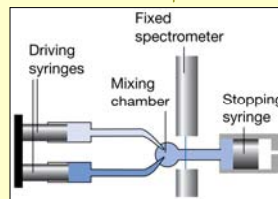


קצב ריאקציות כימיות

כימיה פיסיקלית 2004 - 69167



ד"ר דני סורת

Tel: 02-6586948

e-Mail: porath@chem.ch.huji.ac.il

Rm: Los Angeles 031

Course book: "Physical Chemistry" - P. Atkins & J. de Paula (7th ed)

Course site: http://chem.ch.huji.ac.il/~porath/Physical_Chemistry/

http://chem.ch.huji.ac.il/~porath/Physical_Chemistry/

1

דני סורת - כימיה פיסיקלית 2004 - 69167

סילבוס קורס

1. תרמודינמיקה

א-תכונות המזים

ב- החוק הראשון של התרמודינמיקה: מושגים ומנאנזים

ג- החוק השני והשלישי: מושגים ומנאנזים

ד- דיאגראמת פנות

ה- שיווי משקל כימי

2. קינטיקה

א- מולקולות בתנועה

ב- קצב ריאקציות כימיות

ג- קינטיקה של ריאקציות מורכבות

2

דני סורת - כימיה פיסיקלית 2004 - 69167

שעור מס' 14 – קצב ריאקציות כימיות

קריאה מלווה מומלצת: Atkins 862-893

1. קינטיקה כימית ניסיונית

א- שיטות ניסיוניות

ב- קצב ריאקציות

ג- חוקי קצב אינטגרליים

ד- ריאקציות בקרבת שיווי משקל

ה- התלות בטמפרטורה של קצב ריאקציות

2. הסבר חוקי הקצב

א- ריאקציות אלמנטריות

ב- ריאקציות אלמנטריות עוקבות

ג- ריאקציות חד-מולקולריות

3

דני סורת - כימיה פיסיקלית 2004 - 69167

ריאקציות כימיות

- ◆ הסטוכיומטריה של הריאקציה
- ◆ ריאקציות משניות
- ◆ ריכוז המגיבים והתוצרים בציר הזמן
- ◆ תלות הקצב הטמפרטורה ומחיר זרימה
- ◆ הטכניקות המשמשות למעקב אחר הריכוזים בריאקציה
- ◆ תלויות המרכיבים המצורפים וקצב הריאקציה

4

דני פורת - בינה פסיכולית 2004 - 69167

מעקב אחר התקדמות הריאקציה ע"י שינוי הלחץ

- ◆ כאשר אחד ממרכיבי הריאקציה הוא גז אזי לציתים ניתן לעקוב אחר התקדמות הריאקציה צ"י מעקב אחר שינוי הלחץ (פנסח קבוצ)

◆ דוגמה:



- ◆ נניח לחץ התחלתי p_0
- ◆ כל מול של N_2O_5 הוסק ל-5/2 מול מולקולות גז
- ◆ נניח שהלחץ α ממולקולות N_2O_5 מתפרק אזי:

	N_2O_5	NO_2	O_2	Total
כמות	$n(1-\alpha)$	$2\alpha n$	$\frac{1}{2}\alpha n$	$n(1+3/2\alpha)$

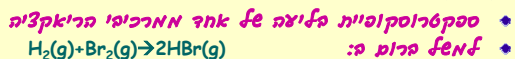
- ◆ כאשר $\alpha=0$ הלחץ הוא p_0 וכאשר הריאקציה מסתיימת, $5/2p_0$

5

דני פורת - בינה פסיכולית 2004 - 69167

מעקב אחר התקדמות הריאקציה בשיטות אחרות

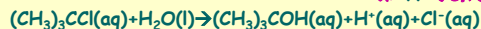
- ◆ ניתן לעקוב אחר התקדמות הריאקציה בשיטות נוספות: בליעה אופטית:



◆ מוליכות:

- ◆ כאשר מספר היונים בתמיסה משתנה במהלך הריאקציה ניתן למדוד את המוליכות

◆ למשל H^+ פ:



◆ pH:

- ◆ כאשר יש שינוי ריכוז הפרוטונים ניתן אחר שינוי ה-pH

◆ שיטות נוספות:

- ◆ סקטרוסקופית בליעה, מסות, כרומטוגרפיה, NMR, EPR

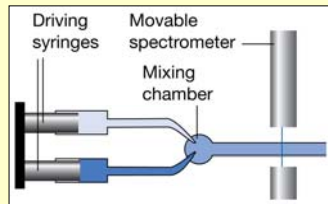
6

דני פורת - בינה פסיכולית 2004 - 69167

יישום ניסיוני של המעקב

◆ אנליזה בזמן אמת – טכניקת הזרימה (flow method):

- הרבה מאצבת נמדד תוך כדי התקדמות הריאקציה
- המדידות מוזנקות ללא צרוב וזרימה דרך צינור מוצא תוך כדי התקדמות הריאקציה (דוגל כמות מדידות וזרימה מהירה)
- התקדמות הריאקציה נפתחת ציי פיזוע ספקטרוסקופיה סמחוקים שונים לאורך הצינור (קול לזמנים שונים לאחר תחילת הריאקציה)



7

דני פורת - בינה פסיקלית 2004 - 69167

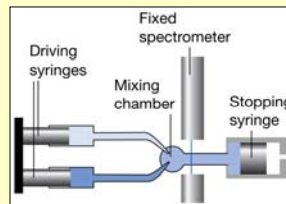
יישום ניסיוני של המעקב

◆ אנליזה בזמן אמת – טכניקת עצירת הזרימה (stopped flow):

- צרוב מהיר של המדידות מתא קטן, עצירת הפזקה
- התקדמות הריאקציה נפתחת ציי פיזוע ספקטרוסקופיה בזמנים שונים – סדר של מיליוניות עד שניות

◆ פולסוליס (flash photolysis):

- איתחול ומצקס ריאקציה פזצנת לזמנים מהירים (10^{-12} - 10^{-15} sec)



8

דני פורת - בינה פסיקלית 2004 - 69167

יישום ניסיוני של המעקב

◆ שיבוק כימי (chemical quench flow method):

- המדידות מוזנקות ללא צרוב כמו קודם אולם הריאקציה מסוככת ציי מים נוסף פלפים שונים של התקדמות התצורה לאורך הצינור
- התקדמות הריאקציה נפתחת פנוחיות ללא לחץ זמן פשוט שאינן פהכח ספקטרוסקופיות
- השיטה מתאימה לריאקציות איטיות

◆ שיבוק על ידי הקפאה (freeze quench method):

- הריאקציה מסוככת תוך מיליוניות על ידי קירור מהיר

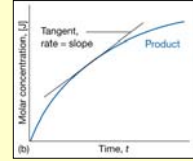
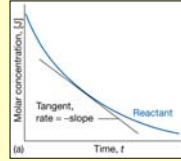
9

דני פורת - בינה פסיקלית 2004 - 69167

קצבי ריאקציות

- ◆ הקצב של ריאקציות תלוי בהרכב ובטמפרטורה
- ◆ פריאקציה $A+2B \rightarrow 3C+D$ יכולה מרכיב J הוא: [J]
- ◆ קצב הצריכה של מים R על מנת נתון הוא: $-d[R]/dt$
- ◆ קצב היצירה של תוצר P על מנת נתון הוא: $d[P]/dt$

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt}$$



10

דני פורת - כימיה פיסיקלית 2004 - 69167

קצבי ריאקציות

- ◆ ריבוי הקצבים הקשורים פריאקציה נמשך צייו הגדרת קצב פריאקציה, v , כקצב השינוי של מידת הפריאקציה ξ

$$v = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_j} \frac{dn_j}{dt}$$

- ◆ פריאקציה הומוגנית (פלזה יחידה) נחלק בנפח ונקבל:

$$v = \frac{1}{\nu_j} \frac{d[J]}{dt}$$

- ◆ פריאקציה הטרוגנית (שתי פזות ומצפה) נחלק בצפיפות

$$v = \frac{1}{\nu_j} \frac{d\sigma_j}{dt}$$

פני השטח ונקבל:

11

דני פורת - כימיה פיסיקלית 2004 - 69167

דוגמא

- ◆ קצב היצירה של NO פריאקציה $2NOBr(g) \rightarrow 2NO(g) + Br_2(g)$ הוא: 0.16 mmol/Lsec

$$v_{NO} = +2 \quad \rightarrow \quad v = 0.08 \frac{\text{mmol}}{\text{L sec}}$$

$$v_{NOBr} = -2 \quad \rightarrow \quad \frac{d[NOBr]}{dt} = -0.16 \frac{\text{mmol}}{\text{L sec}}$$

- ◆ קצב הצריכה של NOBr נתון הוא: 0.16 mmol/Lsec

12

דני פורת - כימיה פיסיקלית 2004 - 69167

חוקי קצב וקבועי קצב

❖ לציתים קצב הריאקציה יחסי לריכוזי המגיבים החלקה כזושה:

$$v = k [A]^a [B]^b$$

❖ k הוא קבוצ הקצב של הריאקציה

❖ k אינו תלוי בריכוזים אך תלוי בטמפרטורה

❖ חוק הקצב הוא משוואה המסבאת את קצב הריאקציה במזמן נתון כפונקציה של ריכוזי כל המרכיבים המופיעים

משוואה הכימית של הריאקציה: $v=f([A],[B],...)$

❖ צבור ריאקציה הומוגנית פאז ניתן להשתמש בלחצים

החלקיים הקשורים לריכוזים המולריים: $p_j=RT[A]$

חוקי קצב וקבועי קצב

❖ חוק הקצב של ריאקציה נקבצ באופן ניסיוני ופדר"כ לא ניתן לקבא אותו מהמשוואה הכימית של הריאקציה

❖ לדוגמא, לריאקציה הפשוטה: $H_2(g)+Br_2(g)\rightarrow 2HBr(g)$ יש חוק קצב מורכב:

$$v = \frac{k [H_2] [Br_2]^{3/2}}{[Br_2] + k' [HBr]}$$

❖ החוק יכול להיות מקרי או קשור במנגנון הריאקציה

❖ חוק קצב הריאקציה מאפשר, כאשר הוא וקבוצי הקצב ידועים, לחזות את קצב הריאקציה על בסיס המרכיבים

ואת הרכב התערובת הפלעים שונים של הריאקציה

❖ ולציתים טט את מנגנון הריאקציה

חוקי קצב וקבועי קצב

❖ לציתים קצב הריאקציה יחסי לריכוזי המגיבים החלקה כזושה:

$$v = k [A]^a [B]^b$$

❖ החלקה אלה מוצאה הריכוז נקראת סדר הריאקציה של אותו מרכיב

❖ סדר הריאקציה יכול להיות מספר לא שלם: $v=k[A]^x[B]^y$

❖ הסדר הכולל של הריאקציה הוא סכום סדרי הריאקציה של המרכיבים השונים

❖ חלק מהריאקציות ההטרוגניות הן מסדר אסט ואינן

תלויות בריכוזי המגיבים: $v=k$

❖ יש ריאקציות שאין להן סדר כולל מוגדר

קביעת חוק הקצב

- ❖ לציתים ניתן למצוא את חוק הקצב צ"י "פידוד" מרכיב מסוים
- ❖ "פידוד" זה נעשה צ"י כק שכל שאר המרכיבים הם מצודץ גדול וריכוזם קירוב קבוצ מהחזק הריאקציה
- ❖ ניתן למדוד את קצב שינוי הריכוז של כל מרכיב "מבודד" הנפרד הדרכ לו
- ❖ פידוד זה מופיע לחוק קצב "פסאודו סדר ראשון":

$$v = k' [A] \quad k' = k [B]_0$$

שיטת הקצבים ההתחלתיים

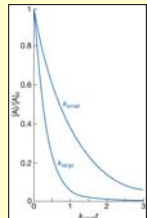
- ❖ שיטה זו מאפשרת למצוא, כפיילופ עם השיטה הקודמת את הפרמטרים הרצויים
- ❖ הקצב נמדד בתחילת הריאקציה עבור מספר ריכוזים שונים
- ❖ נניח שהקצב עבור A מבודד הוא: $v = k[A]^a$ אזי:

$$\log(v_0) = \log(k) + \log[A]_0^a$$

- ❖ שרטוט הקצבים עבור ריכוזים שונים יכיל אחד ממרכיבי הריאקציה יאפשר לחזץ את k ו-a

חוקי קצב אינטגרליים

- ❖ חוקי הקצב של ריאקציות מסדר ראשון ניתנות לחישוב צ"י פתרון משוואות מהצורה:



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

- ❖ פתרון הוא אחת הצורות (השקולות):

$$\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -kt \quad [A] = [A]_0 e^{-kt}$$

- ❖ אם $\ln([A]/[A]_0)$ משרטט כנגד t אזי, עבור ריאקציה מסדר ראשון, נקבל ישר שסיבוצו -k (דציבה אקספוננציאלית)

הוכחה

◆ נשנה צורת המשוואה:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad \Rightarrow \quad \frac{d[A]}{[A]} = -k dt$$

◆ פתרונן הוא מאחת הצורות (הסקולרות):

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt \quad \Rightarrow \quad \ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -kt$$

$$\int \frac{dx}{x} = \ln x$$

דוגמה

◆ נסתכל בשיווי המשקל החלקי באזומתאן ב- 600 K:



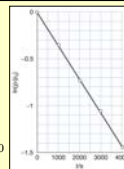
t [sec]	0	1000	2000	3000	4000
p [10 ⁻² torr]	8.20	5.72	3.99	2.78	1.94

➤ טבלת הנתונים החלקיים יחסיים אריכוניים ואכן:

t [sec]	0	1000	2000	3000	4000
Ln(p/p ₀)	0	-0.360	-0.720	-1.082	-1.441

➤ משוואת התוצאות נקבל:

$$k = 3.6 \times 10^{-4} \text{ 1/sec}$$



מחצית החיים וקבועי זמן

◆ זמן מחצית החיים של ריאקציה מסדר ראשון, t_{1/2}, הוא הזמן שבו [A] יורד למחצית מצרכו המקורי:

$$kt_{1/2} = \ln\left(\frac{1/2[A]_0}{[A]_0}\right) = -\ln 1/2 = \ln 2 \approx 0.7 \quad \Rightarrow \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \approx \frac{0.7}{k}$$

◆ כלומר ריאקציה מסדר ראשון זמן מחצית החיים בלתי תלוי פריכוני המקורי אלא רק בקצב k

◆ קבוע הזמן, τ, הוא הזמן שבו הריכוז יורד ל-1/e מצרכו המקורי:

$$k\tau = -\ln\left(\frac{[A]_0/e}{[A]_0}\right) = -\ln 1/e = 1 \quad \Rightarrow \quad \tau = \frac{1}{k}$$

ריאקציות מסדר שני

חוקי הקצב של ריאקציות מסדר שני ניתנות לחישוב ציור פתרון משוואת מהירות:

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

פתרון הוא מאחת הצורות (הסקולות):

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + kt[A]_0}$$

רואים שאת ריאקציה מסדר שני נרשט את $1/[A]$ כנגד t אני נקבל ישר שסופו k , בעוד שהביטוי השני מאפשר לקבל את $[A]$ ככל זמן לאחר תחילת הריאקציה

דני פורת - כימיה פיזיקלית 2004 - 69167

הוכחה

נשנה צורת המשוואה:

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

→

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -kdt$$

פתרון הוא מאחת הצורות (הסקולות):

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \int_0^t dt$$

→

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

$$\int \frac{dx}{x^2} = -\frac{1}{x}$$

דני פורת - כימיה פיזיקלית 2004 - 69167

מחצית החיים

זמן מחצית החיים של ריאקציה מסדר שני, $t_{1/2}$, הוא הזמן שבו $[A]$ יורד למחצית ערכו המקורי (הצבה $t=t_{1/2}$):

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

כלומר ריאקציה מסדר שני זמן מחצית החיים תלוי גם בהיכוז המקורי ובעקב k

כאשר ההיכוז נמוך, זמן מחצית החיים ארוך (לכן קשה "להיפטר" ממספר חומרים עצמי נקט סיבתית)

דני פורת - כימיה פיזיקלית 2004 - 69167

ריאקציה נוספת מסדר שני

ריאקציה נוספת מסדר שני, היא זו שהיא מסדר ראשון עבור שני מגיבים:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B]$$

כדי למצוא את הפרמטרים יש לדעת את הקשר הסטויכיומטרי בין $[A]$ ל- $[B]$

לדוגמה כאשר: $A+B \rightarrow P$ והריכוזים ההתחלתיים הם $[A]_0$ ו- $[B]_0$ אזי:

$$\ln \left(\frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0} \right) = ([B]_0 - [A]_0)kt$$

פתרונות לסדרים נוספים בספר...

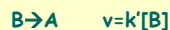
ריאקציות בקרבת שיווי משקל

עד כה הניחנו את הריאקציות ההסוכות אולם בקרבת שיווי משקל ריכוז התוצרים גדל ויש לקחת את כוון הריאקציה ההסוק בחשבון

סדר"כ ריאקציות מתרחשות רחוק משיווי משקל

ריאקציות בקרבת שיווי משקל

נבדוק את שיווי המשקל עם הזמן בקרבת שיווי משקל כאשר תהי הריאקציות מסדר ראשון:

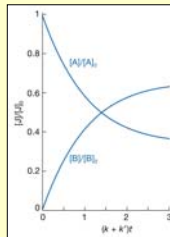


הריכוז של A מוקטן צייד הריאקציה קדימה ומגדל צייד הריאקציה ההסוכה, כך שהשיווי נטו הוא:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] + k'[B]$$

ריאקציות בקרבת שיווי משקל
 * **אם הריכוז ההתחלתי של A הוא $[A]_0$ ואין B אזי תמיד מתקיים $[A]+[B]=[A]_0$ ולכן:**

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] + k'([A]_0 - [A]) = -(k+k')[A] + k'[A]_0$$



* **הסתרון הוא:**

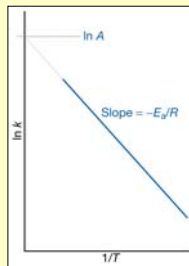
$$[A] = \frac{k'+k e^{-(k+k')t}}{k'+k} [A]_0$$

* **ק: $t \rightarrow \infty$ הריכוזים פסיים:**

$$[A]_{eq} = \frac{k'[A]_0}{k'+k} \quad [B]_{eq} = [A]_0 - [A]_{eq} = \frac{k[A]_0}{k'+k}$$

התלות בטמפרטורה של קצבי ריאקציה

* **קבוצי הקצב של רוב הריאקציות גדלים עם הטמפרטורה**
 * **צפוי ריאקציות רבות שרטוט לוגריתמי של קצב הריאקציה כנגד $1/T$ נותן התנהגות ליניארית**
 * **משוואת ארניוס:**



$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \Leftrightarrow k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

* **A - קבוצ התדירות**

* **E_a - אנרגיית האקטיבציה**

* **E_a פיו (דרך שיפוע $\ln k$) $1/T$ מראה שאנרגיית אקטיבציה מסוהה מצביעה על תלות חזקה יותר של קבוצ הקצב הטמפרטורה**

דוגמא: חישוב מקדמי ארניוס

* **קצב הפירוק של אצטאלדהיד (CH_3CHO) עם הטמפרטורה:**

T [K]	700	730	760	790	810	840	910	1000
k [L/molsec]	0.011	0.035	0.105	0.343	0.789	2.170	20.00	145.0

* **נתאים למשוואת ארניוס:**

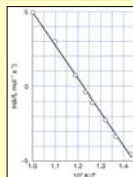
1000K/T	1.43	1.37	1.32	1.27	1.23	1.19	1.10	1.00
lnk [L/molsec]	-4.51	-3.35	-2.25	-1.07	-0.24	0.77	3.00	4.98

* **השיפוע - -2.27×10^4**

* **החיתוק - 27.7**

$$E_a = (2.27 \times 10^4 \text{ K}) \times (8.31 \text{ J/Kmol}) = 189 \text{ kJ/mol}$$

$$A = e^{27.7} \text{ L/molsec} = 1.1 \times 10^{12} \text{ L/molsec}$$



התלות בטמפרטורה של קצבי ריאקציה

- ◆ הקצב של ריאקציה שבה $E_a=0$ תלוי בטמפרטורה
- ◆ ריאקציות מסוימות אנרגטיות האקטיביות שלהן, כלומר קצב הריאקציה יורד כאשר הטמפרטורה צולה - זהו סימן לריאקציה מורכבת
- ◆ לציונים התלות הטמפרטורה סטה מחוק ארניוס (קו לא ליניארי)
- ◆ מאקרים אלו ניתן להגדיר את אנרגיית האקטיביות צ"ו:

$$E_a = RT^2 \left(\frac{d \ln k}{dT} \right)$$

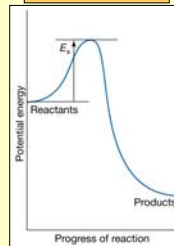
31

דני פורת - בינה פסיקלית 2004 - 69167

משמעות הפרמטרים

- ◆ ניתן לקבל את פרמטרי ארניוס מהניסוי ולהשתמש בהם לחישוב השפעת הטמפרטורה על קבוצי הקצב אנרגיית האקטיביות:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$



32

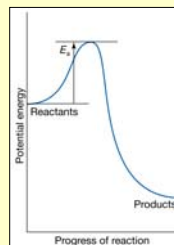
דני פורת - בינה פסיקלית 2004 - 69167

- ◆ הריאקציה מתחילה מפעם מולקולות A ו-B המופי לציוותים והחלפת אטומים
- ◆ קואורדינטת הריאקציה:
- ◆ אוסף התנוצות, שניוני המרחק הפני-אטומי וגוויות הקשר המוצרבים ישירות פיזית תוצרים הממשיים
- ◆ הקומפלקס המוספצל: (activated complex)
- ◆ האנרגיה הפוטנציאלית צולה למכסימום ואוסף האטומים הרלוונטי נקרא הקומפלקס המוספצל

משמעות הפרמטרים

- ◆ שניוי האנרגיה:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$



33

דני פורת - בינה פסיקלית 2004 - 69167

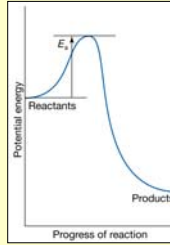
- ◆ לאחר המכסימום האטומים מתארגנים מחדש והאנרגיה יורדת לצדק אופני לתוצרים
- ◆ מצב המצפר: (transition state)
- ◆ הטיא האנרגיה הוא אנרגיית האקטיביות, E_a , והמצב פאנרגיה זו נקרא מצב המצפר
- ◆ חלק מהמולקולות המגיעות לטיא חוזר למצב הממשיים
- ◆ אנרגיית האקטיביות היא האנרגיה הקניטית המינימלית לממשיים כדי ליצור תוצרים

ריאקציה בגז

✦ **האזרע האכספוננצ'יאלי:**

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

✦ רק חלק זעיר ממולקולות הגז הן פצילות אנרגיה מספקת כדי להגיע ולהשתתף פריאקציה (מספרן נתון ציי התפילות פולצמן)



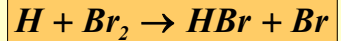
✦ כלאזר הסרמטר האכספוננצ'יאלי קופצ את חלק ההתנשטיות שיש פהן אנרגיה קינטית מספקת כדי להפיל לריאקציה

✦ **האזרע הפרה-אכספוננצ'יאלי:**

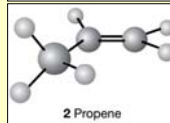
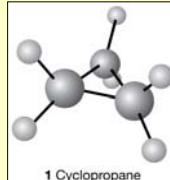
✦ לזה המדד לתדירות ההתנשטיות
✦ מכפלת אזרע לזה והאכספוננט מופיל למספר ההתנשטיות המולצחות"

ריאקציות אלמנטריות

✦ רוב הריאקציות הן סדרה של ריאקציות אלמנטריות, שכל אחת מהן מצורפ מספר קטן של מולקולות או יוניט דולמא:



✦ הריאקציה זו אטום מימן תוקף מולקולת ברומ ונוצרים מולקולת HBr ואטום Br



✦ המולקולריות של ריאקציה אלמנטרית היא מספר המולקולות המגיבות הריאקציה אלמנטרית

✦ הריאקציה חד-מולקולרית מולקולה יחידה מתארשנת מחדש כחו פאיור

ריאקציות אלמנטריות

✦ הריאקציה פו-מולקולרית שתי מולקולות מתנשט ומחליפות אנרגיה, אטומים, קטצות אטומים או צוררות שניו כלשהו

✦ מולקולריות מתיחסת לריאקציה אלמנטרית פצוד מסדר הריאקציה הוא אזרל הקשור לחוק הקצפ

✦ חוק הקצפ של ריאקציה חד-מולקולרית אלמנטרית הוא מסדר ראשון פמגיבים:

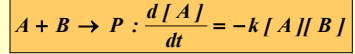
$$A \rightarrow P : \frac{d[A]}{dt} = -k[A]$$

✦ P מיצט את התוצרים (אחד או יותר)

✦ הריאקציה חד-מולקולרית אלמנטרית היא מסדר ראשון כי מספר מולקולות A הדוצכות פזמן קצר יחסי למספר המולקולות הפנויות לדציבה, כלאזר לריכוז המולרי [A]

ריאקציות אלמנטריות

ריאקציה בי-מולקולרית היא מסדר שני כי הקצב שלה יחסי למספר ההתנגשויות בין המגיבים, כלומר לריכוזיהם



אם ידוע שריאקציה היא תהליך בי-מולקולרי שלם אחד אזי ניתן לכתוב את חוק הקצב

דוגמא:



$$v = k[CH_3I][CH_3CH_2O^-]$$

ריאקציה שהיא תהליך בי-מולקולרי אלמנטרי היא בעלת קינטיקה מסדר שני וצפויה להיות מורכבת ולחייב מחקר מצמיק להפנת המנגנון שלה

ריאקציות אלמנטריות עוקבות: התפתחות הריכוזים

ריאקציות מסוימות מתבצעות צי"ש שלם ביניים:



הקצב של התפרקות חד-מולקולרית של A הוא:

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

אם A אינו מתחדש ונוצר שלם ביניים I (הקצב $k_a[A]$ הדועך לתוצר P (הקצב $k_b[I]$) אזי קצב יצירת I יהיה:

$$\frac{d[I]}{dt} = k_a[A] - k_b[I]$$

ריאקציות אלמנטריות עוקבות: התפתחות הריכוזים

התוצר P ייווצר מדעיכה חד-מולקולרית של I:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b[I]$$

פתחילה רק A קיים וריכוזו $[A]_0$ והוא מתפתח באופן:

$$[A] = [A]_0 e^{-k_a t}$$

ההצבת הסתרון וכה-אינטג' נקבל $([I]_0=0)$:

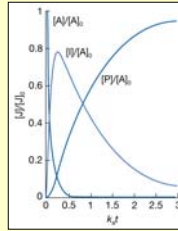
$$\frac{d[I]}{dt} + k_b[I] = k_a[A]_0 e^{-k_a t}$$

$$[I] = \frac{k_a}{k_b - k_a} (e^{-k_a t} - e^{-k_b t}) [A]_0$$

ריאקציות אלמנטריות עוקבות: התפתחות הריכוזים

ככל שהפגיע: $[A]_0 = [A] + [I] + [P]$ ולכן:

$$[P] = \left(1 + \frac{k_a e^{-k_b t} - k_b e^{-k_a t}}{k_b - k_a} \right) [A]_0$$



ריכוז של A דועך מ- $[A]_0$ לאפס

ריכוז של I עולה למכסימום ודועך

ריכוז של P עולה מאפס ל- $[A]_0$

השלב קובע הקצב

אם: $k_a \ll k_b$ אזי כל מולקולה I שנוצרת דועכת מייד ל-P
כי:

$$e^{-k_a t} \gg e^{-k_b t} \quad k_b - k_a \approx k_b$$

והמשוואה P- f מצטמצמת ל:

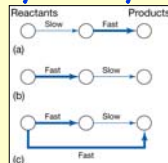
$$[P] = (1 - e^{-k_a t}) [A]_0$$

כלומר יצירת P רק בקצב האיטי יותר, כלומר יצירת I
ולא ההסכמתו ל-P

השלב $A \rightarrow I$ נקרא השלב קובע הקצב

השלב קובע הקצב

השלב $A \rightarrow I$ הוא האיטי ביותר, שולט בקצב הריאקציה
ואין לו "שלב עוקבי"



קצב הריאקציה דומה לשלב זה

שכן שאר השלבים מהירים בהרבה

שלב זה הוא בעצם אנרגיית

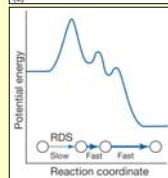
האקטיבציה הגבוהה ביותר

השלב קובע הקצב יכול לנבוע גם

מריכוז נמוך של מים חיוני

(שאינו מתייחס בהכרח לאנרגיית

אקטיבציה גבוהה

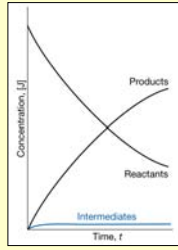


קירוב המצב העמיד

ככל שמספר השלבים גדל עם הסיבוק המתמתי גדל...

פתרון אפשרי אחד הוא שיטות נומריות

פתרון אחר הוא שימוש בקירוב המצב הצמיד שבו מניחים שלאחר זמן אינקובציה מסוים, ריכוז מצבי הבניים נתיב:



$$\frac{d[I]}{dt} = 0$$

מהצבה נקבל:

$$\frac{d[I]}{dt} = k_a[A] - k_b[I] \Rightarrow k_a[A] - k_b[I] \approx 0$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b[I] \approx k_a[A]$$

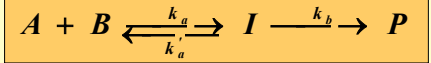
כפומר P נוצר עם הקבוצ קבוצ הקצב k_a

$$[P] = k_a[A] \int_0^t e^{-k_b t'} dt = (1 - e^{-k_b t}) [A]_0$$

קדם שיווי משקל (pre-equilibrium)

נניח שהצב מורכב יותר שבו מצב הבניים I פסימי עם

המאפיינים:



הקצב יצירת I ודעיכתו חזרה לפורמט ההרבה מוצרת P:

$$k_a, k_a' \gg k_b$$

מהנחת ש"מ בין I ו-A, B נקבל:

$$K = \frac{[I]}{[A][B]} = \frac{k_a}{k_a'} \Rightarrow \frac{d[P]}{dt} = k_b[I] = k_b K [A][B] = \frac{k_a k_b}{k_a'} [A][B] = k [A][B]$$

ריאקציות חד-מולקולריות ומנגנון לינדמן-הינשלוד

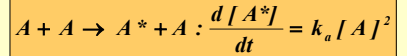
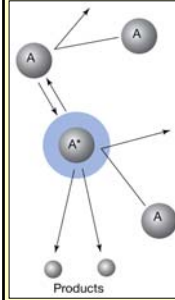
ריאקציות רבות פסגה הזנית הן מסדר ראשון אולם האנרגיה לריאקציות אלו מתקבלת מהתנשלויות דו-טופיות, שהן בעקרון בי-מולקולריות פשוטות (מסדר שני)???

ההסבר נצוץ השלב סופי חד-מולקולרי קבוצ קצב של דעיכה לתוצר

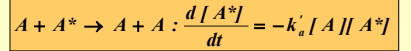
המאננון המוצלח הראשון שהוצע להסבר הריאקציות החד-מולקולריות ניתן ציי אינדמן והינשלוד

מנגנון לינדמן-הינשלווד (1921)

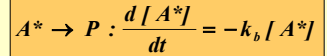
מולקולה A מתנגשת עם אחרת ומצוררת אותה אנרגטית



המולקולה יכולה לאבד את האנרגיה צייו התנגשות נוספת עם A אחרת



לחילופין, המולקולה המצוררת יכולה להתסרק לתוצרים פתאום חד-מולקולרי



46

דני פורת - בינה פסיקלית 2004 - 69167

מנגנון לינדמן-הינשלווד

אם השלב החד-מולקולרי איטי מספיק כדי להיות קופצ קצת אני לריאקציה כולה קינטיקה מסדר ראשון נדעים זאת צייו קירוב המצב הצמיד למצב הסטיוס המצורר

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_a [A]^2 - k'_a [A][A^*] - k_b [A^*] \approx 0 \quad :A^*$$

פתרון משוואה כזו:

$$[A^*] = \frac{k_a [A]^2}{k_b + k'_a [A]}$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b [A^*] = \frac{k_a k_b [A]^2}{k_b + k'_a [A]}$$

זו צייון משוואה מסדר שני

47

דני פורת - בינה פסיקלית 2004 - 69167

מנגנון לינדמן-הינשלווד

אם קצב ההתנגשויות הפח אופדת אנרגיה גדול בהרבה מזה של הפציה החד-מולקולרית לתוצרים כלומר:

$$k'_a [A][A^*] \gg k_b [A^*] \quad \text{או} \quad k'_a [A] \gg k_b$$

ואכן ניתן להגניח את k_b במכנה של:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b [A^*] = \frac{k_a k_b [A]^2}{k_b + k'_a [A]}$$

ולקבל משוואה מסדר ראשון:

$$\frac{d[P]}{dt} \approx \frac{k_a k_b}{k'_a} [A] = k [A]$$

48

דני פורת - בינה פסיקלית 2004 - 69167

סילבוס קורס



1. תרמודינמיקה

א-תכונות הסלים

ב- החוק הראשון של התרמודינמיקה: אוסטים ואנטלפיה

ג- החוק השני והשלישי: אוסטים ואנטלפיה

ד- דיאטרמת סגורה

ה- שיווי משקל כימי

2. קינטיקה

א- מולקולות בתנועה

ב- קצב ריאקציות כימיות

ג- קינטיקה של ריאקציות מורכבות

