

סיכום הרצאה 8 חלק ב בנושא קינטיקה, כימיה ופיזיקלית (א) 2024

23:19:30 2024-12-23

תוכן העניינים

1	מה צריך לדעת בקינטיקה?
2	קינטיקה
2	קצב תגובה
4	מדידת קצב הריאקציה
4	התפרקות מי חמצן
5	קביעה ושימוש בקצבים ראשוניים
5	דוגמה: קבע את (1) הקצב הראשוני של התגובה, ו-(2) את קצב התגובה ב- $t = 100 \text{ s}$
6	משוואת הקצב - Law Rate The
6	השפעת הריכוזים על קצב הריאקציה
6	הערה כללית על נגזרות
7	שיטת הקצבים הראשוניים למציאת משוואת הקצב
8	ריאקציות מסדר אפס $\text{rate of reaction} = k$
8	משוואת הקצב האינטגרטיבית של ריאקציות מסדר אפס
9	זמן מחצית החיים של תגובות מסדר אפס $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2ak}$
9	ריאקציות מסדר ראשון $\text{rate of reaction} = a \cdot k [A]$
9	משוואת הקצב האינטגרטיבית של ריאקציות מסדר ראשון
10	שימוש במשוואת הקצב האינטגרטיבית של ריאקציות מסדר ראשון
11	זמן מחצית החיים
11	חצי חיים של ריאקציה מסדר ראשון $t_{1/2} = \frac{0.693}{a \cdot k}$
11	השפעת המקדמים הסטויכיומטריים
12	מגיבים גזים $\ln \frac{(P)_t}{(P)_0} = -kt$
12	חישוב לחץ חלקי
13	תגובות מסדר שני
13	משוואת הקצב האינטגרטיבית של ריאקציות מסדר שני $\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$
13	פסאודו-סדר ראשון
13	סיכום: קינטיקה של תגובות
14	אנרגיית אקטיבציה (שפעול) (E_a)
14	משוואת ארניוס $\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$
14	קטליזטורים

מה צריך לדעת בקינטיקה?

- לחשב קבועי זמנים - קבועי קצב של ריאקציות
- למצוא סדר של ריאקציה - כולל משוואת הקצב שלה

- לזהות סוג ריאקציה ממשאוואת הקצב (סדר אפס, ראשון או שני)
- להשתמש במשוואות האינטגרטיביות
- לחשב ריכוזים בזמנים שונים
- מחציות הזמן
- לחשב אנרגיית אקטיבציה לריאקציות כימיות בהתאם לקבועים ולהשתנות שלהם עם הזמן

קינטיקה

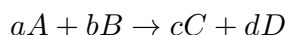
קינטיקה כימית עוסקת במהירות של ריאקציות כימיות ובהשפעת גורמים שונים על קצב הריאקציה. במקום להתמקד רק בשאלה אם ריאקציה מתרחשת או מה האנרגיה המעורבת בה, קינטיקה חוקרת את המהירות שבה מתרחשים שינויים כימיים.

התחום כולל ניתוח פרמטרים כמו מהירות ריאקציה, וההשפעה של משתנים כמו טמפרטורה וריכוז על קצב הריאקציה. לדוגמה, ריאקציות מסוימות עשויות להתרחש תוך שניות, בעוד אחרות נמשכות שנים.

קינטיקה היא נושא מרכזי בתהליכים ביוכימיים, שבהם חשוב להבטיח שריאקציות יתרחשו בקצב מתאים. לדוגמה, פירוק חלבונים בכבד או עיכול מזון דורשים מהירות ריאקציה גבוהה. עיכובים בתהליכים אלה עלולים לגרום לבעיות רפואיות חמורות.

בתחום הביוכימיה קיים ענף ייחודי בשם "קינטיקה של ריאקציות אנזימטיות", המתמקד במהירויות של תהליכים ביוכימיים. עם זאת, בפרק זה נתרכז בקינטיקה של ריאקציות כימיות כלליות.

קצב תגובה



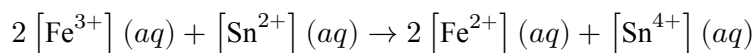
Rate of reaction = rate of disappearance of reactants

$$= \frac{-1}{a} \frac{d[A]}{dt} = \frac{-1}{b} \frac{d[B]}{dt}$$

= rate of appearance of products

$$= \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

ריאקציה לדוגמה:



בריאקציה זו מתרחש תהליך של חיזור חמצון: $[\text{Fe}^{3+}]$ עובר חיזור ל- $[\text{Fe}^{2+}]$, ו- $[\text{Sn}^{2+}]$ עובר חמצון ל- $[\text{Sn}^{4+}]$. החומרים בתחילת התהליך נקראים **מגיבים**, והתוצרים הסופיים הם **מוצרים**.

קצב התגובה מוגדר כשינוי בריכוז המגיבים או התוצרים כפונקציה של זמן. לדוגמה, אם ריכוז $[\text{Fe}^{2+}]$ שנמצא לאחר 38.5 s הוא 0.001 M, נוכל לחשב את קצב היצירה שלו:

$$\Delta [\text{Fe}^{2+}] = 0.0010 \text{ M} - 0 \text{ M} = 0.0010 \text{ M}$$

$$\Delta t = 38.5 \text{ s}$$

$$\text{rate of formation of Fe}^{2+} = \frac{\Delta [\text{Fe}^{2+}]}{\Delta t} = \frac{0.0010 \text{ M}}{38.5 \text{ s}} = 2.6 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$$

נשים לב שאנחנו גם יכולים לחשב את קצב התגובה באמצעות המגיבים. כמות המולים של $[\text{Fe}^{3+}]$ שהתפרקה בתהליך זהה במקרה הזה לכמות המולים של $[\text{Fe}^{2+}]$ שנוצרה. כלומר, $\Delta [\text{Fe}^{3+}] = -0.0010 \text{ M}$. נציב במשוואה ונקבל:

$$\frac{\Delta [\text{Fe}^{3+}]}{\Delta t} = -\frac{-0.0010 \text{ M}}{38.5 \text{ s}} = -2.6 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$$

נשים לב שקצב השינוי של $[\text{Fe}^{3+}]$ שלילי מפני שכמות החומר פוחתת לאורך זמן. לכן, נוכל לכתוב את קצב ההיעלמות שלו באופן הבא:

$$\text{rate of disappearance of Fe}^{3+} = -\frac{\Delta [\text{Fe}^{3+}]}{\Delta t} = 2.6 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$$

בנוסף, כדי לקבל מספר חיובי אחד לכל התוצרים והמגיבים, הקצב מחושב לפי היחסים הסטויכיומטריים של המגיבים והתוצרים:

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

באופן כללי, קצב התגובה לפי מתקבל בעזרת השינוי במגיב A באופן הבא:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{\Delta [A]}{\Delta t}$$

או בעזרת תוצר C:

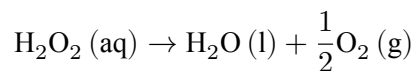
$$r = \frac{1}{c} \frac{\Delta [C]}{\Delta t}$$

לדוגמה, בריאקציה שלנו:

$$\begin{aligned} -\frac{\Delta [\text{Sn}^{4+}]}{\Delta t} &= -\frac{1}{2} \frac{\Delta [\text{Fe}^{3+}]}{\Delta t} \\ &= \frac{1}{2} \frac{\Delta [\text{Fe}^{2+}]}{\Delta t} = \frac{\Delta [\text{Sn}^{2+}]}{\Delta t} \\ &= 1.3 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1} \end{aligned}$$

מדידת קצב הריאקציה

התפרקות מי חמצן



מי חמצן (H_2O_2) מתפרקים באופן טבעי למים (H_2O) ולמולקולת חמצן (O_2). ניתן לעקוב אחרי הריאקציה לאורך זמן בכמה דרכים:

- מעקב אחר היווצרות החמצן באמצעות איסוף החמצן ומדידת הכמות שלו.
- מעקב אחר היעלמות החמצן באמצעות תגובה עם פרמנגנט (אשלגן פרמנגנט).

הבחירה בין החלופות תלויה בנוחות. למשל, לעקוב אחר העלמות של מי חמצן כנראה קלה יותר מאשר לאסוף את כל החמצן ולמדוד אותו. להלן נתונים על התפרקות מי החמצן לאורך זמן:

Time (s)	Δt (s)	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (M)	$\Delta [\text{H}_2\text{O}_2]$ (M)	Rate Reaction $\left(-\frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t}\right)$ (M s^{-1})
0	-	2.32	-	-
400	400	1.72	-0.60	15.0×10^{-4}
800	400	1.30	-0.42	10.5×10^{-4}
1200	400	0.98	-0.32	8.0×10^{-4}
1600	400	0.73	-0.25	6.3×10^{-4}
2000	400	0.54	-0.19	4.8×10^{-4}
2400	400	0.39	-0.15	3.8×10^{-4}
2800	400	0.28	-0.11	2.8×10^{-4}

הקושי בקביעת הקצב הוא שהקצב משתנה לאורך התגובה. בתגובת מי החמצן, למשל, הקצב יורד במהירות גדולה בהתחלה ואז מתמתן: בהתחלה 2.32 יורד ל-2.00, כלומר 0.32, ואחרי זה 0.65, יש לך התמתנות. באופן כללי, הקצבים הראשוניים עשויים להיות גבוהים מאוד ואחרי זה מתמתנים.

כדי לקבוע את הקצב, ניתן לקחת קו משיק לעקומה שמייצג את השינוי בריכוז כפונקציה של זמן. חישוב כזה נקרא קצב רגעי - **reaction of rate instantaneous**, עבור הרגע שבו בחרנו להעביר את המשיק. עם זאת, עדיין עולה השאלה באיזו נקודה לבחור לצורך חישוב המשיק.

דומה למד מהירות של מכונית, הקצב הרגעי הוא לא אחיד. אבל כשאני מקבל ריאקציה, אני רוצה לקבע לריאקציה קצב ממוצע.

אתם רואים פה שהקצבים הם לא אחידים. כי מה שזה אומר זה השתנות ריכוז C כפונקציה של זמן. הקצב הראשוני בהתחלה זה השתנות מאוד מהירה. יורד לי ריכוז של 0.6 ב-400 שניות. זה נותן לי 15×10^{-4} . ולעומת זאת אחרי 2,800 שניות זה 0.1 אז הריכוז משתנה.

אנחנו נראה איך אנחנו יכולים לתת איזשהו פרמטר שייצג את קצב הריאקציה האמיתי. כי אחרת תראו איזה פערים יש פה בין זה לזה. הדרך המדויקת באמת ביותר לעשות את זה, זה לקחת קו שיפוע בנקודה. אני אסביר איפה עושים את השיפוע של הגרף. אבל בואו נמשיך הלאה לפני שאנחנו עושים את זה, בסדר? אם אתה לוקח איזשהו קו שיפוע התחלתי של הדבר הזה, אתה יוצר איזשהו שיפוע התחלתי. אני אדבר על זה בהמשך. ככה אנחנו נעשה את זה. אתה יכול למצוא משהו שהוא ממוצע לריאקציה הזאת, אוקיי?

כי אם אתה תעשה שיפוע על ההתחלה, אתה תקבל 1.6. אם תעשה שיפוע של הקו ההתחלתי תקבל 1.7. מיד אני אדבר איך עושים את זה. אבל מה שצריך להיות לכם ברור שהריאקציה הזאת יש לה קינטיקה שמשתנה עם הזמן, אוקיי?

עכשיו, ברגע שיש לך את קצב הריאקציה, ברגע שיש לך את קבוע קצב הריאקציה, למשל פה זה 1.7 או 1.6, ניתן לנבא את השינוי בריכוזים. קצב ריאקציה, משוואות הריאקציה או קצב התגובות - המטרה שלהם לנבא מה יהיו הריכוזים בדם, מה יהיו הריכוזים בריאקציה, מה יהיו הריכוזים בכלי כפונקציה של זמן.

אני גם נותן הרבה פעמים לחולה תרופה ואני רוצה לדעת מה הריכוז שלה עם הזמן. איך הריכוז שלה משתנה בדם של החולה עם הזמן. ואני רוצה לדעת שאחרי 12 שעות אני יכול לדעת מה הריכוז שיהיה לו בדם או אחרי 18 שעות.

לא עושים קינטיקה סתם כדי ללמוד, עושים קינטיקה כדי לקבל ממנה **משוואת קצב**, ומתוך משוואת הקצב לנבא ריכוזים בעתיד.

בספר מסבירים שהנקודה המתאימה לחישוב המשיק היא לאחר 1400 שניות, ומבחינים בין חישוב של קצב רגעי - **instantaneous rate**, כלומר קצב שמחושב ברגע מסוים, לבין חישוב קצב כללי או ממוצע. להלן גרפים שמציגים את החישוב:

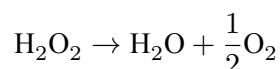
קביעה ושימוש בקצבים ראשוניים

לעיתים נרצה לקבוע את הקצב הראשוני של התגובה - **reaction of rate initial**. הקצב הראשוני מתקבל בעזרת העברת משיק לגרף זמן-ריכוזים כאשר $t = 0$.

לחלופין, ניתן למדוד את הריכוז של אחד המגיבים מוקדם ככל הניתן, לאורך פרק זמן קצר מאוד. השינוי הקצר הזה מתלכד עם המשיק לפרק זמן קצר לאחר $t = 0$. בגרף על התפרקות מי החמצן אפשר לראות את ההתלכדות במשך 200 השניות הראשונות (הקו השחור).

דוגמה: קבע את (1) הקצב הראשוני של התגובה, ו-(2) את קצב התגובה ב- $t = 100$ s

ניתן להניח שהקצב הראשוני קבוע למשך 100 שניות לפחות. נזכיר את התגובה:



דרך אחת לחישוב הקצב הראשוני מתבססת על שיפוע המשיק בנקודה $t = 0$ (הקו השחור בגרף). השיפוע מתקבל מהנוסחה הבאה:

$$t = 0 \text{ [H}_2\text{O}_2] = 2.32 \text{ M}; t = 1360 \text{ s [H}_2\text{O}_2] = 0.$$

$$\text{Initial rate of reaction} = -(\text{slope of tangent}) = -\frac{(0 - 2.32) \text{ M}}{(1360 - 0) \text{ s}} = 1.71 \times 10^{-3} \text{ M s}^{-1}$$

לחלופין, ניתן לחשב את הקצב הראשוני לפי השינוי בריכוז מי החמצן במהלך 200 השניות הראשונות, לפי הנתונים בטבלת המדידות:

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = 2.32 \text{ M at } t = 0, \text{ and } [\text{H}_2\text{O}_2] = 2.01 \text{ M at } t = 200 \text{ s}$$

$$\text{initial rate} = \frac{-\Delta [\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{(2.01 - 2.32) \text{ M}}{200 \text{ s}} = 1.55 \times 10^{-3} \text{ M s}^{-1}$$

לחישוב קצב התגובה ב- $t = 100$ s נשתמש בנוסחה:

$$\text{rate of reaction} = \frac{-\Delta [\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t}$$

נניח שקצב התגובה הוא $1.71 \times 10^{-3} \text{ M s}^{-1}$ ונציב את הנתונים כדי לבודד את הריכוז:

$$1.71 \times 10^{-3} \text{ M s}^{-1} = \frac{-[\text{H}_2\text{O}_2]}{100 \text{ s}}$$

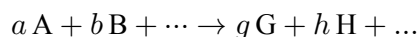
$$-(1.71 \times 10^{-3} \text{ M s}^{-1})(100 \text{ s}) = [\text{H}_2\text{O}_2] = [\text{H}_2\text{O}_2]_t - [\text{H}_2\text{O}_2]_0$$

$$-1.71 \times 10^{-1} \text{ M} = [\text{H}_2\text{O}_2]_t - 2.32 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_t = 2.32 \text{ M} - 1.71 \times 10^{-1} \text{ M} = 2.15 \text{ M}$$

משוואת הקצב - Law Rate The

השפעת הריכוזים על קצב הריאקציה



$$\text{rate of reaction} = k[\text{A}]^m[\text{B}]^n + \dots$$

$$k = \text{Rate Constant}$$

$$\text{Order of Reaction} = m + n$$

משוואת הקצב שווה לקבוע הקצב k , כפול המולריות (ריכוז) של המגיבים בחזקת האקספוננטים המתאימים, לצורך העניין $[\text{A}]^m [\text{B}]^n$. לגבי כל ריאקציה צריך לעשות ניסויים כדי למצוא את משוואת הקצב. היא תלויה בטמפרטורות ובסוגי הריאקציות.

k נקרא קבוע קצב. הוא מקשר בין הריכוזים לזמן. ככל ש- k גדול יותר, כך הריאקציה מהירה יותר.

m ו- n הם האקספוננטים בחזקות, והם נקראים סדר הריאקציה. האם משמשים לתיאור שני דברים: (1) אם $m = 1$ נגיד שהריאקציה היא מסדר ראשון ב- A , ואם $n = 2$ נגיד שהריאקציה היא מסדר שני ב- B . (2) סכום הסדרים $m + n$ קובע את סדר הריאקציה הכולל.

m ו- n יכולים להיות מספרים שלמים כמו $1, 2, 3, \dots$. הסכום שלהם הוא סדר הריאקציה הכולל. אתם תלמדו ריאקציות מסדר 0, 1, ו-2 בלבד.

הערה כללית על נגזרות

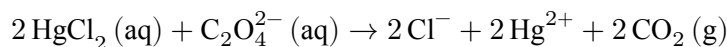
$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{-\Delta [\text{A}]}{\Delta t} = \frac{d[\text{A}]}{dt}$$

בספר מסבירים שניתן להבחין בין קצב הריאקציה הכולל לקצב רגעי בעזרת החלפת Δ ו- Δt במשוואה:

$$\frac{-d[\text{A}]}{dt}$$

הסימון Δ , למעט בסימון השאיפה מתחת לגבול, מתייחס לקצב ממוצע, וסימון הנגזרת מתייחס לקצב רגעי.

שיטת הקצבים הראשוניים למציאת משוואת הקצב



$$\text{Rate of Reaction} = k [\text{HgCl}_2]^m [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^n$$

יש שיטה שנקראת שיטת הקצבים הראשוניים.

הריאקציה בדוגמה הזאת לוקחת פעמיים כסף כלוריד במים (HgCl_2) פלוס אוקסלט $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ליצירת כלוריד (Cl^-), כספית Hg^{2+} , ופחמן דו-חמצני CO_2 . שימו לב שקצב הריאקציה תלוי בריכוזים, ולא במקדמים הסטויכיומטריים. כלומר, m ו- n אינם קשורים למקדמים הסטויכיומטריים בתגובה!

ניקה את הריאקציה הזאת ונמצא את משוואת הקצב שלה:

$$\text{Rate} = k [\text{HgCl}_2]^m [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^n$$

כאשר k הוא קבוע הקצב, m ו- n הם החזקות שאותן יש למצוא.

Experiment	$[\text{HgCl}_2]$ (M)	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ (M)	Rate Initial (M min^{-1})
1	$[\text{HgCl}_2]_1 = 0.105$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_1 = 0.15$	1.8
2	$[\text{HgCl}_2]_2 = 0.105$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_2 = 0.30$	7.1
3	$[\text{HgCl}_2]_3 = 0.052$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_3 = 0.30$	3.5

על מנת למצוא את m ו- n , נשתמש בניסויים. הניסוי הראשון מתבצע עם הריכוזים $[\text{HgCl}_2]_1 = 0.105$ ו- $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_1 = 0.15$, והקצב ההתחלתי נמדד כ- 1.8 M/min .

בניסוי השני, הריכוז של HgCl_2 נשמר קבוע, בעוד שריכוז $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ מוכפל.

יחס בין הקצבים בניסוי הראשון והשני:

$$\frac{\text{Rate}_2}{\text{Rate}_1} = \frac{[\text{HgCl}_2]_2^m [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_2^n}{k [\text{HgCl}_2]_1^m [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_1^n}$$

מכיוון ש- $[\text{HgCl}_2]_2 = [\text{HgCl}_2]_1$, ניתן לפשט ל:

$$\frac{\text{Rate}_2}{\text{Rate}_1} = \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_2^n}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_1^n}$$

$$\frac{7.1}{1.8} = \frac{0.30^n}{0.15^n} = 2^n$$

לכן:

$$2^n = \frac{7.1}{1.8} \approx 4 \Rightarrow n = 2$$

באותו אופן, נשווה את הניסויים השני והשלישי כדי למצוא את m , כאשר $[C_2O_4^{2-}]$ נשמר קבוע:

$$\frac{\text{Rate}_3}{\text{Rate}_2} = \frac{k [HgCl_2]_3^m [C_2O_4^{2-}]_3^n}{k [HgCl_2]_2^m [C_2O_4^{2-}]_2^n}$$

מכיוון ש- $[C_2O_4^{2-}]_3 = [C_2O_4^{2-}]_2$, מתקבל:

$$\frac{\text{Rate}_3}{\text{Rate}_2} = \frac{[HgCl_2]_3^m}{[HgCl_2]_2^m}$$

$$\frac{3.5}{7.1} = \frac{0.052^m}{0.105^m} = \left(\frac{0.052}{0.105}\right)^m$$

$$0.5 = \left(\frac{1}{2}\right)^m \Rightarrow m = 1$$

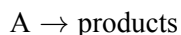
מכאן ניתן לקבוע את משוואת הקצב:

$$\text{Rate} = k[HgCl_2]^1[C_2O_4^{2-}]^2$$

הריאקציה היא מסדר ראשון ביחס ל- $HgCl_2$, מסדר שני ביחס ל- $C_2O_4^{2-}$, וסדר כולל של 3.

ריאקציות מסדר אפס $\text{rate of reaction} = k$

כאשר האקספוננטים שווים לאפס. למשל, פירוק מלא של מגיב לתוצרים בקצב קבוע:



בריאקציות כאלו הקצב אינו תלוי בריכוז המגיבים, אלא בגורם קבוע. משוואת הקצב היא:

$$\text{rate of reaction} = k[A]^0 = k = \text{constant}$$

מתקיים:

- גרף הזמן-ריכוזים הוא קו ישר עם שיפוע **שלילי**
- קצב התגובה שווה ל- k ונשאר קבוע לאורך התגובה, הוא **הנגדי** לשיפוע הקו הזה
- היחידות של k הן בהתאם ליחידות הזמן של הריאקציה: mol L^{-1} כמו mol M s^{-1}

משוואת הקצב האינטגרטיבית של ריאקציות מסדר אפס

משוואה חשובה נוספת פרט למשוואת הקצב, היא **** משוואת הקצב האינטגרטיבית****. המשוואה הזו מייצגת את האינטגרל של הריכוז של המגיב בזמן. בגלל שהגרף של ריאקציות מסדר כזה הן קו ישר יורד ($y = mx + n$), המשוואה האינטגרטיבית היא:

$$[A]_t = -kt + [A]_0$$

כאשר

- $y = [A]_t$ הוא ריכוז המגיב
- $m = -k$ הוא השיפוע של הקו, שמתקבל מהאינטגרל של המשוואה $(\int -k dt = -kt)$
- $x = t$ הוא זמן הריאקציה
- $n = [A]_0$ הוא הריכוז ההתחלתי של המגיב בזמן $t = 0$

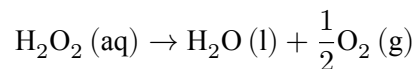
$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2ak} \text{ זמן מחצית החיים של תגובות מסדר אפס}$$

עבור תגובות מסדר אפס, זמן מחצית החיים (ראו הסבר להלן) תלוי ישירות בריכוז ההתחלתי ונוסחת החישוב היא:

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

ריאקציות מסדר ראשון $\text{rate of reaction} = a \cdot k [A]$

משוואות שבהן סכום האקספוננטים הוא אחד. הריאקציות היחידות שנמלד מהסוג הזה הן פירוק של חומר אחד לתוצרים, למשל הפירוק של מי חמצן (H_2O_2) למים (H_2O) וחמצן (O_2):



קצב הריאקציה במקרה הזה תלוי בריכוז הראשוני של H_2O_2 , בחזקת אחת

$$\text{Rate} = k [H_2O_2]^1$$

באופן כללי:

$$\text{rate of reaction} = -\frac{\Delta [A]}{\Delta t} = k [A]$$

ניתן להגיע למסקנה הזאת בעזרת שיטת הקצבים הראשוניים, אך גם בדרכים אחרות.

משוואת הקצב האינטגרטיבית של ריאקציות מסדר ראשון

המשוואה האינטגרטיבית מהאינטגרל של משוואת הקצב

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

או:

$$\underbrace{\ln [A]_t}_y = \underbrace{(-k)t}_{m \cdot x} + \underbrace{\ln [A]_0}_b$$

כדי למצוא ריכוז של מגיב בזמן t , נוכל להעלות את שני הצדדים ב- e :

$$[A]_t = e^{-kt} [A]_0$$

שימוש במשוואת הקצב האינטגרטיבית של ריאקציות מסדר ראשון

מי המצן (H_2O_2) בריכוז ראשוני של 2.32 מולר מתפרקים.

מה יהיה $[\text{H}_2\text{O}_2]$ לאחר 1200 שניות, אם $k = 7.30 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ בנסיבות המקרה נשמש במשוואה האינטגרטיבית. נתונים לנו שלושה משתנים ואנחנו מחפשים את הרביעי:

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2.32 \text{ M}$$

$$k = 7.30 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$t = 1200 \text{ s}$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_t = ?$$

נציב את הנתונים במשוואה:

$$\ln [\text{H}_2\text{O}_2]_t = -kt + \ln [\text{H}_2\text{O}_2]_0$$

$$= - (7.30 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}) (1200 \text{ s}) + \ln (2.32 \text{ M})$$

$$= -0.876 + 0.841 = -0.035$$

מכאן, נקבל:

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_t = e^{-0.035} = 0.966 \text{ M}$$

דרך נוספת לזהות ריאקציות מסדר ראשון היא לצייר את הלוגריתם הטבעי של גרף הזמן-ריכוז של התגובה ולראות האם מתקבל קו ישר.

דרך נוספת, ללא ציור, היא להציב ערכים עבור נקודת זמן שונות במשוואה האינטגרטיבית ולפתור עבור k .

במקום לעבוד עם מולריות (M), לעיתים ניתן לעבוד ישירות עם המסה של המגיבים. חלופה אחרת היא לעבוד עם שברים של מגיבים שהתפרקו - וזה מוביל אותנו לעקרון של **מחצית החיים**.

זמן מחצית החיים

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{a \cdot k} \text{ חצי חיים של ריאקציה מסדר ראשון}$$

חצי החיים של ריאקציה מסדר ראשון מוגדר כזמן שבו ריכוז המגיב יורד לחצי מערכו ההתחלתי:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$$

עבור ריאקציות מסדר ראשון ערכי מחצית חיים הם קבועים, ואינם תלויים בריכוז ההתחלתי $[A]_0$ (לא כך עבור ריאקציות מסדר אפס או מסדר שני).

לדוגמה, זמן מחצית החיים לפירוק של מי חמצן מתקבל על-ידי:

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k} = \frac{0.693}{7.30 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}} = 949 \text{ s}$$

נשים לב שהיעדר התלות בריכוז המגיב משפיעה גם על המשך התגובה: בתום זמן מחצית חיים נוסף יהיה ריכוז המגיב $[A]$ חצי מהערך ההתחלתי, כלומר

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

לאחר שני זמני מחצית חיים - כלומר $t = 2t_{1/2}$ - הריכוז יהיה $\frac{1}{4} [A]_0$ וכן הלאה

$$\left\{ [A]_{t_{1/3}} = \frac{1}{8}, [A]_{t_{1/4}} = \frac{1}{16}, \dots \right\}$$

ניתן להשתמש בתכונה של מחצית חיים קבוע כמבחן לריאקציות מסדר ראשון. למשל, אם נציב את הערכים של פירוק מי חמצן שמתחילים מריכוז של $[H_2O_2]_0 = 2.32 \text{ M}$ נוכל לבחון מתי הריכוז יהיה 0.58 M , 1.16 M וכן הלאה.

לחלופין, אנחנו יכולים להחליט להתחיל מ $[H_2O_2]_0 = 1.50 \text{ M}$ כאשר $t = 600 \text{ s}$ ולבחון מתי נקבל $[H_2O_2] = 0.75 \text{ M}$.

השפעת המקדמים הסטויכיומטריים

עד כה התרכזו במקרה שבו המקדם הסטויכיומטרי של המגיב הוא 1. ניתן להכליל את המשוואות למקדמים שונים:

$$\text{rate} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta [A]}{\Delta t} = k [A]$$

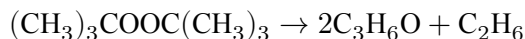
$$\Rightarrow \frac{\Delta [A]}{\Delta t} = a \cdot k [A]$$

באופן דומה ניתן גם לקבל את המשוואות האינטגרטיביות ואת זמן מחצית החיים:

$$\ln [A]_t = -a \cdot k \cdot t + \ln [A]_0$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{a \cdot k}$$

$$\ln \frac{(P)_t}{(P)_0} = -kt \quad \text{מגיבים גזים}$$



התגובה שבספר היא של DTBP, שמתפרק לאצטון ואתן:



בתגובות של גזים נוכל לעבוד עם לחצים במקום עם מולריות, כלומר:

$$\ln \frac{(P)_t}{(P)_0} = -kt$$

עבור תגובה: בהתחלה יש לחץ של 800 mmHg. נניח ש-80 דקות. קבוע הקצב הוא:

$$k = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{80} = 8.7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

אם רוצים לדעת כמה זמן ייקח עד שהלחץ ירד ל-50 mmHg:

$$t = 4 \times t_{1/2} = 4 \times 80 = 320 \text{ minutes}$$

חישוב לחץ חלקי

בתגובות עם גזים, לחץ כולל בדרך כלל מחושב כפונקציה של זמן. בכל זמן t , הלחץ הכולל הוא:

$$(P_{\text{total}})_t = (P_{\text{reactant}})_t + (P_{\text{products}})_t$$

למשל, בתגובת ההתפרקות של DTBP:



הלחץ הכולל הוא:

$$(P_{\text{total}})_t = (P_{\text{DTBP}})_t + 2(P_{\text{acetone}})_t + (P_{\text{ethane}})_t$$

אם הלחץ הראשוני של DTBP הוא P_0 , אז בעזרת הסטיוכיומטריה של התגובה המאוזנת נקבל שהלחץ החלקי של DTBP הוא $P_{\text{DTBP}} = (P_0 - P_{\text{ethane}})$. זאת, כיוון שעל כל מול DTBP שמתפרק מתקבל מול של ethane. מכאן גם נסיק שהלחץ החלקי של אצטון הוא $P_{\text{acetone}} = 2P_{\text{ethane}}$.

אם המקדמים הסטיוכיומטריים, הלחץ הכולל הוא:

$$(P_{\text{total}})_t = (P_0 - (P_{\text{ethane}})_t) + 2P_{\text{ethane}} + P_{\text{ethane}} = P_0 + 2P_{\text{ethane}}$$

וכן:

$$(P_{\text{acetone}})_t = \frac{P_{\text{total}} - P_0}{2}$$

מכאן נקבל:

$$P_{\text{DTBP}} = (P_0 - P_{\text{ethane}}) = \frac{2P_0 - (P_{\text{total}} - P_0)}{2} = \frac{3P_0 - P_{\text{total}}}{2}$$

תגובות מסדר שני

גם במקרה זה נעסוק רק בתגובות שמערבות התפרקות של מגיב יחיד, כלומר $A \rightarrow \text{products}$.
בריאקציות מסדר שני, סכום האקפוננטים הוא 2. בגלל שאנחנו עוסקים כאמור רק בתגובות שמערבות התפרקות של מגיב יחיד, נקבל:

$$\text{rate of reaction} = k [A]^2$$

$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0} \quad \text{משוואת הקצב האינטגרטיבית של ריאקציות מסדר שני}$$

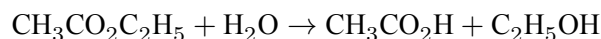
עבור ריאקציה מסדר שני, זמן מחצית החיים תלוי בריכוז ההתחלתי $[A]_0$ ונוסחת החישוב היא:

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

כאן כל מחצית זמן עוקבת היא כפולה מהקודמת, משום שריכוז החומר ההתחלתי יורד בחצי בכל שלב.

פסאודו-סדר ראשון

תגובות מורכבות רבות ניתנות לפישוט באמצעות קינטיקה של פסאודו-סדר ראשון. לדוגמה:



אם ריכוז המים נשאר גבוה ולא משתנה משמעותית לאורך זמן, ניתן להניח שהתגובה מתנהגת כתגובה מסדר ראשון, מה שמפשט את החישוב.

סיכום: קינטיקה של תגובות

עבור ריאקציות, משוואות הקצב כוללות את המידע הבא:

- משוואת קצב מסדר ראשון: $\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0$
- משוואת קצב מסדר שני: $\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$
- משוואת קצב מסדר אפס: $[A]_t = -kt + [A]_0$

יחידות קבוע הקצב k משתנות לפי סדר הריאקציה:

- סדר אפס: $[k] = \text{M} \cdot \text{s}^{-1}$
- סדר ראשון: $[k] = \text{s}^{-1}$

• סדר שני: $[k] = \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

חישובי זמן מחצית החיים מספקים מידע קריטי על דינמיקות הריאקציה והשפעת הריכוזים על הקצב.

אנרגיית אקטיבציה (שפועול) (E_a)

כדי שתגובה כימית תתרחש, יש צורך באנרגיה מינימלית שתאפשר את שבירת הקשרים הכימיים במולקולות המגיבים ויצירת קשרים חדשים ליצירת תוצרים. אנרגיה זו נקראת **אנרגיית אקטיבציה** (E_a).

ניתן לחשוב על אנרגיית אקטיבציה כמחסום שצריך לעבור כדי להגיע למצב מעבר שבו נוצרים תוצרים. רק מולקולות בעלות אנרגיה קינטית מספקת וכיוונית נכונה יכולות להתגבר על המחסום האנרגטי.

משוואת Arrhenius מתארת את הקשר בין קצב התגובה, אנרגיית האקטיבציה, והטמפרטורה:

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

כאשר:

- T - טמפרטורה ביחידות של קלווין
- k - קבוע קצב התגובה לטמפרטורה הנתונה
- E_a - אנרגיית אקטיבציה ביחידות של ג'אול למול
- R = 8.3145 J mol⁻¹K⁻¹ - קבוע הגזים
- A - מקדם התדירות

ניתן להסיק את אנרגיית האקטיבציה ממשוואה זו באמצעות גרף לינארי:

$$\ln k = \underbrace{-\frac{E_a}{R}}_m \cdot \underbrace{\frac{1}{T}}_x + \underbrace{\ln A}_n$$

שיפוע הגרף של $\ln k$ כנגד $1/T$ מאפשר לחשב את E_a , כאשר השיפוע הוא $-E_a/R$.

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \text{משוואת ארניוס}$$

ניתן לבטל את הקבוע $\ln A$ ולהשוות בין שני קבועי קצב עבור שתי טמפרטורות שונות:

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

ניתן לכתוב את המשוואה גם בצורה של אקספוננט:

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

קטליזטורים

קטליזה היא פעולה שמורידה את אנרגיית האקטיבציה של תגובה בעזרת חומר שנקרא **קטליזטור**. קטליזטור עצמו לא משתתף בתגובה, אלא מקל על המולקולות להתקרב זו לזו ולהגיב.

למשל, מסייע למולקולות להתחבר בצורה "נוחה" יותר דרך סידור משופר שלהן על פני השטח. ברגע שהן מתחברות על פני השטח הן מגיבות בקלות יתרה ויוצאות החוצה.

ניתן להמשיך את הקטליזטור לשדכן - הוא לא משתתף בזוגיות, אלא רק משדך בין המולקולות ומקל עליהן להגיב באנרגיית הפעלה נמוכה יותר.

אנחנו צפויים לעסוק בנושא בצורה מעמיקה יותר בלימודי ביוכימיה ובפרט בהקשר לאנזימים, תחת הנושא של קטליזה אנזימטית.