0403117-2558

จลนพลศาสตร์เคมี
Chemical Kinetics

โครงการจัดตั้งภาควิชาเคมี
คณะศิลปศาสตร์และวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตกำแพงแสน

1

เนื้อหา

- อัตราการเกิดปฏิกิริยา
- ปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา
- กฎอัตราดิฟเฟอเรนเชียล (Differential Rate Law)
- กฎอัตราอินทิเกรต (Integral Rate Law)
- ทฤษฎีของจลนพลศาสตร์เคมี
- กลไกของปฏิกิริยา

2

จลนพลศาสตร์เคมี

- เป็นการศึกษา อัตราการเกิดปฏิกิริยา (Reaction Rate) และ กลไก (Mechanism) ของปฏิกิริยาเคมี
- ศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา
- ศึกษาการเปลี่ยนแปลงในระดับโมเลกุลของสารที่เกิดขึ้นระหว่างที่ปฏิกิริยาเคมีดำเนินไป

3

ประเภทของปฏิกิริยา

- ปฏิกิริยาเอกพันธุ์ (Homogeneous) สารตั้งต้นอยู่ในวัฏภาค (phase) เดียวกัน

$$2NO(g) + Br_2(g) \rightarrow 2NOBr(g)$$

$$H_3O^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow 2H_2O\ (l)$$

- ปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous) สารตั้งต้นอยู่ในวัฏภาค (Phase) ต่างกัน

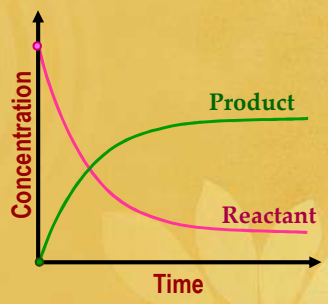
$$Zn(s) + 2H^+(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$$

$$C(s,graphite) + O_2(g) \rightarrow CO_2\ (g)$$

4

อัตราการเกิดปฏิกิริยา (Reaction Rate)

- อัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นปริมาณที่บอกให้ทราบว่าการเปลี่ยนแปลงในปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นเร็วเพียงใด
  - ระบุในเทอมของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นต่อหน่วยเวลา
  - อัตราการเกิดปฏิกิริยามีหน่วยเป็นความเข้มข้น/เวลา ($M \cdot s^{-1}$, $M \cdot min^{-1}$, etc.)



5

การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น

$$A + B \rightarrow P$$

- ขณะที่ปฏิกิริยาดำเนินไป (t เพิ่ม)
  - ความเข้มข้นของสารตั้งต้น [A], [B] ลดลง

$$\Delta[A] = [A] - [A]_0 < 0$$
$$\Delta[B] = [B] - [B]_0 < 0$$

  - ความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์ [P] เพิ่มขึ้น

$$\Delta[P] = [P] - [P]_0 > 0$$

    - $[X]_0$ คือความเข้มข้นเริ่มต้นของสาร X และ
    - [X] คือความเข้มข้นที่เวลาใด ๆ (t)

6

อัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น

- อัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสาร
  - *สารตั้งต้น*: $\frac{\text{การเปลี่ยนแปลง [A]}}{\text{เวลาที่ผ่านไป}}$

$$\frac{d[A]}{dt} \approx \frac{\Delta[A]}{\Delta t} < 0 \quad (-)$$

  - *ผลิตภัณฑ์*: $\frac{\text{การเปลี่ยนแปลง [P]}}{\text{เวลาที่ผ่านไป}}$

$$\frac{d[P]}{dt} \approx \frac{\Delta[P]}{\Delta t} > 0 \quad (+)$$

- อัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารแต่ละชนิดในปฏิกิริยาอาจไม่เท่ากัน
- อัตราการเกิดปฏิกิริยา(Rate of Reaction; r) สามารถคำนวณได้จากอัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสาร(ตัวใดก็ได้)

7

อัตราการเกิดปฏิกิริยา

- อัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารแต่ละตัวมีความสัมพันธ์กันตามปฏิกิริยาเคมี (ปริมาณสารสัมพันธ์)
- อัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถหาได้จากอัตราการเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้นของสารตัวใดตัวหนึ่งในปฏิกิริยาเคมี

2A + B → 3C + 2D

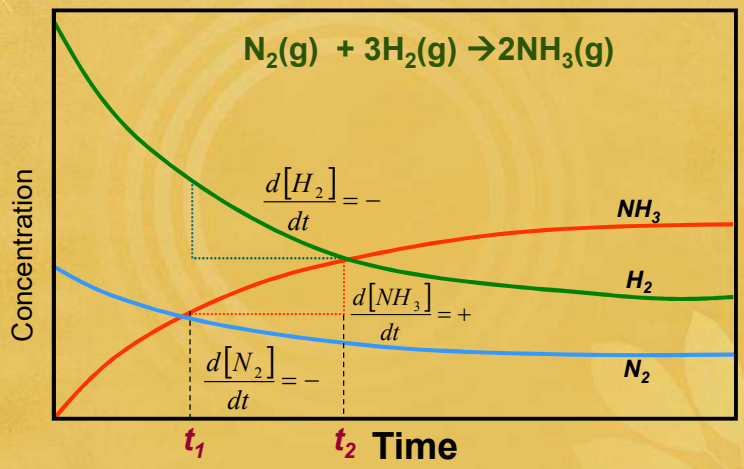
$$r = -\frac{1}{n}\frac{d[reactant]}{dt} = -\frac{1}{2}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{1}\frac{d[B]}{dt}$$

$$= +\frac{1}{n}\frac{d[product]}{dt} = +\frac{1}{3}\frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{2}\frac{d[D]}{dt}$$

r มีค่าเป็นบวกเสมอ

8

อัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น



$$r = (\pm)\frac{1}{n}\frac{d[x]}{dt} = -\frac{d[N_2]}{dt} = -\frac{1}{3}\frac{d[H_2]}{dt} = +\frac{1}{2}\frac{d[NH_3]}{dt}$$

9

ตัวอย่าง

- จากปฏิกิริยา **A → B** [A] ลดลงจาก 0.1 M เป็น 0.083 M ในเวลา 10.6 นาที อัตราการเกิดปฏิกิริยาเฉลี่ยในช่วงนี้มีค่าเท่าใด
  - อัตราการเกิดปฏิกิริยาหาได้จาก

$$r = -\frac{1}{1}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{[A]_2 - [A]_1}{\Delta t}$$
$$= -\frac{(0.083 - 0.100)\,M}{10.6\ \text{min}}$$
$$= 1.6\times10^{-3}\ M\cdot\text{min}^{-1}$$

10

ตัวอย่าง

- ปฏิกิริยาการเกิดแอมโมเนีย (Ammonia)

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$$

a) ถ้าความเข้มข้นของ NH_3 เพิ่มขึ้นด้วยอัตราการเกิดเท่ากับ 0.024 $M \cdot s^{-1}$จงหาอัตราการหายไปของ H_2

b) อัตราการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับเท่าใด

11

- ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นและอัตราการเกิดปฏิกิริยา

$$r = \frac{1}{2}\frac{d[NH_3]}{dt} = -\frac{1}{3}\frac{d[H_2]}{dt}$$

$$\frac{1}{2}(0.024)\,M \cdot s^{-1} = -\frac{1}{3}\frac{d[H_2]}{dt}$$

$$\frac{d[H_2]}{dt} = -\frac{3}{2}(0.024)\,M \cdot s^{-1}$$

- อัตราการหายไปของ H_2 = 0.036 $M \cdot s^{-1}$

12

อัตราการเกิดปฏิกิริยาและอัตราการเปลี่ยนแปลงของสาร

- อัตราการเกิดปฏิกิริยา (r) สามารถหาได้จากอัตราการเปลี่ยนแปลงของสารตัวใดก็ได้

$$r = \frac{1}{2}\left(\frac{d[NH_3]}{dt}\right)$$

$$= \frac{1}{2}(0.024)\, M \cdot s^{-1}$$

$$= 0.012\, M \cdot s^{-1}$$

$$r = -\frac{1}{3}\frac{d[H_2]}{dt}$$

$$= -\frac{1}{3}(-0.036) M \cdot s^{-1}$$

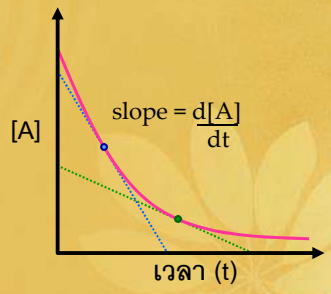
$$= 0.012\, M \cdot s^{-1}$$

13

การหาอัตราการเกิดปฏิกิริยา

NEXT

- อัตราการเกิดปฏิกิริยาหาได้โดยการวัดความเข้มข้นของสารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์ ที่เวลาต่าง ๆ
  - เขียนกราฟระหว่างเวลา (t) และความเข้มข้นของสาร [A]
  - อัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสาร เท่ากับความชันของกราฟ
  - อัตราการเกิดปฏิกิริยาหาได้จากอัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสาร
  - อัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสาร (ความชันของกราฟ) มีค่าไม่คงที่



14

ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา

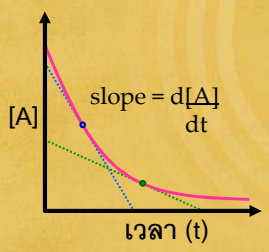
ปัจจัยหลัก ๆ ที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา คือ

- ธรรมชาติของสารตั้งต้น
- **ความเข้มข้นของสารตั้งต้น**
  (หรือความดันในกรณีแก๊ส)
- **อุณหภูมิ**
- ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)
- ขนาดของอนุภาคในปฏิกิริยาวิวิธพันธ์
- ธรรมชาติของตัวทำละลาย

15

ความเข้มข้นและอัตราการเกิดปฏิกิริยา

- ความเข้มข้นของสารตั้งต้นสัมพันธ์กับอัตราการเกิดปฏิกิริยา
  - เมื่อเวลาผ่านไปสารตั้งต้นลดลง จะส่งผลให้ r ลดลง
  - ค่า r ไม่จำเป็นต้องขึ้นกับสารตั้งต้นทุกตัว



$$CH_3I\,(aq) + OH^-(aq) \rightarrow CH_3OH(aq) + I^-(aq)$$

$[CH_3I]$ (*M*)	$[OH^-]$ (*M*)	Initial Rate (*M*/s)
1.35	0.10	8.78×10^{-6}
0.85	0.10	5.53×10^{-6}
0.85	0.15	8.29×10^{-6}

- ความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์ไม่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ยกเว้นบางกรณี เช่น reversible reaction หรือ autocatalysis

16

กฎอัตรา (Rate Law)

- กฎอัตรา คือ ความสัมพันธ์ทางคณิตศาสตร์ที่แสดงว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาแปรผันตามความเข้มข้นของสารตั้งต้นอย่างไร

$$aA + bB + \rightarrow pP + qQ$$

รูปทั่วไปของกฎอัตรา $r = k[A]^x[B]^y$

- k คือ ค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยา (Rate constant) ขึ้นกับอุณหภูมิ และ ธรรมชาติของปฏิกิริยา
  - x = อันดับของปฏิกิริยาเทียบกับสาร A
  - y = อันดับของปฏิกิริยาเทียบกับสาร B
  - x+y = อันดับรวมของปฏิกิริยา

อันดับ อาจเป็นเลขจำนวนเต็มหรือเลขเศษส่วน

17

กฎอัตราดิฟเฟอเรนเชียล (Differential Rate Law)

- ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นและอัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสาร
- กฎอัตราสามารถเขียนในรูปสมการดิฟเฟอเรนเชียล

$$-\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{p}\frac{d[P]}{dt} = \frac{1}{q}\frac{d[Q]}{dt} = k[A]^x[B]^y$$

- อันดับของปฏิกิริยาได้จากการทดลองเท่านั้น

x+y = 0 → ปฏิกิริยาอันดับศูนย์
= 1 → ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง
= 2 → ปฏิกิริยาอันดับสอง
= 3/2 → ปฏิกิริยาอันดับสามส่วนสอง

18

อันดับปฏิกิริยาและกลไกปฏิกิริยา

- จากปฏิกิริยา **aA + bB → pP + qQ**
  - กฎอัตราดิฟเฟอเรนเชียล $-\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = k[A]^x[B]^y$
  - อันดับของปฏิกิริยาหาได้จากการทดลอง
    - ถ้าอันดับของปฏิกิริยา<u>เท่ากับ</u>สัมประสิทธิ์ (x = a และ y = b) อาจสันนิษฐานได้ว่าปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นแบบขั้นตอนเดียว (simple reaction)
    - ถ้าอันดับของปฏิกิริยา<u>ไม่เท่ากับ</u>สัมประสิทธิ์ (x ≠ a หรือ y ≠ b ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นโดยผ่านขั้นตอนย่อย (elementary step)

19

ตัวอย่าง

- **$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$** **$r = k[NO]^2[O_2]$**
  อันดับเท่ากับสัมประสิทธิ์ ปฏิกิริยาน่าจะเกิดในขั้นตอนเดียว
- **$2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$** **$r = k[NO_2]$**
  อันดับไม่เท่ากับสัมประสิทธิ์ ปฏิกิริยาจะมีหลายขั้นตอน คือ
  1. $N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3$
  2. $NO_2 + NO_3 \rightarrow NO_2 + NO + O_2$
  3. $N_2O_5 + NO \rightarrow 3NO_2$

  } Elementary steps

20

การหาอันดับปฏิกิริยา

- การหาอันดับปฏิกิริยาเทียบกับสารแต่ละตัว
  - เขียนกฎอัตราของปฏิกิริยาในเทอมของสารตั้งต้นทุกตัว
  - วัดอัตราการเกิดปฏิกิริยา(initial rate)เทียบกับความสารตั้งต้นที่เข้มข้นเริ่มต้นต่างๆ กัน
  - หาความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นของสารแต่ละชนิด (อันดับของปฏิกิริยา)

เช่น **$A + B \rightarrow C$**

หาอันดับเทียบกับสาร A โดยให้ $[A]_0$ *เปลี่ยน แต่* $[B]_0$ *คงที่*

* trial 1 $[A]_{0,1} \rightarrow r_1 = k[A]^x_{0,1}[B]^y_{0,1}$
* trial 2 $[A]_{0,2} \rightarrow r_2 = k[A]^x_{0,2}[B]^y_{0,1}$

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{k[A]^x_{0,1}[B]^y_{0,1}}{k[A]^x_{0,2}[B]^y_{0,1}} = \left(\frac{[A]_{0,1}}{[A]_{0,2}}\right)^x$$

21

ตัวอย่าง

- การสลายตัวของ nitramide

$NH_2NO_2(aq) \rightarrow N_2O(g) + H_2O(l)$

จงหาrate law จากข้อมูลต่อไปนี้

Initial Conc. NH_2NO_2 (M)	Initial Rate ($M \cdot s^{-1}$)
0.400	1.88×10^{-5}
0.200	9.32×10^{-6}
0.100	4.76×10^{-6}

กฎอัตรา $\rightarrow r = k[NH_2NO_2]^x$

22

- จากกฎอัตรา $r = k[NH_2NO_2]^x$
  - $r_1 = 1.88 \times 10^{-5} = k[0.400M]^x$
  - $r_2 = 9.32 \times 10^{-6} = k[0.200M]^x$

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{1.88 \times 10^{-5}}{9.32 \times 10^{-6}} = \frac{k \times (0.4\ M)^x}{k \times (0.2\ M)^x}$$

← *k เป็นค่าคงที่*

$$2.01 = 2^x$$

$x \approx 1 \rightarrow r = k[NH_2NO_2]$

แทนค่า x ในสมการ r_1 หรือ r_2 จะได้ $k = 5.19 \times 10^{-6}\ s^{-1}$

ตัวอย่าง

- คำนวณหากฎอัตราของปฏิกิริยา

$$2I^-(aq) + 2VO_2^+(aq) + 4H^+(aq) \rightarrow I_2(aq) + 2VO_2^+(aq) + 2H_2O(l)$$

	I^- (M)	VO_2^+(M)	H^+(M)	Initial Rate ($M \cdot s^{-1}$)
1	0.002	0.010	0.100	2.60×10^{-8}
2	0.004	0.010	0.100	5.21×10^{-8}
3	0.002	0.020	0.100	5.19×10^{-8}
4	0.002	0.010	0.050	6.50×10^{-9}

กฎอัตรา $\rightarrow r = k[I^-]^x[VO_2^+]^y[H^+]^z$

- **การทดลองที่ 1 & 2 (เมื่อให้ $[VO_2^+]$ และ $[H^+]$ คงที่)**

  $r_1/r_2 = 2.60\times10^{-8} / 5.21\times10^{-8}$

  $= [0.002/0.004]^x[0.010/0.010]^y[0.10/0.10]^z$

  $0.5 = 0.5^x \rightarrow x=1$ *อันดับ 1 เทียบกับ I^-*

- **การทดลองที่ 1 & 3 (เมื่อให้ $[I^-]$ และ $[H^+]$ คงที่)**

  $r_1/r_3 = 2.60\times10^{-8} / 5.19\times10^{-8}$

  $= [0.002/0.002]^x[0.010/0.020]^y[0.10/0.10]^z$

  $0.5 = 0.5^y \rightarrow y=1$ *อันดับ 1 เทียบกับ VO_2^+*

- **การทดลองที่ 1 & 4 (เมื่อให้ $[VO_2^+]$ และ $[I^-]$ คงที่)**

  $r_1/r_4 = 2.60\times10^{-8} / 6.50\times10^{-9}$

  $= [0.002/0.002]^x[0.010/0.010]^y[0.10/0.05]^z$

  $4.0 = 2.0^z \rightarrow z=2$ *อันดับ 2 เทียบกับ H^+*

$$r = k[I^-][VO_2^+][H^+]^2$$

25

กฎอัตราอินทิเกรต (Integrated Rate Law)

- กฎอัตราอินทิเกรตเป็นสมการที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารและเวลา
  - อธิบายว่าความเข้มข้นของสารเป็นเท่าใดที่เวลาต่าง ๆ
  - อันดับของปฏิกิริยาสามารถหาได้จากความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์ที่เวลาต่าง ๆ (การวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยตรงทำได้ยาก)
  - กฎอัตราอินทิเกรตหาได้จากการอินทิเกรตกฎอัตราดิฟเฟอเรนเชียล

26

ปฏิกิริยาอันดับศูนย์

- อัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าคงที่ ไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้น (ส่วนใหญ่เป็นปฏิกิริยาวิวิธพันธ์)

$$A \xrightarrow{k_0} B$$

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k_0[A]^0 = k_0$$

ที่เวลา = 0 [A] = a_0 และที่เวลา = t [A] = a

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_0 \rightarrow -d[A] = k_0 dt$$

$$-\int_{a_0}^{a} d[A] = \int_0^t k_0 dt$$

27

ปฏิกิริยาอันดับศูนย์ (II)

- สมการอัตราของปฏิกิริยาอันดับศูนย์

$$-\int_{a_0}^{a} d[A] = \int_0^t k_0 dt$$

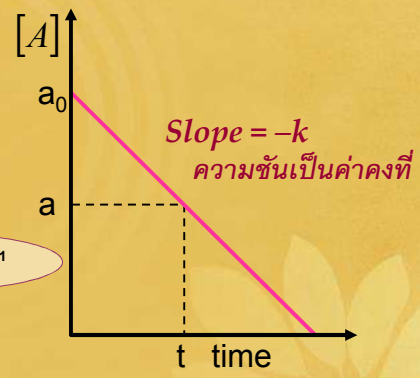
$$-[A]\Big|_{a_0}^{a} = k_0(t-0)$$

$$a = a_0 - k_0 t$$

หน่วยmol ·L^{-1} ·s^{-1}

หรือ

$$[A] = [A]_0 - k_0 t$$



- สมการเส้นตรง

$$y = ax + b$$

slope จุดตัดแกน x

28

ครึ่งชีวิต (Half-life)

- **ครึ่งชีวิต** ($t_{1/2}$) คือ เวลาที่ใช้ในการทำให้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นลดลงเหลือเพียงครึ่งหนึ่งของความเข้มข้นเริ่มต้น

ที่ t = $t_{1/2}$ จะได้ [A] = a = $\frac{a_0}{2}$

- ครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาอันดับศูนย์

$$\frac{a_0}{2} = a_0 - k_0 t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{a_0}{2k_0}$$

29

ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง

- อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้น

$$A \xrightarrow{k_1} B$$

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]$$

ที่เวลา = 0 [A] = a_0; และที่เวลา = t [A] = a

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \rightarrow -\frac{d[A]}{[A]} = k_1 dt$$

$$-\int_{a_0}^{a} \frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t k_1 dt$$

30

ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (II)

- กฎอัตราอินทิเกรต

$$-\int_{a_0}^{a}\frac{d[A]}{[A]}=\int_0^t k_1 dt \rightarrow -\ln[A]_{a_0}^{a}=k_1 t\Big|_0^t$$

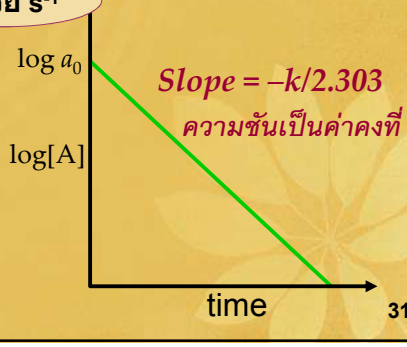
$$\ln\left(\frac{a}{a_0}\right)=-k_1 t \rightarrow \ln a=-k_1 t+\ln a_0$$

หน่วย s^{-1}

$$\log a=-\frac{k_1 t}{2.303}+\log a_0$$

หรือ

$$\log\frac{[a]}{[a_0]}=-\frac{k_1 t}{2.303}$$



Slope = –k/2.303

ความชันเป็นค่าคงที่

31

ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (III)

- ครึ่งชีวิต $t_{½} \rightarrow a = ½\ a_0$

$$\log\left(\tfrac{1}{2}a_0\right)=-\frac{k_1}{2.303}t_{1/2}+\log a_0$$

$$\log\left(\tfrac{1}{2}a_0\right)-\log a_0=-\frac{k_1}{2.303}t_{1/2}$$

$$t_{1/2}=-\log\left(\tfrac{1}{2}\right)\times\frac{2.303}{k_1}$$

$$t_{1/2}=\frac{0.693}{k_1}$$

ไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของสาร

32

ตัวอย่าง

- การสลายตัวของ N_2O_5 มีค่า k= $1.05 \times 10^{-5}\ s^{-1}$ จงหาครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาดังกล่าว
  - ปฏิกิริยาอันดับ 1 (ดูจากหน่วยของ k)

$$t_{½} = \frac{0.693}{k}$$

$$t_{½} = \frac{0.693}{1.05 \times 10^{-5}\ s^{-1}}$$

$$= 6.60 \times 10^{4}\ s$$

33

ตัวอย่าง

- การสลายตัวของสารชนิดหนึ่งมีค่า k = $1 \times 10^{-3}\ s^{-1}$ ถ้าความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ 0.50 M จะต้องใช้เวลานานเท่าใดสารนี้จึงจะสลายตัวไป 80%
  - ปฏิกิริยาอันดับ 1 $\log \frac{a}{a_0} = -\frac{k_1 t}{2.303}$
  - ที่เวลา t สารสลายตัวไป 80% → a = 0.20 a_0 (เหลือ 20%)

$$\log \frac{0.2a_0}{a_0} = -\frac{1 \times 10^{-3}\,\mathrm{s}^{-1} t}{2.303}$$

$$t = -\frac{2.303 \times \log 0.2}{10^{-3}\,\mathrm{s}^{-1}} = 1609.7\ \mathrm{s}$$

34

ปฏิกิริยาอันดับสอง

$A \rightarrow P \qquad A + B \rightarrow P \qquad A + B + C \rightarrow P$

- อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้น โดยมีอันดับรวมของปฏิกิริยาเท่ากับ 2 แบ่งเป็นสองกรณีคือ
  - ขึ้นกับสารตั้งต้นเพียงตัวเดียว ($[A]^2$) หรือขึ้นกับสารตั้งต้นสองตัวแต่มีความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากัน ([A] = [B])

$$r = k_2[A]^2 \qquad r = k_2[A][B] \approx k_2[A]^2$$

  - สารตั้งต้นต่างชนิดกันและมีความเข้มข้นเริ่มต้นไม่เท่ากัน

$$r = k_2[A][B]$$

35

ปฏิกิริยาอันดับสอง: กรณี 1

- เมื่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับสารตั้งต้นตัวเดียว ($r = k[A]^2$) หรือ ขึ้นกับสารตั้งต้นสองตัวแต่มีความเข้มข้นเท่ากันตลอด ($r = k[A][B] = k[A]^2$)

$A + B \rightarrow P$

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k_2[A]^2$$

$$-\int_{a_0}^{a} \frac{d[A]}{[A]^2} = \int_0^t k_2 dt$$

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_0} + k_2 t$$

หน่วย $M^{-1} \cdot s^{-1}$

$2A \rightarrow P$

$$r = -\frac{1}{2}\frac{d[A]}{dt} = k_2[A]^2$$

36

ปฏิกิริยาอันดับสอง: กรณี 1

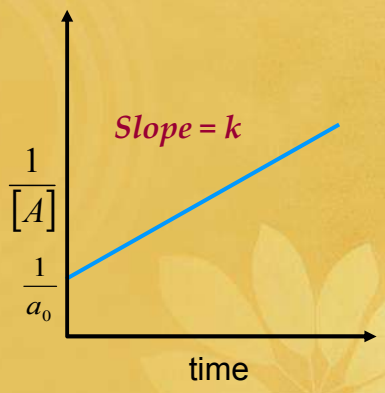
- ปฏิกิริยาอันดับสอง

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_0} + k_2 t$$

- ครึ่งชีวิต $t_{½}$ → $a = ½\ a_0$

$$\frac{2}{a_0} = \frac{1}{a_0} + k_2 t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 a_0}$$



ปฏิกิริยาอันดับสอง: กรณี 2

- เมื่ออัตราขึ้นกับสารตั้งต้นตัวเดียวหรือขึ้นกับสารตั้งต้นสองตัวซึ่งมีความเข้มข้นไม่เท่ากัน (r = k[A][B] และ [A] ≠ [B])

$$A + B \xrightarrow{k_1} P$$

  - เวลา = 0 → $[A]_0 = a_0$; $[B]_0 = b_0$
  - เวลา = t → $[A] = a_0 - x$; $[B] = b_0 - x$

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k_2[A][B] \rightarrow \frac{d(a_0 - x)}{dt} = k_2(a_0 - x)(b_0 - x)$$

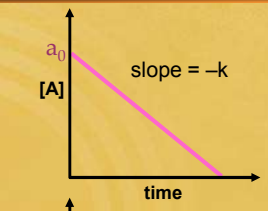
- กฎอัตราอินทิเกรต

$$\frac{1}{a_0 - b_0} \log\left(\frac{b_0(a_0 - x)}{a_0(b_0 - x)}\right) = \frac{k_2 t}{2.303}$$

สรุปกฎอินทิเกรต

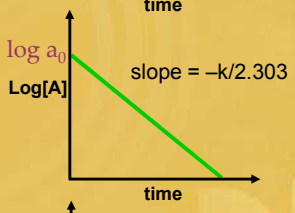
- ปฏิกิริยาอันดับศูนย์ (r = k)

$$a = a_0 - k_0 t$$



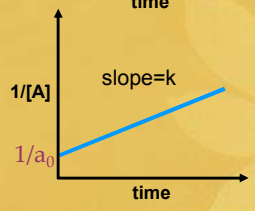
- ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (r = k[A])

$$\log a = \log a_0 - \frac{k_1 t}{2.303}$$



- ปฏิกิริยาอันดับสอง (r = $k[A]^2$)

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_0} + k_2 t$$



39

ทฤษฎีของจลนศาสตร์เคมี

- ในการอธิบายอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา จำเป็นต้องเขาใจกระบวนการที่เกิดขึ้นในระดับโมเลกุล
- ทฤษฎีอย่างง่ายที่สามารถอธิบายกระบวนการดังกล่าวได้แก่
  - **ทฤษฎีการชน** (Collision Theory)
  - **ทฤษฎีทรานซิชันสเตท** (Transition-State Theory หรือ Activated-Complex Theory)

40

ทฤษฎีการชน (Collision Theory)

ปฏิกิริยาเคมีจะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อ

- สารตั้งต้นเกิดการชน (collide) กัน
- การชนมีทิศทางที่เหมาะสม
- การชนที่เกิดขึ้นมีพลังงานมากเพียงพอที่จะทำให้เกิดการทำลายพันธะเดิม

41

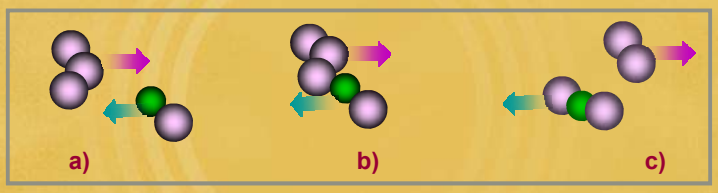
ปัจจัยการชน

- ความถี่ของการชน (Collision Frequency) ขึ้นกับ
  - ความเข้มข้น(ความดัน)ของสาร
    - ความเข้มข้นมาก อนุภาคชนกันบ่อย
  - อุณหภูมิ
    - อุณหภูมิสูง อนุภาคเคลื่อนที่ได้เร็วขึ้น
    - อุณหภูมิสูง อนุภาคชนกันบ่อยขึ้น
- สารตั้งต้นที่ชนกันไม่จำเป็นต้องเกิดปฏิกิริยา

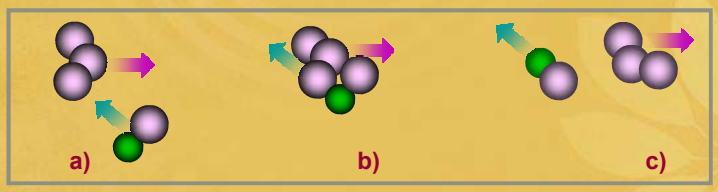
42

ปัจจัยทิศทางการชน

- ในการชนจะต้องมีทิศทาง(Orientation)ที่เหมาะสมต่อการทำลายพันธะเดิมและสร้างพันธะใหม่



$O_3 + CO \rightarrow O_2 + CO_2$



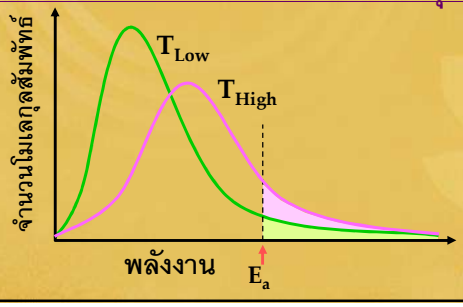
$O_3 + CO \rightarrow O_3 + CO$

43

ปัจจัยพลังงานของการชน

- การชนกันของสารตั้งต้นเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเคมี จะต้องมีพลังงานอย่างน้อยเท่ากับพลังงานขั้นต่ำที่ต้องใช้เพื่อทำลายพันธะเดิม (E_a)
- พลังงานของอนุภาคขึ้นกับอุณหภูมิ
  - อุณหภูมิเพิ่มขึ้น อนุภาคจะมีพลังงานมากขึ้น และจำนวนอนุภาคที่มีพลังงานมากกว่า E_a จะเพิ่มขึ้น

กราฟแสดงการแจกแจงพลังงานของโมเลกุล



44

ปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

- เพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้น
  - เพิ่มจำนวนอนุภาค
  - เพิ่มโอกาสที่อนุภาคชนกันอย่างมีประสิทธิภาพ
- เพิ่มอุณหภูมิ
  - เพิ่มความเร็วเฉลี่ย
  - เพิ่มจำนวนครั้งในการชน
  - เพิ่มพลังงานจลน์ของอนุภาค
  - เพิ่มจำนวนครั้งในการชนกันอย่างมีประสิทธิภาพ

45

ทฤษฎีทรานซิชันสเตท (Transition-State Theory)

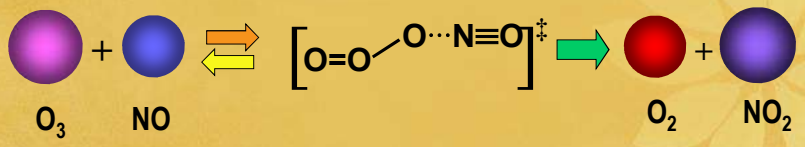
- ทฤษฎีทรานซิชันสเตทคล้ายกับทฤษฎีการชนแต่สามารถอธิบายปัจจัยพลังงานการชนได้ดี
  - สารตั้งต้นที่เกิดการชนกันอย่างมีประสิทธิภาพจะเกิดเป็นสารประกอบใหม่ เรียกว่า สารเชิงซ้อนกัมมันต์ (Activated Complex) ซึ่งมีพลังงานสูง ไม่เสถียรและมีอายุสั้น
  - สารประกอบนี้อยู่ในสภาวะ Transition-State คือ สามารถจัดเรียงตัวใหม่และเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ หรือ สลายตัวและกลับไปเป็นสารตั้งต้น

46

ทฤษฎีทรานซิชันสเตท

$$A + B \rightleftharpoons [A...B]^{\ddagger} \rightarrow C + D$$

- $[A...B]^{\ddagger}$ คือ สารเชิงซ้อนกัมมันต์ (Activated Complex) หรือ สารในสถานะทรานซิชัน (Transition State)
  - Activated Complex มีพลังงานสูงและอยู่ในสภาวะไม่เสถียร
  - พลังงานของสารตั้งต้นในสภาวะ Transition เทียบกับพลังงานของสารตั้งต้นเท่ากับ พลังงานก่อกัมมันต์, E_a (Activation Energy)

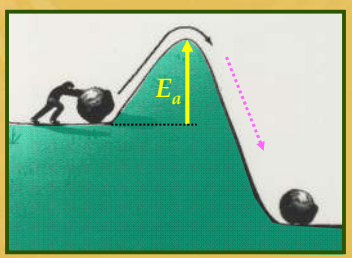


O_3 NO O_2 NO_2

47

พลังงานก่อกัมมันต์ (Activation Energy)

- พลังงานก่อกัมมันต์ หรือ พลังงานกระตุ้น (E_a) คือ พลังงานปริมาณน้อยที่สุดที่จำเป็นต่อการเกิดปฏิกิริยา
  - E_a เป็นค่าคงที่ ขึ้นกับปฏิกิริยาเคมี
  - ถ้า E_a มีค่าน้อย ปฏิกิริยาเกิดได้ง่าย อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะสูง

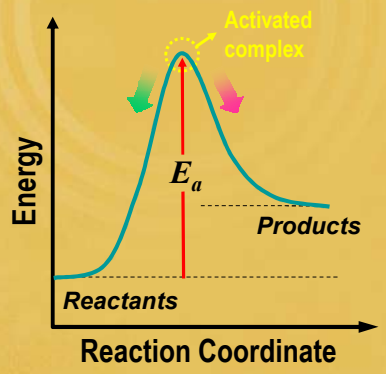


48

Reaction Energy Profile

- แผนภาพแสดงการเปลี่ยนแปลงพลังงานศักย์ในปฏิกิริยาเคมี

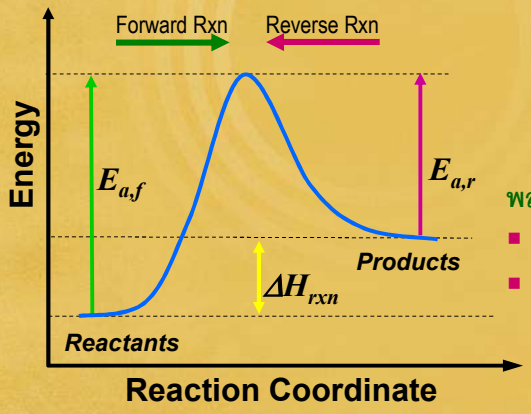
Reactants $\rightleftharpoons$ **Activated Complex** $\longrightarrow$ **Products**



49

ปฏิกิริยาผันกลับได้ (Reversible Reaction)

- ในปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ สารตั้งต้นเกิดปฏิกิริยาเดินหน้า (Forward Rxn) เป็นผลิตภัณฑ์ และผลิตภัณฑ์สามารถเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ (Reverse Rxn) เป็นสารตั้งต้นได้



$A + B \rightleftharpoons C + D$

พลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา

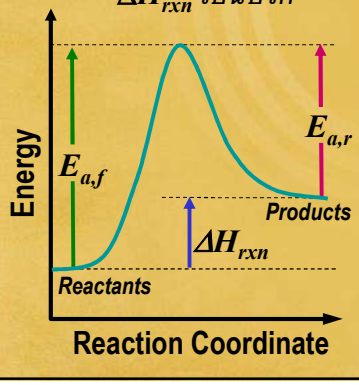
- $E_{a,f}$ ปฏิกิริยาเดินหน้า
- $E_{a,r}$ ปฏิกิริยาย้อนกลับ

50

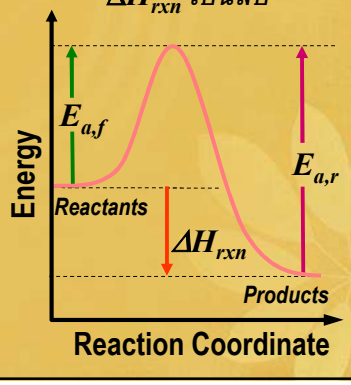
ความร้อนของปฏิกิริยา (ΔH_{rxn})

- $\Delta H_{rxn} = E_{product} - E_{reactant}$ หรือ $\Delta H_{rxn} = E_{a,f} - E_{a,r}$

ปฏิกิริยาดูดความร้อน
(Endothermic Reaction)
ΔH_{rxn} เป็นบวก



ปฏิกิริยาคายความร้อน
(Exothermic Reaction)
ΔH_{rxn} เป็นลบ



51

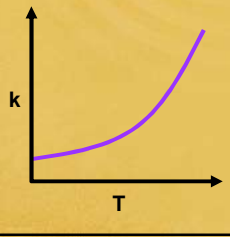
อุณหภูมิและอัตราการเกิดปฏิกิริยา

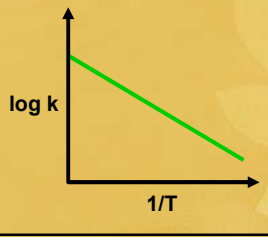
- อุณหภูมิมีผลโดยตรงต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

$$CO(g) + NO_2(g) \rightarrow CO_2(g) + NO(g)$$

T (K)	600	650	700	750	800
k (mol L^{-1} s^{-1})	0.03	0.22	1.30	6.00	23.00

- เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ค่า k จะเพิ่มขึ้นด้วย





52

สมการอาร์เรเนียส (Arrhenius Equation)

- Svante August Arrhenius (1859-1927) อธิบายความสัมพันธ์ระหว่าง k และ T

$$k = A \cdot e^{-E_a / RT}$$

  - A: แฟคเตอร์ความถี่ (หน่วยเหมือน k)
  - E_a: พลังงานก่อกัมมันต์ ($J \cdot mol^{-1}$)
  - R: ค่าคงที่ของแก๊ส (8.314 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)
  - T: อุณหภูมิ (K)

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

53

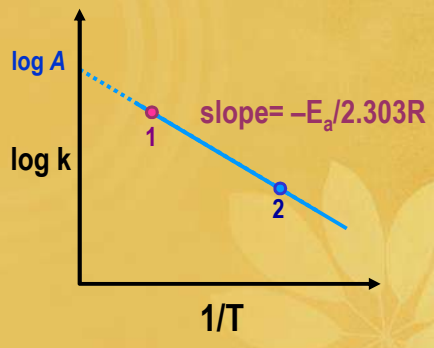
ความสัมพันธ์ระหว่าง k และ T

- กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง k และ T

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

$$\log k_1 = \log A - \frac{E_a}{2.303 \cdot RT_1}$$

$$\log k_2 = \log A - \frac{E_a}{2.303 \cdot RT_2}$$



54

การหาค่า E_a

- ถ้าค่า k ที่อุณหภูมิ T_1 และ T_2 เท่ากับ k_1 และ k_2

① $\log k_1 = \log A - \dfrac{E_a}{2.303 \cdot RT_1}$

② $\log k_2 = \log A - \dfrac{E_a}{2.303 \cdot RT_2}$

②–① $\log\left(\dfrac{k_2}{k_1}\right) = \dfrac{E_a}{2.303\,R}\left(\dfrac{1}{T_1} - \dfrac{1}{T_2}\right)$

$= \dfrac{E_a}{2.303\,R}\left(\dfrac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}\right)$

$$E_a = 2.303\,R\left(\frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}\right)\log\frac{k_2}{k_1}$$

แทน E_a กลับใน ① จะหาค่า A ได้

55

ตัวอย่าง

ปฏิกิริยา **$2NOCl(g) \rightarrow NO(g) + Cl_2(g)$**

อัตราการเกิด $Cl_2(g) = k\,[NOCl]^2$

ที่ 300 K; $k = 3.0\times10^{-8}\ M^{-1}\cdot s^{-1}$ ←T_1, k_1

ที่ 400 K; $k = 7.0\times10^{-4}\ M^{-1}\cdot s^{-1}$ ←T_2, k_2

จงหา E_a และ k ที่อุณหภูมิ 500K ←$T_3, k_3 = ?$

- E_a $\quad E_a = 2.303R\left(\dfrac{T_1T_2}{T_2 - T_1}\right)\log\dfrac{k_2}{k_1}$

$$E_a = 2.303 \cdot 8.31\,J\,mol^{-1}K^{-1}\left(\frac{300\times400}{400-300}\right)K\log\left(\frac{7.0\times10^{-4}}{3.0\times10^{-8}}\right)$$

$$= \left(19.137\,J\,mol^{-1}K^{-1}\right)\left(1200\,K\right)\left(\log 2.33\times10^{4}\right)$$

$$= 100.114\ kJ\,mol^{-1}$$

56

- ที่ T = 500 K ($T_3 \rightarrow k_3$)

  E_a เป็นค่าคงที่ ดังนั้นค่า k_3 หาได้ดังนี้

$$\log\left(\frac{k_3}{k_2}\right) = \frac{E_a}{2.303 \cdot R}\left(\frac{T_3 - T_2}{T_2 \cdot T_3}\right)$$

$$= \frac{1.0 \times 10^5}{2.303 \times 8.31}\left(\frac{500 - 400}{500 \times 400}\right) = 2.62$$

$$\frac{k_3}{k_2} = \text{antilog}\left(2.62\right) = 10^{2.62} = 10^{0.62} \times 10^2 = 4.17 \times 10^2$$

$$k_3 = (4.17 \times 10^2) \cdot (7.0 \times 10^{-4}\ M^{-1} \cdot s^{-1})$$

$$= 0.292\ M^{-1} \cdot s^{-1}$$

57

อิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยา

- ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) คือ สารที่ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีเพิ่มขึ้นโดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเองไม่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมีอย่างถาวร
  - เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยากลับคืนมา
  - ตัวเร่งปฏิกิริยาทำงานโดย
    - เปลี่ยนกลไกการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาเคมี
    - ทำให้พลังงานกระตุ้น (E_a) ลดลง
  - ตัวเร่งปฏิกิริยามักจะทำให้เกิดกลไกเฉพาะ

$$CO(g) + 3H_2(g) \xrightarrow{Ni} CH_4(g) + H_2O(g)$$

$$CO(g) + 2H_2(g) \xrightarrow{ZnO-Cr_2O_3} CH_3OH(g)$$

58

ประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยา

- ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สำคัญ
  - Homogeneous catalyst: ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสถานะเดียวกับสารตั้งต้น

$$2O_3(g) \xrightarrow{NO(g)} 3O_2(g)$$

  - Heterogeneous catalyst: ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสถานะต่างกับสารตั้งต้น

$$2NO(g) + 2CO(g) \xrightarrow{Pt(s)} N_2(g) + 2CO_2(g)$$

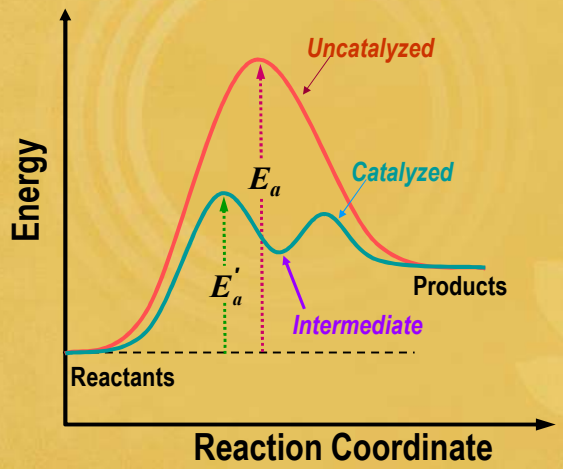
  - Enzymes: ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีองค์ประกอบซับซ้อน (MW>12000 g/mol)ในสิ่งมีชีวิต
- Autocatalysis: ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้อัตราเพิ่มขึ้นแม้ว่าความเข้มข้นสารตั้งต้นลดลง

$$2MnO_4^-(aq) + 5H_2C_2O_4(aq) + 6H_3O^+(aq) \rightarrow 2Mn^{2+}(aq) + 10CO_2(aq) + 14H_2O$$

59

อิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยา

- ตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้กลไกการเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนไป และทำให้ E_a ลดลง



60

ปฏิกิริยาเคมีเมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยา

- ตัวเร่งปฏิกิริยาจะส่งผลให้กลไกเปลี่ยนไป
- ในกลไกที่เกิดขึ้นอาจมีสารบางตัวเกิดขึ้นมาเพียงชั่วคราว แล้วหายไปเนื่องจากเกิดปฏิกิริยา ซึ่งจะไม่แสดงในสมการของปฏิกิริยารวม
  - **สารมัธยันตร์** (Intermediate) คือ สารที่เกิดขึ้นระหว่างที่กลไกของปฏิกิริยาดำเนินไป แต่จะหายไปเมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุด

$$2SO_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{NO(g)} 2SO_3(g)$$

$$step\,1 \quad 2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

$$step\,2 \quad NO_2 + SO_2 \rightarrow NO + SO_3$$

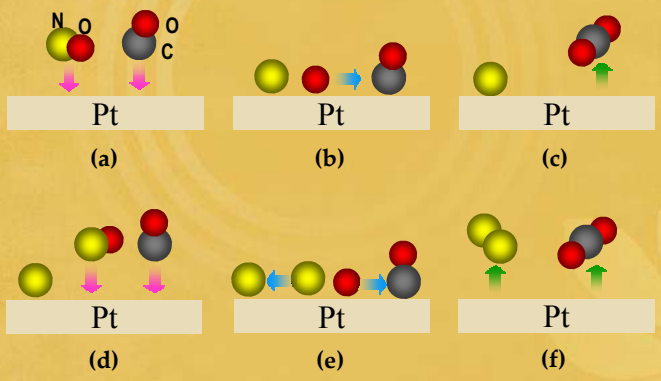
  - NO คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา
  - NO_2 คือ สารมัธยันตร์

61

กลไกเมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยา

- **Heterogeneous Catalyst**

$$2NO(g) + 2CO(g) \xrightarrow{Pt(s)} N_2(g) + 2CO_2(g)$$



62

กลไกปฏิกิริยา (Reaction Mechanism)

- กลไกของปฏิกิริยา คือ ขั้นตอนหรือกระบวนการที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาเคมี
  - ปฏิกิริยาเคมีไม่จำเป็นต้องเกิดในขั้นตอนเดียว
  - แต่ละขั้นตอนย่อยของปฏิกิริยาเรียกว่า กระบวนการมูลฐาน (Elementary Process)
- กระบวนการมูลฐานที่มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาช้าที่สุดในกลไกเรียกว่า ขั้นกำหนดอัตรา (Rate Determining Step)
- กฎอัตราของปฏิกิริยารวมเท่ากับกฎอัตราของขั้นกำหนดอัตรา

63

กระบวนการมูลฐาน (Elementary Process)

- กระบวนการมูลฐาน คือ กระบวนการเกิดปฏิกิริยาที่สารตั้งต้นทุกตัวเข้าชนกันและเกิดปฏิกิริยาได้ผลิตภัณฑ์ในขั้นตอนเดียว
  - ชนิดของกระบวนการมูลฐานแบ่งตามจำนวนอนุภาคที่เข้าทำปฏิกิริยา
    - กระบวนการโมเลกุลเดี่ยว (Unimolecular Process)

      $$N_2O_4 \rightarrow O_2 + 2NO_2$$
    - กระบวนการสองโมเลกุล (Bimolecular Process)

      $$NO + O_2 \rightarrow NO_3$$
    - กระบวนการสามโมเลกุล (Termolecular Process)

      $$N_2 + O + O_2 \rightarrow N_2 + O_3$$

64

อันดับของกระบวนการมูลฐาน

- สำหรับกระบวนการมูลฐาน อันดับของกระบวนการเทียบกับสารตั้งต้นแต่ละตัวเท่ากับค่าสัมประสิทธิ์ของสารนั้น

เช่น $2A + 3B \rightarrow C + 2D$

$$r = k[A]^2[B]^3$$

  - อันดับของปฏิกิริยาบอกจำนวนอนุภาคที่เข้าทำปฏิกิริยากันจริงๆ (Molecularity)
  - ถ้าอันดับของปฏิกิริยาไม่เท่ากับส.ป.ส.ในสมการเคมี ปฏิกิริยานั้นไม่ใช่กระบวนการมูลฐาน
  - กระบวนการมูลฐานที่มีอันดับสูงๆ เกิดได้ยาก

65

การหากลไกปฏิกิริยา

- เขียนกลไกของปฏิกิริยา โดยปฏิกิริยารวมต้องมีปริมาณสัมพันธ์ถูกต้อง
- หากฎอัตรา(จากการทดลอง)
- กลไกของปฏิกิริยาที่สอดคล้องกับกฎอัตราจะเป็นกลไกที่ถูกต้อง

66

ตัวอย่าง

- จงทำนายกฎอัตราของปฏิกิริยา $A_2 + 3B_2 \rightarrow 2AB_3$ เมื่อปฏิกิริยานี้ประกอบด้วยขั้นตอนมูลฐานดังนี้

  a. $B_2 \rightarrow 2B$ เร็ว

  b. $A_2 \rightarrow 2A$ ช้า

  c. $A + 3B \rightarrow AB_3$ เร็ว

  - ขั้นกำหนดอัตราคือขั้นที่ช้าที่สุด → b.
  - กฎอัตราของขั้นกำหนดอัตรา คือ r = k[A_2]
  - กฎอัตราของปฏิกิริยา คือ r = k[A_2]

67

แบบฝึกหัด

- จากกลไกปฏิกิริยา

Step 1 $Ce^{4+} + Mn^{2+} \xrightarrow{k_1} Ce^{3+} + Mn^{3+}$ slow

Step 2 $Ce^{4+} + Mn^{3+} \xrightarrow{k_2} Ce^{3+} + Mn^{4+}$ fast

Step 3 $Tl^{+} + Mn^{4+} \xrightarrow{k_3} Tl^{3+} + Mn^{2+}$ fast

จงหา

- ปฏิกิริยารวม
- ตัวเร่งปฏิกิริยา
- สารมัธยันตร์

68

แบบฝึกหัด

- ปฏิกิริยา $2NO(g) + Br_2(g) \rightarrow 2NOBr(g)$
  กฎอัตราจากการทดลองคือ $r = k[NO]^2[Br_2]$
  - มีการเสนอกลไกหลายแบบ แบบไหนเป็นไปได้ และแบบไหนเป็นไปได้มากที่สุด

Mechanism 1 Step 1 $NO + NO + Br_2 \xrightarrow{k_1} 2NOBr$ slow

Mechanism 2 Step 1 $NO + Br_2 \xrightarrow{k_1} NOBr_2$ slow

Step 2 $NOBr_2 + NO \xrightarrow{k_2} 2NOBr$ fast

Mechanism 3 Step 1 $NO + Br_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} NOBr_2$ fast

Step 2 $NOBr_2 + NO \xrightarrow{k_2} 2NOBr$ slow

69

ตัวอย่าง การหากลไกปฏิกิริยา

- ปฏิกิริยา $2NO_2(g) + F_2(g) \rightarrow 2NO_2F(g)$
  โดยกฎอัตราจากการทดลองคือ $r = k[NO_2][F_2]$
  - ถ้าปฏิกิริยาเป็นกระบวนการมูลฐาน $r = k[NO_2]^2[F_2]$
  - จากกฎอัตราที่ได้จากการทดลอง ขั้นกำหนดอัตราคือ
    1. $NO_2(g) + F_2(g) \rightarrow NO_2F(g) + F(g)$
  - เพื่อให้ได้สมการรวมจะต้องมีขั้นตอนเพิ่มเติมคือ
    2. $NO_2(g) + F(g) \rightarrow NO_2F(g)$
  - Intermediate คือ $F(g)$
  - กลไกรวมคือ

$NO_2(g) + F_2(g) \rightarrow NO_2F(g) + F(g)$ $r = k_1[NO_2][F_2]$ slow

$NO2(g) + F(g) \rightarrow NO2F(g)$ $r = k_2[NO_2][F]$ fast

70