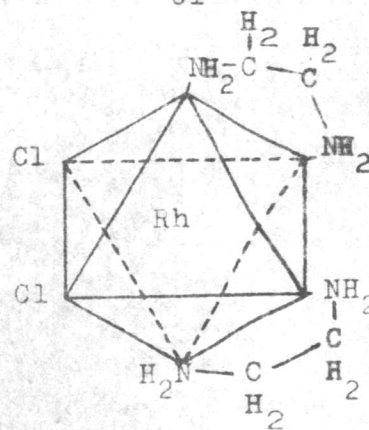
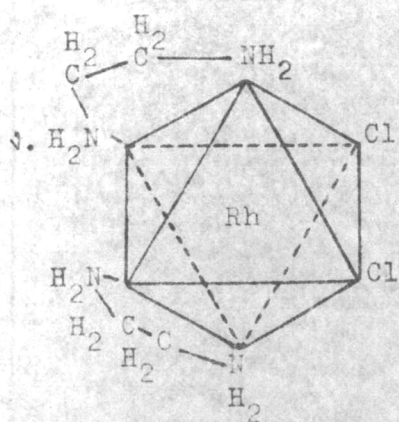
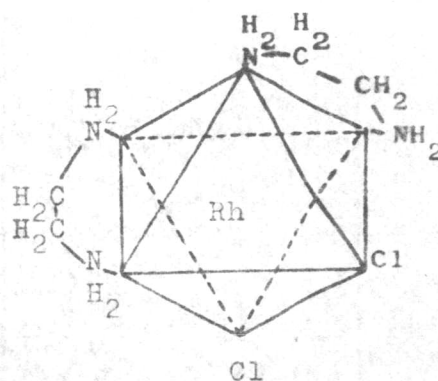
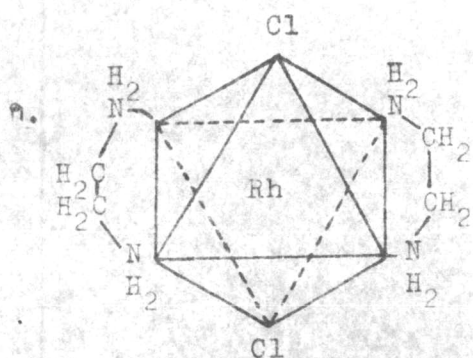
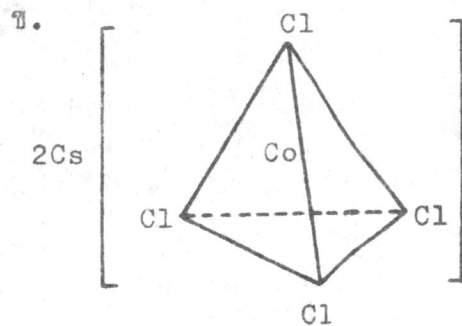
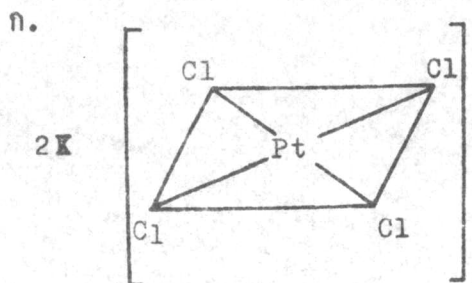




1.1 สารประกอบโคออร์ดิเนชัน

สารประกอบโคออร์ดิเนชันหมายถึงสารประกอบที่องค์ประกอบทั้งหมด หรือเพียงบางส่วน มีโครงสร้างซับซ้อนกว่าสารประกอบเคมีสามัญ ภายในโครงสร้างดังกล่าวประกอบด้วยธาตุหรือกลุ่มของธาตุ ซึ่งเมื่อพิจารณาตามลักษณะการจัดเรียงตัวแล้ว ทำให้จัดแบ่งออกเป็นสองพวก พวกที่หนึ่งเรียกว่าอะตอมแก่นกลาง ส่วนใหญ่มักเป็นธาตุทรานสิชันที่อาจมีประจุเป็นลบ ศูนย์ หรือบวก พวกที่สองซึ่งทำหน้าที่ประสานกับอะตอมแก่นกลางนั้น อาจเป็นไอออนหรือสารประกอบที่สามารถให้อิเล็กตรอนคู่โคเวเลนต์เพื่อการประสาน เรียกพวกหลังนี้ว่าลิแกนด์ จำนวนลิแกนด์ที่ล้อมรอบโลหะแก่นกลางมีโอกาสเป็นไปได้ตั้งแต่สองถึงสิบโคออร์ดิเนชันนัมเบอร์ เป็นคุณสมบัติของโลหะแก่นกลางส่วนใหญ่เท่าที่ปรากฏมักมีค่าดังกล่าวเท่ากับสี่หรือหก ขอบเขตของการประสานถือว่าเป็นส่วนที่แสดงการเป็นสารประกอบโคออร์ดิเนชัน อาจปรากฏในสภาพที่เป็นสารประกอบหรือไอออนประจุแบบโคออร์ดิเนชันแล้วแต่กรณี ถ้าลิแกนด์หนึ่งหน่วยสามารถเข้าประสานกับโลหะแก่นกลางภายในขอบเขตของการประสานได้มากกว่าหนึ่งตำแหน่ง ซึ่งส่วนใหญ่มักได้แก่สารประกอบที่ภายในโมเลกุลมีธาตุชนิดให้อิเล็กตรอนคู่โคเวเลนต์อยู่ห่างกันพอเหมาะ ในกรณีเช่นนี้ถือว่าเป็นลิแกนด์ประเภทโพลีเคนเทต เป็นต้นว่า เอทิลีนไดอะมีน ไกลซีน ออกซาเลตจัดว่าเป็นลิแกนด์ไบเคนเทต ส่วนรูปร่างทางเรขาคณิตของสารประกอบดังกล่าวแสดงในรูปที่ 1.1 แบ่งตามโคออร์ดิเนชันนัมเบอร์ ในกรณีที่มีโคออร์ดิเนชันนัมเบอร์เป็นสี่ อาจมีโครงสร้างเป็นรูประนาบสี่เหลี่ยมหรือลูกเหลี่ยมสี่หน้าขึ้นอยู่กับธรรมชาติ คุณสมบัติของโลหะแก่นกลางและลิแกนด์ แต่สารประกอบโคออร์ดิเนชันที่พบส่วนใหญ่ มักเป็นพวกที่มีโคออร์ดิเนชันนัมเบอร์หก มีโครงสร้างแบบลูกเหลี่ยมแปดหน้า ซึ่งเป็นสารประเภทที่อยู่ในความสนใจของการวิจัยในที่นี้

สำหรับสารประกอบโคออร์ดิเนชันที่มีโครงสร้างแบบระนาบสี่เหลี่ยมและลูกเหลี่ยมแปดหน้านั้น นอกจากมีไอโซเมอร์เรขาคณิตและไอโซเมอร์บีคิรนาบแสงขนานได้เช่นเดียวกับสารประกอบอินทรีย์แล้ว ยังสามารถแบ่งประเภทไอโซเมอร์ของสารประกอบโคออร์ดิเนชันได้ตามความแตกต่าง



รูปที่ 1.1

ก. แสดงการจัดตัวของลิแกนด์แบบรูปประนาบสี่เหลี่ยมของสารประกอบ $K_2[PtCl_4]$

ข. แสดงการจัดตัวของลิแกนด์แบบลูกเหลี่ยมสี่หน้าของสารประกอบ $Cs_2[CoCl_4]$

ค. แสดงไอโซเมอร์เรขาคณิตของสารประกอบแบบลูกเหลี่ยมแปดหน้า $[Rh(en)_2Cl_2]Cl$

ง. แสดงไอโซเมอร์ของการบิดระนาบของแสงขนานของ $cis[Rh(en)_2Cl_2]Cl$

อื่นดังต่อไปนี้

1. ไอโซเมอร์การสลายเป็นไอออน จัดเป็นไอโซเมอร์เนื่องจากแยกสลายให้อิออนต่างชนิดกัน เช่น $[Co(en)_2(NO_2)(SCN)]Cl$ และ $[Co(en)_2(SCN)Cl]NO_2$

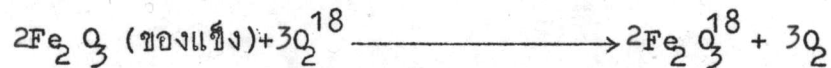
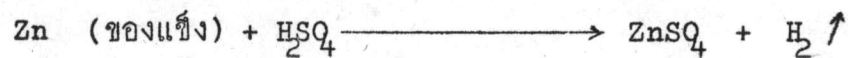
2. ไอโซเมอร์จำนวนน้ำในขอบเขตของการประสานมีลักษณะคล้ายไอโซเมอร์ข้างต้น แต่ในที่นี้ น้ำเป็นตัวกำหนดความแตกต่างของจำนวนหรือชนิดของอิออนด้วยการเข้าไปทำหน้าที่ลิแกนด์ เช่น $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ มีไอโซเมอร์เป็น $[Cr(H_2O)_6]_3Cl$ $[Cr(H_2O)_5Cl]_2 \cdot 2H_2O$ และ $[Cr(H_2O)_4Cl_2]_3 \cdot 2H_2O$

3. ไอโซเมอร์การประสานเป็นไอโซเมอร์ที่เกิดจากการแลกเปลี่ยนลิแกนด์ภายในโคออร์ดิเนชันอิออน เช่น $[Rh(en)_2Cl_2][Ir(en)Cl_4]$ กับ $[Ir(en)_3][RhCl_6]$

4. ไอโซเมอร์พันธะระหว่างลิแกนด์กับโลหะแก่นกลาง เป็นไอโซเมอร์ที่เกิดเนื่องจากลิแกนด์ที่เป็นองค์ประกอบประเภทยูนิเคนเทตมีอะตอมให้อิเล็กตรอนคู่โคเคเดี่ยวเพื่อการประสานได้มากกว่าหนึ่งอะตอม เช่น $[(NH_3)_5Co-NO_2]Cl_2$ กับ $[(NH_3)_5Co-ONO]Cl_2$

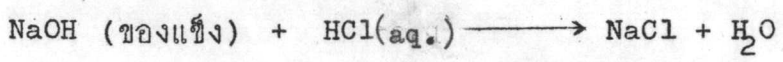
1.1.1 ปฏิริยาเคมีของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน ปฏิริยาเคมีทั่วไปแบ่งเป็นสองอย่างคือ

1. ปฏิริยาประเภทเนื้อผสม หมายถึงปฏิริยาในวัฏภาคจำนวนมากกว่าหนึ่งซึ่งไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกัน ทำให้ปฏิริยาเกิดเฉพาะบริเวณที่วัฏภาคทั้งสองสัมผัสกันเท่านั้น แบ่งได้เป็นสองระบบคือ ระบบของแข็ง-ก๊าซ และ ระบบของแข็ง-สารละลาย เช่น



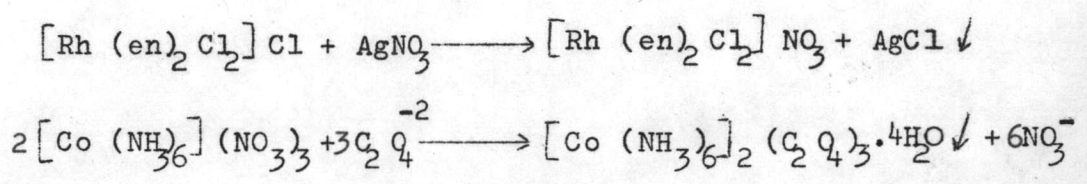
อัตราการผลิตปฏิริยาประเภทเนื้อผสมขึ้นอยู่กับปรากฏการณ์หลายอย่าง เช่น ปฏิริยาอื่นที่อาจเกิดบนผิวหน้า รวมทั้งรูปร่างทางเรขาคณิตและขนาดของผิวหน้าของของแข็ง ซึ่งนับว่าย่างยากซับซ้อน และควบคุมยาก จึงไม่ผู้เป็นที่สนใจ

2. ปฏิริยาประเภทเนื้อเดี่ยว หมายถึงปฏิริยาซึ่งสารเข้าทำปฏิริยากระจายอย่างสม่ำเสมอเป็นเนื้อเดียวกัน ส่วนมากเกิดในสารละลาย โดยตัวทำละลายเป็นผู้ทำให้โมเลกุลของสารเข้าทำปฏิริยากระจายอย่างสม่ำเสมอจนเป็นวัฏภาคเดียวกัน เช่น



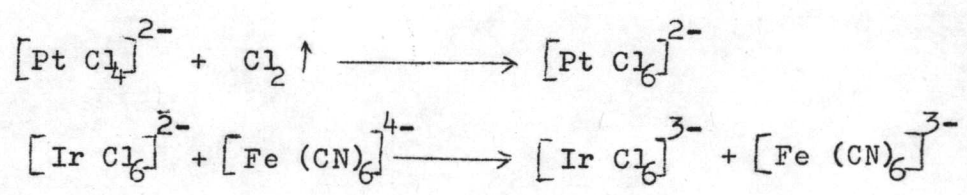
ปฏิกิริยาเคมีประเภทเนื้อเคี้ยวของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน ซึ่งมีโครงสร้างแบบลูกเหลี่ยมแปดหน้าแบ่งได้เป็นสองหัวข้อคือ

1. ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นนอกขอบเขตของการประสาน เป็นปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอออนแบบเกลือสามัญ เช่น

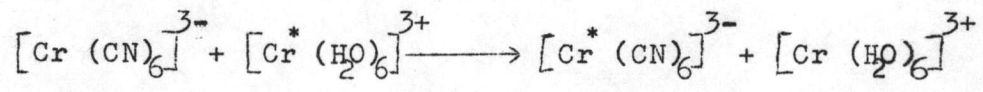


2. ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดในขอบเขตของการประสาน ปฏิกิริยานี้มีสามชนิด คือ ชนิดที่หนึ่ง ปฏิกิริยาของโลหะแก๊นกลาง มีได้ดังนี้

ก. ปฏิกิริยารีดอกซ์ เป็นปฏิกิริยาที่ออกซิเดชันนัมเบอร์ของโลหะแก๊นกลางเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วเนื่องจากการถ่ายเทอิเล็กตรอน เช่น

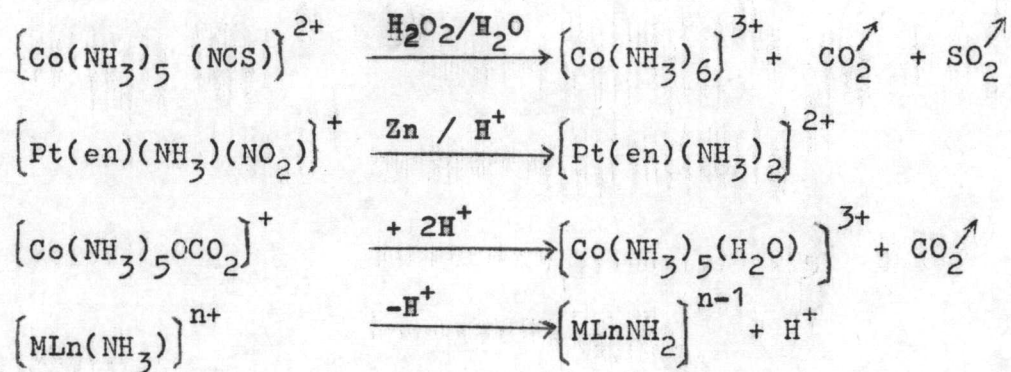


ข. ปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนโลหะแก๊นกลาง (ปฏิกิริยาการแทนที่แบบขอบอิเล็กตรอน) เป็นปฏิกิริยาที่โลหะแก๊นกลางถูกแทนที่โดยโลหะจากสารประกอบอื่น เช่น

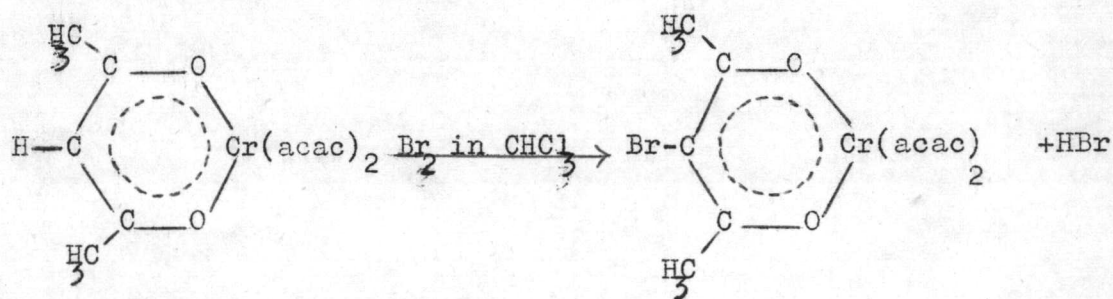


ชนิดที่สอง ปฏิกิริยาของดิแกนด์ตัวประสาน ปฏิกิริยานี้ดำเนินไปโดยพันธะเคมีระหว่างดิแกนด์กับโลหะแก๊นกลางไม่กระทบกระเทือน ในบางกรณีดิแกนด์เหล่านี้สามารถทำปฏิกิริยาได้เหมือนเมื่ออยู่เป็นสารประกอบอิสระ แต่อัตราการเกิดปฏิกิริยาอาจเปลี่ยนไป ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับธรรมชาติและลักษณะของพันธะเคมีระหว่างดิแกนด์กับโลหะแก๊นกลาง ปฏิกิริยาของดิแกนด์ตัวประสานมีดังนี้

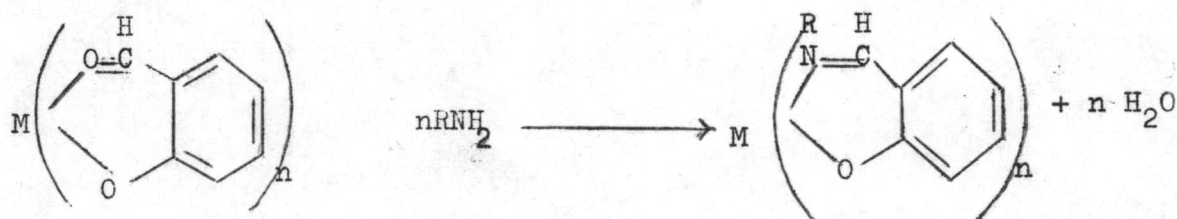
ก. ปฏิกิริยาการรับและให้โปรตอน เช่น

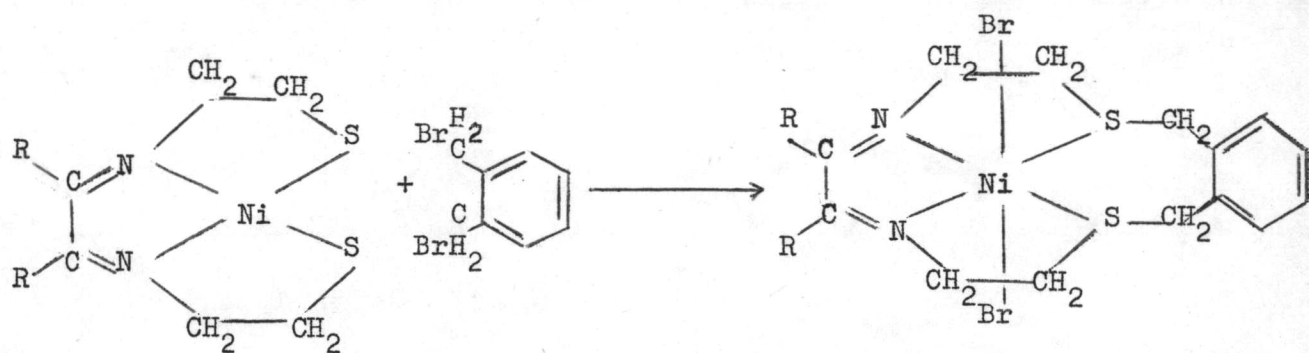


ข. ปฏิกิริยาการแทนที่



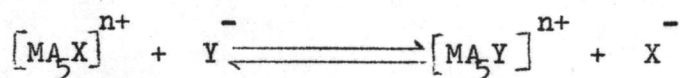
ค. ปฏิกิริยาการรวมแบบควบแน่นและปฏิกิริยาเพิ่มพูนขนาด





ชนิดที่สาม ปฏิริยาการเปลี่ยนแปลงภายในขอบเขตของการประสาน เมื่อเกิดปฏิริยาแล้ว ออกซิเคชันนัมเบอร์ของโลหะแก่นกลางคงเดิม ส่วนโคออร์ดิเนชันนัมเบอร์ อาจเปลี่ยนหรือไม่เปลี่ยนได้ ปฏิริยาแบบนี้ได้แก่ปฏิริยาการแทนที่ ปฏิริยาการเพิ่มพูนโมเลกุลของสารเคมี ปฏิริยาราซีไมเซชัน สำหรับในที่นี้ ความสนใจมีแนวโน้มไปในทางศึกษาปฏิริยา แลกเปลี่ยนไอโซโทปในสารละลายที่เป็นน้ำ

ปฏิริยาการแทนที่หมายถึงการที่สารเคมีอื่นเข้าประสานกับโลหะแก่นกลาง แทนลิแกนด์เดิม โดยทั่วไปเขียนแสดงได้ดังนี้



M คือ โลหะแก่นกลาง

A คือ ลิแกนด์อื่นที่ไม่เกี่ยวข้องในปฏิริยา

X คือ ลิแกนด์ตัวประสานที่ถูกแทนที่

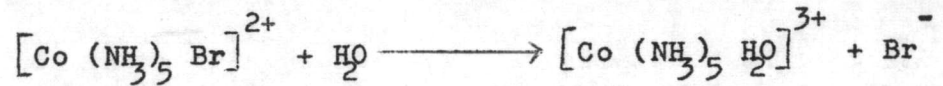
Y คือ สารเคมีที่เข้าแทนที่ลิแกนด์ X

ปฏิริยาการแทนที่มีชื่อเรียกต่างกันไปตามชนิดและลักษณะของสารเคมีที่

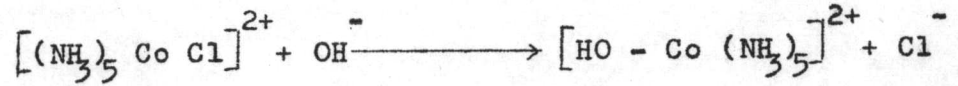
เข้าแทนที่ เช่น

สารเข้าแทนที่ เช่น

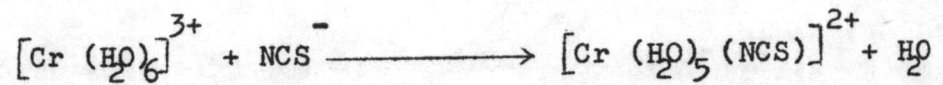
ก. ปฏิริยาไฮโครลิซิสในสารละลายของกรด หมายถึงปฏิริยาเมื่อน้ำเป็น



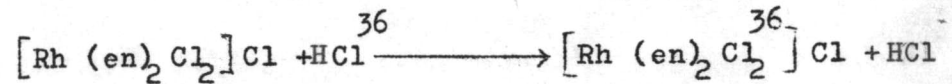
ข. ปฏิกริยาไฮโดรลิซิสในสารละลายของค่าง คือปฏิกริยาเมื่ออิออนไฮดรอกไซด์ เป็นสารเข้าแทนที่ เช่น



ค. ปฏิกริยาอนนชัน จักอยู่ในประเภทที่ลิแกนด์น้ำถูกแทนที่ด้วยสารเคมีทุก ประเภท เช่น



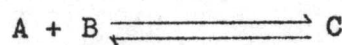
ง. ปฏิกริยาแลกเปลี่ยนไอโซโทป เป็นการแลกเปลี่ยนระหว่างลิแกนด์และ สารเคมีซึ่งต่างก็เป็นสารอย่างเดียวกัน ดังนั้น การศึกษาอัตราเร็วของปฏิกริยาควรรใช้เทคนิค ทางกัมมันตรังสี เช่น



1.2 จลนศาสตร์

การศึกษาจลนศาสตร์เป็นการศึกษาเกี่ยวกับอัตราการเกิดปฏิกริยา อิทธิพลซึ่งมีต่ออัตราการเกิดปฏิกริยา เช่น อุณหภูมิ ธรรมชาติ คุณสมบัติ ความเข้มข้นของสารที่เกี่ยวข้องในปฏิกริยา ฯลฯ และศึกษากลไกของปฏิกริยานั้น ๆ

1.2.1 การศึกษาอัตราการเกิดปฏิกริยา



เมื่อเกิดปฏิกริยาตามสมการข้างต้น ความเข้มข้นของสาร A และ B เปลี่ยนตามเวลา โดยลดลงอย่างรวดเร็วในตอนแรกและช้าลงจนคงที่เมื่อถึงสภาวะสมดุล ส่วนความเข้มข้นของ ผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้นในลักษณะกลับกันกับที่กล่าว อัตราการเกิดปฏิกริยาสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสาร

เข้าทำปฏิกิริยาตามกฎของแมสแอคชัน (6) ซึ่งกล่าวว่า "เมื่ออุณหภูมิและสถานะแวดล้อมของปฏิกิริยาคงที่ อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี ณ เวลาที่กำหนดเป็นปฏิภาคกับความเข้มข้นของสารในปฏิกิริยา โดยยกกำลังเท่ากับจำนวนโมเลกุลที่เกี่ยวข้องจริง" สมการแสดงกฎของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเขียนได้ดังนี้

$$\frac{dx}{dt} = - \frac{dc}{dt} = - \frac{db}{dt} \propto bc = kbc$$

เมื่อเวลา t กำหนดให้

x เป็นความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์

c และ b เป็นความเข้มข้นของสารเข้าทำปฏิกิริยา A และ B ตามลำดับ

k คือ ค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยา

จากกฎของอัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถแบ่งชนิดของปฏิกิริยาเคมีออกได้เป็นเกณฑ์ ในที่นี้คำว่าเกณฑ์ หมายถึงผลบวกของกำลังของความเข้มข้นของสารในปฏิกิริยาทั้งหลายที่ปรากฏในกฎของอัตราการเกิดปฏิกิริยา นั่นคือถ้าผลบวกดังกล่าวมีค่าเป็นหนึ่ง เรียกปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องว่าปฏิกิริยาเกณฑ์ที่หนึ่ง เป็นต้น ในบางกรณีปฏิกิริยาแท้จริงเป็นเกณฑ์ที่สอง แต่เนื่องจากความซับซ้อนของโลกในปฏิกิริยาเป็นต้นว่าตัวทำละลาย ซึ่งตามปกติถือว่าปริมาณมากเกินพอมีส่วนเข้าทำปฏิกิริยา แต่ในการทดลองมีอาจพบการเปลี่ยนแปลงดังกล่าว ดังนั้นกฎของอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ปรากฏจึงมีลักษณะเหมือนเป็นปฏิกิริยาเกณฑ์ที่หนึ่ง ปฏิกิริยาประเภทนี้จัดเป็นปฏิกิริยาเกณฑ์ที่หนึ่งเทียม

เพื่อความเหมาะสมบางประการจึงจัดแบ่งกฎของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นสองแบบคือกฎของอัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบคิฟเฟอเรนเชียลและกฎของอัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบอินทิเกรต

เกณฑ์	กฎของอัตราการเกิดปฏิกิริยา	
	แบบคิฟเฟอเรนเชียล	แบบอินทิเกรต
0	$\frac{dx}{dt} = k$	$k = \frac{x}{t}$
$\frac{1}{2}$	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{1/2}$	$k = \frac{2}{t} \left[a^{1/2} - (a-x)^{1/2} \right]$
1	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$
$\frac{3}{2}$	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{3/2}$	$k = \frac{2}{t} \left[\frac{1}{(a-x)^{1/2}} - \frac{1}{a^{1/2}} \right]$
2	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$	$k = \frac{1}{t} \left[\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right]$
3	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^3$	$k = \frac{1}{2t} \left[\frac{2ax - x^2}{a^2(a-x)} \right]$

ตารางที่ 1.1 กฎของอัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบคิฟเฟอเรนเชียลและอินทิเกรตของปฏิกิริยาเกณฑ์ต่าง ๆ

เมื่อ a คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารที่เข้าทำปฏิกิริยาตัวหนึ่ง เช่น A

x คือ ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์เมื่อเวลา t

c คือ ความเข้มข้นของสารที่เข้าทำปฏิกิริยา (A) เมื่อเวลา t มีค่าเท่ากับ $(a-x)$

1.2.1.1 การหาค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยา มีหลายวิธีดังนี้ (7)

1. โดยอาศัยกฎของอัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบอินทิเกรตจากตารางที่ 1.1 นำค่าความเข้มข้นของสารในปฏิกิริยาที่วัดได้ ณ เวลาใด มาคำนวณหาค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยา เพื่อกำหนดเกณฑ์ของปฏิกิริยา ผลบวกของเกณฑ์เนื่องจากสารแต่ละตัวถือเป็นเกณฑ์รวมของปฏิกิริยา ส่วนมากปฏิกิริยาเคมีมักเป็นเกณฑ์ที่หนึ่งหรือสองเท่านั้น

การหาค่าเกณฑ์และค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยวิธีนี้ อาจทำให้ง่ายกว่าโดยนำกฎของอัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบอินที่เกรคของเกณฑ์แต่ละประเภทมา เขียนกราฟระหว่างเวลากับฟังก์ชันของความเข้มข้น เป็นต้นว่า สำหรับปฏิกิริยาเกณฑ์ที่หนึ่งให้ เขียนกราฟระหว่าง $\log a/a-x$ กับเวลา ส่วนปฏิกิริยาเกณฑ์ที่สองเขียนกราฟระหว่างเวลากับ $1/a-x$ ปฏิกิริยาเกณฑ์ใดแสดงกราฟเป็นเส้นตรงให้สรุปได้ว่าเป็นเกณฑ์ที่ถูกต้องของปฏิกิริยา และค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยาหาได้จากความชันของเส้นตรง

2. หาเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาตามการเปลี่ยนค่าความเข้มข้นที่กำหนด เนื่องจากเวลาของการเกิดปฏิกิริยาแปรผันกับความเข้มข้นของสารในปฏิกิริยา ดังนั้น กราฟระหว่างความเข้มข้นของสารกับเวลาสามารถนำมาหาเวลาดังกล่าวได้

$$T \propto \frac{1}{a^{n-1}}$$

$$T_1/T_2 = \left(\frac{a_2}{a_1}\right)^{n-1}$$

$$n = 1 + \left(\frac{\log T_1/T_2}{\log a_2/a_1}\right)$$

เมื่อ n คือ ค่าเกณฑ์ของปฏิกิริยา

a คือ ค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของสารในปฏิกิริยา

T คือ เวลาเมื่อสารในปฏิกิริยามีความเข้มข้นตามที่กำหนด เช่น $a/2$ หรือ $2a/3$ เป็นต้น

จากค่าเกณฑ์ที่ได้นำมาหาค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยอาศัยกฎของอัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบอินที่เกรค

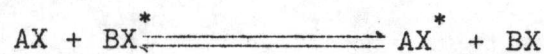
3. โดยอาศัยกฎของอัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบคิฟเฟอเรนเชียล

$$- \frac{dc}{dt} = kc^n$$

$$\log \left(- \frac{dc}{dt} \right) = \log k + n \log c$$

ค่า $-dc/dt$ ได้จากการทดลอง เขียนกราฟระหว่าง $\log(-dc/dt)$ กับ $\log c$ ความชันของกราฟที่ได้ เป็นจำนวนเกณฑ์ของปฏิกิริยา ค่าจุดตัดบนแกนตั้งของกราฟคือค่า $\log k$

1.2.1.2 กฎของอัตราการเกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอโซโทปประเภทเนื้อเดียว เพื่อศึกษากฎของอัตราการเกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอโซโทปประเภทเนื้อเดียว และเพื่อหาค่าเกณฑ์ของปฏิกิริยา กำหนดสมการที่นิยมใช้เขียนแสดงปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอโซโทปโดยทั่วไปดังนี้ (8)



X^* เป็นไอโซโทปกัมมันตรังสีของ X ซึ่งส่วนมากมักมีครึ่งอายุยาวมาก จนถือว่าความเข้มข้นของ X^* คงที่ตลอดการทดลอง

k เป็นค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนอะตอม X ระหว่าง AX กับ BX^*

a เป็นค่าความเข้มข้นของ $AX + AX^*$

b เป็นค่าความเข้มข้นของ $BX + BX^*$

x เป็นความเข้มข้นของ AX^* เมื่อเวลา t

y เป็นความเข้มข้นของ BX^* เมื่อเวลา t

$$\text{อัตราการเกิด } AX^* = k \frac{y}{b} \frac{(a-x)}{a}$$

$$\text{อัตราการลด } AX^* = k \frac{x}{a} \frac{(b-y)}{b}$$

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{y}{b} \frac{(a-x)}{a} - k \frac{x}{a} \frac{(b-y)}{b}$$

$$= k \left[\frac{ay - xy - bx + xy}{ab} \right]$$

$$= k \left[\frac{y}{b} - \frac{x}{a} \right] \dots \dots \dots (1.1)$$

ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลเมื่อ $t = t_{\infty}$ ที่สมดุลกำหนดให้ $x = x_{\infty}$ และ $y = y_{\infty}$
ตามคุณสมบัติของไอโซโทปกัมมันตรังสีที่กำหนดไว้ข้างต้นมีผลทำให้

$$x+y = x_{\infty} + y_{\infty} \dots\dots\dots (1.2)$$

$$\frac{dx}{dt} = 0$$

ดังนั้นจากสมการ (1.1)

$$0 = k \left[\frac{y_{\infty}}{b} - \frac{x_{\infty}}{a} \right]$$

$$\frac{y_{\infty}}{b} = \frac{x_{\infty}}{a} \dots\dots\dots (1.3)$$

สมการ (1.3) ช่วยเสริมว่าเมื่อปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนเกิดสมบูรณ์แล้ว ค่ากัมมันตภาพ
รังสีเฉพาะของสารเข้าทำปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์มีค่าเท่ากัน

จากสมการ (1.3)

$$y_{\infty} = \frac{x_{\infty} b}{a} \dots\dots\dots (1.4)$$

จากสมการ (1.2)

$$y = x_{\infty} + y_{\infty} - x \dots\dots\dots (1.5)$$

แทนค่า y_{∞} ในสมการ (1.5)

$$y = x_{\infty} + \frac{x_{\infty} b}{a} - x \dots\dots\dots (1.6)$$

แทนค่า y ในสมการ (1.1)

$$\frac{dx}{dt} = k \left[\frac{x_{\infty}}{b} + \frac{x_{\infty}}{a} - \frac{x}{b} - \frac{x}{a} \right]$$

$$= k \frac{(a+b)}{ab} (x_{\infty} - x)$$

$$\int_{x=0}^{x=x} \frac{1}{x_{\infty}-x} dx = k \frac{(a+b)}{ab} \int_{t=0}^{t=t} dt$$

$$- \int_{x=0}^{x=x} \frac{1}{x_{\infty}-x} d(x_{\infty}-x) = k \frac{(a+b)}{ab} \int_{t=0}^{t=t} dt$$

$$- \left[\ln(x_{\infty}-x) \right]_{x=0}^{x=x} = k \frac{(a+b)}{ab} \left[t \right]_{t=0}^{t=t}$$

$$- \left[\ln(x_{\infty}-x) - \ln x_{\infty} \right] = k \frac{(a+b)}{ab} t$$

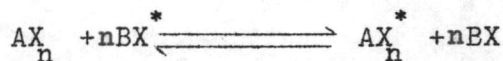
$$\ln \frac{x_{\infty}-x}{x_{\infty}} = -kt \frac{(a+b)}{ab}$$

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

$$2.303 \log(1-F) = -kt \frac{(a+b)}{ab} \dots \dots \dots (1.7)$$



หน่วยของความเข้มข้นของสารที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาแตกต่างกันไปจากปกติคือ ต้องคิดหน่วยเป็นกรัมอะตอมต่อลิตร เมื่อสารประกอบที่ใช้ในปฏิกิริยา (AX และ BX) มีองค์ประกอบ (X) มากกว่าหนึ่งอะตอมเช่น



ได้สมการ(1.7) ใหม่ดังนี้

$$2.303 \log(1-F) = -\frac{(na+b)}{nab} kt \dots \dots \dots (1.8)$$

ถ้ากำหนดให้ความเข้มข้นของ AX(a) คงที่ตลอดการทดลองทำให้ค่า $\frac{k}{na}$ คงที่

ให้ $\frac{k}{na} = \frac{k_n}{n}$

ในกรณีของปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอออนคลอไรด์ในสารประกอบ $[Rh(en)_2Cl_2]Cl$
 กับ HCl ค่า n เป็น 2

$\frac{k}{2a} = k_2$

$2.303 \log(1-F) = -\frac{(2a+b)}{b} k_2 t \dots\dots\dots (1.9)$

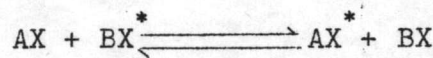
ในที่นี้ ค่า k_2 ถือเป็นค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเช่นเดียวกับ k ของสมการทั่วไป สามารถหาค่า k_2 ได้ดังนี้คือ

จากความชันของกราฟเส้นตรงระหว่าง $\log(1-F)$ กับ t

$k_2 = \frac{-(2.303b)}{2a+b} (\text{ความชัน})$

k_2 ที่ได้มีค่าบวกเนื่องจากความชันของเส้นตรงมีค่าเป็นลบ

1.2.1.3 การหาเกณฑ์ของปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอโซโทปประเภทเนื้อเดียว



ถ้าปฏิกิริยาข้างต้นเป็นปฏิกิริยาเกณฑ์ที่ n

$\frac{dx}{dt} = k \left(\frac{y}{b} - \frac{x}{a} \right)^n \dots\dots\dots (1.10)$

$k \left(\frac{y}{b} - \frac{x}{a} \right)^n = k_2 \left[\frac{(2a+b)}{b} (x_{\infty} - x) \right]^n$

$\frac{dx}{dt} = k_2 \left[\frac{(2a+b)}{b} (x_{\infty} - x) \right]^n$

$= k_2 \left(\frac{2a+b}{b} \right)^n (x_{\infty} - x)^n \dots\dots\dots (1.11)$

$$\int_{x=0}^{x=x} \frac{1}{(x_0-x)^n} dx = k_2 \left(\frac{2a+b}{b} \right)^n \int_{t=0}^{t=t} dt$$

$$- \int_{x=0}^{x=x} \frac{1}{(x_0-x)^n} d(x_0-x) = k_2 \left(\frac{2a+b}{b} \right)^n \int_{t=0}^{t=t} dt$$

$$- \left[\frac{1}{(n-1)(x_0-x)^{n-1}} \right]_{x=0}^{x=x} = k_2 \left(\frac{2a+b}{b} \right)^n \left[t \right]_{t=0}^{t=t}$$

$$\frac{1}{x_0^{n-1}} - \frac{1}{(x_0-x)^{n-1}} = k_2 \left(\frac{2a+b}{b} \right)^n t (n-1) \dots \dots \dots (1.12)$$

เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปจนถึงเวลา $t=t_{1/2}$ กำหนดให้ค่า $(x_0-x) = x_0/2$

$$\frac{1}{x_0^{n-1}} - \frac{2^{n-1}}{x_0^{n-1}} = k_2 \left(\frac{2a+b}{b} \right)^n (n-1) t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{1-2^{n-1}}{x_0^{n-1} k_2 \left(\frac{2a+b}{b} \right)^n (n-1)} \dots \dots \dots (1.13)$$

$$t_{1/2} \propto \frac{1}{x_0^{n-1}}$$

เมื่อทำการทดลองโดยให้ปฏิกิริยาเกิดค่า x_0 ต่างกันเป็น X_1 และ X_2 ได้ค่า $t_{1/2}$ เป็น T_1 และ T_2 ตามลำดับ เขียนสมการสำหรับหาค่า n ได้เป็น

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{X_2}{X_1} \right)^{n-1}$$

001312 $\log \left(\frac{T_1}{T_2} \right) = (n-1) \log \left(\frac{X_2}{X_1} \right)$

$$n = 1 + \left(\frac{\log(T_1/T_2)}{\log(X_2/X_1)} \right) \dots \dots \dots (1.14)$$

$$\text{ที่เวลา } t_{1/2} \text{ นั้น } (x_{\infty} - x) = \frac{x_{\infty}}{2}$$

$$\text{หรือ } \frac{(x_{\infty} - x)}{x_{\infty}} = \frac{1}{2}$$

$$\text{นั่นคือ } 1 - F = \frac{1}{2}$$

จากกราฟระหว่าง $1-F$ กับช่วงเวลาที่ปฏิกิริยาทำเนิน (t) หา $t_{1/2}$ สำหรับแต่ละค่า x_{∞} ได้ต่อไปใช้สมการ (1.14) คำนวณค่า n ได้

1.2.2 อิทธิพลซึ่งมีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา อิทธิพลอันเนื่องจากสภาวะแวดล้อมซึ่งกล่าวถึงในที่นี้ได้แก่ความเข้มข้น อุณหภูมิ และชนิดของไอโซโทป

1.2.2.1 อิทธิพลเนื่องจากความเข้มข้นเริ่มต้นของสารในปฏิกิริยา จากการทดลองพบว่าปฏิกิริยาส่วนใหญ่ มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาแปรตามความเข้มข้นเริ่มต้นของสารในปฏิกิริยาได้ในระยะจำกัด ซึ่งถ้าพ้นกำหนดดังกล่าวแล้ว ไม่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาแต่อย่างใด ความเข้มข้น ณ จุดนั้นเรียกว่าความเข้มข้นจำกัดของปฏิกิริยา

1.2.2.2 อิทธิพลของอุณหภูมิ (9) ในปฏิกิริยาเคมีทั่วไปเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสิบองศา เซนติเกรด อัตราการเกิดปฏิกิริยามักเพิ่มขึ้นเป็นสองเท่าหรือมากกว่า ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและอัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นตามสมการของ Arrhenius ดังนี้

$$k = A e^{-E/RT}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$$

$$2.303 \log k = 2.303 \log A - \frac{E}{RT} \dots \dots \dots (1.15)$$

เมื่อ A คือ ค่าคงที่ (Pre-exponential constant)

R คือ ค่าคงที่ของก๊าซ

E คือ พลังงานกระตุ้น

T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ในหน่วยเคลวิน

จากกราฟระหว่าง $\log k$ กับ $1/T$ ซึ่งเป็นเส้นตรง มีความชันเท่ากับค่า E และ A เป็นค่าจุดตัดบนแกนตั้ง ในการหาความสัมพันธ์ระหว่างค่า k ที่อุณหภูมิต่างกัน สามารถทำได้ดังนี้

$$k_1 = A e^{-E/RT_1}$$

$$k_2 = A e^{-E/RT_2}$$

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\log \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E}{2.303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \dots \dots \dots (1.16)$$

1.2.2.3 อิทธิพลของไอโซโทป (10) ในการเปรียบเทียบอัตราการเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบ โดยพิจารณาจากความแตกต่างระหว่างมวลของไอโซโทป ถ้าอาศัยหลักการเกิดปฏิกิริยาตามทฤษฎีการชนและทฤษฎีการเสริมพลังงาน ย่อมเห็นได้ชัดว่าสารประกอบที่มีไอโซโทปหนัก มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาช้ากว่า ทั้งนี้เพราะว่าอะตอมหนักเคลื่อนที่ช้าจึงเกิดการชนน้อย นอกจากนั้นแรงยึดเหนี่ยวของไอโซโทปหนักมีพลังสูงทำให้การสั่นภายในโมเลกุลเกิดน้อย จำเป็นต้องใช้พลังงานกระตุ้นมากกว่าเพื่อให้เกิดปฏิกิริยา

เนื่องจากค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาแปรกลับกับรากที่สองของมวล

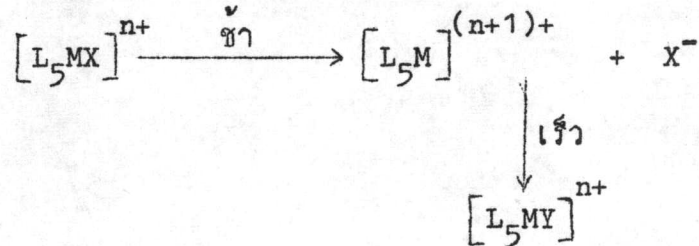
$$k \propto \sqrt{\frac{1}{m}}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$$

ดังนั้นเมื่อพิจารณาจากค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยให้สัมพันธ์กับมวล เห็นว่าถ้าอัตราส่วนระหว่างมวลของไอโซโทปมีค่าใกล้เคียงหนึ่ง อิทธิพลเนื่องจากไอโซโทปต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาถือว่าน้อยจนไม่คำนึงถึง การวิจัยในที่นี้เลือกใช้ไอโซโทปคลอรีน-35 และคลอรีน-36 ซึ่งราคาที่สองของอัตราส่วนระหว่างมวลมีค่าประมาณหนึ่ง ไม่ต้องคำนึงถึงผลของไอโซโทปต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

1.2.3 การศึกษากลไกของปฏิกิริยา (4, 10-13) กลไกของปฏิกิริยาเคมีเป็นทฤษฎีที่ใช้อธิบายการทดลองเกี่ยวกับจลนศาสตร์ของปฏิกิริยา มีจุดประสงค์เพื่อบอกวิถีทางที่สารเข้าทำปฏิกิริยาเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ อันอาจประกอบด้วยปฏิกิริยาย่อยหลายขั้น ขั้นที่ปฏิกิริยาเกิดช้าที่สุดเป็นขั้นวัคอัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยารวม ในที่นี้กล่าวเฉพาะรายละเอียดของกลไกในปฏิกิริยาการแทนที่ของสารประกอบที่มีโครงสร้างแบบลูกเหลี่ยมแปดหน้า แบ่งกลไกของปฏิกิริยาแทนที่นี้ออกเป็นสองหัวข้อใหญ่คือ

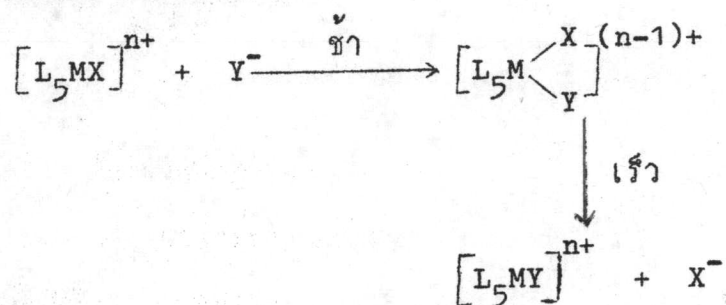
1. กลไกแบบแยกสลาย หรือเรียกว่าเป็นปฏิกิริยาการแทนที่แบบขอมนิวเคลียสหนึ่งโมเลกุล เขียนสัญลักษณ์ได้เป็น S_N1 ในกรณีนี้ปฏิกิริยาเกิดโดยพันธะเคมีระหว่างลิแกนด์ที่ถูกแทนที่กับโลหะแก่นกลางถูกทำลาย ลิแกนด์ดังกล่าวหลุดพ้นขอบเขตของการประสานก่อนสารตัวใหม่เข้าไปเป็นลิแกนด์แทนที่ แสลงโคออร์ดิเนชันการต่อไปนี้



ปฏิกิริยาขั้นสำคัญอันเป็นขั้นวัคอัตราเร็วคือ เมื่อลิแกนด์ที่ถูกแทนที่หลุดจากขอบเขตของการประสาน เกิดสารประกอบมีขั้วอนักรจำนวนโคออร์ดิเนชันนับเบอร์เป็นห้า $\{[L_5M]^{(n+1)+}\}$ ซึ่งปรากฏอยู่ชั่วระยะเวลาสั้นมาก เพราะพร้อมกันกับที่ลิแกนด์เดิมหลุดพ้นไปสารใหม่จะเข้าแทนที่เกือบในทันที

2. กลไกแบบเกิดการรวม หรือเป็นปฏิกิริยาการแทนที่แบบขอมนิวเคลียสสองโมเลกุล เขียนสัญลักษณ์ได้เป็น S_N2 ในขั้นแรกสารเคมีที่เข้าแทนที่เกิดการประสานกับโลหะ

แก๊นกลาง เป็นสารประกอบมัธยันตร์จำนวนโคออร์ดิเนชันนัมเบอร์เจ็ด หลังจากนั้นลิแกนด์ที่ถูกแทนที่จึงหลุดจากขอบเขตของการประสาน



อัตราการเกิดปฏิกิริยาขั้นแรกซึ่งเป็นขั้นวัคัอัตราเร็ว แปรตามความเข้มข้นของสารเข้าทำปฏิกิริยาทั้งสองชนิดคือ $[L_5MX]^{n+}$ และ Y^-

ปฏิกิริยาเคมีอาจมีกลไกคาบเกี่ยวระหว่าง S_N1 และ S_N2 เช่นกรณีที่สารเข้าแทนที่มีส่วนเกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยาค้ำย แต่มีน้อยจนไม่อาจถือว่าเป็นปฏิกิริยา S_N2 ได้ กลไกจึงถึงแบ่งย่อยออกไปอีกเป็น S_N1 จากัด เขียนเป็น S_N1 (lim.) และ S_N2 จากัด เขียนเป็น S_N2 (lim.) คำจำกัดความของแต่ละกลไกมีดังต่อไปนี้

S_N1 กลไกนี้ปฏิกิริยาขั้นวัคัอัตราเร็ว เป็นขั้นที่ลิแกนด์ถูกแทนที่หลุดจากขอบเขตของการประสาน ในขณะที่การสร้างพันธะเคมีระหว่างสารเข้าแทนที่กับโลหะแก๊นกลางอาจมีได้ แต่เป็นพันธะที่ไม่แข็งแรง

S_N1 (lim.) เป็นกลไกที่ปฏิกิริยาขั้นวัคัอัตราเร็ว เป็นขั้นที่ลิแกนด์หลุดจากขอบเขตของการประสาน ไม่มีการสร้างพันธะเคมีระหว่างสารที่เข้าทำปฏิกิริยากับโลหะแก๊นกลาง ต้องพบสารประกอบมัธยันตร์จำนวนโคออร์ดิเนชันห้า

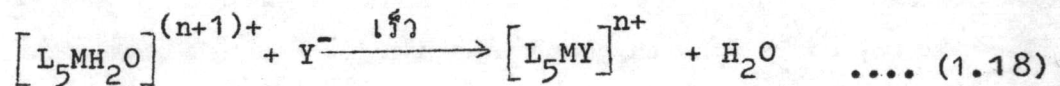
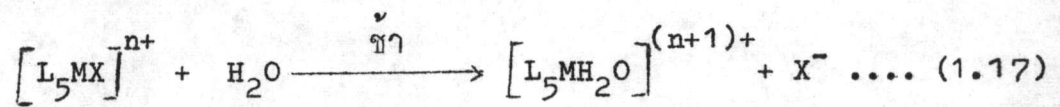
S_N2 ปฏิกิริยาขั้นวัคัอัตราเร็ว เป็นขั้นที่พันธะเคมีระหว่างสารเข้าแทนที่กับโลหะแก๊นกลางถูกสร้าง ในขณะที่พันธะเคมีระหว่างลิแกนด์ถูกแทนที่กับโลหะถูกทำลาย

S_N2 (lim.) ปฏิกิริยาขั้นวัคัอัตราเร็ว เป็นขั้นที่มีการสร้างพันธะเคมีระหว่างสารเข้าแทนที่กับโลหะแก๊นกลางเกิดขึ้นก่อนที่ลิแกนด์หลุดออกมา ดังนั้นต้องพบสารประกอบมัธยันตร์จำนวนโคออร์ดิเนชันนัมเบอร์เจ็ด

โดยทั่วไปกฎของอัตราการเกิดปฏิกิริยาอาจมีข้อมูลเพียงพอ เพื่อนำมาสรุปกลไกของปฏิกิริยาได้ คือถ้าปฏิกิริยาเป็นเกณฑ์ที่หนึ่งกลไกควรเป็น S_N1 และเป็น S_N2 ถ้า

ปฏิกิริยาเป็นเกณฑ์ที่สอง ดังได้กล่าวแล้วว่ากฎของอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ปรากฏ อาจแสดงเกณฑ์เทียบอันเช่นผลมาจากแฟคเตอร์บางอย่าง ทำให้การสรุปกลไกจากกฎของอัตราการเกิดปฏิกิริยาคคลเคลื่อน แฟคเตอร์เหล่านี้ได้แก่

1. การแทรกแซงของตัวทำละลาย ปฏิกิริยาการแทนที่ของสารประกอบที่มีโครงสร้างเป็นลูกเหลี่ยมแปดหน้าอันส่วนมากเกิดในสารละลายที่เป็นน้ำ น้ำเป็นสารเคมีที่เข้าแทนที่ลิแกนด์ในขอบเขตของการประสานได้ นอกจากนี้ตัวทำละลาย (น้ำ) ยังมีบทบาทเกี่ยวกับพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาค้วย ถ้าสารประกอบเริ่มต้น สารประกอบมัชยันตร์หรือสารเข้าแทนที่ถูกล้อมรอบด้วยตัวทำละลายแล้วพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาลดลง ปฏิกิริยาเกิดได้ก็และเร็วขึ้น ดังนั้นปฏิกิริยาการแทนที่ในน้ำส่วนมากเกิดเป็นสองขั้นคือ เกิดปฏิกิริยาอะควาชันก่อนแล้วจึงเกิดปฏิกิริยาอะเนชันตามปฏิกิริยา (1.17) และ (1.18)



แม้ว่าน้ำมีส่วนเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาแต่ไม่ปรากฏในกฎของอัตราการเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากน้ำมีความเข้มข้นมากถือว่าคงที่ตลอดปฏิกิริยา กฎของอัตราการเกิดปฏิกิริยาจึงปรากฏเป็น

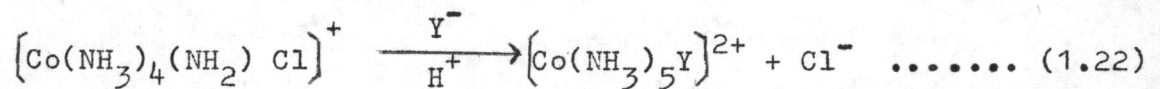
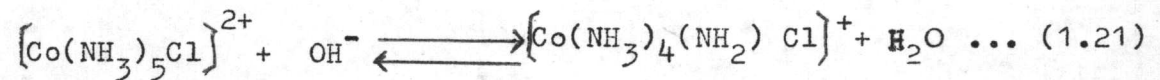
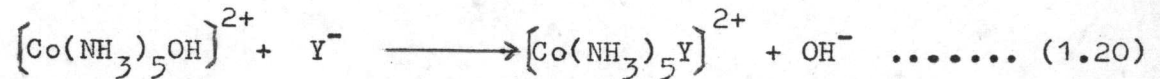
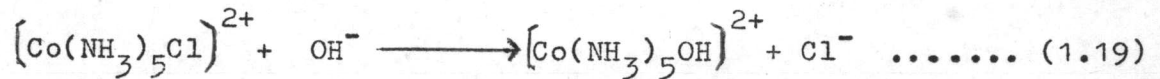
$$\frac{dx}{dt} = k [L_5MX]^{n+}$$

ซึ่งไม่สามารถบอกกลไกแน่นอนของปฏิกิริยาได้

2. การเกิดคอนจูเกตเบส ปฏิกิริยาที่เกิดในสารละลายค่างและมีกฎของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็น

$$\frac{dx}{dt} = k [L_5MX]^{n+} [OH^-]$$

เกิดปัญหาว่าปฏิกิริยาเป็นเกณฑ์ที่สองโดยคำเนนกลไก S_N2 ทั้งสมการ (1.19) และ (1.20) หรือเกิดคอนจูเกตเบสตามสมการ (1.21) และ (1.22)



ปฏิกิริยา (1.21) เป็นปฏิกิริยาการเกิดคอนจูเกตเบส ถ้าปฏิกิริยา (1.22) ดำเนินกลไก S_N1 กลไกของปฏิกิริยารวมเป็น S_N1 แบบเกิดคอนจูเกตเบส (S_N1 C.B.) ถ้าไม่มีลิแกนด์อื่นใดเข้าทำปฏิกิริยากับอิออนไฮดรอกซิลหรือมีแต่เกิดช้ามาก ปฏิกิริยารวมดำเนินกลไกแบบ S_N2

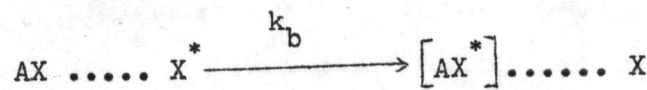
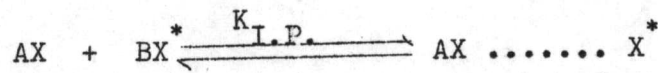
3. การจับคู่ระหว่างอิออน ในบางปฏิกิริยาการคาดคะเนกลไกอาจมีเหตุผลเพียงพอ เพื่อให้ในการสร้างความสัมพันธ์ระหว่างกฎของอัตราการเกิดปฏิกิริยากับวิถีทางของกลไกได้ เป็นต้นว่าปฏิกิริยาค่าเนินกลไก S_N2 ถ้ากฎของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็น

$$\frac{dx}{dt} = k [\text{ML}_5\text{X}][\text{Y}]$$

แต่ปรากฏว่าหลังจากได้มีผู้ทำการวิจัยเกี่ยวกับจลนศาสตร์กว้างขวางขึ้นแล้ว ได้พบข้อเท็จจริงบางประการที่ช่วยทำให้เข้าใจวิถีทางของกลไกของปฏิกิริยาได้ชัดเจนขึ้น เป็นต้นว่าในปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยอิออนเชิงซ้อนที่มีประจุสูงหรือตัวทำละลายมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกต่ำ ย่อมมีโอกาสเกิดการจับคู่ระหว่างอิออนเชิงซ้อนกับอิออนของสารเข้าแทนที่ ซึ่งมีประจุต่างกัน ด้วยวิถีทางที่อิออนของสารเข้าแทนที่เข้าสู่ชั้นในสุดของตัวทำละลายที่ล้อมรอบอิออนเชิงซ้อน ปรากฏการณ์นี้ขึ้นอยู่กับธรรมชาติของอิออนทั้งสองและตัวทำละลาย ในการจับคู่ระหว่างอิออนเชิงซ้อนกับอิออนของ

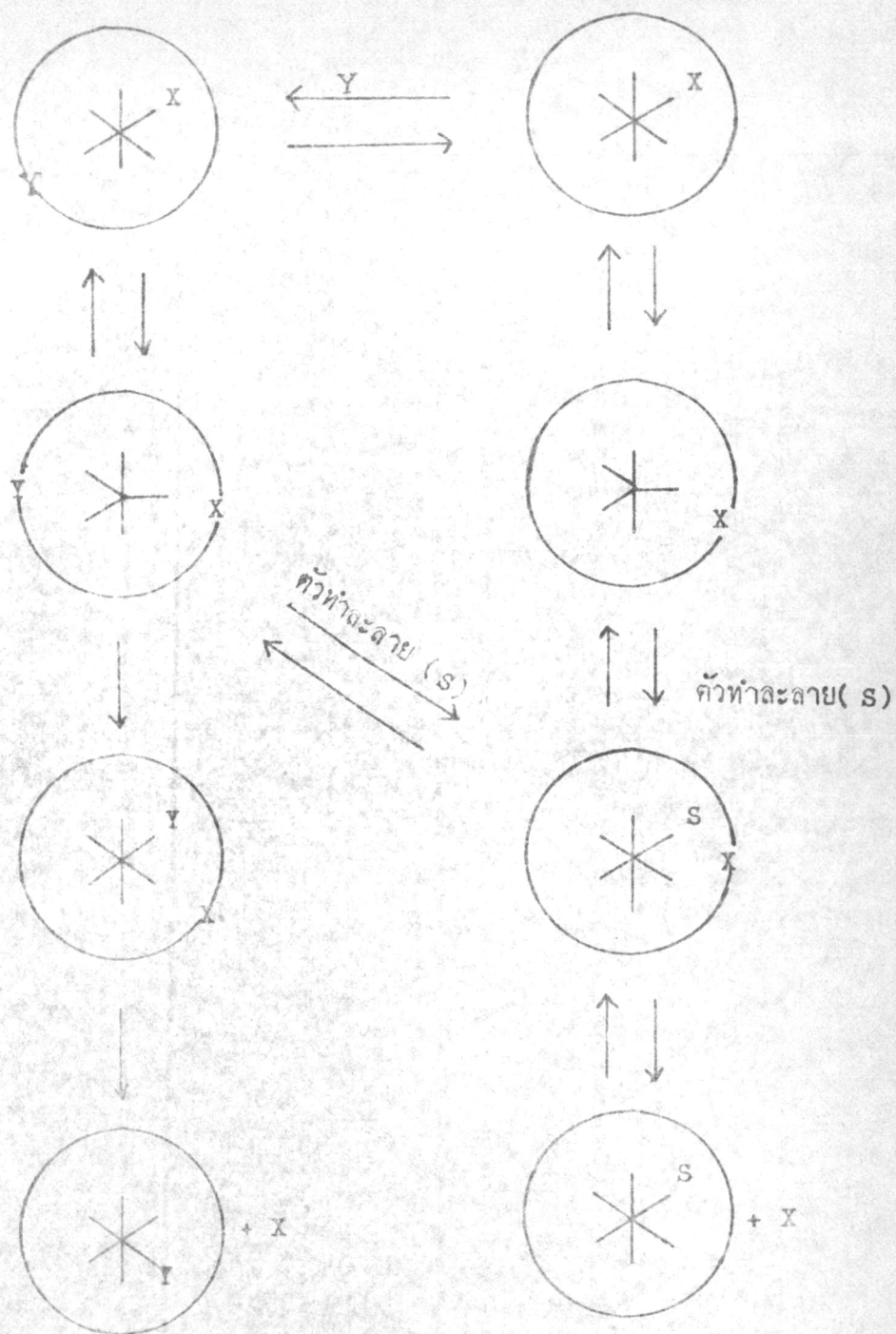
สารเข้าแทนที่นั้นเป็นไปด้วยอัตราส่วน 1:n เมื่อ n มีค่าได้ตั้งแต่หนึ่งขึ้นไปจนถึงค่าจำกัด ในที่นี้ค่า n แปรผันตามความเข้มข้นของอออนของสารเข้าแทนที่ มีผลทำให้ในช่วงที่สารเข้าแทนที่มีความเข้มข้นค่าค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนตามความเข้มข้นที่เพิ่มขึ้นของสารนั้น การเปลี่ยนแปลงดังกล่าวนี้ยุติลงเมื่อสารเข้าแทนที่มีความเข้มข้นสูง ทั้งนี้เพราะการจับคู่ระหว่างอออนเกิดสมบูรณ์แล้ว ขบวนการขั้นต่อไปคือ การแลกเปลี่ยนของสารเข้าแทนที่ในชั้นของตัวทำละลายกับลิแกนด์เดิมเกิดผลิตภัณฑ์ ออออนดังกล่าวสามารถทำปฏิกิริยาได้รวดเร็วกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับอออนเชิงซ้อนอิสระ ทั้งนี้เนื่องจากการเข้าจับคู่ของอออนลบมีผลทำให้ความเป็นบวกของโลหะแก่นกลางลดลง การจับคู่ระหว่างอออนอาจเกิดร่วมอยู่ในกลไกได้ทั้ง S_N1 และ S_N2 ดังแสดงในรูปที่ 1.2 และ 1.3

ในกลไกแบบ S_N2 นั้นต้องเกิดการจับคู่ระหว่างอออนก่อน แล้วจึงเกิดปฏิกิริยาอะควชัน อะเนชัน หรือปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอโซโทปโดยสารเข้าแทนที่จากชั้นของตัวทำละลายเข้าประสานกับโลหะแก่นกลางเกิดเป็นสารประกอบมีขั้วกันซึ่งมีโคออร์ดิเนชันนัมเบอร์เจ็ด อัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอโซโทปซึ่งเกิดโดยกลไก S_N2 ผ่านการจับคู่ระหว่างอออนแสดงได้ดังนี้



$$\frac{d}{dt} [AX^*] = k_b [AX \cdots \cdots X^*]$$

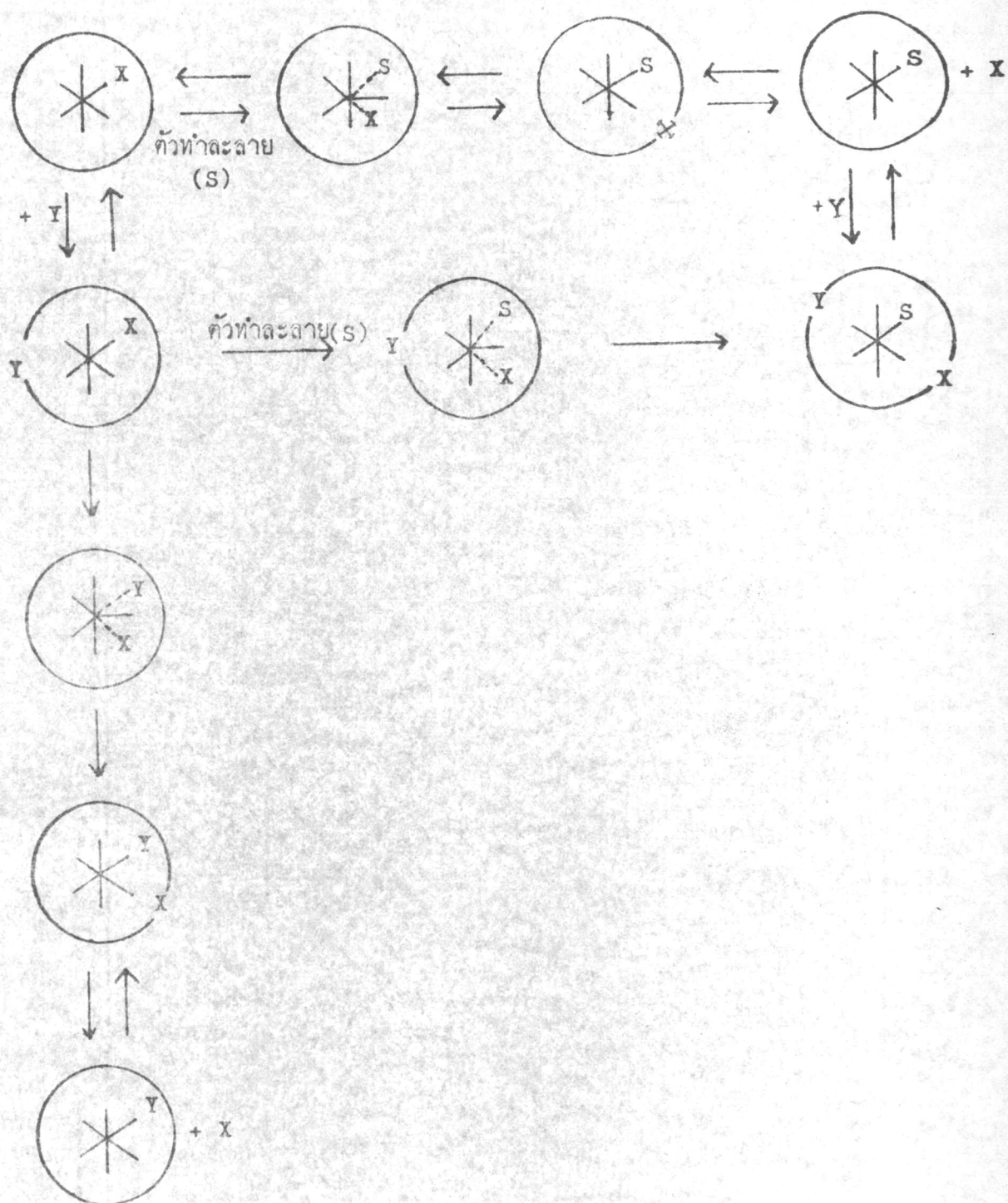
$$K_{I.P.} = \frac{[AX \cdots \cdots X^*]}{[อออนอิสระ][X]}$$



รูปที่ 1.2 แสดงการจับคู่ระหว่างอีออนเชิงซ้อนกับอีออนที่ประจุค่ากันในกลุ่ม S_N^1

วงกลมแสดงถึงชั้นตัวทำละลายที่ล้อมรอบสารประกอบ

วงกลมที่ประกอบด้วยลิแกนด์ (X) หรือสารเข้าแทนที่ (Y) หมายถึงการจับคู่ระหว่างอีออน



รูปที่ 1.3 แสดงการจับคู่ระหว่างไอออนเชิงซ้อนกับไอออนที่มีประจุต่างกันในกลุ่ม S_N2

$$[AX \dots\dots\dots X^*] = K_{I.P.} [\text{อ็อนอึสระ}](X)$$

$$[AX] = [\text{อ็อนอึสระ}] + [AX \dots\dots\dots X^*]$$

$$= [\text{อ็อนอึสระ}] + K_{I.P.} [\text{อ็อนอึสระ}](X)$$

$$[\text{อ็อนอึสระ}] = \frac{[AX]}{1 + K_{I.P.}(X)}$$

$$[AX \dots\dots\dots X^*] = \frac{K_{I.P.}[AX](X)}{1 + K_{I.P.}(X)}$$

$$\frac{d}{dt} [AX^*] = \frac{k_b K_{I.P.} [AX](X)}{1 + K_{I.P.}(X)} \dots\dots\dots (1.23)$$

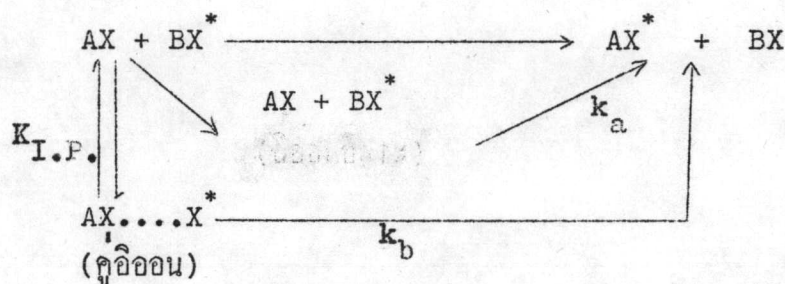
เมื่อ $K_{I.P.}$ คือ ค่าคงที่ของการจับคู่ระหว่างอ็อน

k_b คือ ค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยาของอ็อน

สำหรับในปฏิกิริยาแบบ S_N1 นั้น พันธะเคมีระหว่างโลหะแก่นกลางกับลิแกนด์ อาจถูกทำลายก่อนหรือหลังการจับคู่ระหว่างอ็อนได้ เมื่อเกิดการจับคู่ระหว่างอ็อนและพันธะเคมีระหว่างโลหะแก่นกลางกับลิแกนด์ถูกทำลายแล้ว โอกาสเกิดปฏิกิริยามีได้สามอย่างคือ

- ก. ลิแกนด์เข้าประสานเกิดเป็นสารประกอบเดิม
 ข. เกิดปฏิกิริยาอะแวชันโดยตัวทำละลายเข้าแทนที่ลิแกนด์ก่อนเกิดปฏิกิริยาอะเนชันโดยสารเข้าแทนที่ได้เป็นผลิตภัณฑ์
 ค. สารเข้าแทนที่เข้าประสานในขอบเขตของการประสานโดยตรงเกิดผลิตภัณฑ์

กฎของอัตราการเกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอโซโทปซึ่งเกิดโดยกลไก S_N1 ผ่านการจับคู่ระหว่างอ็อกอน (S_N1 I.P.) แสดงได้ดังนี้



เมื่อ k_a และ k_b คือค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยาของอ็อกอนอิสระ และคู่อ็อกอนตามลำดับ

k_2 คือค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ได้จากการทดลอง

$$\frac{d}{dt} [AX^*] = k_a [\text{อ็อกอนอิสระ}] + k_b [AX \cdots X^*]$$

$$K_{I.P.} = \frac{[AX \cdots X^*]}{[\text{อ็อกอนอิสระ}][X]} \dots \dots \dots (1.24)$$

$$[AX] = [\text{อ็อกอนอิสระ}] + [AX \cdots X^*]$$

$$= [\text{อ็อกอนอิสระ}] + K_{I.P.} [\text{อ็อกอนอิสระ}][X]$$

$$[\text{อ็อกอนอิสระ}] = \frac{[AX]}{1 + K_{I.P.}[X]} \dots\dots\dots (1.25)$$

$$[AX \dots X^*] = K_{I.P.} [\text{อ็อกอนอิสระ}] [X]$$

$$= \frac{K_{I.P.}[AX][X]}{1 + K_{I.P.}[X]} \dots\dots\dots (1.26)$$

$$\frac{d}{dt} [AX^*] = \frac{k_a [AX]}{1 + K_{I.P.}[X]} + \frac{k_b K_{I.P.} [AX][X]}{1 + K_{I.P.}[X]}$$



$$\frac{d}{dt} [AX^*] = \frac{\{k_a + k_b K_{I.P.}[X]\} [AX]}{1 + K_{I.P.}[X]} \dots\dots\dots (1.27)$$

$$\frac{d}{dt} [AX^*] = k_2 [AX] \dots\dots\dots (1.28)$$

สมการ (1.27) เท่ากับสมการ (1.28)

$$k_2 = \frac{k_a + k_b K_{I.P.}[X]}{1 + K_{I.P.}[X]} \dots\dots\dots (1.29)$$

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

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

$$= \frac{1}{K_{I.P.}(k_b - k_a)[X]} + \frac{1}{(k_b - k_a)} \dots (1.30)$$

แทนค่า $[X]$ เท่ากับศูนย์ในสมการ (1.29)

$$k_2 = \frac{k_a + 0}{1 + 0}$$

$$= k_a$$

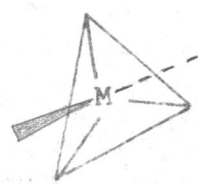
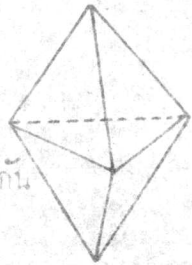
เมื่อเขียนกราฟระหว่าง k_2 กับ $[X]$ หาค่า k_a ได้โดยการต่อเส้นกราฟให้ตัดแกนตั้งจุดที่เส้นกราฟตัดแกนตั้งคือค่า k_a เมื่อพิจารณาสมการ (1.30) เห็นว่าถ้าเขียนกราฟระหว่าง $1/k_2 - k_a$ กับ $1/[X]$ ย่อมคำนวณค่า $K_{I.P.}$ ได้จากความชันของเส้นตรงและค่าจุดตัดบนแกนตั้ง

$$K_{I.P.} = \frac{\text{ค่าจุดตัดบนแกนตั้ง}}{\text{ความชัน}} \dots \dots \dots (1.31)$$

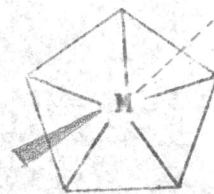
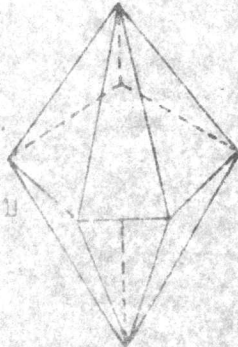
กลไกของปฏิกิริยาการแทนที่ของสารประกอบแบบลูกเหลี่ยมแปดหน้า นั้น ควรพิจารณาได้จากสารประกอบมัธยันตร์ของปฏิกิริยา เพราะถ้าสามารถวิเคราะห์ได้ว่าสารประกอบมัธยันตร์ของแต่ละปฏิกิริยามีจำนวนโคออร์ดิเนชันนัมเบอร์ลดลงเป็นห้าหรือเพิ่มขึ้นเป็นเจ็ด ย่อมกำหนดได้ว่าปฏิกิริยานั้นดำเนินตามกลไกแบบ S_N1 หรือ S_N2 โดยคุณสมบัติแล้วสารประกอบมัธยันตร์สามารถทำปฏิกิริยาได้ไวและไม่เสถียร เมื่อเทียบกับสารที่เข้าทำปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ การวิเคราะห์โดยตรงทำได้โดยยาก ดังนั้น การพิจารณากลไกของปฏิกิริยาต้องอาศัยคุณสมบัติอื่นที่สัมพันธ์กับสารประกอบมัธยันตร์ คุณสมบัติเหล่านี้เป็นแฟกเตอร์ที่ช่วยอนุมานกลไกของปฏิกิริยาได้ มีดังนี้ คือ

1. พลังงานกระตุ้น ในปฏิกิริยาเคมีทั่วไปสารที่เข้าทำปฏิกิริยาถูกเสริมพลังงานศักย์ให้สูงถึงจุดหนึ่ง เรียกว่าภาวะขณะเกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงาน สารประกอบที่จุดนี้เป็นสารประกอบเชิงกระตุ้น คือเป็นสารประกอบมัธยันตร์ของปฏิกิริยา พลังงานกระตุ้นที่ใช้มีค่าเท่ากับผลต่างของพลังงานศักย์เมื่อเป็นสารประกอบมัธยันตร์กับเมื่อเป็นสารในขั้นปกติ สารประกอบมัธยันตร์ที่มีโคออร์ดิเนชันนัมเบอร์เป็นห้าและเจ็ด มีโครงสร้างทางเรขาคณิตแตกต่างกันดังแสดงในรูปที่ 1.4 คือ สารประกอบมัธยันตร์จำนวนโคออร์ดิเนชันนัมเบอร์ห้า มีโครงสร้างแบบปิรามิก

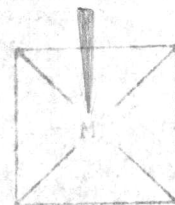
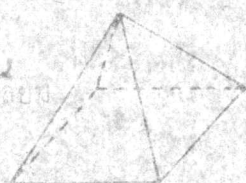
ก. รูปปิรามิดฐานสามเหลี่ยมสองรูปประกอบกัน



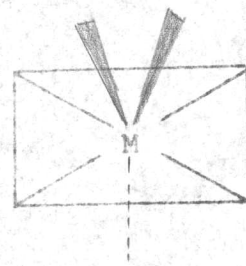
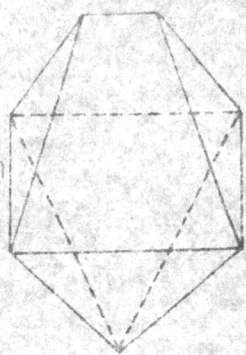
ข. รูปปิรามิดฐานห้าเหลี่ยมสองรูปประกอบกัน



ค. รูปปิรามิดฐานสี่เหลี่ยม



ง. ลูกเต๋ายี่สิบหน้าแบบรูปสี่เหลี่ยม



รูปที่ 1.4 แสดงลักษณะโครงสร้างของสารประกอบมหัศจรรย์ในกลไก S_N1 และ S_N2

ฐานสามเหลี่ยมสองรูปประกบกันหรือรูปปริมาตรฐานสี่เหลี่ยม ส่วนพวกจำนวนโคออร์ดิเนชันนิมเบอร์
 เจ็ดนั้น อาจมีโครงสร้างแบบรูปปริมาตรฐานห้าเหลี่ยมสองรูปประกบกันหรือแบบรูปสี่เหลี่ยม พลังงาน
 กระตุ้นสำหรับสาร ประกอบมีขั้วศูนย์แต่ละโครงสร้างไม่เท่ากัน การนำค่าพลังงานกระตุ้นสำหรับ
 สารประกอบมีขั้วศูนย์แต่ละโครงสร้างมาเปรียบเทียบกันระหว่างค่าที่ได้จากการคำนวณกับค่าที่ได้
 จากการทดลองทางจลนศาสตร์ สามารถกำหนดได้ว่าปฏิกิริยาดำเนินตามกลไกและมีสารประกอบ
 มีขั้วศูนย์แบบใดได้ การตัดสินใจกลไกของปฏิกิริยาโดยวิธีนี้นั้นว่ามีเหตุผลเพียงพอ แต่ปรากฏว่าใน
 บางครั้งการคำนวณหาพลังงานกระตุ้นยุ่งยากซับซ้อนจนไม่อาจคำนวณได้ หรือบางทีพลังงานมีค่าต่ำ
 เกินไป คงในกรณีที่น่าเป็นตัวอย่างและมีส่วนเกี่ยวข้องข้องในการทำปฏิกิริยา การคำนวณพลังงาน
 กระตุ้นต้องรวมส่วนที่เกี่ยวข้องกับน้ำไว้ด้วย

2. ธรรมชาติและคุณสมบัติของโลหะแก่นกลาง เมื่อขนาดของโลหะแก่นกลาง
 ใหญ่ขึ้นหรือประจุลดลง ความแข็งแรงของพันธะเคมีระหว่างโลหะแก่นกลางกับลิแกนด์ถูกแทนที่ลดลง
 โอกาสของปฏิกิริยาที่ดำเนินกลไก S_N1 เพิ่มขึ้น ส่วนการที่โลหะแก่นกลางมีขนาดเล็กลงหรือ
 ประจุเพิ่มขึ้น มีผลทำให้พันธะเคมีระหว่างโลหะกับลิแกนด์มั่นคงขึ้นทำลายได้ยาก แต่มีความโน้ม
 เอียงที่จะสร้างได้ง่าย อิทธิพลทั้งสองดังกล่าวมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาตามกลไกแบบ S_N2
 คือเมื่อประจุของโลหะแก่นกลางเพิ่มขึ้นโดยขนาดใหญ่ขึ้นหรือคงที่ ปฏิกิริยามีโอกาสดำเนินตามกลไก
 S_N2 มากกว่า S_N1 จากข้อมูลนี้เห็นได้ว่าถ้าทำการทดลองทางจลนศาสตร์โดยให้สภาวะแวดล้อม
 อื่นของสารประกอบและปฏิกิริยาคงที่ คุณสมบัติของโลหะแก่นกลางสามารถนำมาอนุมานกลไกของ
 ปฏิกิริยาได้

3. ธรรมชาติและคุณสมบัติของลิแกนด์ จัดแบ่งตามประเภทของลิแกนด์ได้ดังนี้

ก. ธรรมชาติและคุณสมบัติของลิแกนด์ที่ถูกแทนที่ ถ้าขนาดเพิ่มขึ้นและประจุ
 ลดลง อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้น ไม่ว่าดำเนินตามกลไกแบบใด แต่ถ้าลิแกนด์ดังกล่าวมีขนาด
 เล็กลงและมีประจุสูงมากแล้ว ปฏิกิริยาย่อมมีโอกาสเกิดกลไก S_N2 ได้มากกว่า แต่ถ้าทั้งขนาด
 และประจุมากด้วยกันทั้งคู่ ย่อมทำให้ S_N1 มีโอกาสมากกว่าเพราะว่าเกิดผลกระทบบกระเทือน
 เนื่องจากรูปร่าง และมีแรงผลักรหว่างลิแกนด์กับสารเข้าแทนที่ ทำให้เกิด S_N2 ได้ยาก

ข. ธรรมชาติและคุณสมบัติของสารเคมีที่เข้าแทนที่ ปฏิกริยามีโอกาสดำเนินตามกลไก S_N2 เพิ่มขึ้น ถ้าขนาดของสารเข้าแทนที่ลดลงและประจุเพิ่ม จากการทดลองทางจลนศาสตร์ของปฏิกริยา ถ้าอัตราการเกิดปฏิกริยาเปลี่ยนตามขนาดและประจุของสารเข้าแทนที่แล้วกลไกควรเป็น S_N2

ค. ธรรมชาติและคุณสมบัติของลิแกนด์อื่น ถ้าขนาดและประจุของลิแกนด์ตัวประกอบอื่นเพิ่มขึ้น มีผลทำให้เกิดแรงผลักสูงทั้งสองประเภทคือ แรงผลักระหว่างลิแกนด์ทั้งคู่ออกันกับลิแกนด์ถูกแทนที่ประเภทหนึ่ง และกับสารเข้าแทนที่อีกประเภทหนึ่ง จึงมีแนวโน้มทำให้เกิดกลไกแบบ S_N1 มากขึ้น

ในทำนองเดียวกันถ้าให้สภาวะแวดล้อมอื่นคงที่ คุณสมบัติของลิแกนด์ทั้งหลายย่อมนำมาใช้อนุมานกลไกของปฏิกริยาได้เช่นกัน

4. การจัดอะตอมภายในโมเลกุล ในการเกิดปฏิกริยาการแทนที่ตามกลไกแบบใดก็ตาม ย่อมมีการเปลี่ยนแปลงการจัดตัวของลิแกนด์ที่ประสานล้อมรอบโลหะแก่นกลาง การเปลี่ยนแปลงนี้มีผลต่อไอโซเมอร์เรขาคณิตและไอโซเมอร์ปิกเรเนนาบแสงขนานของผลิตภัณฑ์ดังต่อไปนี้

ก. เกิดผลิตภัณฑ์มีไอโซเมอร์เหมือนสารประกอบเริ่มต้น เนื่องจากเกิดปฏิกริยาคงสภาพ สามารถเกิดได้จากกลไกทั้งสองแบบ รูปที่ 1.5 และ 1.6 แสดงให้เห็นว่ากลไกแบบ S_N1 ซึ่งเกิดสารประกอบมัธยันตร์แบบปิรามิดฐานสี่เหลี่ยม ได้ผลิตภัณฑ์มีอันตรูปเหมือนสารเริ่มต้น

กลไกแบบ S_N2 มีสารประกอบมัธยันตร์แบบรูปปลีมหหรือปิรามิดฐานห้าเหลี่ยมสองรูปประกบกัน เกิดปฏิกริยาคงสภาพโดยสารเข้าแทนที่เข้าทางค่านประชิดกับลิแกนด์ถูกแทนที่ ได้ผลิตภัณฑ์มีอันตรูปเหมือนสารประกอบเริ่มต้นเช่นกัน

ในทั้งสองกรณีต่างเกิดปฏิกริยาคงสภาพ ดังนั้นถ้าสารประกอบเริ่มต้นสามารถปิกเรเนนาบของแสงขนานได้ ผลิตภัณฑ์ยังคงความสามารถนี้อยู่อย่างสมบูรณ์

ข. เกิดผลิตภัณฑ์มีไอโซเมอร์ทั้งแบบซิสและทรานส์ปะปนกัน ทำให้ความสามารถในการปิกเรเนนาบของแสงขนานเปลี่ยนไป มีได้หลายลักษณะดังแสดงในรูป 1.7, 1.8 และ 1.9

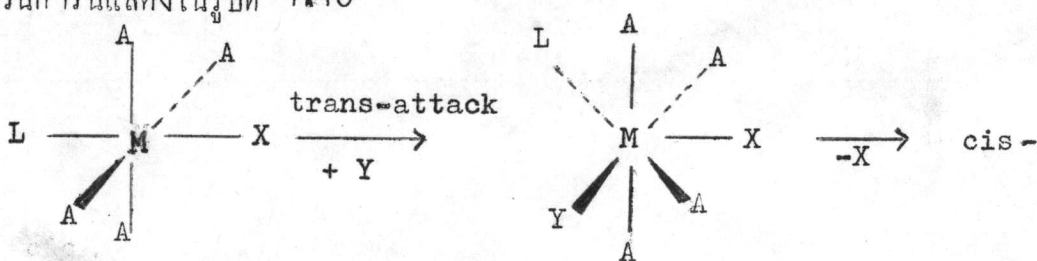
สารประกอบเริ่มต้นแบบอันตรูปประชิดค่านะนกลไก S_N1 เกิดสารประกอบมัธยันตร์แบบปิรามิดฐานสามเหลี่ยมสองรูปประกบกันซึ่งมีโอกาสจัดตัวได้สองแบบเท่ากันคือ

I และ II การจกัตัวแบบที่ I ให้ผลิตภัณฑ์ที่มีอัตราส่วนของไอโซเมอร์ซิสต่อทรานส์เป็น 2:1 ไอโซเมอร์ซิสสองส่วนนี้เกิดจากปฏิกิริยาคงสภาพสามารถบิกระนาบแสงขนานได้ แบบที่ II ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไอโซเมอร์ซิสซึ่งเป็นไอโซเมอร์ผสมไม่บิกระนาบของแสงขนาน สรุปได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่มีอัตราส่วนของไอโซเมอร์ซิสต่อทรานส์เป็น 5:1 ความสามารถในการบิกระนาบแสงขนานเหลือเพียงเศษหนึ่งส่วนสามของสารเริ่มต้น

สารประกอบเริ่มต้นแบบไอโซเมอร์ทรานส์ค่าเป็นกลไก S_N1 เกิดสารประกอบมัชยันตร์แบบปิรามิดฐานสามเหลี่ยมสองรูปประกบกัน มีโอกาสจกัตัวแบบที่ I ใ้้อย่างเดียว ใ้ผลิตภัณฑ์ซึ่งมีอัตราส่วนของไอโซเมอร์ซิสต่อทรานส์เป็น 2:1 อันยรูปประชิดที่เกิดขึ้นอาจบิกระนาบแสงขนานได้

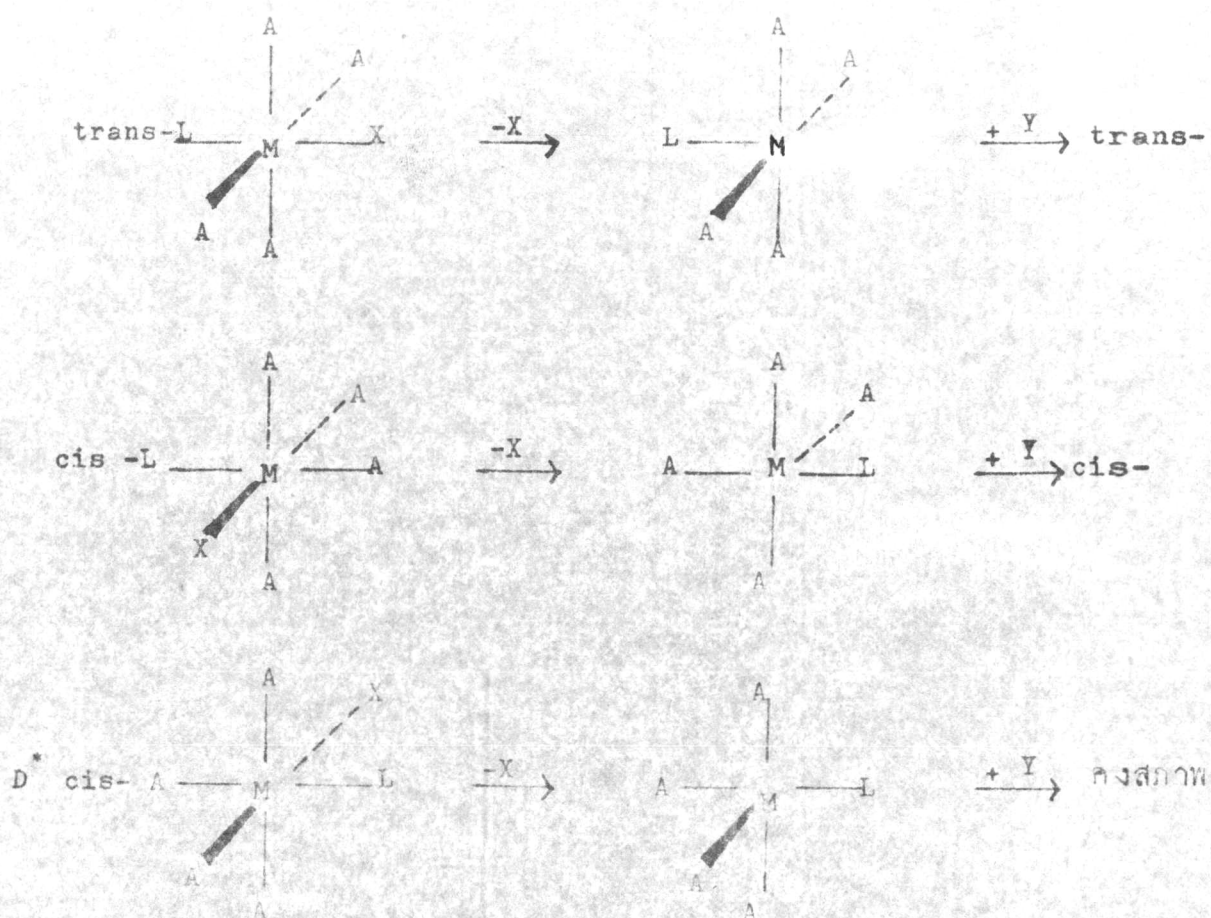
สารประกอบเริ่มต้นแบบไอโซเมอร์ซิสค่าเป็นกลไก S_N1 เกิดสารประกอบมัชยันตร์แบบปิรามิดฐานห้าเหลี่ยมสองรูปประกบกัน โดยสาร เข้าแทนที่เข้าค่านตรงข้ามกับลิแกนด์ถูกแทนที่ผลิตภัณฑ์ที่มีอัตราส่วนของไอโซเมอร์ซิสต่อทรานส์เป็น 3:1 ถ้าสารประกอบเริ่มต้นสามารถบิกระนาบของแสงขนานได้ ผลิตภัณฑ์จะไม่บิกระนาบของแสงขนานเนื่องจากเกิดไอโซเมอร์ทรานส์ และไอโซเมอร์ผสมแบบราซีมิกของไอโซเมอร์ซิส

ค. ผลิตภัณฑ์มีอันยรูปแตกต่างจากสารเริ่มต้น เมื่อสารเริ่มต้นเป็นไอโซเมอร์ทรานส์ค่าเป็นกลไก S_N2 เกิดสารประกอบมัชยันตร์แบบปิรามิดฐานห้าเหลี่ยมสองรูปประกบกัน โดยสาร เข้าแทนที่เข้าค่านตรงข้ามลิแกนด์ถูกแทนที่ ผลิตภัณฑ์เป็นไอโซเมอร์ซิสซึ่งอาจบิกระนาบของแสงขนานได้ขบวนการนี้แสดงในรูปที่ 1.10

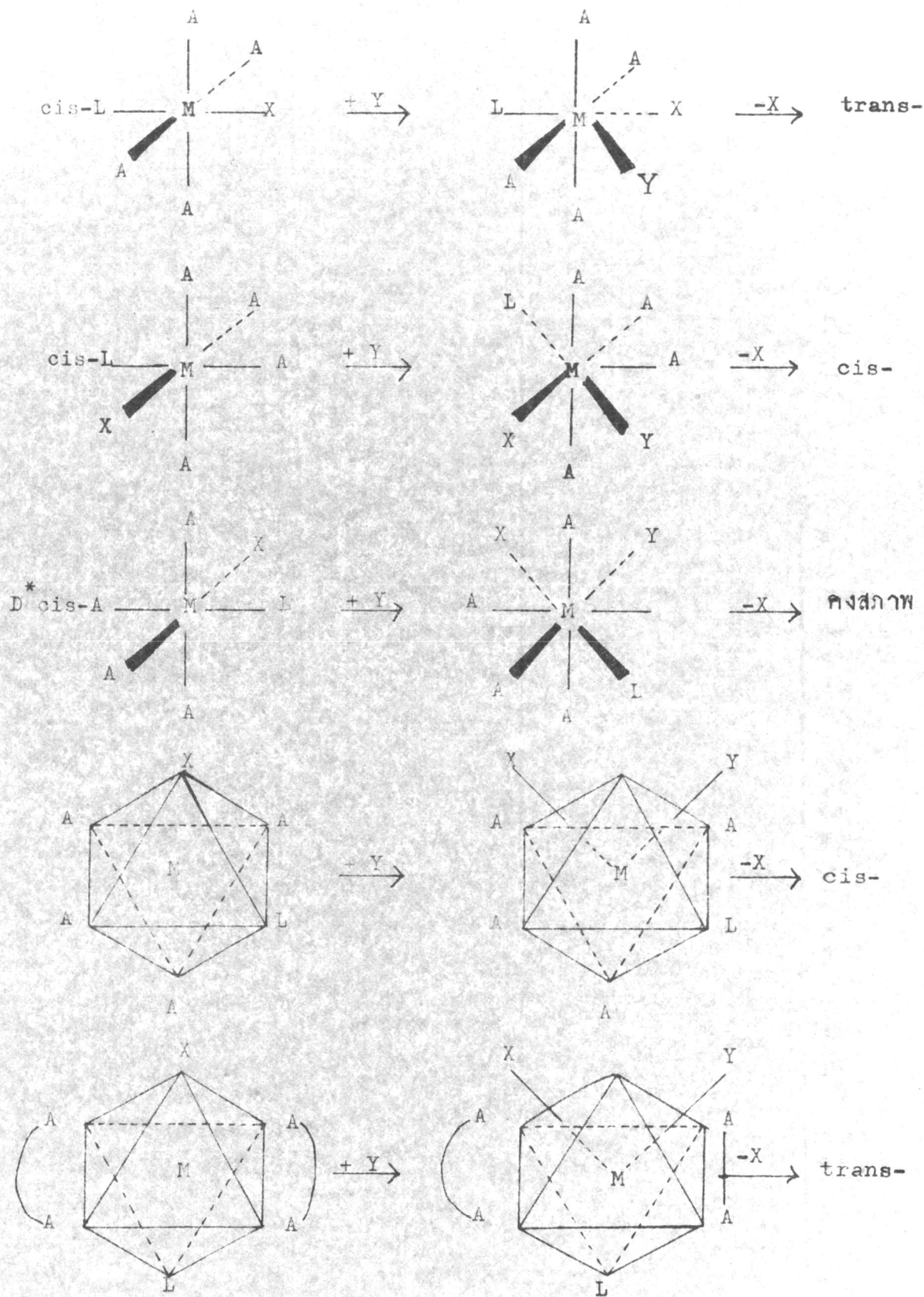


รูปที่ 1.10 แสดงการจกัอะตอมในโมเลกุลที่เปลี่ยนตามกลไก S_N2 เกิดสารประกอบมัชยันตร์แบบปิรามิดฐานห้าเหลี่ยมสองรูปประกบกัน

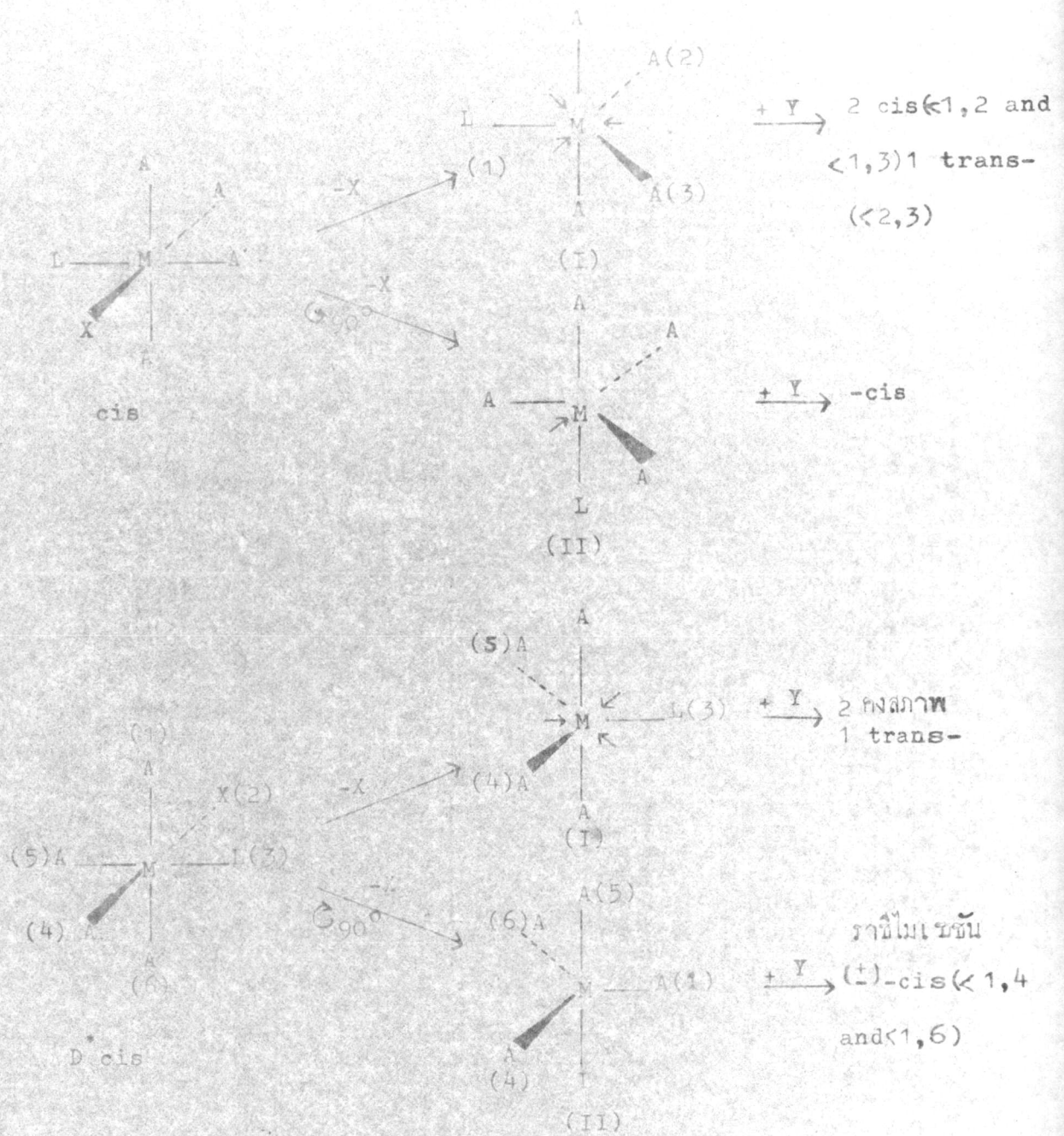
การเปรียบเทียบข้อมูลจากการวิเคราะห์ไอโซเมอร์ของผลิตภัณฑ์กับข้อมูลทางทฤษฎีที่กล่าวมาแล้ว นำไปถึงการพิจารณากลไกของปฏิกิริยาได้ แต่ในบางกรณีเช่น ข้อ ก. ข้อมูลจากการวิเคราะห์ไอโซเมอร์ของผลิตภัณฑ์ไม่เพียงพอที่จะบอกกลไกแน่นอนของปฏิกิริยาได้



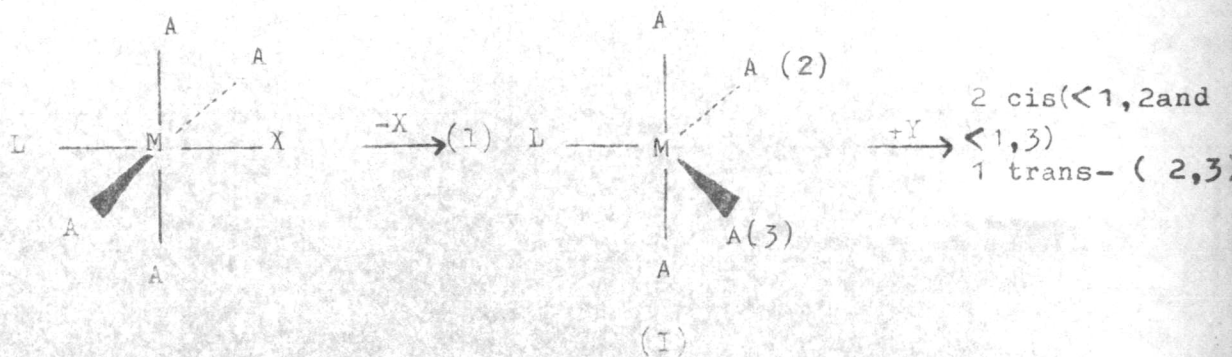
รูปที่ 1.5 แสดงการจําอะตอมในโมเลกุลที่เปลี่ยนตามกลไก S_N^1
 ซึ่งเกิดผลจากระบบที่มีศูนย์กลางที่มีวงวนสี่เหลี่ยม



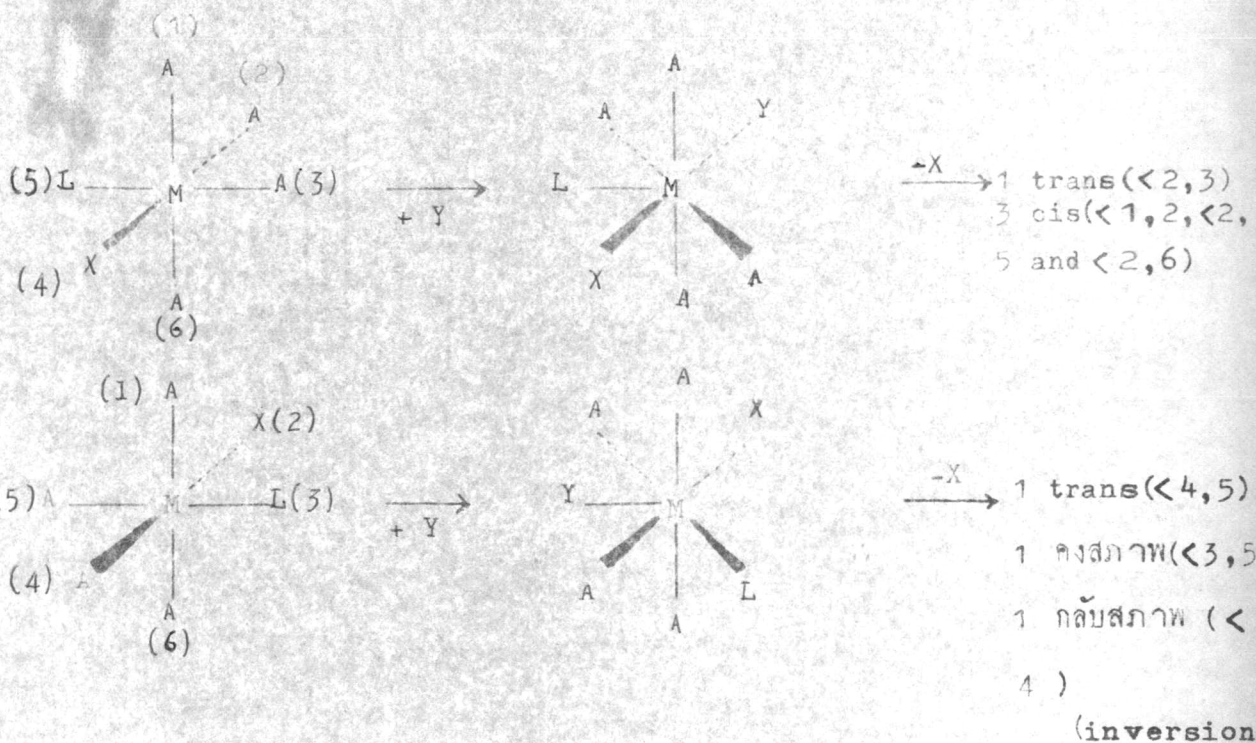
รูปที่ 1.6 แสดงการจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาในโมเลกุลที่เปลี่ยนตามกลไก S_N2 ซึ่งเกิดสารประกอบ
 มัธยันตร์ แบบปิรามิดฐานห้าเหลี่ยมสองรูปประกบกันและแบบรูปกลม โดยสาร
 เข้าแทนที่เข้าทางด้านบนประชิดกับลิแกนด์ที่ถูกแทนที่



รูปที่ 1.7 แสดงการจู่โจมของนิวคลีโอไฟล์ในโมเลกุลที่เปลี่ยนตามกลไก S_N1 เกิดสารประกอบเมซียันตร์แบบปรัมมีควรรูปสามเหลี่ยมสองรูปประกอบกัน



รูปที่ 1.8 แสดงการเกิดอันตรกิริยาการจับคู่ของหน่วยในโมเลกุลตามกลไก S_N1 ซึ่งเกิดจากระดับขั้นที่หนึ่งกับแบบปฏิกิริยาสามเหลี่ยมสองรูป ประทับกัน



รูปที่ 1.9 แสดงการจับคู่ของหน่วยในโมเลกุลที่เปลี่ยนตามกลไก S_N2 เกิดสารประกอบที่มีรูปทรงปิรามิดตรงหน้าเหลี่ยมสองรูปประทับกัน โดยสารเหล่านี้ควมตรงข้ามกับผลิตภัณฑ์ถูกแทนที่

1.3 การสำรวจการวิจัยอื่นที่เกี่ยวข้อง

ใน ค.ศ. 1920 Hevesy (8) เป็นคนแรกที่เริ่มทำการทดลองเกี่ยวกับปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอโซโทปโดยใช้ Pb^{212} พบว่ามีการแลกเปลี่ยนอะตอมของเลดในสารละลาย เลดในเตรดและเลดคลอไรด์ เนื่องจากในขณะนั้นการสังเคราะห์ไอโซโทปกัมมันตรังสี และการสร้างเครื่องนับกัมมันตภาพรังสีมีประสิทธิภาพต่ำ การทดลองเกี่ยวกับปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอโซโทปจึงมีน้อย นับแต่ ค.ศ. 1945 เป็นต้นมาได้มีวิวัฒนาการด้านการผลิตไอโซโทปกัมมันตรังสี และเครื่องมือให้ได้มาตรฐานและมีประสิทธิภาพสูง ปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอโซโทปและปฏิกิริยาการแทนที่ได้รับความสนใจ และมีผู้ศึกษากว้างขวางมากยิ่งขึ้น ในระหว่าง ค.ศ. 1960 ถึง 1972 จากการสำรวจพบว่าการวิจัยเกี่ยวกับปฏิกิริยาทั้งสอง เท่าที่ปรากฏเป็นส่วนมากได้แก่ปฏิกิริยาในสารประกอบของโลหะโคบอลต์ โครเมียม โรเดียมและอิริเดียม

จากการศึกษาอัตราการเกิดไฮโดรลิซิสของสารประกอบ $[Cr(en)_2Cl_2]^+$ เมื่อคลอไรด์อยู่ตรงข้ามหรือประชิดกัน และ $[Cr(H_2O)_5Cl]^{2+}$ ปรากฏว่าปฏิกิริยาค่าเนินกลไกแบบ S_N1 โดยที่ Macdonald และ Garner (14) ศึกษาปฏิกิริยาของอออนแรกในสารละลายที่เป็นกรด ส่วน Jayne King และ Baltisberger (15-16) ศึกษาอออนหลังในสารละลายที่เป็นด่างและตัวทำละลายผสมน้ำ-เมทานอล

สำหรับสารประกอบของโคบอลต์นั้นได้รับความสนใจ และมีผู้ศึกษาอย่างกว้างขวางที่สุด จากการสำรวจพบว่าสารประกอบ $[Co(en)_2ClL]^+$ นั้น Tobe และ Chan et.al. (17-23) ศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงลิแกนด์ (L) ต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสสรุปได้ว่าถ้า L เป็นแอมโมเนียหรือไนไตรต์ กลไกเป็น S_N2 แต่กลไกเป็น S_N1 ถ้า L เป็นอะไซด์ คลอไรด์ หรือไฮโอไซยาเนต ถ้าปฏิกิริยาเกิดในสารละลายที่เป็นด่าง กลไกมักเป็น S_N1 C.B. โดยไม่ขึ้นกับชนิดของ L แต่ในสารละลายที่เป็นด่างนี้ ถ้า L เป็นอะนีนีน Chan (24) พบว่ากลไกของปฏิกิริยาเป็น S_N1 แบบผ่านการจับคู่ระหว่างอออนที่มีประจุต่างกัน (S_N1 I.P.) กลไกแบบนี้พบในปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสและปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน เมื่อ L เป็นคลอไรด์เช่นกัน โดย Burgess และ Price (25) ทดลองปฏิกิริยาแรกในโคออกเซน รวมทั้งตัวทำละลายผสมเมทานอล-เอทานอล อะซีโตน-กรดอะซิติก และเทอร์เทียรีบิวทิลอัลกอฮอล์-น้ำ ส่วนปฏิกิริยาหลังศึกษาโดย Tobe และ Watt (26) ในสารละลายแอนไฮดริสโคเมทิลซัลเฟอร์มามีคและ

โคเมทิลอะเซตามิค ในขณะที่เดียวกัน Tobe และ Watt (27) ยังพบว่าถ้าตัวทำละลายมีส่วนเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาแล้ว กลไกของปฏิกิริยาการแทนที่ของคลอไรด์ด้วยตัวทำละลาย และปฏิกิริยาไอโซเมโรเซชันในสารละลายแอนไฮดรัสโคเมทิลซัลฟอกไซค์ เป็นแบบ S_N1 ซึ่งเป็นกลไกแบบที่ Bosnich และ Tobe (28) พบในกรณีที่คลอไรด์ในตัวทำละลายเมทธานอลเข้าแทนที่ลิแกนด์ L (CH_3O^-) โดยให้เหตุผลว่าตัวทำละลายเมทธานอลช่วยส่งเสริมให้ลิแกนด์หลุดจากขอบเขตของการประสาน ปฏิกิริยาการแทนที่ลิแกนด์ด้วยตัวทำละลาย อาจแสดงกลไกเป็น S_N1 I.P. ซึ่ง Chan (29) และ Burgess กับ Price (25) ทดลองพบจากการใช้สารประกอบคลอโรแอมมีน $[Co(NH_3)_5 Cl]^{2+}$ ในสารละลายที่เป็นค่างรวมทั้งการใช้ตัวทำละลายผสมเมทธานอล-เอทานอล อะซีโตน-กรดอะซิติก เทอร์เพนิลวาทิลอัลกอฮอล์-น้ำ ถ้ามี Hg (II) อยู่ในสารละลายของขบวนการนี้ Hg (II) จะกระตุ้นปฏิกิริยานี้เป็นอย่างดี คือ กลไกดังกล่าวอาจเกิดกับปฏิกิริยาอะเนชันโดยคลอไรด์ซึ่ง Burnett (30) ทดลองกับ $[Co(NH_3)_5 H_2O]^{3+}$ นอกจากนี้มีผู้สนใจใช้สารประกอบโพลีเดนเทตแอมมีนคอมเพล็กซ์ $[Co(en)_2 NO_2 Cl]^+$ ในการศึกษากลไกของปฏิกิริยาที่แตกต่างกันเป็นต้นว่า ปฏิกิริยาการแทนที่และปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอโซโทป สำหรับในกรณีแรกในการแทนที่คลอไรด์ด้วยไอออนไฮโอโซยานาต (31 - 33) กลไกเกิดแบบ S_N1 แต่ปรากฏเป็น S_N1 C.B. ถ้าสารเข้าแทนที่เป็นไอออนไนไตรต์ และสารละลายเป็นค่าง (34) นอกจากนี้ Asperger et.al. (31 - 33) ได้ทดลองใช้ไอออนไฮโอโซยานาต ซึ่งปรากฏเป็นกลไก S_N2 และมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วกว่าสี่เท่าถ้าใช้สารประกอบไอโซเมอร์ซิส แต่ถ้าเปลี่ยนตัวทำละลายเป็นเมทธานอลหรือเอทานอลกลับปรากฏเป็นกลไก S_N1 ไอออนคลอไรด์แสดงปรากฏการณ์เหมือนไอออนไฮโอโซยานาตทุกประการ เพียงแต่ลักษณะของปฏิกิริยาเท่านั้นที่แตกต่างไปคือ ว่าเป็นปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอโซโทป ส่วนปฏิกิริยาไฮโครลิซิสในสารละลายกรดฟอริกแสดงกลไก S_N2 เนื่องจากน้ำมีบทบาทเกี่ยวข้องกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาค้วย ปฏิกิริยาอะเนชันโดยคลอไรด์ โบรไมด์ ไนไตรต์ และไฮโอโซยานาตของสารประเภทดังกล่าว เช่น $[Co(en)_2 NO_2 (H_2O)]^{2+}$ Langford และ Johnson (35) พบว่าปฏิกิริยาเกิดโดยกลไก S_N1 ถ้าน้ำอยู่ตรงข้ามไอออนไนไตรต์ในสารละลายผสมน้ำ-เตตระเมทิลลิธัลไฟน แต่ Hugh และ Tobe (36) พบว่าในสารละลายผสมของตัวทำละลายอื่น เช่น เมทธานอล เอทานอล ไดออกเซน ปฏิกิริยาเกิดโดยกลไก S_N1 I.P. ปฏิกิริยา



ที่ถือว่าเป็นปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอโซโทป เช่น การแลกเปลี่ยนไอโซโทปอัมโมเนียในสารละลาย
กับสารประกอบ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ และ $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ นั้น Llewellyn et.al.
(37) พบว่าเกิดช้ามากหรือไม่เกิดเลย

การศึกษาจลนศาสตร์ของสารประกอบโรเดียมและอิริเดียมมีน้อยไม่กว้างขวาง และได้รับความสนใจเมื่อไม่นานมานี้ จากการสำรวจพบว่าส่วนมากเป็นการทดลองโดยใช้สารประกอบพวกฮาโลแอมมีนคอมเพล็กซ์ Johnson และ Basolo (38) ศึกษาอิทธิพลของสภาวะแวดล้อมต่อปฏิกิริยาของสารประกอบพวกคลอโรแอมมีนโรเดียม (III) อัตราการเกิดปฏิกิริยาของสารนี้ ไม่ขึ้นกับประจุของสารประกอบและชนิดของสารเข้าแทนที่ โดยเฉพาะอย่างยิ่งอัตราการเกิดไฮโดรลิซิสไม่ขึ้นกับค่า pH ของสารละลาย ส่วนมากปฏิกิริยาเกิดแบบคงสภาพให้ผลิตภัณฑ์มีไอโซเมอร์เหมือนเดิม ปฏิกิริยาของสารประกอบฮาโลแอมมีนโรเดียม (III) และฮาโลแอมมีนอิริเดียม (III) คอมเพล็กซ์ส่วนใหญ่ เกิดโดยกลไกแบบเกิดการแยกสลายซึ่งอาจเป็น $\text{S}_{\text{N}}1$ $\text{S}_{\text{N}}1\text{C.B.}$ หรือ $\text{S}_{\text{N}}1\text{I.P.}$ ตามแต่ชนิด ลักษณะและคุณสมบัติของปฏิกิริยาและสารที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาที่พบว่า เป็นกลไก $\text{S}_{\text{N}}1$ มีทั้งปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส ปฏิกิริยาการแทนที่ และปฏิกิริยาอะเนชัน ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสในสารละลายที่เป็นค่าง (39-40) ได้แก่ปฏิกิริยาของสารประกอบทรานส์- $[\text{Rh}(\text{en})_2(\text{OH})\text{I}]^+$ และ $[\text{Rh}(\text{HN}_3)_5\text{X}]^{2+}$ เมื่อ X เป็นฮาโลเจน อัตราการเกิดปฏิกิริยาของสารเพิ่มตามอนุกรมคลอไรด์ < โบรไมด์ < ไอโอดีน นอกจากนี้ Venediktov และ Belyaev (40) ยังพบว่า Hg (II) และ Ag (I) เป็นตัวกระตุ้นให้ X หลุดจากขอบเขตของการประสานได้ดี ปฏิกิริยาที่เกิดแบบ $\text{S}_{\text{N}}1$ อีกอย่างหนึ่งคือ ปฏิกิริยาการแทนที่โดย Bott et.al. (42) ทดลองปฏิกิริยาการแทนที่ X ในสารประกอบทรานส์- $[\text{Rh}(\text{en})_2\text{LX}]^+$ เมื่อ L และ X เป็นฮาโลเจน อัตราการเกิดปฏิกิริยาไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของสารเข้าแทนที่ แต่เพิ่มตามอนุกรมของ X คือ คลอไรด์ < โบรไมด์ < ไอโอดีน สำหรับปฏิกิริยาอะเนชันนั้น Poe et.al (43) ทดลองโดยใช้สารประกอบ $[\text{Rh}(\text{en})_2\text{L}(\text{OH}_2)]^{2+}$ เมื่อ L เป็นไฮดรอกไซด์และอัมโมเนียพบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นตามอนุกรมของ L ดังนี้ ไฮดรอกไซด์ \approx อัมโมเนีย \approx คลอไรด์ แต่เร็วกว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบ $[\text{Rh}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ มาก ปฏิกิริยาอะเนชันที่พบว่าเป็นกลไก $\text{S}_{\text{N}}1$ C.B. (44) คือปฏิกิริยาของสารประกอบ $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ส่วนปฏิกิริยาที่พบว่าเป็นกลไก $\text{S}_{\text{N}}1$ I.P. นั้นเริ่มจากปฏิกิริยาอะเนชัน

ของสารประกอบ $[M(NH_3)_5(OH_2)]^{3+}$ เมื่อ M คือโรเดียมหรืออิริเดียม ซึ่งทดลอง โดย Shaw et.al. (45) และ Borghi et.al. (46) พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบอิริเดียมเร็วกว่าโรเดียม นอกจากนี้ Shaw et.al. (45) ยังพบว่าการจับคู่ของอ็อกซิเจนมีบทบาทมากขึ้น ถ้าเปลี่ยนลิแกนด์จากแอมมีนไปเป็นเอทิลีนไดแอมมีนเช่นในสารประกอบ $[Rh(en)_2(OH_2)_2]^{3+}$ และ $[Rh(en)_2(OH_2)Br]^{2+}$ จากผลงานของ Schmidt et.al. (47-48) และ Gardner et.al. (49-50) เห็นได้ว่าปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอโซโทปในสารประกอบฮาโลแอมมีนคอมเพล็กซ์ของโรเดียมและอิริเดียม $[MA_5X]^{2+}$ $[M(AA)_2X_2]^+$ และ $[M(AA)_2X_2]^+$ ซึ่งทดลองในสารละลายของน้ำ หรือสารละลายที่เป็นกรดของตัวทำละลายอื่น เช่น เมทานอล น้ำ-ไดออกเซน น้ำ-เอทานอล ฯลฯ หรือทดลองเมื่อสารประกอบอยู่ในสถานะของแข็งก็ตาม เกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสก่อนปฏิกิริยาการแทนที่น้ำด้วยสารเข้าแทนที่โดยกลไก $S_N1I.P.$ ทั้งสิ้น ปฏิกิริยาสุดท้ายที่สำรวจพบว่าเกิดโดยกลไก S_N1 คือปฏิกิริยาการแทนที่โดยคลอไรด์ โบรมไคด์ และไนไตรต์ (51) ในสารประกอบทรานส์- $[Ir(en)_2Cl_2]^+$ ในสารละลายของน้ำ น้ำ-ไดออกเซน และน้ำ-เอทานอล

1.4 วัตถุประสงค์ ขอบเขต และประโยชน์ของการวิจัย

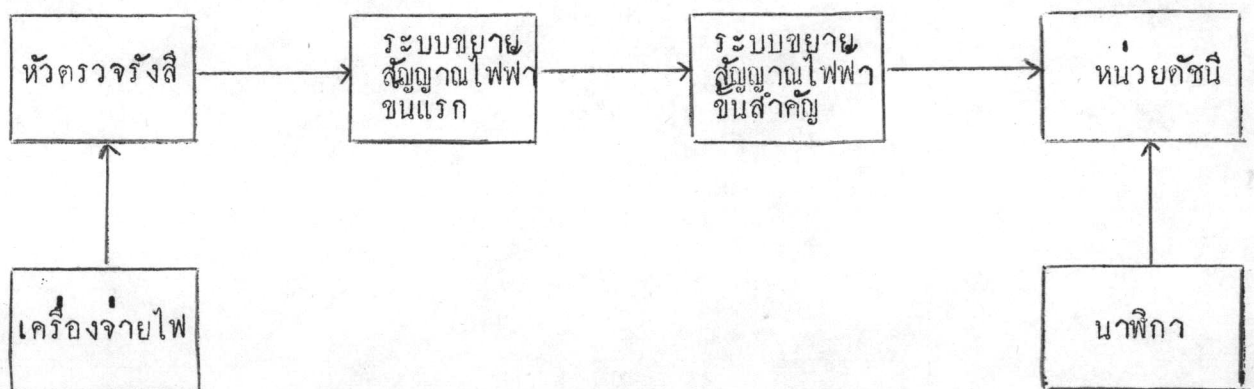
การวิจัยนี้เป็นการศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอโซโทปของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน ซึ่งมีโครงสร้างเป็นลูกเหลี่ยมแปดหน้า โดยใช้เทคนิคทางไอโซโทปแกมมารังสี ศึกษาผลของความเข้มข้นของอ็อกซิเจนคลอไรด์ ต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนอ็อกซิเจนคลอไรด์ ระหว่างกรดไฮโดรคลอริก กับทรานส์-ไดคลอโรบิสเอทิลีนไดแอมมีนโรเดียม (III) คลอไรด์ ในสารละลายของน้ำที่อุณหภูมิแตกต่างกัน อาศัยพื้นฐานความรู้ทางอนินทรีย์เคมี ผลจากการวิจัยที่ทำ และข้อมูลจากการวิจัยปฏิกิริยาของสารประกอบที่คล้ายคลึงกัน สามารถทำนายกลไกของปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอโซโทปที่สนใจได้ การวิจัยนั้นนอกจากจะเพิ่มพูนความรู้และแพร่ขยายการศึกษาจลนศาสตร์ของสารประกอบพวกโรเดียมแล้ว ยังนำไปถึงความเข้าใจกลไกของปฏิกิริยาการแทนที่ของสารประกอบโคออร์ดิเนชันที่มีโครงสร้างแบบลูกเหลี่ยมแปดหน้าอีกด้วย

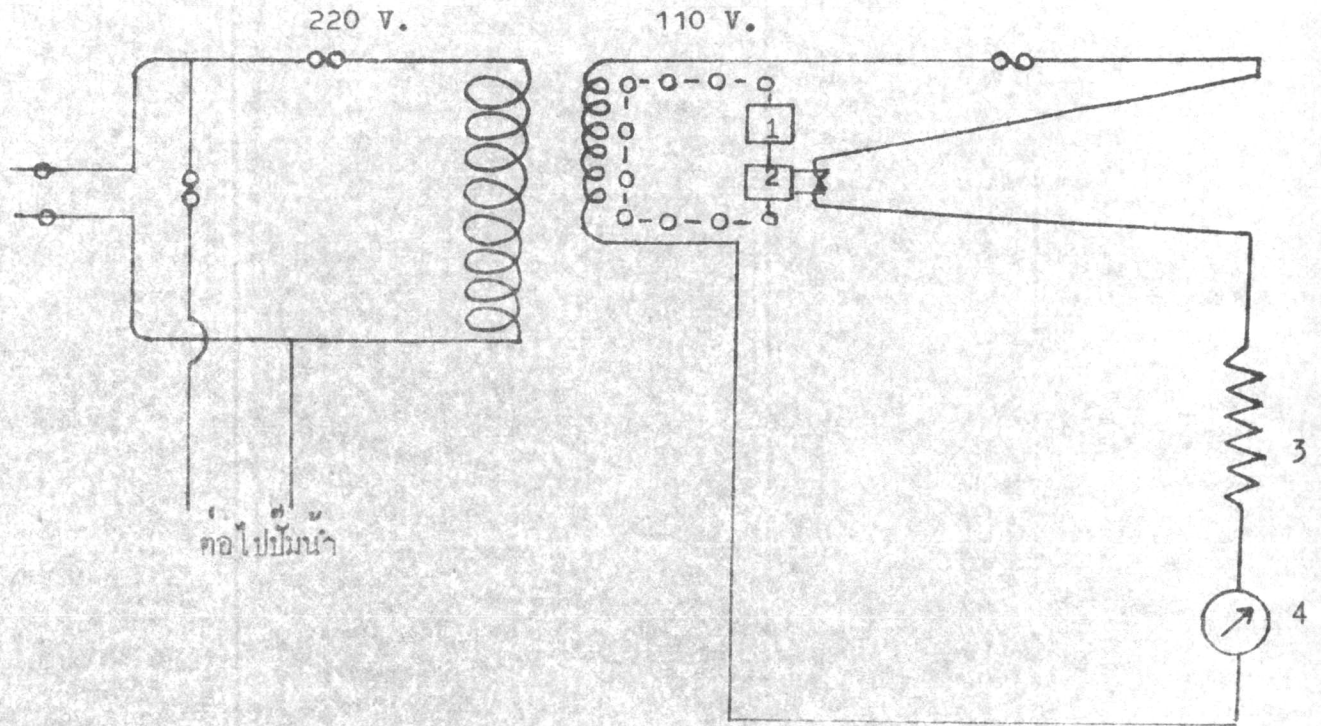
1.5 แผนการวิจัย

การวิจัยเกี่ยวกับปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอโซโทปในสารละลายน้ำระหว่างคลอรีน-36 กับคลอรีน-35 ในสารประกอบทรานส์-โคคลอโรบิสเอทิลีนไดอะมีนโรเดียม (III) คลอไรด์ นั้น ต้องอาศัยความรู้พื้นฐานและหลักการทางวิชาเคมีบางประการ ซึ่งขอบรรยายเฉพาะเรื่องที่สำคัญ และจำเป็นดังต่อไปนี้

1.5.1 ระบบการควบคุมอุณหภูมิ กระทำในเครื่องควบคุมอุณหภูมิอันมีส่วนประกอบเหมือนที่ใช้ตามห้องปฏิบัติการทั่วไป สิ่งที่ใช้ควบคุมอุณหภูมิคือ เทอร์โมมิเตอร์แบบสัมผัส ซึ่งควบคุมอุณหภูมิได้ในช่วง ± 0.1 องศาเซนติเกรด ส่วนประกอบของเทอร์โมมิเตอร์ชนิดนี้แสดงไว้ตามรูปที่ 1.11 วงจรควบคุมเป็นดังรูปที่ 1.12 การต่อวงจรแบ่งออกเป็นสองตอน วงจรนอก (แสดงด้วยเส้น-) ได้แก่วงจรที่ต้องการกระแสไฟในการเพิ่มอุณหภูมิ วงจรใน (แสดงด้วยเส้น ---) เป็นวงจรซึ่งทำงานเมื่อเครื่องมือได้รับความร้อนสูงเกินอุณหภูมิที่ต้องการ การควบคุมอุณหภูมิเป็นวัฏจักรดังนี้ คือความร้อนที่นำไว้ทำให้ระดับปรอทในเทอร์โมมิเตอร์แบบสัมผัสสูงขึ้น และเมื่อไคระกัปรอทสัมผัสกับเส้นลวดที่ทำการปรับระดับไว้ตามอุณหภูมิที่ต้องการแล้ว มีผลให้ขั้วที่ชิดกันของเครื่องมือ ถ่างออกไฟฟ้าแยกห่างจากกัน ในขณะนี้วงจรในเริ่มทำงานแต่วงจรนอกเปิด ไม่มีกระแสไหลในเครื่องควบคุมอุณหภูมิทำให้อุณหภูมิลดลง คือเมื่อปรอทลดต่ำกว่าจุดสัมผัส จึงมีกระแสไฟใหม่ เป็นดังนี้เรื่อยไป สำหรับอุณหภูมิที่แท้จริงของเครื่องมือดังกล่าว ภูเก็ตจากเทอร์โมมิเตอร์ที่มีไว้ประจำเครื่อง

1.5.2 ระบบการวัดปริมาณกัมมันตรังสี (52-55) ระบบนี้ประกอบด้วยส่วนสำคัญตามแผนภาพดังนี้



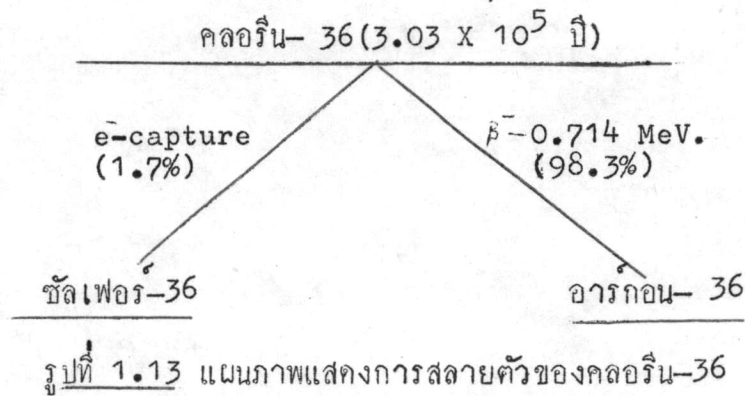


รูปที่ 1.12

วงจรของระบบการควบคุมอุณหภูมิ

1. คือ เทอร์โมมิเตอร์แบบสัมผัส
 2. คือ เครื่องมือถ่ายเทไฟฟ้า
 3. คือ เครื่องให้ความร้อน
 4. อัมมิเตอร์
- ∞ ทิวส์

1. หัวตรวจรังสี เป็นส่วนที่เมื่อได้รับกัมมันตรังสีแล้ว ให้กำเนิดสัญญาณไฟฟ้า หัวตรวจที่ใช้กันมากคือ หัวตรวจซึ่งทำงานโดยอาศัยหลักที่ว่า เมื่อก๊าซในระหว่างขั้วไฟฟ้าสองขั้วถูกยิงด้วยกัมมันตรังสีแล้ว แยกตัวเป็นอิออนบวกและอิเล็กตรอน อิออนทั้งสองวิ่งเข้าหาขั้วไฟฟ้า ทำให้เกิดสัญญาณไฟฟ้าขึ้นที่วงจรภายนอก หัวตรวจชนิดนี้เรียกว่า หัวตรวจแบบบรรจุก๊าซ แบ่งได้เป็น ไอไอในเซชันแชนเบอร์ เครื่องวัดกัมมันตรังสีแบบพรอพอร์ชันนอล และเครื่องวัดกัมมันตรังสีแบบไกเกอร์-มุลเลอร์ ในการวัดกัมมันตรังสีเบต้า เช่น รังสีของคลอรีน-36 ซึ่งมีแผนภาพการสลายตัวดังรูปที่ 1.13 นิยมใช้หัวตรวจแบบไกเกอร์-มุลเลอร์

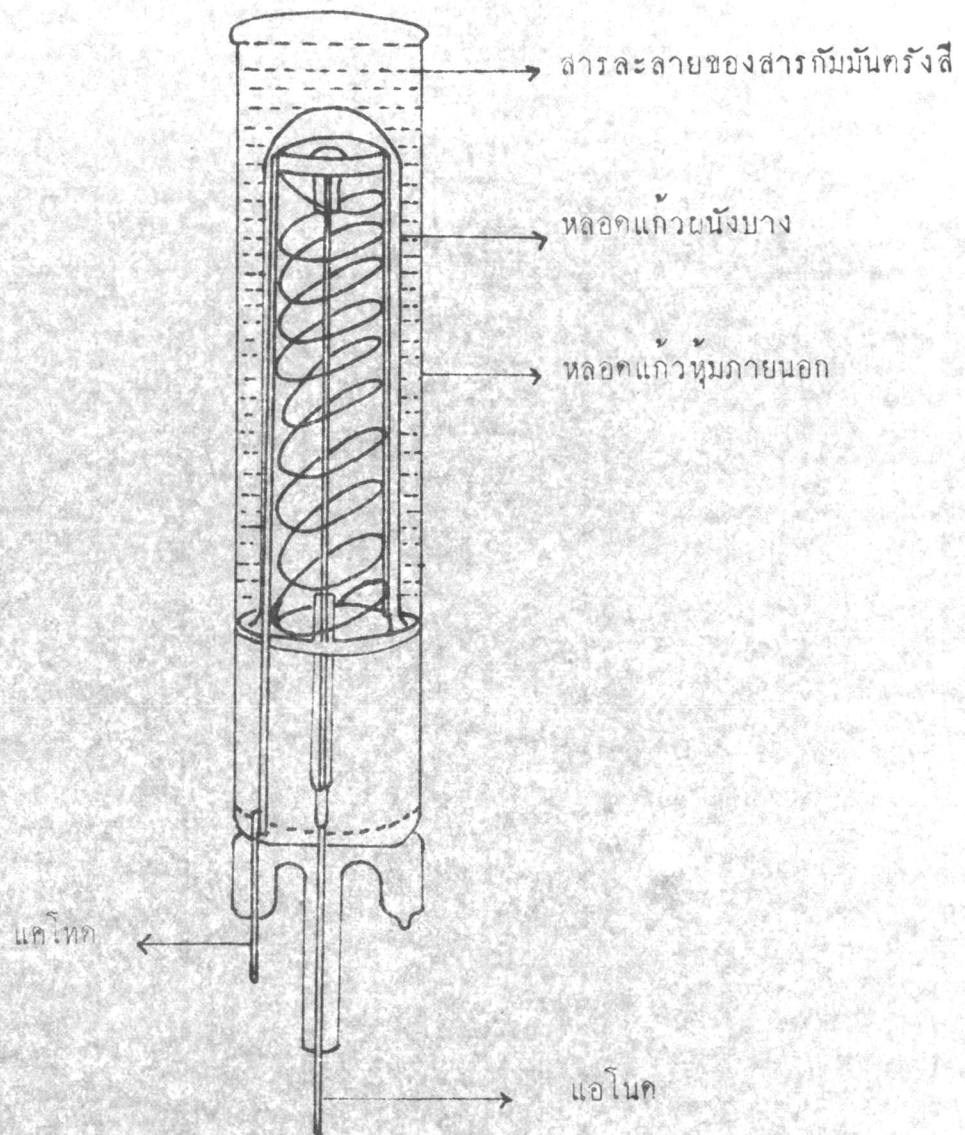


2. เครื่องจ่ายไฟ เป็นส่วนที่จ่ายกระแสไฟตรงชนิดที่มีความต่างศักย์สูง ให้แก่หัวตรวจรังสี

3. เครื่องขยายสัญญาณไฟฟ้า เป็นส่วนที่ใช้เพื่อขยายขนาดของสัญญาณไฟฟ้าจากหัวตรวจรังสี เพื่อให้หน่วยคัทนี่สามารถรายงานได้ การขยายทำงานได้สองชั้นโดยขยายสัญญาณเสียครั้งหนึ่งก่อน แล้วจึงผ่านสัญญาณไฟฟ้าไปยังระบบขยายสัญญาณสำคัญ

4. หน่วยคัทนี่ เป็นส่วนบันทึก รวบรวม และรายงานสัญญาณไฟฟ้าที่เกิดขึ้นเพื่อให้ทราบปริมาณกัมมันตรังสี โดยปรากฏเป็นจำนวนนับต่อหนึ่งหน่วยเวลา จึงต้องมีนาฬิกาออตโนมัตเพื่อประกอบในการนี้

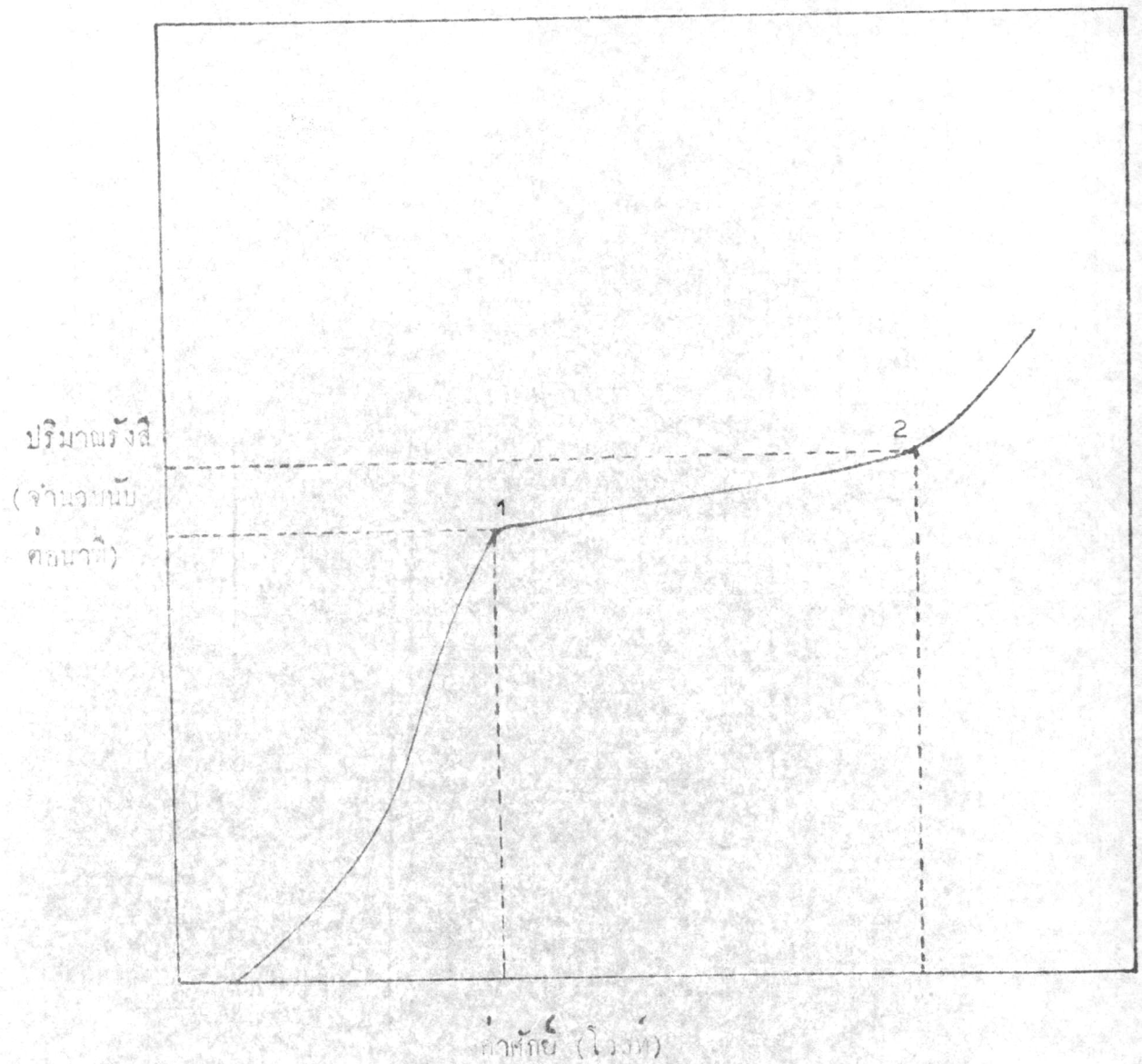
หัวตรวจรังสีแบบไกเกอร์-มุลเลอร์ มีลักษณะภายนอก รูปปร่าง และขนาดหลายชนิด แตกต่างกันไปตามความมุ่งหมายของการทดลอง ชนิดและลักษณะของสารที่ต้องการวัดกัมมันตรังสี แต่หลักการกับส่วนประกอบที่สำคัญเหมือนกับหลอดไกเกอร์-มุลเลอร์ที่ใช้วัดกัมมันตรังสีของสารละลายตามลักษณะดังรูปที่ 1.14 หลอดดังกล่าวเป็นรูปทรงกระบอกทาว์คัวยแก้วสองโบริวมกันอยู่ ภายใน



รูปที่ 1.14 แสดงส่วนประกอบของหลอดไกเกอร์-มูลเลอร์

มีขดลวดทองแดงทำหน้าที่เป็นแคโทด แอโนดซึ่งทำด้วยลวดทังสเตนอยู่เป็นแกนกลาง บรรจุก๊าซ ซึ่งส่วนใหญ่เป็นฮีเดียมหรืออาร์กอน ปลายข้างหนึ่งของกระบอกแก้วมีแผ่นไมกาหรือไมลาร์ซึ่งบางมากปิด ป้องกันไม่ให้ก๊าซออกแต่ยอมให้แก๊สมันตรังสีผ่านเข้าไปได้ ขณะที่ไอออนบวกและอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นเคลื่อนที่ไปยังขั้วไฟฟ้านั้น ถ้ามีพลังงานสูงพอ เมื่อชนกับก๊าซโมเลกุลอื่นแล้ว อาจทำให้ก๊าซนั้นแตกตัวได้อีก เป็นผลให้แก๊สมันตรังสีที่วัดได้มากกว่าความเป็นจริง แต่แก้ไขได้โดยเติมสารเคมีบางชนิดเพื่อลดพลังงานของอิเล็กตรอนเหล่านั้น วิธีการนี้เรียกว่า การหน่วงเหนี่ยวการแตกตัวเป็นไอออนชั้นทุติยะ สารที่เติมอาจเป็นสารอินทรีย์เช่น บิวเทน อีลกอฮอล์ หรือเป็นพวกฮาโลเจน ส่วนมากใช้พวกฮาโลเจนเพราะทำให้หลอดมีอายุใช้งานยาว คุณลักษณะเฉพาะประจำหลอดอีกอย่างหนึ่งคือระยะเวลาที่เครื่องมือไม่ทำงานนับ เกิดขึ้นเนื่องจากอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปแอโนดได้เร็วกว่าไอออนบวกเคลื่อนที่ไปแคโทด เวลาที่ไอออนบวกใช้ในการเคลื่อนไปขั้วลบมีค่าประมาณ 100 ถึง 500×10^{-6} วินาที ในขณะที่ถึงมีแก๊สมันตรังสีแต่หลอดสร้างสัญญาณไฟฟ้าไม่ได้ ปริมาณแก๊สมันตรังสีที่วัดได้น้อยกว่าความเป็นจริง การนำค่าแก๊สมันตรังสีที่วัดได้ไปใช้ในการคำนวณนอกเหนือจากการลบรังสีจากสิ่งแวดล้อมแล้ว ต้องแก้ไขความผิดพลาดเนื่องจากเหตุนี้ด้วย โดยประมาณว่าถ้ากำหนดให้เวลาเฉลี่ยที่หลอดไม่ทำงานนับเป็น 300×10^{-6} วินาทีแล้ว ปริมาณรังสีที่ถูกต้องให้คิดเพิ่มจากปริมาณที่วัดได้จริงอีกร้อยละ 0.5 ต่อปริมาณรังสี 1000 ครั้ง ต่อนาที ความปกติการแก้ไขความผิดพลาดดังกล่าวสามารถดูได้จากตาราง ซึ่งทำการเปรียบเทียบไว้เรียบร้อยแล้ว

การนำหลอดไกเกอร์-มุลเลอร์ไปใช้งานนั้น ต้องใช้ในค่าศักย์ที่เหมาะสม เพื่อให้มีประสิทธิภาพดี ค่าศักย์ที่เหมาะสมสำหรับแต่ละหลอด หาได้จากกราฟระหว่างปริมาณแก๊สมันตรังสีที่วัดได้กับความต่างศักย์ระหว่างขั้วของเครื่องมือ ตัวอย่างของกราฟแสดงไว้ดังรูปที่ 1.15 ค่าศักย์ที่ต้องการ เลือกได้จากบริเวณที่ราบของกราฟ โดยแบ่งที่ราบออกเป็นสองส่วน เลือกค่าความต่างศักย์ตรงจุดที่มีความชันน้อยที่สุดของส่วนที่หนึ่ง ในงานที่ไม่ต้องการความแน่นอนมาก อาจใช้ค่าศักย์ที่เหมาะสมจากสมมุติฐานของเครื่องมือได้ หลอดไกเกอร์-มุลเลอร์ที่ดีควรมีค่าความชันสัมพัทธ์ของที่ราบไม่เกินร้อยละ 5 ต่อ 100 โวลต์ ค่านี้คือร้อยละของปริมาณแก๊สมันตรังสีที่เปลี่ยนไปจากปริมาณแก๊สมันตรังสีที่ขีดจำกัด (threshold) ต่อการเปลี่ยนค่าศักย์ 1 โวลต์หรือ 100 โวลต์ จากรูปที่ 1.15 เขียนค่านี้ได้เป็น



รูปที่ 1.15 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณรังสีกับค่าศักย์ของเครื่องมือ
 จุด 1 คือขีด จำกัด (threshold)
 ช่วง 1,2 คือ บริเวณราบ (Plateau)

$$\begin{aligned} \text{ความชื้นสัมพัทธ์ของที่ราบ} &= \frac{100(R_2 - R_1)/R_1}{V_2 - V_1} && \text{ร้อยละต่อโวลท์} \\ &= \frac{100(R_2 - R_1)/R_1}{V_2 - V_1} \times 100 && \text{ร้อยละต่อร้อยโวลท์} \end{aligned}$$

เมื่อ R_1 และ R_2 คือปริมาณกัมมันตรังสีที่ค่าศักย์ V_1 และ V_2 ตามลำดับ

1.5.3 กระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน (56-59) คือปรากฏการณ์แลกเปลี่ยนไอออนที่มีประจุชนิดเดียวกัน ระหว่างสารละลายกับของแข็ง ของแข็งในที่นี้หมายถึงสารแลกเปลี่ยนไอออนเป็นสารสังเคราะห์ประเภทโพลีเมอร์เรียกว่าเรซิน ส่วนใหญ่เป็นผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาแบบรวมโมเดกุลของสไตรีน ($\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}_2$) และไควนอลีนเบนซีน ($\text{H}_2\text{C}=\text{HC}-\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}_2$) ภายในโครงสร้างแบบร่างแหสามมิติของเรซินประกอบด้วยกลุ่มแสดงลักษณะเฉพาะของสาร (functional group) ซึ่งเป็นส่วนทำหน้าที่แลกเปลี่ยนไอออน ดังนั้นจึงแบ่งประเภทเรซินได้ตามคุณสมบัติและลักษณะของกลุ่มแสดงลักษณะเฉพาะของสาร เป็น

1. เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวก ส่วนที่ทำหน้าที่แลกเปลี่ยนไอออนประเภทนี้มีกรดเป็นองค์ประกอบ ซึ่งมีได้ทั้งกรดแก่ เช่น $-\text{SO}_3\text{H}^+$ และ กรดอ่อน เช่น $-\text{COOH}^-$
2. เรซินแลกเปลี่ยนไอออนลบ ส่วนที่ทำหน้าที่แลกเปลี่ยนไอออนของเรซินชนิดนี้มีคุณสมบัติเป็นด่าง ส่วนใหญ่เป็นพวกอะมีน ถ้าเป็นเทอร์เทอริอะมีน เช่น $-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ จัดว่าเป็นด่างแก่ ส่วนด่างอ่อนเป็นเซกนคาริอะมีน

คุณสมบัติประจำตัวที่สำคัญของเรซินมีดังนี้

1. ขนาดของเรซิน เรซินโดยทั่วไปควรมีขนาดตั้งแต่ 400 เมช (mesh) เทียบเท่าประมาณ 40 ไมครอนถึง 16 เมช (1.2 มิลลิเมตร)
2. องศาของการเชื่อมโยง เป็นคุณสมบัติที่ขึ้นอยู่กับปริมาณของไควนอลีนเบนซีนที่ใช้ในการสังเคราะห์เรซิน ค่าดังกล่าวเพิ่มตามปริมาณของไควนอลีนเบนซีน เรซินโดยทั่วไปมีค่านี้ร้อยละ 6 ถึง 8
3. ความจุของเรซิน คือปริมาณของไอออนแลกเปลี่ยนต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนักหรือปริมาตรของเรซิน เช่น มิลลิวลิสมมูลย์ต่อกรัมของเรซิน

ในการวิจัยใช้เรซินแอมเบอร์ไลต์ ไอ.อาร์.เอ. 400 ซึ่งเป็นเรซินแลกเปลี่ยนไอออนลบแบบค่างแก่ ประกอบด้วยโพลิสไตรีนเชื่อมโยงกับร้อยละ 3 ถึง 5 ของไควนินเบนซีน กลุ่มแสดงลักษณะเฉพาะคือ $-N(CH_3)_3Cl$ เรซินดังกล่าวมีลักษณะเป็นรูปทรงกลมขนาด 20-50 ไมครอน มีความจุ 2.6 มิลลิสมมูลย์ต่อกรัม หรือ 1.2 มิลลิสมมูลย์ต่อมิลลิลิตร คงคุณสมบัติได้จนถึงอุณหภูมิ $170^{\circ}F$. pH ระหว่าง 0-12 กระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนส่วนใหญ่เป็นแบบคอลัมน์ ทั้งนี้เพื่อความสะดวก เหมาะสมและทำให้การแลกเปลี่ยนมีประสิทธิภาพสูง นิยมใช้หลอดแก้วเตรียมคอลัมน์ของเรซิน หลอดแก้วที่ใช้ควรมีขนาด 1×10 ถึง 20 หน่วยความยาว ขนาดของเรซินที่ใช้ควรมีน้อยกว่าหนึ่งในสิบของเส้นผ่าศูนย์กลางของคอลัมน์ และความจุของเรซินทั้งหมดต้องมากกว่าปริมาณของไอออนที่ต้องการแลกเปลี่ยนอย่างน้อยห้าเท่า

เมื่อทราบหลักการที่สำคัญพอสังเขปแล้ว ดำเนินการวิจัยตามแผนที่วางตามลำดับดังนี้

1. เตรียมสารเคมีได้แก่ ทรานส์-โคคลอโรบิสเอทิลีนไดแอมมีนโรเดียม (III) คลอไรด์ โดยเตรียมในรูปของเกลือไนเตรตก่อน แล้วใช้เทคนิคทางการแลกเปลี่ยนไอออนเปลี่ยนให้เป็นเกลือคลอไรด์

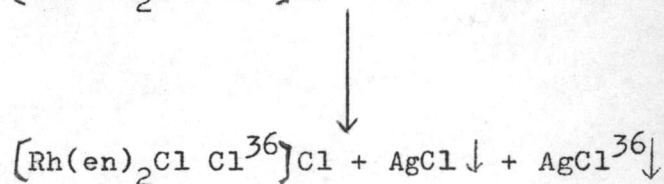
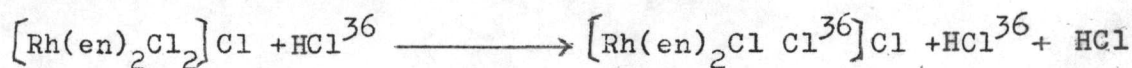
2. วิเคราะห์สารประกอบที่ได้จากการเตรียม

3. จัดตั้งเครื่องมือสำหรับควบคุมอุณหภูมิ

4. หาค่าศักย์ที่เหมาะสมสำหรับใช้งานในเครื่องวัดกัมมันตรังสี

5. หาความเข้มข้นที่แน่นอนของกรกไฮโดรคลอริกที่ใช้

6. ศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาโดยใช้เทคนิคทางไอโซโทปกัมมันตรังสี ติดตามปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนเฉพาะส่วนที่ปรากฏในขอบเขตของการประสาน หลังจากแยกคลอไรด์ที่อยู่นอกขอบเขตของการประสานโดยเปลี่ยนเป็นตะกอนซิลเวอร์คลอไรด์



7. วิเคราะห์ข้อมูลที่ได้จากการวิจัย



ประมวลศัพท์เทคนิค

ศัพท์ภาษาอังกฤษ

ภาษาไทย

Absolute temperature

อุณหภูมิในหน่วยสมบูรณ์

Acid hydrolysis

การไฮโดรลิซิสในสารละลายที่เป็นกรด

Activated complex

สารประกอบเชิงกระตุ้น

Activation energy

พลังงานกระตุ้น

Activity

ปริมาณกัมมันตรังสี

Addition reaction

ปฏิกิริยาแบบรวม

Ammeter

อัมมิเตอร์

Anation reaction

ปฏิกิริยาอะเนชัน

Anion-exchanged resin

เรซินแลกเปลี่ยนอออนลบ

Anode

อะโนด

Aquation isomers

ไอโซเมอร์จำนวนน้ำในขอบเขตของการประสาน

Aquation reaction

ปฏิกิริยาอะควชัน

Assignment

ข้อกำหนด

Back-ground activity

ปริมาณกัมมันตรังสีจากสิ่งแวดล้อม

Base hydrolysis

การไฮโดรลิซิสในสารละลายที่เป็นด่าง

Bath heater

เครื่องให้ความร้อน

Bidentate ligand

ลิแกนด์ประเภทไบเดนเตต

Bimolecular reaction

ปฏิกิริยาแบบสองโมเลกุล

Bombard

ยิง

Catalyst

สารกระตุ้น

Cathode

แคโทด

ศัพท์ภาษาอังกฤษภาษาไทย

Cation-exchanged resin	เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวก
Capacity	ความจุของเรซิน
Central metal (atom)	โลหะ (อะตอม) แก่นกลาง
Chemical kinetics	จลนศาสตร์
Cis attack	เข้าทางค้ำประชิด
Collision theory	ทฤษฎีการชน
Complex ion	ไอออนเชิงซ้อน
Condensation reaction	ปฏิกิริยาการรวมแบบควบแน่น
Conical flask	ขวดรูปกรวย
Conjugate base	คอนจูเกตเบส
Contact thermometer	เทอร์โมมิเตอร์แบบสัมผัส
Co-ordinate	ประสาน
Co-ordinated ligand	ลิแกนด์ตัวประสาน
Co-ordination compound	สารประกอบโคออร์ดิเนชัน
Co-ordination isomer	ไอโซเมอร์เนื่องจากการประสาน
Co-ordination number	โคออร์ดิเนชันนัมเบอร์
Co-ordination sphere	ขอบเขตของการประสาน
Counter	เครื่องวัดปริมาณกัมมันตรังสี
Count per minute	จำนวนนับต่อนาที
Counting system	ระบบการวัดปริมาณกัมมันตรังสี
Cross linked	เชื่อมโยง
Dead time	ระยะเวลาที่เครื่องมือไม่ทำการนับ
Decay scheme	แผนภาพแสดงการสลายตัวของสาร
Degree of cross-linking	องศาของการเชื่อมโยง
Detector	ตัวตรวจรังสี

ศัพท์ภาษาอังกฤษภาษาไทย

Determination of the operating
potential of the Geiger-Muller
Counter

การหาค่าศักย์ที่เหมาะสมสำหรับใช้งานในเครื่อง
วัดกัมมันตรังสีแบบไกเกอร์-มุลเลอร์

Dielectric constant

ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก

Differential rate law

กฎของอัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบดิฟเฟอเรนเชียล

Dissociation mechanisms

กลไกแบบเกิดการแยกสลาย

Electrophilic substitution reaction

ปฏิกิริยาการแทนที่แบบชอบอิเล็กตรอน

Elementary step

ปฏิกิริยาย่อย

Eluting agent

สารทำหน้าที่ชะล้าง

Equilibrium

สภาวะสมดุล

Ethylenediamine (en)

เอทิลีนไดอะมีน

Factor

แฟกเตอร์

Functional group

กลุ่มแสดงลักษณะเฉพาะของสาร

Gas constant

ค่าคงที่ของก๊าซ

Gas-filled detector

หัวตรวจรังสีแบบบรรจุก๊าซ

Geometrical isomers

ไอโซเมอร์เรขาคณิต

Geiger-Muller counter

เครื่องวัดปริมาณกัมมันตรังสีแบบไกเกอร์-มุลเลอร์

Geiger-Muller tube

หลอดไกเกอร์-มุลเลอร์

Ground state energy

พลังงานระดับปกติ

Half life

ครึ่งอายุ

Halogen

ฮาโลเจน

Heterogeneous reaction

ปฏิกิริยาประเภทเนื้อผสม



ศัพท์ภาษาอังกฤษ

Homogeneous reaction
 High-voltage supply

 Indicator
 Infra-red analysis
 Instrumental analysis
 Intercept
 Integrate rate law
 Intermediate
 Ion exchange
 Ion exchanger
 Ion exchange chromatography
 Ionization isomers
 Ion pair constant
 Ion pair formation
 Isotope effect
 Isotopic exchange reaction

 Law of Mass Action
 Ligand
 Limiting concentration
 Linkage isomers
 Lone-pair of electron

 Main supply
 Mechanisms

ศัพท์ภาษาไทย

ปฏิกิริยาประเภทเนื้อเดียวกัน
 เครื่องจ่ายไฟที่ให้ต่างศักย์สูง

 คัทซี
 การวิเคราะห์ควยรังสีอินฟราเรด
 วิธีวิเคราะห์โดยใช้เครื่องมือสำเร็จรูปโดยเฉพาะ
 ค่าจุดตัดบนแกนตั้ง
 กฎของอัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบอินทีเกรต
 สารประกอบมีัยันตร์
 กระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน
 สารแลกเปลี่ยนไอออน
 เครื่องมือการแลกเปลี่ยนไอออนแบบโครมาโตกราฟฟี
 ไอโซเมอร์การสลายเป็นไอออน
 ค่าคงที่ของการจับคู่ระหว่างไอออน
 การเกิดการจับคู่ระหว่างไอออน
 อิทธิพลของไอโซโทป
 ปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอโซโทป

 กฎของแมสแอคชัน
 ลิแกนด์
 ความเข้มข้นจำกัด
 ไอโซเมอร์พันธะระหว่างลิแกนด์กับโลหะแก่นกลาง
 อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว

 เครื่องจ่ายไฟหลัก
 กลไก

ศัพท์ภาษาอังกฤษศัพท์ภาษาไทย

Mica	ไมกา
Micro-analysis	จุลวิเคราะห์
Milliequivalent	มิลลีสัมมูลย์
Molecular vibration	การสั่นภายในโมเลกุล
Mylar	ไมดาร์
Octahedron	ลูกเหลี่ยมแปดหน้า
Operational voltage	ค่าศักย์ที่เหมาะสมสำหรับใช้งาน
Optical isomers	ไอโซเมอร์บีคระนาบแสงขนาน
Order of reaction	เกณฑ์ของปฏิกิริยา
Oxidation number	ออกซิเดชันนัมเบอร์
Oxidation-Reduction reaction	ปฏิกิริยารีดอกซ์
Particle size	ขนาดของเม็ดเรซิน
Pentagonal bipyramid	ปิรามิดฐานห้าเหลี่ยมสองรูปประกบกัน
Phase	วิภาค
Plateau	บริเวณที่ราบของกราฟ
Polydentate ammine complex	โพลีเดนเตตแอมมินคอมเพล็กซ์
Polydentate ligand	โพลีเดนเตตลิแกนด์
Polymer	โพลีเมอร์
Polymerization	โพลีเมอไรเซชัน
Preamplifier	เครื่องขยายสัญญาณไฟฟ้าขั้นแรก
Probability	โอกาสที่น่าจะเป็นไปได้
Product	ผลิตภัณฑ์
Proportional counter	เครื่องวัดกัมมันตรังสีแบบพรอพพอร์ชัน

ศัพท์ภาษาอังกฤษศัพท์ภาษาไทย

Protonation and Deprotonation reaction	ปฏิกิริยาการรับและให้โปรตอน
Pseudo first order reaction	ปฏิกิริยาเกณฑ์ที่หนึ่งเทียม
Pulse	สัญญาณไฟฟ้า
Quenching agent	สารทำหน้าทีลกดพลัง
Racemic	ราซีมิก
Racemization	ปฏิกิริยาราซีไมเซชัน
Radioactivity	กัมมันตภาพรังสี
Radiometric titration	การวิเคราะห์หาปริมาณสารโดยใช้เทคนิคทางกัมมันตรังสี
Rapid combustion method	วิธีการสันดาปอย่างรวดเร็ว
Rate determining step	ปฏิกิริยาขั้นวักอัตราเร็ว
Rate law (rate expression)	กฎของอัตราการเกิดปฏิกิริยา
Rate of reaction	อัตราการเกิดปฏิกิริยา
Reactant	สารเข้าทำปฏิกิริยา
Reflux	การกลั่นด้วยวิธีควบคุมปริมาตร
Relative plateau slope	ความชันสัมพัทธ์ของทีราบ
Relay (normally close)	เครื่องมือถ่ายทอดไฟฟ้าอันมีขั้วสองขั้วและกัน ขณะที่เครื่องมือไม่ทำงาน
Resin	เรซิน
Retention	ปฏิกิริยาคงสภาพ
Scaler and Registor unit	หน่วยคัทซี
Separating funnel	กรวยแยก
Slope	ความชัน

ศัพท์ภาษาอังกฤษศัพท์ภาษาไทย

Solvation shell	ชั้นของตัวทำละลาย
Solvent	ตัวทำละลาย
Solvent intervention	การแทรกแซงของตัวทำละลาย
Specific activity	ปริมาณกัมมันตรังสีจำเพาะ
Specific rate constant	ค่าคงที่เฉพาะของอัตราการเกิดปฏิกิริยา
Square planar	รูประนาบสี่เหลี่ยม
Square pyramid	ปิรามิดฐานสี่เหลี่ยม
Stable	เสถียรภาพ
Substitution nucleophilic bimolecular	ปฏิกิริยาการแทนที่แบบชอบนิวเคลียสสองโมเลกุล
Substitution nucleophilic unimolecular	ปฏิกิริยาการแทนที่แบบชอบนิวเคลียสหนึ่งโมเลกุล
Substitution reaction	ปฏิกิริยาการแทนที่
Symmetry	สมมาตร
Tetrahedron	ลูกเหลี่ยมสี่หน้า
Thermostat bath	เครื่องควบคุมอุณหภูมิ
Threshold	ขีดจำกัด
Time to complete definite fraction of the reaction method	วิธีการหาเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาตามการเปลี่ยนแปลง ค่าความเข้มข้นที่กำหนด
Trans-attack	เข้าทางคานตรงข้าม
Transition metal	โลหะทรานสิชัน
Transition state	ภาวะขณะเกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงาน
Transition theory	ทฤษฎีการเสริมพลังงาน
Trigonal bipyramid	ปิรามิดฐานสามเหลี่ยมสองรูปประกบกัน
Volumetric analysis	การวิเคราะห์โดยปริมาตร
Volumetric flask	ขวดวัดปริมาตร
Wedge structure	โครงสร้างแบบรูปด้าม