

# จลนพลศาสตร์เคมี

## Chemical Kinetics

โครงการจัดตั้งสายวิชาเคมี  
 คณะศิลปศาสตร์และวิทยาศาสตร์  
 มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตกำแพงแสน  
 01403111

1

### จลนพลศาสตร์เคมี

- เป็นการศึกษา อัตราการเกิดปฏิกิริยา (reaction rate) และ กลไก (mechanism) ของปฏิกิริยาเคมี
- ศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา
- ศึกษาการเปลี่ยนแปลงในระดับโมเลกุลของสารที่เกิดขึ้นระหว่างที่ปฏิกิริยาเคมีดำเนินไป

2

### หัวข้อการศึกษา

- อัตราการเกิดปฏิกิริยา
- ปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา
  - ความเข้มข้นของสารตั้งต้น
  - อุณหภูมิ
- กฎอัตราดิฟเฟอเรนเชียล (Differential Rate Law)
- กฎอัตราอินทิเกรต (Integral Rate Law)
- ทฤษฎีของจลนพลศาสตร์
  - Collision Theory
  - Activated Complex Theory

3

### ประเภทของปฏิกิริยา

- ปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous) สารตั้งต้นอยู่ในวัฏภาค (phase) เดียวกัน
 
$$2\text{NO}(g) + \text{Br}_2(g) \rightarrow 2\text{NOBr}(g)$$

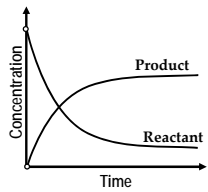
$$\text{H}_3\text{O}^+(aq) + \text{OH}^-(aq) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l)$$
- ปฏิกิริยาวิธพันธ์ (Heterogeneous) สารตั้งต้นอยู่ในวัฏภาค (phase) ต่างกัน
 
$$\text{Zn}(s) + 2\text{H}^+(aq) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(aq) + \text{H}_2(g)$$

$$\text{C}(s, \text{graphite}) + \text{O}_2(g) \rightarrow \text{CO}_2(g)$$

4

### อัตราการเกิดปฏิกิริยา (Reaction Rate)

- อัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นปริมาณที่บอกให้ทราบว่า การเปลี่ยนแปลงในปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นเร็วเพียงใด
- ระบุในเทอมของการเปลี่ยนแปลง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นและ สารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นต่อหน่วย เวลา
- อัตราการเกิดปฏิกิริยามีหน่วย เป็นความเข้มข้น/เวลา ( $\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $\text{mol L}^{-1}\text{min}^{-1}$ , etc.)



5

### การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น

#### $A + B \rightarrow P$

- ขณะที่ปฏิกิริยาดำเนินไป (t เพิ่มขึ้น)
  - 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

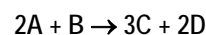
### อัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น

- อัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสาร
  - สารตั้งต้น:  $\frac{\text{การเปลี่ยนแปลง [A]}}{\text{เวลาที่ผ่านไป}} \approx \frac{\Delta[A]}{\Delta t} < 0 \text{ (-)}$
  - ผลิตภัณฑ์:  $\frac{\text{การเปลี่ยนแปลง [P]}}{\text{เวลาที่ผ่านไป}} \approx \frac{\Delta[P]}{\Delta t} > 0 \text{ (+)}$
- อัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารแต่ละชนิดในปฏิกิริยาอาจไม่เท่ากัน
- อัตราการเกิดปฏิกิริยา (rate of reaction; r) สามารถคำนวณได้จากอัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสาร (ตัวใดก็ได้)

7

### อัตราการเกิดปฏิกิริยา

- อัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารแต่ละตัวมีความสัมพันธ์กันตามปฏิกิริยาเคมี (ปริมาณสารสัมพันธ์)
- อัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถหาได้จากอัตราการเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้นของสารตัวใดตัวหนึ่งในปฏิกิริยาเคมี

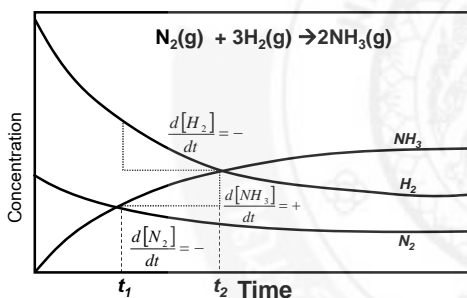


$$r = -\frac{1}{n} \frac{d[\text{reactant}]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{1} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{n} \frac{d[\text{product}]}{dt} = +\frac{1}{3} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{2} \frac{d[D]}{dt}$$

} 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  $A \rightarrow B$  [A] ลดลงจาก  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  เป็น  $0.083 \text{ mol L}^{-1}$  ในเวลา 10.6 นาที อัตราการเกิดปฏิกิริยาเฉลี่ยในช่วงนี้มีค่าเท่าใด

- อัตราการเกิดปฏิกิริยาหาได้จาก

$$r = -\frac{1}{1} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{[A]_2 - [A]_1}{\Delta t} = -\frac{(0.083 - 0.100) \text{ mol L}^{-1}}{10.6 \text{ min}} = 1.6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

10

### ตัวอย่าง

- ปฏิกิริยาการเกิดแอมโมเนีย (Ammonia)
 
$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$$
  - ถ้าความเข้มข้นของ  $NH_3$  เพิ่มขึ้นด้วยอัตราการเกิดเท่ากับ  $0.024 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$  จงหาอัตราการหายไปของ  $H_2$
  - อัตราการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับเท่าใด

11

- ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นและอัตราการเกิดปฏิกิริยา

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

$$\frac{1}{2} (0.024) \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} = -\frac{1}{3} \frac{d[H_2]}{dt}$$

$$\frac{d[H_2]}{dt} = -\frac{3}{2} (0.024) \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

- อัตราการหายไปของ  $H_2 = 0.036 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

12

- อัตราการผลิตปฏิกิริยา (r) สามารถหาได้จากอัตราการเปลี่ยนแปลงของสารตัวใดก็ได้

$$r = \frac{1}{2} \frac{d[NH_3]}{dt} = \frac{1}{2} (0.024) \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} = 0.012 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$r = -\frac{1}{3} \frac{d[H_2]}{dt} = -\frac{1}{3} (-0.036) \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} = 0.012 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

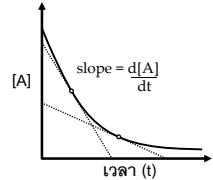
13

### การหาอัตราการเกิดปฏิกิริยา

NEXT

- อัตราการเกิดปฏิกิริยาหาได้โดยการวัดความเข้มข้นของสารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์ ที่เวลาต่างๆ

- \* เขียนกราฟระหว่างเวลา (t) และความเข้มข้นของสาร [A]
- \* อัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสาร เท่ากับความชันของกราฟ
- \* อัตราการเกิดปฏิกิริยาหาได้จากอัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสาร
- \* อัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสาร (ความชันของกราฟ) มีค่าไม่คงที่



14

### ชนิดของอัตราการเกิดปฏิกิริยา

- อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่หาได้จากกราฟมี 3 แบบ

- อัตราเฉลี่ย (Average rate)

หาจากความชันระหว่างจุดสองจุด ( $t_1, t_2$ )

$$\left(\pm\right) \frac{1}{n} \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

← ใช้เครื่องหมาย - เมื่อเป็นสารตั้งต้น  
ใช้เครื่องหมาย + เมื่อเป็นผลิตภัณฑ์

- อัตราที่ขณะใดขณะหนึ่ง (Instantaneous rate)

หาจากความชันของเส้นสัมผัสกราฟ ณ เวลาที่สนใจ

$$\left(\pm\right) \frac{1}{n} \frac{d[A]_i}{dt}$$

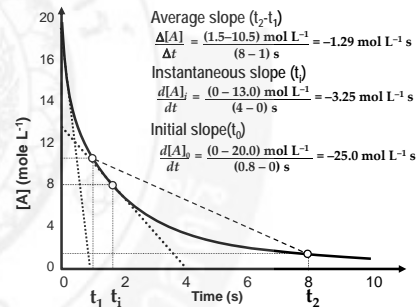
- อัตราเริ่มต้น (Initial rate: 1 จุด)

หาจากความชันของเส้นสัมผัสกราฟ ที่จุดเริ่มต้น

$$\left(\pm\right) \frac{1}{n} \frac{d[A]_0}{dt}$$

15

### การหาอัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น



$$r = \left(\pm\right) \frac{1}{n} \frac{d[A]}{dt} = \left(\pm\right) \frac{1}{n} \times \text{slope}$$

n คือสัมประสิทธิ์ในปฏิกิริยาเคมี

16

### ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา

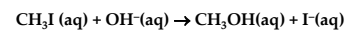
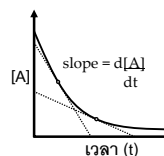
ปัจจัยหลักๆ ที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา คือ

- ธรรมชาติของสารตั้งต้น
- ความเข้มข้นของสารตั้งต้น (หรือความดันในกรณีแก๊ส)
- อุณหภูมิ
- ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)
- ขนาดของอนุภาคในปฏิกิริยาริวิธพันธ์
- ธรรมชาติของตัวทำละลาย

17

### ความเข้มข้นและอัตราการเกิดปฏิกิริยา

- ความเข้มข้นของสารตั้งต้นสัมพันธ์กับอัตราการเกิดปฏิกิริยา
  - เมื่อเวลาผ่านไปสารตั้งต้นลดลง จะส่งผลให้ r ลดลง
  - ค่า r ไม่จำเป็นต้องขึ้นกับสารตั้งต้นทุกตัว



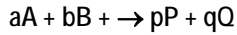
[CH <sub>3</sub> I] (M)	[OH <sup>-</sup> ] (M)	Initial Rate (M/s)
1.35	0.10	8.78 x 10 <sup>-6</sup>
0.85	0.10	5.53 x 10 <sup>-6</sup>
0.85	0.15	8.29 x 10 <sup>-6</sup>

- ความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์ไม่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ยกเว้นบางกรณี เช่น reversible reaction หรือ autocatalysis

18

### กฎอัตรา (Rate Law)

- กฎอัตรา คือ ความสัมพันธ์ทางคณิตศาสตร์ที่แสดงว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาแปรผันตามความเข้มข้นของสารตั้งต้นอย่างไร



$$\text{รูปทั่วไปของกฎอัตรา} \quad r = k[A]^x[B]^y$$

- k คือ ค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยา (Rate constant) ขึ้นกับอุณหภูมิ และ ธรรมชาติของปฏิกิริยา
  - x = อันดับของปฏิกิริยาเทียบกับสาร A } อันดับ อาจเป็นเลข
  - y = อันดับของปฏิกิริยาเทียบกับสาร B } จำนวนเต็มหรือเลข
  - x+y = อันดับรวมของปฏิกิริยา } เศษส่วน

19

### กฎอัตราดิฟเฟอเรนเชียล (Differential Rate Law)

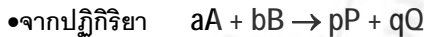
- ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นและอัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสาร
- กฎอัตราสามารถเขียนในรูปสมการดิฟเฟอเรนเชียล

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

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

20

### อันดับปฏิกิริยาและกลไกปฏิกิริยา



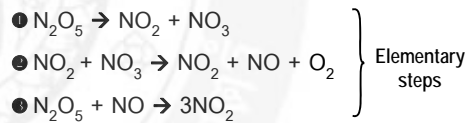
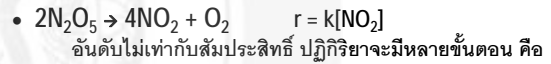
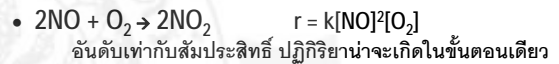
- กฎอัตราดิฟเฟอเรนเชียล  $-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^x[B]^y$

- อันดับของปฏิกิริยาหาได้จากการทดลอง

- \* ถ้าอันดับของปฏิกิริยาเท่ากับสัมประสิทธิ์ (x = a และ y = b) อาจสันนิษฐานได้ว่าปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นแบบขั้นตอนเดียว (simple reaction)
- \* ถ้าอันดับของปฏิกิริยาไม่เท่ากับสัมประสิทธิ์ (x ≠ a หรือ y ≠ b) ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นโดยผ่านขั้นตอนย่อย (elementary step)

21

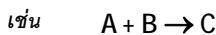
### ตัวอย่าง



22

### การหาอันดับปฏิกิริยา

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



หาอันดับเทียบกับสาร A โดยให้ [A]<sub>0</sub> เปลี่ยน แต่ [B]<sub>0</sub> คงที่

$$\begin{array}{l} \text{* trial 1 } [A]_{0,1} \rightarrow r_1 = k[A]_{0,1}^x[B]_{0,1}^y \\ \text{* trial 2 } [A]_{0,2} \rightarrow r_2 = k[A]_{0,2}^x[B]_{0,1}^y \end{array} \Rightarrow \frac{r_1}{r_2} = \frac{k[A]_{0,1}^x[B]_{0,1}^y}{k[A]_{0,2}^x[B]_{0,1}^y} = \left(\frac{[A]_{0,1}}{[A]_{0,2}}\right)^x$$

23

### ตัวอย่าง

- การสลายตัวของ nitramide  
 $NH_2NO_2(aq) \rightarrow N_2O(g) + H_2O(l)$   
จงหา rate law จากข้อมูลต่อไปนี้

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

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

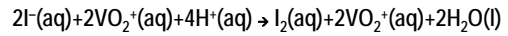
24

- จากกฎอัตรา  $r = k[\text{NH}_2\text{NO}_2]^x$ 
    - $r_1 = 1.88 \times 10^{-5} = k[0.400\text{M}]^x$
    - $r_2 = 9.32 \times 10^{-6} = k[0.200\text{M}]^x$
- $$\frac{r_1}{r_2} = \frac{1.88 \times 10^{-5}}{9.32 \times 10^{-6}} = \frac{k \times (0.4\text{ M})^x}{k \times (0.2\text{ M})^x} \quad \leftarrow k \text{ เป็นค่าคงที่}$$
- $$2.01 = 2^x$$
- $$x \approx 1 \rightarrow r = k[\text{NH}_2\text{NO}_2]$$
- แทนค่า x ในสมการ  $r_1$  หรือ  $r_2$  จะได้  $k = 5.19 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$

25

## ตัวอย่าง

- คำนวณหากฎอัตราของปฏิกิริยา



	I <sup>-</sup> (M)	VO <sub>2</sub> <sup>+</sup> (M)	H <sup>+</sup> (M)	Initial Rate (Ms <sup>-1</sup> )
1	0.002	0.010	0.100	2.60x10 <sup>-8</sup>
2	0.004	0.010	0.100	5.21x10 <sup>-8</sup>
3	0.002	0.020	0.100	5.19x10 <sup>-8</sup>
4	0.002	0.010	0.050	6.50x10 <sup>-9</sup>

$$\text{กฎอัตรา} \rightarrow r = k[\text{I}^-]^x[\text{VO}_2^+]^y[\text{H}^+]^z$$

26

- การทดลองที่ 1 & 2 (เมื่อให้ [VO<sub>2</sub><sup>+</sup>] และ [H<sup>+</sup>] คงที่)  
 $r_1/r_2 = 2.60 \times 10^{-8} / 5.21 \times 10^{-8}$   
 $= [0.002/0.004]^x [0.010/0.010]^y [0.10/0.10]^z$   
 $0.5 = 0.5^x \rightarrow x=1$  อันดับ 1 เทียบกับ I<sup>-</sup>
  - การทดลองที่ 1 & 3 (เมื่อให้ [I<sup>-</sup>] และ [H<sup>+</sup>] คงที่)  
 $r_1/r_3 = 2.60 \times 10^{-8} / 5.19 \times 10^{-8}$   
 $= [0.002/0.002]^x [0.010/0.020]^y [0.10/0.10]^z$   
 $0.5 = 0.5^y \rightarrow y=1$  อันดับ 1 เทียบกับ VO<sub>2</sub><sup>+</sup>
  - การทดลองที่ 1 & 4 (เมื่อให้ [VO<sub>2</sub><sup>+</sup>] และ [I<sup>-</sup>] คงที่)  
 $r_1/r_4 = 2.60 \times 10^{-8} / 6.50 \times 10^{-9}$   
 $= [0.002/0.002]^x [0.010/0.010]^y [0.10/0.05]^z$   
 $4.0 = 2.0^z \rightarrow z=2$  อันดับ 2 เทียบกับ H<sup>+</sup>
- $$r = k[\text{I}^-][\text{VO}_2^+][\text{H}^+]^2$$

27

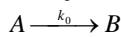
## กฎอัตราอินทิเกรต (Integrated Rate Law)

- กฎอัตราอินทิเกรตเป็นสมการที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารและเวลา
  - อธิบายว่าความเข้มข้นของสารเป็นเท่าใดที่เวลาต่างๆ
  - อันดับของปฏิกิริยาสามารถหาได้จากความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์ที่เวลาต่างๆ (การวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยตรงทำได้ยาก)
  - กฎอัตราอินทิเกรตหาได้จากการอินทิเกรตกฎอัตราดิฟเฟอเรนเชียล

28

## ปฏิกิริยาอันดับศูนย์

- อัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าคงที่ ไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้น (ส่วนใหญ่เป็นปฏิกิริยารีดอกซ์)



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

ที่เวลา = 0 [A] = a<sub>0</sub> และที่เวลา = t [A] = a

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

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

29

## ปฏิกิริยาอันดับศูนย์ (II)

- สมการอัตราของปฏิกิริยาอันดับศูนย์

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

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

$$a = a_0 - k_0 t$$

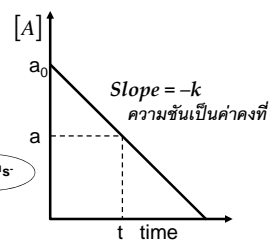
หรือ

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

- สมการเส้นตรง

$$y = ax + b$$

slope      จุดตัดแกน x



30

### ครึ่งชีวิต (Half-life)

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

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

- ครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาอันดับศูนย์

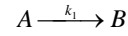
$$\frac{a_0}{2} = a_0 - k_0 t_{1/2}$$

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

31

### ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง

- อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้น



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

$$\text{ที่เวลา } = 0 \quad [A] = a_0; \text{ และที่เวลา } = t \quad [A] = a$$

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

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

32

### ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (II)

- กฎอัตราอินทิเกรต

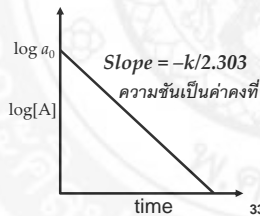
$$-\int_{a_0}^a \frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t k_1 dt \rightarrow -\ln[A]_{a_0}^a = k_1 t'_{10}$$

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

หรือ

$$\log\left(\frac{a}{a_0}\right) = -\frac{k_1 t}{2.303}$$

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



33

### ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (III)

- ครึ่งชีวิต  $t_{1/2} \rightarrow a = \frac{1}{2} a_0$

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

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

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

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

34

### ตัวอย่าง

- การสลายตัวของ  $N_2O_5$  มีค่า  $k = 1.05 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  จงหาครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาดังกล่าว

- ปฏิกิริยาอันดับ 1 (ดูจากหน่วยของ  $k$ )

$$t_{1/2} = 0.693/k$$

$$t_{1/2} = 0.693 / 1.05 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \\ = 6.60 \times 10^4 \text{ s}$$

35

### ตัวอย่าง

- การสลายตัวของสารชนิดหนึ่งมีค่า  $k = 1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  ถ้าความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ 0.50 M จะต้องใช้เวลานานเท่าใด สารนี้จึงจะสลายตัวไป 80%

- ปฏิกิริยาอันดับ 1  $\log\left(\frac{a}{a_0}\right) = -\frac{k_1 t}{2.303}$

- ที่เวลา  $t$  สารสลายตัวไป 80%  $\rightarrow a = 0.20 a_0$  (เหลือ 20%)

$$\log\left(\frac{0.2a_0}{a_0}\right) = -\frac{1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} t}{2.303}$$

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

36

### ปฏิกิริยาอันดับสอง

- $A \rightarrow P \quad A + B \rightarrow P \quad A + B + C \rightarrow P$
- อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้น โดยมีอันดับรวมของปฏิกิริยาเท่ากับ 2

แบ่งเป็นสองกรณีคือ

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

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

- สารตั้งต้นต่างชนิดกันและมีความเข้มข้นเริ่มต้นไม่เท่ากัน

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

37

### ปฏิกิริยาอันดับสอง: กรณี 1

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

$$A + B \rightarrow P \quad 2A \rightarrow P$$

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

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

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

$M^{-1}s^{-1}$

38

### ปฏิกิริยาอันดับสอง: กรณี 1

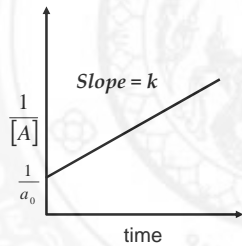
- ปฏิกิริยาอันดับสอง

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

- ครึ่งชีวิต  $t_{1/2} \rightarrow a = \frac{1}{2} a_0$

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

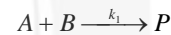
$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 a_0}$$



39

### ปฏิกิริยาอันดับสอง: กรณี 2

- เมื่ออัตราขึ้นกับสารตั้งต้นตัวเดียวขึ้นกับสารตั้งต้นสองตัวซึ่งมีความเข้มข้นไม่เท่ากัน ( $r = k[A][B]$  และ  $[A] \neq [B]$ )



- เวลา = 0  $\rightarrow [A]_0 = a_0; [B]_0 = b_0$

- เวลา = t  $\rightarrow [A] = a_0 - x; [B] = b_0 - x$

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

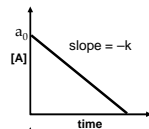
- กฎอัตราอินทิเกรต

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

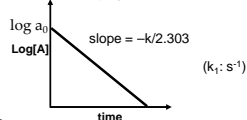
40

### สรุปกฎอินทิเกรต

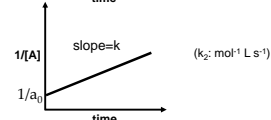
- ปฏิกิริยาอันดับศูนย์ ( $r = k$ )  
 $a = a_0 - k_0 t$



- ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง ( $r = k[A]$ )  
 $\log a = \log a_0 - \frac{k_1 t}{2.303}$



- ปฏิกิริยาอันดับสอง ( $r = k[A]^2$ )  
 $\frac{1}{a} = \frac{1}{a_0} + k_2 t$



41

### ทฤษฎีของจลนศาสตร์เคมี

- ในการอธิบายอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา จำเป็นต้องเข้าใจกระบวนการที่เกิดขึ้นในระดับโมเลกุล

- ทฤษฎีอย่างง่ายที่สามารถอธิบายกระบวนการดังกล่าวได้แก่

- ทฤษฎีการชน (Collision Theory)

- ทฤษฎีทรานซิชันสเตท (Transition-State Theory หรือ Activated-Complex Theory)

42

### ทฤษฎีการชน (Collision Theory)

ปฏิกิริยาเคมีจะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อ

- สารตั้งต้นเกิดการชน (collide) กัน
- การชนมีทิศทางที่เหมาะสม
- การชนที่เกิดขึ้นมีพลังงานมากเพียงพอที่จะทำให้เกิดการทำลายพันธะเดิม

43

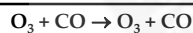
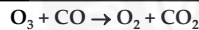
### ปัจจัยการชน

- ความถี่ของการชน (collision frequency) ขึ้นกับ
  - \* ความเข้มข้น(ความดัน)ของสาร
    - ความเข้มข้นมาก อนุภาคชนกันบ่อย
  - \* อุณหภูมิ
    - อุณหภูมิสูง อนุภาคเคลื่อนที่ได้เร็วขึ้น
    - อุณหภูมิสูง อนุภาคชนกันบ่อยขึ้น
- สารตั้งต้นที่ชนกันไม่จำเป็นต้องเกิดปฏิกิริยา

44

### ปัจจัยทิศทางการชน

- ในการชนจะต้องมีทิศทาง(orientation)ที่เหมาะสมต่อการทำลายพันธะเดิมและสร้างพันธะใหม่

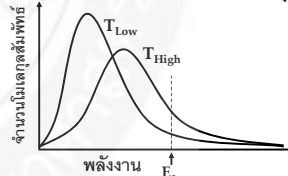


45

### ปัจจัยพลังงานของการชน

- การชนกันของสารตั้งต้นเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเคมี จะต้องใช้พลังงานอย่างน้อยเท่ากับพลังงานขั้นต่ำที่ต้องใช้เพื่อทำลายพันธะเดิม ( $E_a$ )
- พลังงานของอนุภาคขึ้นกับอุณหภูมิ
  - อุณหภูมิเพิ่มขึ้น อนุภาคจะมีพลังงานมากขึ้น และจำนวนอนุภาคที่มีพลังงานมากกว่า  $E_a$  จะเพิ่มขึ้น

กราฟแสดงการแจกแจงพลังงานของโมเลกุล



46

### ปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

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

47

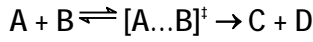
### ทฤษฎีทรานซิชันสเตท (Transition-State Theory)

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

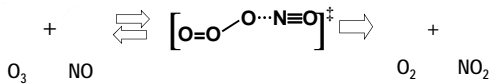
48



### ทฤษฎีทรานซิชันสเตท



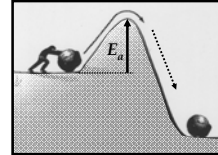
- $[A...B]^\ddagger$  คือ สารเชิงซ้อนกัมมันต์ (activated complex) หรือ สารในสถานะทรานซิชัน (Transition State)
- Activated complex มีพลังงานสูงและอยู่ในสภาวะไม่เสถียร
- พลังงานของสารตั้งต้นในสภาวะ transition เทียบกับ พลังงานของสารตั้งต้นเท่ากับ พลังงานก่อกัมมันต์,  $E_a$  (activation energy)



49

### พลังงานก่อกัมมันต์ (Activation Energy)

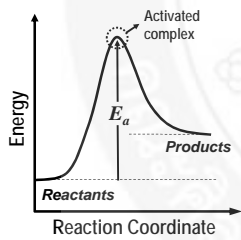
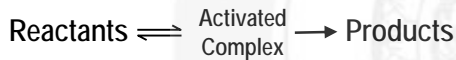
- พลังงานก่อกัมมันต์ หรือ พลังงานกระตุ้น ( $E_a$ ) คือ พลังงานปริมาณน้อยที่สุดที่จำเป็นต่อการเกิดปฏิกิริยา
- $E_a$  เป็นค่าคงที่ ขึ้นกับปฏิกิริยาเคมี
- ถ้า  $E_a$  มีค่าน้อย ปฏิกิริยาเกิดได้ง่าย อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะสูง



50

### Reaction Energy Profile

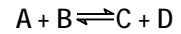
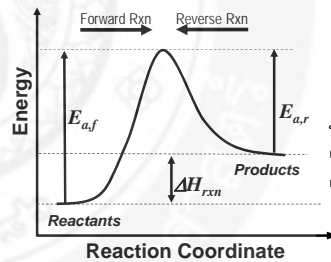
- แผนภาพแสดงการเปลี่ยนแปลงพลังงานศักย์ในปฏิกิริยาเคมี



51

### ปฏิกิริยาผันกลับได้ (Reversible Reaction)

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



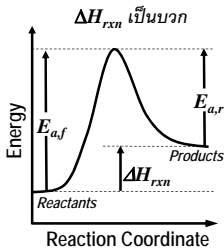
- พลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา
- $E_{a,f}$  ปฏิกิริยาเดินหน้า
  - $E_{a,r}$  ปฏิกิริยาย้อนกลับ

52

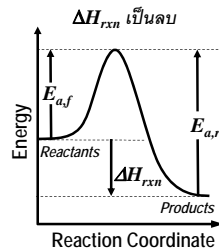
### ความร้อนของปฏิกิริยา ( $\Delta H_{rxn}$ )

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

ปฏิกิริยาคูดความร้อน  
(Endothermic Reaction)



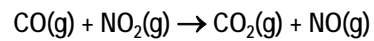
ปฏิกิริยาคายความร้อน  
(Exothermic Reaction)



53

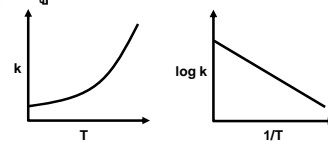
### อุณหภูมิและอัตราการเกิดปฏิกิริยา

- อุณหภูมิมีผลโดยตรงต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา



T (K)	600	650	700	750	800
k (mol L <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )	0.03	0.22	1.30	6.00	23.00

- เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ค่า k จะเพิ่มขึ้นด้วย



54

### สมการอาร์เรเนียส (Arrhenius Equation)

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



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

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

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

55

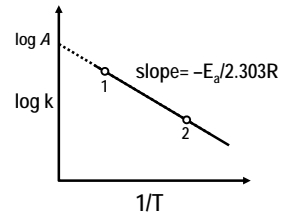
### ความสัมพันธ์ระหว่าง k และ T

- กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง k และ T

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

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

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



56

### การหาค่า $E_a$

- ถ้าค่า k ที่อุณหภูมิ  $T_1$  และ  $T_2$  เท่ากับ  $k_1$  และ  $k_2$

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

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

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

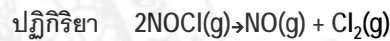
$$= \frac{E_a}{2.303R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

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

แทน  $E_a$  กลับใน  $\textcircled{1}$  จะหาค่า A ได้

57

### ตัวอย่าง



อัตราการเกิด  $\text{Cl}_2(g) = k [\text{NOCl}]^2$

ที่ 300 K;  $k = 3.0 \times 10^{-8} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$   $\leftarrow T_1, k_1$

ที่ 400 K;  $k = 7.0 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$   $\leftarrow T_2, k_2$

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

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

$$E_a = 2.303 \cdot 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \left( \frac{300 \times 400}{400 - 300} \right) \log \left( \frac{7.0 \times 10^{-4}}{3.0 \times 10^{-8}} \right)$$

$$= (19.137 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) (1200 \text{ K}) (\log 2.33 \times 10^4)$$

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

58

- ที่  $T = 500 \text{ K}$  ( $T_3 \rightarrow k_3$ )  
 $E_a$  เป็นค่าคงที่ ดังนั้นค่า  $k_3$  หาได้ดังนี้

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

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

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

$$k_3 = (4.17 \times 10^2) \times (7.0 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$$

$$= 0.292 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

59

### อิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยา

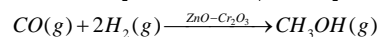
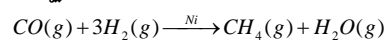
- ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) คือ สารที่ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีเพิ่มขึ้นโดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเองไม่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมีอย่างถาวร

- เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยากลับคืนมา

- ตัวเร่งปฏิกิริยาทำงานโดย

- \* เปลี่ยนกลไกการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาเคมี
- \* ทำให้พลังงานกระตุ้น ( $E_a$ ) ลดลง

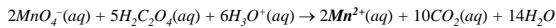
- ตัวเร่งปฏิกิริยามักจะทำให้เกิดกลไกเฉพาะ



60

## ประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยา

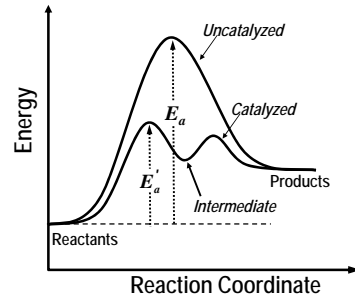
- ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สำคัญ
  - Homogeneous catalyst: ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสถานะเดียวกับสารตั้งต้น
 
$$2O_3(g) \xrightarrow{NO(g)} 3O_2(g)$$
  - Heterogeneous catalyst: ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสถานะต่างกับสารตั้งต้น
 
$$2NO(g) + 2CO(g) \xrightarrow{Pt(s)} N_2(g) + 2CO_2(g)$$
  - Enzymes: ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีองค์ประกอบซับซ้อน (MW > 12000 g/mol) ในสิ่งมีชีวิต
  - Autocatalysis: ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้อัตราเพิ่มขึ้นแม้ว่าความเข้มข้นสารตั้งต้นลดลง



61

## อิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยา

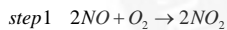
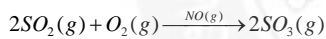
- ตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้กลไกการเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนไป และทำให้  $E_a$  ลดลง



62

## ปฏิกิริยาเคมีเมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยา

- ตัวเร่งปฏิกิริยาจะส่งผลให้กลไกเปลี่ยนไป
- ในกลไกที่เกิดขึ้นอาจมีสารบางตัวเกิดขึ้นมาเพียงชั่วคราวแล้วหายไปเนื่องจากเกิดปฏิกิริยา ซึ่งจะไม่ได้แสดงในสมการของปฏิกิริยารวม
- สารมัธยันตร์ (Intermediate) คือ สารที่เกิดขึ้นระหว่างที่กลไกของปฏิกิริยาดำเนินไป แต่จะหายไปเมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุด

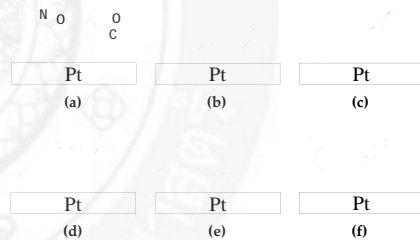
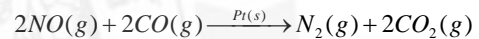


- NO คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา
- $NO_2$  คือ สารมัธยันตร์

63

## กลไกเมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยา

- Heterogeneous Catalyst



64

## กลไกปฏิกิริยา (Reaction Mechanism)

- กลไกของปฏิกิริยา คือ ขั้นตอนหรือกระบวนการที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาเคมี
  - ปฏิกิริยาเคมีไม่จำเป็นต้องเกิดในขั้นตอนเดียว
  - แต่ละขั้นตอนย่อยของปฏิกิริยาเรียกว่า กระบวนการมูลฐาน (elementary process)
- กระบวนการมูลฐานที่มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาช้าที่สุดในกลไกเรียกว่า ขั้นตอนกำหนดอัตรา (Rate Determining Step)
- กฎอัตราของปฏิกิริยารวมเท่ากับกฎอัตราของขั้นกำหนดอัตรา

65

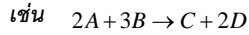
## กระบวนการมูลฐาน (Elementary Process)

- กระบวนการมูลฐาน คือ กระบวนการเกิดปฏิกิริยาที่สารตั้งต้นทุกตัวเข้าชนกันและเกิดปฏิกิริยาได้ผลิตภัณฑ์ในขั้นตอนเดียว
  - ชนิดของกระบวนการมูลฐานแบ่งตามจำนวนอนุภาคที่เข้าทำปฏิกิริยา
    - กระบวนการโมเลกุลเดียว (unimolecular process)
 
$$N_2O_1 \rightarrow O_2 + 2NO_2$$
    - กระบวนการสองโมเลกุล (bimolecular process)
 
$$NO + O_2 \rightarrow NO_3$$
    - กระบวนการสามโมเลกุล (termolecular process)
 
$$N_2 + O + O_2 \rightarrow N_2 + O_3$$

66

### อันดับของกระบวนการมูลฐาน

- สำหรับกระบวนการมูลฐาน อันดับของกระบวนการเทียบกับสารตั้งต้นแต่ละตัวเท่ากับค่าสัมประสิทธิ์ของสารนั้น



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

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

67

### การหากลไกปฏิกิริยา

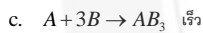
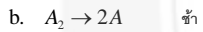
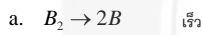
- เขียนกลไกของปฏิกิริยา โดยปฏิกิริยารวมต้องมีปริมาณสัมพันธ์ถูกต้อง
- หากฎอัตรา(จากการทดลอง)
- กลไกของปฏิกิริยาที่สอดคล้องกับกฎอัตราจะเป็นกลไกที่ถูกต้อง

68

### ตัวอย่าง

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

เมื่อปฏิกิริยานี้ประกอบด้วยขั้นตอนมูลฐานดังนี้

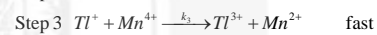
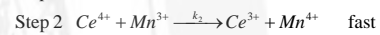
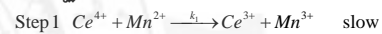


- ขั้นกำหนดอัตราคือขั้นที่ช้าที่สุด  $\rightarrow$  b.
- กฎอัตราของขั้นกำหนดอัตรา คือ  $r = k[A_2]$
- กฎอัตราของปฏิกิริยา คือ  $r = k[A_2]$

69

### แบบฝึกหัด

- จากกลไกปฏิกิริยา



จงหา

- ปฏิกิริยารวม
- ตัวเร่งปฏิกิริยา
- สารมัธยันตร์
- กฎอัตราของปฏิกิริยา

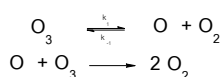
70

### แบบฝึกหัด

- กฎอัตราของ  $2O_3(g) \rightarrow 3O_2(g)$  คือ

$$r = \frac{[O_3]^2}{[O_2]}$$

กลไกต่อไปนี้อาจสอดคล้องกับกฎอัตราหรือไม่



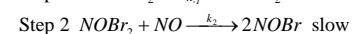
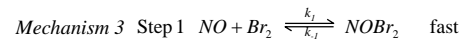
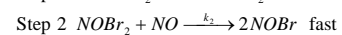
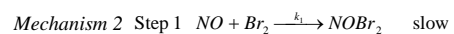
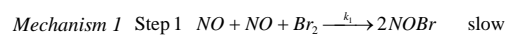
71

### แบบฝึกหัด

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

กฎอัตราจากการทดลองคือ  $r = k[NO]^2[Br_2]$

- มีการเสนอกลไกหลายแบบ แบบไหนเป็นไปได้ และแบบไหนเป็นไปได้มากที่สุด



72