

บทที่ 1

จลนพลศาสตร์เคมี

1.1 บทนำ

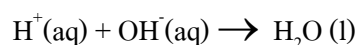
ถ้าพิจารณาปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นรอบตัวจะพบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีแต่ละชนิดไม่เท่ากัน การเปลี่ยนแปลงทางเคมีที่เกิดขึ้นบางปฏิกิริยาอาจเกิดเร็ว บางปฏิกิริยาอาจเกิดช้า ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของปฏิกิริยา เช่น การเผาไหม้ของเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ การระเบิดของ TNT เป็นไปอย่างรวดเร็วมาก หรือปฏิกิริยาระหว่าง AgNO_3 กับ NaCl จะเกิดตะกอนของ AgCl ทันที แต่บางปฏิกิริยาช้ามาก เช่น การเกิดหินงอกหินย้อย จากหินปูนกับน้ำฝน และการเกิดสนิมของเหล็ก อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีบอกให้เราทราบว่าสารตั้งต้นของปฏิกิริยาถูกใช้ไปและสารผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาเคมีนั้นเกิดขึ้นได้เร็วเพียงใด ข้อมูลของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีเป็นประโยชน์ในชีวิตประจำวันมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งในการหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการผลิตสารชนิดต่างๆ ในอุตสาหกรรมให้มีประสิทธิภาพสูงสุด (Martimer, 2000)

จลนศาสตร์เคมี (Chemical Kinetics) เป็นการศึกษาเกี่ยวกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี หรืออัตราของปฏิกิริยา (Reaction rate) และกลไกปฏิกิริยาเคมี (Reaction mechanism) ในการเปลี่ยนแปลงทางเคมี จะเขียนแทนด้วยสมการทางเคมีที่ทำการดุลสมการเรียบร้อยแล้ว

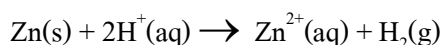
จุดมุ่งหมาย หรือวัตถุประสงค์ในการศึกษา จลนศาสตร์เคมี เพื่อทำนายอัตราการเกิดปฏิกิริยาภายใต้สภาวะใดสภาวะหนึ่ง ที่กำหนดให้

ปฏิกิริยาเคมี มีหลายแบบด้วยกัน เพื่อความสะดวกในการศึกษา ทางจลนศาสตร์เคมี จึงแบ่งปฏิกิริยาออกเป็น 2 ประเภท คือ

1) ปฏิกิริยาเอกพันธุ์ (Homogeneous reaction) เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อสารที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยามีสถานะเดียวกัน และจัดเป็นวัฏภาคเดียว เช่น



2) ปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous reaction) เป็นปฏิกิริยาที่มีสารที่เกี่ยวข้องอยู่ในสถานะที่แตกต่างกัน เช่น



1.2 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี (Reaction rate)

อัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นการศึกษาการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นหรือสารผลิตภัณฑ์ต่อเวลา ซึ่งการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นนั้นอาจศึกษาในรูปของความเข้มข้น จำนวน โมลของสารที่เปลี่ยนไป หรือความดัน เป็นต้น ดังนั้น ในการศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี สามารถหาได้จากทั้งสารตั้งต้นที่ลดลง หรือ ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น โดยสามารถวัดได้จากค่าต่างๆต่อไปนี้ (Timberble, 1976)

1.2.1 การวิเคราะห์ปริมาณ หรือน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไป

การวัดด้วยวิธีนี้จะทำการปล่อยให้สารเข้าทำปฏิกิริยากัน และทำการเก็บตัวอย่างสาร ณ เวลาใดเวลาหนึ่งมาวิเคราะห์

1.2.2 การวัดความดันที่เปลี่ยนไป

วิธีนี้เหมาะสำหรับปฏิกิริยาที่เป็นระบบของแก๊ส ที่ปริมาตรคงที่

1.2.3 การวัดคุณสมบัติทางกายภาพ

ในการเลือกคุณสมบัติที่จะทำการศึกษาจะต้องเป็นตัวแปรที่มีผล หรือเกี่ยวข้องกับ ความเข้มข้นของตัวทำปฏิกิริยา เช่น

- ดัชนีหักเห
- ปริมาตรจำเพาะ
- ความเข้มข้นของสี
- วัดการหมุนจำเพาะ
- ความนำไฟฟ้าจำเพาะ

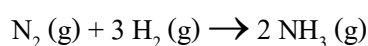
- ความหนืด
- การนำความร้อน

1.3 ปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

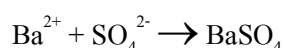
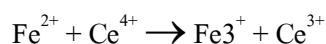
ความเร็วของปฏิกิริยา จะขึ้นกับปัจจัยต่างๆ ต่อไปนี้

1.3.1 ธรรมชาติของสารตั้งต้น (reactant) และผลิตภัณฑ์ (product)

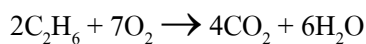
ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นช้าหรือเร็วขึ้นอยู่กับธรรมชาติของสาร เช่น สารที่ทาปฏิกิริยาเป็นก๊าซทั้งคู่จะทาปฏิกิริยาได้เร็วกว่าปฏิกิริยาที่สารอยู่ในสถานะต่างกัน ชนิดของพันธะจะมีผลด้วย กล่าวคือสารแต่ละชนิดมีพันธะที่ยึดเหนี่ยวระหว่างกันแตกต่างกันไป ซึ่งอาจเป็นพันธะโลหะที่มีความแข็งแรงมาก พันธะโคเวเลนต์ที่เกิดจากระหว่างโลหะและอโลหะมีความแข็งแรงปานกลาง และพันธะแวนเดอร์วาลส์ ซึ่งเป็นพันธะที่มีความแข็งแรงน้อยที่สุด ดังนั้นสารตั้งต้นมีพันธะที่แข็งแรงก็จะทาให้เกิดปฏิกิริยาเคมีได้ยาก (อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีช้า) ในทางตรงกันข้ามถ้ามีพันธะที่ไม่แข็งแรงมาก ก็จะทาให้เกิดปฏิกิริยาเคมีได้ง่าย (อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีเกิดได้เร็ว) ซึ่งนอกจากดูพันธะแล้วจะต้องดูโครงสร้างของสารด้วย ถ้าโครงสร้างไม่สลับซับซ้อน ก็จะเกิดปฏิกิริยาเคมีได้ง่าย และในทางตรงกันข้าม ถ้าสารมีโครงสร้างซับซ้อนก็จะเกิดปฏิกิริยาเคมีได้ยาก ตัวอย่างของปฏิกิริยาต่างๆ เช่น การเกิดก๊าซแอมโมเนีย จะพบว่าเกิดปฏิกิริยาเคมีได้ยาก เนื่องจากทั้ง ก๊าซไนโตรเจนและ ก๊าซไฮโดรเจน เป็นก๊าซที่เสถียรอยู่แล้ว ดังนั้นถ้าต้องการก๊าซแอมโมเนีย ก็จะต้องทำลายพันธะเดิม ระหว่าง ก๊าซไนโตรเจนและก๊าซไฮโดรเจน ซึ่งต้องใช้พลังงานจำนวนมาก ดังนั้นปฏิกิริยานี้จึงเกิดขึ้นได้ยาก (Atkins, 1998)



ปฏิกิริยาที่ไม่เกี่ยวข้องกับการสลายพันธะเคมีจะทาให้เกิดปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ตัวอย่างเช่นปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี



ในขณะที่ปฏิกิริยาที่มีการสลายพันธะแล้วจึงเกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์จะเกิดช้าตัวอย่างเช่น



สำหรับสารชนิดที่เป็นสารชนิดเดียวกันแต่มีหลายรูป เกิดขึ้นเร็ว หรือ ช้า จะขึ้นกับโครงสร้าง ถ้าเป็นโครงสร้างที่มีการเชื่อมต่อกันขนาดใหญ่จะเกิดปฏิกิริยาได้ช้ากว่าโครงสร้างที่มีขนาดเล็ก

1.3.2 ความเข้มข้นของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์

การเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้นจะช่วยทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีสามารถเกิดได้เร็วขึ้น เนื่องจากความเข้มข้นมากขึ้นปริมาณเนื้อสารก็จะมากตาม จะทำให้การชนกันของอนุภาคของสารเกิดขึ้นได้มากขึ้น แต่ถ้าทำการเพิ่มปริมาตรของสาร โดยที่ปริมาณของเนื้อสารยังคงเท่าเดิม จะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีช้าลง

1.3.3 อุณหภูมิ

จากการทดลองโดยทั่วไป พบว่า เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้น

1.3.4 ตัวเร่งปฏิกิริยา

ในบางปฏิกิริยา สามารถทำให้ปฏิกิริยาเร็วขึ้นได้ โดยการเติมสารบางอย่างลงไป ซึ่งเมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุด สารที่ใส่ลงไปไม่ได้มีการเปลี่ยนแปลงไปเลย

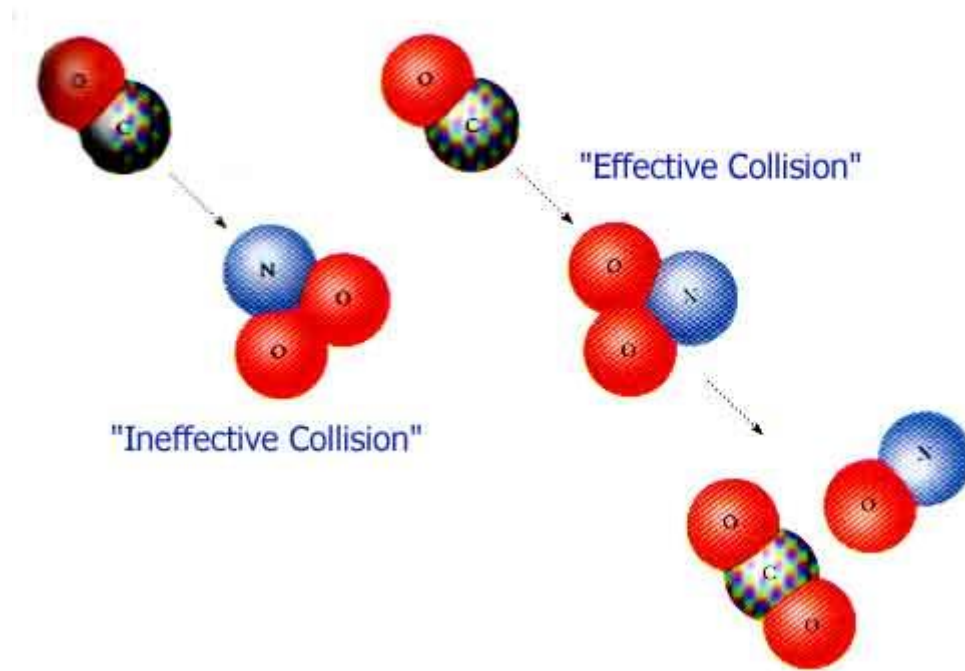
1.4 ทฤษฎีที่เกี่ยวกับการเกิดปฏิกิริยาเคมี

การเกิดปฏิกิริยาเคมีในทางจลนพลศาสตร์ จะใช้ทฤษฎี 2 ทฤษฎีในการอธิบายการเกิดปฏิกิริยาเคมี คือ ทฤษฎีการชน (Collision Theory) และ ทฤษฎีทรานซิชันสเตต (Transition State Theory)

1.4.1 ทฤษฎีการชน (Collision Theory)

ทฤษฎีนี้ได้อธิบายไว้ว่าการที่จะเกิดปฏิกิริยาเคมีได้นั้นจะต้องมีการชนกันของอนุภาค และจะต้องมีพลังงานเกิดขึ้น และเพียงพอที่จะใช้สำหรับการสลายพันธะเดิม และมีการ

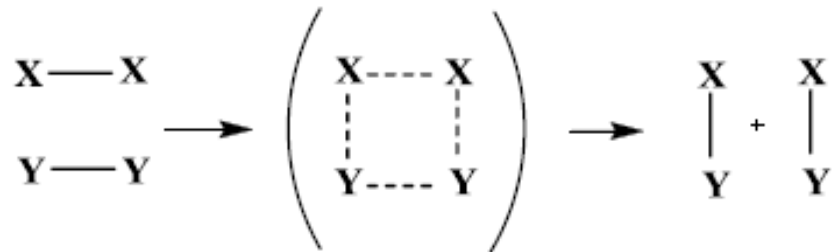
สร้างพันธะขึ้นมาใหม่ ดังนั้น ในการชนกันของอนุภาค ไม่ได้ทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีเสมอไป ทั้งนี้ จะขึ้นกับ โมเลกุลที่มาชนกัน และทิศทางในการชนที่เหมาะสมด้วย แต่ถ้าชนกันแล้วมีพลังงานไม่เพียงพอหรือชนในทิศทางไม่เหมาะสมก็จะทำให้ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีได้ เช่น (Grenthe, 2003)



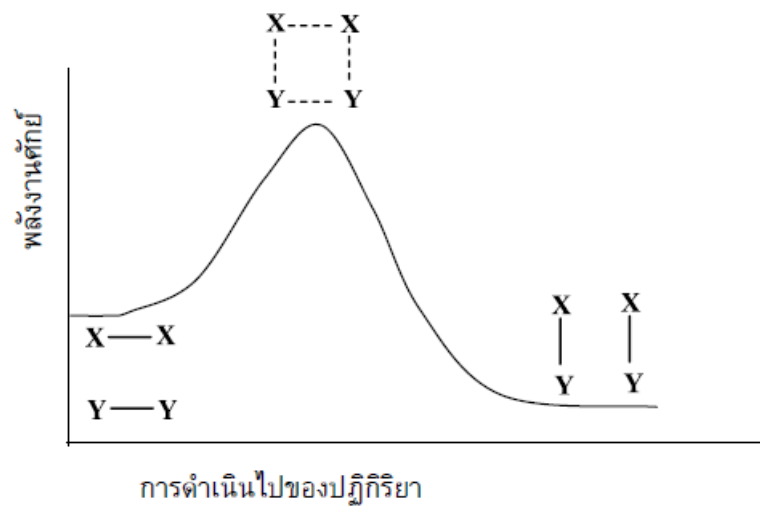
รูปที่ 1.1 การชนกันของโมเลกุล

1.4.2 ทฤษฎีแอคติเวเตดคอมเพลกซ์ (Activated complex theory)

ทฤษฎีแอคติเวเตดคอมเพลกซ์ ทฤษฎีที่เกี่ยวกับการเกิดปฏิกิริยาอธิบายได้ว่า ในการเกิดปฏิกิริยาจะต้องมีการเปลี่ยนแปลงที่พันธะบางพันธะ ซึ่งพันธะอาจยืดและแตกออกไปแล้วเกิดพันธะใหม่ชั่วขณะหนึ่งที่อนุภาคเข้ามาปะทะกันมันจะรวมกันเกิดเป็นสารเชิงซ้อนชนิดหนึ่ง เรียกว่า แอคติเวเตดคอมเพลกซ์ (activated complex) ซึ่งไม่เสถียรและปรากฏอยู่บนสุดของเส้นโค้งพลังงานของแผนภาพแสดงพลังงานศักย์กับการดำเนินไปของปฏิกิริยา แอคติเวเตดคอมเพลกซ์นี้ไม่ใช่สารตั้งต้นหรือสารผลิตภัณฑ์ แต่เป็นการรวมเข้าด้วยกันของอะตอมของสารที่เข้าทำปฏิกิริยา ดังนี้ (ทบทวมหาวิทยาลัย, 2538)



รูปที่ 1.2 แสดงการเกิดแอคติเวเตดคอมเพล็กซ์



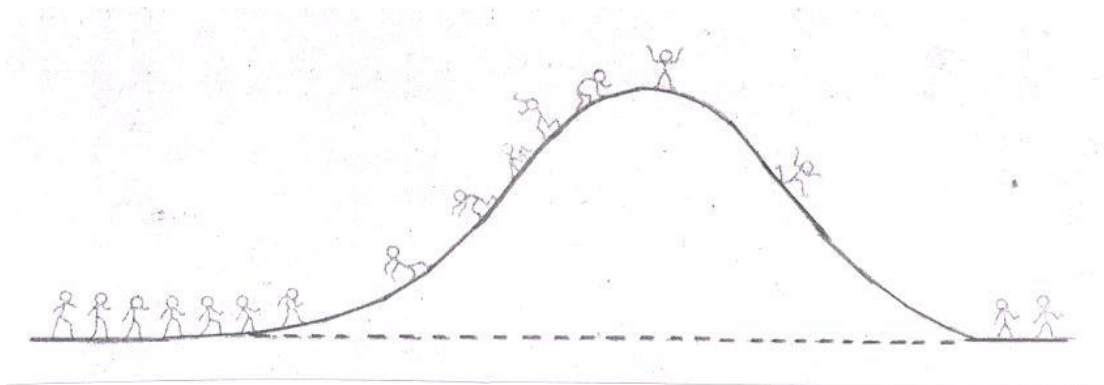
รูปที่ 1.3 ทรานซิชันสเตต และแอคติเวเตดคอมเพล็กซ์

(ที่มา: ทบวงมหาวิทยาลัย, 2541)

1.4.3 พลังงานก่อกัมมันต์ (Activated Energy; E_a)

การชนกันที่จะให้เป็นผลสำเร็จนั้นต้องประกอบด้วย การชนในทิศทางที่เหมาะสม และพลังงานของอนุภาคก็ต้องสูงพอที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยา เราเรียกพลังงาน จำนวนน้อยที่สุดที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาขึ้นได้ว่า พลังงานก่อกัมมันต์ เมื่อพลังงานก่อกัมมันต์มีค่าน้อย ปฏิกิริยาที่เกิดจะมีอัตราเร็วมาก ปฏิกิริยาที่เกิดเร็วบางปฏิกิริยามีค่าพลังงานก่อกัมมันต์น้อยมากๆ หรือแทบไม่มี

พลังงานก่อกัมมันต์เลย อนุภาคของตัวทำปฏิกิริยาเมื่อชนกันแล้วทำให้มีพลังงานรวมกันแล้วเกินค่าพลังงานก่อกัมมันต์ได้ง่าย ถ้าพลังงานก่อกัมมันต์มีค่ามาก ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นช้า หรือบางปฏิกิริยาที่อาจจะไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ การเพิ่มอุณหภูมิทำให้อัตราของปฏิกิริยาเพิ่มเร็วขึ้นเพราะเป็นการเพิ่มพลังงานจลน์ให้แก่อนุภาคของตัวทำปฏิกิริยา และเพิ่มจำนวนอนุภาคที่มีพลังงานสูงพอที่จะทำให้พลังงานศักย์ของระบบเกินพลังงานก่อกัมมันต์ ซึ่งทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้สำเร็จ (สุพจน์, 2542)



รูปที่ 1.4 การเดินทางข้ามภูเขา

(ที่มา: ทบวงมหาวิทยาลัย, 2541)

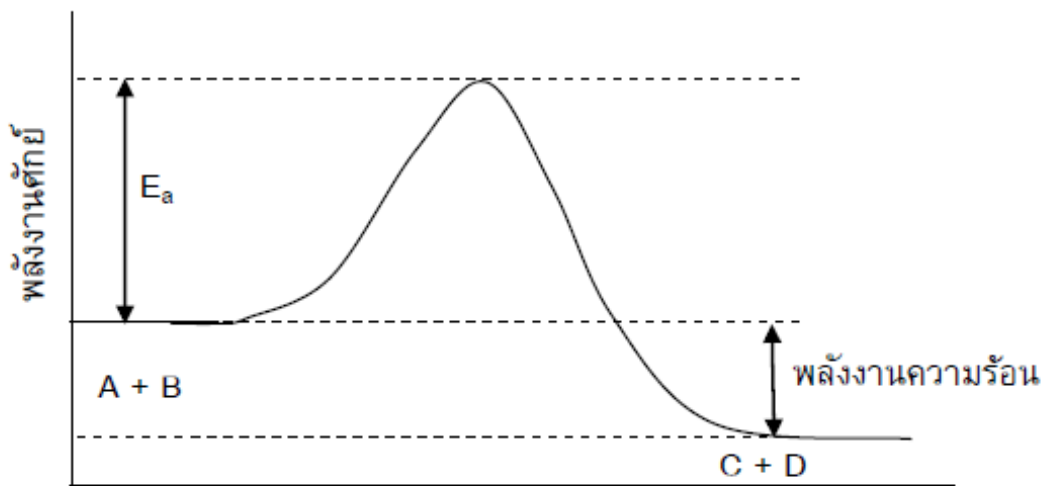
จากภาพคนที่ที่จะเดินข้ามภูเขาได้จะต้องแข็งแรงมาก เปรียบเสมือนอนุภาคของสารที่มีพลังงานสูง ดังนั้นจำนวนคนที่ข้ามภูเขาได้ภายในเวลาที่กำหนดจึงขึ้นอยู่กับองค์ประกอบที่สำคัญ 2 ประการคือ

- (1) จำนวนคนที่แข็งแรงหรือมีพลังงานมาก
- (2) ความสูงของภูเขา เมื่อพลังงานก่อกัมมันต์มีค่าน้อย อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเร็วด้วย

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเร็วบางปฏิกิริยาแทบไม่มีพลังงานก่อกัมมันต์เลย อนุภาคของตัวทำปฏิกิริยามีพลังงานรวมกันแล้วเกินค่าพลังงานก่อกัมมันต์ได้ง่าย ถ้าพลังงานก่อกัมมันต์มีค่ามาก ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นช้า การเพิ่มอุณหภูมิ ทำให้อัตราของการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มเร็วขึ้นเพราะเป็นการเพิ่มพลังงานจลน์ให้แก่อนุภาคของตัวทำปฏิกิริยา และเพิ่มจำนวนอนุภาคที่มีพลังงานสูงพอที่จะทำให้พลังงานศักย์ของระบบเกินกว่าพลังงานก่อกัมมันต์ ซึ่งทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้สำเร็จ

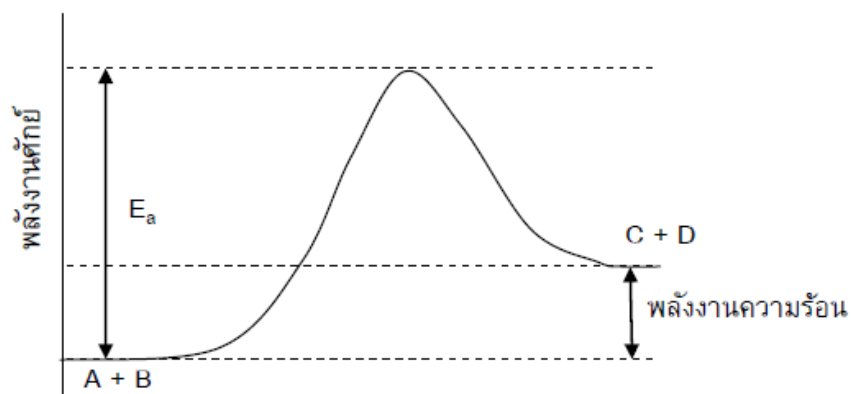
1.4.4 ปฏิกิริยาคายความร้อน (exothermic reaction) และดูดความร้อน (endothermic reaction)

การกำหนดปฏิกิริยาของสาร เมื่อนำ มาเขียน กราฟการเปลี่ยนแปลงพลังงานศักย์ พบว่า สามารถเป็นไปได้อีก 2 แบบ ดังรูปที่ 5.5 และ 5.6



การดำเนินไปของปฏิกิริยา

รูปที่ 1.5 ปฏิกิริยาดูดความร้อน



การดำเนินไปของปฏิกิริยา

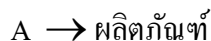
รูปที่ 1.6 ปฏิกิริยาคายความร้อน

1.5 กฎอัตราเร็วอินทิเกรต (Integrated rate law)

โดยทั่วไปแล้ว การวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เวลาใดเวลาหนึ่ง ให้ได้ค่าที่เที่ยงตรงนั้นทำได้ยากมาก เพราะปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ในทางปฏิบัติ เรามักจะวัดความเข้มข้นของสารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์ ที่เวลาต่างๆ ได้สะดวก จึงจำเป็นที่ควรทราบวิธีการคำนวณหาอันดับของปฏิกิริยาอีกแบบหนึ่ง ซึ่งเรียกว่า integrated rate law ซึ่งมีสูตรสำหรับปฏิกิริยาอันดับต่างๆ ดังนี้

1.5.1 ปฏิกิริยาอันดับศูนย์ (zero-order reaction)

ในกรณีอัตราการเกิดปฏิกิริยาไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของตัวทำปฏิกิริยา



$$\text{Differential rate law : } -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 = k$$

$$\text{หรือ} \quad -d[A] = k dt$$

$$-\int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = k \int_0^t dt$$

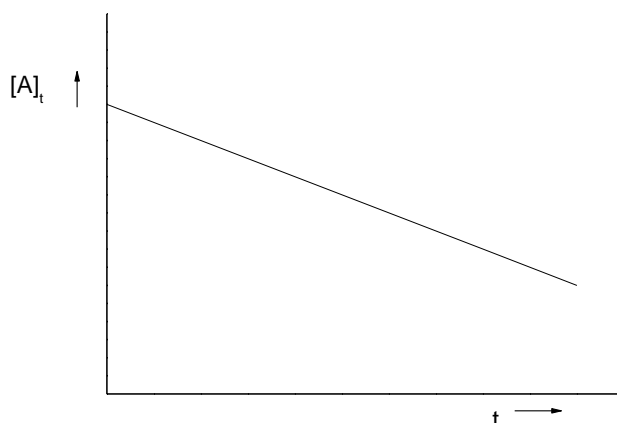
$$[A]_0 - [A]_t = kt \quad (1.1)$$

สมการที่ 5.1 เป็นกฎอัตราเร็วอินทิเกรต สำหรับปฏิกิริยาอันดับศูนย์

นำสมการที่ 1 มาจัดรูปใหม่จะได้

$$[A]_t = -kt + [A]_0$$

เมื่อพล็อตกราฟระหว่างค่า $[A]_t$ กับ t จะได้กราฟดังรูป



ครึ่งชีวิต (half-life, $t_{1/2}$)

ในปฏิกิริยาอันดับต่างๆ สามารถคำนวณค่าครึ่งชีวิต คือ เวลาที่ผ่านไปตั้งแต่เริ่มต้นปฏิกิริยา จนความเข้มข้นของสารตั้งต้นลดลงเป็นครึ่งหนึ่งของความเข้มข้นเริ่มต้น

ในปฏิกิริยาอันดับศูนย์ จากความสัมพันธ์ในสมการที่ 5.1`

ถ้า $[A]_t = \frac{[A]_0}{2}$ แสดงว่า t คือ $t_{1/2}$

แทนค่า $[A]_t$ ในสมการที่ 5.1 จะได้

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k} \quad (1.2)$$

จะเห็นว่า ครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาอันดับศูนย์ จะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตั้งต้นด้วย

1.5.2 ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (first-order reaction)

จากปฏิกิริยา $A \rightarrow \text{ผลิตภัณฑ์}$

กฎอัตราเร็วเชิงอนุพันธ์จะได้

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

จัดรูปใหม่จะได้

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

$$-\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = k_1 \int_0^t dt$$

$$-\int_{[A]_0}^{[A]_t} d \ln[A] = k_1 \int_0^t dt$$

$$-\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = k_1 t$$

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = k_1 t$$

$$2.303 \log \frac{[A]_0}{[A]_t} = k_1 t \quad (1.3)$$

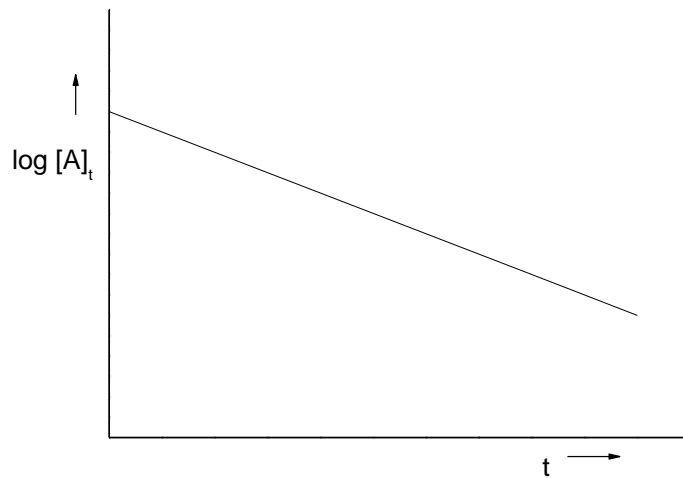
สมการที่ 1.3 เป็นกฎอัตราเร็วอินทิเกรต ของปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง เมื่อจัดทอมใหม่จะได้

$$\log[A]_0 - \log[A]_t = \frac{k_1 t}{2.303}$$

หรือ

$$\log[A]_t = -\frac{k_1 t}{2.303} + \log[A]_0 \quad (1.4)$$

จากสมการที่ 4 เมื่อพล็อตกราฟระหว่าง $\log[A]_t$ กับ t จะได้กราฟเส้นตรง



ครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง

เป็นเวลาที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นลดลงเหลือครึ่งหนึ่งจากความเข้มข้นเริ่มต้น จากสมการ

ที่ 3 ถ้า $[A]_t = \frac{[A]_0}{2}$ แสดงว่า t คือ $t_{1/2}$

แทนค่า $[A]_t$ ลงในสมการที่ 5.3 จะได้

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k_1} \quad (5.5)$$

จะเห็นว่า ครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง ไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้น แต่ขึ้นกับค่าคงตัวจำเพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยา

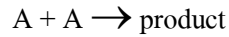
5.5.3 ปฏิกิริยาอันดับที่สอง (second-order reaction)

ปฏิกิริยาอันดับที่ 2 นี้สามารถพิจารณาได้ 2 แบบคือ

กรณีที่ 1 สารตั้งต้นเป็นสารชนิดเดียวกัน

กรณีที่ 2 สารตั้งต้นเป็นสารต่างชนิดกัน

กรณีที่ 1 สารตั้งต้นเป็นสารชนิดเดียวกัน กรณีนี้พิจารณาได้ง่ายและสะดวกที่สุด



$$\text{Differential rate law : } -\frac{d[A]}{dt} = k_2[A][A] = k_2[A]^2$$

จัดรูปใหม่จะได้

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

$$-\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = k_2 \int_0^t dt$$

$$-\int_{[A]_0}^{[A]_t} [A]^{-2} d[A] = k_2 \int_0^t dt$$

ดังนั้น

$$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = k_2 t \quad (1.6)$$

จัดรูปสมการที่ 5.6 ใหม่ จะได้

$$\frac{1}{[A]_t} = k_2 t + \frac{1}{[A]_0} \quad (1.7)$$

ถ้าพล็อตกราฟระหว่าง $\frac{1}{[A]_t}$ กับ ค่า t จะได้กราฟเส้นตรง

ครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาอันดับที่ 2 (กรณีที่สารตั้งต้นเป็นสารชนิดเดียวกัน)

จากสมการที่ 6 ถ้า $[A]_t = \frac{[A]_0}{2}$ แสดงว่า t คือ $t_{1/2}$

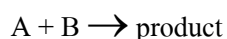
แทนค่า $[A]_t$ ลงในสมการที่ 5.6 จะได้

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2[A]_0} \quad (1.8)$$

จะเห็นว่า ครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาอันดับที่ 2 ขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้น และค่าคงตัว
จำเพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยาคด้วย

จากสมการที่ 8 เราอาจวัดครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาได้โดยการทดลองเปลี่ยนค่าความเข้มข้นของ
สาร A แล้วนำผลที่ได้ไปพล็อตกราฟระหว่าง $t_{1/2}$ กับ $1/[A]_0$ ถ้าได้กราฟเส้นตรงแสดงว่าเป็น
ปฏิกิริยาอันดับ 2 (แต่ถ้า $t_{1/2}$ มีค่าคงที่ตลอด แสดงว่าปฏิกิริยานั้นเป็นปฏิกิริยาอันดับที่หนึ่ง)

กรณีที่ 2 สารตั้งต้นเป็นสารต่างชนิดกัน



กำหนดให้ $a =$ ความเข้มข้นของสาร A ที่ $t = 0$

$b =$ ความเข้มข้นของสาร B ที่ $t = 0$

$x =$ ความเข้มข้นของ A และ B ที่ทำปฏิกิริยากันให้ x โมล ที่เวลา t

Differential rate law :

$$\frac{dx}{dt} = k_2[A][B]$$

$$= k_2(a - x)(b - x)$$

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

อินทิเกรตได้

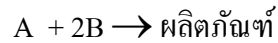
$$\frac{1}{a - b} \ln \frac{b(a - x)}{a(b - x)} = k_2 t \quad (1.9)$$

ครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาอันดับที่ 2 (กรณีที่สารตั้งต้นเป็นสารต่างชนิดกัน)

จากสมการที่ 9 แทนค่า $t = t_{1/2}$ เมื่อ $x = a/2$ และ $b/2$

1.5.4 ปฏิกิริยาอันดับที่สาม (third-order reaction)

ปฏิกิริยาที่มีอันดับสูงกว่าสอง มักมีสูตรที่ยุ่งยาก กรณีปฏิกิริยาอันดับสามนี้จะเขียนในรูปทั่วไปเป็น



กฎอัตราเร็วเชิงอนุพันธ์จะได้

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_3[A][B]^2$$

เพื่อความสะดวกจึงกำหนดให้ความเข้มข้นของ A และ B เท่ากัน จะได้

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_3[A]^3$$

จัดรูปใหม่จะได้

$$-\frac{d[A]}{[A]^3} = k_3 dt$$

$$-\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^3} = k_3 \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{2[A]_t^2} - \frac{1}{2[A]_0^2} = k_3 t \quad (1.10)$$

ครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาอันดับที่สาม

ถ้า $[A]_t = \frac{[A]_0}{2}$ แสดงว่า t คือ $t_{1/2}$

แทนค่า $[A]_t$ ลงในสมการที่ 10 จะได้

$$t_{1/2} = \frac{3}{2k_3[A]_0^2} \quad (1.11)$$

จะเห็นว่า ครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง ไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้น แต่ขึ้นกับค่าคงตัวจำเพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยา

การหาอันดับของปฏิกิริยาโดยการพล็อตกราฟ เมื่อทราบค่าครึ่งชีวิต

สมการการหาค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาอันดับต่างๆมีดังนี้

$$\text{ปฏิกิริยาอันดับที่ 1} \quad t_{1/2} = \frac{0.693}{k_1} \quad \text{หรือ} \quad t_{1/2} = \frac{0.693}{k_1[A]_0^{1-1}}$$

$$\text{ปฏิกิริยาอันดับที่ 2} \quad t_{1/2} = \frac{1}{k_2[A]_0} \quad \text{หรือ} \quad t_{1/2} = \frac{1}{k_2[A]_0^{2-1}}$$

$$\text{ปฏิกิริยาอันดับที่ 3} \quad t_{1/2} = \frac{3}{2k_3[A]_0^2} \quad \text{หรือ} \quad t_{1/2} = \frac{3}{k_3[A]_0^{3-1}}$$

จากความสัมพันธ์ดังกล่าว จะเห็นว่า

$$t_{1/2} \propto \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \quad (\text{n คืออันดับของปฏิกิริยา})$$

$$\text{ดังนั้น} \quad t_{1/2} = \frac{\text{constant}}{[A]_0^{n-1}} \quad (\text{constant คือค่าคงตัวรวม})$$

Take log

$$\log t_{1/2} = \log(\text{constant}) - (n - 1)\log[A]_0$$

จัดรูปใหม่จะได้

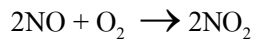
$$\log t_{1/2} = (n - 1) \log[A]_0 + \log(\text{constant}) \quad (1.12)$$

พล็อตกราฟระหว่างค่า $\log t_{1/2}$ กับ $\log[A]_0$ จะได้กราฟเส้นตรง มีความชันเท่ากับ $n-1$ และจุดตัดแกน y คือ $\log(\text{constant})$

1.6 กลไกปฏิกิริยา (Reaction Mechanism)

1.6.1 กระบวนการมูลฐาน(elementary process) และ โมเลกุลาริตี (molecularity)

ปฏิกิริยาเคมีส่วนใหญ่ไม่ได้เกิดขึ้นเพียงขั้นเดียว เช่น การเกิดไนโตรเจนไดออกไซด์



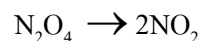
ในปฏิกิริยานี้ไม่ได้หมายความว่า NO 2 โมเลกุลเข้าชนกับ O₂ 1 โมเลกุลแล้วได้ NO₂ 2 โมเลกุลทันที โดยปฏิกิริยาอาจจะเกิดเป็นช่วงๆได้ดังนี้



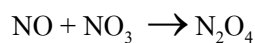
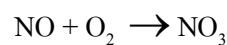
แต่ละขั้นของปฏิกิริยาเรียกว่า กระบวนการมูลฐาน(elementary process) และ กระบวนการมูลฐานทั้งหมดเรียกว่า กลไกปฏิกิริยา(reaction mechanism) จากปฏิกิริยาจะเห็นว่า จะเกิดสารขึ้นมาชนิดหนึ่ง ซึ่งมันจะทำปฏิกิริยาหมดไป และไม่ใช่ผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยา เช่น NO₃ และ N₂O₄ สารพวกนี้เรียกว่า สารมัธยันต์(intermediate)

ขั้นย่อย ของปฏิกิริยาต่างๆ จะจำแนกตามจำนวน โมเลกุลของสารที่เข้าทำปฏิกิริยากันของใน แต่ละขั้น ได้ดังนี้

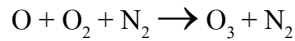
- 1) กระบวนการหนึ่งโมเลกุล (unimolecular process) คือ กระบวนการที่มีสารตั้งต้นเพียง โมเลกุลเดียว(molecularity = 1) เช่น



- 2) กระบวนการสองโมเลกุล (bimolecular process) คือ กระบวนการที่มีสารตั้งต้นสอง โมเลกุล (molecularity = 2) เช่น



- 3) กระบวนการสามโมเลกุล (termolecular process) เป็นหรรพวนหารที่มีสารตั้งต้นสามโมเลกุล(molecularity = 3) เช่น

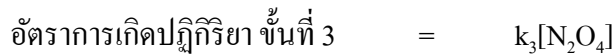
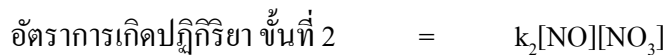
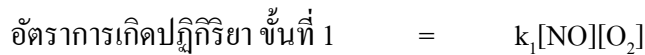


โดยกระบวนการสามโมเลกุลนี้จะพบไม่บ่อยนัก

Molecularity จะไม่มีความสัมพันธ์โดยตรงกับอันดับของปฏิกิริยารวม นอกจากนี้ เมื่อทราบกระบวนการมูลฐาน เรายังสามารถเขียนกฎอัตราเร็ว สำหรับปฏิกิริยาแต่ละขั้นได้ทันที เช่น



จากปฏิกิริยา

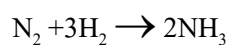


โดย k_1 , k_2 และ k_3 เป็นค่าคงที่อัตราเร็วของขั้นที่ 1 2 และ 3 ตามลำดับ

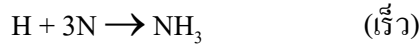
จะเห็นว่าในแต่ละขั้นของกระบวนการมูลฐานเราสามารถเขียนกฎอัตราเร็วได้ทันที โดยดูจากสมการแสดงปริมาณสัมพันธ์ แต่เราจะเขียนกฎอัตราเร็ว สำหรับปฏิกิริยารวมโดยดูจากสมการแสดงปริมาณสัมพันธ์ไม่ได้

1.6.2 ขั้นกำหนดอัตราเร็ว (rate determining step)

จากการเขียนปฏิกิริยาเคมี โดยแยกออกเป็นกระบวนการมูลฐานดังที่กล่าวมาแล้ว แสดงว่า เราทราบกลไกการเกิดปฏิกิริยา อัตราเร็วของกระบวนการมูลฐานแต่ละขั้นมีค่าไม่เท่ากัน โดยทั่วไปจะมีขั้นหนึ่งที่มีอัตราเร็วช้าที่สุด เรียกขั้นที่มีอัตราเร็วช้าที่สุดนี้ว่า ขั้นกำหนดอัตราเร็ว เช่นปฏิกิริยาการเกิดแอมโมเนีย



กลไกปฏิกิริยาเป็นดังนี้



ในปฏิกิริยานี้ อัตราการเกิดปฏิกิริยารวมขึ้นอยู่กับกระบวนการมูลฐาน คือ ปฏิกิริยา $\text{N}_2 \rightarrow 2\text{N}$ เป็นสำคัญ เพราะ เป็นขั้นที่เกิดช้าที่สุด ถ้าเราสามารถทำให้ขั้นนี้เกิดได้เร็วขั้นนี้ก็สามารถเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยารวมได้ ขั้นนี้จึงจัดเป็นขั้นกำหนดอัตราเร็ว

1.6.3 วิธีหากลไกปฏิกิริยา

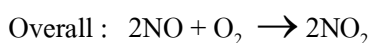
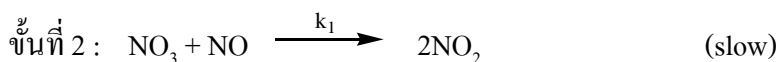
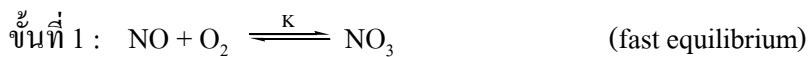
ในการหากลไกปฏิกิริยาโดยทั่วไปแล้ว จะทำการทดลองหากฎอัตราเร็ว สำหรับปฏิกิริยานั้นๆก่อน แล้วจึงพยายามเขียนกลไกปฏิกิริยาที่เป็นไปได้แบบต่างๆ ของปฏิกิริยานั้น โดยใช้ปฏิกิริยารวมแสดงปริมาณสัมพันธ์ถูกต้อง ถ้ากลไกปฏิกิริยาที่เราเขียนขึ้นแล้ว และหากกฎอัตราเร็วออกมาได้ตรงกับผลที่ได้จากการทดลอง แสดงว่ากลไกปฏิกิริยาที่เขียนขึ้นถูกต้อง

ตัวอย่างที่ 1.1 สำหรับปฏิกิริยา $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$

จากการทดลองพบว่า กฎอัตราเร็วเป็นดังนี้

$$\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

เนื่องจาก กฎอัตราเร็วสอดคล้องกับสมการแสดงปริมาณสัมพันธ์ จึงอาจเสนอว่า ปฏิกิริยาเกิดขึ้นเพียงขั้นเดียวและเป็นปฏิกิริยาแบบสามโมเลกุล ซึ่งเกิดขึ้นได้ยากมาก จึงควรพิจารณาเป็นปฏิกิริยาที่เป็นกระบวนการหนึ่งโมเลกุล หรือสองโมเลกุล ดังนี้



จากกระบวนการมูลฐาน จะเห็นว่า ขั้นกำหนดอัตราของปฏิกิริยานี้คือขั้นที่ 2 ซึ่งเขียนกฎอัตราเร็วได้

$$\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} = \text{อัตราการเกิดปฏิกิริยาขั้นที่ 2}$$

$$= k_1[\text{NO}_3][\text{NO}] \quad \dots\dots\dots(a)$$

เนื่องจาก NO_3 เป็น intermediate ที่วัดค่าความเข้มข้นไม่ได้ จึงต้องเปลี่ยนให้อยู่ในเทอมของสารตั้งต้น หรือ ผลิตภัณฑ์

จากขั้นที่ 1 ; เป็นปฏิกิริยาผันกลับได้มีค่าคงที่สมดุลเท่ากับ K

$$K = \frac{[\text{NO}_3]}{[\text{NO}][\text{O}_2]}$$

$$[\text{NO}_3] = K[\text{NO}][\text{O}_2] \quad \dots\dots\dots(b)$$

แทนค่า $[\text{NO}_3]$ ใน (a)

$$\text{จะได้อัตราการเกิดปฏิกิริยา} = k_1 K [\text{NO}][\text{O}_2]$$

กฎอัตราเร็วที่ได้นี้ตรงกับผลการทดลอง โดยมี k ของปฏิกิริยารวมเท่ากับ $k_1 K$ แสดงว่ากลไกปฏิกิริยานี้ถูกต้อง **ตอบ**

1.7 เอกสารอ้างอิง

ทบวงมหาวิทยาลัย. (2541). เคมี เล่ม 1. พิมพ์ครั้งที่ 5. อักษรเจริญทัศน์. กรุงเทพฯ.

สุนันท์ วิทิตสิริ. (2542). เคมีเชิงฟิสิกส์. นครสวรรค์.

Atkins, P. W. (1998). physical chemistry. 6th ed. Oxford University Press. Oxford ; New York.

Grenthe, Ingmar. (2003). Chemistry. World Scientific. River Edge, N.J.

Mortimer, Robert G. (2000). physical chemistry. (2nd ed.) Benjamin/Cummings. Redwood city, Calif.

Timberlake, Karen..(1976). Chemistry. 1st ed. Harper's College Press. New York.