บทที่ 8
จลนศาสตร์เคมี

http://www.science.mju.ac.th/chemistry/staffs/p_kunthadee.htm

การเกิดปฏิกิริยาเคมี

1) การเกิดปฏิกิริยาเคมี

– การเปลี่ยนแปลงทางเคมีบางประเภท → เกิดขึ้นอย่างช้าๆ เช่น การเน่าเปื่อยของพืช การเกิดสนิมของเหล็ก

แต่การเปลี่ยนแปลงทางเคมีบางประเภท → เกิดขึ้นเร็วมาก เช่น การระเบิด การเปลี่ยนสีของสารประกอบเชิงซ้อน

– **จลนศาสตร์เคมี** → บอกถึงอัตราเร็วหรือความเร็วของปฏิกิริยา และช่วยให้สามารถทำนายกลไก (mechanism) ของปฏิกิริยาเคมีได้

ทฤษฎีที่อธิบายการเกิดปฏิกิริยาของสาร → มี 2 ทฤษฎี ดังนี้

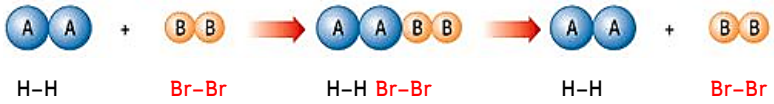
(1) ทฤษฎีการชน (The Collision Theory) → ปฏิกิริยาเคมีจะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อ

– อนุภาคชนกันในทิศทางเหมาะสม

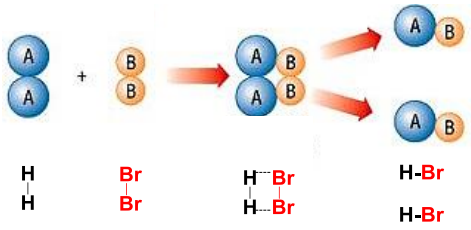
– การชนกันต้องมีพลังงานอย่างน้อยที่สุดเท่ากับ **พลังงานกระตุ้น** (activation energy, E_a) ซึ่งเป็นค่าเฉพาะของแต่ละปฏิกิริยา

การเกิดปฏิกิริยาเคมี

- *การชนกันแบบทิศทางไม่เหมาะสม → ไม่เกิดผลิตภัณฑ์*



- *การชนกันแบบทิศทางเหมาะสม → ได้ผลิตภัณฑ์ คือ HBr*

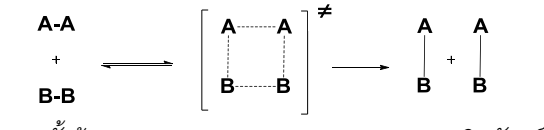


การเกิดปฏิกิริยาเคมี

(2) ทฤษฎีแอคติเวเตดคอมเพลกซ์ (The Activated Complex Theory) หรือเรียกว่า **ทฤษฎีสภาวะแทรนซิชัน** (The Transition State Theory) **หรือ ทฤษฎีอัตราสัมบูรณ์** (The Absolute Rate Theory)

– กล่าวถึง การเข้าชนอย่างมีประสิทธิภาพของสารตั้งต้นในลักษณะที่เหมาะสม → **แอคติเวเตดคอมเพลกซ์** (activated complex) → **ผลิตภัณฑ์** (product)

– ตัวอย่างเช่น การเกิดปฏิกิริยาระหว่างสาร A_2 กับสาร B_2



สารตั้งต้น *activated complex* *สารผลิตภัณฑ์*

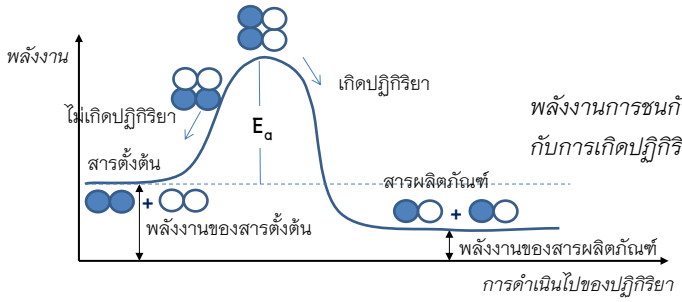
(พันธะเก่าเริ่มสลาย, พันธะใหม่เริ่มสร้าง)

การเกิดปฏิกิริยาเคมี

– activated complex อยู่ในภาวะ<u>ไม่เสถียรและมีพลังงานสูงมาก</u> → เรียกสภาวะนี้ว่า <u>สภาวะแทรนซิชัน</u> (transition state, ≠)

– จากทฤษฎีการชน → ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้ต่อเมื่อโมเลกุลมีพลังงานอย่างน้อยที่สุดเท่ากับ <u>พลังงานกระตุ้น</u>

แสดงว่า *พลังงานของสภาวะแทรนซิชัน ≈ พลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา*



พลังงานการชนกันของอนุภาคกับการเกิดปฏิกิริยา

พลังงานกับการดำเนินไปของปฏิกิริยา

2) พลังงานกับการดำเนินไปของปฏิกิริยา

– เมื่ออนุภาคของสารชนกันและมีพลังงานเท่ากับพลังงานกระตุ้น (E_a) → มีการสลายพันธะเคมีเดิมและสร้างพันธะใหม่กับอะตอมคู่ที่เหมาะสม

– <u>การเปลี่ยนแปลงของพลังงาน</u> จะมีได้ 2 ลักษณะ ดังนี้

(1) พลังงานของสารผลิตภัณฑ์ < สารตั้งต้น → ปฏิกิริยา**<u>คายพลังงาน</u>** (exothermic reaction)

(2) พลังงานของสารผลิตภัณฑ์ > สารตั้งต้น → ปฏิกิริยา**<u>ดูดพลังงาน</u>** (endothermic reaction)

พลังงานที่เปลี่ยนแปลง = $\Delta H = H_p - H_r$

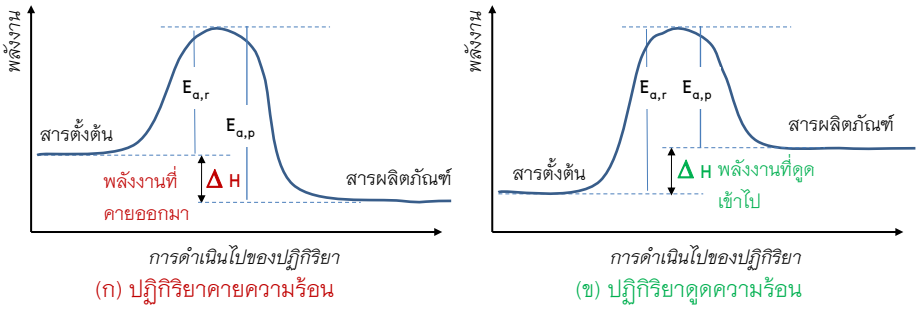
เมื่อ H_p = พลังงานของสารผลิตภัณฑ์ (product)

H_r = พลังงานของสารเข้าทำปฏิกิริยา (reactant)

ดังนั้น ถ้า $\Delta H = +$ → ปฏิกิริยาดูดความร้อน

$\Delta H = -$ → ปฏิกิริยาคายความร้อน

พลังงานกับการดำเนินไปของปฏิกิริยา



(ก) ปฏิกิริยาคายความร้อน (ข) ปฏิกิริยาดูดความร้อน

3) อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี

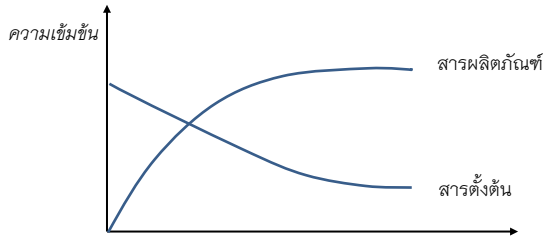
– เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป → ปริมาณสารตั้งต้นลดลง, ปริมาณสารผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้น

– อัตราเร็วของปฏิกิริยา หาจาก **จำนวนโมลของสารตั้งต้นที่ลดลงต่อหน่วยเวลา** หรือ **จำนวนโมลของสารผลิตภัณฑ์ที่เพิ่มขึ้นต่อหน่วยเวลา** ดังนี้

อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี

$$\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี} = \frac{\text{ปริมาณของสารตั้งต้นที่ลดลง}}{\text{เวลา}}$$

$$\text{หรือ อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี} = \frac{\text{ปริมาณของสารผลิตภัณฑ์ที่เพิ่มขึ้น}}{\text{เวลา}}$$



การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารในปฏิกิริยา

– จะใช้สัญลักษณ์ [ ] แทนความเข้มข้นของสารเคมีในหน่วย mol/L (M)

อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี

– ถ้าสาร A เปลี่ยนไปเป็นสาร B

$$A \longrightarrow B \qquad (8.1)$$

อัตราการลดลงของสาร A = $\frac{-d[A]}{dt}$ (เครื่องหมายเป็น – เพราะปริมาณลดลงเมื่อเวลาผ่านไป)

อัตราการเพิ่มขึ้นของสาร B = $\frac{d[B]}{dt}$

จะได้ว่า อัตราการลดลงของสาร A = อัตราการเพิ่มขึ้นของสาร B

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

อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี

– ถ้าปฏิกิริยาเป็น $A + 2B \longrightarrow C \qquad (8.2)$

จะเห็นว่า อัตราการลดลงของ A เป็นครึ่งหนึ่งของการลดลงของ B

ดังนั้น $\frac{-d[A]}{dt} = \frac{-1}{2}\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt}$

– การบอกอัตราการเกิดปฏิกิริยา อาจบอกได้ 2 ลักษณะ → <u>อัตราเร็วเฉลี่ย</u> และ <u>อัตราเร็วขณะใดขณะหนึ่ง</u>

อัตราเร็วเฉลี่ย = $\frac{\text{ปริมาณสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นทั้งหมดเมื่อเสร็จสิ้นปฏิกิริยา}}{\text{เวลาทั้งหมดที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา}}$

หรือ อัตราเร็วเฉลี่ย = $\frac{\text{ปริมาณสารตั้งต้นที่ลดลงทั้งหมดเมื่อเสร็จสิ้นปฏิกิริยา}}{\text{เวลาทั้งหมดที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา}}$

อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี

อัตราเร็วขณะใดขณะหนึ่ง = $\frac{\text{ปริมาณสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในขณะนั้น}}{\text{เวลาขณะนั้น}}$

หรือ อัตราเร็วขณะใดขณะหนึ่ง = $\frac{\text{ปริมาณสารตั้งต้นที่ลดลงในขณะนั้น}}{\text{เวลาขณะนั้น}}$

ตัวอย่าง 8.1 จากการทดลองเตรียม $H_2(g)$ และ $Br_2(g)$ ดังปฏิกิริยา

$$2\ HBr\ (g) \longrightarrow H_2\ (g) + Br_2\ (g)$$

ที่อุณหภูมิ 50° C วัดความเข้มข้นของ HBr ช่วงเวลาต่างๆ ได้ดังนี้

ช่วงเวลา (s)	*[HBr] (M)*
0	0.1056
9	0.0951
18	0.0856
27	0.0767
40	0.0645

อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี

จงหาอัตราเร็วเฉลี่ยในช่วงต่างๆ ดังนี้

ก. วินาทีที่ 0–9 ข. วินาทีที่ 9–18 ค. วินาทีที่ 18–27 ง. วินาทีที่ 0–40

<u>วิธีทำ</u> จาก อัตราเร็วเฉลี่ย = $\frac{\text{ปริมาณสารตั้งต้นที่ลดลง}}{\text{เวลาทั้งหมดที่ใช้}}$

ก. วินาทีที่ 0–9

อัตราเร็วเฉลี่ย = $\frac{0.1056 - 0.0951}{9 - 0}$ = $1.17 \times 10^{-3}\ M\ s^{-1}$

ข. วินาทีที่ 9–18

อัตราเร็วเฉลี่ย = $\frac{0.0951 - 0.0856}{18 - 9}$ = $1.06 \times 10^{-3}\ M\ s^{-1}$

อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี

ค. วินาทีที่ 18–27

$$\text{อัตราเร็วเฉลี่ย} = \frac{0.0856 - 0.0767}{27 - 18} = 9.89 \times 10^{-4}\ M\ s^{-1}$$

ง. วินาทีที่ 0–40

$$\text{อัตราเร็วเฉลี่ย} = \frac{0.1056 - 0.0645}{40 - 0} = 1.03 \times 10^{-3}\ M\ s^{-1}$$

4) กฎอัตรา

– ถ้าสาร A ทำปฏิกิริยากับสาร B เกิดเป็นสาร C ดังสมการ

$$A + B \longrightarrow C$$

ที่อุณหภูมิคงที่และ [B] คงที่ แต่เปลี่ยนแปลง [A] → พบว่า

อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี

– ถ้าเพิ่มความเข้มข้นของสาร A เป็น 2 เท่าและ 3 เท่า → อัตราเร็วของปฏิกิริยาจะเพิ่มเป็น 2 เท่าและ 3 เท่า ตามลำดับ

แสดงว่า อัตราเร็วของปฏิกิริยาจะแปรผันตรงกับความเข้มข้นของสาร A

$$r \propto [A] \qquad (8.3)$$

– แต่ถ้าให้ [A] คงที่ แล้วเพิ่มความเข้มข้นของสาร B เป็น 2 เท่าและ 3 เท่า → พบว่าอัตราเร็วของปฏิกิริยาจะเพิ่มเป็น 4 เท่าและ 9 เท่า ตามลำดับ

แสดงว่า อัตราเร็วของปฏิกิริยาจะแปรผันตามกำลังสองของความเข้มข้นของสาร B

$$r \propto [B]^2 \qquad (8.4)$$

จากสมการ (8.3) และ (8.4) จะได้ความสัมพันธ์รวมของอัตราเร็วของปฏิกิริยากับสาร A และ B ดังนี้

$$r \propto [A]\,[B]^2 \qquad (8.5)$$

$$r = k\,[A]\,[B]^2 \qquad (8.6)$$

อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี

– สมการ $r = k[A][B]^2$ เรียกว่า **กฎอัตรา (rate law)** หรือ **สมการอัตรา (rate equation)** ของปฏิกิริยา

– k เป็นค่าคงที่ขึ้นกับอุณหภูมิ (อุณหภูมิเปลี่ยน → k เปลี่ยน)

– กฎอัตราสามารถแสดงเป็นสมการทั่วๆไป ดังนี้

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

เมื่อ [A] และ [B] = ความเข้มข้นของสาร A และ B ตามลำดับ

x และ y = เลขยกกำลังของความเข้มข้น (เป็นจำนวนเต็มหรือเศษส่วนก็ได้ และหาได้จากการทดลองเท่านั้น)

x = อันดับ (order) ของปฏิกิริยาเมื่อขึ้นกับ A

y = อันดับ (order) ของปฏิกิริยาเมื่อขึ้นกับ B

อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี

x + y = อันดับรวมของปฏิกิริยา (overall order of reaction)

ถ้า อันดับรวม = 0 → ปฏิกิริยาอันดับศูนย์ (zero-order reaction)

1 → ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (first-order reaction)

2 → ปฏิกิริยาอันดับสอง (second-order reaction)

$\frac{3}{2}$ → ปฏิกิริยาอันดับสามส่วนสอง (three-halves order reaction)

ตัวอย่าง 8.2 จากการทดลองใช้ $CaBr_2$ ทำปฏิกิริยากับน้ำที่ 25^0 C เกิดปฏิกิริยาดังสมการ

$$CaBr_2\,(aq) + 2\,H_2O\,(l) \longrightarrow Ca(OH)_2\,(aq) + 2\,HBr\,(aq)$$

เมื่อทำการทดลองจำนวน 5 ครั้ง ผลการทดลองเป็นดังนี้

อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี

การทดลองที่	ความเข้มข้นสารตั้งต้น (mol dm^{-3})		อัตราเร็วของปฏิกิริยา
	$[CaBr_2]$	$[H_2O]$	(mol dm^{-3} s^{-1})
1	0.1	0.1	12
2	0.1	0.2	24
3	0.1	0.3	36
4	0.2	0.1	48
5	0.3	0.1	108

จงหา ก. กฎอัตรา

ข. ค่าคงที่ของปฏิกิริยา

ค. อันดับของปฏิกิริยา

อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี

วิธีทำ *ก. หากฎอัตรา*

กฎอัตราโดยทั่วไป คือ $r = k[H_2O]^x[CaBr_2]^y$

1) การทดลองที่ 1, 2 และ 3 → $[CaBr_2]$ คงที่ แต่ $[H_2O]$ เปลี่ยนแปลง โดย

การทดลอง 1 แทนค่า: $12 = k[0.1]^x[0.1]^y$

การทดลอง 2 แทนค่า: $24 = k[0.2]^x[0.1]^y$

2/1 จะได้ $\frac{24}{12} = \frac{[0.2]^x}{[0.1]^x}$

$2 = 2^x$ จะได้ $X = 1$

การทดลอง 1 แทนค่า: $12 = k[0.1]^x[0.1]^y$

การทดลอง 3 แทนค่า: $36 = k[0.3]^x[0.1]^y$

3/1 จะได้ $\frac{36}{12} = \frac{[0.3]^x}{[0.1]^x}$

$3 = 3^x$ จะได้ $X = 1$

อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี

วิธีทำ *ก. หากฎอัตรา*

กฎอัตราโดยทั่วไป คือ $r = k[H_2O]^x[CaBr_2]^y$

2) การทดลองที่ 1, 4 และ 5 → $[H_2O]$ คงที่ แต่ $[CaBr_2]$ เปลี่ยนแปลง โดย

การทดลอง 1 แทนค่า: $12 = k[0.1]^x[0.1]^y$

การทดลอง 4 แทนค่า: $48 = k[0.1]^x[0.2]^y$

4/1 จะได้ $\frac{48}{12} = \frac{[0.2]^y}{[0.1]^y}$

$4 = 2^y$ จะได้ $y = 2$

การทดลอง 1 แทนค่า: $12 = k[0.1]^x[0.1]^y$

การทดลอง 5 แทนค่า: $108 = k[0.1]^x[0.3]^y$

5/1 จะได้ $\frac{108}{12} = \frac{[0.3]^y}{[0.1]^y}$

$9 = 3^y$ จะได้ $y = 2$

อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี

วิธีทำ *ก. หากฎอัตรา*

โดยสรุป

- การทดลอง 1 และ 2, $[H_2O]$ เพิ่มเป็น 2 เท่า → rate เพิ่มเป็น 2 เท่า = 2^1
- การทดลอง 1 และ 3, $[H_2O]$ เพิ่มเป็น 3 เท่า → rate เพิ่มเป็น 3 เท่า = 3^1

ดังนั้น อัตราเร็วของปฏิกิริยา α $[H_2O]^1$

- การทดลอง 1 และ 4, $[CaBr_2]$ เพิ่มเป็น 2 เท่า → rate เพิ่มเป็น 4 เท่า = 2^2
- การทดลอง 1 และ 5, $[CaBr_2]$ เพิ่มเป็น 3 เท่า → rate เพิ่มเป็น 9 เท่า = 3^2

ดังนั้น อัตราเร็วของปฏิกิริยา α $[CaBr_2]^2$

และสรุปเป็นกฎอัตราได้ว่า $r = k[H_2O]^1[CaBr_2]^2$ ____***

เมื่อ k เป็นค่าคงที่ของปฏิกิริยา

อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี

วิธีทำ *ข. หาค่าคงที่ของปฏิกิริยา (k)*

จากข้อ ก เราได้ว่า $r = k[H_2O]^1[CaBr_2]^2$

พิจารณาการทดลองที่ 1,

$[CaBr_2] = 0.1$ mol dm^{-3}, $[H_2O] = 0.1$ mol dm^{-3}, และ rate of reaction (r) = 12 mol dm^{-3} s^{-1}

แทนค่าลงในสูตรเพื่อหาค่า k,

จะได้ว่า $k = \dfrac{12 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}{[0.1 \text{ mol dm}^{-3}]^1 [0.1 \text{ mol dm}^{-3}]^2} = 1.2 \times 10^4 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$

ค. หาอันดับของปฏิกิริยา

หาได้จากการนำเลขยกกำลังของความเข้มข้นที่แปรผันตามกฎอัตรามารวมกัน

ดังนั้น อันดับของปฏิกิริยา = 1 + 2 = 3

นั่นคือ ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาอันดับ 3

อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี

ตัวอย่าง 8.3 พิจารณาข้อมูลของการเกิดปฏิกิริยา $A + B + 2C \rightarrow D + 2E$ ดังนี้ อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของสารใดบ้าง

การทดลอง	[A] mol/dm^3	[B] mol/dm^3	[C] mol/dm^3	อัตราการเกิดปฏิกิริยา mol/dm^3.s
1	0.01	0.01	0.001	0.24
2	0.02	0.01	0.001	0.48
3	0.01	0.01	0.002	0.24
4	0.01	0.02	0.002	0.48
5	0.03	0.01	0.003	0.72

ตอบ อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของสาร A และ B (ไม่ขึ้นกับสาร C) โดยที่ $r = k[A]^1[B]^1$ คือ สมการอัตรา และอันดับของปฏิกิริยา = 1+1 = 2 → second-order reaction

ปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

5) ปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

อัตราเร็วของปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ ดังนี้

1. ธรรมชาติของตัวทำปฏิกิริยา

– สารแต่ละชนิดเกิดปฏิกิริยาได้ยากง่ายแตกต่างกัน

– ตัวอย่างเช่น เหล็กสามารถทำปฏิกิริยากับ O_2 ในอากาศได้เร็วกว่า เงินและทองคำ

2. ความเข้มข้นของตัวทำปฏิกิริยา

– เมื่อความเข้มข้นเพิ่ม → rate เพิ่ม (เกิดปฏิกิริยาได้เร็วขึ้น)

ความเข้มข้นลด → rate ลด (เกิดปฏิกิริยาได้ช้าลง)

เนื่องจากการเพิ่มความเข้มข้น เป็นการ เพิ่มอนุภาคของตัวทำปฏิกิริยาในระบบ → อนุภาคมีโอกาสชนกันมากขึ้น

ปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

3. อุณหภูมิ

– เมื่อเพิ่มอุณหภูมิ (เผาหรือต้ม) → rate เพิ่มขึ้น

เนื่องจาก เพิ่มอุณหภูมิ → เพิ่มพลังงานจลน์ → เพิ่มโอกาสการชนของอนุภาค

เช่น $H_2(g)$ ไม่ทำปฏิกิริยากับ $O_2(g)$ ที่อุณหภูมิห้อง แต่ ถ้าจุดไฟ ปฏิกิริยาเกิดขึ้นทันที

4. ขนาดของอนุภาคของของแข็งหรือของเหลวใน heterogeneous reaction

– **heterogeneous reaction** (ปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ = ปฏิกิริยาที่ตัวทำปฏิกิริยาและสารผลิตภัณฑ์มีมากกว่า 1 วัฏภาค (phase)

– ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นเฉพาะที่ผิวของวัฏภาค → rate α พื้นที่ผิว

สารขนาดเล็ก → พื้นที่ผิวมาก → rate เพิ่มขึ้น

เช่น ก้อนถ่านหินติดไฟในอากาศได้ยากมาก แต่ถ้าทำให้เป็นอนุภาคฝุ่นขนาดเล็กๆ กระจายในอากาศ จะเกิดปฏิกิริยากับ O_2 ในอากาศและเกิดระเบิดขึ้นได้

ปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

5. ธรรมชาติของตัวทำละลาย

– สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดในสารละลาย สมบัติของตัวทำละลาย เช่น ความหนืด ความหนาแน่น ความถ่วงจำเพาะ หรือสมบัติทางเคมีบางประการจะมีผลต่อ rate เช่นกัน

6. ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst)

– **catalyst** = สารที่ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น โดยที่ตัวมันไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างถาวร

6) ตัวเร่งปฏิกิริยา

– **การเร่งปฏิกิริยา** (catalysis) เป็นกลไกที่ช่วยเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst)

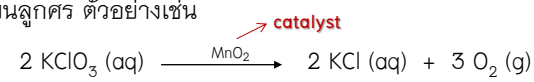
– เมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดลงจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยากลับคืนมา

ตัวเร่งปฏิกิริยา

– catalyst → ไม่เกี่ยวข้องในสมการปริมาณสัมพันธ์รวมของปฏิกิริยา

→ สามารถแยกออกได้หลังปฏิกิริยาสิ้นสุดลง โดยตัวมันไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างถาวร

– การเขียนสมการแสดงปฏิกิริยาที่มี catalyst เกี่ยวข้อง จะนิยมเขียนชื่อหรือสูตรเคมีของ catalyst ไว้บนลูกศร ตัวอย่างเช่น



(บางปฏิกิริยา เมื่อเติมสารบางชนิดลงไปในของผสมที่นำมาทำปฏิกิริยาแล้ว → ปฏิกิริยาช้าลง หรือยับยั้งปฏิกิริยาได้สิ้นเชิง เรียกสารนี้ว่า **ตัวยับยั้ง** (inhibitor))

– ปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีกลไกแตกต่างจากปฏิกิริยาที่ไม่ใช้ตัวเร่ง เช่น โมเลกุล X ทำปฏิกิริยากับ โมเลกุล Y

ตัวเร่งปฏิกิริยา

- เมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา, $X + Y \longrightarrow XY$
- เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา, จะเกิดกลไก 2 ขั้นตอน ดังนี้ (กำหนดให้ C = ตัวเร่งปฏิกิริยา)

1) $X + C \longrightarrow XC$

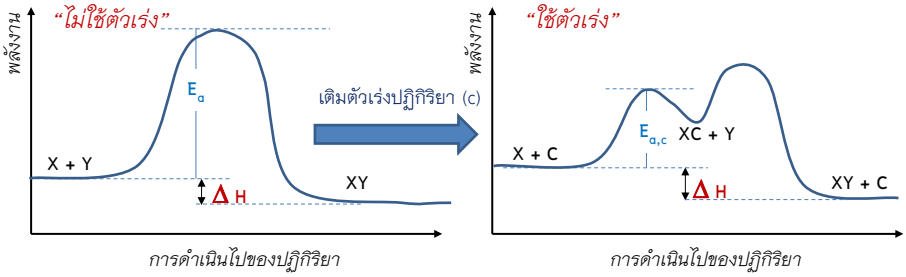
2) $XC + Y \longrightarrow XY + C$

– ตัวเร่ง C จะถูกใช้ในขั้นตอนที่ 1 และได้กลับคืนมาในขั้นตอนที่ 2

– ตัวเร่งจะถูกใช้ซ้ำๆ ได้ตลอด → ไม่จำเป็นต้องเติมตัวเร่งลงไปในปริมาณมาก

– ตัวเร่งทำให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้น เนื่องจากไปทำให้ <u>เกิดกลไกใหม่ที่มีพลังงานกระตุ้นต่ำกว่ากลไกที่ไม่ได้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา</u> ดังรูปต่อไปนี้

ตัวเร่งปฏิกิริยา



– <u>การเร่งปฏิกิริยา</u> แบ่งได้โดยทั่วๆไป เป็น 2 ชนิด ดังนี้

1. การเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ (homogeneous catalysis)

– ปฏิกิริยาเกิดในวัฏภาคเดียว → สารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยา<u>อยู่วัฏภาคเดียวกัน</u>

– ตัวอย่างเช่น การสลายตัวของแก๊ส N_2O จะเกิดได้ดีที่อุณหภูมิ 600° C
แต่ถ้าใช้แก๊ส Cl_2 เป็นตัวเร่ง ปฏิกิริยาจะเกิดได้ที่อุณหภูมิห้อง

ตัวเร่งปฏิกิริยา

- **ปฏิกิริยาที่ไม่ใช้ตัวเร่ง,** $2\ N_2O\ (g) \longrightarrow 2\ N_2\ (g) + O_2\ (g)$

  ปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่ง, $Cl_2\ (g) \xrightarrow{\text{แสง}} 2\ Cl\ (g)$

  แก๊ส Cl_2 จะแตกตัวด้วยแสงเกิดเป็นอะตอม Cl ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

  ขั้นที่ 1: $N_2O\ (g) + Cl\ (g) \longrightarrow N_2\ (g) + ClO\ (g)$

  ขั้นที่ 2: $2\ ClO\ (g) \longrightarrow Cl_2\ (g) + O_2\ (g)$

- ปฏิกิริยาที่ไม่ใช้ตัวเร่ง → พลังงานกระตุ้น (E_a) ≈ 240 kJ/ mol

  แต่ ถ้าใช้ตัวเร่ง → E_a = 140 kJ/ mol

2. การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalysis)

- เป็นปฏิกิริยาที่มีมากกว่า 1 วัฏภาค → ตัวทำปฏิกิริยาและตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้อยู่วัฏภาคเดียวกัน

- ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาการสลายตัวของแก๊ส N_2O โดยใช้โลหะทองคำ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

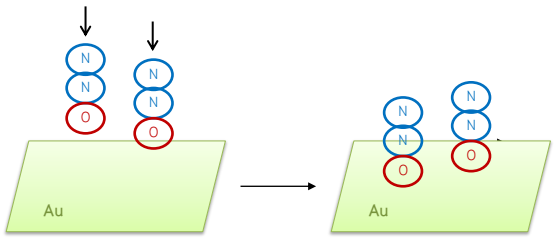
ตัวเร่งปฏิกิริยา

- **ปฏิกิริยาที่ไม่ใช้ตัวเร่ง,** $2\ N_2O\ (g) \longrightarrow 2\ N_2\ (g) + O_2\ (g)$

ปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่ง, โลหะทองคำ, Au (s) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (วัฏภาคต่างกับแก๊ส N_2O)

ขั้นที่ 1: โมเลกุลของ N_2O (g) ถูกดูดไว้ที่ผิวของโลหะ Au

$N_2O\ (g) \xrightarrow{Au\ (s)} N_2O$ (บนผิวของ Au)

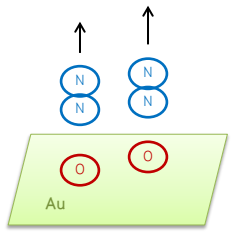


ตัวเร่งปฏิกิริยา

ขั้นที่ 2: พันธะระหว่างอะตอม O และ N ที่อยู่ติดกันในโมเลกุลของ N_2O อ่อนลง

เมื่ออะตอมของ O เกิดพันธะกับผิวของ Au → พันธะ N–O สลาย, N_2 หลุดออกไป

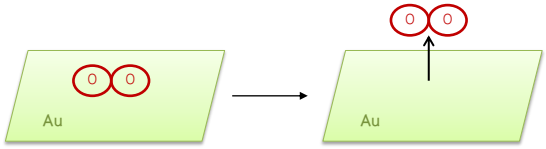
N_2O (บนผิวของ Au) ⟶ N_2 (g) + O (บนผิวของ Au)



ตัวเร่งปฏิกิริยา

ขั้นที่ 3: เกิดการรวมตัวของ 2 อะตอมของ O บนผิวของ Au ได้เป็นแก๊ส O_2 หลุดออกไป

O (บนผิวของ Au) + O (บนผิวของ Au) ⟶ O_2 (g)



– ปฏิกิริยาการสลายตัวของ N_2O ที่ไม่ใช้ตัวเร่ง → พลังงานกระตุ้น (E_a) ≈ 240 kJ/ mol

แต่ ถ้าใช้โลหะ Au เป็นตัวเร่ง → E_a = 120 kJ/ mol และต่ำกว่ากรณีใช้แก๊ส Cl_2 เป็นตัวเร่ง (140 kJ/ mol)

ตัวเร่งปฏิกิริยา

- *ประโยชน์ของตัวเร่งแบบวิวิธพันธุ์*

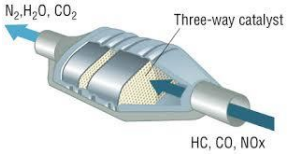
1) มีความสำคัญในการแก้ปัญหามลพิษทางอากาศ

เช่น V_2O_5 เป็น catalyst ช่วยเร่งปฏิกิริยา oxidation ของ SO_2 → SO_3 → กรด H_2SO_4 (นำไปใช้ประโยชน์ต่อได้)

2) นำความรู้ทาง surface catalysis (การเร่งปฏิกิริยาที่ผิว) → ช่วยในการกำจัดก๊าซ CO และสารไฮโดรคาร์บอนซึ่งมาจากเชื้อเพลิงที่เผาไหม้ไม่หมด และถูกปล่อยทางท่อไอเสียรถหรือเครื่องจักรที่ใช้น้ำมัน → เกิดมลพิษทางอากาศ

– การกำจัดทำได้โดยการติดตั้ง catalytic converter ไว้ในส่วนเก็บเสียงของท่อไอเสียรถ

catalytic converter = ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทออกไซด์ของโลหะหลายๆ ชนิด → ช่วยเปลี่ยน CO → CO_2 และ H_2O แล้วปล่อยออกสู่บรรยากาศ



กลไกปฏิกิริยา

7) กลไกปฏิกิริยา (mechanism)

ตามทฤษฎีการชน, อนุภาคไม่ว่าจะเป็นโมเลกุล อะตอม หรือไอออน ต้องชนกันจึงจะเกิดปฏิกิริยาได้สารใหม่เกิดขึ้น

– ถ้าเป็นปฏิกิริยาอย่างง่าย → อนุภาคที่มีพลังงานเพียงพอเข้าชนกันเพียงครั้งเดียวได้สารใหม่ ปฏิกิริยาจะเกิดเพียงขั้นเดียว

– แต่มีปฏิกิริยาอีกมากมายที่จำเป็นต้องมีการชนกันหลายขั้นตอนจึงจะเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ เนื่องจากการให้โมเลกุลจำนวนมากมาชนกันในครั้งเดียวอย่างมีประสิทธิภาพ จะเกิดได้ยากและใช้พลังงานสูงมาก

กลไกปฏิกิริยา

ดังนั้น ในความเป็นจริงจะมีปฏิกิริยาเกิดขึ้น 3 ขั้นตอน และต้องใช้อุณหภูมิ ≈ 500° C

โดย ขั้นที่ 1: $HBr + O_2 \longrightarrow HOOBr$

ขั้นที่ 2: $HBr + HOOBr \longrightarrow 2\ HOBr$

ขั้นที่ 3: $2\ HBr + 2\ HOBr \longrightarrow 2\ H_2O + 2\ Br_2$

ปฏิกิริยารวม: $4\ HBr + O_2 \longrightarrow 2\ H_2O + 2\ Br_2$

จะเห็นว่า แต่ละขั้นตอน 2 โมเลกุลจะมาชนกันทีละคู่ ปฏิกิริยาจึงเกิดขึ้นได้ไม่ยาก

– ลำดับขั้นของปฏิกิริยาซึ่งแสดงความเป็นไปของปฏิกิริยา → เรียกว่า **กลไกปฏิกิริยา** (mechanism)