

แผนบริหารการสอนประจำบทที่ 3 ปฏิกิริยาแบบต่างๆ

เนื้อหาประจำบท

1. ปฏิกิริยาหนึ่งโมเลกุล
2. ปฏิกิริยาสามโมเลกุล
3. ปฏิกิริยาซับซ้อน
4. ปฏิกิริยาในสารละลาย
5. กลไกปฏิกิริยา
6. ปฏิกิริยาคะตะลิสต์

วัตถุประสงค์เชิงพฤติกรรม

เมื่อศึกษาจบบทนี้แล้ว นักศึกษาสามารถ

1. มีความเข้าใจและอธิบายทฤษฎีปฏิกิริยาเคมีแบบต่างๆได้
2. มีความสามารถในการคำนวณหาปฏิกิริยาเคมีแบบต่างๆได้
3. แปลความหมายจากกราฟและรูปในการเปลี่ยนแปลงพลังงานกับการดำเนินไปของปฏิกิริยาเคมีแบบต่างๆได้
4. อธิบายกลไกปฏิกิริยาและเขียนสมการแสดงกลไกปฏิกิริยาแบบต่างๆได้
5. ทดลองและอธิบายอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี และนำความรู้ไปใช้ประโยชน์ได้

วิธีสอนและกิจกรรมการเรียนการสอน

1. ให้นักศึกษาศึกษารายละเอียดจากเอกสารประกอบการสอนในหัวข้อที่สนใจ และค้นคว้าเพิ่มเติม เพื่อนำมาอภิปราย และสรุปในเวลาที่กำหนด
2. ให้นักศึกษาร่วมอภิปรายในประเด็นในเรื่องปฏิกิริยาเคมีแบบต่างๆ
3. ให้ทำกิจกรรมแปลความหมายจากกราฟและรูปแสดงการเปลี่ยนแปลงของปฏิกิริยาเคมีแบบต่างๆได้
4. ให้นักศึกษาอธิบายกลไกปฏิกิริยาและเขียนสมการแสดงกลไกปฏิกิริยา
5. ให้นักศึกษาทดลองและอธิบายปฏิกิริยาเคมีแบบต่างๆ และนำความรู้ไปใช้ประโยชน์
6. อาจารย์บรรยายสรุปประเด็นเพิ่มเติม

สื่อการเรียนการสอน

1. เอกสารประกอบการสอน วิชาเคมีเชิงฟิสิกส์ 2
2. สื่อเพาเวอร์พอยต์ สำหรับเนื้อหาประจำบท
3. สื่อวีดิทัศน์เนื้อหาที่เกี่ยวข้องกับบทเรียน
4. แบบทดสอบ
5. ตำราและเอกสารอ่านประกอบ
6. ข้อสอบ

การวัดผลและการประเมินผล

1. สังเกตจากการอภิปรายของนักศึกษา และการมีส่วนร่วมในการเสนอความเห็นในระหว่างการเรียนรู้
2. สังเกตจากความถูกต้องในการตอบปัญหาในระหว่างเรียน
3. สังเกตจากความถูกต้องของกิจกรรมประจำบท
4. ตรวจสอบความถูกต้องจากการทำแบบฝึกหัดประจำบท
5. โดยการทดสอบย่อย

บทที่ 3

ปฏิกิริยาแบบต่างๆ

(Types of Reactions)

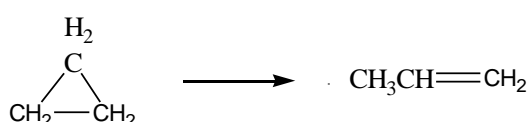
ปฏิกิริยาเคมี (Chemical reaction) คือ กระบวนการที่เกิดจากการที่สารเคมีเกิดการเปลี่ยนแปลงแล้วส่งผลให้เกิดสารใหม่ขึ้นมาซึ่งมีคุณสมบัติเปลี่ยนไปจากเดิม โดยมีสารเริ่มต้นปฏิกิริยาเรียกว่า "ตัวทำปฏิกิริยา" (reactant) ซึ่งจะมีเพียงตัวเดียวหรือมากกว่า 1 ตัวก็ได้ มาเกิดปฏิกิริยากันและทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงในคุณสมบัติทางเคมี ซึ่งก่อตัวขึ้นมาเป็นสารใหม่ที่เรียกว่า "ผลิตภัณฑ์" (product) ในที่สุด สารผลิตภัณฑ์บางตัวอาจมีคุณสมบัติทางเคมีที่ต่างจากสารตั้งต้นเพียงเล็กน้อย แต่ในขณะที่เดียวกันสารผลิตภัณฑ์บางตัวอาจจะแตกต่างจากสารตั้งต้นโดยสิ้นเชิง

แต่เดิมแล้วคำจำกัดความของปฏิกิริยาเคมีจะเจาะจงไปเฉพาะที่การเคลื่อนที่ของ ประจุ อิเล็กตรอน ซึ่งก่อให้เกิดการสร้างและสลายของพันธะเคมีเท่านั้น แม้ว่าแนวคิดทั่วไปของปฏิกิริยาเคมี โดยเฉพาะในเรื่องของสมการเคมี จะรวมไปถึงการเปลี่ยนสภาพของอนุภาคธาตุ (เป็นที่รู้จักกันในนามของไดอะแกรมฟายน์แมน) และยังรวมไปถึงปฏิกิริยานิวเคลียร์อีกด้วย แต่ถ้ายึดตามคำจำกัดความเดิมของปฏิกิริยาเคมี จะมีปฏิกิริยาเพียง 2 ชนิดคือปฏิกิริยารีดอกซ์ และปฏิกิริยากรด-เบสเท่านั้น โดยปฏิกิริยารีดอกซ์นั้นเกี่ยวกับการเคลื่อนที่ของประจุอิเล็กตรอนเดี่ยว และปฏิกิริยากรด-เบสเกี่ยวกับคู่อิเล็กตรอน

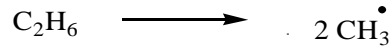
ในการสังเคราะห์สารเคมี ปฏิกิริยาเคมีต่างๆ จะถูกนำมาผสมผสานกันเพื่อให้เกิดสารผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ ในสาขาวิชาชีวเคมี เป็นที่ทราบกันว่า ปฏิกิริยาเคมีหลายๆ ต่อจึงจะก่อให้เกิดแนวทางการเปลี่ยนแปลง (metabolic pathway) ขึ้นมาเนื่องจากการที่จะสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์โดยตรงนั้นไม่สามารถทำได้ในเซลล์ในคราวเดียวเนื่องจากพลังงานในเซลล์นั้นไม่พอต่อการที่จะสังเคราะห์ ปฏิกิริยาเคมียังสามารถแบ่งได้เป็นปฏิกิริยาอินทรีย์เคมีและปฏิกิริยาอนินทรีย์เคมี

3.1 ปฏิกิริยาหนึ่งโมเลกุล (Unimolecular Reactions)

ในปฏิกิริยาหนึ่งโมเลกุลนั้นแอคติเวเตดคอมเพลกซ์จะประกอบด้วย โมเลกุลของสารตั้งต้นตัวเดียว ซึ่งแสดงว่าพลังงานกระตุ้นที่ได้รับมาเกิดจากการชนกันกับโมเลกุลอื่นๆ ปฏิกิริยาหนึ่งโมเลกุลมีด้วยกัน 2 ชนิด ชนิดแรกคือการเกิดไอโซเมอร์ (isomerization) เช่น การไอโซเมอร์จากไซโคลโพรเพน (Cyclopropane) ไปเป็น โพรพิลีน (propylene)

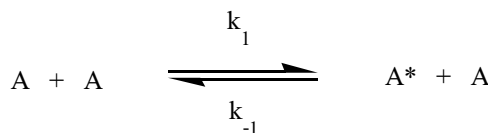


อีกชนิดหนึ่งเป็นการสลายตัว (decompositions) เช่นการสลายตัวของอีเทนไปเป็นเมทิลแรดดิคัล (methyl radicals)

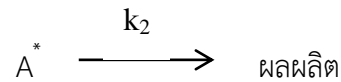


สำหรับปฏิกิริยาการสลายตัว ได้ศึกษาในเวลาต่อมาพบว่าส่วนใหญ่ไม่ได้เกิดในขั้นตอนเดียว แต่เกิดหลายขั้นตอนโดยกลไกของฟรีแรดดิคัล (free radical) โดยที่ในขั้นตอนแรกจะเป็นการสลายตัวแบบโมเลกุลเดียว และการสลายตัวของอีเทนนี้ก็พบว่าขั้นตอนแรกเป็นการสลายตัวโดยความร้อน

ปัญหาจึงเกิดขึ้นว่าโมเลกุลถูกกระตุ้นได้อย่างไรในปฏิกิริยาหนึ่งโมเลกุลนี้ เพราะถ้าเกิดว่าถูกกระตุ้นด้วยการชนกัน จะต้องเป็นปฏิกิริยาอันดับสอง เนื่องจากจำนวนการชนเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นยกกำลังสอง จนกระทั่งในปี ค.ศ. ลิน เดอแมนน์ (Lindemann) สามารถอธิบายได้ว่าการกระตุ้นด้วยการชนนั้นมีลักษณะอย่างไร จึงเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งได้ โดยมีข้อพิสูจน์ที่แน่นอน ทฤษฎีของลินเดอแมนน์จึงเป็นพื้นฐานของทฤษฎียุคใหม่ของปฏิกิริยาหนึ่งโมเลกุล ทฤษฎีของลินเดอแมนน์ (Lindemann Theory) ทฤษฎีของลินเดอแมนน์อธิบายได้โดยใช้ทฤษฎีพื้นฐานของการชนกันแบบสองโมเลกุล คือเขาอธิบายว่าโมเลกุลของสารตั้งต้นจะถูกกระตุ้นด้วยการชนกับโมเลกุลอื่น ด้วยสมมติฐานว่าจะมีช่วงเวลา (time lag) ที่โมเลกุลจำนวนหนึ่งมีพลังงานเพียงพอที่จะผ่านไปเป็นผลผลิตได้ โดยไม่ต้องรับพลังงานจากส่วนใดอีก โมเลกุลพวกนี้จะเรียกว่า โมเลกุล ‘energized’ โดยโมเลกุล ‘energized’ นี้จะเปลี่ยนไปเป็นผลผลิต ด้วยอัตราเร็วที่ต่ำมาก เมื่อเทียบกับ อัตราเร็วที่โมเลกุลเหล่านั้นลดพลังงานลงโดยการชน กลับไปเป็นสารตั้งต้น นั่นก็คือ โมเลกุล ‘energized’ จะอยู่ในสภาวะสมดุลกับโมเลกุลตั้งต้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาจึงขึ้นกับความเข้มข้นของโมเลกุล ‘energized’ เพียงตัวเดียว ปฏิกิริยานี้จึงเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง แต่ถ้าความดันต่ำๆ อัตราการชนกันจะลดลง และอัตราการลดการกระตุ้น (deactivation) กลับไปเป็นโมเลกุลธรรมดาจะลดลงด้วย อัตราการเปลี่ยนโมเลกุล ‘energized’ ไปเป็นผลผลิตจะเร็วขึ้นถ้าเทียบกับอัตราการชนในขั้นตอนแรก คือโมเลกุล 2 โมเลกุลชนกัน ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นกับขั้นตอนแรกซึ่งเป็นอัตราการกระตุ้นไปเป็นโมเลกุล ‘energized’ และเป็นปฏิกิริยาอันดับสอง เราอาจเขียนกลไกการกระตุ้นและลดการกระตุ้นได้เป็น



A โมเลกุลสารตั้งต้น และ A* เป็นโมเลกุล ‘energized’ k_1 เป็นค่าคงที่อัตราการกระตุ้น ส่วน k_{-1} เป็นค่าคงที่อัตราการลดการกระตุ้น ปฏิกิริยาย่อยอีกขั้นหนึ่งคือการสลายตัวหรือการไอโซเมอไรซ์ของโมเลกุล ‘energized’ คือ



ใช้ steady – state approximation จะได้

$$\frac{dC_A^*}{dt} = k_1 C_A^2 - k_{-1} C_A^* C_A - k_2 C_A^* = 0 \quad (3.1)$$

จากสมการ (3.1) หาความเข้มข้นของโมเลกุล ‘energized’ ได้

$$C_A^* = \frac{k_1 C_A^2}{k_{-1} C_A + k_2} \quad (3.2)$$

เพราะฉะนั้นอัตราการเกิดผลิตภัณฑ์

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

พิจารณาสมการ (3.3) จะกลายเป็น

$$v = \frac{k_1 k_2 C_A}{k_{-1}} = k_\alpha C_A \quad (3.4)$$

เพราะฉะนั้นจะเห็นได้ว่าปฏิกิริยาเป็นอันดับหนึ่ง โดยที่ k_α เป็นค่าคงที่อัตราการที่ความดันสูงมีค่าเท่ากับ $\frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$ ในกรณีที่ความดันต่ำ อัตราการลดการกระตุ้นจะต่ำกว่าการเกิดผลผลิตคือ

$k_1 C_A \ll k_2$ อัตราการเกิดปฏิกิริยาจากสมการ (3.3) จะกลายเป็น

$$v = k_1 C_A^2 \quad (3.5)$$

กรณีจะเห็นว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับสอง

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

ถ้าให้ k' เป็นสัมประสิทธิ์ของอัตรา (rate coefficient) ที่เปลี่ยนไปตามความดัน เพราะฉะนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยา คือ

$$v = k' C_A^2 \quad (3.6)$$

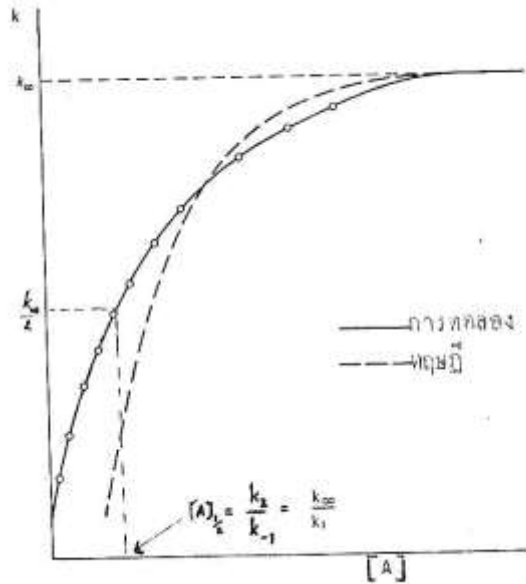
จากสมการ (3.3) เทียบกับสมการ (3.6) จะได้

$$k' = \frac{k_1 k_2 C_A}{k_{-1} C_A + k_2}$$

เอา $k_{-1} C_A$ ทหารบนและล่างจะได้

$$k' = \frac{k_\alpha}{1 + k_{2/k-1}C_A} \quad (3.7)$$

เขียนกราฟระหว่าง k' กับ C_A ได้กราฟตามรูป 3.1 k' จะมีค่าคงที่ที่ความดันสูง



รูปที่ 3.1 กราฟระหว่าง k' กับ C_A ของปฏิกิริยาหนึ่งโมเลกุล
ที่มา: ดัดแปลงจาก ปรีชา พหลเทพ, 2547: 84.

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

$$k_{-1}C_{A_{1/2}} = k_2$$

ถ้าเอา k_1 คูณและหารด้วย k_1 ทั้งสองข้าง จะได้

$$k_{-1}C_{A_{1/2}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} = k_\alpha$$

$$C_{A_{1/2}} = \frac{k_\alpha}{k_1}$$

จะเห็นได้ว่า $C_{A_{1/2}}$ จากการทดลองกับทฤษฎีของลินเดอมานน์นั้นแตกต่างกัน เรามาพิจารณา
ค่า k_α นั้นเป็นค่าคงที่อัตราอันดับหนึ่งที่มีความดันสูง และได้จากการทดลอง จึงไม่มีปัญหาว่า $C_{A_{1/2}}$ ที่

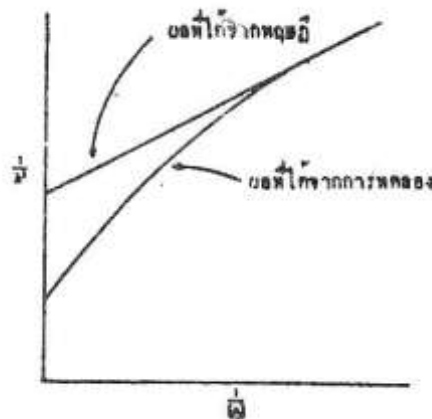
แตกต่างกันระหว่างผลการทดลองกับทฤษฎีของลินเดอมานน์ จึงน่าจะมาจาก k_1 ซึ่งถ้าหากนำสมการ (3.7) มาเขียนใหม่เป็น

$$\frac{1}{k'} = \frac{k_{-1}}{k_1 k_2} + \frac{1}{k' C_A} \quad (3.8)$$

นำไปเขียนกราฟระหว่าง $\frac{1}{k'}$ กับ $\frac{1}{C_A}$ จะให้กราฟเส้นตรง แต่ผลการทดลองจะเบี่ยงเบน

ออกจากเส้นตรงช่วงความดันสูง ตามรูปที่ 3.2 ซึ่งการเบี่ยงเบนนี้เกิดเนื่องจากว่า จุดตัดแกนตั้งคือ $\frac{k_{-1}}{k_1 k_2}$ แสดงว่าผลจากทฤษฎีได้ค่าสูงเกินไป การแก้ไขโดยแก้ค่า k_2 ให้สูงขึ้นซึ่งจะอธิบายโดยทฤษฎี

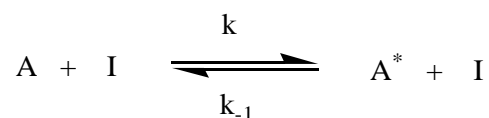
ของคาสเซล (Kassel) ไรซ์ (Rice) และแรมสเปอร์เจอร์ (Ramsperger)



รูปที่ 3.2 กราฟระหว่าง $\frac{1}{k'}$ กับ $\frac{1}{C_A}$

ที่มา: ดัดแปลงจาก ปรีชา พหลเทพ, 2547: 85.

มีกรณีที่ทดลองแล้วได้กราฟเส้นตรงตามทฤษฎีของลินเดอมานน์ คือให้ความดันของสารตั้งต้นคงที่ แต่เปลี่ยนความดันรวมโดยการใส่แก๊สเฉื่อย เช่น แก๊สไนโตรเจน หรือ แก๊สอาร์กอน เป็นต้น ถ้าใช้สัญลักษณ์ I กลไก จะเขียนได้เป็น



ใช้ steady- state approximation จะได้

$$v = \frac{k_1 k_2 C_A C_I}{k_{-1} C_I + k_2}$$

ที่ความดันสูง $\gg k_2$ เพราะฉะนั้น

$$v = \frac{k_1 k_2 C_A}{k_{-1}} = k_\alpha C_A$$

ตรงข้ามกับสมการที่ (3.4)

ที่ความดันต่ำ $\ll k_2$ เพราะฉะนั้น

$$v = k_1 C_A C_I$$

ปฏิกิริยาจะเป็นอันดับหนึ่งเมื่อเทียบกับ C_A หรือ C_I

ถ้าเขียนอัตราการผลิตปฏิกิริยาเป็น

$$v = k' C_A$$

k' เป็นสัมประสิทธิ์ของอัตราที่มีค่าคงที่ เท่ากับ k_α หรือ $\frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$ ที่ความดันสูง และมีค่ากับ

$k_1 C_I$ มีความดันต่ำ ถ้าเขียนในรูปทั่วไปจะได้เป็น

$$k' = \frac{k_1 k_2 C_I}{k_{-1} C_I + k_2}$$

หรือเขียนเป็น

$$\frac{1}{k'} = \frac{k_{-1}}{k_1 k_2} + \frac{1}{k_1 C_I}$$

เขียนกราฟระหว่าง $\frac{1}{k'}$ กับ $\frac{1}{C_I}$ จะได้กราฟเส้นตรงแสดงให้เห็นว่าแก๊สเฉื่อยที่ใส่ลงไป

สามารถกระตุ้นกระทำทำให้โมเลกุลสารตั้งต้นถูกกระตุ้นและลดการกระตุ้นได้เช่นกัน การทดลองนี้เป็น การแสดงให้เห็นกลไกของปฏิกิริยาหนึ่งโมเลกุล ของทฤษฎีลินเดอมานน์

3.1.2) ทฤษฎีของฮินเชลวูด (Hinshelwood's theory)

พิจารณารูปที่ 3.1 จะเห็นได้ว่าค่า $C_{A_{1/2}}$ ที่ได้จากทฤษฎีมีค่ามากกว่าที่ได้จากการทดลอง ซึ่งหมายความว่า ค่า k_1 จากทฤษฎีของลินเดอมานน์มีค่าน้อยกว่าที่ควรจะเป็นความดันต่ำๆ เพราะว่า

$C_{A_{1/2}} = \frac{k_\alpha}{k_1}$ อินเซลวูดเป็นผู้อธิบายข้อผิดพลาดนี้ได้ โดยเขาตั้งสมมติฐานว่าค่าคงที่อัตราใน

ขบวนการที่โมเลกุลเปลี่ยนไปเป็นโมเลกุล 'energized' คือ k_1 นั้นน่าจะมีค่ามากกว่าขบวนการลดการกระตุ้นกลับไปเป็นโมเลกุลธรรมดา k_{-1} เนื่องจากอัตราการกระตุ้นขึ้นกับจำนวน degree of freedom ของ vibration ในโมเลกุล โมเลกุลใดมีจำนวน degree of freedom ของ vibration มาก ก็มีโอกาสรับพลังงานสำหรับการกระตุ้นได้มาก เนื่องจากพลังงานสามารถจะกระจายไปตาม degree of freedom เหล่านี้

กรณีที่มีโมเลกุลมี degree of freedom ของ vibration จะได้ค่าคงที่อัตราเป็น

$$k_1 = \frac{Z_1}{(S-1)} \left(\frac{E^*}{RT} \right)^{s-1} e^{-E^*/RT} + \frac{1}{kC_1} \quad (3.9)$$

Z_1 เป็นจำนวนการชนกันของสองโมเลกุล และ E^* เป็นพลังงานที่ต้องการในการกระตุ้นเปรียบเทียบสมการ (3.9) กับสมการที่ได้จากทฤษฎีการชน

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

สมการ (3.9) จะให้ค่า k_1 มากกว่าสมการ (3.10) พิจารณาตัวอย่าง

ตัวอย่างที่ 1 จงคำนวณแฟกเตอร์แห่งความถี่ สำหรับปฏิกิริยาซึ่งมีพลังงานกระตุ้น $200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ และ $S = 6$ ที่ 300 K สมมติว่าความถี่ของการชนเท่ากับ $10^{12} \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

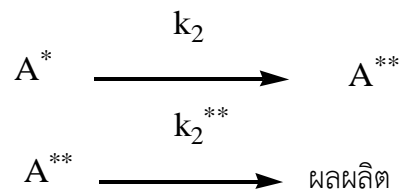
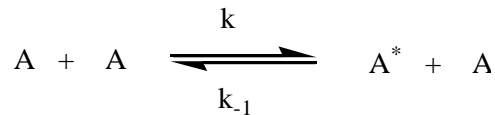
วิธีทำ แฟกเตอร์แห่งความถี่ ในสมการ (3.9) ของอินเซลวูด ก็คือ preexponential term

$$\begin{aligned} \frac{Z_1}{(S-1)} \left(\frac{E^*}{RT} \right)^{S-1} &= \frac{10^{12}}{5} \left(\frac{200 \times 10^3}{8.31 \times 300} \right)^5 \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1} \\ &= 2.81 \times 10^3 \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1} \end{aligned}$$

ถ้าคำนวณค่า preexponential term ในสมการ (3.10) คือ Z_1 จะได้ $10^{12} \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ จะเห็นว่าต่างกันอยู่ประมาณ 10^7 ซึ่งชี้ให้เห็นว่าอัตราการกระตุ้นสูงขึ้นตามสมมติฐานของอินเซลวูด และเป็นการแก้ไขทฤษฎีของลินเดอมานน์ ในช่วงความดันต่ำ ในทางปฏิบัติแล้วการหาค่า S ในทฤษฎีของอินเซลวูด จะใช้วิธี trail and error และเป็นไปได้เสมอที่ได้จะได้ว่า S ออกมาเท่ากับหรือน้อยกว่าจำนวน normal modes ทั้งหมดในโมเลกุล แต่ค่าที่ดีที่สุดคือเมื่อ S เท่ากับครึ่งหนึ่งของจำนวน

mode ทั้งหมด จะได้ผลใกล้เคียงกับการทดลอง จุดอ่อนของทฤษฎีของอินเซลวูดอยู่ที่วิธีการหาค่า S ซึ่งทำให้ได้ค่า k_1 สูงเกินไป และ k_2 ต่ำกว่าปกติ

ทฤษฎีของอินเซลวูด และทฤษฎีใหม่ๆ ต่อมาที่พยายามปรับปรุงทฤษฎีของลินเดอมานน์ สำหรับปฏิกิริยาหนึ่งโมเลกุล ให้ดีที่สุด โดยใช้พื้นฐานของลินเดอมานน์เป็นสำคัญ เขียนกลไกได้คือ



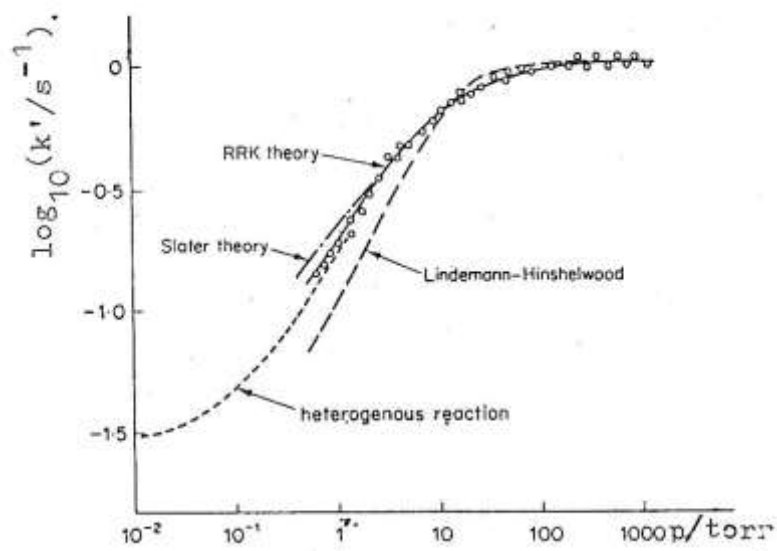
A^{**} เป็นแอคติเวเตดคอมเพล็กซ์ ที่สามารถผ่านไปเป็นผลผลิตได้ ส่วน A^* เป็นโมเลกุล ‘energized’ ซึ่งมีพลังงานเพียงพอที่จะหายไปเป็นแอคติเวเตดคอมเพล็กซ์ ได้โดยไม่ต้องรับพลังงานจากที่อื่น แต่จะต้องมีการเปลี่ยนแปลง vibration ก่อนจึงจะเปลี่ยนไปเป็นแอคติเวเตดคอมเพล็กซ์ได้ ซึ่งอาจจะมีการเคลื่อนย้ายพลังงานในพันธะต่างๆ ตามทฤษฎีของอินเซลวูด โมเลกุลจะถูกกระตุ้นไปเป็นโมเลกุล ‘energized’ ได้มากกว่าในทฤษฎีการชน และช่วงเวลานานกว่าที่เปลี่ยนไปเป็นแอคติเวเตดคอมเพล็กซ์

3.1.3) ทฤษฎีของ RRK และสเลเตอร์ (RRK Slater Theory)

คาสเทล (Kassel) ไรซ์ (Rice) และแรมสเปอร์เจอร์ (Ramsperger) ได้พยายามปรับปรุงทฤษฎีใหม่เพื่ออธิบายการเบี่ยงเบนของทฤษฎีลินเดอมานน์ กับผลการทดลองโดยเขามุ่งแก้ไข k_2 เป็นสำคัญ เราเรียกทฤษฎีของทั้งสามคนง่าย ๆ ว่า ทฤษฎี RRK ทฤษฎีนี้ตั้งสมมติฐานว่า ค่าคงที่อัตรา k_2 ของการสลายตัวของโมเลกุลที่ถูกกระตุ้น (k_2^{**}) จะขึ้นอยู่กับพลังงานที่มีในโมเลกุลซึ่งมี degree of freedom ต่างๆ กัน ถ้าที่ความดันสูง จำนวนโมเลกุลที่ถูกกระตุ้นจะมีมากเฉพาะว่ามีการชนกันมาก อัตราเร็วที่คำนวณได้ จะมีค่าสูงกว่า การคำนวณจากทฤษฎีการชนธรรมดาโดยที่ใน vibration mode จะมีการแลกเปลี่ยนพลังงานกัน จนกระทั่ง mode ใด mode หนึ่งมีพลังงานสูงพอจะเกิดปฏิกิริยาได้ เรียกว่า critical mode เพราะฉะนั้น ถ้ามีจำนวนโมเลกุลที่ถูกกระตุ้นมาก โอกาสที่จะเกิด critical mode ก็มีมาก ค่า k_2 จะสูงขึ้น

ส่วนทฤษฎีของสเลเตอร์นั้นต่างกับของอินเซลวูดและ RRK ตรงที่จะไม่มีการไหลไปมาของพลังงานระหว่าง mode เลย แต่ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้ เมื่อมี ‘critical coordinate’ เกิดในโมเลกุล คือ ความยาวพันธะ หรือผลรวมของความยาวพันธะขยายออกจนถึงจุดวิกฤต (critical) ซึ่งการ

ขยายตัวดังกล่าวจะเกิดเมื่อจำนวน mode ต่างๆ ของการ vibrate เข้ามาอยู่ในวัฏภาค (phase) เดียวกัน ข้อดีของสเตอริกคือเข้าใจได้ง่ายกว่า RRK แต่ผลไม่แตกต่างกันมากนัก

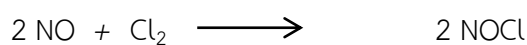


รูปที่ 3.3 แสดงการเปรียบเทียบค่าที่ได้จากทฤษฎีต่างๆ กับการทดลองในปฏิกิริยาการไอโซเมอร์ของไซโคลโพรเพน ที่ 500 °C
ที่มา: ดัดแปลงจาก ปรีชา พหลเทพ, 2547: 89.

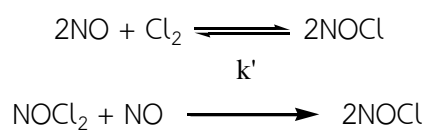
3.2 ปฏิกิริยาสามโมเลกุล

(Thremolecular Reaction)

ปฏิกิริยาชนิดนี้จะมีสารตั้งต้น 3 โมเลกุล เข้ามาทำปฏิกิริยากัน ตัวอย่างเช่น



กรณีอย่างนี้ไม่สามารถอธิบายได้ด้วยการชนพร้อมๆ กัน 3 โมเลกุลได้ ทราทซ์ (Trautz) เป็นผู้อธิบายว่า ปฏิกิริยาอันดับสาม ในสถานะนี้ใช้หลักของปฏิกิริยาสองโมเลกุลได้ เพราะฉะนั้นปฏิกิริยาระหว่าง NO กับ Cl_2 เขาตั้งสมมติฐานได้เป็นสองขั้นตอน คือ



ขั้นตอนแรกมีสภาวะสมดุล จะได้ค่าคงที่ของสมดุลเป็น

$$K = \frac{[\text{NOCl}_2]}{[\text{NO}][\text{Cl}_2]}$$

และ $[\text{NOCl}_2] = K[\text{NO}][\text{Cl}_2]$

อัตราการเกิดผลผลิตในขั้นตอนที่สอง คือ

$$\frac{d[\text{NOCl}_2]}{dt} = k[\text{NO}][\text{NOCl}_2]$$

แทนค่า $[\text{NOCl}_2]$ แล้วจะได้

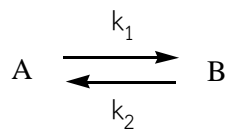
$$\frac{d[\text{NOCl}_2]}{dt} = k'K[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]$$

ซึ่งเป็นสมการอัตราดิฟเฟอเรนเชียลของปฏิกิริยาอันดับสาม $k_3 = k'K$ โดยวิธีการเช่นนี้เราอาจนำไปใช้อธิบายปฏิกิริยาอันดับสามในสภาวะแก๊สอื่นๆ ได้

3.3 ปฏิกิริยาซับซ้อน (Complex reactions)

กฎอัตราของปฏิกิริยาซับซ้อน จะเป็นฟังก์ชันของ ความเข้มข้นของสารต่างชนิดกันตั้งแต่สองชนิดขึ้นไป ได้แก่

1. **ปฏิกิริยาผันกลับได้** (Reversible or opposing reactions) กรณีที่เป็นปฏิกิริยาผันกลับได้แบบอันดับหนึ่ง อัตราปฏิกิริยาไปข้างหน้าจะขึ้นกับกำลังหนึ่งของความเข้มข้นของตัวทำปฏิกิริยาจากซ้ายไปขวา (A) และอัตราการปฏิกิริยาผันกลับจะขึ้นกับกำลังหนึ่งของความเข้มข้นของตัวทำปฏิกิริยาจากขวาไปซ้าย (B) ดังนี้



t=0	C_A^0	0
t=t	C_A	C_B
t=∞	C_A^α	C_B^α

อัตราไปข้างหน้า ($\text{A} \rightarrow \text{B}$) = $k_1 C_A$

อัตราปฏิกิริยาผันกลับ ($\text{B} \rightarrow \text{A}$) = $k_2 C_B$

อัตราสุทธิ = อัตราปฏิกิริยาไปข้างหน้า - อัตราปฏิกิริยาผันกลับ

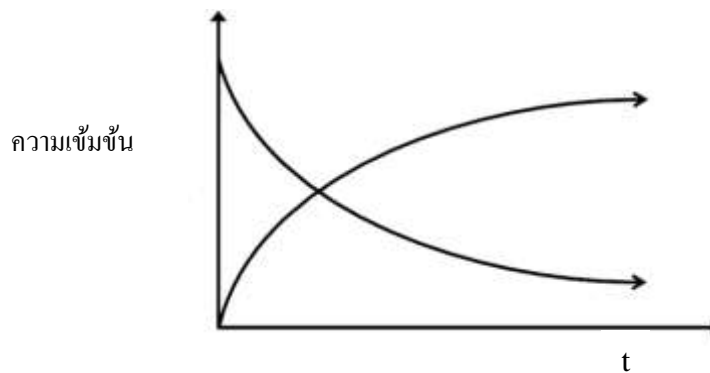
กฎอัตราคือ
$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B \quad (3.11)$$

ที่ภาวะสมดุล: อัตราปฏิกิริยาไปข้างหน้า = อัตราปฏิกิริยาผันกลับ

$$k_1 C_A^\alpha = k_2 C_B^\alpha \quad (3.12)$$

$$\frac{C_B^\alpha}{C_A^\alpha} = \frac{k_1}{k_2} = K \quad (3.13)$$

เมื่อ C_A^α , C_B^α เป็นความเข้มข้นของ A, B ที่สภาวะสมดุลตามลำดับและ K คือค่าที่สมดุล ถ้าเขียนกราฟของความเข้มข้น C_A และ C_B กับ เวลา จะมีลักษณะดังรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 กราฟของความเข้มข้นของตัวทำปฏิกิริยากับเวลา สำหรับปฏิกิริยาผันกลับได้แบบอันดับหนึ่ง

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 213.

แก้สมการกฎอัตราเชิงอนุพันธ์ (3.11) ได้ โดยเปลี่ยนพจน์ของ C_B ให้เป็นฟังก์ชันของ C_B^α และ C_A^α ซึ่งทราบค่า โดยอาศัยความสัมพันธ์ของ C_A กับ C_B ที่สภาวะสมดุล

$$C_B = C_A^\circ - C_A = C_A^\alpha + C_B^\alpha - C_A \quad (3.14)$$

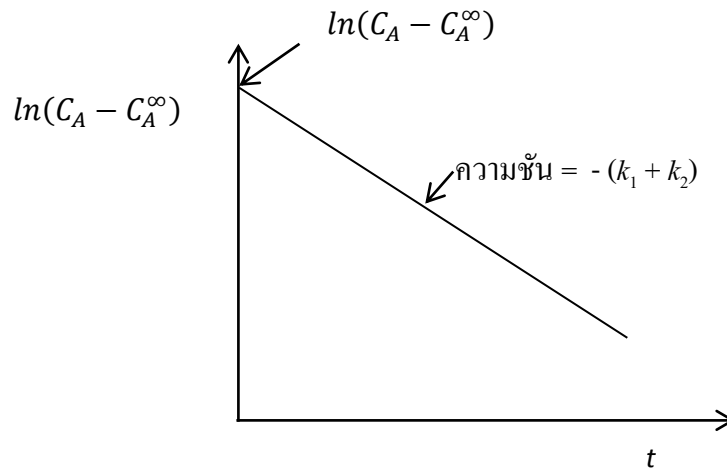
แทนค่า C_B^α จากสมการ (3.15) ลงในสมการ (3.16)

$$C_B = C_A^\alpha + \frac{k_1}{k_2} C_A^\alpha - C_A = C_A^\circ \left(1 + \frac{k_1}{k_2} \right) - C_A \quad (3.15)$$

แทนค่า C_B จากสมการ (3.17) ลงในสมการ (3.14)

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A - k_2 \left\{ C_A^\alpha (1 + k_1 / k_2) (C_A = C_A^\alpha) \right\} \quad (3.16)$$

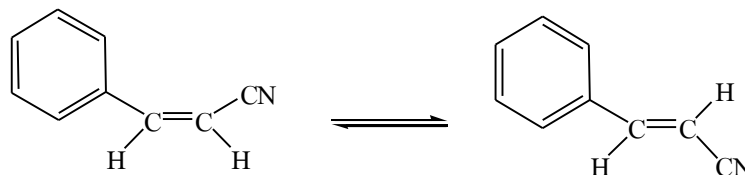
เมื่อเขียนกราฟของ $\ln(C_A - C_A^\alpha)$ กับ t จะเป็นกราฟเส้นตรงมีความชันเท่ากับ $-(k_1 + k_2)$ ดังรูปที่ 3.5



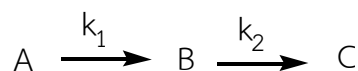
รูปที่ 3.5 กราฟของ $\ln(C_A - C_A^\alpha)$ กับ t เพื่อตรวจสอบปฏิกิริยาผันกลับได้แบบอันดับหนึ่ง

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 214.

ตัวอย่างของปฏิกิริยาประเภทนี้ได้แก่ ไอโซเมอไรเซชันแบบผันกลับได้ของการจัดเรียงตัวของสไตรลไซยาไนด์ (styryl cyanide) ในสถานะของไอ ดังนี้



2. ปฏิกิริยาต่อเนื่อง (Consecutive reactions) เป็นปฏิกิริยาที่ผลิตภัณฑ์ที่ได้ในขั้นหนึ่งเป็นตัวทำปฏิกิริยาในขั้นถัดไปเรื่อยๆ เขียนสมการได้ดังนี้



B - สารมัธยันตร์ (Intermediate)

กรณีที่อัตราของปฏิกิริยาเป็นอันดับหนึ่งของตัวทำปฏิกิริยาในทุกขั้นตอน ในขั้นแรกอัตราการเกิดสาร A ขึ้นกับความเข้มข้นของ A ซึ่งเป็นตัวทำปฏิกิริยา

$$\text{กฎอัตรา : } -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \quad (3.17)$$

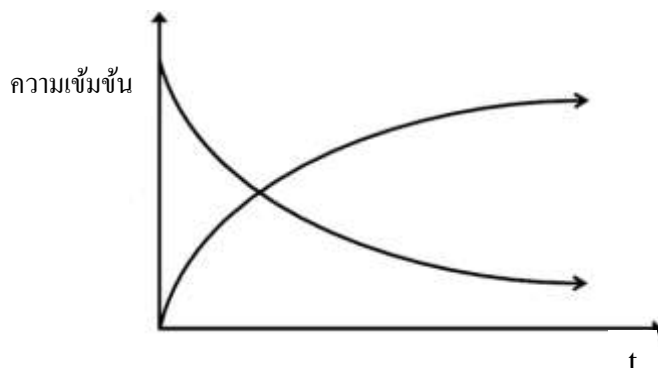
ขั้นต่อไป B เกิดปฏิกิริยาให้ C กฎอัตราในรูปของอัตราการเกิดของ B เพิ่มขึ้นแบบแปรผันโดยตรงกับ กำลังหนึ่งของความเข้มข้นของ A และลดลงแบบแปรผันโดยตรงกับกำลังหนึ่งของความเข้มข้นของ B ซึ่งเป็นตัวทำปฏิกิริยาในขั้นที่สอง เขียนได้ดังนี้

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B \quad (3.18)$$

อัตราการเกิด C จะแปรผันโดยตรงกับกำลังหนึ่งของความเข้มข้นของ B

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2 C_B \quad (3.19)$$

เมื่อเขียนกราฟของความเข้มข้นของ A, B, C กับเวลา จะมีลักษณะดังรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 กราฟของความเข้มข้นของตัวทำปฏิกิริยาต่างๆกับเวลาสำหรับปฏิกิริยาต่อเนื่องแบบอันดับหนึ่ง

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 215.

จาก (3.17) กฎอัตราอินทิเกรต คือ

$$C_A = C_A^{\circ} e^{-k_1 t} \quad (3.20)$$

สมการ (3.18) เป็นสมการอัตราของ B ซึ่งค่อนข้างยุ่งยาก จะต้องเปลี่ยนพจน์ C_B ให้ (3.19) อยู่ในพจน์ C_A สามารถทำให้ง่ายลงโดยใช้การประมาณของสถานะคงตัว (steady state approximation)

ซึ่งอาศัยหลักความจริงที่ว่าความเข้มข้นของสาร มัธยันตร์ (intermediates) ซึ่งได้แก่อนุโมลอิสระและสารเชิงซ้อนเอนไซม์-สับสเตรท ไม่ได้เปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วในระหว่างเกิดปฏิกิริยา นอกจากความเข้มข้นของสารมัธยันตร์จะไม่เปลี่ยนแปลง นั่นคือคงที่แล้วปริมาณของสารมัธยันตร์ ยังน้อยด้วย ดังนั้นค่าอนุพันธ์ของความเข้มข้นของสารมัธยันตร์เทียบกับเวลา จึงมีค่าเป็นศูนย์ ดังสมการต่อไปนี้

$$-\frac{d[\text{intermediate}]}{dt} = 0 \quad (3.21)$$

เนื่องจาก B เป็นสารมัธยันตร์ ดังนั้น

$$-\frac{dC_B}{dt} = 0 = k_1 C_A - k_2 C_B \quad (3.22)$$

$$C_B = \frac{k_1}{k_2} C_A = \frac{k_1}{k_2} C_A^{\circ} e^{-k_1 t} \quad (3.23)$$

ต่อไปหาความเข้มข้นของสาร C เป็นฟังก์ชันกับ ความเข้มข้นเริ่มต้นของ A โดยจัดสมการ (3.19) ใหม่ดังนี้

$$\frac{dC_C}{C_B} = k_2 dt \quad (3.24)$$

อินทิเกรตเพื่อหาการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ C ที่เวลาเริ่มต้น $C_c = 0$ จนถึงเวลา t , $C_c = C_c$ และแทนค่า C_B จากสมการ (3.26) เป็นฟังก์ชันกับ C_A° ดังนี้

$$\frac{1}{C_A^{\circ}} \int_0^{C_C} dc = \frac{k_1 k_2}{k_2} \int_0^t e^{-k_1 t} dt \quad (3.25)$$

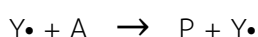
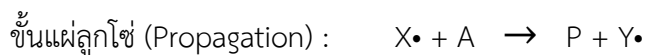
$$C_C = C_A^{\circ} (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3.26)$$

ตัวอย่างของปฏิกิริยาต่อเนื่องแบบอันดับหนึ่งได้แก่การสลายตัวของไอโซโทปกัมมันตรังสี เช่น

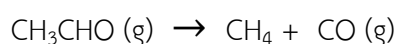


3. ปฏิกิริยาลูกโซ่ (Chain Reactions) เป็นลำดับของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นต่อเนื่องกันไปเรื่อยๆ เริ่มด้วยการก่อกำเนิดสารมัธยันตร์ โดยมากเป็นอะตอม หรืออนุโมล (radical Species) ที่ไวมากเรียกขั้นนี้ว่าขั้นเริ่มต้นอะตอม หรืออนุโมลจะทำปฏิกิริยากับตัวทำปฏิกิริยาต่อกันที่ให้ผลิตภัณฑ์และเกิดสารมัธยันตร์ชนิดใหม่ ขั้นต่อไปสารมัธยันตร์ชนิดใหม่จะทำปฏิกิริยากับตัวทำปฏิกิริยาให้เป็นสารมัธยันตร์ตัวแรก ซึ่งทำปฏิกิริยาต่อซ้ำวนเวียนจนหมดตัวทำปฏิกิริยา เรียกขั้นนี้ว่าขั้นแผ่ลูกโซ่ และ

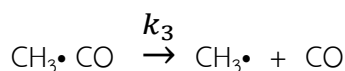
สิ้นสุดเมื่อสารมัธยันตร์ทำปฏิกิริยากันเอง เรียกขั้นนี้ว่าขั้นสิ้นสุดลูกโซ่ เขียนขั้นตอนการเกิดเป็นลำดับ
ขั้นดังนี้ โดยให้ A เป็นตัวทำปฏิกิริยา X, Y เป็นสารมัธยันตร์ที่เป็นอะตอมหรืออนุมูล และ P เป็น
ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ



เช่น การสลายตัวด้วยความร้อนของแอสีแทลดีไฮด์ (acetaldehyde) :



มีกลไกแบบลูกโซ่ ดังนี้



ในการหากฎอัตราให้เขียนในเทอมของอัตราการเกิดผลิตภัณฑ์ที่ต้องการคือ CH_4 ในขั้นแพร่
ลูกโซ่ โดยเขียนกฎอัตราของการเกิดของ CH_4 ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของตัวทำปฏิกิริยาทุกตัวในขั้นนี้
ได้แก่ $\text{CH}_3\cdot$ และ $\text{CH}_3\cdot\text{CO}$ มีเลขชี้กำลังเท่ากับ สัมประสิทธิ์ที่ดุลหน้าสารนั้นซึ่งมีค่าเป็นหนึ่งทุกตัว
เขียนเป็นกฎอัตราได้ดังนี้

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_2 [\text{CH}_3\cdot] [\text{CH}_3\text{CHO}] \quad (3.27)$$

$\text{CH}_3\cdot$ เป็นสารมัธยันตร์ซึ่งต้องเปลี่ยนให้เป็นฟังก์ชันของความเข้มข้นของตัวทำปฏิกิริยา (CH_3CHO)
โดยใช้การประมาณของสถานะคงตัว สามารถเขียนกฎอัตราของการเกิด $\text{CH}_3\cdot$ จากทุกลำดับขั้นใน
กลไกปฏิกิริยาที่มี $\text{CH}_3\cdot$ เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา แต่ถ้า $\text{CH}_3\cdot$ เป็นตัวทำปฏิกิริยาให้ใส่เครื่องหมายลบ
หน้าพจน์ของอัตราในขั้นนั้นแล้วนำทุกพจน์มารวมกันดังนี้

$$\frac{d[\text{CH}_3\cdot]}{dt} = k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] - k_2 [\text{CH}_3\cdot] [\text{CH}_3\text{CHO}] + k_3 [\text{CH}_3\cdot\text{CO}] - 2k_4 [\text{CH}_3\cdot]^2 = 0 \quad (3.28)$$

$\text{CH}_3 \cdot \text{CO}$ เป็นสารมัธยันตร์มีกฎอัตราการเกิดโดยใช้การประมาณของสถานะคงตัวดังนี้

$$\frac{d[\text{CH}_3 \cdot \text{CO}]}{dt} = K_2 [\text{CH}_3 \cdot] [\text{CH}_3 \text{CHO}] - k_3 [\text{CH}_3 \cdot \text{CO}] = 0 \quad (3.29)$$

รวมสมการ (3.28) กับสมการ (3.29) เข้าด้วยกันจะได้

$$K_1 [\text{CH}_3 \text{CHO}] - 2k_4 [\text{CH}_3 \cdot]^2 = 0 \quad (3.30)$$

รวมสมการ ((3.28) กับสมการ (3.29) เพื่อหาค่า $[\text{CH}_3 \cdot]$

$$[\text{CH}_3 \cdot] = \left[\frac{K_1}{2k_4} \right]^{1/2} [\text{CH}_3 \text{CHO}]^{1/2} \quad (3.31)$$

แทนค่า $[\text{CH}_3 \cdot]$ ลงในสมการ (3.30) จะได้กฎอัตราอัตราดังนี้

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = K_2 \left[\frac{K_1}{2K_4} \right]^{1/2} [\text{CH}_3 \text{CHO}]^{1/2} \quad (3.32)$$

จะเห็นว่ากฎอัตราของปฏิกิริยาลุกไหม้ของการสลายตัวด้วยความร้อนของ $\text{CH}_3 \text{CHO}$ เป็นปฏิกิริยาอันดับเศษสามส่วนสอง

3.4 ปฏิกิริยาในสารละลาย

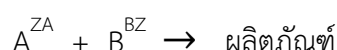
(Reactions in solution)

ปฏิกิริยาในสารละลายแตกต่างจากปฏิกิริยาที่เกิดในวัฏภาคแก๊สคือบทบาทของตัวทำละลาย มีหลายปฏิกิริยาที่ตัวทำละลายมีบทบาทน้อย ดังนั้นอัตราของปฏิกิริยาทั้งในทั้งสองวัฏภาคจะไม่แตกต่างกันมากนัก เนื่องจากโมเลกุลในวัฏภาคของเหลวอยู่ใกล้กันมาก ดังนั้นพลังงานของโมเลกุลที่ยังไม่ได้ทำปฏิกิริยากับสารเชิงซ้อนกัมมันต์จึงไม่ต่างกันมากนัก พลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาเดียวกันในสารละลายจะมีค่าน้อยกว่าในวัฏภาคแก๊ส

ผลของความแรงไอออนิกต่ออัตราปฏิกิริยา

(Effect of ionic strength on reaction rate)

เบรินสเตดและบเจอร์มได้ศึกษา ผลของความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์ต่อค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาของไอออนมีหลายปฏิกิริยาในสารละลายในน้ำ (aqueous Solutions) ได้ผลที่ไม่ได้คาดคิด ซึ่งสามารถอธิบายผลที่ได้โดยใช้ทฤษฎีสารเชิงซ้อนกัมมันต์และทฤษฎีเดบาย-ฮุกเกิล พิจารณาปฏิกิริยาทั่วไปดังนี้



กฎอัตราถูกกำหนดดังนี้

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \quad (3.33)$$

จากทฤษฎีสารเชิงซ้อนกัมมันต์

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_B T}{h} [X^\ddagger] \quad (3.34)$$

เนื่องจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ไม่เป็นสารละลายอุดมคติ ดังนั้นค่าคงที่สมดุลมีลักษณะ ดังนี้

$$K^\ddagger = [X^\ddagger] \frac{\gamma_{X^\ddagger} C^\circ}{[A][B] \gamma_A \gamma_B} \quad (3.35)$$

C° ความเข้มข้นที่สภาวะมาตรฐาน (standard state concentration)

$\gamma_A \gamma_B$ และ γ_{X^\ddagger} สัมประสิทธิ์แอกติวิตีของสาร A, B และ X^\ddagger ตามลำดับ

แทนค่า X^\ddagger จากสมการ (3.33) ลงในสมการ (3.34) จะได้

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_B T}{h} \left(\frac{K^\ddagger \gamma_A \gamma_B}{\gamma_{X^\ddagger} C^\circ} \right) [A][B] \quad (3.36)$$

เปรียบเทียบสมการ (3.33) กับสมการ (3.36) จะได้

$$k = \frac{K^\ddagger \gamma_A \gamma_B}{\gamma_{X^\ddagger}} \quad (3.37)$$

ที่ความแรงไอออนิกต่ำๆ ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของไอออนขึ้นกับความแรงไอออนิกดังนี้

$$\log \gamma_i = -AZ_i^2 I^{1/2} \quad (3.38)$$

ลอการิทึมของสมการ (3.38) คือ

$$\log k = \log k^\circ + \log \gamma_A + \log \gamma_B + \log \gamma_{X^\neq} \quad (3.39)$$

แทนค่าเทอม $\log \gamma$ ของสารแต่ละชนิดโดยใช้สมการ (3.38) โดยใช้สารเชิงซ้อนกัมมันต์ X^\neq มีประจุเท่ากับ $Z_A + Z_B$

$$\begin{aligned} \log k &= \log k^\circ - A I^{1/2} [Z_A^2 + Z_B^2 - (Z_A^2 + Z_B^2)^2] \\ &= \log k^\circ + 2Z_A Z_B I^{1/2} \end{aligned} \quad (3.40)$$

จัดสมการใหม่จะได้

$$\log \left(\frac{k}{k^\circ} \right) = 2Z_A Z_B \sqrt{I} \quad (3.41)$$

K - ค่าคงที่อัตราที่ความแรงไอออนิกเท่ากับ I

k° - ค่าคงที่อัตราที่ความเข้มข้นเจือจางอนันต์ ($I = 0$)

$Z_A Z_B$ - ประจุรวมทั้งเครื่องหมายของไอออน A และ B

A - ค่าคงที่ที่ขึ้นกับตัวทำละลาย มีค่าเท่ากับ $0.509 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$ ที่อุณหภูมิ 25°C

สำหรับตัวทำละลายที่เป็นน้ำ

I - ความแรงไอออนิก เป็นผลรวมของผลคูณของความเข้มข้นและประจุกกำลังสองของไอออนทุกชนิดในสารละลาย แสดงเป็นสมการดังนี้

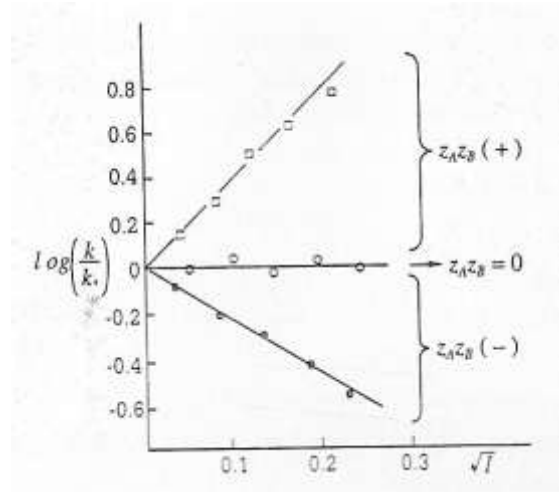
$$I = \frac{1}{2} \sum_i (m_i Z_i^2 + m_i Z_i^2 + \dots) \quad (3.42)$$

Z_i - ประจุรวมทั้งเครื่องหมายของไอออน i

m_i - ความเข้มข้นของไอออน i ในหน่วยโมแลล

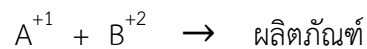
ทำนายผลของความแรงไอออนิก ที่มีต่ออัตรา ได้ดังนี้

1. ถ้า A และ B มีประจุเหมือนกัน ผลคูณของประจุ ($Z_A Z_B$) มีค่าเป็นบวก ค่าคงที่อัตราจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความแรงไอออนิก
2. ถ้า A และ B มีประจุตรงกันข้าม ผลคูณของประจุ ($Z_A Z_B$) มีค่าเป็นลบ ค่าคงที่อัตราจะลดลงเมื่อเพิ่มความแรงไอออนิก
3. ถ้า A หรือ B ไม่มีประจุ Z_A หรือ $Z_B = 0$ ผลคูณของประจุ $Z_A Z_B = 0$ ค่าคงที่อัตราจะไม่ขึ้นกับความแรงไอออนิกสารละลาย ดังแสดงในรูป 3.7 เราเรียก ผลของความแรงไอออนิกของสารละลายที่มีต่อ อัตราปฏิกิริยาที่มีไอออนว่า ผลของเกลือ (salt effect)



รูปที่ 3.7 ผลความแรงไอออนิกที่มีต่ออัตราปฏิกิริยา
ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 217.

ตัวอย่างที่ 2 ปฏิกิริยาต่อไปนี้



วัดค่าคงที่อัตราที่ความแรงไอออนิกในสารละลายในน้ำเท่ากับ $0.001 \text{ mol kg}^{-1}$ และ 0.01 mol kg^{-1} ตามลำดับอุณหภูมิ 25°C จงคำนวณอัตราค่าคงที่อัตราที่ความแรงไอออนิกทั้งสองค่า

วิธีทำ

$$\log k_{0.001} = \log k^\circ + 2Z_A Z_B (0.509 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{1/2}) (0.001 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{1/2}) \quad (1)$$

$$\log k_{0.01} = \log k^\circ + 2Z_A Z_B (0.509 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{1/2}) (0.01 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{1/2}) \quad (2)$$

สมการ (1) ลบด้วยสมการ (2)

$$\begin{aligned} \log \frac{k_{0.001}}{k_{0.01}} &= 2Z_A Z_B (0.509) (\sqrt{0.001} - \sqrt{0.01}) \\ &= 2(1)(-2)(0.509) (\sqrt{0.001} - \sqrt{0.01}) \end{aligned}$$

$$\log \frac{k_{0.001}}{k_{0.01}} = 1.52$$

3.5 กลไกปฏิกิริยา

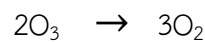
(Reaction mechanisms)

กลไกปฏิกิริยาหมายถึงลำดับขั้นของปฏิกิริยา โดยเรียกแต่ละขั้นว่า กระบวนการมูลฐาน (elementary process) รวมกันทำให้เกิดเป็นปฏิกิริยารวมขึ้น เราสามารถเสนอกฎปฏิกิริยาได้จากกฎอัตรา และต้องตรวจสอบดูว่ากลไกที่เป็นไปได้ จะต้องทดลองตรวจสอบหาสารมัธยันตร์ว่าตรงกับกลไกใด

ในการสรุปกฎอัตราจากสมการอัตราเชิงอนุพันธ์ของแต่ละขั้นตอนในกลไกนั้นจะยุ่งยาก จำเป็นต้องอาศัยการประมาณซึ่งมี 2 แบบ คือ

1. การประมาณจากสถานะคงตัว (Steady-state approximation)
2. การประมาณจากขั้นกำหนดอัตรา (rate-determining step approximation)

ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาการสลายของแก๊สโอโซนดังนี้

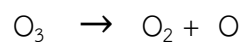


กฎอัตราที่ได้จากการทดลองคือ

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = 2k_a \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]} \quad (3.43)$$

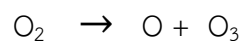
แสดงว่ากลไกของปฏิกิริยาเกิดซับซ้อนมากกว่าหนึ่งขั้น กลไกที่เสนอมีดังนี้

ขั้นที่ 1 หนึ่งโมเลกุลของ O_3 สลายตัวให้ O_2 หนึ่งโมเลกุลและอะตอมหนึ่งอะตอมดังนี้



$$\text{อัตราการหายไปของ } \text{O}_3 = -\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_1[\text{O}_3] \quad (3.44)$$

ขั้นที่ 2 O_2 หนึ่งโมเลกุลทำปฏิกิริยากับ O อะตอม เกิดเป็น O_3 หนึ่งโมเลกุล ซึ่งเป็นปฏิกิริยาผันกลับของขั้นที่ 1 ดังนี้



$$\text{อัตราการเกิดของ } \text{O}_3 = \frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_2[\text{O}_2][\text{O}] \quad (3.45)$$

ขั้นที่ 3 O_3 หนึ่งโมเลกุลทำปฏิกิริยากับอะตอม O ให้ 2 โมเลกุลของ O_2 ดังนี้



$$\text{อัตราการหายไปของ } O_3 = -\frac{d[O_3]}{dt} = k_2[O_3][O] \quad (3.46)$$

เนื่องจาก O อะตอมเป็นสารมัธยันตร์จึงสามารถใช้ในการประมาณของสถานะคงตัวในการหาความเข้มข้นของ O อะตอมดังนี้

$$\text{อัตราการรวมของการเกิด O อะตอม} = k_1[O_3] - k_2[O_2][O] - k_3[O_3][O] = 0 \quad (3.47)$$

$$[O] = \frac{k_1[O_3]}{k_2[O_2] + k_3[O_3]} \quad (3.48)$$

นำ [O] จากสมการ (3.48) ไปแทนในสมการ (3.46) ดังนี้

$$\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [O_3]^2}{k_2[O_2] + k_3[O_3]} \quad (3.49)$$

กฎอัตราในสมการ (3.52) มีความซับซ้อนขึ้น แต่มีส่วนที่คล้ายกับกฎอัตราจากการทดลองในสมการ (3.49) เราสามารถทำให้ทั้งสองสมการนี้มีค่าเท่ากันได้ โดยการสมมติให้อัตราปฏิกิริยาในขั้นที่สองเร็วกว่าขั้นที่สามมากๆ นั่นคือ

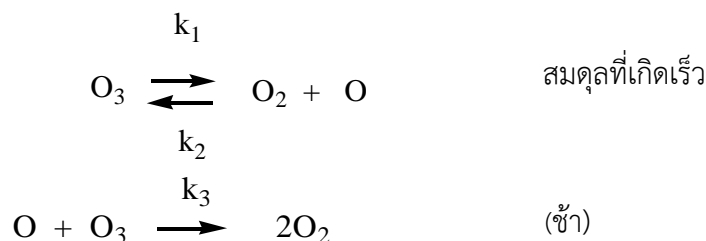
$$k_2[O_2][O] \gg k_3[O_3][O] \text{ หรือ } k_2[O_2] \gg k_3[O_3]$$

ดังนั้นจึงตัดพจน์ของ $k_3[O_3]$ ทิ้งไปในสมการ (6.116) ดังนี้

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [O_3]^2}{k_2[O_2]} = 2k_a \frac{[O_3]^2}{[O_2]} \quad (3.50)$$

$$\text{เมื่อ } k_a = \frac{k_1 k_3}{2k_2}$$

กรณีที่ใช้การประมาณจากขั้นกำหนดอัตราจะต้องสมมติให้ปฏิกิริยาในขั้นที่ 1 และขั้นที่ 2 อยู่ในสมดุลที่เกิดเร็วซึ่งเขียนเป็นกลไกดังนี้



จากขั้นที่หนึ่งค่าคงที่ของสมดุลของปฏิกิริยาเขียนได้ดังนี้

$$K = \frac{[O_2][O]}{[O_3]} = \frac{k_1}{k_2} \quad (3.51)$$

$$[\text{O}] = \frac{K[\text{O}_3]}{[\text{O}_2]} \quad (3.52)$$

ขั้นที่เกิดช้ากว่าจะเป็นขั้นที่กำหนดอัตราปฏิกิริยาเรียกว่า ขั้นกำหนดอัตรา (rate determining step) เพราะฉะนั้นจึงเขียนกฎอัตราของปฏิกิริยาได้จากขั้นที่เกิดช้านี้

$$-\frac{1}{2} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_3 [\text{O}_3][\text{O}] \quad (3.53)$$

แทนค่า จากสมการ (3.52) ลงในสมการ (3.53) จะได้

$$-\frac{1}{2} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{k_3 K [\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]} = 2k_a \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]} \quad (3.54)$$

ให้ $k_a = k_3 K$

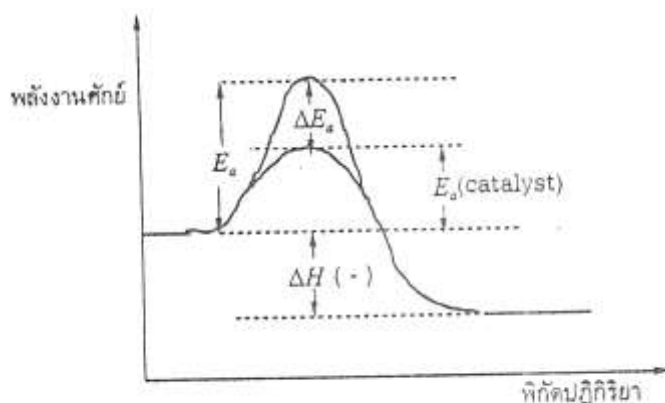
ก่อนที่จะสรุปว่ากลไกที่เสนอนี้ถูกต้อง เราจะต้องทำการตรวจสอบแต่ละกระบวนการมูลฐาน (elementary process) ต่อไป เช่นจะต้องวัดหรือคำนวณค่าคงที่สมดุล (K) และวัด k_a แล้วเช็คค่า $k_3 K$ มีค่าตรงกับค่า k_a ที่วัดหรือไม่

เรานิยมใช้คำว่าโมเลกุลาริตี (molecularity) ของปฏิกิริยาเพื่อบ่งถึงกระบวนการแต่ละชนิดด้วยเช่น กระบวนการหนึ่งโมเลกุล (unimolecular process) เป็นกระบวนการที่มีตัวทำปฏิกิริยาเพียงตัวเดียวจะมีโมเลกุลาริตีเท่ากับ 1 ในขณะที่กระบวนการสองโมเลกุล (bimolecular process) เป็นกระบวนการที่มีตัวทำปฏิกิริยาสองโมเลกุลเข้าทำปฏิกิริยา จะมีโมเลกุลาริตีเท่ากับ 2 และกระบวนการสามโมเลกุล (termolecular process) เป็นกระบวนการชนิดสามโมเลกุลทำปฏิกิริยากันจะมีโมเลกุลาริตีเท่ากับ 3

3.6 ปฏิกิริยาอะคะตะลิส

(Catalysis Reaction)

อัตราปฏิกิริยาจะเร็วขึ้นเมื่อเติมตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ลงไป ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สารที่ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาให้เกิดเร็วขึ้น โดยมีบทบาทพร้อมในการเกิดสารมัธยันตร์ซึ่งเกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างตัวทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยา ถ้ามีตัวทำปฏิกิริยามากกว่า หนึ่งชนิดจะมีสารมัธยันตร์หลายชนิด แล้วสลายตัวให้ผลิตภัณฑ์กับตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี ดังนั้นพลังงานของระบบจึงไม่เปลี่ยนไปจากระบบที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาดังแสดงในของพลังงานของปฏิกิริยาเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปในรูปที่ 3.8



รูปที่ 3.8 กราฟของพลังงานของปฏิกิริยาเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปแบบไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาและแบบมีตัวเร่งปฏิกิริยา

ที่มา: ดัดแปลงจาก ปรีชา พหลเทพ, 2547: 106.

ตัวเร่งไม่มีผลต่อตำแหน่งสมดุลของปฏิกิริยา ($\Delta G^\circ = -RT \ln K$) แต่จะเปลี่ยนวิถีของปฏิกิริยาให้มีพลังงานก่อกัมมันต์ที่ต่ำกว่าของปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้อัตราปฏิกิริยาเร็วขึ้นที่อุณหภูมิเดียวกัน เช่นพลังงานก่อกัมมันต์ของการสลายตัวของ H_2O_2 ในสารละลายมีค่าเท่ากับ 76 kJ mol^{-1} ซึ่งอัตราปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้องเกิดขึ้นเมื่อ หยดโบรไมด์ลงไปเล็กน้อยเพื่อใช้เป็นตัวเร่งในการสลายตัวของ H_2O_2 ปรากฏว่าพลังงานก่อกัมมันต์ลดลงเหลือ 57 kJ mol^{-1} มีอัตราปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น 2000 เท่า อัตราของการเร่งปฏิกิริยาแปรผันโดยตรงกับความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้

$$r = k[C] + r_0 \quad (3.55)$$

ให้ $[C]$ แทนความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา ค่าคงที่อัตรา (k) เป็นฟังก์ชันกับความเข้มข้นของสับสเตรท (Substrate) และ r_0 เป็นอัตราของปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา

การเร่งปฏิกิริยาแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภทคือ

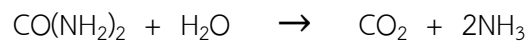
1. การเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalysis) สารทุกตัวในปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในเฟสเดียวกัน

2. การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalysis) ปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งจะเกิดขึ้นที่รอยต่อระหว่างสองเฟสเช่นการเร่งปฏิกิริยาพื้นผิว (surface catalysis) ของปฏิกิริยาในวัฏภาคแก๊ส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง (solid catalyst) ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีเฟสที่ต่างจากตัวทำปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์

ในที่นี้จะขอกล่าวถึง การเร่งปฏิกิริยาในระบบชีวภาพ ซึ่งเป็นตัวอย่างหนึ่งของการเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์

3.6.1 การเร่งปฏิกิริยาด้วยเอนไซม์ (Enzyme catalysis)

การศึกษาจลนพลศาสตร์ของการเร่งปฏิกิริยาด้วยเอนไซม์ มีความสำคัญมากในทางชีวภาพ เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางชีวภาพที่มีโครงสร้างของโปรตีนที่มีลักษณะที่สำคัญที่สุดคือ มีแอกติวิตีของการเร่งปฏิกิริยาและความจำเพาะ (Specificity) เช่นเอนไซม์ยูรีแอส (urease) ซึ่งใช้เร่งปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยน้ำของยูเรีย (urea)

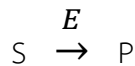


พบว่าเมื่อแยกสลายด้วยน้ำของยูเรียโดยใช้กรด (H^+) มีค่า $E_a = 104 \text{ KJ mol}^{-1}$ แต่เมื่อใช้ยูรีแอสมีค่า $E_a = 29 \text{ KJ mol}^{-1}$ เท่านั้น ซึ่งมีค่าน้อยทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิร่างกาย

กลไกการเร่งปฏิกิริยาด้วยเอนไซม์แบบไมเคิลิสและเมนเทน

(The Michaelis-Menten mechanism of enzyme)

กลไกการเร่งปฏิกิริยาด้วยเอนไซม์เป็นอีกตัวอย่างที่มีสารมัธยันตร์เกิดขึ้นในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาการเร่งปฏิกิริยาด้วยเอนไซม์ E ที่มีตัวทำปฏิกิริยาที่เรียกว่า สับสเตรท (substrate) S จะถูกเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ (P) ซึ่งเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

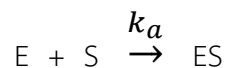


พบว่าอัตราการเร่งปฏิกิริยาด้วยเอนไซม์ขึ้นกับ ความเข้มข้นของเอนไซม์ E แม้ว่าหลังจากสิ้นสุดปฏิกิริยาจะได้ E กลับคืนมาเหมือนเดิมซึ่งมีกฎอัตราดังนี้

$$\text{อัตราการเกิดผลิตภัณฑ์} = \frac{k[E][S]}{[S] + K_m} \quad (3.56)$$

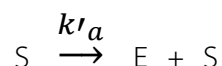
ในปี ค.ศ 1913 ไมเคิลและเมนเทน ได้เสนอกลไกปฏิกิริยาที่สารทุกตัวอยู่ในรูปของสารละลายในน้ำดังนี้

ขั้นที่ 1 เอนไซม์ทำปฏิกิริยากับสับสเตรทเกิดเป็นสารเชิงซ้อนเอนไซม์-สับสเตรท (ES) ดังนี้



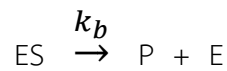
$$\text{อัตราการเกิดผลิตภัณฑ์} \quad ES = k_d [E][S] \quad (3.57)$$

ขั้นที่ 2 สารเชิงซ้อนเอนไซม์-สับสเตรทเกิดการสลายตัวซึ่งเป็นปฏิกิริยาผันกลับของขั้นที่ 1



$$\text{อัตราการเกิดผลิตภัณฑ์} \quad ES = k'_a [ES] \quad (3.58)$$

ขั้นที่ 3 สารเชิงซ้อนเอนไซม์-สับสเตรทเกิดปฏิกิริยาให้ผลิตภัณฑ์พร้อมกับให้ เอนไซม์กลับคืนมาดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



$$\text{อัตราการเกิดของ } P = k_b [ES] \quad (3.59)$$

$$\text{อัตราการหายไปของ } ES = k'_b [ES] \quad (3.60)$$

ต่อไปเป็นการพิจารณาอัตราการเกิดจากขั้นที่ 3 คือสมการ (3.59) เนื่องจาก ES เป็นสารมัธยันตร์ที่ไม่ปรากฏในปฏิกิริยารวมจึงต้องเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของสารอื่นที่อยู่ในปฏิกิริยารวม โดยถือว่าความเข้มข้นของเอนไซม์น้อยกว่ามากๆเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของสับสเตรท ดังนั้นเราจึงสามารถใช้ steady-state approximation ในการเขียนกฎอัตราของ ES ได้ดังนี้

$$\text{อัตราการเกิดของ } ES = k_a [E][S] - k'_a [ES] - k_b [ES] = 0 \quad (3.61)$$

และสามารถหาค่าของ ES ได้ดังนี้

$$ES = \frac{k_a [E][S]}{k'_a + k_b} \quad (3.62)$$

เนื่องจากผลรวมของความเข้มข้นของเอนไซม์อิสระ ([E]) และความเข้มข้นของสับสเตรท ([S]) จะเท่ากับความเข้มข้นเริ่มต้นของเอนไซม์ เขียนเป็นสมการดังนี้

$$[E] + [ES] = [E]_0 \quad (3.63)$$

เราใช้เอนไซม์เพียงเล็กน้อยจึงทำให้ความเข้มข้นทั้งหมดของสับสเตรทเปลี่ยนแปลงน้อยมากนั่นคือ

$$[S] + [ES] = [S] \quad (3.64)$$

แทนค่า [E] จากสมการ (3.63) ลงในสมการ (3.62) ดังนี้

$$ES = \frac{k_a [E]_0 - [ES][S]}{k'_a + k_b} \quad (3.65)$$

แทนค่า [ES] ลงในสมการ (3.59) ดังนี้

$$\text{อัตราการเกิดของ } P = k_b ES = \frac{k_a k_b [S][E]_0}{k'_a + k_b + k_a [S]} = \frac{k_b [E]_0 [S]}{[S] + K_M} \quad (3.66)$$

$K_M = \frac{k'_a + k_b}{k_a}$ เรียก K_M ว่าค่าคงที่ไมเคิล-เมนเทน (Michaelis-Menten constant)

เมื่อ $[S] \gg K_M$ ทำให้ $k \approx k_b$ กฎอัตราในสมการ (3.66) จึงลดรูปลงดังนี้

$$\text{อัตราการเกิดของ } P = k_b [E]_0 \quad (3.67)$$

อัตราการเกิดของ P จะไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของสับสเตรท เพราะว่าความเข้มข้นของสับสเตรทสูง เมื่อเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ความเข้มข้นของสับสเตรทยังคงเท่าเดิม อัตราในสมการ (3.67) จึงเป็นอัตราเร็วสูงสุด (maximum velocity v_{\max}) ดังนี้

$$v_{\max} = k_b [E]_0 \quad (3.68)$$

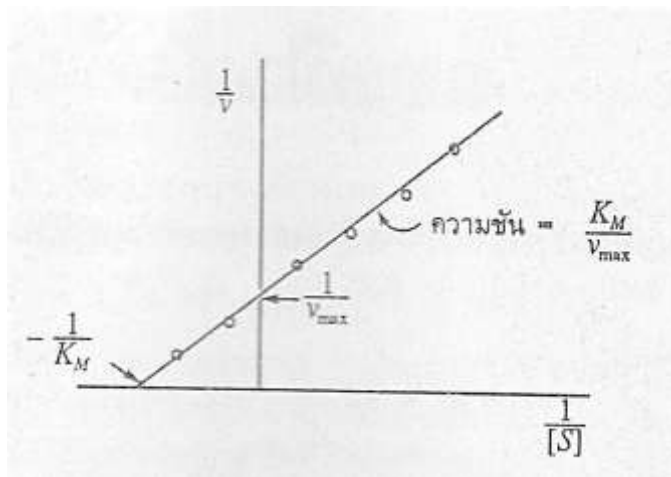
ปฏิกิริยาในขั้นที่ 3 จึงเป็นขั้นกำหนดอัตรา เนื่องจากความเข้มข้นของ ES มีน้อย และอัตราการเกิดของ P สัมพันธ์กับ v_{\max} ดังนี้

$$v = \frac{[S]}{[S] + K_M} \times v_{\max} \quad (3.69)$$

สมการ (3.69) เรียกว่า **สมการไมเคิล-เมนเทน**

$$\frac{1}{v} = \frac{[S]}{[S] + K_M} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{K_M}{v_{\max}} \frac{1}{[S]} \quad (3.70)$$

เรียกสมการ (3.70) ว่า สมการไลน์วีเวอร์-เบอร์ค เมื่อเขียนกราฟของ $1/v$ กับ $1/[S]$ จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ K_M/v_{\max} เมื่อต่อเส้นกราฟไปตัดแกน $1/v$ ที่ $1/[S] = 0$ จะมีค่าเท่ากับ $1/v_{\max}$ ดังรูป 6.22 ทำให้ค่า v_{\max} ได้เมื่อต่อเส้นออกไปตัดแกน $1/v$ ที่ $1/v = 0$ $1/[S]$ จะมีค่าเท่ากับ $-1/K_M$



รูปที่ 3.9 กราฟของ $1/v$ กับ $1/[S]$ เป็นกราฟเส้นตรง

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 233.

สมการ (3.69) มีข้อจำกัด 2 ข้อ คือ

ข้อแรก เป็นกรณีที่ $[S] \ll K_M$ ทำให้ $[S] + K_M$ เมื่อแทนในสมการ (3.69) จะได้

$$v = \frac{v_{\max} [S]}{K_M} \quad (3.71)$$

แสดงว่าที่ความเข้มข้นของสับสเตรทต่ำๆ ปฏิกริยานี้เป็นอันดับหนึ่งเทียบกับสับสเตรท (first-order reaction)

ข้อที่สอง เป็นกรณีที่ $[S] \ll K_M$ สามารถตัดพจน์ K_M ในสมการ (3.69) ทิ้งได้ ดังนี้

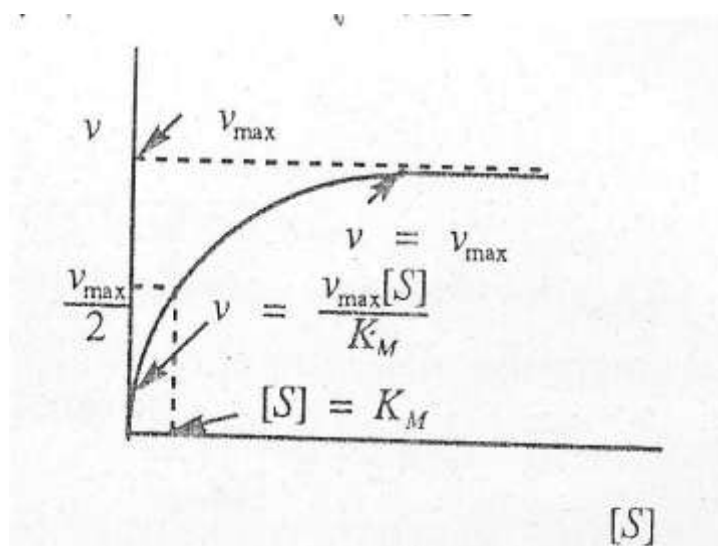
$$v = v_{\max} \quad (3.72)$$

แสดงว่าที่ความเข้มข้นของสับสเตรทสูงๆ ปฏิกริยานี้เป็นอันดับศูนย์เทียบกับสับสเตรท (zero first-order reaction)

ในกรณีที่ $[S] = K_M$ สมการ (3.69) จะมีค่าดังนี้

$$v = \frac{v_{\max}}{2} \quad (3.73)$$

นั่นคือ K_M หมายถึงความเข้มข้นของสับสเตรทที่ทำให้อัตราเร็วของปฏิกริยาเท่ากับครึ่งหนึ่งของอัตราเร็วสูงสุด ดังแสดงในรูปที่ 3.10



รูปที่ 3.10 การเปลี่ยนแปลงของอัตราเร็ว เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสับสเตรท

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 233.

สรุป

ปฏิกิริยาหนึ่งโมเลกุลแอคติเวเตดคอมเพลกซ์จะประกอบด้วย โมเลกุลของสารตั้งต้นตัวเดียว ซึ่งแสดงว่าพลังงานกระตุ้นที่ได้รับมาเกิดจากการชนกันกับโมเลกุลอื่นๆ ปฏิกิริยาหนึ่งโมเลกุลมีด้วยกัน 2 ชนิด ชนิดแรกคือการเกิดไอโซเมอร์ (isomerization) ชนิดที่สองเป็นการสลายตัว (decompositions) โดยมี ลิน เดอมานน์ (Lindermann) ซึ่งได้พิสูจน์การกระตุ้นด้วยการชนนั้นมีลักษณะอย่างไรของทฤษฎีปฏิกิริยาหนึ่งโมเลกุลปฏิกิริยาจะเป็นอันดับหนึ่งเขียนในรูปทั่วไปจะได้เป็น

$$k' = \frac{k_1 k_2 C_1}{k_{-1} C_1 + k_2} \quad \text{หรือเขียนเป็น} \quad \frac{1}{k'} = \frac{k_{-1}}{k_1 k_2} + \frac{1}{k_1 C_1} \quad \text{โดยเขียนกราฟระหว่าง} \quad \frac{1}{k'} \quad \text{กับ} \quad \frac{1}{C_1}$$

กราฟเส้นตรง

ปฏิกิริยาสามโมเลกุล ปฏิกิริยาชนิดนั้นจะมีสารตั้งต้น 3 โมเลกุลเข้ามาทำปฏิกิริยา โดยทราutz (Trautz) ได้เป็นผู้อธิบายว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับสาม โดยใช้หลักของปฏิกิริยาสองโมเลกุลได้

ปฏิกิริยาซับซ้อน จะเป็นฟังก์ชันของความเข้มข้นของสารต่างชนิดกันตั้งแต่สองชนิดขึ้นไป ได้แก่ ปฏิกิริยาผันกลับได้ โดยแบบอันดับหนึ่ง อัตราปฏิกิริยาไปข้างหน้าจะขึ้นกับกำลังหนึ่งของความเข้มข้นของตัวทำปฏิกิริยาจากซ้ายไปขวา (A) และอัตราการปฏิกิริยาผันกลับจะขึ้นกับกำลังหนึ่งของความเข้มข้นของตัวทำปฏิกิริยาจากขวาไปซ้าย (B) กฎอัตราคือ

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A - k_2 \left\{ C_A^\infty (1 + k_1 / k_2) (C_A - C_A^\infty) \right\} \quad \text{โดยเขียนกราฟของ} \ln(C_A - C_A^\infty) \quad \text{กับ} \quad t \quad \text{จะ}$$

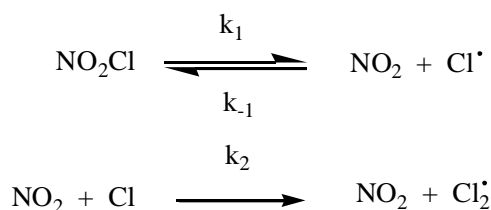
เป็นกราฟเส้นตรง มีความชันเท่ากับ $-(k_1 + k_2)$ ส่วนปฏิกิริยาต่อเนื่อง เป็นปฏิกิริยาที่ผลิตภัณฑ์ที่ได้ในขั้นหนึ่งเป็นตัวทำปฏิกิริยาในขั้นถัดไปเรื่อยๆ กฎอัตราคือ $C_C = C_A^\circ (1 - e^{-k_1 t})$ และปฏิกิริยาลูกโซ่เป็นลำดับของปฏิกิริยาที่เกิดต่อเนื่องกันไปเรื่อยๆ โดยมากเป็นอะตอมหรืออนุมูล (radical Species) ที่ไวมากเรียกขั้นนี้ว่าขั้นเริ่มต้นอะตอมหรืออนุมูล จะทำปฏิกิริยากับตัวทำปฏิกิริยาต่อกันที่ให้ผลิตภัณฑ์และเกิดสารมัธยันตร์ชนิดใหม่ ขั้นต่อไปสารมัธยันตร์ชนิดใหม่จะทำปฏิกิริยากับตัวทำปฏิกิริยาให้เป็นสารมัธยันตร์ตัวแรก ซึ่งทำปฏิกิริยาต่อชั่ววนเวียนจนหมดตัวทำปฏิกิริยา เรียกขั้นนี้ว่าขั้นแผ่ลูกโซ่ และสิ้นสุดเมื่อสารมัธยันตร์ทำปฏิกิริยากันเอง เรียกขั้นนี้ว่าขั้นสิ้นสุดลูกโซ่

ปฏิกิริยาในสารละลายแตกต่างจากปฏิกิริยาที่เกิดในวัฏภาคแก๊สคือ บทบาทของตัวทำละลายมีหลายปฏิกิริยาที่ตัวทำละลายมีบทบาทน้อย

แบบฝึกหัด

1. ปฏิกิริยาไฮโคลโพรเพน \longrightarrow โพรพิลีน ถือว่าเกิดกลไกตามทฤษฎีลินเดอมานน์ ถ้าค่าคงที่อัตรา มีพารามิเตอร์ $\log A = 15.17 \text{ sec}^{-1}$ และ $E^* = 65 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ที่อุณหภูมิ 765 K กำหนดค่า $k' = 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ มีความดัน 1 Torr จงคำนวณค่า k_∞ ที่ 765 K และอัตราส่วน $k_{2/k_{-1}}$

2. จากปฏิกิริยาข้างล่างนี้



จงแสดงการหากฎอัตราของปฏิกิริยานี้

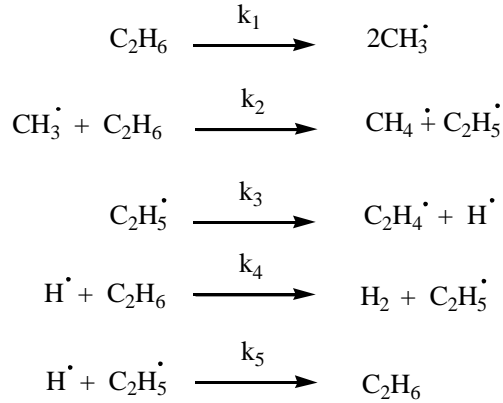
3. ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาระหว่างเปอร์ซัลเฟตกับไอโอดัดไอออน ที่เปลี่ยนแปลงไปกับความแรงไอออน ได้ผลตามตาราง

$I \text{ (mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0.00245	0.00365	0.00445	0.00645	0.00845	0.01245
$k \text{ (L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{sec}^{-1})$	1.05	1.12	1.16	1.18	1.26	1.39

จงหา $Z_A Z_B$ โดยประมาณ ถ้าขั้นกำหนดอัตราคือปฏิกิริยาระหว่างเปอร์ซัลเฟตไอออนกับไอโอดัดไอออน จงหาประจุของเปอร์ซัลเฟตไอออน

4. จงคำนวณค่าคงที่อัตรา k_1 ที่ 273 K สำหรับปฏิกิริยาหนึ่งโมเลกุล (unimolecular) ในขั้นตอนการชนที่เกิดการกระตุ้น โดยกำหนดพลังงานกระตุ้น $167 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $S = 12$ และการชน เท่ากับ 10^{12}
5. จงหาอัตราส่วนระหว่างค่าคงที่อัตราที่คำนวณโดยทฤษฎีการชนกับที่คำนวณโดยใช้ทฤษฎีของฮินชินวูดของปฏิกิริยาหนึ่งโมเลกุล ซึ่งมีค่าพลังงานกระตุ้น $80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $S = 8$ และการชน เท่ากับ 10^{12} ที่ 273 K

6. ปฏิกิริยาการสลายตัวของ C_2H_6 มีกลไกดังนี้



จงแสดงว่าปฏิกิริยานี้ เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง

7. ปฏิกิริยาอันดับสองระหว่างโบรโมอะซีเตตไอออนกับไฮโอซิลเฟตไอออน ซึ่งเป็นเกลือของโปตัสเซียม



สารตั้งต้นใช้ความเข้มข้นเท่ากันทั้ง 2 ตัว ค่าคงที่อัตราที่ความเข้มข้นเปลี่ยนไปเป็นดังนี้

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

จ ง

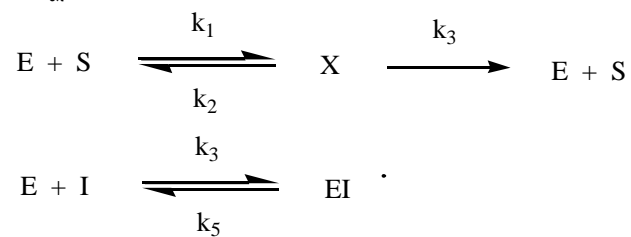
คำนวณหาค่าคงที่อัตรา เมื่อสัมประสิทธิ์แอกติวิตี้ = 1 สมมติว่าค่าคงที่เดบาย-ฮักเกน = $0.51 \text{ dm}^{3/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$

8. ในปฏิกิริยาไฮโดนไลซิสของเมธิลไฮโดรซินนามेट (methyl hydrocinnamate) ซึ่งมีเอนไซม์ไคมไทรพซิน (chymotrypsin) ที่ 25°C pH = 7.6 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้น วัดที่ความเข้มข้นของเมธิลไฮโดรซินนามेटต่างๆ กัน ได้ผลดังนี้

$C \times 10^8 \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{)}$	30.8	14.6	8.57	4.60	2.24
อัตราเริ่มต้น $\times 10^8 \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	20	17.5	15.0	11.5	7.5

จงหา v_{\max} และค่าคงที่ไมเคิลลิส (Michaelis constant, K)

9. จงหาสมการอัตราของปฏิกิริยาที่มีกลไกตามข้างล่างนี้ โดยใช้ steady-state



กรณีที่ $[\text{S}] \gg [\text{E}]_0$ และ $[\text{I}] \gg [\text{E}]_0$

10. จากผลการทดลองการสลายตัวของ NH_3 บนหลอดทั้งสแตน ที่ 856°C วัดความดันที่เวลาต่างๆ ได้ผลดังนี้

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

เอกสารอ้างอิง

- ทบวงมหาวิทยาลัย. (2523). **เคมีเล่ม 1**. กรุงเทพฯ ฯ: อักษรเจริญทัศน์
- ทบวงมหาวิทยาลัย. (2523). **เคมีเล่ม 2**. กรุงเทพฯ ฯ: อักษรเจริญทัศน์
- ปรีชา พหลเทพ. (2547). **เคมีฟิสิกส์ 2**. พิมพ์ครั้งที่ 12. กรุงเทพฯ ฯ: มหาวิทยาลัยรามคำแหง
- วันชัย โพธิ์. (2524). **ฟิสิกส์ยุคใหม่ปริทัศน์**. กรุงเทพฯ ฯ: อักษรเจริญทัศน์
- อรรวรรรณ ศิริโชติ. (2544). **เคมีเชิงฟิสิกส์พื้นฐาน**. พิมพ์ครั้งที่ 1. คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
- A.W. Adamson. (1963). **A Textbook of Physical Chemistry**. 2nd ed.. New York.
Academic Press.
- Brady J.E. and Holum J.R., (1993). **Chemistry** : The Study of Matter and Its Changes,
John Wiley and Sons, New York
- Shoemaker D.P., Garland C.W., Steinfeld J.I. and Nibler J. W., (1998). **Experiments in
Physical Chemistry**, 4th ed., McGraw-Hill, Inc.
- Siberberg. M. S. (2003). **Chemistry**. United State of America: Mc Graw-Hill Companies.
- Steven S. Z. (1986). **Chemistry**. United State of America: D.C.Health and
Company.