

קינטיקה כימית

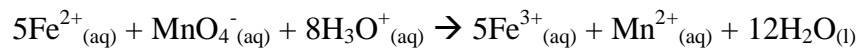
1	הקדמה
1	מנגנון התגובה
2	תיאוריית ההתנגשויות
4	קצב התגובה
6	דוגמה לחישוב של קצב תגובה :
11	עוד דרך להסביר את המושג קצב תגובה :
12	הגורמים משפיעים על קצב התגובה :
12	השפעת הריכוז על קצב התגובה – חוק הקצב

הקדמה

קינטיקה כימית היא ענף של הכימיה העוסק באופן שבו מגיבים הופכים לתוצרים תוך התייחסות לממד הזמן. קינטיקה כימית עוסקת בקצב של תגובות ובמנגנונים שבהם התגובות מתרחשות. **קצב תגובה** מתאר את השינוי בריכוז החומרים שמשתתפים בתגובה ביחידת זמן. **מנגנון התגובה** מתאר את רצף השלבים שבהם התגובה מתרחשת. התגובה הכוללת - מגיבים שהופכים לתוצרים - אינה הסיפור כולו אלא היא סך כל תגובות הביניים המתרחשות בשלבים עוקבים. בפרק זה נדון לפיכך במהירות תגובות ובגורמים המשפיעים עליה וכן במנגנונים של תגובות.

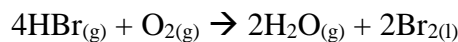
מנגנון התגובה

נתון ניסוח של תגובה (הניסוח הוא חלקי ואינו כולל יונים משקיפים) :



עד כה למדנו לאזן תגובות, לחשב כמויות של חומרים בתגובה, לזהות תהליכים שונים ועוד. אך מה באמת מתרחש בין חלקיקי התגובה? האם אנחנו יודעים כיצד הופכים המגיבים לתוצרים? אם נסתכל על המגיבים שבניסוח התגובה הנתון נראה ש-14 יונים צריכים להיפגש בו זמנית זה בזה כדי שהתגובה תתרחש! ההסתברות לאירוע כזה היא קטנה מאד. אם התגובה הייתה מתרחשת כך היא הייתה איטית מאד. לכן סביר להניח שלמעשה יש כאן רצף של שלבים, שלבים פשוטים שבכל אחד מהם יש **התנגשות של שני יונים בלבד**. רצף השלבים הוא **מנגנון התגובה**, (מכניזם התגובה).

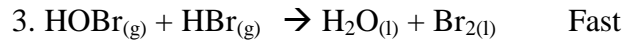
אפשר להדגים את רצף השלבים בתגובה פשוטה יותר - התגובה בין מימן ברומי לבין חמצן :



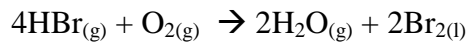
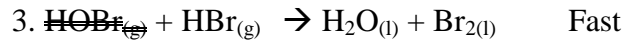
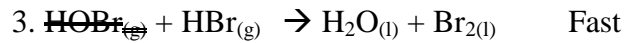
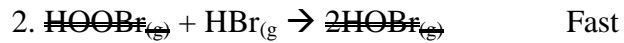
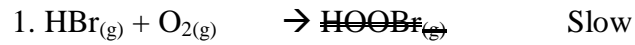
זו תגובה מהירה שמתרחשת בטמפרטורה של 400 עד 600 מעלות צלסיוס. חמשת המולים של הגזים אינם מגיבים זה עם זה בו זמנית כי כמו שאמרנו - הסיכוי לכך נמוך. התגובה מתקדמת בסדרה של שלבים פשוטים שבכל אחד מהם יש התנגשות של שני חלקיקים בלבד :

- $\text{HBr}_{(\text{g})} + \text{O}_2_{(\text{g})} \rightarrow \text{HOBr}_{(\text{g})}$ Slow
- $\text{HOBr}_{(\text{g})} + \text{HBr}_{(\text{g})} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ Fast
- $\text{HOBr}_{(\text{g})} + \text{HBr}_{(\text{g})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + \text{Br}_{2(\text{l})}$ Fast

כיוון שבשלב השני נוצרו שני מול של HOBr, תגובה 3 צריכה להתרחש פעם נוספת :



ברצף של ארבע התגובות שתואר למעלה, יש חומרים שנוצרו ואחר כך התפרקו. זה מאפשר לנו לסכם את כל ארבע התגובות ולקבל את התגובה שהוצגה בתחילה:



תגובה מספר 1, האיטית ביותר, היא התגובה שקובעת את מהירות התגובה כולה. מתוך הפירוט של השלבים שהוצג למעלה ניתן להבין שמתוך הניסוח הכולל של התגובה לא ניתן לדעת את המנגנון שלה ומה משפיע על הקצב שלה לפיכך בהמשך לימודינו נעסוק במה שניתן למדוד – והכוונה לקצב התגובה. קצב של תגובה כימית יכול להיקבע רק בניסוי מעבדה. דבר אחד ברור – כדי שתגובה תתרחש החלקיקים צריכים להיפגש זה עם זה לפיכך זה המקום להציג את 'תיאוריית ההתנגשויות'.

תיאוריית ההתנגשויות.

התיאוריה הזאת יוצאת מתוך ההנחה הבסיסית הבאה שכדי שתגובה תתקיים חייבת להיות התנגשות בין החלקיקים. החלקיקים יכולים להיות מולקולות, יונים או אטומים. כדי שחומר A יגיב עם חומר B יש צורך שחלקיק של חומר A יתנגש בחלקיק של חומר B. זה נראה ברור מאליהו שקצב התגובה תלוי במספר ההתנגשויות לשניה. למשל בקופסה שמכילה מולקולות של A ומולקולות של B יש מספר מסוים של התנגשויות ביניהן. אם ישימו יותר מולקולות של A בקופסה - תגדל תדירות ההתנגשויות. כאשר יש יותר התנגשויות בין A – B התגובה מהירה יותר. אבל זה אינו הסיפור המלא. חישובים מראים שתדירות ההתנגשויות בין החלקיקים היא מאד גבוהה. למשל - בתערובת כוללת מול אחד של A ומול אחד של B בתנאי תקן – מספר ההתנגשויות הוא יותר מ- 10^{20} בכל שנייה. אם כל אחת מן ההתנגשויות הייתה מובילה לתגובה – התגובה הייתה מסתיימת מיד וכל התגובות שבעולם היו מהירות. התצפיות מראות שזה אינו נכון - רק חלק מן ההתנגשויות מוביל לתגובה. מה הסיבה לכך? התנגשות בין שתי מולקולות עשויה להיות כל כך עדינה עד שאין בהן שינוי לאחר ההתנגשות. ענן האלקטרונים של מולקולה A וענן האלקטרונים של מולקולה B דוחים זה את זה כיוון שיש להם מטען זהה. כאשר ההתנגשות היא עדינה, הדחייה בין ענני האלקטרונים יכולה לגרום למולקולות פשוט להיפרד זו מזו. אבל - אם לשתי המולקולות יש מספיק אנרגיה קינטית לפני ההתנגשות, אנרגיה זו תאפשר להן להתגבר על כוחות הדחייה. הן יוכלו לחזור אחת לשנייה, להתגבר על דחיית האלקטרונים וליצור מבנה חדש. המולקולות כבר לא ישמרו על זהותן וייווצרו צורונים חדשים. להתנגשות כזאת נקרא **התנגשות פורייה** (התנגשות אפקטיבית).

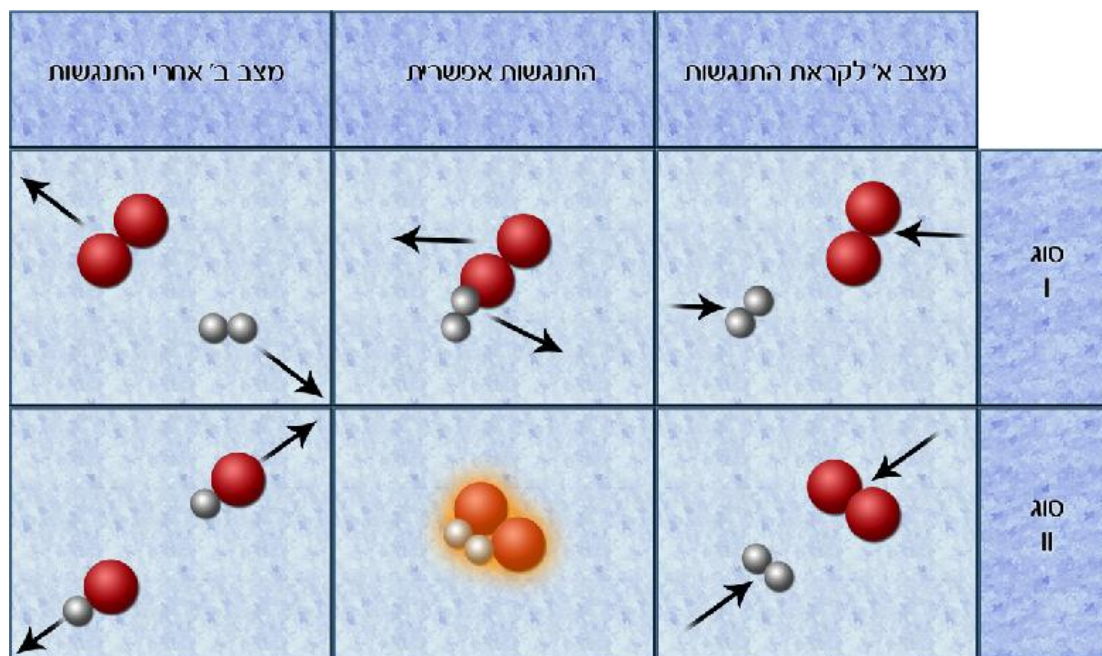
האנרגיה הקינטית הנחוצה, בזמן ההתנגשות, כדי לקיים את ההתנגשות הפורייה ולפיכך כדי לקיים את התגובה הכימית היא קרויה **אנרגיית השיפעול**. (אנרגיית אקטיבציה E_a). ערכה של אנרגיית השיפעול תלוי באופי המגיבים ובטמפרטורה. כמו כן החלקיקים חייבים להגיע אחד אל השני בזווית מסוימת כדי שתתרחש התנגשות פורייה.

נסכם את תיאוריית ההתנגשויות. כדי שתגובה תתרחש, כלומר כדי שתתקיים התנגשות פורייה:

1. חלקיקים חייבים להיפגש
2. לחלקיקים צריכה להיות אנרגיית שיפעול
3. החלקיקים המתנגשים צריכים לבוא זה לקראת זה בזווית מסוימת.

שאלה

האיור המופיע בספר הלימוד מתאר שני סוגי התנגשויות: פורייה ולא פורייה. איזה מן הסוגים מייצג התנגשות פורייה? נמקו.



ככל שמספר ההתנגשויות הפורייות ליחידת זמן גדל – כן גדל קצב התגובה. לא ניתן לעקוב באופן אישי אחרי כל חלקיק ולבדוק עם מי הוא מתנגש אבל ניתן לעקוב אחרי התקדמות התגובה כאשר בודקים את כמויות/ריכוזי החומרים השונים שבה בפרקי זמן קבועים. זה מביא אותנו לנושא הבא שהוא **קצב התגובה**.

על אנרגיית השיפעול קראו בספר בעמודים 102 – 104.

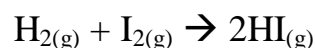
קצב התגובה

במהלכן של תגובות כימיות משתנים עם הזמן הריכוזים של החומרים המעורבים בהן: ריכוז המגיבים קטן וריכוז התוצרים גדל.

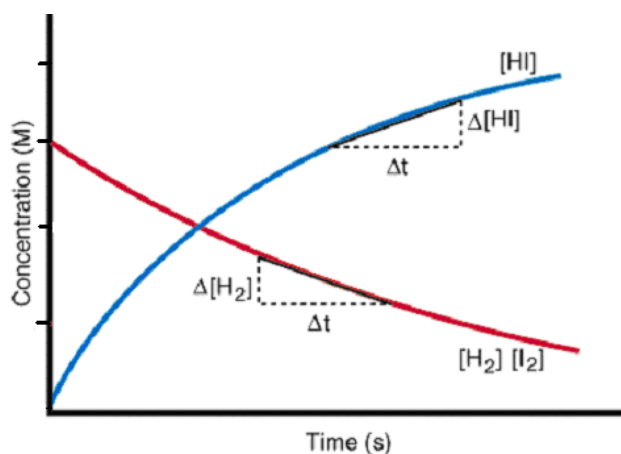
לפיכך - קצב של תגובה כימית מוגדר כשינוי הריכוז, של אחד ממרכיביה, ליחידת זמן. היחידות של קצב התגובה הן ריכוז ליחידת זמן - מול לליטר לשנייה שיסומן באחד משלושת האופנים הבאים:

$$\frac{\text{mole l}^{-1}\text{s}^{-1}}{\text{או כד:}} \quad \frac{\text{M}}{\text{שניה}} \quad \text{או כד:} \quad \frac{\text{מול}}{\text{ליטר} \cdot \text{שניה}}$$

נניח שאנחנו רוצים לבדוק את הקצב של התגובה הבאה:



יש יכולת לבדוק את ריכוזי החומרים השונים של תגובה זו בזמנים שונים. הגרף הבא מתאר כיצד משתנים ריכוזי כל החומרים עם הזמן. המשתנה התלוי הוא הריכוז המולרי של כל אחד מן החומרים והמשתנה הבלתי תלוי הוא הזמן (בשניות):



<http://www.sparknotes.com/chemistry/kinetics/ratelaws/section1.rhtml>

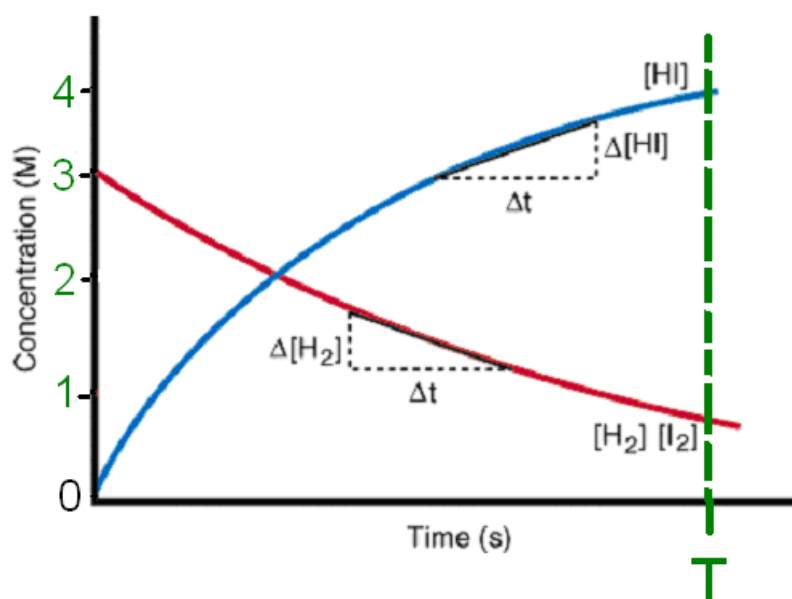
שאלה 1

תארו את הגרף

תשובה:

- ריכוז המגיבים יורד עם הזמן.
- ריכוז התוצרים עולה עם הזמן.

עיינו עכשיו בגרף – מה ניתן לומר על קצב השינוי בריכוזי החומרים השונים?



- הריכוז של I₂ ושל H₂ ירד בשתי שנתות עד לזמן T. לפיכך - קצב היעלמות I₂ שווה לקצב היעלמות H₂.

- הריכוז של עלה בארבע שנתות עד לזמן T לפיכך קצב יצירת HI גדול פי-2 מקצב היעלמות I₂ וכן מקצב היעלמות H₂.

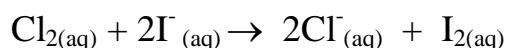
כפי שראינו הקצב הוא בעצם שיפוע הגרף של ריכוז כפונקציה של הזמן.

תרגילים 1 – 2 בעמוד 83 (לאחר שנעדכן את הטבלה על הלוח).

קראו בספר את עמודים 84 עד 85 למעלה.

דוגמה לחישוב של קצב תגובה:

נתונה תגובת חמצון-חיזור בין כלור לבין יוני יוד:



הקצב של תגובה זו ניתן לביטוי במונחים של שינוי הריכוז ליחידת זמן של כל אחד מארבעת החומרים המעורבים לפיכך:

נגדיר את קצב התגובה של כל אחד מן החומרים:

$$\frac{\Delta[\text{Cl}_{2(\text{aq})}]}{\Delta t} \quad \frac{\Delta[\text{I}^{-}]}{\Delta t} \quad \frac{\Delta[\text{I}_{2(\text{aq})}]}{\Delta t} \quad \frac{\Delta[\text{Cl}^{-}(\text{aq})]}{\Delta t}$$

אבל - יש הבדל בקצב התגובה של ארבעת החומרים

- אצל המגיבים (I^{-} וכן Cl_2) שינוי הריכוז הוא שלילי
- שינוי הריכוז אצל יוני הכלור ויוני היוד גדול פ-2 משינוי הריכוז של הכלור והיוד.

קצב תגובה הוא מאפיין של התגובה כולה ולא של חומר מסוים.
לכן - אם רוצים להגדיר את קצב התגובה על פי כל החומרים שלה בו זמנית יש להשוות את קצב התגובה של כולם:

- את המגיבים נכפול ב -1
- את החומרים שמספר המולים שלהם גדול מאחד - נחלק במספר המולים שלהם.

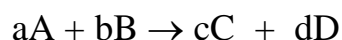
הנוסחה שמתארת את קצב התגובה היא:

$$\text{קצב התגובה} = \frac{-\Delta[\text{Cl}_{2(\text{aq})}]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{-\Delta[\text{I}^{-}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{I}_{2(\text{aq})}]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{Cl}^{-}(\text{aq})]}{\Delta t}$$

(זה נקרא 'לנרמל' את הריכוזים).

כלל:

באופן כללי עבור תגובה מהסוג הבא, המתרחשת בתמיסה או בגז :



(a – מציין את מספר המולים של החומר A, b מציין את מספר המולים של B וכך הלאה).
ניתן לחשב את קצב התגובה - על פי שינוי הריכוז של כל אחד מן החומרים בפרק זמן מוגדר .

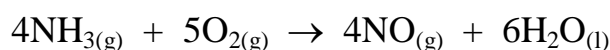
$$\text{קצב התגובה} = \frac{1}{a} \frac{-\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{1}{b} \frac{-\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

שאלה 2



שאלה 3

נתונה התגובה :



בחקירת הקינטיקה של תגובה זו נמצא כי 0.1750 מול אמוניה $NH_{3(g)}$ נעלמו בפרק זמן של 5 שניות. התגובה התרחשה בכלי שנפחו 1 ליטר.

א. רישמו את הנוסחה של קצב התגובה

חשבו את :

ב. קצב התגובה כולה

ג. קצב היעלמות $O_{2(g)}$

ד. קצב היווצרות $NO_{(g)}$

ה. קצב היווצרות המים $H_2O_{(l)}$.

פתרון שאלה 3

א. הנוסחה המתארת קצב התגובה כולה :

$$\text{קצב התגובה} = -\frac{1}{4} \frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t} = -\frac{1}{5} \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{1}{4} \frac{\Delta[NO]}{\Delta t} = \frac{1}{6} \frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t}$$

נחשב את קצב התגובה על פי קצב היעלמות האמוניה שנתון בשאלה :

$$V = -\frac{1}{4} \frac{-0.1750}{5.0} = 8.75 \cdot 10^{-3} \text{ mole L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

מתוך יחסי המולים נוכל לחשב את קצב היעלמות או הופעת כל אחד מן החומרים האחרים :

ב. קצב היעלמות $O_{2(g)}$:

$$\frac{\Delta [O_2]}{\Delta t} = V \cdot 5 = 8.75 \cdot 10^{-3} \cdot 5 = 4.375 \cdot 10^{-2} \text{ mole L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

ג. קצב היווצרות $NO_{(g)}$:

$$\frac{\Delta [NO]}{\Delta t} = 8.75 \cdot 10^{-3} \cdot 4 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

ד. קצב היווצרות המים :

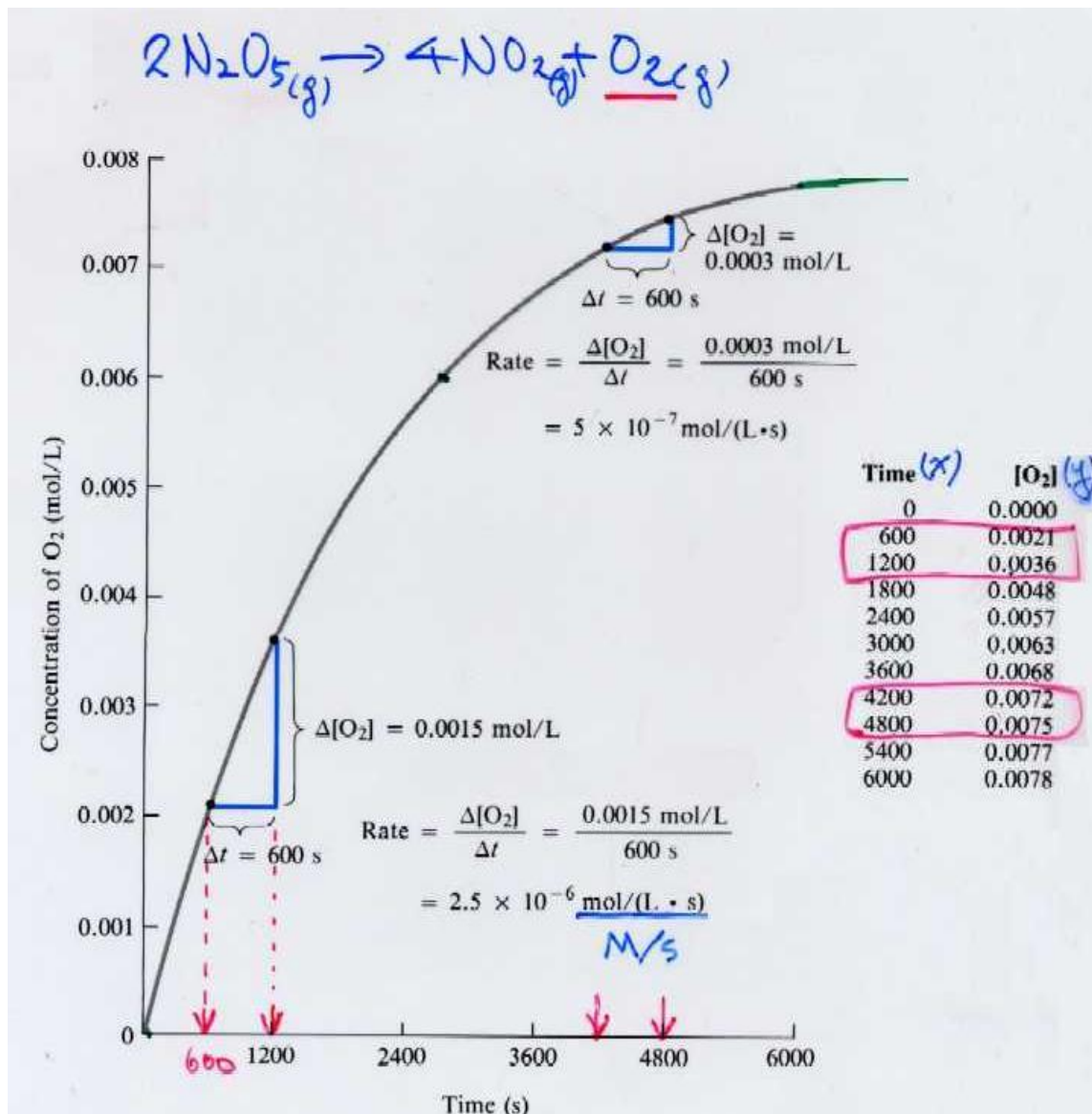
$$\frac{\Delta [H_2O]}{\Delta t} = 8.75 \cdot 10^{-3} \cdot 6 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

שאלה 4

נחקרה הקינטיקה של התגובה הבאה.



תוצאות אחד הניסויים נתונים בגרף ובטבלה שלימינו :

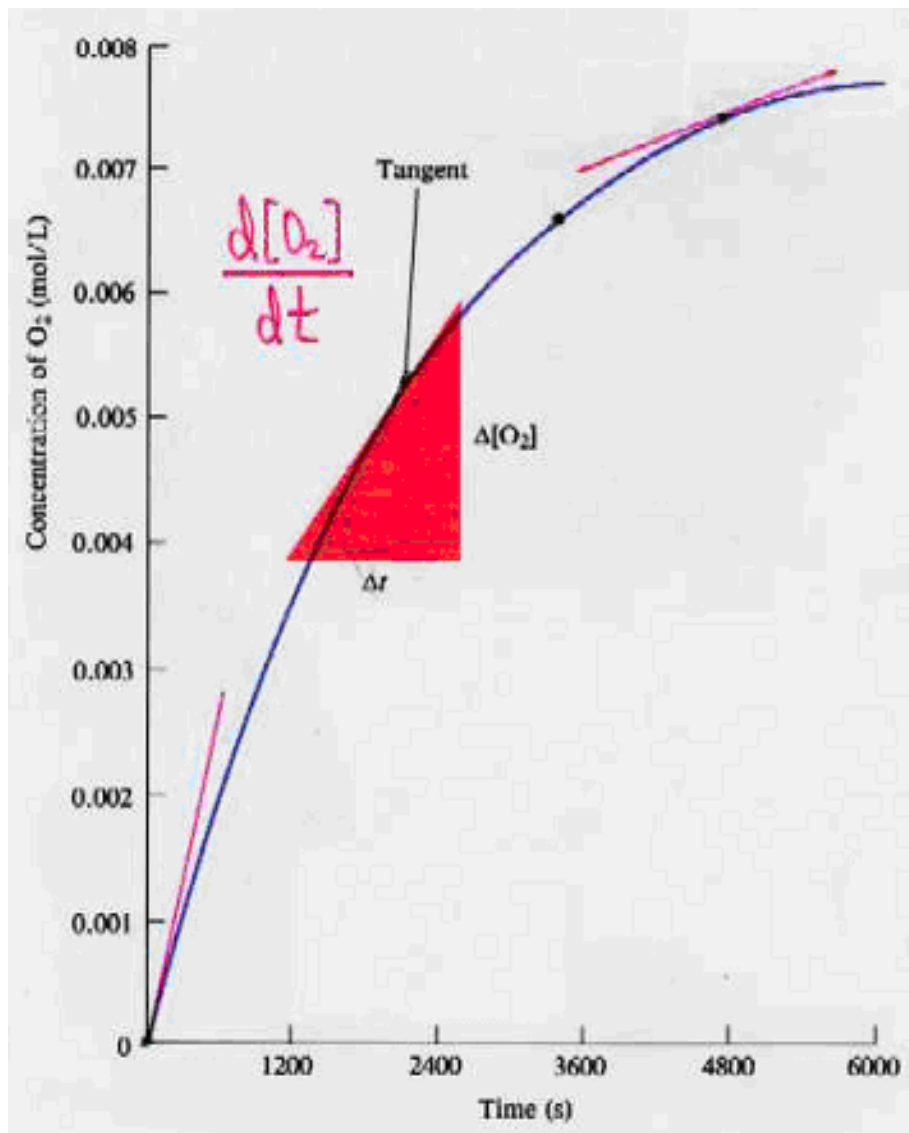


http://facstaff.gpc.edu/~mkim/C1211&1212Lec/13_O2_Increase_RateCalc.jpg

- א. מה מתאר הגרף
- ב. רישמו את הנוסחה של קצב התגובה.
- ג. בגרף מחושב קצב הופעת $\text{O}_2(\text{g})$ בשני פרקי זמן. הציגו חישוב מפורט לחישוב קצב ההופעה של $\text{O}_2(\text{g})$ בפרק הזמן בין 600 שניות לבין 1200 שניות.
- ד. מהו קצב הופעת $\text{NO}_2(\text{g})$
- ה. מהו קצב היעלמות $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$?

שאלה 5

עיינו בגרף הבא. האם קצב הופעת $O_{2(g)}$ הוא גודל קבוע? הסבירו את תשובתכם.



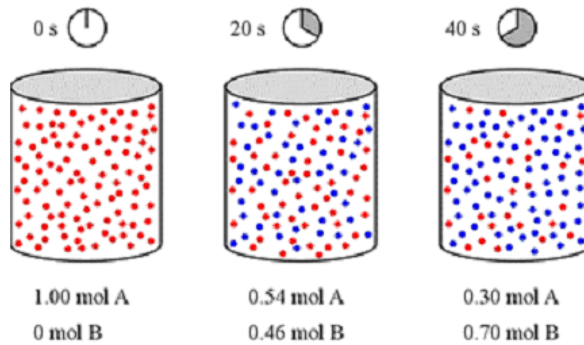
תשובה לשאלה 5

קצב התגובה מייצג את כמות ההתנגשויות הפוריות ליחידת זמן. עם התקדמות התגובה – ריכוז המגיבים הולך ויורד ולכן יורדת גם כמות ההתנגשויות הפוריות ליחידת זמן ולכן קצב התגובה יורד גם הוא

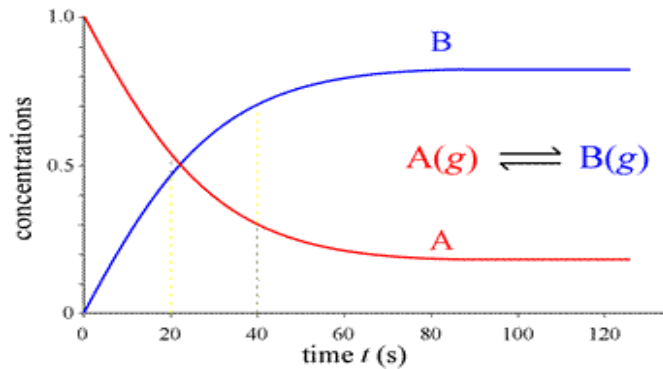
עוד דרך להסביר את המושג קצב תגובה :



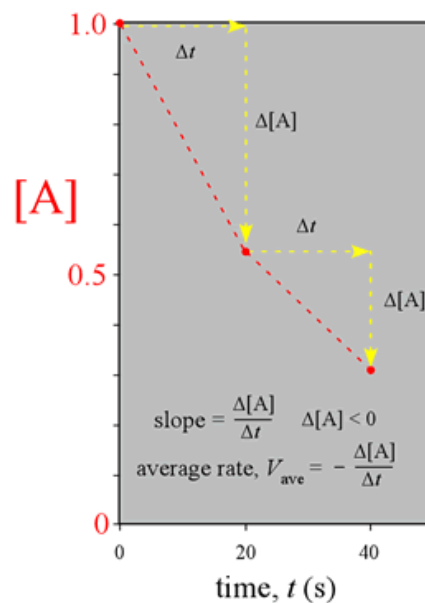
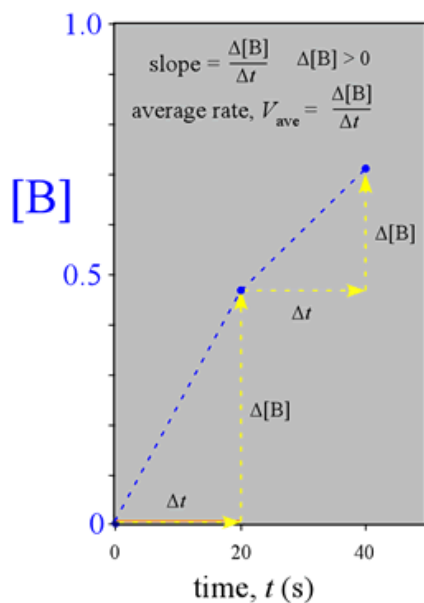
איור. האיור הבא מדגים את ריכוזי A ו-B בפרקי זמן שונים, ברמת המיקרו :



גרף. התיאור הגרפי של שינוי ריכוזי A ו-B עם הזמן :



חישוב שיפוע הגרף. שני הגרפים הבאים מראים את כיצד מחשבים את קצב התגובה של A ואת קצב התגובה של B בשני פרקי זמן סמוכים, ניתן לראות שקצב התגובה הוא גודל משתנה והוא למעשה שיפוע הגרף (או הנגזרת שלו).



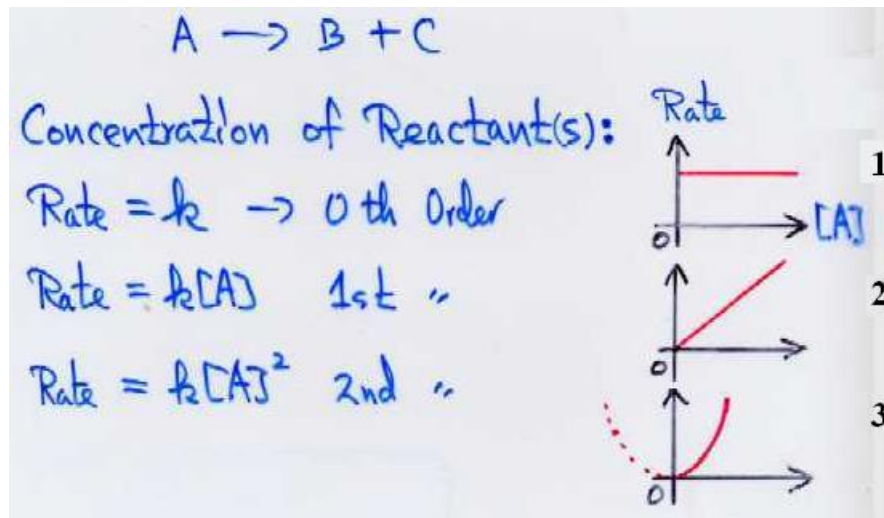
הגורמים משפיעים על קצב התגובה :

1. אופי המגיבים.
2. ריכוז המגיבים.
3. טמפרטורה.
4. זרזים – קראו בספר הלימוד את הדוגמה בעמוד 108
5. שטח פנים – כאשר המגיבים הם מוצקים.

השפעת הריכוז על קצב התגובה – חוק הקצב (לא נבדק)

מהי התלות שבין ריכוז המגיבים לבין קצב התגובה.

לתגובה המוצגת למטה יש שלוש אפשרויות לקשר בין ריכוז המגיב A לבין קצב התגובה:



אפשרות 1 – ריכוז A אינו משפיע על קצב התגובה – זו תגובה מסדר אפס

אפשרות 2 – קצב התגובה מושפע מריכוז A בחזקת 1 – זו תגובה מסדר ראשון

אפשרות 3 – קצב התגובה מושפע מריכוז A בחזקת 2 – זו תגובה מסדר שני

כיצד מושפע קצב התגובה משינוי הריכוז – זאת ניתן לדעת רק מתוך ניסוי!

בהמשך נסביר מהו k

הקשר בין ריכוז המגיבים בתגובה לבין קצב התגובה נקרא – חוק הקצב. מהו חוק הקצב?

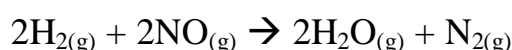
שיטת הקצב ההתחלתי (initial rates)

ביטוי נוסף לקצב התגובה נקרא **חוק הקצב**. בביטוי זה מבטאים את קצב התגובה בעזרת ריכוז כל אחד מן המגיבים בחזקה מסוימת. החזקה הזאת שנקראת **סדר התגובה** נקבעת באופן ניסויי. החזקה אינה המקדם הסטויכיומטרי של החומר.

כדי להגדיר את הקשר בין קצב התגובה לבין ריכוז כל אחד מהמגיבים מבצעים סדרה של ניסויים. בכל ניסוי משנים את הריכוזים ההתחלתיים של אחד המגיבים בלבד ומודדים את הקצב ההתחלתי של התגובה. הדוגמה הבאה תסביר את שני המושגים החדשים שהצגנו זה עתה:

דוגמה:

נתונה התגובה הבאה:



זו תגובה הומוגנית כי כל החומרים מצויים באותו מצב צבירה - במצב גזי.

ניתן לחקור את הקינטיקה שלה על ידי מעקב אחרי השינוי בלחץ של תערובת הגזים עם התקדמות התגובה. במהלך תגובה ספציפית זו הלחץ כל הזמן יורד. הסיבה לכך – 4 מול גז במגיבים הופכים ל-3 מול גז בתוצרים.

מודדים את הלחץ בתחילת התגובה וכן לאחר פרק זמן מוגדר. הלחץ בתום פרק זמן זה מינוס הלחץ בתחילת התגובה חלקי הזמן = קצב התגובה. ככל שהשינוי בלחץ חלקי הזמן יהיה יותר מהיר – התגובה יותר מהירה (וגם להפך).

כיוון שמודדים את הקצב הזה מיד לאחר תחילת התגובה – הוא נקרא קצב התחלתי.

בטבלה הבאה מוצגות תוצאות של סדרת ניסויים שבוצעו כולם באותה טמפרטורה - 800°C .

הניסויים בדקו את השפעת שינוי של הריכוז המולרי של אחד המגיבים על קצב התגובה.

מספר הניסוי	הריכוז המולרי ההתחלתי במול לליטר		הקצב התחלתי ביחידות של לחץ לשנייה (טוריצ'לי לשנייה)
	$\text{NO}_{(\text{g})}$	$\text{H}_{2(\text{g})}$	
I	6000	1000	20
II	6000	2000	40
III	6000	3000	60
IV	1000	6000	3
V	2000	6000	12
VI	3000	6000	27

נחלק את הטבלה לשני חלקים :

מספר הניסוי	הריכוז המולרי ההתחלתי במול לליטר		הקצב התחלתי ביחידות של לחץ (טורצ'לי לשניה)
	NO _(g)	H _{2(g)}	
I	6000	1000	20
II	6000	2000	40
III	6000	3000	60
IV	1000	6000	3
V	2000	6000	12
VI	3000	6000	27

שאלה 6 :

מה ניתן ללמוד מן הטבלה?

- בניסויים I, II, III – ריכוז NO קבוע וריכוז H₂ משתנה.

ניסויים I + II מראים שכאשר ריכוז H₂ עולה פי-2, קצב התגובה עולה פי-2

ניסויים I + III מראים שכאשר ריכוז H₂ עולה פי-1.5, קצב התגובה עולה פי-1.5

כלומר קצב התגובה תלוי בריכוז H₂ בחזקה ראשונה

- בניסויים IV, V, VI – ריכוז H₂ קבוע וריכוז NO משתנה.

ניסויים IV + V מראים שכאשר ריכוז NO עולה פי-2, קצב התגובה עולה פי-4

ניסויים IV + VI מראים שכאשר ריכוז NO עולה פי-3, קצב התגובה עולה פי-9

כלומר קצב התגובה תלוי בריכוז NO בחזקה שנייה

לפיכך - קצב התגובה תלוי באופן שונה בריכוז כל אחד מן המגיבים.

באופן מתמטי ניתן לייצג את התלות של קצב התגובה בריכוזי כל המגיבים על ידי חוק הקצב של התגובה :

$$\text{קצב התגובה} = k [\text{H}_2(\text{g})] [\text{NO}(\text{g})]^2$$

נתאר במילים את חוק הקצב - קצב התגובה שווה לקבוע k כפול ריכוז המימן בחזקת 1 כפול

ריכוז החנקן החמצני בחזקת 2. רק הניסוי יכול היה לקבוע זאת. **חשוב לציין - אין קשר בין סדר**

התגובה למקדמים של המגיבים בניסוח התגובה !

נחבר את החזקות של שני המגיבים 1+2=3 וכך נקבע את סדר התגובה :

זוהי תגובה מסדר שלישי

k הוא קבוע הקצב הספציפי/קבוע המהירות הסגולי. k תלוי בסוג התגובה, לכל תגובה יש k

אופייני לה. k תלוי גם בטמפרטורה. כאשר הטמפרטורה גדלה גם k גדל. k תלוי גם בקיומו של

זרז (אם יש כזה).

כלל:

אם זה חוק הקצב של תגובה מסוימת

$$\text{קצב} = K [X]^n [Y]^m$$

סדר התגובה הוא סכום החזקות של המגיבים, סדר תגובה זו הוא: $n + m$

טעות נפוצה לחשוב היא שהמקדמים בניסוח המאוזן של התגובה הם החזקות בחוק הקצב.

כאמור - החזקות בחוק הקצב נקבעות רק על ידי ניסוי.

בדיון שלנו התייחסנו עד כה לקצב ההתחלתי – ממש בתחילת התגובה לפני שחל שינוי משמעותי בריכוז. בפרק הקודם שאלנו כיצד משתנה קצב התגובה עם הזמן? ובכן - הקצב אינו קבוע עם הזמן. אם נבדוק את השינוי בריכוז ליחידת זמן – כלומר את הקצב – נראה שהוא קטן עם הזמן.