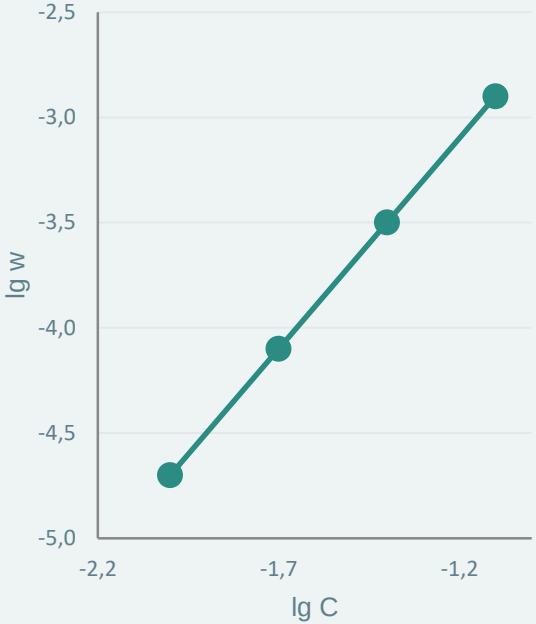
Пән: «Физикалық химия 2» (FH 3212)
Білім беру бағдарламасы: 6B05301 – Химия

ДӘРІС №3

Реакция реттілігін анықтау әдістері

Оствальд және Вант-Гофф әдістері · орнына қою · графикалық әдіс · Раковский және Оствальд–Нойес әдістері



lg w – lg C: көлбеу = n

2026–2027 оқу жылы

КІРІСПЕ

Дәріс жоспары

1. **Әдістердің жіктелуі**
   дифференциалды және интегралды әдістер
2. **Оствальдтың артық мөлшер әдісі**
   жеке реттерді оқшаулау, жалған рет
3. **Вант-Гофф әдісі**
   концентрациялық (nC) және уақыттық (nt) рет
4. **Орнына қою және графикалық әдістер**
   k тұрақтылығы, түзулену координаталары
5. **Жартылай ыдырау периоды әдістері**
   Раковский және Оствальд–Нойес әдістері
6. **Әдістерді салыстыру**
   артықшылықтары, кемшіліктері, таңдау алгоритмі

Дәрістің мақсаты және күтілетін нәтижелер

Мақсаты

- Тәжірибелік кинетикалық қисықтар бойынша жеке және жалпы ретті, k-ны анықтаудың дифференциалды және интегралды әдістерін меңгерту.
- Уақыт бойынша және концентрация бойынша реттіліктің айырмашылығын түсіндіру.
- Әр әдістің қолдану шекарасын көрсету.

ОН 1

Химиялық кинетика мен катализдің іргелі заңдылықтарын түсіндіру және қарапайым реакциялардың жылдамдық параметрлерін есептеу.

ЖИ 1.4

Түрлі ретті химиялық реакциялар үшін жартылай ыдырау периодын табады.

ЖИ 1.5

Жабық жүйелерде қарапайым реакциялардың жылдамдық константасы мен ретін анықтаудың эксперименттік және графикалық әдістерін атайды.

Реакция ретін анықтау әдістерінің жіктелуі

Тәжірибе: кинетикалық қисық C(t)

Дифференциалды әдістер

w = –dC/dt мәндерін табамыз → w мен C байланысы

- Оствальдтың артық мөлшер әдісі
- Вант-Гофф әдісі (nC және nt)

Интегралды әдістер

C(t) мәндерін интегралды теңдеулерге қоямыз

- Орнына қою әдісі
- Графикалық әдіс
- $t_{1/2}$ әдісі (Раковский)
- Оствальд–Нойес әдісі

Оствальдтың артық мөлшер (оқшаулау) әдісі

$n_1A + n_2B \rightarrow$ өнімдер

Негізгі постулат

$$w = k\,C_A^{n_1}\,C_B^{n_2}$$

1-тәжірибе: A артық



$$w = k'\,C_B^{n_2}, \quad k' = k\,C_A^{n_1} \approx \text{const}$$

→ **B бойынша жеке рет n_2**

2-тәжірибе: B артық



$$w = k''\,C_A^{n_1}, \quad k'' = k\,C_B^{n_2} \approx \text{const}$$

→ **A бойынша жеке рет n_1**

Жалпы рет: $n = n_1 + n_2$. Үш және одан көп реагентте әр затты кезекпен оқшаулаймыз.

Оствальд әдісі: мысал және жалған (псевдо) рет

Мысалы: $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$

O_2 артық	$w = k' \cdot C^2(NO)$	$n(NO) = 2$
NO артық	$w = k'' \cdot C(O_2)$	$n(O_2) = 1$

$$n = 2 + 1 = 3$$

$$w = k \cdot C^2(NO) \cdot C(O_2)$$

Жалған (псевдо) рет

Бір реагент үлкен артық болғанда байқалатын «көрінетін» рет.

Мысалы: сахарозаның гидролизі

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

Су – еріткіш, $C(H_2O) \approx const$ → реакция жалған бірінші ретті:

$$w = k' \cdot C(\text{сахароза})$$

Вант-Гофф әдісі: логарифмдік түзу

1 Негізгі постулат $$w = k\,C^{\,n}$$

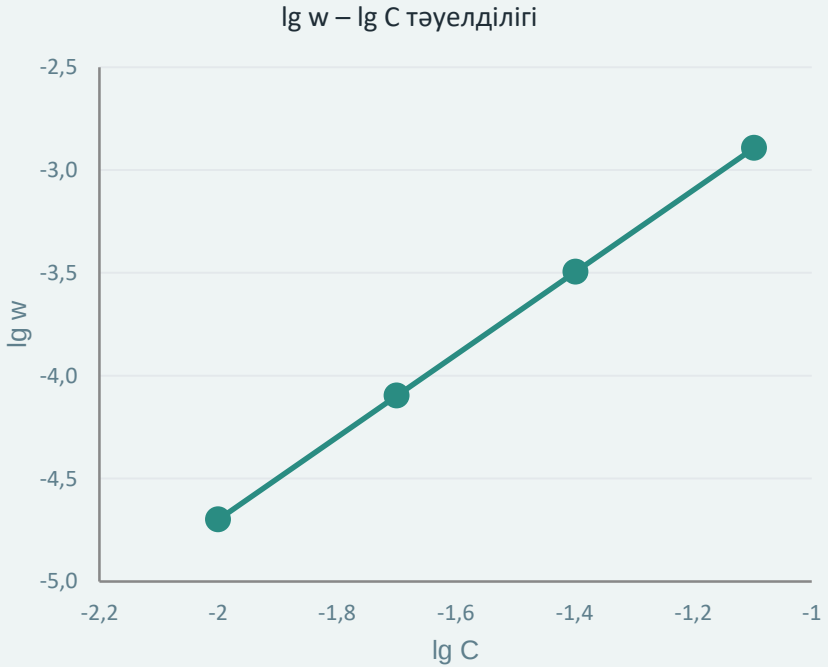
2 Логарифмдеу $$\lg w = \lg k + n \lg C$$

Екі нүкте бойынша

$$n = \frac{\lg w_2 - \lg w_1}{\lg C_2 - \lg C_1} = \operatorname{tg}\alpha$$

көлбеу tg α = n

қиылысу нүктесі = lg k



Есеп мысалы: Вант-Гофф әдісі

Есеп. Әртүрлі бастапқы концентрацияда бастапқы жылдамдықтар өлшенді. Реакция реті мен k-ны табыңыз.

C_0, моль/л	w_0, моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$	lg C_0	lg w_0
0,010	$2{,}0\cdot10^{-5}$	–2,000	–4,699
0,020	$8{,}0\cdot10^{-5}$	–1,699	–4,097
0,040	$3{,}2\cdot10^{-4}$	–1,398	–3,495
0,080	$1{,}28\cdot10^{-3}$	–1,097	–2,893

Тез тексеру: C_0 екі есе артқанда w_0 төрт есе артады → 2^2 → $n = 2$

1 Рет

$n = (-4{,}097 + 4{,}699)/(-1{,}699 + 2{,}000)$

$n = 2$

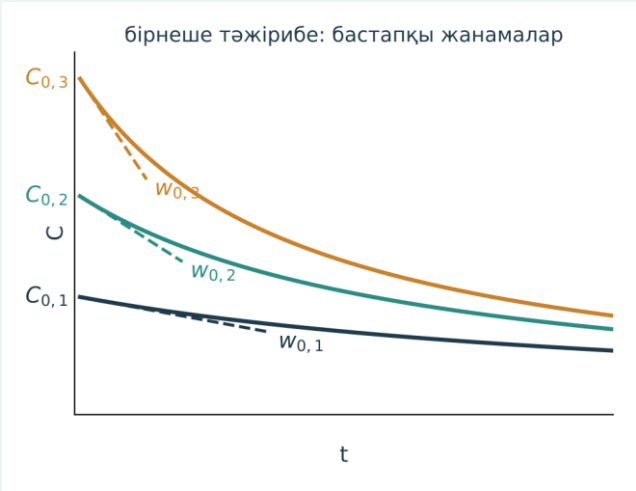
2 Константа

$k = w_0 / C_0^{\,2} = 2{,}0\cdot10^{-5} / 10^{-4}$

$k = 0{,}20$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$

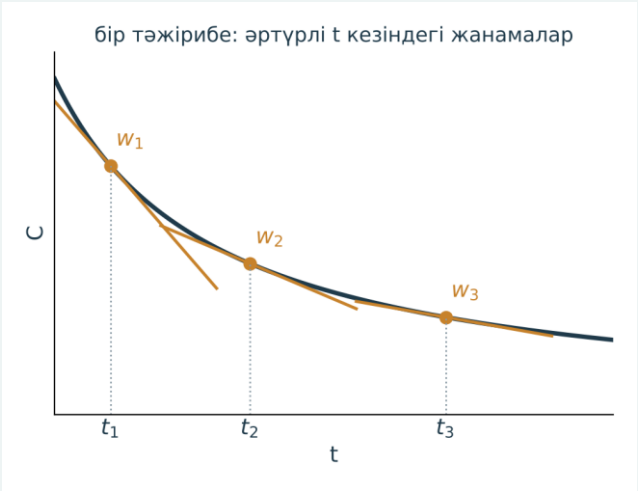
Вант-Гофф әдісінің екі нұсқасы

а) Концентрациялық (шын) рет nC



Бірнеше тәжірибе, әртүрлі C_o; бастапқы жылдамдықтар w_o

ә) Уақыт бойынша рет nt



Бір тәжірибе, бір қисық; әртүрлі t кезіндегі жылдамдықтар

$$w_i = -\left(\frac{dC}{dt}\right)_{t_i} = -\mathrm{tg}\,\alpha_i$$

nt мен nC салыстыру: механизм туралы мәлімет

nt = nC

Қарапайым реакция

Өнімдер жылдамдыққа әсер етпейді.

nt > nC

Өнімдер тежейді

Жылдамдық уақыт өте тез азаяды – аралық өнімдер процесті тежейді.

nt < nC

Автокатализ

Жылдамдық баяу азаяды – реакция өнімі реакцияны өзі катализдейді.

Автокатализ – реакция өнімі сол реакцияның катализаторы болатын құбылыс. Мысалы, $KMnO_4$ + $H_2C_2O_4$ реакциясын түзілетін Mn^{2+} иондары жылдамдатады.

Интегралды әдіс: орнына қою әдісі

n = 1

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{C_0}{C} = \frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x}$$

n = 2
(C(A) = C(B))

$$k = \frac{1}{t}\cdot\frac{C_0 - C}{C_0\,C} = \frac{x}{t\,a\,(a-x)}$$

n = 3
(C(A) = C(B) = C(C))

$$k = \frac{1}{2t}\cdot\frac{C_0^2 - C^2}{C_0^2\,C^2}$$

1. C(t) деректерін әр формулаға қою
2. Әр t үшін k есептеу
3. **k тұрақты болатын ретті таңдау**
4. Ешбірі тұрақты болмаса – рет бүтін емес

Кемшілігі: «сынақ және қате» тәсілі – алдымен болжам, содан кейін тексеру.

Орнына қою әдісі: есеп мысалы

Есеп. A + B → өнімдер, C(A) = C(B), C_0 = 0,100 моль/л. Тәжірибе нәтижелері бойынша реакция ретін анықтаңыз.

t, мин	C, моль/л	k (1-рет), мин$^{-1}$	k (2-рет), л·моль$^{-1}$·мин$^{-1}$
0	0,1000	–	–
10	0,0667	0,041	**0,50**
20	0,0500	0,035	**0,50**
40	0,0333	0,027	**0,50**
60	0,0250	0,023	**0,50**

k (1-рет)

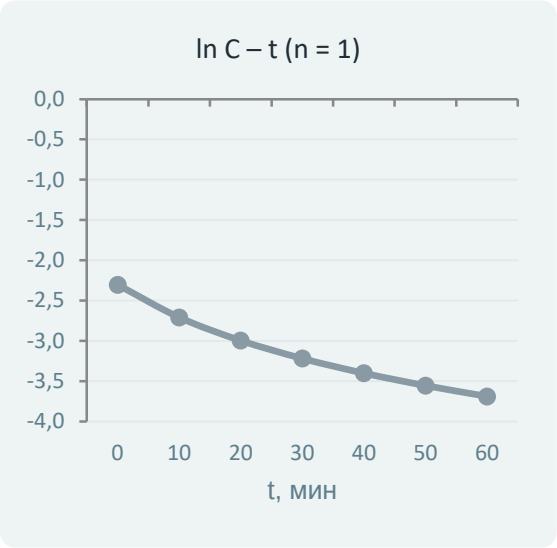
0,041 → 0,023: үздіксіз кемиді ✗

k (2-рет)

барлық нүктеде 0,50: тұрақты ✓

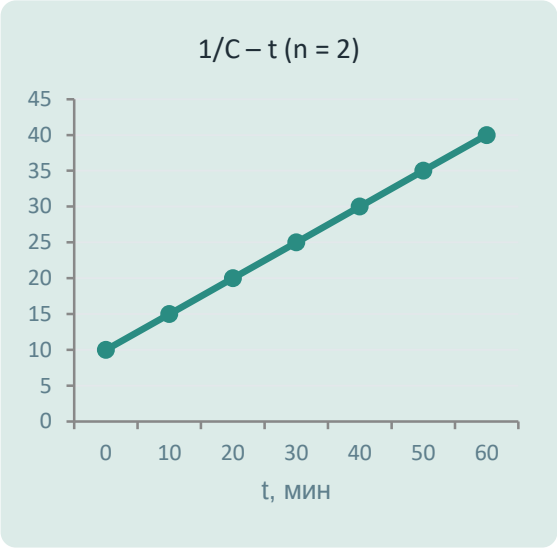
Жауабы: реакция екінші ретті, k = 0,50 л·моль$^{-1}$·мин$^{-1}$

Интегралды әдіс: графикалық әдіс



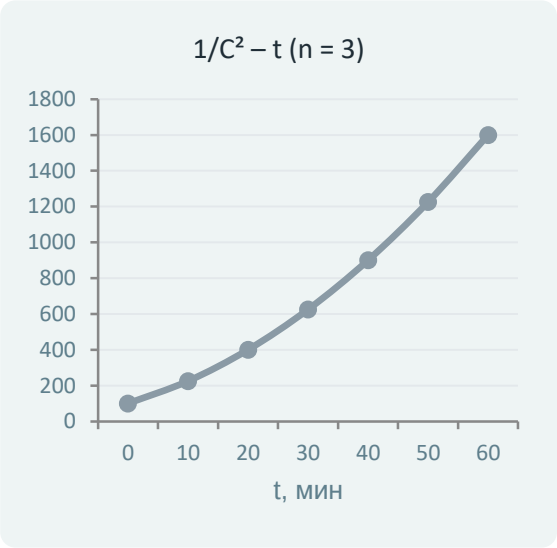
$\ln C = \ln C_0 - kt$

✗ қисық



$1/C = 1/C_0 + kt$

✓ түзу → екінші рет



$1/C^2 = 1/C_0^2 + 2kt$

✗ қисық

Ереже: деректер қай координатада түзуленсе, реакция сол ретті; көлбеуден k табылады.

Раковский әдісі: $t_{1/2}$ бойынша анықтау

Рет	$t_{1/2}$	C_0 артқанда $t_{1/2}$
0	C_0 / 2k	артады ↑
1	0,693 / k	**өзгермейді**
2	1 / kC_0	кемиді ↓
3	3 / $2kC_0^2$	тез кемиді ↓↓

Әдістің тәртібі

1. Әртүрлі C_0-мен бірнеше тәжірибе
2. Әрқайсысында $t_{1/2}$ өлшеу
3. $t_{1/2}$ мен C_0 байланысынан ретті табу

Мысал-сызба: C_0 екі есе артқанда $t_{1/2}$

ашық: C_0, қою: $2C_0$



Оствальд–Нойес әдісі

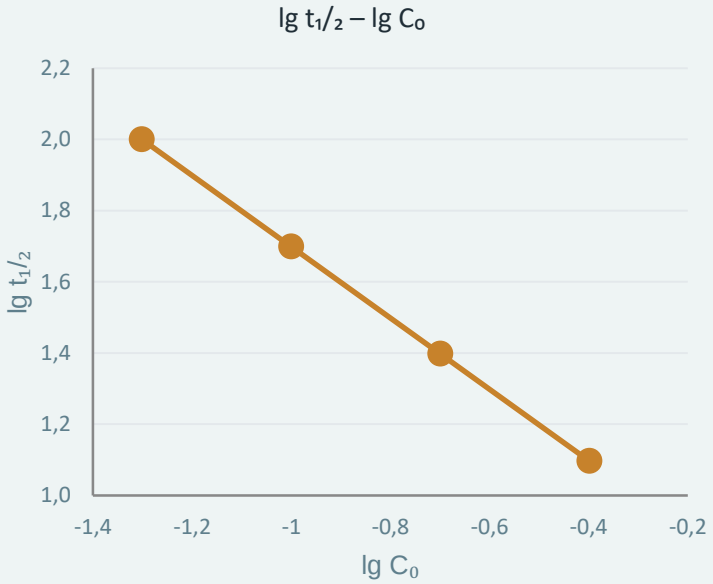
Логарифмдеу

$$\lg t_{1/2} = \lg \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)\,k} - (n-1)\lg C_0$$

$$\operatorname{tg}\alpha = 1 - n \quad \Rightarrow \quad n = 1 - \operatorname{tg}\alpha$$

Екі тәжірибе бойынша (t_1, t_2 – $C_{0,1}$ және $C_{0,2}$ кезіндегі $t_{1/2}$)

$$\frac{t_1}{t_2} = \left(\frac{C_{0,2}}{C_{0,1}}\right)^{n-1} \qquad n = 1 + \frac{\lg\,(t_1/t_2)}{\lg\,(C_{0,2}/C_{0,1})}$$



көлбеу = –1 = 1 – n → n = 2

Есеп мысалы: жартылай ыдырау периоды әдісі

Есеп. C_0' = 0,10 моль/л болғанда $t_{1/2}'$ = 50 с, ал C_0'' = 0,20 моль/л болғанда $t_{1/2}''$ = 25 с. Реакция реті мен k-ны табыңыз.

1 Рет

$$n = 1 + \lg(50/25) / \lg(0{,}20/0{,}10)$$

$$\mathbf{n = 1 + 0{,}301/0{,}301 = 2}$$

2 Константа

$$k = 1 / (t_{1/2} \cdot C_0) = 1 / (50 \cdot 0{,}10)$$

$$\mathbf{k = 0{,}20\ л{\cdot}моль^{-1}{\cdot}с^{-1}}$$

Сапалық тексеру: C_0 ×2 → $t_{1/2}$ ÷2, яғни $t_{1/2} \sim 1/C_0$ → екінші рет ✓

Дифференциалды және интегралды әдістер

Критерий	Дифференциалды әдістер	Интегралды әдістер
Бастапқы шама	жылдамдық w = –dC/dt	концентрация C(t)
Ретті алдын ала болжау	қажет емес	қажет («сынақ және қате»)
Мүмкіндіктері	жеке және жалпы рет; бөлшек рет; тежелу мен автокатализді анықтау	бүтін ретті жоғары дәлдікпен тексеру; k-ны дәл есептеу
Кемшілігі	жанамаларды дәл жүргізу қиын – қате үлкен	бөлшек ретте нашар жұмыс істейді
Қолданылуы	механизмді алдын ала зерттеу	кинетикалық деректерді өңдеуде кеңірек

Сенімді нәтиже үшін бірнеше әдісті қатар қолданып, деректерді компьютермен өңдеу ұсынылады.

Әдісті таңдау: практикалық алгоритм

1. Оқшаулау

Оствальд әдісі: бір реагенттен басқасы артық

→

2. Бастапқы жылдамдықтар

Вант-Гофф әдісі: $\lg w_0 - \lg C_0 \rightarrow nC$

→

3. Кинетикалық қисық

Графикалық / орнына қою әдісі → n, k

→

4. Тәуелсіз тексеру

$t_{1/2} - C_0$ (Раковский, Оствальд–Нойес)

nt мен nC айырмашылығы байқалса – өнімдердің әсерін (тежелу немесе автокатализ) зерттеу қажет.

Қорытынды: негізгі түйіндер

Екі топ әдістер

Дифференциалды – жылдамдық арқылы; интегралды – C(t) арқылы. Олар бірін-бірі толықтырады.

Оствальд: оқшаулау

Бір реагенттен басқасын артық алып, жеке реттерді табамыз: $n = n_1 + n_2$.

Вант-Гофф: lg w – lg C

Көлбеу = n. nt > nC – тежелу, nt < nC – автокатализ.

$t_{1/2} \sim C_0^{(1-n)}$

$\lg t_{1/2}$ – $\lg C_0$ түзуінің көлбеуі 1 – n; екі тәжірибе жеткілікті.

Өзін-өзі тексеруге арналған сұрақтар

1. Реакция ретін анықтау әдістері қандай екі топқа бөлінеді? Олардың айырмашылығы, артықшылықтары мен кемшіліктері қандай?

2. Оствальдтың артық мөлшер (оқшаулау) әдісінің мәні неде? Көп компонентті реакцияның жеке және жалпы реттері қалай анықталады?

3. Вант-Гофф әдісінде lg w = f(lg C) тәуелділігінен реакция реті мен k қалай табылады?

4. Концентрациялық (nC) және уақыттық (nt) реттерді анықтау жолдарын салыстырыңыз. Олардың айырмашылығы нені көрсетеді?

5. Орнына қою және графикалық әдістермен 1-, 2- және 3-ретті реакцияларды қалай ажыратамыз?

6. Раковский және Оствальд–Нойес әдістерінің есептік формулалары мен графикалық шешімін көрсетіңіз.

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.