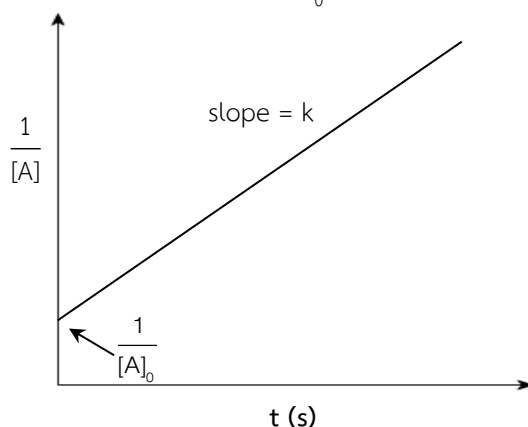


ทำการอินทิเกรตจะได้ว่า

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

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

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



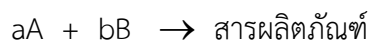
ภาพที่ 3.18 กราฟแสดงปฏิกิริยาอันดับสอง ระหว่าง $\frac{1}{[A]}$ กับ t

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



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

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

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

เมื่อทำการอินทิเกรตจะได้ดังนี้

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

ครึ่งชีวิตหาได้ดังสมการ

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

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	$+\frac{1}{2}k$	$\frac{1}{[A]_0^{1/2}}$	$\frac{2(\sqrt{2}-1)}{k[A]_0^{1/2}}$

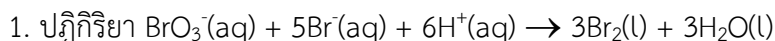
สรุปท้ายบทเรียน

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

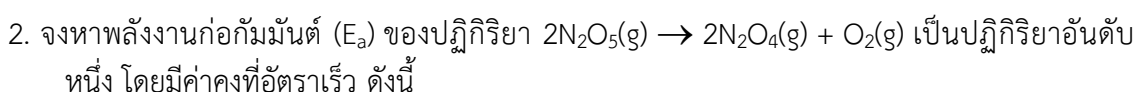
แบบฝึกหัดท้ายบทเรียน



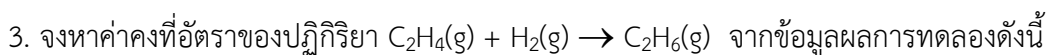
การทดลอง	$[\text{BrO}_3^-]$ (mol/L)	$[\text{Br}^-]$ (mol/L)	$[\text{H}^+]$ (mol/L)	rate (mol/L·s)
1	0.10	0.10	0.10	8.0×10^{-4}
2	0.20	0.10	0.10	1.6×10^{-3}
3	0.20	0.20	0.10	3.2×10^{-3}
4	0.10	0.10	0.20	3.2×10^{-3}

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). *เคมีทั่วไปสำหรับวิศวกร*. 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.