

### จลนศาสตร์เคมี (Chemical kinetics)

การเปลี่ยนแปลงทางเคมี หรือการเกิดปฏิกิริยาเคมีอาจเกิดขึ้นได้เร็วช้าต่างๆ กัน เช่น ปฏิกิริยาการระเบิดของวัตถุระเบิดใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาไม่นานนัก ถือว่าเป็นการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่เร็วมาก ส่วนการเกิดสนิมเหล็กต้องใช้เวลาในการเกิดนานเป็นเดือนเป็นปี ถือว่าเป็นการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่ช้ามาก บางปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เร็วสามารถสังเกตเห็นได้ขณะทำการทดลอง เช่น การเกิดตะกอนสีเหลืองของ เลด(II)ไอโอไดด์( $\text{PbI}_2$ ) จากปฏิกิริยาระหว่างสารละลายเลด(II)ไนเตรต( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) กับสารละลายโพแตสเซียมไอโอไดด์( $\text{KI}$ ) การเปลี่ยนแปลงทางเคมีที่เกี่ยวข้องกับเวลาเรียกว่า **อัตราการเกิดปฏิกิริยา (reaction rate : r)** และเรียกการศึกษาที่เกี่ยวข้องกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาและกลไกของปฏิกิริยาว่า **จลนศาสตร์เคมี(Chemical kinetics)**

การเกิดปฏิกิริยาเคมี คือการที่สารตั้งต้น(Reactant) เปลี่ยนไปเป็นสารใหม่หรือสารผลิตภัณฑ์(Product) โดยปริมาณหรือความเข้มข้นของสารตั้งต้นจะลดลง แต่ปริมาณหรือความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์จะเพิ่มขึ้น



รูปที่ 1 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของปฏิกิริยา  $\text{A} \rightarrow \text{B}$



## 1. อัตราการเกิดปฏิกิริยา

อัตราการเกิดปฏิกิริยา คือการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้นหรือสารผลิตภัณฑ์ต่อหน่วยเวลา

$$\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} = \frac{\text{ปริมาณสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น}}{\text{เวลา}}$$

$$\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} = \frac{\text{ปริมาณสารตั้งต้นที่ลดลง}}{\text{เวลา}}$$

หน่วยอัตราการเกิดปฏิกิริยา ขึ้นอยู่กับหน่วยปริมาณสารและหน่วยเวลา

หน่วยปริมาณสารขึ้นอยู่กับสถานะของสาร เช่น

ของแข็ง ใช้หน่วยมวล ได้แก่ กรัม(g) กิโลกรัม(kg)

ของเหลวและแก๊ส ใช้หน่วยปริมาตร ได้แก่ ลิตร(L) ลูกบาศก์เดซิเมตร(dm<sup>3</sup>)

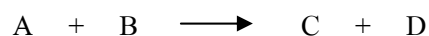
ลูกบาศก์เซนติเมตร(cm<sup>3</sup>)

สารละลาย ใช้หน่วยความเข้มข้น ได้แก่ mol/dm<sup>3</sup>

หน่วยเวลา ได้แก่ วินาที(s) นาที(min) ชั่วโมง(hr)

หน่วยอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ใช้กันมากคือ mol/dm<sup>3</sup>.s หรือ mol/s

จากความหมายของอัตราการเกิดปฏิกิริยา เมื่อพิจารณาปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้น A กับ B เกิดสารผลิตภัณฑ์ C และ D ดังสมการ



สามารถเขียนความสัมพันธ์อัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ดังนี้

$$\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา (r)} = \text{อัตราการลดลงของ A} = \frac{\text{ปริมาณสาร A ที่ลดลง}}{\text{เวลาในการเกิดปฏิกิริยา}} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

$$= \text{อัตราการลดลงของ B} = \frac{\text{ปริมาณสาร B ที่ลดลง}}{\text{เวลาในการเกิดปฏิกิริยา}} = -\frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

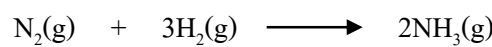
$$= \text{อัตราการเกิดสาร C} = \frac{\text{ปริมาณสาร C ที่เกิดขึ้น}}{\text{เวลาในการเกิดปฏิกิริยา}} = +\frac{\Delta[C]}{\Delta t}$$

$$= \text{อัตราการเกิดสาร D} = \frac{\text{ปริมาณสาร D ที่เกิดขึ้น}}{\text{เวลาในการเกิดปฏิกิริยา}} = +\frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$



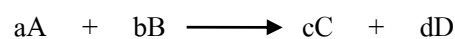
- เมื่อ  $r$  แทนอัตราการเกิดปฏิกิริยา  
 $\Delta$  แทนการเปลี่ยนแปลง  
 $[ ]$  แทนความเข้มข้นของสาร ( $\text{mol}/\text{dm}^3$ ) หรือแทนปริมาณสารเป็น mol  
 $t$  แทนเวลา  
 เครื่องหมาย + แทนการเพิ่มขึ้น และเครื่องหมาย - แทนการลดลง

สมการเคมีใดที่เลขสัมประสิทธิ์แสดงจำนวนโมลของสารตั้งต้น หรือสารผลิตภัณฑ์มีค่าไม่เท่ากันและมีค่ามากกว่า 1 การหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาในหน่วย mol/s จะต้องนำเลขสัมประสิทธิ์ของสารแต่ละตัวมาเป็นตัวหารของอัตราการเปลี่ยนแปลงนั้นด้วย ดังตัวอย่าง



$$\begin{aligned} \text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} &= \text{อัตราการลดลงของ } \text{N}_2 \\ &= 1/3 \text{ อัตราการลดลงของ } \text{H}_2 \\ &= 1/2 \text{ อัตราการเกิด } \text{NH}_3 \end{aligned}$$

กำหนดสมการทั่วไปให้ดังนี้



เมื่อ  $a$ ,  $b$ ,  $c$  และ  $d$  คือเลขสัมประสิทธิ์แสดงจำนวนโมลของสาร A, B, C และ D ตามลำดับ เขียนความสัมพันธ์อัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ดังนี้

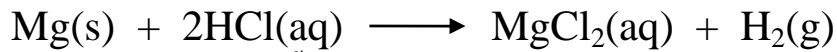
$$\begin{aligned} r &= 1/a \text{ อัตราการลดลงของสาร A} &= -1/a \frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} \\ &= 1/b \text{ อัตราการลดลงของสาร B} &= -1/b \frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t} \\ &= 1/c \text{ อัตราการเกิดสาร C} &= +1/c \frac{\Delta[\text{C}]}{\Delta t} \\ &= 1/d \text{ อัตราการเกิดสาร D} &= +1/d \frac{\Delta[\text{D}]}{\Delta t} \end{aligned}$$

**สรุป** อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเท่ากับอัตราการเปลี่ยนแปลงปริมาณเป็น โมลของสารแต่ละชนิดหารด้วยเลขสัมประสิทธิ์แสดงจำนวนโมลของสารนั้นในสมการเคมีที่ดุลแล้ว

การวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาอาจจะวัดจากปริมาณสารตั้งต้นตัวใดตัวหนึ่งที่ลดลง หรือวัดจากปริมาณสารผลิตภัณฑ์ตัวใดตัวหนึ่งที่เกิดขึ้นก็ได้ ทั้งนี้ให้คำนึงถึงความสะดวกในการวัด อาจทำได้หลายวิธีขึ้นอยู่กับลักษณะและสมบัติของปฏิกิริยานั้น เช่น ชั่งมวลของสารเมื่อเป็นของแข็ง วัด

ปริมาณเมื่อเป็นแก๊ส วัดความเข้มข้นเมื่อเป็นสารละลาย หรือหาจำนวน โมลของสารซึ่งใช้ได้กับสารทุกสถานะ

ปฏิกิริยาเคมีดังสมการ



สามารถวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยานี้ได้อย่างไรบ้าง และเขียนความสัมพันธ์ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้อย่างไร

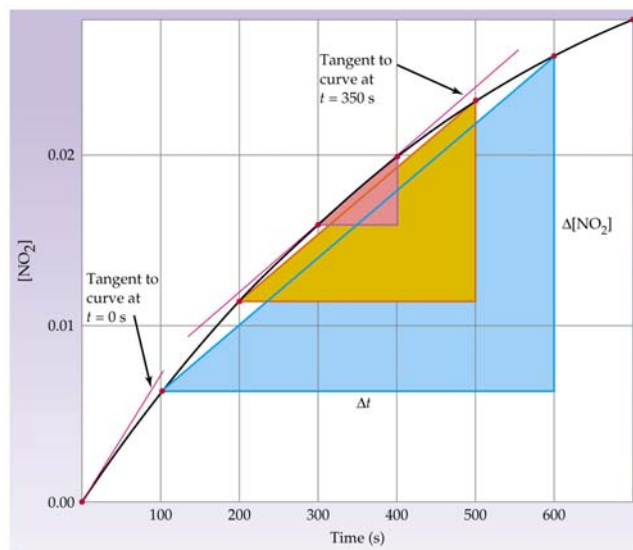
## 2. ชนิดของอัตราการเกิดปฏิกิริยา

2.1 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเฉลี่ย(Average rate) หมายถึงปริมาณของสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นทั้งหมด หรือปริมาณของสารตั้งต้นที่ลดลงทั้งหมดต่อเวลาทั้งหมดที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยานั้น

$$\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} = \frac{\text{ปริมาณสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นทั้งหมด}}{\text{เวลาทั้งหมดที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา}}$$

$$\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} = \frac{\text{ปริมาณสารตั้งต้นที่ลดลงทั้งหมด}}{\text{เวลาทั้งหมดที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา}}$$

2.2 อัตราการเกิดปฏิกิริยา ณ ขณะใดขณะหนึ่ง(Instantaneous rate) หมายถึงปริมาณสารตั้งต้นที่ลดลง ณ ขณะใดขณะหนึ่ง หรือปริมาณสารผลิตภัณฑ์ที่เพิ่มขึ้น ณ ขณะใดขณะหนึ่ง ต่อเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาในช่วงนั้น ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาชนิดนี้หาได้จากค่าความชันของกราฟเท่านั้น



รูปที่ 2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ NO<sub>2</sub> กับเวลา



อัตราการเกิดปฏิกิริยาช่วงเวลาใดก็คือความชัน(slope) ของเส้นกราฟที่ลากเชื่อมต่อระหว่างเวลาในช่วงนั้น เช่น ระหว่างช่วงเวลา 100s – 600s, ระหว่างช่วงเวลา 200s – 500s, หรืออัตราการเกิดปฏิกิริยาวินาทีที่ 350 ก็คือความชันของเส้นกราฟ ณ จุดสัมผัสที่ 350s

จากกราฟ ค่าความชัน =  $\Delta[\text{NO}_2] / \Delta t$

อัตราการเกิดปฏิกิริยาเฉลี่ยเป็นค่าที่แสดงถึงการลดลงของปริมาณสารตั้งต้น หรือการเพิ่มขึ้นของปริมาณสารผลิตภัณฑ์ตั้งแต่เริ่มต้นจนถึงสิ้นสุดต่อหนึ่งหน่วยเวลา แต่อัตราการเกิดปฏิกิริยา ณ ขณะใดขณะหนึ่งเป็นค่าที่แสดงถึงการลดลงของปริมาณสารตั้งต้น หรือการเพิ่มขึ้นของปริมาณสารผลิตภัณฑ์ ณ เวลาใดเวลาหนึ่งที่ปฏิกิริยาดำเนินอยู่ ดังนั้นในปฏิกิริยาหนึ่งจะมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาเฉลี่ยเพียงค่าเดียว แต่อัตราการเกิดปฏิกิริยา ณ ขณะใดขณะหนึ่งมีได้หลายค่า

### 3. กฎอัตราและอันดับปฏิกิริยา

**กฎอัตรา(Rate law)** คือความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นของสารตั้งต้นแต่ละตัว ซึ่งความเข้มข้นนี้บางตัวอาจมีผลมาก มากตัวอาจมีผลน้อยและบางตัวอาจไม่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาก็ได้ เรียกความสัมพันธ์นี้ว่า **Law of mass action** ซึ่งมีใจความดังนี้ “อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับสารตั้งต้นที่เข้าทำปฏิกิริยากัน”



จาก Law of mass action เขียนความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$r \propto [A]^x[B]^y$$

$$r = k[A]^x[B]^y$$

- เมื่อ  $r$  คืออัตราการเกิดปฏิกิริยา
- $k$  คือค่าคงที่อัตรา(Rate constant) ซึ่งเป็นค่าคงที่เฉพาะปฏิกิริยาหนึ่งๆ ที่อุณหภูมิคงที่ค่าหนึ่ง ค่า  $k$  นี้เรียกอีกอย่างหนึ่งว่า Specific rate constant
- $[A]$  คือความเข้มข้นของสาร A
- $[B]$  คือความเข้มข้นของสาร B
- $x, y$  คือเลขอันดับปฏิกิริยาเมื่อคิดจากสาร A และสาร B เป็นหลักตามลำดับ

และเรียกสมการ  $r = k[A]^x[B]^y$  ว่า กฎอัตรา หรือสมการอัตรา(Rate equation) เป็นสมการที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นของสารตั้งต้น กฎอัตราทำให้ทราบว่าความเข้มข้นของสารใดบ้างมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา และสารตั้งต้นที่มีผลนั้นสารใดมีผลมากกว่ากัน

**อันดับปฏิกิริยา(Order of reaction)** เป็นค่าตัวเลขใดๆ ( $x, y$ ) อาจเป็นเลขจำนวนเต็ม หรือเศษส่วนก็ได้ ซึ่งหาได้จากการทดลองหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาเมื่อเปลี่ยนความเข้มข้นของสารตั้งต้นเท่านั้น เป็นเลขที่บอกให้ทราบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้นตัวนั้น



หรือไม่ และเป็นจำนวนที่เท่าของความเข้มข้น และเรียกผลรวมของ  $x$  กับ  $y$  ว่าอันดับรวมของปฏิกิริยา(Overall order)

#### 4. ความหมายของอันดับปฏิกิริยา

จากสมการ (1.1) ถ้า  $r = k[A][B]^0$  นั่นคือ  $x=1$  และ  $y=0$  จัดเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเมื่อเทียบกับสาร A และเป็นปฏิกิริยาอันดับศูนย์เมื่อเทียบกับสาร B และอันดับรวมของปฏิกิริยาเท่ากับ 1 ( $x+y=1$ ) จากอันดับปฏิกิริยาดังกล่าว แสดงว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยานี้ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสาร A ถ้าเพิ่มความเข้มข้นของสาร A เป็น 2 เท่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้น 2 เท่าเช่นกัน แต่อัตราการเกิดปฏิกิริยานี้จะไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของสาร B ก็คือเพิ่มความเข้มข้นของสาร B ขึ้นเป็นกี่เท่าก็ตามอัตราการเกิดปฏิกิริยานี้จะคงที่ หรืออาจเขียนความสัมพันธ์ใหม่ได้ดังนี้  $r = k[A]$

ถ้า  $r = k[A][B]^2$  นั่นคือ  $x=1$  และ  $y=2$  จัดว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับ 3 (เพราะ  $x+y=3$ ) และจัดเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง เมื่อเทียบกับสาร A นั่นคือเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสาร A เป็น 2 เท่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้น 2 เท่า แต่จะเป็นปฏิกิริยาอันดับสองเมื่อเทียบกับสาร B นั่นคือถ้าเพิ่มความเข้มข้นของสาร B ขึ้นเป็น 2 เท่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้น 4 เท่า

#### ตารางที่ 1 ตัวอย่างกฎอัตราของปฏิกิริยาในสถานะแก๊ส

ปฏิกิริยา	กฎอัตรา
$2HI \longrightarrow H_2 + I_2$	$r = k[HI]^0 = k$
$2N_2O \longrightarrow 2N_2 + O_2$	$r = k[N_2O]$
$CH_3CHO \longrightarrow CH_4 + CO$	$r = k[CH_3CHO]^2$
$2NO + 2H_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$	$r = k[NO]^2[H_2]$
$2NO + Br_2 \longrightarrow 2NOBr$	$r = k[NO]^2[Br]$

ที่มา : คณะอนุกรรมการปรับปรุงหลักสูตรวิทยาศาสตร์สาขาเคมี, เคมี เล่ม 1 โรงพิมพ์ชวนพิมพ์ กรุงเทพฯ, 2548 : หน้า 275

จากตารางที่ 1 จะเห็นว่าเลขยกกำลังความเข้มข้นของสารตั้งต้นไม่ใช่เลขแสดงจำนวนโมลของสารตั้งต้นนั้น แต่บางกรณีที่ปฏิกิริยามีขั้นตอนการเกิดเพียงขั้นตอนเดียว หรือเป็นขั้นกำหนดอัตราเร็วของปฏิกิริยาอาจมีค่าเท่ากันได้(ดูเรื่องกลไกปฏิกิริยา)



### 5. การคำนวณเกี่ยวกับกฎอัตรา

ตัวอย่างที่ 1 จากปฏิกิริยา  $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$  ซึ่งเกิดที่  $25^\circ\text{C}$  ได้ผลการทดลองดังนี้

การทดลองที่	ความเข้มข้นเริ่มต้น( $\text{mol}/\text{dm}^3$ )		อัตราเริ่มต้นการเกิด $\text{NO}_2$ ( $\text{mol}/\text{dm}^3 \cdot \text{s}$ )
	NO	$\text{O}_2$	
1	0.01	0.01	0.007
2	0.01	0.02	0.014
3	0.01	0.03	0.021
4	0.02	0.03	0.084

1. จงคำนวณหาค่า  $x$ ,  $y$  และ  $k$
2. จงหากฎอัตรา และอันดับปฏิกิริยา
3. จงคำนวณหาอัตราเริ่มต้นของการเกิด  $\text{NO}_2$  ถ้าความเข้มข้นของ  $\text{NO} = 0.04 \text{ mol}/\text{dm}^3$  และ  $\text{O}_2 = 0.015 \text{ mol}/\text{dm}^3$

วิธีทำ จากสมการเคมี  $r = k[\text{NO}]^x[\text{O}_2]^y$  .....(1)

จากการทดลองที่ 3 แทนค่าในสมการ (1)

$$0.021 = k[0.01]^x[0.03]^y \quad \text{.....(2)}$$

จากการทดลองที่ 4 แทนค่าในสมการ (1)

$$0.084 = k[0.02]^x[0.03]^y \quad \text{.....(3)}$$

$$(3)/(2); \quad \frac{0.084}{0.021} = \frac{k[0.02]^x[0.03]^y}{k[0.01]^x[0.03]^y}$$

$$4 = 2^x$$

$$2^2 = 2^x$$

$$x = 2$$

จากการทดลองที่ 1 แทนค่าในสมการ (1)

$$0.007 = k[0.01]^x[0.01]^y \quad \text{.....(4)}$$

จากการทดลองที่ 2 แทนค่าในสมการ (1)

$$0.014 = k[0.01]^x[0.02]^y \quad \text{.....(5)}$$

$$(5)/(4); \quad \frac{0.014}{0.007} = \frac{k[0.01]^x[0.02]^y}{k[0.01]^x[0.01]^y}$$

$$2 = 2^y$$

$$y = 1$$

จากการทดลองที่ 1  $0.007 = k[0.01]^2[0.01]$

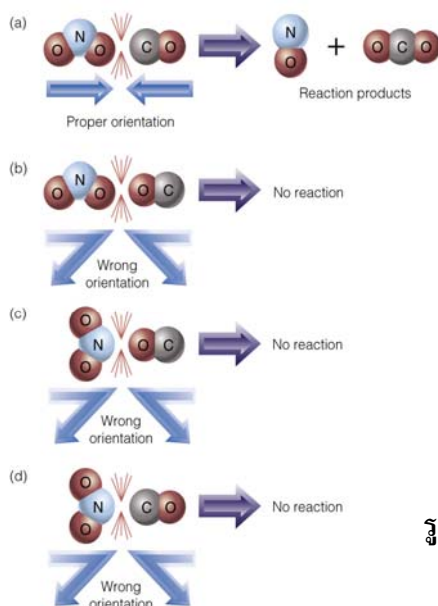
$$k = (0.007) / (0.01)^3 = 7.0 \times 10^3 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

- $x = 2, y = 1, k = 7.0 \times 10^3 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$
- กฎอัตราคือ  $r = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$
- แทนค่าในกฎอัตรา  $r = (7.0 \times 10^3)(0.04)^2(0.015)$   
 $= 0.168 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$   
 อัตราเริ่มต้นของการเกิด  $\text{NO}_2 = 0.168 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$

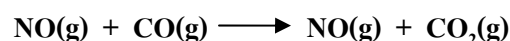
## 6. ทฤษฎีจลนศาสตร์เคมี

ทฤษฎีจลนศาสตร์เคมีเป็นทฤษฎีที่ใช้อธิบายการเกิดปฏิกิริยาเคมีของสารตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไป ได้แก่ ทฤษฎีการชน (Collision theory) และ ทฤษฎีสารเชิงซ้อนกัมมันต์ (Activated – complex theory) ทั้งสองทฤษฎีกล่าวถึงการชนอย่างมีประสิทธิภาพระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้น แต่ทฤษฎีสารเชิงซ้อนกัมมันต์กล่าวถึงรายละเอียดในขณะที่สารเข้าชนกันและการเกิดผลิตภัณฑ์

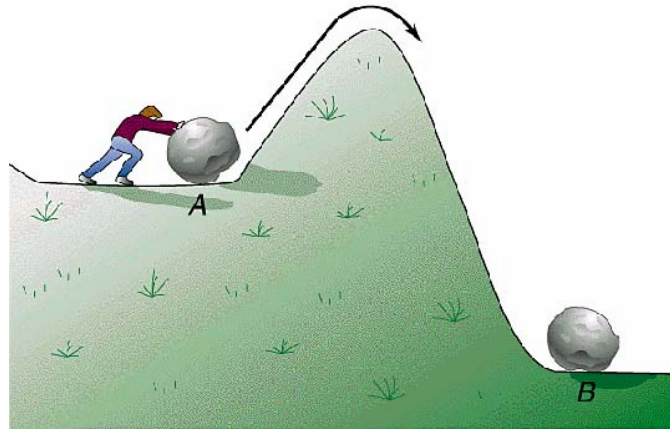
**6.1 ทฤษฎีการชน (Collision theory)** ทฤษฎีนี้ใช้อธิบายได้ดีกับสารที่มีสถานะเป็นแก๊ส มีใจความว่า ปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นได้ต่อเมื่ออนุภาคของสารตั้งต้นที่เข้าทำปฏิกิริยาจะต้องชนกันอย่างมีประสิทธิภาพ กล่าวคือ อนุภาคที่เข้าชนจะต้องมีทิศทางในการชนเหมาะสมและพลังงานรวมของอนุภาคที่เข้าชนกันจะต้องเท่ากับ หรือมากกว่าพลังงานต่ำสุดค่าหนึ่งที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ ซึ่งเรียกว่า พลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy :  $E_a$ )



รูปที่ 3 แสดงทิศทางการชนของอนุภาคของปฏิกิริยา



จากรูป จะเห็นได้ว่า (a) ทิศทางการชนเหมาะสมที่สุดที่มีโอกาสเกิดปฏิกิริยาได้ ถ้าหากมีพลังงานในการชนมากเพียงพอ ส่วน (b) (c) และ (d) ทิศทางการชนไม่เหมาะสม ถึงแม้ว่าจะมีพลังงานในการชนมากเพียงพอก็ไม่มีโอกาสเกิดปฏิกิริยา

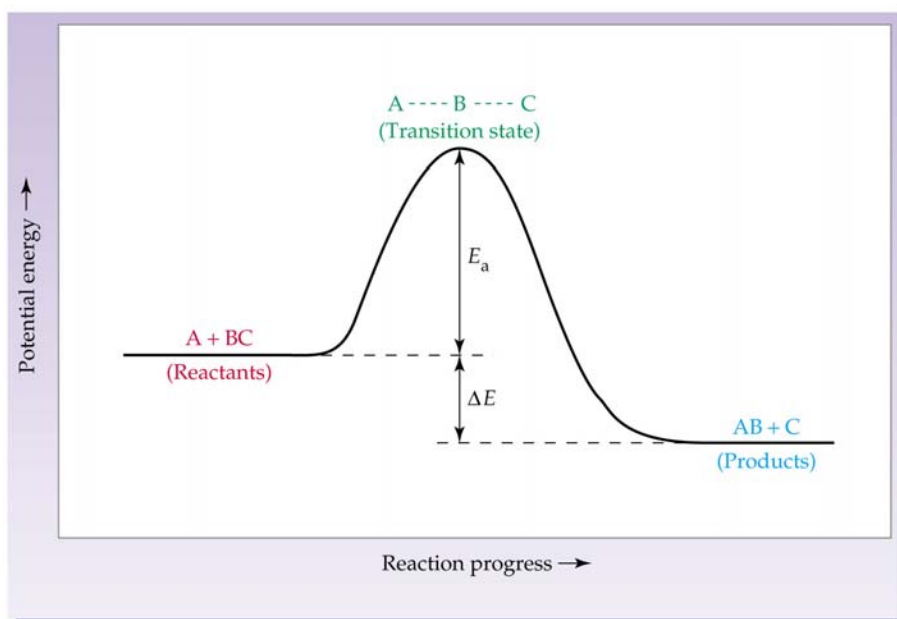


รูปที่ 4 แสดงการเปรียบเทียบพลังงานก่อกัมมันต์

พลังงานก่อกัมมันต์ หมายถึงพลังงานต่ำที่สุดที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีได้ ซึ่งอาจเปรียบเทียบการเกิดปฏิกิริยาเคมีได้กับการออกแรงผลักก้อนหินข้ามเนินเขาของชายคนหนึ่ง โดยความสูงของยอดเขาคือค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา ดังรูป ชายคนนี้จะต้องใช้พลังงานจำนวนหนึ่งในการออกแรงผลักก้อนหินจากจุด A ให้ไปอยู่ในตำแหน่งยอดเขา ซึ่งเป็นพลังงานขั้นต่ำที่สุด ต่อจากนั้นชายคนนี้ก็ไม่ต้องออกแรงผลักแล้ว หินก้อนนี้ก็จะหล่นมาอยู่ที่ตำแหน่ง B ได้

**6.2 ทฤษฎีสารเชิงซ้อนกัมมันต์ (Activated – complex theory)** ทฤษฎีนี้เรียกอีกชื่อหนึ่งว่า ทฤษฎีสถานะแทรนซิชัน (Transition state theory) เป็นทฤษฎีที่อธิบายขยายความทฤษฎีการชนให้ละเอียดขึ้น ทฤษฎีนี้กล่าวถึงการชนอย่างมีประสิทธิภาพของสารตั้งต้นว่า เมื่ออนุภาคของสารตั้งต้นชนกันแล้วจะเกิดสารที่ไม่เสถียรและมีพลังงานสูง เรียกว่าสารเชิงซ้อนกัมมันต์ (Activated complex) สารนี้อยู่ในสมดุลกับสารตั้งต้นและจะสลายไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ต่อไป การที่สารเชิงซ้อนกัมมันต์มีพลังงานสูงและไม่เสถียร เพราะมีพันธะเคมีที่เริ่มสลายของสารตั้งต้นและพันธะเคมีของสารผลิตภัณฑ์ที่เริ่มสร้างขึ้นระหว่างอะตอมที่เหมาะสม สถานะนี้จึงมีพันธะที่ไม่อยู่ตัวและมีพลังงานค่อนข้างสูง เรียกว่าสถานะแทรนซิชัน จนกระทั่งเมื่อพันธะเก่าสลายหมดและเกิดพันธะใหม่ที่สมบูรณ์เป็นผลิตภัณฑ์ที่เสถียรและระดับพลังงานลดต่ำลง ความแตกต่างระหว่างพลังงานของสถานะแทรนซิชันกับพลังงานของสารตั้งต้นอาจเทียบได้กับพลังงานก่อกัมมันต์นั่นเอง

อย่างไรก็ตามสารเชิงซ้อนกัมมันต์ที่เกิดขึ้นเป็นโมเลกุลที่นักวิทยาศาสตร์จินตนาการขึ้นมา ซึ่งเป็นสารที่เกิดขึ้นจริงไม่ยังไม่สามารถตรวจสอบได้ ดังนั้นทฤษฎีนี้จึงเป็นเพียงแบบจำลองทางทฤษฎีเท่านั้น

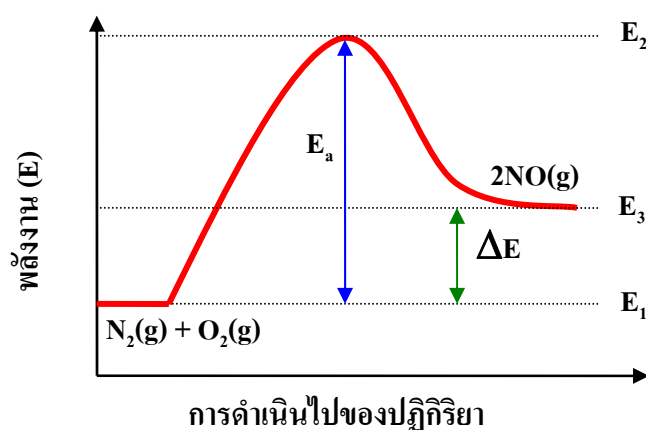


รูปที่ 5 แสดงการเปลี่ยนแปลงพลังงานของปฏิกิริยา  $A + BC \longrightarrow AB + C$

จากรูป สารตั้งต้น A และ BC ชนกันแล้วเปลี่ยนสารเชิงซ้อนกัมมันต์ (A---B---C) และในที่สุดได้เป็นสารผลิตภัณฑ์ AB และ C โดยมีพลังงานก่อกัมมันต์ =  $E_a$  และพลังงานของปฏิกิริยาคือ  $\Delta E$

### 7. พลังงานกับการดำเนินไปของปฏิกิริยา

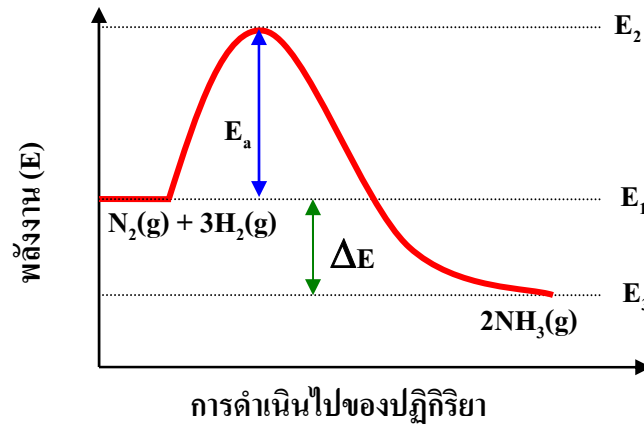
การเปลี่ยนแปลงทางเคมีหรือการเกิดปฏิกิริยาเคมีจะมีการเปลี่ยนแปลงพลังงานควบคู่กันไป ซึ่งบางปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาคูดพลังงานหรือดูดความร้อน (Endothermic reaction) และบางปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาคายพลังงานหรือคายความร้อน (Exothermic reaction) ดังรูป



รูปที่ 6 แสดงปฏิกิริยาคูดความร้อนของปฏิกิริยา  $N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO(g)$

จากรูปที่ 6 เป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน สารตั้งต้น ( $N_2 + O_2$ ) มีพลังงาน  $E_1$  สารผลิตภัณฑ์ ( $NO_2$ ) มีพลังงาน  $E_3$  พลังงานของสารผลิตภัณฑ์ สูงกว่าพลังงานของสารตั้งต้น จึงเป็นปฏิกิริยา

ดูความร้อน และพลังงานที่ดูเข้าไปมีค่าเท่ากับ  $\Delta E$  หรือเท่ากับ  $E_3 - E_1$  ( $\Delta E$  มีเครื่องหมายเป็นบวก) และ  $E_a$  คือพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยานี้มีค่าเท่ากับ  $E_2 - E_1$



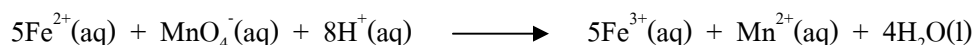
รูปที่ 7 แสดงปฏิกิริยาคายความร้อนของปฏิกิริยา  $N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$

จากรูปที่ 7 เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน สารตั้งต้น ( $N_2 + H_2$ ) มีพลังงาน  $E_1$  สารผลิตภัณฑ์ ( $NH_3$ ) มีพลังงาน  $E_3$  พลังงานของสารตั้งต้น สูงกว่าพลังงานของสารผลิตภัณฑ์ จึงเป็นปฏิกิริยาคายพลังงาน และพลังงานที่คายออกมีค่าเท่ากับ  $\Delta E$  หรือเท่ากับ  $E_3 - E_1$  ( $\Delta E$  มีเครื่องหมายเป็นลบ) และ  $E_a$  คือพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยานี้มีค่าเท่ากับ  $E_2 - E_1$

จะเห็นได้ว่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา ( $E_a$ ) กับพลังงานของปฏิกิริยา ( $\Delta E$ ) ไม่ใช่พลังงานเดียวกัน

## 8. กลไกของปฏิกิริยา (Reaction mechanism)

ปฏิกิริยาเคมีบางปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ง่าย อนุภาคของสารตั้งต้นชนกันเพียงครั้งเดียวก็เกิดปฏิกิริยาได้ แต่ปฏิกิริยาเคมีส่วนมากไม่ได้เกิดจากการที่อนุภาคของสารตั้งต้นชนกันครั้งเดียว เช่น



จากสมการ สารตั้งต้นประกอบด้วย  $Fe^{2+}$  5 mol,  $MnO_4^-$  1 mol และ  $H^+$  8 mol รวมทั้งหมด 14 mol ถ้าปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นโดยการชนกันครั้งเดียว ไอออนทั้ง 14 mol ของสารตั้งต้นจะต้องมาชนพร้อมๆ กันในเวลาเดียวกัน ซึ่งโอกาสที่จะเกิดเช่นนี้น้อยมากจนเราไม่สามารถวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ แต่ความเป็นจริงเราสามารถวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยานี้ได้ แสดงว่าปฏิกิริยานี้ไม่ได้ดำเนินไปเพียงขั้นตอนเดียว แต่จะต้องดำเนินไปหลายขั้นตอนต่อเนื่องกันไปเป็นขั้นย่อยๆ เราเรียกลำดับขั้นย่อยของปฏิกิริยานี้ว่า **กลไกของปฏิกิริยา** และเรียกสมการย่อยแต่ละสมการนั้นว่า **กระบวนการปฐม** (Elementary process) หรือปฏิกิริยาปฐม (Elementary reaction)

กระบวนการปฐมเป็นกระบวนการที่แสดงการชนกันของโมเลกุลโดยตรง ดังนั้นเราสามารถเขียนกฎอัตราของปฏิกิริยาโดยนำเลขสัมประสิทธิ์แสดงจำนวนโมลของสารตั้งต้นแต่ละสารในสมการ



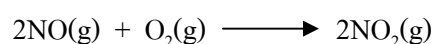
เคมีนั้นมาเขียนเป็นอันดับของปฏิกิริยาได้ทันที กระบวนการปฏิกิริยาจำแนกตามจำนวนโมเลกุลของสารตั้งต้นที่เข้าชนกัน ได้ดังนี้

1. กระบวนการหนึ่งโมเลกุล (Unimolecular process) คือกระบวนการที่มีสารตั้งต้นเพียงโมเลกุลเดียว เช่น  $\text{N}_2\text{O}_4 \longrightarrow 2\text{NO}_2$  กฎอัตราของปฏิกิริยานี้คือ  $r = k[\text{N}_2\text{O}_4]$
2. กระบวนการสองโมเลกุล (Bimolecular process) คือกระบวนการที่มีสารตั้งต้น 2 โมเลกุลเข้าชนกันในขณะเดียวกัน เช่น  $\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{NO}_3$  กฎอัตราของปฏิกิริยานี้คือ  $r = k[\text{NO}][\text{O}_2]$
3. กระบวนการสามโมเลกุล (Termolecular process) คือกระบวนการที่มีสารตั้งต้น 3 โมเลกุลเข้าชนกันในขณะเดียวกัน เช่น  $2\text{NO} + \text{Br}_2 \longrightarrow 2\text{NOBr}$  กระบวนการแบบนี้เกิดขึ้นได้ยากกว่ากระบวนการหนึ่งโมเลกุล และกระบวนการสองโมเลกุลมาก เพราะโอกาสที่สารตั้งต้น 3 โมเลกุลมาชนกันพร้อม ๆ กันนั้นเป็นไปได้ยาก กฎอัตราของปฏิกิริยานี้คือ  $r = k[\text{NO}]^2[\text{Br}]$

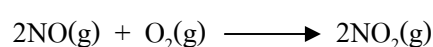
สำหรับปฏิกิริยาต่างๆ ไปที่ไม่ใช่กระบวนการปฏิกิริยาจะเขียนกฎอัตราโดยใช้เลขสัมประสิทธิ์แสดงจำนวนโมลและไม่ได้ทำการทดลองไม่ได้

กลไกของปฏิกิริยาได้จากการคาดเดา แต่ผลจากการเดานี้ต้องสอดคล้องกับผลการทดลองด้วย หลังจากการเดากลไกของปฏิกิริยาแล้วจะต้องเขียนกฎอัตราของปฏิกิริยานั้น แล้วเปรียบเทียบกับกฎอัตราที่ได้จากการทดลอง ถ้ากฎอัตราที่ได้จากกลไกแตกต่างจากกฎอัตราที่ได้จากการทดลอง ถือว่ากลไกนั้นผิด แต่ถ้ากฎอัตราที่ได้จากกลไกเหมือนกับกฎอัตราที่ได้จากการทดลอง ถือว่ากลไกนั้นใช้ได้ แต่อาจบอกไม่ได้ว่าถูกต้องหรือไม่ เพราะอาจจะพบว่ากลไกที่แตกต่างกันอาจนำไปสู่กฎอัตราที่เหมือนกันได้

สำหรับปฏิกิริยาที่มีกลไกการเกิดขึ้นตอนเดียวการตรวจสอบว่ากลไกนั้นใช้ได้หรือไม่ ให้เขียนกฎอัตราจากกลไกแล้วนำไปเปรียบเทียบกับกฎอัตราจากการทดลอง แต่ถ้ากลไกของปฏิกิริยาประกอบด้วยกระบวนการปฏิกิริยาหลายขั้น เราอาจหากฎอัตราได้โดยคิดจาก **ขั้นกำหนดอัตรา** (Rate-determining - step) หมายถึงขั้นที่ช้าที่สุดของกลไก โดยถือว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยารวมขึ้นอยู่กับอัตราการเกิดของกระบวนการปฏิกิริยาขั้นที่ช้าที่สุด วิธีการคือเลือกกระบวนการปฏิกิริยาขั้นใดขั้นหนึ่งเป็นขั้นกำหนดอัตราแล้วใช้กฎอัตราของขั้นตอนนี้เพียงขั้นตอนเดียว เช่น



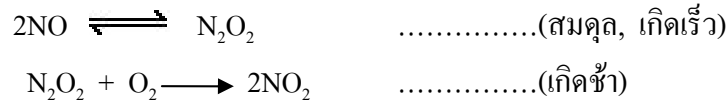
ปฏิกิริยาตามสมการมีกฎอัตราที่ได้จากการทดลองคือ  $r = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$  ซึ่งเป็นปฏิกิริยาอันดับสองเมื่อเทียบกับ  $\text{NO}_2$  และเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเมื่อเทียบกับ  $\text{O}_2$  และปฏิกิริยารวมเป็นอันดับสาม กลไกของปฏิกิริยาที่เป็นไปได้แบบหนึ่งคือ กลไกขั้นตอนเดียวที่มีกระบวนการปฏิกิริยาแบบสามโมเลกุลดังสมการ



ซึ่งเมื่อเขียนกฎอัตราจะได้เหมือนกฎอัตราจากการทดลอง แสดงว่ากลไกขั้นตอนเดียวมีโอกาสเป็น



ไปได้ แต่การเกิดขึ้นค่อนข้างยากเพราะสารตั้งต้นทั้งสองจะต้องชนพร้อมกัน 3 โมเลกุล กลไกที่ประกอบด้วยกระบวนการสองโมเลกุลหรือหนึ่งโมเลกุลจึงเป็นที่นิยมมากกว่า เช่น



โมเลกุลของ  $\text{N}_2\text{O}_2$  เกิดขึ้นในขั้นแรกของกระบวนการปฏิกิริยา และถูกใช้ไปในกระบวนการปฏิกิริยาขั้นที่สอง เราเรียกลักษณะแบบนี้ว่า สารมัธยันตร์ (Intermediate) หมายถึงสารที่เกิดขึ้นในระหว่างที่ปฏิกิริยาดำเนินไป แต่จะไม่ปรากฏสารนี้ในสมการรวมของปฏิกิริยา กระบวนการปฏิกิริยาขั้นที่สองจึงเป็นขั้นกำหนดอัตรา เขียนกฎอัตราได้ดังนี้

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

เนื่องจาก  $\text{N}_2\text{O}_2$  เป็นสารมัธยันตร์จะต้องไม่มี  $[\text{N}_2\text{O}_2]$  ปรากฏอยู่ในกฎอัตรา ดังนั้นจึงต้องเปลี่ยน  $[\text{N}_2\text{O}_2]$  ให้อยู่ในรูปความเข้มข้นของสารตั้งต้นจากสมดุลในขั้นแรก ดังนี้

$$K = \frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2}$$

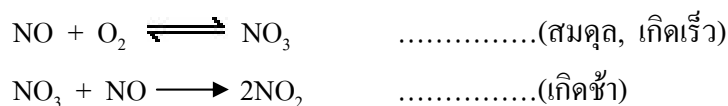
$$[\text{N}_2\text{O}_2] = K[\text{NO}]^2$$

แทนค่า  $[\text{N}_2\text{O}_2]$  ลงใน  $r = k[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2]$  ได้ดังนี้

$$r = k \cdot K[\text{NO}]^2[\text{O}_2] = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

ซึ่งก็คือกฎอัตราที่ได้จากการทดลองนั่นเอง แสดงว่ากลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบนี้ก็ใช้ได้กับปฏิกิริยานี้เช่นกัน และน่าจะมีโอกาสเป็นไปได้มากกว่ากรณีที่มีกลไกเพียงขั้นตอนเดียว

อีกกลไกหนึ่งที่น่าจะเป็นไปได้เช่นกัน คือ



กฎอัตราของกลไกนี้คือ  $r = k[\text{NO}_3][\text{NO}]$

แต่  $\text{NO}_3$  คือสารมัธยันตร์ จึงต้องเปลี่ยน  $[\text{NO}_3]$  ไปเป็นความเข้มข้นของสารตั้งต้นในขั้นตอนแรก

$$K = \frac{[\text{NO}_3]}{[\text{NO}][\text{O}_2]}$$

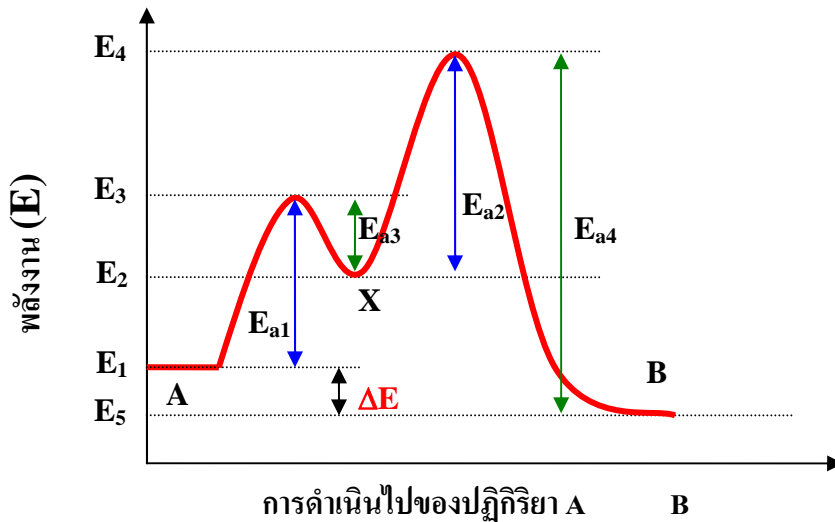
$$[\text{NO}_3] = K[\text{NO}][\text{O}_2]$$

แทนค่า  $[\text{NO}_3]$  ลงใน  $r = k[\text{NO}_3][\text{NO}]$  ได้ดังนี้

$$r = k \cdot K[\text{NO}]^2[\text{O}_2] = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

สรุปได้ว่า กลไกที่ต่างกันอาจนำไปสู่กฎอัตราที่เหมือนกันได้ ดังนั้นการที่กลไกหนึ่งให้กฎอัตราที่ถูกต้องไม่ได้หมายความว่ากลไกนั้นถูกต้องเสมอไป

### 9. พลังงานกับปฏิกิริยาเคมีที่มีหลายขั้นตอน



รูปที่ 8 แสดงการเปลี่ยนแปลงพลังงานของปฏิกิริยาเคมีหลายขั้นตอน

จากรูปที่ 8 ปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลงจากสาร A ไปเป็นสาร B เป็นปฏิกิริยาคายพลังงานโดยมีขั้นตอนการเกิด 2 ขั้นตอน ขั้นตอนแรกสาร A เปลี่ยนไปเป็นสาร X ขั้นตอนนี้มีพลังงานก่อกัมมันต์เท่ากับ  $E_{a1}(E_3 - E_1)$  ส่วน  $E_{a3}$  คือพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาย้อนกลับสาร X เปลี่ยนไปเป็นสาร A ขั้นที่สองสาร X เปลี่ยนไปเป็นสาร B มีพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาเท่ากับ  $E_{a2}(E_4 - E_2)$  ส่วน  $E_{a4}$  คือพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาย้อนกลับสาร B เปลี่ยนไปเป็นสาร X

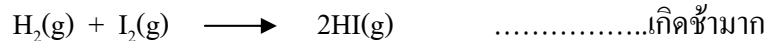
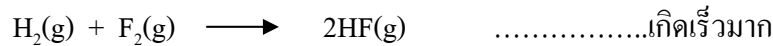
ขั้นที่ 1 เกิดปฏิกิริยาได้เร็วกว่าขั้นที่ 2 เพราะพลังงานก่อกัมมันต์ของขั้นที่ 1 ต่ำกว่าขั้นที่ 2 ดังนั้นขั้นที่ 1 จึงเป็นขั้นกำหนดอัตราของปฏิกิริยานี้ นอกจากนี้ขั้นที่ 1 ยังเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับได้เนื่องจากพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาย้อนกลับ

$X \longrightarrow A$  ( $E_{a3} = E_3 - E_2$ ) มีค่าน้อยกว่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาไปข้างหน้า  $X \longrightarrow B$  ( $E_{a2} = E_4 - E_2$ ) ทำให้เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับได้เร็วกว่าไปข้างหน้า ดังนั้นขั้นที่ 1 จึงเป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ ส่วนขั้นที่ 2 เกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าเพียงอย่างเดียวเท่านั้น เพราะพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาไปข้างหน้า  $X \longrightarrow B$  ( $E_{a2} = E_4 - E_2$ ) มีค่าน้อยกว่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาย้อนกลับ  $B \longrightarrow X$  ( $E_{a4} = E_4 - E_5$ ) และปฏิกิริยามีการเปลี่ยนพลังงานแบบคายพลังงาน โดยพลังงานที่คายออกมามีค่าเท่ากับ  $\Delta E (E_1 - E_5)$  กลไกของปฏิกิริยาเขียนได้ดังนี้



## 10. ปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

**10.1 ธรรมชาติของสารตั้งต้น** สารแต่ละชนิดมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีไม่เท่ากัน การเปลี่ยนชนิดของสารที่เข้าทำปฏิกิริยาจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนไป เช่น ที่อุณหภูมิห้อง แก๊ส  $H_2$  ทำปฏิกิริยากับแก๊ส  $F_2$  ได้รวดเร็วและรุนแรงมากถึงขั้นระเบิดได้ แต่ที่สภาวะเดียวกันนี้แก๊ส  $H_2$  ทำปฏิกิริยากับแก๊ส  $I_2$  ได้ช้ามากจนสังเกตไม่เห็นการเปลี่ยนแปลง



สารบางชนิดมีหลายอัญรูป แต่ละอัญรูปมีความว่องไวในปฏิกิริยาต่างกัน เช่น ฟอสฟอรัสขาวจะลุกไหม้ติดไฟได้ในอากาศ แต่ฟอสฟอรัสแดงและฟอสฟอรัสดำเสถียรในอากาศ



รูปที่ 9 ฟอสฟอรัสขาว(a) และฟอสฟอรัสแดง (b)

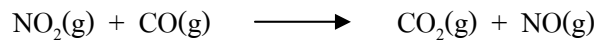
**10.2 ความเข้มข้นของสารตั้งต้น** ปฏิกิริยาเคมีส่วนใหญ่อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่เข้าทำปฏิกิริยา สำหรับปฏิกิริยาที่มีสารตั้งต้นมากกว่าหนึ่งชนิด อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีอาจขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้นสารใดสารหนึ่ง หรือทุกสาร หรือไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของทุกสารก็ได้

การที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา สามารถใช้ทฤษฎีการชนอธิบายได้ว่า เมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่เข้าทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ทำให้จำนวนอนุภาคเพิ่มขึ้น โอกาสที่อนุภาคของสารตั้งต้นชนกันก็มีมากขึ้น และเมื่ออนุภาคเพิ่มขึ้นจำนวนอนุภาคที่มีพลังงานสูงก็เพิ่มมากขึ้นด้วย โอกาสที่อนุภาคของสารชนกันแล้วเกิดปฏิกิริยาได้ก็มีมากขึ้น ดังนั้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้นปฏิกิริยาเคมีจึงเกิดเร็วขึ้น ในทางตรงข้ามถ้าลดความเข้มข้นของสารตั้งต้นปฏิกิริยาเคมีก็จะเกิดช้าลง

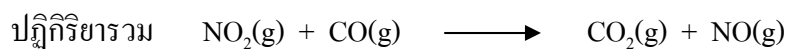
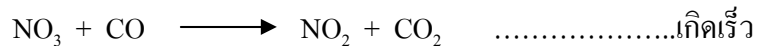
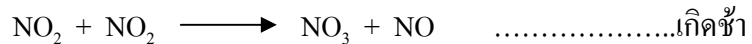
กรณีที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นไม่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี เพราะปฏิกิริยานั้นมีขั้นตอนการเกิดหลายขั้นตอน ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับขั้นช้าที่สุดในขั้นตอนดังกล่าวสารที่



เปลี่ยนความเข้มข้นอาจไม่ใช่สารตั้งต้นของปฏิกิริยาขั้นตอนนั้นก็ได้ จึงทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาไม่เปลี่ยน เช่น

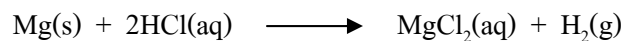


อัตราการเกิดปฏิกิริยานี้ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของแก๊ส NO แต่ไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของแก๊ส CO โดยมีกฎอัตราจากการทดลองดังนี้  $r = k[\text{NO}]^2$  ทั้งนี้เพราะปฏิกิริยาเกิดขึ้น 2 ขั้นตอนและขั้นตอนที่ช้าที่สุดซึ่งเป็นขั้นกำหนดอัตราไม่มีแก๊ส CO เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา



### 10.3 พื้นที่ผิวของสารตั้งต้น ปฏิกิริยาเคมีที่พื้นที่ผิวมีผลจะเกิดขึ้นกับปฏิกิริยาเนื้อผสม

(Heterogeneous reaction) และปฏิกิริยาเนื้อผสมนั้นต้องมีสารตั้งต้นที่เป็นของแข็งทำปฏิกิริยากับแก๊ส หรือทำปฏิกิริยากับของเหลวก็ได้ เช่น



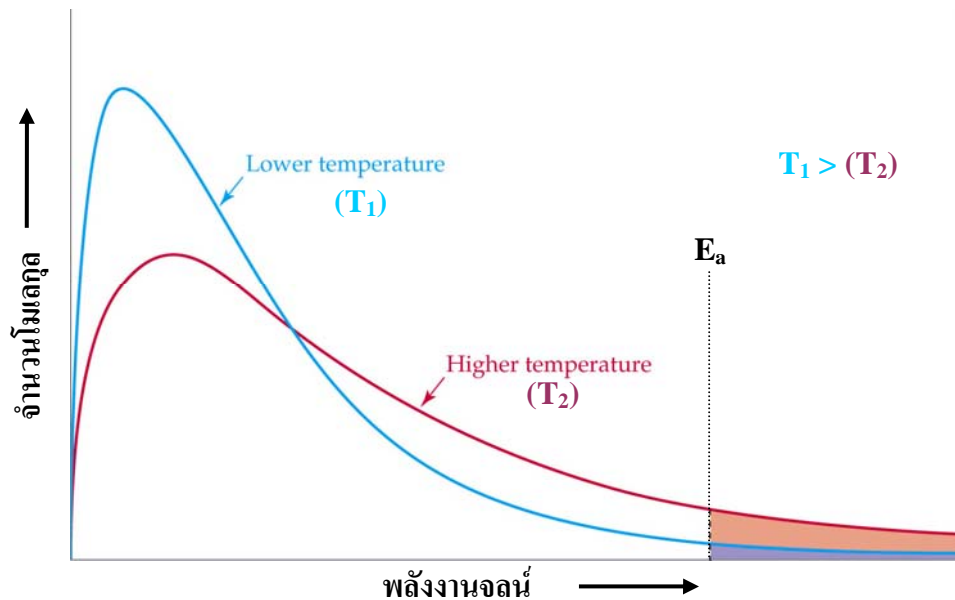
ปฏิกิริยาระหว่างโลหะ Mg กับสารละลายกรด HCl อัตราการเกิดปฏิกิริยานี้ นอกจากจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายกรด HCl แล้ว ยังขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวสัมผัสของโลหะ Mg อีกด้วย กล่าวคือ ถ้าพื้นที่ผิวของโลหะ Mg มากอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเร็ว และถ้าพื้นที่ผิวสัมผัสน้อยอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะช้า ที่เป็นเช่นนี้เพราะ เมื่อพื้นที่ผิวของสารตั้งต้นที่เป็นของแข็งมากทำให้อนุภาคของสารตั้งต้นชนกันด้วยความถี่สูงทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้น แต่ถ้าพื้นที่ผิวของสารตั้งต้นน้อย อนุภาคของสารตั้งต้นชนกันด้วยความถี่ต่ำทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาช้าลง

### 10.4 ความดัน ปฏิกิริยาเคมีที่มีสารตั้งต้นอย่างน้อย 1 สารอยู่ในสถานะแก๊สการเปลี่ยนแปลงความดันของแก๊สโดยการเปลี่ยนแปลงปริมาตร จะมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

การเพิ่มความดันโดยการลดปริมาตรของแก๊ส นอกจากความดันของแก๊สเพิ่มขึ้นแล้ว ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่อยู่ในสถานะแก๊สเพิ่มขึ้นด้วย เพราะโมเลกุลของแก๊สมายู่ชิดกันมาก จึงทำให้อนุภาคของแก๊สชนกันมากขึ้นมีผลทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้น แต่การเพิ่มปริมาตรของแก๊สมีผลทำให้ความดันของแก๊สลดลง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นในสถานะแก๊สลดลงด้วย เพราะ โมเลกุลของแก๊สอยู่ห่างกัน ทำให้อนุภาคของแก๊สชนกันน้อยลงจึงมีผลทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาช้าลง

### 10.5 อุณหภูมิ ปฏิกิริยาโดยทั่วไปจะมีอัตราการเกิดเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ และอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงเมื่อลดอุณหภูมิ ที่เป็นเช่นนี้เพราะเมื่อเพิ่มอุณหภูมิมูลค่าของโมเลกุลของแก๊สจะเพิ่มขึ้น(ทฤษฎีจลน์ของแก๊ส) ทำให้โมเลกุลมีพลังงานจลน์สูงขึ้น ดังนั้นอนุภาคของสารตั้งต้นจึงเคลื่อนที่เร็วขึ้นมีโอกาสที่อนุภาคชนกันมากขึ้นปฏิกิริยาเคมีจึงเกิดเร็วขึ้น นอกจากนี้การเพิ่มอุณหภูมิยังทำให้จำนวนโมเลกุลของแก๊สที่มีพลังงานจลน์สูงเพิ่มมากขึ้นด้วย จึงทำให้เมื่อเกิดการชนโมเลกุลที่มี

พลังงานจลน์เท่ากับหรือสูงกว่าพลังงานก่อกัมมันต์มีจำนวนมากขึ้น โอกาสที่ทำให้ปฏิกิริยาเคมีเกิดเร็วมีมากขึ้น



รูปที่ 10 แสดงการกระจายพลังงานจลน์ของโมเลกุลของแก๊สที่อุณหภูมิ  $T_1$  และ  $T_2$

จากกราฟการกระจายพลังงานจลน์ของโมเลกุลจะเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิสูง ( $T_2$ ) จำนวนโมเลกุลที่มีพลังงานสูงกว่าพลังงานก่อกัมมันต์ ( $E_a$ ) มีจำนวนมากกว่าที่อุณหภูมิต่ำ ( $T_1$ ) แสดงว่าเมื่ออุณหภูมิสูงโมเลกุลจะเคลื่อนที่เร็วและเกิดการชนที่มีประสิทธิภาพได้มากกว่าทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วกว่า

เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจึงอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะสูงขึ้นและเมื่อลดอุณหภูมิอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะลดลง ตามทฤษฎีจลน์เมื่อเพิ่มอุณหภูมิโมเลกุลของแก๊สจะเคลื่อนที่ด้วยอัตราเร็วเพิ่มขึ้น การชนกันต่อหนึ่งหน่วยเวลามีโอกาสมากขึ้นเป็นผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น

สวีเนต อาอกุสต์ อาร์เรเนียส(Svante August Arrhenius) ได้เสนอสมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับอุณหภูมิ ดังนี้

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

สมการดังกล่าวนี้เรียกว่า สมการอาร์เรเนียส(Arrhenius Equation) เมื่อ

$k$  คือค่าคงที่อัตรา(rate constant) ค่านี้ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ

$E_a$  คือพลังงานก่อกัมมันต์(kJ/mol)

$R$  คือค่าคงที่ของแก๊ส มีค่า = 8.314 J/mol.K

$T$  คืออุณหภูมิเคลวิน(K)

$A$  คือแฟกเตอร์ความถี่(frequency factor) เป็นค่าที่เกี่ยวข้องกับความถี่การชนกันของโมเลกุลทั้งหมดของสารตั้งต้น  $A$  เป็นค่าเฉพาะ



สำหรับปฏิกิริยาหนึ่งๆ

จากสมการ  $k = Ae^{-E_a/RT}$  เมื่อทำให้เป็นสมการเส้นตรงโดยใส่  $\log$  จะได้ดังนี้

$$\log k = \log A - E_a / 2.303RT \quad \dots\dots\dots(1)$$

โดยมีค่าความชัน(slope) =  $-E_a / 2.303RT$

จากสมการที่(1) เมื่อเปลี่ยนอุณหภูมิจาก  $T_1$  เป็น  $T_2$  ค่า  $k$  เปลี่ยนจาก  $k_1$  เป็น  $k_2$  เนื่องจากค่า  $k$  ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ เขียนความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$\log k_1 = \log A - E_a / 2.303RT_1 \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$\log k_2 = \log A - E_a / 2.303RT_2 \quad \dots\dots\dots(3)$$

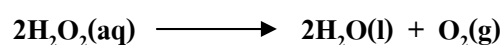
$$\begin{aligned} \text{สมการ (3) - (2)} \quad \log k_2 - \log k_1 &= (\log A - E_a / 2.303RT_2) - (\log A - E_a / 2.303RT_1) \\ &= E_a / 2.303RT_1 - E_a / 2.303RT_2 \\ &= (E_a / 2.303R) (1/T_1 - 1/T_2) \\ \text{Log } k_2/k_1 &= (E_a / 2.303R) \{(T_2 - T_1)/T_1T_2\} \end{aligned}$$

### 10.6 ตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวหน่วงปฏิกิริยา

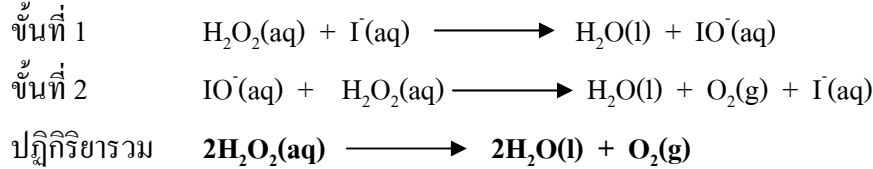
ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) คือสารที่เปลี่ยนความเร็วของปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีอย่างถาวรในปฏิกิริยา เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยากลับคืนมา ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทั่วไปแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ

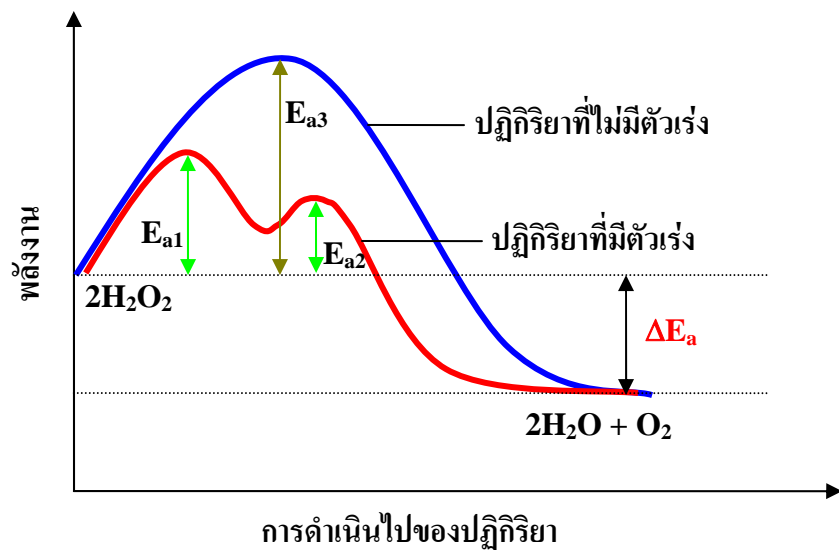
1. ตัวเร่งปฏิกิริยาเนื้อเดียว หรือตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst) หมายถึง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาคเหมือนกับสารตั้งต้น เช่น การใช้  $I^-(aq)$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของ  $H_2O_2(aq)$

เมื่อไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา กลไกของปฏิกิริยามีขั้นตอนเดียว ดังนี้

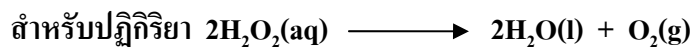


เมื่อมี  $I^-(aq)$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา กลไกของปฏิกิริยาเกิดขึ้น 2 ขั้นตอน ดังนี้



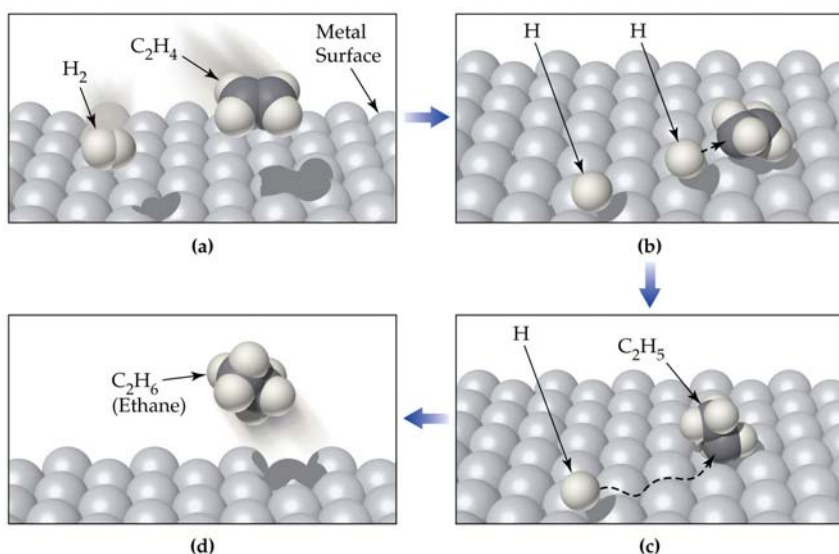


รูปที่ 11 กราฟแสดงการดำเนินไปของปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา



จากกราฟ  $E_{a1}$  คือพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาขั้นที่ 1 ,  $E_{a2}$  คือพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาขั้นที่ 2 ,  $E_{a3}$  คือพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา และ  $E_a$  คือพลังงานของปฏิกิริยา

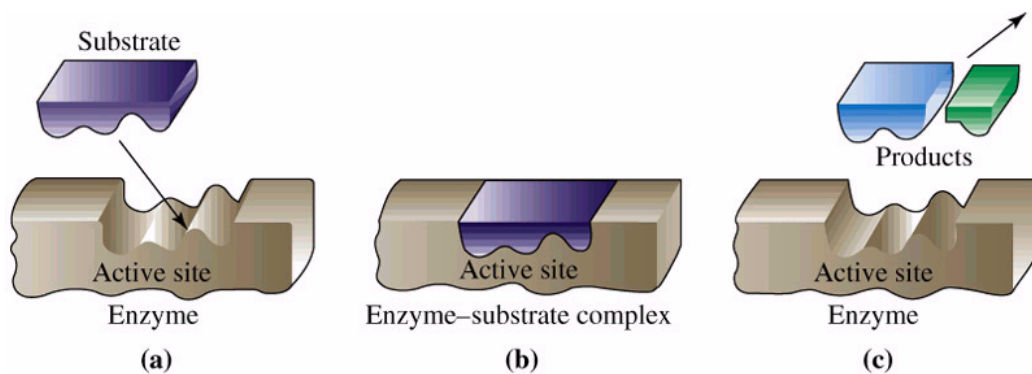
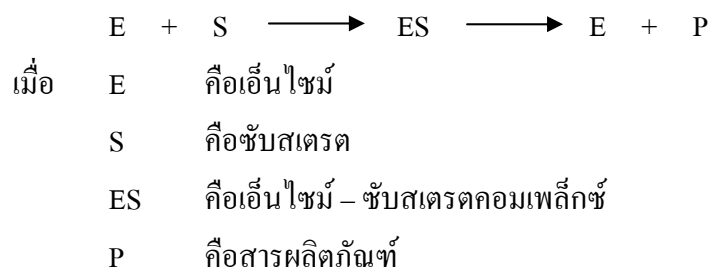
2. ตัวเร่งปฏิกิริยาเนื้อผสม หรือตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธกัณฑ์ (Heterogeneous catalyst) หมายถึงตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวิฤภาคต่างจากสารตั้งต้น ซึ่งมักเป็นของแข็งกับโลหะ ปฏิกิริยาวิวิธกัณฑ์จะเกิดที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมักจะบดตัวเร่งปฏิกิริยาให้ละเอียดเพื่อให้มีพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยามากที่สุด เช่น การใช้โลหะนิกเกิล (Ni) เร่งปฏิกิริยาการเติมแก๊ส  $\text{H}_2$  ให้แก่เอทิลีน ( $\text{C}_2\text{H}_4$ )



รูปที่ 12 แสดงกลไกปฏิกิริยาการเกิด  $\text{C}_2\text{H}_6$  โดยใช้โลหะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

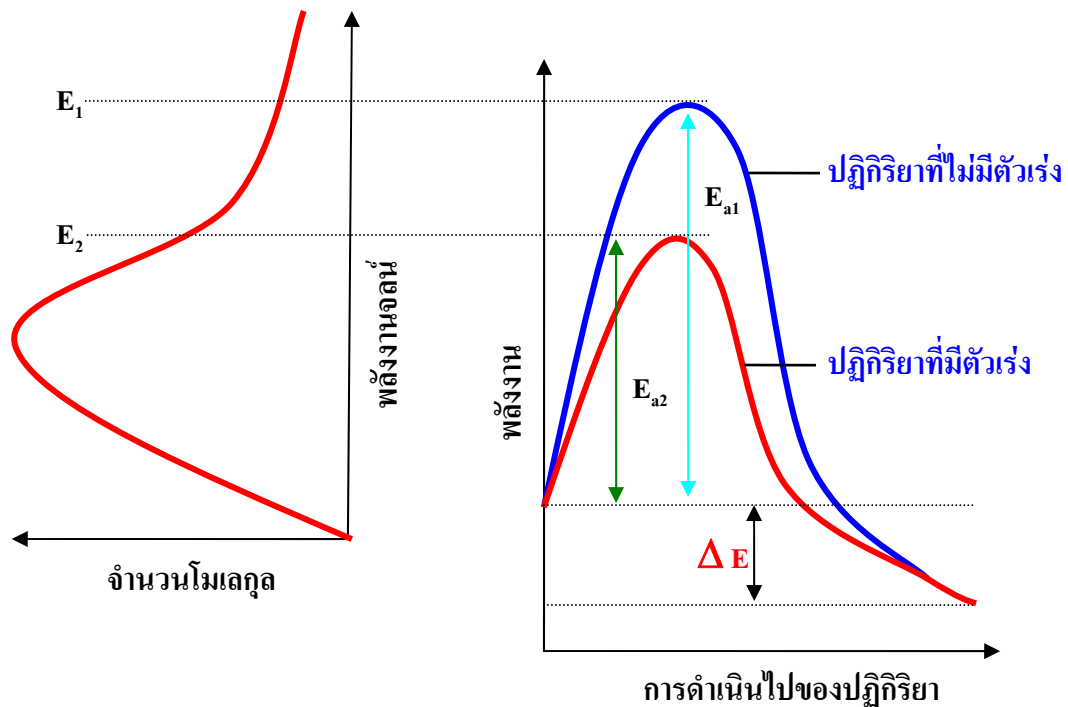
จากรูป อะตอมโลหะบริเวณพื้นผิวจะมีพันธะโลหะที่ไม่สมบูรณ์เพราะไม่มีอะตอมโลหะข้างเคียงบนผิวและมักเกิดตำหนิแบบจุดขึ้นทำให้มีช่องว่างที่ตำแหน่งจุดแตกหักในพันธะโลหะ โมเลกุลของสารตั้งต้น ( $H_2$  และ  $C_2H_4$ ) ซึ่งอยู่ในวัฏภาคแก๊สจะถูกโลหะดูดซับไว้ที่ผิว (a) จะเกิดพันธะระหว่าง H – โลหะ ซึ่งคายพลังงานมากพอที่จะสลายพันธะ H – H ได้ อะตอม H ที่ผิวโลหะจะทำปฏิกิริยากับอะตอมของ C 2 อะตอมใน  $C_2H_4$  (b, c) เกิดเป็น  $C_2H_6$  และหลุดออกจากผิวน้ำของโลหะ (d)

เอนไซม์เป็นสารอินทรีย์ประเภทโปรตีนซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในร่างกายของสิ่งมีชีวิตในร่างกายเรามีเอนไซม์มากมายหลายชนิดทั้งนี้เพราะเอนไซม์แต่ละชนิดทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาเฉพาะอย่างเท่านั้นไม่ได้ใช้เร่งปฏิกิริยาทุกปฏิกิริยา ซึ่งปฏิกิริยาต่างๆ ในร่างกายเกิดขึ้นที่อุณหภูมิปกติ การเร่งปฏิกิริยาของเอนไซม์เกิดขึ้นโดยเอนไซม์จะรวมกับสารตั้งต้นที่เรียกว่า ซับสเตรต (Substrate) เกิดเป็นสารเชิงซ้อนเรียกว่า เอนไซม์ – ซับสเตรตคอมเพล็กซ์ (Enzyme – substrate complex) และสารใหม่ที่เกิดขึ้นจะสลายตัวต่อไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ (Product) และได้เอนไซม์กลับคืนมา ดังสมการ



รูปที่ 13 แสดงการทำงานของเอนไซม์ในการเร่งปฏิกิริยา

การที่ตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยทำให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้น เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาไปช่วยทำให้พลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาลดลง การลดพลังงานก่อกัมมันต์ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ง่ายและเร็วขึ้น เนื่องจากเมื่อพลังงานก่อกัมมันต์ลดลงมีผลทำให้จำนวน โมเลกุลที่มีพลังงานสูงพอมีจำนวนมากขึ้น ทำให้การชนที่มีประสิทธิภาพเพิ่มมากขึ้นปฏิกิริยาเคมีจึงเกิดได้เร็วขึ้น

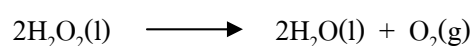


รูปที่ 14 แสดงการเปรียบเทียบจำนวนโมเลกุลที่มีพลังงานสูงของ  
ปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา

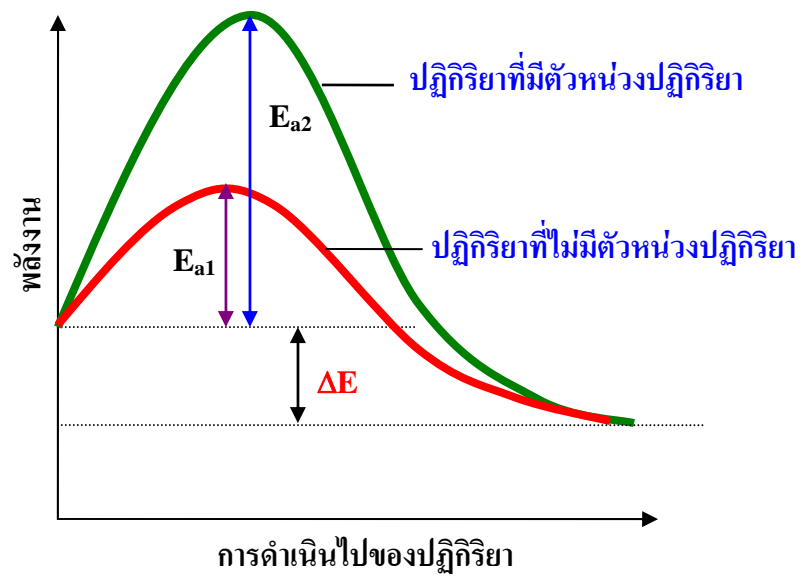
จากรูปที่ 14 ปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่งพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยามีค่าสูง ( $E_{a1}$ ) จำนวนโมเลกุลที่มีพลังงานจลน์สูงพอที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาได้นั้นมีจำนวนน้อย ( $\geq E_1$ ) ทำให้การชนที่มีประสิทธิภาพคือชนแล้วสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีได้มีน้อย จึงทำให้ปฏิกิริยาเคมีเกิดช้า แต่เมื่อพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาลดลง ( $E_{a2}$ ) จำนวนโมเลกุลที่มีพลังงานจลน์สูงพอที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาได้มีจำนวนมากขึ้น ( $\geq E_2$ ) ทำให้การชนที่มีประสิทธิภาพของโมเลกุล คือชนแล้วสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีได้มีมากขึ้น จึงทำให้ปฏิกิริยาเคมีเกิดเร็วขึ้น

ดังที่กล่าวมาแล้วว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารที่ทำให้ปฏิกิริยาเคมีนั้นๆ เกิดได้เร็วขึ้น โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปมีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยาด้วยและเมื่อปฏิกิริยาลิ้นสุดลงได้สารผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นแล้วก็จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยากลับคืนมามีจำนวนเท่าเดิม

ตัวหน่วงปฏิกิริยาหรือตัวยับยั้งปฏิกิริยา (Inhibitor) หมายถึงสารที่เติมลงไปในปฏิกิริยาแล้วทำให้ปฏิกิริยาเคมีนั้นเกิดช้าลง ซึ่งตัวหน่วงปฏิกิริยาอาจมีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยาแล้วเปลี่ยนเป็นสารใหม่ หรืออาจจะไปขัดขวางการทำหน้าที่ของตัวเร่งปฏิกิริยาก็ได้ เช่น ปฏิกิริยาการสลายตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $H_2O_2$ ) ได้น้ำและแก๊สออกซิเจน ดังสมการ



ปฏิกิริยานี้ถ้าเติมกรดไฮโดรคลอริกเจือจาง หรือเติมกลีเซอรอลลงไปเล็กน้อยจะทำให้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สลายตัวได้ช้าลง



รูปที่ 15 แสดงพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาที่มีตัวหน่วงและไม่มีตัวหน่วงปฏิกิริยา  
ตัวหน่วงปฏิกิริยาช่วยทำให้ปฏิกิริยาเคมีเกิดช้าลง เนื่องจากตัวหน่วงปฏิกิริยาไปเพิ่มพลังงาน  
ก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา ( $E_{a2} > E_{a1}$ ) แต่ไม่ได้ทำให้พลังงานของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ( $\Delta E$ )

<b>หนังสืออิเล็กทรอนิกส์</b>	
ฟิสิกส์ 1(ภาคกลศาสตร์(	ฟิสิกส์ 1 (ความร้อน)
ฟิสิกส์ 2	กลศาสตร์เวกเตอร์
โลหะวิทยาฟิสิกส์	เอกสารคำสอนฟิสิกส์ 1
ฟิสิกส์ 2 (บรรยาย(	แก้ปัญหาฟิสิกส์ด้วยภาษา C
ฟิสิกส์พิศวง	สอนฟิสิกส์ผ่านทางอินเทอร์เน็ต
ทดสอบออนไลน์	วิดีโอการเรียนการสอน
หน้าแรกในอดีต	แผ่นใสการเรียนการสอน
เอกสารการสอน PDF	กิจกรรมการทดลองทางวิทยาศาสตร์
แบบฝึกหัดออนไลน์	สุดยอดสิ่งประดิษฐ์
<b>การทดลองเสมือน</b>	
บทความพิเศษ	ตารางธาตุไทย1) 2 (Eng)
พจนานุกรมฟิสิกส์	ลับสมองกับปัญหาฟิสิกส์
ธรรมชาติมหัศจรรย์	สูตรพื้นฐานฟิสิกส์
การทดลองมหัศจรรย์	ดาราศาสตร์ราชมงคล
<b>แบบฝึกหัดกลาง</b>	
แบบฝึกหัดโลหะวิทยา	แบบทดสอบ
ความรู้รอบตัวทั่วไป	อะไรเอ่ย ?
ทดสอบ)เกมเศรษฐี(	คติปริศนา
ข้อสอบเอนทรานซ์	เฉลยกลศาสตร์เวกเตอร์
คำศัพท์ประจำสัปดาห์	
<b>ความรู้รอบตัว</b>	
การประดิษฐ์ของโลก	ผู้ได้รับโนเบลสาขาฟิสิกส์
นักวิทยาศาสตร์เทศ	นักวิทยาศาสตร์ไทย
ดาราศาสตร์พิศวง	การทำงานของอุปกรณ์ทางฟิสิกส์
การทำงานของอุปกรณ์ต่าง ๆ	

 <b>การเรียนรู้การสอนฟิสิกส์ 1 ผ่านทางอินเทอร์เน็ต</b> 	
1. การวัด	2. เวกเตอร์
3. การเคลื่อนที่แบบหนึ่งมิติ	4. การเคลื่อนที่บนระนาบ
5. กฎการเคลื่อนที่ของนิวตัน	6. การประยุกต์กฎการเคลื่อนที่ของนิวตัน
7. งานและพลังงาน	8. การดลและโมเมนตัม
9. การหมุน	10. สมดุลของวัตถุแข็งเกร็ง
11. การเคลื่อนที่แบบคาบ	12. ความยืดหยุ่น
13. กลศาสตร์ของไหล	14. ปริมาณความร้อน และ กลไกการถ่ายโอนความร้อน
15. กฎข้อที่หนึ่งและสองของเทอร์โมไดนามิก	16. คุณสมบัติเชิงโมเลกุลของสสาร
17. คลื่น	18. การสั่น และคลื่นเสียง
 <b>การเรียนรู้การสอนฟิสิกส์ 2 ผ่านทางอินเทอร์เน็ต</b> 	
1. ไฟฟ้าสถิต	2. สนามไฟฟ้า
3. ความกว้างของสายฟ้า	4. ตัวเก็บประจุและการต่อตัวต้านทาน
5. ศักย์ไฟฟ้า	6. กระแสไฟฟ้า
7. สนามแม่เหล็ก	8. การเหนี่ยวนำ
9. ไฟฟ้ากระแสสลับ	10. ทรานซิสเตอร์
11. สนามแม่เหล็กไฟฟ้าและเสาอากาศ	12. แสงและการมองเห็น
13. ทฤษฎีสัมพัทธภาพ	14. กลศาสตร์ควอนตัม
15. โครงสร้างของอะตอม	16. นิวเคลียร์
 <b>การเรียนรู้การสอนฟิสิกส์ทั่วไป ผ่านทางอินเทอร์เน็ต</b> 	
1. จลศาสตร์ (kinematic)	2. จลพลศาสตร์ (kinetics)
3. งานและโมเมนตัม	4. ซิมเปิลฮาร์โมนิก คลื่น และเสียง
5. ของไหลกับความร้อน	6. ไฟฟ้าสถิตกับกระแสไฟฟ้า
7. แม่เหล็กไฟฟ้า	8. คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ากับแสง
9. ทฤษฎีสัมพัทธภาพ อะตอม และนิวเคลียร์	

