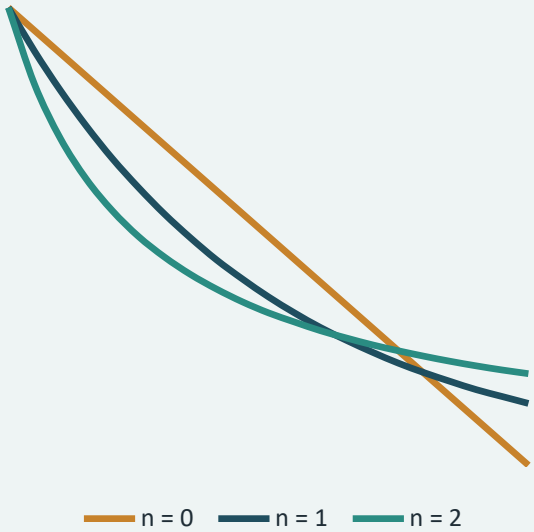
Пән: «Физикалық химия 2» (FH 3212)
Білім беру бағдарламасы: 6B05301 – Химия

ДӘРІС №2

Әртүрлі ретті реакциялардың кинетикалық теңдеулері

Интегралдау · жартылай ыдырау периоды · ретті және жылдамдық константасын анықтау әдістері

2026–2027 оқу жылы



C(t) әртүрлі ретте

КІРІСПЕ

Дәріс жоспары

1. **Дифференциалды және интегралды теңдеулер**
   интегралдаудың жалпы алгоритмі

2. **Бірінші ретті реакциялар**
   теңдеу, $t_{1/2}$, ерекшеліктері, есеп

3. **Екінші ретті реакциялар**
   концентрациялар тең және тең емес

4. **Үшінші және нөлінші ретті реакциялар**
   теңдеулер, графиктер, $t_{1/2}$

5. **n-ші ретті реакциялар**
   жалпы формула және оны тексеру

6. **Ретті және k-ны анықтау әдістері**
   орнына қою, графикалық, $t_{1/2}$ әдісі

Дәрістің мақсаты және күтілетін нәтижелер

Мақсаты

- 0, 1, 2, 3 және n-ші ретті қайтымсыз реакциялардың дифференциалды теңдеулерін интегралдауды үйрету.
- k-ның есептік формулаларын, бірліктерін және $t_{1/2}$-нің C_0-ге тәуелділігін көрсету.
- Ретті орнына қою және графикалық әдістермен анықтауды меңгерту.

ОН 1

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

ЖИ 1.3

0, 1 және 2-ретті қайтымсыз реакциялардың кинетикалық теңдеулерін интегралдау әдістерін көрсетеді.

ЖИ 1.4

Түрлі ретті реакциялар үшін жартылай ыдырау периодын табады.

ЖИ 1.5

Жылдамдық константасы мен ретті анықтаудың эксперименттік және графикалық әдістерін атайды.

Дифференциалды және интегралды теңдеулер

Дифференциалды теңдеу

$$-\frac{dC}{dt} = k\,C^{n}$$

Жылдамдық ↔ концентрация

Реагенттер концентрациясы өзгергенде реакция жылдамдығы қалай өзгеретінін көрсетеді.

интегралдау →

Интегралды теңдеу

$$C = f(t)$$

Концентрация ↔ уақыт

Жылдамдық константасы мен уақыт бойынша түрлену дәрежесін байланыстырады; түрі реакция ретіне тәуелді.

Белгілеулер: $a = C_0$ – бастапқы концентрация; x – t уақытта әрекеттескен зат; $a - x = C$ – ағымдағы концентрация.

Интегралдаудың жалпы алгоритмі

1. Кинетикалық теңдеуді жазу

$-dC/dt = k \cdot C^n$
(ретке сәйкес)

2. Айнымалыларды бөлу

C бір жаққа,
t екінші жаққа

3. Интегралдау

$C_0 \rightarrow C$,
$0 \rightarrow t$ шегінде

4. Нәтижені талдау

k, $t_{1/2}$, [k],
сызықтық
координаталар

Әр ретке өзінің «түзулену» координатасы сәйкес келеді: C – t (n = 0), ln C – t (n = 1), 1/C – t (n = 2), $1/C^2$ – t (n = 3). Ретті анықтау осыған негізделген.

Бірінші ретті реакция: теңдеуді қорыту

A → өнімдер; жылдамдық концентрацияға тура пропорционал

1. Кинетикалық теңдеу $$-\frac{dC}{dt} = k\,C$$
2. Айнымалыларды бөлу $$\frac{dC}{C} = -k\,dt$$
3. Интегралдау $$\int_{C_0}^{C} \frac{dC}{C} = -k\int_{0}^{t} dt$$
4. Нәтиже $$\ln\frac{C_0}{C} = k\,t$$
5. Экспоненциалды түрі $$C = C_0\,e^{-kt}$$

Жылдамдық константасы

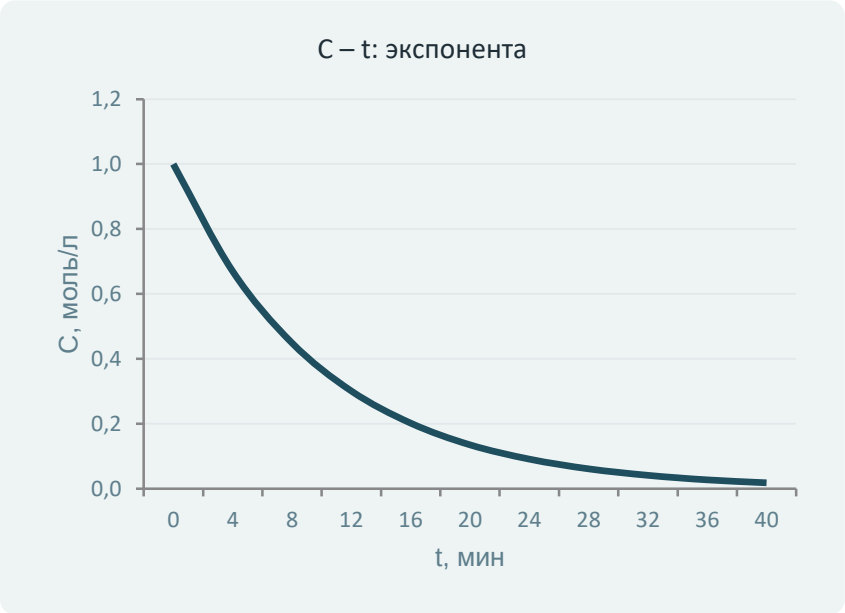
$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{C_0}{C} = \frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x}$$

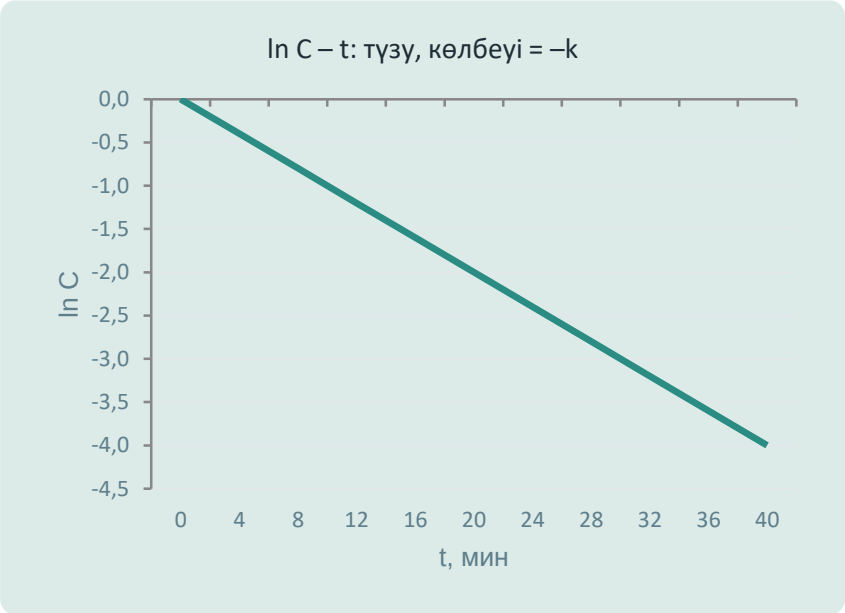
Бірлігі

$[k]$ = уақыт$^{-1}$ (с$^{-1}$, мин$^{-1}$)

концентрация бірлігіне тәуелсіз

Бірінші рет: кинетикалық қисық және түзулену

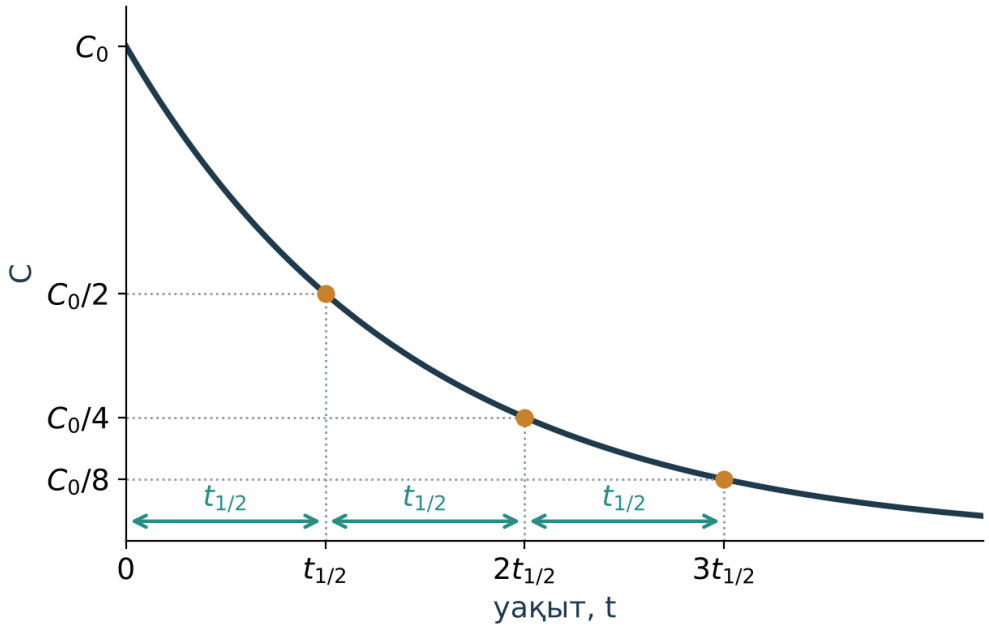




$$\ln C = \ln C_0 - k\,t$$

→ ln C – t координатасында түзу; tg α = –k

Бірінші рет: жартылай ыдырау периоды



Анықтама: $t_{1/2}$ – заттың жартысы әрекеттесетін уақыт

$$C = \frac{C_0}{2} \Rightarrow \ln 2 = k\, t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0{,}693}{k}$$

$t_{1/2}$ бастапқы концентрацияға тәуелсіз!

Бірінші ретті реакциялардың ерекшеліктері

Экспоненциалды кему

Концентрация уақыт бойынша экспоненциалды кемиді; $t \to \infty$ болғанда $C \to 0$.

ln C – t түзу

Логарифмдік координатада тәуелділік түзу; көлбеуі $-k$.

$t_{1/2} = 0{,}693/k$

Жартылай ыдырау периоды бастапқы концентрацияға тәуелсіз.

Инварианттылық

C орнына пропорционал шаманы қолдануға болады: электр өткізгіштік, оптикалық тығыздық, титрант көлемі.

$[k] =$ уақыт$^{-1}$

k бірлігі концентрация бірлігін таңдауға тәуелсіз.

Есеп мысалы: бірінші ретті реакция

Есеп. Бірінші ретті реакцияда бастапқы концентрация 0,50 моль/л. 10 минуттан кейін ол 0,40 моль/л болды. k, $t_{1/2}$ және 60 минуттан кейінгі концентрацияны табыңыз.

1 Жылдамдық константасы

$$k = (1/10)\cdot\ln(0{,}50/0{,}40)$$

$$\mathbf{k = 0{,}0223\ мин^{-1}}$$

2 Жартылай ыдырау периоды

$$t_1/_2 = 0{,}693 / 0{,}0223$$

$$\mathbf{t_1/_2 \approx 31\ мин}$$

3 60 минуттан кейін

$$C = 0{,}50\cdot e^{(-0{,}0223\cdot 60)}$$

$$\mathbf{C \approx 0{,}131\ моль/л}$$

Тексеру: 60 мин ≈ 2 $t_1/_2$ → C ≈ 0,50 / 4 ≈ 0,13 моль/л ✓

Екінші рет: бастапқы концентрациялар тең

A + B → өнімдер (немесе 2A → өнімдер), $C_A = C_B = C$

1 Кинетикалық теңдеу $$-\frac{dC}{dt} = k\,C^2$$

2 Айнымалыларды бөлу $$\frac{dC}{C^2} = -k\,dt$$

3 Интегралдау нәтижесі $$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k\,t$$

1/C – t координатасында түзу; көлбеуі = k

Жылдамдық константасы

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

Бірлігі

$[k]$ = конц$^{-1}$·уақыт$^{-1}$

мысалы, л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$

Екінші рет: концентрациялар тең емес

A + B → өнімдер, $a = C_{A,0} \neq b = C_{B,0}$; x – t уақытта әрекеттескен мөлшер

1 Кинетикалық теңдеу

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

2 Жай бөлшектерге жіктеу

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{a-b}\left(\frac{1}{b-x} - \frac{1}{a-x}\right)$$

3 Интегралдау, k

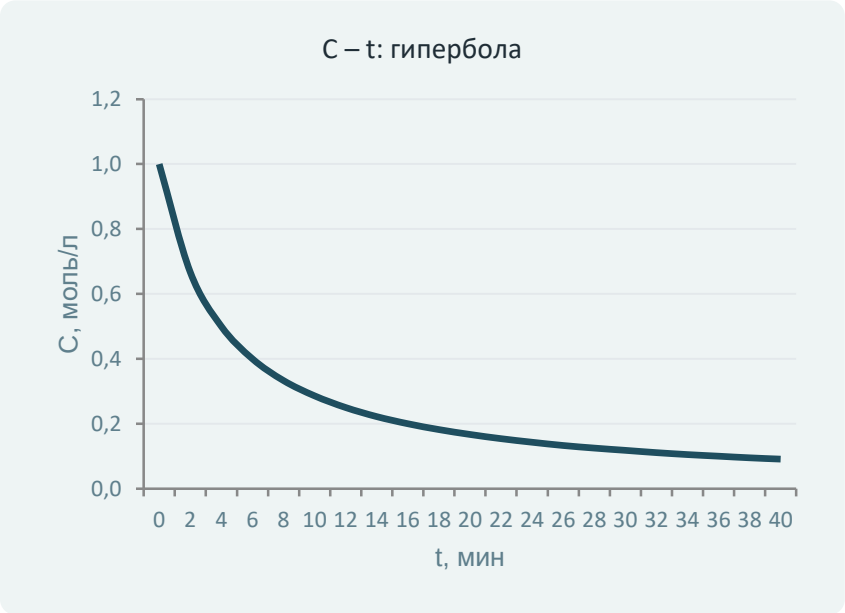
$$k = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

Сызықтық түрі

$$\ln \frac{a-x}{b-x} = \ln \frac{a}{b} + k(a-b)t$$

ln[(a–x)/(b–x)] – t: түзу, көлбеуі k(a–b). Бұл жағдайда $t_{1/2}$ әр зат үшін әртүрлі.

Екінші рет: кинетикалық қисық және түзулену





C_0 = 1 моль/л, k = 0,25 л·моль$^{-1}$·мин$^{-1}$ деп алынған; ордината осімен қиылысу нүктесі = $1/C_0$

Екінші ретті реакциялардың ерекшеліктері

Гиперболалық кему

Концентрацияның уақытқа тәуелділігі – гипербола.

1/C – t түзу

Бастапқы концентрациялар тең болғанда 1/C уақытқа сызықты тәуелді.

[k] = конц$^{-1}$·уақыт$^{-1}$

k мәні концентрация бірлігін таңдауға тәуелді.

Жартылай ыдырау периоды

$$t_{1/2} = \frac{1}{k\,C_0}$$

$t_{1/2}$ ~ $1/C_0$ – бастапқы концентрацияға кері пропорционал



C_0 → $C_0/2$ → $C_0/4$ → $C_0/8$: әр келесі кезең екі есе ұзақ

Есеп мысалы: екінші ретті реакция

Есеп. $CH_3COOC_2H_5$ + NaOH → CH_3COONa + C_2H_5OH. Бастапқы концентрациялар тең: C_0 = 0,020 моль/л, k = 6,5 л·моль$^{-1}$·мин$^{-1}$. $t_{1/2}$-ді және 10 минуттан кейінгі концентрацияны табыңыз.

1 Жартылай ыдырау периоды

$$t_1/_2 = 1/(6{,}5 \cdot 0{,}020)$$

$$\mathbf{t_1/_2 \approx 7{,}7\ мин}$$

2 10 минуттан кейін 1/C

$$1/C = 1/0{,}020 + 6{,}5 \cdot 10$$

$$\mathbf{1/C = 115\ л/моль}$$

3 Концентрация мен түрлену

$$C = 1/115$$

$$\mathbf{C \approx 0{,}0087\ моль/л}$$

Түрлену дәрежесі: (0,020 – 0,0087)/0,020 ≈ 0,57

Үшінші ретті реакциялар

A + B + C → өнімдер, $C_A = C_B = C_C = C$; *мысалы,* $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$

1 Кинетикалық теңдеу $$-\frac{dC}{dt} = k\,C^3$$

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

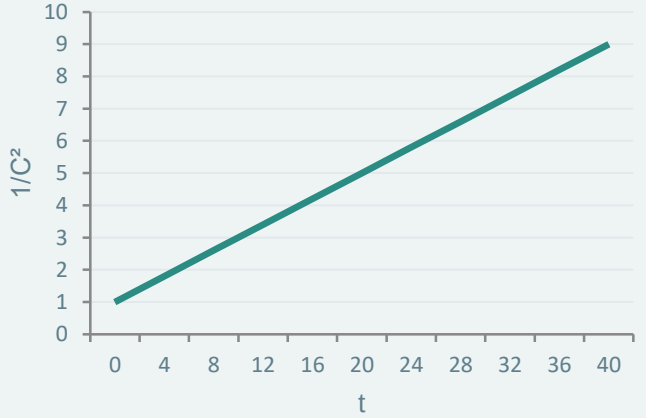
k

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

$t_{1/2} \sim 1/C_0^2$

$$t_{1/2} = \frac{3}{2k\,C_0^2}$$

$1/C^2$ – t: түзу, көлбеуі = 2k



$[k]$ = конц$^{-2}$·уақыт$^{-1}$

Нөлінші ретті реакциялар

Жылдамдық концентрацияға тәуелсіз: w = k. Орын алады: заттың тұрақты қоректенуінде, нашар еритін қатты фазаның тез еруінде, гетерогенді катализде (бет қаныққан кезде).

Теңдеу

$$-\frac{dC}{dt} = k$$

Интегралдау

$$C = C_0 - k\,t$$

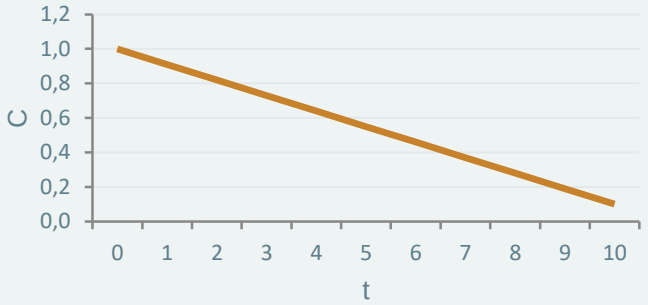
k

$$k = \frac{C_0 - C}{t}$$

$t_{1/2} \sim C_0$

$$t_{1/2} = \frac{C_0}{2k}$$

C – t: түзу, көлбеуі = –k



$[k]$ = конц·уақыт$^{-1}$

n-ші ретті реакциялар: жалпы формула

1 Кинетикалық теңдеу

$$-\frac{dC}{dt} = k\,C^{\,n} \qquad (n \neq 1)$$

2 Интегралдау

$$\frac{1}{C^{\,n-1}} - \frac{1}{C_0^{\,n-1}} = (n-1)\,k\,t$$

3 Жылдамдық константасы

$$k = \frac{1}{t\,(n-1)}\left(\frac{1}{C^{\,n-1}} - \frac{1}{C_0^{\,n-1}}\right)$$

4 Жартылай ыдырау

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

Өзін-өзі тексеру: n-ді қойыңыз

n	$t_{1/2}$ шығады
0	$C_0 / 2k$
2	$1 / (k\,C_0)$
3	$3 / (2k\,C_0^{\,2})$
1	*қолданылмайды*

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

Ретті анықтау: орнына қою әдісі

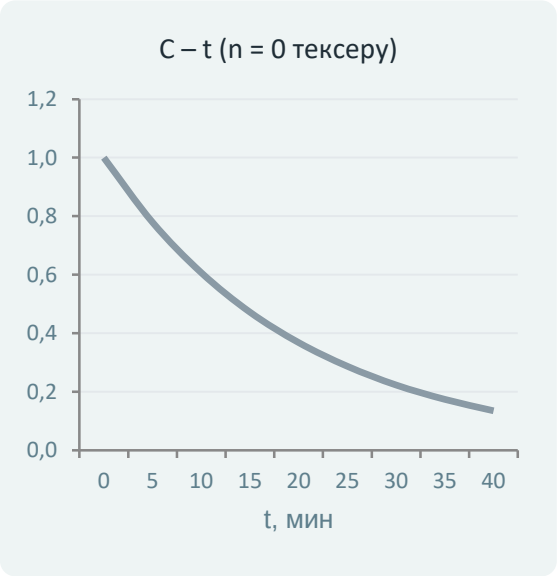
1. С мәндерін әртүрлі t кезінде өлшеу
2. Әр ретке арналған k формулаларына қою
3. **k тұрақты болатын ретті таңдау**

k тұрақты болса – рет дұрыс таңдалған

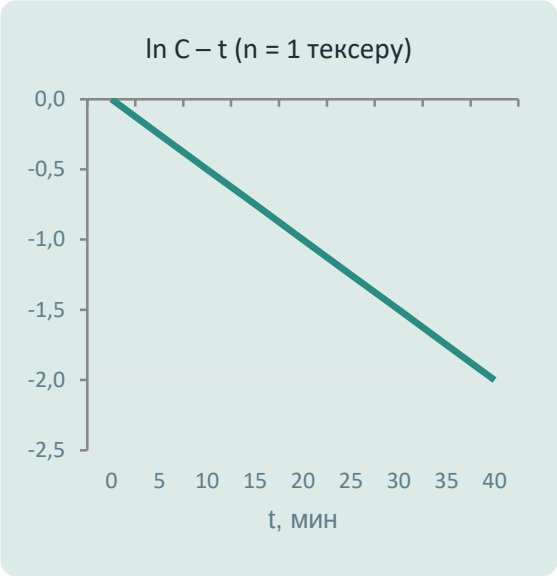
t, мин	C, моль/л	k (1-рет), мин$^{-1}$	k (2-рет), л·моль$^{-1}$·мин$^{-1}$
0	1,000	–	–
10	0,607	**0,050**	0,065
20	0,368	**0,050**	0,086
30	0,223	**0,050**	0,116
40	0,135	**0,050**	0,160

Қорытынды: k(1-рет) тұрақты, k(2-рет) өседі → реакция бірінші ретті, k = 0,050 мин$^{-1}$

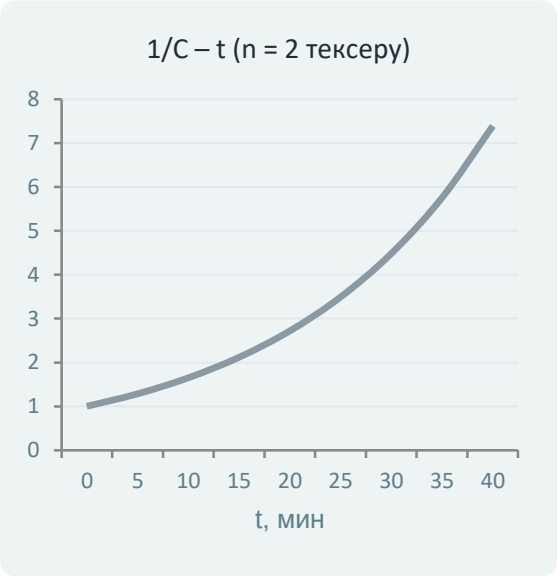
Ретті анықтау: графикалық әдіс



✗ қисық



✓ түзу → бірінші рет



✗ қисық

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

Ретті анықтау: жартылай ыдырау периоды әдісі

Жалпы тәуелділік

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

Екі тәжірибеден рет

$$n = 1 + \frac{\lg\,(t_1/t_2)}{\lg\,(C_{0,2}/C_{0,1})}$$

t_1, t_2 – $C_{0,1}$ және $C_{0,2}$ бастапқы концентрациялардағы жартылай ыдырау периодтары.



$t_{1/2}$ ~ C_0: келесі кезеңдер қысқарады

$t_{1/2}$ тұрақты: барлық кезеңдер бірдей

$t_{1/2}$ ~ $1/C_0$: келесі кезеңдер екі есе ұзарады

Жолақтар: C_0 → $C_0/2$ → $C_0/4$ → $C_0/8$ кезеңдерінің ұзақтығы

Жиынтық кесте: әртүрлі ретті реакциялар

Рет	Интегралды теңдеу	Түзулену координатасы	$t_{1/2}$	$t_{1/2} \sim C_0$	[k]
0	$C = C_0 - kt$	$C - t$	$C_0 / 2k$	$\sim C_0$	конц·уақыт$^{-1}$
1	$\ln C = \ln C_0 - kt$	$\ln C - t$	$0{,}693 / k$	тәуелсіз	уақыт$^{-1}$
2	$1/C = 1/C_0 + kt$	$1/C - t$	$1 / kC_0$	$\sim 1/C_0$	конц$^{-1}$·уақыт$^{-1}$
3	$1/C^2 = 1/C_0{}^2 + 2kt$	$1/C^2 - t$	$3 / 2kC_0{}^2$	$\sim 1/C_0{}^2$	конц$^{-2}$·уақыт$^{-1}$
n ≠ 1	$1/C^{n-1} = 1/C_0{}^{n-1} + (n-1)kt$	$1/C^{n-1} - t$	$(2^{n-1}-1) / (n-1)kC_0{}^{n-1}$	$\sim C_0{}^{1-n}$	конц$^{1-n}$·уақыт$^{-1}$

Бастапқы концентрациялары тең емес екінші рет: $\ln[(a-x)/(b-x)] = \ln(a/b) + k(a-b)t$

Қорытынды: негізгі түйіндер

Бір алгоритм – барлық реттер

Теңдеу → айнымалыларды бөлу → интегралдау → k, $t_{1/2}$, түзулену координатасы.

$t_{1/2}$ ретті ашады

n = 1: C_0-ге тәуелсіз; n = 0: ~ C_0; n = 2: ~ $1/C_0$; жалпы ~ C_0^(1–n).

[k] ретке тәуелді

[k] = конц^(1–n)·уақыт$^{-1}$; бірлігі бойынша ретті тануға болады.

Рет – тәжірибеден

Орнына қою, графикалық және $t_{1/2}$ әдістері бір-бірін толықтырады.

Өзін-өзі тексеруге арналған сұрақтар

1. Дифференциалды және интегралды кинетикалық теңдеулердің айырмашылығы неде? Олар процестің қандай сипаттамаларын байланыстырады?

2. Бірінші ретті реакцияның интегралды теңдеуі мен $t_{1/2}$ формуласын қорытыңыз. Инварианттылық қасиеті нені білдіреді?

3. Бастапқы концентрациялары тең және тең емес екінші ретті реакциялардың интегралды теңдеулері қалай жазылады?

4. Нөлінші, бірінші, екінші және үшінші ретті реакцияларда $t_{1/2}$ бастапқы концентрацияға қалай тәуелді?

5. 0, 1, 2 және 3-ретті реакциялардың k бірліктерін жазыңыз. Бірлік бойынша ретті қалай тануға болады?

6. Реакция реті мен k-ны орнына қою, графикалық және $t_{1/2}$ әдістерімен 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.