

# บทที่ 10

## จลนศาสตร์เคมี

### เนื้อหา

- 10.1 อัตราของปฏิกิริยา
- 10.2 กฎของอัตรา
- 10.3 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับเวลา
- 10.4 พลังงานแอคติเวชัน
- 10.5 กลไกของปฏิกิริยา
- 10.6 ตัวเร่งปฏิกิริยา

ในบทนี้จะศึกษาในรายละเอียดเกี่ยวกับความสัมพันธ์และกฎทางด้านจลนศาสตร์เคมี

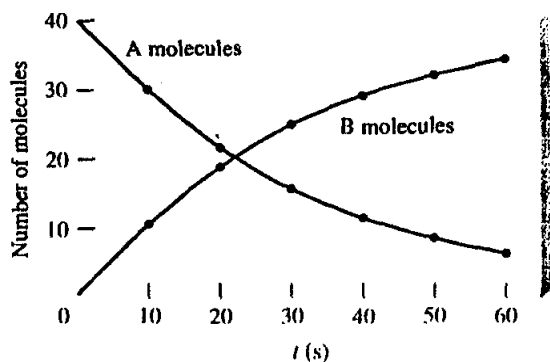
### 10.1 อัตราของปฏิกิริยา

การศึกษาทางด้านจลนศาสตร์เคมี จะเกี่ยวข้องกับการศึกษาทางด้านความเร็ว หรืออัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้น คำว่า “**จลนศาสตร์**” จะมีความหมายเกี่ยวข้องกับการเคลื่อนที่ ยกตัวอย่างเช่นพลังงานจลน์ จะหมายถึง พลังงานที่มีเนื่องจากการเคลื่อนที่ของวัตถุ สำหรับในหัวข้อนี้ **จลนศาสตร์** หมายถึง **อัตราของปฏิกิริยา** คือการเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้นของสารตั้งต้น หรือผลิตภัณฑ์ต่อหน่วยเวลา

สำหรับปฏิกิริยาเคมีหนึ่งๆ เราสามารถเขียนในรูปสมการทั่วไปคือ



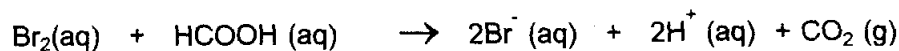
จากสมการ แสดงว่าในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา โมเลกุลของสารตั้งต้นจะถูกใช้ไป และโมเลกุลของสารผลิตภัณฑ์จะรวมตัวขึ้น ดังนั้น เราสามารถจะติดตามปฏิกิริยาโดยการวัดความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ลดลง หรือความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ที่เพิ่มขึ้น



รูปที่ 10.1 อัตราของปฏิกิริยา  $A \rightarrow B$  แทนด้วยการลดลงของโมเลกุลของสาร A กับเวลา และการเพิ่มขึ้นของโมเลกุลของสาร B กับเวลา

**ตัวอย่างการศึกษาปฏิกิริยาเคมีระหว่างโบรมีนกับกรดฟอร์มิก**

ในสารละลายเอควียส โมเลกุลของโบรมีนทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของกรดฟอร์มิก ดังแสดงในสมการ



สารละลายสีส้มน้ำตาลของโบรมีนจะค่อยๆจางลง เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป ซึ่งสามารถติดตามการเปลี่ยนแปลงนี้ได้ง่ายๆโดยใช้เครื่องสเปกโตรมิเตอร์

อัตราเฉลี่ยของปฏิกิริยา สามารถกำหนดได้ว่าเป็นการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้นในช่วงเวลาที่แน่นอน นั่นคือ

$$\text{อัตราเร็วเฉลี่ย} = \frac{[\text{Br}_2]_{\text{สุดท้าย}} - [\text{Br}_2]_{\text{เริ่มต้น}}}{t_{\text{สุดท้าย}} - t_{\text{เริ่มต้น}}} \dots\dots\dots(10.2)$$

$$= \frac{\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t} \dots\dots\dots(10.3)$$

เมื่อ  $\Delta[\text{Br}_2] = [\text{Br}_2]_{\text{สุดท้าย}} - [\text{Br}_2]_{\text{เริ่มต้น}}$

เมื่อ  $\Delta t = t_{\text{สุดท้าย}} - t_{\text{เริ่มต้น}}$

เนื่องจากความเข้มข้นของ  $\text{Br}_2$  ลดลงในเวลาที่กำหนด ดังนั้น  $\Delta [\text{Br}_2]$  จึงเป็นปริมาณลบ ส่วนอัตราของปฏิกิริยาเป็นปริมาณบวก ดังนั้นจึงใช้ เครื่องหมาย “ลบ” ในสมการอัตราเพื่อให้อัตราเป็นบวก

ตารางที่ 10.1 ความเข้มข้นของโบรมีนในปฏิกิริยาระหว่างโบรมีนกับกรดฟอร์มิคที่อุณหภูมิ  $25^\circ\text{C}$

เวลา (วินาที)	ความเข้มข้นของ $\text{Br}_2$ (โมลาร์)	อัตราเฉลี่ย
0.0	0.0120	
50.0	0.0101	$3.8 \times 10^{-5}$
100.0	0.00846	$3.28 \times 10^{-5}$
150.0	0.00710	$2.72 \times 10^{-5}$
200.0	0.00596	$2.28 \times 10^{-5}$
250.0	0.00500	$1.92 \times 10^{-5}$
300.0	0.00420	$1.60 \times 10^{-5}$
350.0	0.00353	$1.34 \times 10^{-5}$
400.0	0.00296	$1.14 \times 10^{-5}$

ในตารางที่ 10.1 แสดงความเข้มข้น (หน่วยโมลาร์) ของ  $\text{Br}_2$  ที่เวลาต่างๆ เราสามารถใช้ข้อมูลเหล่านี้ในการคำนวณหาอัตราเร็วเฉลี่ยในช่วง 50 วินาทีแรก ดังนี้

$$\begin{aligned} \text{อัตราเร็วเฉลี่ย} &= \frac{\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t} \\ &= \frac{(0.0101 - 0.0120)M}{50.0s} \\ &= 3.8 \times 10^{-5} \text{ M/s} \end{aligned}$$

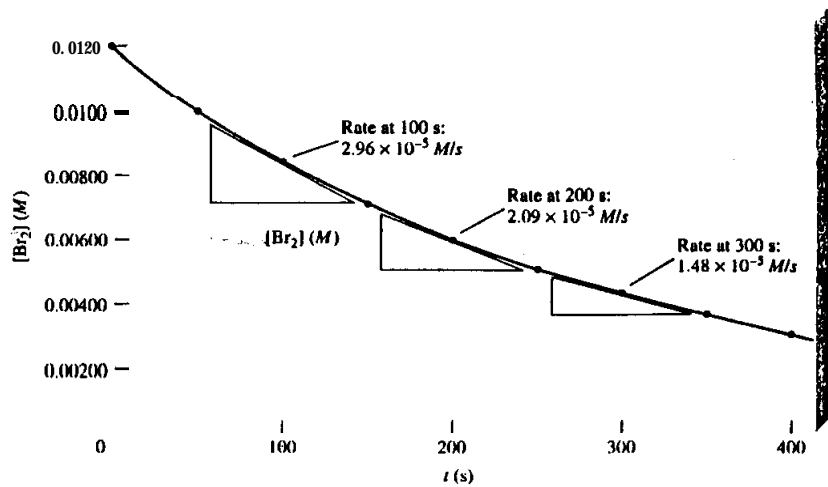
ในทำนองเดียวกัน อัตราเร็วเฉลี่ยในช่วง 50 วินาทีถัดไป

$$\begin{aligned} &= \frac{(0.00846 - 0.0101)M}{50.0s} \\ &= 3.28 \times 10^{-5} \text{ M/s} \end{aligned}$$

จากผลการคำนวณที่แสดงในตารางที่ 10.1 พบว่าอัตราเฉลี่ยของปฏิกิริยาไม่คงที่ แต่มีการเปลี่ยนแปลงของโมเลกุลสารตั้งต้น ในตอนเริ่มต้นนั้น ความเข้มข้นของ  $\text{Br}_2$  มีค่ามาก อัตราค่อนข้างสูง จากนั้นอัตราค่อยๆลดลง และในที่สุดจะมีค่าเป็นศูนย์ เมื่อ  $\text{Br}_2$  เข้าทำปฏิกิริยาทั้งหมด

อัตราของปฏิกิริยายังขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของกรดฟอร์มิค แต่อย่างไรก็ดีหากใช้กรดฟอร์มิคปริมาณมากเกินไปในปฏิกิริยา เราจะถือว่าความเข้มข้นของกรดฟอร์มิคมีค่าคงที่ตลอดภายใต้เงื่อนไขเช่นนี้ การเปลี่ยนแปลงของกรดฟอร์มิคในสารละลายจะไม่มีผลต่อการวัดอัตรา

อีกวิธีการหนึ่ง เราสามารถหาอัตราของปฏิกิริยาได้จากกราฟที่พล็อตระหว่างความเข้มข้นกับเวลา จากนั้นลากเส้นสัมผัสกับกราฟที่จุดเวลาที่กำหนด ความชันของเส้นสัมผัสคือค่าอัตราของปฏิกิริยาที่ต้องการ ดังแสดงในรูปที่ 10.2



รูปที่ 10.2 อัตราของปฏิกิริยาระหว่างโบรมีนกับกรดฟอร์มิคที่  $t = 100\text{s}$ ,  $200\text{s}$  และ  $300\text{s}$  คือความชันของเส้นสัมผัสที่เวลาที่กำหนด

จากลักษณะกราฟที่เป็นเส้นตรง แสดงให้เห็นว่า อัตราเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้น เมื่อความเข้มข้นมีค่ามาก อัตราก็มีค่ามาก

ข้อสังเกต อัตราของปฏิกิริยาที่หาโดยวิธีการพล็อตกราฟนี้ จะมีค่าเหมือนกันถ้าหากว่าสารตั้งต้นมีค่าเหมือนกัน และที่อุณหภูมิคงที่

$$\frac{\text{อัตรา}}{[\text{Br}_2]} = k$$

เทอม  $k$  เรียกว่าค่าคงที่ของอัตรา

$$k = \frac{\text{อัตรา}}{[\text{Br}_2]} \dots\dots\dots(10.4)$$

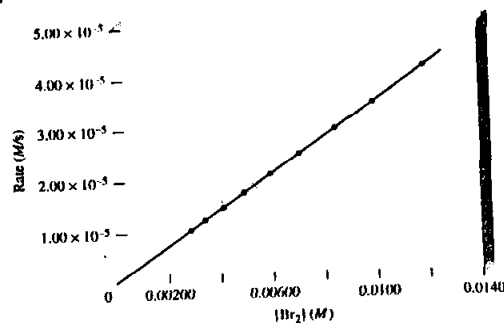
ค่า k จะไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของ Br<sub>2</sub> เนื่องจากเมื่อความเข้มข้นเพิ่มอัตราเพิ่ม และความเข้มข้นลด อัตราลด ดังนั้นอัตราส่วนของอัตราต่อความเข้มข้นจะมีค่าคงที่ ถ้าหากว่าอุณหภูมิคงที่

ตารางที่ 10.2 แสดงอัตราของปฏิกิริยาระหว่างโบรมีนกับกรดฟอร์มิกที่เวลาต่างๆ อัตราต่างๆ เหล่านี้ได้จากกราฟรูปที่ 10.2 อัตราที่ t=0 เรียกว่า "อัตราเริ่มต้น"

เวลา (s)	[Br <sub>2</sub> ] (M)	อัตรา (M/s)	K = อัตรา / [Br <sub>2</sub> ] (s <sup>-1</sup> )
0.00	0.0120	4.20 × 10 <sup>-5</sup>	3.50 × 10 <sup>-3</sup>
50.0	0.0101	3.52 × 10 <sup>-5</sup>	3.49 × 10 <sup>-3</sup>
100.0	0.00846	2.96 × 10 <sup>-5</sup>	3.50 × 10 <sup>-3</sup>
150.0	0.00710	2.49 × 10 <sup>-5</sup>	3.51 × 10 <sup>-3</sup>
200.0	0.00596	2.09 × 10 <sup>-5</sup>	3.51 × 10 <sup>-3</sup>
250.0	0.00500	1.75 × 10 <sup>-5</sup>	3.50 × 10 <sup>-3</sup>
300.0	0.00420	1.48 × 10 <sup>-5</sup>	3.52 × 10 <sup>-3</sup>
350.0	0.00353	1.23 × 10 <sup>-5</sup>	3.48 × 10 <sup>-3</sup>
400.0	0.00296	1.04 × 10 <sup>-5</sup>	3.51 × 10 <sup>-3</sup>

$$\begin{aligned}
 k &= \frac{\text{อัตรา}}{[\text{Br}_2]} \\
 &= \frac{4.20 \times 10^{-5} \text{ M/s}}{0.0120 \text{ M}} \\
 &= 3.50 \times 10^{-3}
 \end{aligned}$$

เราสามารถใช้อัตราในตารางที่ 10.2 คำนวณหาค่า k ที่เวลาใดๆได้



รูปที่ 10.3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตรากับความเข้มข้นของโบรมีน

จากกราฟ มีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรง แสดงให้เห็นว่าอัตราของปฏิกิริยาเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของโบรมีน

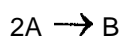
### อัตราของปฏิกิริยาและปริมาณสารสัมพันธ์

ในตัวอย่างของปฏิกิริยาระหว่างโบรมีนกับกรดฟอร์มิก อัตราของปฏิกิริยาวัดได้โดยการติดตามการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้น ยังมีปฏิกิริยาอื่นๆอีกจำนวนมาก การวัดอัตราของปฏิกิริยาทำได้โดยการวัดการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารที่เป็นผลิตภัณฑ์ ซึ่งสามารถทำได้สะดวกกว่า ในแง่ปริมาณสารสัมพันธ์ของปฏิกิริยาต่างๆเช่น  $A \rightarrow B$  เราสามารถแสดงอัตราในเทอมของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้น หรือผลิตภัณฑ์

$$\text{อัตรา} = - \frac{\Delta[A]}{\Delta t} \quad \text{หรือ} \quad \text{อัตรา} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

อัตราของการเกิดผลิตภัณฑ์ไม่ต้องใช้เครื่องหมาย “ลบ” เนื่องจากเป็นการเพิ่ม

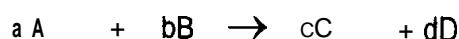
สำหรับปฏิกิริยาที่ยู่ยกขึ้น ในการเขียนสมการอัตราจะแตกต่างกัน ยกตัวอย่างเช่น



จากปฏิกิริยา ทุกๆ 2 โมลของสาร A ที่หายไป จะเกิดสาร B ขึ้น 1 โมล นั่นคืออัตราหายไปของสาร A จะเร็วเป็น 2 เท่าของอัตราการเกิดของสาร B

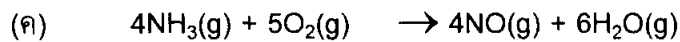
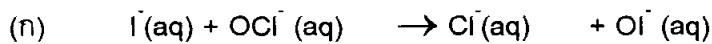
$$\text{อัตรา} = - \frac{1}{2} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} \quad \text{หรือ} \quad \text{อัตรา} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

สำหรับสมการโดยทั่วไป



$$\text{อัตรา} = - \frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = - \frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

**ตัวอย่างที่ 10.1** จงเขียนสมการอัตราของปฏิกิริยาต่อไปนี้ ในเทอมของการหายไปของสารตั้งต้นและการปรากฏของผลิตภัณฑ์



### วิธีทำ

(ก) จากสมการ สัมประสิทธิ์ปริมาณสารสัมพันธ์ของทุกสารมีค่าเท่ากับ 1

$$\text{อัตรา} = -\frac{\Delta[I^-]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[OCl^-]}{\Delta t} = \frac{\Delta[Cl^-]}{\Delta t} = \frac{\Delta[OI^-]}{\Delta t}$$

(ข) จากสมการ สัมประสิทธิ์ปริมาณสารสัมพันธ์ของทุกสารมีค่าเท่ากับ 3 และ 2

$$\text{อัตรา} = -\frac{1}{3} \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[O_3]}{\Delta t}$$

(ค) จากสมการ สัมประสิทธิ์ปริมาณสารสัมพันธ์ของทุกสารมีค่าเท่ากับ 4,5,4 และ 6 ตามลำดับ

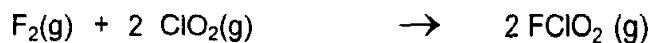
$$\text{อัตรา} = -\frac{1}{4} \frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t} = -\frac{1}{5} \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{1}{4} \frac{\Delta[NO]}{\Delta t} = \frac{1}{6} \frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t}$$

### 10.2 กฎของอัตรา

วิธีการในการศึกษาผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่มีต่ออัตราของปฏิกิริยา คือการศึกษาว่าอัตราที่จุดเริ่มต้น ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้นอย่างไร โดยทั่วไปจะนิยมวัดอัตราเร็วที่จุดเริ่มต้น เนื่องจากเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป ความเข้มข้นของสารตั้งต้นจะลดลง และอาจมีความยุ่งยากในการวัดการเปลี่ยนแปลงได้อย่างถูกต้อง และนอกจากนั้นยังอาจเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ เช่น ผลิตภัณฑ์  $\rightarrow$  สารตั้งต้น ทำให้เกิดความผิดพลาดในการวัดปริมาณ

## ตัวอย่างการศึกษากฎของอัตรา

พิจารณาข้อมูลที่แสดงในตารางที่ 10.3 เป็นปฏิกิริยาระหว่าง



ตารางที่ 10.3

ปฏิกิริยาที่	[F <sub>2</sub> ](M)	[ClO <sub>2</sub> ](M)	อัตราที่จุดเริ่มต้น (M/s)
1	0.01	0.010	1.2 × 10 <sup>-3</sup>
2	0.01	0.040	4.8 × 10 <sup>-3</sup>
3	0.20	0.010	2.4 × 10 <sup>-3</sup>

พิจารณาปฏิกิริยาที่ 1 และ 3 พบว่าเมื่อเพิ่ม [F<sub>2</sub>] เป็น 2 เท่าโดยให้ [ClO<sub>2</sub>] มีค่าคงที่ อัตราจะเพิ่มเป็น 2 เท่า ดังนั้นอัตราจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับ [F<sub>2</sub>]

ในทำนองเดียวกันพิจารณาปฏิกิริยาที่ 1 และ 2 พบว่าเมื่อเพิ่ม [ClO<sub>2</sub>] เป็น 4 เท่าโดยให้ [F<sub>2</sub>] มีค่าคงที่ อัตราจะเพิ่มเป็น 4 เท่า ดังนั้นอัตราจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับ [ClO<sub>2</sub>]  
ดังนั้น

$$\begin{aligned} \text{อัตรา} &\propto [\text{F}_2] [\text{ClO}_2] \\ &= k[\text{F}_2] [\text{ClO}_2] \end{aligned} \quad \text{..... (10.5)}$$

k คือค่าคงที่ของอัตรา สมการที่ (10.5) รู้จักกันโดยทั่วไปว่า "กฎของอัตรา" เป็นสมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราปฏิกิริยากับค่าคงที่ของปฏิกิริยและความเข้มข้นของสารตั้งต้น

สำหรับสมการโดยทั่วไป



กฎของอัตราคือ

$$\text{อัตรา} = k[\text{A}]^x [\text{B}] \quad \text{..... (10.6)}$$

ถ้าทราบค่า k, x และ y เราสามารถใช้กฎของอัตราในการคำนวณอัตราของปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นของ A และ B ที่กำหนดให้



ค่า  $k$ ,  $x$  และ  $y$  หาได้จากการทดลอง ผลรวมของเลขกำลังของความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งหมดที่ปรากฏในกฎของอัตรา เรียกว่า “อันดับของปฏิกิริยา” จากสมการแสดงกฎของอัตรา อันดับรวมของปฏิกิริยา คือ  $x + y$  สำหรับปฏิกิริยาระหว่าง  $[F_2]$  และ  $[ClO_2]$  อันดับรวมของปฏิกิริยา คือ  $1 + 1 = 2$  เราจะกล่าวได้ว่า เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเมื่อเทียบกับ  $F_2$  และเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเมื่อเทียบกับ  $ClO_2$  หรือมีอันดับรวมของปฏิกิริยาเป็น 2

เมื่อได้กำหนดอันดับของปฏิกิริยาแล้ว ทำให้เห็นชัดเจนได้ว่า อัตราของปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้น ยกตัวอย่างเช่น สำหรับปฏิกิริยาที่มีค่า  $x = 1$  และ  $y = 2$  กฎของอัตราปฏิกิริยานี้คือ

$$\text{อัตรา} = k[A][B]^2$$

สมมติว่าที่จุดเริ่มต้น  $[A] = 1.0 \text{ M}$  และ  $[B] = 1.0 \text{ M}$  แทนค่าในสมการของอัตราจะได้ ว่าถ้าเราเพิ่มความเข้มข้นของ A เป็น 2 เท่า คือจาก  $1.0 \text{ M}$  เป็น  $2.0 \text{ M}$  โดยที่ความเข้มข้นของ B มีค่าคงที่ อัตราจะเพิ่มเป็น 2 เท่า

$$\begin{array}{ll} \text{สำหรับ } [A] = 1.0 \text{ M} & \text{อัตรา}_1 = k[1.0][1.0] \\ & = k(1.0)^3 \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \text{สำหรับ } [A] = 2.0 \text{ M} & \text{อัตรา}_2 = k[2.0][1.0] \\ & = k(2.0)^3 \\ \text{ดังนั้น} & \text{อัตรา}_2 = 2 (\text{อัตรา}_1) \end{array}$$

ในทางตรงข้าม ถ้าเราเพิ่มความเข้มข้นของ B จาก  $1.0 \text{ M}$  เป็น  $2.0 \text{ M}$  โดยที่  $[A]$  มีค่าคงที่ อัตราจะเพิ่มเป็น 4 เท่า

$$\begin{array}{ll} \text{สำหรับ } [B] = 1.0 \text{ M} & \text{อัตรา}_1 = k[1.0][1.0] \\ & = k(1.0)^3 \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \text{สำหรับ } [B] = 2.0 \text{ M} & \text{อัตรา}_2 = k[1.0][2.0] \\ & = k(4.0) \\ \text{ดังนั้น} & \text{อัตรา}_2 = 4 (\text{อัตรา}_1) \end{array}$$

สำหรับปฏิกิริยาที่  $x = 0$  และ  $y = 1$  กฎของอัตราคือ

$$\begin{aligned} \text{อัตรา} &= k[A]^0[B] \\ &= k[B] \end{aligned}$$

ปฏิกิริยานี้มีอันดับของปฏิกิริยาเป็นศูนย์ เมื่อเทียบกับสาร A มีอันดับของปฏิกิริยาเป็นหนึ่งเมื่อเทียบกับสาร B ดังนั้นอัตราของปฏิกิริยาจะไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของสาร A

### ตัวอย่างที่ 10.2

จากการทดลองเพื่อศึกษาอัตราของปฏิกิริยา  $A + 2B \rightarrow C$  ที่อุณหภูมิ  $25^\circ\text{C}$  ได้ข้อมูลดังนี้

การทดลองที่	ความเข้มข้นที่จุดเริ่มต้น (M)		อัตราที่จุดเริ่มต้น (M/s)
	สาร A	สาร B	
1	0.100	0.100	$5.50 \times 10^{-6}$
2	0.200	0.100	$2.20 \times 10^{-5}$
3	0.400	0.100	$8.80 \times 10^{-5}$
4	0.100	0.300	$1.65 \times 10^{-5}$
5	0.100	0.600	$3.30 \times 10^{-5}$

จงคำนวณหากฎของอัตราของปฏิกิริยาและค่าคงที่ของอัตรา

#### วิธีทำ

$$\text{อัตรา} = k[A]^x[B]^y$$

ข้อมูลจากการทดลองที่ 1 และ 2 พบว่าเมื่อเพิ่ม [A] เป็น 2 เท่า และ [B] มีค่าคงที่ อัตราเพิ่มเป็น 4 เท่า ดังนั้นจัดเป็นปฏิกิริยาอันดับ 2 เมื่อเทียบกับสาร A

ข้อมูลจากการทดลองที่ 4 และ 5 พบว่าเมื่อเพิ่ม [B] เป็น 2 เท่า และ [A] มีค่าคงที่ อัตราเพิ่มเป็น 2 เท่า ดังนั้นจัดเป็นปฏิกิริยาอันดับ 1 เมื่อเทียบกับสาร B

โดยใช้ข้อมูลจากการทดลองที่ 1 และ 2 เราสามารถแสดงอัตราส่วนของอัตราได้ดังนี้

$$\frac{\text{อัตรา}_1}{\text{อัตรา}_2} = \frac{5.5 \times 10^{-6} \text{ M/s}}{2.2 \times 10^{-5} \text{ M/s}} = \frac{1}{4}$$

อย่างไรก็ดี อัตราส่วนของอัตรายังสามารถแสดงได้ในเทอมของกฎของอัตรา ดังต่อไปนี้

$$\begin{aligned} \frac{\text{อัตรา}_1}{\text{อัตรา}_2} &= \frac{1}{4} = \frac{k (0.100 \text{ M})^x (0.100\text{M})^y}{k (0.200 \text{ M})^x (0.100\text{M})^y} \\ &= \left(\frac{1}{2}\right)^x \end{aligned}$$

ดังนั้น  $x = 2$  และเป็นปฏิกิริยาอันดับ 2 เมื่อเทียบกับสาร A ในทำนองเดียวกัน โดยใช้ข้อมูลจากการทดลองที่ 4 และ 5 เราจะได้

$$\frac{\text{อัตรา}_4}{\text{อัตรา}_5} = \frac{1.65 \times 10^{-5} \text{ M/s}}{3.30 \times 10^{-5} \text{ M/s}} = \frac{1}{2}$$

จากกฎของอัตราเราจะได้

$$\begin{aligned} \frac{\text{อัตรา}_4}{\text{อัตรา}_5} &= \frac{1}{2} = \frac{k (0.100 \text{ M})^x (0.300\text{M})^y}{k (0.100 \text{ M})^x (0.600\text{M})^y} \\ &= \left(\frac{1}{2}\right)^y \end{aligned}$$

ดังนั้น  $y = 1$  และเป็นปฏิกิริยาอันดับ 1 เมื่อเทียบกับสาร B อันดับของปฏิกิริยารวมคือ  $2+1 = 3$  (อันดับสาม) และกฎของอัตราคือ

$$\text{อัตรา} = k[A]^2[B]$$

ค่าคงที่ของอัตรา ( $k$ ) สามารถคำนวณได้โดยใช้ข้อมูลจากการทดลองใดๆก็ได้

$$k = \frac{\text{อัตรา}}{[A]^2[B]}$$

โดยใช้ข้อมูลจากการทดลองที่ 1 จะได้

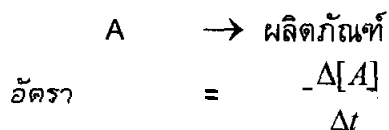
$$\begin{aligned} k &= \frac{5.5 \times 10^{-6} \text{ M/s}}{(0.100\text{M})^2 (0.100\text{M})} \\ &= 5.5 \times 10^{-3} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

### 10.3 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นกับเวลา

จากสมการกฎของอัตรา เราสามารถคำนวณอัตราของปฏิกิริยาได้จากค่าคงที่ของอัตราและความเข้มข้นของสารตั้งต้น นอกจากนี้ยังสามารถนำไปคำนวณหาความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่เวลาต่างๆของปฏิกิริยาได้ ในที่นี้จะยกตัวอย่างของชนิดที่ง่ายที่สุดของกฎอัตราได้แก่ชนิดของปฏิกิริยาที่เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งและสอง

#### ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (First-Order Reactions)

ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเป็นปฏิกิริยาที่อัตราของปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่มีกำลังเป็นหนึ่ง ได้แก่



และจากกฎของอัตราเราทราบว่า

$$\text{อัตรา} = k[A]$$

$$\text{ดังนั้น} \quad -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A] \quad \dots\dots\dots (10.7)$$

เราสามารถหาหน่วยของค่าคงที่ของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งได้ดังนี้

$$k = \frac{\Delta[A]}{[A]} \frac{1}{\Delta t} \quad \dots\dots\dots (10.8)$$

เนื่องจากหน่วยของ  $\Delta[A]$  และ  $[A]$  คือ M และสำหรับ  $\Delta t$  คือ s ดังนั้นหน่วยของ k คือ

$$\frac{M}{Ms} = \frac{1}{s} = s^{-1}$$

โดยวิธีแคลคูลัส เราสามารถที่จะเขียนสมการที่ (10.6) ได้ดังนี้

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt \quad \dots\dots\dots (10.9)$$

ค่า ln เป็นค่าลอการิทึมธรรมชาติ และ  $[A]_0$  และ  $[A]$  คือความเข้มข้นของสาร A ที่เวลา  $t=0$  และ  $t=t$  ตามลำดับ ในเทอมของค่าลอการิทึมฐาน 10 สมการที่ (10.9) จะเขียนใหม่ได้ว่า

$$\log \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{kt}{2.303} \quad \dots\dots\dots (10.10)$$

ข้อสังเกตที่  $t=0$  ไม่จำเป็นต้องเป็นจุดเริ่มต้นของปฏิกิริยา จะเป็นเวลาใดๆก็ได้ที่เราเริ่มติดตามการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสาร A

จากสมการที่ (10.10) เราสามารถที่จะเขียนใหม่ได้ว่า

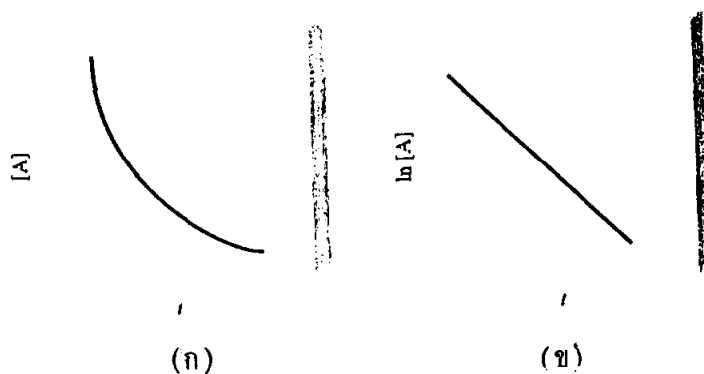
$$\ln [A]_0 - \ln [A] = kt$$

หรือ  $\ln[A] = -kt + \ln [A]_0$  ..... (10.11)

จากสมการที่ (10.11) จะอยู่ในรูปสมการเส้นตรง  $y = mx + b$  ซึ่ง  $m$  คือความชันของเส้นตรง

$$\begin{array}{ccc} \ln[A] & = & -kt + \ln [A]_0 \\ \downarrow & & \downarrow \quad \downarrow \\ y & = & mx + b \end{array}$$

ดังนั้น ถ้าพล็อต  $\ln [A]$  กับ  $t$  (หรือ  $y$  กับ  $x$ ) จะได้เส้นตรงที่มีความชัน  $= -k$  (หรือ  $m$ ) เราจะสามารถคำนวณค่าคงที่ของอัตราได้ ดังรูปที่ 10.4



รูปที่ 10.4 ลักษณะของปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง

(ก) การลดลงของสารตั้งต้น เทียบกับเวลา

(ข) กราฟความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงในการหาค่าคงที่ของอัตรา ความชันคือค่า  $k$

ตัวอย่างที่ 10.3 การสลายตัวของ dinitrogen pentoxide เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง ที่มีค่าคงที่ของอัตรา  $= 5.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  ที่  $45^\circ\text{C}$



- (ก) ถ้าความเข้มข้นเริ่มต้นของ  $N_2O_5$  มีค่า 0.25M ความเข้มข้นหลังจากเวลา 3.2 นาที มีค่าเท่าไร  
 (ข) จะต้องใช้เวลานานเท่าไรที่จะทำให้ความเข้มข้นของ  $N_2O_5$  ลดลงจาก 0.25M เป็น 0.15M  
 (ค) จะต้องใช้เวลานานเท่าไรที่จะเปลี่ยนสารตั้งต้นไป 62%

**วิธีทำ**

(ก) จากสมการ  $\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt$   
 $\ln \frac{0.25M}{[A]} = (5.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1})(3.2 \times 60 \text{ s})$   
 $\ln \frac{0.25M}{[A]} = 0.098$   
 $[A] = 0.23 \text{ M}$

(ข) จากสมการ  $\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt$   
 $\ln \frac{0.25M}{0.15} = (5.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1})t$   
 $t = 17 \text{ min}$

(ค) ถ้าหากสารตั้งต้นถูกใช้ไป 62% ปริมาณที่เหลือเมื่อเวลา t คือ  $100 - 62 = 38\%$  นั่นคือ

$$[A] / [A]_0 = 38\% / 100\% = 0.38$$

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_0}{[A]}$$

$$= \frac{1}{5.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}} \ln \frac{1.0}{0.38}$$

$$= 32 \text{ min}$$

**ครึ่งชีวิตของปฏิกิริยา ( $t_{1/2}$ )**

เป็นเวลาที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นลดลงเป็นครึ่งหนึ่งของความเข้มข้นเริ่มต้น จะใช้สัญลักษณ์ " $t_{1/2}$ " สำหรับปฏิกิริยาอันดับหนึ่งแสดงได้ดังนี้

จากสมการ  $t = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_0}{[A]}$   
 จากคำจำกัดความ เมื่อ  $t = t_{1/2}$   $[A] = [A]_0/2$   
 $t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_0}{[A]_{0/2}}$   
 $t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln 2$   
 $= \frac{0.693}{k} \dots\dots\dots (10.12)$

จากสมการที่ (10.12) จะเห็นว่าครึ่งปฏิกิริยาของปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง จะไม่ขึ้นกับความเข้มข้นตอนเริ่มต้นของสารตั้งต้น หมายความว่า จะใช้เวลาเท่ากันที่สารตั้งต้นจะลดลงจาก 1.0 M เป็น 0.50 M เช่นเดียวกับการลดลงจาก 0.10 M เป็น 0.05M การวัดค่า  $t_{1/2}$  เป็นวิธีการหนึ่งที่ใช้ในการหาค่าคงที่ของอัตราสำหรับปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง

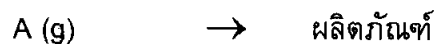
**ตัวอย่างที่ 10.4** พิจารณาการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของ cyclopropane เป็น propene ในสถานะเป็นแก๊สเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง ที่มีค่าคงที่ของอัตราเท่ากับ  $6.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  ที่  $500^\circ\text{C}$  จงคำนวณหาค่า  $t_{1/2}$

**วิธีทำ**

$$\begin{aligned} t_{1/2} &= \frac{1}{k} \ln 2 \\ &= \frac{0.693}{6.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}} \\ &= 1.0 \times 10^3 \text{ s} \end{aligned}$$

ดังนั้นจะใช้เวลา  $1.0 \times 10^3$  วินาที หรือ 17 นาที สำหรับความเข้มข้นใดๆของ cyclopropane ที่จะลดลงเป็นครึ่งหนึ่งของค่านี้

สำหรับปฏิกิริยาในวัฏภาคแก๊ส เราสามารถที่จะแทนที่ของความเข้มข้นในสมการที่ (10.9) ด้วยความดันของสารตั้งต้นที่เป็นแก๊ส ลองพิจารณาปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง



โดยการใช้สมการแก๊สในอุดมคติ

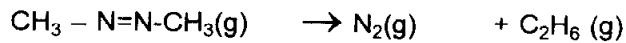
$$PV = n_A RT$$

$$\text{หรือ} \quad \frac{n_A}{V} = [A] = \frac{P}{RT}$$

โดยการแทนค่า  $[A] = \frac{P}{RT}$  ลงในสมการที่ (10.9) เราจะได้

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = \ln \frac{P_0 / RT}{P / RT} = \ln \frac{P_0}{P} = kt$$

ตัวอย่างที่ 10.5 ในการวัดอัตราการสลายตัวของ azomethane โดยการติดตามความดันย่อยของสารตั้งต้นที่เป็นฟังก์ชันกับเวลา ที่ 25°C



ได้ข้อมูลดังนี้

เวลา (s)	ความดันย่อยของ azomethane (mmHg)
0	284
100	220
150	193
200	170
250	150
300	132

- (ก) ข้อมูลเหล่านี้สอดคล้องกับปฏิกิริยาอันดับหนึ่งหรือไม่ ถ้าใช่ ให้หาค่า k  
 (ข) เขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์  
 (ค) โดยใช้วิธีครึ่งชีวิต

#### วิธีทำ

(ก) ความดันย่อยของ Azomethane ที่เวลาใดๆ จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้น (โมลต่อลิตร) ในสมการที่ (10.11) จะเขียนในเทอมของความดันย่อยได้ดังนี้

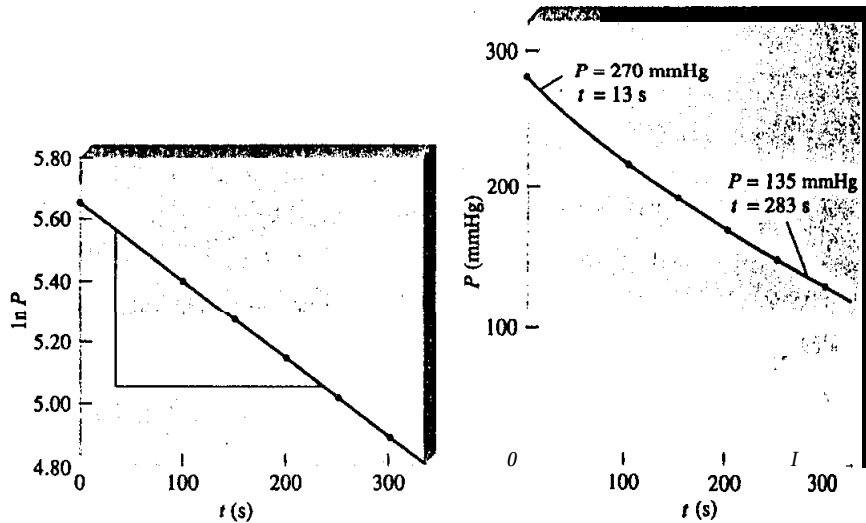
$$\ln P = -kt + \ln P_0$$

P และ P<sub>0</sub> คือความดันย่อยของ azomethane ที่เวลา t = 0 และ t = t สมการนี้อยู่ในรูปสมการเส้นตรง

t(s)	ln P
0	5.649
100	5.394
150	5.263
200	5.136
250	5.011
300	4.883

ทำการพล็อตระหว่าง ค่า P และ t จะได้กราฟเส้นตรง แสดงว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง ดังรูป





รูปที่ 10.5 (ก) กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ค่า P และ t ความชันคำนวณได้จากจุด 2 จุดดังนี้

$$\text{ความชัน} = \frac{5.05 - 5.56}{(233 - 33)\text{s}} = -2.55 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} = -k$$

(ข) โดยวิธีครึ่งปฏิกิริยา เพื่อหาค่าคงที่ของปฏิกิริยา เวลาที่ใช้สำหรับความดันลดลง จาก 270 mmHg เป็น 135 mmHg คือครึ่งชีวิต ดังนั้น  $t_{1/2} = 283 - 13 = 270 \text{ s}$

(ข) จากสมการที่ (10.11) ความชันของเส้นตรงของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งมีค่าเท่ากับ  $-k$  ในรูปที่ 10.5 (ก) ความชันมีค่าเท่ากับ  $-2.55 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  ดังนั้น

$$-k = -2.55 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$k = 2.55 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

(ค) เพื่อที่จะคำนวณหาค่าคงที่ของอัตราโดยวิธีครึ่งชีวิต เราต้องทำการพล็อตระหว่างความดันย่อยกับเวลา ดังแสดงในรูปที่ 10.5(ข) จากกราฟ  $t_{1/2} = 270 \text{ s}$  ค่าคงที่ของอัตราคำนวณได้จากสมการ (10.12)

$$t_{1/2} = 0.693/k$$

$$k = 0.692/270 = 2.57 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

### ปฏิกิริยาอันดับสอง (Second-Order Reactions)

เป็นปฏิกิริยาที่อัตราของปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้นยกกำลังสอง หรือความเข้มข้นของสารตั้งต้น 2 ชนิดที่แตกต่างกันยกกำลังหนึ่ง รูปแบบที่ง่ายของปฏิกิริยาชนิดนี้คือปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับโมเลกุลเพียงชนิดเดียว

$$\begin{array}{l}
 A \rightarrow \text{ผลิตภัณฑ์} \\
 \text{อัตรา} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \\
 \text{จากกฎของอัตรา} \quad \text{อัตรา} = k[A]^2 \\
 \text{ดังนั้น} \quad -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]^2 \quad \dots\dots\dots (10.13)
 \end{array}$$

เราสามารถหาหน่วยของค่าคงที่ของปฏิกิริยาอันดับสองได้ดังนี้

$$\begin{aligned}
 k &= -\frac{\Delta[A]}{[A]^2} \frac{1}{\Delta t} \\
 &= \frac{M}{M^2 s} \\
 &= M^{-1} s^{-1}
 \end{aligned}$$

สำหรับปฏิกิริยาอันดับสองที่เกี่ยวข้องกับโมเลกุล 2 ชนิด

$$\begin{array}{l}
 A + B \rightarrow \text{ผลิตภัณฑ์} \\
 \text{อัตรา} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[B]}{\Delta t} \\
 \text{จากกฎของอัตรา} \quad \text{อัตรา} = k[A][B] \\
 \text{ดังนั้น} \quad -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = k[A][B]
 \end{array}$$

เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง เมื่อเทียบกับสาร A และเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง เมื่อเทียบกับสาร B แต่มีปฏิกิริยารวมเป็นอันดับสอง

ในกรณีปฏิกิริยาอันดับสองจะใช้รูปแบบที่ง่ายของปฏิกิริยาชนิดนี้คือ  $A \rightarrow \text{ผลิตภัณฑ์}$

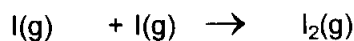
$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k t \quad \dots\dots\dots (10.14)$$

เราสามารถหาสมการของครึ่งชีวิตของกรณีปฏิกิริยาอันดับสอง โดยใช้ค่า  $[A] = [A]_0/2$

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{[A]_0/2} &= \frac{1}{[A]_0} + k t_{1/2} \\
 t_{1/2} &= \frac{1}{k[A]_0} \quad \dots\dots\dots (10.15)
 \end{aligned}$$

จะสังเกตเห็นว่าครึ่งปฏิกิริยาของปฏิกิริยาอันดับสองขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้น ไม่เหมือนกับกรณีครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง วิธีนี้จึงเป็นวิธีหนึ่งที่ใช้บอกความแตกต่างของปฏิกิริยาทั้งสองชนิดนี้ได้

**ตัวอย่างที่ 10.6** ปฏิกิริยาการรวมตัวของไอโอดีนเป็นโมเลกุลในวัฏภาคแก๊สตั้งปฏิกิริยา



เป็นปฏิกิริยาอันดับสองและมีค่าคงที่ของปฏิกิริยา  $7.0 \times 10^9 / M.s$  ที่  $23^\circ C$

(ก) ถ้าความเข้มข้นตั้งต้นของ I คือ  $0.086 M$  จงคำนวณหาความเข้มข้นเมื่อเวลาผ่านไป 2 นาที

(ข) จงคำนวณครึ่งชีวิตของปฏิกิริยา ถ้าความเข้มข้นตั้งต้นของ I คือ  $7.0 \times 10^9 / M.s$  และถ้าคือ  $0.42 M$

**วิธีทำ**

(ก) จากสมการที่ (10.14)

$$\begin{aligned} \frac{1}{[A]} &= \frac{1}{[A]_0} + kt \\ \frac{1}{[A]} &= \frac{1}{0.086 M} + 7.0 \times 10^9 / M.s \times 120s \\ [A] &= 1.2 \times 10^{-12} M \end{aligned}$$

จะเห็นว่าความเข้มข้นมีค่าน้อยมากๆ ค่าคงที่ของอัตรามีค่ามากหมายความว่าในทางปฏิบัติอะตอมของไอโอดีนทั้งหมดจะรวมตัวหลังจากเวลา 2 นาที

(ข) จากสมการที่ (10.15)  $t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$

$$\text{สำหรับค่า } [I]_0 = 0.60 M$$

$$\begin{aligned} t_{1/2} &= \frac{1}{(7.0 \times 10^9 / M.s)(0.60 M)} \\ &= 2.4 \times 10^{-10} s \end{aligned}$$

$$\text{สำหรับค่า } [I]_0 = 0.42 M$$

$$\begin{aligned} t_{1/2} &= \frac{1}{(7.0 \times 10^9 / M.s)(0.42 M)} \\ &= 3.4 \times 10^{-10} s \end{aligned}$$

ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งและสอง เป็นปฏิกิริยาที่พบโดยทั่วไป ส่วนปฏิกิริยาอันดับศูนย์นั้นค่อนข้างหายาก ทางคณิตศาสตร์ถือว่าปฏิกิริยาที่ง่ายที่สุด

$$\text{อัตรา} = k[A]^0$$

$$\text{อัตรา} = k$$

ดังนั้นอัตราของปฏิกิริยาอันดับศูนย์ถือว่าคงที่ ไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้น

ตารางที่ 10.4 สรุปจลนศาสตร์ของ ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง และสอง

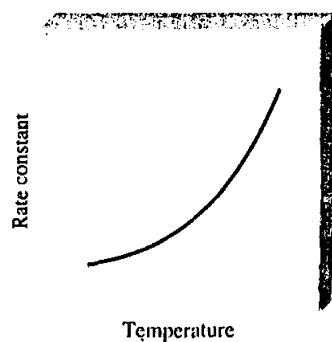
อันดับ	กฎของอัตรา	สมการความเข้มข้นและเวลา	ครึ่งชีวิต
1	อัตรา = $k[A]$	$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt$	$\frac{0.693}{k}$
2	อัตรา = $k[A]^2$	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$	$\frac{1}{k[A]_0}$

สำหรับปฏิกิริยาที่มีลำดับสูงขึ้นไปจะมีความยุ่งยากมาก จึงไม่ศึกษาในระดับนี้

## 10.4 พลังงานแอกติเวชัน และผลของอุณหภูมิต่อค่าคงที่ของอัตรา

ทฤษฎีการชนทางด้านจลนศาสตร์เคมี

โดยทั่วไปอัตราของปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ยกตัวอย่างเช่น ต้มไข่ให้สุกที่อุณหภูมิ  $100^{\circ}\text{C}$  จะใช้เวลาน้อยกว่าที่อุณหภูมิ  $80^{\circ}\text{C}$  ในทางตรงข้ามในการเก็บรักษาอาหารจะทำที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $0^{\circ}\text{C}$  เพื่อลดอัตราการสลายตัว



รูปที่ 10.6 ค่าคงที่ของอัตราขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ

เพื่อที่จะเข้าใจในพฤติกรรมนี้ เราควรจะสนใจว่าที่จุดเริ่มต้นปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้อย่างไร

ในทฤษฎีจลนศาสตร์ระดับโมเลกุลของแก๊ส กล่าวไว้ว่า โมเลกุลของแก๊สจะมีการชนกันตลอดเวลา และปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นเนื่องมาจากการชนกันระหว่างโมเลกุลที่เข้าทำปฏิกิริยา ในเทอมของทฤษฎีการชนทางจลนศาสตร์เคมี เราคาดว่าอัตราของปฏิกิริยาจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับจำนวนโมเลกุลที่ชนกันต่อวินาที หรือความถี่ของการชนกันของโมเลกุล

$$\text{อัตรา} \propto \frac{\text{จำนวนครั้งการชน}}{s}$$

ความสัมพันธ์ที่ง่าย ๆ นี้อธิบายว่าอัตราของปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้น

ลองพิจารณาปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลสาร A กับโมเลกุลสาร B เพื่อเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ สมมุติแต่ละโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมาจากการรวมตัวโดยตรงของโมเลกุลสาร A กับโมเลกุลสาร B ถ้าหากเราเพิ่มความเข้มข้นของสาร A เป็น 2 เท่า ดังนั้นจำนวนครั้งของการชนกันระหว่าง A กับ B ควรเพิ่มเป็น 2 เท่า เนื่องจากว่าในปริมาตรที่กำหนด จะมีจำนวนโมเลกุลของสาร A เป็น 2 เท่าที่จะเข้าชนกับโมเลกุลของสาร B ผลที่ตามมาคือ อัตราควรเพิ่มเป็น 2 เท่าด้วย ในทำนองเดียวกันถ้าเพิ่มความเข้มข้นของโมเลกุลของสาร B เป็น 2 เท่า จะเพิ่มอัตราเป็น 2 เท่าด้วย ดังนั้น เราสามารถแสดงกฎของอัตราได้ดังนี้

$$\text{อัตรา} = k [A][B]$$

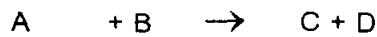
เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเมื่อเทียบกับสาร A หรือ สาร B และเป็นไปตามกฎของจลนศาสตร์อันดับสอง

ในแง่ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราและการชนกันของโมเลกุลจะมีความยุ่งยากมากกว่าที่กล่าวในทฤษฎีการชน สำหรับการประยุกต์ทฤษฎีการชนจะบอกเพียงว่ามีปฏิกิริยาเกิดขึ้นเสมอเมื่อโมเลกุลของสาร A และ B ชนกัน อย่างไรก็ตามทุกครั้งที่มีการชนกันอาจไม่เกิดปฏิกิริยา การคำนวณที่อาศัยทฤษฎีจลนศาสตร์ของโมเลกุลแสดงให้เห็นว่า ที่ความดันปกติ (1 atm) และอุณหภูมิปกติ (298K) จะมีการชนกันของ 2 โมเลกุลที่เป็นแก๊สเท่ากับ  $1 \times 10^{27}$  ครั้ง ในปริมาตร 1 ลิตร ในทุก ๆ วินาที ในของเหลวนั้นจะมีการชนกันมากกว่า ถ้าหากว่าทุกครั้งที่ของการชนของ 2 โมเลกุลนำไปสู่การเกิดผลิตภัณฑ์ เกือบจะทุกปฏิกิริยาสามารถเกิดโดยทันที แต่ในทางปฏิบัติ เราพบว่าอัตราของปฏิกิริยาต่างๆจะแตกต่างกันอย่างมาก หมายความว่าในกรณีส่วนมากการชนกันเพียงอย่างเดียวอาจไม่เพียงพอที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาได้

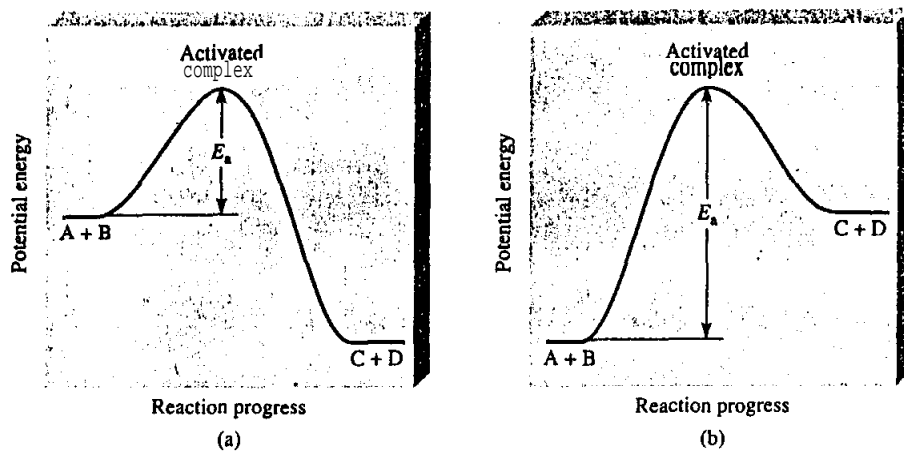
โมเลกุลใดๆที่กำลังเคลื่อนที่จะมีพลังงานจลน์อยู่ ยิ่งเคลื่อนที่เร็วยิ่งมีพลังงานมาก ในการที่จะเกิดปฏิกิริยาจะต้องชนกับโมเลกุลอื่นๆ เมื่อเกิดการชนกันพลังงานจลน์บางส่วนจะเปลี่ยนเป็นพลังงานสั่นสะเทือน ถ้าพลังงานจลน์เริ่มต้นมีค่ามาก โมเลกุลที่ชนกันจะเกิดการสั่นสะเทือนมากจนเกิดการสลายของพันธะทางเคมี การแตกสลายของพันธะเป็นขั้นตอนแรกที่จะเกิดการรวมตัวของผลิตภัณฑ์ แต่ถ้าพลังงานจลน์เริ่มต้นมีค่าน้อย โมเลกุลที่ชนกันจะเกิดการสะท้อนกลับ กล่าวได้ว่า การชนมีพลังงานต่ำทำให้ไม่มีปฏิกิริยาเคมีขึ้น

ดังนั้นเพื่อที่จะให้เกิดปฏิกิริยาเคมี โมเลกุลที่เข้ามาชนกันต้องมีพลังงานจลน์ทั้งหมดมากกว่าหรือเท่ากับพลังงานแอกติเวชัน (Activation Energy,  $E_a$ ) หมายถึงปริมาณพลังงานที่ต่ำที่สุดที่ต้องการเพื่อให้เริ่มเกิดปฏิกิริยาเคมี ถ้าพลังงานต่ำกว่านี้โมเลกุลเพียงแค่อันเดียวชนกัน ไม่มีการเปลี่ยนแปลงหลังจากการชนกัน องค์ประกอบที่รวมตัวกันขึ้นจากโมเลกุลสารตั้งต้นหลังการชนก่อนที่จะเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ เรียกว่า แอกติเวตเตดคอมเพล็กซ์ (Activated Complex)

พิจารณารูปที่ (10.7) แสดงรูปแบบของพลังงานศักย์ที่แตกต่างกันของปฏิกิริยา 2 ชนิด สำหรับปฏิกิริยา



สารผลิตภัณฑ์มีความเสถียรกว่าสารตั้งต้น ในการเกิดปฏิกิริยาจะมีการคายความร้อนออกมา เรียกว่า ปฏิกิริยาคายความร้อน (Exothermic Reaction) ในทางตรงกันข้าม ถ้าสารตั้งต้นมีความเสถียรกว่าสารผลิตภัณฑ์ ในการเกิดปฏิกิริยาจะมีการดูดความร้อนจากสิ่งแวดล้อมเพื่อช่วยในการเกิดปฏิกิริยา เรียกว่าปฏิกิริยาดูดความร้อน (Endothermic Reaction)



รูปที่ 10.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานศักย์และปฏิกิริยาที่ดำเนินอยู่

(a) ปฏิกิริยาคายความร้อน

(b) ปฏิกิริยาดูดความร้อน

จากรูปแสดงการเปลี่ยนแปลงของพลังงานศักย์เมื่อสารตั้งต้น A และ B ถูกเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ C และ D ส่วนแอกติเวตเตดคอมเพล็กซ์มีความเสถียรต่ำสุดและมีพลังงานศักย์สูงสุดในปฏิกิริยาคายความร้อน สารผลิตภัณฑ์จะมีความเสถียรกว่าสารตั้งต้น ส่วนปฏิกิริยาดูดความร้อนสารตั้งต้นจะมีความเสถียรกว่าสารผลิตภัณฑ์

พลังงานแอกติเวชัน (Activation Energy,  $E_a$ ) เปรียบเสมือนกำแพงกั้นไม่ให้โมเลกุลที่มีพลังงานต่ำเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากจำนวนโมเลกุลในสารตั้งต้นมีจำนวนมหาศาล ซึ่งมีความเร็ว หรือพลังงานจลน์แตกต่างกันมาก ดังนั้นจะมีเพียงจำนวนหนึ่งของโมเลกุลที่ชนกันเท่านั้นที่มีพลังงานจลน์มากกว่าหรือเท่ากับพลังงานแอกติเวชันที่เกิดปฏิกิริยา ดังนั้นในการเพิ่มอุณหภูมิ จะเป็นการเพิ่มพลังงานให้แก่โมเลกุล อัตราการรวมเป็นผลิตภัณฑ์จะสูงขึ้น

### สมการอาร์เรเนียส ( Arrhenius Equation)

อาร์เรเนียส ( Arrhenius) ได้แสดงให้เห็นว่าค่าคงที่ของปฏิกิริยาขึ้นกับอุณหภูมิ โดยใช้สมการต่อไปนี้ ซึ่งเรียกว่า “สมการอาร์เรเนียส”

$$k = Ae^{-E_a/RT} \dots\dots\dots (10.16)$$

- $E_a$  = พลังงานแอกติเวชัน (kJ/mol)
- $R$  = ค่าคงที่ของแก๊ส (8.314 J/K)
- $e$  = มาตรฐานของฐานของลอการิทึมธรรมชาติ
- $A$  = ความถี่ของการชนกัน (frequency factor) ถือว่าเป็นค่าคงที่

สมการ (10.16) แสดงให้เห็นว่า ค่าคงที่ของปฏิกิริยาเป็นสัดส่วนโดยตรงกับ  $A$  นั่นคือความถี่ของการชนกันของโมเลกุล เครื่องหมาย “ลบ” ในตัวกำลัง  $E_a/RT$  แสดงว่าค่าคงที่ของปฏิกิริยาลดลงเมื่อพลังงานแอกติเวชันลดลง และเพิ่มเมื่ออุณหภูมิเพิ่ม

ทำการใส่ลอการิทึมธรรมชาติทั้งสองด้านของสมการ (10.16)

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \dots\dots\dots (10.17)$$

สมการ (10.17) สามารถเขียนอยู่ในรูปสมการเส้นตรงได้ดังนี้

$$\begin{array}{rcl} \ln k & = & (-\frac{E_a}{R})(\frac{1}{T}) + \ln A \\ \downarrow & & \downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow \\ Y & = & m \quad x \quad + \quad b \end{array}$$

ดังนั้นถ้าพล็อตระหว่าง  $k$  กับ  $1/T$  จะได้เส้นตรงที่มีความชัน  $m = -E_a/R$  และจุดตัด  $b = \ln A$

สำหรับสมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า  $k_1$  และ  $k_2$  ที่อุณหภูมิ  $T_1$  และ  $T_2$  สามารถนำมาคำนวณหาพลังงานแอคติเวชัน หรือหาค่าคงที่ของอัตราที่อุณหภูมิอื่นๆ ถ้าทราบค่าพลังงานแอคติเวชัน เราทำได้โดย

$$\ln k_1 = \ln A - E_a/RT_1 \quad \dots\dots\dots (10.18)$$

$$\ln k_2 = \ln A - E_a/RT_2 \quad \dots\dots\dots (10.19)$$

สมการ (10.18) - (10.19) จะได้

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

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \dots\dots\dots (10.20)$$

**ตัวอย่างที่ 10.7** จากการศึกษาอัตราปฏิกิริยาการสลายตัวของ acetaldehyde



โดยทำการศึกษาที่ 5 อุณหภูมิแตกต่างกัน ข้อมูลดังแสดงในตาราง

$k$ ( $\text{min}^{-1}\text{s}$ )	$T$ (K)
0.011	700
0.035	730
0.105	760
0.343	790
0.789	810



ทำการพล็อตระหว่าง  $k$  กับ  $1/T$  จงคำนวณหาพลังงานแอกติเวชัน (kJ/mol) โปรดสังเกต เป็นปฏิกิริยาอันดับ 3/2 เมื่อเทียบกับ  $\text{CH}_3\text{CHO}$  ดังนั้น  $k$  จะมีหน่วยเป็น  $1/\text{M}^{1/2}\text{s}$

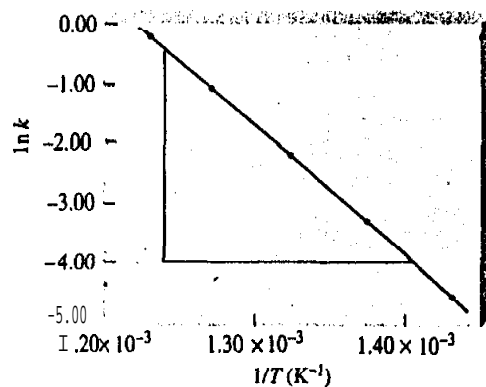
วิธีทำ

ทำการพล็อตระหว่าง  $k$  กับ  $1/T$  โดยใช้ข้อมูล

$\ln k$	$1/T (\text{K}^{-1})$
-4.51	$1.43 \times 10^{-3}$
-3.35	$1.37 \times 10^{-3}$
-2.254	$1.32 \times 10^{-3}$
-1.070	$1.27 \times 10^{-3}$
-0.237	$1.23 \times 10^{-3}$

จากข้อมูลมีความชัน เท่ากับ  $-2.09 \times 10^4 \text{ K}$

$$\begin{aligned} \text{ความชัน } m &= -E_a/R = -2.09 \times 10^4 \text{ K} \\ E_a &= (8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol})(2.09 \times 10^4 \text{ K}) \\ &= 1.74 \times 10^5 \text{ J/mol} \end{aligned}$$



รูปที่ 10.8 การพล็อตระหว่าง  $k$  กับ  $1/T$

จากกราฟ หาค่าความชันระหว่างจุด 2 จุด

$$\text{ความชัน} = \frac{-4.00 - (-0.45)}{(1.41 - 1.24) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}} = -2.09 \times 10^4 \text{ K}$$

ความชันมีค่าเท่ากับ  $-E_a/R$

**ตัวอย่างที่ 10.8** ค่าคงที่ของอัตราปฏิกิริยาอันดับหนึ่งมีค่า  $3.46 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  ที่ 298K จงหาค่าคงที่ของอัตราปฏิกิริยาที่ 350 K ถ้าพลังงานแอคติเวชันมีค่าเท่ากับ 50.2 kJ/mol

**วิธีทำ**

จากข้อมูล

$$\begin{aligned} k_1 &= 3.46 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} & k_2 &= ? \\ T_1 &= 298\text{K} & T_2 &= 350\text{K} \end{aligned}$$

จากสมการ (10.20)  $\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

แทนค่า  $\ln \frac{3.46 \times 10^{-2}}{k_2} = \frac{50.2 \times 10^3 \text{ J/mol}}{8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol}} \left( \frac{1}{298\text{K}} - \frac{1}{350\text{K}} \right)$

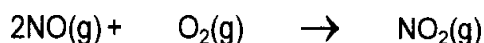
$$\ln \frac{3.46 \times 10^{-2}}{k_2} = -3.01$$

$$k_2 = 0.702 \text{ s}^{-1}$$

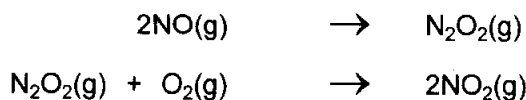
**10.5 กลไกของปฏิกิริยา (Reaction Mechanism)**

จากที่ทราบมาแล้วว่าปฏิกิริยาเคมีโดยรวม ไม่ได้อธิบายว่าจริงๆ แล้วปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้อย่างไร ในกรณีส่วนมาก เพียงแต่แสดงผลรวมของอนุกรมของปฏิกิริยาต่างๆ ซึ่งโดยมากจะเรียกว่า ปฏิกิริยาย่อย เนื่องจากแทนกระบวนการของปฏิกิริยาทั้งหมดที่ระดับโมเลกุล อนุกรมของปฏิกิริยาย่อยๆ เหล่านี้จะนำไปสู่การรวมตัวเป็นผลิตภัณฑ์ เรียกว่า “กลไกของปฏิกิริยา”

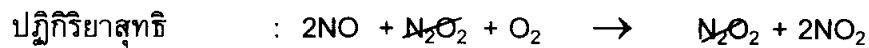
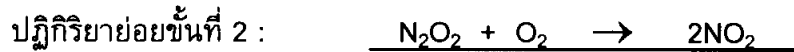
ลองพิจารณาปฏิกิริยาระหว่างไนตริกออกไซด์ กับ ออกซิเจน



เราทราบว่าผลิตภัณฑ์ไม่ได้รวมตัวโดยตรงจากการชนกันของโมเลกุล NO กับ O<sub>2</sub> เนื่องจากมีการตรวจพบ N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา สมมุติว่าปฏิกิริยานี้เกิดโดยผ่านปฏิกิริยาย่อย 2 ขั้นตอนดังนี้



ในปฏิกิริยาย่อยขั้นที่ 1 NO 2 โมเลกุลชนกันเกิด N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> และตามด้วยปฏิกิริยาย่อยขั้นที่ 2 คือ ปฏิกิริยาระหว่าง N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> กับ O<sub>2</sub> ได้ผลิตภัณฑ์เป็น NO<sub>2</sub> ในปฏิกิริยาสุทธิ สามารถแสดงได้ดังนี้



เราจะเรียก N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ที่เกิดขึ้นว่า สารมัธยันต์ "Intermediate" เนื่องจากปรากฏขึ้นในกลไกของปฏิกิริยาแต่ไม่ปรากฏในปฏิกิริยาสุทธิ โดยทั่วไปสารมัธยันต์จะเกิดขึ้นในปฏิกิริยาย่อยตอนต้น และถูกใช้ไปในขั้นตอนต่อมา

### กฎของอัตราและปฏิกิริยาย่อย

จากที่ผ่านมา ปฏิกิริยาย่อยทำให้เราสามารถหากฎของอัตราได้ เช่น สำหรับปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับโมเลกุลสารเพียงชนิดเดียว



เนื่องจากเป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นที่ระดับโมเลกุล ถ้ามีโมเลกุลจำนวนมากขึ้น อัตราการเกิดผลิตภัณฑ์จะเร็วขึ้น และจะเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเมื่อเทียบกับสาร A

$$\text{อัตรา} = k[A]$$

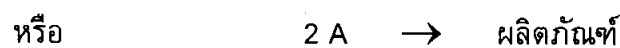
สำหรับปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับโมเลกุลสาร 2 ชนิด



อัตราการเกิดผลิตภัณฑ์จะขึ้นอยู่กับความถี่ของการชนกันระหว่าง A และ B ซึ่งก็ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ A และ B นั่นเอง เราสามารถแสดงเทอมของอัตราได้ดังนี้

$$\text{อัตรา} = k[A][B]$$

ในทำนองเดียวกันถ้ามีปฏิกิริยา



$$\text{อัตรา} = k[A]^2$$

จากตัวอย่างข้างบนแสดงให้เห็นว่า อันดับของปฏิกิริยาสำหรับสารตั้งต้นแต่ละชนิดในปฏิกิริยาย่อย จะมีค่าเท่ากับสัมประสิทธิ์โมลสารสัมพันธ์ในปฏิกิริยาย่อยๆนั้น โดยทั่วไปเราไม่สามารถบอกได้เพียงการดูจากสมการที่ดุลแล้วว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นตามที่แสดง หรือในอนุกรมของปฏิกิริยาย่อย ในการทดลองเพื่อศึกษากลไกของปฏิกิริยา โดยจากการเก็บรวบรวมข้อมูล (การวัดอัตรา) จากนั้น ทำการวิเคราะห์ข้อมูลเพื่อหาค่าคงที่ของอัตราและอันดับของปฏิกิริยา เราจะเขียนกฎของอัตรา ในขั้นตอนสุดท้าย จะเสนอกฎที่เป็นไปได้ของปฏิกิริยาย่อยๆ โดยปฏิกิริยาย่อยๆเหล่านี้ต้องอยู่ภายใต้เงื่อนไขต่อไปนี้

1. ผลรวมของปฏิกิริยาย่อยๆ ต้องให้ปฏิกิริยาถูกรวมของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น
2. ขั้นตอนการกำหนดอัตรา จะเป็นขั้นตอนที่เกิดช้าที่สุดในอนุกรมของปฏิกิริยาทั้งหมดที่นำไปสู่การเกิดผลิตภัณฑ์ และควรจะทำนายกฎของอัตราเหมือนกับที่ได้จากการทดลอง แต่จะต้องระลึกอยู่เสมอว่า ปฏิกิริยาใดๆที่ถูกนำเสนอ ต้องสามารถตรวจสอบสารมัธยันต์ที่เกิดขึ้นในขั้นตอนของปฏิกิริยาย่อยได้

การสลายตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และการรวมตัวของไฮโดรเจนไอโอไดด์ จากโมเลกุลของไฮโดรเจนและไอโอดีนจะนำไปใช้ในการอธิบายกลไกของปฏิกิริยาที่มาจากทดลอง

### การสลายตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

ในการสลายตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จะอาศัยประโยชน์จากไอโอไดด์ไอออนปฏิกิริยาสุทธิคือ

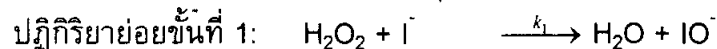


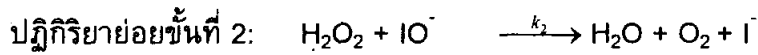
โดยการทดลอง อัตราของปฏิกิริยาหาได้ดังนี้

$$\text{อัตรา} = k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-]$$

ดังนั้นเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง เมื่อเทียบกับทั้งสาร  $\text{H}_2\text{O}_2$  และ  $\text{I}^-$  เราจะสังเกตเห็นว่าการเกิดปฏิกิริยาไม่ได้เกิดขึ้นเพียงขั้นตอนเดียว เพราะถ้าหากเป็นเช่นนั้นก็จะปฏิกิริยาอันดับสองเมื่อเทียบกับ  $\text{H}_2\text{O}_2$  และ  $\text{I}^-$  ก็ไม่ควรปรากฏในสมการของกฎอัตรา

จากการสังเกตกฎของอัตรา โดยสมมุติว่าปฏิกิริยาประกอบด้วย 2 ปฏิกิริยาย่อย และแต่ละปฏิกิริยาประกอบด้วย 2 โมเลกุลดังนี้





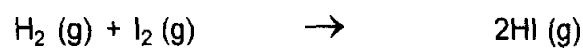
ถ้าเราคิดว่าปฏิกิริยาย่อยขั้นที่ 1 เป็นขั้นตอนกำหนดอัตรา ดังนั้นอัตราปฏิกิริยาหาได้จากปฏิกิริยาย่อยขั้นที่ 1 เพียงขั้นตอนเดียว

$$\text{อัตรา} = k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-]$$

จะสังเกตเห็นว่า  $\text{IO}^-$  เป็นสารมัธยันต์เนื่องจากไม่ปรากฏในสมการสุทธิ ส่วน  $\text{I}^-$  แม้จะไม่ปรากฏในสมการสุทธิ แต่  $\text{I}^-$  จะแตกต่างจาก  $\text{IO}^-$  นั่นคือ  $\text{I}^-$  ปรากฏในปฏิกิริยาย่อยขั้นที่ 1 และถูกใช้ไปหมด หน้าที่ของ  $\text{I}^-$  คือเร่งให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้น นั่นคือเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

### ปฏิกิริยาของไฮโดรเจนไอโอไดด์

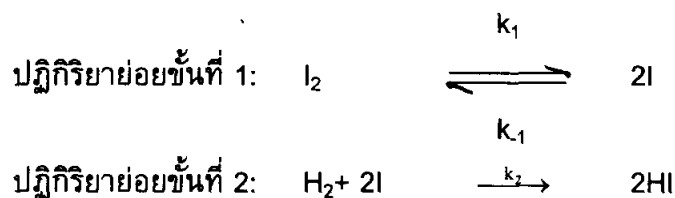
ชนิดหนึ่งของกลไกปฏิกิริยาโดยทั่วไปจะเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาย่อยอย่างน้อย 2 ขั้นตอน โดยปฏิกิริยาจะเกิดอย่างรวดเร็วในทั้งสองทิศทางเมื่อเทียบกับอีกขั้นตอนหนึ่ง ดังเช่นปฏิกิริยาของ โมเลกุลของไฮโดรเจน กับโมเลกุลของไอโอดีน ให้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบไฮโดรเจนไอโอไดด์



โดยการทดลอง อัตราของปฏิกิริยาหาได้ดังนี้

$$\text{อัตรา} = k [\text{H}_2][\text{I}_2]$$

เดิมเข้าใจว่าปฏิกิริยาเกิดตามที่เขียน แต่ต่อมานักเคมีพบว่า กลไกจริงๆของปฏิกิริยานี้ประกอบด้วย 2 ขั้นตอน



เมื่อ  $k_1$ ,  $k_{-1}$  และ  $k_2$  เป็นค่าคงที่ของอัตรา  $k$  เป็นอะตอมของสารมัธยันต์

เมื่อเริ่มเกิดปฏิกิริยา จะมี อะตอมของ I เพียงเล็กน้อย เมื่อ I<sub>2</sub> แตกตัวความเข้มข้นจะลดลง ส่วน I จะมีความเข้มข้นเพิ่มขึ้น นั่นคือ ปฏิกิริยาไปข้างหน้าของขั้นที่ 1 จะช้า ส่วนปฏิกิริยาผันกลับจะเร็ว จนเข้าสู่สมดุลคืออัตราทั้งสองมีค่าเท่ากัน เนื่องจากขั้นตอนที่ 1 เกิดรวดเร็วกว่าขั้นตอนที่ 2 มาก และเข้าสู่สมดุลก่อนที่ปฏิกิริยาที่สำคัญของไฮโดรเจนจะเกิดขึ้น

สำหรับเงื่อนไขของสมดุลของปฏิกิริยาที่ 1 มีดังนี้

$$k_1[I_2] = k_{-1}[I]^2$$

$$[I]^2 = \frac{k_1}{k_{-1}} [I_2]$$

อัตราของปฏิกิริยาถูกกำหนดโดยปฏิกิริยาขั้นตอนที่ช้าที่สุด นั่นคือในขั้นตอนที่ 2

$$\text{อัตรา} = k_2[H_2][I]^2$$

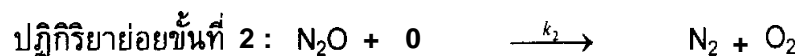
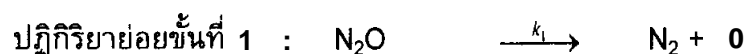
แทนค่า [I]<sup>2</sup>:

$$\text{อัตรา} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [H_2] [I_2]$$

$$= k[H_2] [I_2]$$

เมื่อ  $k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$  จะเห็นได้ว่า กลไก 2 ขั้นตอนจะให้กฎของอัตราของปฏิกิริยาที่ถูกต้อง ซึ่งสอดคล้องกับการสังเกตเห็น อะตอมของสารมัธยันต์ ทำให้แน่ใจว่ากลไกที่เสนอถูกต้อง

**ตัวอย่างที่ 10.9** การสลายตัวของไนตรัสออกไซด์ในวัฏภาคแก๊ส เชื่อว่าประกอบด้วย 2 ขั้นตอนคือ



จากการทดลองพบว่าอัตรามีค่าเท่ากับ  $k [N_2O]$

(ก) จงเขียนปฏิกิริยาสุทธิ

(ข) สารมัธยันต์คืออะไร

(ค) จงเปรียบเทียบอัตราของปฏิกิริยาย่อยขั้นที่ 1 และ 2

ตอบ

(ก) ปฏิกิริยาสุทธิได้จากการรวมปฏิกิริยาย่อยขั้นที่ 1 และ 2 ดังนี้



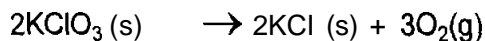
(ข) สารมัธยันต์คือ O เพราะไม่ปรากฏในปฏิกิริยาสุทธิ

(ค) ถ้าสมมติว่าปฏิกิริยาย่อยขั้นที่ 1 เป็นขั้นกำหนดอัตราของปฏิกิริยา นั่นคือ  $k_2 \gg k_1$

$$\text{อัตรา} = k_1[\text{N}_2\text{O}]$$

## 10.6 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalysts)

จากการศึกษาตัวอย่างการสลายตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ พบว่าอัตราของปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของไอโอดีนไดออกไซด์ แม้ว่าจะไม่ปรากฏในสมการสุทธิ เราพบว่า  $I^-$  ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาคือสารที่เพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยที่ตัวมันเองไม่ได้ถูกใช้ไป ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจจะรวมตัวเป็นสารมัธยันต์ และถูกปล่อยออกมาในขั้นตอนต่อไป ตัวอย่างเช่นในการเตรียมแก๊สออกซิเจนในห้องปฏิบัติการ โดยการเผาโปแตสเซียมคลอเรต ดังสมการ

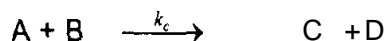


การสลายตัวจะเกิดช้ามากถ้าหากไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อเติมแมงกานีสไดออกไซด์เพียงเล็กน้อย อัตราการสลายตัวจะสูงมาก หลังปฏิกิริยาสิ้นสุดจะสามารถนำเอาแมงกานีสไดออกไซด์กลับคืนมาได้ ในกรณีส่วนมากตัวเร่งปฏิกิริยาจะเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยการลดพลังงานแอคติเวชันของปฏิกิริยา

พิจารณาปฏิกิริยาต่อไปนี้มีค่าคงที่ของอัตรา ( $k$ ) และพลังงานแอคติเวชัน ( $E_a$ ) ที่แน่นอน

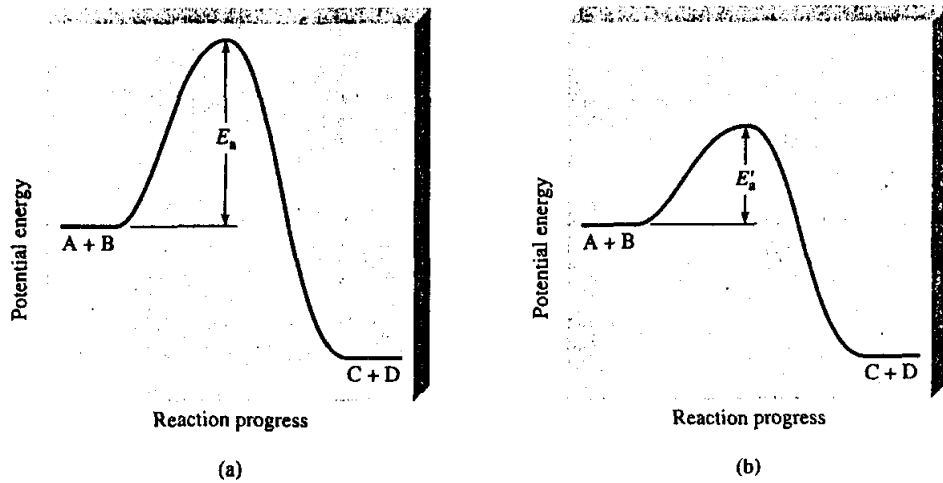


ในขณะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา จะมีค่าคงที่ของอัตรา ( $k_c$ )



โดยนิยามของตัวเร่งปฏิกิริยา จะได้ว่า

อัตราเร็วตัวเร่งปฏิกิริยา >>> อัตราเร็วไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 10.9 เปรียบเทียบพลังงานแอกติเวชันของปฏิกิริยาเดียวกัน ในกรณีที่มีและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา

จากรูปตัวเร่งปฏิกิริยาจะลดพลังงานแอกติเวชัน แต่จะไม่มีผลต่อพลังงานที่แท้จริงของสารตั้งต้น (A, B) หรือผลิตภัณฑ์ (C, D) แม้ว่าสารตั้งต้น และผลิตภัณฑ์จะเหมือนกันทั้งสองกรณี แต่กลไกและอัตราของปฏิกิริยาจะแตกต่างกัน ดังนั้นทั้งสองรูปจะแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาดำเนินอย่างไร

โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งออกเป็น 3 ชนิด ขึ้นอยู่กับธรรมชาติของสาร ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเนื้อผสม ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเนื้อเดียว และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเอนไซม์

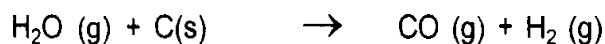
### ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเนื้อผสม (Heterogeneous Catalyst)

ในกรณีนี้ สารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ในวัฏภาคที่แตกต่างกัน โดยปกติตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นของแข็ง และสารตั้งต้นอาจจะเป็นของเหลว หรือแก๊ส โดยมากจะใช้ทางด้านอุตสาหกรรม โดยเฉพาะอย่างยิ่งในการสังเคราะห์สารเคมี ตัวอย่างเช่น



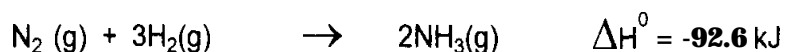
## การสังเคราะห์แอมโมเนียโดยกระบวนการฮาเบอร์ (The Haber Synthesis of Ammonia)

แอมโมเนียเป็นสารอินทรีย์ที่มีประโยชน์อย่างมากในอุตสาหกรรมการทำปุ๋ย การทำวัตถุระเบิด และอื่นๆ ในอดีตจะสังเคราะห์จากไนโตรเจนและไฮโดรเจน โดยใช้ไนโตรเจนจากอากาศ และไฮโดรเจนจากการผ่านไอน้ำร้อนไปบนถ่านหินที่เผาไหม้



นอกจากนี้ไฮโดรเจนเป็นของเหลือจากการกลั่นน้ำมันปิโตรเลียม

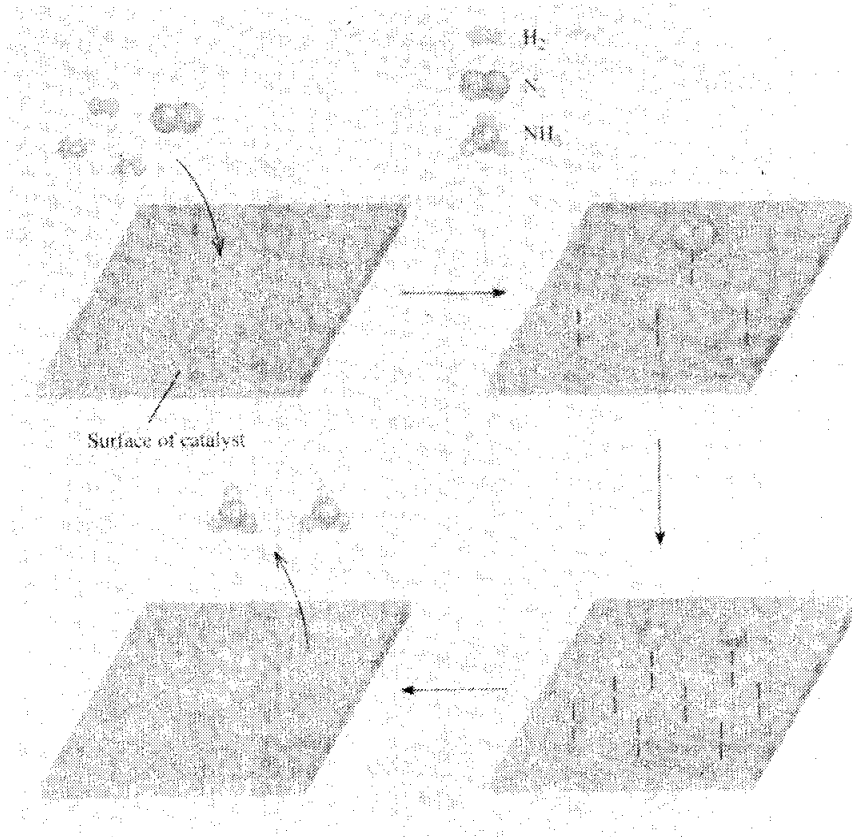
การรวมตัวของไนโตรเจนและไฮโดรเจนเป็นแอมโมเนียเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน



อัตราของปฏิกิริยาจะช้ามากที่อุณหภูมิห้อง ในทางปฏิบัติกับสเกลขนาดใหญ่ ปฏิกิริยาต้องเกิดในอัตราเร็วที่เหมาะสม และได้ผลผลิตในปริมาณที่สูง การเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้เกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้น แต่แอมโมเนียที่เกิดจะสลายตัวเร็วขึ้น ทำให้ได้ผลผลิตสุทธิต่ำ

ต่อมาในปี 1905 ได้มีการทดสอบโดยใช้สารประกอบต่างๆ จำนวนมากมายภายใต้ อุณหภูมิและความดันต่างๆ Fritz Haber ได้พบว่าเหล็กร่วมกับสารประกอบออกไซด์ของโพแทสเซียมและอะลูมิเนียมปริมาณเล็กน้อยเร่งปฏิกิริยาของการรวมตัวของไนโตรเจนและไฮโดรเจนเป็นแอมโมเนียที่อุณหภูมิ 500°C กระบวนการนี้ต่อมารู้จักกันโดยทั่วไปว่า กระบวนการฮาเบอร์

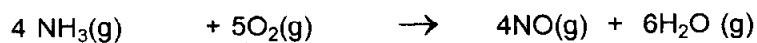
การเร่งปฏิกิริยานี้ผสม ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งจะเป็นแหล่งที่เกิดปฏิกิริยา ขั้นตอนแรกของกระบวนการฮาเบอร์ จะเกี่ยวข้องกับการสลายตัวของ  $\text{N}_2$  และ  $\text{H}_2$  บนผิวหน้าของของแข็ง แม้ว่าจะไม่แตกตัวเป็นอะตอมอิสระเนื่องจากเกิดพันธะกับผิวหน้าของโลหะ แต่มีความว่องไวสูงมาก สารตั้งต้นทั้งสองจะมีพฤติกรรมแตกต่างกันมากบนผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา จากการศึกษาพบว่า  $\text{H}_2$  แตกตัวเป็นอะตอมที่อุณหภูมิต่ำถึง  $-196^\circ\text{C}$  (จุดเดือดของไนโตรเจนเหลว) ส่วน  $\text{N}_2$  จะแตกที่อุณหภูมิ 500°C อะตอมของธาตุทั้งสองจะเกิดปฏิกิริยาอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิสูงได้ผลผลิตสุทธิเป็น  $\text{NH}_3$



**รูปที่ 10.10** การเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์แอมโมเนีย ขั้นแรก  $N_2$  และ  $H_2$  จะเกิดพันธะกับผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้พันธะโคเวเลนต์ของโมเลกุลอ่อนลง ในที่สุดพันธะจะแตกออก จากนั้นอะตอมของ  $N$  และ  $H$  จะรวมตัวกันได้  $NH_3$  และหลุดออกไปจากผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา

#### การผลิตกรดไนตริกทางด้านอุตสาหกรรม

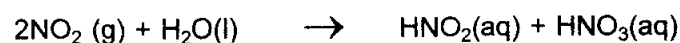
กรดไนตริกจัดเป็นอินทรีย์ที่มีความสำคัญมากชนิดหนึ่ง นำมาใช้ในการผลิตปุ๋ย สีย้อม ยา และวัตถุระเบิด เป็นต้น วิธีการหลักที่สำคัญในการผลิตกรดไนตริก เรียกว่า กระบวนการออสวาล์ (Ostwald Process) สารตั้งต้นได้แก่ แอมโมเนียกับออกซิเจนโมเลกุล ถูกเผาที่อุณหภูมิสูงโดยมี แพลทินัม-โรเดียม เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



จากนั้น  $\text{NO}$  ที่เกิดขึ้นจะถูกออกซิไดส์โดยไม่ต้องอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยา เป็น  $\text{NO}_2$



เมื่อนำมาละลายน้ำ



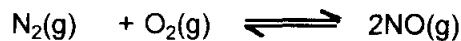
จากนั้นทำการเผา  $\text{HNO}_2$  จะเปลี่ยนเป็น  $\text{HNO}_3$



แก๊ส NO ที่เกิดขึ้นสามารถนำไปผลิต  $\text{NO}_2$  ได้ใหม่ในขั้นที่ 2

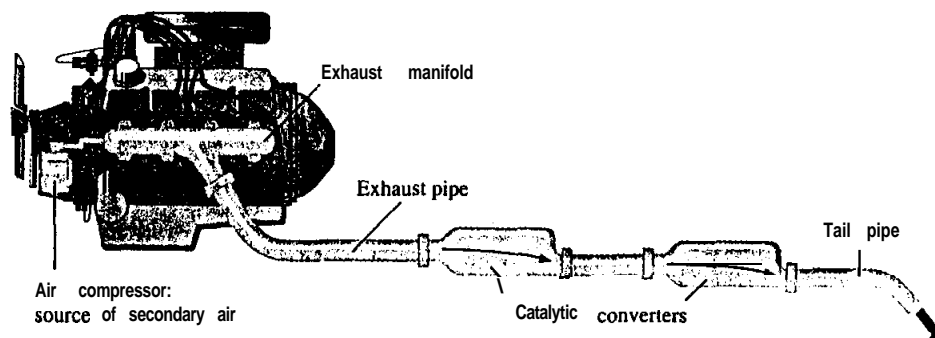
### Catalytic Converters

เทคโนโลยีที่ถูกนำมาใช้ในการลดมลพิษในอากาศ ที่อุณหภูมิสูงภายในห้องเครื่องของรถยนต์ แก๊สไนโตรเจนและออกซิเจนจะรวมตัวกันเป็นไนตริกออกไซด์



เมื่อถูกปล่อยสู่บรรยากาศ NO จะรวมตัวอย่างรวดเร็วกับแก๊สออกซิเจน ได้  $\text{NO}_2$  นอกจากนี้ยังมีแก๊สอื่นที่ถูกปล่อยออกมาจากท่อไอเสีย เช่น CO และไฮโดรคาร์บอนอื่นๆที่เผาไหม้ไม่สมบูรณ์ ซึ่งทำให้อากาศเสีย

ในเครื่องยนต์ปัจจุบันจะติดตั้งระบบ “Catalytic Converters” ดังรูป



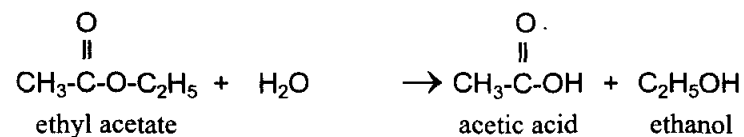
รูปที่ 10.11 ระบบ “Catalytic Converters” แบบ 2 ขั้นตอนที่ติดตั้งในเครื่องยนต์

ตัว “Catalytic Converters” จะมีหน้าที่ 2 ประการคือ จะทำหน้าที่ออกซิไดส์ CO และไฮโดรคาร์บอนอื่นๆที่เผาไหม้ไม่สมบูรณ์ เป็น  $\text{CO}_2$  และ  $\text{H}_2\text{O}$  และทำหน้าที่รีดิวส์ NO และ  $\text{NO}_2$  เป็น  $\text{N}_2$  และ  $\text{O}_2$  แก๊สเสียจะถูกผ่านเข้าไปในช่องที่ 1 ของตัว “Catalytic Converters” ที่มีอากาศอัดเข้าไป เพื่อให้เกิดการเผาไหม้ที่สมบูรณ์ของไฮโดรคาร์บอน และลดการปล่อย CO

แต่ที่อุณหภูมิสูงนี้จะผลิต NO เพิ่มขึ้น ในช่องที่ 2 ของตัว "Catalytic Converters" จะมีตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ ที่ทำงานที่อุณหภูมิต่ำกว่าที่ต้องการเพื่อให้ NO สลายตัวเป็น N<sub>2</sub> และ O<sub>2</sub> ก่อนที่แก๊สเสียจะถูกปล่อยออกไป

### ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเนื้อเดียว (Homogeneous Catalyst)

ในกรณีนี้ สารตั้งต้น ผลิตภัณฑ์ และตัวเร่งปฏิกิริยาจะอยู่ในวัฏภาคเดียวกัน โดยปกติจะเป็นของเหลว ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดและเบสจะมีความสำคัญมากที่สุดของการเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ในสารละลายของเหลว ยกตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาของเอทิลอะซิเตตในน้ำเป็นกรดอะซิติก และเอทานอล ซึ่งจะเกิดช้ามากเกินกว่าจะวัดได้



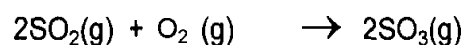
ในกรณีที่ไม่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา กฎของอัตราแสดงได้โดย

$$\text{อัตรา} = k [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$$

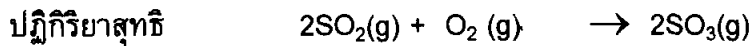
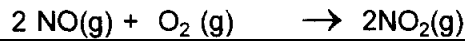
ในกรณีที่มีกรดตัวเร่งปฏิกิริยา ในที่นี้ใช้กรดไฮโดรคลอริก กฎของอัตราแสดงได้โดย

$$\text{อัตรา} = k_c [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}^+]$$

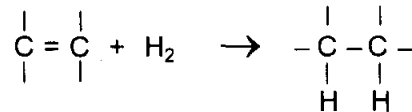
การเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ยังสามารถเกิดในวัฏภาคแก๊ส ตัวอย่างที่สำคัญได้แก่ Lead Chamber Process ซึ่งเป็นกระบวนการพื้นฐานในการผลิตกรดซัลฟิวริกด้านอุตสาหกรรมในหลายๆปีที่ผ่านมา โดยเริ่มจากซัลเฟอร์



ในทางปฏิบัติ SO<sub>2</sub> จะไม่เปลี่ยนเป็น SO<sub>3</sub> โดยตรง เว้นเสียแต่ว่าจะมีตัวเร่งปฏิกิริยา ในที่นี้คือในโตรเจนไดออกไซด์



เร็ว ๆ นี้ได้มีการพัฒนาสารประกอบของโลหะเพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเนื้อเดียว สารประกอบเหล่านี้จะละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์ต่างๆ ดังนั้นจึงสามารถเร่งปฏิกิริยาใน วัฏภาคเดียวกับสารตั้งต้นที่ละลายได้ กระบวนการส่วนใหญ่จะมีตัวเร่งเป็นสารอินทรีย์ ยกตัว อย่างเช่น สารประกอบมีสีม่วงแดงของโรเดียม  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{RhCl}$  จะเป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาการ เปลี่ยนพันธะคู่เป็นพันธะเดี่ยว เช่น

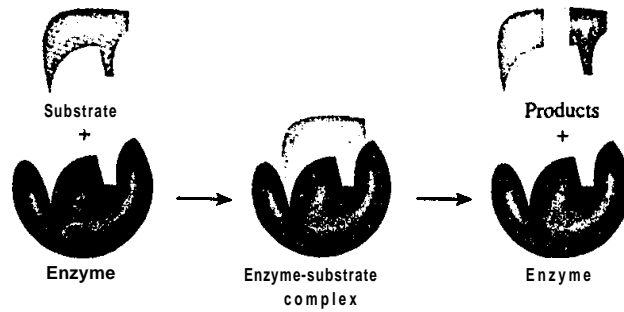


การเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเนื้อเดียว จะมีข้อได้เปรียบมากกว่าการเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเนื้อผสม เนื่องจาก สามารถเกิดได้ภายใต้บรรยากาศปกติ สามารถออกแบบให้เหมาะสมกับปฏิกิริยาเฉพาะได้ และ ค่าใช้จ่ายจะต่ำกว่า เนื่องจากการเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเนื้อผสม ตัวเร่งปฏิกิริยามักเป็นโลหะที่มี ราคาแพง เช่น Platinum และ Gold

### ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเอนไซม์ ( Enzyme Catalyst)

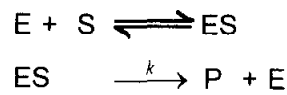
ในกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับระบบของสิ่งมีชีวิต ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่สำคัญได้แก่ เอนไซม์ ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางชีวภาพ เอนไซม์ไม่เพียงแต่จะเพิ่มอัตราของปฏิกิริยา ทางชีวเคมีได้ถึง  $10^6 - 10^{12}$  เท่าเท่านั้น ยังมีความจำเพาะเจาะจงสูงมาก ซึ่งเข้าร่วมปฏิกิริยา เฉพาะโมเลกุลสารตั้งต้นที่แน่นอนเท่านั้น ซึ่งเรียกว่า "substrate" ในขณะที่ส่วนอื่นๆของระบบ ไม่ได้รับผลกระทบ มีการประมาณไว้ในเซลล์ของสิ่งมีชีวิตหนึ่งเซลล์จะมีเอนไซม์อยู่มากกว่า 3000 ชนิดที่แตกต่างกัน ซึ่งเอนไซม์แต่ละชนิดจะเร่งปฏิกิริยาเฉพาะเท่านั้น จัดเป็นระบบการ เร่งปฏิกิริยาที่เป็นเนื้อเดียว เนื่องจากทั้ง substrate เอนไซม์ และผลิตภัณฑ์อยู่ในวัฏภาคเดียวกัน

เอนไซม์ส่วนใหญ่เป็นสารโปรตีนที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ จะมีตำแหน่งที่ว่างไว้ในการเกิด ปฏิกิริยามากกว่า 1 ตำแหน่ง ตำแหน่งนี้จะมีโครงสร้างที่จับกับโมเลกุลของ substrate ได้พอดี มีลักษณะเหมือนลูกกุญแจกับแม่กุญแจ เรียกว่า "Lock and Key" ดังรูป

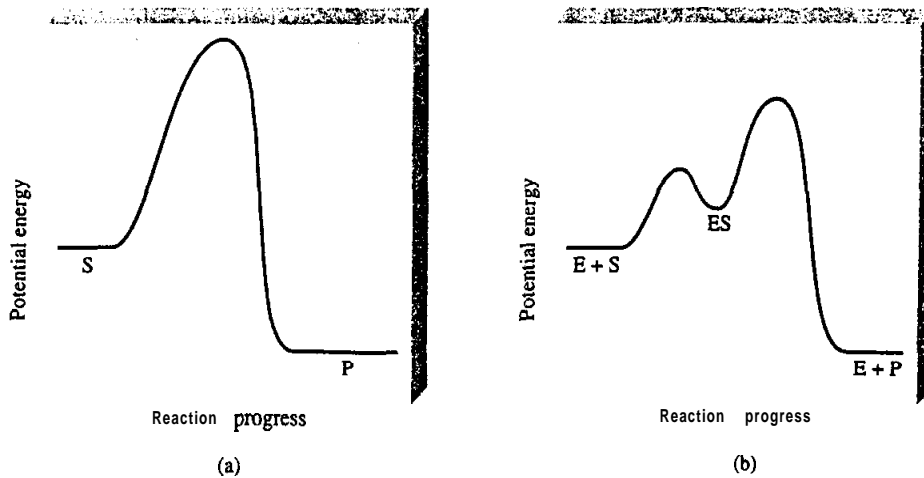


รูปที่ 10.12 โมเดลของ “Lock and Key” ระหว่างเอนไซม์กับ Substrate

ทางด้านจลนศาสตร์ของเอนไซม์ค่อนข้างซับซ้อน แม้จะรู้ขั้นตอนพื้นฐานที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา รูปแบบง่ายๆแสดงได้ดังนี้



E, S และ P แทน เอนไซม์ substrate และผลิตภัณฑ์ตามลำดับ ส่วน ES เป็นสารมัธยันต์



รูปที่ 10.13 เปรียบเทียบระหว่างปฏิกิริยาทางชีวภาพที่มีและไม่มีเอนไซม์

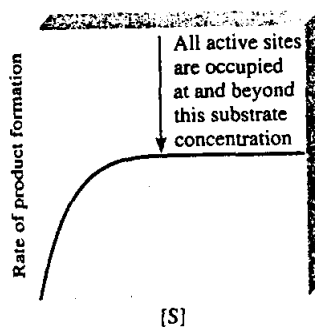
(ก) ไม่มีเอนไซม์

(ข) มีเอนไซม์ โดยมีขั้นตอนที่ 2 เป็นขั้นกำหนดอัตราของปฏิกิริยา

โดยทั่วไปจะเข้าใจว่า การเกิดและการสลายตัวของ ES เป็นไปอย่างรวดเร็วและเป็นขั้น กำหนดอัตราของปฏิกิริยา อัตราของปฏิกิริยาประเภทนี้จะแสดงได้โดย

$$\begin{aligned} \text{อัตรา} &= \frac{\Delta[P]}{\Delta t} \\ &= k [ES] \end{aligned}$$

ความเข้มข้นของ ES จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณ substrate และได้ผลิตภัณฑ์ดังแสดงในรูป



#### รูปที่ 10.14 พล็อตระหว่างอัตราการเกิดผลิตภัณฑ์กับความเข้มข้นของ substrate

ที่จุดเริ่มต้นอัตราจะเกิดอย่างรวดเร็วเมื่อความเข้มข้นของ substrate เพิ่มขึ้น จนกระทั่งตำแหน่งที่ว่องไวถูกครอบครองหมด จากนั้นอัตราจะมีอันดับเป็นศูนย์เมื่อเทียบกับ substrate นั่นคืออัตราจะมีค่าคงที่ถึงแม้ว่าความเข้มข้นของ substrate เพิ่มขึ้น ที่จุดนี้เป็นต้นไปอัตราการเกิดผลิตภัณฑ์จะขึ้นอยู่กับอัตราการสลายตัวของ ES เท่านั้น

#### สรุป

1. อัตราของปฏิกิริยามีแสดงได้โดยการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์กับเวลา อัตราจะไม่คงที่ขึ้นกับความเข้มข้นที่เปลี่ยนแปลง
2. กฎของอัตราถูกนำมาใช้ในการแสดงความสัมพันธ์ของอัตราของปฏิกิริยากับค่าคงที่ของปฏิกิริยา และความเข้มข้นของสารตั้งต้นยกกำลังที่เหมาะสม ค่าคงที่ของอัตราจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิเท่านั้น
3. อันดับของปฏิกิริยาสุทธิ เป็นผลรวมของกำลังของความเข้มข้นของสารตั้งต้นในสมการกฎของอัตรา กฎของอัตราและอันดับของปฏิกิริยาได้มาจากการทดลองเท่านั้น
4. เครื่องชีวิตของปฏิกิริยา สามารถใช้ในการหาค่าคงที่ของอัตราในปฏิกิริยาอันดับหนึ่งได้

5. จากทฤษฎีการชนกัน ปฏิริยาจะเกิดขึ้นเมื่อโมเลกุลชนกันแล้วมีพลังงานมากกว่าค่าพลังงานแอคติเวชัน
6. ค่าคงที่ของอัตราและพลังงานแอคติเวชันหาได้จากสมการอาร์เรเนียส  $k = Ae^{-E_a/RT}$
7. สมการดุลสุทธิของปฏิริยา ได้จากการรวมปฏิริยาย่อยๆ อนุกรมของปฏิริยาย่อยๆ เรียกว่า กลไกของปฏิริยา
8. ปฏิริยาย่อยที่มีกลไกช้าที่สุด จะเป็นขั้นกำหนดอัตรา
9. ตัวเร่งปฏิริยาโดยทั่วไปจะไปลดพลังงานแอคติเวชัน และสามารถนำมากลับคืนเมื่อปฏิริยาสิ้นสุด
10. ใน ตัวเร่งปฏิริยาที่เป็นเนื้อผสม จะมีความสำคัญทางด้านอุตสาหกรรมมาก ซึ่งตัวเร่งปฏิริยามักเป็นของแข็ง อยู่คนละวัฏภาคกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ ส่วนใน ตัวเร่งปฏิริยาที่เป็นเนื้อเดียว ตัวเร่ง สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์จะอยู่ในวัฏภาคเดียวกัน

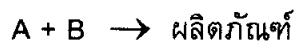
-----



## แบบฝึกหัด

- จงอธิบายความหมายของคำ หรือประโยคต่อไปนี้
  - อัตราของปฏิกิริยาเคมี
  - หน่วยของอัตราของปฏิกิริยาเคมี
  - ข้อดีของการวัดอัตราเริ่มต้นของปฏิกิริยา
  - กฎของอัตรา
  - อันดับของปฏิกิริยา
  - หน่วยของค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งและสอง
  - เขียนสมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้น A เมื่อ  $t = 0$  และ  $t = t$  สำหรับปฏิกิริยาอันดับหนึ่งและสอง
  - สำหรับปฏิกิริยาอันดับศูนย์  $A \rightarrow$  ผลิตภัณฑ์ ให้เขียนกฎของอัตรา หน่วยของค่าคงที่ของอัตราและพล็อตอัตราของปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับสาร A
- จงเขียนสมการของอัตราของปฏิกิริยาต่อไปนี้ในเทอมของการหายไปของสารตั้งต้นและการปรากฏของผลิตภัณฑ์
  - $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g)$
  - $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g)$
  - $5Br^-(aq) + BrO_3^-(aq) + 6H^+(aq) \rightarrow 3Br_2(aq) + 3H_2O(l)$
- จงพิจารณาปฏิกิริยาต่อไปนี้
$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$$
ถ้าอัตราของปฏิกิริยามีค่าเท่ากับ 0.074 M/s
  - อัตราการเกิดแอมโมเนียมีค่าเท่าไร
  - อัตราการที่โมเลกุลของไนโตรเจนเข้าทำปฏิกิริยามีค่าเท่าไร
- กฎอัตราสำหรับปฏิกิริยาต่อไปนี้
$$NH_4^+(aq) + NO_2^-(aq) \rightarrow N_2(g) + 2H_2O(l)$$
มีอัตราเท่ากับ  $k[NH_4^+][NO_2^-]$  ที่  $25^\circ C$  ค่าคงที่ของอัตรามีค่าเท่ากับ  $3.0 \times 10^{-4}/M.s$  จงคำนวณหาอัตราของปฏิกิริยาที่อุณหภูมินี้ถ้า  $[NH_4^+] = 0.26M$  และ  $[NO_2^-] = 0.080M$

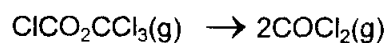
5. จงพิจารณาปฏิกิริยาต่อไปนี้



จากข้อมูลต่อไปนี้ที่อุณหภูมิที่กำหนด จงคำนวณหาอันดับและค่าคงที่ของปฏิกิริยา

[A] (M)	[B] (M)	อัตรา (M/s)
1.50	1.50	$3.20 \times 10^{-1}$
1.50	2.50	$3.20 \times 10^{-1}$
3.0	1.50	$6.40 \times 10^{-1}$

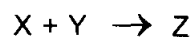
6. จากการศึกษาปฏิกิริยาในวัฏภาคแก๊สที่  $290^{\circ}\text{C}$  โดยสังเกตการเปลี่ยนแปลงความดันกับเวลาในภาชนะที่มีปริมาตรคงที่



เวลา (s)	ความดัน (mmHg)
0	15.76
181	18.88
513	22.79
1164	27.08

เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเมื่อเทียบกับ  $[\text{ClCO}_2\text{CCl}_3]$  หรือไม่

7. จงพิจารณาปฏิกิริยาต่อไปนี้



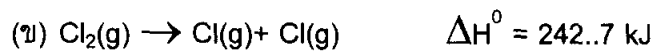
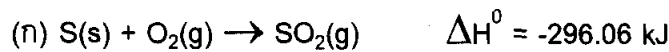
จากข้อมูลต่อไปนี้ที่อุณหภูมิที่กำหนด ที่  $360\text{K}$

อัตราเริ่มต้นของการหายไปของ X (M/s)	[X] (M)	[Y] (M)
0.147	0.10	0.50
0.127	0.20	0.30
4.064	0.40	0.60
1.016	0.20	0.60
0.508	0.40	0.30

- (ก) จงคำนวณหาอันดับของปฏิกิริยา  
 (ข) จงคำนวณหาอัตราเริ่มต้นของการหายไปของ X เมื่อความเข้มข้นของ X = 0.30M และ Y = 0.40M

8. สำหรับปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง จะใช้เวลาเท่าใดที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นจะลดลง 1/8 ของความเข้มข้นเริ่มต้น จงแสดงคำตอบในเทอมของครึ่งปฏิกิริยา( $t_{1/2}$ ) และในเทอมของค่าคงที่ของอัตรา (k)

9. จงพล็อตกราฟของความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานศักย์และการดำเนินของปฏิกิริยา สำหรับปฏิกิริยาต่อไปนี้



10. ความแตกต่างของค่าคงที่ของอัตรากับอุณหภูมิสำหรับปฏิกิริยาอันดับหนึ่งมีดังนี้

T(K)	k (s <sup>-1</sup> )
273	$7.87 \times 10^3$
298	$3.46 \times 10^5$
318	$4.98 \times 10^6$
338	$4.87 \times 10^7$

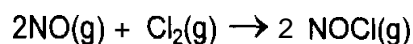
จงหาค่าพลังงานแอกติเวชันจากการพล็อตกราฟ

11. จากสมการการเผาไหม้ของแก๊สอีเทน (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)



จงอธิบายว่าเหตุใดจึงเป็นไปได้ที่สมการนี้จะแทนสมการย่อยในปฏิกิริยานี้

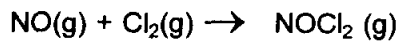
12. จากกฎอัตราของปฏิกิริยา



มีอัตราเท่ากับ  $k[NO]^2[Cl_2]$

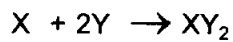
(ก) อันดับของปฏิกิริยามีค่าเท่าไร

(ข) ถ้ากลไกของปฏิกิริยาที่ถูกต้องเป็นดังนี้



อัตราของปฏิกิริยาย่อยทั้งสองจะเป็นอย่างไร

13. จงพิจารณาขั้นตอนของปฏิกิริยาย่อยนี้



(ก) จงเขียนกฎของอัตราสำหรับปฏิกิริยานี้

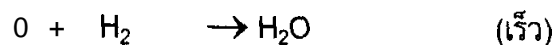
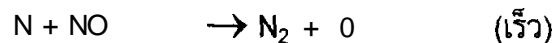
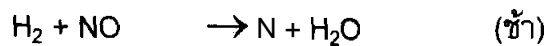
(ข) ถ้าอัตราเริ่มต้นของการรวมตัวของ  $\text{XY}_2$  มีค่าเท่ากับ  $3.8 \times 10^{-3} \text{ M/s}$  และความเข้มข้นเริ่มต้นของ X และ Y มีค่าเท่ากับ 0.26M และ 0.88M ตามลำดับ ค่าคงที่ของอัตรามีค่าเท่าไร

14. กฎของอัตราสำหรับปฏิกิริยา

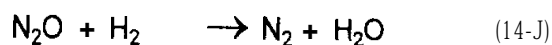
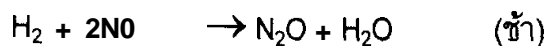


มีอัตรา =  $k[\text{H}_2][\text{NO}]^2$  กลไกของปฏิกิริยาชุดใดต่อไปนี่ที่สอดคล้องกับสิ่งที่ให้

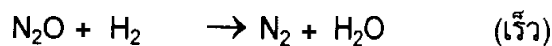
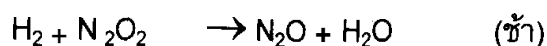
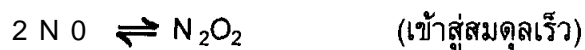
กลไกชุดที่ 1



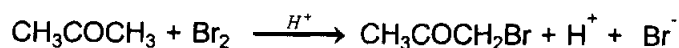
กลไกชุดที่ 2



กลไกชุดที่ 3



15. ปฏิกิริยาของโบรมีนกับอะซีโตน โดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



ทำการวัดอัตราการหายไปของโบรมีนที่ทำการวัดที่ความเข้มข้นต่างๆของอะซีโตน โบรมีน และกรด ดังแสดงในตาราง

	$[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$	$[\text{Br}_2]$	$[\text{H}^+]$	อัตราการหายไป ของโบรมีน (M/s)
(ก)	0.30	0.050	0.050	$5.7 \times 10^{-5}$
(ข)	0.30	0.10	0.050	$5.7 \times 10^{-5}$
(ค)	0.30	0.050	0.10	$1.2 \times 10^{-4}$
(ง)	0.40	0.050	0.20	$3.17 \times 10^{-4}$
(จ)	0.40	0.050	0.050	$7.6 \times 10^{-5}$

- (ก) กฎของอัตราสำหรับปฏิกิริยานี้คืออะไร  
 (ข) จงคำนวณค่าคงที่ของอัตรา