

แผนการสอนสัปดาห์ที่ 5

หน่วยที่ 3 จลนศาสตร์เคมี

บทเรียนที่ 3.1 ทฤษฎีจลนศาสตร์เคมี

จำนวนชั่วโมง 3

จุดประสงค์การสอน (จุดประสงค์ทั่วไป)

1. เพื่อให้เข้าใจเกี่ยวกับทฤษฎีจลนศาสตร์เคมี

ผลการเรียนรู้ (จุดประสงค์เฉพาะ)

1. บอกทฤษฎีการชน
2. บอกทฤษฎีสภาวะแทรนซิชัน
3. คำนวณพลังงานก่อกัมมันต์
4. อธิบายปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

วิธีสอนและกิจกรรมการเรียนการสอน

1. การบรรยาย และอภิปราย
2. กิจกรรมกลุ่มในชั้นเรียน (Work@class)

สื่อการสอน/อุปกรณ์การสอน

1. เอกสารคำสอน วิชาเคมี 2
2. เอกสาร powerpoint
3. https://web.rmutp.ac.th/woravith/?page_id=11425
4. <https://www.facebook.com/chemographics>
5. <https://www.slideshare.net/woravith>

การวัดผล

1. ประเมินจากกิจกรรมในชั้นเรียน
2. ประเมินจากกิจกรรมแบบฝึกหัด หรืองานที่มอบหมาย
3. ประเมินจากการสรุปประเด็นสำคัญ หรือการนำเสนอผลของการสืบค้นที่ได้รับมอบหมาย
4. ประเมินจากการสอบย่อยรายหน่วยเรียน

หน่วยที่ 3 จลนศาสตร์เคมี

บทเรียนที่ 3.1 ทฤษฎีจลนศาสตร์เคมี

3.1.1 ทฤษฎีการชน

จลนศาสตร์เคมี (chemical kinetics) คือการศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาหนึ่ง ๆ โดยพิจารณาถึงการเปลี่ยนแปลงโมเลกุลของสารระหว่างปฏิกิริยาดำเนินไปต่อหน่วยเวลา ซึ่งจะทำให้ทราบถึงกลไกของปฏิกิริยาแต่ละชนิด อัตราเร็วของปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เร็วมากน้อยเพียงใด หรือสามารถบอกปฏิกิริยาดำเนินไปกี่ขั้นกว่าจะได้ผลิตภัณฑ์สุดท้าย

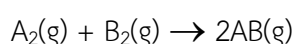
อัตราการเกิดปฏิกิริยา (reaction rate) จึงเป็นการวัดการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปต่อหน่วยเวลา การวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเป็นการวัดการเปลี่ยนแปลงของจำนวนโมลของสารตั้งต้นที่ลดลงต่อหน่วยเวลา หรือจำนวนโมลของสารผลิตภัณฑ์ที่เพิ่มขึ้นต่อหน่วยเวลา การศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาอาจแบ่งได้ตามชนิดวิธภาคของสารตั้งต้น ได้เป็น 2 แบบ คือ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในวิธภาคเดียว (homogeneous) และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในวิธภาคต่างกัน (heterogeneous)

ทฤษฎีการชน (collision theory) มีหลักพื้นฐานสำคัญคือ การเกิดปฏิกิริยาเคมีใด ๆ อนุภาคของสารตั้งต้น (อะตอม โมเลกุล หรือไอออน) จะต้องชนกัน ยิ่งจำนวนครั้งการชนต่อเวลามากเท่าไร อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้มากเท่านั้น ถ้าความเข้มข้นของสารตั้งต้นมีปริมาณมาก จำนวนครั้งการชนจะสูง ส่งผลให้มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงตามไปด้วย และตามทฤษฎีจลนโมเลกุลของแก๊ส เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นโมเลกุลจะเคลื่อนที่ได้เร็วขึ้น ทำให้เกิดจำนวนครั้งการชนได้มากขึ้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะสูงขึ้นตามไปด้วย

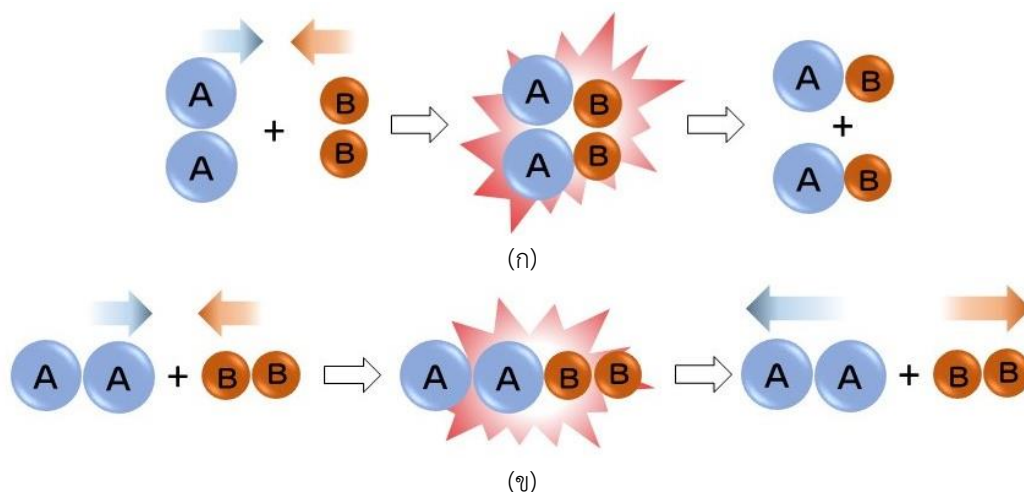
แต่จากการศึกษาจลนศาสตร์เคมีพบว่าจำนวนครั้งของการชนกันไม่ใช่ปัจจัยหลักเพียงปัจจัยเดียวที่จะสามารถบอกอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ ยกตัวอย่างที่ความดันบรรยากาศ (1 atm) อุณหภูมิ 20°C โมเลกุลของ N₂ และ O₂ ในอากาศปริมาตร 1 mL จะชนกันประมาณ 10²⁷ ครั้งต่อวินาที ถ้าการชนเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ได้ทุกครั้งที่มีโมเลกุลชนกัน ในบรรยากาศปกติจะต้องมีปริมาณของแก๊ส NO จำนวนมาก แต่ในความเป็นจริงมีแก๊ส NO เกิดขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น การชนอย่างมีประสิทธิภาพเพื่อให้เกิดสารผลิตภัณฑ์ได้จะต้องประกอบด้วย 3 เงื่อนไข คือ

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

สมมติปฏิกิริยาการเกิด AB ในสถานะที่เป็นแก๊ส ดังสมการ



โมเลกุลสารตั้งต้น A₂ และ B₂ ต้องชนกัน ในการชนกันนี้ ถ้ามีพลังงานเพียงพอและมีทิศทางที่เหมาะสม อะตอมและกลุ่มหมอกอเล็กตรอนจะจัดเรียงกันใหม่ พันธะเดิมระหว่าง A-A และ B-B จะสลายลง และในขณะเดียวกันจะมีการสร้างพันธะใหม่ระหว่าง A-B เกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์ AB ขึ้น ดังภาพที่ 3.1(ก) ถ้ามีการชนกันระหว่างโมเลกุล A₂ และ B₂ แต่พลังงานไม่เพียงพอหรือทิศทางไม่เหมาะสม ปฏิกิริยาจะไม่ดำเนินไปเพื่อเกิดเป็น AB ขึ้น แต่สารจะกลับเป็นสารตั้งต้น A₂ และ B₂ ดังเดิม ดังภาพที่ 3.1(ข)



ภาพที่ 3.1 ลักษณะการชนกันของโมเลกุล A_2 และ B_2 (ก) การชนอย่างมีประสิทธิภาพ และ (ข) การชนอย่างไม่มีประสิทธิภาพ. ภาพโดยผู้แต่ง (2563)

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

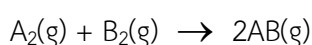
ตัวอย่างแก๊สผสมระหว่าง H_2 และ I_2 ที่ความดันและอุณหภูมิปกติ โมเลกุลทั้งสองจะชนกันประมาณ 10^{10} ครั้งต่อวินาที กลับพบว่าที่อุณหภูมิห้อง ปฏิกิริยาดังกล่าวเกิดขึ้นได้ช้ามาก การชนกันที่เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ HI เกิดขึ้นเพียง 1 ใน 10^{13} ครั้งของการชนโดยประมาณ

เมื่อพิจารณาการชนกัน โมเลกุลของสารตั้งต้นที่จะเข้าทำปฏิกิริยากัน ต้องเคลื่อนที่เข้าใกล้กันและจะต้องชนกัน ซึ่งจะมีแรงผลักกันระหว่างกลุ่มหมอกอิเล็กตรอนทำให้แต่ละโมเลกุลเคลื่อนที่ได้ช้าลง พลังงานจลน์ของโมเลกุลจะลดลง และในขณะที่พลังงานจลน์จะค่อย ๆ เพิ่มขึ้น หรืออาจกล่าวได้ว่า ขณะที่โมเลกุลชนกันพลังงานจลน์จะค่อย ๆ เปลี่ยนเป็นพลังงานศักย์ ดังนั้น

(1) ถ้าโมเลกุลของสารที่จะเข้าทำปฏิกิริยากันมีพลังงานจลน์ต่ำ (เคลื่อนที่ช้า) โมเลกุลของสารนั้นไม่สามารถเคลื่อนที่เข้าใกล้กันจนเกิดการสร้างพันธะเคมีให้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ได้ หรือกล่าวได้ว่า พลังงานศักย์ที่ถูกเปลี่ยนจากพลังงานจลน์ไม่เพียงพอที่จะชนะแรงผลักของกลุ่มหมอกอิเล็กตรอนเพื่อให้เกิดการเกิดพันธะใหม่ เป็นผลให้โมเลกุลทั้งสองจะเคลื่อนที่ออกจากกันโดยไม่เกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์

(2) ถ้าโมเลกุลของสารเคลื่อนที่เข้าชนกันด้วยความเร็วสูง (พลังงานจลน์สูง) พลังงานศักย์ที่เกิดขึ้นสูงพอที่จะชนะแรงผลักของกลุ่มหมอกอิเล็กตรอนแล้วทำให้เกิดสลายพันธะเดิมและสร้างพันธะใหม่เกิดขึ้นได้เป็นสารผลิตภัณฑ์

ตัวอย่าง ปฏิกิริยาระหว่าง A_2 กับ B_2 ดังสมการ

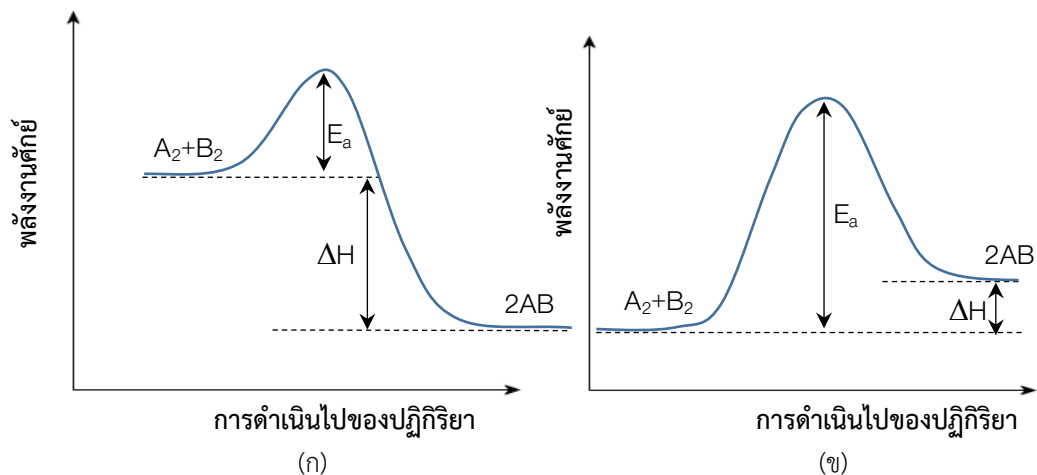


การเปลี่ยนแปลงของพลังงานศักย์ขณะที่สารทำปฏิกิริยากัน แสดงในภาพที่ 3.2 แกนนอนเรียกว่า รีเอกชันโคออร์ดิเนต (reaction coordinate) ซึ่งแสดงถึงการดำเนินไปข้างหน้าของปฏิกิริยา

แกนตั้งแสดงพลังงานศักย์ของโมเลกุล A_2 และ B_2 เมื่อทั้งสองโมเลกุลเข้าใกล้กัน พลังงานศักย์จะเพิ่มขึ้นถึงค่าหนึ่ง (จุดยอดของเส้นโค้ง) โมเลกุล A_2 และ B_2 จะเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ AB 2 โมเลกุล พลังงานศักย์จะลดลงเมื่อผลิตภัณฑ์ AB ที่เกิดขึ้นเคลื่อนที่ออกจากกัน เส้นกราฟพลังงานศักย์สามารถบอกได้ว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนั้นเป็นปฏิกิริยาแบบคายความร้อน (exothermic) หรือดูดความร้อน (endothermic) ดังนี้

1) ถ้าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีระดับพลังงานศักย์ต่ำกว่าพลังงานของสารตั้งต้น (ค่า ΔH จะเป็นลบ) ปฏิกิริยานั้นเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (exothermic) ดังภาพที่ 3.2(ก)

2) ถ้าผลิตภัณฑ์มีระดับพลังงานศักย์สูงกว่าตัวของสารตั้งต้น (ค่า ΔH จะเป็นบวก) ปฏิกิริยานั้นจะเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน (endothermic) ดังภาพที่ 3.2(ข)

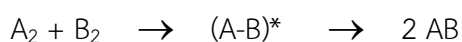


ภาพที่ 3.2 พลังงานศักย์สำหรับปฏิกิริยา (ก) คายความร้อน และ (ข) ดูดความร้อน

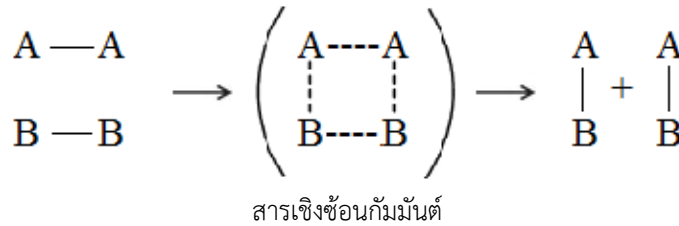
3.1.2 ทฤษฎีสถานะแทรนซิชัน

ทฤษฎีสถานะแทรนซิชัน (transition state theory) หรือเรียกว่า ทฤษฎีสารเชิงซ้อนกัมมันต์ (activated complex theory) เป็นผลงานของไฮย์ริง (Henry Eyring) ใช้อธิบายเกี่ยวกับพลังงานที่จะทำให้การชนกันเกิดปฏิกิริยา โดยพิจารณาถึงลักษณะโครงสร้างโมเลกุลของสารตั้งต้นที่ต้องเปลี่ยนแปลงพันธะแบบยืดออก แตกออกและสร้างพันธะใหม่ที่ไม่เสถียรชั่วขณะหนึ่ง เรียกสารที่เกิดขึ้นในสถานะชั่วคราวนี้ว่า 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 ที่มีพลังงานสูงมารวมตัวกันเกิดเป็นสารเชิงซ้อนกัมมันต์ (A_2B_2) ที่มีอายุเพียงสั้นมากและไม่เสถียร สารเชิงซ้อนกัมมันต์ A_2B_2 ที่เกิดขึ้นนี้อาจจะแตกตัวเกิดเป็นโมเลกุล AB สองโมเลกุล (สารผลิตภัณฑ์) หรือรวมตัวกลับไปเป็น A_2 และ B_2 อย่างเดิม ดังภาพที่ 3.3



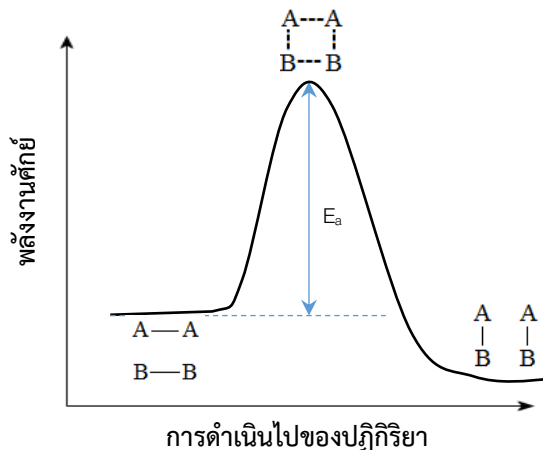
อาจเขียนได้ดังนี้



ภาพที่ 3.3 การเปลี่ยนแปลงของสารสารเชิงซ้อนกัมมันต์

เส้นประ (- -) ระหว่างอะตอมในสารเชิงซ้อนกัมมันต์ แสดงให้เห็นว่าพันธะของสารตั้งต้น A-A และ B-B เริ่มยืดออกและเริ่มแตกสลาย และพันธะระหว่าง A กับ B ที่เป็นสารผลิตภัณฑ์เริ่มเกิดขึ้น ในสถานะที่แสดง (A-B)* เรียกว่า สถานะแทรนซิชัน (transition state) ภาพที่ 3.4 บริเวณยอดสุดของเส้นโค้งถือว่าเป็นสถานะที่ไม่เสถียร ซึ่งอาจเกิดการเปลี่ยนไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ได้ ถ้ามีพลังงานศักย์สูงกว่า หรืออาจกลับมาเป็นสารตั้งต้นดั้งเดิม ถ้ามีพลังงานศักย์ต่ำกว่าสถานะแทรนซิชัน

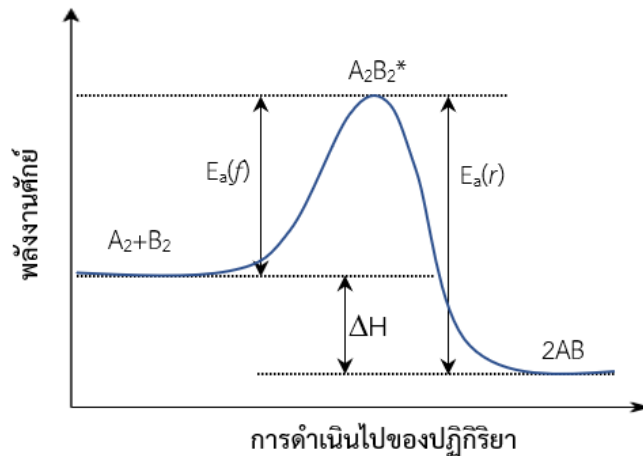
สารเชิงซ้อนกัมมันต์ไม่ได้เป็นโมเลกุล แต่เป็นเพียงการจัดเรียงตัวแบบชั่วคราวของอะตอมเท่านั้น ซึ่งทำให้โครงสร้างของสารเชิงซ้อนกัมมันต์ไม่เสถียรและจะสลายตัวในเวลารวดเร็ว ดังนั้น จึงไม่สามารถแยกออกมาหรือตรวจสอบได้ ในการเกิดเป็นสารเชิงซ้อนกัมมันต์พันธะระหว่างอะตอม A-A และ B-B จะอ่อนตัวลงและเกิดการแตกสลายบางส่วน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



ภาพที่ 3.4 พลังงานศักย์ของการเปลี่ยนแปลงในสารเชิงซ้อนกัมมันต์

การอธิบายพลังงานศักย์สำหรับปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุล A₂ และ B₂ (ภาพที่ 3.5) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าพลังงานศักย์ของสารที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยามีการเปลี่ยนแปลงขณะที่ปฏิกิริยาดำเนินไปในลักษณะใดลักษณะหนึ่ง ซึ่งสารเชิงซ้อนกัมมันต์อาจจะแตกสลายได้ 2 แบบคือ

- 1) ถ้าสารเชิงซ้อนกัมมันต์เปลี่ยนกลับไปเป็นสารตั้งต้นดั้งเดิม (A₂ และ B₂) จะมีการคายพลังงานก่อกัมมันต์ ให้แก่โมเลกุล A₂ และ B₂ ในรูปของพลังงานจลน์ของโมเลกุลทั้งสอง ในกรณีเช่นนี้กล่าวได้ว่าปฏิกิริยาไม่ได้เกิดขึ้น
- 2) ถ้าสารเชิงซ้อนกัมมันต์เปลี่ยนไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ เกิดโมเลกุล AB จำนวน 2 โมเลกุล จะมีการคายพลังงานออกมาในรูปพลังงานจลน์ของโมเลกุล AB ผลต่างระหว่างพลังงานที่ดูดกลืนเข้าไปกับพลังงานที่คายออกมา เรียกว่า เอนทัลปี (enthalpy; ΔH)



ภาพที่ 3.5 พลังงานศักย์ของปฏิกิริยาของสารเชิงซ้อนกัมมันต์

3.1.3 พลังงานก่อกัมมันต์

พลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy, E_a) หรือเรียกว่า พลังงานกระตุ้น คือพลังงานจำนวนน้อยที่สุดที่ทำให้โมเลกุลของสารตั้งต้นเข้าทำปฏิกิริยากันเกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์ ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของแต่ละปฏิกิริยาจะมีค่าเฉพาะ สำหรับปฏิกิริยาเคมีใด ๆ ที่มีพลังงานก่อกัมมันต์สูง โอกาสที่จะเกิดปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้น้อยและจะมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาช้า เพราะต้องใช้พลังงานที่สูงกว่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ ดังนั้น พลังงานก่อกัมมันต์เปรียบเสมือนกำแพงพลังงานที่กั้นระหว่างการเปลี่ยนสารตั้งต้นเป็นสารผลิตภัณฑ์ ซึ่งสรุปได้ว่า

- 1) ถ้าพลังงานก่อกัมมันต์มีค่าน้อย ปฏิกิริยาจะเกิดได้ง่ายและมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้เร็ว
- 2) ถ้าพลังงานก่อกัมมันต์มีค่ามาก ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นช้า ดังนั้นการเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้อัตราของปฏิกิริยาเพิ่มเร็วขึ้น เพราะเป็นการเพิ่มพลังงานจลน์ให้แก่อนุภาคของสารเข้าทำปฏิกิริยา

อาร์เรเนียส (Svante Arrhenius) ได้เสนอสมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับอุณหภูมิ อุณหภูมิมีผลต่อค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาเคมีโดยค่าคงที่อัตราเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ เรียกว่า สมการอาร์เรเนียส คือ

$$k = Ae^{E_a/RT} \quad \dots\dots(3.1)$$

- เมื่อ
- k = ค่าคงที่อัตราการเกิดของปฏิกิริยา
 - A = แฟกเตอร์ความถี่ของการชน
 - E_a = ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (kJ/mol)
 - R = ค่าคงที่ของแก๊ส (8.314 J/K·mol)
 - T = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K)

จากสมการ (3.1) แสดงว่า ค่าคงที่อัตราอัตราการเกิดของปฏิกิริยา (k) แปรผันกับแฟกเตอร์ความถี่ของการชน (A) และจะมีค่าลดลงเมื่อพลังงานก่อกัมมันต์เพิ่มขึ้น หรืออุณหภูมิเพิ่มขึ้น

จากสมการ (3.1) เขียนใหม่ได้ดังนี้

เรียบเรียงโดย ผศ.ดร.วรวิทย์ จันทรสุวรรณ
 ลิขสิทธิ์ ©2022 โดยมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลพระนคร
 woravith.c@rmutp.ac.th

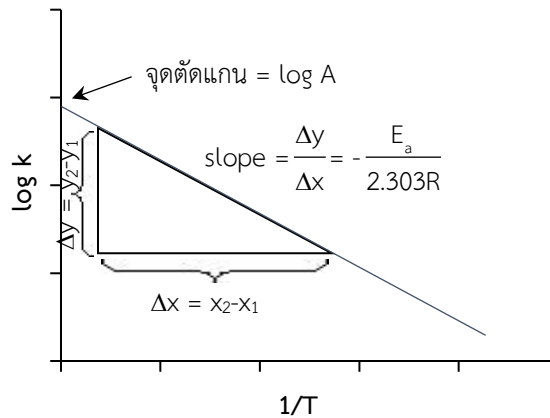
$$\ln k = \ln A + \ln e^{E_a/RT}$$

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

ทำให้เป็น log ฐาน 10 จะได้

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2.303RT} \quad \text{.....(3.2)}$$

สมการ (3.2) เมื่อเขียนกราฟระหว่าง $\log k$ กับ $1/T$ จะได้กราฟเส้นตรง มีความชัน (slope) เท่ากับ $-\frac{E_a}{2.303R}$ และจุดตัดแกน y มีค่าเท่ากับ $\log A$ ดังภาพที่ 3.6



ภาพที่ 3.6 กราฟระหว่าง $\log k$ กับ $1/T$

จากสมการ (3.2) จะเห็นว่าค่า k จะเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ ส่วน A เป็นค่าคงที่โดยไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ สมการเขียนใหม่ได้เป็น

$$\log k = -\frac{E_a}{2.303RT} + x \quad \text{.....(3.3)}$$

ถ้าหากทราบค่า k ที่อุณหภูมิต่างกันสองอุณหภูมิ (T_1 และ T_2) สมการ (3.3) เขียนได้ดังนี้

$$\text{ที่ } T_1 \quad \log k_1 = -\frac{E_a}{2.303RT_1} + x \quad \text{.....(3.4)}$$

$$\text{ที่ } T_2 \quad \log k_2 = -\frac{E_a}{2.303RT_2} + x \quad \text{.....(3.5)}$$

เมื่อนำสมการ (3.5) - (3.4)

$$\log k_2 - \log k_1 = \frac{E_a}{2.303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \text{.....(3.6)}$$

$$\log \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{E_a}{2.303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \text{.....(3.7)}$$

ดังนั้น ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ คำนวณได้จาก

$$E_a = 2.303R \left(\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right) \log \left(\frac{k_2}{k_1} \right) \quad \dots(3.8)$$

ข้อสังเกต

1) ค่าพลังงานก่อกัมมันต์เป็นค่าเฉพาะสำหรับปฏิกิริยาหนึ่ง ๆ ดังนั้น การเปลี่ยนอุณหภูมิไม่มีผลต่อค่าพลังงานก่อกัมมันต์ โดยการเพิ่มอุณหภูมิทำให้ค่าพลังงานจลน์เพิ่มของโมเลกุลขึ้น ไม่เกี่ยวกับค่าพลังงานก่อกัมมันต์

2) ปฏิกิริยาเคมีโดยทั่ว ๆ 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 อุณหภูมินั้น ๆ

ตัวอย่าง 3.1 จากปฏิกิริยาการสลายตัวของ NO_2 ดังสมการ $2\text{N}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ มีข้อมูลจากการทดลองดังตาราง จงหาค่าของพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา

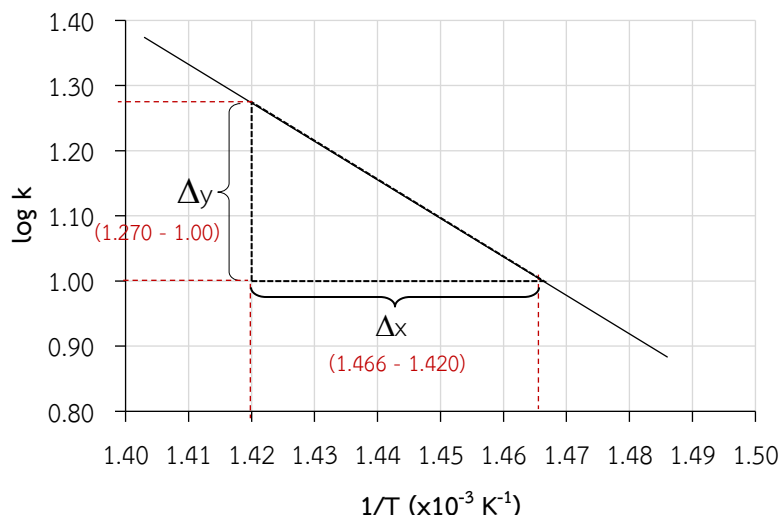
k (L/mol·s)	อุณหภูมิ (°C)
7.8	400
10	410
14	420
18	430
24	440

วิธีคิด จากสมการ (3.2) $\log k = \log A - \frac{E_a}{2.303RT}$

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

log k	1/T (K ⁻¹)
0.892	1.486×10 ⁻³
1.00	1.464×10 ⁻³
1.146	1.443×10 ⁻³
1.255	1.422×10 ⁻³
1.380	1.403×10 ⁻³

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง log k กับ 1/T จะได้กราฟเส้นตรง



จากกราฟ คำนวณความชัน ได้เป็น

$$\text{slope} = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \left(\frac{1.270 - 1.00}{1.466 - 1.420} \right) = -5.869 \times 10^3$$

จากสมการเส้นตรง สมการ (3.2)

$$\text{slope} = -\frac{E_a}{2.303R}$$

$$E_a = -(-5.869 \times 10^3)(2.303)(8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol})$$

$$= 112,385 \text{ J}$$

ดังนั้น พลังงานก่อกัมมันต์ เท่ากับ 112.4 kJ/mol

ตัวอย่าง 3.2 ปฏิกิริยา $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} + \text{OH}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{I}^-$ มีค่าคงที่อัตราที่อุณหภูมิ 16°C เท่ากับ $5.03 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ และที่อุณหภูมิ 60°C เท่ากับ $6.71 \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ จงคำนวณค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 32°C

วิธีคิด

$$k_1 = 5.03 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1} \quad k_2 = 6.71 \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$T_1 = 16 + 273 = 289 \text{ K}$$

$$T_2 = 60 + 273 = 333 \text{ K}$$

$$E_a = 2.303R \left(\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right) \log \left(\frac{k_2}{k_1} \right)$$

$$E_a = (2.303)(8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol}) \left(\frac{333 \times 289}{333 - 289} \right) \log \left(\frac{6.71}{5.03 \times 10^{-2}} \right)$$

$$= 89.0 \text{ kJ/mol}$$

คำนวณค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 32°C จากสมการ (3.7)

เมื่อ $T_1 = 32 + 273 = 305 \text{ K}$

$$T_2 = 60 + 273 = 333 \text{ K}$$

เรียบเรียงโดย ผศ.ดร.วรวิทย์ จันทร์สุวรรณ

ลิขสิทธิ์ ©2022 โดยมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลพระนคร

woravith.c@rmu.ac.th

$$k_2 = 6.71 \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

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

$$\log\left(\frac{6.71}{k_1}\right) = \left(\frac{89.0 \times 10^3 \text{ J/mol}}{(2.303)(8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})}\right) \left(\frac{1}{333} - \frac{1}{305}\right)$$

$$\log\left(\frac{6.71}{k_1}\right) = 1.28$$

$$\frac{6.71}{k_1} = 10^{1.28}$$

$$\frac{6.71}{k_1} = 19.05$$

$$k_1 = \frac{6.71}{19.05} = 0.35 \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

ดังนั้น ค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 32°C เท่ากับ $0.35 \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$

3.1.4 ปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

1) ธรรมชาติของสาร

ปฏิกิริยาใด ๆ จะเกิดขึ้นได้ช้าหรือเร็วขึ้นอยู่กับธรรมชาติหรือสมบัติของสารนั้น ๆ

เช่น

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

2) ความเข้มข้นของสารตั้งต้น

โดยทั่วไปการเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้นจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถเกิดได้เร็วขึ้น เนื่องจากความเข้มข้นมากขึ้น ปริมาณเนื้อสารที่ชนกันของอนุภาคมากขึ้น การพิจารณาอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่ขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นจะคาดคะเนดูจากสมการเคมีไม่ได้ ต้องอาศัยข้อมูลจากการทดลองเกี่ยวกับกฎอัตรา (rate law) ซึ่งจะสามารถบอกได้ว่าการเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้นตัวใดตัวหนึ่ง จะมีผลทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นได้หรือไม่ หรือเพิ่มเป็นกี่เท่าจากความเข้มข้นเริ่มต้น ยกตัวอย่างเช่น



สมมติ สมการอัตราของปฏิกิริยาเคมีคือ $rate = k[A]^2[B]$

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 ปัจจัยอุณหภูมิมิอิทธิพลเป็นอย่างมากต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ถ้าเพิ่มอุณหภูมิขึ้น $10^{\circ}C$ จะประมาณได้ว่าอัตราเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเป็น 2 เท่า ดังนั้น

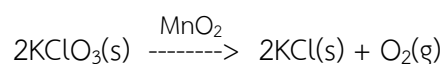
- การเพิ่มอุณหภูมิทำให้อุณหภูมิการชนกันบ่อยครั้งขึ้นในช่วงเวลาที่กำหนด
- การชนกันของอนุภาคที่มากขึ้นเป็นผลให้เกิดปฏิกิริยามากขึ้น เนื่องจากมาจากการชนที่บ่อยครั้งขึ้นและมีประสิทธิภาพมากขึ้น

4) ตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวหน่วงปฏิกิริยา

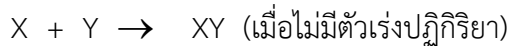
ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) คือตัวที่ทำให้ปฏิกิริยามีอัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาไปทำหน้าที่ลดค่าพลังงานก่อกัมมันต์ และทำให้อุณหภูมิหรือโมเลกุลของสารเกิดการจัดตัวในทิศทางใหม่จนอุณหภูมิของสารอยู่ในทิศทางเหมาะสมที่จะเกิดปฏิกิริยาได้ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่สูญหายไปในช่วงการเกิดปฏิกิริยาและจะได้กลับคืนมาเท่าเดิมเมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดลง ตัวเร่งปฏิกิริยามีความสำคัญอย่างมากในกระบวนการผลิตทางอุตสาหกรรม

- ตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้นเท่านั้น แต่ผลิตภัณฑ์ไม่ได้เพิ่มขึ้น เพราะพลังงานของปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีค่าเท่ากัน
- ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้เกิดกลไกใหม่ที่มีพลังงานก่อกัมมันต์ต่ำกว่ากลไกที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา

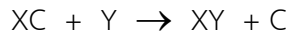
ตัวอย่างการเตรียมแก๊สออกซิเจน (O_2) โดยการเผา $KClO_3$ ดังสมการ



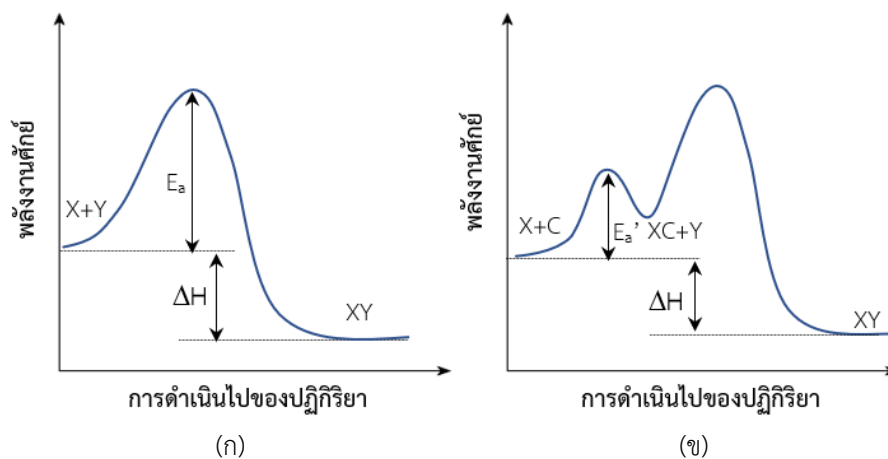
ปฏิกิริยาจะเกิดเร็วขึ้นเมื่อเติม MnO_2 ลงไปเล็กน้อย โดยตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยทำให้กลไกการเกิดปฏิกิริยาต่างจากเมื่อไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ดังภาพที่ 3.7(ข) เช่น



เมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยา ภาพที่ 3.7(ข) กลไกการเกิดปฏิกิริยาอาจเกิดขึ้นได้เป็น 2 ขั้นตอน และทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีอัตราการเกิดเร็วกว่าไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา



เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยา (C) ในขั้นแรก และจะได้คืนกลับมาในขั้นที่สอง ตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้เกิดเส้นทางใหม่ในการเกิดปฏิกิริยา โดยทำให้พลังงานกระตุ้นรวมน้อยกว่าค่า E_a ที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น



ภาพที่ 3.7 แผนภาพพลังงานศักย์ของปฏิกิริยา (ก) ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา และ (ข) มีตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวหน่วงปฏิกิริยา หรือตัวยับยั้ง คือสารบางชนิดที่เติมลงไปแล้วทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเกิดช้าลง หรือหยุดยั้งปฏิกิริยาได้อย่างสิ้นเชิง เนื่องจากตัวหน่วงปฏิกิริยาไปเพิ่มค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา

สรุปท้ายบทเรียน

จลนศาสตร์เคมี คือการศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาหนึ่ง ๆ ซึ่งเป็นการวัดการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปต่อหน่วยเวลา การวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเป็นการวัดการเปลี่ยนแปลงของจำนวนโมลของสารตั้งต้นที่ลดลงต่อหน่วยเวลา หรือจำนวนโมลของสารผลิตภัณฑ์ที่เพิ่มขึ้นต่อหน่วยเวลา ซึ่งจะทำให้ทราบถึงกลไกของปฏิกิริยาแต่ละชนิด อัตราเร็วของปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เร็วมากน้อยเพียงใด หรือสามารถบอกปฏิกิริยาดำเนินไปกี่ขั้นกว่าจะได้ผลิตภัณฑ์สุดท้าย ทฤษฎีการชนเป็นหลักพื้นฐานของการเกิดปฏิกิริยาเคมีใด ๆ เนื่องจากอนุภาคของสารตั้งต้นจะต้องชนกัน จำนวนครั้งการชน ความเข้มข้นของสารตั้งต้น และอุณหภูมิ เป็นปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ทฤษฎีสถานะทรานซิชัน (ทฤษฎีสารเชิงซ้อนกัมมันต์) อธิบายเกี่ยวกับพลังงานที่จะทำให้เกิดการชนกันเกิดปฏิกิริยา โดยพิจารณาถึงลักษณะโครงสร้างโมเลกุลของสารตั้งต้นที่ต้องเปลี่ยนแปลงพันธะแบบยืดออก แตกออกและสร้างพันธะใหม่ที่ไม่เสถียรชั่วขณะหนึ่ง เรียกสารที่เกิดขึ้นในสภาวะชั่วคราวนี้ว่าสารเชิงซ้อนกัมมันต์ พลังงานก่อกัมมันต์ (พลังงานกระตุ้น) เป็นพลังงานจำนวนน้อยที่สุดที่ทำให้โมเลกุลของสารตั้งต้นเข้าทำปฏิกิริยากันเกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์ พลังงานก่อกัมมันต์เปรียบเสมือน

เรียบเรียงโดย ผศ.ดร.วรวิทย์ จันทรสุวรรณ

ลิขสิทธิ์ ©2022 โดยมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลพระนคร

woravith.c@rmutp.ac.th

กำแพงพลังงานที่กั้นระหว่างการเปลี่ยนสารตั้งต้นเป็นสารผลิตภัณฑ์ ถ้าพลังงานก่อกัมมันต์มีค่าน้อย ปฏิกิริยาจะเกิดได้ง่ายและมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้เร็ว แต่ถ้าพลังงานก่อกัมมันต์มีค่ามาก ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นช้า

กิจกรรม

ขั้นตอน	วิธีการ
แนะนำโจทย์ปัญหา (P)	แจกใบกิจกรรม 3.1
ไตร่ตรองทางแก้ไขเฉพาะตน (E)	แต่ละคนบอกวิธีการแก้ไขโจทย์ปัญหา (10 นาที)
ระดมสมองโดยกลุ่ม (T)	ให้รวมกลุ่ม มอบหมายโจทย์ให้แต่ละกลุ่มระดมสมองแก้ไขโดยวิธีการร่วมแสดงความคิดเห็น (10 นาที)
สื่อสารทางออก (C)	ให้แต่ละกลุ่มนำเสนอ วิธีการแก้ไขโจทย์ปัญหา 1) หลักการสำคัญหรือหลักพื้นฐานที่ถูกต้อง 2) วิธีการคำนวณค่าที่ถูกต้อง 3) วิธีอธิบายเชิงพฤติกรรม (วิธีปฏิบัติ) ที่ถูกต้อง โดยให้กลุ่มอื่น ๆ รับฟัง และซักถามในข้อที่สงสัย (10 นาที)
ถอดรหัสปรับใช้ (D)	ผู้สอนสรุป ความถูกต้องและความผิดพลาด โดยเพิ่มเติมประเด็นที่เกี่ยวข้องให้สมบูรณ์

แบบฝึกหัดท้ายบทเรียน

- จงเขียนอัตราความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยาของสารในปฏิกิริยาต่อไปนี้
 - $2\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow 2\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{aq})$
 - $4\text{NH}_3(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{N}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- จากปฏิกิริยา $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$ เมื่ออัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาของ H_2 เท่ากับ $0.074 \text{ mol/L}\cdot\text{s}$ จงหา (ก) อัตราในการเกิด NH_3 และ (ข) อัตราการเกิดปฏิกิริยาของ N_2
- กำหนดปฏิกิริยา $4\text{NH}_3(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{N}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 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

เอกสารอ้างอิง

- โครงการตำราวิทยาศาสตร์และคณิตศาสตร์มูลนิธิ สอวน. (2557). *เคมี 3 (แก๊ส เทอร์โมไดนามิกส์ สมดุลเคมี ไฟฟ้าเคมี จลนศาสตร์เคมี)*. บริษัทด้านสุขภาพการพิมพ์ จำกัด
 นภดล ไชยคำ, พีรพรรณ พันธุนาวิน และลัดดาวัลย์ ผดุงทรัพย์. (2545). *เคมี 1. แมคโครฮิล.*
 อภิสิษฐ์ สงสะเสน, สรณนรินทร์ บังเกิดผล และอาทิตย์ สกุลตันติเมธา. (2554). *เคมีทั่วไปสำหรับ วิศวกร*. บริษัททริฟเพิ้ลกรุ๊ป จำกัด.
- อินทิรา หาญพงษ์พันธ์ และบัญชา พูลโกคา. (2554). *เคมีทั่วไป สำหรับบัณฑิตวิศวกรรมศาสตร์ (ฉบับปรับปรุง) (พิมพ์ครั้งที่ 9)*. สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- Averril B.A. (2012). *Principles of General Chemistry*. (Online ed.).
<http://2012books.lardbucket.org/books/principles-of-general-chemistry-v1.0m/index.html>
- Brown L.S., & Holme T.A. (2018). *Chemistry for Engineering Students*, (4th ed.). Thomson Brook Cole.
- Brown, T.L., LeMay, H.E., Bursten, B.E., Murphy, C.J., Woodward, P.M. & Stoltzfus, M.W. (2017). *Chemistry: The Central Science* (14th ed.). Pearson Education, Inc.
- Chang R., & Goldsby K.A. (2016). *Chemistry* (12th ed.). McGraw-Hill.
- McMurry J., Castellion M., Ballantine D.S., Hoeger C.A. & Peterson V.E. (2010). *Fundamentals of General, Organic, and Biological Chemistry*. Pearson Education, Inc.
- Overby, J. & Chang, R., (2022). *Chemistry* (14th ed.). McGraw-Hill.
- Petrucci, R.H., Geoffrey H.F., Madura, J.D. & Bissonnette, C. (2016). *General Chemistry: Principles and Modern Applications* (11th ed.). Pearson.
- Poling, B.E., Thomson, G.H., Friend, D.G., Rowley, R.L. & Wilding W.V. (2008). *Perry's Chemical Engineers' Handbook* (8th ed.). McGraw-Hill company.
- Revine, I.N. (2009). *Physical Chemistry* (6th ed.). McGraw-Hill.
- Silberberg, M.S. (2013). *Principle of General Chemistry*. (3rd ed.). McGraw-Hill Publishing Company.
- Silberberg, M.S. & Amateis, P.G. (2021). *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change* (9th ed.). McGraw-Hill Publishing Company.

แผนการสอนสัปดาห์ที่ 6

หน่วยที่ 3 จลนศาสตร์เคมี

บทเรียนที่ 3.2 อัตราการเกิดปฏิกิริยา

จำนวนชั่วโมง 3

จุดประสงค์การสอน (จุดประสงค์ทั่วไป)

1. เพื่อให้เข้าใจเกี่ยวกับอัตราการเกิดปฏิกิริยา

ผลการเรียนรู้ (จุดประสงค์เฉพาะ)

1. อธิบายอัตราการเกิดปฏิกิริยา
2. คำนวณกฎอัตรา
3. คำนวณค่าคงที่อัตรา

วิธีสอนและกิจกรรมการเรียนการสอน

1. การบรรยาย และอภิปราย
2. กิจกรรมกลุ่มในชั้นเรียน (Work@class)

สื่อการสอน/อุปกรณ์การสอน

1. เอกสารคำสอน เคมี 2
2. เอกสาร powerpoint
3. https://web.rmutp.ac.th/woravith/?page_id=11425
4. <https://www.facebook.com/chemographics>
5. <https://www.slideshare.net/woravith>

การวัดผล

1. ประเมินจากกิจกรรมในชั้นเรียน
2. ประเมินจากกิจกรรมแบบฝึกหัด หรืองานที่มอบหมาย
3. ประเมินจากการสรุปประเด็นสำคัญ หรือการนำเสนอผลของการสืบค้นที่ได้รับมอบหมาย
4. ประเมินจากการสอบย่อยรายหน่วยเรียน

บทเรียนที่ 3.2 อัตราการเกิดปฏิกิริยา

3.2.1 อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยา

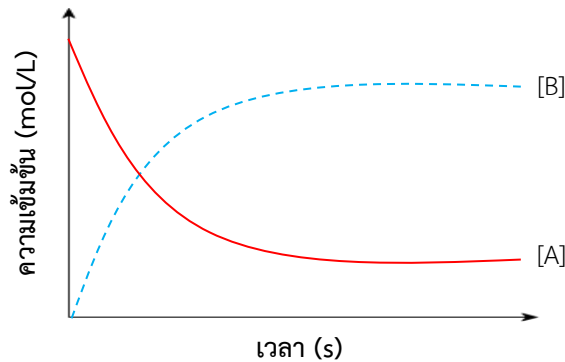
การวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยทั่วไปจะวัดจากปริมาณ (ความเข้มข้น) ของสารตั้งต้นที่ลดลง ต่อหน่วยเวลา หรือปริมาณ (ความเข้มข้น) ของสารผลิตภัณฑ์ที่เพิ่มขึ้นต่อหน่วยเวลา อัตราการเกิดปฏิกิริยาวัดได้ 2 ลักษณะคือ

1) อัตราการเกิดปฏิกิริยาเฉลี่ย (average rate) หมายถึง ค่าที่แสดงถึงปริมาณของสารตั้งต้นที่ลดลงหรือสารผลิตภัณฑ์ที่เพิ่มขึ้นตั้งแต่เริ่มต้นจนถึงสิ้นสุดปฏิกิริยาในหนึ่งหน่วยเวลา

2) อัตราการเกิดในปฏิกิริยา ณ ขณะใดขณะหนึ่ง (instantaneous rate) หมายถึง ค่าที่แสดงถึงปริมาณของสารตั้งต้นที่ลดลงหรือสารผลิตภัณฑ์ที่เพิ่มขึ้นในช่วงเวลาใดเวลาหนึ่ง ในขณะที่ปฏิกิริยายังดำเนินอยู่ ซึ่งจะหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้จากค่าความชันของกราฟเส้นตรง

พิจารณาปฏิกิริยา $A(g) \rightarrow B(g)$

เวลาเริ่มต้น (t_0) มีเฉพาะสารตั้งต้น A ในระบบ ทำให้มีความเข้มข้นของสาร A สูง ในขณะที่ความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์ B เป็นศูนย์ แต่เมื่อเกิดปฏิกิริยาและปฏิกิริยาดำเนินไปเรื่อย ๆ ความเข้มข้นของสาร A จะลดลงทีละน้อย ในขณะที่ความเข้มข้นของสาร B เพิ่มขึ้นทีละน้อย ดังภาพที่ 3.8



ภาพที่ 3.8 การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสาร A และ B ในการเกิดปฏิกิริยาเคมี

การวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาใด ๆ สามารถทำได้โดยวัดติดตามการเพิ่มขึ้นของสารผลิตภัณฑ์ หรือการลดลงของสารตั้งต้น อย่างไม่อย่างหนึ่ง ดังนี้

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

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

กรณีปฏิกิริยา $A(g) \rightarrow B(g)$

อัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยการวัดการเพิ่มขึ้นของสารผลิตภัณฑ์เทียบกับเวลา เขียนได้เป็น

$$\text{rate} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{[B]_2 - [B]_1}{t_2 - t_1} \quad \dots(3.9)$$

อัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยการวัดการลดลงของสารตั้งต้นเทียบกับเวลา เขียนได้เป็น
เรียบเรียงโดย ผศ.ดร.วรวิทย์ จันทรสุวรรณ

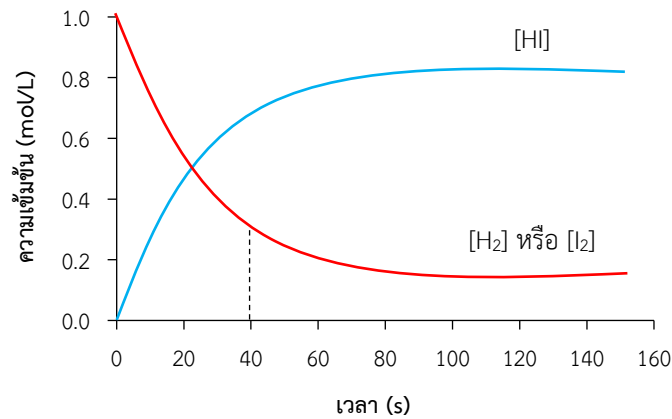
$$\text{rate} = \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{[A]_2 - [A]_1}{t_2 - t_1} \quad \text{.....(3.10)}$$

อัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยการวัดการลดลงของสารตั้งต้นจะมีค่าเป็นลบ เนื่องจากความเข้มข้นสารตั้งต้นลดลง

ตัวอย่างปฏิกิริยาการเกิด HI ดังสมการ

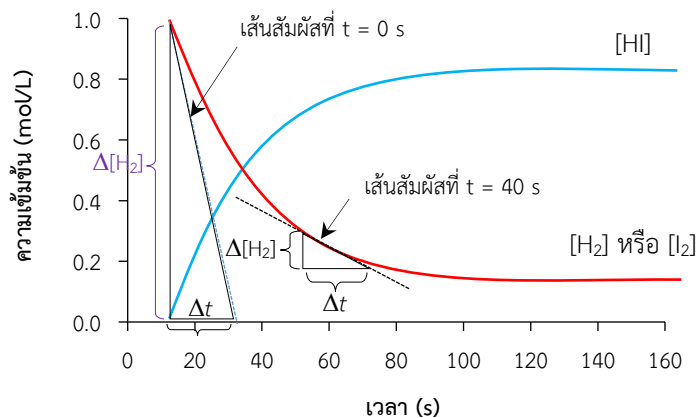


ภาพที่ 3.9 แสดงระหว่างความเข้มข้นของสารทั้งหมดที่เวลาต่าง ๆ กัน ถ้าความเข้มข้นเริ่มต้นของ I₂ และ H₂ เท่ากัน เส้นกราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ I₂ กับเวลาจะเป็นลักษณะเดียวกันกับ H₂ ในช่วงเริ่มต้นความเข้มข้นของ HI จะเท่ากับศูนย์และเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงแรกของปฏิกิริยา และความเข้มข้นของ H₂ จะลดลงอย่างรวดเร็ว อัตราการเกิดปฏิกิริยาในช่วงเริ่มต้นเรียกว่า อัตราเริ่มต้น (initial rate) แต่เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปเรื่อย ๆ การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของทั้งสารผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นจะดำเนินไปอย่างช้า ๆ



ภาพที่ 3.9 แสดงการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เทียบกับเวลา

เนื่องจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาในแต่ละช่วงเวลามีการเปลี่ยนแปลงได้ไม่เท่ากัน ดังนั้น การหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ระยะเวลาใดเวลาหนึ่งในช่วงเวลาที่กำหนด ไม่ว่าจะเป็นการลดลงของ [H₂] หรือการเพิ่มของ [HI] หาได้จากความชันของเส้นสัมผัสที่ลากสัมผัสกับเส้นกราฟ ดังภาพที่ 3.10



ภาพที่ 3.10 การหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยลากเส้นสัมผัสกับเส้นกราฟ

จากภาพที่ 3.10 หากพิจารณาอัตราการลดลงของ $[H_2]$ ที่เวลาเริ่มต้น โดยลากเส้นสัมผัสกับเส้นกราฟที่เวลา 0 วินาที ลากต่อออกมาที่เวลา 20 วินาที เพื่อจะให้เห็นว่าในช่วงเวลา 20 วินาทีแรกจะได้ว่า

$$\begin{aligned}\text{อัตราการลดลงของ } [H_2] &= -\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} \\ &= \frac{(1.0 \text{ mol/L} - 0 \text{ mol/L})}{(20 \text{ s} - 0 \text{ s})} \\ &= -0.05 \text{ mol/L}\cdot\text{s}\end{aligned}$$

ดังนั้น อัตราเริ่มต้นของการลดลงของ $[H_2]$ เท่ากับ 0.05 โมลต่อลิตรต่อวินาที เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปเรื่อย ๆ อัตราการเกิดปฏิกิริยาเมื่อพิจารณาในเทอมของการลดลงของ $[H_2]$ จะน้อยลง เช่น ในช่วงวินาทีที่ 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 3.3 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

$$\text{rate} = -\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = -\frac{[NO_2]_{50\text{s}} - [NO_2]_{0\text{s}}}{t_{50\text{s}} - t_{0\text{s}}}$$

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

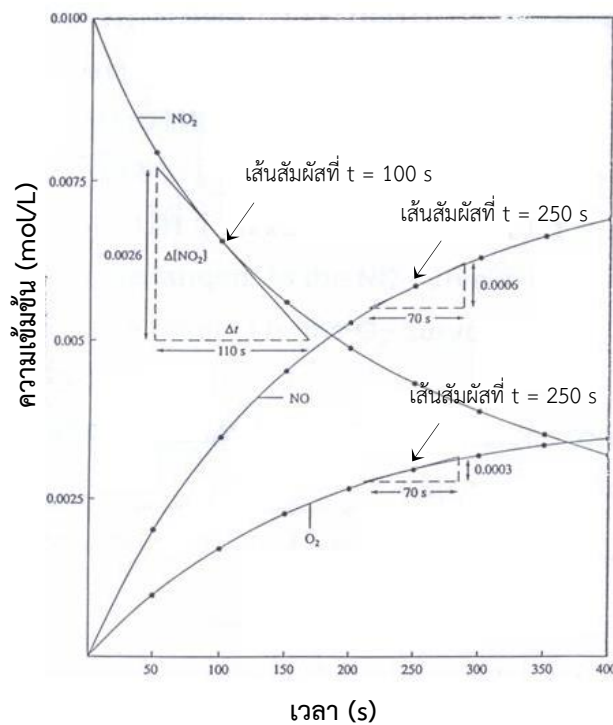
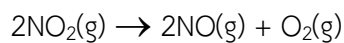
อัตราเริ่มต้นของการลดลงของ $[\text{NO}_2]$ ในช่วงเวลา 50 วินาทีแรกเท่ากับ $4.2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}\cdot\text{s}$

จากตัวอย่าง 3.3 พบว่าอัตราเริ่มต้นของการลดลงของ $[\text{NO}_2]$ ในช่วงเวลา 50 วินาทีแรกเท่ากับ $4.2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}\cdot\text{s}$ และเมื่อคำนวณอัตราการเกิดปฏิกิริยาเฉลี่ยของการลดลงของ $[\text{NO}_2]$ ในช่วงเวลาต่าง ๆ กัน จะได้ตารางที่ 3.1 ซึ่งจะเห็นว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าไม่คงที่ แต่จะลดลงเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น เนื่องจากสารที่เข้าทำปฏิกิริยามีปริมาณที่น้อยลง

ตารางที่ 3.1 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 3.11



ภาพที่ 3.11 แสดงการหาอัตราการเกิดปฏิกิริยา ณ ขณะใดขณะหนึ่งโดยลากเส้นสัมผัส
 เรียบเรียงโดย ผศ.ดร.วรวิทย์ จันทรสุวรรณ
 ลิขสิทธิ์ ©2022 โดยมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลพระนคร
 woravith.c@rmutp.ac.th

จากภาพที่ 3.11 เมื่อพิจารณาการลดลงของ $[\text{NO}_2]$ เส้นสัมผัสที่ลากสัมผัสกับเส้นกราฟที่เวลา 100 วินาที จะได้

$$\begin{aligned} \text{rate} &= -\frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = -\frac{0.0026 \text{ mol/L}}{110 \text{ s}} \\ &= -2.36 \times 10^{-5} \text{ mol/L}\cdot\text{s} \end{aligned}$$

ความชันที่ในช่วงนี้จะบอกถึงอัตราการเกิดปฏิกิริยา เมื่อพิจารณาจากการลดลงของ $[\text{NO}_2]$ ที่เวลา 100 วินาทีแรก มีอัตราการลดลงเท่ากับ $2.36 \times 10^{-5} \text{ mol/L}\cdot\text{s}$

ในการทำงานเดียวกัน ถ้าพิจารณาการเพิ่มขึ้นของ $[\text{NO}]$ และ $[\text{O}_2]$ ที่เวลา 250 วินาที จะมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็น $8.57 \times 10^{-6} \text{ mol/L}\cdot\text{s}$ และ $4.28 \times 10^{-6} \text{ mol/L}\cdot\text{s}$ ตามลำดับ จะเห็นว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาของ NO และ O_2 ที่เวลา 250 วินาที มีอัตราที่ไม่เท่ากัน และจากภาพที่ 3.11 จะเห็นว่าอัตราการเกิด $[\text{NO}]$ เป็นสองเท่าของอัตราการเกิดของ $[\text{O}_2]$ สรุปการเปลี่ยนแปลงเทียบกับเวลาของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ ได้เป็น

$$\text{rate} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{NO}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} \quad \text{.....(3.11)}$$

โดยทั่วไปการเขียนอัตราการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์เทียบกับเวลานิยมเขียนเป็นสมการดิฟเฟอเรนเชียล ดังนั้นสมการ (3.11) เขียนเป็นสมการดิฟเฟอเรนเชียล ได้คือ

$$\text{rate} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{d[\text{O}_2]}{dt} \quad \text{.....(3.12)}$$

ปฏิกิริยาเคมีโดยทั่วไป ความเข้มข้นของสารตั้งต้นเป็นปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาจึงเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสารตั้งต้น พิจารณาจากปฏิกิริยาทั่วไปคือ



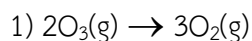
เมื่อ A และ B = สารตั้งต้น

C และ D = สารผลิตภัณฑ์

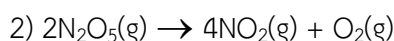
a, b, c และ d = เลขสัมประสิทธิ์จำนวนโมลของสาร $\text{A}, \text{B}, \text{C}$ และ D ตามลำดับ

$$\text{ดังนั้น} \quad \text{rate} = -\frac{1}{a} \frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[\text{B}]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[\text{C}]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[\text{D}]}{dt} \quad \text{.....(3.14)}$$

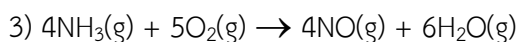
ตัวอย่าง 3.4 เขียนอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่แสดงความสัมพันธ์ของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์



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



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



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

ตัวอย่าง 3.5 ปฏิกิริยา $2\text{KMnO}_4(\text{aq}) + 16\text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow 2\text{KCl}(\text{aq}) + 2\text{MnCl}_2(\text{aq}) + 8\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 5\text{Cl}_2(\text{g})$
 ถ้าอัตราการลดลงของ HCl เป็น 2.0 mol/s จงหาอัตราการเกิด Cl_2 ในหน่วย L/s ที่ STP

วิธีคิด จากปฏิกิริยาเขียนอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่แสดงความสัมพันธ์ของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ได้คือ

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

แต่จากโจทย์ให้หาอัตราการเกิด Cl_2 โดยกำหนดอัตราการลดลงของ HCl ดังนั้น

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

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

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

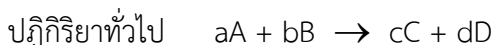
$$\text{ที่ STP } \text{อัตราการเกิด } \text{Cl}_2 = (0.625 \text{ mol/s})(22.4 \text{ L}) = 14 \text{ L/s}$$

3.2.2 กฎอัตรา

1) สมการอัตรา

อัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาใด ๆ จะขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นเป็นหลัก อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะสูงมาก (ความเร็วมาก) เมื่อสารตั้งต้นมีความเข้มข้นสูง ๆ สมการทางคณิตศาสตร์ที่แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาเรียกว่า กฎอัตราดิฟเฟอเรนเชียล (differential rate law) กล่าวคือ อัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นสัดส่วนโดยตรงกับผลคูณของความเข้มข้นของสารตั้งต้นยกกำลังด้วยอันดับของปฏิกิริยาเมื่อคิดเทียบสารนั้น

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



สมการอัตรา เขียนได้เป็น

$$\text{rate} = k[\text{A}]^m[\text{B}]^n \quad \dots(3.15)$$

เมื่อ $\text{rate} =$ อัตราการเกิดปฏิกิริยา

$k =$ ค่าคงที่อัตรา (rate constant)

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

m และ $n =$ อันดับของปฏิกิริยา (order)

สมการอัตรา (สมการ 3.15) เป็นความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับสารตั้งต้นเท่านั้น (สารผลิตภัณฑ์ไม่เกี่ยวข้องกับสมการอัตรา) ตัวแปร m และ n ซึ่งเป็นอันดับปฏิกิริยาเมื่อคิดเทียบกับ A และ B ตามลำดับ ซึ่งอันดับของปฏิกิริยาหาได้จากการทดลองเท่านั้น (ค่า m และ n ไม่ใช่และไม่จำเป็นต้องเท่ากับเลขสัมประสิทธิ์จำนวนโมลในสมการเคมีที่ดุลแล้ว)

จากสมการ (3.15) 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

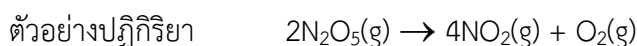
ถ้า $m+n = 1$ เรียกว่า ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (first-order reaction) เป็นปฏิกิริยาที่มีอันดับของปฏิกิริยารวมเท่ากับ 1

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

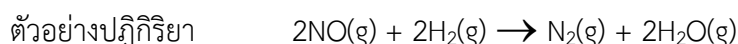
หมายความว่า อันดับปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับ N_2O_5 เท่ากับ 1 (ปฏิกิริยาอันดับ 1 เมื่อเทียบสาร N_2O_5)

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



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

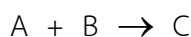
หมายความว่า อันดับปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับ NO_2 เท่ากับ 1 และเทียบกับ HCl เท่ากับ 1 จากสมการอัตรานี้ ถ้าความเข้มข้นของ NO_2 หรือ HCl อย่างใดอย่างหนึ่งเพิ่มขึ้นเป็น 2 เท่า โดยอีกตัวหนึ่งคงที่ จะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเป็น 2 เท่า แต่ถ้าความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองต่างเพิ่มขึ้นเป็น 2 เท่าจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยา (rate) เพิ่มขึ้นเป็น 4 เท่า



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

หมายความว่า อันดับปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับ NO เท่ากับ 2 และเทียบกับ H₂ เท่ากับ 1 เมื่อแปลความหมายจากสมการอัตราจะได้ว่า ถ้าความเข้มข้นของ NO เพิ่มขึ้นเป็น 2 เท่า ในขณะที่ H₂ คงที่ อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเป็น 4 เท่า แต่ถ้าความเข้มข้นของ H₂ เพิ่มขึ้นเป็น 2 เท่า ในขณะที่ NO คงที่ อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเป็น 2 เท่าเท่านั้น และถ้าความเข้มข้นของ NO และ H₂ ต่างเพิ่มเป็น 2 เท่า จะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเป็น 8 เท่า

ดังนั้นจากความหมายของสมการอัตราข้างต้น จึงสรุปได้ว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสารตั้งต้น (ยกเว้นปฏิกิริยาอันดับศูนย์) เช่น ปฏิกิริยา



สมการอัตรา เขียนได้ดังนี้ $\text{rate} = k[A]^m[B]^n$

เมื่อ $m=1$ และ $n=1$ $\text{rate} = k[A]^1[B]^1$

ถ้า $[A] = a$ และ $[B] = b$ $\text{rate} = k(a)(b)$

$[A] = 2a$ และ $[B] = b$ $\text{rate} = k(2a)(b) = 2k(a)(b)$

$[A] = 2a$ และ $[B] = 2b$ $\text{rate} = k(2a)(2b) = 4k(a)(b)$

เมื่อ $m=2$ และ $n=1$ $\text{rate} = k[A]^2[B]^1$

ถ้า $[A] = a$ และ $[B] = b$ $\text{rate} = k(a)^2(b)$

$[A] = 2a$ และ $[B] = b$ $\text{rate} = k(2a)^2(b) = 4k(a)^2(b)$

$[A] = 2a$ และ $[B] = 2b$ $\text{rate} = k(2a)^2(2b) = 8k(a)^2(b)$

เมื่อ $m=2$ และ $n=2$ $\text{rate} = k[A]^2[B]^2$

ถ้า $[A] = a$ และ $[B] = b$ $\text{rate} = k(a)^2(b)^2$

$[A] = 2a$ และ $[B] = b$ $\text{rate} = k(2a)^2(b)^2 = 4k(a)^2(b)^2$

$[A] = 2a$ และ $[B] = 2b$ $\text{rate} = k(2a)^2(2b)^2 = 16k(a)^2(b)^2$

3) การหาสมการอัตรา

สมการอัตราแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งหมดยกกำลังด้วยอันดับของปฏิกิริยา ดังนั้นการที่จะเขียนสมการอัตราได้จะต้องหาอันดับของปฏิกิริยาของสารตั้งต้นแต่ละตัวเสียก่อน ซึ่งอาจทำได้ 2 วิธี

วิธีที่ 1 หากจากความชันของเส้นสัมผัสที่ลากสัมผัสกับเส้นกราฟ

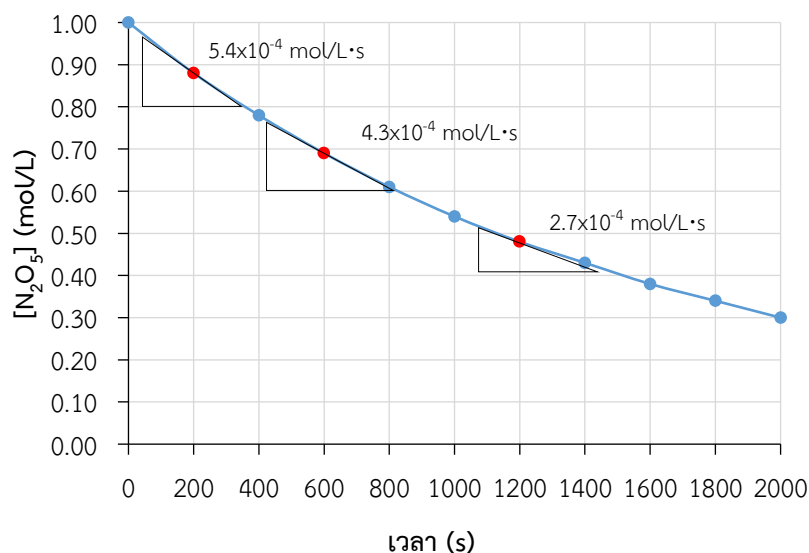
วิธีนี้ต้องทำการเขียนกราฟระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นกับเวลา แล้วลากสัมผัสกับเส้นกราฟเพื่อหาความชัน โดยใช้หลักพิจารณาความเข้มข้นที่เป็นหนึ่งเท่า

เช่น ปฏิกิริยาจากการสลายตัวของ N₂O₅ ดังสมการ $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{aq}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g})$ ผลการวัดความเข้มข้นที่เวลาต่าง ๆ ดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 ความเข้มข้นของ N_2O_5 เทียบกับเวลา

เวลา (s)	$[\text{N}_2\text{O}_5]$ (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 3.12



ภาพที่ 3.12 กราฟระหว่างความเข้มข้นของ N_2O_5 กับเวลา

อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ $[\text{N}_2\text{O}_5] = 0.88 \text{ mol/L}$, 0.69 mol/L และ 0.48 mol/L หาได้จากความชันของเส้นสัมผัสที่ลากสัมผัสกับเส้นกราฟของความเข้มข้น จากภาพที่ 3.12 ได้ข้อมูลดังตารางที่ 3.3

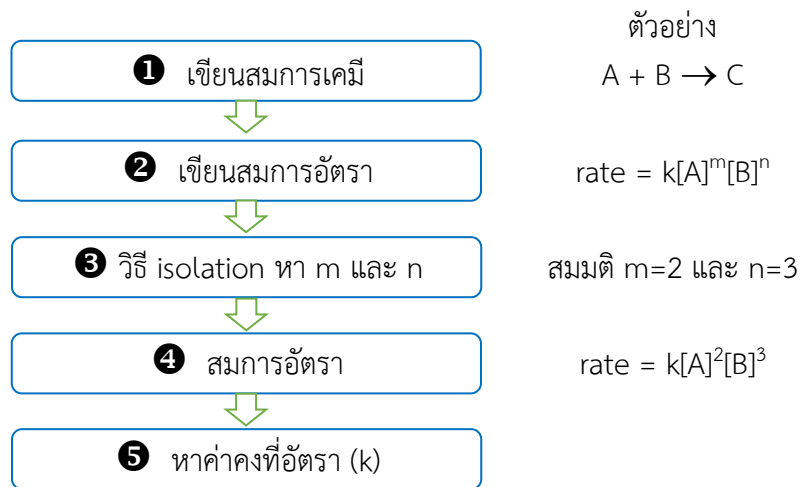
ตารางที่ 3.3 อัตราการเกิดปฏิกิริยาของ $[\text{N}_2\text{O}_5]$

$[\text{N}_2\text{O}_5]$ (mol/L)	rate (mol/L·s)
0.90	5.4×10^{-4}
0.70	4.3×10^{-4}
0.45	2.7×10^{-4}

จากตารางที่ 3.3 สรุปได้ว่า เมื่อ $[N_2O_5]$ ลดลงครึ่งหนึ่ง อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงครึ่งหนึ่งด้วย เมื่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ N_2O_5 ที่เปลี่ยนแปลงไปอย่างละเท่ากัน แสดงว่าปฏิกิริยานี้จึงเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเมื่อคิดเทียบกับ N_2O_5

วิธีที่ 2 วิธี isolation

โดยวิธีนี้อาศัยการตัดกันของข้อมูลที่เหมือนกัน โดยต้องกำหนดให้ข้อมูลค่าใดค่าหนึ่งคงที่และอีกค่าเปลี่ยนแปลง เมื่อนำข้อมูลทั้งมาหารกันข้อมูลที่เหมือนกันจะตัดกันไป ส่วนข้อมูลที่แตกต่างกันยังคงอยู่ แล้วจึงสามารถหาอันดับของข้อมูลที่ยังอยู่ เพื่อให้เข้าใจในภาพรวมของการคำนวณเกี่ยวกับอัตราการเกิดปฏิกิริยา อาจสรุปเป็นแนวคิด ดังภาพที่ 3.13



ภาพที่ 3.13 ขั้นตอนการหาสมการอัตราและค่าคงที่อัตรา

ตัวอย่าง 3.6 การทดลองปฏิกิริยาระหว่าง O_2 และ NO ดังสมการ



การทดลอง	ความเข้มข้นเริ่มต้นของปฏิกิริยา (mol/L)		อัตราเร็วเริ่มต้น (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}

2 เขียนสมการอัตราของปฏิกิริยา ได้เป็น $rate = k[O_2]^m[NO]^n$ (1)

3 หาอันดับปฏิกิริยา

อันดับปฏิกิริยา (m) เมื่อคิดเทียบกับ O_2 ก่อน โดยเลือกการทดลองที่ความเข้มข้นของ NO คงที่แต่ O_2 เปลี่ยนแปลง ซึ่งจากตาราง การทดลองที่ 1 และ 4 จะเห็นว่าถ้าเพิ่มความเข้มข้นเริ่มต้นของ O_2 เป็น 2 เท่า โดยที่ความเข้มข้นของ NO คงที่ อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้น เขียนสมการอัตรา

ของการทดลองที่ 1 และ 4 และสมการอัตราที่ 4 หารด้วย 1 จะได้เป็น (หมายเหตุ ตัวเลขในวงเล็บ หมายถึงชุดการทดลอง)

$$\frac{\text{rate}_{(4)}}{\text{rate}_{(1)}} = \frac{k[\text{O}_2]_{(4)}^m[\text{NO}]_{(4)}^n}{k[\text{O}_2]_{(1)}^m[\text{NO}]_{(1)}^n} \quad (2)$$

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

$$\begin{aligned} \frac{6.40 \times 10^{-3}}{3.21 \times 10^{-3}} &= \frac{k[\text{O}_2]_{(4)}^m (1.30 \times 10^{-2})^n}{k[\text{O}_2]_{(1)}^m (1.30 \times 10^{-2})^n} \\ \frac{6.40 \times 10^{-3}}{3.21 \times 10^{-3}} &= \frac{[\text{O}_2]_{(4)}^m}{[\text{O}_2]_{(1)}^m} \\ \frac{6.40 \times 10^{-3}}{3.21 \times 10^{-3}} &= \frac{(2.20 \times 10^{-2})^m}{(1.10 \times 10^{-2})^m} \\ 1.99 &= (2.00)^m \\ 2^1 &= 2^m \\ m &= 1 \end{aligned}$$

ในทำนองเดียวกัน สามารถคำนวณหาค่า n โดยเลือกการทดลองที่ 1 และ 2 จะเห็นว่าถ้าเพิ่มความเข้มข้นเริ่มต้นของ NO(g) เป็น 2 เท่า โดยที่ความเข้มข้นของ O₂ 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 O₂ เท่ากันจึงตัดกันได้ จะได้

$$\begin{aligned} \frac{12.8 \times 10^{-3}}{3.21 \times 10^{-3}} &= \frac{k(1.10 \times 10^{-2})^m (2.60 \times 10^{-2})^n}{k(1.10 \times 10^{-2})^m (1.30 \times 10^{-2})^n} \\ 3.99 &= (2.00)^n \\ 4 &= 2^n \\ n &= 2 \end{aligned}$$

ดังนั้น สมการอัตราของปฏิกิริยา เขียนได้เป็น

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

สมการอัตราจะบอกให้ทราบถึงอันดับปฏิกิริยาเมื่อเทียบสารนั้น ๆ เป็นหลัก จากตัวอย่าง 3.6 สามารถสรุปได้ว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับ O₂ จะเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง และเมื่อเทียบกับ NO จะเป็นปฏิกิริยาอันดับสอง และอันดับปฏิกิริยารวมเป็นอันดับสาม

จากตัวอย่าง 3.6 ถ้าเพิ่มความเข้มข้น O₂ เป็นสองเท่าโดยความเข้มข้น NO คงที่ อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นเร็วสองเท่า แต่ถ้าเพิ่มความเข้มข้น NO เป็นสองเท่าโดยความเข้มข้น O₂ คงที่ อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นเร็ว 4 เท่า

3.2.3 ค่าคงที่อัตรา

ค่าคงที่อัตรา (rate constant, k) คือ ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่ความเข้มข้นและอุณหภูมิที่กำหนด ดังนั้นการหาค่าคงที่อัตราทำได้เมื่อทราบสมการอัตราของปฏิกิริยา โดยค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาใด ๆ จะเท่ากันแม้ความเข้มข้นสารตั้งต้นเปลี่ยนไปไม่เท่ากัน

การคำนวณค่าคงที่อัตราทำได้โดยเลือกข้อมูลของการทดลองใดการทดลองหนึ่งเป็นตัวแทนปฏิกิริยานั้น ๆ แทนค่าความเข้มข้นของสารตั้งต้นตามสมการอัตรา

หน่วยของค่าคงที่อัตราขึ้นอยู่กับอันดับรวมของปฏิกิริยา ถ้าความเข้มข้นของสารมีหน่วยเป็นโมลต่อลิตร (mol/L) และเวลามีหน่วยเป็นวินาที (s) ค่าคงที่อัตรา สรุปได้ดังตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 หน่วยของค่าคงที่อัตรา

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

ตัวอย่าง 3.7 จากข้อมูลที่กำหนดให้เป็นการศึกษาปฏิกิริยา $F_2(g) + 2NO(g) \rightarrow 2NOF(g)$ 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 $rate = k[F_2]^m[NO]^n$

ขั้นตอนการหาอันดับของปฏิกิริยา ทำเหมือนตัวอย่าง 3.6 พบว่า m = 2 และ n = 1

ดังนั้น สมการอัตรา คือ $rate = k[F_2]^2[NO]^1$ (1)

อันดับปฏิกิริยารวม = m + n = 3

ค่าคงที่อัตรา (k) สามารถหาได้จากสมการอัตรา $rate = k[F_2]^2[NO]^1$

แทนความเข้มข้นของ F₂ และ NO จากข้อมูลจากการทดลองใดการทดลองหนึ่ง ลงในสมการ (1) ในตัวอย่างนี้เลือก ข้อมูลการทดลองที่ 1 จะได้

$$rate = k[F_2]^2[NO]^1$$

เรียบเรียงโดย ผศ.ดร.วรวิทย์ จันทรสุวรรณ

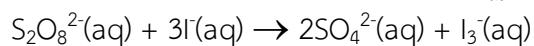
ลิขสิทธิ์ ©2022 โดยมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลพระนคร

woravith.c@rmutp.ac.th

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

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

ตัวอย่าง 3.8 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 3.6) 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

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

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

สรุปท้ายบทเรียน

การวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยทั่วไปจะวัดจากปริมาณ (ความเข้มข้น) ของสารตั้งต้นที่ลดลงต่อหน่วยเวลา หรือปริมาณ (ความเข้มข้น) ของสารผลิตภัณฑ์ที่เพิ่มขึ้นต่อหน่วยเวลา อัตราการเกิดปฏิกิริยาเฉลี่ย เป็นการวัดปริมาณของสารตั้งต้นที่ลดลงหรือสารผลิตภัณฑ์ที่เพิ่มขึ้นตั้งแต่เริ่มต้นจนถึงสิ้นสุดปฏิกิริยาในหนึ่งหน่วยเวลา แต่อัตราการเกิดในปฏิกิริยา ณ ขณะใดขณะหนึ่ง เป็นกรวัดปริมาณของสารตั้งต้นที่ลดลงหรือสารผลิตภัณฑ์ที่เพิ่มขึ้นในช่วงเวลาใดเวลาหนึ่ง ในขณะที่ปฏิกิริยายังดำเนินอยู่ ซึ่งจะหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้จากค่าความชันของกราฟเส้นตรง กฎอัตรา หรือสมการอัตรา เป็นการแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่สัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารตั้งต้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะสูงมาก (ความเร็วมาก) เมื่อสารตั้งต้นมีความเข้มข้นสูง ๆ สมการทางคณิตศาสตร์ที่แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาเรียกว่า กฎอัตราดิฟเฟอเรนเชียล คืออัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นสัดส่วนโดยตรงกับผลคูณของความเข้มข้นของสารตั้งต้นยกกำลังด้วยอันดับของปฏิกิริยาเมื่อคิดเทียบสารนั้น ค่าคงที่อัตราเป็นค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่ความเข้มข้นและอุณหภูมิที่กำหนด การหาค่าคงที่อัตราทำได้เมื่อทราบสมการอัตราของปฏิกิริยา โดยค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาใด ๆ จะเท่ากันแม้ความเข้มข้นสารตั้งต้นเปลี่ยนไปไม่เท่ากัน

กิจกรรม

ขั้นตอน	วิธีการ
แนะนำโจทย์ปัญหา (P)	แจกใบกิจกรรม 3.2
ไตร่ตรองทางแก้ไขเฉพาะตน (E)	แต่ละคนบอกวิธีการแก้ไขโจทย์ปัญหา (10 นาที)
ระดมสมองโดยกลุ่ม (T)	ให้รวมกลุ่ม มอบหมายโจทย์ให้แต่ละกลุ่มระดมสมองแก้ไขโดยวิธีการร่วมแสดงความคิดเห็น (10 นาที)
สื่อสารทางออก (C)	ให้แต่ละกลุ่มนำเสนอ วิธีการแก้ไขโจทย์ปัญหา 1) หลักการสำคัญหรือหลักพื้นฐานที่ถูกต้อง 2) วิธีการคำนวณค่าที่ถูกต้อง 3) วิธีอธิบายเชิงพฤติกรรม (วิธีปฏิบัติ) ที่ถูกต้อง โดยให้กลุ่มอื่น ๆ รับฟัง และซักถามในข้อที่สงสัย (10 นาที)
ถอดรหัสปรับใช้ (D)	ผู้สอนสรุป อภิปรายสรุป ความถูกต้องและความผิดพลาด โดยเพิ่มเติมประเด็นที่เกี่ยวข้องให้สมบูรณ์

แบบฝึกหัดท้ายบทเรียน

- บอกปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อขึ้นอัตราการเกิดปฏิกิริยามาอย่างน้อย 4 ปัจจัย
- เงื่อนไข 3 ประการในการชนกันเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาตามทฤษฎีการชนคือ
- จงเขียนอัตราความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยาของสารในปฏิกิริยาต่อไปนี้
 - $2\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow 2\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{aq})$
 - $4\text{NH}_3(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{N}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- จากปฏิกิริยา $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$ เมื่ออัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาของ H_2 เท่ากับ $0.074 \text{ mol/L}\cdot\text{s}$ จงหา (ก) อัตราในการเกิด NH_3 และ (ข) อัตราการเกิดปฏิกิริยาของ N_2
- กำหนดปฏิกิริยา $4\text{NH}_3(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{N}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 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

เอกสารอ้างอิง

- โครงการตำราวิทยาศาสตร์และคณิตศาสตร์มูลนิธิ สอวน. (2557). *เคมี 3 (แก๊ส เทอร์โมไดนามิกส์ สมดุลเคมี ไฟฟ้าเคมี จลนศาสตร์เคมี)*. บริษัทด้านสุขภาพการพิมพ์ จำกัด
- นภดล ไชยคำ, พีรพรรณ พันธุ์วานิน และลัดดาวัลย์ ผดุงทรัพย์. (2545). *เคมี 1. แมคโครฮิล*. อภิสัญญ์ สงสะเสน, สรณนรินทร์ บังเกิดผล และอาทิตย์ สกุดตันติเมธา. (2554). *เคมีทั่วไปสำหรับ วิศวกร*. บริษัททริฟเพิ้ลกรุ๊ป จำกัด.
- อินทิรา หาญพงษ์พันธ์ และบัญชา พูลโกคา. (2554). *เคมีทั่วไป สำหรับบัณฑิตวิศวกรรมศาสตร์ (ฉบับปรับปรุง) (พิมพ์ครั้งที่ 9)*. สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- Averril B.A. (2012). *Principles of General Chemistry*. (Online ed.). <http://2012books.lardbucket.org/books/principles-of-general-chemistry-v1.0m/index.html>
- Brown L.S., & Holme T.A. (2018). *Chemistry for Engineering Students*, (4th ed.). Thomson Brook Cole.
- Brown, T.L., LeMay, H.E., Bursten, B.E., Murphy, C.J., Woodward, P.M. & Stoltzfus, M.W. (2017). *Chemistry: The Central Science* (14th ed.). Pearson Education, Inc.
- Chang R., & Goldsby K.A. (2016). *Chemistry* (12th ed.). McGraw-Hill.
- McMurry J., Castellion M., Ballantine D.S., Hoeger C.A. & Peterson V.E. (2010). *Fundamentals of General, Organic, and Biological Chemistry*. Pearson Education, Inc.
- Overby, J. & Chang, R., (2022). *Chemistry* (14th ed.). McGraw-Hill.
- Petrucci, R.H., Geoffrey H.F., Madura, J.D. & Bissonnette, C. (2016). *General Chemistry: Principles and Modern Applications* (11th ed.). Pearson.
- Poling, B.E., Thomson, G.H., Friend, D.G., Rowley, R.L. & Wilding W.V. (2008). *Perry's Chemical Engineers' Handbook* (8th ed.). McGraw-Hill company.
- Revine, I.N. (2009). *Physical Chemistry* (6th ed.). McGraw-Hill.
- Silberberg, M.S. (2013). *Principle of General Chemistry*. (3rd ed.). McGraw-Hill Publishing Company.
- Silberberg, M.S. & Amateis, P.G. (2021). *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change* (9th ed.). McGraw-Hill Publishing Company.

แผนการสอนสัปดาห์ที่ 7

หน่วยที่ 3 จลนศาสตร์เคมี
บทเรียนที่ 3.3 อันดับของปฏิกิริยา

จำนวนชั่วโมง 3

จุดประสงค์การสอน (จุดประสงค์ทั่วไป)

1. เพื่อให้เข้าใจเกี่ยวกับอันดับของปฏิกิริยา

ผลการเรียนรู้ (จุดประสงค์เฉพาะ)

1. อธิบายปฏิกิริยาอันดับศูนย์
2. คำนวณปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง
3. คำนวณปฏิกิริยาอันดับสอง

วิธีสอนและกิจกรรมการเรียนการสอน

1. การบรรยาย และอภิปราย
2. กิจกรรมกลุ่มในชั้นเรียน (Work@class)

สื่อการสอน/อุปกรณ์การสอน

1. เอกสารคำสอน วิชาเคมี 2
2. เอกสาร powerpoint
3. [https:// web.rmutp.ac.th/woravith/?page_id=11425](https://web.rmutp.ac.th/woravith/?page_id=11425)
4. <https://www.facebook.com/chemographics>
5. <https://www.slideshare.net/woravith>

การวัดผล

1. ประเมินจากกิจกรรมในชั้นเรียน
2. ประเมินจากกิจกรรมแบบฝึกหัด หรืองานที่มอบหมาย
3. ประเมินจากการสรุปประเด็นสำคัญ หรือการนำเสนอผลของการสืบค้นที่ได้รับมอบหมาย
4. ประเมินจากการสอบย่อยรายหน่วยเรียน

บทเรียนที่ 3.3 อันดับของปฏิกิริยา

อันดับของปฏิกิริยาสามารถใช้อธิบายความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นกับอัตราการเกิดปฏิกิริยา อันดับของปฏิกิริยาหาได้โดยใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นเพียงตัวเดียวแล้วติดตามการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้นเทียบกับเวลา เรียกว่า กฎอัตราอินทิเกรต (integral rate law)

กฎอัตราอินทิเกรตจะได้สมการอัตราแบบใหม่ที่ง่ายต่อการเขียนกราฟ และจากเส้นกราฟที่ได้จะสามารถสรุปได้ว่าเป็นอันดับปฏิกิริยาเท่าใด ในที่นี่จะศึกษาอันดับปฏิกิริยาศูนย์ หนึ่ง และสองเท่านั้น เนื่องจากถ้าอันดับปฏิกิริยาที่สูงขึ้นวิธีการคำนวณจะซับซ้อนมากขึ้น

3.3.1 ปฏิกิริยาอันดับศูนย์

ปฏิกิริยาอันดับศูนย์ (zero-order reaction) เป็นปฏิกิริยาที่พบไม่บ่อยนัก เช่น การสลายตัวของ NH_3 บนผิวของโมลิบดีนัม (ตัวเร่งปฏิกิริยา) การเพิ่มความดัน (เพิ่มความเข้มข้น) ของแก๊สไม่ได้ช่วยเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยา มีสมการอัตรา เป็นดังนี้



จากสมการ (3.16) แสดงให้เห็นว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาอันดับศูนย์ไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้น $[\text{A}]$ เมื่อเขียนเป็นกฎดิฟเฟอเรนเชียล ได้ดังนี้

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k \quad \text{.....(3.17)}$$

เมื่อพิจารณาความเข้มข้นทั้งหมดของสาร A ตั้งแต่ $[\text{A}]_0$ จนถึง $[\text{A}]_t$ ในช่วงเวลาตั้งแต่ t_0 ถึง t ทำการอินทิเกรต ได้ดังนี้

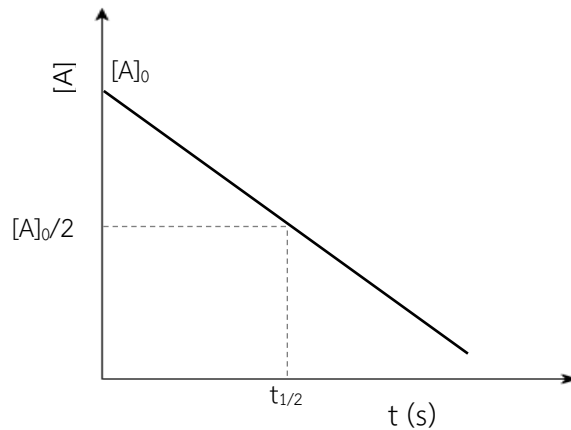
$$\begin{aligned} - \int_{[\text{A}]_0}^{[\text{A}]_t} d[\text{A}] &= -k \int_{t_0}^t dt \\ -[\text{A}]_t + [\text{A}]_0 &= kt \\ [\text{A}]_t &= [\text{A}]_0 - kt \end{aligned} \quad \text{.....(3.18)}$$

เมื่อ $[\text{A}]_0$ = ความเข้มข้นของสาร A ที่เวลา t_0 (= ความเข้มข้นเริ่มต้นของสาร A)

$[\text{A}]_t$ = ความเข้มข้นของสาร A ที่เวลา t ใด ๆ

k = ค่าคงที่อัตรา

จากสมการ (3.18) สามารถนำไปใช้หาความเข้มข้นของสาร A ณ เวลาใด ๆ ได้ และเมื่อเขียนกราฟระหว่าง $[\text{A}]$ กับ t จะได้กราฟเส้นตรง มีความชันเท่ากับ $-k$ และจุดตัดบนแกน y มีค่าเท่ากับ $[\text{A}]_0$ ดังภาพที่ 3.14



ภาพที่ 3.14 กราฟระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้น $[A]_0$ กับเวลา t ของปฏิกิริยาอันดับศูนย์

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

เนื่องปฏิกิริยาอันดับศูนย์ไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้น ครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาอันดับศูนย์

คำนวณได้โดยการแทนค่า $[A]_t = \frac{[A]_0}{2}$ ลงในสมการ (3.18) จะได้

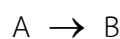
$$\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - kt_{(1/2)}$$

$$t_{(1/2)} = \frac{\left(\frac{[A]_0}{2}\right) - [A]_0}{-k}$$

$$t_{(1/2)} = \frac{[A]_0}{2k} \quad \text{.....(3.19)}$$

3.3.2 ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง

ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (first-order reaction) เป็นปฏิกิริยาที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาแปรผันตรงกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่เข้าทำปฏิกิริยา โดยความเร็วของปฏิกิริยาจะขึ้นกับความเข้มข้นและเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นของสารที่ยังไม่ทำปฏิกิริยา หรือกล่าวได้ว่าเป็นปฏิกิริยาที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้นยกกำลังหนึ่ง ดังสมการ



$$\text{rate} = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad \text{.....(3.20)}$$

สมการ (3.20) เขียนในรูปกฎดิฟเฟอเรนเชียล ได้ดังนี้

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

หรือ
$$\frac{d[A]}{[A]} = -kdt \quad \text{.....(3.21)}$$

เรียบเรียงโดย ผศ.ดร.วรวิทย์ จันทรสุวรรณ

ลิขสิทธิ์ ©2022 โดยมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลพระนคร

woravith.c@rmutp.ac.th

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

$$-\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_{t_0}^t dt \quad \text{.....(3.22)}$$

$$-\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{1}{[A]} d[A] = -k \int_{t_0}^t dt \quad \text{.....(3.23)}$$

จาก $\int \frac{1}{x} dx = \ln x$ สมการ (3.23) เขียนได้เป็น

$$\ln[A]_t - \ln[A]_0 = -kt \quad \text{.....(3.24)}$$

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt \quad \text{.....(3.25)}$$

จากสมการ (3.24)

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt \quad \text{.....(3.26)}$$

สมการ (3.26) เขียนรูปลอการิทึมได้เป็น

$$2.303 \log \left(\frac{[A]_t}{[A]_0} \right) = -kt$$

$$2.303 \log \left(\frac{[A]_0}{[A]_t} \right) = kt$$

$$\log \left(\frac{[A]_0}{[A]_t} \right) = \frac{kt}{2.303} \quad \text{.....(3.27)}$$

$$\text{หรือ} \quad \log[A]_0 - \log[A]_t = \frac{kt}{2.303} \quad \text{.....(3.28)}$$

จากสมการ (3.28) จัดสมการใหม่ได้เป็น

$$\log[A]_t = \log[A]_0 - \frac{kt}{2.303} \quad \text{.....(3.29)}$$

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

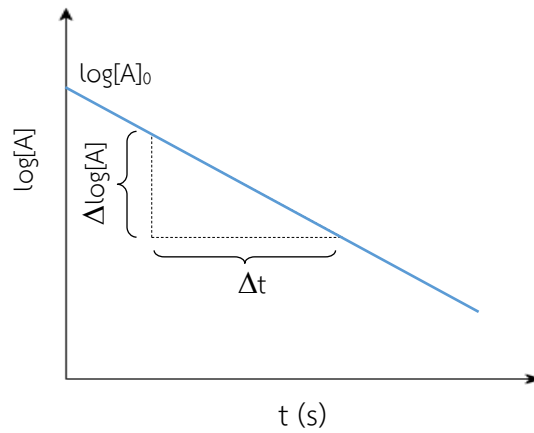
$[A]_0$ = ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่เวลาเท่ากับ 0 หรือ t_0 (= ความเข้มข้นเริ่มต้น)

k = ค่าคงที่อัตรา

t = เวลา

สมการ (3.29) เป็นสมการเส้นตรง ดังนั้น ถ้าเขียนกราฟระหว่าง $\log [A]_t$ กับเวลา t จะได้กราฟ

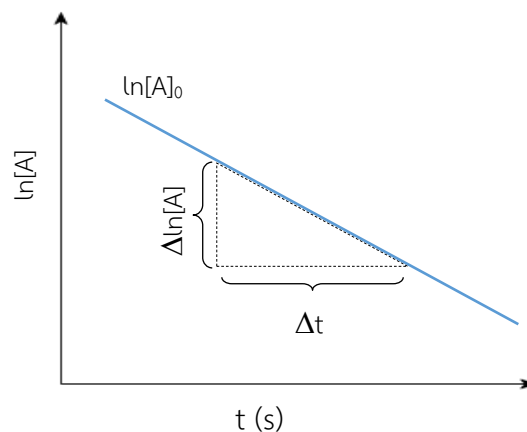
เส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ $-\frac{kt}{2.303}$ และจุดตัดบนแกน y เท่ากับ $\log[A]_0$ ดังภาพที่ 3.15



ภาพที่ 3.15 กราฟของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งระหว่าง $\log[A]$ กับเวลา (t)

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

จากสมการ (3.24) ถ้าเขียนกราฟระหว่าง $\ln[A]$ กับเวลา t จะได้กราฟเป็นเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ $-k$ ดังภาพที่ 3.16



ภาพที่ 3.16 กราฟของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งระหว่าง $\ln[A]$ กับ t

ครึ่งชีวิต ($t_{1/2}$) ของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งสามารถหาได้โดยแทนค่า $[A]$ ด้วย $\frac{[A]_0}{2}$ ลงในสมการ (3.27) จะได้

$$\ln \left(\frac{[A]_0}{2} \right) = -kt_{1/2} \quad \text{.....(3.30)}$$

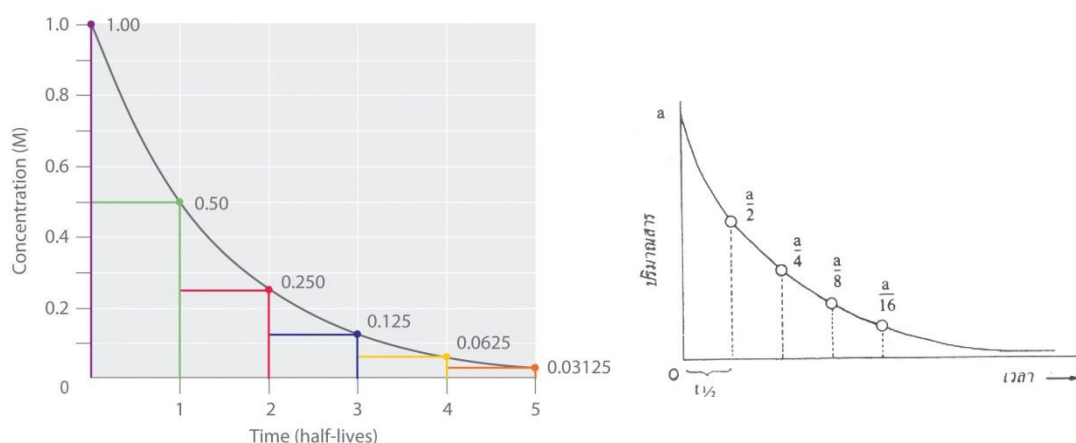
$$\ln \frac{1}{2} = -kt_{1/2}$$

$$\ln 1 - \ln 2 = -kt_{1/2}$$

$$t_{(1/2)} = \frac{-\ln 2}{-k}$$

$$t_{(1/2)} = \frac{0.693}{k} \quad \dots(3.31)$$

จากสมการ (3.31) จะเห็นได้ว่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งไม่ขึ้นกับความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตั้งต้น หมายความว่า ไม่ว่าความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตั้งต้นจะเป็นเท่าใดก็ตาม ความเข้มข้นจะลดลงครึ่งหนึ่งในช่วงเวลาครึ่งชีวิต และเมื่อเวลาผ่านไปอีกครั้งชีวิต ความเข้มข้นจะลดลงอีกครั้งหนึ่ง และเป็นเช่นนี้ไปเรื่อย ๆ ดังแสดงในภาพที่ 3.17



ภาพที่ 3.17 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $t_{1/2}$ กับปริมาณสาร (กำหนดให้ a เป็นปริมาณของสารขณะเริ่มต้น)

ตัวอย่าง 3.9 ปฏิกิริยาการสลายตัว $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ เมื่อเขียนกราฟระหว่าง $\log[\text{N}_2\text{O}_5]$ กับเวลา (t) ปรากฏว่าความชันของเส้นกราฟเท่ากับ $-5.86 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปที่อุณหภูมิ 35°C จงหาค่าคงที่อัตรา

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

$$\text{จาก slope} = -\frac{k}{2.303}$$

$$-5.86 \times 10^{-5} = -\frac{k}{2.303}$$

$$k = 1.35 \times 10^{-4}$$

ตัวอย่าง 3.10 ครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาการสลายตัวของ $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ ที่ 35°C จะมีค่าเท่าใด ถ้าค่าคงที่อัตรา (k) สำหรับปฏิกิริยานี้เท่ากับ $8.10 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

วิธีคิด ข้อสังเกตจากหน่วยของค่าคงที่อัตรา บอกว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง ดังนั้น

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

$$t_{(1/2)} = \frac{0.693}{8.10 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}} = 85.6 \text{ วินาที}$$

ตัวอย่าง 3.11 การสลายตัวของ N_2O_5 ที่ $35^\circ C$ เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง โดยใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นของ N_2O_5 เท่ากับ 0.250 mol/L และมีค่าคงที่อัตรา (k) เท่ากับ $1.35 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ จงหา

- ก) ความเข้มข้นของ N_2O_5 เมื่อเวลาผ่านไป 100 วินาที
- ข) เวลาที่ใช้ (วินาที) เพื่อทำให้ความเข้มข้นของ N_2O_5 เหลือ 0.200 mol/L
- ค) เวลาที่ใช้ (วินาที) เพื่อทำให้ความเข้มข้นของ N_2O_5 สลายตัวไป 80%
- ง) เวลา (วินาที) ที่ทำให้ความเข้มข้นของ N_2O_5 ลดลงครึ่งหนึ่ง

วิธีคิด

ก) คำนวณ $[N_2O_5]$ เมื่อเวลาผ่านไป 100 วินาที จากสมการ (3.29)

$$\begin{aligned} \log[N_2O_5]_t &= \log[N_2O_5]_0 - \frac{kt}{2.303} \\ &= \log(0.250) - \frac{(1.35 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1})(100 \text{ s})}{2.303} \\ &= -0.602 - 0.00586 = -0.608 \end{aligned}$$

$$\log [N_2O_5]_t = -0.608$$

ทำ anti-log จะได้

$$[N_2O_5]_t = 0.247$$

ดังนั้น ความเข้มข้นของ N_2O_5 เมื่อเวลาผ่านไป 100 วินาที เหลือ 0.247 mol/L

ข) หาเวลาที่ใช้ (วินาที) เพื่อทำให้ $[N_2O_5]$ เหลือ 0.200 mol/L จากสมการ (3.29) แทนค่าจะได้

$$\begin{aligned} \log(0.10) &= \log(0.250) - \frac{(1.35 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1})t}{2.303} \\ -1.00 &= -0.602 - \frac{(1.35 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1})t}{2.303} \\ t &= (-1.00 + 0.602) \times \left(\frac{2.303}{1.35 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}} \right) \\ &= 1,653 \text{ s} \end{aligned}$$

ดังนั้น เวลาที่ใช้เพื่อทำให้ความเข้มข้นของ N_2O_5 เหลือ 0.200 mol/L เท่ากับ 1,653 วินาที

ค) หาเวลาที่ใช้ (วินาที) เพื่อทำให้ N_2O_5 สลายตัว 80% แสดงว่าจะเหลือ $[N_2O_5]$ 20%

โจทย์ข้อนี้ไม่ได้กำหนด $[N_2O_5]$ ที่เหลือมาโดยตรง แต่บอกมีการสลายตัวไป 80% ดังนั้น เราคำนวณหา $[N_2O_5]$ ที่เป็น 20% ของ 0.250 ซึ่งได้เท่ากับ 0.05 mol/L ในการคำนวณหาเวลาจะคำนวณเหมือน (ข) หรืออาจใช้สมการ (3.27) ดังนี้

$$\begin{aligned} \log\left(\frac{0.250}{0.05}\right) &= \frac{(1.35 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1})t}{2.303} \\ t &= \log\left(\frac{0.250}{0.05}\right) \left(\frac{2.303}{1.35 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}} \right) \\ &= 11,923 \text{ s} \end{aligned}$$

ดังนั้น เวลาที่ใช้เพื่อทำให้ความเข้มข้นของ N_2O_5 เหลือ 0.05 mol/L เท่ากับ 11,923 วินาที

เรียบเรียงโดย ผศ.ดร.วรวิทย์ จันทรสุวรรณ

ลิขสิทธิ์ ©2022 โดยมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลพระนคร

woravith.c@rmutp.ac.th

ง) เวลา (วินาที) ที่ทำให้ $[N_2O_5]$ ลดลงไปครึ่งหนึ่ง ก็คือการคำนวณครึ่งชีวิต ($t_{1/2}$) จากสมการ (3.31)

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

ตัวอย่าง 3.12 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 (3.31)
$$t_{(1/2)} = \frac{0.693}{k}$$

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

ความเข้มข้นเริ่มต้นของสาร = $[Fe_2O_3]_0$

สาร Fe_2O_3 เหลือเพียง 10% หมายความว่า สาร Fe_2O_3 สลายไป 90%

ดังนั้น $[Fe_2O_3] = \frac{10}{100} [Fe_2O_3]_0$

แทนค่าในสมการ (3.27)
$$\log \left(\frac{[A]_0}{[A]} \right) = \frac{kt}{2.303}$$

$$\log \frac{[Fe_2O_3]_0}{[Fe_2O_3]} = \frac{kt}{2.303}$$

$$t = \left(\frac{2.303}{k} \right) \times \log \left(\frac{[Fe_2O_3]_0}{[Fe_2O_3]} \right)$$

$$t = \left(\frac{2.303}{k} \right) \times \log \left(\frac{[Fe_2O_3]_0}{\frac{10}{100} [Fe_2O_3]_0} \right)$$

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

$$t = 397 \text{ min}$$

3.3.3 ปฏิกิริยาอันดับสอง

ปฏิกิริยาอันดับสอง (second-order reaction) เป็นปฏิกิริยาที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้นยกกำลังสองหรือขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้นสองชนิด แต่ละชนิดยกกำลังหนึ่ง

ก) กรณีที่มีสารตั้งต้นชนิดเดียว $A \rightarrow B$

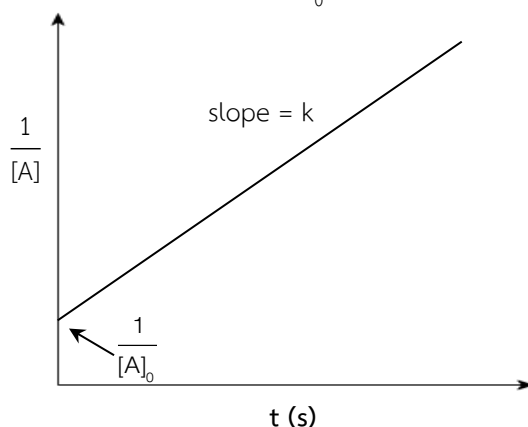
$$\text{rate} = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad \dots(3.32)$$

ทำการอินทิเกรตจะได้ว่า

$$\begin{aligned}
 - \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} &= \int_{t_0}^t k dt \\
 - \int_{[A]_0}^{[A]} [A]^{-2} d[A] &= \int_{t_0}^t k dt \\
 - \left[\frac{[A]^{-1}}{-1} \right]_{[A]_0}^{[A]} d[A] &= kt \\
 \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} &= kt \\
 \frac{1}{[A]} &= \frac{1}{[A]_0} + kt \quad \text{.....(3.33)}
 \end{aligned}$$

จากสมการ (3.33) เมื่อนำไปเขียนกราฟระหว่างความเข้มข้นของ $\frac{1}{[A]}$ กับ t จะได้กราฟเส้นตรง

มีความชันเท่ากับ k และจุดตัดแกน y มีค่าเท่ากับ $\frac{1}{[A]_0}$ ดังภาพที่ 3.18



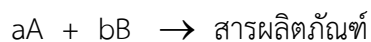
ภาพที่ 3.18 กราฟแสดงปฏิกิริยาอันดับสอง ระหว่าง $\frac{1}{[A]}$ กับ t

สำหรับปฏิกิริยาอันดับสอง ครึ่งชีวิตหาได้โดยการแทนค่า $[A] = \frac{[A]_0}{2}$ ลงในสมการ (3.33) จะได้

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{\left(\frac{[A]_0}{2}\right)} &= \frac{1}{[A]_0} + kt_{1/2} \\
 t_{1/2} &= \frac{1}{k[A]_0} \quad \text{.....(3.34)}
 \end{aligned}$$

ค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาอันดับสองขึ้นอยู่กับความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตั้งต้น

ข) กรณีที่มีสารตั้งต้น 2 ชนิด



$$\text{rate} = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \quad \dots(3.35)$$

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt}$$

$$b \frac{d[A]}{dt} = a \frac{d[B]}{dt}$$

เมื่อทำการอินทิเกรตจะได้ดังนี้

$$\ln \frac{[A]}{[B]} = kt(b[A]_0 - a[B]_0) + \ln \frac{[A]_0}{[B]_0} \quad \dots(3.36)$$

ครึ่งชีวิตหาได้ดังสมการ

$$t_{1/2} = \frac{\ln \left(2 - b \frac{[A]_0}{[B]_0} \right)}{k(a[B]_0 - b[A]_0)} \quad \dots(3.37)$$

ปฏิกิริยาอันดับสองเป็นปฏิกิริยาทั่วไปที่พบบากที่สุด ถ้ามีความเข้มข้นของสารตัวหนึ่งมากกว่าสารตั้งต้นอีกตัวหนึ่งมาก ๆ การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตัวนั้นจะถือว่าน้อยมากเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปจนอาจถือว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น อันดับของปฏิกิริยาจะลดลงเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม (pseudo first-order)

ตัวอย่าง 3.13 การสลายตัวของ HI จากปฏิกิริยา $2HI(g) \rightarrow H_2(g) + I_2(g)$ เป็นปฏิกิริยาอันดับสอง มีค่าคงที่อัตราเท่ากับ $5.1 \times 10^{-4} \text{ L/mol} \cdot \text{s}$ ที่ 410°C ถ้าในการทดลองความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ HI เท่ากับ 0.36 mol/L จงหา

- ความเข้มข้นของ [HI] เมื่อเวลาผ่านไป 600 วินาที
- เวลาที่ใช้ (วินาที) เพื่อให้ [HI] เหลือ 0.25 mol/L
- คำนวณครึ่งชีวิต

วิธีคิด

- คำนวณ [HI] เมื่อเวลาผ่านไป 600 วินาที จากสมการปฏิกิริยาอันดับสอง (3.33) จะได้

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

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

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

- เวลาที่ใช้ (วินาที) เพื่อให้ [HI] เหลือ 0.25 mol/L จากสมการ (3.33)

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

$$t = \frac{\left(\frac{1}{[HI]} - \frac{1}{[HI]_0} \right)}{k}$$

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

ค) หาครึ่งชีวิต จากสมการ (3.34)

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

$$t_{1/2} = \frac{1}{(5.1 \times 10^{-4} \text{ L/mol} \cdot \text{s})(0.36 \text{ mol/L})} = 5,460 \text{ s}$$

ตัวอย่าง 3.14 การสลายของสาร Y เป็นปฏิกิริยาอันดับสอง มีค่า $K = 2.0 \text{ L/mol} \cdot \text{s}$ ถ้าความเข้มข้นเริ่มต้นของสาร Y เท่ากับ 0.05 mol/L จงคำนวณความเข้มข้นของสาร Y เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปเป็นเวลา 20 วินาที และจะต้องใช้เวลานานเท่าใดเพื่อให้สาร Y สลายตัวไปครึ่งหนึ่ง

วิธีคิด

คำนวณ $[Y]$ เมื่อเวลาผ่านไป 20 วินาที จากสมการปฏิกิริยาอันดับสอง (3.33) จะได้

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

$$\frac{1}{[Y]} = \frac{1}{0.05 \text{ mol/L}} + (2.0 \text{ L/mol} \cdot \text{s})(20 \text{ s})$$

$$[Y] = 1.25 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

คำนวณเวลาเพื่อให้สาร Y สลายตัวไปครึ่งหนึ่ง จากสมการ (3.34)

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

$$= \frac{1}{(2.0 \text{ L/mol} \cdot \text{s})(0.05 \text{ mol/L})}$$

$$= 10 \text{ s}$$

ตารางที่ 3.5 สมการของกฎอินทิเกรต

อันดับ	สมการดิฟเฟอเรนเชียล	กฎอินทิเกรต	การเขียนกราฟ			สมการครึ่งชีวิต ($t_{1/2}$)
			ความสัมพันธ์	ความชัน	จุดตัดแกน	
0	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 = k$	$[A]_t = [A]_0 - kt$	$[A]_t$ กับ t	-k	$[A]_0$	$\frac{[A]_0}{2k}$
1	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$	$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt$	$\ln[A]_t$ กับ t	-k	$\ln[A]_0$	$\frac{0.693}{k}$
2	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$	$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt$	$\frac{1}{[A]_t}$ กับ t	k	$\frac{1}{[A]_0}$	$\frac{1}{k[A]_0}$
3	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^3$	$\frac{1}{[A]_t^2} = \frac{1}{[A]_0^2} + 2kt$	$\frac{1}{[A]_t^2}$ กับ t	2k	$\frac{1}{[A]_0^2}$	$\frac{3}{2k[A]_0^2}$
1/2	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^{1/2}$	$[A]_t^{1/2} = [A]_0^{1/2} - \frac{1}{2}kt$	$[A]_t^{1/2}$ กับ t	$-\frac{1}{2}k$	$[A]_0^{1/2}$	$\frac{(2-\sqrt{2})[A]_0^{1/2}}{k}$
3/2	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^{3/2}$	$\frac{1}{[A]_t^{1/2}} = \frac{1}{[A]_0^{1/2}} + \frac{1}{2}kt$	$\frac{1}{[A]_t^{1/2}}$ กับ t	$+\frac{1}{2}k$	$\frac{1}{[A]_0^{1/2}}$	$\frac{2(\sqrt{2}-1)}{k[A]_0^{1/2}}$

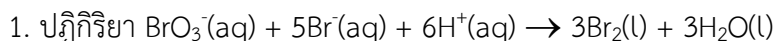
สรุปท้ายบทเรียน

ครึ่งชีวิต คือเวลาที่ต้องใช้เพื่อทำให้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นลดลงไปครึ่งหนึ่งจากความเข้มข้นเริ่มต้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาอันดับศูนย์ไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้น ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเป็นปฏิกิริยาที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้นยกกำลังหนึ่ง และปฏิกิริยาอันดับสองจึงเป็นปฏิกิริยาที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้นยกกำลังสอง หรือขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้นสองชนิดแต่ละชนิดยกกำลังหนึ่ง แล้วแต่กรณี อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นเป็นหลัก อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะสูงมากเมื่อสารตั้งต้นมีความเข้มข้นสูง ๆ จากกฎอัตราหรือสมการอัตรา ซึ่งเป็นสมการดิฟเฟอเรนเชียลที่แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นกับอัตราการเกิดปฏิกิริยา กล่าวคืออัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นสัดส่วนโดยตรงกับผลคูณของความเข้มข้นของสารตั้งต้นยกกำลังด้วยอันดับของปฏิกิริยา ซึ่งอันดับของปฏิกิริยาสามารถใช้อธิบายความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นกับอัตราการเกิดปฏิกิริยา อันดับของปฏิกิริยาหาได้โดยใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นเพียงตัวเดียวแล้วติดตามการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้นเทียบกับเวลา อาศัยกฎอัตราอินทิเกรตตั้งแต่เวลาหนึ่งไปยังเวลาใด ๆ กฎอัตราอินทิเกรตจะได้สมการอัตราแบบใหม่ เมื่อเขียนกราฟและจากเส้นกราฟที่ได้จะสามารถสรุปได้ว่าเป็นอันดับปฏิกิริยาใด

กิจกรรม

ขั้นตอน	วิธีการ
แนะนำโจทย์ปัญหา (P)	แจกใบกิจกรรม 3.3
ไตร่ตรองทางแก้ไขเฉพาะตน (E)	แต่ละคนบอกวิธีการแก้ไขโจทย์ปัญหา (10 นาที)
ระดมสมองโดยกลุ่ม (T)	ให้รวมกลุ่ม มอบหมายโจทย์ให้แต่ละกลุ่มระดมสมองแก้ไขโดยวิธีการร่วมแสดงความคิดเห็น (10 นาที)
สื่อสารทางออก (C)	ให้แต่ละกลุ่มนำเสนอ วิธีการแก้ไขโจทย์ปัญหา 1) หลักการสำคัญหรือหลักพื้นฐานที่ถูกต้อง 2) วิธีการคำนวณค่าที่ถูกต้อง 3) วิธีอธิบายเชิงพฤติกรรม (วิธีปฏิบัติ) ที่ถูกต้อง โดยให้กลุ่มอื่น ๆ รับฟัง และซักถามในข้อที่สงสัย (10 นาที)
ถอดรหัสปรับใช้ (D)	ผู้สอนสรุป อภิปรายสรุป ความถูกต้องและความผิดพลาด โดยเพิ่มเติมประเด็นที่เกี่ยวข้องให้สมบูรณ์

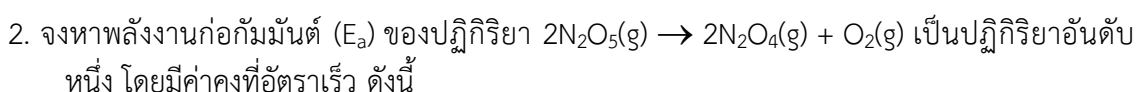
แบบฝึกหัดท้ายบทเรียน



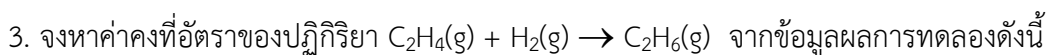
การทดลอง	$[\text{BrO}_3^-]$ (mol/L)	$[\text{Br}^-]$ (mol/L)	$[\text{H}^+]$ (mol/L)	rate (mol/L·s)
1	0.10	0.10	0.10	8.0×10^{-4}
2	0.20	0.10	0.10	1.6×10^{-3}
3	0.20	0.20	0.10	3.2×10^{-3}
4	0.10	0.10	0.20	3.2×10^{-3}

จงหา (ก) อันดับของสารตั้งต้นแต่ละตัวและอันดับรวมของปฏิกิริยา

(ข) ค่าคงที่อัตรา



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}



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



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

5. 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

เอกสารอ้างอิง

- โครงการตำราวิทยาศาสตร์และคณิตศาสตร์มูลนิธิ สอวน. (2557). *เคมี 3 (แก๊ส เทอร์โมไดนามิกส์ สมดุลเคมี ไฟฟ้าเคมี จลนศาสตร์เคมี)*. บริษัทด้านสุทธาการพิมพ์ จำกัด
- นภดล ไชยคำ, พีรพรรณ พันธุนาวิน และลัดดาวัลย์ ผดุงทรัพย์. (2545). *เคมี 1. แมคโครฮิล.*
- อภิสิทธิ์ ศงสะเสน, สรณนรินทร์ บังเกิดผล และอาทิตย์ สกุลตันติเมธา. (2554). *เคมีทั่วไปสำหรับ วิศวกร*. บริษัททริฟเพิ้ลกรุ๊ป จำกัด.
- อินทิรา หายูพงษ์พันธ์ และบัญชา พูลโกคา. (2554). *เคมีทั่วไป สำหรับบัณฑิตวิศวกรรมศาสตร์ (ฉบับปรับปรุง) (พิมพ์ครั้งที่ 9)*. สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- Averril B.A. (2012). *Principles of General Chemistry*. (Online ed.).
<http://2012books.lardbucket.org/books/principles-of-general-chemistry-v1.0m/index.html>
- Brown L.S., & Holme T.A. (2018). *Chemistry for Engineering Students*, (4th ed.). Thomson Brook Cole.
- Brown, T.L., LeMay, H.E., Bursten, B.E., Murphy, C.J., Woodward, P.M. & Stoltzfus, M.W. (2017). *Chemistry: The Central Science* (14th ed.). Pearson Education, Inc.
- Chang R., & Goldsby K.A. (2016). *Chemistry* (12th ed.). McGraw-Hill.
- McMurry J., Castellion M., Ballantine D.S., Hoeger C.A. & Peterson V.E. (2010). *Fundamentals of General, Organic, and Biological Chemistry*. Pearson Education, Inc.
- Overby, J. & Chang, R., (2022). *Chemistry* (14th ed.). McGraw-Hill.
- Petrucci, R.H., Geoffrey H.F., Madura, J.D. & Bissonnette, C. (2016). *General Chemistry: Principles and Modern Applications* (11th ed.). Pearson.
- Poling, B.E., Thomson, G.H., Friend, D.G., Rowley, R.L. & Wilding W.V. (2008). *Perry's Chemical Engineers' Handbook* (8th ed.). McGraw-Hill company.
- Revine, I.N. (2009). *Physical Chemistry* (6th ed.). McGraw-Hill.
- Silberberg, M.S. (2013). *Principle of General Chemistry*. (3rd ed.). McGraw-Hill Publishing Company.
- Silberberg, M.S. & Amateis, P.G. (2021). *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change* (9th ed.). McGraw-Hill Publishing Company.