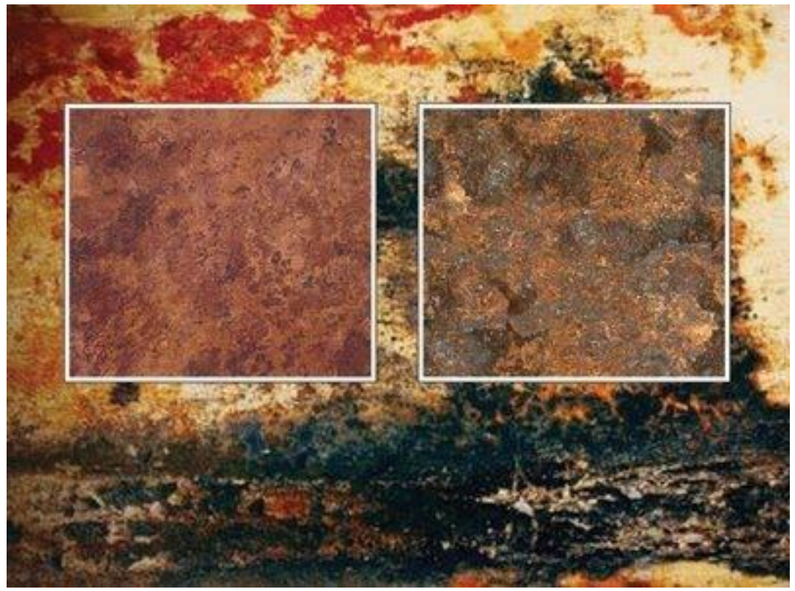
จลนพลศาสตร์

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรวิทย์ จันทร์สุวรรณ

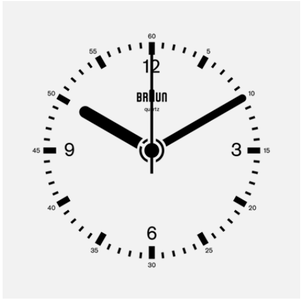
Sci RMUTP
คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลพระนคร



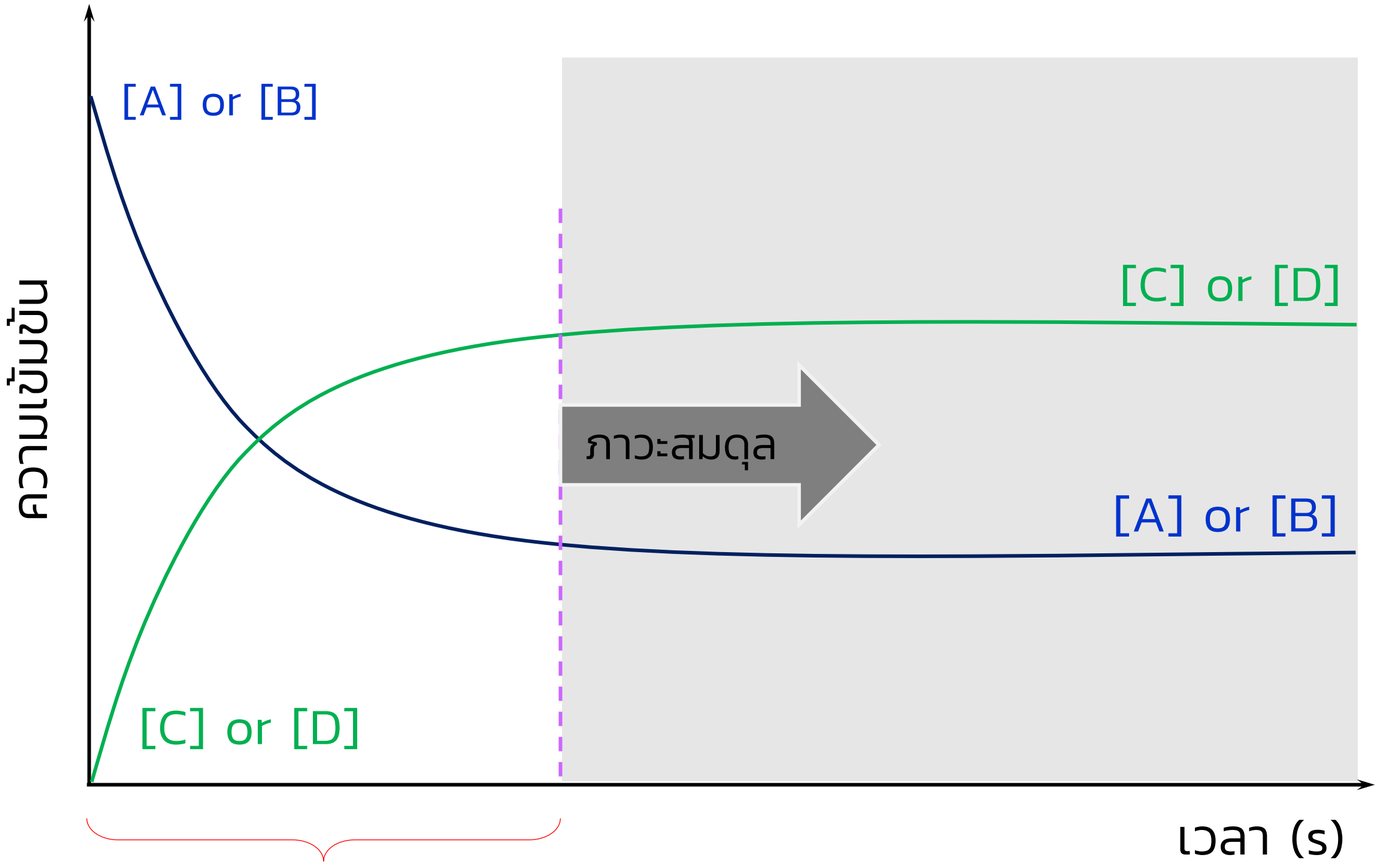
Very slow

0.045 s

Chemographics
LINE woravith
woravith.c@rmutp.ac.th
http://web.rmutp.ac.th/woravith



$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$



อัตราเร็วในการดำเนินไปของปฏิกิริยา

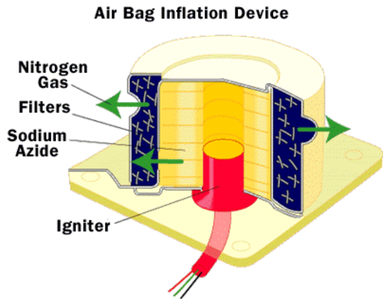
จลนศาสตร์เคมี (Chemical Kinetics)

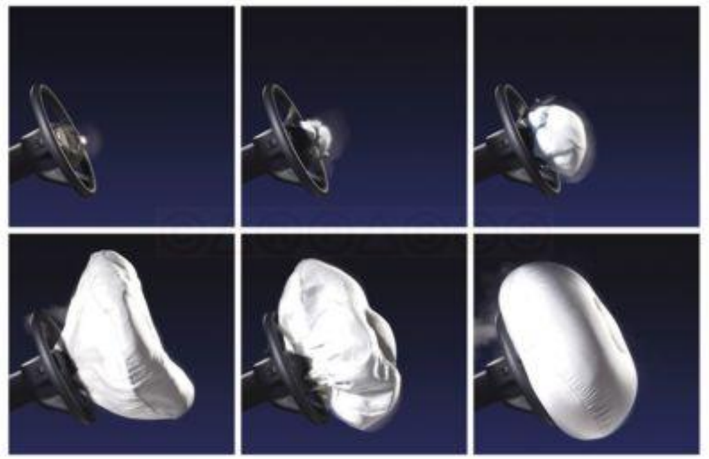
การศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาหนึ่ง ๆ ทำให้ทราบถึงปฏิกิริยาแต่ละชนิดเกิดขึ้นได้เร็วหรือช้า

อัตราการเกิดปฏิกิริยา (rate) เป็นการวัดการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปเทียบกับหน่วยเวลา

- จำนวนโมลของสารตั้งต้นที่ลดลงต่อหน่วยเวลา
- จำนวนโมลของสารผลิตภัณฑ์ที่เพิ่มขึ้นต่อหน่วยเวลา

$$4Fe(s) + 3O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3(s)$$





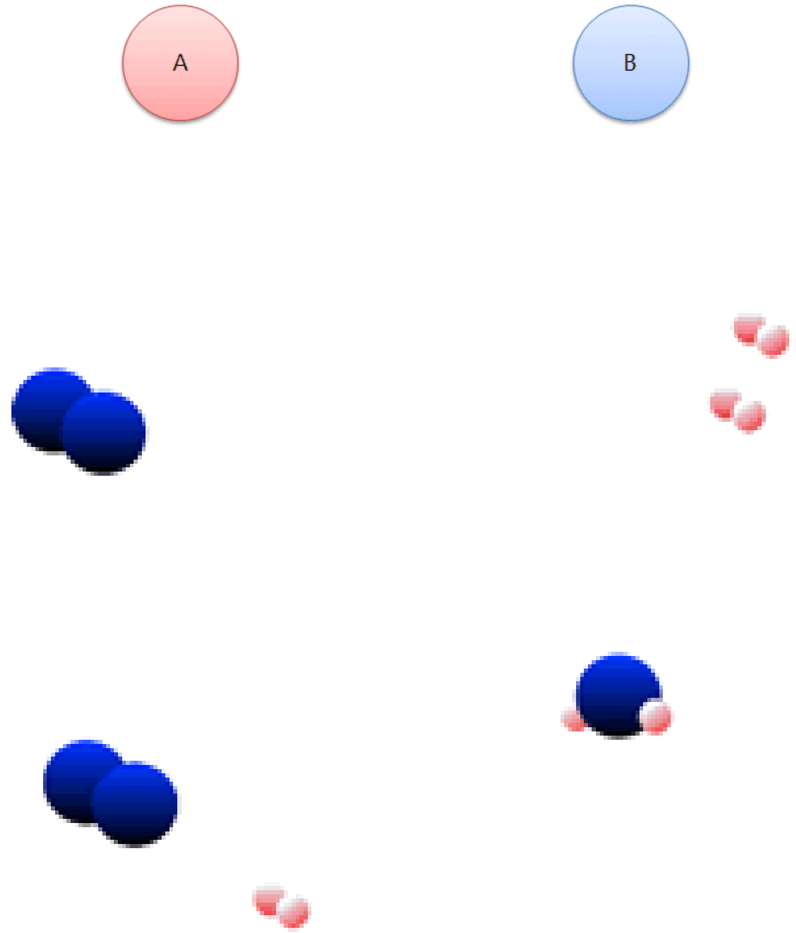
$$2NaN_3(s) \rightarrow 2Na(s) + 3N_2(g)$$

ทฤษฎีของจลนพลศาสตร์

หลักพื้นฐานการเกิดปฏิกิริยาเคมี

- โมเลกุลสารตั้งต้นต้องชนกัน
- จำนวนครั้งการชนมาก อัตราการเกิดปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้มาก
- ความเข้มข้นมาก การชนเกิดขึ้นได้มาก
- ปัจจัยอุณหภูมิมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

แต่...การชนกันแต่ละครั้ง
ไม่ได้ทำให้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ได้ทุกครั้ง



แต่จากการศึกษาจลนพลศาสตร์เคมี
พบว่า จำนวนครั้งของการชนกันไม่ใช่ปัจจัยหลักเพียง
ปัจจัยเดียวที่จะสามารถบอกอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้

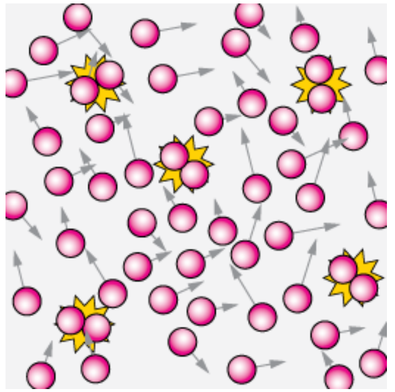
ที่ความดันบรรยากาศ (1 atm) อุณหภูมิ 20°C
โมเลกุลของ N_2 และ O_2 ในอากาศปริมาตร 1 mL จะ
ชนกันประมาณ 10^{27} ครั้งต่อวินาที

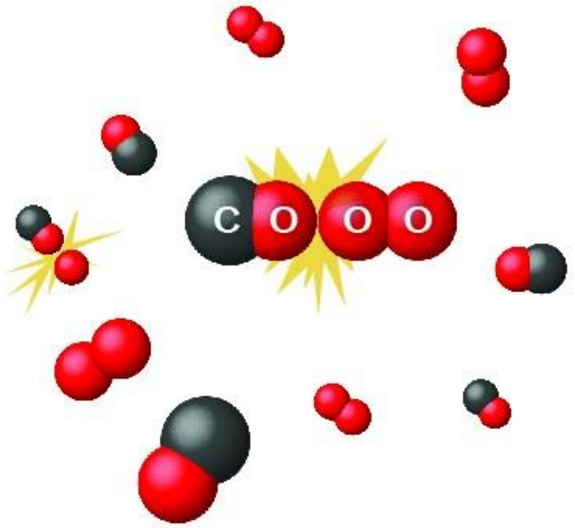
ถ้าการชนเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ได้ทุกครั้งที่โมเลกุล N_2
และ O_2 ชนกัน ในบรรยากาศปกติจะต้องมีปริมาณ
ของแก๊ส NO จำนวนมาก (มีความเป็นพิษสูง)

แต่ในความเป็นจริงในอากาศ
มีแก๊ส NO เกิดขึ้นเพียงเล็กน้อย

การชนอย่างมีประสิทธิภาพเพื่อให้เกิดสาร
ผลิตภัณฑ์ได้จะต้องประกอบด้วย 3 เงื่อนไข

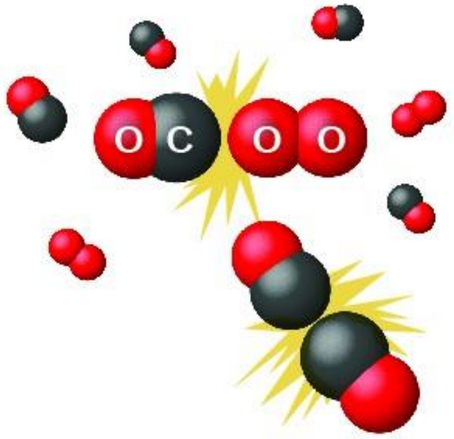
(1) สารตั้งต้นเกิดการชนกัน (collision)
(2) การชนมีทิศทางที่เหมาะสม (orientation)
(3) การชนที่เกิดขึ้นมีพลังงานมากเพียงพอที่จะทำ
ให้เกิดการทำลายพันธะเดิม (sufficient
energy to break down bonding) เรียกว่า
พลังงานกระตุ้น หรือพลังงานก่อกัมมันต์ (E_a)





Oxygen to oxygen

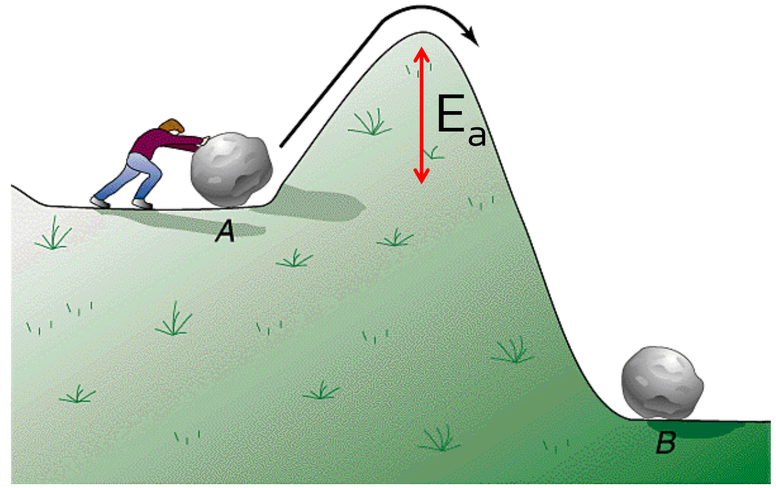
No reaction



Carbon to oxygen

More CO_2 formation

A → B

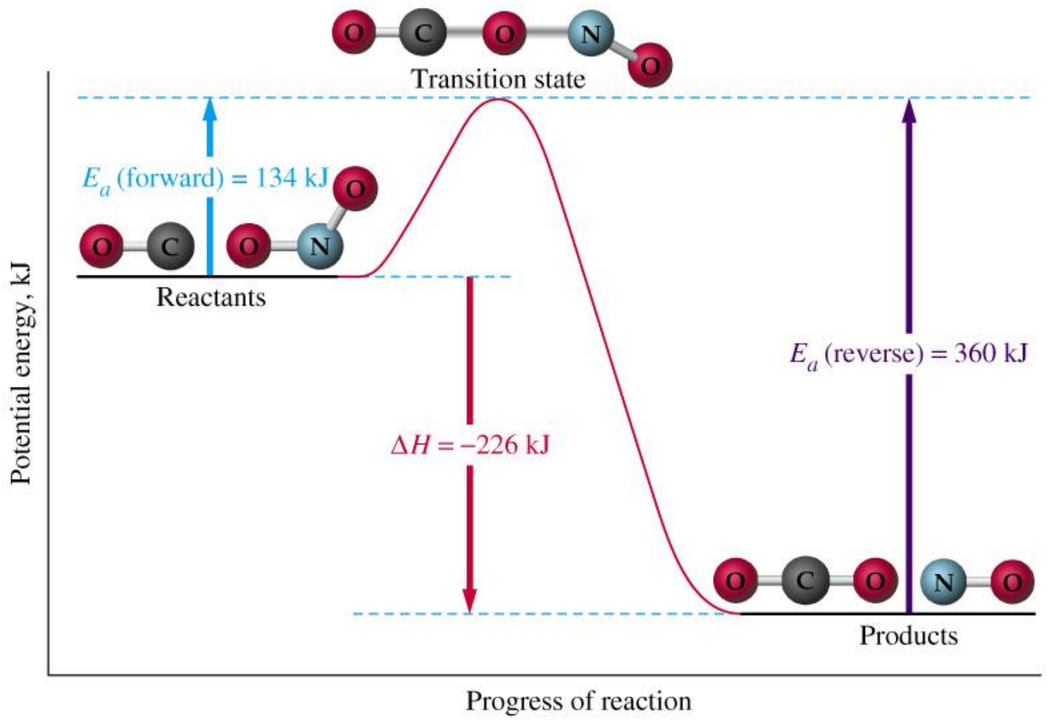


พลังงานกระตุ้น (Activation energy)

คือ พลังงานปริมาณน้อยที่สุดที่จำเป็นต่อการเกิดปฏิกิริยา

- *E_a เป็นค่าคงที่ ขึ้นกับชนิดปฏิกิริยาเคมี*
- *ถ้า E_a มีค่าน้อย ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้ง่าย คือ อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะสูง*

$$CO(g) + NO_2(g) \rightarrow CO_2(g) + NO(g)$$



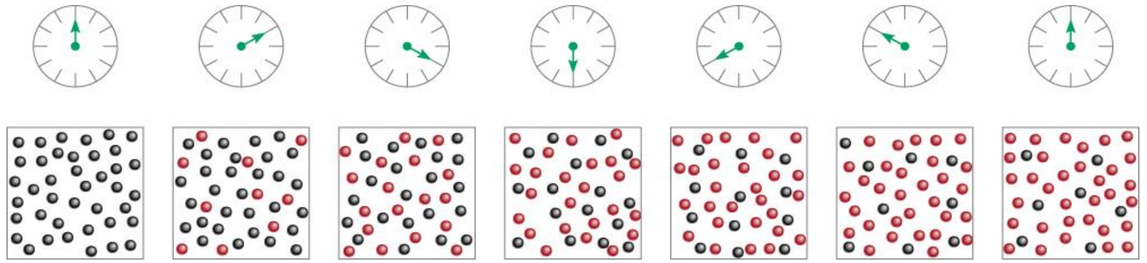
การเพิ่มอุณหภูมิ ให้กับระบบจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น (ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น)

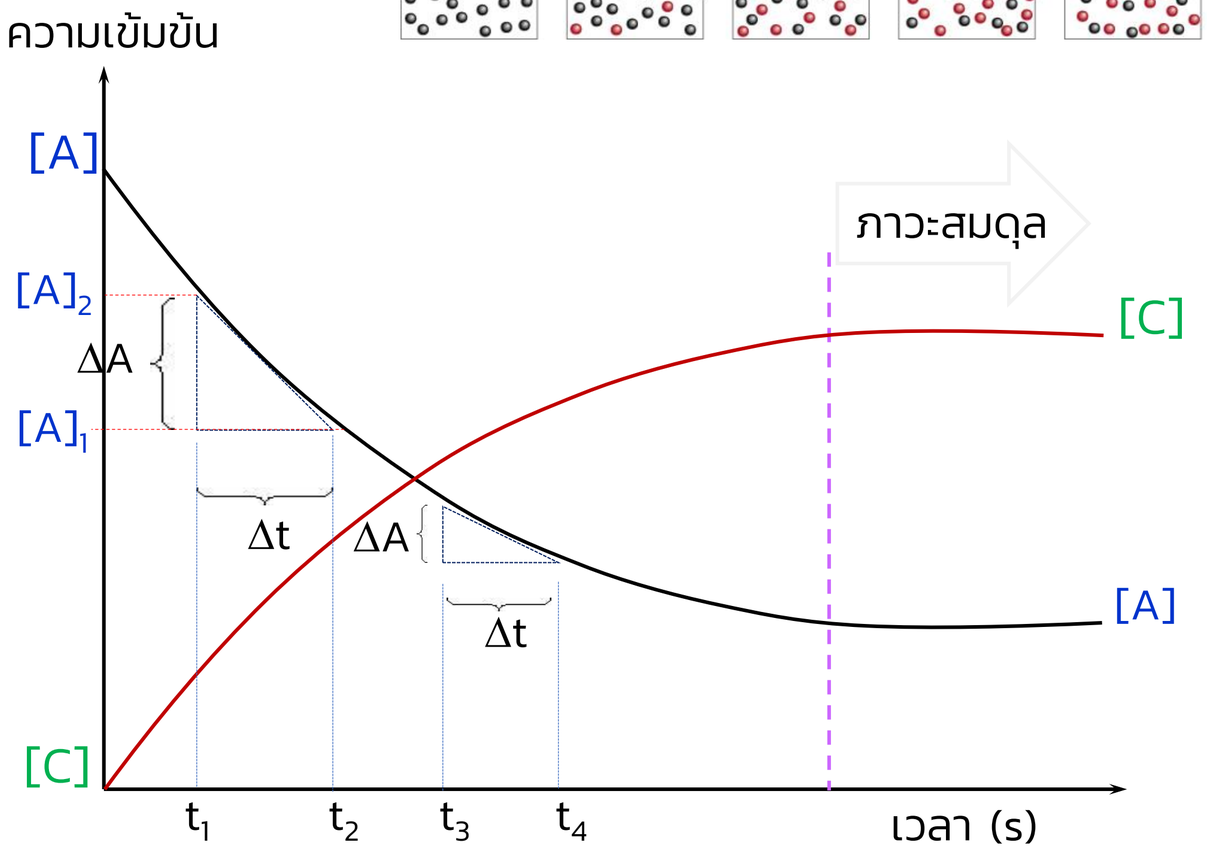
$$E_a = 2.303\ R\left(\frac{T_1T_2}{T_2-T_1}\right)\log\left(\frac{K_2}{K_1}\right)$$

เมื่อ

- T คือ อุณหภูมิ (K)
- K_1 คือ ค่าคงที่อัตราที่อุณหภูมิ T_1
- K_2 คือ ค่าคงที่อัตราที่อุณหภูมิ T_2
- R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส (8.314 $Jmol^{-1}K^{-1}$)

$A \rightarrow C$





$$\text{rate} = \frac{\Delta[C]}{\Delta t}$$

ความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้น

$$\text{rate} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

ความเข้มข้นของสารตั้งต้นลดลง

อัตราเร็วในช่วงเวลา t_1–t_2, t_2–t_3, t_3–t_4 เกิดขึ้นได้เท่ากันหรือไม่?

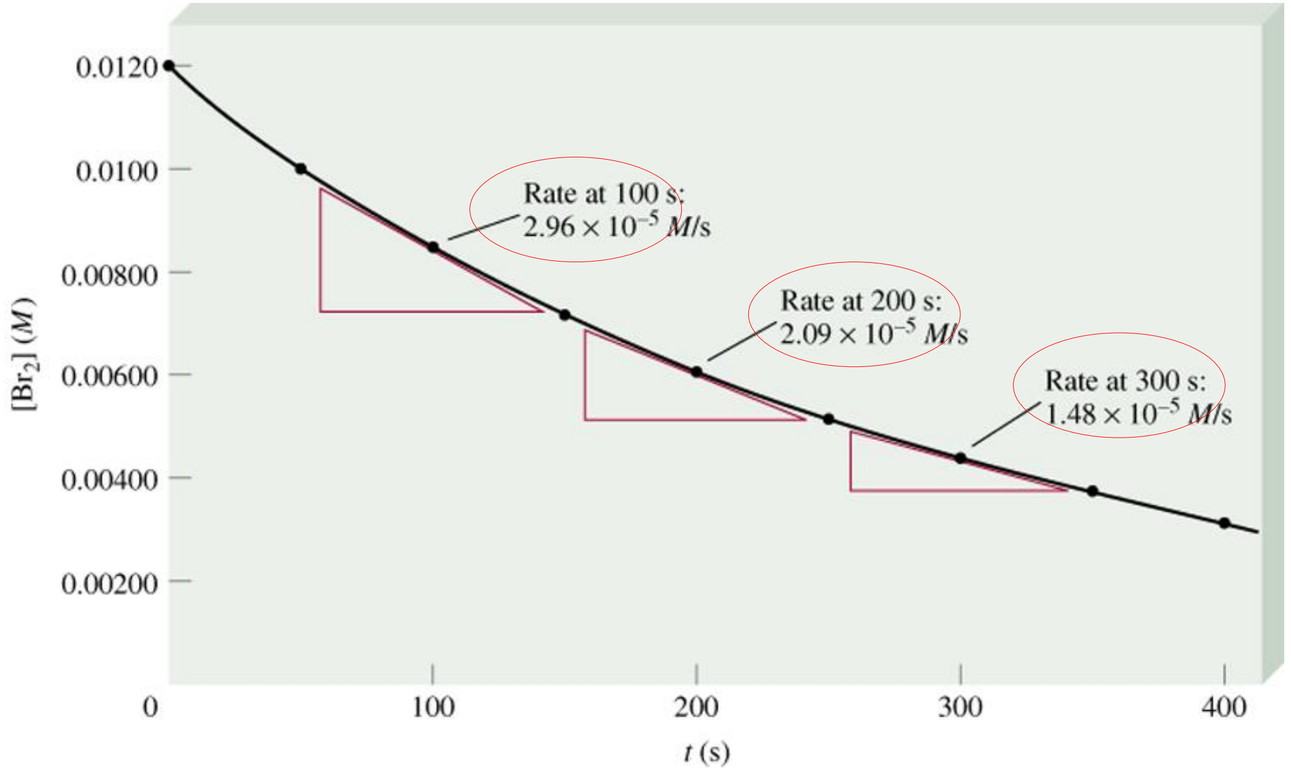
$$Br_2 + HCOOH \rightarrow 2Br^- + 2H^+ + CO_2$$

สีน้ำตาลแดง ไม่มีสี

$$\text{rate} = -\frac{\Delta[Br_2]}{\Delta t} = -\left(\frac{[Br_2]_{t_2} - [Br_2]_{t_1}}{t_2 - t_1}\right)$$

อัตราการเกิดปฏิกิริยา มีหน่วยเป็น mol $L^{-1}s^{-1}$ หรือ M/s

Time (s)	$[Br_2]$ (*M*)
0.0	0.0120
50.0	0.0101
100.0	0.00846
150.0	0.00710
200.0	0.00596
250.0	0.00500
300.0	0.00420
350.0	0.00353
400.0	0.00296



การวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยา

- อัตราการเกิดปฏิกิริยาเฉลี่ย (average rate)
- อัตราการเกิดปฏิกิริยา ณ ขณะใดขณะหนึ่ง (instantaneous rate)

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

$$\text{rate} = -\frac{1}{a}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \qquad \text{rate} = \frac{1}{c}\frac{\Delta[C]}{\Delta t}$$

$$\text{rate} = -\frac{1}{b}\frac{\Delta[B]}{\Delta t} \qquad \text{rate} = \frac{1}{d}\frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

อัตราการเกิดปฏิกิริยา (rate) เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ A, B, C และ D

$$\text{rate} = -\frac{1}{a}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b}\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c}\frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d}\frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารในเวลาต่างๆ ไม่คงที่ ดังนั้น rate จึงเขียนในรูปสมการดิฟเฟอเรนเชียล

$$\text{rate} = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c}\frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d}\frac{d[D]}{dt}$$

กฎอัตรา หรือสมการอัตรา (rate law)

อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้นเท่านั้น

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

สารตั้งต้น — สารผลิตภัณฑ์

$$rate = k[A]^m[B]^n$$

เมื่อ
- k คือค่าคงที่อัตรา (rate constant)
- m คืออันดับ (order) ของปฏิกิริยาเมื่อคิดเทียบสาร A
- n คืออันดับของปฏิกิริยาเมื่อคิดเทียบสาร B
- m + n คืออันดับรวมของปฏิกิริยา (overall order)
- m และ n หาได้จากการทดลองเท่านั้น
- m และ n ไม่ใช่ สัมประสิทธิ์จำนวนโมล (a, b)

- k ขึ้นกับอุณหภูมิ
- k บอกถึงอัตราเร็วของปฏิกิริยา
- k มาก ปฏิกิริยาเกิดเร็ว

$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$$

$$rate = k[NH_3]^m[O_2]^n$$

การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้นมีผลอย่างไรกับอัตราการเกิดปฏิกิริยา

$$rate = k[NH_3]^m[O_2]^n$$

สมมติการทดลองได้ผล m=1 และ n=2

$$rate = k[NH_3][O_2]^2$$

เมื่อให้ $[O_2]$ คงที่
- ถ้าเพิ่ม $[NH_3]$ เป็น 2 เท่า rate เพิ่มขึ้น 2 เท่า
- ถ้าเพิ่ม $[NH_3]$ เป็น 3 เท่า rate เพิ่มขึ้น 3 เท่า

เมื่อให้ $[NH_3]$ คงที่
- ถ้าเพิ่ม $[O_2]$ เป็น 2 เท่า rate เพิ่มขึ้น 4 เท่า
- ถ้าเพิ่ม $[O_2]$ เป็น 3 เท่า rate เพิ่มขึ้น 9 เท่า

ถ้าเพิ่ม $[NH_3]$ และ $[O_2]$ เป็น 2 เท่า rate จะเพิ่มขึ้น 8 เท่า
ถ้าเพิ่ม $[NH_3]$ และ $[O_2]$ เป็น 3 เท่า rate จะเพิ่มขึ้น 27 เท่า

แนวทางหา rate raw และค่าคงที่อัตรา

$$2NO + O_2 \rightarrow 2N_2O$$

$$r = k[NO]^m[O_2]^n$$

ข้อมูลจากการทดลอง

การทดลอง	ความเข้มข้นเริ่มต้น (M)		อัตราเร็ว (M/s)
	[NO]	$[O_2]$	
1	$1.30x10^{-2}$	$1.10x10^{-2}$	$3.21x10^{-3}$
2	$2.60x10^{-2}$	$1.10x10^{-2}$	$12.8x10^{-3}$
3	$3.90x10^{-2}$	$1.10x10^{-2}$	$28.8x10^{-3}$
4	$1.30x10^{-2}$	$2.20x10^{-2}$	$6.40x10^{-3}$
5	$1.30x10^{-2}$	$3.30x10^{-2}$	$9.60x10^{-3}$

rate raw การทดลองที่ 1 เขียนได้ดังนี้

$$r_1 = k_1[NO]_1^m[O_2]_1^n$$

rate raw การทดลองที่ 2 เขียนได้ดังนี้

$$r_2 = k_2[NO]_2^m[O_2]_2^n$$

- การหา m จาก r_2/r_1

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{k_2[NO]_2^m[O_2]_2^n}{k_1[NO]_1^m[O_2]_1^n}$$

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{\cancel{k_2}(2.60x10^{-2})^m\cancel{(1.10x10^{-2})^n}}{\cancel{k_1}(1.30x10^{-2})^m\cancel{(1.10x10^{-2})^n}}$$

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{(2.60x10^{-2})^m}{(1.30x10^{-2})^m}$$

$$\frac{12.8x10^{-3}}{3.21x10^{-3}} = \frac{(2.60x10^{-2})^m}{(1.30x10^{-2})^m}$$

$$4 = 2^m$$

$$m = 2$$

- การหา n จาก r_4/r_1 (คิดเหมือนการหา m)

$$\frac{r_4}{r_1} = \frac{\cancel{k_4}[NO]_4^{\cancel{m}}[O_2]_4^n}{\cancel{k_1}[NO]_1^{\cancel{m}}[O_2]_1^n}$$

$$n = 1$$

สรุป rate raw ของการทดลองนี้ $r = k[NO]^2[O_2]^1$

rate raw ของการทดลองนี้

$$r = k[NO]^2[O_2]^1$$

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

คำนวณค่าคงที่อัตรา (k) โดยเลือกข้อมูลชุดการทดลองใดการทดลองหนึ่งแทนลงในสมการอัตรา

เลือกการทดลองที่ 1 จะได้

$$r = k[NO]^2[O_2]^1$$

$$3.21\times10^{-3}\ M/s = k(1.3\times10^{-2}\ M)^2(1.1\times10^{-2}\ M)$$

$$k = \frac{3.21\times10^{-3}\ M/s}{(1.3\times10^{-2}\ M)^2(1.1\times10^{-2}\ M)}$$

$$k = 1{,}726.7$$

จากปฏิกิริยา $2NO(g) + 2H_2(g) \rightarrow N_2(g) + 2H_2O(g)$ ข้อมูลผลการทดลองดังนี้
จงคำนวณ (ก) กฎอัตราของปฏิกิริยา
(ข) ค่าคงที่อัตรา
(ค) อัตราเร็วของปฏิกิริยาเมื่อ [NO]=0.05 mol/L และ $[H_2]$=0.10 mol/L

การทดลอง	**ความเข้มข้นเริ่มต้น (mol/L)**		**อัตราเร็ว**
	NO	H_2	(mol/L·min)
1	0.10	0.10	4.0×10^{-5}
2	0.10	0.20	8.0×10^{-5}
3	0.20	0.10	16.0×10^{-5}

อันดับปฏิกิริยา

เป็นสมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง<u>ความเข้มข้นของสารตั้งต้น</u>กับ<u>เวลา</u>

Integral law

อันดับศูนย์ 0

$A \rightarrow B \qquad r = k[A]^0 = k$

อัตราการเกิดปฏิกิริยา**ไม่**ขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้น

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

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

อันดับหนึ่ง 1

$A \rightarrow B \qquad r = k[A]$

อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นกำลังหนึ่ง

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

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

อันดับสอง 2

$A \rightarrow B \qquad r = k[A]^2$

อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นกำลังสอง

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

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

เมื่อ $[A]_0$ = ความเข้มข้นของสาร A ขณะเวลา t = 0
$[A]_t$ = ความเข้มข้นของสาร A ขณะเวลา t ใดๆ
k = ค่าคงที่อัตรา (rate constant)
$t_{1/2}$ = ครึ่งชีวิต (half-life)

การสลายตัวของ N_2O_5 ที่ 35°C เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของ N_2O_5 เท่ากับ 0.50 mol/L และมีค่า k เท่ากับ 1.35×10^{-4} s^{-1}

ก) คำนวณ $[N_2O_5]$ เมื่อเวลาผ่านไป 300 วินาที

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

$$\log[N_2O_5]_t = \log(0.50) - \left(\frac{(1.35 \times 10^{-4})(300)}{2.303}\right)$$

$$\log[N_2O_5]_t = -0.3186$$

ทำ anti-log

$[N_2O_5] = 0.48$ mol/L

การทำ anti-log เพื่อถอด log

log x = y

กดเครื่องคิดเลข 10^y จะเป็นการถอด log ออก ซึ่งจะได้คำตอบ x

การสลายตัวของ N_2O_5 ที่ 35°C เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของ N_2O_5 เท่ากับ 0.50 mol/L และมีค่า k เท่ากับ $1.35 \times 10^{-4}\ s^{-1}$

ข) คำนวณเวลา (วินาที) ที่ทำให้ $[N_2O_5]$ ลดลงเหลือ 0.30 mol/L

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

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

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

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

$$t = \log\left(\frac{[N_2O_5]_0}{[N_2O_5]_t}\right)\left(\frac{2.303}{k}\right)$$

$$= \log\left(\frac{0.50}{0.30}\right)\left(\frac{2.303}{1.35 \times 10^{-4}}\right)$$

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

การสลายตัวของ N_2O_5 ที่ 35°C เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของ N_2O_5 เท่ากับ 0.50 mol/L และมีค่า k เท่ากับ 1.35×10^{-4} s^{-1}

ค) คำนวณเวลา (วินาที) ที่ทำให้ $[N_2O_5]$ สลายไป 90%

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

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

$$= \log\left(\frac{0.50}{0.050}\right)\left(\frac{2.303}{1.35 \times 10^{-4}}\right)$$

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

$[N_2O_5]_0$ สลายไป 90%
แสดงว่ามี $[N_2O_5]_t$ เหลืออยู่ 10%

$$[N_2O_5]_t = \left(\frac{10}{100}\right)[N_2O_5]_0$$

$$[N_2O_5]_t = \left(\frac{10}{100}\right) \times 0.50$$

$$[N_2O_5]_t = 0.05 \text{ mol/L}$$

ง) ครึ่งชีวิต ($t_{1/2}$)

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

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{13.5 \times 10^{-4}} = 5{,}134 \text{ s}$$