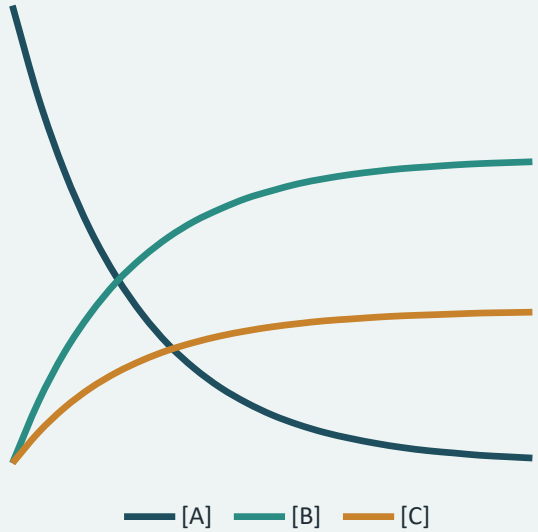
Пән: «Физикалық химия 2» (FH 3212)
Білім беру бағдарламасы: 6B05301 – Химия

ДӘРІС №5

Күрделі химиялық реакциялардың кинетикасы

Бірінші ретті қайтымды және параллель реакциялардың кинетикалық талдауы



A → B, A → C: параллель реакция

2026–2027 оқу жылы

КІРІСПЕ

Дәріс жоспары

1. **Күрделі реакциялардың түрлері**
   қайтымды, параллель, тізбектелген
2. **Күрделі реакцияларды талдаудың үш принципі**
   тәуелсіздік, шекті саты, детальді тепе-теңдік
3. **Қайтымды реакция: теңдеуді қорыту**
   $k_1 + k_2$ қосындысы
4. **Қайтымды реакция: k_1 мен k_2 табу**
   тепе-теңдік константасы арқылы
5. **Қайтымды реакцияның кинетикалық қисықтары**
   $Kc > 1$ және $Kc < 1$; $b = 0$ және $b > 0$
6. **Параллель реакциялар**
   теңдеулер, Вегшайдер қатынасы, селективтілік

Дәрістің мақсаты және күтілетін нәтижелер

Мақсаты

- Күрделі реакциялардың жіктелуі мен оларды зерттеудің үш принципін қалыптастыру.
- Бірінші ретті қайтымды және параллель реакциялардың теңдеулерін құру және интегралдау.
- k_1, k_2 есептеу және кинетикалық қисықтарды талдау.

ОН 1

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

ЖИ 1.1

Негізгі постулатты, k-ның мәні мен бірліктерін күрделі процестің жеке сатыларына қолданып сипаттайды.

ЖИ 1.3

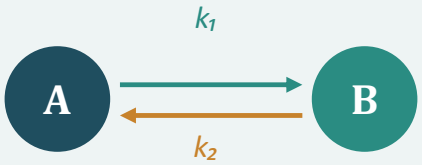
Интегралдау әдістерін қайтымды және параллель реакциялардың теңдеулерін қорытуда көрсетеді.

ЖИ 1.5

$k_1 + k_2$ қосындысы мен жеке k_1, k_2 мәндерін анықтаудың есептік және графикалық әдістерін қолданады.

Күрделі реакциялардың негізгі түрлері

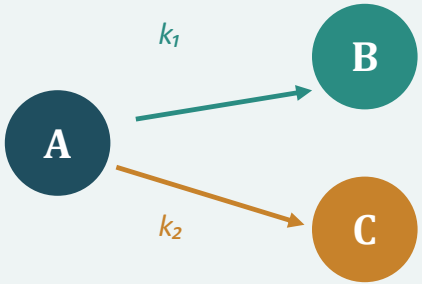
Қайтымды



Тура және кері реакциялар бір мезгілде жүреді.

Мысал: $H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$; изомерлену

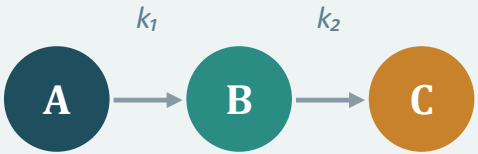
Параллель



Бір бастапқы зат бір мезгілде бірнеше өнім түзеді.

Мысал: $KClO_3$ ыдырауы; толуолды нитрлеу

Тізбектелген



Өнім аралық зат арқылы түзіледі.

Мысал: радиоактивті ыдырау тізбегі (келесі дәріс)

Күрделі реакцияларды талдаудың үш принципі

1. Тәуелсіз жүру принципі

Әр қарапайым саты басқаларға тәуелсіз жүреді және оған негізгі постулат жеке қолданылады: $w_i = k_i \cdot C^n$.

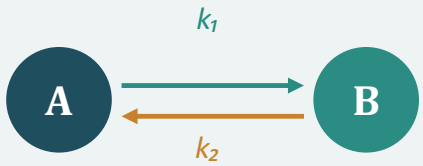
2. Шекті саты принципі

Тізбектелген сатыларда жалпы жылдамдықты ең баяу саты анықтайды. Параллель жолдарда – керісінше, ең жылдам жол басым болады.

3. Детальді тепе-теңдік принципі

Тепе-теңдік күйде әр қарапайым сатыда тура және кері жылдамдықтар тең: $w_1 = w_2$, демек $K = k_1/k_2$.

Қайтымды реакция: бастапқы теңдеу



k_1, k_2 – тура және кері реакциялардың жылдамдық константалары

Жалпы жылдамдық

$$w = w_1 - w_2 = k_1 c_A - k_2 c_B$$

Материалдық баланс

	c(A)	c(B)
t = 0	a	b
t > 0	a – x	b + x
t → ∞	a – x∞	b + x∞

Тәуелсіз жүру принципі

$$w_1 = k_1 \cdot c_A, \quad w_2 = k_2 \cdot c_B$$

Әр бағытқа негізгі постулат бөлек қолданылады.

Қайтымды реакция: интегралды теңдеуді қорыту

1 Кинетикалық теңдеу $$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_2(b + x)$$

2 Түрлендіру $$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)\,(L - x)$$

3 Айнымалыларды бөлу $$\frac{dx}{L - x} = (k_1 + k_2)\,dt$$

4 Интегралдау $$\ln\frac{L}{L - x} = (k_1 + k_2)\,t$$

Белгілеу

$$L = \frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2}$$

Нәтиже

Теңдеу бірінші ретті қайтымсыз реакцияның теңдеуіне ұқсас, бірақ оның орнына $k_1 + k_2$ қосындысы анықталады.

Тепе-теңдік күй: L = x∞

Тепе-теңдік шарты

$$\frac{dx}{dt} = 0 \Rightarrow L = x_\infty$$

Тепе-теңдік константасы

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{b + x_\infty}{a - x_\infty}$$

Жұмыс формуласы ($k_1 + k_2$)

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x}$$

L-дің мағынасы

- L = x∞ – тепе-теңдікке дейін айналатын A-ның мөлшері.
- Жүйе тепе-теңдікке экспоненциалды жақындайды, константасы $k_1 + k_2$.
- Тепе-теңдікке жеткенде x∞ өлшеп, Кс табамыз.

k_1 мен k_2-ні жеке анықтау

1 **Тәжірибеден** $k_1 + k_2 = S$

ln(x∞/(x∞ – x)) – t түзуінің көлбеуі

2 **Тепе-теңдіктен** $k_1 / k_2 = Kc$

x∞ өлшеп, Kc есептеу

↓

Жүйені шешу

$$k_1 = \frac{K_c}{K_c + 1}(k_1 + k_2) \qquad k_2 = \frac{1}{K_c + 1}(k_1 + k_2)$$

k_2-ні тікелей есептеу (түзетілген формула)

$$k_2 = \frac{1}{(K_c + 1)\,t} \ln \frac{K_c\,a - b}{K_c\,a - b - (K_c + 1)\,x}$$

Қашан ыңғайлы?

Бір константа екіншісінен әлдеқайда үлкен болғанда ($k_1 \gg k_2$ немесе $k_2 \gg k_1$): біреуі тәжірибеден, екіншісі Kc арқылы табылады.

Есеп мысалы: бірінші ретті қайтымды реакция

Есеп. A ⇄ B, a = 1,00 моль/л, b = 0. Тепе-теңдікте x_∞ = 0,75 моль/л. 10 минуттан кейін x = 0,375 моль/л. k_1 мен k_2-ні табыңыз.

1 Тепе-теңдік константасы

$$K_c = 0{,}75 \,/\, (1{,}00 - 0{,}75)$$

$$\mathbf{K_c = 3}$$

2 Константалар қосындысы

$$k_1 + k_2 = (1/10)\cdot\ln(0{,}75/0{,}375)$$

$$\mathbf{= 0{,}0693\ мин^{-1}}$$

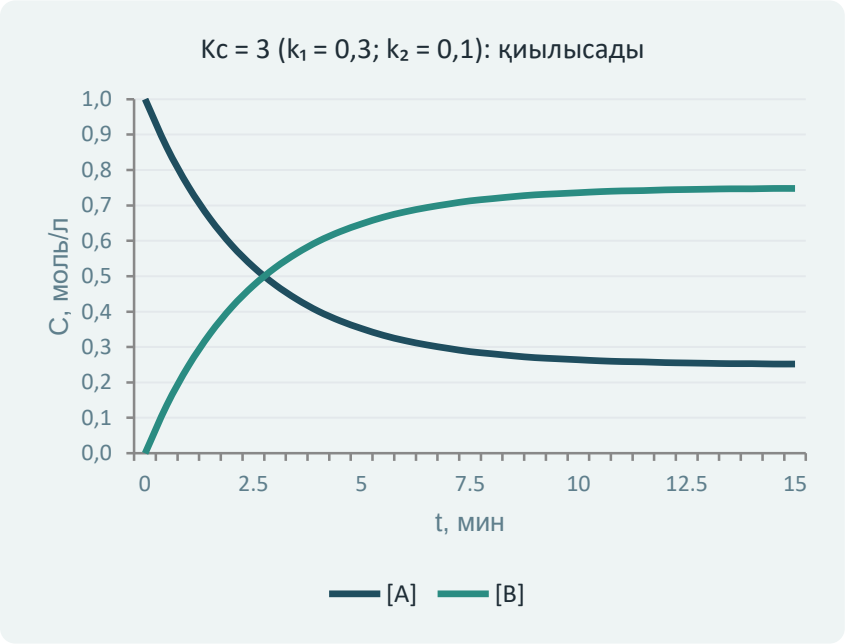
3 Жеке константалар

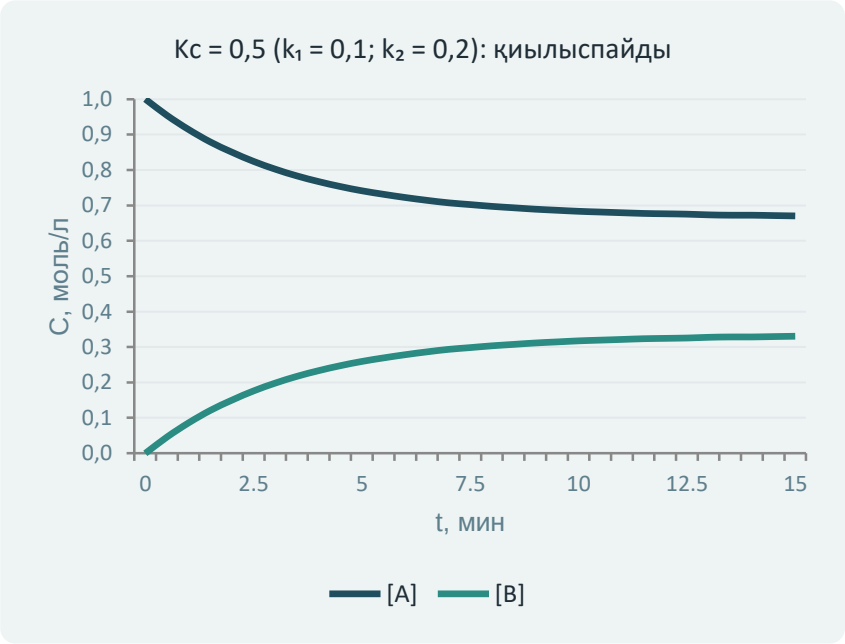
$$k_1 = 0{,}0693\cdot 3/4;\ \ k_2 = 0{,}0693/4$$

$$\mathbf{k_1 = 0{,}052;\ k_2 = 0{,}017\ мин^{-1}}$$

Тексеру: k_1 / k_2 = 0,052 / 0,017 ≈ 3 = Kc ✓

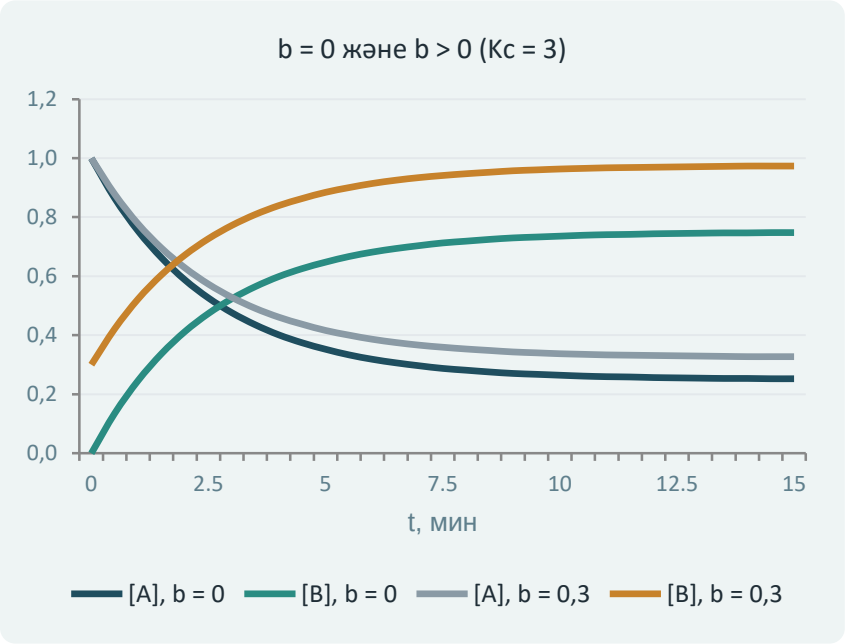
Кинетикалық қисықтар: Kc > 1 және Kc < 1

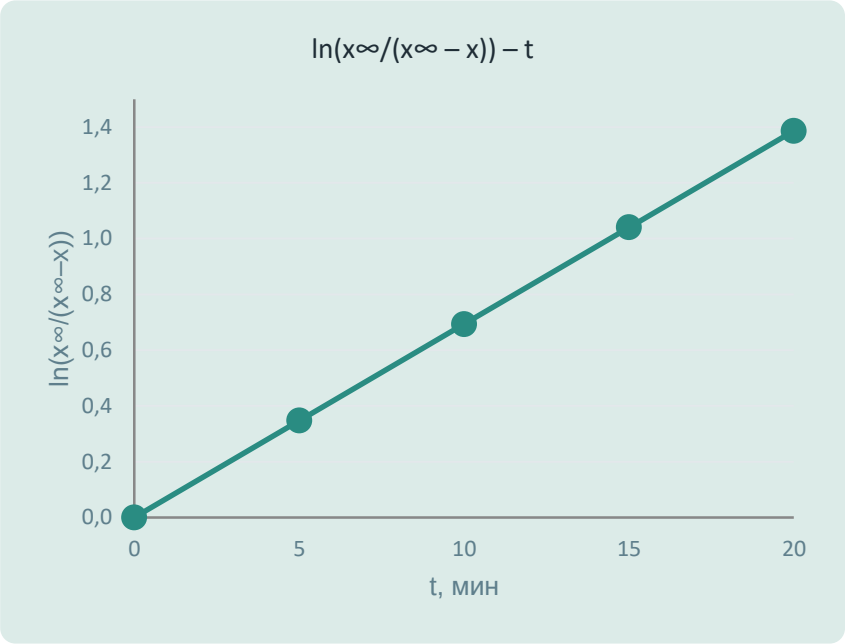




Концентрациялар нөлге емес, тепе-теңдік мәндерге ұмтылады: $[A]_\infty = a - x_\infty$, $[B]_\infty = b + x_\infty$

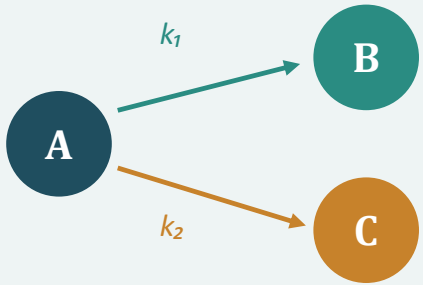
Бастапқы өнімнің әсері және графикалық әдіс





b > 0: А-ның түрленуі азаяды (Ле Шателье). Графикалық әдіс: көлбеу = $k_1 + k_2$ = 0,069 мин$^{-1}$

Параллель реакциялар: анықтамасы



x = x(B) + x(C) – әрекеттескен A-ның жалпы мөлшері

Тәуелсіз жүру принципі

$$w_1 = k_1 \cdot c_A \qquad w_2 = k_2 \cdot c_A$$

Жалпы жылдамдық – қосынды

$$w = w_1 + w_2 = (k_1 + k_2)\,(a - x)$$

Мысалдар: $KClO_3$-тың ыдырауы (KCl + O_2 және $KClO_4$ + KCl); толуолды нитрлеу (о-, м-, п-нитротолуол); C_2H_5OH-тың дегидратациясы (этилен) мен дегидрленуі (ацетальдегид).

Параллель реакция: теңдеулерді қорыту

1 Теңдеу

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)\,(a - x)$$

2 Интегралдау

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}$$

3 А концентрациясы

$$a - x = a\, e^{-(k_1 + k_2)\, t}$$

Өнімдердің түзілу жылдамдығы

$$\frac{dB}{dt} = k_1\, a\, e^{-(k_1 + k_2)t}$$

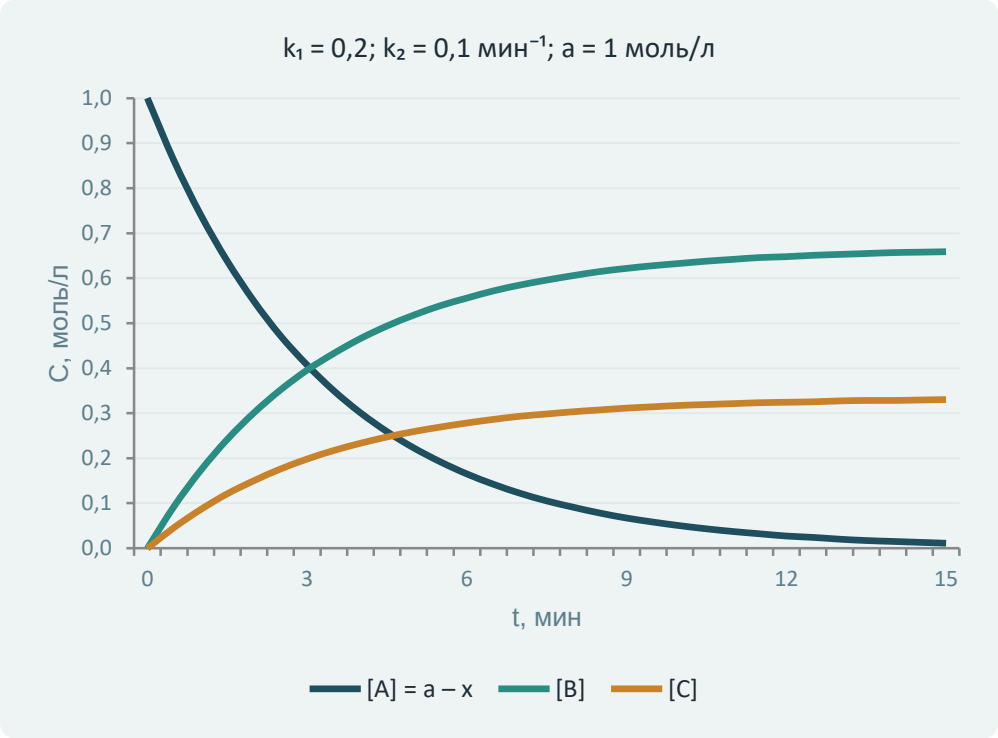
$$\frac{dC}{dt} = k_2\, a\, e^{-(k_1 + k_2)t}$$

$B_o = C_o = 0$ шартымен интегралдаймыз ↓

$$[B] = \frac{a\, k_1}{k_1 + k_2}(1 - e^{-(k_1 + k_2)t})$$

$$[C] = \frac{a\, k_2}{k_1 + k_2}(1 - e^{-(k_1 + k_2)t})$$

Қисықтар және Вегшайдер қатынасы



Вегшайдер қатынасы

$$\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2}$$

t → ∞

$[B]\infty = a \cdot k_1/(k_1 + k_2)$

$[C]\infty = a \cdot k_2/(k_1 + k_2)$

Материалдық баланс

$$(a - x) + [B] + [C] = a$$

Есеп мысалы: параллель реакция

Есеп. A → B (k_1), A → C (k_2); a = 1,00 моль/л. 5 минуттан кейін A-ның жартысы әрекеттесті, ал [B] / [C] = 3. k_1, k_2 және [B], [C] табыңыз.

1 Қосынды

$$k_1 + k_2 = (1/5)\cdot\ln(1{,}00/0{,}50)$$

$$= 0{,}139 \text{ мин}^{-1}$$

2 Жеке константалар

$$k_1/k_2 = 3 \rightarrow k_1 = ¾\cdot 0{,}139;\ k_2 = ¼\cdot 0{,}139$$

$$k_1 = 0{,}104;\ k_2 = 0{,}035 \text{ мин}^{-1}$$

3 Өнімдер

$$x = 0{,}50;\ [B] = ¾x,\ [C] = ¼x$$

$$[B] = 0{,}375;\ [C] = 0{,}125 \text{ моль/л}$$

Тексеру: (a – x) + [B] + [C] = 0,50 + 0,375 + 0,125 = 1,00 ✓

Қайтымды және параллель: салыстыру

Критерий	Қайтымды: A ⇄ B	Параллель: A → B, A → C
Жалпы жылдамдық	айырма: $w = w_1 - w_2$	қосынды: $w = w_1 + w_2$
Интегралды теңдеу	$k_1 + k_2 = (1/t)\cdot\ln(x_\infty/(x_\infty - x))$	$k_1 + k_2 = (1/t)\cdot\ln(a/(a - x))$
Екінші теңдеу	$Kc = k_1/k_2 = (b + x_\infty)/(a - x_\infty)$	$[B]/[C] = k_1/k_2$ (Вегшайдер)
$t \to \infty$	тепе-теңдік: $x \to x_\infty < a$	A толық жұмсалады: $x \to a$
Материалдық баланс	$(a - x) + (b + x) = a + b$	$(a - x) + [B] + [C] = a$

Ортақ: интегралды теңдеу бірінші ретті реакцияға ұқсас және тәжірибеден $k_1 + k_2$ қосындысы табылады.

Қорытынды: негізгі түйіндер

Үш принцип

Тәуелсіздік, шекті саты (тізбектелген сатыларда), детальді тепе-теңдік.

Қайтымды: $k_1 + k_2$ және Кс

Тепе-теңдікке $k_1 + k_2$ константасымен жақындайды; k_1, k_2 Кс арқылы бөлінеді.

Параллель: $k_1 + k_2$ және [B]/[C]

Өнімдер қатынасы тұрақты және k_1/k_2-ге тең (Вегшайдер).

Селективтілік

B-ның үлесі $k_1/(k_1 + k_2)$; оны температура мен катализатор арқылы басқарады.

Өзін-өзі тексеруге арналған сұрақтар

1. Күрделі реакциялар қандай түрлерге жіктеледі? Оларды талдаудың үш принципін тұжырымдаңыз.

2. $A \rightleftarrows B$ реакциясының интегралды теңдеуін қорытыңыз. Тепе-теңдікке жеткен және жетпеген жағдайда $k_1 + k_2$ және жеке k_1, k_2 қалай есептеледі?

3. Қайтымды реакцияның кинетикалық қисықтары $b = 0$ және $b > 0$, $Kc > 1$ және $Kc < 1$ жағдайларда қалай өзгереді?

4. $A \rightarrow B$ және $A \rightarrow C$ параллель реакцияларының интегралды теңдеулерін және $[B](t)$, $[C](t)$ өрнектерін қорытыңыз.

5. Вегшайдер қатынасы нені білдіреді? Оны пайдаланып k_1 мен k_2-ні қалай табуға болады?

6. Қайтымды және параллель реакциялардың теңдеулері мен материалдық баланстарының ұқсастығы мен айырмашылығы неде?

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.