ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ БІЛІМ ЖӘНЕ
ҒЫЛЫМ МИНИСТІРЛІГІ
ӘЛ-ФАРАБИ АТЫНДАҒЫ ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ

Жабық жүйелерде қарапайым реакциялар үшін жылдамдық константасы мен ретін анықтау әдістері

Химия және химиялық технология факультеті, Физикалық химия, катализ және мұнайхимия кафедрасының оқытушысы

PhD Савденбекова Б.Е.

Алматы, 2026

Дәрістің мақсатыҚайтымсыз реакциялардың нөлінші, бірінші және екінші ретті кинетикалық заңдылықтарын, олардың дифференциалдық және интегралдық кинетикалық теңдеулерін, жылдамдық константасының физикалық мағынасы мен өлшем бірлігін, жартылай ыдырау периодының реакция реттілігіне тәуелділігін, сондай-ақ реакция реттілігін тәжірибелік кинетикалық деректер мен графиктік әдістер арқылы анықтау принциптерін қарастыру және олардың химиялық процестерді сандық сипаттау мен болжаудағы қолданылуын негіздеу.

Бақылау сұрақтары

1. Орнына қою тәсіліне негізделген реакция ретін және жылдамдық константасын есептеу әдістерін сипаттаңыз.
2. Жылдамдық константасының концентрацияға графикалық тәуелділігіне негізделген реакция реті мен жылдамдық константасын есептеу әдістерін сипаттаңыз.
3. Оствальд-Нойес әдісін талдаңыз және реакция реттілігін анықтау үшін жартылай ыдырау әдісін түсіндіріңіз.
4. Реакция ретін анықтау үшін Вант-Гофф әдісінің теориялық және қолданбалы негіздерін негіздеу.

Жоспар

1. Қайтымсыз химиялық реакциялар кинетикасы туралы жалпы түсінік. Реакция реттілігі және оның физикалық мағынасы.
2. Нөлінші ретті қайтымсыз реакциялардың кинетикалық заңдылықтары. Дифференциалдық және интегралдық кинетикалық теңдеулері.
3. Бірінші ретті қайтымсыз реакциялардың кинетикалық заңдылықтары. Жылдамдық константасы және концентрацияның уақыт бойынша өзгеруі.
4. Екінші ретті қайтымсыз реакциялардың кинетикалық заңдылықтары. Дифференциалдық және интегралдық теңдеулері.
5. Реакция реттілігіне байланысты жылдамдық константасының өлшем бірлігі және физикалық мағынасы.
6. Жартылай ыдырау периоды (жартылай айналу уақыты) және оның реакция реттілігіне тәуелділігі.
7. Реакция реттілігін тәжірибелік кинетикалық деректер негізінде анықтау әдістері.
8. Реакция реттілігін анықтаудың графиктік әдістері және кинетикалық теңдеулердің сызықтық тәуелділіктері.
9. Әртүрлі ретті қайтымсыз реакциялардың кинетикалық заңдылықтарын салыстыру және химиялық процестердің жүруін сандық сипаттау мен болжауда қолдану.

РЕАКЦИЯ РЕТІН АНЫҚТАУ ӘДІСТЕРІ

1. ИНТЕГРАЛДЫҚ ӘДІСТЕР

Интегралдық теңдеулерді қолданады



а) орнына қою тәсілі



б) график адісі



в) жартылай ыдырау периоды

2. ДИФФЕРЕНЦИАЛДЫҚ ӘДІСТЕР

Дифференциалдық теңдеулерді қолданады



а) Оствальдтың артық мөлшер адісі



б) Вант–Гофф әдісі

ХИМИЯЛЫҚ РЕАКЦИЯ РЕТТІЛІГІ: МӘНІ ЖӘНЕ ФИЗИКАЛЫҚ ТҰСІНІГІ

1. АНЫҚТАМА

Реакция реттілігі – жылдамдық теңдеуіндегі концентрацияның дәреже көрсеткіші.
Ол концентрация өзгергенде реакция жылдамдығының қалай өзгеретінін көрсетеді.

ЖАЛПЫ ЖЫЛДАМДЫҚ ТЕҢДЕУІ

$$v = k[A]^m[B]^n$$

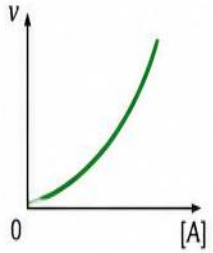
m – А бойынша реттілік
n – В бойынша реттілік
жалпы реттілік = $m + n$

v – реакция жылдамдығы
k – жылдамдық константасы
[A], [B] – реагенттердің концентрациялары
m, n – концентрациялардың реттіктері (тәжірибелік анықталатын шама)

2. РЕТТІЛІК ТҮРЛЕРІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ФИЗИКАЛЫҚ МАҒЫНАСЫ

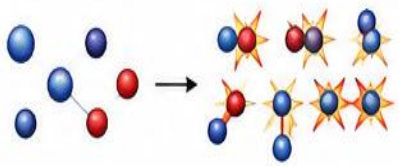
2.1. ОҢ РЕТТІЛІК (n>0)

$$v = k[A]^n,\ n>0$$



Концентрация артқан сайын реакция жылдамдығы артады.

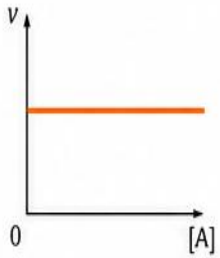
Мысал: $v = k[A]^2$
[A]-ны 2 есе арттырсақ, v $2^2 = 4$ есе артады.



Бөлшектер көбейген сайын соқтығысулар жиілейді, реакция жылдамдайды.

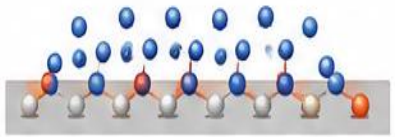
2.2. НӨЛДІК РЕТТІЛІК (n=0)

$$v = k[A]^0 = k$$



Концентрация өзгергенмен, реакция жылдамдығы өзгермейді.

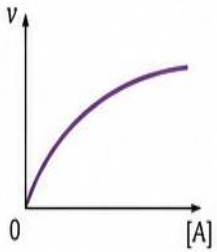
Мысал: $v = k$
[A]-ны 10, 100, 1000 есе өзгертсе де, v өзгермейді.



Катализатор бетінің барлық белсенді орталықтары толып қойған. Жаңа молекулалар реакцияға қатыса алмайды.

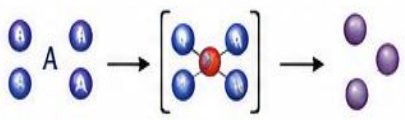
2.3. БӨЛШЕК РЕТТІЛІК (0<n<1)

$$v = k[A]^n,\ 0<n<1$$



Концентрация артқан сайын реакция жылдамдығы артады, бірақ баяу өседі.

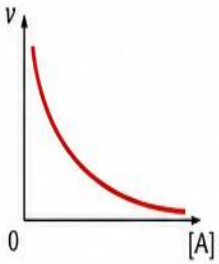
Мысал: $v = k[A]^{1/2}$
[A]-ны 4 есе арттырсақ, $v = 4^{1/2} = 2$ есе артады.



Реакция бірнеше сатымен жүреді немесе аралық бөлшектер түзіледі, сондықтан жылдамдық концентрацияға әлсіз тәуелді болады.

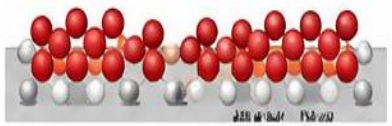
2.4. ТЕРІС РЕТТІЛІК (n<0)

$$v = k[A]^n,\ n<0$$



Концентрация артқан сайын реакция жылдамдығы баяулайды.

Мысал: $v = k[A]^{-1}$
[A]-ны 2 есе арттырсақ, v $2^{-1} = 1/2$ есе азаяды.



Белгілі бір реагент немесе өнім катализатор орталықтарын жауып тастайды немесе аралық бөлшектерді жояды. Нәтижесінде реакция баяулайды.

ИНТЕГРАЛДЫҚ ӘДІСТЕР

Жабық жүйелерде қарапайым қайтымсыз реакциялар үшін реакция реті мен жылдамдық константасын анықтау

Интегралдық әдістер кинетикалық теңдеулердің интегралдық түрін қолдануға негізделген. Негізгі идея – тәжірибелік C (концентрация) – t (уақыт) деректерін интегралдық теңдеулерге немесе олардың түрлендірілген түрлеріне салып, k мәнін есептеу немесе графиктік тәуелділікті тексеру.

1 ОРНЫНА ҚОЮ ТӘСІЛІ

Әртүрлі реттілік үшін интегралдық кинетикалық теңдеулер

Реттілік (n)	Интегралдық теңдеу	k-ны есептеу формуласы
n = 1 (бірінші)	$\ln\frac{C_0}{C} = kt$	$k = \frac{1}{t}\ln\frac{C_0}{C}$
n = 2 (екінші, $C_A = C_B$)	$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt$	$k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}\right)$
n = 3 (үшінші, $C_A = C_B = C_C$)	$\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} = 2kt$	$k = \frac{1}{2t}\left(\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2}\right)$

Қолдану алгоритмі:

1. Тәжірибеден әртүрлі t уақыттардағы C мәндерін аламыз.
2. Жоғарыдағы теңдеулердің әрқайсысына сәйкес k есептейміз.
3. Егер k мәндері тәжірибелік қате шегінде тұрақты болса, сол теңдеу реакцияның ретін көрсетеді.

Маңызды: k мәні уақытқа тәуелді емес, тұрақты болуы тиіс! Бұл – дұрыс реттілік таңдалғанының белгісі.

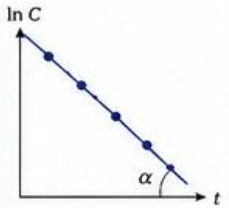
2 ГРАФИК ӘДІСІ

Интегралдық теңдеулерді түрлендіріп, әртүрлі функцияларды уақытқа тәуелді етіп графикке саламыз.

n = 1 (бірінші)

$\ln C = \ln C_0 - kt$

$\ln C$ vs t

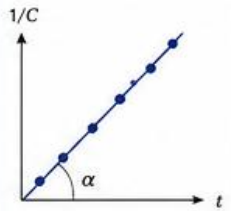


$k = tg\,\alpha$

n = 2 (екінші)

$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt$

$1/C$ vs t

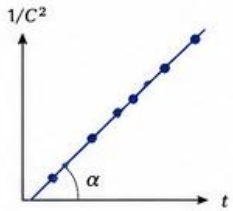


$k = tg\,\alpha$

n = 3 (үшінші)

$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_0^2} + 2kt$

$1/C^2$ vs t



$k = \frac{1}{2}\,tg\,\alpha$

Қолдану алгоритмі:

1. Тәжірибелік деректерден $\ln C$, $1/C$ немесе $1/C^2$ мәндерін есептейміз.
2. Оларды t-ға қарсы графикке саламыз.
3. Қай график түзу сызық болса, сол реттілік дұрыс.
4. Түзудің көлбеулігі ($\tan\alpha$) арқылы k табамыз.

Ескерту: нөлдік реттілік үшін $C = C_0 - kt$, сондықтан C vs t графигі түзу сызық және k = |көлбеулік|.

ИНТЕГРАЛДЫҚ ӘДІСТЕР

Жабық жүйелерде қарапайым қайтымсыз реакциялар үшін реакция реті мен жылдамдық константасын анықтау

Интегралдық әдістер кинетикалық теңдеулердің интегралдық түрін қолдануға негізделген. Негізгі идея – тәжірибелік C (концентрация) – t (уақыт) деректерін интегралдық теңдеулерге немесе олардың түрлендірілген түрлеріне салып, k мәнін есептеу немесе графиктік тәуелділікті тексеру.

3 ЖАРТЫЛАЙ ЫДЫРАУ ПЕРИОДЫ ӘДІСІ

Жартылай ыдырау периоды $t_{1/2}$ – бастапқы концентрацияның 50% азаюына кететін уақыт. Оның C_0-ге тәуелділігі реттілікті көрсетеді.

Реттілік (n)	Интегралдық теңдеуден алынған $t_{1/2}$	$t_{1/2}$-дің C_0-ге тәуелділігі
n = 1	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$	Тәуелді емес
n = 2	$t_{1/2} = \frac{1}{kC_0}$	$\sim 1/C_0$
n = 3	$t_{1/2} = \frac{1}{\sqrt{2}kC_0^2}$	$\sim 1/C_0^2$

Қолдану тәртібі:

1. Бастапқы концентрациясы әртүрлі бірнеше тәжірибе жүргіземіз.
2. Әр тәжірибеден $t_{1/2}$ анықтаймыз.
3. $t_{1/2}$ мәндерін C_0 мәндеріне қарсы графикке саламыз.
4. Қай тәуелділік жоғарыдағы кестеге сәйкес келсе, сол реттілік дұрыс.

Оствальд–Нойес әдісі (жалғасы)

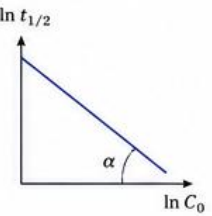
Жалпы тәуелділік: $t_{1/2} = \frac{K}{C_0^{(n-1)}}$

Логарифмдеп:

$$\ln t_{1/2} = \ln K - (n-1)\ln C_0$$

График: $\ln t_{1/2}$ vs $\ln C_0$ – түзу сызық.

Көлбеулік: $tg\,\alpha = -(n-1) \Rightarrow n = 1 - tg\,\alpha$



ИНТЕГРАЛДЫҚ ӘДІСТЕРДІҢ АРТЫҚШЫЛЫҚТАРЫ

- ✓ Тәжірибелік C–t деректерін толық пайдаланады.
- ✓ Күрделі механизмді реакциялар үшін де қолдануға болады.
- ✓ Графиктік тексеру арқылы сенімділігі артады.



ҚОЛДАНЫЛАТЫН РЕАКЦИЯЛАР

- Мономолекулалық ыдырау реакциялары ($n = 1$)
- Бимолекулалық соқтығысумен жүретін реакциялар ($n = 2$)
- Үш молекулалы элементар реакциялар ($n = 3$)
- Күрделі реакциялар үшін – жалпы немесе жеке реттілікке.



ИНТЕГРАЛДЫҚ ӘДІСТЕР ҚЫСҚАША ҚОРЫТЫНДЫ

Интегралдық әдістер реакцияның кинетикалық заңдылығын уақыт бойынша концентрацияның өзгерісіне сүйене отырып анықтайды.

Үш негізгі тәсіл – орнына қою, графиктік және жартылай ыдырау периоды – өзара толықтырып, сенімді нәтиже береді.



ДИФФЕРЕНЦИАЛДЫҚ ӘДІСТЕР

1 ОСТВАЛЬДТЫҢ АРТЫҚ МӨЛШЕР ӘДІСІ

Жалпы реакция: $n_1A + n_2B \longrightarrow n_3C$

Негізгі постулат (жылдамдық теңдеуі):

$$v = k[A]^{n_1}[B]^{n_2} \qquad (2)$$

Екі тәжірибе жүргізіледі: бір компонентті артық мөлшерде алып, екінші компонент бойынша жеке реттілік анықталады.

I ТӘЖІРИБЕ: $C_B \gg C_A$



В компоненті артық мөлшерде, оның концентрациясы іс жүзінде тұрақты деп қарастырылады.

$$v = k[A]^{n_1}[B]^{n_2} \approx k'[A]^{n_1}$$

мұнда $k' = k[B]^{n_2}$

Жеке реттілік (А бойынша):

$$n_A = n_1$$

II ТӘЖІРИБЕ: $C_A \gg C_B$



А компоненті артық мөлшерде, оның концентрациясы іс жүзінде тұрақты деп қарастырылады.

$$v = k[A]^{n_1}[B]^{n_2} \approx k''[B]^{n_2}$$

мұнда $k'' = k[A]^{n_1}$

Жеке реттілік (В бойынша):

$$n_B = n_2$$

Жалпы реттілік:

$$n = n_1 + n_2 = n_A + n_B$$

Қолдану тәртібі:

1. Бірінші тәжірибеде $C_B \gg C_A$ жағдайын жасап, A бойынша жеке реттілікті анықтаймыз.
2. Екінші тәжірибеде $C_A \gg C_B$ жағдайын жасап, B бойынша жеке реттілікті анықтаймыз.
3. Жеке реттіліктердің қосындысы жалпы реттілікті береді.

Мысал (абстрактілі):

I тәжірибе нәтижесі бойынша $v \sim [A]^2 \Rightarrow n_A = 2$

II тәжірибе нәтижесі бойынша $v \sim [B]^1 \Rightarrow n_B = 1$

Сонда жалпы реттілік: $n = 2 + 1 = 3$



Жабық жүйелерде карапайым реакциялар үшін реакция реті мен жылдамдық константасын анықтау

Дифференциалдық әдістер кинетикалық теңдеудің дифференциалдық түрін қолдануға негізделген. Негізгі идея – реакцияның жылдамдығын (v) немесе оның өзгеруін (dC/dt) пайдаланып, реакцияның жеке және жалпы ретін анықтау.

ДИФФЕРЕНЦИАЛДЫҚ ӘДІСТЕР

2 ВАНТ–ГОФФ ӘДІСІ

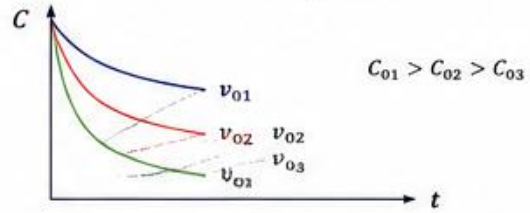
Жалпы жылдамдық теңдеуі: $v = k\,C^n$

Логарифмдейміз: $\ln v = \ln k + n \ln C$ — түзу сызық теңдеуі: $y = b + nx$

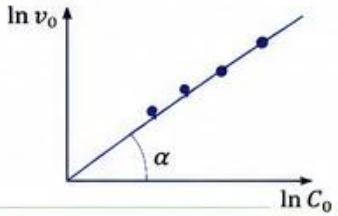
I ВАРИАНТ

Әртүрлі бастапқы концентрациялар үшін алғашқы жылдамдық әдісі

1. Әртүрлі C_0 мәндері үшін реакцияның алғашқы жылдамдықтары (v_0) анықталады.



2. $v_0 = \left|\frac{dC}{dt}\right|_{t\to 0}$ бойынша есептеледі.
3. $\ln v_0 - \ln C_0$ графигі салынады.

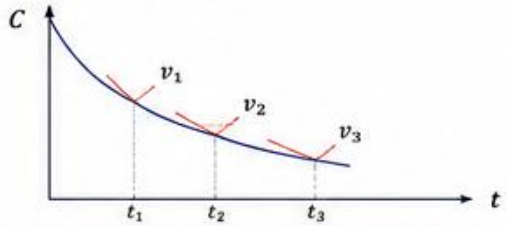


$\tan\alpha = n_c$ (концентрациялық реттілік)

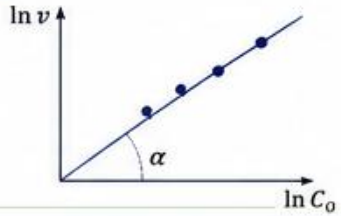
II ВАРИАНТ

Бір тәжірибедегі кинетикалық қисық бойынша

1. Бір ғана C_0 үшін кинетикалық қисықтың әртүрлі нүктелерінде жанамалар жүргізіліп, жылдамдықтар $v_1, v_2, v_3, \ldots$ анықталады.



2. Әр нүктедегі C және v мәндері алынады.
3. $\ln v - \ln C_c$ графигі салынады.



$\tan\alpha = n_t$ (мезгілдік реттілік)

Аралық өнімдердің әсерін бағалау

- $n_t > n_c$ – аралық өнімдер реакцияны тежейді.
- $n_t < n_c$ – процесс автокатализге бейім (аралық өнімдер үдеуге қатысады).
- $n_t = n_c$ – аралық өнімдер елеулі әсер етпейді.



ДИФФЕРЕНЦИАЛДЫҚ ӘДІСТЕР

ДИФФЕРЕНЦИАЛДЫҚ ӘДІСТЕРДІ ҚОЛДАНУДАҒЫ АРТЫҚШЫЛЫҚТАР

- ✓ Жылдамдық туралы тікелей ақпарат беріледі.
- ✓ Жеке реттіліктерді (әр компонент бойынша) бөліп анықтауға мүмкіндік береді.
- ✓ Күрделі механизмді реакциялар үшін өте қолайлы.



НАЗАР АУДАРАТЫН ЖАЙТТАР

- ⚠ Компоненттердің концентрацияларын дәл бақылау қажет.
- ⚠ Артық мөлшер жағдайын нақты қамтамасыз ету манызды.
- ⚠ Вант-Гофф әдісінде жанамаларды дәл жүргізу қателіктерді азайтады.

ҚОРЫТЫНДЫ

Дифференциалдық әдістер реакцияның жылдамдығы мен оның өзгеру заңдылығына сүйенеді. Оствальдтың артық мөлшер әдісі – жеке реттіліктерді анықтаудың классикалық жолы, ал Вант-Гофф әдісі – реттілікті графикалық түрде жылдам және көрнекі анықтауға мүмкіндік береді.

Пайдаланған әдебиеттер тізімі

1. Физикалық химия (химиялық кинетика және электрохимия): оқулық / Ә.Қ. Оспанова, Г.А. Сейілханова; Әл-Фараби атын. ҚазҰУ. - Алматы : Қазақ ун-ті, 2023. - 243, [1] б. - ISBN 978-601 04-6459-9 :
2. Оспанова, Әлия Қапанқызы. Физикалық химияның теориялары мен мәселелері : оқу құралы / Ә. Қ. Оспанова, Г. Х. Шәбікова, Л. И. Сыздықова ; Әл-Фараби атын. ҚазҰУ. - Алматы : Қазақ ун-ті, 2021. - 188, [1] б. - ISBN 978-601-04-5546-7 :
3. Физикалық химия пәні бойынша есептер. (Химиялық кинетика және электрохимия) : оқулық / Г. Х. Шабікова, Ә. Қ. Оспанова, Н. С. Ашимхан ; ҚР Білім және ғылым м-гі, Әл-Фараби атын. ҚазҰУ. - Алматы : Қазақ ун-ті, 2016. - 285
4. Физикалық химия : оқулық / С.Х. Хұсайын ; ҚР Білім және ғылым м-гі, Қ.И. Сәтбаев атын. ҚазҰТУ. - Алматы : ҚазҰТУ, 2014. - 403, [1] б. : сур. - Библиогр.: 355-356 б. - ISBN 978-601-228 643-4