

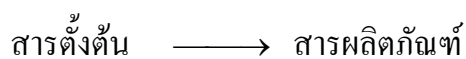
บทที่ 4

ปฏิกิริยาเคมี

หลังจากที่ได้ศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างของอะตอมและพันธะเคมี มาแล้ว ในบทนี้จะได้เรียนรู้เกี่ยวกับการเปลี่ยนแปลงของอะตอมหรือโมเลกุลของสารเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงทางเคมี ซึ่งเรียกว่า ปฏิกิริยาเคมี (chemical reaction) ซึ่งมีหลายชนิด โดยจะเขียนแสดงในลักษณะเป็นสัญลักษณ์ หรือ สมการเคมี (chemical equation) เพื่อแสดงสิ่งที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาเคมี นอกจากนี้ยังจะได้ศึกษาเกี่ยวกับอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาเคมีและปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี อีกด้วย ดังรายละเอียดต่อไปนี้

4.1 สมการเคมี

สมการเคมี เป็นสิ่งที่เขียนแทนปฏิกิริยาเคมี ซึ่งบอกให้ทราบชนิดของสารที่เข้าทำปฏิกิริยากันหรือ สารตั้งต้น และชนิดของสารที่เป็นผลิตภัณฑ์ ของปฏิกิริยา โดยเขียนสารที่เข้าทำปฏิกิริยาไว้ทางซ้ายมือ และสารที่เป็นผลิตภัณฑ์ไว้ทางขวามือของลูกศร ที่มีทิศทางชี้ไปทางสารที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา



นอกจากนี้ในการเขียนสมการแสดงปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้น อาจจะมีสัญลักษณ์อื่นๆ ที่เกี่ยวข้องอีกดังต่อไปนี้

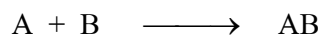
\longrightarrow	หมายถึง ให้ผลเป็น
\rightleftharpoons	หมายถึง ปฏิกิริยาย้อนกลับ หรือดำเนินการไปได้ทั้งสองทิศทาง
+	หมายถึง รวมกันหรือทำปฏิกิริยากัน
\uparrow	หมายถึง เกิดเป็นแก๊สที่พุ่งกระจาย
\downarrow	หมายถึง เกิดการตะกอน
(s)	หมายถึง สถานะของแข็ง (solid)

- (*l*) หมายถึง สถานะของเหลว (liquid)
- (*g*) หมายถึง สถานะแก๊ส (gas)
- (*aq*) หมายถึง สถานะของเหลวที่สารนั้นละลายอยู่ในน้ำ (aqueous)
- Δ หมายถึง การให้ความร้อน

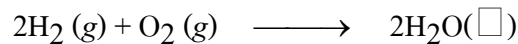
4.2 ชนิดของปฏิกิริยาเคมี

ชนิดของปฏิกิริยาเคมีหลายชนิด สามารถจำแนกได้ดังต่อไปนี้

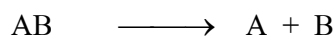
4.2.1 ปฏิกิริยาการรวมตัว (combination reaction) เป็นปฏิกิริยาเคมีที่เกิดจากสารตั้งต้นตั้งแต่สองสารขึ้นไปมารวมตัวกันแล้วได้เป็นสารผลิตภัณฑ์ ซึ่งเขียนเป็นสมการทั่วไปได้ว่า



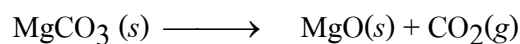
ตัวอย่างเช่น แก๊สไฮโดรเจน (H_2) รวมตัวกับ แก๊สออกซิเจน (O_2) แล้วได้เป็น น้ำ (H_2O)



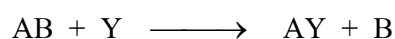
4.2.2 ปฏิกิริยาการสลาย (decomposition reaction) เป็นปฏิกิริยาเคมีที่เกิดจากสารประกอบหนึ่งซึ่งเป็นสารตั้งต้นเกิดสลายตัวให้เป็นสารผลิตภัณฑ์ ที่อาจจะเป็นธาตุ หรือสารประกอบ สามารถเขียนเป็นสมการทั่วไปได้ดังนี้



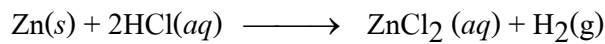
ตัวอย่างเช่น แมกเนเซียมคาร์บอเนต ($MgCO_3$) สลายตัวเป็น แมกเนเซียมออกไซด์ (MgO) และ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2)



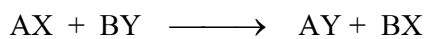
4.2.3 ปฏิกิริยาการแทนที่ (substitution reactions) เป็นปฏิกิริยาเคมีที่เกิดจากการที่ธาตุชนิดหนึ่งเข้าไปแทนที่ธาตุหนึ่งในสารประกอบ ทำให้เปลี่ยนเป็นสารประกอบใหม่ขึ้น สามารถเขียนเป็นสมการทั่วไปได้ดังนี้



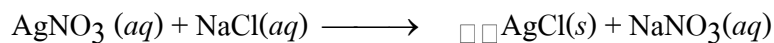
ตัวอย่างเช่น สังกะสี (Zn) เข้าไปแทนที่ธาตุไฮโดรเจนในกรดไฮโดรคลอริก (HCl) แล้วได้เป็น สังกะสีคลอไรด์ (ZnCl₂) กับ แก๊สไฮโดรเจน (H₂)



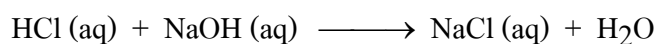
4.2.4. ปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยน (exchange reaction) เป็นปฏิกิริยาเคมีที่เกิดจาก สารประกอบสองชนิดมาทำปฏิกิริยากัน แล้วเกิดการแลกเปลี่ยนอะตอมหรือกลุ่มอะตอมซึ่งกัน และกัน ได้เป็นสารประกอบใหม่เกิดขึ้น สามารถเขียนเป็นสมการทั่วไป ได้ดังนี้



ตัวอย่างเช่น ซิลเวอร์ไนเตรต (AgNO₃) ทำปฏิกิริยากับ โซเดียมคลอไรด์ (NaCl) กลายเป็น ซิลเวอร์คลอไรด์ (AgCl) และ โซเดียมไนเตรต (NaNO₃)



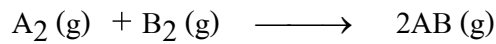
4.2.5 ปฏิกิริยาสะเทิน (neutralization reactions) เป็นปฏิกิริยาเคมีที่เกิดจากการที่ กรดหรือออกไซด์ที่เป็นกรดทำปฏิกิริยากับเบสหรือออกไซด์ที่เป็นเบสแล้วได้เป็น เกลือ กับ น้ำ หรือเกลืออย่างเดียว เช่น กรดไฮโดรคลอริก (HCl) ทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ได้ เกลือโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) กับ น้ำ (H₂O)



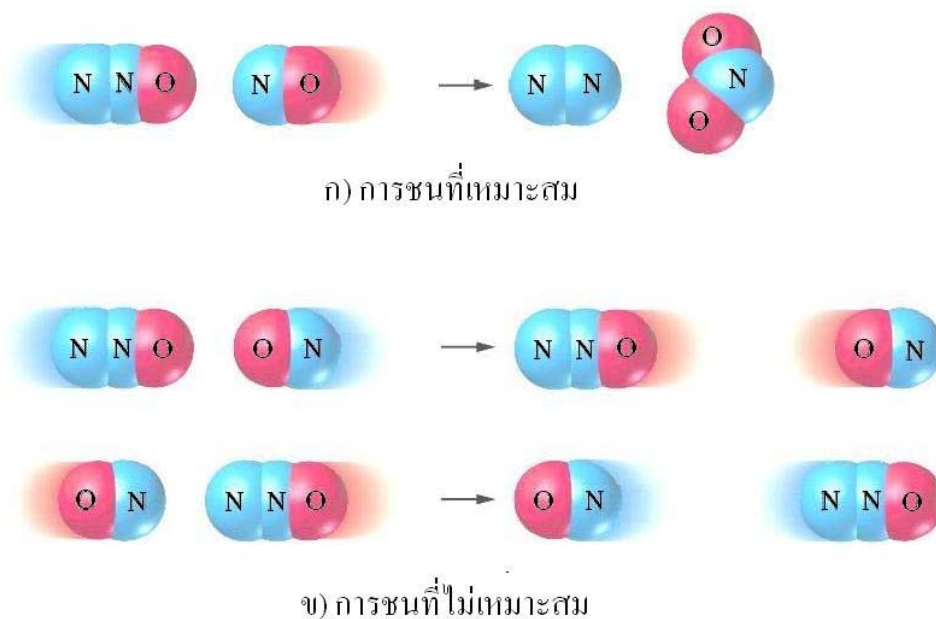
4.3 ทฤษฎีการปะทะ

ทฤษฎีการปะทะ (collision theory) มีสมมติฐานว่า ปฏิกิริยาจะเกิดได้เมื่อสารที่เข้า ทำปฏิกิริยาจะต้องเข้าชนกันระหว่างโมเลกุล โดยทิศทางและความถี่ในการชนจะต้องเหมาะสม จึงจะเกิดปฏิกิริยาเคมีได้ ซึ่งจำนวนครั้งของการชนจะมากกว่าจำนวนครั้งที่ชนแล้วเกิดปฏิกิริยา เคมี การที่สารเข้ามาชนกันนั้นจะทำให้ พันธะของสารตั้งต้นถูกทำลาย และสร้างพันธะของ สารผลิตภัณฑ์ขึ้นใหม่ นอกจากนี้ พลังงานของการชน (collision energy) จะต้องมากหรือ เท่ากับพลังงานกระตุ้น (activation energy) ซึ่งจะเป็นตัวกำหนดความยากง่ายของการ

เกิดปฏิกิริยาดังนั้น ๆ เช่น โมเลกุลของสาร A₂ และ B₂ มาทำปฏิกิริยากันแล้วได้เป็นโมเลกุลของสาร AB ซึ่งเขียนเป็นสมการเคมีว่า



โดยพันธะ A—A และ B—B จะถูกทำลาย แล้วสร้างพันธะ A—B ขึ้นมาใหม่ ซึ่งมีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงจากสาร A₂ และสาร B₂ ไปเป็นสาร AB ดังตัวอย่างในภาพที่ 4.1



ภาพที่ 4.1 แสดงการเข้ามาชนกันระหว่างโมเลกุลขณะเกิดปฏิกิริยา

ที่มา : (Petrucci, Harwood & Herring, 2002 , p. 599)

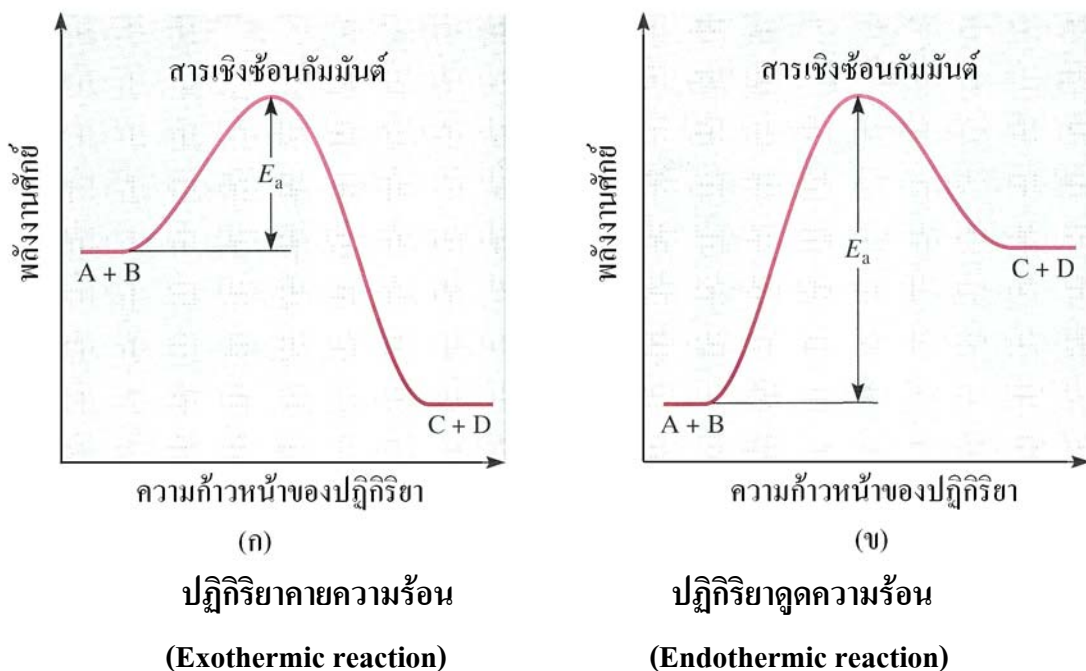
4.4 ทฤษฎีสารเชิงซ้อนกัมมันต์

เฮนรี ไรริง (Henry Eyring) ได้เสนอทฤษฎีสถานะแทรนซิชัน (transition state theory) หรือ ทฤษฎีสารเชิงซ้อนกัมมันต์ (activated complex theory) ซึ่งทฤษฎีนี้มีแนวคิดในการชนกันของโมเลกุลว่า โมเลกุลที่เข้ามาชนกันนั้นจะเกาะติดกันอยู่ชั่วขณะ ซึ่งมีพลังงานสูงพอที่จะเกิดปฏิกิริยาเคมีขึ้นได้ (พลังงานก่อกัมมันต์) กลายเป็นสารมัธยันตร์ (intermediate)

หรือ สารเชิงซ้อนกัมมันต์ (activated complex) ซึ่งต่อไปก็จะแตกออกเพื่อได้เป็นโมเลกุลของสารผลิตภัณฑ์ หรือ อาจจะย้อนกลับเป็นสารตั้งต้นอย่างเดิม



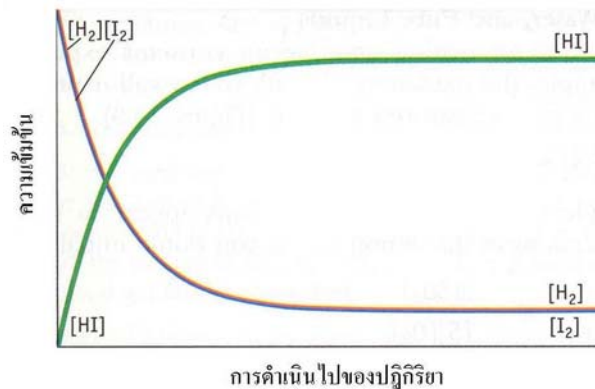
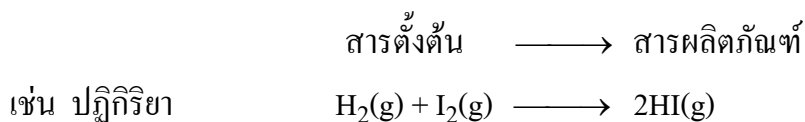
อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับความถี่ของการชนอย่างได้ผล (effective collision) และสัดส่วนของโมเลกุลที่อยู่ในสถานะกระตุ้น (activated state) กล่าวคือที่สถานะกระตุ้นจะต้องมีจำนวนโมเลกุลและความถี่ในการชนมากพอ ปฏิกิริยาจึงเกิดขึ้นได้ ถ้าพลังงานก่อกัมมันต์มีค่ามาก โมเลกุลที่จะถูกกระตุ้นมีจำนวนน้อย จะทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปได้ช้า ดังนั้นการจะเกิดปฏิกิริยาขึ้นได้นั้นสารตั้งต้นจะต้องมีพลังงานมากกว่าพลังงานก่อกัมมันต์ หลังจากนั้นสารตั้งต้นจะเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์พร้อม ๆ กับมีระดับพลังงานลดต่ำลง โดยที่พลังงานของสารผลิตภัณฑ์อาจจะมากกว่าหรือน้อยกว่าสารตั้งต้นก็ได้ขึ้นกับปฏิกิริยาแต่ละชนิด ดังภาพที่ 4.2



ภาพที่ 4.2 การดำเนินไปของปฏิกิริยาเคมีกับการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของสารที่มา (Chang, 1998, p. 89)

4.5 อัตราปฏิกิริยาเคมี

ในวิชาอัตราปฏิกิริยา (rate of chemical reaction) จะเป็นการวัดการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้นหรือสารที่เข้าทำปฏิกิริยากัน หรือสารผลิตภัณฑ์ในหนึ่งหน่วยเวลา โดยความเข้มข้นของสารตั้งต้นจะค่อย ๆ ลดลงไปในขณะที่ความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์จะเพิ่มขึ้น

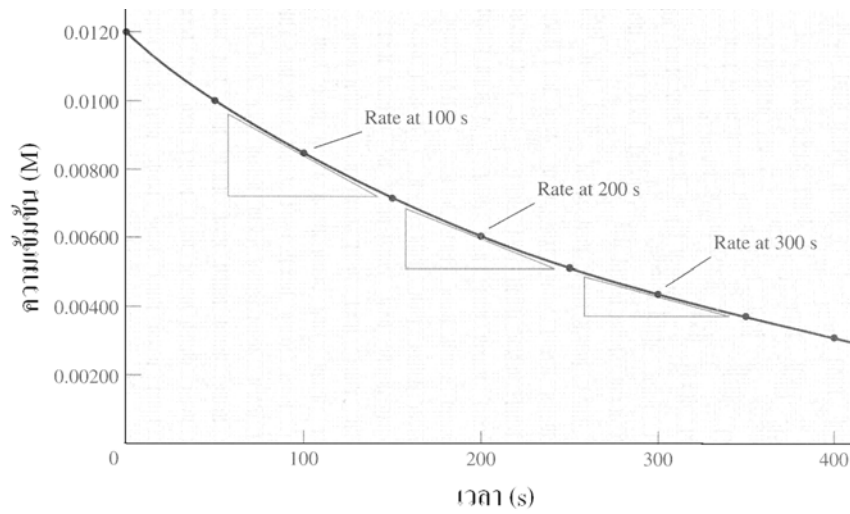


ภาพที่ 4.3 การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารในการเกิดปฏิกิริยาเคมี
ที่มา (Kotz , Treichel & Harman, 2003, p. 659)

ดังนั้น การวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี จึงสามารถพิจารณาจากความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ลดลง หรือความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์ที่เพิ่มขึ้น ดังนี้

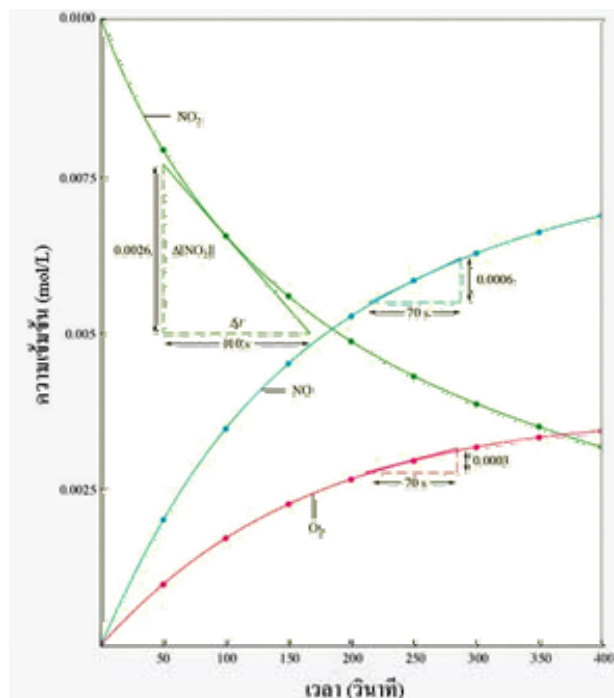
$$\begin{aligned} \text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} &= \frac{\text{ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ลดลง}}{\text{เวลาที่เปลี่ยนแปลงไป}} \\ &= \frac{\text{ความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์ที่เพิ่มขึ้น}}{\text{เวลาที่เปลี่ยนแปลงไป}} \end{aligned}$$

เนื่องจาก อัตราการเกิดปฏิกิริยาในแต่ละช่วงเวลาอาจมีการเปลี่ยนแปลงได้ ดังนั้นในการหาอัตราปฏิกิริยาที่ระยะเวลาใดเวลาหนึ่งในระหว่างการเกิดปฏิกิริยานั้น สามารถกระทำได้โดยการวัดการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้นในช่วงเวลาที่กำหนด หรือการหาความชันของเส้นกราฟของปฏิกิริยา ณ จุดที่สัมผัส ดังภาพที่ 4.4 และ 4.5



ภาพที่ 4.4 แสดงการหาอัตราปฏิกิริยาเคมี ณ เวลาต่างๆ
 ที่มา (Chang, 1998, p. 511)

ตัวอย่าง ปฏิกิริยา $2\text{NO}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ สามารถหาอัตราปฏิกิริยาเคมี ณ ช่วงเวลาใดเวลาหนึ่งของ NO_2 , $\text{NO}(\text{g})$ และ O_2 ได้ ดังภาพที่ 4.5

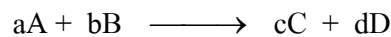


ภาพที่ 4.5 การหาค่าอัตราปฏิกิริยาที่ระยะเวลาใดเวลาหนึ่ง
 ที่มา (Terrell, 2004)

4.6 กฎอัตรา

การวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี สามารถพิจารณาจากความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ลดลง หรือ พิจารณาจากความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์ที่เพิ่มขึ้นนั้น จะต้องพิจารณากฎอัตรา (rate law) ของการเกิดปฏิกิริยาเคมี ดังต่อไปนี้

4.6.1 กฎอัตราดิฟเฟอเรนเชียล (differential rate law) พิจารณาปฏิกิริยาเคมีที่กำหนดให้

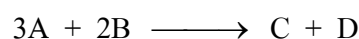


เมื่อ a , b , c และ d เป็นจำนวนโมลของสาร A, B, C และ D ตามลำดับ จะได้ว่า

$$\begin{aligned} \text{อัตราปฏิกิริยา} &= \frac{1}{a} \text{อัตราการลดลงของ A} \\ &= \frac{1}{b} \text{อัตราการลดลงของ B} \\ &= \frac{1}{c} \text{อัตราการเพิ่มขึ้นของ C} \\ &= \frac{1}{d} \text{อัตราการเพิ่มขึ้นของ D} \end{aligned}$$

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

การเขียนกฎอัตราดิฟเฟอเรนเชียลนั้น สามารถเขียนเป็นผลคูณของความเข้มข้นที่ยกกำลัง อย่างเช่น ปฏิกิริยา



$$\text{จะเขียนได้ว่า} \quad -\frac{1}{3} \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = k[A]^n [B]^m \quad \dots(4.1)$$

จากสมการ (4.1) n และ m เป็นอันดับของปฏิกิริยาของสาร A และ B ตามลำดับ k เป็นค่าคงตัวอัตรา (rate constant) และอันดับของปฏิกิริยารวม (overall reaction order) จะเท่ากับ $n + m$ ค่าของ n และ m นั้นหาได้จากการทดลอง เช่น ปฏิกิริยาอันดับศูนย์ (zero-order reaction) เป็นปฏิกิริยาที่มีอันดับของปฏิกิริยารวม เท่ากับ 0 แสดงว่า อัตราปฏิกิริยาไม่ขึ้นกับ

ความเข้มข้นของสารตั้งต้น ปฏิกริยาอันดับหนึ่ง (first-order reaction) เป็นปฏิกริยาที่มีอันดับของปฏิกริยารวม เท่ากับ 1 และ ปฏิกริยาอันดับสอง (second-order reaction) เป็นปฏิกริยาที่มีอันดับของปฏิกริยารวมเท่ากับ 2 หมายความว่า อัตราปฏิกริยาขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้น

ตัวอย่างที่ 4.1 จากข้อมูลที่กำหนดให้ในตารางที่ 4.1 เป็นการศึกษาปฏิกริยา $A + 2B \rightarrow C$ ที่ $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ จงหาอันดับของปฏิกริยา

ตารางที่ 4.1 ผลการวัดอัตราเริ่มต้นของปฏิกริยา $A + 2B \rightarrow C$

การทดลองครั้งที่	[A]	[B]	อัตราเริ่มต้น (M/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}

วิธีทำ จากปฏิกริยาที่กำหนดให้ สามารถเขียนกฎอัตราได้ว่า

$$\text{อัตราปฏิกริยา} = k[A]^n[B]^m$$

ต้องการหาค่า n ได้โดยการเลือกการทดลองที่ความเข้มข้นของ A มีค่าไม่เท่ากัน แต่ความเข้มข้นของสาร B คงตัว ซึ่งได้แก่ การทดลองครั้งที่ 1 และ 2 จะได้ว่า

$$\text{การทดลองครั้งที่ 1} \quad 5.50 \times 10^{-6} = k[0.10]^n[0.10]^m \quad \dots(4.2)$$

$$\text{การทดลองครั้งที่ 2} \quad 2.20 \times 10^{-5} = k[0.20]^n[0.10]^m \quad \dots(4.3)$$

เมื่อนำ (4.3) หารด้วย (4.2) จะได้ว่า

$$4 = [2]^n$$

$$n = 2$$

ต้องการหาค่า m ได้โดยการเลือกการทดลองที่ความเข้มข้นของ B มีค่าไม่เท่ากัน แต่ความเข้มข้นของสาร A คงตัว ซึ่งได้แก่ การทดลองที่ 3 กับ 4 หรือ 1 กับ 3 หรือ 1 กับ 4 เป็นต้น เช่น

$$\text{การทดลองครั้งที่ 3} \quad 1.65 \times 10^{-5} = k[0.10]^m[0.30]^m \quad \dots(4.4)$$

$$\text{การทดลองครั้งที่ 4} \quad 3.30 \times 10^{-5} = k[0.10]^m[0.60]^m \quad \dots(4.5)$$

เมื่อนำ (4.5) หารด้วย (4.4) จะได้ว่า

$$2 = [2]^m$$

$$m = 1$$

ดังนั้นสามารถเขียนกฎอัตราได้ว่า

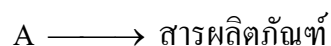
$$\text{อัตราปฏิกิริยา} = k[A]^2 [B]^1$$

$$\begin{aligned} \therefore \text{อันดับปฏิกิริยา} &= n + m \\ &= 2 + 1 = 3 \end{aligned}$$

อันดับปฏิกิริยานี้จัดเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (first order reaction) เมื่อคิดสาร A เป็นหลัก แต่เป็นอันดับสอง (second order reaction) เมื่อเทียบกับสาร B เป็นหลัก และเมื่อคิดรวมเป็นปฏิกิริยาอันดับสาม

4.6.2 กฎอัตราอินทิเกรต (integrated rate law) กฎอัตราอินทิเกรต เป็นกฎอัตราที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นกับเวลา โดยจะทำให้สามารถคำนวณการเกิดปฏิกิริยาจากค่าคงตัวและความเข้มข้นของสารตั้งต้นได้ และยังสามารถเปลี่ยนรูปไปเป็นสมการที่ใช้หาความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่เวลาต่าง ๆ ได้

ในกรณีปฏิกิริยาอันดับศูนย์



$$\text{อัตราปฏิกิริยา} = k [A]^0$$

$$\text{ดังนั้นอัตราปฏิกิริยา} = k \quad (\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1})$$

จากปฏิกิริยาข้างต้น แสดงให้เห็นว่าอันดับปฏิกิริยาไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสาร A จึงสามารถเขียนเป็นกฎดิฟเฟอเรนเชียลได้ดังนี้

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

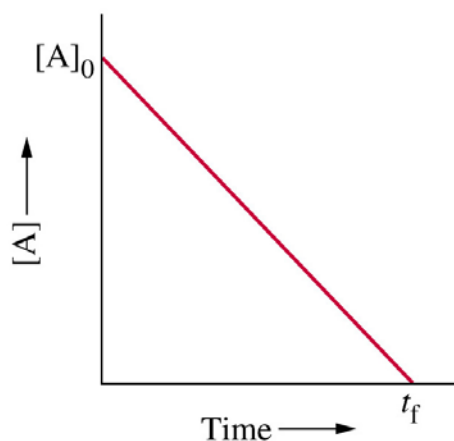
เมื่อพิจารณาความเข้มข้นทั้งหมดของสาร A ตั้งแต่ $[A]_0$ จนถึง $[A]$ ในช่วงเวลาตั้งแต่ t_0 ถึง t สามารถทำการอินทิเกรต ได้ดังนี้

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

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

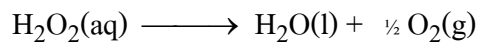
$$[A]_t = [A]_0 - kt \quad \dots(4.6)$$

จากสมการ (4.6) นี้สามารถนำไปใช้หาความเข้มข้นของสาร A ณ เวลาใดๆ ได้ นอกจากนี้สมการดังกล่าวยังเป็นสมการกราฟเส้นตรง ($Y = aX + b$) มีความชัน เท่ากับ $-k$ และจุดตัดบนแกน y มีค่าเท่ากับ $[A]_0$ ดังภาพที่ 4.6



ภาพที่ 4.6 ความเข้มข้นของสารตั้งต้นกับเวลาของปฏิกิริยาอันดับศูนย์
ที่มา (Petrucci, Harwood & Herring, 2002, p. 587)

ในกรณีปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง



สามารถเขียนกฎอัตราได้ว่า

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k[\text{H}_2\text{O}_2]$$

เมื่อทำการอินทิเกรตจะได้ว่า

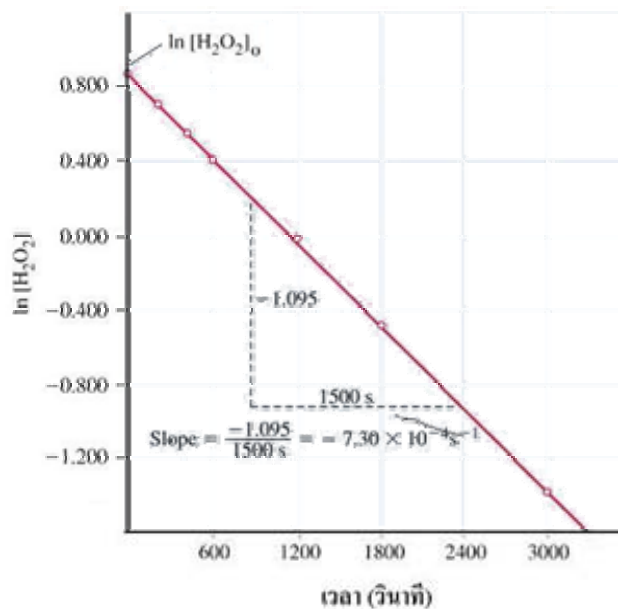
$$-\int_{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}^{[\text{H}_2\text{O}_2]} \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = \int_{t_0}^t k dt$$

$$-\ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0} = kt$$

ดังนั้น $\ln [\text{H}_2\text{O}_2]_t = -kt + \ln [\text{H}_2\text{O}_2]_0 \quad \dots(4.7)$

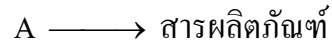
เมื่อนำไปเขียนกราฟระหว่างความเข้มข้นของ $\ln [\text{H}_2\text{O}_2]$ กับ เวลา จะได้กราฟเส้นตรง มีความชัน เท่ากับ $-k$ และจุดตัดบนแกน y มีค่าเท่ากับ $\ln [\text{H}_2\text{O}_2]_0$ ดังตัวอย่างภาพที่

4.7



ภาพที่ 4.7 ความเข้มข้นของสารตั้งต้นกับเวลาของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งที่มา (Petrucci, Harwood & Herring, 2002, p. 589)

สำหรับในกรณีของปฏิกิริยาอันดับสอง



สามารถเขียนกฎอัตราได้ว่า

$$\text{อัตราปฏิกิริยา} = k[A]^2$$

โดยค่าคงที่อัตรา (k) มีหน่วยเป็น $L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ และสามารถเขียนกฎอัตราได้ว่า

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

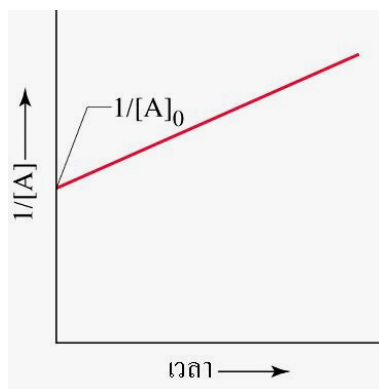
เมื่อทำการอินทิเกรตจะได้ว่า

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = \int_{t_0}^t k dt$$

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

$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0} \quad \dots(4.8)$$

จากสมการ (4.8) เมื่อนำไปเขียนกราฟระหว่างความเข้มข้นของ $1/[A]$ กับ เวลา จะได้กราฟเส้นตรง มีความชัน เท่ากับ k และจุดตัดบนแกน y มีค่าเท่ากับ $1/[A]_0$ ดังภาพที่ 4.8

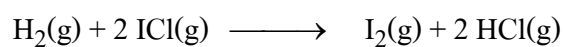


ภาพที่ 4.8 ความเข้มข้นของสารตั้งต้นกับเวลาของปฏิกิริยาอันดับสอง
ที่มา (Petrucci, Harwood & Herring, 2002, p. 594)

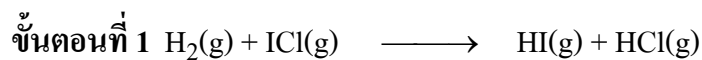
4.7 กลไกของปฏิกิริยา

จากทฤษฎีการชน ไม่ว่าจะป็นอะตอมหรือโมเลกุลจะเกิดปฏิกิริยาได้ต้องมีการชนกันจึงจะได้สารใหม่ ถ้าปฏิกิริยาต่างๆ มีจำนวนอนุภาคไม่มากนัก การเข้าชนกันเพียงครั้งเดียวจะทำให้เกิดสารใหม่เกิดขึ้น แต่ปฏิกิริยาเคมีจำนวนมากมักไม่เกิดขึ้นเดี่ยว เพราะถ้าเกิดขึ้นขึ้นเดี่ยวแสดงว่าอนุภาคทั้งหมดต้องมาชนกันทีเดียวพร้อมกันหมด ซึ่งจะเป็นไปได้ก็ต่อเมื่ออนุภาคต้องมีพลังงานมากพอ ซึ่งเป็นไปได้ยาก ดังนั้น ในการเกิดปฏิกิริยาเคมี การชนกันของอนุภาคจึงต้องมีหลายขั้นตอน โดยแต่ละปฏิกิริยาย่อยหรือขั้นตอนย่อย เรียกว่า กระบวนการปฐมหรือปฏิกิริยาปฐม (elementary reaction) เรียกการแสดงขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาย่อยว่า กลไกของปฏิกิริยา (reaction mechanism) ซึ่งอัตราเร็วของปฏิกิริยารวมจะต้องไม่เร็วกว่าปฏิกิริยาปฐมที่ช้าที่สุด (rate determining step)

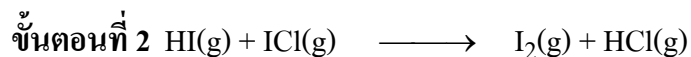
ตัวอย่างปฏิกิริยาระหว่าง H_2 กับ $\text{ICl}(\text{g})$ กลายเป็น I_2 และ HCl



ซึ่งในกลไกปฏิกิริยารวม จะมีปฏิกิริยาปฐม 2 ขั้นตอน คือ

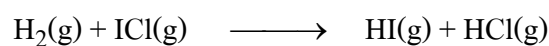


$$\text{อัตราปฏิกิริยาขั้นตอนที่ 1} = k[\text{H}_2][\text{ICl}]$$



$$\text{อัตราปฏิกิริยาขั้นตอนที่ 2} = k[\text{HI}][\text{ICl}]$$

เนื่องจากขั้นตอนที่ 2 เป็นขั้นตอนที่ช้าที่สุด จึงเป็นปฏิกิริยาปฐมที่ช้าที่สุด ดังนั้นปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้น จึงมีอัตราปฏิกิริยาดังนี้



$$\text{อัตราปฏิกิริยารวม} = k[\text{H}_2][\text{ICl}]$$

4.8 ผลของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยาเคมี

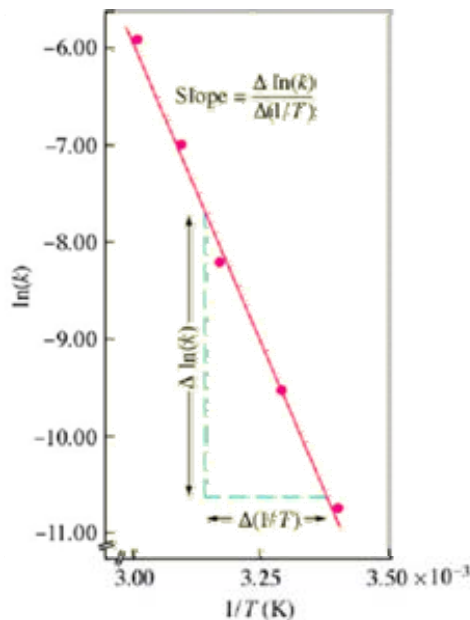
ปฏิกิริยาคายความร้อน ถ้าเพิ่มอุณหภูมิ อัตราปฏิกิริยาจะลด ถ้าลดอุณหภูมิ อัตราปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้น ส่วนปฏิกิริยาดูดความร้อน ถ้าเพิ่มอุณหภูมิอัตราปฏิกิริยาจะเพิ่ม ถ้าลดอุณหภูมิ จะทำให้อัตราปฏิกิริยาลดลง

อาร์เรเนียส (Svante Arrhenius) ได้เสนอความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่อัตรา (k) กับอุณหภูมิ ดังนี้

$$k = Ae^{-Ea/RT}$$

หรือ
$$\ln k = -\frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \ln A \quad \dots(4.9)$$

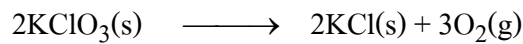
จากสมการ (4.8) k เป็นค่าคงที่อัตรา A เป็นค่าคงตัวของการปะทะ (frequency factor) Ea เป็นพลังงานกระตุ้น R เป็นค่าคงตัวของแก๊ส (8.31 จูล/โมล.เคลวิน) และ T เป็นอุณหภูมิเคลวิน ในส่วนของ $-\frac{Ea}{R}$ เป็นสัดส่วนที่แสดงจำนวนโมเลกุลที่มีระดับพลังงานมากกว่า Ea เมื่อเขียนกราฟระหว่าง $\log k$ กับ $\frac{1}{T}$ จะได้กราฟเส้นตรง มีความชันเท่ากับ $-\frac{Ea}{R}$ ดังตัวอย่างภาพที่ 4.9



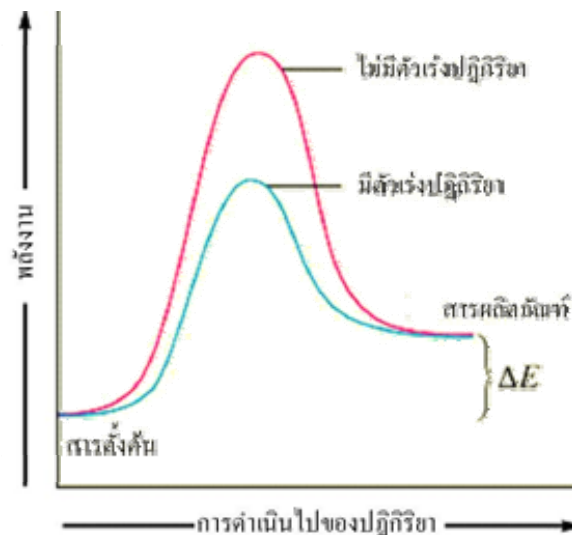
ภาพที่ 4.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln k$ กับ $\frac{1}{T}$ ที่มา (Petrucci, Harwood & Herring, 2002, p. 601)

4.9 การเร่งปฏิกิริยาเคมี

ในการเตรียมแก๊สออกซิเจนในห้องปฏิบัติการ สามารถกระทำได้โดยการเผา โพแทสเซียมคลอเรต ดังสมการ



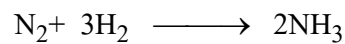
พบว่าปฏิกิริยาการสลายตัวด้วยความร้อนนี้เกิดขึ้นช้ามากถ้าไม่มีตัวเร่ง ถ้าเติม แมงกานีสไดออกไซด์ (MnO_2) ซึ่งเป็นผงสีดำลงไปเล็กน้อย จะทำให้อัตราการสลายตัวเพิ่มขึ้น สูงมาก และเมื่อปฏิกิริยาเสร็จสิ้นลงแล้วก็จะได้ MnO_2 กลับคืนมาทั้งหมด ดังนั้น MnO_2 เป็น **ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst)** ซึ่งเป็นสารที่เข้าร่วมปฏิกิริยา แล้วทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น โดย ในขณะที่เกิดปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีการเปลี่ยนแปลง แต่เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาจะได้กลับคืน มา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้สารตั้งต้นกลายเป็นสารผลิตภัณฑ์ ในหนทางที่เกิดปฏิกิริยามีที่ ระดับพลังงานกระตุ้นต่ำกว่า ทำให้จำนวนอนุภาคหรือโมเลกุลของของสารที่ระดับพลังงาน สูงกว่าพลังงานกระตุ้นมีมากขึ้น จึงทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เร็วขึ้น ดังภาพที่ 4.10



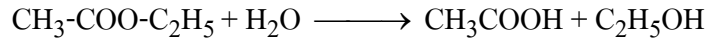
ภาพที่ 4.10 การเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานกระตุ้นเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา
ทีมา (Terrell, 2004)

การเร่งปฏิกิริยามี 3 ประเภท ขึ้นอยู่กับลักษณะของสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่ง ดังนี้

4.9.1 การเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalysis) ตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นมีสถานะต่างกัน ส่วนมากตัวเร่งปฏิกิริยามักเป็นของแข็ง ส่วนสารตั้งต้นมักเป็นของเหลวหรือแก๊ส เช่น การสังเคราะห์แอมโมเนีย ซึ่งเป็นวัตถุดิบที่สำคัญในทางอุตสาหกรรม ค้นพบโดย ฟรีตซ์ ฮาเบอร์ (Fritz Haber) ใน ค.ศ.1905 เรียกกระบวนการนี้ว่า กระบวนการฮาเบอร์ (Harber process) โดยเริ่มจากทำให้โมเลกุลของ H_2 แตกตัวและยึดติดบนผิวโลหะ ทำให้มีความว่องไวมาก แล้วเกิดการรวมตัวกับไนโตรเจน กลายเป็น NH_3 ที่อุณหภูมิ $500^\circ C$ ดังสมการ



4.9.2 การเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ (homogeneous catalysis) ตัวเร่งปฏิกิริยา สารตั้งต้น และสารผลิตภัณฑ์อยู่ในสถานะเหมือนกัน เช่น ปฏิกิริยาระหว่าง เอทิลแอซีเตต กับ น้ำ ได้กรดแอซีติก กับ เอทานอล



ปฏิกิริยานี้เกิดช้ามากถ้าไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา แต่เมื่อเติมกรดไฮโดรคลอริกลงไปจะเพิ่มอัตราปฏิกิริยาให้สูงขึ้นมาก

4.9.3 การเร่งปฏิกิริยาด้วยเอนไซม์ (enzyme catalysis) เอน (enzyme) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางชีวภาพ (biological catalyst) ซึ่งสามารถช่วยเพิ่มอัตราของปฏิกิริยาได้สูงมากแล้ว ยังมีความจำเพาะอีกด้วย โดยเอนจะเลือกทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นหรือสับสเตรต (substrate) บางชนิดเท่านั้น เนื่องจากเอนเป็นโมเลกุลโปรตีนขนาดใหญ่ จะมีตำแหน่งกัมมันต์ (active site) ที่เหมาะสมกับสับสเตรต ตามทฤษฎีแม่กุญแจ-ลูกกุญแจ (lock and key theory) โดยสามารถเขียนกลไกอย่างง่ายได้ว่า



โดย E S P เป็น เอนไซม์ สับสเตรต และสารผลิตภัณฑ์ ตามลำดับ ส่วน ES เป็นสารเอนไซม์-สับสเตรต ซึ่งสามารถจะสลายตัวต่อไป เป็นสารผลิตภัณฑ์ได้รวดเร็วกว่า

4.10 บทสรุป

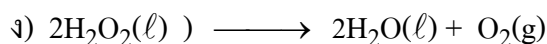
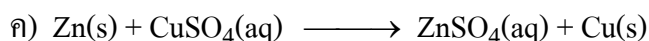
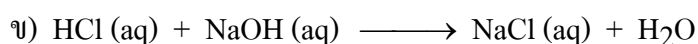
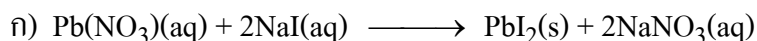
ปฏิกิริยาเคมี มีหลายชนิดได้แก่ ปฏิกิริยาการรวมตัว ปฏิกิริยาการสลายตัว ปฏิกิริยาการแทนที่ ปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยน และปฏิกิริยาสะเทิน ซึ่งสามารถเขียนแสดงการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นด้วยสมการเคมี การเกิดปฏิกิริยาเคมีสามารถอธิบายได้ด้วย ทฤษฎีการปะทะ ซึ่งพิจารณาในด้านความเหมาะสม ของการเข้าชนกันของอนุภาคของสาร และ ทฤษฎีสารเชิงซ้อนกัมมันต์ กล่าวถึงโมเลกุลที่เข้ามาชนกันนั้นจะยังคงเกาะติดกันอยู่ชั่วขณะ กลายเป็นสารที่เรียกว่า สารมัธยันตร์ ซึ่งต่อไปก็จะแตกออกเพื่อได้เป็น โมเลกุลของสารผลิตภัณฑ์ อัตราปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับความถี่ของการชนอย่างได้ผล และสัดส่วนของโมเลกุลที่อยู่ในสถานะกระตุ้น ในวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเป็นการวัดการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้นหรือสารที่เข้าทำปฏิกิริยากัน หรือสารผลิตภัณฑ์ในหนึ่งหน่วยเวลา โดยความเข้มข้นของสารตั้งต้นจะค่อย ๆ ลดลงไปในขณะที่ความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์จะเพิ่มขึ้น โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี สามารถกำหนดได้โดยใช้กฎอัตราดิฟเฟอเรนเชียล และ กฎอัตราอินทิเกรตกลไกของแต่ละปฏิกิริยาย่อยหรือขั้นตอนย่อย เรียกว่า กระบวนการปฐมหรือปฏิกิริยาปฐม เรียกการแสดงขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาย่อยว่า กลไกของปฏิกิริยา ซึ่งอัตราเร็วของปฏิกิริยารวมจะต้องไม่เร็วกว่าปฏิกิริยาปฐมที่ช้าที่สุด ผลของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยาเคมี เสนอโดย อาร์เรเนียส ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงตัวอัตรา (k) กับ อุณหภูมิ ($k = Ae^{-E_a/RT}$) และการเร่งปฏิกิริยาเคมี โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นสารที่เข้าร่วมปฏิกิริยา แล้วทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น โดยในขณะที่เกิดปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีการเปลี่ยนแปลง แต่เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาจะได้กลับคืนมา ซึ่งแบ่งเป็น 3 ชนิดคือ การเร่งปฏิกิริยาวិวิหพันธ์ การเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ และการเร่งปฏิกิริยาค้ำยเอ็น

4.11 คำถามท้ายบท

4.11.1 สมการเคมี คืออะไร มีวิธีการเขียนและการใช้สัญลักษณ์อย่างไรบ้าง

4.11.2 ปฏิกิริยาเคมีมีกี่ชนิด อะไรบ้าง จงอธิบาย

4.11.3 จงบอกถึงชนิดของปฏิกิริยาเคมีต่อไปนี้



4.11.4 ทฤษฎีการปะทะ กล่าวไว้ว่าอย่างไร

4.11.5 สารมัธยันตร์ คืออะไร เกี่ยวข้องอย่างไรกับการเกิดปฏิกิริยาเคมี

4.11.6 ปฏิกิริยาเคมีคายความร้อน และปฏิกิริยาคูดความร้อน คืออะไร

4.11.7 กฎอัตราการเกิดปฏิกิริยา และอันดับของปฏิกิริยา หมายถึงอะไร

4.11.8 กฎอัตราดิฟเฟอเรนเชียล และ กฎอัตราอินทิเกรต แตกต่างกันอย่างไรร

4.11.9 จากผลการทดลองวัดอัตราปฏิกิริยา $\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{ClO}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{FCLO}_2(\text{g})$

ดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ผลการทดลองวัดอัตราปฏิกิริยา

การทดลองครั้งที่	$[\text{F}_2(\text{g})]$	$[\text{ClO}_2]$	อัตราเริ่มต้น (M/s)
1	0.10	0.10	1.2×10^{-3}
2	0.10	0.04	4.8×10^{-3}
3	0.20	0.10	2.7×10^{-3}

ก) จงหากฎอัตราของปฏิกิริยา

ข) จงคำนวณหาค่าคงที่อัตรา (k) (ตอบ 1.2)

ค) จงคำนวณหาอัตราการเกิดปฏิกิริยา ณ ที่ $[\text{F}_2(\text{g})] = 0.01 \text{ M}$ และ

$[\text{ClO}_2] = 0.02 \text{ M}$ (ตอบ 2.4×10^{-4})

4.11.10 ทำไมอัตราเร็วของปฏิกิริยา จึงต้องขึ้นกับอัตราเร็วปฏิกิริยาปฐมที่ช้าที่สุด

4.11.11 อุณหภูมิมีผลต่อปฏิกิริยาเคมีอย่างไร จงอธิบาย

4.11.12 การเร่งปฏิกิริยาเคมี มีกี่ชนิด อะไรบ้าง จงอธิบายพร้อมยกตัวอย่างประกอบ

เอกสารอ้างอิง

- Chang, R. (1998). **Chemistry** (6th ed.). Boston: McGraw-Hill.
- Kotz, J. C. , Treichel, P. M. & Harman, P. A. (2003). **Chemistry & Chemical Reactivity** (5th ed.). New York: Thomson Learning.
- Moore, J.W. , Stanitski, C.L & Jurs, P.C. (2002). **CHEMISTRY-The Molecular Science**. Fort Worth: Harcourt college.
- Petrucci, R. H., Harwood, W. S. & Herring, F. G. (2002). **General chemistry-principles and modern applications** (8th ed.). N.J.: Prentice Hall.
- Toon, E. R., Ellis, G. L., Doyle, L. Ivanco, J. & Percival S. (1990). **Fundamental of Chemistry** (2nd ed.). Toronto: Rinehart and Winston.
- Terrell, D. J. (2004). **General Chemistry II** [Online], Available HTTP:
<http://www.warnerpacific.edu/personal/DTerrell/Homepage/CvDJT.htm>