* رتبة التفاعل *

وهي مجموع أسس تراكيز المواد الظاهرة في قانون سرعة التفاعل.
أو تعرف على أنها الأس الذي ترفع له تراكيز المواد المتبقية في التفاعل عند فترة زمنية معينة.

$$rate = K[A]^{x}[B]^{y}$$

رتبة التفاعل $(n = x + y)$

حيث يجب الحصول على رتبة التفاعل عمليا، ولا يمكن الحصول عليها بمجرد النظر إلى معادلة التفاعل الكيميائي حيث ليس لها علاقة بمعاملات المواد (عدد مولاتها) في معادلة التفاعل الموزونة.

مثال:- من المعادلة $2NO + 2H_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$
أحسب رتبة التفاعل لكل مادة في المعادلة أعلاه ثم الرتبة الكلية للتفاعل بالاعتماد على البيانات الآتية:-

التجربة	1	2	3
$[H_2]$	0.2	0.2	0.4
$[NO]$	0.2	0.4	0.2
rate $mol \cdot L^{-1} s^{-1}$	3.2×10^{-3}	1.28×10^{-2}	6.4×10^{-3}

الحل:- لمعرفة رتبة المادة فأننا نغير في التجربة من تركيزها ونثبت تركيز المادة الأخرى.

8//

١- حساب رتبة التفاعل للمادة (NO)

$$rate = K\,[NO]^x \cdot [H_2]^y$$

بأخذ تجربتين (1,2) والتي تتغير فيها تركيز [NO] من (0.2 ← 0.4) مع ثبوت تركيز (H_2) عند (0.2).

$$rate = K[NO]^x \cdot [H_2]^y$$

$$1.28\times10^{-2} = K \times (0.4)^x \times (0.2)^y \quad \ldots(1)$$

$$3.2\times10^{-3} = K \times (0.2)^x \times (0.2)^y \quad \ldots(2)$$

$$\frac{1.28\times10^{-2}}{3.2\times10^{-3}} = \frac{K(0.4)^x \times (0.2)^y}{K(0.2)^x \times (0.2)^y}$$

$$\frac{0.0128}{0.0032} = \left(\frac{0.4}{0.2}\right)^x$$

$$4 = 2^x \quad] \times 10$$

$$2^2 = 2^x$$

$$2^2 = 2^x \Rightarrow x = 2$$

عند أخذ تجربتين (1,3) نلاحظ بأن تركيز [H_2] تتغير مع بقاء تركيز [NO] ثابتة [0.4 ← 0.2]

$$6.4\times10^{-3} = K(0.4)^y \times (0.2)^x \quad \ldots(1)$$

$$3.2\times10^{-3} = K(0.2)^y \times (0.2)^x \quad \ldots(2)$$

$$\frac{6.4\times10^{-3}}{3.2\times10^{-3}} = \frac{K(0.4)^y \times (0.2)^x}{K(0.2)^y \times (0.2)^x}$$

$$2 = 2^y \Rightarrow y = 1$$

$$n = 2 + 1 = 3 \qquad rate = K[NO]^2[H_2]$$

مثال / واجب :- أحسب رتبة إتفاعل لكل مادة في معادلة إتفاعل الكيميائي الموزونة ثم أحسب رتبة إتفاعل الكلية ثم كتابة قانون السرعة للتفاعل أدناه : من البيانات الآتية :

$$2NO + Cl_2 \Rightarrow 2NOCl$$

التجربة	1	2	3
$[NO]\ mol.L^{-1}$	0.38	0.38	0.76
$[Cl_2]\ mol.L^{-1}$	0.38	0.76	0.76
$rate\ (mol.L^{-1}.s^{-1})$	5×10^{-3}	1×10^{-2}	4×10^{-2}

الحل :-

$$rate = k[NO]^x[Cl_2]^y$$

نأخذ التجربتين (2 و 3) نجد أن تركيز $[Cl_2]$ ثابت وتركيز $[NO]$ متغير منه $(0.38 \leftarrow 0.76)$

$$4\times10^{-2} = k[0.76]^x.[0.76]^y \quad \ldots(1)$$

$$1\times10^{-2} = k[0.38]^x.[0.76]^y \quad \ldots(2)$$

بقسمة معادلة (1) على (2) نجد :

$$\frac{4\times10^{-2}}{1\times10^{-2}} = \frac{k[0.76]^x.[0.76]^y}{k[0.38]^x.[0.76]^y}$$

$$4 = 2^x \Rightarrow 2^2 = 2^x \Rightarrow \boxed{x = 2}$$

نأخذ التجربتين (1 و 2) فأن تركيز $[NO]$ ثابت وتركيز $[Cl_2]$ متغير منه $(0.38 \leftarrow 0.76)$.

$$1\times10^{-2} = k[0.38]^x.[0.76]^y$$

$$5\times10^{-3} = k[0.38]^x.[0.38]^y$$

$$\frac{1\times10^{-2}}{5\times10^{-3}} = \frac{k[0.38]^x.[0.76]^y}{k[0.38]^x.[0.38]^y}$$

$$2 = 2^y \Rightarrow y = 1$$

$\therefore n = 2 + 1 = 3$ $\qquad rate = k[NO]^2[Cl_2]$

مثال :- من المعطيات المخبرية للتفاعل الآتي :-

$$2NO + 2H_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$$

Exp.	1	2	3
[NO]	5×10^{-3}	15×10^{-3}	15×10^{-3}
$[H_2]$	2.5×10^{-3}	2.5×10^{-3}	10×10^{-3}
rate ($mol.L^{-1}.s^{-1}$)	3×10^{-5}	9×10^{-5}	3.6×10^{-4}

أحسب ١) رتبة التفاعل لكل مادة ثم الرتبة الكلية

٢) قانون سرعة التفاعل

٣) ثابت سرعة التفاعل .

ملاحظة : لحساب ثابت السرعة نأخذ قانون السرعة العام ثم نعوض القيم في أحد التجارب ونحسب منها K .

الحل :- نأخذ التجربتين (1, 2) حيث يكون $[H_2]$ ثابت وتركيز $[NO]$ متغير .

$$rate = k[NO]^x . [H_2]^y$$

$$9\times10^{-5} = k[15\times10^{-3}]^x . [2.5\times10^{-3}]^y \quad ....(1)$$

$$3\times10^{-5} = k[5\times10^{-3}]^x . [2.5\times10^{-3}]^y \quad ....(2)$$

$$\frac{9\times10^{-5}}{3\times10^{-5}} = \frac{k[15\times10^{-3}]^x . [2.5\times10^{-3}]^y}{k[5\times10^{-3}]^x . [2.5\times10^{-3}]^y}$$

$$3 = 3 \Rightarrow x = 1$$

نأخذ التجربتين (3 & 2) حيث يكون $[NO]$ ثابت وتركيز $[H_2]$ متغير .

$$3.6\times10^{-4} = k[15\times10^{-3}]^x . [10\times10^{-3}]^y \quad ....(1)$$

$$9\times10^{-5} = k[15\times10^{-3}]^x . [2.5\times10^{-3}]^y \quad ....(2)$$

$$\frac{3.6\times10^{-4}}{9\times10^{-5}} = \frac{k[15\times10^{-3}]^x . [10\times10^{-3}]^y}{k[15\times10^{-3}]^y . [2.5\times10^{-3}]^y}$$

$$4 = 4^y \Rightarrow y = 1$$

$n = x + y$

$= 1 + 1 = 2 \quad \therefore \quad n = 2$

$rate = k[NO][H_2]$

ملاحظة :- كل تفاعل قيمة ثابت السرعة (k) تتوقف بقيم أحد التجارب وتسمى التجربة (1) .

$rate = k[NO][H_2]$

$3 \times 10^{-5} = k[5 \times 10^{-3}][2.5 \times 10^{-3}]$

$\therefore k = \frac{3 \times 10^{-5} \ mol \cdot L^{-1} s^{-1}}{5 \times 10^{-3} \times 2.5 \times 10^{-3} \ mol^2 L^{-2}} = \frac{3 \times 10^{-5}}{12.5 \times 10^{-6}}$

$\therefore k = 2.4 \ mol^{-1} \cdot L \cdot s^{-1}$

مثال :- أذا كان لدينا التفاعل الآتي :- $A \rightarrow B$

فعند مضاعفة التركيز مرتين سوف تتضاعف سرعة التفاعل مرتين ، ما رتبة التفاعل للمادة A ؟

الحل :- نفرض أن قانون سرعة التفاعل $rate = k[A]^x \quad ...(1)$

فعند مضاعفة التركيز تتضاعف سرعة التفاعل مرتين ويصبح كالآتي :

$2 \ rate = k(2[A])^x \quad ...(2)$

بقسمة المعادلة (2) على (1) نحصل على :-

$\frac{2 \ rate}{rate} = \frac{k(2)^x [A]^x}{k[A]^x}$

$2 = 2^x \Rightarrow x = 1$

∴ رتبة التفاعل للمادة [A] هي الرتبة الأولى وعليه فأن قانون سرعة التفاعل يساوي :-

$rate = k[A]$

مثال: ـ واجب

إذا كان لدينا التفاعل الآتي: ـ $A \rightarrow B$

عند مضاعفة التركيز مرتين سوف تتضاعف سرعة التفاعل أربع مرات، فما رتبة التفاعل للمادة (A)؟

الحل: ـ نفرض بأن قانون سرعة التفاعل $rate = k[A]^x$ ... (1)

عند مضاعفة التركيز مرتين تتضاعف السرعة أربع مرات

$4\ rate = k(2[A])^x$ ... (2)

بقسمة المعادلة (2) على (1) نحصل: ـ

$$\frac{4\ rate}{rate} = \frac{k(2)^x \cdot [A]^x}{k \cdot [A]^x}$$

$$4 = 2^x \Rightarrow 2^2 = 2^x$$

$$\therefore x = 2$$

∴ رتبة التفاعل للمادة (A) هي الرتبة الثانية وعليه فإن قانون السرعة يأتي:

$$rate = k[A]^2$$

ملاحظة مهمة: ـ

① عندما تؤدي مضاعفة التركيز لمادة ما الى مضاعفة سرعة التفاعل (مرتين) فإن رتبة التفاعل بالنسبة لهذه المادة تكون من الدرجة الأولى.

② عندما تؤدي مضاعفة التركيز لمادة ما الى مضاعفة سرعة التفاعل (أربع مرات) فإن رتبة التفاعل بالنسبة لهذه المادة تكون من الدرجة الثانية.

③ عندما تؤدي مضاعفة التركيز لمادة ما الى مضاعفة سرعة التفاعل الى (ثمان مرات) فإن رتبة التفاعل بالنسبة لهذه المادة تكون من الدرجة الثالثة. أثبت ذلك؟

مثال :- واجب

$A \rightarrow B$ اذا كان لديك التفاعل الآتي:

عند مضاعفة تركيز المادة (A) تزداد سرعة التفاعل ثمانية مرات.

الحل :-

$$rate = k[A]^x \quad \ldots (1)$$

$$8\ rate = k(2[A])^x \quad \ldots (2)$$

بقسمة معادلة (2) على (1) نحصل:

$$\frac{8\ rate}{rate} = \frac{k.(2)^x [A]^x}{k.[A]^x}$$

$$\therefore 8 = 2^x \Rightarrow 2^3 = 2^x$$

$$\therefore x = 3$$

رتبة التفاعل للمادة [A] هي الرتبة الثالثة

$$rate = k[A]^3$$

و ٥٠ م

جزيئية التفاعل :- هي العدد الكلي للجزيئات المختلفة المشاركة في التفاعل والتي تحدد بها عالم يتم معرفة طبيعة الخطوات التي يمر بها التفاعل للسياق لتكوين النواتج.

حيث تسمى التفاعلات التي تشترك فيها جزيئة واحدة فقط (بالتفاعلات أحادية الجزيئية)، بينما تسمى التفاعلات التي تشترك فيها جزيئتين تسمى بـ (تفاعلات ثنائية الجزيئية)، اما اذا اشتركت ثلاثة جزيئات في التفاعل سنتحدث التفاعل بتفاعل ثلاثي الجزيئية. ومثال ذلك التفاعلات الآتية:

$N_2O_5 \rightleftharpoons N_2O_4 + 1/2\,O_2$ (أحادي الجزيئية)

$2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$ (ثنائي الجزيئية)

$2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$ (ثلاثي الجزيئية)

* من المعادلات أعلاه نتبين بأن رتبة تكون مادية = جزيئية التفاعل.

* ولكن هنالك حالات لا تتساوى فيها جزيئية التفاعل مع رتبة التفاعل ومثالها عند مشاركة الماء كمذيب لبعض التفاعلات والذي لا يتأثر تركيزه أثناء التفاعل مقارنة مع تراكيز المواد المتفاعلة الأخرى: حيث يكون التفاعل ثنائي الجزيئية لكنه من الرتبة الأولى الظاهرية.

$CH_3COOCH_3 + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + CH_3OH$

* لذا تعتبر جزيئية التفاعل من المفاهيم الهامة في دراسة حركية التفاعل فإذا نظرنا إلى مفهوم أن جميع التفاعلات تحدث مروراً بحالة انتقالية (مركب نشط) لذا فإن الجزيئية تعرّفنا أنها: عدد الجزيئات (ذرات أو أيونات) اللازمة لتكوين المعقد النشط. أي أنها مجموع أعداد الجزيئات الداخلة في التفاعل طبقاً لمعادلة التفاعل الموزونة. لذا يجب معرفة ميكانيكية التفاعل أو على الأقل افتراضها حتى نجد جزيئية التفاعل.

ملاحظة: - ① أن معظم التفاعلات الكيميائية الأولية تكون أحادية أو ثنائية الجزيئية ... ولكن هنالك بعض التفاعلات تشتمل على ثلاث جزيئات تتصادم مع بعضها متكونة ثلاثية الجزيئية ولكن هذا يكون نادراً .. لأن تصادم ثلاث جزيئات (ذرات أو أيونات) يتبع عنها طاقة وتحتاج إلى وضع مناسب للترتيب في نفس اللحظة لذلك تكون غير محتملة الحدوث.

② تكون رتبة جزيئية التفاعل دائماً رقماً صحيحاً ولا تساوي صفراً.