

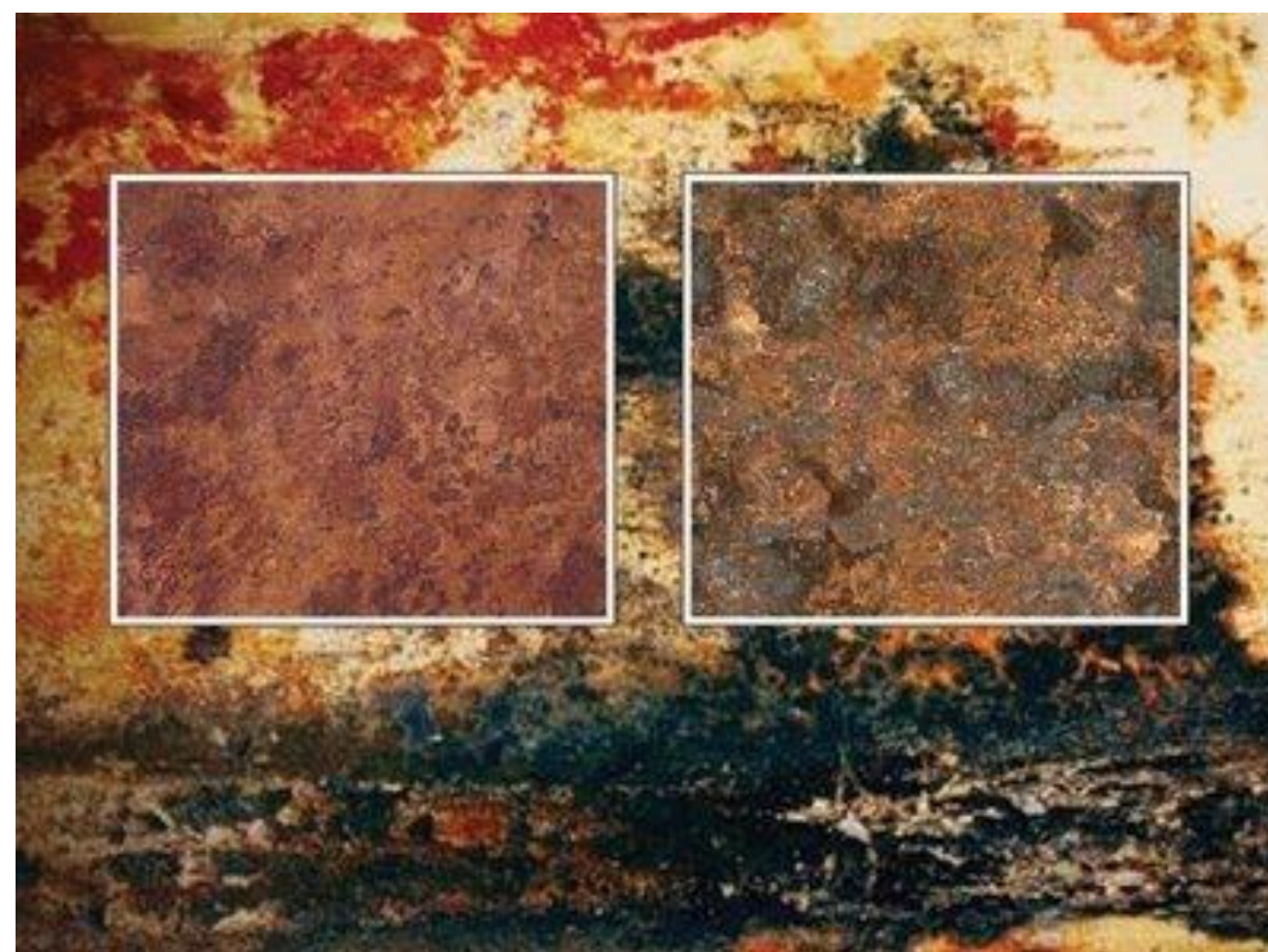


จลนศาสตร์เคมี

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรวิทย์ จันทรสุวรรณ



EP2 : อัตราการเกิดปฏิกิริยา



Very slow



0.045 s



 Chemographics

  woravith

 woravith.c@rmutp.ac.th

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

อัตราการ เกิดปฏิกิริยา

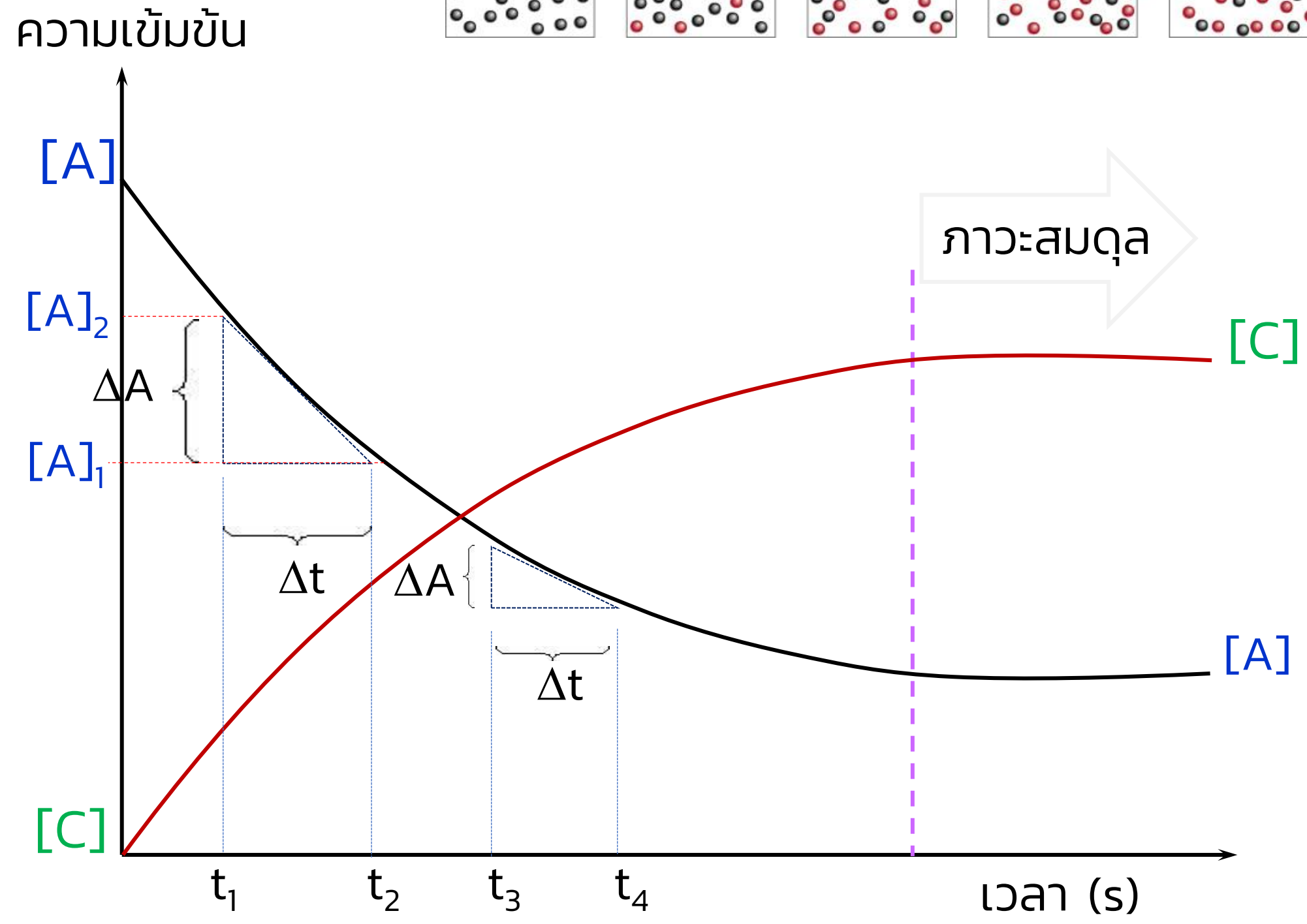
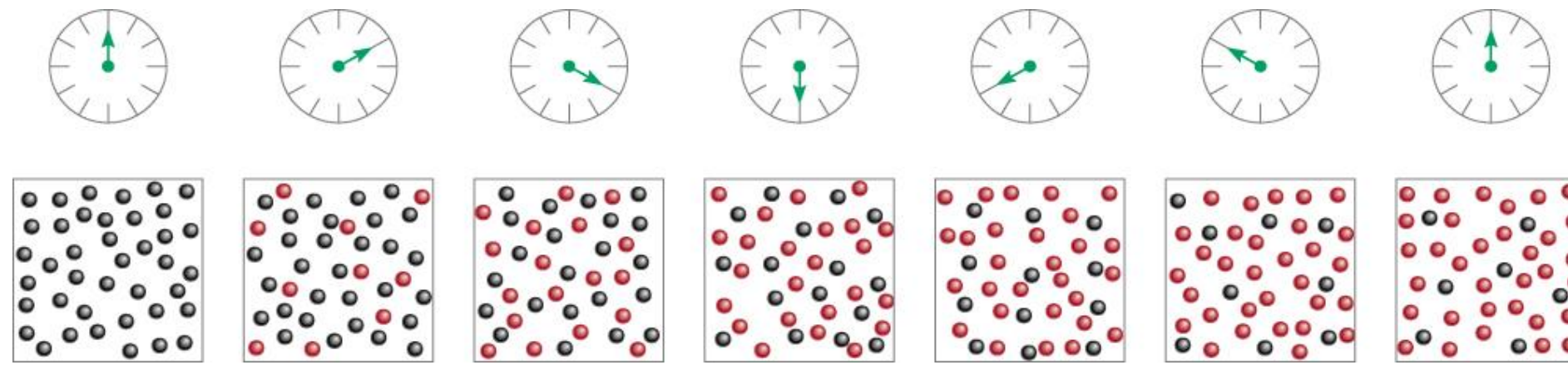
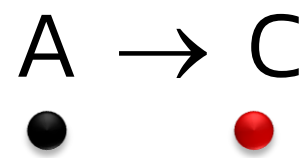
- ✳ อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยา
- ✳ กฎอัตรา
- ✳ ค่าคงที่อัตรา

❁ อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยา

อัตราการเกิดปฏิกิริยา (rate) เป็นการวัดการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปเทียบกับหน่วยเวลา

- จำนวนโมลของสารตั้งต้นที่ลดลงต่อหน่วยเวลา
- จำนวนโมลของสารผลิตภัณฑ์ที่เพิ่มขึ้นต่อหน่วยเวลา





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

ความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์ที่เพิ่มขึ้น

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

ความเข้มข้นของสารตั้งต้นลดลง

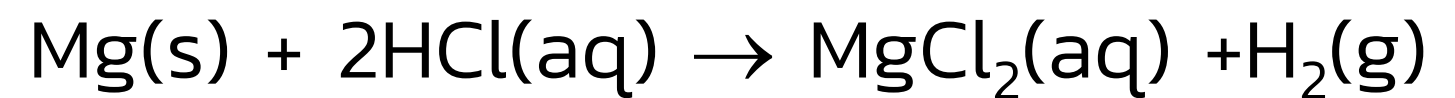
อัตราเร็วในช่วงเวลา t₁-t₂, t₂-t₃, t₃-t₄ เกิดขึ้นได้เท่ากันหรือไม่?

#การหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี

การหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี สามารถหาได้จากสารทุกตัวในปฏิกิริยา แต่มักจะใช้ตัวที่หาได้ง่ายและสะดวกเป็นหลัก ซึ่งจะมีวิธีวัดอัตราการเกิดเป็นปฏิกิริยาหลายอย่าง เช่น

- วัดจากปริมาณแก๊สที่เกิดขึ้น
- วัดจากความเข้มข้นที่เปลี่ยนไป
- วัดจากปริมาณสารที่เปลี่ยนไป
- วัดจากความเป็นกรด-เบสของสารละลาย
- วัดจากความดันที่เปลี่ยนไป
- วัดจากตะกอนที่เกิดขึ้น
- วัดจากการนำไฟฟ้าที่เปลี่ยนไป

ตัวอย่างปฏิกิริยา



อัตราการเกิดปฏิกิริยา = อัตราการลดลงของ Mg
= $\frac{1}{2}$ อัตราการลดลงของ HCl
= อัตราการเกิดขึ้นของ MgCl_2
= อัตราการเกิดขึ้นของ H_2

การหาปริมาตรของแก๊ส H_2 ที่เกิดขึ้นในหนึ่งหน่วยเวลาจะง่ายและสะดวกที่สุด



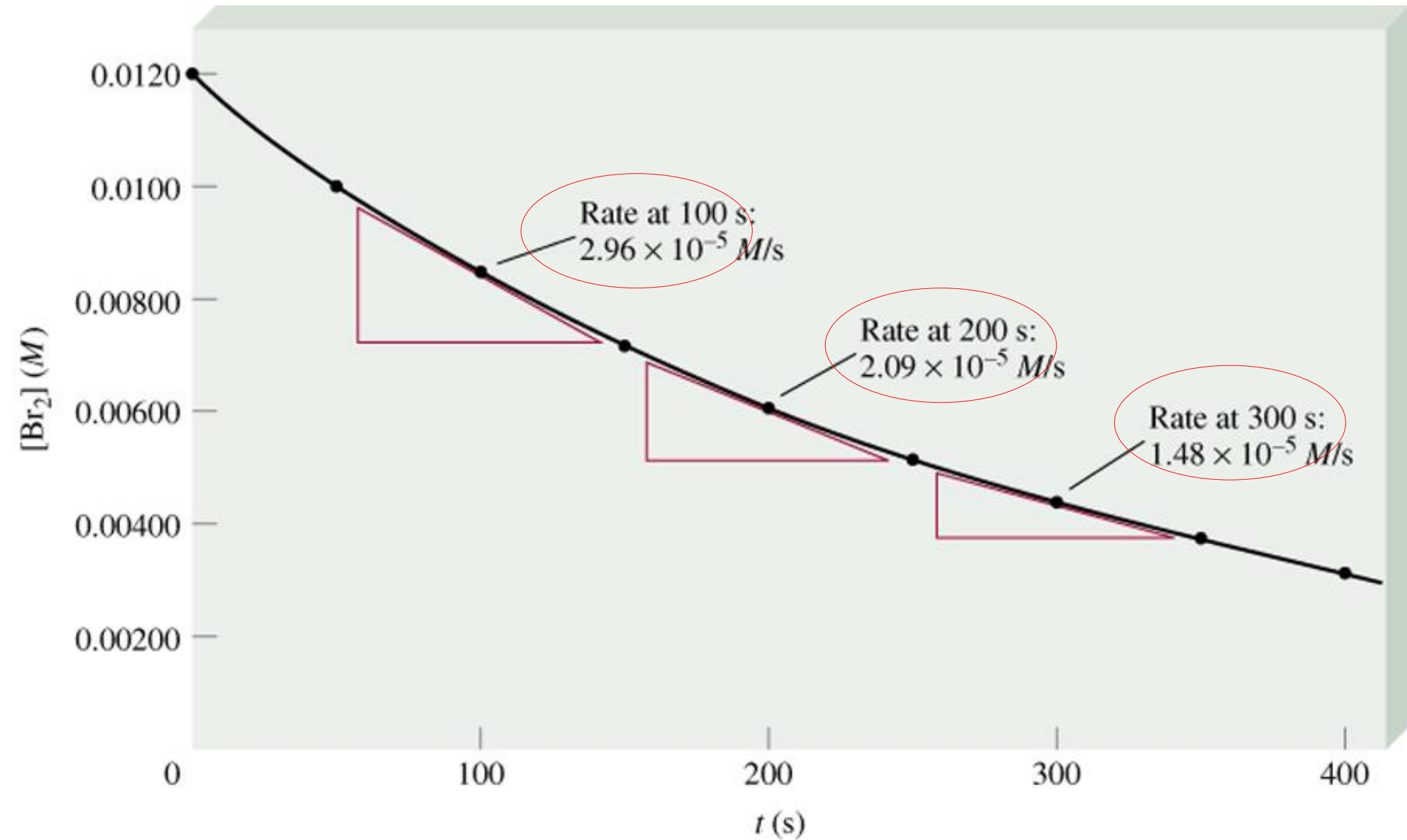
สีน้ำตาลแดง

ไม่มีสี

$$\text{rate} = -\frac{\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t} = -\left(\frac{[\text{Br}_2]_{t_2} - [\text{Br}_2]_{t_1}}{t_2 - t_1}\right)$$

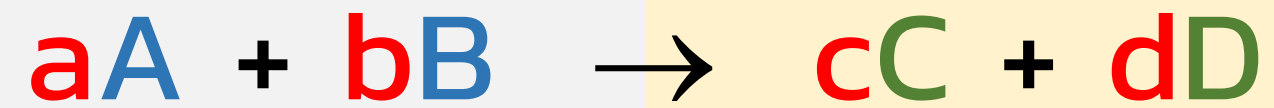
อัตราการเกิดปฏิกิริยา มีหน่วยเป็น $\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$ หรือ M/s

Time (s)	$[\text{Br}_2]$ (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)



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

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

$$\text{rate} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t}$$

$$\text{rate} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

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

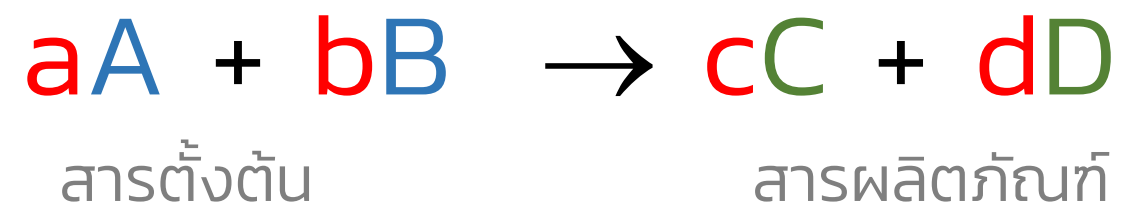
$$\text{rate} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

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

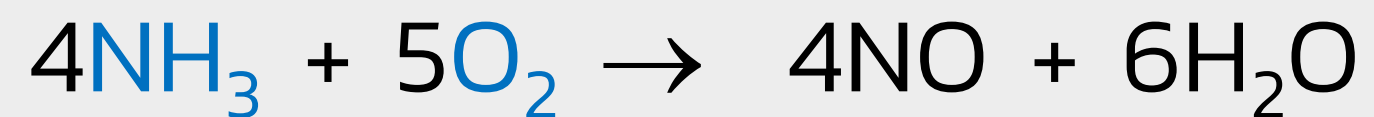


$$\text{rate} = k[A]^m[B]^n$$

- k ขึ้นกับอุณหภูมิ
- k บอกถึงอัตราเร็วของปฏิกิริยา
- k มาก ปฏิกิริยาเกิดเร็ว

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)



$$\text{rate} = k[\text{NH}_3]^m[\text{O}_2]^n$$

การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้นมีผลอย่างไรกับอัตราการเกิดปฏิกิริยา

#หน่วยของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี

- หน่วยของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีขึ้นอยู่กับชนิดของสารที่นำมาหาอัตราการเกิดปฏิกิริยา
- หน่วยของอัตราการเกิดปฏิกิริยาก็คือหน่วยของปริมาณของสารที่เปลี่ยนแปลงในหนึ่งหน่วยเวลาที่ใช้
 - ถ้าเป็นสารละลายจะใช้หน่วยความเข้มข้น คือ $\text{mol/L}\cdot\text{s}$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
 - ถ้าเป็นแก๊ส จะใช้หน่วยปริมาตร คือ dm^3/s หรือ L/s
 - ถ้าเป็นของแข็งจะใช้หน่วยน้ำหนัก คือ g/s

$$\text{rate} = k[\text{NH}_3]^m[\text{O}_2]^n$$

สมมติการทดลองได้ผล $m=1$ และ $n=2$

$$\text{rate} = k[\text{NH}_3][\text{O}_2]^2$$



เมื่อให้ $[\text{O}_2]$ คงที่

- ถ้าเพิ่ม $[\text{NH}_3]$ เป็น 2 เท่า rate เพิ่มขึ้น 2 เท่า
- ถ้าเพิ่ม $[\text{NH}_3]$ เป็น 3 เท่า rate เพิ่มขึ้น 3 เท่า

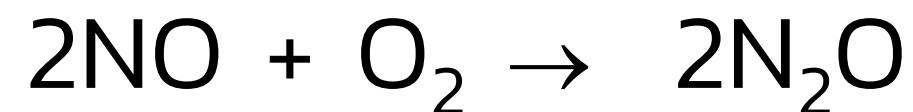
เมื่อให้ $[\text{NH}_3]$ คงที่

- ถ้าเพิ่ม $[\text{O}_2]$ เป็น 2 เท่า rate เพิ่มขึ้น 4 เท่า
- ถ้าเพิ่ม $[\text{O}_2]$ เป็น 3 เท่า rate เพิ่มขึ้น 9 เท่า

ถ้าเพิ่ม $[\text{NH}_3]$ และ $[\text{O}_2]$ เป็น 2 เท่า rate จะเพิ่มขึ้น 8 เท่า
ถ้าเพิ่ม $[\text{NH}_3]$ และ $[\text{O}_2]$ เป็น 3 เท่า rate จะเพิ่มขึ้น 27 เท่า



แนวทางการหา rate law และค่าคงที่อัตรา



$$r = k[\text{NO}]^m[\text{O}_2]^n$$

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 law การทดลองที่ 1 เขียนได้ดังนี้

$$r_1 = k_1[\text{NO}]_1^m[\text{O}_2]_1^n$$

rate law การทดลองที่ 2 เขียนได้ดังนี้

$$r_2 = k_2[\text{NO}]_2^m[\text{O}_2]_2^n$$

• การหา m จาก r₂/r₁

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

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{\cancel{k_2}(2.60 \times 10^{-2})^m(\cancel{1.10 \times 10^{-2}})^n}{\cancel{k_1}(1.30 \times 10^{-2})^m(\cancel{1.10 \times 10^{-2}})^n}$$

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{(2.60 \times 10^{-2})^m}{(1.30 \times 10^{-2})^m}$$

$$\frac{12.8 \times 10^{-3}}{3.21 \times 10^{-3}} = \frac{(2.60 \times 10^{-2})^m}{(1.30 \times 10^{-2})^m}$$

$$4 = 2^m$$

$$m = 2$$

• การหา n จาก r₄/r₁ (คิดเหมือนการหา m)

$$\frac{r_4}{r_1} = \frac{\cancel{k_4}[\text{NO}]_4^m[\text{O}_2]_4^n}{\cancel{k_1}[\text{NO}]_1^m[\text{O}_2]_1^n}$$

$$n = 1$$

สรุป rate law ของการทดลองนี้

$$r = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]^1$$

❁ ค่าคงที่อัตรา

ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่ความเข้มข้นและอุณหภูมิที่กำหนด

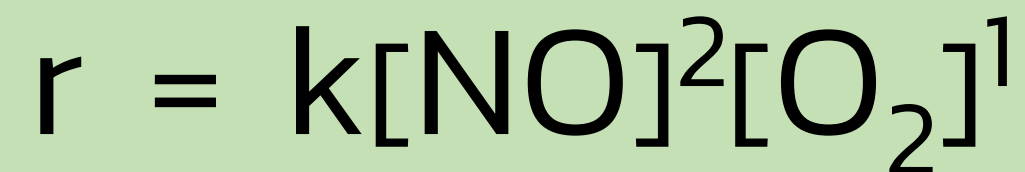
การหาค่าคงที่อัตราทำได้เมื่อทราบสมการอัตราของปฏิกิริยา โดยค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาใด ๆ จะเท่ากันแม้ความเข้มข้นสารตั้งต้นเปลี่ยนไปไม่เท่ากัน

การคำนวณค่าคงที่อัตราทำได้โดยเลือกข้อมูลของการทดลองใดการทดลองหนึ่งเป็นตัวแทนปฏิกิริยานั้น ๆ แทนค่าความเข้มข้นของสารตั้งต้นตามสมการอัตรา

หน่วยของค่าคงที่อัตราขึ้นอยู่กับอันดับรวมของปฏิกิริยา ถ้าความเข้มข้นของสารมีหน่วยเป็นโมลต่อลิตร (mol/L) และเวลามีหน่วยเป็นวินาที (s)

อันดับรวม	หน่วยของค่าคงที่อัตรา
0	mol/L·s
1	1/s
2	L/mol·s
3	L ² /mol ² ·s

rate law ของการทดลองนี้



การทดลอง	ความเข้มข้นเริ่มต้น (M)		rate (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

คำนวณค่าคงที่อัตรา (k) โดยเลือกข้อมูลชุดการทดลองใดการทดลองหนึ่งแทนลงในสมการอัตรา

เลือกการทดลองที่ 1 จะได้



$$3.21 \times 10^{-3} \text{ M/s} = k(1.3 \times 10^{-2} \text{ M})^2(1.1 \times 10^{-2} \text{ M})$$

$$k = \frac{3.21 \times 10^{-3} \text{ M/s}}{(1.3 \times 10^{-2} \text{ M})^2(1.1 \times 10^{-2} \text{ M})}$$

$$k = 1,726.7$$

#ตัวอย่าง

จากข้อมูลที่กำหนดให้เป็นการศึกษาปฏิกิริยา $F_2(g) + 2NO(g) \rightarrow 2NOF(g)$ ที่ $25^\circ C$
จงหาอันดับรวมของปฏิกิริยาและค่าคงที่อัตรา

การทดลอง	$[F_2]$	$[NO]$	อัตราเริ่มต้น (mol/L·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}

$$\text{rate} = k[F_2]^m[NO]^n$$

จากการหา m และ n ได้คือ

$$m = 2 \text{ และ } n = 1$$

ดังนั้น $\text{rate} = k[F_2]^2[NO]^1$

อันดับปฏิกิริยารวม = $m + n = 3$

$$\text{rate} = k[F_2]^2[NO]^1$$

$$5.50 \times 10^{-6} = k[F_2]^2[NO]^1$$

$$k = \frac{5.50 \times 10^{-6}}{(0.10)^2(0.10)}$$

$$k = 5.50 \times 10^{-3}$$

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
จงคำนวณ (ก) กฎอัตราของปฏิกิริยา
(ข) ค่าคงที่อัตรา
(ค) อัตราเร็วของปฏิกิริยาเมื่อ $[\text{NO}] = 0.05 \text{ mol/L}$ และ $[\text{H}_2] = 0.10 \text{ mol/L}$

การทดลอง	ความเข้มข้นเริ่มต้น (mol/L)		อัตราเร็ว (mol/L·min)
	NO	H ₂	
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}

#กิจกรรม work@class

แบ่งกลุ่มทำกิจกรรม 3.2

มอบหมายโจทย์ให้แต่ละกลุ่ม
ระดมสมองแก้ไขโดยวิธีการ
ร่วมแสดงความคิดเห็น

ให้แต่ละกลุ่มนำเสนอ วิธีการแก้ไขโจทย์ปัญหา

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

โดยให้กลุ่มอื่น ๆ รับฟัง และซักถามในข้อที่สงสัย