

2.1 สารเคมีและเครื่องมือ

2.1.1 สารเคมี

1. โรเคียมไตรคลอไรด์ 3 น้ำหนัก
2. เอทิลีนไดอะไมน
3. กรดไนตริก
4. กรดไฮโดรคลอริก
5. อัลกอฮอล์
6. เรซินแอมเบอร์ไลท์ ไอ.อาร์.เอ. 400
7. บอแรกซ์
8. เมทซิลเรก
9. อีเทอร์ (บริษัท A.I.S. Den Norske Eterfabrikk)
10. โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ (บริษัท May and Baker Ltd. Dagenham

England)

11. ซิลเวอร์ไนเตรต (บริษัท J.T. Baker Chemical Co.)
12. กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 2 โมลต่อลิตรซึ่งมีคลอรีน-36 เป็นองค์ประกอบ

ด้วยจำนวน 40.8 ไมโครคิวรีต่อมิลลิลิตร (จาก Radiochemical Centre Amersham):-
สารละลายของ HCl^{36} นี้เตรียมให้มีความเข้มข้นที่เก็บไว้ใช้ได้ตลอดการทดลองโดยเจือจาง
 HCl^{36} 2 โมลต่อลิตร 6.15 ม.ล. ด้วยน้ำให้มีปริมาตรเป็น 250 ม.ล. สารละลายดังกล่าว
มีความเข้มข้นประมาณ 0.05 โมลต่อลิตร

สารเคมีหมายเลข 1 ถึง 6 ไซ้ของบริษัท B.D.H. Chemicals Ltd.
Poole England และหมายเลข 7 กับ 8 เป็นของบริษัท E. Merck A.G. Darmstadt

2.1.2 เครื่องมือ

1. อ่างน้ำซึ่งประกอบด้วยเครื่องทำความร้อน หมายเลขเครื่อง 26471 ของ

บริษัท Laboratory Thermal Equipment Ltd. Greenfield Near Oldham England

2. เครื่องมือถ่ายทอดไฟฟ้า มีส่วนประกอบพิเศษ ได้แก่ ขั้วสองขั้วซึ่ง
ตะกั่วกันในขณะที่เครื่องมือไม่ทำงาน แบบ 41 F.Z. ของบริษัท Sigma-Sigma Instruments
I.N.C. U.S.A.

3. เทอร์โมมิเตอร์แบบสัมผัส หมายเลข T.S. 62538 ของบริษัท
Precision Scientific Co. Chicago U.S.A.

4. ทรานส์ฟอร์มเมอร์ ของบริษัท Kikkatsu Electric Co.

5. อัมมิเตอร์ ของบริษัท Kikkatsu Electric Co.

6. เครื่องปั้มน้ำ หมายเลขเครื่อง C.L. 42402 บริษัท Stuart
Turner Ltd. England

7. นาฬิกาจับเวลา ของบริษัท Hanhart Germany

8. หลอดไกเกอร์-มุลเลอร์แบบ M.X.124/01 ของบริษัท Mullard
England

9. เครื่องนับกัมมันตรังสี แบบ 123 A.S.O. หมายเลข 6358 ประกอบ
ด้วยหน่วยคัทซี (The Abacus Geiger Muller Scaler model 123 A.) และหน่วยจับเวลา
(Timer model 960 R.) ของบริษัท Baird-Atomic, Inc. Cambridge Mass. U.S.A.

2.2 เตรียมเอทิลีนไดอะไมน 2 ไฮโดรคลอไรด์

ผสมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นกับเอทิลีนไดอะไมน ในอัตราส่วน 2:1 โมล (3.279 ม.ล.
ต่อ 1.115 ม.ล.) เนื่องจากปฏิกิริยาของสารทั้งสองรุนแรงมาก ฉะนั้นในการผสมต้องเทกรด
ทีละน้อย โดยปล่อยให้ไหลลงตามข้างบีกเกอร์ กรองผลึกสีขาวรูปเข็มของเอทิลีนไดอะไมน
ไฮโดรคลอไรด์ นำไปตกผลึกซ้ำด้วยน้ำ ล้างผลึกด้วยอัลกอฮอล์ อีเทอร์ วางผึ่งให้แห้งในอากาศ

2.3 เตรียมทรานส์-ไดคลอโรบิสเอทิลีนไดอะไมนโรเดียม (III) คลอไรด์

การเตรียมสารประกอบนี้แบ่งเป็นสองขั้น คือ

2.3.1 เตรียมทรานส์-ไดคลอโรบิสเอทิลีนไดอะไมนโรเดียม (III) ในเตรต (60)

บรรจุเอทธิลีนไดอะมีน 2 ไฮโดรคลอไรด์ 1.01 กรัม กับโรเคียมไตรคลอไรด์ 3 น้ำลิก 1 กรัม ลงในขวดก้นกลมขนาด 250 ม.ล. เติมสารละลายโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ 50 ม.ล. (มีปริมาณสาร 0.00852 กรัมต่อ ม.ล.) เขย่าให้เข้ากันจนปรากฏมีตะกอนสีส้มในสารละลายสีแดงคล้ำ นำสารละลายดังกล่าวไปต้มให้เดือดด้วยวิธีควบคุมปริมาณจนได้สารละลายใส พร้อมกันนั้นให้หยดสารละลายโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นเดียวกันจำนวน 50 ม.ล. ด้วยอัตราเร็ว 5 ม.ล. ต่อนาที สารละลายเปลี่ยนเป็นสีเหลืองทอง ต้มต่อไปอีกประมาณ 10 นาที จากนั้นนำสารละลายไประเหยด้วยไอน้ำจนปริมาณเหลือครึ่งหนึ่ง เติมกรดไนตริกอย่างเข้มข้น 20 ม.ล. ขณะที่รอให้อุณหภูมิของสารละลายลดลงเท่าอุณหภูมิห้องนั้นให้เขย่าอยู่เสมอ ต่อจากนั้นนำไปตกผลึกที่อุณหภูมิต่ำกว่าศูนย์ กระบวนการตกตะกอนด้วยการกวนสารละลายจนเกิดตะกอนละเอียดสีเหลืองของทรานส์-โคคลอโรบิสเอทธิลีนไดอะมีนโรเคียม (III) ในเตรต นำตะกอนที่กรองได้ไปตกตะกอนซ้ำ โดยใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย ล้างตะกอนด้วยการกรอกในตริกเจือจางอัลกอฮอล์ และอีเธอร์ตามลำดับ วางผึ่งให้แห้งในอากาศ

2.3.2 เปลี่ยนสารประกอบที่เตรียมได้ข้างต้นให้อยู่ในรูปของเกลือคลอไรด์ โดยใช้เทคนิคทางการแลกเปลี่ยนไอออน หลอดแก้วที่ใช้เตรียมคอลัมน์ของเรซินมีขนาด 1.5 X 30 ซม. เรซินที่ใช้ต้องผ่านการทำให้มีสภาพเหมือนกัน และพองตัวเต็มที่ด้วยการแช่ในน้ำให้อิ่มตัว เทคนิคที่สำคัญสำหรับการนี้ได้แก่วิธีบรรจุเรซิน ซึ่งต้องกระทำโดยให้เรซินจับเรียงตัวชิดกันมากที่สุด โดยไม่มีช่องว่างให้พองอากาศแทรกอยู่ได้เป็นอันขาด ข้อบกพร่องดังกล่าวอาจเกิดขึ้นได้ระหว่างการทดลอง ถ้าปล่อยให้เรซินอยู่สูงพ้นระดับของสารละลายหรือการเทสารละลายทำให้เรซินกระทบกระเทือน ดังนั้น เพื่อเป็นการป้องกันจึงควรรักษาระดับสารละลายให้อยู่สูงเหนือเรซินประมาณ 8-10 ซม. ตลอดการทดลอง โดยรักษาอัตราเร็วในการผ่านสารละลายทั้งเข้าและออกให้คงที่ประมาณ 5 ม.ล. ต่อนาที คอลัมน์ที่เตรียมแล้วนี้ ก่อนนำมาใช้ทุกครั้ง ต้องตรวจสอบให้สารละลายมีสภาพเป็นกลาง ดังนั้นหลังจากบรรจุคอลัมน์เรียบร้อยแล้วให้ทำการล้างด้วยน้ำและกรดซึ่งมีความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตรตามลำดับ แต่ทุกครั้งก่อนผ่านกรดหรือน้ำ คอลัมน์ต้องมีสภาพเป็นกลางด้วยน้ำเสมอ

ในการเปลี่ยนสารประกอบที่เตรียมในตอนต้นให้เป็นสารประกอบทรานส์-โคคลอโรบิสเอทธิลีนไดอะมีนโรเคียม (III) คลอไรด์ กระทำโดยใช้สารตั้งต้นดังกล่าว 0.15 กรัมในกรดไฮโดรคลอริก 1 โมลต่อลิตรจำนวน 10 ม.ล. ส่วนสารละลายที่ทำหน้าที่ชะล้างใช้สารละลาย

กรดไฮโดรคลอริก 1 โมลต่อลิตร โดยหยดจากกรวยแยก ทั้งหมดนี้ให้กระทำด้วยอัตราเร็ว 5 ม.ล. ต่อ นาที นำสารละลายทั้งหมดที่ไหลผ่านคอลัมน์ไประเหยให้แห้งด้วยไอน้ำ ตะกอนที่ได้คือสารประกอบทรานส์-โคคลอโรบิสเอทิลีนไดอะมีนโรเคียม (III) คลอไรด์

2.4 การวิเคราะห์สารประกอบทรานส์-โคคลอโรบิสเอทิลีนไดอะมีนโรเคียม (III) คลอไรด์

แบ่งประเภทของวิธีการวิเคราะห์ได้ตามเทคนิคที่ใช้เป็น

2.4.1 วิธีจุลวิเคราะห์ หาปริมาณของไนโตรเจน ไฮโดรเจน คาร์บอน และคลอไรด์
กึ่งวิธีเฉพาะต่อไปนี้

ไนโตรเจน ทำโดยวิธี Kjeldahl

ไฮโดรเจน และคาร์บอน ใช้วิธีสันดาปอย่างรวดเร็วของ G. Ingram

คลอไรด์ ใช้วิธีของ Carius

2.4.2 วิธีวิเคราะห์โดยใช้เครื่องมือสำเร็จรูปโดยเฉพาะ นำสารประกอบไปวิเคราะห์
ด้วยรังสีอินฟราเรด

การวิเคราะห์ทั้งสองวิธีทำโดยส่งสารประกอบไปวิเคราะห์ที่กรมวิทยาศาสตร์ กระทรวง
อุตสาหกรรม

2.5 การหาค่าศักย์ที่เหมาะสมสำหรับใช้งานในหลอดไอเกอร์-มุลเลอร์

นำสารละลาย HCl^{36} 0.05 โมลต่อลิตรจำนวน 1 ม.ล. ทำให้มีปริมาตร 25 ม.ล.
เพื่อใช้เป็นตัวกำหนดปริมาณกำมันตรังสี วัดปริมาณกำมันตรังสีของสารละลายดังกล่าวโดยเปลี่ยน
ค่าศักย์ของเครื่องวัดกำมันตรังสีตามช่วงที่เหมาะสม บันทึกค่าศักย์และปริมาณกำมันตรังสี (จำนวน
นับต่อ นาที) ที่วัดได้ เขียนกราฟระหว่างค่าทั้งสอง จากกราฟหาค่าศักย์ที่เหมาะสมสำหรับใช้งาน
ในหลอดได้

2.6 การหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก

ใช้วิธีวิเคราะห์โดยปริมาตรด้วยสารละลายบอแรกซ์มาตรฐาน แต่ในกรณี HCl^{36}
เพิ่มการติเตตโดยใช้เทคนิคทางกำมันตรังสี

2.6.1 วิธีติเตรตด้วยบอแรกซ์ (61) บอแรกซ์ที่ใช้ต้องทำให้บริสุทธิ์ก่อนโดยละลาย บอแรกซ์ 15 กรัมในน้ำ 50 ม.ล. แล้วทำให้อุณหภูมิลดลงเหลือประมาณ 0° ซ. กรองผลึก สีขาวที่ได้ ล้างผลึกด้วยน้ำ อัลกอฮอล์ อีเทอร์ อย่างละสองครั้งโดยใช้ตัวทำละลาย 5 ม.ล. ต่อ ผลึก 10 กรัม นำผลึกไปวางแห้งให้แห้งในอากาศประมาณ 12-18 ชม. ซึ่งผลึกบอแรกซ์น้ำหนัก แนนอนทำให้เป็นสารละลายด้วยน้ำปริมาตรประมาณ 25 ม.ล. ในขวดรูปกรวยขนาด 250 ม.ล. ติเตรตสารละลายนี้โดยใช้กรดเกลือที่ต้องการหาความเข้มข้นเมทซิลเรคเป็นดัชนี บันทึกปริมาตร กรดที่ใช้เพื่อนำไปคำนวณ

2.6.2 วิธีติเตรตโดยใช้เทคนิคทางกัมมันตรังสี ผสมสารละลาย HCl^{36} 0.05 โมล ต่อลิตร กับกรดไฮโดรคลอริก 0.1 โมลต่อลิตร อย่างละ 2 ม.ล. ในบีกเกอร์ขนาด 50 ม.ล. จำนวน 10 ใบ เติมสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตเข้มข้น 0.02972 โมลต่อลิตรลงในบีกเกอร์แต่ละใบโดยใช้ปริมาตรเพิ่มขึ้นทีละ 1 ม.ล. เริ่มต้นจาก 3 ม.ล. แยกตะกอนซิลเวอร์คลอไรด์ในแต่ละบีกเกอร์ที่เกิดขึ้นด้วยการกรอง สารละลายที่กรองได้และน้ำล้างตะกอนทั้งหมดนำมาทำให้มี ปริมาตร 25 ม.ล. แบ่งสารละลาย 10 ม.ล. นำไปวัดกัมมันตรังสี เขียนกราฟระหว่างปริมาณ กัมมันตรังสีกับปริมาตรของสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตที่ใช้ ปริมาตรของสารละลายที่ทำปฏิกิริยา พอก็กับกรดได้จากกราฟ คำนวณความเข้มข้นของกรดได้

2.7 การศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยา

การทดลองทำโดยวิธีเปลี่ยนความเข้มข้นของสารที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาเพียงหนึ่งชนิด (อออนคลอไรด์) ด้วยจำนวนเท่าความเข้มข้น ความเข้มข้นแต่ละชุดทำการทดลองที่อุณหภูมิ 70.4° และ 80° ซ. ในแต่ละความเข้มข้นให้ใช้สารประกอบทวานส์-ไตรคลอโรบิสเอทิลีนไดอามีน โรเดียม (III) คลอไรด์ และ HCl^{36} ที่ความเข้มข้นเท่ากันคือ 0.005 โมลต่อลิตร ด้วย ปริมาณ 0.0165 กรัมและ 1 ม.ล. ตามลำดับ โดยพิกัดให้มีปริมาตรรวม 10 ม.ล. สำหรับการ เปลี่ยนความเข้มข้นของอออนคลอไรด์ทั้งเท่าความเข้มข้น ให้กระทำโดยเติมกรดไฮโดรคลอริก เป็นอนุกรมกึ่งแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 แสดงอนุกรมของความเข้มข้นและปริมาณของกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้ในการ
ทดลองจลนศาสตร์

สารละลาย เลขที่	ความเข้มข้นของกรด ไฮโดรคลอริกที่เติม (โมลต่อลิตร)	ปริมาณของกรดไฮโดร คลอริกที่เติม (ม.ล.)	ความเข้มข้นรวมของ อ็อกซาลอโรค (โมลต่อลิตร)
1	-	-	0.0100
2	0.00992	1.06	0.0111
3	0.00992	2.46	0.0125
4	0.05005	4.26	0.0143
5	0.05005	1.31	0.0166
6	0.05005	1.99	0.0199
7	0.10000	1.50	0.0250
8	0.10000	2.32	0.0332
9	0.10000	4.00	0.0500

บรรจุ HCl^{36} 1 ม.ล. ลงในขวดที่ปริมาตรขนาด 10 ม.ล. เติมกรดไฮโดรคลอริก
ตามปริมาณที่กำหนด (จากตารางที่ 2.1) แล้วนำไปควบคุมอุณหภูมิในประมาณ 10 นาที เติม
สารประกอบทรานส์-ไดคลอโรบิสเอทธิลีนไดแอมมีนโรเคียม (III) คลอไรด์ 0.0165 กรัมพร้อม
ทั้งจับเวลา ทำปริมาตรให้เป็น 10 ม.ล. (น้ำที่ใช้ต้องมีอุณหภูมิตามที่กำหนดด้วย) นำขวดไป
ควบคุมอุณหภูมิตามเดิม ทุกช่วงเวลาที่เหมาะสม (เช่น 10 20 30... หรือ 30 60 90...
นาที) แบ่งสารละลายนี้มา 1 ม.ล. แล้ว ทำให้มีปริมาตรเป็น 10 ม.ล. ก่อนนำไปวัดปริมาณ
กัมมันตรังสี หลังจากวัดแล้วนำสารละลายทั้งหมดไปทำให้เกิดตะกอนซิลเวอร์คลอไรด์ ด้วยสาร
ละลายซิลเวอร์ไนเตรต 1 โมลต่อลิตรประมาณ 4 ม.ล. แยกส่วนที่เป็นสารละลายทั้งหมดจาก
ตะกอน นำมาทำให้มีปริมาตร 25 ม.ล. แบ่งสารละลายนี้ 10 ม.ล. ไปวัดปริมาณกัมมันตรังสี
ซึ่งจะบอกให้ทราบถึงปริมาณของไอโซโทปคลอไรด์ที่แลกเปลี่ยนเข้าภายในขอบเขตของการประสาน

2.8 การวิเคราะห์ข้อมูลจากการทดลอง

2.8.1 การหาค่าความสัมพันธ์ของที่ราบของกราฟระหว่างปริมาณกัมมันตรังสีกับค่าศักย์ของเครื่องมือ

$$\text{ความสัมพันธ์ของที่ราบ} = \frac{100(R_2 - R_1)/R_1}{V_2 - V_1} \quad \text{ต่อโวลต์}$$

เมื่อ R_1 และ R_2 คือปริมาณกัมมันตรังสีที่ค่าศักย์ V_1 และ V_2 ตามลำดับ
จากรูปที่ 3.2

เลือกค่าศักย์ที่เหมาะสม	=	450	โวลต์
V_1	=	362.5	โวลต์
R_1	=	1070	จำนวนนับต่อนาที
V_2	=	600	โวลต์
R_2	=	1190	จำนวนนับต่อนาที
ความสัมพันธ์ของที่ราบ	=	$\frac{100(1190-1070)/1070}{237.5}$	ต่อโวลต์
	=	$\frac{100 \times 120}{1070}$	ต่อโวลต์
	=	$\frac{11.22}{237.5}$	ต่อโวลต์
	=	0.0472	ต่อโวลต์
	=	<u>4.72</u>	ต่อร้อยโวลต์

2.8.2 การคำนวณความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริก แสดงตัวอย่างการคำนวณดังต่อไปนี้

1. วิธีติเตรตด้วยบอแรกซ์

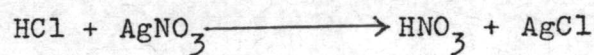
$$\text{น.น. ของบอแรกซ์ที่ใช้} = 0.42480 \quad \text{กรัม}$$

$$\text{ปริมาตรของ HCl}^{36} \text{ ที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับบอแรกซ์} = 44.5 \quad \text{ม.ล.}$$

$$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 2\text{HCl} + 5\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{NaCl} + 4\text{H}_3\text{BO}_3$$

น.น. โมเลกุลของบอแรกซ์ที่ใช้	=	381.44	กรัม
จำนวนโมลของบอแรกซ์	=	$\frac{0.42480}{381.44}$	
	=	0.0011135	
บอแรกซ์ 1 โมลทำปฏิกิริยาพอดีกับกรด	=	2	โมล
บอแรกซ์ 0.011135 โมลทำปฏิกิริยาพอดีกับกรด	=	2 X 0.011135	โมล
	=	0.02227	โมล
สารละลายกรดไฮโดรคลอริก 44.5 มล. มีกรดอยู่	=	0.02227	โมล
สารละลายกรดไฮโดรคลอริก 1000 มล. มีกรดอยู่	=	$\frac{0.02227 \times 1000}{44.5}$	โมล
ความเข้มข้นของกรด	=	<u>0.05004</u>	โมลต่อลิตร

2. วิธีวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคทางกัมมันตรังสี



ความเข้มข้นของซิลเวอร์ไนเตรต	=	0.02972	โมลต่อลิตร
ปริมาตรของซิลเวอร์ไนเตรตที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับกรด	=	10.1	มล.
ปริมาตรของ HCl^{36} และ HCl 0.1 โมลต่อลิตรที่ใช้	=	2	มล.
จำนวนโมลของซิลเวอร์ไนเตรต	=	$\frac{0.02972 \times 10.1}{1000}$	
ซิลเวอร์ไนเตรต 1 โมลทำปฏิกิริยาพอดีกับกรด	=	1	โมล
ซิลเวอร์ไนเตรต $\frac{0.30017}{1000}$ โมลทำปฏิกิริยาพอดีกับกรด	=	$\frac{0.30017}{1000}$	โมล
จำนวนโมลของ HCl และ HCl^{36} รวมกัน	=	$\frac{0.30017}{1000}$	โมล
จำนวนโมลของ HCl	=	$\frac{0.1 \times 2}{1000}$	โมล
จำนวนโมลของ HCl^{36} ใน 2 มล.	=	$\frac{0.30017 - 0.2}{1000}$	โมล
จำนวนโมลของ HCl^{36} ใน 1000 มล.	=	$\frac{0.30017 - 0.2}{2}$	โมล
ความเข้มข้นของกรด HCl^{36}	=	<u>0.05009</u>	โมลต่อลิตร

ผลการทดลองและผลการคำนวณหาค่าความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริกแสดงไว้ในตารางที่ 3.4 และ 3.5

2.8.3 การหาค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยา (k_2) ดำเนินเป็นขั้นไปดังนี้
ตัวอย่างที่แสดงสำหรับการหาค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยา เมื่อ

ความเข้มข้นของสาร trans- $[\text{Rhen}_2\text{Cl}_2]\text{Cl} = 0.0050$ โมลต่อลิตร

ความเข้มข้นของ $\text{HCl}^{36} + \text{HCl} = 0.0061$ โมลต่อลิตร

ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 90°C .

จากสมการ (1.9)

$$2.303 \log 1-F = \frac{-(2a+b)k_2t}{b}$$

$$F = \frac{x}{x_\infty}$$

เมื่อ x และ x_∞ เป็นปริมาณกัมมันตรังสีของคลอรีน-36 ในขอบเขตของการ
ประสานเมื่อเวลา t และที่สภาวะสมดุลตามลำดับ

จากตารางที่ 3.6; $x = 37.00$ จำนวนนับต่อนาที

$t = 10$ นาที

ปริมาณกัมมันตรังสีทั้งหมด = 3571.4 จำนวนนับต่อนาที

$$x_\infty = \frac{(\text{ปริมาณกัมมันตรังสีทั้งหมด})(\text{ความเข้มข้นของ
ไอออนคลอไรด์ในขอบเขตการประสาน})}{(\text{ความเข้มข้นรวมของไอออนคลอไรด์})}$$

$$= \frac{3571.4(0.005 \times 2)}{(0.005 \times 2) + (0.005 + 0.0061)}$$

$$= \frac{3571.4 \times 0.01}{0.0211}$$

$$= 3571.4 \times 0.4739$$

$$= 1692.49$$

$$F = \frac{37.00}{1692.49}$$

$$= 0.02186$$

$$1 - F = 0.97814$$

$$\log 1 - F = -0.0073$$

ตารางที่ 3.7 3.8 และ 3.9 แสดงค่า $\log(1-F)$ เมื่อช่วงเวลาที่เกิดปฏิกิริยาค่าเป็น (t) ต่างกัน และความเข้มข้นรวมของไอออนคลอไรด์ต่างกันด้วย ที่ 70.4° 80° และ 90° C. ความล้าคับ นำค่า $\log(1-F)$ กับ t สำหรับแต่ละความเข้มข้นไปเขียนกราฟ ได้เป็นเส้นตรง ดังตัวอย่างในรูปที่ 3.4 จากความชันของเส้นตรงหาค่า k_2 ได้

$$\begin{aligned} \text{ความชัน} &= -\frac{2a+b}{2.303b} k_2 \\ k_2 &= (\text{ความชัน}) \left(\frac{-2.303b}{2a+b} \right) \end{aligned}$$

ในงานวิจัยนี้ ค่า k_2 ที่แสดงในตารางที่ . ได้จากการคำนวณโดยคอมพิวเตอร์ ซึ่งได้รับความรู้จาก Mr. Gardner นำข้อมูลในตารางที่ 3.7 3.8 และ 3.9 ไปทำ Slope Programm และเข้าเครื่องคอมพิวเตอร์แบบ Honeywell Series 200 ณ Computing Centre, City of Leicester Polytechnique England

2.8.4 การหาเกณฑ์ของปฏิกิริยา

จากสมการ 1.14

$$n = \frac{1 + \log(T_1/T_2)}{\log(X_2/X_1)}$$

เมื่อ T_1 และ T_2 คือค่าครึ่งอายุ ($t_{1/2}$) ของปฏิกิริยาเมื่อ x_∞ เป็น X_1 และ X_2 ตามล้าคับ กราฟระหว่าง $1-F$ กับ t แสดงตัวอย่างในรูปที่ 3.5 จากกราฟดังกล่าวหาค่า T สำหรับแต่ละค่าของ X ที่อุณหภูมิต่างกันได้ดังในตารางที่ 3.11 นำค่า X และ T มาคำนวณทีละคู่ เลือกคู่ของ X และ T โดยใช้หลักของโอกาสที่จะเป็นไปได้ การคำนวณค่า n เป็นดังตัวอย่างข้างล่างนี้ ที่ 80° C.

T_1	=	360	นาที
X_1	=	1623.01	จำนวนนับต่อนาที
T_2	=	350	นาที
X_2	=	1651.96	จำนวนนับต่อนาที
n	=	$1 + \frac{\log(360/350)}{\log(1651.96/1623.01)}$	

$$\begin{aligned}
 n &= 1 + \frac{\log 1.0714}{\log 1.2391} \\
 &= 1 + \frac{0.02978}{0.09310} \\
 &= 1 + 0.320 \\
 &= \underline{1.320}
 \end{aligned}$$

ตารางที่ 3.12 3.13 และ 3.14 แสดงค่าเกณฑ์ของปฏิกิริยา (n) จากการคำนวณที่
 จุดหมุ่ทั้งสาม ค่าเฉลี่ยทั้งหมดเป็น $n = \underline{1.316}$

2.8.5 การหาค่าคงที่ของการจับคู่ระหว่างไอออน นำค่า k_2 กับ $[Cl^-]$ ที่จุดหมุ่ต่างกัน
 ในตารางที่ 3.10 มาเขียนกราฟดังในรูปที่ 3.6 3.7 และ 3.8 ต่อเส้นกราฟไปตัดแกนตั้งหาค่า k_a
 สำหรับปฏิกิริยาที่แต่ละจุดหมุ่ได้ ตารางที่ 3.15 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า $(k_2 - k_a)^{-1}$ กับ
 $\{[Cl^-]\}^{-1}$ ที่จุดหมุ่ทั้งสาม จากสมการ (1.30)

$$\frac{1}{k_2 - k_a} = \frac{1}{K_{I.P.} (k_b - k_a) [X]} + \frac{1}{k_b - k_a}$$

$$\text{ให้ } y = \frac{1}{k_2 - k_a}$$

$$x = \frac{1}{[Cl^-]}$$

จากสมการทั่วไปของเส้นตรง

$$y = ax + b$$

สำหรับสมการ (1.30)

$$a = \frac{1}{K_{I.P.} (k_b - k_a)}$$

$$b = \frac{1}{k_b - k_a}$$

$$\frac{b}{a} = \frac{K_{I.P.} (k_b - k_a)}{(k_b - k_a)}$$

$$= K_{I.P.}$$

สำหรับการทำ least square fitting ของเส้นตรงซึ่งมีสมการเป็น $y = ax + b$
ค่า a และ b หาได้จากสมการทั่วไปดังนี้

$$a = \frac{\sum_n x'_n y'_n}{\sum_n (x'_n)^2}$$

$$b = \bar{y} - a\bar{x}$$

เมื่อ \bar{x} คือค่ากึ่งกลางเลขคณิตของค่า x

\bar{y} คือค่ากึ่งกลางเลขคณิตของค่า y

$$x' = x - \bar{x}$$

$$y' = y - \bar{y}$$

ตารางที่ 3.16 3.17 และ 3.18 แสดงข้อมูลในการทำ least square fitting ของ
สมการที่ (1.30) สำหรับข้อมูลที่อุณหภูมิ 70.4° 80° และ 90° ซ.ตามลำดับ รูปที่ 3.9 3.10
และ 3.11 คือกราฟระหว่าง $\{[Cl^-]\}^{-1}$ กับ $(k_2 - k_a)^{-1}$ อันเป็นผลจากการทำ least
square fitting แล้ว

ที่ 70.4° ซ.

จากตารางที่ 3.16 และรูปที่ 3.9

$$a = 6.75 \times 10^5$$

$$b = 2.20 \times 10^5$$

$$K_{I.P.} = \frac{2.20 \times 10^5}{6.75 \times 10^5}$$

$$= \underline{32.60}$$

ที่ 80° ซ.

จากตารางที่ 3.17 และรูปที่ 3.10

$$a = 0.027 \times 10^5$$

$$b = 0.98 \times 10^5$$

$$K_{I.P.} = \frac{0.98 \times 10^5}{0.027 \times 10^5}$$

$$= \underline{36.30}$$

ที่ 90° ซ.

จากตารางที่ 3.18 และรูปที่ 3.11

$$a = 0.008 \times 10^5$$

$$b = 0.295 \times 10^5$$

$$K_{I.P.} = \frac{0.295 \times 10^5}{0.008 \times 10^5}$$

$$= \underline{36.90}$$

2.8.6 การหาพลังงานกระตุ้น

จากสมการ 1.15

$$2.303 \log k_2 = 2.303 \log A - \frac{E}{RT}$$

เมื่อ A = ค่าคงที่ (pre-exponential constant)

E = พลังงานกระตุ้น

T = อุณหภูมิในหน่วยสมบูรณ์

R = ค่าคงที่ของก๊าซ

$$= 1.987$$

แคลอรีต่อโมลต่อองศา

เลือกค่า k_2 ที่ความเข้มข้นรวมของอิออนคลอไรด์เป็น 0.02 โมลต่อลิตร นำข้อมูลของ $\log k_2$ และ $1/T$ ในตารางที่ 3.19 ไปเขียนกราฟ ซึ่งมีลักษณะเป็นเส้นตรงดังรูปที่ 3.12

$$\text{ความชัน} = - \frac{E}{2.303R}$$

$$- 5.454 \times 10^3 = - \frac{E}{2.303 \times 1.987}$$

$$5.454 \times 10^3 = \frac{E}{2.303 \times 1.987}$$

$$\begin{aligned} E &= 5.454 \times 2.303 \times 1.987 \times 10^3 && \text{แคลอรีต่อโมล} \\ &= 5.454 \times 2.303 \times 1.987 && \text{กิโลแคลอรีต่อโมล} \\ &= \underline{24.96} && \text{กิโลแคลอรีต่อโมล} \end{aligned}$$