

Т.С.СИРЛИБОЕВ, С.Э.НУРМОНОВ, И.ТИРКАШЕВ,
М.Қ.СОДИҚОВ, В.Г.КАЛЯДИН, А.А.АКРОМХЎЖАЕВ

КИМЁВИЙ КИНЕТИКА ВА КАТАЛИЗ

$$V = k[A] \cdot [B]$$

**Т.С.СИРЛИБОЕВ, С.Э.НУРМОНОВ, И.ТИРКАШЕВ,
М.Қ.СОДИҚОВ, В.Г.КАЛЯДИН, А.А.АКРОМХЎЖАЕВ**

КИМЁВИЙ КИНЕТИКА ВА КАТАЛИЗ

*Назария, лаборатория ва мустақил ишлар
бўйича ўқув қўлланма*

Тошкент—2004

Ҳозиргача кимёвий кинетика ва катализ фани бўйича махсус дарслик ёки қўлланма ўзбек тилида ёзилмаган. Ушбу ўқув қўлланма бу соҳадаги биринчи рисоладир. Унда фаннинг асосий бўлимларига бевосита тегишли бўлган маълумотлар атрофлича акс эттирилган.

Ўқув қўлланма назарий ва амалиёт қисмларидан иборат. Улар бўйича мисол ва масалалар, ҳамда саволлар келтирилган. Яна, алоҳида коллеквиум ва мустақил иш мавзулари, уларга тегишли саволлар ҳам берилган.

Ушбу рисола университетларнинг кимё факультетлари ва кимё соҳасидаги олий ўқув юртларининг бакалаврият ўқув тизимига мўлжалланган. Магистрантларга, аспирантларга, илмий ходимларга ва тегишли кимё саноати ходимларига ҳам фойдаланиш учун тавсия қилинади.

Ўқув қўлланмада айрим камчиликлар бўлиши мумкин. Улар бўйича билдирилган барча фикр мулоҳаза ва таклифлар мамнуният билан қабул қилинади ва эътиборга олинади.

Муаллифлар

**Тақризчилар: профессор Тиллаев Р.С.
профессор Каримов Р.Ҳ.**

МУНДАРИЖА

КИРИШ.....	5
1 – боб. КИМЁВИЙ РЕАКЦИЯ ТАРТИБИ ВА УНИ АНИҚЛАШ УСУЛЛАРИ	
1.1. Назарий қисм	
1.1.1. Реакция тартиби, унинг назарий ва тажрибада топилган қийматларини ўзаро мос келмаслик сабаблари.....	7
1.1.2. Реакция тартибини топиш усуллари.....	15
1.1.2.1. Интеграл усуллар.....	17
1.1.2.2. Дифференциал усуллар.....	24
1.2. Амалий қисм.....	28
1.3. Ўз – ўзини текшириш учун мисол, масала ва саволлар.....	32
2 – боб. КИМЁВИЙ РЕАКЦИЯНИНГ ТЕЗЛИК ДОИМИЙСИ ВА УНИ ҲИСОБЛАШ УСУЛЛАРИ	
2.1. Назарий қисм	
2.1.1. Тезлик доимийси ҳақида тушунча.....	36
2.1.2. Тезлик доимийсини ҳисоблаш усуллари.....	36
2.1.3. Ҳисоблаш масалалари.....	42
2.2. Амалий қисм.....	43
2.3. Ўз – ўзини текшириш учун мисол, масала ва саволлар.....	48
3 – боб. КИМЁВИЙ РЕАКЦИЯ ТЕЗЛИГИ ВА ЭРИТМАНИНГ ИОН КУЧИ	
3.1. Назарий қисм	
3.1.1. Бирламчи туз эффекти. Бренстед – Бьеррум тенгламаси.....	51
3.2. Амалий қисм.....	55
3.3. Ўз – ўзини текшириш учун мисол, масала ва саволлар.....	57
4 – боб. КИМЁВИЙ РЕАКЦИЯ ТЕЗЛИГИГА ҲАРОРАТНИНГ ТАЪСИРИ. ФАОЛЛАНИШ ЭНЕРГИЯСИ ВА УНИ АНИҚЛАШ УСУЛЛАРИ	
4.1. Назарий қисм	
4.1.1. Ҳарорат ва реакция тезлиги.....	59
4.1.2. Фаолланиш энергияси ва унинг реакцияни тезлик доимийси билан боғлиқлиги.....	63
4.1.3. Фаолланиш энергиясини ҳисоблаш усуллари.	67

4.1.3.1. График усул.....	67
4.1.3.2. Аналитик усул.....	71
4.2. Амалий қисм.....	71
4.3. Ўз – ўзини текшириш учун мисол, масала ва саволлар.....	73
5 – боб. ГОМОГЕН КАТАЛИЗ	
5.1. Назарий қисм.....	76
5.1.1. Гомоген катализнинг асосий томонлари.....	77
5.1.2. Гомоген каталитик реакцияларнинг турлари.....	87
5.2. Амалий қисм.....	92
5.3. Ўз – ўзини текшириш учун мисол, масала ва саволлар.....	94
6 – боб. ГЕТЕРОГЕН КАТАЛИЗ	
6.1. Назарий қисм.....	97
6.1.1. Гетероген каталитик реакцияларнинг турлари.....	97
6.1.2. Гетероген каталитик реакцияларнинг босқичлари, уларнинг кетиш жойлари, хемосорбция, бундай реакцияларнинг энергитик йўналиши.....	99
6.1.3. Гетероген реакцияларда қўлланиладиган катализаторларнинг афзалликлари ва камчиликлари.....	103
6.1.4. Катализаторларни тайёрлаш усуллари.....	104
6.1.5. Катализаторларнинг фаоллиги.....	108
6.1.6. Катализаторларнинг селективлиги.....	110
6.1.7. Катализаторларнинг солиштирма сирт юзаси.....	112
6.1.8. Катализаторларнинг унумдорлиги.....	113
6.1.9. Катализаторларнинг ингибирланиши, регенерацияси.....	114
6.2. Амалий қисм.....	121
6.3. Ўз – ўзини текшириш учун мисол, масала ва саволлар.....	124
ИЛОВА	
1. Коллоквиум мавзулари ва улар бўйича саволлар.....	128
2. Мустақил иш мавзулари.....	134
АДАБИЁТЛАР	148

КИРИШ

Кимёвий кинетика—кимёвий реакцияларнинг тезлиги тўғрисидаги фандир. Реакция тезлиги деганда эса бошланғич моддалар миқдорининг вақт бирлиги ичида ўзгариши тушунилади. Кимёвий кинетиканинг асосий тушунчаларига реакция тезлиги билан бир қаторда реакция тартиби ва молекулярлиги, тезлик ва мувозанат доимийликлари, фаоланиш энергияси, стерик омил, кинетик тенглама ва кинетик чизиқлар ҳам киради.

Кимёвий кинетика яна формал кинетика ва кинетиканинг назарияларидан иборат. Биринчиси—кимёвий жараёнлар тезлигини турли хил тенгламалар кўринишида математик ифодалаш бўлса, иккинчиси—кимёвий таъсирлашувлар механизми тўғрисидаги таълимотлардир.

Реакцияларнинг кимёвий кинетика бўйича табақаланиши, бошқа кимё фанларидагидан, масалан, анорганик ёки органик кимёдагидан анча фарқ қилади. Бунда, асосан, реакцияларнинг босқичлиги, тартиби ва молекулярлиги, ҳамда жараёнлар муҳитининг агрегат ҳолати ҳисобга олинади, жумладан, босқичлиги бўйича реакциялар оддий—бир босқичда кетадиган ва мураккаб—кўп босқичли, яъни: қайтар, ёнма—ён, кетма—кет, туташ ва занжир реакциялардан иборатдир. Реакция муҳитининг агрегат ҳолатига қараб эса гомоген ва гетероген реакцияларга бўлинади. Кимёвий реакциянинг тезлигига бошланғич моддалар концентрацияси ва ҳароратдан ташқари яна таъсирлашувчи кимёвий заррачаларни (молекула, атом, ион, радикал, ўтиш комплекси ва бошқалар) табиати, эритмани ион кучи, ингибитор, инициатор, катализатор ва бошқа бир қатор омиллар ҳам таъсир қилади. Улар ичида энг асосийларидан бири катализаторнинг жараёни кетишда қатнашишидир. Шунинг учун кўпчилик ҳолларда кимёвий кинетика ва катализ (катализатор иштирокида борадиган реакция) битта ягона фан сифатида қаралади.

Каталитик реакциялар ҳам ўз навбатида муҳитнинг агрегат ҳолатига қараб гомоген ва гетерогенга, кетиш механизми бўйича эса оксидланиш—қайтарилиш ва кислота—асосиларга бўлинади. Катализнинг энг асосий хусусиятларидан бири—дастлабки босқичдаёқ муҳитда

беқарор ўтиш комплексларини ҳосил бўлиши ва бунинг натижасида жараённинг фаоланиш энергиясини камайишидир.

Кимёвий кинетика ва катализ фанини ўрганишнинг нафақат назарий, балки унинг бир қатор жуда катта амалий аҳамиятлари ҳам бор. Масалан, реакцияни кинетик жиҳатдан тадқиқ қилиш орқали унинг боришини муқобил шароити топилади ва ушбу жараённи бошқаришнинг самарадорлиги оширилади. Бунда олинган натижалар эса тегишли кимёвий маҳсулотни ишлаб чиқариш технологиясини яратишда қўлланиладиган асосий кўрсаткичлардир.

Ушбу ўқув қўлланмада кимёвий кинетика ва катализ фани бўйича юқорида баён қилинганларни аксарияти келтирилган ва улар етарли даражада тавсифланган.

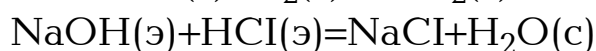
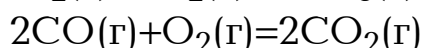
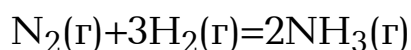
1–боб. КИМЁВИЙ РЕАКЦИЯ ТАРТИБИ ВА УНИ АНИҚЛАШ УСУЛЛАРИ

1.1. Назарий қисм

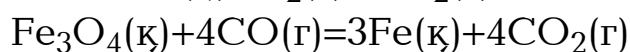
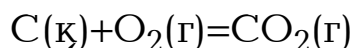
1.1.1. Реакция тартиби, унинг назарий ва тажрибада топилган қийматларини ўзаро мос келмаслик сабаблари

Кимёвий реакциялар бошланғич моддаларнинг фазовий (агрегат) ҳолати бўйича гомоген ва гетероген (гомофазали ва гетерофазали) реакцияларга бўлинади.

Гомоген реакцияларда реакция системасидаги бошланғич компонентлар бир хил фазовий ҳолатда, суюқлик ёки эритма ҳолатда бўлади. Қуйида шундай реакцияларга бир қанча мисоллар келтирилган ва ҳар бир реагентдан кейин унинг фазовий ҳолати кўрсатилган; (г) – газ, (с) – суюқ, (э) – эритма.



Гетероген реакцияларда барча бошланғич моддалар турли хил фазовий ҳолатда масалан: газ – суюқлик; газ – эритма; эритма – қаттиқ ҳолатларда бўлади. Бунда реакция гомофазали сингари бутун ҳажм бўйича эмас, балки реакция системаси фазалари сиртида кетади. Қуйида бундай реакцияларга мисоллар келтирилган:

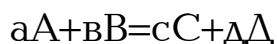


Барча кимёвий реакцияларни шартли равишда оддий (элементар) ва мураккаб (кетма – кет, параллел, кетма – кет – параллел ва бошқа) реакцияларга ажратиш мумкин.

Оддий реакция деб бир босқичда кетадиган реакцияларга айтилади. Агар бундай реакциялар гомоген бўлса унга нисбатан массалар таъсири қонунини қўллаш мумкин. Бунда реакция тезлигининг реагентлар концентрациясига боғлиқлиги қуйидагича ифодаланади:

Элементар гомоген реакция тезлиги, тезлик доимийси ва таъсирлашувчи моддаларнинг тўлиқ кимёвий тенгламадаги стехиометрик коэффициент даражали концентрациялари кўпайтмасига тўғри пропорционал.

Гипотетик кўринишдаги



(A ва B — реагентлар; C ва D — маҳсулот; a, b, c, d — стехиометрик коэффициентлар) гомоген реакция учун бу қонунни қуйидагича математик ифодалаш мумкин:

$$V = k C_A^a C_B^b \quad (1)$$

бунда: V — реакция тезлиги, k — реакциянинг тезлик доимийси, C_A ва C_B — мос равишда A ва B моддалар концентрацияси, a ва b — стехиометрик коэффициентлар. Кимёвий реакция тезлиги билан бошланғич моддалар концентрацияси орасидаги боғлиқликни ифодаловчи (1) кўринишдаги тенглама тезлик тенгламаси ёки дифференциал кинетик тенглама дейилади. Ундаги даража кўрсаткичи «a» ва «b» (бошқача белгиланиши ҳам мумкин, масалан α ва β) реакциянинг хусусий тартибидир.

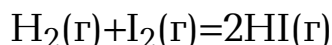
«a» — A модда бўйича хусусий тартиб;

«b» — B модда бўйича хусусий тартиб.

Реакцияни умумий тартиби ($n_{ум.}$) барча газ (г) ёки эритма (э) ҳолатдаги моддалар бўйича хусусий тартиблар йиғиндисидан иборат:

$$n_{ум.} = \text{«a»} + \text{«b»}$$

Намуна



Агар бу реакцияни оддий реакция деб қабул қилсак тезлик тенгламаси қуйидагича бўлади:

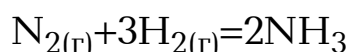
$$V = k C_{H_2} \cdot C_{I_2}$$

водород бўйича реакция тартиби 1

йод бўйича реакция тартиби 1

реакциянинг умумий тартиби 2

Намуна:



Реакцияни оддий реакция деб қарасак, тезлик тенгламаси қуйидагича ифодаланади:

$$V = kC_{\text{N}_2} \cdot C_{\text{H}_2}^3$$

азот бўйича реакция тартиби	1
водород бўйича реакция тартиби	3
реакциянинг умумий тартиби	4

Кўпчилик кимёвий реакциялар мураккаб, яъни бир қанча босқичлардан иборат бўлиб, бундай реакциялар учун хусусий тартиб қиймати оддий реакциялардан фарқ қилади ва тўлиқ кимёвий тенгламадаги стехиометрик коэффициентлар қийматига мос келмайди. Шу ҳолатни ифодаловчи бир қанча мисоллар келтирамиз.

Реакция ва унинг тўлиқ кимёвий тенгламаси	Назарий кинетик дифференциал тенгламаси	Тажрибада аниқланган кинетик дифференциал тенгламаси
$2\text{N}_2\text{O}_5(\text{r}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r})$	$V = -\frac{dC_{\text{N}_2\text{O}_5}}{2dt} = kC_{\text{N}_2\text{O}_5}^2$	$V = -\frac{dC_{\text{N}_2\text{O}_5}}{2dt} = kC_{\text{N}_2\text{O}_5}$
$\text{NiCl}_3(\text{a}) + \text{Cl}_2(\text{a}) = \text{CCl}_4(\text{a}) + \text{Ni}(\text{a})$	$V = -\frac{dC_{\text{Cl}_2}}{dt} = kC_{\text{NiCl}_3} \cdot C_{\text{Cl}_2}$	$V = -\frac{dC_{\text{Cl}_2}}{dt} = kC_{\text{NiCl}_3}$

Шундай қилиб, мураккаб реакцияларда тўлиқ кимёвий тенгламага қараб кинетик дифференциал тенглама турини аниқлаб бўлмайди, оддий реакцияларда эса аниқлаш мумкин.

Мураккаб реакциялар учун реакциянинг хусусий ва умумий тартибининг тажрибада аниқланган ва назарий қийматларининг мос келмаслиги (массалар таъсири қонуни асосида) қуйидаги 3 ҳолат билан тушунтирилади:

2. лимитловчи босқичга боғлиқлиги;
3. бир хил реакциянинг турли хил шароитда олиб борилиши;

4. реакциянинг гетерофазалиги.

Қуйида бу ҳолатларни бир неча намуналарда кўриб ўтамиз.

1. Бир неча босқичлардан иборат мураккаб реакцияларда лимитловчи босқич мавжудлиги:



Кетма – кет босқичлардан энг секин кетадигани лимитловчи (тезликни аниқловчи) босқич дейилади. Мураккаб кимёвий жараённинг тезлиги ана шу лимитловчи босқичга боғлиқ бўлади ва мос равишда шу босқич кинетик тенгламаси билан ифодаланади. Реакциянинг хусусий ва умумий тартиби ҳам шу ҳолат кинетик тенгламасидаги қийматлар ёрдамида аниқланади.

Масалан: агар $2N_2O_{5(g)} \rightarrow 2N_2O_4 + O_2$ реакцияни оддий реакция деб қабул қилсак кинетик тенгламаси қуйидагича ифодаланади:

$$V = - \frac{dC_{N_2O_5}}{dt} = kC_{N_2O_5}^2 \text{ (Г)}$$

яъни реакциянинг N_2O_5 бўйича хусусий тартиби 2 га ва реакциянинг умумий тартиби ҳам 2 га тенг бўлади.

Реакциянинг тажрибада аниқланган кинетик тенгламаси эса қуйидагича:

$$V = - \frac{dC_{N_2O_5}}{dt} = kC_{N_2O_5}$$

яъни реакциянинг реагент бўйича хусусий тартиби ҳам, реакциянинг умумий тартиби ҳам 1 га тенг. Бу ҳолат қуйидагича тушунтирилади. Ушбу реакция мураккаб ҳисобланиб кетма – кет кетадиган қуйидаги босқичлардан иборат:

1. $N_2O_5 \rightarrow N_2O_3 + O_2$ (секин)
2. $N_2O_3 \rightarrow NO_2 + NO$ (тез)
3. $NO + N_2O_5 \rightarrow 3NO_2$ (тез)
4. $4NO_2 \rightarrow 2N_2O_4$ (тез)

Юқорида келтирилган реакцияларнинг бориш схемасидан кўринадики, азот (V) оксидининг парчаланиш босқичи (1) лимитловчи босқич ҳисобланади. Бу босқич

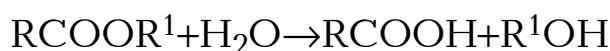
оддий реакция бўлиб, $V(1) = kC_{N_2O_5}$ кинетик тенглама билан ифодаланади. Бутун реакциянинг тезлиги лимитловчи босқич тезлиги билан ифодаланганлиги учун кинетик тенграмаси ҳам шу босқич кинетик тенграмасига мос келади:

$$V_{\text{ум.}} = v = -\frac{dC_{N_2O_5}}{dt} = kC_{N_2O_5} \text{ (Г)}$$

Демак, N_2O_5 бўйича реакциянинг хусусий тартиби ҳам, реакциянинг умумий тартиби ҳам 2 эмас 1 га тенг экан.

2. Бир хил реакцияни турли хил шароитда олиб бориш.

Мураккаб эфирларнинг кислотали шароитда гидролизланиш реакцияси қуйидагича ифодаланади:



ва мос равишда массалар таъсири қонунига мувофиқ ушбу реакциянинг кинетик дифференциал тенграмаси қуйидагича:

$$V = kC_{\text{эф.}} C_{H_2O}$$

Тенгламадан кўринадикки,

реакциянинг эфир бўйича тартиби	1,
сув бўйича тартиби	1,
умумий тартиби	2 (1+1=2).

Лекин тажрибада аниқланишича юқоридаги реакциянинг тезлиги

$$V = -\frac{dC_{RCOOR^1}}{dt} = \frac{dC_{RCOOH}}{dt} = kC_{\text{эф.}},$$

кўринишга эга ва шунга мувофиқ реакциянинг

эфир бўйича тартиби	1,
сув бўйича тартиби	0,
умумий тартиби	1.

Мураккаб эфир гидролизида реакция тартибининг (ҳам хусусий, ҳам умумий) назарий ва амалий қийматларини мос келмаслиги реакциянинг сувли муҳитда бориши, реакция давомида сув концентрациясининг ўзгариши жуда ҳам кам эканлиги, яъни ўзгармас деб қабул қилиниши билан тушунтирилади. Бу ҳолатда реакциянинг сув бўйича тартиби 0, умумий тартиби 1 га тенг бўлади.

Агар гидролизланиш реакцияси сувли муҳитда эмас, балки органик эритувчиларда олиб борилса, у ҳолда реакция тезлиги ҳам эфир концентрациясига, ҳам сув концентрациясига боғлиқ бўлади ва реакциянинг кинетик дифференциал тенгламаси қуйидагича ифодаланади:

$$V = -\frac{dC_{\text{эф.}}}{dt} = \frac{dC_{\text{RCOOH}}}{dt} = kC_{\text{эф.}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}$$

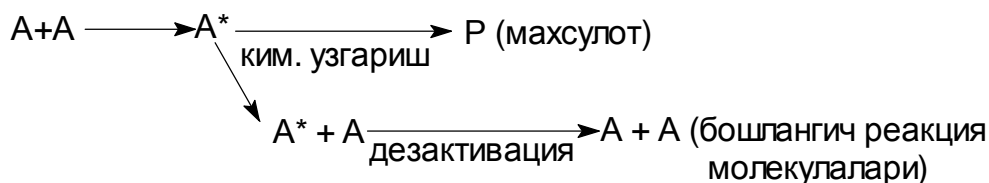
яъни, реакциянинг эфир бўйича тартиби – 1

сув бўйича тартиби – 1 (сувли муҳитдаги каби 0 эмас).

реакциянинг умумий тартиби 2 (1+1=2).

Шундай қилиб, шароитга қараб мураккаб эфирнинг гидролизланиш реакциясининг хусусий тартиби ва мос равишда умумий тартиби бир хил реакция учун ҳам фарқ қилади.

Мономолекуляр реакция тартибининг ўтказилиш шароитига, жумладан реагент концентрациясига боғлиқлигига яна бир мисол келтирамиз. Мономолекуляр реакция асосан қуйидаги схема бўйича содир бўлади:



Реагент молекулаларининг умумий концентрацияси C_A , фаол ҳолатдаги молекулалар (A^*) концентрацияси C_{A^*} бўлсин, бунда тезлик тенгламасини ҳар бир босқич учун қуйидагича ифодалаш мумкин:

а) фаолланиш $V_a = k_a C_A^2$ (1)

б) кимёвий реакция $V_x = k_x C_{A^*}$ (2)

в) реагент фаол молекуласининг дезактивацияси

$$V_g = k_g C_{A^*} C_A \quad (3)$$

Жараённинг стационар ҳолати учун:

$$V_a = V_k + V_g$$

Бу тенгламага (1 – 3) қийматларини қўямиз:

$$k_a C_A^2 = k_x C_{A^*} + k_g C_{A^*} C_A$$

бундан

$$C_{A^*} = \frac{k_a C_A^2}{k_x + k_g C_A}$$

келиб чиқади ва кимёвий реакция тезлиги тенгламаси (схемада иккинчи босқич) қуйидагича ифодаланади:

$$V_x = k_x C_{A^*} = \frac{k_a k_x C_A^2}{k_x + k_g C_A} \quad (4)$$

тенгламадан мономолекуляр реакция тезлигининг А реагент концентрациясига боғлиқлигини умумий реакция тартиби турлича бўлган 3 хил ҳолати бўлиши мумкин:

А (газ) реагент концентрацияси (босим) жуда кичик бўлган ҳолат.

$$K_A C_A \ll K_X$$

у ҳолатда (4) тенглама

$$V = k_a C_A^2$$

кўринишида бўлади. Бу ҳолатда мономолекуляр реакция тартиби 2 га тенг.

2) А (газ) реагент концентрацияси (босим) юқори бўлган ҳолатда

$$K_A C_A \gg K_X$$

тенглама эса қуйидаги кўринишга эга бўлади:

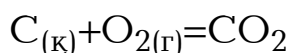
$$V = \frac{k_a k_x C_A^2}{k_D C_A} = \frac{k_a k_x}{k_D} \cdot C_A$$

яъни, кўриб ўтилган мономолекуляр реакциянинг тартиби 1 га тенг.

3) А реагент концентрацияси юқоридаги икки ҳолат оралиқ концентрацияси қийматини қабул қилса, реакция тартиби каср сонга тенг бўлади ва 1 – 2 оралиғида ётади. Бу ҳолатда

унинг қиймати K_x ва K_d доимийликлар нисбати билан ифодаланади.

3. Реакция гетерофазалиги. Агар реакция гетерофазали бўлса массалар таъсири қонуни асосига ҳисобланган реакциянинг назарий тартиби тажрибада аниқланган қийматга мос келмайди. Масалан:



$$V_{наз.} = kC_c \cdot C_{O_2}$$

яъни: С концентрацияси бўйича хусусий тартиб — 1

O_2 концентрацияси бўйича хусусий тартиб — 1
умумий тартиб эса 2 га тенг.

$$V_{таж.} = kC_{O_2}$$

С концентрацияси бўйича хусусий тартиб — 0.

O_2 концентрацияси бўйича хусусий тартиб — 1.
умумий тартиб ҳам 1 га тенг.

Гетероген реакцияларда реакция тезлиги қаттиқ ҳолатдаги реагент концентрациясига боғлиқ бўлмайди, балки унинг дисперслигига, яъни сирт юзасига боғлиқ ва бу реагент бўйича реакциянинг хусусий тартиби 0 га тенг.

Шундай қилиб «Реакция тартиби» тушунчаси бўйича қуйидагича хулоса қилиш мумкин:

Реакция тартиби формал тушунча;

0—3 оралиғида мусбат, манфий, касрли ва бутун сонларни қабул қилиши мумкин;

Реакция тартиби оддий реакциялар учун ҳам, мураккаб реакциялар учун ҳам қўлланилади;

Реакция тартибининг қиймати реакцияни ўтказиш шароитига ҳам боғлиқ.

Гомоген реакциялар тезлиги фақат дифференциал кинетик тенглама билан ифодаланмасдан, тезлик билан реагентларнинг бошланғич ва охириги концентрацияси, реакция давомийлиги орасидаги боғлиқликни ифодаловчи интеграл кинетик тенглама билан ҳам ифодаланиши мумкин. 1—жадвалда турли тартибли реакциялар учун дифференциал, интеграл кинетик тенгламалар ва тезлик доимийсининг (интеграл кинетик тенгламадан келтириб чиқарилган) ифодаланиши келтирилган.

1.1.2. Реакция тартибини топиш усуллари

Ҳозирги пайтда кимёвий кинетикада қўлланиладиган реакциялар тартибини аниқлаш усуллари икки гуруҳга бўлиш мумкин: 1) интеграл; 2) дифференциал.

Биринчи гуруҳга кинетик тенгламанинг интеграл формасига (1 – жадвалга қаралсин) асосланган ва ярим ўзгариш даври тенгламаси билан боғлиқ усуллар киради. Бу усуллар қуйидагилардан иборат:

1) ўрнига қўйиш усули;

2) график усул;

3) Оствальд – Нойес усули

Иккинчи гуруҳга (дифференциал усулларга) эса:

бошланғич тезлик усули;

Вант – Гофф усули.

1 – жадвал

Турли тартибли қайтар ва қайтмас кимёвий реакцияларнинг дифференциал ва интеграл кинетик тенгламалари

Реакция тури	Реакция тартиби	Дифференциал кинетик тенглама	Интеграл кинетик тенглама	$t_{1/2}$ учун тенглама	Тезлик доимийси ўлчами
I қайтмас реакциялар					
А→мах – сулот А→ маҳсулот 2А→ маҳсулот А+В→ маҳсулот 3А→ маҳсулот	нолинчи (0)	$-\frac{dC_A}{dt} = k$	$C_A = C_A^0 - kt$	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{C_A^0}{2k}$	мол·дм ³ /с
	биринчи (1)	$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A$	$\ln C_A = \ln C_A^0 - kt; \dots \ln \frac{C_A}{C_A^0} = -kt^*$	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\lg 2}{k}$	с ⁻¹
	биринчи (1)	$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^{-1}$			
	иккинчи (2)	$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2$	$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_A^0} = kt; \dots \frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_A^0} + kt^*$	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{C_A^0 \times k}$	(мол·дм ³) ⁻¹ /с
	иккинчи (2)	$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B$	$\frac{1}{C_A^0 - C_B^0} \times \ln \frac{C_A C_B^0}{C_A^0 C_B} = kt$ или		
учинчи (3)	$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^3$	$\frac{1}{2C_A^2} - \frac{1}{2C_A^0^2} = kt^*$	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2(C_A^0)^2 k}$	(мол·дм ³) ⁻² /с	
II қайтар реакциялар					
$A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$	биринчи (1)	$-\frac{dC_A}{dt} = (k_1 + k_2)(C_A^{\forall} - C_A)$	$\ln \frac{C_A^{\forall}}{C_A^{\forall} - C_A} = (k_1 + k_2)t$		

– реакция тартибини аниқлашнинг график тузилишида қўлланиладиган тенглама.

1.1.2.1. Интеграл усуллар

Ўрнига қўйиш усули. Бу усул биринчи, иккинчи ва учинчи тартибли реакцияларнинг интеграл кинетик тенгламасини қўллашга асосланган.

Бу тенгламалар тезлик доимийсининг вақтга, реагентларнинг бошланғич ва охириги концентрацияларига боғлиқлик ҳолатига келтирилади:

0 – тартибли реакция интеграл тенгламаси $C_A = C_A^o - kt$ (1.2)

тезлик доимийси ифодаси $k = \frac{1}{t}(C_A^o - C_A)$ (1.3.)

1 – тартибли реакция интеграл тенгламаси $\ln\left(\frac{C_A^o}{C_A}\right) = kt$ (1.4)

тезлик доимийси ифодаси $k = \frac{1}{t}\ln\left(\frac{C_A^o}{C_A}\right)$ (1.5)

2 – тартибли реакция интеграл тенгламаси

($A+A \rightarrow$ маҳсулот) ҳолати учун $\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_A^o} = kt$ (1.6)

тезлик доимийси ифодаси $k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_A^o}\right)$ (1.7)

($A+B \rightarrow$ маҳсулот) ҳолати учун $\frac{1}{C_A^o - C_B^o} \ln \frac{C_A C_B^o}{C_A^o C_B} = kt$ (1.8)

тезлик доимийси ифодаси $k = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{C_A^o - C_B^o} \ln \frac{C_A C_B^o}{C_A^o C_B}$ (1.9)

Тажрибада концентрациянинг вақт бўйича ўзгариши асосида олинган натижалар тезлик доимийси ифодасига қўйилади. Агар юқоридаги тенгламалардан бирортасига бир неча тажриба натижалари қўйилганда тезлик доимийси бир хил (ўзгармас) қиймат ҳосил қилса, тенглама қайси тартибли реакция учун бўлса, ўрганилаётган реакция ҳам шу тартибга мос келади.

Мисол: Мураккаб эфирнинг ишқорий совунланиш реакциясида қуйидаги тажриба натижалари олинган:

Вақт, мин.	Эфир концентрацияси, моль/л
0	0,01 (C_0)
3	0,00740
7	0,00550
15	0,00363
25	0,00254

Бу реакциянинг тартиби (умумий тартиби) ўрнига қўйиш усули бўйича ҳисоблансин.

Ечиш: Ҳисоблаш кетма-кет (ташлаб кетиш ҳам мумкин) 0-, 1- ва 2-тартибли реакциялар тезлик доимийси тенгламаларини қўллаш орқали амалга оширилади.

а) тезлик доимийсини (k) ҳисоблашни 3 ва 25 минутдаги қийматларини (мос равишда k_3 ва k_{25} деб белгилаймиз) 0-тартибли реакция тенгласига қўйиб ҳисоблаймиз:

$$k_3 = \frac{1}{3}(0,01 - 0,00740) = 0,00087$$

$$k_{25} = \frac{1}{25}(0,01 - 0,00254) = 0,00030$$

Олинган тезлик доимийси ўзгармас қийматга эга эмас, (улар орасидаги фарқ жуда катта), демак ўрганилаётган реакция 0-тартибли эмас.

б) юқоридаги вақтлар учун k ни 1-тартибли реакция тенгласи орқали ҳисоблаймиз:

$$k_3 = \frac{1}{3} \ln \frac{0,01}{0,00740} = 0,043$$

$$k_{25} = \frac{1}{25} \ln \frac{0,01}{0,00254} = 0,024$$

Тезлик доимийсининг ҳисоблаб топилган қийматлари бир-биридан катта фарқ қилади (доимий қийматга эга эмас). Демак бу реакция биринчи тартибли ҳам эмас экан.

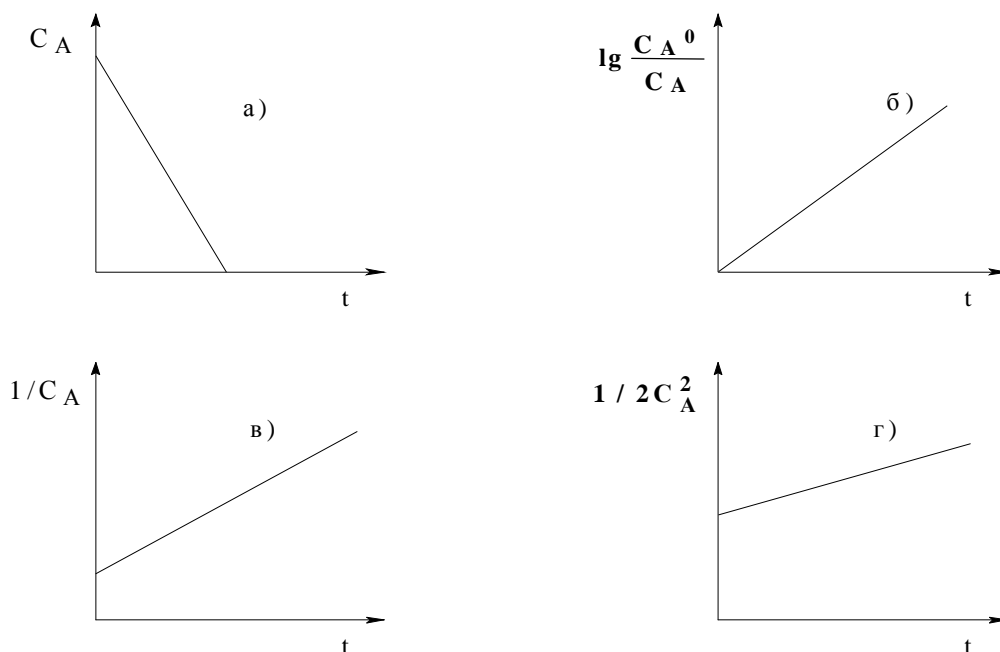
в) юқоридаги вақтлар учун k нинг қийматини иккинчи тартибли реакциялар тенгласига қўйиб ҳисоблаймиз:

$$k_3 = \frac{1}{3} \cdot \frac{(0,01 - 0,00740)}{(0,01 \cdot 0,00740)} = 11,71$$

$$k_{25} = \frac{1}{25} \cdot \frac{(0,01 - 0,00254)}{(0,01 \cdot 0,00254)} = 11,75$$

Тезлик доимийсининг ҳисоблаб топилган қийматлари хатолик даражасида доимий қийматга эга. Шунга асосланиб айтиш мумкинки, мураккаб эфирнинг гидролизланиш реакциясининг тартиби 2 га тенг.

График усул. Бу усул 0-, 1-, 2- ва 3-тартибли реакциялар кинетик тенгламасини график боғлиқлик ҳолатларига асосланган (1 – расм).



1 – расм а) C_A ; б) $\lg C_A^0 / C_A$; в) $1 / C_A$ ва г) $1 / 2C_A^2$ ларнинг вақтга боғлиқлик графиклари.

а) нолинчи тартибли реакция: бунинг учун нолинчи тартибли реакциянинг кинетик интеграл тенгламаси $C_A = C_A^0 - kt$ асос қилиб олинади ва унинг асосида $C_A - t$ боғлиқлик графиги чизилади. График а) расмдаги кўринишга эга бўлиши керак

б) биринчи тартибли реакция: биринчи тартибли реакциялар интеграл кинетик тенгламаси $\ln \frac{C_A^0}{C_A} = kt$

кўринишда олинади ва $\ln \frac{C_{A^0}}{C_A} - t$ боғлиқлик графиги чизилади. График б) расмдаги ҳолатга мос келиши керак.

в) иккинчи тартибли реакция: $\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A^0}} = kt$

кўринишдаги иккинчи тартибли реакция интеграл кинетик тенгламаси $\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A^0}} + kt$ ҳолатга ўтказилади ва $\frac{1}{C_A} - t$ боғлиқлик графиги чизилади. График в) расм кўринишдаги ҳолатда бўлиши керак.

г) учинчи тартибли реакция: бунда учинчи тартибли реакция интеграл кинетик тенгламаси асосида координаталарга $\frac{1}{2} C_A^2 - t$ қўйилиб график чизилади. График г) расмдаги кўринишда бўлиши керак.

Шундай қилиб турли тартибли реакциялар учун реагент (реагентлар) концентрациясининг турли хил функциялари, жумладан C_A (0-тартибли реакция); $\ln C_{A^0}/C_A$ (1-тартибли реакция); $1/C_A$ (2-тартибли реакция) ва $\frac{1}{2} C_A^2$ (3-тартибли реакция) билан вақтнинг тўғри чизиқли боғлиқлиги график ҳолатда берилган бўлиб, шу концентрация функциясининг тажрибада аниқланган қиймати графикда ётади ва ўрганилаётган реакциянинг умумий тартибини беради.

Оствальд-Нойес усули. Бу усул кимёвий реакциянинг ярим ўзгариш вақти ($t_{1/2}$) параметрини қўллашга асосланган. Ярим ўзгариш вақти — бу таъсирлашувчи моддалар концентрацияси 2 марта камайиши учун кетган вақт. Турли тартибли қайтмас реакциялар учун ярим ўзгариш вақти билан реагент бошланғич концентрацияси орасидаги боғлиқлик турли тенгламалар билан ифодаланади, яъни турлича ҳарактерга эга:

$$0 - \text{тартибли реакция} \quad t_{1/2} = \frac{C_{A^0}}{2k} \quad (1.10)$$

$$1 - \text{тартибли реакция} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (1.11)$$

$$2\text{ — тартибли реакция} \quad t_{1/2} = \frac{1}{kC_{A^{\circ}}} \quad (1.12)$$

$$3\text{ — тартибли реакция} \quad t_{1/2} = \frac{3}{2k(C_{A^{\circ}})^2} \quad (1.13)$$

Мос равишда юқоридаги ярим ўзгариш даври билан реагент бошланғич концентрацияси орасидаги боғлиқлик тенгламаларидан келтириб чиқарилган тезлик доимийси билан ярим ўзгариш даври ва реагент бошланғич концентрацияси орасидаги боғлиқликни ифодалайдиган кинетик дифференциал тенгламалар ҳам турличадир:

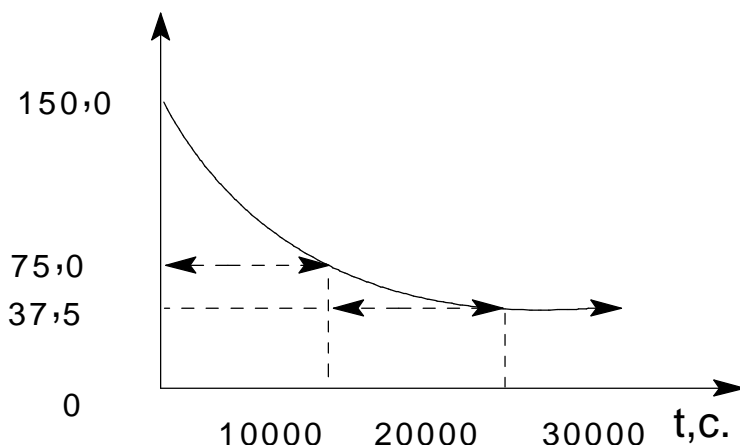
$$0\text{ — тартибли реакция} \quad k = \frac{1}{2} \cdot \frac{C_{A^{\circ}}}{t_{1/2}} \quad (1.14)$$

$$1\text{ — тартибли реакция} \quad k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \quad (1.15)$$

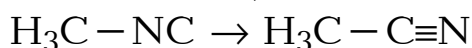
$$2\text{ — тартибли реакция} \quad k = \frac{1}{C_{A^{\circ}} \cdot t_{1/2}} \quad (1.16)$$

$$3\text{ — тартибли реакция} \quad k = \frac{3}{2(C_{A^{\circ}})^2 \cdot t_{1/2}} \quad (1.17)$$

Тезлик доимийсининг ярим ўзгариш вақти ва реагент бошланғич концентрациясига боғлиқлиги тенгламаларидан кўринадики, фақат биринчи тартибли реакцияларда ярим ўзгариш вақти реагент бошланғич концентрациясига ($C_{A^{\circ}}$) боғлиқ эмас ва доимий қийматга эга (2—расм). Бошқа тартибли реакцияларда эса $t_{1/2}$ қиймати реагент бошланғич концентрациясига боғлиқ ва мос равишда доимий катталик эмас.



2 – Расм. Метилизонитрил босимининг вақтга боғлиқлиги



Берилган реакция учун иккита ярим ўзгариш даври келтирилган.

Қайтмас кимёвий реакциялар тартибини Освальд – Нойес усули бўйича аниқлаш икки икки хил бўлади:

- а) ўрнига қўйиш;
- б) график

Ўрнига қўйиш: Реагент бошланғич концентрацияси (C_0) турлича бўлган туркум тажрибалар ўтказилади ва ҳар бир тажриба учун ярим ўзгариш вақти $\left(t \frac{1}{2}\right)$ аниқланади, кейин эса олинган кинетик натижалар кетма – кет (танлаб олиб) тенгламаларга қўйилиб тезлик доимийси қиймати ҳисобланади. Агар тезлик доимийсининг бир неча қиймати айти бир тенгламада ўзгармас бўлса реакция шу тартибга мос келади.

Мисол: $\text{NH}_4\text{CNO} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{CO}$ реакциянинг тартиби Освальд – Нойес усули билан қуйида берилган тажриба натижалари асосида ҳисоблансин.

№	Реагент C_0 , моль/л	$t \frac{1}{2}$, ч.	$T \frac{1}{2}$, с.
1	0,05	37,03	133308
2	0,10	19,15	68940
3	0,2	9,45	34030

Ечиш: Ҳар бир тажриба учун кетма–кет (танлаб олиб) 0–, 1–, 2– ва 3–тартибли реакциялар учун тезлик доимийси билан ярим ўзгариш даври боғлиқлиги тенгласидан тезлик доимийсини топамиз:

а) $k = \frac{\ln 2}{t^{1/2}}$ тенгламани қўллаб 1–тартибли реакция учун K_1 , K_2 ва K_3 ларни топамиз.

$$K_1 = \ln 2 / 133308$$

$$K_2 = \ln 2 / 68940$$

$$K_3 = \ln 2 / 34020$$

Тезлик доимийси қиймати турлича эканлиги кузатилди, демак ушбу реакция 1–тартибли эмас.

б) $k = \frac{1}{C_{A^0} \cdot t^{1/2}}$ (иккинчи тартибли учун) тенгламани қўллаб k_1 , k_2 ва k_3 ларни ҳисоблаймиз.

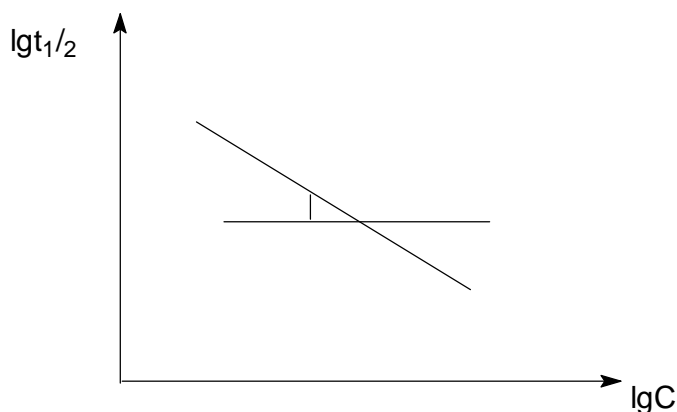
$$k_1 = 1 / 133308 \cdot 0,05 = 1,50 \cdot 10^{-4}$$

$$k_2 = 1 / 68940 \cdot 0,10 = 1,45 \cdot 10^{-4}$$

$$k_3 = 1 / 34020 \cdot 0,20 = 1,47 \cdot 10^{-4}$$

Бунда тезлик доимийси қиймати реагентнинг турли хил бошланғич концентрациялари учун ўзгармас эканлиги кузатилди. Демак, берилган реакциянинг тартиби 2 га тенг.

График усул. Ўрганилаётган реакциядан олинган натижалар асосида $\lg t^{1/2} - \lg C_{A^0}$ боғлиқлик графиги чизилади. Агар бунда тўғри пропорционал боғлиқлик бўлса (3–расм), графикдан бурчак тангенси топилади. Бунда $\operatorname{tg} \alpha = n - 1$; $n = 1 + \operatorname{tg} \alpha$ (n – реакция тартиби).



3- расм. Ярим реакция вақти логарифми қийматини реагент бошланғич концентрацияси логарифмасига боғлиқлик графиги

1.1.2.2. Дифференциал усуллар

Юқорида айтиб ўтилганидек бу усуллар кинетик дифференциал тенгламалардан фойдаланишга асосланган ва улар қуйидагиларга бўлинади:

бошланғич тезлик усули;

Вант – Гофф усули.

Бошланғич тезлик усули 1-вариант: реакция $A+B \rightarrow C$ кўринишда содир бўлсин ва қуйидаги кинетик дифференциал тенглама билан ифодалансин:

$$V_o = k(C_{A^o})^n (C_{B^o})^m \quad (a)$$

Бошланғич тезликнинг (V_o) реагентлардан бирортасини бошланғич концентрациясига боғлиқлик тажрибалари ўтказилади. Бунинг учун икки туркум тажрибалар амалга оширилади. Биринчи туркумда А реагент концентрацияси ўзгартирилади, қолган реагентлар концентрацияси эса ўзгартирилмайди. Агар В реагент бошланғич концентрацияси турли тажрибаларда доимий бўлса, (a) тенглама қуйидаги кўринишга эга бўлади:

$$V_o = k(C_{A^o})^n \quad (б)$$

Кейин эса А реагент концентрациясини ўзгартирмаган ҳолда В реагент бошланғич концентрациясини ўзгартириб (ўзгариш оралиғи биринчи туркумдагига мос бўлиш керак) иккинчи туркум тажрибалар ўтказилади.

Бу ҳолатда (a) тенглама қуйидагича бўлади:

$$V_o = k(C_{B^o})^m \quad (B)$$

(a) тенгламани логарифмласак:

$$\lg V_o = \lg k + n \lg C_{A^o} + m \lg C_{B^o} \quad (Г)$$

ҳосил бўлади. Бу тенглама орқали реакция тартибини (умумий ва хусусий) аниқлаш мумкин.

(б) ҳолат учун (г) тенглама қуйидаги кўринишга келади:

$$\lg V_o = n \lg C_{A^o} \quad (Д)$$

($\lg k$ ва $m \lg C_{B^o}$ доимий катталиқ бўлгани учун тенгламада қатнашмайди).

Биринчи туркумдан А реагент бошланғич концентрацияси турлича бўлган (C_{A^o1} ва C_{A^o2}) 2 та тажриба ўтказилади. Унда бошланғич тезликлар нисбати қуйидагича ифодаланади:

$$V_{o1}/V_{o2} = C_{A^o2}/C_{A^o1} \quad (Ж)$$

логарифмлагандан кейин эса қуйидаги кўринишга ўтади:

$$\lg(V_{o2}/V_{o1}) = n \lg(C_{A^o2}/C_{A^o1}) \quad (З)$$

Бу тенгламадан А реагент бўйича реакциянинг хусусий тартибини ҳисоблаш мумкин бўлган (е) тенглама келиб чиқади:

$$n = \frac{\lg V_{o2} - \lg V_{o1}}{\lg C_{A^o2} - \lg C_{A^o1}} \quad (е)$$

(ҳар доим $C_{A^o2} > C_{A^o1}$ бўлиши керак).

Худди шу тартибда, А реагент концентрациясини доимий сақлаган ҳолда В реагент бошланғич концентрациясини ўзгартириб 2 та тажриба ўтказилади ва В реагент бўйича реакциянинг хусусий тартиби қуйидаги тенглама ёрдамида топилади:

$$m = \frac{\lg V_{o4} - \lg V_{o3}}{\lg C_{B^o4} - \lg C_{B^o3}} \quad (к)$$

бунда 3 ва 4 индекслар тажриба тартиби.

Ҳисоблаш намунаси: $2\text{J}^- + \text{OCl}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{OJ}^-$ реакция учун қуйидаги жадвалда тажриба натижалари келтирилган. Бошланғич тезлик усули (1 вариант) билан реакциянинг ҳар бир реагент бўйича хусусий тартибларини ва умумий тартибини аниқланг.

№	Йодид ионининг бошланғич концентрацияси, моль/л	OCl^- ионининг бошланғич концентрация – си, моль/л	Бошланғич тезлик, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹
1	0,002	0,002	$17,5 \cdot 10^{-5}$
2	0,001	0,002	$8,75 \cdot 10^{-5}$
3	0,001	0,001	$4,37 \cdot 10^{-5}$

Ечиш: Реакциянинг йодид (J^-) иони бўйича хусусий тартибини аниқлаш учун J^- концентрацияси ўзгартирилган, OCl^- концентрацияси эса доимий бўлган 1 ва 2 – тажриба натижаларидан фойдаланамиз. Ҳисоблаш учун (1) формулани қўлаймиз:

$$n = \frac{\lg(17,5 \cdot 10^{-5}) - \lg(8,75 \cdot 10^{-5})}{\lg(0,002) - \lg(0,001)} = 1$$

Шунга ўхшаш 2 ва 3 – тажриба натижалари асосида (к) тенгламани қўллаб OCl^- иони бўйича хусусий тартибни топамиз:

$$m = \frac{\lg(8,75 \cdot 10^{-5}) - \lg(4,37 \cdot 10^{-5})}{\lg(0,002) - \lg(0,001)} = 1$$

Шундай қилиб, J^- бўйича хусусий тартиб – 1

OCl^- бўйича хусусий тартиб – 1

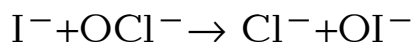
умумий тартиб – 2

Бошланғич тезлик усули 2-вариант: Бу усулда эса реакциянинг хусусий тартибини аниқлаш учун (ж) тенгламанинг логарифм кўриниши эмас, балки унинг ўзи қуйидаги ҳолатда ишлатилади:

$$\left(\frac{C_{\text{A}^{\circ 2}}}{C_{\text{A}^{\circ 1}}} \right)^n = \frac{V_{02}}{V_{01}}$$

бунда 1 ва 2 индекслар умумий тажрибалардан келиб чиқиб тажриба тартиби ва $C_{A2}^0 > C_{A1}^0$ бўлиши зарур, агар аксинча бўлса, тажриба тартиби алмаштирилади.

Мисол: Масала шарти 1 – вариантдаги, яъни:



реакциясини кўриб чиқамиз.

Ечиш: 1 – ва 2 – тажриба натижалари асосида

$\left(\frac{C_1^0(1)}{C_1^0(2)}\right)^n = -\frac{V_0(1)}{V_0(2)}$ тенглама ёрдамида J^- иони бўйича реакция

тартибини топамиз:

$$\left(\frac{0,02}{0,01}\right)^n = \frac{17,5 \cdot 10^{-5}}{8,75 \cdot 10^{-5}}$$

$(2)^n=2$ бундан «n»=1. Тажрибанинг 2 – ва 3 – тартиби натижалари асосида эса шу тенглама орқали OCl^- бўйича реакция тартиби топилади:

$$\left(\frac{C_{OCl^-}^0(2)}{C_{OCl^-}^0(3)}\right)^m = \frac{V_0(2)}{V_0(3)} \quad \left(\frac{0,02}{0,01}\right)^m = \frac{8,75 \cdot 10^{-5}}{4,37 \cdot 10^{-5}};$$

$(2)^m=2$, бундан «m»=1

2 – вариант кўриб ўтилган 1 – вариантга нисбатан анча соддалаштирилган, шунинг учун бу усул чекланган ҳолатлар учунгина қўлланилади.

Вант–Гофф усули. Битта реагент (масалан А) ёки эквивалент миқдордаги бошланғич концентрацияси C_A^0 бўлган иккита реагентли n – тартибли реакция тезлиги учун дифференциал тенглама қуйидагича бўлади:

$$V_0 = k(C_A^0)^n$$

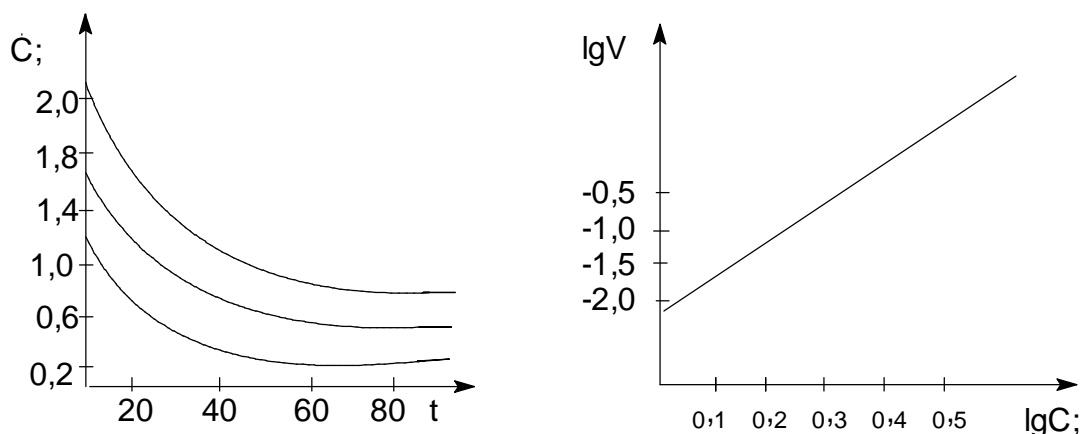
логарифмланса қуйидаги ҳолатга ўтади:

$$\lg V_0 = \lg k + n \lg C_A^0$$

Бу усул бўйича бошланғич концентрацияси турлича бўлиб, $C_A^0(1)$; $C_A^0(2)$; $C_A^0(3)$ ва $C_A^0(4)$ вақт бўйича унинг концентрацияси ўзгаришига асосланган серия тажрибалар ўтказилади. Тўртта тажрибадан олинган натижалар тўртта кинетик эгри чизиқ кўринишда ифодаланади Сўнгра ҳар бир

тажриба учун олинган кинетик эгри чизиқ асосида бошланғич тезлик қиймати: $V_{0(1)}$, $V_{0(2)}$, $V_{0(3)}$ ва $V_{0(4)}$ ҳисобланади. Кейин эса координаталарига бошланғич тезлик логарифми ва бошланғич концентрация логарифми қўйилиб иккинчи график чизилади. График тўғри чизиқдан иборат бўлиб, бурчак тангенци реакциянинг умумий тартибини беради.

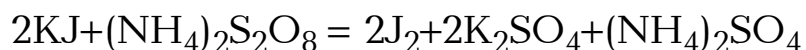
Вант–Гофф усулининг бошланғич тезлик усулидан фарқи шундаки, бунда реакциянинг умумий тартиби аниқланади. Таъсирлашувчи моддалар концентрацияси бўйича реакциянинг хусусий тартибини аниқлаш учун ҳар бир реагент концентрацияси N марта ўзгарганда реакция тезлиги ўзгаришига асосланган махсус усул қўлланилади (бу усул билан махсус адабиётларда танишиш мумкин).



4 – расм. Вант – Гофф усули билан реакциянинг умумий тартибини аниқлаш

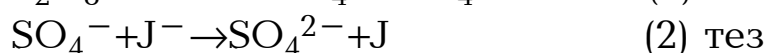
1.2. Амалий қисм

Бу иш қуйидаги тенглама бўйича содир бўладиган йодид иони билан персульфат иони таъсирлашувига асосланган:



ионли кўринишда: $2\text{J}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} = \text{J}_2 + 2\text{SO}_4^{2-}$

Реакция 3 босқичдан иборат:



Схемадан кўринадикки реакциянинг лимитловчи (тезликни белгиловчи) босқичи биринчи босқич ҳисобланади.

Ўрганилаётган реакция тартиби бошланғич тезлик усули (1 – вариант) ёрдамида аниқланади.

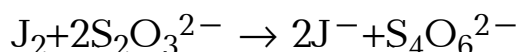
Ишнинг мақсади:

$$W_o = k[I^-]_o^\alpha \cdot [S_2O_8^{2-}]_o^\beta \quad (1)$$

кинетик тенгламанинг параметрларини – I^- ва $S_2O_8^{2-}$ реагентлар бўйича реакциянинг хусусий тартибларини ва тезлик доимийсини топиш.

Реакция кинетикаси ички титрлаш усули билан ҳосил бўлган йодни кимёвий анализ қилиш орқали ўрганилади.

Титрант – натрий тиосульфат эритмаси ҳосил бўлган йод билан таъсирлашувга сарфланади:



Эквивалент нуқтага етганда ҳосил бўлган йод иони крахмал билан таъсирлашиб ҳаво ранг беради. **Диққат қилинг!** Ҳаво ранг қатъий маълум вақтдан кейин тўсатдан ҳосил бўлади.

Амалда ҳосил бўлган йод концентрацияси жуда кам бўлсада, натрий тиосульфат билан тезда реакцияга киришади. Шунинг учун реакция бошланган пайтдан тугагунча (ҳаво ранг ҳосил бўлгунча) кетган вақт персульфат ионининг йодид иони билан реакциясига эквивалент миқдорда сарфланиш вақтига тенгдир. Йодид иони ички титрлашда (яъни, йоднинг натрий тиосульфат билан таъсирлашувида) регенерацияланади, реакция давомида унинг концентрацияси эритмада ўзгармайди.

Реакция бошланғич тезлиги (2) тенглама ёрдамида топилади:

$$W_o = [Na_2S_2O_3]/\Delta t \quad (2)$$

бунда: $[Na_2S_2O_3]$ – натрий тиосульфатнинг реакцион аралашмадаги бошланғич концентрацияси; Δt – реакция бошланишидан тугагунча (ҳаво ранг ҳосил бўлгунча) кетган вақт.

(2) тенглама логарифмланса J^- ва $S_2O_8^{2-}$ реагентлари бўйича реакциянинг хусусий тартибларини ҳисоблаш мумкин бўлган тенглама ҳосил бўлади:

$$\lg W_o = \lg K + \alpha \lg [J^-]_o + \beta \lg [S_2O_8^{2-}] \quad (3)$$

Тажрибани бажариш тартиби: Йодид иони концентрацияси бўйича реакция тартибини аниқлаш учун 1–жадвалдаги 1–4 тажрибалардан ўқитувчи кўрсатмаси билан иккита тажриба бажарилади.

1 – жадвал

Та ж. №	1 – Эритма, мл						2 – Эритма, мл	
	KI 0,1M	Na ₂ S ₂ O ₃ 0,001M	крах мал	сув	NaCl 0,1M	H ₂ SO ₄ 0,4 н	Na ₂ SO ₄ 0,01 М	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 0,01 М
1	5	10	1	18	15	1	0	50
2	10	10	1	18	10	1	0	50
3	15	10	1	18	5	1	0	50
4	20	10	1	18	0	1	0	50
5	20	10	1	18	0	1	10	40
6	20	10	1	18	0	1	20	30
7	20	10	1	18	0	1	30	20
8	20	10	1	18	0	1	40	10

Ҳажми 150–200 мл (см³) бўлган колбага кўрсатилган тартибли тажрибанинг 1–эритма компонентлари (1–жадвал), иккинчи колбага эса шу тажрибанинг 2–эритмаси солинади. 2–эритма 1–эритмага қуйилади ва қуйилган вақт реакция бошланғич вақти сифатида белгилаб қўйилади. Тажриба якунланган вақтда, яъни ҳаво ранг ҳосил бўлган пайтда вақт яна белгиланади. Шундай қилиб реакция тугаши учун кетган вақт аниқланади. Тажрибалар хона ҳароратида олиб борилади. Ўтказилган иккита тажриба натижалари 2–жадвалга ёзилади.

Персульфат иони бўйича реакция тартибини аниқлаш учун 5–8 тажрибалардан (1–жадвал) ўқитувчи кўрсатмаси билан иккитаси бажарилади ва тажриба натижалари 2–жадвалга киритилади. 1–4 тажриба натижа бўйича (3) тенгламадан келиб чиқадиган (4) тенглама ёрдамида йодид иони концентрацияси бўйича реакция тартиби ҳисобланади:

$$\alpha = \frac{\lg W_{o(2)} - \lg W_{o(1)}}{\lg [I^-]_{o(2)} - \lg [I^-]_{o(1)}} \quad (4)$$

5–8 тажриба натижалари ёрдамида эса (3) тенгламадан келиб чиқадиган (5) тенглама асосида персульфат иони концентрацияси бўйича реакция тартиби ҳисобланади:

$$\beta = \frac{\lg W_{o(6)} - \lg W_{o(5)}}{\lg [S_2O_8^{2-}]_{o(6)} - \lg [S_2O_8^{2-}]_{o(5)}} \quad (5)$$

Реакция тартибининг олинган қийматлари яқин мусбат бутун сон қийматгача яхлитланади. Талаба ўтказилган тажрибалар асосида ўрганилаётган реакция учун дифференциал кинетик тенглама келтириб чиқариши лозим.

Ўқитувчи кўрсатмаси билан талаба ўрганилаётган реакция учун тезлик доимийси (ўртача) қийматини ҳам ҳисоблаши мумкин.

2 – жадвал

Ўтказилган тажрибалар натижаси

Та ж №	Бошланғич концентрация			$\Delta t,$ $^{\circ}C$	$W_o,$ м/с	$\lg W_o$	$\lg [I^-]_o$	$\lg [S_2O_3^{2-}]$
	$[S_2O_3^{2-}]_o$	$[J^-]_o$	$[S_2O_8^{2-}]_o$					

Тажрибада қўлланиладиган барча реагентлар: КJ, $Na_2S_2O_3$, NaCl, $Na_2S_2O_8$ ва мос равишда ионларнинг: J^- , $S_2O_3^{2-}$ ва $S_2O_8^{2-}$ бошланғич концентрациялари 1 – эритма компонентларини 2 – эритмага қуйилган пайтда ўзгаради (барча тажрибалар учун реакция аралашманинг умумий ҳажми 100 мл) ва 1 – жадвалда кўрсатилган концентрацияларга мос келмайди. Шунинг учун реакцияда қатнашадиган ионларнинг бошланғич концентрациялари (6) ва ундан келиб чиқадиган (7) ва (8) тенгламалар ёрдамида ҳисобланади:

$$M_1 V_1 = M_2 V_2 \quad (6)$$

$$M_2 = M_1 V_1 / V_2 \quad (7) \quad V_2 = 100 \text{ мл (см}^3\text{)}$$

$$\text{Демак } M_2 = M_1 V_1 / 100 \quad (8)$$

Масалан, 1 – тажриба (1 – жадвал) учун КJ (мос равишда J^-_0) бошланғич концентрацияси (8) тенглама ёрдамида қуйидагича ҳисобланади:

$$M_{2(KI)} = 0,1 \times 5 / 100 = 0,005 \text{ M}$$

1.3. Ўз–ўзини текшириш учун мисол, масала ва саволлар

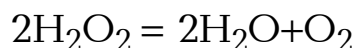
1. Реакциянинг хусусий тартиби нима?
2. Реакция молекулярлиги нима ва у қандай типдаги реакциялар учун қўлланилади?
3. Реакция тартиби қандай қийматларни қабул қилади?
4. Реакция молекулярлиги қандай қийматларни қабул қилади? Нима учун?
5. Реакция тартибини аниқлашнинг дифференциал усуллари. Вант – Гофф усули билан: а) реагентлар бўйича хусусий тартибини; б) реакция умумий тартибини; в) ҳам хусусий, ҳам умумий тартибини аниқлаш мумкинми? Фикрингизни изоҳланг.

Реакция тартибини аниқлашнинг қандай интеграл усуллари бор?

Қуйида берилган жадвал натижалари асосида $\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow$ реакция учун ҳар қайси реагент бўйича хусусий тартибни ва реакция умумий тартибини ҳисобланг:

Таж. №	Бошланғич концентрация		Реакциянинг бошланғич тезлиги
	Fe^{3+} , M	Sn^{2+} , M	
1	1	1	1
2	2	2	8
3	2	1	4

9. Водород пероксиднинг (H_2O_2) каталитик парчаланиш реакциясида унинг концентрацияси қуйидагича ўзгаради (жадвал): водород пероксиднинг парчаланиш реакцияси тартибини аниқланг:



Вақт, мин.	H ₂ O ₂ концентрацияси, моль/л
0	2,00
5	1,46
10	1,06
20	0,57
25	0,42

10. Реакция ярим ўзгариш даври нима ва у қандай тартибли реакциялар учун ўзгармас қийматли?

11. $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{CO}$ реакцияси учун қуйида берилган тажриба натижалари асосида график чизинг:

Вақт, мин.	CH ₃ CHO мм с.у.
0	363
42	330
105	289
242	229
480	169

$\ln C_A^0/C$ ——— вақт

$1/C_A$ ————— вақт

C_A ————— вақт

(A=CH₃CHO).

12. Реакция умумий тартибини топишнинг график усули нимага асосланган?

13. Биринчи тажрибада бошланғич модданинг босими $0,252 \cdot 10^{-5}$ дан $0,205 \cdot 10^{-5}$ Па гача 31 соатда камайган бўлса, бу тажриба ўтказилган идишда бошқа тажриба худди шундай ҳароратда ўтказилганда босим 20 соат давомида $0,105 \cdot 10^5$ Па дан $0,102 \cdot 10^5$ Па гача камайган.

$3\text{A}(\text{г}) \rightarrow \text{A}_3(\text{қ})$ реакциянинг тартибини аниқланг.

14. 583 К да $\text{AsH}_3(\text{г})$ бирикмаси $\text{As}(\text{г})$ ва $\text{H}_2(\text{г})$ ҳосил қилиб парчаланadi. Бир хил ҳарорат ва ҳажмда системанинг умумий босими қуйидагича ўзгаради:

Вақт, соат	0,0	5,6	6,5	8,0
P, Па 10^{-3}	97,75	107,47	109,05	11,35

Реакция тартибини топинг.

15. Айти реагентга нисбатан реакциянинг тартибини тадқиқот усули билан қандай аниқлаш мумкин?
16. Айрим реакцияларнинг бошланғич концентрацияларини 1 дан 3 мол/л гача ўзгартирсак ярим ўзгариш даври 3 соатдан 20 минутгача камаяди. Реакция тартибини топинг.
17. Реакция тартибини аниқлаш учун қандай амалий қийматлар керак?
18. Аммиакнинг парчаланиш реакцияси қуйидаги тенглама асосида ифодаланади: $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$. Умумий босим $\Delta P = P_t - P_0$ ортишига қараб реакция тезлиги кузатилади. Вақт ўтиши билан система босими ўзгармас ҳажм ва ҳароратда қуйидагича ортиб боради:

Вақт, соат	100	200	400	600	800
$P, \text{Па} \cdot 10^{-2}$	14,66	29,33	59,70	89,69	117,21

Системанинг бошланғич босими $266,6 \cdot 10^2$ Па. Реакция тартибини аниқланг.

19. $A + B \rightarrow \text{Маҳсулот}$ гипотетик реакцияда қуйида келтирилган ҳар бир реакция тезлиги тенгламалари учун реакциянинг хусусий тартибларини ва умумий тартибини кўрсатинг.
- а) $V = kC_A C_B$; б) $V = kC_A^2$; в) $V = kC_A C_B^2$;
20. $A + 2B = C$ гипотетик реакция учун қуйидаги кинетик қийматлар олинган:

Тажриба №	$C_A, \text{мол/л}$	$C_B, \text{мол/л}$	Реакция тезлиги, $\text{мол/л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
1	0,20	0,10	$7,0 \cdot 10^{-5}$
2	0,40	0,10	$7,0 \cdot 10^{-5}$
3	0,20	0,20	$2,8 \cdot 10^{-4}$

Реакциянинг А ва В реагентлар бўйича тартибини ва умумий тартибини аниқланг.

21. Оксалат кислотани ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) сульфат кислотада 50°C да парчаланишини ўрганиш учун унинг 99,5 % – ли H_2SO_4 даги 1/40 М эритмаси тайёрланди. Маълум (t) вақтлардан кейин аралашмадан 10 мл намуналар олинди ва эритмани титрлаш учун сарфланган калий перманганат

эритмасининг ҳажми аниқланди ва қуйидаги натижалар олинди:

Вақт, мин.	0	120	240	420	600
Ҳажм, мл	11,45	9,63	8,11	6,22	4,79

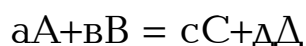
Оксалат кислотага нисбатан реакция тартибини аниқланг.

2–боб. КИМЁВИЙ РЕАКЦИЯНИНГ ТЕЗЛИК ДОИМИЙСИ ВА УНИ ҲИСОБЛАШ УСУЛЛАРИ

2.1. Назарий қисм

Тезлик доимийси ҳақида тушунча

Тезлик доимийси реакциянинг кинетик тенгламасидаги пропорционаллик коэффициенти бўлиб, реакция тезлигининг реагентлар концентрациясига боғлиқлигини ифодалайди. Масалан,



кўринишидаги бимолекуляр гомоген реакциялар учун тезлик тенгламаси

$$V = k[A]^a[B]^b$$

кўринишида ифодаланади.

Агар иккала реагентлар концентрацияси 1 моль/л ни ташкил қилса $V = k$, яъни «тезлик доимийси» – реагентларнинг бошланғич концентрацияси 1 моль/л бўлгандаги реакция тезлигидир ва у таъсирлашувчи моддалар кимёвий табиатининг реакция тезлигига таъсирини ифодалайди.

Тезлик доимийси реагентлар концентрациясига боғлиқ эмас, лекин реакция ўтказиладиган ҳароратга, эритма ион кучига, органик эритувчи табиатига ва катализатор ёки ингибитор иштирокига боғлиқ. У берилган шароитда (фаза, муҳим, ҳарорат, эритма ион кучи ва бошқ.) реакцияни кинетик жиҳатдан тавсифлайди.

Тезлик доимийсини ўлчам бирлиги кимёвий реакциянинг тартибига боғлиқ: 1 – тартибли учун вақт^{-1} (с^{-1} , соат^{-1}); 2 – тартибли учун $(\text{мол/л})^{-1}$; 3 – тартибли учун $\text{эса} (\text{мол/л})^{-2}/\text{с}$.

2.1.2. Тезлик доимийсини ҳисоблаш усуллари

Анъанавий усуллар оддий реакциялар учун тезлик доимийсини содда кўринишдаги n – тартибли тенгламалар:

$$V=kC_A^n \quad \text{ёки} \quad V=kC_A^\alpha C_B^\beta$$

ёрдамида топишга имкон беради. Бу усуллар реагентларнинг (C_A ёки C_B) маълум концентрациясида реакциянинг тезлигини аниқлашга асосланган. Реагентлар (А ва В) бўйича аниқ тартибли реакция учун тезлик доимийси

$$k=V/C_A^n \quad \text{ёки} \quad k=V/C_A^\alpha C_B^\beta$$

кўринишда аниқланади.

Масалан: $A + B \rightarrow C$ кўринишдаги реакция учун (бунда А ва В – реагентлар, С – реакция маҳсулоти) қуйидаги кинетик натижалар олинган:

№	C_A^0 , мол/л	C_B^0 , мол/л	Бошланғич тезлик, мол/л ⁻¹ ·с ⁻¹
1	0,20	0,10	0,20
2	0,40	0,10	0,80
3	0,40	0,20	0,80

Дастлабки А ва В реагентлар бўйича хусусий тартиблар бошланғич тезлик усули билан қуйидаги тенглама ёрдамида аниқланади.

$$\left(\frac{C_{A_2}^0}{C_{A_1}^0}\right)^\alpha = \left(\frac{V_2^0}{V_1^0}\right)$$

Бундан А реагент бўйича реакция тартиби 2 : $\left(\frac{0,40}{0,20}\right)^\alpha = \frac{0,80}{0,20}$

В реагент бўйича реакция таритби эса 0: $\left(\frac{0,20}{0,10}\right)^\beta = \frac{0,80}{0,80}$

$V=kC_A^2 C_B^0$ ёки $V=kC_A^2$ тенгламадан тезлик доимийси топилади: $k=V/C_A^2$

Масалан 1 – тажриба учун $k=0,20/0,20^2=5,0$ моль·л⁻¹ с⁻¹

Мос равишда 2 – тажриба учун $k=0,80/0,40^2=5,0$ моль·л⁻¹ с⁻¹

Вақт бўйича реагент концентрациясининг ўзгариши, яъни интеграл кинетик тенгламадан олинган кинетик эгри чизиқ координаталари бир чизиқда ётади. Кинетик тенгламанинг интеграл кўринишидан ва тажриба натижаларидан тезлик доимийси қиймати ҳисобланади.

Мисол сифатида «тезлик доимийси – реакция вақти» боғлиқлигидан келтириб чиқарилган интеграл кинетик тенгламани қўллаш орқали ўрнига қўйиш усули билан тезлик доимийсини ҳисоблашни келтириш мумкин.

Реагентлар концентрациясининг вақт бўйича ўзгариши натижаларидан реакциянинг топилган дифференциал кинетик тенгламаси орқали турли хил вақт оралиқлари учун тезлик доимийси ҳисобланади ва унинг ўртача қиймати олинади, дифференциал тенглама интеграл кинетик тенгламага ўтказилади.

Мисол: Мураккаб эфирнинг ишқорий совунланиш реакцияси иккинчи тартибли бўлиб, дифференциал тенглама орқали қуйидаги кўринишда ифодаланади:

$$V = -\frac{dC_{\text{эф.}}}{dt} = kC_{\text{эф.}}^2,$$

Бунда $C_{\text{эф.}}^0$ ва $C_{\text{эф.}}$ – эфирнинг мос равишдаги бошланғич ва вақт бўйича концентрациялари.

Вақт, мин	Эфир концентрацияси, моль/л
0	0,01000
3	0,00740
15	0,00363
25	0,00254

Берилган дифференциал кинетик тенгламанинг интеграл ҳолати қуйидагича бўлади:

$$1/C_{\text{эф.}} - 1/C_{\text{эф.}}^0 = kt$$

бундан тезлик доимийсини ҳисоблаш тенгламасига эга бўламиз:

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C_{\text{эф.}}} - \frac{1}{C_{\text{эф.}}^0} \right) \text{ ёки } k = \frac{1}{t} \left(\frac{C_{\text{эф.}}^0 - C_{\text{эф.}}}{C_{\text{эф.}}^0 \cdot C_{\text{эф.}}} \right)$$

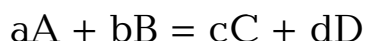
Ушбу тенглама бўйича тезлик доимийсини, масалан, реакция давомийлиги 3 ва 25 минут бўлган ҳолат учун ҳисоблаймиз:

$$k_3 = \frac{1}{3} \cdot \frac{0,01 - 0,00740}{0,01 \cdot 0,00740} = 11,71$$

$$k_{25} = \frac{1}{25} \cdot \frac{0,01 - 0,00254}{0,01 \cdot 0,00254} = 11,75$$

$$k_{\text{ўр.}} = (k_3 + k_{25})/2 = (11,71 + 11,75) = 11,73$$

График усул. Бошқа усулда эса реагентлар бошланғич концентрациялари уларнинг стехиометрик коэффициентларига пропорционал ҳолда олинади.



реакция учун кинетик тенглама

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^a \cdot C_B^b$$

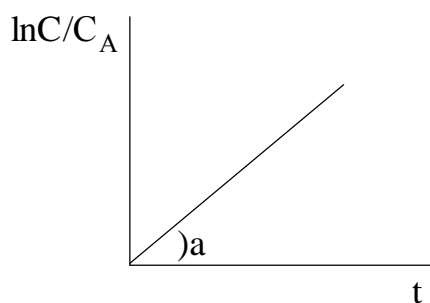
кўринишида бўлса, реагентлар концентрацияси қуйидаги формула орқали аниқланади

$$C_A = \alpha a - \alpha x \quad C_B = b a - b x$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k(\alpha a - \alpha x)^a (b a - b x)^b = k\alpha^a b^b (\alpha - x)^{\alpha+b}$$

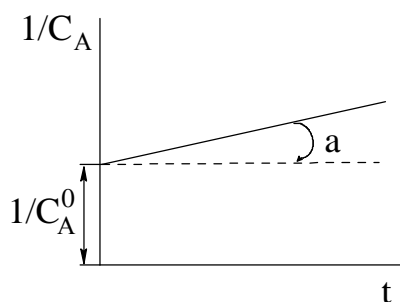
ёки $\frac{dx}{dt} = k^1 (a - x)^n$ бу ерда: $k^1 = k\alpha^a b^b$ ва $n = \alpha + b$

Шундай қилиб, охириги ҳолатда яна n – тартибли дифференциал тенгламага эга бўламиз. Тартибга мос келувчи интеграл тенглама орқали тажриба натижаларининг биринчи, иккинчи ёки учинчи тартибга тўғри келишини координаталарига мос равишдаги катталиклар қўйилган график чизиқни қўллаш орқали аниқлаш мумкин; $n=1$ учун интеграл тенглама $\ln C_A = \ln C_A^0 - kt$ кўринишга эга. Агар тажриба натижалари $\ln C - t$ боғлиқлиги тўғри чизиқда ётса, реакция биринчи тартиблидир. $k = -\text{tg}\alpha$ бўлиб, унинг қиймати графикдан олинади (расм).



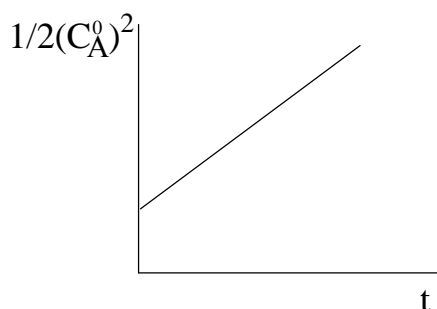
Биринчи тартибли реакцияда
 $\ln C$ нинг вақтга боғлиқлиги

Иккинчи тартибли реакция учун ($n=2$) интеграл тенглама $1/C_A = 1/C_A^0 + kt$ ҳолатда бўлади (реагентлар эквивалент миқдорда олинган). Агар координаталарда $1/C - t$ чизиқли боғлиқлик бажарилса реакция 2-тартибга эга бўлади, $k = \text{tg} \alpha$ графикдан олинади (расм).



Иккинчи тартибли реакцияда
 $1/C$ нинг вақтга боғлиқлиги

$n=3$ ҳолат учун интеграл тенглама $1/2C_A^2 = 1/2(C_A^0)^2 + kt$ ва натижалар $1/2(C_A^0)^2 - t$ координаталарда тўғри чизиқ ҳосил қилади, $2k = \text{tg} \alpha$ графикдан олинади (расм).



Учинчи тартибли реакцияда
 $1/2(C_A^0)^2$ нинг вақтга боғлиқлиги

Шундай қилиб, учала ҳолда ҳам тезлик доимийсини интеграл тенгламага мос келувчи координаталар системасидаги тўғри чизиқнинг кесишиш бурчаги орқали аниқлаш мумкин. Аррениус тенгламасига кўра тезлик доимийси қуйидагича ифодаланади: $\lg k = \lg A - \frac{E_a}{2,3RT}$ бу ерда k – предэкспоненциал кўпайтма, E_a – реакциянинг фаолланиш энергияси, R – моляр газ доимийси (8,314 ж/К.мол), T – Кельвин бўйича ҳарорат. Юқорида келтирилган тенгламани икки хил ҳарорат (T_1 ва T_2) учун ифода этамиз.

$$T_1 \text{ учун } \lg k_1 = \lg A - \frac{E_a}{RT_1} \quad T_2 \text{ учун } \lg k_2 = \lg A - \frac{E_a}{RT_2}$$

Иккинчи ифодани биринчидан айириб қуйидагиларни ҳосил қиламиз

$$\lg k_1 - \lg k_2 = \left(\lg A - \frac{E_a}{RT_1} \right) - \left(\lg A - \frac{E_a}{RT_2} \right)$$

$$\lg k_1/k_2 = \frac{E_a}{2,3R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Агар T_2 ҳароратда фаолланиш энергияси ва тезлик доимийси k_2 аниқ бўлса, юқоридаги тенглама T_1 ҳароратда тезлик доимийсини ҳисоблашни қулай усулини беради.

Мисол: Қуйида келтирилган жадвалда ҳар хил ҳароратда метилизонитрилни қайта гуруҳланиш реакциясининг тезлик доимийси қийматлари келтирилган, бунда реакциянинг фаолланиш энергияси 159 кж/молга тенг. 430,0 К учун тезлик доимийсининг қийматини ҳисобланг.

Ҳарорат, °С	k , с ⁻¹
189,7	$2,52 \cdot 10^{-5}$
198,9	$5,25 \cdot 10^{-5}$
230,3	$6,30 \cdot 10^{-4}$
251,2	$3,16 \cdot 10^{-3}$

Ечиш: Юқорида келтирилган охириги тенгламадан фойдаланилади:

$$\frac{k_1}{2,52 \cdot 10^{-5}} = \frac{159}{2,3 \cdot 8,31} \cdot \frac{1}{462,7} - \frac{1}{430,0} + \frac{10^3 \text{ ж}}{1 \text{ кж}} = -1,366$$

$$\frac{k_1}{2,52} = 10^{-1,366} = 4,31 \cdot 10^{-2}$$

$$k_1 = (2,52 \cdot 10^{-5}) (4,31 \cdot 10^{-2}) = 1,09 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}.$$

2.1.3. Ҳисоблаш бўйича масалалар

Интеграл кинетик тенгламалар моддаларнинг бошланғич концентрацияси, реакциянинг тезлик доимийси ва вақти орасидаги боғлиқликни кўрсатади. Бундан фойдаланган ҳолда бир неча кинетик катталикларни, масалан а) маълум вақт оралиғида реагентни неча фоизи реакцияга киришганини; б) агар модданинг бошланғич концентрацияси маълум бўлса унинг қийматини маълум даражага камайтириш вақтини; в) маълум вақт ўтгандан кейин модданинг концентрациясини ҳисоблаш мумкин. Қуйида шунга ўхшаш ҳисоблашлар келтирилган.

Масала: Инсектициднинг $12 \text{ }^0\text{C}$ да сувдаги гидролиз реакцияси биринчи тартибли бўлиб, тезлик доимийси $1,45 \text{ йил}^{-1}$. Жала пайтида унинг маълум қисми даладан ювилиб кўлга тушди ва унинг концентрацияси $5,0 \cdot 10^{-7} \text{ г/см}^3$ га тенг бўлди.

а) бир йил ўтгандан кейин инсектициднинг кўлдаги миқдорини;

б) инсектицид концентрацияси кўлда $3,0 \cdot 10^{-7} \text{ г/см}^3$ гача камайиши учун керак бўладиган вақтни ҳисобланг.

Ечиш: а) биринчи тартибли реакциялар учун интеграл тенглама қўлланилади:

$$\lg C_A = \lg C_A^0 - \frac{k}{2,30} t$$

масала шартига кўра

$$\lg C_{\text{инс.}} = \lg(5,0 \cdot 10^{-7}) - \frac{1,45}{2,30} \cdot 1 = -6,30 - 0,630 = -6,93$$

бундан $C_{\text{инс.}}$ бир йилдан кейин $= 10^{-6,93} = 1,2 \cdot 10^{-7}$ г/см³.

б) бунда ҳам масала шартини ҳисобга олган ҳолда биринчи тартибли реакция учун интеграл кинетик тенгламани қўлаймиз:

$$\lg C_{\text{инс.}} = \lg C_{\text{инс.}}^0 - \frac{k}{2,30} t$$

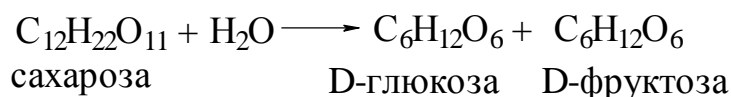
$$\lg(3,0 \cdot 10^{-7}) = \lg(5,0 \cdot 10^{-7}) - \frac{1,45}{2,30} \cdot t$$

Бундан вақт учун қуйидаги ифодани топамиз:

$$t = -\frac{2,30}{1,45} \left[\lg(3,0 \cdot 10^{-7}) - \lg(5,0 \cdot 10^{-7}) \right] = -\frac{2,30}{1,45} \cdot (-6,52 + 6,30) = 0,35 \text{ йил}$$

2.2. Амалий қисм. Сахарозанинг гидролизланиш реакцияси кинетикасини ўрганиш ва тезлик доимийсини аниқлаш

Сахароза қуйидаги тенглама бўйича глюкоза ва фруктозага гидролизланади



катализаторсиз реакция деярли кетмайди, кислоталар иштирокида эса тезлашади (махсус кислотали катализ).

Жараённинг механизми қуйидагича: Биринчи босқичда мувозанатга тез эришилади. Комплексинг H_2 ва маҳсулотларга айланиш стадияси тезликни лимитловчи

босқичи ҳисобланади. Реакциянинг боришида сувнинг концентрацияси деярли ўзгармайди ва уни ҳисобга олмаса ҳам бўлади. Сахароза ва гидроксоний иони (H_3O^+) бўйича реакция биринчи тартибли ҳисобланади. Катализатор концентрацияси реакциянинг бориш жараёнида ўзгармас. Бунда псевдобиринчи тартибли реакциянинг тезлик доимийси қуйидаги кўринишга эга бўлади:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$$

C_0 ва C — сахарозанинг бошланғич ва охириги концентрациялари.

Сахароза ва унинг гидролизи маҳсулотлари асимметрик углерод атомига эга бўлиб, оптик фаоллик номоён қилади, яъни бу моддаларнинг эритмаларидан чизиқли қутбланган ёруқлик ўтказилганда қутбланиш текислигининг бурилиши кузатилади: сахароза нурни чапга бурса, маҳсулотлар эритмаси эса ўнгга буради.

Эритмалар учун қонунга биноан қутбланиш текислигининг бурилиш бурчаги (α) эритма қатламининг қалинлиги (d) ва фаол модданинг концентрациясига (C) тўғри пропорционал.

$$\alpha = [\alpha] \cdot d \cdot C$$

Пропорционалик коэффициентини ($[\alpha]$) градусларда, d — дм, C эса — г/мл (г/см^3)ларда ифодаланса, у ҳолда пропорционалик коэффициенти солиштирма бурилиш дейилади ва модданинг буриш хусусиятини тавсифлайди, ҳамда ҳарорат, тўлқин узунлиги ва эритманинг табиатига боғлиқ бўлади. 20°C да натрийли спектрнинг Δ сариқ чизиғи $\lambda = 589,3$ нм, сахарозанинг сувли эритмаси учун $[\alpha] = +66,5^\circ\text{C}$, глюкоза учун $[\alpha] = +52,7^\circ\text{C}$, фруктоза учун эса $[\alpha] = -92^\circ\text{C}$. Фруктоза чапга кучли бурганлиги учун гидролиз жараёнида бурилиш бурчаги манфий қийматгача камаяди. Шу сабабли бу реакцияни инверсия — қайта бурилиш дейилади. Оптик фаол моддалар аралашмаси учун бурчак бурилиш аралашма

таркибидаги ҳар бир компонент бурчак бурилишларининг алгебраик йиғиндисига тенг.

Юқорида келтирилган қонуниятларни сахарозанинг гидролизланиш жараёнига қўллаш унинг концентрацияси билан бурчак бурилиши нисбатларини олишга имкон беради. Бурчак бурилишини реакция бошланишида α_0 , тугашида эса α_∞ билан белгиласак, интеграл кинетик тенлама қуйидагича бўлади.

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln\left(\frac{C_0}{C}\right),$$

Ундан келиб чиқадиган кинетик тенглама сахарозанинг гидролизланиш реакцияси тезлик доимийсини ҳисоблашда қўлланилади.

$$k = 1/t \cdot \ln[(\alpha_0 - \alpha_\infty) \cdot (\alpha - \alpha_\infty)]$$

Бу иш поляриметрда физик – кимёвий усулни қўллашга мисол бўлади. Бурчак бурилиши поляриметр ёрдамида аниқланади.

Ишни бажарилиши ва ҳисоблашлар: Реакция тугагандан кейин бурчак бурилишини аниқлаш учун қуйидагилар бажарилади: 250 мл ҳажмга эга бўлган колбада 20%ли сахароза эритмаси тайёрланади, 250 мл 2 н хлорид кислота эритмаси билан аралаштирилади ва бир сутка давомида сақланади. Бунда сахарозани гидролизи охиригача борди деб ҳисобланади.

Поляриметрик трубка 2–3 марта чайилади. Сўнгра трубка (найга) вертикал ҳолда ушлаб турилиб қабарик ҳосил бўлгунча эритма билан тўлдирилади. Ёнидан қуруқ шишани суриш орқали трубка бекитилади ва унинг устидан қопқоқ бураб қотирилади. Бунда трубкада ҳаво пуфаги қолмаслиги керак. Бурчак бурилиши α_∞ аниқланади, у манфий қийматга эга бўлади. Чунки реакция тугагандан кейин эритмада фақат глюкоза ва фруктоза бўлади ва улар нурни чапга буради. Сахарозанинг 25 мл 20% ли янги эритмаси тайёрланади. Бошқа ҳажми 25 мл колбада 2 н ли хлорид кислота эритмаси

бўлади. Иккала эритма аралаштирилади (бу вақт реакциянинг бошланғич вақти сифатида белгилаб қўйилади), турубкани тез 2–3 марта чайқаб уни юқорида келтирилган усул билан тўлдирилади ва тезда бурчак бурилиши ўлчанади, сўнгра дастлаб 40–50 секунддан кейин ва 5–10 минутдан кейин, реакция тугашидан олдинроқ эса ҳар 20–30 минутлардан кейин бурчак бурилиши 2–3 мартадан ўлчанади. Вақт оралиқларини ҳар доим сақламаса ҳам бўлади, чунки иккита бурчак бурилиши орасидаги фарқ маълум даражада бўлиши керак. Бурчак бурилишлари эритмада ҳар учала модда, яъни сахароза–глюкоза–фруктозалар бўлганда аниқланади. Айтайлик t_1 вақт ичида сахарозанинг V_1 қисми тасирлашмай қолди. Бурчак бурилиши ўша қолган қисми бўйича ўлчанади ва у $\alpha_0 V_1$ га тенг (бу ерда: α_0 бошланғич бурчак бурилиши). Иккинчи томондан маҳсулот инверсиясининг улуши $I - V_1$. Реакция тугагандан кейин бурчак бурилиши α_∞ га тенг бўлиши мумкин, t_1 вақт momentiда эса унинг қиймати $\alpha_\infty(I - V_1)$ га тенг.

$$\alpha_1 = \alpha_0 V_1 + \alpha_\infty (1 - V_1)$$

бундан

$$V_1 = (\alpha_1 - \alpha_\infty) / (\alpha_0 - \alpha_\infty)$$

Инверсияланмаган сахарозанинг t_1 ва t_2 вақтдаги концентрацияси мос равишда $C_0 V_1$ ва $C_0 V_2$ бўлади. Шунинг учун юқорида келтирилган псевдобиринчи тартибли реакция тенгламаси асосида қуйидаги ҳисоблаш ифодасига эга бўламиз:

$$k = \frac{2,303}{t_2 - t_1} \cdot \lg \frac{\alpha_1 - \alpha_\infty}{\alpha_2 - \alpha_\infty}$$

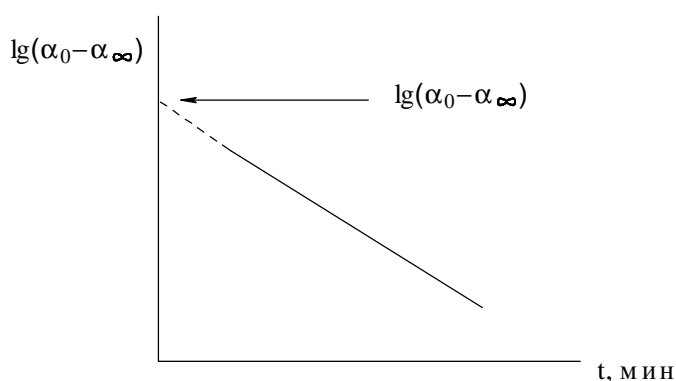
Агар $\alpha_1 = \alpha_0$ да $t_1 = 0$ ва $\alpha_2 = \alpha_1$ да $t_2 = t$ бўлса, қуйидаги ифода келиб чиқади.

$$k = \frac{2,303}{t} \cdot \lg \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$$

Бу формула билан сахарозанинг гидролизланиш

реакциясининг тезлик доимийси ҳисобланади.

Бошланғич бурчак бурилишини, яъни сахароза билан хлорид кислота аралаштирилган пайтдаги бурчак бурилишини аниқлаш жуда қийин. Шунинг учун қуйидаги усулдан фойдаланилади: $\lg(\alpha_0 - \alpha_\infty)$ нинг вақтга тўғри чизиқли боғлиқлик графиги чизилади. Чизиқ ордината ўқи билан кесишгунча давом эттирилади ва кесиб ўтиш нуқтасидан бошланиш нуқтасигача бўлган қиймати сахароза инверсиясининг тезлик доимийсини аниқлаш формуласига қўйилади.



$\lg(\alpha_0 - \alpha_\infty)$ нинг вақтга боғлиқлиги

$\lg(\alpha_0 - \alpha_\infty)$ нинг вақтга боғлиқлик тажриба натижалари жадвалга туширилади.

Жадвал

Таж. тартиби	Реакция вақти, мин	Топилган бурилиш бурчаги, α_t	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$\lg(\alpha_t - \alpha_\infty)$	k	α_∞
1						
2						
3						
4						
5						

Бунда: сахароза концентрацияси — %

катализатор (HCl) концентрацияси — М.

тажриба ҳарорати — °С.

Бундан ташқари тезлик доимийсини топишнинг график ҳисоблашлари ҳам амалга оширилади. Бунинг учун юқорида келтирилган $\lg(\alpha_t - \alpha_\infty)$ нинг вақт функцияси (t)га боғлиқлик графиги чизилади. Тезлик доимийси тўғри чизиққа нисбатан бурчак қиялиги тангенсининг тескари ишора билан олинган қийматига тенг. $t=0$ ҳолатида ордината ўқини кесиб ўтишидан ҳосил бўлган кесма ва чизмани (графикни) экстраполяризация қилиш билан топилган қийматлар асосида бошланғич бурилиш бурчаги (α_0) қиймати топилади ва уни $k=1/t \cdot \ln(C^0/C)$ формула асосида топилган қийматлар билан солиштирилади.

Тажриба асосида тезлик доимийсининг ўртача қиймати ($K_{\text{ўр}}$) топилади ва уни график асосида топилган қиймати билан солиштириш натижасида нисбий ва абсолют хатоликлар ҳисобланади.

2.3. Ўз-ўзини текшириш учун мисол, масала ва саволлар

$\lg k$ нинг T^{-1} га боғлиқлик графиги (чизмаси) қандай кўринишга эга?

Тезлик доимийси ўлчамга эгами ва у нимага боғлиқ?

Биринчи модданинг концентрацияси $2,5 \cdot 10^{-1}$ мол/л ва иккинчи модданинг концентрацияси $4,5 \cdot 10^{-7}$ мол/л бўлганда иккинчи тартибли реакциянинг тезлиги $4,5 \cdot 10^{-7}$ мол/л·с га тенг. Тезлик доимийсининг қийматини ($\text{см}^3/\text{мол} \cdot \text{л}$) ҳисобланг.

Биринчи тартибли реакциянинг тезлик доимийси ифодасини ёзинг.

Таъсирлашаётган моддалар тенг концентрацияларда олинган бўлса, иккинчи тартибли реакциянинг тезлик доимийси қиймати график шаклда қандай аниқланади?

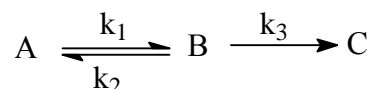
Биринчи ва иккинчи тартибли реакцияларнинг тезлик доимийси ўлчамларини кўрсатинг.

Кимёвий реакциянинг тезлик доимийсига қуйидаги омилларнинг қайсилари таъсир этади: реакциянинг табиати, моддалар концентрацияси, катализатор қўлланилган эритманинг табиати, босим, ҳарорат?

Кимёвий реакциянинг тезлигини (тезлик доимийси) физик – кимёвий анализ усуллари билан аниқлашда қандай махсус шароитни қўллаш керак.

Иккита бир хил тартибли реакцияларнинг экспоненциал кўпайтиргичи (А) бир хил қийматга эга, лекин уларнинг фаолланиш энергияси 83,169 кЖга фарқ қилади, уларнинг 443 К да тезлик доимийси нисбати (k_1/k_2)ни аниқланг.

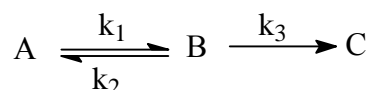
Агар $k_1 > k_2 > k_3$ бўлса



реакциянинг энергетик диаграммасини чизмада ифодаланг ва ΔH қийматини аниқланг.

Агар А ва В ларнинг концентрациялари 0,05 ва 0,01 мол/л, реакция тезлиги эса $5 \cdot 10^{-5}$ мол/л мин. бўлса, $A+B=C$ реакциянинг тезлик доимийси қийматини аниқланг.

А модданинг С моддага айланиши қуйидаги схема билан боради:



бунда реакциянинг иккинчи босқичи энергия ютиш билан содир бўлади ва $k_1 > k_2$; $k_2 > k_3$. Жараённинг энергетик диаграммасини схематик тарзда ифодаланг ва жами жараёнлар йиғиндиси учун ΔH қийматини аниқланг.

$A+2B=C$ гипотетик реакция учун қуйидаги кинетик қийматлар олинган.

Тажриба №	[A], мол/л	[B], мол/л	Тезлик, мол·л ⁻¹ ·с ⁻¹
1	0,20	0,10	$7,0 \cdot 10^{-5}$
2	0,40	0,10	$7,0 \cdot 10^{-5}$
3	0,20	0,20	$2,8 \cdot 10^{-4}$

Шу реакциянинг тезлик доимийси қийматларини аниқланг.

14.Модданинг парчаланиш реакцияси биринчи тартибга эга.

Агар шу модданинг концентрацияси $2,5 \cdot 10^{-3}$ вақт давомида ярмигача камайса парчаланиш реакциясининг тезлик доимийси қандай қийматга тенг бўлади?

15.Айни модданинг парчаланиши биринчи тартибли тенглама асосида боради: $SO_2Cl_{2(g)} \rightarrow SO_2 + Cl_{2(g)}$. Қуйида келтирилган

кинетик катталиклар ёрдамида шу реакциянинг тезлик доимийси қийматини топинг.

Вақт, с	Реагент босими, атм.
0	1,000
2500	1,947
5000	0,895
7000	0,845
10000	0,803

16. А реагент бўйича иккинчи тартибли бўлган реакция 350 минут давомида 50% ўзгаради. Агар А модданинг бошланғич концентрацияси 1,35 мол/л бўлса, бу реакциянинг тезлик доимийси қиймати қандай бўлади?

17. Қуйида келтирилган (жадвал) метилизонитрилнинг қайта гуруҳланиш реакцияси тезлик доимийси қийматларидан фойдаланиб, шу реакциянинг 430 К даги тезлик доимийси қийматини ҳисобланг.

Ҳарорат, °С	к, сек ⁻¹
139,7	$2,52 \cdot 10^{-5}$
198,9	$5,25 \cdot 10^{-5}$
230,3	$6,30 \cdot 10^{-4}$
251,1	$3,16 \cdot 10^{-3}$

18. $2\text{NO}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$ реакциянинг фаолланиш энергияси 113,8 кЖ/мол. Агар 600 °С да тезлик доимийси $0,75 \text{ мол}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{сек}^{-1}$ бўлса, 500°С да тезлик доимийсининг қийматини топинг.

19. N_2O_5 парчаланиш реакцияси биринчи тартибли бўлиб, тезлик доимийси ($T=298 \text{ К}$ да) $0,002 \text{ мин}^{-1}$ га тенг. 2 соат давомида азот(V) – оксиднинг неча фоизи парчаланганлигини аниқланг.

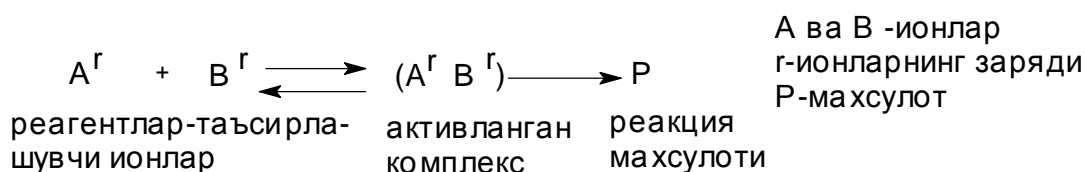
20. $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ реакциянинг тезлик доимийси $T=298 \text{ К}$ да $5,4 \text{ мин}^{-1} (\text{кмол}/\text{м}^3)^{-1}$, агар эфир ва ишқорнинг бошланғич концентрациялари бир хил $0,02 \text{ кг} - \text{экв}/\text{м}^3$ га тенг бўлса, 10 минут давомида эфирнинг неча фоизи таъсирлашганлигини аниқланг. Реакцияни иккинчи тартибли деб ҳисобланг.

3–бооб. КИМЁВИЙ РЕАКЦИЯ ТЕЗЛИГИ ВА ЭРИТМАНИНГ ИОН КУЧИ

3.1. Назарий қисм

3.1.1. Бирламчи туз эффекти. Бренстед–Бьеррум тенгламаси

Суюқ фазада борадиган реакциялар қуйидаги тенглама билан ифодаланади:



Барча реакциялар тезлиги комплекснинг концентрациясига тўғри пропорционал

$$V = K_1 C_{(A^z B^z)} \quad (3.1)$$

комплекснинг концентрацияси ионлар ва оралиқ бирикмалар ўртасидаги мувозанатга қараб аниқланади: яъни

$$K = C_{(A^z B^z)} / C_{A^z} C_{B^z} = a(A^z B^z) / a_{A^z} a_{B^z} = (C_{(A^z B^z)} / C_{A^z} C_{B^z}) (\gamma_{(A^z B^z)} / \gamma_{A^z} \gamma_{B^z}) \quad (3.2)$$

бу ерда, «а» ва «γ» – фаоллик ва фаоллик коэффициентлари.

Фаоллик коэффициентининг қиймати Дебай – Хюккель назариясига кўра суюлтирилган эритмалар учун қуйидаги тенглама бўйича аниқланади:

$$\lg \gamma = -A \Gamma_1^2 \sqrt{J} \quad (3.3)$$

бу ерда, J – эритманинги ион кучи.

Ион кучи қуйидаги тенглама билан аниқланади.

$$J = 1/2 \sum C_i Z_i^2 \quad (3.4)$$

Демак, фаоллик коэффициентининг қиймати эритманинги ион кучига боғлиқ экан. Бинобарин, (3.2) тенгламадан $C_{(A^z B^z)} = K (\gamma_{A^z} \gamma_{B^z} / \gamma_{(A^z B^z)}) C_{A^z} C_{B^z}$ (3.5) келиб чиқади, (3.5) тенгламани (3.1) тенгламага қўйилса қуйидаги ҳосил бўлади:

$$V = k_1 K (\gamma_{A^z} \gamma_{B^z} / \gamma_{(A^z B^z)}) C_{A^z} C_{B^z} \quad (3.6)$$

Агар фаоллик коэффициентлари тажриба давомида ўзгармаса, у ҳолда тезлик доимийсини қўллаш мумкин:

$$k=k_1K(\gamma_A^z\gamma_B^z/\gamma_{(A^z B^z)})=K_0(\gamma_{A^z} \gamma_{B^z} / \gamma_{(A^z B^z)}) \quad (3.7)$$

бу ерда, k_0 — чексиз суюлтирилган эритмалардаги реакциянинг тезлик доимийси.

Реакция ўтказилаётган эритмага фаоллик коэффициенти қийматини ўзгартирувчи моддалар (электролитлар) қўшиш ўзаро таъсирлашувчи ионлар учун тажрибада аниқланган тезлик доимийси қийматининг ўзгаришига олиб келади.

Бирламчи туз эффементи — эритмада ўтказилаётган реакция тезлик доимийсининг ўзгаришидир. Бунда электролитнинг концентрациясини ўзгартириш натижасида реагентлар ва оралиқ бирикма (фаол комплекс)нинг фаоллик коэффициенти ўзгаради. (3.7) тенгламага (3.3) тенгламани қўйиб ва уни логарифмлаб қуйидагини ҳосил қиламиз:

$$\lg k = \lg k_0 + \lg (\gamma_A^z \gamma_B^z / \gamma_{A^z B^z}) = \lg k_0 - A [Z_A^2 + Z_B^2 - (Z_A + Z_B)^2] \sqrt{J} \quad (3.8)$$

$$\text{бундан, } \lg k = \lg k_0 + z_A z_B \sqrt{J} \quad (3.9)$$

Сув учун 25°C да $A=0,51$ га тенг бўлиб, (3.9) тенглама соддалашади ва қуйидаги ҳолга келади:

$$\lg k = \lg k_0 + z_A z_B \sqrt{J} \quad (3.10)$$

(3.9) ва (3.10) тенгламалар Бренстед — Бьеррум тенгламалари дейилади ва бирламчи туз эффементини ифодалайди. (3.10) тенгламани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$\lg(k/k_0) = z_A z_B \sqrt{J} \quad (3.11)$$

Эритмалардаги ҳар хил заррачаларнинг турлича таъсирлашув ҳоллари ва улар учун Бренстед — Бьеррум тенгламасини қўллашни кўриб чиқамиз.

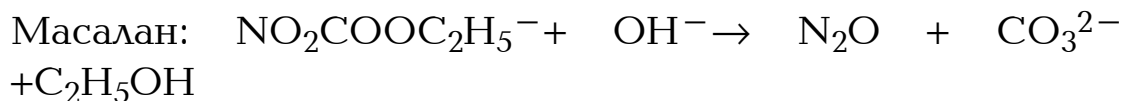
Ўзаро таъсирлашувчи моддалар: A — молекула, $z=0$, B — исталган ишорадаги ион.



Бундай реакциялар учун $Z_A Z_B = 0$ ва (10) тенглама қуйидаги кўринишда бўлади:

$$\lg k = \lg k_0 \quad (3.12)$$

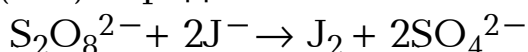
Таъсирлашувчи моддалар : A – (+1) зарядли ион,
B – (+1) зарядли ион



бундай реакциялар учун $Z_A Z_B = +1$ ва (3.10) тенглама қуйидагича кўринишда бўлади:

$$\lg k = \lg k_0 + \sqrt{J} \quad (3.13)$$

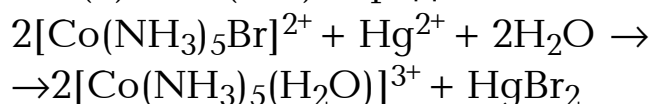
Таъсирлашувчи моддалар: A – (+1) ёки (–1) зарядли ион, B – (+2) ёки (–2) зарядли ион. Масалан:



бундай реакциялар учун $Z_A Z_B = +2$ ва (3.10) тенглама қуйидагича ифодаланади:

$$\lg k = \lg k_0 + 2\sqrt{J} \quad (3.14)$$

4. Таъсирлашувчи моддалар: A – (+2) ёки (–2) зарядли ион, B – (2) ёки (–2) зарядли ион. Масалан:



Бундай типдаги реакциялар учун $Z_A Z_B = 4$ ва (3.10) тенглама қуйидаги ҳолга келади:

$$\lg k = \lg k_0 + 4\sqrt{J} \quad (3.15)$$

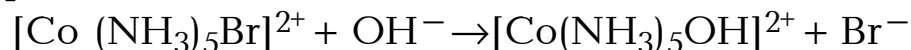
5. Таъсирлашувчи моддалар: A – (+1) зарядли ион, B – (–1) зарядли ион. Масалан:



Бундай типдаги реакциялар учун $Z_A Z_B = -1$ ва (3.10) тенглама қуйидаги кўринишга келади:

$$\lg k = \lg k_0 - \sqrt{J} \quad (3.16)$$

6. Таъсирлашувчи моддалар: A – (+2) зарядли ион, B – (–1) зарядли ион. Масалан:



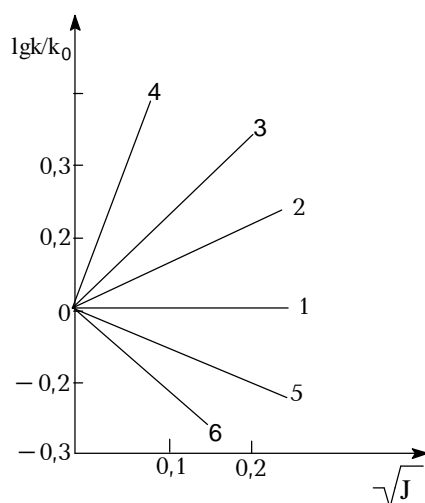
Бундай реакциялар учун $Z_A Z_B = -2$ ва (3.10) тенглама қуйидагича ифодаланади:

$$\lg k = \lg k_0 - 2\sqrt{J} \quad (3.17)$$

5–расмда юқорида кўриб чиқилган ҳоллар учун $\lg(k/k_0) - \sqrt{J}$ боғлиқлик графиги келтирилган. Расмдан ва (3.10) тенгламадан кўринадики, ион кучининг реакция тезлик

доимийсига таъсири $Z_A Z_B$ кўпайтманинг қиймати ва белгиси билан аниқланади. Бир хил зарядланган ионлар таъсирлашганда ва $Z_A Z_B > 0$ бўлганда (2–4 ҳолатларда), эритма ион кучининг ортиши реакция тезлигининг ортишига олиб келади. Бунда реакция тезлигининг (тезлик константасининг) ортиши қанчалик юқори бўлса, ўзаро таъсирлашувчи ионлар заряди ҳам шунчалик катта бўлади. Қарама – қарши ионлар таъсирлашса ва $Z_A Z_B < 0$ бўлса (5,6 ҳолатлар), ион кучининг ортиши реакция тезлигининг камайишига олиб келади ва реакция тезлигининг камайиш даражаси қанчалик юқори бўлса, таъсирлашувчи ионлар заряди шунчалик юқори бўлади.

Расмдан яна шу нарса кузатиладики, агар таъсирлашувчи заррачалардан ҳеч бўлмаганда бирортасининг заряди 0 бўлса (1–ҳолат) муҳит ион кучининг ўзгариши реакция тезлик доимийсига таъсир кўрсатмайди.

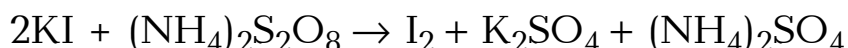


5.Расм. Эритмада борадиган реакция тезлик доимийси логарифмасининг ($\lg k/k_0$) ион кучига (\sqrt{I}) боғлиқлик графиги $Z_A Z_B$ қиймати қуйидагича:

- | | | |
|------------|-------------|-------------|
| 1. – (+4); | 2. – (+2); | 3. – (+1); |
| 4. – (0); | 5. – (– 1); | 6. – (– 2). |

3.2. Амалий қисм: Бирламчи туз эффеќти

Тажриба учун реакция тартибини аниќлашда ўрганилган реакция, яъни йодид ионлар билан персульфат ионининг таъсирлашув реакцияси танланган. Реакциянинг молекуляр тенгламаси:



қисқа ионли тенгламаси: $2\text{J}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow \text{J}_2 + 2\text{SO}_4^{2-}$

Бу лаборатория ишини бажариш учун ўқитувчи талабага 1 – жадвалда кўрсатилган тажрибалар тартибини айтади.

1 – жадвал.

Тажриба тартиби	1 – эритма, мл					
	KI 0,1M	Na ₂ S ₂ O ₃ 0,001 M	NaCl 0,1 M	H ₂ O	крахмал	H ₂ SO ₄ 0,4 н
1	20	10	5	43	1	1
2	20	10	10	38	1	1
3	20	10	20	28	1	1
4	20	10	30	18	1	1
5	20	10	40	8	1	1

200 – 250 мл сифимли колбага 1 – жадвалда келтирилган тажриба тартибига мос келувчи 1 – эритма қуйилади. Бошқа колбага ёки стаканга 20 мл 0,01 М аммоний персульфат эритмаси олинади. Сўнгра биринчи эритма иккинчи эритмага қуйилади. Қуйиш ваќти реакциянинг бошланиш ваќти бўлиб, белгилаб қўйилади (секундомердан ёки секундли соатдан фойдаланилади). Реакция тутаган ваќт эса эритманинг ҳаво рангга ўтиши бўлиб, бу ваќт ҳам белгиланади. Демак, талаба тажриба ўтказганда фақат

реакция тугаши учун зарур бўлган вақтни аниқлайди. Тажриба тугагандан сўнг колбалар дистилланган сув билан бир неча марта яхшилаб чайилади ва 1 – жадвалдаги ўқитувчи кўрсатган кейинги тажрибалар ўтказилади.

Реакциянинг бошланғич тезлиги қуйидаги тенгламалар ёрдамида ҳисобланади:

$$V_0 = [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_0 / \Delta t \quad (1)$$

Реагентларнинг – KI , $(\text{NH})_2\text{S}_2\text{O}_8$ ва натрий тиосульфатнинг бошланғич концентрацияси (2) формула ёрдамида ҳисобланади:

$$M = \frac{M_1 V_1}{100} \quad (2)$$

бунда: M_1 – реагентлар ёки натрий тиосульфатнинг 1 – жадвалда кўрсатилган концентрацияси;

V_1 – реагентлар ёки натрий тиосульфатнинг 1 – жадвалда келтирилган ҳажми;

100 мл – ҳар бир реакция учун мос келувчи реакцион аралашмасининг умумий ҳажми.

Тажрибалардан олинган натижалар (энг камида 3–4 тажриба учун) ва ҳисоблашлар 2 – жадвалга туширилади.

2 – жадвал.

Тажриба тартиби	Бошланғич концентрация, М			V_0	К	$\lg K$	I	\sqrt{I}
	$[\text{I}^-]_0$	$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$	$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$					
1								
2								
3								

Ўрганилаётган реакция учун тажриба тенгласи қуйидагича ифодаланади:

$$V_0 = K [\text{I}^-]_0^\alpha \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0^\beta \quad (3)$$

бу орқали реакция тезлик доимийсини ҳисоблаш мумкин:

$$K = \frac{V_0}{[I^-]_0^\alpha \cdot [S_2O_8^{2-}]_0^\beta} \quad (4)$$

иккала реагент бўйича реакциянинг хусусий тартиблари қиймати (α ва β) 1 – ишдан олинади.

Эритманинг ион кучи (J) фақат реакцияда қатнашувчи ионларнигина эмас, балки эритмада мавжуд бўлган барча ионларнинг концентрациясига боғлиқ. Шунинг учун эритманинг ион кучи қуйидаги формула билан ҳисобланади:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

бунда: C_i – берилган ионнинг концентрацияси Z_i – унинг заряди.

Қуйида ион кучини бажарилган амалий иш тажрибалари учун ҳисоблаш мумкин бўлган формуласи келтирилган.

Эритма ион кучи эритмада мавжуд бўлган KI , $NaCl$, $Na_2S_2O_3$, $(NH_4)_2S_2O_8$ ва H_2SO_4 каби электролитлар натижасида ҳосил бўлади:

$$J = \frac{1}{2} \sum C_{K^+} \cdot 1^2 + C_{I^-} \cdot 1^2 + 2C_{Na^+} \cdot 1^2 + C_{S_2O_3^{2-}} \cdot 2^2 + C_{Na^+} \cdot 1^2 + C_{Cl^-} \cdot 1^2 + \\ + 2C_{NH_4^+} \cdot 1^2 + C_{S_2O_8^{2-}} \cdot 2^2 + 2C_{H^+} \cdot 1^2 + C_{SO_4^{2-}} \cdot 2^2$$

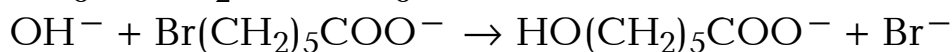
Бу формула билан ҳар бир кўриб чиқилган тажрибалар учун ион кучи қийматлари ҳисобланади. Кўрсатилган ионларнинг бошланғич концентрациялари эса (2) формула орқали ҳисоблаб топилади.

Олинган натижалар асосида $\lg K$ нинг \sqrt{I} га боғлиқлик графиги чизилади. K_0 нинг қиймати ҳисобланади, $\lg k/k_0$ нинг \sqrt{I} га боғлиқлик графиги келтирилади.

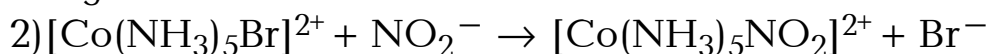
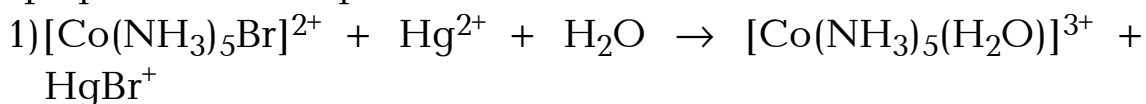
3.3. Ўз–ўзини текшириш учун мисол, масала ва саволлар

Эритманинг ион кучи нима?

Эритмада борадиган реакция учун муҳит ион кучининг ортиши қуйидаги реакцияларда реакциянинг тезлик доимийсига қандай таъсир қилади.



Қуйидаги реакциялар учун ион кучи ортишининг таъсирини айтинг ва улар учун $\lg k/k_0 - \sqrt{I}$ боғлиқлик графигини келтиринг:



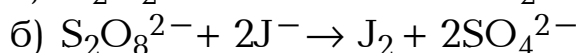
Реагентнинг фаоллик коэффициенти эритманинг ион кучи билан қандай боғланган?

Кимёвий реакция кетаётган эритманинг ион кучини қандай қилиб ўзгартириш мумкин?

Fe^{2+} ва $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ионлари ўртасида кимёвий реакция кетаётган сувли эритмага K_2SO_4 эритмаси қўшилиши реакциянинг тезлигига қандай таъсир қилади?

7. Суюқ эритмада $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}$ ва OH^- ионлари ўртасидаги реакция учун $\lg k/k_0 - \sqrt{J}$ боғлиқлик графигини тузинг.

8. Қуйидаги тенгламалар асосида борадиган реакциялар учун $\lg k/k_0 - \sqrt{J}$ боғлиқлик графикларини чизинг.



сувли эритмаларда (k ва k_0 – берилган ва чексиз суюлтирилган эритмаларнинг реакция тезлик доимийлари).

4-боб. КИМӨВИЙ РЕАКЦИЯ ТЕЗЛИГИГА ҲАРОРАТНИНГ ТАЪСИРИ. ФАОЛЛАНИШ ЭНЕРГИЯСИ ВА УНИ АНИҚЛАШ УСУЛЛАРИ

4.1. Назарий қисм

4.1.1. Ҳарорат ва реакция тезлиги

Кимёвий реакция тезлигига, тезлик доимийсига, ҳарорат бирмунча таъсир қилади, буни қуйидаги келтирилган жадвал мисолида кўриш мумкин.

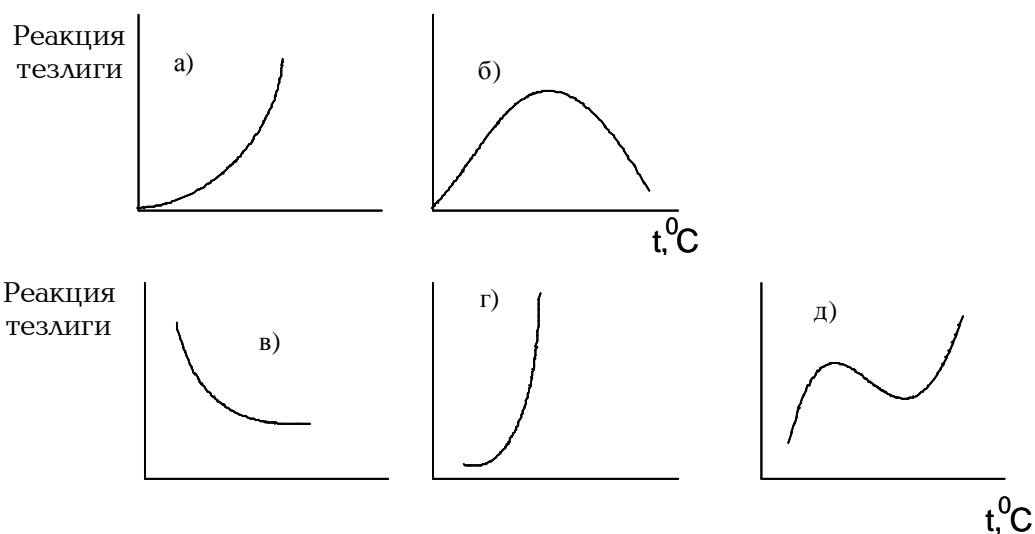
Жадвал

Водород йодиднинг парчаланиш реакцияси тезлик доимийсига

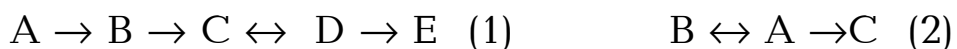
($2\text{HI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2$) ҳароратнинг таъсири

Ҳарорат, °С	Ҳарорат, К	k, л.моль ⁻¹ с ⁻¹
508	781	0,0395
427	700	0,00116
383	666	0,00022
356	629	0,00003
283	556	0,0000035

Кимёвий реакция тезлигининг ҳароратга боғлиқлигининг кенг тарқалган ўзига хос томонлари қуйидаги расмда келтирилган.

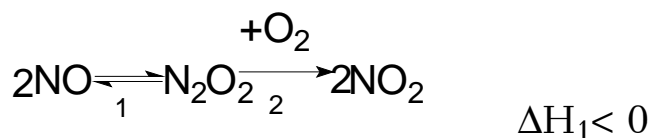


7 – расм. «тезлик доимийси – ҳарорат» боғлиқлиги кинетик эгриларни асосий хиллари: а) оддий каталитик бўлмаган реакция: б) ферментатив реакция: в) иссиқлиқ эффекти $\Delta H < 0$ бўлган битта мувозанат ҳолатидан иборат кетма – кет реакциялар г) портлаш билан борадиган занжирли реакциялар: д) катализаторлар иштирокида борадиган мураккаб реакциялар «а» ҳолатида оддий реакциялар учун хос бўлиб, уларнинг тезлиги ҳарорат ортиши билан ошади, «б» ҳолатида: реакция тезлигини ҳароратга боғлиқлиги максимум орқали ўтишини кўрсатувчи ҳолат: Бундай қонуният, яъни тезликни ўзгаришини ҳароратга боғлиқлиги, ферментатив реакцияларга хос бўлиб, айрим ҳароратларда ферментни парчаланиш жараёни (денатурация) содир бўлади. Ферментатив реакцияларнинг ҳароратга боғлиқлигини кўрганда 3 та ҳарорат нуқтасини алоҳида ажратиш мумкин. Ҳарорат минимуми (1), оптимум (2) ва максимум (3). Ҳароратнинг минимум нуқтасидан оптимум нуқтасигача ферментатив реакциянинг интенсивлиги ортади ва оддий кимёвий реакцияга ўхшаш ҳолат кузатилади («а» эгри чизиқ). Кейинчалик ҳарорат ортган сари, яъни оптималдан юқорида, реакция тезлиги кескин камаяди ва максимал ҳароратгача (3) ферментларнинг денатурацияси сабабли реакциянинг бориши тўхтаб қолади. «В» ҳолат ҳарорат ортиши билан реакция тезлигини камайишини кўрсатади. Бундай ҳароратга боғлиқлик, босқичли реакцияларга хос бўлиб (реакция бир неча босқичда боради), улардан бири қайтар ва экзотермик бўлади ($\Delta H < 0$).



Агар $C \ll D$ босқич $\Delta H < 0$ билан ҳарактерланса, ҳарорат ортиши билан Ле – Шателье принципига кўра реакция тезлиги камаяди (ҳосил бўлган оралиқ маҳсулот D нинг миқдори камаяди) ва бунга боғлиқ ҳолда реакция маҳсулотининг умумий ҳам камаяди, (1 – схемадаги E маҳсулот ёки 2 – схемадаги C маҳсулот).

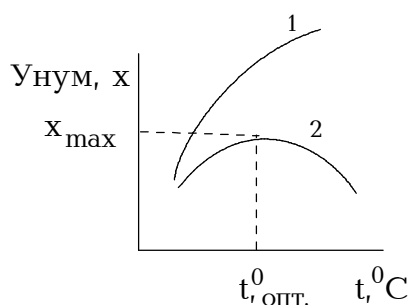
Бундай реакцияга NO газининг NO_2 гача оксидланиши киради ва бу реакция қуйидаги схема асосида боради.



Ҳарорат ортиши билан 1 – мувозанат ҳолат Ле – Шателье принципига кўра чапга силжийди ва N_2O_2 нинг концентрацияси кескин камаяди, бу эса ҳамма жараён тезлигини секинлашишига олиб келади. Шунинг учун, NO ни NO_2 гача оксидлашда реакция аралашма кескин совутилади.

«г» ҳолат реакция тезлигининг (мос равишда маҳсулот унумининг) ҳароратга боғлиқ ҳолда сакраб ортишни кўрсатади. Бундай ўсиш портлашга олиб келади ва у тармоқланган занжир реакцияларига хос, «д» ҳолат эса локал максимум минимум ҳамда бурилиш нуқтага эгаллиги билан фарқ қилади ва у катализаторлар иштирокида унчалик чуқур бўлмаган оксидланиш ва полимерланиш реакцияцияларига хос бўлиб, ҳароратнинг маълум бир кичик соҳасида икки экстремум оралиғида катализатор қандайдир қўшимча жараённи фаоллайди. Бирмунча паст ва бирмунча юқори ҳароратларда бу жараённинг тезлиги кичик бўлиб, асосий реакциянинг тезлиги эса ҳарорат ортиши билан бир хил (монотон) ортади.

Қуйидаги тенгламага боғлиқ ҳолда кўп ҳолатларда ҳарорат ортиши билан қайтмас реакциянинг тезлиги (тезлик доимийси) ортиб боради. Қатор реакциялар учун бу қоида қуйидагича бажарилади (8 – расм 1 – эгри). Лекин, қайтар реакциялар учун, уларни ҳароратга боғлиқ ҳолда бориш



8 – Расм: Реакция маҳсулоти унумининг ҳароратга боғлиқлиги: 1 – қайтмас реакция учун, 2 – қайтар экзотермик реакция учун.

жараёни бирмунча мураккаблашади. Қайтар экзотермик жараёнлар учун ($\Delta H < 0$) ҳарорат ортиши билан тўғри реакциянинг тезлиги ортиши керак, аммо, бунда қуйидаги формулаларга боғлиқ ҳолда мувозанат доимийсининг камайиши кузатилади:

$$\lg \frac{K_{P_2}}{K_{P_1}} = \frac{\Delta H^0}{2,3R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (4.1)$$

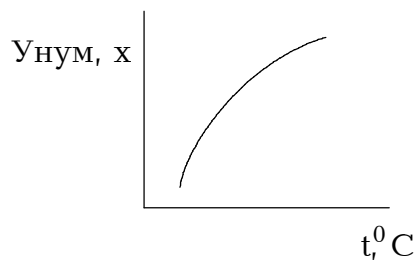
$$\lg \frac{K_{P_2}}{K_{P_1}} = \frac{\Delta H^0 (T_2 - T_1)}{2,3RT_1 T_2} \quad (4.2)$$

бунда: K_{P_2}, K_{P_1} — мос равишда T_2 ва T_1 ҳароратдаги мувозанат доимийси; ΔH — реакциянинг ўзгармас босимдаги иссиқлик эффекти; $R=8,32$ Дж/(моль К) — моляр газ доимийси.

Бунда маҳсулотнинг мувозанат унуми камаяди. Ҳароратнинг ошиши билан шундай боғлиқлик юзага келадики, тўғри реакциянинг тезлиги бирмунча ортса ҳам, маҳсулот унуми мувозанатга эришиш билан чегараланади (8 — расм, 2 — эгри). Паст ҳароратларда маҳсулот унуми (x) тўғри реакциянинг тезлиги билан аниқланади, шунинг учун ҳарорат ортиши билан унинг қиймати ҳам ортиб боради.

Юқори ҳароратларда қайтар реакциянинг тезлиги тез ортиб боради, бунда маҳсулот унуми эса мувозанат билан чегараланади, яъни ҳарорат ортиши билан камаяди. (9 — расм 2 — эгри). Шундай қилиб мувозанатдаги экзотермик жараёнлар учун оптимал ҳарорат максимал тезлик $V_{\text{мак}} = V_{\text{тўғри}} - V_{\text{қайтар}}$ ва маҳсулотнинг максимал унуми ($-X_{\text{мак}}$) мос келади.

Қайтар эндотермик жараёнлар учун ($\Delta H > 0$) ҳароратни ортиши реакциянинг боришига имкон беради, бунда тўғри реакциянинг тезлик доимийси ва мувозанат доимийсининг қиймати ортади. Лекин, амалий натижалар шуни кўрсатадики, бу ҳолатда ҳам реакция маҳсулотининг унуми эгри чизиқ бўйлаб ошади (9 — расм), шу сабабли ҳароратни ўта юқори даражада ошиши ҳам мақсадга мувофиқ эмас.



9 – Расм: Қайтар эндотермик реакция учун реакция маҳсулоти унумининг ҳароратга боғлиқлиги.

4.1.2. Фаолланиш энергияси ва унинг реакциянинг тезлик доимийси билан боғлиқлиги

Кимёвий реакция тезлигининг доимийси фаол комплекс тўқнашиш назариясига кўра қуйидаги тенглама билан ифодаланади.

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (4.3)$$

бунда: A – предэкспоненциал кўпайтувчи; T – абсолют ҳарорат, K ; E_a – фаолланиш энергияси, kJ/mol ; R – газ доимийси, $e^{\frac{-E_a}{RT}}$ – фаол молекулалар улуши ($E \geq E_a$ ҳолат учун).

Кимёвий реакциянинг тезлик доимийси фаол комплекслар назариясига кўра қуйидаги тенглама билан ифодаланади.

$$k = X \frac{k^1 T}{N_a h} e^{-E_a/RT} e^{\Delta S_a/R} \quad (4.4)$$

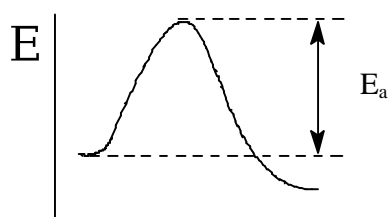
бунда: N_a – Авагадро доимийси; h – Планк доимийси, k^1 – Больцман доимийси; T – абсолют ҳарорат, (K); $e^{\frac{-E_a}{RT}}$ – фаол молекулалар улуши; R – унверсал газ доимийси; $e^{\frac{\Delta S_a}{R}}$ – энтропия кўпайтувчиси; X – трансмиссион коэффициент бўлиб, фаоллашган комплекс молекулаларнинг реакцияга киришувчи молекулаларга реакцияларга парчаланиш эҳтимоллигини кўрсатади.

Иккала тенгламадан кўриниб турибдики, тезлик доимийси ва шунингдек реакция тезлиги фаолланиш энергиясига боғлиқ бўлади.

Фаолланиш энергияси – иссиқлик ҳаракатининг ўртача энергиясига нисбатан минимал қўшимча энергия бўлиб, у реакция кетиши учун реакцияга киришувчи реагентларга берилади.

Қуйидаги графикда реакция бориши билан фаолланиш энергиясининг ўзгариши келтирилган бўлиб (10 – расм), фаолланиш энергияси (E_a), реакцияга киришувчи реагентлар ва фаол (ўтиш) комплексларнинг потенциал энергиялари айирмаси тарзида, ҳамда потенциал энергия E воти (E_a) кўринишда берилган.

Тенглама (4.3; 4.4) шуни кўрсатадики, E_a нинг қиймати қанчалик кичик бўлса, $e^{\frac{-E_a}{RT}}$ кўпайтувчининг қиймати шунчалик катта бўлади ва реакцияга киришувчи реагентларнинг кўпроқ молекулалари энергия E вотидан ўтади, бу эса реакция тезлигини ошишига олиб келади.



Реакция координатаси

10 – расм. Кимёвий реакция боришида энергиянинг ўзгариши.

Қуйида E_a нинг бимолекуляр элементар реакцияларнинг тезлик доимийсига таъсири кўрсатилган.

E_a , кДж/мол	0	10	20	40	100	200
k , моль ⁻¹ с ⁻¹	$1 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^9$	$3 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^7$	$9 \cdot 10^{-25}$

Ҳароратга боғлиқ ҳолда реакция тезлиги (тезлик доимийси) нинг нисбий ортиши, тезликнинг логарифмик ҳосиласи орқали ифодаланади:

$$\frac{dV}{Vdt} = \frac{d \ln V}{dt} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (4.5)$$

Келтирилган формуладан шуни кузатиш мумкинки, E_a — нинг қиймати қанчалик катта бўлса, ҳарорат ўсишига боғлиқ ҳолда реакция тезлиги ҳам ортади, буни жадвалда келтирилган катталиклардан ҳам билиш мумкин.

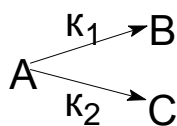
2 — жадвал

Ҳар хил фаоланиш энергиясига эга бўлган реакцияларнинг тезлик доимийларини ҳарорат 10 К (298 дан 308 К гача) ошганда нисбий ўзгариши.

(k_1 ва k_2 — мос равишда 298 ва 308 К даги тезлик доимийси)

E_a , кДж/моль:	10	40	100	200
k_2/k_1	1,14	1,70	3,70	13,7

Жадвалда келтирилган катталиклар шуни кўрсатадики, E_a қанчалик катта бўлса, реакциянинг ҳароратга нисбатан сезгирлиги шунчалик ортади. Кузатилган натижалар параллел реакциялар учун катта аҳамиятга эга:



Параллел реакция.

$A \rightarrow B$ асосий, (асосий маҳсулот берувчи) реакциялар.

$A \rightarrow C$ қўшимча (қўшимча модда ҳосил бўлишига имконият яратадиган) реакция.)

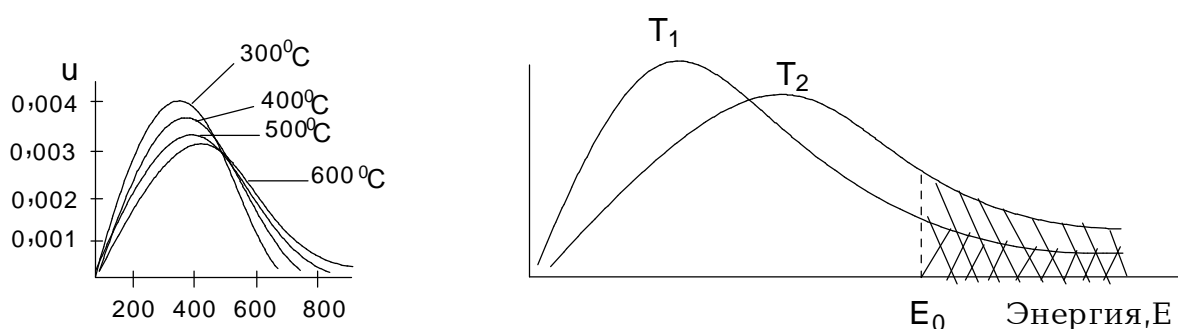
Агар $k_1 > k_2$ ($E_{a1} < E_{a2}$ бўлса), ҳарорат ортиши билан k_2 — ни қиймати кескин ортади, k_1 эса секин ортади. Демак,

ҳарорат ортиши билан қўшимча С модданинг миқдори ортади, яъни шундай ҳодиса кузатиладики, ҳарорат ортиши билан реакция тезлиги ортади, лекин асосий реакция маҳсулотининг унуми камаяди ва ҳарорат ўзгариши билан реакцияни селективлиги ҳам параллел реакцияларнинг тезлигини ўзгаришига қараб ўзгаради.

Ҳарорат ортиши билан реакция тезлигининг ортиш сабабларини кўриб чиқамиз.

Юқорида келтирилган маълумотларга асосан, кимёвий реакция тезлиги ўтиш (фаоллашган) комплекс назариясига кўра реагентларнинг умумий молекулалар сонига эмас, балки E_a (ёки юқорироқ) энергияга эга бўлган маълум миқдордаги фаол молекулалар сонига боғлиқ бўлади.

Фаол молекулалар табиатини тушунтириш учун молекулаларнинг Максвелл тезлиги асосида тақсимланиш қонунидан фойдаланилади, у маълум ҳароратда молекулаларнинг тезлиги бўйича тақсимланиши орқали ифодаланилади, бу ҳолат график ҳолда қуйидаги кўринишга эга бўлади (11 – расм).



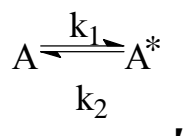
11 – расм. Ҳар хил ҳароратларда N_2O_5 учун молекулалар тезлигининг ҳарорат бўйича тақсимланиш эгриси, (u – тезлиги ва V ва $V+0,01$ м/с оралиғида ётган молекулалар фоизи).

12 – расм. Ҳар хил ҳароратларда ($T_2 \geq T_1$) кинетик энергияга қараб молекулаларнинг тақсимланиши.

Молекулаларнинг тезлиги уларнинг ҳаракат энергиясига боғлиқ бўлганлиги сабабли, энергияларининг спектри ҳам шунга ўхшаш бўлади (12 – расм). Эгри остидаги майдон

умумий молекулалар сонига тенг. Умумий молекулалар сонини N билан белгилаймиз. Улардан энергияси E_a га тенг ёки E_a дан катта бўлгани реакцияга кириша олади. Бундай молекулаларни N_E билан белгилаймиз, улар график ҳолда ҳар бир эгрини остида штрихланган майдон ҳолда ифодаланган (12–расм). Эгри остидаги штрихланган майдоннинг умумий майдонга нисбати фаол молекулалар сонига тенг (N_E/N). 12–расмдан кўриниб турибдики, фаол молекулалар сони ҳарорат ортиши билан ортади.

Шундай қилиб, реакция тезлигининг ҳарорат кўтарилиши билан ортиши таъсирлашаётган заррачаларнинг кинетик энергиясини ошишига эмас, балки актив молекулаларнинг сонини кескин ўсишга боғлиқ, уларни энергияси E_a –га тенг ёки ундан ортиқ бўлади. Фаол молекулаларнинг сонининг ҳарорат ошиши билан кўпайиши реагентнинг оддий ва фаол молекулалари орасида мувозанат қарор топади, масалан:



уларнинг мувозанат доимийси $K_M = k_1/k_2$ билан ҳарактерланади. Фаолланиш жараёни эндотермик жараёни бўлганлиги сабабли, ҳарорат ортиши билан мувозанат ўнгга, яъни k_1 ни k_2 дан катта бўлиш томонига силжийди, чунки бунда системадаги фаол молекулаларнинг (заррачаларнинг) сони ортади.

4.1.3. Фаолланиш энергиясини ҳисоблаш усуллари.

4.1.3.1. График усул. Тезлик доимийсининг ҳароратга ва фаолланиш энергиясига боғлиқлиги Аррениус тенгламаси билан ифодаланади.

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Кимёвий реакциянинг фаолланиш энергиясини ушбу тенгламани логарифмик модификациясини қўллаш орқали ҳисоблаш мумкин:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (4.6) \quad \text{ёки} \quad k = \lg A - E_a/2,3RT$$

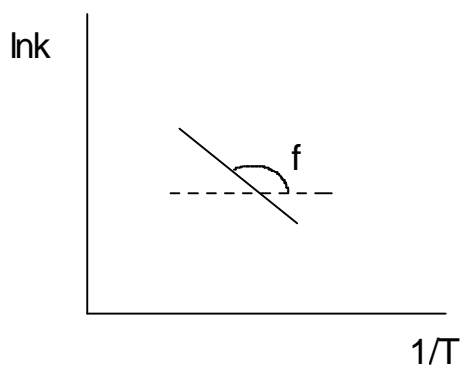
$$(4.7)$$

$\ln k$ тескари абсолют ҳароратга чизиқли боғлиқ бўлиб, бу боғлиқликни график ҳолда ифодалаш мумкин. Боғлиқлик графиги $\ln k - 1/T$ ёки $\lg k - 1/T$ (14 – расм) кўпчилик ҳолларда тўғри чизиқдан иборат бўлиб, оғиш бурчаги, тангенсининг унинг қийматига мос келади:

$$\operatorname{tg} \alpha = -\operatorname{tg} \beta = -E_a/R \quad \text{ёки} \quad \operatorname{tg} \alpha = -E_a/2,3R$$

$$\text{Бундан: } E_a = -R \operatorname{tg} \alpha \quad \text{ёки} \quad E_a = -2,3R \operatorname{tg} \alpha \quad (4.8)$$

E_a ни топишнинг бу усули «график» усул дейилади, буни ҳисоблаш учун ҳар ҳил ҳароратлардаги кимёвий реакция тезлигининг доимийсининг қийматларига эга бўлиш керак. Таъкидлаш лозимки, кенг ҳарорат оралиғида E_a ва «А» ҳароратга боғлиқ бўлади, агар тажриба ҳароратнинг кичик оралиғида олиб борилса, бу боғлиқликни ҳисобга олмаслиги ҳам мумкин.



14 – расм. Реакция тезлик доимийсининг ҳароратга боғлиқлик Аррениус диаграммаси

Қуйида фаолланиш энергиясини аниқлашни график усули метализонитрилни қайта гуруҳланиш мисолида келтирилган.

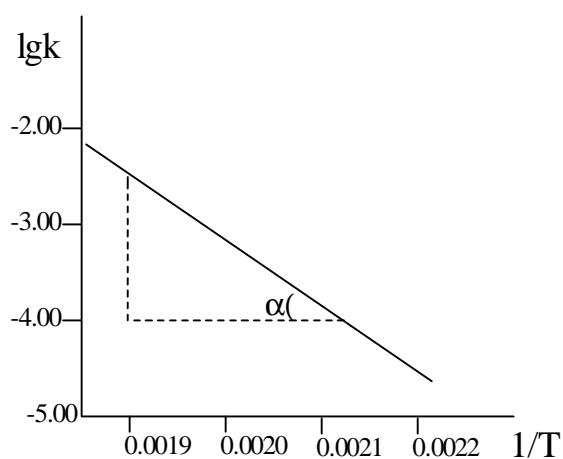
Мисол. Жадвалда ҳар ҳил ҳароратларда метализонитрилни қайта гуруҳланиш реакциясини кинетик тадқиқотининг тажриба натижалари берилган. Олинган қийматларга кўра шу реакциянинг фаолланиш энергиясини ҳисобланг.

Ҳарорат, $^{\circ}\text{C}$	Тезлик доимийси, c^{-1}
189,6	$2,52 \cdot 10^{-5}$
198,9	$5,25 \cdot 10^{-5}$
230,3	$6,30 \cdot 10^{-4}$
251,1	$3,12 \cdot 10^{-3}$

Ечиш. Цельсий градуси бўйича ифодаланган ҳароратни, Кельвин шкаласидаги, градусга айлантириб, сўнгра $1/T$ ни қийматларини ҳисоблаб, тезлик доимийсининг тегишли логарифмик қийматини ($\lg k$) топиш керак. Олинган натижалар қуйидаги кўринишда, жадвалда келтирилса мақсадга мувофиқ бўлади.

Ҳарорат, K	$1/T, \text{K}^{-1}$	$\lg k$
462,6	$2,160 \cdot 10^{-3}$	-4,60
471,9	$2,118 \cdot 10^{-3}$	-4,29
503,3	$1,986 \cdot 10^{-3}$	-3,20
524,1	$1,907 \cdot 10^{-3}$	-2,50

Жадвалда олинган қийматлар асосида координатларда $\lg k - 1/T$ боғлиқлик графиги чизилади.



15 – расм. Метилизонитрилни қайта гуруҳланиш реакцияси тезлик доимийси логарифмини тескари ҳароратга боғлиқлиги.

15 – расмдан кўринадики, олинган қийматлар тўғри чизиқда ётади. Бу графикдан $\text{tg} \alpha$ ни ҳисоблаш учун бир – биридан етарли даражада узоқда жойлашган иккита нуқтани олиб,

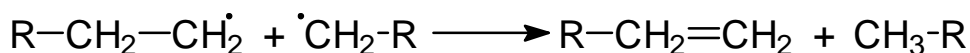
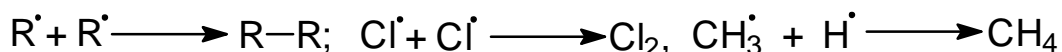
уларни координатлари ордината ва абцисса ўқлари бўйлаб аниқланади:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{-2,45 - (-4,45)}{0,0019 - 0,00214} = -8330; \quad \operatorname{tg} \alpha = -E_a / 2,3R \quad \text{бундан}$$

$$E_a = -2,3R \operatorname{tg} \alpha = -2,3 \cdot (8,31) \cdot (8330) = 159000 \text{ ж / моль} = 159 \text{ кж / моль}$$

Шундай ҳоллар ҳам учрайдики, уларда $\lg k - 1/T$ боғлиқлик тўғри чизиқ билан ифодаланмайди, балки мураккаб кўринишга эга бўлади (16 – расм), реакция мураккаб бўлиб, ҳароратга боғлиқлиги турлича бўлган бир неча босқичларда боради. Бунда график ҳар хил оғиш бурчагига эга бўлган иккита тўғри чизиқ тарзида интерпретацияланади. Оғиш бурчаги ($\operatorname{tg} \alpha$) ҳар хил қийматга ва шунга боғлиқ ҳолда фаоланиш энергияси ҳам ҳар хил қийматга эга бўлади. Паст ҳароратларда E_a нинг қиймати кичик бўлган реакция, юқори ҳароратларда эса E_a нинг қиймати катта бўлган реакция яхши кетади. Бундай реакцияларга мисол сифатида водород ва олтингугурт орасидаги реакцияни олиш мумкин, бунда реакцияга киришувчи моддалар суюқ ва газ фазаларда бўлади ва газ фазасида кетадиган реакция E_a нинг катта қийматлари билан ҳарактерланади, бунга 2 – чизиқ тўғри келади (16 – расм), водороднинг суюқ олтингугурт сиртида борадиган реакцияси эса E_a нинг кичик қийматига мос келади (16 – расм 1 – чизиқ).

Айрим ҳолларда $\ln - 1/T$ ($\lg k - 1/T$) боғлиқлик графиги абцисса ўқига параллел бўлган тўғри чизиқдан иборат бўлади (17 – расм). Бу эса эркин радикаллар ёки атомларнинг рекомбинацияси ёки диспропорцияланишига мос келади ва улардан айримлари қуйида мисол сифатида келтирилган;



Бундай реакцияларнинг фаоланиш энергияси нолга яқин ёки унга тенг бўлади. Эркин радикаллар ва атомлар жуфтлашмаган электронга эга бўлади, натижада уларнинг ички энергияси валентликлари тўйинган

молекулаларниқидан катта бўлади ва уларни реакцияга киришиши учун қўшимча фаоллантириш талаб қилинмайди.

4.1.3.2. Аналитик усул. Кимёвий реакциянинг фаолланиш энергиясини аниқлашда «аналитик усул» ҳам қўлланилади. Унда қуйидаги тенгламалардан фойдаланилади:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (4.9) \quad \lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2,3R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (4.10)$$

Агар Аррениус тенгламасини (4,3) икки ҳил T_1 ва T_2 ҳаракат учун (бунда $T_2 > T_1$) логарифмик формада қўллаб: $\ln k_1 = \ln A - E_a/RT_1$ ва $\ln k_2 = \ln A - E_a/RT_2$, биринчисини иккинчисидан айирсак юқоридаги тенгламалар келиб чиқади. (4,9 ва 4,10) тенгламани қуйидаги кўринишда ҳам ифодалаш мумкин:

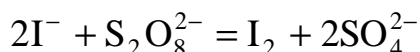
$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (4.11), \quad \lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2,3R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (4.12)$$

Бунда E_a нинг қийматини (4,11) ва (4,12) тенгламадан келтириб чиқарилган тенглама билан ҳисоблаш мумкин:

$$E_a = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1} \times R(T_1 T_2)}{T_2 - T_1} \quad (4.13), \quad E_a = \frac{\lg \frac{k_2}{k_1} \times 2,3R(T_1 T_2)}{(T_2 - T_1)} \quad (4.14)$$

4.2. Амалий қисм. Реакциянинг фаолланиш энергиясини аниқлаш

Текшириш объект сифатида йодид ионлари билан персульфат ионларини таъсирлашиш реакцияси танланган:



Талаба ишни бажаришда қуйида келтирилган жадвалдан фойдаланиб, ўқитувчи томонидан битта тажрибани термостатда 3–4 хил ҳароратда бажариши керак.

1 – Эритма, мл	2 – Эритма,
----------------	-------------

							мл
№ таж – риб	KI 0,1 М	Na ₂ S ₂ O ₃ 0,001М	KCl 0,1 М	сув	крах – мал	0,2 М H ₂ SO ₄	аммоний персульфат, 0,01М
1	20	10	5	43	1	1	20
2	20	10	10	38	1	1	20
3	20	10	20	28	1	1	20
4	20	10	30	18	1	1	20
5	20	10	40	8	1	1	20

200–250 мл ҳажмга эга бўлган колбага берилган тартибли тажрибанинг 1–эритма компонентлари бирин кетин қуйилади, иккинчи колбага эса аммоний персульфат (2–эритма) қуйилади. Сўнгра иккала эритма ҳарорати 18–20⁰С бўлган термостатга қуйилади, 5–7 минутдан (колба ҳарорати термостат ҳароратига етгач) кейин иккала эритмани, аралаштириш вақти тажрибани бошланишни колбадаги эритмани кўк рангга кириши эса тажрибани тугашини кўрсатади. Вақт секундларда аниқланади. Кўрсатилган ҳароратда тажрибани бажаргандан сўнг колбадаги эритма тўкилади, иккала фойдаланилган колбалар дистилланган сув билан тозалаб ювилади, сўнгра берилган тартибли тажриба яна икки хил ҳароратда термостатда бажарилади.

Бошқа ҳароратларда бажарилган тажрибалар ҳам 18–20⁰С даги каби бажарилади. Олинган натижалар талаба томонидан қуйидаги жадвалга ёзилади.

Тажриба сони	V ₀	k	lgk	T, К	1/T

Реакциянинг бошланғич тезлиги қуйидаги тенглама билан ҳисобланади:

$$V_0 = [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] / \Delta t,$$

тезлик доимийси:

$$V = k[\text{I}^-]^\alpha [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^\beta,$$

тенглама ёрдамида топилади, бунда α ва β 1 га тенг деб олинади.

Олинган қийматлар талаба томонидан координаталари логарифм $\lg k - 1/T$ га боғлиқлик графиги тарзида кўрсатилади. Текширилатган реакциянинг фаоланиш энергиясини график бўйича аналитик усул билан ҳисоблаш ҳам талаб қилиниши мумкин.

4.3. Ўз-ўзини текшириш учун мисол, масала ва саволлар

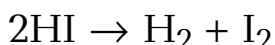
Азот (V) оксидни парчаланиш реакциясининг $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ тезлик доимийсининг ҳароратга боғлиқлиги қуйидаги катталиклар билан ифодаланади:

T, K	273	298	308	318	328
k, c ⁻¹	$7,87 \cdot 10^{-7}$	$3,46 \cdot 10^{-5}$	$1,35 \cdot 10^{-4}$	$4,98 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$

Реакциянинг фаоланиш энергиясини ҳисобланг.

Реакция тезлик доимийсини ҳароратга боғлиқлиги қуйидаги катталиклар билан ифодаланади:

T, K	556	629	700	781
k, $\text{dm}^3 \text{моль}^{-1} \text{с}^{-1}$	$7,04 \cdot 10^{-7}$	$6,04 \cdot 10^{-5}$	$2,32 \cdot 10^{-3}$	$7,90 \cdot 10^{-2}$



Реакциянинг фаоланиш энергиясини ҳисобланг.

$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{F}_2 \rightarrow \text{*CH}_2\text{CH}_2\text{F} + \text{F*}$ реакциянинг ҳар хил ҳароратлардаги тезлик доимийси қийматлари қуйидагича:

T, K	298	365	428	430
------	-----	-----	-----	-----

$k, \text{ м}^3 \text{ с}^{-1}$	4,3	15,6	40,0	47,0

Шу реакциянинг фаолланиш энергиясини ҳисобланг.

$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{сுவдаги}) + \text{OH}^- (\text{сுவдан}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- (\text{сுவдаги}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{сுவдаги})$ реакциянинг тезлик доимийси бир қатор ҳароратларда аниқланганда қуйидаги қийматлар олинди.

$T, \text{ C}^0$	$k, \text{ моль л}^{-1} \text{ с}^{-1}$
15	0,0521
25	0,1010
35	0,1840
45	0,3320

Олинган катталиклар асосида $\lg k - 1/T$ боғлиқлик графигини чизинг ва фаолланиш энергиясини ҳисобланг.

Айрим хлорорганик бирикмаларнинг сувдаги гидролизи, биринчи тартибли реакция ҳисобланади ва тезлик доимийсининг ҳароратга боғлиқлиги қуйидагича:

$T, \text{ K}$	$k, \text{ с}^{-1}$
300	$1,0 \cdot 10^{-5}$
320	$5,0 \cdot 10^{-5}$
340	$2,0 \cdot 10^{-4}$
355	$5,0 \cdot 10^{-4}$

Келтирилган кинетик катталиклар асосида, реакциянинг фаолланиш энергиясини ҳисобланг.

6. Ҳарорат 235 дан 305⁰К гача кўтарилса реакция тезлиги икки марта ортадиган, реакциянинг фаолланиш энергиясини ҳисобланг.
7. Реакция тезлигини логарифмининг тескари ҳарорат билан боғлиқлик графиги қандай кўринишга эга бўлади.
8. Реакциянинг экспериментал фаолланиш энергияси нима?
9. Агар 293 К да реакция 2 соат давом этса, шу реакция 15 минутда тугаши учун Вант – Гофф қоидаси асосида ҳарорат

неча градус бўлишини аниқланг. Реакциянинг ҳарорат коэффциенти 3 га тенг.

1 – реакциянинг фаоланиш энергияси 2 – реакцияниқидан катта T_1 ҳароратда бу реакцияларнинг тезлик доимийликлари тенг. Агар $T_2 > T_1$ бўлса, T_2 ҳароратда реакцияларнинг тезлик доимийлари нисбати қандай бўлади?

Реакциянинг 298 ва 323 К даги тезлик доимийлари мос равишда 0,0093 ва 0,0806 мин⁻¹ га тенг. Реакциянинг фаоланиш энергиясини ҳисобланг.

Фаоланиш энергиясини ҳисоблаш учун минимум қандай экспериментал қийматлар керак?

Газ фазада $N + O_2 \leftrightarrow NO + O$ реакциянинг оқимда юқори тебранишли разрядда атом ҳолидаги азот олиш реакциясининг тезлиги ўрганилди, бунда концентрация ЭПР усули билан аниқланди: Тегишли ҳароратларда тезлик доимийларининг қийматлари қуйидагича:

$T, ^\circ K$	586	910
$K, \text{см}^3 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$1,63 \cdot 10^{10}$	$1,77 \cdot 10^{11}$

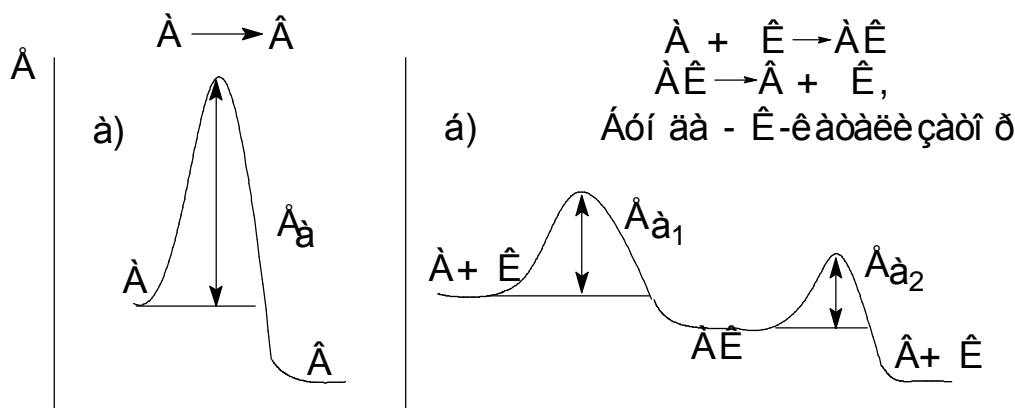
Фаоланиш энергиясини аниқланг.

5–боб. ГОМОГЕН КАТАЛИЗ

5.1. Назарий қисм

Катализ деб кимёвий реакцияларнинг тезлигини ўзгартирадиган бошланғич реагент билан бир неча марта оралиқ реакцияга киришувчи ва ҳар бир оралиқ реакциядан кейин регенерацияланувчи махсус моддалар — катализаторлар иштирокида борадиган реакцияларга айтилади.

Катализ бир неча усуллардан иборат бўлиб, улардан гомоген катализ алоҳида ўрин тутди. Гомоген катализда реакцияга киришувчи моддалар билан катализатор бир хил фазада бўлади. Катализ жараёнининг қандай усулда боришидан қатъий назар, катализатор иштирокидаги реакциялар, бир неча элементар реакцияларнинг йиғиндисидан ташкил топади ва фаоланиш энергиясининг йиғиндиси катализатор иштирокисиз борадиган реакцияларникидан кичик бўлади. (18 – расм).



18 – расм. Кимёвий реакциянинг энергетик диаграммаси.

а) катализатор иштирокисиз

б) катализатор иштирокида.

Юқоридагиларни тасдиқлаш учун йод буғлари катализаторлигида қуйидаги тенглама $CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$ асосида борадиган ацетальдегидни термик парчаланиш реакциясини келтириш мумкин. Катализатор иштирокисиз бу реакциянинг фаоланиш энергияси (E_a) 191,0 кЖ/молга тенг, йод буғи иштирокида эса бу қиймат камаяди ва 136,0

кЖ/молга тенг бўлади. Яъни реакция катализатор иштирокида янги йўналиш билан боради.



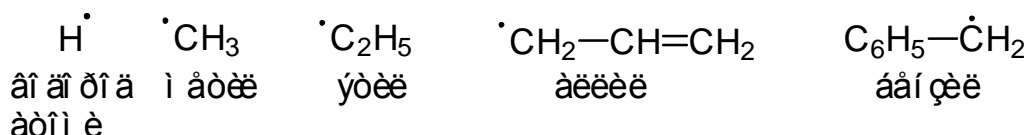
Иккала босқичнинг фаолланиш энергиялари йиғиндиси катализатор иштирокисиз борадиган реакцияниқидан кам бўлади.

5.1.1. Гомоген катализнинг асосий томонлари

1–Ҳолат. Гомоген катализнинг асосий тушунчаларидан бири, катализатор реакцияга киришувчи модда (реагент) молекулалари билан беқарор (реакцияга киришиш қобилияти юқори бўлган) оралиқ бирикма ҳосил қилади ва бу бирикма ҳар хил ўзгаришларга учрайди. Оралиқ беқарор бирикма сифатида карбанион, карбокатион ва радикаллар қатнашиши мумкин.

Эркин радикаллар ва атомлар. Эркин радикаллар – жуфтлашмаган электрон тутган кўп атомли нейтрал заррачалардир. Эркин радикаллар ва атомлар (С1 типидаги) турли хил кимёвий реакцияларда, жумладан гомоген – каталитик жараёнларда фаол оралиқ заррачалар ҳисобланади.

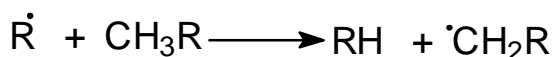
Қуйида турли хил радикалларнинг айримлари келтирилган:



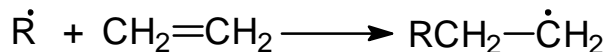
Шуни такидлаш керакки, радикал тажрибада қўш боғ ёки ароматик ҳалқанинг бўлиши жуфтлашмаган электроннинг делокалланишига олиб келади, натижада унинг реакция қобилияти сусаяди.

Радикал ёки атомнинг муҳим тавсифларидан бири кимёвий фаоллиги ҳисобланади. Кимёвий фаоллик – нисбий тушунча; одатда бу иккита заррача шу жумладан радикаллар иштирокидаги бир хил реакциялар тезлик доимийликларининг нисбати орқали ифодаланади. Эркин радикалларнинг кимёвий фаоллиги бир қанча омилларга боғлиқ бўлиб, уларга қуйидагиларни киритиш мумкин.

а) радикал иштирокидаги кимёвий реакция тури. Масалан, қуйидаги реакцияда

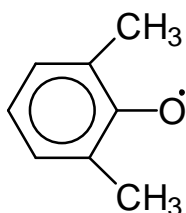


этил (\dot{C}_2H_5) трихлорметил (\dot{CCl}_3) ва метил ($\dot{C}H_3$) радикаларинг фаоллиги (400 К, газ фазада) 1:320:720 нисбатда бўлади.

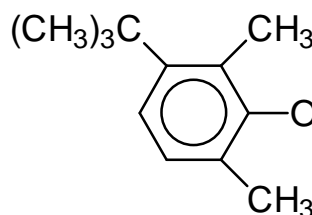


Каби реакцияда эса бу нисбат 1:2:2 га тенг.

б) реакция марказ яқинида ҳажми катта ўринбосар мавжудлиги. Масалан, о,о – диметилфеноксилнинг тетраллилгидроксидан водород атомини тортиб олиш реакцияси тезлик доимийси (суюқ фазада) $1,7 \cdot 10^3$ л/моль сек га тенг, 2,4,6 – тритретбутилфеноксил эса шу реакцияда $1 \cdot 10^1$ л/моль сек га тенг тезлик доимийси билан реакцияга киришади, яъни 2 та третбутил гуруҳи радикалнинг фаоллигини 2 марта камайтиради.

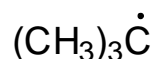
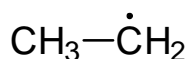


1,1-дими́л-2-фено́ксил радика́ли



2,4,6-тритретбутилфено́ксил радика́ли

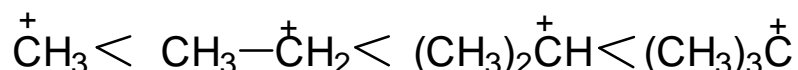
в) эркин валентлик (жуфтлашмаган электрон) намоён қилувчи атом билан боғланган ўринбосарлар мавжудлиги радикалнинг фаоллиги катта таъсир кўрсатади. Масалан, С – Н боғидан водород атомини тортиб олиш бўйича алкил радикалини фаоллиги бўйича қуйидаги қаторни ташкил қилади:



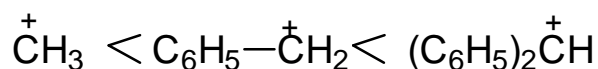
Таъкидланганидек жуфтлашмаган электроннинг винил гуруҳи ёки бензол ҳалқаси билан делокаланиш радикал кимёвий қобилиятининг пасайишига олиб келади.

Карбокатионлар ва катион – радикаллар. Углерод атомида мусбат заряд тутган карбокатион – ионлардир. Уларнинг ҳосил бўлиши қанчалик осон бўлса, турғунлиги шунчалик юқори ва мос равишда реакция қобилияти шунчалик паст бўлади. Уларнинг барқарорлиги қуйидаги ҳолатларда ортади:

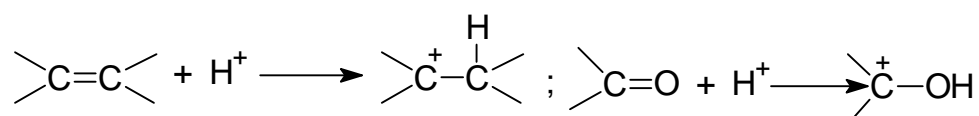
а) уларнинг таркибидаги водороднинг – CH_3 ёки бошқа гуруҳга алмашилиши:



б) унинг таркибига бўлинмаган электрон жуфтли гетеро атом тутган ва π – электронли гуруҳлар киритилиши:



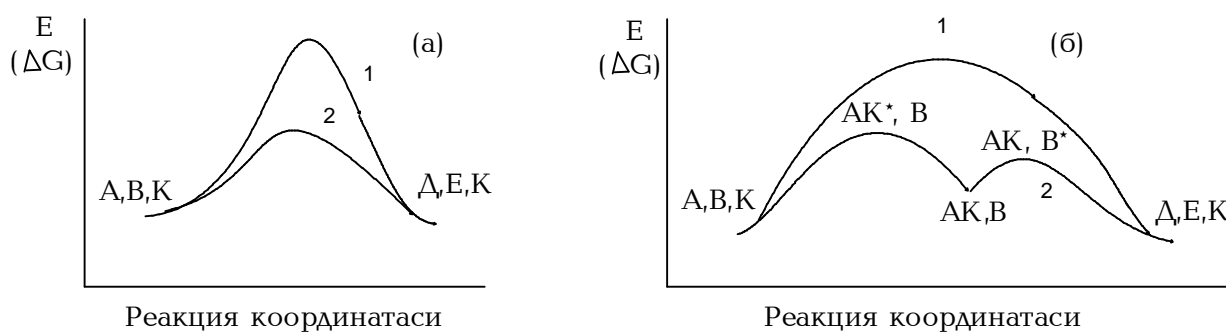
Ундан ташқари карбокатионнинг барқарорлиги бўлинмаган p – электронлар жуфти ёки қўшбоғ ҳамда бензол ҳалқасининг π – электронлари билан таъсирлашиши натижасида заряднинг делокалланиши билан ҳам боғлиқ. Карбокатионнинг барқарорлиги ортиши билан уларнинг реакция қобилияти камаяди. Улар турли хил гетеролитик реакцияларда фаол оралиқ заррача сифатида ҳосил бўлади. Жумладан, карбокатионлар протоннинг (H^+) қўш боғга бирикишидан ҳосил бўлиши мумкин.



Эркин карбокатионлар юқори фаол заррачалар бўлиб, жуда катта тезлик билан реакцияга киришади. Карбокатион ва радикалларнинг кимёвий хоссаларига асосан фарқлардан бири биринчидан катта тезликда изомерланишидир. Уларнинг изомерланиши ҳам гидрид – ионининг ҳам карбокатионнинг кўчиши ҳисобига амалга ошиши мумкин.

Гидрид – ионнинг кўчиши қуйидаги схема бўйича содир бўлади:

билан бирга ҳамма таъсирлашаётган моддалар киради. Масалан: $A+B \rightarrow D+E$ Элементар реакция катализатор иштирокисиз AB^* комплекс ҳосил қилиб, қуйидаги схема бўйича кетади. $A+B \rightarrow AB^* \rightarrow D+E$, катализатор (K) иштирокида эса, ABK^* (19–расм) фаол комплекс ҳосил бўлиб, $A+B+K \rightarrow ABK^* \rightarrow D+E$ схема бўйича боради. Биргаликдаги механизмли реакция тезлигининг ортиши, реакциянинг фаолланиш энергиясини камайиши ҳисобига содир бўлади.

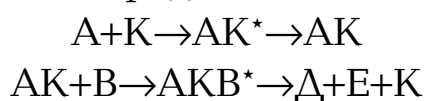


19 – Расм. Ҳар хил механизм бўйича оралиқ фаол комплекс ҳосил бўлиши орқали кетадиган реакциянинг фаолланиш энергиясига катализатор (K) нинг таъсири: а) биргаликдаги механизм б) алоҳида механизм

1) катализаторсиз 2) катализатор иштирокида.

Реакцияда икки ёки ундан ортиқ реагентлар қатнашганда фаол комплексни ҳосил бўлиш эҳтимоллиги кам бўлиб, биргаликдаги механизм бўйича борадиган каталитик реакциянинг фаолланиш энтропияси камаяди ва шунга боғлиқ ҳолда «k» (тезлик доимийси) қиймати ҳам камаяди. Чунки иккита омил «k» ни қийматига тесқари таъсир қилади: E_a –нинг камайиши унинг қийматини оширади, фаолланиш энтропиясини камайиши эса, унинг қийматини камайтиради.

Шунинг учун каталитик реакциялар, асосан, алоҳида механизм билан фаол комплекс ҳосил бўлиши ҳисобига қуйидаги схема бўйича боради:



Бунда энергетик диаграмма (19–расм) ҳар бир босқичнинг фаолланган комплексга (AK^* ва AKB^*) тегишли бир неча максимум ва оралиқ маҳсулотга (AK) тегишли минимум ҳосил бўлиши билан тавсифланади.

Бундай механизм бўйича оралиқ фаолланган ABK^* комплексини ҳосил бўлишида фаолланиш энергияси ҳам камаяди (биргаликдаги механизмга ўхшаб), лекин босқичнинг молекулярлигини камайиши ва AK^* комплексини тузилишини оддийлиги энтропияни фаоллигини оширади ва тегишли ҳолда тезлик доимийси ортади. Бунда биргаликдаги механизмга нисбатан «К» нинг қийматини ортиши бирмунча юқори бўлади.

Кўпчилик гомоген каталитик реакцияларнинг умумлашган схемасини қуйидагича келтириш мумкин:

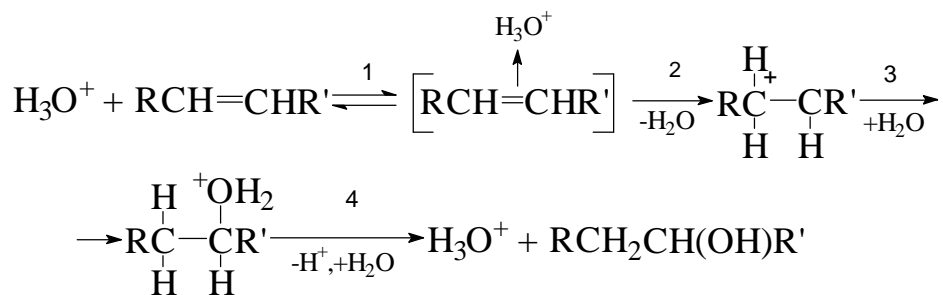
1 – Схема: Реакцияда битта реагент қатнашади ва реакция тенгламаси қуйидагича ифодаланади $A \rightarrow P$.
 A – реагент P – реакция маҳсулоти.

Аввал реагент катализатор билан оралиқ фаол комплекс ҳосил қилади: $A + K \rightarrow AK^*$ сўнгра реакция маҳсулоти ҳосил бўлиш билан бирга катализатор регенерацияланиб ажралиб чиқади: $AK^* \rightarrow P + K$

2 – Схема: Реакцияда иккита реагент қатнашади ва реакция тенгламаси қуйидагича ифодаланади: $A + B \rightarrow P$

Аввал реагентлардан бири катализатор билан таъсирлашиб оралиқ маҳсулот ҳосил қилади $A + K \rightleftharpoons AK^* \rightarrow AK$, сўнгра ҳосил бўлган маҳсулот, иккинчи реагентнинг молекуласи билан таъсирлашиб, янги фаол комплекс ҳосил қилади $AK + B \rightleftharpoons ABK^*$, кейинга босқичда реакция маҳсулоти ҳосил бўлиши билан бирга катализатор регенерацияланиб ажралиб чиқади: $ABK^* \rightarrow P + K$. Келтирилган схема бўйича борадиган гомоген – каталитик реакцияларга мисол қилиб олефинларни минерал кислоталар катализаторлигида (катализатор – H_3^+O ионлари) гидратланиш реакциясини келтириш мумкин.

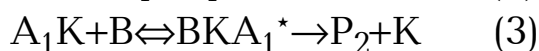
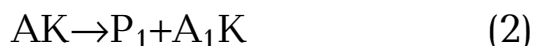
Олефинларни гидратланиш механизмини қуйидаги схема бўйича ифодаланади:



Жарённинг 1 ва 2 – босқичлари – олефин молекуласидаги C=C боғини оралиқ π -комплекс ҳосил қилиб протонланишидан иборат бўлиб бу аслида оралиқ бирикма ҳосил бўлишидир [ихчамлаштирилган схема $\text{H}^+ + \text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R} \rightarrow \text{RCH}_2-\overset{+}{\text{C}}\text{HR}(\text{AK})$]. 3 – босқич эса нуклеофилни сув молекуласини бирикишидир, бу аслида, $\text{AK} + \text{B} \rightarrow \text{ABK}^*$ ҳосил бўлиш босқичидир. 4 – босқич протоннинг H_3O^+ кўринишда ажралиб чиқишидан ва реакция маҳсулоти ҳосил бўлишидан иборат бўлиб, бу ABK^* ни парчаланиши натижасида реакция маҳсулотини ҳосил бўлиши ва катализаторни регенерациясидан иборат, ҳосил бўлган спирт эса реакция маҳсулоти (P).

3 – схема: Реакцияда иккита реагент қатнашади ва иккита реакция маҳсулоти ҳосил бўлади: $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{P}_1 + \text{P}_2$:
 A ва B – лар реагентлар P_1 ва P_2 лар реакция маҳсулотлари.

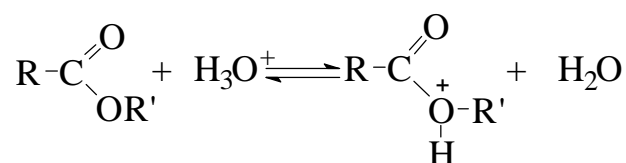
Катализатор иштирокида реакция қуйидаги босқичларда кетади:



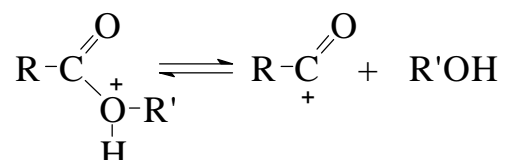
Аввал оралиқ маҳсулот AK ҳосил бўлиб у янги оралиқ маҳсулот A_1K ва маҳсулотлардан бири P_1 га айланади. A_1K эса B модда молекулалари билан таъсирлашиши натижасида иккинчи маҳсулот P_2 ҳосил бўлади ва катализатор регенерацияланади.

Мисол сифатида юқорида келтирилган схема бўйича, минерал кислоталар таъсирида (катализатор H_3O^+) борадиган мураккаб эфирларни гидролизланиш реакциясини келтириш мумкин.

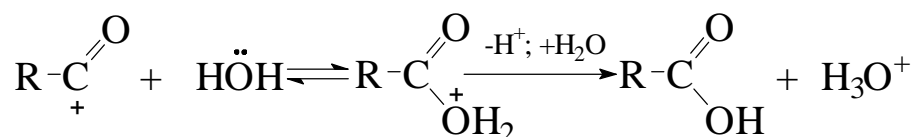
1 – босқич:



2 – босқич:



3 – босқич:



Шундай қилиб, гомоген катализ бўйича кетувчи қатор реакцияларда катализатор реагент билан фаол комплекс АК* ёки АКВ* ва оралиқ маҳсулот АК ҳосил қилиб кетади. Комплекслар ва оралиқ маҳсулот А₁К ни ҳосил бўлиши реакцияни тезлигини оширувчи бир қатор омилларни (эффektларни) ҳосил бўлишига сабаб бўлади.

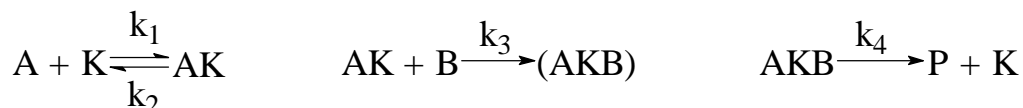
а) оралиқ бирикма (ёки АК* типдаги комплекс) ҳосил бўлишида реагент молекуласидаги электрон булутларини қайта тақсимланиши кузатилади, бу эса реагентнинг реакцион қобилиятини ўзгартиради. Масалан: протоннинг реагент молекуласига бирикиши (Н⁺ ёки аниқроғи Н₃⁺О), уни электрофиллигини оширади, бу эса реагентнинг кучсиз нуклеофил реагент билан бирикиш қобилиятини оширади.

б) агар АКВ* комплекс ҳосил қилишда иккала реагент ҳам қатнашса (алоҳида механизм бўйича) катализатор уларни фазовий яқинлашишини таъминлайди ва реакциянинг тезлиги ортади.

в) катализатор реагент комплексини ҳосил бўлиши синхрон парчаланишга ва янги боғларни ҳосил бўлишига сабаб бўлади, бу эса реагент молекулаларидан реакция маҳсулоти молекулаларини ҳосил бўлишини таъминлайди.

2–Ҳолат. Қатор гомоген – каталитик реакцияларда оралиқ бирикма комплекс реагент катализатор (АК) ёки (АК⁺) реакция учун олинган реагентлар билан мувозанатда бўлади деб тахмин қилинади.

Бунда $A+B \rightarrow P$ схема асосида гомоген катализатор иштирокида борадиган реакцияни қуйидаги кўринишда ёзиш мумкин.



бунда, k_1 ва k_2 оралиқ бирикма (АК) нинг ҳосил бўлиши ва бошланғич реагентларга парчаланиш тезлик доимийликлари, k_3 – АКВ комплекси ҳосил бўлиш тезлик доимийси, k_4 – реакция маҳсулоти (P) ҳосил бўлиш тезлик доимийси. Бу ерда реакциянинг тезлиги қилиб (АКВ) комплексини реакция маҳсулоти ва катализаторга ажралувчи энг секин борадиган босқич олинади. Бу босқич ҳамма жараённинг тезлигини ва ҳамма реакциянинг кинетик тенгламасини аниқлайди.

3–Ҳолат. Гомоген – каталитик реакцияларнинг тезлиги, уларнинг асосий кинетик тенгламаларидан келиб чиққан ҳолда, қўлланилган катализаторнинг бошланғич концентрациясига боғлиқ. Бундан олинандиган хулосалар қуйида келтирилган.

Фаол комплекс назариясига кўра ҳамма гомоген – каталитик реакцияларнинг тезлиги лимитловчи босқич тезлиги, яъни АКВ комплексини маҳсулот (P) ва катализаторга (K) парчаланиш тезлиги билан аниқланади.

$$V = k_4 C_{AKB} \quad (5.1)$$

Стационар концентрация тамоилларни қўллаб бўлади, яъни стационар ҳолатда уни реакцион системада ҳосил бўлган АКВ комплекснинг концентрациясини қуйидагича аниқласа бўлади.

$$\frac{dC_{AKB}}{dt} = V_3 - V_4 = k_3 C_{AK} C_B - k_4 C_{AKB} = 0$$

Бундан $k_3 C_{AK} C_B = k_4 C_{AKB}$ ва мосравишда:

$$C_{AKB} = \frac{k_3 C_{AK} C_B}{k_4} \quad (5.2)$$

Стационар концентрация тамойилини қайта қўллаб АК концентрациясини аниқлаш мумкин, чунки уни эритмадаги миқдорини амалий жиҳатдан аниқлаш мумкин эмас.

$$\frac{dC_{AK}}{dt} = V_1 - V_2 - V_3 = 0.$$

Кўрсатилган тезликлар ўрнига уларни қийматларини қўйсақ

$$\frac{dC_{AK}}{dt} = k_1 C_A C_K - k_2 C_{AK} - k_3 C_{AK} C_B = 0,$$

$$C_{AK}(k_2 + k_3 C_B) = k_1 C_A C_K,$$

Бундан АК комплексини концентрациясини топамиз.

$$C_{AK} = \frac{k_1 C_A C_K}{k_2 + k_3 C_B} \quad (5.3)$$

(5.3) ни (5.2) га қўйиб ва олинган қийматларни (5.1) га қўйиб гомоген – каталитик реакциянинг тезлигини аниқлаймиз:

$$\frac{dC_{AK}}{dt} = \frac{k_1 k_3 C_A C_B}{k_2 + k_3 C_B} C_K \quad (5.4)$$

Шундай қилиб, юқорида келтирилганларни қуйидаги кўринишда қисқа ифодалаш мумкин:

– катализатор реагентлар билан реакцияга киришиш қобилияти юқори бўлган беқарор оралиқ бирикма ҳосил қилувчи модда ҳисобланади;

– оралиқ маҳсулотнинг ҳосил бўлиши қайтар жараён;

– оралиқ бирикма (АК) ҳосил бўлишининг мувозанат доимийси қийматига боғлиқ ҳолда катализаторнинг маълум қисми эркин ҳолда қолади.

– охириги оралиқ комплекс ўз навбатида қайтмас ўзгаришга учрайди;

– қатор ҳолларда битта катализаторнинг ўзи бир вақтда бир неча хил оралиқ бирикма ҳосил қилиши мумкин:

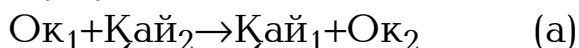
– гомоген-каталитик реакцияларнинг умумий тезлиги реакция учун олинган реагентларнинг ва катализаторнинг концентрациясига пропорционал.

5.1.2. Гомоген – каталитик реакцияларнинг турлари

Гомоген – каталитик реакциялар қуйидагиларга бўлинади:

Оксидланиш – қайтарилиш (катализатор сифатида реакция системасига туз ҳолида киритилган ўзгарувчан валентли металлларнинг оддий ва мураккаб ионлари қўлланилади).

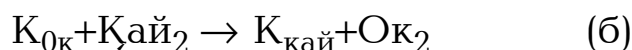
Қуйида гомоген – каталитик оксидланиш – қайтарилиш реакцияларининг умумий схемаси келтирилган.



Oк_1 – оксидловчи; Қай_2 – уни қайтарилган формаси;

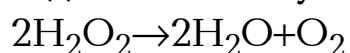
Қай_1 – қайтарувчи; Oк_2 – уни оксидланган формаси.

Бундай реакцияларда катализаторларни таъсири шундан иборатки: уни оксидланган формаси ($\text{K}_{\text{ок}}$) қайтарувчи Қай_2 билан таъсирлашиб тезда қайтарилган формага ($\text{K}_{\text{қай}}$) ва қайтарувчи эса оксидланган формага ўтади; Катализаторнинг қайтарилган формаси ($\text{K}_{\text{қай}}$) оксидланувчи билан тезда таъсирлашиб яна оксидланган формага, оксидловчи эса қайтарилган формага (Қай_1) ўтади. Шундай қилиб, гомоген – каталитик оксидланиш – қайтарилиш реакцияларини қуйидаги схема бўйича умумлашган тенгламасини ёзиш мумкин



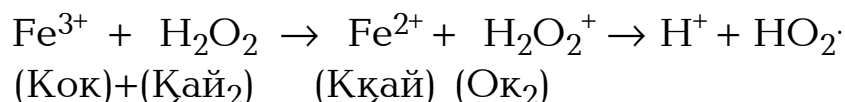
Умумий (б) ва (в) тенгламаларни (а) тенгламага келтириш мумкин. Лекин, реакция гомоген катализатор таъсирида бирмунча юқори тезликда боради ва цикл тугагандан кейин катализатор $\text{K}_{\text{ок}_1}$ формада регенерацияланади.

Юқорида келтирилган механизм бўйича кетадиган гомоген – каталитик оксидланиш қайтарилиш реакциясига мисол тариқасида водород пероксидини парчаланиш реакциясини келтириш мумкин. Катализатор иштирокисиз бу реакция қуйидаги схема бўйича жуда секин боради.

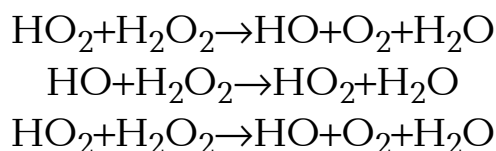


Fe^{3+} ионлари (катализатор) иштирокида эса реакциянинг механизми ўзгариб тезлик кескин ортади:

а) катализаторнинг оксидланган формаси — Fe^{3+} ионлари, (металл ионлари юқори оксидланган даражасида оксидловчи бўлади) қайтарувчи — водород пероксид молекулалари билан таъсирлашиб, қайтарилган форма Fe^{2+} га ўтади, водород пероксид молекулалари эса оксидланган формага ўтади ва у HO_2^{\cdot} радикаларини ҳосил қилиб парчаланади

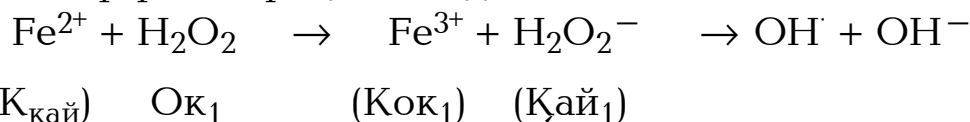


б) ҳосил бўлган HO_2^{\cdot} радикалари қуйидаги схема бўйича водород молекулаларини занжирли парчаланишга олиб келади.



Бу цикл радикалларнинг рекомбинациясигача яъни занжирли узилишигача давом этади.

в) катализаторнинг қайтарилган формаси (Fe^{2+}) билан оксидловчи (бу функцияни водород пероксид молекулалари бажаради, чунки у ҳам оксидловчилик, ҳам қайтарувчилик вазифасини бажаради) таъсирлашиши натижасида катализатор регенерацияланади.



Кислота-асосли (катализаторлар минерал кислоталар, асослар, Бренстед-Лоури ва Льюисининг кислота ва асослари): Бу каталитик реакциялар қуйидагиларга бўлинади:

а) алоҳида кислотали (катализатор H^+ ионлари ёки H_3O^+ ионлари)

б) умуман кислотали (катализатор — кучли минерал кислоталар, яъни H_3O^+ дан ташқари) хоҳлаган НА кислота:

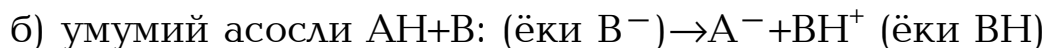
в) алоҳида асосли (катализатор — OH^- ионлари):

г) умумий асосли (катализатор — OH^- дан ташқари хоҳлаган В: (B^-) асос (масалан аммиак, аминлар, анилин ва бошқалар.)

Асосли катализ (алоҳида ва умумий) кислота — асосли гомоген — каталитик таъсирлашишда асосий ҳисобланади:

Унинг айрим асосий ҳолатларини мисоллар ёрдамида кўриб ўтамиз.

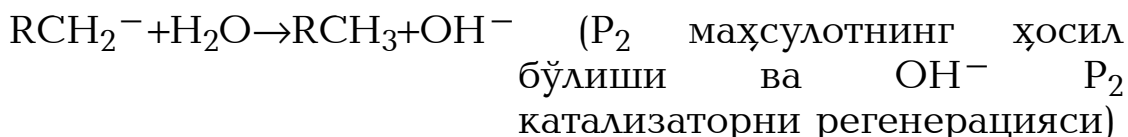
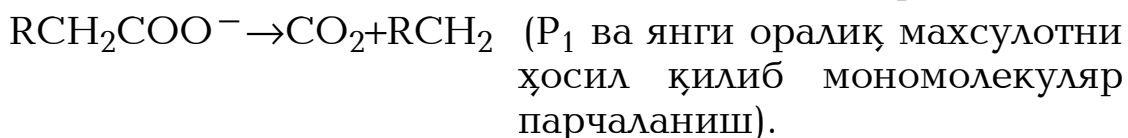
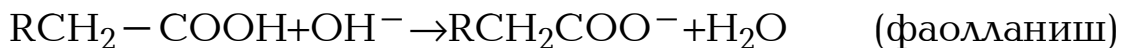
Асосли катализда (махсус ва умумий) реагент молекулаларнинг фаолланиши протоннинг ажралиши ва фаол анионнинг ҳосил бўлиши ёки водород боғи ҳисобига комплекс ҳосил бўлишидан иборат:



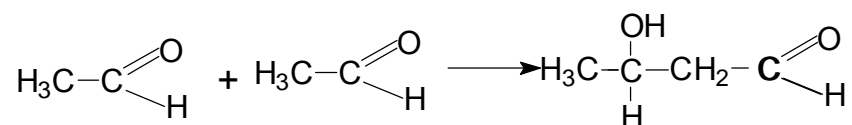
Кейин эса фаол реагент (карбанион) нинг ўзгариши икки хил механизм асосида боради:

1) электрон булутининг қайта тақсимланиши натижасида карбанионнинг мономолекуляр парчаланиши ва катализаторнинг регенерацияланишидан иборат, бунда бирданига реакциянинг ҳамма маҳсулотлари ёки реакция маҳсулоти ва янги оралиқ маҳсулот (аниқроғи оралиқ бирикма) ҳосил бўлишидан иборат, кейинги босқичда оралиқ бирикма реакция маҳсулотига айланади ва катализатор регенерацияланади.

Мисол сифатида ушбу механизм орқали борадиган тўйинган органик кислоталарнинг декарбоксилланиш реакциясини қуйидаги схема бўйича кўрсатиш мумкин:

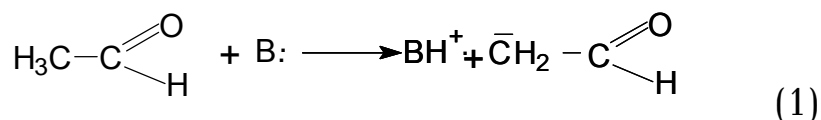


2) катализатор билан фаолланган реагентни нуклеофил сифатида иккинчи реагент молекулалари билан (ёки биринчи реагентни ўзини молекулалари билан) таъсирлашиб карбанион ҳосил қилишидан иборат. Мисол сифатида алдол конденсацияланиш реакциясини келтириш мумкин. Бунда ацетальдегидни иккита молекуласи таъсирлашиб альдегидспирт ҳосил қилади:

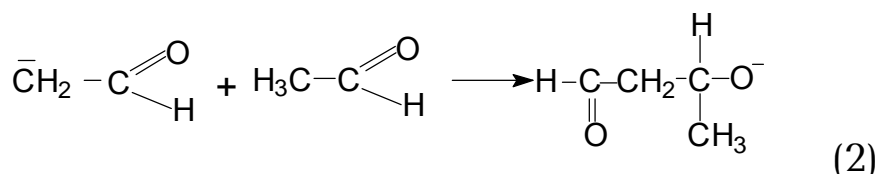


Асосли катализаторлар (В) (аммиак, анилин, триметиламин ва бошқа Бренстед—Лаури асослари) иштирокида бу реакция иккинчи механизм асосида боради.

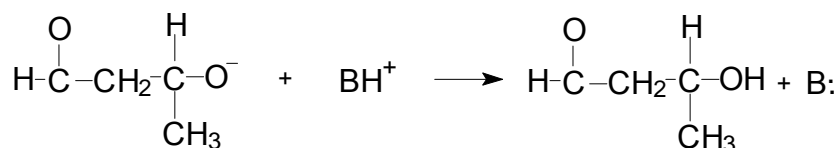
Биринчи босқич реагент молекулаларининг катализатор иштирокида оралиқ бирикма—карбанион ҳосил қилинишидан иборат.



кейин эса ҳосил бўлган карбанион нуклеофил сифатида ацетальдегидни иккинчи молекуласи билан таъсирлашиб янги оралиқ бирикма янги карбанион ҳосил қилади.



Кейинги босқич бир вақтни ўзида охирги маҳсулот (альдегидоспирт) ҳосил бўлиши ва катализаторни регенерациясидан иборат:



Ҳамма реакцияларнинг тезлиги лимитловчи, яъни иккинчи босқичнинг тезлиги билан аниқланади.

д) умумий кислота—асосли (катализатор сифатида жуфт модда Бренстед кислотаси ва Бренстед асоси, яъни НА—В: қўлланилади)

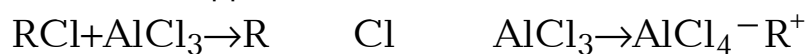
ж) электрофил (катализатор—Льюис кислоталари: AlCl_3 , BF_3 , CoCl_3 , бир қатор ҳолларда эса металл ионлари: Li^+ , Ag^+ , Hg^{2+} , ҳамма заррачалар электрон жуфтига нисбатан акцептор ҳисобланади). Бундай катализга ароматик углеводларнинг электрофил ўрин олиш реакцияси (алкиллаш, нитроллаш), ва олефинларга галогенларнинг бирикиши мисол бўлади.

Ароматик углеводларнинг электрофил ўрин олиш реакцияси механизми қуйидагича:

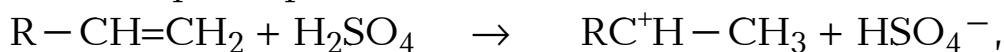
а) электрофил ўрин олишга катализаторни реагентларнинг бирортаси билан кислота—асосли реакцияси

мисол бўлади, реакция давомида электрофил заррача X^+ регенерацияланади:

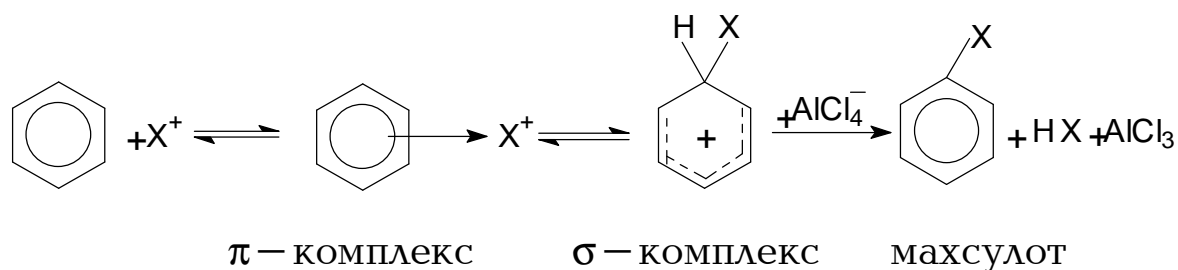
бензолни алкилгаллоид билан алкиллаш



бензолни олефинлар билан алкиллаш



б) кейинчалик реакция қуйидаги схема бўйича боради.

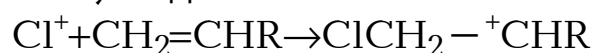


Электрофил гомоген – катализга олефинларни галогенлаш реакцияси ҳам мисол бўлади. Жараён қуйидаги босқичларда кетади:

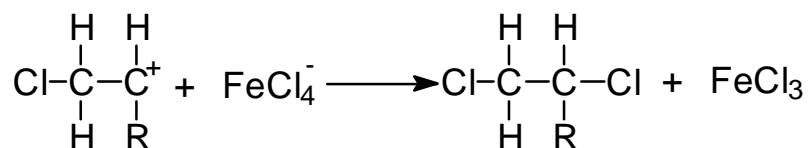
а) биринчи босқичда хлор молекулалари катализатор билан таъсирлашиб АК комплекс (катализатор – реагент) ҳосил бўлади, катализатор сифатида Льюис кислотаси – $FeCl_3$ қўлланилади. Унинг диссоциланишидан электрофил заррача (X^+), яъни Cl^+ ҳосил бўлади:



б) ҳосил бўлган Cl^+ олефиннинг қўшбоғига бирикиб карбокатион ҳосил қилади:



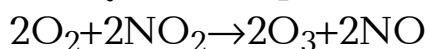
в) охирги босқичда оралиқ модда – карбокатион $FeCl_4^-$ заррачалари билан таъсирлашиб маҳсулот дигалогеналкан ҳосил бўлади ва катализатор регенерацияланади.



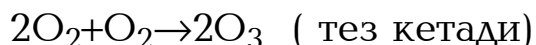
3.Координацион гомоген-каталитик реакция
(катализатор – реакция муҳитда эрувчан комплекс бирикма).

4. Газ фазасидаги гомоген–каталитик реакциялар (катализатор кимёвий фаол газлар: NO, NO₂, Br₂ ва айрим бошқа моддалар). Бундай реакцияларга мисол сифатида газ фазасидаги катализатор—NO₂ иштирокида SO₂ни SO₃ гача каталитик оксидланишини келтириш мумкин. Бу реакция катализаторсиз жуда секин боради, NO₂ иштирокида тезлик бирмунча ортади. Бунга сабаб катализатор иштирокида реакция йўналиши ўзгаради, яъни фаолланиш энергияси пастроқ, кетиши қулай бўлган йўналиш бўйича кетади:

$2O_2+O_2\rightarrow 2O_3$ (реакция катализаторсиз жуда секин кетади)
Газ фазасидаги катализатор иштирокида реакция янги йўналиш бўйича боради.



Янги йўналишдаги иккала тенглама умумлаштирилса юқоридаги тенглама ҳосил бўлади:



5. Ферментатив катализ (катализаторлар—турли хил ферментлар ёки биокатализаторлар).

5.2. Амалий қисм.

Мураккаб эфирнинг кислотали гидролизи

Бюретка ёки ўлчов пипеткаси ёрдамида 250 см³ ҳажмли қуруқ колбага 1,0 М хлорид кислота эритмасидан 200 см³ олинади. Колба тиқин билан зич ёпилади ва 25 минут термостатда (ҳарорат ўқитувчи томонидан белгиланади) ушлаб турилади. Колба термостатда берилган ҳароратга келгунча кислота концентрацияси аниқланади. Бунинг учун кислотадан 20 см³дан 2 та намуна олинади ва 1,0 М ли NaOH эритмаси билан титрланади. Индикатор сифатида фенолфталеиндан фойдалинилади. NaOH сарфи бўйича V₀¹нинг ўртача қиймати олинади ва хлорид кислота концентрацияси (Ск) ҳисобланади.

Иккита стаканга 30 см³дан дистилланган совуқ сув солинади (реакцияни тўхтатиш учун). Бюретка 1,0 М ли ишқор эритмаси билан тўлдирилади (бюретка юқориси

натрон оҳаги билан бекитилади). Термостатдан колба тез олинади ва унга ўлчов пипетки ёрдамида тахминан 5 см³ эфир қўйилади. Колба тиқин ёрдамида бекитилади, эритма яхшилаб аралаштирилади ва яна термостатга қўйилади. Аралаштириш реакциянинг бошланган вақти деб қабул қилинади. Реакцион аралашмадан титрлаш учун пипетка ёрдамида 20 см³ қисм олинади (колба термостатда қолдирилади) ва 30 см³ совуқ сувли стаканга қўйилади. Сўнгра фенолфталеин (индикатор) иштирокида ишқор билан титрланади. Титрлаш натижалари олинган қисмни совуқ сувда суюлтирилган вақтга тўғри келади. Реакция бошлангандан намуна олишгача бўлган вақт 6, 13, 25, 45, 75, 120 ва 180 мин. бўлиши тавсия қилинади. Вақт ортиши билан реакция тезлиги секинлашади, шунинг натижа олиш вақти ҳам ортиб боради.

Реакцияни тўлиқ охирига етказиш учун реакцион аралашма 1 соат давомида иссиқ сувли (90⁰С атрофида) термостатда ушлаб турилади, кейин эса тажриба ўтказиш ҳароратигача совутилади ва титрланиб охириги натижа олинади.

Биринчи тартибли реакциянинг тезлик доимийси (k) қўйидаги тенглама ёрдамида топилади:

$$k = (1/t) \ln C_0/C \quad (1)$$

бу ерда C₀ ва C – эфирнинг бошланғич ва оралиқ титрлаш пайтидаги концентрацияси.

Реакция тенгламасига мувофиқ эфирнинг гидролизи натижасида ҳосил бўлган органик кислота миқдори таъсирлашувчи эфир миқдорига тенг. Титрлаш учун олинган намуна ҳажми ва ишқор титри доимий. t=0, t ва реакция амалда тугаган вақтда t_∞ олинган қисмни титрлаш учун кетган ишқор ҳажмини мос равишда V₀, V_t ва V_∞ деб белгилаймиз. Унда C₀ V_∞ – V₀ айирмага, C_∞ эса V_∞ – V айирмага тенг бўлади ва (1) тенглама қўйидагига тенг бўлади.

$$k = (1/t) \ln [(V_{\infty} - V_0)/(V_{\infty} - V)] \quad (2)$$

Бундан кўринадики ҳисоблаш учун V₀ нинг қийматини билиш зарур. Бунинг учун тоза кислотани (V₀¹) титрлашда олинган натижалардан фойдаланамиз:

$$V_0 = V_0^1 \cdot 200 / (200 + q) \quad (3)$$

бунда q – эфирнинг олинган ҳажми, см^3 .

k қийматини ҳисоблашни график усулда ҳам олиб бориш мумкин. Чунки

$$\ln(V_{\infty} - V) = -k t + \ln(V_{\infty} - V_0) \quad (4)$$

k ни топиш учун $\ln(V_{\infty} - V) - t$ координаталар графигидаги эгридан фойдаланилади.

Бу ҳисоблаш усулида V_0 қийматини билиш талаб қилинмайди. Ундан ташқари V_0 ни $t=0$ бўлганда графикдан ордината ўқини кесиб ўтганда ҳосил бўлган кесма бўйича ҳам топиш мумкин. H^+ иони катализатори иштирокида тезлик доимийси қуйидаги тенглама бўйича ҳисобланади $V = k C_{\text{эф}}$; $k = k_{\text{H}^+} C_{\text{H}^+} C_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$);

$$V = k_{\text{H}^+} + C_{\text{RCOOR}} \cdot C_{\text{H}^+};$$

бунда k_{H^+} – H^+ иони иштирокидаги катионнинг тезлик доимийси. $C_{\text{H}^+} = \text{const}$ бўлганлиги учун, $V_{\text{H}^+} = k_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{H}^+}$ (5). Эфир қўшилишини ҳисобга олгандаги H^+ концентрацияси қуйидаги тенглама ёрдамида ҳисобланади:

$$\text{H}^+ = C_{\text{к}} \cdot 200 / (200 + q) \quad (6)$$

5.3. Ўз–ўзини текшириш учун мисол, масала ва саволлар

Гомоген катализаторни реакция тезлигини оширишдаги таъсирнинг моҳияти нимада?

Гомоген – каталитик реакция тезлиги гомоген катализаторнинг реакциядаги бошланғич концентрациясига боғлиқми? Нима учун?

Гомоген – каталитик реакциянинг қандай турлари мавжуд?

Кислота – асосли гомоген – каталитик реакцияларнинг классификацияланишини келтиринг.

Специфик кислотали катализда катализатор сифатида қандай моддалар қўлланилади?

Умумий асосли катализда катализатор сифатида қандай моддалар қўлланилади?

Оксидланиш – қайтарилиш гомоген – каталитик реакциялар механизмининг моҳияти нимада?

Қандай реакциялар газ фазадаги гомоген – каталитик реакцияларга киради? Мисоллар келтиринг. Катализнинг

бу турида катализатор сифатида қандай моддалар қўлланилади?

Специфик кислотали катализ иштирокида кетадиган олефинлар гидратацияланиши реакцияси механизмининг схемасини келтиринг.

Гомоген катализнинг гетероген катализдан асосий фарқи нимада?

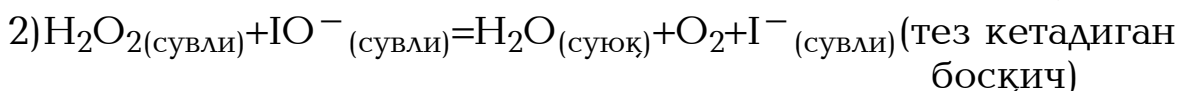
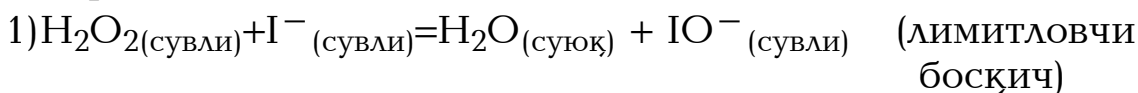
Гомоген катализда оралиқ модда деганда нима тушунилади? Оралиқ модда вазифасини қандай заррачалар бажаради?

12. Гомоген катализатор (I^- ионлари) иштирокида бораётган водород пероксиднинг парчаланиш гомоген – каталитик реакциясининг фаолланиш энергияси $56,5$ кЖ/мол га тенг, катализатор иштирокисиз эса $75,4$ кЖ/мол, 320 К да катализатор иштирокида реакция тезлиги катализатор иштирокисиз бораётган реакцияси тезлигига нисбатан неча марта ортиқ бўлишини аниқланг.

13. H^+ ва OH^- ионлари (аниқроғи H_3O^+ ва OH^- ионлари) иштирокида специфик кислота – асос катализи усулида бораётган таъсирлашаётган моддаларга нисбатан 1 тартибли бўлган реакцияларнинг тезлиги ифодасини ёзинг. k_0 – реакциянинг катализатор иштирокисиз тезлик доимийси. k_{H^+} – реакциянинг кислотали эритмадаги (яъни H^+ ионлари қатнашгандаги) тезлик доимийси; k_{OH^-} – ишқорий эритмадаги (яъни OH^- ионлари иштирокидаги) реакциянинг тезлик доимийси:

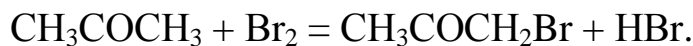
14. Гомоген ва гетероген катализда катализатор таъсирини тушунтиришда қандай умумийлик бор?

H_2O_2 парчаланиш реакцияси гомоген каталитик бўлиб, I^- иони катализаторлигида икки босқичли механизм асосида боради:



H_2O_2 нинг каталитик ва нокаталитик парчаланишини реакциясини юқорпидаги механизм бўйича ифодаланг.

Ацетиленни бромлаш реакциясида минерал кислоталар катализатор вазифасини бажаради. Бу реакция гомоген – каталитик реакция ҳисобланади:



Реакция тартиби ва тезлик доимийси оддий усуллар билан топишда системанинг уч компонентида иккитасини концентрацияси доимий ўзгармас ҳолда сақланган ҳолда қатор тезликлар ўлчанади, олинган натижалар қуйидагича:

Ацетон концентрация си, моль/л	Бром концентра цияси, моль/л	H ⁺ концен – трацияси, моль/л	Бромнинг сарфланиш тезлиги, моль/с
0,30	0,05	0,05	$5,7 \cdot 10^{-5}$
0,30	0,10	0,05	$5,7 \cdot 10^{-5}$
0,30	0,05	0,10	$1,14 \cdot 10^{-4}$
0,40	0,05	0,20	$3,04 \cdot 10^{-4}$

Берилган реакция учун тезлик доимийни ҳисобланг.

6–боб. ГЕТЕРОГЕН КАТАЛИЗ

6.1. Назарий қисм.

Гетероген катализ, катализнинг асосий тури бўлиб, унинг ёрдамида кўплаб ноорганик ва органик моддалар синтез қилинади, шунингдек кимёвий ва нефткимёвий жараёнлар амалга оширилади.

Қуйида уларнинг тасдиғи сифатида гетероген катализаторлар иштирокида амалга ошириладиган жараёнлар келтирилган:

- контакт усули билан сульфат кислота олиш;
- аммиак ишлаб чиқариш (Геббер жараёни) – катализатор ҳар хил металллар қўшиб промоторланган темир;
- қўш боғ ($C=C$), $C=O$ ва уч боғ ($C\equiv C$)ларни гидрогенлаш жараёни (масалан, ёғни гидрогенлаш, бензолдан циклогексан олиш), нефт ва у асосида олинган моддаларни гидротозалаш – катализаторлар платина ёки никел;
- нефт таркибидаги углеводородларни каталитик крекинглаш; тармоқланмаган алканларни изомерлаш;
- кўплаб оксидлаш реакциялари; этиленни этилен оксидгача оксидлаш (кумуш катализаторлар); пропиленни акролеингача оксидлаш (висмут молибдат ва сурьма оксид асосида олинган катализаторлар);
- пиридин ва α –пиколинни саноатда синтези (псевдосуёқ қатламда ишлатиладиган алюмосиликат катализатор);
- Циглер – Натта катализаторини қўллаб олефинлар асосида полимерлар олиш;

Гетероген катализда катализатор ва реагентлар ҳар ҳил фазани ташкил қилади ва реакция гомоген катализдан фарқли ҳолда чегара сиртида боради.

6.1.1. Гетероген–каталитик реакцияларнинг турлари.

Гетероген катализни шартли равишда қуйидаги турларга бўлиш мумкин:

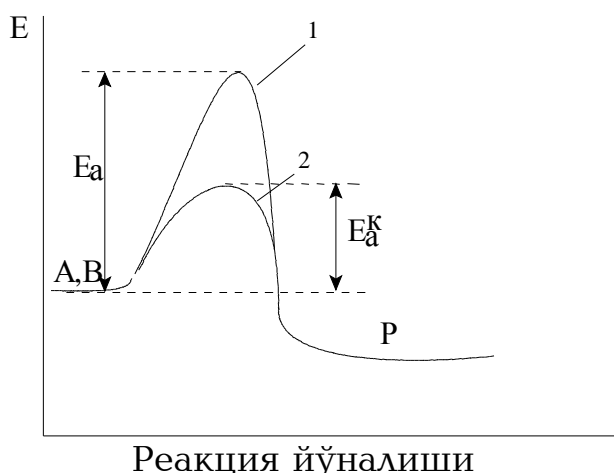
1. Металлар, уларнинг оксидлари ва қопланган катализаторлар сиртидаги катализ.

2. Қаттиқ кислоталар ва оксидлар (кислотали катализаторларнинг фаол марказларини тавсифловчи протонлар — Бренстед марказлари ёки тақсимланмаган электрон жуфтини бириктирувчи атомлар — Льюис марказлари: масалан, алюминий оксиди сиртидаги алюминий атомлари). Бунда фаол марказлар протонларга акцептор ёки электрон жуфтларга донор бўлади.

3. Кўпфункционал катализаторлар сиртидаги катализ. Бундай катализаторлар ўзида ҳар хил функцияларни мужассамлаштирган бўлиб, компонентлар аралашмасидан ташкил топади. Масалан, металл катализатор (платина ёки никел) кислотали катализатор (алюминий оксид) билан комбинациялаштирилади, бу катализатор Льюис кислотаси вазифасини ўтайди.

4. Гетерогенлаштирилган металл комплекс сиртидаги катализ (катализаторлар — полистирол, шиша ва бошқа қаттиқ ташувчилар сиртига ўтказилган металл комплекслари)

Гетероген катализда ҳам бошқа тур катализдаги сингари катализаторнинг таъсири реакциянинг фаолланиш энергиясини камайтиришга асосланган, лекин шу билан бирга реагентлар ва ҳосил бўлувчи моддаларнинг энергиясини, яъни реакциянинг иссиқлик эффеқтини ўзгартирмайди. Бу ҳолат қуйидаги расм ва жадвалда келтирилган.



20 — расм. Нокаталитик (1) ва каталитик реакциянинг (2) энергетик ҳолати. Бу ерда E_a нокаталитик реакциянинг, E_a^k — гетероген катализатор иштирокидаги реакциясининг фаолланиш энергияси бўлиб, $E_a^k < E_a$

Жадвал

Ҳар хил табиатга эга бўлган катализаторлар иштирокида олиб борилган гетероген – каталитик реакцияларнинг фаолланиш энергияси қийматлари

Реакция ва унинг тенгламаси	катализаторсиз, E_a , кДж/моль	Катализатор	E_a^k (катализатор иштирокида фаолланиш энергияси), кДж/моль
C_2H_4 Қ $H_2 \rightarrow C_2H_6$	182	мис никел платина	29 – 50
SO_2 Қ $1/2O_2 \rightarrow SO_3$	240	платина	60
$N_2O \rightarrow N_2$ Қ $1/2O_2$	244	платина олтин	136 121

6.1.2. Гетероген каталитик реакцияларнинг босқичлари, уларнинг кетиш соҳаси, хемосорбциянинг роли, бундай реакцияларнинг энергетик йўналиши

Хоҳлаган гетероген – каталитик реакция қуйидаги босқичлардан иборат бўлади:

– диффузия – реагент молекулаларининг фазадан катализатор сиртига келиши;

– реагент молекулаларининг катализатор ғовакларига диффузияси;

– реагент молекулаларининг (ёки ҳеч бўлмаганда биттасини) гетероген катализатор сиртига адсорбцияланиши (гетероген катализда хемосорбция жараёни бориб, унда адсорбцияланган молекулалар катализатор сиртидаги фаол марказлар билан ўзининг реакцион хусусияти билан адсорбцияланмаган молекулалардан фарқ қилувчи сирт бирикмалар ҳосил қилади).

– катализ – кимёвий реакция бўлиб, реакция маҳсулотларининг адсорбцияланган молекулалар таъсирлашувидан ҳосил бўлишидир;

– реакция маҳсулотларининг катализатор сиртидан десорбцияси ва бир вақтнинг ўзида фаол марказларнинг регенерацияси);

– реакция маҳсулоти молекулаларининг катализатор ғовакларига диффузияси;

– реакция маҳсулотлари молекулаларининг катализатор сиртидан реакция системасига диффузияси;

Лимитловчи босқич ва қўлланилган катализатор табиатига кўра каталитик жараён қуйидаги соҳаларда боради:

1) агар лимитловчи босқич қуйидаги учтадан (адсорбция, катализ, десорбция) биттаси бўлса, гетероген – каталитик реакция кинетик соҳада кетади. Реакция тезлиги ҳарорат ва таъсирлашаётган моддалар концентрациясига боғлиқ бўлади.

Реагентлардан бири (масалан А) катализатор сиртига адсорбцияланганда кинетик соҳада борадиган $A+B \rightarrow P$ реакция учун қуйидаги схемани таклиф қилиш мумкин:

$A+K \rightarrow AK^*$ А реагент молекуласининг катализатор фаол марказига (К) адсорбцияланиб AK^* фаол комплекс ҳосил қилиши;

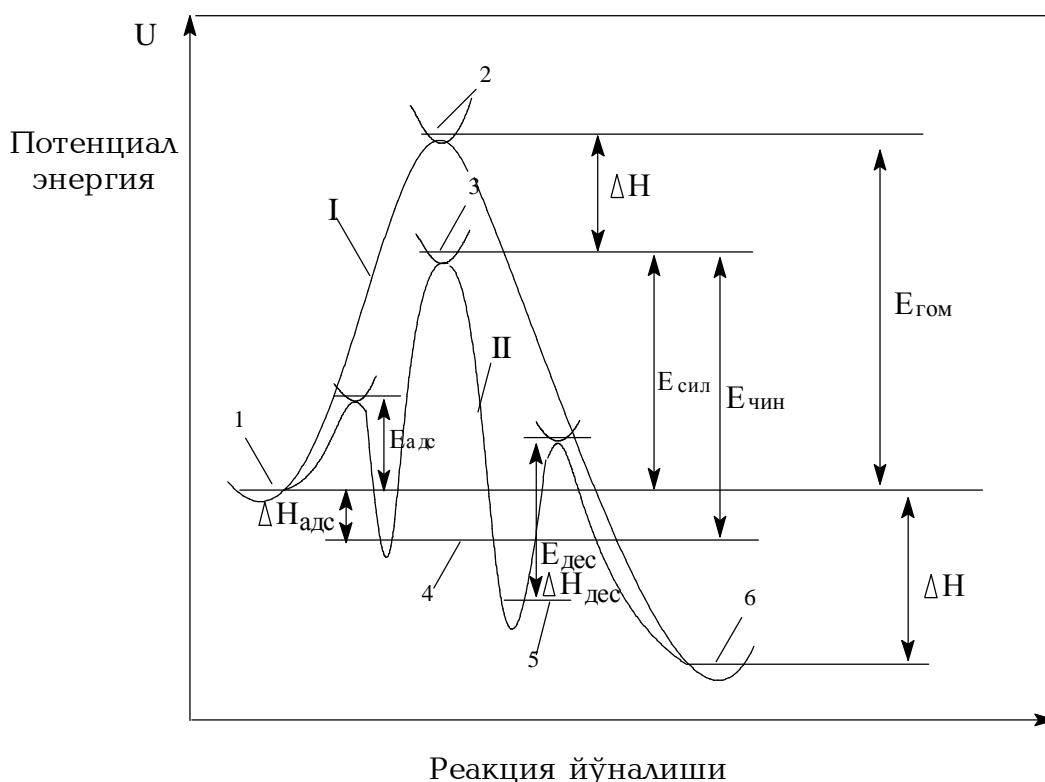
$AK^*+B \rightarrow BAK^*$ Адсорбцияланган фаол AK^* комплекснинг газ фазасидан ўтаётган иккинчи (В) реагент молекулалари билан таъсирлашиб BAK^* фаол комплексни ҳосил қилиши;

$BAK^* \rightarrow PK$ BAK^* комплексни Р маҳсулотга парчаланиб катализатор сиртида адсорбцияланган РК ҳосил қилиши;

$PK \rightarrow P+K$ Бир вақтнинг ўзида катализаторнинг фаол марказларини регенерацияланиб, реакция маҳсулотларини катализатор сиртидан десорбцияси.

Келтирилган схемалардан кўриниб турибдики каталитик таъсирлашишда реагентлардан лоақал биттаси катализатор сиртида (фаол марказида) адсорбцияланиши керак. Гетероген катализда адсорбциянинг роли шундан иборатки, реакцияда қатнашаётган реагентлардан ҳеч бўлмаганда биттаси катализатор сиртида фаол бирикма ҳосил қилиб, фаол марказларга хемосорбцияланиши керак, кейинчалик эса реакция адсорбцион қатламда боради.

Қуйида гетероген каталитик реакциянинг энергетик соҳаси (система потенциал энергиясининг реакция бориши билан ўзгариши) кўриб чиқилган.



21 – расм. Потенциал энергиянинг гомоген газ фазадаги реакция (1) ва гетероген – каталитик реакция (2) лар учун ўзгариш схемаси.

Газ фазасида қаттиқ катализатор сиртига адсорбцияланиш натижасида борадиган ва десорбцияланиш натижасида реакция маҳсулоти ҳосил бўладиган $A + B \rightarrow P$ реакциянинг боришини кўриб чиқамиз. Юқорида келтирилган расмдан кўринадикки, гетероген – каталитик реакция боришида потенциал энергиянинг ўзгариши мураккаблашади (II эгри). Аввал реакцияга киришаётган модда (масалан, A модда) хемосорбцияланади, бу $E_{адc}$ – фаолланиш энергияси билан ифодаланади. Бунда система (AK^* комплекс ҳосил бўлиш ҳисобига) камроқ энергетик ҳолатга ўтади. Сўнгра $E_{чин}$ – фаолланиш энергиясига эга бўлган катализатор сиртидаги фаол марказларга десорбцияланган ABK^* фаол комплекс ҳосил бўлади. Кимёвий реакциядан сўнг маҳсулот модда молекулалари

катализатор сиртига адсорбцияланган ҳолатда бўлади, сўнгра $E_{\text{дес.}}$ – энергиясига эга бўлган ҳолда десорбцияланади.

Гетероген каталитик реакциялар гомоген каталитик реакциялардан фарқ қилиб силжувчан – фаолланиш энергиясига эга ва бу энергия Аррениус тенгламаси орқали тажриба асосида аниқланади. Силжувчан фаолланиш энергияси ($E_{\text{сил}}$) 21 – расм II эгри орқали аниқланади:

$$E_{\text{сил}} = E_{\text{чин}} - \Delta H_{\text{адс.}}$$

бунда: $\Delta H_{\text{адс.}}$ – реагентнинг адсорбцияланиш иссиқлиги.

Гетероген – каталитик жараёнларнинг чин фаолланиш энергиясини ҳисоблашда реагентнинг адсорбцияланиш иссиқлигини билиш керак. Лекин, амалиётда бу энергияни аниқлаш қийин бўлиб, силжувчан фаолланиш энергиясидан фойдаланилади.

агар гетероген – каталитик реакциянинг лимитловчи босқичи реагент ёки реакция маҳсулотларининг катализатор сиртидан реакция ҳажмга диффузияси ҳисобланса, унда гетероген – каталитик реакция ташқи диффузион соҳада боради ва Фик тенгламасига бўйсунди.

$$V = \frac{dG}{dt} = -D \cdot S \cdot \frac{\lambda C_i}{dZ}$$

Бунда $G-t$ вақт ичида катализатор донаси сиртига перпендикуляр Z йўналиш бўйича C концентрацияли модда массаси. S – катализатор донасининг (гранула, сим) сирти; D – диффузия коэффиценти.

Ташқи диффузион соҳада кимёвий реакция юқори фаолликка эга бўлган катализатор сиртида кетади. Бу соҳада реакциянинг тезлигини оширишда реагентлар чизиқли оқимининг юқори тезлигидан фойдаланилади, яъни турбулент оқим ҳосил қилинади.

агар гетероген каталитик реакциянинг лимитловчи босқичи катализатор доначалари ғовақларига реагент молекулаларининг ёки реакция маҳсулотларининг диффузияси ҳисобланса, бунда реакция ички диффузион соҳада боради.

Агар каталитик реакция катализатор қатламларида филтрланадиган (стационар) ҳолда ички диффузион соҳада борса, унда тезликни ошириш катализатор доначаларининг

ўлчамини камайтириш ёки ғоваклигини ошириш ҳисобига амалга оширилади. Юқорида келтирилган фикрлардан шундай хулосага келиш мумкин: гетероген каталитик жараёнларнинг қандай соҳада бориши кимёвий реакциянинг табиати ҳамда қўлланиладиган катализаторнинг ҳолати ва фаоллигига боғлиқ. Масалан, аммиакни азот (II) – оксид ҳосил қилиб оксидланиш реакцияси ($4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$) жуда фаол платинали (платинани 4% палладий ва 3% рутений билан қотишмаси) катализатор иштирокида ташқи диффузион соҳада олиб борилса, платинани кам сарфлаш мақсадида жараён донадор оксидли катализаторлар (темир, хром оксидлари) ва кобальт тузлари иштирокида кинетик соҳада ҳам амалга оширилиши мумкин.

6.1.3. Гетероген реакцияларда қўлланиладиган катализаторларнинг афзалликлари ва камчиликлари

Гетероген катализаторлар қаттиқ бўлганлиги сабабли реакция кетаётган системада реакция аралашмадан осон ажратиш мумкин. Ундан ташқари бундай катализаторларнинг юқори термик турғунликка эга эканлиги, осон ва тез регенерацияланиши, уларни узоқ вақт ишлатишга имкон яратади.

Юқорида келтирилганлар асосида гетероген катализаторларнинг афзалликларини қуйидагича ифодалаш мумкин: реакция аралашмадан осон ажралиши, осон регенерацияланиши, термик бардошлиги, уларнинг сиртини промоторлар киритиб модификациялаш ва катализатор тайёрлаш усулини ўзгартириб уларни фаоллиги ва селективлигини бошқариш мумкинлиги ва арзонлигидир.

Бу катализаторларнинг камчиликларига эса селективлигининг нисбатан пастлиги ва кўпчилик ҳолларда реакторни қиздириш учун кўп энергия сарфланиши киради.

Гетероген катализаторларнинг юқорида келтирилган афзалликлари ва камчиликларидан келиб чиқиб, уларга қуйидаги талаблар қўйилади:

- юқори каталитик фаоллик;
- етарлича юқори селективлик;
- бошланғич компонентларнинг осон топилиши;
- юқори ҳарорат таъсирига чидамлик;

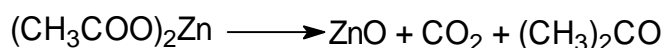
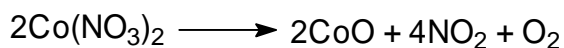
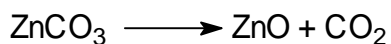
- етарлича юқори механик мустаҳкамлик (ишқаланиш, сиқилиш ва ҳар хил таъсирга чидамлилиқ);
- юқори иш ресурсига эгаллиги;
- регенерация натижасида ўзининг фаоллигини тиклаши;
- маҳсулот ишлаб чиқаришга нисбатан иқтисодий жиҳатдан катализаторнинг кам сарфланиши.

6.1.4. Катализаторларни тайёрлаш усуллари

Шимдириш усули. Металл ва оксидли катализаторлар фаол компонентларни ташувчи сиртига юттириш усули билан тайёрланади. Ташувчи сифатида кам фаол ёки инерт моддалар (алюминий оксид, силикагел, синтетик алюмосиликатлар, каолин ва бошқалар) қўлланилади.

Таъкидлаш керакки, катализатор фаол компонентининг ғовак ташувчи сиртига юттирилиши уларнинг ўта диспергирланишини таъминлайди, бу эса ғовакликнинг муқобил ўлчамида юқори солиштирма сирт ҳосил қилади, ҳамда платина, палладий, кумуш каби қимматбаҳо катализаторлар тежалади. Айрим ҳолларда ташувчи катализатор фаоллигига таъсир этади ва промотор вазифасини бажаради.

Кўпчилик ҳолларда ташувчига аввал фаол эмас компонент шимдирилади, бу бирикмаларга термик ишлов бериш натижасида фаол компонент ҳосил бўлади. Бундай ҳолларда асосан тузлар (нитратлар, карбонатлар, оксалатлар) ишлатилади. Улар қиздирилганда қуйидаги схема бўйича парчланади ва металл оксидлари ҳолатига ўтади.



Бу усул билан оксидли катализаторлар олинади. Металл катализаторлар олишда эса аввал ташувчи сиртига металл оксиди ҳолатда қопланади ва у металлгача водород ёки

углерод (II) – оксид билан қайтарилди. Бу жараён катализатор тайёрлаш вақтида ёки унга амалга оширилиши мумкин.

Катализаторлар кичик солиштирма сиртга эга бўлган (диатомит, пенза, асбест каби) ёки юқори сиртга эга бўлган (магний ва алюминий оксидлари, силикагел, алюминий силикатлар) ташувчилар сиртига қопланган ҳолда ишлатилади.

Қуйида кенг қўлланиладиган ташувчилар келтирилган:

Диатомит – (кизельгур, инфузур тупроғи) қуйидаги компонентлардан иборат (масс.%).

Кремний оксиди – 70–90.

Темир (III) – оксид – 2–10.

Кальций ва магний оксидлари аралашмаси – 4.

Тавсифи:

Говаклиги % 60–80

Солиштирма сирти, м²/г 10–50

Диатомит механик мустаҳкам бўлмаганлиги сабабли йирик доначалар ҳолида ишлатилади.

Фаолантирилган кўмир. У саноатнинг турли соҳаларида сорбентлар, катализаторлар, ташувчилар сифатида ишлатилади, чунки юқори говакликка (60–70%) ва маълум электр ўтказувчанликка эга. Бошланғич хомашё ва тайёрлаш шароитига қараб техник фаоллаштирилган кўмир таркибида 80–90 % углерод бўлади.

Ташувчилар сифатида энг кўп қўлланиладиган фаолантирилган кўмирнинг маркалари ва солиштирма ҳажим қуйидаги жадвалда келтирилган:

Фаолантирилган кўмир маркаси	Солиштирма ҳажми, см ³ /г
АГ–2	0,60
СКТ	0,98
СКТ–2Б	0,75
КАД	1,00
БАУ	1,50

Силикагеллар – қаттиқ шишасимон говакли доначалардир. Заррача формасига қараб, бўлакчи ёки

гранулаланган ҳолда бўлади. Уларнинг ғоваклилиги маркасига боғлиқ бўлиб, 20–60% орасида бўлса, солиштирма сирти эса 200–800 м²/г га тенг бўлади.

Кимёвий табиатига кўра силикагеллар гитратланган аморф қумтупроқ (кремний оксиди. $X_n H_2O$) дан иборат ўзгарувчан таркибга эга бўлади. Саноатда ишлаб чиқариладиган силикагеллар (КСМ, ШСМ, МСМ, КСК, МСК ва бошқа маркали) ишқорли силикатларга сульфат кислота таъсир эттириб олинади. Олинган зол гелга айланади, гел ювилади, қуритилади ва қиздирилади. Бундай геллар бир жинсли ғовак тузилишга эга бўлади.

Ғаол алюминий оксид ($\gamma-Al_2O_3$) моногидрат ёки тригидрат алюминий оксидни қиздириб олинади. Олинган оксиднинг юзаси ғоваклик ўлчами ва ҳажми, бошланғич алюминий гидроксидининг кристаллик модификацияси гидрат сув ва ишқорий ҳамда ишқорий ер металлларнинг миқдорига, термик ишлаш шароитига боғлиқ бўлади. Ўртача ғоваклиги 50–70%, солиштирма сирти 120–150 м²/г га тенг бўлади.

$\gamma-Al_2O_3$ ишлаб чиқаришнинг барча технологик схемалари қумтупроқни қайта чўктириш орқали алюминий гидроксид олишга асосланган. Қайта чўктириш жараёнининг моҳияти қумтупроқни кислота (сульфат ёки нитрат) ёки ишқорда эритиш ва мос равишда асос ёки кислотада гидролизлаш ва нейтраллашдан иборат. Олинган паста қуритилади, майдаланади ва таблетка (ёки бошқа форма) ҳолатга келтирилади.

Ғовакли корунд. $\gamma-Al_2O_3$ ни $\alpha-Al_2O_3$ га полиморф ўтиши 1100⁰С да қуйидаги схема бўйича амалга оширилади:



Минерализаторларни қўллаб $\gamma-Al_2O_3$ нинг ҳосил бўлиш жараёнини нисбатан паст ҳароратда олиб бориш мумкин. Минерализаторлар сифатида хром, молибден, темир оксидлари, нитрат ва фторид кислоталар ва металл фторидлари қўлланилади. Улар иштирокида $\gamma-Al_2O_3$ ни $\alpha-Al_2O_3$ га полиморф айланиши 800–900⁰Сда $\theta-Al_2O_3$ ҳосил қилмасдан боради.

γ - Al_2O_3 синтез қилишда корунднинг умумий ҳажмий ғоваклиги ўзгартирилмаган ҳолда олинган ташувчи қуйидаги тавсифга эга бўлади:

- сферик гранулалар ўлчами, мм – 23;
- сочма зичлиги, г/см³ – 0,75;
- солиштирма сирти, м²/г – 1,0
- умумий солиштирма ҳажмий ғоваклиги, см³/г – 0,55

Органик полимерлар. Улар боғланган металл комплекс катализаторлар олишда ташувчи сифатида қўлланилади. Полистирол, полипропилен, полиакрилатлар, поливинилхлорид ва қатор қўшполимерлар шулар жумласига киради. Органик полимерлар ферментларни иммобилизациялаш жараёнида ҳам ишлатилади.

Гетерогенлаштирилган металл комплекс катализаторлар ва иммобилизацияланган ферментлар олишдаги бошқа ташувчиларга нисбатан органик полимерларнинг устунлиги қуйидагилардан иборат:

- кўпчилик углеводородли полимерларнинг сирти металл оксидларига нисбатан кимёвий инерт ва улар каталитик реакцияларга ҳалақит бермайди.
- полимерлар, жумладан, стиролнинг дивинилбензол билан сополимери кенг тарқалган. Уларнинг чокланиш даражасини ўзгартириш орқали ғоваклигини, сирт юзаси ва эрувчанлигини турлича бўлишига эришиш мумкин.

Бу ташувчиларнинг асосий камчилиги уларнинг иссиқлик ўтказувчанлигини пастлигидир. Ундан ташқари механик мустаҳкамлиги ҳам паст бўлиб, аралаштирувчи реакторларда уларни ишлатиб бўлмайди, чунки бундай шароитда кукунга айланиб кетади.

Ишқорлаш усули. Юқори ғовакли ва юқори фаолликка эга бўлган катализаторлар олишда ишқорлаш усули (скелет катализаторлар олиш усули ҳам дейилади) қўлланилади. Бу усулда каталитик фаол металлларнинг (никел, мис, темир, кобальт ва бошқалар) алюминий ёки кремний билан қотишмаси олинади. Сўнгра уларга ишқор таъсири натижасида таркибидаги алюминий ёки кремний эритилади ва ғовакли юқори каталитик фаолликка ва солиштирма сиртга эга бўлган катализаторлар олинади. Шу усул билан

никел – алюминий қотишмаси асосида «Никел – Рений» катализатори, шунингдек мис ва кобальтти алюминий билан қотишмаси тайёрланиб сўнгра ишқор таъсирида мис ва кобальтли скелет катализаторлар тайёрланади.

Суюқлантириш усули. Суюқлантирилган металл катализаторлар ичида аммиак синтез қилишда қўлланиладиган темир катализаторлари кенг тарқалган. Улар махсус печларда темирни термик суюқлантириб, унга промоторлар – алюминий, кремний, калий ва кальций оксидлари қўшиб олинади. Совутилган катализатор майдаланади ва элақдан ўтказилади, азот – водород аралашмаси ёрдамида аммиак синтез қилиш колонкасида ёки махсус аппаратларда қайтарилади.

6.1.5. Катализаторларнинг фаоллиги

Катализаторларнинг муҳим хусусиятлари қуйидагилардан иборат:

- а) фаоллиги;
- б) селективлиги (танлаб таъсир этиши);
- в) унумдорлиги;
- г) солиштирма сирти;
- е) регенерацияланиши

Гомоген ва гетероген катализаторлар учун юқоридаги хусусиятларни қисқача кўриб чиқамиз.

Катализатор фаоллиги (V_K) катализатор иштирокида реакциянинг нисбий тезланиши бўлиб, қуйидаги тенгламалар (6.1 ва 6.2) билан ифодаланади:

$$V_K = V^1/V \quad (6.1) \qquad V_K = k^1/k \quad (6.2)$$

бунда V^1 ва V реакциянинг катализатор иштирокида ва катализаторсиз ҳолатдаги тезлиги; k^1, k – мос равишдаги реакцияларнинг тезлик доимийси).

Катализаторларни таққослашда уларнинг солиштирма фаоллигидан фойдаланилади. Гомоген катализда сирт фаоллиги ўрнига катализаторнинг бирлик концентрациясига келтирилган реакция тезлиги, гетероген катализда эса берилган ҳароратда катализатор сирт бирлигига мос келувчи реакция тезлиги қўлланилади.

Аррениус тенгласига асосан тезлик доимийси қуйидагича ифодаланади:

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (6.3),$$

Бундан келиб чиқиб V_k ни қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$V_k = \exp(\Delta E_a/RT) \quad (6.4)$$

Бу тенглама ёрдамида E_a нинг катализатор иштирокида ва катализаторсиз реакция учун қийматини билган ҳолда V_k ни ҳисоблаш мумкин.

Мисол: $C_4H_{10(c)} \rightarrow \text{изо} - C_4H_{10(c)}$

реакциянинг фаоланиш энергияси Al_2Br_6 катализатор иштирокида 53^0C да $38,5$ кДж/моль га тенг. Ушбу реакция берилган шароитда катализаторсиз амалга оширилганда фаоланиш энергияси $57,2$ кДж/моль бўлса, катализаторнинг фаоллигини аниқланг.

Ечиш: Ҳисоблаш учун (6,4) тенгламадан фойдаланамиз:

$$V_k = \exp(\Delta E_a/RT) \quad T = 273 + 53 = 326 \text{ K}$$

бундан $V_k = \exp(57,2 - 38,5)/(8,314 \times 326) = \exp(57,2 \cdot 10^3 - 38,5 \cdot 10^3)/(8,314 \times 326) = 992$.

Турли хил катализаторлар учун уларнинг каталитик фаоллигини миқдорий жиҳатдан солиштиришда қуйидаги катталиклардан фойдаланилади:

а) доимий ҳароратда моддаларнинг реакцияга киришиш даражаси;

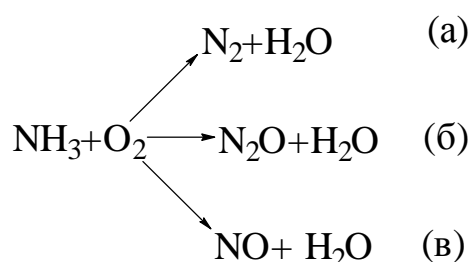
б) бошқа шароитлар бир хил бўлганда, бир хил реакцияга киришиш даражасига мос келувчи реакция ҳарорати;

в) реакциянинг тезлик доимийси (агар катализатор иштирокида реакция тартиби ўзгармаса);

г) фаоланиш энергияси қиймати (Аррениус тенгласидаги предэкспоненциал кўпайтувчи (А) ўзгармайдиган ҳолат учун).

6.1.6. Катализаторларни селективлиги (танлаб таъсир этиши)

Катализатор селективлиги (S_K) унинг таъсир этиш йўналиши билан тавсифланади, яъни селектив катализатор мумкин бўлган бир неча хил йўналишдаги реакциялардан биттасини тезлаштиради. Катализаторнинг танлаб таъсир қилишига аммиакнинг оксидланиши мисол бўлади. Бунда уч хил йўналишдаги параллел реакциялар бўлиши мумкин:



Жараён платина катализатори иштирокида олиб борилса фақат (в) реакция содир бўлади, (а) ва (б) эса содир бўлмайди, яъни платина катализатори аммиакнинг оксидланишида NO синтези учун танлаб таъсир этиш хусусиятига эга.

Катализатор селективлиги икки хил усулда ҳисобланади:

1) катализаторнинг танлаб таъсир этиши асосий маҳсулот массасининг реакцияда ҳосил бўладиган маҳсулотлар (асосий ва қўшимча) массасига нисбати билан ифодаланади ва қуйидаги формула бўйича ҳисобланади:

$$S_K = m_i / E m_i \times 100\% \quad (6.5)$$

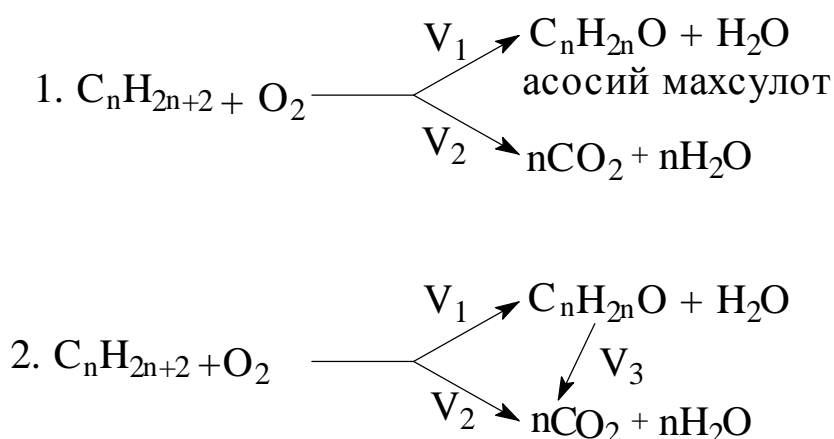
Мисол: Бензолни этилен билан H_2SO_4 катализатори иштирокида алкиланса этилбензол ҳосил бўлади. Агар ҳосил бўлган катализат таркиби қуйидагича бўлса, (масс.%): этилбензол – 51,0; диэтилбензол – 31,0; реакцияга киришмай қолган бензол – 18,0. Катализаторнинг селективлигини ҳисобланг.

Ечиш: фоиз қисмлар массага ўтказилади ва (6,5) формула ёрдамида ҳисобланади:

$$S_k = 51,0 / (51,0 + 31,0) = 51/82 = 0,622 \text{ яъни } 62,2\% \text{ га мос келади.}$$

селективлик асосий маҳсулот ҳосил бўлиш тезлигининг катализатор иштирокида барча бошланғич реагентлар таъсирлашиш реакцияларининг тезликлари йиғиндисига нисбати тариқасида ҳисобланади. Бундай усулда топилган селективлик дифференциал селективлик дейилади.

Мисол: Алканларнинг гетероген катализатор иштирокида оксидланиши икки хил йўналишда қуйидагича кетиши мумкин:



Бу ҳолда ушбу жараёнлар учун селективлик қуйидагича ифодаланади:

$$S_k = \frac{V_1}{V_1 + V_2} \qquad S_k = \frac{V_1 - V_2}{V_1 + V_2}$$

Катализаторлар селективлиги бўйича қуйидаги турларга бўлинади:

а) ўзига хос селективлик намоён қилувчи катализаторлар (ферментлар);

б) гуруҳ селективлик намоён қилувчи катализаторлар, яъни катализатор турли хил синф бирикмалари учун реакцияни бир хил фаоллаштиради, масалан аренлар, алкинлар, кетонлар ва бошқа бирикмаларни гидрогенлашда қўлланиладиган катализаторлар (никел, ванадий оксиди ва

бошқа.), лекин бу катализаторлар бошқа реакциялар учун каталитик хосса намоён қилмайди;

в) универсал селективлик намоён қилувчи катализаторлар, бунга мисол қилиб турли хил гомоген – каталитик реакциялар учун гидроксоний (H_3O^+) ёки протонини; кимёвий табиати турлича бўлган бошланғич реагентлар иштирокидаги кўплаб реакцияларда (аренларни алкиллаш реакцияси, спиртларнинг дегидратация реакцияси, алканларнинг изомерланиши, кўплаб оксидланиш реакцияси ва бошқа.) қўлланиладиган платина ёки никел катализаторларни келтириш мумкин.

6.1.7. Катализаторларнинг солиштирма сирт юзаси

Гетероген катализда аниқланган ҳолатларга кўра каталитик жараёнда амалда асосан катализаторнинг «фаол марказ» деб аталувчи микроқисмлари иштирок этади. Улар катализатор умумий сиртига нисбатан жуда кам ҳажмни эгаллайди. Бундай марказ ролини аномал валентли ионлар, кристалл қиррасида ёки учларида жойлашган атомлар, кристалл идеал ҳолатидан четлашувчи дефектлар ва бошқалар бажариши мумкин.

Қаттиқ катализаторнинг каталитик фаоллиги унинг ҳажмий сиртига боғлиқ ва бу боғлиқлик кўпчилик ҳолатларда қуйидаги қонуниятга мос келади: *катализаторнинг ҳажмий сирти қанчалик катта бўлса, унинг «фаол марказ» лари ва мос равишда каталитик фаоллиги ҳам шунчалик юқори бўлади.*

Катализатор солиштирма сирти унинг бирлик массага тўғри келадиган сирт юзаси бўлиб, $\text{м}^2/\text{г}$ да ифодаланади. Қуйидаги жадвалда кенг қўлланиладиган айрим катализаторларнинг солиштирма сирти қийматлари келтирилган.

4 – жадвал.

Катализатор	Солиштирма сирти, м ² /г
α – Al ₂ O ₃	5
α – Al ₂ O ₃ + Fe	11
γ – Al ₂ O ₃	215
γ – Al ₂ O ₃ /Cr ₂ O ₃	160
γ – Al ₂ O ₃ /кремний оксиди	400
Фаолантирилган кўмир	800
Цеолитлар (кристалл алюмосиликатлар)	400 – 800

Жадвалдан кўринадики, катализатор солиштирма сирти кўплаб омилларга, масалан кристалл модификация турига (α – ёки γ – алюминий оксиди модификацияси), турли хил кўшимча ва бошқаларга боғлиқ бўлади.

6.1.8. Катализаторларнинг унумдорлиги

Катализатор унумдорлиги реакторга жойланган 1 кг катализаторнинг 1 соат ишлаши давомида ҳосил бўладиган маҳсулот унуми (кг) билан ифодаланади. Агар реакторга юкланган (кг) ёки V_K (м³) катализатор t соат давомида m_M (кг) ёки V_M (м³) маҳсулот ҳосил қилса, катализатор унумдорлиги қуйидаги формула орқали ҳисобланади:

$$U_K = m_M/t \quad (5.6) \quad \text{ёки} \quad U_K = V_M/tV_K \quad (6.7)$$

бунда: U_K – катализаторнинг сочма ҳажми.

Мисол: Аммиак синтези 550⁰С да, 33 МПа босимда 6000 кг катализатор юкланган реакторда амалга оширилди. Агар қурилмада бир суткада 93 т аммиак синтез қилинса катализаторнинг унумдорлигини ҳисобланг.

Ечиш: (8,6) формуладан фойдаланиб ҳисоблаймиз:

$$U_K = 93000 \text{ кг}/24\text{с} \times 6000 \text{ кг}) = 0,64\text{с}^{-1}.$$

6.1.9. Катализаторларнинг ингибирланиши ва уларни

регенерацияси

Қаттиқ катализаторларнинг ингибирланиши қуйидаги турларга бўлинади: а) физикавий б) кимёвий.

Физикавий ингибирланишга ғовакликларни бекилиб қолиши, солиштирма сиртни ёки фазанинг солиштирма фаоллигини камайиши (масалан қопланган компонентни камайиши ва куйиши) киради. Куйиш қайтмас физикавий жараён бўлиб, каталитик фаолланишни пасайтиради. Бу жараён металл ёки улар оксидларининг кристалларини ташувчи сифатида ортиши ёки катализаторни солиштирма сиртини камайиши ҳисобига содир бўлади.

Катализаторларни кимёвий ингибирланиши шартли равишда қуйидагиларга бўлинади:

а) хомашё таркибидаги каталитик заҳарларни қаттиқ катализатор сиртига адсорбцияланиши;

б) ингибиторлар билан заҳарланиш,

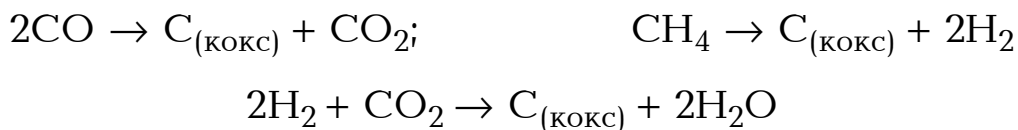
в) ўз – ўзидан заҳарланиш.

Биринчи хил ингибирланиш тўла қайтар жараён бўлиб, хом ашё таркибидаги каталитик заҳарлардан тозалаш орқали унинг олдини олиш мумкин. Масалан, нефтни қайта ишлаш жараёнида, яъни деароматлашда никел, платина, палладий, рений, рутенийлар 0,4–1 % атрофида алюминий оксиди, цеолитлар ва бошқа моддаларга шимдирилган ҳолда ишлатилади. Бу катализаторлар олтингугуртли органик моддалар таъсирига сезгир бўлиб, улар ушбу катализатор заҳари ҳисобланади. Олтингугуртли органик моддаларни ингибирлаш хусусиятидан хомашёни улардан тозалаш орқали озод бўлиш мумкин. Реформинг учун қўлланиладиган катализаторларни ҳам заҳарланишдан олтингугуртли бирикмалардан тўла тозалаш орқали сақлаш мумкин.

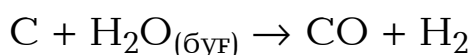
Катализаторларни ингибирланиш жараёни қатор омилларга боғлиқ ҳолда қайтар ва қайтмас бўлади.

Ўз – ўзидан заҳарланиш жараёнида катализатор сиртида ва ғовакликларида углеродларни ютилиб қолиши содир

бўлади. Жумладан, углеводородларнинг оксидланиши ва крекинги, метанни сув буғи билан конверсияси каби жараёнлар катализатор сиртида кокс ҳосил бўлишига олиб келади:

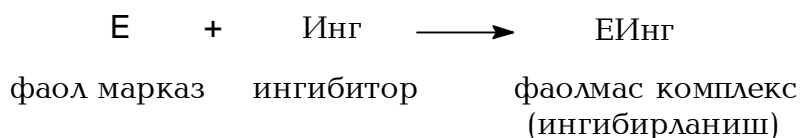
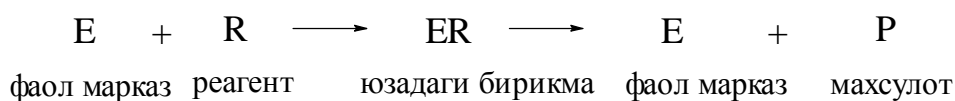


Катализаторлар фаоллигининг юқорида келтирилган жараёнлар натижасида камайиши (ингибирланиш) унинг сиртидаги коксни ёқиш ёки сув буғи билан таъсир этиш натижасида йўқотилади.

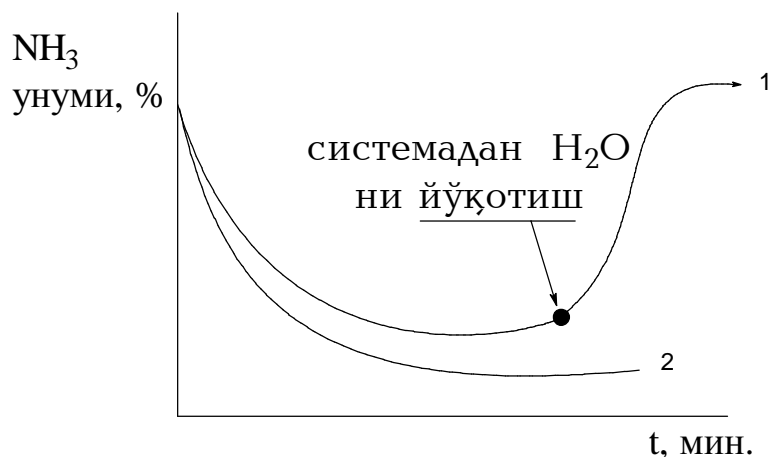


Ингибиторлар — катализатор сиртига адсорбцияланиш ёки фаол марказларни тўсиб қўйиш (қисман ёки тўлиқ) натижасида унинг фаоллигини камайтирувчи моддалардир. Улар кўпчилик ҳолларда каталитик заҳарлар ҳам дейилади.

Ингибирланиш турлари. Қайтар ингибирланишда ингибитор молекулалари катализаторнинг фаол марказларига реагент молекулалари билан рақобатлашган ҳолда адсорбцияланади ва уларни қоплайди, натижада реагент молекулаларининг марказга адсорбцияланиши сусаяди. Бу жараённи қуйидагича ифодалаш мумкин.



Қайтар ҳолатда ингибиторларни реакция аралашмадан тозалаш натижасида катализаторларнинг фаоллиги тўла тикланади.



22-расм. Қайтар (1) ва қайтмас (2) ингибирланиш.

22 — Расмда аммиак синтезида катализаторнинг сув буғи билан қайтар ингибирланиш кинетикаси келтирилган. Ингибиторнинг киритилиши аммиак унумининг камайишига ва мос равишда жараён тезлигининг камайишига олиб келади. Намликни (ингибиторни) йўқотиш натижасида оз вақт ичида катализаторнинг фаоллиги қайта тикланади ва аммиакнинг унуми ортиб бошланғич ҳолатни эгаллайди.

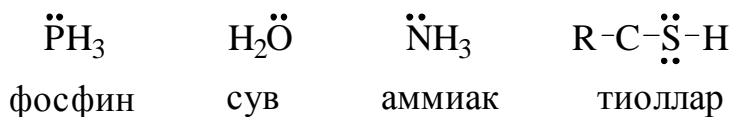
Металл катализаторлари иштирокида гетероген — каталитик реакцияларда қайтар ингибитор ролини тўйинмаган боғга эга бўлган: CO , цианит кислота, ацетилен ва унинг гомологлари бажаради. Уларнинг қайтар ингибиторлар бўлишига сабаб юқори адсорбцияланиш хусусиятли боғларга эгаллидир. Лекин шу билан бирга уларнинг адсорбцияланиш хусусияти қайтмас ингибирланиш даражасида эмас. Шу сабабли улар таъсирлашаётган моддалар молекулалари каби адсорбат вазифасини ўтайди. Бошланғич моддаларнинг концентрациясини ошириш билан қайтмас ингибирланишни камайитириш ёки тўла йўқотиш мумкин.

Қайтмас ингибирланиш. Катализаторларнинг бундай заҳарланишида каталитик заҳар молекулаларининг катализатор сиртига қайтмас адсорбцияланиши натижасида фаол марказлар билан мустаҳкам сирт бирикмалар ҳосил қилади ва катализаторнинг фаоллиги камаяди ёки тўла йўқолади (22 — расм, 2 — эгри). Каталитик реакцияларда

ингибитор қаттиқ катализатор фаол марказларининг маълум қисмини қоплаши натижасида дастлаб реакция тезлиги кескин камаяди, кейин эса жараён унча катта бўлмаган тезликда узоқ вақт давом этиши мумкин. Бу ҳолатни 22 – расмдаги 2 – эгри яққол ифодалайди.

Қаттиқ катализатор сифатида металл ва уларнинг бирикмалари қўлланилганда қайтмас таъсирга эга бўлган ингибиторлар сифатида қуйидаги моддалар қатнашиши мумкин:

1) молекуласида тақсимланмаган электрон жуфти бўлган бирикмалар. Уларга қуйидагилар мисол бўлади.



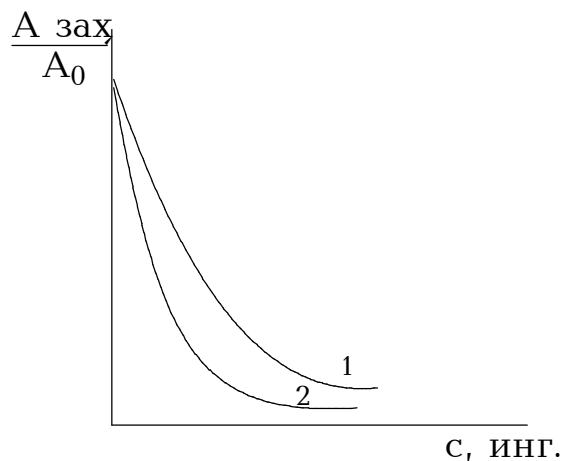
Бу моддаларнинг молекулаларидаги P, O, N, ва S атомлари тақсимланмаган электрон жуфтларига эга бўлиб, улар катализаторларнинг фаол марказлари билан донор – акцептор таъсирлашиш натижасида уларни қайтмас ингибирлайди.

2) тақсимланмаган валент d – электронларга эга бўлган металллар ёки металл ионлари. Бу гуруҳ ингибиторларга катализатор сифатида кўп қўлланадиган қуйидаги платина гуруҳи металлари – қўрғошин, симоб, қалай, висмут ва нодир металллар ёки уларнинг ионлари киради. Бундай ингибиторларнинг таъсири, адсорбцияланиш жараёнида интерметалл боғлар ҳосил қилиши билан боради. Натижада катализаторларнинг фаоллиги камаяди.

Қаттиқ катализаторларда ингибитор таъсирини миқдорий ифодалаш заҳарланиш эгриси орқали берилади. Бу эгри катализаторнинг нисбий фаоллигини системага киритилган ингибиторнинг концентрациясига боғлиқлиги билан ифодаланади.

Катализаторларни каталитик заҳарлар билан қайтмас заҳарланишида, заҳарларнинг оз миқдори ҳам

катализаторнинг фаоллигини маълум даражада ёки тўла йўқотади. Мисол сифатида 23–расмда кротон кислотасини гидрогенлашда қўлланиладиган платина катализаторининг заҳарланиш эгриси келтирилган.



23 – расм. Кротон кислотасини гидрогенлашда платина катализаторининг заҳарланиш эгриси; ингибиторлар: 1 – мишьяк гидрид; 2 – тиофен.

Ингибиторни озгина миқдорда киритиш ҳам катализатор фаоллигини бошланғич ҳолатга нисбатан кескин камайтиради (70–80% гача). Бунга сабаб шуки, катализаторнинг фаол марказлари умумий сиртга нисбатан жуда оз қисмни ташкил этади.

Умуман заҳарланишнинг эгриси экспоненциал қонунга мувофиқ ўзгаради, унинг бошланғич қисми эса чизиқли бўлади. Бу қуйидаги амалий тенгламани кенг қўллашга имконият яратади:

$$A_{\text{заҳар}}/A_0=1-\alpha C$$

бу ерда $A_{\text{заҳар}}$ – заҳарланган катализатор фаоллиги,

A_0 – катализаторнинг бошланғич фаоллиги,

α – ингибирлаш коэффициенти,

C – ингибитор концентрацияси.


Ингибирлаш коэффиценти ёрдамида ҳар хил табиатга эга бўлган ингибиторларнинг битта катализаторга таъсири таққосланади. Шундай қийматлар қуйида платина катализатори мисолида келтирилган:

Ингибитор	AsH ₃	CS ₂	C ₅ H ₅ N
$\alpha \cdot 10^7$, мол.л ⁻¹	1,89	1,16	0,56

Бир қатор олтингугуртли бирикмалар учун α нинг қиймати таққосланганда (27⁰С да кротон кислотани платина ва никел катализаторлари иштирокида гидрогенлаш) уларнинг молекуляр массалари юқорида келтирилган кўрсаткичга таъсир этади (5 – жадвал).

5 – жадвал

Олтингугуртли ингибиторлар учун α қийматини уларнинг молекуляр массасига боғлиқлиги

Ингибитор	Унинг формуласи	Молекуляр масса	Катализатор	
			платина	никел
			α қиймати	
Водород сульфид	H ₂ S	34	1	1
Углеродсульфид	CS ₂	76	1,9	2,4
Тиофен		84	4,4	4,5
Цистеин	NH ₂ -CH(CH ₂ SH)COOH	121	5,0	5,4

Кузатилган қонуният стерик факторлар асосида тушунтирилади. Катта молекуляр ва ҳажмий структурага эга бўлган ингибиторлар (тиофен, цистеин) ўз таркибидаги олтингугурт атомлари билан қаттиқ катализатор сиртидаги фаол марказларни боғлайди ва уларнинг ҳажми катта бўлганлиги сабабли яна бир неча фаол марказларни ҳам тўсиб қўяди.

Катализаторларни регенерациялаш. Катализаторлар бир қанча вақт ишлатилгандан кейин ўзининг фаоллигини йўқота бошлайди. Бунинг сабаби ҳажмий сирти камайиши ҳисобига кристалл тузилишининг ўзгариши, катализатор

сиртида қийин учувчан моддалар (кокс ёки мумсифат моддалар) ҳосил бўлиши, катализаторнинг заҳарланиши ёки катализатор фаол компонентларининг учувчанлиги бўлиши мумкин.

Катализатор регенерацияси унинг дастлабки фаоллигини қайта тикланиши бўлиб, катализаторни кўп мартаба ишлатишга имкон беради. Крекинг, углеводородларнинг изомерланиши ва алкиллаш реакцияларида катализатор сиртида кокс ҳосил бўлиши билан унинг фаоллиги камайса, регенерация қилишда ҳаво кислороди билан юқори ҳароратда ($500-700^{\circ}\text{C}$) ишлов берилади. Масалан, нефтни қайта ишлаш (каталитик крекинг, олтингургуртдан гидротозалаш, гидрокрекинг, каталитик реформинг ва бошқ.) жараёни катализаторлари $700-760^{\circ}\text{C}$ да қиздириш орқали кокс миқдори $0,05-0,15\%$ қолгунча регенерацияланади. Бунда регенераторда СО ни тўлиқ ёқишга эришиш учун асосий катализатор таркибига махсус қўшимчалар (алюминий оксидига $0,05-0,1\%$ юттирилган платина) қўшилиб, кокснинг тўлиқ ёнишига эришилади ва атмосферага СО чиқишининг олди олинади.

Бир қанча ҳолатларда катализаторлар сирти кислоталар, ишқорлар, сув буғи ёки мос равишдаги эритувчилар билан ишлаш ёрдамида ҳам регенерацияланади. Умумий ҳолда айтиш лозимки, қаттиқ катализатор регенерацияси специфик хусусиятга эга жараён.

Қайтмас заҳарланган катализаторлар, асосан, қимматбаҳо металллар тўлиқ эритилади ва қайта ажратиб олинади.

6.2. Амалий қисм. Алюминий оксиди ва металл оксидлари (Co, Fe, Ni, Zn ва бошқалар) асосида қоплаш усули билан катализатор тайёрлаш

Керакли моддалар, идишлар асбоб ва қурилмалар:

алюминий оксиди, сув, фосфор косача, стаканлар, колбалар, шиша таёқча, термометр, қуритиш шкафи, муфел шкафи.

Тоза ҳолатдаги таёқчасимон γ - Al_2O_3 4×2 мм ўлчовли бўлакчаларга қирқилади (тайёр ҳолатдагисини ҳам ишлатиш мумкин), элаб чанглардан тозаланади ва муфель шкафида 400–500⁰С гача қиздирилади. Металл оксиди мос равишдаги металл нитратидан (кристалл гидратидан) олинади. Керакли миқдордаги металл нитрати тарозида тортиб олинади ва γ - Al_2O_3 ҳажмий нисбат 0,5–0,6 ҳажми миқдордаги дистилланган сувда эритилади 80–90⁰С гача қиздирилади. Кейин эса 450⁰С да қиздирилган γ - Al_2O_3 тезлик билан нитрат тузи эритмаси устига солинади. Бунда сув буғининг кучли парланиши кузатилади. Агар сув тўлиқ буғланиб кетмаса аралашма қуритиш шкафида, 100–120⁰С да аралаштириб турилган ҳолатда қуругунча қиздирилади. Нитрат тузи билан ишлов берилган алюминий оксиди фарфор косачага (идишга) солинади ва муфель шкафида 400–450⁰С да 2–3 соат давомида қиздирилади. Бу шароитда нитрат тузи парчаланади, ҳамда кристаллизация суви буғланиб кетади. Азот оксиди 190–200⁰С да учиб чиқа бошлайди (шунинг учун мўрили шкаф тагида ёки очиқ ҳавода ишланади). Натижада нитрат тузи парчланиб металл оксиди ҳолатда алюминий оксиди сиртига қопланади ва керакли таркибли катализатор ишлатишга тайёр бўлади (ишлатишдан олдин катализаторни элаб чангдан тозалаш лозим).

Керакли миқдордаги нитрат тузи олишни ҳисоблаш намунаси. Масалан, 96% Al_2O_3 4% кобальт оксиди таркибли катализатордан 100 г тайёрлаш талаб қилинсин. Демак 96 г Al_2O_3 ва 4 г кобальт оксиди керак бўлади. Кобальт оксиди олишда 6 молекула сув тутган кобальт нитрат кристаллгидратидан қуйидаги реакция асосида фойдаланамиз:



Махсус тупроқ	2. Муфел печи
Асбест тола	3. Тигел
Никел	4. Элак (0,5 – 1,0 мм)
Алюминий	5. Ҳовонча
Темир (қаламча ҳолатда)	6. Колба
3% ва 20%ли NaOH эритмаси	7. Сув ҳаммоми

1). **Ўтга чидамли тигел тайёрлаш** – Майдаланган шамот, каолин лойи ва асбест толалари аралаштирилиб қуруқ масса тайёрланади. Уни тайёрлашда шамот – 45%, лой – 50%, асбест толаси – 5% ни ташкил қилади.

Стакан ёрдамида хамирсимон масса ҳажми 0,2–0,25 л бўлган тигел ҳолатига келтирилади. Тайёр тигель қуритиш шкафида 150°C да қуритилиб, муфел печида 500–600°C да қиздирилади, сўнгра уй ҳароратигача совутилади.

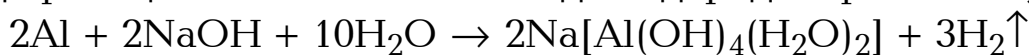
2) қотишма компонентларни тайёрлаш. Никель – 47%, алюминий 52%, темир 1% атрофида. Металл ҳолидаги никел маълум ўлчамли бўлгунча майдаланади, ювилади ва қуритилади ва керакли миқдорда тортиб олинади. Шу усул билан алюминий металли олинади. Промотор сифатида 1% темир қотишмага қўшилади.

3) қотишмани тайёрлаш: Алюминийнинг 3–10 см.ли бўлакчалари тигелга солинади ва 1000–1200°C ли печга қўйилади. Суюқланган алюминий сиртидан шлак ажратиб олиниб, унга никел ва темир 2.0–2.5 мм қалинликдаги қиринди сифатида қўшилади ва аралаштириб турилиб бир хил масса ҳосил бўлгунча қиздирилади. Сўнгра қотишма сиртидаги шлак олиниб ташланади ва маълум қолипдаги чўян ёки пўлат идишга қўйилади.

4) катализаторни майдалаб керакли фракциясини олиш: Уй ҳароратигача совутилган қотишма қолипдан (пўлат идишдан) олинади майдалагич ёки тегирмонда майдаланади, сўнгра эса ювилади.

5) катализатор олиш учун қотишмани ишқорлаш.

0.5–1.0 мм ўчамгача майдаланган, 0.5 л (сочма ҳажм) қотишма таги силиқ 1.5–2.0 л ҳажмга эга бўлган колбага олинади ва унинг устига 500 мл 3% ли натрий гидроксид эритмаси қўйилади ва 10 минут давомида аралаштирилади. Бунда реакция кетиши натижасида водород ажралиб чиқади.



Маълум вақт ўтгандан кейин, яна 500 мл 3% ли ишқор эритмаси билан 2–3 марта ишлов берилади. Бу жараён 80–90°C да сув ҳаммомида олиб борилади ва бир марта 20% ли натрий гидросид эритмасида ювилади.

Фаоллаштирилган катализатор 1,5–2,0 соат давомида нейтрал муҳитга (РН=7 га) келгунча дистилланган сув билан ювилади (индикатор фенолфталеин). Олинган скелет катализатор бир неча кун давомида сув остида сақланади.

Катализаторнинг сочма зичлигини аниқлаш

Сочма зичлик (г/см³) – катализатор бирлик ҳажми қатламининг массаси. Сочма зичлик қанчалик катта бўлса, катализаторнинг ғоваклиги шунчалик кичик бўлади.

Сочма зичлик қуйидагича аниқланади: ҳажми 10 мл бўлган ўлчов цилиндри техник кимёвий тарозида тортилади, сўнгра шиша таёқча ёрдамида зичлаштириб турилган ҳолатда ўрганилаётган катализатор билан 10 мл ли ўлчов чизигига тўлдирилади ва тарозида тортилади. Олинган қийматлар қуйидаги формулага қўйилиб, сочма зичлик ҳисобланади:

$$\Delta = m_2 - m_1/10 \quad (6.8),$$

бу ерда m_1 – бўш цилиндр массаси, г

m_2 – катализатор билан цилиндр массаси,

г.

6.3. Ўз–ўзини текшириш учун савол ва масалалар

Катализатор селективлигини ҳисоблашнинг қандай усуллари бор?

1000 кг этилендан минерал кислоталар катализаторлигида тўғридан – тўғри гидратлаш реакцияси ёрдамида 1460 кг этил спирти (асосий маҳсулот), 31 кг диэтилэфири, 30 кг смола (мум) ва 15 кг ацетальдегид олинди. Катализатор селективлигини ҳисобланг.

Этиленни гидратлаб этанол ишлаб чиқаришда катализаторнинг этанол бўйича унумдорлиги 200 кг/м³ бўлса, ишлаб чиқариш унумдорлиги этанолга нисбатан 150 т/сутка бўлган катализатор сочма ҳажмини топинг.

Қайтар кимёвий реакцияларда катализатор қўшилиши мувозанат доимийсига таъсир қиладими? Жавобингизни изоҳланг.

$2\text{O}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow 2 \text{O}_{3(\text{г})}$ Реакциянинг фаолланиш энергияси (E_a) 450°C да 280 кДж/ мол га тенг. Fe_2O_3 асосида тайёрланган катализатор юқоридаги реакциянинг фаолланиш энергиясини (630°C да) 160 кДж/ мол гача, ванадий оксиди асосида тайёрланган ($420 - 460^\circ\text{C}$ ҳароратда ишлайдиган) катализатор эса 92 кДж/мол гача камайтиради. Катализаторларнинг фаоллигини ҳисобланг. Ишлаб чиқаришда қайси катализатордан фойдаланиш мақсадга мувофиқ? Жавобингизни изоҳланг.

Катализаторларнинг унумдорлиги нима ва уни ҳисоблаш усулларини келтиринг.

Фаоллантирилган кўмир сиртига юттирилган симоб(II) хлорид катализатор иштирокида газ фазасида ацетиленни гидрохлорлаш натижасида ҳосил бўлган катализда (масс.%): винилхлорид – 93 ; водород хлорид – $5,0$; этилен – $0,5$; дихлорэтан – $0,3$; ацетальдегид – $0,3$ бор. Катализаторнинг винилхлорид (асосий маҳсулот) бўйича селективлигини ҳисобланг.

Керосин – солярка фракциясини алюминий силикат катализатори иштирокида 1 сутка давомида крекингланганда 50 т. хомашёдан $27,5$ т бензин, 13 т углеводород, 7 т крекинг – газ ва 2 т кокс олинди. Агар жараёнда 250 т катализатор қўланилса катализаторнинг бензинга нисбатан селективлиги ва унумдорлигини ҳисобланг.

Саноатда этиленгликол контакт газ асосида, этиленни сульфат кислота эритмаси билан ишлов бериш натижасида тўғридан – тўғри оксидлаб олинади. Бунда олинган 1000 кг этиленгликолдан 120 кг диэтиленгликол, 30 кг триэтиленгликол ҳосил бўлади ва 100 кг этилен ўзгаришсиз қолади. Жараённинг селективлигини топинг.

Толуолни 600°C ва $7,0$ Мпа босимда хромалюминий катализатори иштирокида гидродеалкиллаш натижасида қуйидаги катализ ҳосил бўлади, масс.% бензол – $62,0$; толуол – $22,0$; водород – $3,0$; метан – 13 . Катализаторнинг бензол бўйича селективлигини аниқланг.

Катализатор иштирокида шакар сувдаги эритмасида глюкоза ва фуруктозага гидролизланади. H^+ ионлари иштирокида реакциянинг фаолланиш энергияси 106,94 кЖ/мол, ферментлар катализаторлигида эса бу қиймат 34,4 кДж/мол. Шундай миқдорда олинган водород хлорид иштирокида $25^{\circ}C$ да шакарнинг гидролизланиши неча марта ортади?

$550^{\circ}C$ ва 33 мПа да аммиак синтез қилишда қўлланиладиган реактор 6000 кг катализатор билан тўлдирилган. Агар реакторда суткасига 93 т аммиак синтез қилинса, катализаторнинг унумдорлигини ҳисобланг.

n – Парафинни изопарафинга изомерланиш реакциясининг тезлик доимийси $65^{\circ}C$ да $2,0 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$ га тенг, шу ҳароратда Al_2O_3 катализатори иштирокида эса $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ га тенг. Таклиф этилган катализаторнинг каталитик фаоллигини аниқланг.

Изопропилбензолни $AlCl_3$ (А); H_3PO_4 кизельгурга шимдирилган (Б), 90% ли сульфат кислота эритмаси (В) олиш шароити ва натижалари қуйида келтирилган

Кўрсаткичлар		А	Б	В
Бензол/алкен нисбати	ҳажмий	2,5/1,0	4,0/1,0	4,0/10
Алкилбензол реактор кг/м ³ ·с.	бўйича унумдорлиги,	150 – 250	150 – 250	–
Катализат таркиби, масс. %				
	алкилбензол	26 – 31	21,0	24,2
	бензол	61 – 71	76,0	73,6
	бошқалар	3,5 – 5,8	3,0	2,2

Агар реакторнинг ҳажми $7,3 \text{ м}^3$ бўлса, қурилманинг А,Б,В моддалар учун селективлиги ва ўртача суткалик унумдорлигини аниқланг.

15. Бутанни бутиленга дегидрогенлаш жараёнида асосий реакция билан бир қаторда углеводородни крекинглаш жараёни ҳам содир бўлади. Дегидрогенлаш жараёнининг фаолланиш энергияси 174 кж/мол , крекингни фаолланиш энергияси эса 250 кж/молга тенг. Катализаторнинг дегидрогенлаш бўйича селективлигини қандай ошириш мумкин?
16. Пропиленни тўғридан тўғри Мис (II) – оксид иштирокида $310 - 350^\circ\text{C}$, $0,4 \text{ Мпа}$ да оксидлаб акролеин олишда контакт газларнинг таркиби қуйидагича (масс.%): азот – $82,4$; акролеин – $9,11$; пропилен $3,07$; CO_2 – $2,12$; альдегидлар – $2,85$ ва бошқалар – $0,36$. Катализаторнинг акролеин бўйича селективлигини аниқланг.

ИЛОВА

1. КОЛЛОКВИУМ МАВЗУЛАРИ ВА УЛАР БЎЙИЧА
САВОЛЛАР**1.1. Кимёвий реакцияларнинг тартиби ва уларни аниқлаш.
Реакцияларнинг молекулярлиги**

Реакция тартиби нима? Реакциянинг хусусий ва умумий тартиби. Реакциянинг умумий тартиби қандай қийматларга эга бўлади? Реакция тартиби қандай омилларга боғлиқ, мисоллар келтиринг. Псевдо биринчи тартибли реакциялар, мисоллар келтиринг. Реакциянинг молекулярлиги нима ва у қандай қийматларга эга бўлади? Кимёвий реакцияларнинг тартиби ва молекулярлиги орасидаги фарқлар.

Мураккаб реакция:



ва шунга ўхшашлар учун молекулярлик тушунчасини қўллаб бўладими?

Реакция тартибини аниқлаш усуллари:

а) дифференциал усуллар:

- 1) бошланғич тезлик усули, унинг моҳияти ва кўринишлари;
- 2) Вант – Гофф усули, моҳияти, график кўриниши.

Тартибни аниқлашнинг бу усуллари нималарга асосланган?

б) интеграл усуллар:

- 1) ўрнига қўйиш усули, унинг моҳияти;
- график усули, унинг моҳияти;

Оствальт – Нойес усули, уни моҳияти ва кўринишлари.

Ўрнига қўйиш усули билан реакция тартиби аниқланганда бир вақтда яна қандай кинетик параметрларни ҳисоблаш мумкин. Реакциянинг ярим ўзгариш даври нима ва у 1–, 2–, 3– тартибли реакциялар учун таъсирлашувчи моддалар бошланғич концентрациясига қандай боғлиқ бўлади? Бу омиллар қандай турдаги реакциялар учун ўзгармас ҳисобланади?

Келтирилган усуллардан қайсилари хусусий тартибни, қайсилари эса умумий тартибни аниқлашда қўлланилади. Усуллардан бири билан умумий тартиб аниқланса, шу усул

билан хусусий тартибни аниқлаб бўладими, аниқланса, қайси усул билан?

Кимёвий реакцияларнинг механизмини аниқлашда реакция тартибини топишнинг қандай амалий аҳамияти бор? Мисоллар келтиринг.

1.2.Тезлик доимийси ва уни аниқлаш усуллари

Тезлик доимийси ва унинг физик маъноси: У кимёвий реакциянинг тезлигига қандай омил таъсирини ифодалайди. Тезлик доимийсининг ўлчами ва у нимага боғлиқ? Тезлик доимийсининг қиймати нимага боғлиқ ва нимага боғлиқ эмас? 0–, 1–, 2– ва 3–тартибли реакциялар тезлик доимийсининг таъсирлашувчи моддалар бошланғич концентрациясига ва вақтга боғлиқлиги. Тезлик доимийси билан реакциянинг фаолланиш энергиясини ўзаро боғлиқлиги, Аррениус тенгламаси.

Кимёвий реакция эритмада олиб борилганда тезлик доимийсининг муҳит ион кучига боғлиқлиги (Бренстед – Бьеррум тенгламаси). Эритувчи диэлектрик хусусиятининг иккита қутбли молекулалар орасидаги реакция тезлигига таъсири (Кирк – вуд – Онзагер тенгламаси). Ҳар хил фаолланиш энергиясига эга бўлган параллел реакциялар тезлик доимийсининг ҳарорат таъсирида ўзгариши.

Кимёвий реакциялар тезлик доимийсини ҳисоблаш усуллари:

- а) ўрнига қўйиш усули (1–, 2–, 3–тартибли реакцияларнинг тезлик доимийсини ҳисоблаш тенгламалари), унинг моҳияти;
- б) график усул, унинг моҳияти, график кўриниши;
- в) бошланғич тезлик усули, унинг моҳияти.

Юқорида келтирилган усулларда реакциянинг тезлик доимийсини ҳисоблашда қандай катталиклар зарур (умумий ҳолатни ифодаланг).

T_1 ҳароратда реакциянинг фаолланиш энергияси ва тезлик доимийси маълум бўлса, T_2 ҳароратда реакциянинг тезлик доимийсини ҳисоблаш.

1.3. кимёвий реакция тезлигига эритма ион кучининг таъсири

Кимёвий реакциянинг боришига эритувчининг таъсири. Эритувчи қайси хоссаси орқали кимёвий реакция тезлигига таъсир этади? Эритувчининг диэлектрик доимийлиги нима, у қандай реакциялар тезлигига таъсир қилади? (бу таъсирни ифодаловчи тенгламани келтиринг). Сольватланиш нима (унинг турлари), специфик сольватланиш, унинг фаолланиш энергиясига ва мос равишда эритмада борадиган кимёвий реакция тезлигига таъсири. Эритувчининг каталитик ва ингибирловчи таъсири.

Эритма ион кучи ҳақида тушунча, ҳисоблаш тенгламаси. Эритма ион кучининг кимёвий реакция тезлигига таъсири. Бренстед – Бьеррум тенгламаси. Бу тенгламанинг қуйидаги системалар учун ифодаланиши:

а) қутбсиз молекула – ион: қутбсиз молекула – қутубсиз молекула;

б) A^- ва B^- реагентлар системаси;

в) A^{2-} ва B^- реагентлар системаси;

г) A^{2-} ва B^{2-} ёки A^{2+} ва B^{2+} реагентлар системаси;

д) A^{2+} ва B^{2-} реагентлар системаси;

ж) A^+ ва B^- реагентлар системаси.

Бир хил ион кучи қийматида таъсирлашувчи ионлар белгиси ва заряди кўпайтмасининг миқдорига боғлиқ равишда реакция тезлигининг ўзгариши.

Эритма ион кучи ўзгариши билан реакция тезлигининг ортиши ёки камайиши қандай кимёвий реакцияларга хос? Кимёвий реакция олиб борилишида амалда эритма ион кучи қандай ўзгартирилади?

1.4. Кимёвий реакция тезлигига ҳароратнинг таъсири.

Фаолланиш энергияси ва уни ҳисоблаш усуллари

Реакция тезлигининг ҳароратга боғлиқлиги. Реакция тезлигининг ҳароратга боғлиқлик турлари (мос равишдаги графиклар келтирилсин ва унинг қандай турдаги реакцияларга хослиги тушунтирилсин).

Фаолланиш энергияси ҳақида тушунча. Фаол комплекс ёки ўтиш ҳолати тўғрисида тасаввурлар. Унинг одатдаги молекуладан фарқли хусусиятлари. Энергетик тўсиқ ҳақида тасаввур, унинг график тасвирланиши. Фаол молекула тўғрисида тушунчалар. Кимёвий реакция тезлигининг фаолланиш энергияси қийматига боғлиқлиги.

Аррениус тенгламаси, у қандай боғлиқликни ифодалайди. Ушбу тенгламадаги A ва $e^{-E_2/RT}$ катталарнинг физик маъноси. Стерик омил нима, унинг келиб чиқиши нима билан тушунтирилади ва у нималарга боғлиқ (мисоллар келтиринг). Тезлик доимийси логарифми билан $1/T$ нинг график боғлиқлиги турлари ва у қандай реакциялар учун қўлланилади. Фаолланиш энергиясининг берилган реакцияда кимёвий боғини узиш энергиясидан, яъни таъсирлашувчи молекулаларнинг диссоциланиш энергиясидан кичик бўлиши сабаблари. Мувофиқлаштириш (компенсация) даражаси нима?

Специфик сольватланишнинг фаолланиш энергиясига ва мос равишда кимёвий реакция тезлигига таъсири ва унинг турлари (тегишли графиклар келтирилсин).

Гетероген каталитик реакциялар. Бу жараёнлар учун силжувчан ва чин фаолланиш энергияси тушунчаси нима? Фаолланиш энергияси турлича бўлган паралел реакциялар ва уларда ҳарорат ўзгариши билан реакция тезлигининг ўзгариши. Бу ҳолатнинг амалий аҳамияти.

Фаолланиш энергиясини ҳисоблаш усуллари:

а) график усул. Бу усул билан қандай натижаларга асосан фаолланиш энергияси ҳисобланади?

б) аналитик усул. Бу усул бўйича фаолланиш энергиясини ҳисоблаш нимага асосланган, ҳисоблаш тенгламасини келтиринг. У нимага асосан келтириб чиқарилади?

1.5. Гомоген катализ

Гомоген катализ катализнинг бир тури сифатида. Реакцион системага катализатор киритилганда таъсирлашаётган моддалар билан бир фазада турган гомоген катализаторни жараённинг фаолланиш энергияси қийматига таъсири. Катализатор иштирокидаги ва катализаторсиз

кимёвий реакциянинг энергетик диаграммаси. Гомоген катализнинг асосий ҳолатлари.

Гомоген катализда оралиқ беқарор заррача — эркин радикаллар, карбокатионлар, катион — радикаллар, карбоанионлар, анион — радикаллар ва уларнинг хоссалари.

Гомоген — каталитик реакциялари учун тезлик тенгламаси. (зарур бўлганда квазистационар концентрация асосида келтириб чиқариш).

Гомоген усулидаги каталитик оксидланиш — қайтарилиш реакцияларининг механизми (умумий схемаси келтирилсин) ва қўлланиладиган катализаторлар.

Кислота — асосли гомоген катализ. Бу хилдаги катализда реакцияларнинг таснифланиши:

а) специфик кислотали (катализаторлар, маханизми, мисоллар);

б) умумий кислотали (катализаторлар);

в) специфик асосли (катализаторлар, механизми, мисоллар);

г) умумий асосли (қўлланиладиган катализаторлар);

д) умумий кислота — асосли (катализаторлар, бир вақтнинг ўзида H^+ ва OH^- ионлари билан амалга ошириладиган, таъсирлашувчи моддага нисбатан 1 — тартибли гомоген каталитик реакциянинг тезлигини ифодалаш).

ж) электрофил катализ, бензолни алкиллаш ва олефинларни гидратлаш реакцияси мисолида ушбу хилдаги гомоген катализнинг механизми.

Газ фазадаги гомоген катализ, унинг ўзига хослиги, қўлланиладиган катализаторлар. Гомоген катализ асосида муҳим органик ва ноорганик моддаларни синтез қилишда қўлланишга мисоллар.

1.6. Гетероген катализ

Гетероген катализаторларнинг селективлиги (танлаб таъсир этиш). Селективлик кўриниши; индивидуал, универсал, гуруҳли. Келтирилган селективлик хилларига эга бўлган катализаторларга (гомоген ва гетероген) мисоллар келтиринг. Катализаторлар селективлигининг амалий

аҳамияти. Кимёвий жараёнларнинг селективлигини ҳисоблаш усуллари, ишчи формулалар.

Катализаторларнинг фаоллиги ва уни ҳисоблаш. Бир хил реакция учун ҳар хил катализаторларнинг фаоллигини билган ҳолда уларни таққослаш учун қандай қийматлардан фойдаланиш керак.

Гетероген катализаторларнинг унумдорлиги, ҳисоблаш формуласи.

Катализаторларнинг сочма ҳажми ва уни аниқлаш усуллари. Катализаторларнинг солиштирма сирти ва унинг қийматига таъсир этувчи омиллар.

Промоторлар ҳақида тушунча. Промоторларнинг таснифи, уларнинг катализаторлар фаоллигига таъсирининг механизми.

Кенг тарқалган кислота – асосли ва оксидланиш – қайтарилиш жараёнлари катализаторлари учун промоторлар.

Каталитик заҳарлар, уларнинг турлари. Катализаторларнинг ингибирланиши (қайтар ва қайтмас) катализаторлар. Заҳарланиш эгриси. Катализаторларни регенерациялаш ва уларнинг аҳамияти. Регенерациялаш усуллари.

Гетероген катализаторларни тайёрлаш ҳақида қисқача маълумот:

а) Ишқорли усул (Реней ва бошқа склетли катализаторларнинг олиниши);

б) шимдириш усули;

в) чўктириш усули;

г) суюқлантириш усули (металл катализаторларни олиш).

2. МУСТАҚИЛ ИШ МАВЗУЛАРИ

2.1. Стационар (квазистационар) концентрациялар тамойили ва уни кимёвий реакцияларнинг кинетик тенгламаларини келтириб чиқаришда қўлланилиши

Кўпчилик реакцияларнинг механизми жуда мураккаб бўлиб, бу ҳолат уларнинг кинетик тенгламалари орқали ифодаланади. Мураккаб кетма-кет реакцияларнинг, масалан, занжирли реакциялар ёки гомоген-каталитик реакцияларнинг ечими дифференциал тенгламаларнинг ечими билан боғлиқ. Реакциянинг босқичлиги ортиши билан уларни математик қайта ишлаш кескин мураккаблашади. Шунинг учун ҳисоблаш усулида нисбатан мос келадиган кинетик тенгламалар қўлланилади. Бу усуллардан бири стационар (квазистационар) концентрациялар усули бўлиб, Боденштейн тамойили деб аталади.

Кўплаб занжирли, гомоген-каталитик ва бошқа реакцияларнинг боришида оралиқ маҳсулот (эркин радикаллар, карбокатион, карбоанион комплекс — катализатор — реагент) концентрацияси қиймати узоқ вақт давомида максималга яқин даражада туради. Унинг асосида стационар концентрациялар тамойили киритилган бўлиб, уни қуйидагича ифодалаш мумкин: реакция бошлангандан кейин маълум вақт ўтиши билан беқарор оралиқ маҳсулот стационар концентрацияси деярли ўзгармас қийматга эришади, яъни оралиқ маҳсулотнинг ҳосил бўлиши ва йўқолиши бир хил бўлади.

Бу тамойил математик усулда қуйидагича ифодаланади:

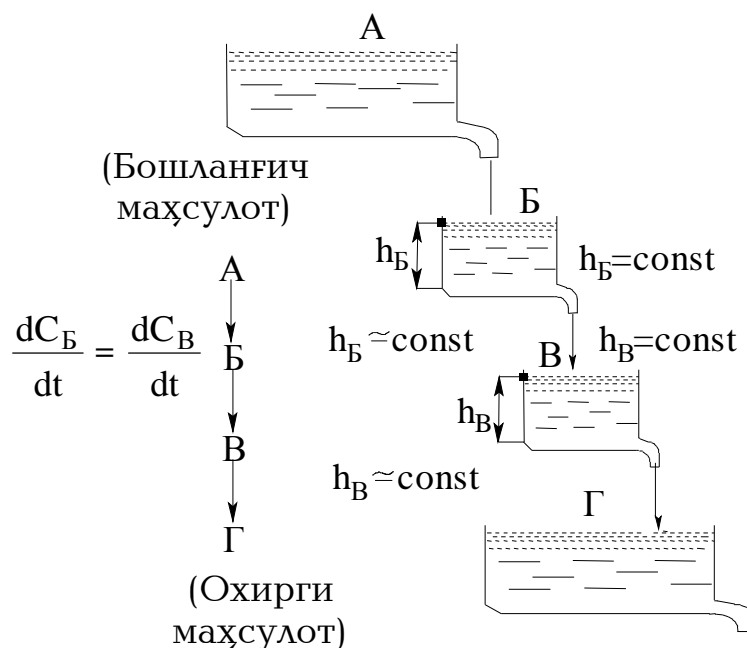
$$\frac{dC_R}{dt} = 0$$

бу ерда C_R — оралиқ беқарор R — маҳсулот концентрацияси ва бунда юқорида келтирилган тенглик сақланади:

$$V_R \text{ ҳосил бўлиш} = V_R \text{ йўқолиш.}$$

Келтирилган тамойил дифференциал тенгламалар ўрнига алгебраик тенгламаларни қўллашга имконият яратади ва ёндашувни бирмунча енгиллаштиради.

Стационар концентрациялар тамойилини қуйида келтирилган чизма орқали тушунтириш қулайроқ (24 расм).



24 – расм. Стационар ҳолатни тушунтиришга доир

Кетма – кет реакциялар занжирининг стационар ҳолати ўзаро туташтирилган сув ҳавзалари иш режимини эслатади. Оралиқ ҳавзаларга қанча сув оқиб кирса шунча сув оқиб чиқади. Агар бундай бўлмаса битта оралиқ ҳавза ёки бўш ёки тўлиб кетган бўларди.

Стационар концентрациялар усулини қўлаганда постулотларни билиш зарур: агар реакциянинг механизми маълум бўлса, унинг хоҳлаган компонент (реагент, маҳсулот, оралиқ модда) бўйича тезлиги, шу компонент қатнашган (ҳосил бўлган ёки йўқолган) элементар реакциялар (босқичлар) тезликларининг алгебраик йиғиндисига тенг.

Бу йиғинди аъзоларининг ишорасини аниқлашда компонент сарф бўлган реакциянинг (босқичнинг) тезлиги (–), ҳосил бўлганини эса (+) ҳолда ёзилади.

Кимёвий реакциянинг (жараёнинг) кинетик тенгламасини келтириб чиқариш учун, уни кетиш механизмини билиш керак. Қуйида аниқ мисолларда стационар концентрациялар усулини қўллашга доир мисоллар келтирилган.

Мисол: Водород ва хлордан водород хлорид синтез қилишнинг кинетик тенгламасини чиқаринг:

Ечиш: $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ (умумлашган тенглама) олиб борилган тажрибалар асосида бу реакция учун қуйидаги механизм таклиф қилинган:

Элементар реакция	Кинетик тенглама	босқич
$Cl_2 \rightleftharpoons 2Cl^*$	$V_1 = k_1 C_{Cl_2}$	(I)
$Cl^* + H_2 \rightleftharpoons HCl + H^*$	$V_2 = k_2 C_{Cl^*} \times C_{H_2}$	(II)
$H^* + Cl_2 \rightleftharpoons HCl + Cl^*$	$V_3 = k_3 C_{H^*} \times C_{Cl_2}$	(III)
$H^* + HCl \rightleftharpoons H_2 + Cl^*$	$V_4 = k_4 C_{HCl} \times C_{H^*}$	(VI)
$2Cl^* \rightleftharpoons Cl_2$	$V_5 = k_5 C_{Cl^*}^2$	(V)

HCl ни ҳосил бўлиш тенгламаси қуйидаги кўринишга эга бўлади.

$$V_{HCl} = \frac{dC_{HCl}}{dt} = V_2 + V_3 - V_4 = k_2 C_{Cl^*} \times C_{H_2} + k_3 C_{H^*} \times C_{Cl_2} - k_4 C_{HCl} \times C_{H^*} \quad (1)$$

Стационар концентрациялар тамойилини қўллаб, (C_{Cl^*} ва C_{H^*} катталиклар учун тенглама реакциянинг ўлчами осон бўлган бошқа иштирокчилари концентрацияси орқали келтириб чиқарилади (чунки бу заррачаларнинг реакция қобилияти юқори бўлганлиги учун концентрациясини тажрибада аниқлаш қийин).

Стационар концентрациялар тамойилига кўра қуйидагига эга бўламиз,

$$V_{Cl^*} = \frac{dC_{Cl^*}}{dt} = V_1 - V_2 + V_3 + V_4 - V_5 = 0 \quad (2)$$

$$V_{H^*} = \frac{dC_{H^*}}{dt} = V_2 - V_3 - V_4 = 0 \quad (3)$$

ва (3) тенгламалардан (4)ни ҳосил қиламиз.

$$V_{Cl^*} + V_{H^*} = V_1 - V_5 = 0 \quad (4)$$

V_1 ва V_5 қийматларни (4) тенгламага қўйиб (5)га эга бўламиз

$$V_{Cl^*} + V_{H^*} = V_1 - V_5 = k_1 C_{Cl_2} - k_5 C_{Cl^*}^2 = 0 \quad (5)$$

$$\text{бундан} \quad k_1 C_{Cl_2} = k_5 C_{Cl}^2 \quad (6)$$

тенгламадан Cl° концентрацияси ифодаланган кинетик тенгламани ҳосил қиламиз.

$$C_{Cl^\circ} = (k_1 / k_5)^{1/2} \times C_{Cl_2}^{1/2} \quad (7)$$

H° концентрациясини ифодаловчи тенгламани реакциянинг бошқа компонентлари орқали топиш учун (3) тенглама ва стационар концентрация тамойилидан фойдаланилади.

$$V_{H^\circ} = V_2 - V_3 - V_4 = k_2 C_{H_2} C_{Cl^\circ} - k_3 C_{H^\circ} C_{Cl_2} - k_4 C_{HCl} C_{H^\circ} = 0 \quad (8)$$

$$k_3 C_{H^\circ} C_{Cl_2} + k_4 C_{HCl} C_{H^\circ} = k_2 C_{H_2} C_{Cl^\circ} \quad (9)$$

Қайта гуруҳлаш натижасида эса

$$C_{H^\circ} = \frac{k_2 C_{H_2} C_{Cl^\circ}}{k_3 C_{Cl_2} + k_4 C_{HCl}} \quad (10)$$

(7) тенгламани ҳисобга олган ҳолда

$$C_{H^\circ} = \frac{k_2 (k_1 / k_5)^{1/2} \times C_{H_2} \times C_{Cl_2}^{1/2}}{k_3 C_{Cl_2} + k_4 C_{HCl}} \quad (11)$$

(7) ва (11) тенгламаларни (1)га қўйиб

$$\frac{dC_{HCl}}{dt} = \frac{2k_2 (k_1 / k_5)^{1/2} \times C_{H_2} \times C_{Cl_2}^{1/2}}{1 + k_4 / k_5 (C_{HCl} / C_{Cl_2})} \quad (12)$$

ҳосил қиламиз.

$$2k_2 (k_1 / k_5)^{1/2} = k \quad \text{ва} \quad k_4 / k_5 = k_1$$

деб олиб охирги тенгламани келтириб чиқарамиз

$$\frac{dC_{HCl}}{dt} = \frac{k \times C_{H_2} \times C_{Cl_2}^{1/2}}{1 + k^1 (C_{HCl} / C_{Cl_2})} \quad (13)$$

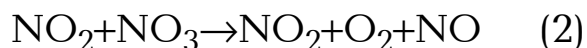
Хулоса қилиб шуни айтиш керакки олинган (13) тенглама тажриба билан олинган тенгламага тўлиқ мос келади.

Қуйида ушбу усулни қўллаб кимёвий реакцияларнинг назарий кинетикасини чиқаришни ўрганиш мақсадида ҳар

хил реакциялар учун стационар концентрациялар усулидан фойдаланишга мисол ва масалалар келтирилган.

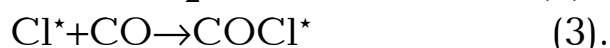
Ўз-ўзини текшириш учун мисол, масала ва саволлар

1. N_2O_5 ни парчаланиш реакцияси қуйидаги схема асосида боради.



NO_3 заррачалари концентрацияси стационар бўлса, N_2O_5 нинг сарфланиш тезлиги тенгламасини келтириб чиқаринг.

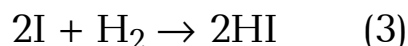
2. Фосген ($COCl_2$) ҳосил бўлиши қуйидаги механизм асосида боради:



а). Cl^* ва $COCl^*$ концентрациялари учун стационар ҳолат тамойилидан фойдаланиб, келтирилган механизм асосида фосген ҳосил бўлиш тезлигининг тенгламасини чиқаринг.

б). (4) Реакция (5)га нисбатан тезроқ борса, (а) ҳолат учун чиқарилган тенгламани қандай қилиб соддалаштириш мумкин?

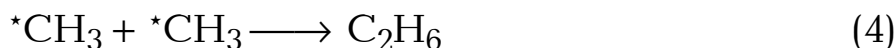
6. $H_2 + I_2 = 2HI$ реакция 1967 йилгача келтирилган тенглама асосида боради деб эътироф этилган кейинчалик эса қуйидаги механизм асосида бориши кўрсатилди.



I — заррача учун стационар концентрациялар тамойилни қўллаган ҳолда, таклиф этилган механизм асосида HI ни ҳосил бўлиши тезлиги тенгламасини келтириб чиқаринг.

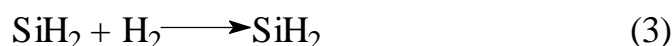
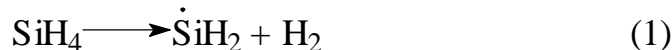
7. Ацеталдегидни термик парчаланиши учун қуйидаги механизм таклиф этилган:





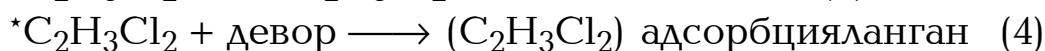
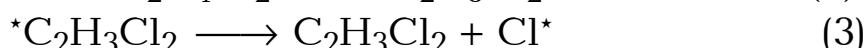
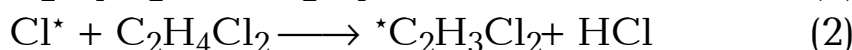
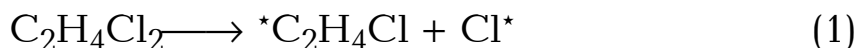
CH₄ ҳосил бўлишини кинетик тенгламасини чиқаринг.

8. SiH₄ парчаланиш реакцияси ўрганилганда қуйидагича механизм таклиф этилган:



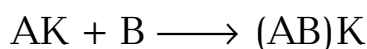
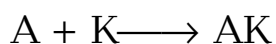
Стационар концентрациялар тамойили қўлланган ҳолда SiH₄ сарфланишининг кинетик тенгламасини чиқаринг.

9. Хлорэтанни газ фазасида ҳарорат таъсирида парчаланиш реакцияси учун қуйидаги схема таклиф этилган:



Стационар концентрациялар усулини қўлланилган ҳолда схема асосида дихлорэтанни сарфланиш тезлиги тенгламасини чиқаринг.

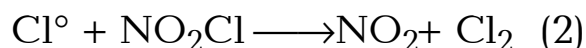
10. Стационар концентрациялар усулини қўллаган ҳолда, қуйидаги механизм асосида борадиган



гомоген – каталитик реакциялар учун кинетик тенгламани келтириб чиқаринг:

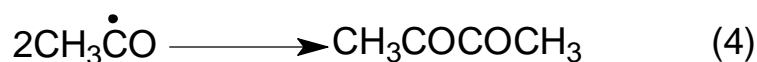
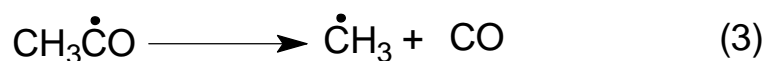
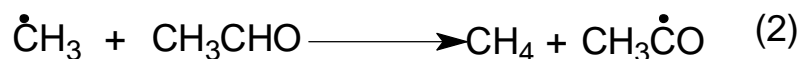
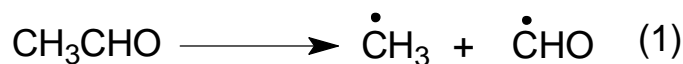


11. NO₂Cl → NO₂ + 1/2 Cl₂ Реакция учун қуйидаги механизм таклиф этилган:



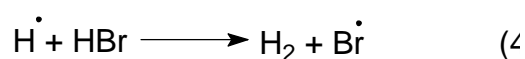
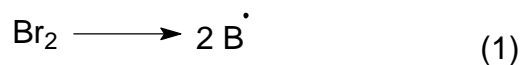
Стационар концентрациялар усулини қўллаган ҳолда NO_2Cl парчаланишининг тезлик тенгламасини келтириб чиқаринг.

12.Тажрибанинг айрим шароитларида ацетальдегидни парчаланиши қуйидаги схема асосида боради:



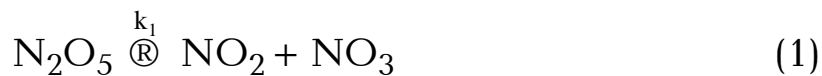
Стационар концентрация усулида (ацетальдегид концентрациясини ўзгариши бўйича берилган реакциянинг кинетик тенгламасини келтириб чиқаринг.

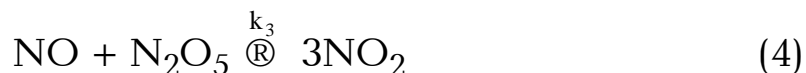
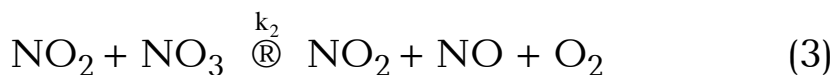
13.Водород бромиднинг $200^\circ - 300^\circ\text{C}$ ҳароратда ҳосил бўлиши қуйидаги схема бўйича боради.



Стационар концентрациялар тамойилини қўллаб водород бромид ҳосил бўлишининг кинетик тенгламасини келтиринг

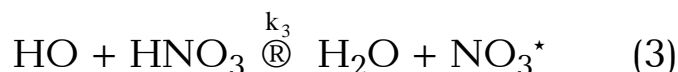
14.Газ ҳолатдаги N_2O_5 нинг термик парчаланиши қуйидаги механизм асосида боради:





Стационар концентрациялар усулини NO_3 ва NO заррачаларига қўлаб, келтирилган механизм асосида реакциянинг (N_2O_5 парчаланиши асосида) тезлик тенгламасини келтиринг.

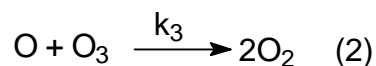
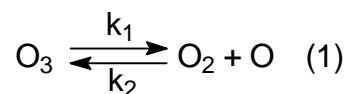
Нитрат кислотани парчаланишини қуйидаги механизм асосида боради:



а) OH^- ионларининг концентрацияси ўзгармас бўлса, келтирилган механизм асосида нитрат кислота парчаланиши реакцияси тезлигининг ифодасини келтириб чиқаринг;

б) NO_2 нинг сарфланиши тез боради. Бунда (а) ҳолат учун чиқарилган кинетик тенглама қандай ўзгаради?

16. Озоннинг термик парчаланиш механизми қуйидагича:



Стационар концентрациялар усули ёрдамида k_1 , k_2 , ва k_3 , тезлик доимийликларини ва O_2 ва O_3 концентрацияларини ўз ичига олган озонни парчаланиш тезлигининг тенгламасини келтиринг.

Дифференциал ва интеграл кинетик тенгламалар, уларнинг реакция доимийси ҳамда

**ярим ўзгариш даврини ҳисоблашда ва таъсирлашувчи
моддаларнинг белгиланган конверсиясига
эришишда қўлланилиши**

Юқорида келтирилган масалаларни ҳал қилиш учун дифференциал ва интеграл кинетик тенгламаларни, уларнинг тартиби реакциялар тезлик доимийси ва бориш вақтига нисбатан модификацияларини ўзлаштириш, ярим ўзгариш даври билан реакция тезлик доимийси ҳамда реагентлар бошланғич концентрациясининг боғлиқлик тенгламаларини билиш талаб қилинади. Қуйида кенг тарқалган туркум масала ва машқларни ечиш намуналари келтирилган.

1–мисол. $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ тенглама бўйича этил ацетатнинг натрий гидроксид билан ишқорий гидролизланиш тезлик доимийси 298 К ҳароратда $5.4 \text{ мин}^{-1}(\text{к.мол/м}^3)^{-1}$. Агар ишқор ва эфирнинг бошланғич концентрацияси 0,02 н бўлса, 10 мин. вақтда эфирнинг неча фоизи таъсирлашади?

Ечиш: Юқорида берилган реакция иккинчи тартибли эканлигидан келиб чиқиб $k=1/t(1/c - 1/c^0)$ тенглама қўлланилади ва эфирнинг реакция бошлаганидан 10 минутдан кейинги концентрацияси аниқланади:

$5,4=1/10 (1/c - 1/0,02)$ бундан $C_{\text{эфир}}=0,0096$ эканлиги келиб чиқади. Унинг бошланғич концентрацияси 0,02 н. бўлганлиги учун концентрациянинг камайиши ҳисобланади:

$$0,02 - 0,0096 = 0,0104$$

Бу қиймат эфирнинг бошланғич концентрациясига нисбатан неча фоиз бўлишини ҳисоблаймиз:

$$0,02 - 100 \%$$

$$X=52 \%$$

$$0,0104 - X \%$$

Демак 10 мин. ичида эфирнинг 52 %и таъсирлашган.

2–мисол. Инсектицидиннинг 12°C да сувда гидролизланиши иккинчи тартибли реакция бўлиб, тезлик доимийси $1,45 \text{ йил}^{-1}$. Ёзги суғориш даврида инсектицид миқдорининг бир қисми ювилиб қўлга келиб тушган. Унинг қўлдаги концентрацияси $5,0 \cdot 10^{-7} \text{ г/см}^3$. Қўлнинг ҳароратини 12°C ҳисоблаган ҳолда:

а) инсектициднинг кўлдаги 1 йилдан кейинги концентрациясини;

б) инсектициднинг кўлдаги концентрациясини $3,0 \cdot 10^{-7}$ г/см³ гача камайтириш учун керак бўладиган вақтни ҳисобланг:

Ечиш: а). иккинчи тартибли реакциянинг интеграл тенгламаси қўлланилади:

$$\ln C^{\circ}_A / C_A = kt \quad (1) \quad \text{ёки} \quad 2,3 \lg C^{\circ}_A / C_A = kt \quad (2).$$

Кейин эса (2) тенгламанинг ўзгартирамиз:

$$2,3 \lg C^{\circ}_A - 2,3 \lg C_A = kt \quad \text{ёки}$$

$-2,3 \lg C_A = kt - 2,3 \lg C^{\circ}_A$. Ушбу тенгламани ҳар бир ҳади 2,3 га бўлинади:

$$\lg C_A = (-k/2,3)t + \lg C^{\circ}_A \quad (3)$$

тенгламага масалада берилган қийматларни қўямиз:

$$\lg C_{\text{инсектицид}} = (-1,45/2,3) \cdot 1,0 + \lg(5,0 \cdot 10^{-7}) = -0,630 - 6,30 = -6,93 \quad \text{ёки антилогарифмланса} \quad 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ г/см}^3.$$

б). бунда ҳам (3) тенгламадан фойдаланилади:

$$\lg C_A = (-k/2,3)t + \lg C^{\circ}_A$$

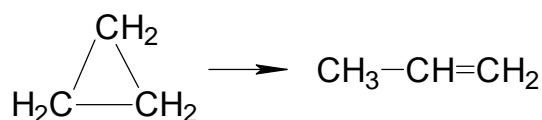
берилган қийматлар қўйилади.

$$\lg(3,0 \cdot 10^{-7}) = -(1,45/2,3)kt + \lg(5,0 \cdot 10^{-7})$$

бундай вақт (t)ни топсак:

$$t = -(2,3/1,45) k [\lg(3,0 \cdot 10^{-7}) - \lg(5,0 \cdot 10^{-7})] = 0,35 \text{ йил}.$$

3-мисол. Циклопропаннинг газ фазада пропенга изомерланиши:



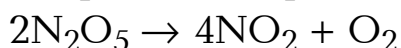
биринчи тартибли реакция бўлиб, 500 °С да тезлик доимийси $6,7 \cdot 10^{-4}$ сек⁻¹. Реакциянинг ярим ўзгариш вақтини топинг.

Ечиш: $k = \ln 2 / t_{1/2}$ тенгламадан фойдаланамиз, бундан $t_{1/2} = \ln 2 / k = 0,693 / 6,7 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ сек}$ ёки 17 мин.

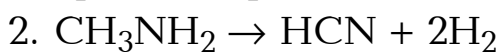
Демак циклопропаннинг бошланғич концентрацияси 2 марта камайиши учун 17 мин. керак.

Ўз-ўзини текшириш учун мисол, масала ва саволлар

1. Азот (V) оксиднинг парчаланиш реакцияси



биринчи тартибли реакция ва $T=300$ К да тезлик доимийси $0,002 \text{ мин.}^{-1}$ 2 соатда азот (V) оксиднинг неча фоизи парчаланеди?



Метиламинни дегидрогенланиш реакциясининг тезлик доимийси 913 К да $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ сек.}^{-1}$ бўлса, қанча вақтда метиламиннинг концентрацияси 2 марта камаяди?

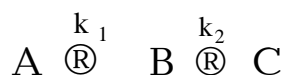
3. Гипобромид ионларининг ишқорий муҳитда ўзаро оксидланиш – қайтариллиш реакциясининг тезлик доимийси $9,3 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 (\text{кмол} \cdot \text{с})^{-1}$ бўлиб 2 – тартибли реакция кинетик тенгламаси билан ифодаланади.



Гипобромид ионининг бошланғич концентрацияси $0,1 \text{ кмол/м}^3$ бўлса, қанча вақтда унинг 30% миқдори реакцияга киришади?

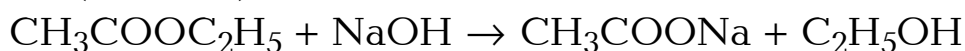
4. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ бирикманинг ўнгга бурувчи изомерини сирка кислотада чапга бурувчи изомерга ўтиш реакциясининг (рацемизация) тезлик доимийси $4,94 \cdot 10^{-1} \text{ сек.}^{-1}$ (жараён нитрат кислота катализаторлигида боради). 16% бошланғич модда таъсирлашиши учун зарур бўлган вақтни ҳисобланг.

5. Қуйидаги схема бўйича бошланғич А модданинг концентрацияси 160 сек. ичида 2 марта камаяди. k_1 тезлик доимийси қиймати топилсин:



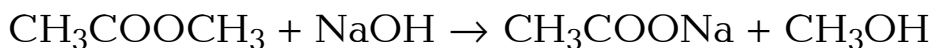
6. Водород пероксиднинг сувли эритмада парчланиши биринчи тартибли реакция бўлиб, берилган шароитда ярим ўзгариш даври $15,86 \text{ мин.}$ Водород пероксиднинг 99 фоизи парчланиши учун қанча вақт зарурлигини ҳисобланг.

7. Сирка кислота этил эфирини натрий гидроксид билан совунланиш реакциясининг тезлик доимийси 10°C да $2,38 \text{ мин}^{-1} (\text{кмол/м}^3)^{-1}$.



Агар 1 л $0,05 \text{ н}$ эфир ва 1 л $0,05 \text{ н}$ ишқор эритмалари аралаштирилса, эфирнинг 90% миқдори совунланиши учун керак бўладиган вақтни аниқланг.

8. Сирка кислота метил эфирининг ишқорда совунланиши иккинчи тартибли реакция:



Ушбу реакция учун 25°C да қуйидаги натижалар олинган:

Вақт, мин.	3	7	10	15
NaOH конц., мол/л	0,0074	0,0055	0,00464	0,00363

Ишқор ва эфирнинг бошланғич концентрациялари бир ҳил ва $0,01$ мол/л бўлса, реакциянинг 25°C даги тезлик доимийси қийматини ва 50% эфир совунланиши учун зарур бўлган вақтни ҳисобланг.

9. Водород пероксиднинг сувли эритмада парчаланиши мономолекуляр реакция қонунларига бўйсунди ва тезлик доимийси $0,05081 \text{ мин.}^{-1}$. Водород пероксид миқдорининг 50 фоизи парчаланиши учун зарур бўлган вақтни аниқланг.
10. Радийнинг (Ra) парчаланиш тезлик доимийси $3,79 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$. Унинг ярим ўзгариш даврини ($t_{1/2}$) ва 90% миқдори парчаланиши учун зарур бўладиган вақтни аниқланг.
11. Бир соат давомида радиоактив элементнинг $1/6$ қисми парчаланса, унинг ярим ўзгариш даврини топинг.
12. Берилган модданинг парчаланиши биринчи тартибли реакция тенгламаси бўйича содир бўлади. Агар $2,5 \cdot 10^3$ сек. давомида унинг концентрацияси 2 марта камайса, тезлик доимийси қандай қийматга тенг бўлади?
13. Азот (V) оксиднинг азот (IV) оксид ва кислородга парчаланиши биринчи тартибли реакция бўлиб, 65°C да тезлик доимийси қиймати $4,87 \cdot 10^{-3} \text{ сек.}^{-1}$:
 - а) агар реакция бошланишида $0,5$ л ҳажмли идишда $0,5$ мол азот (V) оксид бўлса, 5 мин. дан кейин неча мол қолади?
 - б) азот (V) оксиднинг концентрацияси $0,1$ молгача камайиши учун қанча вақт талаб қилинади?
14. Берилган антибиотикнинг сувда парчаланиши биринчи тартибли реакция тенгламаси бўйича содир бўлади ва 20°C да тезлик доимийси $1,29 \text{ йил}^{-1}$:

а) агар унинг $5 \cdot 10^{-3}$ М эритмаси 20°C да 1 ой давомида сақланса концентрацияси қандай ўзгаради?

б) қанча вақтдан кейин антибиотикнинг эритмадаги концентрацияси $1 \cdot 10^{-3}$ М га тенг бўлади?

15. N_2O_5 нинг парчаланиши 1–тартибли реакция бўлиб, тезлик доимийси қиймати $5,1 \cdot 10^{-4}$ сек. $^{-1}$:

а) агар N_2O_5 нинг бошланғич концентрацияси 0,25 М бўлса, 3,2 минутдан кейин унинг концентрацияси қандай бўлади?

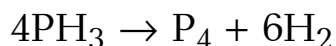
б) N_2O_5 нинг концентрацияси 0,25 М дан 0,15 М гача камайиши учун қанча вақт зарур бўлади?

в) N_2O_5 нинг 62 % миқдори парчаланиши учун қанча вақт талаб қилинади?

16. Олинган реагентни биринчи тартибли реакцияда 25°C , 4,9 минутда 35,5 % миқдори ўзгаришга учраган. Реакциянинг тезлик доимийси ҳисоблансин.

17. Агар берилган реакция 1–тартибли бўлиб, 60 мин. ичида модданинг 75 % миқдори парчаланса, унинг ярим ўзгариш даври қандай қийматга тенг бўлади?

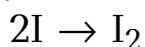
18. Фосфиннинг фосфор ва водородга термик парчаланиши биринчи тартибли реакция бўлиб, 680°C да унинг ярим ўзгариш вақти 35,0 сек.



а) реакциянинг тезлик доимийсини ҳисобланг;

б) фосфиннинг 95 % миқдорини реакция маҳсулотларига айланиши учун керак бўлган вақтни ҳисобланг.

19. Йод атомларнинг молекуляр йодга рекомбинацияланиши:



иккинчи тартибли реакция бўлиб, 23°C да унинг тезлик доимийси қиймати $7,0 \cdot 10^{-9}$ М $^{-1}$ сек $^{-1}$:

а) агар йод атомларининг бошланғич концентрацияси 0,086 М бўлса, реакция бошлангандан 2 минут кейин унинг концентрацияси қандай бўлади?

б) йод атомлари бошланғич концентрацияси 0,60 М бўлганда реакциянинг ярим ўзгариш вақтини ҳисобланг.

20. А модданинг В моддага ўтиш реакцияси ($\text{A} \rightarrow \text{B}$) иккинчи тартибли бўлиб, берилган ҳароратда унинг тезлик доимийси $1,46$ М $^{-1}$ сек $^{-1}$. А модданинг бошланғич

концентрацияси 0,86 М бўлган ҳолат учун реакциянинг ярим ўзгариш вақтини ҳисобланг.

АДАБИЁТЛАР

- Физическая химия (под редакцией Б.П.Никольского), Ленинград, 1987.
- Е.Т.Денисов, Кинетика гомогенных химических реакций, Москва, 1988.
- Н.М.Эмануэль, Д.Г.Кноре, Курс химической кинетики, Москва, 1984.
- Ҳ.У.Усманов, Ҳ.Р.Рустамов, Ҳ.Р.Рахимов, Физикавий химия, Тошкент, 1974
- Т.С.Сирлибоев, Кимёвий кинетика ва катализ (маърузалар матни), Тошкент, 2000
- Э.Н.Ремсен, Начала современной химии, Ленинград, 1989.
- М.С.Защарьевский, Кинетика и катализ, Ленинград, 1963.
- Г.М.Панченков, В.П.Лебедев, Химическая кинетика и катализ, Москва, 1985.
- Г.А.Голиков, Практическое руководство по физической химии, Москва, 1988.
- Ч.Сеттерфильд, Практический курс гетерогенного катализа, Москва, 1984.
- Сборник вопросов и задач по физической химии (под редакцией С.Ф. Белевского), Москва, 1979.
- И.А.Семиохин, В.В.Страхов, А.И.Осипов, Кинетика химических реакций, Москва, 1995.
- Л.Лабовиц, Дж.Аренс, Задачи по физической химии с решениями, Москва, 1972.
- Химическая энциклопедия, Том I-III, Москва, 1990
- Технология катализаторов (под редакцией И.П. Мухленова), Ленинград, 1979.
- В.Н.Защарченко, Сборник задач и упражнений по физической химии, Москва, 1978.
- О.Г.Гамеева, Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии, Москва, 1980.
- В.И.Горшков, И.А.Кузнецов, Физическая химия, Москва, 1986.
- С.Бенсон, Основы химической кинетики, Москва, 1964.
- Е.Н.Еремин, Основы химической кинетики, Москва, 1976.
- Р.В.Хоффман, Механизмы химических реакций, Москва, 1979.
- Г.Эвери, Основы кинетики и механизмы химических реакций, Москва, 1978.

- Г.Эйринг, С.Г.Лин, С.М.Лин, Основы химической кинетики, Москва, 1983.
- Э.Амис, Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций, Москва, 1968.
- С.Бенсон, Термохимическая кинетика, Москва, 1971.
- И.В.Березин, А.А.Клесов, Практический курс химической и ферментативной кинетики, Москва, 1974.
- А.А.Берлин, С.А.Вольфсон, Кинетический метод в синтезе полимеров, Москва, 1973.
- К.Бемфорд, У.Барб, А.Дженкинс, П.Онъон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Москва, 1961.
- С.Глесстон, К.Лейдлер, Г.Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, Москва, 1948.
- М.Г.Гоникберг, Химическое равновесие и скорость реакции при высоких давлениях, Москва, 1969.
- Я.Б.Горохватский, Т.П.Корниенко, В.В.Шаля, Гетерогенно-гомогенных реакции, Киев, 1972.
- Л.Кассел, Кинетика гомогенных газовых реакций, Ленинград, 1937.
- В.Н.Кондратьев, Определение констант скорости газофазных реакций, Москва, 1971.
- В.Н.Кондратьев, Кинетика химических газовых реакций, Москва, 1958.
- В.Н.Кондратьев, Е.Е.Никитин, Кинетика и механизм газофазных реакций, Москва, 1974.
- Н.М.Кузнецов, Кинетика мономолекулярных реакций, Москва, 1982.
- К.Лейдлер, Кинетика органических реакций, Москва, 1966.
- Р.З.Магарил, Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов, Москва, 1970.
- Е.А.Мелвин - Хьюз, Равновесие и кинетика реакций в растворах, Москва, 1975.
- Е.А.Мельвин - Хьюз, Физическая химия, Москва, 1962.
- А.Б.Налбандян, А.А. Манташян, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Ереван, 1975.
- Л.С.Полак, Неравновесная химическая кинетика и ее применение, Москва, 1979.
- С.Я.Пшежецкий, Механизм и кинетика радиационно-химических реакций, Москва, 1968.

- А.Резибуа, М.Де Лендер, Классическая кинетическая теория жидкостей и газов, Москва, 1980.
- Н.М.Родигин, Э.Н.Родигина, Последовательные химические реакции. Математический анализ и расчет, Москва, 1960.
- А.Я.Розовский, Гетерогенные химические реакции. Кинетика и макрокинетика, Москва, 1980.
- Н.Н.Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Москва, 1958.
- А.Д.Степухович, В.А.Улицкий, Кинетика и термодинамика радикальных реакций крекинга, Москва, 1975.
- Н.Н.Туницкий, В.А.Каминский, С.Ф.Тимашев, Усулы физико-химической кинетики, Москва, 1972.
- Н.В.Фок, М.Я.Мельников, Сборник задач по химической кинетике, Москва, 1982.
- Д.А.Франк - Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, Москва, 1967.
- Г.М.Шваб, Катализ с точки зрения химической кинетике, Ленинград, 1934.
- С.Г.Энгелис, Р.П.Тигер, Кинетика реакций в жидкой фазе. Количественный учет влияния среды, Москва, 1973.
- Ж.Юнгерс, Л.Сажюс, Кинетические методы исследования химических процессов, Ленинград, 1972.
- Г.С.Яблонский, В.И.Быков, А.Н.Горбань, Кинетические модели каталитических реакций, Новосибирск, 1983.
- В.И.Веденеев, А.А.Кибкало, Константы скорости газофазных мономолекулярных реакций, Москва, 1972.
- Е.Т.Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, Москва, 1971.
- В.Н.Кондратьев, Константы скорости газофазных реакций, Москва, 1970.
- Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций, Москва, 1975-1978.
- Химическая и биологическая кинетика, под редакцией В.Н. Кондратьева, Москва, 1983.
- Экспериментальные методы химической кинетики, под редакцией Н.М.Эмануеля и Г.Б.Сергеева, Москва, 1980.
- П.Барре, Кинетика гетерогенных процессов, Москва, 1976.

- А.А.Безденежных, Инженерные методы составления уравнений скоростей реакции и расчета кинетических констант, Ленинград, 1973.
- О.В.Брагин, А.А.Либерман, Превращение углеводов на металлсодержащих катализаторах, Москва, 1981.
- А.Е.Чичибабин, Основные начала органической химии, Москва, 1963.
- Р.А.Буянов, За коксование катализаторов, Новосибирск, 1983.
- Б.Дельман, Кинетика гетерогенных реакций, Москва, 1972.
- В.А.Дзисько, Основы методов приготовления катализаторов, Новосибирск, 1982.
- А.Н.Несмеянов, Н.А.Несмеянов, Начала органической химии, Москва, 1969.
- И.М.Иоффе, В.А.Решетов, А.М.Добровольский, Гетерогенный катализ, Ленинград, 1985.
- О.Я.Нейланд, Органическая химия, Москва, 1990.
- Б.Треннел, Хемосорбция, Москва, 1958.
- А.А.Петров, Х.В.Бальян, А.Т.Трощенко, Органическая химия, Москва, 1981.
- В.В.Перекалин, С.А.Зонис, Органическая химия, Москва, 1973.
- И.М.Иоффе, Л.М.Письмен, Инженерная химия гетерогенного катализа, Ленинград, 1972.
- И.М.Иоффе, В.А.Решетов, А.М.Добротворский, Расчетные методы в прогнозировании активности гетерогенных катализаторов, Ленинград, 1977.
- С.Л.Киперман, Основы химической кинетики в гетерогенном катализе, Москва, 1979.
- В.Н.Антонов, Производства ацетилена, Москва, 1959.
- П.А.Кирпичников, Л.М.Попова, Химия и технология мономеров для синтетических каучуков, Ленинград, 1981.
- О.В.Крылов, Катализ неметаллами, Ленинград, 1967.
- О.В.Крылов, В.Ф.Киселев, Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах, Москва, 1981.
- Х.У.Усманов, А.А.Юльчибаев, Т.С.Сирлибаев, Успехи химии, 1977.
- Г.В.Лисичкин, А.Е.Юффа, Гетерогенные металло комплексные катализаторы, Москва, 1981.
- Н.К.Лунев, М.Т.Русов, Катализ и катализаторы, Киев, 1968.
- Методы исследование катализаторов, под редакцией Д.Томаса, Р.Ламберта, Москва, 1983.

- А.А.Юльчибаев, Докторская диссертация, Ташкент, 1968ю
Механизмы и кинетика каталитических процессов, Новосибирск, 1977.
- Х.Б.Миначев, Я.И.Исаков, Металлосодержащие цеолиты в катализе, Москва, 1976.
Технология катализаторов, Ленинград, 1979.
- Структура и свойства адсорбентов и катализаторов, Москва, 1973.
- Т.С.Сирлибаев, Докторская диссертация, Москва, 1978.
- Теория хемосорбции, под редакцией Д.Ф.Смита, Москва, 1983.
- Дж. Томас, У.Томас, Гетерогенный катализ, Москва, 1969.
- А.Б.Фасман, Д.В.Сокольский, Структура и физико-химические свойства скелетных катализаторов, Алма-Ата, 1968.
- А.Д.Степухович, Кинетика и механизм термического крекинга алканов, Саратов, 1965.
- Химия цеолитов и катализ на цеолитах, под редакцией М.Рабо, Москва, 1980.
- Е.Д.Щукин, А.И.Бессонов, С.А.Паранский, Механические испытание катализаторов и сорбентов, Москва, 1971.
- А.И.Курбанов, Докторская диссертация, Ташкент, 1998.
Экспериментальные методы исследования катализаторов, Москва, 1972.
- Переработка природного газа, под редакцией П.А.Теснера, Москва, 1961.
- А.Икрамов, Докторская диссертация, Ташкент, 1998.
- М.Ф.Нашев, Основы химической кинетики промышленных систем, Баку, 1950.
- Ч.Томас, Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы, Москва, 1973.
- Б.Гейтс, Дж. Кетцир, Г.Шуйт, Химия каталитических процессов, Москва, 1981.
- С.Греч, К.Синг, Адсорбция, Удельная поверхность, пористость, Москва, 1970.

Т.С.СИРЛИБОЕВ, С.Э.НУРМОНОВ, И.ТИРКАШЕВ,
М.Қ.СОДИҚОВ, В.Г.КАЛЯДИН, А.А.АКРОМХЎЖАЕВ

КИМЁВИЙ КИНЕТИКА ВА КАТАЛИЗ

$$V = k[A] \cdot [B]$$

**Т.С.СИРЛИБОЕВ, С.Э.НУРМОНОВ, И.ТИРКАШЕВ,
М.Қ.СОДИҚОВ, В.Г.КАЛЯДИН, А.А.АКРОМХЎЖАЕВ**

КИМЁВИЙ КИНЕТИКА ВА КАТАЛИЗ

*Назария, лаборатория ва мустақил ишлар
бўйича ўқув қўлланма*

Тошкент—2004

Ҳозиргача кимёвий кинетика ва катализ фани бўйича махсус дарслик ёки қўлланма ўзбек тилида ёзилмаган. Ушбу ўқув қўлланма бу соҳадаги биринчи рисоладир. Унда фаннинг асосий бўлимларига бевосита тегишли бўлган маълумотлар атрофлича акс эттирилган.

Ўқув қўлланма назарий ва амалиёт қисмларидан иборат. Улар бўйича мисол ва масалалар, ҳамда саволлар келтирилган. Яна, алоҳида коллеквиум ва мустақил иш мавзулари, уларга тегишли саволлар ҳам берилган.

Ушбу рисола университетларнинг кимё факультетлари ва кимё соҳасидаги олий ўқув юртларининг бакалаврият ўқув тизимига мўлжалланган. Магистрантларга, аспирантларга, илмий ходимларга ва тегишли кимё саноати ходимларига ҳам фойдаланиш учун тавсия қилинади.

Ўқув қўлланмада айрим камчиликлар бўлиши мумкин. Улар бўйича билдирилган барча фикр мулоҳаза ва таклифлар мамнуният билан қабул қилинади ва эътиборга олинади.

Муаллифлар

**Тақризчилар: профессор Тиллаев Р.С.
профессор Каримов Р.Ҳ.**

МУНДАРИЖА

КИРИШ.....	5
1 – боб. КИМЁВИЙ РЕАКЦИЯ ТАРТИБИ ВА УНИ АНИҚЛАШ УСУЛЛАРИ	
1.1. Назарий қисм	
1.1.1. Реакция тартиби, унинг назарий ва тажрибада топилган қийматларини ўзаро мос келмаслик сабаблари.....	7
1.1.2. Реакция тартибини топиш усуллари.....	15
1.1.2.1. Интеграл усуллар.....	17
1.1.2.2. Дифференциал усуллар.....	24
1.2. Амалий қисм.....	28
1.3. Ўз – ўзини текшириш учун мисол, масала ва саволлар.....	32
2 – боб. КИМЁВИЙ РЕАКЦИЯНИНГ ТЕЗЛИК ДОИМИЙСИ ВА УНИ ҲИСОБЛАШ УСУЛЛАРИ	
2.1. Назарий қисм	
2.1.1. Тезлик доимийси ҳақида тушунча.....	36
2.1.2. Тезлик доимийсини ҳисоблаш усуллари.....	36
2.1.3. Ҳисоблаш масалалари.....	42
2.2. Амалий қисм.....	43
2.3. Ўз – ўзини текшириш учун мисол, масала ва саволлар.....	48
3 – боб. КИМЁВИЙ РЕАКЦИЯ ТЕЗЛИГИ ВА ЭРИТМАНИНГ ИОН КУЧИ	
3.1. Назарий қисм	
3.1.1. Бирламчи туз эффекти. Бренстед – Бьеррум тенгламаси.....	51
3.2. Амалий қисм.....	55
3.3. Ўз – ўзини текшириш учун мисол, масала ва саволлар.....	57
4 – боб. КИМЁВИЙ РЕАКЦИЯ ТЕЗЛИГИГА ҲАРОРАТНИНГ ТАЪСИРИ. ФАОЛЛАНИШ ЭНЕРГИЯСИ ВА УНИ АНИҚЛАШ УСУЛЛАРИ	
4.1. Назарий қисм	
4.1.1. Ҳарорат ва реакция тезлиги.....	59
4.1.2. Фаолланиш энергияси ва унинг реакцияни тезлик доимийси билан боғлиқлиги.....	63
4.1.3. Фаолланиш энергиясини ҳисоблаш усуллари.	67

4.1.3.1. График усул.....	67
4.1.3.2. Аналитик усул.....	71
4.2. Амалий қисм.....	71
4.3. Ўз – ўзини текшириш учун мисол, масала ва саволлар.....	73
5 – боб. ГОМОГЕН КАТАЛИЗ	
5.1. Назарий қисм.....	76
5.1.1. Гомоген катализнинг асосий томонлари.....	77
5.1.2. Гомоген каталитик реакцияларнинг турлари.....	87
5.2. Амалий қисм.....	92
5.3. Ўз – ўзини текшириш учун мисол, масала ва саволлар.....	94
6 – боб. ГЕТЕРОГЕН КАТАЛИЗ	
6.1. Назарий қисм.....	97
6.1.1. Гетероген каталитик реакцияларнинг турлари.....	97
6.1.2. Гетероген каталитик реакцияларнинг босқичлари, уларнинг кетиш жойлари, хемосорбция, бундай реакцияларнинг энергитик йўналиши.....	99
6.1.3. Гетероген реакцияларда қўлланиладиган катализаторларнинг афзалликлари ва камчиликлари.....	103
6.1.4. Катализаторларни тайёрлаш усуллари.....	104
6.1.5. Катализаторларнинг фаоллиги.....	108
6.1.6. Катализаторларнинг селективлиги.....	110
6.1.7. Катализаторларнинг солиштирма сирт юзаси.....	112
6.1.8. Катализаторларнинг унумдорлиги.....	113
6.1.9. Катализаторларнинг ингибирланиши, регенерацияси.....	114
6.2. Амалий қисм.....	121
6.3. Ўз – ўзини текшириш учун мисол, масала ва саволлар.....	124
ИЛОВА	
1. Коллоквиум мавзулари ва улар бўйича саволлар.....	128
2. Мустақил иш мавзулари.....	134
АДАБИЁТЛАР	148

КИРИШ

Кимёвий кинетика—кимёвий реакцияларнинг тезлиги тўғрисидаги фандир. Реакция тезлиги деганда эса бошланғич моддалар миқдорининг вақт бирлиги ичида ўзгариши тушунилади. Кимёвий кинетиканинг асосий тушунчаларига реакция тезлиги билан бир қаторда реакция тартиби ва молекулярлиги, тезлик ва мувозанат доимийликлари, фаоланиш энергияси, стерик омил, кинетик тенглама ва кинетик чизиқлар ҳам киради.

Кимёвий кинетика яна формал кинетика ва кинетиканинг назарияларидан иборат. Биринчиси—кимёвий жараёнлар тезлигини турли хил тенгламалар кўринишида математик ифодалаш бўлса, иккинчиси—кимёвий таъсирлашувлар механизми тўғрисидаги таълимотлардир.

Реакцияларнинг кимёвий кинетика бўйича табақаланиши, бошқа кимё фанларидагидан, масалан, анорганик ёки органик кимёдагидан анча фарқ қилади. Бунда, асосан, реакцияларнинг босқичлиги, тартиби ва молекулярлиги, ҳамда жараёнлар муҳитининг агрегат ҳолати ҳисобга олинади, жумладан, босқичлиги бўйича реакциялар оддий—бир босқичда кетадиган ва мураккаб—кўп босқичли, яъни: қайтар, ёнма—ён, кетма—кет, туташ ва занжир реакциялардан иборатдир. Реакция муҳитининг агрегат ҳолатига қараб эса гомоген ва гетероген реакцияларга бўлинади. Кимёвий реакциянинг тезлигига бошланғич моддалар концентрацияси ва ҳароратдан ташқари яна таъсирлашувчи кимёвий заррачаларни (молекула, атом, ион, радикал, ўтиш комплекси ва бошқалар) табиати, эритмани ион кучи, ингибитор, инициатор, катализатор ва бошқа бир қатор омиллар ҳам таъсир қилади. Улар ичида энг асосийларидан бири катализаторнинг жараёни кетишда қатнашишидир. Шунинг учун кўпчилик ҳолларда кимёвий кинетика ва катализ (катализатор иштирокида борадиган реакция) битта ягона фан сифатида қаралади.

Каталитик реакциялар ҳам ўз навбатида муҳитнинг агрегат ҳолатига қараб гомоген ва гетерогенга, кетиш механизми бўйича эса оксидланиш—қайтарилиш ва кислота—асосиларга бўлинади. Катализнинг энг асосий хусусиятларидан бири—дастлабки босқичдаёқ муҳитда

беқарор ўтиш комплексларини ҳосил бўлиши ва бунинг натижасида жараённинг фаоланиш энергиясини камайишидир.

Кимёвий кинетика ва катализ фанини ўрганишнинг нафақат назарий, балки унинг бир қатор жуда катта амалий аҳамиятлари ҳам бор. Масалан, реакцияни кинетик жиҳатдан тадқиқ қилиш орқали унинг боришини муқобил шароити топилади ва ушбу жараённи бошқаришнинг самарадорлиги оширилади. Бунда олинган натижалар эса тегишли кимёвий маҳсулотни ишлаб чиқариш технологиясини яратишда қўлланиладиган асосий кўрсаткичлардир.

Ушбу ўқув қўлланмада кимёвий кинетика ва катализ фани бўйича юқорида баён қилинганларни аксарияти келтирилган ва улар етарли даражада тавсифланган.

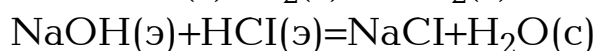
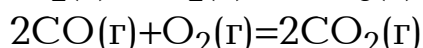
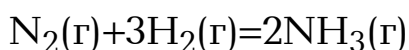
1–боб. КИМЁВИЙ РЕАКЦИЯ ТАРТИБИ ВА УНИ АНИҚЛАШ УСУЛЛАРИ

1.1. Назарий қисм

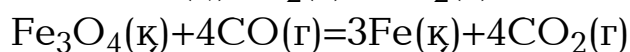
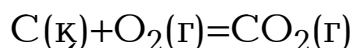
1.1.1. Реакция тартиби, унинг назарий ва тажрибада топилган қийматларини ўзаро мос келмаслик сабаблари

Кимёвий реакциялар бошланғич моддаларнинг фазовий (агрегат) ҳолати бўйича гомоген ва гетероген (гомофазали ва гетерофазали) реакцияларга бўлинади.

Гомоген реакцияларда реакция системасидаги бошланғич компонентлар бир хил фазовий ҳолатда, суюқлик ёки эритма ҳолатда бўлади. Қуйида шундай реакцияларга бир қанча мисоллар келтирилган ва ҳар бир реагентдан кейин унинг фазовий ҳолати кўрсатилган; (г) – газ, (с) – суюқ, (э) – эритма.



Гетероген реакцияларда барча бошланғич моддалар турли хил фазовий ҳолатда масалан: газ – суюқлик; газ – эритма; эритма – қаттиқ ҳолатларда бўлади. Бунда реакция гомофазали сингари бутун ҳажм бўйича эмас, балки реакция системаси фазалари сиртида кетади. Қуйида бундай реакцияларга мисоллар келтирилган:

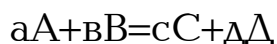


Барча кимёвий реакцияларни шартли равишда оддий (элементар) ва мураккаб (кетма – кет, параллел, кетма – кет – параллел ва бошқа) реакцияларга ажратиш мумкин.

Оддий реакция деб бир босқичда кетадиган реакцияларга айтилади. Агар бундай реакциялар гомоген бўлса унга нисбатан массалар таъсири қонунини қўллаш мумкин. Бунда реакция тезлигининг реагентлар концентрациясига боғлиқлиги қуйидагича ифодаланади:

Элементар гомоген реакция тезлиги, тезлик доимийси ва таъсирлашувчи моддаларнинг тўлиқ кимёвий тенгламадаги стехиометрик коэффициент даражали концентрациялари кўпайтмасига тўғри пропорционал.

Гипотетик кўринишдаги



(A ва B — реагентлар; C ва D — маҳсулот; a, b, c, d — стехиометрик коэффициентлар) гомоген реакция учун бу қонунни қуйидагича математик ифодалаш мумкин:

$$V = k C_A^a C_B^b \quad (1)$$

бунда: V — реакция тезлиги, k — реакциянинг тезлик доимийси, C_A ва C_B — мос равишда A ва B моддалар концентрацияси, a ва b — стехиометрик коэффициентлар. Кимёвий реакция тезлиги билан бошланғич моддалар концентрацияси орасидаги боғлиқликни ифодаловчи (1) кўринишдаги тенглама тезлик тенгламаси ёки дифференциал кинетик тенглама дейилади. Ундаги даража кўрсаткичи «a» ва «b» (бошқача белгиланиши ҳам мумкин, масалан α ва β) реакциянинг хусусий тартибидир.

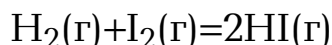
«a» — A модда бўйича хусусий тартиб;

«b» — B модда бўйича хусусий тартиб.

Реакцияни умумий тартиби ($n_{ум.}$) барча газ (г) ёки эритма (э) ҳолатдаги моддалар бўйича хусусий тартиблар йиғиндисидан иборат:

$$n_{ум.} = \text{«a»} + \text{«b»}$$

Намуна



Агар бу реакцияни оддий реакция деб қабул қилсак тезлик тенгламаси қуйидагича бўлади:

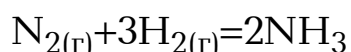
$$V = k C_{H_2} \cdot C_{I_2}$$

водород бўйича реакция тартиби 1

йод бўйича реакция тартиби 1

реакциянинг умумий тартиби 2

Намуна:



Реакцияни оддий реакция деб қарасак, тезлик тенгламаси қуйидагича ифодаланади:

$$V = kC_{\text{N}_2} \cdot C_{\text{H}_2}^3$$

азот бўйича реакция тартиби	1
водород бўйича реакция тартиби	3
реакциянинг умумий тартиби	4

Кўпчилик кимёвий реакциялар мураккаб, яъни бир қанча босқичлардан иборат бўлиб, бундай реакциялар учун хусусий тартиб қиймати оддий реакциялардан фарқ қилади ва тўлиқ кимёвий тенгламадаги стехиометрик коэффициентлар қийматига мос келмайди. Шу ҳолатни ифодаловчи бир қанча мисоллар келтирамыз.

Реакция ва унинг тўлиқ кимёвий тенгламаси	Назарий кинетик дифференциал тенгламаси	Тажрибада аниқланган кинетик дифференциал тенгламаси
$2\text{N}_2\text{O}_5(\text{r}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r})$	$V = -\frac{dC_{\text{N}_2\text{O}_5}}{2dt} = kC_{\text{N}_2\text{O}_5}^2$	$V = -\frac{dC_{\text{N}_2\text{O}_5}}{2dt} = kC_{\text{N}_2\text{O}_5}$
$\text{NiCl}_3(\text{a}) + \text{Cl}_2(\text{a}) = \text{CCl}_4(\text{a}) + \text{Ni}(\text{a})$	$V = -\frac{dC_{\text{Cl}_2}}{dt} = kC_{\text{NiCl}_3} \cdot C_{\text{Cl}_2}$	$V = -\frac{dC_{\text{Cl}_2}}{dt} = kC_{\text{NiCl}_3}$

Шундай қилиб, мураккаб реакцияларда тўлиқ кимёвий тенгламага қараб кинетик дифференциал тенглама турини аниқлаб бўлмайди, оддий реакцияларда эса аниқлаш мумкин.

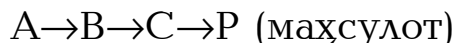
Мураккаб реакциялар учун реакциянинг хусусий ва умумий тартибининг тажрибада аниқланган ва назарий қийматларининг мос келмаслиги (массалар таъсири қонуни асосида) қуйидаги 3 ҳолат билан тушунтирилади:

2. лимитловчи босқичга боғлиқлиги;
3. бир хил реакциянинг турли хил шароитда олиб борилиши;

4. реакциянинг гетерофазалиги.

Қуйида бу ҳолатларни бир неча намуналарда кўриб ўтамиз.

1. Бир неча босқичлардан иборат мураккаб реакцияларда лимитловчи босқич мавжудлиги:



Кетма – кет босқичлардан энг секин кетадигани лимитловчи (тезликни аниқловчи) босқич дейилади. Мураккаб кимёвий жараённинг тезлиги ана шу лимитловчи босқичга боғлиқ бўлади ва мос равишда шу босқич кинетик тенгламаси билан ифодаланади. Реакциянинг хусусий ва умумий тартиби ҳам шу ҳолат кинетик тенгламасидаги қийматлар ёрдамида аниқланади.

Масалан: агар $2N_2O_{5(g)} \rightarrow 2N_2O_4 + O_2$ реакцияни оддий реакция деб қабул қилсак кинетик тенгламаси қуйидагича ифодаланади:

$$V = - \frac{dC_{N_2O_5}}{dt} = kC_{N_2O_5}^2 \text{ (Г)}$$

яъни реакциянинг N_2O_5 бўйича хусусий тартиби 2 га ва реакциянинг умумий тартиби ҳам 2 га тенг бўлади.

Реакциянинг тажрибада аниқланган кинетик тенгламаси эса қуйидагича:

$$V = - \frac{dC_{N_2O_5}}{dt} = kC_{N_2O_5}$$

яъни реакциянинг реагент бўйича хусусий тартиби ҳам, реакциянинг умумий тартиби ҳам 1 га тенг. Бу ҳолат қуйидагича тушунтирилади. Ушбу реакция мураккаб ҳисобланиб кетма – кет кетадиган қуйидаги босқичлардан иборат:

1. $N_2O_5 \rightarrow N_2O_3 + O_2$ (секин)
2. $N_2O_3 \rightarrow NO_2 + NO$ (тез)
3. $NO + N_2O_5 \rightarrow 3NO_2$ (тез)
4. $4NO_2 \rightarrow 2N_2O_4$ (тез)

Юқорида келтирилган реакцияларнинг бориш схемасидан кўринадики, азот (V) оксидининг парчаланиш босқичи (1) лимитловчи босқич ҳисобланади. Бу босқич

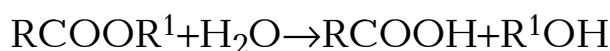
оддий реакция бўлиб, $V(1) = kC_{N_2O_5}$ кинетик тенглама билан ифодаланади. Бутун реакциянинг тезлиги лимитловчи босқич тезлиги билан ифодаланганлиги учун кинетик тенграмаси ҳам шу босқич кинетик тенграмасига мос келади:

$$V_{\text{ум.}} = v = -\frac{dC_{N_2O_5}}{dt} = kC_{N_2O_5} \text{ (Г)}$$

Демак, N_2O_5 бўйича реакциянинг хусусий тартиби ҳам, реакциянинг умумий тартиби ҳам 2 эмас 1 га тенг экан.

2. Бир хил реакцияни турли хил шароитда олиб бориш.

Мураккаб эфирларнинг кислотали шароитда гидролизланиш реакцияси қуйидагича ифодаланади:



ва мос равишда массалар таъсири қонунига мувофиқ ушбу реакциянинг кинетик дифференциал тенграмаси қуйидагича:

$$V = kC_{\text{эф.}} C_{H_2O}$$

Тенгламадан кўринадикки,

реакциянинг эфир бўйича тартиби	1,
сув бўйича тартиби	1,
умумий тартиби	2 (1+1=2).

Лекин тажрибада аниқланишича юқоридаги реакциянинг тезлиги

$$V = -\frac{dC_{RCOOR^1}}{dt} = \frac{dC_{RCOOH}}{dt} = kC_{\text{эф.}},$$

кўринишга эга ва шунга мувофиқ реакциянинг

эфир бўйича тартиби	1,
сув бўйича тартиби	0,
умумий тартиби	1.

Мураккаб эфир гидролизида реакция тартибининг (ҳам хусусий, ҳам умумий) назарий ва амалий қийматларини мос келмаслиги реакциянинг сувли муҳитда бориши, реакция давомида сув концентрациясининг ўзгариши жуда ҳам кам эканлиги, яъни ўзгармас деб қабул қилиниши билан тушунтирилади. Бу ҳолатда реакциянинг сув бўйича тартиби 0, умумий тартиби 1 га тенг бўлади.

Агар гидролизланиш реакцияси сувли муҳитда эмас, балки органик эритувчиларда олиб борилса, у ҳолда реакция тезлиги ҳам эфир концентрациясига, ҳам сув концентрациясига боғлиқ бўлади ва реакциянинг кинетик дифференциал тенгламаси қуйидагича ифодаланади:

$$V = -\frac{dC_{\text{эф.}}}{dt} = \frac{dC_{\text{RCOOH}}}{dt} = kC_{\text{эф.}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}$$

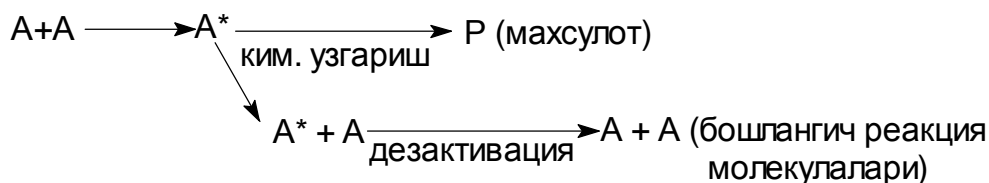
яъни, реакциянинг эфир бўйича тартиби – 1

сув бўйича тартиби – 1 (сувли муҳитдаги каби 0 эмас).

реакциянинг умумий тартиби 2 (1+1=2).

Шундай қилиб, шароитга қараб мураккаб эфирнинг гидролизланиш реакциясининг хусусий тартиби ва мос равишда умумий тартиби бир хил реакция учун ҳам фарқ қилади.

Мономолекуляр реакция тартибининг ўтказилиш шароитига, жумладан реагент концентрациясига боғлиқлигига яна бир мисол келтирамиз. Мономолекуляр реакция асосан қуйидаги схема бўйича содир бўлади:



Реагент молекулаларининг умумий концентрацияси C_A , фаол ҳолатдаги молекулалар (A^*) концентрацияси C_{A^*} бўлсин, бунда тезлик тенгламасини ҳар бир босқич учун қуйидагича ифодалаш мумкин:

а) фаолланиш $V_a = k_a C_A^2$ (1)

б) кимёвий реакция $V_x = k_x C_{A^*}$ (2)

в) реагент фаол молекуласининг дезактивацияси

$$V_g = k_g C_{A^*} C_A \quad (3)$$

Жараённинг стационар ҳолати учун:

$$V_a = V_k + V_g$$

Бу тенгламага (1 – 3) қийматларини қўямиз:

$$k_a C_A^2 = k_x C_{A^*} + k_g C_{A^*} C_A$$

бундан

$$C_{A^*} = \frac{k_a C_A^2}{k_x + k_g C_A}$$

келиб чиқади ва кимёвий реакция тезлиги тенгламаси (схемада иккинчи босқич) қуйидагича ифодаланади:

$$V_x = k_x C_{A^*} = \frac{k_a k_x C_A^2}{k_x + k_g C_A} \quad (4)$$

тенгламадан мономолекуляр реакция тезлигининг А реагент концентрациясига боғлиқлигини умумий реакция тартиби турлича бўлган 3 хил ҳолати бўлиши мумкин:

А (газ) реагент концентрацияси (босим) жуда кичик бўлган ҳолат.

$$K_A C_A \ll K_X$$

у ҳолатда (4) тенглама

$$V = k_a C_A^2$$

кўринишида бўлади. Бу ҳолатда мономолекуляр реакция тартиби 2 га тенг.

2) А (газ) реагент концентрацияси (босим) юқори бўлган ҳолатда

$$K_A C_A \gg K_X$$

тенглама эса қуйидаги кўринишга эга бўлади:

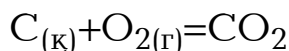
$$V = \frac{k_a k_x C_A^2}{k_D C_A} = \frac{k_a k_x}{k_D} \cdot C_A$$

яъни, кўриб ўтилган мономолекуляр реакциянинг тартиби 1 га тенг.

3) А реагент концентрацияси юқоридаги икки ҳолат оралиқ концентрацияси қийматини қабул қилса, реакция тартиби каср сонга тенг бўлади ва 1 – 2 оралиғида ётади. Бу ҳолатда

унинг қиймати K_x ва K_d доимийликлар нисбати билан ифодаланади.

3. Реакция гетерофазалиги. Агар реакция гетерофазали бўлса массалар таъсири қонуни асосига ҳисобланган реакциянинг назарий тартиби тажрибада аниқланган қийматга мос келмайди. Масалан:



$$V_{наз.} = kC_c \cdot C_{O_2}$$

яъни: C концентрацияси бўйича хусусий тартиб — 1

O_2 концентрацияси бўйича хусусий тартиб — 1
умумий тартиб эса 2 га тенг.

$$V_{таж.} = kC_{O_2}$$

C концентрацияси бўйича хусусий тартиб — 0.

O_2 концентрацияси бўйича хусусий тартиб — 1.
умумий тартиб ҳам 1 га тенг.

Гетероген реакцияларда реакция тезлиги қаттиқ ҳолатдаги реагент концентрациясига боғлиқ бўлмайди, балки унинг дисперслигига, яъни сирт юзасига боғлиқ ва бу реагент бўйича реакциянинг хусусий тартиби 0 га тенг.

Шундай қилиб «Реакция тартиби» тушунчаси бўйича қуйидагича хулоса қилиш мумкин:

Реакция тартиби формал тушунча;

0—3 оралиғида мусбат, манфий, касрли ва бутун сонларни қабул қилиши мумкин;

Реакция тартиби оддий реакциялар учун ҳам, мураккаб реакциялар учун ҳам қўлланилади;

Реакция тартибининг қиймати реакцияни ўтказиш шароитига ҳам боғлиқ.

Гомоген реакциялар тезлиги фақат дифференциал кинетик тенглама билан ифодаланмасдан, тезлик билан реагентларнинг бошланғич ва охириги концентрацияси, реакция давомийлиги орасидаги боғлиқликни ифодаловчи интеграл кинетик тенглама билан ҳам ифодаланиши мумкин. 1—жадвалда турли тартибли реакциялар учун дифференциал, интеграл кинетик тенгламалар ва тезлик доимийсининг (интеграл кинетик тенгламадан келтириб чиқарилган) ифодаланиши келтирилган.

1.1.2. Реакция тартибини топиш усуллари

Ҳозирги пайтда кимёвий кинетикада қўлланиладиган реакциялар тартибини аниқлаш усуллари икки гуруҳга бўлиш мумкин: 1) интеграл; 2) дифференциал.

Биринчи гуруҳга кинетик тенгламанинг интеграл формасига (1 – жадвалга қаралсин) асосланган ва ярим ўзгариш даври тенгламаси билан боғлиқ усуллар киради. Бу усуллар қуйидагилардан иборат:

1) ўрнига қўйиш усули;

2) график усул;

3) Оствальд – Нойес усули

Иккинчи гуруҳга (дифференциал усулларга) эса:

бошланғич тезлик усули;

Вант – Гофф усули.

1 – жадвал

Турли тартибли қайтар ва қайтмас кимёвий реакцияларнинг дифференциал ва интеграл кинетик тенгламалари

Реакция тури	Реакция тартиби	Дифференциал кинетик тенглама	Интеграл кинетик тенглама	$t_{1/2}$ учун тенглама	Тезлик доимийси ўлчами
I қайтмас реакциялар					
A → маҳсулот	нолинчи (0)	$-\frac{dC_A}{dt} = k$	$C_A = C_A^0 - kt$	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{C_A^0}{2k}$	мол·дм ³ /с
	биринчи (1)	$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A$	$\ln C_A = \ln C_A^0 - kt; \dots \ln \frac{C_A^0}{C_A} = kt^*$	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\lg 2}{k}$	с ⁻¹
	биринчи (1)	$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^{-1}$			
	иккинчи (2)	$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2$	$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_A^0} = kt; \dots \frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_A^0} + kt^*$	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{C_A^0 \times k}$	(мол·дм ³) ⁻¹ /с
A+B → маҳсулот	иккинчи (2)	$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B$	$\frac{1}{C_A^0 - C_B^0} \times \ln \frac{C_A C_B^0}{C_A^0 C_B} = kt$ или		
3A → маҳсулот	учинчи (3)	$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^3$	$\frac{1}{2} \frac{1}{C_A^2} = \frac{1}{2} \frac{1}{C_A^0{}^2} + kt^*$	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2(C_A^0)^2 k}$	(мол·дм ³) ⁻² /с
II қайтар реакциялар					
$A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$	биринчи (1)	$-\frac{dC_A}{dt} = (k_1 + k_2)(C_A^{\forall} - C_A)$	$\ln \frac{C_A^{\forall}}{C_A^{\forall} - C_A} = (k_1 + k_2)t$		

– реакция тартибини аниқлашнинг график тузилишида қўлланиладиган тенглама.

1.1.2.1. Интеграл усуллар

Ўрнига қўйиш усули. Бу усул биринчи, иккинчи ва учинчи тартибли реакцияларнинг интеграл кинетик тенгламасини қўллашга асосланган.

Бу тенгламалар тезлик доимийсининг вақтга, реагентларнинг бошланғич ва охириги концентрацияларига боғлиқлик ҳолатига келтирилади:

0 – тартибли реакция интеграл тенгламаси $C_A = C_A^o - kt$ (1.2)

тезлик доимийси ифодаси $k = \frac{1}{t}(C_A^o - C_A)$ (1.3.)

1 – тартибли реакция интеграл тенгламаси $\ln\left(\frac{C_A^o}{C_A}\right) = kt$ (1.4)

тезлик доимийси ифодаси $k = \frac{1}{t}\ln\left(\frac{C_A^o}{C_A}\right)$ (1.5)

2 – тартибли реакция интеграл тенгламаси

($A+A \rightarrow$ маҳсулот) ҳолати учун $\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_A^o} = kt$ (1.6)

тезлик доимийси ифодаси $k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_A^o}\right)$ (1.7)

($A+B \rightarrow$ маҳсулот) ҳолати учун $\frac{1}{C_A^o - C_B^o} \ln \frac{C_A C_B^o}{C_A^o C_B} = kt$ (1.8)

тезлик доимийси ифодаси $k = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{C_A^o - C_B^o} \ln \frac{C_A C_B^o}{C_A^o C_B}$ (1.9)

Тажрибада концентрациянинг вақт бўйича ўзгариши асосида олинган натижалар тезлик доимийси ифодасига қўйилади. Агар юқоридаги тенгламалардан бирортасига бир неча тажриба натижалари қўйилганда тезлик доимийси бир хил (ўзгармас) қиймат ҳосил қилса, тенглама қайси тартибли реакция учун бўлса, ўрганилаётган реакция ҳам шу тартибга мос келади.

Мисол: Мураккаб эфирнинг ишқорий совунланиш реакциясида қуйидаги тажриба натижалари олинган:

Вақт, мин.	Эфир концентрацияси, моль/л
0	0,01 (C_0)
3	0,00740
7	0,00550
15	0,00363
25	0,00254

Бу реакциянинг тартиби (умумий тартиби) ўрнига қўйиш усули бўйича ҳисоблансин.

Ечиш: Ҳисоблаш кетма-кет (ташлаб кетиш ҳам мумкин) 0-, 1- ва 2-тартибли реакциялар тезлик доимийси тенгламаларини қўллаш орқали амалга оширилади.

а) тезлик доимийсини (k) ҳисоблашни 3 ва 25 минутдаги қийматларини (мос равишда k_3 ва k_{25} деб белгилаймиз) 0-тартибли реакция тенгласига қўйиб ҳисоблаймиз:

$$k_3 = \frac{1}{3}(0,01 - 0,00740) = 0,00087$$

$$k_{25} = \frac{1}{25}(0,01 - 0,00254) = 0,00030$$

Олинган тезлик доимийси ўзгармас қийматга эга эмас, (улар орасидаги фарқ жуда катта), демак ўрганилаётган реакция 0-тартибли эмас.

б) юқоридаги вақтлар учун k ни 1-тартибли реакция тенгласи орқали ҳисоблаймиз:

$$k_3 = \frac{1}{3} \ln \frac{0,01}{0,00740} = 0,043$$

$$k_{25} = \frac{1}{25} \ln \frac{0,01}{0,00254} = 0,024$$

Тезлик доимийсининг ҳисоблаб топилган қийматлари бир-биридан катта фарқ қилади (доимий қийматга эга эмас). Демак бу реакция биринчи тартибли ҳам эмас экан.

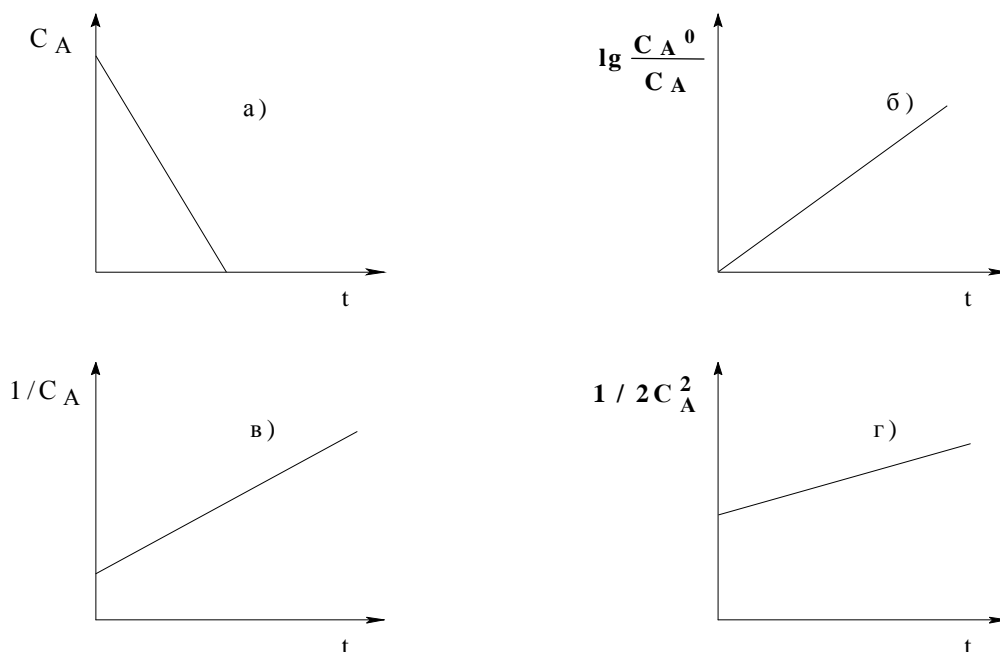
в) юқоридаги вақтлар учун k нинг қийматини иккинчи тартибли реакциялар тенгласига қўйиб ҳисоблаймиз:

$$k_3 = \frac{1}{3} \cdot \frac{(0,01 - 0,00740)}{(0,01 \cdot 0,00740)} = 11,71$$

$$k_{25} = \frac{1}{25} \cdot \frac{(0,01 - 0,00254)}{(0,01 \cdot 0,00254)} = 11,75$$

Тезлик доимийсининг ҳисоблаб топилган қийматлари хатолик даражасида доимий қийматга эга. Шунга асосланиб айтиш мумкинки, мураккаб эфирнинг гидролизланиш реакциясининг тартиби 2 га тенг.

График усул. Бу усул 0-, 1-, 2- ва 3-тартибли реакциялар кинетик тенгламасини график боғлиқлик ҳолатларига асосланган (1 – расм).



1 – расм а) C_A ; б) $\lg C_A^0 / C_A$; в) $1 / C_A$ ва г) $1 / 2 C_A^2$ ларнинг вақтга боғлиқлик графиклари.

а) нолинчи тартибли реакция: бунинг учун нолинчи тартибли реакциянинг кинетик интеграл тенгламаси $C_A = C_A^0 - kt$ асос қилиб олинади ва унинг асосида $C_A - t$ боғлиқлик графиги чизилади. График а) расмдаги кўринишга эга бўлиши керак

б) биринчи тартибли реакция: биринчи тартибли реакциялар интеграл кинетик тенгламаси $\ln \frac{C_A^0}{C_A} = kt$

кўринишда олинади ва $\ln \frac{C_{A^0}}{C_A} - t$ боғлиқлик графиги чизилади. График б) расмдаги ҳолатга мос келиши керак.

в) иккинчи тартибли реакция: $\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A^0}} = kt$

кўринишдаги иккинчи тартибли реакция интеграл кинетик тенгламаси $\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A^0}} + kt$ ҳолатга ўтказилади ва $\frac{1}{C_A} - t$ боғлиқлик графиги чизилади. График в) расм кўринишдаги ҳолатда бўлиши керак.

г) учинчи тартибли реакция: бунда учинчи тартибли реакция интеграл кинетик тенгламаси асосида координаталарга $\frac{1}{2} C_A^2 - t$ қўйилиб график чизилади. График г) расмдаги кўринишда бўлиши керак.

Шундай қилиб турли тартибли реакциялар учун реагент (реагентлар) концентрациясининг турли хил функциялари, жумладан C_A (0-тартибли реакция); $\ln C_{A^0}/C_A$ (1-тартибли реакция); $1/C_A$ (2-тартибли реакция) ва $\frac{1}{2} C_A^2$ (3-тартибли реакция) билан вақтнинг тўғри чизиқли боғлиқлиги график ҳолатда берилган бўлиб, шу концентрация функциясининг тажрибада аниқланган қиймати графикда ётади ва ўрганилаётган реакциянинг умумий тартибини беради.

Оствальд-Нойес усули. Бу усул кимёвий реакциянинг ярим ўзгариш вақти ($t_{1/2}$) параметрини қўллашга асосланган. Ярим ўзгариш вақти — бу таъсирлашувчи моддалар концентрацияси 2 марта камайиши учун кетган вақт. Турли тартибли қайтмас реакциялар учун ярим ўзгариш вақти билан реагент бошланғич концентрацияси орасидаги боғлиқлик турли тенгламалар билан ифодаланади, яъни турлича ҳарактерга эга:

$$0 - \text{тартибли реакция} \quad t_{1/2} = \frac{C_{A^0}}{2k} \quad (1.10)$$

$$1 - \text{тартибли реакция} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (1.11)$$

$$2\text{ — тартибли реакция} \quad t_{1/2} = \frac{1}{kC_{A^{\circ}}} \quad (1.12)$$

$$3\text{ — тартибли реакция} \quad t_{1/2} = \frac{3}{2k(C_{A^{\circ}})^2} \quad (1.13)$$

Мос равишда юқоридаги ярим ўзгариш даври билан реагент бошланғич концентрацияси орасидаги боғлиқлик тенгламаларидан келтириб чиқарилган тезлик доимийси билан ярим ўзгариш даври ва реагент бошланғич концентрацияси орасидаги боғлиқликни ифодалайдиган кинетик дифференциал тенгламалар ҳам турличадир:

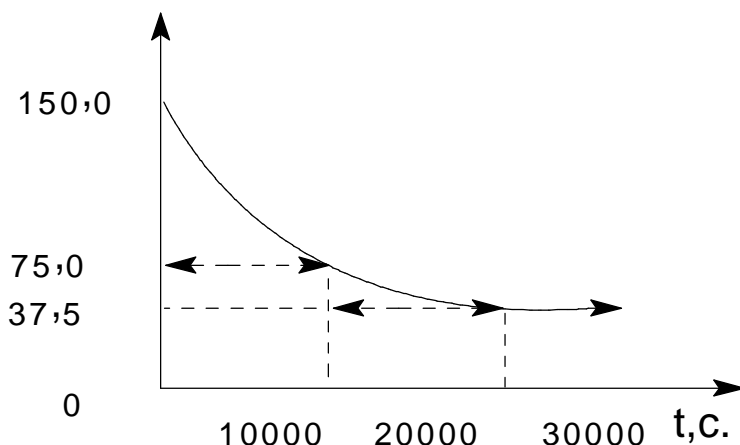
$$0\text{ — тартибли реакция} \quad k = \frac{1}{2} \cdot \frac{C_{A^{\circ}}}{t_{1/2}} \quad (1.14)$$

$$1\text{ — тартибли реакция} \quad k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \quad (1.15)$$

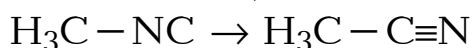
$$2\text{ — тартибли реакция} \quad k = \frac{1}{C_{A^{\circ}} \cdot t_{1/2}} \quad (1.16)$$

$$3\text{ — тартибли реакция} \quad k = \frac{3}{2(C_{A^{\circ}})^2 \cdot t_{1/2}} \quad (1.17)$$

Тезлик доимийсининг ярим ўзгариш вақти ва реагент бошланғич концентрациясига боғлиқлиги тенгламаларидан кўринадики, фақат биринчи тартибли реакцияларда ярим ўзгариш вақти реагент бошланғич концентрациясига ($C_{A^{\circ}}$) боғлиқ эмас ва доимий қийматга эга (2—расм). Бошқа тартибли реакцияларда эса $t_{1/2}$ қиймати реагент бошланғич концентрациясига боғлиқ ва мос равишда доимий катталик эмас.



2 – Расм. Метилизонитрил босимининг вақтга боғлиқлиги



Берилган реакция учун иккита ярим ўзгариш даври келтирилган.

Қайтмас кимёвий реакциялар тартибини Освальд – Нойес усули бўйича аниқлаш икки икки хил бўлади:

- а) ўрнига қўйиш;
- б) график

Ўрнига қўйиш: Реагент бошланғич концентрацияси (C_0) турлича бўлган туркум тажрибалар ўтказилади ва ҳар бир тажриба учун ярим ўзгариш вақти $\left(t \frac{1}{2}\right)$ аниқланади, кейин эса олинган кинетик натижалар кетма – кет (танлаб олиб) тенгламаларга қўйилиб тезлик доимийси қиймати ҳисобланади. Агар тезлик доимийсининг бир неча қиймати айна бир тенгламада ўзгармас бўлса реакция шу тартибга мос келади.

Мисол: $\text{NH}_4\text{CNO} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{CO}$ реакциянинг тартиби Освальд – Нойес усули билан қуйида берилган тажриба натижалари асосида ҳисоблансин.

№	Реагент C_0 , моль/л	$t \frac{1}{2}$, ч.	$T \frac{1}{2}$, с.
1	0,05	37,03	133308
2	0,10	19,15	68940
3	0,2	9,45	34030

Ечиш: Ҳар бир тажриба учун кетма–кет (танлаб олиб) 0–, 1–, 2– ва 3–тартибли реакциялар учун тезлик доимийси билан ярим ўзгариш даври боғлиқлиги тенгласидан тезлик доимийсини топамиз:

а) $k = \frac{\ln 2}{t^{1/2}}$ тенгламани қўллаб 1–тартибли реакция учун K_1 , K_2 ва K_3 ларни топамиз.

$$K_1 = \ln 2 / 133308$$

$$K_2 = \ln 2 / 68940$$

$$K_3 = \ln 2 / 34020$$

Тезлик доимийси қиймати турлича эканлиги кузатилди, демак ушбу реакция 1–тартибли эмас.

б) $k = \frac{1}{C_{A^0} \cdot t^{1/2}}$ (иккинчи тартибли учун) тенгламани қўллаб k_1 , k_2 ва k_3 ларни ҳисоблаймиз.

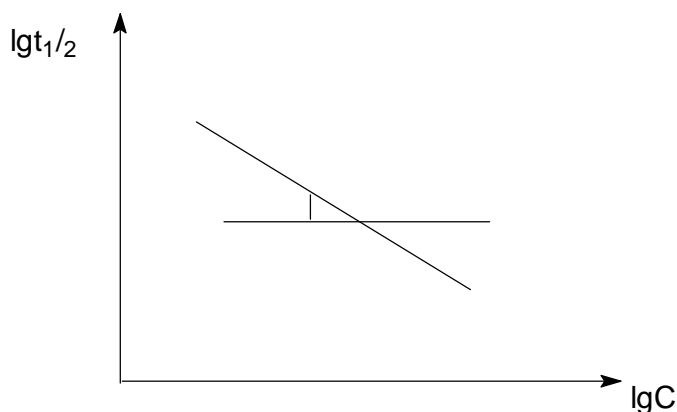
$$k_1 = 1 / 133308 \cdot 0,05 = 1,50 \cdot 10^{-4}$$

$$k_2 = 1 / 68940 \cdot 0,10 = 1,45 \cdot 10^{-4}$$

$$k_3 = 1 / 34020 \cdot 0,20 = 1,47 \cdot 10^{-4}$$

Бунда тезлик доимийси қиймати реагентнинг турли хил бошланғич концентрациялари учун ўзгармас эканлиги кузатилди. Демак, берилган реакциянинг тартиби 2 га тенг.

График усул. Ўрганилаётган реакциядан олинган натижалар асосида $\lg t^{1/2} - \lg C_{A^0}$ боғлиқлик графиги чизилади. Агар бунда тўғри пропорционал боғлиқлик бўлса (3–расм), графикдан бурчак тангенси топилади. Бунда $\operatorname{tg} \alpha = n - 1$; $n = 1 + \operatorname{tg} \alpha$ (n – реакция тартиби).



3- расм. Ярим реакция вақти логарифми қийматини реагент бошланғич концентрацияси логарифмасига боғлиқлик графиги

1.1.2.2. Дифференциал усуллар

Юқорида айтиб ўтилганидек бу усуллар кинетик дифференциал тенгламалардан фойдаланишга асосланган ва улар қуйидагиларга бўлинади:

бошланғич тезлик усули;

Вант – Гофф усули.

Бошланғич тезлик усули 1-вариант: реакция $A+B \rightarrow C$ кўринишда содир бўлсин ва қуйидаги кинетик дифференциал тенглама билан ифодалансин:

$$V_0 = k(C_{A^0})^n (C_{B^0})^m \quad (a)$$

Бошланғич тезликнинг (V_0) реагентлардан бирортасини бошланғич концентрациясига боғлиқлик тажрибалари ўтказилади. Бунинг учун икки туркум тажрибалар амалга оширилади. Биринчи туркумда А реагент концентрацияси ўзгартирилади, қолган реагентлар концентрацияси эса ўзгартирилмайди. Агар В реагент бошланғич концентрацияси турли тажрибаларда доимий бўлса, (a) тенглама қуйидаги кўринишга эга бўлади:

$$V_0 = k(C_{A^0})^n \quad (б)$$

Кейин эса А реагент концентрациясини ўзгартирмаган ҳолда В реагент бошланғич концентрациясини ўзгартириб (ўзгариш оралиғи биринчи туркумдагига мос бўлиш керак) иккинчи туркум тажрибалар ўтказилади.

Бу ҳолатда (a) тенглама қуйидагича бўлади:

$$V_o = k(C_{B^o})^m \quad (B)$$

(a) тенгламани логарифмласак:

$$\lg V_o = \lg k + n \lg C_{A^o} + m \lg C_{B^o} \quad (Г)$$

ҳосил бўлади. Бу тенглама орқали реакция тартибини (умумий ва хусусий) аниқлаш мумкин.

(б) ҳолат учун (г) тенглама қуйидаги кўринишга келади:

$$\lg V_o = n \lg C_{A^o} \quad (Д)$$

($\lg k$ ва $m \lg C_{B^o}$ доимий катталик бўлгани учун тенгламада қатнашмайди).

Биринчи туркумдан А реагент бошланғич концентрацияси турлича бўлган (C_{A^o1} ва C_{A^o2}) 2 та тажриба ўтказилади. Унда бошланғич тезликлар нисбати қуйидагича ифодаланади:

$$V_{o1}/V_{o2} = C_{A^o2}/C_{A^o1} \quad (Ж)$$

логарифмлагандан кейин эса қуйидаги кўринишга ўтади:

$$\lg(V_{o2}/V_{o1}) = n \lg(C_{A^o2}/C_{A^o1}) \quad (З)$$

Бу тенгламадан А реагент бўйича реакциянинг хусусий тартибини ҳисоблаш мумкин бўлган (е) тенглама келиб чиқади:

$$n = \frac{\lg V_{o2} - \lg V_{o1}}{\lg C_{A^o2} - \lg C_{A^o1}} \quad (е)$$

(ҳар доим $C_{A^o2} > C_{A^o1}$ бўлиши керак).

Худди шу тартибда, А реагент концентрациясини доимий сақлаган ҳолда В реагент бошланғич концентрациясини ўзгартириб 2 та тажриба ўтказилади ва В реагент бўйича реакциянинг хусусий тартиби қуйидаги тенглама ёрдамида топилади:

$$m = \frac{\lg V_{o4} - \lg V_{o3}}{\lg C_{B^o4} - \lg C_{B^o3}} \quad (к)$$

бунда 3 ва 4 индекслар тажриба тартиби.

Ҳисоблаш намунаси: $2\text{J}^- + \text{OCl}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{OJ}^-$ реакция учун қуйидаги жадвалда тажриба натижалари келтирилган. Бошланғич тезлик усули (1 вариант) билан реакциянинг ҳар бир реагент бўйича хусусий тартибларини ва умумий тартибини аниқланг.

№	Йодид ионининг бошланғич концентрацияси, моль/л	OCl^- ионининг бошланғич концентрация – си, моль/л	Бошланғич тезлик, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹
1	0,002	0,002	$17,5 \cdot 10^{-5}$
2	0,001	0,002	$8,75 \cdot 10^{-5}$
3	0,001	0,001	$4,37 \cdot 10^{-5}$

Ечиш: Реакциянинг йодид (J^-) иони бўйича хусусий тартибини аниқлаш учун J^- концентрацияси ўзгартирилган, OCl^- концентрацияси эса доимий бўлган 1 ва 2 – тажриба натижаларидан фойдаланамиз. Ҳисоблаш учун (1) формулани қўлаймиз:

$$n = \frac{\lg(17,5 \cdot 10^{-5}) - \lg(8,75 \cdot 10^{-5})}{\lg(0,002) - \lg(0,001)} = 1$$

Шунга ўхшаш 2 ва 3 – тажриба натижалари асосида (к) тенгламани қўлаб OCl^- иони бўйича хусусий тартибни топамиз:

$$m = \frac{\lg(8,75 \cdot 10^{-5}) - \lg(4,37 \cdot 10^{-5})}{\lg(0,002) - \lg(0,001)} = 1$$

Шундай қилиб, J^- бўйича хусусий тартиб – 1

OCl^- бўйича хусусий тартиб – 1

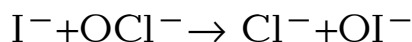
умумий тартиб – 2

Бошланғич тезлик усули 2-вариант: Бу усулда эса реакциянинг хусусий тартибини аниқлаш учун (ж) тенгламанинг логарифм кўриниши эмас, балки унинг ўзи қуйидаги ҳолатда ишлатилади:

$$\left(\frac{C_{\text{A}^{\circ 2}}}{C_{\text{A}^{\circ 1}}} \right)^n = \frac{V_{02}}{V_{01}}$$

бунда 1 ва 2 индекслар умумий тажрибалардан келиб чиқиб тажриба тартиби ва $C_{A2}^0 > C_{A1}^0$ бўлиши зарур, агар аксинча бўлса, тажриба тартиби алмаштирилади.

Мисол: Масала шарти 1 – вариантдаги, яъни:



реакциясини кўриб чиқамиз.

Ечиш: 1 – ва 2 – тажриба натижалари асосида

$\left(\frac{C_1^0(1)}{C_1^0(2)}\right)^n = -\frac{V_0(1)}{V_0(2)}$ тенглама ёрдамида J^- иони бўйича реакция

тартибини топамиз:

$$\left(\frac{0,02}{0,01}\right)^n = \frac{17,5 \cdot 10^{-5}}{8,75 \cdot 10^{-5}}$$

$(2)^n=2$ бундан « n »=1. Тажрибанинг 2 – ва 3 – тартиби натижалари асосида эса шу тенглама орқали OCl^- бўйича реакция тартиби топилади:

$$\left(\frac{C_{OCl^-}^0(2)}{C_{OCl^-}^0(3)}\right)^m = \frac{V_0(2)}{V_0(3)} \quad \left(\frac{0,02}{0,01}\right)^m = \frac{8,75 \cdot 10^{-5}}{4,37 \cdot 10^{-5}};$$

$(2)^m=2$, бундан « m »=1

2 – вариант кўриб ўтилган 1 – вариантга нисбатан анча соддалаштирилган, шунинг учун бу усул чекланган ҳолатлар учунгина қўлланилади.

Вант–Гофф усули. Битта реагент (масалан А) ёки эквивалент миқдордаги бошланғич концентрацияси C_A^0 бўлган иккита реагентли n – тартибли реакция тезлиги учун дифференциал тенглама қуйидагича бўлади:

$$V_0 = k(C_A^0)^n$$

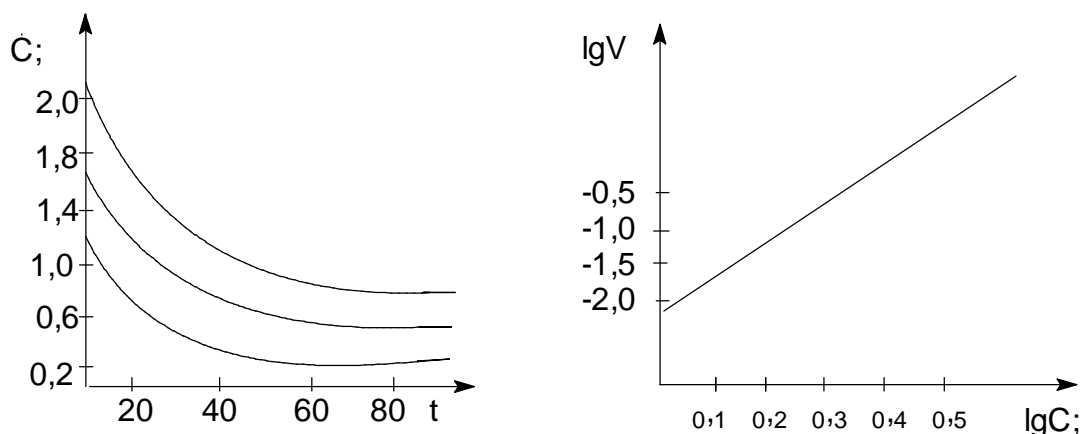
логарифмланса қуйидаги ҳолатга ўтади:

$$\lg V_0 = \lg k + n \lg C_A^0$$

Бу усул бўйича бошланғич концентрацияси турлича бўлиб, $C_A^0(1)$; $C_A^0(2)$; $C_A^0(3)$ ва $C_A^0(4)$ вақт бўйича унинг концентрацияси ўзгаришига асосланган серия тажрибалар ўтказилади. Тўртта тажрибадан олинган натижалар тўртта кинетик эгри чизиқ кўринишда ифодаланади Сўнгра ҳар бир

тажриба учун олинган кинетик эгри чизиқ асосида бошланғич тезлик қиймати: $V_{0(1)}$, $V_{0(2)}$, $V_{0(3)}$ ва $V_{0(4)}$ ҳисобланади. Кейин эса координаталарига бошланғич тезлик логарифми ва бошланғич концентрация логарифми қўйилиб иккинчи график чизилади. График тўғри чизиқдан иборат бўлиб, бурчак тангенси реакциянинг умумий тартибини беради.

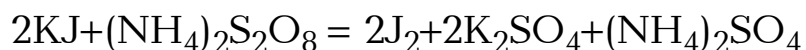
Вант–Гофф усулининг бошланғич тезлик усулидан фарқи шундаки, бунда реакциянинг умумий тартиби аниқланади. Таъсирлашувчи моддалар концентрацияси бўйича реакциянинг хусусий тартибини аниқлаш учун ҳар бир реагент концентрацияси N марта ўзгарганда реакция тезлиги ўзгаришига асосланган махсус усул қўлланилади (бу усул билан махсус адабиётларда танишиш мумкин).



4 – расм. Вант – Гофф усули билан реакциянинг умумий тартибини аниқлаш

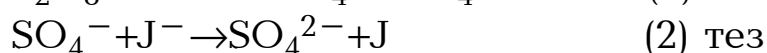
1.2. Амалий қисм

Бу иш қуйидаги тенглама бўйича содир бўладиган йодид иони билан персульфат иони таъсирлашувига асосланган:



ионли кўринишда: $2\text{J}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} = \text{J}_2 + 2\text{SO}_4^{2-}$

Реакция 3 босқичдан иборат:



Схемадан кўринадикки реакциянинг лимитловчи (тезликни белгиловчи) босқичи биринчи босқич ҳисобланади.

Ўрганилаётган реакция тартиби бошланғич тезлик усули (1 – вариант) ёрдамида аниқланади.

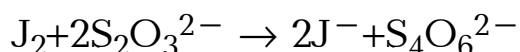
Ишнинг мақсади:

$$W_o = k[I^-]_o^\alpha \cdot [S_2O_8^{2-}]_o^\beta \quad (1)$$

кинетик тенгламанинг параметрларини – I^- ва $S_2O_8^{2-}$ реагентлар бўйича реакциянинг хусусий тартибларини ва тезлик доимийсини топиш.

Реакция кинетикаси ички титрлаш усули билан ҳосил бўлган йодни кимёвий анализ қилиш орқали ўрганилади.

Титрант – натрий тиосульфат эритмаси ҳосил бўлган йод билан таъсирлашувга сарфланади:



Эквивалент нуқтага етганда ҳосил бўлган йод иони крахмал билан таъсирлашиб ҳаво ранг беради. **Диққат қилинг!** Ҳаво ранг қатъий маълум вақтдан кейин тўсатдан ҳосил бўлади.

Амалда ҳосил бўлган йод концентрацияси жуда кам бўлсада, натрий тиосульфат билан тезда реакцияга киришади. Шунинг учун реакция бошланган пайтдан тугагунча (ҳаво ранг ҳосил бўлгунча) кетган вақт персульфат ионининг йодид иони билан реакциясига эквивалент миқдорда сарфланиш вақтига тенгдир. Йодид иони ички титрлашда (яъни, йоднинг натрий тиосульфат билан таъсирлашувида) регенерацияланади, реакция давомида унинг концентрацияси эритмада ўзгармайди.

Реакция бошланғич тезлиги (2) тенглама ёрдамида топилади:

$$W_o = [Na_2S_2O_3]/\Delta t \quad (2)$$

бунда: $[Na_2S_2O_3]$ – натрий тиосульфатнинг реакцион аралашмадаги бошланғич концентрацияси; Δt – реакция бошланишидан тугагунча (ҳаво ранг ҳосил бўлгунча) кетган вақт.

(2) тенглама логарифмланса J^- ва $S_2O_8^{2-}$ реагентлари бўйича реакциянинг хусусий тартибларини ҳисоблаш мумкин бўлган тенглама ҳосил бўлади:

$$\lg W_o = \lg K + \alpha \lg [J^-]_o + \beta \lg [S_2O_8^{2-}] \quad (3)$$

Тажрибани бажариш тартиби: Йодид иони концентрацияси бўйича реакция тартибини аниқлаш учун 1–жадвалдаги 1–4 тажрибалардан ўқитувчи кўрсатмаси билан иккита тажриба бажарилади.

1 – жадвал

Та ж. №	1 – Эритма, мл						2 – Эритма, мл	
	KI 0,1M	Na ₂ S ₂ O ₃ 0,001M	крах мал	сув	NaCl 0,1M	H ₂ SO ₄ 0,4 н	Na ₂ SO ₄ 0,01 М	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 0,01 М
1	5	10	1	18	15	1	0	50
2	10	10	1	18	10	1	0	50
3	15	10	1	18	5	1	0	50
4	20	10	1	18	0	1	0	50
5	20	10	1	18	0	1	10	40
6	20	10	1	18	0	1	20	30
7	20	10	1	18	0	1	30	20
8	20	10	1	18	0	1	40	10

Ҳажми 150–200 мл (см³) бўлган колбага кўрсатилган тартибли тажрибанинг 1–эритма компонентлари (1–жадвал), иккинчи колбага эса шу тажрибанинг 2–эритмаси солинади. 2–эритма 1–эритмага қуйилади ва қуйилган вақт реакция бошланғич вақти сифатида белгилаб қўйилади. Тажриба якунланган вақтда, яъни ҳаво ранг ҳосил бўлган пайтда вақт яна белгиланади. Шундай қилиб реакция тугаши учун кетган вақт аниқланади. Тажрибалар хона ҳароратида олиб борилади. Ўтказилган иккита тажриба натижалари 2–жадвалга ёзилади.

Персульфат иони бўйича реакция тартибини аниқлаш учун 5–8 тажрибалардан (1–жадвал) ўқитувчи кўрсатмаси билан иккитаси бажарилади ва тажриба натижалари 2–жадвалга киритилади. 1–4 тажриба натижа бўйича (3) тенгламадан келиб чиқадиган (4) тенглама ёрдамида йодид иони концентрацияси бўйича реакция тартиби ҳисобланади:

$$\alpha = \frac{\lg W_{o(2)} - \lg W_{o(1)}}{\lg [I^-]_{o(2)} - \lg [I^-]_{o(1)}} \quad (4)$$

5–8 тажриба натижалари ёрдамида эса (3) тенгламадан келиб чиқадиган (5) тенглама асосида персульфат иони концентрацияси бўйича реакция тартиби ҳисобланади:

$$\beta = \frac{\lg W_{o(6)} - \lg W_{o(5)}}{\lg [S_2O_8^{2-}]_{o(6)} - \lg [S_2O_8^{2-}]_{o(5)}} \quad (5)$$

Реакция тартибининг олинган қийматлари яқин мусбат бутун сон қийматгача яхлитланади. Талаба ўтказилган тажрибалар асосида ўрганилаётган реакция учун дифференциал кинетик тенглама келтириб чиқариши лозим.

Ўқитувчи кўрсатмаси билан талаба ўрганилаётган реакция учун тезлик доимийси (ўртача) қийматини ҳам ҳисоблаши мумкин.

2 – жадвал

Ўтказилган тажрибалар натижаси

Та ж №	Бошланғич концентрация			$\Delta t,$ $^{\circ}C$	$W_o,$ м/с	$\lg W_o$	$\lg [I^-]_o$	$\lg [S_2O_3^{2-}]$
	$[S_2O_3^{2-}]_o$	$[J^-]_o$	$[S_2O_8^{2-}]_o$					

Тажрибада қўлланиладиган барча реагентлар: КJ, $Na_2S_2O_3$, NaCl, $Na_2S_2O_8$ ва мос равишда ионларнинг: J^- , $S_2O_3^{2-}$ ва $S_2O_8^{2-}$ бошланғич концентрациялари 1 – эритма компонентларини 2 – эритмага қуйилган пайтда ўзгаради (барча тажрибалар учун реакция аралашманинг умумий ҳажми 100 мл) ва 1 – жадвалда кўрсатилган концентрацияларга мос келмайди. Шунинг учун реакцияда қатнашадиган ионларнинг бошланғич концентрациялари (6) ва ундан келиб чиқадиган (7) ва (8) тенгламалар ёрдамида ҳисобланади:

$$M_1 V_1 = M_2 V_2 \quad (6)$$

$$M_2 = M_1 V_1 / V_2 \quad (7) \quad V_2 = 100 \text{ мл (см}^3\text{)}$$

$$\text{Демак } M_2 = M_1 V_1 / 100 \quad (8)$$

Масалан, 1 – тажриба (1 – жадвал) учун КJ (мос равишда J^-_0) бошланғич концентрацияси (8) тенглама ёрдамида қуйидагича ҳисобланади:

$$M_{2(KI)} = 0,1 \times 5 / 100 = 0,005 \text{ M}$$

1.3. Ўз–ўзини текшириш учун мисол, масала ва саволлар

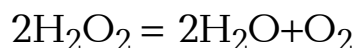
1. Реакциянинг хусусий тартиби нима?
2. Реакция молекулярлиги нима ва у қандай типдаги реакциялар учун қўлланилади?
3. Реакция тартиби қандай қийматларни қабул қилади?
4. Реакция молекулярлиги қандай қийматларни қабул қилади? Нима учун?
5. Реакция тартибини аниқлашнинг дифференциал усуллари. Вант – Гофф усули билан: а) реагентлар бўйича хусусий тартибини; б) реакция умумий тартибини; в) ҳам хусусий, ҳам умумий тартибини аниқлаш мумкинми? Фикрингизни изоҳланг.

Реакция тартибини аниқлашнинг қандай интеграл усуллари бор?

Қуйида берилган жадвал натижалари асосида $\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow$ реакция учун ҳар қайси реагент бўйича хусусий тартибни ва реакция умумий тартибини ҳисобланг:

Таж. №	Бошланғич концентрация		Реакциянинг бошланғич тезлиги
	Fe^{3+} , M	Sn^{2+} , M	
1	1	1	1
2	2	2	8
3	2	1	4

9. Водород пероксиднинг (H_2O_2) каталитик парчаланиш реакциясида унинг концентрацияси қуйидагича ўзгаради (жадвал): водород пероксиднинг парчаланиш реакцияси тартибини аниқланг:



Вақт, мин.	H ₂ O ₂ концентрацияси, моль/л
0	2,00
5	1,46
10	1,06
20	0,57
25	0,42

10. Реакция ярим ўзгариш даври нима ва у қандай тартибли реакциялар учун ўзгармас қийматли?

11. $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{CO}$ реакцияси учун қуйида берилган тажриба натижалари асосида график чизинг:

Вақт, мин.	CH ₃ CHO мм с.у.
0	363
42	330
105	289
242	229
480	169

$\ln C_A^0/C$ ——— вақт

$1/C_A$ ————— вақт

C_A ————— вақт

(A=CH₃CHO).

12. Реакция умумий тартибини топишнинг график усули нимага асосланган?

13. Биринчи тажрибада бошланғич модданинг босими $0,252 \cdot 10^{-5}$ дан $0,205 \cdot 10^{-5}$ Па гача 31 соатда камайган бўлса, бу тажриба ўтказилган идишда бошқа тажриба худди шундай ҳароратда ўтказилганда босим 20 соат давомида $0,105 \cdot 10^5$ Па дан $0,102 \cdot 10^5$ Па гача камайган.

$3\text{A}(\text{г}) \rightarrow \text{A}_3(\text{қ})$ реакциянинг тартибини аниқланг.

14. 583 К да $\text{AsH}_3(\text{г})$ бирикмаси $\text{As}(\text{г})$ ва $\text{H}_2(\text{г})$ ҳосил қилиб парчаланadi. Бир хил ҳарорат ва ҳажмда системанинг умумий босими қуйидагича ўзгаради:

Вақт, соат	0,0	5,6	6,5	8,0
P, Па 10^{-3}	97,75	107,47	109,05	11,35

Реакция тартибини топинг.

15. Айти реагентга нисбатан реакциянинг тартибини тадқиқот усули билан қандай аниқлаш мумкин?
16. Айрим реакцияларнинг бошланғич концентрацияларини 1 дан 3 мол/л гача ўзгартирсак ярим ўзгариш даври 3 соатдан 20 минутгача камаяди. Реакция тартибини топинг.
17. Реакция тартибини аниқлаш учун қандай амалий қийматлар керак?
18. Аммиакнинг парчаланиш реакцияси қуйидаги тенглама асосида ифодаланади: $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$. Умумий босим $\Delta P = P_t - P_0$ ортишига қараб реакция тезлиги кузатилади. Вақт ўтиши билан система босими ўзгармас ҳажм ва ҳароратда қуйидагича ортиб боради:

Вақт, соат	100	200	400	600	800
$P, \text{Па} \cdot 10^{-2}$	14,66	29,33	59,70	89,69	117,21

Системанинг бошланғич босими $266,6 \cdot 10^2$ Па. Реакция тартибини аниқланг.

19. $A + B \rightarrow \text{Маҳсулот}$ гипотетик реакцияда қуйида келтирилган ҳар бир реакция тезлиги тенгламалари учун реакциянинг хусусий тартибларини ва умумий тартибини кўрсатинг.
- а) $V = kC_A C_B$; б) $V = kC_A^2$; в) $V = kC_A C_B^2$;
20. $A + 2B = C$ гипотетик реакция учун қуйидаги кинетик қийматлар олинган:

Тажриба №	$C_A, \text{мол/л}$	$C_B, \text{мол/л}$	Реакция тезлиги, $\text{мол/л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
1	0,20	0,10	$7,0 \cdot 10^{-5}$
2	0,40	0,10	$7,0 \cdot 10^{-5}$
3	0,20	0,20	$2,8 \cdot 10^{-4}$

Реакциянинг А ва В реагентлар бўйича тартибини ва умумий тартибини аниқланг.

21. Оксалат кислотани ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) сульфат кислотада 50°C да парчаланишини ўрганиш учун унинг 99,5 % – ли H_2SO_4 даги 1/40 М эритмаси тайёрланди. Маълум (t) вақтлардан кейин аралашмадан 10 мл намуналар олинди ва эритмани титрлаш учун сарфланган калий перманганат

эритмасининг ҳажми аниқланди ва қуйидаги натижалар олинди:

Вақт, мин.	0	120	240	420	600
Ҳажм, мл	11,45	9,63	8,11	6,22	4,79

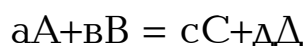
Оксалат кислотага нисбатан реакция тартибини аниқланг.

2–боб. КИМЁВИЙ РЕАКЦИЯНИНГ ТЕЗЛИК ДОИМИЙСИ ВА УНИ ҲИСОБЛАШ УСУЛЛАРИ

2.1. Назарий қисм

Тезлик доимийси ҳақида тушунча

Тезлик доимийси реакциянинг кинетик тенгламасидаги пропорционаллик коэффициенти бўлиб, реакция тезлигининг реагентлар концентрациясига боғлиқлигини ифодалайди. Масалан,



кўринишидаги бимолекуляр гомоген реакциялар учун тезлик тенгламаси

$$V = k[A]^a[B]^b$$

кўринишида ифодаланади.

Агар иккала реагентлар концентрацияси 1 моль/л ни ташкил қилса $V = k$, яъни «тезлик доимийси» – реагентларнинг бошланғич концентрацияси 1 моль/л бўлгандаги реакция тезлигидир ва у таъсирлашувчи моддалар кимёвий табиатининг реакция тезлигига таъсирини ифодалайди.

Тезлик доимийси реагентлар концентрациясига боғлиқ эмас, лекин реакция ўтказиладиган ҳароратга, эритма ион кучига, органик эритувчи табиатига ва катализатор ёки ингибитор иштирокига боғлиқ. У берилган шароитда (фаза, муҳим, ҳарорат, эритма ион кучи ва бошқ.) реакцияни кинетик жиҳатдан тавсифлайди.

Тезлик доимийсини ўлчам бирлиги кимёвий реакциянинг тартибига боғлиқ: 1 – тартибли учун вақт^{-1} (с^{-1} , соат^{-1}); 2 – тартибли учун $(\text{мол/л})^{-1}$; 3 – тартибли учун $\text{эса} (\text{мол/л})^{-2}/\text{с}$.

2.1.2. Тезлик доимийсини ҳисоблаш усуллари

Анъанавий усуллар оддий реакциялар учун тезлик доимийсини содда кўринишдаги n – тартибли тенгламалар:

$$V=kC_A^n \quad \text{ёки} \quad V=kC_A^\alpha C_B^\beta$$

ёрдамида топишга имкон беради. Бу усуллар реагентларнинг (C_A ёки C_B) маълум концентрациясида реакциянинг тезлигини аниқлашга асосланган. Реагентлар (А ва В) бўйича аниқ тартибли реакция учун тезлик доимийси

$$k=V/C_A^n \quad \text{ёки} \quad k=V/C_A^\alpha C_B^\beta$$

кўринишда аниқланади.

Масалан: $A + B \rightarrow C$ кўринишдаги реакция учун (бунда А ва В – реагентлар, С – реакция маҳсулоти) қуйидаги кинетик натижалар олинган:

№	C_A^0 , мол/л	C_B^0 , мол/л	Бошланғич тезлик, мол/л ⁻¹ ·с ⁻¹
1	0,20	0,10	0,20
2	0,40	0,10	0,80
3	0,40	0,20	0,80

Дастлабки А ва В реагентлар бўйича хусусий тартиблар бошланғич тезлик усули билан қуйидаги тенглама ёрдамида аниқланади.

$$\left(\frac{C_{A_2}^0}{C_{A_1}^0}\right)^\alpha = \left(\frac{V_2^0}{V_1^0}\right)$$

Бундан А реагент бўйича реакция тартиби 2 : $\left(\frac{0,40}{0,20}\right)^\alpha = \frac{0,80}{0,20}$

В реагент бўйича реакция таритби эса 0: $\left(\frac{0,20}{0,10}\right)^\beta = \frac{0,80}{0,80}$

$V=kC_A^2 C_B^0$ ёки $V=kC_A^2$ тенгламадан тезлик доимийси топилади: $k=V/C_A^2$

Масалан 1 – тажриба учун $k=0,20/0,20^2=5,0$ моль·л⁻¹ с⁻¹

Мос равишда 2 – тажриба учун $k=0,80/0,40^2=5,0$ моль·л⁻¹ с⁻¹

Вақт бўйича реагент концентрациясининг ўзгариши, яъни интеграл кинетик тенгламадан олинган кинетик эгри чизиқ координаталари бир чизиқда ётади. Кинетик тенгламанинг интеграл кўринишидан ва тажриба натижаларидан тезлик доимийси қиймати ҳисобланади.

Мисол сифатида «тезлик доимийси – реакция вақти» боғлиқлигидан келтириб чиқарилган интеграл кинетик тенгламани қўллаш орқали ўрнига қўйиш усули билан тезлик доимийсини ҳисоблашни келтириш мумкин.

Реагентлар концентрациясининг вақт бўйича ўзгариши натижаларидан реакциянинг топилган дифференциал кинетик тенгламаси орқали турли хил вақт оралиқлари учун тезлик доимийси ҳисобланади ва унинг ўртача қиймати олинади, дифференциал тенглама интеграл кинетик тенгламага ўтказилади.

Мисол: Мураккаб эфирнинг ишқорий совунланиш реакцияси иккинчи тартибли бўлиб, дифференциал тенглама орқали қуйидаги кўринишда ифодаланади:

$$V = -\frac{dC_{\text{эф.}}}{dt} = kC_{\text{эф.}}^2,$$

Бунда $C_{\text{эф.}}^0$ ва $C_{\text{эф.}}$ – эфирнинг мос равишдаги бошланғич ва вақт бўйича концентрациялари.

Вақт, мин	Эфир концентрацияси, моль/л
0	0,01000
3	0,00740
15	0,00363
25	0,00254

Берилган дифференциал кинетик тенгламанинг интеграл ҳолати қуйидагича бўлади:

$$1/C_{\text{эф.}} - 1/C_{\text{эф.}}^0 = kt$$

бундан тезлик доимийсини ҳисоблаш тенгламасига эга бўламиз:

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C_{\text{эф.}}} - \frac{1}{C_{\text{эф.}}^0} \right) \text{ ёки } k = \frac{1}{t} \left(\frac{C_{\text{эф.}}^0 - C_{\text{эф.}}}{C_{\text{эф.}}^0 \cdot C_{\text{эф.}}} \right)$$

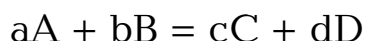
Ушбу тенглама бўйича тезлик доимийсини, масалан, реакция давомийлиги 3 ва 25 минут бўлган ҳолат учун ҳисоблаймиз:

$$k_3 = \frac{1}{3} \cdot \frac{0,01 - 0,00740}{0,01 \cdot 0,00740} = 11,71$$

$$k_{25} = \frac{1}{25} \cdot \frac{0,01 - 0,00254}{0,01 \cdot 0,00254} = 11,75$$

$$k_{\text{ўр.}} = (k_3 + k_{25})/2 = (11,71 + 11,75) = 11,73$$

График усул. Бошқа усулда эса реагентлар бошланғич концентрациялари уларнинг стехиоетрик коэффициентларига пропорционал ҳолда олинади.



реакция учун кинетик тенглама

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^a \cdot C_B^b$$

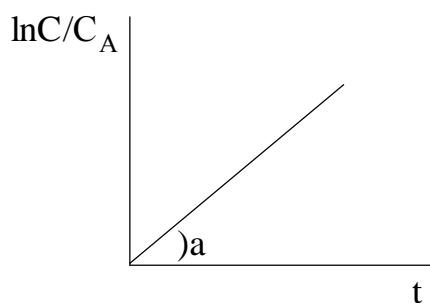
кўринишида бўлса, реагентлар концентрацияси қуйидаги формула орқали аниқланади

$$C_A = \alpha a - \alpha x \quad C_B = b a - b x$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k(\alpha a - \alpha x)^a (b a - b x)^b = k\alpha^a b^b (\alpha - x)^{\alpha+b}$$

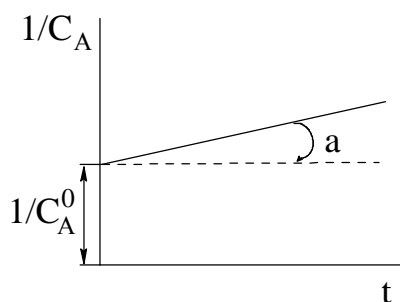
ёки $\frac{dx}{dt} = k^1 (a - x)^n$ бу ерда: $k^1 = k\alpha^a b^b$ ва $n = \alpha + b$

Шундай қилиб, охириги ҳолатда яна n – тартибли дифференциал тенгламага эга бўламиз. Тартибга мос келувчи интеграл тенглама орқали тажриба натижаларининг биринчи, иккинчи ёки учинчи тартибга тўғри келишини координаталарига мос равишдаги катталиклар қўйилган график чизиқни қўллаш орқали аниқлаш мумкин; $n=1$ учун интеграл тенглама $\ln C_A = \ln C_A^0 - kt$ кўринишга эга. Агар тажриба натижалари $\ln C - t$ боғлиқлиги тўғри чизиқда ётса, реакция биринчи тартиблидир. $k = -\text{tg}\alpha$ бўлиб, унинг қиймати графикдан олинади (расм).



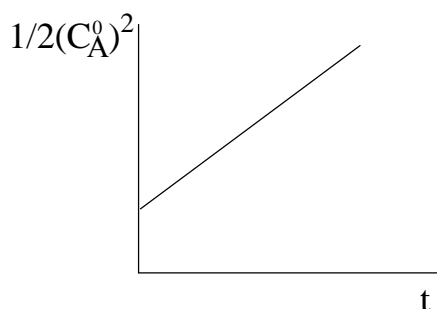
Биринчи тартибли реакцияда
 $\ln C$ нинг вақтга боғлиқлиги

Иккинчи тартибли реакция учун ($n=2$) интеграл тенглама $1/C_A = 1/C_A^0 + kt$ ҳолатда бўлади (реагентлар эквивалент миқдорда олинган). Агар координаталарда $1/C - t$ чизиқли боғлиқлик бажарилса реакция 2-тартибга эга бўлади, $k = \text{tg} \alpha$ графикдан олинади (расм).



Иккинчи тартибли реакцияда
 $1/C$ нинг вақтга боғлиқлиги

$n=3$ ҳолат учун интеграл тенглама $1/2C_A^2 = 1/2(C_A^0)^2 + kt$ ва натижалар $1/C_A^2 - t$ координаталарда тўғри чизиқ ҳосил қилади, $2k = \text{tg} \alpha$ графикдан олинади (расм).



Учинчи тартибли реакцияда
 $1/2(C_A^0)^2$ нинг вақтга боғлиқлиги

Шундай қилиб, учала ҳолда ҳам тезлик доимийсини интеграл тенгламага мос келувчи координаталар системасидаги тўғри чизиқнинг кесишиш бурчаги орқали аниқлаш мумкин. Аррениус тенгламасига кўра тезлик доимийси қуйидагича ифодаланади: $\lg k = \lg A - \frac{E_a}{2,3RT}$ бу ерда k – предэкспоненциал кўпайтма, E_a – реакциянинг фаолланиш энергияси, R – моляр газ доимийси (8,314 ж/К.мол), T – Кельвин бўйича ҳарорат. Юқорида келтирилган тенгламани икки хил ҳарорат (T_1 ва T_2) учун ифода этамиз.

$$T_1 \text{ учун } \lg k_1 = \lg A - \frac{E_a}{RT_1} \quad T_2 \text{ учун } \lg k_2 = \lg A - \frac{E_a}{RT_2}$$

Иккинчи ифодани биринчидан айириб қуйидагиларни ҳосил қиламиз

$$\lg k_1 - \lg k_2 = \left(\lg A - \frac{E_a}{RT_1} \right) - \left(\lg A - \frac{E_a}{RT_2} \right)$$

$$\lg k_1/k_2 = \frac{E_a}{2,3R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Агар T_2 ҳароратда фаолланиш энергияси ва тезлик доимийси k_2 аниқ бўлса, юқоридаги тенглама T_1 ҳароратда тезлик доимийсини ҳисоблашни қулай усулини беради.

Мисол: Қуйида келтирилган жадвалда ҳар хил ҳароратда метилизонитрилни қайта гуруҳланиш реакциясининг тезлик доимийси қийматлари келтирилган, бунда реакциянинг фаолланиш энергияси 159 кж/молга тенг. 430,0 К учун тезлик доимийсининг қийматини ҳисобланг.

Ҳарорат, °С	k , с^{-1}
189,7	$2,52 \cdot 10^{-5}$
198,9	$5,25 \cdot 10^{-5}$
230,3	$6,30 \cdot 10^{-4}$
251,2	$3,16 \cdot 10^{-3}$

Ечиш: Юқорида келтирилган охириги тенгламадан фойдаланилади:

$$\frac{k_1}{2,52 \cdot 10^{-5}} = \frac{159}{2,3 \cdot 8,31} \cdot \frac{1}{462,7} - \frac{1}{430,0} + \frac{10^3 \text{ ж}}{1 \text{ кж}} = -1,366$$

$$\frac{k_1}{2,52} = 10^{-1,366} = 4,31 \cdot 10^{-2}$$

$$k_1 = (2,52 \cdot 10^{-5}) (4,31 \cdot 10^{-2}) = 1,09 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}.$$

2.1.3. Ҳисоблаш бўйича масалалар

Интеграл кинетик тенгламалар моддаларнинг бошланғич концентрацияси, реакциянинг тезлик доимийси ва вақти орасидаги боғлиқликни кўрсатади. Бундан фойдаланган ҳолда бир неча кинетик катталикларни, масалан а) маълум вақт оралиғида реагентни неча фоизи реакцияга киришганини; б) агар модданинг бошланғич концентрацияси маълум бўлса унинг қийматини маълум даражага камайтириш вақтини; в) маълум вақт ўтгандан кейин модданинг концентрациясини ҳисоблаш мумкин. Қуйида шунга ўхшаш ҳисоблашлар келтирилган.

Масала: Инсектициднинг $12 \text{ }^{\circ}\text{C}$ да сувдаги гидролиз реакцияси биринчи тартибли бўлиб, тезлик доимийси $1,45 \text{ йил}^{-1}$. Жала пайтида унинг маълум қисми даладан ювилиб кўлга тушди ва унинг концентрацияси $5,0 \cdot 10^{-7} \text{ г/см}^3$ га тенг бўлди.

а) бир йил ўтгандан кейин инсектициднинг кўлдаги миқдорини;

б) инсектицид концентрацияси кўлда $3,0 \cdot 10^{-7} \text{ г/см}^3$ гача камайиши учун керак бўладиган вақтни ҳисобланг.

Ечиш: а) биринчи тартибли реакциялар учун интеграл тенглама қўлланилади:

$$\lg C_A = \lg C_A^0 - \frac{k}{2,30} t$$

масала шартига кўра

$$\lg C_{\text{инс.}} = \lg(5,0 \cdot 10^{-7}) - \frac{1,45}{2,30} \cdot 1 = -6,30 - 0,630 = -6,93$$

бундан $C_{\text{инс.}}$ бир йилдан кейин $= 10^{-6,93} = 1,2 \cdot 10^{-7}$ г/см³.

б) бунда ҳам масала шартини ҳисобга олган ҳолда биринчи тартибли реакция учун интеграл кинетик тенгламани қўлаймиз:

$$\lg C_{\text{инс.}} = \lg C_{\text{инс.}}^0 - \frac{k}{2,30} t$$

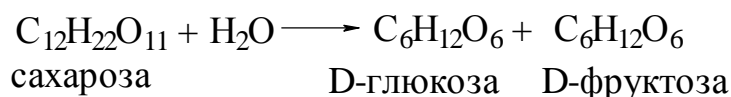
$$\lg(3,0 \cdot 10^{-7}) = \lg(5,0 \cdot 10^{-7}) - \frac{1,45}{2,30} \cdot t$$

Бундан вақт учун қуйидаги ифодани топамиз:

$$t = -\frac{2,30}{1,45} \left[\lg(3,0 \cdot 10^{-7}) - \lg(5,0 \cdot 10^{-7}) \right] = -\frac{2,30}{1,45} \cdot (-6,52 + 6,30) = 0,35 \text{ йил}$$

2.2. Амалий қисм. Сахарозанинг гидролизланиш реакцияси кинетикасини ўрганиш ва тезлик доимийсини аниқлаш

Сахароза қуйидаги тенглама бўйича глюкоза ва фруктозага гидролизланади



катализаторсиз реакция деярли кетмайди, кислоталар иштирокида эса тезлашади (махсус кислотали катализ).

Жараённинг механизми қуйидагича: Биринчи босқичда мувозанатга тез эришилади. Комплексинг H_2 ва маҳсулотларга айланиш стадияси тезликни лимитловчи

босқичи ҳисобланади. Реакциянинг боришида сувнинг концентрацияси деярли ўзгармайди ва уни ҳисобга олмаса ҳам бўлади. Сахароза ва гидроксоний иони (H_3O^+) бўйича реакция биринчи тартибли ҳисобланади. Катализатор концентрацияси реакциянинг бориш жараёнида ўзгармас. Бунда псевдобиринчи тартибли реакциянинг тезлик доимийси қуйидаги кўринишга эга бўлади:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$$

C_0 ва C — сахарозанинг бошланғич ва охириги концентрациялари.

Сахароза ва унинг гидролизи маҳсулотлари асимметрик углерод атомига эга бўлиб, оптик фаоллик номоён қилади, яъни бу моддаларнинг эритмаларидан чизиқли қутбланган ёруқлик ўтказилганда қутбланиш текислигининг бурилиши кузатилади: сахароза нурни чапга бурса, маҳсулотлар эритмаси эса ўнгга буради.

Эритмалар учун қонунга биноан қутбланиш текислигининг бурилиш бурчаги (α) эритма қатламининг қалинлиги (d) ва фаол модданинг концентрациясига (C) тўғри пропорционал.

$$\alpha = [\alpha] \cdot d \cdot C$$

Пропорционалик коэффициентини ($[\alpha]$) градусларда, d — дм, C эса — г/мл (г/см^3)ларда ифодаланса, у ҳолда пропорционалик коэффициенти солиштирма бурилиш дейилади ва модданинг буриш хусусиятини тавсифлайди, ҳамда ҳарорат, тўлқин узунлиги ва эритманинг табиатига боғлиқ бўлади. 20°C да натрийли спектрнинг Δ сариқ чизиғи $\lambda = 589,3$ нм, сахарозанинг сувли эритмаси учун $[\alpha] = +66,5^\circ\text{C}$, глюкоза учун $[\alpha] = +52,7^\circ\text{C}$, фруктоза учун эса $[\alpha] = -92^\circ\text{C}$. Фруктоза чапга кучли бурганлиги учун гидролиз жараёнида бурилиш бурчаги манфий қийматгача камаяди. Шу сабабли бу реакцияни инверсия — қайта бурилиш дейилади. Оптик фаол моддалар аралашмаси учун бурчак бурилиш аралашма

таркибидаги ҳар бир компонент бурчак бурилишларининг алгебраик йиғиндисига тенг.

Юқорида келтирилган қонуниятларни сахарозанинг гидролизланиш жараёнига қўллаш унинг концентрацияси билан бурчак бурилиши нисбатларини олишга имкон беради. Бурчак бурилишини реакция бошланишида α_0 , тугашида эса α_∞ билан белгиласак, интеграл кинетик тенлама қуйидагича бўлади.

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln\left(\frac{C_0}{C}\right),$$

Ундан келиб чиқадиган кинетик тенглама сахарозанинг гидролизланиш реакцияси тезлик доимийсини ҳисоблашда қўлланилади.

$$k = 1/t \cdot \ln[(\alpha_0 - \alpha_\infty) \cdot (\alpha - \alpha_\infty)]$$

Бу иш поляриметрда физик – кимёвий усулни қўллашга мисол бўлади. Бурчак бурилиши поляриметр ёрдамида аниқланади.

Ишни бажарилиши ва ҳисоблашлар: Реакция тугагандан кейин бурчак бурилишини аниқлаш учун қуйидагилар бажарилади: 250 мл ҳажмга эга бўлган колбада 20%ли сахароза эритмаси тайёрланади, 250 мл 2 н хлорид кислота эритмаси билан аралаштирилади ва бир сутка давомида сақланади. Бунда сахарозани гидролизи охиригача борди деб ҳисобланади.

Поляриметрик трубка 2–3 марта чайилади. Сўнгра трубка (найга) вертикал ҳолда ушлаб турилиб қабарик ҳосил бўлгунча эритма билан тўлдирилади. Ёнидан қуруқ шишани суриш орқали трубка бекитилади ва унинг устидан қопқоқ бураб қотирилади. Бунда трубкада ҳаво пуфаги қолмаслиги керак. Бурчак бурилиши α_∞ аниқланади, у манфий қийматга эга бўлади. Чунки реакция тугагандан кейин эритмада фақат глюкоза ва фруктоза бўлади ва улар нурни чапга буради. Сахарозанинг 25 мл 20% ли янги эритмаси тайёрланади. Бошқа ҳажми 25 мл колбада 2 н ли хлорид кислота эритмаси

бўлади. Иккала эритма аралаштирилади (бу вақт реакциянинг бошланғич вақти сифатида белгилаб қўйилади), турубкани тез 2–3 марта чайқаб уни юқорида келтирилган усул билан тўлдирилади ва тезда бурчак бурилиши ўлчанади, сўнгра дастлаб 40–50 секунддан кейин ва 5–10 минутдан кейин, реакция тугашидан олдинроқ эса ҳар 20–30 минутлардан кейин бурчак бурилиши 2–3 мартадан ўлчанади. Вақт оралиқларини ҳар доим сақламаса ҳам бўлади, чунки иккита бурчак бурилиши орасидаги фарқ маълум даражада бўлиши керак. Бурчак бурилишлари эритмада ҳар учала модда, яъни сахароза–глюкоза–фруктозалар бўлганда аниқланади. Айтайлик t_1 вақт ичида сахарозанинг V_1 қисми тасирлашмай қолди. Бурчак бурилиши ўша қолган қисми бўйича ўлчанади ва у $\alpha_0 V_1$ га тенг (бу ерда: α_0 бошланғич бурчак бурилиши). Иккинчи томондан маҳсулот инверсиясининг улуши $I - V_1$. Реакция тугагандан кейин бурчак бурилиши α_∞ га тенг бўлиши мумкин, t_1 вақт momentiда эса унинг қиймати $\alpha_\infty(I - V_1)$ га тенг.

$$\alpha_1 = \alpha_0 V_1 + \alpha_\infty (1 - V_1)$$

бундан

$$V_1 = (\alpha_1 - \alpha_\infty) / (\alpha_0 - \alpha_\infty)$$

Инверсияланмаган сахарозанинг t_1 ва t_2 вақтдаги концентрацияси мос равишда $C_0 V_1$ ва $C_0 V_2$ бўлади. Шунинг учун юқорида келтирилган псевдобиринчи тартибли реакция тенгламаси асосида қуйидаги ҳисоблаш ифодасига эга бўламиз:

$$k = \frac{2,303}{t_2 - t_1} \cdot \lg \frac{\alpha_1 - \alpha_\infty}{\alpha_2 - \alpha_\infty}$$

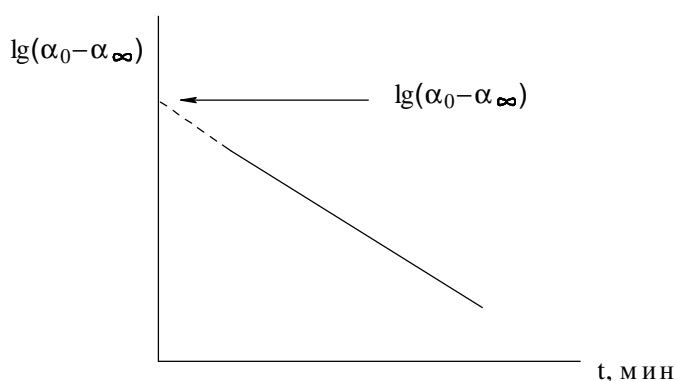
Агар $\alpha_1 = \alpha_0$ да $t_1 = 0$ ва $\alpha_2 = \alpha_1$ да $t_2 = t$ бўлса, қуйидаги ифода келиб чиқади.

$$k = \frac{2,303}{t} \cdot \lg \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$$

Бу формула билан сахарозанинг гидролизланиш

реакциясининг тезлик доимийси ҳисобланади.

Бошланғич бурчак бурилишини, яъни сахароза билан хлорид кислота аралаштирилган пайтдаги бурчак бурилишини аниқлаш жуда қийин. Шунинг учун қуйидаги усулдан фойдаланилади: $\lg(\alpha_0 - \alpha_\infty)$ нинг вақтга тўғри чизиқли боғлиқлик графиги чизилади. Чизиқ ордината ўқи билан кесишгунча давом эттирилади ва кесиб ўтиш нуқтасидан бошланиш нуқтасигача бўлган қиймати сахароза инверсиясининг тезлик доимийсини аниқлаш формуласига қўйилади.



$\lg(\alpha_0 - \alpha_\infty)$ нинг вақтга боғлиқлиги

$\lg(\alpha_0 - \alpha_\infty)$ нинг вақтга боғлиқлик тажриба натижалари жадвалга туширилади.

Жадвал

Таж. тартиби	Реакция вақти, мин	Топилган бурилиш бурчаги, α_t	$\alpha_t - \alpha_\infty$	$\lg(\alpha_t - \alpha_\infty)$	k	α_∞
1						
2						
3						
4						
5						

Бунда: сахароза концентрацияси — %

катализатор (HCl) концентрацияси — M.

тажриба ҳарорати — °C.

Бундан ташқари тезлик доимийсини топишнинг график ҳисоблашлари ҳам амалга оширилади. Бунинг учун юқорида келтирилган $\lg(\alpha_t - \alpha_\infty)$ нинг вақт функцияси (t)га боғлиқлик графиги чизилади. Тезлик доимийси тўғри чизиққа нисбатан бурчак қиялиги тангенсининг тескари ишора билан олинган қийматига тенг. $t=0$ ҳолатида ордината ўқини кесиб ўтишидан ҳосил бўлган кесма ва чизмани (графикни) экстраполяризация қилиш билан топилган қийматлар асосида бошланғич бурилиш бурчаги (α_0) қиймати топилади ва уни $k=1/t \cdot \ln(C^0/C)$ формула асосида топилган қийматлар билан солиштирилади.

Тажриба асосида тезлик доимийсининг ўртача қиймати ($K_{\text{ўр}}$) топилади ва уни график асосида топилган қиймати билан солиштириш натижасида нисбий ва абсолют хатоликлар ҳисобланади.

2.3. Ўз-ўзини текшириш учун мисол, масала ва саволлар

$\lg k$ нинг T^{-1} га боғлиқлик графиги (чизмаси) қандай кўринишга эга?

Тезлик доимийси ўлчамга эгами ва у нимага боғлиқ?

Биринчи модданинг концентрацияси $2,5 \cdot 10^{-1}$ мол/л ва иккинчи модданинг концентрацияси $4,5 \cdot 10^{-7}$ мол/л бўлганда иккинчи тартибли реакциянинг тезлиги $4,5 \cdot 10^{-7}$ мол/л·с га тенг. Тезлик доимийсининг қийматини ($\text{см}^3/\text{мол} \cdot \text{л}$) ҳисобланг.

Биринчи тартибли реакциянинг тезлик доимийси ифодасини ёзинг.

Таъсирлашаётган моддалар тенг концентрацияларда олинган бўлса, иккинчи тартибли реакциянинг тезлик доимийси қиймати график шаклда қандай аниқланади?

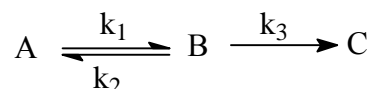
Биринчи ва иккинчи тартибли реакцияларнинг тезлик доимийси ўлчамларини кўрсатинг.

Кимёвий реакциянинг тезлик доимийсига қуйидаги омилларнинг қайсилари таъсир этади: реакциянинг табиати, моддалар концентрацияси, катализатор қўлланилган эритманинг табиати, босим, ҳарорат?

Кимёвий реакциянинг тезлигини (тезлик доимийси) физик – кимёвий анализ усуллари билан аниқлашда қандай махсус шароитни қўллаш керак.

Иккита бир хил тартибли реакцияларнинг экспоненциал кўпайтиргичи (А) бир хил қийматга эга, лекин уларнинг фаолланиш энергияси 83,169 кЖга фарқ қилади, уларнинг 443 К да тезлик доимийси нисбати (k_1/k_2)ни аниқланг.

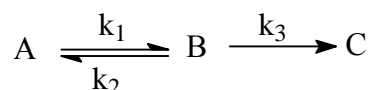
Агар $k_1 > k_2 > k_3$ бўлса



реакциянинг энергетик диаграммасини чизмада ифодаланг ва ΔH қийматини аниқланг.

Агар А ва В ларнинг концентрациялари 0,05 ва 0,01 мол/л, реакция тезлиги эса $5 \cdot 10^{-5}$ мол/л мин. бўлса, $A+B=C$ реакциянинг тезлик доимийси қийматини аниқланг.

А модданинг С моддага айланиши қуйидаги схема билан боради:



бунда реакциянинг иккинчи босқичи энергия ютиш билан содир бўлади ва $k_1 > k_2$; $k_2 > k_3$. Жараённинг энергетик диаграммасини схематик тарзда ифодаланг ва жами жараёнлар йиғиндиси учун ΔH қийматини аниқланг.

$A+2B=C$ гипотетик реакция учун қуйидаги кинетик қийматлар олинган.

Тажриба №	[A], мол/л	[B], мол/л	Тезлик, мол·л ⁻¹ ·с ⁻¹
1	0,20	0,10	$7,0 \cdot 10^{-5}$
2	0,40	0,10	$7,0 \cdot 10^{-5}$
3	0,20	0,20	$2,8 \cdot 10^{-4}$

Шу реакциянинг тезлик доимийси қийматларини аниқланг.

14.Модданинг парчаланиш реакцияси биринчи тартибга эга.

Агар шу модданинг концентрацияси $2,5 \cdot 10^{-3}$ вақт давомида ярмигача камайса парчаланиш реакциясининг тезлик доимийси қандай қийматга тенг бўлади?

15.Айни модданинг парчаланиши биринчи тартибли тенглама асосида боради: $SO_2Cl_{2(g)} \rightarrow SO_2 + Cl_{2(g)}$. Қуйида келтирилган

кинетик катталиклар ёрдамида шу реакциянинг тезлик доимийси қийматини топинг.

Вақт, с	Реагент босими, атм.
0	1,000
2500	1,947
5000	0,895
7000	0,845
10000	0,803

16. А реагент бўйича иккинчи тартибли бўлган реакция 350 минут давомида 50% ўзгаради. Агар А модданинг бошланғич концентрацияси 1,35 мол/л бўлса, бу реакциянинг тезлик доимийси қиймати қандай бўлади?

17. Қуйида келтирилган (жадвал) метилизонитрилнинг қайта гуруҳланиш реакцияси тезлик доимийси қийматларидан фойдаланиб, шу реакциянинг 430 К даги тезлик доимийси қийматини ҳисобланг.

Ҳарорат, °С	к, сек ⁻¹
139,7	$2,52 \cdot 10^{-5}$
198,9	$5,25 \cdot 10^{-5}$
230,3	$6,30 \cdot 10^{-4}$
251,1	$3,16 \cdot 10^{-3}$

18. $2\text{NO}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$ реакциянинг фаолланиш энергияси 113,8 кЖ/мол. Агар 600 °С да тезлик доимийси 0,75 мол⁻¹•л•сек⁻¹ бўлса, 500°Сда тезлик доимийсининг қийматини топинг.

19. N_2O_5 парчаланиш реакцияси биринчи тартибли бўлиб, тезлик доимийси ($T=298$ К да) 0,002 мин⁻¹ га тенг. 2 соат давомида азот(V) – оксиднинг неча фоизи парчаланганлигини аниқланг.

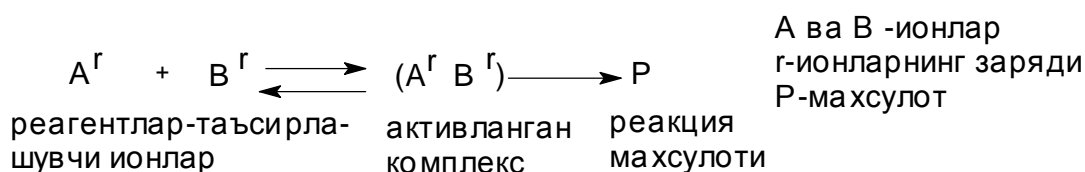
20. $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ реакциянинг тезлик доимийси $T=298$ Кда 5,4 мин⁻¹ (кмол/м³)⁻¹, агар эфир ва ишқорнинг бошланғич концентрациялари бир хил 0,02 кг – экв/м³ га тенг бўлса, 10 минут давомида эфирнинг неча фоизи таъсирлашганлигини аниқланг. Реакцияни иккинчи тартибли деб ҳисобланг.

3–бооб. КИМЁВИЙ РЕАКЦИЯ ТЕЗЛИГИ ВА ЭРИТМАНИНГ ИОН КУЧИ

3.1. Назарий қисм

3.1.1. Бирламчи туз эффекти. Бренстед–Бьеррум тенгламаси

Сууюқ фазада борадиган реакциялар қуйидаги тенглама билан ифодаланади:



Барча реакциялар тезлиги комплекснинг концентрациясига тўғри пропорционал

$$V = K_1 C_{(A^z B^z)} \quad (3.1)$$

комплекснинг концентрацияси ионлар ва оралиқ бирикмалар ўртасидаги мувозанатга қараб аниқланади: яъни

$$K = C_{(A^z B^z)} / C_{A^z} C_{B^z} = a_{(A^z B^z)} / a_{A^z} a_{B^z} = (C_{(A^z B^z)} / C_{A^z} C_{B^z}) (\gamma_{(A^z B^z)} / \gamma_{A^z} \gamma_{B^z}) \quad (3.2)$$

бу ерда, «а» ва «γ» – фаоллик ва фаоллик коэффициентлари.

Фаоллик коэффициентининг қиймати Дебай – Хюккель назариясига кўра суюлтирилган эритмалар учун қуйидаги тенглама бўйича аниқланади:

$$\lg \gamma = - A \Gamma_1^2 \sqrt{J} \quad (3.3)$$

бу ерда, J – эритманинги ион кучи.

Ион кучи қуйидаги тенглама билан аниқланади.

$$J = 1/2 \sum C_i Z_i^2 \quad (3.4)$$

Демак, фаоллик коэффициентининг қиймати эритманинги ион кучига боғлиқ экан. Бинобарин, (3.2) тенгламадан $C_{(A^z B^z)} = K (\gamma_{A^z} \gamma_{B^z} / \gamma_{(A^z B^z)}) C_{A^z} C_{B^z}$ (3.5) келиб чиқади, (3.5) тенгламани (3.1) тенгламага қўйилса қуйидаги ҳосил бўлади:

$$V = k_1 K (\gamma_{A^z} \gamma_{B^z} / \gamma_{(A^z B^z)}) C_{A^z} C_{B^z} \quad (3.6)$$

Агар фаоллик коэффициентлари тажриба давомида ўзгармаса, у ҳолда тезлик доимийсини қўллаш мумкин:

$$k=k_1K(\gamma_A^z\gamma_B^z/\gamma_{(A^z B^z)})=K_0(\gamma_{A^z} \gamma_{B^z} / \gamma_{(A^z B^z)}) \quad (3.7)$$

бу ерда, k_0 — чексиз суюлтирилган эритмалардаги реакциянинг тезлик доимийси.

Реакция ўтказилаётган эритмага фаоллик коэффициенти қийматини ўзгартирувчи моддалар (электролитлар) қўшиш ўзаро таъсирлашувчи ионлар учун тажрибада аниқланган тезлик доимийси қийматининг ўзгаришига олиб келади.

Бирламчи туз эффементи — эритмада ўтказилаётган реакция тезлик доимийсининг ўзгаришидир. Бунда электролитнинг концентрациясини ўзгартириш натижасида реагентлар ва оралиқ бирикма (фаол комплекс)нинг фаоллик коэффициенти ўзгаради. (3.7) тенгламага (3.3) тенгламани қўйиб ва уни логарифмлаб қуйидагини ҳосил қиламиз:

$$\lg k = \lg k_0 + \lg (\gamma_A^z \gamma_B^z / \gamma_{A^z B^z}) = \lg k_0 - A [Z_A^2 + Z_B^2 - (Z_A + Z_B)^2] \sqrt{J} \quad (3.8)$$

$$\text{бундан, } \lg k = \lg k_0 + z_A z_B \sqrt{J} \quad (3.9)$$

Сув учун 25°C да $A=0,51$ га тенг бўлиб, (3.9) тенглама соддалашади ва қуйидаги ҳолга келади:

$$\lg k = \lg k_0 + z_A z_B \sqrt{J} \quad (3.10)$$

(3.9) ва (3.10) тенгламалар Бренстед — Бьеррум тенгламалари дейилади ва бирламчи туз эффементини ифодалайди. (3.10) тенгламани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$\lg(k/k_0) = z_A z_B \sqrt{J} \quad (3.11)$$

Эритмалардаги ҳар хил заррачаларнинг турлича таъсирлашув ҳоллари ва улар учун Бренстед — Бьеррум тенгламасини қўллашни кўриб чиқамиз.

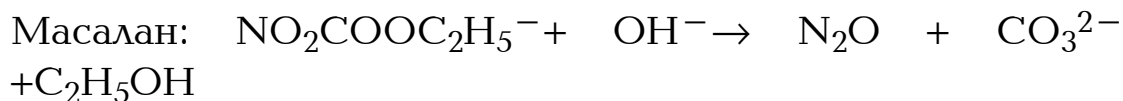
Ўзаро таъсирлашувчи моддалар: A — молекула, $z=0$, B — исталган ишорадаги ион.



Бундай реакциялар учун $Z_A Z_B = 0$ ва (10) тенглама қуйидаги кўринишда бўлади:

$$\lg k = \lg k_0 \quad (3.12)$$

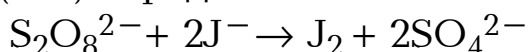
Таъсирлашувчи моддалар : A – (+1) зарядли ион,
B – (+1) зарядли ион



бундай реакциялар учун $Z_A Z_B = +1$ ва (3.10) тенглама қуйидагича кўринишда бўлади:

$$\lg k = \lg k_0 + \sqrt{J} \quad (3.13)$$

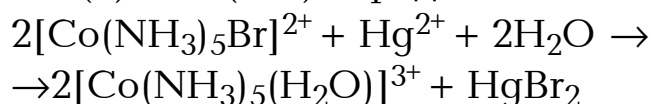
Таъсирлашувчи моддалар: A – (+1) ёки (–1) зарядли ион, B – (+2) ёки (–2) зарядли ион. Масалан:



бундай реакциялар учун $Z_A Z_B = +2$ ва (3.10) тенглама қуйидагича ифодаланади:

$$\lg k = \lg k_0 + 2\sqrt{J} \quad (3.14)$$

4. Таъсирлашувчи моддалар: A – (+2) ёки (–2) зарядли ион, B – (2) ёки (–2) зарядли ион. Масалан:



Бундай типдаги реакциялар учун $Z_A Z_B = 4$ ва (3.10) тенглама қуйидаги ҳолга келади:

$$\lg k = \lg k_0 + 4\sqrt{J} \quad (3.15)$$

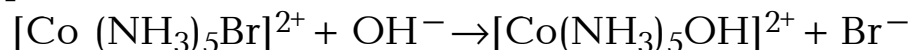
5. Таъсирлашувчи моддалар: A – (+1) зарядли ион, B – (–1) зарядли ион. Масалан:



Бундай типдаги реакциялар учун $Z_A Z_B = -1$ ва (3.10) тенглама қуйидаги кўринишга келади:

$$\lg k = \lg k_0 - \sqrt{J} \quad (3.16)$$

6. Таъсирлашувчи моддалар: A – (+2) зарядли ион, B – (–1) зарядли ион. Масалан:



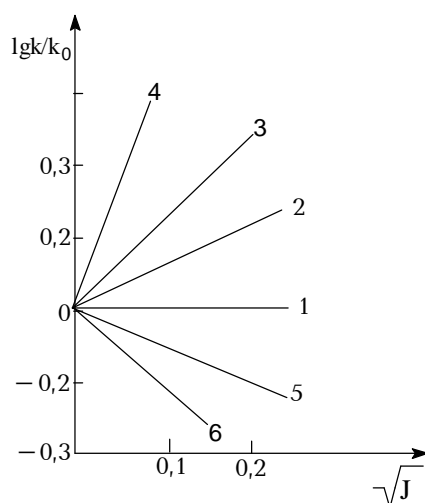
Бундай реакциялар учун $Z_A Z_B = -2$ ва (3.10) тенглама қуйидагича ифодаланади:

$$\lg k = \lg k_0 - 2\sqrt{J} \quad (3.17)$$

5–расмда юқорида кўриб чиқилган ҳоллар учун $\lg(k/k_0) - \sqrt{J}$ боғлиқлик графиги келтирилган. Расмдан ва (3.10) тенгламадан кўринадики, ион кучининг реакция тезлик

доимийсига таъсири $Z_A Z_B$ кўпайтманинг қиймати ва белгиси билан аниқланади. Бир хил зарядланган ионлар таъсирлашганда ва $Z_A Z_B > 0$ бўлганда (2–4 ҳолатларда), эритма ион кучининг ортиши реакция тезлигининг ортишига олиб келади. Бунда реакция тезлигининг (тезлик константасининг) ортиши қанчалик юқори бўлса, ўзаро таъсирлашувчи ионлар заряди ҳам шунчалик катта бўлади. Қарама – қарши ионлар таъсирлашса ва $Z_A Z_B < 0$ бўлса (5,6 ҳолатлар), ион кучининг ортиши реакция тезлигининг камайишига олиб келади ва реакция тезлигининг камайиш даражаси қанчалик юқори бўлса, таъсирлашувчи ионлар заряди шунчалик юқори бўлади.

Расмдан яна шу нарса кузатиладики, агар таъсирлашувчи заррачалардан ҳеч бўлмаганда бирортасининг заряди 0 бўлса (1–ҳолат) муҳит ион кучининг ўзгариши реакция тезлик доимийсига таъсир кўрсатмайди.

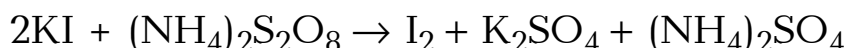


5.Расм. Эритмада борадиган реакция тезлик доимийси логарифмасининг ($\lg k/k_0$) ион кучига (\sqrt{I}) боғлиқлик графиги $Z_A Z_B$ қиймати қуйидагича:

- | | | |
|------------|-------------|-------------|
| 1. – (+4); | 2. – (+2); | 3. – (+1); |
| 4. – (0); | 5. – (– 1); | 6. – (– 2). |

3.2. Амалий қисм: Бирламчи туз эффеќти

Тажриба учун реакция тартибини аниќлашда ўрганилган реакция, яъни йодид ионлар билан персульфат ионининг таъсирлашув реакцияси танланган. Реакциянинг молекуляр тенгламаси:



қисќа ионли тенгламаси: $2J^- + S_2O_8^{2-} \rightarrow J_2 + 2SO_4^{2-}$

Бу лаборатория ишини бажариш учун ўқитувчи талабага 1 – жадвалда кўрсатилган тажрибалар тартибини айтади.

1 – жадвал.

Тажриба тартиби	1 – эритма, мл					
	KI 0,1M	Na ₂ S ₂ O ₃ 0,001 M	NaCl 0,1 M	H ₂ O	крахмал	H ₂ SO ₄ 0,4 н
1	20	10	5	43	1	1
2	20	10	10	38	1	1
3	20	10	20	28	1	1
4	20	10	30	18	1	1
5	20	10	40	8	1	1

200 – 250 мл сифимли колбага 1 – жадвалда келтирилган тажриба тартибига мос келувчи 1 – эритма қуйилади. Бошќа колбага ёки стаканга 20 мл 0,01 М аммоний персульфат эритмаси олинади. Сўнгра биринчи эритма иккинчи эритмага қуйилади. Қуйиш ваќти реакциянинг бошланиш ваќти бўлиб, белгилаб қўйилади (секундомердан ёки секундли соатдан фойдаланилади). Реакция тутаган ваќт эса эритманинг ҳаво рангга ўтиши бўлиб, бу ваќт ҳам белгиланади. Демак, талаба тажриба ўтказганда фаќат

реакция тугаши учун зарур бўлган вақтни аниқлайди. Тажриба тугагандан сўнг колбалар дистилланган сув билан бир неча марта яхшилаб чайилади ва 1 – жадвалдаги ўқитувчи кўрсатган кейинги тажрибалар ўтказилади.

Реакциянинг бошланғич тезлиги қуйидаги тенгламалар ёрдамида ҳисобланади:

$$V_0 = [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_0 / \Delta t \quad (1)$$

Реагентларнинг – KI , $(\text{NH})_2\text{S}_2\text{O}_8$ ва натрий тиосульфатнинг бошланғич концентрацияси (2) формула ёрдамида ҳисобланади:

$$M = \frac{M_1 V_1}{100} \quad (2)$$

бунда: M_1 – реагентлар ёки натрий тиосульфатнинг 1 – жадвалда кўрсатилган концентрацияси;

V_1 – реагентлар ёки натрий тиосульфатнинг 1 – жадвалда келтирилган ҳажми;

100 мл – ҳар бир реакция учун мос келувчи реакцион аралашмасининг умумий ҳажми.

Тажрибалардан олинган натижалар (энг камида 3–4 тажриба учун) ва ҳисоблашлар 2 – жадвалга туширилади.

2 – жадвал.

Тажриба тартиби	Бошланғич концентрация, М			V_0	K	lgK	I	\sqrt{I}
	$[\text{I}^-]_0$	$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$	$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$					
1								
2								
3								

Ўрганилаётган реакция учун тажриба тенгласи қуйидагича ифодаланади:

$$V_0 = K [\text{I}^-]_0^\alpha \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0^\beta \quad (3)$$

бу орқали реакция тезлик доимийсини ҳисоблаш мумкин:

$$K = \frac{V_0}{[I^-]_0^\alpha \cdot [S_2O_8^{2-}]_0^\beta} \quad (4)$$

иккала реагент бўйича реакциянинг хусусий тартиблари қиймати (α ва β) 1 – ишдан олинади.

Эритманинг ион кучи (J) фақат реакцияда қатнашувчи ионларнигина эмас, балки эритмада мавжуд бўлган барча ионларнинг концентрациясига боғлиқ. Шунинг учун эритманинг ион кучи қуйидаги формула билан ҳисобланади:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

бунда: C_i – берилган ионнинг концентрацияси Z_i – унинг заряди.

Қуйида ион кучини бажарилган амалий иш тажрибалари учун ҳисоблаш мумкин бўлган формуласи келтирилган.

Эритма ион кучи эритмада мавжуд бўлган KI , $NaCl$, $Na_2S_2O_3$, $(NH_4)_2S_2O_8$ ва H_2SO_4 каби электролитлар натижасида ҳосил бўлади:

$$J = \frac{1}{2} \sum C_{K^+} \cdot 1^2 + C_{I^-} \cdot 1^2 + 2C_{Na^+} \cdot 1^2 + C_{S_2O_3^{2-}} \cdot 2^2 + C_{Na^+} \cdot 1^2 + C_{Cl^-} \cdot 1^2 + \\ + 2C_{NH_4^+} \cdot 1^2 + C_{S_2O_8^{2-}} \cdot 2^2 + 2C_{H^+} \cdot 1^2 + C_{SO_4^{2-}} \cdot 2^2$$

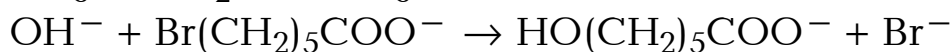
Бу формула билан ҳар бир кўриб чиқилган тажрибалар учун ион кучи қийматлари ҳисобланади. Кўрсатилган ионларнинг бошланғич концентрациялари эса (2) формула орқали ҳисоблаб топилади.

Олинган натижалар асосида $\lg K$ нинг \sqrt{I} га боғлиқлик графиги чизилади. K_0 нинг қиймати ҳисобланади, $\lg k/k_0$ нинг \sqrt{I} га боғлиқлик графиги келтирилади.

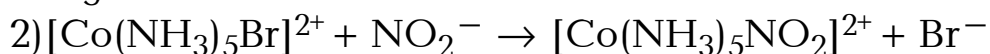
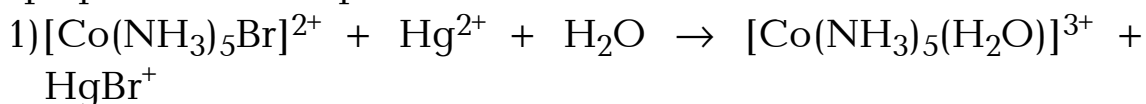
3.3. Ўз–ўзини текшириш учун мисол, масала ва саволлар

Эритманинг ион кучи нима?

Эритмада борадиган реакция учун муҳит ион кучининг ортиши қуйидаги реакцияларда реакциянинг тезлик доимийсига қандай таъсир қилади.



Қуйидаги реакциялар учун ион кучи ортишининг таъсирини айтинг ва улар учун $\lg k/k_0 - \sqrt{I}$ боғлиқлик графигини келтиринг:



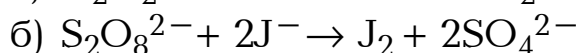
Реагентнинг фаоллик коэффиценти эритманинг ион кучи билан қандай боғланган?

Кимёвий реакция кетаётган эритманинг ион кучини қандай қилиб ўзгартириш мумкин?

Fe^{2+} ва $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ионлари ўртасида кимёвий реакция кетаётган сувли эритмага K_2SO_4 эритмаси қўшилиши реакциянинг тезлигига қандай таъсир қилади?

7. Суюқ эритмада $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}$ ва OH^- ионлари ўртасидаги реакция учун $\lg k/k_0 - \sqrt{J}$ боғлиқлик графигини тузинг.

8. Қуйидаги тенгламалар асосида борадиган реакциялар учун $\lg k/k_0 - \sqrt{J}$ боғлиқлик графикларини чизинг.



сувли эритмаларда (k ва k_0 – берилган ва чексиз суюлтирилган эритмаларнинг реакция тезлик доимийлари).

4-боб. КИМӨВИЙ РЕАКЦИЯ ТЕЗЛИГИГА ҲАРОРАТНИНГ ТАЪСИРИ. ФАОЛЛАНИШ ЭНЕРГИЯСИ ВА УНИ АНИҚЛАШ УСУЛЛАРИ

4.1. Назарий қисм

4.1.1. Ҳарорат ва реакция тезлиги

Кимёвий реакция тезлигига, тезлик доимийсига, ҳарорат бирмунча таъсир қилади, буни қуйидаги келтирилган жадвал мисолида кўриш мумкин.

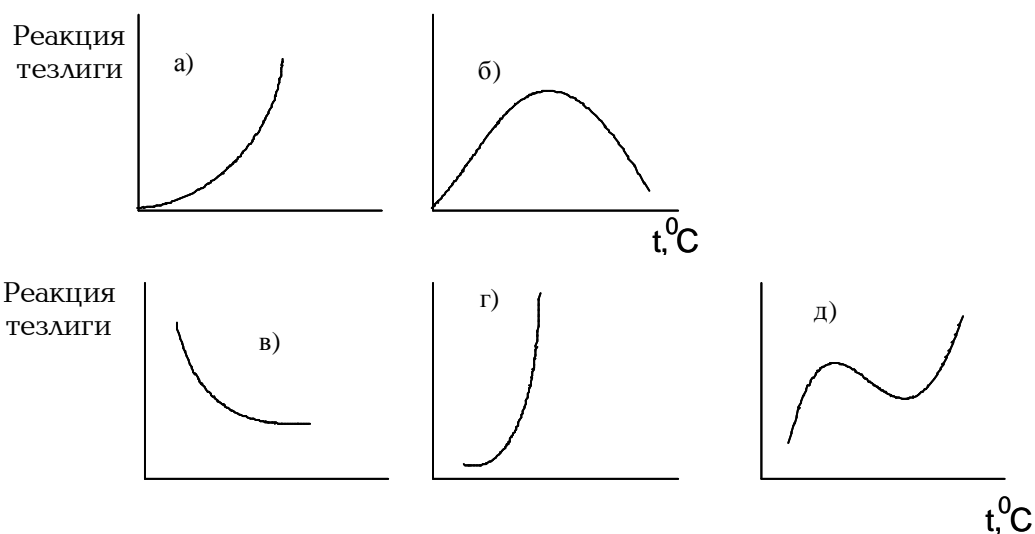
Жадвал

Водород йодиднинг парчаланиш реакцияси тезлик доимийсига

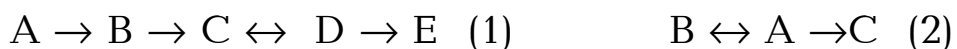
($2\text{HI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2$) ҳароратнинг таъсири

Ҳарорат, °C	Ҳарорат, K	k, л.моль ⁻¹ с ⁻¹
508	781	0,0395
427	700	0,00116
383	666	0,00022
356	629	0,00003
283	556	0,0000035

Кимёвий реакция тезлигининг ҳароратга боғлиқлигининг кенг тарқалган ўзига хос томонлари қуйидаги расмда келтирилган.

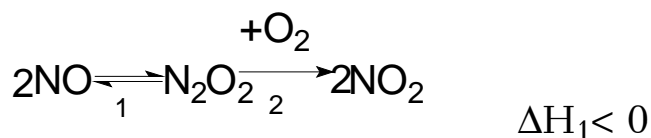


7 – расм. «тезлик доимийси – ҳарорат» боғлиқлиги кинетик эгриларни асосий хиллари: а) оддий каталитик бўлмаган реакция: б) ферментатив реакция: в) иссиқлик эффеќти $\Delta H < 0$ бўлган битта мувозанат ҳолатидан иборат кетма – кет реакциялар г) портлаш билан борадиган занжирли реакциялар: д) катализаторлар иштирокида борадиган мураккаб реакциялар «а» ҳолатида оддий реакциялар учун хос бўлиб, уларнинг тезлиги ҳарорат ортиши билан ошади, «б» ҳолатида: реакция тезлигини ҳароратга боғлиқлиги максимум орқали ўтишини кўрсатувчи ҳолат: Бундай қонуният, яъни тезликни ўзгаришини ҳароратга боғлиқлиги, ферментатив реакцияларга хос бўлиб, айрим ҳароратларда ферментни парчаланиш жараёни (денатурация) содир бўлади. Ферментатив реакцияларнинг ҳароратга боғлиқлигини кўрганда 3 та ҳарорат нуқтасини алоҳида ажратиш мумкин. Ҳарорат минимуми (1), оптимум (2) ва максимум (3). Ҳароратнинг минимум нуқтасидан оптимум нуқтасигача ферментатив реакциянинг интенсивлиги ортади ва оддий кимёвий реакцияга ўхшаш ҳолат кузатилади («а» эгри чизиқ). Кейинчалик ҳарорат ортган сари, яъни оптималдан юқорида, реакция тезлиги кескин камаяди ва максимал ҳароратгача (3) ферментларнинг денатурацияси сабабли реакциянинг бориши тўхтаб қолади. «В» ҳолат ҳарорат ортиши билан реакция тезлигини камайишини кўрсатади. Бундай ҳароратга боғлиқлик, босқичли реакцияларга хос бўлиб (реакция бир неча босқичда боради), улардан бири қайтар ва экзотермик бўлади ($\Delta H < 0$).



Агар $C \ll D$ босқич $\Delta H < 0$ билан ҳарактерланса, ҳарорат ортиши билан Ле – Шателье принципига кўра реакция тезлиги камаяди (ҳосил бўлган оралик маҳсулот D нинг миқдори камаяди) ва бунга боғлиқ ҳолда реакция маҳсулотининг умумий ҳам камаяди, (1 – схемадаги E маҳсулот ёки 2 – схемадаги C маҳсулот).

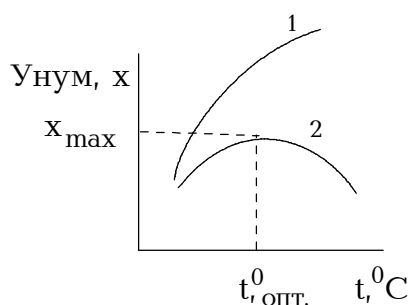
Бундай реакцияга NO газининг NO_2 гача оксидланиши киради ва бу реакция қуйидаги схема асосида боради.



Ҳарорат ортиши билан 1 – мувозанат ҳолат Ле – Шателье принципига кўра чапга силжийди ва N_2O_2 нинг концентрацияси кескин камаяди, бу эса ҳамма жараён тезлигини секинлашишига олиб келади. Шунинг учун, NO ни NO_2 гача оксидлашда реакция аралашма кескин совутилади.

«г» ҳолат реакция тезлигининг (мос равишда маҳсулот унумининг) ҳароратга боғлиқ ҳолда сакраб ортишни кўрсатади. Бундай ўсиш портлашга олиб келади ва у тармоқланган занжир реакцияларига хос, «д» ҳолат эса локал максимум минимум ҳамда бурилиш нуқтага эгаллиги билан фарқ қилади ва у катализаторлар иштирокида унчалик чуқур бўлмаган оксидланиш ва полимерланиш реакцияцияларига хос бўлиб, ҳароратнинг маълум бир кичик соҳасида икки экстремум оралиғида катализатор қандайдир қўшимча жараённи фаоллайди. Бирмунча паст ва бирмунча юқори ҳароратларда бу жараённинг тезлиги кичик бўлиб, асосий реакциянинг тезлиги эса ҳарорат ортиши билан бир хил (монотон) ортади.

Қуйидаги тенгламага боғлиқ ҳолда кўп ҳолатларда ҳарорат ортиши билан қайтмас реакциянинг тезлиги (тезлик доимийси) ортиб боради. Қатор реакциялар учун бу қоида қуйидагича бажарилади (8 – расм 1 – эгри). Лекин, қайтар реакциялар учун, уларни ҳароратга боғлиқ ҳолда бориш



8 – Расм: Реакция маҳсулоти унумининг ҳароратга боғлиқлиги: 1 – қайтмас реакция учун, 2 – қайтар экзотермик реакция учун.

жараёни бирмунча мураккаблашади. Қайтар экзотермик жараёнлар учун ($\Delta H < 0$) ҳарорат ортиши билан тўғри реакциянинг тезлиги ортиши керак, аммо, бунда қуйидаги формулаларга боғлиқ ҳолда мувозанат доимийсининг камайиши кузатилади:

$$\lg \frac{K_{P_2}}{K_{P_1}} = \frac{\Delta H^0}{2,3R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (4.1)$$

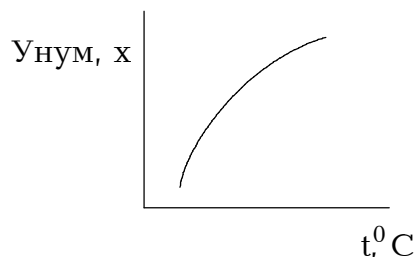
$$\lg \frac{K_{P_2}}{K_{P_1}} = \frac{\Delta H^0 (T_2 - T_1)}{2,3RT_1 T_2} \quad (4.2)$$

бунда: K_{P_2}, K_{P_1} – мос равишда T_2 ва T_1 ҳароратдаги мувозанат доимийси; ΔH – реакциянинг ўзгармас босимдаги иссиқлик эффекти; $R=8,32$ Дж/(моль К) – моляр газ доимийси.

Бунда маҳсулотнинг мувозанат унуми камаяди. Ҳароратнинг ошиши билан шундай боғлиқлик юзага келадики, тўғри реакциянинг тезлиги бирмунча ортса ҳам, маҳсулот унуми мувозанатга эришиш билан чегараланади (8 – расм, 2 – эгри). Паст ҳароратларда маҳсулот унуми (x) тўғри реакциянинг тезлиги билан аниқланади, шунинг учун ҳарорат ортиши билан унинг қиймати ҳам ортиб боради.

Юқори ҳароратларда қайтар реакциянинг тезлиги тез ортиб боради, бунда маҳсулот унуми эса мувозанат билан чегараланади, яъни ҳарорат ортиши билан камаяди. (9 – расм 2 – эгри). Шундай қилиб мувозанатдаги экзотермик жараёнлар учун оптимал ҳарорат максимал тезлик $V_{\text{мак}} = V_{\text{тўғри}} - V_{\text{қайтар}}$ ва маҳсулотнинг максимал унуми ($-X_{\text{мак}}$) мос келади.

Қайтар эндотермик жараёнлар учун ($\Delta H > 0$) ҳароратни ортиши реакциянинг боришига имкон беради, бунда тўғри реакциянинг тезлик доимийси ва мувозанат доимийсининг қиймати ортади. Лекин, амалий натижалар шуни кўрсатадики, бу ҳолатда ҳам реакция маҳсулотининг унуми эгри чизиқ бўйлаб ошади (9 – расм), шу сабабли ҳароратни ўта юқори даражада ошиши ҳам мақсадга мувофиқ эмас.



9 – Расм: Қайтар эндотермик реакция учун реакция маҳсулоти унумининг ҳароратга боғлиқлиги.

4.1.2. Фаолланиш энергияси ва унинг реакциянинг тезлик доимийси билан боғлиқлиги

Кимёвий реакция тезлигининг доимийси фаол комплекс тўқнашиш назариясига кўра қуйидаги тенглама билан ифодаланади.

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (4.3)$$

бунда: A – предэкспоненциал кўпайтувчи; T – абсолют ҳарорат, K ; E_a – фаолланиш энергияси, $кДж/мол$; R – газ доимийси, $e^{\frac{-E_a}{RT}}$ – фаол молекулалар улуши ($E \geq E_a$ ҳолат учун).

Кимёвий реакциянинг тезлик доимийси фаол комплекслар назариясига кўра қуйидаги тенглама билан ифодаланади.

$$k = X \frac{k^1 T}{N_a h} e^{-E_a/RT} e^{\Delta S_a/R} \quad (4.4)$$

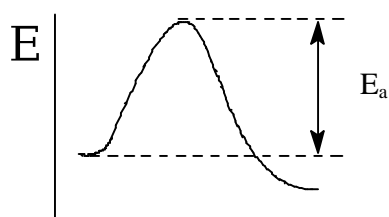
бунда: N_a – Авагадро доимийси; h – Планк доимийси, k^1 – Больцман доимийси; T – абсолют ҳарорат, (K); $e^{\frac{-E_a}{RT}}$ – фаол молекулалар улуши; R – унверсал газ доимийси; $e^{\frac{\Delta S_a}{R}}$ – энтропия кўпайтувчиси; X – трансмиссион коэффициент бўлиб, фаоллашган комплекс молекулаларнинг реакцияга киришувчи молекулаларга реакцияларга парчаланиш эҳтимоллигини кўрсатади.

Иккала тенгламадан кўриниб турибдики, тезлик доимийси ва шунингдек реакция тезлиги фаолланиш энергиясига боғлиқ бўлади.

Фаолланиш энергияси – иссиқлик ҳаракатининг ўртача энергиясига нисбатан минимал қўшимча энергия бўлиб, у реакция кетиши учун реакцияга киришувчи реагентларга берилади.

Қуйидаги графикда реакция бориши билан фаолланиш энергиясининг ўзгариши келтирилган бўлиб (10 – расм), фаолланиш энергияси (E_a), реакцияга киришувчи реагентлар ва фаол (ўтиш) комплексларнинг потенциал энергиялари айирмаси тарзида, ҳамда потенциал энергия E воти (E_a 1) кўринишда берилган.

Тенглама (4.3; 4.4) шуни кўрсатадики, E_a нинг қиймати қанчалик кичик бўлса, $e^{\frac{-E_a}{RT}}$ кўпайтувчининг қиймати шунчалик катта бўлади ва реакцияга киришувчи реагентларнинг кўпроқ молекулалари энергия E вотидан ўтади, бу эса реакция тезлигини ошишига олиб келади.



Реакция координатаси

10 – расм. Кимёвий реакция боришида энергиянинг ўзгариши.

Қуйида E_a нинг бимолекуляр элементар реакцияларнинг тезлик доимийсига таъсири кўрсатилган.

E_a , кДж/мол	0	10	20	40	100	200
k , моль ⁻¹ с ⁻¹	$1 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^9$	$3 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^7$	$9 \cdot 10^{-25}$

Ҳароратга боғлиқ ҳолда реакция тезлиги (тезлик доимийси) нинг нисбий ортиши, тезликнинг логарифмик ҳосиласи орқали ифодаланади:

$$\frac{dV}{Vdt} = \frac{d \ln V}{dt} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (4.5)$$

Келтирилган формуладан шуни кузатиш мумкинки, E_a — нинг қиймати қанчалик катта бўлса, ҳарорат ўсишига боғлиқ ҳолда реакция тезлиги ҳам ортади, буни жадвалда келтирилган катталиклардан ҳам билиш мумкин.

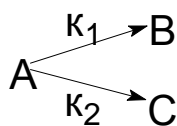
2 — жадвал

Ҳар хил фаоланиш энергиясига эга бўлган реакцияларнинг тезлик доимийларини ҳарорат 10 К (298 дан 308 К гача) ошганда нисбий ўзгариши.

(k_1 ва k_2 — мос равишда 298 ва 308 К даги тезлик доимийси)

E_a , кДж/моль:	10	40	100	200
k_2/k_1	1,14	1,70	3,70	13,7

Жадвалда келтирилган катталиклар шуни кўрсатадики, E_a қанчалик катта бўлса, реакциянинг ҳароратга нисбатан сезгирлиги шунчалик ортади. Кузатилган натижалар параллел реакциялар учун катта аҳамиятга эга:



Параллел реакция.

$A \rightarrow B$ асосий, (асосий маҳсулот берувчи) реакциялар.

$A \rightarrow C$ қўшимча (қўшимча модда ҳосил бўлишига имконият яратадиган) реакция.)

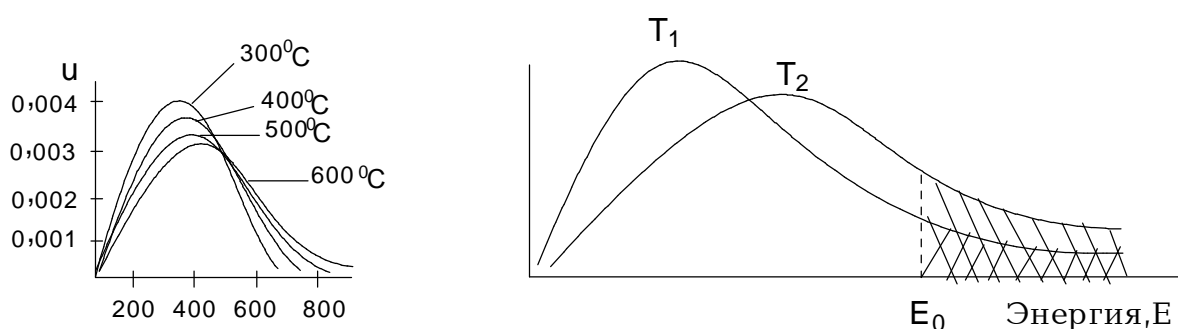
Агар $k_1 > k_2$ ($E_{a1} < E_{a2}$ бўлса), ҳарорат ортиши билан k_2 — ни қиймати кескин ортади, k_1 эса секин ортади. Демак,

ҳарорат ортиши билан қўшимча С модданинг миқдори ортади, яъни шундай ҳодиса кузатиладики, ҳарорат ортиши билан реакция тезлиги ортади, лекин асосий реакция маҳсулотининг унуми камаяди ва ҳарорат ўзгариши билан реакцияни селективлиги ҳам параллел реакцияларнинг тезлигини ўзгаришига қараб ўзгаради.

Ҳарорат ортиши билан реакция тезлигининг ортиш сабабларини кўриб чиқамиз.

Юқорида келтирилган маълумотларга асосан, кимёвий реакция тезлиги ўтиш (фаоллашган) комплекс назариясига кўра реагентларнинг умумий молекулалар сонига эмас, балки E_a (ёки юқорироқ) энергияга эга бўлган маълум миқдордаги фаол молекулалар сонига боғлиқ бўлади.

Фаол молекулалар табиатини тушунтириш учун молекулаларнинг Максвелл тезлиги асосида тақсимланиш қонунидан фойдаланилади, у маълум ҳароратда молекулаларнинг тезлиги бўйича тақсимланиши орқали ифодаланилади, бу ҳолат график ҳолда қуйидаги кўринишга эга бўлади (11 – расм).



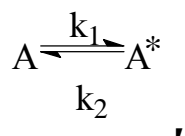
11 – расм. Ҳар хил ҳароратларда N_2O_5 учун молекулалар тезлигининг ҳарорат бўйича тақсимланиш эгриси, (u – тезлиги ва V ва $V+0,01$ м/с оралиғида ётган молекулалар фоизи).

12 – расм. Ҳар хил ҳароратларда ($T_2 \geq T_1$) кинетик энергияга қараб молекулаларнинг тақсимланиши.

Молекулаларнинг тезлиги уларнинг ҳаракат энергиясига боғлиқ бўлганлиги сабабли, энергияларининг спектри ҳам шунга ўхшаш бўлади (12 – расм). Эгри остидаги майдон

умумий молекулалар сонига тенг. Умумий молекулалар сонини N билан белгилаймиз. Улардан энергияси E_a га тенг ёки E_a дан катта бўлгани реакцияга кириша олади. Бундай молекулаларни N_E билан белгилаймиз, улар график ҳолда ҳар бир эгрини остида штрихланган майдон ҳолда ифодаланган (12–расм). Эгри остидаги штрихланган майдоннинг умумий майдонга нисбати фаол молекулалар сонига тенг (N_E/N). 12–расмдан кўриниб турибдики, фаол молекулалар сони ҳарорат ортиши билан ортади.

Шундай қилиб, реакция тезлигининг ҳарорат кўтарилиши билан ортиши таъсирлашаётган заррачаларнинг кинетик энергиясини ошишига эмас, балки актив молекулаларнинг сонини кескин ўсишга боғлиқ, уларни энергияси E_a –га тенг ёки ундан ортиқ бўлади. Фаол молекулаларнинг сонининг ҳарорат ошиши билан кўпайиши реагентнинг оддий ва фаол молекулалари орасида мувозанат қарор топади, масалан:



уларнинг мувозанат доимийси $K_M = k_1/k_2$ билан ҳарактерланади. Фаолланиш жараёни эндотермик жараёни бўлганлиги сабабли, ҳарорат ортиши билан мувозанат ўнгга, яъни k_1 ни k_2 дан катта бўлиш томонига силжийди, чунки бунда системадаги фаол молекулаларнинг (заррачаларнинг) сони ортади.

4.1.3. Фаолланиш энергиясини ҳисоблаш усуллари.

4.1.3.1. График усул. Тезлик доимийсининг ҳароратга ва фаолланиш энергиясига боғлиқлиги Аррениус тенгламаси билан ифодаланади.

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Кимёвий реакциянинг фаолланиш энергиясини ушбу тенгламани логарифмик модификациясини қўллаш орқали ҳисоблаш мумкин:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (4.6) \quad \text{ёки} \quad k = \lg A - E_a/2,3RT$$

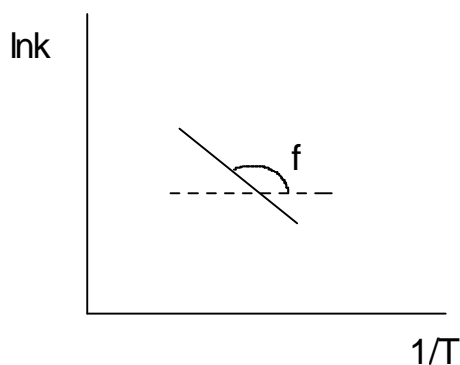
$$(4.7)$$

$\ln k$ тескари абсолют ҳароратга чизиқли боғлиқ бўлиб, бу боғлиқликни график ҳолда ифодалаш мумкин. Боғлиқлик графиги $\ln k - 1/T$ ёки $\lg k - 1/T$ (14 – расм) кўпчилик ҳолларда тўғри чизиқдан иборат бўлиб, оғиш бурчаги, тангенсининг унинг қийматига мос келади:

$$\operatorname{tg} \alpha = -\operatorname{tg} \beta = -E_a/R \quad \text{ёки} \quad \operatorname{tg} \alpha = -E_a/2,3R$$

$$\text{Бундан: } E_a = -R \operatorname{tg} \alpha \quad \text{ёки} \quad E_a = -2,3R \operatorname{tg} \alpha \quad (4.8)$$

E_a ни топишнинг бу усули «график» усул дейилади, буни ҳисоблаш учун ҳар ҳил ҳароратлардаги кимёвий реакция тезлигининг доимийсининг қийматларига эга бўлиш керак. Таъкидлаш лозимки, кенг ҳарорат оралиғида E_a ва «А» ҳароратга боғлиқ бўлади, агар тажриба ҳароратнинг кичик оралиғида олиб борилса, бу боғлиқликни ҳисобга олмаслиги ҳам мумкин.



14 – расм. Реакция тезлик доимийсининг ҳароратга боғлиқлик Аррениус диаграммаси

Қуйида фаолланиш энергиясини аниқлашни график усули метализонитрилни қайта гуруҳланиш мисолида келтирилган.

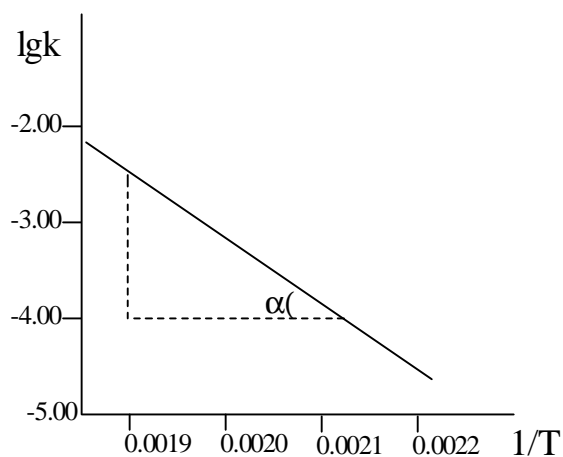
Мисол. Жадвалда ҳар хил ҳароратларда метализонитрилни қайта гуруҳланиш реакциясини кинетик тадқиқотининг тажриба натижалари берилган. Олинган қийматларга кўра шу реакциянинг фаолланиш энергиясини ҳисобланг.

Ҳарорат, $^{\circ}\text{C}$	Тезлик доимийси, c^{-1}
189,6	$2,52 \cdot 10^{-5}$
198,9	$5,25 \cdot 10^{-5}$
230,3	$6,30 \cdot 10^{-4}$
251,1	$3,12 \cdot 10^{-3}$

Ечиш. Цельсий градуси бўйича ифодаланган ҳароратни, Кельвин шкаласидаги, градусга айлантириб, сўнгра $1/T$ ни қийматларини ҳисоблаб, тезлик доимийсининг тегишли логарифмик қийматини ($\lg k$) топиш керак. Олинган натижалар қуйидаги кўринишда, жадвалда келтирилса мақсадга мувофиқ бўлади.

Ҳарорат, K	$1/T, \text{K}^{-1}$	$\lg k$
462,6	$2,160 \cdot 10^{-3}$	-4,60
471,9	$2,118 \cdot 10^{-3}$	-4,29
503,3	$1,986 \cdot 10^{-3}$	-3,20
524,1	$1,907 \cdot 10^{-3}$	-2,50

Жадвалда олинган қийматлар асосида координатларда $\lg k - 1/T$ боғлиқлик графиги чизилади.



15 – расм. Метилизонитрилни қайта гуруҳланиш реакцияси тезлик доимийси логарифмини тескари ҳароратга боғлиқлиги.

15 – расмдан кўринадики, олинган қийматлар тўғри чизиқда ётади. Бу графикдан $\text{tg} \alpha$ ни ҳисоблаш учун бир – биридан етарли даражада узоқда жойлашган иккита нуқтани олиб,

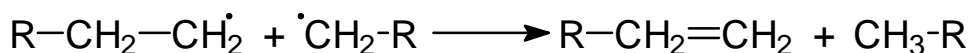
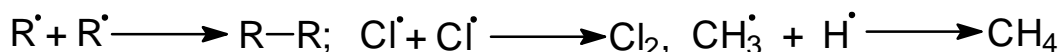
уларни координатлари ордината ва абцисса ўқлари бўйлаб аниқланади:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{-2,45 - (-4,45)}{0,0019 - 0,00214} = -8330; \quad \operatorname{tg} \alpha = -E_a / 2,3R \quad \text{бундан}$$

$$E_a = -2,3R \operatorname{tg} \alpha = -2,3 \cdot (8,31) \cdot (8330) = 159000 \text{ ж / моль} = 159 \text{ кж / моль}$$

Шундай ҳоллар ҳам учрайдики, уларда $\lg k - 1/T$ боғлиқлик тўғри чизиқ билан ифодаланмайди, балки мураккаб кўринишга эга бўлади (16 – расм), реакция мураккаб бўлиб, ҳароратга боғлиқлиги турлича бўлган бир неча босқичларда боради. Бунда график ҳар хил оғиш бурчагига эга бўлган иккита тўғри чизиқ тарзида интерпретацияланади. Оғиш бурчаги ($\operatorname{tg} \alpha$) ҳар хил қийматга ва шунга боғлиқ ҳолда фаоланиш энергияси ҳам ҳар хил қийматга эга бўлади. Паст ҳароратларда E_a нинг қиймати кичик бўлган реакция, юқори ҳароратларда эса E_a нинг қиймати катта бўлган реакция яхши кетади. Бундай реакцияларга мисол сифатида водород ва олтингугурт орасидаги реакцияни олиш мумкин, бунда реакцияга киришувчи моддалар суюқ ва газ фазаларда бўлади ва газ фазасида кетадиган реакция E_a нинг катта қийматлари билан ҳарактерланади, бунга 2 – чизиқ тўғри келади (16 – расм), водороднинг суюқ олтингугурт сиртида борадиган реакцияси эса E_a нинг кичик қийматига мос келади (16 – расм 1 – чизиқ).

Айрим ҳолларда $\ln - 1/T$ ($\lg k - 1/T$) боғлиқлик графиги абцисса ўқига параллел бўлган тўғри чизиқдан иборат бўлади (17 – расм). Бу эса эркин радикаллар ёки атомларнинг рекомбинацияси ёки диспропорцияланишига мос келади ва улардан айримлари қуйида мисол сифатида келтирилган;



Бундай реакцияларнинг фаоланиш энергияси нолга яқин ёки унга тенг бўлади. Эркин радикаллар ва атомлар жуфтлашмаган электронга эга бўлади, натижада уларнинг ички энергияси валентликлари тўйинган

молекулаларниқидан катта бўлади ва уларни реакцияга киришиши учун қўшимча фаоллантириш талаб қилинмайди.

4.1.3.2. Аналитик усул. Кимёвий реакциянинг фаолланиш энергиясини аниқлашда «аналитик усул» ҳам қўлланилади. Унда қуйидаги тенгламалардан фойдаланилади:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (4.9) \quad \lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2,3R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (4.10)$$

Агар Аррениус тенгласини (4,3) икки ҳил T_1 ва T_2 ҳаракат учун (бунда $T_2 > T_1$) логарифмик формада қўллаб: $\ln k_1 = \ln A - E_a/RT_1$ ва $\ln k_2 = \ln A - E_a/RT_2$, биринчисини иккинчисидан айирсак юқоридаги тенгламалар келиб чиқади. (4,9 ва 4,10) тенгламани қуйидаги кўринишда ҳам ифодалаш мумкин:

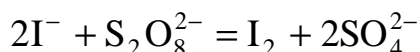
$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (4.11), \quad \lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2,3R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (4.12)$$

Бунда E_a нинг қийматини (4,11) ва (4,12) тенгламадан келтириб чиқарилган тенглама билан ҳисоблаш мумкин:

$$E_a = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1} \times R(T_1 T_2)}{T_2 - T_1} \quad (4.13), \quad E_a = \frac{\lg \frac{k_2}{k_1} \times 2,3R(T_1 T_2)}{(T_2 - T_1)} \quad (4.14)$$

4.2. Амалий қисм. Реакциянинг фаолланиш энергиясини аниқлаш

Текшириш объект сифатида йодид ионлари билан персульфат ионларини таъсирлашиш реакцияси танланган:



Талаба ишни бажаришда қуйида келтирилган жадвалдан фойдаланиб, ўқитувчи томонидан битта тажрибани термостатда 3–4 хил ҳароратда бажариши керак.

1 – Эритма, мл	2 – Эритма,
----------------	-------------

							мл
№ таж – риба	KI 0,1 М	Na ₂ S ₂ O ₃ 0,001М	KCl 0,1 М	сув	крах – мал	0,2 М H ₂ SO ₄	аммоний персульфат, 0,01М
1	20	10	5	43	1	1	20
2	20	10	10	38	1	1	20
3	20	10	20	28	1	1	20
4	20	10	30	18	1	1	20
5	20	10	40	8	1	1	20

200–250 мл ҳажмга эга бўлган колбага берилган тартибли тажрибанинг 1–эритма компонентлари бирин кетин қуйилади, иккинчи колбага эса аммоний персульфат (2–эритма) қуйилади. Сўнгра иккала эритма ҳарорати 18–20⁰С бўлган термостатга қуйилади, 5–7 минутдан (колба ҳарорати термостат ҳароратига етгач) кейин иккала эритмани, аралаштириш вақти тажрибани бошланишни колбадаги эритмани кўк рангга кириши эса тажрибани тугашини кўрсатади. Вақт секундларда аниқланади. Кўрсатилган ҳароратда тажрибани бажаргандан сўнг колбадаги эритма тўкилади, иккала фойдаланилган колбалар дистилланган сув билан тозалаб ювилади, сўнгра берилган тартибли тажриба яна икки хил ҳароратда термостатда бажарилади.

Бошқа ҳароратларда бажарилган тажрибалар ҳам 18–20⁰С даги каби бажарилади. Олинган натижалар талаба томонидан қуйидаги жадвалга ёзилади.

Тажриба сони	V ₀	k	lgk	T, К	1/T

Реакциянинг бошланғич тезлиги қуйидаги тенглама билан ҳисобланади:

$$V_0 = [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] / \Delta t,$$

тезлик доимийси:

$$V = k[\text{I}^-]^\alpha [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^\beta,$$

тенглама ёрдамида топилади, бунда α ва β 1 га тенг деб олинади.

Олинган қийматлар талаба томонидан координаталари логарифм $\lg k - 1/T$ га боғлиқлик графиги тарзида кўрсатилади. Текширилатган реакциянинг фаоланиш энергиясини график бўйича аналитик усул билан ҳисоблаш ҳам талаб қилиниши мумкин.

4.3. Ўз-ўзини текшириш учун мисол, масала ва саволлар

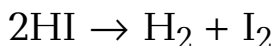
Азот (V) оксидни парчаланиш реакциясининг $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ тезлик доимийсининг ҳароратга боғлиқлиги қуйидаги катталиқлар билан ифодаланади:

T, K	273	298	308	318	328
k, c ⁻¹	$7,87 \cdot 10^{-7}$	$3,46 \cdot 10^{-5}$	$1,35 \cdot 10^{-4}$	$4,98 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$

Реакциянинг фаоланиш энергиясини ҳисобланг.

Реакция тезлик доимийсини ҳароратга боғлиқлиги қуйидаги катталиқлар билан ифодаланади:

T, K	556	629	700	781
k, $\text{дм}^3 \text{моль}^{-1} \text{с}^{-1}$	$7,04 \cdot 10^{-7}$	$6,04 \cdot 10^{-5}$	$2,32 \cdot 10^{-3}$	$7,90 \cdot 10^{-2}$



Реакциянинг фаоланиш энергиясини ҳисобланг.

$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{F}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{F} + \text{F}^*$ реакциянинг ҳар хил ҳароратлардаги тезлик доимийси қийматлари қуйидагича:

T, K	298	365	428	430
------	-----	-----	-----	-----

$k, \text{м}^3 \text{с}^{-1}$	4,3	15,6	40,0	47,0

Шу реакциянинг фаолланиш энергиясини ҳисобланг.

$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{сувдаги}) + \text{OH}^- (\text{сувдан}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- (\text{сувдаги}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{сувдаги})$ реакциянинг тезлик доимийси бир қатор ҳароратларда аниқланганда қуйидаги қийматлар олинди.

T, C^0	$k, \text{моль л}^{-1} \text{с}^{-1}$
15	0,0521
25	0,1010
35	0,1840
45	0,3320

Олинган катталиклар асосида $\lg k - 1/T$ боғлиқлик графигини чизинг ва фаолланиш энергиясини ҳисобланг.

Айрим хлорорганик бирикмаларнинг сувдаги гидролизи, биринчи тартибли реакция ҳисобланади ва тезлик доимийсининг ҳароратга боғлиқлиги қуйидагича:

T, K	$k, \text{с}^{-1}$
300	$1,0 \cdot 10^{-5}$
320	$5,0 \cdot 10^{-5}$
340	$2,0 \cdot 10^{-4}$
355	$5,0 \cdot 10^{-4}$

Келтирилган кинетик катталиклар асосида, реакциянинг фаолланиш энергиясини ҳисобланг.

6. Ҳарорат 235 дан 305⁰К гача кўтарилса реакция тезлиги икки марта ортадиган, реакциянинг фаолланиш энергиясини ҳисобланг.
7. Реакция тезлигини логарифмининг тескари ҳарорат билан боғлиқлик графиги қандай кўринишга эга бўлади.
8. Реакциянинг экспериментал фаолланиш энергияси нима?
9. Агар 293 К да реакция 2 соат давом этса, шу реакция 15 минутда тугаши учун Вант – Гофф қоидаси асосида ҳарорат

неча градус бўлишини аниқланг. Реакциянинг ҳарорат коэффциенти 3 га тенг.

1 – реакциянинг фаоланиш энергияси 2 – реакцияниқидан катта T_1 ҳароратда бу реакцияларнинг тезлик доимийликлари тенг. Агар $T_2 > T_1$ бўлса, T_2 ҳароратда реакцияларнинг тезлик доимийлари нисбати қандай бўлади?

Реакциянинг 298 ва 323 К даги тезлик доимийлари мос равишда 0,0093 ва 0,0806 мин⁻¹ га тенг. Реакциянинг фаоланиш энергиясини ҳисобланг.

Фаоланиш энергиясини ҳисоблаш учун минимум қандай экспериментал қийматлар керак?

Газ фазада $N + O_2 \leftrightarrow NO + O$ реакциянинг оқимда юқори тебранишли разрядда атом ҳолидаги азот олиш реакциясининг тезлиги ўрганилди, бунда концентрация ЭПР усули билан аниқланди: Тегишли ҳароратларда тезлик доимийларининг қийматлари қуйидагича:

$T, ^\circ K$	586	910
$K, \text{см}^3 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$1,63 \cdot 10^{10}$	$1,77 \cdot 10^{11}$

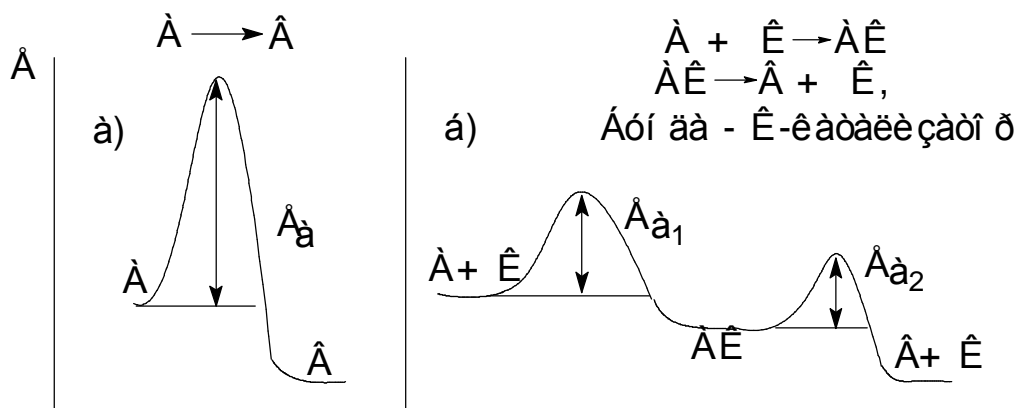
Фаоланиш энергиясини аниқланг.

5–боб. ГОМОГЕН КАТАЛИЗ

5.1. Назарий қисм

Катализ деб кимёвий реакцияларнинг тезлигини ўзгартирадиган бошланғич реагент билан бир неча марта оралиқ реакцияга киришувчи ва ҳар бир оралиқ реакциядан кейин регенерацияланувчи махсус моддалар — катализаторлар иштирокида борадиган реакцияларга айтилади.

Катализ бир неча усуллардан иборат бўлиб, улардан гомоген катализ алоҳида ўрин тутди. Гомоген катализда реакцияга киришувчи моддалар билан катализатор бир хил фазада бўлади. Катализ жараёнининг қандай усулда боришидан қатъий назар, катализатор иштирокидаги реакциялар, бир неча элементар реакцияларнинг йиғиндисидан ташкил топади ва фаоланиш энергиясининг йиғиндиси катализатор иштирокисиз борадиган реакцияларникидан кичик бўлади. (18 – расм).



18 – расм. Кимёвий реакциянинг энергетик диаграммаси.

а) катализатор иштирокисиз

б) катализатор иштирокида.

Юқоридагиларни тасдиқлаш учун йод буғлари катализаторлигида қуйидаги тенглама $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$ асосида борадиган ацетальдегидни термик парчаланиш реакциясини келтириш мумкин. Катализатор иштирокисиз бу реакциянинг фаоланиш энергияси (E_a) 191,0 кЖ/молга тенг, йод буғи иштирокида эса бу қиймат камайдиганча 136,0

кЖ/молга тенг бўлади. Яъни реакция катализатор иштирокида янги йўналиш билан боради.



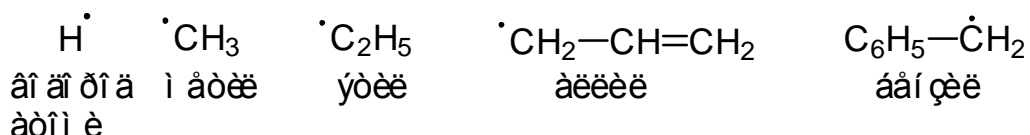
Иккала босқичнинг фаолланиш энергиялари йиғиндиси катализатор иштирокисиз борадиган реакцияниқидан кам бўлади.

5.1.1. Гомоген катализнинг асосий томонлари

1–Ҳолат. Гомоген катализнинг асосий тушунчаларидан бири, катализатор реакцияга киришувчи модда (реагент) молекулалари билан беқарор (реакцияга киришиш қобилияти юқори бўлган) оралиқ бирикма ҳосил қилади ва бу бирикма ҳар хил ўзгаришларга учрайди. Оралиқ беқарор бирикма сифатида карбанион, карбокатион ва радикаллар қатнашиши мумкин.

Эркин радикаллар ва атомлар. Эркин радикаллар – жуфтлашмаган электрон тутган кўп атомли нейтрал заррачалардир. Эркин радикаллар ва атомлар (С1 типидаги) турли хил кимёвий реакцияларда, жумладан гомоген – каталитик жараёнларда фаол оралиқ заррачалар ҳисобланади.

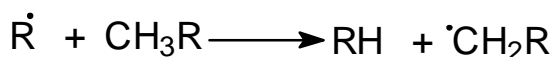
Қуйида турли хил радикалларнинг айримлари келтирилган:



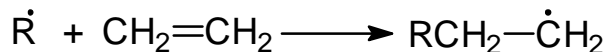
Шуни такидлаш керакки, радикал тажрибада қўш боғ ёки ароматик ҳалқанинг бўлиши жуфтлашмаган электроннинг делокалланишига олиб келади, натижада унинг реакция қобилияти сусаяди.

Радикал ёки атомнинг муҳим тавсифларидан бири кимёвий фаоллиги ҳисобланади. Кимёвий фаоллик – нисбий тушунча; одатда бу иккита заррача шу жумладан радикаллар иштирокидаги бир хил реакциялар тезлик доимийликларининг нисбати орқали ифодаланади. Эркин радикалларнинг кимёвий фаоллиги бир қанча омилларга боғлиқ бўлиб, уларга қуйидагиларни киритиш мумкин.

а) радикал иштирокидаги кимёвий реакция тури. Масалан, қуйидаги реакцияда

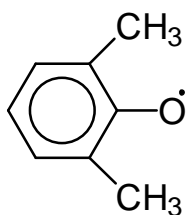


этил (\dot{C}_2H_5) трихлорметил (\dot{CCl}_3) ва метил ($\dot{C}H_3$) радикаларинг фаоллиги (400 К, газ фазада) 1:320:720 нисбатда бўлади.

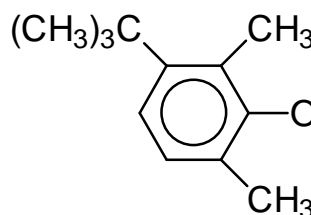


Каби реакцияда эса бу нисбат 1:2:2 га тенг.

б) реакция марказ яқинида ҳажми катта ўринбосар мавжудлиги. Масалан, о,о – диметилфеноксилнинг тетраллилгидроксидан водород атомини тортиб олиш реакцияси тезлик доимийси (суюқ фазада) $1,7 \cdot 10^3$ л/моль сек га тенг, 2,4,6 – тритретбутилфеноксил эса шу реакцияда $1 \cdot 10^1$ л/моль сек га тенг тезлик доимийси билан реакцияга киришади, яъни 2 та третбутил гуруҳи радикалнинг фаоллигини 2 марта камайтиради.

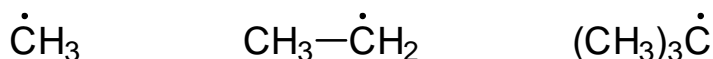


1,1-дими́л-2-фено́ксил радика́ли



2,4,6-тритретбутилфено́ксил радика́ли

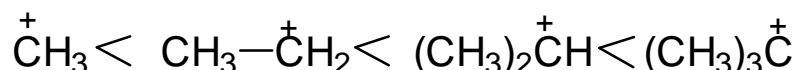
в) эркин валентлик (жуфтлашмаган электрон) намоён қилувчи атом билан боғланган ўринбосарлар мавжудлиги радикалнинг фаоллиги катта таъсир кўрсатади. Масалан, С – Н боғидан водород атомини тортиб олиш бўйича алкил радикалини фаоллиги бўйича қуйидаги қаторни ташкил қилади:



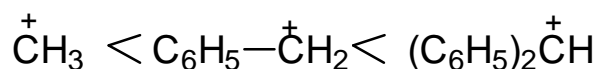
Таъкидланганидек жуфтлашмаган электроннинг винил гуруҳи ёки бензол ҳалқаси билан делокаланиш радикал кимёвий қобилиятининг пасайишига олиб келади.

Карбокатионлар ва катион – радикаллар. Углерод атомида мусбат заряд тутган карбокатион – ионлардир. Уларнинг ҳосил бўлиши қанчалик осон бўлса, турғунлиги шунчалик юқори ва мос равишда реакция қобилияти шунчалик паст бўлади. Уларнинг барқарорлиги қуйидаги ҳолатларда ортади:

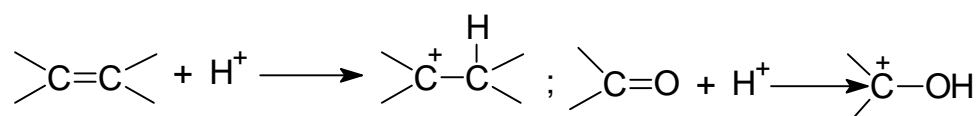
а) уларнинг таркибидаги водороднинг – CH_3 ёки бошқа гуруҳга алмашилиши:



б) унинг таркибига бўлинмаган электрон жуфтли гетеро атом тутган ва π – электронли гуруҳлар киритилиши:



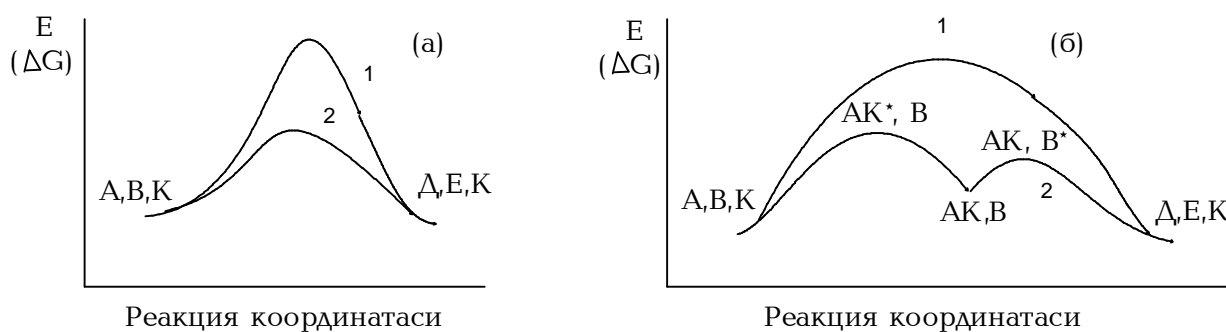
Ундан ташқари карбокатионнинг барқарорлиги бўлинмаган p – электронлар жуфти ёки қўшбоғ ҳамда бензол ҳалқасининг π – электронлари билан таъсирлашиши натижасида заряднинг делокалланиши билан ҳам боғлиқ. Карбокатионнинг барқарорлиги ортиши билан уларнинг реакция қобилияти камаяди. Улар турли хил гетеролитик реакцияларда фаол оралиқ заррача сифатида ҳосил бўлади. Жумладан, карбокатионлар протоннинг (H^+) қўш боғга бирикишидан ҳосил бўлиши мумкин.



Эркин карбокатионлар юқори фаол заррачалар бўлиб, жуда катта тезлик билан реакцияга киришади. Карбокатион ва радикалларнинг кимёвий хоссаларига асосан фарқлардан бири биринчидан катта тезликда изомерланишидир. Уларнинг изомерланиши ҳам гидрид – ионининг ҳам карбокатионнинг кўчиши ҳисобига амалга ошиши мумкин.

Гидрид – ионнинг кўчиши қуйидаги схема бўйича содир бўлади:

билан бирга ҳамма таъсирлашаётган моддалар киради. Масалан: $A+B \rightarrow D+E$ Элементар реакция катализатор иштирокисиз AB^* комплекс ҳосил қилиб, қуйидаги схема бўйича кетади. $A+B \rightarrow AB^* \rightarrow D+E$, катализатор (K) иштирокида эса, ABK^* (19–расм) фаол комплекс ҳосил бўлиб, $A+B+K \rightarrow ABK^* \rightarrow D+E$ схема бўйича боради. Биргаликдаги механизмли реакция тезлигининг ортиши, реакциянинг фаолланиш энергиясини камайиши ҳисобига содир бўлади.

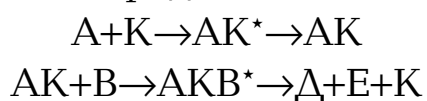


19–Расм. Ҳар хил механизм бўйича оралиқ фаол комплекс ҳосил бўлиши орқали кетадиган реакциянинг фаолланиш энергиясига катализатор (K) нинг таъсири: а) биргаликдаги механизм б) алоҳида механизм

1) катализаторсиз 2) катализатор иштирокида.

Реакцияда икки ёки ундан ортиқ реагентлар қатнашганда фаол комплексни ҳосил бўлиш эҳтимоллиги кам бўлиб, биргаликдаги механизм бўйича борадиган каталитик реакциянинг фаолланиш энтропияси камаяди ва шунга боғлиқ ҳолда «k» (тезлик доимийси) қиймати ҳам камаяди. Чунки иккита омил «k» ни қийматига тесқари таъсир қилади: E_a –нинг камайиши унинг қийматини оширади, фаолланиш энтропиясини камайиши эса, унинг қийматини камайтиради.

Шунинг учун каталитик реакциялар, асосан, алоҳида механизм билан фаол комплекс ҳосил бўлиши ҳисобига қуйидаги схема бўйича боради:



Бунда энергетик диаграмма (19–расм) ҳар бир босқичнинг фаолланган комплексга (AK^* ва AKB^*) тегишли бир неча максимум ва оралиқ маҳсулотга (AK) тегишли минимум ҳосил бўлиши билан тавсифланади.

Бундай механизм бўйича оралиқ фаолланган ABK^* комплексини ҳосил бўлишида фаолланиш энергияси ҳам камаяди (биргаликдаги механизмга ўхшаб), лекин босқичнинг молекулярлигини камайиши ва AK^* комплексини тузилишини оддийлиги энтропияни фаоллигини оширади ва тегишли ҳолда тезлик доимийси ортади. Бунда биргаликдаги механизмга нисбатан «К» нинг қийматини ортиши бирмунча юқори бўлади.

Кўпчилик гомоген каталитик реакцияларнинг умумлашган схемасини қуйидагича келтириш мумкин:

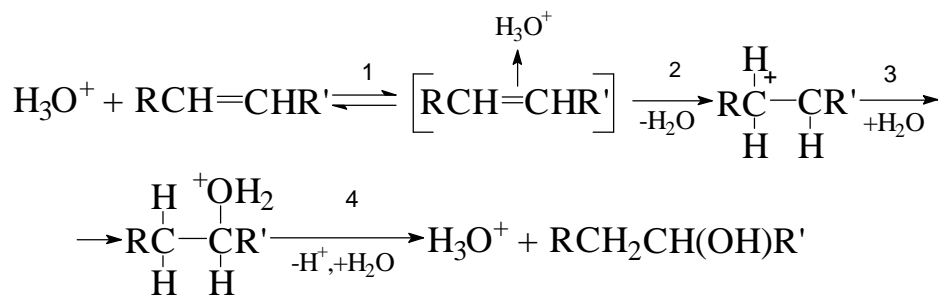
1 – Схема: Реакцияда битта реагент қатнашади ва реакция тенгламаси қуйидагича ифодаланади $A \rightarrow P$.
 A – реагент P – реакция маҳсулоти.

Аввал реагент катализатор билан оралиқ фаол комплекс ҳосил қилади: $A + K \rightarrow AK^*$ сўнгра реакция маҳсулоти ҳосил бўлиш билан бирга катализатор регенерацияланиб ажралиб чиқади: $AK^* \rightarrow P + K$

2 – Схема: Реакцияда иккита реагент қатнашади ва реакция тенгламаси қуйидагича ифодаланади: $A + B \rightarrow P$

Аввал реагентлардан бири катализатор билан таъсирлашиб оралиқ маҳсулот ҳосил қилади $A + K \rightleftharpoons AK^* \rightarrow AK$, сўнгра ҳосил бўлган маҳсулот, иккинчи реагентнинг молекуласи билан таъсирлашиб, янги фаол комплекс ҳосил қилади $AK + B \rightleftharpoons ABK^*$, кейинга босқичда реакция маҳсулоти ҳосил бўлиши билан бирга катализатор регенерацияланиб ажралиб чиқади: $ABK^* \rightarrow P + K$. Келтирилган схема бўйича борадиган гомоген – каталитик реакцияларга мисол қилиб олефинларни минерал кислоталар катализаторлигида (катализатор – H_3^+O ионлари) гидратланиш реакциясини келтириш мумкин.

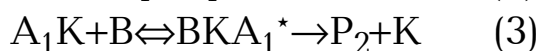
Олефинларни гидратланиш механизмини қуйидаги схема бўйича ифодаланади:



Жарённинг 1 ва 2 – босқичлари – олефин молекуласидаги C=C боғини оралиқ π -комплекс ҳосил қилиб протонланишидан иборат бўлиб бу аслида оралиқ бирикма ҳосил бўлишидир [ихчамлаштирилган схема $\text{H}^+ + \text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R} \rightarrow \text{RCH}_2-\overset{+}{\text{C}}\text{HR}(\text{AK})$]. 3 – босқич эса нуклеофилни сув молекуласини бирикишидир, бу аслида, $\text{AK} + \text{B} \rightarrow \text{ABK}^*$ ҳосил бўлиш босқичидир. 4 – босқич протоннинг H_3O^+ кўринишда ажралиб чиқишидан ва реакция маҳсулоти ҳосил бўлишидан иборат бўлиб, бу ABK^* ни парчаланиши натижасида реакция маҳсулотини ҳосил бўлиши ва катализаторни регенерациясидан иборат, ҳосил бўлган спирт эса реакция маҳсулоти (P).

3 – схема: Реакцияда иккита реагент қатнашади ва иккита реакция маҳсулоти ҳосил бўлади: $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{P}_1 + \text{P}_2$:
 A ва B – лар реагентлар P_1 ва P_2 лар реакция маҳсулотлари.

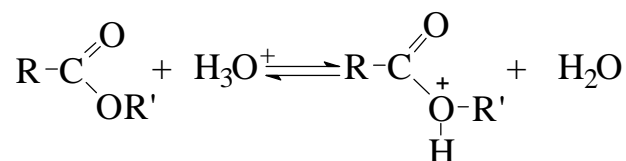
Катализатор иштирокида реакция қуйидаги босқичларда кетади:



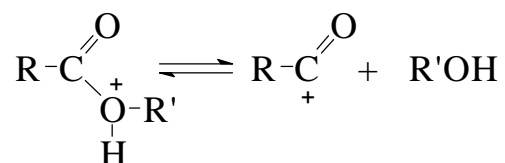
Аввал оралиқ маҳсулот AK ҳосил бўлиб у янги оралиқ маҳсулот A_1K ва маҳсулотлардан бири P_1 га айланади. A_1K эса B модда молекулалари билан таъсирлашиши натижасида иккинчи маҳсулот P_2 ҳосил бўлади ва катализатор регенерацияланади.

Мисол сифатида юқорида келтирилган схема бўйича, минерал кислоталар таъсирида (катализатор H_3O^+) борадиган мураккаб эфирларни гидролизланиш реакциясини келтириш мумкин.

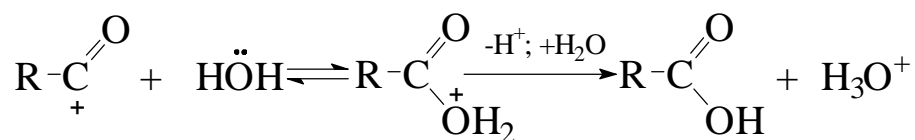
1 – босқич:



2 – босқич:



3 – босқич:



Шундай қилиб, гомоген катализ бўйича кетувчи қатор реакцияларда катализатор реагент билан фаол комплекс АК* ёки АКВ* ва оралиқ маҳсулот АК ҳосил қилиб кетади. Комплекслар ва оралиқ маҳсулот А₁К ни ҳосил бўлиши реакцияни тезлигини оширувчи бир қатор омилларни (эффектларни) ҳосил бўлишига сабаб бўлади.

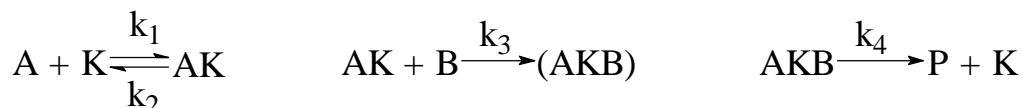
а) оралиқ бирикма (ёки АК* типдаги комплекс) ҳосил бўлишида реагент молекуласидаги электрон булутларини қайта тақсимланиши кузатилади, бу эса реагентнинг реакцион қобилиятини ўзгартиради. Масалан: протоннинг реагент молекуласига бирикиши (Н⁺ ёки аниқроғи Н₃⁺О), уни электрофиллигини оширади, бу эса реагентнинг кучсиз нуклеофил реагент билан бирикиш қобилиятини оширади.

б) агар АКВ* комплекс ҳосил қилишда иккала реагент ҳам қатнашса (алоҳида механизм бўйича) катализатор уларни фазовий яқинлашишини таъминлайди ва реакциянинг тезлиги ортади.

в) катализатор реагент комплексини ҳосил бўлиши синхрон парчаланишга ва янги боғларни ҳосил бўлишига сабаб бўлади, бу эса реагент молекулаларидан реакция маҳсулоти молекулаларини ҳосил бўлишини таъминлайди.

2–Ҳолат. Қатор гомоген – каталитик реакцияларда оралиқ бирикма комплекс реагент катализатор (АК) ёки (АК⁺) реакция учун олинган реагентлар билан мувозанатда бўлади деб тахмин қилинади.

Бунда $A+B \rightarrow P$ схема асосида гомоген катализатор иштирокида борадиган реакцияни қуйидаги кўринишда ёзиш мумкин.



бунда, k_1 ва k_2 оралиқ бирикма (АК) нинг ҳосил бўлиши ва бошланғич реагентларга парчаланиш тезлик доимийликлари, k_3 – АКВ комплекси ҳосил бўлиш тезлик доимийси, k_4 – реакция маҳсулоти (P) ҳосил бўлиш тезлик доимийси. Бу ерда реакциянинг тезлиги қилиб (АКВ) комплексини реакция маҳсулоти ва катализаторга ажралувчи энг секин борадиган босқич олинади. Бу босқич ҳамма жараённинг тезлигини ва ҳамма реакциянинг кинетик тенгламасини аниқлайди.

3–Ҳолат. Гомоген – каталитик реакцияларнинг тезлиги, уларнинг асосий кинетик тенгламаларидан келиб чиққан ҳолда, қўлланилган катализаторнинг бошланғич концентрациясига боғлиқ. Бундан олинadиган хулосалар қуйида келтирилган.

Фаол комплекс назариясига кўра ҳамма гомоген – каталитик реакцияларнинг тезлиги лимитловчи босқич тезлиги, яъни АКВ комплексини маҳсулот (P) ва катализаторга (K) парчаланиш тезлиги билан аниқланади.

$$V = k_4 C_{AKB} \quad (5.1)$$

Стационар концентрация тамоилларни қўллаб бўлади, яъни стационар ҳолатда уни реакцион системада ҳосил бўлган АКВ комплекснинг концентрациясини қуйидагича аниқласа бўлади.

$$\frac{dC_{AKB}}{dt} = V_3 - V_4 = k_3 C_{AK} C_B - k_4 C_{AKB} = 0$$

Бундан $k_3 C_{AK} C_B = k_4 C_{AKB}$ ва мосравишда:

$$C_{AKB} = \frac{k_3 C_{AK} C_B}{k_4} \quad (5.2)$$

Стационар концентрация тамойилини қайта қўллаб АК концентрациясини аниқлаш мумкин, чунки уни эритмадаги миқдорини амалий жиҳатдан аниқлаш мумкин эмас.

$$\frac{dC_{AK}}{dt} = V_1 - V_2 - V_3 = 0.$$

Кўрсатилган тезликлар ўрнига уларни қийматларини қўйсақ

$$\frac{dC_{AK}}{dt} = k_1 C_A C_K - k_2 C_{AK} - k_3 C_{AK} C_B = 0,$$

$$C_{AK}(k_2 + k_3 C_B) = k_1 C_A C_K,$$

Бундан АК комплексини концентрациясини топамиз.

$$C_{AK} = \frac{k_1 C_A C_K}{k_2 + k_3 C_B} \quad (5.3)$$

(5.3) ни (5.2) га қўйиб ва олинган қийматларни (5.1) га қўйиб гомоген – каталитик реакциянинг тезлигини аниқлаймиз:

$$\frac{dC_{AK}}{dt} = \frac{k_1 k_3 C_A C_B}{k_2 + k_3 C_B} C_K \quad (5.4)$$

Шундай қилиб, юқорида келтирилганларни қуйидаги кўринишда қисқа ифодалаш мумкин:

– катализатор реагентлар билан реакцияга киришиш қобилияти юқори бўлган беқарор оралиқ бирикма ҳосил қилувчи модда ҳисобланади;

– оралиқ маҳсулотнинг ҳосил бўлиши қайтар жараён;

– оралиқ бирикма (АК) ҳосил бўлишининг мувозанат доимийси қийматига боғлиқ ҳолда катализаторнинг маълум қисми эркин ҳолда қолади.

– охириги оралиқ комплекс ўз навбатида қайтмас ўзгаришга учрайди;

– қатор ҳолларда битта катализаторнинг ўзи бир вақтда бир неча хил оралиқ бирикма ҳосил қилиши мумкин;

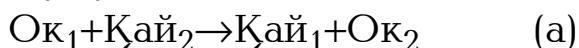
– гомоген-каталитик реакцияларнинг умумий тезлиги реакция учун олинган реагентларнинг ва катализаторнинг концентрациясига пропорционал.

5.1.2. Гомоген – каталитик реакцияларнинг турлари

Гомоген – каталитик реакциялар қуйидагиларга бўлинади:

Оксидланиш – қайтарилиш (катализатор сифатида реакция системасига туз ҳолида киритилган ўзгарувчан валентли металлларнинг оддий ва мураккаб ионлари қўлланилади).

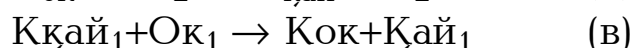
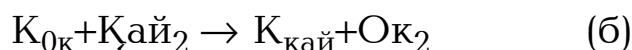
Қуйида гомоген – каталитик оксидланиш – қайтарилиш реакцияларининг умумий схемаси келтирилган.



Ок_1 – оксидловчи; Қай_2 – уни қайтарилган формаси;

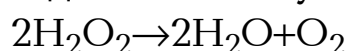
Қай_1 – қайтарувчи; Ок_2 – уни оксидланган формаси.

Бундай реакцияларда катализаторларни таъсири шундан иборатки: уни оксидланган формаси ($\text{К}_{\text{ок}}$) қайтарувчи Қай_2 билан таъсирлашиб тезда қайтарилган формага ($\text{К}_{\text{қай}}$) ва қайтарувчи эса оксидланган формага ўтади; Катализаторнинг қайтарилган формаси ($\text{К}_{\text{қай}}$) оксидланувчи билан тезда таъсирлашиб яна оксидланган формага, оксидловчи эса қайтарилган формага (Қай_1) ўтади. Шундай қилиб, гомоген – каталитик оксидланиш – қайтарилиш реакцияларини қуйидаги схема бўйича умумлашган тенгламасини ёзиш мумкин



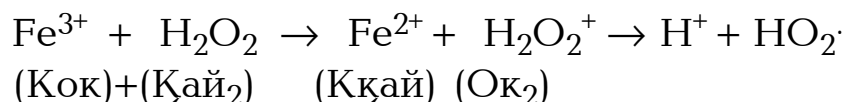
Умумий (б) ва (в) тенгламаларни (а) тенгламага келтириш мумкин. Лекин, реакция гомоген катализатор таъсирида бирмунча юқори тезликда боради ва цикл тугагандан кейин катализатор $\text{К}_{\text{ок}_1}$ формада регенерацияланади.

Юқорида келтирилган механизм бўйича кетадиган гомоген – каталитик оксидланиш қайтарилиш реакциясига мисол тариқасида водород пероксидини парчаланиш реакциясини келтириш мумкин. Катализатор иштирокисиз бу реакция қуйидаги схема бўйича жуда секин боради.

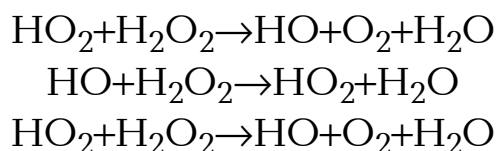


Fe^{3+} ионлари (катализатор) иштирокида эса реакциянинг механизми ўзгариб тезлик кескин ортади:

а) катализаторнинг оксидланган формаси — Fe^{3+} ионлари, (металл ионлари юқори оксидланган даражасида оксидловчи бўлади) қайтарувчи — водород пероксид молекулалари билан таъсирлашиб, қайтарилган форма Fe^{2+} га ўтади, водород пероксид молекулалари эса оксидланган формага ўтади ва у HO_2^{\cdot} радикаларини ҳосил қилиб парчаланади

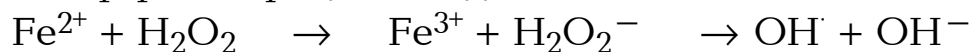


б) ҳосил бўлган HO_2^{\cdot} радикалари қуйидаги схема бўйича водород молекулаларини занжирли парчаланишга олиб келади.



Бу цикл радикаларнинг рекомбинациясигача яъни занжирли узилишигача давом этади.

в) катализаторнинг қайтарилган формаси (Fe^{2+}) билан оксидловчи (бу функцияни водород пероксид молекулалари бажаради, чунки у ҳам оксидловчилик, ҳам қайтарувчилик вазифасини бажаради) таъсирлашиши натижасида катализатор регенерацияланади.



Кислота-асосли (катализаторлар минерал кислоталар, асослар, Бренстед-Лоури ва Льюисининг кислота ва асослари): Бу каталитик реакциялар қуйидагиларга бўлинади:

а) алоҳида кислотали (катализатор H^+ ионлари ёки H_3O^+ ионлари)

б) умуман кислотали (катализатор — кучли минерал кислоталар, яъни H_3O^+ дан ташқари) хоҳлаган НА кислота:

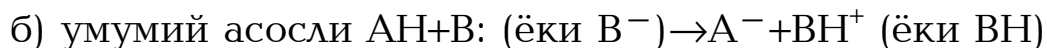
в) алоҳида асосли (катализатор — OH^- ионлари):

г) умумий асосли (катализатор — OH^- дан ташқари хоҳлаган В: (B^-) асос (масалан аммиак, аминлар, анилин ва бошқалар.)

Асосли катализ (алоҳида ва умумий) кислота — асосли гомоген — каталитик таъсирлашишда асосий ҳисобланади:

Унинг айрим асосий ҳолатларини мисоллар ёрдамида кўриб ўтамиз.

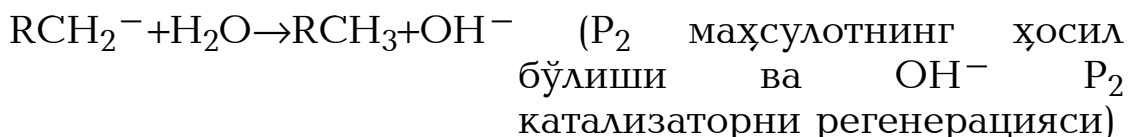
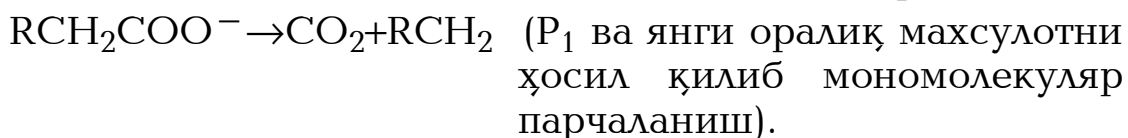
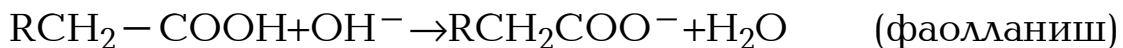
Асосли катализда (махсус ва умумий) реагент молекулаларнинг фаолланиши протоннинг ажралиши ва фаол анионнинг ҳосил бўлиши ёки водород боғи ҳисобига комплекс ҳосил бўлишидан иборат:



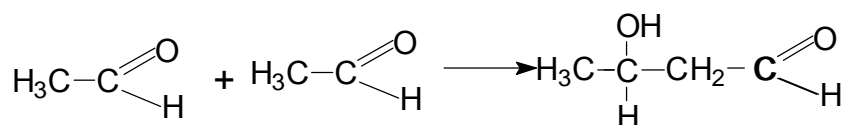
Кейин эса фаол реагент (карбанион) нинг ўзгариши икки хил механизм асосида боради:

1) электрон булутининг қайта тақсимланиши натижасида карбанионнинг мономолекуляр парчаланиши ва катализаторнинг регенерацияланишидан иборат, бунда бирданига реакциянинг ҳамма маҳсулотлари ёки реакция маҳсулоти ва янги оралиқ маҳсулот (аниқроғи оралиқ бирикма) ҳосил бўлишидан иборат, кейинги босқичда оралиқ бирикма реакция маҳсулотига айланади ва катализатор регенерацияланади.

Мисол сифатида ушбу механизм орқали борадиган тўйинган органик кислоталарнинг декарбоксилланиш реакциясини қуйидаги схема бўйича кўрсатиш мумкин:

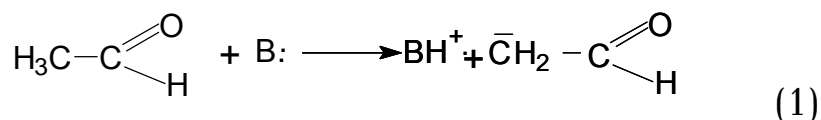


2) катализатор билан фаолланган реагентни нуклеофил сифатида иккинчи реагент молекулалари билан (ёки биринчи реагентни ўзини молекулалари билан) таъсирлашиб карбанион ҳосил қилишидан иборат. Мисол сифатида алдол конденсацияланиш реакциясини келтириш мумкин. Бунда ацетальдегидни иккита молекуласи таъсирлашиб альдегидоспирт ҳосил қилади:

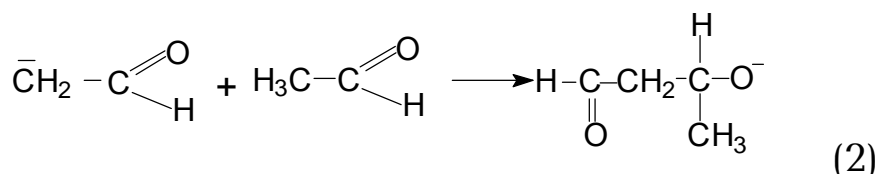


Асосли катализаторлар (В) (аммиак, анилин, триметиламин ва бошқа Бренстед—Лаури асослари) иштирокида бу реакция иккинчи механизм асосида боради.

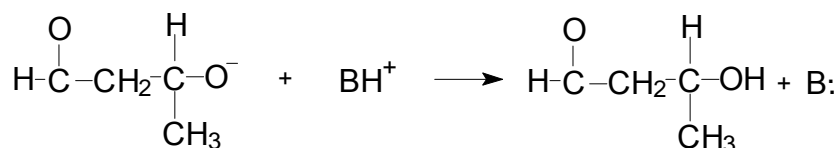
Биринчи босқич реагент молекулаларининг катализатор иштирокида оралиқ бирикма—карбанион ҳосил қилинишидан иборат.



кейин эса ҳосил бўлган карбанион нуклеофил сифатида ацетальдегидни иккинчи молекуласи билан таъсирлашиб янги оралиқ бирикма янги карбанион ҳосил қилади.



Кейинги босқич бир вақтни ўзида охирги маҳсулот (альдегидоспирт) ҳосил бўлиши ва катализаторни регенерациясидан иборат:



Ҳамма реакцияларнинг тезлиги лимитловчи, яъни иккинчи босқичнинг тезлиги билан аниқланади.

д) умумий кислота—асосли (катализатор сифатида жуфт модда Бренстед кислотаси ва Бренстед асоси, яъни НА—В: қўлланилади)

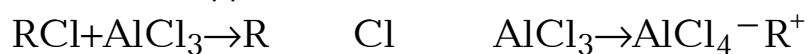
ж) электрофил (катализатор—Льюис кислоталари: AlCl_3 , BF_3 , CoCl_3 , бир қатор ҳолларда эса металл ионлари: Li^+ , Ag^+ , Hg^{2+} , ҳамма заррачалар электрон жуфтига нисбатан акцептор ҳисобланади). Бундай катализга ароматик углеводларнинг электрофил ўрин олиш реакцияси (алкиллаш, нитроллаш), ва олефинларга галогенларнинг бирикиши мисол бўлади.

Ароматик углеводларнинг электрофил ўрин олиш реакцияси механизми қуйидагича:

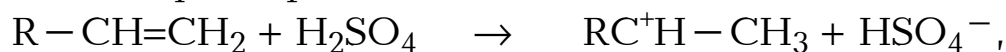
а) электрофил ўрин олишга катализаторни реагентларнинг бирортаси билан кислота—асосли реакцияси

мисол бўлади, реакция давомида электрофил заррача X^+ регенерацияланади:

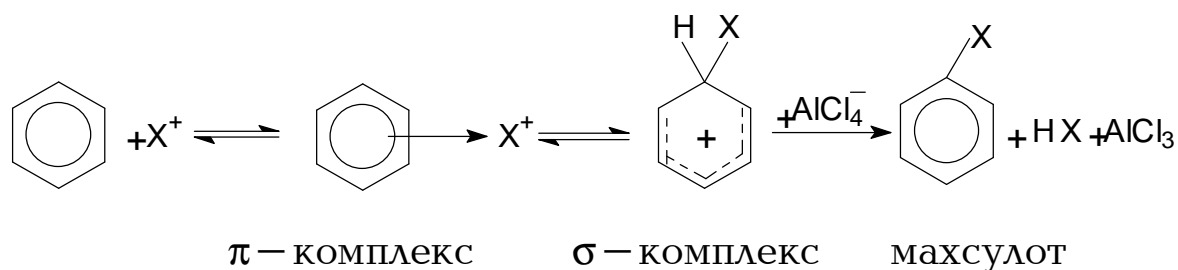
бензолни алкилгаллоид билан алкиллаш



бензолни олефинлар билан алкиллаш



б) кейинчалик реакция қуйидаги схема бўйича боради.

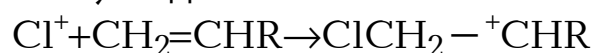


Электрофил гомоген – катализга олефинларни галогенлаш реакцияси ҳам мисол бўлади. Жараён қуйидаги босқичларда кетади:

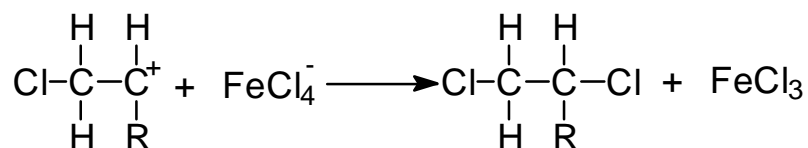
а) биринчи босқичда хлор молекулалари катализатор билан таъсирлашиб АК комплекс (катализатор – реагент) ҳосил бўлади, катализатор сифатида Льюис кислотаси – $FeCl_3$ қўлланилади. Унинг диссоциланишидан электрофил заррача (X^+), яъни Cl^+ ҳосил бўлади:



б) ҳосил бўлган Cl^+ олефиннинг қўшбоғига бирикиб карбокатион ҳосил қилади:



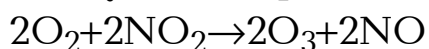
в) охирги босқичда оралиқ модда – карбокатион $FeCl_4^-$ заррачалари билан таъсирлашиб маҳсулот дигалогеналкан ҳосил бўлади ва катализатор регенерацияланади.



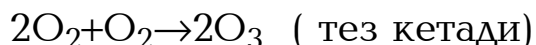
3.Координацион гомоген-каталитик реакция
(катализатор – реакция муҳитда эрувчан комплекс бирикма).

4. Газ фазасидаги гомоген–каталитик реакциялар (катализатор кимёвий фаол газлар: NO, NO₂, Br₂ ва айрим бошқа моддалар). Бундай реакцияларга мисол сифатида газ фазасидаги катализатор – NO₂ иштирокида SO₂ни SO₃ гача каталитик оксидланишини келтириш мумкин. Бу реакция катализаторсиз жуда секин боради, NO₂ иштирокида тезлик бирмунча ортади. Бунга сабаб катализатор иштирокида реакция йўналиши ўзгаради, яъни фаолланиш энергияси пастроқ, кетиши қулай бўлган йўналиш бўйича кетади:

$2O_2 + O_2 \rightarrow 2O_3$ (реакция катализаторсиз жуда секин кетади)
Газ фазасидаги катализатор иштирокида реакция янги йўналиш бўйича боради.



Янги йўналишдаги иккала тенглама умумлаштирилса юқоридаги тенглама ҳосил бўлади:



5. Ферментатив катализ (катализаторлар – турли хил ферментлар ёки биокатализаторлар).

5.2. Амалий қисм.

Мураккаб эфирнинг кислотали гидролизи

Бюретка ёки ўлчов пипеткаси ёрдамида 250 см³ ҳажмли қуруқ колбага 1,0 М хлорид кислота эритмасидан 200 см³ олинади. Колба тиқин билан зич ёпилади ва 25 минут термостатда (ҳарорат ўқитувчи томонидан белгиланади) ушлаб турилади. Колба термостатда берилган ҳароратга келгунча кислота концентрацияси аниқланади. Бунинг учун кислотадан 20 см³дан 2 та намуна олинади ва 1,0 М ли NaOH эритмаси билан титрланади. Индикатор сифатида фенолфталеиндан фойдалинилади. NaOH сарфи бўйича V₀¹нинг ўртача қиймати олинади ва хлорид кислота концентрацияси (Ск) ҳисобланади.

Иккита стаканга 30 см³дан дистилланган совуқ сув солинади (реакцияни тўхтатиш учун). Бюретка 1,0 М ли ишқор эритмаси билан тўлдирилади (бюретка юқориси

натрон оҳаги билан бекитилади). Термостатдан колба тез олинади ва унга ўлчов пипетки ёрдамида тахминан 5 см³ эфир қўйилади. Колба тиқин ёрдамида бекитилади, эритма яхшилаб аралаштирилади ва яна термостатга қўйилади. Аралаштириш реакциянинг бошланган вақти деб қабул қилинади. Реакцион аралашмадан титрлаш учун пипетка ёрдамида 20 см³ қисм олинади (колба термостатда қолдирилади) ва 30 см³ совуқ сувли стаканга қўйилади. Сўнгра фенолфталеин (индикатор) иштирокида ишқор билан титрланади. Титрлаш натижалари олинган қисмни совуқ сувда суюлтирилган вақтга тўғри келади. Реакция бошлангандан намуна олишгача бўлган вақт 6, 13, 25, 45, 75, 120 ва 180 мин. бўлиши тавсия қилинади. Вақт ортиши билан реакция тезлиги секинлашади, шунинг натижа олиш вақти ҳам ортиб боради.

Реакцияни тўлиқ охирига етказиш учун реакцион аралашма 1 соат давомида иссиқ сувли (90⁰С атрофида) термостатда ушлаб турилади, кейин эса тажриба ўтказиш ҳароратигача совутилади ва титрланиб охириги натижа олинади.

Биринчи тартибли реакциянинг тезлик доимийси (k) қўйидаги тенглама ёрдамида топилади:

$$k = (1/t) \ln C_0/C \quad (1)$$

бу ерда C₀ ва C – эфирнинг бошланғич ва оралиқ титрлаш пайтидаги концентрацияси.

Реакция тенграмасига мувофиқ эфирнинг гидролизи натижасида ҳосил бўлган органик кислота миқдори таъсирлашувчи эфир миқдорига тенг. Титрлаш учун олинган намуна ҳажми ва ишқор титри доимий. t=0, t ва реакция амалда тугаган вақтда t_∞ олинган қисмни титрлаш учун кетган ишқор ҳажмини мос равишда V₀, V_t ва V_∞ деб белгилаймиз. Унда C₀ V_∞ – V₀ айирмага, C_∞ эса V_∞ – V айирмага тенг бўлади ва (1) тенглама қўйидагига тенг бўлади.

$$k = (1/t) \ln [(V_{\infty} - V_0)/(V_{\infty} - V)] \quad (2)$$

Бундан кўринадики ҳисоблаш учун V₀ нинг қийматини билиш зарур. Бунинг учун тоза кислотани (V₀¹) титрлашда олинган натижалардан фойдаланамиз:

$$V_0 = V_0^1 \cdot 200 / (200 + q) \quad (3)$$

бунда q – эфирнинг олинган ҳажми, см^3 .

k қийматини ҳисоблашни график усулда ҳам олиб бориш мумкин. Чунки

$$\ln(V_{\infty} - V) = -k t + \ln(V_{\infty} - V_0) \quad (4)$$

k ни топиш учун $\ln(V_{\infty} - V) - t$ координаталар графигидаги эгридан фойдаланилади.

Бу ҳисоблаш усулида V_0 қийматини билиш талаб қилинмайди. Ундан ташқари V_0 ни $t=0$ бўлганда графикдан ордината ўқини кесиб ўтганда ҳосил бўлган кесма бўйича ҳам топиш мумкин. H^+ иони катализатори иштирокида тезлик доимийси қуйидаги тенглама бўйича ҳисобланади $V = k C_{\text{эф}}$; $k = k_{\text{H}^+} C_{\text{H}^+} C_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$);

$$V = k_{\text{H}^+} + C_{\text{RCOOR}} \cdot C_{\text{H}^+};$$

бунда k_{H^+} – H^+ иони иштирокидаги катионнинг тезлик доимийси. $C_{\text{H}^+} = \text{const}$ бўлганлиги учун, $V_{\text{H}^+} = k_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{H}^+}$ (5). Эфир қўшилишини ҳисобга олгандаги H^+ концентрацияси қуйидаги тенглама ёрдамида ҳисобланади:

$$\text{H}^+ = C_{\text{к}} \cdot 200 / (200 + q) \quad (6)$$

5.3. Ўз-ўзини текшириш учун мисол, масала ва саволлар

Гомоген катализаторни реакция тезлигини оширишдаги таъсирнинг моҳияти нимада?

Гомоген – каталитик реакция тезлиги гомоген катализаторнинг реакциядаги бошланғич концентрациясига боғлиқми? Нима учун?

Гомоген – каталитик реакциянинг қандай турлари мавжуд?

Кислота – асосли гомоген – каталитик реакцияларнинг классификацияланишини келтиринг.

Специфик кислотали катализда катализатор сифатида қандай моддалар қўлланилади?

Умумий асосли катализда катализатор сифатида қандай моддалар қўлланилади?

Оксидланиш – қайтарилиш гомоген – каталитик реакциялар механизмининг моҳияти нимада?

Қандай реакциялар газ фазадаги гомоген – каталитик реакцияларга киради? Мисоллар келтиринг. Катализнинг

бу турида катализатор сифатида қандай моддалар қўлланилади?

Специфик кислотали катализ иштирокида кетадиган олефинлар гидратацияланиши реакцияси механизмининг схемасини келтиринг.

Гомоген катализнинг гетероген катализдан асосий фарқи нимада?

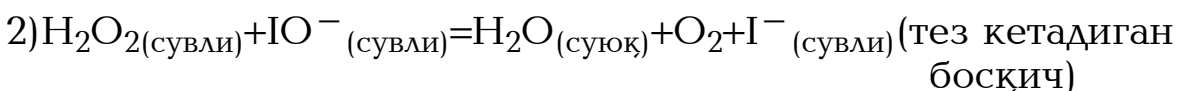
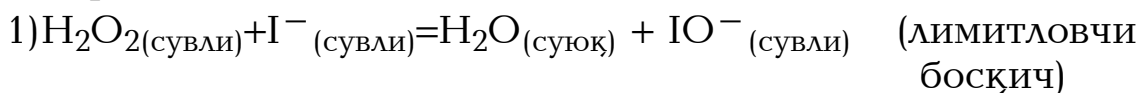
Гомоген катализда оралиқ модда деганда нима тушунилади? Оралиқ модда вазифасини қандай заррачалар бажаради?

12. Гомоген катализатор (I^- ионлари) иштирокида бораётган водород пероксиднинг парчаланиш гомоген – каталитик реакциясининг фаолланиш энергияси 56,5 кЖ/мол га тенг, катализатор иштирокисиз эса 75,4 кЖ/мол, 320 К да катализатор иштирокида реакция тезлиги катализатор иштирокисиз бораётган реакцияси тезлигига нисбатан неча марта ортиқ бўлишини аниқланг.

13. H^+ ва OH^- ионлари (аниқроғи H_3O^+ ва OH^- ионлари) иштирокида специфик кислота – асос катализи усулида бораётган таъсирлашаётган моддаларга нисбатан 1 тартибли бўлган реакцияларнинг тезлиги ифодасини ёзинг. k_0 – реакциянинг катализатор иштирокисиз тезлик доимийси. k_{H^+} – реакциянинг кислотали эритмадаги (яъни H^+ ионлари қатнашгандаги) тезлик доимийси; k_{OH^-} – ишқорий эритмадаги (яъни OH^- ионлари иштирокидаги) реакциянинг тезлик доимийси:

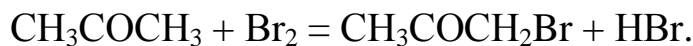
14. Гомоген ва гетероген катализда катализатор таъсирини тушунтиришда қандай умумийлик бор?

H_2O_2 парчаланиш реакцияси гомоген каталитик бўлиб, I^- иони катализаторлигида икки босқичли механизм асосида боради:



H_2O_2 нинг каталитик ва нокаталитик парчаланишини реакциясини юқорпидаги механизм бўйича ифодаланг.

Ацетиленни бромлаш реакциясида минерал кислоталар катализатор вазифасини бажаради. Бу реакция гомоген – каталитик реакция ҳисобланади:



Реакция тартиби ва тезлик доимийси оддий усуллар билан топишда системанинг уч компонентида иккитасини концентрацияси доимий ўзгармас ҳолда сақланган ҳолда қатор тезликлар ўлчанади, олинган натижалар қуйидагича:

Ацетон концентрация си, моль/л	Бром концентра цияси, моль/л	H ⁺ концен – трацияси, моль/л	Бромнинг сарфланиш тезлиги, моль/с
0,30	0,05	0,05	$5,7 \cdot 10^{-5}$
0,30	0,10	0,05	$5,7 \cdot 10^{-5}$
0,30	0,05	0,10	$1,14 \cdot 10^{-4}$
0,40	0,05	0,20	$3,04 \cdot 10^{-4}$

Берилган реакция учун тезлик доимийни ҳисобланг.

6–боб. ГЕТЕРОГЕН КАТАЛИЗ

6.1. Назарий қисм.

Гетероген катализ, катализнинг асосий тури бўлиб, унинг ёрдамида кўплаб ноорганик ва органик моддалар синтез қилинади, шунингдек кимёвий ва нефткимёвий жараёнлар амалга оширилади.

Қуйида уларнинг тасдиғи сифатида гетероген катализаторлар иштирокида амалга ошириладиган жараёнлар келтирилган:

- контакт усули билан сульфат кислота олиш;
- аммиак ишлаб чиқариш (Геббер жараёни) – катализатор ҳар хил металллар қўшиб промоторланган темир;
- қўш боғ ($C=C$), $C=O$ ва уч боғ ($C\equiv C$)ларни гидрогенлаш жараёни (масалан, ёғни гидрогенлаш, бензолдан циклогексан олиш), нефт ва у асосида олинган моддаларни гидротозалаш – катализаторлар платина ёки никел;
- нефт таркибидаги углеводородларни каталитик крекинглаш; тармоқланмаган алканларни изомерлаш;
- кўплаб оксидлаш реакциялари; этиленни этилен оксидгача оксидлаш (кумуш катализаторлар); пропиленни акролеингача оксидлаш (висмут молибдат ва сурьма оксид асосида олинган катализаторлар);
- пиридин ва α -пиколинни саноатда синтези (псевдосуёқ қатламда ишлатиладиган алюмосиликат катализатор);
- Циглер – Натта катализаторини қўллаб олефинлар асосида полимерлар олиш;

Гетероген катализда катализатор ва реагентлар ҳар ҳил фазани ташкил қилади ва реакция гомоген катализдан фарқли ҳолда чегара сиртида боради.

6.1.1. Гетероген–каталитик реакцияларнинг турлари.

Гетероген катализни шартли равишда қуйидаги турларга бўлиш мумкин:

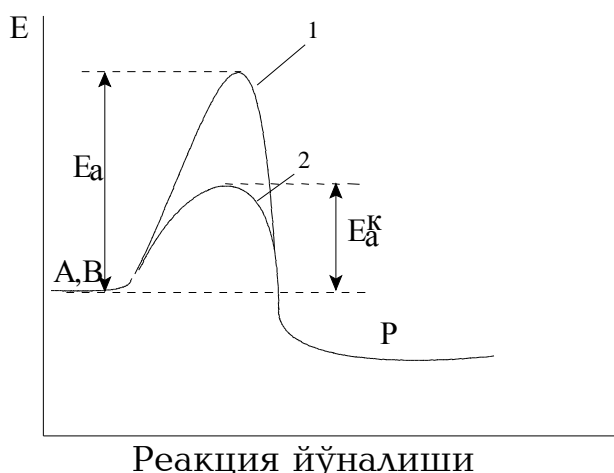
1. Металлар, уларнинг оксидлари ва қопланган катализаторлар сиртидаги катализ.

2. Қаттиқ кислоталар ва оксидлар (кислотали катализаторларнинг фаол марказларини тавсифловчи протонлар — Бренстед марказлари ёки тақсимланмаган электрон жуфтини бириктирувчи атомлар — Льюис марказлари: масалан, алюминий оксиди сиртидаги алюминий атомлари). Бунда фаол марказлар протонларга акцептор ёки электрон жуфтларга донор бўлади.

3. Кўпфункционал катализаторлар сиртидаги катализ. Бундай катализаторлар ўзида ҳар хил функцияларни мужассамлаштирган бўлиб, компонентлар аралашмасидан ташкил топади. Масалан, металл катализатор (платина ёки никел) кислотали катализатор (алюминий оксид) билан комбинациялаштирилади, бу катализатор Льюис кислотаси вазифасини ўтайди.

4. Гетерогенлаштирилган металл комплекс сиртидаги катализ (катализаторлар — полистирол, шиша ва бошқа қаттиқ ташувчилар сиртига ўтказилган металл комплекслари)

Гетероген катализда ҳам бошқа тур катализдаги сингари катализаторнинг таъсири реакциянинг фаолланиш энергиясини камайтиришга асосланган, лекин шу билан бирга реагентлар ва ҳосил бўлувчи моддаларнинг энергиясини, яъни реакциянинг иссиқлик эффеқтини ўзгартирмайди. Бу ҳолат қуйидаги расм ва жадвалда келтирилган.



20 — расм. Нокаталитик (1) ва каталитик реакциянинг (2) энергетик ҳолати. Бу ерда E_a нокаталитик реакциянинг, E_a^k — гетероген катализатор иштирокидаги реакциясининг фаолланиш энергияси бўлиб, $E_a^k < E_a$

Жадвал

Ҳар хил табиатга эга бўлган катализаторлар иштирокида олиб борилган гетероген – каталитик реакцияларнинг фаолланиш энергияси қийматлари

Реакция ва унинг тенгламаси	катализаторсиз, E_a , кДж/моль	Катализатор	E_a^k (катализатор иштирокида фаолланиш энергияси), кДж/моль
$C_2H_4 \text{ \& } H_2 \rightarrow C_2H_6$	182	мис никел платина	29 – 50
$SO_2 \text{ \& } 1/2O_2 \rightarrow SO_3$	240	платина	60
$N_2O \rightarrow N_2 \text{ \& } 1/2O_2$	244	платина олтин	136 121

6.1.2. Гетероген каталитик реакцияларнинг босқичлари, уларнинг кетиш соҳаси, хемосорбциянинг роли, бундай реакцияларнинг энергетик йўналиши

Хоҳлаган гетероген – каталитик реакция қуйидаги босқичлардан иборат бўлади:

– диффузия – реагент молекулаларининг фазадан катализатор сиртига келиши;

– реагент молекулаларининг катализатор ғовакларига диффузияси;

– реагент молекулаларининг (ёки ҳеч бўлмаганда биттасини) гетероген катализатор сиртига адсорбцияланиши (гетероген катализда хемосорбция жараёни бориб, унда адсорбцияланган молекулалар катализатор сиртидаги фаол марказлар билан ўзининг реакцион хусусияти билан адсорбцияланмаган молекулалардан фарқ қилувчи сирт бирикмалар ҳосил қилади).

– катализ – кимёвий реакция бўлиб, реакция маҳсулотларининг адсорбцияланган молекулалар таъсирлашувидан ҳосил бўлишидир;

– реакция маҳсулотларининг катализатор сиртидан десорбцияси ва бир вақтнинг ўзида фаол марказларнинг регенерацияси);

– реакция маҳсулоти молекулаларининг катализатор ғовакларига диффузияси;

– реакция маҳсулотлари молекулаларининг катализатор сиртидан реакция системасига диффузияси;

Лимитловчи босқич ва қўлланилган катализатор табиатига кўра каталитик жараён қуйидаги соҳаларда боради:

1) агар лимитловчи босқич қуйидаги учтадан (адсорбция, катализ, десорбция) биттаси бўлса, гетероген – каталитик реакция кинетик соҳада кетади. Реакция тезлиги ҳарорат ва таъсирлашаётган моддалар концентрациясига боғлиқ бўлади.

Реагентлардан бири (масалан А) катализатор сиртига адсорбцияланганда кинетик соҳада борадиган $A+B \rightarrow P$ реакция учун қуйидаги схемани таклиф қилиш мумкин:

$A+K \rightarrow AK^*$ А реагент молекуласининг катализатор фаол марказига (К) адсорбцияланиб AK^* фаол комплекс ҳосил қилиши;

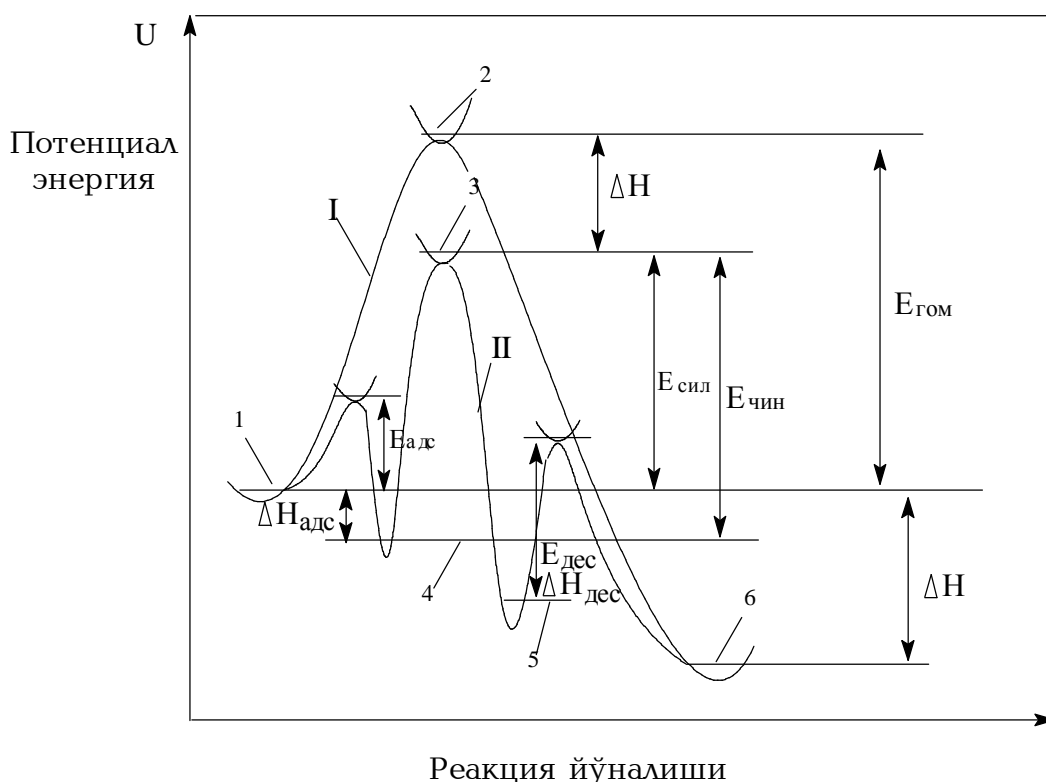
$AK^*+B \rightarrow BAK^*$ Адсорбцияланган фаол AK^* комплекснинг газ фазасидан ўтаётган иккинчи (В) реагент молекулалари билан таъсирлашиб BAK^* фаол комплексни ҳосил қилиши;

$BAK^* \rightarrow PK$ BAK^* комплексни Р маҳсулотга парчаланиб катализатор сиртида адсорбцияланган РК ҳосил қилиши;

$PK \rightarrow P+K$ Бир вақтнинг ўзида катализаторнинг фаол марказларини регенерацияланиб, реакция маҳсулотларини катализатор сиртидан десорбцияси.

Келтирилган схемалардан кўриниб турибдики каталитик таъсирлашишда реагентлардан лоақал биттаси катализатор сиртида (фаол марказида) адсорбцияланиши керак. Гетероген катализда адсорбциянинг роли шундан иборатки, реакцияда қатнашаётган реагентлардан ҳеч бўлмаганда биттаси катализатор сиртида фаол бирикма ҳосил қилиб, фаол марказларга хемосорбцияланиши керак, кейинчалик эса реакция адсорбцион қатламда боради.

Қуйида гетероген каталитик реакциянинг энергетик соҳаси (система потенциал энергиясининг реакция бориши билан ўзгариши) кўриб чиқилган.



21 – расм. Потенциал энергиянинг гомоген газ фазадаги реакция (1) ва гетероген – каталитик реакция (2) лар учун ўзгариш схемаси.

Газ фазасида қаттиқ катализатор сиртига адсорбцияланиш натижасида борадиган ва десорбцияланиш натижасида реакция маҳсулоти ҳосил бўладиган $A + B \rightarrow P$ реакциянинг боришини кўриб чиқамиз. Юқорида келтирилган расмдан кўринадикки, гетероген – каталитик реакция боришида потенциал энергиянинг ўзгариши мураккаблашади (II эгри). Аввал реакцияга киришаётган модда (масалан, A модда) хемосорбцияланади, бу $E_{адс}$ – фаолланиш энергияси билан ифодаланади. Бунда система (AK^* комплекс ҳосил бўлиш ҳисобига) камроқ энергетик ҳолатга ўтади. Сўнгра $E_{чин}$ – фаолланиш энергиясига эга бўлган катализатор сиртидаги фаол марказларга десорбцияланган ABK^* фаол комплекс ҳосил бўлади. Кимёвий реакциядан сўнг маҳсулот модда молекулалари

катализатор сиртига адсорбцияланган ҳолатда бўлади, сўнгра $E_{\text{дес.}}$ – энергиясига эга бўлган ҳолда десорбцияланади.

Гетероген каталитик реакциялар гомоген каталитик реакциялардан фарқ қилиб силжувчан – фаолланиш энергиясига эга ва бу энергия Аррениус тенгламаси орқали тажриба асосида аниқланади. Силжувчан фаолланиш энергияси ($E_{\text{сил}}$) 21 – расм II эгри орқали аниқланади:

$$E_{\text{сил}} = E_{\text{чин}} - \Delta H_{\text{адс.}}$$

бунда: $\Delta H_{\text{адс.}}$ – реагентнинг адсорбцияланиш иссиқлиги.

Гетероген – каталитик жараёнларнинг чин фаолланиш энергиясини ҳисоблашда реагентнинг адсорбцияланиш иссиқлигини билиш керак. Лекин, амалиётда бу энергияни аниқлаш қийин бўлиб, силжувчан фаолланиш энергиясидан фойдаланилади.

агар гетероген – каталитик реакциянинг лимитловчи босқичи реагент ёки реакция маҳсулотларининг катализатор сиртидан реакция ҳажмга диффузияси ҳисобланса, унда гетероген – каталитик реакция ташқи диффузион соҳада боради ва Фик тенгламасига бўйсунди.

$$V = \frac{dG}{dt} = -D \cdot S \cdot \frac{\lambda C_i}{dZ}$$

Бунда $G-t$ вақт ичида катализатор донаси сиртига перпендикуляр Z йўналиш бўйича C концентрацияли модда массаси. S – катализатор донасининг (гранула, сим) сирти; D – диффузия коэффиценти.

Ташқи диффузион соҳада кимёвий реакция юқори фаолликка эга бўлган катализатор сиртида кетади. Бу соҳада реакциянинг тезлигини оширишда реагентлар чизиқли оқимининг юқори тезлигидан фойдаланилади, яъни турбулент оқим ҳосил қилинади.

агар гетероген каталитик реакциянинг лимитловчи босқичи катализатор доначалари ғовақларига реагент молекулаларининг ёки реакция маҳсулотларининг диффузияси ҳисобланса, бунда реакция ички диффузион соҳада боради.

Агар каталитик реакция катализатор қатламларида филтрланадиган (стационар) ҳолда ички диффузион соҳада борса, унда тезликни ошириш катализатор доначаларининг

ўлчамини камайтириш ёки ғоваклигини ошириш ҳисобига амалга оширилади. Юқорида келтирилган фикрлардан шундай хулосага келиш мумкин: гетероген каталитик жараёнларнинг қандай соҳада бориши кимёвий реакциянинг табиати ҳамда қўлланиладиган катализаторнинг ҳолати ва фаоллигига боғлиқ. Масалан, аммиакни азот (II) – оксид ҳосил қилиб оксидланиш реакцияси ($4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$) жуда фаол платинали (платинани 4% палладий ва 3% рутений билан қотишмаси) катализатор иштирокида ташқи диффузион соҳада олиб борилса, платинани кам сарфлаш мақсадида жараён донадор оксидли катализаторлар (темир, хром оксидлари) ва кобальт тузлари иштирокида кинетик соҳада ҳам амалга оширилиши мумкин.

6.1.3. Гетероген реакцияларда қўлланиладиган катализаторларнинг афзалликлари ва камчиликлари

Гетероген катализаторлар қаттиқ бўлганлиги сабабли реакция кетаётган системада реакция аралашмадан осон ажратиш мумкин. Ундан ташқари бундай катализаторларнинг юқори термик турғунликка эга эканлиги, осон ва тез регенерацияланиши, уларни узоқ вақт ишлатишга имкон яратади.

Юқорида келтирилганлар асосида гетероген катализаторларнинг афзалликларини қуйидагича ифодалаш мумкин: реакция аралашмадан осон ажралиши, осон регенерацияланиши, термик бардошлиги, уларнинг сиртини промоторлар киритиб модификациялаш ва катализатор тайёрлаш усулини ўзгартириб уларни фаоллиги ва селективлигини бошқариш мумкинлиги ва арзонлигидир.

Бу катализаторларнинг камчиликларига эса селективлигининг нисбатан пастлиги ва кўпчилик ҳолларда реакторни қиздириш учун кўп энергия сарфланиши киради.

Гетероген катализаторларнинг юқорида келтирилган афзалликлари ва камчиликларидан келиб чиқиб, уларга қуйидаги талаблар қўйилади:

- юқори каталитик фаоллик;
- етарлича юқори селективлик;
- бошланғич компонентларнинг осон топилиши;
- юқори ҳарорат таъсирига чидамлик;

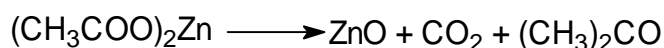
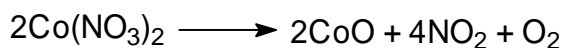
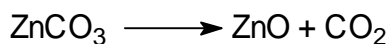
- етарлича юқори механик мустаҳкамлик (ишқаланиш, сиқилиш ва ҳар хил таъсирга чидамлилиқ);
- юқори иш ресурсига эгаллиги;
- регенерация натижасида ўзининг фаоллигини тиклаши;
- маҳсулот ишлаб чиқаришга нисбатан иқтисодий жиҳатдан катализаторнинг кам сарфланиши.

6.1.4. Катализаторларни тайёрлаш усуллари

Шимдириш усули. Металл ва оксидли катализаторлар фаол компонентларни ташувчи сиртига юттириш усули билан тайёрланади. Ташувчи сифатида кам фаол ёки инерт моддалар (алюминий оксид, силикагел, синтетик алюмосиликатлар, каолин ва бошқалар) қўлланилади.

Таъкидлаш керакки, катализатор фаол компонентининг ғовак ташувчи сиртига юттирилиши уларнинг ўта диспергирланишини таъминлайди, бу эса ғовакликнинг муқобил ўлчамида юқори солиштирма сирт ҳосил қилади, ҳамда платина, палладий, кумуш каби қимматбаҳо катализаторлар тежалади. Айрим ҳолларда ташувчи катализатор фаоллигига таъсир этади ва промотор вазифасини бажаради.

Кўпчилик ҳолларда ташувчига аввал фаол эмас компонент шимдирилади, бу бирикмаларга термик ишлов бериш натижасида фаол компонент ҳосил бўлади. Бундай ҳолларда асосан тузлар (нитратлар, карбонатлар, оксалатлар) ишлатилади. Улар қиздирилганда қуйидаги схема бўйича парчланади ва металл оксидлари ҳолатига ўтади.



Бу усул билан оксидли катализаторлар олинади. Металл катализаторлар олишда эса аввал ташувчи сиртига металл оксиди ҳолатда қопланади ва у металлургача водород ёки

углерод (II) – оксид билан қайтариледи. Бу жараён катализатор тайёрлаш вақтида ёки унгача амалга оширилиши мумкин.

Катализаторлар кичик солиштирма сиртга эга бўлган (диатомит, пенза, асбест каби) ёки юқори сиртга эга бўлган (магний ва алюминий оксидлари, силикагел, алюминий силикатлар) ташувчилар сиртига қопланган ҳолда ишлатилади.

Қуйида кенг қўлланиладиган ташувчилар келтирилган:

Диатомит – (кизельгур, инфузур тупроғи) қуйидаги компонентлардан иборат (масс.%).

Кремний оксиди – 70–90.

Темир (III) – оксид – 2–10.

Кальций ва магний оксидлари аралашмаси – 4.

Тавсифи:

Говаклиги % 60–80

Солиштирма сирти, м²/г 10–50

Диатомит механик мустаҳкам бўлмаганлиги сабабли йирик доначалар ҳолида ишлатилади.

Фаоллантирилган кўмир. У саноатнинг турли соҳаларида сорбентлар, катализаторлар, ташувчилар сифатида ишлатилади, чунки юқори говакликка (60–70%) ва маълум электр ўтказувчанликка эга. Бошланғич хомашё ва тайёрлаш шароитига қараб техник фаоллаштирилган кўмир таркибида 80–90 % углерод бўлади.

Ташувчилар сифатида энг кўп қўлланиладиган фаоллантирилган кўмирнинг маркалари ва солиштирма ҳажим қуйидаги жадвалда келтирилган:

Фаоллантирилган кўмир маркаси	Солиштирма ҳажми, см ³ /г
АГ–2	0,60
СКТ	0,98
СКТ–2Б	0,75
КАД	1,00
БАУ	1,50

Силикагеллар – қаттиқ шишасимон говакли доначалардир. Заррача формасига қараб, бўлакки ёки

гранулаланган ҳолда бўлади. Уларнинг ғоваклилиги маркасига боғлиқ бўлиб, 20–60% орасида бўлса, солиштирма сирти эса 200–800 м²/г га тенг бўлади.

Кимёвий табиатига кўра силикагеллар гитратланган аморф қумтупроқ (кремний оксиди. $X_n H_2O$) дан иборат ўзгарувчан таркибга эга бўлади. Саноатда ишлаб чиқариладиган силикагеллар (КСМ, ШСМ, МСМ, КСК, МСК ва бошқа маркали) ишқорли силикатларга сульфат кислота таъсир эттириб олинади. Олинган зол гелга айланади, гел ювилади, қуритилади ва қиздирилади. Бундай геллар бир жинсли ғовак тузилишга эга бўлади.

Ғаол алюминий оксид ($\gamma-Al_2O_3$) моногидрат ёки тригидрат алюминий оксидни қиздириб олинади. Олинган оксиднинг юзаси ғоваклик ўлчами ва ҳажми, бошланғич алюминий гидроксидининг кристаллик модификацияси гидрат сув ва ишқорий ҳамда ишқорий ер металлларнинг миқдорига, термик ишлаш шароитига боғлиқ бўлади. Ўртача ғоваклиги 50–70%, солиштирма сирти 120–150 м²/г га тенг бўлади.

$\gamma-Al_2O_3$ ишлаб чиқаришнинг барча технологик схемалари қумтупроқни қайта чўктириш орқали алюминий гидроксид олишга асосланган. Қайта чўктириш жараёнининг моҳияти қумтупроқни кислота (сульфат ёки нитрат) ёки ишқорда эритиш ва мос равишда асос ёки кислотада гидролизлаш ва нейтраллашдан иборат. Олинган паста қуритилади, майдаланади ва таблетка (ёки бошқа форма) ҳолатга келтирилади.

Ғовакли корунд. $\gamma-Al_2O_3$ ни $\alpha-Al_2O_3$ га полиморф ўтиши 1100⁰С да қуйидаги схема бўйича амалга оширилади:



Минерализаторларни қўллаб $\gamma-Al_2O_3$ нинг ҳосил бўлиш жараёнини нисбатан паст ҳароратда олиб бориш мумкин. Минерализаторлар сифатида хром, молибден, темир оксидлари, нитрат ва фторид кислоталар ва металл фторидлари қўлланилади. Улар иштирокида $\gamma-Al_2O_3$ ни $\alpha-Al_2O_3$ га полиморф айланиши 800–900⁰Сда $\theta-Al_2O_3$ ҳосил қилмасдан боради.

γ - Al_2O_3 синтез қилишда корунднинг умумий ҳажмий ғоваклиги ўзгартирилмаган ҳолда олинган ташувчи қуйидаги тавсифга эга бўлади:

- сферик гранулалар ўлчами, мм – 23;
- сочма зичлиги, г/см³ – 0,75;
- солиштирма сирти, м²/г – 1,0
- умумий солиштирма ҳажмий ғоваклиги, см³/г – 0,55

Органик полимерлар. Улар боғланган металл комплекс катализаторлар олишда ташувчи сифатида қўлланилади. Полистирол, полипропилен, полиакрилатлар, поливинилхлорид ва қатор қўшполимерлар шулар жумласига киради. Органик полимерлар ферментларни иммобилизациялаш жараёнида ҳам ишлатилади.

Гетерогенлаштирилган металл комплекс катализаторлар ва иммобилизацияланган ферментлар олишдаги бошқа ташувчиларга нисбатан органик полимерларнинг устунлиги қуйидагилардан иборат:

- кўпчилик углеводородли полимерларнинг сирти металл оксидларига нисбатан кимёвий инерт ва улар каталитик реакцияларга ҳалақит бермайди.
- полимерлар, жумладан, стиролнинг дивинилбензол билан сополимери кенг тарқалган. Уларнинг чокланиш даражасини ўзгартириш орқали ғоваклигини, сирт юзаси ва эрувчанлигини турлича бўлишига эришиш мумкин.

Бу ташувчиларнинг асосий камчилиги уларнинг иссиқлик ўтказувчанлигини пастлигидир. Ундан ташқари механик мустаҳкамлиги ҳам паст бўлиб, аралаштирувчи реакторларда уларни ишлатиб бўлмайди, чунки бундай шароитда кукунга айланиб кетади.

Ишқорлаш усули. Юқори ғовакли ва юқори фаолликка эга бўлган катализаторлар олишда ишқорлаш усули (скелет катализаторлар олиш усули ҳам дейилади) қўлланилади. Бу усулда каталитик фаол металлларнинг (никел, мис, темир, кобальт ва бошқалар) алюминий ёки кремний билан қотишмаси олинади. Сўнгра уларга ишқор таъсири натижасида таркибидаги алюминий ёки кремний эритилади ва ғовакли юқори каталитик фаолликка ва солиштирма сиртга эга бўлган катализаторлар олинади. Шу усул билан

никел – алюминий қотишмаси асосида «Никел – Рений» катализатори, шунингдек мис ва кобальтти алюминий билан қотишмаси тайёрланиб сўнгра ишқор таъсирида мис ва кобальтли скелет катализаторлар тайёрланади.

Суюқлантириш усули. Суюқлантирилган металл катализаторлар ичида аммиак синтез қилишда қўлланиладиган темир катализаторлари кенг тарқалган. Улар махсус печларда темирни термик суюқлантириб, унга промоторлар – алюминий, кремний, калий ва кальций оксидлари қўшиб олинади. Совутилган катализатор майдаланади ва элақдан ўтказилади, азот – водород аралашмаси ёрдамида аммиак синтез қилиш колонкасида ёки махсус аппаратларда қайтарилади.

6.1.5. Катализаторларнинг фаоллиги

Катализаторларнинг муҳим хусусиятлари қуйидагилардан иборат:

- а) фаоллиги;
- б) селективлиги (танлаб таъсир этиши);
- в) унумдорлиги;
- г) солиштирма сирти;
- е) регенерацияланиши

Гомоген ва гетероген катализаторлар учун юқоридаги хусусиятларни қисқача кўриб чиқамиз.

Катализатор фаоллиги (V_K) катализатор иштирокида реакциянинг нисбий тезланиши бўлиб, қуйидаги тенгламалар (6.1 ва 6.2) билан ифодаланади:

$$V_K = V^1/V \quad (6.1) \qquad V_K = k^1/k \quad (6.2)$$

бунда V^1 ва V реакциянинг катализатор иштирокида ва катализаторсиз ҳолатдаги тезлиги; k^1, k – мос равишдаги реакцияларнинг тезлик доимийси).

Катализаторларни таққослашда уларнинг солиштирма фаоллигидан фойдаланилади. Гомоген катализда сирт фаоллиги ўрнига катализаторнинг бирлик концентрациясига келтирилган реакция тезлиги, гетероген катализда эса берилган ҳароратда катализатор сирт бирлигига мос келувчи реакция тезлиги қўлланилади.

Аррениус тенгласига асосан тезлик доимийси қуйидагича ифодаланади:

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (6.3),$$

Бундан келиб чиқиб V_k ни қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$V_k = \exp(\Delta E_a/RT) \quad (6,4)$$

Бу тенглама ёрдамида E_a нинг катализатор иштирокида ва катализаторсиз реакция учун қийматини билган ҳолда V_k ни ҳисоблаш мумкин.

Мисол: $C_4H_{10(c)} \rightarrow \text{изо} - C_4H_{10(c)}$

реакциянинг фаоланиш энергияси Al_2Br_6 катализатор иштирокида 53^0C да $38,5$ кДж/моль га тенг. Ушбу реакция берилган шароитда катализаторсиз амалга оширилганда фаоланиш энергияси $57,2$ кДж/моль бўлса, катализаторнинг фаоллигини аниқланг.

Ечиш: Ҳисоблаш учун (6,4) тенгламадан фойдаланамиз:

$$V_k = \exp(\Delta E_a/RT) \quad T = 273 + 53 = 326 \text{ K}$$

бундан $V_k = \exp(57,2 - 38,5)/(8,314 \times 326) = \exp(57,2 \cdot 10^3 - 38,5 \cdot 10^3)/(8,314 \times 326) = 992$.

Турли хил катализаторлар учун уларнинг каталитик фаоллигини миқдорий жиҳатдан солиштиришда қуйидаги катталиклардан фойдаланилади:

а) доимий ҳароратда моддаларнинг реакцияга киришиш даражаси;

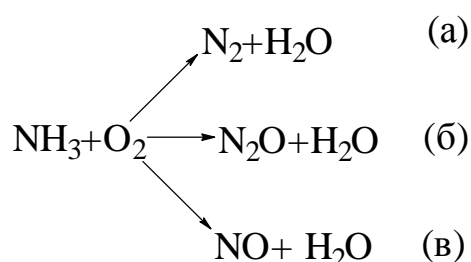
б) бошқа шароитлар бир хил бўлганда, бир хил реакцияга киришиш даражасига мос келувчи реакция ҳарорати;

в) реакциянинг тезлик доимийси (агар катализатор иштирокида реакция тартиби ўзгармаса);

г) фаоланиш энергияси қиймати (Аррениус тенгласидаги предэкспоненциал кўпайтувчи (А) ўзгармайдиган ҳолат учун).

6.1.6. Катализаторларни селективлиги (танлаб таъсир этиши)

Катализатор селективлиги (S_K) унинг таъсир этиш йўналиши билан тавсифланади, яъни селектив катализатор мумкин бўлган бир неча хил йўналишдаги реакциялардан биттасини тезлаштиради. Катализаторнинг танлаб таъсир қилишига аммиакнинг оксидланиши мисол бўлади. Бунда уч хил йўналишдаги параллел реакциялар бўлиши мумкин:



Жараён платина катализатори иштирокида олиб борилса фақат (в) реакция содир бўлади, (а) ва (б) эса содир бўлмайди, яъни платина катализатори аммиакнинг оксидланишида NO синтези учун танлаб таъсир этиш хусусиятига эга.

Катализатор селективлиги икки хил усулда ҳисобланади:

1) катализаторнинг танлаб таъсир этиши асосий маҳсулот массасининг реакцияда ҳосил бўладиган маҳсулотлар (асосий ва қўшимча) массасига нисбати билан ифодаланади ва қуйидаги формула бўйича ҳисобланади:

$$S_K = m_i / E m_i \times 100\% \quad (6.5)$$

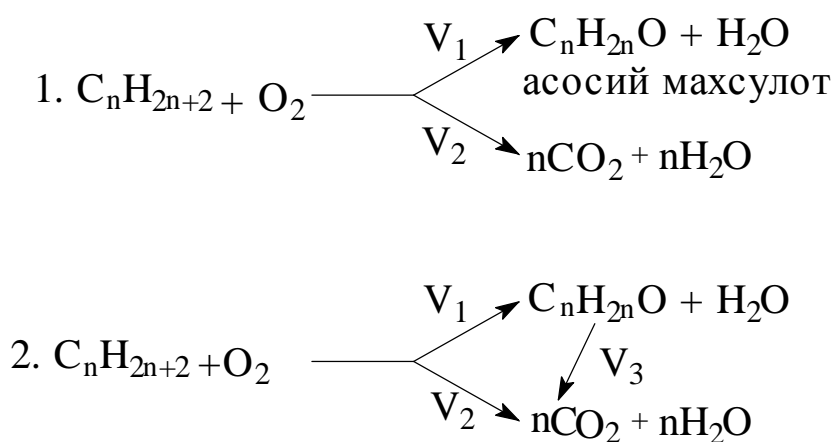
Мисол: Бензолни этилен билан H_2SO_4 катализатори иштирокида алкиланса этилбензол ҳосил бўлади. Агар ҳосил бўлган катализат таркиби қуйидагича бўлса, (масс.%): этилбензол – 51,0; диэтилбензол – 31,0; реакцияга киришмай қолган бензол – 18,0. Катализаторнинг селективлигини ҳисобланг.

Ечиш: фоиз қисмлар массага ўтказилади ва (6,5) формула ёрдамида ҳисобланади:

$$S_k = 51,0 / (51,0 + 31,0) = 51/82 = 0,622 \text{ яъни } 62,2\% \text{ га мос келади.}$$

селективлик асосий маҳсулот ҳосил бўлиш тезлигининг катализатор иштирокида барча бошланғич реагентлар таъсирлашиш реакцияларининг тезликлари йиғиндисига нисбати тариқасида ҳисобланади. Бундай усулда топилган селективлик дифференциал селективлик дейилади.

Мисол: Алканларнинг гетероген катализатор иштирокида оксидланиши икки хил йўналишда қуйидагича кетиши мумкин:



Бу ҳолда ушбу жараёнлар учун селективлик қуйидагича ифодаланади:

$$S_k = \frac{V_1}{V_1 + V_2} \qquad S_k = \frac{V_1 - V_2}{V_1 + V_2}$$

Катализаторлар селективлиги бўйича қуйидаги турларга бўлинади:

а) ўзига хос селективлик намоён қилувчи катализаторлар (ферментлар);

б) гуруҳ селективлик намоён қилувчи катализаторлар, яъни катализатор турли хил синф бирикмалари учун реакцияни бир хил фаоллаштиради, масалан аренлар, алкинлар, кетонлар ва бошқа бирикмаларни гидрогенлашда қўлланиладиган катализаторлар (никел, ванадий оксиди ва

бошқа.), лекин бу катализаторлар бошқа реакциялар учун каталитик хосса намоён қилмайди;

в) универсал селективлик намоён қилувчи катализаторлар, бунга мисол қилиб турли хил гомоген – каталитик реакциялар учун гидроксоний (H_3O^+) ёки протонини; кимёвий табиати турлича бўлган бошланғич реагентлар иштирокидаги кўплаб реакцияларда (аренларни алкиллаш реакцияси, спиртларнинг дегидратация реакцияси, алканларнинг изомерланиши, кўплаб оксидланиш реакцияси ва бошқа.) қўлланиладиган платина ёки никел катализаторларни келтириш мумкин.

6.1.7. Катализаторларнинг солиштирма сирт юзаси

Гетероген катализда аниқланган ҳолатларга кўра каталитик жараёнда амалда асосан катализаторнинг «фаол марказ» деб аталувчи микроқисмлари иштирок этади. Улар катализатор умумий сиртига нисбатан жуда кам ҳажмни эгаллайди. Бундай марказ ролини аномал валентли ионлар, кристалл қиррасида ёки учларида жойлашган атомлар, кристалл идеал ҳолатидан четлашувчи дефектлар ва бошқалар бажариши мумкин.

Қаттиқ катализаторнинг каталитик фаоллиги унинг ҳажмий сиртига боғлиқ ва бу боғлиқлик кўпчилик ҳолатларда қуйидаги қонуниятга мос келади: *катализаторнинг ҳажмий сирти қанчалик катта бўлса, унинг «фаол марказ» лари ва мос равишда каталитик фаоллиги ҳам шунчалик юқори бўлади.*

Катализатор солиштирма сирти унинг бирлик массага тўғри келадиган сирт юзаси бўлиб, $\text{м}^2/\text{г}$ да ифодаланади. Қуйидаги жадвалда кенг қўлланиладиган айрим катализаторларнинг солиштирма сирти қийматлари келтирилган.

4 – жадвал.

Катализатор	Солиштирма сирти, м ² /г
α – Al ₂ O ₃	5
α – Al ₂ O ₃ + Fe	11
γ – Al ₂ O ₃	215
γ – Al ₂ O ₃ /Cr ₂ O ₃	160
γ – Al ₂ O ₃ /кремний оксиди	400
Фаолантирилган кўмир	800
Цеолитлар (кристалл алюмосиликатлар)	400 – 800

Жадвалдан кўринадики, катализатор солиштирма сирти кўплаб омилларга, масалан кристалл модификация турига (α – ёки γ – алюминий оксиди модификацияси), турли хил кўшимча ва бошқаларга боғлиқ бўлади.

6.1.8. Катализаторларнинг унумдорлиги

Катализатор унумдорлиги реакторга жойланган 1 кг катализаторнинг 1 соат ишлаши давомида ҳосил бўладиган маҳсулот унуми (кг) билан ифодаланади. Агар реакторга юкланган (кг) ёки V_K (м³) катализатор t соат давомида m_M (кг) ёки V_M (м³) маҳсулот ҳосил қилса, катализатор унумдорлиги қуйидаги формула орқали ҳисобланади:

$$U_K = m_M/t \quad (5.6) \quad \text{ёки} \quad U_K = V_M/tV_K \quad (6.7)$$

бунда: U_K – катализаторнинг сочма ҳажми.

Мисол: Аммиак синтези 550⁰С да, 33 МПа босимда 6000 кг катализатор юкланган реакторда амалга оширилди. Агар қурилмада бир суткада 93 т аммиак синтез қилинса катализаторнинг унумдорлигини ҳисобланг.

Ечиш: (8,6) формуладан фойдаланиб ҳисоблаймиз:

$$U_K = 93000 \text{ кг}/24\text{с} \times 6000 \text{ кг}) = 0,64\text{с}^{-1}.$$

6.1.9. Катализаторларнинг ингибирланиши ва уларни

регенерацияси

Қаттиқ катализаторларнинг ингибирланиши қуйидаги турларга бўлинади: а) физикавий б) кимёвий.

Физикавий ингибирланишга ғовакликларни бекилиб қолиши, солиштирама сиртни ёки фазанинг солиштирама фаоллигини камайиши (масалан қопланган компонентни камайиши ва куйиши) киради. Куйиш қайтмас физикавий жараён бўлиб, каталитик фаолланишни пасайтиради. Бу жараён металл ёки улар оксидларининг кристалларини ташувчи сифатида ортиши ёки катализаторни солиштирама сиртини камайиши ҳисобига содир бўлади.

Катализаторларни кимёвий ингибирланиши шартли равишда қуйидагиларга бўлинади:

а) хомашё таркибидаги каталитик заҳарларни қаттиқ катализатор сиртига адсорбцияланиши;

б) ингибиторлар билан заҳарланиш,

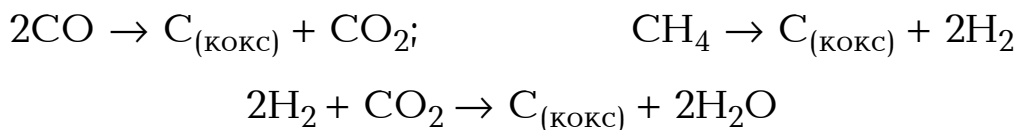
в) ўз – ўзидан заҳарланиш.

Биринчи хил ингибирланиш тўла қайтар жараён бўлиб, хом ашё таркибидаги каталитик заҳарлардан тозалаш орқали унинг олдини олиш мумкин. Масалан, нефтни қайта ишлаш жараёнида, яъни деароматлашда никел, платина, палладий, рений, рутенийлар 0,4–1 % атрофида алюминий оксиди, цеолитлар ва бошқа моддаларга шимдирилган ҳолда ишлатилади. Бу катализаторлар олтингугуртли органик моддалар таъсирига сезгир бўлиб, улар ушбу катализатор заҳари ҳисобланади. Олтингугуртли органик моддаларни ингибирлаш хусусиятидан хомашёни улардан тозалаш орқали озод бўлиш мумкин. Реформинг учун қўлланиладиган катализаторларни ҳам заҳарланишдан олтингугуртли бирикмалардан тўла тозалаш орқали сақлаш мумкин.

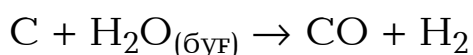
Катализаторларни ингибирланиш жараёни қатор омилларга боғлиқ ҳолда қайтар ва қайтмас бўлади.

Ўз – ўзидан заҳарланиш жараёнида катализатор сиртида ва ғовакликларида углеродларни ютилиб қолиши содир

бўлади. Жумладан, углеводородларнинг оксидланиши ва крекинги, метанни сув буғи билан конверсияси каби жараёнлар катализатор сиртида кокс ҳосил бўлишига олиб келади:

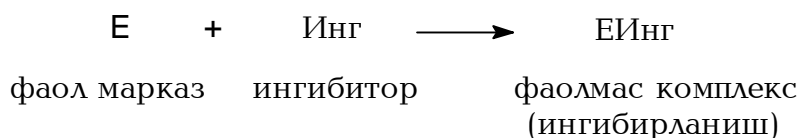
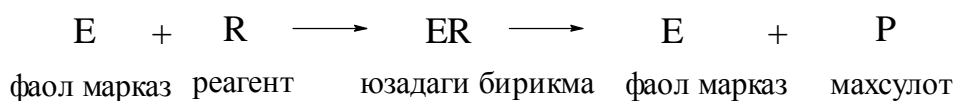


Катализаторлар фаоллигининг юқорида келтирилган жараёнлар натижасида камайиши (ингибирланиш) унинг сиртидаги коксни ёқиш ёки сув буғи билан таъсир этиш натижасида йўқотилади.

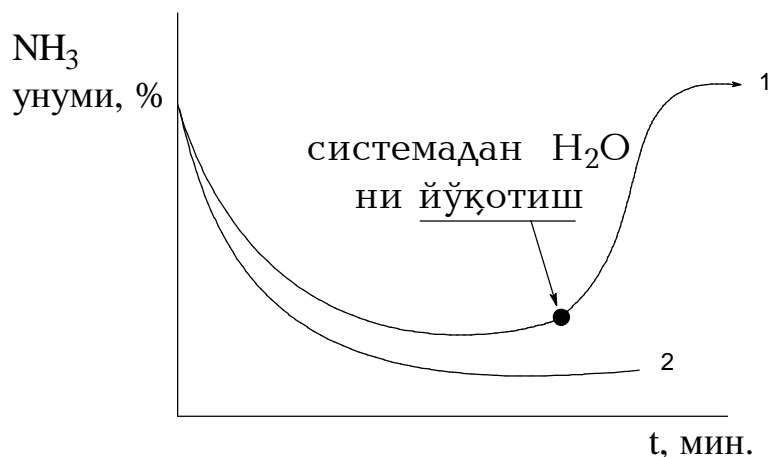


Ингибиторлар — катализатор сиртига адсорбцияланиш ёки фаол марказларни тўсиб қўйиш (қисман ёки тўлиқ) натижасида унинг фаоллигини камайтирувчи моддалардир. Улар кўпчилик ҳолларда каталитик заҳарлар ҳам дейилади.

Ингибирланиш турлари. Қайтар ингибирланишда ингибитор молекулалари катализаторнинг фаол марказларига реагент молекулалари билан рақобатлашган ҳолда адсорбцияланади ва уларни қоплайди, натижада реагент молекулаларининг марказга адсорбцияланиши сусаяди. Бу жараённи қуйидагича ифодалаш мумкин.



Қайтар ҳолатда ингибиторларни реакция аралашмадан тозалаш натижасида катализаторларнинг фаоллиги тўла тикланади.



22-расм. Қайтар (1) ва қайтмас (2) ингибирланиш.

22 — Расмда аммиак синтезида катализаторнинг сув буғи билан қайтар ингибирланиш кинетикаси келтирилган. Ингибиторнинг киритилиши аммиак унумининг камайишига ва мос равишда жараён тезлигининг камайишига олиб келади. Намликни (ингибиторни) йўқотиш натижасида оз вақт ичида катализаторнинг фаоллиги қайта тикланади ва аммиакнинг унуми ортиб бошланғич ҳолатни эгаллайди.

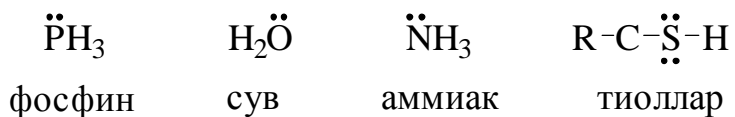
Металл катализаторлари иштирокида гетероген — каталитик реакцияларда қайтар ингибитор ролини тўйинмаган боғга эга бўлган: CO , цианит кислота, ацетилен ва унинг гомололари бажаради. Уларнинг қайтар ингибиторлар бўлишига сабаб юқори адсорбцияланиш хусусиятли боғларга эгаллидир. Лекин шу билан бирга уларнинг адсорбцияланиш хусусияти қайтмас ингибирланиш даражасида эмас. Шу сабабли улар таъсирлашаётган моддалар молекулалари каби адсорбат вазифасини ўтайди. Бошланғич моддаларнинг концентрациясини ошириш билан қайтмас ингибирланишни камайтириш ёки тўла йўқотиш мумкин.

Қайтмас ингибирланиш. Катализаторларнинг бундай заҳарланишида каталитик заҳар молекулаларининг катализатор сиртига қайтмас адсорбцияланиши натижасида фаол марказлар билан мустаҳкам сирт бирикмалар ҳосил қилади ва катализаторнинг фаоллиги камаяди ёки тўла йўқолади (22 — расм, 2 — эгри). Каталитик реакцияларда

ингибитор қаттиқ катализатор фаол марказларининг маълум қисмини қоплаши натижасида дастлаб реакция тезлиги кескин камаяди, кейин эса жараён унча катта бўлмаган тезликда узоқ вақт давом этиши мумкин. Бу ҳолатни 22 – расмдаги 2 – эгри яққол ифодалайди.

Қаттиқ катализатор сифатида металл ва уларнинг бирикмалари қўлланилганда қайтмас таъсирга эга бўлган ингибиторлар сифатида қуйидаги моддалар қатнашиши мумкин:

1) молекуласида тақсимланмаган электрон жуфти бўлган бирикмалар. Уларга қуйидагилар мисол бўлади.



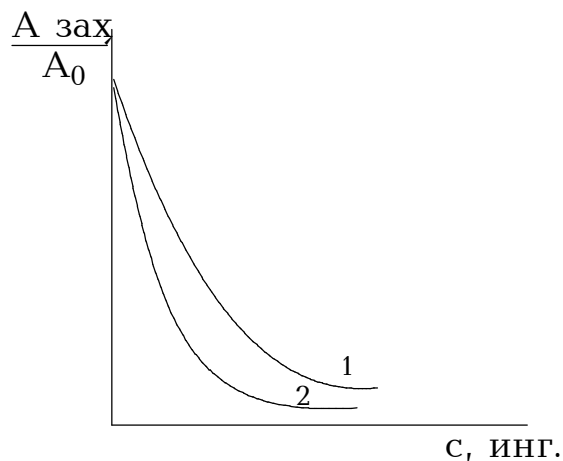
Бу моддаларнинг молекулаларидаги P, O, N, ва S атомлари тақсимланмаган электрон жуфтларига эга бўлиб, улар катализаторларнинг фаол марказлари билан донор – акцептор таъсирлашиш натижасида уларни қайтмас ингибирлайди.

2) тақсимланмаган валент d – электронларга эга бўлган металллар ёки металл ионлари. Бу гуруҳ ингибиторларга катализатор сифатида кўп қўлланадиган қуйидаги платина гуруҳи металлари – қўрғошин, симоб, қалай, висмут ва нодир металллар ёки уларнинг ионлари киради. Бундай ингибиторларнинг таъсири, адсорбцияланиш жараёнида интерметалл боғлар ҳосил қилиши билан боради. Натижада катализаторларнинг фаоллиги камаяди.

Қаттиқ катализаторларда ингибитор таъсирини миқдорий ифодалаш заҳарланиш эгриси орқали берилади. Бу эгри катализаторнинг нисбий фаоллигини системага киритилган ингибиторнинг концентрациясига боғлиқлиги билан ифодаланади.

Катализаторларни каталитик заҳарлар билан қайтмас заҳарланишида, заҳарларнинг оз миқдори ҳам

катализаторнинг фаоллигини маълум даражада ёки тўла йўқотади. Мисол сифатида 23–расмда кротон кислотасини гидрогенлашда қўлланиладиган платина катализаторининг заҳарланиш эгриси келтирилган.



23 – расм. Кротон кислотасини гидрогенлашда платина катализаторининг заҳарланиш эгриси; ингибиторлар: 1 – мишьяк гидрид; 2 – тиофен.

Ингибиторни озгина миқдорда киритиш ҳам катализатор фаоллигини бошланғич ҳолатга нисбатан кескин камайтиради (70–80% гача). Бунга сабаб шуки, катализаторнинг фаол марказлари умумий сиртга нисбатан жуда оз қисмни ташкил этади.

Умуман заҳарланишнинг эгриси экспоненциал қонунга мувофиқ ўзгаради, унинг бошланғич қисми эса чизиқли бўлади. Бу қуйидаги амалий тенгламани кенг қўллашга имконият яратади:

$$A_{\text{заҳар}}/A_0 = 1 - \alpha C$$

бу ерда $A_{\text{заҳар}}$ – заҳарланган катализатор фаоллиги,

A_0 – катализаторнинг бошланғич фаоллиги,

α – ингибирлаш коэффициенти,

C – ингибитор концентрацияси.


Ингибирлаш коэффиценти ёрдамида ҳар хил табиатга эга бўлган ингибиторларнинг битта катализаторга таъсири таққосланади. Шундай қийматлар қуйида платина катализатори мисолида келтирилган:

Ингибитор	AsH ₃	CS ₂	C ₅ H ₅ N
$\alpha \cdot 10^7$, мол.л ⁻¹	1,89	1,16	0,56

Бир қатор олтингугуртли бирикмалар учун α нинг қиймати таққосланганда (27⁰С да кротон кислотани платина ва никел катализаторлари иштирокида гидрогенлаш) уларнинг молекуляр массалари юқорида келтирилган кўрсаткичга таъсир этади (5 – жадвал).

5 – жадвал

Олтингугуртли ингибиторлар учун α қийматини уларнинг молекуляр массасига боғлиқлиги

Ингибитор	Унинг формуласи	Молекуляр масса	Катализатор	
			платина	никел
			α қиймати	
Водород сульфид	H ₂ S	34	1	1
Углеродсульфид	CS ₂	76	1,9	2,4
Тиофен		84	4,4	4,5
Цистеин	NH ₂ -CH(CH ₂ SH)COOH	121	5,0	5,4

Кузатилган қонуният стерик факторлар асосида тушунтирилади. Катта молекуляр ва ҳажмий структурага эга бўлган ингибиторлар (тиофен, цистеин) ўз таркибидаги олтингугурт атомлари билан қаттиқ катализатор сиртидаги фаол марказларни боғлайди ва уларнинг ҳажми катта бўлганлиги сабабли яна бир неча фаол марказларни ҳам тўсиб қўяди.

Катализаторларни регенерациялаш. Катализаторлар бир қанча вақт ишлатилгандан кейин ўзининг фаоллигини йўқота бошлайди. Бунинг сабаби ҳажмий сирти камайиши ҳисобига кристалл тузилишининг ўзгариши, катализатор

сиртида қийин учувчан моддалар (кокс ёки мумсифат моддалар) ҳосил бўлиши, катализаторнинг заҳарланиши ёки катализатор фаол компонентларининг учувчанлиги бўлиши мумкин.

Катализатор регенерацияси унинг дастлабки фаоллигини қайта тикланиши бўлиб, катализаторни кўп мартаба ишлатишга имкон беради. Крекинг, углеводородларнинг изомерланиши ва алкиллаш реакцияларида катализатор сиртида кокс ҳосил бўлиши билан унинг фаоллиги камайса, регенерация қилишда ҳаво кислороди билан юқори ҳароратда ($500-700^{\circ}\text{C}$) ишлов берилади. Масалан, нефтни қайта ишлаш (каталитик крекинг, олтингугуртдан гидротозалаш, гидрокрекинг, каталитик реформинг ва бошқ.) жараёни катализаторлари $700-760^{\circ}\text{C}$ да қиздириш орқали кокс миқдори $0,05-0,15\%$ қолгунча регенерацияланади. Бунда регенераторда СО ни тўлиқ ёқишга эришиш учун асосий катализатор таркибига махсус қўшимчалар (алюминий оксидига $0,05-0,1\%$ юттирилган платина) қўшилиб, кокснинг тўлиқ ёнишига эришилади ва атмосферага СО чиқишининг олди олинади.

Бир қанча ҳолатларда катализаторлар сирти кислоталар, ишқорлар, сув буғи ёки мос равишдаги эритувчилар билан ишлаш ёрдамида ҳам регенерацияланади. Умумий ҳолда айтиш лозимки, қаттиқ катализатор регенерацияси специфик хусусиятга эга жараён.

Қайтмас заҳарланган катализаторлар, асосан, қимматбаҳо металллар тўлиқ эритилади ва қайта ажратиб олинади.

6.2. Амалий қисм. Алюминий оксиди ва металл оксидлари (Co, Fe, Ni, Zn ва бошқалар) асосида қоплаш усули билан катализатор тайёрлаш

Керакли моддалар, идишлар асбоб ва қурилмалар:

алюминий оксиди, сув, фосфор косача, стаканлар, колбалар, шиша таёқча, термометр, қуритиш шкафи, муфел шкафи.

Тоза ҳолатдаги таёқчасимон γ - Al_2O_3 4×2 мм ўлчовли бўлакчаларга қирқилади (тайёр ҳолатдагисини ҳам ишлатиш мумкин), элаб чанглардан тозаланади ва муфель шкафида 400–500⁰С гача қиздирилади. Металл оксиди мос равишдаги металл нитратидан (кристалл гидратидан) олинади. Керакли миқдордаги металл нитрати тарозида тортиб олинади ва γ - Al_2O_3 ҳажмий нисбат 0,5–0,6 ҳажми миқдордаги дистилланган сувда эритилади 80–90⁰С гача қиздирилади. Кейин эса 450⁰С да қиздирилган γ - Al_2O_3 тезлик билан нитрат тузи эритмаси устига солинади. Бунда сув буғининг кучли парланиши кузатилади. Агар сув тўлиқ буғланиб кетмаса аралашма қуритиш шкафида, 100–120⁰С да аралаштириб турилган ҳолатда қуругунча қиздирилади. Нитрат тузи билан ишлов берилган алюминий оксиди фарфор косачага (идишга) солинади ва муфель шкафида 400–450⁰С да 2–3 соат давомида қиздирилади. Бу шароитда нитрат тузи парчаланади, ҳамда кристаллизация суви буғланиб кетади. Азот оксиди 190–200⁰С да учиб чиқа бошлайди (шунинг учун мўрили шкаф тагида ёки очиқ ҳавода ишланади). Натижада нитрат тузи парчаланиб металл оксиди ҳолатда алюминий оксиди сиртига қопланади ва керакли таркибли катализатор ишлатишга тайёр бўлади (ишлатишдан олдин катализаторни элаб чангдан тозалаш лозим).

Керакли миқдордаги нитрат тузи олишни ҳисоблаш намунаси. Масалан, 96% Al_2O_3 4% кобальт оксиди таркибли катализатордан 100 г тайёрлаш талаб қилинсин. Демак 96 г Al_2O_3 ва 4 г кобальт оксиди керак бўлади. Кобальт оксиди олишда 6 молекула сув тутган кобальт нитрат кристаллгидратидан қуйидаги реакция асосида фойдаланамиз:



Реакция тенгламасидан кўринадики 1 моль кобальт нитрати кристалл гидрати қиздирилганда 1 моль кобальт оксиди ҳосил бўлади.

Кобальт нитрати кристаллгидратининг молекуляр массаси
=291

Кобальт оксидининг молекуляр массаси=75

Пропорция тузамиз:

$$\begin{array}{r} 291 \text{ г (кристаллгидрат)} \text{ --- } 75 \text{ г (CoO)} \\ X \text{ г --- } 4 \text{ г (CoO)} \\ X=15,52 \text{ г} \end{array}$$

Шундай қилиб таркиби 96% алюминий оксиди ва 4% кобальт оксидидан иборат 100 г катализатор тайёрлаш учун қуйидаги миқдорда бошланғич компонентлар олиш керак:

кобальт нитрати кристаллгидрати $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — — 15,52 г
алюминий оксиди — — — — — 96,0

Ишқорлаш усули ёрдамида темир билан промотирланган никелалюминий скелет катализаторини тайёрлаш

Скелет катализаторлар органик бирикмаларни гидрогенлаш ва дегидрогенлаш жараёнида кенг қўлланилади. Бундай катализаторлар олиш учун икки ёки кўп компонентли, каталитик фаол металлларнинг қотишмалари қўлланилади. Қотишмаларни ишқорлаганда майда дисперсли катализатор кукунлари ҳосил бўлади.

Лабораторияда скелет катализатор тайёрлаш қуйидаги босқичларни ўз ичига олади:

- ўтга чидамли тигел тайёрлаш;
- компонентларни тайёрлаш (никел, алюминий, темир);
- қотишмаларни тайёрлаш;
- катализаторларни майдалаб керакли фракциясини олиш;
- катализаторни ишқорлаш.

Керакли металллар, реактивлар ва асбоблар,

Реактивлар
Шамот

Асбоблар
1. Қуритиш шкафи

Махсус тупроқ	2. Муфел печи
Асбест тола	3. Тигел
Никел	4. Элак (0,5 – 1,0 мм)
Алюминий	5. Ҳовонча
Темир (қаламча ҳолатда)	6. Колба
3% ва 20%ли NaOH эритмаси	7. Сув ҳаммоми

1). **Ўтга чидамли тигел тайёрлаш** – Майдаланган шамот, каолин лойи ва асбест толалари аралаштирилиб қуруқ масса тайёрланади. Уни тайёрлашда шамот – 45%, лой – 50%, асбест толаси – 5% ни ташкил қилади.

Стакан ёрдамида хамирсимон масса ҳажми 0,2–0,25 л бўлган тигел ҳолатига келтирилади. Тайёр тигель қуритиш шкафида 150°C да қуритилиб, муфел печида 500–600°C да қиздирилади, сўнгра уй ҳароратигача совутилади.

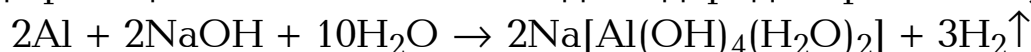
2) қотишма компонентларни тайёрлаш. Никель – 47%, алюминий 52%, темир 1% атрофида. Металл ҳолидаги никел маълум ўлчамли бўлгунча майдаланади, ювилади ва қуритилади ва керакли миқдорда тортиб олинади. Шу усул билан алюминий металл олинади. Промотор сифатида 1% темир қотишмага қўшилади.

3) қотишмани тайёрлаш: Алюминийнинг 3–10 см.ли бўлакчалари тигелга солинади ва 1000–1200°C ли печга қўйилади. Суюқланган алюминий сиртидан шлак ажратиб олиниб, унга никел ва темир 2.0–2.5 мм қалинликдаги қиринди сифатида қўшилади ва аралаштириб турилиб бир хил масса ҳосил бўлгунча қиздирилади. Сўнгра қотишма сиртидаги шлак олиниб ташланади ва маълум қолипдаги чўян ёки пўлат идишга қўйилади.

4) катализаторни майдалаб керакли фракциясини олиш: Уй ҳароратигача совутилган қотишма қолипдан (пўлат идишдан) олинади майдалагич ёки тегирмонда майдаланади, сўнгра эса ювилади.

5) катализатор олиш учун қотишмани ишқорлаш.

0.5–1.0 мм ўчамгача майдаланган, 0.5 л (сочма ҳажм) қотишма таги силиқ 1.5–2.0 л ҳажмга эга бўлган колбага олинади ва унинг устига 500 мл 3% ли натрий гидроксид эритмаси қўйилади ва 10 минут давомида аралаштирилади. Бунда реакция кетиши натижасида водород ажралиб чиқади.



Маълум вақт ўтгандан кейин, яна 500 мл 3% ли ишқор эритмаси билан 2–3 марта ишлов берилади. Бу жараён 80–90°C да сув ҳаммомида олиб борилади ва бир марта 20% ли натрий гидросид эритмасида ювилади.

Фаоллаштирилган катализатор 1,5–2,0 соат давомида нейтрал муҳитга (РН=7 га) келгунча дистилланган сув билан ювилади (индикатор фенолфталеин). Олинган скелет катализатор бир неча кун давомида сув остида сақланади.

Катализаторнинг сочма зичлигини аниқлаш

Сочма зичлик (г/см³) – катализатор бирлик ҳажми қатламининг массаси. Сочма зичлик қанчалик катта бўлса, катализаторнинг ғоваклиги шунчалик кичик бўлади.

Сочма зичлик қуйидагича аниқланади: ҳажми 10 мл бўлган ўлчов цилиндри техник кимёвий тарозида тортилади, сўнгра шиша таёқча ёрдамида зичлаштириб турилган ҳолатда ўрганилаётган катализатор билан 10 мл ли ўлчов чизигига тўлдирилади ва тарозида тортилади. Олинган қийматлар қуйидаги формулага қўйилиб, сочма зичлик ҳисобланади:

$$\Delta = m_2 - m_1/10 \quad (6.8),$$

бу ерда m_1 – бўш цилиндр массаси, г

m_2 – катализатор билан цилиндр массаси,

г.

6.3. Ўз–ўзини текшириш учун савол ва масалалар

Катализатор селективлигини ҳисоблашнинг қандай усуллари бор?

1000 кг этилендан минерал кислоталар катализаторлигида тўғридан – тўғри гидратлаш реакцияси ёрдамида 1460 кг этил спирти (асосий маҳсулот), 31 кг диэтилэфири, 30 кг смола (мум) ва 15 кг ацетальдегид олинди. Катализатор селективлигини ҳисобланг.

Этиленни гидратлаб этанол ишлаб чиқаришда катализаторнинг этанол бўйича унумдорлиги 200 кг/м³ бўлса, ишлаб чиқариш унумдорлиги этанолга нисбатан 150 т/сутка бўлган катализатор сочма ҳажмини топинг.

Қайтар кимёвий реакцияларда катализатор қўшилиши мувозанат доимийсига таъсир қиладими? Жавобингизни изоҳланг.

$2\text{O}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow 2 \text{O}_{3(\text{г})}$ Реакциянинг фаолланиш энергияси (E_a) 450°C да 280 кДж/ мол га тенг. Fe_2O_3 асосида тайёрланган катализатор юқоридаги реакциянинг фаолланиш энергиясини (630°C да) 160 кДж/ мол гача, ванадий оксиди асосида тайёрланган ($420 - 460^\circ\text{C}$ ҳароратда ишлайдиган) катализатор эса 92 кДж/мол гача камайтиради. Катализаторларнинг фаоллигини ҳисобланг. Ишлаб чиқаришда қайси катализатордан фойдаланиш мақсадга мувофиқ? Жавобингизни изоҳланг.

Катализаторларнинг унумдорлиги нима ва уни ҳисоблаш усулларини келтиринг.

Фаоллантирилган кўмир сиртига юттирилган симоб(II) хлорид катализатор иштирокида газ фазасида ацетиленни гидрохлорлаш натижасида ҳосил бўлган катализда (масс.%): винилхлорид – 93 ; водород хлорид – $5,0$; этилен – $0,5$; дихлорэтан – $0,3$; ацетальдегид – $0,3$ бор. Катализаторнинг винилхлорид (асосий маҳсулот) бўйича селективлигини ҳисобланг.

Керосин – солярка фракциясини алюминий силикат катализатори иштирокида 1 сутка давомида крекингланганда 50 т. хомашёдан $27,5$ т бензин, 13 т углеводород, 7 т крекинг – газ ва 2 т кокс олинди. Агар жараёнда 250 т катализатор қўланилса катализаторнинг бензинга нисбатан селективлиги ва унумдорлигини ҳисобланг.

Саноатда этиленгликол контакт газ асосида, этиленни сульфат кислота эритмаси билан ишлов бериш натижасида тўғридан – тўғри оксидлаб олинади. Бунда олинган 1000 кг этиленгликолдан 120 кг диэтиленгликол, 30 кг триэтиленгликол ҳосил бўлади ва 100 кг этилен ўзгаришсиз қолади. Жараённинг селективлигини топинг.

Толуолни 600°C ва $7,0$ Мпа босимда хромалюминий катализатори иштирокида гидродеалкиллаш натижасида қуйидаги катализ ҳосил бўлади, масс.% бензол – $62,0$; толуол – $22,0$; водород – $3,0$; метан – 13 . Катализаторнинг бензол бўйича селективлигини аниқланг.

Катализатор иштирокида шакар сувдаги эритмасида глюкоза ва фуруктозага гидролизланади. H^+ ионлари иштирокида реакциянинг фаолланиш энергияси 106,94 кЖ/мол, ферментлар катализаторлигида эса бу қиймат 34,4 кДж/мол. Шундай миқдорда олинган водород хлорид иштирокида $25^{\circ}C$ да шакарнинг гидролизланиши неча марта ортади?

$550^{\circ}C$ ва 33 мПа да аммиак синтез қилишда қўлланиладиган реактор 6000 кг катализатор билан тўлдирилган. Агар реакторда суткасига 93 т аммиак синтез қилинса, катализаторнинг унумдорлигини ҳисобланг.

n – Парафинни изопарафинга изомерланиш реакциясининг тезлик доимийси $65^{\circ}C$ да $2,0 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$ га тенг, шу ҳароратда Al_2O_3 катализатори иштирокида эса $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ га тенг. Таклиф этилган катализаторнинг каталитик фаоллигини аниқланг.

Изопропилбензолни $AlCl_3$ (А); H_3PO_4 кизельгурга шимдирилган (Б), 90% ли сульфат кислота эритмаси (В) олиш шароити ва натижалари қуйида келтирилган

Кўрсаткичлар		А	Б	В
Бензол/алкен нисбати	ҳажмий	2,5/1,0	4,0/1,0	4,0/10
Алкилбензол реактор кг/м ³ ·с.	бўйича унумдорлиги,	150 – 250	150 – 250	–
Катализат таркиби, масс. %				
	алкилбензол	26 – 31	21,0	24,2
	бензол	61 – 71	76,0	73,6
	бошқалар	3,5 – 5,8	3,0	2,2

Агар реакторнинг ҳажми $7,3 \text{ м}^3$ бўлса, қурилманинг А,Б,В моддалар учун селективлиги ва ўртача суткалик унумдорлигини аниқланг.

15. Бутанни бутиленга дегидрогенлаш жараёнида асосий реакция билан бир қаторда углеводородни крекинглаш жараёни ҳам содир бўлади. Дегидрогенлаш жараёнининг фаолланиш энергияси 174 кж/мол , крекингни фаолланиш энергияси эса 250 кж/молга тенг. Катализаторнинг дегидрогенлаш бўйича селективлигини қандай ошириш мумкин?
16. Пропиленни тўғридан тўғри Мис (II) – оксид иштирокида $310 - 350^\circ\text{C}$, $0,4 \text{ Мпа}$ да оксидаб акролеин олишда контакт газларнинг таркиби қуйидагича (масс.%): азот – $82,4$; акролеин – $9,11$; пропилен $3,07$; CO_2 – $2,12$; альдегидлар – $2,85$ ва бошқалар – $0,36$. Катализаторнинг акролеин бўйича селективлигини аниқланг.

ИЛОВА

1. КОЛЛОКВИУМ МАВЗУЛАРИ ВА УЛАР БЎЙИЧА
САВОЛЛАР**1.1.Кимёвий реакцияларнинг тартиби ва уларни аниқлаш.
Реакцияларнинг молекулярлиги**

Реакция тартиби нима? Реакциянинг хусусий ва умумий тартиби. Реакциянинг умумий тартиби қандай қийматларга эга бўлади? Реакция тартиби қандай омилларга боғлиқ, мисоллар келтиринг. Псевдо биринчи тартибли реакциялар, мисоллар келтиринг. Реакциянинг молекулярлиги нима ва у қандай қийматларга эга бўлади? Кимёвий реакцияларнинг тартиби ва молекулярлиги орасидаги фарқлар.

Мураккаб реакция:



ва шунга ўхшашлар учун молекулярлик тушунчасини қўллаб бўладими?

Реакция тартибини аниқлаш усуллари:

а). дифференциал усуллар:

- 1) бошланғич тезлик усули, унинг моҳияти ва кўринишлари;
- 2) Вант – Гофф усули, моҳияти, график кўриниши.

Тартибни аниқлашнинг бу усуллари нималарга асосланган?

б) интеграл усуллар:

- 1) ўрнига қўйиш усули, унинг моҳияти;
- график усули, унинг моҳияти;

Оствальт – Нойес усули, уни моҳияти ва кўринишлари.

Ўрнига қўйиш усули билан реакция тартиби аниқланганда бир вақтда яна қандай кинетик параметрларни ҳисоблаш мумкин. Реакциянинг ярим ўзгариш даври нима ва у 1–, 2–, 3– тартибли реакциялар учун таъсирлашувчи моддалар бошланғич концентрациясига қандай боғлиқ бўлади? Бу омиллар қандай турдаги реакциялар учун ўзгармас ҳисобланади?

Келтирилган усуллардан қайсилари хусусий тартибни, қайсилари эса умумий тартибни аниқлашда қўлланилади. Усуллардан бири билан умумий тартиб аниқланса, шу усул

билан хусусий тартибни аниқлаб бўладими, аниқланса, қайси усул билан?

Кимёвий реакцияларнинг механизмини аниқлашда реакция тартибини топишнинг қандай амалий аҳамияти бор? Мисоллар келтиринг.

1.2.Тезлик доимийси ва уни аниқлаш усуллари

Тезлик доимийси ва унинг физик маъноси: У кимёвий реакциянинг тезлигига қандай омил таъсирини ифодалайди. Тезлик доимийсининг ўлчами ва у нимага боғлиқ? Тезлик доимийсининг қиймати нимага боғлиқ ва нимага боғлиқ эмас? 0–, 1–, 2– ва 3–тартибли реакциялар тезлик доимийсининг таъсирлашувчи моддалар бошланғич концентрациясига ва вақтга боғлиқлиги. Тезлик доимийси билан реакциянинг фаолланиш энергиясини ўзаро боғлиқлиги, Аррениус тенгламаси.

Кимёвий реакция эритмада олиб борилганда тезлик доимийсининг муҳит ион кучига боғлиқлиги (Бренстед – Бьеррум тенгламаси). Эритувчи диэлектрик хусусиятининг иккита қутбли молекулалар орасидаги реакция тезлигига таъсири (Кирк – вуд – Онзагер тенгламаси). Ҳар хил фаолланиш энергиясига эга бўлган параллел реакциялар тезлик доимийсининг ҳарорат таъсирида ўзгариши.

Кимёвий реакциялар тезлик доимийсини ҳисоблаш усуллари:

- а) ўрнига қўйиш усули (1–, 2–, 3–тартибли реакцияларнинг тезлик доимийсини ҳисоблаш тенгламалари), унинг моҳияти;
- б) график усул, унинг моҳияти, график кўриниши;
- в) бошланғич тезлик усули, унинг моҳияти.

Юқорида келтирилган усулларда реакциянинг тезлик доимийсини ҳисоблашда қандай катталиклар зарур (умумий ҳолатни ифодаланг).

T_1 ҳароратда реакциянинг фаолланиш энергияси ва тезлик доимийси маълум бўлса, T_2 ҳароратда реакциянинг тезлик доимийсини ҳисоблаш.

1.3. кимёвий реакция тезлигига эритма ион кучининг таъсири

Кимёвий реакциянинг боришига эритувчининг таъсири. Эритувчи қайси хоссаси орқали кимёвий реакция тезлигига таъсир этади? Эритувчининг диэлектрик доимийлиги нима, у қандай реакциялар тезлигига таъсир қилади? (бу таъсирни ифодаловчи тенгламани келтиринг). Сольватланиш нима (унинг турлари), специфик сольватланиш, унинг фаолланиш энергиясига ва мос равишда эритмада борадиган кимёвий реакция тезлигига таъсири. Эритувчининг каталитик ва ингибирловчи таъсири.

Эритма ион кучи ҳақида тушунча, ҳисоблаш тенгламаси. Эритма ион кучининг кимёвий реакция тезлигига таъсири. Бренстед – Бьеррум тенгламаси. Бу тенгламанинг қуйидаги системалар учун ифодаланиши:

а) қутбсиз молекула – ион: қутбсиз молекула – қутубсиз молекула;

б) A^- ва B^- реагентлар системаси;

в) A^{2-} ва B^- реагентлар системаси;

г) A^{2-} ва B^{2-} ёки A^{2+} ва B^{2+} реагентлар системаси;

д) A^{2+} ва B^{2-} реагентлар системаси;

ж) A^+ ва B^- реагентлар системаси.

Бир хил ион кучи қийматида таъсирлашувчи ионлар белгиси ва заряди кўпайтмасининг миқдорига боғлиқ равишда реакция тезлигининг ўзгариши.

Эритма ион кучи ўзгариши билан реакция тезлигининг ортиши ёки камайиши қандай кимёвий реакцияларга хос? Кимёвий реакция олиб борилишида амалда эритма ион кучи қандай ўзгартирилади?

1.4. Кимёвий реакция тезлигига ҳароратнинг таъсири.

Фаолланиш энергияси ва уни ҳисоблаш усуллари

Реакция тезлигининг ҳароратга боғлиқлиги. Реакция тезлигининг ҳароратга боғлиқлик турлари (мос равишдаги графиклар келтирилсин ва унинг қандай турдаги реакцияларга хослиги тушунтирилсин).

Фаолланиш энергияси ҳақида тушунча. Фаол комплекс ёки ўтиш ҳолати тўғрисида тасаввурлар. Унинг одатдаги молекуладан фарқли хусусиятлари. Энергетик тўсиқ ҳақида тасаввур, унинг график тасвирланиши. Фаол молекула тўғрисида тушунчалар. Кимёвий реакция тезлигининг фаолланиш энергияси қийматига боғлиқлиги.

Аррениус тенгламаси, у қандай боғлиқликни ифодалайди. Ушбу тенгламадаги A ва $e^{-E_2/RT}$ катталарнинг физик маъноси. Стерик омил нима, унинг келиб чиқиши нима билан тушунтирилади ва у нималарга боғлиқ (мисоллар келтиринг). Тезлик доимийси логарифми билан $1/T$ нинг график боғлиқлиги турлари ва у қандай реакциялар учун қўлланилади. Фаолланиш энергиясининг берилган реакцияда кимёвий боғини узиш энергиясидан, яъни таъсирлашувчи молекулаларнинг диссоциланиш энергиясидан кичик бўлиши сабаблари. Мувофиқлаштириш (компенсация) даражаси нима?

Специфик сольватланишнинг фаолланиш энергиясига ва мос равишда кимёвий реакция тезлигига таъсири ва унинг турлари (тегишли графиклар келтирилсин).

Гетероген каталитик реакциялар. Бу жараёнлар учун силжувчан ва чин фаолланиш энергияси тушунчаси нима? Фаолланиш энергияси турлича бўлган паралел реакциялар ва уларда ҳарорат ўзгариши билан реакция тезлигининг ўзгариши. Бу ҳолатнинг амалий аҳамияти.

Фаолланиш энергиясини ҳисоблаш усуллари:

а) график усул. Бу усул билан қандай натижаларга асосан фаолланиш энергияси ҳисобланади?

б) аналитик усул. Бу усул бўйича фаолланиш энергиясини ҳисоблаш нимага асосланган, ҳисоблаш тенгламасини келтиринг. У нимага асосан келтириб чиқарилади?

1.5. Гомоген катализ

Гомоген катализ катализнинг бир тури сифатида. Реакцион системага катализатор киритилганда таъсирлашаётган моддалар билан бир фазада турган гомоген катализаторни жараённинг фаолланиш энергияси қийматига таъсири. Катализатор иштирокидаги ва катализаторсиз

кимёвий реакциянинг энергетик диаграммаси. Гомоген катализнинг асосий ҳолатлари.

Гомоген катализда оралиқ беқарор заррача — эркин радикаллар, карбокатионлар, катион — радикаллар, карбоанионлар, анион — радикаллар ва уларнинг хоссалари.

Гомоген — каталитик реакциялари учун тезлик тенгламаси. (зарур бўлганда квазистационар концентрация асосида келтириб чиқариш).

Гомоген усулидаги каталитик оксидланиш — қайтарилиш реакцияларининг механизми (умумий схемаси келтирилсин) ва қўлланиладиган катализаторлар.

Кислота — асосли гомоген катализ. Бу хилдаги катализда реакцияларнинг таснифланиши:

а) специфик кислотали (катализаторлар, маханизми, мисоллар);

б) умумий кислотали (катализаторлар);

в) специфик асосли (катализаторлар, механизми, мисоллар);

г) умумий асосли (қўлланиладиган катализаторлар);

д) умумий кислота — асосли (катализаторлар, бир вақтнинг ўзида H^+ ва OH^- ионлари билан амалга ошириладиган, таъсирлашувчи моддага нисбатан 1 — тартибли гомоген каталитик реакциянинг тезлигини ифодалаш).

ж) электрофил катализ, бензолни алкиллаш ва олефинларни гидратлаш реакцияси мисолида ушбу хилдаги гомоген катализнинг механизми.

Газ фазадаги гомоген катализ, унинг ўзига хослиги, қўлланиладиган катализаторлар. Гомоген катализ асосида муҳим органик ва ноорганик моддаларни синтез қилишда қўлланишга мисоллар.

1.6. Гетероген катализ

Гетероген катализаторларнинг селективлиги (танлаб таъсир этиш). Селективлик кўриниши; индивидуал, универсал, гуруҳли. Келтирилган селективлик хилларига эга бўлган катализаторларга (гомоген ва гетероген) мисоллар келтиринг. Катализаторлар селективлигининг амалий

аҳамияти. Кимёвий жараёнларнинг селективлигини ҳисоблаш усуллари, ишчи формулалар.

Катализаторларнинг фаоллиги ва уни ҳисоблаш. Бир хил реакция учун ҳар хил катализаторларнинг фаоллигини билган ҳолда уларни таққослаш учун қандай қийматлардан фойдаланиш керак.

Гетероген катализаторларнинг унумдорлиги, ҳисоблаш формуласи.

Катализаторларнинг сочма ҳажми ва уни аниқлаш усуллари. Катализаторларнинг солиштирма сирти ва унинг қийматига таъсир этувчи омиллар.

Промоторлар ҳақида тушунча. Промоторларнинг таснифи, уларнинг катализаторлар фаоллигига таъсирининг механизми.

Кенг тарқалган кислота – асосли ва оксидланиш – қайтарилмиш жараёнлари катализаторлари учун промоторлар.

Каталитик заҳарлар, уларнинг турлари. Катализаторларнинг ингибирланиши (қайтар ва қайтмас) катализаторлар. Заҳарланиш эгриси. Катализаторларни регенерациялаш ва уларнинг аҳамияти. Регенерациялаш усуллари.

Гетероген катализаторларни тайёрлаш ҳақида қисқача маълумот:

а) Ишқорли усул (Реней ва бошқа склетли катализаторларнинг олиниши);

б) шимдириш усули;

в) чўктириш усули;

г) суюқлантириш усули (металл катализаторларни олиш).

2. МУСТАҚИЛ ИШ МАВЗУЛАРИ

2.1. Стационар (квазистационар) концентрациялар тамойили ва уни кимёвий реакцияларнинг кинетик тенгламаларини келтириб чиқаришда қўлланилиши

Кўпчилик реакцияларнинг механизми жуда мураккаб бўлиб, бу ҳолат уларнинг кинетик тенгламалари орқали ифодаланади. Мураккаб кетма-кет реакцияларнинг, масалан, занжирли реакциялар ёки гомоген-каталитик реакцияларнинг ечими дифференциал тенгламаларнинг ечими билан боғлиқ. Реакциянинг босқичлиги ортиши билан уларни математик қайта ишлаш кескин мураккаблашади. Шунинг учун ҳисоблаш усулида нисбатан мос келадиган кинетик тенгламалар қўлланилади. Бу усуллардан бири стационар (квазистационар) концентрациялар усули бўлиб, Боденштейн тамойили деб аталади.

Кўплаб занжирли, гомоген-каталитик ва бошқа реакцияларнинг боришида оралиқ маҳсулот (эркин радикаллар, карбокатион, карбоанион комплекс – катализатор – реагент) концентрацияси қиймати узоқ вақт давомида максималга яқин даражада туради. Унинг асосида стационар концентрациялар тамойили киритилган бўлиб, уни қуйидагича ифодалаш мумкин: реакция бошлангандан кейин маълум вақт ўтиши билан беқарор оралиқ маҳсулот стационар концентрацияси деярли ўзгармас қийматга эришади, яъни оралиқ маҳсулотнинг ҳосил бўлиши ва йўқолиши бир хил бўлади.

Бу тамойил математик усулда қуйидагича ифодаланади:

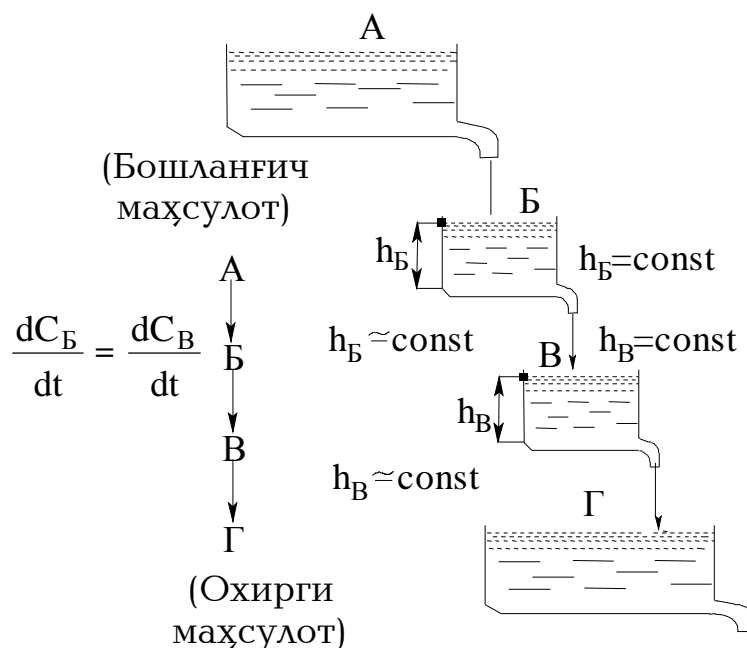
$$\frac{dC_R}{dt} = 0$$

бу ерда C_R – оралиқ беқарор R – маҳсулот концентрацияси ва бунда юқорида келтирилган тенглик сақланади:

$$V_R \text{ ҳосил бўлиш} = V_R \text{ йўқолиш.}$$

Келтирилган тамойил дифференциал тенгламалар ўрнига алгебраик тенгламаларни қўллашга имконият яратади ва ёндашувни бирмунча енгиллаштиради.

Стационар концентрациялар тамойилини қуйида келтирилган чизма орқали тушунтириш қулайроқ (24 расм).



24 – расм. Стационар ҳолатни тушунтиришга доир

Кетма – кет реакциялар занжирининг стационар ҳолати ўзаро туташтирилган сув ҳавзалари иш режимини эслатади. Оралиқ ҳавзаларга қанча сув оқиб кирса шунча сув оқиб чиқади. Агар бундай бўлмаса битта оралиқ ҳавза ёки бўш ёки тўлиб кетган бўларди.

Стационар концентрациялар усулини қўллаганда постулотларни билиш зарур: агар реакциянинг механизми маълум бўлса, унинг хоҳлаган компонент (реагент, маҳсулот, оралиқ модда) бўйича тезлиги, шу компонент қатнашган (ҳосил бўлган ёки йўқолган) элементар реакциялар (босқичлар) тезликларининг алгебраик йиғиндисига тенг.

Бу йиғинди аъзоларининг ишорасини аниқлашда компонент сарф бўлган реакциянинг (босқичнинг) тезлиги (–), ҳосил бўлганини эса (+) ҳолда ёзилади.

Кимёвий реакциянинг (жараёнинг) кинетик тенгласини келтириб чиқариш учун, уни кетиш механизмини билиш керак. Қуйида аниқ мисолларда стационар концентрациялар усулини қўллашга доир мисоллар келтирилган.

Мисол: Водород ва хлордан водород хлорид синтез қилишнинг кинетик тенгламасини чиқаринг:

Ечиш: $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ (умумлашган тенглама) олиб борилган тажрибалар асосида бу реакция учун қуйидаги механизм таклиф қилинган:

Элементар реакция	Кинетик тенглама	босқич
$\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}^*$	$V_1 = k_1 C_{\text{Cl}_2}$	(I)
$\text{Cl}^* + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{H}^*$	$V_2 = k_2 C_{\text{Cl}^*} \times C_{\text{H}_2}$	(II)
$\text{H}^* + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{Cl}^*$	$V_3 = k_3 C_{\text{H}^*} \times C_{\text{Cl}_2}$	(III)
$\text{H}^* + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{Cl}^*$	$V_4 = k_4 C_{\text{H}^*} \times C_{\text{HCl}}$	(VI)
$2\text{Cl}^* \rightleftharpoons \text{Cl}_2$	$V_5 = k_5 C_{\text{Cl}^*}^2$	(V)

HCl ни ҳосил бўлиш тенгламаси қуйидаги кўринишга эга бўлади.

$$V_{\text{HCl}} = \frac{dC_{\text{HCl}}}{dt} = V_2 + V_3 - V_4 = k_2 C_{\text{Cl}^*} \times C_{\text{H}_2} + k_3 C_{\text{H}^*} \times C_{\text{Cl}_2} - k_4 C_{\text{H}^*} \times C_{\text{HCl}} \quad (1)$$

Стационар концентрациялар тамойилини қўллаб, (C_{Cl^*} ва C_{H^*} катталиклар учун тенглама реакциянинг ўлчами осон бўлган бошқа иштирокчилари концентрацияси орқали келтириб чиқарилади (чунки бу заррачаларнинг реакция қобилияти юқори бўлганлиги учун концентрациясини тажрибада аниқлаш қийин).

Стационар концентрациялар тамойилига кўра қуйидагига эга бўламиз,

$$V_{\text{Cl}^*} = \frac{dC_{\text{Cl}^*}}{dt} = V_1 - V_2 + V_3 + V_4 - V_5 = 0 \quad (2)$$

$$V_{\text{H}^*} = \frac{dC_{\text{H}^*}}{dt} = V_2 - V_3 - V_4 = 0 \quad (3)$$

ва (3) тенгламалардан (4)ни ҳосил қиламиз.

$$V_{\text{Cl}^*} + V_{\text{H}^*} = V_1 - V_5 = 0 \quad (4)$$

V_1 ва V_5 қийматларни (4) тенгламага қўйиб (5)га эга бўламиз

$$V_{\text{Cl}^*} + V_{\text{H}^*} = V_1 - V_5 = k_1 C_{\text{Cl}_2} - k_5 C_{\text{Cl}^*}^2 = 0 \quad (5)$$

$$\text{бундан} \quad k_1 C_{Cl_2} = k_5 C_{Cl}^2 \quad (6)$$

тенгламадан Cl° концентрацияси ифодаланган кинетик тенгламани ҳосил қиламиз.

$$C_{Cl^\circ} = (k_1 / k_5)^{1/2} \times C_{Cl_2}^{1/2} \quad (7)$$

H° концентрациясини ифодаловчи тенгламани реакциянинг бошқа компонентлари орқали топиш учун (3) тенглама ва стационар концентрация тамойилидан фойдаланилади.

$$V_{H^\circ} = V_2 - V_3 - V_4 = k_2 C_{H_2} C_{Cl^\circ} - k_3 C_{H^\circ} C_{Cl_2} - k_4 C_{HCl} C_{H^\circ} = 0 \quad (8)$$

$$k_3 C_{H^\circ} C_{Cl_2} + k_4 C_{HCl} C_{H^\circ} = k_2 C_{H_2} C_{Cl^\circ} \quad (9)$$

Қайта гуруҳлаш натижасида эса

$$C_{H^\circ} = \frac{k_2 C_{H_2} C_{Cl^\circ}}{k_3 C_{Cl_2} + k_4 C_{HCl}} \quad (10)$$

(7) тенгламани ҳисобга олган ҳолда

$$C_{H^\circ} = \frac{k_2 (k_1 / k_5)^{1/2} \times C_{H_2} \times C_{Cl_2}^{1/2}}{k_3 C_{Cl_2} + k_4 C_{HCl}} \quad (11)$$

(7) ва (11) тенгламаларни (1)га қўйиб

$$\frac{dC_{HCl}}{dt} = \frac{2k_2 (k_1 / k_5)^{1/2} \times C_{H_2} \times C_{Cl_2}^{1/2}}{1 + k_4 / k_5 (C_{HCl} / C_{Cl_2})} \quad (12)$$

ҳосил қиламиз.

$$2k_2 (k_1 / k_5)^{1/2} = k \quad \text{ва} \quad k_4 / k_5 = k_1$$

деб олиб охирги тенгламани келтириб чиқарамиз

$$\frac{dC_{HCl}}{dt} = \frac{k \times C_{H_2} \times C_{Cl_2}^{1/2}}{1 + k^1 (C_{HCl} / C_{Cl_2})} \quad (13)$$

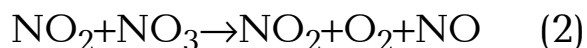
Хулоса қилиб шуни айтиш керакки олинган (13) тенглама тажриба билан олинган тенгламага тўлиқ мос келади.

Қуйида ушбу усулни қўллаб кимёвий реакцияларнинг назарий кинетикасини чиқаришни ўрганиш мақсадида ҳар

хил реакциялар учун стационар концентрациялар усулидан фойдаланишга мисол ва масалалар келтирилган.

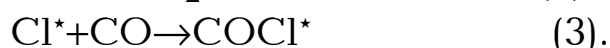
Ўз-ўзини текшириш учун мисол, масала ва саволлар

1. N_2O_5 ни парчаланиш реакцияси қуйидаги схема асосида боради.



NO_3 заррачалари концентрацияси стационар бўлса, N_2O_5 нинг сарфланиш тезлиги тенгламасини келтириб чиқаринг.

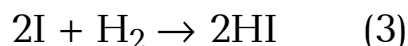
2. Фосген ($COCl_2$) ҳосил бўлиши қуйидаги механизм асосида боради:



а). Cl^* ва $COCl^*$ концентрациялари учун стационар ҳолат тамойилидан фойдаланиб, келтирилган механизм асосида фосген ҳосил бўлиш тезлигининг тенгламасини чиқаринг.

б). (4) Реакция (5)га нисбатан тезроқ борса, (а) ҳолат учун чиқарилган тенгламани қандай қилиб соддалаштириш мумкин?

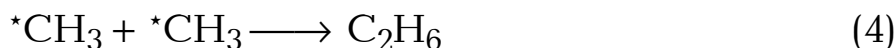
6. $H_2 + I_2 = 2HI$ реакция 1967 йилгача келтирилган тенглама асосида боради деб эътироф этилган кейинчалик эса қуйидаги механизм асосида бориши кўрсатилди.



I — заррача учун стационар концентрациялар тамойилни қўллаган ҳолда, таклиф этилган механизм асосида HI ни ҳосил бўлиши тезлиги тенгламасини келтириб чиқаринг.

7. Ацеталдегидни термик парчаланиши учун қуйидаги механизм таклиф этилган:





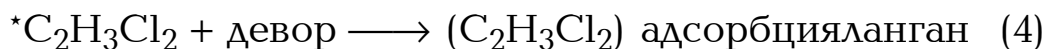
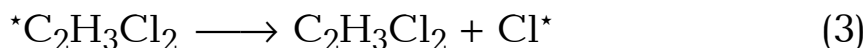
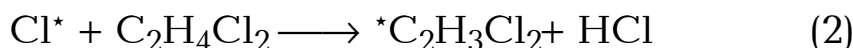
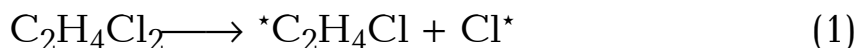
CH₄ ҳосил бўлишини кинетик тенгламасини чиқаринг.

8. SiH₄ парчаланиш реакцияси ўрганилганда қуйидагича механизм таклиф этилган:



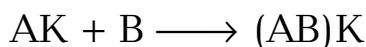
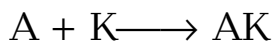
Стационар концентрациялар тамойили қўлланган ҳолда SiH₄ сарфланишининг кинетик тенгламасини чиқаринг.

9. Хлорэтанни газ фазасида ҳарорат таъсирида парчаланиш реакцияси учун қуйидаги схема таклиф этилган:



Стационар концентрациялар усулини қўлланилган ҳолда схема асосида дихлорэтанни сарфланиш тезлиги тенгламасини чиқаринг.

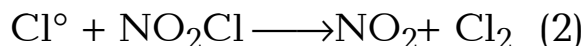
10. Стационар концентрациялар усулини қўллаган ҳолда, қуйидаги механизм асосида борадиган



гомоген – каталитик реакциялар учун кинетик тенгламани келтириб чиқаринг:

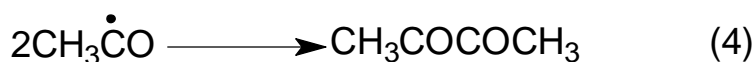
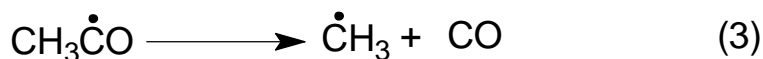
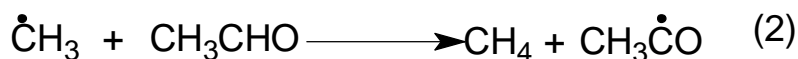
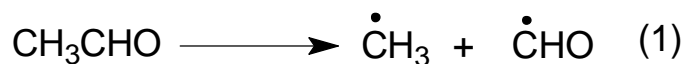


11. NO₂Cl → NO₂ + 1/2 Cl₂ Реакция учун қуйидаги механизм таклиф этилган:



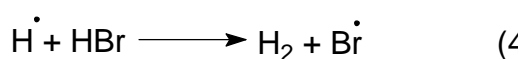
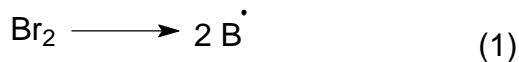
Стационар концентрациялар усулини қўллаган ҳолда NO_2Cl парчаланишининг тезлик тенгламасини келтириб чиқаринг.

12.Тажрибанинг айрим шароитларида ацетальдегидни парчаланиши қуйидаги схема асосида боради:



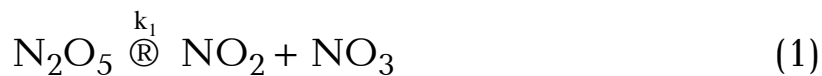
Стационар концентрация усулида (ацетальдегид концентрациясини ўзгариши бўйича берилган реакциянинг кинетик тенгламасини келтириб чиқаринг.

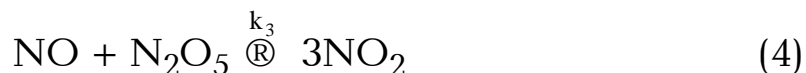
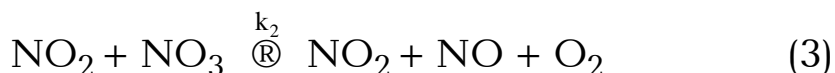
13.Водород бромиднинг $200^\circ - 300^\circ\text{C}$ ҳароратда ҳосил бўлиши қуйидаги схема бўйича боради.



Стационар концентрациялар тамойилини қўллаб водород бромид ҳосил бўлишининг кинетик тенгламасини келтиринг

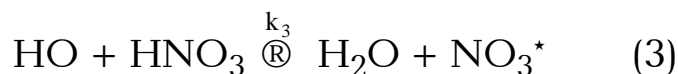
14.Газ ҳолатдаги N_2O_5 нинг термик парчаланиши қуйидаги механизм асосида боради:





Стационар концентрациялар усулини NO_3 ва NO заррачаларига қўлаб, келтирилган механизм асосида реакциянинг (N_2O_5 парчаланиши асосида) тезлик тенгламасини келтиринг.

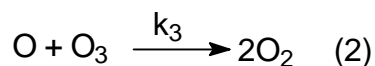
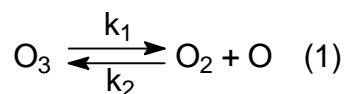
Нитрат кислотани парчаланишини қуйидаги механизм асосида боради:



а) OH^- ионларининг концентрацияси ўзгармас бўлса, келтирилган механизм асосида нитрат кислота парчаланиши реакцияси тезлигининг ифодасини келтириб чиқаринг;

б) NO_2 нинг сарфланиши тез боради. Бунда (а) ҳолат учун чиқарилган кинетик тенглама қандай ўзгаради?

16. Озоннинг термик парчаланиш механизми қуйидагича:



Стационар концентрациялар усули ёрдамида k_1 , k_2 , ва k_3 , тезлик доимийликларини ва O_2 ва O_3 концентрацияларини ўз ичига олган озонни парчаланиш тезлигининг тенгламасини келтиринг.

Дифференциал ва интеграл кинетик тенгламалар, уларнинг реакция доимийси ҳамда

**ярим ўзгариш даврини ҳисоблашда ва таъсирлашувчи
моддаларнинг белгиланган конверсиясига
эришишда қўлланилиши**

Юқорида келтирилган масалаларни ҳал қилиш учун дифференциал ва интеграл кинетик тенгламаларни, уларнинг тартиби реакциялар тезлик доимийси ва бориш вақтига нисбатан модификацияларини ўзлаштириш, ярим ўзгариш даври билан реакция тезлик доимийси ҳамда реагентлар бошланғич концентрациясининг боғлиқлик тенгламаларини билиш талаб қилинади. Қуйида кенг тарқалган туркум масала ва машқларни ечиш намуналари келтирилган.

1-мисол. $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ тенглама бўйича этил ацетатнинг натрий гидроксид билан ишқорий гидролизланиш тезлик доимийси 298 К ҳароратда $5.4 \text{ мин}^{-1}(\text{к.мол/м}^3)^{-1}$. Агар ишқор ва эфирнинг бошланғич концентрацияси 0,02 н бўлса, 10 мин. вақтда эфирнинг неча фоизи таъсирлашади?

Ечиш: Юқорида берилган реакция иккинчи тартибли эканлигидан келиб чиқиб $k=1/t(1/c - 1/c^0)$ тенглама қўлланилади ва эфирнинг реакция бошлаганидан 10 минутдан кейинги концентрацияси аниқланади:

$5,4=1/10 (1/c - 1/0,02)$ бундан $C_{\text{эфир}}=0,0096$ эканлиги келиб чиқади. Унинг бошланғич концентрацияси 0,02 н. бўлганлиги учун концентрациянинг камайиши ҳисобланади:

$$0,02 - 0,0096 = 0,0104$$

Бу қиймат эфирнинг бошланғич концентрациясига нисбатан неча фоиз бўлишини ҳисоблаймиз:

$$0,02 - 100 \%$$

$$X=52 \%$$

$$0,0104 - X \%$$

Демак 10 мин. ичида эфирнинг 52 %и таъсирлашган.

2-мисол. Инсектицидиннинг 12°C да сувда гидролизланиши иккинчи тартибли реакция бўлиб, тезлик доимийси $1,45 \text{ йил}^{-1}$. Ёзги суғориш даврида инсектицид миқдорининг бир қисми ювилиб қўлга келиб тушган. Унинг қўлдаги концентрацияси $5,0 \cdot 10^{-7} \text{ г/см}^3$. Қўлнинг ҳароратини 12°C ҳисоблаган ҳолда:

а) инсектициднинг кўлдаги 1 йилдан кейинги концентрациясини;

б) инсектициднинг кўлдаги концентрациясини $3,0 \cdot 10^{-7}$ г/см³ гача камайтириш учун керак бўладиган вақтни ҳисобланг:

Ечиш: а). иккинчи тартибли реакциянинг интеграл тенгламаси қўлланилади:

$$\ln C_A^0 / C_A = kt \quad (1) \quad \text{ёки} \quad 2,3 \lg C_A^0 / C_A = kt \quad (2).$$

Кейин эса (2) тенгламанинг ўзгартирамиз:

$$2,3 \lg C_A^0 - 2,3 \lg C_A = kt \quad \text{ёки}$$

$-2,3 \lg C_A = kt - 2,3 \lg C_A^0$. Ушбу тенгламани ҳар бир ҳади 2,3 га бўлинади:

$$\lg C_A = (-k/2,3)t + \lg C_A^0 \quad (3)$$

тенгламага масалада берилган қийматларни қўямиз:

$$\lg C_{\text{инсектицид}} = (-1,45/2,3) \cdot 1,0 + \lg(5,0 \cdot 10^{-7}) = -0,630 - 6,30 = -6,93 \quad \text{ёки антилогарифманса } 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ г/см}^3.$$

б). бунда ҳам (3) тенгламадан фойдаланилади:

$$\lg C_A = (-k/2,3)t + \lg C_A^0$$

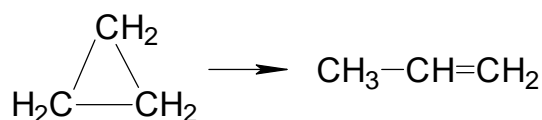
берилган қийматлар қўйилади.

$$\lg(3,0 \cdot 10^{-7}) = -(1,45/2,3)kt + \lg(5,0 \cdot 10^{-7})$$

бундай вақт (t)ни топсак:

$$t = -(2,3/1,45) k [\lg(3,0 \cdot 10^{-7}) - \lg(5,0 \cdot 10^{-7})] = 0,35 \text{ йил.}$$

3-мисол. Циклопропаннинг газ фазада пропенга изомерланиши:



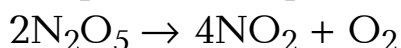
биринчи тартибли реакция бўлиб, 500 °С да тезлик доимийси $6,7 \cdot 10^{-4}$ сек⁻¹. Реакциянинг ярим ўзгариш вақтини топинг.

Ечиш: $k = \ln 2 / t_{1/2}$ тенгламадан фойдаланамиз, бундан $t_{1/2} = \ln 2 / k = 0,693 / 6,7 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ сек}$ ёки 17 мин.

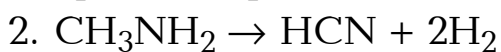
Демак циклопропаннинг бошланғич концентрацияси 2 марта камайиши учун 17 мин. керак.

Ўз-ўзини текшириш учун мисол, масала ва саволлар

1. Азот (V) оксиднинг парчаланиш реакцияси



биринчи тартибли реакция ва $T=300$ К да тезлик доимийси $0,002 \text{ мин.}^{-1}$ 2 соатда азот (V) оксиднинг неча фоизи парчаланеди?



Метиламинни дегидрогенланиш реакциясининг тезлик доимийси 913 К да $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ сек.}^{-1}$ бўлса, қанча вақтда метиламиннинг концентрацияси 2 марта камаяди?

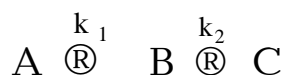
3. Гипобромид ионларининг ишқорий муҳитда ўзаро оксидланиш – қайтарилиш реакциясининг тезлик доимийси $9,3 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 (\text{кмол} \cdot \text{с})^{-1}$ бўлиб 2 – тартибли реакция кинетик тенгламаси билан ифодаланади.



Гипобромид ионининг бошланғич концентрацияси $0,1 \text{ кмол/м}^3$ бўлса, қанча вақтда унинг 30 % миқдори реакцияга киришади?

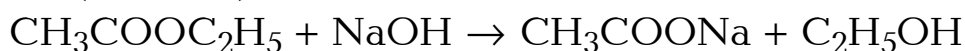
4. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ бирикманинг ўнгга бурувчи изомерини сирка кислотада чапга бурувчи изомерга ўтиш реакциясининг (рацемизация) тезлик доимийси $4,94 \cdot 10^{-1} \text{ сек.}^{-1}$ (жараён нитрат кислота катализаторлигида боради). 16% бошланғич модда таъсирлашиши учун зарур бўлган вақтни ҳисобланг.

5. Қуйидаги схема бўйича бошланғич А модданинг концентрацияси 160 сек. ичида 2 марта камаяди. k_1 тезлик доимийси қиймати топилсин:



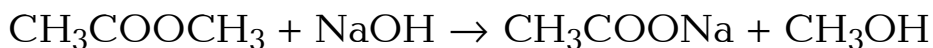
6. Водород пероксиднинг сувли эритмада парчаланиши биринчи тартибли реакцич бўлиб, берилган шароитда ярим ўзгариш даври 15,86 мин. Водород пероксиднинг 99 фоизи парчаланиши учун қанча вақт зарурлигини ҳисобланг.

7. Сирка кислота этил эфирини натрий гидроксид билан совунланиш реакциясининг тезлик доимийси 10°C да $2,38 \text{ мин}^{-1} (\text{кмол/м}^3)^{-1}$.



Агар 1 л $0,05$ н эфир ва 1 л $0,05$ н ишқор эритмалари аралаштирилса, эфирнинг 90 % миқдори совунланиши учун керак бўладиган вақтни аниқланг.

8. Сирка кислота метил эфирининг ишқорда совунланиши иккинчи тартибли реакция:



Ушбу реакция учун 25°C да қуйидаги натижалар олинган:

Вақт, мин.	3	7	10	15
NaOH конц., мол/л	0,0074	0,0055	0,00464	0,00363

Ишқор ва эфирнинг бошланғич концентрациялари бир ҳил ва 0,01 мол/л бўлса, реакциянинг 25°C даги тезлик доимийси қийматини ва 50 % эфир совунланиши учун зарур бўлган вақтни ҳисобланг.

9. Водород пероксиднинг сувли эритмада парчаланиши мономолекуляр реакция қонунларига бўйсунди ва тезлик доимийси $0,05081 \text{ мин.}^{-1}$. Водород пероксид миқдорининг 50 фоизи парчаланиши учун зарур бўлган вақтни аниқланг.
10. Радийнинг (Ra) парчаланиш тезлик доимийси $3,79 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$. Унинг ярим ўзгариш даврини ($t_{1/2}$) ва 90 % миқдори парчаланиши учун зарур бўладиган вақтни аниқланг.
11. Бир соат давомида радиоактив элементнинг $1/6$ қисми парчаланса, унинг ярим ўзгариш даврини топинг.
12. Берилган модданинг парчаланиши биринчи тартибли реакция тенгламаси бўйича содир бўлади. Агар $2,5 \cdot 10^3$ сек. давомида унинг концентрацияси 2 марта камайса, тезлик доимийси қандай қийматга тенг бўлади?
13. Азот (V) оксиднинг азот (IV) оксид ва кислородга парчаланиши биринчи тартибли реакция бўлиб, 65°C да тезлик доимийси қиймати $4,87 \cdot 10^{-3} \text{ сек.}^{-1}$:
 - а) агар реакция бошланишида 0,5 л ҳажмли идишда 0,5 мол азот (V) оксид бўлса, 5 мин. дан кейин неча мол қолади?
 - б) азот (V) оксиднинг концентрацияси 0,1 молгача камайиши учун қанча вақт талаб қилинади?
14. Берилган антибиотикнинг сувда парчаланиши биринчи тартибли реакция тенгламаси бўйича содир бўлади ва 20°C да тезлик доимийси $1,29 \text{ йил}^{-1}$:

а) агар унинг $5 \cdot 10^{-3}$ М эритмаси 20°C да 1 ой давомида сақланса концентрацияси қандай ўзгаради?

б) қанча вақтдан кейин антибиотикнинг эритмадаги концентрацияси $1 \cdot 10^{-3}$ М га тенг бўлади?

15. N_2O_5 нинг парчаланиши 1–тартибли реакция бўлиб, тезлик доимийси қиймати $5,1 \cdot 10^{-4}$ сек. $^{-1}$:

а) агар N_2O_5 нинг бошланғич концентрацияси 0,25 М бўлса, 3,2 минутдан кейин унинг концентрацияси қандай бўлади?

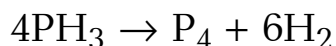
б) N_2O_5 нинг концентрацияси 0,25 М дан 0,15 М гача камайиши учун қанча вақт зарур бўлади?

в) N_2O_5 нинг 62 % миқдори парчаланиши учун қанча вақт талаб қилинади?

16. Олинган реагентни биринчи тартибли реакцияда 25°C , 4,9 минутда 35,5 % миқдори ўзгаришга учраган. Реакциянинг тезлик доимийси ҳисоблансин.

17. Агар берилган реакция 1–тартибли бўлиб, 60 мин. ичида модданинг 75 % миқдори парчаланса, унинг ярим ўзгариш даври қандай қийматга тенг бўлади?

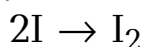
18. Фосфиннинг фосфор ва водородга термик парчаланиши биринчи тартибли реакция бўлиб, 680°C да унинг ярим ўзгариш вақти 35,0 сек.



а) реакциянинг тезлик доимийсини ҳисобланг;

б) фосфиннинг 95 % миқдорини реакция маҳсулотларига айланиши учун керак бўлган вақтни ҳисобланг.

19. Йод атомларнинг молекуляр йодга рекомбинацияланиши:



иккинчи тартибли реакция бўлиб, 23°C да унинг тезлик доимийси қиймати $7,0 \cdot 10^{-9}$ М $^{-1}$ сек $^{-1}$:

а) агар йод атомларининг бошланғич концентрацияси 0,086 М бўлса, реакция бошлангандан 2 минут кейин унинг концентрацияси қандай бўлади?

б) йод атомлари бошланғич концентрацияси 0,60 М бўлганда реакциянинг ярим ўзгариш вақтини ҳисобланг.

20. А модданинг В моддага ўтиш реакцияси ($\text{A} \rightarrow \text{B}$) иккинчи тартибли бўлиб, берилган ҳароратда унинг тезлик доимийси $1,46$ М $^{-1}$ сек $^{-1}$. А модданинг бошланғич

концентрацияси 0,86 М бўлган ҳолат учун реакциянинг ярим ўзгариш вақтини ҳисобланг.

АДАБИЁТЛАР

- Физическая химия (под редакцией Б.П.Никольского), Ленинград, 1987.
- Е.Т.Денисов, Кинетика гомогенных химических реакций, Москва, 1988.
- Н.М.Эмануэль, Д.Г.Кноре, Курс химической кинетики, Москва, 1984.
- Ҳ.У.Усманов, Ҳ.Р.Рустамов, Ҳ.Р.Рахимов, Физикавий химия, Тошкент, 1974
- Т.С.Сирлибоев, Кимёвий кинетика ва катализ (маърузалар матни), Тошкент, 2000
- Э.Н.Ремсен, Начала современной химии, Ленинград, 1989.
- М.С.Защарьевский, Кинетика и катализ, Ленинград, 1963.
- Г.М.Панченков, В.П.Лебедев, Химическая кинетика и катализ, Москва, 1985.
- Г.А.Голиков, Практическое руководство по физической химии, Москва, 1988.
- Ч.Сеттерфильд, Практический курс гетерогенного катализа, Москва, 1984.
- Сборник вопросов и задач по физической химии (под редакцией С.Ф. Белевского), Москва, 1979.
- И.А.Семиохин, В.В.Страхов, А.И.Осипов, Кинетика химических реакций, Москва, 1995.
- Л.Лабовиц, Дж.Аренс, Задачи по физической химии с решениями, Москва, 1972.
- Химическая энциклопедия, Том I-III, Москва, 1990
- Технология катализаторов (под редакцией И.П. Мухленова), Ленинград, 1979.
- В.Н.Защарченко, Сборник задач и упражнений по физической химии, Москва, 1978.
- О.Г.Гамеева, Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии, Москва, 1980.
- В.И.Горшков, И.А.Кузнецов, Физическая химия, Москва, 1986.
- С.Бенсон, Основы химической кинетики, Москва, 1964.
- Е.Н.Еремин, Основы химической кинетики, Москва, 1976.
- Р.В.Хоффман, Механизмы химических реакций, Москва, 1979.
- Г.Эвери, Основы кинетики и механизмы химических реакций, Москва, 1978.

- Г.Эйринг, С.Г.Лин, С.М.Лин, Основы химической кинетики, Москва, 1983.
- Э.Амис, Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций, Москва, 1968.
- С.Бенсон, Термохимическая кинетика, Москва, 1971.
- И.В.Березин, А.А.Клесов, Практический курс химической и ферментативной кинетики, Москва, 1974.
- А.А.Берлин, С.А.Вольфсон, Кинетический метод в синтезе полимеров, Москва, 1973.
- К.Бемфорд, У.Барб, А.Дженкинс, П.Онъон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Москва, 1961.
- С.Глесстон, К.Лейдлер, Г.Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, Москва, 1948.
- М.Г.Гоникберг, Химическое равновесие и скорость реакции при высоких давлениях, Москва, 1969.
- Я.Б.Горохватский, Т.П.Корниенко, В.В.Шаля, Гетерогенно-гомогенных реакции, Киев, 1972.
- Л.Кассел, Кинетика гомогенных газовых реакций, Ленинград, 1937.
- В.Н.Кондратьев, Определение констант скорости газофазных реакций, Москва, 1971.
- В.Н.Кондратьев, Кинетика химических газовых реакций, Москва, 1958.
- В.Н.Кондратьев, Е.Е.Никитин, Кинетика и механизм газофазных реакций, Москва, 1974.
- Н.М.Кузнецов, Кинетика мономолекулярных реакций, Москва, 1982.
- К.Лейдлер, Кинетика органических реакций, Москва, 1966.
- Р.З.Магарил, Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов, Москва, 1970.
- Е.А.Мелвин - Хьюз, Равновесие и кинетика реакций в растворах, Москва, 1975.
- Е.А.Мельвин - Хьюз, Физическая химия, Москва, 1962.
- А.Б.Налбандян, А.А. Манташян, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Ереван, 1975.
- Л.С.Полак, Неравновесная химическая кинетика и ее применение, Москва, 1979.
- С.Я.Пшежецкий, Механизм и кинетика радиационно-химических реакций, Москва, 1968.

- А.Резибуа, М.Де Лендер, Классическая кинетическая теория жидкостей и газов, Москва, 1980.
- Н.М.Родигин, Э.Н.Родигина, Последовательные химические реакции. Математический анализ и расчет, Москва, 1960.
- А.Я.Розовский, Гетерогенные химические реакции. Кинетика и макрокинетика, Москва, 1980.
- Н.Н.Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Москва, 1958.
- А.Д.Степухович, В.А.Улицкий, Кинетика и термодинамика радикальных реакций крекинга, Москва, 1975.
- Н.Н.Туницкий, В.А.Каминский, С.Ф.Тимашев, Усулы физико-химической кинетики, Москва, 1972.
- Н.В.Фок, М.Я.Мельников, Сборник задач по химической кинетике, Москва, 1982.
- Д.А.Франк - Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, Москва, 1967.
- Г.М.Шваб, Катализ с точки зрения химической кинетике, Ленинград, 1934.
- С.Г.Энгелис, Р.П.Тигер, Кинетика реакций в жидкой фазе. Количественный учет влияния среды, Москва, 1973.
- Ж.Юнгерс, Л.Сажюс, Кинетические методы исследования химических процессов, Ленинград, 1972.
- Г.С.Яблонский, В.И.Быков, А.Н.Горбань, Кинетические модели каталитических реакций, Новосибирск, 1983.
- В.И.Веденеев, А.А.Кибкало, Константы скорости газофазных мономолекулярных реакций, Москва, 1972.
- Е.Т.Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, Москва, 1971.
- В.Н.Кондратьев, Константы скорости газофазных реакций, Москва, 1970.
- Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций, Москва, 1975-1978.
- Химическая и биологическая кинетика, под редакцией В.Н. Кондратьева, Москва, 1983.
- Экспериментальные методы химической кинетики, под редакцией Н.М.Эмануеля и Г.Б.Сергеева, Москва, 1980.
- П.Барре, Кинетика гетерогенных процессов, Москва, 1976.

- А.А.Безденежных, Инженерные методы составления уравнений скоростей реакции и расчета кинетических констант, Ленинград, 1973.
- О.В.Брагин, А.А.Либерман, Превращение углеводов на металлсодержащих катализаторах, Москва, 1981.
- А.Е.Чичибабин, Основные начала органической химии, Москва, 1963.
- Р.А.Буянов, За коксование катализаторов, Новосибирск, 1983.
- Б.Дельман, Кинетика гетерогенных реакций, Москва, 1972.
- В.А.Дзисько, Основы методов приготовления катализаторов, Новосибирск, 1982.
- А.Н.Несмеянов, Н.А.Несмеянов, Начала органической химии, Москва, 1969.
- И.М.Иоффе, В.А.Решетов, А.М.Добровольский, Гетерогенный катализ, Ленинград, 1985.
- О.Я.Нейланд, Органическая химия, Москва, 1990.
- Б.Треннел, Хемосорбция, Москва, 1958.
- А.А.Петров, Х.В.Бальян, А.Т.Трощенко, Органическая химия, Москва, 1981.
- В.В.Перекалин, С.А.Зонис, Органическая химия, Москва, 1973.
- И.М.Иоффе, Л.М.Письмен, Инженерная химия гетерогенного катализа, Ленинград, 1972.
- И.М.Иоффе, В.А.Решетов, А.М.Добротворский, Расчетные методы в прогнозировании активности гетерогенных катализаторов, Ленинград, 1977.
- С.Л.Киперман, Основы химической кинетики в гетерогенном катализе, Москва, 1979.
- В.Н.Антонов, Производства ацетилен, Москва, 1959.
- П.А.Кирпичников, Л.М.Попова, Химия и технология мономеров для синтетических каучуков, Ленинград, 1981.
- О.В.Крылов, Катализ неметаллами, Ленинград, 1967.
- О.В.Крылов, В.Ф.Киселев, Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах, Москва, 1981.
- Х.У.Усманов, А.А.Юльчибаев, Т.С.Сирлибаев, Успехи химии, 1977.
- Г.В.Лисичкин, А.Е.Юффа, Гетерогенные металло комплексные катализаторы, Москва, 1981.
- Н.К.Лунев, М.Т.Русов, Катализ и катализаторы, Киев, 1968.
- Методы исследование катализаторов, под редакцией Д.Томаса, Р.Ламберта, Москва, 1983.

- А.А.Юльчибаев, Докторская диссертация, Ташкент, 1968ю
Механизмы и кинетика каталитических процессов, Новосибирск, 1977.
- Х.Б.Миначев, Я.И.Исаков, Металлосодержащие цеолиты в катализе, Москва, 1976.
Технология катализаторов, Ленинград, 1979.
- Структура и свойства адсорбентов и катализаторов, Москва, 1973.
- Т.С.Сирлибаев, Докторская диссертация, Москва, 1978.
- Теория хемосорбции, под редакцией Д.Ф.Смита, Москва, 1983.
- Дж. Томас, У.Томас, Гетерогенный катализ, Москва, 1969.
- А.Б.Фасман, Д.В.Сокольский, Структура и физико-химические свойства скелетных катализаторов, Алма-Ата, 1968.
- А.Д.Степухович, Кинетика и механизм термического крекинга алканов, Саратов, 1965.
- Химия цеолитов и катализ на цеолитах, под редакцией М.Рабо, Москва, 1980.
- Е.Д.Щукин, А.И.Бессонов, С.А.Паранский, Механические испытание катализаторов и сорбентов, Москва, 1971.
- А.И.Курбанов, Докторская диссертация, Ташкент, 1998.
Экспериментальные методы исследования катализаторов, Москва, 1972.
- Переработка природного газа, под редакцией П.А.Теснера, Москва, 1961.
- А.Икрамов, Докторская диссертация, Ташкент, 1998.
- М.Ф.Нашев, Основы химической кинетики промышленных систем, Баку, 1950.
- Ч.Томас, Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы, Москва, 1973.
- Б.Гейтс, Дж. Кетцир, Г.Шуйт, Химия каталитических процессов, Москва, 1981.
- С.Греч, К.Синг, Адсорбция, Удельная поверхность, пористость, Москва, 1970.