

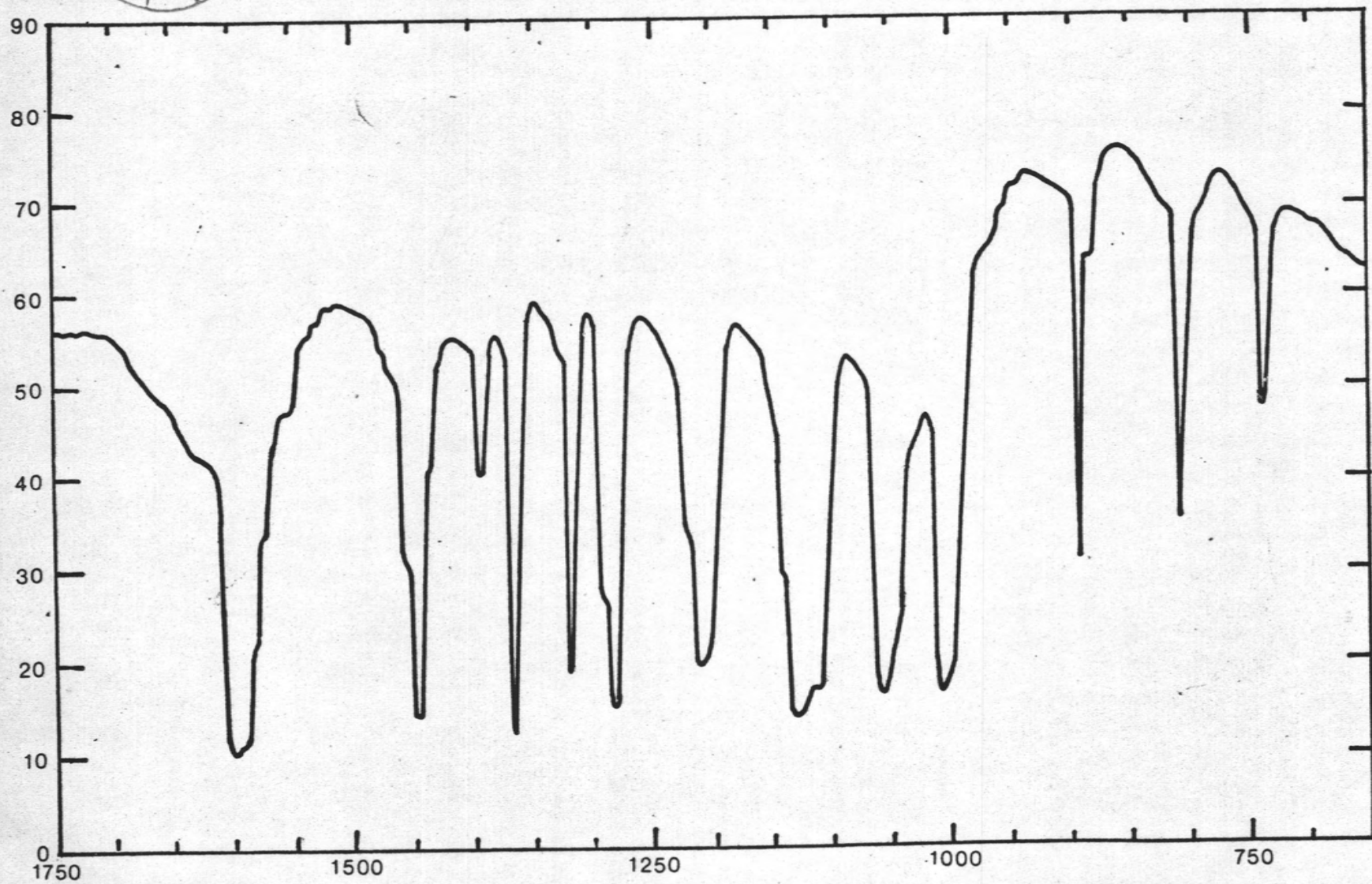


บทที่ 3

ผลของการทดลอง

ตารางที่ 3.1 ปริมาณวิเคราะห์ขององค์ประกอบในสารประกอบ ทรานส์ - ไคคลอโรบิสเฮทรีน-  
ไดเอมีนโรเดียม (III) คลอไรด์

ธาตุ	น้ำหนักร้อยละของธาตุ	
	%	%
	ผลจากการทดลอง	ผลจากการคำนวณ
คาร์บอน	12.30	14.64
ไนโตรเจน	13.38	17.00
ไฮโดรเจน	4.61	4.86
คลอไรด์	33.43	32.28



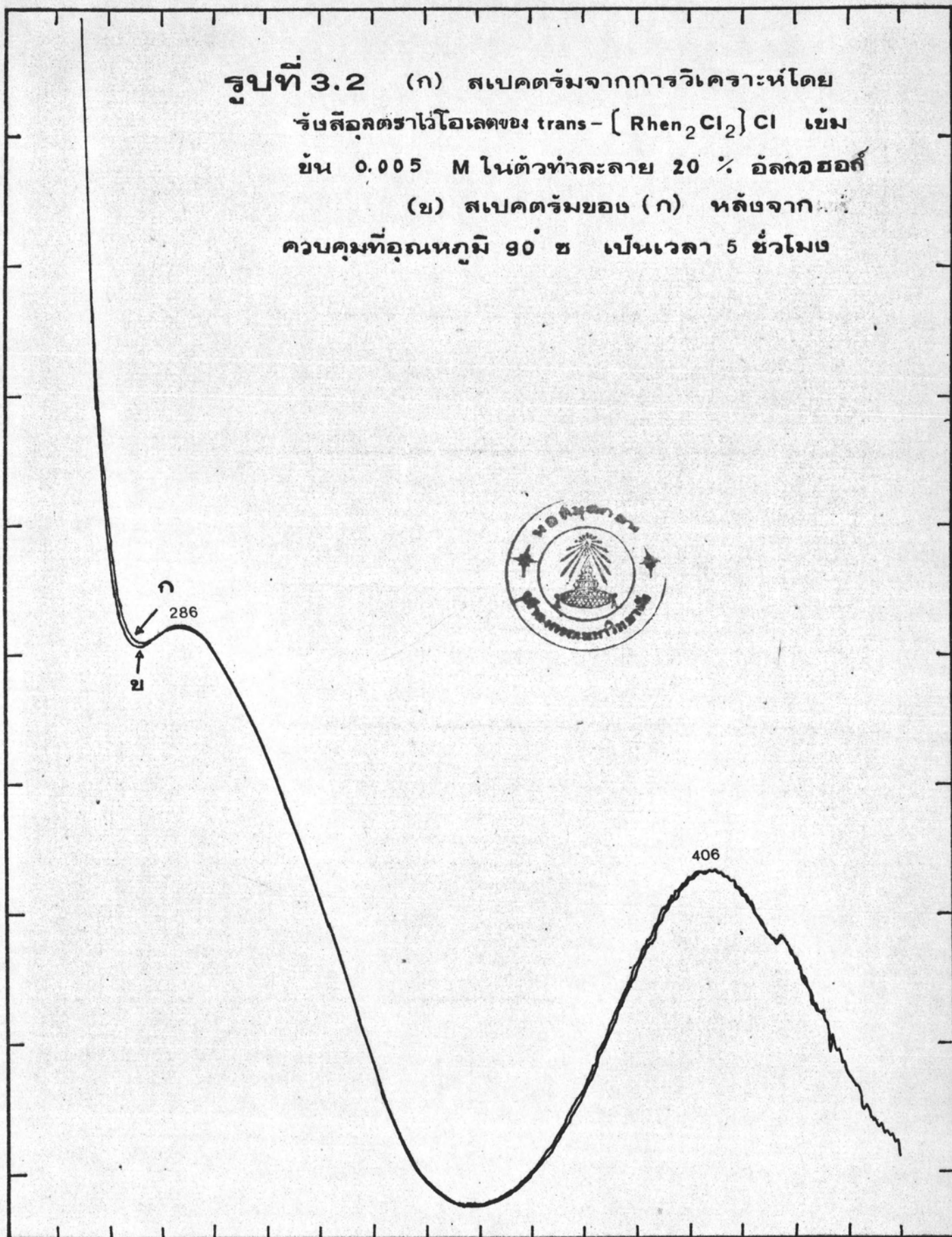
รูปที่ 3.1 สเปกตรัมจากการวิเคราะห์โดยรังสีอินฟราเรดของ  $\text{trans-}[\text{RhCl}_2\text{Cl}]\text{Cl}$



ตารางที่ 3.2 ผลการวิเคราะห์โดยรังสีอินฟราเรดของสารประกอบทรานส์-โคคลอโรบิส  
เอทิลีนไดเอมีนโรเดียม (III) คลอไรด์

ความถี่	ข้อกำหนด
800	-NH <sub>2</sub> rocking
900	-CH <sub>2</sub> rocking
1010	-CH <sub>3</sub> twisting
1110	
1150	-NH <sub>2</sub> vibration
1300	
1400	-CH <sub>2</sub> wagging
1450	-CH <sub>2</sub> bending
1600	-NH <sub>2</sub> asymmetric deformation

รูปที่ 3.2 (ก) สเปกตรัมจากการวิเคราะห์โดย  
 รัศมีสโตตราไวโอเลตของ  $\text{trans-}[\text{Rhen}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  เข้ม  
 ยัน 0.005 M ในตัวทำละลาย 20 % อีทกอลฮอกส์  
 (ข) สเปกตรัมของ (ก) หลังจากรับ  
 ความคมที่อุณหภูมิ  $90^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

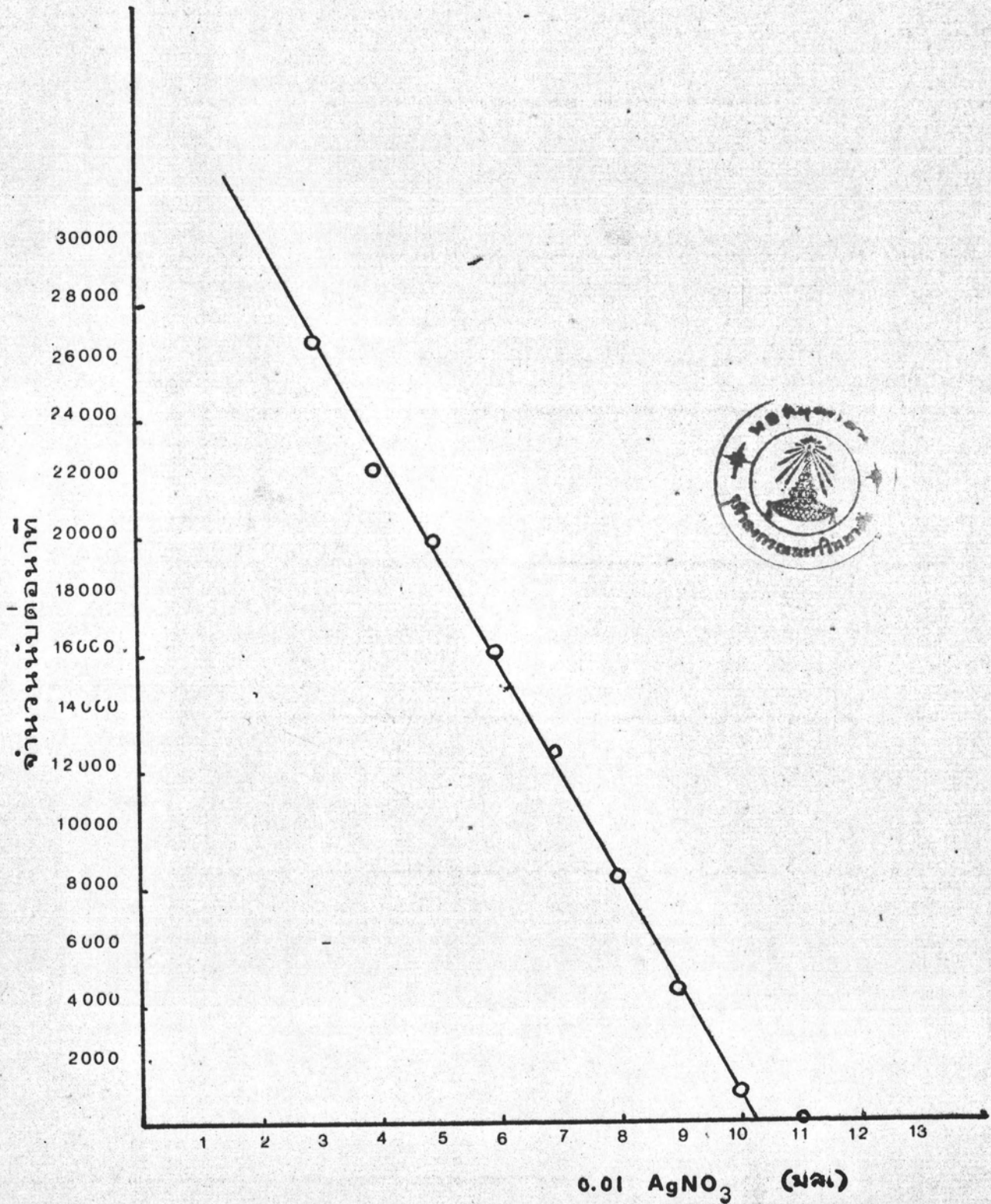


ตารางที่ 3.3 ผลการวิเคราะห์โดยรังสีอุตราไวโอเลตของสารประกอบ ทรานส์ - ไคคลอโรบิส-  
เอทิลีนไดอะมีนโรเดียม (III) คลอไรด์

ความยาวคลื่น ( $\lambda$ Max) m $\mu$	$\epsilon$ (molar absorbance)	ข้อกำหนด (assignments)
406	75	Charge Transfer
286	130	Charge Transfer



รูปที่ 3.3 การไตเตรตโดยใช้เทคนิคทางกัมตภาพรังสีระหว่าง  
HCl-36' และ  $\text{AgNO}_3$  เข้มข้น 0.01 M



ตารางที่ 3.4 ข้อมูลในการหาค่ารวมเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริก -36 โดยเทคนิคทางกัมมันตภาพรังสีไทเทรตด้วยชนิดเวอร์ไนเทรตเข้มข้น 0.01 โมลส์กิโลลิตร

ปริมาณชนิดเวอร์ไนเทรต มล.	ปริมาณกัมมันตรังสีเบคาจากคลอรีน -36 จำนวนนับก่อนนำ			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย
3	26660	26673	26650	26661
4	22815	22834	22798	22816
5	19820	19844	19865	19843
6	16010	15998	16011	16010
7	12650	12634	12669	12651
8	8357	8310	8299	8322
9	4400	4420	4412	4411
10	985	992	998	992
11	100	92	104	99



ตารางที่ 3.5 ข้อมูลจากการทดลองวัดจลนะของปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอโซโทประหว่างคลอรีน - 36 จากกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.01 โมลส์ต่อลิตรกับ ทรานส์ - ไคคลอโรบิสเตทริสไดอะไมนโรเคียม (III) คลอไรด์เข้มข้น 0.005 โมลส์ต่อลิตรที่ 70°ซ

ช่วงเวลาของการ ดำเนินปฏิกิริยา	ปริมาณกัมมันตรังสีเบตาจากคลอรีน -36 จำนวนนับต่อนาที							
	ปริมาณกัมมันตรังสีทั้งหมด				ปริมาณกัมมันตรังสี เบตาใน สารประกอบโคออดิเนชัน			
	นาที	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3
100	3644	3703	3646	3739.26	40.4	40.8	41.2	24.80
200	3727	3680	3671	3769.58	81.6	81.4	82.2	65.73
300	3738	3692	3664	3768.96	115.6	112.2	113.8	97.87
400	3736	3727	3724	3806.90	152.2	158.6	154.8	139.20
500	3777	3803	3736	3852.10	184.8	172.6	176.2	161.86
600	3774	3759	3794	3855.81	202.8	194.8	190.4	180.00
700	3838	3854	3852	3933.13	230.0	224.0	221.4	219.13
800	3750	3725	3763	3825.51	261.0	262.2	257.2	244.13
900	3784	3852	3865	3916.83	284.4	280.6	278.6	265.20







### 3.2 ตัวอย่างการคำนวณหาค่าเศษส่วนของการแลกเปลี่ยน (F)

กำหนดให้

ความเข้มข้นของสารประกอบโคบอลต์เนชัน = 0.005 โมลส์ต่อลิตร

ความเข้มข้นของคลอไรด์ในสารประกอบโคบอลต์เนชัน =  $2 \times 0.005 = 0.010$  โมลส์ต่อลิตร

ความเข้มข้นของคลอไรด์ในสารละลาย =  $0.005 + 0.005 = 0.010$  โมลส์ต่อลิตร

ดังนั้นความเข้มข้นของคลอไรด์ทั้งหมด =  $0.010 + 0.010 = 0.020$  โมลส์ต่อลิตร

$t$  = ช่วงเวลาของการดำเนินปฏิกิริยา (นาที)

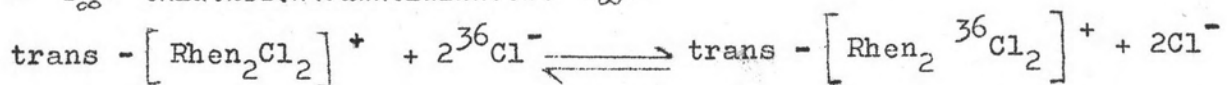
$t_{\infty}$  = ช่วงเวลาของการดำเนินปฏิกิริยาที่ภาวะสมดุล (นาที)

$x$  = ปริมาณกัมมันตรังสีเบตาจากคลอไรด์-36 ในสารประกอบโคบอลต์เนชันที่เวลา  $t$   
(จำนวนนับต่อนาที)

$x_{\infty}$  = ปริมาณกัมมันตรังสีเบตาจากคลอไรด์-36 ในสารประกอบโคบอลต์เนชันที่เวลา  $t_{\infty}$   
(จำนวนนับต่อนาที)

$F$  = เศษส่วนของการแลกเปลี่ยนที่เวลา  $t$

$F_{\infty}$  = เศษส่วนของการแลกเปลี่ยนที่เวลา  $t_{\infty}$



ที่ภาวะสมดุล

ความเข้มข้นของคลอไรด์ ที่แลกเปลี่ยนเข้าไปอยู่ในสารประกอบโคบอลต์เนชัน = 0.010

โมลส์ต่อลิตร

เนื่องจากความเข้มข้นของคลอไรด์ 0.020 โมลส์ต่อลิตรให้ปริมาณกัมมันตรังสีเบตา = ปริมาณกัมมันตรังสีเบตาทั้งหมด

ดังนั้นที่ภาวะสมดุล, ความเข้มข้นของคลอไรด์ 0.010 โมลส์ต่อลิตรให้ปริมาณกัมมันตรังสี

เบตา =  $\frac{\text{ปริมาณกัมมันตรังสีเบตาทั้งหมด} \times 0.01}{0.020}$

นั่นคือ  $= \frac{\text{ปริมาณกัมมันตรังสีเบตาทั้งหมด} \times 0.01}{0.020}$  จำนวนนับต่อนาที

$= \frac{\text{ปริมาณกัมมันตรังสีเบตาทั้งหมด}}{2}$  จำนวนนับต่อนาที

จากข้อมูลในตารางที่ 3.5,

ที่เวลา  $t = 100$  นาที, ปริมาณกัมมันตรังสีเบตาทั้งหมด = 3764.24 จำนวนนับต่อนาที

$$\therefore x_{\infty} = \frac{3764.24}{2} = 1882.12 \quad \text{จำนวนนับต่อนาที}$$

ที่ภาวะสมดุล ;  $x_{\infty}$  จำนวนนับต่อนาที มี  $F_{\infty} = 1$

ดังนั้นที่เวลา  $t$ ;  $x$  จำนวนนับต่อนาที มี  $F = \frac{x}{x_{\infty}}$

ที่เวลา  $t = 100$  นาที,  $x_{\infty} = 1882.12$  จำนวนนับต่อนาที

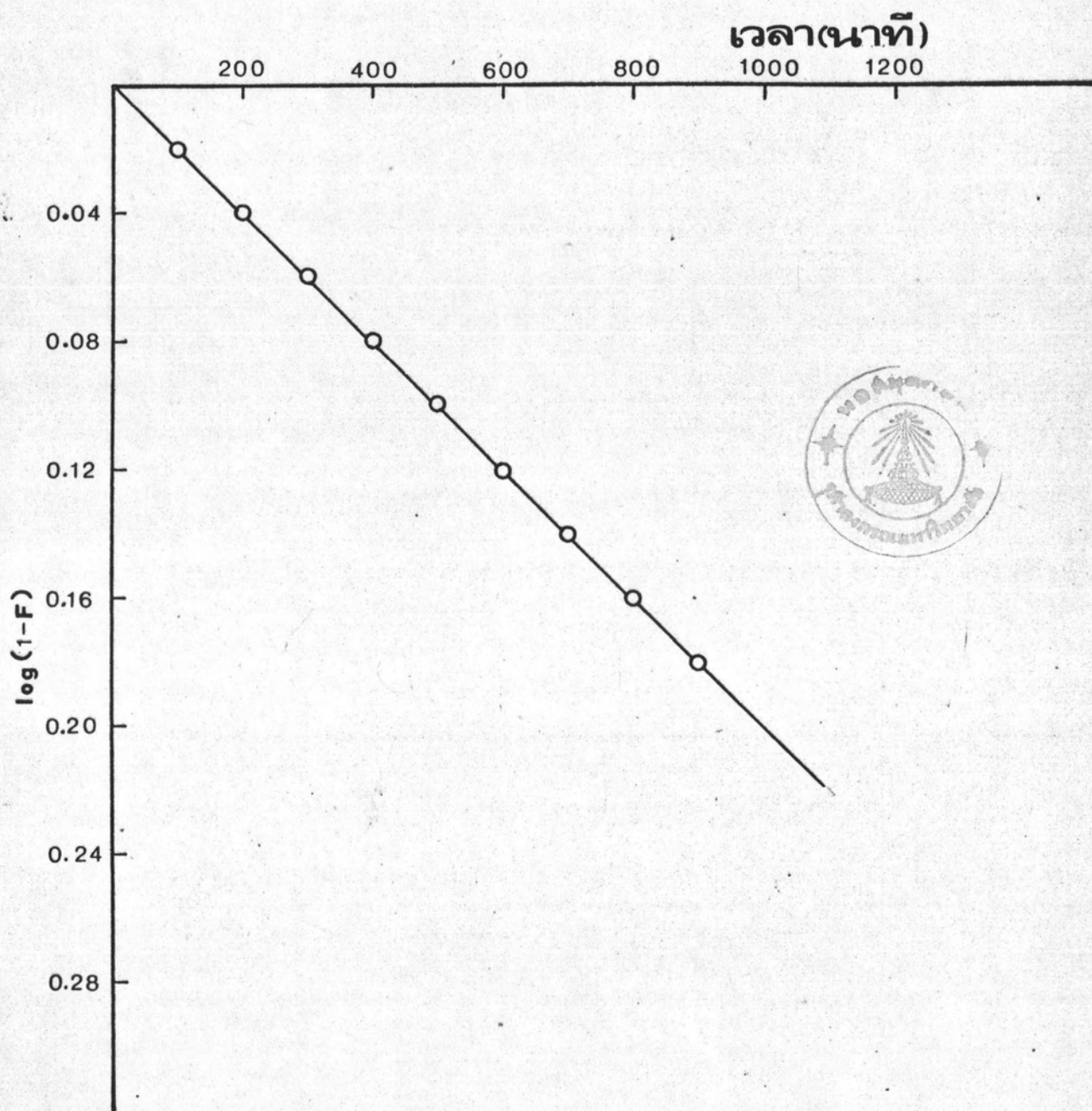
และ  $x = 70.5$  จำนวนนับต่อนาที

$$F = \frac{70.5}{1882.12} = 0.0374$$

$$1 - F = 0.9625$$

$$\log_{10}(1 - F) = -0.01659$$





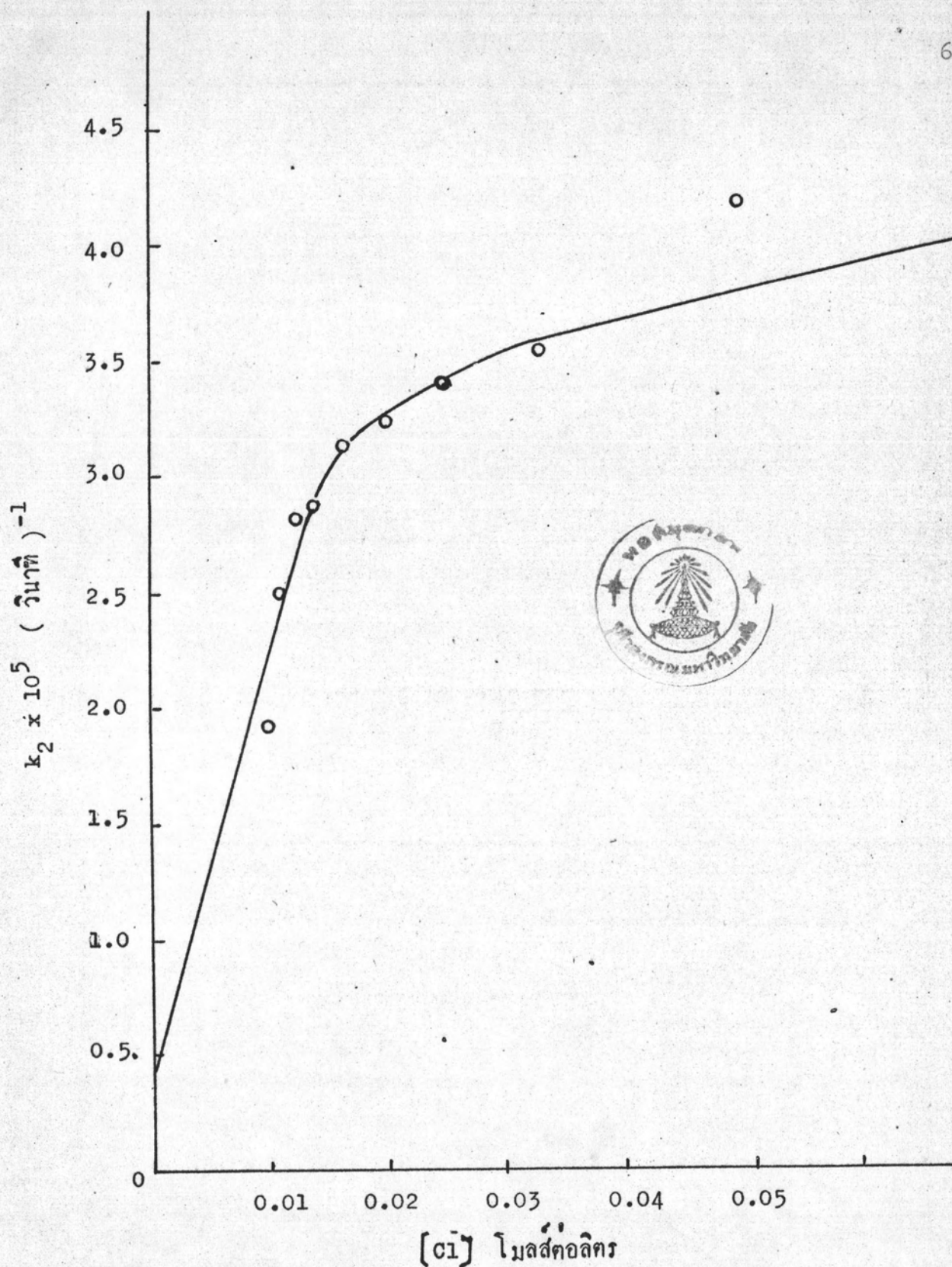
รูปที่ 3.4 กราฟระหว่าง  $\log(1-F)$  กับเวลาสำหรับปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอโซโทประหว่าง  $\text{Cl-36}$  จาก  $\text{HCl}$  เข้มข้น  $0.01 \text{ M}$  กับ  $\text{trans-}[\text{Rhen}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  เข้มข้น  $0.005 \text{ M}$  ที่  $70^\circ \text{C}$

ตารางที่ 3.6 แสดงผลการคำนวณจากข้อมูลในตารางที่ 3.5

- $t$  = ช่วงเวลาของการดำเนินการปฏิกริยา, นาที  
 $x_{\infty}$  = ปริมาณกัมมันตรังสีเบตาในสารประกอบโคบอลต์ในขั้นที่ภาวะสมดุล  
 $x$  = ปริมาณกัมมันตรังสีเบตาในสารประกอบโคบอลต์ในขั้นที่เวลา  $t$   
 $F$  = เศษส่วนของการแลกเปลี่ยนที่เวลา  $t$

$t$ นาที	$x_{\infty}$	$x$	$F$	$1 - F$	$\log_{10}(1 - F)$
100	1772.03	62.00	0.0349	0.9650	-0.01547
200	1786.40	164.33	0.0919	0.9080	-0.04191
300	1786.11	244.67	0.1369	0.8630	-0.06399
400	1804.09	348.00	0.1928	0.8071	-0.09308
500	1825.54	404.67	0.2216	0.7783	-0.10885
600	1827.27	450.00	0.2462	0.7537	-0.12280
700	1863.91	547.83	0.2939	0.7060	-0.15120
800	1812.91	610.33	0.3366	0.6634	-0.17829
900	1856.18	663.00	0.3572	0.6428	-0.19192





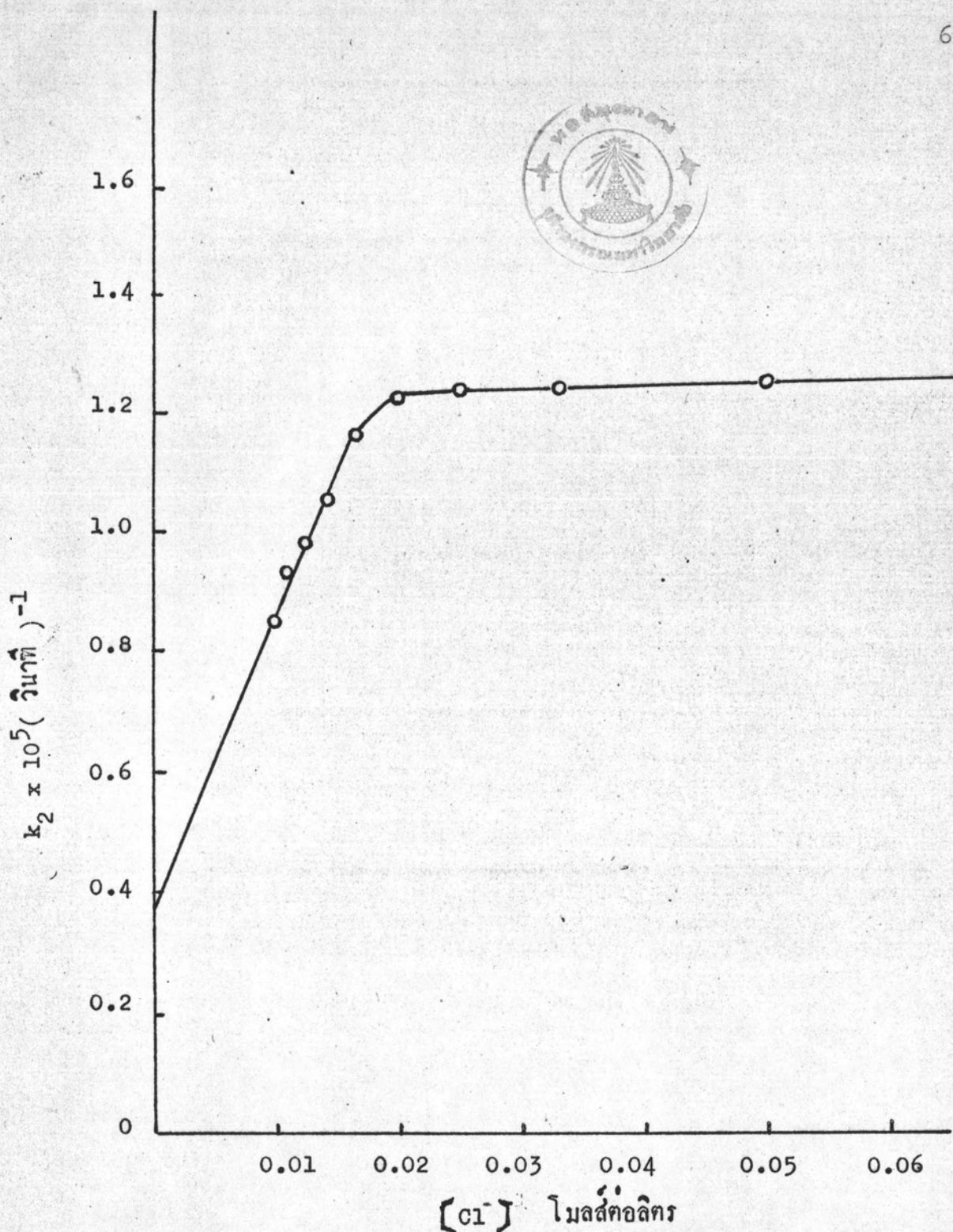
รูปที่ 3.5 กราฟระหว่าง  $k_2$  กับ  $[Cl^-]$  ของปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอโซโทป  $Cl-36$  ใน  $trans-[Rh en_2 Cl_2]Cl$  เข้มข้น 0.005 โมลส์ต่อลิตรที่  $70^\circ C$ .



ตารางที่ 3.7 แสดงค่าคงที่เฉพาะ ( $k_2$ ) ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอโซโทป คลอรีน-36 จากกรดไฮโดรคลอริกหลายความเข้มข้นกับ  $\text{trans-}[\text{Rhen}_2\text{Cl}_2] \text{Cl}$  เข้มข้น 0.005 โมลต่อลิตรที่  $70^\circ\text{C}$

ความเข้มข้นรวมของอิออน คลอไรด์		$k_2 \times 10^5$	$(k_2 - k_a^* \times 10^5)$	$\frac{1}{(k_2 - k_a^*)} \times 10^5$
โมลต่อลิตร	(โมลต่อลิตร) <sup>-1</sup>	(วินาที) <sup>-1</sup>	(วินาที) <sup>-1</sup>	(วินาที)
0.0100	100	0.2579	0.2079	4.8104
0.0111	90	0.2991	0.2491	4.0149
0.0125	80	0.3163	0.2663	3.7551
0.0143	70	0.3698	0.3198	3.1272
0.0166	60	0.3935	0.3435	2.9112
0.0250	40	0.4264	0.3764	2.6567
0.0333	30	0.4382	0.3882	2.5755
0.0500	20	0.4792	0.4292	2.3297

\*  $k_a$  ได้จากค่าจุดตัดบนแกนตั้งของกราฟรูปที่ 3.8



รูปที่ 3.6 กราฟระหว่าง  $k_2$  กับ  $[Cl^-]$  ของปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอโซโทป  $Cl-36$  ใน  $trans-[Rh en_2 Cl_2]Cl$  เข้มข้น  $0.005$  โมลส์ต่อลิตรที่  $80^\circ C$ .

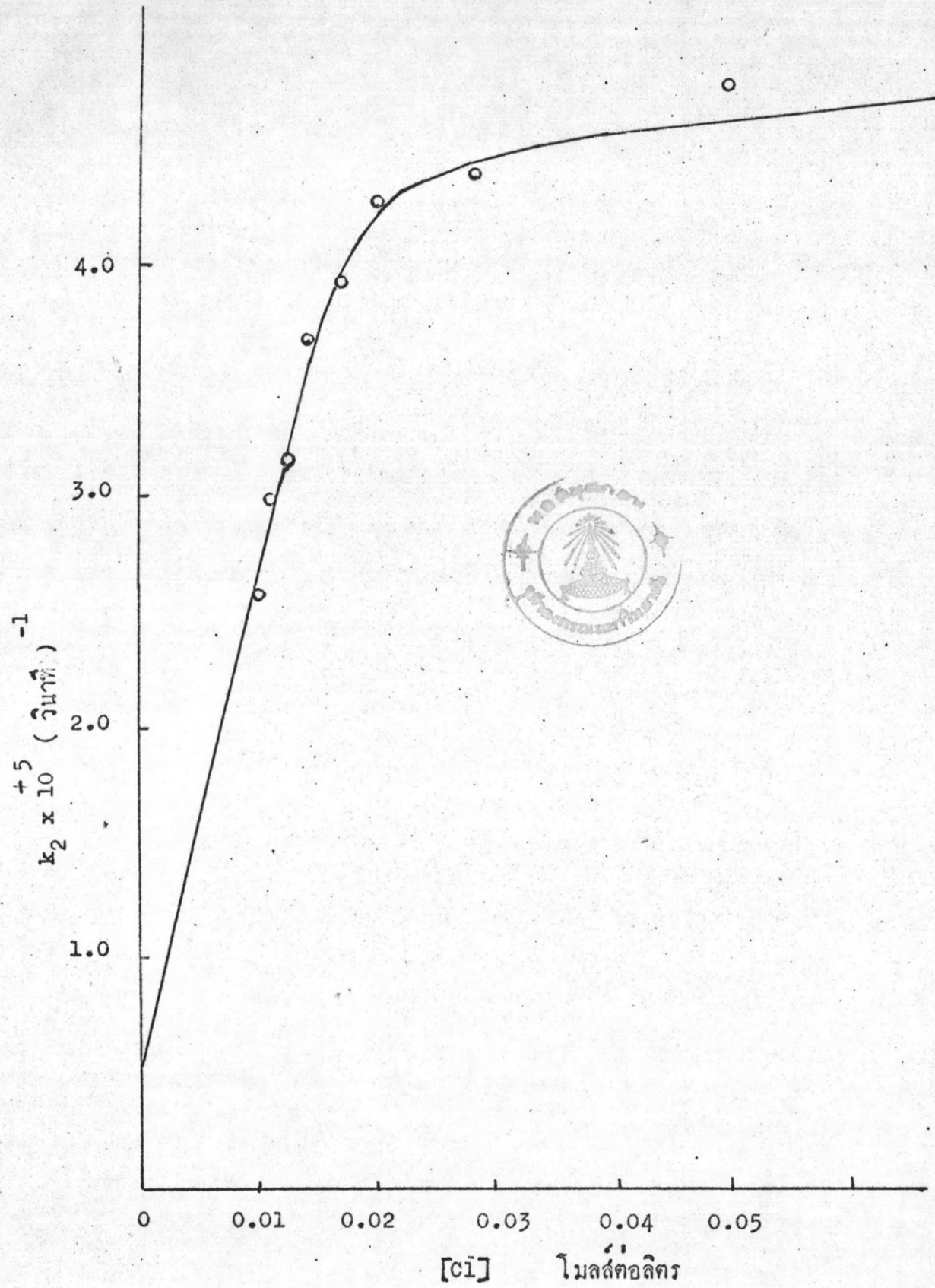
ตารางที่ 3.8 แสดงค่าคงที่เฉพาะ ( $k_2$ ) ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอโซโทป  
คลอรีน -36 จากกรดไฮโดรคลอริกหลายความเข้มข้นกับ trans- $[\text{Rhon}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$   
เข้มข้น 0.005 โมลต่อลิตรที่  $80^\circ\text{C}$

ความเข้มข้นรวมของอิออนคลอไรด์		$k_2 \times 10^5$	$(k_2 - k_a^*) \times 10^5$	$\frac{1}{(k_2 - k_a^*)} \times 10^5$
โมลต่อลิตร	(โมลต่อลิตร) <sup>-1</sup>	(วินาที) <sup>-1</sup>	(วินาที) <sup>-1</sup>	(วินาที)
0.0100	100	0.8528	0.4728	2.1152
0.0111	90	0.9380	0.5580	1.7923
0.0125	80	0.9868	0.6068	1.6480
0.0143	70	1.0566	0.6766	1.4779
0.0166	60	1.1679	0.7879	1.2691
0.0200	50	1.2281	0.8481	1.1791
0.0250	40	1.2388	0.8588	1.1644
0.0333	30	1.2404	0.8640	1.1622
0.0550	20	1.6188	1.2388	0.8072

\*  $k_a$  ได้จากค่าจุดตัดบนแกนตั้งของกราฟรูปที่ 3.9







รูปที่ 3.7 กราฟระหว่าง  $k_2$  กับ  $[Cl^-]$  ของปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอโซโทป  $Cl-36$  ใน  $trans-[Rh en_2 Cl_2] Cl$  เข้มข้น 0.005 โมลส์ต่อลิตรที่  $90^\circ C$

ตารางที่ 3.9 แสดงค่าคงที่เฉพาะ ( $k_2$ ) ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอโซโทปคลอรีน-36 จากกรดไฮโดรคลอริกหลายความเข้มข้น กับ  $\text{trans-}[\text{Rhen}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  ความเข้มข้น 0.005 โมลส์ต่อลิตรที่  $90^\circ\text{C}$

ความเข้มข้นรวมของไฮดรอกซิลคลอไรด์		$k_2 \times 10^5$	$(k_2 - k_a^*) \times 10^5$	$\frac{1}{(k_2 - k_a^*)} \times 10^5$
โมลส์ต่อลิตร	(โมลส์ต่อลิตร) $^{-1}$	(วินาที) $^{-1}$	(วินาที) $^{-1}$	(วินาที)
0.0100	100	1.9188	1.4688	0.6808
0.0111	90	2.5114	2.0614	0.4891
0.0125	80	2.8194	2.3694	0.4225
0.0143	70	2.8894	2.4394	0.4099
0.0166	60	3.1327	2.6827	0.3739
0.0200	50	3.2407	2.7907	0.3571
0.0250	40	3.4112	2.9612	0.3380
0.0333	30	3.5445	3.0945	0.3231
0.0500	20	4.1864	3.7364	0.2674

\*  $k_a$  ได้จากค่าจุดตัดบนแกนตั้งของกราฟรูปที่ 3.10



3.3 ตัวอย่างการคำนวณหาค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยา ( $k_2$ ) สำหรับปฏิกิริยาการ

แลกเปลี่ยนไอโซโทปคลอรีน -36 จากกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตรกับ

trans -  $[Rhen_2Cl_2]Cl$  เข้มข้น 0.005 โมลต่อลิตร ที่  $70^\circ C$

วิธีคำนวณแบบที่ 1

$$\text{จากสูตร } \log_{10}(1-F) = - \frac{(na + b) k_1 t}{(nab)(2.3026)}$$

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง  $\log_{10}(1-F)$  กับ  $t$  (รูปที่ 6)

ค่าความชัน (Slope) =  $0.336 \times 10^{-5}$  (วินาที) $^{-1}$

$$\text{ดังนั้น } k_1 = \frac{(0.336 \times 10^{-5})(nab)(2.3026)}{(na + b)}$$

ในที่นี้

$$n = 2$$

$$a = 0.005$$

$$b = 0.005$$

$$k_1 = \frac{(0.336)(10^{-5})(2)(5)(10^{-3})(5)(10^{-3})(2.3026)}{(2)(5)(10^{-3}) + (5)(10^{-3})}$$

$$k_1 = \frac{(0.336)(5)(2.3026)(10^{-7})}{(15)}$$

$$k_1 = (0.336)(0.7675)(10^{-7})$$

$$k_1 = 0.2579 \times 10^{-7}$$

$$k_2 = \frac{k_1}{na} = \frac{0.2579 \times 10^{-7}}{2 \times 0.005} = 0.2579 \times 10^{-5} \text{ (วินาที)}^{-1}$$

$$k_2 = \frac{k_1}{na} = \frac{0.2579 \times 10^{-7}}{2 \times 0.005} = 0.2579 \times 10^{-5} \text{ (วินาที)}^{-1}$$

$$k_2 = \frac{k_1}{na} = \frac{0.2579 \times 10^{-7}}{2 \times 0.005} = 0.2579 \times 10^{-5} \text{ (วินาที)}^{-1}$$

$$k_2 = \frac{k_1}{na} = \frac{0.2579 \times 10^{-7}}{2 \times 0.005} = 0.2579 \times 10^{-5} \text{ (วินาที)}^{-1}$$

วิธีคำนวณแบบที่ 2

$$\text{จากสูตร } k_1 = \frac{(nab)(0.69315)}{(na + b) t_{1/2}}$$

$$T_{1/2} = \frac{\log_{10}(0.5)}{\text{ค่าความชัน}} = \frac{1.69897}{\text{ค่าความชัน}} = \frac{-0.30103}{\text{ค่าความชัน}}$$

$$T_{1/2} = \frac{0.30103}{0.336 \times 10^{-5}} = (0.8959)(10^5) \text{ วินาที}$$

$$k_1 = \frac{(2)(5)(10^{-3})(5)(10^{-3})(0.69315)}{(2)(5)(10^{-3}) + (5)(10^{-3})(0.8959)(10^5)}$$

$$= \frac{0.23105 (10^{-7})}{0.8959}$$

$$= 0.2579 \times 10^{-7}$$

$$k_2 = \frac{k_1}{na} = \frac{0.2579 \times 10^{-7}}{2 \times 0.005} = 0.2579 \times 10^{-5} \text{ (วินาที)}^{-1}$$



### 3.4 การตรวจสอบเพื่อหาเกณฑ์สำหรับปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอโซโทป

(ก) ทดสอบความเป็นเส้นตรง

$$\text{จากสมการ } -\log_{10}(1 - F) = \frac{(na + b)}{(2.303)(nab)} \cdot k_1 t \quad (1)$$

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง  $\log_{10}(1 - F)$  กับ  $t$  (นาที) พบว่า ได้กราฟดังแสดงไว้ในรูปที่ (3.7) เป็นเส้นตรงผ่านจุดกำเนิด

$$\text{จากสมการ } \left\{ \frac{1}{x_\infty} - \frac{1}{(x_\infty - x)} \right\} = \frac{-(na + B)}{nab} \cdot k_1 t \quad (2)$$

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง  $\left\{ \frac{1}{x_\infty} - \frac{1}{(x_\infty - x)} \right\}$  (โมลส์ต่อลิตร)<sup>-1</sup> กับ  $t$  (นาที)

กราฟดังแสดงไว้ในรูปที่ (3.7) เป็นเส้นโค้ง

แสดงว่า ปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอโซโทปเป็นเกณฑ์ที่หนึ่ง

(ข) ทดสอบการคำนวณหาค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยา ( $k_2$ )

$$\text{จากสมการ (2); } k_1 = \frac{-(2.303)(nab)}{(na + b)(t_2 - t_1)} \log_{10}(1 - F) \quad (3)$$

ตัวอย่างการคำนวณค่า  $k_2$  จากสมการที่ (3)

$$\text{เมื่อ } n = 2$$

$$a = 0.005 \quad \text{โมลส์ต่อลิตร}$$

$$b = 0.005 \quad \text{โมลส์ต่อลิตร}$$

$$t_2 = 200 \quad \text{นาที}$$

$$t_1 = 0 \quad \text{นาที}$$

$$\log_{10}(1 - F) = -0.03959$$

แทนค่าในสมการที่ (3)

$$k_1 = \frac{(2.303)(2)(5)(10^{-3})(5)(10^{-3})(0.03959)}{[(2)(5)10^{-3} - (5)(10^{-3})] (200-0)(60)}$$

$$k_1 = \frac{(2.303)(0.03959)(10^{-3})}{(3)(6)(200)}$$

$$k_1 = 0.2533 \times 10^{-5}$$

$$k_2 = \frac{k_1}{2 \times 0.005} = \frac{0.2533 \times 10^{-5}}{0.010} = 0.2533 \times 10^{-7} (\text{วินาที})^{-1}$$

ผลจากการคำนวณค่า  $k_2$  ซึ่งแสดงไว้ในตารางข้างต้น พบว่า ได้ค่าใกล้เคียงกันทั้งหมด ซึ่งเมื่อนำมาเฉลี่ยได้ค่า  $k_2 = (0.2540) \times 10^{-7} (\text{วินาที})^{-1}$  และค่า  $k_2$  จำนวนนี้มีค่าใกล้เคียงกับค่า  $k_2$  ซึ่งได้จากการเขียนกราฟระหว่าง  $\log_{10}(1-F)$  กับ  $t$  ด้วยวิธี Least Mean Squares จากเครื่องคอมพิวเตอร์ (ของบริษัท Data Math Ltd. ถนนเพชรบุรีตัดใหม่ พระนคร)

$$\text{ค่าความชัน (Slope)} = 0.336 \times 10^{-5} (\text{วินาที})^{-1}$$

$$\text{ดังนั้น จากสมการที่ (1)} \quad k_1 = \frac{(0.336 \times 10^{-5})(2)(5)(10^{-3})(5)(10^{-3})(2.303)}{(2)(5)(10^{-3}) + (5)(10^{-3})}$$

$$k_1 = 0.2579 \times 10^{-5}$$

$$k_2 = \frac{1}{2 \times 0.05} = \frac{0.2579 \times 10^{-5}}{0.01} = 0.2579 \times 10^{-5} (\text{วินาที})^{-1}$$

จากผลของการทดสอบแบบ (ก) และ (ข) แสดงให้เห็นว่า ปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอโซโทปเป็น

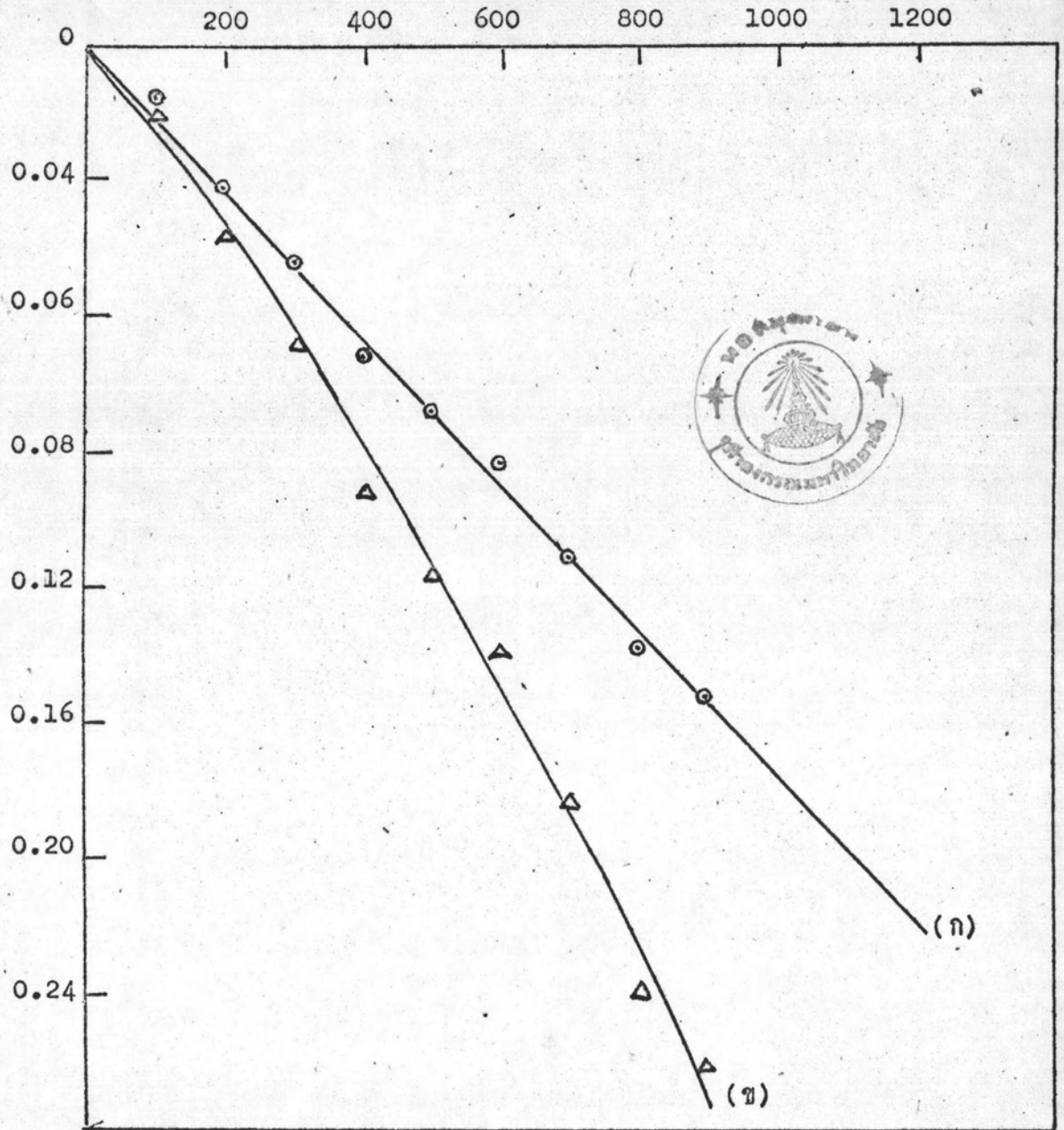
เกณฑ์หนึ่ง

### 3.5 การหาเกณฑ์ (N) ที่แท้จริงจากเวลาครึ่งชีวิต

$$N = 1 + \frac{\log t_{1/2} - \log t_{1/2}'}{\log x_{\infty} - \log x_{\infty}'}$$

$x_{\infty}$  = ผลลัพธ์ของปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอโซโทปซึ่ง เวลาครึ่งชีวิตมีค่าเท่ากับ  $t_{1/2}$

$x_{\infty}'$  = ผลลัพธ์ของปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอโซโทปซึ่ง เวลาครึ่งชีวิตมีค่าเท่ากับ  $t_{1/2}'$



รูปที่ 3.8 (ก) กราฟระหว่าง  $\log_{10}(1-F)$  กับเวลา (1<sup>st.</sup> order)

(ข) กราฟระหว่าง  $\left[ \frac{1}{x_{\infty}} - \frac{1}{(x_{\infty} - x)} \right]$  กับเวลา (2<sup>nd.</sup> order)

ตารางที่ 3.10 ข้อมูลสำหรับการหาเกณฑ์ของปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอโซโทปจากข้อมูลการทดลอง  
 วัดจลนะของปฏิกิริยาระหว่างกลอรีน -36 จากกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.005 โมลส์  
 ลิตร กับ trans -  $[Rhen_2Cl_2]Cl$ เข้มข้น 0.005 โมลส์ลิตรที่  $70^{\circ}C$

t นาที	$\log_{10}(1 - F)$	$\left\{ \frac{1}{x_{\infty}} - \frac{1}{(x_{\infty} - x)} \right\}$ (โมลส์ลิตร) <sup>-1</sup>	$k_2 \times 10^5$ จำนวน จากสมการที่ (3) (วินาที) <sup>-1</sup>
0	0	0	-
100	-0.01547	-0.0205	0.2122
200	-0.04191	-0.0566	0.2533
300	-0.06399	-0.0889	0.2548
400	-0.09308	-0.1324	0.2608
500	-0.10885	-0.1560	0.2731
600	-0.12280	-0.1787	0.2646
700	-0.15120	-0.2233	0.2581
800	-0.17829	-0.2799	0.2578
900	-0.19192	-0.2993	0.2512
			0.2540



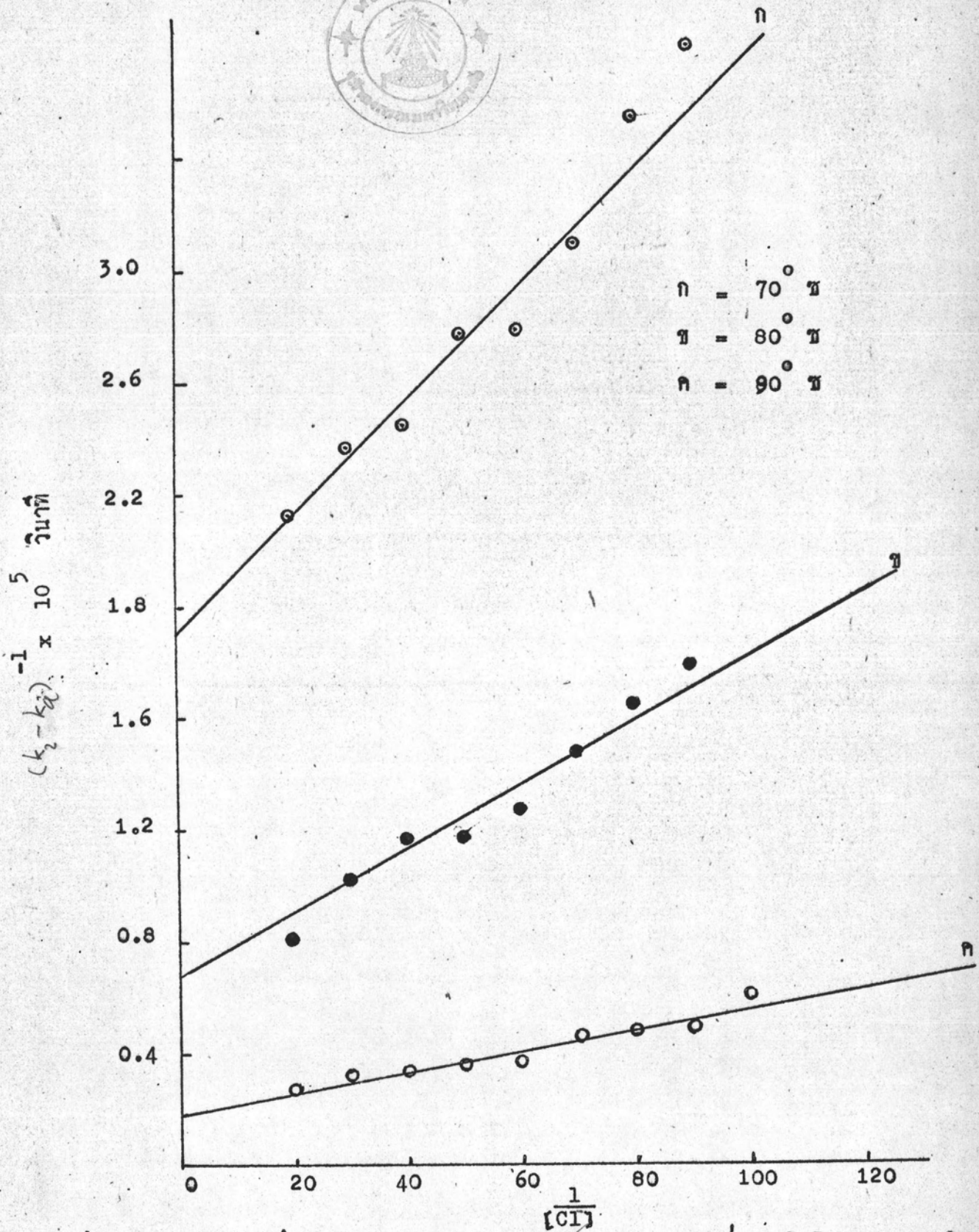


ตารางที่ 3.11 แสดงผลของการหาค่าเกณฑ์ที่แท้จริงของปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอโซโทปจากเวลาครึ่งชีวิต

$t_{1/2}/t'_{1/2}$	$x'/x$	$\log t_{1/2}/t'_{1/2}$	$\log x'/x$	N
1.1461	1.8579	0.0591	0.2690	1.219
1.2410	2.1302	0.0938	0.3284	1.286
1.1582	1.6962	0.0637	0.2295	1.277
1.0697	1.4794	0.0294	0.1698	1.173
1.0809	1.2526	0.0338	0.0979	1.345
1.1650	1.3594	0.0663	0.1332	1.498
1.0113	1.0782	0.0047	0.0326	1.145
1.0093	1.1156	0.0043	0.6473	1.091
1.0575	1.1823	0.0240	0.0726	1.330
1.2052	1.2259	0.0895	0.0874	1.102
1.0575	1.1247	0.0240	0.0512	1.469
1.0833	1.1116	0.0346	0.0460	1.752
1.1043	1.1156	0.0429	0.0629	1.682
1.1890	1.3548	0.0752	0.1391	1.570

$$\bar{N} = 1.353$$





รูปที่ 3.9. กราฟระหว่าง  $\frac{1}{(k_2 - k_a)}$  กับ  $\frac{1}{[Cl_2]}$  ของปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอโซโทป C<sub>1</sub>-36 ใน trans- [Rh en<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub>]<sub>Cl</sub> เข้มข้น 0.005 โมลส์ต่อลิตร

3.6 การคำนวณหาค่า  $k_a$ ,  $k_b$  และ  $K_{IP}$

$$\text{จากสมการ } k_2 = \frac{K_{IP} (k_2 - k_b) [Cl^-]}{1} + k_a$$

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง  $k_2$  กับ  $[Cl^-]$  ดังรูปที่ 3.8, 3.9, และ 3.10  
 ที่  $70^\circ \text{C}$  ค่าจุดตัดบนแกนตั้ง =  $k_a = 0.05 \times 10^{-5}$  (วินาที)<sup>-1</sup>

ที่  $80^\circ \text{C}$  ค่าจุดตัดบนแกนตั้ง =  $k_a = 0.38 \times 10^{-5}$  (วินาที)<sup>-1</sup>

ที่  $90^\circ \text{C}$  ค่าจุดตัดบนแกนตั้ง =  $k_a = 0.45 \times 10^{-5}$  (วินาที)<sup>-1</sup>

$$\text{จากสมการ } \frac{1}{(k_2 - k_a)} = \frac{1}{(k_b - k_a) K_{IP} [Cl^-]} + \frac{1}{(k_b - k_a)}$$

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง  $\frac{1}{(k_2 - k_a)}$  กับ  $\frac{1}{[Cl^-]}$  ดังรูปที่ 3.11

ที่  $70^\circ \text{C}$  ค่าจุดตัดบนแกนตั้ง =  $\frac{1}{(k_b - k_a)} = 1.9 \times 10^{-5}$

$$\therefore k_b = \frac{1}{1.9 \times 10^{-5}} + 0.05 \times 10^{-5} = 0.5763 \times 10^{-5} \text{ (วินาที)}^{-1}$$

ที่  $80^\circ \text{C}$  ค่าจุดตัดบนแกนตั้ง =  $\frac{1}{(k_b - k_a)} = 0.68 \times 10^{-5}$

$$\therefore k_b = \frac{1}{0.68 \times 10^{-5}} + 0.38 \times 10^{-5} = 1.8506 \times 10^{-5} \text{ (วินาที)}^{-1}$$

ที่  $90^\circ \text{C}$  ค่าจุดตัดบนแกนตั้ง =  $\frac{1}{(k_b - k_a)} = 1.9 \times 10^{-5}$

$$\therefore k_b = \frac{1}{1.9 \times 10^{-5}} + 0.45 \times 10^{-5} = 6.0055 \times 10^{-5} \text{ (วินาที)}^{-1}$$

$$\text{ที่ } 70^{\circ}\text{C. ค่าความชื้น} = \frac{1}{(k_b - k_a)K_{IP}} = 0.4 \times 10^{-5} / 20$$

$$\text{ค่าจุดตัดบนแกนตั้ง} = \frac{1}{(k_b - k_a)} = 1.9 \times 10^{-5}$$

$$\therefore K_{IP} = \frac{1.9 \times 10^{-5}}{0.4 \times 10^{-5} / 20} = 95.00 \quad (\text{โมลส์ต่อลิตร})^{-1}$$

$$\text{ที่ } 80^{\circ}\text{C. ค่าความชื้น} = 0.5 \times 10^{-5} / 45$$

$$\text{ค่าจุดตัดบนแกนตั้ง} = 0.68 \times 10^{-5}$$

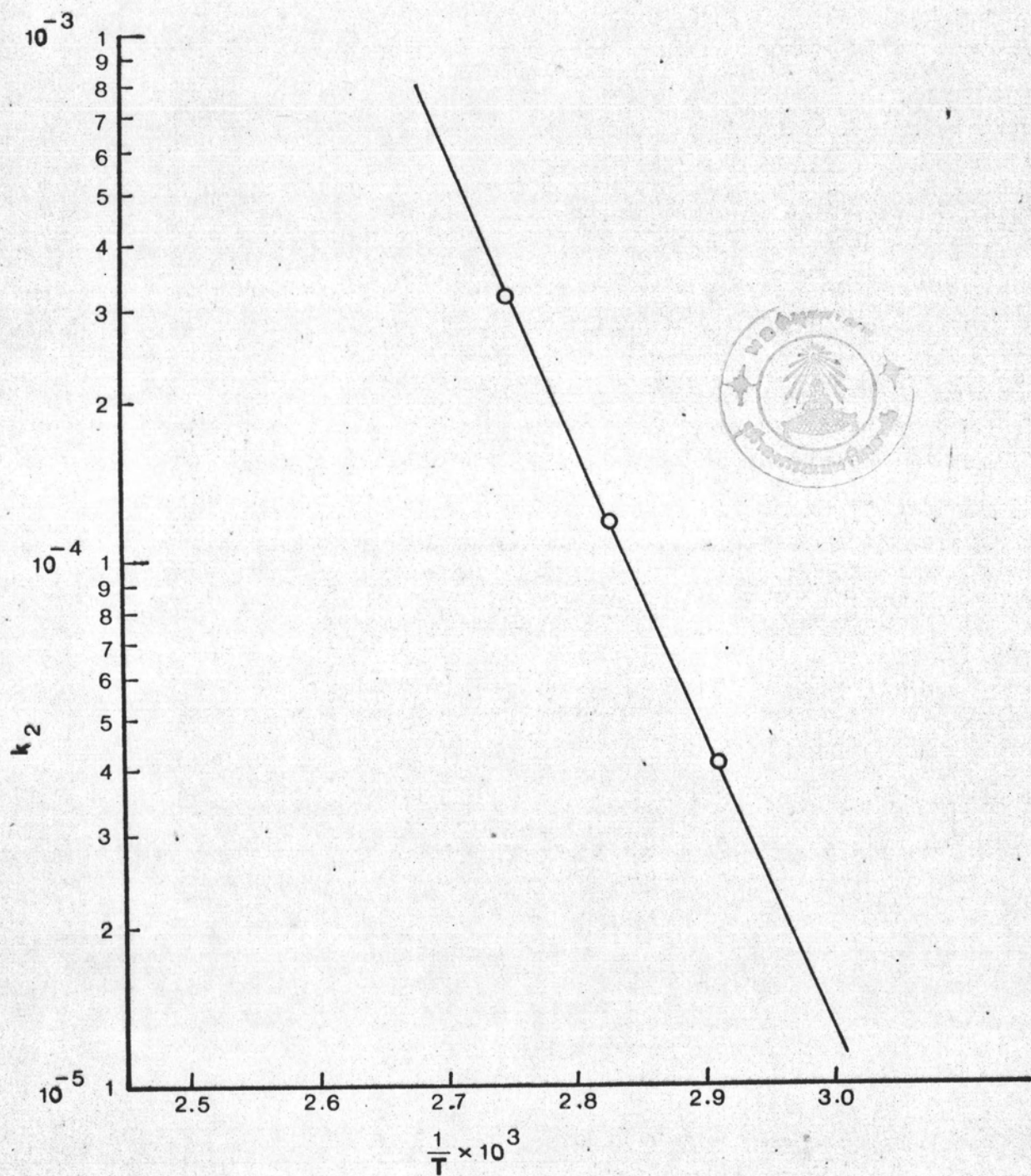
$$\therefore K_{IP} = \frac{0.68 \times 10^{-5}}{0.5 \times 10^{-5} / 45} = 36.30 \quad (\text{โมลส์ต่อลิตร})^{-1}$$

$$\text{ที่ } 90^{\circ}\text{C.}$$

$$\therefore K_{IP} = \frac{0.18 \times 10^{-5}}{2.2 \times 10^{-5} / 60} = 49.09 \quad (\text{โมลส์ต่อลิตร})^{-1}$$



รูปที่ 3.10 กราฟระหว่าง  $\log k_2$  กับ  $\frac{1}{T}$  สำหรับปฏิกิริยาแลกเปลี่ยน  
ไอโซโทประหว่าง  $\text{trans-}[\text{Rhen}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  เข้มข้น 0.005 M  
กับ  $^{36}\text{Cl}$  จาก  $\text{HCl}$  เข้มข้น 0.02 M



## 3.7 การหาค่าพลังงานกระตุ้น (E)

จากกราฟระหว่าง  $\log_{10} k_2$  และ  $\frac{1}{T}$  (รูปที่ 9)

$$\text{ค่าความชัน} = \frac{-1.6921}{0.3 \times 10^{-3}} = -5.64 \times 10^3$$

จากสมการ Arrhenius,

$$k_2 = Ae^{-E/RT}$$

$$\log_{10} k_2 = \frac{-E}{2.303R} + \log_{10} A$$

$$\text{ดังนั้น } E = -(\text{ค่าความชัน}) (2.303)(R)$$

$$E = + (5.64 \times 10^3)(2.303)(1.987)$$

$$E = 25.8 \text{ กิโลแคลอรี. (โมล)}^{-1}$$

Ans.

