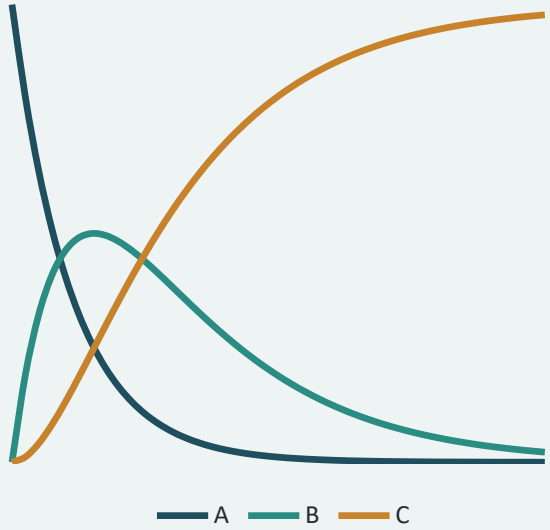
Пән: «Физикалық химия 2» (FH 3212)
Білім беру бағдарламасы: 6B05301 – Химия

ДӘРІС №6

Тізбектелген реакциялар. Боденштейн әдісі

A → B → C реакциясының кинетикасы · аралық заттың максимумы · квазистационарлық режим · HBr синтезі



A → B → C: аралық B максимум арқылы өтеді

2026–2027 оқу жылы

КІРІСПЕ

Дәріс жоспары

1. **Тізбектелген реакция: теңдеулер жүйесі**
   анықтама, материалдық баланс

2. **c(A) және c(B) теңдеулерін қорыту**
   интегралдаушы көбейткіш әдісі

3. **c(C) және кинетикалық қисықтар**
   максимум және индукция кезеңі

4. **Аралық заттың максимумы**
   t_{max}, $c(B)_{max}$, k_1/k_2 әсері

5. **Квазистационарлық режим**
   $k_2 \gg k_1$ шарты

6. **Боденштейннің стационарлық концентрация әдісі**
   HBr синтезінің кинетикалық теңдеуі

Дәрістің мақсаты және күтілетін нәтижелер

Мақсаты

- A → B → C реакциясында c(A), c(B), c(C) теңдеулерін қорыту және қисықтарын талдау.
- Аралық заттың максимумына жету уақытын есептеу.
- Квазистационарлық режимді және Боденштейн әдісін HBr синтезі мысалында түсіндіру.

ОН 1

Кинетика мен катализдің іргелі заңдылықтарын түсіндіру және реакциялардың жылдамдық параметрлерін есептеу.

ЖИ 1.1

Негізгі постулатты тізбектелген және тізбекті реакциялардың жеке сатыларына қолданып сипаттайды.

ЖИ 1.2

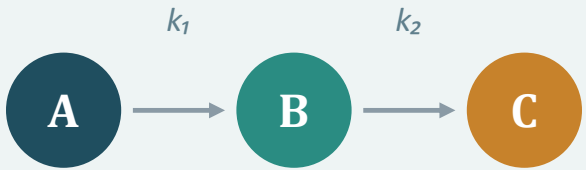
Тізбекті реакциялардың бөлшек реті мен сатылардың молекулалығының айырмашылығын тұжырымдайды.

ЖИ 1.3

Интегралдау әдістерін тізбектелген реакциялардың дифференциалдық теңдеулер жүйесін шешуде көрсетеді.

Тізбектелген реакция: теңдеулер жүйесі

Тізбектелген реакция – алдыңғы сатының өнімі келесі сатының бастапқы заты болатын реакция.



$t = 0:\ c(A) = c_0;\ c(B) = c(C) = 0$

Материалдық баланс

$$c_A + c_B + c_C = c_0$$

A жұмсалады

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_A$$

B түзіледі және жұмсалады

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B$$

C түзіледі

$$\frac{dc_C}{dt} = k_2 c_B$$

c(A) теңдеуі: бірінші ретті ыдырау

1 Кинетикалық теңдеу $$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_A$$

2 Айнымалыларды бөлу $$\frac{dc_A}{c_A} = -k_1\, dt$$

3 0 → t интегралдау $$c_A = c_0\, e^{-k_1 t}$$

Ескерту

А-ның ыдырауы келесі сатыларға тәуелсіз – тізбектің бірінші сатысы әрқашан қарапайым бірінші ретті реакция сияқты жүреді.

Нәтиже: c(A) = $c_0 \cdot e^{(-k_1 t)}$ – А-ның концентрациясы экспоненциалды кемиді; бұл өрнекті c(B) теңдеуіне қоямыз.

c(B) теңдеуі: аралық заттың концентрациясы

1 c(A) мәнін қою

$$\frac{dc_B}{dt} + k_2 c_B = k_1 c_0\, e^{-k_1 t}$$

2 e^(k₂t)-ға көбейту

$$\frac{d\left(c_B\, e^{k_2 t}\right)}{dt} = k_1 c_0\, e^{(k_2 - k_1)t}$$

3 Интегралдау

$$c_B\, e^{k_2 t} = \frac{k_1 c_0}{k_2 - k_1}\, e^{(k_2 - k_1)t} + \text{const}$$

4 t = 0, c(B) = 0 шартымен

$$c_B = \frac{k_1 c_0}{k_2 - k_1}\left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\right)$$

c(C) теңдеуі және үш теңдеудің жиынтығы

Материалдық баланстан: $c(C) = c_0 - c(A) - c(B)$

A – бастапқы зат

$$c_A = c_0\, e^{-k_1 t}$$

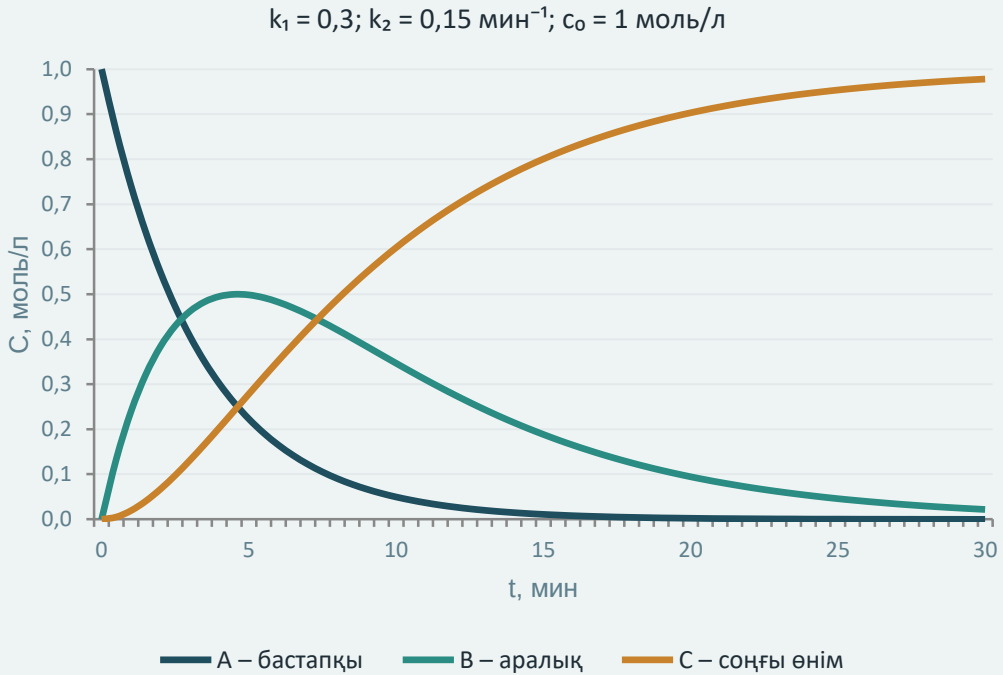
B – аралық зат

$$c_B = \frac{k_1 c_0}{k_2 - k_1}\left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\right)$$

C – соңғы өнім

$$c_C = c_0\left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1}\, e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1}\, e^{-k_2 t}\right)$$

Тізбектелген реакцияның қисықтары



A экспоненциалды кемиді

B максимум арқылы өтеді: алдымен жинақталады, сосын жұмсалады

C S-тәрізді: басында индукция кезеңі, кейін c_0-ге ұмтылады

С қисығының иілу нүктесі B максимумымен сәйкес келеді.

Аралық заттың максимумы: t_max және c(B)max

Максимум шарты

$$\frac{dc_B}{dt} = 0 \Rightarrow k_1 e^{-k_1 t} = k_2 e^{-k_2 t}$$

Максимумға жету уақыты

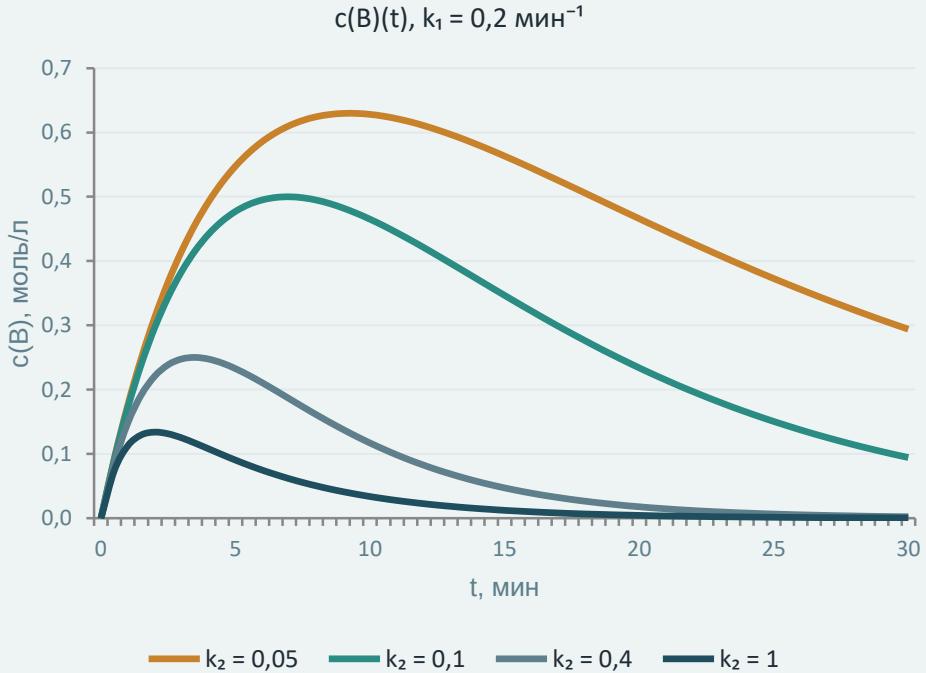
$$t_{max} = \frac{\ln\,(k_2/k_1)}{k_2 - k_1}$$

Максимал концентрация

$$c_{B,\,max} = c_0 \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}}$$

Тәжірибеде: аралық өнім (B) мақсатты болса, реакцияны t_max кезінде тоқтату арқылы оның ең жоғары шығымын аламыз.

k_1/k_2 қатынасының әсері



k_2, мин$^{-1}$	t_max, мин	c(B)max / c_0
0,05	9,2	0,63
0,1	6,9	0,50
0,4	3,5	0,25
1,0	2,0	0,13

$k_1 \gg k_2$: В көп жинақталады, максимум биік.
$k_2 \gg k_1$: максимум аласа және ертерек; В аз.

Есеп мысалы: аралық заттың максимумы

Есеп. A → B → C, $k_1 = 0{,}10$ мин$^{-1}$, $k_2 = 0{,}05$ мин$^{-1}$, $c_0 = 1{,}00$ моль/л. t_max, c(B)max және осы мезеттегі c(A), c(C) мәндерін табыңыз.

1 Максимум уақыты

$$t_{max} = \ln(0{,}05/0{,}10)/(0{,}05 - 0{,}10)$$

≈ 13,9 мин

2 Максимал концентрация

$$c(B)max = (0{,}10/0{,}05)^{(0{,}05/(-0{,}05))} = 2^{-1}$$

= 0,50 моль/л

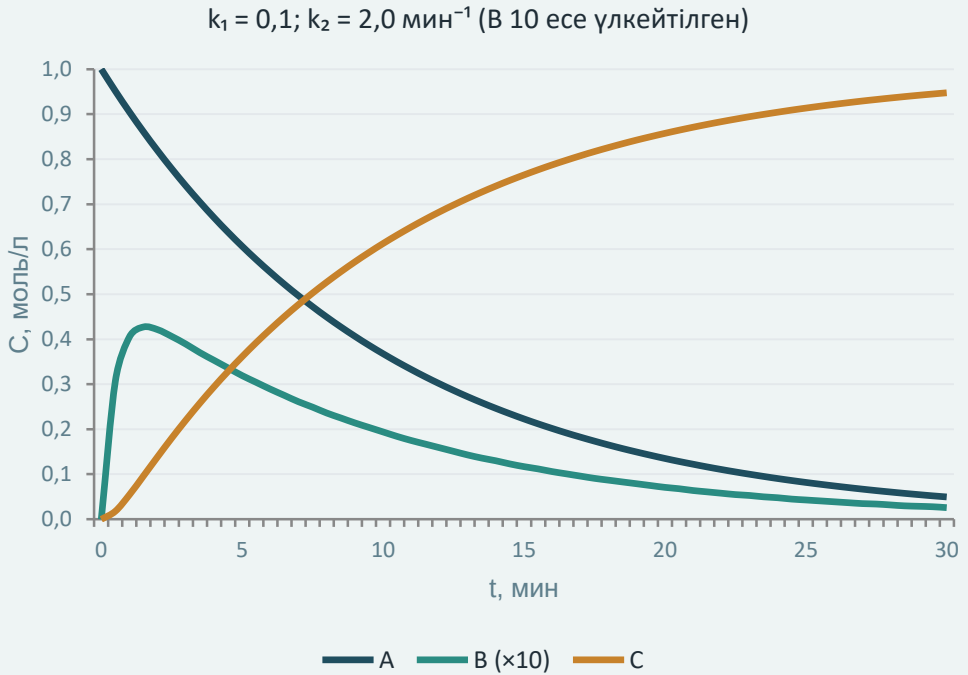
3 A мен C

$$c(A) = e^{(-0{,}1\cdot 13{,}9)} = 0{,}25;\ c(C) = 1 - 0{,}25 - 0{,}50$$

c(A) = c(C) = 0,25

Тексеру: c(A) + c(B) + c(C) = 0,25 + 0,50 + 0,25 = 1,00 ✓

Квазистационарлық режим



Квазистационарлық шарт

$$\frac{dc_B}{dt} \approx 0, \qquad \frac{c_B}{c_A} \approx \frac{k_1}{k_2}$$

- Аралық зат аз және белсенді (радикалдар, атомдар).
- Қанша түзілсе, сонша жұмсалады.
- Аралық заттың концентрациясын өлшемей-ақ, кинетикалық теңдеуден шығарып тастауға болады.

Боденштейннің стационарлық концентрация әдісі

1. Механизмді жазу

элементар сатылар және әр сатыға негізгі постулат

2. Өнімнің жылдамдығы

барлық сатылардың алгебралық қосындысы

3. Радикалдарға d[R]/dt = 0

алгебралық теңдеулер жүйесі

4. Радикалдарды шығару

[R]-ды тұрақты заттар арқылы өрнектеу

Тарихы: М. Боденштейн ұсынған; Н.Н. Семенов тізбекті реакциялар теориясында дамытқан (1956 ж. Нобель сыйлығы, С. Хиншелвудпен бірге).

HBr синтезінің механизмі

№	Саты	Элементар реакция	Жылдамдық
1	Тізбектің туындауы	$Br_2 \rightarrow 2Br\bullet$	$w_1 = k_1[Br_2]$
2	Тізбектің өсуі	$Br\bullet + H_2 \rightarrow HBr + H\bullet$	$w_2 = k_2[Br][H_2]$
3	Тізбектің өсуі	$H\bullet + Br_2 \rightarrow HBr + Br\bullet$	$w_3 = k_3[H][Br_2]$
4	Тежелу (HBr әсері)	**$H\bullet + HBr \rightarrow H_2 + Br\bullet$**	$w_4 = k_4[H][HBr]$
5	Тізбектің үзілуі	$2Br\bullet \rightarrow Br_2$	$w_5 = k_5[Br]^2$

Тәжірибе: бастапқы кезеңде H_2 бойынша рет 1, Br_2 бойынша ½

Стационарлық теңдеулер және [Br]

Өнім

$$\frac{d[\mathrm{HBr}]}{dt} = k_2[\mathrm{Br}][\mathrm{H_2}] + k_3[\mathrm{H}][\mathrm{Br_2}] - k_4[\mathrm{H}][\mathrm{HBr}]$$

Br•

$$\frac{d[\mathrm{Br}]}{dt} = 2k_1[\mathrm{Br_2}] - k_2[\mathrm{Br}][\mathrm{H_2}] + k_3[\mathrm{H}][\mathrm{Br_2}] + k_4[\mathrm{H}][\mathrm{HBr}] - 2k_5[\mathrm{Br}]^2 = 0$$

H•

$$\frac{d[\mathrm{H}]}{dt} = k_2[\mathrm{Br}][\mathrm{H_2}] - k_3[\mathrm{H}][\mathrm{Br_2}] - k_4[\mathrm{H}][\mathrm{HBr}] = 0$$

Br• + H• қосындысы

$$2k_1[\mathrm{Br_2}] = 2k_5[\mathrm{Br}]^2 \;\Rightarrow\; [\mathrm{Br}] = \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}[\mathrm{Br_2}]^{1/2}$$

HBr түзілуінің кинетикалық теңдеуі

[H] өрнегі

$$[\mathrm{H}] = \frac{k_2[\mathrm{Br}][\mathrm{H_2}]}{k_3[\mathrm{Br_2}] + k_4[\mathrm{HBr}]}$$

Өнім теңдеуін ықшамдау

$$d[HBr]/dt = 2k_3[H][Br_2]$$

Толық кинетикалық теңдеу

$$\frac{d[\mathrm{HBr}]}{dt} = \frac{2k_2\,(k_1/k_5)^{1/2}\,[\mathrm{H_2}][\mathrm{Br_2}]^{1/2}}{1 + \dfrac{k_4[\mathrm{HBr}]}{k_3[\mathrm{Br_2}]}}$$

Бастапқы кезеңде ([HBr] ≈ 0) бөлгіш ≈ 1: $w_0 = k\,[\mathrm{H_2}]\,[\mathrm{Br_2}]^{1/2}, \qquad k = 2k_2\left(\dfrac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}$

Нәтижені талдау: тәжірибемен салыстыру

Тәжірибелік теңдеу (Боденштейн, Линд, 1906)

$$w = \frac{k\,[\mathrm{H_2}][\mathrm{Br_2}]^{1/2}}{1 + k'\,[\mathrm{HBr}]/[\mathrm{Br_2}]}$$

Тәжірибемен сәйкес

Бастапқы кезеңде рет: H_2 бойынша 1, Br_2 бойынша ½.

Рет ≠ молекулалық

Жалпы рет 1,5 – бөлшек; ал элементар сатылар моно- және бимолекулалы.

Өнім тежейді

Бөлгіштегі [HBr]: реакция барысында жылдамдық азаяды (nt > nC).

Қорытынды: негізгі түйіндер

A → B → C

c(A) – экспонента; c(B) – максимумды қисық; c(C) – индукция кезеңі бар S-тәрізді қисық.

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

Аралық өнімнің ең жоғары шығымы үшін реакцияны t_{max} кезінде тоқтатамыз.

Квазистационарлық режим

$k_2 \gg k_1$ болғанда $d[B]/dt \approx 0$ және $[B]/[A] \approx k_1/k_2$.

Боденштейн әдісі

Радикалдарға $d[R]/dt = 0$: HBr үшін $w_0 = k[H_2][Br_2]^{1/2}$, өнім реакцияны тежейді.

Өзін-өзі тексеруге арналған сұрақтар

1. Тізбектелген реакция дегеніміз не? A → B → C үшін c(A), c(B), c(C) өзгеруінің дифференциалдық теңдеулер жүйесін жазыңыз.

2. Аралық B заты мен соңғы C өнімінің концентрацияларының уақытқа тәуелділік теңдеулерін қорытыңыз.

3. Неліктен аралық өнім қисығы максимум арқылы өтеді, ал соңғы өнім қисығында индукция кезеңі байқалады?

4. t_{max} формуласын шығарыңыз. $k_1 \gg k_2$ және $k_2 \gg k_1$ жағдайларында t_{max} пен максимум биіктігі қалай өзгереді?

5. Квазистационарлық режим мен Боденштейн әдісінің мәні неде? Әдіс қандай жағдайда қолданылады?

6. HBr түзілуінің механизмі негізінде Боденштейн әдісімен кинетикалық теңдеуді қорытыңыз. Неліктен рет бөлшек?

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.