קורס – יסודות בתורת השריפה

(362-1-4341)

עזרא בר-זיו

המחלקה להנדסת מכונות

(תשס״ד)

תוכן העניינים

א. קינטיקה כימית
א.1 הקדמה
א.2 מהירות ריאקציה
א.3 תלות קבוע המהירות בטמפרטורה
א.4 ריאקציות סימולטניות
א.5 ריאקציות עוקבות
א.6 המצב הסטציונרי (מצב עמיד)
א.7 ריאקציות חד מולקולריות
א.8 ריאקציות שרשרת
א.9 פיצוץ
א.10 ריאקציות חשובות בשריפה
ב. התיאוריה הקינטית של הגזים
ב.1 התפלגות בולצמן
ב.2 התפלגות המהירויות
ב.3 גדלים ממוצעים
ב.4 לחץ גז
ב.5 מסה מצומצמת ומהירות ממוצעת
ב.6 קצב ההתנגשויות של מולקולה אחת
ב.7 קצב ההתנגשויות הכללי
ב.8 מהירות ראקציה בימולקולרית
ב.9 תלות קבוע מהירות הראקציה בטמפרטורה
ג. ראקציה הטרוגנית: גז-מוצק
ג.1 התפרקות
ג.2 תלות בטמפרטורה

<u>ספרי עזר:</u>

Raymond Chang, *Physical Chemistry with Applications to Biological Systems,* Collier Macmillan, International Editions, Macmillan Publishing Co. Inc., New York, 1977.

J.M. Smith, *Chemical Engineering Kinetics,* International Student Edition, 2nd Edition, McGraw-Hill Chemical Engineering Series, McGraw-Hill Book Company – Kogakusha Company, 1970.

A.A. Frost and R.G. Pearson, *Kinetics and Mechanisms*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1961.

Turns, S.R., An Introduction to Combustion, McGraw-Hill, 1996.

Kanury, A.M., Introduction to Combustion Phenomena, Chapter 8, Gordon and Breach, 1982.

<u>דרישות מהתלמידים</u>

- תרגילים: יינתנו גיליונות תרגילים. חובה להגיש לפחות 80% מהתרגילים.
- מבחן: סופי, בסוף הסמסטר על כל החומר עם חומר פתוח.
- חלוקת הציונים בציון הסופי: 10% על הגשת תרגילים (למי שלא יגיש תרגילים לא יינתנו 10%), 90% מבחן סמסטר.

א. קינטיקה כימית

א.1 הקדמה

קינטיקה כימית הוא תחום העוסק במדידות מהירות של ראקציות כימיות וקביעת. מטרות המדידות הן למצוא את אופייני הראקציה, כמו קבועי מהירות ואת תלותם בטמפרטורה. אולם הדבר העיקרי אותו רוצים לחקור הוא מנגנון התרחשות הראקציה; דהיינו, מה הם השלבים הדרושים לשינוי המגיבים לתוצרים. לידיעת מנגנון התרחשות הראקציה הכימית חשיבות כפולה (א) הבנה טובה יותר של התהליכים ו- (ב) בקרה על תהליכים כימיים תעשייתיים.

המנגנון הכימי מורכב מראקציות כימיות פשוטות, שלפי הגדרה הן מתרחשות בשלב אחד, לדוגמא:

$$A + B \rightarrow C + D \qquad (1)$$

במקרה הנ"ל, מגיבים A ו- B מגיבים ביחד <u>בשלב אחד</u> לתת מוצרים C ו- D.

ראקציה זו היא בי-מולקולרית על שום שתי מולקולות המגיבים הדרושות להתרחשותה והיא נקראת ראקציה מסדר שני.

דוגמא אחרת,

$$A \rightarrow B + C \qquad (2)$$

מגיב A מתפרק <u>בשלב אחד</u> לתת מוצרים B ו- C. ראקציה זו היא חד מולקולרית ונקראת ראקציה מסדר ראשון. או,

$$A + B + C \rightarrow D + E \qquad (3)$$

מגיבים A, B ו- C נותנים <u>בשלב אחד</u> מוצרים D ו- E. ראקציה זו היא תלת-מולקולרית ונקראת ראקציה מסדר שלישי.

הבה נבחן את הסיכויים ששלושת ראקציות אלה תצאנה לפועל. לצורך זה נבחן את משחק הקוביה.

הסיכוי לקבל מספר מסוים בזריקת קוביה אחת (בהנחה שמבצעים מספר גדול של זריקות) הוא 1/6. בשתי קוביות שבהן הספרות שונות, הסיכוי לקבל צמד מספרים הוא 1/36=1/6.1/6. ובשלוש קוביות שלהן מספרים שונים, הסיכוי לקבל שלישיית מספרים הוא 1/216=1/6.1/6.1/6.

בראקציה כימית הסיכוי לתגובה מותנה במגע אינטימי של המולקולות. "מגע" זה, כמובן הוא פועל יוצא של התנגשות בין המולקולות. התנגשות תלויה בזמינות המולקולות, דהיינו בריכוזן.

באנלוגיה למשחק הקוביה, הסיכוי לראקציה תלוי במספר המרכיבים ובריכוז שלהם. בראקציה מסדר ראשון המהירות תלויה בריכוז המולקולה המתפרקת, בראקציה מסדר שני ושלישי היא תלויה במכפלת ריכוזי המגיבים.

לפי האמור למעלה נראה כאילו כי לראקציה מסדר ראשון יש סיכוי יותר גדול להתרחש מאשר לראקציות מסדרים יותר גבוהים. יחד עם זה ראקציות מסדר ראשון "אמיתיות" הן מאד נדירות. הסיבה היא שבכדי שראקציה כזו תתרחש על המולקולה המתפרקת להיות לא יציבה בכדי לשאוף להתפרק. ממילא מולקולה יציבה לא תתפרק. לכן, התפרקות חד-מולקולרית היא שלב אחד בשרשרת של תהליכים שבה אחת המולקולות נמצאת במצב לא יציב.

לעומת זאת, ברור כי לראקציה מסדר שני סיכויים להתרחש הרבה יותר גבוהים מאשר בסדרים גבוהים יותר. לראקציה מסדר שלישי סיכויי התרחשות קטנים ביותר. למעשה, רוב הראקציות הבסיסיות הן מסדר שני.

א.2 מהירות ראקציה

תהיה מערכת כימית בעלת שני מרכיבים A ו- B שיש בה ראקציה מסדר שני. למרכיבים צפיפויות, או ריכוזים המוגדרים ע"י [A] ו- [B]. מהירות הראקציה תלויה בקצב ההתנגשויות בין המולקולות, שמצדו תלוי במכפלה [A].[B], ובהסתברות שתגובה כימית תתרחש בכל התנגשות. להסתברות זו ניתן לקרוא קבוע מהירות הראקציה ולתת לו את הסימן k. הבה נבחן את הראקציה הבאה:

$$A + B \rightarrow C \qquad (4)$$

מהירות הראקציה (4) ניתנת להגדרה כמהירות היעלמות אחד המרכיבים A או B או כמהירות היווצרות C. עקב חוק שימור החומר, שתי מהירויות אלה שוות ולכן לפי האמור למעלה

$$v_A = v_B = -v_C = \frac{dC}{dt} = -\frac{dA}{dt} = -\frac{dB}{dt} \qquad (5)$$

או

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{dA}{dt} = -\frac{dB}{dt} = k[A][B] \qquad (6)$$

בראקציה (4) הרכיבים ההתחלתיים של A, B, ו- C הם $[A]_o$=a, $[B]_o$=b, ו- 0, בהתאמה. אם x הוא השינוי בריכוז אחד המגיבים אזי בזמן t הריכוזים של שלושת המרכיבים יהיו בהתאמה: [A]=a-x, [B]=b-x, ו- [C]=x. מהירות העלמות A או B ומהירות היווצרות C תהיה:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \qquad (7)$$

נוסחה 7 ניתנת לפיתרון לפי השלבים הבאים:

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = kdt \qquad (8)$$

או

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{\alpha_1}{a-x} + \frac{\alpha_2}{b-x} \qquad (9)$$

פיתוח נותן

$$\frac{\alpha_1(b-x)+\alpha_2(a-x)}{(a-x)(b-x)} = \qquad (10)$$

$$\frac{\alpha_1 b + \alpha_2 a - x(\alpha_1+\alpha_2)}{(a-x)(b-x)}$$

השוואת מקדמים במשוואה 10 עם 9 נותנת

$$\alpha_1 + \alpha_2 = 0 \qquad (11)$$

$$\alpha_1 b + \alpha_2 a = 1$$

ולאחר ארגון המשוואות נקבל

$$\alpha_1 = -\alpha_2 \qquad (12)$$

$$\alpha_1(b-a) = 1$$

חילוץ המקדמים נותן

$$\alpha_1 = -\alpha_2 = \frac{1}{b-a} \qquad (13)$$

הצבת 13 ב- 9 נותן

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{b-a}\cdot\frac{1}{a-x} - \frac{1}{b-a}\cdot\frac{1}{b-x} \qquad (14)$$

הצבת 14 ב- 8 ואינטגרציה נותנת

$$\frac{1}{b-a}\left[\int_0^x \frac{dx}{a-x} - \int_0^x \frac{dx}{b-x}\right] = \qquad (15)$$

$$\frac{1}{b-a}\left[\int_0^x d\ln(a-x) - \int_0^x d\ln(b-x)\right] = k\int_0^t dt$$

הפתרון הוא

$$\frac{1}{b-a}\ln\left(\frac{a-x}{b-x}\cdot\frac{b}{a}\right)=-kt \qquad (16)$$

ניתן לחלץ את x מתוך משוואה 16. או

$$\frac{1}{[B]_o-[A]_o}\ln\left(\frac{[A]}{[B]}\cdot\frac{[B]_o}{[A]_o}\right)=-kt \qquad (17)$$

במקרה בו **<u>b>>a</u>**, משוואה (7) הופכת ל-

$$\frac{dx}{dt}=kb(a-x) \qquad (18)$$

שהשלבים לפתרונה הם:

$$\frac{dx}{(a-x)}=kbdt \qquad (19)$$

אינטגרציה

$$\int_0^x\frac{dx}{(a-x)}=kb\int_0^t dt \qquad (20)$$

אשר פתרונה הוא

$$\ln\frac{a}{a-x}=kbt \qquad (21)$$

או

$$(a-x)=ae^{-kbt} \qquad (22)$$

או

$$[A]=[A]_o e^{-kbt}=[A]_o e^{-k_{app}t} \qquad (23)$$

נשים לב כי באקספוננט מופיעה המכפלה $k_{app}=kb$, לו הראקציה היתה סדר ראשון אמיתית היה מופיע הגודל k בלבד. במקרה שלנו ההנחה היא כי ריכוז המרכיב B אינו משתנה עם הזמן. משמעות משוואה 23 היא כי אם היינו מודדים את ריכוז מרכיב A עם הזמן אזי הגודל $\ln([A])$ כפונקציה של הזמן היה נותן התנהגות ליניארית ששיפועה הוא המכפלה kb. כמו כן, לו היינו מתארים את k_{app} כפונקציה של הריכוז של B היינו מקבלים התנהגות ליניארית שהייתה מצביעה על התלות של מהירות הראקציה ב- B מסדר ראשון. עבור ראקציה מסדר ראשון אמיתית, דהיינו שרק מולקולה אחת משתתפת בראקציה אזי לא קיימת תלות של הקבוע בריכוז.

ניתן להגדיר "זמן חיים" באופן הבא

$$\tau = \frac{1}{kb} \qquad (24)$$

ואז נוסחה 23 הופכת ל-

$$[A] = [A]_o e^{-t/\tau} \qquad (25)$$

כאשר משמעות זמן החיים הוא הערך בו הריכוז של A שווה ל- 1/e מערכו ההתחלתי. לעתים נוח להשתמש בזמן בו הריכוז ירד לכדי מחצית ערכו ההתחלתי, כלומר

$$[A] = \frac{[A]_o}{2} = [A]_o e^{-t_{1/2}/\tau} \qquad (26)$$

במקרה זה הזמן נקרא "זמן מחצית הערך" והוא שווה ל-

$$t_{1/2} = \tau \ln 2 = \frac{\ln 2}{k_{app}} \qquad (27)$$

עבור ראקציה מסדר ראשון אמיתית לא קיימת תלות של זמן החיים בריכוז.

נפתור את המקרה של **a=b**. ידוע כי

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{dA}{dt} = -\frac{dB}{dt} = k[A]^2 \qquad (28)$$

כלומר

$$-\frac{dA}{[A]^2} = kdt \qquad (29)$$

עם תנאים : t=0 קיים $[A]=[A]_o$ וב- t=t קיים $[A]=[A]_o$.

פתרון הוא המשוואה הוא

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_o} = kt \qquad (30)$$

כלומר שתאור 1/[A] כפונקציה של t ייתן קו ישר עולה.

במקרה זה זמן מחצית הערך שווה

$$\frac{1}{[A]_o/2} - \frac{1}{[A]_o} = kt_{1/2} \qquad (31)$$

או

$$t_{1/2} = \frac{1}{[A]_o k} \qquad (32)$$

נשים לב כי זמן מחצית הערך תלוי כאן בריכוז ההתחלתי של המגיבים.

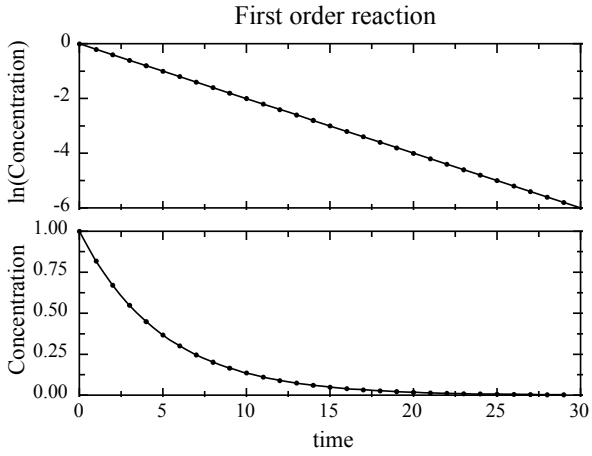
בדיקת סדר ריאקציה

החוקים שמצאנו לגבי תלות ריכוזי המגיבים עם הזמן מהווים כלי עזר לקביעת סדר הראקציה. מקצוע הקינטיקה הכימית הוא בסופו של דבר מקצוע ניסויי המבוסס על מדידות שמתוכן ניתן לציין את אופי הראקציות ואת דרך התפתחותן. בניסוי בדרך כלל מודדים ריכוזים או תכונה התלויה ליניארית בריכוז. כיצד נדע באם ראקציה מסוימת היא מסדר ראשון או שני? נעשה זאת ע"י זה שנתאר את הריכוז הנמדד (או התכונה התלויה בריכוז) כפונקציה של הזמן בצורות התיאור של סדר ראשון ושני (משוואות 17, 23, 30). הנקודות שיתנו את ההתנהגות הקרובה ביותר לאחת מהתלויות הנ"ל תצביע על כך שהראקציה הנידונה היא מסדר ראשון או שני (עדיין זה לא יצביע על כך באם הראקציה היא פשוטה, דהיינו מתרחשת בצעד אחד.

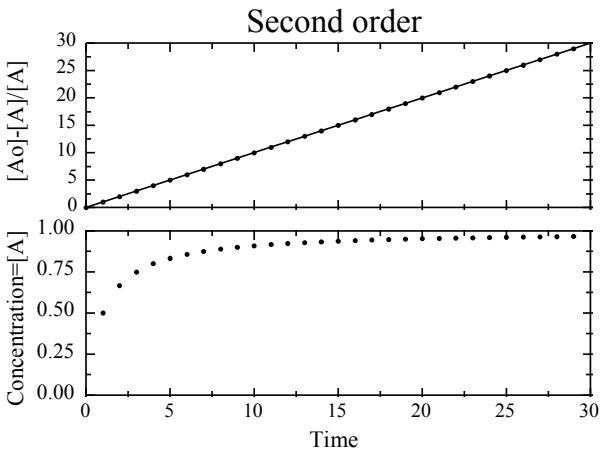
טבלה 1.

	1st exp		2nd Exp	
time	[A]	ln[A]	[A]	$([A]_o-[A])/[A]$
0	1	0	0	0
1	0.81873	-0.2	0.5	1
2	0.67032	-0.4	0.66667	2
3	0.54881	-0.6	0.75	3
4	0.44933	-0.8	0.8	4
5	0.36788	-1	0.83333	5
6	0.30119	-1.2	0.85714	6
7	0.2466	-1.4	0.875	7
8	0.2019	-1.6	0.88889	8
9	0.1653	-1.8	0.9	9
10	0.13534	-2	0.90909	10
11	0.1108	-2.2	0.91667	11
12	0.09072	-2.4	0.92308	12
13	0.07427	-2.6	0.92857	13
14	0.06081	-2.8	0.93333	14
15	0.04979	-3	0.9375	15
16	0.04076	-3.2	0.94118	16
17	0.03337	-3.4	0.94444	17
18	0.02732	-3.6	0.94737	18
19	0.02237	-3.8	0.95	19
20	0.01832	-4	0.95238	20
21	0.015	-4.2	0.95455	21
22	0.01228	-4.4	0.95652	22
23	0.01005	-4.6	0.95833	23
24	0.00823	-4.8	0.96	24
25	0.00674	-5	0.96154	25
26	0.00552	-5.2	0.96296	26
27	0.00452	-5.4	0.96429	27
28	0.0037	-5.6	0.96552	28
29	0.00303	-5.8	0.96667	29
30	0.00248	-6	0.96774	30

לצורך ההדגמה הבה נבחן את שתי הדוגמאות המסוכמות בטבלה 1. בטבלה מסוכמות תוצאות שני ניסויי סימולציה בהן "נמדד" ריכוז אחד המרכיבים. בניסוי הראשון מופיעות שתי עמודות, אחת לריכוז והשניה ללוגריתם הטבעי של הריכוז. ואילו בניסוי השני מופיע הריכוז והביטוי המתאים לתיאור ראקציה מסדר שני. בציורים 1 ו- 2 משורטטים התוצאות של שני הניסויים. בחלק התחתון של ציור 1 מתואר הריכוז כפונקציה של הזמן ואילו בחלק העליון מתואר הלוגריתם הטבעי של הריכוז. ברור כי רק החלק העליון ההתנהגות היא ליניארית עם הזמן. בציור 2 מסוכמות התוצאות של הניסוי השני ורואים כי תאור מסדר שני מתאים להתנהגות ליניארית. למעשה השיטה הזו היא השיטה המקובלת להצגת התוצאות ולפיכך לקביעת סדר הראקציה.



ציור 1. תאור תוצאות הניסוי הראשון של טבלה 1.



ציור 2. תאור תוצאות הניסוי השני של טבלה 1.

העברה מתכונה לריכוז

נתונה הראקציה הכללית:

$$nA + mB + pC = rZ$$

מס מולים של התוצרים מס מולים של התוצרים

יהי λ תכונה פיסיקלית, בכל זמן יתקיים:

$$\lambda = \lambda_M + \lambda_A + \lambda_B + \lambda_C + \lambda_Z \qquad (33)$$

כאשר λ_M היא תכונת המדיום, האחרים תלויים בריכוזים באופן הבא:

$$\lambda_A = k_A[A], \lambda_B = k_B[B], \ldots\ldots \qquad (34)$$

יהיו a, b, c הריכוזים ההתחלתיים ולכן

$$\lambda_0 = \lambda_M + k_A a + k_B b + k_C c \qquad (35)$$

אם x הוא מספר האקויולנטים המגיבים בזמן t, יתקיים:

$$\lambda = \lambda_M + k_A(a - nx) + k_B(b - mx) + k_C(c - px) + k_Z rx \qquad (36)$$

וגם:

$$\lambda_\infty = \lambda_M + k_B\left(b - \frac{m}{n}a\right) + k_C\left(c - \frac{p}{n}a\right) + k_Z\frac{r}{n}a \qquad (37)$$

נפתח ביטויים עבור $\lambda_\infty - \lambda_0$ ו $\lambda - \lambda_0$:

$$\lambda_\infty - \lambda_0 = -k_A a - k_B\frac{m}{n}a - k_C\frac{p}{n}a + k_Z\frac{r}{n}a = \\ = \left(k_Z r - k_A n - k_B m - k_C p\right)\frac{a}{n} \qquad (38)$$

קבוע

$$\boxed{\lambda_\infty - \lambda_0 = \Delta k\frac{a}{n}} \qquad (39)$$

$$\lambda - \lambda_0 = k_Z rx - k_A nx - k_B mx - k_C px \qquad (40)$$

$$\boxed{\lambda - \lambda_0 = \Delta kx} \qquad (41)$$

לכן:

$$\frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_\infty - \lambda_0} = \frac{\Delta kx}{\Delta k\frac{a}{n}} = \frac{nx}{a} \qquad (42)$$

$$1 - \frac{nx}{a} = \frac{a - nx}{a} = 1 - \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_\infty - \lambda_0} = \frac{\lambda_\infty - \lambda}{\lambda_\infty - \lambda_0} \qquad (43)$$

אבל: $a - nx$ ריכוז A בזמן t לכן:

$$\boxed{\frac{[A]}{[A]_o} = \frac{\lambda - \lambda_\infty}{\lambda_0 - \lambda_\infty}} \qquad (44)$$

עבור $[B]$ נקבל:

$$\frac{b}{b - nx} = \frac{[B]_o}{[B]} = \frac{b/a\left(\lambda_\infty - \lambda_0\right)}{b/a\left(\lambda_\infty - \lambda_0\right) - m/n\left(\lambda - \lambda_0\right)} \qquad (45)$$

ובאותו אופן נקבל עבור [C], [Z] וכ"ו.....

א.3 תלות קבוע המהירות בטמפרטורה

קבוע המהירות k מציין מהו הסיכוי שכאשר שתי מולקולות ייפגשו שתתרחש ראקציה כימית. ברור כי קבוע זה תלוי בגורמים רבים הקשורים במבנה המולקולות, אולם גם בטמפרטורה. נטפל כאן רק בתלות בטמפרטורה.

נתאר כאן דרך פשטנית בה נקבל את תלות קבוע המהירות בטמפרטורה. זאת נעשה מתוך משוואה תרמודינמית פשוטה הקושרת את קבוע שיווי המשקל של ראקציה לטמפרטורה, המשוואה נקראת Van't Hoff Equation הנתונה ע"י

$$\frac{d\ln K}{dT}=\frac{\Delta H}{RT^2} \qquad (46)$$

כאשר K הוא קבוע שיווי המשקל של הראקציה

$$A+B \underset{k_R}{\overset{k_F}{\rightleftharpoons}} C \qquad (47)$$

השווה ל-

$$K=\frac{k_F}{k_R}=\frac{[C]}{[A][B]} \qquad (48)$$

k_F ו- k_R הם קבועי המהירות של הראקציה הישירה וההפוכה, בהתאמה.

T היא הטמפרטורה האבסולוטית, R הוא קבוע הגזים, ו- ΔH הוא חום הראקציה. חום הראקציה מחולק לשניים, חום הראקציה הישירה וההפוכה, או : ΔH_F ו- ΔH_R, בהתאמה. כלומר $\Delta H=\Delta H_F-\Delta H_R$.

נתיב את K ואת ΔH במשוואה 46 ונקבל

$$\frac{d\ln K}{dT}=\frac{d\ln k_F}{dT}-\frac{d\ln k_R}{dT}=\frac{\Delta H}{RT^2}=\frac{\Delta H_F}{RT^2}-\frac{\Delta H_R}{RT^2} \qquad (49)$$

ניתן לחלק משוואה 49 לשתיים :

$$\frac{d\ln k_F}{dT}=\frac{\Delta H_F}{RT^2};\frac{d\ln k_R}{dT}=\frac{\Delta H_R}{RT^2} \qquad (50)$$

וע"י אינטגרציה נקבל

$$\int_{\ln k_\infty}^{\ln k} d\ln k_F=-\frac{\Delta H_F}{R}\int_o^{1/T} d(\frac{1}{T}) \qquad (51)$$

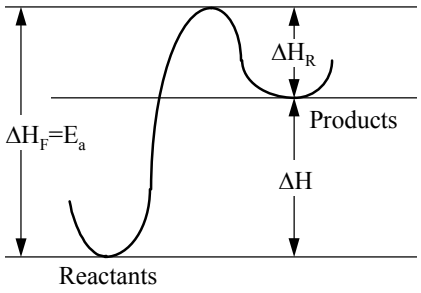
כאשר התוצאה היא

$$\ln\frac{k_F}{k_\infty}=-\frac{\Delta H_F}{RT} \qquad (52)$$

או

$$k_F = k_\infty e^{-\frac{\Delta H_F}{RT}} \qquad (53)$$

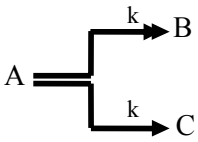
באופן סכמתי ניתן לציין שבכדי לעבור מהמגיבים לתוצרים היה צריך לעבור מחסום אנרגטי השווה ל- ΔH_F. מחסום זה נקרא גם אנרגיית האקטיבציה של הראקציה ומסומן בד"כ כ- E_a. בציור 3 מתואר בצורה סכמתית מערך האנרגיה של המגיבים והתוצרים. מתוכו ניתן לראות כי על המגיבים לעבור את המחסום האנרגטי E_a בכדי להגיע לתוצרים. עם ההגעה למוצרים משתחררת אנרגיה השווה ל- ΔH. לגודל k_∞ יש תלות חלשה בטמפרטורה וניתן על פי רוב להתייחס אליו כאל קבוע. משוואה 36 נקרת גם משוואת ארניוס.



ציור 3. מצבי האנרגיה של מגיבים ותוצרים של ראקציה כימית.

א.4 ראקציות סימולטניות

נניח שמרכיבים מסוימים מתרכבים ביותר מאשר דרך אחת, כלומר אותם המגיבים נותנים מוצרים שונים. בכדי לפשט את העניין נשתמש בראקציות מסדר ראשון.



צורה אחרת של כתיבת מנגנון זה היא

$$A \xrightarrow{k_1} B$$
$$A \xrightarrow{k_2} C$$

לכל אחד מהתהליכים האלה קוראים ערוץ (channel). המערכת הכימית הזו נקראת מערכת סימולטנית, היות ובו זמנית יכולים להתרחש מספר ראקציות כימיות. נשאלת השאלה כיצד במערכת כזו משתנים ריכוזי התוצרים עם הזמן ומהו יחס ריכוזיהם (branching ratio).

השתנות ריכוז המרכיב A עם הזמן נתונה ע"י:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_2[A] = -[A](k_1 + k_2) \qquad (54)$$

הפתרון של 54 הוא

$$\boxed{[A]=[A]_o e^{-(k_1+k_2)t}} \qquad (55)$$

כאשר $[A]_o$ הוא הריכוז ההתחלתי של A.

ריכוז התוצרים B ו- C משתנים בהתאם למשוואות

$$\frac{d[B]}{dt}=k_1[A]=k_1[A]_o e^{-(k_1+k_2)t} \qquad (56)$$

ו-

$$\frac{d[C]}{dt}=k_2[A]=k_2[A]_o e^{-(k_1+k_2)t} \qquad (57)$$

ואחרי אינטגרציה נקבל

$$\boxed{[B]=\frac{k_1}{k_1+k_2}[A]_o[1-e^{-(k_1+k_2)t}]} \qquad (58)$$

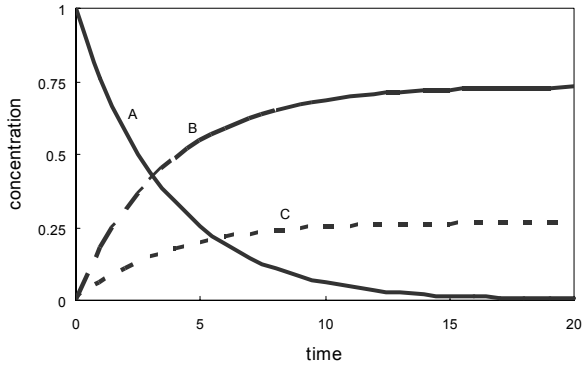
$$\boxed{[C]=\frac{k_2}{k_1+k_2}[A]_o[1-e^{-(k_1+k_2)t}]} \qquad (59)$$

נשים לב כי ההתנהגות הזמנית היא זהה ושונה רק בקבוע. היחס בין ריכוזי המוצרים הוא קבוע עם הזמן ושווה ל-

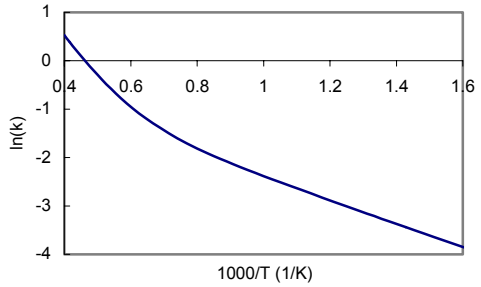
$$\frac{[B]}{[C]}=\frac{k_1}{k_2} \qquad (60)$$

תוצאה זו מתאימה גם עבור יותר משתי ראקציות.

כיצד נדע באופן ניסיוני כי ראקציות אלה סימולטאניות, כי הרי התנהגות הריכוזים היא כמו של ראקציות מסדר ראשון. נוכל לענות על שאלה זו הן על ידי מדודות ריכוזים והן על די מדידות מהירות הראקציה בטמפרטורות שונות.



ציור 4. ריכוז מגיבים A, B ו- C של ראקציות סימולטאניות.



ציור 5. קבוע מהירות הראקציה כפונקציה של הטמפרטורה בראקציות סימולטאניות.

ממדידות ריכוזים של A, B, ו- C נקבל התנהגות כנראה בציור 4 ממנו רואים כי בעוד A יורד לאפס, הרי שהריכוזים של B ו- C תלויים בערכי קבועי המהירות.

ממדיות קבוע מהירות הראקציה עם הטמפרטורה נקבל התנהגות של שני קווים כמתואר בציור 5, ממנו רואים מגמה ברורה של התנהגות של שתי אנרגיות אקטיבציב.

א.5 ראקציות עוקבות

בראקציות אלה המגיב עובר דרך מרכיב ביניים הממשיכים לתוצר סופי. ראקציה זו יכולה להיות בשני שלבים או יותר, דוגמא

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C \qquad (61)$$

צורה אחרת של כתיבת ראקציה (61) היא

$$A \xrightarrow{k_1} B$$
$$B \xrightarrow{k_2} C$$

נרשום ביטויים עבור מהירויות השתנות המרכיבים השונים, עבור A, B ו- C

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \qquad (62)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \qquad (63)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \qquad (64)$$

תחילה נפתור את [A], נציב פתרון זה ב- 47 ונפתור את [B] ולבסוף נפתור את [C]. הביטוי עבור [A] הוא

$$\boxed{[A] = [A]_o e^{-k_1 t}} \qquad (65)$$

נציב את 65 ב- 63 ונקבל

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A]_o e^{-k_1 t} - k_2[B] \qquad (66)$$

פתרון 66 הוא מהצורה

$$[B] = \alpha_1 e^{-k_1 t} + \alpha_2 e^{-k_2 t} \qquad (67)$$

נמצא את α_1, α_2 ע"י הצבת הפתרון 67 ב- 66 והשוואת מקדמים

$$\frac{d[B]}{dt} = ([A]_o k_1 - \alpha_1 k_2) e^{-k_1 t} - \alpha_2 k_2 e^{-k_2 t} \qquad (68)$$

גזירה של 68 נותנת

$$\frac{d[B]}{dt} = -\alpha_1 k_1 e^{-k_1 t} - \alpha_2 k_2 e^{-k_2 t} \qquad (69)$$

השוואת 68 ו- 69 נותנת

$$([A]_o k_1 - \alpha_1 k_2) = -\alpha_1 k_1 \qquad (70)$$

שנותן

$$\alpha_1 = \frac{k_1}{k_2 - k_1}[A]_o \qquad (71)$$

עבור t=0, משווה 67 נותנת

$$\alpha_1 = -\alpha_2 \qquad (72)$$

נציב 71 ו- 72 ב- 67 ונקבל

$$\boxed{[B] = \frac{k_1}{k_2 - k_1}[A]_o (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})} \qquad (73)$$

הצבת 73 ב- 64 נותנת

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_2 - k_1}[A]_o (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \qquad (74)$$

אינטגרציה נותנת

$$[C] = \frac{k_1 k_2}{k_2 - k_1}[A]_o \left(-\frac{e^{-k_1 t}}{k_1}\Big|_0^t + \frac{e^{-k_2 t}}{k_2}\Big|_0^t\right) \qquad (75)$$

או

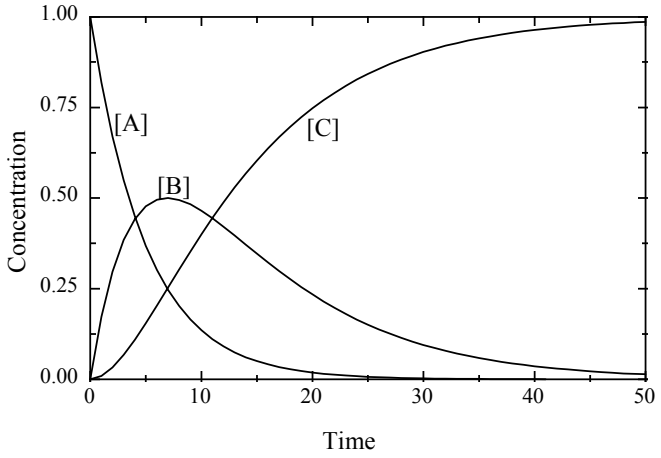
$$[C] = \frac{k_1 k_2}{k_2 - k_1}[A]_o [(1 - e^{-k_1 t})/k_1 - (1 - e^{-k_2 t})/k_2] \qquad (76)$$

רה-ארגון נותן

$$\boxed{[C] = [A]_o [1 + \frac{1}{k_2 - k_1}(k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t})]} \qquad (77)$$

הבה נבחן את הפתרונות של A, B ו- C ; דהיינו משוואות 65, 73 ו- 77. ציור 6 מתאר את הפתרונות לפי המשוואות הנ״ל. מציור 6 רואים כי ריכוז A יורד לאפס ואילו C עולה ל- 1, שניהם בצורה מונוטונית. ריכוז B, לעומת זאת, עובר דרך מקסימום, שלאחר גזירת משוואה 57 והשוואה לאפס, מתקבל

$$t_{max} = \frac{\ln(k_1/k_2)}{k_1 - k_2} \qquad (78)$$



ציור 6. פתרונות המשוואות 65, 73 ו- 77 עבור התנאים: $[A]_o=1,\ k_1=5,\ k_2=10$.

א.6 המצב הסטציונרי (מצב עמיד)

במצב שבו קיימים מרכיבים שריכוזיהם הרבה יותר נמוכים מאשר ריכוזי המרכיבים העיקריים ניתן להניח כי מהירות השינוי של הריכוזים הנמוכים היא זניחה לעומת מהירות השינוי של הריכוזים הגבוהים. אם כי הנחה זו אינה נכונה באופן מתמטי, היא עוזרת לקבל ביטויים אנליטיים פשוטים עבור הריכוזים של המרכיבים השונים. חשוב לציין כי לפתרון האמיתי של מערכת כימית אין צורך להניח הנחות כאלה היות ופתרונן על פי רוב דורש חישוב נומרי בעזרת תכנות קיימות. הנחת המצב העמיד היא טובה איפוא לצד הדידקטי ולא לפתרון הכמותי של הבעיה.

לצורך ההדגמה ניקח מערכת של ראקציות עוקבות (61) כאשר פתרון מרכיב הביניים נתון ע"י 73. הנחת מצב עמיד עבור B נותנת את הפתרון הבא:

$$[B]=\frac{k_1}{k_2}[A] \qquad (79)$$

נשים לב כי 79 נותן פתרון ללא מקסימום, אולם הוא מפשט בצורה משמעותית את הפתרון של C (ראה 77),

$$[C]=[A]_o(1-e^{-k_1 t}) \qquad (80)$$

למעשה, במקרה הזה משמעות המצב העמיד הוא ש- $k_2>>k_1$ שמשמעותו שמהירות העלמות B גדולה בהרבה ממהירות יצורו.

דוגמא אחרת למצב עמיד היא המערכת הבאה

$$\begin{aligned} &A \xrightarrow{k_1} B \\ &A \xleftarrow[k_{-1}]{} B \\ &B \xrightarrow{k_2} C \end{aligned} \qquad (81)$$

קצבי הראקציות הן

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}[B] \qquad (82)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] - k_2[B] \qquad (83)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \qquad (84)$$

אם כי מערכת זו ניתנת לפתרון אנליטי ללא הנחות, נפתור אותה ע"י הנחת המצב העמיד, עבור B,

או

$$k_1[A] - (k_{-1} + k_2)[B] = 0 \qquad (85)$$

או

$$[B] = \frac{k_1[A]}{k_{-1} + k_2} \qquad (86)$$

נציב 86 ב- 82 ונקבל

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + \frac{k_{-1}k_1[A]}{k_{-1} + k_2} = \frac{k_1k_2}{k_{-1} + k_2}[A] \qquad (87)$$

והפתרונות עבור A, B ו- C הם

$$\boxed{[A] = [A]_o e^{-\frac{k_1k_2}{k_{-1}+k_2}t}} \qquad (88)$$

$$\boxed{[B] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2}[A]_o e^{-\frac{k_1k_2}{k_{-1}+k_2}t}} \qquad (89)$$

$$\boxed{[C] = [A]_o(1 - e^{-\frac{k_1k_2}{k_{-1}+k_2}t})} \qquad (90)$$

א.7 ראקציות חד מולקולריות

ראקציה חד-מולקולרית היא ראקצית התפרקות שניתן לכתוב באופו סכמתי הבא:

$$A \rightarrow B + C \qquad (91)$$

והשאלה היא כמובן האם ראקציה זו מתרחשת בשלב אחד, או שיש צורך בשלב ביניים? התשובה על פניה ברורה, היות ובכדי שמולקולה תתפרק היא חייבת לקבל אנרגיה ממקור כלשהו. מעבר אנרגיה זה דורש בד"כ "מגע" עם גורם חיצוני. (ראקציות דעיכה גרעיניות, לעומת זאת, הן ראקציות חד אטומיות כאשר

מקור האנרגיה הוא פנימי.) משמעות המגע עם גורם חיצוני היא שראקציות התפרקות אינן חד מולקולריות, אלא דו-מולקולריות. הבה נבחן מנגנון להתפרקות מעין זו.

המנגנון המובא כאן הוצע ע״י Lindmann ו- Hinshelwood. הרעיון הוא כי בכדי שמולקולה תתפרק יש ״לשפעל״ אותה; קרי, לספק לה אנרגיה ולהביאה למצב אנרגטי יותר גבוה שאינו יציב. פעולה זו ניתנת לסימון באופן הבא

<u>שיפעול ע״י התנגשות</u>

$$A + M \xrightarrow{k_1} A^* + M \qquad (92)$$

מולקולה M התנגשה עם מולקולה A העבירה לה אנרגיה מבלי לשנות את הרכבה הכימי של A או של M. המצב החדש מסומן ב- A^*. מצב זה הוא בעל אנרגיה פנימית יותר גבוהה. מבלי להיכנס לפרטים אודות מעבר האנרגיה, נציין שאנרגיה זו יכולה להיות טרנסלטורית (הקשורה במהירות המולקולות), ויברציונית או רוטציונית (קשורות בתנועות האטומיות בתוך המולקולה) ואלקטרונית (מצב אנרגטי של האלקטרונים). שלב ראשון של השיפעול יכול להיקרא שיפעול ע״י התנגשות.

המולקולה המשופעלת A^* יכולה לעבור חד משני תהליכים, האחד הוא העברת האנרגיה למולקולה אחרת ע״י התנגשות מבלי שיהיה שינוי בהרכב המולקולות המתנגשות, כלומר

<u>דעיכה ע״י התנגשות</u>

$$A^* + M \xrightarrow{k_2} A + M \qquad (93)$$

התהליך השני הוא התפרקות מולקולה A^* עקב עודף האנרגיה שיש בה הגורם לפירוק קשר כימי, כלומר

<u>התפרקות</u>

$$A^* \xrightarrow{k_3} B + C \qquad (94)$$

אם נסכם את כל השלבים נקבל את 91. הבה נרשום את כל המנגנון,

<u>שיפעול ע״י התנגשות</u>

$$A + M \xrightarrow{k_1} A^* + M \qquad (95)$$

<u>דעיכה ע״י התנגשות</u>

$$A^* + M \xrightarrow{k_2} A + M \qquad (96)$$

<u>התפרקות</u>

$$A^* \xrightarrow{k_3} B + C \qquad (97)$$

משוואות הקצב תהיינה בהתאמה

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A][M] + k_2[A^*][M] \qquad (98)$$

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A][M] - k_2[A^*][M] - k_3[A^*] \qquad (99)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = k_3[A^*] \qquad (100)$$

הנחת מצב עמיד עבור A^* היא סבירה לגמרי ולכן מתוך השוואת 99 לאפס נקבל

$$[A^*] = \frac{k_1[M]}{k_2[M] + k_3}[A] \qquad (101)$$

נציב 101 ב- 98 וב- 99 נארגן את המשוואות ונקבל

$$\frac{d[A]}{dt} = -\frac{k_1 k_3[M]}{k_2[M] + k_3}[A] \qquad (102)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{k_1 k_3[M]}{k_2[M] + k_3}[A] \qquad (103)$$

פתרונות 102 ו- 103 הוא

$$\boxed{[A] = [A]_o e^{-\frac{k_1 k_3[M]}{k_2[M]+k_3}t}} \qquad (104)$$

$$\boxed{[B] = [C] = [A]_o (1 - e^{-\frac{k_1 k_3[M]}{k_2[M]+k_3}t})} \qquad (105)$$

נשים לב כי הריכוזים תלויים בריכוז M. נטפל בשני מקרים קיצוניים

ריכוז גבוה של M

בריכוז גבוה של M מתקבל $k_2[M] >> k_3$ ולכן משוואות 104 ו- 105 הופכות ל-

$$\boxed{[A] = [A]_o e^{-\frac{k_1 k_3}{k_2}t}} \qquad (106)$$

$$\boxed{[B] = [C] = [A]_o (1 - e^{-\frac{k_1 k_3}{k_2}t})} \qquad (107)$$

כעת הריכוזים כבר אינם תלויים ב- M.

ריכוז נמוך של M

במקרה זה מתקיים $k_2[M] << k_3$ לכן משוואות 104 ו- 105 הופכות ל-

$$\boxed{[A]=[A]_o e^{-k_1[M]t}} \qquad (108)$$

$$\boxed{[B]=[C]=[A]_o(1-e^{-k_1[M]t})} \qquad (109)$$

א.8 ראקציות שרשרת

קיימות ראקציות מורכבות יותר, המכילות מספר גדול יותר של שלבים, ובהן אחד המרכיבים נוצר ביותר מאשר ראקציה אחת. ניקח לדוגמא ראקצית התפרקות פוטוליטית של A כתוצאה משיפעול ע"י בליעת אור. השלב הראשון יהיה בליעת אור ושיפעול המולקולה, או

<u>התחלה (בליעת אור)</u>

$$A \longrightarrow A^* \qquad (110)$$

הראקציה העוקבת היא פירוק A^* לשתי מולקולות, האחת יציבה (M_1) והשניה פעילה (R_1), או

<u>התפרקות</u>

$$A^* \xrightarrow{k_1} R_1 + M_1 \qquad (111)$$

המולקולה הפעילה R_1 יכולה להגיב עם A לתת אף היא שתי מולקולות, אחת יציבה ואחת פעילה

<u>המשך הראקציה</u>

$$A + R_1 \xrightarrow{k_2} R_2 + M_2 \qquad (112)$$

המרכיב הלא יציב R_2 יכול להתפרק למולקולה יציבה ולמולקולה הלא יציבה הראשונה R_1, או

<u>המשך הראקציה</u>

$$R_2 \xrightarrow{k_3} R_1 + M_3 \qquad (113)$$

המרכיבים R_1 ו- R_2 יכולים להגיב ביניהם לקבלת מרכיב יציב נוסף. במקרה זה המרכיבים הפעילים מקצרים את המשכיות הראקציות, או

<u>סיום</u>

$$R_1 + R_2 \xrightarrow{k_4} M_4 \qquad (114)$$

ראקציה 110 היא כ"כ מהירה שניתן לא לכלול אותה במשוואות הקצב. נשים לב כי R_1 מתקבל ב- 111 וב- 113. וכי 112 ו- 113 הן ממשיכות השרשרת. הנחת מצב עמיד עבור R_1 ו- R_2 היא הגיונית ותוצאתה היא

$$\frac{d[R_1]}{dt} = k_1[A] - k_2[A][R_1] + k_3[R_2] - k_4[R_1][R_2] \cong 0 \qquad (115)$$

$$\frac{d[R_2]}{dt} = k_2[A][R_1] - k_3[R_2] - k_4[R_1][R_2] \cong 0 \qquad (116)$$

נחבר 115 עם 116 ונקבל

$$k_1[A] = 2k_4[R_1][R_2] \qquad (117)$$

נציב $[R_2]$ מ- 117 לתוך 116 ונקבל ביטוי עבור $[R_1]$

$$[R_1] = \frac{k_1k_4 + \sqrt{(k_1k_4)^2 + 8k_1k_2k_3k_4}}{4k_2k_4} \qquad (118)$$

נשים לב כי $[R_1]$ איננו תלוי בריכוז A, בעוד ש- $[R_2]$ שניתן לחלץ מ- 117 תלוי ב- $[A]$ באופן הבא

$$[R_2] = \frac{2k_1k_2[A]}{k_1k_4 + \sqrt{(k_1k_4)^2 + 8k_1k_2k_3k_4}} \qquad (119)$$

מה שמעניין אותנו במערכת הזו הוא שינוי ריכוז A עם הזמן, כאשר ניתן לחלץ אותו מ- 112, שיתן

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] - k_2[A][R_1] = -(k_1 + k_2[R_1])[A] \qquad (120)$$

משוואה 120 מייצגת ראקציה מסדר ראשון (נזכור כי $[R_1]$ הוא גודל קבוע עם הזמן, לפי 118) ולכן $[A]$ מיוצג ע"י דעיכה אקספוננציאלית שקבועה הוא $k_1+k_2[R_1]$.

א.9 פיצוץ

תהליכי פיצוץ ניתנים לחלוקה לשני סוגים: (1) פיצוץ כתוצאה מראקציות שרשרת מסתעפות. (2) פיצוץ תרמי. בראשון מהירות הראקציה גדלה במהירות כתוצאה מראקציות השרשרת המסתעפות ואילו בשניה מהירות הראקציה גדלה באופן אקספוננציאלי כתוצאה מפליטת חום שמזרזת את הראקציה שגורמת לפליטה גדולה יותר של חום וכך הלאה. נדון כאן רק בפיצוץ מהסוג הראשון.

מנגנון אופייני לראקצית שרשרת מסתעפת הוא

<u>התחלת השרשרת</u>

$$A \xrightarrow{k_1} R \qquad (121)$$

<u>הסתעפות השרשרת</u>

$$R + A \xrightarrow{k_2} \alpha R + M_1 \qquad (122)$$

<u>סיום השרשרת</u>

$$R + A \xrightarrow{k_3} M_2 \qquad (123)$$

<u>סיום השרשרת</u>

$$R \xrightarrow{k_4(wall)} M_3 \qquad (124)$$

<u>סיום השרשרת</u>

$$R \xrightarrow{k_5} M_4 \qquad (125)$$

A הוא המגיב, R הוא מרכיב פעיל, M_{1-4} הם תוצרים יציבים. נתמקד ב- 122, ראקצית השרשרת המסתעפת. ההבדל בינה לבין 112 הוא בגודל α, כאשר ערכו כאן הוא גדול או שווה ל- 1. בכדי להבין את משמעות $\alpha>1$ נפתח את ביטוי מהירות יצירת R, השווה ל-

$$\frac{d[R]}{dt} = k_1[A] + (\alpha - 1)k_2[R][A] - k_3[R][A] - k_4[R] - k_5[R] \qquad (126)$$

בהנחת מצב עמיד של 126 ניתן למצוא את הריכוז של R, או

$$[R] = \frac{k_1[A]}{k_3[A] + k_4 + k_5 - (\alpha - 1)k_2[A]} \qquad (127)$$

כאשר מניחים ש- 123 היא הראקציה בה נוצר התוצר העיקרי אזי מהירותה שווה

$$\frac{d[M_2]}{dt} = k_3[A][R] = \frac{k_1 k_3[A]^2}{k_3[A] + k_4 + k_5 - (\alpha - 1)k_2[A]} \qquad (128)$$

ביטוי 128 תלוי חזק בערך המכנה, שמצדו תלוי בערך של α. ברור כי קיים תחום שבו המכנה שואף לאפס ואז מהירות הראקציה שואפת לאינסוף. המעבר הוא בדיוק כשאר מתקיים

$$k_3[A] + k_4 + k_5 = (\alpha - 1)k_2[A] \qquad (129)$$

כלומר כאשר הערך של α שווה לערך הקריטי הבא

$$\alpha_{crit} = 1 + \frac{k_3[A] + k_4 + k_5}{k_2[A]} \qquad (130)$$

כאשר ביטוי 130 מתקיים ישנו פיצוץ!! ניתן לסכם כי קיים שני תחומים

$$\begin{aligned} a \geq a_{crit} \quad & chain - branching explosion \\ a < a_{crit} \quad & no \quad explosion \end{aligned} \qquad (131)$$

חשוב לציין כי כל הפיתוח כאן נעשה עבור מצב עמיד שייתכן והוא לא מתקיים במציאות. הסיבה להנחה זו היתה רק לצורך הדגמת אפקט הפיצוץ כתוצאה משרשרת מסתעפת. במציאות לא ניצן לנסח משוואה כמותית מדויקת כ״כ לפיצוץ עקב מורכבות המערכת, אולם התוצאה הבסיסית נשארת בעינה, דהיינו יכול להתרחש פיצוץ מסוג כזה עקב שרשרת מסתעפת.

מערכת מימן-חמצן

נטפל במנגנון פיצוץ של ריאקצית מימן עם חמצן. נתון המנגנון הבא לשריפת מימן:

$$H_2 + O_2 \xrightarrow{k_1} HO_2 + H \qquad \text{initiation}$$
$$H + O_2 \xrightarrow{k_2} OH + O \qquad \text{branching}$$
$$O + H_2 \xrightarrow{k_3} OH + H \qquad \text{branching}$$
$$OH + H_2 \xrightarrow{k_4} H_2O + H \qquad \text{propagation}$$
$$H + (\text{wall}) \xrightarrow{k_5} M \qquad \text{ter min ation}$$

M הוא תוצר יציב שנוצר על הקיר.

נמצא את התנאי לפיצוץ במערכת זו בהנחה של מצב עמיד עבור מרכיבי הביניים.

מהירות הייצור של המים ושל ריכוזי הביניים H , O, OH, הן

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = k_4[OH][H_2] \qquad (132)$$

$$\frac{d[H]}{dt} = k_1[O_2][H_2] - k_2[H][O_2] + k_3[O][H_2] + k_4[OH][H_2] - k_5[H] \qquad (133)$$

$$\frac{d[O]}{dt} = k_2[H][O_2] - k_3[O][H_2] \qquad (134)$$

$$\frac{d[OH]}{dt} = k_2[H][O_2] + k_3[O][H_2] - k_4[OH][H_2] \qquad (135)$$

בהנחת מצב עמיד משוואות (133-135) שוות לאפס. מ- (134)

$$[O] = \frac{k_2[H][O_2]}{k_3[H_2]} \qquad (136)$$

נציב ב- (133)

$$k_1[O_2][H_2] - k_2[H][O_2] + k_3[H_2]\frac{k_2[H][O_2]}{k_3[H_2]} + k_4[OH][H_2] - k_5[H] = 0 \qquad (137)$$

$$[H] = \frac{k_1[O_2][H_2] + k_4[OH][H_2]}{k_5} \qquad (138)$$

נציב 138 ב- (135)

$$k_2[H][O_2] + k_3[H_2]\frac{k_2[H][O_2]}{k_3[H_2]} - k_4[OH][H_2] = 0 \qquad (139)$$

$$[H] = \frac{k_4[OH][H_2]}{2k_2[O_2]} \qquad (140)$$

נשווה (138) עם (140)

$$\frac{k_4[OH][H_2]}{2k_2[O_2]} = \frac{k_1[O_2][H_2] + k_4[OH][H_2]}{k_5} \qquad (141)$$

$$\boxed{[OH] = \frac{2k_1k_2[O_2]^2}{k_4(k_5 - 2k_2[O_2])}} \qquad (142)$$

נציב ריכוז ה- OH במשוואת הקצב של המים ונקבל

$$\boxed{\frac{d[H_2O]}{dt} = \frac{2k_1k_2[H_2][O_2]^2}{k_5 - 2k_2[O_2]}} \qquad (143)$$

ברור כי פיצוץ יתרחש כאשר המכנה ישווה לאפס כלומר עבור ריכוז החמצן השווה:

$$\boxed{[O_2] = \frac{k_5}{2k_2}} \qquad (144)$$

א.10 ריאקציות חשובות בשריפה

מטרת פרק זה היא להציג מערכות קינטיות בסיסיות וחשובות בשריפה, הן לצורך תהליך השריפה עצמו והן לצורך יצירת מזהמים כמו תחמוצות החנקן.

מערכת מימן-חמצן

מערכת זו חשובה מאד הן מהבחינה המדעית והן מבחינה מעשית וזאת בעיקר שככל הנראה המימן ייהפך לדלק חשוב ביותר במנועי שריפה פנימית. כמו בכל המערכות המורכבות, גם למערכת זו שלושה חלקים עיקריים: התחלה, המשך וסיום. נדון בכל חלק בהרחבה.

<u>התחלה:</u>

$H_2 + M \rightarrow H + H + M$ (high temperatures) (H1)

$H_2 + O_2 \rightarrow HO_2 + H$ (other temperatures) (H2)

נשים לב כי H1 הינה ריאקציה המתרחשת רק בטמפרטורות גבוהות; המימן המולקולארי מתפרק למימן אטומרי על ידי התנגשות עם גוף אינרטי שאינו מגיב עם המימן. ב- R2, המתרחשת בכל הטמפרטורות, המימן מגיב עם החמצן ונותן תגובה בה נוצרים שני רדיקלים חשובים.

<u>המשך:</u>

$$H + O_2 \rightarrow O + OH \qquad (H3)$$

$$O + H_2 \rightarrow H + OH \qquad (H4)$$

$$H_2 + OH \rightarrow H_2O + H \qquad (H5)$$

$$O + H_2O \rightarrow OH + OH \qquad (H6)$$

בריאקציות ההמשך אנו מזהים את הרדיקלים $H, O, OH,$ שהם כולם חשובים בהמשך ריאקצית השריפה במערכת זו ובכל מערכות השריפה בכלל. נשים לב כי הריאקציות הן ריאקציות המשך מסתעפות (למעט ריאקציה H5). הסתעפות זו יכולה לגרום כידוע לפיצוץ כפי שראינו קודם ונראה גם בהמשך.

<u>סיום:</u>

$$H + H + M \rightarrow H_2 + M \qquad (H7)$$

$$O + O + M \rightarrow O_2 + M \qquad (H8)$$

$$H + O + M \rightarrow OH + M \qquad (H9)$$

$$H + OH + M \rightarrow H_2O + M \qquad (H10)$$

נשים לב כי **<u>כל</u>** ריאקציות הסיום הן תלת-מרכיביות, כלומר יש צורך בשלושה גופים שאחד מהם (M) אינו משתתף בתהליך הכימי וכל תפקידו הוא להעביר אנרגיה. נזכור כי ריאקציות תלת-גופיות הינן נדירות ביותר במנגנונים כימיים עקב הסיכוי הנמוך להתנגשות משולשת, אולם במערכת זו הן הראקציות העיקריות המסיימות את השרשרת. כל התוצרים הם יציבים (H_2, O_2, H_2O) או ארוכי חיים יותר מכל יתר הרדיקלים (HO).

<u>ריאקציות נוספות במנגנון:</u>

מרכיב חשוב בכל תהליכי השריפה ובכללם במערכת זו הוא HO_2. מרכיב זה נוצר בעיקר בריאקציה הבאה

$$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M \qquad (H11)$$

מרכיב זה אחראי לייצור הרדיקלים החשובים המשתתפים בריאקציות ההמשך,

$$HO_2 + H \rightarrow OH + OH \qquad (H12)$$

$$HO_2 + H \rightarrow H_2O + O \qquad (H13)$$

$$HO_2 + O \rightarrow O_2 + OH \quad (H14)$$

$$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (H15)$$

$$HO_2 + H_2 \rightarrow H_2O_2 + H \quad (H16)$$

בריאקציות אלה רדיקל חשוב זה יוצר את הרדיקלים H, O, OH, שהם כאמור ממשיכי התהליך – ראה ריאקציות H3-H6. בנוסף הן יוצרות רדיקל חשוב נוסף - H_2O_2. רדיקל זה אף הוא יוצר את כל הרדיקלים שצוינו למעלה ומכאן גם חשיבותו כפי שנראה בריאקציות הבאות.

$$H_2O_2 + OH \rightarrow H_2O + HO_2 \quad (H17)$$

$$H_2O_2 + H \rightarrow H_2O + OH \quad (H18)$$

$$H_2O_2 + H \rightarrow HO_2 + H_2 \quad (H19)$$

$$H_2O_2 + M \rightarrow OH + OH + M \quad (H20)$$

עשרים ריאקציות אלה הינן המינימום הנחוץ לתיאור מערכת השריפה חמצן-מימן. אם כי ישנן עוד ריאקציות במנגנון זה הרי שהן לא מתקיימות בתנאים בהם מתרחשת התגובה הכוללת חמצן-מימן ולכן גם בד"כ אין כוללים אותן במנגנון. למעשה הריאקציות ההפוכות של ריאקציות H1-H20 אף הן חשובות ולכן המנגנון המקובל הוא של 40 ריאקציות.

<u>פיצוץ:</u>

בפרק הקודם למדנו את התנאים לפיצוץ. כמו שראינו גם, מערכת המימן-חמצן היא מערכת שרשרת מסתעפת. בפרק זה אנו רואים שהמערכת הינה מסתעפת במידה מורכבת למדי. כמו המערכות השרשרת המסתעפות ניתן למצוא נאים לפיצוץ. בפרק הקודם השתמשנו במנגנון מאד פשוט והראינו את נקודת הפיצוץ. מנגנון 40 הראקציות המתואר בפרק זה אף הוא נותן פיצוץ אך לא ניתן לתאר את היווצרותו כאן בשל המורכבות שלו. ציור ?? מתאר את תחומי הפיצוץ במערכת צילינדרית בה מצויה תערובת מימן-חמצן ביחס טסוכיומטרי, דהיינו על כל מול חמצן ישנם שני מולים של חמצן, בה אנו מזהים שלושה גבולות:

הגבול הראשון - בתחום הלחץ הנמוך המסומן בציור כגבול הראשון המתרחש עד 3 מ"מ כספית קיים פיצוץ מעל הקו.

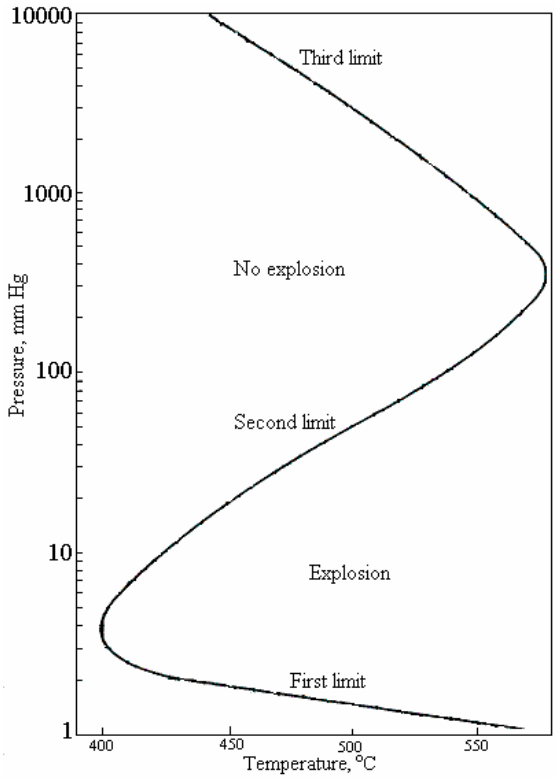
הגבול השני – בתחום הלחצים 4 מ"מ כספית ועד 300 מ"מ כספית, מתחתיו קיים פיצוץ ואילו מעליו לא מתקיים פיצוץ עד אשר מגיעים לגבול השלישי.

הגבול השלישי – מתקיים החל מ- 300 מ"מ כספית.

חשוב לציין כי במערכת זו המוגבלת על ידי קירות יש להכניס ריאקצית סיום עם הקירות, שלא צוינה במנגנון של ארבעים השלבים שלמעלה, או

$$\text{Radical} \xrightarrow{\text{wall}} \text{absorption and generation of stable radicals.} \qquad \text{(H21)}$$

בכדי למצוא את תחומי הפיצוץ השתמשו במנגנון שלמעלה וכמובן בריאקציה עם הקירות וכן בעובדה שהמיכל הוא כדורי וכי הדיפוזיה משחקת חשוב בתהליך. הטמפרטורה אף היא חשובה למציאת גבולות הפיצוץ.



ציור ??. גבולות הפיצוץ במערכת מימן-חמצן ביחס סטוכיומטרי הנמצאת במיכל כדורי.

ננתח כעת את המערכת על ידי זה שנעבוד בטמפרטורה מסוימת קבועה, נניח 500 ^{o}C, ובלחץ התחלתי נמוך, נניח 1 מ״מ כספית, ונעלה את הלחץ. בתנאים התחלתיים אלה לא קיים פיצוץ היות ובלחץ נמוך הקירות משמשים קטליזאטור חזק לריאקציות סיום והרדיקלים שנוצרים בריאקציות ההתחלה וההמשך פשוט מסתיימות. כאשר נעלה את הלחץ ריאקציות הסיום עם הקירות הופכות להיות פחות חשובות (דיפוזיה יותר איטית) וריאקציות ההמשך המסתעפות H3-H6 הופכות להיות גורם מכריע והן יוצרות את התנאים לפיצוץ. נמשיך לעלות את הלחץ מ- 1.5 מ״מ כספית ועד 50 מ״מ כספית ובכל התחום המערכת תתפוצץ עקב אותם השיקולים. בלחצים גבוהים מ- 50 מ״מ כספית ריאקציות הסיום התלת-גופיות הופכות להיות חשובות במידה משמעותית (בלחצים גבוהים הסיכויים להתנגשויות משולשות גדלים באופן ניכר) H7-H10, ד גם ריאקציה H11 בה נוצר רדיקל יחסית ארוך חיים (HO_2) מתגברת ולכן הרדיקלים ממשיכי ריאקציות ההמשך המסתעפות נעלמים והתנאים לפיצוץ לא מתקיימים. היות ו- HO_2 הוא ארוך חיים הוא מסוגל לעבור דיפוזיה לקירות ולדעוך ולכן לא לייצר את הרדיקלים הנוצרים בריאקציות H12-H16 המסוגלים לייצר תנאי המשך מסתעפים ולפיצוץ. תנאים חוסר פיצוץ אלה

ממשיכים להתקיים עד לחץ של מספר אטמוספרות (3000 מ״מ כספית). בלחץ גבוה מזה, הדיפוזיה של HO_2 הופכת לקשה ולכן הוא זמין לייצור הרדיקלים הרגילים וגם לאפשר הצטברות מספיק גדולה של H_2O_2 בכדי שגם הוא ייצר תנאי פיצוץ.

מערכת חד תחמוצת הפחמן-חמצן

מערכת זו חשובה בכל מערכות השריפה החשובות: Syngas ($CO+H_2$), פחם, פחמימנים (נפט ומוצריו), גז טבעי (מתן). בכל התהליכים מעורבת שריפה של CO עם חמצן.

ידוע כי CO מתחמצן ישירות ל- CO_2 בריאקציה איטית מאד, אלא אם יש מרכיבים המכילים מימן המאיצים מאד את ריאקצית החמצון. מקובל בנוכחות מים (מרכיב שכיח מאד במערכות השריפה השונות המנגנון הבא מתאר את חמצון ה- CO:

$$CO + O_2 \rightarrow CO_2 + O \qquad (CO1)$$

$$O + H_2O \rightarrow OH + OH \qquad (CO2)$$

$$CO + OH \rightarrow CO_2 + H \qquad (CO3)$$

$$H + O_2 \rightarrow OH + O \qquad (CO4)$$

הראקציה הראשונה CO1 היא איטית ולכן תפקידה העיקרי הוא להתחיל את המנגנון אשר ממשיך במנגנון מסתעף כמו שרואים בריאקציות העוקבות. הראקציה העיקרית בה נוצר CO_2 היא ריאקציה CO3 הנחשבת גם כריאקצית המפתח במנגנון כולו.

יתכן גם שמימן יהיה הקטליזאטור ואז מתווספות הראקציות הבאות:

$$O + H_2 \rightarrow OH + H \qquad (CO5)$$

$$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H \qquad (CO6)$$

אלה למעשה ריאקציות H4 ו- H5, בהתאמה, של מנגנון המימן-חמצן. במידה ומימן נוכח במידה ניכרת במערכת אזי יש לקחת את כל מנגנון 21 הריאקציות שתואר בסעיף הקודם.

מערכת פרפינים-חמצן

פרפינים הם הידרוקרבונים שנוסחתם הכללית C_nH_{2n+2}. בסעיף זה נזכיר את התהליכים העיקריים המתרחשים בשריפה של פרפינים ללא כניסה לפרטים, זאת היות ומנגנוני השריפה הם מורכבים, סבוכים

ומורכבים ממאות ואולי אף אלפי ריאקציות. היות ומנגנוני השריפה של מתן CH_4 ואתן C_2H_6 יש בהם ייחוד הם לא יידונו במסגרת הנוכחית, רק פרפינים בהם $n>2$ יידונו כאן.

אנו נניח כי במערכת קיימים כל הרדיקלים המסוגלים להתקיף פרפינים. ניקח לדוגמא את הפרפין הנמוך ביותר – C_3H_8, אך הוא מייצג את כל הפרפינים. ניתן לאפיין את מנגנון שריפת הפרפינים על ידי הצעדים הבאים:

<u>צעד ראשון</u>

התנגשות בין הפרפין למולקולה כלשהי (חנקן למשל) תשבור את הקשר C-C היות והוא יותר חלש מיתר הקשרים ואז מתקבל

$$C_3H_8 + M \rightarrow C_2H_5 + CH_3 + M \qquad (P1)$$

נשים לב כי התוצרים (למעט M) הם רדיקלים השואפים להמשיך את הראקציה.

<u>צעד שני</u>

הרדיקלים הנוצרים ממשיים להישבר על ידי התנגשויות באופן הבא:

$$C_2H_5 + M \rightarrow C_2H_4 + H + M \qquad (P2a)$$

$$CH_3 + M \rightarrow CH_2 + H + M \qquad (P2b)$$

בשתי הראקציות ישנה גריעה של אטום מימן מהרדיקלים ובכך יכול להיווצר אוליפין המכיל קשר כפול בין הפחמנים כמו במולקולה $H_2C=CH_2$.

<u>צעד שלישי</u>

המימן האטומרי מתחיל ריאקציה עם חמצן לייצור שני רדיקלים חשובים:

$$H + O_2 \rightarrow OH + O \qquad (P3)$$

כעת יש כבר במערכת את שלושת הרדיקלים H, O, OH המסוגלים להגיב עם מרכיבים רבים במערכת ובכך להמשיך את השרשרת.

<u>צעד רביעי</u>

כל אחד מהרדיקלים שנוצרו בצעד השלישי יכול עם הפרפין ולייצר תוצר יציב, למשל

$$C_3H_8 + OH \rightarrow C_3H_7 + H_2O \qquad (P4a)$$

$$C_3H_8 + H \rightarrow C_3H_7 + H_2 \qquad (P4b)$$

$$C_3H_8 + O \rightarrow C_3H_7 + OH \qquad (P4c)$$

<u>צעד חמישי</u>

בצעד החמישי הרדיקלים של הפרפינים מתנגשים עם גוף אינרטי M וגורעים אטום מימן ולכן יוצרים קשר כפול, כלומר יצירת אוליפין, ראה צעד שני.

$$C_3H_7 + M \rightarrow C_3H_6 + H + M \qquad (P5a)$$

מצד שני התנגשות זו יכולה לשבור קשר פחמן-פחמן וליצור כמו בצעד הראשון שני פחמימנים

$$C_3H_7 + M \rightarrow C_2H_4 + CH_3 + M \qquad (P5b)$$

<u>צעד שישי</u>

חמצון אוליפינים או רדיקלים על ידי חמצן אטומרי

$$C_3H_6 + O \rightarrow C_2H_5 + HCO \qquad (P6a)$$

$$C_3H_6 + O \rightarrow C_2H_4 + H_2CO \qquad (P6b)$$

<u>צעד שביעי</u>

בצעד חל יצור ה- CO לפי ההסכמות הבאות, שכל אחת מהן יכולה להיות מנגנון מורכב משל עצמה

$$CH_3 + O \rightarrow \ldots\ldots \rightarrow CO + \ldots.. \qquad (P7a)$$

$$H_2CO + O \rightarrow \ldots\ldots \rightarrow CO + \ldots.. \qquad (P7b)$$

$$CH_2 + O \rightarrow \ldots\ldots \rightarrow CO + \ldots.. \qquad (P7c)$$

$$HCO + M \rightarrow CO + H + M \qquad (P7e)$$

<u>צעד שמיני</u>

בצעד זה CO מתחמצן ל- CO_2 במנגנון שראינו בסעיף הקודם.

לסיכום, ניתן לתאר את שריפת הפרפינים על ידי שלושה תהליכים עיקריים:

I – התקפת הפרפין על ידי אטומי חמצן או מימן לשבירת המולקולה לשתי מולקולות פחמימניות או לגריעה של מימן וליצירת אוליפין. המימן מתחמצן למים.

II – האוליפינים מתחמצנים ל- CO ויוצרים גם H_2 אשר ממשיך להתחמצן למים.

III – ה- CO מתחמצן ל- CO_2.

מנגנון שריפה גלובלי לפחמימנים

כפי שאנו רואים, שריפת הפחמימנים מתבצעת על ידי מנגנונים מורכבים ומסובכים היכולים לכלול מאות ואלפי ריאקציות בסיסיות. בכדי לעקוב במדויק אחרי הריכוזים והתפתחות החום במערכות אלה הכוללות גם זרימה, למינרית או טורבולנטית, יש לפתור משוואות קצב בצימוד עם כל משוואות השימור. חישובים

אלה יכולים להיות מאד ארוכים ולא מעשיים לביצוע. על כן, חשבו על שימוש במנגנונים גלובליים של צעד אחד או מספר צעדים. את הפרמטרים הקינטיים של מנגנונים גלובליים אלה מוצאים על ידי התאמת פרמטרים של המנגנון הגלובלי שיתאימו לתוצאות של המנגנון המלא. דוגמאות של מנגנונים גלובליים:

<u>מנגנון ריאקציה אחת</u>

$$C_xH_y + (x+y/4)O_2 \rightarrow xCO_2 + (y/2)H_2O$$

עם משוואת מהירות גלובלית

$$\frac{d[C_xH_y]}{dt} = -A\exp(-E_a/RT)[C_xH_y]^m[O_2]^n$$

וכפי שאמרנו, את הפרמטרים A, E_a, m, n קובעים על ידי התאמתם לריכוז הפחמימן עם הזמן וכתלות בטמפרטורה. בטבלה שלהלן מצויים מספר ערכים של פרמטרים אלה עבור מספר חומרים

טבלה. ערכים קינטיים של מנגנון גלובלי של ריאקציה אחת של מספר דלקים

דלק	$A\ (gmol/cm^3)^{1-m-n}/s$	E_a/R (K)	m	n
CH_4	$1.3x10^8$	24.358	-0.3	1.3
CH_4	$8.3x10^5$	15,098	-0.3	1.3
C_2H_6	$1.1x10^{12}$	15,098	0.1	1.65
C_3H_8	$8.6x10^{11}$	15,098	0.1	1.65
C_4H_{10}	$17.4x10^{11}$	15,098	0.15	1.6

נשים לב כי מבחינה קינטית אין משמעות לערכים המצויים בטבלה, תפקידם הוא בזה שהם מתארים את שינוי ריכוז הדלק בזמן ובטמפרטורה בצורה נכונה. כמובן כי במנגנון זה אין קיום למרכיבים נוספים במערכת ובכך חולשתו העיקרית.

<u>מנגנון ארבע ריאקציות</u>

מנגנון קצת יותר מסובך המתאר גם תוצרי ביניים יציבים אחרים (במנגנון זה ישנם שלושה מרכיבי ביניים יציבים: C_2H_4, H_2, CO), הוא המנגנון הבא

$$C_nH_{2n+2} \rightarrow (n/2)C_2H_4 + H_2$$

$$C_2H_4 + O_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$$

$$CO + (1/2)O_2 \rightarrow CO_2$$

$$H_2 + (1/2)O_2 \rightarrow H_2O$$

במקרה זה יש לכתוב ארבע משוואות קצב, אחת לכל מגיב ולפתור את ארבעת המשוואות. בחירת הפרמטרים הקינטיים גם כאן תהיה על סמך התאמה לריכוזים של מרכיבים אלה המתקבלים מהמנגנון המלא.

מערכת חנקן-חמצן

אחת מהמערכות הקינטיות החשובות ביותר היא זו שבה נוצרות תחמוצות החנקן. חשיבותם של מנגנונים לייצור תחמוצות החנקן נובעת משני טעמים, האחד הוא העניין המדעי והשני הוא שתחמוצות החנקן מהוות מפגע אקולוגי חמור ביותר וידיעת מנגנוני היווצרותם יכול לתת לנו את האפשרות לבקר ולהקטין את היווצרותם. ואכן, עקב ההבנה הטובה שיש לנו במנגנונים אלה ניתן כיום לתכנן את מערכות השריפה לייצור חשמל כך שפליטת תחמוצות החנקן תקטן במידה ניכרת.

מנגנון חשוב בייצור תחמוצות החנקן נקרא על שמו של **זלדוביץ'** ומקורו בחנקן המולקולארי שבאוויר. מגנון זה מתרחש במערכות שריפה שם יש עושר של רדיקלים חופשיים שאחד מהם הוא אטום החמצן היוצר תחמוצת חנקן

$$O + N_2 \rightarrow NO + N$$

אטום החנקן יכול להמשיך להגיב עם חמצן מולקולארי להמשיך לייצר תחמוצת חנקן

$$N + O_2 \rightarrow NO + O$$

וכך הלאה.

אך גם רדיקל ההידרוקסיל OH יכול לייצר תחמוצת החנקן באופן הבא

$$N + OH \rightarrow NO + H$$

מנגנון אחר הקשור בשמו של **פנימור** משתף רדיקלים הידרוקרבוניים הנמצאים במערכת השריפה וניתן לסכמו באופן סכמאטי באופן הבא

$$CH + N_2 \leftrightarrow HCN + N$$

$$C + N_2 \leftrightarrow CN + N$$

$$HCN + O \leftrightarrow NCO + H$$

$$NCO + H \leftrightarrow NH + CO$$

$$NH + H \leftrightarrow N + H_2$$

$$N + OH \leftrightarrow NO + H$$

מקור ייצר נוסף של תחמוצות החנקן הוא מהחנקן המצוי בדלק בו משתמשים בשריפה במערכות גדולות, כמו למשל פחם. בדלקים אלה חנקן נמצא כחלק אינטגראלי במולקולת הדלק. במקרה כזה הצעד הראשון המתרחש הוא יצירת HCN

$$Fuel–N + O_2 \rightarrow HCN + CO + \ldots\ldots$$

הציאניד מתחמצן בנוכחות חמצן אטומרי

$$HCN + O \leftrightarrow NCO + H$$

$$HCN + O \leftrightarrow NH + CO$$

ומכאן הדרך קצרה לייצור תחמוצת החנקן, ראה למעלה.

חשוב לציין כי ניתן להקטין במידה ניכרת את תחמוצות החנקן על ידי שליטה בריכוז החמצן; במקרה כזה יכול להתרחש התהליך הבא

$$HCN + NO \leftrightarrow N_2 + HCO$$

למעשה המנגנונים בהם מעורב החמצן-חנקן הם סבוכים מאד.

ב. התיאוריה הקינטית של הגזים

נתאר תיאוריה פשוטה שבאמצעותה ניתן להסביר ראקציות כימיות בפזה גזית. נתאר תחילה את התפלגות המהירות בגז ולאחר מכן נסביר את הלחץ, כדוגמא פשוטה שאותה אפשר לגזור מהתיאוריה הקינטית ולבסוף נדון בראקציות הכימיות עצמן.

ב.1 התפלגות בולצמן

נסתכל על התפלגות בולצמן כעל פוסטולט, היינו חוק. הפוסטולט אומר שאם ישנם N_o חלקיקים הנמצאים במצב אנרגטי מסוים (נאמר הנמוך ביותר במערכת) אזי מספר החלקיקים הנמצאים ברמה אנרגטית הגבוהה ממנו E_i יהיה שווה ל-

$$N_i = N_o e^{-E_i/kT} \qquad (145)$$

כאשר k הוא קבוע בולצמן.

במידה ויש למערכת מספר מצבים בעלי אותה רמה אנרגטית, אנו אומרים שהרמה הזו מנוונת. מידת הניוון תהיה שווה למספר הרמות בעלות אותה האנרגיה ותסומן ב- g. במקרה זה, מספר המולקולות בעלות אותה האנרגיה יגדל בדיוק כמידת הניוון, היינו,

$$N_i = g_i N_o e^{-E_i/kT} \qquad (146)$$

סיכום כל המצבים האפשריים ייתן את ס״ה המולקולות, N_{tot}, או

$$N_{tot} = \sum_i N_i = N_o \sum_i g_i e^{-E_i/kT} \qquad (147)$$

פרקצית המולקולות ברמה אנרגטית מסוימת תהיה,

$$\frac{N_i}{N_{tot}} = \frac{g_i e^{-E_i/kT}}{\sum_i g_i e^{-E_i/kT}} \qquad (148)$$

בד״כ מסמנים,

$$Q = \sum_i g_i e^{-E_i/kT} \qquad (149)$$

כאשר Q נקראת פונקצית החלוקה (partition function) ומכאן פרקצית המולקולות β_i ברמה אנרגטית מסוימת תהיה שווה ל-

$$\beta_i = \frac{g_i e^{-E_i/kT}}{Q} \qquad (150)$$

למעשה g_i נותן את המשקל הסטטיסטי של הרמה ה- i לעומת מכלול הרמות במערכת והערך של x_i ייתן את ההסתברות שרמה אנרגטית i תהיה מאוכלסת. במערכת הבדידה הגודל β מגדיר את התפלגות חלוקת המולקולות לרמות האנרגיות השונות.

במערכת אנרגיה רציפה ההתפלגות מוגדרת באופן שונה. נניח כי קיימת מערכת אנרגיה רציפה והמכילה מספר אין סופי של מולקולות (גדול מאד). אנו יכולים להגדיר תחום אנרגיה ΔE מסביב לערך E ובו נכלול את כל המולקולות בתחום אנרגיה זה $\Delta\beta$. במקרה כזה תתקבל התפלגות דומה לבדידה. נניח גם כי בתחום ΔE התפלגות החלקיקים היא לינארית על פני כל האנרגיות. במקרה כזה ניתן להגדיר את הגודל $\Delta\beta/\Delta E$ כמייצג את התחום הנדון. אם נשאיף את $\Delta\beta/\Delta E$ לערך אינפיטיסימלי נקבל $d\beta/dE$ שהיא הנגזרת של β לפי האנרגיה והיא בעצם מגדירה את ההתפלגות בתחום הנדון. במקרה הזה האינטגרל של $d\beta/dE$ כל ערכי האנרגיה יהיה יחידה או: $\int_o^\infty \frac{d\beta}{dE} dE = 1$

הסכום הופך לאינטגרל ואז ביטויים 148 ו- 147 הופכים ל-

$$Q = \int_o^\infty e^{-E/kT} dE \qquad (150)$$

$$d\beta = \frac{dN}{N_{tot}} = \frac{e^{-E/kT} dE}{Q} \qquad (151)$$

ב.1 התפלגות המהירויות

נמצא כאן את פרקצית המולקולות בעלות אנרגיה טרנסלטורית מסוימת v_i. בכדי לפשט את הטיפול נפרק את וקטור המהירות לרכיביו

$$v_i^2 = v_{x_i}^2 + v_{y_i}^2 + v_{z_i}^2 \qquad (152)$$

או בכתיבה דיפרנציאלית

$$v_i^2 = (\frac{dx_i}{dt})^2 + (\frac{dy_i}{dt})^2 + (\frac{dz_i}{dt})^2 \qquad (153)$$

רכיב האנרגיה הטרנסלטורית בקואורדינטת ה- x שווה ל-

$$E_i = \frac{1}{2} m (\frac{dx_i}{dt})^2 = \frac{1}{2} m \dot{x}_i^2 \qquad (154)$$

הצוות (154) ב- (150) ו- (151) נקבל את פרקצית המולקולות ביחידת מהירות מסוימת בקואורדינטת ה- x

$$\frac{d\beta_i}{d\dot{x}_i} = \frac{dN_{\dot{x}_i} / d\dot{x}_i}{N_{tot}} = \frac{e^{-\frac{m\dot{x}_i^2}{2kT}}}{Q} \qquad (155)$$

או

$$d\beta_i = \frac{dN_{\dot{x}_i}}{N_{tot}} = \frac{e^{-\frac{m\dot{x}_i^2}{2kT}}}{Q} d\dot{x}_i \qquad (156)$$

$$Q = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m\dot{x}_i^2}{2kT}} d\dot{x}_i \qquad (157)$$

האינטגרציה נעשית מ- ∞- ועד ∞+ היות ורכיב המהירות החד-מימדי משתנה בתחום זה. לפתרון 157 נשתמש ב-

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2} dy = \pi^{1/2} \qquad (158)$$

במקרה שלנו

$$y^2 = \frac{m\dot{x}_i^2}{2kT} \qquad (159)$$

כלומר

$$y = (\frac{m}{2kT})^{1/2} \dot{x}_i \qquad (160)$$

וגזירה תיתן

$$dy = (\frac{m}{2kT})^{1/2} d\dot{x}_i \qquad (161)$$

הצבת 161 ב- 157 תיתן

$$Q = (\frac{2kT}{m})^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2} dy = (\frac{2\pi kT}{m})^{1/2} \qquad (162)$$

הצבת 162 ב- 156 תיתן

$$d\beta_i = (\frac{m}{2\pi kT})^{1/2} e^{-\frac{m\dot{x}_i^2}{2kT}} d\dot{x}_i \qquad (163)$$

ביטוי זה נותן את התפלגות מרכיבי המהירות בכוון x בלבד והוא מתואר ע"י פונקציה גאוסיאנית. נשים לב כי מקסימום ההתפלגות נמצא ב- 0 וזה כמובן עבור הערך החד מימדי. כלומר אילו המולקולות היו נעות רק בכיוון אחד הרי שהסיכוי הגדול ביותר למצוא אותן נעות רק בכיוון אחד היה במהירות אפס.

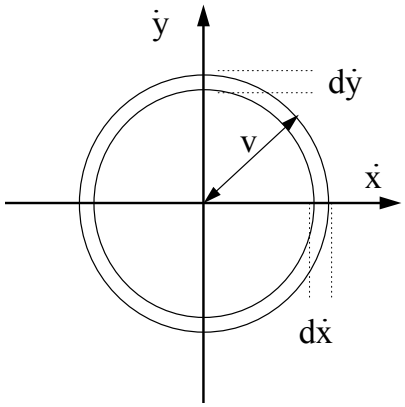
עבור המקרה הדו-מימדי, הסיכוי למצוא מולקולות במהירות ברכיבים x ו- y שווה למכפלת הסיכויים בכל מימד. היות והמימדים סימטריים לכן

$$d\beta_i(x,y) = \frac{m}{2\pi kT} e^{-\frac{m(\dot{x}_i^2+\dot{y}_i^2)}{2kT}} d\dot{x}_i d\dot{y}_i \qquad (164)$$

ועבור שלושה מימדים נקבל

$$d\beta_i(x,y,z) = (\frac{m}{2\pi kT})^{3/2} e^{-\frac{m(\dot{x}_i^2+\dot{y}_i^2+\dot{z}_i^2)}{2kT}} d\dot{x}_i d\dot{y}_i d\dot{z}_i \qquad (165)$$

המכפלה $d\dot{x}_i d\dot{y}_i d\dot{z}_i$ היא הנפח הנוצר מקליפה של כדור שרדיוסו נתון ע"י 119. הקליפה תחומה בין $\dot{x}_i + d\dot{x}_i, \dot{x}_i$, $\dot{y}_i + d\dot{y}_i, \dot{y}_i$, $\dot{z}_i + d\dot{z}_i, \dot{z}_i$, ובצורה דו-מימדית זה יראה כך (ציור 7)



ציור 7. קליפה תחומה בין v לבין v+dv.

במקרה כזה השטח של הקליפה (עבור המקרה הדו-מימדי) הוא

$$d\dot{x}d\dot{y} = \pi[(v+dv)^2 - v^2] \qquad (166)$$

ובהנחה ש- v>>dv

$$d\dot{x}d\dot{y} = 2\pi v dv \qquad (167)$$

ובאופן דומה לגבי שלושה מימדים

$$d\dot{x}d\dot{y}d\dot{z} = \frac{4}{3}\pi[(v+dv)^3 - v^3] \qquad (168)$$

ובאותה ההנחה ש- v>>dv

$$d\dot{x}d\dot{y}d\dot{z} = 4\pi v^2 dv \qquad (169)$$

הצבת 169 ב- 165 תיתן

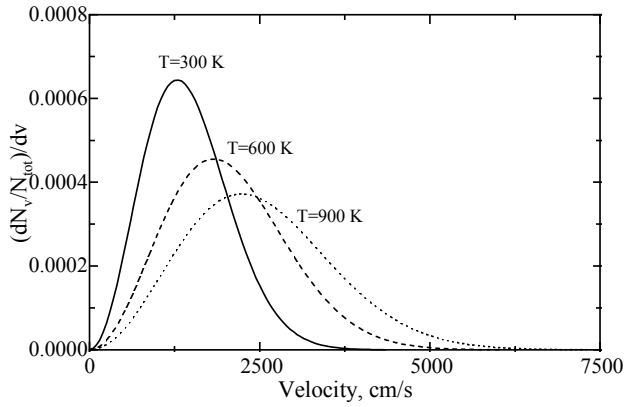
$$d\beta_i(v) = 4\pi(\frac{m}{2\pi kT})^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \qquad (170)$$

ברור כי 170 איננה מתפלגת סביב האפס כמו במקרה החד מימדי. לפונקציה יש מקסימום במהירות (מתוך גזירה) השווה ל-

$$v_{max} = (\frac{2kT}{m})^{1/2} \qquad (171)$$

כאשר מקסימום המהירות תלוי בשורש הטמפרטורה. עם הגדלת הטמפרטורה ההתפלגות מתרחבת ומהירות המקסימום עולה. כלומר, יש מולקולות עם מהירויות גבוהות יותר. יש לשים לב כי השטח מתחת לעקומה תמיד נשאר קבוע היות והוא ס״ה החלקיקים במערכת.

בציור 8 מתוארת פרקצית מולקולות החנקן כפונקציה של המהירות בשלוש טמפרטורות שונות. נשים לב כי האינטגרל נשמר קבוע והוא שווה ליחידה ואילו המהירות בעלת ההסתברות המקסימלית גדלה עם הטמפרטורה כפי שרואים מ- 171.



ציור 8. התפלגות המולקולות כפונקציה של המהירות.

ב.3 גדלים ממוצעים

חישוב גודל ממוצע הוא חשוב היות ולעתים קרובות תכונות מסוימות תלויות בממוצע. למשל הלחץ תלוי בממוצע המהירות בריבוע ואילו האפוזיה תלויה בממוצע המהירות. נתאר כאן את הדרך הכללית לחישוב ממוצעים ונבצע ממוצעים של המהירות ושל המהירות בריבוע.

אם למערכת תכונה מסוימת m שיש לה התפלגות ניתן להגדיר ממוצע באופן הבא:

$$\overline{m} = \frac{\sum_i m_i N_i}{\sum_i N_i} \qquad (172)$$

כאשר i הוא מצב מסוים.

כאשר התכונה משתנה באופן רציף ניתן להחליף את הסכום באינטגרל ואז 172 הופכת ל-

$$\overline{m} = \frac{\int_0^\infty m dN}{\int_0^\infty dN} \qquad (173)$$

המהירות היא תכונה המשתנה באופן רציף ולכן נוכל למצוא את ערכה הממוצע ע״י אינטגרציה, כלומר

$$\overline{v} = \frac{\int_0^\infty v dN}{\int_0^\infty dN} \qquad (174)$$

או

$$\overline{v} = \frac{N_{tot} 4\pi (\frac{m}{2\pi kT})^{3/2} \int_0^\infty v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv}{N_{tot}} \qquad (175)$$

נשתמש באינטגרל

$$\int_0^\infty x^3 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a^2} \qquad (176)$$

נציב 176 ב- 175 ונקבל ערך עבור המהירות הממוצעת,

$$\boxed{\overline{v} = (\frac{8kT}{\pi m})^{1/2}} \qquad (177)$$

באותו האופן נחשב את ממוצע של ריבוע המהירות, הנתון ע״י

$$\overline{v^2} = \frac{\int_0^\infty v^2 dN}{\int_0^\infty dN} \qquad (178)$$

בהצבת dN נקבל

$$\overline{v^2} = \frac{N_{tot} 4\pi (\frac{m}{2\pi kT})^{3/2} \int_0^\infty v^4 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv}{N_{tot}} \qquad (179)$$

נשתמש באינטגרל

$$\int_0^\infty x^4 e^{-ax^2} dx = \frac{3}{8a^2} (\frac{\pi}{a})^{1/2} \qquad (180)$$

נציב 180 ב- 179 ונקבל ערך עבור ממוצע ריבוע המהירות

$$\boxed{\overline{v^2} = \frac{3kT}{m}} \qquad (181)$$

שורש של ערך זה נקרא ה- rms של המהירות (root mean square (rms) of the velocity).

ב.4 לחץ גז

לחץ הוא הכוח ליחידת שטח שמפעילות מולקולות הגז על דפנות הכלי. מהירות החלקיק ניתנת לפרוק לשלושה המרכיבים לפי נוסחה 152. היות והמרכיבים האלה אינם תלויים זה בזה, ניתן לטפל בכל אחד לחוד ולבסוף לסכם את התרומה של השלושה.

ניקח חלקיק שנע רק בכיוון x ומהירותו v_x. תהי קוביה בעלת צלע באורך l מכילה N מולקולות. כאשר מולקולה במהירות v_x פוגעת בקיר של הקוביה היא משנה מהירותה ל- $-v_x$. כלומר, ערך המהירות לא משתנה ורק הסימן הופך כיוון. זאת, בתנאי שההתנגשות עם הקיר הינה אלסטית; דהיינו, החלקיק אינו מאבד אנרגיה לקיר. התנע של החלקיק הוא mv_x והשינוי המוחלט בתנע הוא פעמיים ערך זה $2mv_x$.

אם אורך צלע הקוביה הוא l אזי מספר הפעמים שהמולקולה מתנגשת עם הקיר ליחידת זמן הוא v_x/l. שינוי התנע ליחידת זמן הוא אפוא

$$\frac{d(mv_x)}{dt} = F_x = 2mv_x \frac{v_x}{l} = \frac{2mv_x^2}{l} \qquad (182)$$

אבל, שינוי התנע ליחידת זמן הוא הכוח (כפי שמצוין בנוסחה 182.

שטח הקירות בהן פוגע החלקיק הוא $2l^2$ ולכן הלחץ יהיה שווה

$$P_{x,v_x} = \frac{F_x}{2l^2} = \frac{mv_x^2}{l^3} \qquad (183)$$

היות ו- l^3 הוא נפח הקוביה, שיסומן להלן ב- V, הלחץ יהיה שווה

$$P_{x,v_x} = \frac{mv_x^2}{V} \qquad (184)$$

או

$$P_{x,v_x} V = mv_x^2 \qquad (185)$$

עד כה לקחנו רק ערך אחד של המהירות, נבצע כעת אינטגרציה על כל ערכי המהירות בכוון x ונקבל

$$P_x = m\int_0^\infty v_x^2 dN_{v_x} = Nm\overline{v_x^2} \qquad (186)$$

ברור כי האינטגרציה תיתן את הממוצע על ריבוע המהירות.

היות ואין העדפה של אחד הכיוונים, ולכן הממוצע על ריבוע המהירות בכל קואורדינטה ייתן אותו הערך ולכן

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} \qquad (187)$$

והיות ו-

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3\overline{v_x^2} \qquad (188)$$

אזי הלחץ שווה לערכו באחת הקואורדינטות חלקי שלוש, כלומר

$$PV = \frac{1}{3}Nm\overline{v^2} \qquad (189)$$

רואים כי הלחץ תלוי בממוצע האנרגיה הקינטית השווה ל-

$$\overline{E_{kin}} = \frac{1}{2}m\overline{v^2} \qquad (190)$$

כלומר

$$PV = \frac{2}{3}N\overline{E_{kin}} \qquad (191)$$

נוכל לקבל באופן ישיר את את חוק הגזים האידיאליים על ידי הצבת הביטוי של ממוצע ריבוע המהירות מנוסחא 181 לתוך 189 ונקבל

$$PV = NkT \qquad (192)$$

נכפיל ונחלק במספר אבוגדרו N_o ונקבל

$$PV = nRT \qquad (193)$$

כאשר $n=N/N_o$ ו- $R=N_ok$

ב.5 מסה מצומצמת ומהירות ממוצעת

מרכז הכובד מוגדר כנקודה בה המומנטים של שתי המולקולות שווים, או

$$r_1m_1 = m_2r_2 \qquad (194)$$

כאשר r_1 ו- r_2 הם המרחקים הרלוונטיים אל מרכז הכובד. אבל המרחק r בין שתי המולקולות הוא

$$r_1 + r_2 = r \qquad (195)$$

הצבת 194 ל- 195 נותנת

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2}r \qquad (196)$$

$$r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2}r \qquad (197)$$

מכאן יוצא שהמומנט של כל מולקולה שווה

$$m_1 r_1 = m_2 r_2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r = \mu r \qquad (198)$$

כאשר μ מוגדרת כמסה המצומצמת, או

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \qquad (199)$$

למעשה נוכל כעת להמיר שתי מולקולות בעלות מסות m_1 ו- m_2 ומהירויות v_1 ו- v_2 לבעיה שבה מולקולה אחד נעה במהירות ממוצעת (ראה להלן) במסה מצומצמת μ.

המהירות היחסית של שתי המולקולות 1 ו- 2 תהיה שווה

$$v_{1,2}^2 = (\dot{x}_1 - \dot{x}_2)^2 + (\dot{y}_1 - \dot{y}_2)^2 + (\dot{z}_1 - \dot{z}_2)^2 \qquad (200)$$

נציב את המהירות הממוצעת ואת המסה המצומצמת לתוך 170 ונקבל את התפלגות הריכוז של שתי המולקולות. ממוצע המהירות היחסית יהיה איפוא (נבצע זאת לפי הפרוצדורה הקודמת)

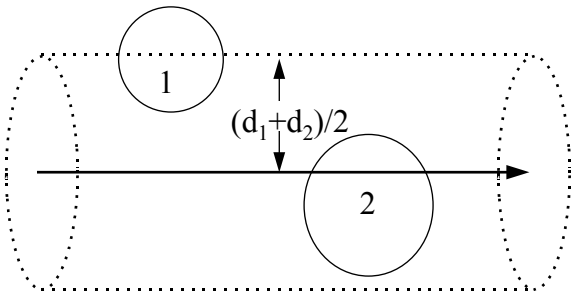
$$\boxed{\overline{v_{1,2}} = \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2}} \qquad (201)$$

נשים לב כי ההבדל בין ביטוי זה לביטוי עבור מולקולה אחת (177) הוא במסה המצומצמת.

ב.6 קצב ההתנגשויות של מולקולה אחת

התנגשות בין שתי מולקולות תוגדר כאשר יש מגע של המשטחים של שתי המולקולות. או, כאשר החלקיקים נמצאים זה מזה במרחק הקטן ממרחק מסוים. באופן כללי, מרחק זה תלוי בכוחות הבין-מולקולריים. בכדי לפשט את הטיפול, נניח כי המולקולות הן כדורים קשיחים שהקטרים שלהן הם d_1 ו- d_2 וריכוזיהן N_1 ו- N_2 (מולקולות ליחידת נפח).

בכדי לחשב את מספר ההתנגשויות המתרחשות על מולקולה 1 נתאר את המולקולה הזו כנעה בכיוון שרירותי עם מהירות ממוצעת $\overline{v_{1,2}}$ יחסית למולקולה 2. אם מרכז מולקולה 2 נמצא במרחק של עד הקוטר הממוצע של שתי המולקולות $d_{1,2}=(d_1+d_2)/2$ של מסלול התנועה של מולקולה 1, התנגשות תתרחש, ראה ציור 9.



ציור 9. מולקולה 1 נעה בכיוון החץ היא תתנגש עם מולקולה 2 אם המרחק הממוצע ביניהן קטן מממוצע הקטרים שלהן.

הנפח ליחידת זמן שמולקולה 1 "סוחפת" (עם התנגשויות) הוא

$$V_{1,2} = \pi d_{1,2}^2 \overline{v_{1,2}} \qquad (202)$$

אם בנפח הזה יש ריכוז N_2 של מולקולה 2 אזי מספר ההתנגשויות ליחידת נפח ליחידת זמן בין מולקולה 1 הנעה במהירות הממוצעת הנ"ל לבין מולקולות 2 הנמצאות בנפח האמור הוא

$$Z_1 = \pi d_{1,2}^2 \overline{v_{1,2}} N_2 \qquad (203)$$

נציב את הערך של המהירות היחסית הממוצעת (201) לתוך 203 ונקבל

$$Z_1 = \pi d_{1,2}^2 (\frac{8kT}{\pi\mu})^{1/2} N_2 \qquad (204)$$

נשים לב כי בביטוי שקבלנו: $\sigma = \pi d_{1,2}^2 ; \overline{v_{1,2}} = (\frac{8kT}{\pi\mu})^{1/2}$ כאשר σ הינו שטח החתך של "מולקולה" בעלת קוטר ממוצע $d_{1,2}$ הנעה במהירות יחסית ממוצעת $\overline{v_{1,2}}$.

מהלך חופשי ממוצע

הזמן הממוצע בין שתי התנגשויות הוא אחד חלקי הביטוי בנוסחה 204, באופן מפורש $1/Z_1$. ניתן למצוא את המהלך החופשי הממוצע מתוך 204 בהצבת הביטוי של המהירות הממוצעת נוסחה 177 (<u>לא המהירות היחסית הממוצעת</u>), כלומר

$$\lambda = \bar{v}\frac{1}{Z_1} = (\frac{\mu}{m})^{1/2} \frac{1}{\pi d_{1,2}^2 N_2} \qquad (205)$$

עבור גז מונו-מולקולרי המסה המצומצמת שווה למחצית המסה של המולקולה (ראה נוסחה 199) והמרחק הרלוונטי הוא קוטר המולקולה (d) ולכן

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 N} \qquad (206)$$

בתנאי גזים אידיאליים הריכוז שווה

$$N = \frac{PN_o}{RT} \qquad (207)$$

$$\lambda = \frac{R}{\sqrt{2}\pi d^2 N_o}\frac{T}{P} \qquad (208)$$

כאשר P הלחץ, N_o מספר אבוגדרו, R קבוע הגזים, T טמפרטורה מוחלטת. המהלך החופשי הממוצע תלוי ישר בטמפרטורה והפוך בלחץ. נציב את הערכים של התנאים הסטנדרטיים ונקבל

$$N = \frac{1(at)X6.02X10^{23}(\#/mol)}{8.2X10^{-5}(atXm^3/mol-K)X300(K)} = 2.5X10^{25}(\#/m^3) \qquad (209)$$

המהלך החופשי הממוצע באותם התנאים יהיה שווה

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}X3.14X(3X10^{-10})^2(m^2)X2.5X10^{25}(\#/m^3)} = 1X10^{-7}(m) \qquad (210)$$

בלחץ של 2.8 טור המהלך החופשי יהיה 10^{-5} מטר ובסטרוספירה היכן שהלחץ שווה $2.8X10^{-8}$ טור המהלך החופשי הממוצע שווה 1 ק״מ.

ב.7 קצב ההתנגשויות הכללי

עד כה מצאנו ביטוי עבור מספר ההתנגשויות ליחידת זמן ליחידת נפח כאשר מולקולה אחת מתנגשת עם היתר. נמצא כעת את מספר הכולל של ההתנגשויות הזוגיות ליחידת נפח. למעשה זה שווה למכפלת מספר ההתנגשויות של מולקולה 1 עם כל המולקולות הנמצאות בנפח הנידון (נוסחה 204) בריכוז מולקולה 1, או

$$Z_{1,2} = \pi d_{1,2}^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} N_1 N_2 \qquad (211)$$

נשים לב כי קבלנו ביטוי שניתן לחלקו לשלושה מרכיבים:

המהירות היחסית הממוצעת $\left(\overline{v_{1,2}}\right)^{1/2} = \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2}$, גודל הנקרא חתך פעולה $\sigma = \pi d_{1,2}^2$, ומכפלת הריכוזים N_1N_2. אם כן את נוסחא 211 ניתן לכתוב מחדש בצורה

$$Z_{1,2} = \sigma\overline{v_{1,2}}N_1N_2 \qquad (211')$$

כאשר הגז הוא מונו-מולקולרי, יש להכפיל ב- 1/2 בכדי שלא לספור כל התנגשות פעמיים. כאשר מציבים את הערך של המסה המצומצמת מקבלים

$$Z_{1,1} = \frac{1}{2}\pi d_{1,1}^2 \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} N^2 \qquad (212)$$

ובאותו אופן

$$Z_{1,1} = \frac{1}{2}\sigma\overline{v_{1,1}}N^2 \qquad (212')$$

ב.8 מהירות ראקציה בימולקולרית

כמו שראינו ראקציה בסיסית בין שתי מולקולות תלויה במכפלת הצפיפויות (או הריכוזים) של שני המרכיבים במערכת. בכדי שתהיה ראקציה המולקולות צריכות להגיע למרחק מינימלי בכדי ליצור אינטראקציה ומכאן לראקציה כימית. מבחינה זו מהירות הראקציה תהיה תלויה במספר ההתנגשויות הבימולקולריות. אולם, לא כל התנגשות תניב בהכרח ראקציה כימית. אם q תהיה פרקצית ההתנגשויות שתוביל לראקציה כימית אזי מהירות הראקציה שווה

$$v_{reac} = qZ \qquad (213)$$

q הוא גודל חסר מימד התלוי בטמפרטורה ובתכונות המולקולות המתנגשות.

עבור ראקציה כימית בין שתי מולקולות שוות,

$$A + A \xrightarrow{k_{AA}} B \qquad (214)$$

מהירות הראקציה הכימית שווה

$$-\frac{1}{2}\frac{dN_A}{dt} = q\frac{1}{2}\pi d^2\left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2}N_A^2 \qquad (215)$$

או

$$-\frac{1}{2}\frac{dN_A}{dt} = q\frac{1}{2}\sigma\overline{v_{AA}}N_A^2 \qquad (215')$$

ועבור הראקציה

$$A + B \xrightarrow{k_{AB}} C \qquad (216)$$

המהירות שווה

$$-\frac{dN_A}{dt} = \frac{dN_B}{dt} = \frac{dN_C}{dt} = q\pi d_{A,B}^2\left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2}N_A N_B \qquad (217)$$

או

$$-\frac{dN_A}{dt} = \frac{dN_B}{dt} = \frac{dN_C}{dt} = q\sigma\overline{v_{AB}}N_A N_B \qquad (217')$$

כאשר קבועי המהירות המתאימים שווים לפי הגדרה ל-

$$k_{AA} = q\frac{1}{2}\sigma\overline{v_{AA}} \qquad (218)$$

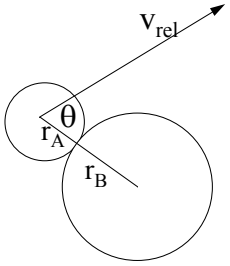
$$k_{AB} = q\sigma\overline{v_{AB}}d_{A,B}^2 \qquad (219)$$

במידה והערך של q הוא יחידה, הדבר אומר שכל התנגשות תניב ראקציה כימית. מהירות זו תהיה אפוא המקסימלית שניתן להגיע אליה והיא נקראת מהירות גז-קינטית.

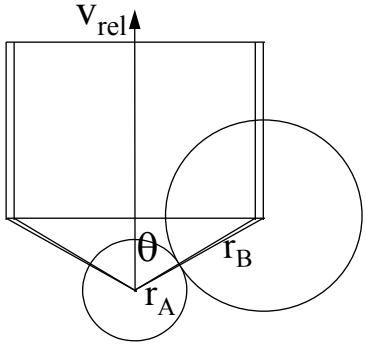
נשים לב כי התלות של קבוע המהירות בטמפרטורה היא שונה לחלוטין מזו שנמצאה באופן אימפירי, דהיינו תלות אקספוננציאלית. דבר זה אומר כי קיימת תלות נוספת שנכנסת דרך q. בנוסף, ברור כי q תלוי בגורמים אחרים חוץ מאשר בטמפרטורה, כמו המבנה של המולקולה, השפעות מרחביות, ועוד.

ב.9 תלות קבוע מהירות הראקציה בטמפרטורה

תהי התנגשות בין מולקולה A לבין B במהירות יחסית ובזוית התנגשות θ, כאשר המרחק ביניהן בעת ההתנגשות הוא $d_{A,B}=r_A+r_B$, לפי ציור 10.



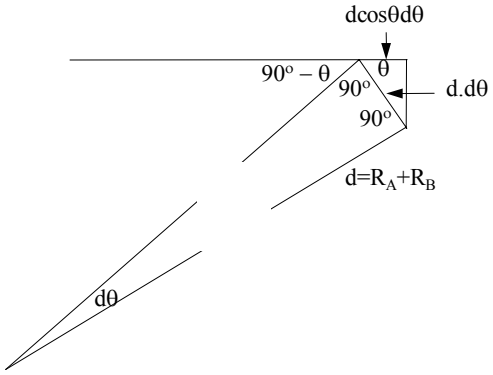
ציור 10. מולקולה A נעה במהירות יחסית v_{rel} בזוית θ לשני מרכזי המולקולות A ו- B.



ציור 11. הטבעת הנעה במהירות יחסית v_{rel}, המכילה את כל זוגות המולקולות A- ו- B.

אנו מטפלים בהתנגשות בה המהירות תחומה בין v לבין v+dv והזוית בין θ לבין dθ. למעשה המרכזים של כל המולקולות B נמצאות בתוך טבעת שרדיוסה הוא dsinθ ביחס למולקולה A, ראה ציור 11 בעלות אותה האוריינטציה.

הרחבה של האזור סביב מרכז המולקולה B נתונה בציור 12.



ציור 12. פרטים על האזור סביב המולקולה B.

מולקולה A סוחפת נפח המוגדר ע״י שטח הטבעת הנ״ל והמהירות היחסית. רדיוס הטבעת הוא dsinθ ואילו היקפה הוא 2πdsinθ ורוחב הטבעת (לפי ציור 12) הוא dcosθdθ ולכן שטח הטבעת הוא 2πd²sinθcosθdθ (מכפלת הרוחב בהיקף). הנפח שמולקולה A ״שוטפת״ הוא לפיכך

$$dV_A=2\pi v_{rel}d^2\sin\theta\cos\theta d\theta \qquad (220)$$

מספר ההתנגשויות אותן אנו מעוניינים לחשב (הקובעות את מהירות הראקציה הכימית) שווה למכפלת הצפיפות הזוגות והנפח שמולקולה A שוטפת. מבלי להיכנס לפרטים (ראה נוסחה 170) צפיפות הזוגות A-B נתונה ע״י הביטוי

$$dN_{A,B}(v) = 4\pi N_A N_B (\frac{\mu}{2\pi kT})^{3/2} v_{rel}^2 e^{-\frac{\mu v_{rel}^2}{2kT}} dv_{rel} \qquad (221)$$

ואילו מספר ההתנגשויות שווה למכפלה של 220 ב- 221, או

$$dZ_{A,B}(v_{rel},\theta) = 8\pi^2 N_A N_B d^2 (\frac{\mu}{2\pi kT})^{3/2} v_{rel}^3 e^{-\frac{\mu v_{rel}^2}{2kT}} \sin\theta\cos\theta d\theta dv_{rel} \qquad (222)$$

נגדיר אנרגיה קינטית יחסית כ-

$$E_{rel} = \frac{\mu v_{rel}^2}{2} \qquad (223)$$

ונוסחה 222 תהפוך ל-

$$dZ_{A,B}(E_{rel},\theta)=\frac{16\pi^2 d^2 N_A N_B}{(2\pi kT)^{3/2}\mu^{1/2}}(\sin\theta\cos\theta d\theta)\left(E_{rel}e^{-\frac{E_{rel}}{kT}}dE_{rel}\right) \qquad (224)$$

השאלה היא כעת מה עושים עם ביטוי 224. ברור כי לא כל התנגשות עם אנרגיה יחסית מסוימת תתן ראקציה כימית, היות ועל המולקולות לעבור מחסום אנרגטי מסוים בכדי להגיע למגע אינטימי שיאפשר ראקציה. אי לכך, ברור כי יש לעשות אינטגרציה על כל האנרגיות היחסיות מעל סף אנרגיה מסוים שיקרא להלן E_a ועד אינסוף. בנוסף, יש לבצע אינטגרציה על כל הנפח, כלומר עבור θ מ- 0 ועד $\pi/2$.

כמו כן, נשתמש בביטויים

$$\int xe^{-ax}dx=-\frac{e^{-ax}}{a^2}(ax+1) \qquad (225)$$

$$\int \sin x\cos x dx=\frac{1}{2}\sin^2 x \qquad (226)$$

ונקבל בהנחה ש- $ax<<1$

$$\begin{aligned}
&Z_{A,B}=\int dZ_{A,B}(E_{rel},\theta)=8\pi^2 N_A N_B d^2\frac{2}{(2\pi kT)^{3/2}\mu^{1/2}}\int_0^{\pi/2}\sin\theta\cos\theta d\theta\int_{E_a}^{\infty}E_{rel}e^{-\frac{E_{rel}}{kT}}dE_{rel}=\\
&=8\pi^2 N_A N_B d^2\frac{2(kT)^2 e^{-\frac{E_{rel}}{kT}}}{(2\pi kT)^{3/2}\mu^{1/2}}\int_0^{\pi/2}\sin\theta\cos\theta d\theta=\\
&=N_A N_B d^2\frac{4(2\pi kT)^{1/2}e^{-\frac{E_{rel}}{kT}}}{\mu^{1/2}}\int_0^{\pi/2}\sin\theta\cos\theta d\theta=N_A N_B d^2\frac{4(2\pi kT)^{1/2}e^{-\frac{E_a}{kT}}}{\mu^{1/2}}\frac{1}{2}=\\
&=N_A N_B d^2\left(\frac{8\pi kT}{\mu}\right)^{1/2}e^{-\frac{E_a}{kT}}=N_A N_B\pi d^2\left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2}e^{-\frac{E_a}{kT}}
\end{aligned} \qquad (227)$$

כלומר מספר ההתנגשויות בעלות אנרגיה מעל לסף מסוים E_a הן

$$Z_{A,B}=\sigma\overline{v_{rel}}N_A N_B e^{-\frac{E_a}{kT}} \qquad (228)$$

נשווה ביטוי זה למהירות הראקציה הכימית ומתוך נקבל ביטוי עבור קבוע המהירות השווה ל-

$$k_{AB}=\pi d^2\left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2}e^{-\frac{E_a}{kT}}=\sigma\overline{v_{rel}}e^{-\frac{E_a}{kT}} \qquad (229)$$

נשווה ביטוי זה ל- 219 ונראה כי ההבדל היחיד הוא בתוספת הקספוננציאלית השווה בצורתה לביטוי האימפירי שנמצא עבור קבוע מהירות הראקציה.

בכדי להשלים את התמונה, עלינו להוסיף לביטוי 229 את האפקט הסטרי האומר כי על המולקולות להתנגש בצורה מסוימת בכדי שהראקציה תתרחש; דבר זה כמובן עוד יותר את הסיכוי

להתרחשות הראקציה. אפקט זה תאר באופן שרירותי ע״י p והוא יהיה מספר הנע מ- 0 ל- 1. הביטוי החדש יהיה

$$k_{AB} = [(p\pi d^2)(\frac{8kT}{\pi\mu})^{1/2}]e^{-\frac{E_a}{kT}} \qquad (230)$$

הגודל $p\pi d^2$ יש לו יחידות של שטח וניתן להגדירו כחתך הפעולה (שטח) של שתי המולקולות אשר בהן הן צריכות להיות בכדי שהראקציה תצא לפועל. למעשה קבלנו באופן בלתי תלוי את הביטוי המקביל לזה של ארניוס כאשר הפקטור הפר-האקפוננציאלי יש לו יחידות של נפח ליחידת זמן (כמו בראקציה מסדר שני) והוא נקרא פקטור התדירות, היות והוא מציין את קצב ההתנגשויות בזמן.

נקח דוגמא:

m_A= 36 au (F_2), m_B=2 au (H_2), d_{AB}=2.5X10^{-8} cm, T=300 K, p=1 at.

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} = \frac{2X36}{38} = 1.895\,au = \frac{1.895}{6.02X10^{23}} = 3.147X10^{-24}\,gr$$

k=1.38X10^{-16} erg/K

$$[(p\pi d^2)(\frac{8kT}{\pi\mu})^{1/2}] = 3.14(2.5X10^{-8})^2(\frac{8X1.38X10^{-16}X300}{3.143.147X10^{-24}})^{1/2}(\frac{cm^3/\#}{s})$$

ג. ראקציה הטרוגנית: גז-מוצק

ראקציות הטרוגנית נפוצות בשריפה, כאשר החשובה בהן היא ראקצית החמצון של הפחמן לתת CO ו-CO_2,

$$C(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO(g) \qquad (231)$$

$$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad (232)$$

כאשר s ו g מסמנים מוצק וגז בהתאמה.

ראקציות אלה אומרות כי הפחמן בפזה המוצקה מגיב עם החמצן בפזה הגזית לתת CO ו- CO_2 בפזה הגזית. ברור כי ראקציות אלה אינן מתרחשות בשלב אחד וכי הן מהוות מנגנון שלם המתרחש בפזה המוצקה, אולם לשם כך יש על הגז להיספח על המוצק.

ראקצית גז-מוצק יוצאת לפועל בתהליך הבא:

1. דיפוזיה של הגז מהפאזה הגזית הרחוקה אל השטח החיצוני של המוצק.
2. נדידה או דיפוזיה של הגז לתוך המבנה הפורוזיבי של המוצק, במידה ויש כזה.
3. ספיחת הגז אל את האתר הפעיל של המוצק.
4. תגובה בין הגז הספוח למוצק לתת מוצר גזי , אף הוא ספוח.
5. שחרור המוצר הגזי הספוח לפאזה הגזית.
6. נדידת המוצר הסיפוח אל פני השטח החיצוני של המוצק.
7. דיפוזיה של המוצר הגזי הרחק משטח המוצק לפינוי מקום למגיב הגזי להמשך הראקציה.

במקרה של ששלבי דיפוזיה מהירים יותר משלבי הנדידה והספיחה, ככל הנראה שלבי הספיחה והשחרור הם המהירים ביותר במנגנון.

נשתמש בתיאוריה של Langmuir להבנת תהליכי הספיחה. תיאוריה זו היא רבת שנים, אולם היא טובה גם כיום. לפי תיאוריה זו, הגז נספח על אתרי ספיחה (adsorption sites) כאשר הפרקציה של השטח המסופח תלויה בלחץ הגז ובקבוע אופייני של הסיפוח, או

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP} \qquad (233)$$

כאשר

θ - פרקצית השטח המספח,

b - קבוע אופייני לספיחה (אקוויולנטי לקבוע מהירות הראקציה).

p - לחץ החומר המסופח בפזה הגזית.

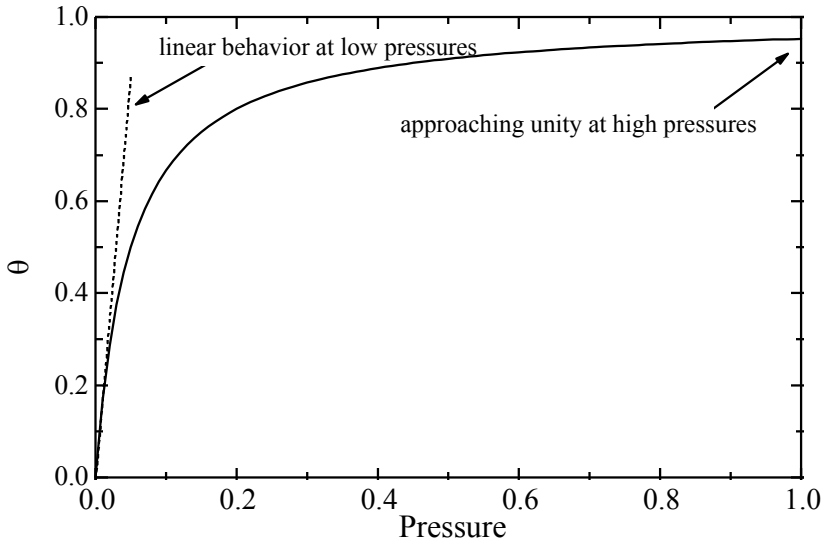
ברור כי עבור לחץ גבוה מתקיים bp>>1 ולכן

$$\theta = 1 \qquad (234)$$

ועבור לחץ נמוך מתקיים bp<<1 ולכן

$$\theta = bP \qquad (235)$$

בציור 13 מתוארת הפרקציה θ כפונקציה של הלחץ עבור b=20. כמו כן, מצויר קו ישר המתאר את ההתנהגות בלחץ נמוך.



ציור 13. פרקצית הספיחה כפונקציה של לחץ החומר הנספח.

<u>ג.1 התפרקות</u>

תהי ראקצית ההתפרקות הבאה:

$$A \xrightarrow{k} B + C \qquad (236)$$

ראקציה זה היא מסדר ראשון ולכן מהירותה תלויה בריכוז החומר המפרק. האנלוגיה לריכוז במערכת ספיחה היא פרקצית השטת המסופח. מהירות הראקציה היא למעשה המהירות בה נעלם הלחץ של A ולכן

$$\frac{dP_A}{dt} = -k\theta_A \qquad (237)$$

נציב את 233 ל- 237 ונקבל

$$\frac{dP_A}{dt} = -\frac{kbP_A}{1 + bP_A} \qquad (238)$$

עבור לחץ נמוך

$$\frac{dP_A}{dt} = -kbP_A \qquad (239)$$

כלומר הראקציה היא מסדר ראשון.

עבור לחץ גבוה

$$\frac{dP_A}{dt} = -k \qquad (240)$$

כלומר הראקציה היא מסדר **<u>אפס</u>** ואינה תלויה כלל בלחץ.

בכל לחץ אחר ניתן לקרב את הביטוי עבור פרקציה הספיחה ל- $P_A^{1/n}$ כאשר n משתנה עם הלחץ והוא מקבל את הערך בתחום 0-1.

ספיחת תוצר

יתכן מצב בו גם התוצר נספח על אותם האתרים בהם ספוח המגיב ולכן פרקצית האתרים המלאים בחומר המגיב תקטן. גם כאן נמצא באופן ניסויי קשר בין הרכיבים השונים ופרקצית האתרים המלאים. נניח במקרה של ראקצית ההתפרקות הנ"ל B נספח ואז מתקיים

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \qquad (241)$$

נתח מקרה מעניין בו הספיחה של B חזקה למדי כך שמתקיים $b_B P_B >> b_A P_A, 1$ ולכן

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{b_B P_B} \qquad (242)$$

ומהירות הראקציה תהיה שווה

$$\frac{dP_A}{dt} = -\frac{kb_A}{b_B}\frac{P_A}{P_B} \qquad (243)$$

כלומר סדר הראקציה הוא אחד לגבי המגיב A וסדר 1- לגבי התוצר B מבלי שהאחרון ישתתף בראקציה הכימית.

ג.2 תלות בטמפרטורה

התלות בטמפרטורה בד"כ נכנסת דרך:

- השפעת הטמפרטורה על מהירות הראקציה הכימית.
- השפעת הטמפרטורה על מקדם הספיחה.

המקרה הפשוט ביותר הוא ראקציה מסדר אפס אשר בו המהירות נתונה ע"י נוסחה ??. קיום תלות ארניוס התלות בטמפרטורה היא דרך אנרגית האקטיבציה, כלומר

$$k = A_1 e^{-E_a/RT} \qquad (244)$$

עבור ראקציה מסדר ראשון, נוסחא 239, במהירות ישנו גם אבר הספיחה b התלוי בטמפרטורה באופן הבא

$$b = A_2 e^{\lambda/RT} \qquad (245)$$

כאשר λ הוא חום הספיחה. כלומר בראקציה מסדר ראשון התלות בטמפרטורה היא

$$kb = A_1 A_2 e^{-(E_a - \lambda)/RT} \qquad (246)$$