนั้นจะเห็นว่าปฏิกิริยาเป็นอันดับหนึ่ง โดยที่ k_∞ เป็นค่าคงที่อัตราที่ความดันสูง มีค่าเท่ากับ $k_1 k_2 / k_{-1}$ ในกรณีที่ความดันต่ำ อัตราการลดการกระตุ้นจะต่ำกว่าอัตราการเกิดผลิตผล คือ $k_{-1}[A] << k_2$ อัตราการเกิดปฏิกิริยาจากสมการ (3.3) จะกลายเป็น

$$v = k_1 [A]^2 \quad .....(3.5)$$

กรณีนี้จะเห็นว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับสอง

การเปลี่ยนแปลงจากอันดับหนึ่งไปเป็นอันดับสอง ตามความดันที่ลดลงนี้ ทฤษฎีของลินเดอมานน์อธิบายได้ผลดีพอสมควรเมื่อเทียบกับผลการทดลอง ในแง่คุณภาพ (qualitative) แต่ในแง่ของปริมาณ (quantitative) ยังไม่สมบูรณ์เพียงพอต้องแก้ไขบ้าง ซึ่งพิจารณาได้ดังต่อไปนี้

ถ้าให้ k' เป็นสัมประสิทธิ์ของอัตรา (rate coefficient) ที่เปลี่ยนไปตามความดัน เพราะฉะนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยา

$$v = k'[A] \quad .....(3.6)$$

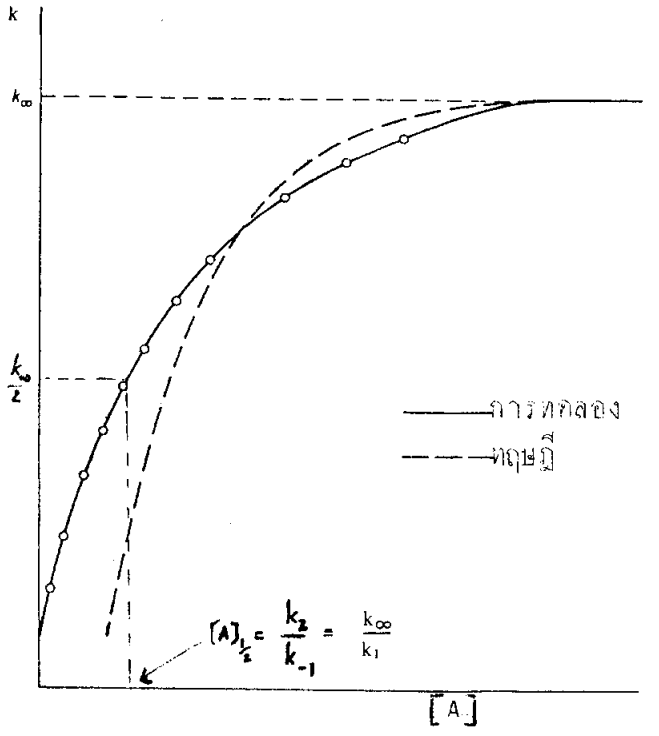
จากสมการ (3.3) เทียบกับสมการ (3.6) จะได้

$$k' = \frac{k_1 k_2 [A]}{k_{-1}[A] + k_2}$$

เอา $k_{-1}[A]$ หารบนและล่างจะได้

$$k' = \frac{k_\infty}{1 + k_{2/k_{-1}} . [A]} \qquad \ldots.(3.7)$$

เขียนกราฟระหว่าง k' กับ [A] จะได้กราฟตามรูป 3.1 k' จะมีค่าคงที่ที่ความดันสูง และจะเป็นศูนย์ที่ความดันต่ำ



รูปที่ 3.1 กราฟระหว่าง k' กับ [A] ของปฏิกิริยาหนึ่งโมเลกุล

ในสมการ (3.7) จะได้ $k' = \frac{k_\infty}{2}$ ถ้า

$$k_{-1}[A]_{\frac{1}{2}} = k_2$$

ถ้าเอา k_1 คูณและหารด้วย k_{-1} ทั้งสองข้าง จะได้

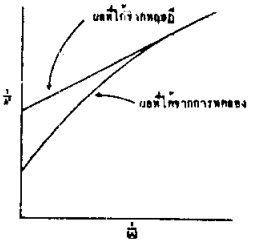
$$k_1[A]_{\frac{1}{2}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} = k_\infty$$

$$[A]_{\frac{1}{2}} = \frac{k_\infty}{k_1}$$

จะเห็นได้ว่า $[A]_{\frac{1}{2}}$ จากการทดลองกับทฤษฎีของลินเดอมานน์นั้นแตกต่างกัน เรามาพิจารณาค่า k_∞ นั้นเป็นค่าคงที่อัตราอันดับหนึ่งที่ความดันสูง และได้จากการทดลอง จึงไม่มีปัญหา ค่า $[A]_{\frac{1}{2}}$ ที่แตกต่างกันระหว่างผลการทดลองกับทฤษฎีของลินเดอมานน์ จึงน่าจะมาจาก k_1 ซึ่งถ้าหากนำสมการ (3.7) มาเขียนใหม่เป็น

$$\frac{1}{k'} = \frac{k_{-1}}{k_1 k_2} + \frac{1}{k_1[A]} \quad \ldots(3.8)$$

นำไปเขียนกราฟระหว่าง $\frac{1}{k'}$ กับ $\frac{1}{[A]}$ จะให้กราฟเส้นตรง แต่ผลการทดลองจะเบี่ยงเบนออกจากเส้นตรงช่วงความดันสูง ตามรูป 3.2 ซึ่งการเบี่ยงเบนนี้เกิดเนื่องจากว่า จุดตัดแกนตั้งคือ $\frac{k_{-1}}{k_1 k_2}$ แสดงว่าผลจากทฤษฎีได้ค่าสูงเกินไป การแก้ไขก็แก้ไขโดยแก้ค่า k_2 ให้สูงขึ้นซึ่งจะอธิบายโดยทฤษฎีของคาสเสล (Kassel) ไรซ์ (Rice) และแรมสเปอร์เจอร์ (Ramsperger) ในหัวข้อต่อไป



รูปที่ 3.2 กราฟระหว่าง $\frac{1}{k'}$ กับ $\frac{1}{[A]}$

มีกรณีที่ทดลองแล้วได้กราฟเส้นตรงตามทฤษฎีของลินเดอมานน์ คือให้ความดันของสารตั้งต้นคงที่ แต่เปลี่ยนความดันรวมโดยการใส่กาซเฉื่อย เช่น กาซไนโตรเจน หรือ กาซอาร์กอน เป็นต้น ถ้าใช้สัญญลักษณ์ I กลไก จะเขียนได้เป็น

$$A + I \underset{k_{-1}}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} A^* + I$$

$$A^* \xrightarrow{k_2} \text{ผลิตผล}$$

ใช้ steady-state approximation จะได้

$$v = \frac{k_1 k_2 [A][I]}{k_{-1}[I] + k_2}$$

ที่ความดันสูง $k_{-1}[I] >> k_2$ เพราะฉะนั้น

$$v = \frac{k_1 k_2 [A]}{k_{-1}} = k_\infty [A]$$

ตรงกับสมการ (3.4)

ที่ความดันต่ำ $k_{-1}[I] << k_2$ เพราะฉะนั้น

$$v = k_1 [A][I]$$

ปฏิกิริยาจะมีอันดับเป็นหนึ่งเมื่อเทียบกับ [A] หรือ [I]
ถ้าเขียนอัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็น

$$v = k' [A]$$

k′เป็นสัมประสิทธิ์ของอัตราที่มีค่าคงที่ เท่ากับ k_∞ (หรือ $\frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$) ที่ความดันสูง และมีค่าเท่ากับ $k_1 [I]$ มีความดันต่ำ ถ้าเขียนในรูปทั่วไปจะได้เป็น

$$k' = \frac{k_1 k_2 [I]}{k_{-1}[I] + k_2}$$

หรือเขียนเป็น $$\frac{1}{k'} = \frac{k_{-1}}{k_1 k_2} + \frac{1}{k_1 [I]}$$

เขียนกราฟระหว่าง $\frac{1}{k}$, กับ $\frac{1}{[I]}$ จะได้กราฟเส้นตรงแสดงให้เห็นว่ากาซเฉื่อยที่ใส่ลงไปสามารถกระทำให้โมเลกุลสารตั้งต้นถูกกระตุ้นและลดการกระตุ้นได้เช่นกัน การทดลองนี้เป็นการแสดงให้เห็นกลไกของปฏิกิริยาหนึ่งโมเลกุล ของทฤษฎีของลินเดอมานน์

3.1.2) **ทฤษฎีของฮินเชลวูด** (Hinshelwood's thoery)

พิจารณารูป 3.1 จะเห็นได้ว่าค่า $[A]_{\frac{1}{2}}$ ที่ได้จากทฤษฎีมีค่ามากกว่าที่ได้จากการทดลอง ซึ่งหมายความว่า ค่า k_1 จากทฤษฎีของลินเดอมานน์มีค่าน้อยกว่าที่ควรจะเป็นที่ความดันต่ำ ๆ เพราะว่า $[A]_{\frac{1}{2}} = k_\infty / k_1$ ฮินเชลวูดเป็นผู้อธิบายข้อผิดพลาดนี้ได้ โดยเขาตั้งสมมติฐานว่า ค่าคงที่อัตราในขบวนการที่โมเลกุลเปลี่ยนไปเป็นโมเลกุล 'energized' คือ k_1 นั่นน่าจะมีค่ามากกว่าขบวนการลดการกระตุ้นกลับไปเป็นโมเลกุลธรรมดา (k_{-1}) เนื่องจากอัตราการกระตุ้นขึ้นกับจำนวน degree of freedom ของ vibration ในโมเลกุล โมเลกุลใดมีจำนวน degree of freedom ของ vibration มาก ก็มีโอกาสรับพลังงานสำหรับการกระตุ้นได้มาก เนื่องจากพลังงานสามารถจะกระจายไปตาม degree of freedom เหล่านี้

กรณีที่โมเลกุลมี S degree of freedom ของ vibration จะได้ค่าคงที่อัตราเป็น

$$k_1 = \frac{Z_1}{(S-1)!}\left(\frac{E^*}{RT}\right)^{S-1} e^{-E^*/RT} \qquad .....(3.9)$$

Z_1 เป็นจำนวนการชนกันของสองโมเลกุล และ E^* เป็นพลังงานที่ต้องการในการกระตุ้น เปรียบเทียบสมการ (3.9) กับสมการที่ได้จากทฤษฎีการชน

$$k_1 = Z_1 e^{-E^*/RT} \qquad .....(3.10)$$

สมการ (3.9) จะให้ค่า k_1 มากกว่า ในสมการ (3.10) พิจารณาตัวอย่าง

ตัวอย่าง 3.1 จงคำนวณแฟคเตอร์แห่งความถี่ สำหรับปฏิกิริยาซึ่งมีพลังงานกระตุ้น 200 kJ. mol^{-1} และ S = 6 ที่ 300 K สมมติว่าความถี่ของการชนเท่ากับ $10^{12} dm^3.mol^{-1}.s^{-1}$

วิธีทำ แฟคเตอร์แห่งความถี่ ในสมการ (3.9) ของฮินชิลวูด ก็คือ preexponential term

$$\frac{Z_1}{(S-1)!}\left(\frac{E^*}{RT}\right)^{S-1} = \frac{10^{12}}{5!}\left(\frac{200\times10^3}{8.31\times300}\right)^5 dm.^3 mol^{-1}.s^{-1}$$

$$= 2.8\times10^{19}\ dm^3.mol^{-1}.s^{-1}$$

ถ้าคำนวณค่า preexponential term ในสมการ (3.10) คือ Z_1 จะได้ $10^{12} dm^3.mol^{-1}$ s^{-1} จะเห็นว่าต่างกันอยู่ประมาณ 10^7 ซึ่งชี้ให้เห็นว่าอัตราการกระตุ้นจะสูงขึ้นตามสมมติฐานของฮินเชลวูด และเป็นการแก้ไขทฤษฎีของลินเดอมานน์ ในช่วงความดันต่ำ ในทางปฏิบัติแล้วการหาค่า S ในทฤษฎีของฮินเชลวูด จะใช้วิธี trial and error และเป็นไปได้เสมอที่จะได้ค่า S ออกมาเท่ากับ หรือน้อยกว่า จำนวน normal modes ทั้งหมดในโมเลกุล แต่ค่าที่ดีที่สุดคือ เมื่อ S เท่ากับครึ่งหนึ่งของจำนวน modes ทั้งหมด จะได้ผลใกล้เคียงกับการทดลอง จุดอ่อนของทฤษฎีฮินเชลวูดอยู่ที่วิธีการหาค่า S ซึ่งทำให้ได้ค่า k_1 สูงเกินไป และ k_2 ต่ำกว่าปกติ

ทฤษฎีของฮินเชลวูด และทฤษฎีใหม่ ๆ ต่อมาที่พยายามปรับปรุงทฤษฎีของลินเดอมานน์ สำหรับปฏิกิริยาหนึ่งโมเลกุล ให้ดีที่สุด โดยใช้พื้นฐานของลินเดอมานน์เป็นสำคัญ เขียนกลไก ได้คือ

$$A + A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A^* + A$$

$$A^* \xrightarrow{k_2} A^{**}$$

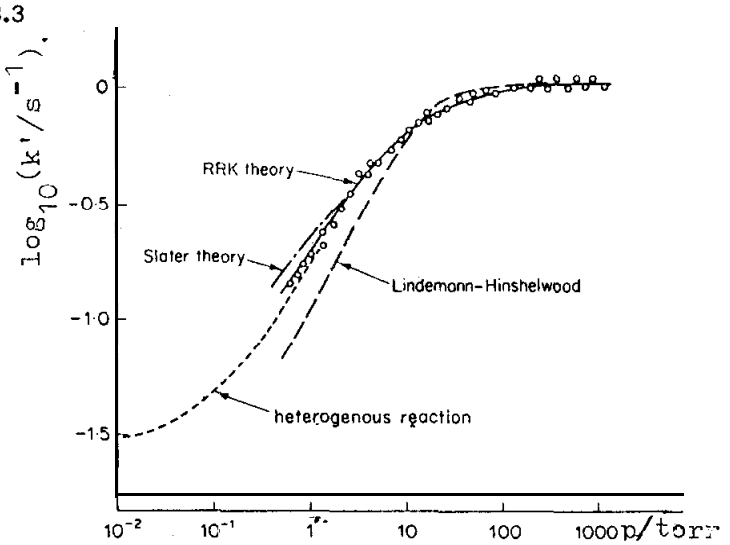
$$A^{**} \xrightarrow{k_2^{**}} \text{ผลิตผล}$$

A** เป็นแอคติเวเตดคอมเพลกซ์ ที่สามารถผ่านไปเป็นผลิตผลได้ ส่วน A* เป็นโมเลกุล 'energized' ซึ่งมีพลังงานเพียงพอที่จะกลายไปเป็นแอคติเวเตดคอมเพลกซ์ ได้โดยไม่ต้องรับพลังงานจากที่อื่น แต่จะต้องมีการเปลี่ยนแปลง vibration ก่อนจึงจะเปลี่ยนไปเป็นแอคติเวเตดคอมเพลกซ์ได้ ซึ่งอาจจะมีการเคลื่อนย้ายพลังงานไปในพันธะต่าง ๆ ตามทฤษฎีของฮินเชลวูด โมเลกุลจะถูกกระตุ้นไปเป็นโมเลกุล 'energized' ได้มากกว่าในทฤษฎีการชน และช่วงเวลานานกว่าก่อนที่เปลี่ยนไปเป็นแอคติเวเตดคอมเพลกซ์

3.1.3) ทฤษฎีของ RRK และสเลเตอร์ (RRK and Slater Theory)

คาสเสล (Kassel) ไรซ์ (Rice) และแรมสเปอร์เจอร์ (Ramsperger) ได้พยายามปรับปรุงทฤษฎีใหม่เพื่ออธิบายการเบี่ยงเบนของทฤษฎีลินเดอมานน์ กับผลการทดลองโดยเขามุ่งแก้ไข k_2 เป็นสำคัญ เราเรียกทฤษฎีของทั้งสามคนง่าย ๆ ว่า ทฤษฎี RRK ทฤษฎีนี้ตั้งสมมติฐานว่า ค่าคงที่อัตรา k_2 ของการสลายตัวของโมเลกุลที่ถูกกระตุ้น (k_2^*) จะขึ้นอยู่กับพลังงานที่มีในโมเลกุล ซึ่งมี degree of freedom ต่าง ๆ กัน ถ้าที่ความดันสูง จำนวนโมเลกุลที่ถูกกระตุ้นจะมีมากเพราะว่ามีการชนกันมาก อัตราเร็วที่คำนวณได้ จะมีค่าสูงกว่า การคำนวณจากทฤษฎีการชนธรรมดา โดยที่ใน vibrational mode จะมีการแลกเปลี่ยนพลังงานกัน จนกระทั่งมี mode ใด mode หนึ่งมีพลังงานสูงพอจะเกิดปฏิกิริยาได้ เรียกว่า critical mode เพราะฉะนั้น ถ้ามีจำนวนโมเลกุลที่ถูกกระตุ้นมาก โอกาสที่จะเกิด critical mode ก็มีมาก ค่า k_2 จะสูงขึ้น

ส่วนทฤษฎีของสเลเตอร์นั้นต่างกับของฮินเชลวูด และ RRK ตรงที่จะไม่มีการไหลไปมาของพลังงานระหว่าง mode เลย แต่ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้ เมื่อมี 'critical coordinate' เกิดในโมเลกุล คือ ความยาวพันธะ หรือผลรวมของความยาวพันธะขยายออกจนถึงจุดวิกฤต (critical) ซึ่งการขยายดังกล่าวจะเกิดเมื่อจำนวน mode ต่าง ๆ ของการ vibrate เข้ามาอยู่ในวัฏภาค (phase) เดียวกัน ข้อดีของสเลเตอร์ก็คือเข้าใจได้ง่ายกว่า RRK แต่ผลไม่แตกต่างกันมากนัก รายละเอียดของทฤษฎีทั้งสองจะยังไม่กล่าวถึงในหนังสือเล่มนี้ เพียงแต่แสดงค่าเปรียบเทียบกันให้ดูระหว่างทฤษฎีต่าง ๆ ดังรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 แสดงการเปรียบเทียบค่าที่ได้จากทฤษฎีต่าง ๆ กับการทดลองในปฏิกิริยาการไอโซเมอไรซ์ของไซโคลโพรเพน ที่ 500°C

3.2) **ปฏิกิริยาสามโมเลกุล** (Termolecular Reactions)

ปฏิกิริยาชนิดนี้จะมีสารตั้งต้น 3 โมเลกุล เข้าทำปฏิกิริยากัน ตัวอย่างเช่น

$$2\ NO + Cl_2 \longrightarrow 2\ NOCl$$

กรณีอย่างนี้ไม่สามารถอธิบายได้ด้วยการชนพร้อม ๆ กัน 3 โมเลกุลได้ ทราทซ์ (Trautz) เป็นผู้อธิบายว่า ปฏิกิริยาอันดับสาม ในสถานะกาซนี้ใช้หลักของปฏิกิริยาสองโมเลกุลได้ เพราะฉะนั้นปฏิกิริยาระหว่าง NO กับ Cl_2 เขาตั้งสมมติฐานได้เป็นสองขั้นตอน คือ

$$NO + Cl_2 \rightleftharpoons NOCl_2$$

$$NOCl_2 + NO \xrightarrow{k'} 2\ NOCl$$

ขั้นตอนแรกมีสภาวะสมดุล จะได้ค่าคงที่ของสมดุลเป็น

$$K = \frac{[NOCl_2 3}{[NO][Cl_2]}$$

และ $$[NOCl_2] = K[NO][Cl_2]$$

อัตราการเกิดผลิตผลในขั้นตอนที่สอง คือ

$$\frac{d[NOCl]}{dt} = k'[NO][NOCl_2]$$

แทนค่า $[NOCl_2]$ แล้วจะได้

$$\frac{d[NOCl]}{dt} = k'K\ [NO]^2[Cl_2]$$

ซึ่งเป็นสมการอัตราดิฟเฟอเรนเชียล ของปฏิกิริยาอันดับสาม $k_3 = k'K$ โดยวิธีการเช่นนี้เราอาจนำไปใช้อธิบายปฏิกิริยาอันดับสามในสภาวะกาซอื่น ๆ ได้

3.3 **ปฏิกิริยาซับซ้อน** (Complex Reactions)

ปฏิกิริยาเคมีหลาย ๆ ชนิดที่พบว่า ไม่ได้เกิดเพียงขั้นตอนเดียว แต่เกิดหลายขั้นตอนด้วยกันก่อนจะไปเป็นผลิตผล ปฏิกิริยาเหล่านี้มักจะมีจำนวนโมลไม่สัมพันธ์กับอันดับของปฏิกิริยา เช่น

$$2\ NO + 2\ H_2 \longrightarrow N_2 + 2\ H_2O$$

ปฏิกิริยานี้พิจารณาจากจำนวนโมลน่าจะมีอันดับ 4 แต่ผลการทดลองปรากฏว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับสาม

เขียนเป็นสมการอัตราดิฟเฟอเรนเชียลได้คือ

$$\frac{d[N_2]}{dt} = k.[NO]^2[H_2]$$

ปฏิกิริยาที่มีลักษณะเช่นนี้ เป็นตัวอย่างหนึ่งของปฏิกิริยาซับซ้อน (Complex reactions) ซึ่งมีด้วยกันหลายชนิด คือ

3.3.1) **ปฏิกิริยาต่อเนื่อง** (Consecutive reactions)

เป็นปฏิกิริยาที่เมื่อเกิดผลิตผลแล้ว ปฏิกิริยาสามารถดำเนินต่อไปได้อีก โดยผลิตผลนั้นเป็นสารตั้งต้นของปฏิกิริยาต่อไป เช่น

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k'_1} C$$

เขียนสมการอัตราดิฟเฟอเรนเชียลได้เป็น

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \qquad .....(3.11)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k'_1[B] \qquad ....(3.12)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k'_1[B] \qquad .....(3.13)$$

อินติเกรตสมการ (3.11) จะได้

$$\ln[A] = -k_1 t + \text{ค่าคงที่}$$

เมื่อ $t = 0, \quad [A] = [A]_o$ คือความเข้มข้นเริ่มต้น, ค่าคงที่ $= \ln [A]_o$

$$\ln[A] = -k_1 t + \ln[A]_o$$

เพราะฉะนั้น

$$[A] = [A]_o e^{-k_1 t} \qquad \ldots(3.14)$$

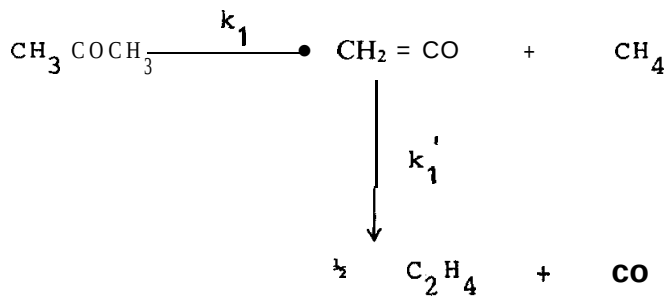
แทนค่า [A] ในสมการ (3.12) แล้วอินติเกรต จะได้

$$[B] = \frac{[A]_o k_1}{k_1' - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_1' t}) \qquad \ldots(3.15)$$

พิจารณารูป 3.4 ความเข้มข้นของสารทั้ง 3 ตัว จะเปลี่ยนแปลงไปที่เวลาต่าง ๆ
พิจารณาที่เวลา $t = 0, \quad [A] = [A]_o$
เมื่อเวลา $t = t; \quad [A] + [B] + [C] = [A]_o$ ทุก ๆ จุดที่เวลาใด ๆ
เมื่อเวลาสุดท้าย $t = t_\infty$ ความเข้มข้น $[C] = [A]_o$ เนื่องจาก [B] หมดไป
เราสามารถจะหา [C] ที่เวลาใด ๆ ได้ คือ

$$[C] = \frac{[A]_o}{k_1' - k_1} k; (1 - e^{-k_1 t}) - k_1 (1 - e^{-k_1 t}) \ldots\ldots(3.16)$$

ตัวอย่างของปฏิกิริยาแบบนี้ เช่น การสลายตัวของอาซีโตนด้วยความร้อน

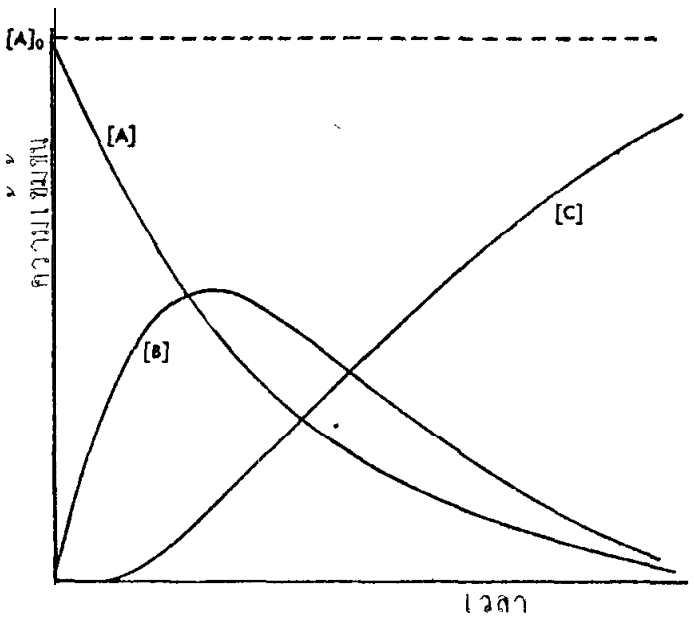


เวลาเราพบปฏิกิริยาแบบนี้ อาจจะใช้หลักของขั้นกำหนดอัตรา คือถือว่าขั้นที่มีอัตราเร็วต่ำสุด เป็นขั้นกำหนดอัตรา

เพราะฉะนั้น ถ้า $k_1 << k_1'$

k_1 จึงเป็นตัวกำหนดอัตรา นำไปใช้กับสมการ (3.16)

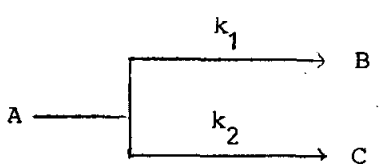
จะได้ $[C] = [A]_0 (1 - e^{-k_1 t})$



รูปที่ 3.4 การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ A, B และ C ที่เวลาต่าง ๆ

3.3.2 **ปฏิกิริยาขนาน** (Parallel reactions)

ปฏิกิริยาแบบนี้พบมากในอินทรีย์เคมี เขียนรูปทั่ว ๆ ไปได้เป็น



ถ้าให้ a เป็นความเข้มข้นเริ่มต้นของ A ที่เวลา t = 0, b และ c เป็นความเข้มข้นของ B และ C ที่เวลา t ตามลำดับ เพราะฉะนั้นที่เวลา t และความเข้มข้นของ A จะเหลือ a-b-c เขียนสมการอัตราดิฟเฟอเรนเชียลได้เป็น

$$\frac{db}{dt} = k_1 (a-b-c) \quad \ldots\ldots(3.17)$$

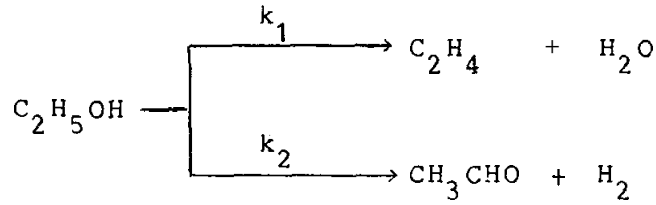
และ $$\frac{dc}{dt} = k_2 (a-b-c) \quad \ldots\ldots(3.18)$$

อินติเกรตแล้วจะได้

$$b = \frac{k_1 a}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1+k_2)t}] \quad \ldots\ldots(3.19)$$

$$c = \frac{k_2 a}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1+k_2)t}] \quad \ldots\ldots(3.20)$$

ตัวอย่างของปฏิกิริยาแบบนี้เช่น การสลายตัวของเอธานอล



กรณีของปฏิกิริยาแบบขนานนี้ จะได้ผลิตผลอันไหนเป็นผลิตผลหลัก (main products) ขึ้นอยู่กับค่า k_1 และ k_2 ว่าตัวไหนจะมากกว่ากัน ถ้า k_1 มากกว่า k_2 จะได้ C_2H_4 มากกว่า CH_3CHO เพราะฉะนั้นเราสามารถควบคุมปฏิกิริยาให้เป็นไปตามที่ต้องการได้ โดยการเติมคะตะไลสต์หรือควบคุมอุณหภูมิเพราะว่า k_1 อาจจะสูงที่อุณหภูมิหนึ่งพออุณหภูมิเปลี่ยนไป k_2 อาจจะสูงขึ้น เช่นนี้เป็นต้น

3.3.3 ปฏิกิริยาลูกโซ่ (Chain reactions)

ปฏิกิริยาลูกโซ่ เป็นปฏิกิริยาที่ซับซ้อนอีกประเภทหนึ่งในปฏิกิริยาเคมี ซึ่งจะมีการเกิดอะตอมอิสระ (free atoms) และ แรดดิคอล (radicals) เป็นอินเทอร์มิเดียต ปฏิกิริยาประเภทนี้มีลักษณะพิเศษที่แตกต่างจากที่กล่าวมาแล้วข้างต้น โดยที่การเกิดปฏิกิริยาจะประกอบด้วยกระบวนการปฐม (elementary processes) ดังนี้

n) Chain initiation เป็นขั้นตอนที่สารตั้งต้นแตกออกได้ฟรีแรดดิคอลซึ่งจะทำตัวเป็น chain carrier

ข) chain propagation เกิดเมื่อฟรีแรดดิคอลเข้าทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้น แล้วให้ผลิตผลและสารที่ว่องไว (reactive species) ซึ่งอาจเป็นฟรีแรดดิคอลอีก และเป็น chain carrier ทำให้เกิดปฏิกิริยาไปเรื่อย ๆ

ค) Chain termination เป็นขั้นตอนที่ฟรีแรดดิคอลถูกทำลายไปจากระบบ โดยอาจเกิดการรวมกัน (combination) หรือแยกส่วน (disproportionation) ปฏิกิริยาจึงสิ้นสุด

ตัวอย่างของปฏิกิริยาลูกโซ่ที่รู้จักกันดีที่สุด คือปฏิกิริยาระหว่าง H_2 กับ Br_2 ซึ่งได้สมการอัตราดิฟเฟอเรนเชียล จากผลการทดลองเป็น

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k_a[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{k_b+[HBr]/[Br_2]} \quad .....(3.21)$$

โดยที่ k_a และ k_b เป็นค่าคงที่ที่อุณหภูมิหนึ่ง สมการ (3.21) เป็นผลการทดลองของโบเดนสไตน์ (Bodenstein) และลินด์ (Lind) แต่ไม่มีใครอธิบายได้ว่าทำไมจึงเป็นเช่นนี้ จนกระทั่งปี 1919 คริสเตียนเสน (Christiansen) เฮิร์ชเฟลด์ (Herzfeld) และโพลานยี (Polanyi) ได้อธิบายกลไกของปฏิกิริยาได้โดยมีขั้นตอนดังนี้

$$Br_2 \xrightarrow{k_1} Br^{\bullet} + Br^{\bullet} \quad \textbf{Chain initiation -(1)}$$

$$Br^{\bullet} + H_2 \xrightarrow{k_2} HBr + H^{\bullet} \quad \textbf{Chain propagation -(2)}$$

$$H^{\bullet} + Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr + Br^{\bullet} \quad \textbf{Chain propagation -(3)}$$

$$H^{\bullet} + HBr \xrightarrow{k_4} H_2 + Br^{\bullet} \quad \textbf{Chain inhibition -(4)}$$

$$Br^{\bullet} + Br^{\bullet} \xrightarrow{k_5} Br_2 \quad \textbf{Chain termination -(5)}$$

ขั้นตอนที่ 4 chain inhibition นั้นเป็นการทำลายผลิตผล ซึ่งในปฏิกิริยาลูกโซ่ชนิดอื่น ๆ อาจจะมีหรือไม่มีก็ได้ ดังนั้นการพิจารณาว่าปฏิกิริยาใดเป็นปฏิกิริยาลูกโซ่หรือไม่ จึงพิจารณาเพียงว่ามี 3 ขั้นตอนที่กล่าวตอนต้นหรือไม่ และขั้นตอนที่สำคัญที่จะต้องมีแน่ ๆ คือ chain propagation จึงจะถือว่าเป็นปฏิกิริยาลูกโซ่

ตัวที่ทำหน้าที่เป็น chain carrier คืออะตอม H และอะตอม Br และอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะพิจารณาเฉพาะขั้นตอน chain propagation คืออัตราการเกิดผลิตผล เพราะฉะนั้นสมการอัตราดิฟเฟอเรนเชียลเขียนได้ คือ

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_2[H_2][Br] + k_3[H][Br_2] - k_4[H][HBr] \quad \ldots\ldots(3.22)$$

ใช้ steady state approximation

$$\frac{d[H]}{dt} = 0 = k_2[Br][H_2] - k_3[H][Br_2] - k_4[H][HBr] \quad \ldots\ldots(3.23)$$

$$\frac{d[Br]}{dt} = 0 = 2k_1[Br_2] - k_2[Br][H_2] + k_3[H][Br_2] + k_4[H][HBr] - 2k_5[Br]^2 \quad \ldots\ldots(3.24)$$

สมการ (3.23) + (3.24) จะได้

$$[Br]^2 = \frac{k_1[Br_2]}{k_5}$$

เพราะฉะนั้น $[Br] = (k_1/k_5)^{\frac{1}{2}}[Br_2]^4$

แทนค่า [Br] ในสมการ (3.23) MI [H]

$$[H] = \frac{k_2(k_1/k_5)^{\frac{1}{2}}[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]}$$

แทนค่า [Br] และ [H] ในสมการ (3.22) จะได้

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_2(k_1/k_5)^{\frac{1}{2}}(k_3/k_4)[H_2][Br_2]^4}{k_3/k_4 + [HBr]/[Br_2]} \quad \ldots\ldots(3.25)$$

สมการ (3.25) จะตรงกับผลการทดลองในสมการ (3.21) โดยที่

$$k_a = 2k_2(k_1/k_5)^{\frac{1}{2}}(k_3/k_4)$$

$$k_b = k_3/k_4$$

แสดงว่ากลไกทั้ง 5 ขั้นตอนที่เสนอมาถูกต้อง และปฏิกิริยานี้มีอันดับ 3/2 เมื่อเทียบกับ $[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}$

กรณีปฏิกิริยาระหว่าง H_2 กับ Cl_2 ซึ่งคิดว่าจะมีกลไกเหมือนกับ H_2 กับ Br_2 แต่เนื่องจาก Cl_2 ว่องไวต่อแสงมากศึกษาได้ยาก รายละเอียดต่าง ๆ จะยังไม่กล่าวถึงในที่นี้

ปฏิกิริยาอื่น ๆ ที่เกิดโดยแตกตัวเป็นฟรีแรดดิคอล ก็มีอีกมากมาย เช่น การแตกตัวของอีเธน (Ethane) ไปเป็นเอธีลีน และไฮโดรเจน

$$C_2H_6 \longrightarrow C_2H_4 + H_2$$

จะได้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็น

$$\frac{d[C_2H_4]}{dt} = k[C_2H_6]$$

กลไกที่เกิดแต่ละขั้นตอนเขียนได้ดังนี้

$$C_2H_6 \xrightarrow{k_1} 2\ CH;$$

$$CH; + C_2H_6 \xrightarrow{k_2} CH_4 + C_2H_5^{\bullet}$$

$$C_2H_5^{\bullet} \xrightarrow{k_3} C_2H_4 + H^{\bullet}$$

$$H^{\bullet} + C_2H_6 \xrightarrow{k_4} H_2 + C_2H_5^{\bullet}$$

$$H^{\bullet} + C_2H_5^{\bullet} \xrightarrow{k_5} C_2H_6$$

โดยใช้ steady-state approximation จะได้

$$k = \left(\frac{k_1 k_3 k_4}{k_5}\right)^{\frac{1}{2}}$$

3.4) ปฏิกิริยาในสารละลาย (Reactions in solution)

ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดในสารละลาย ปกติตัวทำละลาย (solvent) จะมีปริมาณมากจนถือว่าความเข้มข้นไม่เปลี่ยนแปลงไปกับปฏิกิริยาเพราะฉะนั้นในสมการอัตราจึงไม่ต้องเขียนเทอมของความเข้มข้นของตัวทำละลายไว้ด้วย และในสมการเคมีทั่ว ๆ ไป ก็มักไม่ได้รวมเอาตัวทำละลายไว้ ซึ่งถือว่าตัวทำลายมีผลเป็นเพียงสิ่งแวดล้อมทางกายภาพเท่านั้น (physical environment) เมื่อเปรียบเทียบปฏิกิริยาที่เกิดในสภาวะกาซกับในสารละลาย ปฏิกิริยาในสภาวะกาซสามารถจะพิจารณาจากทฤษฎีจลน์ของกาซได้ แต่ในสารละลายค่อนข้างจะยุ่งยาก เพราะมีความแตกต่างกันอย่างเช่น โมเลกุลของสารตั้งต้นจะมีการชนกับโมเลกุลของตัวทำละลายด้วย ถ้าหากมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาใกล้เคียงกัน ทั้งในสภาวะกาซและสารละลาย แสดงว่าตัวทำละลายไม่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยานั้น เช่นการสลายตัวของไนโตรเจนเพนต๊อกไซด์ด้วยความร้อน ตามตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ค่า k, log A และ E_a ของปฏิกิริยาการสลายตัวของ N_2O_5 ในตัวทำละลายต่าง ๆ ที่ 25°C

ตัวทำละลาย	$k \times 10^5$	log A	E_a(k cal)
สภาวะกาซ	3.38	13.6	24.7
CCl_4	4.09	13.8	25.5
$CHCl_3$	3.72	13.6	24.5
$ClCH=CHCl$	4.79	13.6	24.4
CH_3NO_2	3.13	13.5	24.5
Br_2	4.27	13.3	24.0

จะเห็นได้ว่าค่าคงที่อัตรา ค่าแฟคเตอร์แห่งความถี่ และค่าพลังงานกระตุ้น มีค่าใกล้เคียงกันมาก ทั้งในสภาวะกาซและในสารละลายที่มีตัวทำละลายต่าง ๆ กัน

ปฏิกิริยาอื่น ๆ ก็มี เช่น การไดเมอไรเซชั่น (dimerization) ของไซโคลเพนตะไดอีน (cyclopentadiene) และการแตกตัว (dissociation) ของไดเมอร์ศึกษาได้ทั้งในสภาวะกาซและสารละลาย พบว่ามีค่าพลังงานกระตุ้น และค่าแฟคเตอร์แห่งความถี่ในสภาวะกาซ และในสารละลายใกล้เคียงกัน แสดงว่าตัวทำละลายไม่มีผลต่ออัตราเร็ว แฟคเตอร์แห่งความถี่ และค่าพลังงานกระตุ้น อย่างไรก็ดีมีปฏิกิริยาในสารละลายจำนวนมากที่ตัวทำละลายทำให้เกิดอิออน อัตราการเกิดปฏิ-

กิริยาก็จะขึ้นกับสภาวะทางไฟฟ้าของอิออน และอิทธิพลจากค่าคงที่ไดอิเลคตริก (dielectric constant)-ของตัวทำละลายด้วย

ข้อแตกต่างที่สำคัญอีกอย่างระหว่างปฏิกิริยาในสภาวะกาซกับในสารละลายคือความถี่ของการชนกันของโมเลกุล พบว่าในสารละลายจะมีความถี่ของการชนสูงกว่าในกาซ ผู้ที่ทำการทดลองเรื่องนี้ คือ ราบิโนวิทซ์ (Rabinowitch) โดยอาศัยพื้นฐานจากความคิดของ เดบาย (Debye) และเมนเก (Menke) ซึ่งทั้งสองคนหลังได้ศึกษาโครงสร้างปรอทเหลวเทียบกับไอปรอท โดยอาศัยทฤษฎีการชน แล้วราบิโนวิทซ์คำนวณความถี่ของการชน ปรากฏว่าในของเหลวมีค่าสูงกว่าในสภาวะกาซประมาณ 2-3 เท่าต่อมาอีเวนส์(Evans),โพลานยี (Polanyi) และเบลล์ (Bell) ใช้ทฤษฎีอัตราสัมบูรณ์ศึกษาความถี่ของการชน แต่มีปัญหาในการหา partition function ของโมเลกุลที่เป็นของเหลว เนื่องจากความซับซ้อนของการเคลื่อนที่แบบต่าง ๆ คือ translation, rotation และ vibration เขาจึงใช้ทฤษฎีอัตราสัมบูรณ์ในทอมขเองเอนโทรปีของการกระตุ้น ($\Delta S^{\neq}$) แทน และพบว่าในโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว (nonpolar molecule) ในสารละลายจะมีค่าแฟคเตอร์แห่งความถี่มากกว่าในสภาวะกาซ ประมาณ 3 เท่า ซึ่งให้ผลใกล้เคียงกันกับของเดบาย และเมนเก แต่มีสมมติฐานว่าพลังงานกระตุ้นในสารละลายกับกาซมีค่าเท่ากัน (อันนี้เป็นข้อเสียเพราะจริง ๆ แล้ว E_a จะไม่เท่ากัน) เพราะฉะนั้นจากทฤษฎีการชนและทฤษฎีอัตราสัมบูรณ์ชี้ให้เห็นว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาในสารละลายจะมีค่าสูงกว่าในสภาวะกาซประมาณ 3 เท่า ถ้ายอมรับว่าพลังงานกระตุ้นเท่ากัน ราบิโนวิทซ์และวูดได้แสดงการทดลองให้เห็นว่าในสารละลายนั้นจะมี 'cage effect' ซึ่งทำให้ความถี่ของการชนสูงเพราะโมเลกุลถูกบังคับให้อยู่ใกล้กันโดยตัวทำละลายและมีค่าพลังงานกระตุ้นต่ำ

3.4.1) **ปฏิกิริยาระหว่างอิออน** (Reactions between ions)

มีการทดลองมากมายที่แสดงให้เห็นถึงอิทธิพลของสิ่งต่าง ๆ ที่มีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาอิออนิก แต่ที่พบมากที่สุด ที่จะกล่าวถึงมี 3 ชนิด คือ

ก) ธรรมชาติของตัวทำละลาย (the nature of the solvent)

ข) ธรรมชาติของอิออน (the nature of the ions)

ค) ความแรงของอิออนของสารละลาย (the ionic strength of the solution)

ก) **ธรรมชาติของตัวทำละลาย**

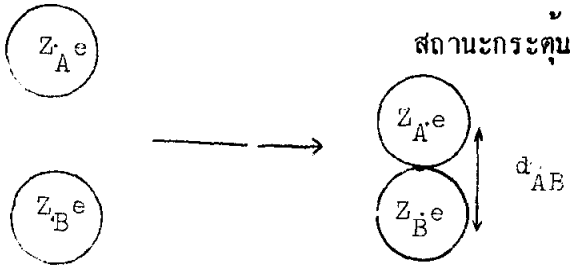
จากสมการ (2.41)

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

จะเห็นได้ว่าค่าคงที่อัตราขึ้นกับพลังงานอิสระของการกระตุ้น ΔG^* ในปฏิกิริยาอิออนิก พบว่าแรงกระทำทางไฟฟ้า (electrostatic interaction) สัมพันธ์กับ ΔG^* เพราะฉะนั้นสมมติให้อิออนเป็นรูปทรงกลม (sphere) มีประจุ Z_A และ Z_B ตามลำดับ ตัวทำละลายมีค่าคงที่ไดอิเลคตริก ε กรณีแรกให้แอคติเวเตด คอมเพลกซ์ มีรูปร่างเป็นทรงกลม 2 ลูก (double - sphere) ดูรูปที่ 3.5 จะได้ค่าคงที่อัตราเป็น

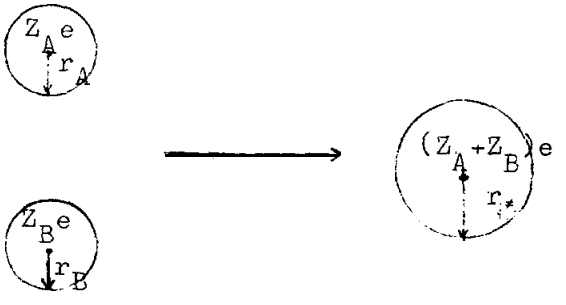
$$\ln k_r = \ln k_o - \frac{Z_A Z_B e^2}{\varepsilon d_{AB} kT} \qquad ....(3.26)$$

โดยที่ k_o เป็นค่าคงที่อัตราเมื่อค่าคงที่ไดอิเลคตริกเป็นอนันต์ (infinite dielectric constant) e เป็นประจุของอิเลคตรอน และ d_{AB} เป็นระยะห่างระหว่างนิวเคลียสในแอคติเวเตดคอมเพลกซ์



รูปที่ 3.5 แสดงภาพแอคติเวเตดคอมเพลกซ์ที่มีรูปร่างเป็นทรงกลม 2 ลูก

ข้อดีของการใช้แอคติเวเตดคอมเพลกซ์มาอธิบายก็คือ จะให้มีรูปร่างอย่างไรก็ได้ ถ้าจะให้เป็นรูปทรงกลม 1 ลูก ก็ได้ (single-sphere) ตามรูป



รูปที่ 3.6 แสดงภาพแอคติเวเตดคอมเพลกซ์ที่มีรูปร่างเป็นทรงกลม 1 ลูก

กรณีนี้จะได้ค่าคงที่อัตราเป็น

$$\ln k_r = \ln k_o - \frac{e^2}{2\epsilon kT}\left[\frac{(Z_A+Z_B)^2}{r_{\neq}} - \frac{Z_A^2}{r_A} - \frac{Z_B^2}{r_B}\right] \quad \ldots(3.27)$$

สมการ (3.27) ถ้า $r_A = r_B = r_{\neq}$ จะเหมือนกับสมการ (3.26)

นำไปเขียนกราฟระหว่าง $\ln k_r$ กับ $\frac{1}{\epsilon}$ ได้เป็นกราฟเส้นตรงยกเว้นที่ ϵ ต่ำ ๆ เพราะฉะนั้นจะเห็นว่า ค่าคงที่ไดอิเลคตริกของตัวทำละลาย จะมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาด้วย

ข) ธรรมชาติของอิออน

ในปฏิกิริยาระหว่างอิออนที่มีประจุลบเหมือนกัน หรือ ประจุบวกเหมือนกัน แอคติเวเตด คอมเพลกซ์ จะมีประจุเพิ่มเป็นสองเท่า ทำให้โมเลกุลของตัวทำละลายเข้ามาอยู่ใกล้คอมเพลกซ์มากขึ้น เนื่องจากแรงทางไฟฟ้า ทำให้อิสระในการเคลื่อนที่ลดลงและเอนโทรปีลดลงด้วย เป็นผลให้เอนโทรปีของการกระตุ้นเป็นลบ แต่ในกรณีปฏิกิริยาระหว่างอิออนที่มีประจุตรงกันข้าม ประจุของแอคติเวเตด คอมเพลกซ์จะลดลงอิสระในการเคลื่อนที่จะเพิ่มขึ้น และเอนโทรปีของการกระตุ้นจะมีค่าเป็นบวก

พิจารณาสมการ (2.52) จะพบว่า ค่าแฟคเตอร์แห่งความถี่ จะเป็นสัดส่วนกับค่า $\exp(\Delta S^{\neq}/R)$ เพราะฉะนั้นในปฏิกิริยาระหว่างอิออนที่มีประจุเหมือนกัน $\Delta S^{\neq}$ มีค่าเป็นลบ ค่าแฟคเตอร์แห่งความถี่จะน้อยกว่าปกติ และในปฏิกิริยาระหว่างอิออนที่มีประจุต่างกัน $\Delta S^{\neq}$ มีค่าเป็นบวก ค่าแฟคเตอร์แห่งความถี่จะมากกว่าปกติ ดูตารางที่ 3.2

พลังงานอิสระของการกระตุ้น ($\Delta G^{\neq}$) สัมพันธ์กับประจุของอิออนตามสมการ

$$\Delta G^{\neq} = \frac{N Z_A Z_B e^2}{\epsilon d_{AB}} \quad \ldots\ldots(3.28)$$

ความสัมพันธ์ระหว่างเอนโทรปีกับพลังงานอิสระ คือ

$$S = -\left(\frac{\Delta G}{\partial T}\right)_P \quad \ldots\ldots(3.29)$$

เพราะฉะนั้นอาจเขียนได้ว่า

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\quad}\right) \quad \ldots\ldots(3.30)$$

ในสมการ (3.28) ค่า ϵ แปรตามอุณหภูมิเพียงค่าเดียว เพราะฉะนั้น

$$\Delta S^{\neq} = \left(\frac{NZ_AZ_Be^2}{\epsilon^2 d_{AB}}\right)\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right)_P$$

$$= \left(\frac{N Z_A Z_B e^2}{\epsilon\, d_{AB}}\right)\left(\frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T}\right)_P \qquad \ldots\ldots(3.31)$$

ในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย (aqueous solution) ค่า ϵ ประมาณ 80 ค่า $\left(\frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T}\right)_P$ จะมีค่าประมาณ -0.0046 ถ้า d_{AB} เท่ากับ 2×10^{-8} cmสมการ (3.31) จะได้

$$\Delta S^{\neq} \approx -10\, Z_A Z_B \qquad \ldots\ldots(3.32)$$

จะเห็นได้ว่า ถ้า Z_AZ_B เป็นลบทั้งคู่หรือบวกทั้งคู่ $\Delta S^{\neq}$ จะเป็นลบ ถ้า Z_AZ_B มีประจุต่างกัน $\Delta S^{\neq}$ จะเป็นบวก

ตาราง 3.2 แสดงค่า $\Delta S^{\neq}$ และ A ของปฏิกิริยาระหว่างอิออน

สารตั้งต้น	A $(dm^3.mol^{-1}.s^{-1})$	$\Delta S^{\neq}$ $(J.K^{-1}.mol^{-1})$
$S_2O_3^{2-} + SO_3^{2-}$	2×10^6	-30
$Co(NH_3)_5Br^{2+} + Hg^{2+}$	1×10^8	-100
$[Cr(H_2O)_6]^{3+} + CNS^-$	1×10^{19}	30
$Co(NH_3)_5Br^{2+} + OH^-$	5×10^{17}	22

ค) ความแรงของอิออนของสารละลาย

บรอนสเตด (Bronsted), เจอร์รัม (Bjerrum) และคริสเตียนเสน (Christiansen) ได้แสดงให้เห็นว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาระหว่างอิออนจะขึ้นกับความแรงของอิออนของสารละลาย และความแรงของอิออนของสารละลายสามารถเปลี่ยนแปลงได้โดยการเติมเกลือที่ไม่เข้าร่วมกับปฏิกิริยา

(inert salt) ซึ่งเรียกกันว่า 'primary salt effect'

พิจารณาปฏิกิริยาระหว่างอิออน

$$A + B \rightleftharpoons X^{\neq} \longrightarrow \text{ผลิตผล}$$

อัตราการเกิดปฏิกิริยา $v = k' [X^{\neq}]$ .....(3.33)

ค่าคงที่สมดุลเขียนในรูปความสัมพันธ์กับแอกติวิตี้ (a) คือ

$$K = \frac{a_{\neq}}{a_A a_B} = \frac{[X^{\neq}]}{[A][B]} \frac{\gamma^{\neq}}{\gamma_A \gamma_B} \quad .....(3.34)$$

โดยที่ $a=\gamma C$ เมื่อ γ คือสัมประสิทธิ์ของแอกติวิตี้ (activity coefficient) และ C เป็นความเข้มข้น

จากสมการ (3.34) แทนค่า $[X]^{\neq}$ ลงในสมการ (3.33)

เพราะฉะนั้น $$v = k' K[A][B] \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{\neq}} \quad .....(3.35)$$

เราอาจเขียนอัตราการเกิดปฏิกิริยาในรูป

$$v = k [A][B] \quad .....(3.36)$$

เปรียบเทียบสมการ (3.35) กับ (3.36) จะได้

$$k = k' K \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{\neq}} \quad .....(3.37)$$

ถ้า k_o เป็นค่าคงที่อัตราเมื่อความเจือจางเป็นอนันต์ (infinite dilution) ค่าสัมประสิทธิ์ของแอกติวิตี้จะเป็น 1 เพราะฉะนั้น

$$k_o = k' K \quad .....(3.38)$$

แทนค่า k_o จากสมการ (3.38) ลงใน สมการ (3.37)

$$k = k_o \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{\neq}} \quad .....(3.39)$$

ใส่ log จะได้ $\log k = \log k_o + \log\left(\frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{\neq}}\right)$ .....(3.40)

การเปลี่ยนค่า γ ให้อยู่ในเทอมของความแรงของอิออน (I) จะอาศัยกฎจำกัดของเดบาย-ฮักเกล (Debye-Hučkel limiting law) คือ

$$\log \gamma = - AZ^2 \sqrt{I}$$

โดยที่ A เป็นค่าคงที่ของเดบาย-ฮักเกล, I เป็นความแรงของอิออนมีค่าเท่ากับ $\frac{1}{2}\Sigma c_i Z_i^2$ เพราะฉะนั้นจะได้

$$\log \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{\neq}} = - A\sqrt{I} \left[Z_A^2 + Z_B^2 - (Z_A + Z_B)^2\right]$$

$$= 2 A Z_A Z_B \sqrt{I} \quad ....(3.41)$$

แทนค่าสมการ (3.41) ลงใน (3.40) จะได้

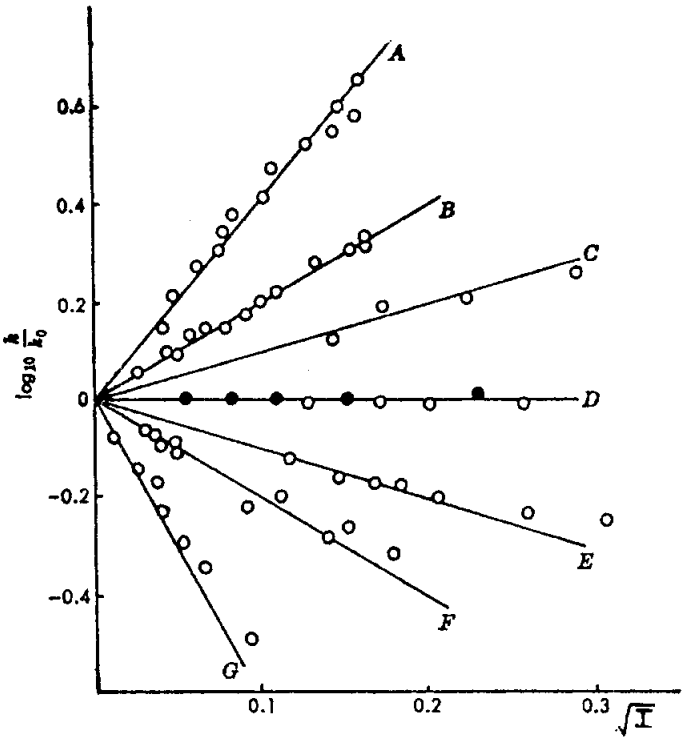
$$\log k = \log k_o + 2AZ_A Z_B \sqrt{I} \quad ....(3.42)$$

สมการ (3.42) เรียกว่า ความสัมพันธ์บรอนสเตด-เจอร์รัม (Bronsted-Bjerrum relationship) ถ้าเขียนกราฟระหว่าง log k กับ $\sqrt{I}$ จะได้กราฟเส้นตรง มีความชันเท่ากับ $2 AZ_A Z_B$ จุดตัดแกนตั้ง (intercept) เท่ากับ $\log k_o$ สำหรับในสารละลายน้ำที่ 25°C ค่า A = 0.51 $dm^{3/2}.mol^{-1/2}$

สมการ (3.42) อาจเขียนใหม่ได้

$$\log \frac{k}{k_o} = 2 AZ_A Z_B \sqrt{I} \quad ....(3.43)$$

สมการ (3.43) เขียนกราฟระหว่าง $\log \frac{k}{k_o}$ กับ $\sqrt{I}$ ของปฏิกิริยาต่าง ๆ แสดงให้ดูในรูป 3.7



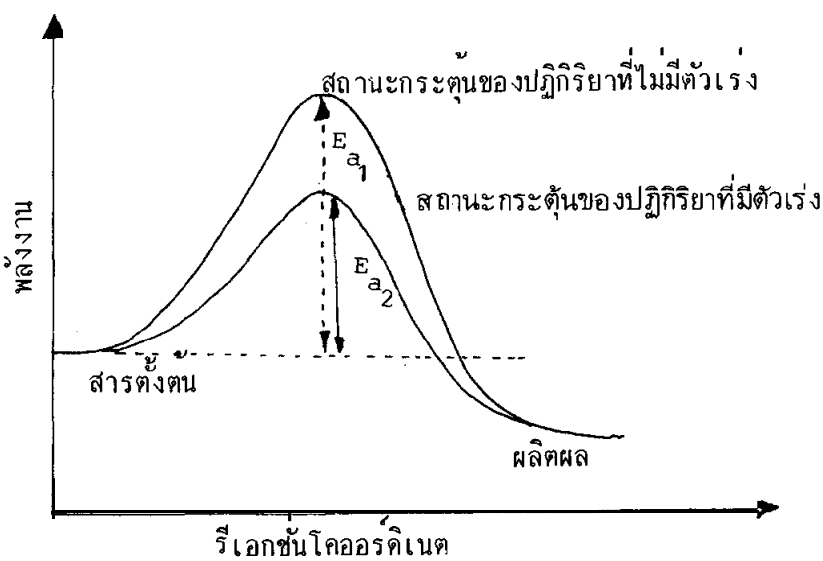
รูปที่ 3.7 กราฟระหว่าง $\log \frac{k}{k_o}$ กับ $\sqrt{I}$ ของปฏิกิริยาระหว่าง

A	$Co(NH_3)_5Br^{2+} + Hg^{2+}$	$(Z_AZ_B = 4)$
B	$S_2O_8^{2-} + I^-$	$(Z_AZ_B = 2)$
C	$[CO(OC_2H_5)N\ NO_2]^- + OH^-$	$(Z_AZ_B = 1)$
D	$[Cr(Urea)_6]^{3+} + H_2O$ (o)	$(Z_AZ_B = 0)$
	$CH_3COOC_2H_5 + OH^-$ (●)	$(Z_AZ_B = 0)$
E	$H^+ + Br^- + H_2O_2$	$(Z_AZ_B = -1)$
F	$Co(NH_3)_5Br^{2+} + OH^-$	$(Z_AZ_B = -2)$
G	$Fe^{2+} + Co(C_2O_4)_3^{3-}$	$(Z_AZ_B = -6)$

พิจารณารูปที่ 3.7 จะเห็นได้ว่า ปฏิกิริยาระหว่างอิออนที่มีประจุเหมือนกัน ความชันของเส้นกราฟจะเป็นบวก แสดงว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มตามความแรงของอิออน ส่วนปฏิกิริยาระหว่างอิออนที่มีประจุต่างกัน ความชันของเส้นกราฟจะเป็นลบ แสดงว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงเมื่อความแรงของอิออนเพิ่มขึ้น สำหรับปฏิกิริยาระหว่างอิออนกับโมเลกุลที่เป็นกลาง (Neutral molecule) ผลคูณของประจุจะเป็นศูนย์ ความชันของเส้นกราฟมีค่าเป็นศูนย์ แสดงว่าการเพิ่มความแรงของอิออนไม่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเลย

3.5) **ปฏิกิริยาคะตะลิซิส** (Catalysed reaction)

ปฏิกิริยาคะตะลิซิส หมายถึงปฏิกิริยาที่มีการเติมตัวเร่ง (catalyst) เข้าไป เพื่อทำให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้น แต่หลังจากปฏิกิริยาเกิดสิ้นสุดแล้ว จะได้ตัวเร่งกลับคืนมา ประโยชน์ของตัวเร่งใช้กันมากในอุตสาหกรรมเคมี เนื่องจากสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของขบวนการเกิดปฏิกิริยาและลดต้นทุนการผลิต ดังนั้นการค้นคว้าตัวเร่งใหม่ ๆ จึงมีอยู่เสมอ แม้ว่าจะมีปฏิกิริยาคะตะลิซิสหลายชนิดที่ยังไม่เข้าใจกลไกของมัน และยังมีตัวเร่งบางตัวที่ใช้ในอุตสาหกรรมเป็นการค้นพบโดยวิธีสุ่ม (trial and error) มากกว่าจะเป็นการวิจัย การใส่ตัวเร่งลงไปในปฏิกิริยาจะไม่ทำให้ค่าคงที่สมดุลเปลี่ยนแปลง เพียงแต่ทำให้ถึงสภาวะสมดุลเร็วขึ้น การที่เป็นเช่นนี้เพราะว่าตัวเร่งเข้าไปทำให้พลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาลดต่ำลงจากเดิม โอกาสเกิดปฏิกิริยาจึงง่ายขึ้น เพราะกำแพงกำลังงาน (energy barrier) ต่ำลง พิจารณารูป 3.8



รูปที่ 3.8 แผนภาพพลังงานศักย์ของปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งเปรียบเทียบกับปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่ง

จะเห็นว่าในปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งพลังงานกระตุ้น E_{a_2} จะน้อยกว่าพลังงานกระตุ้น E_{a_1} ของปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่ง ปฏิกิริยาย้อนกลับก็เกิดด้วยอัตราเร็วมากขึ้น เช่นกัน แต่ไม่ทำให้สภาวะสมดุลเปลี่ยนแปลงไป เนื่องจากเพิ่มในสัดส่วนที่เท่าเดิมเมื่อเทียบกับปฏิกิริยาไปข้างหน้า

สารบางชนิดเมื่อเติมลงไปในปฏิกิริยา ทำให้ปฏิกิริยาเกิดช้าลงหรือหยุดยั้งปฏิกิริยาได้อย่างสิ้นเชิง เรียกสารพวกนี้ว่า ตัวยับยั้ง (inhibitor) ตัวยับยั้งไม่เพียงแต่สามารถเปลี่ยนแปลงอัตราการเกิดปฏิกิริยาเท่านั้น แต่สามารถเปลี่ยนองค์ประกอบสมดุลเทอร์โมไดนามิกส์ของระบบด้วย แสดงว่าตัวยับยั้งถูกทำให้เปลี่ยนแปลงในปฏิกิริยาด้วย การที่เรียกตัวยับยั้งว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบลบ (negative catalysts) จึงเป็นความเข้าใจผิด ปฏิกิริยาคะตะลิซิสอาจจำแนกได้เป็น 2 ประเภทใหญ่ ๆ โดยพิจารณาจากวัฏภาคของสาร คือ

ก) คะตะลิซิสประเภทเอกพันธ์ (homogeneous catalysis)

ข) คะตะลิซิสประเภทว์วิธพันธ์ (heterogeneous catalysis)

3.5.1) คะตะลิซิสประเภทเอกพันธ์

เป็นปฏิกิริยาที่สารตั้งต้น ตัวเร่ง (catalyst) และตัวทำละลาย (solvent) (ถ้ามี) อยู่ในวัฏภาคเดียวกัน กรณีนี้ผนังของภาชนะจะไม่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นการใส่สารที่เป็นของแข็งและไม่ว่องไวต่อปฏิกิริยาลงไปเพื่อเพิ่มอัตราส่วนพื้นที่ผิวต่อปริมาตร จะไม่ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลง ตัวอย่างของปฏิกิริยาพวกนี้ จะแยกพิจารณาคือ

ก) **ปฏิกิริยาสภาวะกาซ** (Gas-phase reaction)

ในปฏิกิริยาประเภทนี้พบว่าไนโตรเจนไดออกไซด์ เป็นตัวเร่งที่มีประสิทธิภาพมากตัวหนึ่ง ตัวอย่างเช่น การออกซิเดชั่นของคาร์บอนมอนอกไซด์ เกิดเป็น 2 ขั้นตอน

$$CO + NO_2 \longrightarrow CO_2 + NO$$

$$NO + \tfrac{1}{2} O_2 \longrightarrow NO_2$$

ปฏิกิริยารวม

$$CO + \tfrac{1}{2} O_2 \longrightarrow CO_2$$

ไอไอโอดีน (Iodine vapour) เป็นตัวเร่งอีกตัวหนึ่งที่ใช้มาก เช่นปฏิกิริยาการสลายตัวของอาซีตัลดีไฮด์ (acetaldehyde) ซึ่งมีกลไกดังนี้

$$I_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2\ 1: \qquad (1)$$

$$I^{\cdot} + CH_3CHO \xrightarrow{k_2} CH_3CO^{\cdot} + HI \qquad (2)$$

$$CH_3CO^{\cdot} \xrightarrow{k_3} CH;\ . + c\ o \qquad (3)$$

$$CH_3^{\cdot} + I_2 \xrightarrow{k_4} CH_3\ I + I^{\cdot} \qquad (4)$$

$$CH; + HI \xrightarrow{k_5} C\ H_4 + I". \qquad (5)$$

$$CH_3I + HI \xrightarrow{k_6} C\ H_4 + I_2 \qquad (6)$$

โดยการใช้ Steady-state approximation จะได้สมการอัตราเป็น

$$-\frac{d\,[CH_3CHO]}{dt} = k[I_2]^{\frac{1}{2}}[CH_3CHO]$$

เมื่อ $k = (k_1/2k_{-1})^{\frac{1}{2}} \cdot k_2$

เปรียบเทียบพลังงานกระตุ้นกรณีที่ไม่ใส่ตัวเร่ง มีค่า 198 $kJ.mol^{-1}$ แต่เมื่อใส่ตัวเร่งลงไป พลังงานกระตุ้นลดลงเป็น 134 $kJ.mol^{-1}$ เพราะฉะนั้นพลังงานกระตุ้นลดลงถึง 64 $kJ.mol^{-1}$

ข) **คะตะลิซิสโดยกรดและเบส** (Acid-base catalysis)

ปฏิกิริยาคะตะลิซิสประเภทเอกพันธ์ในสารละลายเป็นจำนวนมากที่ตัวเร่งมักจะเป็นกรดและเบส ตัวอย่างเช่นปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของเอสเทอร์โดยกรด หรือเบส หรือปฏิกิริยามิวตาโรเตชั่น (mutarotation) ของกลูโคส เป็นต้น

พิจารณาในปฏิกิริยาที่มีกรดเป็นตัวเร่ง อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของกรด และสารตั้งต้น (นิยมเรียก substate,S) ซึ่งเกิดในขั้นตอนปฏิกิริยาปฐม (elementary reaction)

$$v = k_{H^+} \cdot [H^+] \cdot [S] \qquad ....(3.44)$$

เมื่อ k_{H^+} เป็นค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาไฮโดรเจนอิออนคะตะลิซิส จะเห็นว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับสอง ถ้าความเข้มข้นของไฮโดรเจนอิออนคงที่ จะเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง

$$v = k'_{H^+}[S] \quad \ldots\ldots (3.45)$$

ค่าคงที่อัตราอันดับหนึ่งสัมพันธ์กับค่าคงที่อัตราอันดับสอง คือ

$$k'_{H^+} = k_{H^+}[H^+] \quad \ldots\ldots (3.46)$$

ในกรณีที่ขบวนการคะตะลิซิสได้รับอิทธิพลจากไฮโดรเจนอิออนและไฮดรอกไซด์อิออน และปฏิกิริยาอาจจะเกิดไปได้เองด้วยคือไม่มีตัวเร่ง อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเขียนได้เป็น

$$v = k_o[S] + k_{H^+}[H^+][S] + k_{OH^-}[OH^-][S] \quad \ldots (3.47)$$

เพราะฉะนั้นค่าคงที่อัตราอันดับหนึ่ง (first-order rate constant) คือ

$$k = k_o + k_{H^+}[H^+] + k_{OH^-}[OH^-] \quad \ldots (3.48)$$

โดยที่ k_o เป็นค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาแบบเกิดขึ้นเอง (spontaneous reaction) k_{H^+} และ k_{OH^-} เป็นค่าคงที่คะตะลิซิส (catalytic constants) ของ H^+ และ OH^- ตามลำดับ

เนื่องจาก $K_w = [H^+][OH^-]$ เมื่อ K_w เป็นค่าคงที่ของผลคูณของอิออน (ionic product constant) ของน้ำ เพราะฉะนั้น $[OH^-] = K_w/[H^+]$ แทนค่าในสมการ (3.48)

$$k = k_o + k_{H^+}[H^+] + k_{OH^-}K_w/[H^+] \quad \ldots (3.49)$$

หรืออาจแทน $[H^+] = K_w/[OH^-]$ ในสมการ(3.48)

$$k = k_o + k_{H^+}K_w/[OH^-] + k_{OH^-}[OH^-] \quad \ldots (3.50)$$

ส่วนมากเทอมเหล่านี้มีความเข้มข้นเมื่อเปรียบเทียบกันจะมีบางเทอมที่มีค่าน้อยจนตัดออกได้ เช่น ถ้ากรดเกลือเข้มข้น 0.1 N เทอมที่ 2 ในสมการ (3.49) จะเป็น $k_{H^+} \times 10^{-1}$ ขณะที่เทอมที่ 3 เป็น $(k_{OH^-}) \times 10^{-13}$ (เพราะว่าค่า $K_w = 10^{-4}$) จึงตัดเทอมที่ 3 ออกไปได้ เพราะฉะนั้นความเข้มข้นของ OH^- ที่เป็นตัวเร่งจะมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับ H^+

สคราบอล (Skrabal) ได้ศึกษาปฏิกิริยาพวกนี้ โดยการเขียนกราฟระหว่าง log k กับ pH ซึ่งแสดงให้ดูในรูปที่ 3.9 โดยแยกพิจารณาในปฏิกิริยาที่มีความเข้มข้นของกรดสูง สม-

การ (3.48) จะเป็น

$$k = k_{H+}[H^+]$$

ใส่ log จะได้

$$\log k = \log k_{H+} + \log[H^+]$$

$$\log k = \log k_{H+} - pH \quad ....(3.51)$$

เขียนกราฟระหว่าง log k กับ pH ในช่วงของกรดจะได้กราฟเส้นตรงมีความชันเท่ากับ -1

ถ้าในปฏิกิริยาที่มีความเข้มข้นของเบสสูง สมการ (3.48) จะเป็น

$$k = k_{OH-}[OH^-]$$

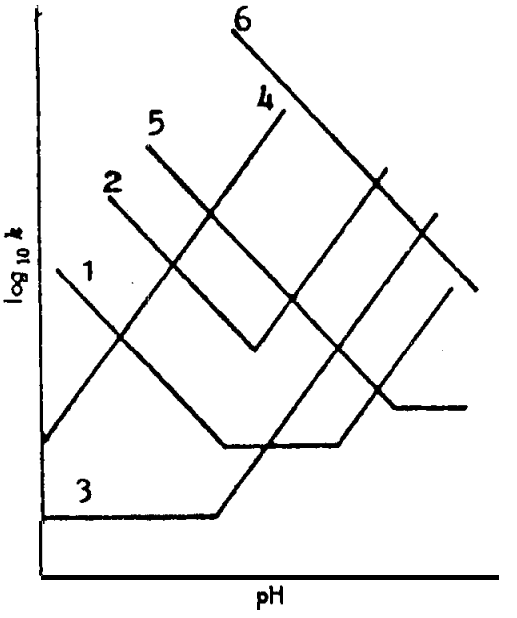
$$= k_{OH-}\frac{K_w}{[H^+]}$$

ใส่ log จะได้

$$\log k = \log k_{OH-}.K_w + pH \quad ....(3.52)$$

เขียนกราฟระหว่าง log k กับ pH จะได้กราฟเส้นตรงมีความชันเท่ากับ +1

อัตราการเกิดปฏิกิริยาตรงช่วงกลาง ๆ จะเท่ากับ $k_o[S]$ คือไม่มีผลจาก H^+ และ OH^- k_o คำนวณได้โดยตรงจากกราฟในช่วงนี้ ตัวอย่างเช่นปฏิกิริยามิวตาโรเตชั่น (mutarotation) ของกลูโคสในกราฟเส้นที่ 1 แต่ถ้าอัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบเกิดขึ้นเอง (spontaneous-reaction) มีค่าน้อยมาก คือ k_o น้อยมาก เส้นกราฟตรงช่วงที่ขนานกับแกนนอนจะไม่มี เช่นกราฟเส้น 2 พบในปฏิกิริยา เช่น ฮาโลจิเนชั่น (halogenation) ของอาซีโตน (Acetone) และปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของพวกเอสเทอร์ ถ้า k_{H^+} หรือ k_{OH^-} น้อยมาก หมายถึงปฏิกิริยาเกิดได้เองเป็นสำคัญ หมายถึง k_o มีค่ามาก ความชันจะเป็นศูนย์ กรณีแรก k_{H^+} น้อยมาก จึงคิดเฉพาะ k_o กับ k_{OH^-} จะได้กราฟเส้น 3 เช่นในปฏิกิริยาแอลดอลคอนเดนเซชัน (Aldol condensation) ของอาซีตัลดีไฮด์ (acetaldehyde) และถ้า k_{H^+} กับ k_o น้อยมาก ทั้งคู่จะได้กราฟเส้นที่ 4 ซึ่งคิดเฉพาะ k_{OH^-}



รูปที่ 3.9 ผลของ pH ที่มีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาที่มีกรด-เบส เป็นตัวเร่ง

ในลักษณะเดียวกัน ถ้า k_{OH^-} น้อยมาก จะได้กราฟเส้น 5 ซึ่งคิดเฉพาะ k_{H^+} กับ k_0 เช่นในปฏิกิริยาอินเวอร์ชัน (inversion) ของน้ำตาล และถ้า k_{OH^-} และ k_0 น้อยมากทั้งคู่ จะได้กราฟเส้น 6 ซึ่งคิดเฉพาะ k_{H^+} อย่างเดียว กรณีที่กล่าวมาทั้งหมดนี้เป็นปฏิกิริยาที่คิดเฉพาะตัวเร่งที่เป็น H^+ และ OH^- เท่านั้น ซึ่งเรียกว่า specific acid-base catalysis ยังมีอีกประเภทหนึ่งซึ่งถือหลักของบรอนสเตด-เลารี (Bronsted-Lowry) ที่ว่ากรดเป็นสารที่ให้โปรตอน และเบสเป็นสารที่รับโปรตอน เพราะฉะนั้นไม่จำเป็นว่าจะต้องเป็น H^+ และ OH^- เท่านั้น สารใดที่เป็นตัวเร่งและมีคุณสมบัติตามนิยามของบรอนสเตด-เลารี ก็ถือเป็น acid-base cataltysis และเรียกว่า general acid-base catalysis เช่น แอมโมเนียมอิออนจะให้โปรตอนในปฏิกิริยาข้างล่างนี้ ก็มีสมบัติเป็นกรด

$$NH_4^+ + H_2O \longrightarrow NH_3 + H_3O^+$$

$$NH_4^+ + OH^- \longrightarrow NH_3 + H_2O$$

พิจารณา H_2O และ OH^- ในปฏิกิริยาข้างบนจะเห็นว่ารับโปรตอน จึงมีสมบัติเป็นเบส พวกอิออนลบเช่นพวก แอนอิออน (anion) ของกรด ก็มีสมบัติเป็นเบสด้วย ดังปฏิกิริยา

$$H_3O^+ + CH_3COO^- - - - - H_2O + CH_3COOH$$

$$NH_4^+ + CH_3COO^- \longrightarrow NH_3 + CH_3COOH$$

ในปฏิกิริยาเหล่านี้กรดทำปฏิกิริยากับเบสจะให้กรดกับเบสคู่ใหม่ เช่น

$$H_3O^+ + NH_3 \longrightarrow H_2O + NH_4^+$$

กรด เบส เบส กรด

ในกรณีทั่ว ๆ ไป เมื่อกรดละลายน้ำจะแตกตัวดังสมการ

$$HA + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + A^-$$

HA ทำหน้าที่เป็นกรดเนื่องจากให้โปรตอน ขณะที่ A^- สามารถรับโปรตอนจากน้ำได้ จึงมีสมบัติเป็นเบส

$$A^- + H_2O \longrightarrow HA + OH^-$$

เพราะฉะนั้นอาจเขียนค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาได้เป็น

$$k = k_o + k_{H^+}.[H_3O^+] + k_{OH^-}.[OH^-] + k_{HA}[HA] + k_{A^-}.[A^-] \quad ...(3.53)$$

k_o เป็นค่าคงที่อัตราปฏิกิริยาแบบเกิดขึ้นเอง (spontaneous reaction) k_{H^+}, k_{OH^-} k_{HA} และ k_{A^-} เป็นค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งเป็นกรด H^+ เบส OH^- กรด HA และเบส A^- ตามลำดับ จะเห็นได้ว่ากรณีของ general acid-base catalysis จะมีเทอมอื่น ๆ นอกเหนือจาก H^+ และ OH^- มาเกี่ยวข้องด้วย

ถ้าในสารละลายถูกควบคุมด้วยบัฟเฟอร์ (buffer) H_3O^+ และ OH^- จะไม่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา เพราะฉะนั้น k_{H^+} และ k_{OH^-} ตัดออกไปได้ อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นกับความเข้มข้นของกรดที่ไม่แตกตัว (undissociated acid) HA และความเข้มข้นของคู่เบส (conjugate base) A^- และถ้าปฏิกิริยาแบบเกิดขึ้นเองมีค่าน้อยมาก สมการ (3.53) จะได้เป็น

$$k = k_{HA}[HA] + k_{A^-}.[A^-] \quad ....(3.54)$$

ปฏิกิริยานี้จะศึกษาที่ pH ต่างกัน 2 ค่า ค่า $[HA]/_{[A^-]}$ จะเป็นค่าคงที่ที่ทราบได้ 2 ค่า เช่นกัน สมมติให้เป็น x_1 และ x_2 ตามลำดับ เพราะฉะนั้นที่ pH ค่าหนึ่ง $[A^-] = \frac{[HA]}{x_1}$ และอีกค่าหนึ่ง $[A^-] = \frac{[HA]}{x_2}$ แทนค่า $[A^-]$ ลงในสมการ (3.54)

$$k = k_{HA}[HA] + k_{A^-}.\frac{[HA]}{x_1}$$

$$= \left(k_{HA} + \frac{k_{A^-}}{x_1}\right)[HA] \quad .....(3.55)$$

เขียนกราฟระหว่าง k กับ [HA] จะได้กราฟเส้นตรงความชันเป็น $k_{HA} + \frac{k_{A^-}}{x_1}$ สำหรับที่ pH อีกค่าหนึ่ง จะได้

$$k = k_{HA}[HA] + k_{A^-}.\frac{[HA]}{x_2}$$

$$= \left(k_{HA} + \frac{k_{A^-}}{x_2}\right)[HA] \quad ....(3.56)$$

เขียนกราฟระหว่าง k กับ [HA] จะได้กราฟเส้นตรงความชันเป็น $k_{HA} + \frac{k_{A^-}}{x_2}$ ค่าความชันที่ได้ 2 ค่านี้ นำไปหาค่า k_{HA} และ k_{A^-} ได้

ใช้วิธีการแบบนี้ สามารถจะหาค่าคงที่อัตราทั้ง 5 ค่าในสมการ (3.53) ได้ และจะได้ค่า k ของปฏิกิริยารวมที่อุณหภูมิ และ pH ที่กำหนดให้ เบลล์ (Bell) และโจนส์ (Jones) ได้หาค่าคงที่ของปฏิกิริยาไอโอดีเนชั่น (iodination) ของอาซีโตน ได้คือ $k_o = 5 \times 10^{-10} s^{-1}$, $k_{H^+} = 1.6 \times 10^{-3} dm^3.mol^{-1}.s^{-1}$, $k_{OH^-} = 15\ dm^3.mol^{-1}.s^{-1}$, $k_{HA} = 5 \times 10^{-6}\ dm^3.mol^{-1}.s^{-1}$ และ $k_{A^-} = 15 \times 10^{-6}\ dm^3.mol^{-1}.s^{-1}$

3.5.2) **คะตะลิซิสประเภทวิวิธพันธ์** (Heterogeneous catalysis)

มีปฏิกิริยาจำนวนมากที่เกิดขบวนการคะตะลิซิสที่ผิวหน้าระหว่างวัฏภาคของระบบที่มีมากกว่าหนึ่งวัฏภาค เช่น กาซ-ของแข็ง ของเหลว-ของแข็ง ซึ่งตัวเร่งที่ใช้มักเป็นของแข็ง อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่อยู่ตรงผิวรอยต่อ คะตะลิซิสประเภทนี้ ในขบวนการอุตสาหกรรมใช้กันมาก เช่น

1) **การสลายตัวของสารอินทรีย์** (Organic decompositions) เช่นการเตรียมเอธิลีน และอาซีตัลดีไฮด์ จากเอธานอล โดยใช้อลูมิเนียมออกไซด์และทองแดงเป็นตัวเร่งตามลำดับ

$$C_2H_5OH \xrightarrow[300\ ^\circ C]{Al_2O_3} C_2H_4 + H_2O$$

$$C_2H_5OH \xrightarrow[3009:]{cu} CH_3CHO + H_2$$

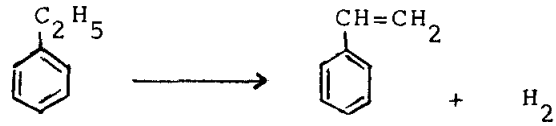
2) **การไฮเดรตของสารไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อิ่มตัว** (Hydration of unsaturated hydrocarbons) เช่น การเตรียมเอธานอลจากการไฮเดรชั่นของเอธิลีนที่ความดันสูง โดยใช้กรดฟอสฟอริกที่ถูกดูดซับ (adsorbed) อยู่บนซีไลท์ (celite) เป็นตัวเร่ง

$$C_2H_4 + H_2O \xrightarrow{300°C} C_2H_5OH$$

3) **การดีไฮโดรจีเนชั่น** (Dehydrogenation) เช่นการเตรียม 1,3-บิวตาไดอีนจากบิวเทน โดยใช้อลูมิเนียมออกไซด์-โครเมียม (III) ออกไซด์เป็นตัวเร่ง

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \longrightarrow CH_2=CH-CH=CH_2 + 2H_2$$

การเตรียมสไตรีนจากเอธิลเบนซีน ที่ 650C โดยใช้เหล็กออกไซด์เป็นตัวเร่ง

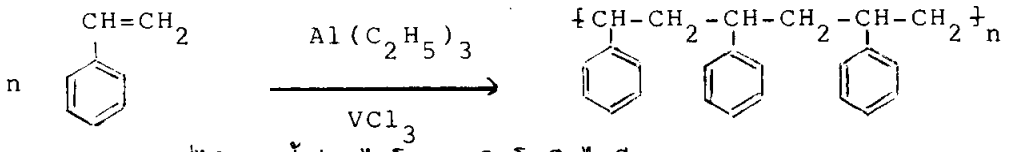


4) **การไฮโดรคลอริเนชั่น** (Hydrochlorination) เช่น การเตรียมไวนิลคลอไรด์จากปฏิกิริยาระหว่างอะเซทิลีน กับกรดเกลือ ที่ 200C โดยใช้ เมอร์คิวริกคลอไรด์บนถ่าน (charcoal) เป็นตัวเร่ง

$$CH{\equiv}CH + HCl \xrightarrow{200\ ^\circ C} CH_2=CHCl$$

5) **การเตรียมโพลิเมอร์โดยใช้ซีเกลอร์-แนตตา คะตะลิสต์** (Ziegler-Natta catalysts) เช่นการเตรียมโพลีสไตรีน (polystyrene) โดยใช้อลูมิเนียมไตรเอธิล $[Al(C_2H_5)_3]$ กับวานาเดียมไตรคลอไรด์ (VCl_3) เป็นตัวเร่ง จะได้โพลีสไตรีนที่มีคุณสมบัติพิเศษ คือมีการเรียงตัวเป็นระเบียบและ

ความหนาแน่นสูง



ผลิตผลที่ได้แบบนี้เรียกไอโซแทคทิกโพลีสไตรีน (isotactic polystyrene)

ก) **กลไกของปฏิกิริยาของกาซ-ของแข็ง** (Mechanism of gas-solid reactions)

ในอุตสาหกรรมส่วนใหญ่ ปฏิกิริยาคะตะลิซิสมักจะเกิดระหว่างกาซกับของแข็ง ขบวนการคะตะลิซิสจึงเกิดที่ผิวหน้าระหว่างกาซกับของแข็ง (gas-solid interface) กลไกของปฏิกิริยาพวกนี้อาศัยทฤษฎีของแลงเมียร์ (Langmuir) ที่กล่าวว่า

1) การเคลื่อนที่ของโมเลกุลกาซจะเข้าหาผิวหน้า (surface) โดยการแพร่ (diffusion)
2) จะเกิดการดูดซับ (adsorption) ในโมเลกุลสารตั้งต้นบนพื้นผิว โดยเกิดการดูดซับแบบเคมี (chemisorption) คือมีพันธะที่แข็งแรง โอกาสจะหลุดออกก็ยาก
3) ปฏิกิริยาปฐม จะเกิดระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับ (adsorbed) กับโมเลกุลในสถานะกาซ
4) จะเกิดการคายออก (desorption) ของโมเลกุลของผลิตผลหลุดออกมาจากผิวหน้า
5) การเคลื่อนที่ของโมเลกุลกาซจากผิวหน้าจะเกิดโดยการแพร่ (diffusion)

ข) **การดูดซับไอโซเธอร์มแบบแลงเมียร์** (Langmuir adsorption isotherm)

การที่จะศึกษาการดูดซับแบบเคมี (chemisorption) จะต้องพิจารณาจำนวนโมเลกุลที่ถูกดูดซับ (adsorbed) ที่สภาวะสมดุล เนื่องจากมีตัวแปรมาก เพราะฉะนั้นถ้าให้อุณหภูมิคงที่ จำนวนการดูดซับจะเป็นฟังก์ชั่นกับความดัน เราเรียกการศึกษานี้ว่าการดูดซับไอโซเธอร์ม (adsorption isotherm) โดยจะศึกษาของแลงเมียร์ (Langmuir) ซึ่งเป็นการเกิดการดูดซับที่ง่ายที่สุด โดยมีสมมติฐานว่า

1) การดูดซับโมเลกุลของกาซจะเกิดไปเรื่อย ๆ บนผิวหน้า (surface) จนกระทั่งเต็ม แต่จะมีเพียงชั้นเดียว (single layer or monolayer)
2) การดูดซับจะเกิดอยู่กับที่ (locolise)
3) ไม่คิดแรงกระทำระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับ เพราะฉะนั้นความร้อนของการดูด

ซับ (heat of adsorption) ไม่ขึ้นกับเศษส่วน (fraction) ของผิวหน้าที่ไม่ว่าง (surface covered)

อัตราการดูดซับจะขึ้นกับ

1) อัตราการชนของโมเลกุลกาซกับผิวหน้าซึ่งเป็นสัดส่วนกับความดัน (p)
2) ถ้าให้ θ เป็นเศษส่วน (fraction) ของผิวหน้าที่ไม่ว่าง (surface covered) เพราะฉะนั้นโอกาสของโมเลกุลของกาซที่จะเข้าไปในด้านที่ว่าง (vacant site) จะเท่ากับ $(1-\theta)$
3) ถ้า E_a^* เป็นพลังงานกระตุ้นของการดูดซับ อัตราการดูดซับจะเป็นสัดส่วนกับ $-E_a^*/RT$

พิจารณาการดูดซับและการคายออกข้างล่างนี้

$$\underset{\text{(กาซ)}}{G} + \underset{\text{(ของแข็ง)}}{-S-} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \underset{-S-}{\overset{G}{|}}$$

ที่สภาวะสมดุล อัตราการดูดซับ = อัตราการคายออก (deadsorption)

$$k_1 p \quad (1-\theta) = k_{-1}\theta$$

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{k_1}{k_{-1}} p \qquad \ldots (3.57)$$

$$\frac{\theta}{1-\theta} = Kp \qquad \ldots (3.58)$$

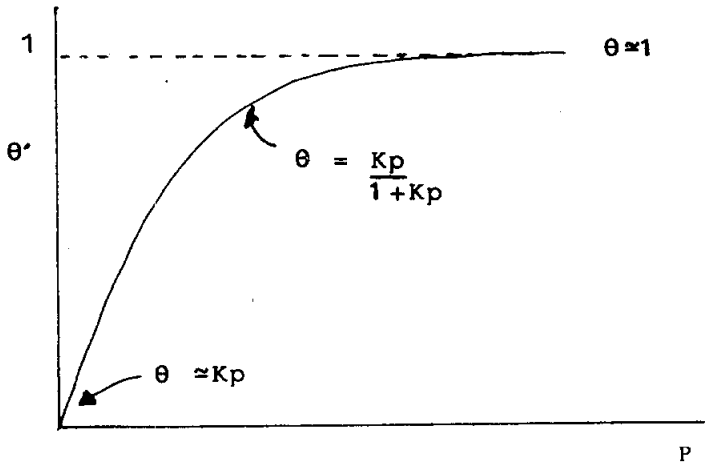
โดยที่ $K = \frac{k_1}{k_{-1}}$ จากสมการ (3.58) จะได้

$$\theta = Kp - Kp\theta$$

$$\theta(1+Kp) = Kp$$

$$\theta = \frac{Kp}{1+Kp} \qquad \ldots (3.59)$$

สมการที่ (3.59) เป็นสมการการดูดซับไอโซเธอร์มแบบแลงเมียร์ ถ้าเขียนกราฟระหว่าง θ กับ p จะได้กราฟตามรูป 3.10



รูปที่ 3.10 ความสัมพันธ์ระหว่างเศษส่วน (fraction) ของผิวหน้าที่ไม่ว่าง (surface covered) กับความดัน

จะเห็นได้ว่ากรณีความดันต่ำ ๆ θ จะมีค่าประมาณเท่ากับ K_p แต่พอความดันสูง ๆ θ จะมีค่าประมาณเท่ากับ 1 หมายถึงผิวหน้า (surface) จะเต็มเกือบหมด

อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเป็นสัดส่วนกับ θ เพราะฉะนั้นถ้าเป็นปฏิกิริยาหนึ่งโมเลกุล

$$v = -\frac{dp}{dt} = k\theta \qquad ....(3.60)$$

กรณีที่ความดันต่ำ ๆ $\theta \sim Kp$ เพราะฉะนั้นสมการอัตราจะเป็น

$$v = kKp$$

$$= k'p \qquad ....(3.61)$$

กรณีความดันปกติ

$$\theta = \frac{Kp}{1+Kp}$$

$$v = k\left(\frac{Kp}{1+Kp}\right) \qquad ....(3.62)$$

และกรณีความดันสูง ๆ $\theta \sim 1$

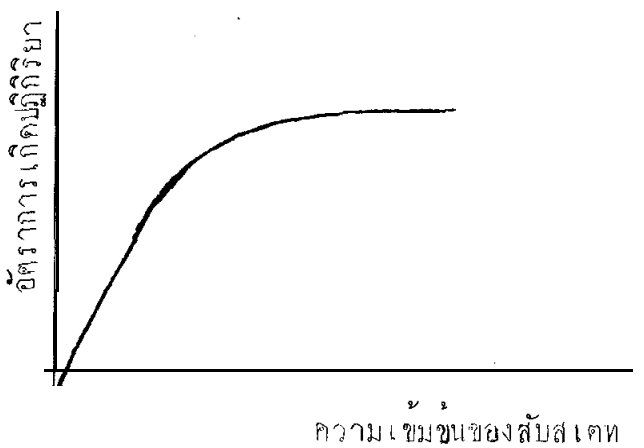
$$v = k \qquad ....(3.63)$$

กรณีสุดท้ายสมการที่ (3.63) จะเป็นปฏิกิริยาอันดับศูนย์ ตัวอย่างเช่นปฏิกิริยาการสลายตัวของแอมโมเนียบนโลหะทังสะเตน ที่ความดันประมาณ 20 ทอรร์ (torr) จะเป็นปฏิกิริยาอันดับศูนย์

นอกจากปฏิกิริยาคะตะลิซิสที่กล่าวมาแล้ว ยังมีอีกประเภทหนึ่งที่สำคัญและควรกล่าวถึงเป็นกรณีเฉพาะ คือปฏิกิริยาคะตะลิซิสด้วยเอนไซม์ (enzyme catalysis)

3.5.3) คะตะลิซิสด้วยเอนไซม์

เอนไซม์เป็นตัวเร่งทางชีววิทยาที่มีความสำคัญมาก เอนไซม์แต่ละตัวจะมีหน้าที่เฉพาะอย่างในระบบอวัยวะของสิ่งมีชีวิต เช่น เปปซิน (pepsin) ซึ่งผลิตจากกระเพาะอาหารจะเป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของโปรตีน ยูเรียส (Urease) เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาการเปลี่ยนยูเรีย (urea) ไปเป็นแอมโมเนียและคาร์บอนไดออกไซด์ เอนไซม์เป็นสารประกอบประเภทโปรตีน มีน้ำหนักโมเลกุลสูงมากอยู่ในช่วงประมาณ 6,000 ถึงหลาย ๆ ล้าน และมีประมาณ 150 ชนิดที่สามารถแยกมาอยู่ในรูปผลึกได้ ปฏิกิริยาเอนไซม์คะตะลิซิส เป็นปฏิกิริยาที่เกิดเร็วมาก (fast reactions) การศึกษาจึงต้องใช้เทคนิคเฉพาะอย่าง เช่น สตอบโฟล์ว โฟโตมิเตอร์ เป็นต้น และมีพฤติกรรมการเร่งปฏิกิริยาคล้ายกับตัวเร่งแบบวิวิธพันธ์ จึงมักมีผู้เรียกเอนไซม์ว่า 'microheterogeneous catalysts' การศึกษาทางจลนศาสตร์ค่อนข้างยุ่งยากเนื่องจากมีกลไกที่ซับซ้อนและมีแหล่งที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา (active sites) มาก จึงมักทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นซึ่งนิยมเรียก สับสเตท (substate) ได้หลายทาง ปฏิกิริยาพวกนี้มักเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเมื่อเทียบกับสับสเตท (S) กรณีที่ความเข้มข้นของสับสเตทต่ำ แต่ถ้าความเข้มข้นของสับสเตทสูงขึ้น กฎอัตราจะเปลี่ยนไปเป็นอันดับศูนย์ ดังแสดงในรูป (3.11)



รูปที่ 3.11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นของสับสเตท (substate) เมื่อมีเอนไซม์เป็นตัวเร่ง

การศึกษาทางจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาที่ถูกเร่งด้วยเอนไซม์ ที่รู้จักกันดี คือกลไกของไมเคิลลิส-เมนเทน (Michaelis Menten Machanism) ซึ่งเริ่มที่สับสเตท S ถูกเร่งด้วยเอนไซม์ E ได้คอมเพลกซ์เป็น SE (substate-enzyme complex) ซึ่งสามารถสลายตัวกลับคืนเป็นเอนไซม์และสับสเตทอีก หรืออาจสลายตัวต่อไปเป็นผลิตผลกับเอนไซม์กลับคืนมาตามปฏิกิริยาข้างล่างนี้

$$S + E \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} SE \qquad \ldots\ldots(1)$$

$$SE \xrightarrow{k_2} \text{ผลิตผล} + E \qquad \ldots(2)$$

k_1 เป็นค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาการเกิดคอมเพลกซ์ k_{-1} เป็นค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาย้อนกลับ และ k_2 เป็นค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาการสลายตัวไปเป็นผลิตผล

โดยวิธี Steady-state approximation จะได้

$$\frac{d[SE]}{dt} = k_1[S][E] - k_{-1}[SE] - k_2[SE] = 0 \qquad \ldots(3.64)$$

เมื่อ[E]เป็นความเข้มข้นของเอนไซม์ [S] เป็นความเข้มข้นของสับสเตท และ [SE] เป็นความเข้มข้นของคอมเพลกซ์

ถ้าให้ $[E]_o$ เป็นความเข้มข้นเริ่มต้นของเอนไซม์ ความเข้มข้น [E] ของเอนไซม์ที่เวลาใด ๆ ที่ยังไม่ได้ไปเป็นคอมเพลกซ์จะเท่ากับ $[E]_o - [SE]$ ส่วนความเข้มข้นของ [S] มีค่ามากกว่า [E] มาก เพราะฉะนั้นความเข้มข้น [S] ถือว่าเปลี่ยนแปลงน้อยมาก แทนค่า [E] เท่ากับ $[E]_o - [SE]$ ลงในสมการ (3.64) จะได้

$$[SE] = \frac{k_1[S][E]_o}{k_1[S] + k_{-1} + k_2} \qquad \ldots.(3.65)$$

อัตราการเกิดปฏิกิริยาคิดจากขั้นกำหนดอัตรา (rate determining step) คือ ขั้นที่ 2 เพราะฉะนั้น

$$v = \frac{d[Product]}{dt} = k_2[SE] \qquad \ldots.(3.66)$$

แทนค่า [SE] จากสมการ (3.65) ลงใน (3.66) จะได้

$$v = \frac{k_2[S][E]_o}{[S] + (k_{-1} + k_2)/k_1} \qquad \ldots..(3.67)$$

ค่า $(k_{-1}+k_2) / k_1$ เรียกว่าค่าคงที่ ไมเคิลลิส (Michaelis constant, Km) และสมการ (3.67) เรียกว่า สมการไมเคิลลิส (Michaelis equation)

สมการ (3.67) อาจเขียนง่าย ๆ เป็น

$$v = \frac{k_2[S][E]_o}{[S] + K_m} \qquad .....(3.68)$$

อาจใช้ค่าคงที่สมดุลมาคิดก็ได้โดยพิจารณาขั้นตอนแรกสมการ (1)

$$K = \frac{([E]_o - [SE])[S]}{[SE]}$$

จัดเรียงใหม่จะได้

$$[SE] = \frac{[S][E]_0}{[S]+K} \qquad .....(3.69)$$

แทนค่า [SE] ในสมการ (3.66)

$$v = k_2 \frac{[S][E]_o}{[S]+ K} \qquad .....(3.70)$$

สมการ (3.70) เหมือนกับสมการ (3.68) เมื่อค่าคงที่สมดุล K คือค่าคงที่ไมเคิลลิส K_m

อัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าสูงสุด (The maximum reaction rate, v_{max} หรือ limiting reaction rate) เมื่อเอนไซม์ไปเป็นคอมเพลกซ์ (SE) หมด ความเข้มข้น [SE] จะเท่ากับ $[E]_o$ อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะได้เป็น

$$v_{max} = k_2[E]_o \qquad ....(3.71)$$

แทนค่าสมการ (3.71) ลงใน (3.68) จะได้

$$v = \frac{v_{max}[S]}{[S]+K_m} \qquad ....(3.72)$$

สมการ (3.72) สามารถเปลี่ยนให้อยู่ในรูปสมการเส้นตรงได้คือ

$$\frac{1}{v} = \frac{K_m}{v_{max}[S]} + \frac{1}{v_{max}} \quad ....(3.73)$$

เขียนกราฟระหว่าง $\frac{1}{v}$ กับ $\frac{1}{[S]}$ จะได้กราฟเส้นตรงมีความชันเท่ากับ K_m/v_{max} และจุดตัดแกนตั้ง (intercept) เท่ากับ $\frac{1}{v_{max}}$ สามารถหาค่า v_{max} และค่า K_m ได้

แบบฝึกหัดบทที่ 3

1 ปฏิกิริยา ไซโคลโพรเพน ——→ โพรพิลีน ถือว่าเกิดกลไกตามทฤษฎีของลินเดอมานน์ ถ้าค่าคงที่อัตรามีพารามิเตอร์ $\log A = 15.17\ sec^{-1}$ และ $E^* = 65\ kcal.mol^{-1}$ ที่อุณหภูมิ 765 K กำหนดค่า $k' = 10^{-4}\ sec^{-1}$ ที่ความดัน 1 Torr. จงคำนวณค่า k_∞ ที่ 765 K และอัตราส่วน k_2/k_{-1}

2. จากปฏิกิริยาข้างล่างนี้

$$NO_2Cl \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} NO_2 + Cl^\bullet$$

$$NO_2Clm\ Cl^\bullet \xrightarrow{k_2} NO_2 + Cl_2$$

จงแสดงการหากฎอัตราของปฏิกิริยานี้

3. ค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาระหว่างเปอร์ซัลเฟตกับไอโอไดด์อิออน ที่เปลี่ยนแปลงไปกับความแรงอิออน ได้ผลตามตาราง

I (mol.litre^{-1})	0.00245	0.00365	0.00445	0.00645	0.00845	0.01245
k (litre.mole^{-1}.sec^{-1})	1.05	1.12	1.16	1.18	1.26	1.39

จงหาค่า Z_AZ_B โดยประมาณ ถ้าขั้นกำหนดอัตราคือปฏิกิริยาระหว่างเปอร์ซัลเฟตอิออนกับไอโอไดด์อิออน จงหาประจุของเปอร์ซัลเฟตอิออน

4. จงคำนวณค่าคงที่อัตรา k_1 ที่ 273 K สำหรับปฏิกิริยาหนึ่งโมเลกุล (unimolecular) ในขั้นตอนการชนที่เกิดการกระตุ้น โดยกำหนดพลังงานกระตุ้น 167 $kJ.mol^{-1}$, S = 12 และการชน = 10^{12}

5. จงหาอัตราส่วนระหว่างค่าคงที่อัตราที่คำนวณโดยทฤษฎีการชนกับที่คำนวณโดยใช้ทฤษฎีของอินชินวูดของปฏิกิริยาหนึ่งโมเลกุล ซึ่งมีค่าพลังงานกระตุ้น 80 $kJ.mol^{-1}$, S = 8 และการชน = 10^{12} ที่ 273 K

6. ปฏิกิริยาการสลายตัวของ C_2H_6 มีกลไกดังนี้

$$C_2H_6 \xrightarrow{k_1} 2\ CH;$$

$$CH_3^{\bullet} + C_2H_6 \xrightarrow{k_2} CH_4 + C_2H_5^{\bullet}$$

$$C_2H_5^{\bullet} \xrightarrow{k_3} C_2H_4 + H^{\bullet}$$

$$H^{\bullet} + C_2H_6 \xrightarrow{k_4} H_2 + C_2H_5^{\bullet}$$

$$H^{\bullet} + C_2H_5^{\bullet} \xrightarrow{k_5} C_2H_6$$

จงแสดงว่าปฏิกิริยานี้ เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง

7. ปฏิกิริยาอันดับสองระหว่างโบรโมอะซีเตตอิออนกับไธโอซัลเฟตอิออน ซึ่งเป็นเกลือของโปตัสเซียม

$$BrCH_2COO^- + S_2O_3^{2-} \longrightarrow S_2O_3CH_2COO^{2-} + Br^-$$

สารตั้งต้นใช้ความเข้มข้นเท่ากันทั้ง 2 ตัว ค่าคงที่อัตราที่ความเข้มข้นเปลี่ยนไปเป็นดังนี้

k ($dm^3.mol^{-1}.min^{-1}$)	0.298	0.309	0.324	0.343	0.336
ความเข้มข้นเริ่มต้น ($mol.dm^{-3}$) $\times 10^3$	0.5	0.7	1.0	1.4	2.0

จงคำนวนหาค่าคงที่อัตรา เมื่อสัมประสิทธิ์แอกติวิตี้ = 1 สมมติว่าค่าคงที่เดบาย-ฮักเกน = 0.51 $dm^{\frac{1}{2}}.mol.^{-\frac{1}{2}}$

8. ในปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของเมธิลไฮโดรซินนาเมต (methyl hydrocinnamate) ซึ่งมีเอนไซม์ไชโมไทรพิน (chymotrypin) ที่ 25°C pH = 7.6 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้น วัดที่ความเข้มข้นของเมธิลไฮโดรซินนาเมตต่าง ๆ กัน ได้ผลดังนี้

c x 10^3 ($mol.dm^{-3}$)	30.8	14.6	8.57	4.60	2.24
อัตราเริ่มต้น x 10^8 ($mol.dm^{-3}.s^{-1}$)	20	17.5	15.0	11.5	7.5

จงคำนวณหา v_{max} และค่าคงที่ไมเคิลลิส (Michaelis constant, K)

9. จงหาสมการอัตราของปฏิกิริยาที่มีกลไกตามข้างล่างนี้ โดยใช้ steady-state

$$E + S \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} X \xrightarrow{k_3} E + P$$

$$E + I \underset{k_5}{\overset{k_4}{\rightleftharpoons}} EI$$

กรณีที่ $[S] >> [E]_0$ และ $[I] >> [E]_0$

10.จากผลการทดลองการสลายตัวของ NH_3 บนลวดทังสเตน ที่ 856C วัดความดันที่เวลาต่าง ๆ ได้ผลดังนี้

ความดันทั้งหมด (torr)	228	250	273	318
เวลา (s)	200	400	600	1000

จงคำนวณหาค่าคงที่อัตรา และอันดับของปฏิกิริยา