

6.1 สมดุลเคมี

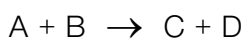
การเปลี่ยนแปลงที่ผันกลับได้เป็นปฏิกิริยาที่ไม่สมบูรณ์ในทางใดทางหนึ่ง หมายถึงการเปลี่ยนแปลงที่มีทั้งการเปลี่ยนแปลงไปข้างหน้า (สารตั้งต้นเปลี่ยนเป็นสารผลิตภัณฑ์) และการเปลี่ยนแปลงย้อนกลับ (สารผลิตภัณฑ์เปลี่ยนกลับมาเป็นสารตั้งต้น)

ปฏิกิริยาโดยทั่วไป สารตั้งต้น A และ B ทำปฏิกิริยากันเกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์ C และ D ในทำนองกลับกันสารผลิตภัณฑ์ C และ D สามารถทำปฏิกิริยากัน กลับมาเป็นสาร A และ B ดังสมการ

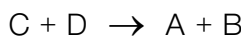


ในปฏิกิริยาผันกลับได้จะประกอบด้วยปฏิกิริยา 2 ชนิด คือ

1) ปฏิกิริยาไปข้างหน้า (forward reaction) หรือเรียกว่า ปฏิกิริยาดำเนินไปทางขวา ซึ่งทิศทางเครื่องหมายลูกศร ($\rightarrow$) จะชี้ไปทางขวาของสมการเคมี



2) ปฏิกิริยาย้อนกลับ (backward reaction) หรือเรียกว่า ปฏิกิริยาดำเนินไปทางซ้าย แต่โดยทั่วไปในการเขียนสมการเคมีมักเขียนทิศทาง (เครื่องหมายลูกศร) การเกิดปฏิกิริยาไปทางขวาของสมการเคมี ดังนั้น ปฏิกิริยาย้อนกลับจึงเขียนได้เป็น



ในการอธิบายการเปลี่ยนแปลงที่ผันกลับได้ เมื่อเริ่มต้นก่อนเกิดปฏิกิริยา ระบบจะมีเพียงสารตั้งต้น A และ B เท่านั้น สารผลิตภัณฑ์ C และ D ยังไม่เกิดขึ้น เมื่อเริ่มทำปฏิกิริยา สาร A และ B จะค่อยๆ ลดลง ในขณะที่สารผลิตภัณฑ์ C และ D จึงค่อยๆ เริ่มเพิ่มขึ้น จนกระทั่ง อัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าและย้อนกลับเท่ากัน ซึ่ง ณ ภาวะนี้ เรียกว่า ภาวะสมดุล (equilibrium state)

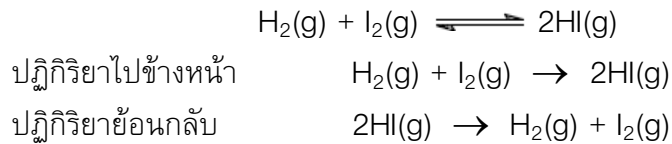
6.1.1 ภาวะสมดุล

ในปฏิกิริยาผันกลับได้ สารตั้งต้นเปลี่ยนไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ไม่ได้ทั้งหมด เมื่อเวลาผ่านไประยะหนึ่งความเข้มข้นของสารตั้งต้นจะไม่ลดลงอีก ในระบบจะมีทั้งสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ผสมกันอยู่เป็นผลให้แนวโน้มที่สารตั้งต้นจะเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์จะเท่ากับแนวโน้มที่ผลิตภัณฑ์จะเปลี่ยนเป็นสารตั้งต้น ที่เรียกว่า ภาวะสมดุล

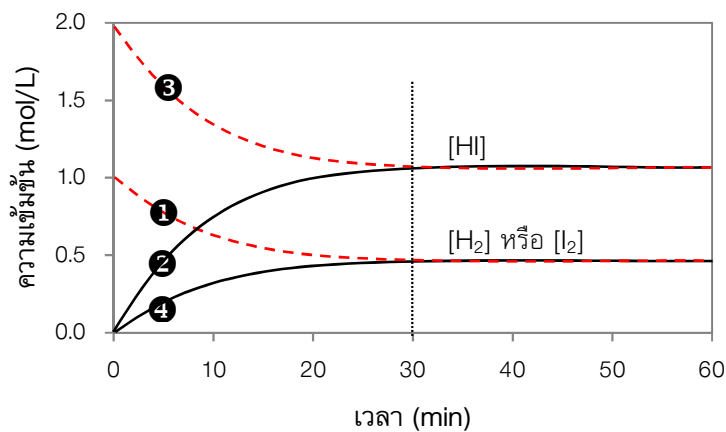
ณ ภาวะสมดุล อัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าจะเท่ากับอัตราการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ หรืออาจกล่าวอีกอย่างคือ ความเข้มข้นของทั้งสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์คงที่ ไม่เปลี่ยนแปลงตามเวลา

ณ ภาวะสมดุล ระบบจะคงที่ ซึ่งไม่สามารถสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงใดๆ ได้ แต่ความจริงระบบยังคงมีการเปลี่ยนแปลงอยู่ตลอดเวลา แต่การเปลี่ยนแปลงนั้นเกิดขึ้นในอัตราที่เท่ากัน เรียกภาวะสมดุลที่ระบบยังคงมีการเปลี่ยนแปลงอยู่ตลอดเวลาว่า สมดุลไดนามิก หรือสมดุลพลวัต (dynamic equilibrium)

ตัวอย่างปฏิกิริยาการรวมตัวระหว่างแก๊ส H_2 และ I_2 เป็นแก๊ส HI ดังปฏิกิริยา

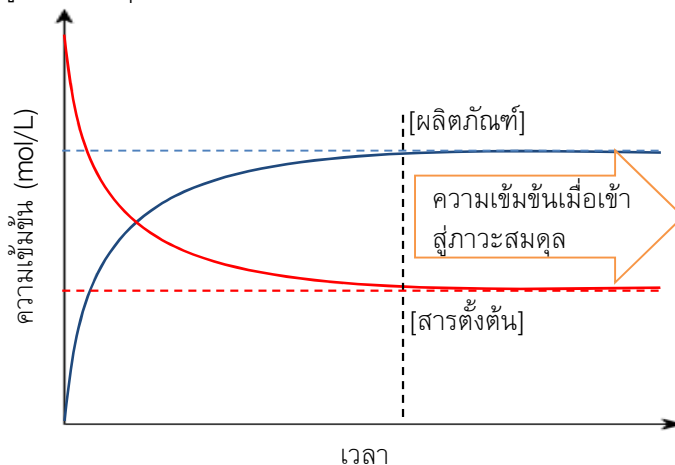


ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารในปฏิกิริยาการเกิดของ HI เทียบกับเวลา แสดงดังภาพที่ 6.1 พิจารณาจากการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้า ความเข้มข้นของสารตั้งต้น H_2 และ I_2 (เส้น ❶) ลดลง ในขณะที่สารผลิตภัณฑ์ HI (เส้น ❷) เกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว กล่าวคือ การรวมตัวกันของ H_2 และ I_2 เป็น HI นั้นเกิดขึ้นได้มาก การเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์เริ่มคงที่เมื่อเวลาตั้งแต่ 30 นาที เป็นต้นไป แสดงว่า ณ จุดนั้นเป็นต้นไป สารตั้งต้นไม่ลดลงและสารผลิตภัณฑ์ไม่เพิ่มขึ้น ในทางกลับกัน เมื่อเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ สารผลิตภัณฑ์ HI สลายตัวเป็น H_2 และ I_2 ความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์ [HI] (เส้น ❸) จะลดลงอย่างมาก ในขณะที่การเกิดของ H_2 และ I_2 (เส้น ❹) เกิดได้ช้าและน้อย



ภาพที่ 6.1 กราฟแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยพิจารณาความเข้มข้นสารเทียบกับเวลา

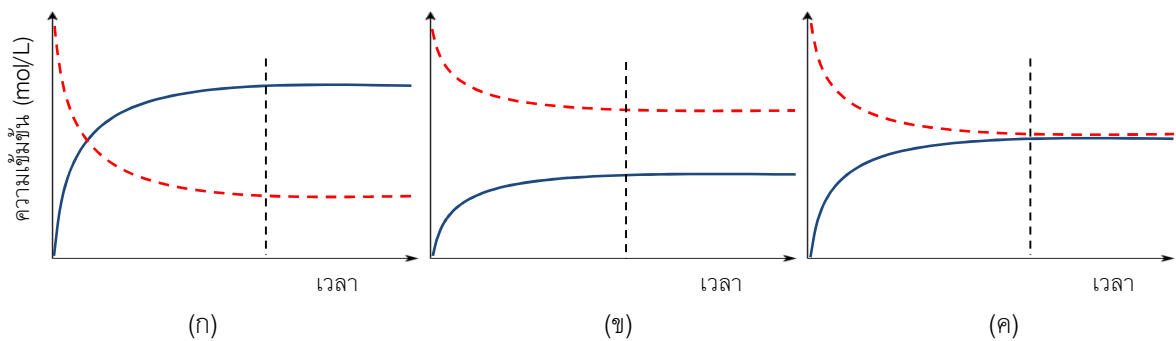
จากตัวอย่างข้างต้น เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไประยะหนึ่ง ณ ภาวะสมดุล ความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นจะไม่เปลี่ยนแปลง เนื่องจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าจะเท่ากับอัตราการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ ภาพที่ 6.2 เป็นกราฟอย่างง่ายแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารกับเวลาเมื่อปฏิกิริยาเข้าสู่ภาวะสมดุล



ภาพที่ 6.2 ความเข้มข้นของสารเมื่อเข้าสู่ภาวะสมดุล

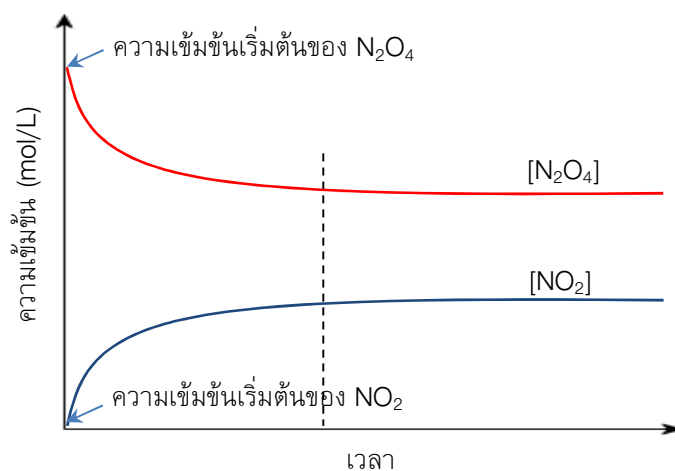
ณ ภาวะสมดุล ความเข้มข้นของสารทุกตัวในระบบมีค่าคงที่ ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นกับสารผลิตภัณฑ์ (ภาพที่ 6.3) ซึ่งสรุปได้ว่า ก่อนเกิดปฏิกิริยา ความเข้มข้นของสารตั้งต้นมีจำนวนมาก แต่ความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์เป็นศูนย์ (เพราะยังไม่เกิดปฏิกิริยา) แต่เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป ความเข้มข้นของสารตั้งต้นจะลดลง ในขณะที่ความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้น จนกระทั่งถึงภาวะสมดุล ความเข้มข้นของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์จะคงที่ เมื่อพิจารณาความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่เหลือและสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ณ ภาวะสมดุล อาจเกิดขึ้นได้ 3 ลักษณะคือ

- 1) ความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์มากกว่าความเข้มข้นของสารตั้งต้น (ภาพที่ 6.3 ก)
- 2) ความเข้มข้นของสารตั้งต้นมากกว่าความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์ (ภาพที่ 6.3 ข)
- 3) ความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์และความเข้มข้นของสารตั้งต้นเท่ากันในระบบ (ภาพที่ 6.3 ค)



ภาพที่ 6.3 แสดงความเข้มข้นของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ในระบบ ณ ภาวะสมดุล

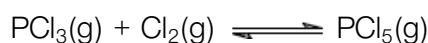
ปฏิกิริยาการสลายตัวของ N_2O_4 เป็น NO_2 ดังสมการ $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ เขียนกราฟแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยา ดังภาพที่ 6.4 เมื่อเข้าสู่ภาวะสมดุลความเข้มข้นของ N_2O_4 และ NO_2 คงที่ไม่เปลี่ยนแปลง โดยที่ในระบบจะมีความเข้มข้นของ N_2O_4 มากกว่า NO_2 แสดงได้ว่า ณ ภาวะสมดุลค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาดังกล่าวมีค่าน้อย ซึ่งบอกได้ว่าปฏิกิริยานี้ดำเนินไปทางขวาได้น้อย



ภาพที่ 6.4 แสดงภาวะสมดุลของปฏิกิริยาการสลายตัวของ N_2O_4

6.1.2 ค่าคงที่สมดุล

ในปี ค.ศ.1864 กุลด์เบิร์ก (Cato Maximilion Guldberg) และวาเก (Peter Waage) นักเคมีชาวนอร์เวย์ ได้ศึกษาปฏิกิริยาระหว่างฟอสฟอรัสไตรคลอไรด์ (PCl_3) กับแก๊สคลอรีน (Cl_2) ดังสมการ



และพบว่าความเข้มข้นของสารทั้งสองเปลี่ยนแปลงไปที่ภาวะสมดุล (อุณหภูมิ 25°C) ดังตารางที่ 6.1

ตารางที่ 6.1 ความเข้มข้นของสาร ณ ภาวะสมดุล

$[\text{PCl}_3]$	$[\text{Cl}_2]$	$[\text{PCl}_5]$	$\frac{[\text{PCl}_5]}{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}$
0.604	0.566	5.30	15.5
1.04	1.06	17.20	15.6
1.64	1.00	24.20	15.7

จากตารางที่ 6.1 ค่าอัตราส่วนของ $\frac{[\text{PCl}_5]}{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}$ ที่เกิดจาก $[\text{PCl}_3]$ และ $[\text{Cl}_2]$ ที่มีความเข้มข้นไม่

เท่ากัน มีค่าเท่ากันหรือใกล้เคียงกันมาก จึงเรียกอัตราส่วนนี้ว่า ค่าคงที่สมดุล (equilibrium constant, K) ค่าคงที่สมดุลใช้อธิบายความสัมพันธ์ของอัตราส่วนระหว่างสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ที่อยู่ในระบบนั้นๆ ณ ภาวะสมดุล โดยสรุปได้ว่า ณ อุณหภูมิคงที่ “อัตราส่วนระหว่างผลคูณความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์กับผลคูณความเข้มข้นของสารตั้งต้นจะมีค่าคงที่ เมื่อความเข้มข้นของแต่ละสารมีเลขยกกำลังเท่ากับเลขสัมประสิทธิ์จำนวนโมลของสารนั้น”

ดังนั้น สมการค่าคงที่สมดุล จึงเขียนได้โดยนำผลคูณของความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์หารด้วยผลคูณของความเข้มข้นของสารตั้งต้น โดยที่ความเข้มข้นของสารแต่ละชนิด ยกกำลังด้วยเลขสัมประสิทธิ์จำนวนโมลของสารนั้น

เมื่อพิจารณาจากปฏิกิริยาเคมีทั่วๆ ไป สาร A จำนวน a โมลทำปฏิกิริยากับสาร B จำนวน b โมลเกิดสารผลิตภัณฑ์ C จำนวน c โมล และ D จำนวน d โมล ดังสมการทั่วไป



เมื่อ A และ B = สารตั้งต้น

C และ D = สารผลิตภัณฑ์

a, b, c และ d = เลขสัมประสิทธิ์จำนวนโมลของสาร A, B, C และ D ตามลำดับ

k_f และ k_r = ค่าคงที่ของปฏิกิริยาไปข้างหน้าและย้อนกลับ ตามลำดับ

อัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้า (r_f) เขียนได้ดังนี้

$$r_f = k_f[\text{A}]^a[\text{B}]^b \quad \text{.....(6.2)}$$

อัตราการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ (r_r) เขียนได้ดังนี้

$$r_r = k_r[\text{C}]^c[\text{D}]^d \quad \text{.....(6.3)}$$

ณ ภาวะสมดุล อัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าเท่ากับอัตราการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ ดังนั้น

$$k_f[A]^a[B]^b = k_r[C]^c[D]^d \quad \text{.....(6.4)}$$

$$\frac{k_f}{k_r} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \quad \text{.....(6.5)}$$

เนื่องจากค่า k_f และ k_r เป็นค่าคงที่ของอัตราของปฏิกิริยาไปข้างหน้าและปฏิกิริยาย้อนกลับ ตามลำดับ จึงกำหนดให้ $\frac{k_f}{k_r} = K_c$

ค่า K_c เป็นค่าคงที่สมดุลที่คิดจากความเข้มข้นของสาร ณ ภาวะสมดุล ในการเขียนค่าคงที่สมดุล อาจเขียน K แทนนั้น (ซึ่งในกรณีนี้ที่เขียน K ให้หมายความว่าคือ K_c)

$$K_c = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \quad \text{.....(6.6)}$$

เมื่อ K_c = ค่าคงที่สมดุล

$[C]$ และ $[D]$ = ความเข้มข้นของสาร C และ D ตามลำดับ (mol/L)

$[A]$ และ $[B]$ = ความเข้มข้นของสาร A และ B ตามลำดับ (mol/L)

a, b, c และ d = เลขสัมประสิทธิ์จำนวนโมลของสาร A, B, C และ D ตามลำดับ

ค่า K_c บอกให้ทราบถึงทิศทางการดำเนินไปของปฏิกิริยาเมื่อเข้าสู่ภาวะสมดุล เนื่องจากค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาเป็นอัตราส่วนระหว่างความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์กับความเข้มข้นของสารตั้งต้น ณ ภาวะสมดุล ที่อุณหภูมิหนึ่งๆ ดังนั้น

ถ้าค่า K_c มีค่ามาก แสดงว่า ณ ภาวะสมดุลมีสารผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นมาก นั่นคือ ก่อนถึงภาวะสมดุล ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้ามากกว่าปฏิกิริยาย้อนกลับ

ถ้าค่า K_c ค่าน้อย แสดงว่า ณ ภาวะสมดุลมีสารผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นน้อย นั่นคือ ก่อนถึงภาวะสมดุล ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าน้อยกว่าปฏิกิริยาย้อนกลับ

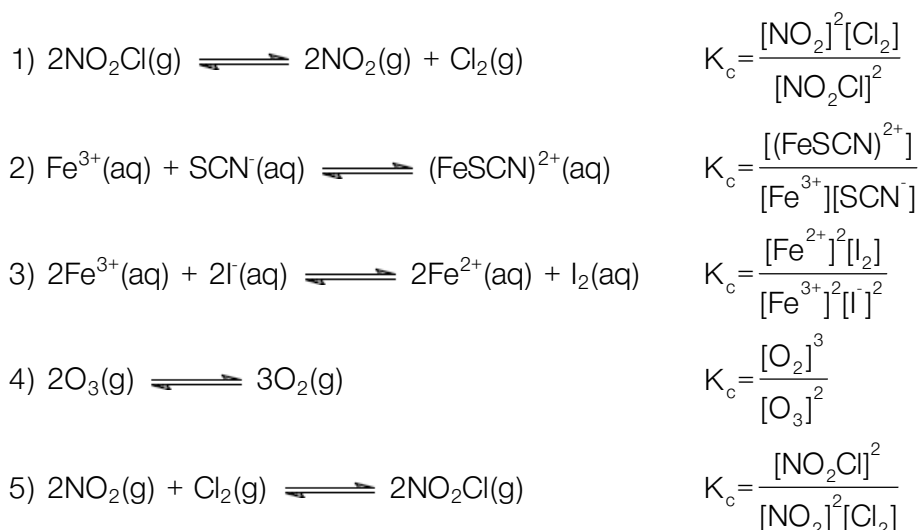
ข้อสังเกตเกี่ยวกับค่า K_c

1) หน่วยของค่า K_c ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนระหว่างผลคูณความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์กับผลคูณความเข้มข้นของสารตั้งต้น

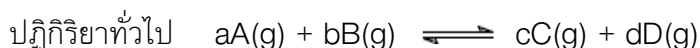
2) เครื่องหมาย [] เรียกว่า เครื่องหมายความเข้มข้นของสาร ณ ภาวะสมดุล มีหน่วยเป็น โมลต่อลิตร (mol/L) ดังนั้น สูตรเคมีใดๆ ที่อยู่ในเครื่องหมาย [] หมายถึง สารละลายนั้นมีความเข้มข้นในหน่วย mol/L เสมอ

3) ค่า K_c ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ดังนั้น เมื่อเขียนค่า K_c ต้องระบุอุณหภูมิเสมอ

4) สมการค่า K_c จะเขียนสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ทุกตัวที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาเคมี ยกเว้นสารที่มีสถานะเป็นของแข็ง และของเหลว

ตัวอย่าง 6.1 การเขียนสมการค่าคงที่สมดุล (K_c)**ค่าคงที่สมดุลในรูปความดันแก๊ส**

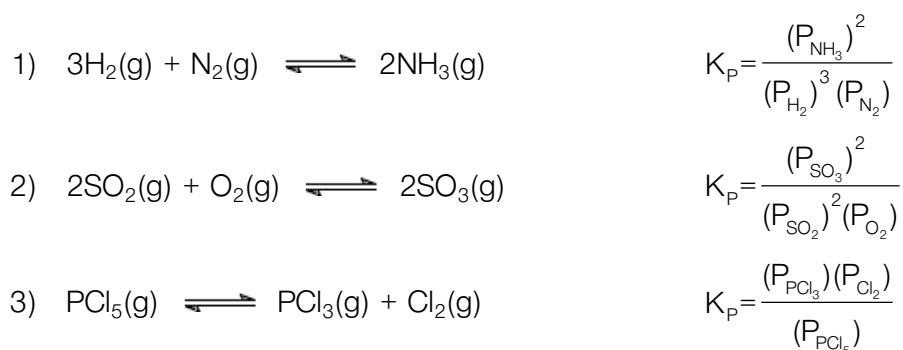
จากสมการ (6.6) ค่าคงที่สมดุลแสดงในรูปความเข้มข้นของสาร ซึ่งใช้สัญลักษณ์ K_c (ซึ่ง c มาจาก concentration) แต่สำหรับปฏิกิริยาเคมีของสารที่อยู่ในสถานะแก๊สการวัดความเข้มข้นของแก๊สทำได้ยาก การวัดความดันของแก๊สจะทำได้ง่ายและสะดวกกว่า ดังนั้น อาจเขียนสมการค่าคงที่สมดุลในรูปความดันแก๊ส (K_p) แทนสมการค่า K_c

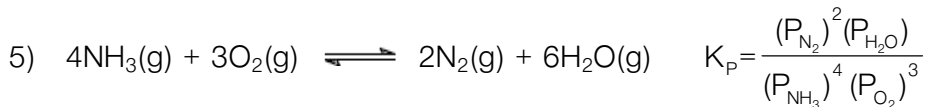


เนื่องจากสารทั้งหมดมีสถานะเป็นแก๊ส สามารถเขียนค่าคงที่สมดุลในรูปความดันแก๊ส (K_p) คือ

$$K_p = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b} \quad \text{.....(6.7)}$$

หลักการเขียนสมการค่า K_p เขียนเช่นเดียวกับสมการค่า K_c แต่เขียนอักษร P เพื่อระบุว่าเป็นความดันแก๊ส ณ ภาวะสมดุล และในการคำนวณค่าคงที่สมดุลต้องใช้ความดันที่ภาวะสมดุลของแก๊สนั้นๆ

ตัวอย่าง 6.2 การเขียนสมการค่าคงที่สมดุลในรูปความดัน (K_p)



หลักการเขียนค่าคงที่สมดุล

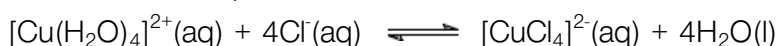
ในกรณีที่สมดุลในสารละลายมีแก๊สเข้าทำปฏิกิริยาด้วย สามารถใช้ความเข้มข้นของสารละลายกับความดันแก๊สในสมการค่าคงที่สมดุลปนกันได้ เช่น



เขียนค่าคงที่สมดุลได้เป็น

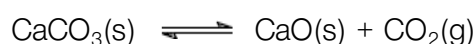
$$K = \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{H}^+]^2}{[\text{Fe}^{3+}]^2 (P_{\text{H}_2})}$$

สมดุลเอกพันธ์ (homogeneous) คือภาวะสมดุลที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาที่มีสารทั้งหมดอยู่ในวัฏภาค (phase) เดียวกันทั้งหมด ตัวอย่างในสมดุลของสารละลายที่มีของเหลวปนอยู่ จะไม่นำความเข้มข้นของของเหลวมาคิดในสมการค่าคงที่สมดุล เช่น



สมการค่าคงที่สมดุลเขียนได้ดังนี้ $K_c = \frac{[\text{CuCl}_4^{2-}]}{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}][\text{Cl}^-]^4}$

สมดุลวิวิธพันธ์ (heterogeneous) คือ ภาวะสมดุลที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาที่มีสารอยู่ในวัฏภาคต่างกัน เช่นในปฏิกิริยาอาจมีสถานะของแข็ง หรือของเหลว อยู่รวมกับแก๊ส เช่น



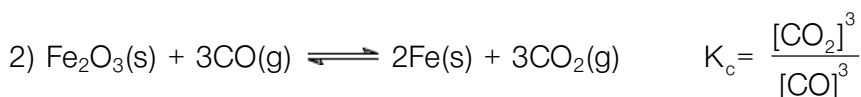
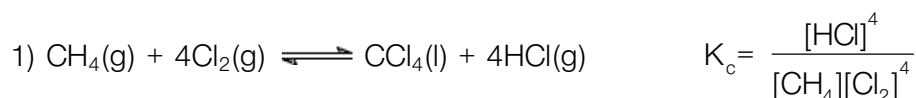
สมดุลประเภทนี้จะไม่นำสารในสถานะของแข็งมาเขียนในสมการค่าคงที่สมดุล ให้ถือความเข้มข้นของของแข็งมีค่าคงที่ ดังนั้น จึงเขียนสมการค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยานี้ได้ดังนี้

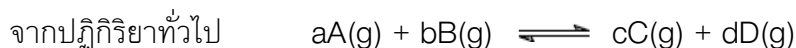
$$K_c = [\text{CO}_2]$$

หรือ

$$K_P = P_{\text{CO}_2}$$

ตัวอย่าง 6.3 เขียนสมการค่าคงที่สมดุล (K_c)



ความสัมพันธ์ระหว่าง K_p กับ K_c 

จากสมการแก๊สอุดมคติ $PV = nRT$ (6.8)

พิจารณาสาร A $P_A V = n_A RT$ (6.9)

$$P_A = \left(\frac{n_A}{V} \right) RT \quad \text{.....(6.10)}$$

เมื่อ $\frac{n_A}{V}$ คือจำนวนโมลของสาร A ต่อปริมาตร ซึ่งก็คือ ความเข้มข้นของ A เขียนแทนด้วย $[A]$

ดังนั้น สมการ (6.10) เขียนได้เป็น

$$P_A = [A]RT \quad \text{.....(6.11)}$$

ในทำนองเดียวกัน จากสมการ (6.11) สำหรับสาร B, C และ D จะได้เป็น $P_B = [B]RT$, $P_C = [C]RT$ และ $P_D = [D]RT$ ตามลำดับ เมื่อแทนค่าความดันของสาร A, B, C และ D ลงในสมการ (6.7) จะได้

$$K_p = \frac{([C]RT)^c ([D]RT)^d}{([A]RT)^a ([B]RT)^b} \quad \text{.....(6.12)}$$

$$K_p = \frac{[C]^c [D]^d (RT)^c (RT)^d}{[A]^a [B]^b (RT)^a (RT)^b} \quad \text{.....(6.13)}$$

$$K_p = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} (RT)^{(c+d)-(a+b)} \quad \text{.....(6.14)}$$

$$K_p = K_c (RT)^{(c+d)-(a+b)} \quad \text{.....(6.15)}$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad \text{.....(6.16)}$$

หรือ $K_c = K_p (RT)^{-\Delta n} \quad \text{.....(6.17)}$

เมื่อ Δn = ผลต่างจำนวนโมลของแก๊สที่เป็นสารผลิตภัณฑ์กับสารตั้งต้น

R = ค่าคงที่ของแก๊ส (0.082 L·atm/K·mol)

T = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K)

ตัวอย่าง 6.4 ปฏิกิริยาการสลายตัวที่ 25°C ดังสมการ



มีค่า $K_c = 4.6 \times 10^{-3}$ จงหาค่า K_p ที่ภาวะสมดุล

วิธีคิด $\Delta n = (2-1) = 1$

$$R = 0.082 \text{ L} \cdot \text{atm} / \text{K} \cdot \text{mol}$$

$$T = 273 + 25 = 298 \text{ K}$$

จากสมการ (6.16) $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$

$$\begin{aligned} K_p &= (4.6 \times 10^{-3})(0.082 \text{ L} \cdot \text{atm} / \text{K} \cdot \text{mol} \times 298 \text{ K})^1 \\ &= 0.112 \end{aligned}$$

ตัวอย่าง 6.5 จากปฏิกิริยา $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ ที่ 25°C จงคำนวณหา K_c ที่ภาวะสมดุล ($K_p = 2.5 \times 10^{24} \text{ atm}^{-1}$)

วิธีคิด $\Delta n = (2-3) = -1$

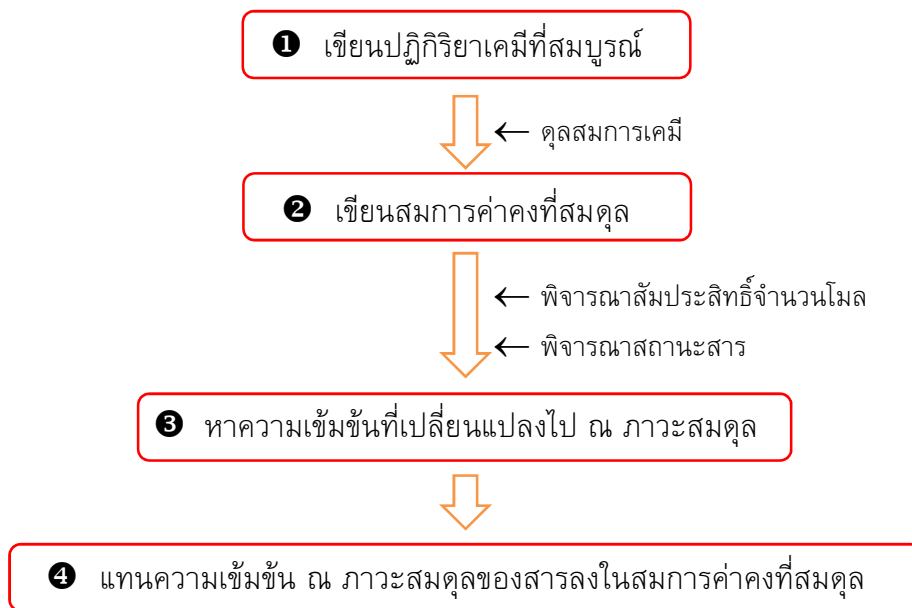
$$R = 0.082 \text{ L}\cdot\text{atm}/\text{K}\cdot\text{mol}$$

$$T = 273 + 25 = 298 \text{ K}$$

$$\begin{aligned} \text{จากสมการ (6.17)} \quad K_c &= K_p(RT)^{-\Delta n} \\ K_c &= (2.5 \times 10^{24})(0.082 \text{ L}\cdot\text{atm}/\text{K}\cdot\text{mol} \times 298 \text{ K})^{-(-1)} \\ &= 6.2 \times 10^{25} \end{aligned}$$

การคำนวณค่าคงที่สมดุล

ค่า K_c เป็นอัตราส่วนความเข้มข้น ณ ภาวะสมดุลระหว่างสารผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้น ดังนั้น การคำนวณค่า K_c ต้องทราบความเข้มข้น ณ ภาวะสมดุลของสารทั้งหมด แนวคิดการคำนวณค่า K_c อาจมีลำดับ ดังภาพที่ 6.5



ภาพที่ 6.5 แนวคิดการคำนวณค่าคงที่สมดุล

จากรูปแนวคิดการคำนวณค่าคงที่สมดุล (ภาพที่ 6.5) ความเข้มข้นที่เปลี่ยนแปลงไปที่จุดสมดุล (ขั้นที่ ③) อาจมี 2 แบบ คือกำหนดความเข้มข้น ณ ภาวะสมดุล หรือกำหนดความเข้มข้นเริ่มต้นมาให้

แบบที่ 1 การคำนวณค่าคงที่สมดุลที่กำหนดความเข้มข้น ณ ภาวะสมดุลมาให้

ในกรณีนี้ การหาค่า K_c ทำได้โดยแทนค่าความเข้มข้นของสารทั้งหมด ณ ภาวะสมดุล ลงในสมการค่าคงที่สมดุล ในทำนองกลับกัน ถ้ารู้ค่าคงที่สมดุลจะสามารถคำนวณความเข้มข้นของสารแต่ละชนิด ณ ภาวะสมดุล

ตัวอย่าง 6.6 การหาค่า K_c จากปฏิกิริยา $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

ถ้าความเข้มข้น ณ ภาวะสมดุลของ $N_2=0.30$ mol/L, $H_2=1.25$ mol/L และ $NH_3=0.50$ mol/L

วิธีคิด จากปฏิกิริยา เขียนสมการค่าคงที่สมดุล $K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$

แทนความเข้มข้น ณ ภาวะสมดุลลงในสมการค่าคงที่สมดุล จะได้

$$K_c = \frac{(0.50)^2}{(0.30)(1.25)^3} = \frac{0.25}{0.58} = 0.43$$

ตัวอย่าง 6.7 ปฏิกิริยา $Fe(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons Fe_3O_4(s) + H_2(g)$ เกิดขึ้นในภาชนะปริมาตร 2 L พบว่า ณ ภาวะสมดุลมี Fe และ H_2O เหลืออย่างละ 4 mol และเกิด Fe_3O_4 กับ H_2 อย่างละ 6 mol จงหาค่า K_c ของปฏิกิริยา

วิธีคิด ดุลสมการ $3Fe(s) + 4H_2O(g) \rightleftharpoons Fe_3O_4(s) + 4H_2(g)$

เขียนสมการค่าคงที่สมดุล $K_c = \frac{[H_2]^4}{[H_2O]^4}$

หาความเข้มข้นของสารแต่ละชนิด ณ ภาวะสมดุล จากโจทย์ปริมาตรภาชนะเป็น 2 L คำนวณความเข้มข้นของ H_2O และ H_2 เป็น mol/L ได้เป็น

$$[H_2O] = \frac{4}{2} = 2 \text{ mol/L}$$

$$[H_2] = \frac{6}{2} = 3 \text{ mol/L}$$

แทนความเข้มข้น ณ ภาวะสมดุลลงในสมการค่าคงที่สมดุล จะได้

$$K_c = \frac{3^4}{2^4} = \frac{81}{32} = 2.5$$

แบบที่ 2 การคำนวณค่าคงที่สมดุลที่กำหนดความเข้มข้นที่จุดเริ่มต้นมาให้

ในกรณีการหาค่า K_c ที่กำหนดความเข้มข้นเริ่มต้น (initial concentration) มาให้ จะต้องหาความเข้มข้นที่เปลี่ยนแปลง ณ ภาวะสมดุลเสียก่อน โดยพิจารณาความเข้มข้นเปรียบเทียบกันคือ ภาวะเริ่มต้น (initial phase) ภาวะเปลี่ยนแปลง (change phase) และภาวะสมดุล (equilibrium phase) โดยทั่วไป มักกำหนดภาวะที่เปลี่ยนแปลงเท่ากับ x mol/L ดังนั้น ณ ภาวะสมดุลจึงเป็นผลต่างความเข้มข้นเริ่มต้นกับความเข้มข้นภาวะเปลี่ยนแปลง (ข้อสังเกต ความเข้มข้น ณ ภาวะสมดุลต้องมีหน่วยเป็น mol/L เสมอ)

กรณีตัวอย่างที่ 1

สมมติปฏิกิริยา $A \rightleftharpoons B + C$

ถ้าสมมติความเข้มข้นเริ่มต้นของ A เท่ากับ a mol/L เมื่อเกิดปฏิกิริยา กำหนดให้ความเข้มข้นที่เปลี่ยนแปลงไป ณ ภาวะเปลี่ยนแปลงเป็น x mol/L สามารถเขียน ภาวะเปลี่ยนแปลง และภาวะสมดุลได้ดังนี้

		$A \rightleftharpoons B + C$		
①	[] เริ่มต้น (mol/L)	a	0	0
②	[] เปลี่ยนแปลง (mol/L)	-x	+x	+x
③	[] ภาวะสมดุล (mol/L)	a-x	x	x

ข้อสังเกต

ณ ภาวะเปลี่ยนแปลง สาร A เป็นลบ (-x) เนื่องจาก สารตั้งต้นต้องเปลี่ยนแปลงลดลงเมื่อเกิดปฏิกิริยา ส่วนสาร B และ C เป็นบวก (+x) เนื่องจากสารผลิตภัณฑ์ต้องเกิดเพิ่มขึ้นเมื่อเกิดปฏิกิริยา

กรณีตัวอย่างที่ 2

สมมติปฏิกิริยา $A \rightleftharpoons 3B + 2C$

ถ้าสมมติความเข้มข้นเริ่มต้นของ A เท่ากับ a mol/L เมื่อเกิดปฏิกิริยา ความเข้มข้นที่เปลี่ยนแปลงไป ณ ภาวะเปลี่ยนแปลงเป็น x mol/L สามารถเขียน ภาวะเปลี่ยนแปลงและภาวะสมดุลได้ดังนี้

		$A \rightleftharpoons 3B + 2C$		
①	[] เริ่มต้น (mol/L)	a	0	0
②	[] เปลี่ยนแปลง (mol/L)	-x	+3x	+2x
③	[] ภาวะสมดุล (mol/L)	a-x	3x	2x

จากกรณีตัวอย่างทั้งสองปฏิกิริยาข้างต้น จะเห็นว่าอัตราส่วนจำนวนโมลของสารในสมการไม่เหมือนกัน ดังนั้น การหาความเข้มข้นที่ภาวะเปลี่ยนแปลง ([] เปลี่ยนแปลง) และ ณ ภาวะสมดุล ([] ภาวะสมดุล) จะต้องพิจารณาจำนวนโมลของสารเป็นสำคัญ การพิจารณาความเข้มข้นของสารที่ภาวะต่าง ๆ สรุปได้ดังนี้

ความเข้มข้นที่ภาวะเริ่มต้น ([] เริ่มต้น) (บรรทัดที่ ①)

ความเข้มข้นของสารตั้งต้น A = ความเข้มข้นเริ่มต้น คือ a mol/L

ความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์ B และ C = 0 (เนื่องจากยังไม่เกิดปฏิกิริยา)

ความเข้มข้นที่ภาวะเปลี่ยนแปลง ([] เปลี่ยนแปลง) (บรรทัดที่ ②)

จะกำหนดให้ความเข้มข้นที่เปลี่ยนแปลงไปของสารในปฏิกิริยาเท่ากับ x mol/L ที่ภาวะนี้ ความเข้มข้นสารตั้งต้นต้องลดลง -x mol/L และความเข้มข้นสารผลิตภัณฑ์ต้องเพิ่มขึ้น +x mol/L ส่วนการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นนั้น จะเปลี่ยนแปลงก็เท่าขึ้นกับเลขสัมประสิทธิ์จำนวนโมล เช่นกรณีตัวอย่างที่ 1 B เปลี่ยนแปลงเท่ากับ +x mol และ C เปลี่ยนแปลงเท่ากับ +x mol เนื่องจากอัตราส่วนจำนวนโมลเป็น 1:1 แต่ในกรณีตัวอย่างที่ 2 อัตราส่วนจำนวนโมลไม่ได้เป็น 1:1 ดังนั้นความเข้มข้นที่เปลี่ยนแปลงของสาร B จึงเป็น +3x mol/L และสาร C เป็น +2x mol/L

ความเข้มข้น ณ ภาวะสมดุล ([] สมดุล) (บรรทัดที่ ③)

ในกรณีตัวอย่างที่ 1 ความเข้มข้น ณ ภาวะสมดุลของสารตั้งต้น A จึงเป็นความเข้มข้นเริ่มต้นลบด้วยความเข้มข้นที่ภาวะเปลี่ยนแปลง (a-x mol/L) ในขณะที่ความเข้มข้นที่ภาวะเปลี่ยนแปลงของสาร

B จึงเป็น x mol/L และสาร C เป็น x mol/L และในการนี้ตัวอย่างที่ 2 ความเข้มข้น ณ ภาวะสมดุลของสารตั้งต้น A จึงเป็นความเข้มข้นเริ่มต้นลบด้วยความเข้มข้นที่ภาวะเปลี่ยนแปลง ($a-x$ mol/L) ในขณะที่ความเข้มข้นที่ภาวะเปลี่ยนแปลงของสาร B จึงเป็น $3x$ mol/L และสาร C เป็น $2x$ mol/L

ในการนี้ตัวอย่างที่ 1 สมการค่าคงที่สมดุล คือ $K_c = \frac{[B][C]}{[A]}$

เมื่อแทนตัวแปรความเข้มข้น ณ ภาวะสมดุลจะได้ $K_c = \frac{(x)(x)}{(a-x)}$ (6.18)

ในการนี้ตัวอย่างที่ 2 สมการค่าคงที่สมดุล คือ $K_c = \frac{[B]^3[C]^2}{[A]}$

เมื่อแทนตัวแปรความเข้มข้น ณ ภาวะสมดุลจะได้ $K_c = \frac{(3x)^3(2x)^2}{(a-x)}$ (6.19)

หากตัวแปรมีกำลังสองให้จัดสมการอยู่ในรูปสมการกำลังสอง $ax^2+bx+c = 0$ และแก้สมการหาค่าตัวแปร x จากสมการกำลังสอง (quadratic equation) ดังนี้

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad \text{.....(6.20)}$$

แต่เนื่องจากการแก้สมการกำลังสองยุ่งยาก เพื่อความสะดวกอาจพิจารณาว่า ค่า x ในสมการ (6.19) มีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับความเข้มข้นเริ่มต้น (a) ดังนั้น สมการ (6.19) จะเขียนใหม่ได้ดังนี้

$$K_c = \frac{(3x)^3(2x)^2}{a} \quad \text{.....(6.21)}$$

ตัวอย่าง 6.8 จากปฏิกิริยาเคมี $2A + B \rightleftharpoons 2C$ ถ้าทำปฏิกิริยาระหว่าง A 1 mol กับ B 1.5 mol ในภาชนะปริมาตร 2 L เมื่อถึงภาวะสมดุลเกิด C เท่ากับ 0.45 mol/L จงคำนวณหาค่า K_c

วิธีคิด

	2A	+	B	$\rightleftharpoons$	2C
[] เริ่มต้น (mol/L)	0.5		0.75		0
[] เปลี่ยนแปลง (mol/L)	-0.45		-0.225		+0.45
[] ภาวะสมดุล (mol/L)	0.5-0.45		0.75-0.225		0.45

$$K_c = \frac{[C]^2}{[A]^2[B]}$$

$$K_c = \frac{(0.45)^2}{(0.05)^2(0.525)} = \frac{0.2025}{1.3 \times 10^{-3}} = 155.77$$

ตัวอย่าง 6.9 เมื่อเติม H_2 และ I_2 อย่างละ 0.5 mol ลงในภาชนะขนาด 2 L ที่อุณหภูมิ 520°C เมื่อระบบเข้าสู่ภาวะสมดุล พบว่าภายในภาชนะประกอบด้วยแก๊ส HI 0.10 mol จงคำนวณหาค่า K_c

วิธีคิด

	$\text{H}_2(\text{g})$	$+$	$\text{I}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$2\text{HI}(\text{g})$
[] เริ่มต้น (mol/L)	0.25		0.25		0
[] เปลี่ยนแปลง (mol/L)	-0.025		-0.025		+0.05
[] ภาวะสมดุล (mol/L)	0.25-0.025		0.25-0.025		0.05

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

$$K_c = \frac{(0.05)^2}{(0.225)(0.225)} = \frac{2.5 \times 10^{-3}}{5.06 \times 10^{-2}} = 0.49$$

ตัวอย่าง 6.10 จงคำนวณค่า K_c ที่อุณหภูมิ 25°C ของแก๊ส HBr 4.0 mol/L เมื่อสลายตัวไป 20% ดังสมการ



วิธีคิด HBr 4.0 mol/L สลายตัว 20% ดังนั้น $[\text{HBr}]$ สลายไป $= 4.0 \times \frac{20}{100} = 0.8$ mol/L

	$2\text{HBr}(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}_2(\text{g})$	$+$	$\text{Br}_2(\text{g})$
[] เริ่มต้น (mol/L)	4.0		0		0
[] เปลี่ยนแปลง (mol/L)	-0.8		+0.4		+0.4
[] สมดุล (mol/L)	4.0-0.8		0.4		0.4

$$K_c = \frac{[\text{Br}_2][\text{H}_2]}{[\text{HBr}]^2}$$

$$K_c = \frac{(0.4)(0.4)}{(3.2)^2} = \frac{0.16}{10.24} = 1.56 \times 10^{-2}$$

ตัวอย่าง 6.11 แก๊ส H_2 1 mol และ CO_2 1 mol ทำปฏิกิริยาในภาชนะปริมาตร 5.0 L ดังสมการ



มี $K_c=5.0$ ที่อุณหภูมิ $2,000^\circ\text{C}$ จงคำนวณหาความเข้มข้นของสารแต่ละชนิด ณ ภาวะสมดุล

วิธีคิด คำนวณความเข้มข้นของแต่ละสาร

	$\text{H}_2(\text{g})$	$+$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$+$	$\text{CO}(\text{g})$
[] เริ่มต้น (mol/L)	0.2		0.2		0		0
[] เปลี่ยนแปลง (mol/L)	-x		-x		+x		+x
[] สมดุล (mol/L)	0.2-x		0.2-x		x		x

สมการค่าคงที่สมดุล $K_c = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2][\text{CO}_2]}$

$$5.0 = \frac{(x)(x)}{(0.2 - x)(0.2 - x)}$$

$$5.0 = \frac{x^2}{(0.2 - x)^2}$$

ถอดรากที่สอง จะได้ $2.24 = \frac{x}{(0.2 - x)}$

แก้สมการ จะได้ $x = 0.138 \text{ mol/L}$

ตัวแปร x คือ $[\text{H}_2\text{O}]$ และ $[\text{CO}]$ ณ ภาวะสมดุล

ดังนั้น ณ ภาวะสมดุล $[\text{H}_2\text{O}] = 0.138 \text{ mol/L}$
 $[\text{CO}] = 0.138 \text{ mol/L}$
 $[\text{H}_2] = 0.2 - 0.138 = 0.062 \text{ mol/L}$
 $[\text{CO}_2] = 0.2 - 0.138 = 0.062 \text{ mol/L}$

ตัวอย่าง 6.12 จากปฏิกิริยา $\text{A} \rightleftharpoons \text{B} + 2\text{C}$ เกิดขึ้นในภาชนะปริมาตร 5 L เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของสาร A เท่ากับ 1 mol และเมื่อค่า $K_c = 5.0 \times 10^{-2}$ จงคำนวณความเข้มข้น (mol/L) ของสาร B และสาร C ที่เกิดขึ้น ณ ภาวะสมดุล

วิธีคิด

	A	$\rightleftharpoons$	B +	2C
[] เริ่มต้น (mol/L)	0.2		0	0
[] เปลี่ยนแปลง (mol/L)	-x		+x	+2x
[] ภาวะสมดุล (mol/L)	0.2-x		x	2x

สมการค่าคงที่สมดุล $K_c = \frac{(x)(2x)^2}{(0.2 - x)}$

สมมติ $x < 0.2$ มากๆ $K_c = \frac{(x)(2x)^2}{(0.2)}$

$$5.0 \times 10^{-2} = \frac{4x^3}{0.2}$$

$$x = \sqrt[3]{\frac{(0.2)(5.0 \times 10^{-2})}{4}}$$

$$= 0.136$$

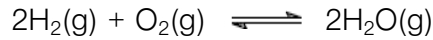
ดังนั้น ณ ภาวะสมดุล ความเข้มข้นของ B เท่ากับ 0.136 mol/L

ความเข้มข้นของ C เท่ากับ $2 \times 0.136 \text{ mol/L} = 0.272 \text{ mol/L}$

ประโยชน์ของค่าคงที่สมดุล

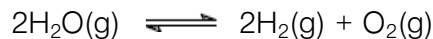
ค่า K_c บอกให้ทราบทิศทางการเกิดปฏิกิริยา การดำเนินไปของปฏิกิริยาว่าเกิดปฏิกิริยาได้มากหรือน้อยและสามารถใช้คำนวณความเข้มข้นสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ที่ภาวะสมดุล

1) ค่า K_c ใช้ทำนายปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้มากหรือน้อย เช่นปฏิกิริยา



พบว่าที่อุณหภูมิ 500°C
$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_2]^2[\text{O}_2]} = 2.4 \times 10^{47}$$

พบว่าค่า K_c สูงมาก หมายความว่าที่ภาวะสมดุล มีสารผลิตภัณฑ์ (H_2O) เกิดขึ้นมากและเหลือสารตั้งต้นน้อย ในทางกลับกันในปฏิกิริยาย้อนกลับ (การสลายตัวของน้ำ)



พบว่าที่อุณหภูมิ 500°C
$$K_c = \frac{[\text{H}_2]^2[\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = 4.1 \times 10^{-48}$$

พบว่าค่า K_c น้อยมาก หมายความว่าที่ภาวะสมดุล มีสารผลิตภัณฑ์ (H_2O) เกิดขึ้นน้อยมากและเหลือสารตั้งต้นอยู่มาก

จากตัวอย่างข้างต้น ค่า K_c มากและน้อยแตกต่างกันอย่างชัดเจน แต่ในบางปฏิกิริยาเคมี ค่า K_c มีค่าไม่ต่างกันมากอย่างชัดเจน ดังนั้น หลักในการพิจารณา คือ

ถ้า $K_c > 10^3$ เกิดสารผลิตภัณฑ์ได้มากกว่าสารตั้งต้น (ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าได้มาก)

ถ้า $K_c < 10^{-3}$ เกิดสารผลิตภัณฑ์ได้น้อยกว่าสารตั้งต้น (ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าได้น้อย)

ถ้า $10^{-3} < K_c < 10^3$ ความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์กับสารตั้งต้นมีค่าใกล้เคียงกัน

2) ค่า K_c ใช้ทำนายทิศทางของปฏิกิริยา ในกรณีที่ปฏิกิริยาไม่ได้อยู่ ณ ภาวะสมดุล จะสามารถบอกได้ว่าปฏิกิริยามีแนวโน้มไปทิศทางใด โดยพิจารณาจากค่า reaction quotient (Q_c) ซึ่งค่า Q_c หาได้เช่นเดียวกับ K_c

เช่น ปฏิกิริยา $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ มีค่า $K_c = 57.0$ กำหนดให้ความเข้มข้นของสารต่างๆ ที่เวลา t คือ $[\text{H}_2]_t = 0.10 \text{ mol/L}$, $[\text{I}_2]_t = 0.20 \text{ mol/L}$ และ $[\text{HI}]_t = 0.40 \text{ mol/L}$

$$Q_c = \frac{[\text{HI}]_t^2}{[\text{H}_2]_t[\text{I}_2]_t} = \frac{(0.40)^2}{(0.10)(0.20)} = 8.0$$

พบว่า $Q_c < K_c$

ค่า Q_c น้อยกว่า K_c แสดงว่าปฏิกิริยายังไม่ถึงภาวะสมดุล ดังนั้นปฏิกิริยาจะต้องดำเนินไปให้ค่า Q_c ใกล้หรือเท่ากับ K_c ซึ่งหมายความว่าปฏิกิริยาจะต้องเกิดไปทางขวามากขึ้นเพื่อให้เข้าสู่ภาวะสมดุล ซึ่งอาจทำนายทิศทางของปฏิกิริยาได้โดย

$Q_c < K_c$ ปฏิกิริยาจะดำเนินไปข้างหน้า (เกิดสารผลิตภัณฑ์มาก)

$Q_c > K_c$ ปฏิกิริยาจะดำเนินย้อนกลับ (เกิดสารผลิตภัณฑ์น้อย)

$Q_c = K_c$ ปฏิกิริยาอยู่ในภาวะสมดุล

6.1.3 หลักเลอชาเตอลิเอร์

การทำปฏิกิริยาเคมีต่างๆ โดยส่วนใหญ่มีวัตถุประสงค์คือต้องการให้ได้สารผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นมากที่สุด ในบางปฏิกิริยาเมื่อถึงสมดุลแล้วมีค่าคงที่สมดุลน้อย แสดงว่าเกิดสารผลิตภัณฑ์ได้น้อย จึงมีการศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่รบกวนสมดุลเดิม เพื่อให้ระบบปรับตัวเข้าสู่สมดุลใหม่ทำให้ได้สารผลิตภัณฑ์เกิดมากขึ้น ในปี ค.ศ.1884 เลอ ชาเตอลิเอร์ (Henry Louis Le Chatelier) นักเคมีอุตสาหกรรมชาวฝรั่งเศสได้ศึกษาข้อมูลเกี่ยวกับผลกระทบต่อสมดุลเคมีของปฏิกิริยาเคมีและสรุปเป็นหลักการเพื่อใช้ทำนายทิศทางของการเกิดปฏิกิริยา ดังนี้

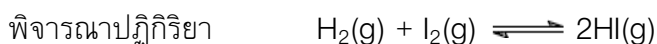
“เมื่อระบบที่อยู่ในภาวะสมดุลถูกรบกวนจากปัจจัยภายนอก ซึ่งจะส่งผลให้สมดุลของระบบเสียไป ระบบจะพยายามปรับตัวไปในทิศทางที่จะทำให้ปัจจัยที่รบกวนนั้นลดลงเหลือน้อยที่สุด แล้วระบบจะกลับเข้าสู่ภาวะสมดุลใหม่อีกครั้ง”

หลักเลอชาเตอลิเอร์ สามารถอธิบายการเปลี่ยนภาวะสมดุลของระบบ เมื่อระบบถูกรบกวนโดยปัจจัยภายนอก ระบบจะเกิดการเปลี่ยนแปลงตัวเองเพื่อปรับตัวเข้าสู่ภาวะสมดุลใหม่อีกครั้งหนึ่ง โดยระบบจะเปลี่ยนแปลงไปในทิศทางใดทางหนึ่ง (ไปข้างหน้าหรือย้อนกลับ) เทียบกับภาวะสมดุลเดิม ถ้าเปลี่ยนแปลงไปข้างหน้าจะเป็นการเพิ่มสารผลิตภัณฑ์ ในทางตรงข้าม ถ้าเปลี่ยนแปลงย้อนกลับสารผลิตภัณฑ์จะลดลง (สารตั้งต้นเพิ่มขึ้น) ปัจจัยภายนอกที่รบกวนภาวะสมดุลของระบบได้แก่ ปัจจัยความเข้มข้น ปัจจัยความดัน ปัจจัยอุณหภูมิ และปัจจัยตัวเร่งปฏิกิริยา

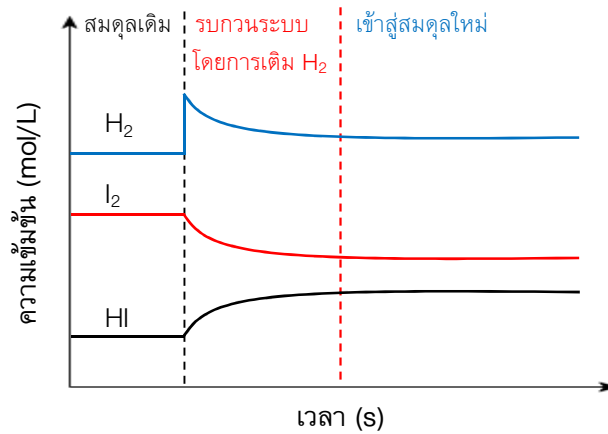
ปัจจัยที่มีผลต่อภาวะสมดุล

1) ปัจจัยความเข้มข้น

การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้นหรือสารผลิตภัณฑ์จะไม่มีผลต่อค่าคงที่สมดุล (ค่า K_c เท่าเดิม) แต่ทำให้สมดุลของระบบเปลี่ยนไป ระบบจะปรับตัวเพื่อให้เข้าสู่สมดุลใหม่ เนื่องจากผลของไอออนร่วม (common ion effect) ที่เติมลงไปจะส่งผลกระทบต่อสมดุลทั้งทางที่จะเร่งให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าหรือดำเนินย้อนกลับ ในทางใดทางหนึ่ง



ณ ภาวะสมดุล ความเข้มข้นของสาร H_2 I_2 และ HI จะคงที่ แต่ถ้ามีการเติม H_2 ลงในระบบเพิ่มขึ้น ปริมาณของ H_2 (ความเข้มข้นของ H_2) ที่เติมจะเป็นตัวรบกวนระบบส่งผลให้ภาวะสมดุลเดิมเสียไป ระบบต้องมีการเปลี่ยนแปลงเพื่อลดตัวรบกวน (ในที่นี้คือ H_2) หลักเลอชาเตอลิเอร์ โดยให้ H_2 เร่งทำปฏิกิริยากับ I_2 เพิ่มขึ้น ปฏิกิริยาจึงดำเนินไปทางขวามากขึ้น เกิด HI มากขึ้น จนกระทั่งเข้าสู่ภาวะสมดุลใหม่อีกครั้ง ดังภาพที่ 6.6

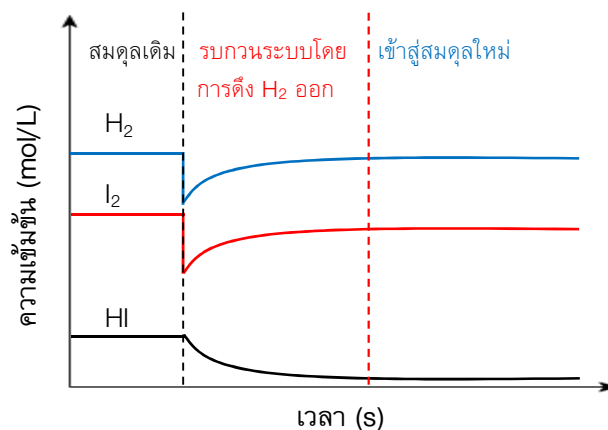

 ภาพที่ 6.6 กราฟแสดงการรบกวนระบบโดยการเติม H_2

จากภาพที่ 6.6 เมื่อเติม H_2 ลงเพิ่ม จะเห็นว่าปริมาณของ H_2 เพิ่มขึ้นทันที (เพราะในระบบมี H_2 มากขึ้น) เมื่อระบบปรับตัวเพื่อเข้าสู่สมดุลใหม่โดยการทำปฏิกิริยากับ I_2 มากขึ้น ทำให้ปริมาณ I_2 ลดลงทันที ปริมาณ H_2 จะค่อยๆ ลดลงเนื่องจากต้องทำปฏิกิริยากับ I_2 ในขณะเดียวกันปริมาณ HI จะเพิ่มขึ้นทันที เพราะปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้า จนกระทั่งเข้าสู่สมดุลใหม่ $[H_2]$ จะมีมากกว่าสมดุลเดิม เนื่องจากในระบบมี $[H_2]$ มากขึ้น ส่วน $[I_2]$ ลดลง เนื่องจากต้องใช้ในการเกิดปฏิกิริยากับ H_2 กรณี $[HI]$ มากกว่าสมดุลเดิมเพราะสมดุลดำเนินไปทางขวามากขึ้น การเกิดปฏิกิริยาเป็น $[HI]$ จึงมากขึ้น

ตัวอย่าง 6.13 จากสมดุลของปฏิกิริยา $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$

ถ้าเอาความเข้มข้นของ H_2 ออกจากระบบบางส่วน จะส่งผลอย่างไรกับสมดุลเดิม

วิธีคิด ระบบถูกรบกวนโดยการดึงเอา H_2 ออก จากหลักเลอชาเตอลิเอร์ ระบบต้องมีการเปลี่ยนแปลงเพื่อลดตัวรบกวน (ในที่นี้คือ H_2) โดยต้องเพิ่ม H_2 ในระบบโดยการสลายตัวของ HI สมดุลจึงดำเนินไปทางซ้าย จนกระทั่งเข้าสู่สมดุลใหม่อีกครั้ง ลักษณะกราฟที่ควรเป็นคือ

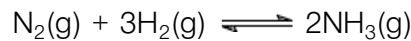


จะเห็นได้ว่าการเพิ่มหรือลดความเข้มข้นของสารตั้งต้นหรือสารผลิตภัณฑ์ ทำให้สมดุลเปลี่ยนแปลงไปทางใดนั้น สรุปได้ดังนี้

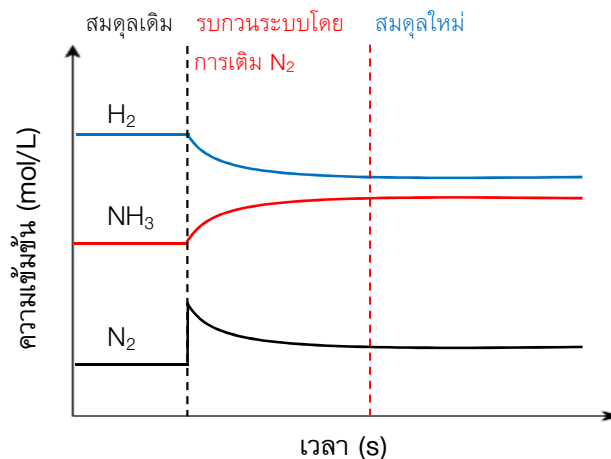
ถ้าเป็นการเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้นหรือสารผลิตภัณฑ์ สมดุลจะดำเนินไปในทิศทางตรงกันข้ามกับด้านที่เพิ่ม เพื่อลดปริมาณสารที่เติมลงไปให้น้อยลงและระบบจะเข้าสู่ภาวะสมดุลใหม่

ถ้าเป็นการลดความเข้มข้นของสารตั้งต้นหรือสารผลิตภัณฑ์ สมดุลจะดำเนินไปในทิศทางเดียวกันกับด้านที่ลดสารนั้น เพื่อเพิ่มปริมาณสารที่ถูกลดลงให้มากขึ้นและระบบจะเข้าสู่ภาวะสมดุลใหม่ จากกราฟในภาพที่ 6.7 ความเข้มข้นของสารทุกชนิดที่สมดุลใหม่จะต่างจากความเข้มข้นของสารนั้นที่สมดุลเดิม แต่ค่าคงที่สมดุลยังคงเท่าเดิม

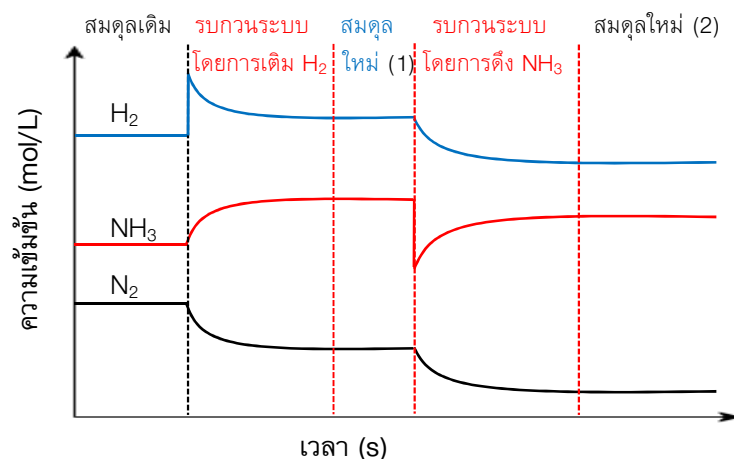
ปฏิกิริยาการเตรียมแอมโมเนีย (NH_3) ดังสมการ



ถ้าเติมแก๊ส N_2 ลงไปเพิ่มจะทำให้สมดุลของระบบนี้เปลี่ยนแปลงตามหลักเลอชาเตอลิเอร์ โดยสมดุลจะเลื่อนไปข้างหน้ามากขึ้นเพื่อลดปริมาณ N_2 ที่เป็นตัวรบกวนลง แล้วเกิดสมดุลใหม่ขึ้นมา ที่ภาวะสมดุลใหม่ ความเข้มข้นของ N_2 มากกว่าสมดุลเดิม ความเข้มข้นของ NH_3 มากกว่าสมดุลเดิมเพราะสมดุลดำเนินไปทางขวามากขึ้น ส่วนความเข้มข้นของ H_2 น้อยกว่าสมดุลเดิมเพราะสมดุลดำเนินไปทางขวามากขึ้น ดังภาพที่ 6.7 แต่ถ้าการรบกวนเกิดขึ้นโดยการเติม H_2 หรือการกำจัด NH_3 ออก จะได้กราฟดังภาพที่ 6.8



ภาพที่ 6.7 แสดงภาวะสมดุลเมื่อเติม N_2 ลงในปฏิกิริยาการเตรียมแอมโมเนีย



ภาพที่ 6.8 ภาวะสมดุลของการเตรียม NH_3 เมื่อมีการรบกวนระบบโดยการเติม H_2 และดึง NH_3 ออก

2) ปัจจัยความดัน

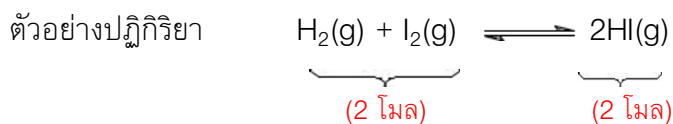
การเปลี่ยนแปลงความดันจะมีผลรบกวนปฏิกิริยาที่สารทั้งหมดอยู่ในสถานะแก๊สเท่านั้น เมื่อสารตั้งต้น (สถานะแก๊ส) ทำปฏิกิริยากันแล้วเกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์ (สถานะแก๊ส) จนกระทั่งปฏิกิริยาดำเนินไปเข้าสู่สมดุล หากมีการรบกวนระบบโดยทำให้ความดันของสารตั้งต้นหรือสารผลิตภัณฑ์เปลี่ยนแปลงไปจะส่งผลต่อค่าคงที่สมดุล ระบบจำเป็นต้องลดตัวรบกวนตามหลักเลอชาเตอลิเอร์

จากกฎของบอยล์ที่ว่า “ปริมาตรแก๊สแปรผกผันกับความดัน” เมื่อความดันภายนอกเพิ่มขึ้น ปริมาตรของแก๊สจะลดลง

จากกฎของอาโวกาโดร ที่ว่า “ปริมาตรแก๊สแปรผันกับจำนวนโมลของแก๊ส”

ในการพิจารณาทิศทางสมดุลที่มีปัจจัยความดันภายนอกเป็นตัวรบกวนระบบ จะต้องพิจารณาจำนวนโมลของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ ซึ่งจะแยกพิจารณาได้ 2 กรณี ดังนี้

กรณีที่ 1 ผลรวมของเลขสัมประสิทธิ์จำนวนโมลของสารตั้งต้นเท่ากับผลรวมเลขสัมประสิทธิ์จำนวนโมลของสารผลิตภัณฑ์ ($\Delta n = 0$) การเปลี่ยนแปลงความดันภายนอก จะไม่มีผลต่อภาวะสมดุล

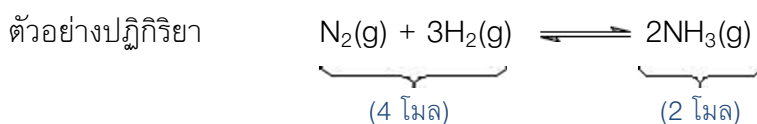


ไม่ว่าจะเพิ่มหรือลดความดัน ระบบจะไม่มีการเปลี่ยนแปลงใดๆ ทั้งสิ้น

กรณีที่ 2 ผลรวมของเลขสัมประสิทธิ์จำนวนโมลของสารตั้งต้นไม่เท่ากับผลรวมเลขสัมประสิทธิ์จำนวนโมลของสารผลิตภัณฑ์ ($\Delta n \neq 0$) ภาวะสมดุลที่เป็นผลจากการเปลี่ยนแปลงความดัน เป็นดังนี้

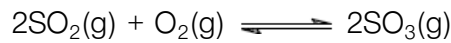
(1) ถ้าเพิ่มความดันของระบบ ระบบจะปรับตัวไปในทางที่จะลดความดันของตัวเอง โดยการลดจำนวนโมลของแก๊ส คือเกิดปฏิกิริยาจากด้านที่มีจำนวนโมลมากไปยังด้านที่มีจำนวนโมลน้อย แล้วเข้าสู่ภาวะสมดุลใหม่

(2) ถาลดความดันของระบบ ระบบจะปรับตัวไปในทางที่จะเพิ่มความดันของตัวเอง โดยการเพิ่มจำนวนโมลของแก๊ส คือเกิดปฏิกิริยาจากด้านที่มีจำนวนโมลน้อยไปยังด้านที่มีจำนวนโมลมาก แล้วเข้าสู่ภาวะสมดุลใหม่



ถ้าเพิ่มความดัน (ปริมาตรลด) ปฏิกิริยาจะดำเนินจากซ้ายไปขวา

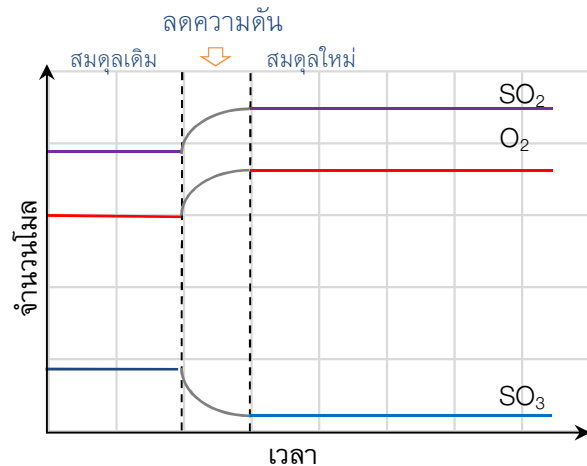
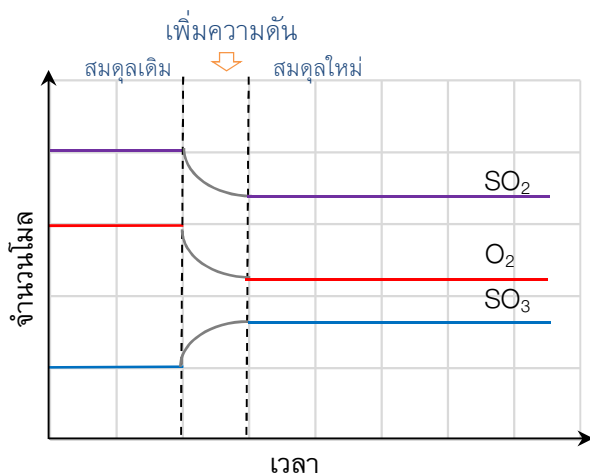
ถาลดความดัน (ปริมาตรเพิ่ม) ปฏิกิริยาจะดำเนินที่จากขวาไปซ้าย

ตัวอย่าง 6.14 พิจารณาตัวอย่างปฏิกิริยาการเกิด SO_3 

จงอธิบายและเขียนกราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงสมดุลเคมี เมื่อ ก) เพิ่มความดัน และ ข) ลดความดัน
วิธีคิด

ก) ถ้าเพิ่มความดัน ระบบจะปรับตัวเข้าสู่สมดุลใหม่โดยเกิดปฏิกิริยาไปทางด้านโมลน้อยกว่า (สมดุลดำเนินไปทางขวา) ณ ภาวะสมดุลใหม่เกิดสารผลิตภัณฑ์ SO_3 มากขึ้น

ข) ถ้าลดความดัน ระบบจะปรับตัวเข้าสู่สมดุลใหม่โดยเกิดปฏิกิริยาไปทางด้านโมลมากกว่า (สมดุลดำเนินไปทางซ้าย) ณ ภาวะสมดุลใหม่เกิดสารตั้งต้น SO_2 และ O_2 มากขึ้น



3) ปัจจัยอุณหภูมิ

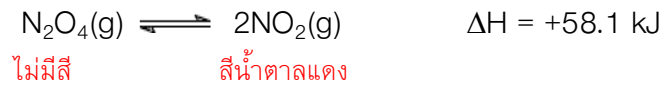
เมื่อสารตั้งต้นทำปฏิกิริยากันโดยทั่วไปปฏิกิริยาจะมีการสลายพันธะของสารตั้งต้นเพื่อการสร้างพันธะใหม่ของสารผลิตภัณฑ์เกิดขึ้น ซึ่งกระบวนการดังกล่าวจะเกี่ยวข้องกับการดูดและคายพลังงาน

3.1) ปฏิกิริยาดูดความร้อน (endothermic) คือปฏิกิริยาที่มีการดูดพลังงานความร้อนจากสิ่งแวดล้อมเข้าไปในระบบเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นไปข้างหน้า ระบบจะมีอุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิสิ่งแวดล้อม ค่าเอนทัลปี (ΔH) ของปฏิกิริยาดูดความร้อนจะมีค่าเป็นบวก ปัจจัยอุณหภูมิมีผลต่อภาวะสมดุลของปฏิกิริยาดูดความร้อนดังนี้

(1) ถ้าเพิ่มอุณหภูมิ ระบบต้องปรับตัวเพื่อให้เข้าสู่ภาวะสมดุลใหม่โดยการลดอุณหภูมิ ซึ่งอุณหภูมิจะลดลงได้ต่อเมื่อมีการนำพลังงานความร้อนที่เพิ่มขึ้นนั้นไปใช้ในการเกิดปฏิกิริยา กล่าวคือระบบจะเปลี่ยนแปลงโดยเร่งให้เกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้ามากขึ้น

(2) ถ้าลดอุณหภูมิ ระบบต้องปรับตัวเพื่อให้เข้าสู่ภาวะสมดุลใหม่โดยการเพิ่มอุณหภูมิ ซึ่งอุณหภูมิจะเพิ่มขึ้นได้ต่อเมื่อเกิดปฏิกิริยาเคมีแล้วคายพลังงานความร้อนออกมา กล่าวคือระบบจะเปลี่ยนแปลงโดยเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับมากขึ้น

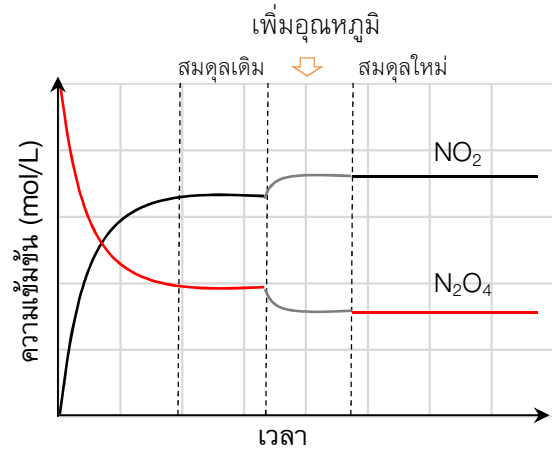
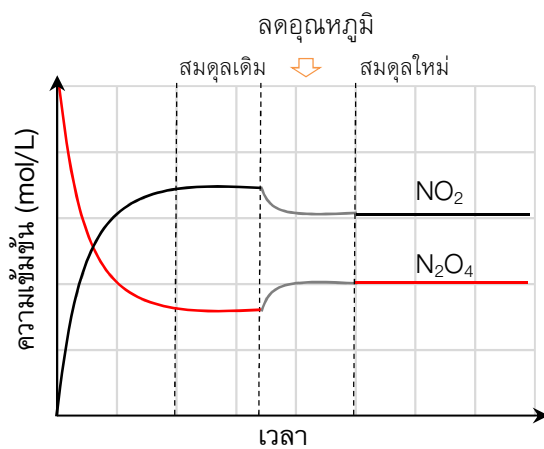
ตัวอย่าง 6.15 จากปฏิกิริยาการสลายตัวของ N_2O_4 ปฏิกิริยาคูดความร้อน จงอธิบายการเปลี่ยนแปลง สมดุลเมื่อ ก) ลดอุณหภูมิ และ ข) เพิ่มอุณหภูมิ



วิธีคิด

ก) ถ้าลดอุณหภูมิ ระบบจะปรับตัวโดย เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับมากขึ้น แก๊สสีน้ำตาลแดง จะเปลี่ยนเป็นแก๊สไม่มีสีมากขึ้น ที่สมดุลใหม่ ความเข้มข้นของ NO_2 น้อยกว่าสมดุลเดิม ส่วน ความเข้มข้นของ N_2O_4 มากกว่าสมดุลเดิม

ข) ถ้าเพิ่มอุณหภูมิ ระบบจะปรับตัวโดยการ เกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้ามากขึ้น โดยแก๊สไม่มีสี (N_2O_4) จะเปลี่ยนเป็นแก๊สสีน้ำตาลแดง (NO_2) แล้วเกิดสมดุลใหม่ ที่สมดุลใหม่ความเข้มข้นของ N_2O_4 น้อยกว่าสมดุลเดิม ส่วนความเข้มข้นของ NO_2 จะมากกว่าสมดุลเดิม



ปัจจัยอุณหภูมิมีผลต่อปฏิกิริยาคูดความร้อนทั้งทำให้สมดุลของระบบเปลี่ยนไปและทำให้ค่าคงที่ สมดุลเปลี่ยนไปด้วย โดยค่าคงที่สมดุลจะเพิ่มขึ้นหรือลดลงขึ้นอยู่กับปฏิกิริยาคูดความร้อนมีการ เปลี่ยนแปลงโดยเพิ่มหรือลดอุณหภูมิ เช่น ค่าคงที่ของปฏิกิริยาคูดความร้อนของปฏิกิริยาการสลายตัวของ N_2O_4 ดังตารางที่ 6.2

จะเห็นได้ว่าในปฏิกิริยาคูดความร้อนเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ ค่าคงที่สมดุลจะเพิ่มขึ้น เนื่องจาก เกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้ามากขึ้นทำให้ที่ภาวะสมดุลมีความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์มากกว่าสารตั้งต้น และเมื่อลดอุณหภูมิทำให้ค่าคงที่สมดุลลดลง

ตารางที่ 6.2 แสดงค่าคงที่สมดุล ณ อุณหภูมิต่างๆ ของปฏิกิริยาคูดความร้อน

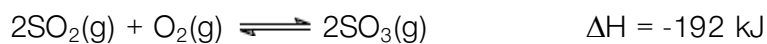
อุณหภูมิ (°C)	ความเข้มข้นที่ภาวะสมดุล (mol/L)		K_c
	$[\text{NO}_2]$	$[\text{N}_2\text{O}_4]$	
25	0.076	0.962	6.0×10^{-3}
35	0.108	0.946	1.2×10^{-2}
45	0.149	0.899	2.5×10^{-2}
55	0.201	0.048	8.4×10^{-1}

3.2) ปฏิกิริยาคายความร้อน (exothermic) คือปฏิกิริยาที่มีการคายพลังงานความร้อนให้สิ่งแวดล้อมเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นไปข้างหน้า ลักษณะของปฏิกิริยาเมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้นระบบจะมีอุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิสิ่งแวดล้อม (ปฏิกิริยาคายความร้อน ค่า ΔH จะเป็นลบ) ปัจจัยอุณหภูมิมีผลต่อภาวะสมดุลของปฏิกิริยาคายความร้อนดังนี้

(1) ถ้าเพิ่มอุณหภูมิ ระบบต้องปรับตัวโดยการลดอุณหภูมิลง อุณหภูมิของระบบจะลดลงได้ก็ต่อเมื่อมีการนำพลังงานความร้อนไปใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นต้องเกิดปฏิกิริยาเคมีพร้อมกับดูดพลังงานความร้อน นั่นคือระบบจะปรับตัวโดยเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับมากขึ้นแล้วจึงเข้าสู่ภาวะสมดุลใหม่

(2) ถาลดอุณหภูมิ ระบบต้องปรับตัวโดยการเพิ่มอุณหภูมิ อุณหภูมิของระบบจะเพิ่มขึ้นได้ก็ต่อเมื่อมีการคายพลังงานความร้อนในการเกิดปฏิกิริยาออกมา ดังนั้นต้องเกิดปฏิกิริยาเคมีพร้อมกับคายพลังงานความร้อน นั่นคือระบบจะปรับตัวโดยเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้ามากขึ้นแล้วเข้าสู่ภาวะสมดุลใหม่

ตัวอย่าง 6.16 จากปฏิกิริยา

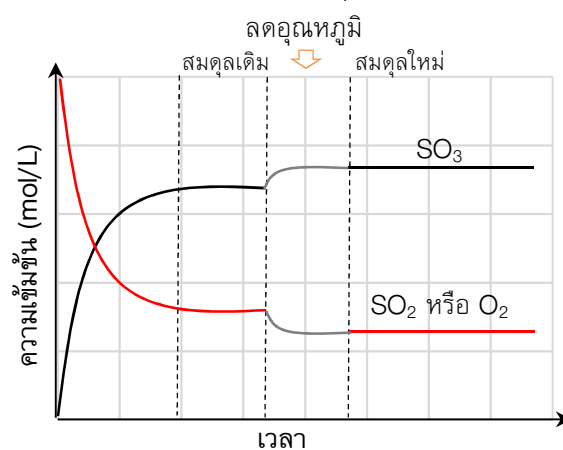
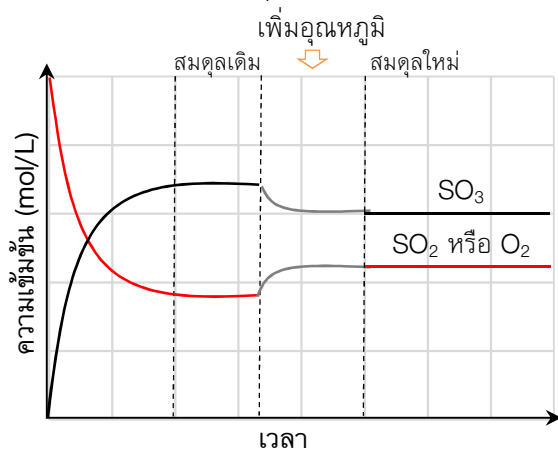


จงอธิบายการเปลี่ยนแปลงสมดุลเมื่อ ก) เพิ่มอุณหภูมิ และ ข) ลดอุณหภูมิ

วิธีคิด ปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน

ก) ถ้าเพิ่มอุณหภูมิ ระบบจะปรับตัวโดยเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับมากขึ้นเพื่อลดอุณหภูมิแล้วเกิดสมดุลใหม่ ที่ภาวะสมดุลใหม่ความเข้มข้นของ SO_2 และ O_2 มากกว่าสมดุลเดิม แต่ความเข้มข้นของ SO_3 น้อยกว่าสมดุลเดิม

ข) ถาลดอุณหภูมิ ระบบจะปรับตัวโดยเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้ามากขึ้นเพื่อเพิ่มอุณหภูมิแล้วเกิดภาวะสมดุลใหม่ที่สมดุลใหม่ความเข้มข้นของ SO_2 และ O_2 น้อยกว่าสมดุลเดิม แต่ความเข้มข้นของ SO_3 มากกว่าสมดุลเดิม



ปัจจัยอุณหภูมิมีผลต่อปฏิกิริยาคายความร้อนทั้งทำให้สมดุลของระบบเปลี่ยนไปและทำให้ค่าคงที่สมดุลเปลี่ยนไปด้วย โดยค่าคงที่สมดุลจะเพิ่มขึ้นหรือลดลงขึ้นอยู่กับปฏิกิริยาคายความร้อนมีการเปลี่ยนแปลงโดยเพิ่มหรือลดอุณหภูมิ เช่น ค่าคงที่ของปฏิกิริยาคายความร้อนของปฏิกิริยาการเตรียม NH_3 แสดงดังตารางที่ 6.3

จะเห็นได้ว่าในปฏิกิริยาคายความร้อนเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ ค่าคงที่สมดุลจะลดลง เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับมากขึ้นทำให้ที่ภาวะสมดุลมีความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์น้อยกว่าสารตั้งต้น และเมื่อลดอุณหภูมิทำให้ค่าคงที่สมดุลเพิ่มมากขึ้น

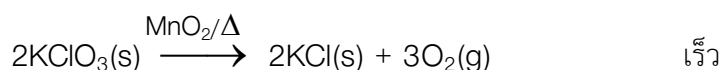
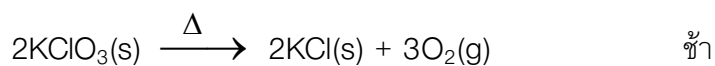
ตารางที่ 6.3 ค่าคงที่สมดุลที่อุณหภูมิต่างๆ ของปฏิกิริยาคายความร้อนของปฏิกิริยาการเตรียม NH_3

$$\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$$

อุณหภูมิ ($^{\circ}\text{C}$)	ค่าคงที่สมดุล
25	6.0×10^5
200	0.65
300	0.011
400	6.2×10^{-4}
500	7.4×10^{-5}

ปัจจัยตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) คือสารที่เติมเพื่อช่วยเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาให้เร็วขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่สูญหายไปในช่วงการเกิดปฏิกิริยา และจะได้กลับคืนมาเท่าเดิมเมื่อปฏิกิริยาเข้าสู่ภาวะสมดุล ตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยเร่งทั้งปฏิกิริยาไปข้างหน้าและปฏิกิริยาย้อนกลับในอัตราที่เท่ากัน เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาจะไปลดพลังงานก่อกัมมันต์ (E_a , activation energy) ทั้งของปฏิกิริยาไปข้างหน้าและปฏิกิริยาย้อนกลับในสัดส่วนที่เท่ากัน ดังนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่มีผลต่อการเปลี่ยนค่า K_c เพียงแต่ระบบจะดำเนินเข้าสู่ภาวะสมดุลเร็วขึ้น เช่น การเตรียมแก๊ส O_2 จากการเผาโพแทสเซียมคลอเรต (KClO_3) จะเกิดสารผลิตภัณฑ์แก๊ส O_2 ได้ค่อนข้างช้ามาก แต่ถ้าเติมผงแมงกานีสไดออกไซด์ (MnO_2) ลงไปเล็กน้อยเพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าทำให้เกิด O_2 ได้เร็วขึ้นมาก และ MnO_2 ที่เติมลงไปไม่สูญหายและยังคงมีปริมาณเท่าเดิมเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา



6.2 จลนพลศาสตร์เคมี

จลนพลศาสตร์เคมี (chemical kinetics) คือการศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาหนึ่ง ๆ ซึ่งจะทำให้ทราบถึงปฏิกิริยาแต่ละชนิดเกิดขึ้นได้เร็วมากน้อยเพียงใด หรือสามารถบอกปฏิกิริยาดำเนินไปกี่ขั้นกว่าจะได้ผลิตภัณฑ์สุดท้าย

อัตราการเกิดปฏิกิริยา (reaction rate) จึงเป็นการวัดการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปเทียบกับเวลา การวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเป็นการวัดการเปลี่ยนแปลงของจำนวนโมลของสารตั้งต้นที่ลดลงต่อหน่วยเวลา หรือจำนวนโมลของสารผลิตภัณฑ์ที่เพิ่มขึ้นต่อหน่วยเวลา

6.2.1 ทฤษฎีของจลนพลศาสตร์เคมี

การอธิบายอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างสารตั้งต้นเข้าทำปฏิกิริยากันสามารถอธิบายโดยทฤษฎีการชน และทฤษฎีสถานะแทรนซิชัน ซึ่งทั้งสองทฤษฎีจะเน้นการชนกันของสารตั้งต้นอย่างมีประสิทธิภาพเพื่อให้เกิดสารผลิตภัณฑ์

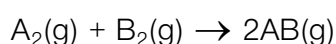
ทฤษฎีการชน

ทฤษฎีการชน (collision theory) มีหลักพื้นฐานสำคัญคือ การเกิดปฏิกิริยาเคมีใดๆ อนุภาคของสารตั้งต้น (อะตอม โมเลกุล หรือไอออน) จะต้องชนกัน ยิ่งจำนวนครั้งการชนต่อเวลามากเท่าไร อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้มากเท่านั้น ถ้าความเข้มข้นของสารตั้งต้นมีปริมาณมาก จำนวนครั้งการชนจะสูง ส่งผลให้มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงตามไปด้วย และตามทฤษฎีจลน์โมเลกุลของแก๊ส เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นโมเลกุลจะเคลื่อนที่ได้เร็วขึ้น ทำให้เกิดจำนวนครั้งการชนได้มากขึ้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะสูงขึ้นตามไปด้วย

แต่จากการศึกษาจลนพลศาสตร์เคมีพบว่าจำนวนครั้งของการชนกันไม่ใช่ปัจจัยหลักเพียงปัจจัยเดียวที่จะสามารถบอกอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ ยกตัวอย่างที่ความดันบรรยากาศ (1 atm) อุณหภูมิ 20°C โมเลกุลของ N_2 และ O_2 ในอากาศปริมาตร 1 mL จะชนกันประมาณ 10^{27} ครั้งต่อวินาที ถ้าการชนเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ได้ทุกครั้งทีโมเลกุลชนกัน ในบรรยากาศปกติจะต้องมีปริมาณของแก๊ส NO จำนวนมาก แต่ในความเป็นจริงมีแก๊ส NO เกิดขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น การชนอย่างมีประสิทธิภาพเพื่อให้เกิดสารผลิตภัณฑ์ได้จะต้องประกอบด้วย 3 เงื่อนไข คือ

- 1) โมเลกุลที่จะทำปฏิกิริยากันต้องเข้าชนกัน
- 2) โมเลกุลต้องเข้าชนในตำแหน่งและทิศทางที่เหมาะสม
- 3) โมเลกุลที่เข้าทำปฏิกิริยาต้องมีพลังงานเพียงพอ (สำหรับการสลายพันธะเดิมและสร้างพันธะขึ้นมาใหม่)

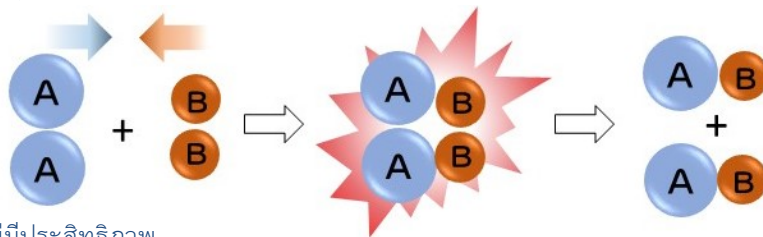
สมมติปฏิกิริยาการเกิด AB ในสถานะที่เป็นแก๊ส ดังสมการ



โมเลกุล A_2 และ B_2 ต้องชนกัน ในการชนกันนี้ ถ้ามีพลังงานเพียงพอและมีทิศทางที่เหมาะสม อะตอมและกลุ่มหมอกอเล็กตรอนจะจัดเรียงกันใหม่ พันธะเดิมระหว่าง A-A และ B-B จะสลายลง และในขณะเดียวกันจะมีการสร้างพันธะใหม่ระหว่าง A-B เกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์ AB ขึ้น ดังภาพที่ 6.9(ก) ถ้า

มีการชนกันระหว่างโมเลกุล A_2 และ B_2 แต่พลังงานไม่เพียงพอหรือทิศทางไม่เหมาะสม ปฏิกริยาจะไม่ดำเนินไปเพื่อเกิดเป็น AB ขึ้น แต่สารจะกลับเป็นสารตั้งต้น A_2 และ B_2 ดังเดิม ดังภาพที่ 6.9(ข)

(ก) ชนอย่างมีประสิทธิภาพ



(ข) ชนอย่างไม่มีประสิทธิภาพ



ภาพที่ 6.9 ลักษณะการชนกันของโมเลกุล A_2 และ B_2 (ก) การชนอย่างมีประสิทธิภาพ และ (ข) การชนอย่างไม่มีประสิทธิภาพ

โมเลกุลแก๊ส A_2 1 โมลทำปฏิกิริยากับโมเลกุลแก๊ส B_2 1 โมล จากการคำนวณอาจพบว่าจำนวนครั้งของการชนหรือความถี่ของการชนกัน (collision frequency) เกิดขึ้นสูงมาก ถ้าเช่นนั้นผลิตภัณฑ์ AB ควรเกิดขึ้นรวดเร็วและมากด้วย แต่ในความจริงแล้วปฏิกิริยาเคมีไม่ได้เกิดขึ้นเพราะการชนกันเพียงอย่างเดียว เนื่องจากการชนที่จะก่อผลให้เกิดผลิตภัณฑ์มีหลักสำคัญคือ การชนต้องเกิดขึ้นในตำแหน่งและทิศทางที่เหมาะสม เมื่อเปรียบเทียบจำนวนครั้งในการชนกับผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น กลับพบว่าจำนวนครั้งของการชนกันมีอิทธิพลน้อยมากที่จะเกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์

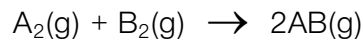
ตัวอย่างแก๊สผสมระหว่าง H_2 และ I_2 ที่ความดันและอุณหภูมิปกติ โมเลกุลทั้งสองจะชนกันประมาณ 10^{10} ครั้งต่อวินาที กลับพบว่าที่อุณหภูมิห้อง ปฏิกิริยาดังกล่าวเกิดขึ้นได้ช้ามาก การชนกันที่เกิดขึ้นเป็นผลิตภัณฑ์ HI เกิดขึ้นเพียง 1 ใน 10^{13} ครั้งของการชนโดยประมาณ

เมื่อพิจารณาการชนกัน โมเลกุลของสารตั้งต้นที่จะเข้าทำปฏิกิริยากัน ต้องเคลื่อนที่เข้าใกล้กันและจะต้องชนกัน ซึ่งจะมีแรงผลักกันระหว่างกลุ่มหมอกอิเล็กตรอนทำให้แต่ละโมเลกุลเคลื่อนที่ได้ช้าลง พลังงานจลน์ของโมเลกุลจะลดลง และในขณะเดียวกันพลังงานศักย์จะค่อยๆ เพิ่มขึ้น หรืออาจกล่าวได้ว่าขณะที่โมเลกุลชนกันพลังงานจลน์จะค่อยๆ เปลี่ยนเป็นพลังงานศักย์ ดังนั้น

(1) ถ้าโมเลกุลของสารที่จะเข้าทำปฏิกิริยากันมีพลังงานจลน์ต่ำ (เคลื่อนที่ช้า) โมเลกุลของสารนั้นไม่สามารถเคลื่อนที่เข้าใกล้กันจนเกิดการสร้างพันธะเคมีให้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ได้ หรือกล่าวได้ว่า พลังงานศักย์ที่ถูกเปลี่ยนจากพลังงานจลน์ไม่เพียงพอที่จะชนะแรงผลักของกลุ่มหมอกอิเล็กตรอนเพื่อให้เกิดการเกิดพันธะใหม่ เป็นผลให้โมเลกุลทั้งสองจะเคลื่อนที่ออกจากกันโดยไม่เกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์

(2) ถ้าโมเลกุลของสารเคลื่อนที่เข้าชนกันด้วยความเร็วสูง (พลังงานจลน์สูง) พลังงานศักย์ที่เกิดขึ้นสูงพอที่จะชนะแรงผลักของกลุ่มหมอกอิเล็กตรอนแล้วทำให้เกิดสลายพันธะเดิมและสร้างพันธะใหม่เกิดขึ้นได้เป็นสารผลิตภัณฑ์

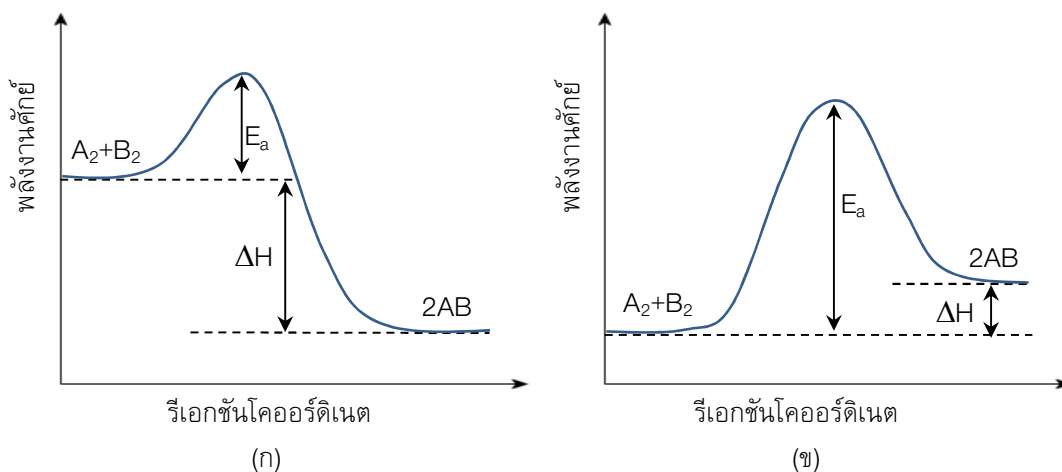
ตัวอย่าง ปฏิกิริยาระหว่าง A_2 กับ B_2 ดังสมการ



การเปลี่ยนแปลงของพลังงานศักย์ขณะที่สารทำปฏิกิริยากัน แสดงในภาพที่ 6.11 แกนนอนเรียกว่า รีเอกชันโคออร์ดิเนต (reaction coordinate) ซึ่งแสดงถึงการดำเนินไปข้างหน้าของปฏิกิริยา แกนตั้งแสดง พลังงานศักย์ของโมเลกุล A_2 และ B_2 เมื่อทั้งสองโมเลกุลเข้าใกล้กัน พลังงานศักย์จะเพิ่มขึ้นถึงค่าหนึ่ง (จุดยอดของเส้นโค้ง) โมเลกุล A_2 และ B_2 จะเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ AB 2 โมเลกุล พลังงานศักย์จะลดลง เมื่อผลิตภัณฑ์ AB ที่เกิดขึ้นเคลื่อนที่ออกจากกัน เส้นกราฟพลังงานศักย์สามารถบอกได้ว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนั้นเป็นปฏิกิริยาแบบคายความร้อน (exothermic) หรือดูดความร้อน (endothermic) ดังนี้

1) ถ้าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีระดับพลังงานศักย์ต่ำกว่าพลังงานของสารตั้งต้น (ค่า ΔH จะเป็นลบ) ปฏิกิริยานั้นเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (exothermic) ดังภาพที่ 6.10(ก)

2) ถ้าผลิตภัณฑ์มีระดับพลังงานศักย์สูงกว่าตัวของสารตั้งต้น (ค่า ΔH จะเป็นบวก) ปฏิกิริยานั้นจะเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน (endothermic) ดังภาพที่ 6.10(ข)



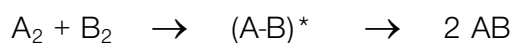
ภาพที่ 6.10 พลังงานศักย์สำหรับปฏิกิริยา (ก) คายความร้อน และ (ข) ดูดความร้อน

ทฤษฎีสถานะแทรนซิชัน

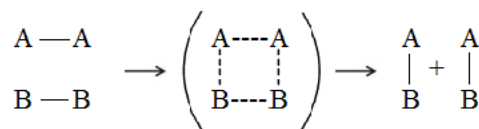
ทฤษฎีสถานะแทรนซิชัน (transition state theory) หรือเรียกว่า ทฤษฎีสารเชิงซ้อนกัมมันต์ (activated complex theory) เป็นผลงานของไฮเอริง (Henry Eyring) ใช้อธิบายเกี่ยวกับพลังงานที่จะทำให้เกิดการชนกันเกิดปฏิกิริยา โดยพิจารณาถึงลักษณะโครงสร้างโมเลกุลของสารตั้งต้นที่ต้องเปลี่ยนแปลง พันธะแบบยืดออก แตกออกและสร้างพันธะใหม่ที่ไม่เสถียรชั่วขณะหนึ่ง เรียกสารที่เกิดขึ้นในสภาวะชั่วคราวนี้ว่า สารเชิงซ้อนกัมมันต์ (activated complex)

พิจารณาปฏิกิริยาระหว่าง A_2 และ B_2 เมื่อโมเลกุลทั้งสองชนกัน แรงผลักระหว่างประจุของกลุ่มหมอกอิเล็กตรอนจะเป็นเหตุให้โมเลกุล A_2 และ B_2 ไม่สามารถเข้าใกล้ชิดพอที่จะทำให้เกิดพันธะ $A-B$ ขึ้นได้ อย่างไรก็ตาม การชนที่ก่อให้เกิดปฏิกิริยาจะทำให้โมเลกุล A_2 และ B_2 ที่มีพลังงานสูงมารวมตัวกัน เกิดเป็นสารเชิงซ้อนกัมมันต์ (A_2B_2) ที่มีอายุเพียงสั้นมากและไม่เสถียร สารเชิงซ้อนกัมมันต์ A_2B_2 ที่

เกิดขึ้นนี้อาจจะแตกตัวเกิดเป็นโมเลกุล AB สองโมเลกุล (สารผลิตภัณฑ์) หรือรวมตัวกลับไปเป็น A_2 และ B_2 อย่างเดิม ดังภาพที่ 6.11



อาจเขียนได้ดังนี้

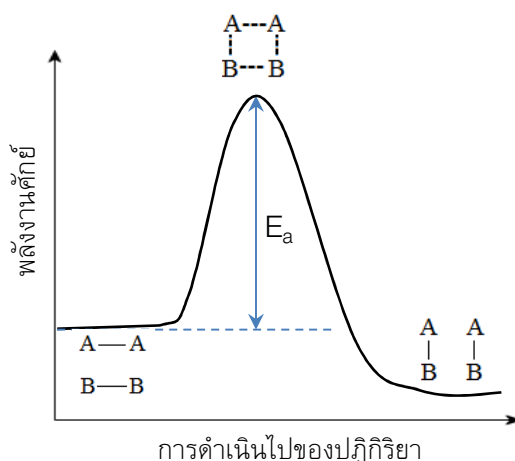


สารเชิงซ้อนกัมมันต์

ภาพที่ 6.11 การเปลี่ยนแปลงของสารสารเชิงซ้อนกัมมันต์

เส้นประ (- -) ระหว่างอะตอมในสารเชิงซ้อนกัมมันต์ แสดงให้เห็นว่าพันธะของสาร A-A และ B-B เริ่มยืดออกและเริ่มแตกสลาย และพันธะระหว่าง A กับ B ที่เป็นสารผลิตภัณฑ์เริ่มเกิดขึ้น ในสถานะที่แสดง $(A-B)^*$ เรียกว่า สถานะแทรนซิชัน (transition state) ภาพที่ 6.12 บริเวณยอดสุดของเส้นโค้งถือว่าเป็นสถานะที่ไม่เสถียร ซึ่งอาจเกิดการเปลี่ยนไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ได้ ถ้ามีพลังงานศักย์สูงกว่า หรืออาจกลับมาเป็นสารตั้งต้นดั้งเดิม ถ้ามีพลังงานศักย์ต่ำกว่าสถานะแทรนซิชัน

สารเชิงซ้อนกัมมันต์ไม่ได้เป็นโมเลกุล แต่เป็นเพียงการจัดเรียงตัวแบบชั่วคราวของอะตอมเท่านั้น ซึ่งทำให้โครงสร้างของสารเชิงซ้อนกัมมันต์ไม่เสถียรและจะสลายตัวในเวลารวดเร็ว ดังนั้น จึงไม่สามารถแยกออกมาหรือตรวจสอบได้ ในการเกิดเป็นสารเชิงซ้อนกัมมันต์ พันธะระหว่างอะตอม A-A และ B-B จะอ่อนตัวลงและเกิดการแตกสลายบางส่วน ในขณะเดียวกันพันธะระหว่าง A-B จะเกิดขึ้นมาเป็นบางส่วน ทำให้สถานะที่เชิงซ้อนกัมมันต์เกิดขึ้นนี้มีพลังงานศักย์สูงมาก

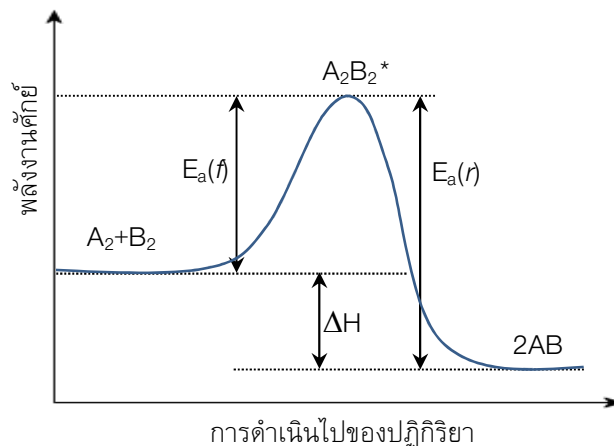


ภาพที่ 6.12 พลังงานศักย์ของการเปลี่ยนแปลงในสารเชิงซ้อนกัมมันต์

การอธิบายพลังงานศักย์สำหรับปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุล A_2 และ B_2 (ภาพที่ 6.13) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าพลังงานศักย์ของสารที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยามีการเปลี่ยนแปลงขณะที่ปฏิกิริยาดำเนินไปในลักษณะใดลักษณะหนึ่ง ซึ่งสารเชิงซ้อนกัมมันต์อาจจะแตกสลายได้ 2 แบบคือ

1) ถ้าสารเชิงซ้อนกัมมันต์เปลี่ยนกลับไปเป็นสารตั้งต้นดั้งเดิม (A_2 และ B_2) จะมีการคายพลังงานก่อกัมมันต์ ให้แก่โมเลกุล A_2 และ B_2 ในรูปของพลังงานจลน์ของโมเลกุลทั้งสอง ในกรณีเช่นนี้กล่าวได้ว่าปฏิกิริยาไม่ได้เกิดขึ้น

2) ถ้าสารเชิงซ้อนกัมมันต์เปลี่ยนไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ เกิดโมเลกุล AB จำนวน 2 โมเลกุล จะมีการคายพลังงานออกมาในรูปพลังงานจลน์ของโมเลกุล AB ผลต่างระหว่างพลังงานที่ดูดกลืนเข้าไปกับพลังงานที่คายออกมา เรียกว่า เอนทัลปี (ΔH)



ภาพที่ 6.13 พลังงานศักย์ของปฏิกิริยาของสารเชิงซ้อนกัมมันต์

พลังงานก่อกัมมันต์

พลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy, E_a) หรือเรียกว่า พลังงานกระตุ้น คือพลังงานจำนวนน้อยที่สุดที่ทำโมเลกุลของสารตั้งต้นเข้าทำปฏิกิริยากันเกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์

ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของแต่ละปฏิกิริยาจะมีค่าเฉพาะ สำหรับปฏิกิริยาเคมีใดๆ ที่มีพลังงานก่อกัมมันต์สูง โอกาสที่จะเกิดปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้น้อยและจะมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาช้า เพราะต้องใช้พลังงานที่สูงกว่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ ดังนั้น พลังงานก่อกัมมันต์เปรียบเสมือนกำแพงพลังงานที่กั้นระหว่างการเปลี่ยนสารตั้งต้นเป็นสารผลิตภัณฑ์ ซึ่งสรุปได้ว่า

- ถ้าพลังงานก่อกัมมันต์มีค่าน้อย ปฏิกิริยาจะเกิดได้ง่ายและมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้เร็ว
- ถ้าพลังงานก่อกัมมันต์มีค่ามาก ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นช้า ดังนั้นการเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้อัตรา

ของปฏิกิริยาเพิ่มเร็วขึ้น เพราะเป็นการเพิ่มพลังงานจลน์ให้แก่อนุภาคของสารเข้าทำปฏิกิริยา

อาร์เรเนียส (Svante Arrhenius) ได้เสนอสมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับอุณหภูมิ เรียกว่า สมการอาร์เรเนียส คือ

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad \text{.....(6.22)}$$

เมื่อ k = ค่าคงที่อัตราการเกิดของปฏิกิริยา

A = แฟกเตอร์ความถี่ของการชน

E_a = ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (kJ/mol)

R = ค่าคงที่ของแก๊ส (8.314 J/mol·K)

T = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K)

จากสมการ (6.22) แสดงว่า ค่าคงที่อัตราอัตราการเกิดของปฏิกิริยา (k) แปรผันกับความถี่ของการชน (A) และจะมีค่าลดลงเมื่อพลังงานก่อกัมมันต์เพิ่มขึ้น หรืออุณหภูมิเพิ่มขึ้น

จากสมการ (6.22) เขียนใหม่ได้ดังนี้

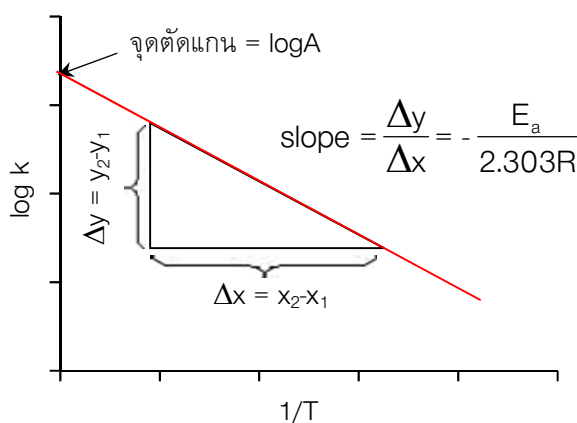
$$\ln k = \ln A + \ln e^{-E_a/RT}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

ทำให้เป็น log ฐาน 10 จะได้

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2.303RT} \quad \text{.....(6.23)}$$

สมการ (6.23) เมื่อเขียนกราฟระหว่าง $\log k$ กับ $1/T$ จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชัน (slope) เท่ากับ $-\frac{E_a}{2.303R}$ และจุดตัดแกน y มีค่าเท่ากับ $\log A$ ดังภาพที่ 6.14



ภาพที่ 6.14 กราฟระหว่าง $\log k$ กับ $1/T$

จากสมการ (6.23) จะเห็นว่าค่า k จะเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ ส่วน A เป็นค่าคงที่โดยไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ สมการเขียนใหม่ได้ดังนี้

$$\log k = -\frac{E_a}{2.303RT} + x, \text{ เมื่อ } x = \log A \quad \text{.....(6.24)}$$

ถ้าหากทราบค่า k ที่อุณหภูมิต่างกันสองอุณหภูมิ (T_1 และ T_2) สมการ (6.24) เขียนได้ดังนี้

$$\text{ที่ } T_1 \quad \log k_1 = -\frac{E_a}{2.303RT_1} + x \quad \text{.....(6.25)}$$

$$\text{ที่ } T_2 \quad \log k_2 = -\frac{E_a}{2.303RT_2} + x \quad \text{.....(6.26)}$$

เมื่อนำสมการ (6.26) - (6.25)

$$\log k_2 - \log k_1 = -\frac{E_a}{2.303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \text{.....(6.27)}$$

$$\log\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = -\frac{E_a}{2.303R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad \text{.....(6.28)}$$

ดังนั้น ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ คำนวณได้จาก

$$E_a = 2.303R\left(\frac{T_1T_2}{T_2 - T_1}\right)\log\left(\frac{k_2}{k_1}\right) \quad \text{.....(6.29)}$$

ข้อสังเกต

1) ค่าพลังงานก่อกัมมันต์เป็นค่าเฉพาะสำหรับปฏิกิริยาหนึ่งๆ ดังนั้น การเปลี่ยนอุณหภูมิไม่มีผลต่อค่าพลังงานก่อกัมมันต์ โดยการเพิ่มอุณหภูมิทำให้ค่าพลังงานจลน์เพิ่มของโมเลกุลขึ้น ไม่เกี่ยวกับค่าพลังงานก่อกัมมันต์

2) ปฏิกิริยาเคมีโดยทั่วๆ ไปมักจะเกิดขึ้น ณ อุณหภูมิห้อง ค่าพลังงานก่อกัมมันต์จะมีค่าประมาณ 50 kJ/mol โดยอุณหภูมิเพิ่มขึ้น 10°C อัตราการชนกันของโมเลกุลเพิ่มขึ้นเพียง 1/100 เท่า แต่ในทางปฏิบัตินั้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้น 10°C อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นประมาณ 2-3 เท่า แสดงว่าการที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ไม่ได้เกิดจากโมเลกุลมีโอกาสชนกันมากขึ้นเท่านั้น แต่เนื่องจากโมเลกุลที่ชนกันนั้นจะต้องมีพลังงานสูงพอที่จะทำให้การชนกันนั้นเกิดปฏิกิริยาได้ ณ อุณหภูมินั้นๆ

ตัวอย่าง 6.17 จากปฏิกิริยาการสลายตัวของ NO_2 ดังสมการ $2\text{N}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ มีข้อมูลจากการทดลองดังนี้

k (L/mol·s)	อุณหภูมิ (°C)
7.8	400
10	410
14	420
18	430
24	440

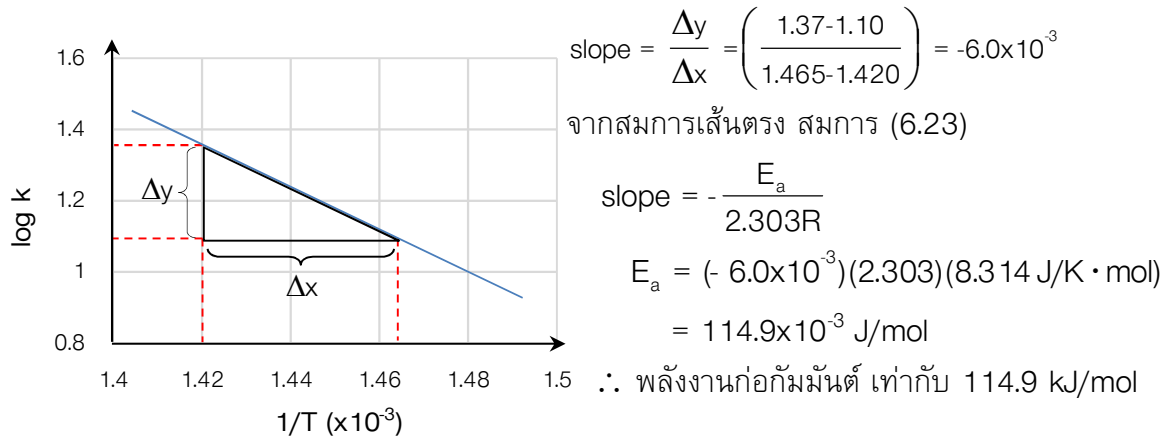
จงหาค่าของพลังงานก่อกัมมันต์ ของปฏิกิริยา

วิธีคิด จากสมการ (6.23) $\log k = \log A - \frac{E_a}{2.303RT}$

ข้อมูลจากการทดลองเปลี่ยนค่า k เป็น log k และเปลี่ยนอุณหภูมิเป็นหน่วยเคลวิน (K) และแปลงให้เป็น 1/T เพื่อใช้ในการสร้างกราฟ จะได้ดังนี้

log k	1/T (K ⁻¹)
0.89	1.486×10 ⁻³
1.0	1.464×10 ⁻³
1.15	1.443×10 ⁻³
1.25	1.422×10 ⁻³
1.38	1.403×10 ⁻³

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง $\log k$ กับ $1/T$ จะได้กราฟเส้นตรง



ปัจจัยที่ผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

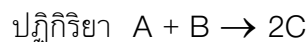
1) ธรรมชาติของสาร

ปฏิกิริยาใดๆ จะเกิดขึ้นได้ช้าหรือเร็วขึ้นอยู่กับธรรมชาติหรือสมบัติของสารนั้นๆ เช่น

- สถานะของสาร (สารที่มีสถานะเดียวกันเกิดได้ง่ายกว่าสารที่มีสถานะต่างกัน)
- ชนิดของพันธะ สารตั้งต้นมีพันธะที่แข็งแรงจะทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ยาก (อัตราการเกิดปฏิกิริยาช้า) ในทางตรงกันข้ามถ้ามีพันธะที่ไม่แข็งแรงมากจะทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ง่าย (อัตราการเกิดปฏิกิริยาเกิดได้เร็ว)
- โครงสร้างของสาร ถ้าโครงสร้างไม่สลับซับซ้อนจะเกิดปฏิกิริยาเคมีได้ง่ายและในทางตรงกันข้าม ถ้าสารมีโครงสร้างซับซ้อนจะเกิดปฏิกิริยาเคมีได้ยาก

2) ความเข้มข้นของสารตั้งต้น

โดยทั่วไปการเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้นจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถเกิดได้เร็วขึ้น เนื่องจากความเข้มข้นมากขึ้น ปริมาณเนื้อสารที่ชนกันของอนุภาคมากขึ้น การพิจารณาอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่ขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นจะคาดคะเนได้จากสมการเคมีไม่ได้ ต้องอาศัยข้อมูลจากการทดลองเกี่ยวกับกฎอัตรา (rate law) ซึ่งจะสามารถบอกได้ว่าการเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้นตัวใดตัวหนึ่ง จะมีผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นได้หรือไม่ หรือเพิ่มเป็นกี่เท่าจากความเข้มข้นเริ่มต้น ยกตัวอย่างเช่น



สมมติ สมการอัตราของปฏิกิริยาเคมีคือ $\text{rate} = k[A]^2[B]$

เมื่อ $r =$ อัตราการเกิดปฏิกิริยา

$k =$ ค่าคงที่อัตรา

$[A]$ และ $[B] =$ ความเข้มข้นของสาร A และ B ตามลำดับ

ดังนั้น ถ้าเพิ่มความเข้มข้นสารตั้งต้น A เป็น 2 เท่า โดย B คงที่ พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มเป็น 4 เท่า แต่ถ้าเพิ่มความเข้มข้นสารตั้งต้น B เป็น 2 เท่า โดย A คงที่ พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มเพียง 2 เท่า

3) อุณหภูมิ

เมื่อโมเลกุลของสารตั้งต้นได้รับความร้อนเพิ่มขึ้น การเคลื่อนที่ที่เกิดขึ้นได้เร็วขึ้น ทำให้มีการชนกันเพิ่มมากขึ้น ดังนั้น ปฏิกิริยาจะเกิดได้เร็วขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้น ปัจจัยอุณหภูมิมิทธิพลเป็นอย่างมากต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ถ้าเพิ่มอุณหภูมิขึ้น 10°C จะประมาณได้ว่าอัตราเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเป็น 2 เท่า ดังนั้น

- การเพิ่มอุณหภูมิทำให้อนุภาคมีการชนกันบ่อยครั้งขึ้นในช่วงเวลาที่กำหนด
- การชนกันของอนุภาคที่มากขึ้นเป็นผลให้เกิดปฏิกิริยามากขึ้น เนื่องจากมาจากการชนที่บ่อยครั้งขึ้นและมีประสิทธิภาพมากขึ้น

4) ตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวหน่วงปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา คือตัวที่ทำให้ปฏิกิริยามีอัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาไปทำหน้าที่ลดค่าพลังงานก่อกัมมันต์ และทำให้อนุภาคหรือโมเลกุลของสารเกิดการจัดตัวในทิศทางใหม่จนอนุภาคของสารอยู่ในทิศทางเหมาะสมที่จะเกิดปฏิกิริยาได้ ตัวเร่งปฏิกิริยามีความสำคัญอย่างมากในกระบวนการผลิตทางอุตสาหกรรม

- ตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้นเท่านั้น แต่ผลิตภัณฑ์ไม่ได้เพิ่มขึ้น เพราะพลังงานของปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีค่าเท่ากัน
- ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้เกิดกลไกใหม่ที่มีพลังงานก่อกัมมันต์ต่ำกว่ากลไกที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวหน่วงปฏิกิริยา หรือตัวยับยั้ง คือสารบางชนิดที่เติมลงไปแล้วทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเกิดช้าลง หรือหยุดยั้งปฏิกิริยาได้อย่างสิ้นเชิง เนื่องจากตัวหน่วงปฏิกิริยาไปเพิ่มค่าพลังงานก่อกัมมันต์ ของปฏิกิริยา

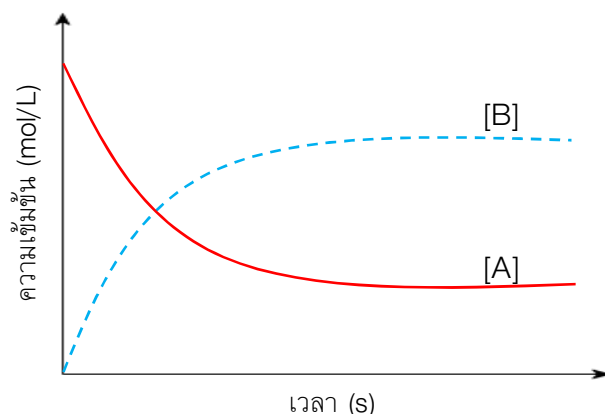
6.2.2 อัตราการเกิดปฏิกิริยา

การวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยทั่วไปจะวัดจากปริมาณ (ความเข้มข้น) ของสารตั้งต้นที่ลดลงต่อหน่วยเวลา หรือปริมาณ (ความเข้มข้น) ของสารผลิตภัณฑ์ที่เพิ่มขึ้นต่อหน่วยเวลา อัตราการเกิดปฏิกิริยา วัดได้ 2 ลักษณะคือ

- 1) อัตราการเกิดปฏิกิริยาเฉลี่ย (average rate) หมายถึง ค่าที่แสดงถึงปริมาณของสารตั้งต้นที่ลดลงหรือสารผลิตภัณฑ์ที่เพิ่มขึ้นตั้งแต่เริ่มต้นจนถึงสิ้นสุดปฏิกิริยาในหนึ่งหน่วยเวลา
- 2) อัตราการเกิดในปฏิกิริยา ณ ขณะใดขณะหนึ่ง (instantaneous rate) หมายถึง ค่าที่แสดงถึงปริมาณของสารตั้งต้นที่ลดลงหรือสารผลิตภัณฑ์ที่เพิ่มขึ้นในช่วงเวลาใดเวลาหนึ่ง ในขณะที่ปฏิกิริยายังดำเนินอยู่ ซึ่งจะหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้จากค่าความชันของกราฟเส้นตรง



เวลาเริ่มต้น (t_0) มีเฉพาะสารตั้งต้น A ในระบบ ทำให้มีความเข้มข้นของสาร A สูง ในขณะที่ความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์ B เป็นศูนย์ แต่เมื่อเกิดปฏิกิริยาและปฏิกิริยาดำเนินไปเรื่อยๆ ความเข้มข้นของสาร A จะลดลงทีละน้อย ในขณะที่ความเข้มข้นของสาร B เพิ่มขึ้นทีละน้อย ดังภาพที่ 6.15



ภาพที่ 6.15 การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสาร A และ B ในการเกิดปฏิกิริยาเคมี

การวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาใดๆ สามารถทำได้โดยวัดการเปลี่ยนแปลงที่เพิ่มขึ้นของสารผลิตภัณฑ์ หรือการลดลงของสารตั้งต้น อย่างใดอย่างหนึ่ง ดังนี้

อัตราการเกิดปฏิกิริยา = $\frac{\text{ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ลดลง}}{\text{เวลาที่เปลี่ยนแปลงไป}}$

หรือ

$$\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} = \frac{\text{ความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์ที่เพิ่มขึ้น}}{\text{เวลาที่เปลี่ยนแปลงไป}}$$



อัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยการวัดการเพิ่มขึ้นของสารผลิตภัณฑ์เทียบกับเวลา เขียนได้ดังนี้

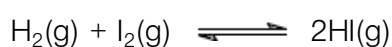
$$\text{rate} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{[B]_2 - [B]_1}{t_2 - t_1} \quad \text{.....(6.30)}$$

อัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยการวัดการลดลงของสารตั้งต้นเทียบกับเวลา เขียนได้ดังนี้

$$\text{rate} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{[A]_2 - [A]_1}{t_2 - t_1} \quad \text{.....(6.31)}$$

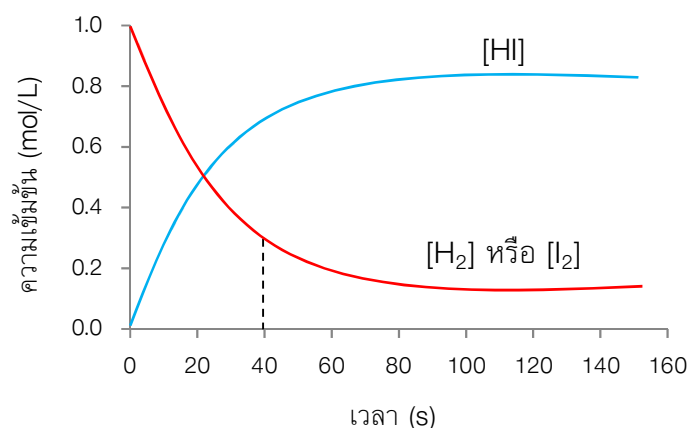
อัตราการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นจะมีค่าเป็นลบ เนื่องจากความเข้มข้นสารตั้งต้นลดลง

ตัวอย่างปฏิกิริยาการเกิด HI ดังสมการ



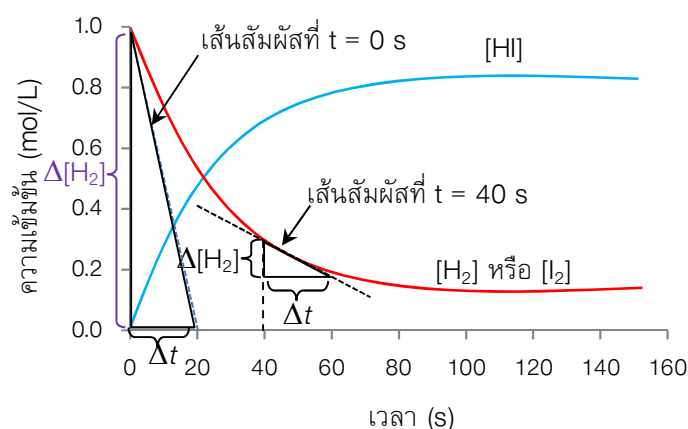
ภาพที่ 6.16 แสดงระหว่างความเข้มข้นของสารทั้งหมดที่เวลาต่างๆ กัน ถ้าความเข้มข้นเริ่มต้นของ I_2 และ H_2 เท่ากัน เส้นกราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ I_2 กับเวลาจะเป็นลักษณะเดียวกัน

กับ H_2 ในช่วงเริ่มต้นความเข้มข้นของ HI จะเท่ากับศูนย์และเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงแรกของปฏิกิริยา และความเข้มข้นของ H_2 จะลดลงอย่างรวดเร็ว อัตราการเกิดปฏิกิริยาในช่วงเริ่มต้น เรียกว่า อัตราเริ่มต้น (initial rate) แต่เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปเรื่อยๆ การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของทั้งสารผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นจะดำเนินไปอย่างช้าๆ



ภาพที่ 6.16 แสดงการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เทียบกับเวลา

เนื่องจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาในแต่ละช่วงเวลามีการเปลี่ยนแปลงได้ไม่เท่ากัน ดังนั้น การหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ระยะเวลาใดเวลาหนึ่งในช่วงเวลาที่กำหนด ไม่ว่าจะเป็นการลดลงของ $[\text{H}_2]$ หรือ การเพิ่มของ $[\text{HI}]$ หาได้จากความชันของเส้นสัมผัสที่ลากสัมผัสกับเส้นกราฟ ดังภาพที่ 6.17



ภาพที่ 6.17 การหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยลากเส้นสัมผัสกับเส้นกราฟ

จากภาพที่ 6.17 หากพิจารณาอัตราการลดลงของ $[\text{H}_2]$ ที่เวลาเริ่มต้น โดยลากเส้นสัมผัสกับเส้นกราฟที่เวลา 0 วินาที ลากต่อออกมาที่เวลา 20 วินาที เพื่อจะให้เห็นว่าในช่วงเวลา 20 วินาทีแรกจะได้ว่า

$$\begin{aligned} \text{อัตราการลดลงของ } [\text{H}_2] &= -\frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} \\ &= -\frac{(1.0 \text{ mol/L} - 0 \text{ mol/L})}{(20 \text{ s} - 0 \text{ s})} = -0.05 \text{ mol/L}\cdot\text{s} \end{aligned}$$

ดังนั้น อัตราเริ่มต้นของการลดลงของ $[H_2]$ เท่ากับ 0.05 โมลต่อลิตรต่อวินาที เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปเรื่อยๆ อัตราการเกิดปฏิกิริยาเมื่อพิจารณาในเทอมของการลดลงของ $[H_2]$ จะน้อยลง เช่นในช่วงวินาทีที่ 40 อัตราการลดลงของ $[H_2]$ เป็น

$$\text{อัตราการลดลงของ } [H_2] = - \frac{(0.3 \text{ mol/L} - 0.2 \text{ mol/L})}{60 \text{ s} - 40 \text{ s}} = -0.005 \text{ mol/L}\cdot\text{s}$$

ดังนั้น อัตราการลดลงของ $[H_2]$ ที่เวลา 40 วินาทีเท่ากับ 0.005 โมลต่อลิตรต่อวินาที ซึ่งเป็นอัตราที่ลดลงช้ากว่าอัตราเริ่มต้นถึง 10 เท่า

ตัวอย่าง 6.18 ปฏิกิริยาสลายตัวของไนโตรเจนไดออกไซด์ ดังสมการ $2NO_2(g) \rightarrow 2NO(g) + O_2(g)$ ที่อุณหภูมิ 300°C ความเข้มข้นของ NO_2 , NO และ O_2 เทียบกับเวลา ดังนี้

เวลา (s)	ความเข้มข้น (mol/L)		
	$[NO_2]$	$[NO]$	$[O_2]$
0	0.0100	0	0
50	0.0079	0.0021	0.0011
100	0.0065	0.0035	0.0018
150	0.0055	0.0045	0.0023
200	0.0048	0.0052	0.0026
250	0.0043	0.0057	0.0029
300	0.0038	0.0062	0.0031
350	0.0034	0.0066	0.0033
400	0.0031	0.0069	0.0035

จงหาอัตราเริ่มต้นของ NO_2 ภายในเวลา 50 วินาทีแรก

วิธีคิด จากผลการทดลองพบว่าความเข้มข้นของ NO_2 จะลดลงและความเข้มข้นของ NO และ O_2 จะเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาของปฏิกิริยาดำเนินไป การคำนวณอัตราเริ่มต้นของ NO_2 ภายในเวลา 50 วินาทีแรกเป็นการลดลงสารตั้งต้น

$$\begin{aligned} \text{rate} &= - \frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = - \frac{[NO_2]_{50s} - [NO_2]_{0s}}{t_{50s} - t_{0s}} \\ &= - \frac{(0.0079 \text{ mol/L} - 0.0100 \text{ mol/L})}{50 \text{ s} - 0 \text{ s}} \\ &= -4.2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}\cdot\text{s} \end{aligned}$$

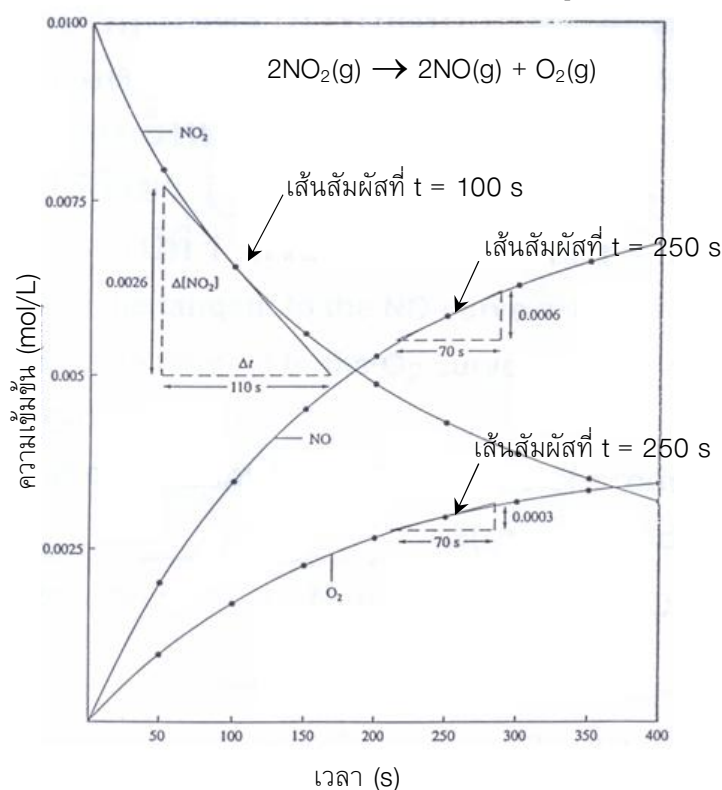
อัตราเริ่มต้นของการลดลงของ $[NO_2]$ ในช่วงเวลา 50 วินาทีแรกเท่ากับ $4.2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}\cdot\text{s}$

จากตัวอย่าง 6.18 พบว่าอัตราเริ่มต้นของการลดลงของ $[NO_2]$ ในช่วงเวลา 50 วินาทีแรกเท่ากับ $4.2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}\cdot\text{s}$ และเมื่อคำนวณอัตราการเกิดปฏิกิริยาเฉลี่ยของการลดลงของ $[NO_2]$ ในช่วงเวลาต่างๆ กัน จะได้ตารางที่ 6.4 ซึ่งจะเห็นว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าไม่คงที่ แต่จะลดลงเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น เนื่องจากสารที่เข้าทำปฏิกิริยามีปริมาณที่น้อยลง

ตารางที่ 6.4 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเฉลี่ยของปฏิกิริยาในช่วงเวลาที่เปลี่ยนแปลงไป

ช่วงเวลาที่เปลี่ยนแปลง (s)	$\frac{[\text{NO}_2]}{\Delta t}$ (mol/L·s)
0 - 50	-4.2×10^{-5}
50 - 100	-2.8×10^{-5}
100 - 150	-2.0×10^{-5}
150 - 200	-1.4×10^{-5}
200 - 250	-1.0×10^{-5}

อัตราการเกิดปฏิกิริยา ณ ขณะใดขณะหนึ่งสามารถหาได้จากความชันของเส้นสัมผัสที่ลากสัมผัสกับเส้นกราฟของเวลาที่ต้องการหาอัตราการเกิดปฏิกิริยา ดังแสดงในรูป 6.18



ภาพที่ 6.18 แสดงการหาอัตราการเกิดปฏิกิริยา ณ ขณะใดขณะหนึ่งโดยลากเส้นสัมผัส

จากภาพที่ 6.19 เมื่อพิจารณาการลดลงของ $[\text{NO}_2]$ เส้นสัมผัสที่ลากสัมผัสกับเส้นกราฟที่เวลา 100 วินาที จะได้

$$\text{rate} = -\frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = -\frac{0.0026}{110} = -2.36 \times 10^{-5}$$

ความชันในช่วงนี้จะบอกถึงอัตราการเกิดปฏิกิริยา เมื่อพิจารณาจากการลดลงของ $[\text{NO}_2]$ ที่เวลา 100 วินาทีแรก มีอัตราลดลงเท่ากับ 2.36×10^{-5} mol/L·s

ในทำนองเดียวกัน ถ้าพิจารณาการเพิ่มขึ้นของ $[\text{NO}]$ และ $[\text{O}_2]$ ที่เวลา 250 วินาที จะมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็น 8.57×10^{-6} mol/L·s และ 4.28×10^{-6} mol/L·s ตามลำดับ จะเห็นว่าอัตราการ

เกิดปฏิกิริยาของ NO และ O₂ ที่เวลา 250 วินาที มีอัตราที่ไม่เท่ากัน และจากภาพที่ 6.19 จะเห็นว่า อัตราการเกิด [NO] เป็นสองเท่าของอัตราการเกิดของ [O₂] สรุปการเปลี่ยนแปลงเทียบกับเวลาของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ ได้เป็น

$$\text{rate} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NO}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} \quad \text{.....(6.32)}$$

โดยทั่วไปการเขียนอัตราการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์เทียบกับเวลานิยมเขียนเป็นสมการดิฟเฟอเรนเชียล ดังนั้นสมการ (6.32) เขียนเป็นสมการดิฟเฟอเรนเชียล ได้คือ

$$\text{rate} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{d[\text{O}_2]}{dt} \quad \text{.....(6.33)}$$

ปฏิกิริยาเคมีโดยทั่วไป ความเข้มข้นของสารตั้งต้นเป็นปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาจึงเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสารตั้งต้น พิจารณาจากปฏิกิริยาทั่วไปคือ



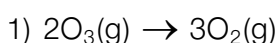
เมื่อ A และ B = สารตั้งต้น

C และ D = สารผลิตภัณฑ์

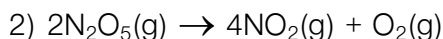
a, b, c และ d = เลขสัมประสิทธิ์จำนวนโมลของสาร A, B, C และ D ตามลำดับ

$$\text{ดังนั้น} \quad \text{rate} = -\frac{1}{a} \frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[\text{B}]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[\text{C}]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[\text{D}]}{dt} \quad \text{.....(6.35)}$$

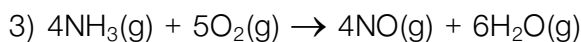
ตัวอย่าง 6.19 เขียนอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่แสดงความสัมพันธ์ของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์



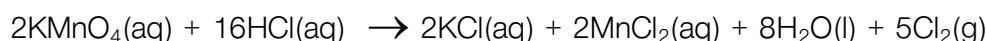
$$\text{rate} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$$



$$\text{rate} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$$



$$\text{rate} = -\frac{1}{4} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = -\frac{1}{5} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{1}{6} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

ตัวอย่าง 6.20 ปฏิกิริยา

ถ้าอัตราการลดลงของ HCl เป็น 2.0 mol/s จงหาอัตราการเกิด Cl_2 ในหน่วย L/s ที่ STP

วิธีคิด จากปฏิกิริยาเขียนอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่แสดงความสัมพันธ์ของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ได้ คือ

$$\text{rate} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{KMnO}_4]}{dt} = -\frac{1}{16} \frac{d[\text{HCl}]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{KCl}]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{MnCl}_2]}{dt} = \frac{1}{8} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = \frac{1}{5} \frac{d[\text{Cl}_2]}{dt}$$

แต่จากโจทย์ให้หาอัตราการเกิด Cl_2 โดยกำหนดอัตราการลดลงของ HCl ดังนั้น

$$-\frac{1}{16} \frac{d[\text{HCl}]}{dt} = \frac{1}{5} \frac{d[\text{Cl}_2]}{dt}$$

$$\frac{d[\text{Cl}_2]}{dt} = -\frac{5}{16} \frac{d[\text{HCl}]}{dt}$$

$$\begin{aligned} \text{อัตราการเกิด } \text{Cl}_2 &= \frac{5}{16} (2.0 \text{ mol/s}) \\ &= 0.625 \text{ mol/s} \end{aligned}$$

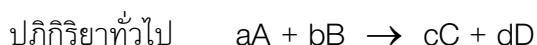
$$\text{ที่ STP} \quad \text{อัตราการเกิด } \text{Cl}_2 = (0.625 \text{ mol/s})(22.4 \text{ L}) = 14 \text{ L/s}$$

กฎอัตราดิฟเฟอเรนเชียล

1) สมการอัตรา

อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นเป็นหลัก อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะสูงมาก (ความเร็วมาก) เมื่อสารตั้งต้นมีความเข้มข้นสูงๆ สมการทางคณิตศาสตร์ที่แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาเรียกว่า กฎอัตราดิฟเฟอเรนเชียล (differential rate law) กล่าวคือ อัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นสัดส่วนโดยตรงกับผลคูณของความเข้มข้นของสารตั้งต้นยกกำลังด้วยอันดับของปฏิกิริยาเมื่อคิดเทียบสารนั้น

กฎอัตราดิฟเฟอเรนเชียล โดยทั่วไปเรียกว่า กฎอัตรา (rate law) หรือ สมการอัตรา (rate equation)



สมการอัตรา เขียนได้เป็น

$$\text{rate} = k[\text{A}]^m[\text{B}]^n \quad \text{.....(6.36)}$$

เมื่อ rate = อัตราการเกิดปฏิกิริยา

k = ค่าคงที่อัตรา (rate constant)

$[\text{A}]$ และ $[\text{B}]$ = ความเข้มข้นของสาร A และ B ตามลำดับ

m และ n = อันดับของปฏิกิริยา (order) เมื่อเทียบกับสาร A และ B เป็นหลัก ตามลำดับ

สมการอัตรา (สมการ 6.36) เป็นความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับสารตั้งต้นเท่านั้น (สารผลิตภัณฑ์ไม่เกี่ยวข้องกับสมการอัตรา) ตัวแปร m และ n ซึ่งเป็นอันดับปฏิกิริยาเมื่อคิดเทียบกับ A

และ B ตามลำดับ ซึ่งอันดับของปฏิกิริยาหาได้จากการทดลองเท่านั้น (ค่า m และ n ไม่ใช่และไม่ใช่จำเป็นต้องเท่ากับเลขสัมประสิทธิ์จำนวนโมลในสมการเคมีที่ดุลแล้ว)

จากสมการ (6.36) พิจารณาอันดับของปฏิกิริยาได้เป็น

ถ้า $m = 1$ เรียกว่าเป็น ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเมื่อคิดเทียบสาร A เป็นหลัก

ถ้า $n = 1$ เรียกว่าเป็น ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเมื่อคิดเทียบสาร B เป็นหลัก

ถ้า $m = 2$ เรียกว่าเป็น ปฏิกิริยาอันดับสองเมื่อคิดเทียบสาร A เป็นหลัก

ถ้า $n = 2$ เรียกว่าเป็น ปฏิกิริยาอันดับสองเมื่อคิดเทียบสาร B เป็นหลัก

ผลบวกของ m กับ n เรียกว่า อันดับรวมของปฏิกิริยา (overall reaction order)

ถ้า $m+n = 0$ เรียกว่า ปฏิกิริยาอันดับศูนย์ (zero-order reaction) เป็นปฏิกิริยาที่มีอันดับของปฏิกิริยารวมเท่ากับศูนย์แสดงว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้น

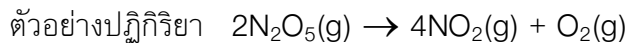
ถ้า $m+n = 1$ เรียกว่า ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (first-order reaction) เป็นปฏิกิริยาที่มีอันดับของปฏิกิริยารวมเท่ากับ 1

ถ้า $m+n = 2$ เรียกว่า ปฏิกิริยาอันดับสอง (second-order reaction) เป็นปฏิกิริยาที่มีอันดับของปฏิกิริยารวมเท่ากับ 2 หมายความว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้น

ถ้า $m+n = 3$ เรียกว่า ปฏิกิริยาอันดับสาม (third-order reaction)

ถ้า $m+n = 3/2$ เรียกว่า ปฏิกิริยาอันดับสามส่วนสอง (three-halves order reaction)

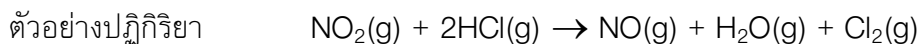
2) ความหมายของสมการอัตรา



สมมติ สมการอัตรา คือ $\text{rate} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$

หมายความว่า อันดับปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับ N_2O_5 เท่ากับ 1 (ปฏิกิริยาอันดับ 1 เมื่อเทียบสาร N_2O_5)

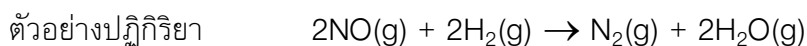
เมื่อแปลความหมายจากสมการอัตราจะได้ว่า ถ้าความเข้มข้นของ N_2O_5 เพิ่มขึ้นเป็น 2 เท่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นสองเท่าเช่นกัน หรือถ้าความเข้มข้นของ N_2O_5 ลดลง 2 เท่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะลดลง 2 เท่าเช่นกัน



สมมติ สมการอัตรา คือ $\text{rate} = k[\text{NO}_2][\text{HCl}]$

หมายความว่า อันดับปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับ NO_2 เท่ากับ 1 และเทียบกับ HCl เท่ากับ 1

จากสมการอัตรานี้ ถ้าความเข้มข้นของ NO_2 หรือ HCl อย่างใดอย่างหนึ่งเพิ่มขึ้นเป็น 2 เท่า โดยอีกตัวหนึ่งคงที่ จะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเป็น 2 เท่า แต่ถ้าความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองต่างเพิ่มขึ้นเป็น 2 เท่าจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยา (rate) เพิ่มขึ้นเป็น 4 เท่า



สมมติ สมการอัตรา คือ $\text{rate} = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$

หมายความว่า อันดับปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับ NO เท่ากับ 2 และเทียบกับ H_2 เท่ากับ 1

เมื่อแปลความหมายจากสมการอัตราจะได้ว่า ถ้าความเข้มข้นของ NO เพิ่มขึ้นเป็น 2 เท่า ในขณะที่ H_2 คงที่ อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเป็น 4 เท่า แต่ถ้าความเข้มข้นของ H_2 เพิ่มขึ้นเป็น 2 เท่า ในขณะที่ NO คงที่ อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเป็น 2 เท่าเท่านั้น และถ้าความเข้มข้นของ NO และ H_2 ต่างเพิ่มเป็น 2 เท่า จะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเป็น 8 เท่า

ดังนั้นจากความหมายของสมการอัตราข้างต้น จึงสรุปได้ว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสารตั้งต้น (ยกเว้นปฏิกิริยาอันดับศูนย์)

3) การหาสมการอัตรา

สมการอัตราแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งหมดยกกำลังด้วยอันดับของปฏิกิริยา ดังนั้นการที่จะเขียนสมการอัตราได้จะต้องหาอันดับของปฏิกิริยาของสารตั้งต้นแต่ละตัวเสียก่อน ซึ่งอาจทำได้ 2 วิธี

วิธีที่ 1 หาจากความชันของเส้นสัมผัสที่ลากสัมผัสกับเส้นกราฟ

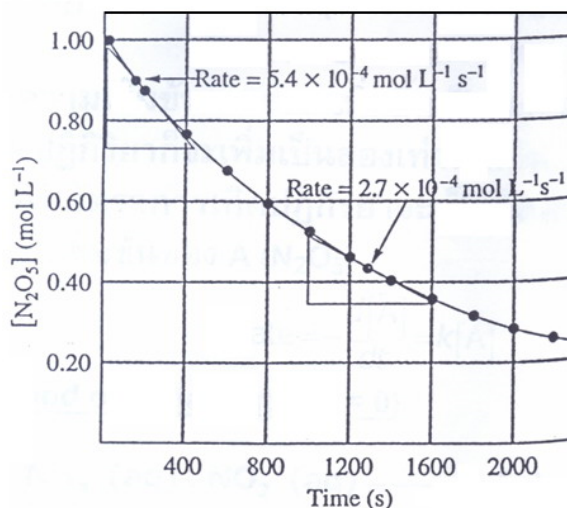
วิธีนี้ต้องทำการเขียนกราฟระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นกับเวลา แล้วลากสัมผัสกับเส้นกราฟเพื่อหาความชัน โดยใช้หลักพิจารณาความเข้มข้นที่เป็นหนึ่งเท่า

เช่น ปฏิกิริยาจากการสลายตัวของ N_2O_5 ดังสมการ $2N_2O_5(aq) \rightarrow 4NO_2(aq) + O_2(g)$
ผลการวัดความเข้มข้นที่เวลาต่างๆ ดังตารางที่ 6.5

ตารางที่ 6.5 ความเข้มข้นของ N_2O_5 เทียบกับเวลา

เวลา (s)	$[N_2O_5]$ (mol/L)
0	1.00
200	0.88
400	0.78
600	0.69
800	0.61
1000	0.54
1200	0.48
1400	0.43
1600	0.38
1800	0.34
2000	0.30

เขียนกราฟระหว่างความเข้มข้นของ N_2O_5 กับเวลา ได้กราฟดังภาพที่ 6.19



ภาพที่ 6.19 กราฟระหว่างความเข้มข้นของ N_2O_5 กับเวลา

อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ $[\text{N}_2\text{O}_5] = 0.90 \text{ mol/L}$ และ 0.45 mol/L หาได้จากความชันของเส้นสัมผัสที่ลากสัมผัสกับเส้นกราฟของความเข้มข้น จากภาพที่ 6.19 ได้ข้อมูลดังตารางที่ 6.6

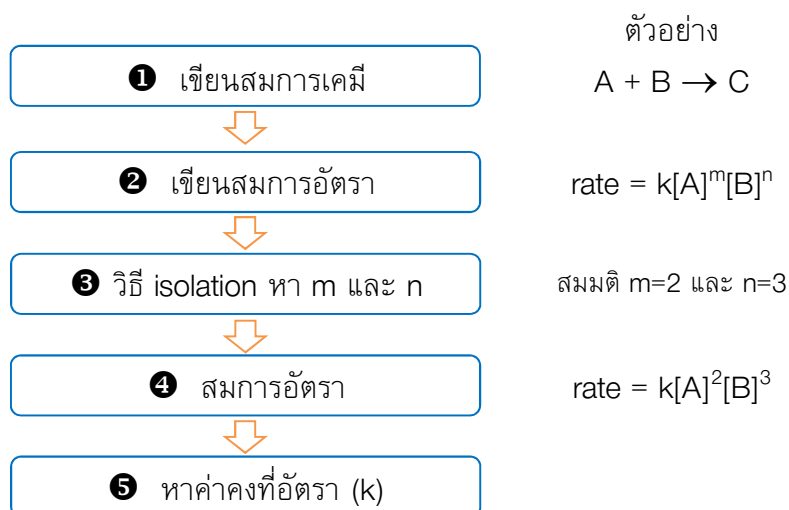
ตารางที่ 6.6 อัตราการเกิดปฏิกิริยาของ $[\text{N}_2\text{O}_5]$

$[\text{N}_2\text{O}_5] \text{ (mol/L)}$	rate (mol/L·s)
0.90	5.4×10^{-4}
0.45	2.7×10^{-4}

จากตารางที่ 6.6 สรุปได้ว่า เมื่อ $[\text{N}_2\text{O}_5]$ ลดลงครึ่งหนึ่ง อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงครึ่งหนึ่งด้วย เมื่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ N_2O_5 ที่เปลี่ยนแปลงไปอย่างละเท่ากัน แสดงว่าปฏิกิริยานี้จึงเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเมื่อคิดเทียบกับ N_2O_5

วิธีที่ 2 วิธี isolation

โดยวิธีนี้ อาศัยการตัดกันของข้อมูลที่เหมาะสม โดยต้องกำหนดให้ข้อมูลค่าใดค่าหนึ่งคงที่และอีกค่าเปลี่ยนแปลง เมื่อนำข้อมูลทั้งมาหารกันข้อมูลที่เหมาะสมจะตัดกันไป ส่วนข้อมูลที่แตกต่างกันยังคงอยู่ แล้วจึงสามารถหาอันดับของข้อมูลที่ยังอยู่ เพื่อให้เข้าใจในภาพรวมของการคำนวณเกี่ยวกับอัตราการเกิดปฏิกิริยา อาจสรุปเป็นแนวคิด ดังภาพที่ 6.20



ภาพที่ 6.20 ขั้นตอนการหาสมการอัตราและค่าคงที่อัตรา

ตัวอย่าง 6.21 การทดลองปฏิกิริยาระหว่าง O_2 และ NO ดังสมการ



การทดลอง	ความเข้มข้นเริ่มต้นของปฏิกิริยา (mol/L)		อัตราเริ่มต้น (mol/L·s)
	$[O_2]$	$[NO]$	
1	1.10×10^{-2}	1.30×10^{-2}	3.21×10^{-3}
2	1.10×10^{-2}	2.60×10^{-2}	12.8×10^{-3}
3	1.10×10^{-2}	3.90×10^{-2}	28.8×10^{-3}
4	2.20×10^{-2}	1.30×10^{-2}	6.40×10^{-3}
5	3.30×10^{-2}	1.30×10^{-2}	9.60×10^{-3}

❷ เขียนสมการอัตราของปฏิกิริยา ได้เป็น $\text{rate} = k[O_2]^m[NO]^n$ (1)

❸ หาอันดับปฏิกิริยา

อันดับปฏิกิริยา (m) เมื่อคิดเทียบกับ O_2 ก่อน โดยเลือกการทดลองที่ความเข้มข้นของ NO คงที่ แต่ O_2 เปลี่ยนแปลง ซึ่งจากตาราง การทดลองที่ 1 และ 4 จะเห็นว่าถ้าเพิ่มความเข้มข้นเริ่มต้นของ O_2 เป็น 2 เท่า โดยที่ความเข้มข้นของ NO คงที่ อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้น เขียนสมการอัตราของการทดลองที่ 1 และ 4 และสมการอัตราที่ 4 หารด้วย 1 จะได้เป็น (หมายเหตุ ตัวเลขในวงเล็บหมายถึงชุดการทดลอง)

$$\frac{\text{rate}_{(4)}}{\text{rate}_{(1)}} = \frac{k[O_2]_{(4)}^m[NO]_{(4)}^n}{k[O_2]_{(1)}^m[NO]_{(1)}^n} \quad (2)$$

เมื่อแทนค่าความเข้มข้นและอัตราเริ่มต้นของการทดลองที่ 4 และ 1 ลงในสมการ (2) จะเห็นว่าความเข้มข้น NO เท่ากัน จึงตัดกันได้ จะได้

$$\begin{aligned}\frac{\text{rate}_{(4)}}{\text{rate}_{(1)}} &= \frac{k[\text{O}_2]_{(4)}^m[\text{NO}]_{(4)}^n}{k[\text{O}_2]_{(1)}^m[\text{NO}]_{(1)}^n} \\ \frac{\text{rate}_{(4)}}{\text{rate}_{(1)}} &= \frac{[\text{O}_2]_{(4)}^m}{[\text{O}_2]_{(1)}^m} \\ \frac{6.40 \times 10^{-3}}{3.21 \times 10^{-3}} &= \frac{(2.20 \times 10^{-2})^m}{(1.10 \times 10^{-2})^m} \\ 1.99 &= (2.00)^m \\ 2^1 &= 2^m \\ m &= 1\end{aligned}$$

ในทำนองเดียวกัน สามารถคำนวณหาค่า n โดยเลือกการทดลองที่ 1 และ 2 จะเห็นว่าถ้าเพิ่มความเข้มข้นเริ่มต้นของ $\text{NO}(\text{g})$ เป็น 2 เท่า โดยที่ความเข้มข้นของ O_2 คงที่ อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้น

$$\frac{\text{rate}_{(2)}}{\text{rate}_{(1)}} = \frac{k[\text{O}_2]_{(2)}^m[\text{NO}]_{(2)}^n}{k[\text{O}_2]_{(1)}^m[\text{NO}]_{(1)}^n} \quad (3)$$

เมื่อแทนค่าความเข้มข้นและอัตราเริ่มต้นของการทดลองที่ 2 และ 1 ลงใน (3) จะเห็นว่าความเข้มข้น O_2 เท่ากันจึงตัดกันได้ จะได้

$$\begin{aligned}\frac{\text{rate}_{(2)}}{\text{rate}_{(1)}} &= \frac{[\text{NO}]_{(2)}^n}{[\text{NO}]_{(1)}^n} \\ \frac{12.8 \times 10^{-3}}{3.21 \times 10^{-3}} &= \frac{(2.60 \times 10^{-2})^n}{(1.30 \times 10^{-2})^n} \\ 3.99 &= (2.00)^n \\ 4 &= 2^n \\ n &= 2\end{aligned}$$

ดังนั้น สมการอัตราของปฏิกิริยา เขียนได้เป็น

$$\text{rate} = k[\text{O}_2][\text{NO}]^2 \quad (4)$$

สมการอัตราจะบอกให้ทราบถึงอันดับปฏิกิริยาเมื่อเทียบสารนั้น ๆ เป็นหลัก จากตัวอย่าง 6.21 สามารถสรุปได้ว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับ O_2 จะเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง และเมื่อเทียบกับ NO จะเป็นปฏิกิริยาอันดับสอง และอันดับปฏิกิริยารวมเป็นอันดับสาม

จากตัวอย่าง 6.21 ถ้าเพิ่มความเข้มข้น O_2 เป็นสองเท่าโดยความเข้มข้น NO คงที่ อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นเร็วสองเท่า แต่ถ้าเพิ่มความเข้มข้น NO เป็นสองเท่าโดยความเข้มข้น O_2 คงที่ อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นเร็ว 4 เท่า

ค่าคงที่อัตรา

ค่าคงที่อัตรา (rate constant, k) คือ ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่ความเข้มข้นและอุณหภูมิที่กำหนด ดังนั้นการหาค่าคงที่อัตราทำได้เมื่อทราบสมการอัตราของปฏิกิริยา โดยค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาใดๆ จะเท่ากันแม้ความเข้มข้นสารตั้งต้นเปลี่ยนไปไม่เท่ากัน

การคำนวณค่าคงที่อัตราทำได้โดยเลือกข้อมูลของการทดลองใดการทดลองหนึ่งเป็นตัวแทนปฏิกิริยานั้นๆ แทนค่าความเข้มข้นของสารตั้งต้นตามสมการอัตรา

หน่วยของค่าคงที่อัตราขึ้นอยู่กับอันดับรวมของปฏิกิริยา ถ้าความเข้มข้นของสารมีหน่วยเป็นโมลต่อลิตร (mol/L) และเวลามีหน่วยเป็นวินาที (s) ค่าคงที่อัตรา สรุปได้ดังตารางที่ 6.7

ตารางที่ 6.7 หน่วยของค่าคงที่อัตรา

อันดับรวม	หน่วยของค่าคงที่อัตรา
0	mol/L·s
1	1/s
2	L/mol·s
3	L ² /mol ² ·s

ตัวอย่าง 6.22 จากข้อมูลที่กำหนดให้เป็นการศึกษาปฏิกิริยา $\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{NO}(\text{g}) \rightarrow 2\text{NOF}(\text{g})$ ที่ 25°C จงหาอันดับรวมของปฏิกิริยาและค่าคงที่อัตรา

การทดลอง	[F ₂]	[NO]	อัตราเริ่มต้น (mol/L·s)
1	0.10	0.10	5.50×10^{-6}
2	0.20	0.10	2.20×10^{-5}
3	0.10	0.30	1.65×10^{-5}
4	0.10	0.60	3.30×10^{-5}

วิธีคิด

จากปฏิกิริยา เขียนสมการอัตรา ได้เป็น $\text{rate} = k[\text{F}_2]^m[\text{NO}]^n$

ขั้นตอนการหาอันดับของปฏิกิริยา ทำเหมือนตัวอย่าง 6.21 พบว่า $m = 2$ และ $n = 1$

ดังนั้น สมการอัตรา คือ $\text{rate} = k[\text{F}_2]^2[\text{NO}]^1$ (1)

อันดับปฏิกิริยารวม = $m + n = 3$

ค่าคงที่อัตรา (k) สามารถหาได้จากสมการอัตรา $\text{rate} = k[\text{F}_2]^2[\text{NO}]^1$

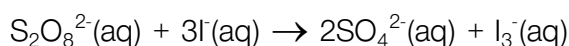
แทนความเข้มข้นของ F_2 และ NO จากข้อมูลจากการทดลองใดการทดลองหนึ่ง ลงในสมการ (1) ในตัวอย่างนี้เลือก ข้อมูลการทดลองที่ 1 จะได้

$$\text{rate} = k[\text{F}_2]^2[\text{NO}]^1$$

$$5.50 \times 10^{-6} = k[\text{F}_2]^2[\text{NO}]^1$$

$$k = \frac{5.50 \times 10^{-6}}{(0.1)^2(0.1)} = 5.50 \times 10^{-3} \text{ L}^2/\text{mol}^2 \cdot \text{s}$$

ตัวอย่าง 6.23 แสดงการหาสมการอัตราและค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยา



ข้อมูลจากการทดลองเป็นดังนี้

การทดลอง	$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$	$[\text{I}^-]$	อัตราเริ่มต้น (mol/L·s)
1	0.080	0.034	2.2×10^{-4}
2	0.080	0.017	1.1×10^{-4}
3	0.16	0.017	2.2×10^{-4}

วิธีคิด

เขียนสมการอัตรา $\text{rate} = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^m [\text{I}]^n$

ขั้นแรก คำนวณหา m และ n (ทำเช่นเดียวกับตัวอย่าง 6.21) พบว่า $m=1$ และ $n=1$ ดังนั้น

$$\text{rate} = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] [\text{I}]$$

จากตัวอย่างจะเห็นว่า ค่า m และ n ในสมการอัตราไม่มีความสัมพันธ์กับสัมประสิทธิ์จำนวนโมลในสมการที่ดุลแล้วแต่อย่างใด ดังนั้นในการหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะต้องหาค่า m , n จากข้อมูลการทดลองเท่านั้น

ขั้นที่สอง คำนวณหาค่า k โดยเลือกการทดลองใดการทดลองหนึ่ง ในที่นี้เลือกการทดลองที่ 1 แล้วแทนค่าลงไป

$$2.2 \times 10^{-4} = k [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] [\text{I}]$$

$$k = \frac{2.20 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \cdot \text{s}}{(0.080 \text{ mol/L})(0.034 \text{ mol/L})} = 8.08 \times 10^{-2} \text{ L/mol} \cdot \text{s}$$

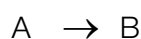
6.2.3 อันดับของปฏิกิริยา

อันดับของปฏิกิริยาสามารถใช้อธิบายความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นกับอัตราการเกิดปฏิกิริยา อันดับของปฏิกิริยาหาได้โดยใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นเพียงตัวเดียว แล้วติดตามการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้นเทียบกับเวลา เรียกว่า กฎอัตราอินทิเกรต (integral rate law)

กฎอัตราอินทิเกรตจะได้สมการอัตราแบบใหม่ที่ยากต่อการเขียนกราฟ และจากเส้นกราฟที่ได้จะสามารถสรุปได้ว่าเป็นอันดับปฏิกิริยาเท่าใด ในที่นี้จะศึกษาอันดับปฏิกิริยาศูนย์ หนึ่ง และสองเท่านั้น เนื่องจากถ้าอันดับปฏิกิริยาที่สูงขึ้นวิธีการคำนวณจะซับซ้อนมากขึ้น

ปฏิกิริยาอันดับศูนย์

ปฏิกิริยาอันดับศูนย์ (zero-order reaction) มีสมการอัตรา เป็นดังนี้



$$\text{rate} = k[\text{A}]^0 = k \quad \text{.....(6.37)}$$

จากปฏิกิริยา (6.37) แสดงให้เห็นว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้น A เมื่อเขียนเป็นกฎดิฟเฟอเรนเชียล ได้ดังนี้

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k \quad \text{.....(6.38)}$$

เมื่อพิจารณาความเข้มข้นทั้งหมดของสาร A ตั้งแต่ $[A]_0$ จนถึง $[A]_t$ ในช่วงเวลาตั้งแต่ t_0 ถึง t ทำการอินทิเกรต ได้ดังนี้

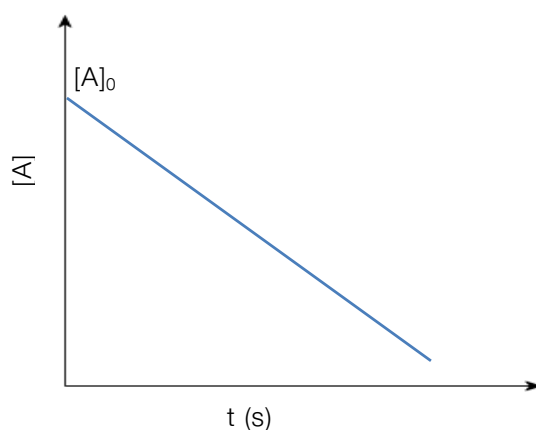
$$\begin{aligned}
 -\int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] &= \int_{t_0}^t k dt \\
 -[A]_t + [A]_0 &= kt \\
 [A]_t &= [A]_0 - kt \quad \text{.....(6.39)}
 \end{aligned}$$

เมื่อ $[A]_0$ = ความเข้มข้นของสาร A ที่เวลา t_0 (= ความเข้มข้นเริ่มต้นของสาร A)

$[A]_t$ = ความเข้มข้นของสาร A ที่เวลา t ใดๆ

k = ค่าคงที่อัตรา

จากสมการ (6.39) สามารถนำไปใช้หาความเข้มข้นของสาร A ณ เวลาใดๆ ได้ และเมื่อเขียนกราฟระหว่าง $[A]$ กับ t จะได้กราฟเส้นตรง มีความชันเท่ากับ $-k$ และจุดตัดบนแกน y มีค่าเท่ากับ $[A]_0$ ดังภาพที่ 6.21



ภาพที่ 6.21 กราฟระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้น $[A]_0$ กับเวลา t ของปฏิกิริยาอันดับศูนย์

ครึ่งชีวิต (half-life) หมายถึง เวลาที่ต้องใช้เพื่อทำให้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นลดลงไปครึ่งหนึ่ง จากความเข้มข้นเริ่มต้น (สัญลักษณ์ ครึ่งชีวิต คือ $t_{1/2}$)

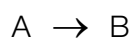
เนื่องปฏิกิริยาอันดับศูนย์ไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้น ครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาอันดับศูนย์

คำนวณได้โดยการแทนค่า $[A]_t = \frac{[A]_0}{2}$ ลงในสมการ (6.39) จะได้

$$\begin{aligned}
 \frac{[A]_0}{2} &= [A]_0 - kt_{(1/2)} \\
 t_{(1/2)} &= \frac{[A]_0 - \left(\frac{[A]_0}{2}\right)}{k} \\
 t_{(1/2)} &= k \left(\frac{[A]_0}{2}\right) \quad \text{.....(6.40)}
 \end{aligned}$$

ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง

ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (first-order reaction) เป็นปฏิกิริยาที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้นยกกำลังหนึ่ง ดังสมการ



$$\text{rate} = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad \text{.....(6.41)}$$

สมการ (6.41) เขียนในรูปกฎดิฟเฟอเรนเชียล ได้ดังนี้

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

หรือ
$$\frac{d[A]}{[A]} = -k dt \quad \text{.....(6.42)}$$

ทำการอินทิเกรตจาก $t = 0$ ถึง $t = t$ จะได้ (เมื่อ $[A]_0$ เป็นความเข้มข้นของ A ที่เวลา $t = 0$)

$$-\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_{t_0}^t dt$$

$$\ln[A] - \ln[A]_0 = -kt \quad \text{.....(6.43)}$$

$$2.303 \log \left(\frac{[A]}{[A]_0} \right) = -kt \quad \text{.....(6.44)}$$

$$2.303 \log \left(\frac{[A]_0}{[A]} \right) = kt \quad \text{.....(6.45)}$$

$$\log \left(\frac{[A]_0}{[A]} \right) = \frac{kt}{2.303} \quad \text{.....(6.46)}$$

$$\log[A]_0 - \log[A] = \frac{kt}{2.303} \quad \text{.....(6.47)}$$

จากสมการ (6.47) จัดสมการใหม่ได้เป็น

$$\log[A] = \log[A]_0 - \frac{kt}{2.303} \quad \text{.....(6.48)}$$

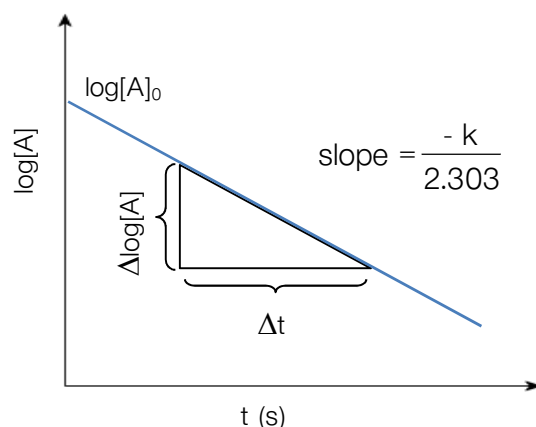
เมื่อ $[A]$ = ความเข้มข้นเป็น mol/L ของสารตั้งต้นที่เวลาเท่ากับ t

$[A]_0$ = ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่เวลาเท่ากับ 0 หรือ t_0 (= ความเข้มข้นเริ่มต้น)

k = ค่าคงที่อัตรา

t = เวลา

สมการ (6.48) เป็นสมการเส้นตรง ดังนั้น ถ้าเขียนกราฟระหว่าง $\log [A]$ กับเวลา t จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ $-\frac{k}{2.303}$ และจุดตัดบนแกน y เท่ากับ $\log[A]_0$ ดังภาพที่ 6.22



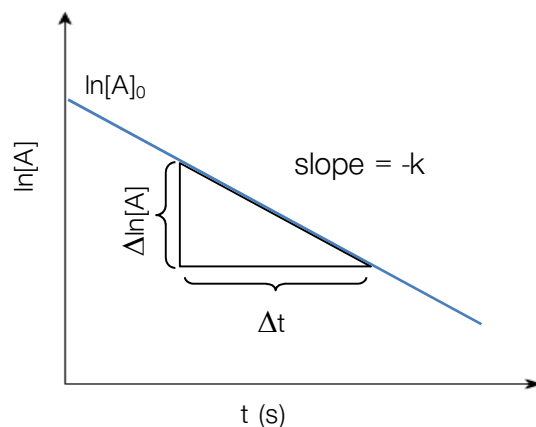
ภาพที่ 6.22 กราฟของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งระหว่าง $\log[A]$ กับเวลา (t)

เมื่อทำการทดลองโดยบันทึกการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้นเทียบกับเวลา แล้วนำผลที่ได้เขียนกราฟระหว่าง $\log [A]$ กับ t แล้วถ้าได้กราฟเป็นเส้นตรง แสดงว่าปฏิกิริยานั้นเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง และค่าคงที่อัตราหาได้จากความชัน แต่ถ้าผลจากการเขียนกราฟไม่ได้เส้นตรง แสดงว่าปฏิกิริยานั้นจะไม่ใช่ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง

$$\text{จากสมการ (6.43)} \quad \ln[A] - \ln[A]_0 = -kt$$

$$\text{จัดรูปใหม่ ได้เป็น} \quad \ln[A] = -kt + \ln[A]_0 \quad \text{.....(6.49)}$$

จากสมการ (6.49) ถ้าเขียนกราฟระหว่าง $\ln[A]$ กับเวลา t จะได้กราฟเป็นเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ $-k$ ดังภาพที่ 6.23



ภาพที่ 6.23 กราฟของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งระหว่าง $\ln[A]$ กับ t

ครึ่งชีวิต ($t_{1/2}$) ของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งสามารถหาได้โดยแทนค่า $[A]_0$ ด้วย $\frac{[A]_0}{2}$ ลงในสมการ (6.45) จะได้

$$2.303 \log \frac{\left(\frac{[A]_0}{2}\right)}{[A]_0} = -kt_{(1/2)} \quad \text{.....(6.50)}$$

$$2.303 \log \frac{1}{2} = -kt_{(1/2)}$$

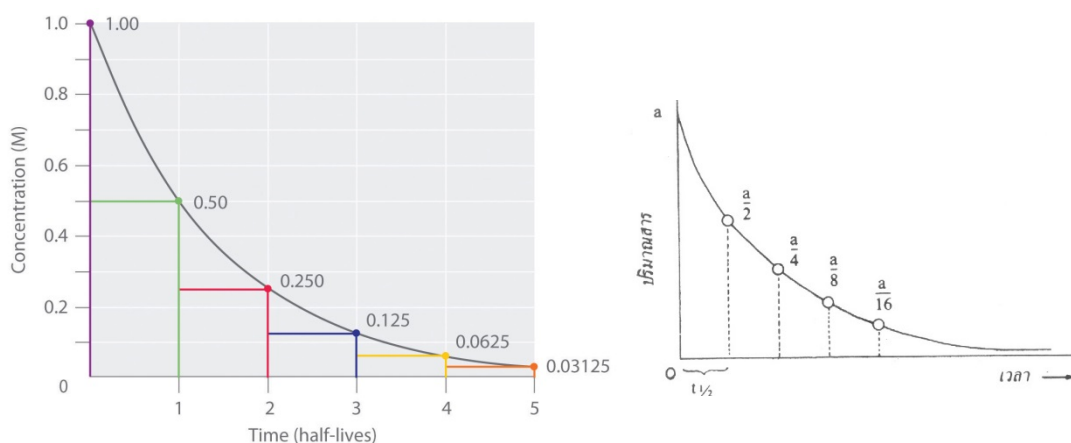
$$2.303 \log 1 - 2.303 \log 2 = -kt_{(1/2)}$$

$$2.303 \log 2 = -kt_{(1/2)}$$

$$t_{(1/2)} = \frac{2.303 \log 2}{k}$$

$$t_{(1/2)} = \frac{0.693}{k} \quad \text{.....(6.51)}$$

จากสมการ (6.51) จะเห็นได้ว่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งไม่ขึ้นกับความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตั้งต้น หมายความว่า ไม่ว่าความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตั้งต้นจะเป็นเท่าใดก็ตาม ความเข้มข้นจะลดลงครึ่งหนึ่งในช่วงเวลาครึ่งชีวิต และเมื่อเวลาผ่านไปอีกครั้งครึ่งชีวิต ความเข้มข้นจะลดลงอีกครั้งหนึ่ง และเป็นเช่นนี้ไปเรื่อยๆ ดังแสดงในรูป 6.24



ภาพที่ 6.24 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $t_{1/2}$ กับปริมาณสาร ให้ a เป็นปริมาณของสารขณะเริ่มต้น

ตัวอย่าง 6.24 สำหรับปฏิกิริยา $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ เมื่อเขียนกราฟระหว่าง $\log[\text{N}_2\text{O}_5]$ กับเวลา (t) ปรากฏว่าความชันของเส้นกราฟเท่ากับ $-5.86 \times 10^{-5} \text{ 1/s}$ เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปที่อุณหภูมิ 35°C จงหาค่าคงที่อัตรา

วิธีคิด ความชันของเส้นกราฟระหว่าง $\log [\text{N}_2\text{O}_5]$ กับเวลา = $-5.86 \times 10^{-5} \text{ 1/s}$

$$\begin{aligned} \text{จาก} \quad \text{slope} &= -\frac{k}{2.303} \\ -5.86 \times 10^{-5} &= -\frac{k}{2.303} \\ k &= 1.35 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

ตัวอย่าง 6.25 ครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาการสลายตัวของ $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ ที่ 35°C จะมีค่าเท่าใด ถ้าค่าคงที่อัตรา (k) สำหรับปฏิกิริยานี้เท่ากับ $8.10 \times 10^{-3} \text{ 1/s}$

วิธีคิด ข้อสังเกตจากหน่วยของค่าคงที่อัตรา บอกว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง ดังนั้น

$$\begin{aligned} t_{1/2} &= \frac{0.693}{k} \\ t_{1/2} &= \frac{0.693}{8.10 \times 10^{-3} \text{ 1/s}} = 85.6 \text{ วินาที} \end{aligned}$$

ตัวอย่าง 6.26 การสลายตัวของ N_2O_5 ที่ 35°C โดยใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นของ N_2O_5 เท่ากับ 0.50 mol/L และมีค่าคงที่อัตรา (k) เท่ากับ $1.35 \times 10^{-4} \text{ 1/s}$ จงหา

- ความเข้มข้นของ N_2O_5 เมื่อเวลาผ่านไป 300 วินาที
- เวลาที่ใช้ (วินาที) เพื่อทำให้ความเข้มข้นของ N_2O_5 เหลือ 0.30 mol/L
- เวลาที่ใช้ (วินาที) เพื่อทำให้ความเข้มข้นของ N_2O_5 สลายตัวไป 90%
- เวลา (วินาที) ที่ทำให้ความเข้มข้นของ N_2O_5 ลดลงครึ่งหนึ่ง

วิธีคิด

ก) คำนวณ $[\text{N}_2\text{O}_5]$ เมื่อเวลาผ่านไป 300 วินาที จากหน่วยค่าคงที่อัตรา บอกว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง จากสมการ (6.46)

$$\log \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_0}{[\text{N}_2\text{O}_5]} = \frac{kt}{2.303}$$

$$\log \left(\frac{0.50 \text{ mol/L}}{[\text{N}_2\text{O}_5]} \right) = \frac{(1.35 \times 10^{-4} \text{ 1/s})(300 \text{ s})}{2.303}$$

$$\log \left(\frac{0.50 \text{ mol/L}}{[\text{N}_2\text{O}_5]} \right) = 0.0176$$

ทำ anti-log จะได้

$$\frac{0.50 \text{ mol/L}}{[\text{N}_2\text{O}_5]} = 1.04$$

$$[\text{N}_2\text{O}_5] = \frac{0.50 \text{ mol/L}}{1.04} = 0.48 \text{ mol/L}$$

ข) หาเวลาที่ใช้ (วินาที) เพื่อทำให้ $[\text{N}_2\text{O}_5]$ เหลือ 0.30 mol/L จากสมการ (6.46) แทนค่าจะได้

$$\log \left(\frac{0.50 \text{ mol/L}}{0.30 \text{ mol/L}} \right) = \frac{(1.35 \times 10^{-4} \text{ 1/s})(t)}{2.303}$$

$$t = \log \left(\frac{0.50 \text{ mol/L}}{0.30 \text{ mol/L}} \right) \left(\frac{2.303}{1.35 \times 10^{-4} \text{ 1/s}} \right)$$

$$t = 3,784.6 \text{ s}$$

ค) หาเวลาที่ใช้ (วินาที) เพื่อทำให้ N_2O_5 สลายตัว 90% แสดงว่าจะเหลือ $[\text{N}_2\text{O}_5]$ 10%

ดังนั้น $[\text{N}_2\text{O}_5] = \left(\frac{10}{100} \right) [\text{N}_2\text{O}_5]_0$

$$\log \left(\frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_0}{[\text{N}_2\text{O}_5]} \right) = \frac{(1.35 \times 10^{-4} \text{ 1/s})(t)}{2.303}$$

$$\log \left(\frac{[\text{N}_2\text{O}_5]_0}{\left(\frac{10}{100} \right) [\text{N}_2\text{O}_5]_0} \right) = \frac{(1.35 \times 10^{-4} \text{ 1/s})(t)}{2.303}$$

$$\log\left(\frac{100}{10}\right) = \frac{(1.35 \times 10^{-4} \text{ 1/s})(t)}{2.303}$$

$$t = \log\left(\frac{100}{10}\right) \left(\frac{2.303}{1.35 \times 10^{-4} \text{ 1/s}} \right)$$

$$t = 17,059 \text{ s}$$

ง) เวลา (วินาที) ที่ทำให้ $[\text{N}_2\text{O}_5]$ ลดลงครึ่งหนึ่ง ก็คือ $t_{1/2}$ จากสมการ (6.51)

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{1.35 \times 10^{-4} \text{ 1/s}} = 5,134 \text{ s}$$

ตัวอย่าง 6.27 การสลายตัวด้วยความร้อนของ Fe_2O_3 เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง เมื่อเวลาผ่านไป 120 นาที เหลือสาร Fe_2O_3 50% จะใช้เวลานานเท่าใดจึงจะเหลือ Fe_2O_3 เพียง 10%

วิธีคิด โจทย์บอก $t_{1/2} = 120 \text{ min}$

จากสมการ (6.51) $t_{(1/2)} = \frac{0.693}{k}$

$$k = \frac{0.693}{t} = \frac{0.693}{120} = 5.8 \times 10^{-3} \text{ 1/min}$$

ความเข้มข้นเริ่มต้นของสาร = $[\text{Fe}_2\text{O}_3]_0$

สาร Fe_2O_3 เหลือเพียง 10% หมายความว่า สาร Fe_2O_3 สลายไป 90%

$$\text{ดังนั้น } [\text{Fe}_2\text{O}_3] = \frac{10}{100} [\text{Fe}_2\text{O}_3]_0$$

แทนค่าในสมการ (6.46) $\log \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{kt}{2.303}$

$$\log \frac{[\text{Fe}_2\text{O}_3]_0}{[\text{Fe}_2\text{O}_3]} = \frac{kt}{2.303}$$

$$t = \frac{2.303}{k} \left(\log \frac{[\text{Fe}_2\text{O}_3]_0}{[\text{Fe}_2\text{O}_3]} \right)$$

$$t = \left(\frac{2.303}{k} \right) \log \left(\frac{[\text{Fe}_2\text{O}_3]_0}{\left(\frac{10}{100} \right) [\text{Fe}_2\text{O}_3]_0} \right)$$

$$t = \frac{2.303}{(5.8 \times 10^{-3} \text{ 1/min})} \left(\log \frac{10}{1} \right)$$

$$t = \frac{2.303}{(5.8 \times 10^{-3} \text{ 1/min})}$$

$$= 397 \text{ min}$$

ปฏิกิริยาอันดับสอง

ปฏิกิริยาอันดับสอง (second-order reaction) เป็นปฏิกิริยาที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้นยกกำลังสองหรือขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้นสองชนิด แต่ละชนิดยกกำลังหนึ่ง

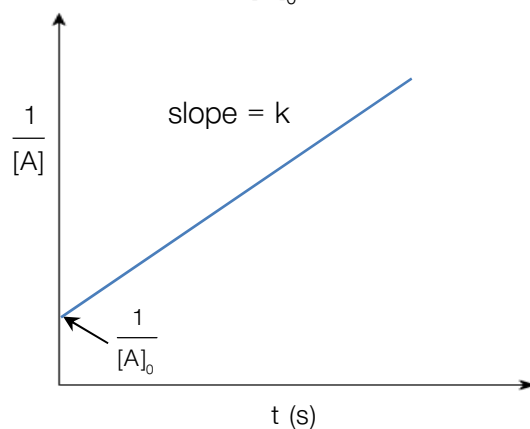
ก) กรณีที่มีสารตั้งต้นชนิดเดียว $A \rightarrow B$

$$\text{rate} = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad \text{.....(6.52)}$$

ทำการอินทิเกรตจะได้ว่า

$$\begin{aligned} -\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} &= \int_{t_0}^t k dt \\ \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} &= kt \\ \frac{1}{[A]} &= \frac{1}{[A]_0} + kt \end{aligned} \quad \text{.....(6.53)}$$

จากสมการ (6.53) เมื่อนำไปเขียนกราฟระหว่างความเข้มข้นของ $\frac{1}{[A]}$ กับ t จะได้กราฟเส้นตรงมีความชันเท่ากับ k และจุดตัดแกน y มีค่าเท่ากับ $\frac{1}{[A]_0}$ ดังภาพที่ 6.25



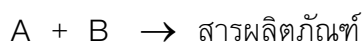
ภาพที่ 6.25 กราฟแสดงปฏิกิริยาอันดับสอง ระหว่าง $\frac{1}{[A]}$ กับ t

สำหรับปฏิกิริยาอันดับสอง ครึ่งชีวิตหาได้โดยการแทนค่า $[A] = \frac{[A]_0}{2}$ ลงในสมการ (6.53) จะได้

$$\begin{aligned} \frac{1}{\left(\frac{[A]_0}{2}\right)} &= \frac{1}{[A]_0} + kt_{1/2} \\ t_{1/2} &= \frac{1}{k[A]_0} \end{aligned} \quad \text{.....(6.54)}$$

ค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาอันดับสองขึ้นอยู่กับความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตั้งต้น

ข) กรณีที่มีสารตั้งต้น 2 ชนิด



$$\text{rate} = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \quad \text{.....(6.55)}$$

ความเข้มข้นเริ่มต้นของ A และ B กำหนดเป็น $[A]_0$ และ $[B]_0$ ตามลำดับ เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป เวลาใดๆ จะเขียนได้เป็น $[A]_0 - [A]$ และ $[B]_0 - [B]$ ตามลำดับ ดังนั้นที่เวลา t ใด

$$[A]_0 - [A] = [B]_0 - [B] \quad \text{.....(6.56)}$$

$$[B] = [B]_0 - [A]_0 + [A] \quad \text{.....(6.57)}$$

แทนค่า $[B]$ ลงในสมการ (6.55)

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]([B]_0 - [A]_0 + [A]) \quad \text{.....(6.58)}$$

$$-\frac{d[A]}{[A]([B]_0 - [A]_0 + [A])} = -k dt \quad \text{.....(6.59)}$$

เมื่อทำการอินทิเกรตสมการ (6.59) จะได้ดังนี้

$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[A]_t[B]_0}{[A]_0[B]_t} = -kt \quad \text{.....(6.60)}$$

หรือ
$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[B]_0[A]_t}{[A]_0[B]_t} = -kt \quad \text{.....(6.61)}$$

ตัวอย่าง 6.28 การสลายตัวของ HI จากปฏิกิริยา $2\text{HI(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{(g)} + \text{I}_2\text{(g)}$ เป็นปฏิกิริยาอันดับสอง มีค่าคงที่อัตราเท่ากับ $5.1 \times 10^{-4} \text{ L/mol}\cdot\text{s}$ ที่ 410°C ถ้าในการทดลองความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ HI เท่ากับ 0.36 mol/L จงหา

ก) ความเข้มข้นของ $[\text{HI}]$ เมื่อเวลาผ่านไป 12 นาที

ข) เวลาที่ใช้ (นาที) เพื่อให้ $[\text{HI}]$ เหลือ 0.25 mol/L

ค) คำนวณครึ่งชีวิต

วิธีคิด เนื่องจากหน่วยของค่าคงที่อัตราเป็น $\text{L/mol}\cdot\text{s}$ แต่หน่วยที่โจทย์เป็นนาที ดังนั้นการคำนวณอาจทำได้สองวิธีคือ (1) เปลี่ยนหน่วยค่าคงที่อัตราเป็น $\text{L/mol}\cdot\text{min}$

(2) เปลี่ยนหน่วยค่าถามเป็นวินาที

ในตัวอย่างนี้จะเลือกเปลี่ยนหน่วยค่าถามเป็นวินาที ดังนั้น

ก) คำนวณ $[\text{HI}]$ เมื่อเวลาผ่านไป 12 นาที = 600 วินาที จากสมการ (6.53) จะได้

$$\frac{1}{[\text{HI}]} = \frac{1}{[\text{HI}]_0} + kt$$

$$\frac{1}{[\text{HI}]} = \frac{1}{(0.36 \text{ mol/L})} + (5.1 \times 10^{-4} \text{ L/mol}\cdot\text{s})(600 \text{ s})$$

ดังนั้น

$$[\text{HI}] = 0.32 \text{ mol/L}$$

ข) เวลาที่ใช้ (นาที) เพื่อให้ [HI] เหลือ 0.25 mol/L จากสมการ (6.53)

$$\frac{1}{[HI]} = \frac{1}{[HI]_0} + kt$$

$$t = \frac{\frac{1}{[HI]} - \frac{1}{[HI]_0}}{k}$$

$$t = \frac{\left(\frac{1}{0.25 \text{ mol/L}} \right) - \left(\frac{1}{0.36 \text{ mol/L}} \right)}{5.1 \times 10^{-4} \text{ L/mol} \cdot \text{s}} = 2,400 \text{ s (เท่ากับ 40 นาที)}$$

ค) หาครึ่งชีวิต จากสมการ (6.54)

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[HI]_0}$$

$$= \frac{1}{(5.1 \times 10^{-4} \text{ L/mol} \cdot \text{s})(0.36 \text{ mol/L})} = 5,460 \text{ s (เท่ากับ 91 นาที)}$$

แบบฝึกหัด

- เขียนสมการค่าคงที่สมดุลจากปฏิกิริยาต่อไปนี้ (ดุลสมการแล้ว)
 - $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$
 - $2\text{CO}(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$
 - $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$
 - $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{g}) + \text{NO}(\text{g})$
 - $\text{SnO}_2(\text{s}) + 2\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{s}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$
- เขียนสมการค่าคงที่สมดุลจากปฏิกิริยาต่อไปนี้ (ยังไม่ได้ดุลสมการ)
 - $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
 - $\text{Cu}(\text{s}) + \text{Br}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq})$
 - $\text{Cu}(\text{s}) + \text{Ag}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Ag}(\text{s})$
 - $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{aq})$
 - $\text{NOCl}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$
- จากปฏิกิริยา $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ ที่ภาวะสมดุลพบว่าความเข้มข้นของ N_2O_4 เท่ากับ $4.50 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ และ NO_2 เท่ากับ $1.60 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ จงหาค่า K_c ของปฏิกิริยานี้
- แก๊สไฮโดรเจนไอโอไดต์ (HI) สลายตัวดังสมการ $2\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ ถ้าบรรจุ HI 4.0 โมล ในภาชนะ 5 ลิตร ที่อุณหภูมิ 500°C พบว่าที่สมดุลจะมีปริมาณของ I_2 เท่ากับ 0.404 โมล และ H_2 เท่ากับ 0.124 โมล จงหาค่า K_c ของปฏิกิริยานี้
- ปฏิกิริยา $2\text{NH}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$ ที่อุณหภูมิ 25°C มีค่า $K_p = 3.0 \times 10^5 \text{ atm}^{-1}$ จงหาค่า K_c
- ที่ภาวะสมดุลพบว่า ความดันของแก๊ส NH_3 เท่ากับ 0.25 atm ความดันของแก๊ส N_2 เท่ากับ 1.5 atm และความดันของแก๊ส H_2 เท่ากับ 3.30 atm จงหาค่าคงที่สมดุล (K_p) ของปฏิกิริยาการเตรียมแก๊ส NH_3 ดังสมการ $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$
- สาร A 0.5 โมล สลายตัวเป็นสาร B ในภาชนะ 1 ลิตร ที่ 25°C ตามสมการ $\text{A}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{B}(\text{g})$ ถ้าค่า $K_c = 0.080$ จงคำนวณหาความเข้มข้น (mol/L) ของสาร A และ B ที่ภาวะสมดุล
- จงคำนวณค่า K_c ณ อุณหภูมิหนึ่ง แก๊ส HI จำนวน 2 mol/L สลายตัว 20% ตามสมการ $2\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$
- ณ อุณหภูมิ 430°C ที่ภาวะสมดุลของปฏิกิริยา $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ ที่มีค่า K_c เท่ากับ 54.3 ถ้าเริ่มต้นมี H_2 0.50 โมลและ I_2 0.50 โมลบรรจุอยู่ในภาชนะขนาด 1.0 ลิตร จงคำนวณความเข้มข้นของ H_2 , I_2 และ HI หน่วย mol/L
- ทำนายการดำเนินไปของปฏิกิริยาเมื่อสมดุลถูกรบกวน

$$2\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{I}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{aq})$$
 - เมื่อเติม $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ สมดุลเลื่อนไปทาง
 - เมื่อเติม $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ สมดุลเลื่อนไปทาง
 - เมื่อเติม KI สมดุลเลื่อนไปทาง
 - เมื่อเติม AgNO_3 สมดุลเลื่อนไปทาง

11. ปฏิกิริยา $I_2(g) + C_5H_8(g) \rightleftharpoons C_5H_6(g) + 2HI(g)$ จงบอกแนวโน้มความเข้มข้นของสาร ณ สมดุลใหม่ เทียบกับสมดุลเดิม เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสาร ดังนี้

ปัจจัยรบกวนระบบ	ทิศทางสมดุล	ความเข้มข้นของสาร ณ สมดุลใหม่ เทียบกับสมดุลเดิม			
		I_2	C_5H_8	C_5H_6	HI
ก) เติม I_2	→ ขวา	เพิ่ม	ลดลง	เพิ่ม	เพิ่ม
ข) เติม C_5H_8					
ค) เติม C_5H_6					
ง) เติม HI					
จ) ดึง I_2 ออก					
ฉ) ดึง HI ออก					

12. ปฏิกิริยา $2CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2CO_2(g)$ จงบอกทิศทางสมดุลเมื่อเพิ่มและลดความดัน
13. ทิศทางสมดุลปฏิกิริยา $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$ ซึ่งเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน
- เพิ่มปริมาตรของระบบ
 - เติม CaO ให้แก่ระบบ
 - กำจัด $CaCO_3$ บางส่วนออกจากระบบ
 - เติม CO_2 ให้แก่ระบบ
 - เพิ่มอุณหภูมิของระบบ
14. บอกปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อขึ้นอัตราการเกิดปฏิกิริยามาอย่างน้อย 4 ปัจจัย
15. เงื่อนไข 3 ประการในการชนกันเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาตามทฤษฎีการชนคือ
16. จงเขียนอัตราความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยาของสารในปฏิกิริยาต่อไปนี้
- $2Fe^{3+}(aq) + 2I^-(aq) \rightarrow 2Fe^{2+}(aq) + I_2(aq)$
 - $4NH_3(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2N_2(g) + 6H_2O(l)$
17. จากปฏิกิริยา $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$ เมื่ออัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาของ H_2 เท่ากับ $0.074 \text{ mol/L}\cdot\text{s}$ จงหา (ก) อัตราในการเกิด NH_3 และ (ข) อัตราการเกิดปฏิกิริยาของ N_2
18. กำหนดปฏิกิริยา $4NH_3(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2N_2(g) + 6H_2O(l)$ ถ้าอัตราการเกิด N_2 มีค่า $0.800 \text{ mol/L}\cdot\text{s}$ จงคำนวณหา (ก) อัตราการเกิด H_2O และ (ข) อัตราการหายไปของ NH_3 และ O_2
19. ปฏิกิริยา $BrO_3^-(aq) + 5Br^-(aq) + 6H^+(aq) \rightarrow 3Br_2(l) + 3H_2O(l)$

การทดลอง	$[BrO_3^-] \text{ (mol/L)}$	$[Br^-] \text{ (mol/L)}$	$[H^+] \text{ (mol/L)}$	rate (mol/L·s)
1	0.10	0.10	0.10	8.0×10^{-4}
2	0.20	0.10	0.10	1.6×10^{-3}
3	0.20	0.20	0.10	3.2×10^{-3}
4	0.10	0.10	0.20	3.2×10^{-3}

จงหา (ก) อันดับของสารตั้งต้นแต่ละตัวและอันดับรวมของปฏิกิริยา

(ข) ค่าคงที่อัตรา

20. จงหาพลังงานก่อกัมมันต์ (E_a) ของปฏิกิริยา $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง โดยมีค่าคงที่อัตราเร็ว ดังนี้

T (K)	k (1/s)
298	1.74×10^{-5}
308	6.61×10^{-5}
318	2.51×10^{-5}
328	7.59×10^{-5}
338	2.40×10^{-5}

21. จงหาค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยา $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ จากข้อมูลผลการทดลองดังนี้

การทดลอง	ความเข้มข้นเริ่มต้น (mol/L)		อัตราเริ่มต้นการเกิด C_2H_6 (mol/L·min)
	C_2H_4	H_2	
1	0.20	0.10	4.0
2	0.10	0.10	2.0
3	0.20	0.20	8.0

22. ปฏิกิริยา $4\text{Hb} + 3\text{CO} \rightarrow \text{Hb}_4(\text{CO})_3$ ได้ผลการทดลองดังนี้

การทดลอง	ความเข้มข้นเริ่มต้น (mol/L)		อัตราเริ่มต้น (mol/L·min)
	[Hb]	[CO]	
1	3.00	1.00	0.90
2	6.00	1.00	1.80
3	6.00	2.00	3.60

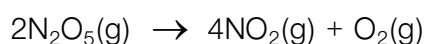
จงคำนวณหาอัตราการหายไปของ Hb ที่ความเข้มข้นของ Hb=3.00 mol/L และ CO=2.00 mol/L

23. จากปฏิกิริยา $2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ข้อมูลผลการทดลองดังนี้

การทดลอง	ความเข้มข้นเริ่มต้น (mol/L)		อัตราเริ่มต้น (mol/L·min)
	NO	H_2	
1	0.10	0.10	4.0×10^{-5}
2	0.10	0.20	4.0×10^{-5}
3	0.20	0.10	16.0×10^{-5}

จงคำนวณ (ก) กฎอัตราของปฏิกิริยา (ข) ค่าคงที่อัตรา (ค) อัตราเร็วของปฏิกิริยาเมื่อ $[\text{NO}] = 0.05$ mol/L และ $[\text{H}_2] = 0.10$ mol/L

24. การสลายตัวของ N_2O_5 ที่อุณหภูมิคงที่ เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเมื่อเทียบกับ $[\text{N}_2\text{O}_5]$ ดังสมการ



เวลา (s)	$[\text{N}_2\text{O}_5]$ (mol/L)
0	0.10000
50	0.07070
100	0.05000
200	0.02500
300	0.01250
400	0.00625

จงคำนวณค่าคงที่อัตรา (k)

25. จากข้อที่ 24 จงคำนวณ $[\text{N}_2\text{O}_5]$ เมื่อเวลาผ่านไป 150 วินาที

26. ปฏิกิริยาเกิดเป็นไดเมอร์ของบิวตาไดอีน (butadiene) ดังสมการ $2\text{C}_4\text{H}_6(\text{g}) \rightarrow \text{C}_8\text{H}_{12}(\text{g})$

เวลา (s)	$[\text{C}_4\text{H}_6]$ (mol/L)
0	0.01000
1000	0.00625
1800	0.00476
2800	0.00370
3600	0.00313
4400	0.00270
5200	0.00241
6200	0.00208

จงหา (ก) ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งหรืออันดับสอง

(ข) ค่าคงที่ของปฏิกิริยา (k) มีค่าเท่าใด

(ค) ค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยา

27. การศึกษาการสลายตัวของ N_2O_5 ที่ 45°C โดยวัดปริมาตรของ O_2 ที่เกิดขึ้นกับเวลา แล้วแปรเป็นความเข้มข้น (mol/L) ของ N_2O_5 กับเวลา ได้ดังนี้

เวลา (วินาที)	$[\text{N}_2\text{O}_5]$ (mol/L)
0	1.40
400	1.10
800	0.87
1200	0.68
1600	0.53
2000	0.42

จงพิสูจน์ว่าปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง และหาค่า k ของปฏิกิริยานี้

28. การสลายตัวด้วยความร้อนของแก๊สฟอสฟีน (PH_3) เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง ดังสมการ



ครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาเท่ากับ 35.0 s ที่ 680°C จงคำนวณ

(ก) ค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยา

(ข) เวลาที่ใช้เพื่อให้ฟอสฟีนสลายตัวไป 95%