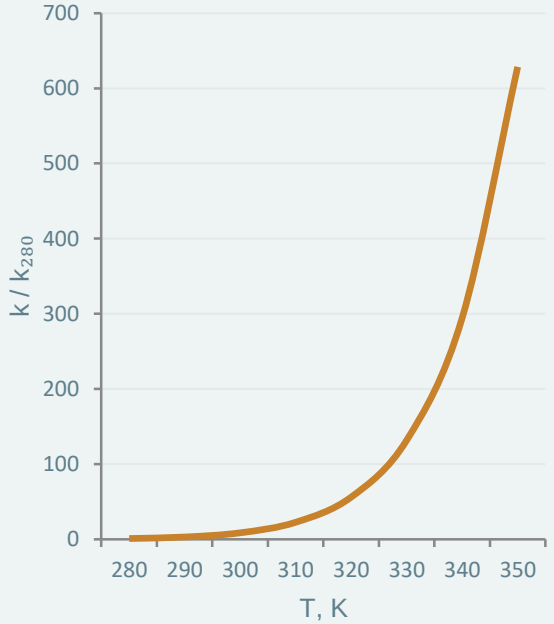
Пән: «Физикалық химия 2» (FH 3212)
Білім беру бағдарламасы: 6B05301 – Химия

ДӘРІС №4

Химиялық реакция жылдамдығына температураның әсері

Вант-Гофф ережесі · активтену энергиясы · Аррениус теңдеуі · E_a анықтау әдістері



k(T): экспоненциалды өсу (E_a = 75 кДж/моль)

2026–2027 оқу жылы

КІРІСПЕ

Дәріс жоспары

1. **Температураның әсері: молекулалық себеп**
   соқтығысулар және белсенді молекулалар үлесі

2. **Вант-Гофф ережесі**
   температуралық коэффициент γ және қолдану шегі

3. **Активтену энергиясы**
   анықтама, энергетикалық диаграмма

4. **Аррениустың төрт жорамалы**
   активті молекулалар, тепе-теңдік, изохора

5. **Аррениус теңдеуі**
   дифференциалды және интегралды түрі, A мен E_a мағынасы

6. **E_a анықтау әдістері**
   графикалық (ln k – 1/T) және аналитикалық

Дәрістің мақсаты және күтілетін нәтижелер

Мақсаты

- Жылдамдық пен k-ның температураға тәуелділік заңдылықтарын қалыптастыру.
- Вант-Гофф ережесі мен оның шекараларын, E_a-ның физикалық мағынасын түсіндіру.
- Аррениус теңдеуін қорыту және E_a-ны графикалық әрі аналитикалық әдістермен есептеуді үйрету.

ОН 2

Температураның реакция жылдамдығына әсерін бағалау, активтену энергиясын шығару жолдарын көрсету.

ЖИ 2.1

Реакция жылдамдығының температураға тәуелділігін Вант-Гофф ережесі мен Аррениус теңдеулері арқылы түсіндіреді.

ЖИ 2.2

Активтену энергиясын анықтау әдістерін жіктейді.

Температураның әсері: мысал

$2H_2 + O_2 = 2H_2O$ реакциясының 15 %-ы жүруіне қажет уақыт:

20 °C

≈ 54 млрд жыл

іс жүзінде жүрмейді

→

500 °C

≈ 50 минут

баяу, бірақ өлшенетін

→

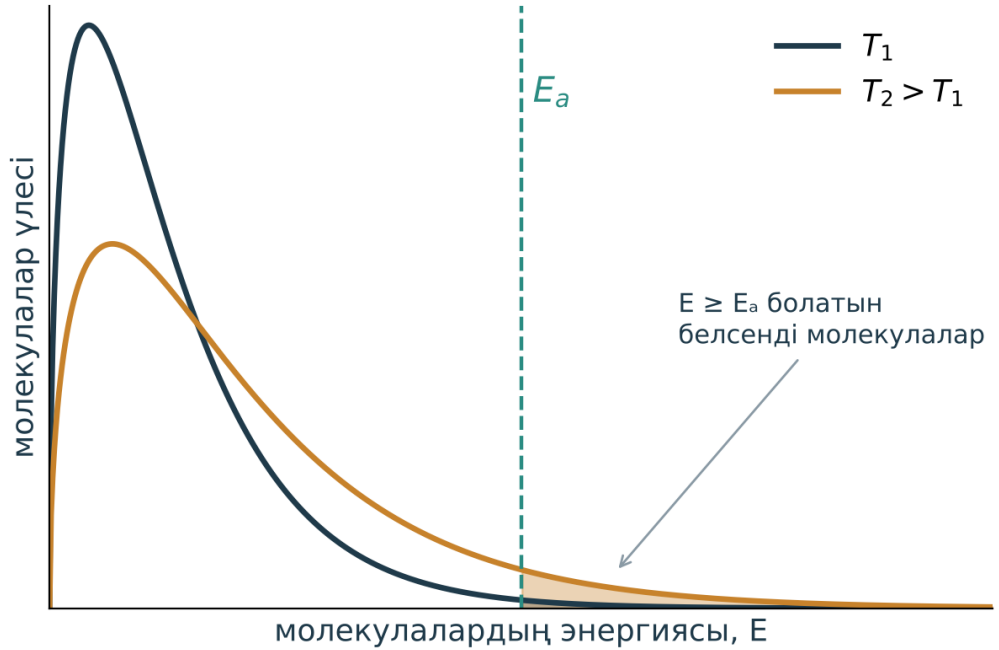
700 °C

бірден

жарылыспен

Температура артқанда: молекулалардың қозғалыс жылдамдығы артады → соқтығысу саны артады → ең бастысы, активтену энергиясынан кем емес энергиясы бар (белсенді) молекулалардың үлесі күрт өседі.

Молекулалық себеп: белсенді молекулалар үлесі



1 Соқтығысу саны

T артқанда аз өседі: ~√T (10 К-ге ≈ 2 %)

2 Белсенді молекулалар үлесі

$E \geq E_a$ болатын бөлшектер саны бірнеше есе өседі

3 Нәтиже

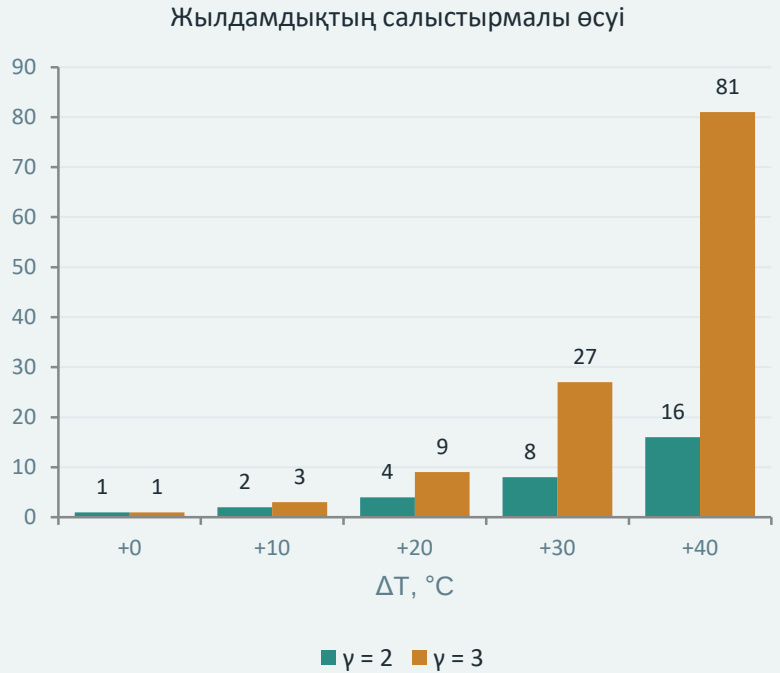
жылдамдық негізінен белсенді молекулалар үлесімен анықталады

Вант-Гофф ережесі

Температураны әр 10 °C-қа көтергенде реакция жылдамдығы 2–4 есе артады.

$$\frac{w_{T_2}}{w_{T_1}} = \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

γ – температуралық коэффициент: температура 10 °C-қа өзгергенде k неше есе өзгеретінін көрсетеді, γ = k(T+10) / k(T) ≈ 2–4.



Есеп мысалы: Вант-Гофф ережесі

Есеп. Реакцияның температуралық коэффициенті γ = 3. 20 °C-та реакция 81 минутта аяқталады. Температураны 60 °C-қа көтергенде жылдамдық неше есе артады және реакция қанша уақытта аяқталады?

1 Дәреже көрсеткіші

$$(T_2 - T_1)/10 = (60 - 20)/10$$

= 4

2 Жылдамдық өсуі

$$w_{60} / w_{20} = \gamma^4 = 3^4$$

= 81 есе

3 Реакция уақыты

$$\tau_{60} = \tau_{20} / 81 = 81 \text{ мин} / 81$$

= 1 минут

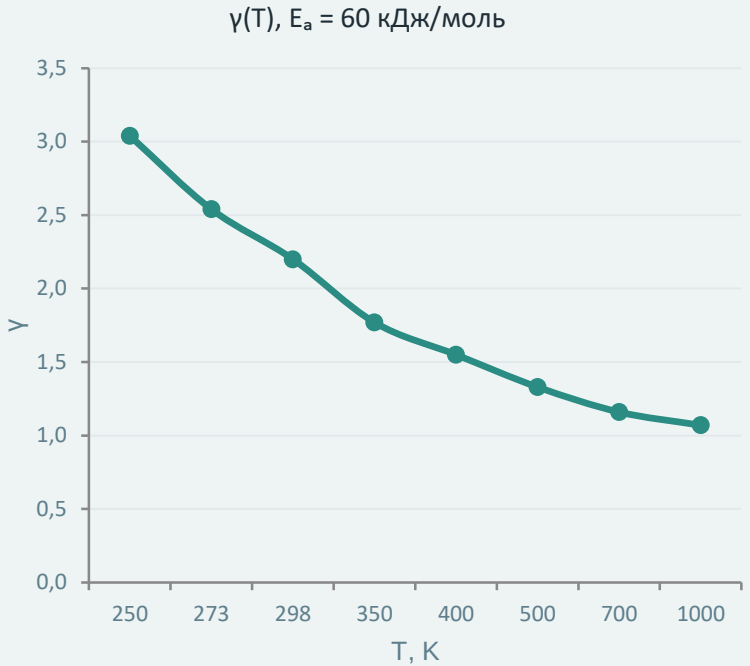
Ескерту: реакция уақыты жылдамдыққа кері пропорционал: $\tau_2 / \tau_1 = w_1 / w_2$.

Вант-Гофф ережесінің қолдану шекарасы

- Ереже эмпирикалық және жуық.
- Тек тар температура аралығында (бөлме температурасына жақын) қолданылады.
- γ – тұрақты емес, ол E_a-ға және T-ға тәуелді:

$$\ln \gamma \approx \frac{10\,E_a}{R\,T\,(T+10)}$$

T артқанда γ → 1; T кемігенде γ артады.



Активтену энергиясы

Активтену энергиясы (E_a) – соқтығысқан молекулалардың химиялық әрекеттесуіне қажетті минималды артық энергия, кДж/моль.

Соқтығысу тиімді болу шарттары



Соқтығысу

бөлшектер кездесуі керек



Энергия $E \geq E_a$

электрон қабаттарын бұзуға жеткілікті



Дұрыс бағдар

реакция орталықтары бір-біріне қарауы керек

E_a мәні мен жылдамдық (бөлме t-да, жуық)

< 40 кДж/моль

өте жылдам

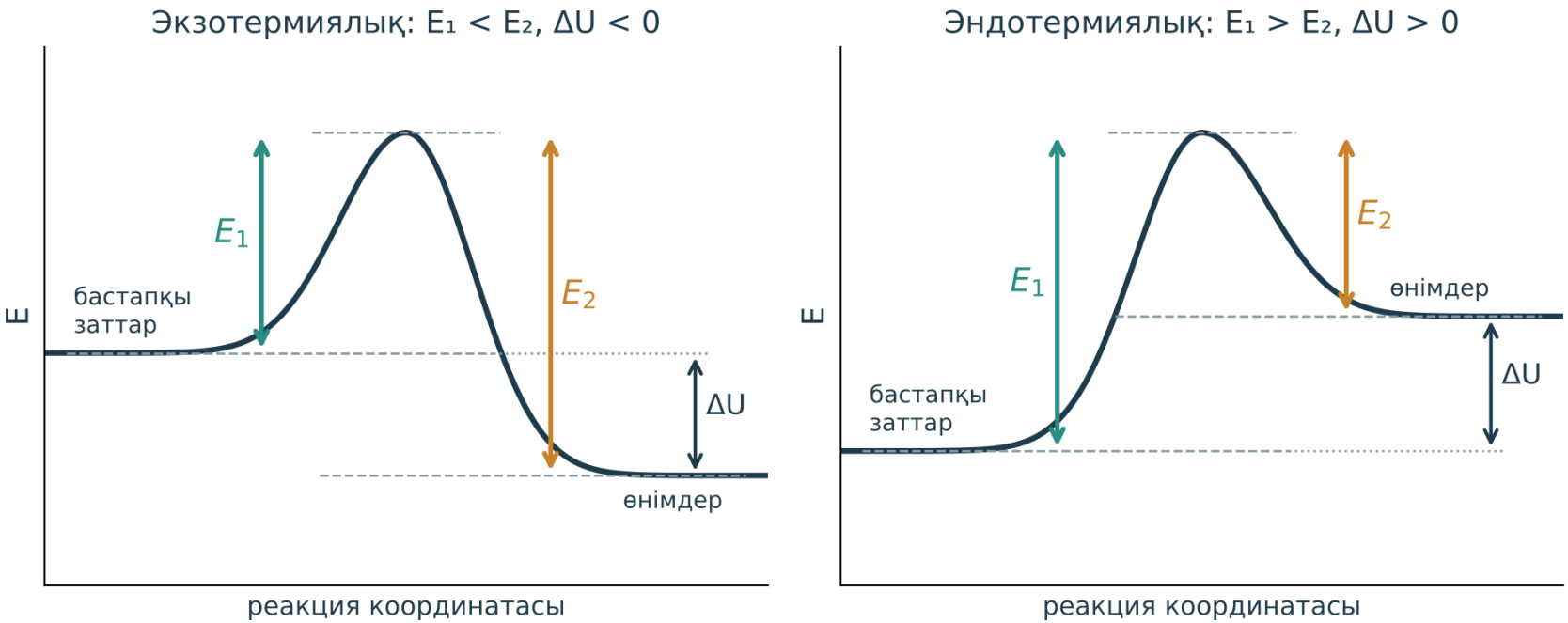
40–120 кДж/моль

өлшенетін жылдамдық

> 120 кДж/моль

өте баяу

Энергетикалық диаграмма: тура және кері E_a



$$E_1 - E_2 = \Delta U \quad (E_1 - \text{тура}, E_2 - \text{кері})$$

Аррениустың төрт жорамалы

1 Тек активті молекулалар әрекеттеседі

Соқтығысу кезінде E_a энергиясын сіңіріп, активті күйге (A*) көшкен молекулалар ғана өнім түзеді.

$$A + E_a \rightarrow A^* \rightarrow B$$

2 Активтену – қайтымды процесс

Активті молекулалар тепе-теңдікте, оған массалар әрекеттесу заңы қолданылады.

$$A \rightleftarrows A^*, \qquad K_c = \frac{[A^*]}{[A]}$$

3 Активті молекулалар өте аз

Олардың түзілуі бастапқы заттың концентрациясын өзгертпейді.

$$[A^*] = K_c\,[A], \qquad [A^*] \ll [A]$$

4 Кс температураға тәуелді

Тәуелділік Вант-Гофф изохорасы арқылы өрнектеледі.

$$\frac{d\ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}$$

Аррениус теңдеуін қорыту

1. Кс = k_1/k_2 және изохора
$$K_c = \frac{k_1}{k_2} \Rightarrow \frac{d\ln k_1}{dT} - \frac{d\ln k_2}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}$$

2. Энергетикалық диаграмма
$$\Delta U = E_1 - E_2$$

3. Әр реакцияға бөлу
$$\frac{d\ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} + C, \qquad \frac{d\ln k_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} + C$$

4. С = 0: дифференциалды түрі
$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

5. Интегралдау
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Аррениус теңдеуі: мүшелердің мағынасы

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

k	жылдамдық константасы
A	экспонента алдындағы көбейткіш: соқтығысу жиілігі және бағдарлану (стерикалық фактор); бірлігі k-ның бірлігімен бірдей
$exp(-E_a/RT)$	Больцман көбейткіші: энергиясы $E \geq E_a$ болатын соқтығысулар үлесі
R, T	$R = 8{,}314$ Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$; T – абсолюттік температура, К

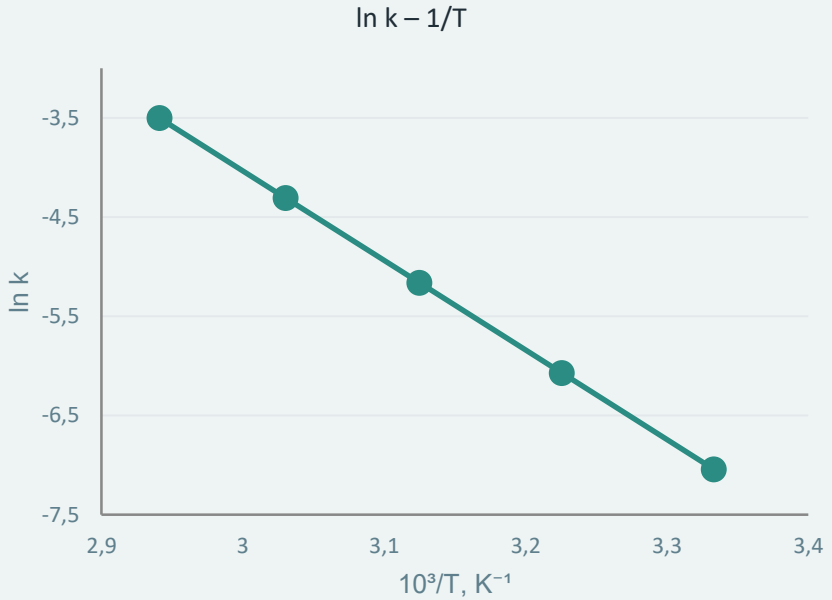
Мысал: $E_a = 50$ кДж/моль, $T = 298$ К → $\exp(-E_a/RT) \approx 1{,}7 \cdot 10^{-9}$: миллиард соқтығысудың тек ≈ 2-уі тиімді

E_a анықтау: графикалық әдіс

1 Аррениус теңдеуі $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$

$$\operatorname{tg}\alpha = -\frac{E_a}{R} \Rightarrow E_a = -R \cdot \operatorname{tg}\alpha$$

1. Бірнеше T-да k өлшеу
2. 1/T және ln k есептеу
3. ln k – 1/T түзуін салу
4. **Көлбеуден E_a, қиылысудан A**



көлбеу = $-E_a/R < 0$

Графикалық әдіс: есеп мысалы

T, K	k, c^{-1}	$10^3/T$, K^{-1}	ln k
300	$8{,}73\cdot10^{-4}$	3,333	–7,044
310	$2{,}30\cdot10^{-3}$	3,226	–6,074
320	$5{,}72\cdot10^{-3}$	3,125	–5,165
330	$1{,}34\cdot10^{-2}$	3,030	–4,310
340	$3{,}00\cdot10^{-2}$	2,941	–3,506

1 Көлбеу

$\mathrm{tg}\,\alpha = (-3{,}506 + 7{,}044)/(2{,}941 - 3{,}333)\cdot10^3$

$\approx -9{,}02\cdot10^3$ К

2 Активтену энергиясы

$E_a = -R\cdot\mathrm{tg}\,\alpha = 8{,}314 \cdot 9{,}02\cdot10^3$

≈ 75 кДж/моль

Экспонента алдындағы көбейткіш: $\ln A = \ln k + E_a/RT = -7{,}044 + 9{,}02\cdot10^3 \cdot 3{,}333\cdot10^{-3} \approx 23{,}0 \rightarrow A \approx 1\cdot10^{10}\ c^{-1}$

E_a анықтау: аналитикалық әдіс

1 Екі температура үшін $\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}, \qquad \ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$

2 Азайтамыз (ln A қысқарады) $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$

3 E_a-ны өрнектейміз $E_a = \frac{R\,T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{2{,}303\,R\,T_1 T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{k_2}{k_1}$

Артықшылығы: тек екі тәжірибе жеткілікті, есептеу жылдам

Кемшілігі: екі өлшеудің қатесі нәтижеге толық әсер етеді

Есеп мысалы: аналитикалық әдіс

Есеп. Бірінші ретті реакцияның константасы 300 К-де $k_1 = 2{,}0\cdot10^{-3}$ $с^{-1}$, 320 К-де $k_2 = 8{,}0\cdot10^{-3}$ $с^{-1}$. E_a мен A-ны табыңыз, γ-ны бағалаңыз.

1 Активтену энергиясы

$$E_a = 8{,}314\cdot300\cdot320/20 \cdot \ln 4$$

≈ 55,3 кДж/моль

2 Экспонента алды көбейткіш

$$A = k_1\cdot\exp(E_a/RT_1) = 2{,}0\cdot10^{-3}\cdot e\text{^}22{,}2$$

$\approx 8{,}6\cdot10^{6}$ $с^{-1}$

3 Вант-Гофф бойынша тексеру

$$k_2/k_1 = 4 = \gamma\text{^}(20/10) = \gamma^2$$

γ = 2

Қорытынды: аналитикалық әдіс пен Вант-Гофф ережесі бір-бірімен сәйкес келеді ✓

E_a анықтау әдістерін салыстыру

Критерий	Графикалық әдіс	Аналитикалық әдіс	Вант-Гофф бойынша бағалау
Деректер	k-ның бірнеше T-дағы мәндері	екі T-дағы k	γ мәні
Негізі	ln k – 1/T түзуі	Аррениус теңдеуі (2 нүкте)	эмпирикалық ереже
Нәтиже	E_a және A	E_a (A қосымша)	E_a-ның жуық мәні
Дәлдігі	жоғары: қателер орташаланады	орташа	төмен

k жылдамдық константасы температура жоғарылағанда және E_a төмендегенде артады; E_a үлкен болған сайын k температураға сезімталырақ.

Қорытынды: негізгі түйіндер

Белсенді молекулалар

Т артқанда $E \geq E_a$ болатын молекулалар үлесі күрт өседі – бұл жылдамдық өсуінің негізгі себебі.

Вант-Гофф: γ = 2–4

Тез бағалау үшін ыңғайлы, бірақ тар аралықта ғана; γ температураға тәуелді.

$k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$

Аррениус теңдеуі төрт жорамалдан және изохорадан қорытылады.

E_a анықтау

Графикалық: $\ln k$ – $1/T$, көлбеу $-E_a/R$.
Аналитикалық: екі температура бойынша.

Өзін-өзі тексеруге арналған сұрақтар

1. Температура жоғарылағанда реакция жылдамдығы күрт артуының молекулалық-кинетикалық себебі неде?

2. Вант-Гофф ережесін тұжырымдап, өрнегін жазыңыз. γ-ның мағынасы және ереженің қолдану шекаралары қандай?

3. Активті молекулалар мен E_a ұғымдарын анықтаңыз. Экзо- және эндотермиялық реакцияларда E_1 мен E_2 қалай байланысқан?

4. Аррениустың төрт жорамалын атап, изохора негізінде дифференциалды және интегралды теңдеулерін қорытыңыз.

5. Аррениус теңдеуіндегі A көбейткіші мен $\exp(-E_a/RT)$ мүшесінің физикалық мағынасы неде?

6. E_a-ны графикалық ($\ln k - 1/T$) және аналитикалық (екі температура) әдістермен қалай анықтайды?

Негізгі әдебиеттер

1. Оспанова Ә.Қ., Сейілханова Г.А. Физикалық химия (химиялық кинетика және электрохимия): оқулық. – Алматы: Қазақ университеті, 2023. – 244 б. – ISBN 978-601-04-6459-9.

2. Шәбікова Г.Х. Физикалық химия: оқулық. – Алматы: ҚР ЖОО Қауымдастығы, 2025. – 475 б.

3. Оспанова Ә.Қ., Шәбікова Г.Х., Сыздықова Л.И. Физикалық химияның теориялары мен мәселелері: оқу құралы. – Алматы: Қазақ университеті, 2021. – 189 б. – ISBN 978-601-04-5546-7.

4. Оспанов Х.Қ., Қамысбаев Д.Х., Абланова Е.Х., Шәбікова Г.Х. Физикалық химия: оқулық. – Алматы, 2014. (Химиялық кинетика және электрохимия тарауы).

5. Atkins P., de Paula J., Keeler J. Atkins' Physical Chemistry. – 12th ed. – Oxford: Oxford University Press, 2023. – 944 p. – ISBN 978-0-19-884781-6.

Электрондық ресурс: ҚазҰУ ғылыми кітапханасы – elibrary.kaznu.kz

Қосымша әдебиеттер

6. Шәбікова Г.Х., Оспанова Ә.Қ., Ашимхан Н.С. Физикалық химия пәні бойынша есептер (химиялық кинетика және электрохимия). – Алматы: Қазақ университеті, 2016.

7. Оспанова Ә.Қ., Сейілханова Г.А. Химиялық кинетика және электрохимия. – Алматы: Қазақ университеті, 2010.

8. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. – 4-е изд. – М.: Высшая школа, 1984.

9. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия: учебник для вузов. – 7-е изд. – М.: Высшая школа, 2009.

Түсті фонмен – есептер жинағы және кинетикаға арналған қазақ тіліндегі оқу құралы.