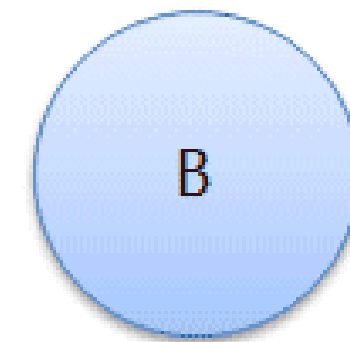
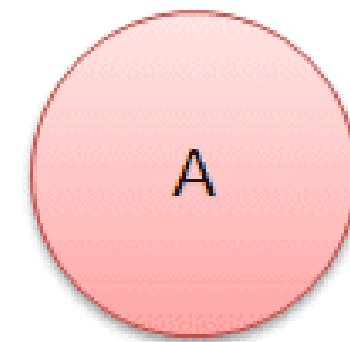


จลนศาสตร์เคมี

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรวิทย์ จันทรสุวรรณ



EP1 : ทฤษฎีจลนศาสตร์เคมี



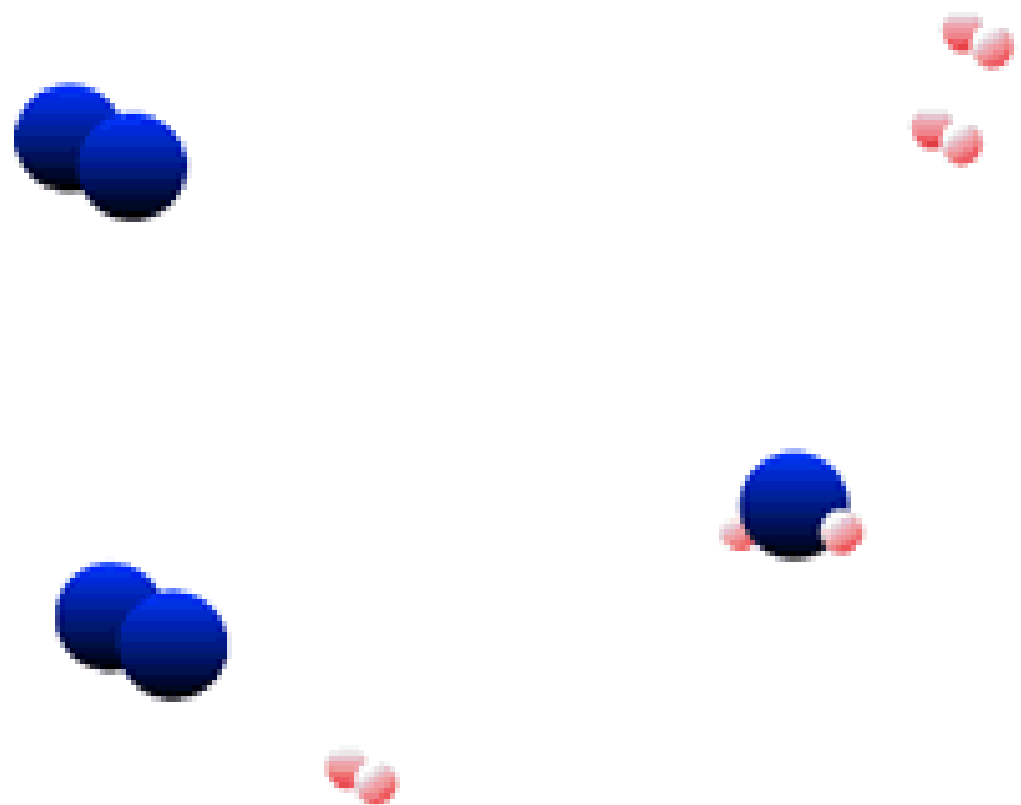
 Chemographics

  woravith

 woravith.c@rmutp.ac.th

 <http://web.rmutp.ac.th/woravith>

ทฤษฎี จลนศาสตร์เคมี



- ⊛ ทฤษฎีการชน
- ⊛ ทฤษฎีสภาวะแอทรนซีชัน
- ⊛ พลังงานก่อกัมมันต์
- ⊛ ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา

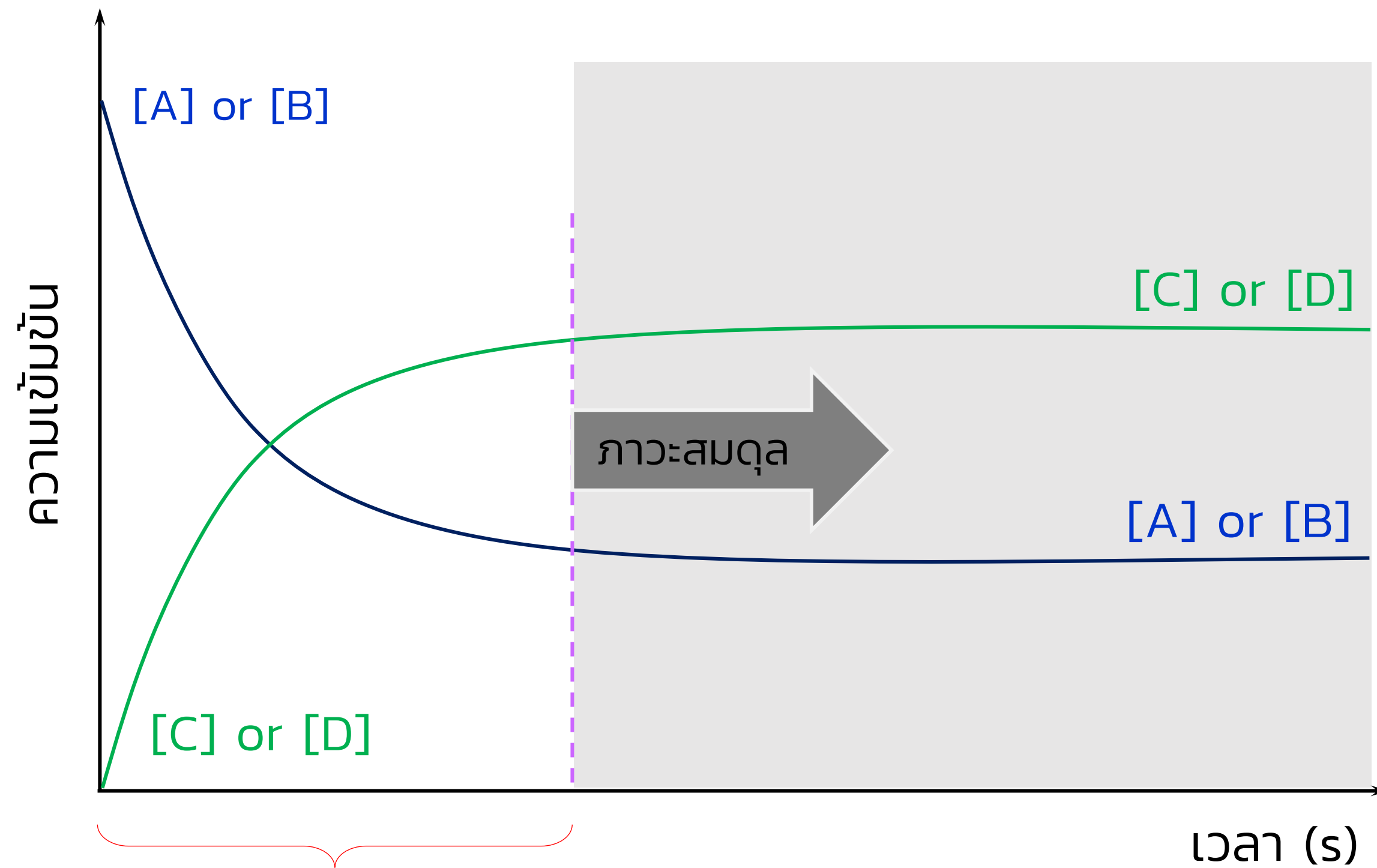
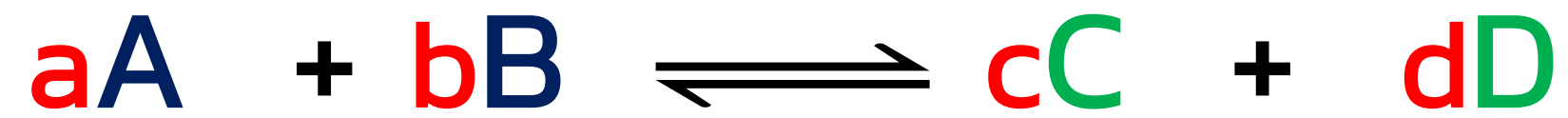
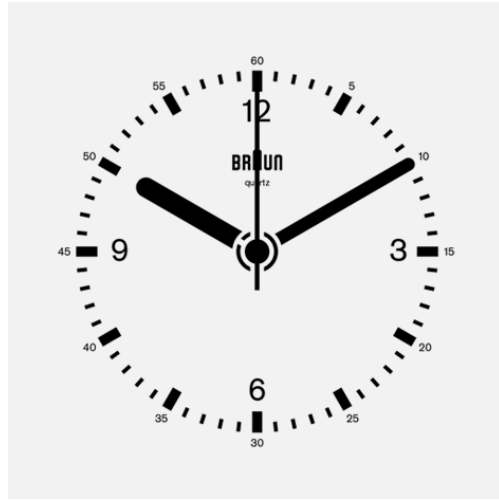
จลนศาสตร์เคมี (Chemical Kinetics)

การศึกษา อัตราการเกิดปฏิกิริยา ของปฏิกิริยาหนึ่ง ๆ ทำให้ทราบถึงปฏิกิริยาแต่ละชนิดเกิดขึ้นได้เร็วหรือช้า

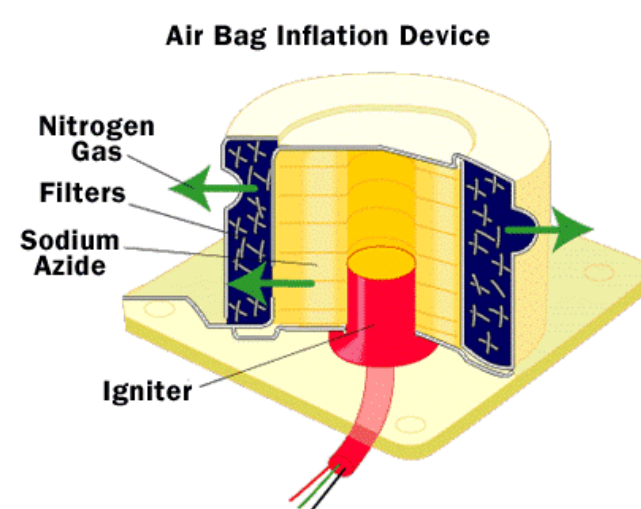
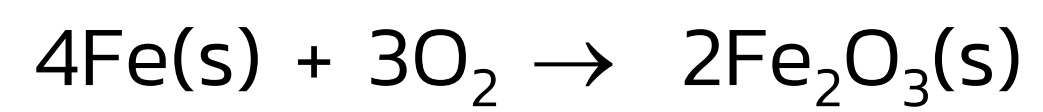
อัตราการเกิดปฏิกิริยา (rate) เป็นการวัดการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปเทียบกับหน่วยเวลา

- จำนวนโมลของสารตั้งต้นที่ลดลงต่อหน่วยเวลา
- จำนวนโมลของสารผลิตภัณฑ์ที่เพิ่มขึ้นต่อหน่วยเวลา





อัตราเร็วในการดำเนิน
ไปของปฏิกิริยา

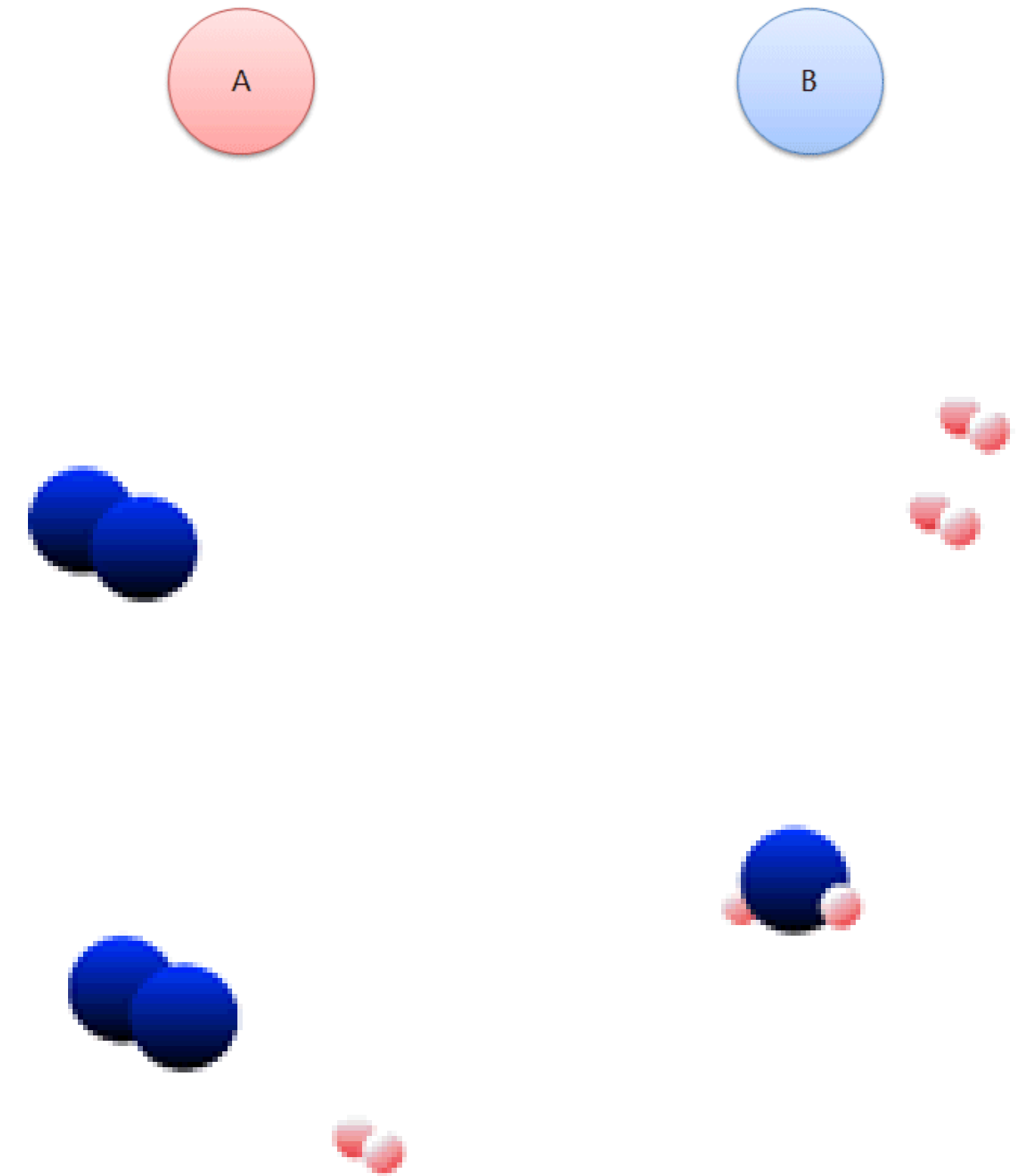


ทฤษฎีของจลนพลศาสตร์

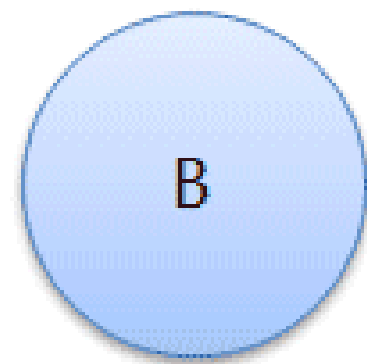
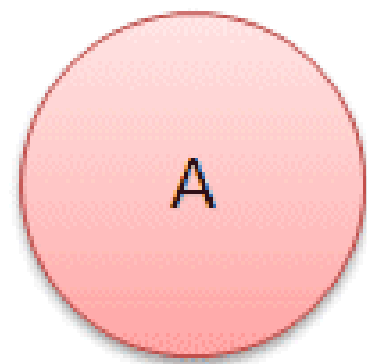
หลักพื้นฐานการเกิดปฏิกิริยาเคมี

- โมเลกุลสารตั้งต้นต้องชนกัน
- จำนวนครั้งการชนมาก อัตราการเกิดปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้มาก
- ความเข้มข้นมาก การชนเกิดขึ้นได้มาก
- ปัจจัยอุณหภูมิมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

แต่..การชนกันแต่ละครั้ง
ไม่ได้ทำให้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ได้ทุกครั้ง



ทฤษฎีการชน



แบบจำลองของทฤษฎีการชนกันของโมเลกุล (collision theory) กล่าวคือ ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่ออนุภาคของสารที่เข้าทำปฏิกิริยามาชนกัน เมื่อชนกันแล้วถ้ามีพลังงานมากพอก็就会有การจัดอะตอมใหม่ พันธะเดิมหมดไป เกิดพันธะใหม่ได้สารใหม่ในปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาจะเกิดได้ง่ายเมื่อสารอยู่ในสถานะของเหลวและก๊าซ เนื่องจากอนุภาคเคลื่อนไหวได้ง่าย ซึ่งถ้าเป็นของแข็งต้องใช้ความดันช่วยบีบอัดให้อนุภาคเข้ามาชิดกัน

อัตราเร็วของปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับจำนวนการชนกันของสารต่อหน่วยเวลาและจำนวนการชนที่จะเกิดปฏิกิริยา

แต่จากการศึกษาจลนศาสตร์เคมีพบว่า จำนวนครั้งของการชนกันไม่ใช่ปัจจัยหลักเพียงปัจจัยเดียวที่จะสามารถบอกอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้

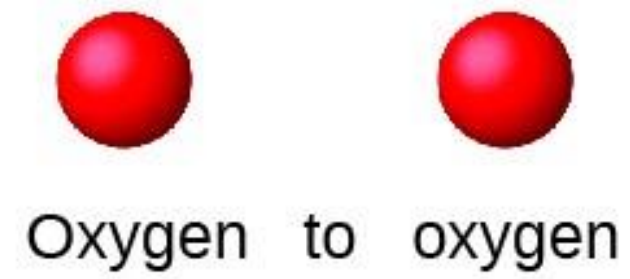
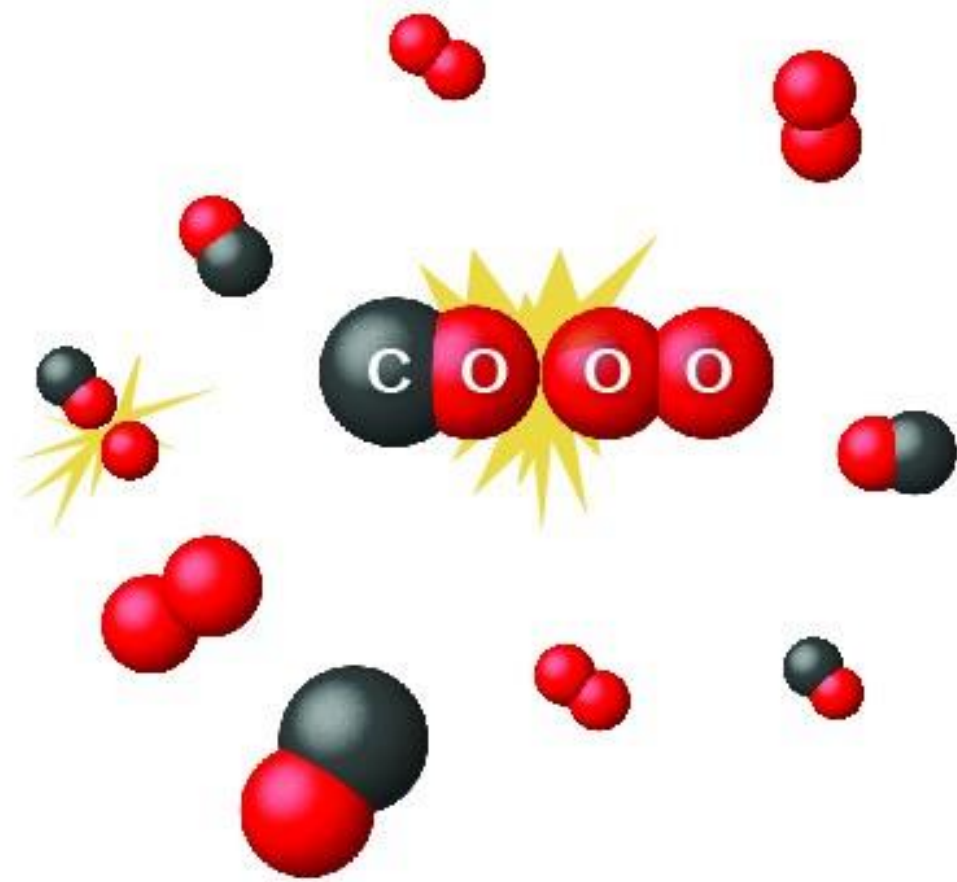
ที่ความดันบรรยากาศ (1 atm) อุณหภูมิ 20°C โมเลกุลของ N_2 และ O_2 ในอากาศปริมาตร 1 mL จะชนกันประมาณ 10^{27} ครั้งต่อวินาที

ถ้าการชนเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ได้ทุกครั้งที่มีโมเลกุล N_2 และ O_2 ชนกัน ในบรรยากาศปกติจะต้องมีปริมาณของแก๊ส NO จำนวนมาก (มีความเป็นพิษสูง)

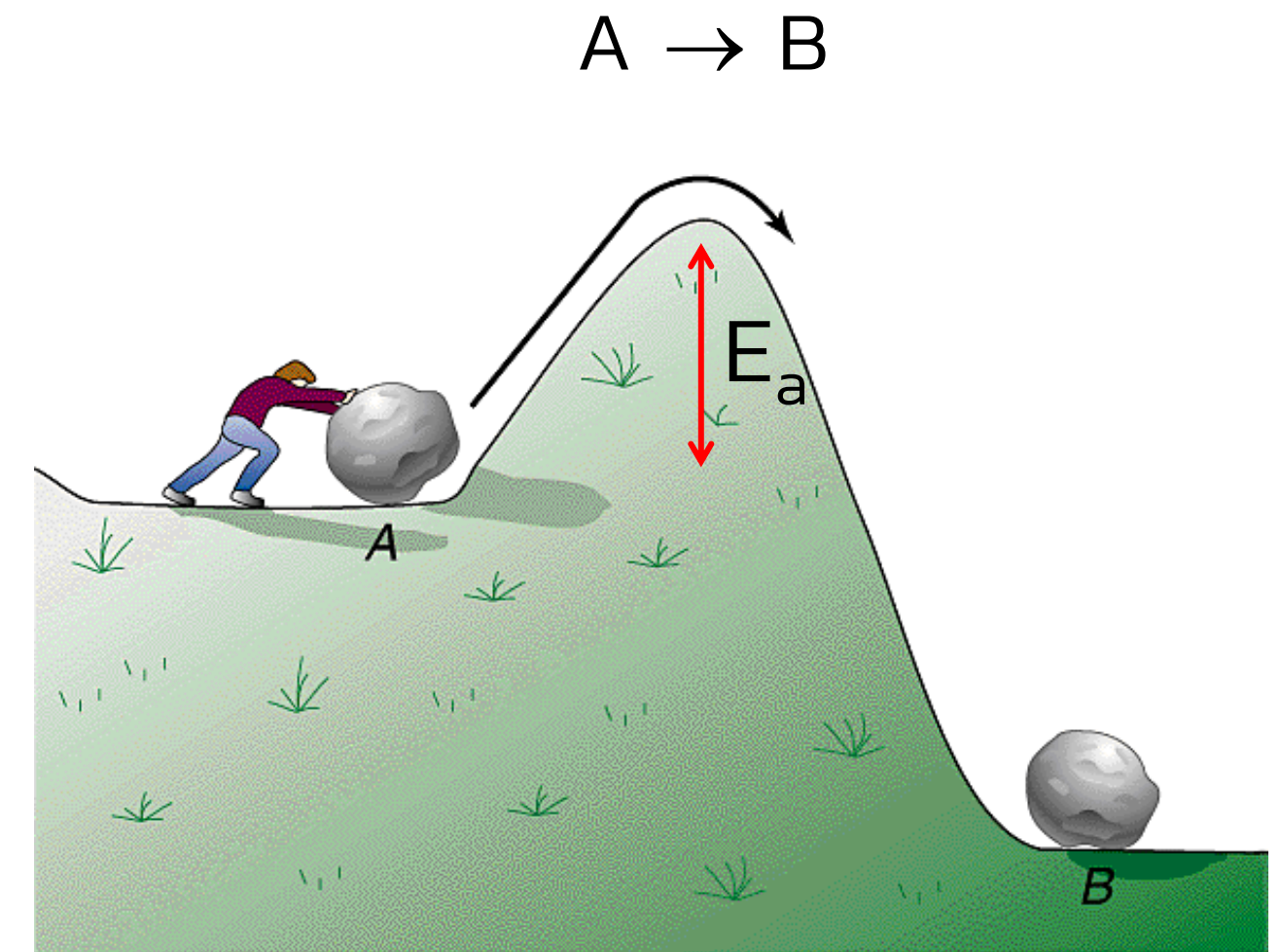
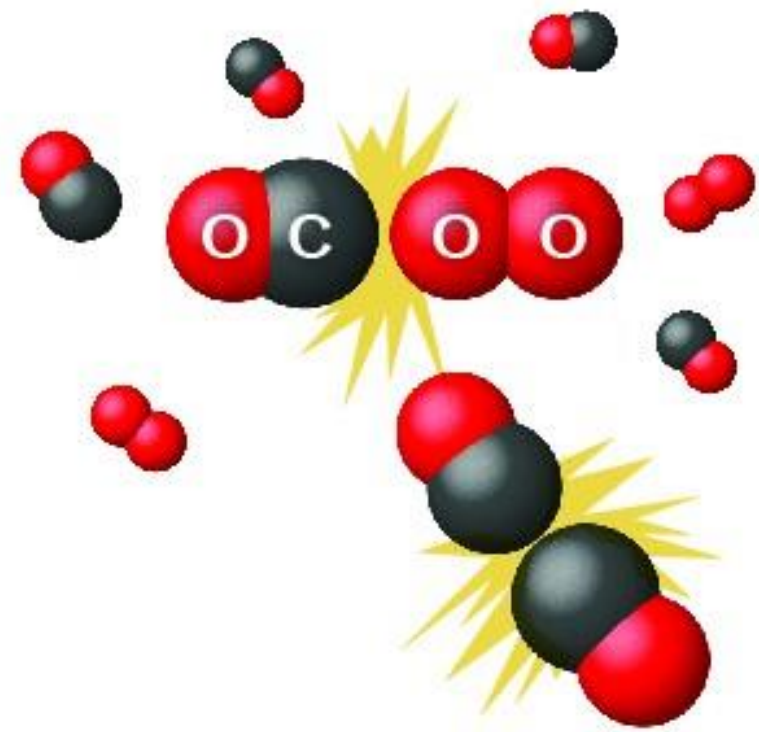
แต่ในความเป็นจริงในอากาศมีแก๊ส NO เกิดขึ้นเพียงเล็กน้อย

การชนอย่างมีประสิทธิภาพเพื่อให้เกิดสารผลิตภัณฑ์ได้จะต้องประกอบด้วย 3 เงื่อนไข

- (1) สารตั้งต้นเกิดการชนกัน (collision)
- (2) การชนมีทิศทางที่เหมาะสม (orientation)
- (3) การชนที่เกิดขึ้นมีพลังงานมากเพียงพอที่จะทำให้เกิดการทำลายพันธะเดิม (sufficient energy to break down bonding) เรียกว่าพลังงานกระตุ้น หรือพลังงานก่อกัมมันต์ (E_a)



No reaction



พลังงานปริมาณน้อยที่สุดที่จำเป็นต่อการเกิดปฏิกิริยา

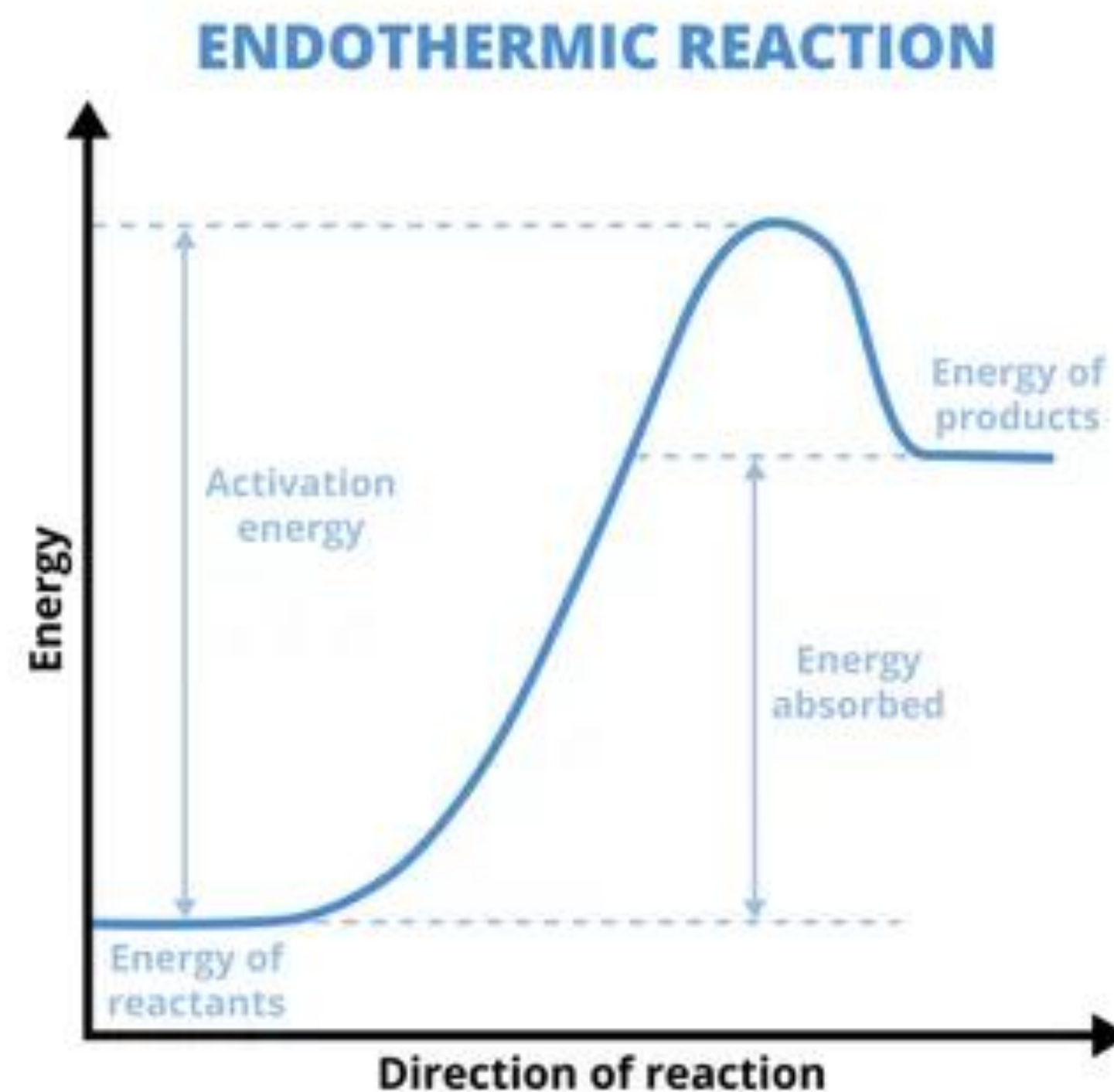
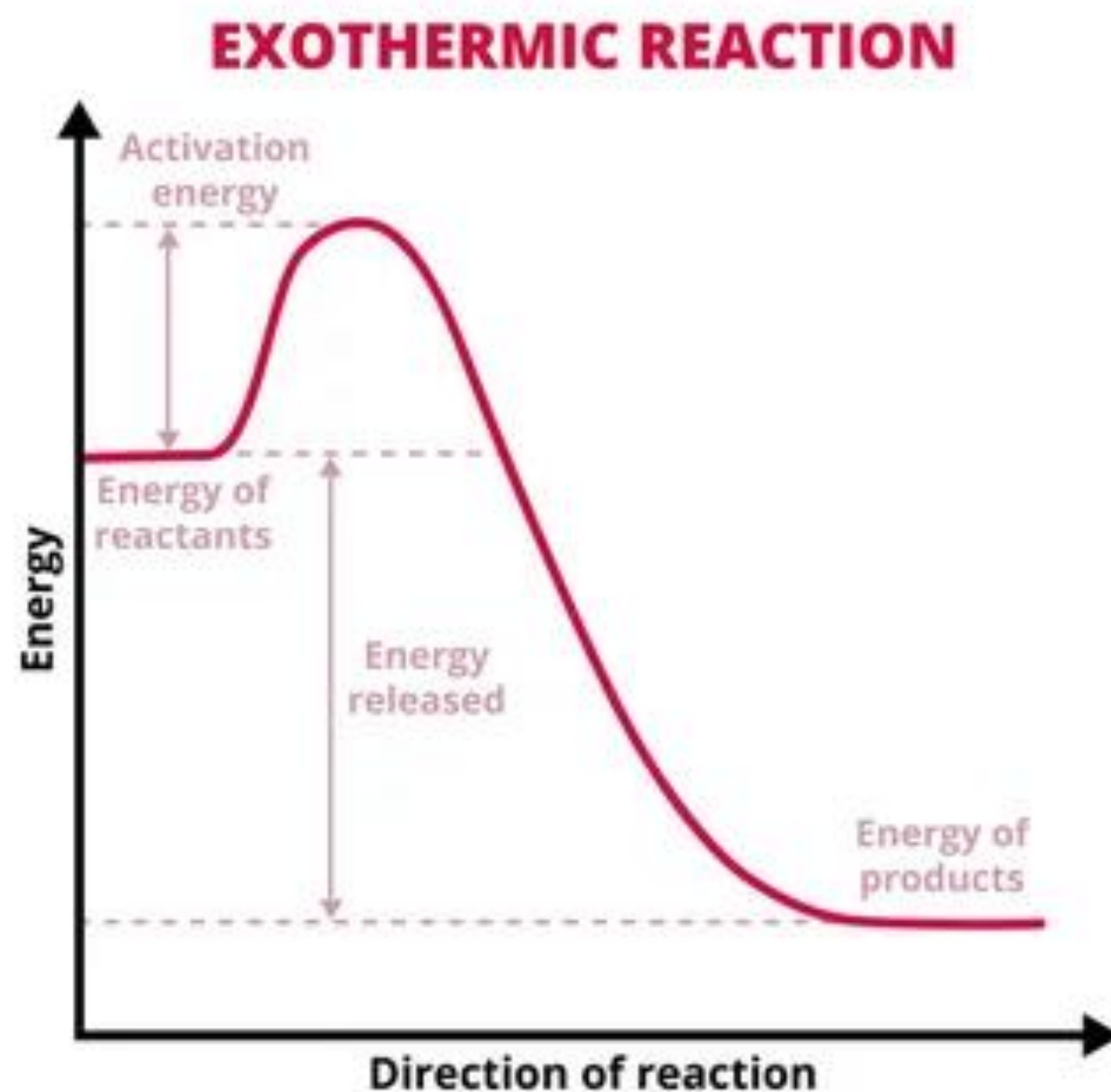
- E_a เป็นค่าคงที่ ขึ้นกับชนิดปฏิกิริยาเคมี
- ถ้า E_a มีค่าน้อย ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้ง่าย คือ อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะสูง

- พลังงานกระตุ้นเป็นพลังงานอย่างต่ำที่โมเลกุลของสารจะต้องมีจึงจะเกิดปฏิกิริยาได้
- ปฏิกิริยาเคมีต่างกันจะมีค่าของพลังงานกระตุ้นต่างกัน
- ปฏิกิริยาใดที่เกิดเร็วมากแสดงว่ามีค่าพลังงานกระตุ้นต่ำ
- ปฏิกิริยาใดที่เกิดช้าแสดงว่ามีพลังงานกระตุ้นสูงมาก

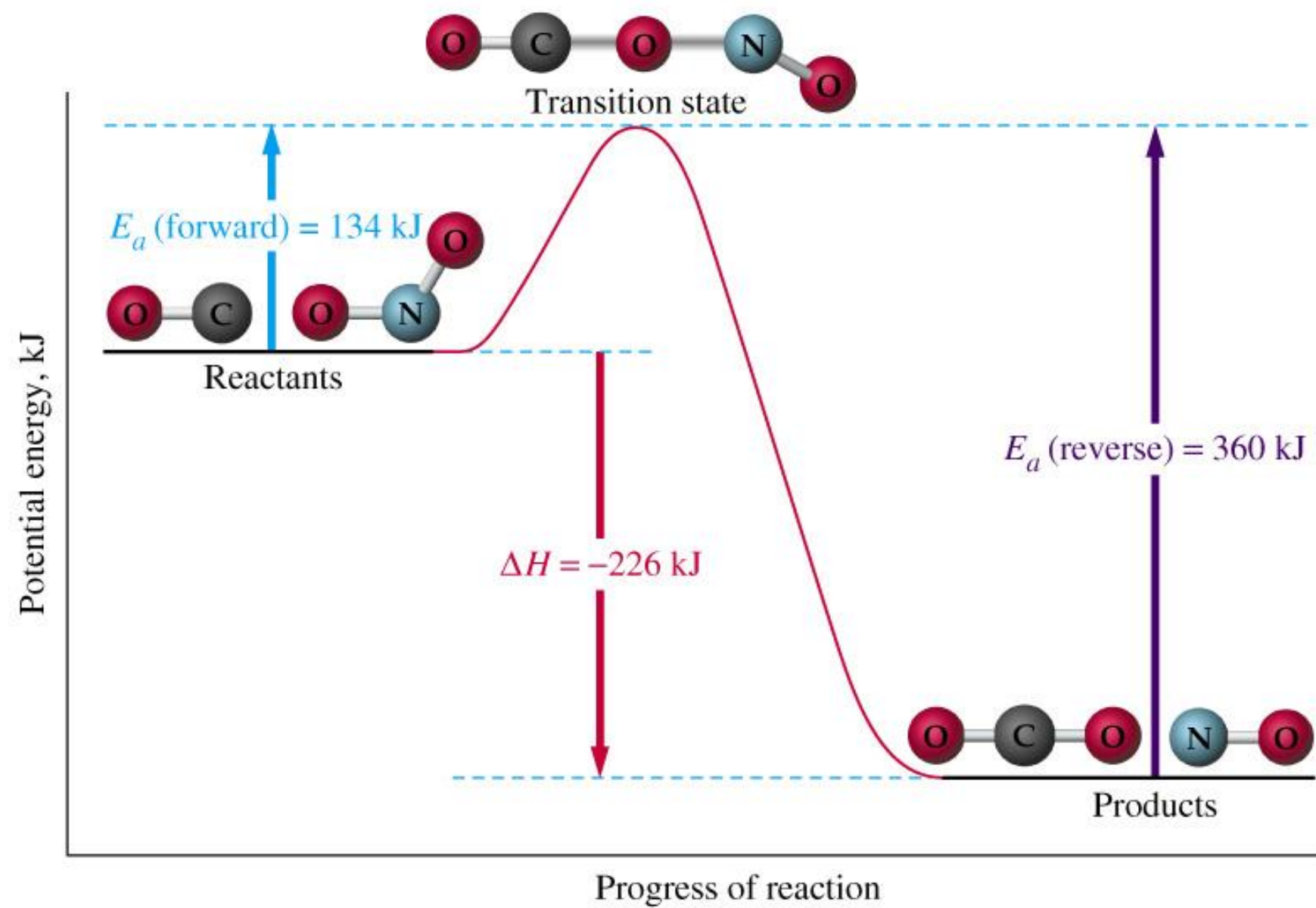
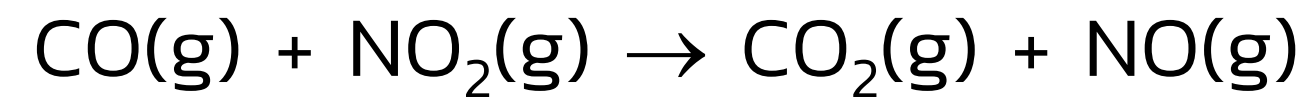
การอธิบายเกี่ยวกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาตามทฤษฎีการชนกันของโมเลกุล

- พลังงานกระตุ้นส่วนใหญ่เป็นพลังงานจลน์ ไม่เกี่ยวกับพลังงานสลายพันธะ ซึ่งเป็นพลังงานศักย์
- ปฏิกิริยาหนึ่ง ๆ มีพลังงานกระตุ้นมากน้อยไม่เท่ากัน คำนี้นหาได้จากการทดลองและการคำนวณ
- ปฏิกิริยาที่มี E_a ต่ำ จะเกิดเร็วกว่าปฏิกิริยาที่มี E_a สูง
- ค่า E_a ไม่เกี่ยวข้องกับการดูดหรือคายความร้อนของปฏิกิริยา ปฏิกิริยาที่คายความร้อน อาจมีพลังงานกระตุ้นต่ำหรือสูงก็ได้
- ผลต่างของค่า E_a จะเป็นตัวบอกความร้อนของปฏิกิริยา

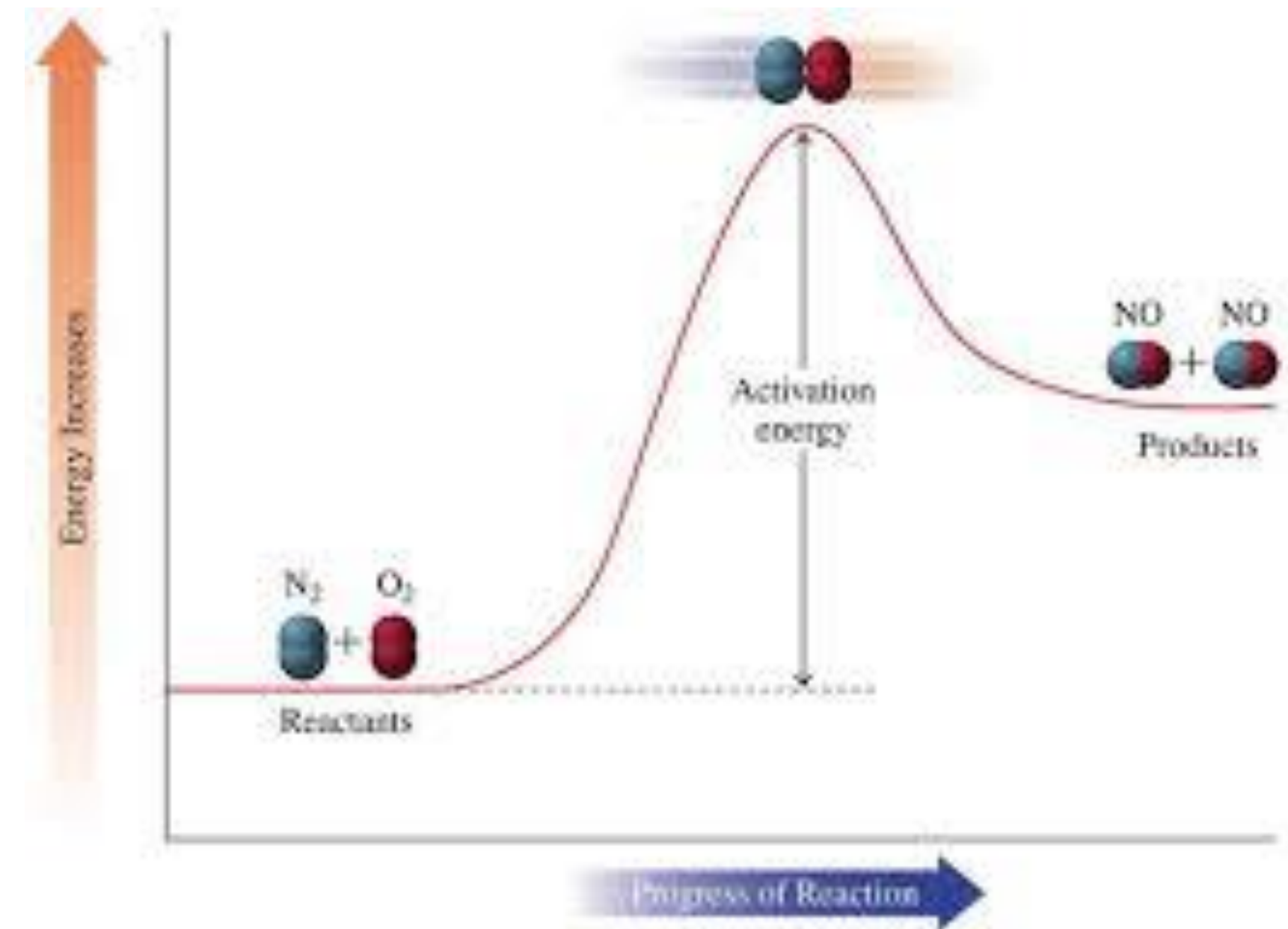
การเปลี่ยนแปลงพลังงานของโมเลกุลของสารตั้งต้นเพราะมีการสลายพันธะเก่าและสร้างพันธะใหม่ ถ้าสารใหม่ที่ได้มีพลังงานต่ำกว่าสารตั้งต้นเรียกปฏิกิริยานี้ว่า ปฏิกิริยาคายความร้อน แต่ถ้าสารใหม่ที่ได้มีพลังงานสูงกว่าสารตั้งต้น จะเรียกว่า ปฏิกิริยาดูดความร้อน



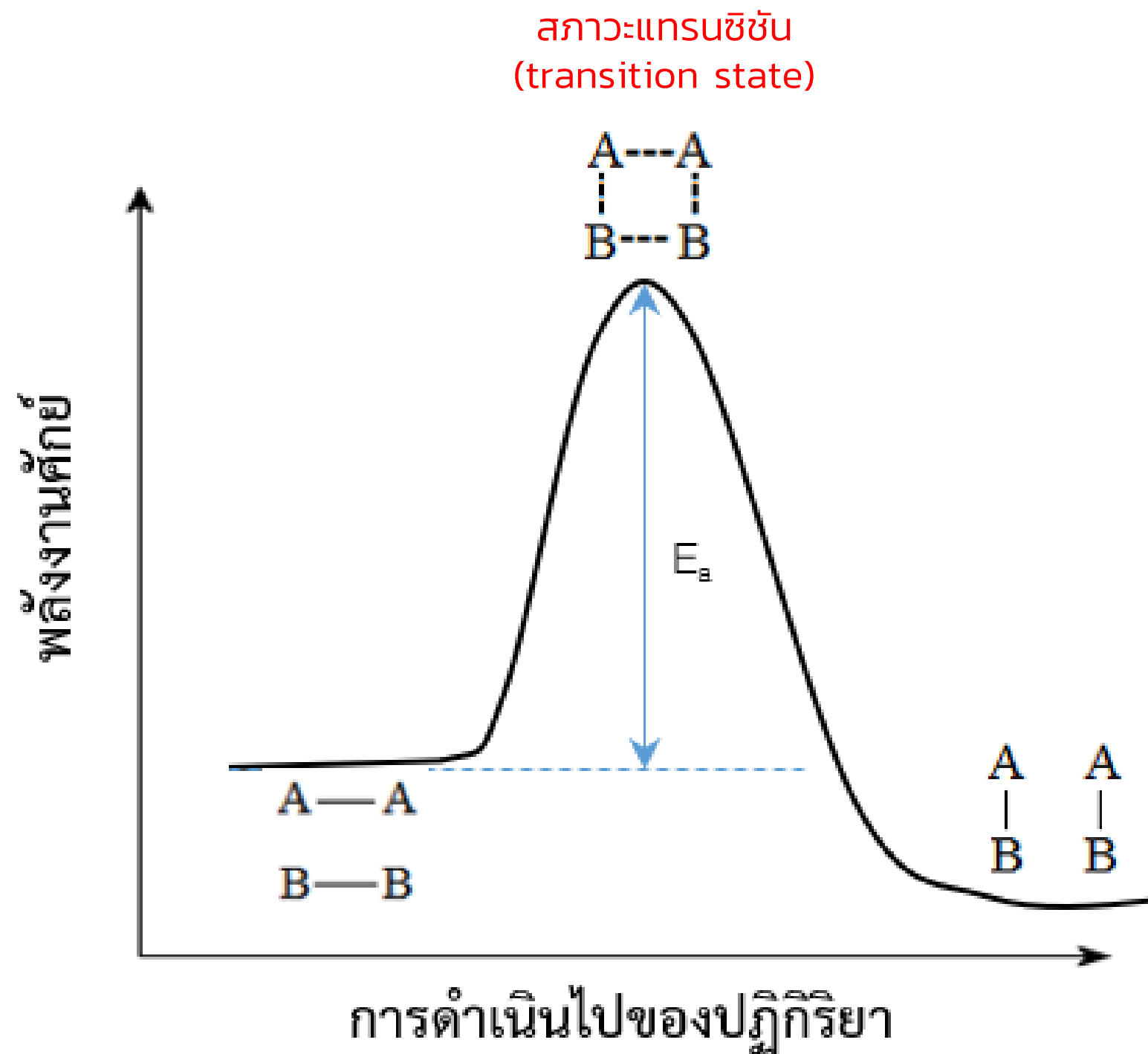
ปฏิกิริยาคายความร้อน



ปฏิกิริยาดูดความร้อน

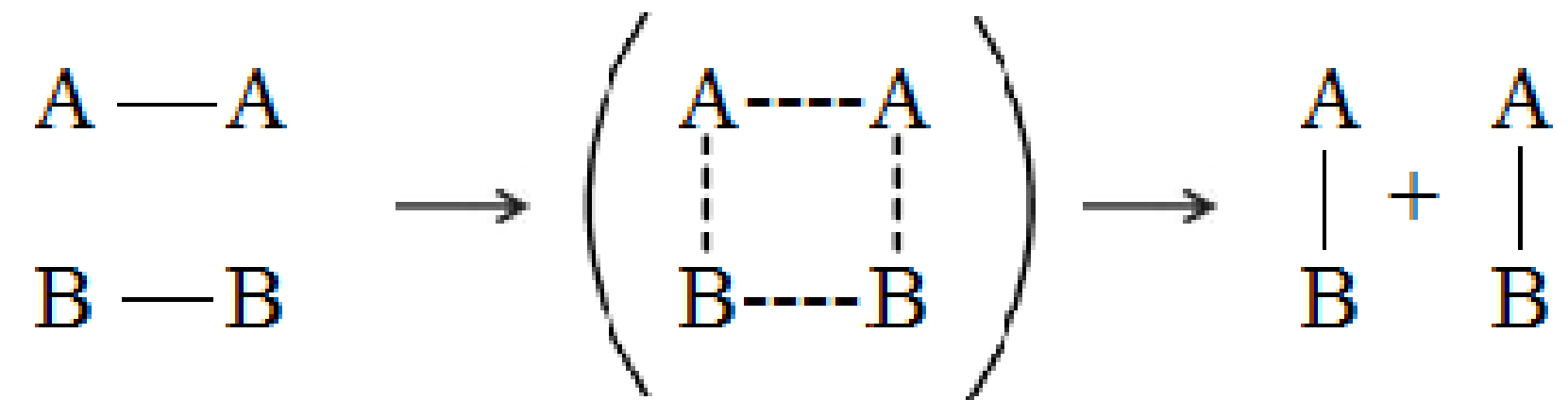


ทฤษฎีสถานะแทรนซิชัน



อนุภาคของสารตั้งต้นจะเกิดปฏิกิริยาได้อย่างน้อยจะต้องมีพลังงานสูงกว่าสถานะแทรนซิชัน

ทฤษฎีสถานะแทรนซิชัน ใช้อธิบายเกี่ยวกับพลังงานที่จะทำให้การชนกันเกิดปฏิกิริยา โดยพิจารณาถึงลักษณะโครงสร้างโมเลกุลของสารตั้งต้นที่ต้องเปลี่ยนแปลงพันธะแบบยืดออก แยกออก และสร้างพันธะใหม่ที่ไม่เสถียรชั่วขณะหนึ่ง เรียกสารที่เกิดขึ้นในสถานะชั่วคราวนี้ว่า สารเชิงซ้อนกัมมันต์ (activated complex)



สารเชิงซ้อนกัมมันต์ไม่ได้เป็นโมเลกุล แต่เป็นเพียงการจัดเรียงตัวแบบชั่วคราวของอะตอมเท่านั้น ซึ่งทำให้โครงสร้างของสารเชิงซ้อนกัมมันต์ไม่เสถียรและจะสลายตัวในเวลารวดเร็ว

พลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy)

สมการอาร์เรเนียส

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

เมื่อ k = ค่าคงที่อัตราการเกิดของปฏิกิริยา

A = แฟกเตอร์ความถี่ของการชน

E_a = ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (kJ/mol)

R = ค่าคงที่ของแก๊ส (8.314 J/K·mol)

T = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K)

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2.303RT}$$

k จะเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ ส่วน A เป็นค่าคงที่โดยไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ

คือ พลังงานปริมาณน้อยที่สุดที่จำเป็นต่อการเกิดปฏิกิริยา

- E_a เป็นค่าคงที่ ขึ้นกับชนิดปฏิกิริยาเคมี
- ถ้า E_a มีค่าน้อย ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้ง่าย คือ อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะสูง

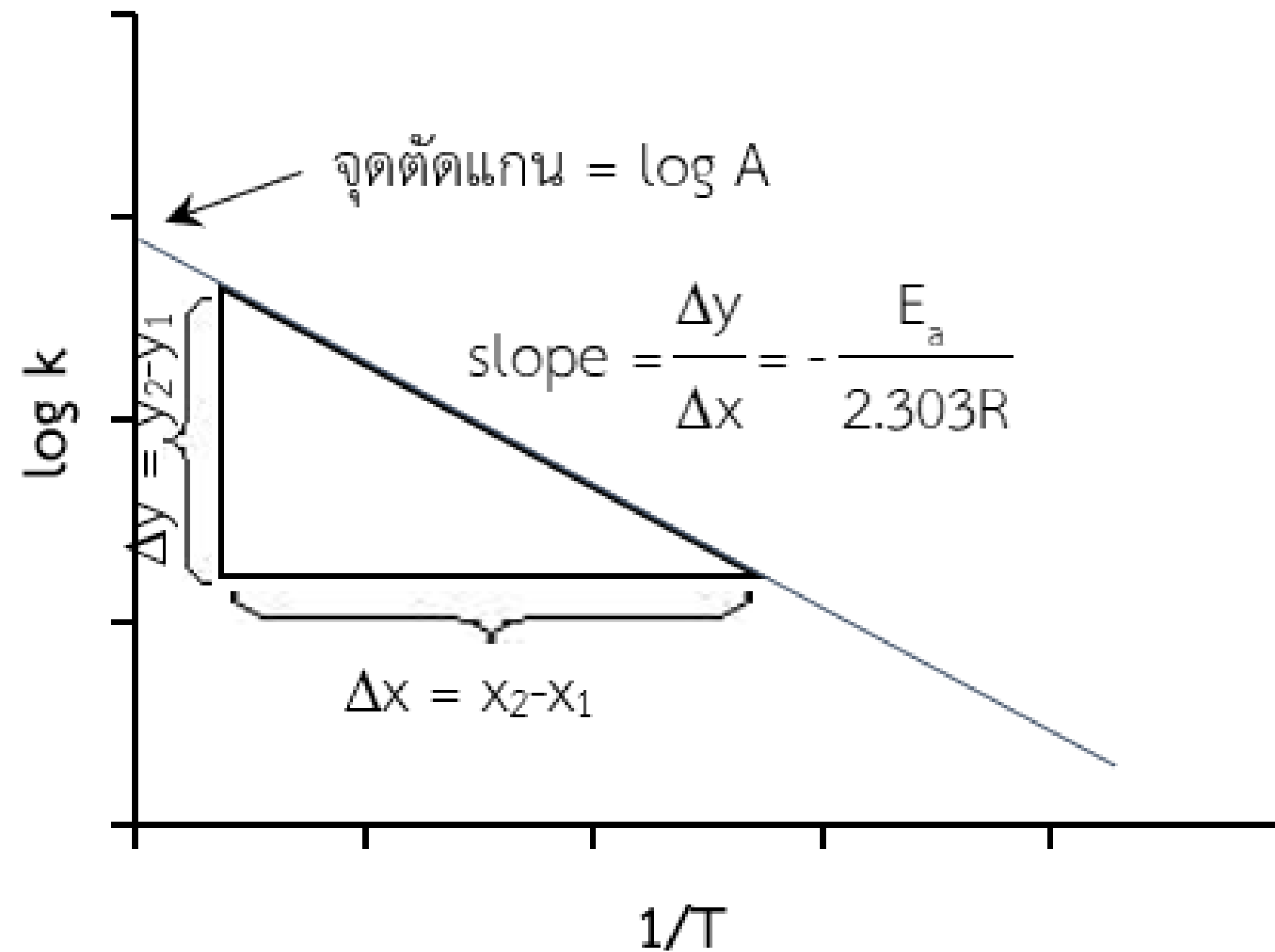
การเพิ่มอุณหภูมิ ให้กับระบบจะทำให้
อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น (ปฏิกิริยา
เกิดได้เร็วขึ้น)

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

เมื่อ

- K_1 คือ ค่าคงที่อัตราที่อุณหภูมิ T_1
- K_2 คือ ค่าคงที่อัตราที่อุณหภูมิ T_2

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2.303RT}$$



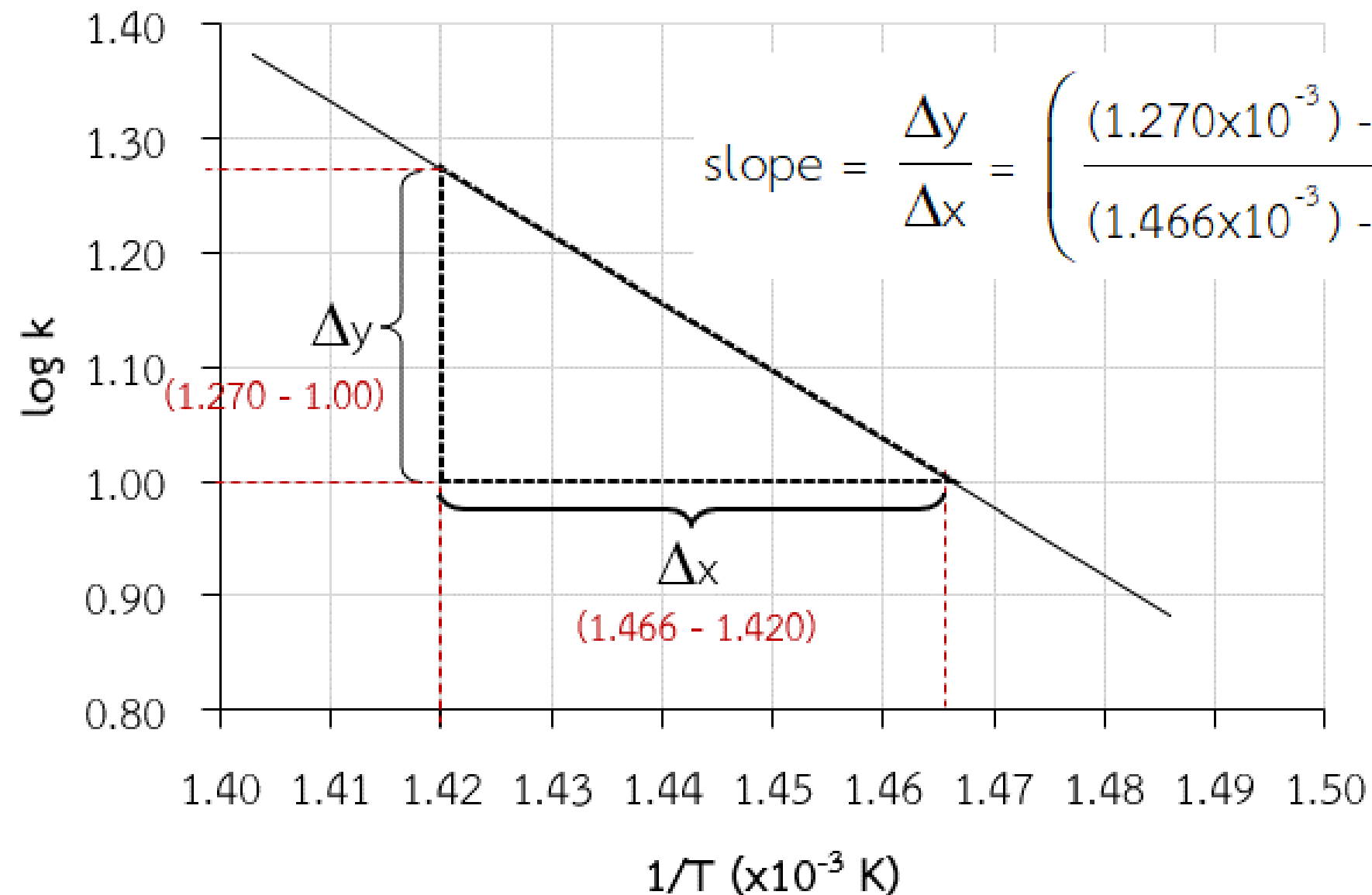
- ค่าพลังงานก่อกัมมันต์เป็นค่าเฉพาะสำหรับปฏิกิริยาหนึ่ง ๆ ดังนั้น การเปลี่ยนอุณหภูมิไม่มีผลต่อค่าพลังงานก่อกัมมันต์ โดยการเพิ่มอุณหภูมิทำให้ค่าพลังงานจลน์เพิ่มของโมเลกุลขึ้น ไม่เกี่ยวกับค่าพลังงานก่อกัมมันต์
- ปฏิกิริยาเคมีโดยทั่ว ๆ ไปมักจะเกิดขึ้น ณ อุณหภูมิห้อง ค่าพลังงานก่อกัมมันต์จะมีค่าประมาณ 50 kJ/mol โดยอุณหภูมิเพิ่มขึ้น 10°C อัตราการชนกันของโมเลกุลเพิ่มขึ้นเพียง 1/100 เท่า แต่ในทางปฏิบัตินั้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้น 10°C อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นประมาณ 2-3 เท่า แสดงว่าการที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ไม่ได้เกิดจากโมเลกุลมีโอกาสนชนกันมากขึ้นเท่านั้น แต่เนื่องจากโมเลกุลที่ชนกันนั้นจะต้องมีพลังงานสูงพอที่จะทำให้การชนกันนั้นเกิดปฏิกิริยาได้ ณ อุณหภูมินั้น ๆ

#ตัวอย่าง

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

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2.303RT}$$

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง $\log k$ กับ $1/T$ จะได้กราฟเส้นตรง



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

$$E_a = - (0.579)(2.303)(8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol})$$
$$= -11.09$$

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

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

log k	1/T
7.8	400
10	410
14	420
18	430
24	440

#Work@class

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 $6.71 \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ จงคำนวณพลังงานก่อกัมมันต์และค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 32°C

ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา

ธรรมชาติของสาร

ธรรมชาติของสารจะมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี กล่าวคือ ปฏิกิริยาจะเกิดเร็วหรือช้าขึ้นอยู่กับธรรมชาติของสาร เช่น

- สารที่ทำปฏิกิริยาเป็นสารไอออนทั้งคู่ จะเกิดปฏิกิริยาเร็วกว่าสารที่เป็นสารโคเวเลนต์
- สารที่ทำปฏิกิริยาเป็นก๊าซทั้งคู่ จะทำปฏิกิริยาได้เร็วกว่าปฏิกิริยาที่สารอยู่ในสถานะที่ต่างกัน

ความเข้มข้นของสาร

ความเข้มข้นของสารจะมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี เราวัดปริมาณของสารในสารละลายได้จากความเข้มข้นของสารที่เข้าทำปฏิกิริยากัน ดังนั้นในระหว่างเกิดปฏิกิริยาความเข้มข้นของสารจึงเป็นสิ่งสำคัญที่มีผลให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วหรือช้า

ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา

พื้นที่ผิวของสาร

พื้นที่ผิวจะมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี จากการศึกษาเกี่ยวกับปฏิกิริยาของโลหะ Mg กับ HCl จะเกิดแก๊ส H_2 พบว่าเมื่อเปลี่ยนความยาวของลวดแมกนีเซียม อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้น ซึ่งถือว่าพื้นที่ผิวมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี พื้นที่ผิวจะมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาในปฏิกิริยาเนื้อผสม (heterogeneous) เท่านั้น

อุณหภูมิ

อุณหภูมิจะมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี โดยทั่วไปพบว่าอุณหภูมิเพิ่มขึ้น 10 องศาเซลเซียสอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเร็วขึ้นประมาณ 2 เท่า ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของปฏิกิริยา

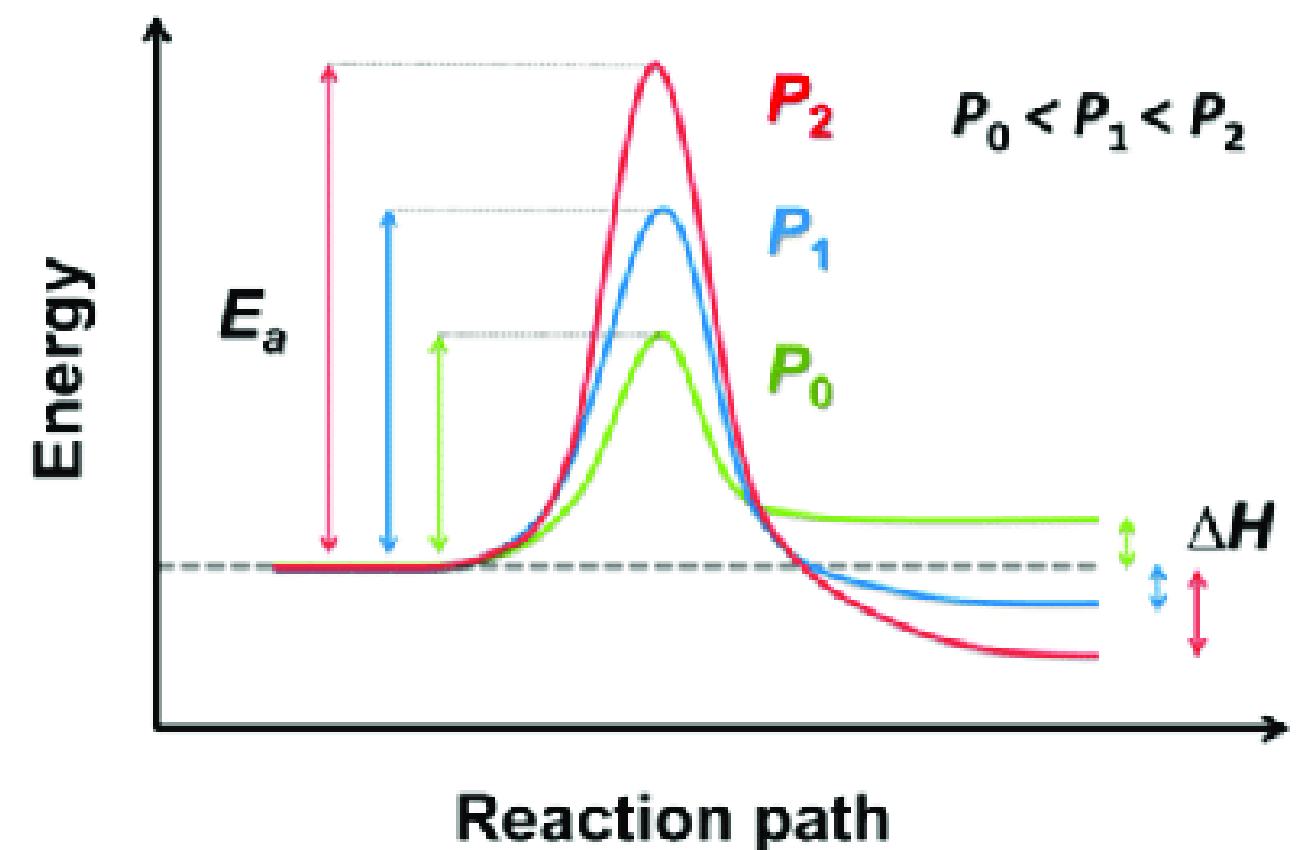
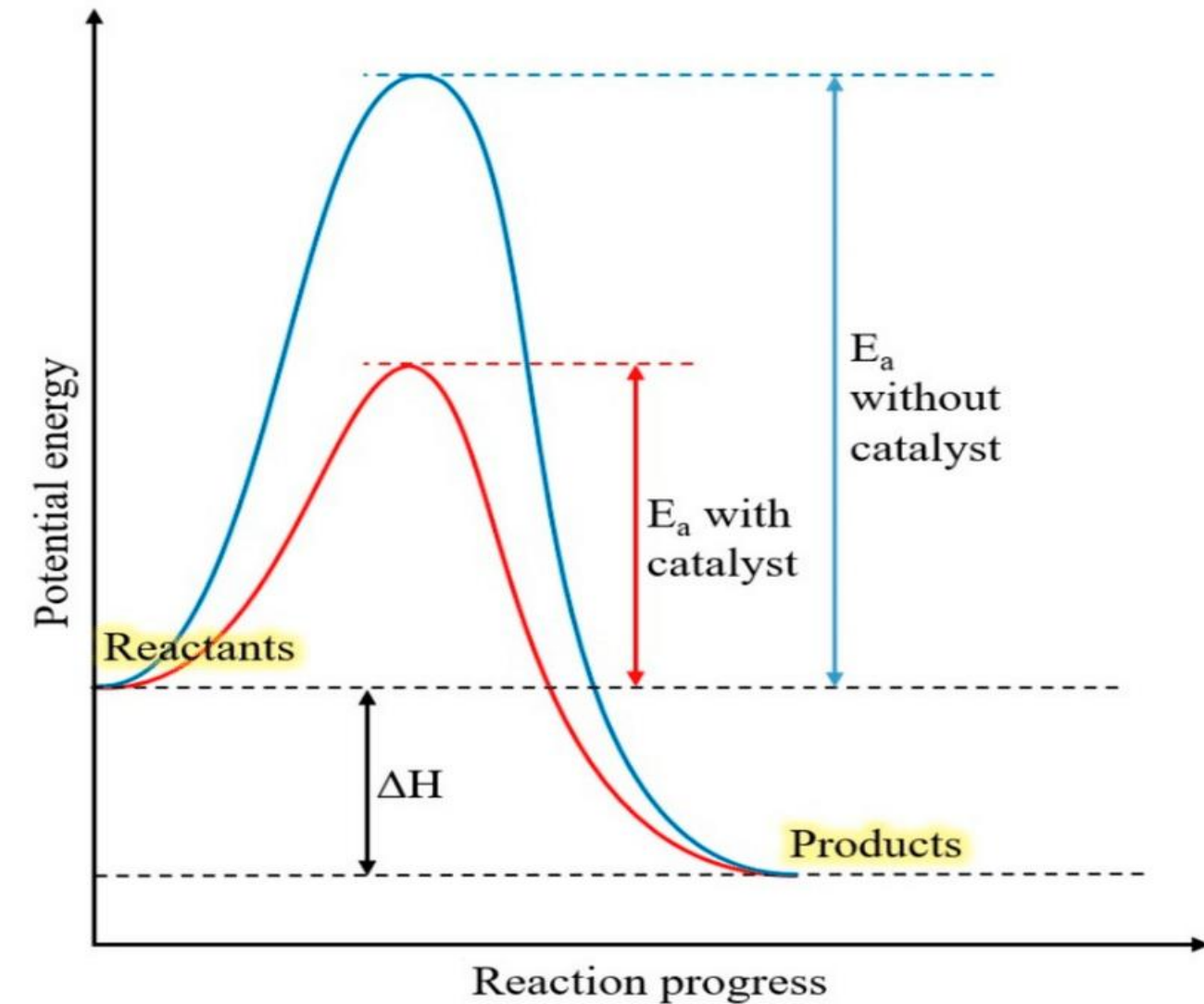
ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา

คะตะลิสต์

สารที่เติมลงไปในการเกิดปฏิกิริยาทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้น โดยในขณะที่เกิดปฏิกิริยาตัวคะตะลิสต์จะมีการเปลี่ยนแปลง แต่เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาแล้วจะกลับคืนมาในขนาดและปริมาณเดิม

ความดัน

ความดันจะมีผลต่อปฏิกิริยาในกรณีปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับแก๊ส กล่าวคือ เมื่อเพิ่มความดันในโมเลกุลของแก๊สจะมีการชนกันมากขึ้นปฏิกิริยาจะมีอัตราการเกิดเร็วขึ้น



#กิจกรรม work@class

แบ่งกลุ่มทำกิจกรรม 3.1

มอบหมายโจทย์ให้แต่ละกลุ่ม
ระดมสมองแก้ไขโดยวิธีการ
ร่วมแสดงความคิดเห็น

ให้แต่ละกลุ่มนำเสนอ วิธีการแก้ไขโจทย์ปัญหา

- 1) หลักการสำคัญหรือหลักพื้นฐานที่ถูกต้อง
- 2) วิธีการคำนวณค่าที่ถูกต้อง
- 3) วิธีอธิบายเชิงพฤติกรรม (วิธีปฏิบัติ) ที่ถูกต้อง

โดยให้กลุ่มอื่น ๆ รับฟัง และซักถามในข้อที่สงสัย