แผนบริหารการสอนประจำบทที่ 2
กลไลของกระบวนการปฐม

เนื้อหาประจำบท

1. กฎของอาร์เรเนียส
2. พลังงานกระตุ้น (Activation Energy)
3. Potential-energy Surfaces
4. ทฤษฎีการเข้าชนกัน (The collision theory)
5. ทฤษฎีสารเชิงซ้อนกัมมันต์ หรือทฤษฎีสถานะแทรนซิชัน หรือทฤษฎีอัตราสัมบูรณ์

วัตถุประสงค์เชิงพฤติกรรม

เมื่อศึกษาจบบทนี้แล้ว นักศึกษาสามารถ

1. อธิบายความหมายทฤษฎีต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี
2. มีความเข้าใจและสามารถคำนวณทฤษฎีต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีได้
3. แปลความหมายจากกราฟหรือแผนภาพของทฤษฎีต่างๆ และปฏิกิริยาเคมีได้
4. อธิบายกลไกปฏิกิริยาและเขียนสมการแสดงกลไกปฏิกิริยาได้

วิธีสอนและกิจกรรมการเรียนการสอน

1. กำหนดหัวข้อให้นักศึกษาค้นคว้าล่วงหน้าจากเอกสารประกอบการสอน และต้นคว้าเพิ่มเติมจากหนังสือ สื่อ และเอกสารอื่นๆเพื่อนำมาอภิปราย และสรุปในเวลาที่กำหนด
2. ให้นักศึกษาร่วมอภิปรายในประเด็นที่ผู้สอนสมมติเรื่องทฤษฎีต่างๆได้
3. ให้ทำกิจกรรมแปลความหมายจากกราฟและแผนภาพที่กำหนดให้ได้
4. ให้นักศึกษาอธิบายกลไกปฏิกิริยาและเขียนสมการแสดงกลไกปฏิกิริยา
5. อาจารย์บรรยายสรุปประเด็นเพิ่มเติม

สื่อการเรียนการสอน

1. เอกสารประกอบการสอน วิชาเคมีเชิงฟิสิกส์ 2
2. สื่อเพาเวอร์พอยด์ สำหรับเนื้อหาประจำบท
3. สื่อวีดีทัศน์เนื้อหาที่เกี่ยวข้องกับบทเรียน
4. แบบทดสอบ
5. ตำราและเอกสารเสริมประจำบทเรียน
6. ข้อสอบ

การวัดผลและการประเมินผล

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

บทที่ 2
กลไลของกระบวนการปฐม
(The Mechanisms of Processes)

จากการศึกษาจากบทที่ 1 พบว่ากระบวนการเกิดปฏิกิริยาเคมี จากสารตั้งต้นไปเป็นสารผลิตผลนั้น อาจจะมีขั้นตอนในการเกิดปฏิกิริยาขั้นตอนเดียวหรือหลายขั้น ซึ่งในแต่ละขั้นตอนย่อยๆ นั้น เราเรียกว่า (elementary processes) บทนี้จึงศึกษารายละเอียดของลักษณะและกลไกของกระบวนการปฐมที่เกิดขึ้น รวมทั้งจะได้ศึกษาทฤษฎีต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับกลไกของปฏิกิริยาไปพร้อมกันด้วย

2.1 กฎของอาร์เรเนียส

ในการศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ส่วนใหญ่พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะสูงขึ้นถ้าอุณหภูมิเพิ่มขึ้น และนั่นก็หมายความว่า ค่าคงที่อัตราจะสูงขึ้นด้วย ตัวอย่าง เช่น ปฏิกิริยาระหว่าง CO กับ NO_2 พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้ค่าคงที่อัตราเพิ่มสูงตามไปด้วย

ตารางที่ 2.1 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าคงที่อัตรา

$$CO\,(g) + NO_2\,(g) \longrightarrow CO_2\,(g) + NO\,(g)$$

อุณหภูมิ (K)	ค่าคงที่อัตรา ($mol \cdot dm^{-3} \cdot sec^{-1}$)
600	0.028
650	0.22
700	1.3
750	6.0
800	23.0

ที่มา: ดัดแปลงจาก ปรีชา พหลเทพ, 2547: 49.

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

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

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

ในปี คศ. 1884 วานท์ฮอฟฟ์ (Van't Hoff) ได้ศึกษาผลของอุณหภูมิสัมบูรณ์ ที่มีต่อค่าคงที่ที่สมดุล และผลอันนี้ได้แพร่หลายโดยอาร์เรเนียสนำไปประยุกต์ใช้กับปฏิกิริยาต่างๆ เขียนความสัมพันธ์ได้เป็น

$$\frac{d\ln K_C}{dt} = \frac{\Delta E}{RT^2} \qquad (2.2)$$

โดยที่ K_C เท่ากับค่าคงที่สมดุลในเทอมของความเข้มข้น และ ΔE เป็นพลังงานที่เปลี่ยนไป (The energy change) ถ้าเราพิจารณาสภาวะที่สมดุลพลวัต (dynamic) ในปฏิกิริยา

$$A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} C + D$$

ปฏิกิริยานี้อยู่ในสภาวะสมดุล k_1 และ k_{-1} เป็นค่าคงที่อัตราไปข้างหน้าและย้อนกลับตามลำดับ เพราะฉะนั้นที่สภาวะสมดุลจะได้อัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าเท่ากับอัตราการเกิดย้อนกลับนั่นคือ

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

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

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

สมการ (2.2) จะกลายเป็น

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

ซึ่งอาจแยกเป็น 2 สมการ คือ

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

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

โดยที่ E_1 และ $E_{-1} = \Delta E$ และจากผลการทดลองพบว่า I เป็นศูนย์ ดังนั้นค่าคงที่อัตราจะสัมพันธ์กับอุณหภูมิสัมบูรณ์ในลักษณะ

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

E เป็นค่าพลังงาน ซึ่งจะศึกษารายละเอียดต่อไปว่าคือ พลังงานที่อย่างน้อยปฏิกิริยาจะต้องมี

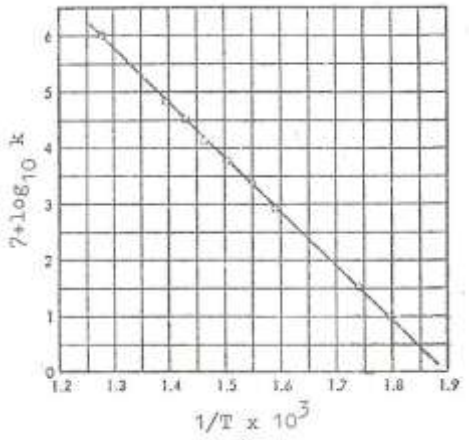
จึงเกิดปฏิกิริยาได้เราเรียกว่า **พลังงานกระตุ้น** (activation energy) นั่นเอง เพราะฉะนั้นเราจะใช้ E_a แทน E สมการ (2.8) เราเรียกสมการของอาร์เรเนียสหรือกฎของอาร์เรเนียส พิจารณาสมการ (2.2) กับ (2.8) จะคล้ายกัน ต่างกันเพียงเทอมของค่าคงที่สมดุลกับค่าคงที่อัตรา
สมการ (2.8) ถ้าอินทิเกรตแล้วจะได้

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

ค่า E_a จะไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ ถ้าให้ค่าคงที่เท่ากับ ln A สมการ (2.9) จะเขียนใหม่ได้เป็น

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

ค่า A เรียกว่า **แฟคเตอร์แห่งความถี่** (frequency factor หรือ pre-exponentail) และ A นี้จะมีหน่วยเช่นเดียวกันกับหน่วยของค่า k ส่วน E_a เป็นพลังงานกระตุ้นมีหน่วย $J{\cdot}mol^{-1}$ R คือค่าคงที่ของแก๊สมีค่า 8.3143 $J{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1}$ และ T คืออุณหภูมิสัมบูรณ์ กฎของอาร์เรเนียส ทดสอบได้โดยการเขียนกราฟระหว่าง log k กับ 1/T ในสมการ (2.9) จะได้กราฟเส้นตรงมีความชันเป็น $-\frac{E_a}{2.303R} = -\frac{E_a}{4.57}$ ตามรูปที่ 2.1 ซึ่งทำให้สามารถคำนวณหาค่า E_a ได้ด้วย



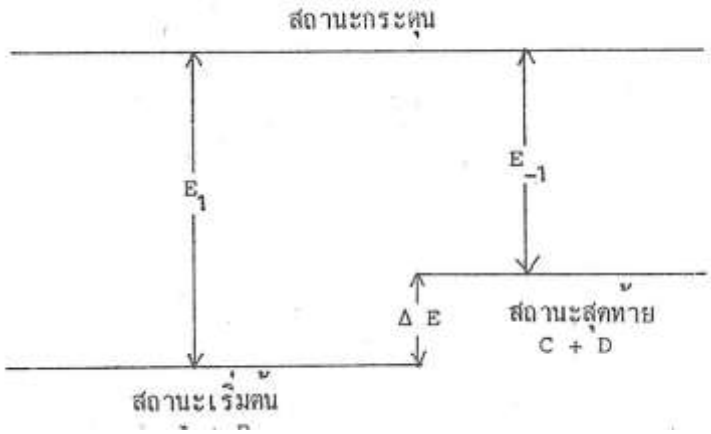
รูปที่ 2.1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง log k กับ 1/T ในปฏิกิริยาการสลายตัวของไฮโดรเจนไอโอไดด์ ได้ค่าความชันเท่ากับ $-\frac{E_a}{2.303R}$ และคำนวณหาค่า E_a เท่ากับ 44.0 กิโลแคลอรี่

ที่มา: ดัดแปลงจาก ปรีชา พหลเทพ, 2547: 52.

2.2 พลังงานกระตุ้น

(Activation Energy)

พิจารณาสมการ (2.6) และ (2.7) ค่า I ซึ่งเป็นค่าคงที่ของการอินทิเกรตนั้นปกติแล้วจะเป็นศูนย์ แต่หากไม่เป็นศูนย์แสดงว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าและย้อนกลับ ซึ่งขึ้นอยู่กับอุณหภูมิจะต้องมีผลกระทบจากปัจจัยอื่นๆ บางอย่างอีกด้วย ในกรณีที่ค่า I เป็นศูนย์ เราสามารถสรุปได้ว่าปฏิกิริยาจาก A + B ไปเป็น C + D สามารถแยกออกเป็น 2 ส่วน โดยที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าจะขึ้นกับ E_1 และอัตราการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับจะขึ้นกับ E_{-1} และในระหว่างสถานะเริ่มต้นกับสถานะกระตุ้น (Activated state) พิจารณารูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 แผนภาพแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานในสถานะเริ่มต้น, สถานะสุดท้าย และสถานกระตุ้น

ที่มา: ดัดแปลงจาก ปรีชา พหลเทพ, 2547: 53.

พลังงาน E_1 เป็นพลังงานที่ต้องใช้ในกรณีที่ปฏิกิริยาระหว่าง A + B จะผ่านสถานะเริ่มต้นไปเป็นสถานะกระตุ้น $AB^{\#}$ ซึ่งเราเรียกว่า**พลังงานกระตุ้น** (activation energy) และที่สถานะอินเทอร์มิเดียตนั้น จะอยู่ในสภาวะสมดุลกับสารตั้งต้น เราเรียก**แอคติเวเตดคอมเพลกซ์** (activated complex) เครื่องหมาย # จะใช้แทนสถานะกระตุ้น ดังนั้นพลังงานกระตุ้นจะเป็นตัวชี้ว่าสาร A และ B จะเกิดปฏิกิริยาไปเป็น C กับ D ได้ ต้องใช้พลังงานอย่างน้อยเท่ากับพลังงานกระตุ้น E_1 และ E_{-1} เป็นพลังงานกระตุ้นที่ปฏิกิริยาจาก C + D ต้องการให้การเกิดย้อนกลับผ่านแอคติเวเตดคอมเพลกซ์แล้วไปเป็น A + B

ในปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับโมเลกุลตั้งแต่ 2 ตัวขึ้นไป ก่อนเกิดปฏิกิริยาจะต้องมีการชนกัน แต่การชนกันทุกครั้งไม่ได้หมายความว่าจะเกิดปฏิกิริยาทุกครั้งไป แต่ต้องชนในทิศทางที่พอเหมาะ และต้องมีพลังงานเพียงพอคือต้องมากกว่าหรือเท่ากับพลังงานกระตุ้นจึงจะเกิดปฏิกิริยาได้ เพราะฉะนั้นโดยนัยนี้ เราอาจพิจารณาว่าพลังงานกระตุ้นเป็นเสมือนกำแพงพลังงานที่ขวางกั้น การเกิดปฏิกิริยาเรียกว่าเป็น potential energy barrier คือถ้าโมเลกุลใดมีพลังงานสูงเพียงพอก็ก้าวผ่านยอดของกำแพง (top of the barrier) ไปเป็นแอคติเวเตดคอมเพลกซ์ และเลยไปเป็นผลผลิตได้ ถ้าปฏิกิริยาใดมีลังงานกระตุ้นต่ำก็เปรียบเสมือนมีกำแพงต่ำ ปฏิกิริยาก็เกิดได้เร็ว

เพราะฉะนั้นเราอาจพิจารณาว่าค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาใดๆ จะขึ้นกับปัจจัย 2 อย่าง คือ

1) ความถี่ของการชนกันระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้น

2) ค่าของพลังงานกระตุ้น

จากสมการของอาร์เรเนียส (2.10)

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

ค่า A ซึ่งเป็นค่าแฟคเตอร์ของความถี่ จะแปรผันตามค่า k โดยตรง และสัมพันธ์กับความถี่ของการชนกันระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้นเสมอ การคำนวณหาค่าพลังงานกระตุ้นก็ทำได้ถ้าเราทราบค่า k ที่อุณหภูมิต่างๆ แล้วนำไปเขียนกราฟระหว่าง log k กับ 1/T ในสมการ (2.9) ซึ่งได้กล่าวถึงไปแล้วในหัวข้อ 2.1 และจากกราฟยังสามารถหาค่า A ได้

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

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

เราอินทิเกรต

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

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

จะได้

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

หรือ

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

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

เราสามารถคำนวณหาพลังงานกระตุ้นจากสมการ (2.11) ได้

ตัวอย่างที่ 2.1 ปฏิกิริยาระหว่างแก๊ส NH_3 กับ NO_2 เป็นปฏิกิริยาอันดับสอง ถ้ากำหนดค่าคงที่อัตราให้เท่ากับ 0.385 $dm^{-3}\cdot mol^{-1}\cdot sec^{-1}$ ที่ 600 K และเท่ากับ 16.0 $dm^{-3}\cdot mol^{-1}\cdot sec^{-1}$ ที่ 716 K จงคำนวณหาพลังงานกระตุ้นและค่าแฟคเตอร์แห่งความถี่

วิธีทำ จากสมการ 2.11 แทนค่าจะได้

$$\log\frac{16.0}{0.385} = \frac{E_a}{2.303\text{x}8.314}\left[\frac{716-600}{716\text{x}600}\right]$$

จะได้ $$E_a = \log\frac{1.619\text{x}2.303\text{x}8.314716\text{x}600}{116}\ J\cdot mol^{-1}$$

$$E_a = \frac{1.619\text{x}2.303\text{x}8.314716\text{x}600}{116}\ J\cdot mol^{-1}$$

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

ใช้ค่า k_2 ที่ 716 K แทนค่าในสมการ (2.10) จะได้

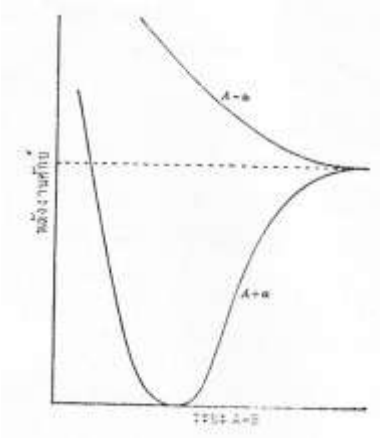
$$\ln 16.0\ dm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1} = \ln A - \frac{114800}{8.314\text{x}716}$$

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

2.3 พลังงานศักย์ของพื้นผิว (Potential-energy Surfaces)

การศึกษาพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาเคมี เราจะใช้วิธีการพิจารณา potential energy surfaces ซึ่งวิธีการนี้เรากระทำโดยการเขียนกราฟระหว่างพลังงานกับระยะห่างระหว่างอะตอม (interatomic distance) ในแอกติเวเตด คอมเพลกซ์ ถ้าในปฏิกิริยามีเพียงสองอะตอม กราฟระหว่างพลังงานศักย์ (potential energy) กับระยะห่างระหว่างอะตอม จะเป็นสองมิติ และกราฟที่ได้ก็จะเป็น potential energy curve ของอะตอมโมเลกุลคู่ (diatomic molecule) ตามรูปที่ 2.3

$$A + B \longrightarrow A\text{-}B$$



รูปที่ 2.3 potential energy curve ของอะตอมโมเลกุลคู่ A-B
ที่มา: ดัดแปลงจาก ปรีชา พหลเทพ, 2547: 56.

การศึกษา potential energy surfaces ที่ง่ายที่สุดคือการศึกษาในโมเลกุลไฮโดรเจน เฮทเทอร์ (Heitler) กับ ลอนดอน (London) เป็นสองคนแรกที่ศึกษาโดยใช้กลศาสตร์ควอนตัมคำนวณหาค่าพลังงาน และพบว่าในโมเลกุลไฮโดรเจนจะมีสองระดับพลังงานที่เกี่ยวข้อง คือผลบวกและผลต่างของพลังงานสองชนิด ซึ่งเขียนสมการได้เป็น

$$E = A \pm \propto \qquad (2.12)$$

โดยที่ A เป็น columbic energy ซึ่งเกิดจากแรงกระทำทางไฟฟ้า (electrostatic interaction) ระหว่างโปรตอนและอิเล็กตรอน ส่วน $\propto$ เป็นค่า exchange energy ที่เกิดจากการที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปรอบๆ (delocalized) นิวเคลียสอยู่เสมอ ปกติแล้วค่า A และ $\propto$ จะเป็นลบ

ทั้งค่า A และ $\propto$ จะเป็นฟังก์ชั่นกับระยะห่างระหว่างนิวเคลียส กรณีที่อะตอมแยกกันอยู่ค่า E จะเป็นศูนย์ และเมื่ออะตอมเคลื่อนที่เข้าหากันจะเกิดแรงผลัก (repulsion force) ค่า E จะเป็นบวก มีค่าเท่ากับ A - $\propto$ กรณีเป็นกรณีที่ไม่เสถียร พิจารณาจากรูป (2.3) จะเห็นได้ว่า ถ้าระยะ A-B ยิ่งใกล้กันค่า E จะสูงมากขึ้นเรื่อยๆ ในกรณีที่เป็นโมเลกุลอะตอมคู่ที่เสถียร ค่า E จะเป็น A + $\propto$ สังเกตจากรูปที่ 2.3 เช่นกัน จะพบว่าในระยะแรกที่อะตอมค่อยๆ เคลื่อนที่เข้าใกล้กัน คือระยะ A-B ค่อยๆลดลง ค่า E จะลดลงเรื่อยๆ จนถึงจุดหนึ่งค่า E จะต่ำสุดที่จุดนั้นเป็นจุดที่ระยะห่าง A-B เสถียรมากที่สุด หลังจากนี้ถ้าสองอะตอมยังเคลื่อนที่เข้าหากันต่อไปอีก ค่า E จะเพิ่มขึ้นคือเสถียรน้อยลงจนในที่สุด มีค่าเป็นบวก แสดงว่าโมเลกุลนั้นไม่เสถียรอีกต่อไป

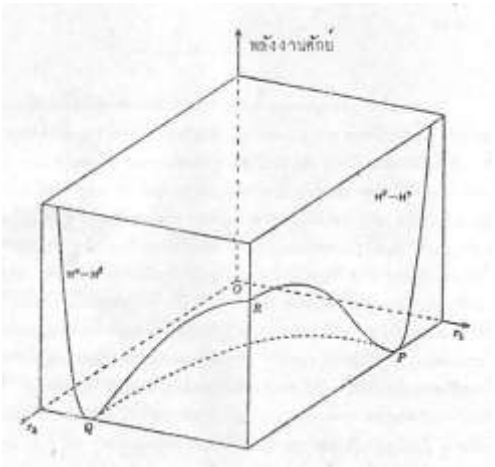
ในกรณีที่มีอะตอมมากกว่า 2 ขึ้นไป เป็น polyatomic molecule พิจาณาในกรณีมี 3 อะตอม

$$A + B\text{-}C \longrightarrow A\text{-}B + C$$

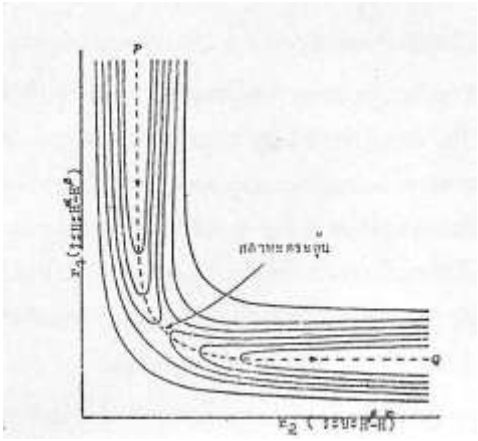
การจะสร้าง potential energy surfaces โดยการเขียนกราฟระหว่างพลังงานกับระยะห่างระหว่างอะตอม ซึ่งอาจจะมีระยะ A-B, B-C และ A-C หรืออาจจะเป็นระยะ A-B, B-C และมุมระหว่างพันธะ $A-\hat{B}-C$ ซึ่งมีลักษณะเป็น 4 มิติ แต่ถ้าคิดว่า แอคติเวเตดคอมเพลกซ์เป็น $A\cdots B\cdots C$ ระยะ A-C ก็ตัดทิ้งไปได้ เพราะฉะนั้นคิดแค่ระยะ A-B, B-C และมุม $A-\hat{B}-C$

เพื่อที่จะให้ง่ายขึ้นจะกำหนดให้มุม $A-\hat{B}-C$ เป็น 180° เพื่อจะได้เป็นเส้นตรง (linear) สามารถเขียนรูป 3 มิติได้ โดยมีระยะ A-B และ B-C มาเกี่ยวข้องเท่านั้น ลอนดอน (London) เป็นผู้ที่ศึกษาเรื่องนี้ในปฏิกิริยาระหว่างอะตอมของไฮโดรเจนและโมเลกุลของไฮโดรเจน ซึ่งพบว่าปฏิกิริยานี้มีพลังงานกระตุ้น 8.8 k cal·mol^{-1} และระดับพลังงานของสารตั้งต้นกับผลิตผลมีค่าเท่ากัน ถ้าเราให้อะตอมไฮโดรเจนเป็น H^{α} และโมเลกุลของไฮโดรเจนเป็น $H^{\beta}-H^{\gamma}$ ระหว่างที่เกิดปฏิกิริยาพลังงานจะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ และจะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จะเพิ่มมากที่สุดเมื่อระยะห่าง $H^{\alpha}\cdots H^{\beta}$ เท่ากับระยะห่างระหว่าง $H^{\beta}\cdots H^{\gamma}$ ขณะนี้จะเกิดแอคติเวเตดคอมเพลกซ์ $H^{\alpha}\cdots H^{\beta}\cdots H^{\gamma}$ หลังจากนี้พลังงานจะเริ่มลดลงจนต่ำสุดเมื่ออะตอม H^{γ} จะแยกออกไปได้โมเลกุลใหม่เป็น $H^{\alpha}\cdots H^{\beta}$ พิจารณาตามรูป (2.4) ระยะห่าง $H^{\alpha}\cdots H^{\beta}$ ใช้แทนด้วย r_1 ระยะห่าง $H^{\beta}\cdots H^{\gamma}$ แทนด้วย r_2 ด้านซ้ายมือเป็นแผนภาพหลังงานของโมเลกุลอะตอมคู่ $H^{\alpha}\cdots H^{\beta}$ ด้านขวามือเป็นแผนภาพพลังงานของโมเลกุลอะตอมคู่ $H^{\beta}\cdots H^{\gamma}$

จะสังเกตให้เห็นได้ว่าปฏิกิริยาจะเกิดเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงบน potential energy surface จากจุด P ไปยังจุด Q ผ่านจุด R ซึ่งเป็นจุดที่มีพลังงานสูงสุด เกิดแอคติเวเตดคอมเพลกซ์ $H^{\alpha}\cdots H^{\beta}\cdots H^{\gamma}$ ซึ่งมีระยะห่างระหว่างพันธะเท่ากันจากจุด P ไปจุด R ระยะ $H^{\beta}\cdots H^{\gamma}$ จะยาวขึ้นเรื่อยๆ จนถึงจุด R ระยะ $H^{\alpha}\cdots H^{\beta}$ เท่ากับระยะ $H^{\beta}\cdots H^{\gamma}$ พอผ่านจุด R ไปทางซ้ายระยะ $H^{\alpha}\cdots H^{\beta}$ จะสั้นลงจนเสถียรเมื่อถึงจุด Q ได้ผลผลิตเป็นโมเลกุล $H^{\alpha}\cdots H^{\beta}$ ส่วนอะตอม H^{γ} จะหลุดออกไป ซึ่งรูปที่ 2.4 ได้แสดงให้เห็นชัดเจนขึ้นในลักษณะ contour diagram ตามรูปที่ 2.5 โดยมองจากด้านบนของกล่องสี่เหลี่ยม เส้นประ (dashed line) จะชี้ให้เห็นถึง การดำเนินไปของปฏิกิริยา (reaction pathway) จากจุด P ไปยังจุด Q ผ่านจุด R ที่เรียกว่าสถานะกระตุ้น มีพลังงานสูงสุด และความสูงของจุด R นี้เองเป็นตัวกำหนดพลังงานกระตุ้นเพราะฉะนั้นจากจุด P ผ่านจุด R ไปจุด Q เราสามารถนำไปเขียนกราฟระหว่างพลังงานกับ reaction coordinate เพื่อแสดงให้เห็นกำแพงพลังงาน (energy barrier) คือความสูงของจุด R ได้ตามรูปที่ 2.6

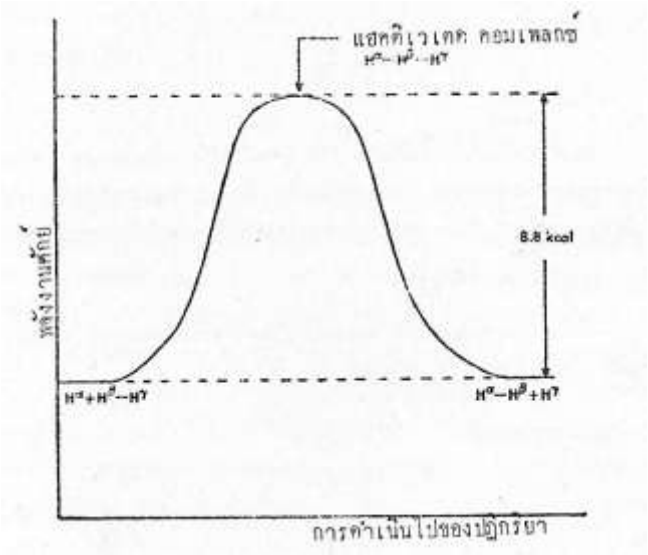


รูปที่ 2.4 แผนภาพพลังงานศักย์สำหรับโมเลกุล $H^{\alpha}\cdots H^{\beta}\cdots H^{\gamma}$ ซึ่งเป็นเส้นตรง
ที่มา: ดัดแปลงจาก ปรีชา พหลเทพ, 2547: 58.



รูปที่ 2.5 potential energy contour diagram สำหรับ linear triatomic molecule $H^{\alpha} \cdots H^{\beta} \cdots H^{\gamma}$

ที่มา: ดัดแปลงจาก ปรีชา พหลเทพ, 2547: 59.



รูปที่ 2.6 กำแพงพลังงาน (energy barrier) สำหรับปฏิกิริยาระหว่างอะตอมไฮโดรเจนกับโมเลกุลไฮโดรเจน

ที่มา: ดัดแปลงจาก ปรีชา พหลเทพ, 2547: 59.

ทฤษฎีอัตราของปฏิกิริยา

ถึงแม้ว่า อัตราของปฏิกิริยาจะได้มาจากการทดลอง เรายังต้องอาศัยทฤษฎีเพื่ออธิบายการเกิดปฏิกิริยาและเพื่อเข้าใจกลไกต่างๆ ของปฏิกิริยาด้วยทฤษฎีพื้นฐานสำหรับอัตราของปฏิกิริยามี 2 ทฤษฎีคือ

1. **ทฤษฎีการเข้าชนกัน** (The Collision theory) เน้นว่าการเกิดปฏิกิริยาเนื่องจากการเข้าชนกันของโมเลกุลที่มีพลังงานสูง และอัตราปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับความถี่ของการเข้าชนกัน

2. **ทฤษฎีสารเชิงซ้อนกัมมันต์ หรือทฤษฎีสถานะแทรนซิชัน หรือทฤษฎีอัตราสัมบูรณ์** (The activated-complex theory or the transition State theory or the absolute rate theory) กล่าวถึงการเข้ารวมกันของตัวทำปฏิกิริยาเกิดเป็นสารที่เรียกว่าสารเชิงซ้อนกัมมันต์ (activated Complex) ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าตัวทำปฏิกิริยามาก แล้วจึงเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ต่อไป

2.4 ทฤษฎีการเข้าชนกัน

(The collision theory)

โดยพิจารณาปฏิกิริยาพื้นฐานระหว่างสองโมเลกุล (bimmolecular elementary reactions) ในวัฏภาคแก๊สดังนี้

$$A + B \rightarrow P$$

ให้ P แทนผลิตภัณฑ์

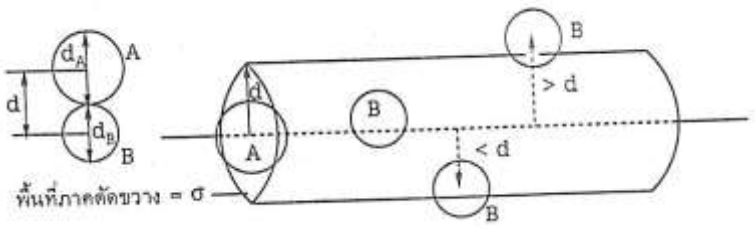
กฎอัตราคือ $$V = K_2[A][B] \qquad (2.13)$$

ทฤษฎีนี้จะคำนวณค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาอันดับสอง (k_2) โดยอาศัยพื้นฐานของทฤษฎีจลน์ของแก๊ส ความถี่ของการเข้าชน สำหรับโมเลกุลเดี่ยว A กับทุกโมเลกุลของ B จะมีค่าดังนี้

$$Z = \sigma \bar{c} N_A[B] \quad \text{เวลา}^{-1} \qquad (2.14)$$

เมื่อ N_A เป็นค่าคงที่อาโวกาโดร [*B*] เป็นความเข้มข้นของ B ในหน่วยโมลาร์ ดังนั้น $N_A[B]$ เป็นจำนวนโมเลกุล B ต่อหน่วยปริมาตร σ เป็นพื้นที่ภาคตัดขวาง (Collision Cross-section) ดังแสดงในรูปที่ 2.7 มีค่าดังนี้

$$\sigma = \pi d^2, \qquad d = \frac{1}{2}(d_A + d_B) \qquad (2.15)$$



รูปที่ 2.7 โมเลกุล A วิ่งเข้าชนกับโมเลกุล B ทุกโมเลกุลที่มีจุดศูนย์กลางอยู่ใน ทรงกระบอกที่มีพื้นที่ภาคตัดขวางเท่ากับ πd^2 เมื่อ $d = \frac{1}{2}(d_A + d_B)$

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 220.

ความเร็วเฉลี่ยสัมพัทธ์ของโมเลกุล A และโมเลกุล (B$\overline{c}_{rel}$) มีค่าเท่ากับ

$$\overline{c}_{rel} = \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{2.16}$$

เมื่อ $$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}$$

ดังนั้นความถี่ของการเข้าชนของ ทุกโมเลกุล A กับโมเลกุล B ทั้งหมดในวัฏภาคแก๊ส จะเท่ากับผลคูณของ Z กับจำนวนโมเลกุลทั้งหมดของ A ให้ความหนาแน่นของการเข้าชน (Collision density), Z_{AB} เป็นความถี่ของการเข้าชน หารด้วยปริมาตรของภาชนะที่บรรจุ เขียนเป็นสมการดังนี้

$$Z_{AB} = zN_A[A] = \sigma \overline{c} N_A^2 [A][B] \tag{2.17}$$

เนื่องจากทั้งโมเลกุล A และ B เคลื่อนที่ แทนค่า $\overline{c}$ ด้วย $\overline{c}_{rel}$ จากสมการ (6.74) ลงในสมการ (2.17) จะได้

$$Z_{AB} = \sigma \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} N_A^2 [A][B] \tag{2.18}$$

Z_{AB} มีหน่วยเป็นจำนวนโมเลกุลต่อหน่วยปริมาตรต่อเวลา กฎอัตราตามทฤษฎีการเข้าชนกันในรูปของอัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของโมเลกุล A ในหน่วยโมลาร์ต่อหน่วยเวลา จะเท่ากับผลคูณของความหนาแน่นของการเข้าชนกับความน่าจะเป็นในการเข้าชนของโมเลกุลที่มีพลังงานมากพอ เขียนเป็นสมการดังนี้

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{Z_{AB} \times f}{N_A} \tag{2.19}$$

ค่าคงที่อาโวกาโดรในสมการ (2.77) ใช้เปลี่ยนหน่วยของอัตราจากจำนวนโมเลกุลต่อหน่วยปริมาตรต่อหน่วยเวลาให้เป็นโมลาร์ต่อหน่วยปริมาตรต่อหน่วยเวลา f คือค่าเศษส่วนของการเข้าชนของโมเลกุลที่มีพลังงานจลน์เท่ากับ หรือสูงกว่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาค่าของ f หาได้จากการกระจายแบบโบลต์ซมันน์ดังนี้

$$f = e^{-E_a/RT} \tag{2.20}$$

แทนค่า Z_{AB} จากสมการ (2.18) และค่า f จากสมการ (2.20) ลงในสมการ (2.19) จะได้

$$-\frac{d[A]}{dt} = \sigma \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} N_A e^{-E_a/RT} [A][B] \tag{2.21}$$

เปรียบเทียบสมการ (2.16) กับสมการ (2.25) จะได้ว่า

$$k_2 = \sigma\left(\frac{8k_BT}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}} N_A e^{-E_a/RT} \qquad (2.22)$$

เมื่อเปรียบเทียบสมการ (2.22) กับสมการอาร์เรเนียส จะเห็นว่าเราสามารคำนวณอาร์เรเนียสแฟกเตอร์ (2.22) ได้จากความถี่ของการเข้าชนของโมเลกุลในวัฏภาคแก๊สค่า k_2 สามารถคำนวณผ่านสมการ (2.22) ได้โดยใช้ค่า σ จากการทดลอง หรือจากตารางค่ารัศมีของโมเลกุล เมื่อเปรียบเทียบค่าอาร์เรเนียสแฟกเตอร์ที่คำนวณกับค่าที่ได้จากกราฟของ ln *k* กับ 1/T ดังตารางที่ 2.2 ดังนี้

ตารางที่ 2.2 ค่าอาร์เรเนียสแฟกเตอร์ของปฏิกิริยาในวัฏภาคแก๊ส

ปฏิกิริยา	A / ($Lmol^{-1}s^{-1}$)		E_a / ($KJ\ mol^{-1}$)	P
	ค่าทดลอง	ค่าทางทฤษฎี		
$2NOCl \longrightarrow 2NO + 2Cl$	9.4×10^{9}	5.9×10^{11}	102.0	0.16
$2ClO \longrightarrow Cl_2 + O_2$	6.3×10^{7}	2.5×10^{11}	0.0	2.5×10^{-3}
$H_2 + C_2H_4 \longrightarrow C_2H_6$	1.24×10^{6}	7.3×10^{11}	180.0	1.7×10^{-6}
$K + Br_2 \longrightarrow KBr + Br$	1.0×10^{12}	2.1×10^{11}	0.0	4.8

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 221.

จากตารางที่ 2.2 พบว่า ค่าจากการทดลองมีค่าน้อยกว่าค่าที่คำนวณจากทฤษฎีการเข้าชน ซึ่งแสดงว่าไม่ใช่เฉพาะพลังงานการเข้าชน ที่เป็นเกณฑ์ใช้พิจารณาเท่านั้น ยังต้องคำนึงถึงเกณฑ์อย่างอื่นด้วยคือทิศทางการเข้าชนของโมเลกุลเรียกว่าแฟกเตอร์สเตอริก (Steric factor) หรือแฟกเตอร์ความน่าจะเป็น (probability factor) โดยใช้พื้นที่ภาคตัดขวาง (σ^*) แทน σ σ^* เป็นพื้นที่ภาคตัดขวางที่เกิดปฏิกิริยา (reactive Crosssection) มีค่าดังนี้

$$\sigma^* = P\sigma \qquad (2.23)$$

เมื่อ P เป็นแฟกเตอร์สเตอริก แทนค่า σ ด้วย σ^* จากสมการ (2.23) ลงในสมการ (2.22) จะได้

$$k_2 = P\sigma\left(\frac{8k_BT}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}} N_A e^{-E_a/RT} \qquad (2.24)$$

P มีค่าประมาณ 0.1 สำหรับโมเลกุลขนาดเล็กและอาจมีค่าต่ำถึง 10^{-3}–10^{5} สำหรับโมเลกุลขนาดใหญ่ แต่ทฤษฎีนี้ไม่สามารถทำนายค่า P และไม่สามารถหาความสัมพันธ์ระหว่างค่า P กับโครงสร้างของโมเลกุล และคุณสมบัติของสารที่เข้าทำปฏิกิริยาได้ค่าของ P จึงเท่ากับอัตราส่วนของค่าคงที่อัตราที่ได้จากการทดลองต่อค่าคงที่อัตราที่ได้จากการคาน 2558 จากทฤษฎีการเข้าชนกัน ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้จะต้องมีทิศทางที่เหมาะสมในการเข้าชนกันระหว่างโมเลกุลของตัวทำปฏิกิริยาสองชนิดเช่น

$$CH_3CH_2CH_2Br + Na \longrightarrow CH_3CH_2CH_2 + NaBr$$

Na อะตอมจะต้องวิ่งเข้าชน $CH_3CH_2CH_2Br$ ทางด้าน $-CH_2Br$ จึงจะเกิดปฏิกิริยา แต่ถ้าเข้าชนอีกด้านหนึ่งจะไม่เกิดปฏิกิริยา

2.5 ทฤษฎีสารเชิงซ้อนกัมมันต์ หรือทฤษฎีสถานะแทรนซิชัน หรือทฤษฎีอัตราสัมบูรณ์ (The activated-complex theory or the transition State theory or the absolute rate theory)

ทฤษฎีการเข้าชนกันมีข้อเสียตรงที่ไม่สามารถที่จะอธิบายเทอมของแฟกเตอร์ความน่าจะเป็น Evring ได้พัฒนาทฤษฎีสารเชิงซ้อนกัมมันต์ (activated-complex theory) ขึ้นโดยอธิบายในระดับโมเลกุลมากขึ้นและคำนวณค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาได้ ใกล้เคียงค่าจริง ทฤษฎีนี้สมมติว่าการเข้าชนกันของตัวทำปฏิกิริยาในลักษณะที่เหมาะสม แล้วเกิดเป็นสารประกอบใหม่ขึ้นเรียกว่า สารเชิงซ้อน-กัมมันต์ (activated Complex) ซึ่งอยู่ในสมดุลกับตัวทำปฏิกิริยา จากนี้สารเชิงซ้อนกัมมันต์จะเกิดย้อนกลับเป็นตัวทำปฏิกิริยาหรือสลายตัวให้ผลิตภัณฑ์ต่อไป ซึ่งเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$A + B \rightleftarrows X^{\neq} \rightarrow \text{ผลิตภัณฑ์}$$

A, B – ตัวทำปฏิกิริยา

$X^{\neq}$ - สารเชิงซ้อนกัมมันต์

โดยสมมติว่าตัวทำปฏิกิริยาอยู่ในสมดุลกับ $X^{\neq}$ เราเขียนค่าคงที่สมดุล ($K^{\neq}$) ได้ดังนี้

$$K^{\neq} = \left(\frac{[X^{\neq}]}{[A][B]} \right) \tag{2.25}$$

$$X^{\neq} = [A][B]K^{\neq} \tag{2.26}$$

อัตรา = อัตราการสลายของสารเชิงซ้อนกัมมันต์ ($X^{\neq}$)

= ความถี่ของการสลาย (v) x ความเข้มข้นของสารเชิงซ้อนกัมมันต์

$$= V[X^{\neq}] \tag{2.27}$$

แทนค่า $[X^{\neq}]$ จากสมการ (2.26) ลงในสมการ (2.27) จะได้

$$\text{อัตรา} = V[A][B]K^{\neq} = k[A][B], \quad k = vK^{\neq} \tag{2.28}$$

จากกลศาสตร์เชิงสถิติ: $$v = \frac{k_B T}{h}$$

K_B - ค่าคงที่โบลต์ซมันน์

h - ค่าคงที่ของพลังค์

T – อุณหภูมิสัมบูรณ์

$$k = \frac{k_B T}{h} K^{\neq} \tag{2.29}$$

ค่า $K^{\neq}$ คำนวณจากคุณสมบัติพื้นฐานทางเคมีเชิงฟิสิกส์ เช่น ความยาวพันธะ มวลอะตอม และความถี่ของการสัน (Vibrational frequencies) ของตัวทำปฏิกิริยา เนื่องจากเราไม่สามารถวัดค่า $K^{\neq}$ ได้โดยตรงจึงต้องหาความสัมพันธ์ระหว่าง $K^{\neq}$ กับคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ที่สามารถทดลองหาค่าได้ดังนี้

$$\Delta G^{\circ} = -RT\ln K^{\neq} \tag{2.30}$$

$$K^{\neq} = e^{\Delta G^{\circ}/RT} \tag{2.31}$$

แทนค่า $K^{\neq}$ จากสมการ (2.31) ลงในสมการ (2.29) จะได้

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta G^{\circ\neq}/RT} \tag{2.32}$$

$\Delta G^{\circ\neq}$ พลังงานอิสระของการก่อกัมมันต์ที่สภาวะมาตรฐาน (standard free energy of activation) ส่วน $\frac{k_B T}{h}$ ไม่ขึ้นกับ A และ B ดังนั้นอัตราจะถูกกำหนดโดย $\Delta G^{\circ\neq}$

$$\Delta G^{\circ\neq} = \Delta H^{\circ\neq} - T\Delta S^{\circ\neq} \tag{2.33}$$

แทนค่า $\Delta G^{\circ\neq}$ จากสมการ (2.33) ลงในสมการ (2.32) จะได้

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^{\circ\neq}/R} e^{-\Delta H^{\circ\neq}/RT} \tag{2.34}$$

$\Delta S^{\circ\neq}$ คือเอนโทรปีของการก่อกัมมันต์ (entropy of activation)

เอนทัลปีของการก่อกัมมันต์ (enthalpy of activation) สมการ (2.34) เป็นสมการทางอุณหพลศาตร์ของทฤษฎีสารเชิงซ้อนกัมมันต์ จากพื้นฐานทางอุณหพลศาสตร์ ค่าเอนทัลปีของการก่อกัมมันต์มีความสัมพันธ์กับพลังงก่อกัมมันต์ดังนี้

$$\Delta H^{\circ\neq} = E_a - RT \text{ (สำหรับของแข็งและของเหลว)} \tag{2.35}$$

$$\Delta H^{\circ\neq} = E_a + (\Delta n^{\neq} - 1)RT \quad \text{(สำหรับแก๊สสมบูรณ์แบบ)} \qquad (2.36)$$

$\Delta n^{\neq}$ คือการเปลี่ยนแปลงของจำนวนโมลที่ตัวทำปฏิกิริยาทุกชนิดเกิดเป็นสารเชิงซ้อนกัมมันต์ แทนค่า $\Delta H^{\circ\neq}$ จากสมการ (2.35) ลงในสมการ (2.34) ดังนี้

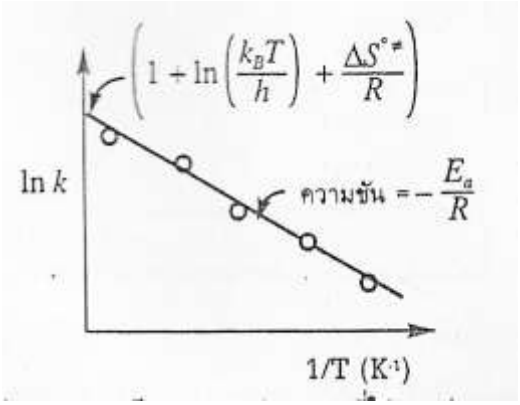
$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^{\circ\neq}/R} e^{-(E_a - RT)/RT} \qquad (2.37)$$

$$\therefore \quad k = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^{\circ\neq}/R} e^{-(E_a - RT)/RT} \quad \text{(สำหรับปฏิกิริยาของแข็งหรือของเหลว)} \qquad (2.38)$$

เมื่อทราบค่า E_a ของปฏิกิริยาก็สามารถหาค่า $\Delta H^{\circ\neq}$ ได้โดยการเขียนกราฟจากลอการิทึมธรรมชาติของสมการ (2.38) ดังนี้

$$k = 1\left(+ \ln\left(\frac{k_B T}{h}\right) + \frac{\Delta S^{\circ\neq}}{R}\right) - \frac{E_a}{R}\frac{1}{T} \qquad (2.39)$$

ค่าของ $\Delta S^{\circ\neq}$ สำหรับปฏิกิริยาของของแข็งหรือของเหลว หาได้จากจุดตัดของกราฟของ lnK กับ $\frac{1}{T}$ ดังรูป



รูปที่ 2.8 กราฟของ lnK กับ $\frac{1}{T}$ เป็นกราเส้นตรงที่ใช้หาค่า $\Delta S^{\circ\neq}$ ของปฏิกิริยาของแข็งหรือของเหลว

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 223.

แทนค่า จากสมการ (2.36) ลงในสมการ (2.34) จะได้

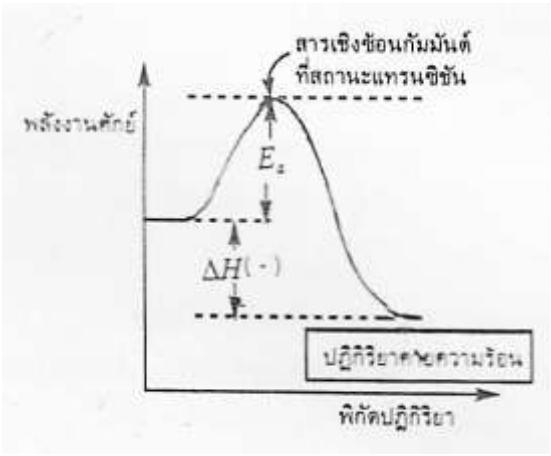
$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^{\circ\neq}/R} e^{-(\Delta n^{\neq} - 1)} e^{-E_a/RT} \quad \text{(สำหรับปฏิกิริยาแก๊ส)} \qquad (2.40)$$

เปรียบเทียบค่าอาร์เรเนียสแฟกเตอร์ กับสมการ (2.32) และสมการ (2.34)

$$A = PZ \qquad = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^{\circ \neq / R}} \qquad = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^{\circ \neq / R} e^{-(\Delta n^{\neq} - 1)}} \qquad (2.41)$$

(ของแข็งหรือของเหลว) (แก๊ส)

สมการ (2.41) เป็นการใช้ทฤษฎีคำนวณหาค่าอาร์เรเนียสแฟกเตอร์ (A) ค่าแฟกเตอร์ของความน่าจะเป็น (P) จะเป็นฟังก์ชันของเอนโทรปีของการก่อกัมมันต์ ($\Delta S^{\circ \neq}$) ส่วน $\frac{k_B T}{h}$ เป็นค่าคงที่แต่ละอุณหภูมิ สำหรับแผนภาพพลังงานศักย์ (potential energy diagrams) ของการเกิดปฏิกิริยาทั่วไปแบบคายความร้อน หรือดูดกลืนความร้อนแสดงในรูป 2.9 และ รูป 2.10



รูปที่ 2.9 แผนภาพพลังงานศักย์สำหรับปฏิกิริยาคายความร้อน

ที่มา: ดัดแปลงจาก อรวรรณ ศิริโชติ, 2549: 224.

จากแผนภาพพลังงานศักย์สารเชิงซ้อนกัมมันต์จะมีพลังงานสูงสุดเรียกสภาวะที่จุดนี้ว่า **สถานะแทรนซิชัน** (Transition state)

สรุป

ค่าคงที่อัตราเปลี่ยนแปลงไปอย่างไรเมื่ออุณหภูมิและพลังงานก่อกัมมันต์ (ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา) เปลี่ยนไป จากสมการนี้ไม่ได้เช่นกัน แต่มีสมการอยู่สมการหนึ่งที่สามารถบอกความสัมพันธ์ของสามตัวแปรนี้ได้ นั่นคือ สมการอาร์เรเนียส (Arrhenius equation)

จากการสังเกต เราจะเห็นได้ว่า ค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาส่วนใหญ่จะเป็นไปตาม สมการของอาร์เรเนียส $k = A^{-E_a/RT}$ ถ้าเราเขียนสมการให้อยู่ในรูปลอกาลิทึมธรรมชาติ จะได้ว่า $\ln k = \ln k\ A^{-E_a/RT}$ หรือ $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$ ถ้าเราเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ln k กับ 1/T จะได้กราฟเป็นเส้นตรง และมีค่าความชันเท่ากับ -Ea/R และมีจุดตัดแกน ln k ที่จุด ln k = ln A

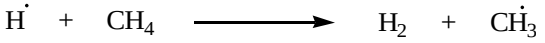
พลังงานกระตุ้น (activation energy) คือ พลังงานน้อยที่สุดซึ่งอนุภาคของสารจะต้องได้รับเพิ่ม เพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีได้ในการเกิดปฏิริยาเคมีจำเป็นต้องใช้พลังงานกระตุ้น เนื่องจากพลังงานดังกล่าวจะทำให้อนุภาคของสารที่เข้าทำปฏิกิริยามีการเปลี่ยนแปลงดังนี้ อนุภาคของสารจะเคลื่อนที่เร็วขึ้น เนื่องจากได้รับพลังงานเพิ่มขึ้น โอกาสที่อนุภาคชนกันในตำแหน่งที่เหมาะสมจะมีมากขึ้น ทำให้มีพลังงานเพียงพอที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีได้ทุกครั้งที่มีการชนกันของอนุภาคของสารตั้งต้น ไม่จำเป็นต้องเกิดปฏิกิริยาเสมอไป ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับทิศทางที่ชน ตำแหน่งที่ชน ความแรงที่ชน หากชนในทิศทางและตำแหน่งที่เหมาะสมหรือชนกันด้วยพลังงานไม่สูงพอ ผลของการชนกันย่อมไม่เกิดสารใหม่ (ไม่เกิดปฏิกิริยา)ปฏิกิริยาเคมีที่ต้องใช้พลังงานกระตุ้นมากเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้ยาก แต่ปฏิกิริยาเคมีที่ใช้พลังงานกระตุ้นน้อยเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้ง่าย

Potential-energy Surfaces เป็นการศึกษาพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาเคมี เราจะใช้วิธีการพิจารณา potential energy surfaces ซึ่งวิธีการนี้เรากระทำโดยการเขียนกราฟระหว่างพลังงานกับระยะห่างระหว่างอะตอม (interatomic distance) ในแอกติเวเตดคอมเพลกซ์ ถ้าในปฏิกิริยามีเพียงสองอะตอม กราฟระหว่างพลังงานศักย์ (potential energy) กับระยะห่างระหว่างอะตอม จะเป็นสองมิติ และกราฟที่ได้ก็จะเป็น potential energy curve ของอะตอมโมเลกุลคู่ (diatomic molecule)ในกรณีที่มีอะตอมมากกว่า 2 ขึ้นไป เป็น polyatomic molecule พิจาณาในกรณีมี 3 อะตอมการจะสร้าง potential energy surfaces โดยการเขียนกราฟระหว่างพลังงานกับระยะห่างระหว่างอะตอม ซึ่งอาจจะมีระยะ A-B, B-C และ A-C.

ทฤษฎีการเข้าชนกัน (The Collision theory) เน้นว่าการเกิดปฏิกิริยาเนื่องจาก การเข้าชนกันของโมเลกุลที่มีพลังงานสูง และอัตราปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับความถี่ของการ เข้าชนกัน ส่วนทฤษฎีสารเชิงซ้อนกัมมันต์ หรือทฤษฎีสถานะแทรนซิชัน หรือทฤษฎีอัตราสัมบูรณ์ (The activated-complex theory or the transition State theory or the absolute rate theory) กล่าวถึงการเข้ารวมกันของตัวทำปฏิกิริยาเกิดเป็น สารที่เรียกว่า สารเชิงซ้อนกัมมันต์ (activated Complex) ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าตัวทำปฏิกิริยามาก แล้วจึงเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ต่อไป

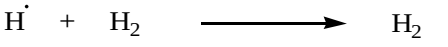
แบบฝึกหัด

1. จงคำนวณหาค่าเอนโทรปีของการกระตุ้น ฉ ของปฏิกิริยา



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

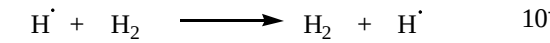
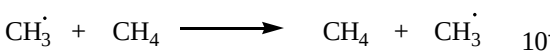
2. จงใช้ทฤษฎีอัตราสมบูรณ์คำนวณค่า preexponential factor สำหรับค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยา



ที่ 500 K โดยสมมติว่าแอคติเสเตดคอมเพลกซ์เป็นเส้นตรง และอะตอมอยู่ห่างกัน 1.8 x 10^{-10} เมตร และหาค่า partition function ของการ vibrate เท่ากับ 1

3. ในการทดลองหาค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยา $2HI \longrightarrow H_2 + I_2$ พบว่าการทดลองที่ 556 K ได้ค่าคงที่อัตรา 3.52 x 10^{-7} L· $mol^{-1} \cdot s^{-1}$ ถ้าเปลี่ยนเป็นที่ 781 K ได้ค่าคงที่อัตรา 3.95 x 10^{-7} L· $mol^{-1} \cdot s^{-1}$ จงคำนวณหาพลังงานกระตุ้นและค่าแฟคเตอร์แห่งความถี่ของปฏิกิริยานี้

4. จงคำนวณหาค่า $\Delta S^{\neq}$ จาก preexponential factor ของปฏิกิริยาสองโมเลกุลข้างล่างนี้ที่อุณหภูมิห้อง

	A ($cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)
	$10^{-14.7}$
	$10^{-11.8}$
	$10^{-10.7}$

5. ในปฏิกิริยาอันดับหนึ่งของการสลายตัวของแก๊สโพรพิลีนออกไซด์ $\Delta H^{\#}$ = 56.9 kcal· mol^{-1} และ $\Delta S^{\neq}$ = 6 cal· $K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ที่ 285 ^{o}C จงคำนวณ
   1) แฟคเตอร์แห่งความถี่ A
   2) ค่าคงที่อัตราที่ 285 ^{o}C
6. ค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งในการสลายตัวของ C_2H_5Br (g) มีค่าเป็น (3.8 x $10^{14} \cdot s^{-1}$) $e^{-55,000/RT}$ โดยที่ค่าพลังงานกระตุ้นมีหน่วยเป็น cal· mol^{-1}ที่ 500 ^{o}C จงคำนวณ
   1) $\Delta H^{\neq}$
   2) $\Delta S^{\neq}$
7. ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ $[CH_2]_6C$ CH_3Cl ในเอธานอล เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง ค่าคงที่อัตรา ทำการทดลองโดย H.C. Brown และ M. Borkowski ได้ผลตามตาราง

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

1) จงเขียนกราฟระหว่าง log k กับ 1/t
2) จงคำนวณหาพลังงานกระตุ้น
3) จงคำนวณ preexponential factor

8. จงคำนวณค่า $\Delta S^{\neq}$ และ $\Delta H^{\#}$ สำหรับปฏิกิริยาการสลายตัวของ N_2O_5 ที่ความดันสูง ปฏิกิริยานี้เป็นอันดับหนึ่ง มีค่าคงที่อัตราเท่ากับ 3.35×10^{-5} sec^{-1} ที่ 25 ^{o}C และ 0.048 sec^{-1} ที่ 65 ^{o}C

9. ค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาอันดับสอง $CH_3CHO + I_2 \longrightarrow CH_4 + CO + I_2$ เปลี่ยนไปตามอุณหภูมิดังตาราง

T ^{o}C	630	645	660	675	695
k ($dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$)	12	22	41	76	140

จงคำนวณหาค่า A และพลังงานกระตุ้น และใช้ทฤษฎีอัตราสัมบูรณ์ คำนวณหาค่า $\Delta S^{\neq}$

10. ค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาโมเลกุลเดี่ยว เป็น 4.14×10^{-4} s^{-1} ที่ 404 K ถ้ากำหนดให้พลังงานกระตุ้นเป็น 108 k $J \cdot mol^{-1}$ คำนวณหาเอนโทรปีของการกระตุ้นที่อุณหภูมินี้

เอกสารอ้างอิง

นภดล ไชยคา. สุดจิต สงวนเรืองและคณะ. (2548)**. เคมีทั่วไปเล่ม 3.** กรุงเทพ ฯ: วี.เจ.พริ้นติ้ง.

ปรีชา พหลเทพ. (2457)**. เคมีฟิสิกัล 2**. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยรามคำแหง.

สุดจิต สงวนเรืองและคณะ. (2548)**. เคมีทั่วไปเล่ม 3.** กรุงเทพ ฯ: วี.เจ.พริ้นติ้ง.

สถาบันส่งเสริมการสอนวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี. (2547). **คู่มือครูสาระการเรียนรู้พื้นฐาน และเพิ่มเติม เคมีเล่ม 3**. กรุงเทพ ฯ: โรงพิมพ์คุรุสภา.

สถาบันส่งเสริมการสอนวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี. (2547). **เคมีเล่ม 3**. กรุงเทพ ฯ: โรงพิมพ์คุรุสภา.

อรวรรณ ศิริโชติ. (2549). **เคมีเชิงฟิสิกส์เบื้องต้น.** สงขลา: ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.

Brady, J.E. (1990)., **Genneral Chemistry.** John Wiley and Sons, New York .

Brady J.E. and Holum J.R., (1993). **Chemistry** : The Study of Matter and Its Changes, John Wiley and Sons, New York.

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.

Goldberg D.E., (1989). **Schaum' s 3000 Solved Problems in Chemistry**, Mc Graw-Hill.