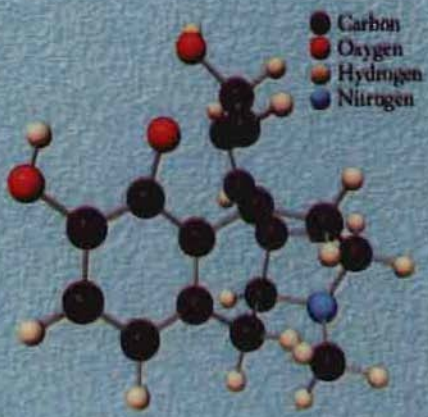
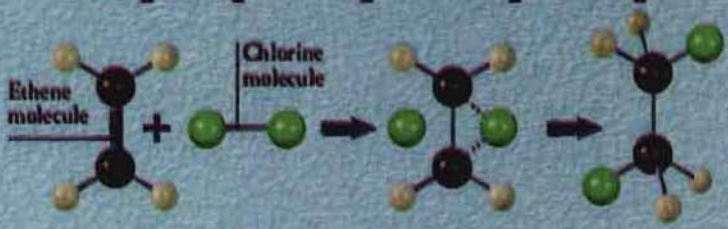
SH.P. Nurullayev, S.M. Turobjonov,
O.S. Maksumova

ORGANIK SINTEZ JARAYONLARINING NAZARIY ASOSLARI



$$CH_2{-}CH_2 + Cl_2 = CH_2Cl{-}CH_2Cl$$



O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA
O‘RTA MAXSUS TA’LIM VAZIRLIGI

SH.P. Nurullayev, S.M. Turobjonov, O.S. Maksumova

ORGANIK SINTEZ JARAYONLARINING NAZARIY ASOSLARI

Oliy ta'lim muassasalari talabalari uchun darslik

KUTUBXONA
ToshKTI
№ 36606

Toshkent
«Iqtisod–Moliya»
2014

UO'K 53;54.661.7(075.8)
KBK 24.5ya73

Taqrizchilar:

Q.M.Axmerov – kimyo fanlari doktori, professor
X.M. Maxkamov – kimyo fanlari doktori, professor

Nurullayev Sh. P.

Organik sintez jarayonlarining nazariy asoslari. Darslik / Sh.P. Nurullayev, S.M. Turobjonov, O.S. Maksumova; O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi. Toshkent Kimyo texnologiyalari instituti. – T.: «IQTISOD-MOLIYA». 2014. -232 b.

Ushbu darslik kimyoviy texnologiya, organik sintez mahsulotlarini ishlab chiqarish, neft va gazni qayta ishlash texnologiyasi va shu kabi boshqa turdosh ta'lim yo'nalishlari va magistratura mutaxassisliklarida tahsil olayotgan universitet hamda institut talabalari, magistrlari, shuningdek, ilmiy-tadqiqot ishlarini olib boruvchi ilmiy xodimlar, sanoat ishlab chiqarishida faoliyat olib borayotgan mutaxassislarni foydalanishlari uchun tavsiya qilinadi.

Darslikda organik sintez texnologiyasidagi kimyoviy reaksiyalarning borishini nazariy va miqdoriy jihatdan atroflicha tahlil qilish, o'rganish va asosli ravishda xulosalar chiqarish, reaksiyalarning kimyoviy muvozanati, organik reaksiyalar kinetikasi, gomogen va geterogen-katalitik reaksiyalar, zanjir hosil bo'lishi bilan boruvchi jarayonlar va kimyoviy jarayonlarni olib borishda kinetik modellarni qo'llanishi xususidagi mavzular bayon etilgan. Mazkur fan mavzularining nazariy asoslarini chuqur o'zlashtirish va mustahkamlash maqsadida har bir bobga tegishli misol va mashqlar keltirilgan.

ISBN 978-9943-13-472-1 © «Iqtisod–Moliya» nashtiyoti, 2014

MUNDARIJA

Kirish **5**

Kimyoviy reaksiyalar stexiometriyasi va material hisobi **8**
Reaksiyalar konsentratsiyasi, parsial bosim va molyar miqdorlar 10
Mavzularni takrorlash uchun savollar va mustaqil yechish uchun mashqlar 18

1-bob. Organik reaksiyalarning kimyoviy muvozanati **19**
1.1. Gaz fazada boruvchi reaksiyalar muvozanat konstantasi 22
1.2. Reaksiyalar muvozanat konstantasi qiymatini aniqlash 26
1.3. Suyuq fazada boruvchi kimyoviy reaksiyalar muvozanat konstantasi 29
1.4. Reaksiyalar muvozanat konstantasiga temperaturaning ta'siri 33
1.5. Muvozanat konstantasini tajribalar asosida hisoblash 35
Mustaqil yechishga mashqlar va mavzularni takrorlash uchun savollari 40

2-bob. Organik reaksiyalar kinetikasi **43**
2.1. Reaksiyalar tezligi va kinetik jihatdan sinflarga ajratish 44
2.2. Reaksiyalarning kinetik tekshirish usuli va tajriba qurilmalari 48
2.3. Oddiy reaksiyalar kinetikasi 53
2.4. Murakkab reaksiyalar kinetikasi 56
2.5. Oqimda (dinamik sharoitda) boradigan reaksiyalar kinetikasi 60
2.6. Reaksiya tezligiga temperaturaning ta'siri 62
Mavzularni qaytarish uchun savollar va mustaqil yechish uchun mashqlar 64

3-bob. Gomogen katalitik reaksiyalar **67**
3.1. Nukleofil kataliz va uning mexanizmi 68
3.2. Nukleofil kataliz reaksiyalari kinetikasi 70
3.3. Nukleofil kataliz selektivligi 76
3.4. Kislota-asos va elektrofil kataliz mexanizmi 78
3.5. Kislota-asos katalizi kinetikasi 85
3.6. O'zgaruvchan valentli metallar komplekslari ishtirokida katalitik organik reaksiyalar 91
3.7. Metall komplekslarni katalizatorligida boruvchi reaksiyalar mexanizmi va kinetikasi 100
3.8. Immobilizon gomogen katalizatorlari 107
Mashqlar 110

4-bob. Radikallar hosil kilish bilan boruvchi reaksiyalar **115**
4.1. Zanjir reaksiyalar hosil bo'lishi 115
4.2. Aktiv markazlarni vujudga kelishi 116
4.3. Zanjirning uzulishi 122
4.4. Tarmoqlanmagan zanjir reaksiyalar kinetikasi 130
4.5. Tarmoqlangan zanjir reaksiyalar kinetikasi 132

4.6. Kimyoviy reaksiyalar kinetikasiga erituvchilar ta'siri 137
4.7. Topokimyoviy reaksiyalar 140
Mashqlar 141

5-bob. Geterogen fazali reaksiyalar 143
5.1. Geterofazali reaksiyalarni borishi kinetikasi 148
5.2. Geterogen fazada yuqori tezlik bilan boruvchi reaksiyalarda diffuziya jarayoni mexanizmi 158
Mashqlar 162

6-bob. Geterogen-katalitik reaksiyalar 164
6.1. Geterogen-katalizatorlar 167
6.2 geterogen-katalitik reaksiyalar katalizida adsorbsiyalanish 172
6.3 geterogen-katalitik reaksiyalar mexanizmi 176
6.4. Geterogen-katalitik reaksiyalar selektivligi 180
Mashqlar 183
Mavzularni takrorlash uchun savollar va mustaqil yechish uchun mashqlar 185

7-bob. Kimyoviy jarayonlarni o'tkazishda kinetik modellarni qo'llash 187
7. 1. Reaktorlar va ularning solishtirma unumdorligi 187
7.2. Texnologik jarayon parametrlarining reaktorlarni solishtirma unumdorligiga ta'siri 197
7.3. Murakkab reaksiyalar selektivligi (uni reagentlar konsentratsiyasi, konversiyalanish darajasi va boshqa parametrlarga bog'liqligi) 201
7.4. Texnologik jarayonlar selektivligiga reaktorlar turini va ularga reagentlarni kiritish uslubini ta'siri 212
7.5. Jarayonlar selektivligiga temperaturaning ta'siri 220
Mashqlar 223
Bobning materiallarini takrorlash uchun savollar va mashqlar 226

Organik sintez jarayonlarining nazariy asoslari fani bo'yicha ayrim atamalarning izohli lug'ati (Glossariy) 228

Foydalanilgan adabiyotlar 231

KIRISH

Insoniyatni o'rab turgan moddiy olamning harakat qonunlarini, jumladan, organik sintez kimyoviy jarayonlarini asosi ikki usul bilan, ya'ni kuzatish-tajriba va fikrlash yo'li bilan batafsil ravishda o'rganish mumkin. Bu o'rinda kuzatish tajriba usuli eng asosiy usullardan biri bo'lib hisoblansa ham, uning vositasida turli kimyoviy jarayonlar mohiyatini, ulardagi umumiylik, farqni va umumlashgan qonuniyatlarni bilib bo'lmaydi.

XVIII asrning o'rtalarida buyuk rus olimi M.V.Lomonosov tabiatda sodir bo'luvchi o'zgarishlar sirlarini, shu jumladan, kimyoviy jarayonlarni, ayniqsa, oranik moddalar ishtirokida boruvchi reaksiyalarni o'rganishda kuzatish-tajriba usuli bilan bir qatorda fikrlash usulini qo'llashni tavsiya etdi. Shu sababli, organik sintez kimyoviy jarayonlarining nazariy asoslari fani organik va fizik kimyo, kimyoviy jarayonlar va qurilmalar, hisoblash texnikasi kabi fanlarga suyanadi. Asosiy organik va neft-kimyo sinteziga oid reaksiyalarni o'rganish mazkur fanda chuqur va kengaytirilgan tarzda olib boriladi.

Shunday qilib, organik sintez kimyoviy jarayonlarining nazariy asoslari fani, organik moddalar ishtirokida boruvchi jarayonlarning umumlashgan qonunlari va ular orasidagi bog'lanishlarni aniqlaydigan fanlardan biri bo'lib hisoblanadi. Ushbu fan ma'lum kimyoviy reaksiyaning yo'nalishini, qaytar va qaytmas ekanligini, oxirigacha borish-bormasligini, unga turli fizik-kimyoviy omillarning ta'sirini, muvozanatning qachon qaror topishini va reaksiya unumdorligini oshirish yo'llarini aniqlab beradi. Mazkur sohadagi tekshirishlar kimyoviy reaksiyalarni borish mexanizmini oydinlashtirib boradi.

Ma'lumki, har bir kimyoviy jarayon biror tezlikda sodir bo'ladi. Organik moddalar ishtirokida boradigan kimyoviy jarayonlar tezligiga turli omillar (fizik-kimyoviy parametrlar) ta'sirini o'rganish va natijada reaksiyaning yo'nalishini tezlashtirish, hamda kerak bo'lmagan boshqa jarayon tezligini kamaytirish usullarini o'rganish, moddalarni kimyoviy reaksiyalarga kirishish qobiliyati va boshqa holatlari, ularning tuzilishiga

bog'liq ravishda ro'y berishi va bunda sodir bo'ladigan qator hodisalarni tushuntirib berish muhim ahamiyat kasb etadi. Shu sababli, kimyoviy jarayonlarni har tomonlama, atroflicha o'rganish kimyoviy reaksiyalarni ongli ravishda idora qilish, ya'ni jarayonlarni olib borishning optimal sharoitini belgilashga imkon yaratadi.

Bir modda ichida (suyuq, gaz, qattiq yoki aralash fazali) boshqa bir moddaning ma'lum darajada maydalangan zarrachalar holida taqsimlanishi natijasida hosil bo'luvchi massaga ***sistema*** deyiladi. Eritmalarni dispers sistemalar deb qarash mumkin. Agar dispers faza (ma'lum darajada maydalangan holda taqsimlangan modda) zarrachalarning o'lchami 10^{-9} *m* va 10^{-7} *m*, ya'ni **1 nanometr bilan 100 nanometr** orasida bo'lsa – ***kolloid,*** agar u 10^{-9} *m* dan kichik bo'lsa – ***chin eritmalar*** hosil bo'ladi. Kimyoviy jarayonlarning barcha miqdoriy jihatlariga bog'liqlik tomonlari stexiometriyaga asoslanadi.

Kimyoviy reaksiya eritmalari tarkibi uning konsentratsiyasi bilan xarakterlanadi. Bunda eritma yoki erituvchining ma'lum massa miqdori yoki hajmida erigan modda miqdoriga *konsentratsiya* deyiladi. Konsentratsiyani bir necha usulda ifodalash mumkin: hajm va og'irlik o'lchamlarida (birligida), chunki texnikada modda miqdori odatda m_i orqali ifoda etilib *g*, *kg* yoki tonnalarda o'lchanadi. Ammo kimyoviy jarayonlar (reaksiyalar)da moddalar mol miqdorlarda sarf bo'lib hosil bo'lganligi uchun reaksiyalarni material balansi hisoblarini olib borishda mol miqdori n_i qo'llaniladi. n_i mol yoki *kmol* da ifodalanib, ular orasida quyidagicha bog'lanish mavjud:

$$n_i = \frac{m_i}{M_i}. \qquad (1)$$

Bu yerda, M_i – *i* moddaning molekulyar massasi.

Konsentratsiyani bir ifodalash usulidan ikkinchisiga o'tish kerak bo'lsa, u holda reaksiya borayotgan eritmaning zichligi (*d*) ma'lum bo'lishi shart. Eritma zichligi $d = m/v$ ga teng. Hajm usulida molyar (*c*) va normal (*n*) konsenratsiya bo'lib, massa usulida foiz (%), molyar (*m*) va mol nisbiy (*n*) konsentratsiya ifodalari mavjud. Davriy ravishda boruvchi kimyoviy jarayonlarda ko'pincha mol nisbati (parsial mol qismi) ifodasidan foydalaniladi.

Agar n_1, n_2, n_3.....n_i lar 1,2,3.....*i* moddalarning eritmadagi mol sonlari bo'lsa, *i*-komponentning mol nisbati

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \qquad (2)$$

ga teng bo'ladi.

Masalan, A va B moddalardan iborat bo'lgan eritmadagi A moddaning mol nisbati (N_A) teng:

$$N_A = \frac{N_A}{n_A + n_B}.$$

B moddaning mol nisbati N_B quyidagiga teng.

$$N_B = \frac{N_B}{n_A + n_B}$$

n – moddaning umumiy mol sonlari.

Doimo $\Sigma N_i = n = 1$ ga tengdir. Agar N_i=100 N_i bo'lsa, mol foiz bo'ladi. Bundan

$$N_i = \frac{N_i}{\Sigma N_i} 100$$

va foiz ifodasida $\Sigma N_i = 100$ ga teng bo'ladi.

Eritmalarning xossalari ularning tarkibiy qismlariga, tabiatiga hamda miqdoriga, ya'ni eritmaning tarkibiga bog'liqdir. Uzluksiz ravishda boruvchi kimyoviy jarayonlarni olib borishda qo'llaniladigan reaktorlarda moddalar ketma-ket berib boriladi va olib turiladi. Shu sababli bu jarayonning miqdoriy jihatdan material ifodalash uchun mol oqim ifodasi kiritilgan va mol oqim (F_i) teng.

$$F_i = \frac{n_i}{t}(mol(kmol)/vaqt) \qquad (3)$$

Bunda, t – n_i mol moddani reaktorga berish yoki undan chiqarib olish vaqti.

KIMYOVIY REAKSIYALAR STEXIOMETRIYASI VA MATERIAL HISOBI

Stexiometriya (moddalarni kimyoviy o'zgarishlari) nuqtayi nazaridan kimyoviy reaksiyalar oddiy va murakkab turlarga bo'linadi. Oddiy kimyoviy reaksiyalarda bittagina qaytmas jarayon boradi. Bunda mo'tadil (stabil) xossaga ega bo'lgan boshqa qo'shimcha mahsulotlar hosil bo'lmaydi. Bunga quyidagi reaksiyani misol keltirish mumkin:

$$\nu_A A + \nu_N N \rightarrow \nu_B B + \nu_Z Z.$$

Yuqorida keltirilganlarni e'tiborga olib, har bir oddiy reaksiya uchun quyidagi tenglikni (balansni) yozish mumkin:

$$\left.\begin{aligned} \frac{n_A - n_{A,O}}{\nu_A} = \frac{n_B - n_{B,O}}{\nu_B} = \frac{n_i - n_{i,O}}{\nu_i} = n \\ \frac{F_A - F_{A,O}}{\nu_A} = \frac{F_B - F_{B,O}}{\nu_B} = \frac{F_i - F_{i,O}}{\nu_i} = F \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

Bu yerda, n_i va $n_{i,o}$ F_i va $F_{i,O}$ – moddalarni jarayon borishining xohlagan vaqtdagi va dastlabki mol nisbati va mol oqim miqdori.

Agarda sarf qilinayotgan moddalarni stexiometrik koeffitsiyentlari manfiy (–) ishora bilan hosil bo'layotgan mahsulotlarniki esa musbat (+) ishora bilan ifodalansa, (4) tenglamalarni amalda qo'llash asosli bo'ladi. Bu holda n (yoki F) qiymati doimo qoniqarli qiymatga ega bo'ladi va u reaksiyani borish to'liqligi deb ataladi.

(4) tenglamalardan oddiy reaksiyalarni material balansini ifodalovchi tenglamani chiqarish mumkin:

$$n_i = n_{i,O} + \nu_i n, \; F_{i,O} + \nu_i F \qquad (5)$$

Oddiy reaksiyalarni dastlabki sharoitini va bitta modda uchun n_i yoki F_i ni bilgan holda (4) tenglama bo'yicha n (yoki F)ning qiymatlarini, keyin esa (5) tenglamadan foydalanib, boshqa moddalar uchun *mol* miqdorni va *mol* oqim qiymatlarini hisoblab chiqarish mumkin.

Misol: quyidagi (siklogeksanni parchalanish) reaksiya borayotgan bo'lsin:

$$3C_6H_{10} \rightarrow 2C_6H_{12} + C_6H_6$$

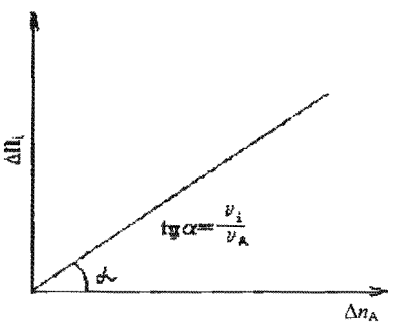
Dastlabki vaqtda nC_6H_6, 0=12 *mol*; nC_6H_{10}= 0 va nC_6H_{10}=3 *mol* ga teng deb olinsa, (4) tenglamadan n ni aniqlash mumkin:

$$n = \frac{n_i - n_{i,O}}{\nu_i} = \frac{3 - 12}{-3} = 3 \; mol.$$

(5) tenglamaga muvofiq:

$$nC_6H_{12} = 0 + 2 \cdot 3 = 6\ mol$$
$$nC_6H_6 = 0 + 1 \cdot 3 = 3\ mol.$$

Oddiy kimyoviy reaksiyalar natijasida hosil bo'layotgan yoki sarflanayotgan moddalar mol nisbati yuqoridagi (4) tenglamadan ko'rinadiki doimo o'zgarmas qiymatga egadir. U reaksiya tenglamasidagi stexiometrik koeffitsiyentlarning nisbatiga tengdir. Demak, Δn_i (yoki ΔF_i)ni Δn_A (yoki ΔF_A)ga nisbatan bog'liqligi doimo to'g'ri chiziqli bog'lanishga ega bo'ladi (1-rasm).



1-rasm. **Oddiy reaksiyalarda moddalarning mol nisbatini o'zgarishi.**

Bu bog'lanishning o'tkir burchagi tangesi ν_i/ν_A qiymatini beradi. Bunday usul bilan reaksiyalarni oddiy ekanligini tajribalar asosida aniqlash mumkin.

Murakkab reaksiyalar odatda bir nechta oddiy reaksiyalardan tashkil topgan bo'ladi. Ularga qaytar reaksiyalar misol bo'lib, quyidagicha ifodalanadi:

$$\nu_A A + ... \leftrightarrow \nu_B B + ...$$

Shuningdek, oddiy ravishda alohida sodir bo'luvchi parallel yoki ketma-ket reaksiyalar

$$\nu_{A,1} + ... \rightarrow \nu_B B + ...$$
$$\nu_A A + ... \rightarrow \nu_B B + ...\nu_{A,2} A + ... \rightarrow \nu_C C + ...$$

murakkab reaksiyalar bo'lib hisoblanadi.

Murakkab reaksiyalarda bitta modda mahsulotlar hosil bo'lishining asosiy komponenti bo'lib hisoblanadi. Shu sababli mahsulotlar hosil bo'lish reaksiyasini eng asosiy, qolganlarini esa yonaki (oraliq) reaksiyalar deb ataladi. Dastlabki reagentlardan asosiy mahsulotlarni hosil bo'lishini material hisobini amalga oshirish uchun mustaqil ravishda

sodir bo'luvchi reaksiyalar asosida hisoblash ancha qulaylik yaratadi. Masalan, benzolni etillash reaksiyasini olib ko'raylik. Bu jarayon quyidagi oddiy reaksiyalardan iborat bo'ladi:

$$C_6H_6 + C_2H_4 \rightarrow C_6H_5 - C_2H_5 \qquad (a)$$
$$C_6H_5 - C_2H_5 + C_2H_4 \rightarrow C_6H_5(C_2H_5)_2 \qquad (b)$$
$$C_6H_6 + C_6H_4(C_2H_5)_2 \leftrightarrow 2C_6H_5C_2H_5 \qquad (d)$$

Bu jarayonda (a)dagi etilbenzol va (b)dagi dietilbenzol asosiy mahsulot bo'lib hisoblanadi. Bunda reaksiyaning yakuniy tenglamasi quyidagicha:

$$C_6H_6 + C_2H_4 \rightarrow C_6H_5 - C_2H_5$$
$$C_6H_6 + 2C_2H_4 \leftrightarrow C_6H_4(C_2H_5)_2$$

Reaksiyalarning yakuniy tenglamalariga muvofiq stexiometrik koeffitsiyentlar bo'yicha jarayonning material hisobini aniqlashda

$$n_i = n_{i,0} + \Sigma v_i n_i; \; F_i = F_{i,0} + \Sigma v_i F_i \qquad (6)$$

lardan foydalaniladi. Bunga ko'ra bitta asosiy mahsulotni hosil bo'lish reaksiya uchun

$$n_A = n_{A,0} + \Sigma \nu'_{A,0} \; n_i = n_{A,0} + \Sigma \frac{\nu'_{A,0}}{\nu'_i}(n_i - n_{i,0})$$

teng bo'lib, bu tenglamaga asosan yuqoridagi reaksiyaga tegishli.

$$F_{C_6H_6} = F_{C_6H_6} - \Delta F_{C_6H_5C_2H_5} - \Delta F_{C_6H_4(C_2H_5)_2},$$
$$F_{C_2H_4} = F_{C_2H_4} - \Delta F_{C_6H_5C_2H_5} - 2\Delta F_{C_6H_4(C_2H_5)_2}.$$

Reaksiyalar konsentratsiyasi, parsial bosim va molyar miqdorlar

Kimyoviy reaksiyalarda ishtirok etuvchi komponentlar eritmalari konsentratsiya bilan ifoda qilinadi. Eritmalarning xossalari ularning tarkibiy qismlari tabiatiga hamda miqdoriga, ya'ni eritmaning tarkibiga bog'liqligini yuqorida keltirib o'tdik. Eritmalar konsentratsiyasi quyidagicha ifoda etiladi:

Molyar konsentratsiya – 1 litr (*l*) eritmada erigan moddaning mollari soniga teng.

Normal konsentratsiya – 1 litr eritmada erigan moddaning gramm ekvivalent soniga teng (SI sistemasida kg/m^3).

Foiz (%) konsentratsiya – 100 gramm eritmada erigan moddaning gramm soniga teng.

Molyal konsentratsiya – 1000 gramm erituvchida erigan moddaning mollar soniga teng.

Davriy va uzluksiz jarayonlar uchun konsentratsiya moddaning mol miqdorlarini (5 mol oqimni) hajmiga (V) yoki hajmiy oqim miqdoriga (W) nisbati orqali aniqlanadi:

$$C_i = \frac{n_i}{V};\ C_i = \frac{F_i}{W} \qquad (7)$$

Bunda hajm litr yoki m^3 va oqim miqdori *l/s*. Suyuq fazali jarayonlarda hajm o'zgarmay qolishi ko'p kuzatilgani sababli, hajmiy oqim miqdori ham vaqt birligi ichida o'zgarmay qoladi.

Ideal gazlar konsentratsiyasi uning parsial bosimiga proporsional $P=C_iRT$ ga teng. SI sistemasida bosimning o'lchov birligi paskaldir (Pa), ya'ni 1 Pa=1 n/m^2 (Nyuton m^2). Bosimni, shuningdek, simob yoki suv ustuni qiymati bo'yicha ham ifodalash mumkin. Unda 1 mm suv ustuni = 1 $kg\ s/m^2$ = 9,807 Pa; 1 *mm* simob usutuni = 133,3 Pa tashkil etadi.

Parsial bosim qiymatini moddalarning mol miqdori (N) orqali quyidagicha aniqlash mumkin:

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{n_i / n_{A,0}}{\sum n_i / n_{A,0}} \qquad (8)$$

shundan keyin, $P_i = N_i\ P_{umumiy}$ yordamida parsial bosim hisoblanadi. Bunda P_{umumiy} – aralashmaning umumiy bosimi. Odatda, ko'p jarayonlar uchun P_{umumiy} o'zgarmas qiymatga ega.

Amalda eritmalarning xossalari uning tarkibiy qism va miqdoriga bog'liqligini o'rganishda termodinamik usuldan foydalaniladi. Bunda parsial molyar qiymatlar ishlatiladi. Eritmaning xossasi uni tashkil etgan tarkibiy qismlarning shu eritmadagi parsial molyar kattaliklari yig'indisiga teng, deb qabul qilinadi.

Eritmaning biror ekstensiv, ya'ni eritma miqdoriga bog'liq bo'lgan umumiy xossasini (X) ko'rib o'tamiz. Eritmani umumiy xossalariga hajm (V), issiqlik sig'imi (C), entalpiya (ΔH), Gibbs energiyasi (ΔG), aktivlik koeffitsiyenti (μ) va shu kabi xossalar kiradi. Agar sistema ikki komponentli (ya'ni erituvchida bitta modda erigan) bo'lsa, unda X – xossa erituvchi va erituvchilarning mol soni n_1, n_2 ga hamda, temperatura va bosimga bog'liq

$$X = \varphi(T, P, n_1, n_2)$$

Ekstensiv xossa holat funksiyasi bo'lib, uni to'liq funksiya deb ham ataladi va X hamma parametrlar bo'yicha T, P=const da to'liq differensiallana oladi:

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2} \cdot dn_1 = \left(\frac{\partial X}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_2} \cdot \partial n_2 \qquad (9)$$

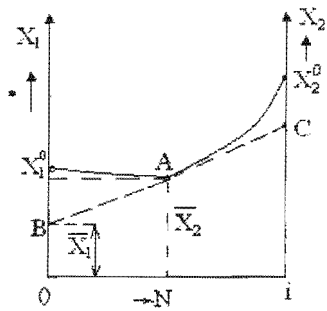
yoki $(\frac{\partial X}{\partial n_i})_{T,P,n_1,n_2,\ldots,n_{i-1}} = \bar{X}_i$ ishoralasak,

$$dX = \bar{X}_1 dn_1 + \bar{X}_2 dn_2 \qquad (10)$$

X_i – ishorasi moddaning mol kattaligi, ya'ni i komponentning eritmadagi xossasi. Turgun temperatura va bosimda eritmaga i-komponentdan cheksiz kichik miqdorda qo'shilganida eritma xossasining cheksiz kichik o'zgarishiga teng, ya'ni parsial molyar kattalik turg'un temperatura va bosimda juda katta hajmdagi eritmaga i-komponentdan bir mol qo'shilganda eritma xossasining o'zgarishiga teng. Bu holda eritmaning tarkibi amalda o'zgarmydi. Toza modda uchun parsial molyar kattalik shu toza moddaning xossasiga teng:

$$\bar{X}_i = X_i^0 \qquad (11)$$

Parsial molyar kattaliklar, odatda, grafik usulda aniqlanadi. Ordinata o'qiga X, abssissa o'qiga N qiymatlari quyiladi (2-rasm).



2-rasm. **Parsial molyar kattaliklarni aniqlash.**

Bunda berilgan ma'lum konsentratsiyada (N da) masalan, A nuqtadan X–N egri chizig'iga nisbatan urinma o'tkazilib, ordinata o'qini parsial molyar o'qi bilan kesishguncha davom ettiriladi: N_1=0 va N_2=0 da ordinata o'qlarining kesishgan nuqtasi B, C lar X_1, X_2 larning parsial qiymatlarini beradi. Bu yerda X_1, X_2 lar toza bo'lgan 1 va 2 moddalarning xossasi. Parsial son qiymatini aniqlangandan so'ng, eritmaning turli xossalarini fizik-kimyoviy hisoblab chiqarish mumkin.

Kimyo va kimyoviy texnologiyada moddalarni mol miqdoridan tashqari material balansda qo'llaniladigan konversiya darajasi, selektivlik va unumdorlik qiymatlari ham mavjud.

Dastlabki reagentni birlamchi miqdoriga nisbatan qancha miqdorda reaksiyaga kirishganligiga konversiya darajasi deyiladi, ya'ni:

$$X_A = \frac{m_{A,0} - m_A}{m_{A,0}} = \frac{n_{A,0} - n_A}{n_{A,0}} = \frac{F_{A,0} - F_A}{F_{A,0}} \qquad (12)$$

Konversiya darajasi reaksiyada ishtirok etayotgan barcha moddalarning mol miqdorlari orqali foizda aniqlanishi mumkin. Ko'pincha dastlabki modda *A* yordamida hisoblanadi. (12) tenglamadan:

$$n_A = n_{A,0}(1 - X_A);\ F_A = F_{A,0}(1 - X_A) \qquad (13)$$

$$dn_A = -n_{A,0}dX_A;\ dF_A = -F_{A,0}dX_A \qquad (14)$$

keltirib chiqariladi.

Birorta mahsulotni hosil bo'lishi uchun sarf bo'lgan dastlabki moddaning miqdori (foizi) – selektivlik deyiladi. Selektivlik reaktorlarda boruvchi kimyoviy reaksiyalarni ifodalaydi (bir vaqtni o'zida qo'shimcha mahsulotlarni hosil bo'lishi e'tiborga olinmaydi). Boshqacha aytganda, selektivlik amalda hosil bo'lgan mahsulotlar miqdorini ularning nazariy hisoblangan miqdoriga nisbatidir. Mahsulotlarni nazariy miqdorini (4) tenglamani qo'llab aniqlash mumkin:

$$(n_i - n_{i,0})_{nazariy} = \frac{\nu_i}{\nu'_A}(n_A - n_{A,0}) = \frac{\nu'_i}{\nu'_A} n_{A,0} \cdot x_A.$$

Bundan selektivlik (Φ) qiymati teng:

$$\Phi_i^A = \frac{n_i - n_{i,0}}{\frac{\nu_i}{\nu'_A} n_{A,0} \cdot X_A} = \frac{F_i - F_{i,0}}{\frac{\nu'_i}{\nu'_A} F_{A,0} \cdot X_A} \qquad (15)$$

(15) tenglamada *i* mahsulotni *A* reagent orqali hosil bo'lish selektivligi keltirilgan. Bu tenglamani shunga o'xshash boshqa reagentlar uchun ham qo'llansa bo'ladi. Selektivlik darajasini oshirish kimyoviy jarayonlarda katalizator, reaktor xilini va boshqa sharoitlarni belgilashda muhim o'rin tutadi.

Demak, oddiy va qaytar reaksiyalar uchun konversiya darajasi material balansini ifodalovchi kattalik bo'lib hisoblanadi. Xaqiqatdan, $n_{i,0}$ yoki $F_{i,0}$ va X_A ni bilgan holda (13) tenglama bo'yicha F_A ni, (14) tenglama orqali $n(F)$ni va $n_i(F_i)$ni (5) tenglama yordamida hisoblash mumkin.

Unumdorlik – kimyoviy reaksiyalarning sodir bo'lishi natijasida hosil bo'luvchi mahsulotlarning miqdorini ifodalovchi kattalik (*g, kg, mol* va *k/mol*) bo'lib, har xil hamda bir xil ko'rsatkichli qiymatga ega bo'lmaydi. Shu sababli unumdorlik darajasini dastlabki moddalarni reaksiyaga kirishgan qismi orqali foizlarda (%) o'lchanadi.

Kimyoviy jarayonlar unumdorligi hosil bo'gan *i* mahsulotning mol miqdorini uning nazariy molekulyar reaksiyalar asosida hisoblangan

miqdoriga nisbatidir. Yuqoridagi (15) tenglamadan X_A=1 ga teng bo'lganida, reaksiya unumdorligini qiymatini keltirib chiqarish mumkin:

$$X_i^A = \frac{n_i - n_{i,0}}{\frac{\nu_i'}{\nu_A'} n_{A,0}} = \frac{F_i - F_{i,0}}{\frac{\nu_i'}{\nu_A'} F_{A,0}} \qquad (16)$$

Mahsulotlar hosil bo'lish unumdorligini reaksiyaga kirishayotgan boshqa komponentlar miqdori bo'yicha ham (16)ga ko'ra hisoblash mumkin.

(15) va (16) tenglamalardan reaksiyalar unumdorligi selektivlik bilan konversiya darajasiga teng ekanligi kelib chiqadi:

$$X_i^A = F_i^A X_A. \qquad (17)$$

Agar reaksiyalarda kerakli mahsulotlar hosil bo'lishining asosiy reagenti A bo'lib hisoblansa, unumdorlik yig'indisi (qolgan reagentlarni ham hisobiga olgan holda) konversiya darajasiga teng bo'ladi:

$$\Sigma X_i^A = \Sigma F_i^A X_A = X_A \quad \text{yoki} \quad \Sigma F_i^A = 1 \qquad (18)$$

(16) tenglamadagi mahsulotlarning mol miqdori va oqimi qiymatlarini unumdorlik orqali ifodalash mumkin:

$$n_i = n_{i,0} + \frac{\nu_i'}{\nu_A'} n_{A,0} \cdot X_i^A; \quad F_i = F_{i,o} + \frac{\nu_i'}{\nu_A'} F_{A,0} \cdot X_i^A \qquad (19)$$

yoki

$$dn_i = n_{i,0} + \frac{\nu_i'}{\nu_A'} n_{A,0} \cdot dX_i^A; \quad dF_i = F_{i,0} + \frac{\nu_i'}{\nu_A'} F_{A,0} \cdot dX_i^A \qquad (20)$$

(19) va (20) tenglamalar kimyoviy reaksiyalar kinetikasini o'rganishda keng qo'llaniladi. Bunda jarayonlar material balanslarini hisoblashda dastlabki qiymatlar ($n_{i,0}$ va $F_{i,0}$ dan tashqari) orqali konversiya darajasi, selektivlik va unumdorlikdan foydalaniladi. Buning uchun yuqoridagi keltirilgan tenglamalar bilan barcha moddalarni mol yoki oqimi miqdorlari hisoblanadi va material balansi jadvali tuzib chiqiladi.

Mashqlar

1-mashq. 298 K temperaturada 10 %li $CaCl_2$ massasini zichligi 1,22 g/sm^3 ga teng. Eritma tarkibini mol nisbati (N), molyal (m), molyar (C), normal (n) konsentratsiyalar orqali ifodalang.

Yechish. a) eritmaning mol nisbati $N_i = n_i / \Sigma n_i$ ga teng Konsentratsiyaning bir ifodasidan boshqa ifodalariga o'tilganda, avval eritmaning gramm (g) va mol (N) soni bilan ifodalangan tarkibini aniqlash kerak bo'ladi. $g \leftrightarrow N$ ga o'tishda

$$n = \frac{g}{M} = \frac{\text{moddaning gramm miqdori}}{\text{moddaning molekulyar miqdori}}$$

tenglamasidan foydalaniladi.

$$M_{CaCl_2} = 40,1 + 2 \cdot 35,46 = 111,02 \approx 111;$$

$$M_{H_2O} = 2 + 16 = 18.$$

10 %li eritmada 10 g $CaCl_2$ va 90 g suv bor.

$$nCaCl_2 = \frac{10}{111} = 0,901\ mol$$

$$nH_2O = \frac{90}{18} = 5\ mol$$

demak,

$$nCaCl_2 = \frac{0,0901}{0,0901 + 5} = 0,0177\ mol.$$

ΣN_i=1 teng bo'lganligidan, nH_2O = 7–0,0177=0,9823 ga teng.

b) molyal konsentratsiya (m)

0,0901 mol $CaCl_2$ – 90 g suvda

m **mol** – 1000 g da

$$m = \frac{0,0901 \cdot 1000}{90} = 1;$$

d) molyar konsentratsiyani aniqlash uchun $d=m/V$ tenglamasi yordamida massa sistemasidan hajm sistemasiga o'tish kerak, ya'ni 100 g eritma qancha hajmni ishg'ol qilishini bilish kerak:

$$V = \frac{m}{d} = \frac{100}{1,22} = 81,967\ sm^3$$

demak,

0,0901 mol $CaCl_2$ – 81,967 sm^3 eritmada

C – 1000 sm^3 eritmada, bundan

$$C = \frac{0,0901 \cdot 1000}{81,967} = 1,099\ sm^3/mol$$

g) normal konsentratsiya quyidagicha aniqlanadi:

$CaCl_2$ tuzidan 1 mol 2 g/ekv ga teng bo'lganligidan

$$N = 2 \cdot 1,099 = 2,198$$

2-mashq. 15 °C da 2,31 mol/l molyar konsentratsiyali H_2SO_4 ning zichligi 1,145 g/sm^3 ga teng. Eritma tarkibini normal, mol nisbati, molyal, foiz konsentratsiyalarida ifodalang.

Yechish: Eritma tarkibini gramm (g) va mol soni (n)dagi miqdorlarini aniqlaymiz. Eritma massasi: $m=V \cdot d$ = 1000 · 1,145 grammga teng.

Shunga ko'ra, g $H_2SO_4 = n \cdot M$=2,31 · 98=226,38 g

g H_2O=1145–226,38=918,2 g

$n\ H_2SO_4$=2,31 *mol/l*

$n\ H_2O$ = 918,2 *mol*/18=51 *mol/l*

mol nisbati (*N*)

$$(NH_4)_2SO_4 = \frac{2,31}{2,31+51,0} = 0,043$$

N(H_2O) uchun *N* ning qiymati teng =1–0,043=0,957

Molyal konsentratsiya (*m*)

918,2 *g* suvda – 2,31 mol H_2SO_4 bor

1000 da esa – *m* mol bor

$$m = \frac{2,31 \cdot 1000}{918,2} = 2,52$$

Foiz konsentratsiyada (%)

1145 *g* eritmada – 226,38 *g* H_2SO_4 bor.

100 *g* da esa – % bor,

$$\% = \frac{226,38 \cdot 1000}{1145} = 19,77\ \%.$$

Normal konsentratsiyada (*N*):

$$N=2 \cdot C=2 \cdot 2,31=4,62$$

3-mashq. 1,1,2,2-tetraxloretanni degidrxlorlash va xlorlash reaksiyalari quyidagicha boradi:

$$\underset{(A)}{Cl_2CH-CHCl_2} \rightarrow \underset{(B)}{CHCl=CCl_2} + HCl$$

$$\underset{(D)}{Cl_2CH-CHCl_2} + Cl_2 \rightarrow \underset{(C)}{CCl_2=CCl_2} + 2HCl$$

Yechish: Ushbu reaksiyalar asosida jarayonning parsial molyar balansini chiqaring. Bu aniqlash uchun yuqoridagi tenglamalardan foydalanamiz. Reaksiyaning parsial molyar balansi dastlabki moddalar va mahsulotlar asosida quyidagicha bo'ladi:

$$\frac{n_A}{n_{A,0}} = 1 - X_B - X_C;$$

$$\frac{n_D}{n_{A,0}} = N_D - X_C;$$

$$\frac{n_B}{n_{A,0}} = X_B.$$

Demak, umumiy holda parsial molyar balansi

$$\Sigma \frac{n_B}{n_{A,0}} = 1 + N_0 + N_D + X_B + X_C$$

teng bo'ladi.

4-mashq. Etanolni degidratlash reaksiyasining dastlabki mol oqimi

$F_{(C_2H_5OH),O} = 1000$ *kmol/soat*, $F_{(C_2H_4)} = 300$ *kmol/s* va $F_{(C_2H_5)_2O} = 200$ *kmol/s* ga teng. Jarayonning material balansi hisoblansin.

Yechish. Etanolni degidratlash reaksiyasi quyidagicha boradi:

$$C_2H_5OH \xrightarrow{1} C_2H_4 + H_2O$$
$$2C_2H_5OH \xleftrightarrow{2} (C_2H_5)_2O + H_2O$$

Bunda (1) va (2) reaksiyalar uchun

$$F_{C_2H_4} = 0 + 1F_1 \qquad F_1 = 300$$
$$F_{(C_2H_5)_2O} = 0 + 1F_2 \qquad F_2 = 200$$

bo'ladi. Unda

$$F_{C_2H_5OH} = 1000 - 1 \cdot 300 - 2 \cdot 200 = 300 \text{ kmol/s}$$
$$F_{H_2O} = 0 + 1 \cdot 300 + 200 = 500 \text{ kmol/s}.$$

Mana shu hisoblar asosida jarayonning material balansi jadvali tuziladi. Bunda dastlabki va olingan mahsulotlar miqdori solishtiriladi. Demak, bu reaksiya uchun material balans jadvali quyidagiga teng bo'ladi.

Moddalar nomi	Olingan		Hosil bo'lgan	
	kg/mol	*kg/s*	*kmol/s*	*kg/s*
Etanol	1000	46000	300	13800
Etilen			300	8400
Dietil efiri			200	14800
Suv			500	9000
Jami		46000		46000

5-mashq. Etanolni degidratlash reaksiyasining unumdorligini aniqlang. Buning uchun 2-mashqdagi qiymatlardan foydalanish mumkin.

Yechish: Ushbu reaksiyaning unumdorligini aniqlash uchun (16) tenglamani qo'llaymiz. Demak, etilen hosil bo'lish unumdorligi bu tenglamaga ko'ra teng

$$X_{C_2H_4} = \frac{300 - 0}{\frac{1}{1} \cdot 1000} = 0,3;$$

$$X_{ROR(efir)} = \frac{200 - 0}{\frac{1}{2} \cdot 1000} = 0,4.$$

(18) tenglamaga binoan

$$X_{(C_2H_4)} = F_{(C_2H_4)} \cdot X_A = 0,4286 \cdot 0,7 = 0,30 \text{ yoki } 30\ \%,$$

$$X_{ROR(efir)} = F_{ROR} \cdot X_A = 0,5714 \cdot 0,7 = 0,40 \text{ yoki } 40\ \%,$$

$$X_{C_2H_4} + X_{ROR} = 0.30 + 0,40 = 0,70 \text{ yoki } 70\ \%.$$

Bu yerda $F_{C_2H_4}$ va F_{ROR} lar (15) tenglama yordamida quyidagicha hisoblanadi.

$$F_{C_2H_4} = \frac{300 - 0}{\frac{1}{1} \cdot 1000 \cdot 0,7} = 0,4286,$$

$$X_{ROR} = \frac{200 - 0}{\frac{1}{2} \cdot 1000 \cdot 0,7} = 0,5714.$$

(18) tenglamaga muvofiq

$F_{C_2H_4} + F_{ROR} = 0,4286+0,5714 = 1$ ga teng bo'ladi.

Mavzularni takrorlash uchun savollar va mustaqil yechish uchun mashqlar

1. Eritma 50 % H_2O dan, 35 % C_2H_5OH va 15 % CH_3COOH dan iborat tarkibga ega. Komponentlarning mol nisbatini aniqlang.

2. Zichligi 20 °C da 1,05 *g/ml* teng eritmada 0,05 *mol* HCl erigan. Shu eritmaning foiz, molyar, mol va normal konsentratsiyalarini hisoblang.

3. Metil spirtining (CH_3OH) 20 %li suvli eritmasining zichligi 0,9681 g/sm^3 ga teng. Eritmaning molyar, molyal va mol nisbati konsentratsiyalarini toping.

4. 200 *g* benzol, 100 *g* etil spirti va 50 *g* aseton o'zaro aralashtirilib eritma hosil qilingan. Shu eritma komponentlarining mol nisbati qanchaga teng?

5. Benzolni gidridlash reaksiyasi $C_6H_6+3H_2=C_6H_{12}$ moddalarni $H_2:C_6H_6=10:1$ nisbatida olib borildi. Agar dastlabki vaqtda benzolni mol oqimi 100 *kmol/s*, konversiya darajasi 0,95 bo'lsa, reaksiyaning material balansi hisoblab, jadvalini tuzing.

6. Konversiya darajasi, selektivlik va unumdorlikni birgalikda ifodalovchi tenglamani yozib bering?

7. Etanolni degidratlash reaksiyasining, ya'ni $C_2H_5OH=C_2H_4+H_2O$ va $2C_2H_5OH = (C_2H_5)_2O+H_2O$ parsial molyar balansini toping.

8. n-butanni degidridlash jarayoni quyidagi umumiy reaksiyalar bo'yicha sodir bo'ladi.

1) $CH_3–CH_2–CH_2–CH_3 = C_4H_8+H_2$;

2) $CH_3–CH_2–CH_2–CH_3$ $CH_2=CH–CH=CH_2+2H_2$;

3) $CH_3–CH_2–CH_2–CH_3$ 2RH,

bu yerda, P= $–CH_4$ va C_3H_6 yoki C_2H_6 va C_2H_4.

Ushbu jarayonning parsial molyar balansi tuzing, agar umumiy parsial bosim P_{umum}=0,02 MPa, $X_{(C_4H_8)}$=0,30, $X_{(C_4H_6)}$=0,14 bo'lgandagi parsial bosimni (P_i). Bunda C_4H_8 va C_4H_6 bo'yicha jarayon unumdorligi 0,91 ga teng.

1-bob. ORGANIK REAKSIYALARNING KIMYOVIY MUVOZANATI

Barcha kimyoviy reaksiyalar mahsulotlarni to'liq hosil bo'lishiga, ya'ni jarayon unumdorligiga qarab ikki sinfga bo'linadi – bir tomonlama va ikki tomonlama boruvchi reaksiyalar. Bir tomonga reaksiya davom etgan sari dastlabki moddalar konsentratsiyasi uzluksiz kamayadi, natijada massalar ta'siri qonuniga muvofiq, to'g'ri reaksiya tezligi ham kamayib boradi. Dastlabki olingan moddalarning hammasi mahsulotga aylanadi, ya'ni reaksiya mahsuloti 100 %ga teng bo'ladi. Bu holatda mahsulotlar konsentratsiyasi orta boradi, natijda teskari tomonga boruvchi reaksiya tezligi ham ortadi. Bu turdagi reaksiyalar qaytar reaksiyalar deyiladi va bu xildagi reaksiyalarda dastlabki olingan moddalarning bir qismigina mahsulotga aylanadi, demak, reaksiya unumdorligi 100 %dan kamroq bo'ladi.

Reaksiya unumdorligini muvozanat konstantasi (K) deb atalgan kattalik bilan qayd etiladi. Kimyoviy jarayonlarning sistemasini tabiatiga qarab bu kattalikning ifodasi turli xil ko'rinishda bo'ladi:

a) sistema gomogen fazali bo'lib, u suyuqliklardan iborat bo'lsa, muvozanat konstantasi, odatda, K_c bilan ifodalanadi (c – eritma konsentratsiyasi).

b) sistema faqat gaz fazada bo'lsa muvozanat konstantasi dastlabki moddalar va hosil bo'lgan mahsulotlarning parsial bosimi orqali belgilanib, K_p bilan ifoda etiladi.

Ko'pgina organik kimyoviy reaksiyalar bir xil sharoitda qaramaqarshi ikki tomonga boradi: dastlabki, moddalardan turli mahsulotlar to'g'ri reaksiya va mahsulotlardan yana dastlabki moddalar hosil bo'lishi kuzatiladi (teskari reaksiya). Shunday bir payt keladiki, bu vaqtdan boshlab to'g'ri reaksiyaning tezligi (v_1) teskari reaksiyaning tezligi (v_2) tenglashadi, ya'ni bu vaqtda reaksiyada muvozanat qaror topadi. Dastlabki moddalarning va mahsulotlarning konsentratsiyalari o'zgarishidan to'xtaydi. Olingan dastlabkimoddalarning bir qismi reaksiyaga kirishmasdan qoladi. Muvozanat qaror topgan vaqtdagi moddalar konsentratsiyasi muvozanat konsentratsiyasi yoki parsial bosim deyiladi. Kimyo-

viy muvozanat holati shu reaksiyaning muvozanat konstantasi kattaligi bilan ifodalanadi. Massalar ta'siri qonuniga binoan $\upsilon=k_1c_1c_2$, $\upsilon=k_2c_3c_4$ ga teng. Bu yerda, C_1, C_2 – dastlabki moddalar, C_3C_4 – reaksiya natijasida hosil bo'lgan mahsulotlar konsentratsiyasi, k_1 va k_2 – to'g'ri va teskari reaksiyalarning tezlik konstantasi. Muvozanat qaror topgan vaqtda

$$\upsilon_1 = \upsilon_2$$

bo'ladi va

$$k_1C_1C_2 = k_2C_3C_4$$

bundan,

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_3 \cdot C_4}{C_1 \cdot C_2} = K_c. \qquad (1.1)$$

Bunda, K – muvozanat konstantasi (konsentratsiya orqali ifodalangan).

Agar sistema faqat gazlardan iborat bo'lsa, K ning qiymati parsial bosim orqali K_p ko'rinishda ifoda etiladi.

Kimyoviy reaksiyalarning muvozanat konstantalari qiymatini bilish jarayonlarning kinetikasini to'liq tushuntirib berishga imkon yaratadi. Bu holat esa kimyoviy jarayonlarini aniqlashga yordam beradi. Reaksiyalarning muvozanat konstantasi qiymati amalda termodinamik usul tenglamalari orqali hisoblab aniqlanadi.

Real aralashma va eritmalarda konsentratsiyalar ifodasi o'rniga termodinamik aktivlik (a) qo'llaniladi:

$$a = \gamma \cdot c \qquad (1.2)$$

bu yerda, γ – termodinamik aktivlik koeffitsiyenti, c – konsentratsiya. Kuchli suyultirilgan eritmalarda $\gamma=1$ teng bo'lib, $a=c$ bo'ladi.

Konsentratsiya va parsial bosim orqali ifodalangan muvozanat konstantalari orasida quyidagicha bog'liqlik mavjud

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} \qquad (1.3)$$

bunda, Δn – mahsulotlarning stexiometrik koeffitsiyentlari yig'indisidan dastlabki moddalarning stexiometrik koeffitsiyentlari yig'indisini ayrilganiga teng, ya'ni

$$\Delta n = (d + g) - (a + b)$$

yoki

$$\Delta n = (\Sigma n_i)_{max} - (\Sigma n_i)_{dast.}$$

$$\Delta n = 0$$

bo'lsa,

$$K_p = K_c$$

ga teng.

Agar $A_a+bB \leftrightarrow dD+gC$ reaksiya izotermik-izobarik sharoitda (T=const, p=const) borayotgan bo'lsa, Gibbs funksiyasi (ΔG)ning o'zgarishi quyidagicha bo'ladi.

$$\Delta G = \Sigma \mu_i \cdot dn_i = (d\mu_D + g\mu_c) - (a\mu_A + b\mu_B) \qquad (1.4)$$

Ma'lumki, moddalarning kimyoviy potensiali (μ) teng $\mu = \mu_0 + \mu_0 RT \ln P$ ga. Bu qiymatni (1.4)ga quysak,

$$\Delta G = (d\mu_{0,D} + g\mu_{0,c} - a\mu_{0,A} - b\mu_{0,B}) + RT(d \ln P_D + g \ln P_c - a \ln P_A - b \ln P_B)$$

bo'ladi.

Odatda,

$$\Sigma \mu_{a,i} = -RT \ln K_p \qquad (1.5)$$

ga teng.

(1.4) va (1.5) tenglamalardan:

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{P_D^d P_c^g}{P_A^a P_B^b} \qquad (1.6)$$

yoki

$$\Delta G = RT(\ln \frac{P_D^d P_c^g}{P_A^a P_B^b} - \ln K_p) \qquad (1.7)$$

Agar ideal sistemaga ega bo'linsa, standart sharoitda $P_1 = P_2 = P_3 ... P_i = 1\ atm$, $C_1 = C_2 = C_3 .... C_i = 1\ kmol/m^3$ sistema real bo'lganida esa $a_1 = a_2 = a_3 .... a_i = 1\ kmol/m^3$.

Bunday sharoitda (1.6) tenglamani ikkinchi a'zosi nolga teng bo'lib standart holat uchun

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p$$
$$\Delta G^0 = -RT \ln K_a \qquad (1.8)$$

Vant-Goff izoterma tenglamasi olinadi. Bunda, ΔG^0 – standart sharoitda Gibbs energiyasidir. Kimyoviy jarayonlarning ΔG^0 teng (standart sharotida):

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \qquad (1.9)$$

bu yerda, ΔH^0 – jarayonlarning standart entalpiyasi, ΔS^0 – uning entropiyasi.

(1.8) tenglamani ΔG^0 qiymati (1.9)ga qo'yilsa:

$$-RT \ln K_a = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \qquad (1.10)$$

$$R \ln K_a = \Delta S^0 - \frac{\Delta H^0}{T} \qquad (1.11)$$

Bu tenglamalardan ko'rinib turibdiki K_a ning qiymati ΔS^0 bilan ΔH^0 ga bog'liq va bu kattaliklar reaksiyalarning K_a qiymatiga qarama-qarshi

ta'sir ko'rsatadi. $\Delta H^0 = T\Delta S^0$ bo'lganida, $\ln K_a = 0$ va $K_a = 1$ bo'ladi. T – ortishi bilan $T\Delta S^0$ ham ortadi, demak, K_a qiymatining o'zgarishiga past temperaturalarda energiya faktori (ΔH^0), yuqori temperaturalarda esa entropiya (ΔS^0) faktori kuchli ta'sir qiladi.

Muvozanat konstantasi qiymati qancha katta bo'lsa, reaksiya to'g'ri tomonga shuncha ko'p boradi. Demak, yuqoridagi tenglamalarga muvofiq, entropiya qancha ko'p marotaba kamaysa reaksiya to'g'ri tomonga shuncha ko'proq boradi.

1.1. Gaz fazada boruvchi reaksiyalar muvozanat konstantasi

Molekulyar fizikadan ma'lumni barcha jismlar doimo harakatlanuvchi juda mayda zarrachalar – atom va molekulalardan tashkil topgan. Molekulalararo masofa mavjud bo'lib, har bir moddaning molekulasi turlicha ta'sirlanish xossasiga ega. Qattiq jismlarda molekulalar bir-biriga yaqin joylashgan bo'lib, o'zaro ta'sirlanish darajasi sezilarli bo'ladi. Suyuqliklarda molekulalararo ta'sirlanish kamroq. Gazlarda esa molekulalararo masofa qiymati molekula o'lchamlaridan katta bo'ladi va molekulalararo ta'sirlanish sezilarli darajada bo'lmaganligi sababli molekulalar erkin harakat qilib, butun hajmni egallaydi. Normal sharoitda 1 sm^3 da taxminan 10^{19} molekula bo'lib, ular orasidagi masofa $\mathbf{10^{-6}}$**sm** ga teng yoki **100 °A** (angstrem). Molekulalararo o'zaro ta'sirlanish (tortishish) kuchi qiymati nolga teng va molekulalar hajmi juda kam bo'lgan gaz ideal gaz deb ataladi. Amalda bosim 1 *atm* (0,1013 Pa=0,1MPa) va temperatura 298 *K* bo'lganda, standart holatdagi ideal gaz deyiladi 1 sm^3 gazning normal sharoitdagi (t=0 °C, P_0 = 101,3 KPa) molekulyar soni $2{,}71 \cdot 10^{19}$ ga teng. Standart sharoitdagi jarayon uchun termodinamik parametrlar yordamida muvozanat konstantasini hisoblash mumkin. Shu sababli ma'lumotnoma (справочник)larda bu parametr ΔG^0_{298}, ΔH^0_{298}, ΔS^0_{298} ko'rinishda berilgan. Alohida har bir moddalar uchun esa $\Delta H^0_{298} = \Sigma n_i H^0_{298}$, $\Delta S^0_{298} = \Sigma n_i \Delta S^0_{298}$ bo'yicha hisoblanadi.

Gaz fazada boruvchi kimyoviy jarayonlar uchun K_P ni hisoblash uchun asosan (1.8) tenglama ishlatiladi.

Misol uchun, $CO_2 + C \leftrightarrow 2CO$ reaksiyasi berilgan bo'lsin. Ma'lumotnomalardan ushbu reaksiya ishtirokchilari uchun aniqlaymiz:

CO_2 uchun $\Delta H^0_{298} = -393{,}7$ *kJ/mol*, $\Delta S^0_{298} = 213{,}74$ *J/mol K*,

CO uchun $\Delta H^0_{298} = -110{,}58$ *kJ/mol*, $\Delta S^0_{298} = 197{,}66$ *J/mol K*,

C (grafit) uchun $\Delta H^0 = 0$; $\Delta S^0_{298} = 5{,}40$ *j/g – atom K*.

Mana shu aniqlangan qiymatlar bo'yicha ushbu reaksiyaning ΔH^0_{298}, ΔS^0_{298} larini hisoblaymiz:

$$\Delta H^0_{298} = 2 \cdot 110,58 + 393,7 = 172540 \ J/mol,$$

$$\Delta S^0_{298} = 2 \cdot 197,66 - 213,74 - 5,40 = 176,18 \ J/mol \cdot k.$$

Temperaturada 1000 °K bo'lganida Gibbs energiyasi teng:

$$\Delta G^0_{298} = 172540 - 1000 \cdot 176,18 = -3640 \ J/mol$$

Endi (1.8) tenglamaga muvofiq

$$\lg K_p = \frac{\Delta G_{1000}}{RT} = \frac{3640}{R \cdot 1000} = 0,444$$

K_p=1,55 atm yoki K_p=1,55·0,1=0,155 MPa.

Demak, ΔH^0_{298}, ΔS^0_{298}, ΔG^0_{298} lar moddalarning T=298 °K temperaturadagi qiymatlari (termodinamik funksiyalarning standart qiymatlari) standart sharoitga mansub. Boshqa temperaturalardagi muvozanat konstantasi

$$\frac{d \ln Kp}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \qquad (1.12)$$

tenglama yordamida hisoblanadi. Kimyoviy jarayonlarning 298 °K dan boshqa temperaturadagi termodinamik funksiyalari quyidagicha aniqlanadi.

$$\Delta H^0_T = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{T} \Delta Cp dT \qquad (1.13)$$

$$\Delta S^0_T = \Delta S^0_{298} + T_{298} \frac{\Delta Cp}{dT} \qquad (1.14)$$

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298} + \int_{298}^{T} \Delta Cp dT - T_{298} \frac{\Delta Cp}{T} dT \qquad (1.15)$$

Bunda, ΔCp – o'zgarmas bosimda boradigan jarayon moddalarining issiqlik sig'imlari qiymati, ya'ni u tenglik sig'imlari qiymati, ya'ni u teng:

$$\Delta Gp = \Sigma(n_i Cp)_{mahsulot} - \Sigma(n_i Cp)_{dastlabki\ modda}.$$

Kirxgoff tenglamasi bo'yicha:

$$\Delta Cp = \frac{d(\Delta H^0)}{dT} \qquad (1.16)$$

Demak (1.15) tenglamadagi integrallarni yechish uchun moddalarning issiqlik sig'imini temperaturaga bog'liq holda o'zgarishini bilish kerak. Odatda, K_p qisman takribiy hisoblash yo'li bilan bajariladi.

Masalan, faraz kilaylik reaksiyadan oldin moddalarning issiqlik sig'imlari yig'indisi hosil bo'lgan mahsulotlarning issiqlik sig'imlari yig'indisiga teng bo'lsin. Bu holda ΔC_p=0 bo'ldi va (1.15)dagi integrallar nol qiymatga teng bo'ladi va $\Delta G^0 T = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298}$ bo'ladi, undan

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^0_{298}}{RT} + \frac{\Delta S^0_{298}}{R} \qquad (1.17)$$

Bunday taxminiy hisoblashda $\Delta G^0>0$ ekanligi aniqlansa, bu holda reaksiya bormasligini bildiradi. Agar $\Delta G^0 \ll 0$ bo'lsa, reaksiya bir tomonga borishini ko'rsatadi. Bunday holda K_p ni hisoblashga xojat qolmaydi. Agarda $\Delta G^0<0$ bo'lsa, bu holda reaksiya qaytar tarzda boradi va K_p ni hisoblash uchun zarurat tugiladi. Demak, K_p ni hisoblash uchun jadvaldan olingan ma'lumotlarning o'zigina yetarli bo'ladi.

K_p ni hisoblab chiqarishni yana bir taxminiy usulni Tempkin-Shvarsmanlar yaratishdi. Bu uusl moddalarning issiqlik sig'imlarini temperaturaga bog'liqligi (regressiv) tenglamasiga

$$C_p = a + bT + cT^2 + \frac{d}{T} + \frac{e}{T^2} \qquad (1.18)$$

asoslangan.

(1,5) tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$\ln Kp = -\frac{\Delta H^0_{298}}{2,3 \cdot RT} + \frac{\Delta S^0_{298}}{2,3 \cdot R} + \frac{J}{2,3 \cdot R} \qquad (1.19)$$

bu yerda:

$$J = -\frac{1}{T}\int_{298}^{T} \Delta c_p dT + \int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p dT}{T} \qquad (1.20)$$

$$J = \Delta a \cdot M_0 + \Delta b \cdot M_1 + \Delta c \cdot M_2 + \Delta d \cdot M_2^1 \qquad (1.21)$$

Bunda, M_0, M_1, M_2, M_2^1 lar dastlabki moddalar va mahsulotlar issiqlik sig'imlari bo'lib qiymatlari ma'lumotnomalarda berilgan.

M_0, M_1, M_2, M_2^1 – Temkin-Shvarsman integrallari bo'lib, 50 va 100° interval bilan oldindan hisoblab quyilgan.

1.1-jadval

Temkin-Shvarsman *m*-integrallari

M-integrallar	Turli temperaturalardagi *m*-integrallar						
	300 K	400 K	500 K	600 K	700 K	800 K	900 K
M_0	0,000	0,0392	0,1133	0,1962	0,2794	0,3597	0,4361
$M_1 \cdot 10^{-3}$	0,000	0,0130	0,0407	0,0759	0,1153	0,1574	0,20012
$M_2 \cdot 10^{-6}$	0,000	0,0043	0,0149	0,0303	0,0498	0,0733	0,1004
$M_2^1 \cdot 10^5$	0,000	0,0364	0,0916	0,1423	0,1853	0,2213	0,2521

Misol. Temkin-Shvarsman usuli bilan 473 K dagi quyidagi reaksiya muvozanat konstantasi hisoblansin:

$$C_2H_5OH \leftrightarrow CH_3 - CHO + H_2$$

Ma'lumotnomalardan ushbu reaksiya uchun aniqlaymiz:

Moddalar	ΔH^0_{298} J/mol	ΔS^0_{298} J/mol	a J/mol	$b \cdot 10^3$ J/mol	$c \cdot 10^3$ J/mol
C_2H_5OH	–235466	282,2	14,98	208,7	71,14
CH_3CHO	–166467	265,9	31,07	121,5	–36,60
H_2	0	130,7	29,09	–0,837	2,013

Mana shu qiymatlar asosida ΔH^0, ΔS^0, Δa, Δb, Δc larni hisoblaymiz:

$\Delta H^0_{298} = 166467 + 235466 + 0 = 68999\ J/mol$

$\Delta S^0_{298} = 265,9 + 130,7 - 282,2 = 114,4\ J/mol$

$a = 31,07+29,09-14,98=45,18$

$b \cdot 10^3 = 121,5-0,837-208,7 = -88,04$

$c \cdot 10^3 = -36,60+2,013-71,14 = -105,73$

1-jadvaldan foydalanib, 473 K uchun M lar qiymati topiladi:

$M_0=0,0919$; $M_1=0,0324 \cdot 10^3$; $M_2 = 0,0115 \cdot 10^6$

Shularga muvofiq

$$\frac{\Delta G^0_T}{T} = \frac{68999}{473} - 114,4 - 0,0919 \cdot 45,18 + 0,0324 \cdot 10^3 \cdot 84,04 \cdot 10^{-3} +$$

$$+0,0115 \cdot 10^6 \cdot 105,73 \cdot 10^{-6} = 145,875-114,4+2,723+1,216=31,262\ J/(mol \cdot K)$$

Ma'lumki, $\Delta G^0_T / T = -R \ln K_P$, bundan $\ln K_P = -\frac{31,262}{R} = -3,757$

undan

$$K_P = 0,0233\ at = 0,00236\ \text{MPa}$$

Yana bir misol keltiramiz. Temkin-Shvarsman usuli bilan 1200 K temperaturada quyidagi reaksiyaning

$$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$$

muvozanat konstantasi aniqlang.

Bunda $M_0=0,641$, $M_1=0,339$ ga teng bo'lib qolgan qiymatlar quyidagicha:

Moddalar	ΔH^0_{298}, J/mol	ΔS^0_{298}, J/mol	a, J/mol	$b \cdot 10^3$, J/mol
CO	–110,5	157,4	28,41	4,10
H_2	0	130.6	27,28	3,26
CH_4	–74,85	186,2	17,45	60,46
CO_2	–395,3	213,6	44,14	9,04

Bu ma'lumotlardan ΔH^0_{298}, ΔS^0_{298}, Δa, Δb larni hisoblaymiz:

$\Delta H^0_{298} = (2\Delta H^0_{298,CO} + 2\Delta H^0_{298,H_2}) - (\Delta H^0_{298,CH_4} + \Delta H^0_{298,CO_2}) = 247,35\ kJ/mol,$

$\Delta H^0_{298} = (2\Delta H^0_{298,CO} + 2\Delta H^0_{298,H_2}) - (\Delta H^0_{298,CH_4} + \Delta H^0_{298,CO_2}) = 247,35\ kJ/mol,$

$$\Delta a = (2a_{CO} + 2a_{H_2}) - (a_{CH_4} + a_{CO_2}) = 49,79\ J/mol\ grad,$$

$$\Delta b = (2b_{CO} + 2b_{H_2}) - (b_{CH_4} + b_{CO_2}) = 54,78\ 10^{-3}\ J/mol\ grad.$$

Bu qiymatlarni (1.19) tenglamaga qo'yamiz:

$$\ln K_P = -\frac{247 \cdot 350}{2,3 \cdot 8,314 \cdot 1200} + \frac{256,29}{2,3 \cdot 8,314} + \frac{J}{2,3 \cdot 8,314}$$

$$J = \Delta a \cdot M_0 + \Delta b \cdot M_2 = -49,7 \cdot 0,1641 + 54,72 \cdot 10^{-3} \cdot 0,339 = 44,51 \approx 3,5$$

$$J = \frac{44,51}{2,3R} = \frac{44,51}{2,3 \cdot 8,314} = 2,32$$

$$\ln K_P = -\frac{247 \cdot 350}{2,3 \cdot 8,314 \cdot 1200} + \frac{256,29}{2,3 \cdot 8,314} + 2,32 = 3,5$$

$$K_P = 3,106 \cdot 10^3$$

Yuqori bosimlarda gazlar ideal holatda bo'lishdan chetlanadi. Bunday holat bug'lar to'yinganida ham sodir bo'ladi. Shu sabli bu sharoitda muvozanat konstantasi aktivlik orqali hisoblanadi.

Bunda:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_a \qquad (1.22)$$

1.2. Reaksiyalar muvozanat konstantasi qiymatini aniqlash

Kimyoviy reaksiyalarning termodinamik xossalarini o'rganish uchun yuqorida ko'rib o'tilganidek tajribalar asosida aniqlanadigan bir nechta qiymatlarni topish kerak bo'ladi. Bunday sharoitda jarayonlarning ΔG^0 va K_p larini aniq hisoblash talab etiladi. Organik moddalar ishtirokida boruvchi reaksiyalarning ΔH^0_{298}, ΔG^0_{298} va a, b, c kabi koeffitsiyentlarni moddalarning molekulasidagi uglerod atomlari, bog'lanish turi, funksional guruhlar xili va boshqa xususiyatlari bo'yicha additivlik koidasiga muvofiq hisoblash mumkin. Bu aniqlashlarni amalga oshirish uchun 1.2-jadvalda berilgan asosiy organik moddalarning termodinamik funksiyalaridan foydalanish mumkin.

1.2-jadval

Organik reaksiyalarda ishtirok etuvchi asosiy moddalarning termodinamik funksiyalari

Moddalar	ΔH^0_{298} *J/mol*	ΔS^0_{298} *J/mol*	*a J/mol*	$b \cdot 10^3$ *J/mol*	$c \cdot 10^3$ *J/mol*
Metan	–74,90	186,3	15	69,6	–13,56
Siklogeksan	–123,22	298,4	–48,3	548,7	–103,5
Benzol	82,98	269,4	–17,6	382,3	–217,8
Naftalin	148,21	337,9	13,2	458,0	–145,7

Metilamin	–29,73	241,6	16,8	128,6	–36,4
Dimetilamin	–32,66	273,0	16,4	202,2	–59,0
Trimetilamin	–45,64	288,9	16,5	275,7	–81,6
Demitel efiri	–192,59	265,4	26,9	166,0	–47,9
Formamid	–207,25	249,1	27,3	105,4	–31,3

1.3-jadval

Moddalar tarkibidagi funksional guruhlarning termodinamik funksiyalari berilgan funksional guruhlar termodinamik funksiyasi

Moddalar	ΔH^0_{298}, *J/mol*	ΔS^0_{298}, *J/mol*	*a, J/mol*	$b \cdot 10^3$, *J/mol*	$c \cdot 10^3$, *J/mol*
–OH	–136,91	10,89	13,27	–62,2	23,4
–ON (Ar)	–199,71	–	–	–	–
$-CO_2$	5,02	8,37	26,38	–81,8	44,5
–CH	163,28	16,74	15,24	–58,3	19,0
Cl	0	0	9,17	–78,9	26,2
F	–146,54	–4,19	9,38	–98,9	49,4
–O	–54,01	51,50	15,11	–233,3	95,1
–O	–55,27	–10,05	21,02	–276,7	126,5
–COOH	–364,25	64,48	35,59	–63,1	33,2
–SH	66,15	21,77	17,04	–104,5	51,8
$-C_6H_5$	135,23	90,85	–3,31	224,5	–80,4
$-CH_2$	51,50	–20,10	5,28	–30,6	9,3

Reaksiyalarning termodinamik funksiyalarini hisoblashda yuqorida keltirilgan jadvallardagi qiymatlar jarayonda ishtirok etuvchi moddaning sturturaviy o`zgarishiga qarab oxirida chiqariladi.

Misol. Asetonning molekulasi tuzilishidan foydalanib termodinamik funksiyalar topilsin.

Aseton molekulyar tenglamasi

$$CH_3 - C - CH_3$$
$$\quad\quad\quad

Hisoblash bosqichlari	ΔH^0_{298} *J/mol*	ΔS^0_{298} *J/mol*	*a* *J/mol*	$b \cdot 10^3$ *J/mol*	$c \cdot 10^3$ *J/mol*
1. Metan – CH_4	–74,90	186,3	15,9	69,6	–13,56
2. Metanning bitta vodorodini CH_3 ga almashganida	–10,47	43,33	–8,37	97,1	–38,2
3. Metanning ikkinchi vodorodini CH_3 ga almashganida (1 tip)	–19,89	42,29	2,05	92,3	–37,5
4. Metanning ikkinchi vodorodini CH_3 ga almashganida (1 tip)	–26,42	23,22	–1,26	91,0	–36,7
5. Metanning ikkinchi vodorodini CH_3 ga almashganida (3 tip)	–34,42	11,76	–1,17	101,4	–43,9
6. CH_3 guruhini C=0 ga almashganida	–55,27	–10,05	21,02	–267,7	126,5
Jami	–221,37	296,85	28,17	183,7	–43,36
Ma'lumotnomalardagi qiymatlar	–216,83	296,09	22,49	201,9	–63,56

Termodinamika, muvozanat konstantasi qiymatini tajriba o'tkazmay turib, nazariy usul bilan hisoblab chiqarishga imkon berdi. Bu katta amaliy ahamiyatga ega bo'lib, quyidagi tenglamalarga asoslanib hisoblanadi:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_P, \quad \Delta F^0 = -RT \ln K_C$$

$$\ln K_P = \frac{-\Delta G^0}{RT}; \quad \ln K_C = \frac{-\Delta F^0}{RT}$$

(ΔF^0 – Gelmgols energiyasi).

O'z navbatida $\Delta G = H - T\Delta S$ bo'lganida ΔG ning temperaturaga bog'lanishidan va demak, ΔH, ΔS ni bilish kerak. Moddaning entalpiyasi H ni va entropiyasi S ni quyidagicha tasavvur qilish mumkin:

$$H = H_0 + H, \quad S = S_0 + S_T \qquad (1.23)$$

bu yerda, H_0, S_0 – entalpiya va entropiyani absolyut nol (T=0) temperaturadagi qiymati. H_0 va S_0 temperaturaga bog'liq bo'lmagan kattaliklar, S_T, H_T – ma'lum temperaturadagi qiymatlar. Bu tenglamalardan

$$G = (H_0 + H_T) - T(S_0 + S_T) \qquad (1.24)$$

$$dG = dH - TdS - (S_0 + S_T)dT$$

ga ega bo'lamiz.

Shunday qilib, bu kattaliklarning absolyut nol qimatini bilishimiz lozim. Bu masalani, ya'ni termodinamik funksiyalarning ma'lum sharoitdagi absolyut qiymatini aniqlashni termodinamikaning 3-bosh qonuni (Nernst-Plank postulatlari) orqali quyidagicha amalga oshiriladi.

$$\Delta G^0 = -2,3\ RT \lg K_P \qquad (1.25)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \qquad (1.25a)$$

(1.25) va (1.25a) tenglamalardan

$$\lg K_P = -\frac{\Delta H}{2,3RT} + \frac{\Delta S^0}{2,3R}$$

bunda: lg K_P – T temperaturadagi qiymat. Bizga quyidagi reaksiya berilgan bo'lsin:

$$aA + bB \leftrightarrow dD + gC$$

Bu reaksiya uchun

$$\Delta G = (dG_D + gG_c) - (aG_A + bG_B)$$

ΔH, ΔS lar ham shu tarzda hisoblanadi.

Jarayonning ΔH^0, ΔS^0, ΔF^0 lar A, B, D, C – moddalarning T=298 °K temperaturadagi qiymatlari (termodinamik funksiyalarning standart qiymatlari). Ma'lumotnomalardan ularning qiymati topiladi. Shu yo'sinda hisoblangan K standart sharoitga mansub bo'ladi. Boshqa temperaturalardagi K ning qiymatini (1.13), (1.14) va (1.15) tenglamalaridan foydalanib topiladi.

1.3. Suyuq fazada boruvchi kimyoviy reaksiyalar muvozanat konstantasi

Suyuq fazada (yoki geterofazada) boruvchi qaytar reaksiyalarning termodinamik funksiyalarini hisoblash gaz fazada sodir bo'ladigan reaksiyalarnikidan farq qiladi, chunki bu sharotda eritmani va suyuq moddalarning fizik-kimyoviy xususiyatlarini e'tiborga olish lozim. Bu o'rinda ko'proq moddalarning faolligi hisobga olinadi.

Eritma o'zining bug'i bilan muvozanatda bo'lganida har qaysi komponentning eritmadagi va bug'dagi kimyoviy potensiallari (μ) o'zaro teng bo'ladi, masalan, i-komponent uchun

$$\mu_i = \mu_i' \qquad (1.26)$$

Bir komponentning kimyoviy potensiali o'zgarmas temperatura, bosimda va bu komponentdan boshqa barcha komponentlarning miqdori o'zgarmasdan qolganda, muayyan moddaning mol soni bir birlikka (1 mol ga) o'zgarganida ΔG ning o'zgarishiga tengdir, ya'ni

$$\mu_i = \left(\frac{\Delta G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_1, n_2 \ldots\ldots n_{i-1}} dn_i \qquad (1.27)$$

Suyuq holdagi sof moddalarning kiyoviy potensial shu moddaning ΔG ga teng

$$\mu_i = G_i \qquad (1.28)$$

Kimyoviy potensial ahamiyatli kattalik bo'lib, sistema (yoki faza-

lar)da komponentlar miqdorining (konsentratsiyaning) o'zgarishi bilan boradigan jarayonlarning yo'nalishini va muvozanat shartni ifodalaydi.

(1.27) tenglamadan

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_1,n_2\ldots n_{i-1}} \cdot dT + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{T,n_1,n_2\ldots n_{i-1}} dp + \sum_1^i \mu_i dn_i.$$

Agar $dT=0$; $dP=0$ bo'lsa, $dG=\Sigma\mu_i dn_i=0$ bo'ladi.

Suyuq fazada boruvchi jarayonlarda muvozanat qaror topganida $dG=0$ bo'lganligidan

$$\Sigma\mu_i \cdot dn_i = 0.$$

Agarda i komponentning bug'i ideal gazlar qonuniga bo'ysunadi, deb faraz qilinsa:

$$d\mu_i = d\mu_i' = RTd \ln P_i \qquad (1.29)$$

bundan,

$$d \ln P_i = \frac{d\mu_i}{RT}. \qquad (1.30)$$

Erituvchi va eruvchi moddalarning eritma ustidagi parsial bug' bosimlari P_1 va P_2 bo'lsa:

$$d \ln P_1 = d\mu_1 / RT;\ d \ln P_2 = d\mu_2 RT \qquad (1.31)$$

Ideal eritma uz bug'i bilan muvozanat bo'lsa:

$$d\mu_i = RTd \ln P_i \qquad (1.32)$$

$$d\mu_i = RTd \ln N_i \qquad (1.33)$$

N_i – i komponent mol nisbati.

Demak, $d\ln P_i = RTd\ln N_i$. Bu tenglama P_i^0 dan P_i gacha va N_i=1 dan N_i gacha integrallansa:

$$\ln \frac{P_i}{P_i^0} = \ln N_i \quad \text{yoki} \quad \frac{P_i}{P_i^0} = N_i \quad (\text{yoki} \quad P_i = P_i^0 N_i). \qquad (1.34)$$

bunda P_i^0, P_i – toza i komponentning va shu komponentning eritmadagi bug' bosimi. Agar komponentlar konsentratsiyasi N_i bo'lganida:

$$P_1 = P_1^0 N_1$$

$$P_2 = P_2^0 N_2 \qquad (1.35)$$

(1.35) *Raul qonuni* tenglamasidir.

Uglevodorodli sistemalardan toza holdagi mahsulotlarni olish unumdorligi ajralayotgan komponentlar uchuvchanligiga (f) bog'liq ekanligi Raul qonuni bo'yicha $f = P_1^0/P_2^0$ ifodalanadi. Agar ushbu uglevodorodli sistemaga erituvchi qo'shilsa, sistema ideal bo'lmagan holatga o'tadi va ajralayotgan komponetlar uchuvchanligi ajratuvchi ishtirokida quyidagi tenglamaga teng bo'ladi:

$$f_{erituvchi} = \frac{\gamma_1 \cdot P_1^0}{\gamma_2 \cdot P_2^0} \qquad (1.36)$$

bunda: γ_1, γ_2 – birinchi va ikkinchi komponentlarni faollik koeffitsiyentlari. Komponentlarning nisbiy uchuvchanligini unumdorlik (S) orqali aniqlash mumkin:

$$S = \frac{f_{er}}{f} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$$

Uglevodorodlarning faollik koeffitsiyenti molekulalararo ta'sirlanish energiyalari qiymatlariga bog'liq, ya'ni

$$\lg \gamma_A = k(E_{AA} + E_{er} - 2E_{Aer})$$

bu yerda, γ_A – A uglevodorodning erituvchidagi aktivlik koeffitsiyenti, k – uglevodorod va erituvchi molekulalari hajmlari nisbatiga bog'liq holdagi konstantasi, E_{AA} – uglevodorod molekulalarining o'zaro ta'sirlanish energiyasi, E_{er} – erituvchi molekulalarining ta'sirlanish energiyasi, E_{Aer} – uglevodorod va erituvchi molekulalarining o'zaro ta'sirlanish energiyasi.

Ajralayotgan komponentlarni erituvchi molekulalari bilan o'zaro ta'sirlanish energiyasi bir-biridan qancha ko'p farq qilsa, reaksiya unumdorligi shuncha yuqori bo'ladi. Sistemada jarayonning temperaturasi kamaytirilsa va erituvchi konsentratsiyasi oshirilsa reaksiya unumdorligi ham oshadi. Erituvchi bilan uglevodorodlarni cheksiz suyultirilganda ma'lum temperaturadagi reaksiya unumdorligi

$$S_{\max} = \frac{\gamma_1^0}{\gamma_2^0}$$

ga teng bunda, γ_1^0, γ_2^0 – uglevodorodlarni erituvchi bilan cheksiz suyultirgan vaqtdagi faollik koeffitsiyentlari.

Real eritmalar ideal eritmalar qonuniga bo'ysunmaydi. Real eritmalarning xossalari komponentlari orasidagi o'zaro ta'siriga ham bog'liq. Real gazlarda bosim (P) o'rniga uchuvchanlik (f) ifodasi qo'llaniladi.

Bunda eritma uchuvchanligi teng:

$$f_{i,eritma} = P_{i,eritma} \cdot N_{i,eritma} = P_i^0 \cdot N_i.$$

bu yerda: N_i – i moddaning eritmadagi mol qismi, P_i – eritma va P_i^0 – i komponentning toza holdagi va eritma ustidagi parsial bug' bosimi.

Xuddi yuqoriga o'xshash real eritmalarda konsentratsiya (C yoki N) o'rniga termodinamik aktivlik (a) qo'llaniladi. Demak, real eritmalar uchun

$$d\mu_i = RTd \ln a_i \qquad (1.37)$$

$$d \ln a_i = d \ln f_i \qquad (1.38)$$

Agar erigan modda uchuvchan suyuqlik bo'lsa, eritma aktivligi teng bo'ladi:

$$a_{i,eritma} = \frac{f_{i,eritma}}{f_{i,suyuq}} \approx \frac{P_{i,suyuq} N_i}{P_{i,suyuq}} = N_i. \qquad (1.39)$$

Toza eritmaning standart holatdagi Gibbs energiyasi (ΔG^0_{eritma}) shu eritmadan hosil bo'lgan gaz fazaning ΔG^0_{gaz} va to'yingan bug' bosimga erishish uchun sarf etilgan energiya yig'indisiga teng, ya'ni

$$\Delta G^0_{eritma} = \Delta G^0_{gaz} + RT \ln P_i. \qquad (1.40)$$

Shunga ko'ra,

$$K_N = K_P \left(\frac{P_0}{P_{i,eritma}} \right)^{-1}. \qquad (1.41)$$

Misol uchun, n-butanni izobutanga izomerlanish reaksiyasi $\Delta G^0_{298} = -3767$ *J/mol* bo'lsa, gaz faza uchun muvozanat konstantasi teng.

$$\lg K_{P,298} = \frac{3767}{2,3R \cdot 298} = 0,657; \quad K_{P,298} = 4,54.$$

Toza holdagi n-butan va izobutanlarni to'yingan bug' bosimlari T=298 K da 2,40 va 3,43 atm. ga teng. Bunga ko'ra suyuq fazada boruvchi shu reaksiya muvozanat konstantasi teng bo'ladi:

$$K_N = 4,54 \left(\frac{3,43}{2,40} \right)^{-1} = 3,2.$$

Yuqorida aytilganlarni Raul qonunidan chetlanadigan eritmalar uchun qo'llab bo'lmaydi. U holda bunday xossaga ega eritmalar uchun komponentlarning eritma ustidagi parsial bosimini uning mol qismiga nisbatan o'zgarishini tajriba asosida aniqlash kerak, unda

$$a_{i,eritma} = K_i \cdot a_{i,g} = K_i P_i \qquad (1.42)$$

bunda, K_i – i komponentning eritma fazasidagi muvozanat konstantasi.

Eritma cheksiz suyultirilganda u ideal eritma xossalariga yaqinlashadi, u holda

$$a_{i,eritma} = N_i = K_i P_i. \qquad (1.43)$$

Shunga muvofiq

$$K_i = \frac{N_{i,eritma}}{P_i}. \qquad (1.44)$$

K_i ning qiymatini grafik usul bilan topish mumkin. Buning uchun ($N_{i,eritma}$ P_i^0) bilan N_i eritma orasidagi bog'lanish grafigi olinadi. Bug'lanishni ordinata o'qigacha davom ettirib, K_i ning qiymati aniqlanadi. Odatda, bunday bug'lanish to'g'ri chiziqli holda bo'ladi.

Grafik usul bilan aniqlangan K_i yordamida i komponentni eritma ustidagi parsial bosimni aniqlash mumkin

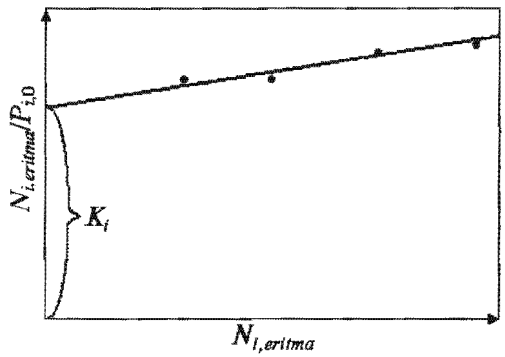
$$a_{i,eritma} = K_i P_i^0$$

Agar $a_{i,eritma}$=1 ga teng desak:

$$P_i^0 = 1/K_i.$$

Demak, shunga ko'ra

$$\Delta G^0_{f,i,eritma} = \Delta G^0_{i,gaz} + RT \ln P_i^0 \qquad (1.45)$$



1.1-rasm. **Moddalarning parsial bug' bosimlarini ularning eritmadagi mol qismiga nisbatan o'zgarishi.**

Misol. Oltingugurt uglerodidagi aseton eritilib eritma hosil qilingan. Temperatura 310 K da suyultirish natijasida asetonning parsial bug' bosimlarini o'zgarishi bo'yicha K_i = 3,04 MPa^{-1} ga teng. U holda standart eritmada ustidagi asetonning parsial bug' bosimi teng: 1:3,04=0,329 MPa va shunga binoan

$$\Delta G^0_{f,eritma} = \Delta G^0_{i,g} + RT \ln P^0_{eritma} = -152828 + RT \ln 3,29 = -149733\ J/mol.$$

Jarayonda ishtirok etuvchi har bir komponent uchun ΔG^0 aniqlangandan so'ng reaksiyaning umumiy ΔG^0 hisoblanadi. U teng bo'ladi:

$$\Delta G^0_{eritma} = \Sigma \nu_j \Delta G^0_{i,eritma} = -RT \ln Ka. \qquad (1.46)$$

Yuqoridagi K ni hisoblash bo'yicha keltirilgan tenglamalardan geterofazali jarayonlar uchun ham foydalanish mumkin.

1.4. Reaksiyalar muvozanat konstantasiga temperaturaning ta'siri

Kimyoviy jarayonlarning muvozanat konstantasining temperaturaga bog'liq holda o'zgarishini izohora-izobara tenglamalari ifodalaydi. Izoterma tenglamasi bo'lgan (1.7)ni temperatura bo'yicha differensiallansa:

$$\frac{d\Delta G}{dT} = R \ln \frac{P_D^d \cdot P_C^s}{P_A^\partial \cdot P_B^b} - R \ln K_p - RT \frac{d \ln K_p}{dT} \qquad (1.47)$$

ga ega bo'lamiz.

KUTUBXONA
ToshKTI
№ 36606

Gibbs-Gelmgols tenglamasi:

$$\Delta G = \Delta H + T(\partial \Delta G / \partial T) \qquad (1.48)$$

dagi ΔG ning o'rniga uning qiymatini (1.47) va (1.48) tenglamalardan olib qo'yilsa:

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \qquad (1.49)$$

kelib chiqadi.

(1.49) tenglama kimyoviy reaksiyalarning *izobara* tenglamasi deyiladi va u muvozanat konstantasini temperaturaga bog'liq holda o'zgarishini ifoda etadi.

Agar jarayon izotermik-izohorik (T=const, V=const) ravishda borsa:

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \qquad (1.50)$$

bu yerda, ΔU – jarayon ichki energiyasining o'zgarishi.

Yuqorida keltirilgan tenglamalardan quyidagi xulosalarni keltirib chiqarish mumkin:

a) agar reaksiya ekzotermik bo'lsa, issiqlik manfiy ishorali bo'ladi, demak, $d\ln K/dT<0$ bo'ladi, ya'ni K bilan T proporsional ravishda bog'lanadi. Bunday sharoitda T ortishi bilan K qiymati kamayadi, ya'ni reaksiya unumdorligi pasayadi. Shunga ko'ra ekzotermik reaksiyalarning unumdorligini oshirish uchun ularni mumkin qadar past temperaturada olib borish kerak.

b) ekzotermik ravishda boruvchi reaksiyalarda aksincha, K bilan T orasidagi miqdoriy bog'lanishni bilish va zaruriy amaliy hisoblarni bajarish uchun izohora-izobara tenglamasini integrallash kerak. (1.49) tenglama integrallansa:

$$\ln K_P = \int_T^{T_2} \frac{\Delta H}{RT^2} dT; \quad \ln K_C = \int_T^{T_2} \frac{\Delta U}{RT^2} dT. \qquad (1.51)$$

Bu tenglamani yechish uchun jarayonlarning issiqlik effektini temperaturaga bog'liq holda o'zgarishini bilish kerak.

Agar ΔH=const, ya'ni temperatura o'zgarishi bilan issiqlik effekti amalda o'zgarmaydi, deb faraz qilinsa (bu holat faqat temperaturalarning kichik oralig'idagina to'g'ri keladi):

$$\ln K = B - \frac{\Delta H}{RT}.$$

Bunda, B – integrallash doimiysi. Agar kimyoviy reaksiya standart sharoitda borsa:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_P = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

bo'ladi.

Bundan:

$$\ln K_P = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}. \qquad (1.52)$$

Demak, $B = \frac{\Delta S^0}{R}$, ya'ni B ning qiymatini ΔS^0 orqali hisoblab, (1.52) tenglamani yechish mumkin.

Agarda (1.49) tenglama T_1–T_2 chegarasida integrallansa:

$$\ln K_P = \int_T^{T^2} \frac{\Delta H}{RT^2} dT.$$

Bu tenglamadagi ΔH ni o'zgarmas (ΔH=const) ya'ni $\Delta H \neq \varphi(T)$ faraz qilinsa:

$$\ln K_2 = \ln K_1 + \frac{\Delta H(T_1 - T^2)}{2,3R \cdot T_1 \cdot T^2} \qquad (1.53)$$

Bu yerda K_1, K_2 lar T_1 va T_2 temperaturadagi K larning qiymati. Reaksiyalarni qaysi temperaturada olib borish kerakligini aniqlashdan tashqari jarayonlar muvozanat konstantasiga bosim va konsentratsiyalar ta'sirini o'rgangan holda optimal sharoti topiladi.

1.5. Muvozanat konstantasini tajribalar asosida hisoblash

Ayrim holatlarda termodinamik funksiyalar orqali muvozanat konstantasini hisoblash aniq natijalarni bermaydi. Shu sababli muvozanat konstantasini aniqlash o'tkazilgan tajribalar natijalari asosida amalga oshiriladi.

Muvozanat konstantasini tajribalar vositasida bevosita aniqlashning bir necha xil usuli mavjud.

1) reaksiyani muvozanat holatigacha davom ettirib, qanday bo'lmasin muvozanat konsentratsiyalarini aniqlash;

2) izotermik-izobarik potensial yoki Gibbs energiyasi ΔG ning o'zgarishini aniqlab, so'ng $\Delta G^0 = -RT\ln K_P$ dan K_P ni hisoblash.

Bunday holatda ΔG^0 ni asosan ikki usul bilan hisoblash mumkin:

a) elektrolit eritmalardan iborat sistemalarda (galvanik element tuziladi) elektr oqimi ta'sirida reaksiyalar izotermik ravishda o'tkazilib, elektr yurituvchi kuchni o'lchash orqali ΔG hisoblanadi.

b) reaksiyaning issiqlik effekti va entropiyasi (ΔS)ni o'zgarishi o'lchanib, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ tenglamadan ΔG hisoblanadi.

Amalda qo'llaniladigan yuqoridagi bu aniqlashlar statik va dinamik usullar bilan K ni topishga kiradi.

Statik usul bilan K ni tajriba yo'li bilan aniqlash uchun davriy ravishda ishlovchi reaktorlar qo'llaniladi. Bunda reaksiya natijasida olinadigan

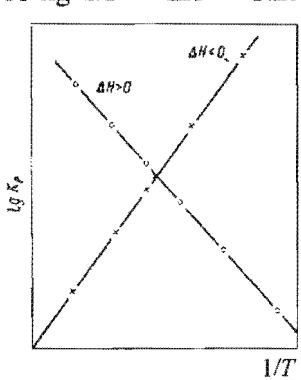
qiymat o'zgarmasdan qolguncha jarayon olib boriladi. Shu vaqtdan boshab mahsulotlar miqdori bo'yicha jarayonlarning kinetik o'zgarishi abssissa o'qiga parsial qaror topganini va shu miqdorlar asosida K ni hisoblash mumkinligini ko'rsatadi. Masalan, $H_2+I_2 \leftrightarrow 2HI$ reaksiyasining muvozanat konstanta qiymatini aniqlash uchun jarayon 2HI hosil bo'lguncha davom ettiriladi. So'ng 2HI ning ajralish reaksiyasi $2HI \leftrightarrow H_2+I_2$ muvozanat qaror topguncha davom ettiriladi. Bu ikki tajriada bir xil natija olinishi kerak

Dinamik usul bilan K ni aniqlashda uzluksiz ravishda ishlovchi reaktorlar qo'llaniladi. Bunday sharoit geterogen-katalitik reaksiyalar muvozanat konstantasini topishda qulaylik yaratadi. Bunda reaksion massani apparatda bo'lish vaqtini chiqayotgan moddalar miqdori bir xil qiymatga ega bo'lib qolguncha uzviy ravishda oshiriladi. Bu holat muvozanat qaror topganidan dalolat beradi.

Statik va dinamik usullar bilan muvozanat konstantasini aniqlash uchun moddalarning konsentratsiyasi (yoki parsial bosimi) o'zgarishi bo'yicha bir nechta tajriba o'tkaziladi. Bundan keyin tajribalar o'tkazilayotgan temperaturada muvozanat konstantasini o'rtacha qiymati hisoblanadi. Bir qancha temperaturadagi muvozanat konstantasini hisoblash uchun quyidagi integral tenglamadan foydalaniladi:

$$\lg K_P = \frac{\Delta H^0}{2,3RT} + \lg K_O \qquad (1.54)$$

bunda, $\lg K_0$ – ingrellash doimiysi. Ushbu tenglama bo'yicha tajribalar asosida $\lg K_P - 1/T$ bog'lanishning kichik qiymatdagi temperaturalar oralig'ida to'g'ri chiziqli grafik hosil bo'ladi (1.2-rasm). Bunday bog'lanishli grafikdan ΔH va $\lg K_0$ lar topiladi va ular asosida $\Delta G^0 = -RT\ln K_P$ tenglama bilan har bir temperatura uchun ΔG^0 hisoblanadi. Shundan so'ng $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ tenglamasidan foydalanib, kimyoviy reaksiya entropiyasi topiladi.



1.3-rasm. **Muvozanat konstantasining logarifm qiymatini $1/T$ bo'yicha o'zgarishi.**

Tajribalar o'tkazish bilan muvozanat konstantasini aniqlash usullari bo'yicha bevosita aniq natijalar olishga hamma vaqt erishish qiyin. Shunga ko'ra biz yuqorida ko'rib chiqqan muvozanat konstantasini termodinamika qonunlari yordamida nazariy hisoblash usullari hozirgi kunda ko'proq qo'llaniladi.

Buning natijasida aniqlangan K lar yordamida muvozanatda turgan aralashma tarkibini (C_i, P_i), unumdorlikni (X_i) va konversiya darajasi (X_A)ni topishning dastlabki tarkibi ($C_{i,0}$, $P_{i,0}$) ma'lum bo'lishi shart.

Masalan, quyidagi gaz fazada boruvchi reaksiyaning muvozanatdagi aralashma tarkibi va konversiya darajasini aniqlash kerak.

$$\underset{A}{CH_3 - COOH} + \underset{B}{C_2H_5OH} \rightleftarrows \underset{D}{CH_3 - COO - C_2H_5} + \underset{C}{H_2O}$$

Ushbu reaksiyaning K_P=15 bo'lib, umumiy bosim (P_{umum})0,120 MPa da reaksiya spirt miqdori ikki marotaba mol qiymatga material balansiga muvofiq muvozanat qaror topganida quyidagilarga ega bo'lamiz:

$$P_A = P_{A,0}(1 - \bar{X}_A); \quad \bar{P}_B = P_{A,0}(\beta - \bar{X}_A); \quad \bar{P}_D = \bar{P}_C = P_{A,0}\bar{X}_A.$$

Unda,

$$K_P = \frac{\bar{P}_D\bar{P}_C}{\bar{P}_A\bar{P}_B} = \frac{\bar{X}_A^2}{(1 - \bar{X}_A)(\beta - \bar{X}_A)}$$

buni asosida kvadrat tenglik kelib chiqadi:

$$(K_P - 1)X_A^2 - K_P(\beta + 1)\bar{X}_A + K_P\beta = 0.$$

Bundan,

$$\bar{X}_A = \frac{K_P(\beta + 1) \pm \sqrt{K_P^2(\beta + 1)^2 - 4K_P\beta(K_P - 1)}}{2(K_P - 1)}.$$

Bunga ko'ra birinchi ildiz qiymati 2,27 ekanligi kelib chiqadi, ammo bu noto'g'ri qiymat, chunki konversiya darajasi birdan ortiq bo'lmaydi. Ikkinchi ildiz qiymati X_A=0,943. Bu qiymat haqiqatga yaqindir. Shu sababli undan foydalanib, muvozanatdagi komponentlar parsial bosimlarini aniqlaymiz:

$$P_A = 0,04(1 - 0,943) = 0,0023 \text{ MPa}$$
$$P_B = 0,04(2 - 0,943) = 0,0423 \text{ MPa}$$
$$P_D = P_C = 0,04 \cdot 0,943 = 0,0377 \text{ MPa}.$$

Suyuq fazada boruvchi kimyoviy jarayonlarda hajm aytarli darajada o'zgarmaydi. Bunday reaksiyalar uchun yuqoridagi usulni qo'llagan holda muvozanat qaror topgandagi kattaliklar konsentratsiyaga (yoki mol qismiga) almashtirgan holda aniqlanadi.

Masalan, suyuq fazada boruvchi quyidagi reaksiya berilgan

$$\underset{A}{C_6H_4(C_2H_5)_2} + \underset{B}{C_6H_6} \rightleftarrows \underset{D}{2C_6H_5 - C_2H_5}.$$

Reaksiyaning muvozanat konstantasi K_C=4 ga teng. Komponentlar zichligi bir-biriga juda yaqin bo'lgani sababli uni o'rtacha 870 *g/l* deb qabul qilish mumkin. Muvozanat qaror topgan vaqtidagi shu reaksiya aralashmasi tarkibini aniqlash kerak.

Dietilbenzolni muvozanatdagi konsentratsiyasini C_A, dastlabkisini $C_{A,0}$ qilib belgilaymiz. Unda benzol va etilbenzolning muvozanatdagi konsentratsiyalari shartga muvofiq teng bo'ladi.

$$\bar{C}_B = 4C_{A,0} - (C_{A,0} - \bar{C}_A) = 3C_{A,0} + \bar{C}_A; \quad \bar{C}_D = 2(C_{A,0} - \bar{C}_A).$$

Reaksiya muvozanat konstantasi tenglamasi:

$$K_C = \frac{4(C_{A,0} - \bar{C}_A)^2}{\bar{C}_A(3C_{A,0} + \bar{C}_A)}.$$

$C_{A,0}$ noma'lum bo'lgani uchun dastlabki aralashma hajmi 1 *l* deb olib shartga binoan quyidagicha aniqlanadi:

$$\frac{4C_{A,0} \cdot 78}{870} + \frac{C_{A,0} \cdot 135}{870} = 1\ l.$$

78, 135 – benzol va dietilbenzolning molekulyar massalari. Ushbu holatdan $C_{A,0}$=1,965 *mol/l* qiymati kelib chiqadi.

Unda

$$K_C = \frac{4(1,965 - \bar{C}_A)^2}{\bar{C}_A(5,895 + \bar{C}_A)} = 4.$$

Bu tenglikdan (*mol/l* da) muvozanatda turgan aralashma komponentlari konsentratsiyasi

$$\bar{C}_A = 0,39; \quad \bar{C}_B = 3C_{A,0} + \bar{C}_A = 6,29;$$

$$C_D = 2(C_{A,0} + \bar{C}_A) = 3,15$$

kelib chiqadi.

Agarda jarayon ikki va undan ortiq qaytar reaksiyalardan iborat bo'lsa, unda har bir reaksiya uchun alohida-alohida tarzda yuqoridagi hisoblashlar amalga oshiriladi.

Masalan, etanolni degidratlash reaksiyasi berilgan bo'lsin. Bu reaksiya ikkita bir-biriga bog'liq bo'lmagan mustaqil ravishda boruvchi quyidagi qaytar reaksiyalardan iborat:

1) $C_2H_5OH \leftrightarrow C_2H_4 + H_2O$
   A B D

2) $2C_2H_5OH \leftrightarrow (C_2H_5)_2O + H_2O$
   A C Z

Bu ikki reaksiyaning muvozanat konstantasi $K_{P,1}$ va $K_{P,2}$ ga teng. Muvozanatdagi etilen va dietil efiri unumdorligi X_B va X_C. Parsial molyar balansiga ko'ra

$$\frac{n_A}{n_{A,0}} = 1 - \bar{X}_B - \bar{X}_C; \quad \frac{n_B}{n_{A,0}} = \bar{X}_B; \quad \frac{n_C}{n_{A,0}} = 0,5\bar{X}_C;$$

$$\frac{n_Z}{n_{A,0}} = \bar{X}_B + 0,5\bar{X}_C; \quad \sum \frac{n_i}{n_{A,0}} = 1 + \bar{X}_B.$$

Moddalarni muvozanat qaror topgandagi parsial bosimlari

$$\bar{P}_A = \frac{1-\bar{X}_B-\bar{X}_C}{1+\bar{X}_B}P_{umum} \qquad \bar{P}_B = \frac{\bar{X}_B}{1+\bar{X}_B}P_{umum}$$

$$\bar{P}_C = \frac{0,5\bar{X}_C}{1+\bar{X}_B}P_{umum} \qquad \bar{P}_Z = \frac{\bar{X}_B+0,5\bar{X}_C}{1+\bar{X}_B}P_{umum}$$

ga teng.

Shular asosida $K_{P,1}$ va $K_{P,2}$ lar uchun quyidagi tenglamani keltirib chiqaramiz:

$$K_{P,1} = \frac{\bar{P}_B\bar{P}_Z}{\bar{P}_A} = \frac{\bar{X}_B(\bar{X}_B+0,5\bar{X}_C)}{(1-\bar{X}_B-\bar{X}_C)(1+\bar{X}_B)}P_{umum}; \quad K_{P,2} = \frac{0,5\bar{X}_C(\bar{X}_B+0,5\bar{X}_C)}{(1-\bar{X}_B-\bar{X}_C)^2}.$$

$K_{P,1}$, $K_{P,2}$ va P_{umum} ma'lum bo'lganida bu tenglamalardan foydalanib, $\bar{X}_B$ va $\bar{X}_C$ topiladi. Temperatura T=423 K ga, $K_{P,1}$=1,62 MPa va $K_{P,2}$=51,5 MPa va P_{umum}=0,1 MPa ga teng bo'lsa, yuqoridagi tenglamalardan foydalanib, X_B=0,888, X_C=0,084 va X_A=X_B + X_C =0,972 ekanligini topamiz.

Yana bir misol keltiramiz. n-butanni degidrirlashning ketma-ket boruvchi ikkita qaytar jarayoni iborat:

1) $\underset{A}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_3} \rightleftarrows \underset{B}{C_4H_8} + \underset{Z}{H_2}$

2) $\underset{B}{C_4H_8} \rightleftarrows \underset{C}{CH_2-CH-CH=CH_2} + \underset{Z}{H_2}$

Ushbu reaksiyalarda P_{umum}=0,02MPa. Temperatura 800 K bo'lganida $K_{P,1}$=0,0172 MPa va $K_{P,2}$=0,00112 MPa ga teng. Muvozanat qaror topgandagi n-buten va butadienlarni chiqish miqdori, n-butanni konversiya darajasi qiymatlarini topish talab etilmoqda.

Dastlabki 1 *mol* n-butandan muvozanat vaqtida aralashmada quyidagi miqdorlarda (*mol*) moddalar mavjud bo'ladi:

n-butan $1-\bar{X}_B-\bar{X}_C$, n-buten $\bar{X}_B$, butadien $\bar{X}_C$ va vodorod $\bar{X}_B+\bar{X}_C$. Shunga ko'ra mollar yig'indisi teng:

$$1-\bar{X}_B-\bar{X}_C+\bar{X}_B-\bar{X}_C+\bar{X}_B+2\bar{X}_C = 1+\bar{X}_B+2\bar{X}_C$$

Muvozanat qaror topganida moddalar quyidagi parsial bosimga ega bo'ladi:

$$\bar{P}_A = \frac{1-\bar{X}_B-\bar{X}_C}{1+\bar{X}_B+2\bar{X}_C}P_{umum}; \quad \bar{P}_B = \frac{\bar{X}_B}{1+\bar{X}_B+2\bar{X}_C}P_{umum};$$

$$\bar{P}_C = \frac{\bar{X}_C}{1+\bar{X}_B+2\bar{X}_C}P_{umum}; \quad \bar{P}_Z = \frac{\bar{X}_B+2\bar{X}_C}{1+\bar{X}_B+2\bar{X}_C}P_{umum}.$$

Shularga muvofiq:

$$K_{P,1} = 0,0172 = \frac{\bar{X}_B(\bar{X}_B + 2\bar{X}_C)P_{umum}}{(1-\bar{X}_B-\bar{X}_C)(1+\bar{X}_B+2\bar{X}_C)};$$

$$K_{P,1} = 0.00112 = \frac{\bar{X}_C(\bar{X}_B + 2\bar{X}_C)P_{umum}}{\bar{X}_B(1+\bar{X}_B+2\bar{X}_C)}.$$

Umumiy bosim (P_{umum})0,02 MPa teng bo'lganini e'tiborga olsak, $\bar{X}_B$=0,608; $\bar{X}_C$=0,075 va $\bar{X}_A = \bar{X}_B + \bar{X}_C = 0,683$ ekanligi kelib chiqadi.

Bir va undan ortiq reaksiyalardan iborat barcha kimyoviy jarayonlarning muvozanat konstantasini termodinamika qonunlari asosida hisoblash mumkin. Buning uchun har bir reaksiya uchun alohida-alohida hisoblar amalga oshiriladi. Jarayonni borish yoki bormasligi haqida mana shu reaksiyalar uchun aniqlangan termodinamik funksiyalar qiymati bilan izoh beriladi. Masalan, quyidagi reaksiyaning

$$CO + NH_3 \leftrightarrow HCN + H_2O$$

umumiy $\Delta G^0 = 44940 - 0,4\ T\ (J/mol)$ga teng. Barcha temperaturalarda $\Delta G^0 \gg 0$. Termodinamika qonuniga muvofiq bunday sharoitda reaksiya umuman bormasligi kerak. Amalda esa yuqoridagi reaksiya ikkita ketma-ket ravishda boruvchi jarayonlardan iborat:

1) $CO + NH_3 \rightleftarrows HCONH_2 \quad \Delta G_1^0 = -50510 + 141,2T(J/mol)$

2) $HCONH_2 \rightleftarrows H_2O + HCN \quad \Delta G_2^0 = 95450 - 141,6T(J/mol).$

Birinchi reaksiya uchun ΔG_1^0ning qiymati 350 K gacha manfiy qiymatga ega bo'ladi. Bosimni ko'tarish orqali formamid hosil bo'lish jarayonini bemalol amalga oshirish mumkin. Ikkinchi reaksiya uchun ΔG^0 ning qiymati 670 K dan yuqorida manfiy qiymatga ega bo'ladi va bosimni o'zgarishi reaksiyaga teskari ta'sir o'tkazadi. Demak, ushbu jarayon ikkita qismga ajratilgan holda olib borilib, nazariy hisoblangan sharoitlarda olib boriladi.

Mustaqil yechishga mashqlar va mavzularni takrorlash uchun savollari

1. Gibbs energiyasi ΔG va standart sharoitdagi ΔG^0 orasidagi farqni izohlang. Muvozanat vaqtida bulardan qaysi biri nolga teng bo'ladi.

2. O'z-o'zicha bormaydigan jarayonni temperaturasini o'zgartirish bilan uni o'z-o'zicha boradigan jarayonga aylantirish mumkinmi?

3. O'zgarmas temperatura va bosimda eritmadan bug' hosil bo'lishdagi moddalar muvozanatining entropiyasi va Gibbs energiyasi qanday aniqlanadi.

4. Moddalarning standart holatdagi muvozanat uchun K ni termodinamik qiymatlar asosida hisoblash tartibini tushuntirib bering.

5. Real gazlar uchun uchuvchanlik, parsial bosim va aktivlik koeffitsiyentlari orasidagi bog'liqlikni, ularning fizik ma'nosini, hamda o'lchov birliklarini aytib bering.

6. $A \leftrightarrow B$ reaksiya uchun 400 K temperaturada $\Delta G^0 = -35600$ *J/mol* ga teng. Ushbu reaksiyaning issiqlik effekti $\Delta G^0_{298} = -47,3$ *kJ/mol* bo'lganida 300–350 K temperaturalardagi K_P ni toping. ΔH^0_{298} temperaturaga bog'liq holda o'zgarmaydi deb qabul qiling.

7. Eritmadagi mavjud moddalarning uchuvchanligi, aktivligi, konsentratsiyasi, mol qismi va aktivlik koeffitsiyenti orasidagi o'zaro bog'liqlikni, fizik ma'nosini va o'lchov birliklarini aytib bering.

8. Etil sirka kislota efirini olish uchun 1 *kmol* sirka kislota va 1 *kmol* etil spirti reaksiyaga kirishgan, ya'ni

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \leftrightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O.$$

Reaksiyaning $K_C = \frac{1}{4}$ ga teng. Muvozanat qaror topgandagi tarkibni aniqlang.

9. 298 K da 1 mol etil spirti va 0,091 *mol* asetaldegid aralashmasi muvozanat holatda $63 \cdot 10^{-3}$ m^3 hajmni ishg'ol etadi Bunda 90,72 % asetaldegid reaksiyaga kirishadi. Quyidagi reaksiyaning muvozanat konstantasi K_C ni aniqlang

$$2C_2H_5OH + CH_3CHO \leftrightarrow CH_3CH(OC_2H_5)_2 + H_2O.$$

10. SO_2 moddasi 2273 K temperatura va $10,133 \cdot 10^4$ Pa bosimda $2SO_2 + O_2$ reaksiya bo'yicha ajralgan. Bunda $K_P = 2,460 \cdot 10^{-4}$ Pa ga teng. Jarayonning ΔG^0, ΔH^0, ΔS^0 larini toping.

11. Efirlanish reaksiyasi:

$$C_2H_5OH + CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O.$$

ning $K_P = 3,3$ ga teng. Agar reaksiya uchun 1 *mol* spirt va 1 *mol* kislota olinsa qancha efir hosil bo'ladi?

12. 1400 K temperaturada $C + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 2H_2$ reaksiyasining $K_P = 0,78$ ga teng. Umumiy bosim 1 atm. bo'lgan muvozanatdagi gaz aralashmasining tarkibini aniqlang.

13. $CO_2 + C \leftrightarrow 2CO$ reaksiyasining muvozanat konstantasi K_P ni quyidagi reaksiyalar muvozanat konstantalari orqali toping:

$$C + O_2 \leftrightarrow CO_2 \ldots\ldots\ldots\ldots K_{P,1}$$
$$2CO + O_2 \leftrightarrow 2CO_2 \ldots\ldots K_{P,2}$$

14. Gaz fazasida 200 °C temperaturada izopropil spirtning asetonga degidratlanish reaksiyasi

$$CH_3CHOHCH_3 \leftrightarrow CH_3COCH_3 + H_2$$

$9{,}7\cdot10^4$ n/m^2 bosimda muvozanatga uchraydi. Bunda $K_P = 6{,}92\cdot10^4$ n/m^2 ga teng. Ushbu reaksiya uchun ΔG^0 ni hisoblang.

15. 600 K temperaturada $2H_2+CH_3COOH \leftrightarrow 2CH_3OH$ reaksiyasini esa $K_{P,1} = 2{,}78\cdot10^{-9}$ n/m^2 ga teng. 600 K temperaturada

$$2H_2 + CO(r) \leftrightarrow CH_3OH(r)$$

reaksiyasining muvozanat konstantasi K_P ni aniqlang.

16. 1 *mol* CO, 1 *mol* H_2O, 1 *mol* N_2 va 1 *mol* CO_2 dan iborat gaz aralashmasida quyidagi reaksiya boradi:

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$$

Muvozanat holatda CO ning miqdori 0,16 *mol* ga teng bo'lgan. Reaksiyaning K_P sini toping.

17. Temkin-Shvarsman usulidan foydalanib, gaz fazasida, 800 K va $1{,}033\cdot10^5$ Pa bosimda borayotgan $2C_6H_5CH_3 \leftrightarrow C_6H_4(CH_3)+C_6H_6$ reaksiyasining ΔG ni aniqlash orqali K_P ning qiymatini va muvozanat holatdagi mol nisbati ifodasidan aralashma tarkibini aniqlang

Bu jarayonda

$M_0 = 0{,}3597$; $M_1 = 0{,}1574\cdot10^3$

$C_p(C_6H_4(CH_3) = 160$

$C_p(C_6H_5CH_3) = 5{,}02+653\cdot10^{-3}T$

$C_p(C_6H_6) = 33{,}90+548{,}6\cdot10^{-3}T$

ga teng.

18. $\Delta G^0_{298,H_2} = 34{,}21$ *kal/mol · grad*, $\Delta H^0_{298,C_2H_4} = -20236$ *kal/mol · grad*, $\Delta H^0_{298.C} = 0$, $\Delta S^0_{C_2H_4} = 54{,}85$ *kal / mol · grad*, $\Delta S^0_{298,C} = 1{,}361$ *kal/mol · grad*, $\Delta S^0_{298,H_2} = 33{,}21$ *kal/mol · grad*. Shu ma'lumotlardan foydalanib, 298 K da quyidagi reaksiyaning muvozanat konstantasi K_P ni toping.

$$2C + 3H_2 \leftrightarrow C_2H_6$$

19. T=1000 K da $CO+H_2O \leftrightarrow CO_2+H_2$ reaksiyasining muvozanat konstantasi K_P ni aniqlang. Quyidagi ma'lumotlardan foydalaning:

$\Delta H^0_{298,CO_2} = -91052$ *kal/mol*; $\Delta H^0_{298,CO} = -26416$ *kal/mol*;

$\Delta H^0_{298,H_2O} = -57799$ *kal/mol*; $\Delta H^0_{298,H_2} = 0$;

$\Delta S^0_{298,CO_2} = 51{,}06$ *kal/mol · grad*; $\Delta S^0_{298,H_2} = 31{,}211$ *kal/mol · grad*;

$\Delta S^0_{298,CO} = 47{,}301$ *kol/mol · grad*; $\Delta S^0_{298,H_2O} = 45{,}100$ *kal/mol · grad*;

$\Delta C_p = 1{,}72$ *kal/mol · grad*.

2-bob. ORGANIK REAKSIYALAR KINETIKASI

Jarayonlarda sodir bo'ladigan muvozanat sharti holatining xususiyatlarini kimyoviy termodinamik reaksiyalarni vaqt birligi ichida borishi qonuniyatlarini, mahsulotlarni hosil bo'lishi unumdorligiga tashqi faktorlar ta'sirini bilish talab etiladi.

Kimyoviy reaksiyalar kinetikasi qonuniyatlari kimyoviy reaksiyalarni borish tezligiga turli moddalarning tabiatiga, ularning konsentratsiyasiga, reaksiya borayotgan sharoitni temperaturasi, katalizatorning ishtirok etish yoki etmasligi va boshqa bir qancha omillarning ta'sirini o'rganib, reaksiyaning mexanizmi (borish hollari)ni aniqlab beradi. Kimyoviy jarayonlarni borish holatlarini izohlash uchun tekshiruv yo'nalishlariga tegishli adabiyotlardagi ma'lumotlar asosida tajribalar o'tkaziladi. Shundan so'ng texnologiyaning qulayligi, iqtisodiy samaradorligi (xomashyo, mahsulotlarni hosil bo'lish miqdori, unumdorlik va boshqalar) yuzasidan reaksiyalarni sintez usuli tanlanadi.

Reaksiya tezligini oshirish va reaksiyaga xalal beradigan qo'shimcha reaksiyalarning tezligini kamaytirish sanoat korxonalarida ishlab chiqarish unumini oshirishga, xomashyodan to'laroq foydalanishga, qisqa vaqt ichida ko'p mahsulotlar sintez qilishga imkon beradi.

Shundan keyingi bosqichlarda kimyoviy jarayonlarning intensivligi va selektivligini oshirish maqsadida reaksiyalarni amalda olib borish yo'l-yo'riqlarini (gaz yoki suyuq fazalarda) topiladi. Ilmiy jihatdan olganda kimyoviy reaksiyalar kinetikasini tekshirish jarayonlarning qanday borishi, ya'ni ularning mexanizmini to'laroq o'rganishga yordam beradi. Bu esa kimyoviy reaksiyalar (ayniqsa, organik moddalar ishtirokida boruvchi) yo'nalishini va ularning tezligini boshqarishga kulay shart-sharoit yaratib beradi. Dastlabki vaqtlarda asosiy e'tibor kimyoviy reaksiyalarni sinflarga ajratishga hamda ularning borishini ifodalaydigan tenglamalarni topishga qaratilgan. Ammo tekshirishlar oddiy reaksiyalar bilan chegaralanib, bunda reaksiyalar borishini murakkablashtiruvchi omillar hisobiga olinmagan edi. Reaksiyalarni shu tariqa tekshirishga rasmiy (formal) kinetika nomi bilan ish yuritiladi.

Demak, kimyoviy reaksiyalarning o'zgarmas temperaturada reaksiya tezligi bilan reagentlarning konsentratsiyasi orasidagi bog'lanishni tekshiradigan soha *rasmiy kinetika* deyiladi.

Organik moddalar ishtirokida boruvchi kimyoviy reaksiyalar kinetikasini o'rganish qat'iy ilmiy tadqiqot bo'lib jarayonlarni miqdoriy o'zgarishlarini ifodalaydi. Shu sababli ushbu tekshiruvlar reaksiyalar mexanizmini aniqlashga karatilgan nazariy va kimyo texnologiyasida qo'llaniladigan reaktorlar hamda jarayonni modellashtirish, optimal shart-sharoitlarini topishga yo'naltirilgan amaliy ahamiyatga egadir.

2.1. Reaksiyalar tezligi va kinetik jihatdan sinflarga ajratish

Barcha reaksiyalar statik va dinamik sharoitlarda olib borilishi mumkin. Statik sharoitda reaksiya berk idishda, demak, o'zgarmas hajmda olib boriladi. Dinamik usulda esa reagentlar reaksiya borayotgan hajmdan (masalan, trubkadan) uzluksiz yuborib turiladi.

Reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyasining vaqt birligi ichida o'zgarishi *reaksiya tezligi* deb ataladi. Demak, reaksiya tezligi moddalar konsentratsiyasini vaqt birligida o'zgarishiga tengdir. Sistemada reaksiyaga kirishayotgan va hosil bo'lgan mahsulotlar (moddalar) reaksiyani borishi davomida ekvivalent miqdorda o'zgaradi. Shunga ko'ra reaksiyalarning tezligini vaqt utishi bilan dastlabki moddalarning birortasini ko'payishini kuzatish (o'lchash) bilan aniqlash, ya'ni hisoblash mumkin. Shuning uchun haqiqiy tezlik reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyalarini cheksiz vaqt ichida o'zgargan kichik miqdoriga (mol hisobida) teng bo'ladi:

$$v = \frac{dn_i}{Vdt} \quad \text{yoki} \quad v = \frac{dC}{Vdt} \tag{2.1}$$

bu yerda, v – reaksiyaning kuzatilgan tezligi, V – hajm, t – vaqt, C – konsentratsiya, n_i – i reagent mol miqdori.

Turli reaksiyalar tezligini taqqoslash mumkin bo'lgani uchun tezlik hajm birligida hisoblanadi. Lekin hajm o'zgarmaganda, ya'ni statik sharoitlarda olib boriladigan kimyoviy tajribalarda hajm (V) ifodasi, odatda, hisobga olinmaydi. Gomogen fazada boruvchi reaksiyalar tezligini o'lchov birligi mol yoki *kmol/l* ga teng.

Reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyasi vaqt utishi bilan kamayib boradi, reaksiya natijasida hosil bulayotgan moddalarning konsentratsiyasi esa aksincha, ko'payib boradi. Ikkala holatda ham reaksiya tezligi o'lchanganda musbat qiymatli bo'lishi uchun dastlabki moddalar konsentratsiyasining o'zgarishini ulchaganda (2.1) tenglama oldiga manfiy, reaksiya mahsulotlari konsentratsiyasi o'zgarish o'lchanganda esa musbat ishora qo'yiladi, ya'ni

$$v = \pm\left(\frac{dC_i}{dt}\right)_{V=const} \qquad (2.2)$$

Geterogen-katalitik jarayonlarda kimyoviy reaksiyalar katalizator yuzasida sodir bo'ladi va unda reaksiya tezligi teng:

$$v = \frac{dn_i}{m_k dt} = \frac{mol(\text{yoki } kmol)}{g_k(\text{yoki } kg_k)\cdot c(min \text{ yoki } soat)} \qquad (2.3)$$

bunda, m_k – katalizator massasi.

(2.1) va (2.3.) tenglamalar bo'yicha davriy ravishda boruvchi reaksiyalar tezligini aniqlash mumukin. Agar jarayon statsionlar bir xil kam o'zgaruvchi sharoitda uzluksiz holatda olib borilayotgan bo'lsa, u holda reaksiya tezligi mol oqim qiymatini reaksiya hajmiga (gomogen fazada boruvchi reaksiyalar uchun) yoki katalizatorlar massasiga (geterogen-katalitik reaksiyalar uchun) nisbati bilan ifodalanadi.

$$v = \frac{dF_i}{dV}; \quad v = \frac{dF_i}{dm_k} \qquad (2.4)$$

Oldingi bobda har qanday dn, dF mavjud ekanligi ma'lum edi.

$$\frac{dn_A}{\nu_A} = \frac{dn_B}{\nu_B} = \frac{dn_i}{\nu_i} = dn;$$

$$\frac{dF_A}{\nu_A} = \frac{dF_B}{\nu_B} = \frac{dF_i}{\nu_i} = dF.$$

Agarda ushbu tenglamalarni Vdt, $m_k dt$, dV yoki dm_k ga bo'lsak:

$$\frac{v_A}{\nu_A} = \frac{v_B}{\nu_B} = \frac{v_i}{\nu_i} = v$$

kelib chiqadi.

Bu holatda v ning qiymati doimo musbat qiymatga ega bo'ladi. Demak,

$$v_i = \nu_i \cdot v \qquad (2.5)$$

(2.5) tenglama i – reagentlarni sarflanishi orqali aniqlangan reaksiya tezligi manfiy, mahsulotlarni hosil bo'lish tezligi esa musbat qiymatli ekanligi kurinadi.

Murakkab reaksiyalar tezligi uni borishi yordam beruvchi oddiy reaksiyalar tezliklaridan tashkil topadi. U holda reaksiyaning umumiy tezligi teng bo'ladi.

$$v_i = \Sigma\nu_i \cdot v \qquad (2.6)$$

Mashq. Etanolni degidratlanish reaksiyasi geterogen-katalitik tarzda kuyida oddiy reaksiyalardan iborat

$$2C_2H_5OH \underset{v_{-1}}{\overset{v_1}{\rightleftarrows}} (C_2H_5)_2O + H_2O$$

$$C_2H_5OH \xrightarrow{v_3} C_2H_4 + H_2O$$
$$(C_2H_5)_2O \xrightarrow{v_3} C_2H_4 + C_2H_5OH$$

Reaksiya borishi natijasida hosil bo'luvchi asosiy mahsulotlar bo'yicha jarayon tezligini aniqlash kerak.

Ushbu sistemada sodir bo'luvchi reaksiyalar natijalarida dietil efiri va etilen kabi asosiy mahsulotlar hosil bo'ladi. Shu sababli jarayon tezligi (2.4)ga ko'ra

$$v_{ef} = \frac{dF_{ef.}}{dm_k} = v_1 - v_{-1} - v_3; \quad v_{C_2H_4} = \frac{dF_{C_2H_4}}{dm_k} = v_2 + v_3.$$

Turli reaksiyalarning kuzatilgan tezlikga, ya'ni reaksiyaga kirishuvchi moddalarni xohlagan konsentratsiyada (miqdorda) olib o'tkazilgandagi reaksiya tezligi (v_i) ning qiymati bilan emas, balki reaksiyaning tezlik konstantasi (k) qiymati bilan solishtiriladi. Tezlik konstantasining qiymati reaksiyaga kirishuvchi moddalarning tabiatiga, temperaturaga va katalizatorga bog'liq bo'lib, reaksiyaga kirishuvchi moddalarning kosentratsiyasiga (yoki parsial bosimiga) bog'liq emas. Shunga ko'ra kimyoviy reaksiyalar kinetikasini o'rganish asosan k ning qiymatini hisoblashga qaratilgan.

Kinetik jihatdan kimyoviy reaksiyalar bir qancha guruhlarga sinflanishi mumkin. Bu holat ma'lum reaksiyalar orasida unumdorlikdir. Kimyoviy reaksiyalarning kinetik jihatdan sinflarga ajratilishini (klassifikatsiyasi) dastlab Vant-Goff taklif qildi. Uning klassifikatsiyasida reaksiyasi normal holatda borishiga xalal beruvchi va uni murakkablashtiruvchi ta'sirlar (reaksiyalar borishi natijasida chiquvchi issiqlik, reaktor yoki idish devorlarining ta'siri va boshqalar) hisobga olinmagan.

Kimyoviy reaksiyalar ikki xil alomatga ko'ra: molekulyarligi va tartibiga ko'ra sinflanadi.

Reaksiyalarning molekulyarligi bir vaqtda to'qnashib kimyoviy reaksiyaga kiruvchi molekulalar soni bilan belgilanadi.

Ko'pincha reaksiya tenglamasi bu reaksiyada bir qancha molekula ishtirok etishini ko'rsatadi. Shunga binoan reaksiya ko'p molekulali bo'lishi kerak edi, lekin haqiqatda ko'p molekulali bo'lmaydi. Tenglamada ko'rsataligan molekulalarning barchasi bir vaqtda reaksiyaga kirishadi, deb bo'lmaydi. Jarayoni esa birin-ketin yoki parallel boradigan bir qancha oddiy reaksiyalarning majmuidan iborat bo'ladi. Sirtdan qaraganda reaksiyaning bunday murakkab yo'llar bilan borishi uni sustlashishiga olib keladi, deb qarash mumkin, ammo ko'pincha reaksiyalar murakkab yo'llar bilan borganida uning tezligi birdaniga sodir bo'lishdagiga nisbatan ortiq bo'ladi.

Molekulyar reaksiyalar tezlik konstantasi

$$kc = -\frac{dc}{dt} \qquad (2.7)$$

bo'lib, unda k ning o'lchov birligi [1/vaqt], ya'ni t^{-1} bilan ifodalanadi. (2.7) dan k ni topish uchun tenglamani integrallash kerak:

$$-\ln C = kt + A,$$

bu yerda, A – integrallash doimiysi. Agar t=0 bo'lganida A=lnC_0 bo'ladi. C_0 – olingan moddaning dastlabki konsentratsiyasi, C esa t vaqt o'tgandan keyingi konsentratsiya A ning qiymatini o'rniga qo'ysak:

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{C_0}{C} \qquad (2.8)$$

Reaksiyaga kirishuvchi moddalarning miqdorini ularning konsentratsiyasi bilan emas, balki olingan moddalarning mol soni bilan ifoda etilsa, (2.7) tenglama quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi.

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x) \qquad (2.9)$$

bu yerda, dastlabki vaqtda V hajmda a mol modda bor deb hisoblansa, x – t vaqt o'tgandan so'ng x mol modda reaksiyaga kirishadi. (2.9) integrallansa:

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{a}{a - x} \qquad (2.10)$$

kelib chiqadi.

Biomolekulyar reaksiyalarning ($A+B \leftrightarrow D+C$.....) tezligi umumiy hajmga teskari yoki gaz fazada boruvchi reaksiyalar uchun umumiy bosimga to'g'ri mutanosib hisoblanadi va ularda

$$-\frac{dx}{dt} = k \cdot C_A C_B = k(a - x)(b - x) \qquad (2.11)$$

(2.11) integrallansa:

$$k = \frac{1}{t(a - b)}\ln\frac{(a - x)\cdot b}{(b - x)\cdot a} \qquad (2.12)$$

Agar dastlabki olingan moddalar konsentratsiyalari teng, ya'ni a=b bo'lsa:

$$-\frac{dc}{dt} = k(C_A - x)^3 \quad \text{va} \quad k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{a - x} - \frac{1}{a}\right)(t^{-1}mol^{-1}) \qquad (2.13)$$

Uch molekulyar ($2NO+O_2$=$2NO_2$ va shunga o'xshash) reaksiyalarning tezlik konstantasi agar reaksiyaga kirishuvchi moddalarning konsentratsiyalari o'zaro teng bo'lsa, ya'ni C_A=C_B=C_D holatda

$$-\frac{dc}{dt} = k(C_A - x)^3 \quad \text{yoki} \quad k = \frac{1}{2t}\left[\frac{1}{(a - x)^2} - \frac{1}{a^2}\right](t^{-1}mol^{-1}) \qquad (2.14)$$

Reaksiyalarning sodir bo'lish tezligi dastlabki olingan moddalarning konsentratsiyasiga bog'liq bo'lmaydi, ya'ni nol tartibli bo'ladi. Bu xil reaksiyalar uchun

$$k = \frac{C_A - x}{t} \qquad (2.15)$$

Radioktiv moddalarning parchalanishi, reaksiyaning tezligiga boshqa omillar (diffuziya, absorbsiya va hokazo) bilan chegaralanganda bu xil reaksiyalar sodir bo'ladi.

2.2. Reaksiyalarning kinetik tekshirish usuli va tajriba qurilmalari

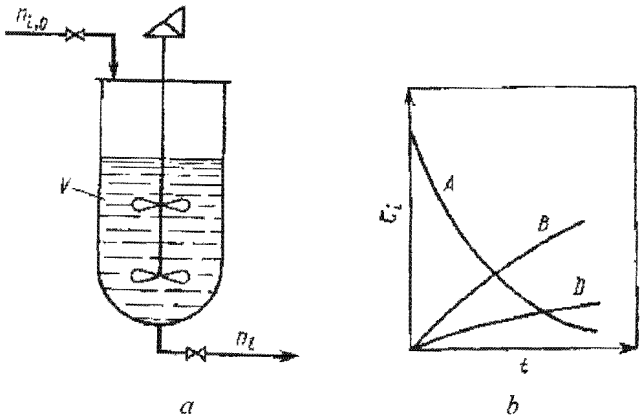
Kimyoviy reaksiyalarni kinetik jihatdan tadqiqot etish uchun eng avvalo, tajriba qurilmasini va aniq natija beruvchi tekshiruv usulini belgilab olish talab qilinadi. Bunda reaksiya boradigan uskunalar (reaktor, kolba va hokazo), ta'sirlarni o'lchovi va nazorat qiluvchi asboblar, hosil bo'luvchi mahsulotlarni analiz qilish yo'l-yo'riqlari va boshqalarni tanlash hamda ishlashini tekshirish muhim o'rin egallaydi.

Kimyoviy jarayonlarning kinetik tekshirish tajriba asosida aniqlanadigan mahsulot konsentratsiyasi (C_i)va uni chiqish miqdorini (X_i) reaksiya parametrlariga bog'liqligiga muvofiq belgilanadi. Kinetik tenglamalarni topish uchun usha jarayonni tezligiga ta'sir etuvchi barcha omillarni (dastlabki konsentratsiya, parsial bosim, katalizator miqdori, temperatura, o'zaro ta'sirlanish vaqti va hokazo) bir qancha qiymatlarda o'rganish lozim. Agar jarayon borishi sharoitini belgilovchi parametrlar va reaksiya natijalari orasida oddiy bog'lanish namoyon bo'lsa kinetik tenglamalarni aniqlash ancha yengillashadi. Mana shunday holatni keltirib chiqaruvchi qurilmalarga ideal sharoitda (davriy) ishlovchi va ideal tarzda chiqaruvchi (uzluksiz) reaktorlar misol bo'ladi. 2.1-rasmda davriy ravishda ishlovchi reaktor berilgan. Konsentratsiya va temperaturani hajm bo'yicha o'zgarish gradiyenti

$$\frac{(dC_i)}{dV} = \frac{dT}{dV} = 0$$

bo'lgani sababli davriy ishlovchi ideal reaktor bo'lib hisoblanadi.

Shu sababli ushbu reaktorlarda reaksiya borayotgan massani faqat yetarli darajada aralashtirish bilan kinetik o'zgarish tenglamalarini aniqlash mumkin.



a *b*

2.1-rasm. **Davriy ravishda ishlovchi ideal reaktorlar sxemasi va kinetik o'zgarishlar grafigi.**

Bu xil reaktorlarda ma'lum vaqt birligi ichida konsentratsiya vaqtga nisbatan o'zgaradi. Reaksiyadagi material balansni, ya'ni $dn_i = V \cdot v_i dt$ ni topish va uni noldan t gacha integrallab (moddalar miqdori $n_{i,0}$ dan n_i gacha o'zgarganidagi), quyidagi umumiy tenglamani olish mumkin

$$t = \int_{n_{i,0}}^{n_i} \frac{dn_i}{V v_i} \tag{2.16}$$

Agar reaksiya borayotgan hajm o'zgarmas bo'lib qolsa, ya'ni unda $dn_i = V \cdot dC_i$ bo'ladi.

Demak, (2.16) bu holda

$$t_{V=\text{const}} = \int_{c_{i,0}}^{c_i} \frac{dC_i}{v_i} \tag{2.17}$$

bo'ladi. Geterogen-katalitik reaksiyalar uchun ($dn_i = m_k \cdot v_i \cdot dt$)

$$t = \frac{1}{m_k} \int_{n_{i,0}}^{n_i} \frac{dn_i}{v_i} \tag{2.18}$$

ga teng bo'lib, agar hajm o'zgarmas bo'lsa, bu tenglama quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

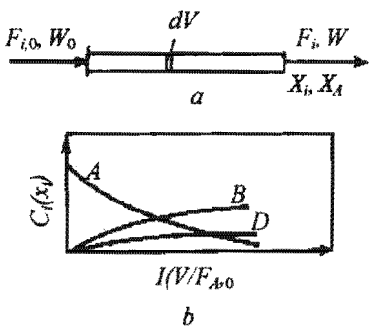
$$t_{V=\text{const}} = \frac{1}{m_k / V} \int_{c_{i,0}}^{c_i} \frac{dC_i}{v_i} \tag{2.19}$$

bunda, $[m_k/V]$ – katalizator hajmini ham hisobga olingan holatdagi katalizator massasi. Odatda, uni katalizator konsentratsiyasi deb ham aytiladi.

Uzluksiz ravishda ideal ishlovchi reaktorlarda (2.2-rasm) reaksion massa gorizontal o'q yo'nalishi bo'yicha harakatlanib, o'zidan oldingi

qatlamlarni uzluksiz chiqarib turadi. Ushbu reaksion oqimda har bir element o'q bo'ylab chiziqli bir xil tezlikda harakat qiladi (porshenlarni ishlashi kabi). Bu holat diffuziyalanish hodisasi idish, devor va boshqa ta'sirlar natijasida reaksion oqim harakatini sekinlashuviga (tormozlanish) yo'l qo'ymaydi. Bu xil reaktorlarda moddalar konsentratsiyasi vaqt birligi ichida emas, balki qurilma uzunligi bo'yicha o'zgaradi. Natijada elementning juda kichik hajmi uchun material balans tenglamasini reagentlar oqimi bo'yicha ($dF_i=v_i \cdot dV$) aniqlash va uni O dan B gacha integrallab (xohlagan moddani mol hajmi $F_{i,0}$ dan F_i gacha o'zgarganda) quyidagi tenglamani olish mumkin:

$$V = \int_{F_{i,0}}^{F_i} \frac{dF_i}{v_i} \qquad (2.20)$$



2.2-rasm. **Uzluksiz ravishda moddalarni siqib chiqarish holda ishlovchi ideal reaktorlar sxemasi va kinetik o'zgarishlar grafigi.**

2.2-rasmdagi W_0 – reaksion massaning hajmiy oqimini ifodalaydi. Hajm o'zgarmas bo'lganida mol oqim $F_i = W_0 \cdot C_i$ yoki $dF_i = W_0 dC_i$ teng, u holda:

$$\left(\frac{V}{W_0} = \tau_{chin}\right)_{W_{const}} = \int_{C_{i,0}}^{C_i} \frac{dC_i}{v_i} \qquad (2.21)$$

bunda $[V/W_0]$ – vaqt o'lchoviga teng bo'lib, o'zaro ta'sirlanishni chin vaqti deyiladi.

Agar reaksiya geterogen-katalitik sharoitda borsa, uning material balansi tenglamalari yuqoridagilarga o'xshash quyidagicha bo'ladi.

$$m_k = \int_{F_{i,0}}^{F_i} \frac{dF_i}{v_i} \qquad (2.22)$$

$$\left(\frac{m_k}{W_0}\right)_{W_{const}} = \int_{C_{i,0}}^{C_i} \frac{dC_i}{v_i} \qquad (2.23)$$

Texnologik jarayonlarda vaqtincha mavjud bo'ladigan hajmiy tezlik (U) tushunchasi ham ishlatiladi. Unda W_0

$$U = \frac{W_0}{V}$$

bo'lib, o'lchov birligi [vaqt^{-1}] ga teng. Agar jarayonda hajm o'zgarmas bo'lsa, $U = \tau_{chin}^{-1}$ bo'ladi. Reaksion massani to'liq holda o'rin almashtirishi mumkin bo'lgan reaktorlar (2.3-rasm) ham uzluksiz harakatlanadi. Bu xil reaktorlarda konsentratsiya va temperaturani hajmi bo'yicha o'zgarish gradiyentlari

$$\left(\frac{dC_i}{dV} = \frac{dT}{dV}\right) = 0$$

bo'lganligi sababli ular ideal ravishda ishlaydi.

Statsionar sharoit uchun mazkur reaktorlar material balansini

$$(F_i - F_{i,0} = v_i \cdot V \text{ yoki } v_i \cdot m_k)$$

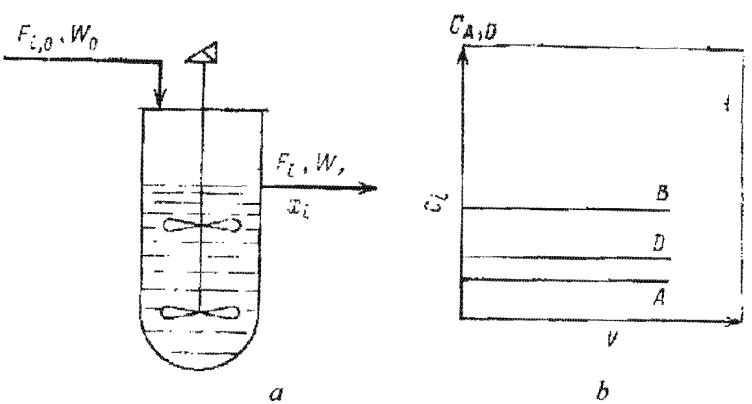
topish orqali

$$V = \frac{F_i - F_{i,0}}{v_i}; \quad m_k = \frac{F_i - F_{i,0}}{v_i} \tag{2.24}$$

larini keltirib chiqarish mumkin. Reaksiyani borishi vaqtida aralashma hajmi o'zgarmasa $F_i = W_0 \cdot C_i$ bo'ladi. Shunga muvofiq quyidagi tenglamalarga ega bo'lamiz.

$$\left(\frac{V}{W_0} = \tau_{chin} = U^{-1}\right)_{W_{const}} = \frac{C_i - C_{i,0}}{v_i} \tag{2.25}$$

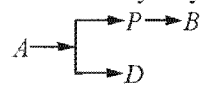
$$\left(\frac{m_k}{W_0}\right)_{W_{const}} = \frac{C_i - C_{i,0}}{v_i} \tag{2.26}$$



2.3-rasm. **Uzluksiz ravishda reaksion massani o'rin almashtiruvchi ideal reaktorlar sxemasi (a) va kinetik o'zgarishlar grafigi (b).**

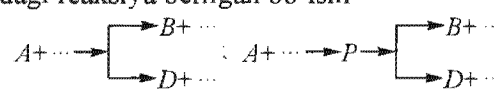
(2.25) va (2.26) tenglamalardagi τ, U, $V/F_{A,0}$ va $m_k/F_{A,0}$ ma'nosi va atalishi yuqorida aytib o'tilgan uzluksiz ravishda moddalarni siqib chiqarish holida ishlovchi ideal reaktorlarniki kabidir.

Kimyoviy jarayonlarni borish mexanizmini o'rganishda tajribalar o'tkazish orqali olingan natijalarni har tomonlama tahlil qilish bilan kinetik tenglamalar olinadi. Murakkab kimyoviy reaksiyalarni kinetikasini o'rganishda avval shu jarayonni tashkil etuvchi oddiy reaksiyalar xususiyatlari o'rganiladi. Bu vazifa tegishli yo'nalishga tegishli adabiyotlarni chuqur tarzda o'rganish va ular asosida maxsus tajribalar o'tkazish yoki kinetik usullarni qo'llash bilan amalga oshiriladi. Masalan, quyidagi sxema bo'yicha boruvchi kimyoviy jarayonni olaylik.



Bunda asosiy mahsulotlarni hosil bo'lishini P oraliq moddani dastlabki moddalarga qo'shish yoki qo'shmasdan ham o'tkazish mumkin. Taxminlarga muvofiq bunday holatda B mahsulotni hosil bo'lish miqdori oshishi, D mahsulotniki esa o'zgarmay qoladi.

Kimyoviy o'zgarish jarayonini aniqlashda tajribalar asosida topilgan kinetik bog'lanishlarni tahlil etish shorqali ifodalash usuli samarali bo'lib hisoblanadi. Misol uchun parallel ravishda B va D mahsulotlar hosil bo'luvchi quyidagi reaksiya berilgan bo'lsin

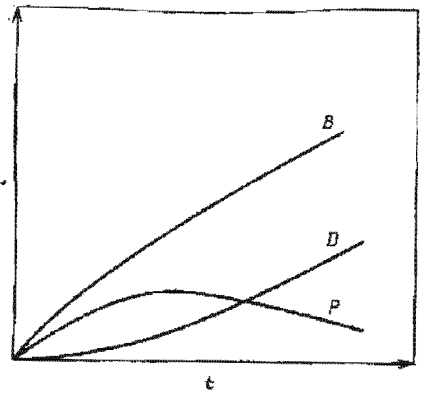


Bunda mahsulotlar konsentratsiyasi bo'yicha reaksiya tezliklari nisbati, ya'ni $[v_A/v_D]$ dastlabki vaqtda musbat qiymatga ega bo'lishi kerak. Agar ushbu jarayon ketma-ket tarzda olib borilsa

$$A+.....\rightarrow P+.....\rightarrow B+.... \rightarrow D+.....$$

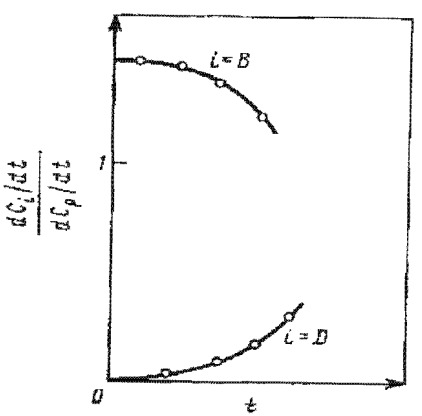
Bunday sharoitda B va D mahsulotlar miqdori bo'yicha topilgan tezliklar qiymati dastlabki vaqtda nolga teng bo'ladi. Shu sababli v_B/v_P nisbati ham nol qiymatga teng. Bu holat v_D/v_B nisbati uchun ham taalluqli bo'ladi. Demak, kinetik qiymatlarni differensiallash orqali dC_i/dt yoki $dX_i/d(V/F_{A,0})$larni va ularning nisbatlarini ham aniqlash mumkin.

Mashq. A reagent yordamida P, B va D mahsulotlar hosil bo'lyapti. 2.4-rasmda keltirilgan kinetik bog'lanishlar grafigiga binoan ushbu jarayonni borish sxemasini tuzing:



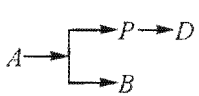
2.4-rasm. **Kinetik bog'lanishlar orqali murakkab jarayonlarni borish sxemasini topish.**

2.4-rasmda keltirilgan grafikga muvofiq P mahsulot oraliq modda bo'lib hisoblanadi. B mahsulot P bilan parellel ravishda, D mahsulot esa P bilan ketma-ket tarzda hosil bo'ladi. Buni yanada aniqroq ifodalash uchun kinetik bog'lanishlar qiymatlarini bir nechta vaqt birligida differensiyalaymiz va tezliklar nisbatini vaqt bo'yicha funksiyasi deb hisoblab, uni o'zgarish grafigini topamiz (2.5-rasm).



2.5-rasm. **Murakkab jarayonlarni o'zgarishi sxemasini tezliklar nisbatiga bog'lanishlari orqali topish.**

Mazkur qiymatlarni $t = 0$ ga nisbatan ekstrapolyatsiya qilinsa, v_D/v_P va v_D/v_B lar qiymati nolga tenglasha borishini, v_B/v_P niki esa nolga teng bo'lmasdan ordinata o'qining ma'lum qismidan kesib o'tadi. Bundan ushbu jarayon uchun quyidagi o'zgarish sxemasi tegishli ekanligi topiladi:

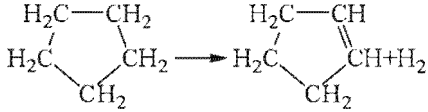


Kimyoviy jarayonlarni o'zgarish mexanizmlarini yakuniy ifodalashda barcha kinetik natijalar qayta ishlanadi.

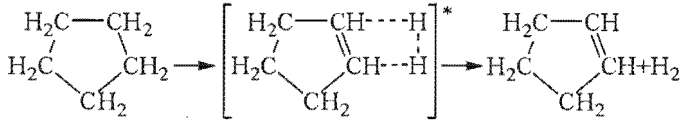
2.3. Oddiy reaksiyalar kinetikasi

Agar bir vaqtda bitta reaksiya borsa, u *oddiy reaksiya deyiladi*. Oddiy reaksiyalar mono-, bi- va ko'p molekulali bo'lishi mumkin. Demak, molekulyar reaksiyalarda dastlabki reagentlar va hosil bo'layotgan mod-

dalar molekulyar holatida mavjud bo'ladi. Bunday reaksiyalarda bitta aktiv oraliq kompleks hosil bo'lishi mumkin. Masalan,



Ushbu reaksiya amalda quyidagi tarzda sodir bo'ladi:



Uglevodorodlarning molekulali reaksiyalari termik jarayonlarda kam uchraydi. To'yingan uglevodorodlarni ishtirokida boruvchi jarayonlarda oraliq radikallar hosil qilish bilan reaksiyalar katta tezlikda sodir bo'ladi.

Molekulalar soniga qarab boruvchi jarayonlar quyidagicha ifoda etiladi.

$A \rightarrow D +$..... (monomolekulyar) $\upsilon = k\,[A]$;

$A + B \rightarrow D +$..... (bimolekulyar) $\upsilon = k\,[A]\,[B]$;

$2A \rightarrow D +$..... (uchmolekulyar) $\upsilon = k\,[A]^2$

bu yerda, $[A]$, $[B]$ va $[D]$ lar moddalarni konsentratsiyasi yoki parsial bosimi, k – tezlik konstantasi.

Ma'lumki, reaksiyalar tartibi reaksiya tezligining qaysi darajadagi konsentratsiyaga bog'liqligini ko'rsatadi, ya'ni reaksiya tezligi konsentratsiyaning qanday darajaga chiqarilganiga bog'liq bo'lsa, reaksiya tartibi o'sha darajani ko'rsatuvchi soniga teng bo'ladi. Masalan, $\upsilon = k\cdot[A]^n\,[B]^m$ bo'lsa, $n + m$ yig'indisi *reaksiyaning tartibini bildiradi*. Reaksiyalar nol, bir, ikki, uch va yuqori tartibli bo'lishi mumkin. Reaksiyalar tartibi hatto kasrli songa ham teng bo'ladi.

Bundan bir qancha vaqt ilgari reaksiyalarning tartibi bilan molekulyarligi bir xil deb o'ylagan edilar. Biroq ularning ikkalasi ikki xil tushunchadir. Misol uchun murakkab efirning suyultirilgan eritmada gidrolizlanishini ko'rib chiqaylik.

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \rightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH$$

reaksiyasida suv ko'p miqdorda bo'lganligi uchun reaksiya natijasida uning konsentratsiyasi amaliy jihatdan o'zgarmay qoladi. Shuning uchun reaksiyaning tezligi faqat efirning konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi. Demak, bu reaksiya ikki molekulyar bo'lib birinchi tartibli reaksiyadir.

Lekin bir (mono) molekulali va birinchi tartibli reaksiyalarning kinetik tenglamasi bir xil bo'ladi. Reaksiyaning tezligi jarayonni borishi davomida o'zgarmay qolsa, bunday reaksiya nol tartibli bo'ladi. Radiaktiv moddalarning parchalanishi ham nol tartibli reaksiyalardir.

Reaksiya tartibini aniqlash reaksiyaning borish mexanizmini topishga yordam beradi. Reaksiya tartibini aniqlashni bir necha tajribaviy usullari mavjud:

1. Reaksiyaning kinetik tenglamalariga (2.8; 2.10; 2.12, 2.13, 2.14) mos kelishi yoki tezlik konstantasini o'zgarmay qolishi.

Bunda tajribalar o'tkazish bilan dastlabki moddaning yoki hosil bo'lgan mahsulotlarning birortasini miqdori vaqt o'tishi bilan o'lchanadi. Olingan natijalar birin-ketin shu tenglamalarga qo'yiladi va tezlik konstantasi (k) qiymati hisoblab topiladi. Qaysi tenglama bo'yicha hisoblanganda k ning qiymati o'zgarmay qolsa reaksiya tartibi shunga teng holda bo'ladi.

Reaksiya tartibiga muvofiq tezlik konstantasining o'lchov birligi turlichadir. Masalan, suyuq fazada boruvchi gomogen reaksiyalar uchun

birinchi tartibli uchun

$$\frac{mol}{l(vaqt)} : \frac{mol}{l} = (vaqt)^{-1}$$

ikkinchi tartibli uchun

$$\frac{mol}{l(vaqt)} : \frac{(mol)^2}{(l)^2} = l(mol)^{-1}\ (vaqt)^{-1}$$

xohlagan tartibli

$$\frac{mol}{l(vaqt)} : \frac{(mol)^n}{(l)^n} = l(mol)^{n-1}\ (vaqt)^{-1}.$$

Suyuq fazada boruvchi geterogen-katalitik reaksiyalar uchun

$$\frac{mol}{(massa)(vaqt)} : \frac{(mol)^n}{(l)^n} = l(mol)^{n-1}\ (vaqt)^{-1}.$$

Gaz fazada boruvchi reaksiyalarda konsentratsiya o'rniga parsial bosim qiymati olinadi va shunga binoan tezlik konstantasi o'lchov birligi gomogen reaksiyalarda

$$\frac{mol}{l(vaqt)} = (\text{MPa})^{n-1} = mol\ l^{-1}(\text{MPa}) \cdot (vaqt)^{-1}$$

2. *Yarim ajralish vaqti usuli* bilan reaksiya tartibini aniqlashda dastlabki moddalardan har xil konsentratsiyada olinib tajribalar o'tkaziladi. Dastlabki moddalarning konsentratsiyasini yarmiga kamayishiga ketgan vaqt yarim ajralish vaqti deyiladi. Bu vaqtda kinetik tenglamalarda

$x=a/2$ ga teng bo'ladi. Agar x ning bu qiymatini kinetik tenglamalarga qo'yib yarim ajralish vaqti ($t_{1/2}$) topilsa, quyidagi natijalar olinadi:

monomolekulyar reaksiyalarda – $t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln 2$;

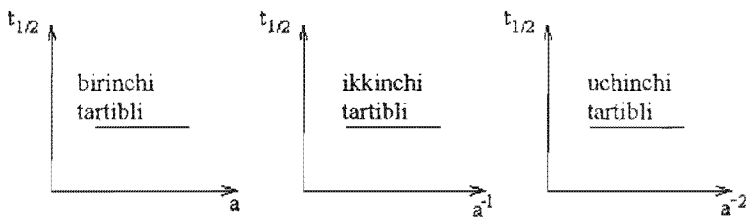
biomolekulyar reaksiyalarda – $t_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{a} = \frac{1}{k} a^{-1}$;

uchmolekulyar reaksiyalarda – $t_{1/2} = \frac{3}{2} \cdot a^{-2}$.

Umuman,

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1) \cdot k \cdot a^{n-1}} \text{ ga teng.}$$

Agar ordinata o'qiga $t_{1/2}$ ni, abssissa o'qiga a ning tegishli darajadagi qiymati qo'yilsa to'g'ri chiziqli bog'lanish olinishi kerak.



2.6. rasm. **Yarim ajralish vaqti bilan moddalar konsentratsiyasi orasidagi bog'lanish.**

2.4. Murakkab reaksiyalar kinetikasi

Yuqorida ko'rib o'tkazilganidek oddiy reaksiyalar, ya'ni faqat bir-gina bosqich bilan boruvchi organik reaksiyalar kam uchraydi. Ko'pincha bir vaqtning uzida bir necha xil oddiy reaksiyalar yonma-yon yoki ketma-ket boradi. Bunday reaksiyalar *murakkab reaksiyalar* deb ataladi.

Kinetika ta'limotiga ko'ra murakkab reaksiyalarda boruvchi oddiy jarayonlar bir-biriga bog'liq bo'lmaydi, balki har qaysi oddiy reaksiya bir vaqtning o'zida mustaqil (ya'ni, bir-biriga xalal bermasdan) boradi. Sistemada konsentratsiyalarning umumiy o'zgarishi ayrim reaksiyalardagi oddiy reaksiyalar yonma-yon borayotgan bo'lsa, bu murakkab jarayonning umumiy tezligi oddiy reaksiyalar tezliklarininng algebraik yig'indisiga, agar ketma-ket borayogan bo'lsa, eng sekin boruvchi reaksiya tezligiga teng. Bu xil reaksiyalarni umumiy tarzda quyidagicha ifodalash mumkin

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$$

Bunday reaksiyalarning umumiy tezligi:

$$-\frac{dA}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$$

Masalan,

$$RBr + I^- \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} RI + Br^-$$

uchun

$$v_1 = k_1[RBr]\,[I^-];\quad v_2 = [RI][Br^-]$$

Umumiy tezlik

$$v = v_1 - v_2 = k_1[RBr]\,[I^-] - k_2 = [RI][Br^-].$$

Agar reaksiya uchun dastlab V hajmda A moddadan a mol va B moddadan b mol olingan deb faraz qilaylik. t vaqt o'tgandan keyin A moddaning x mol qismi reaksiyaga kirishsin. Bu vaqtda A moddadan $(a-x)$ mol qoladi va B moddaning miqdori $(b+x)$ molga teng bo'ladi.

Demak, $\frac{1}{V}\cdot\frac{dx}{dt} = k_1\frac{(a-x)}{v} - k_2\frac{(b+x)}{v}$ ga teng bo'ladi, yoki

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2(b+x) = k_1a + k_1x - k_2b - k_2x = k_1a - k_2b - (k_1 + k_2)x$$

Reaksiyani muvozanat qaror topgunga qadar davom ettirilsa, K qiymati topiladi va reaksiyada muvozanat qaror topganida

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{b + x_\infty}{a - x_\infty} \qquad (2.27)$$

ga tengdir. Bu yerda K muvozanat konstantasi, x_∞ reaksiyaga kirishgan moddaning muvozanat holatdagi miqdori, $(a-x_\infty)$ va $(b+x_\infty)$ A va B moddalarning muvozanat vaqtidagi konsentratsiyalari.

Murakkab reaksiyalar mexanizmi to'g'ri chiziqli, tarmoqlangan yoki yopiq holda bo'lishi mumkin.

Murakkab efirlarning ishqorlanishi va vodorod yodidning ajralishi biomolekulyar murakkab jarayondir. Bu xil reaksiyalarni umumiy tarzda quyidagicha ifodalash mumkin.

$$A + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} C + D$$

Bunday reaksiyalarning umumiy tezligi

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)(b-x) - k_2(c+x)(d+x) \qquad (2.28)$$

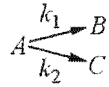
Agar olingan dastlabki moddalarning (A, B) konsentratsiyalari ekvivalent, ya'ni $a=b$ miqdorda olingan bo'lsa va reaksiyaning boshlanishida ham mahsulot hosil bo'lmagan bo'lsa, ya'ni $c=0$, $d=0$ bo'lsa, bunday holatda yuqoridagi tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)^2 - k_2x^2$$

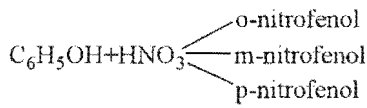
Jarayonda muvozanat qaror topganida

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{x_\infty^2}{(a - x_\infty)^2} \qquad (2.29)$$

Ko'pincha moddalar bir vaqtning uzida ikki va undan ortiq yo'nalishda reaksiyaga kirishadi. Bu xil reaksiyalarning sxemasi quyidagicha



Misol uchun,



Bunda A moddaning dastlabki miqdori a mol bo'lib, t vaqt o'tgandan so'ng x_1 mol B modda va x_2 mol C modda hosil bo'lsa, olingan A moddaning $x_1+x_2=x$ mol miqdori reaksiyaga kirishgan bo'ladi. Natijada t vaqtda A moddadan $(a-x)$ mol qolgan bo'ladi. Demak, B mahsulotni hosil bo'lish tezligi

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1(a - x)$$

C mahsulotni hosil bo'lish tezligi

$$\frac{dx_2}{dt} = k_2(a - x)$$

bo'ladi

Jarayonning umumiy tezligi bu tezliklar yig'indisiga tengdir:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt} = k_1(a - x) + k_2(a - x) \qquad (2.30)$$

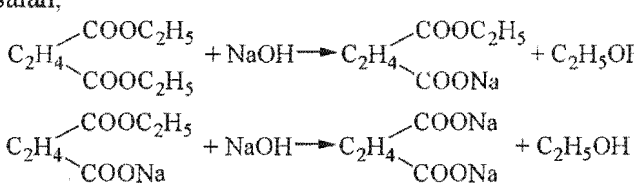
yoki

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

Amaliyotda ketma-ket boruvchi murakkab kimyoviy reaksiyalar ko'p uchraydi. Ularni sxema tarzida quyidagicha ifodalash mumkin:

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

Masalan,



$A \rightarrow B$ va $B \rightarrow C$ reaksiyalarning har qaysisi monomolekulyardir. Dastlab A moddadan a mol miqdor olingan. t vaqt ichida x mol B va y

mol C modda hosil bo'lsa, unda A moddadan $(a-x)$ mol qoladi, hosil bo'lgan X mol B moddadan $(x-y)$ mol qoladi, ya'ni

$$\begin{array}{lccc} & A \xrightarrow{k_1} & B \xrightarrow{k_2} & C \\ t=0 & a & 0 & 0 \\ t & (a-x) & (x-y) & (y) \end{array}$$

B moddaning hosil bo'lish tezligi

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

C mahsulotni hosil bo'lish tezligi esa

$$\frac{dy}{dt} = k_2(x-y)$$

Agar ketma-ket boruvchi reaksiyalar monomolekulyar bo'lmasdan biomolekulyar yoki boshqa xilli bo'lsa, ularning kinetik tenglamalari anchagina murakkablashadi. Odatda, bu tenglamalar elektron hisoblash mashinalarida (EHM) yordamida hisoblanadi. Reaksiyalarni yonma-yon (parallel) yoki ketma-ket borayotganligini aniqlash uchun reaksiyaon aralashma reaksiya davomida bir necha marotaba analiz qilinadi. Bunda reaksiya mahsulotlari konsentratsiyasining nisbati turg'un qolsa (yoki turgun bo'lib qolsa), parallel (yonma-yon) reaksiya borayotganini, agar reaksiya mahsulotlari konsentratsiyasi o'zgarsa, ketma-ket tartibli murakkab reaksiya borayotganligi ma'lum bo'ladi.

Bizga quyidagi uch bosqichli qaytar murakkab reaksiya berilgan bo'lsin:

$$A + B \leftrightarrow C$$

Mazkur reaksiya quyidagi mexanizm bo'yicha sodir bo'ladi:

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} X_1; \quad X_1 \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} X_2; \quad X_2 + B \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} C.$$

Bunda bosqichlar tezligi teng:

$$\frac{d[X_1]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[X_1] - k_2[X_1] + k_{-2}[X_2] = 0$$

$$\frac{d[X_2]}{dt} = k_2[X_1] - k_{-2}[X_2] - k_3[X_2][B] + k_{-3}[B] = 0$$

Bundan,

$$X_2 = \frac{k_1k_2[A] - k_{-1}k_{-3}[C] + k_2k_{-3}[C]}{k_{-1}k_{-2} + k_{-1}k_3[B] + k_2k_3[B]}$$

$$v = v_1 - v_{-1} = k_3[X_2][B] - k_{-3}[C] = \frac{k_1k_2k_3[A][B] - k_{-1}k_{-2}k_{-3}[C]}{k_{-1}k_{-2} + k_{-1}k_3[C] + k_2k_3[C]} \qquad (2.31)$$

Yuqorida keltirilgan reaksiya uchun konsentratsiya orqali ifodalangan muvozanat konstantasi (K_c) quyidagiga teng:

$$K_c = \frac{[B]}{[A][Y]} = \frac{k_1k_2k_3}{k_{-1}k_{-2}k_3} = K_1\frac{k_1k_2}{k_{-2}k_3} = K_1K_2\frac{k_3}{k_{-3}} = K_1K_2K_3 = K.$$

Demak, to‘g‘ri reaksiyaning kinetik tenglamalaridan qaytar reaksiyalar kinetikasi qonuniyatlarini keltirib chiqarish mumkin ekan.

Ko‘p hollarda suyuq fazada boruvchi kimyoviy reaksiyalarda kompleks birikmalar hosil bo‘lishi, assotsiatsiyalanish yoki qaytar o‘zgarishlar tufayli reagentlar turli ko‘rinish (forma)da mavjud bo‘ladi. Misol uchun A va B moddalardan faol (aktiv) X va faol bo‘lmagan AD komplekslari hosil bo‘lishi mexanizmi bilan boruvchi quyidagi reaksiya berilgan bo‘lsin: $A+B \underset{}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} X$; $X \xrightarrow{k_2} D+C$; $A+B \underset{}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} G$.

Muvozanat konstantasi (K_1) qiymati orqali (X)ni aniqlab kinetik tenglamalarni keltirib chiqaramiz:

$$[X]=K_1[A][B]; \quad \upsilon=K_1k_2[A][B] \tag{2.32}$$

Agar X va AD komplekslarning konsentratsiyasi A va B moddalar bilan birgalikda analitik tarzda aniqlanayotgan bo‘lsa, (2.32) tenglamadagi reagentlar konsentratsiyalari yig‘indisi orqali C_A, C_B quyidagicha topiladi:

$$C_A=[A]+[X]+[AB]=[A]+K_1[A][B]+K_2[A][B];$$
$$C_B=[B]+[X]+[AB]=[A]+K_1[A][B]+K_3[A][B].$$

Bunday sharoitda reagentlardan biri ortiqcha miqdorda olinsa, ya’ni $[B]\sim C_B$ desak, yuqoridagi tenglamalarni yechishda ancha qulaylik yaratilib, bo‘yicha A modda $[A]=\dfrac{C_A}{1+k_1C_B+k_3C_B}$; $\upsilon=\dfrac{K_1\cdot k_1C_A\cdot C_B}{1+k_1C_B+k_3C_B}$ bo‘ladi.

Kimyoviy jarayonning parametrlarini cheksiz kichik qiymatlarda o‘zgartirilganda uning holatini o‘zgarishini ifodalovchi tenglamalar *kinetik model* deb ataladi. Misol uchun suyuq fazada boruvchi $2A\rightarrow B$ oddiy reaksiya hajm o‘zgarmaganda $\upsilon=k\cdot C_A^2$ kinetik tenglama asosida o‘zgaruvchanlik xususiyatlariga e’tiboran quyidagi kinetik modelini yozish mumkin:

$$\frac{dC_A}{dt}=-2kC_A^2; \quad \frac{dC_B}{dt}=k(C_{A,0}-2C_B)^2; \quad \frac{dx}{dt}=k(C_{A,0}-2x)^2 \tag{2.33}$$

bu yerda, $X=C_i-C_{i,0}/V$ ga teng bo‘lib, reaksiyani to‘liq holda borishligi hajmga bog‘liq ekanligini ko‘rsatadi.

2.5. Oqimda (dinamik sharoitda) boradigan reaksiyalar kinetikasi

Sanoat korxonalarida hozirgi kunda turli kimyoviy reaksiyalar deyarli shu usul bilan o‘tkaziladi. Bunda gaz yoki suyuqlik oqimi quvuridan yuboriladi. Quvurning ichi bo‘sh yoki unga katalizator donachalari to‘ldirilgan bo‘lishi mumkin. Reaksiyalarni bu usulda o‘tkazishda formal kinetik tenglamalar o‘z kuchini saqlab qoladi. Bunda faqat ikki ho-

latni e'tiborga olish kerak bo'ladi. Birinchidan, kimyoviy reaksiya natijasida reaksion hajm o'zgaradi va reagentlarning reaktor ichida qancha vaqt turganligini kontakt vaqtini hisoblash kerak bo'ladi. Faraz qilaylik, reaktorda temperatura va bosim o'zgarmas bo'lsin. Reaksiyadan oldin va reaksiyadan keyin molekulalar soni o'zgarmasdan qolsin, demak reaksion hajm ham o'zgarmaydi.

Reaksion aralashma betaraf (inert) gazlar bilan suyultirilgan bo'lsa yoki dastlabki olingan moddalarning kamroq qismi reaksiyaga kirishayotgan bo'lsa, reaksiya vaqtida hajm o'zgarishini e'tiborga olmaslik mumkin. Bunday holda hisoblash ishlari bir oz soddalashadi.

Ko'pincha dinamik sharoitda olib boriladigan tajribalarda moddalar reaktor ichidan gaz bug' holida o'tkaziladi. Shunga ko'ra formal kinetik tenglamalardagi konsentratsiya ifodasi o'rniga parsial bosim qiymatini ishlatish mumkin.

Dinamik sharoitda olib boriladigan reaksiyalarning kinetik tenglamasi quyidagi ko'rinishga ega:

$$v = n_{i,0}\frac{dx}{dV}. \qquad (2.34)$$

Qaytmas bo'lgan reaksiyalar uchun

$$n_{i,0}\frac{dx}{dV} = kC_1^nC_2^m \qquad (2.35)$$

bunda, dV – reaksiya borayotgan reaktor (aniqrog'i katalizator) hajmi;

$n_{i,0}$ – vaqt birligida reaksion zonaning dastlabki chegarasidan o'tgan i gazni gramm molekulyari soni;

x – reaksion zonaning dastlabki chegarasidan l-uzoqlikda reaksiyaga kirishgan i modda miqdori;

Yuqoridagi tenglama monomolekulyar reaksiya uchun yechilsa, quyidagi ifoda kelib chiqadi:

$$k = n_{i,0}\frac{RT}{PV}\ln\frac{1}{1-x}. \qquad (2.36)$$

Demak, kontakt vaqti

$$t = \frac{PV}{n_{i,0}\cdot RT}. \qquad (2.37)$$

ga teng. Kontakt vaqti reagentlarning reaksion zonada qancha vaqt turganligiga yoki katalizator sirti bilan qancha vaqt ta'sirlanib (tegishib) turganligiga, reaktordan o'tayotgan gazning tezligiga teskari proporsional bo'lib, reaktor (katalizator) hajmiga to'g'ri proporsionaldir. Gazning o'tish tezligi (v)

$$v = \frac{V_1}{V_2}$$

bu yerda, V_1 – vaqt birligi ichida (odatda, 1 soat) o'tgan gazning hajmi; V_2 – katalizatorning hajmi – anoqrog'i, katalizator donachalari o'rtasidagi bo'shliqning hajmi.

Kontak vaqti amalda $t = \tau/V$ ga tengdir. Bunda, τ – ma'lum miqdordagi gazning reaktordan o'tgan vaqti.

2.6. Reaksiya tezligiga temperaturaning ta'siri

Kimyoviy jarayonlar borayotgan sharoit temperaturasi ko'tarilgan sari reaksiya tezligi har ortadi va temperaturaning bu ta'sir kuchi anchagina sezilarli bo'ladi. Ko'pchilik reaksiyalarda temperatura 10°C ga ko'tarilganda, reaksiya tezligi 2–4 marotaba ortadi, ya'ni

$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_T} = 2-4 \quad \text{va} \quad \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}}. \tag{2.38}$$

Demak, temperatura n marta (10) oshganda:

$$\frac{k_{t+n\cdot 10}}{k_T} = \gamma^n \tag{2.39}$$

Temperaturaning reaksiya tezligiga ta'siri miqdori jihatdan Vant-Goff-Arrenius tenglamasi bilan ifodalanadi. Vant-Goff-Arrenius izoxorik-izobarik tenglamasiga ko'ra

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \tag{2.40}$$

bunda, K – muvozanat konstantasi, ΔH – jarayon issiqlik effekti, R – gazlarning universal doimiyligi.

Tezlik konstantasiga temperaturaning ta'sirini Arreniusning quyidagi tenglamasi ifodalaydi:

$$k = k_o \cdot e^{-E/RT}$$

bu yerda, k_o – eksponensial (oldindagi) katalitik deyiladi.

E – aktivlanish energiyasi.

Uncha katta bo'lmagan temperaturalar oralig'i va moddalarni issiqlik sig'imlari o'zgarmas bo'lganida (2.40) tenglamani integrallasak:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad \text{yoki} \quad k_T = k_0 e^{-\Delta H/RT} \tag{2.41}$$

Demak, temperatura reaksiya tezlik konstantasiga ta'sir qiladi. (2.41) tenglamadagi kattaliklar (k, k_0, E va boshqalar) kimyoviy reaksiyaning kinetik parametrlari deyiladi va tezlik qiymatiga ta'sir etuvchi tashqi faktorlarni (C yoki P, T) kimyoviy jarayon parametrlari deyiladi. Agar k, k_0, E va boshqalarni Q bilan belgilasak, reaksiya tezligi mana shu parametrlar funksiyasi bo'lib hisoblanishini ko'rsatadi:

$$v = f(Q\ C\ (P),\ T,) \qquad (2.42)$$

Moddalarning reaksiyaga kirishi uchun birinchisi shart, yuqorida aytib o'tilgandek, molekulyar (zarrachalar)ning bir-biri bilan o'zaro to'qnashuvidir. Vaqt birligida to'qnashishlar sonini hisoblab chiqish mumkin.

Arrenius: «Normal molekulalar bilan bir qatorda katta energiyaga ega bo'lgan aktiv molekulalar to'qnashgandagina kimyoviy reaksiya sodir bo'ladi» – degan edi. Aktiv molekulalarda ortiqcha energiya bo'lib, ularda katta kinetik energiya yoki katta tebranma energiya, yoxud yuqori energetik darajadagi elektronlar bo'ladi va buning hisobiga normal molekulalar aktiv molekulalarga aylanadi hamda kimyoviy to'qnashishlarga sababchi bo'ladi. Normal molekulalarni aktiv molekulalarga aylanish jarayoni *aktivlanish* deb ataladi.

Kimyoviy reaksiyalar sodir bo'lishiga olib kelgan to'qnashishlar effektiv (unumli) to'qnashishlar deyiladi. Tuknashishlarning kimyoviy reaksiyalarga olib kelishish uchun bu to'qnashishlarda ma'lum miqdorda minumum energiya ajralib chiqadi. Bu energiya aktivlanish energiya (E) deb ataladi. Demak, effektiv to'qnashishlar mavjud bo'lgandagina aktivlanish energiyasi ajralib chiqadi. Ma'lum minimum energiyasi bo'lgan aktiv molekulalar to'qnashgandangina aktivlanish energiyasi hosil bo'ladi va kimyoviy reaksiya boradi. Aktivlanish energiyasi ajralib chiqishi uchun to'qnashuvchi molekulalarning o'rtacha energiyasidan ortiqcha energiyaga ega bo'lishi kerak. Bolsman qonuniga muvofiq aktivlanish energiyasi E energiyadan ortiq bo'lgan molekulalar soni (N) teng:

$$N = N_o \cdot e^{-E/RT} \qquad (2.43)$$

bunda, N_o – molekulalarning umumiy soni,

E – aktiv molekulalarning o'rtacha energiyasi.

(2.41) tenglamaga binoan

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E}{RT^2} \qquad (2.44)$$

ko'rinishda yozsak bo'ladi.

Xuddi shuningdek, (2.41) tenglama T_1 va T_2 temperatura uchun ($T_2 > T_1$) logarifmlansa:

$$\left.\begin{aligned} \lg k_1 &= \lg k_o - \frac{E}{2,3R} \cdot \frac{1}{T_1} \\ \lg k_2 &= \lg k_o - \frac{E}{2,3R} \cdot \frac{1}{T_2} \end{aligned}\right\} \Rightarrow \lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{2,3R} \cdot \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}$$

yoki

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{2,3R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \qquad (2.45)$$

Ba'zi bir murakkab reaksiyalar Arrenius qonuniga bo'g'lanmaydi, ya'ni ($\lg k$–$1/T$) bog'lanishda (ordinata o'qiga $\lg k$, abssissa o'qiga $1/T$ qo'yilsa) to'g'ri chiziq emas, balki egri chiziqli bog'lanish olinadi. Bu esa k_o, V_o, E larni temperatura bilan o'zgarishini ko'rsatadi. Bunday hollarda ham E – aktivlanish energiyasi deyiladi. Lekin ($\lg k$–$1/T$) koordinatada turli temperaturada egri chiziqdan o'tkazilganurinmaning og'ishidan topilagn tgα turli qiymatga ega bo'ladi.

Kimyoviy jarayonlar temperaturasi SI sistemasida Kelvinda (K) yoki Selsiy (°C)da ulchanadi. Kelvin temperaturasi (T) Selsiy temperaturasi (t) T=t+273,15 bilan boglangan.

Hozirgi kunda Buyuk Britaniya va Shimoliy Amerikada temperatura qiymati Frageytt (°F) va Reomyur (°R) graduslarida ulchanadi. n qiymatli temperatura graduslari bir-biri bilan o'zaro quyidagicha bog'langan:

$$n°C = (\frac{4}{5})n \cdot °R = [(\frac{9}{5})n + 32]°F = (n + 273,15)K;$$

$$n°R = (\frac{5}{4})n°C = [(\frac{9}{4})n + 32]°F = [(\frac{4}{5})n + 273,15]K;$$

$$n°F = (\frac{5}{9})(n - 32)°C = [(\frac{4}{9})(n - 32)°R = [(\frac{5}{9})(n - 32) + 273,15]K;$$

$$nK = (n - 273,15)°C = (\frac{4}{5})(n - 273,15)°R = [(\frac{9}{5})(n - 273,15) + 32°]°F.$$

Mavzularni qaytarish uchun savollar va mustaqil yechish uchun mashqlar

1. Reaksiyalar tezligini aytib bering.
2. Reaksiyalar kinetikasi nimalarni urgatadi.
3. Mol qism va mol oqim qiymatlari orqali tezlik nimaga teng?
4. Reaksiya molekulyarligi va tartibi nimani anglatadi.
5. Mono, bi-, uch molekulyar reaksiyalar tezlik konstantasi tenglamasini yozib bering.
6. Reaksiyalarni kinetik tekshirish usullariga nimalar kiradi.
7. Tjribalar o'tkazish bilan reaksiya jarayonlari mexanizmini o'rganishni aytib bering.
8. Oddiy reaksiyalar va ularning turlari.
9. Reaksiyalar tartibi va uni aniqlash usullari.
10. Murakkab reaksiyalar va ularning turlari.
11. Ketma-ket boruvchi murakkab reaksiyalar tezlik konstantasi
12. Oqimda (dinamik sharoitda) boruvchi reaksiyalar tezligi.

13. Reaksiya tezligiga temperaturaning ta'siri.

14. Vant-Goff va Arrenius tenglamalari.

15. Kinetik model nimani anglatadi.

16. Aktivlanish energiyasi va effektiv to'qnashuvlar.

Quyidagi reaksiyalarning birlamchi kinetik tenglamalarini toping:

$$A \underset{k_1}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} X + C; \quad X + A \underset{D}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}}$$

18. 1 mol metilaminning vodorodlanish (degidrolash) reaksiyasi tezligi mahsulotlardan biri bo'lgan vodorod bosimini o'zgarishi o'lchash orqali kuzatilgan va quyidagi natijalar olingan ($CH_3NH_2 \rightarrow HCN + 2H_2$):

t, s	50	100	150	200
P, 10^6 n/m^2	0,665	1,16	1,56	1,86

298 K da tezlik konstanta qiymatini hisoblang. H_2 ni ideal gazlar qonuniga bo'ysunadi deb faraz kiling.

19. 10 ml shavel konstantaning ($C_2H_2O_4$) kislotali muhitda ajralish reaksiyasi kinetik jihatdan o'rganilib, $C_2H_2O_4$ ning miqdori kaliy permanganat bilan titrlash bo'yicha $C_2H_2O_4$ ning ma'lum vaqt birligida qancha miqdori reaksiyaga kirishganligi aniqlangan va quyidagi natija olingan:

t, min	0	120	240	420	600	900
$V = 10^{-6}$ $m^3(10\ sm^3)$	11,45	9,63	8,11	6,22	6,29	2,07

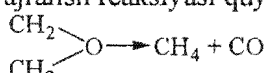
Bunda, V – $C_2H_2O_4$ ni titrlash uchun ketgan kaliy permanganat (ml/sm^3) miqdori. Reaksiyaning o'rtacha tezlik konstantasini va reaksiya tartibini aniqlang.

20. 298 K da sirka kislotaning etil efiri (etilasetat) NaOH ning 1 n eritmasidan 1 m^3 olib aralashtirilgan, ikkinchi tajribada NaOH ning 2 n eritmasidan 1 m^3 olingan (hajm 2 marotaba kattalashgani sababli konsentratsiya 2 marta kamayadi). Quyidagi natijalarga erishilgan:

t, min	2	5	7	10
a, $kmol$	0,352	0,428	0,448	0,461

Tezlik konstantasi va yarim ajralish vaqtini toping.

21. Etilen oksidning ajralish reaksiyasi quyidagicha borgan:



reaksiya 687,7 K da turgun hajm (V=const)da olib borilganda, sistemaning bosimi vaqt bilan quyidagicha o'zgargan:

t, min	0	4	7	9	12
P · 10^{-5}, mPa	0,153	0,163	0,168	0,172	0,178

Tezlik konstantasi va reaksiya tartibini hisoblang.

22. Dibromkahrabo kislota isitilganda quyidagi reaksiya bo'yicha parchalanadi:

$$COOH - CHBr - CHBr \rightarrow CHOOH - CBr\,COOH + HBr.$$

Eritma 1 n ishqor bilan titrlanganda uning titri vaqt utishi bilan quyidagicha o'zgargan:

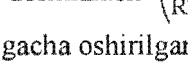
t, min	0	214	380
Ishqor, sm^3	12.11	12,44	12,68

Reaksiyaning tezlik konstantasini va qancha vaqtdan so'ng dibromkahrabo kislotaning 1/3 qismini ajralishini hisoblab toping.

23. $CH_2(COOH)_2 \rightarrow CH_3COOH + CO_2$ reaksiyasida bosim o'zgarishidan foydalanib tezlik konstantasining o'rtacha qiymatini va reaksiya tartibini toping:

t, min	0	6,5	12,0	19,9
$P \cdot 10^{-3}$, Pa	41,6	54,5	63,7	74,2

24. Dioksan ($C_4H_8O_2$) qizdirilganda ajralish reaksiyasini kinetikasi tekshirilgan. Ikki xil boshlang'ich parsial bosimi $1{,}075 \cdot 10^6$ va $5{,}45 \cdot 10^6$ (800 va 400 mm simob ustuni) va yarim ajralish vaqti mos ravishda 13,9 va 19 minut bo'lgan. Reaksiyaning tartibini aniqlang.

25. Siklopropanni desiklanish  reaksiyasining temperaturasi 750 dan 800 K gacha oshirilganda reaksiya tezligi 14,5 marotaba oshadi. Temperatura koeffitsiyenti (γ) ni toping.

26 Sirka kislotaning etil efirini NaOH bilan sovunlash reaksiyasining tezlik konstantasi T_1=282,2 K da k_1=2,37 ga, 287,3 K da esa k_2=3,204 ga teng. Qaysi temperaturada k_3=4 ga teng bo'ladi?

27. Asetondikarbon kislotaning ajralish reaksiyasi:

$$CO(CH_2COOH)_2 \rightarrow CO(CH_3)+2CO_2$$

birinchi tartibli reaksiya bo'lib, T_1=273,2 K da $k_1 = 2{,}46 \cdot 10^{-5}$ min^{-1}, T_2=313,2 K da $k_2 = 5{,}76 \cdot 10^{-3}$ min^{-1} ga teng. T_3=323,3 K da kislotaning 70 foiz qancha vaqtda reaksiyaga kirishadi?

28. Reaksiyaning tezlik konstantasi T_1=300 K da 0,02 s^{-1} ga, T_2=350K da esa 0,6 s^{-1} ga teng. Aktivlanish energiyasi va Arrenius tenglamasidagi eksponensial (oldidagi) kattalik nimaga teng?

29. Reaksiyani 25–75 °C temperatura oralig'ida olib borilganda tezlik konstantasi: a) 2 marotaba; b) uch marotaba; d) 5 marotaba; e) 10 marotaba oshgan. Reaksiyaning aktivlanish energiyasini toping.

30. Reaksiyaning temperatura koeffitsiyenti γ=3,5. Temperatura 15°C bo'lganida, tezlik konstanta 0,2 s^{-1} ga teng 40 °C dagi tezlik konstanta qiymati qanchaga teng bo'ladi?

3-bob. GOMOGEN KATALITIK REAKSIYALAR

Suyuq fazali reaksiyalar, asosan gomogen-katalitik reaksiyalar turiga mansub bo'lib, ular gomogen katalizatorlar ishtirokida sodir bo'ladi. Bunda reaksiyaga kirishuvchi reagentlar va katalizator eritmada yoki boshqa fazali (gaz bo'lishi mumkin.

Gomogen katalizatorlarini uchta asosiy turi mavjud:

1) nukleofil; 2) kislota asosli va elektrofil; 3) metalokompleks.

Ushbu katalizatorlarning ta'sir prinsipi faol oraliq kompleks hosil bo'lishi va uni mahsulotga aylantiishiga asoslangan. Reaksiya oxirida esa katalizator ajralib chikai.

$$A + K \leftrightarrow X \rightarrow K + B + ...$$

Bunday reaksiya natijasida energetik tusik kamayadi va jarayon tezlashadi.

Katalizator samaradorligi ko'pincha *katalizatorni aylanish soni* bilan bog'liq. Nukleofil katalizatorlar uchun aylanish soni 25 °*C* da 10^{-7}–10^{2} $mol{\cdot}mol^{-1}$; metallokompleks katalizatorlar uchun – $1–10^{-4}$ $mol{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}$, fermentlar uchun esa – $10^{2}–10^{5}$ $mol{\cdot}mol^{-1}{\cdot}s^{-1}$ ga teng.

Ko'pchilik jarayonlarda gomogen kataliz kamchiliklari ham mavjud bo'lib, ular quyidagilardan iborat: reaksiya aralashmasidan katalizatorlar ajratish (yuvish orqali); zararli okova suv hosil bo'lishi; hosil bulayotgan mahsulotni miqdor birligiga nisbatan katalizatorlarni ortiqcha sarf bo'lishi. Ba'zi bir holatlarda gomogen katalizatorlar metallarni korroziyaga uchrashiga olib keladi, bundan tashqari esa, narxini qimmat bo'lganligi uchun katalizatorni qaytadan tiklash (regeneratsiyalash) kerak, bu esa ishlab chiqarishni murakkablashtiradi. Shuning uchun, imkon qadar gomogen katalizatorlar o'rniga geterogen-katalizatorlar qo'llash *bu kamchiliklarni kamaytiradi. Lekin gomogen kataliz organik sintez* texnologiyasida muhim o'rinlardan birini egallaydi. Ayniqsa, suyuq fazadagi xlorlash, eterifikatsiya, alkillash, oksidlash, karbonil birikmalarni kondensatsiyasi va boshqa jarayonlarda. Gomogen katalizator tanlash bir qator ko'rsatma va talablar asosida amalga oshiriladi, ular orasida eng muhimi katalizatorni faolligi va tanlovchanligi (selektivligi), korroziyaga sustligi va atrof-muhitga ta'siri kamligidir.

3.1. Nukleofil kataliz va uning mexanizmi

Nukleofil turkumiga oid katalizatorlardan eng ko'p qo'llaniladiganlari gologen ionlar hisoblanadi: I^-, Br^- va F^-, oksianionlar $AlkO^-$, ArO^-, HCO^-_3, CO^{2-}_3, PO^3_4 va HO^-, aminlardan R_3N, R_2NH, RNH_2, C_5H_5N imidazol va boshqa anionlar $-NO^-_2$, CN^-, ClO^-, HOO^-.

Olinadigan oxirgi natija bo'yicha nukleofil katilatik reaksiyalari ikki turga: birikish va o'rin almashinish reaksiyalariga ajratish mumkin.

Nukleofil birikish reaksiyalari

$$X = Z + YH \rightarrow Y - X - Z - H \qquad (3.1)$$

nukleofil katalizator vazifasini anion Y^- bajaradi, u YH ga nisbatan kuchli nukleofil xususiyatiga ega, shuning uchun kushbog hisobiga oson birikadi:

$$Y + X = Z \leftrightarrow Y - X - Z^-.$$

Hosil bo'lgan oraliq anion reaksiyaga kirishadi, so'ngra katalizator protolitik reaksiya bo'yicha YH bilan birikadi:

$$Y - X - Z^- + YH \rightarrow Y - X - Z - H + Y^-.$$

Ushbu sxema bo'yicha reagentning karbonil guruhi bilan masalan, sinil kislotasi bilan birikish sodir bo'ladi:

$$(CH_3)_2C{=}O + CN^- \rightleftharpoons (CH_3)_2C(O^-)(CN) \xrightleftharpoons{+HCN} (CH_3)_2C(OH)(CN) + CN^-$$

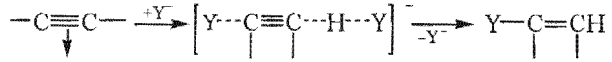
Bunda, dastlab vodorod bog' hisobiga reagentlarni o'zaro birikishi natijasida oraliq kompleks hosil bo'lishi kuzatiladi, bu esa reaksiya markazida elektron zichlikni kamayishiga olib keladi, natijada reaksiya tezlashadi. Masalan, karbonil birikmalarni analoglari nitrillar bilan reaksiya shunday sodir bo'ladi:

$$R'C \equiv N + ROH \rightleftharpoons R'C \equiv N{-}{-}{-}HOR \xrightarrow{+RO^-} R'C(OR) = NH + RO^-$$

Boshqa holatlarda esa reaksiya 2 xil mexanizm bo'yicha borishi mumkin. YH ni qo'shbog'ida elektronoaseptor o'rinbosarlari bo'lgan olefinlar (CH_2=CHZ, bu yerda Z – COOR, NO_3, CF_3, COR, F yoki CN) va asetilenlar bilan birikish reaksiyalaridagi nukleolefil kataliz yaxshi samaraga keltiradi. Bunday reaksiyalarda qo'shbog' faollashadi va YH bilan reagent o'zaro birikib, P kompleks hosil qiladi:

$$-C \equiv C - + YH \rightleftharpoons -C(YH) \equiv C -$$

Keyingi bosqichda esa Y^- nukleofil katalizatorini birikish va YH molekulasidan ajralishi (regeneratsiya) sodir bo'ladi:



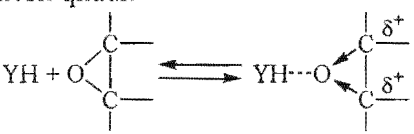
(YH) – reagent, (Y^-) katalizator reaksiya sharoitida $ROH–RO^-$, $H_2O–HO^-$, $H_2S–HS^-$, $ArOH–ArO^-$ va hokazo bo'lishi mumkin.

Masalan,

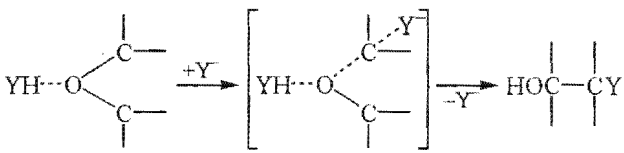
$$H_2O + CH_2 = CHCN \xrightarrow{HO^-} HOCH_2CH_2CN$$

$$CH_3OH + HC \equiv CH \xrightarrow{HO^-} CH_3OCH = CH_2$$

Nukleofil kataliz to'yinmagan asosli birikmalar uchun xosdir, shuningdek, YH kichik halqali geterosiklik birikmalar bilan birikish reaksiyasiga kirishadi. Qo'shbog' hisobiga sodir bo'ladigan birikish reaksiyasidek, reaksiyaga kirishuvchi reagent YH bilan vodorod bog' orqali kompleks birikma hosil qiladi:



Hosil bo'lgan kompleks Y^- katalizator bilan o'zaro ta'sirlanadi va YH dagi protonni biriktirib oladi:



Qo'shbog'li asoslarni katalizida eng yaxshi samara beradigan birikish reaksiyalari α-oksidlarni spirtlar, karbon kislotalar, fenollar, merkaptanlar, vodorodsulfid va sinil kislota bilan birikish reaksiyalari hisoblanadi:

$$H_2C\!-\!CH_2 + CH_3 - COOH \xrightarrow{CH_3COO^-} CH_3 - COO - C_2H_4OH$$

$$H_2C\!-\!CH_2 + C_6H_5OH \xrightarrow{C_6H_5O^-} C_6H_5 - O - C_2H_4OH$$

Nukleofil katalizdagi RZ+Y→RY+Z almashish oddiy holda ketmaket sodir bo'ladigan ikkita nukleofil o'rin almashinish reaksiyasidan iborat:

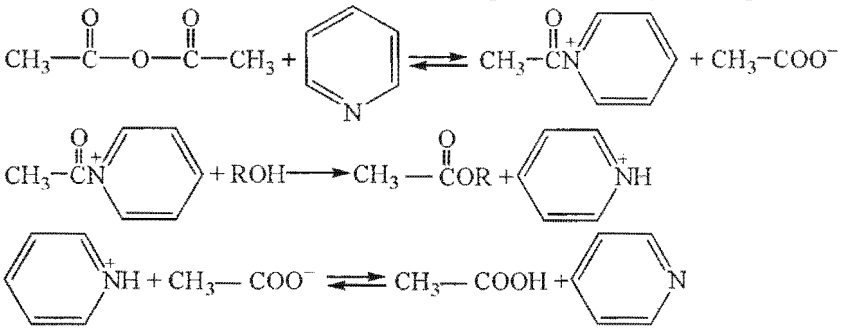
$$RZ + Nu \rightarrow RNu + Z \qquad RNu + Y \rightarrow RY + Nu.$$

To'yingan uglerod atomida sodir bo'ladigan almashinish reaksiyalarida yod va brom anionlari faol nukleofil va oson almashuvchi guruh

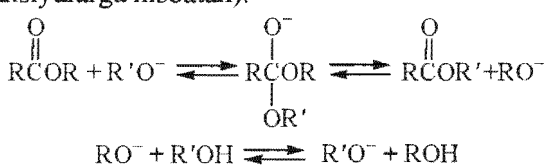
xususiyatiga ega. Misol tariqasida xlor yoki bromli hosilalarni yod anioni bilan kataliz jarayonini olish mumkin:

$$RX + I^- \rightarrow RI + X^-; \qquad RI + 2H_2O \rightarrow ROH \rightarrow H_3O^+ + I^-$$

Karbon kislotalar hosilalaridagi karboksil guruhi bilan almashish hisobiga sodir bo'ladigan nukuleofil kataliz keng tarqalgan. Angidrid va xlorangidridlarga aylanish reaksiyalarida uchlamchi aminlar faol nukleofil katalizator hisoblanadi. Ushbu reaksiyalar mexanizmi oraliq kation asilpiridin (yoki asilammoniy $RCO\overset{+}{N}R_3$) hosil bo'lishi bilan sodir bo'ladi. Asilpiridin kationi – eng effektiv asillovchi agent hisoblanadi, chunki undagi to'rtlamchi azot kuchli elektroakseptorlik xususiyatiga ega:



Murakkab efirlarni alkogoliz reaksiyalarida nukleofil katalizning boshqa turi sodir bo'lishi mumkin va bu jarayonda katalizator sifatida reagentning qo'shbog'li asosi qo'llaniladi. Birikish reaksiyalaridagidek kush bog'li asosning reagentga nisbatan yuqori nukleofillik xususiyatiga ega ekanligi sababli jarayon tez sodir bo'ladi (katalizator ishtirokida erimaydigan reaksiyalarga nisbatan):



Nukleofil reagentlar ta'sirida boradigan reaksiyalarga – gidroksillash, aminlash (NH_4OH, va NH_4Na ta'siri) jarayonlari mansubdir.

3.2. Nukleofil kataliz reaksiyalari kinetikasi

Oldingi bo'limda ko'rilgan reaksiyalarni ikkita umumiy ko'rinishda tasavvur qilish mumkin. Ulardan birida reagentlarni o'zaro kompleks

hosil qiladi (vodorod bog hisoboiga) u Y^- nukleofil katalizatori bilan reaksiyaga kirishadi va C mahsulot hosil bo'ladi (3.2-sxema):

$$RZ + YH \xrightarrow{K} YH\cdots ZR \xrightarrow{+Y^-(k_1)} Y^- + C \qquad (3.2)$$

Nukleofil katalizning ikkinchi turida esa nukleofil [Nu] katalizatori bilan reagentlarning birortasi reaksiyaga kirishishi natijasida oraliq kompleks [RNu] hosil bo'ladi. Kompleksni keyingi reaksiyalari natijasida Katalizatorni qayta tiklanishi va mahsulotni hosil bo'lishi sodir bo'ladi:

$$Nu + RZ \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} RNu(+Z); \quad RNu(+Y) \xrightarrow[k_2]{} C + Nu$$

Agarda birinchi bosqich birikish (Z bo'lmaganda), ikkinchi bosqichi monomolekulyar reaksiyasidan iborat (Y bo'lmaganda) bo'lsa, reaksiya sxemasi soddalashadi. Bundan tashqari, birinchi bosqich qaytmas bo'lishi mumkin. 3.2-sxema nukleofil katalizigagina tegishli emas. Shu sababli pastda keltiriladigana tegishli emas. Shu sababli pastda keltiriladigan kinetik analiz va kinetik tadqiqotlar uslublari barcha gomogen katalitik reaksiyalar uchun umumiy tavsifga ega.

3.2-sxemani kinetika nuqtayi nazaridan tahlil qilish uchun umumiy holdagi reaksiya tezligi tenglamasini keltirib chiqaramiz. Bunda birinchi bosqich – qaytar o'rin olish reaksiyasi, ikkinchi bosqich esa biomolekulyar. Katalizator konsentratsiyasi reagentlar konsentratsiyasiga nisbatan kam va reagentlar bir-biri bilan hech qanday komplekslar hosil qilmaydi, deb qabul qilamiz. Oraliq katalitik komplekscha statsionar konsentratsiya usulini qo'llaymiz, unda:

$$d[RNu]/dt = k_1[Nu]C_{RZ} - k_{-1}[RNu]C_Z - k_2[RNu]C_Y = 0$$

bu yerdan:

$$[RNu] = \frac{k_1[Nu]C_{RZ}}{k_{-1}C_Z + k_2C_Y}; \quad \frac{[RNu]}{[Nu]} = \frac{k_1C_{RZ}}{k_{-1}C_Z + k_2C_Y} = 0 \qquad (3.3)$$

unda reaksiya tezligi teng

$$v = k_2[RNu]C_Y = \frac{k_1k_2[Nu]C_{RZ}C_Y}{k_{-1}C_Z + k_2C_Y}$$

Oxirgi tenglama nokatalitik reaksiyalar uchun

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[A] - k_1[X][Z] - k_2[X][Y]$$

va

$$k_1[A] - k_{-1}[X][Z] - k_2[X][Y] = 0$$

asosida chiqarilgan.

$$[X] = \frac{k_1[A]}{k_{-1}[Z] + k_2[Y]}; \quad v = k_2[X][Z] = \frac{k_1k_2[A][Y]}{k_{-1}[Z] - k_2[Y]} \qquad (3.4)$$

Lekin bu tenglamada katalizatorni 2 xil ko'rinishda (Nu va RNu) bo'lishi hisobga olinadi va u asosidagi balans

$$C_K = C_{Nu} = [Nu] + [RNu] = [Nu] + \frac{k_1[Nu]C_{RZ}}{k_{-1}C_Z + k_2C_Y}$$

$$[Nu] = \frac{C_K}{1 + k_{-1}C_{RZ} / (k_{-1}C_Z + k_2C_Y}$$

reaksiya tezligining oxirgi tenglamasini beradi

$$\upsilon = \frac{k_1k_2C_KC_{RZ}C_Y}{k_{-1}C_Z + k_2C_Y + k_1C_{RZ}} \qquad (3.5)$$

Ma'lumki, juda kichik miqdorlarda boruvchi bitta yoki ikkita elementar reaksiyalarni bosqichlari tezligini hisobga olmasa ham bo'lishligi qabul qilingan. Shu sababli (3.5) tenglama maxrajidagi bitta yoki ikkita kushiluvchini e'tiborga olmasa ham bo'ladi, natijada (3.5) tenglama ancha sodda ko'rinishga keladi. Umuman bu tenglamani maxrajidagi hadlarni o'zgarishini yetti xil turi mavjud:

1. Agar $k_2C_4 \gg k_{-1}C_2$ va $k_2C_Y \gg k_1C_{RZ}$ bo'lsa, bu holda maxrajda faqat k_2C_Y qiymat qoladi va u tenglama suratidagi had bilan qisqaradi, natijada reaksiya tezligi:

$$\upsilon = k_2C_KC_{RZ} \qquad (3.6)$$

Demak, bunday sharoitda katalizatorni hammasi erkin holatda bo'lib, reaksiya tezligi birinchi bosqich orqali belgilanadi va reaksiya Z va Y bo'yicha nol tartibli bo'ladi.

2. Agar $k_1C_{RZ} \gg k_{-1}C_Z$ va $k_1C_{RZ} \gg k_2C_Y$ bo'lsa:

$$\upsilon = k_2C_KC_Y \qquad (3.7)$$

bo'ladi.

Bunday sharoitda katalizator katalitik kompleks taktibida bo'lib, reaksiya tezligi ikkinchi bosqich orqali belgilanadi va unga Z va RZ lar miqdorini o'zgarishi ta'sir etamaydi.

3. Agar $k_{-1}C_Z \gg k_1C_{RZ}$ va $k_{-1}C_Z \gg k_2C_Y$ bo'lganida:

$$\upsilon = \frac{k_1k_2}{k_{-1}} \cdot \frac{C_KC_{RZ}C_Y}{C_Z} = k_1k_2\frac{C_KC_{RZ}C_Y}{C_Z} \text{ ga tengdir.} \qquad (3.8)$$

Reaksiya tezligi bunday sharoitda ikkinchi bosqich orqali belgilanib, reagentlar bo'yicha reaksiya birinchi tartibli bo'ladi va hosil bo'layotgan mahsulotlar miqdorini oshishi tufayli ozgina sekinlashishi mumkin.

4. Agar tenglama maxrajidagi $k_{-1}C_Z$ ning qiymati boshqa hadlarnikidan anchagina kichik bo'lsa, unda:

$$\upsilon = \frac{k_1k_2C_K \cdot C_{RZ} \cdot C_Y}{k_1C_{RZ} + k_2C_Y} \text{ ga teng bo'ladi.}$$

Katalizatorning $[RN_4]$ va [Nu] qiymatlarini birinchi va ikkinchi

bosqichlar tezligini tengliklaridan aniqlash mumkin bo'ladi. Bunday sharoitda reaksiyaning birinchi bosqichi qaytmas jarayondir.

$$k_1 C_{RZ}[Nu] = k_2 C_Y[RNu]; \quad \frac{[Nu]}{[RNu]} = \frac{k_2 C_Y}{k_2 C_{RZ}}. \tag{3.9}$$

5. (3.5) tenglama maxrajidagi $k_1 C_Z$ ning qiymati kichik va keyingi hadlarni $k_{-1} C_Z \approx k_1 C_Y$ deb hisobga olinsa,

$$\upsilon = \frac{k_1 k_2 C_K C_{RZ} C_Y}{k_{-1} C_Z + k_2 C_Y} \text{ ga teng bo'ladi.}$$

Bu tenglama katalizatorni dastlabki holatida – [Nu] RZ reagent bilan seikn reaksiyaga kirishishini va oraliq RNu moddani Z va Y bilan tez ta'sirlanib mahsulot yoki dastlabki moddalarni hosil qilishini ifodalaydi.

6. (3.5) tenglama maxrajidan $k_2 C_Y$ ning qiymatini kichik va qolgan hadlarni o'lchash mumkin deb qabul qilinsa,

$$\upsilon = \frac{k_1 k_2 C_K C_{RZ} C_Y}{k_1 C_{RZ} + k_{-1} C_Z} \tag{3.10}$$

Bu holat ikkinchi bosqichda oraliq RNu modda va Y ni o'zaro ta'sirlanishi hisobidan reaksiya tezlanishini belgilaydi. (3.4) tenglamaga muvofiq bunday sharoitlarda reaksiyaning birinchi bosqichida [Nu] va [RNu] konsentratsiyalarini bir-biriga yaqin qiymatlari bilan muvozanat qaror topadi:

$$\frac{[RNu]}{[Nu]} = \frac{k_1 C_{RZ}}{k_{-1} C_Z} = k_1 \frac{C_{RZ}}{C_Z}.$$

7. Reaksiya tezligini ifoda etuvchi (3.4) tenglamaning barcha hadlarini o'lchash mumkin deb hisoblansa, jarayonning birinchi bosqichida muvozanat qaror topmaydi va [Nu] hamda [RNu]larni konsentratsiya qiymatlari (3.9) tenglama orqali ifodalanadi.

Gomogen katalitik reaksiyalar kinetikasi, odatda, davriy sharoitlarda o'rganiladi. Bunda reaksiya aralashmasining hajmi har vaqt deyarli o'zgarmasdan qoladi. Kinetik tenglamalarni ancha soddalashtirish uchun olib boriladigan tajribalarning bir qismini katalizator va reaksiyaga kirishuvchi reagentlarning konsentratsiyalarini bir xil qiymatda, ammo reagentni birortasini ko'p miqdor olgan holda o'rganiladi. Demak, $[YH]_0 \gg [RZ]_0$ holatda $C_{YH,0} \cong [YH]$ deb e'tiborga olish mumkin bo'ladi. Bunday sharoitda (3.3) tenglama soddalashib,

$$\upsilon = \frac{K k_1 C_{YH,0} C_K}{1 + K C_{YH,0}} C_{RZ} = k' C_{RZ} \tag{3.11}$$

ko'rinishga ega bo'ladi. Agar Y ni ancha ko'p miqdorlarda olinsa (3.5)–(3.10) tenglamalar quyidagilardan birortasi kabi ko'rinishga keladi:

$$v = k'; \quad v = k''C_{RZ}; \quad v = \frac{k'C_{RZ}}{k'' + C_{RZ}} \quad \text{yoki} \quad v = \frac{k'C_{RZ}}{k'' - C_{RZ}}.$$

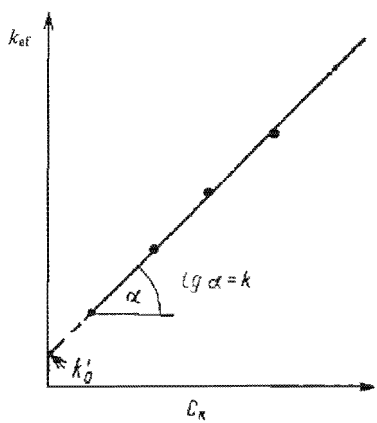
Bu yerda, k', C_k,$C_{Y,0}$ larni, k'' – esa $C_{Y,0}$ va $C_{RZ,0}$ larni funksiyasidir.

Bu tenglamalar oson integrallanadi va bog'lanishlarni grafik tarzda ham ifodalash mumkin. k' va k'' larni $C_{Y,0}$ yoki $C_{RZ,0}$ lar bilan bog'liqligini aniqlash uchun turli qiymatlarda teng sharoitlarda qo'shimcha ravishda tajribalar o'tkaziladi. Kinetik tenglamalardagi konstantalarni aniqlashning differensial usuli ham mavjud. Jumladan, $v=k'C/(k''+C)$ tenglamani quyidagi uch xil to'g'ri chiziqli bog'lanish holatlariga o'tkazish mumkin:

$$\frac{C}{v} = \frac{k''}{k'} + \frac{C}{k'}; \quad v = k' - \frac{k''v}{C}; \quad \frac{1}{v} = \frac{1}{k'} + \frac{k''}{k'} \cdot \frac{1}{C}. \qquad (3.12)$$

Bulardan oxirgi bog'lanishdan amalda keng foydalaniladi.

k' har vaqt katalizator konsentratsiyasiga to'g'ri chiziqli bog'langan bo'lib ($k'=kC_k$) k_{eff} – C_l koordinatalarida k_0' aniqlash va k ni hisoblab chiqarish mumkin (3.2-rasm).



3.2-rasm. **Reaksiya tezlik konstantasini katalizator konsentratsiyasiga bog'liqligi.**

Nukleofil katalitik reaksiyalarning kinetik tenglamalarini murakkablashishiga hosil bo'layotgan mahsulotlarni reaksiya tezligiga ta'siri va katalizator tabiatini vaqt birligi ichida o'zgarib turish ham sababchi bo'ladi.

Merkaptanlarni nukleofil tarzda moddalarni biriktirib olish reaksiyalarida hosil bo'luvchi mahsulotlar jarayon tezligini oshirish (*avtokataliz*) kuzatilgan, masalan,

$$RSH + H_2C{-}CH_2 \underset{}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} RSH\cdots O{<}\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}$$

YH + RZ ⇌ YH

$$RSH\cdots OC_2H_4 + RS^c \xrightarrow{k_1} RSC_2H_4OH + RS^c$$

YH···ZR + Y^c ⟶ BH + Y^c

Reaksiya natijasida hosil bo'luvchi spirt – BH dastlabki etilenoksidni (RZ) merkaptan (YH)ga nisbatan kuchli faollashtiradi ($k_2 > k_1$):

$$RZ + BH \underset{}{\overset{K_2}{\rightleftharpoons}} RZ \cdots HB.$$

Natijada yonma-yon (parallel) ravishda tez boruvchi reaksiya tufayli Y^- mahsulotlar hosil bo'ladi ($k_2 > k_1$):

$$BH \cdots ZR + Y^- \overset{k_2}{\rightleftharpoons} 2HB + Y^-.$$

Bunday avtokatalitik reaksiyaning asosiy kinetik tezlik tenglamasi teng:

$$v = K_1 k_1 C_{YH} C_{Y^-} \cdot C_{RZ} + K_2 k_2 C_{BH} C_{Y^-} \cdot C_{RZ}$$

YH ko'p miqdorda olinsa va C_Y qiymati o'zgarmasa, bu tenglama quyidagicha o'zgaradi:

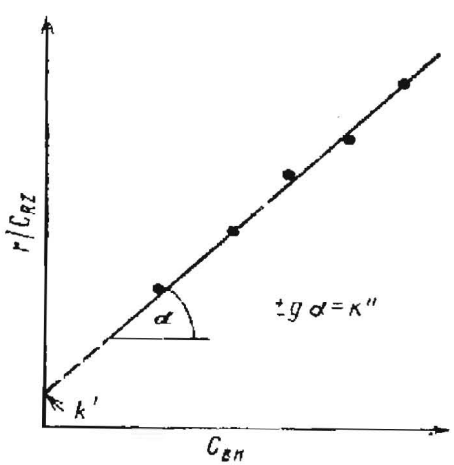
$$v = (k' + k'' C_{BH}) C_{RZ}$$

bu yerda,

$$k' = K_1 k_1 C_{Y^-} \cdot C_{YH,0} \quad \text{va} \quad k'' = K_2 k_2 C_{Y^-}.$$

Bu tenglamaning parametrlarini aniqlash uchun differensial usuldan foydalanish mumkin (3.3-rasm). Buning uchun $[v / C_{RZ}] - C_{BH}$ bog'lanishlar grafigi chiziladi va undan k' hamda k'' lar qiymati topiladi.

Nukleofil katalitik reaksiyalarni borish vaqtida katalizatorlarning boshqa ko'rinishlarga aylanishi reaksiya tezligini bitta tenglama bilan ifodalashga imkoniyat yaratmaydi. Bunday sharoitlarda katalizatorni turli formalari konsentratsiyalarini reagentlar konsentratsiyasiga bog'liqligidan qo'shimcha differensial tenglamalar keltirib chiqariladi.



3.3-rasm. **Avtokatalitik nukleofil reaksiyalarni tezlik konstantasini aniqlash usuli.**

3.3. Nukleofil kataliz selektivligi

Oldingi bulimlarda nukleofil katalizni borishi haqida keltirilgan nazariy ma'lumotlardan (3.1 va 3.2)lar bu jarayonni amalga oshish samaradorligi nukleofilni substrakt (reaksiya mahsulotini hosil qiluvchi asosiy reagent) yoki YH ni substrakt kompleksi bilan o'zaro ta'sirlanishiga bog'liqligi ko'rib utildi. Bu bosqichning tezlik katalizatorni nukleofilligiga bog'liqdir. Reagentlarni nukleofillik xossasi esa uning asoslilik va qutblanishi bilan ifodalanadi. Nu nukleofilini uning asosligi va qutblanishi bilan miqdoriy bog'lanish Edvars tenglamasi bilan aniqlanadi:

$$\lg(k_{Nu}/k_{H_2O}) = \alpha P + \beta H \qquad (3.13)$$

bunda, $[k_{Nu}/k_{H_2O}]$– Nu ni suvga nisbatan nukleofilligi (uning qiymati tegishli tezlik konstantalari nisbatiga teng); $P=\lg(R_{Nu}/R_{H_2O})$ – nisbiy qutblanishni xarakterlovchi parametr (R refraksiya $\lg R_{H_2O}=0{,}5647$); $H = \lg(K_B^{Nu} / K_B^{H_2O})$ – nukleofilning suvga nisbatan asosligini xarakterlovchi parametr ($K_B^{Nu} = \dfrac{[NuH^+][HO^-]}{[Nu]}$; $\lg K_B^{H_2O} = 15{,}74$); α va β borayotgan reaksiyani nukleofilning qutblanish (P) va asoslilik (H) qiymatlariga nisbatan sezgiruvchanligini xarakterlovchi parametrlar. Suv, spirtlar, kislotalar va boshqa erituvchi ishtirokida boruvchi nukleofil almashinish reaksiyalarda boruvchi nukleofil almashinish reaksiyalarda nukleofil qutblanishi xossasini o'zgarishi ta'sir ko'rsatadi. Suvli eritmalarda bunday reaksiyalarda α=3,60 va β=0,0624 ga teng. Nisbiy nukleofillik qiymatlari $E_N=\lg(k_{Nu}/k_{H_2O})$ 3.1-jadvalda keltirilgan.

3.1-jadval

Nukleofil almashinish reaksiyalaridag E_N ning qiymatlari

Nukleofil [Nu]	H	P	E_N	[Nu]	H	P	E_N
F^-	4,90	–0,149	–0,23	HO^-	17,48	0,142	1,60
H_2O	0	0	0	NH_3	11,22	0,184	1,84
CH_3COO^-	6,46	–	0,95	CN^-	10,88	0,383	2,01
Cl^-	–3,00	0,389	1,21	I^-	–9,00	0,719	2,02
C_6H_5O	11,74	–	1,46	$S_2O_3^{2-}$	3,60	–	2,52
Br^-	-6,00	0,539	1,57	$C_2H_5O^-$	18,3	–	3,28

Agarda nukleofillikni moddalarning asoslik ko'rsatkichi belgilasa, Edvardsning tenglamasidagi birinchi hadni hisobga olmasa ham bo'ladi (ya'ni, $\alpha P \le \beta H$ bo'lsa) va bu holatda Brensted tenglamasi hosil bo'ladi:

$$\lg(k_{Nu} / k_{H_2O}) = \beta H = b \lg(K_B^{Nu} / K_B^{H_2O}) \qquad (3.13)$$

Bunga ko'ra,

$$k_{Nu} = G(K_B^{Nu})^{\beta} \quad \text{yoki} \quad \lg k_{Nu} = \beta \lg(K_B^{Nu} + \lg G) \qquad (3.14)$$

Bu yerda $\lg G = \lg k_{H_2O} - \beta \lg K_B^{H_2O}$.

Odatda, fenolyantlar ArO, merkaptidlar (RiS^-), aminlar – $RiNH_2$ va boshqa shu kabi moddalar ishtirokida boradigan nukleofil katalitik jarayonlarda kublanishni o'zgarmas (P=const) deb hisoblanadi. Shuning uchun (3.13) tenglamadagi $\lg k_{Nu} - \lg K_B^{Nu}$ orasida chiziqli bog'lanish namoyon bo'ladi. Bunda, $0<\beta<1$ holda o'zgaradi (nukleofil almashinishlarda).

Nukleofil birikish reaksiyalarda nukleofil (Y^-) va uning YH kislotasi bilan ta'sirlanishi quyidagicha boradi:

$$YH + RZ \rightleftarrows YH \cdots ZR \xrightarrow{+Y^-;\ k_1} P + Y^-.$$

YH ning kislotaligi usishi bilan muvozanat konstantasi ortadi va reagentni [YH...ZR] kompleksidagi faolligi kuchayadi, natijada reaksiya tezlashadi, ya'ni k_1 ortadi. YH ni kislotaligi oshgan sari Y^- ning asosligi pasayadi.

Nukleofil katalitik jarayonlarda katalitizator va o'zaro ta'sirlanayotgan reagentlar solvatlanishni orqali sodir bo'lishi aniqlangan. Bu holat nukleofil kataliz samaradorligi bevosita ta'sir o'tkazish mumkin.

Nukleofil katalizator faolligiga erituvchilarni ta'siri barcha reaksiyalar uchun taaliklidir. Bu holat [M^+ Y^-] ko'rinishda ifoda qilinadi. Eng yuqori tezlik bilan boradigan reaksiyalar aproton erituvchilar (dimetilformamid, dimetilsulfoksid, asetonitril, tetrametilen-sulfon)da sodir bo'ladi. Bunda tuz dissotsiatsiyalanadi, erkin anion Y^- amalda erituvchi bilan o'zaro birikmaydi. Protonli xususiyatga ega erituvchilar (suv, metanol, etanol)da erkin Y^- ning nukleofillik faolligi 2–5 marotaba pasayadi. Bunga vodorod bog'lanishli [Y^-...$(HOR)_n$] solvatlarni hosil bo'lishi asosiy sababchisidir. O'rtacha qutblanish ($15<\varepsilon<40$, yuqori spirtlar, aseton) xususiyatiga ega bo'lgan erituvchilarda $M^+ \cdot Y^- \leftrightarrow M^+ + Y^-$ dissotsiatsiyalanishni muvozanati ionlar juftligi hosil bo'lish tomoniga siljiydi. Anionni (Y^-) kation bilan assotsiatsiyalanish anionni nukleofillik faolligini kamaytiradi. Kationning o'lchamlarini ko'payishi anionning nukleofilligini ortishiga har vaqt ijobiy ta'sir etadi. Bu holatni katalizator tanlash davrida hisobga olish kerak.

Nukleofil katalizator tanlovchanligi (selktivligi) proton xususiyatiga ega bo'lgan erituvchilar ishtirokida boradigan reaksiyalarda salvo izlanish hodisasi sodir bo'lishi bilan ifodalanadi, ya'ni

$$Nu^- + AH \leftrightarrow A^- + NuH.$$

Natijada, kataliz vaqtida anionlar (A^-) erituvchilar bilan qo'shimcha bog'lanishlari hisobidan yonlanma mahsulotlar hosil bo'ladi. Nukleofil katalizatorlari tanlovchanligi to'liq ifoda etuvchi umumiy qonuniyat reaksiya uchun uziga xos xususiyatlar yig'indisidan iborat.

3.4. Kislota-asos va elektrofil kataliz mexanizmi

Kislotali kataliz. Organik moddalarni sintezida protonlik xususiyatiga ega bo'lgan $-H_2SO_4$, HCl, H_3PO_4, $ArSO_2OH$, HCOOH va boshqa kislotalar ishtirokidagi kataliz jarayonlari keng tarqalgan bo'lib, gidratatsiya va degidratatsiya, eterifikatsiya, alkillash, karbonil birikmalar kondensatsiyasida eng ko'p qo'llaniladi. Ma'lumki, protonli kislotalar asoslar bilan kislota-asos (protolitik) muvozanati kirishadi va bunda kislotaning kuchi va muhitning xossasiga bog'liq holda zaryad bermaydigan oraliq kompleks birikmalar (vodorod bog' hisobiga), zaryad beradigan komplekslar (ion juftlari) va erkin ionlar hosil bo'lishi mumkin:

$$AH + B \rightleftarrows AH\cdots:B \rightleftarrows A^- : \cdots HB^+ \rightleftarrows A^- + BH^+.$$

Erkin yoki labil elektron juftli organik asos reagentlar proton biriktirish xususiyatiga ega. Ularga misol qilib kislorod va azotli birikmalarni (ROH, RCOOH, R_2CO, R_3N), shuningdek, π-elektronli to'yinmagan (C=C, C≡C) yoki aromatik bog'li birikmalarni olish mumkin. O'z navbatida, protonli kataliz nafaqat protonli kislota-katalizatorning dissotsiatsiyalanmagan shakli hisobiga sodir bo'lmasdan kislota xossali erituvchi (RCOOH, ROH, H_2O), shuningdek, aralashma tarkibidagi protonli molekulalar, protonni erituvchiga uzatish hisobiga ($S+HA \leftrightarrow SH^+ + A^-$) hosil bo'ladigan ioniy ionlar, masalan H_3O^- va R^+OH_2 hisobiga sodir bo'lishi mumkin.

Organik regentning protonlanishi musbat zaryad hosil bo'lishi va kushni bog'lar kuchli qutblanish sodir bo'lishiga olib keladi, natijada atomlarning birortasida elektron tanqismligi paydo bo'ladi, bu esa keyingi kimyoviy o'zgarishlarni osonlashtiradi. Bu jarayon ikki mexanizm asosida sodir bo'lishi mumkin: A-1 va A-2.

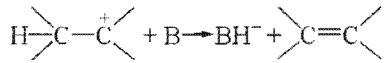
Birinchi mexanizm bo'yicha protonirlangan molekuladagi σ-bog' hisobiga monomolekulyar parchalanish bosqichi sodir bo'ladi:

$$RX + H^+ \rightleftarrows R\overset{+}{X}H \rightleftarrows R^+ + XH.$$

Bunday parchalanish reaksiyani boshlaydi. Elektrdonorlik xossaga ega o'rinbosarlari reaksiyaga ijobiy ta'sir ko'rsatadi, karbkation tezda nukleofil – reagenti bilan reaksiyaga kirishadi (H_2O, ROH, RCOOH va h.k.)

$$R^+ + :YH \rightarrow RY + H^+$$

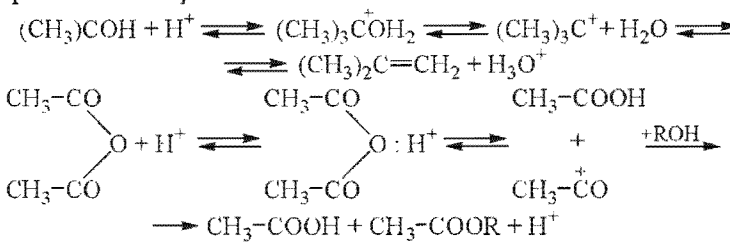
yoki asos bilan reaksiyaga kirishadi, natijada to'yinmagan birikma hosil bo'ladi:



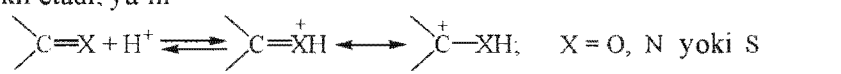
Birinchi bosqichda hosil bo'lgan karbkation ba'zida barqaror holgacha izomerlanadi:

$$CH_3 - CH_2 - \overset{+}{C}H_2 \rightleftharpoons CH_3 - \overset{+}{C}H - CH_3$$

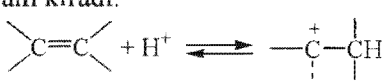
A-1 mexanizmi bo'yicha sodir bo'ladigan reaksiyalarga spirtlar, oddiy va murakkab efirlar, azotli birikmalarni stabillangan oraliq kationlar hosil qilishni misol qilish mumkin:

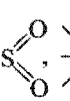


A-2 mexanizmi bo'yicha sodir bo'ladigan reaksiya turlari ancha keng. Bu mexanizm σ-bogli almashuvchi ($R \rightarrow XH^+$) tomonidan protonlanishi tufayli reagentni faollanishdan tashqari qisqa bog'lanish orqali geteroatom (C=X; C≡X) bilan uglerodni protonini biriktirib olishini tashkil etadi, ya'ni



Shu bilan birga bu mexanizmga ikkilamchi uglerod-uglerol bog'larini hosil bo'lish ham kiradi.



Bu bog'lanish —N=O, , —P=O va boshqa bog'lar hisobidan ham sodir bo'ladi. Dastlabki moddalarni protonlashishi har vaqt biomolekulyar reaksiya asosida boradi. Ikkinchi reagent tabiati va katalizatorni regeneratsiyalanishi dastlabki birikmalarni xili va reaksiya sharoitiga bog'liq.

Gidroksil, efir, tioefir va amin guruhlari kislotali mexanizm bo'yicha almashinish reaksiyasiga uchraydi. Bunda to'yingan uglerod atomlari protonlangan nukleofil tomonidan kuchli ta'sirlanadi:

$$C_2H_5 - O - C_2H_5 + H_3O^+ \rightleftarrows C_2H_5 - \overset{+}{O} - C_2H_5 + H_2O \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows C_2H_5OH + C_2H_5OH_2^+$$

Ko'pchilik reaksiyalar uchun oksoniy ioni (H_3O^+) va OH^- ionlari katalizatordir. Demak, kuchsiz kislota va asoslarning katalitik aktivligi $pH = -lg[H_3O^+]$ qiymatiga proporsionaldir. Kuchli kislota va asoslarda esa ularning katalitik aktivligi kislotalik funksiyasi H_0 (yoki asoslik funksiyasi)ga bog'liq. H_0 ni ba'zan Hammet funksiyasi deb ham aytiladi va u teng

$$H_0 = -lgh_0 \qquad (3.15)$$

h_0 – muhit xossasiga bog'liq kattalik bo'lib, uning qiymati qanchalik kichik bo'lsa, ma'lum asos kuchliroq protonlashgan bo'ladi. Shunday qilib h_0 qiymati muhitning proton berish qobiliyatini xarakterlaydi va shunga ko'ra uni muhitning kislotaligi deyiladi:

$$h_0 = \frac{a_{H_3O^+}}{a_{H_2O}} \cdot \frac{\gamma_A}{\gamma_{AH^+}} \qquad (3.16)$$

bu yerda, γ_A, γ_{AH}^+ – ionlashmagan va ionlashgan asosning aktivlik koeffitsiyenti, a – aktivlik. Suyultirilgan eritmalarda $a_{H_2O} = 1$, $\gamma_A = \gamma_{AH}^+ \approx 1$ va demak, $a_{H_3O}^+ \approx [H_3O^+]$ bo'ladi.

Kislota-asos kataliz quyidagi mexanizm bilan boradi:

a) $A + H_3O^+ \xrightarrow{k_1} AH^+ + H_2O$

b) $AH^+ \xrightarrow{k_2} H_3O^+ + C$

va doimo $k_1 \gg k_2$ bo'ladi. Bunda, A – substrakt, C – mahsulot.

Demak,

$$v = k_2[AH^+] \qquad (3.17)$$

k_2 – chin tezlik konstantasi. Agar dissotsialanish darajasi (α) orqali yozilsa,

$$\alpha = \frac{[AH^+]}{[A]}$$

bo'lganidan

$$v = k_2\alpha[AH^+]; \quad v = k_{eff}[A] \qquad (3.18)$$

teng.

Bu yerda, k_{eff} – effektiv tezlik konstantasi bo'lib amalda tajribalar o'tkazish orqali topiladi.

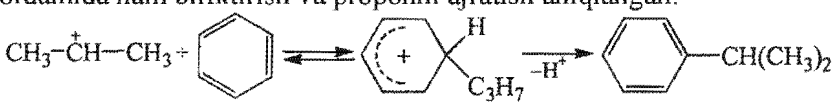
Reaksiya tezligi (v)ga reagentlarning miqdori (konsentratsiya)dan tashqari tajribalar o'tkazish sharoitida mavjud har xil omillar (faktor) ta'sir qiladi. Bu omillarga reaksiya muhiti (pH), ingibitorlar (reaksiyani sekinlatuvchilar), aktivatorlar (reaksiyani borishini tezlatuvchilar) va

boshqalar kiradi. Mana shunday omillar ta'sir qilmaydigan sharoitda olib borilgan va demak, faol (aktiv) masalalar ta'siri qonuniga muvofiq aniqlangan tezlik *chin tezlik,* yuqorida ko'rsatilgan omillar mavjudligida tajribalar o'tkazib topilgan tezlik *kuzatilgan (yoki effektiv) tezlik,* deb ataladi. Ko'pchilik reaksiyalarning tajribalarda kuzatilgan tezligi olinadi.

Qisqa bog'lar orqali protonlangan birikmalar nukleofilni biriktirib olishni davom ettirish va protonni ajratish mumkin.

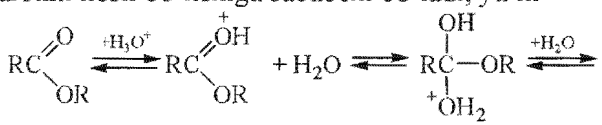
$$CH_3-CH=CH_2+H^+ \rightleftharpoons CH_3-\overset{+}{C}H-CH_3 \xrightleftharpoons{+H_2O} CH_3-\underset{+OH_2}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \xrightleftharpoons[-H^+]{} CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

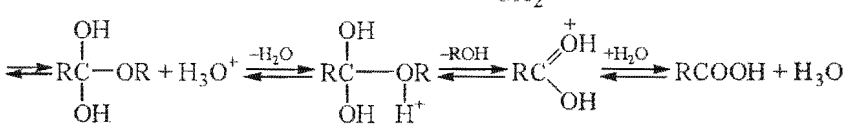
Shuningdek, bu xildagi birikmalar aromatik yoki ikkilamchi bog'lar yordamida ham biriktirish va proponni ajratish aniqlangan:



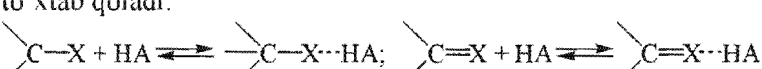
$$CH_3-\overset{+}{C}H-CH_3+CH_2=CH-CH_3 \longrightarrow (CH_3)_2CH-CH_2-\overset{+}{C}H-CH_3$$

Karbon kislotasining hosilalari (RCOZ) reaksiyalarida protonlangan karboksil guruhiga nukleofilni birikishi keyinchalik Z va o'rin olish mahsulotini hosil bo'lishiga sababchi bo'ladi, ya'ni



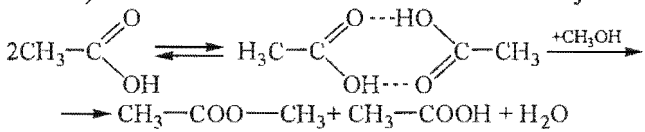


Kuchsiz asosli xossaga ega reagentlar, kuchsiz kislotali kataliza-torlarda va qutblanmagan erituvchilarda kislotali kataliz jarayoni kislota-dan reagentga protonni to'liq bermaslik holatida kechadi. Shu sababli ushbu kislota-asos katalizi vaqtida kislotani reagent bilan vodorod bog'-lanishi hisobidan hosil bo'luvchi kompleksi vujudga kelish davrida jara-yon to'xtab qoladi:



Ushbu komplekslarda C–X bog'larni qutblanishi reagentlarni mah-sulotlarga aylanishini ta'minlaydi, ammo proton berish samaradorligi bir muncha pastdir. Masalan, uksus kislotasini spirtlar bilan eterifikatsiya-

lash reaksyalarida kislotali katalizator vazifasini (agar boshqa kuchli kislota qo'shilmasa) uksus kislotasini ikkinchi molekulasi bajaradi:

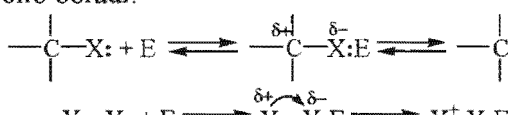


Bunday sharoitlarda reaksiya katalizatori salvatlanishga xos ravishda harakat qiladi.

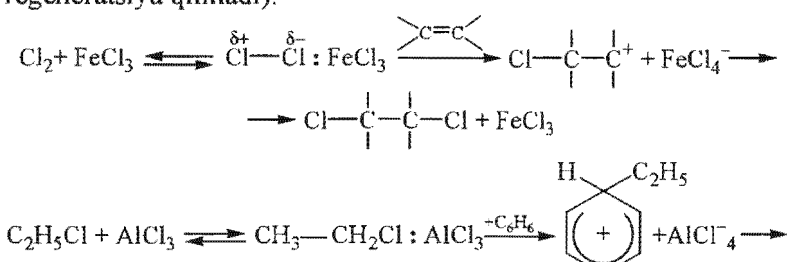
Elektroofil kataliz Lyuis kislotalari tomonidan amalga oshiriladi. Bunday xil kislotalarga erkin holdagi juft elektron asosidan foydalanish xossasiga ega bo'lgan neytral birikmalar va ionlar misol bo'ladi Aproton kislotalar: $ZnCl_2$, $AlCl_3$, $FeCl_3$, $TiCl_4$, $SnCl_4$, BF_3 larni ayrim tuzlari, Li^+, Ag^+, Hg^{2+} metall ionlari, SO_3, P_2O_5, R^+, NO^+_2 va boshqalar Lyuis kislotalariga kiradi. Bu kislotalarni asoslari yoki elektron jufti bo'lgan organik reagentlar bilan donor-anseptor bog'lanish tufayli o'zaro ta'sirlanadi:



Donor akseptor bog'lanishli kompleks birikmani elektron katalizator yordamida hosil bo'lishi galogenni molekulani qolgan qismi bilan kuchli qutblanishga yoki uzilish orqali ion jufti tarkibida kationni vujudga kelishiga olib boradi:



bu yerda, E=$AlCl_3$, $TiCl_4$, $SnCl_4$, $FeCl_3$, Ag^+, Mg^{2+}, Hg^{2+}, Th^{4+} va boshqalar. Jarayon muvozanatida hosil bo'luvchi kation (yoki qutblangan molekula) keyinchalik kuchli elektrofil zarrachalar va karbkationlarga o'xshab osonlikda aylanish reaksiyalarida ishtirok etadi (katalizator regeneratsiya qilinadi):



Lyuis kislotalarining ayrim komplekslari, ya'ni

$$HF + SbF_5 \rightarrow HSbF_6;\ BF_3 + HF \rightarrow HBrF_4$$

dastlabki kislotalarga nisbatan proton beruvchi donor sifatida ancha samaralirok ekanligi topilgan. Oraliq modda sifatida karbkationlar hosil qilish bilan boradigan reaksiyalarda ushbu komplekslar juda faol katalizatordir. Jumladan, $HF{\cdot}TaF_5$ kompleksi juda kuchli kislota hisoblanib, uglevodorodlar molekulasidan gidrid-ionni ajralib chiqib, karbkation hosil bo'lishini ta'minlaydi:

$$RCH_2 - CH_3 + HF \cdot TaF \rightarrow R\overset{+}{C}H - CH_3 + H_2 + TaF_6^-$$

Bunday moddalarning ayrim reaksiyalarida faol elektrofil katalizator sifatida metall ionlar muhim o'rin egallaydi.

Asos katalizi erkin yoki labil elektron jufti bor bo'lgan moddalar, ya'ni asoslar orqali sodir bo'ladi. Bu vaqtda anionlar (HO^-, RO^-, NH_2^- va boshqa) va neytral molekulalar (NH_3, C_5H_5N, $(CH_3)_3N$ va boshqalar) asosiy katalizatorlar bo'lib hisoblanadi:

$$SH + B^- \rightleftarrows S^- + BH$$

bu yerda, $SH{=}H_2O$, ROH, RCOOH va shu kabilar. Asosli katalizda reagent kislotali xossalarga ega bo'lish lozim va protonni ajralishi hisobidan u faollashadi, natijada vodorod bog'lanishli anion yoki kompleks hosil bo'ladi:

$$AH + B^- \rightleftarrows A^- + BH$$

$$AH + B^- \rightleftarrows \overset{\delta-}{A}H \cdots \overset{\delta-}{B}$$

Aktivlangan reagentni bundan keyingi parchalanishni ikkita turga bo'lish mumkin:

1. Monomermolekulyar parchalanishi. U protonni uzilishidan keyin anionning elektron zichligini qayta taqsimlanishi natijasida sodir bo'ladi:

$$XCH_2{-}C(=O){-}OH \overset{+B;\ -BH^+}{\rightleftharpoons} XCH_2{-}C(=O){-}O^- \xrightarrow{-CO_2} XCH_2^- \overset{+BH^+}{\rightleftharpoons} XCH_3 + B$$

2. Katalizator tomonidan faollashtirilgan reagentni nukleofil sifatida ikkinchi reagent bilan reaksiyaga kirishishi.

Bayon etilgan bu reaksiyalar borish mexanizmi bo'yicha nukleofil kataliz jarayonlariga juda o'xshash. Faqat katalitik zanjirda yana bir vujudga kelish bilan farqlanadi. Bu vaqtda vujudga kelishi bilan farqlanadi. Bu vaqtda katalizator reagentdan protonni ajratadi natijada nukleofil katalizator rolini o'ynovchi reagent hosil bo'ladi:

$$CH_3{-}CHO + HO^- \rightleftharpoons \bar{C}H_2{-}CHO + H_2O$$

$$\bar{C}H_2{-}CHO + CH_3{-}CHO \longrightarrow \begin{matrix} H_3C \\ \diagdown \\ CH{-}CH_2{-}CHO \\ \diagup \\ {}^-O \end{matrix} \overset{+H_2O}{\rightleftharpoons}$$

$$\rightleftharpoons \begin{matrix} H_3C \\ \diagdown \\ CH{-}CH_2{-}CHO \\ \diagup \\ HO \end{matrix} + HO^-$$

Boshqa holatlarda esa protonni to'liq ajralishi sodir bo'lmaydi va reagentni nukleofillik xossasi asos-katalizatorni vodorod bog'lanish hosil qilish tufayli oshib boradi:

$$B + R_2NH \rightleftharpoons B\cdots\overset{\delta+\ \delta-}{H}NR_2 \xrightarrow{+RCOX} \left[\begin{matrix} \overset{\delta-}{O} & & R & & \\ \| & & | & & \\ RC & \cdots & N & \cdots & \overset{\delta+}{H}\cdots B \\ | & & | & & \\ X & & R & & \end{matrix}\right] \longrightarrow$$

$$\longrightarrow RCONR_2 + BH^+ + X^- \qquad (3.19)$$

Organik sintez amaliyotida proton kislotalar bilan katalitik jarayonlarni olib borish keng tarqalgan. Brenstedni kislota-asos nazariyasiga muvofiq kislota sifatida erkin holda mavjud bo'lmaydigan proton emas, balki uning birorta asos bilan birikkan mahsuloti (HCl, H_3O^+, H_2O va boshqalar) aytiladi. Bu holatni miqdoriy jihatdan ifodalashda muvozanat konstanta qiymatidan foydalaniladi:

$$AH + SH \rightleftarrows A^- + SH_2 \qquad K_A^{AH} = \frac{[A^-][SH_2^+]}{[AH]}$$

$$A^- + SH \rightleftarrows AH + S^- \qquad K_B^{A^-} = \frac{[A^-][S^-]}{[A^-]} \qquad (3.20)$$

$$K_A^{AH} K_B^{A^-} = [SH_2^+][S^-] = K_{SH} \qquad (3.21)$$

bu yerda, SH – standart asos yoki kislota sifatida ishlatiladigan erituvchi (masalan, H_2O yoki ROH).

Kislota va asoslar katalizatorligida boradigan reaksiyalarni kinetik jihatdan ifoda etish uchun muvozanatni qaror topishi tezliklari to'g'risidagi miqdoriy ma'lumotlar quyidagi reaksiyalar uchun olingan:

$$AH + H_2O \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} H_3O^+ + A^-$$

$$B + H_2O \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} BH^+ + HO^-$$

O, N, va S ishtirokida boradigan reaksiyalar katta tezlik konstantasiga ($10^9 \div 10^{11}$ *l/mol·s*) ega bo'lib, termodinamik nuqtayi nazaridan to'liq amalga oshirish mumkinligi aniqlangan, masalan,

$$H_3O^+ + NH_3 \rightarrow H_2O + NH_4^+$$

C–H kislotalari va ularni anionlarini suv bilan reaksiyasi 6–10 marotaba sekin boradi:

$$CH_3NO_2 + H_2O \rightarrow -CH_2NO_2 + H_3O^+$$
$$-CH_2NO_2 + H_2O \rightarrow CH_3NO_2 + H_3O^-$$

Lyuis kislotalari ishtirokida sodir bo'luvchi reaksiyalar ham ancha yuqori tezlikda boruvchi jarayonlardir.

3.5. Kislota-asos katalizi kinetikasi

Kislota va asolar katalizatorligida boradigan ko'pgina reaksiyalar tezligi asosan muhitning kislotaligiga qarab aniqlanadi. Qolgan vaqtlarda reaksiya tezligi kislota yoki asosning umumiy konsentratsiyasiga ham bog'liq bo'ladi. Suvli eritmalarni reaksiya muhiti ko'rsatkichini (pH) doimiy tarzda bir xil bo'lib turishini ta'minlash uchun bufer eritmalar ishlatiladi. Kinetika nuqtayi nazardan reaksiyalar tezligiga bufer eritmalarning konsentratsiyalarini ta'siri ($[H_3O^+]$=const yoki $[AH]/[A^-]$=const bo'lganida – o'ziga xos (спесифический) va umumiy.

O'ziga xoslik xususiyatiga ega kataliz turida reaksiya tezligi faqat pH(H) qiymati yoki $[H_3O^+]$ yoxud $[HO^-]$ ionlari konsentratsiyalari bilan ifodalanadi va reaksiyada ishtirok etilayotgan boshqa kislota yoki asoslarning konsentratsiyalariga bog'liq bo'lmaydi. Shu holdagi reaksiyalar tezligini muhitning pH qiymati bo'yicha o'zgarishni namunaviy xillari 3.5-rasmda berilgan. Umumiy kataliz jarayonida reaksiya tezligi muhit pH ga bufer eritmasida mavjud bo'lgan kislota yoki asoslar konsentratsiyasiga va tabiatiga bevosita bog'liq bo'ladi (3.6-rasm).

Uziga xos bo'lgan kislotali katalitik jarayonlarda reaksiya muvozanati tez ro'y beradi va protonlangan reagent asta-sekinlik bilan reaksiya mahsulotiga aylanadi. Bu jarayonlar muvozanati (uni amalda protolitik muvozanat deb ham aytiladi) kislota katalizator [AH], reagent [R] va erituvchi [S] orasida proton uzatish reaksiyalarini o'z ichiga oladi, ya'ni

$$AH + R \leftrightarrow A^- + RH^+$$
$$AH + SH \leftrightarrow SH_2^+ + A^-$$
$$SH_2^+ + R \leftrightarrow RH^+ + SH$$

RH^+ ni keyingi o'zgarishlari monomolekulyar reaksiya holida (A-1 mexanizm) boradi:

$$RH^+ \xrightarrow{k_1} PH^+$$

yoki

$$RH^+ \xrightarrow{k_1} R'H' \xrightarrow{Y^+} PH^+$$

yoxud ikkinchi reagent bilan quyidagicha sodir bo'ladi (A-2 mexanizm):

$$RH^+ + Y \xrightarrow{k_1} PH^+$$

Protonlangan reaksiya mahsuloti $[PH^+]$ va ikkinchi reagent Y hamma vaqt nukleofil xossaga ega bo'ladi. Shu sababli unda asoslilik xususiyati bo'lganligi uchun protolitik muvozanatlarda ishtirok etadi:

$$P + SH_2^+ \leftrightarrow PH^+ + SH \tag{3.22}$$

$$Y + SH_2^+ \leftrightarrow YH^+ + SH \tag{3.23}$$

O, N, S va F atomlari orqali protonlanadigan reagentlar ishtirokida boruvchi barcha katalitik reaksiyalar yuqoridagi kataliz sxemasi bo'yicha boradi. Shu sxemalarga muvofiq reaksiya tezligi quyidagi kinetik tenglamalar bilan ifodalanadi:

$$\begin{aligned} v &= k_1[RH^+] \qquad \text{(A-1 bo'yicha)} \\ v &= k_1[RH^+][Y] \quad \text{(A-2 bo'yicha)} \end{aligned} \tag{3.24}$$

Bu yerda $[RH^+]$ – protonlangan regent konsentratsiyasi, [Y] – erkin holdagi nukleofil reagent konsentratsiyasi. Ularni C_R va C_Y holda hamda $[SH_2^+]$ ni h bilan belgilash kiritilgan.

A-1 mexanizmi bo'yicha boruvchi katalitik jarayonlar uchun (3.24) tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

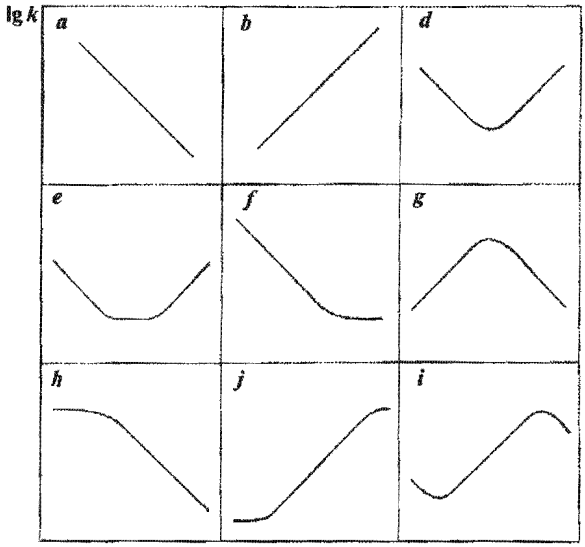
$$\begin{aligned} C_R &= [R] + [RH^+] = \frac{[RH^+]K_A^{RH^+}}{h} + [RH^+] \\ [RH^+] &= \frac{C_R h}{K_A^{RH^+} + h}; \qquad v = \frac{k_1 h}{K_A^{RH^+} + h} C_R \end{aligned} \tag{3.25}$$

kelib chiqadi.

Agar $h([SH_2])$ doimiy bo'lganda C_R ni vaqt bo'yicha o'zgarishi birinchi tartibli reaksiyani kinetik tenglamasi bilan $V=k_{eff.} \cdot C_R$ ifoda qilinadi. Demak, bundan reaksiyaning tezlik konstantasi massani kislotalik xossasiga bog'liq (funksiya) ekanligi ko'rinadi:

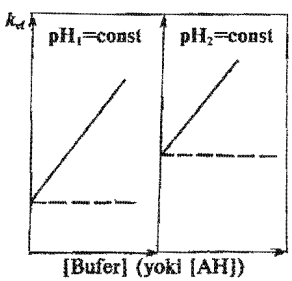
$$k_{eff.} = \frac{k_1 h}{K_A^{RH^+} + h} \tag{3.26}$$

3.5-rasmda bu tenglama logarifm qiymatlarda q ko'rinishli grafikka ega bo'ladi.



pH, H_0 va shu kabilar

3.5-rasm. **Reaksiya tezlik konstantasini muhit kislotaligiga bog'liq grafiklari**



3.6-rasm. **Umumiy katalizda $k_{eff.}$ ni bufer eritma konsentratsiyasiga bog'liqligi:**
1 – umumiy kislotali kataliz; 2 – o'ziga xos bo'lgan kislota-asos katalizida (pH_1>pH_2).

Darhaqiqat, kichik kislotalik muhit va reagent kuchsiz asoslik xossalariga ega bo'lganida (3.26) tenglama quyidagi ko'rinishga ega:

$$k_{eff.} = \frac{k_1 h}{K_A^{RH^+}} h \quad \text{yoki} \quad \lg k_{eff.} = \lg \frac{k_1}{K_A^{RH^+}} - H \qquad (3.27)$$

va 3.5-rasmdagi *a* ko'rinishida sodir bo'ladi.

Reaksiya muhiti kislotaligi yuqori va reagent yetarli darajada asos-

lik xossaga ega bo'lsa, ya'ni $K_A^{RH^+} \ll h$ sharoitda (3.26) tenglamani maxrajidagi $K_A^{RH^+}$ ni hisobga olmasa ham bo'ladi, natijada tajriba bo'yicha aniqlanadigan tezlik konstantasi muhit kislotaligiga bog'liq bo'lmay qoladi, ya'ni $k_{eff.} = k_1$. U holda (3.26) tenglama quyidagi ko'rinishga keladi:

$$\frac{1}{k_{eff.}} = \frac{1}{k_1} + \frac{K_A^{RH^+}}{k_1} \cdot \frac{1}{h} \qquad (3.28)$$

(3.28) tenglama bo'yicha $1/k_{eff.}$ ni $1/h$, bog'lanish egri chizig'idan foydalanib, k_1 va kislotalik konstantasi – $K_A^{RH^+}$ larni topish mumkin bo'ladi. Uchlamchi spirt va ularni efirlarini hosil bo'lishi sirka angidridini gidrolizlanishi va shu kabi boshqa 3.28 tenglama mos ravishda sodir bo'ladi. Bu reaksiyalar kuchli kislota ta'sirida tezlashadi, reaksiya tezligi muhit kislotaligi (h_0, $[H_3O^+]$)ga mutanosib bo'lib nukleofil reagent konsentratsiyasi va tabiatiga bog'liq emas. Konsentrlangan kislotalar ishtirokida A-1 mexanizmi bo'yicha boradigan reaksiyalar tezligi (3.25) tenglama bilan ifodalanadi.

A-2 kataliz mexanizmi bo'yicha boruvchi reaksiyalar quyidagi kinetik tenglamalarga egadir:

$$C_R = [R] + [RH^+] = \frac{K_A^{RH^+}[RH^+]}{h} + [RH^+], \text{ bundan } [RH^+] = \frac{C_R h}{K_A^{RH^+} + h}$$

$$C_Y = [Y] + [YH^+] = [Y] + \frac{[Y]h}{K_A^{YH^+}} \text{ bundan } [Y] = \frac{C_Y K_A^{YH^+}}{K_A^{YH^+} + h} \qquad (3.29)$$

$$v = k_1[Y][RH^+] = \frac{k_1 K_A^{RH^+} \cdot h}{(K_A^{RH^+} + h)(K_A^{YH^+} + h)} C_Y C_R$$

(3.29) tenglamadan k=const bo'lganda, A-2 mexanizmi bo'yicha boradigan reaksiyalar ikkinchi tartibli reaksiyalarni kinetik tenglamalari bilan ifodalanadi va tezlik konstantasi muhit kislotaligiga bog'liq bo'ladi:

$$k_{eff.} = \frac{k_1 K_A^{YH^+} \cdot h}{(K_A^{RH^+} + h)(K_A^{YH^+} + h)}. \qquad (3.30)$$

Agar $h \le K_A^{YH^+}$ va $h \le K_A^{RH^+}$ bo'lsa, (3.30) tenglama quyidagilarga teng bo'lib qoladi:

$$k_{eff.} = \frac{k_1}{K_A^{RH^+}} h \quad \text{yoki} \quad \lg k_{eff.} = \lg \frac{k_1}{K_A^{RH^+}} - H \qquad (3.31)$$

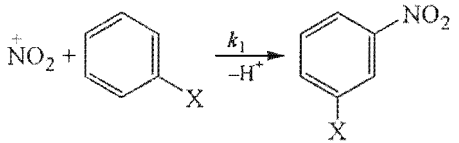
(3.31) tenglamadagi bog'lanishga 3.5-rasmdagi c ko'rinish to'g'ri keladi.

Agarda kislotaning qiymatlari katta ya'ni $h \gg K_A^{RH^+}$, $h \gg K_A^{YH^+}$ bo'lsa, u holda (3.31) tenglama teng bo'ladi:

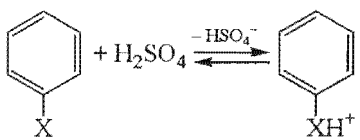
$$k_{eff.} = \frac{k_1 K_A^{RH^+}}{h} \qquad \text{yoki} \qquad \lg k_{eff.} = \lg(k_1 K_A^{RH^+}) + H \tag{3.32}$$

Bu xil ko'rinishda boruvchi reaksiyalarga aromatik birikmalarni nitrolash jarayoni misol bo'ladi:

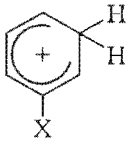
$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3O^+ + 2HSO_4^- + \overset{+}{N}O_2$$



(sekin boradi),



yoki



(tez boradi).

O'ziga xos bo'lgan **asoslilik** (spetsifik) katalizi bo'yicha boradigan kimyoviy reaksiyalar kislota katalizi bo'yicha boruvchilarga nisbatan kam tarqalgan. Bunday reaksiyalar asosli katalizator [B] va ion [S^-] bilan tez protonlanadi:

$$B \begin{cases} \xrightarrow[+RH]{} BH^+ + R^- \\ \xrightarrow[+SH]{} S^- + BH^+ \end{cases} \qquad S^- + RH \rightleftharpoons R^- + SH$$

Bu jarayonlarning keyingi bosqichlarida faollashgan reagent [R^-] ni hosil bo'lishi monomolekulyar reaksiya bo'yicha sekin boradi:

$$R^- \begin{cases} \xrightarrow{} P^- + Z \\ \xrightarrow[+Y]{} P^- \end{cases} \qquad ; \quad P^- + BH^+(SH) \rightleftharpoons PH + B(S^-)$$

Shu mexanizmi bo'yicha boradigan reaksiyalar tezligi liation (S^-) yoki pH (H^-) qiymatlari orqali aniqlanadi va kinetik tenglamalar bilan ifodalanishi o'ziga xos bo'lgan kislotali katalitik jarayonlarnikiga o'xshashdir.

Endi umumiy kislota-asos kataliz mexanizmi bo'yicha boruvchi reaksiyalarni ko'rib chiqamiz. Agar asosli katalizator yordamida reagent atomidan proton ajralib chiqish yoki kislota katalizator ishtirokida reagentga protonni birikishi reaksiyalari bosqichi jarayonning asosiy belgilovchisi bo'lib hisoblansa, umumiy kislota-asos katalizi sxemasi quyidagicha bo'ladi:

$$R + AH \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} RH^+ + A^-$$

$$RH + B \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} R^+ + BH^+$$

$$RH^+(+Y) \xrightarrow[k_2]{} PH^+ \xrightarrow{+A^-} P + AH$$

$$R^-(+Y) \xrightarrow[k_2]{} P_1^- \xrightarrow{+BH^+} P + B$$

Birinchi bosqichda hosil bo'luvchi faollashgan reagent (R^- yoki RH^+) monomolekulyar reaksiya bo'yicha mahsulotga PH^+ yoki P aylanadi. Bu ikkinchi reagent – Y bilan sodir bo'ladi. Agarda quyidagi sharoit, ya'ni $k_2[Y] \gg k_1[R(RH)]$ bo'lsa, reaksiya tezligi prolotik reaksiya hisobidan belgilanadi, hamda uning kinetik tenglamasi teng:

$$v = C_Y k_1[R][AH] \quad \text{yoki} \quad v = k_1[RH][B] \qquad (3.33)$$

Jarayon katalizatorlarining barcha ko'rinishida reagentlar bilan o'zaro ta'sirlanishini tezlik konstantasi mavjud, deb e'tiborga olinsa, yuqorida 3.33 tenglama umumlashgan holda quyidagicha bo'ladi:

$$v = \left\{\sum_i k_i[A_iH]\right\}[R] \quad \text{yoki} \quad v = \left\{\sum_i k_i[B_i]\right\}[RH] \qquad (3.34)$$

Bunday mexanizm bilan boruvchi katalitik jarayonlarda C–H bog'ni sekin uzilish yoki hosil bo'lish (dastlabki bosqichlarda) kuzatiladi. Oraliq karbakation hosil qiluvchi olefinlar ishtirokidagi kislotali yenollash mexanizmi bunday sxemaga binoan sodir bo'ladi:

$$-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3- + B(HO^-) \rightleftharpoons -\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\bar{C}H- + BH^+(H_2O)$$

$$\rightleftharpoons -\overset{\overset{OH}{|}}{C}=CH- + B(HO^-)$$

Umumiy kislota – asos katalizi O–O, N–O, N–N va shu kabi atomlari orasida proton berish holatlari ham mavjud. Bunday sharoitda vodorod bog'lanish hosil bo'lishi hisobidan kislota va asoslar koordinatsiyalardan va jarayon mexanizmi quyidagi bosqichlardan iborat:

a) $HA + R \underset{}{\overset{K}{\rightleftharpoons}} R\cdots HA$ $\qquad$ $B + RH \underset{}{\overset{K}{\rightleftharpoons}} B\cdots HR$

b) $R\cdots HA \xrightarrow{k_1}$ mahsulotlar $\qquad$ $B\cdots HR \xrightarrow{k_1}$ mahsulotlar

d) $R\cdots HA + Y \xrightarrow{k_1}$ mahsulotlar $\qquad$ $B\cdots HR + Y \xrightarrow{k_1}$ mahsulotlar

Vodorod bog'lanishi hisobidan O, N, S, F va Cl atomlari orasida komplekslarni hosil bo'lishi tezda amalga oshadi. Keyingi bosqichlarda esa R yoki RN bog'larini o'zgarishi natijasida protonni tashish sodir bo'ladi. Bu reaksiyalar monomolekulyar (b) yoki biomolekulyar (d) xilda bo'lishi mumkin. Sirka kislotasi bilan metanolni eterifikatsiyalash, trifenilxlormetanni metanolizlash, karbon kislotalar hosilalarini aminlar bilan reaksiyaga kirishishi shunday mexanizm bo'yicha boruvchi biomolekulyar xildagi jarayon bo'lib hisoblanadi.

Monomolekulyar tarzda sodir bo'luvchi reaksiyalar turiga orto-efirlarni gidrolizini misol tariqasida keltirish mumkin:

$$HA + ROCR(OR)_2 \rightleftarrows AH\cdots OCR(OR)_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow A^- + ROH + \overset{+}{C}R(OR)_2 \xrightarrow[\text{tez boradi}]{+H_2O} RCOOR + 2ROH + HA.$$

Yuqoridagi (a) va (d) bosqichlari uchun kinetik tezlik tenglamasi:

$$v = k_1[R\cdots HA][Y] \tag{3.35}$$

Muvozanat konstantasi qiymati katta bo'lganida yoki C_R, qaysiki $KC_R \gg 1$ bo'ladi, unda

$$v = k_1 C_K C_Y \tag{3.36}$$

Agarda muvozanat konstantasi qiymati kichik bo'lsa, ya'ni $KC_R \ll 1$, unda

$$v = Kk_1 C_K C_R C_Y \tag{3.37}$$

Bu tenglamani quyidagicha ham ifoda etish mumkin:

$$v = k_1 C_K C_Y \cdot \frac{C_R}{(1/K + C_R)} \tag{3.38}$$

Umumiy kislota-asosli kataliz jarayonlarida kislota yoki asosni katalitik faolligini uning tuzilishi bilan bog'liqligini aniqlash muhim vazifalardan biridir.

Brenstad katalitik reaksiyalar tezlik konstantasi va kislota yoki asosning kislotalik konstantasi orasidagi miqdoriy bog'lanishni aniqladi va u teng:

$$k_{eff.} = G_A K_A^{\alpha} \quad \text{yoki} \quad k_{eff.} = G_B K_B^{\alpha} \tag{3.39}$$

bunda, G_A, G_B – emperik parametr, ya'ni reaksiya energiyasi. α va β kattaliklar katalizatorning kislotalik yoki asoslik xususiyatlarini o'zgarishiga, ushbu reaksiyaning sezgirligini ifoda qiladi va reaksiya turiga qarab $0<\alpha(\beta)<1$ qiymatlar oralig'ida o'zgaradi, α va β ni grafik usul bilan ($\lg k = f(pK_A)$ to'g'ri chiziqli bog'lanishdagi burchak tangensi bo'yicha topish mumkin. Umuman, kislota-asos kataliz reaksiyalar juda murakkab mexanizm asosida boruvchi katalitik jarayonlar bo'lgani uchun ularning kinetikasini o'rganish bo'yicha alohida maxsus ilmiy tadqiqotlar olib boriladi.

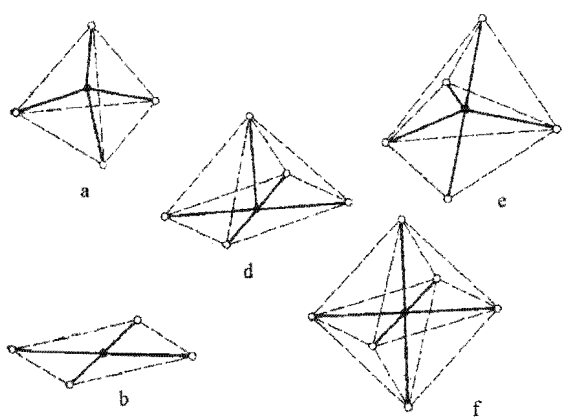
3.6. O'zgaruvchan valentli metallar komplekslari ishtirokida katalitik organik reaksiyalar

Gomogen katalitik jarayonlarda metallar asosida hosil qilingan kompleks katalizatorlarni qo'llash hozirgi kunda tez sur'atlarda oshib bor-

moqda. Bunday turdagi katalizatorlar ishtirokida reaksiyalar yuqori tezlikda borishi va tanlovchanlik (selektivlik) samarali bo'lgani sababli ularga qiziqish ortayapti. Boshqa usullar bilan amalga oshirilmagan yangi reaksiyalar metall kompleksli katalizator yordamida o'tkazilmoqda.

O'zgaruvchan valentli metallar komplekslari bilan boruvchi reaksiyalarda katalitik xossalar erkin energiyasi mavjud bo'lgan uchta *np*- va beshta (*n*-1)*d* hamda energiya bilan qisman to'lgan *ns* – orbitallar asosida namoyon bo'ladi. Ushbu to'qqizta valentlik orbitallari amalda davriy sistemaning har bir elementi bilan bog'lar hosil bo'lishida ishtirook qiladi. Natijada tarkibida organik molekula va CO, O_2, N_2, NO_2, NO, CO_2, H_2O va boshqalar reagentlari bilan ligandalar kompleks hosil qiluvchi modda ko'p bo'lgan o'zgaruvchan valentli metall komplekslari hosil bo'ladi. Ammo metall komplekslari bilan katalitik reaksiyaga uchragan jarayonlarda koordinatsiyalanish soni asosan 4, 5 va 6 ga teng. Shu sababli σ-bog'larini hosil bo'lishida ishtirok etuvchi orbitallarni gidridlanishi yo'nalishini aniqlovchi ligandalarni fazoviy joylashish 5 ta ko'rinishdan iborat (3.7-rasm).

Komplekslarda σ-bog'larni hosil qiluvchi gibridlashgan orbitallari ligandalar elektronlari orqali ta'sirlanadi. Qolgan d – orbitallar esa ligandalar bilan π-bog'larni hosil qilishda qatnashadi. Bunday Holatlarda metall kompleksini valentlik qobig'ida 16 va 18 ta elektron bo'ladi. Metall liganda bilan bog'lar hosil qilganida atom yoi metall ionining zaryadi o'zgaradi.



3.7-rasm. **O'zgaruvchan valentli metallarni ligandalar bilan hosil qilgan komplekslarini fazoviy joylashishi:** a – tetraedr; b – kvadrat; d – tetragonal piramida; e – trigonal bipiramida; f – oktaedr.

Agar metallni juft elektroni hisobidan bog'lar hosil bo'lsa, zaryad miqdori oshadi yoki elektronlar jufti ligandalar bog'lanishda ishtirok qilsa kamayadi. Amalda har qaysi ligandani juft elektronlari hisobidan faqat bitta bog'lanadi. Demak, ligandalarni metallar bilan o'zaro bog'lanish turlari σ- va π-ligandalarga sinflanadi.

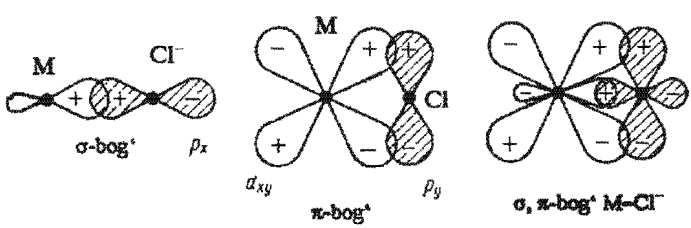
σ-ligandalar bitta donor amtomida mujassamlashgan bittagina yoki birqancha bo'linmagan elektron juftlari bor bo'lgan moddalardir. σ-bog' hosil qiladi. σ-ligandani metallar bilan qo'shimcha bog'lanishi uch guruhga bo'linadi:

1. Bitta erkin elektron juftiga va qulay orbitallari bo'lmagan (ya'ni, H:, H_3N:, CH_3:, R_3C: kabi) σ-ligandalar. Bunday ligandalar bittagina σ-bog'ni hosil qiladi (3.8-rasm).



3.8-rasm. **M metallni σ-liganda (:CH_3) bilan bog' hosil qilishi.**

2. Metall bilan bog'lar hosil qiluvchi bir nechta elektron jufti bor ($H\ddot{O}:^-$, $:\ddot{C}l:^-$, $:\ddot{F}:^-$, $:\ddot{B}r:^-$ va boshqalar) σ-ligandalar. Bu xil ligandalar σ-bog'dan tashqari qo'shimcha π-bog'larni ham (3.9-rasm) hosil qiladi. Ligandaning Px orbitali uni metall bilan σ-bog' hosil bo'lishiga olib keladi. Ligandaning boshqa erkin juft elektroni (Py) π-bog'ni vujudga keltiradi. Bunday σ-ligandalar π-donorlar ham deb ataladi.



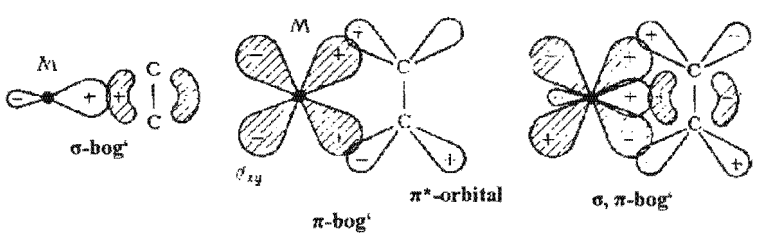
3.9-rasm. **M metallni π-donorli σ-ligandalar (Cl) bilan bog' hosil qilishi.**

3. Erkin holdagi juft elektron bilan birga qo'shimcha kompleks hosil qilish uchun qulay orbitallari bor σ-ligandalar (:CO, :NO, $:PR_3$, Br: va boshqa). Yuqorida keltirilgan π-akseptor ligandalar orbitallari d metallarni erkin juft elektronlari bilan o'zaro ta'sirlanganida qo'shimcha ravishda π-bog'larni hosil qiladi. Bunday qo'shimcha π-bog'larni hosil qiluvchilar erkin karbon – R_2C dagi *np*-orbitali (yoki nitren – R_2N dagi)

bo'lishi mumkin. Bunday tur ligandalar bilan metallni bog' hosil qilishi CO molekulasi misolida 3.9-rasmda keltirilgan. CO ni metall bilan σ-bog'i erkin gibrid orbitallardan birini *sp* – orbitalga to'yingan $:\bar{C} \equiv O^+$ dagi uglerod atomi bilan o'zaro ta'sirlanish natijasida hosil bo'ladi. CO ni π*-orbitallarini metallarni *d*-elektronlari bilan ta'sirlanishidan qo'shimcha ravishda π-bog'lar vujudga keladi. Bu xil bog'lanishlarda oldingilariga nisbatan farq qiluvchi metalldan ligandaga qaytadan elektronlar berilishi kuzatilgan.

π-ligandalar donorlik xususiyati bor π-elektron juftiga ega. Ular bilan hosil qilingan metall komplekslari π-komplekslar deyiladi. π-ligandalarga ikkilamchi va uchlamchi uglerod-uglerod bog'laribor bo'lgan moddalarga aromatik birikmalar hosillari va dienlar misol bo'ladi. Ayrim ligandalar (CO, N_2) ham σ-liganda va π-liganda vazifasini bajarishi mumkin.

3.10-rasmda metallarni olenfinlar bilan o'zaro ta'sirlanib, hosil qiladigan bog'laridagi orbitallar ko'rsatilgan. Olefinni π-elektron juftini metallning erkin gibrid orbitali bilan o'zaro ta'sirlanishi hisobidan σ-bog' hosil bo'ladi. Metallning erkin *d* elektron jufti olefinni erkin π-orbitali bilan bog'lanib π-bog'larni vujudga kelishida ishtirok qiladi.



3.10-rasm. **M metallni π-liganda (C=C) bilan bog'lar hosil qilishi**

Hosil bo'ladigan ikkala o'zaro ta'sirlanish C=C bog'ni kuchsizlanishiga va uni qaytarilishini kamayishiga olib keladi. Natijada C–C bog'ining uzunligi oshadi. Bunday tarzda CO, olefin molekulalarini metall bilan σ- va π-bog'lar hosil qilish natijasida ancha faollashadi. Bu holat ularni keyinchalik nukleofil zarracha va boshqa reagentlar bilan o'zaro ta'sirlanishini oshiradi.

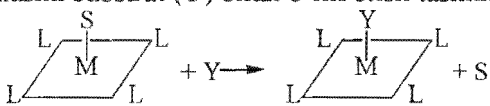
Metall komplekslari katalizatorligida boruvchi reaksiyalar ketmaket boruchi bosqichlardan iborat bo'ladi. Quyidagi metall kompleks katalizatorda hosil bo'luvchi kompleks birikmalar reaksiyalari turi bilan tanishib chiqamiz.

A. ***Ligandalarni dissotsiatsiyalanishi, biriktirish va o'rin olish.*** Kompleksni koordinatsion qobig'i (sferasi)ga reagent molekulasini olib kirish asosan birikish reaksiyalari bo'yicha amalga oshadi. Yoki ligandalardan birini o'rin olishi hisobidan *t*. Masalan, temirni pentakarbonil $Fe(CO)_5$ [8 elektron $Fe^0(d^8)$+10(2×5) liganda elektron 18 elektronli kompleksini 160 °C da termik dissotsialanishi natijasida to'yinmagan 16 elektronli kompleksni hosil qiladi:

$$Fe^0(CO)_5 \leftrightarrow Fe^0(CO)_4 + CO$$

Bu kompleks substrat molekulasini bo'sh joylariga bog'lanish va katalitik faol zarrachaga aylanadi (masalan, gidridlanish reaksiyalarida) Koordinatsion to'yinmagan 16 elektronli komplekslarga $Rh^{I}Cl(CO) \cdot [P(C_6H_5)_3]_2$, $Pt^{II}HCl[P(CH_3)_3]_2$ (yoki d^8-komplekslar) misol bo'ladi.

Bunday komplekslar uchun reaksiyani birinchi bosqichda erituvchi (s) ning molekulasini substrat (Y) bilan o'rin olish tashkil etadi:



yoki

$$L_nMX + Y \rightarrow L_nMY + X$$

Bu reaksiya mexanizmi ikki bosqichdan iborat. Birinchisida kompleksni sekin tarzda dissotsialanishi va substratni biriktirish sodir bo'ladi:

$$L_nMX \xrightarrow{\text{sekin}} X + L_nM \xrightarrow{+Y;\text{tez}} L_nMY$$

Bu bosqichning reaksiyasi tezligi teng:

$$v = k[L_nMX] \qquad (3.40)$$

Ikkinchi bosqichda assosiativ mexanizm bo'yicha boradi va liganda bilan hosil qilingan eski bog'larni uzilishi hamda yangi bog'larni hosil bo'lishi quyidagicha:

$$L_nMX + Y \longrightarrow \left[L_nMX\begin{matrix}X\\Y\end{matrix}\right] \longrightarrow L_nMY + X. \qquad (3.41)$$

Uning tezligi quyidagi kinetik tenglama bilan ifodalanadi:

$$v = k[L_nMX][Y] \qquad (3.42)$$

Ayrim holatlarda bunday reaksiyalarda erituvchi (S) molekulasi qatnashishi sababli o'rin olish jarayoni quydagicha 2-bosqichda boradi:

$$L_nMX + S \xrightarrow{\text{sekin}} L_nMS + X$$

$$L_nMS + Y \xrightarrow{\text{tez}} L_nMY + S$$

Jarayon tezligi birinchi tartibli reaksiyani kinetik tenglamasi ifoda etiladi va u teng:

$$v = k_1[L_nMX] + k_2[L_nMX][Y] \qquad (3.43)$$

Liganda (L) ning tabiati X ni o'rin olish reaksiyalari tezligiga ta'sir etadi.

B. ***Elektron tashish.*** Ikkita kompleks yoki organik molekulani metall kompleksi orasida elekron tashish reaksiyalari sodir bo'ladi. Organik molekula va metall kompleksi orasida bu xil reaksiyalar borganida metallni oksidlanish darajasi o'zgaradi va organik molekula esa kimyoviy o'zgarishlarga uchraydi. Masalan, alkilaromatik birikmalarni Co komplekslari katalizatorligida boruvchi reaksiyalar quydagichadir:

$$C_6H_5CH_3 + Co^{III}(OAc)L_5 \rightleftarrows [C_6H_5CH_3]^+ + Co^{II}(OAc)L_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow [C_6H_5\dot{C}H_2] + HOAc + Co^{II}L_5$$

Bunda ikkita kompleks orasidagi reaksiyalarda elektron biridan ikkinchisiga berilayapti va ikkala kompleksda metallni oksidlanish darajasi o'zgarmoqda. Bu xil reaksiyalar ayrim oksidlanish-qaytarilish katalitik jarayonlarida boradi va odatda katalizatorni regeneratsiyalash bosqichi bo'lib hisoblanadi. Bunday reaksiyalar ikki xil: *tashqi* va *ichki qobug'i (sferali) mexanizm* bo'yicha boradi. Tashqi qobig'li mexanizmda ikkala kompleks o'zining koordinatsion qavatini (obolochka) saqlab qoladi va elektron ikkala koordinatsion qobug' orqali uzatiladi. Masalan,

$$Fe^{II}(CN)_6^{4-} + Ir^{IV}Cl_6^{2-} \rightarrow Fe^{III}(CN)_6^{3-} + Ir^{III}Cl_6^{3-}$$

Ichki qobiqli mexanizmda ikkala kompleks orqali mahsulotni hosil qiladi. Bunda ligandalardan biri elektron o'tkazuvchi bo'lib hisoblanadi:

$$Cr^{II}(H_2O)_6^{2+} + ClCo^{III}(NH_3)_5^{2+} \longrightarrow \left[(H_2O)_6Cr^{II}\cdots Cl\cdots Co^{III}(NH_3)_5\right] \longrightarrow$$

$$\longrightarrow Cr^{III}(H_2O)_5Cl^{2+} + Co^{III}(NH_3)_5(H_2O)^{2+}$$

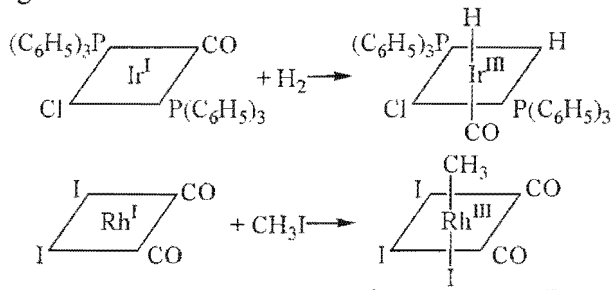
D) ***X–Y molekulalarni dissotsialanishi***. Aktivlangan reagent (X–Y) ni metall bilan koordinatsiyalanishida uning molekulasidagi birorta bog'ni to'liq uzilish mumkin. Natijada hosil bo'lgan X va Y bo'laklar (fragment) yoki ulardan bittasi koordinatsion qobug'da mavjud bo'ladi va keyingi o'zgarishlarga uchraydi. X–Y ni dissotsiativ holda metallga birikishini 3 xili bor: oksidlangan, gomolitik va geterolitik.

1. Oksidlanish bilan birikish quyidagi umumiy sxema bo'yicha boradi:

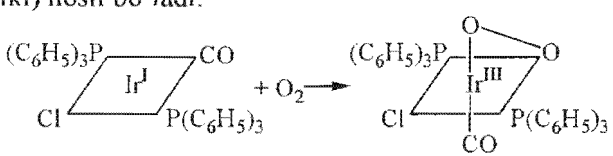
$$L_nM^{n+} + X - Y \rightarrow L_mM^{(n+2)+}(X)(Y)$$

Bu jarayonni X–Y molekulasiga metallni ikki elektronini berishi va natijasida bog' uzilishi hisobiga unda ikkta meganda ($X:^-$ va $Y:^-$)ni hosil bo'lishi ko'rinishida tasavvur qilinadi. Hosil bo'lgan bu ligandalar yangi kompleksda ozod koordinatsion joylarni egallaydi. Ayrim holatlarda bu

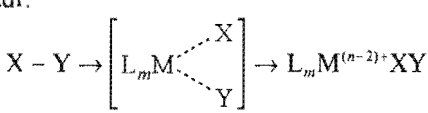
reaksiyalar qaytar tarzda boradi va ularni qaytarilish bilan boruvchi eliminirlash jarayon deb ataladi. Oksidlanish bilan biriktirib olish jarayoniga quyidagi misol bo'ladi:



Bu xil reaksiyalar turiga $Pd^0 \rightarrow Pd^{II}(d^{10} \rightarrow d^8)$, $Ru^{II} \rightarrow Ru^{IV}(d^6 \rightarrow d^4)$ orasida boruvchi jarayonlar ham kiradi. Oksidlanish bilan biriktirib olish reaksiyalariga alkilgalogenlar, galogenlar, vodorod, galogenvodorod, asilxloridlar, karbon kislotasi angidridi (C–O bog'li), C–H va C–X bog'li aromatik birikmalari ham uchraydi. C=O, C≡C, O=O qisqa bog'lar orqali oksidlanish bilan birikuvchi reaksiyalar mavjud. Unda uch a'zoli halqalar (sikl) hosil bo'ladi:

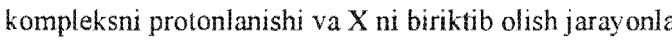


Oksidlanish bilan birikish jarayonlari bir nechta mexanizm bo'yicha amalga oshadi. Qutbsiz reagentlar va ayrim qutbli reagentlar ishtirokida sis-birikish sodir bo'ladi:

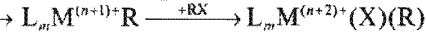


Kislotalik xossaga ega bo'lgan moddalar qutbli muhitda dastlab ionlanish vujudga keladi:

keyin kompleksni protonlanishi va X ni biriktib olish jarayonlari boradi:



Ayrim metallarga oksidlanish bilan birikish reaksiyalari radikallar mexanizmi bo'yicha boradi va radikal-zanjir reaksiyalari initsiatorligida tezlashadi. Masalan, Pd^0 va Pt^0 komplekslarida,



Bosqichli ravishda boruvchi barcha reaksiyalar mexanizmida mahsulotlar hosil bo'lishi *trans*-birikish bilan ham sodir bo'ladi.

2. Gomolitik biriktirish vaqtida metallni oksidlanish darajasi bir miqdorga ortadi va X–Y molekulasini ikkita metall atomi bilan o'zaro ta'sirlanishida ro'y beradi:

$$2M^{n+}L_m + X - Y \rightarrow M^{(n+1)+}XL_m + M^{(n+1)+}YL_m.$$

Misol uchun, $Co^{I}H(CO)_4$ ni gidrokarbonillash reaksiyasi orqali olish jarayonini keltirish mumkin.

$$Co_2^0(CO)_8 + H_2 \rightleftarrows 2Co^{I}H(CO)_4.$$

3. Geterolitik biriktirishda metallni oksidlanish darajasi va koordinatsiya soni o'zgarmaydi, natijada X–Y bog' geterolitik tarzda uziladi:

$$M^{n+}L_m + X - Y \rightarrow M^{n+}L_{m-1}X + Y^+ + L^-.$$

Masalan, Ru^{III} (ruteniy) kompleksini hosil bo'lishi:

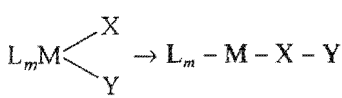
$$Ru^{III}Cl_6^3 + H_2 \rightleftarrows Ru^{III}Cl_5^2H^{3+} + H^+ + Cl$$

Bu reaksiyalar hosil bo'layotgan HCl ni bog'lab oluvchi HO^-, RH_2 asoslar hisobiga tezlashadi. Geterolitik biriktirish jarayoni ketma-ket ravishda boruvchi oksidlanish bilan biriktirish va eliminirlangan qaytarish reaksiyalari asosida ham vujudga keladi, masalan,

$$Pt^{II}Cl_2[P(C_2H_5)_3]_2 + H_2 \rightleftarrows Pt^{IV}Cl_2H_2[P(C_2H_5)_3]_2 \rightleftarrows$$

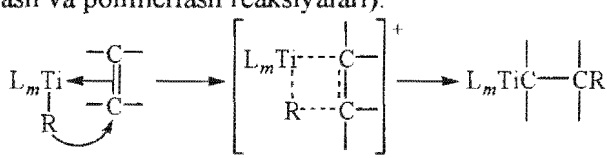
$$\rightleftarrows Pt^{II}ClH[P(C_2H_5)_3]_2 + HCl$$

E. ***Metall-ligand bog'i bo'yicha kiritish***. Bunday kiritish metallni koordinatsion qobig'idagi X va Y ligandalarni kimyoviy bog'lar hosil qilishini anglatadi:



$$L_mM \begin{matrix} X \\ Y \end{matrix} \rightarrow L_m - M - X - Y$$

Metall-alkil yoki metall-vodorod bog'lari bo'yicha etilenni kiritish (oligomerlash va polimerlash reaksiyalari):



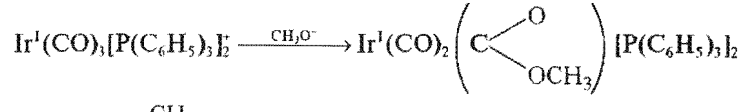
$$L_mTi\begin{matrix} -C- \\ \| \\ -C- \end{matrix} \rightarrow \left[L_mTi\begin{matrix} -C- \\ \| \\ R-C- \end{matrix} \right]^+ \rightarrow L_mTi\begin{matrix} -C- \\ | \\ -CR \end{matrix}$$

F. ***Ligandaga tashqi nukleofil yoki elektrofil ta'sir etish.***

Tashqi nukleofil ta'sir natijasida ligandalarni koordinatsiyalanishi sodir bo'ladi:

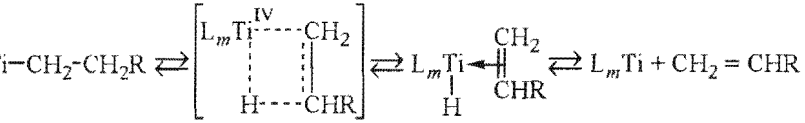
$$LiCH_3 + W(CO)_6 \rightarrow Li^+[(CO)_5W - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - CH_3]^-$$

Ularni borish mexanizmi nukleofil katalizdagi jarayonlarga o'xshashdir. CO, olefin, asetilen, nitril va iznitrillarga tashqi nukleofilni ta'sir etish bosqichlari ham shunday reaksiyalar turiga kiradi, masalan,

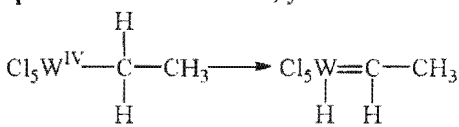


G. ***α va β-eliminirlash***. σ-bog'larga ega bo'lgan o'zgaruvchan valentli metallari bor ligandalar gidrid-iondagi α- yoki β-uglerod atomini hamda boshqa anionlarni metallga uzatish mumkin.

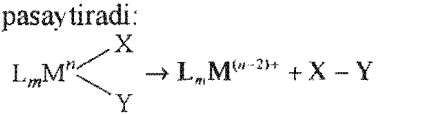
Gidrid – iondan β-uglerod atomini uzilishi olefin va metall gidridini hosil qiladi. Bu jarayon qaytar bo'lib hisoblanadi, masalan,



α-uglerodli atomdan vodorodni uzilishi hisobiga shunga o'xshash jarayonlar ham mavjud. Bu vaqitda katalitik aktiv zarracha hisoblanadigan karbon komplekslari hosil bo'ladi, ya'ni



H. ***Eliminirli qaytarilishi***. Bu xil qaytarilishi reaksiyalari oksidlanish bilan biriktirish jarayonlaridan farqi qaytar hisoblanadi. Ularda koordinatsion qobig'idagi $\bar{X}$: va $\bar{Y}$: ligandalari orasida σ-bog'lanish ro'y beradi. Yangi zarracha yoki X–Y molekula koordinatsion qobig'ini tark etadi va metallda bo'shagan juft elektronlar qoladi. Ular oksidoanish darajasini 2 barovar pasaytiradi:



Bu xildagi reaksiyalar koordinatsion qobig'ida kimyoviy o'zgarishni tugatib oxirgi mahsulotlarni hosil bo'lishiga olib keladi.

3.7. Metall komplekslarni katalizatorligida boruvchi reaksiyalar mexanizmi va kinetikasi

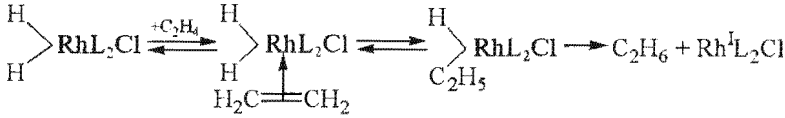
Hozirgi kunda metall komplekslari ishtirokida boruvchi katalitik reaksiyalar keng miqyosida o'rganilgan. Bunday jarayonlar mexanizmi oldingi bo'limlarda keltirilgan asosiy bosqichlarni kombinatsiyalangan (turli ko'rinishdagi) turlarini mavjud bo'lishi aniqlangan. Ushbu bosqichlarni zanjir usulida sodir bo'lishi dastlabki reagentlarni reaksiya mahsulotlariga aylanishini va katalizatorni oldingi holatigacha regeneratsiyalanishni ta'minlaydi. Quyidagi sanoat ishlab chiqarishi nuqtayi nazaridan Amaliy ahamiyatga ega bo'lgan reaksiyalarni mexanizmini ko'rib chiqamiz.

Gomogen gidridlanish. Gidridlanish, ya'ni vodorod biriktirib olish bilan boruvchi barcha reaksiyalarda o'zgaruvchan valentli metallarni komplekslari katalitik aktivlikni namoyon qiladi. Bunday metall komplekslari ichida davriy sistemaning VIII guruhi metallari ancha faol bo'lib ular qisqa bog'lanish (C≡C, C=C, C=O, N=N va boshqalar) bo'yicha vodorodni biriktirib olish jarayonini katalitik ravishda samaradorligini oshiradi. Liganda (o'z atrofida bir necha atom, ion yoki molekulani biriktiruvchi modda) va metallni to'g'ri tanlash bilan gidridlash reaksiyalarini yuqori tanlovchanlikda olib borish mumkni. Masalan, C≡C bog'ini C=C gacha, dienlarni olefinlargacha va boshqa shu kabi jarayonlar shunday boradi. Turli metall komplekslari ishtirokida gidridlanish jarayoni har xil mexanizmda boradi. Bu mexanizmlar yuqoridagi bo'limlarda ko'rib o'tilgan metallni koordinatsion sfeyerasiga vodorodni kiritish usullarini o'z ichiga oladi, ya'ni gomologik, geterolitik va oksidlanish bilan boruvchi biriktirish bosqichlarini. Misol tariqasida Uilkinson kompleksi yordamida boruvchi gidridlanish reaksiyasi mexanzmini ko'rib chiqamiz. Bu metall kompleksi kvadrat strukturali rodiy d^8-kompleksidir, ya'ni $Rh^I[P(C_6H_5)_3]_3Cl$.

Trifenilfosfinli ligandalardan birini uzilishi va oksidlanish bo'yicha H_2 ni birikish natijasida bu metall kompleksi gidridlash jarayonida faol (aktiv) holatga o'tadi:

$$Rh^IL_3Cl \xrightleftharpoons{+H_2} \begin{matrix} H \\ Rh^{III}L_3Cl \\ H \end{matrix} \xrightleftharpoons{-L} \begin{matrix} H \\ Rh^{III}L_2Cl \\ H \end{matrix}$$

Keyin katalitik halqa hosil bo'lib etilen molekulasi Rh–H bog'ga kiritiladi, shundan so'ng eliminirlashli qaytarilish va boshqa vodorod molekulasini oksidlanishi bilan biriktirib olish bosqichlari boradi:



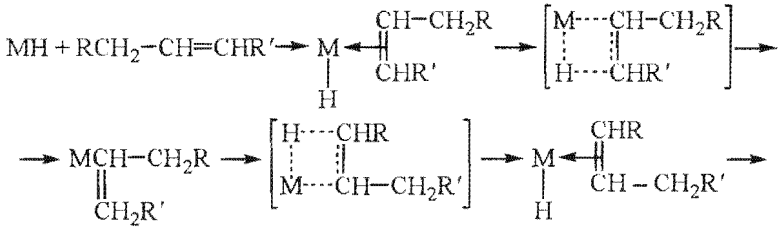
$$Rh^{I}L_2Cl + H_2 \rightarrow H_2Rh^{III}L_2Cl$$

Olefinlarni kirish bosqichi reaksiyani belgilovchi (limitiruyuo'iy) qismi bo'lib hisoblanadi.

Ruteniy kompleksi – $Ru^{II}[P(C_6H_5)_3]_3Cl_2$ ham vodorodni geterolitik mexanizm bo'yicha biriktiradi. Jarayonning boshqa bosqichlari yuqoridagi bayon qilingan reaksiyanikiga o'xshashdir.

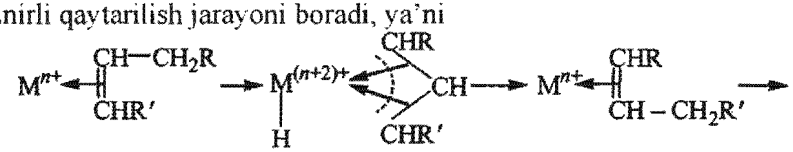
Olefinlarni izomerlanishi. Olefinlarni izomerlanish jarayoni ikkilamchi bog'lar hisobiga oraliq metall-alkil yoki metall-allil komplekslarini hosil bo'lishi bilan ikki xil mexanizmda boradi. *Metall-alkil mexanizmi* bilan borganida metalni gidirid kompleksini bo'lishi zarur bo'ladi. Bu metalni koordinatsion qobig'iga vodorodni kiritish bilan hosil bo'ladi.

Olefinlarni izomerlanishi reaksiyalarini yaxshi katalizatori bo'lib rodiy kompleksi $Ru^{I}H[P(C_6H_5)_3]_3CO$ hisoblanadi. Fosfinli ligandani dissotsiatsiyalanishi katalitik halqani yaratadi. Keyin erkin koordinatsion joyni olefin molekulasi egallaydi va izomerlanish reaksiyasi quyidagicha sodir bo'ladi:



$$\rightarrow MH + RCH{=}CH{-}CH_2R$$

Metall-allil mexanizmi allil kompleksi hosil boruvchi oksidlanishli biriktirish bosqichini o'z ichiga oladi. Keyin izomerlangan olefinni eliminirli qaytarilish jarayoni boradi, ya'ni



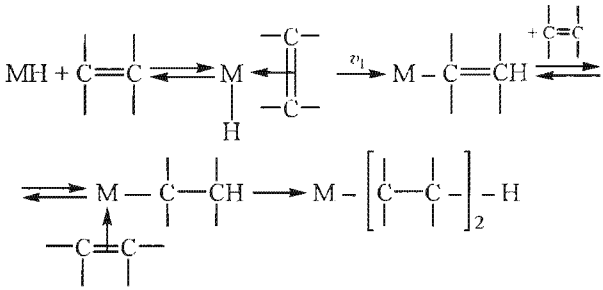
$$\rightarrow M^{n+} + CHR = CH - CH_2R'$$

Bunday mexanizm izomerlanish reaksiyasi borishi uchun metall $(n+2)^+$ qiymatli oksidlanish darajasi va ikkita erkin koordinatsion joyi

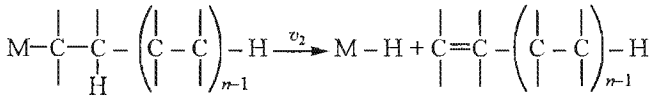
bo'lishi kerak. Bu joylarda gidrid ionii va hosil bo'layotgan allil liganda birikadi.

Olefinlarni oligomerlanishi va izomerlanishi. Bu reaksiyalarning katalizatorlari sifatida davriy sistemaning IV–VI va VIII guruh metallari komplekslari ishlatiladi.

Bunday jarayonlarda M–H va keyinchalik M–C bog'larga olifenlar ketma-ket birikishi natijasida oligamerlanish va polimerlanish reaksiyalari boradi:

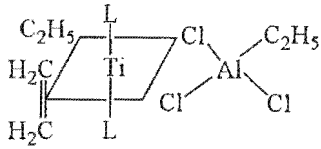


Polimer zanjirini ko'pyishi dastlabki metall gidridini regeneratsiyalanishi hisobidan boruvchi β-eliminirlash reaksiyasi bilan tamom bo'ladi:

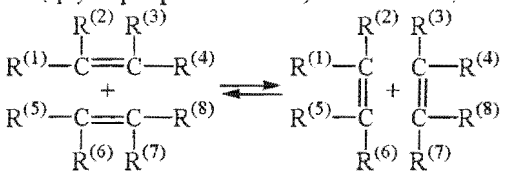


Oligamerlanish va polimer zanjirining uzunligi M–H bog'ga olefinni olib kirish va β-elimininalash reaksiyalari tezliklariga bog'liq. Agar $v_1 \gg v_2$ bo'lsa, polimerlanish darajasi (p) 2000 dan yuqori bo'lgan yuqori molekulali polimer hosil bo'ladi. v_1 va v_2 larni o'lchash mumkin bo'lgan qiymatlarida oligamerlarlanish darajasi yoki o'nga teng bo'lgan oligamerlar, agar $v_1 \gg v_2$ bo'lsa, olifenni selektiv tarizda dimerlanishi vujudga keladi. v_1 va v_2 larni o'zaro nisbatlari metall tabiati, uni oksidlanish darajasi va ligandasining o'ralishga bog'liq.

Polimerlanish reaksiyalarini katalizatori sifatida davriy sistemaning IV–IV guruhi metallarining komplekslari ishlatiladi. Dimerlanish jarayonlarini esa VIII guruh metallni kompleksi katalitik ravishda tezlashtiradi. Jumladan, $HNi^{2+}LXS$ (bu yerda S – erituvchi, X – anion) kompleksi katalizatorligida dimerlanish, alkil-alyuminiy va Ti (yoki V, Cr, Zr)-dan tashkil topgan L_2TiCl_2 va $C_2H_5AlCl_2$ kompleksi katalizatorligida polimerlanish reaksiyalari olib boriladi:



Alkilen qoldiqlarini ikkita olefin molekulasi orasidagi almashinish jarayoni *metatezis* (qayta proporsiolanish) deb ataladi, masalan,



Bunday reaksiyalarning faol katalizatorlari bo'lib, ko'pgina metallarni alkilidienli komplekslari hisoblanadi. Ular quyidagicha hosil bo'ladi:

$$WCl_6 + C_2H_5AlCl_2 \rightarrow C_2H_5W^{VI}Cl_5 + AlCl_3$$

$$C_2H_5W^{VI}Cl_5 \rightarrow CH_3 - CH = W^{VI}Cl_5 \xrightarrow{-HCl} CH_3 - CH = W^{IV}Cl_4$$

$$\quad\quad\quad

Bu reaksiyani Mo, V, W, Ti metallari komplekslari katalitik tezlashtiradi.

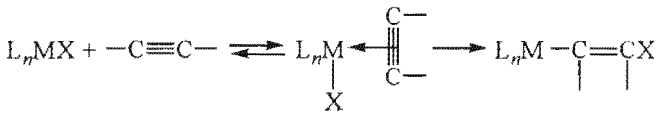
Katalitik xossaga ega bo'lgan (HX) moddalarni olefin va asetilenga birikishi ham metall komplekslari katalizatorligida sodir bo'ladi. Hg(II), Cu(I), Zn(II), Cd(II), Rh(I), Pd(II) kabi metall komplekslar yordamida juda oson boradi:

$$-C \equiv C - + HX \rightarrow \underset{|}{\overset{|}{HC = CX}}$$

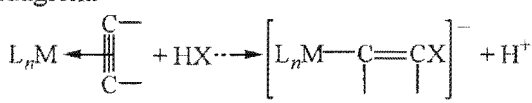
Bunda, X=OH, OR, OCOR, NR_2, Cl, Br, F, CN, SiR_3. Xuddi shunday tarzda olefinlar ham birikadi.

$$\underset{|}{\overset{|}{-C = C -}} + HX \rightarrow \underset{|}{\overset{|}{H - C - C - X}}$$

HX larni asetilenga birikishida oraliq π-komplekslar hosil bo'ladi va keyin M–X bog'i bo'yicha kiritish reaksiyasi boradi:



Yoki quyidagicha



Bunda hosil bo'luvchi oraliq metallorganik birikmani protolizlanishi hisobidan reaksiya mahsuloti hosil bo'ladi:

$$L_nM - \underset{|}{\overset{|}{C = C}} - X + H^+ \rightarrow L_nM^+ + \underset{|}{\overset{|}{HC = CX}}$$

Uglerod oksidi asosida sintez qilish. Metall komplekslari katalizatorligida spirtlarni karbonlash jarayonlari boradi, ya'ni

$$CH_3OH + CO \rightarrow CH_3 - COOH$$

Asetilen va oltingugurtlarni karbonlanishi esa

$$CH \equiv CH + CO + H_2O \rightarrow CH_2 = CH - COOH$$

$$CH_2 = CH_2 + CO + H_2O \rightarrow CH_3 = CH_2 - COOH$$

Olefinlarni karboksillashda Co, Pd, Rh metallini komplekslari ancha faol katalizatorlardir. Masalan, palladiy kompleksi ishtirokida quyidagi reaksiya sodir bo'ladi:

$$Pd[P(C_6H_5)_3]_2Cl + C_2H_4 \rightarrow HPdCl[P(C_6H_5)_3]_2 + CH_2 = CHCl.$$

Shundan so'ng katalitik zanjir vujudga keladi:

$$HPd^{II}ClL_2 \xrightarrow{+C_2H_4} HPd^{II}ClL_2(C_2H_4) \rightarrow C_2H_5Pd^{II}ClL_2 \xrightleftharpoons{+CO}$$

$$\rightleftarrows C_2H_5Pd^{II}ClL_2CO \rightarrow C_2H_5CO - Pd^{II}ClL_2 \xrightarrow{+H_2O}$$

$$\rightarrow C_2H_5 - COOH + HPd^{II}ClL_2.$$

Amalda Rh metallarning komplekslari ko'proq katalizator sifatida foydalaniladi.

Metall komplekslari katalizatorligida boruvchi reaksiya kinetikasini ifodalash quyidagicha amalga oshiriladi:

Bu xil reaksiyalar quyidagicha borsin:

$$A + Y \rightarrow P$$

Bu reaksiya A va Y reagentlarni metall kompleksining koordinatsion qobig'iga ketma-ket kiritilgan va X_2 kompleks monomolekulyar tarzda mahsulotga aylanadi.

1) $M + A \xrightleftharpoons{k_1} X_1$ 3) $X_2 \xrightarrow{k_3} P + M$

2) $X_1 + Y \xrightleftharpoons{k_2} X_2$ 4) $M + L \xrightleftharpoons{k_4} ML$

Bunda, M – ligandani metall bilan kompleksi bu kompleks dissotsiatsiyalanmaydi va reaksiya davomida o'rin almashmaydi, X_1 va X_2 – oraliq komplekslar.

Yuqoridagi (3) reaksiya tezligi teng

$$v=k_3[X_2] \qquad (3.43)$$

Reagentlar va ligandaning konsentratsiyasini $[A]=C_A$; $[Y]=C_Y$; $[L]=C_L$ va katalizatorni dastlabki konsentratsiyasini C_M deb belgilasak, unda

$$C_M=[M] + [ML] + [X_1] + [X_2].$$

Buni yuqoridagilarga qo'llab ko'rsak, unda:

$$C_M=[M]+K_4[M]\,C_L+K_1[M]C_A+K_2K_1[M]\,C_AC_{Y,0}$$

yoki

$$C_M/[M]=1+K_4\,C_L+K_1C_A+K_1K_2C_AC_{Y,0}=F_M \qquad (3.44)$$

Bu yerda, F_M – katalizatorni ortiqcha komplekslanishi deb ataladi. F_M qiymati [M]ga nisbatan kichik bo'lganida, bir sonidan boshlanadi. (3.43) tenglamadagi $[X_2]$ teng bo'ladi:

$$[X_2] = K_1K_2[M]C_AC_{Y,0} = K_1K_2C_AC_{Y,0}\frac{C_M}{F_M} =$$

$$= \frac{K_1K_2C_MC_{Y,0}C_A}{1+K_4C_L + K_1C_A + K_1K_2C_{Y,0}C_A}$$

U holda (3.43) – kinetik tenglama quyidagi ko'rinishiga keladi:

$$v = \frac{K_1 K_2 k_3 C_M C_{Y,0} C_A}{1 + K_4 C_L + K_1 C_A + K_1 K_2 C_A C_{Y,0}}. \quad (3.45)$$

Nukleofil katalizdagi reaksiya tezligini e'tiborga olinsa,

$$v = \frac{k' C_A}{k'' + C_A}. \quad (3.46)$$

Undagi k_1 va k_4 lar teng:

$$k' = \frac{K_2 k_3}{1 + K_2 C_{Y,0}}; \quad k'' = \frac{1 + K_4 C_L}{k_1 + K_1 K_2 C_{Y,0}}.$$

Agarda (3.46) k_1 va k_4 larni qiymatlarini qo'yib uni differensialasak,

$$\frac{1}{v} = \left(\frac{1}{k_1 C_M} + \frac{1}{K_2 k_1 C_M C_{Y,0}} \right) + \frac{1 + K_4 C_L}{K_1 K_2 k_3 C_{Y,0} C_M}$$

kelib chiqadi.

Shunga muvofiq $[1/v - 1C_A]$ koordinatlarda to'g'ri chiziqli bog'lanish kelib chiqadi.

ML kompleksi juda kichik miqdorlarda dissotsiatsiyalangani uchun $K_4 C_L$ qo'shiluvchi qiymati katta bo'ladi. Bunday sharoitda hamma katalizator amalda ML formada bo'lib, $C_M \cong [ML]$ ga bo'ladi va (3.45) tenglama quyidagi ko'rinish oladi:

$$v = \frac{K_1 K_2 k_3}{K_4} \cdot \frac{C_{Y,0} C_M}{C_L} C_A = k_{ef.} C_A. \quad (3.47)$$

Bu sharoitlarda kinetik bog'lanishlar birinchi tartibli reaksiya tenglamalari bilan ifodalanadi. Yuqoridagi (1) reaksiyaning muvozanat konstantasi – K_1 qiymati K_2 va K_4 ga nisbatan katta bo'lganligi sababli $K_1 C_A \gg (1 + K_4 C_L + K_1 K_2 C_A C_{Y,0})$ holatda X_1 kompleksni ko'p miqdorda hosil bo'lishini ta'minlaydi va unda $[X_1] \cong C_M$ teng.

Shunday sharoitda (3.45) kinetik tenglama A bo'yicha nol tartibli reaksiya tenglamasiga o'tadi:

$$v = \frac{K_2 k_3}{K_1} \cdot C_{Y,0} C_M = k_{ef.}. \quad (3.48)$$

Agar $K_1 K_2 C_A C_{Y,0} \gg (1 + K_1 C_A + K_4 C_L)$ (bunda, K_2 ni qiymati katta yoki $C_{Y,O}$ ko'p miqdorda olingan) bo'lsa, hammasi X_2 kompleks bilan bog'lanadi va natijada reksiya tezligi ikkala reagent konsentratsiyasiga bog'liq bo'lmaydi. Reaksiya tezligi katalizator konsentratsiyasiga orqali aniqlanadi ($[X_2] \cong C_M$);

$$v = k_3 C_M \quad (3.49)$$

Agar $[K_1 K_2 C_A C_{Y,0} \ll (1+) K_1 C_A + K_4 C_L]$ bo'lsa, u holda X_2 kompleksga metallni kam birikishini va $X_1 + Y \rightarrow P + M$ reaksiyasida muvozanat qaror

topilmasligi anglatadi. Kinetik tenglama bunday sharoitda quyidagi ko'rinish ega bo'ladi:

$$v = \frac{K_1 K_2 k_3 C_M C_{Y,0} C_A}{1 + K_1 C_2 + K_4 C_L}. \quad (3.50)$$

Muvozanatga keladigan reaksiyalar natijasida metall saklovchi boshqa komplekslarni hosil bo'lsa, (3.45) tenglama boglangan yangi hadlarni hisobidan ancha murakkablashadi.

Shu sababli metall kompleksli katalitik jarayonlarda boruvchi barcha reaksiyalarning tezlik va muvozanat konstantalarini hisoblash, turli bog'lanishlari xususiyatlarini belgilash va tahlil qilish uchun maxsus ilmiy tadqiqot olib boriladi.

3.8. Immobilizon gomogen katalizatorlari

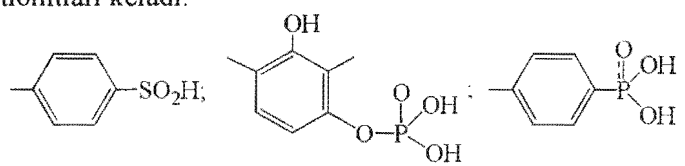
Yuqori aktivlik va tanlovchanlik (selektivlik) xossalariga bo'lishiga qaramasdan gomogen katalizatorlarni sanoat ishlab chiqarish texnologiyalarida qo'llash chegaralangan. Bundan tashqari gomogen katalizatorlarni reaksiya aralashmasidan ajratib olish va uni regeneratsiya qilish ancha qiyinchiliklar keltirib chiqaradi. Gomogen va geterogen-katalizatorlarning afzallik xossalarini birlashtirish faqat gomogen katalizatorlarni *qattiq yoyuvchilar (tregerlar)* bilan bog'lash orqali bog'lash, ya'ni *immobilizatsiyalash mumkin.* Tregerlar (qattiq g'ovakli materiallar bo'lib) sifatida tuproq, silikagel, asbest, ko'mir, metall oksidlari yoki metall ishlatiladi. Ma'lum reaksiya va katalizator uun yoyuvchi tanlashda yoyuvchining tabiatini va uning xossalarini e'tiborga olish kerak. Gomogen katalizatorlarni qattiq yoyuvchining tabiatini va uning xossalarini e'tiborga olish kerak. Gomogen katalizatorlarni qattiq yoyuvchilarga biriktirish kimyoviy bog'lanishlar orqali amalga oshiriladi. Yoyuvchi ta'sirida katalizator tabiatining o'zgarishi hamda jarayonning yo'nalishi o'zgarishi mumkin. Masalan, mis katalizatori etil spirtini vodorodsizlantirib (degidragenlab), asetaldegidga aylantiradi. Xudi shu miss ko'mir yoyuvchiga biriktirilganda spirtni etilen bilan suvga parchalash reaksiyalarini borishga olib keladi.

Organik yoki noorganik yoyuvchilarga katalizatorlarni biriktirib foydalanish ancha keng tarqalgan usul. Erituvchi va suvda erimaydigan organik yoyuvchilar sifatidapolistirol va uning sopolimerlari (butadien, divinilbenzol) ishlatiladi. Shunday maqsadlar uchun turli polamidlar, polivinilpiridin va boshqalardan foydalanish mumkin.

Katalitik faol guruhlar bilan biriktirilgan organik polimerlar gel ko'-

rinishida bo'ladi. Ularning ichki yuzasi tarmoqlangan bo'lib 20–70 g/m^2 ga teng. Yirik g'ovaklari diametri 10–70 nm ni tashkil etadi. Organik yoyuvchilarni kislota yoki asosli guruhlar bilan kimyoviy bog'lanish, yoxud shunday guruhlari bor bo'lgan monomerlarni polimerlanish natijasida ion almashivu smolalar hosil bo'ladi. Bu smolalar eritmalardan turli kation yoki anionlarni ajratib olishda qo'llaniladi.

Kislotali katalizda kation almashuvchi smolalar (kationlar) katta ahamiyat kasb etadi. Kationlar o'zining tarkibida kuchli kislotalik xossaga $-SO_3H$, $-P(=O)(OH)OH$ ega guruhlarini tutadi. Ularga sulfopolistirol (I-KU-2, СДВ-3, СБС va boshqa) va fosforli (II РФ kationiti, III-СФ, КФ) kationitlari keladi:



I II III

Sulfopolistirol kationlarida kislotalik xossaga ega guruh miqdori 3–5 m/ekv/g ga m/ekv/g ga teng. Kationitlarni qo'llanshi tufayli reaksion massada kislotalik xossaga ega bo'lgan guruhlar miqdori ko'pligi uchun reaksiya gomogen katalizga nisbatan ancha tezlikda boradi. Bundan tashqari reaksiya temperaturasi ham uncha yuqori bo'lolmaydi. Masalan, KU, СДВ, СБС kationitlari qo'llanilganda, temperatura 140 °C, СФ, КФ da 150 °C, РФ da 80 °C ga teng. Unda yuqori temperaturalarda katalitik aktiv guruhlarni ajralib (terik destruksiya) ketishi mumkin.

Nukleolfil va asosli katalizda anionalmashuvchi smolalar (anionitlar) qo'llaniladi. Anionlar $\sim C_6H_4–CH_2NR_3HO^-$ (polistirol asosli AB-17 anioniti), $>CH-C_5H_3N$ (polivinilpiridinda) guruhlarini tarkibida tutadi. Kationitlarga nisbatan anionitlar termik chidamchiz hisoblanadi. Shu sababli 60–70 °C da boradigan reaksiyalarda qo'llaniladi. Anioitlar akrilonitrilga suvni (nukleofil katalizda) biriktirish reaksiyasida katalizatorlik xossasini samarali namoyon etadi.

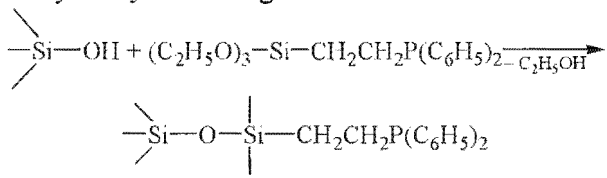
$$CH_2=CHCN + H_2O \xrightarrow{-\overset{+}{N}R_3HO^-} HOCH_2 - CH_2CN$$

Anionitga birkkan boshqa guruhlar ham nukleofil kataliz mexanizmi bo'yicha reaksiyani borishini ta'minlaydi, masalan,

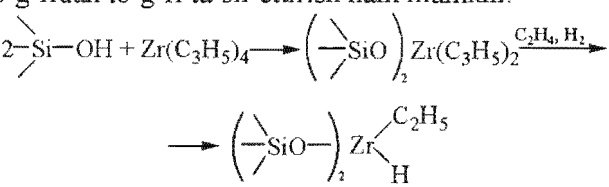
$$CH_2=CHCN + RSH \xrightarrow{-\overset{+}{N}R_3RS^-} RSCH_2 - CH_2CN$$

Organik yoyuvchilar oxirgi yillarda metall kompleksli katalizatorni immobilizatsiyalash uchun keng qo'llanilmoqda. Olefinlarni gidridlash reaksiyalaridagi rodiy kompleksi immobilizatsiya qilinadi. Olefinlarni oligomerlashda ~$P(C_6H_5)_2$–$Ni(CO_2$–$P(C_6H_5)_2$~, metanolni karbonillashda ~$P(C_6H_5)_2$–$RhCl(CO)[P(C_6H_5)_3]$ katalizatorlari ishlayapti.

Organik polimer yoyuvchilar bilan birga hozir alyumosilikatlar va silikagel kabi noorganik minerellardan ham foydalanilmoqda. Noorganik yoyuvchilar bilan biriktirilgan gomogen katalizator termik jihatdan chidamli va mexanik pishiqdir. Silikagelning OH guruhlari bilan metall kompleksini geterogenizatsiyalash kremniy organik liganda asosida quyidagi reaksiya bo'yicha amalga oshadi:



Keyingi ligand bilan metall komplesini almashinishli hisobidan gidridlanish, karbonillash reaksiyalari uchun immobilizion katalizatorlarini olish mumkin. Metall kompleksiga yoyuuvchining OH yoki SiO guruhlarini to'g'ridan to'g'ri ta'sir ettirish ham mumkni:



Sirkoniyning olingan bu kompleksi olefinlarni polimerlashning aktiv katalizatoridir. Silikagel, alyumosilikatlar va alyuminiy oksidlari bilan $Cr(C_3H_5)_3$ va $Ni(C_3H_5)_2$ larni o'zaro ta'sirnadi. Noorganik yoyuvchilarda tayyorlangan metall kompleksli katalizatorlar yuqori temperaturada boruvchi gaz fazali jarayonlarda (degidridlash, degidrokondensatsiya va degidrosiklizatsiyalash) qo'llanilmoqda. Masalan, $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$ kompleksini alyuminiy oksidida biriktirib uglevodorodlarni degidridlash reaksiyalarini katalizatori sifatida ishlatiladi.

MASHQLAR

1-misol. Temperatura 65 °C bo'lganida

$$(CH_3)_2CHCH_3 \text{ (suyuq)} \rightarrow C_4H_{10} \text{ (suyuq)}.$$

Reaksiyasining tezlik konstantasi $2{,}0 \cdot 10^{-7}$ s^{-1} ga teng. Shu reaksiya Al_2Br_6 katalizatorligida borganida, uning tezlik konstantasi $1{,}8 \cdot 10^{-4}$ s^{-1} ni tashkil etgan. Al_2Br_6 ni katalitik aktivligini aniqlang?

Yechish. Odatda, reaksiyalar katalizatorni aktivlik va selektivlik xossalari bilan ifodalanadi. Katalizator aktivligi (kant) teng:

$$K_{akt} = k' / k.$$

Bu yerda, k' – katalizator ishtirokida boruvchi reaksiyaning tezlik konstantsi.

k – katalizatorsiz borgan reaksiyaning tezlik konstantasi. Shunga muvofiq

$$K_{akt} = \frac{1{,}8 \cdot 10^{-4}}{2{,}0 \cdot 10^{-7}} = 900.$$

2-misol.

$C_4H_{10}(s) \rightarrow$ izo – $C_4H_{10}(s)$ reaksiyasining 53 °C da Al_2Br_6 boruvchi reaksiyasini aktivlanish energiyasi 38,5 *kJ/mol* ga teng. Shu sharoitda reaksiya Al_2Br_6 katalizatorligisiz borganidagi aktivlanish energiyasi 57,2 *kJ/mol* bo'lgan. Katalizatorning aktivligini toping?

Yechish. Reaksiyalarning tezlik konstantasi temperatura bo'yicha o'zgarishi Arrenius tenglamasi orqali ifoda qilinadi:

$$k = A_{exp}(-E/RT)$$

bunda, A – o'zgarmas kattalik (Arrenius doimiysi) bo'lib, u o'zaro ta'sirlanayotgan molekulalarni samarali to'qnashishlarini nisbiy sonini belgilaydi, E – aktivlanish energiyasi, temperatura T_1 va T_2 qiymatlarga ega bo'lganida k_1 va k_2 lar bilan E ni quyidagicha hisoblash mumkin.

$$E = \frac{RT_2T_1}{\Delta T} \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right).$$

Yuqoridagi tenglamaning Arrenius doimiysini o'zgarmas deb hisoblansa, u holda:

$$K_{akt} = \exp(\Delta E/RT)$$

kelib chiqadi.

Amalda katalizator ta'sirida Arrenius doimiysining qiymati oshadi. Shunga ko'ra K_{akt} ni quyidagicha hisoblab topamiz:

$$K_{akt} = \exp[(57{,}2 \cdot 10^3 - 38{,}5 \cdot 10^3)/(8{,}314 \cdot 326)] = 992.$$

3-misol. Quyidagi gomogen-katalitik reaksiyaning tezligini ifodalovchi kinetik tenglamasini keltirib chiqaring:

$$A + B + K \rightarrow C + K.$$

Bu sharoitda gomogen-katalitik reaksiyani borish mexanizmi quyidagicha:

1. AK oraliq mahsulot katalizator bilan dastlabki moddalarning birortasini qaytar dastlabki moddalarning birortasini qaytar reaksiyaga kirishishi natijasida hosil bo'ladi:

$$A + K \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\longleftrightarrow}} AK$$

2. Aktivlangan kompleks oraliq mahsulotni ikkinchi komponent bilan ta'sirlanish hisobidan vujudga keladi, ya'ni

$$AK + A \xrightarrow{k_2} (AB^*)K.$$

3. Reaksiya mahsulotlarini hosil bo'lishi va katalizatorni regeneratsiyalanishi:

$$(AB^*) + K \xrightarrow{k_3} C + K$$

bo'yicha boradi

Yechish. Aktivlangan kompleks hosil bo'lishining reaksiyasi tezligi teng

$$\frac{d[c]}{d\tau} = k_3[(AB^*)K] \tag{1}$$

Jarayon boshlanganidan so'ng bir oz vaqt o'tgach aktivlangan komplekslarni hosil bo'lish tezligi quyidagicha aniqlanadi:

$$\frac{d[(AB^*)K]}{d\tau} = k_2[AK][B] - k_3[AB^*]K = 0. \tag{2}$$

Bundan,

$$[(AB^*)K] = \frac{k_2}{k_3}[AK][B] \tag{3}$$

Berilgan sxema bo'yicha reaksiya borganida oraliq mahsulot (AK)ni hosil bo'lishi qaytar hisoblanadi, shu sababli

$$\frac{d[AK]}{d\tau} = k_1[A][K] - k_{-1}[AK] - k_2[AK][B] = 0. \tag{4}$$

(4) tenglamadan [AK] ni topish mumkin:

$$[AK] = \frac{k_1[A][K]}{k_{-1} + k_2[B]}. \tag{5}$$

(5) tenglamani (3)ga qo'yib olingan qiymatni (1)-tenglamaga qo'ysak, unda

$$\frac{d[c]}{d\tau} = \frac{k_1 \cdot k_{-1}[A][B]}{k_{-1} + k_2[B]}[K].$$

Bu tenglamadan reaksiyaning tezligi katalizator konsentratsiyasiga to'g'ri proporsional ekanligi kelib chiqadi.

Masalalar.

1. Gomogen katalitik reaksiya quyidagicha boradi:

$$E + K \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} EK \xrightarrow{k_2} K + P.$$

Bu jarayonda $[RhCl(PRh_3)_3]$ katalizatoridan foydalanilgan. Agar C= 1,5 mol/l bo'lsa va katalizator konsentratsiyasi hamda reaksiya tezligi jadvaldagi berilgan qiymatlarga teng bo'lganidagi jarayonni effektiv tezlik konstantasini va aktivlanish energiyasini toping?

$C_K \cdot 10^{-3}$, mol/l	1	2	3
$v \cdot 10^{-5}$ mol/(l·s)	22 37 44	25,5 42,2 48	30 47 52
T, K	268 298 303	288 298 303	288 298 303

2. Izopropilbenzolni 120 °C temperaturadagi termik oksidlanishning aktivlanish energiyasi 105 *kJ/mol* ga teng:

$$C_6H_5CH(CH_3)_2(s) + O_2(g) \rightarrow C_6H_5C(CH_3)_2OOH(g).$$

Izopropillbenzolni gidropereksidi ishtirokida reaksiya borganida, uning aktivlanish energiyasi 55 *kJ/mol* ga kamayadi. Shu reaksiyadagi izopropilbenzol gidroperoksidini katalitik aktivligini aniqlang?

3. $CH_3COOH(s) + C_2H_5OH(s) \rightarrow CH_3COO\ C_2H_5(s) + H_2O(s)$ reaksiyasining 25 °C dagi tezlik konstantasi $3{,}49 \cdot 10^{-8}$ ga teng. Agar bu reaksiya konsentratsiyasi 0,05M bo'lgan HCl eritmasi ishtirokida olib borilsa, tezlik konstanta $1{,}56 \cdot 10^{-2}$ ga teng bo'ladi. HCl ning katalitik aktivligini toping?

4. Reaksiya III 2-sxema bo'yicha nukleofil kataliz tarzda boradi. $C_{Y,0} \gg C_{RZ,0}$ bo'lgan sharoitda reaksiyaning boshlang'ich tezligi v_0 $C_{RZ,0}$ va proporsional bo'ladi va u $C_{Y,0}$ ga bog'liq bo'lmaydi. Vaqt (τ) o'zgarishi bo'yicha $C_{RZ,0}$ ni o'zgarishi tenglama $C_{Y,0}$ ga bog'liq holda o'zgaradi. Ushbu mexanizm bo'yicha boruvchi jarayon qaysi tenglama bo'yicha ifodalanadi va k^4 qiymati $C_{Y,0}$ ga qanday bog'liq?

5. α-metilpiridin (A) formaldegid bilan ishqor katalizatorligida reaksiyaga kirishib α–β-gidroksietil piridin hosil qiladi va quyidagi kinetik tenglama bilan ifodalanadi?

$$v = k \cdot C_H + C_{HO} - C_A.$$

Bu kinetik jarayon qaysi mexanizm bo'yicha sodir bo'ladi?

6. $2SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2SO_3(g)$ reaksiyasining 450 °C dagi aktivlanish energiyasi 280 *kJ/mol*. Fe_2O_3 asosida tayyoyorlangan katalizator aktivlanish energiyasini 160 *kJ/mol* ga 630 °C da kamaytiradi. Agarda V_2O_5 va Rt lar asosida tayyorlangan katalizator ishlatilsa, 420–460 °C da ushbu reaksiyaning aktivlanish energiyasi 92 va 68 *kJ/mol* gacha kamayadi. Ishlatilgan katalizatorlarning aktivligini aniqlang va qo'llanilgan katalizatorlardan qaysi birini ishlatish maqsadga muvofiq ekanligini izohlab bering?

7. Diazouksus efirini gidrolizlanish reaksiyasining

$$N_2CHCOOC_2H_5 + H_2O \rightarrow HOCH_2COOC_2H_5 + N_2.$$

Tezlik konstantasi H^+ ionlarini konsentratsiyasi o'zgarishi bilan quyidagicha qiymati teng

H_3O^+, mol /l	0,00046	0,00087	0,00158	0,00323
k, l/(mol s)	0,0168	0,0320	0,578	0,1218

Ushbu qiymatlar bo'yicha bog'lanishi grafigini chizing va vodorod ionlari bilan boruvchi katalitik reaksiya konstantasini (k_H^+) toping?

8. $C_2H_5OH \xrightarrow{Al_2O_3} C_2H_4 + H_2O$ reaksiyasi 653 K da boradi. Bu katalitik reaksiya qaysi mexanizm bo'yicha borishini izohlab bering?

9. Peroksid vodorodini 25 °C da parchalanish reaksiyasini $2H_2O_2 \rightarrow$ $\rightarrow 2H_2O+O_2$ aktivlanishi energiyasi 75,4 *kJ/mol*. Kaliy yodid (KI) katalizatorligida boradigan bu reaksiyani aktivlanish energiyasi 56,5 *kJ/mol* va kolloid platina ishlatilganda esa bu energiya qiymati 49,0 *kJ/mol* ga teng. KI ni va kolloid platina katalitik aktivligini hisoblang?

10. Diizooktilftalatni hosil bo'lishi quyidagi reaksiya bo'yicha boradi:

$$C_8H_4O_3 + 2izo - C_8H_{17}OH \rightarrow C_6H_4(COOC_8H_{17})_2 + H_2O.$$

Bu reaksiya 270 °C da olib borilganidagi aktivlanish energiyasi 102 *kJ/mol*. Sulfat kislota katalizatorligida olib borilganda aktivlanish energiyasi 62 *kJ/mol* ga kamayadi. H_2SO_4 ni katalitik aktivligini toping?

11. $HCOOH \rightarrow H_2O + CO$ reaksiyasi konsentrlangan sulfat kislota ishtirokida boradi. Bu reaksiya 85 °C da H_2SO_4 ishtirokida $3{,}5 \cdot 10^{-5}$ s^{-1} tezlik bilan boradi. H_2SO_4 ni katalitik aktivligini aniqlang.

12. Ishqor katalizatorligida boradigan nitrobirikmani ketonlar bilan kondensatsiyalanish reaksiyasini kinetik tenglamalarini keltiring:

$$CH_3NO_2 + CH_3COCH_3 \rightarrow (CH_3)_2C(OH)CH_2NO_2.$$

13. *A* moddaning asoslik konstantasi K_B ni toping. Bu moddani turli H_0 kislotalik qiymatlarida *B* mahsulotga aylanish tezligi konstantalari quyidagi qiymatlarga teng:

H_0, ...	–0,3	0,0	0,18	0,30
$k_{eff}10^4$, s^{-1}	6,6	5,0	3,3	2,7

14. Olefinlarni Rh^IL_2SCl metall kompleksi katalizatorligida boradigan gidridlanish reaksiyasining kinetik tenglamalarini keltirib chiqaring. Bu reaksiya mexanizmi ushbu bobning gomogen gidridlash qismida keltirilgan.

15. Metall kompleksi bilan katalitik ravishda boradigan quyidagi reaksiyalar berilgan:

$M + A \leftrightarrow X_1$; $X_1 + P \leftrightarrow X_2$;

$X_1 + Y \rightarrow P + M$; $X_2 + Y \leftrightarrow 2P + M$.

Bu reaksiyani kinetik tenglamasini keltirib chiqaring.

4-bob. RADIKALLAR HOSIL KILISH BILAN BORUVCHI REAKSIYALAR

Asosiy organik va neftkimyo sintezi sanoatida oraliq erkin atom va radikallar hosil qilish bilan boruvchi reaksiyalar (radikal reaksiyalar deb ham ataladi) muhim o'rin egallaydi. Bunday xildagi reaksiyalarga xlorlash, oksidlash, polimerlanish, piroliz, kreking va boshqa jarayonlar kiradi.

4.1. Zanjir reaksiyalar hosil bo'lishi

Radikallar hosil qilish bilan boruvchi ko'pchilik reaksiyalar zanjir reaksiyalar bo'lib hisoblanadi. Barcha kimyoviy reaksiyalar bizga yuqoridan ma'lum bo'ldiki, ularni borish mexanizmiga qarab ikki guruhga bo'linadi:

1. Molekulyar reaksiyalar – reagentlar, ya'ni reaksiyaga kirishuvchi moddalar aktiv kompleks (oraliq modda) hosil qilish orqali mahsulotlarga aylanadi.

2. Reagentlar dastlabki vaqtda bevosita ta'sirlashmaydi, ya'ni reaksiyaga kirishmaydi. Reaksiya boshlanishi uchun eng avvalo, aktiv markaz, deb atalagan modda hosil bo'lishi kerak (zanjir mexanizmi bilan boradigan murakkab reaksiyalar)

Zanjir reaksiyalarni izohlashdan avval radikal bilan tanishib chiqamiz. Atom va molekulalarning tashki orbitalida juftlangan elektronlar bilan bir qatorda juftlanmagan (yakka) elektronlar bo'lishi mumkin. Mana shunday yakka elektronga ega bo'lgan moddalar *radikal* (yoki *ozod radikal*) deyiladi. Radikallar zaryadlangan (ion radikal) bo'lishi mumkin. Masalan, H, N, O galloidlar, ishqoriy metallar juftlashmagan yakka elektronga egadir. Ba'zan bunday atomlar ozod (erkin) atom deb ham ataladi. Kvant mexanikasi nazariyasiga muvofiq valentlik yakka elektronlar soniga teng. Shu sababli bu xil valentlik ozod valentlik deyiladi. Demak, radikallar ozod valentlikka egadirlar. Neytral molekula sistemasida radikllar elektroni soni tok holda bo'ladi. Reaksiya sodir bo'lganidan keyin ham shu tok sonlik saqlanib qoladi va natijada reaksiyalarda hosil bo'lgan moddalarning bittasi yakka elektronni birlashtirib

oladi. Shunga ko'ra bu xil reaksiya natijasida ozod valentlik yuqolib ketmaydi (ozod valentli atomlarni yuqolmaslik prinsipi). Masalan,

$$Cl_2 + \dot{H} \rightarrow HCl + \dot{Cl}$$

$$CH_4 + \dot{OH} \rightarrow H_2O + \dot{CH_3}$$

Ishora ustidagi nuqta moddalarni radikal holda ekanligini bildiradi.

Radikal neytral yoki zaryadlangan (ion radikal) holda bo'lishi mumkin. Bir vaqtda ham zaryadga (musbat yoki manfiy) va juftlanmagan elektronga ega bo'lgan zarrachalar ion radikallar deb ataladi. Valentligi to'yingan zarrachalar bir elektronni birlashtirganda yoki berganida erkin radikal va ion radikal hosil bo'ladi.

$$OH^- - e \rightarrow \dot{O}H; \quad SO_3^{2-} - e \rightarrow SO_3^-.$$

Agar zarrachada juftlanmagan elektronning soni bitta bo'lsa, monoradikal ($\dot{H}$, $\dot{O}H$) yoki juftlanmagan elektronning soni ikkita bo'lsa, biradikal ($\cdot\ddot{O}\cdot$, $\cdot\ddot{S}\cdot$) deyiladi.

Radikallar valenti to'yinmagan zarrachalar bo'lganligi uchun reaksion aktiv bo'ladilar va turli reaksiyalarga, jumladan, valenti to'yingan zarrachalar bilan oson reaksiyaga kirishadilar, ya'ni reaksiyaning aktivlanish energiyasi juda kichik bo'ladi. Barqarorlik xossasiga ega bo'lgan radikallar ham mavjud. Zarrachalar juftlanmagan elektronga ega bo'lganligi uchun parmagnit xususiyatiga ega. Shu sababli ularning mavjudligini tajribada elektronparamagnit rezonans (EPR) asbobi yordamida tekshiriladi.

Zanjir reaksiyalar asosan uch bosqichni o'z ichiga oladi: *zanjirning hosil bo'lishi, zanjirning uzilishi* va *zanjirning davom etishi.*

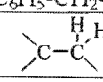
4.2. Aktiv markazlarni vujudga kelishi

Valenti to'yingan molekuladan radikallarni hosil bo'lish reaksiyasiga zanjirning hosil bo'lishi (ba'zan zanjirning boshlanishi) deyiladi. Bunda molekula bog'larida tashqi ta'sir (issiqlik, nur va boshqalar) natijasida uzilish sodir bo'ladi:

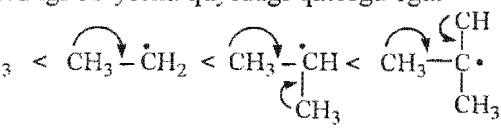
$$A : B \rightarrow \dot{A} + \dot{B}$$

Reaksiya boshlanishi uchun zarur bo'lgan aktiv markazlar ikki joyda – hajm ichida gomogen ravishda, idish devorlarida esa geterogen tarzda hosil bo'lishi mumkin. 4.1-jadvalda kimyoviy bog'larning uzilish energiyalari qiymati (Q) keltirilgan. Bu ma'lumotlardan kurinadiki bog'lar orasidagi energiya miqdori yuqori bo'lib, ushbu bog'ni uzish uchun tashqaridan qo'shimcha energiya sarf kilinishi talab etiladi.

Kimyoviy bog'larning uzilish energiyalari, (Q)

Bog'lar	Q, *kJ/mol*	Bog'lar	Q, *kJ/mol*	Bog'lar	Q, *kJ/mol*
C-C	435	CH_3-CH_3	372	CH_3-H	425
Cl-Cl	242	C_2H_5-C_2H_5	326	tret-C_4H_9-h	376
F-F	155	$(C_6H_5)_3C$-$C(C_6H_5)_3$	46	C_6H_5-CH_2-h	326
HO-OH	200	RO-OH	170		170

Organik reaksiyalarda alkil radikallarni barqarorligi (stabilligi) va bog'larni uzilish tezligi bo'yicha quyidagi qatorga ega:



Aktiv markazlarning hajm ichida hosil bo'lishi reaksiyalari gomogen ravishda borib, asosan, issiqlik yoki nur ta'siri natijasida yuz beradi. Aktiv markazlar molekulalarning dissotsialanishi hisobidan hosil bo'ladi.

Masalan, Na molekulasi 373 °K (100 °C)da Na atomlariga batamom ajraladi. Na atomining tashqi orbitalida yakka elektron bor. Agar molekulada bir qancha bog'lanish bo'lsa, dissotsiyalanish eng bo'sh bog'lanishning uzilishi hisobidan sodir bo'ladi. Misol uchun, C_2H_6 molekulasida C–C bog'lanishning energiyasi $335{,}52 \cdot 10^6$ *J/mol*, C–H bog'ning energiyasi esa $410{,}33 \cdot 10^6$ *J/mol* ga teng. Shu sababli C_2H_6 molekulasi C–C bog'ning uzilishi hisobiga dissotsialanib, $2CH_3$ radikalini hosil qiladi. Agar C–H bog'lar uzilganda edi, C_2H_5 va H radikallar hosil bo'lardi. Issiqlik ta'sirida molekulalarni dissisialantirib, aktiv markazlar hosil qilish uchun yuqori temperatura, ya'ni juda katta energiya kerak bo'ladi. Demak, bunday jarayonlar ko'pincha qiyinchilik bilan boradi. Gomolotik tarzda parchalanadigan molekulalar ishtirokida boruvchi reaksiyalar ΔH ga bog'liq holda aniqlanadi. Bog'ni uzilish energiyasi $E_{endo}=E_{ekzo}-\Delta H=Q$ ga teng. Ushbu holatda boradigan jarayonlar tezlik konstantasini quyidagi tenglama bo'yicha ifoda etish mumkin:

$$k_0 = A \cdot e^{-Q/RT} \qquad (4.1)$$

Bunda, Q – bog'larni uzilish energiyasi, A – o'zgarmas kattalik bo'lib, ko'pincha $A \approx 10^{13} s^{-1}$ga teng. Cl_2 molekulasini uzilishi uchun 480 °C temperatura kerak bo'ladi. Organik moddalardagi C–C bog nisbatan zaif

bo'lgani uchun barcha jarayonlarda radikallarni hosil bo'lishi shu bog' hisobiga boradi:

$$-CH_2 - CH_2 - CH_2- \rightarrow -\dot{C}H_2 + -\dot{C}H_2 - CH_2 -$$

Xlorli birikmalarda esa quyidagicha:

$$ClCH_2 - CH_2Cl \rightarrow ClCH_2 - \dot{C}H_2 + \dot{C}l.$$

Aktiv markazlar fotokimyoviy reaksiyalar natijasida ham hosil bo'lishi mumkin, ayniqsa, qisqa to'lqinli nurlar ta'sirida molekulalar erkin atom radikallariga dissotsiatsiyalanishi mumkin. Ba'zan, zanjir aktiv markazlarning dissotsiasiyalanish natijasida emas, balki ikki molekulaning o'zaro reaksiyaga kirishish natijasida ham sodir bo'ladi:

$$C_2H_4 + C_2H_6 \rightarrow 2\dot{C}_2H_5.$$

Hosil bo'layotgan aktiv markazlar – atom va radikallar idish devorlari bilan to'qnashib, devorlarda tutiladi (adsorbsiyalanadi). Bu tutilish natijasida radikal bilan devor orasida koordinatsion va hatto valentli bog'lanish vujudga keladi. Bu reaksiyani shartli ravishda quyidagicha tasvirlash mumkin:

$$Cl - Cl \xrightarrow{\text{devor}} \dot{C}l - \dot{C}l_{ads}.$$

Termik oksidlanish jarayonlarida mana shunday vazifani vodorodni kislorod bilan hosil qilgan bog'lanishi bajaradi:

$$CH_3 - CHO + O_2 \rightarrow [CH_3 - CO....H - O_2] \rightarrow CH_3 - \dot{C}O + HO\dot{O}$$

Alkanlarni gologenlash jarayonlari ham zanjir-radikal reaksiyalari turiga kiradi. Gologenlashning termik, fotokimyoviy va initsirlash xillari mavjud. Bunda gologen radikallarga ajraladi:

$$Cl_2 \xrightarrow[Cl_2 \rightarrow 2Cl]{\text{idish devori, } 250-500\ ^\circ C} Cl^{\cdot} + Cl^{\cdot}.$$

Shundan keyin zanjir hosil bo'lishi sodir bo'lib, reaksiya davom etib boradi:

$$\dot{C}l + RH \rightarrow \dot{R} + HCl$$

$$\dot{R} + Cl_2 \rightarrow RCl + \dot{C}l$$

Reaksiyalar zanjiri o'n yoki yuzdan ortiq zvenolardan (bo'g'inlar) tashkil topadi.

Zanjirni hosil bo'lishi quyidagicha ham borishi mumkin:

$$CH_2 = CH_2 + Cl_2 \rightarrow \dot{C}H_2 - CH_2Cl + \dot{C}l$$

$$RH + F_2 \rightarrow [R----H-----F-----F] \rightarrow \dot{R} + HF + \dot{F}$$

Odatda, termik reaksiyalar 150–800 °C temperaturalarda olib boriladi. Agar zanjirni hosil bo'lish tezligini v_0 deb belgilasak, monomolekulyar holda ajralish reaksiyalari uchun

$$v = k_0[A] \qquad (4.2)$$

bimolekulyar reaksiyalar uchun esa:

$$\upsilon_0 = k_0[A]\,[B] \qquad (4.3)$$

Odatda, devorlarda radikallarning qayta vujudga kelish tezligi hajmda boruvchi jarayonlardagi tezlikka qaraganda katta bo'ladi. Shuning uchun devor yaqinida reaksiya tez boradi va temperatura idish ichidagi temperaturaga karaganda yuqori bo'ladi. Aktiv markazlarni devor yuzasida hosil bo'lish jarayoniga qo'shimcha moddalar ham ta'sir qiladi.

Zanjirning davom etishi. Past temperaturalarda asosiy reagentlarga nisbatan parchalanib reaksion aktiv moddalar (radikallar) yoki atomlar hosil qilish xossasiga ega bo'lgan moddalar *initsiatorlar* (tezlashtiruvchi ma'nosida) deb ataladi. Demak, tezlashtiruvchi moddalar reaksiya borayotgan sistemaga qo'shilsa, jarayonlarda zanjiryb hosil bo'lish tezligi oshadi va bu reaksiyani past temperaturada olib borish imkoniyati yaratiladi. Yuqori temperaturada boruvchi reaksiyalarda xlor initsiatorlik vazifasini bajaradi. Azot kislotasi, azot oksidi ham initsiatorlardir, chunki

$$HO - NO_2 \rightarrow H\dot{O} + \dot{N}O_2$$
$$RH + NO_2 \rightarrow \dot{R} + HNO_2$$

juda tez boradi.

Initsiatorlar sifatida RCOOOH (peroksikislota), ROOH (gidroperoksid), vodorod, persulfat, perborat va boshqa moddalar ham ishlatiladi. Barcha initsiatorlar juda yuqori tezlik bilan ma'lum temperatura oralig'ida parchalanadi, masalan, benzoilperoksid 90–100 °C, tret-butilperoksid 150 °C da, azobisizobutironitril 80–90 °C da parchalanadi.

Initsiatorlar (JnC_2) ishtrokida zanjirni hosil bo'lishi quyidagicha boradi:

$$InC_2 \xrightarrow{k_u} 2InC;\ \ In\dot{C} + Cl_2 \rightarrow InCCl + \dot{C}l.$$

Bunda birinchi reaksiya sekin boradi va uning tezligi:

$$\upsilon = k_u[InC_2]$$

teng bo'ladi.

Hosil bo'layotgan radikallarning bir qismi zanjirni tezlatishga sarf bo'ladi, qolgan qismi esa initsiator parchalanayotgan vaqtda yo'qolishi yoki boshqa radikallar ta'sirida ajralishga uchrab, yangi radikallar hosil qiladi, ya'ni

$$R\cdot + InC \rightarrow RInC + InC\cdot$$

Shunga muvofiq initsiatorlar ishtirokida boruvchi reaksiyalarda zanjirni hosil bo'lish tezligi teng bo'ladi:

$$\upsilon_0 = k_u \cdot f_u[InC_2] = k_o[InC_2] \qquad (4.4)$$

Bunda, f_u – initsiatorning samaradorligi (effektivligi) koeffitsiyenti. Uning qiymati ko'pgina moddalarda birga yaqin songa teng.

Katalizatorlardan farqli o'laroq initsiatorlar reaksiya davomida sarf bo'ladi va shu sababli uning konsentratsiyasi kamayadi. Parchalanish natijasida hosil bo'ladigan zarrachalar keyin barqaror moddalarga aylanadi va mahsulot tarkibida qo'shimcha sifatida paydo bo'ladi.

Agar sistemaga ultrobinafsha nuri (UF) yoki boshqa turdagi nurlar (rentgen, γ-nurlari) ta'sir ettirilsa, molekulalar yutilgan kvant energiyalari hisobidan aktiv holatga o'tadi va reaksiyaga kirishganda, yutilgan nur energiyasining miqdori:

$$E = N_o h\nu = \frac{N_o hc}{\lambda} \qquad (4.5)$$

ga teng bo'ladi. Bu yerda, N_o – Avagadro soni, h – Plank konstantasi, λ – to'lqin uzunligi (sm hisobida), c – nur tezligi (sm/s), ν – tebranish chastotasi (s^{-1}). Shunday qilib molekulalarga yutiladigan energiya miqdori nur to'lqin uzunligiga teskari proporsionaldir. Nur ta'sirida molekula uzining eng zaif bogidan uziladi, masalan,

$$CH_3 - CO - CH_3 \rightarrow \cdot CH_3 + CH_3 - \dot{C}O$$

Bunda ikkita radikal hosil bo'ladi. Bog'ni uzilish uchun u yutadigan nur energiyasi bog'ni energiyasi qiymatidan kichik bo'lmasligi kerak. Xlorni nur ta'sirida parchalashni 494 nm to'lqin uzunligida, C–H bogni esa 268 nm (UF) da amalga oshirish talab etiladi. Kvant energiyasining molekulalarni reaksiyaga kiritish xususiyati kvant unumi (φ) bilan o'lchanadi. yutilgan bir kirishgan molekulalarning soni *kvant unumi* deb ataladi, ya'ni

$$\varphi = \frac{\text{reaksiyaga kirishgan molekulalar soni}}{\text{yutilgan nurning kvantlar soni}}$$

Demak, kvant unumi birga teng bo'lsa, reaksiya ekvivalentlar qonuniga bo'ysungan bo'ladi.

Ba'zi, φ qiymati birdan katta yoki kichik bo'lishi mumkin. Misol uchun $2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$ reaksiyasida φ=0,23. Kvant unumining birdan kichik bo'lishiga sabab hosil bo'lgan radivallarning rekombinatsiya va dezaktivatsiyasida (ayniqsa, suyuq fazada). Yutilgan kvant energiya faqat aktiv markaz hosil qilishiga sarf bo'lishi mumkin, so'ngra aktiv markaz reaksiyasini boshlab yuboradi. Zanjirning uzunligiga qarab kvant unumi ham har xil bo'lishi mumkin. Ayrim organik moddalar va ulardagi guruhlarni nur yutish to'lqin uzunliklari 4.2- va 4.3-jadvallarda keltirilgan. Yutilgan zanjirning hosil bo'lishiga qolgan qismi esa issiqlik energiyasi hosil bo'lishiga, lyuminessensiya va boshqalarga sarf bo'ladi.

Zanjirning davom etish mexanizmiga qarab zanjir reaksiyalar ikki guruhga bo'linadi:

tarmoqlanmagan zanjir reaksiyalar; tarmoqlangan zanjir reaksiyalar.

Masalan, $H_2 + Cl \rightarrow 2HCl$ reaksiyasi nur yutish bilan quyidagicha boradi:

$$\left.\begin{array}{l} Cl_2 + h\nu \rightarrow \dot{C}l + \dot{C}l \\ \dot{C}l + H_2 \rightarrow HCl + \dot{H} \end{array}\right\} \text{zanjirning hosil bo'lishi}$$

$$\left.\begin{array}{l} \dot{H} + Cl_2 \rightarrow HCl + \dot{C}l \\ \dot{C}l + H_2 \rightarrow HCl + \dot{H} \end{array}\right\} \text{zanjirning davom etishi}$$

Zanjirning davom etishida birin-ketin boradigan reaksiyalar to'plami *zanjir bo'g'ini (zvenosi)* deyiladi. Zanjirning vujudga kelishida hosil bo'lgan har qaysi erkin radikalga to'g'ri kelgan bo'g'inlarning o'rtacha soniga, ya'ni radikal hosil bo'lganidan uzulguncha sodir bo'lgan reaksiya bo'g'inlarining soniga *zanjirning uzunligi* deb ataladi. Aktiv markazni zanjirning davom etish reaksiyasiga kirishib, o'z o'rniga boshqa bir yangi aktiv markaz hosil qilishiga qarab zanjirning uzunligi (l) teng

$$l = \frac{\alpha}{\beta} = \frac{1-\beta}{\beta} \qquad (4.6)$$

bo'ladi. Bunda, α-zanjirning davom etirish ehtimolligi, β-zanjirning biron bo'g'indagi uzilish ehtimolligi, amalda $\alpha+\beta=1$. Shu bilan birga zanjirning davom etishi va uzilishi ehtimolliklari bu reaksiyalarning tezliklariga proporsionaldir. Shunga ko'ra zanjir uzunligi zanjirning davom etish tezligi bilan uzilish tezligi qiymatlarini nisbatiga teng bo'ladi:

$$L = \frac{\alpha}{\beta} = \frac{v_{\text{davom etish}}}{v_{\text{uzilish}}} \qquad (4.7)$$

4.2-jadval

Moddalar bog'larini, nur yutish to'lqin uzunliklari

Guruhlar	λ, nm	Guruhlar	λ, nm
C=C	165	H=H	340
C≡C=C	225	=C=	620
C≡C	175	N=O	665
C=N	240–250	C_6H_6	203; 254
NO_2	271		
C=O	280	naftalin	275; 314

4.3-jadval

Ayrim erituvchilarni nur yutish to'lqin uzunliklari

Erituvchilar	λ, nm	Erituvchilar	λ, nm
Asetonitril	190	Tetragidrfurfuran	235
Pentan	190	Xloroform	245
Geksan	195	Uksus kislotasi	251
Geptan	197	Etilasetat	254
Izooktan	197	Dimetilsulfoksid	265
Siklogeksan	198	Uglerod turt xloril (CCl_4)	266
Siklopentan	198	Dimetilformamid	270
Suv	200	Benzol	278
Metil spirti	202	Tolouol	285
Izopropil spirti	203	Tetraxloretan	290
Etil spirti	205	Piridin	305
Dietil efiri	210	Uglerod oltingugurt (CS_2)	380
Dioksan	211	Nitrometan	380
Dixlormetan			

4.3. Zanjirning uzulishi

Radikal yoki (erkin) atom yuqori reaksion xossaga ega bo'lgan sababli reaksiya mahsulotlarini hosil qiluvchi zanjirga aylanadi. Ushbu zanjir radikallar almashivu, parchalanish yoki biriktirib olish bosqichlaridan tashkil topadi. Masaslan, zanjirni hosil bo'lish reaksiyasining borishdagi mavjud radikal dastlabki A reagent bilan reaksiyaga kirishadi va keyingi bosqichda B mahsulotga aylanadi, ya'ni

$$R\cdot + A \xrightarrow{k_1} A'; \quad A'\cdot + R \xrightarrow{k_2} B + \dot{R}.$$

Ikkinchi bosqichda yana erkin radikal ($\dot{R}$) hosil bo'ladi. Shuning uchun radikal biror sabab bilan yo'qolmaguncha reaksiyalarni qaytarilishi yana va yana davom etaveradi. Natijada zanjirni jarayon amalga oshirilib unda bitta radikal mahsulotlarning bir nechta molekulalarini hosil bo'lishiga olib keladi.

Zanjirni uzilishi erkin radikal yo'qolishiga yoki zanjir hosil bo'lishini ta'minlamaydigan barqaror radikalga aylanishiga olib keladi. Zanjirni uzilish reaksiyalari ham mono- yoki bimolekulyar holda bo'lishi mumkin. Aktiv markazlar yo'qolishi natijasida sodir bo'luvchi zanjirni uzilish reaksiyasi hajmda (gomogen tarzda) va idish devorlarida geterogen holatda borishi mumkin.

Atom va radikallarning bir-biri bilan birikish reaksiyasi *rekombinatsiya* deyiladi. Rekombinatsiya natijasida radikallar yo'qolib, ularni o'rniga barqaror xususiyatiga ega molekulalar hosil bo'ladi.

Zanjirni uzilishi, odatda, bir qancha (eng kamida ikkita) erkin radikal (R_1 va R_2) ishtirokida boradi. Demak, eng kamida uch xil rekombinatsiya jarayoni sodir bo'lishi mumkin.

$$1)\ 2\dot{R}_1 \rightarrow (R_1)_2;\quad 2)\ 2\dot{R}_2 \rightarrow (R_2)_2;\quad 3)\ \dot{R}_1 + \dot{R}_2 \rightarrow R_1R_2$$

yoki

$$X^{\cdot} + X^{\cdot} \rightarrow XX \cdot R^{\cdot} + X^{\cdot} \rightarrow RX.$$

Masalan, $H_2+Cl_2 \rightarrow 2HCl$ reaksiyasida H va Cl aktiv markazlar yordamida ko'payib boradi. Demak, bu reaksiya vaqtida quyidagi 3 xil rekombinatsiya amalga oshadi:

$$1)\ \dot{H} + \dot{H} \rightarrow H_2;\quad 2)\ \dot{Cl} + \dot{Cl} \rightarrow Cl_2;\quad 3)\ \dot{H} + \dot{Cl} \rightarrow HCl$$

Qanday rekombinatsiya ustun holda borishi asosan radikallarning reaksiya vaqtidagi konsentratsiyasiga, ularning diametri va boshqa faktorlarga bog'liq. Agar zanjirni uzilish reaksiyasining tezligi erkin radikallar konsentratsiyasining birinchi darajasiga proporsional bo'lsa, to'g'ri chiziq bo'yicha uzilish (zanjirni idish devorida uzilishi), o'zgaruvchan valentli ion konsentratsiyasiga nisbatan ikkinchi tartibli bo'lsa, rekombinatsiyaning kvadrat ravishdagi uzilish reaksiyasi deyiladi. Kvadrat tarzdagi rekombinatsiya reaksiyalari natijasida olefin va parafin molekulalari hosil buldi:

$$2RCH_2 - \dot{C}H_2 \rightarrow RCH = CH_2 + RCH_2 - CH_3$$

Radikallarni rekombinatsiya jarayoni kuchli ekzotermik reaksiya bo'lib aktivlanish energiyasi qiymati nolga teng bo'lgan holda boradi. Natijada ortiqcha energiyaga ega bo'lgan molekula hosil bo'ladi. Ushbu energiya idish devoriga yoki boshqa molekulaga berilib turganligi sababli molekulani qayta taqsimlanishi ro'y bermaydi. Bu jarayon juda tez boradi va uning tezligi molekulani qayta taqsimlanishi (ya'ni parchalanish) jarayoni tezligidan katta bo'ladi va uzilish har bir radikalni to'qnashishi tufayli ro'y beradi. Bunda mazkur jarayon tezligi quyidagicha ifoda qilinadi:

$$v_t = k[\dot{R}]^2 \qquad (4.8)$$

$$v_t = k_t[\dot{R}][\dot{X}] \qquad (4.9)$$

bunda, t – inglizcha terminator so'zini anglatib, uzilishni bildiradi. Kvadrat tarzdagi zanjirni uzilish reaksiyalari suyuq fazali va past temperaturada boruvchi jarayonlarda ko'p uchraydi.

To'g'ri chiziqli uzilish reaksiyasi monomolekulyardir. Bunday uzulishlar gaz fazada boruvchi reaksiyalarda qattiq yuza yoki idish devori hisobidan ro'y beradi:

$$\dot{X} \xrightarrow{\text{idish devori}} X_{adk}$$

Bu xildagi uzlishlar odatda ingibitorlar ta'sirida boradi. Agar sistemada qo'shimcha moddalar bo'lsa, zanjir faqat rekombinatsiya natijasidagina emas, balki qo'shimcha moddalar ta'sirida ham uzilish mumkin. Bunda qo'shimcha moddalarning molekulalarida oson uzuluvchi bog'lanishlar mavjud bo'lsa, zanjirning radikallari bu molekulalar bilan reaksiyaga kirishib, natijada kam miqdorda yangi aktiv radikallar hosil bo'ladi. Bu radikallarni reagent modda molekulalari bilan reaksiyaga kirishish tezligi rekombinatsiya tezligidan kichik bo'ladi. Ular boshqa radikallar bilan yoki idish devorlarida to'qnashib yo'qoladi va anjirning davom etishida ishtirok etmaydi, natijada zanjir uziladi. Bunday qo'shimcha moddalar kuchli *ingibitorlar* deyiladi.

Ba'zan bunday ta'sirlanishda hosil bo'ladigan radikal reaksiyani davom ettiradigan radikalga nisbatan aktiv bo'lmaydi. ya'ni ular zanjirni bir qadar davom ettirishi mumkin, bunda zanjir butunlay to'xtamasada, bir qadar sekinlashadi. Bunday radikallar kuchsiz ingibitorlar deyiladi.

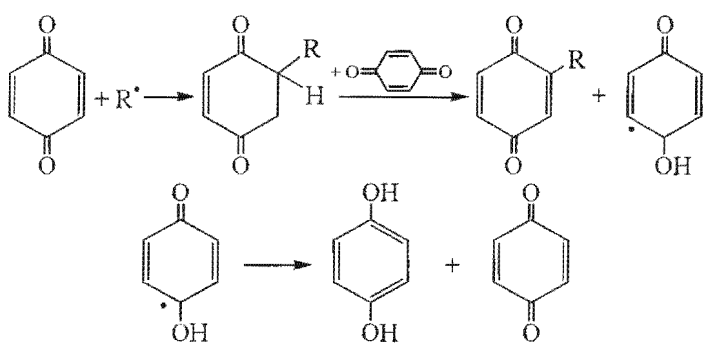
Ingibitorlar juda oz miqdorda kushilganda ham reaksiya tezligi sezilarli darajada kamayadi. O'zgaruvchan valentli metall ionlari (Cu^{+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}) oksidlanish qaytarilish reaksiyalari hisobidan radikallarni ionlarga aylantiradi:

$$HO\dot{} + Mn^{2+} \rightarrow HO^{-} + Mn^{3+}$$

$$ROO\dot{} + Cu \rightarrow ROO^{-} + Cu^{2+}$$

$$\dot{R} + FeCl_3 \rightarrow RCl + FeCl_2$$

Boshqa xil ingibitorlar dastlab reaksion aktiv bo'lmagan radikallar va molekulyar mahsulotlar hosil qiladi. Bunday ingibitorlarga ko'p tarqalgan bo'lib, ular aminlar, fenollar, oltingugurtning organik birikmalari va boshqalar kiradi. Xinon bilan ingibitorlash reaksiyasi quyidagicha boradi:



Ba'zi bir ingibitorlarni o'zi juftlanmagan elektronga ega bo'lgani

uchun osonlikcha radikallar bilan molekulyar mahsulotlar (azot oksidi, difeniltekrilgidrazil) hosil qiladi:

$$R\cdot + NO_2 \rightarrow RNO_2$$
$$R\cdot + O_2 \rightarrow ROO\cdot.$$

ROO· – reaksion faol bo'lmagan peroksid radikali, ya'ni u zanjirni davom ettirish xossasiga ega emas.

Ingibitorlar (Ing) ishtirokidagi zanjirni uzilish reaksiyasi tezligi

$$v_t = k_t[Ing]\,[X] \qquad (4.10)$$

Zanjirning idish devorlarida uzilishi birin-ketin boradigan ikki jarayon natijasida sodir bo'ladi: aktiv markazlarning idish devorlari tomon diffuziyalanishi va devorlarda tutilishi. Bu jarayonlarning qaysi biri aniqlovchiligiga (sekin borishiga) qarab, zanjirning geterogen uzilishi reaksiyasining kinetik sohasida (agar idish devordagi jarayon sekin borsa) yoki diffuzion sohasida (agar radikallarning idish pechida urinish sekin borsa) borishi mumkin.

Kinetik sohada uzilish tezligi erkin radikallarning devor bilan reaksiyaga kirishish tezligiga bog'liq bo'ladi. Bu asosan idish devorlarining qanday materialdan yasalganligiga va ularning tuzilish holatiga hamda qanday modda eritmasi bilan ishlov berilganligiga bog'liq.

Agar uzilish diffuzion sohada borsa, reaksiya tezligiga idish diametri ta'sir ko'rsatadi.

H_2+Cl_2 reaksiyasi borayotgan bo'lsin idish qancha keng bo'lsa, zanjirning idish devorlariga diffuziyalanib borishi uchun shuncha ko'p vaqt talab etiladi. Vodorod va xlor atomlari devorlarga borib yetguncha shuncha ko'p marotaba $Cl+H_2$ va $H+Cl_2$ reaksiyalari sodir bo'ladi. Diffuziya vaqti bo'lgani uchun reaksiya tezligi ham idish diametrining kvadratiga bog'liq bo'lgani uchun reaksiya tezligi ham idish diametrining kvadratiga to'g'ri proporsionaldir. H_2+Cl_2 aralashmaning bosimi ortgan sari zanjirning hajmda uzilishi, devordagi uzilishiga nisbatan ustun bo'la boshlaydi.

Agar idishning diametri katta bo'lsa, bosim oshgandagi holat ro'y beradi, ya'ni devorlardagi uzilishlar soni kamayadi, aksincha, hajmdagi uzilishlar soni esa ko'payib boradi.

Shuning uchun zanjir uzunligi uni tarmoqlanishni belgilovchi davom etish va uzilishi reaksiyalarining tezliklarini nisbati qiymatiga bog'liqdir.

Zanjir reaksiyalarda almashinish, ya'ni organik birikmalar tarkibida vodorod boshqa biron-bir funksional guruhga almashinish jarayoni ro'y beradi:

$$Cl\cdot + RH \xrightarrow{k_1} R\cdot + HCl, \quad \Delta H = -4,2\ kJ/mol,$$
$$R\cdot + Cl_2 \xrightarrow{k_2} RCl + Cl\cdot, \quad \Delta H = -100\ kJ/mol.$$

O–H yoki N–H bog'larini uzilish energiyalari 400 *kJ/mol* dan ortiq bo'lganligi sababli ular ishtirokida zanjir reaksiyalar sodir bo'lmaydi. Bundan tashqari molekulasida turli vodorodi bir moddalar odatda izomerlar aralashmasini hosil qiladi:

$$CH_3-CH_2-CH_3 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} \begin{cases} \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2Cl & (41,3\ \%) \\ \rightarrow CH_3-CHCl-CH_3 & (58,7\ \%) \end{cases}$$

Organik moddalar vodorod bilan brom radikallari faol tarzda, ftor esa juda sekin almashinish reaksiyasiga kirishadi. Oksidlanish bilan boruvchi jarayonlar juda murakkab holatda sodir bo'ladi. Agar bunday jarayonlar gidroperoksid hosil bo'lishi bilan chegaralansa, zanjir atigi ikkita bosqichdan iborat bo'ladi:

$$R\cdot + O_2 \longrightarrow ROO\cdot \xrightarrow{+RH} ROOH + R\cdot$$

$$R\dot{C}{=}O + O_2 \longrightarrow R\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}\!\!<_{OO\cdot} \xrightarrow{+RCHO} R\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}\!\!<_{OOH} + R\dot{C}{=}O$$

Peroksid radikalini reaksiyaga kirishishi aktivligi juda sust daraja bo'lib, uning tezligi xlor radikallari ishtirokida boradigan almashinish reaksiyalari tezligidan kamdir. Termik oksidlash (gaz fazasida) jarayonida barcha mahsulotlar peroksid radikallari hisobiga quyidagi bosqichlarda hosil bo'ladi:

$$CH_3-CH_2-CH_3 \xrightarrow[-CH_3OH]{+CH_3O\cdot} CH_3-\dot{C}H-CH_3 \xrightarrow{O_2} \begin{matrix} H_3C \\ \diagdown \\ CH-CH_3 \\ \diagup \\ \cdot OO \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} H_3C \\ \diagdown \\ CH-CH_3 \\ \diagup \\ \cdot OO \end{matrix} \rightarrow \begin{cases} CH_3-CHO + CH_3O\cdot \\ \begin{matrix} H_3C \\ \diagdown \\ \dot{C}-CH_3 \\ \diagup \\ OO \end{matrix} \end{cases}$$

$$\begin{matrix} H_3C \\ \diagdown \\ C-CH_3 \\ \diagup \\ HOO \end{matrix} \rightarrow \begin{cases} CH_3-\dot{C}=O + CH_3OH \\ CH_3-CHO-CH_3 + HO\cdot \end{cases}$$

Suyuq fazada boruvchi oksidlanish jarayonlarini tezlatish uchun katalitik qo'shimchalar (o'zgaruvchan valentli metall tuzlari yoki kompleks birikmalari) ishlatiladi. Masalan, Co, Mn, Cu va boshqalar shular jumlasiga kiradi:

$$ROOH + Co^{3+} \rightarrow ROO\cdot + H^+ + Co^{2+}$$
$$ROOH + Co^{2+} \rightarrow RO\cdot + H^- + Co^{3+}$$

Oltingugurt oksidlari ishtirokidagi reaksiyalar quyidagicha boradi:

$$R\cdot + SO_2 \rightarrow RSO_2 \xrightarrow{+O_2} RSO_2OO\cdot \xrightarrow[-R\cdot]{+RH} RSO_2OOH$$

$$RSO_2OOH + SO_2 + H_2O \rightarrow RSO_2OH + H_2SO_4$$

Organik birikmalarni nitrollash jarayonlari zanjir reaksiyalar xiliga kirmaydi, chunki azot oksidi bilan radikal o'zaro ta'sirlashganda ozod valentlik yo'qoladi:

$$RH \xrightarrow[-HNO_2]{+NO_2} \dot{R} \xrightarrow{+NO_2} RNO_2; \quad RH + \dot{C}l \xrightarrow{-HCl} \dot{R} \xrightarrow{+NO} RNO$$

Uglevodorodlarni radikallarga parchalanishi (zanjirning tarmoqlanishida) amalda C–C bog'lar hisobidan sodir bo'ladi. C–H bog'lanishlar parchalanishga uchramaydi, chunki ularni parchalash uchun katta energiyani sarf qilish talab qilinadi. Uglevodorodlardan hosil bo'luvchi radikallar aktivlari bo'yicha quyidagi qatorda joylashgan:

$$\dot{C}_2H_3 > \dot{C}H_3 = C_3H_7 > \dot{C}_4H_9 > \dot{C}_6H_5 > \dot{C}_2H_5 > C_6H_5\dot{C}H_2 > CH_2{=}CH\dot{C}H_2 > (C_6H_5)_2\dot{C}H$$

Uglevodorodlardan radikallarning hosil bo'lishini quyidagi turlari mavjud:

1) mono va bimolekulyarli holda ikkita radikalga parchalanish:

$$C_2H_6 \rightarrow \dot{C}H_3 + \dot{C}H_3$$

2) o'rin olish:

$$\dot{C}H_3 + C_2H_6 \rightarrow CH_4 + \dot{C}_2H_5$$

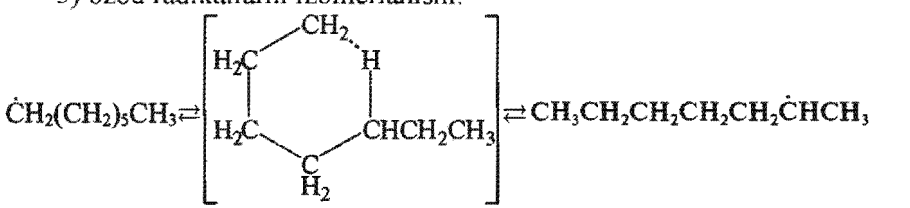
3) to'yinmagan uglevodorodlar, ya'ni radikallar hosil qilish:

$$CH_3CH_2\dot{C}HCH_3 \rightarrow CH_2 = CHCH_3 + \dot{C}H_3$$

4) radikallarni biriktirib olish bilan yangi radikal hosil qilish:

$$\dot{C}H_3 + C_2H_4 \rightarrow \dot{C}_3H_7$$

5) ozod radikallarni izomerlanishi:



Odatda, zanjirning bu reaksiyalarda uzilish quyidagicha sodir bo'ladi:

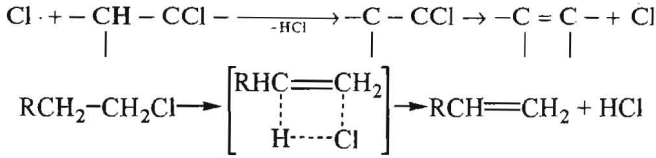
1) radikallarni rekombinatsiyasi hisobidan

$$\dot{C}H_3 + \dot{C}H_3 + \rightarrow C_2H_6$$

2) disproparsialanish natijasida

$$\dot{C}H_3 + \dot{C}_2H_5 \rightarrow CH_4 + C_2H_4$$

Erkin radikallarni hosil bo'lishi parchalanish reaksiyalari hisobidan ham amalga oshishi mumkin. Masalan, termik degidroxlorlash reaksiyasi C–Cl bogni parchalanishi natijasida beradi:



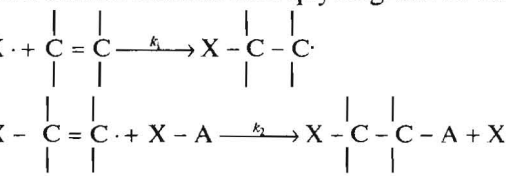
Termik ravishda degidridlash va piroliz jarayonlarida C–C bog'lar parchalanadi.

$$\left.\begin{array}{l} CH_3-\dot{C}H-CH_3 \rightarrow CH_2=CH-CH_3+H\cdot \\ CH_3+CH_2-CH_3+H \rightarrow CH_3-\dot{C}H-CH_3+H_2 \end{array}\right\} \text{degidridlash}$$

$$\left.\begin{array}{l} CH_3-CH_2-\dot{C}H_2 \rightarrow CH_3\cdot + CH_2=CH_2 \\ CH_3\cdot + CH_3-CH_2-CH_3 \rightarrow CH_4+CH_3-CH_2-\dot{C}H_2 \end{array}\right\} \text{piroliz}$$

Parchalanish reaksiyalari orqali boruvchi jarayonlarda (zanjirli) barqaror bo'lgan oraliq erkin radikallar hosil bo'lishi sababli bu reaksiyalar juda sust tezlikda boradi.

Zanjirli reaksiya bo'g'ini C=C bog'larini ishtirokida biriktirib olish reaksiyalari borishi asosida ham quyidagicha bo'ladi.



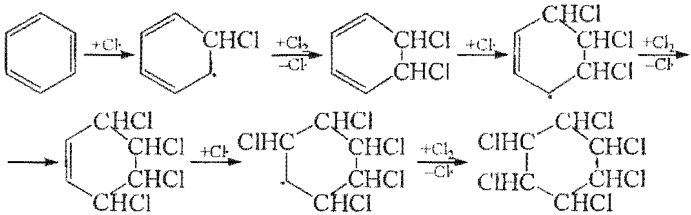
Moddalarni birikish reaksiyalariga moyilligini issiqlik effektlari orqali izohlash mumkin. Jarayonni borishi uchun zarur bo'lgan energiyani mavjud emasligi sababli suv radikal hosil qilish bilan bog'lanish reaksiyalariga (*b* bosqichda) kirishmaydi. Uglevodorodlar ishtirokida boruvchi bog'lanish reaksiyalari yuqori temperatura va bosimda sodir bo'ladi. Ammiak va yod bilan reaksiyalar (*a* bosqich) ham qiyin kechadi. 4.4-jadvalda keltirilgan vodorod xlorid va boshqa moddalar ishtirokida radikal hosil qilish bilan boruvchi zanjir reaksiyalar oson boradi.

4.4-jadval

Birikish reaksiyalari asosida boruvchi jarayonlar bosqichlarining issiqlik jarayonlar bosqichlarining issiqlik effektlari

Reaksiya bosqichari	$-\Delta H$ (*kJ/mol*) X–A molekulasi uchun									
	CH_3-H	NH_2-H	HO-H	Cl-H	Br-H	HS-H	CCl_3-Cl	CCl_3-H	Cl-Cl	I-I
a bo'yicha	92	71	134	109	21	67	59	59	80	-29
b bo'yicha	-17	-17	-92	-21	46	34	34	34	80	55

Xlor (yoki brom) olefinlarga radikal hosil qilish bilan boruvchi zanjir reaksiyalarga juda oson kirishadi. Aromatik uglevodorodlar bilan xlor quyidagi birikish bosqichlariga ega:



Atomlari orasida simetrik tuzilishiga ega bo'lmagan HBr, H_2S, RSH, CCl_4 reagentlar zanjirni hosil bo'lish bosqichida ikkita radikallargan parchalanadi, ya'ni H· va Br·, H· va SH·, RS· va H·, $\cdot CCl_3$ va Cl· ga. Shu sababli bu moddalarni uglevodorodlar bilan birikishi quyidagicha boradi:

$$HBr \xrightarrow{h\nu} H\cdot + Br\cdot$$

$$Br\cdot + C=C \rightarrow BrC-C\cdot \xrightarrow{+HBr} BrC-CH + Br\cdot$$

$$CCl_4 \xrightarrow{h\nu} \cdot CCl_3 + Cl\cdot$$

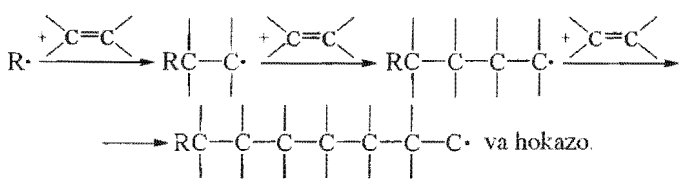
$$\cdot CCl_3 + C=C \rightarrow Cl_3C-C-C\cdot \xrightarrow{+CCl_4} Cl_3C-C-C-Cl + \cdot CCl_3$$

$$Br\cdot + CH_2=CH-CH_3 \rightarrow BrCH_2-\dot{C}H-CH_3 \xrightarrow{+HBr} \rightarrow BrCH_2-CH_2-CH_3 + Br\cdot$$

$$HBr + O_2 \rightarrow HOO\cdot + Br\cdot$$

$$RCH=CH_2 + H_2S \rightarrow RCH_2-CH_2SH$$

Radikallar ishtirokida birikish reaksiyalari etilen, propilen, vinilxlorid, stirol, akrilonitril, 1,3-butadien bilan birikmalarni polimerlash muhim ahamiyatga ega. Bu holda oraliq radikallar to'yinmagan uglevodorod moddasini yangi molekulalari bilan birikib, polimerlar zanjirni hosil qiladi:



Agar bunda ikkita radikal rekombinatsiyaga uchrasa, zanjir uzilishi ro'y beradi. Bu jarayon sekundning ma'lum kichik qiymatlarida sodir bo'lib zanjir uzunligi 10^3–10^5 bo'g'imga teng bo'ladi.

Bir necha bosqich bilan boradigan reaksiyalarni reaksiya tezligini hisoblashda har qaysi bosqichga xos differensial tenglama tuzishga to'g'ri keladi. Bunday murakab reaksiyalarda differensial tenglamalar to'plamini soddalashtirish uchun Bodenshteynning statsionar (vaqt bo'yicha o'zgarmaydigan) konsentratsiya usuli qo'llaniladi. Bu usul reaksiyaga kirishish xususiyati kuchli va oraliq moddalar hosil qilish bilan birin-ketin boradigan yoki birin-ketin parellel ravishda boruvchi murakkab reaksiyalar uchun qo'llanadi. Hamma katalitik va zanjir reaksiyalar mana shunday reaksiyaga oson kirishuvchi oraliq moddalar hosil qilish bilan sodir bo'ladi.

Bu xil murakkab reaksiyalarda jarayon boshlanganidan so'ng ko'p vaqt o'tmasdanoq oraliq moddalarning hosil bo'lish tezligi (υ_{ora}) va yuqotish tezligi (υ_{yuk}) tenglashadi, ya'ni reaksiya davomida oraliq moddalarning konsentratsiyasi o'zgarmay qoladi. Bu konsentratsiya *statsionar konsentratsiya* deyiladi. Oraliq modda (A^1) – konsentratsiyasining vaqt bo'yicha o'zgarishi:

$$\frac{dA^1}{dt} = \upsilon_{ora} - \upsilon_{yoq} \qquad (4.11)$$

bo'ladi. Statsionar holat vujudga kelganida:

$$\frac{dA^1}{dt} = \upsilon_{ora} - \upsilon_{yoq} = 0 \qquad (4.12)$$

Demak, $\upsilon_{ora}=\upsilon_{yuk}$.

υ_{ora}, υ_{yuk} lar dastlabki moddalar va oraliq modda konsentratsiyasini (o'lchash qiyin yoki butunlay mumkin emas) dastlabki moddalar konsentratsiyasi bilan ifodalashga yordam beradi.

4.4. Tarmoqlanmagan zanjir reaksiyalar kinetikasi

Radikal zanjir reaksiyalarga kirishganda har bir bo'g'inda yuqolgan har bir aktiv markaz o'rniga boshqa bitta yangi aktiv markazning hosil bo'lishi bilan boradigan zanjir reaksiyalar *tarmoqlanmagan zanjir reaksiyalar* deb ataladi. Bu xil reaksiyalarda yangi erkin radikallar zanjirni sodir bo'lish bosqichida hosil bo'ladi. Zanjirni davom etish bosqichida hosil bo'luvchi oraliq radikallar va molekulyar mahsulotlar yangi radikallarni yaratmaydi. Oksidlanish jarayonidan boshqa yuqorida ko'rib o'tilgan barcha reaksiyalar tarmoqlanmagan zanjir reaksiyalar turiga kiradi.

Zanjir reaksiyalar tezligi avvalgi paragraflarda ko'rsatilgan mole-

kulyar reaksiyalar kinetik tenglamalarga bo'ysunadi. Misol tariqasida fosgenni hosil bo'lish reaksiyasini ko'rib chiqaylik:

$$CO + Cl \rightarrow COCl_2$$

O'tkazilgan tajribalar asosida bu reaksiya tezligi quyidagi tenglamaga bo'ysunishi aniqlangan:

$$\frac{d[COCl_2]}{dt} = k[CO][Cl_2]^{3/2}$$

Olingan bu natijani ushbu reaksiya quyidagi bosqichlarda boradi, deb faraz qilib tushuntirish mumkin:

$$Cl_2 + M \xrightarrow{k_1} 2Cl + M \qquad (a)$$

$$CO + Cl \cdot \xrightarrow{k_2} COCl \qquad (b)$$

$$COCl + Cl_2 \xrightarrow{k_3} COCl_2 + Cl \qquad (d)$$

va hokazo. M – rekombinatsiya vaqtda chiqqan energiyani yutib olib rekombinatsiya natijasida hosil bo'lgan molekulaning barqarorligini oshiruvchi zarracha.

Zanjirning uzilishi quyidagicha sodir bo'ladi:

$$COCl \xrightarrow{k_4} CO + Cl \qquad (e)$$

$$Cl + Cl \xrightarrow{k_5} Cl_2 + M \qquad (f)$$

(d) reaksiyaga muvofiq reaksiya tezligi:

$$\frac{d[COCl_2]}{dt} = k_3[COCl][Cl_2] \qquad (4.13)$$

ikkinchi tomondan:

$$\frac{d[Cl]}{dt} = k_1[Cl_2][M] + k_3[COCl][Cl_2] + k_4[COCl] - k_2[CO][Cl] - k_5[Cl]^2 \qquad (4.14)$$

$$\frac{d[COCl]}{dt} = k_2[CO][Cl] - k_3[COCl][Cl_2] - k_4[COCl] \qquad (4.15)$$

Reaksiya boshlanganidan bir oz vaqt o'tgach jarayon statsionar holatga keladi va Bodenshteyn prinsipiga muvofiq:

$$\frac{d[Cl]}{dt} = 0; \quad \frac{d[COCl]}{dt} = 0;$$

Agar (4.14) va (4.13) tenglamalar qo'shilsa, aktiv markazlarga xos bo'lgan (4.13) va (4.14) differensial tenglamalar algebraik tenglama bilan almashtiriladi:

$$k_1[Cl_2][M] = k_5[Cl]^2[M]$$

Bundan,

$$[Cl] = \sqrt{\frac{k_1}{k_5}}[Cl_2]$$

va (4.13) tenglamadan:

$$[COCl] = \frac{k_2[Cl][CO]}{k_3[Cl] + k_4}$$

Bu tenglamaga [Cl] qiymati qo'yilsa, aktiv markaz (oraliq modda) [COCl]ning konsentratsiyasini dastlabki moddalar konsentratsiyasi orqali ifodalash mumkin bo'ladi:

$$[COCl] = \frac{k_2[CO]\sqrt{\frac{k_1}{k_2}} \cdot [Cl_2]}{k_3[Cl_2] + k_4} \qquad (4.16)$$

(4.16) tenglamaga (4.13) tenglama qo'yilsa:

$$\frac{d[COCl_2]}{dt} = \frac{k_2k_3[CO]\sqrt{\frac{k_1}{k_2}} \cdot [Cl_2]^3}{k_3[Cl] + k_4}$$

ega bo'lamiz, ya'ni reaksiya tartibi CO ga nisbatan birinchi Cl_2 ga nisbatan 3/2 ga teng bo'lgan yuqoridagi tajribada olingan tenglama kelib chiqadi.

Tarmoqlanmagan zanjir reaksiyalarida kuzatilgan aktivlanish energiyasi (E_{kuz}) zanjirni hosil bo'lishi (E_0), uni davom etish (E_j) va zanjirni uzilishi (E_t) energiyalaridan tashkil topadi:

$$E_{kuzat}=E_0+ E_j +E_t \qquad (4.17)$$

Zanjirni uzilish E_t har doim nolga yaqin qiymatga ega, foto va radiatsion kimyoviy reaksiyalarda $E_0=0$ va unda:

$$E_{kuz} = E_j \qquad (4.18)$$

Odatda, E_{kuzat} = 13–34 *kJ/mol* ga teng bo'ladi. E_{kuzat} ning kichik qiymati foto va radatsion kimyoviy reaksiyalarni past temperaturalarda olib borish mumkinligini ko'rsatadi. Reaksiyada initsiator ishtirok etsa yoki zanjirni hosil bo'lishi termik ravishda sodir bo'lsa:

$$E_{kuzat}=E_0+ E_j \qquad (4.19)$$

teng bo'ladi va E_{kuz}=105–107 *kJ/mol* ni tashkil etadi.

4.5. Tarmoqlangan zanjir reaksiyalar kinetikasi

Tarmoqlangan zanjir reaksiyalariga oksidlanish jarayonlari tegishli bo'lib ular tarkmoklanmagan turdagilarga nisbatan quyidagi qo'shimcha xususiyatlarga ega: 1) zanjiri davom etishida ishtirok etuvchi radikallar ko'p miqdorda qo'shimcha radikallar hosil qiladi; 2) molekulyar holdagi mahsulotlar hosil qilish reaksiyalari yangi radikallarni yaratib beradi (zanjir tarmoqlanishini sodir bo'lishi). Ba'zi bir zanjir jarayonlarning yarim bo'g'inlarida reaksiya aktiv markazlarni ko'payishishi bilan boradi (bitta aktiv markaz o'rniga ikki va undan ortiq ativ markaz hosil bo'ladi), ya'ni zanjir jarayoni tarmoqlanadi.

Tarmoqlangan zanjir reaksiyalariga misol tariqasida vodorodning yonishi (oksidlanishi) jarayonini keltirish mumkin. Bu reaksiya past

bosimda (bir necha o'n mm simob ustunida) quyidagi mexanizm bilan borishi aniqlangan:

$H_2 + O_2 \xrightarrow{k_0} \dot{H} + \dot{O}H$ – zanjirni hosil bo'lishi;

$\dot{H} + O_2 \xrightarrow{k_2} \dot{O}H + \cdot O \cdot$ – zanjirni tarmoqlanishi;

$\cdot O \cdot + H_2 \xrightarrow{k_3} \dot{O}H^- + \dot{H}$ – zanjirni davom etishi;

$\dot{O}H^- + H_2 \xrightarrow{k_4} H_2O + \dot{H}$

$\dot{H} + O_2 \longrightarrow \dot{O}H^- + \cdot O \cdot$ – zanjirni tarmoqlanishi;

$\cdot O \cdot + H_2 \longrightarrow \dot{O}H + \dot{H}$

$\dot{H} + M \xrightarrow{k_4} \frac{1}{2} H_2$ – zanjirni devorda uzilishi;

$\dot{H} + O_2 + M \xrightarrow{k_5} H\dot{O}_2 + M$ – zanjirni hajmda uzilishi.

Bu jarayonda hosil bo'luvchi $H\dot{O}_2$ – radikali kam faol radikal bo'lib, zanjirni davom ettira olmaydi. Shunga ko'ra, $H\dot{O}_2$ radikal hosil bo'lishini zanjirning uzilishi deyish mumkin. Zanjirning bir bo'g'inida $\dot{H}+O_2 \rightarrow$ $\rightarrow \dot{O}H + \dot{O}$ reaksiyasi boradi, bu bo'g'imda bitta $\dot{H}$ aktiv markaz o'rniga ikkita aktiv markaz hosil bulayapti. Bu sharoit zanjirni tarmoqlanishiga olib keladi.

Gaz fazada boruvchi oksidlanish jarayonlarida uglevodorod aldegidlari hisobidan tarmoqlanish sodir bo'ladi. Suyuq fazada ro'y beradigan bunday reaksiyalar perkislotalar yoki gidroperoksidlarni parchalanishi hisobidan zanjir tarmoqanadi:

$$RCHO + O_2 \rightarrow R\dot{C}O + HOO \cdot$$
$$ROOH \rightarrow RO \cdot + HO \cdot$$
$$RCOOOH \rightarrow RCOO \cdot + HO \cdot$$

Termik oksidlanish jarayonlarida zanjirni hosil bo'lishi bosqichi olingan dastlabki moddalarni kislorod bilan sekin-asta ta'sirlanishi natijasida sodir bo'ladi:

$$RH + O_2 \xrightarrow{k_0} \dot{R} + HOO \cdot$$

Bu xil reaksiyalar deyarli uzoq vaqt davom etganligi sababli, ularga initsiatorlar qo'shib, jarayonni borish vaqtini qisqartirish mumkin. Initsiatorlar kushilmaganda radikallar sigilishi tufayli zanjirni davom etish reaksiyalari boradi, ya'ni

$$R \cdot + O_2 \xrightarrow{k_1} ROO\cdot, \quad ROO\dot{} + RH \xrightarrow{k_2} ROOH + R\cdot$$

reaksiyalari ro'y beradi va bir vaqtni uzida zanjirni tarmioqlanishi boshlanadi. Bu holatda radikallar konsentratsiyasi quyidagicha aniqlanadi:

$$\frac{[R\cdot]}{[RCOO\cdot]} = \frac{k_1[RH]}{k_2[O_2]} \qquad (4.20)$$

Agar zanjirning o'sishida biron-bir bo'g'ini ekzotermik holatda borsa, reaksiya mahsulotining «g'alayonlanishi» natijasida parchalanish ikkita aktiv markazning yoki bittadan radikal va molekula hosil qilishi bilan ham zanjir tarmoqlanishi mumkin.

Masalan,

$$\dot{F} + CH_3I \rightarrow HF + \dot{C}H_2I$$
$$\dot{C}H_2I + F_2 \rightarrow CH_2IF^* + \dot{F}$$

$$\dot{F} + CH_3I \rightarrow HF + CH_2I$$
$$CH_2I + F_2 \rightarrow CH_2IF^* + F$$

Bu zanjir reaksiyasining ikkinchi bosqichida 374 *kJ/mol* issiqlik ajraladi va

$$CH_2I^* \rightarrow CH_2I + \dot{F}$$

reaksiyasi boradi.

Yuqorida keltirilgan parchalanish reaksiyasi sodir bo'lmagan taqdirda esa «g'alayonlanish» energiyasi boshqa molekulaga berilib, tarmoqlanish davom etadi. H_2+F reaksiyasida

$$\dot{H} + F_2 > HF^* (-476\ kJ/mol)$$

energiyani F_2 yoki H_2 ga berishi mumkin.

Bu vaqtda

$$HF^* + F_2 \rightarrow HF + \dot{F} + \dot{F}$$

yoki

$$HF^* + H_2 \rightarrow HF + H_2^*$$
$$H_2^* + F_2 \rightarrow HF + \dot{F} + \dot{F}$$

boradi.

Aktiv markaz ishtirokida tarmoqlanish reaksiyasiga zanjirning *tarmoqlanish*, qarorli mahsulotlarning ozod radikallar hosil qilishiga zanjirning *buzilishi* deyiladi.

Agar v_0 zanjirning vujudga kelish reaksiyasi tezligi bo'lsa, vodorodni yonishi jarayonida hosil bo'luvchi erkin radikallar konsentratsiyasi quyidagiga teng bo'ladi:

$$\frac{d[\dot{H}]}{dt} = v_0 - k_2[\dot{H}][O_2] + k_3[H_2][\dot{O}] + k_1[\dot{O}H][H_2] - k_4[\dot{H}] - k_5[\dot{H}][O][M]$$

$$\frac{d[\dot{O}H]}{dt} = k_2[\dot{H}][O_2] + k_3[H_2][O] - k_4[\dot{O}H][H_2]$$

$$\frac{d[O]}{dt} = k_2[\dot{H}][O_2] - k_3[O][H_2]$$

Agar erkin radikallar konsentratsiyasi yig'indisi n – deb olinsa va $[\dot{O}H]$, $[O] \ll [\dot{H}]$ ekanligiga e'tibor berilsa $[\dot{H}] \approx n$ ga teng bo'ladi. Shunga ko'ra yuqoridagi tenglamalardan

$$\frac{dn}{dt} = v_0 + \{(2k_2[O_2]) - k_4 - k_5[O_2][M])\}_n$$

Bu yerda, $2k_2[O_2]-k_4-k_5[O_2][M]$ ni φ bilan ishora etsak, unda

$$\frac{dn}{dt} = v_0 + \varphi \cdot n \tag{4.21}$$

bo'ladi. Demak, φn ko'paytmasi tarmoqlansh tezligi bilan zanjirni uzilish tezligi orasidagi ayirmaga teng. Bunda φ *avtotezlanish* deb ataladi. Bu reaksiyalarning ikkalasi ham birinchi tartibli reaksiyalardir va ularni f_n (tarmoqlanish tezligi), q_n (uzilish tezligi) ko'rinishida yozish mumkin, unda

$$\frac{dn}{dt} = v_0 - (q_n - f_n) \tag{4.22}$$

(4.22) tenglamani tarmoqlangan zanjir reaksiyalarning model tenglamasi deyish va ular asosida tarmoqlangan zanjir reaksiyalarda sodir bo'ladigan hodisalarni yaxshi izohlash mumkin.

Agar $q>f$ bo'lsa, unda $\varphi<0$ bo'ladi, ya'ni reaksiya tarmoqlanmagan zanjir reaksiyalar kabi bir xil tezlikda boradi va statsionar holatda konsentratsiya yuqori bo'ladi.

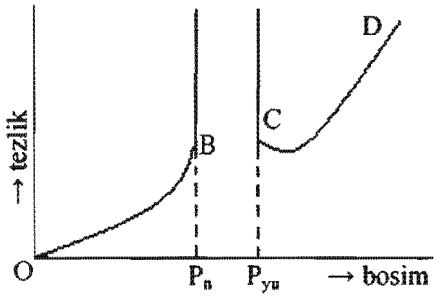
Agar $q<f$ bo'lsa, unda $f-q=\varphi>0$ bo'ladi, ya'ni (4.21) tenglama integrallansa,

$$n = \frac{v_0}{\varphi}(e^{\varphi t} - 1) \tag{4.23}$$

yoki $\varphi t>1$ bo'lganda,

$$n \approx \frac{v_0}{\varphi} e^{\varphi t}$$

bo'ladi. Demak, reaksiyada erkin radikallar konsentratsiyasi tobora ortib boradi va reaksiya tezlashadi. Bunda uzluksiz tezlanish natijasida reaksiya alangalanadi (yoki portlaydi). Alangalanishning pastki va yuqori chegarasiga to'g'ri kelagan bosimdan past yoki yuqorisida reaksiya sekin boradi. Bu bosimlar orasida esa reaksiya shiddatli borib, alangalanish, hatto portlash hodisalari yuz beradi. Masalan, 4.1-rasmda ko'rsatilgandek, bosim P_n qiymati kam bo'lganda reaksiya sekin boradi (OB egri chiziq). Bosimning qiymati P_n ga yetganda reaksiya juda tez borib, alangalanish yuz beradi. Bosim qiymati P_{yu} dan yuqorida reaksiya sekin boradi, bosim P_{yu} da esa reaksiya shiddatli borib alangalanish sodir bo'ladi. Demak, bosim P_n–P_{yu} orasida alangalanish-portlash ro'y beradi. Shunday qilib, P_n alangalanishning pastki, P_{yu} alangalanishning yuqori chegarasidir.



4.1-rasm. **Alangalanish chegarasi**

Gidroperoksid kabi organik birikmalarni oksidlanish reaksiyalarida spirt, keton yoki aldegidlar hosil bo'ladi. Bu reaksiyalar katalizatorlar ishtirokida amalga oshiriladi. Masalan, katalizator yordamida boruvchi aldegidlarni oksidlanishini reaksiyasi kinetikasini ko'rib chiqaylik:

1) $RCHO + Co^{3+} \xrightarrow{k_1} R\dot{C}O + Co^{2+} + H^+$

2) $R\dot{C}O + O_2 \xrightarrow{k_1} R{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}OO\cdot$

3) $R{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}OO\cdot + RCHO \xrightarrow{k_2} RCOOOH + R\dot{C}O$

} zanjirni davom etishi

4) $RCOOOH + Co^{2+} \xrightarrow{k_m} RCOO\cdot + HO^- + Co^{3+}$ tarmoqlanish

5) $2RCOOO\cdot \xrightarrow{k_t}$ molekulyar mahsulotlar – zanjir uzilishi

bu yerda, k_m – tarmoqlanish, k_t – zanjirni uzilish reaksiyalarini tezlik konstantalari.

Bu jarayonda (4)-reaksiya metall ishtirokida sezilarli darajada tez boradi. Ma'lumki, katalitik jarayonlarda katalizatorlarni aktivligini oshirish uchun uni regeneratsiya (aktivligini tiklash) qilib turiladi. Yuqoridagi jarayonda (1)-reaksiya Co^{3+} ni uzluksiz Co^{2+} o'tishiga yordam berib turadi. Agar bu holat to'xtasa jarayon ham bormaydi. Regeneratsiya (1)-reaksiya bo'yicha quyidagicha boradi:

$$k_0[RCHO][Co^{3+}] = k_m[RCOOOH][Co^{2+}] \qquad (4.25)$$

Amalda, $k_m \gg k_0$ bo'lganligi uchun katalizator uch valentli holda ko'proq bo'ladi va radikallarni hosil bo'lish tezligi 1- va 4-reaksiyalar tezligi yig'indisiga tengdir:

$$v_0 = 2\,k_0[RCHO][Co^{3+}] = 2\,k_t\,[RCOOO\cdot]^2 \qquad (4.26)$$

Natijada,

$$v = k_2[RCOOO\cdot][RCHO] = k_2\sqrt{k_0 / k_t}\,[Co^{3+}]^{0,5} \cdot [RCHO]^{1,5} \qquad (4.27)$$

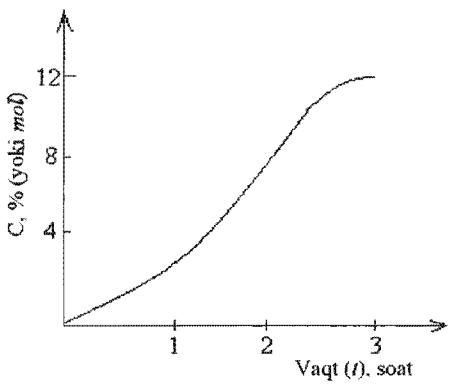
Yuqori temperaturalarda oksidlanish jarayonlaridagi zanjirni hosil bo'lish reaksiyasi tezligi quyidagicha ifodalanadi:

$$v_0 = k_0[RH][O_2] + k_{in}^{I}[ROOH] + k_{in}^{II}[ROOH]^2 \qquad (4.28)$$

(4.28) tenglamaning birinchi hadining qiymati reaksiyaning boshlanishda aytarli darajada yuqori bo'ladi va jarayon tarmoqlanishi natijasida uning qiymati kamayib boradi. Natijada bu qiymatni hisobga olmasa ham bo'ladigan holat vujudga keladi. Shunga ko'ra (4.28) tenglama asosida termik oksidlanish jarayonlarida zanjir uzulgandan keyingi umumiy tezligi teng bo'ladi:

$$v = \frac{k_2\sqrt{k_m^{I}[ROOH] + k_m^{II}[ROOH]^2}}{\sqrt{k_t}}[RH] \qquad (4.29)$$

Ushbu tenglama S shaklda bu jarayonni avtotezlanishga uchrashni bildiradi (4.2 rasm).



4.2-rasm. **Oksidlanish jarayoni mahsulotlari konsentratsiyalarini (C) vaqt bo'yicha o'zgarishi**

4.6. Kimyoviy reaksiyalar kinetikasiga erituvchilar ta'siri

Jarayon borayotgan muhitning reaksiyalar kinetikasiga ta'siri yuqorida ko'rib utilganidek muhim o'rin tutadi. Temperatura, bosim, katalizator va boshqa ta'sirlardan tashqari erituvchi ishtirokida ham reaksiya tezligi o'zgaradi.

Erituvchilarning kimyoviy reaksiya tezligaga ta'sirini aniqlash maqsadida turli xil erituvchi va erituvchilar aralashmasida bir nechta reaksiyalar olib boriladi. Bunda ularning kinetik tabiati aniqlanadi. Bu tekshirishlar natijasida ba'zi reaksiyalar gaz muhitidan erituvchi muhitiga

ko'chganda yoki bir erituvchidan boshqa erituvchiga o'tganda, asosiy kinetik xossalarini (tabiatini) o'zgartirmasligi aniqlandi, ya'ni gaz holatda va ayrim erituvchilarda Arrenius tenglamasidagi ($k=k_0 \cdot e^{-E/RT}$) k_o taxminan bir xil qiymatga ega bo'lgan.

Ko'pchilik reaksiyalar erituvchi ta'sirida o'z tezligini o'zgartiradi. Masalan,

$$C_2H_5I + (C_2H_5)_3N \rightarrow (C_2H_5)_4NI$$

reaksiyasining tezligi erituvchining tabiatiga qarab anchagina o'zgaradi. Bu reaksiyaning kinetikasini xarakterlovchi asosiy kattaliklar k_0 va E o'zgaradi, ya'ni reaksiya tezlashadi yoki sekinlashadi.

Gaz muhitidagi reaksiya tezligini erituvchilar ishtirokida borganda kamayishi aktivsizlanish (dezaktivatsiya) hodisasi sababchi, degan fikrlar mavjud. Bunga ko'ra aktiv molekulalar erituvchining molekulalari bilan to'qnashib uz aktivligini yuqotadi. To'qnashish nazariyasiga asoslangan bu fizikaviy nazariya bir tomonlma bo'lib, erituvchilarning turlicha ta'sir etish sabablarini tushuntirib bera olmaydi. O'tkazilgan ko'p tajribalar erituvchilarning ta'siri ularning tabiati bilan bog'liqligini ko'rsatdi. Odatda, uglevodorodlarda, ayniqsa, alifatik uglevodorodlarda reaksiyalar o'tkazilganda, ularning tezligi eng kam qiymatga ega bo'ladi. Galogenlarning hosilalarida reaksiya tezligi ozroq ortadi, keton va spirtlarda esa nihoyatda katta bo'ladi.

Erituvchilarni reaksiya tezligiga ta'sirlarini uning birorta fizikaviy xossasi bilan bog'lashga urinib ko'rildi. Lekin bu ham erituvchlarning turlicha ta'sir etish sabablarini to'la-tukis izohlab bera olmadi.

Reaksiya tezligiga erituvchining ta'sirini o'rganishda shu erituvchining reaksiyaga kirishayotgan moddalar yoki reaksiya mahsulotlari bilan turli kompleks birikmalar (yoki solvatlar) hosil qilishi shubhasiz katta ahamiyatga egadir. Erituvchi uglevodorodlarini erigan (reagentlar) bilan birikma hosil qilish ehtimoli juda kam. Polyar va vodorod bog'lanishli xususiyati bo'lgan erituvchilarning erigan moddalar bilan birikmalar hosil qilishi ancha oson. Erituvchi reaksiya reagentlarining birortasi bilan beqaror oraliq birikma hosil qilish va buning natijasida reaksiyaning faollanish energiyasini kamaytirish mumkin. Bu holat esa reaksiya borishini tezlashtiradi. Agar hosil bo'lgan oraliq birikma barqaror bo'lsa, reaksiyaning aktivlanish energiyasi ortib boradi va natijada reaksiya tezligi kamayishi mumkin.

Erituvchilarning ta'sirini o'rganishda erituvchi muhitida dastlabki moddalarning o'zaro ta'sirlanishini va oraliq aktiv kompleksining tashki muhit bilan ta'sirlanishini e'tiborga olish kerak. O'tar holat nazariyasiga

ko'ra reaksiyaga kirishuvchi molekulyar dastlab bir-biri bilan birlashib aktiv kompleks deb ataladigan oraliq birikma hosil qiladi, so'ngra bu oraliq birikma (aktiv kompleks) reaksiya mahsulotlariga aylanadi. Agar BC va A moddalar reaksiyaga kirishib, AC va C moddalar hosil qilsa, bu reaksiyaning borishini quyidagicha ifodalash mumkin.

$$\underset{\text{dastlabki moddalar}}{BC + A} \longleftrightarrow \underset{\text{aktiv moddalar}}{(BC \cdot A)^*} \longleftrightarrow \underset{\text{reaksiya mahsulotlari}}{AB + C}$$

Reaksiya natijasida B–C bog'lanish uzilib A–B bog'lanish hosil bo'ladi. Lekin bu jarayon birdaniga bormaydi. BC molekula A atomiga yaqinlashgan sari B va C atomlar orasidagi masofa uzayib, B–C bog'lanish kuchi kamayadi. Xuddi shu vaqtning o'zida A va B atomlar bir-biriga yaqinlasha boradi, ya'ni A–B bog'lanish hosil bo'la boshlaydi. Ma'lum bir vaqtda B ning atomi ham BC ga, ham AB molekulalariga qarashli bo'ladi, ya'ni [A–B–C] kompleksi hosil bo'ladi.

Utar holat nazariyasi tenglamasida:

$$k = l \cdot \frac{RT}{n} e^{-\Delta G^0 / RT} \qquad (4.30)$$

ΔG^0 – oraliq aktiv kompleks bilan dastlabki moddalarning Gibbs energiyalarini (konsentratsiya 1 mol bo'lganda) farqi, l-aktiv kompleksining reaksiya mahsulotiga aylangn qismi, n-mollar miqdori. Real sistemalar uchun:

$$G = G^0 + RT \ln a = G^0 + RT \ln C + RT \ln \gamma \qquad (4.31)$$

ga teng. Bu yerda, G^0 – ionlarning aktivlik koeffitsiyenti (γ=1 ga teng bo'lgandagi) va u eritma tarkibiga bog'liq bo'lmagan termodinamik o'zgarmas miqdordir, a – aktivlik. Agar c=1 bo'lsa,

$$G = G_0 + RT \ln \gamma$$

ga teng bo'ladi va bu tenglamalardan:

$$k = \frac{RT}{n} \cdot e^{(-\Delta G^0 / RT)} \cdot (\gamma^1 \gamma^2 / \gamma^*) = k_o \frac{\gamma_1 \gamma_2}{\gamma} \qquad (4.32)$$

kelib chiqadi. Bunda, k_o – dastlabki va oraliq aktiv kompleksning γ=1 ga teng bo'lgan muhitdagi tezlik konstantasi. Demak, erituvchilarning ta'siri aktivlik koeffitsiyentlarini (γ) erituvchidagi qiymatiga bog'liq.

Shunday qilib erituvchilarning reaksiya tezligiga ta'sirini aniqlash dastlabki va aktiv kompleksning ma'lum erituvchidagi γ ni aniqlashdan iborat.

Erituvchilarda boradigan reaksiyalarning yana bir xususiyati – yacheyka effektining mavjudligidir. Bu effekt quyidagilardan iborat: dastlab, masalan, ikki modda bir-biriga yaqin turgan erituvchi molekula-

larining o'ramiga go'yo (qamog'iga) yacheykasiga tushadi. Dastlabki moddalar bunday yacheykalarda bo'lganlarida birdaniga bir-biridan uzoqlasha olmaydi va natijada vaqt birligida to'qnashishlari ham ko'p bo'ladi, reaksiya tezligi oshadi. Bu ikki zarrachaning yacheykadan chiqib ketish ehtimoli, ularni yacheykaga kirish ehtimoliga teng bo'lganligi uchun reaksiya tezligiga erituvchining ta'siri bo'lmaydi. Umuman yacheyka effektivligining mavjudligi turli o'zgarishlarning sodir bo'lishiga sabab bo'ladi.

4.7. Topokimyoviy reaksiyalar

Kattik moddalar o'rtasida (ya'ni ishtirokida, yuza chegarasida) geterogen sistemalarda (ba'zan gaz va suyuqlik bilan birga) boradigan **topokimyoviy** reaksiyalar, ko'pgina sanoat tarmoqlaridagi jarayonlarning asosini tashkil qiladi (silikat, sopol, sement, chinni, shisha, ohak, olovbardosh materiallar olishda, metallurgiyada va h.k).

Topokimyoviy reaksiyalar gomogen sistemalarda (gaz yoki suyuqlik) boradigan reaksiyalardan uzining borish sharoiti, mexanizmi bilan tubdan farq qiladi. Shunga ko'ra gomogen sistemalari uchun xos bo'lgan qonun va kinetik tenglamalar topokimyoviy reaksiyalarga to'g'ri kelmaydi. Chunki bu xil reaksiyalar yuqori temperaturada, ko'p bosqichli holda borishi, yangi fazalarni hosil bo'lishi va moddalarning bu fazalar bo'yicha reaksiya davomida turlicha taqsimlanish kabi xususiyatlari bilan farqlanadi. Bunday murakkablik topokimyoviy reaksiyalar uchun umumiy qonun va kinetik tenglamalarni chiqarishga imkon bermaydi.

Topokimyoviy reaksiyalar fizik ko'rsatkichlariga qarab quyidagicha sinflanadi:

a) qattiq moddalar o'rtasida bevosita boradigan reaksiyalar – *polimorf aylanishlar*, sement, oksid va silikatlarni qattiq fazada reaksiyaga kirishishi;

b) gaz holatidagi moddalar ishtirokida boradigan reaksiyalar – karbonat, sulfat va oksidlarning gaz ajratib dissotsiatsiyalanishi;

d) suyuq fazada boruvchi reaksiyalar – suyuqlanma (расплав) hosil qilish bilan boruvchi reaksiyalar.

Qattiq, suyuq va gaz holida boruvchi reaksiyalarga PbO ning qaytarilishi misol bo'ladi. Bunda:

$$HbO(suyuqlanmaydi)+CO(gaz)\rightarrow Pb(qattiq)+CO_2(gaz)$$

mavjud.

Bu reaksiyalarning hammasi birin-ketin boradigan bir qancha bos-

qichdan iborat. Bu bosqichlarning tezliklari yig'indisi jarayonning umumiy tezligini belgilaydi. Jarayonning tezligi eng sust darajada boruvchi bosqichning tezligiga teng bo'ladi. Topokimyoviy reaksiyalar quyidagi bosqichlar bilan boradi:

1) kimyoviy reaksiya; 2) reaksiyada ishtirok etuvchi moddalarning reaksiya zonasiga tashqaridan kelishi (tashki diffuziya) va reaksiyaga kirishuvchi moddalarning, ikkita qattiq modda (kristall) o'rtasida hosil bo'lgan reaksiya mahsuloti orqali o'tishi (ichki diffuziya); 3) suyuqlik yoki gaz ishtirokida boradigan reaksiyalarda bug'lanish va haydalish (sublimatsiya) jarayonlarni borishi.

Agar jarayonning tezligi kimyoviy reaksiya tezligi bilan o'lchansa (teng bo'lsa) – jarayon kinetik sohada (oblastda), agar diffuziya tezligi bilan o'lchansa – jarayon diffuziya sohasida (oblastda) borayapti deyiladi. Jarayonning kinetik tenglamasi belgilovchi (reaksiya yoki diffuziya tezligi) oblastning kinetik tenglamasi bilan ifodalanadi. Topokimyoviy reaksiyalarning o'ziga xos tomonlaridan biri, ularni yuqori temperaturada borishidir. Qattiq holdagi moddalar (masalan, oksid va tuz) aralashmasi qizdirilganda komponentlarning suyuqlanish temperaturasidan pastda ham reaksiya boshlanadi, biroz yuqorida ham reaksiya boshlanadi va davom etadi. Yana biri, reaksiyaga kirishuvchi moddalarning bo'lakchalari o'lchami va shakli, aniqrog'i ularning tegib turgan yuza (sath)larining o'lchami reaksiya tezligiga juda katta ta'sir ko'rsatadi.

Yuqorida aytib o'tilganidek, qattiq moddalar aralashmasini fizik-kimyoviy o'zgarish jarayoni bir qator oddiy kimyoviy, fizikaviy elementlar o'zgarish (bosqich)lardan tashkil topadi. Topokimyoviy jarayon, masalan, modda bo'laklarining siljishi, uning tuzilishini o'zgarishi, agregat holatini o'zgarish. kimyoviy tarkibining o'zgarib turishi va boshqa bosqichlardan iborat. Bu bosqichlardan kimyoviy reaksiya, diffuziya, haydash (sublimatsiya), bug'lanish, suyuqlanish, kristallanish jarayonlari katta ahamiyatga ega bo'lib, reaksiya tezligiga ta'sir qiladi. Bunday o'ta murakkab jarayonning kinetik tenglamalarini berish ancha qiyin. Shunga ko'ra, topokimyoviy reaksiyalarning kinetik tenglamasida, jarayon soddalashtirgan holda tasavvur etib beriladi. Hatto bunday holatlarda ham aniqlangan kinetik tenglamalar ancha murakkab va noaniq bo'ladi.

Mashqlar

1. Radikal hosil qilib boradigan reaksiyalar turlarini aytib bering?
2. Aktiv markazlarni hosil bo'lishi va bog'lanish energiyalari.

3. Zanjir reaksiyalar bosqichlari.
4. Zanjirning davom etish reaksiyalari kinetikasi.
5. Kvant unumi nimani anglatadi?
6. Zanjirning uzunligi ma'nosi nimadan iborat.
7. Zanjirning uzilishi reaksiyalarining kinetikasi.
8. Zanjirning idish devorlarida uzilishi.
9. Ingibitorlarning urni nimadan iborat.
10. Termik ravishda boruvchi degidridlash va piroliz jarayonlari .
11. C=C bog'lar asosida hosil bo'luvchi zanjir reaksiyalar bo'g'ini.
12. Statsionar konsentratsiya nimani bildiradi.
13. Tarmoqlanmagan zanjir reaksiyalar kinetikasi.
14. Tarmoqlanmagan zanjir reaksiyalardagi faollanish energiyasi (kuzatilgan).
15. Tarmoqlangan zanjir reaksiyalarni borish mexanizmi
16. Avtotezlanish nima?
17. Katalizator ishtirokida boruvchi aldegidlarni oksidlanish reaksiyalari.
18. Erituvchilarni reaksiyalar tezligiga ta'siri qanday?
19. O'tar holat nazariyasi nimaga bagishlangan?
20. Topokimyoviy reaksiyalarni aytib bering.
21. CH_2=CH–CH_2Br dan HOCH_2–CH_2–CH_2OH ni qanday yo'l bilan olish mumkin?
22. Etilbenzol, propilen va havodan stirolni va propilenoksidni hosil qilish mumkin?
23. Quyidagi radikal hosil bo'lish bilan boruvchi reaksiyalar aktivlanish energiyalarini hisoblang:

$\cdot CH_2 - CH_3 \rightarrow CH_2 = CH_2 + H\cdot \quad \Delta H = -168\ kJ/mol,$

$H\cdot + CH_2 = CH \rightarrow \cdot CH_2 - CH_3 \quad \Delta H = +168\ kJ/mol,$

$CH_3–\dot{C}H–CH_2SH + H_2S \rightarrow CH_3–CH_2CH_2SH + \cdot SH \quad \Delta H = +33,5\ kJ/mol.$

24. Fosgenni gaz fazada termik ravishda sintez qilish reaksiyasi quyidagi mexanizm bo'yicha boradi

1) $Cl_2 \xrightarrow{k_0} 2Cl\cdot$

2) $Cl\cdot + CO \xrightarrow{k_1} Cl\dot{C}O$

3) $Cl\dot{C}O + Cl_2 \xrightarrow{k_2} COCl_2 + Cl\cdot$

4) $2Cl\cdot \xrightarrow{k_3} Cl_2$

Ushbu zanjir reaksiyaning kinetik tenglamalarini aniqlang.

25. Metall tuzlari ishtirokida tezlashuvchi (initsiatorlar) quyidagi reaksiyalar tenglamalarini davom ettiring:

$H_2O_2 + CO^{2+} \rightarrow$

$H_2O_2 + CO^{3+} \rightarrow$

$RCOOOH + Fe^{2+} \rightarrow$

$RCOOOH + Co^{2+} \rightarrow$

5-bob. GETEROGEN FAZALI REAKSIYALAR

Asosiy organik va neftkimyoviy sintezning juda ko'p jarayonlari geterogen fazada olib boriladi. Ular gaz va suyuqlik yoki bir-birida aralashmaydigan ikkita sistemadan tuzilgan bo'ladi. Bunda reagentlardan biri, katalizator va mahsulot bitta fazada; dastlabki ikkinchi reagent esa boshqa fazada bo'lishi mumkin. Geterofazali katalitik reaksiyalar radikal – zanjir, katalizator ishtirokisiz yoki gomogen katalitik mexanizm bo'yicha sodir bo'lishi aniqlangan. Bunday jarayonlarda ko'p holatlarda qattiq yuzaga ega bo'lgan katalizatorlar ishlatiladi. Molekulyar xlor yoki gaz holdagi HCl bilan organik moddalarni xlorlash jarayonlari, havo yoki kislorod yordamida oksidlash, sulfoxlorlash va sulfooksidlash (SO_2 va Cl_2 yoki SO_2 va O_2 bilan) oksosintez reaksiyalari gaz va suyuqlik fazalaridan iborat bo'ladi. Shuningdek, uglevodorodlarda juda kam eruvchi alyuminiy xlorid kompleksi ishtirokida benzolni etilen yoki propilen bilan alkinlash jarayonlari uch fazali bo'lib hisoblanadi.

Geterogen fazali jarayonlarda bir fazadan ikkinchi fazaga reagentlarni massani tashish hisobidan o'tishi muhim xossa bo'lib hisoblanadi. Bunday sharoitda kimyoviy reaksiya va massani tashishni nisbiy tezliklariga bog'liq ravishda geterofazali reaksiyalarni sodir bo'lish bosqichlari mavjud bo'ladi. Har bir bosqich o'zining kinetik modeli, qonuniyatlari va tekshirilish uslublari bilan farqlanadi.

Gemogen katalizatorlar ishtirokida organik sintez reaksiyalarini oshirib bo'lmaydi. Masalan, gentandan toluolni hosil qilish jarayonida

$$H - C_7H_{16} \rightarrow \text{} - CH_3$$

geterogen-katalizator ishlatiladi. Katalitik jarayonlarning tezlik konstantasi odatda quyidagicha:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

Ifoda etilishini oldingi bobda ko'rib chiqdik. Geterogen-katalizatorlar ishtirokida boruvchi barcha reaksiyalarda katalizatorning aktiv markazlariga zaharlovchi moddalar molekulasini adsorbsiyalanish yuqoridagi tenglamani k_0 qiymatini kamaytiradi. Umuman, geterogen-katalitik jarayonlar beshta bosqich bo'yicha sodir bo'ladi: katalizator yuzasiga reagentlarni kelish, reagentlarni adsobsiyalanish, yuzada katalitik o'zga-

rishlar, reaksiya mahsulotlarining desorbsiyalanish va ularni katalizator yuzasidan olinishi.

Bunday sharoitda boruvchi jarayonni umumiy tezligi eng sekin boruvchi bosqichning tezligidan yuqori bo'lmaydi.

Geterogen-katalitik jarayonlar tezligi reagentlarni katalizator yuzasiga kelishiga bog'liq bo'lganligi sababli bunday holatlarda diffuziyalanish qonuniyatlarini e'tiborga olish kerak. Kimyoviy o'zgarishlarga uchramasdan reaksiya massasi tashilsa, u holda diffuziyalanish koeffitsiyenti (D) FIK tenglamasi bilan ifodalanadi:

$$\frac{dn}{d\tau} = -SD\frac{dc}{dx} = -SD \text{ grad } C. \qquad (5.1.)$$

Bu yerda, $\frac{dn}{d\tau}$ – biror S katalizator yuzasiga ma'lum vaqt birligi ichida diffuziyalangan modda miqdori.

Har vaqt D>0 bo'lganligi sababli tenglama o'ng tomoni manfiy (–) ishora bilan belgilanadi.

Shunga ko'ra $\frac{dc}{dx} < 0$ bo'lganida $\frac{dn}{d\tau} > 0$ ga teng bo'ladi.

Diffuziya ikki xil ko'rinishda sodir bo'lishi mumkin:

a) tashqi diffuziya (reagentlarni qattiq faza yuzasiga diffuziyalanish);

b) ichki diffuziya (qattiq faza, masalan, katalizator g'ovaklariga reagentlarni diffuziyalanish).

Qattiq katalizator yuzasiga gaz oqimidagi moddalarni diffuziyalanish tezligi v (tashqi diffuziya) FIKning birinchi qonuni bo'yicha quyidagicha ifodalanadi:

$$v = \frac{D_M}{\delta_{eff}} S(C - c)$$

bunda, D_M – molekulyar diffuziyalanish koeffitsiyenti, S – katalizator yuzasi, C – gaz yuzasidagi reagent konsentratsiyasi; c – katalizator yuzasidagi reagent konsentratsiyasi; δ_{eff} – diffuziyalanish sodir bo'layotgan fazalarni chegaralanish qatlami effiktiv qalinligi.

Gazlarni kinetik nazariyasiga muvofiq molekulyar diffuziyalanish koeffitsiyenti quyidagiga tengdir:

$$D_M = \frac{1}{3} u \cdot l$$

Bu yerda, u – molekulaning o'rtacha harakat tezligi; l – molekulani erkin holda siljishining o'rtacha uzunligi.

O‘z navbatida,

$$u = (8kT / \pi m)^2 \quad va \quad l = kT / \sqrt{2}\pi d^2 p$$

ga teng, bunda: k – Bolsman konstantasi, T – absolyut temperatura, m – molekula massasi, d – molekula diametri, p – gaz bosimi. D_M – temperaturaga uncha ko‘p bog‘liq holda o‘zgarmaydi. Diffuziyalanish vaqtidagi massa *uzatish koeffitsiyenti* – βD_M bilan quyidagicha bog‘langan:

$$\beta = \frac{D_M}{\delta}.$$

Agarda reksiya juda tez borsa, u holda jarayon qattiq kataliaztor g‘ovagini ma’lum bir qismidagina sodir bo‘lib, ichki diffuziyalanishga olib keladi. G‘ovaklar diametri qiymati molekulani erkin holda siljish uzunligidan kichik bo‘lsa, idish devorlari bilan to‘qnashuv shuncha ko‘p bo‘ladi. Bunda molekularlarni o‘zaro to‘qnashuvlari kamroqdir.

D – diffuziyalanish koeffitsiyenti va u teng:

$$D = D_0 e^{\frac{-E}{RT}} \qquad (5.2.)$$

Gaz fazasida boradigan jarayonlarni diffuziyalanish koeffitsiyenti temperaturaga kuchsiz bog‘langan. Agarda $D \sim \sqrt{T}$ bog‘lanish e’tiborga olinsa,

$$E_{diff} = \frac{1}{2}RT$$

kelib chiqadi. Bu bilan diffuziyalanish energiyasini hisoblash mumkin.

To‘g‘ri chiziqli, fazoviy, yarim uzluksiz, chegaralangan statsionar va statsionar bo‘lmagan diffuziyalanish turlari mavjud. Odatda, geterofazali jarayon tezligi quyidagi tenglama bo‘yicha aniqlanadi.

$$v = \frac{dn}{dr} = -DS\left(\frac{dc(x,\tau)}{dx}\right)_{x=0}$$

bunda, c – modda konsentratsiyasi, x – qattiq faza yuzasidan uzoqda bo‘lgan masofa qiymati. Agar x=0 bo‘lsa, u holda

$$\left(\frac{dc(x,\pi)}{d\tau}\right)_{x=0} = \frac{C_0}{\sqrt{\pi D\tau}}$$

bo‘ladi va uni yuqoridagi tenglamaga qo‘ysak,

$$v = \frac{dn}{d\tau} = SCo\sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\tau}}$$

kelib chiqadi.

Demak, deyarli ko‘p vaqt o‘tgan sari diffuziyalanish tezligi nolga yaqin miqdorda kamayadi. Diffuziyalanish jarayoni tezligi vaqtga nisbatan o‘zgarishini bilgan holda eritmada o‘zaro ta’sirlanayotgan moddalarni diffuziyalanish koeffitsiyentini va bu qiymat orqali reagentlarni aktivlik yuzasi S ni aniqlash mumkin.

Shu sababli D_K teng:

$$D_K = \frac{1}{3} u \cdot d_n$$

bunda, d_n – g'ovak diametri, D_K – diffuziyalanish koeffitsiyenti. D_K bosimga bog'liq bo'lmasdan, g'ovak diametri va $T^{1/2}$ ga to'g'ri proporsionaldir.

Katalizator g'ovaklari o'lchamlari (diametri va formasi) bo'yicha bir-biridan keskin farqlangani uchun diffuziyalanish effektiv koeffitsiyenti aniqlanadi.

$$D_{eff} = \frac{\varepsilon}{\gamma} D_M \quad \text{yoki} \quad D_{eff} = \frac{\varepsilon}{\gamma} D_K$$

bu yerda, ε – katalizator zarrachalarini bir bo'lak hajmi (g'ovakka to'g'ri keluvchi), γ – g'ovaklarni turlilik (izvilistost) koeffitsiyenti. Bunda $\varepsilon/\gamma = 0{,}05 \div 0{,}95$.

Agarda diffuziyalanish jarayoni kimyoviy reaksiyaga nisbatan ancha tez sodir bo'lsa, u holda jarayon kinetikasi shu reaksiyani borishi mexanizmi bilan ifodalanadi. Katalizator g'ovaksiz bo'lsa kimyoviy reaksiya katalizatorning yuzasida diffuziya jarayoniga bog'liq bo'lmagan holda ro'y beradi. Bunday sharoitlarda boruvchi jarayon kinetik sohada boradi, deb belgilanadi.

Fazalararo muvozanat va massani tashish tushunchalarini nimadan iborat ekanligini esga olamiz. Ma'lumki, «suyuqlik– suyuqlik» va «gaz–suyuqlik»dan iborat ideal sistemalar uchun fazalararo muvozanat tenglamasi quyidagicha ifodalanadi:

$$C_{i,2} = \gamma_i \cdot C_i; \quad P_{i,2} = H_i \cdot C_{i,1} \qquad (5.3)$$

bunda, γ – o'lchov birligiga ega bo'lmagan taqsimlanish koeffitsiyenti, H_i – erish (gazlarni suyuqliklarda) yoki Genri koeffitsiyenti, 1 va 2 lar – bu fazalar belgilisi, i – modda.

Fazalararo massani tashish ikki fazani ajratib kiruvchi sirt chegaralaridagi (plyonkalar) molekulyar diffuziya hodisasi orqali amalga oshadi.

Fazaning hajmida esa tashish konvektiv yoki turbulent (muhitni to'liq holda ko'chishini konveksiyasi deyiladi) diffuziyalanish hisobidan boradi. Shu sababli, fazalarning chegaralanish joyida (5.3) tenglamaga muvofiq muvozanat qaror topadi. Agarda har bir chegara sirtlar (plyonkalar) uchun FIKni diffuziyalanish tenglamasini (5.1)ni yoki $\upsilon_D = -D(dc/dx)$ va (D – molekulyar diffuziyalanish koeffitsiyenti) va oqimni uzluksiz ravishda borishi sharoitlarini e'tiborga olsak quyidagi ifoda kelib chiqadi:

$$\upsilon_D = -(D/\delta)\Delta C = -\beta \cdot \Delta C,$$

bu yerda, δ – sirt chegarasining (plyonkani) qalinligi, ya'ni β=D/δ, bunda, β – har bir fazaning massani berish koeffitsiyenti, m/s; ΔC – ikki tomondagi konsentratsiyalar farqi (bu qiymat diffuziya hodisasini harakatga keltiruvchi kuchdir).

(5.3) tenglama va diffuzision oqimlarni tengligi hisobidan suyuq-suyuq yoki gaz-suyuq fazali sistemalar uchun massani uzatish tenglamalarini keltirib chiqarish mumkin.

$$\upsilon_{D,i} = \frac{1}{1/\beta_{i,1} + 1/(\gamma_i \cdot \beta_{i,2})}\left(\frac{C_{i,2}}{\gamma_i} - C_{i,1}\right)$$

yoki (5.4)

$$\upsilon_{D,i} = \frac{1}{1/\beta_{i,1} + 1/(H_i \cdot \beta_{i,2})} \cdot \left(\frac{P_{i,2}}{H_i} - C_{i,1}\right)$$

Temperaturaning ko'tarilishi bilan eritmada moddani diffuziyalanish koyeffisiyenti oshadi, chunki bu holatda erituvchini yopishqoqligi kamayadi. U holda D teng bo'ladi.

$$D = \frac{RT}{6\Pi r \cdot \eta \cdot N_A} \quad (5.5)$$

bunda, r – shar shaklidagi molekulani radiusi, η – yopishqoqlik koeffitsiyenti, N_A – A komponent mollar soni. Shunga asosan,

$$D = D^0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (5.6)$$

yoki

$$\lg D = \lg D^0 - \frac{E_D}{2,3R} \cdot \frac{1}{T} \quad (5.7)$$

Tajribalar «lgD – 1/T» bog'lanish to'g'ri chiziqli ravishda borishini aniqlab berdi. Agar temperatura qiymati 1^0 ga oshsa, diffuziya koeffitsiyenti miqdori 3–4 %ga ko'payadi. Molekulalarning diffuziyalanish to'g'ri chiziqli va samoviy; yarim oxirgi va chegaralangan; statsionar (xotirjam) va statsionar bo'lmagan xillardan iborat. To'g'ri chiziqli diffuziya faqat bir tomonli yo'nalish bo'yicha, samoviy esa turli ro'y beradi. Statsionar diffuziyalanishda modda konsentratsiyasi vaqt o'tishi bilan muhitning xohlagan qismida o'zgarmasdan qoladi, statsionar bo'lmagan diffuziyalanishda esa o'zgaradi.

FIK tenglamasiga muvofiq geterofazali jarayon tezligi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi.

$$\upsilon = \frac{dm}{d\tau} = -DS\left(\frac{dc(x,\tau)}{dx}\right)_{x=0} \quad (5.8)$$

Vaqt o'tgan sari diffuziyalanish tezligi nol qiymatigacha tushadi. Diffuziyalanish tezligini (υ) vaqt (τ)ga bog'liqligini bilgan holda eritmada o'zaro ta'sirlanayotgan moddalarni diffuziyalanishi koeffitsiyentini yoki ta'sirlanayotgan qattiq moddaning aktiv yuzasi (S) ni aniqlash

mumkin. Geterofazali jarayonlarda massani tashish koeffitsiyenti temperatura bilan juda sust darajada bog'langan, chunki diffuziyalanish koeffitsiyenti temperaturaga qarab kam o'zgaradi. Shu vaqtda Arreniusni quyidagi tenglamasi qo'llaniladi:

$$\beta_T = \beta_0 \cdot e^{-\frac{E_D}{RT}} \tag{5.9}$$

yoki

$$\lg \beta_T = \lg \beta_0 - \frac{E_D}{2,3R} \cdot \frac{1}{T} \tag{5.10}$$

Diffuziyalanish jarayonining tezligini temperaturaga bog'liqlik koeffitsiyenti (γ_D) teng.

$$\gamma_D = \frac{(k_D)_{T+10}}{(k_D)_T} = 1,1 \div 1,4 \tag{5.11}$$

bunda, k_D – diffuziyalanish jarayoni tezlik konstantasi.

Geterofazali jarayonlarda fazalarning o'zaro ta'sirlanishi qurilmaning gidrodinamik shartlariga bog'liq bo'ladi. Masalan, reaktorlarda olib borilganida massani aralashtirish maromini (intensivligini) oshirish reaksiyalarni borish tezligiga ta'sir ko'rsatadi.

5.1. Geterofazali reaksiyalarni borishi kinetikasi

Agarda massani tashish jarayoni tezligi kimyoviy reaksiya tezligidan ancha yuqori bo'lsa u holda har qaysi fazadagi modda konsentratsiyalari orasida muvozanat qaror topadi va bu holat (5.3) tenglama bo'yicha ifodalanadi. Natijada hajmda anchagina sekin tezlik bilan boruvchi kimyoviy reaksiya orqali ushbu jarayonning umumiy tezligini bevosita belgilovchi (limitlovchi) bo'lib hisoblanadi. Geterofazali jarayonlarning bu xildagi borish – *kinetik sohada* ro'y beradi deb aytiladi. Bunday sharoitda boruvchi reaksiyalarda tezlikni sekinlashtiruvchi diffuziyali tormozlanish bo'lmagani sababli ular yuqori tezliklarga ega bo'ladi.

Kimyoviy jarayonlarni o'rganish va miqdoriy tomonlarini izohlash uchun bu reaksiyani kinetik sohada sodir bo'lishini aniqlash muhim ahamiyatga ega. Bu holatni «suyuq-suyuq» fazali sistemalarda mavjud ekanligini namoyon etuvchi ko'rsatkichlardan biri reaksiya tezligi massani aralashtirish omiliga (intensivligiga), ya'ni aralashtirgichni qanday tezlikda aylanishiga bog'liq bo'lmaydi. Agar gaz fazali reagent bilan suyuqlik o'zaro ta'sirlanayotgan bo'lsa va gaz holidagi mahsulotlar hosil bo'lmasa, unda kinetik soha gazni qanchalik tezlikda berishiga qarab vujudga keladi. Keyinchalik esa reaksiya tezligi o'zgarmasdan qoladi. Bunday ifodalashni parsial bosimi jarayonni borish davomida o'zgarib turuvchi

gazlar reaksiyalari (HCl hosil bo'lish bilan xlorlash, havo bilan oksidlash va shu kabilar) uchun qo'llash qiyinchilik yaratadi. Bunda aralashtirgichli va qaytaruvchi to'siqchalari bor bo'lgan qurilmalar ishlatiladi.

Kinetik sohani qaror topishga reagentlar va gomogen katalizatorni konsentratsiyasi hamda temperaturaga bog'liq. Shu sababli tekshiruvni maksimal konsentratsiya va temperaturada olib borib, massani aralashtirish intensivligi aniqlanadi va bu holat boshqa tajribalarda ham to'liq saqlab qolinadi.

Agar A va Y moddlari berilgan bo'lsa va 1-fazada suyuq A reagent C_{A1}, Y reagent esa boshqa 2-fazada C_{Y2} konsentratsiyaga ega bo'lsin. Y ning parsial bosimi P_{Y_2} ga teng. $V=k\cdot C_A^{n_A}AC_Y^{n_Y}$ kinetik tenglama ifodalovchi bu jarayonni kinetik modelini tuzishni bir nechta usullari mavjud. Quyida biz ana shular bilan tanishamiz.

Reaksiya birorta suyuq fazada sodir bo'ladi. Bu xildagi jarayonlar ko'pincha «gaz-suyuqlik» va bir-birida aralashmaydigan ikkita suyuq fazalar orasida ro'y beradi. Ikkinchi reagent Y ni 1-fazadagi konsentratsiyasi (5.3) tenglama bo'yicha ($C_{Y,1}=C_{Y,2}/\gamma_Y$ yoki $C_{Y,1}=R_{Y,2}/H_Y$) topiladi va u holda reaksiya tezligi teng:

$$\upsilon = kC_{A,1}^{n_A}\cdot C_{Y,1}^{n_Y} = k\cdot C_{A,1}^{n_A}\frac{C_{Y,2}^{n_Y}}{\gamma_Y^{n_Y}} = \frac{k}{\gamma_y^{n_Y}}C_{A,1}^{n_A}\cdot C_{Y,2}^{n_Y} = \frac{k}{H_Y^{n_Y}}\cdot C_{A,1}^{n_A}\cdot P_{Y,2}^{n_Y} \qquad (5.12)$$

Bu tenglamadagi $k/\gamma_Y^{n_Y}$ yoki $k/H_Y^{n_Y}$ qiymati biror temperaturada doimo o'zgarmas bo'lgani uchun uni geterofazali reaksiyalarni effektiv tezlik konstantasi (k_{eff}) deb aytish mumkin. U biror reagentni fazalararo taqsimlanishini ham ifoda qiladi. Ushbu tenglamaga kiruvchi eruvchanlik koeffitsiyentlari (Genri koeffitsiyenti) temperaturag bog'liq bo'lib Arrenus tenglamasiga o'xshash ifodalanadi.

$$\gamma_T = \gamma_0\cdot e^{-\Delta H/RT};\quad H_T = H_0\cdot e^{-\Delta H/RT},$$

bunda, ΔH – erish jarayoni entalpiyasi. Shu bois geterofazali jarayonning effektiv aktivlanish energiyasi teng bo'ladi:

$$E_{eff} = E - n_Y\cdot\Delta H \qquad (5.13)$$

(5.12) tenglamadan ko'rinadiki Y reagent 1-fazada issiqlik chiqishi bilan erisa, u holda E_{eff} qiymati kamayadi yoki aksincha. Bun tenglama orqali geterofazali reaksiyalar mexnazimlarini aniqlashda reagentlar konsentratsiyalarini fazalar hajmini (ε) o'zgarishini e'tiborga olib ifodalash kerak. Bunda, $\varepsilon=(V-V_0)/V_0=(W-W_0)/W$ bo'lib, bu yerda V(W) va $V_0(W_0)$ – hajmi (yoki hajmiy oqim)ni belgilaydi. Shu sababli (5.12) kinetik tenglamani bir nechta ko'rinishda ifodalash usullari mavjud va ular quyidagicha:

1. Ikkala suyuq fazaning hajmi reaksiyani olib borish vaqtiga bog'liq emas va A hamda Y reagentlar ikkala fazada ham uchraydi. U holda (5.12) tenglama teng bo'ladi.

$$\frac{dc_{A,1}}{dr} = \gamma_A \cdot k_{эфф} \cdot C_{A,1}^{n_A}\left[C_{Y,2} - \frac{\gamma_y}{[\gamma_A]}(C_{A,1}^0 - C_{A,1})\frac{V_1}{V_2}\right]^{n_A} \qquad (5.14)$$

2. Ikkinchi fazada faqat toza holdagi Y reagenti mavjud va unga hech qanday reaksiya mahsuloti kirmaydi. U holda C_{Y2} teng bo'ladi: $C_{Y,2} = C_{Y,2}^0(1 - X_Y)/(1 + \varepsilon_2 X_y)$ ga. Agar X_Y=1 bo'lsa, faza batamom yo'qoladi va shunga muvofiq $\varepsilon_2 = -1$, $C_{Y,2} = C_{Y,2}$ bo'ladi. Natijada reaksiya Y reagent bo'yicha nol tartibli bo'lib hisoblanadi va ε_1=0 da

$$dC_{A,1} / d\tau = \gamma_A \cdot k_{eff} \cdot C_{A,1}^{n_A} \qquad (5.15)$$

U holda C_Y (yoki P_Y)ni tezlikka bog'liqligini aniqlash uchun Y reagentni dastlabki konsentratsiyasi inert gaz yoki organik erituvchilar yordamida suyultiriladi.

3. Ikkala faza hajmlari o'zgaradi, ammo reagentlar hamon fazalararo mavjud bo'ladi.

Unda

$$\frac{dn_A}{V_1 d\tau} = \gamma_A \cdot k_{eff}(C_{A,1}^0 \cdot \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_1 X_A})^{n_A}(C_{Y,2}^0 \cdot \frac{1 + X_Y}{1 + \varepsilon_2 X_Y})^{n_Y} \qquad (5.16)$$

bu yerda, $n_A = n_{A,0}(1 - X_A)$ va $n_{A,0} \cdot X_A = (\gamma_A/\gamma_Y)(n_{Y,0}X_Y)$ ga teng.

Geterofazali reaksiyalardagi ikkinchi fazada ikkala reagent, birinchi fazada esa faqat gomogen katalizator mavjud bo'lish holatlarida boruvchi jarayonlar ko'p uchraydi. Masalan, etilen va xlordan 1.2 dixloretanni olish ($C_2H_4 + Cl_2 \rightarrow C_2H_4Cl_2$) jarayonida ikkala gaz katalizator ($FeCl_3$) erigan suyuq eritma orqali o'tadi. Yoki izooktanlarni izobutanni butenlar bilan alkillash orqali olish ($C_4H_{10} + C_4H_8 \rightarrow C_8H_{18}$) jarayonida reagertlar organik fazalarda bo'ladi va ular H_2SO_4 yoki HF moddali gomogen kanalizatorga kelib tushadi. Demak, reagentlar bunday sharoitlarda katalizator fazasiga o'tadi va fazalararo muvozanat qaror topganida quyidagi tenglamaga ega bo'lamiz:

$$\upsilon = \frac{k \cdot C_{K,1}}{H_A \cdot H_Y} P_A \cdot P_Y = k_{eff} \cdot P_A \cdot P_Y \qquad (5.17)$$

Ikkala fazada reaksiya beruvchi holat bir-birida aralashmaydigan ikkita suyuqliklar orasida sodir bo'ladi. Bunday jarayonlarda beruvchi reaksiyalarda har qaysi fazalarning ishtiroki va tezlik konstantalarining qiymatini aniqlash uchun quyidagi belgilar qabul qilinadi:

– agar fazalar hajmini V_1 va V_2 deb belgilansa, ularda A va Y reagentlar $C_{A,1}$ va $C_{Y,2}$ miqdordagi konsentratsiyalar qiymatiga ega bo'la-

di. Muvozanat qaror topganida bu moddalarning boshqa fazadagi konsentrasiyalari tenglamasi:

$$C_{A,2} = C_{A,1} \cdot \gamma_A; \quad C_{Y,1} = C_{Y,2} / \cdot \gamma_Y$$

Ularni sistemaning umumiy hajmiga ($V=V_1+V_2$) nisbatan ifodalasak, unda:

$$V_r = -\frac{dC_{A,1}}{d\tau} V_1 - \frac{dC_{A,2}}{d\tau} \cdot V_2$$

hosil bo'ladi.

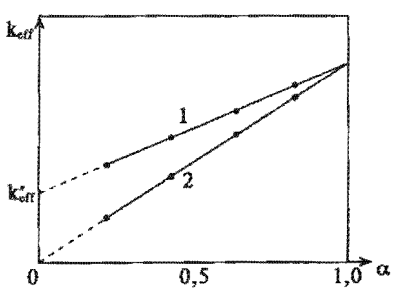
Birinchi fazaning miqdoriy qismini umumiy hajmiga ko'ra – α bilan ishora etilsa, ikkinchi fazaning miqdori esa – (1–α) deb belgilansa, u holda:

$$v = -\alpha \frac{dC_{A,1}}{d\tau} - (1-\alpha)\frac{dC_{A,2}}{d\tau} \qquad (5.18)$$

Bu ikkala faza uchun kinetik tenglamalar bir xil ko'rinishda bo'lsa ham ularning tezlik konstantalari mos ravishda k_1 va k_2 ga teng bo'ladi. U holda quyidagi ifoda kelib chiqadi:

$$v = \alpha k_1 C_{A,1}^{n_A} \cdot C_{Y,1} + (1-\alpha)k_2 \cdot C_{A,2}^{n_A} \cdot C_{Y,2}^{n_Y} = [(\alpha k_1 / \gamma_Y^{n_Y}) + (1-\alpha)k_2 \gamma_A^{n_A}] C_{A,1}^{n_A} \cdot C_{Y,2}^{n_Y} = [(\alpha k_{eff.}^{I} + (1-\alpha)k_{eff.}^{II}] \cdot C_{A,1}^{n_A} \cdot C_{Y,2}^{n_Y} = k_{eff.} \cdot C_{A,2}^{n_A} \cdot C_{Y,2}^{n_Y} \qquad (5.19)$$

Agarda fazalarning bir nechta hajmlari nisbatida $k_{eff.}$ ni qiymati aniqlansa, u holda $k_{eff.} = f(\alpha)$ funksiya bog'lanish bo'yicha olingan grafik to'g'ri chiziqli bo'ladi (5.1-rasm). Bunda α=0 bo'lganida ordinata o'qini kesib o'tgan bu bog'lanish oralig'i $k_{eff.}^{II} = k_2\gamma_A^{n_A}$ ga teng bo'ladi. α=1 ga teng bo'lganida ordinata o'qidan kesib o'tgan bu bog'lanish oralig'i $k_{eff.}^{I} = k_2\gamma_A^{n_A}$ miqdorini beradi. Reaksiya faqat bitta fazada (masalan, birinchi fazada) sodir bo'lsa, u holda bu bog'lanish koordinatalar boshlanishi nuqtasidan hosil bo'ladi (5.1-rasmda 2 to'g'ri chiziqli). Shu usul bilan har qaysi fazani qaysi hissada ishtirok etayotganini va kimyoviy reaksiyada tezlik konstantalari qiymatini aniqlash mumkin.



5.1-rasm. **Effektiv tezlik konstantasini har qaysi fazada aniqlash (kinetik fazada sohada boruvchi geterofazali reaksiyalarda).**

Fazalararo tashish katalizi. Bu xildagi kataliz jarayoni o'ziga hos bo'lib, u organik moddalarning molekulalarini qandaydir aktivlanishi bilan bog'lanmagan. Ushbu kataliz turi yaqinda kashf etilganligiga qaramasdan ko'pgina geterofazali reaktsiyalarni ifodalashda (masalan, xlorli birikmalarni gidrolizlanishi va ishqorli degidroxlorlashda, xlorni boshqa galogenlarga SO_2ONa va boshqa guruhlarga almashtirish reaktsiyalarida) qo'llanilmoqda.

Fazalararo tashish katalizida katalizatorlik vazifasini to'rtlamchi ammoniy birikmalari $R_4N^+X^-$ bajaradi. Bu birikmalar o'zining tarkibida uzun alkil guruhiga ega bo'lib, ular *kataminlar* deb ataladi. Masalan, $R(CH_3)_3N^+X^-$ da R 12–18 tagacha uglerod atomiga teng. Ushbu xil birikmalar (kataminlar) ikkilanma, ya'ni liofil va gidrofil xossalarga ega bo'lganligi sababli ular suvli yoki organik fazalarda erishi mumkin. Masalan, xlorli birikmalarni ishqorlar bilan o'zaro ta'sirlanishida katalizator gidroksil formada organik fazaga o'tadi va u yerda quyidagi kimyoviy reaksiya boradi:

I faza (organik faza)

$$R_4N^+ON^- + RCl \xrightarrow{k_1} R_4N^+Cl^- + ROH$$

$$K_{HO^-} \qquad K_{Cl^-}$$

$$HO^- + R_4N^+ + Cl^-$$

II faza (suvli faza)

Bu vaqtda hosil bo'layotgan kataminning xlorli formasi suvli fazaga o'tib qaytadan ammoniyli asos birikmaga aylanadi. Oddiy sharoitlarda bunday reaksiyalar suvli fazada ro'y beradi, chunki xlorli birikmalarni suvli fazada erish darajasi kamdir. Shu sababli bu jarayon yuqori temperatura va kam holatlarda bosimda olib boriladi.

Fazalararo tashish katalizatorlarini qo'llanishi tufayli bu reaksiyalarni ancha yumshoq sharoitlarda olib borishni ta'minlaydi. Buni quyidagi uchta sabablar orqali tushuntirish mumkin:

1) past qiymatdagi dielektrik o'tkazuvchanlik bilan reaksiyani organik fazaga ko'chirish ion va dipolar orasidagi tezlik konstantasini oshishiga olib keladi;

2) oddiy sharoitlarda xlorli birikmalarning suvli fazadagi konsentratsiyalariga nisbatan organik fazadagi ishqorli reagent konsentratsiyasini ancha yuqori bo'lishi;

3) kataminlar ishtirokida fazalarni o'zaro kontaktlanish yuzasini

o'sishi, chunki kataminlar sirt-faol (aktiv) moddalar bo'lib hisoblanib, jarayonda kinetik sharoitni (rejim) hosil bo'lishini osonlashtiradi.

Ikkilamchi ammoniy birikmalari suvli fazada erkin ionlar holida, organik fazada esa ionlar juftligi ko'rinishida bo'ladi. Suvli fazadan organik fazaga tashish mexanizmida ularni chegaraviy plyonkasida oldin ionlarni assotsiatsiyalanishi sodir bo'lib, hosil bo'lgan ionli juftlik organik fazaga o'tadi. Shu sababli fazalararo taqsimlanish muvozanati ionlarning assotsiatsiyalanishini hisobga olish kerak, ya'ni

$$R_4N^+ + X^- \rightleftarrows R_4N^+X^-.$$

Bu holatda taqsimlanishni muvozanat konstantasi (K_i) deb qabul qilish mumkin. K_i taqsimlanish koeffitsiyentini (γ_i) ionli juftlikni dissotsiyalanish konstantasi ko'paytmasiga teng bo'lib, «*mol/l*» o'lchov birligiga egadir. Shularni e'tiborga olib xlorli birikmalarni ishqorlar bilan o'zaro ta'sirlanish jarayonini kinetik modelini quyidagicha ta'rif etish mumkin:

1) $v = \dfrac{dn_{RCl}}{(V_1 \cdot d\tau)} = kC_{RCl,1}[R_4NOH]_1$

2) $[R_4N^+]_2\ C_{HO^-,2} = K_{HO^-}[R_4NOH]_1$

3) $[R_4N^+]_2\ C_{Cl^-,2} = K_{Cl^-}[R_4NCl]_1$

4) $n_k = V_2[R_4N^+]_2 + V_1([R_4NOH]_1 + [R_4NCl]_1)$

5) $n_{RCl,0} - n_{RCl} = V_2(C_{HO^-,0} - C_{HO^-}) = V_2C_{Cl^-,2}$.

Bulardagi 1 va 2 lar mos ravishda organik hamda suvli fazalarni belgilaydi va suvli faza hajmi o'zgarmas deb qabul qilingan. 2–4 tenglamalar yordamida $[R_4NOH]$ ning organik fazadagi konsentratsiyasini aniqlash mumkin. U holda kinetik tenglama quyidagi ko'rinishda bo'ladi:

$$\frac{dn_{RCl}}{V_1 d\tau} = k\frac{C_{RCl,1}(n_K / V_2)(C_{HO^-,2} / K_{HO^-})}{1 + V_1 / V_2(C_{HO^-,2} / K_{HO^-} + C_{Cl^-,2} / K_{Cl^-})} \qquad (5.20)$$

bunda, $\dfrac{n_K}{V_2}$ – suvli fazadagi katalizatorni konsentratsiyasi.

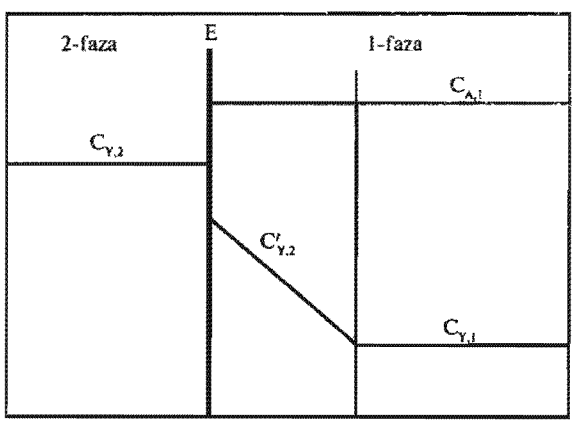
(5.20) tenglamadan ko'rinadiki, reaksiya tezligi katalizatorning konsentratsiyasi o'zgarishi va ishqorning miqdorini ortishi bilan to'g'ri chiziqli ravishda ortadi.

Xlorid ionlarini hosil bo'lishi tufayli reaksiya tezligi sekinlashadi. Demak, fazalararo tashish katalizatori optimal tarzda K_{HO^-} ning juda kichik va K_{Cl^-} ning yuqori qiymatiga ega bo'lishi lozim ekan. Fazalarning hajmi o'zgarishi, ayniqsa, organik fazaning hajmini asta-sekin kamayishi va yo'qolishini e'tiborga olib yuqorida keltirilgan kitenik modelni bir qancha xususiy holatlar uchun kinetik tenglamalari keltirib chiqarilgan.

Fazalararo chegaralanishda boradigan reaksiyalarni e'tiborga olmasdan boradigan geterofazali jarayonlar mavjud. Ularda asosiy rolni diffuzion tormozlanish holati o'ynaydi, ya'ni bu xil jarayonlarda fazalararo chegaralanishda moddalarni o'zaro ta'sirlanishi sodir bo'luvchi reaksiyalar e'tiborga olinmaydi. Buni quyidagicha tushuntirish mumkin. Reaksiya 1-siyuq fazada borayapti, deb qabul qilaylik. Bu fazani chegara sirtidagi qavat (plyonka)ga diffuzion qarshilik yo'naltirilgan, qaysiki bu faza (1-faza)ga o'tgan Y reagentni konsentratsiyasi tezkor konvektiv diffuziya yoki aralashtirish tufayli butun hajmi bo'yicha o'zgarmas bo'lib qoladi (5.2-rasm).

Stasionar rejimda Y reagentni diffuziyalanish tezligi, uning 1-fazani hajmi birligida boruvchi kimyoviy reaksiya bo'yicha o'zgaroshi tezligiga teng bo'lishi kerak, ya'ni:

$$|\gamma_Y| \cdot v = f\beta_Y(C_{Y,2} / \gamma_Y - C_{Y,1}) = f\beta_Y(P_{Y,2} / H_{Y,2} - C_{Y,1}).$$



5.2-rasm. **Fazalarni o'zaro kontaktlashish qismida reagentlar konsentratsiyalarini o'zgarishi (o'zgaruvchan sohada boruvchi va fazalar chegarasida kimyoviy reaksiyani hisobga olinmasa ham bo'ladigan geterofazali reaksiya jarayonlarifa)**

Agar 1-fazada A reagent konsentratsiyasi $C_{A,1}$ va A+Y→B+... reaksiyasi reagentlar bo'yicha birinchi tartibli bo'lsa, unda bu holda quyidagi tezlik tenglamasiga ega bo'lamiz:

$$v = kC_{A,1} \cdot C_{Y,1} = f\beta_Y(C_{A,2} / \gamma_Y - C_{Y,1}) = f\beta_Y(P_{Y,2} / H_Y - C_{Y,1}) \qquad (5.21)$$

(5.21) tenglamadagi noma'lum $C_{Y,1}$ ni konsentratsiya teng bo'ladi:

$$C_{Y,1} = \frac{f\beta_Y}{kC_{A,1} + f\beta_Y} \cdot \frac{C_{Y,2}}{\gamma_Y} = \frac{f\beta_Y}{kC_{A,1} + f \cdot \beta_Y} \cdot \frac{P_{Y,2}}{H_Y} \qquad (5.22)$$

(5.22) tenglamadagi topilgan $C_{Y,1}$ ni qiymatini (5.21) ga qo'ysak, unda:

$$v = \frac{C_{Y,2}}{[1/(f\beta_Y) + 1/(kC_{A,1})] \cdot \gamma_Y} = \frac{P_{Y,2}}{[1/(f\beta_Y) + 1/(kC_{A,1})] \cdot H_Y} \qquad (5.23)$$

(5.23) tenglamadan ko'rinadiki, agar $1/(f\beta_Y) \ll 1/kC_{A,1}$) bo'lsa, diffuzion tormozlanishni hisobga olmasa ham bo'ladi. U holda jarayon kinetik sohaga o'tadi va (5.12) tenglama bo'yicha ifodalanadi. $C_{A,1}$ qiymati kichik bo'lganda reaksiya tartibi birga yaqinlashadi, ammo keyinchalik tezlikni $C_{A,1}$ bo'yicha oshishi sekinlashadi. Yuqoridagi tenglamani $f\beta_Y$ va k larini o'zaro nisbatiga qarab $C_{A,1}$ ning kichik qiymatlariga kinetik soha (rejim)ga to'g'ri keladi. Mabodo $C_{A,1}$ ning qiymati ancha yuqori va $1/(f\beta_Y) \gg 1/(kC_{A,1})$ bo'lsa, u holda reaksiyani borishi diffuziyalanish jarayonlari, ya'ni diffuzion sohada sodir bo'ladi.

Agarda reaksiya tartibi A reagent bo'yicha nolga teng bo'lsa, unda (5.23) tenglamada uning qiymati yo'qoladi va $1/k_{eff} = 1/(f\beta_y) + 1/k$) bo'ladi.

Y reagent bo'yicha reaksiya tartibi nolga, A reagent bo'yicha birga teng bo'lsa, tezlik $v = k \cdot C_{A,1}$ bo'ladi.

Shunday yo'l bilan murakkab kimyoviy reaksiyalarni kinetik modellari tuziladi. Masalan, $v = k \cdot C_{A,1} \cdot C_{Y,1}/(1 + K \cdot C_{A,1})$ kinetik tenglama bo'yicha ifodalanadigan reaksiya uchun

$$k \cdot C_{A,1} \cdot C_{Y,1}/(1 + K \cdot C_{A,1}) = f\beta_Y(C_{Y,2}/\gamma_Y - C_{Y,1})$$

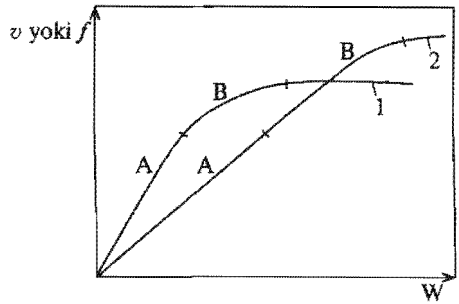
tenglikdan $C_{Y,1}$ va v ni toppish mumkin:

$$C_{Y,1} = \frac{f \cdot \beta_Y \cdot C_{Y,2}}{[f \cdot \beta_Y + kC_{A,1} / (1 + KC_{A,1})]\gamma_Y};$$

$$v = \frac{C_{Y,2}}{\gamma_Y[1 / (f \cdot \beta_Y) + (1 + KC_{A,1}) / (kC_{A,1})]}.$$

Shunday qilib, ko'rilayotgan geterofazali reaksiyalarda reagentlarni konsentratsiyasiga muvofiq jarayon tezligi boshqaga bog'lanishga egaligi ko'rinayapti, lekin barcha holatlarda jarayonni umumiy qarshiligi – $1/k_{eff}$. Diffuzion va kinetik qarshiliklar yig'indisiga teng bo'ladi. Bu qarshilik miqdori fazalarni solishtirma yuzasi (f)ga bog'liqdir. Masalan, gazni suyuqlik orqali barbotajli tarzda o'tkazilsa, reaksiya tezligi va yuza f avval gazni tezligiga qarab to'g'ri chiziqli ravishda oshib boradi (diffuzion soha), keyin esa uning katta qiymatlarida tezlik o'zgarmasdan qoladi (kinetik soha) (5.3-rasm). Bular orasidagi masofa geterofazali reaksiyalarni o'tish sohasini belgilaydi (5.3-rasmda B qismi). Diffuzion tormozlanish sodir bo'lgani uchun reaksiyaning aktivlanish energiyasi qiymati kamayadi. Bu soha fazalar chegarasi qavati (plyonkani) qalinli-

gi, molekulyar diffuziyaning koeffitsiyenti va tezlik konstantasining ma'lum qiymatlarida uchraydi.



5.3-rasm. **Reaksiya tezligini (1) va solishtirma yuzani (2) gazning tezligiga (W) bog'liqligi.**

Chegaralanishda boradigan reaksiyalarni e'tiborga olgan holda boruvchi soha. Oldingi bo'limda fazalarning chegaralanish sirtida boradigan kimyoviy reaksiyani hisobga olinmaydigan geterofazali jarayonni o'zgaruvchan sohasi ko'rib chiqildi. Bunday holat agar reaksiyalar juda tezlikda borsa, o'zini oqlamaydi, chunki ko'pgina sistemalarning fazalarini chegaralanishida kimyiviy reaksiya ro'y beradi. Shu sababli ushbu chegaralanish plyonkasida faqat kimyoviy reaksiya bormasdan unda diffuziyalanishga qarshilik ko'rsatish xossasi ham jamlangan. Shuning uchun Y reagentning konsentratsiyasini o'zgarishi to'g'ri chiziqli bo'lmasdan egriroq holda ifodalanadi. Quyida keltiriladigan xulosalarda fazalarni ajralish chegarasida Y reagentni taqsimlanishi hisobiga muvozanat sodir bo'ladi, deb qabul qilamiz, ya'ni:

$$C_{Y,0} = \frac{C_{Y,2}}{\gamma_Y} = \frac{P_{Y,2}}{H_Y}.$$

Fazalarni chegaralanish qismidagi qatlam (plyonka)da kesimi F=1 va qalinligi dX bo'lgan element hajmini ajtarib olamiz. Bu element hajmi (dV) teng bo'ladi: $dV=F\cdot dX$ ga. Ma'lum vaqt birligi ichida bu hajmga N''_Y ga teng bo'lgan oqim chiqib ketadi, ya'ni:

$$N'_Y = -D_Y \frac{dC_Y}{dX}; \quad N''_Y = -D_Y \left[\frac{dC_Y}{dX} + \frac{d^2C_Y}{dX^2} dX \right].$$

Vaqt birligi ichida dX hajmdagi Y moddani miqdorini o'zgarishi:

$$dN_Y = -D_Y \frac{d^2C_Y}{dX^2} dX$$

ga teng bo'ladi.

Bunday o'zarish kimyoviy reaksiya sodir bo'lishi hisobidan bo'lib, dX hajmda ma'lum vaqt birligida quyidagi miqdorda o'zaro ta'sirlanish ro'y beradi:

$$-dN_Y = v \cdot dX = k\ C_{A,l} C_Y dX$$

va shunga muvofiq yuqoridagi tenglama:

$$D_Y \frac{d^2C_Y}{dX^2} = k\ C_{A,l} \cdot C_Y \qquad (5.24)$$

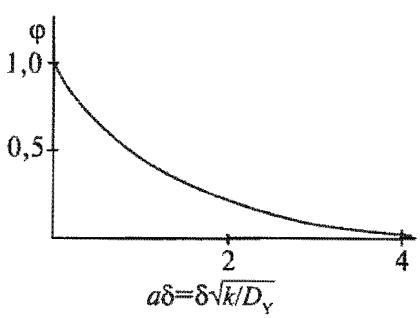
ga teng bo'ladi.

Agar $\frac{k\ C_{A,l}}{D_Y} = a^2$ deb belgilasak, u holda (5.24) tenglama $D_Y \frac{d^2C_Y}{dX^2} = a^2C_Y$ ga teng va uning integral ko'rinishi $C_Y = A_1 \cdot e^{ax} + A_2e^{-ax}$ bo'ladi.

Kimyoviy jarayonida ishtirok etuvchi Y moddani fazalarning chegaralanish qismidagi plyonkada o'zaro ta'sirlanishga uchramay qolgan qismi (φ) ni aniqlash muhimdir. Agar $C_{Y,l}=0$ desak va diffuzion oqimlarni $x=\delta$ va $x=0$ dagi qiymatiga muvofiq φ teng:

$$\varphi = \frac{(N_Y)_{x=\delta}}{(N_Y)_{x=0}}.$$

Bunday o'zgarish quyidagi grafikda keltirilgan:



Demak, $a\delta$ ni qiymati ortishi bilan moddani ko'p qismi fazalarni chegaralanish qismida o'zaro ta'sirlanishga uchrashini ko'rsatadi va uning kam miqdordagi qismi diffuziya qarlamidan o'tadi. Yuqorida keltirilgan kinetik tenglamalarni geterofazali sharoitlarda boruvchi oleumlar bilan aromatik uglevodorodlarni sulfidlash, $AlCl_3$ katalizatorligida aromatik uglevodorodlarni alkillash va boshqa ayrim reaksiyalari uchun qo'llash mumkin bo'ladi.

5.2. Geterogen fazada yuqori tezlik bilan boruvchi reaksiyalarda diffuziya jarayoni mexanizmi

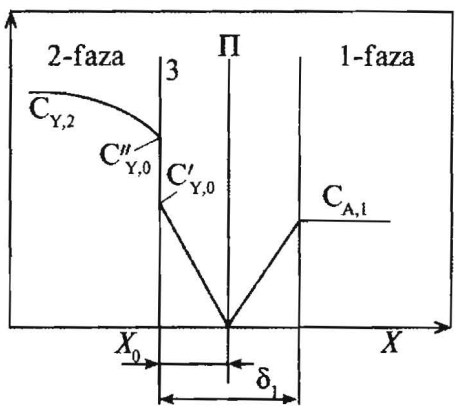
Quyidagi kimyoviy reaksiya berilgan bo'lsin:

$$A + \nu_Y \cdot Y \rightarrow \text{Mahsulotlar.}$$

Bu jarayon juda katta tezlikda borgani sababli moddalar tez diffuziyalanib, zudlik bilan o'zaro ta'sirlanadi. Bu jarayon П yuzada chegaralanish plyonkasini ichida sodir bo'ladi. Natijada ikkala modda (reagent) boshqa-boshqa fazalarda mavjud bo'lmaydi. Agar ikkala fazani suyuq deb va reaksiya A reagent bor bo'lgan fazalarni chegaralanish plyonkasi (I) ga boradi deb qabul qilsak, u holda diffuziyalanish oqimlari quyidagiga teng bo'ladi:

$$v = \frac{\beta_{Y,2}}{\nu_Y}\left(C_{Y,2} - C''_{Y,0}\right) = \frac{\beta_{Y,2}}{\nu_Y}\left(C_{Y,0} - 0\right)\frac{\delta_1}{x_0} = \beta_{A,1}(C_{A,1} - 0)\frac{\delta_1}{\delta_1 - x_0} \qquad (5.25)$$

Bu holat 5.4-rasmda keltirilgan ko'rinishda namoyon bo'ladi:



5.4-rasm. **Zudlik bilan boruvchi kimyoviy reaksiya reagentlarining fazalarini uchrashish (kontakt) yuzasidagi konsentratsiyalarini o'zgarishi.**

(5.25) tenglamadagi $\beta_{Y,2}$, $\beta_{Y,1}$ va $\beta_{A,1}$ koeffitsiyentlar birinchi hamda ikkinchi faza mos ravishda massani uzatishni ifodalaydi. Tenglamadagi δ_1/X_0 va $\delta_1/(\delta_1 - X_0)$ nisbatlar reagentlarni kimyoviy reaksiya borayotgan chegaralanish plyonkasini qarshiligini yengib o'tishini belgilaydi. Agarda $C''_{Y,0} = \nu_Y C'_{Y,0}$ deb olsak, u holda (5.25) tenglamadan:

$$\frac{X_0}{\delta_1} = \frac{\left(\frac{1}{\nu_Y}\right)\cdot C_{Y,2} - \left(\frac{\beta_{A,1}}{\beta_{Y,2}}\right)\cdot C_{A,1}}{\left(\frac{1}{\nu_Y}\right)C_{Y,2} + \gamma\cdot\left(\gamma\cdot\beta_{A,1}/\beta_{Y,1}\right)\cdot C_{A,1}} \qquad (5.26)$$

Bu tenglama kimyoviy reaksiya borayotgan yuza holati reagentlarni konsentratsiyasi va massani uzatish koeffitsiyentlariga muvofiq tarzda o'zgarishini ko'rsatadi. U holda:

$$(\beta_{A,2} / \nu_Y) \cdot C_{Y,2} \gg \beta_{A,1} \cdot C_{A,1} \quad \text{va}$$

$$(\frac{1}{\nu_Y}) \cdot C_{Y,2} \gg (\delta_1 \beta_{A,1} / \beta_{Y,1}) \cdot C_{A,1}$$

bo'lib, $\frac{X_0}{\delta_1}$ nisbat qiymati 1 ga tenglasha boradi.

Agar $(\beta_{Y,2}/\nu_Y) \cdot C_{Y,2} = \beta_{Y,1} \cdot C_{A,1}$ bo'lsa, $\frac{X_0}{\delta_1} = 0$ ga teng bo'ladi va reaksiya fazalarning o'zaro chegaralanishida ro'y beradi. Reagentlar ikkala fazada ham o'zaro eruvchan va $(\beta_{Y,2}/\nu_Y) \cdot C_{Y,2} < \beta_{Y,1} \cdot C_{A,1}$ bo'lganida $\frac{X_0}{\delta_1}$ ning qiymati manfiy ishorali bo'ladi va kimyoviy reaksiya 2-faza bilan chegaralanish plyonkasida sodir bo'lishini anglatadi. Agarda A reagent bu fazada erimasa, reaksiyani borishi fazalarning chegaralanish yuzasida yuzasida sodir bo'lish saqlanib qoladi va diffuzion qarshilik ko'rsatish oldingidek saqlanib qoladi. Shu sababli $C_{A,1}$ qiymatini o'zgartirish bilan ham reaksiyaning borishini tezlashtirish foydasiz bo'lib qoladi. X_0/δ_1 ni (5.25) tenglamaga olib borib qo'ysak, bunday jarayonlarni tezlik qiymatiga ega bo'lamiz:

$$v = \frac{(1 / \nu_Y)(C_{Y,2} / \nu_Y) + (\beta_{A,1} / \beta_{Y,1})C_{Y,1}}{1 / \beta_{Y,1} + 1 / (\nu_Y \beta_{Y,2})} = \frac{(1 / \nu_Y)(P_{Y,2} / H_Y) + (\beta_{A,1} / \beta_{Y,1})C_{Y,1}}{1 / \beta_{Y,1} + 1 / (H_Y \beta_{Y,2})} \qquad (5.27)$$

Oxirgi tenglamalarni kimyoviy reaksiya bormagan holatda ham massani uzatish jarayoni boradigan sharoit uchun chiqarilgan tenglamalar bilan solishtirilganda bunday hollarda ham ham qarshilik ko'rsatish qiymati o'zgarmasdan qolishi kuzatilmoqda. Faqatgina zudlik, ya'ni juda tez sodir bo'luvchi reaksiyalarda jarayonni harakatga keltiruvchi kuch ancha yuqori ekanligi ko'rinyapti.

Agarda A reagent 2-fazada erimasa, unda massani uzatish va konsentratsiya koeffitsiyentlarini nisbati (fazalarni chegaralanish qismida) teng bo'ladi:

$$(1 / \nu_Y)\beta_{Y,2} \cdot C_{Y,2} < \beta_{A,1} \cdot C_{A,1}.$$

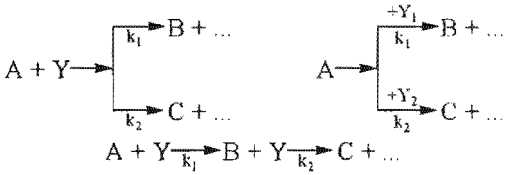
Bunday sharoitlarda jarayon borishiga ko'rsatiladigan barcha qarshilik 2-fazani chegara plyonkasida mujassam bo'lib, jarayon tezligi:

$$v = (1 / \nu_Y) \cdot \beta_{Y,2} \cdot P_{Y,2} \qquad (5.28)$$

ga tengdir.

Yuqorida keltirilgan kinetik tenglamalarni oddiy xildagi kimyoviy reaksiya uchun (masalan, $r = k \cdot C_A^n \cdot C_Y^n$ tezlikda boruvchi jarayonga) qo'llanilsa, unda Y reagent bo'yicha reaksiya tartibi birdan kasrli qiymatga ega bo'lgan hamda A reagent bo'yicha esa noldan kasrli qiymatgacha bo'lgan reaksiya tartibi olinadi. Reaksiyaning tezligini temperaturaga bog'liqligi kimyoviy reaksiya bo'lmaganda ham massani uzatish jarayoninikiga o'xshashdir. Aktivlanish energiyasi 4–20 *kJ/mol* oralig'ida bo'ladi. Bunday xususiyatli kimyoviy reaksiyalar xemosorbsiya jarayoni bilan boradi. Masalan, gazlarni nordon qo'shimchalardan (H_2S, CO_2, HCl) ishqorlarni suvli eritmasi bilan tozalash shu xilda sodir bo'ladi. Demak, bunday xil reaksiyalar tezligi aralashtirish intensivligi va gazni berish tezligiga bevosita bog'liq bo'ladi.

Geterofazali jarayonlar o'ziga xos tarzda sorid bo'lib, quyidagi 3 xil turda mavjud bo'lishi mumkin:



Agar har qaysi reagentlar bo'yicha reaksiyalar tartibini birga teng, A modda reaksiya boradigan 1-fazada bo'ladi va Y, Y_1, Y_2 reagentlar 2-suyuq yoki gaz fazadan kelib tushadi, deb qabul qilsak, $n_A = n_Y = 1$ ga teng bo'lgan holdagi bu reaksiyalarning kinetikasi (5.12) tenglama bo'yicha ifodalanadi. Bir xil tartibli yonma-yon boruvchi (parallel) reaksiyalar uchun mahsulotlar konsentratsiyalari nisbati quyidacha:

$$\frac{dC_B}{dC_C} = \frac{k_1 / \gamma_Y}{k_2 / \gamma_Y} \cdot \frac{C_{A,1} \cdot C_{Y,2}}{C_{A,1} \cdot C_{Y,2}} = \frac{k_1 / H_Y}{k_2 / H_Y} \cdot \frac{C_{A,1} \cdot P_{Y,2}}{C_{A,1} \cdot P_{Y,2}} = \frac{k_1}{k_2} \qquad (5.29)$$

Agarda turli tartibda yonma-yon boruvchi reaksiyalar bo'lsa, bu tenglama quyidagi ko'rinishga ega:

$$\frac{dC_B}{dC_C} = \frac{k_1 / \gamma_{Y,1}}{k_2 / \gamma_{Y,2}} \cdot \frac{C_{A,1} \cdot C_{Y1,2}}{C_{A,1} \cdot C_{Y2,2}} = \frac{k_1 / H_{Y,1}}{k_2 / H_{Y,2}} \cdot \frac{C_{A,1} \cdot P_{Y1,2}}{C_{A,1} \cdot P_{Y2,2}} = \frac{k_1 \cdot \gamma_{Y2}}{k_2 \cdot \gamma_{Y1}} \cdot \frac{C_{Y1,2}}{C_{Y2,2}} = \frac{k_1 \cdot H_{Y2}}{k_2 \cdot H_{Y1}} \cdot \frac{P_{Y1,2}}{P_{Y2,2}} \qquad (5.30)$$

Demak, bunday sharoitlarda Y_1 va Y_2 reagentlarni fazalararo taqsimlanishini e'tiborga olish lozim. Ketma-ket va yonma-yon botuvchi reaksiyalar uchun:

$$\gamma_B = \frac{dn_B}{-dn_B} = \frac{dF_B}{-dF_A} = \frac{(k_1/\nu_Y)C_{A,1} \cdot C_{A,2} - (k_2/\nu_Y)C_{B,1} \cdot C_{Y,2}}{(k_2 / \nu_Y) \cdot C_{Y,1} \cdot C_{Y,2}} = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{C_{B,1}}{C_{A,1}} \qquad (5.31)$$

«Suyuqlik–suyuqlik» sistemalarda oraliq B modda fazalar bo'yicha taqsimlanish mumkin. $C_{B,1}$ ni qiymatini quyidagicha ham aniqlasa ham bo'ladi:

$$n_B = V_1 \cdot C_{B,1} + V_2 \cdot C_{B,2} = V_1 \cdot C_{B,1} + V_2\gamma_B \cdot C_{B,1}$$

yoki

$$C_{B,1} = \frac{n_B}{V_1 \cdot V_2\gamma_B}.$$

Agar γ_B qiymati oshsa (reaksiya fazasida B ning eruvchanligi kamaysa), $C_{B,1}$ kamayadi, unumdorlik (selektivlik) ko'payadi.

Endi reagent va mahsulotlar bir xil fazada, katalizator esa boshqa fazada bo'lgan ketma-ket boruvchi reaksiyalarni ko'rib chiqaylik. Kinetik sohada boradigan bu xildagi reaksiyalar uchun:

$$\gamma_B = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{C_{B,2}/\gamma_B}{C_{A,2}/\gamma_A} \cdot \frac{C_{Y,2}/\gamma_Y}{C_{Y,2}/\gamma_Y} = 1 - \frac{k_2\gamma_A}{k_1\gamma_B} \cdot \frac{C_{B,2}}{C_{A,2}} \qquad (5.32)$$

Bundan ko'rinadiki, ketma-ket bosqichda boruvchi kimyoviy reaksiyalar selektivligi faqat konsentratsiya va tezlik konstantalari nisbatiga bog'liq bo'lmasdan, u dastlabki reagentni va oraliq mahsulot fazalararo taqsimlanish koeffitsiyentlari nisbatiga ham bog'liq ekan. Selektivlik yuqori bo'lishi uchun oraliq modda katalizator fazasida dastlabki moddaga nisbatan yomon erishi zarurdir. Masalan, etilenni etanolga gidratlanish selektivligi fosfor kislotali geterogen katalizatorda juda yuqori bo'ladi:

$$H_2O + C_2H_4 \rightarrow C_2H_5OH + C_2H_4 \rightarrow (C_2H_5)_2O.$$

Agar 2-fazadan diffuziyalanayotgan reagent faqat bitta reaksiya uchun sarf bo'lsa, u holda bu jarayon kinetikasi (5.23) tenglama bo'yicha ifodalanadi. Bunga ko'ra bu xildagi reaksiyalarda $k_1 > k_2$ bo'lsa, B mahsulot bo'yicha selektivlik kamayadi, mabodo $k_1 < k_2$ bo'lsa, u ortadi. Shu bilan birgalikda selektivlik Y_1 va Y_2 reagentlarni fazalararo taqsimlanish koeffitsiyentlariga ham bog'liqdir.

Geterofazali tarzda boruvchi reaksiyalar diffuziya sohasida sodir bo'lsa, ularni kinetik jhatdan ifodalashda qo'llaniladigan (5.27) va (5.28) tenglamalar faqat birinchi hamda uchinchi xili uchun taalluqlidir. Agarda yonma-yon boruvchi bunday reaksiyalarda boshqa tartibli reagentlar mavjud bo'lsa, ularni umumiy tarzda ifodalash juda murakkab. Ayrim hollarda Y_1 va Y_2 bo'yicha (5.28) tenglamani qo'llash mumkin bo'ladi, u holda:

$$\frac{dC_B}{dC_C} = \frac{\upsilon_{Y1}}{\upsilon_{Y2}} = \frac{\beta_{Y1}}{\beta_{Y2}} \cdot \frac{C_{Y1,2}}{C_{A2,2}} \qquad (5.33)$$

$\beta_{Y,1}$ va $\beta_{Y,2}$ larni qiymatlari teng bo'lgan vaziyatlarda (5.33) tenglamadagi nisbat qiymati birga yaqinlashadi hamda mahsulotlarni konsentratsiyalari nisbati kimyoviy reaksiyalar tezlik konstantasi va taqsimlanish koeffitsiyentlariga bog'liq bo'lmaydi.

Mashqlar

1. Geterofazali sistemaning fazalarini chegaralanish qismida moddalarni bir xilda taqsimlanishi va diffuzion oqimni uzluksiz ekanligini hisobga olgan holda (5.4) tenglamani keltirib chiqaring.

2. Geterofazali reaksiyaning 148 °C temperaturadagi energiyasi 4 *kJ/mol*ga teng. Standart diffuziyalanish koeffitsiyenti $0,5 \cdot 10^{-3}$ sm^2/min ga teng bo'lganidagi *D* ni toping.

3. Probirkaga solingan suv juda quruq havoni xonada 293 K temperaturada saqlanadi. Suv bug'lanadi, lekin uning sathi doimo bir xil ushlab turiladi. Probirkada aralashtirish mavjud emas. Uning kesimi S=0,05 sm^2. Suvning to'yingan bug' bosimi $P^0_{H_2O} = 0,023$ atm. Havoga diffuziyalanadigan suv bug'ini diffuzilanish koeffitsiyentini hisoblang.

Bunda probirkani yuqori qismigacha bo'lgan masofada 1,85 sm ga teng bo'lib, 87 soatda $1,94 \cdot 10^{-3}$ *mol* suv bug'langan.

4. Vodorodni azotga diffuziyalanishini temperaturaga bog'liqligini grafigini chizing.

Buning uchun quyidagi ma'lumotlardan foydalaning:

T, K	273	288	293	373	435	483
D, sm^2/s	0,647	0,743	0,80	1,05	1,61	1,92

5. Etil spirit vodorodga bug'lanadi. Uning diffuziyalanish koeffitsiyenti T=303 K da 0,4673 sm^2/s ga; temperature T=323 K da esa 0,5465 sm^2/s ga teng. Etil spirtini havoga T=313 K temperaturada diffuziyalanish koeffitsiyentini toping.

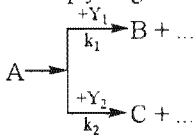
6. A + Y → mahsulot ko'rinishdagi geterofazalarning turli nisbatlarida jarayon kinetik sohada sodir bo'ladi. Fazalarning turli nisbatlarida jarayon uchun quyidagi ma'lumotlar olingan:

a	0,2	0,4	0,6	0,8
k_{eff}	0,202	0,295	0,400	0,495

Har qaysi fazani kimyoviy reaksiyada ishtirokini va effektiv tezlik konstantasini aniqlang. Shuningdek, reagentlarni erish koeffitsiyentlari (γ_A=0,02 va γ_Y=20) bo'lganidagi gomogen sharoit uchun tezlik konstantasini hisoblang.

7. Sekin boruvchi «A_{suyuq} + Y_{gaz} → mahsulot» reaksiyasi berilgan. Bu jarayon Y reagent bo'yicha 0,5 tartibli va A reagent bo'yicha esa nol tartiblidir. Suyuq fazadagi Y reagentning konsentratsiyasini reaksiya kinetik sohada borgandagi jarayon tezligini aniqlash tenglamasini chiqaring.

8. Y_1 va Y_2 reagentlari bo'yicha birinchi hamda A reagenti bo'yicha nol tartibli ravishda yonma-yon boruvchi quyidagi reaksiya berilgan:



Bu jarayonda $k_1 = 2$ soat^{-1}, $k_1 = 0{,}2$ soat^{-1}, $H_{Y_1} \approx H_{Y_2}$, $f\beta_{Y_{1,2}} = f\beta_{Y_{1,2}} = 3$ soat^{-1}, $P_{Y_{1,2}} = P_{Y_{1,2}}$ ga teng. Hosil bo'lgan mahsulotlarni differensial qiymatlari nisbatini hisoblang.

9. Quyidagi ko'rinishda boruvchi kimyoviy reaksiya berilgan:

$A_{suyuq} + \nu_Y \cdot Y_{gaz} \rightarrow$ mahsulot.

Ushbu reaksiya juda katta tezlikda borgani sababli unda diffuziyalanish koeffitsiyentini aniqlash qiyinchilik yaratadi. Agar ikki fazani suyuq deb qabul qilinsa, uning diffuziyalanish oqimlari nimaga tengligini toping.

6-bob. GETEROGEN-KATALITIK REAKSIYALAR

Asosiy organik va neft kimyo sintezi sanoatidagi gidrirlash va degidrirlash, ko'pgina oksidlash, gidrirlash va degidiratlash, alkillash hamda boshqa jarayonlar geterogen-katalitik reaksiyalar yordamida amalga oshiriladi. bu xil jarayonlarda ko'pincha katalizator qatiq modda holida, reagentlar esa suyuq yoki gaz (bo'g') fazada bo'lishi mumkin. Geterogen-katalitik reaksiyalar fazalarda chegarasida boradi, shunga muvofiq, bu xildagi birin-ketin boradigan quyidagi uch bosqichdan iboravt bo'ladi:

– Dastlabki moddalarni katalizator yuzasidagi so'rilish diffuziyalanish,

– Katalizator yuzasidagi reaksiyalar,

– Mahsulotlarning katalizator yuzasidan hajmga desorbsiyabo'lish yoki aktiv markazlarni bushashi.

Bu bosqichlarda boruvchi jarayonlarning qaysi biri sekin borsa, reaksiyaning umumiy tezligi shu bosqichning tezligiga teng bo'ladi. Shunga ko'ra ushbu bosqichga chegaralovchi – belgilovchi (limitlovchi) bosqich deyiladi. Qaysi bosqichning belgilovchi (chegaralovchi) bo'lishligi katalizatorning xossaga (aktivligiga) va reaksiyani borish sharoitiga bog'liq.

Geterogen-katalitik reaksiyalarda gomogen fazali jarayonlarga nisbatan hosil bo'luvchi mahsulotlarni miqdoriy hajm birligiga ko'ra katalizatorlar kam sarflanadi va zaharli oqava suvlarni chiqishi kamayadi (yoki ayrim holatlarda umuman hosil bo'lmaydi). Bundan tashqari geterogen-kataliz vaqtida jihoz va qurilmalarni korroziyalanish yuqori emas. Geterogen-katalitik jarayonlarni olib borilish usuliga nisbatan quyidagi turlarga bo'linadi:

a) qo'zg'almas (statsionar) holda ishlovchi katalizatorlar bilan (bunda, katalizator donachalarini kattaligi 0,3–1,0 sm).

b) qo'zg'aluvchan (suzib yuruvchi, dispergirlangan yoki псевдоожиженli) holda ishlovchi katalizator bilan. Bunday sharoitda katalizator maydalangan ko'rinishda ishlatiladi va reagentlar oqimi ta'sirida qo'zg'aluvchan holda bo'ladi.

Uglevodorodlarni geterogen-katalitik oksidlanish asosiy organik sintez texnologiyasida ko'p amalda qo'llaniladi. Ular ichida quyidagilar eng asosiilari bo'lib hisoblanadi:

1) olefin va ularning birikmalarini to'yingan uglerod atomi bilan oksidlash;

2) olefinla va boshqa uglevodorodlarni ammiak ishtirokida (ammonoliz) oksidlash;

3) aromatik va boshqa uglevodorodlarni oksidlash (bularda di yoki tetrakarbon kislotalarini angidridi hosil bo'ladi);

4) etilen oksidni to'g'ridan to'g'ri sintez qilish.

Keltirilgan bu jarayonlar akril va metakril kislota, akrilonitril, malein va ftalat angidrid kabi monomerlarni, plastifiqator, erituvchi va boshqa zarur moddalarni (etilenoksid, nitril, akrolein) sanoat miqyolsida olishda katta amaliy ahamiyatga egadir.

Geterogen-katalitik jarayonlarda katalizator aktivligiga turli faktorlar (temperatura, bosim, katalizatorni maydalanganlik darajasi) ta'sir ko'rsatadi:

Temperatura katalizatorning aktivligiga eng ko'p ta'sir etadi. Har bir katalizator tarkibi va tayyorlanish sharoitiga qarab ma'lum reaksiya uchun birorta temperatura oralig'ida eng yuqori aktivlikka ega bo'ladi. Odatda, katalizator qancha aktiv bo'lsa uning past temperaturadagi aktivligi shuncha yuqori bo'ladi va temperaturaning katalizator aktivligiga ta'siri keskinroq seziladi. Temperaturaning katalizator normal ishlaydigan ish temperatrasidan oshishi uning aktivligini kamaytiradi va hatto, uni butunlay passiv qilib qo'yadi. Shuning uchun geterogen-katalitik reaksiyalarda temperaturaning o'zgarib turishi va ayniqsa, uni haddan tashqari oshib ketishi katalizator faoliyati uchun xavflidir. Shunga ko'ra reaksiya natijasida, masalan, ekzotermik reaksiyalarda issiqlikni keraksiz qismini reaksiya muhitidan (zonasidan) chetlatib turishi kerak bo'ladi. Ba'zan temperatura minimum ish temperaturasidan oshganida katalizatorning aktivligi uzluksiz oshmaydi, balki ma'lum temperaturadan so'ng aktivlik o'zgarmas bo'lib qoladi. Bu hol gidrogenlash reaksiyalarida ko'p uchraydi. Katalizatorning aktivligi namoyon bo'ladigan minimum temperatura katalizatorning qanday tayyorlanganligiga va reaksiya mexanizmiga bog'liq.

Bosim o'zgarishi bilan geterogen-katalitik reaksiyalarning unumi o'zgaradi. Lekin, geterogen-katalitik reaksiyalarda jarayonning birinchi bosqichi adsorbsiyalanish bo'lgani uchun bosim o'zgarishi bilan reaksiyaning tezligi, binobarin, katalizatorni aktivligi ham o'ziga xos ravish-

da o'zgaradi. Bunday reaksiyalarda effektiv konsentroatsiya gaz muhitidagi gazlarning parsial bosimiga emas, balki ularning katalizatorga adsorbsiyalangan konsentratsiyasiga teng bo'lgani va adsorbsialanish to'yinguncha bu konsentratsiya osha borgani sababli, to'yinish bosimigacha bosim oshishi bilan reaksiyaning tezligi ham ortadi. shuning uchun bosimning o'zgarishi faqat molekulalar sonining o'zgarishi bilan boradigan reaksiyalarning (masalan, kabi) tezligini emas, hatto molekulalar soni o'zgarmasdan boradigan reaksiyalarning tezligini ham o'zgartiridi. Absorbsiyalanish to'yinish bosimidan so'ng yuzadagi konsentratsiya o'zgarmaganligi uchun yuqori bosimida reaksiya tezligini o'zgartira olmaydi. Bosim o'zgarishi bilan reaksiya tezligini ortishi yoki kamayishining tabiati turlicha bo'lishi mumkin. Bu o'zgarish ba'zan to'g'ri chiziqli bog'lanish qonuni asosida, ko'pincha esa o'ziga xos tarzda sodir bo'ladi. Bosimning ortishi yoki kamayishi reaksiyaning yo'nalishini ham o'zgartiradi. Masalan, H_2 bilan CO_2, CO orasida boradigan reaksiyada oksidli katalizator ishtirokida yuqori bosimda olib borilsa, metil spirt, juda yuqori bosimlarda esa yuqori molekulali spirtlar hosil bo'ladi.

Katalizatorni maydalanganlik darajasini ta'siri ham mavjud. Ma'lum miqdordagi katalizator donachalarining o'lchami kichraygan sari uning yuzasi ortib boradi, natijada katalizatorning aktivligi oshadi. Ikkinchi tomondan uning donachalari kichiklashgan sari reagentlarning diffuziyalanishi kamayadi, bu esa katalizatorning faolligini susayishiga olib keladi. Ko'pincha katalizatorlar aktivligini oshirish uchun qo'shimcha moddalar, ya'ni aktivlovchilar (yoki promotorlar) qo'shiladi. Masalan, seriy va toriy metallari gidrogenlovchi katalizator bo'lib hisoblanmaydi. Lekin ularning har birini nikelga 5 %dan qo'shilsa hosil qilingan katalizator CO_2 ni CH_4 ga aylantirishda ishlatiladi va bunda katalizator aktivligi 10 marta oshadi. Al_2O_3 dan 1,5 % miqdorda nikelga qo'shib tayyorlangan katalizator gidrogeglash jarayonini 15 marta oshiradi. Ko'pincha katalizatorlar g'ovak materiallar (moddalar) yuzasiga surtilgan, ya'ni yoyilgan holda qo'llaniladi. Bunday g'ovakli moddalar katalizator **yoyuvichlari** yoki **tregerlar** deb ataladi. Yoyuvichlar sifatida ko'pinchva tuproq, asbest, ko'mir. metallar. metall oksidlari, silikagel va shularga o'xshash moddalar ishlatiladi. Yoyuvchi ta'sirida katalizatorlar tabiatining o'zgarishi va shuningdek, uning yo'nalishi ham o'zgarishi mumkin. Masalan, mis katalizatori etil spirtini vodorodsizlantirib (degidrogenlash) asetaldegidga aylantiradi. Xuddi shu misni ko'mirga yoyilgan katalizatori spirtni etilen bilan suvga parchalaydi.

6.1. Geterogen-katalizatorlar

Geterogen fazali jarayonlarda katalizator sifatida quyidagilar ishlatilishi mumkin:

1. O'zgaruvchan valentli xossga ega bo'lgan davriy sistemaning I guruhchasi (Cu. Ag) va III guruh (Fe, Ni, Co, Pt, Pd) metallari. Bular ichida kumushdan tashqari barcha metallar gidrirlash reaksiyalarida, mis va kumush oksidlanish va oksidlanishli degidrirlash (masalan, etilen oksidni Ag ishtirokida sintez qilish, metanoldan formaldegidni va spirtlardan Ag va Cu ishtirokida ketanollarni olish) reaksiyalarida katalizator sifatida qullaniladi.

2. Yarim o'tkazgich bo'lib hisoblanadigan metall oksidlai masalan, ZnO, Fe_2O_3, Cr_2O_3, WO_3, MoO_3, V_2O_5 va boshqalar. Bu xildagi katalizatorlar metall oksidlarini aralashmasidan ham iborat bo'ladi, masalan, xromitlar ($ZnO*Cr_2O_3$, $CuO*Cr_2O_3$,), molibdatlar ($Bi_2O_3*2MoO_3$), volfratlar ($CaO*WO_3$), vanadatlar va boshqalar. Bu katalizatoroar gidrirlash (metanolni xromitlar ishtirokida sintez qilish), degirirlash (Fe_2O_3, Cr_2O_3, CrO), oksidlash (V_2O_5 katalizatorligida naftalin va o-ksilolni ftalat angidridga aylanish, molibdatlar ishtirokida propilenni akrolein va akril kislotasiga oksidlanishi), oksidlanishli ammonoliz (molibdatlar katalizatorligi propilen va ammiakdan akrilonitrilni hosil bo'lish reaksiyasi).

3. Metell oksidlari (Al_2O_3, SiO_2), ularninordon va neytral tuzlari – [$Ca_3(PO_4)$, $CaHPO_4$), $MgHPO_4$], shu jumladan, tabiiy va sintetik alyumosilikatlar [$(Al_2O_3)_m$, $(SiO_2)_n$ $(H_2O)_r$] va seolitlar. Bu xildagi katalizator ishtirokida kislota-asos katalizi mexanizmi bo'yicha sodir bo'ladigan reaksiyalar boradi. Masalan, neftning uglevodorod fraksiyalarini alyumosilikat va seolitlar katalizatorligida krekinglash, Al_2O_3 ishtirokida degidratlash va gidratlash, ainlarni spirtladan sintez qilish jarayonlari.

4. Kislotalar va tashuvchilardagi ularni tuzlari. Bunday katalizatorlarni tarkibiga nisbatan kislotali yoki metall komplekli kataliz mexanizmi bo'yicha boruvchi jarayonlar o'tkaziladi. Masalan, H_3PO_4 etilenni gidratlashda, spirtlarni degidratlashda, olefinlarni oligomerizatsiyalashda, $ZnCl_2$ metanolni gidroxlorlashda, $HgCl_2$ katalizatorlari C_2H_2 va HCl lardan vinilxloridni olishda, $Zn(OOCCH_3)$ katalizatori esa C_2H_2 dan vinilasetatni sintez qilish reaksiyalarida qo'llaniladi va hakozo. Bu turdagi katalizatorlarni immobilizon gomogen katalizatorlar xiliga kiritish mumkin.

5. Bifunksional katalizatorlar. Bunday katalizatorlar metall oksidi yoki kislota tipidagi tashuvchi (Al_2O_3, alyumosilikatlar) o'zgaruvchan

valentli metall yoki uni oksidi bilan aralashtirilgan (kombinatsiyalashtirilgan) birikmalardir. Bu xil katalizatorlar turli ko'rinishdagi reaksiyalarni bir vaqtda olib borish uchun qo'llaniladi. Kombinatsiyalashgan tarkibli birinchi xil katalizator $ZnO–Al_2O_3$ etanoldan butadien-1.3 ni sintez qilishda qo'llanilgan. Ma'lumki, butadien-1.3 ni sintez qilish aldolli kondensatsiya, degiratatsiya va degidrirlash reaksiyalaridan iboratdir. Hozirgi vaqtda neft fraksiyalarini riforming qilish tashuvchi Al_2O_3 bo'lgan Pt katalizatorlarida, uglevodorodlarini izomerlash reaksiyalari esa kislotali tashuvchiga Pt va Pd joylashtirilgang katalizatorlarda olib borilmoqda.

Geterogen-katalizatorlar quyidagi asosiy talablarga javob berishlari belgilangan:

– yuqori katalitik aktivlik,

– asosiy reaksiyaga nisbatan talab darajaisdagi tanlovchanlik (selektivligi);

– katalizatorni barcha xossalarini yo'qotmagan holda uni tayyorlash va olish jarayonini oddiyligi;

– siqilgan, ishqalanish, urilish va boshqa shu kabilarga mexanik chidamlilik;

– katalizatorni ishlatish muddati davomida o'zini barqarorligini (stabilligini) saqlab qolish va uni aktivligini qayta tiklash (regeneratsiyalash) mumkinligi;

– ma'lum miqdordagi mahsulot ishlab chiqarishda katalizatorni iqtisodiy samara berish.

Yuqorida keltirilgan bu talablar katalizatorni tarkibini yaratish va uni olish davrida amalga oshiriladi.

Geterogen-katalizatorlar tarkibiga, odatda, ko'pincha turli qo'shimchalar qo'shiladi. Bu qo'shimchalar modifikatorlar deyiladi. Modifikatorlarni katalizatorlarga qushishdan iborat asosiy maqsad ularni aktivligini oshirish, tanlovchanlik va stabilligini ta'minlash, mexnanik va strukturaviy xossalarini yaxshilashdan iborat. Fazali va strukturali modifikatorlar katalizatorni aktiv fazasini yoki g'ovaklilik tuzilishini barqarorlashtiriladi (stabillashadi). Jumaladan, gidrirlashdagi mis-xromitli katalizatorlarida xrom oksidi mis oksidini aktiv bo'lmagan formaga o'tishiga yo'l qo'ymaydi. Agar temir katalizatorga 1 % Al_2O_3 o'ushilsa uning yuzasi ancha ortadi, g'ovaklarni beqilib qolish va qaynab chiqishni oldi olinadi. Ayrim modifikatorlar katalizatorlarning ishlash barqarorligini (stabillik) sezirarli tarzda oshiradi yoki katalitik aktivlik xarakterini kuchli o'zgartirib yuboradi. Masalan, ruh oksidiga kataliza-

toriga ishqorlar qo'shilsa, metanolni sintez qilish jarayonida yuqori molekulali spirtlar hosil bo'lishi tomoniga yo'naladi yoki sintinni olishda ishlatiladigan kobalt katalizatorlarini xossalari ham shunga o'xshash o'zgaradi.

Aralash katalizatorlarda komponentlarni miqdorini o'lchash mumkin bo'lgan holatda bo'lib, ular yanada kuchoi aktivlikka ega bo'lgan yangi birikmalarni hosil qilishi mumkin. modifikatorlar qatoriga qimmat hisoblanish metall ktalizatorlarini (Ni, Co, Pt, Pd) tejash uchun ishlatiladigan tashuvchilarini (treger) kiritish mumkin. Tashuvchilarini katalitik jarayondagi quyidagi misol bilan ifodalash mumkin: aktivlangan ko'mirga joylashtirilgan platina rolini katalizatorligida metilsiklopentanni degidrirlanish metilsiklopentanni va pentadienni hosil bo'lishiga, agar Pt ni Al_2O_3 ga joylashtirilsa degirirlash jarayonida metilsiklopentandan benzol va siklogeksan hosil bo'ladi. Boshqa holatlarda tashuvchilar Katalizatorni aktivligi va tanlovchanligini o'zgartiradi. shunga ko'ra, katalizatorni tashuvchilarini tanlash ma'lus bir jarayon uchun optimal katalizator yaratishda muhim o'rin egallaydi.

Sanoat korxonalarida qo'llaniladigan katalizatorlarini quyidagi turlari mavjud:

1. Chuktirilgan (tuzli, oksidli) – ko'rinishi yaxlit (monolit), tabletka yoki formalin ko'rinishda;

2. Tashuvchilardagi katalizatorlar (tuzli, oksidli, metalli) – donga o'xshash, tabletka ko'rinishida va formali;

3. Tabiiy (silikat va alyumosilikatlar);

4. Qotishma holidagi (metalli, oksidli), jumladan sim, spiral shaklida metallar.

5. Skeletli (metalli).

Katalizatorlarni olish usuli ularning xossalariga katta ta'sir o'tkazadi. Reaksiyalar katalizator yuzasida borganligi uchun yetarli g'ovaklarga ega yuzali katalizator yaratish talab egaladi. Turli reaksiyalar uchun tor yoki keng g'ovaklar kerak bo'ladi. Katalizatorlarni shakli va o'lchami (formasi) ham muhim o'rin tutuadi. Bu xossalari katalizatorlarni nisbiy unumdorligini va katalizator qatlamini gidravlik qarshiligini aniqlab beradi.

Katalizatorlar ikki xil quruq va hul usul bilan tayyorlanadi. Bu usullar ichida hul usuli ko'p tarqalgan. Bunda Katalizatorni asosiy aktiv asosi suvli eritmadan gel ko'rinishida turli cho'ktiruvchilar yordamida olinadi, masalan:

tuzlarning aralashmasidan bir yoki undan ko'p gidroksidlarni cho'k-

tirib proomtorlangan aralash katalizatorlarni tayyorlash mumkin. shu usul bilan sintetik tashuvchilar olinadi. Katalizatorlarning aktivligiga reagentlarni tanlash bilan birga ularni tozaligi ham katta ta'sir ko'rsatadi. Katalizatorni aktivligi va g'ovakligi tuzilishiga ega bo'lishsa cho'ktirish jarayonini tezligi va temperaturasi, eritmalar konsentratsiyasi, cho'kmani hosil bo'lish vaqti, muhim pH va boshqalarga bog'liq. Katalizator tuzilish (strukturasi) olingan cho'kmani keyingi qayta ishlashga bog'liq, ya'ni begona ionlardan yuvish, filtrlash, quritish va toblashga (prokalka) bog'liq.

Katalizatorni kerakli o'lchamli donachalar va shakllarga (forma) o'tkazishni bir nechta usullari mavjud. Bu usullar katalizatorlarni mustahkamligini ta'minlash kerak. Buning uchun qo'ritilgan cho'kma (gel)-dan monlit (yaxlit) katalizator hosil bo'ladi va uni keyin kerakli o'lchamga keltirish uchun yanchiladi. Tabletka va boshqa ko'rinishidagi katalizatorlar kukun holdagi materiallarni ho'lligida shakllantiriladi. Uni mustahkamligini ta'minlash uchun toblanadi.

Tashuvchilarda katalizatorlarni shimdirish usuli bilan tayyorlanadi. Odatda, oldindan tashuvchi borilgan shakldagi tashuvchiga bir necha marta tuzning suvli eritmasi shimdiriladi, keyin filtrlanadi va zarur bo'lsa, quritiladi va toblanadi. Agarda metall oksidi katalizatorni aktiv qismi bo'lib hisoblansa, uning shimdirish termik beqaror bo'lgan tuzlari yoki aralashmalari bilan (nitratlar, oksalatlar, shu metallni ammoniyli tuzlari) bilan olib boriladi, natijada ular katalizatorni toblash vaqti oksidlarga aylanadi. Agar tashuvchilarda metall katalizatori tayyorlanayotgan bo'lsa, bu oksidlar vodorod ishtirokida erkin metallgacha qaytariladi.

Quruq usul bilan katalizatorlar tayyorlash kam tarqalgan. Bu usul bilan masalan, qotishmali katalizatorlar (oksidli va metali) tayyorlanadi.

Skeletli katalizatorlar juda aktiv katalizatorlar bo'lib hisorblanadi. Masalan, nikel-reniy katalizatori shular jumlasiga kiradi. Ayrim qator kamchiliklari bor bo'lsa ham (uzoq muddat ishlatish mumkinmasligi, qimmatligi va boshqalar) bunday xildagi skelet katalizatorlari laboratoriya va ishlab chiqarish sharoitlarida keng qo'llanilmoqda. Nikel-reniy katalizatori nikel-alyumin qotishmasini (odatda, 50:50 nisbatda) issiq holdagi natriy gidroksidi bilan ishqorlab olinadi. Bu vaqtda mavjud bo'lgan barcha alyuminiy chiqib ketadi va juda g'ovakli (skeletli) nikel massasi qoladi. Bunday turdagi katalizatorlarni yaratish ustida hozirgi kunda ham ilmiy-tadqiqot ishlarini olib borish davom ettirilmoqda.

Asosiy organik sintez texnologiyasi jarayonlarida organik moddalarni geterogen-katalizatorlar yordamida oksidlash reaksiyalari amaliyot-

da ko'p qo'llaniladi. Bu vaqtda katalizatorlar sifatida metall (Cu, Ag yoki Pt, Pd), metall oksidlari Cu+ Cu_2O, V_2O hamda ularni aralashmalari ($ZnO^* V_2O_5$, CoO^*WO_3, $Bi_2O_3{}^*2MoO_3$, va boshqa xil moddalar ishlatiladi. Bunday katalizatorlar qalamchalar yoki to'r (setka) masalan, Cu katalizatorlari hamda donachalar shaklida (V_2O_5) tayyorlanadi. Tashuvchilar sifatida Ag, CuO yoki tuzlar qo'llaniladi.

Geterogen-katalizatorlar ishtirokida boradigan oksidlanish reaksiyalarida reagentlarni o'zaro to'qnashuv (kontakt) yuzada adsorbsiyalanish sodir bo'ladi. Kislorod dissotsiatsiyalanmasdan sorbsiyalanadi, bunda metall unga kerakli elektron

Geterogen-katalizatorlar ishtirokida boradigan oksidlanish reaksiyalarida reagentlarni o'zaro to'qnashuv (kontakt) yuzada adsorbsiyalanish sodir bo'ladi. Kislorod dissosiyalanmasdan sorbsiyalanadi, bunda metall unga kerakli elektronlarni yetkazib beradi va natijada adsorbsiyalangan kislorod ion radikal holatiga o'tadi:

$$Ag + O_2 \rightarrow Ag - O - O^{-\circ} + Ag \rightarrow 2Ag - O^{-\circ}$$

Uglevodorodlar metallarga kamroq sorbsialanib qaytar yo'nalishga egadir. Ular oksidli va tuzli katalizatorlar ishtirokida mustahkam sorbsiyalanadi. Bunda bog'larni hosil bo'lishini ta'minlovchi elektronlarni olefinlarni molekulalari tomonidan ta'minlanadi, ya'ni:

$$M^{(p+1)} + CH_2 = CH = CH_3 \rightarrow M^{n+} - CH_2 - CH^{+} - CH_3$$

Geterogen-katalitik oksidlanish jarayonlarini borish mexanizmini 2 turi mavjud. Bunda birinchisi bo'yicha uglevodorod katalizatorni oksidlangan yuzasiga sorbsiyalanadi va keyin oksidlanish mahsulotlarini hosil qiladi:

$$Ag - OO^{\circ} + CH_2 = CH_2 \rightarrow Ag - OO - CH_2 - CH_2 \rightarrow Ag - O^{\circ} - CH_2 - CH_2O$$

Umumiy ko'rinishida bu jarayon quyidagicha ko'rinishda bo'lib oksidlanish 85 %gacha boradi:

$$6AgO_2 + 7CH_2 = CH_2 \rightarrow 6CH_2 - CH_2O + 2CO_2 + H_2O$$

Benzolni malein angidridga oksidlanish ham shu mexanzm bo'yicha boradi. Geterogen-katalitik oksidlanish jarayonlarida oksidlanish-qaytarish mexanizmi bo'yicha boruvchi jarayonlar ko'p tarqalgan. Bu bo'yicha metall ioniga sorbsialangan uglevodorod katalizator panjarasidagi kislorod bilan oksidlanadi va u yana kislorod bilan o'zaro ta'sirlanib oldingi holatiga o'tadi.

Bunday mexanizm bo'yicha ko'proq olefinlar va metilbenzollarni oksidlanish reaksiyalari sodir bo'ladi.

6.2 Geterogen-katalitik reaksiyalar katalizida adsorbsiyalanish

Geterogen-katalitik reaksiyalar katalizi hodisasi katta amaliy ahamiyatga ega. Yuzaki qaraganda tushunish qiyin bo'lgan hodisalarning ro'y berish oqibatida bu xil kataliz hodisasining nazariyasini o'rganish zarurati tug'ildi. Hozir bunday katalizni to'la-tukis va mukammal tarzda tushuntirib beradigan yagona nazariya yo'q, lekin katalizning turli tomonlarini alohida tavsiflab beruvchi nazariyalar mavjud. Ammo bu nazariyalar ham to'liq tushuntirib berolmaydi.

Kataliz nazariyasi tarixiy nuqtayi nazaridan ikki guruhga: kimyoviy nazariya (oraliq birikmalar hosil bo'lish nazariyasi) bilan fizikaviy nazariyaga bo'linadi. Oraliq birikmalar nazariyasi gomogen katalizni yaxshi tushuntirib bersada, geterogen-katalizda ko'zatilgan turli faktlarning sababini tushuntirib bera olmaydi. Masalan, katalizator yuzasining tuzilishi ta'sirini va zaharli hodisasi singari bir qancha faktlarni tushuntirib bera olmadi. Bundan tashqari bu nazariya kataliz hodisasining faqat kimyoviy tomonini hisobga olgan. So'nggi vaqtlarda bu nazariya katalizning fizikaviy tomonini, ya'ni adsorbsiyalanishni e'tiborga olganligi sababli kataliz hodisasini to'laroq tushunishga imkon berdi.

Katalizning fizik nazariyasi bo'yicha geterogen-katalitik reaksiyalarni borish mexanizmini birinchi bosqichi reagentlarning katalizator yuzasida adsorbsiyalanishidir. Bu nazariya adsorbsiyalanish jarayoniga asoslanadi. Fizik nazariya geterogen katalitik reaksiyalarni borishidagi ko'pincha ko'zatishlar va tajribadan olingan natijalarni tushuntirib bera oldi. Shuning uchun adsorbsiya haqida qisqacha to'xtalib o'tamiz.

Gaz yoki bug'larning qattiq moddalarga yutilishi murakkab jarayon bo'lib, asosan uch xil ayrim-ayrim jarayonlardan, ya'ni adsorbsiyalanish, absorbsiyalanish va kapillyar suyuqlanish deb ataladigan jarayonlardan iborat.

Gazni yoki bug'ning qattiq modda ichida diffuziyalanib, uning butun massasi bo'yicha yutilish, umuman olganda, bir moddaning ikkinchi modda ichida erishi absorbillanish deyiladi.

Gazning qattiq modda yuzasiga zichlanishi va umuman, bir moddaning ikkinchi modda yuzasida ushlanib qolishi adsorbsiyalanish deb ataladi. Ko'pincha absorbsiyalanish va absorbsiyalanish jarayonlari bir vaqtda borganligi sababli uni sorbsiyalanish deyiladi. Yutuvchi modda adsorbent (sorbent) deb, yutilayotgan modda esa absorbtiv (sortiv) deb ataladi.

Agar adsorbillanish jarayoni gazning kritik temperaturasidan pastda borayotgan bo'lsa, sig'ilgan bug' qatlami sorbent g'ovaklprida suyuqlanish mumkin. Bu jarayon, ya'ni bug'ning sorbent g'ovakdarida suyuqlanishi hisobiga boradigan yutilishiga kapillyar suyuqlanish deyiladi. Amalda fizik va kimyoviy adsorblanish mavjud bo'lib, bunda adsorbtiv adsorbent yuzasiga turli kuchlar vositasiga kuchsiz bog'langan bo'lib, bir-biriga Van-der-Vals kuchi bilan molekulalar o'rtasida tortishuv sodir bo'ladi. Jumladan, agarda adsorbtiv molekulalari qutblangan bo'lsa, u yuzaga oriyentatsion kuch bilan tortiladi. Adsorbtiv molekulalari qutblanmagan bo'lsa, u holda adsorbent yuzasidagi mavjud zaryadlar yoki dipol molekulalar ta'sirida induksion dipolga ega bo'lishi mumkin. Bunday holda ular yuzasiga induksion kuch ta'sirida tortiladi va nihoyat dispersion kuch bilan vodorod bog'lanish vositasida tortiladi. Shu sababli geterogen-katalizatorlarning eng muhim xossalaridan biri bo'lib, ularni yuzasi, g'ovaklarni o'lchami va tuzili, adsorbat bilan adsorbent-katalizator orasidagi o'zaro ta'sirlanishini energiyaviy va muvozanat holatlari hisoblanadi. Adsorbent bilan adsorbilangan molekulalar orasida ta'sir etuvchi kuchlar tabiati kimyoviy kuchlarga yaqin bo'lib, u Lengmyur formulasi (qattiq jismga gaz adsorbilangan taqdirda) bilan ifodalanadi:

$$G = a * (bP)/ (1 + bP).$$

Bunda: G – adsorbillangan gaz miqdori, a va b shu izotermaga xos o'zgarmas kattaliklar, P – gaz bosimi.

Eritmalarda sodir bo'ladigan adsorbsiya uchun Lengmyur tenglamasi quyidagicha yoziladi:

$$G = G_\varepsilon * (c) / (1 + k * c).$$

Bu yerda: G – solishtirma adsorbsiya, G_ε – maksimal solishtirma adsorbsiya, c – eritmaning adsorbsion muvozanat vaqtidagi konsentratsiyasi, k – konstanta.

Ba'zan bu tenglama:

$$G = G_\varepsilon * (c) / (b + c)$$

bilan yoziladi va bundla b=1/k ga teng. Lengmyur tenglamasidagi konstantalarn (ya'ni b va G_ε ni) aniqlash uchun grafik usuldan foydalaniladi. Katalizatorni nisbiy yuzasini uning yuzasida monomolekulyar qatlami hosil qilib adsorbsiyalangan gaz hajmi orqali aniqlanadi:

$$S_{nisbiy} = (a * V * M_L) / (m_k * V_o) \qquad (6.4)$$

bu yerda: a – bitta molekula egallagan yuza; M_L – Loshmitd soni; V – normal shariotdagi gazni mol hajmi; V_o – normal sharoitdagi gazni mol hajmi; m_k – katalizator massasi.

Vni aniqlash uchun past temperaturada inert gazlarni (azot, geliy,

kripton, butan) adsorbsiallaishi ko'rib chiqiladi. Bu sharoitda olingan natijalar fizik adsorbsiyani ifodalovchi BET izotermasi bo'yicha muhokama etiladi, ya'ni bunda:

$$V_{ads} = (V * c * P) / (P_o (1 - P/P_o) (1 - P/P_o + c * P/P_o)) \quad (6.5)$$

bunda, V_{ads} – muvozanat qaror topganidagi G'.R. Rahmonberdiyev bosimda adsorbilangan gaz hajmi; P_o – tajriba olib borilayotgan temperaturada adsorbatni tuiygan bug' bosimi; c – doimiy son.

BET (Brunauer, Emmet va Teller nazariyasi) tenglamasi bilan yuqori o'lchamga ega g'ovakli jismlarni nisbiy yuzasini aniqlash mumkin emas, chunki mikrog'ovaklarda adsorbat kondensatsiyalanadi. Shu sababli bu vaqtda Dubinin izotermasi qo'llaniladi:

$$\ln Q = -B (\ln P_o/P)^2 \quad (6.6)$$

bu yerda: Q – egallangan yuza qismi; B – doimiylik.

Tajribalar geterogen-katalizatorlarning nisbiy yuzasini qiymati 1–2 dan 800–1000 m^2/g gacha o'zgarishni ko'rsatdi.

Katalizatorning g'ovaklar miqdori $\varepsilon=V_n/V_k$, bunda, V_n – g'ovakning nisbiy hajmi bo'lib, siqib chiqarilgan geliy gazining hajmidir (u butun g'ovakli egallaydi), V_k – donachalarning nisbiy hajmi bo'lib, siqib chiqarilgan simob hajmidir (u g'ovaklarni to'ldirmaydi). G'ovaklarni nisbiy hajmi va nisbiy yuza qiymati (g'ovak silindr shaklida deb olinsa) orqali g'ovaklarni o'rtacha radiusi topiladi:

$$N_{g'ovak} = 2 * (V_n/S_{nisb}) \quad (6.7)$$

Katta g'ovaklar radiusi 2,5 dan 7–8 * 10^3 nm ga tengdir. Nisbatan katta bo'lmagan g'ovaklarda (1,5 dan 30 nm) adsorbat kapillyar kondensatsiyalanishga uchraydi va Kelvin temperaturasi bo'yicha ifodalanadi:

$$\ln (P_o/P) = -(2\varsigma * Vm * \cos y) / (R * T * N_{g'ovak}) \quad (6.8)$$

bunda, ς – sirt taranglik, y – ho'llanish burchagi, V – adsorbatni mol hajmi.

Agar suyuqlik adsorbent sirtini yaxshi ho'llanmasa, adsorbentdagi kapillyar ichida botiq chiziqcha (belgi) paydo bo'ladi, so'ngra qolgan bug' ana shu chiziqcha ustida suyuqlikka aylanib, adsorbentning barcha g'ovaklarini suyuqlikka to'ldiradi.

Adsorbenlangan gaz qattiq jism sirtida bir yoki bir necha qatlam molekulalardan iborat bo'lishi mumkin. Shunga qarab adsorbilanish monomolekulyar yoki polimolekulyar adsorblanish deb nomlanadi. Adsorbilangan molekula adsorbsion qavaqtida qancha vaqt davomida istiqomat qilishi adsorbsiya vaqti deb ataladi va u Frenkel tenglamasiga $t=t_0*e^{-Q/RT}$ muvofiq o'zgaradi. Bu yerda, Q – molekula bilan sirt orasidagi o'zaro ta'sir energiyasi (adsorbsiyaning molyar issiqligi), t_0=

10^{-3} dan 10^{-12} s, ya'ni molekula bilan sirt orasida hech qanday tortilish kuchlar mavjud bo'lmagan sharoitdagi adsorbsiya vaqti.

1 *g* adsorbentga gaz yoki bo'g' yutilganda chiqqan umumiy issiqlik miqdori adsorbsiyaning integral issiqligi deyiladi.

$$q_{int} = Q/m \qquad (6.9)$$

bunda: Q – ajralib chiqqan umumiy issiqlik miqdori (joul), m – adsorbent massasi (*g*).

Adsorbentga ma'lum miqdorda modda yutilganidan keyin yana bir mol modda yutilganda ajralib chiqqan issiqlik adsorbsiyaning differensial issiqligi deyiladi, ya'ni:

$$q_{diff.} = dQ/dm \qquad (6.10)$$

Adsorbsiya issiqligi bilan gaz bosimi orasida quyidagicha bog'lanish mavjud:

$$lg = P_2/P_1 = (q^{-1}/ 2{,}3 * R)((1/T_2) - (1/T_1))$$

yoki

$$q = ((2{,}3 * R * T_1 * T_2) / (T_1 * T_2)) (lg (P_2/P_1)) \qquad (6.11)$$

Qattiq adsorbent sirtiga o'zgarmas temperaturada yutilgan gaz yoki erigan modda miqdori bilan adsorbent massasi orasidagi bog'lanish Freyndlixning adsorbsiya tenglamasi:

$$x/m = k * c^{1/n} \qquad (6.12)$$

bilan ifodalanadi. Bu yerda, x – yutilgan moddaning gramm hisobidagi miqdori, m – adsorbent massasi, c – eritmaning adsorbsion muvozanat vaqtidagi konsentratsiyasi, k va n – tajriba asosida topiladigan o'zgarmas qiymatlar, k – adsorbialanuvchi modda tabiatiga bog'liq. Agar c=1 va m=1 bo'lsa k=x bo'ladi. p ning qiymati 1,5 dan 5 orasida bo'ladi. Bu tenglamadagi k va p ning qiymatlarini topish uchun grafik usulidan foydalaniladi. Buning uchun bu tenglama quyidagicha yoziladi:

$$lg (x/m) = lgk + (1/n)lgc \qquad (6.13)$$

So'ngra abssissa o'qiga lg c, ordinatalar o'qiga lg (x/m) qo'yilsa, to'g'ri chiziqli bog'lanish hosil bo'ladi. Grafikdagi OA chizig'i lg k ni beradi. ά – burchak tangensi tg ά=1/ p ga teng.

Polimolekulyar adsorsiyaning muvozanat konstantasi:

$$k = q * \exp ((Q–L)/ (RT))$$

bunda, (Q–L) – adsorbsiyaning sof issiqligi. Agar bo'g' to'yinish holatidan ancha uzoq bo'lsa k>1 bo'ladi. Bu holda adsorbsiya natijasida adsorbent sirti monomolekulyar qavat bilan qoplanadi.

Ko'proq ishlatiladigan g'ovaksiz adsorbentlar jumlasiga organik va kremniy organik moddalarning chala yonishi mahsulotlari (qora qurum, oq qurum), shuningdek, kremniy galogenidlari ($SiCL_4$, SiF_4)ning suv

bug'i bilan gidrolizlanish mahsulotlari (aerosillar) kiradi. Bu adsorbentlarning solishtirma yuzasi (sirti) 100 m^2/g ga teng. G'ovakli adsorbentlar, odatda, kukun holida ishlatilmasdan, mustahkam donacha yoki tabletka shaklida qo'llaniladi. Ularga aktivlangan ko'mir va silikagellar misol bo'ladi. Agar gaz o'zining kritik temperaturasidan past temperaturalarda adsorbsialansa, gaz bosimi ortishi bilan monomolekulyar adsorbsiya polimolekulyar adsorbsiyaga aylanadi. Temperaturaning ortishi va bosimning pasayishi yutilgan gazni desorbsiyaga uchraydi. Shu sababli moddalarni havo muhitidan ajratib olishda, gaz va bo'g'larni tozalashda adsorbsimg'desorbsion usullardan sanoatda qo'llaniladi.

Kimyoviy kuchlari ta'sirida adsorbativ molekulalari adsorbent yuzaga kimyoviy bog'langan bo'lsa xemosorbsiya yoki kimyoviy adsorsiya sodir bo'lasi. Adsorbtiv adsorbent yuzasidagi molekula, atom yoki ionlar bilan kimyoviy reaksiyaga kirishadi yoxud bo'linmagan elektron juft hisobiga yuza birikma hosil qiladi. Masalan, O_2 ni aktivlangan ko'mirga 0 °C da adsorbilab so'ngra chiqarilsa, uning ko'p qismi shu temperaturada qaytadan kislorod holida, bir qismi esa (ayniqsa, yuqori temperaturada) uglerod atomlari tomonidan kuchli tortilishi natijasida CO va CO_2 lar holida ajralib chiqqanligi kuzatilgan. Demak, bu tajribaga muvofiq O_2 ning ko'p qismi ko'mir bilan fizikaviy adsorbilangan bo'lsa, ozroq qismi ko'mir siritidagi atomlar bilan juda mustahkam kimyoviy adsorbsiya orasida keskin chegara yo'qligini anglatadi. Kimyoviy adsorbsiya issiqlik effekti 500 *kJ/mol* ga yetishi mumkin. Bunday qiymat kimyoviy reaksiyalar issiqlik effektlariga yaqin keladi. Aktivlanish energiyasi 40-120 *kJ/mol* ni tashkil etadi. Geterogen-katalizatorlar ishtirokida boruvchi jarayonlardagi o'zgarishlar termodesorbsiyalanish egri chiziqlari olish asosida o'rganiladi. Katalizatorga adsorbilangan reagent bilan gaz tashuvchi ishtirokida uning temperaturasini bir me'yorda o'zgartirib qizdirish orqali olinadi. Grafikda hosil bo'livchi eng yuqori o'zgarish (piklar) reagent bilan katalizatorni turli shakllarda o'zaro ta'sirlanishini ko'rsatadi.

6.3 Geterogen-katalitik reaksiyalar mexanizmi

Geterogen-katalitik reaksiyalar katalizatorning yuzasidagi aktiv markazlarda reagentlarni bir holatdan ikkinchisiga aylanishidan iboratdir. Katalizning asosiy nazariyasini D.I.Mendeleyev yaratdi. Bu nazariyaga ko'ra adsorlangan molekula ma'lum o'zgarishlarga uchraydi. Katalizator yuzasidagi aktiv o'zgarishlarga ta'sir natijasida molekuladagi

bog'lanishlar bo'shashadi va hatto uziladi. Buning uchun kam aktivlanish energiyasi kerak bo'ladi va reaksiyaning borish osonlashadi. Katalizator yuzasida reagent va katalizator atomlari aktiv kompleks hosil qilishi mumkin:

$$A + B + K \rightarrow (ABK) \rightarrow K + \text{mahsulot}.$$

Katalizatorning aktiv markazlarini tabiati va moddalar bilan qanday o'zaro ta'sirlanishiga qarab, geterogen-katalitik reaksiyalar gomogen va geterolitik turlariga bo'linadigan bir necha kimyoviy jarayonlardan iborat:

1. Dastlabki reagentlar katalizator (K) yuzasiga adsorblanadi:

$$A + B + K \rightarrow ABK$$

Bu adsorbilanish aktiv va ekzotermik bo'lgani uchun ABK ni potensial energiyasidan kam bo'ladi.

2. Sistema adsorbsion holatida adsorbsion aktiv kompleksga aylanadi, ya'ni ABK---ABK*. Bu jarayon chin aktivlanish energiyasini talab qiladi. Bu sharoitda kuzatilgan aktivlanish energiyasi (E_{kuz}) chin aktivlanish energiyasi (E_{chin}) bilan quyidagicha bog'langan:

$$E_{kuz} = E_{chin} + q_{dast} + q_{mahs} \qquad (6.14)$$

bunda, q_{dast} va q_{mahs} – dastlabki va so'nggi mahsulotlarning adsorbilanish issiqligi.

Aktiv markazlarning tabiatini o'rganish, o'tar holat (aktiv kompleks hosil bo'lish) nazariyasini katalizga tatbiq etish, yuzada hosil bo'lgan oraliq birikmalarning tabiatini va ularni vujudga kelish mexanizmini o'rganish geterogen-katalitik jarayonlarda sodir bo'luvchi ko'pgina hodisalarni tushunishga yordam berdi. Yuzada ikki xil ko'rinish va o'lchamlarda boradigan reaksiyalarning yo'nalishiga, saylash hodisasi (tanlovchanlik)ga va boshqalarga aktiv markazning tabiati, soni hamda uning aktivligidan tashqari, bir-biriga nisbatan qanday tarzda joylashganligiga ham bog'liqligini dastlab A.A.Balagdin e'tiborga oldi. Uning multiplet nazariyasini yaratadi va bu nazariyaga muvofiq adsorbsion aktiv markaz bilan katalitik aktiv markaz bir xil narsa emas. Adsorbsion aktiv markazlarning ma'lum bir sondagi guruhi katalitik markazlarni hosil qiladi. aktiv markazlar yuzada geometrik jihatdan ma'lum tartibda joylashadi. Bunday tartibli joylashish bilan kristall panjara aks etadi. katalizator yuzasida reaksiyaga kirishuvchi moddaning molekulasi birgina adsorbsion markaz bilan emas, balki ikki (dublet), uch (triplet) va umuman bir qancha (multiplet) markazlar tomonidan tortilish mumkin. Agar reaksiyaga kirishuvchi modda molekulasi bitta aktiv markazga tortilsa, ya'ni (bitta aktiv markaz ta'sirida bo'lsa) u juda kam deformatsiyalanish

(bo'shashadi) va natijada reaksiyaga kirishmasiligi mumkin. Agarda reaksiyaga kirishuvchi moddaning molekulasi bir vaqtda ikki yoki bir nechta aktiv markazlarga tortilsa, bu aktiv markazlarning maydoni kuchi bittasinidan kuchli bo'lgani sababli adsorbilangan molekula kuchli deformatsiyalanadi va molekulaning bu aktiv markazlarga tortilish kuchi (energiyasi undagi bog'lanishlar kuchidan (energiyasidan) ortiq bo'lsa, molekula hatto dissotsiyalanadi.

Geterogen-kataliz sodir bo'lish uchun reagentlar molekulasining tuzilishi bilan aktiv markazlarning tuzilishi orasida ma'lum geometrik muvofiqlik bo'lishi kerak. Masalan, H_2 molekulasini deformatsiyalanish yoki dissotsiyalanishi uchun H–H atomlar ikki aktiv markazga tortilishi, buning uchun esa aktiv markazlar orasidagi masofa H–H bog'lanishning uzunligiga taxminan teng bo'lishi lozim. Aks holda agar shunday bo'lmasa, vodorod atomlari ikki aktiv markaz ta'sirida bo'lmaydi.

Agar aktiv markazlar tuzilishi bilan reagentlar molekulasi tuzilish orasida yuqorida aytilgan geometrik muvofiqlik bo'lsa, dastlab reagentlar katalizatorlar bilan multiplet kompleks hosil qiladi. Natijada bog'lar qayta taqsimlanib yangi mahsulot hosil bo'ladi. Kataliz jarayoni borishi uchun bu kompleks boshqacha yo'nalish bilan parchalanish va hosil bo'lgan mahsulot desorbilanishi kerak. Aktiv markazlarning o'zpro joylashishi kristall panjarani aks ettirgani uchun metallarning katalizatorlik xossasi kristallarining shakliga bog'liq bo'ladi. Shunga ko'ra gidrogenlash reaksiyalari uchun kub yoki geksonal shakldagi panjara va atomlar orasidagi masofa 2.8A°–2.47A° bo'lgan metallarning katalizator bo'la olishi aniqlangan. Bunday metallar qatoriga Ni, Co, Fe, Cu, Ru, Ph, Pd, Ir, Os kiradi. Ularning yuzalarida aktiv markazlar to'rtbo'rchak yoki yonli uchbo'rchak shaklida joylashadi.

Etil spirtining Al_2O_3 katalizatorligida suvsizlanish ($C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$), agar mis katalizatori qo'llanilsa, vodorod ajralib chiqishi kuzatiladi. Multiplet nazariyaga binoan Al_2O_3 katalizatori yuzasida aktiv markazlar dupletni hosil qiladi va bunga etanol molekulalari adsorbilanish tufayli multiplet kompleks vujudga keladi. Bunga uglerodni ikki atomli bitta dupletga, vodorod va gidroksil boshqa dupletga tortiladi.

Multiplet kompleks AB chiziq bo'yicha parchalanadi va etilen hamda suv hosil bo'ladi.

Mis katalizatori yuzasida ham dupletlar bor, ammo ular boshqacha kimyoviy xossalarga va atomlararo boshqa masofaga ega. Shu sababli mis yuzasida etanol boshqacha multiplet kompleks hosil qiladi.

Etilasetat efirning parchalanish reaksiyasi:

$$2CH_3COOC_2H_5 \rightarrow CH_3COO\,CH_3 + C_2H_5OH + C_2H_4 + CO_2$$

uch (triplet) aktiv markazlar ta'siri ostida boradi. Mulplet nazariyasi tanlash (izbiratelnost) hodisasi sabablarini yaxshi tushuntirib berdi.

Gomogen katalizga o'xshash holda geterogen kataliz ham kislota-asosli bo'lishi mumkin. Bunda yuzaning kislotali yoki markazlari bilan adsorbatni o'zaro ta'sirlanishi hisobidan reagent aktivlangan holatga o'tadi. Masalan, H_3PO_4 va $ZnCl_2$ katalizatorlarida tegishli proton yoki aproton kislotalari shunday xususiyatli bo'ladi, ya'ni:

Katalizator sifatida ishlatidigan seolitlar katta nisbiy yuzaga (400–800 m^2/g) egadir va o'ziga xos g'ovakli hisoblanadi. Seolitlar $(M_{2/n}O)^* Al_2O_3{}^*M_p{}^*SiO_2{}^*pH_2O$ umumiy formula bilan ifodalanadi, bu yerda, M_p zaryadli kation, M – modul bo'lib, SiO_2 ni Al_2O_3 ning mollar nisbatiga teng. Seolitga yutirilgan gidratlangan ko'p zaryadli ayrim metallar kationlari ham ion almashinishda kislotali xossani namoyon etadi.

Kislota xilidagi oksidli va tuzli katalizatorlarda turli kuchga ega markazlar mavjud bo'ladi. Bunday katalizatorlar asosli xossaga ega bo'lgan reagentlar bilan o'zaro ta'sirlanganda, karboniy ionlari hosil bo'ladi.

Agar reaktorga toza B gaz kelayotgan bo'lsa, u holda Dalton qonuniga muvofiq quyidagini yozish mumkin:

$$\frac{P_B}{P_B^0} = \frac{n_B}{n_B + n_G + n_E} = \frac{n_B^0(1-\alpha)}{n_B^0\left[1+(g+e-1)\alpha\right]} \qquad (6.15)$$

Mendeleyev-Klapeyron tenglamasiga ko'ra

$$\frac{P}{n_B^0} = R\frac{T}{V_B} \qquad (6.16)$$

bunda, V – vaqt birligi ichida reaktorga kelayotgan V gazni hajmi;

P_B^0 – reaktorga kelayotgan B gaz bosimi.

(VI.15) va (VI.16) tenglamalardan

$$\gamma = b \cdot R \cdot T \cdot l \cdot S_0 \sigma k \frac{1}{v_B} \qquad (6.17)$$

ga ega bo'lamiz, bu yerda, $\gamma = -(g+e)2{,}3\ \lg(1-\alpha) - (g+e-1)\alpha$ γ ni $1/V_B$ bilan bog'lanishi to'g'ri chiziqli holatdadir. Bu bog'lanishning to'g'ri chiziqli grafigini burchak koeffitsiyenti orqali k ni topish mumkin.

Geterogen-katalitik jarayonlarning tezlik konstantasi (k) ni 1/T ga bog'liqligi bir kinetik sohadan boshqasiga o'tishida to'g'ri chiziqli bog'lanish grafigida sinishli ko'rinishida bo'ladi. Past temperaturalarda jarayon kinetik sohada boradi va yuqoridagi to'g'ri chiziqli bog'lanish-

ning burchak koeffitsiyenti katta qiymatga ega bshladi, chunki kimyoviy reaksiyaning aktivlanish energiyasi boshqa bosqichlarnikiga nisbatan kattadir.

Sanoat miqyosida geterogen-katalitik jarayonlarni kinetik sohada olib borishga e'tibor beriladi, chunki bu vaqtda katalizator yuzasidagi ichki bu vaqtda katalizator yuzasidagi ichki g'ovaklaridan yaxshi foydalaniladi va uning aktivligi oshadi. Geterogen-katalitik reaksiyalarning tezlik konstantasini va kinetik tenglamalari xilini aniqlash katta amaliy ahamiyatga egadir, chunki ular asosida sanoat qurilmalarini loyixalanadi (matematik modellashni qo'llagan holda). Matematik modellash usuli sanoatdagi reaktorda optimal sharoitlar asosida kimyoviy jarayonni o't-kazishning shart-sharoitlarini aniqlashtirishga yordam beradi. Bu usulni qo'llash laboratoriya sharoitida olingan ilmiy tadqiqot natijalarini sanoat miqyosida amalga oshirish muddatlarini bir yildan ikki yilgacha qisqartiradi.

6.4. Geterogen-katalitik reaksiyalar selektivligi

Geterogen-katalizdagi murakkab reaksiyalarning selektivligi turli faktorlar bilan ifodalanadi. Bunda birinchi navbatda selektivlik katalizatorlarning aktiv markazlari va uning tabiatiga bog'liq. Biz quyidagi murakkab geterogen-katalitik jarayonlarni selektivligiga reaksiyalarni borish sohalarini ta'sirini ko'rib chiqamiz:

$$A + Y - \begin{cases} \xrightarrow{k_1} B + \cdots \\ \xrightarrow{k_2} C + \cdots \end{cases} \qquad A \xrightarrow[k_1]{+Y} B \xrightarrow[k_2]{+Y} C$$

Tashqi va ichki kinetik sohalar.

Yonma-yon (parallel) ravishda boruvchi reaksiyalar tizimidagi oddiy jarayonlar uchun quyidagi kinetik tenglamasi yozish mumkin:

$$\frac{dn_B}{dn_C} = \frac{k_1 (b_A P_A)^{n_{A,1}} (b_Y P_Y)^{n_{Y,1}}}{k_2 (b_A P_A)^{n_{A,2}} (b_Y P_Y)^{n_{Y,2}}} \qquad (6.18)$$

Demak, yonma-yon tarzda boradigan reaksiyalar tartibi bir xil bo'lganida hosil bo'layotgan mahsulotlar miqdorini katalizator yuzasidagi chin tezlik konstantasi nisbatiga teng bo'lar ekan. Bunday holatga Katalizatorni selektivligi bog'liq bo'ladi. Broq ayrim vaziyatlarda boshqacha holatlar ham sodir bo'lish mumkin. masalan, A modda molekulasi katalizator yuzasiga b'_A va b''_A adsorbsiyalanish koeffitsiyentlari bilan turli funksional guruhlar bo'yicha sorbsiyalanishi kuzatilgan. Unda birinchi

tartibli holda yonma-yon boruvchi reaksiyalar uchun quyidagi tenglama kelib chiqadi.

$$\frac{dn_B}{dn_C} = \frac{k_1 b'_A}{k_2 b''_A} \qquad (6.19)$$

Bunday vaziyatlarda boruvchi reaksiyalarga to'yinmagan aldegidlarni, keton yoki karbon kislotalarni gidrirlash jarayonlari misol bo'la oladi. Bu sharoitda to'yinmagan bog'lar yoki aksincha, hamda C=O va COOH– guruhlarini gidrirlanish sababli mahsulotlar hosil bo'ladi. Demak, birinchi vaziyatda boruvchi jarayonlarda to'yinmagan C–C bog'larni sorbsiyalash xossasi yuqori bo'lgan katalizatorlarni (metallarni) tanlash muhim o'rin tutadi. Ikkinchi vaziyatlarda esa tarkibida kislorod saqlovchi guruhlarni sorbsiyalovchi katalizatorlarni (metall oksidlari) tanlab olish amaliy ahamiyatga egadir.

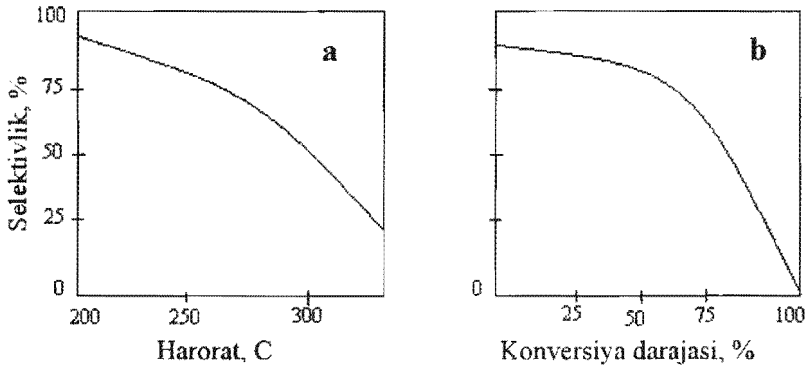
Birinchi tartibli bo'lib ketma-ket boradigan reaksiyalarning barcha reagentlari bo'yicha quyidagi tenglamani keltirish mumkin:

$$\varphi_B = \frac{-dn_B}{dn_A} = \frac{k_1 b_A P_A b_Y P_Y - k_2 b_B P_B b_Y P_Y}{k_1 b_A P_A b_Y P_Y} = 1 - \frac{k_2 b_B P_B}{k_1 b_A P_A} \qquad (6.20)$$

Demak, bunday xildagi reaksiyalarda selektivlik faqat moddalarni konsentratsiyasi (parsial bosimi) va tezlik konstantalari nisbatiga bog'liq bo'lmasdan, oraliq mahsulot va dastlabki reagentni adsorbsiyalanish koeffitsiyentlari nisbatiga ham bog'liq ekan. Selektivlikni aniqlash uchun mahsulot bilan dastlabki reagentga nisbatan kam sorbsiyalanish xossasiga ega bo'lgan katalizator tanlaydi. Bunday holat asosan gidrirlash reaksiyalarida sodir bo'ladi. Unda ancha to'yingan mahsulot katalizator yuzasidan oson desorbsiyalanadi. Degidrirlanish va oksidlanish reaksiyalarida teskari vaziyat vujudga keladi. Bunda hosil bo'layotgan mahsulotni desorbsiyalash va selektivlikni oshirish uchun reaksion aralashmaga desorbsiyalanishni tezlashtiruv (masalan, suv bug'i) modda qo'shiladi.

Xomashyo ketma-ket oksidlab, mahsulotlarga to'liq aylantirish selektivligi uglevodorodlarni konversiyalash darajasi ortgan sari kamayadi. Bunga misol qilib etilenni oksidlanishdagi bog'lanishlar 6.1-rasmda keltirilgan.

Bu rasmda ordinata o'qidagi kesim qimati parallel boruvchi jarayonni ahamiyatini, chiziqni pasayishi xossasi esa oksidlanish ketma-ket borib, mahsulot to'liq hosil bo'lishini optimal konversiya darajasi mavjud (bunda reaksiya kirishmagan uglevodorodlarni regeneratsiya qilish xarajatlarni regeneratsiya qilish xarajatlari ham hisobiga olinadi).



6.1-rasm. **Etilenni oksidlanish reaksiyasi selektivligini temperaturaga (a) va konversiya darajasiga (b) bog'liqligi.**

Bir xildagi boshqa sharoitda uni ta'sirlanish vaqti yoki kislorodni yetmagan qismiga qo'shimcha to'ldirish ilan sozlab turiladi. Selektivlikka katalizatorni tayyorlash uslubi, tarkibi va boshqalar ta'sir etadi. Unga turli xildagi modifikatorlarni qo'shish yoki oksid va tuzlar aralashmalarini ishlatish katalizator aktivligi va selektivligini sezilarli darajada o'zgartirib yuborishi mumkin. Masalan, ayrim katalitik zaharlar (galogenlar, selen) etilenni oksidlashni kumush katalizatorni dezaktivatsiya qilib, uning selektivligini oshiradi. Molibden oksidi va vismut oksidlari alohida holda olefinlarni to'liq oksidlanishini ta'minlab beradi. Agar ularni vismut molibdati kurinishida (Bi_2O_3:MoO_3=1:2) ishlatsak, bu katalizator asosan propilenni geterogen oksidlashni amalga oshirib beradi. Bundan tashqari katalizatorning tashuvchisi, uning donachalarini o'lchami, g'ovakliligi va shu kabi ko'rsatkichlar ham selektivlikka uncha katta bo'lmagan donacha ko'rinishida va yirik g'ovakli katalizatorlar qo'llaniladi.

Tashqi diffuzion soha. Geterogen-katalizning bu sohasida tezlik massani tashish koeffitsiyentiga (β) bog'liqdir. Katalizator yuzasigacha moddalarning konsentratsiyasi birga yaqin va reaksiya yuzada reagentlarni past konsentratsiyalarida boradi. U holda yonma-yon (parallel) boruvchi reaksiyalar uchun quyidagi tenglamaga ega bo'lamiz:

$$\frac{dn_B}{dn_C} = \frac{k_1}{k_2}\frac{\theta_A^{n_{A,1}}\theta_Y^{n_{Y,1}}}{\theta_A^{n_{A,2}}\theta_Y^{n_{Y,2}}} \qquad (6.21)$$

θ ining kichik qiymatlarida selektivlik kinetik sohaga nisbatan boshqacha bo'ladi. Agarda k_1=k_2 bo'lsa, n_Y=O, $n_{A,1}$=1 va $n_{A,2}$=2 bo'ladi,

hamda θ_A ni 0,1 dan 0,01 gacha pasayishi dn_B/dn_C ning qiymatini 10 dan 100 gacha o'zgartirishga olib keladi.

Ketma-ket tarzda boruvchi reaksiyalarda katalizator yuzasidan kerakli oraliq masulotni ajratib olish uchun hajmiga sekin diffuziyalanish bilan limitlanadi. Buning natijasida u yuzada keyingi o'zgarishlarga uchrashi mumkin va unda selektivlik ham pasayadi. Demak, ketma-ket boruvchi reaksiyalarni olib borishda tashqi diffuzion sohani mavjud bo'lishi maqsadga muvofiq emas.

Ichki diffuzion soha. Bunday sohada boruvchi parallel reaksiyalar uchun mahsulotlar nisbati teng bo'ladi:

$$\frac{dn_B}{dn_C} = \sqrt{\frac{k_1 D^*}{k_2 D^*}} \frac{C_0^{0,5(n_1-1)}}{C_0^{0,5(n_2+1)}} = \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} C_0^{0,5(n_1-n_2)} \qquad (6.22)$$

Bunday sharoitlarda tezliklar yonma-yon boruvchi reaksiyalarda $k_1/k_2>1$ holda bo'lishi ichki diffuzion sohada selektivlik pasayishini ko'rsatadi, agarda $k_1/k_2<1$ bo'lsa, kinetik sohaga nisbatan selektivlik oshadi.

Ketma-ket tarzda boruvchi reaksiyalarda hosil bo'luvchi oraliq mahsulotlar g'ovakdan chiqib, hajmga o'tishi kerak, vaholanki bu vaqtda u yana qaytadan g'ovak yuzasiga sorbsiyalanishi va keyingi o'zgarishlarga uchrashi mumkin. Shu sababli, ketma-ket boradigan reaksiyalarda ichki diffuzion sohani mavjud bo'lishini foydasi yo'qdir.

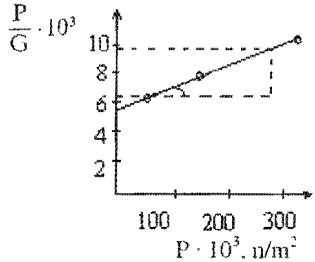
Mashqlar

1-mashq. Koks ko'mirda argonni T=194,7 °C da adsorbsiyalanishida quyidagi natijalar olingan:

P		G, mg/g	P, n/m^2	P/G
n/m^2	mm sim.us		$31,9 \cdot 10^3$	$6,4 \cdot 10^3$
$31,9 \cdot 10^3$	24	5	$130,5 \cdot 10^3$	$8,7 \cdot 10^3$
$130,5 \cdot 10^3$	98,4	15,4	$290 \cdot 10^3$	$12,1 \cdot 10^3$
$290 \cdot 10^3$	218	24		$6,4 \cdot 10^3$

Lengmyur doimiysini hisoblang.

Yechish: Lengmyur tenglamasiga (6.3) muvofiq P/G bilan P bog'lanish grafigi chiziladi. Bu bog'lanish to'g'ri chiziqli bo'lib, uni ordinata o'qi bilan kesishgan qismi 1/K G_∞ ni beradi. Bu grafikdagi burchak α bo'lib, G/ G_∞ ga teng.



Grafikdan shuni aniqlash mumkin:

$$\frac{1}{G} = \frac{9,8 - 6,8}{270 - 70} = 0,015$$

Bundan G=66

$$\frac{1}{KG_{\infty}} = 5,7 \cdot 10^{3}$$

Demak, K= 0,004

2-mashq. Etilbenzol $AlCl_3$ ishtirokida benzolni etilen bilan alkillab olinadi. Agarda reaksion massa (alkilat) reaktordan chiqish vaqtida quyidagi tarkibga ega bo'lganidagi katalizator selektivligini hisoblang:

$C_6H_5C_2H_5$–51,0; $C_6H_4(C_2H_5)_2$ bilan $C_6H_3(C_2H_5)_3$ birgalikda – 31,0; reaksiyaga kirishmagan C_6H_6–18,0%

Yechish: Masala shartiga muvofiq 51,0+31,0=82,0 % asosiy mahsulot bo'lib hisoblanadi. Katalizator ta'sirining yo'nalishini belgilovchi kattalik bo'lib, asosiy mahsulot massasini (m_{max}) jarayon vaqtida hosil bo'lgan barcha (umumiy) (m_{umum}) mahsulotlar (moddalar)ga nisbati bilan aniqlanadi, ya'ni

$$S_k = \frac{m_{max}}{m_{umum}}; \quad S_k = \frac{V_{max}}{V_{umum}}$$

Shunga ko'ra

$$S_k = \frac{51,0}{51,0 + 31,0} = \frac{51,0}{82,0} = 0,622 = 62,2\ \%.$$

3-mashq. Gaz holdagi azot hajmi V_m bosim $1,04 \cdot 10^5$ n/m^2 (760 mm sim.ustuni) va 273 K da 129 ml $\cdot$ g^{-1} ga teng. 1 *g* silikagel yuzasining maydonini (sirt kattaligi) hisoblang. Azot molekulasi $16,2 \cdot 10^{-10}$ nm maydonni egallaydi.

Yechish: Silikagel yuzasi maydonini sirt kattaligi quyidagicha hisoblaymiz:

$$S = \frac{(0,129\ l \cdot g^{-1})(6,02 \cdot 10^{23}\ mol)(16,2 \cdot 10^{-10}\ nm)}{22,4\ l \cdot mol^{-1}} = 560\ m^2 \cdot g^{-1}$$

Mavzularni takrorlash uchun savollar va mustaqil yechish uchun mashqlar

1. Geterogen-katalitik reaksiyalar nechta bosqichda boradi?

2. Geterogen-katalitik jarayonlarda katalizator aktivligiga ta'sir etuvchi faktorlarni aytib bering?

3. Geterogen-katalizator turlari xaqida nimalarni bilasiz?

4. Katalizning nazariyalari.

5. Adsorbsiya, absorbsiya, sorbsiya va kapillyar kondensatlanish tushunchalariga ta'rif bering?

6. Freydlix va Lengmyur formulalari orasida qanday farq bor?

7. Kimyoviy adsorbsiya nimadan iborat. Xemosorbsiya fizik adsorbsiyadan nimalar bilan farqlanadi?

8. 1 *g* oltinni maydalab, qirralarining uzunligi $5 \cdot 10^{-7}$ sm bo'lgan kubiklar hosil qilingan, oltinning zichligi 19,3 g/sm^2 ekanligini nazarda tutib, umumiy sirt kattaligini hisoblab toping.

9. Tabiiy gaz tarkibidagi H_2S temperatura 400 °C bo'lganida GIAP-10 yutuvchida adsorbsion tozalanadi. Bu jarayon quyidagicha boradi:

$$ZnO(qat) + H_2S(gaz) \rightarrow ZnS(q) + H_2O(g)$$

Bu jarayon qaysi adsorbsiya turiga kiradi va uning adsorbirlanish issikligini hisoblang.

10. Kinetik sohada boruvchi geterogen-katalitik oksidlanish reaksiyasi quyidagi tenglama – $v=kS \cdot R_{SH}P_{O_2}(1+bP_{pr})^{-1}$ (bunda, S – katalizatorni solishtirma yuzasi, P_{pr} – mahsulotni parsial bosimi) bilan ifodalanadi. Bu jarayonda mahsulotning o'rni qanday? Temperatura jarayonni borish tezligiga qanday ta'sir etadi?

11. 1000 kg etilen gazini to'g'ri gidratatsiyalash bilan 1460 kg etanol, 31 kg dietil efiri, 30 kg smola va 15 kg asetaldegid olinadi. Spirt bo'yicha katalizator selektivligini toping.

12. Alyuminxrom katalizatori ishtirokida temperatura 595 °C va bosim 7,0 mPa bo'lganida toluolni gidrodealkillash natijasida quyidagi tarkibdan iborat katalizat olinadi [%] C_6H_6–62; $C_6H_5CH_3$–22; H_2–3,0; CH_4–13. Katalizatorning selektivligini aniqlang.

13. Geterogen-katalitik reaksiya tezligi bosim va konsentratsiyaga bog'liq holda o'zgaradi. Kinetik tenglamasi $r=k_cC_A$ bo'lgan reaksiya uchun 323 °C haroratda k_c=4 $soat^{-1}$ga teng. Kinetik tenglama $r=k_pP_A$ bo'lganidagi bu konstanta qiymatini va uning o'lchamini hisoblang?

14. Katalizatorning hajmi birligiga nisbatan reaksiyaning tezlik konstantasi 2 $soat^{-1}$ ga teng. Katalizator massasi birligiga nisbatan olingan tezlik konstantasini toping. Katalizator zichligi – 1200 g/l.

15. Quyidagi kinetik tenglamalar bo'yicha katalizator yuzasida A→B+Z reaksiyasi qaysi mexanizm bilan boradi:

a) $v = kP_A$ d) $v=k\frac{P_A}{(1+b_AP_A)^2}$

b) $v = k\frac{P_A}{1+b_AP_A}$ e) $v=k\frac{\sqrt{P_A}}{1+\sqrt{b_AP_A}}$

16. A→B reaksiya borishi o'rganilganda quyidagi natijalar olingan:

Katalizator miqdori	10	30	30
Reagentni berish tezligi	10	30	30
Katalizator donachasi diametri	1	1	3
Reaksiyaning boshlang'ich tezligi	6	6	2

Agar katalizator – govaksiz va govakli bo'lsam reaksiya qaysi sohada sodir bo'ladi?

17. Quyidagi kinetik tenglamalar bo'yicha katalizator yuzasida A+Y→B reaksiyasi qaysi mexanizm bilan boradi:

a) $v = k\frac{P_AP_Y}{(1+b_AP_A)^2}$ b) $v = k\frac{P_AP_Y}{1+b_AP_A+b_BP_B}$

d) $v = k\frac{\sqrt{P_A}}{1+\sqrt{b_AP_A+b_BP_B}}$

7-bob. KIMYOVIY JARAYONLARNI O'TKAZISHDA KINETIK MODELLARNI QO'LLASH

Birorta kimyoviy jarayonni tekshirish va o'rganish natijasida olingan kinetik tenglamalar yoki ularning modellari, shu jarayonni amalda oshirishning optimal shartg'sharoitilarini tanlashda qo'llaniladi. Jumladan, bu kimyoviy reaksiyani o'tkazish reaktorini xilini tanlash, temperatura, reagentlarni dastlabki konsentratsiyalarini (yoki parsial bosimlarini) mol nisbatlari va koversiyalanish darajasini aniqlashda foydalaniladi. Bunda ishlarni bajarishning birinchi bosqichida har bir kimyogar-texnologdan topilgan kineti modelni chuqur tahlil qilish, jarayon natijalariga ta'sir etuvchi (ijobiy yoki salbiy) faktorlarni aniqlash va jarayonni olib borishni minimum variantlarini asoslash talab etiladi. Bunda, ya'ni dastlabki tahlillarda quyidagi ikkita asosiy ko'rsatkichlarga e'tibor beriladi: reaktorning solishtirma unumdorligiga va jarayonni selektivligiga. Bu ko'rsatkichlar hamma vaqt alohida ko'rinishda jarayonni biror variantda olib borishni tanlash uchun asos (mezon) bula olmaydi. Iqtisodiy ko'rsatkichlar ham ana shunday faktorlardan bo'lib hisoblanadi. Jumladan, mahsulotni olish tannarxi, uni ishlab chiqarishda olinadigan eng yuqori daromad yoki keltirilgan solishtirma xarajatlarni eng past qiymatlari bunga taalluqlidir.

7. 1. Reaktorlar va ularning solishtirma unumdorligi

Kimyoviy jarayonlarni o'tkazish uchun ishlatiladigan rektorlarni xususiyatlarini belgilovchi eng muhim ko'rsatkichlardan biri solishtirma unumdorlik hisoblanadi. Bu ko'rsatkich vaqt birligi ichida reaksiya massasini ma'lum qismidan eng kerakli mahsulotni olib chiqishni bildiradi. Texnologik jarayonlarda solishtirma unumdorlik bir soatda qancha kg yoki 1 t (yoki 1 m^3) mahsulot olinishini ifodalaydi, ya'ni kg/soat (t/soat, m^3/soat)larda ulchanadi. Uni mol (yoki kmol)/litr yoki mol/m^3soatda ham ifoda qilinadi. Geterogen-katalitik jarayonlarda solishtirma unumdorlik katalizatorlarning massasi birligiga nisbatan ifodalash mumkin.

Statsionar (qo'zgalmas) sharoitda uzluksiz harakatlanuvchi reaktorning solishtirma unumdorligi quyidagi tenglama bilan aniqlanadi:

$$G_B = F_B / V \quad \text{yoki} \quad G_B = F_B / m_k \qquad (7.1)$$

Davriy ravishda ishlovchi reaktorlarda har qaysi bosqichda joylash va tushuntirish uchun qizdirish yoki sovutish va hokazorga ma'lum vaqt sarflanadi. Shu sababli, mahsulot olish ketgan toza t vaqtga ishlab chiqarish bilan bog'liq bo'lmagan sarfni, ya'ni t_0 ni hisobga olish lozim, unda

$$G_B = \frac{n_B}{V(t + t_0)} \tag{7.2}$$

Qo'shimcha oraliq moddalar hosil bo'lishi bilan bormaydigan oddiy reaksiyalar uchun yuqoridagi tenglamalarning F_B (yoki n_B)ni konversiyalanish darajasi bilan almashtirish mumkin, u holda

$$G_B = \frac{F_B}{V} = \frac{\nu'_B}{\nu'_A} \cdot \frac{F_{A,0} \cdot X_A}{V} \tag{7.3}$$

Murakkab reaksiyalarda selektivlikni e'tiborga olish kerak, bunda tenglamaning o'ng tomoniga F_B ga ko'paytirish amalga oshiriladi.

Reaktorlarning o'lchamlarini hisoblash va ularni solishtirma unumdorlik bilan taqqoslash uchun asosiy reagent A ni konsentratsiyasi va konversiyalanish darajasi bilan ifodalanadigan quyidagi tenglamalardan foydalaniladi:

$$t_{DIIR} = \int_{n_{A,0}}^{n_A} \frac{dn_A}{V\upsilon_A} = \left(\int_{C_{A,0}}^{C_A} \frac{dC_A}{\upsilon_A} \right)_{V=const} \tag{7.4}$$

$$\frac{V_{SChIR}}{F_{A,0}} \left(\text{yoki } \frac{m_k}{F_{A,0}} \right) = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{|\upsilon_A|} = \left(\int_{C_{A,0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_{A,0}\upsilon_A} \right)_{W=const} \tag{7.5}$$

$$\frac{V_{TQR}}{F_{A,0}} \left(\text{yoki } \frac{m_k}{F_{A,0}} \right) = \frac{X_A}{|\upsilon_A|}; \quad \tau_{TQR} = \left(\frac{C_{A,0} - C_A}{|\upsilon_A|} \right)_{W=const} \tag{7.6}$$

Bundagi indekslar, ya'ni DIIR – davriy ishlovchi ideal reaktor, siqib chiqarishni ideal reaktori, to'liq qo'zg'aluvchi reaktorlar ekanligini bildiradi. A reagentni kimyoviy o'zgarishga uchrashi tezligi $\upsilon_A = \sum \nu_{A,j} \cdot \upsilon_j$ga teng. $[\upsilon_A]$ – uning absolyut qiymatidir, ya'ni u har doim musbat qiymatga ega.

Yuqorida keltirilgan tenglamalar bo'yicha jarayon kinetikasi o'rganiladi va bular asosida reaksion hajm, reaksiyani borish vaqti yoki reagentlarni o'zaro ta'sirlanish (kontakt) vaqti, shuningdek, ideal turdagi reaktorlarning solishtirma unumdorligi bo'yicha taqqoslash hisoblari bajariladi. Bunday hisoblashlarni oldin davriy ravishda sikuvchi ideal reaktorlar uchun tadbik etib ko'ramiz.

Xohlagan reaksiya uchun quyidagi tenglamani yozish mumkin:

$$G_{B,SChIR} = \frac{F_B}{V_{RIB}} = \frac{\nu'_B}{|\nu'_A|} \cdot \frac{F_{A,0} X_A \Phi_B}{V_{RIB}} = \frac{\nu'_B}{|\nu'_A|} \cdot \frac{X_A \Phi_B}{\int_0^{X_A} dX_A / |\upsilon_A|}$$

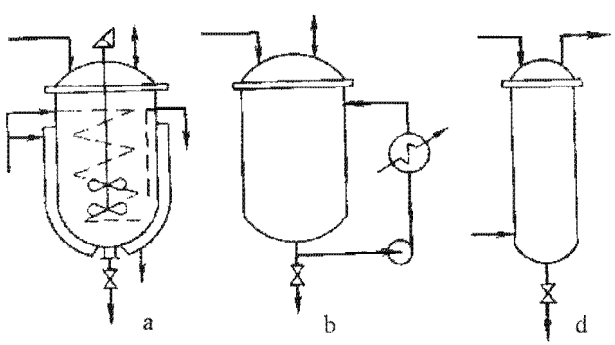
$$G_{DIIR} = \frac{n_B}{V(t_{IRP} + t_0)} = \frac{\nu'_B}{|\nu'_A|} \cdot \frac{n_{A,0} X_A \Phi_B}{V_{DIIR}(t_{IPR} + t_0)} = \frac{\nu'_B}{|\nu'_A|} \cdot \frac{X_A \Phi_B}{\int_0^{X_A} dX_A / |v_A| + t_0}$$

Bu tenglamalardan ko'rinadiki, davriy ishlovchi ideal reaktorlar va siqib chiqarishni ideal reaktorlarning solishtirma unumdorligi faqat ishlab chiqarish sarflari bilan bog'liq bo'lmagan vaqt bo'yicha o'zaro farqlanadi. Bunday sharoitlarda uzoq davom etadigan (3–5 soatdan va undan yuqori) yoki kichik masshtabdagi ishlab chiqarishlarda davriy ishlovchi qurilmalar o'zining xossalarini saqlab qoladi.

Davriy ravishda ishlovchi reaktorlar (DIIR) asosan, suyuq fazali reaksiyalar uchun qo'llaniladi. Bu xildagi reaktorlarda aralashtirgichli va o'rami (rubashka) hisobidan va ichki ilonsimon issiqlik almashtiruvchilardan iborat bo'ladi. Ularning xillari 7.1-rasmda keltirilgan.

Ushbu reaktorlarda avval reagentlardan birontasi, agar lozim bo'lsa, erituvchi va katalizator solinadi. Ikkinchi reagent asta-sekinlik bilan yuboriladi. Gaz-suyuqlik sistemasidagi jarayonlarda esa ikkinchi ikkinchi reagentni apparatga berilishi uzluksiz ravishda bo'ladi. U holda bunda reaktor yarim uzluksiz ishlovchi bo'lib hisoblanadi. Har vaqt uzluksiz tarzda ishlovchi reaktorlar afzalliklarga egadir. Bu reaktorlar qo'zg'almas (statsionar) parametrlarda ishlaydi, juda oddiy ravishda boshqariladi va katta ishlab chiqarish unumdorligiga egadir.

To'liq qo'zg'aluvchi reaktor va siqib chiqarishni ideal reaktorlarining SchIR solishtirma unumdorliklarini taqqoslab ko'ramiz. Bu qiymatlar nisbati quyidagiga teng bo'ladi.



7.1-rasm. **Issiqlik almashtirgichlarning xillari:**
a – aralashtirgich va ichki issiqlik almashtirgichi bor apparat;
b – sirkulyatsiya bilan aralashtiruvchi va tashki issiqlik almashtirgichi bor apparat; d – gaz bilan aralashtiruvchi barbotarlanadigan kolonka.

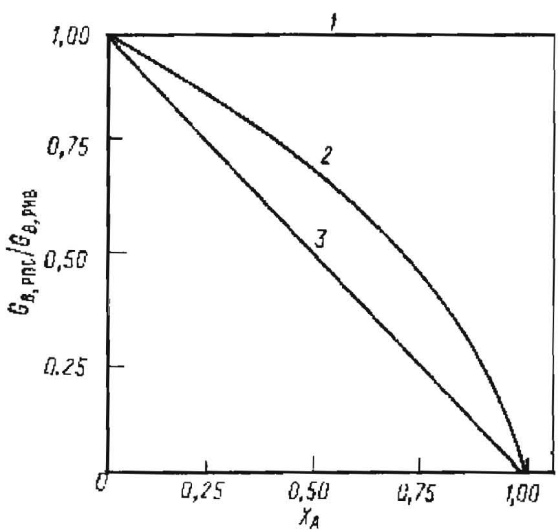
$$G_{B,TQR} / G_{B,SChIR} = \frac{(\nu'_B / |\nu'_A|)(F_{A,0} X_A \Phi_B / V_{TQR})}{(\nu'_B / |\nu'_A|)(F_{A,0} X_A \Phi_B / V_{SChIR})} = \frac{|\upsilon_A|}{X_A} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{|\upsilon_A|}$$

Nol tartibli reaksiyalar uchun $|\upsilon_A| = \upsilon_A k$ va u holda solishtirma unumdorliklar nisbati birga teng bo'ladi. Birinchi va ikkinchi tartibli reaksiyalarda $\varepsilon=0$ bo'lganida quyidagi tenglamalarga ega bo'linadi:

$$G_{B,TQR} / G_{B,SChIR} = \frac{kC_{A,0}(1 - X_A)}{X_A k C_{A,0}} [-\ln(1 - X_A)] = \frac{1 - X_A}{X_A} [-\ln(1 - X_A)]$$

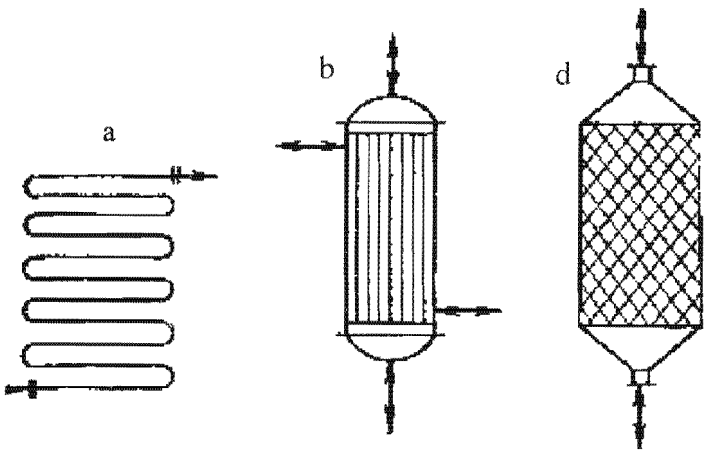
$$G_{B,TQR} / G_{B,SChIR} = \frac{kC^2_{A,0}(1 - X_A)^2}{X_A k C^2_{A,0}} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1 - X_A)^2} = 1 - X_A$$

Yuqoridagi ikkala sharoitda ham $X_A>0$ bo'lganida, solishtirma unumdorlik qiymatlari nisbati birdan kichik bo'ladi (7.2-rasm) Demak, oddiy xildagi kinetik tenglamalari bo'yicha ifodalanadigan reaksiyalarda (yig'indi reaksiya tartibi noldan katta bo'lganida) siqib chiqarish ideal reaktorlari (SChIR) to'liq qo'zg'aluvchi reaktorlar (TQR)ga nisbatan sezilarli unumdorlikka egadir. Bunday xulosaga konversiyalanish darajasi oshgan sari tezligi kamayadigan barcha reaksiyalar bo'ysunishni ko'rsatdi. Shunga ko'ra agar jarayon yuqori konversiyalanish darajasiga yetkazilganida TKR lar noqulay bo'lib qoladi. Bunday holat uchun SChI reaktorlaridan samarali foydalanish mumkin (7.2-rasm).



7.2-rasm. **To'liq qo'zg'aluvchi va siqib chiqaruvchi ideal reaktorlarning nisbiy effektivligi:** 1 – nol tartib; 2 – birinchi tartib; 3 – ikkinchi tartibli reaksiyalar uchun.

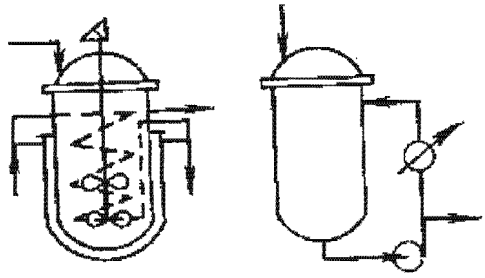
Shu sababli reaktorlarni solishtirma unumdorligi nuqtayi nazaridan siqib chiqaruvchi ideal reaktorlarini ishlatish maqsadga muvofiqdir. Bunday xossaga ega bo'lgan apparatlar turi 7.3-rasmda keltirilgan. Bu jihozlar «truba ichida truba» tipidagi almashtirgichli, ilonsimon (zmeyevik) ko'rinishda (a) yoki qobiq (kojux) trubali issiqlik almashtirgichli reaktorlar (b) yoxud nasadkali apparat (B) ko'rinishda mavjud bo'ladi.



7.3-rasm. **Siqib chiqaruvchi ideal reaktorlar apparatlar turi:**
a – ilonsimon; b – trubali; d – nasadkali apparat.

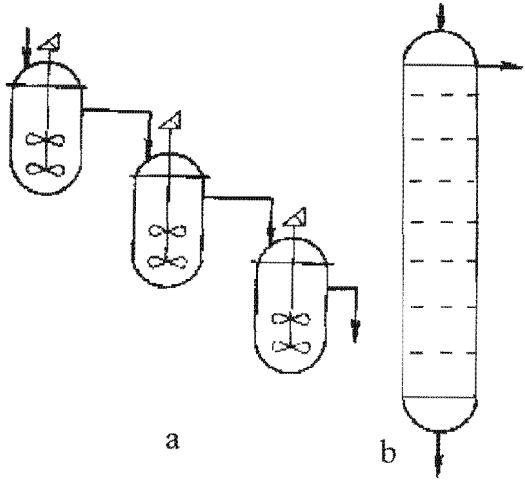
Bunday xildagi reaktorlar gomogen gomofazali jarayonlar uchn qo'llaniladi. Oxirgi ikki xili geterofazali (gaz-suyuqlik, suyuqlik-suyuqlik sistemalar) va geterogen-katalitik jarayolar uchun qo'llaniladi. Qobiq trubali apparat trubasi katalizator bilan to'ldiriladi (7.3- d rasm).

To'liq qo'zg'aluvchi ideal reaktorlar aralashtirgich bilan sirkulyatsiyalovchi qurilmalar bilan birgalikda ishlatiladi (7.4-rasm). Xomashyo agar yuqori darajada konversiyaga uchrasa bu xil reaktorlarning unumdorligi odatda past bo'ladi. Ammo ulardan katta ekzotrmik xossaga ega va juda boruvchi reaksiyalarni o'tkazishda foydalanish ancha afzalliklarga egadir. Bunday sharoitda apparatga kirish vaqtida reagentlarni konsentratsiyalari yuqori bo'lgani uchun ancha ko'p issiqlik ajralib chiqadi va aralashma o'ta qizib ketishi mumkin yoki buning natijasida portlash bo'lishi kuzatilgan. Bundan farqli o'laroq qo'zg'aluvchi reaktorlarda reagentlar bunday vaziyatda zudlik bilan reaksion aralashmada suyulish sodir bo'lib jarayon xavfsiz bo'lgan past konsentratsiyalarda boradi.



7.4-rasm. **To'liq qo'zg'aluvchi modelga yaqin bo'lgan apparatlar:** a – aralashtirgichli va ichki issiqlik almashtirgichli apparat; b – chiqish issiqlik almashishli sirkulyatsiyalovchi reaktor.

Sekin boruvchi reaksiyalarni uzluksiz ravishda olib borish uchun boshqa turdagi reaktorlar ishlatiladi. Bu reaktorlar kolonna va katta idish (sig'im) ko'rinishida tayyorlanadi va ularga oqimlar strukturasi ideallardagiga ko'ra boshqacha bo'ladi (real reaktorlar). Buning uchun ideal reaktorlarni ketma-ket qilib yoki birlashtirilgan holda foydalanish mumkin. Bulardan bittasi kaskad turidagi (7.5- a rasm) to'liq qo'zg'aluvchi reaktorlardir,yoki unga o'xshash bo'lgan seksiyali reaktorlardir (7.5- b rasm).

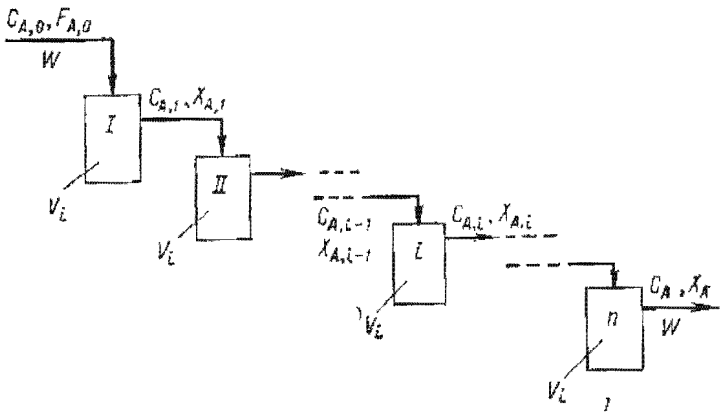


7.5-rasm. **To'liq qo'zg'aluvchi apparatlar ketma-ketligi:** a – kaskadli; b – seksiyali kolonka.

Kaskadni har bir reaktori yoki seksiyasi uchun quyidagi tenglamani yozishimiz mumkin (7.6-rasm):

$$\frac{V_i}{F_{A,0}} = \frac{X_{A,i} - X_{A,i-1}}{|v_A|_i} \quad \text{yoki} \quad \tau_i = \left(\frac{C_{A,i-1} - C_{A,i}}{|v_A|_i}\right)_{W\,\text{const}}$$

Bu yerda, V_i va $|v_A|_i$ – reaksion hajm va i kaskad reaktoridagi o'zgarish tezligi, $X_{A,i-1}, X_{A,i}, C_{A,i}, C_{A,i-1}$ – konversiyalanish darajasi va i kaskad reaktoriga kirish va chiqishdagi konsentratsiyalar, Z_{-i} – i apparatda ta'sirlanish (kontakt) vaqti.



7.6-rasm. **To'liq qo'zg'aluvchi reaktorlar kaskadlarida oqimlarni harakatlanish sxemasi.**

Kinetik tenglamasi $v=k \cdot C$ bo'lgan $A \rightarrow B$ ko'rinishdagi gomogen reaksiya uchun solishtirma unumdorligini TQR va SChIR apparatlariniki bilan taqqoslab ko'ramiz. Agar $\varepsilon=0$ bo'lsa, u holda quyidagilarga ega bo'lamiz:

Kaskadning birinchi reaktori uchun

$$\tau_1 = \frac{C_{A,0} - C_{A,1}}{kC_{A,1}} \quad \text{yoki} \quad C_{A,1} = \frac{C_{A,0}}{1 + k\tau_1}$$

Kaskadning ikkinchi reaktori uchun

$$\tau_2 = \frac{C_{A,1} - C_{A,2}}{kC_{A,2}} \quad \text{yoki} \quad C_{A,2} = \frac{C_{A,0}}{(1 + k\tau_1)(1 + k\tau_2)}$$

Kaskadning keyingi xohlagan reaktori uchun

$$C_{A,i} = \frac{C_{A,0}}{\prod_{i=1}^{i}(1 + k\tau_i)}$$

Demak, to'liq qo'zg'aluvchan reaktorlardan iborat kaskadlarda moddalarni kirish konsentratsiyalari $C_{A,0}$ kaskaddan chiqquncha oxirgi C_A konsentratsiyaga ega bo'lib qoladi. Agarda kaskadning yoki seksiyaning reaktorlarini hajmi bir xil hamda τ_i=const bo'lsa, u holda quyidagi ifodaga ega bo'lamiz:

$$C_A = \frac{C_{A,0}}{(1+k\tau_1)^n} \quad \text{yoki} \quad 1 - X_A = (1+k\tau_i)^{-n}$$

O'zaro ta'sirlashish (kontakt)ning yig'indi vaqti teng bo'ladi:

$$n\tau_i = \frac{nV_iC_{A,0}}{F_{A,0}} = \frac{n}{k}(\sqrt[n]{1-X_A} - 1)$$

Bular asosida kaskadning solishtirma unumdorligi quyidagichadir:

$$G_{B.TQRK} = \frac{\nu'_B}{|\nu'_A|} \cdot \frac{F_{A,0}X_A\Phi_B}{nV_i} = \frac{\nu'_B}{|\nu'_A|} \cdot \frac{kC_{A,0}X_A\Phi_B}{n(\sqrt[n]{1-X_A} - 1)}$$

Birinchi tartibli reaksiya uchun $G_{B,TQR}$ ni $G_{B,SChIR}$ qiymatiga nisbati teng:

$$\frac{G_{B,TQR}}{G_{B,SCbIR}} = \frac{-\ln(1-X_A)}{n(\sqrt[n]{1-X_A} - 1)}.$$

Kaskadning nisbiy effektivlik qiymati konversiyalanish darajasi X_A=0,95 bo'lganida, n ning turli miqdorlarida quyidagicha bo'ladi:

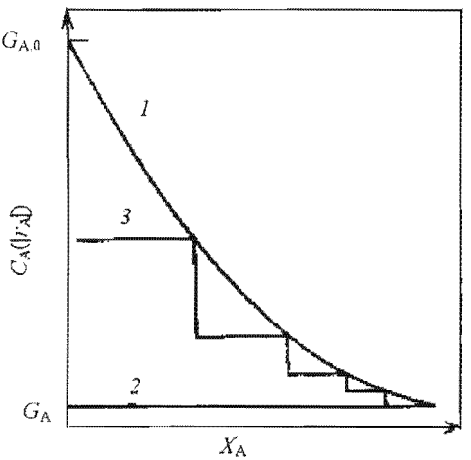
n=1	n=2	n=4	n=8
0,157	0,428	0,672	0,807

Demak, kaskaddagi reaktorlarning soni ortgan sari uning samaradorligi oshishini kurish mumkin. Amalda kaskaddagi reaktorlar soni 2–4 dan 8–10 gacha o'zgartirib turiladi. Ularning soni seksiyali sistemalarda ko'p bo'lishi mumkin.

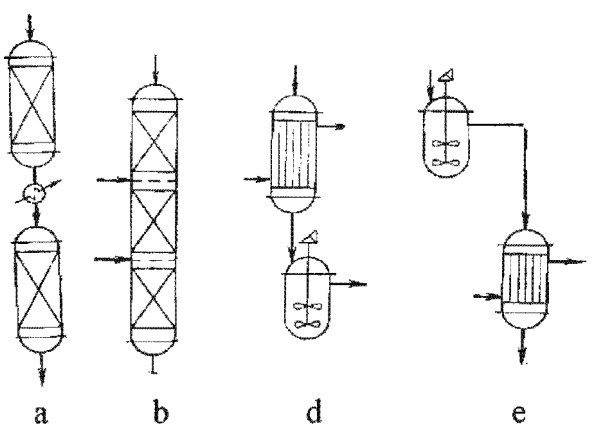
Yuqorida keltirilgan tenglamalarning fizik ma'nosini 7.7-rasmdan tushunib olish qiyin emas. Siqib chiqaruvchi ideal reaktorlarda konsentratsiya va jarayon tezligi sekin-asta kamayib boradi. Bitta bo'lgan to'liq qo'zg'aluvchi reaktorda konsentratsiya o'zining oxirgi qiymatiga juda tez tushadi. Natijada reaksiya past tezlik va solishtirma unumdorlikda sodir bo'ladi. Kaskad xilidagi reaktorlarda konsentratsiya va tezlik sekin-astalik bilan kamayadi va oraliq solishtirma unumdorlikni ta'minlaydi.

To'liq qo'zg'aluvchi reaktorlar kaskadidan tashqari boshqa ideal reaktorlar ham muvofiqlashtiriladi, ya'ni tashkil qilinadi. Bular ichida 7.8-rasmda keltirilgan ketma-ket tuzilgan reaktorlar tezligi muhim o'rin tutadi. Siqib chiqaruvchi va qo'zg'aluvchi ideal reaktorlarni ketma-ket tuzilgan kaskadi kamroq ishlatiladi (7.8- d rasm).To'liq qo'zg'aluvchan va ideal siqib chiqaruvchi reaktorlarni birlashtirish (7.8- e rasm) sanoat

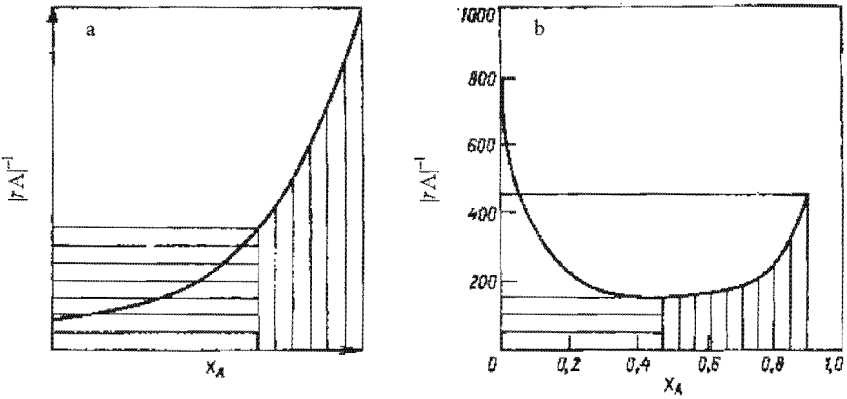
texnologiyalarida ko'p foydalaniladi. Bunday birlashtirishning afzalliklarini baholashda grafik usuli qo'llaniladi. Unda $|v_A|^{-1}$–X_A bog'lanishning kinetik qiymatlari bo'yicha bog'lanish grafigi olinadi (7.9-rasm).



7.7-rasm. **Ideal siqib chiqarish (1), to'liq qo'zg'aluvchi (2) va to'liq qo'zg'aluvchi reaktorlar kaskadida(3) konsentratsiya hamda tezlikni o'zgarishi.**



7.8-rasm. **Reaktorlarning ketma-ketligi:**
a – oraliq issiqlik almashinish bilan siqib chiqarish; b – oraliq holda komponentlarni kiritish bilan siqib chiq arish; d – siqib chiqarish-qo'zg'atish kaskadi; e – qo'zg'atish-siqib chiqarish kaskadi.



7.9-rasm. **Reaktorlarni va ular asosida tashkil etilganlarni solishtirma unumdorligini grafik usul bilan baholash:**
a – konversiyalanish darajasi bo'yicha tezligi kamayadigan reaksiya;
b – avtokatalitik reaksiya.

Bu bog'lanishda olingan yuza (to'g'ri va qaytar reaksiyalar tezligiga muvofiq) (7.4)-tenglamaga ko'ra, ideal siqib chiqarish apparati uchun $V/F_{A,0}$ ga tengdir. Avtokatalitik reaksiyalarda (hosil bo'ladigan oraliq moddani katalizatorlik vazifasini bajarganida) 7.9-rasmni b ko'rinishdagi grafigi olinadi. Bunda reaksiyani avtokatalitik tezlatuvchi mahsulotlarni hosil bo'lishi qaytar jarayon tezligini kamayishiga olib keladi. Ikkinchi qismi esa reagentlar konsentratsiyasini pasayishini anglatadi. Pastki nuqtalarda qaytar reaksiya minimum qiymatga ega bo'ladi.

Geterogen-katalitik oksidlanish bilan boruvchi jarayonlar uchun reaksion qurilmalarni yaratishda, masalan, gaz fazali oksidlanishda issiqlikni chiqarib olish va qizdirishni iloji boricha kamaytirish lozim. Oksidlanish jarayonida issiqlik ajralib chiqishi bois (ekzotermik jarayon), bunda ko'proq statsionar qatlamli katalizatori bor trubali reaktordan foydalaniladi.

Xladoagent yordamida trubalar orasidagi bo'shliq orqali sovutiladi. Trubalarning diametri 10–25 mm ni tashkil etadi. Shu bilan birga oksidlanish jarayonlarida psevdo harakatdagi qatlami bor geterogen-katalizatorli reaktor ishlatiladi. Gaz fazali oksidlashda qurilmalarning materialini tanlashda korroziyalanish (karbon kislota, suv bo'g'ini uglerod dioksidi aralashmalari hisobidan) xususiyatlarini e'tiborga olinishi talab qilinadi.

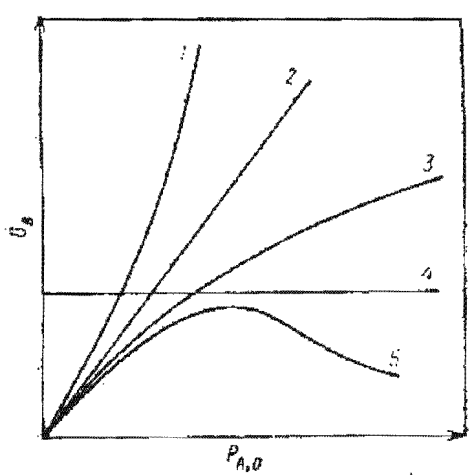
7.2. Texnologik jarayon parametrlarining reaktorlarni solishtirma unumdorligiga ta'siri

Reaktoralarning xilidan va qanday tashkil etilgan ketma-ketligidan tashqari jarayonning parametrlari ham ularning solishtirma unumdorligiga katta ta'sir ko'rsatadi. Bunday parametrlarga – reagentlarni dastlabki (boshlang'ich) konsentratsiyasi yoki parsial bosimi, ularning mol nisbati, konversiyalanish darajasi va temperaturalar kiradi. Oddiy xildagi $\upsilon = k\Pi C_i^{n_i}$ yoki $\upsilon = k\Pi P_i^{n_i}$ kinetik tenglama bilan ifodalanuvchi qaytmas reaksiyalar uchun bu tenglamani quyidagicha o'zgartirish mumkin.

$$\upsilon = k / C_{A,0}^{\Sigma n_i} f(X_A \beta) \quad \text{yoki} \quad \upsilon = k \cdot P_{A,0}^{\Sigma n_i} f(X_A, \varepsilon, \beta)$$

Bu ifodani xohlagan xildagi reaktor tenglamasiga qo'yilsa, solishtirma unumdorlik uchun olingan tenglamada $C_{A,0}^{\Sigma n_i}$ yoki $P_{A,0}^{\Sigma n_i}$ ko'paytma qoladi, masalan, $G_{B,TQR} = \gamma_B \upsilon = \gamma_B k P_{A,0}^{\Sigma\Sigma n_i} f(X_A, \varepsilon, \beta)$.

Bundan ko'rinadiki, oddiy xildagi kinetik tenglama bilan ifodalanuvchi reaksiyalar uchun reaktorlarning solishtirma unumdorligi boshqa teng sharoitlarda ham reagentlarni dastlabki konsentratsiyasi yoki parsial bosimini daraja qiymatlariga to'g'ri proporsional ekan. Bu daraja reaksiya tartibi yig'indisi, ya'ni Σn_i. Nol, birinchi va ikkinchi tartibli reaksiyalar uchun bunday bog'lanish 7.10-rasmda keltirilgan (4-, 2-, 1-egri chiziqlar).



7.10-rasm. **Reaktorlarning solishtirma unumdorligini asosiy reagentning boshlang'ich parsial bosimi (konsentratsiyasi) bo'yicha bog'lanish grafigi:** 1 – ikkinchi; 2 – birinchi va 4 – nol tartibli reaksiyalar uchun.

Shuningdek, 7.10-rasmda $v=kP_A/(1+b'P_A)$ kinetik tenglama bo'yicha ifodalanadigan (3) va $v=k'P_A/(1+b''P_A)^2$ kinetik tenglama bo'yicha (5) boruvchi reaksiyalarga tegishli egri chizislar mavjud.

Bu bog'lanishlardagi o'zgarishlardan ko'rinadiki, agar reaksiyaning kinetik tenglamasir $v=kP_A/(1+b'P_A)$ yoki $v=kC_A/(1+K\cdot C_A)$ orqali ifodalansa, u holda jarayonning solishtirma unumdorligi reagentlarni dastlabki konsentratsiyalari yoki parsial bosimlari ortishi bilan ko'tariladi. Geterogen-katalitik jarayonlarda kinetik tenglama maxraji qiymati kvadratga teng, ya'ni $v=kP_A/(1+b_iP_i)^2$ ko'rinishga egadir. Bunday holatlarda b_i va X_A larga nisbatan solishtirma unumdorlikni o'zgarish grafigi reagentning ma'lum boshlang'ich parsial bosimlarida maksimumdan o'tdi (7.10-rasm, 5-egri chiziq).

Ehtimol, bunday vaziyatda solishtirma unumdorlik bo'yicha eng yuqori (optimal) bosim kuzatiladi. Bu bosimni shu jarayonnni tenglamasi va reaktor turiga qarab yechish mumkin. Bundan hisoblashlarni to'liq qo'zg'aluvchi apparatlar qo'llanilganida oson yechimlari topiladi.

Agarda $A\leftrightarrow B$, $2A\leftrightarrow 2B$ yoki $2A\leftrightarrow B$ turdagi qaytar reaksiyalar berilgan bo'lsa, yuqorida keltirilgan ifodalar o'z qiymatini saqlab qoladi, biroq $A\leftrightarrow B+Z$ turdagi qaytar parchalanish reaksiyasi uchun muhim xususiyat mavjud. Termodinamika nuqtayi nazaridan bunday sharoitlarda muvozanatdagi konversiyalanish darajasini oshirish uchun $P_{A,0}$ parsial bosimni kamaytirish talab etiladi. Kimyoviy kinetika ta'limotiga binoan $P_{A,0}$ ni qiymatini oshirish to'g'ri reaksiya tezligini ko'tarishga olib keladi. Demak, natijada ayrim parsial bosimlarda solishtirma unumdorlik eng yuqori qiymatlarga ega bo'ladi va shu qiymatlarda reaktorning solishtirma unumdorligi o'zgaradi.

Reaktorlarning solishtirma unumdorligidan reagentlarning biri ko'p miqdorda olinganida reaksiya tezligi o'zgarishi mumkin. Agar $A+Y\rightarrow B+Z$ reaksiyasi $v=kC_AC_Y=kC_{A,0}^2(1-X_A)(\beta_Y-X_A)$ kinetik tenglama bilan ifodalansa, u holda to'liq qo'zg'aluvchi reaktorning solishtirma unumdorligi, $G_{B,TQR}=kC_{A,0}^2\cdot(1-X_A)(\beta_Y-X_A)$ga teng bo'ladi. Bunda Y reagentini miqdori oshirilsa shunday vaziyatdagi konversiyalanish uchun solishtirma unumdorlikni oshirish mumkin. Jumladan, agar $C_{A,0}=1$, $\beta_Y=1$ va $X_A=0,9$ bo'lsa, unda $G_{B,TQR}=k0,1^2=0,01\cdot k$ ga teng. Agarda $X_A=0,9$ va $\beta_Y=1,5$ bo'lsa, u holda $G_{B,TQR}=k0,1(1,5-0,9)=0,06k$.

Demak,bunday sharoitda solishtirma unumdorlik 6 barobar ortadi.

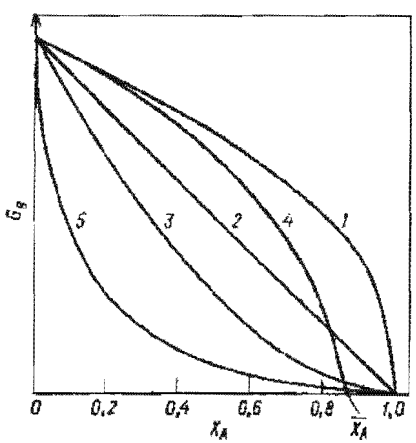
Shunga muvofiq $\beta_Y=1,5$ va $G_{B,TQR}=0,01k$ holda saqlab konversiyalanish darajasini 0,98 gacha oshirish mumkin, ya'ni bunda [$0,01k=k(1-$

$X'_A)(\beta_Y - X'_A)]$ yoki $0{,}01 = 1{,}5 - 2{,}5 \cdot X'_A + (X'_A)^2$, bunda $X'_A = (2{,}5 - \sqrt{6{,}25 - 4}) / 2 = 0{,}98$ bo'ladi. Xlorli organik birikmalarni ishqorlarda gidrolizlanish, organik moddalarni vodorod bilan gidrirlanish kabi reaksiyalarda reagentlarni birortasini ko'p miqdorda olib jarayon konversiyasi darajasi oshiriladi. Qaytar reaksiyalarni esa bunday sharoitlarda olib borish (masalan, eterifikatsiyalash reaksiyalari)da bu effekt asosiy reagentni mahsulotga to'liq aylanishi bilan to'ldirilishi mumkin.

Yuqorida keltirilganlarga binoan shuni ta'kidlash mumkinki, belgilangan umumiy bosim va $v = kP_A P_Y$ yoki $v = kP_A P_Y / (1 + b_A P_A + b_Y P_Y)$ kinetik tenglama bilan ifodalanadigan gaz fazali reaksiyalarda reaktorlarning solishtirma unumdorligi reagentlarning ma'lum miqdoriy nisbatlarida maksimumdan o'tadi.

Reaktorlarning solishtirma unumdorligiga konversiyalanish darajasi katta ta'sir etadi. Kinetik tenglamasi $v = kC_A n_A$ (yoki $v = kP_A n_A$) bo'lgan oddiy qaytmas reaksiyalarni to'liq qo'zgatuvchi apparatda $\Sigma = 0$ bo'lganida, olib borish uchun $G_{B,TKP} = v_B k C_{A,0} n_A (1 - X_A) n_A$ ga teng.

Shunga ko'ra, agar konversiyalanish darajasi ortsa, solishtirma unumdorlik kamayadi (7.11-rasmdagi 2–3-egri chiziqlar). Xususan, $X_A \to 1$ bo'lsa, uning qiymati 0 ga intiladi.



7.11-rasm. **Solishtirma unumdorlikni konversiyalanish darajasiga bog'liqligi, agar to'liq qo'zgaluvchi apparat olinganida:**

2 – birinchi tartibli reaksiya uchun; 3 – ikkinchi tartibli reaksiya uchun. Agar siqib chiqaruvchi ideal reaktorlarda: 1 – birinchi tartibli reaksiya uchun; 2 – ikkinchi tartibli reaksiya uchun; 4 – qaytar reaksiyalar uchun; 5 – hosil bo'layotgan mahsulotlar bilan tormozlanadigan reaksiyalar uchun.

Bunday holat siqib chiqaruvchi ideal reaktorlarda uning konversiyalanish bilan pasayishi unchalik kuchli egri chiziqqa ega emas (7.11-rasmdagi 1–2-egri chiziqlar). Demak, xomashyoni kuchli konversiyalanish mumkin bo'lgan jarayonlarda bunday reaktorlarni ishlatish ancha yaxshi samara beradi. Qaytar boruvchi jarayonlarda (7.11-rasmda 4-egri chiziq) solishtirma unumdorlik miqdori 0 ga tenglasha boradi.

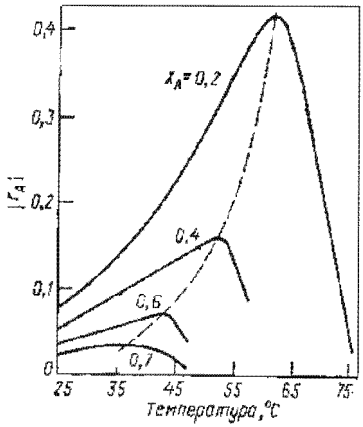
Agar reaksiyani borish bilan hosil bo'layotgan mahsulotlar uning borishini sekinlashtirsa solishtirma unumdorlik konversiyalanish darajasi ortishi bilan keskin kamayadi (7.11-rasmda 5-egri chiziq). To'liq, qo'z-g'aluvchi reakgorlarda bu xil reaksiyalar olib borilganida $P_{A.0}$=1 MPa va b_B=10 MPa^{-1} bo'lganida $\upsilon=kPa/(1+b_BP_B)$ ga teng bo'ladi.

Shunday qilib, nol tartibli reaksiyalardan tashqari boshqa reaksiyalarda solishtirma unumdorlik konversiyalanish darajasi bo'yicha o'zgaradi, ya'ni $X_A \to 1$ yoki $X_A \to \bar{X}_A$. Oxirgi bu ifoda reaksiyalarni oxirigacha to'liq holda yakunlash uchun katta hajmdagi reaktor talab qilinishini ko'rsatadi. Amalda buni bajarish ancha qiyin. Shu sababli sanoat korxonalari qurilmalarida reagentlarni to'liq mahsulotga aylanmasligi kuzatib turiladi. Uni aralashmadan ajratib olinganidan keyin yana qayta apparatga qaytariladi (boshlang'ich reagenlarni resikllash).

Reaktorlarninig solishtirma unumdorligi temperaturaga kuchli ravishda bog'langan. Manfiy qiymatli effektiv aktivlanish energiyasiga ega reaksiyalardan tashqari boshqa barcha reaksiyalarda temperatura ortishi bilan tezlik konstantasi, shu bilan birga reaktorlarning solishtirma unumdorlik qiymati ham ortadi. Bunday holat endotermik reaksiyalarga taalluqlidir. Qaytar ekzotermik reaksiyalarda esa buni aksi bo'ladi. Bu xildagi reaksiyalarda temperatura pasaytirilsa, jarayon muvozanati mahsulot hosil bo'lish tomoniga siljiydi, demak, reaksiya tezligi va reaktorning unumdorligi kamayadi. Bunga quyidagi misolni keltiramiz. $A \leftrightarrow B$ ko'rinishdagi qaytar reaksiyanng kinetik tenglamasi $\upsilon=k_1C_A-k_{-1}C_B$ bo'lsin. Ushbu tenglamani quyidagicha ham yozish mumkin.

$$\upsilon = k_1\left[C_{A,0}(1-X_A) - \frac{1}{K_C}C_{A,0}X_A\right] = k'(C_A - \bar{C}_A) = k'C_{A,0}(\bar{X}_A - X_A)$$

Ekzotermik reaksiya uchun temperatura o'zgarishi bilan K_C qiymati kamayadi (K_C – konsentratsiya orqali ifodalangan muvozanat konstantasi). Demak, konversiyalanish darajasi va temperatura ortishi bilan qavs ichidagi ifoda qiymati kamayadi (7.12-rasm).



7.12-rasm. **Qaytar ekzotermik reaksiya tezligini turli konversiyalanish darajasida temperaturaga bog'liqligi.**

Shunday qilib, ekzotermik qaytar reaksiya uchun har qaysi konversiyalanish darajasi (X_A=0 dan tashqari) ma'lum temperaturaga egadir, qaysiki, bunda jarayon tezligi va reaktor maksimal qiymatdagi unumdorlikka teng bo'ladi. Bunday sharoitda davriy ishlovchi va siqib chiqaruvchi, ideal reaktorlar uchun taalluqlidir.

7.3. Murakkab reaksiyalar selektivligi (uni reagentlar konsentratsiyasi, konversiyalanish darajasi va boshqa parametrlarga bog'liqligi)

Oldingi bo'limlarda kimyoviy jarayonlarni kinetik tekshirish bo'yicha olingan tajribalar natijalari reaksiyalarni selektivligi to'g'risida ham ma'lumot berishini ko'rib chiqdik. Selektivlikni aniqlash uchun asosiy moddalarni chiqish miqdorini (X_i^A) eng kerakli reagentni konversiyasi qiymatiga (X_A) bo'lish kerak, ya'ni $\Phi_i^A = X_i^A / X_A$. Bosim (yoki konsentratsiya) va temperaturalarni doimiy o'zgarmas bo'lganida selektivlik bilan konversiyalanish darajasi orasida ishonchli natijalar mavjud bo'ladi. Shu sababli ko'proq vaziyatda selektivlik bo'yicha qiymatlar $\Phi_B^A - X_A$ bog'lanish orqali ifoda qilinadi. Bunday vaziyatlarda avval o'rganilayotgan jarayon olib borilgan reaktorda $C_i(P_i)$, X_A va T_A larni turli qiymatlaridagi kinetik modeli uchun hisoblar qilinadi va uning asosida boshqa turdagi reaktor uchun tekshirilayotgan bog'lanishlar topiladi.

Bu bosimda biz jarayon selektivligini $C_i(P_i)$ va X_A larni miqdoriga

bog'liqligini to'liq qo'zg'aluvchan reaktor misolida ko'rib chiqamiz. Ma'lumki, jarayonlarni selektivligini uning kinetikasi bilan bog'liqligi sodda ko'rinishda bo'lib, bu holat barcha turdagi reaktorlarda uning umumiy qonuniyatini saqlab qoladi. Bunday xususiyatlarga ega bo'lgan qurilmalarda (apparatlarda) uning hajmi bo'yicha konsentratsiya, temperatura va tezliklar doimiy o'zgarmas qiymatlarga ega bo'lgani uchun differensial va integral selektivliklar o'zaro teng bo'ladi.

Yonma-yon (parallel) boruvchi qaytmas reaksiyalar.

Reaksiyalani quyidagi umumiy ko'rinishga ega bo'lgan sxemasi berilgan bo'lsin:

$$\nu_{A,1}A + \cdots \xrightarrow{r_1,k_1} \nu_B B + \cdots$$

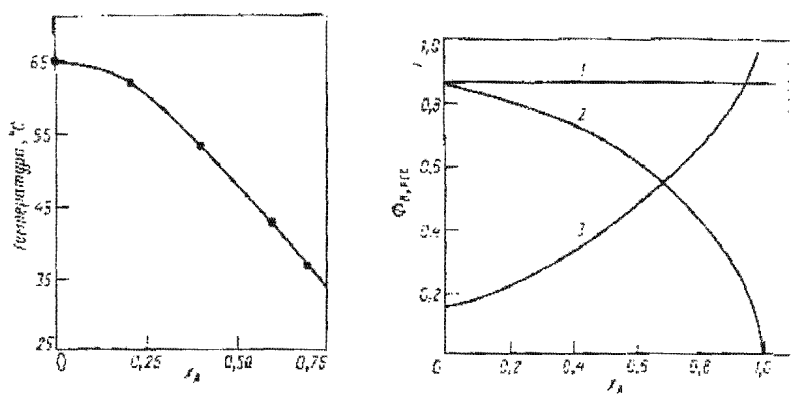
$$\nu_{A,2}A + \cdots \xrightarrow{r_2,k_2} \nu_C C + \cdots \quad \text{va shunga o'xshaydi.}$$

Bu reaksiya uchun differensial selektivlik teng bo'ladi:

$$\varphi_B^A = \Phi_{B,TQR}^A = \frac{\nu_{A,1}r_1}{\nu_{A,1}r_1 + \nu_{A,2}r_2 + \cdots} = \frac{1}{1 + \nu_{A,2}r_2 / (\nu_{A,1}r_1) + \cdots} =$$

$$= \frac{1}{1 + \nu_{A,2}k_2 / (\nu_{A,1}k_1)\Pi C_i^{n_{i,2}-n_{i,1}} + \cdots} \qquad (7.7)$$

Shu tenglama bo'yicha reaksiya selektivligi konversiyalanish darajasiga ko'ra 3-xil bog'lanishli grafikga ega bo'ladi (7.13-rasm).



7.13-rasm. **Selektivlikni yonma-yon boruvchi bir xil tartibli (1) reaksiyalar qo'shimcha boruvchi fraksiyalar tartibini asosiy reaksiya tartibidan katta (2) va kichik (3) bo'lganidagi konversiyalanish darajasiga bog'liqligi.**

Ushbu 7.13-rasmdan ko'rinib turibdiki, yonma-yon boruvchi reaksiyalarni selektivligi egri chiziqlari holida ordinata o'qida kesishib nol yoki birga teng bo'lmagan qiymatlarga ega bo'lar ekan. Konversiyalanish darajasiga bog'liq bo'lmagan bog'lanishda (1-egri chiziq) yonma-

yon boruvchi reaksiyalar bir xil tartibli yoki ularni ifodalovchi bir xil kinetik tenglamalarga ega bo'lar ekan. Bunday vaziyatdagi yuqoridagi tenglamadagi konsentratsiyani belgilovchi hadlari qiymati birga teng bo'lib, u quyidagi ko'rinishga keladi:

$$\varphi_B^A = \Phi_{B,TQR}^A = \frac{1}{1 + \nu_{A,2}k_2/(\nu_{A,1}k_1) + \nu_{A,3}k_3/(\nu_{A,1}k_1) + \cdots} \qquad (7.8)$$

Demak, selektivlik reagentlarni dastlabki konsentratsiyalariga yoki parsial bosimlariga bog'liq emas.

Agar asosiy reaksiya qo'shimcha o'zgarishlarga nisbatan juda yuqori yoki past tartibli bo'lsa, u holda selektivlik egri chiziqlari kamayuvchi va o'suvchi ko'rinishda (7.13-rasmni 2–3-egrilari) namoyon bo'ladi. Unda $\upsilon_1=k_1C_A^2$ va $\upsilon_2=k_2\cdot C_A$ bo'lganida:

$$\varphi_B^A = \Phi_{B,TQR}^A = \frac{1}{1 + [(k_2/k_1)\cdot C_{A,0}(1 - X_A)]^{-1}} \text{ ga teng.}$$

Agar reagentlarni dastlabki konsentratsiyasi yuqori va konversiyalanish darajasi past bo'lsa, selektivlik oshadi va buning aksi bo'lsa, ya'ni $\upsilon_1=k_1C_A$ va $\upsilon_2 = k_2C_A^2$ bo'lganida:

$$\varphi_B^A = \varphi_{B,TQR}^A = \frac{1}{1 + (k_2/k_1)\cdot C_{A,0}(1 - X_A)}$$

bo'ladi.

Demak, yuqori selektivlikka erishish uchun reagentlar boshlang'ich konsentratsiyalar past qiymatlarda va yuqori konversiyalanish darajasiga ega bo'lishi kerak. Shunday xususiyatli reaksiyalarga spirtlarni olefin va oddiy efirlarga degidratlanishi jarayonlari misol bo'ladi:

$$\text{ROH} \xrightarrow{\upsilon_2=k_1C_{ROH}} \text{Olefin} + H_2O$$

$$\text{ROH} \xrightarrow[+\text{ROH}]{\upsilon_2=k_2C_{ROH}^2} \text{ROR} + H_2O$$

Jarayonlarda $C_{A,0}(P_{A,0})$ va X_A ning miqdorlarini o'zgartirib reaksiyalarning asosiy yo'nalishiga ta'sir o'tkazish mumkin. Masalan, yuqoridagi reaksiyada $\upsilon_1=1,0\cdot P_{ROH}$ va $\upsilon_2=10\cdot P_{ROH}$ bo'lsa, u holda olefinni maqsadli sintez qilish uchun past bosim ($P_{A,0}$) va yuqori X_A miqdori talab etiladi. Agar $P_{A,0}=0,1$ MPa va $X_A=0,95$ bo'lganida quyidagi tenglamaga ega bo'lamiz

$$\Phi_{olef} = \frac{1}{1 + (2k_2/k_1)P_{ROH}} = \frac{1}{1 + (2k_2/k_1)P_{ROH,0}(1 - X_A)/(1 + \varepsilon X_A)}$$

u holda $\varepsilon=1$ bo'lsa, unda:

$$\Phi_{olef} = \frac{1}{1 + 20\cdot 0,1\cdot (0,05/1,95)} = 0,95.$$

Efirni sintez qilish uchun $P_{A,0}$=1,0 MPa va X_A=0,50 va ε≈1 deb qabul qilsak, unda

$$\Phi_{ROR} = \frac{1}{1+(k_1/2k_2)[P_{ROH,0}(1-X_A)]^{-1}} = \frac{1}{1+0,05\cdot 2} = 0,89$$

Reagentlarni mol nisbatlari (β_i) ham reaksiya selektivligiga ta'sir o'tkazadi, ya'ni $\beta_i = C_{i,0}/C_{A,0} = P_{i,0}/P_{A,0}$. Bu xildagi reaksiyalarga quyidagilar misol bo'ladi (bu reaksiyalarda oraliq X zarracha hosil bo'lishi kuzatiladi):

$$A \rightleftarrows X \xrightarrow[k_2]{+Y} \begin{cases} \xrightarrow{k_1} B + \cdots \\ \xrightarrow{k_2} C + \cdots \end{cases}; \quad \varphi_B^A = \frac{1}{1+(k_2/k_1)C_Y^{-1}}$$

$$A \rightleftarrows X \xrightarrow[k_2]{+Y} \begin{cases} \xrightarrow{k_1} B + \cdots \\ \xrightarrow{-A} C + \cdots \end{cases}; \quad \varphi_B^A = \frac{1}{1+(2k_2/k_1)C_Y^{-1}} \qquad (7.9)$$

Bu jarayonlar selektivligini oshirish uchun Y reagentdan mo'l miqdorda olish talab qilinadi. Ikkinchi reaksiyada esa bundan tashqari dastlabki vaqtda past konsentratsiya va A reagentini yuqori darajada konversiyalanishi kerak bo'ladi.

Ayrim holatlarda qo'shimcha tarzda yonma-yon boruvchi reaksiyalar reagentni erituvchi bilan qaytar o'zaro ta'sirlanishi hisobidan hosil bo'ladi. Jumladan, xlorli birikmalar va fenolyantlardan suvli muhitda fenolni oddiy efirlarini sintez qilish reaksiyalari quyidagicha bo'ladi:

$$ArO^- + H_2O \rightleftarrows ArOH + HO^-$$

$$RCl - \begin{cases} \xrightarrow[k_1]{ArO^-} ArOR + Cl^- \\ \xrightarrow[k_2]{HO^-} ROH + Cl^- \end{cases}$$

Efir miqdori bo'yicha bu reaksiya selektivligi quyidagiga teng:

$$\varphi_{ArOR} = \frac{1}{1+(k_2/k_1)([HO^-]/[ArO^-])} = \frac{1}{1+(Kk_2/k_1)([H_2O]/[ArOH])}$$

Agar reaksiyalarda erkin fenol mavjud bo'lsa, jarayon selektivligi ortadi. Xuddi shunga o'xshash holat RCN va NaCN lardan nitrillarni, RCl va NaSH lardan merkaptanlari sintez qilish reaksiyalarida ham uchraydi.

Ketma-ket boruvchi qaytmas reaksiyalar. Bu reaksiyalar quyidagi umumiy sxema bo'yicha boradi:

$$\nu_{A,1}A + \cdots \xrightarrow{r_1,k_1} \nu_{B,1}B + \cdots; \qquad \nu_{B,2}B + \cdots \xrightarrow{r_2,k_2} \nu_{C,2}C + \cdots;$$

$$\nu_{C,3}C + \cdots \xrightarrow{r_3,k_3} \nu_{D,3}D + \cdots$$

Birinchi oraliq mahsulotni hosil bo'lishi bo'yicha reaksiyaning differensial selektivligi teng bo'ladi:

$$\varphi_B^{\hat{A}} = \frac{\nu_{A,1}\upsilon_B}{\nu_{B,1}r_A} = \frac{\nu_{A,1}}{\nu_{B,1}} \cdot \frac{\nu_{B,1}\upsilon_1 + \nu_{B,2}\upsilon_2}{\nu_{A,1}\upsilon_1} = 1 + \frac{\nu_{B,2}}{\nu_{B,1}} \cdot \frac{\upsilon_2}{\upsilon_1} = 1 - \frac{|\nu_{B,2}|k_2}{\nu_{B,1}k_1} \Pi C_i^{n_{i,2} - n_{i,1}}$$

Endi oldin reagentlarni boshlang'ich konsentratsiyalarini (yoki parsial bosimi) selektivlikkga ta'sirini ko'rib chiqamiz: bunday holat asosan ikki xil vaziyatda, ya'ni ikkala bosqichda konsentratsiyani turlicha bo'lishida namoyon bo'ladi:

$$A \xrightarrow{+Y_1} B \xrightarrow{+Y_2} C \quad \text{yoki} \quad A \xrightarrow{+Y} B \longrightarrow C$$

Bunda reagentlar konsentratsiyasi reaksiya tezligiga ta'sir qiladi. Masalan, asetilenni gaz fazada asetaldegidga gidratlanishni

$$CH \equiv CH + H_2O \xrightarrow{k_1} CH_3CHO$$

$$2CH_3CHO \xrightarrow[-H_2O]{k_2} CH_3CH = CHCHO$$

differensial selektivligi teng

$$\varphi_{CH_3CHO}^{C_2H_2} = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{P_{CH_3CHO}^n}{P_{C_2H_2} \cdot P_{H_2O}} \qquad (7.10)$$

Bu selektivlik umumiy atmosfera bosimi va boshqa teng sharoitda asetilenga nisbatan suv bo'g'ining miqdori ortgan sayin oshib boradi. Demak, bunga o'xshash jarayonlarda selektivlikni oshirish uchun ikkinchi reagentlarni boshlang'ich konsentratsiyasini (parsial bosimini) ko'paytirish lozim ekan.

Jarayonning asosiy va qo'shimcha yonma-yon boruvchi reaksiyalari tartibi turlicha (A va B moddalarga nisbatan) va ε=0 bo'lganida

$$\varphi_B^{\hat{A}} = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{C_B^{n_{B,2}}}{C_A^{n_{A,1}}} = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot C_A^{n_{B,2} - n_{A,1}} \cdot \frac{(X_A\Phi_B)^{n_{B,2}}}{(1 - X_A)^{n_{A,1}}} \qquad (7.11.)$$

Shunga muvofiq selektivlikni oshirish uchun $n_{A,1} > n_{A,2}$ bo'lganida $C_{A,0}(P_{A,0})$ni qiymatini ko'paytirish kerak. Agarda $n_{A,1} < n_{A,2}$ bo'lsa, $C_{A,0}(P_{A,0})$ni qiymatini kamaytirish talab etiladi. Agar $n_{A,1} = n_{B,2}$ bo'lsa, unda $C_{A,0}(P_{A,0})$ning qiymatini o'zgartirish selektivlikka ta'sir o'tkazmaydi.

Ketma-ket boruvchi reaksiyalarda konversiyalanish darajasi selektivlikka kuchli ta'sir etadi. Bunday sharoitda boruvchi 3 xil jarayonlardagi o'zgarishlar 7.14-rasmda keltirilgan. Bunda $X_A \to 0$ bo'lganida birinchi oraliq mahsulot hosil bo'lishi bo'yicha selektivlik birga teng, chunki aralashmada hali B reagent mavjud bo'lmaydi va shuning uchun υ_2=0 bo'ladi. Agar $X_A \to 1$ bo'lsa, selektivlik nol qiymatga erishishi uchun intiladi.

Mana shu holatni yana bir marotaba tasdiqlash uchun to'liq ravishda

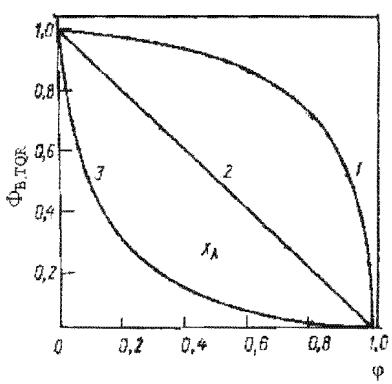
qo'zg'aluvchan reaktorlar uchun yuqorida keltirilgan (7.9) tenglamani yechib ko'ramiz. Bunday sharoitda ikkala reaksiyada ikkinchi reagentlar mavjud emas yoki bu bo'yicha reaksiya tartibi $n_{i,2}=n_{i,1}$, $n_{A,1}=1$ va $n_{B,2}=1$, $n_{B,1}=n_{A,2}=0$ va barcha stexiometrik koeffitsiyentlar qiymati birga teng. $C_A=C_{A,0}(1-X_A)$ va $C_B=C_{A,0}X_A\Phi_B{}^A$ balans tenglamasiga muvofiq quyidagiga ega bo'lamiz:

$$\varphi_B = \Phi_{B,TQR} = 1 - \frac{k_2}{k_1}\cdot\frac{C_B}{C_A} = 1 - \frac{k_2}{k_1}\cdot\frac{C_{A,0}X_A\Phi_{B,TQR}}{C_{A,0}(1-X_A)}$$

yoki

$$\Phi_{B,TQR} = \frac{1}{1+(k_2/k_1)[X_A/(1-X_A)]}$$

Olingan ifodaga binoan ko'rinadiki, agar $X_A=0$ bo'lsa, $\Phi_B=1$ ga, agarda $X_A=1$ bo'lsa, $\Phi_B=0$ ga teng bo'lib, bu vaziyat barcha turdagi reaktorlar va ketma-ket boruvchi qaytmas reaksiyalar uchun taalluqli bo'ladi.



7.14-rasm. **To'liq qo'zg'aluvchan reaktorlarda ketma-ket boruvchi reaksiyalarda konversiyalanish darajasini selektivlikka bog'liqligi:** bunda $k_2/k_1=0{,}1$ (1), $k_2/k_1=1{,}0$ (2), $k_2/k_1=10$ (3)).

Yuqoridagi 7.14-rasmdan ko'rinadiki, agar k_2/k_1 nisbati qiymati qancha katta bo'lsa, konversiyalanish darajasi ortishi bilan selektivlik sezilarli holda pasayib ketadi. Agar $k_2/k_1 \ll 1$ bo'lsa, yuqori darajadagi konversiyalanish, agarda $k_2/k_1>1$ bo'lsa, u past qiymatga ega bo'lishi mumkin. Birinchi holat bo'yicha aromatik uglevodorodlarni sulfirlash va nitrolash, ikkinchi esa ammiakni alkillash, xlorbirikmalarni gidrolizlanishi va boshqa shu kabi reaksiyalar uchun xarakterlidir.

Odatda, konversiyalanish darajasini reaksiya vaqti yoi o'zaro ta'sir-

lanish (konversiyalanish) sharoitlari bo'yicha rostlanadi. Ketma-ket va yonma-yon boruvchi quyidagi jarayon berilgan bo'lsin:

$$A + Y \xrightarrow{k_1} B + Y \xrightarrow{k_2} C + Y \xrightarrow{k_3} \dots$$

Ikkinchi reagent bo'yicha barcha reaksiyalar bir xil tartibga ega bo'lganligi sababli selektivlik tenglamasini qisqargan ko'rinishdagisiga ega bo'lamiz, ya'ni

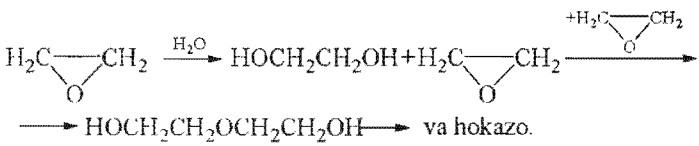
$$\varphi_B^A = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{C_B C_Y}{C_A C_Y} = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{C_B}{C_A}$$

Shunga ko'ra 7.14-rasmda (b) keltirilgan bog'lanishlar hosil bo'ladi. Bu vaziyatda reaksiya kirishgan Y reagentning mol nisbatlari bo'yicha ham konversiyalanish darajasini rostlasa bo'ladi. Natijada ketma-ket va yonma-yon boruvchi reaksiyalarda mahsulotlar tarkibiga o'xshash selektivlik ham mana shu nisbatlar qiymatiga bog'liq bo'ladi (7.15-rasm). Bularda ham vaqt $\beta_Y X_Y = N_B + 2N_C + \dots$ va $\Phi_B^A = N_B / X_A$ holat saqlanadi (bunda, N_i – aralashmadagi mahsulotning mol miqdori) Bunday vaziyatlarda selektivlikni rostlash xlorlash, alkillash va boshqa ketma-ket va yonma-yon boruvchi quyidagi reaksiyalarda ko'p qo'llaniladi:

$$CH_4 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} CH_3Cl \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} CH_2Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} CHCl_3 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} CCl_4$$

$$C_6H_6 \xrightarrow{+C_2H_4} C_6H_5C_2H_5 \xrightarrow{+C_2H_4} C_6H_4(C_2H_5)_2 \rightarrow \text{ va hokazo.}$$

$$NH_3 \xrightarrow[-H_2O]{+ROH} RNH_2 \xrightarrow[-H_2O]{+ROH} R_2NH \xrightarrow[-H_2O]{+ROH} R_3N$$



Jarayonlar selektivligini yuqorida keltirilgan rostlash faktorlaridan tashqari uni reaksion aralashmadagi eng kerakli mahsulotning konsentratsiyasini pasaytirish bilan ham oshirish mumkin. Masalan, gaz holdagi reagentlar o'zaro reaksiyaga kirishganida hosil bo'luvchi suyuq mahsulotlar erituvchi yordamida suyultirib turiladi. Bu holat ko'pincha quyidagi *oksosintez* jarayonlarida amalga oshiriladi

$$CH_2{=}CH_2 + CO + H_2 \rightarrow CH_3CH_2CHO \rightarrow 0{,}5CH_3CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CHCO + 0{,}5H_2O$$

Xuddi shuningdek, bu usul α-oksidlarini xlorgidrinlardan sintez qilishda ham qo'llaniladi:

$$CH_3CHOHCH_2Cl + HO^- \rightarrow CH_3\text{-}\underset{\displaystyle O}{\underset{\smile}{HC\text{-}CH_2}} + H_2O + Cl^- \rightarrow CH_3CHOHCH_2OH + Cl^-$$

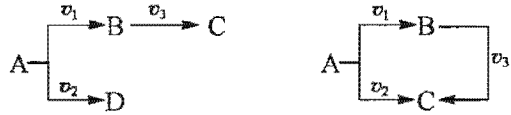
Seliktivlikni freonlarni, masalan, diftordixlormetandan olish reaksiyalarida rostlash ham qiziqdir.

$$CCl_4 + HF \xrightarrow[-HCl]{} CCl_3F + HF \xrightarrow[-HCl]{} CCl_2F_2 + HF \xrightarrow[-HCl]{} \rightarrow CClF_3 + HF \xrightarrow[-HCl]{} CF_4$$

Bunda hosil bo'layotgan keyingi har bir mahsulot katta uchuvchanlikka ega va shu sababli sintezni bosimi shunday tanlanadiki, unda CCl_4 va CCl_3F doimo suyuq faza bo'lsin va CCl_2F_2 esa hosil bo'lish davomida haydalib tursin.

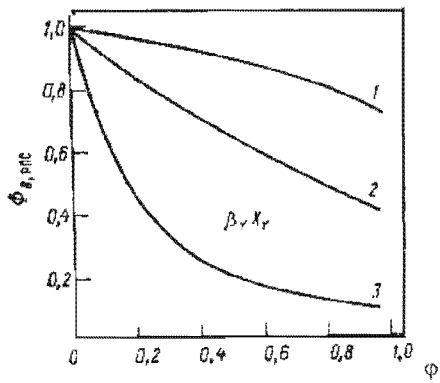
Demak, yuqorida aytilganlarga ko'ra har qanday sharoitda ham reaktorga faqat mahsulotga aylanmagan reagentlarni emas, balki oraliq moddalarni ham qaytarib turish ancha qulaylik yaratar ekan.

Yonma-yon va ketma-ket boruvchi qatmas reaksiyalar sistemasi. Bu xilda boruvchi jarayonlarni faqat ikkitasini ko'rib chiqamiz. Ular quyidagi umumiy sxema asosida sodir bo'ladi:



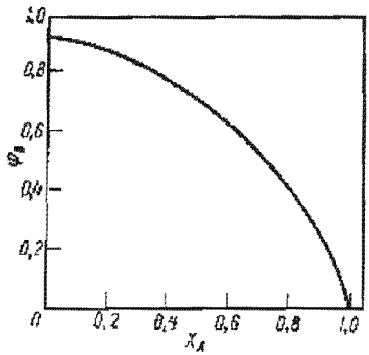
Bunday reaksiyalarda ikkinchi reagent mavjud bo'lmasligi bir xil yoki turli xil bo'lishi mumkin. Bu ikkala sxema bo'yicha boradigan jarayonlar differensial selektivlikni bir xil ko'rinishdagi tenglamasi bilan ifodalanadi:

$$\varphi_B^A = \frac{dC_B}{-dC_A} = \frac{dX_B}{dX_A} = \frac{v_1 - v_3}{v_1 + v_2} = \frac{1 - \left(k_3 / k_1 \Pi C_i^{n_{i,3} - n_{i,1}}\right)}{1 + \left(k_2 / k_1 \Pi C_i^{n_{i,2} - n_{i,1}}\right)}$$



7.15-rasm. **Ketma-ket va yonma-yon boruvchi reaksiyalarda selektivlikni reaksiyaga kirishayotgan reagentlarni mol nisbatiga bog'liqligi:** bunda k_2/k_1=0,1 (1), k_1=1,0 (2) va k_2/k_1=10 (3) ga teng.

Bu tenglama selektivlikni konversiyalanish darajasiga bog'liqligini ko'rsatadi (7.16-rasm). Bunda $X_A=0$ bo'lganida kimyoviy o'zgarishlar yonma-yon yo'nalishda bo'lgani sababli selektivlik bir qiymatga intilmaydi, lekin $X_A=1$ u nolga teng bo'lib qoladi, qaysi bu holat ketma-ket boruvchi kimyoviy reaksiyalar uchun xosdir.



7.16-rasm. $A-\begin{cases}\rightarrow B\rightarrow C\\ \rightarrow D\end{cases}$ **yoki** $A-\begin{cases}\rightarrow B\\ \rightarrow D\end{cases}$ **sistemadagi reaksiyalar selektivligini konversiyalanish darajasiga bog'liqligi.**

Yuqorida keltirilgan sxema bo'yicha parafinlarni sulfoxlorlash va etilenni oksidlanish reaksiyalari misol bo'ladi:

$$RCl \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} RH \xrightarrow[-HCl]{+SO_2;+Cl_2} RSO_2Cl \xrightarrow[-HCl]{+SO_2;+Cl_2} R'(SO_2Cl)_2$$

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{+0,5O_2} H_2C\!-\!CH_2 \;(O) \xrightarrow{+2,5O_2} 2CO_2 + 2H_2O \xleftarrow{+3O_2} CH_2{=}CH_2$$

Qaytar bosqichli murakkab reaksiyalar. Oldin birinchi tartibli va hamma bosqichi qaytar bo'lgan sistemalarni ko'rib chiqqamiz.

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} C; \qquad A-\begin{cases}\overset{k_1}{\underset{k_{-1}}{\rightleftarrows}} B\\ \overset{k_2}{\underset{k_{-2}}{\rightleftarrows}} C\end{cases}$$

Bu reaksiyalarni muvozanat qaror topgunga qadar olib borish mumkin. Natijada muvozanat holatdagi konversiyalanish drajasi, mahsulot chiqimi va selektivlik qiymatlarini asosiy «B» mahsulot bo'yicha aniqlash bo'ladi. Ularni moddalarning $C_{A,0} = \bar{C}_A + \bar{C}_B + \bar{C}_C$ balansini e'tiborga olib $K_1 = \bar{C}_B / \bar{C}_A$ va $K_2 = \bar{C}_C / \bar{C}_B$ yoki $K_2 = \bar{C}_C / \bar{C}_A$ bo'yicha hisob-

lash mumkin. Shunga muvofiq ketma-ket va yonma-yon boruvchi reaksiyalar uchun quyidagilarni olishga erishamiz:

Ketma-ket boruvchi reaksiyalar uchun:

$$\bar{X}_A = \frac{K_1(1+K_2)}{1+K_1(1+K_2)}$$

$$\bar{X}_B = \frac{K_1}{1+K_1(1+K_2)}$$

$$\bar{\Phi}_B = \frac{1}{1+K_2}$$

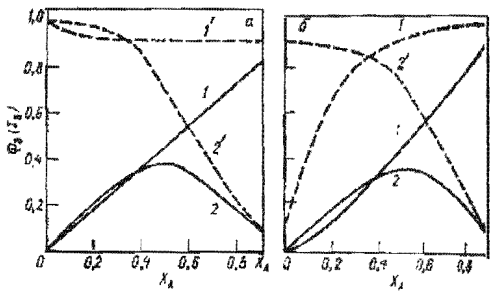
Yonma-yon boruvchi reaksiyalar uchun:

$$\bar{X}_A = \frac{K_1+K_2}{1+(K_1+K_2)}$$

$$\bar{X}_B = \frac{K_1}{1+K_1+K_2}$$

$$\bar{\Phi}_B = \frac{K_1}{K_1+K_2}$$

Agarda $K_1/K_2 \gg k_1/k_2$ va $K_1/K_2 \ll k_1/k_2$ bo'lsa, 7.17-rasmdagi bog'lanishlar hosil bo'ladi. Bu vaziyat termodinamik va kinetik parametrlarni (faktorlarni) qaytar yo'nalish bo'yicha ta'sir etishi sharoitida yuzaga keladi.



7.17-rasm. **B reagent bo'yicha qaytar bo'lgan yonma-yon (a) va ketma-ket (b), boruvchi reaksiya mahsulotlarini chiqish (–) va selektivligini (- - -) bog'liqligi. Bunda, 1,1' – K_1/K_2 k_1/k_2, 2,2 – K_1/K_2 k_1/k_2 bo'lganida**

$K_1/K_2 \gg k_1/k_2$ varianti ro'y berganida muvozanat qaror topganida mahsulot chiqishi yuzaga (maksimal) miqdorga ega bo'ladi (1-egri chiziqlar), shuningdek, bu nuqtada selektivlik ham yonma-yon reaksiyalar uchun eng katta qiymatga teng bo'ladi. Ikkinchi variantda, ya'ni $K_1/K_2 \ll k_1/k_2$ bo'lganida eng katta selektivlik miqdori kinetik sharoitda (rejimda) yuzaga keladi. Demak, bu vaqtda konversiyalanish darajasi

yuqori bo'lmaydi (2-egri chiziqlar) mahsulotlarni chiqish miqdori ham ketma-ket va yonma-yon boruvchi reaksiyalar uchun maksimum qiymatga ega bo'ladi.

Ko'rib chiqilgan qonuniyatlar monomolekulyar reaksiyalar, masalan, parafin yoki ksilollarni izomerlanish reaksiyalari uchun taalluqlidir. Bundan shunday xulosa kelib chiqadi-ki, qaytar boruvchi murakkab reaksiyalarda asosiy mahsulot bo'yicha eng katta selektivlikka erishish uchun jarayonni muvozanatdan uzoqda yoki yaqinida olib borish kerak ekan. Shu kabi qaytar tarzdagi o'zgarish reaksiyalarga ikki asosli kislotalarni eterifikatsiyalash misol bo'ladi:

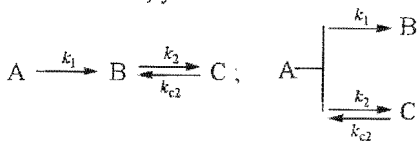
$$HOOCR'COOH \underset{-H_2O}{\overset{+ROH}{\rightleftharpoons}} HOOCR'COOR \underset{-H_2O}{\overset{+ROH}{\rightleftharpoons}} ROOCR'COOR$$

Yana benzolni etillash reaksiyalarini ham misol sifatida keltirish mumkin:

$$C_2H_6 \xrightarrow{+C_2H_4} C_6H_5C_2H_5 \xrightarrow{+C_2H_4} C_6H_4(C_2H_5)_2 \xrightleftharpoons{+C_6H_6} 2C_6H_5 - C_2H_5$$

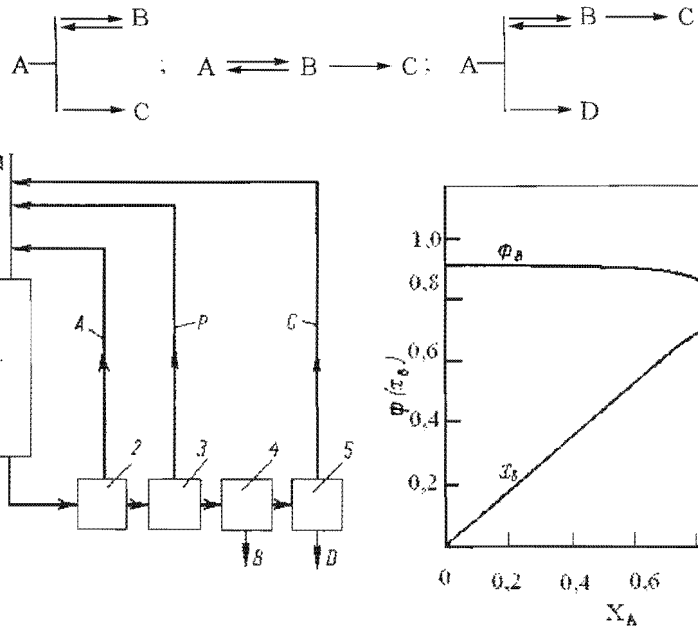
Bularda eng katta selektivlik qo'shimcha hosil bo'layotgan moddalarni reaksiya sharoitiga (qo'shimcha mahsulotlarni qayta yuborish-resikllash) qaytarish bilan amalga oshirish mumkin.

Ko'pchilik holatlarda qaytar boruvchi murakkab sistemalarda asosiy reaksiya qaytmas, ammo qo'shimcha boruvchi reaksiyalar esa qaytar ravishda sodir bo'lishi mumkin, ya'ni:



Agar to'liq qo'zg'aluvchan reaktorlarda C modda bo'yicha belgilangan balansga, $[k_2C_B - k_2 \cdot C_C = u\,(C_C - C_{C,0})$ yoki $k_2C_A - k_2 \cdot C_C = u(C_C - C_{C,O})]$ ko'ra yo'qotish bo'lmasa, ya'ni $C_C = C_{C,0}$ bo'lsa, $C_c/C_B = k_1/k_{-2} = K_2$ hosil bo'ladi. Shunga muvofiq C reagent o'zgarmas konsentratsiyag ega bo'lib qoladi. Bu sharoitda reagentlar asosiy mahsulotni hosil bo'lishiga sarf bo'lib va $\Phi_B = 1$ ga teng bo'ladi. Demak, mahsulotga aylanmagan reagentlarni va oraliq mahsulotlarni reaksiyaga qaytarish (resikllash) bilan birga yon tomonlarda qo'shimcha hosil bo'luvchi moddalarni ham resirkulyatsiyalash (qaytarish) ancha qulaylik yaratadi. Shunday yo'nalishlarda asosiy mahsulot olish resirkullar sxemasi 7.18-rasmda keltirligan.

Agarda asosiy mahsulotning hosil bo'lishi reaksiyalari qaytar bo'lsa-yu, yonlama ravishda boruvchi reaksiyalar qaytmas bo'lsa, u holda sistemani selektivligi uchun noqulay vaziyat ro'y beradi, ya'ni quyidagi sxema bo'yicha boruvchi jarayonlarda:



7.18-rasm. **Resirkullar sxemasi:**
1 – reaksiya boruvchi qism (uzel); 2 – o'zgarishga uchramagan A reagentni ajratish bloki; 3 – oraliq hosil bo'lgan mahsulotni ajratish bloki; 4 – B asosiy mahsulotni ajratib olish bloki; 5 – qo'shimcha ravishda (побочный) hosil bo'lgan D va C mahsulotlarni ajratish bloki.

Bunday reaksiyalar boruvchi sistemalar turiga parafinlarni yoki alkilbenzollarni degidrirlash, masalan, etilbenzolni stirolga aylantirish jarayoni misol bo'ladi. Bunda asosiy mahsulot hosil bo'lishi reaksiyasi muvozanatga yaqinlashganida ularni selektivligi kamayadi. A va B reagentlar yonlma tarzda boruvchi reaksiyalarni ro'y berishiga sarf bo'la boshlaydi. B moddani hosil bo'lish miqdori, ya'ni chiqish har vaqt reaksiyalarni tezlik konstantalari nisbatiga bog'liq bo'ladi.

7.4. Texnologik jarayonlar selektivligiga reaktorlar turini va ularga reagentlarni kiritish uslubini ta'siri

Ushbu bobning 7.2. qismida ko'rganimizdek, reaktorlarning turiga qarab unda boradigan jarayonlarning konsentratsiya maydoni o'zgaradi. Shu sababli barcha murakkab reaksiyalarning differensiyal selektivligi

tenglamasi konsentratsiya yoki parsial bosim orqali ifodalanganligi uchun u reaktorlar turiga (tipiga) bog'liq bo'ladi. Faqatgina bir xil tartibli yonma-yon boruvchi qaytmas reaksiyalar bu bog'liqlikdan mustasno, chunki ularda bunday bog'lanish mavjud emas. Bundan tashqari davriy ta'sir etuvchi ideal va siqish reaktorlarida boradigan jarayonlarning selektivlik tenglamalari bir xil ko'rinishiga egadir.

Misol uchun yonma-yon boruvchi qaytmas $B \xleftarrow{k_1} A \xrightarrow{k_2} C$ reaksiyalar sistemasini olamiz. Bunda $\upsilon_1=k_1C_A$ va $\upsilon_1=k_1C_A^2$ hamda asosiy mahsulot sifatida birinchisida B, ikkinchi jarayonda C hisoblanadi. To'liq qo'zg'aluvchan reaktorlarda (TQR) boradigan bunday reaksiyalar oldin ko'rib chiqilgan edi va unda selektivlik quyidagi qiymatga teng edi:

$$\Phi^A_{B,TQR} = \frac{1}{1+(k_2/k_1)[C_{A,0}(1-X_A)]}; \qquad \Phi^A_{C,TQR} = \frac{1}{1+(k_1/k_2)[C_{A,0}(1-X_A)]^{-1}}$$

Ideal ravishda siqib chiqarish reaktorlaridagi integral selektivlikni topish uchun selektivlikning differensial tenglamalarini, ya'ni

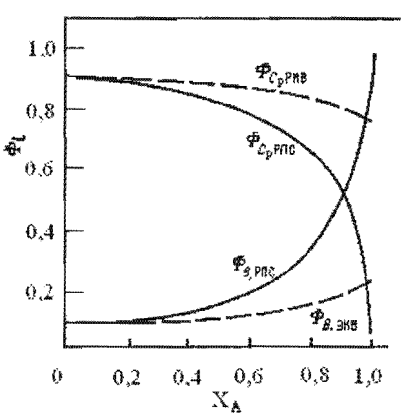
$$\frac{dx_B}{dX_A} = \frac{1}{1+(k_2/k_1)C_{A,0}(1-X_A)} \quad \text{va} \quad \frac{dx_C}{dX_A} = \frac{1}{1+(k_1/k_2)[C_{A,0}(1-X_A)]^{-1}}$$

integrallansa kerakli ifoda kelib chiqadi:

$$\Phi^A_{B,ISR} = \frac{x_B}{X_A} = \frac{1}{(k_2/k_1)C_{A,0}X_A}\ln\frac{1+(k_2/k_1)C_{A,0}}{1+(k_2/k_1)C_{A,0}(1-X_A)}$$

$$\Phi^A_{C,ISR} = 1 - \Phi^A_{B,ISR}$$

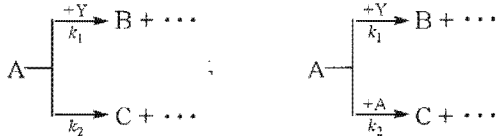
Bu ikkala turdagi reaktorlar uchun B va C mahsulotlar bo'yicha $(k_2/k_1)C_{A,0}=10$ bo'lganida selektivlikni bog'lanishi 7.19-rasmda berilgan.



7.19-rasm. **To'liq qo'zg'aluvchan va ideal siqib chiqaruvchi reaktorlarda boradigan yonma-yon boruvchi reaksiyalar selektivligini konversiyalanish darajasiga bog'liqligi.**

7.19-rasmdagi bog'lanishdan ko'rinadiki, B moddani to'liq sintez qilish yuqori konversiyalanish darajasidan tashqari to'liq qo'zg'aluvchan tipdagi reaktor kerak ekan. C moddani sintez qilish uchun esa past konversiyalanish darajasidan tashqari ideal siqib chiqaruvchi reaktorni ishlatish maqsadga muvofiq ekan.

Yonma-yon boruvchi reaksiyalarni yana ikki xilini ko'rib chiqaylik:



Agarda reaksiya ularni tartibi stexiometrik koeffitsiyentlar qiymati bilan bir xil bo'lsa, u holda

$$\varphi_B^A = \frac{1}{1+(k_2/k_1)C_Y^{-1}}; \qquad \varphi_B^A = \frac{1}{1+(2k_2/k_1)C_A C_Y^{-1}}$$

bo'ladi. Bu reaksiyalarni birinchisida konversiyalanish darajsiga muvofiq selektivlikni o'zgarishi pasayuvchi egri chiziq ko'rinishga ega, chunki $\varepsilon=0$; $C_Y = C_{A,0}(\beta_Y - X_A\Phi_B^A)$ tengdir. Shu sababli, bu reaksiyalar ideal siqib chiqarish xossasiga ega bo'lgan reaktorlarda olib boriladi.

Ikkinchi reaksiyalarda Y moddani juda mo'l miqdorda bo'lishidan tashqari A reagentning konsentratsiyasini past bo'lishi va selektivlikni miqdori optimal qiymatga ega bo'lishi uchun to'liq qo'zg'aluvchan reaktorlarni qo'llash zarur bo'ladi.

Ma'lumki, konversiyalanish darajasiga muvofiq tarzda selektivlikni pasayishi odatda ketma-ket boruvchi reaksiyalarda uchraydi.

Shunga ko'ra bu xildagi jarayonlar uchun ideal tarzda siqib chiqaruvchi reaktorlardan foydalanish maqsadga muvofiqdir. Uni to'liq qo'zg'aluvchan reaktorlardagi selektivlik bo'yicha quyidagi sistemalar uchun solishtirib ko'ramiz:

$$A \xrightarrow{+Y;\ k_1} B \xrightarrow{+Y;\ k_2} C \qquad \text{va} \qquad A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

Bunda reaksiyalar tartibi stexiometrik koeffitsiyentlar bilan mos tushadi, deb qabul qilamiz.

Differensial selektivlik ular uchun bir xil ifodani beradi:

$$dX_B/dX_A = 1-(k_2/k_1)\cdot C_B/C_{A,0}$$

Shu tenglamani ideal siqib chiqaruvchi reaktor uchun yechish yuqorida keltirildi va shunga ko'ra:

$$\Phi_{B,ISR}^A = \frac{1}{X_A(k_2/k_1-1)}[1-X_A-(1-X_A)^{k_2/k_1}]$$

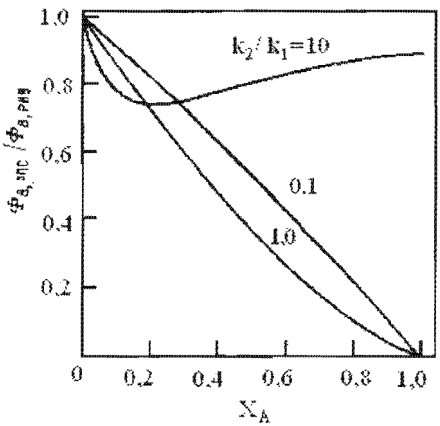
kelib chiqadi, boshqa tomondan, shunday reaksiyalar sistemasi uchun:

$$\Phi^{\Delta}_{B.TQR} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{X_A}{1 - X_A}}$$

ga teng.

Agarda bu tenglamalarni bir-biriga bo'lsak, TQR va ISR larning nisbiy effektivligini aniqlash, ya'ni $\Phi^{\Delta}_{B,TQR} / \Phi^{\Delta}_{B,ISR}$ ni topish mumkin.

Buning qiymatlarini konversiyalanish darajasi funksiyasi holida k_2/k_1 lar nisbati 0,1; 1,0; 10 bo'lganidagi selektivlikni o'zgarish grafigi 7.20-rasmda keltirilgan.



7.20-rasm. **TQR va ISR larni selektivlik bo'yicha ketma-ket boruvchi reaksiyalarda turli konversiyalanish darajasi va tezlik konstantalari nisbatiga bog'liq holda effektivligini taqqoslash.**

Konversiyalanish darajasini katta bo'lmagan qiymatlarida ikkala turdagi reaktorlarni selektivligida farq juda yuqori emas, ammo konversiyalanish oshgan sari uning qiymati o'sib boradi va $X_A \to 0$ da $\Phi^{\Delta}_{B,TQR} / \Phi^{\Delta}_{B,ISR}$ miqdori nolga tenglashadi. Agar reaksiyalarda $k_2/k_1 \gg 1$ bo'lsa, bu holda selektivlik reaktorlar tipiga kamroq bog'liq bo'ladi.

Reaktorlar tipini ko'p bosqichli almashinish reaksiyalarida ta'siri ancha seziladi, masalan, parafin yoki polimerlarni xlorlash, amin, fenol, spirtlarni oksietillash (oligomerlash), dikarbon kislotalarini glikollar bilan kondensatsiyalash, etilenni α-olefinga oligomerlash kabi reaksiyalarda. Ularda X_A ning miqdori ancha sezilarli bo'ladi. Bunday sistemalar quyidagi sxema ko'rinishida ro'y beradi:

$$A_0 \xrightarrow{+Y;\ k_0} A_1 \xrightarrow{+Y;\ k_1} A_2 \xrightarrow{+Y;\ k_2} \ldots \xrightarrow{+Y;\ k_{i-2}} A_i \xrightarrow{+Y;\ k_i} \ldots$$

i – mahsulot va A – reagent bo'yicha balans tanglmasiga binoan TQR uchun taqsimlanish funksiyasini keltirib chiqarish mumkin:

$$k_{j-1}C_{i-1}C_Y - k_jC_iC_Y = uC_i$$

$$k_0C_0C_Y = u(C_{00} - C_0)$$

bu yerda, C_{00}–A_0 reagentni boshlang'ich konsentratsiyasi.

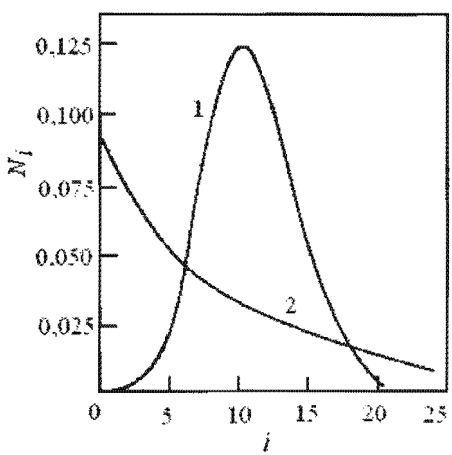
Tenglmalarni bir-biriga bo'lib mol miqdorilar (N_i) ga o'tilsa, quyidagi ifoda kelib chiqadi:

$$\frac{k_{j-1}N_{i-1} - k_jN_i}{k_0N_0} = \frac{N_i}{X_A} \quad \text{yoki} \quad N_i = \frac{R_{j-1}N_{i-1}}{R_j + (1 - X_A)/X_A} \qquad (7.12)$$

bunda, R_{j-1} va R_j–k_{j-1}/k_0 va k_j/k_0 larni nisbati. Barcha bosqichlar tezlik konstantalari teng bo'lsa, N_i=$N_{i-1}X_A$ bo'ladi va u N_1=N_0X_A=$X_A(1–X_A)$ ni N_2=N_1X_A=$X_A^2(1–X_A)$ ni hamda N_i=$X_A^i(1–X_A)$ ni beradi. Balans shartiga binoan $\sum N_i$=1 ga teng, shu sababli $(1–X_A)(1–X_A+X_A^2+...)$=1 bo'ladi. Boshqa tomondan balansga ko'ra ikkinchi reagent bo'yicha almashinishni yoki oligomerlanishni o'rtacha darajasi teng

$$m = \sum(iN_i) = (1 - X_A)(X_A + 2X_A^2 + 3X_A^3 + \cdots) = X_A/(1 - X_A)$$

Bu tenglama yordamida R_j=1 bo'lganida X_A bo'yicha xohlagan o'rtacha oligomerlarish darajasini va keyin N_0, N_1, N_2 va boshqalarni aniqlash mumkin. Shu tenglamalar asosida ideal tarzda siqib chiqaruvchi reaktorlar uchun m=10 bo'lganida olingan natijalarni grafik bog'lanish 7.21-rasmda keltirilgan.



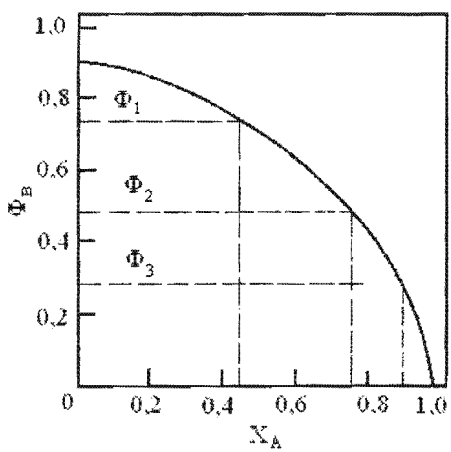
7.21-rasm. **Oligomerlanish jarayonida mahsulotlarni taqsimlanish egrilari:** 1 – ideal tarzda siqib chiqaruvchi (yoki davriy ishlovchi reaktorlarda (ISR); 2 – to'liq qo'zg'aluvchi reaktorlarda (TQR).

7.21-rasmdan ko'rinib turibdiki, bu egrilar bir-biridan keskin, farq qiladi. Demak, oligomerlarni olish jarayonida gradiyentsiz sharoit maqsadga muvofiq emas ekan.

Shunday qilib ko'pgina murakkab reaksiyalarda yuqori selektivlikka erishish uchun bu jarayonni ideal tarzda siqib chiqaruvchi reaktorlarda (ISR) olib borish qulaylik yaratarkan. Ammo bu reaktorlardan nisbatan sekin boruvchi reaksiyalarda yoki reaksion massani aralashtirish zarur bo'ladigan geterofazali jarayonlarda foydalanib bo'lmaydi. Bunday sharoitlarda yuqori selektivlikka erishish uchun to'liq qo'zg'aluvchi reaktorlar tizimidan foydalaniladi. Buni yonma-yon boruvchi va differensial selektivlik tenglamasi

$$\varphi_B^A = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1}[C_{A,0}(1 - X_A)]^{-1}} \qquad (7.13)$$

bo'lgan reaksiyalar uchun oldingi qismdarda ko'rib o'tgan edik. Bunday vaziyatda 7.22-rasmda berilgan ko'rinishdagi egrilar hosil bo'ladi. Bunda ordinata o'qiga differensial selektivlik, abssissa o'qiga esa konversiyalanish darajasi qiymatlari quyilgan.



7.22-rasm. **ISR, TQR va TQR reaktorlar kaskadi uchun integral selektivlikni aniqlash grafigi.**

Bu grafikka binoan reaktorlar uchun umumiy selektivlikni quyidagi formula orqali topish mumkin:

$$\Phi_B^A = \frac{1}{X_A}\sum(\Phi_{B,i}\Delta X_A) \qquad (7.14)$$

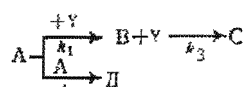
7.22-rasmdan qo'rinib turibdiki, differensial selektivlik pasayishi bilan ifodalangan egri chiziqda kaskadli reaktorlar tizimi ishlatilganida jarayon effektivligi bitta reaktor qo'llanilganiga nisbatan ancha yuqoridir. Kaskaddagi apparatlar soni oshirilsa, selektivlik ISR dagi selektivlik qiymatiga tenglasha boradi.

To'liq qo'zg'aluvchan reaktorlardan iborat kaskadda boruvchi jarayon selektivligini quyidagicha aniqlash mumkin. Oldin apparatlar soni, har bir reaktordan keyin konversiyalanish darajasi – $X_{A,i}$ va ularni farqi $\Delta X_{A,i}$ aniqlanadi. Keyin i apparat uchun tegishli bo'lgan umumiy tenglama bo'yicha selektivlik hisoblanadi:

$$\Phi_{B,i} = \frac{\Delta x_{B,i}}{\Delta X_A} = \frac{\nu'_A}{\nu'_B} \cdot \frac{v_{B,i}}{v_{A,i}} \qquad (7.15)$$

Buning uchun temperaturani e'tiborga oluvchi tezliklar va moddalar bo'yicha balanslardan foydalaniladi. (7.15) tenglamani o'ng tomonida ham $\Phi_{B,i}$ qiymati bor, chunki $X_{B,i}=X_{B,i-1}+\Phi_{B,i}$ $\Delta X_{A,i}$ ga tengdir. Sistemaning tenglamasini birinchi reaktordan boshlab yechish natijasida har qaysi apparatdan keyin aralashmaning tarkibini va jarayonni umumiy selektivligini aniqlash mumkin bo'ladi.

Amalda shunday murakkab reaksiyalar sistemasi borki, ularni «siqib chiqarish–kuzgatish» reaktorlarini birgalikda ishlatilganida olib borilsa, eng yuqori selektivlikka erishiladi. Bunday sharoitda boruvchi jarayonlar quyidagi sxema bilan tasvirlanadi:

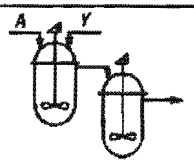
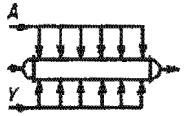
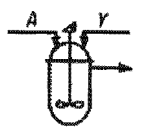
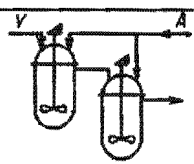


(7.16)

Bu yerda reaksiyani boshlanishini dastlabki vaqtida selektivlikni pasayishida eng asosiy rolni yonlama boruvchi parallel reaksiyalar o'ynaydi. Buni yo'qotish uchun jarayonni A moddani nisbatan past konsentratsiyada olib borish kerak. Demak, bunda to'liq qo'zg'aluvchan apparat (reaktor) ishlasa, maqsadga muvofiq bo'ladi. Biror vaqt o'tgandan so'ng bu asosiy rolni ketma-ket boruvchi reaksiyalar bajara boshlaydi va ular uchun ideal tarzda siqib chiqaruvchi reaktorlar (ISR) effektiv bo'lib hisoblanadi.

Yuqorida keltirilgan holatlardan tashqari texnologik jarayonlarda apparatlar hajmi bo'yicha konsentratsiyalar taqsimlanishda, demak murakkab reaksiyalar selektivligiga faqat reaktor turi (tipi) yoki ularni birlashtirish, balki reagentlarni ularga kiritish tartibini uslubi yoki oqimlar yo'nalishi ham ta'sir etadi (7.23-rasm).

Demak, parallel ravishda o'zgaruvchi reaksiyalar sistemasida, qaysiki, u yerda asosiy reaksiya reagentlarga nisbatan yuqori tartibga ega bo'lganiligi sababli selektivlikni oshirish uchun ularni yuqori konsentratsiyada olish kerak. shuning uchun davriy ravishdagi sharoitlarda ikkala reagentni reaktorga birdan joylashtirish kerak (1a), uzluksiz boruvchi sharoitlarda esa ISR (1b) yoki reagentlar bilan to'g'ridan to'g'ri ro'para keluvchi qo'zg'aluvchi apparatlar kaskadini (1d) qo'llansa, maqsadga muvofiq bo'ladi.

Reaksiya turi	a. Davriy apparat	b. Siqib chiqarish	d. Aralashtirish reaktorlari
1. $A+Y \xrightarrow{1} B$, $A \xrightarrow{(+Y)} B \xrightarrow{(+Y)} C$			
2. $A(+Y) \xrightarrow{1} B$, $B \xrightarrow{2} C$			
3. $A+Y \xrightarrow{1} B$, $B \xrightarrow{2} C$, $A \xrightarrow{+Y} B$, $A \xrightarrow{+A} C$			

7.23-rasm. **Reagentlarni reaktorlarga kiritish tartibi usullari.**

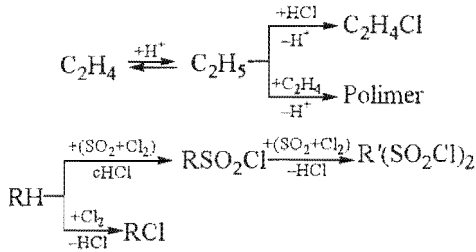
Bunday sharoitdan ketma-ket ravishda o'zgarishga uchraydigan jarayonlar uchun ham foydalansa bo'ladi.

Bir vaqtda ketma-ket va yonma-yon boruvchi reaksiyalar (bularda ikkinchi reagent konsentratsiyani selektivlikka ta'sir etmaydi) reagentlarni reaktorlarga kiritish tartibida farq yo'q, ya'ni reagentlarni reaksiyaga to'g'ridan to'g'ri kiritiladimi, seksiyali tarzda bo'ladimi (3b) yoki kaskadni har qaysi apparatiga alohida kiritiladimi (3d tip bo'yicha, lekin A ni Y ga yoki Y ni A ga almashtirib turish bilan), buning selektivlikka ta'siri yo'q.

Parallel ravishda o'zgaruvchi sistemalarda asosiy reaksiya ikkala reagent bo'yicha past tartiblidir. Shu sababli ular past konsentratsiyalarda

olinib, davriy sharoitda ikkala reagent oldinma-keyin kiritiladi (2a). Bunda reagentlar o'zaro ta'sirlanishga ulgurushlari kerak bo'ladi. Uzluksiz sharoitda esa reagentlarni ISR ga (2b) yoki TQR ga (2d) kiritish seksiyalangan tarzda amalga oshiriladi. Bunday sharoitlarda aralashmalar erituvchilarini yoki yumshatuvchilarini ishlatish maqsadga muvofiqdir.

Parallel ravishda o'zgaruvchi sistemalarda asosiy reaksiya A reagent bo'yicha past tartibli va Y reagent bo'yicha yuqori tartibga ega bo'lsa, unda A ni ozroq konsentratsiyasi va Y ning ko'proq miqdori zarur bo'ladi. Buning uchun davriy ravishda Y reagent oldindan to'liq kiritiladi va A reagent sekin-asta qo'shib boriladi (3a). Uzluksiz sharoitda boradigan jarayonlar uchun A reagentni seksiyali tarzda kirituvchi ideal siqib chiqaruvchi apparat mos keladi (3b) yoki TQR dan iborat apparatlar kaskadini (3d) ham ishlatsa bo'ladi. Shu variant bo'yicha C_2H_4 va CCl dan etilxloridni sintez qilish va parafinni SO_2 va CCl_2 aralashmalari bilan sulfoxlorlash reaksiyalari olib boriladi, ya'ni unda quyidagi sxema mavjud:



Jarayon selektivligini oshirish uchun HCl ni C_2H_4 ga nisbatan yoki SO_2 ni Cl_2 ga nisbatan ko'p miqdorda olinadi. Minimal nisbatda (masalan, 1:05 da) birini va qisman C_2H_4 (yoki Cl_2) berilib oshiriladi. Natijada shu kabi reagentlarni umumiy nisbatlarida jarayon selektivligi oshadi.

7.5. Jarayonlar selektivligiga temperaturaning ta'siri

Murakkab reaksiyalar selektivligiga temperaturaning ta'siri tezlik konstantalarini nisbatani shzgarishi bilan quyidagicha ifodalanadi:

$$\frac{k_i}{k_1} = \frac{k_{i,0}}{k_{1,0}} \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \qquad (7.17)$$

Bunday bog'lanish jarayonlarni alohida bosqichlarining aktivlanish energiyasini (E) boshqa konstantalar mavjud bo'lsa, u holda selektivlik reaksiya muvozanatini entalpiyasiga (ΔH) ham bog'liq bo'ladi.

Sistema faqat ikkita qaytmas parallel yoki ketma-ket reaksiyalardan

tashkil topgan bo'lsa, selektivlikni temperatura ta'siri ostida ko'tarish quyidagicha amalga oshiriladi: agar asosiy reaksiya juda yuqori aktivlanish energiyasiga ega bo'lsa, temperaturani pasaytirish kerak bo'ladi. Bu holat k_1/k_1 nisbatni pasayishida bir xil effektni beradi va selektivlikni oshishiga sabab bo'ladi. Agar asosiy o'zgarishlar eng yuqori yoki past aktivlanish energiyasiga ega bo'lsa yoki ketma-ket tarzda boruvchi ko'p bosqichli reaksiyalardan tashkil topgan bo'lsa ham A→R→B→C xulosa orqali ifoda etiladi.

Temperaturani bunday vaziyatlarda ta'siri ancha katta bo'ladi, ya'ni bu vaqtda temperaturani o'zgarishi faqat selektivlikni sezilarli oshirishidan tashqari reaksiya yo'nalishini ham o'zgartirib yuborishi mumkin. Masalan, propilenni xlorlashda ikkala reaksiya bir xil kinetik tenglamaga ega:

$$CH_2 = CH - CH_3 + Cl_2 - \begin{cases} \xrightarrow{1} CH_2 = CH - CH_2Cl + HCl \\ \xrightarrow{2} CH_2Cl - CHCl - CH_3 \end{cases}$$

Shu bilan birga $E_2 - E_1 \approx -42\ kJ/mol$ va $k_{2,0}/k_{1,0} \approx 5\ 10^{-5}$ ga teng. Agar temperatura 400 dan 800 K gacha oshirilsa, $e^{-(E_2-E_1/RT} = e^{42000/RT}$ qiymati 276000 dan 526 gacha kamayadi. Shunga muvofiq allilxlorid (ax) bo'yicha jarayon selektivligi teng bo'ladi:

$$\Phi_{ax,400\ K} = \frac{1}{1 + k_2 / k_1} = \frac{1}{1 + 0,00005 \cdot 276000} = 0,07$$

$$\Phi_{ax,800\ K} = \frac{1}{1 + 0,00005 \cdot 526} = 0,97$$

Demak, 400 K temperaturada asosiy mahsulot bo'lib dixlorpropan, 800 K da esa allilxlorid hisoblanadi.

Agar reaksiyalar sistemasi quyidagi qaytar o'zgarishlarni o'z ichiga olsa bu holdagi nisbatlar o'zgarishi mumkin:

$$A - \begin{cases} \rightleftarrows B \\ \longrightarrow C \end{cases}; \quad A - \begin{cases} \longrightarrow B \\ \rightleftarrows C \end{cases}; \quad A \rightleftarrows B \longrightarrow C; \quad A \longrightarrow B \rightleftarrows C$$

Bunday reaksiyalarning ikkinchi va to'rtinchisida yuqori selektivlik yonlama ravishda hosil bo'luvchi C moddani jarayonga qaytarish (resirkullash) orqali erishiladi. Ammo resirqullashni kamaytirish zarur. Bu yonlama hosil bo'luvchi reaksiyalarni muvozanatini kamaytiruvchi temperaturada olib borilib, amalga oshiriladi (ekzotermik reaksiyalarda temperatura kamaytiriladi, endotermiklarda esa ko'tariladi).

Agarda asosiy mahsulot hosil bo'luvchi reaksiya qaytar va yonlama-boruvchi reaksiya qaytmas ravishda borsa hamda reaksiya tartibi birga teng bo'lsa, u holda differensial selektivlik teng bo'ladi:

$$\varphi_B = \frac{1}{1+\frac{k_2}{k_1}\cdot\frac{C_A}{C_A-(1/K_1)C_B}};\quad \varphi_B = 1-\frac{k_3}{k_1}\cdot\frac{C_B}{C_A-(1/K_1)C_B}$$

Selektivlikni oshishi k_2/k_1 nisbatni kamayishiga va K_1 – muvozanat konstantasini ko'tarilishiga olib keladi. Bu holatda quyidagi to'rtta imkoniyat mavjud:

1. Asosiy reaksiya endotermik bo'ladi va $E_1>E_2$ ko'rinishga teng. Bunda temperaturani ko'tarish maqsadga muvofiqdir.

2. Asosiy reaksiya ekzotermik bo'ladi va $E_1<E_2$ bunda selektivlikni oshirish uchun temperaturani pasaytirish zarurdir.

3. Asosiy reaksiya endotermik bo'ladi, lekin $E_1<E_2$. Bu vaziyatda selektivlikni kinetik va termodinamik faktorlariga temperaturani ta'siri teskaridir.

4. Asosiy reaksiya ekzotermik bo'ladi, lekin $E_1>E_2$. Bu vaziyatda yuqorida ko'rilgan holatlardan farqli ravishda konversiyalanish darajasini temperatura pasayishi bilan o'zgarishi kuzatiladi.

Uch va undan ortiq parallel ravishda boruvchi yoki bir vaktda parallel va ketma-ket sodir bo'ladigan reaksiyalar sistemasida ham selektivlikni eng yuqori miqdoriga erishish uchun temperaturani optimal qiymati mavjud. Masalan,

$$A + \cdots - \begin{cases} \xrightarrow{1} B + \cdots & (E_1) \\ \xrightarrow{2} C + \cdots & (E_2) \\ \xrightarrow{3} D + \cdots & (E_3) \end{cases}$$

reaksiyalar sistemasida $E_2>E_1>E_3$ bo'lganida temperaturani kutarish yonlama ravishda boruvchi 2-reaksiyani tezlashishiga, uni pasayishiga esa 3-reaksiyani hissasini ortishiga olib keladi.

Tez-tez uchraydigan quyidagi sistemalar vaziyati ancha qiziq kechadi:

$$A - \begin{cases} \xrightarrow{1} B \xrightarrow{3} C \\ \xrightarrow{2} D \end{cases};\qquad A - \begin{cases} \xrightarrow{1} B - \\ \xrightarrow{2} C \leftarrow \end{cases} 3$$

Bu reaksiyalar C mahsulot bo'yicha selektivlikni bir xil tenglamasi bilan ifodalanadi.

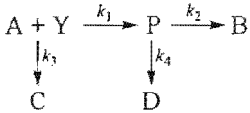
Bu vaziyatda $E_1>E_2$ va $E_1>E_3$ bo'lganida temperaturani maksimal oshirish kerak, agarda $E_1<E_2$ va $E_1<E_3$ bo'lsa, aksincha, minimal temperatura talab qilinadi. E_1 ni oraliq qiymatlarida quyidagi ikki vaziyat bo'lishi mumkin:

1. $E_3>E_1>E_2$ bo'lganda, reaksiyani boshlang'ich vaziyatda tempertura yuqori bo'lishi shart, chunki bunda yonma-yon (parallel) boruvchi

2-reaksiyalarni rolini kamaytirish talab etiladi. B mahsulotni to'planib borishi tufayli ketma-ket boruvchi 3-o'zgarish asosiy jarayon bo'lib hisoblanadi va uni ta'sirini kamaytirish uchun temperaturani pasaytirish kerak bo'ladi.

2. $E_3<E_1<E_2$ bo'lganida yuqori ko'rilgan holatlar aksincha bo'ladi va konversiyalanish darajasi bo'yicha va konversiyalanish darajasi bo'yicha temperaturani optimal ko'tarilishi mavjuddir.

Yuqorida ko'rilgan holatlar uchun reaksiyalarni optimal temperatura va optimal izotermik sharoitda (rejim) olib borishda olinan selektivliklari orasida deyarli farq uncha katta emas. Biroq ayrim holatlarda u sezilarli darajada ta'sir etishi mumkin. Masalan, ancha mashhur bo'lgan Denbig misolini keltirsa bo'ladi:



Bunda asosiy mahsulotni (B ni) $E_1<E_3$ va $E_2>E_4$ bo'lganida sintez qilish uchun temperaturani yuqori bo'lishi yonlama mahsulot C ni hosil bo'lishiga imkon yaratadi, agarda temperatura past bo'lsa, D ni hosil bo'lishi ortadi. Qo'zg'aluvchi ikkita reaktordan iborat bir xil optimal temperaturada ishlovchi (53 °C) kaskadda mahsulot chiqishi X_B=0,25 ga teng. Agarda temperatura t_1=7 °C va t_2=14 °C bo'lsa, unda B mahsulotni chiqishi 0.53 gacha oshadi. Ideal tarzda siqib chiqaruvchi reaktorlarda temperatura 7 dan 141 °C gacha optimal o'zgarsa, mahsulotni chiqish qiymati 0,69 ga teng bo'ladi.

Mashqlar

1. Kinetik tenglamasi $v=k\cdot P_A/(1+b_A\cdot P_A)^2$ va $\varepsilon=0$ bo'lganida to'liq qo'zg'aluvchan reaktorda olib borilgan jarayonni solishtirma unumdorligini umumiy shartlari aniqlansin?

Yechish. Qaytmas bo'lgan oddiy reaksiya uchun

$$G_{B,TQR} = \nu_B v = \nu_B k \cdot \frac{P_{A,0}(1 - X_A)}{[1 + b_A P_{A,0}(1 - X_A)]^2}$$

Maksimum ekanligi ma'lum sharoit uchun bu ifodani quyidagicha yozib, nolga tenglashtiramiz:

$$\frac{dG_{B,TQR}}{dP_{A,0}} = \nu_B k \cdot \frac{[1 + b_A P_{A,0}(1 - X_A)]^2 - (1 - X_A) - P_{A,0}(1 - X_A)}{[1 + b_A P_{A,0}(1 - X_A)]^4} \rightarrow$$

$$\rightarrow \frac{[2b_A(1 - X_A) + 2b_A^2 P_{A,0}(1 - X_A)]}{[1 + b_A P_{A,0}(1 - X_A)]^4}$$

Bu ifoda agar

$$[1+b_A P_{A,0}(1-X_A)]^2=2P_{A,0}[b_A(1-X_A)+b_A^2\cdot P_{A,0}(1-X_A)^2]$$

sharoit bo'lgandagina nolga teng bo'ladi. Keyingi qayta o'zgartirishlar natijasida va kvadrat tenglamani yechish bilan quyidagiga ega bo'lamiz:

$$P_{A,0\,mak}=1/[b_A(1-X_A)]$$

Demak, solishtirma unumdorlikka reagentni dastlabki past parsial bosimi, adsorbsion koeffitsiyenti kattaligi va konversiyalanish darajasi past bo'lishi bilan erishar ekanmiz.

2. Parallel boruvchi reaksiyalar sistemasi berilgan. TQR da asosiy mahsulot B bo'yicha 95 %li selektivlikka erishish sharoitini zaniqlang, agarda $2\,k_2/k_1=1$ va $\varepsilon=0$ bo'lsa.

Yechish. Material balans shartiga binoan $C_A=C_{A,0}(1-X_A)$ va $C_Y=C_{Y,0}-C_B=\beta_Y\cdot C_{A,0}-C_{A,0}X_A\cdot\Phi_{B,TKR}^{A}=C_{A,0}(\beta_Y-X_A\Phi_{B,TKR}^{A})$ ga ega bo'lamiz.

Bundagi o'zgaruvchilarni almashtirib, quyidagi tenglamani olamiz:

$$\varphi_B^{\hat{A}}=\Phi_{B,TQR}^{\hat{A}}=\frac{1}{1+1\cdot C_{A,0}(1-X_A)[C_{A,0}(\beta_Y-X_A\Phi_{B,TQR}^{\hat{A}})]^{-1}}=$$

$$=\frac{1}{1+(1-X_A)(\beta_Y-X_A\Phi_{B,TQR}^{\hat{A}})]^{-1}}$$

Bu tenglamani yechish selektivlikni shunday ifodasini beradi:

$$\Phi_{B,TQR}^{\hat{A}}=\frac{\beta_Y+1+\sqrt{(\beta_Y+1)^2-4\beta_Y X_A}}{2X_A}=0,95$$

β_Y ni har bir qiymati bo'yicha 0,95 selektivlikka ega bo'lish uchun X_A ni ma'lum miqdorlari bo'lishi kerak, ya'ni

β_Y	1,9	1,71	1,52	1.33	1,14
X_A	0,947	0,958	0,968	0,968	0,99

3. TQR va SChIR larida olib boriladigan parallel reaksiyalar selektivligini $2\,k_2/k_1=1{,}0$ $\beta_Y=1{,}1$; $X_A=0{,}95$ va $\varepsilon=0$ bo'lgan sharoitda solishtirib ko'ring.

Yechish: Ideal tarzda siqib chiqarish modeli uchun:

$$\varphi_B^{\hat{A}}=\frac{dx_B}{dX_A}=\frac{1}{1+\frac{2k_2}{k_1}\cdot\frac{C_{A,0}(1-X_A)}{C_{A,0}(\beta_Y-x_B)}}=\frac{1}{1+\frac{2k_2}{k_1}\cdot\frac{1-X_A}{\beta_Y-x_B}}$$

Bu tenglamani yordamchi o'zgaruvchan bo'lgan $i=(1-X_A)/(\beta_Y-X_B)$ va $2\,k_2/k_1=1$ bo'yicha integrallasak:

$$X_A-x_B/\beta_Y=X;\quad(\beta_Y-x_B)\ln\beta_Y/(\beta_Y-x_B)$$

hosil bo'ladi.

$\beta_Y=1{,}1$ va $X_A=0{,}95$ bo'lganida $X_{B,ISR}=0{,}69$ va $\Phi_{B,ISR}^{A}=073$ ekanligi

topilgan. To'liq qo'zg'aluvchan reaktor (TQR) uchun esa quyidagi qiymatga ega bo'lamiz:

$$\frac{x_B}{X_A} = \frac{1}{1 + \frac{2k_2}{k_1} \cdot \frac{1 - X_A}{\beta_Y - x_B}} \quad \text{yoki} \quad \frac{x_B}{X_A} = -1 = \frac{1 - X_A}{\beta_Y - x_B}.$$

Shu tenglama bo'yicha X_A=0,95 va β_Y=1,1 bo'lganida $X_{B,TQR}$=0,81 va $X_{B,TQR}$=0,85 ga tengligi chikadi.

4. Quyidagi birinchi tartibli parallel ravishda boruvchi reaksiya berilgan:

$$B \xleftarrow{k_1} A \xrightarrow{k_2} C$$

Bu reaksiyalar uchun $K_{1,298°}$=19,0 ΔH_1= –75000 *J/mol*, $k_2/k_1=5 \cdot 10^{-5} \exp^{(5000/RT)}$ aniqlangan. Agar temperatura 30 dan 70 °C gacha o'zgarsa, X_A reagentni konversiyalanish darajasi 0,30; 0,45, 0,60 bo'lgandagi to'liq qo'zg'aluvchan reaktorda olib borilgan jarayonni optimal temperaturalarini toping?

Yechish. Temperaturaga bog'liq ravishda reaksiya entalpiyasini o'zgarishini e'tiborga olmasdan $\lg K_T/K_{298}=(\Delta H/2{,}3R)\cdot(1/T-1/298)$ tenglama bo'yicha har 10 gradus intervalda reaksiyani muvozanat konstantasini hisoblaymiz. Shu bilan birga har bir temperatura uchun k_2/k_1 nisbatni ham topamiz:

t, °C	25	35	45	55	65	75
K_1	19,0	7,0	2,8	1,16	0,52	0,26
k_2/k_1	0,234	0,177	0,136	0,108	0,086	0,069

TQR ni bittasidagi ushbu parallel reaksiyalarni selektivligi teng:

$$\Phi_{B,TQR} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{C_A}{C_A - (1/K_1)C_B}} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{1 - X_A}{1 - X_A - (1/K_1)X_A\Phi_{B,TQR}}}$$

yoki

$$\Phi_{B,TQR} = \frac{\frac{X_A}{K_1} + \left(\frac{k_2}{k_1} + 1\right)(1 - X_A) - \sqrt{\left[\frac{X_A}{K_1} + \left(\frac{k_2}{k_1} + 1\right)(1 + X_A)\right]^2 - \frac{4X_A(1 - X_A)}{K_1}}}{2X_A / K_1}$$

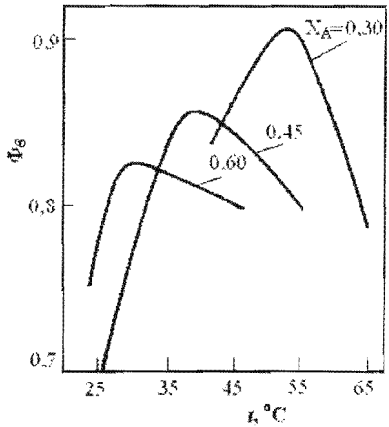
K_1 va k_2/k_1 larni topilgan qiymatlariga ko'ra turli temperaturalar bo'yicha selektivliklarni hisoblaymiz. Aniqlangan qiymatlarni $\Phi_{B,TQR} - t$ °C bog'lanishli grafigini chizamiz (7.24-rasm).

Bu grafikda optimal temperaturaga mos keladigan maksimumlar hosil bo'ladi, qaysiki X_A ni turli qiymatlarida quyidagiga teng bo'ladi:

$X_A = 0,30$ $\quad t_{opt} = 53$ °C, $\Phi_B = 0,904$

$X_A = 0,45$ $\quad t_{opt} = 39$ °C, $\Phi_B = 0,856$

$X_A = 0,60$ $\quad t_{opt} = 30$ °C, $\Phi_B = 0,826$



7.24-rasm. **Parallel reaksiyalar selektivligini temperaturaga bog'liqligi.**

Bobning materiallarini takrorlash uchun savollar va mashqlar

1. Solishtirma unumdorlik nimani anglatadi va uni aniqlash usullari.
2. Davriy ishlaydigan reaktorlar xilini aytib bering.
3. Ideal tarzda siqib chiqaruvchi reaktorlar turini tushuntiring.
4. Reaktorlarni kaskad tizimida tashkil etish qanday amalga oshiriladi.
5. Reaktorlarni joylashtirishni ketma-ketligini aytib bering.
6. Qaytar ravishda boruvchi geterogen-katalitik reaksiya A↔B+Z berilgan. Uning kinetik tenglamasi $v=k_1[P_A-(1/K_p)P_B\,P_Z]$ ga teng. TQR uchun $P_{A,0}$ bo'yicha umumiy xulosani, qaysiki bu vaqtda solishtirma unumdorlik maksimum qiymatga ega bo'lishligini aniqlang va tahlil qiling.
7. Gaz fazada boruvchi A+Y→B+Z reaksiya $v=kP_AP_Y$ kinetik tenglamaga ega Ikkinchi reagentni β_Y bo'yicha TQR da boruvchi reaksiyani solishtirma unumdorligini hisoblang. X_A=0,90 bo'lganidagi β_Y=1, $\beta_{Ymaks.}$ va β_Y=5 bo'lgan sharoit uchun solishtirma unumdorlik bilan solishtiring.
8. Parallel qaytmas reaksiyalarni differensial selektivligi.
9. Ketma-ket qaytmas reaksiyalarni differensial selektivligi.
10. Qaytar bosqichli murakkab reaksiyalar.
11. $B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} A \xrightarrow{k_2} C$ parallel reaksiya birinchi tartibli bo'lib, tezlik konstantalari nisbati $k_1:k_{-1}:k_2$=10:1:1 ga teng. TQR boradigan bu

reaksiya uchun selektivlik va B mahsulotni chiqish miqdorini konversiyalanish darajasiga bog'liqligini hisoblang.

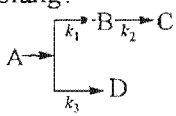
12. $B \xrightarrow{k_1} A \xrightarrow{k_2} C$ qaytmas parallel reaksiyalar sistemasi uchun r va selektivlik (F_V^A) nimaga teng.

13. $B \xrightarrow{+Y} A \xrightarrow{+Y} C$ sxema bo'yicha ikkinchi tartibda ketmaket boruvchi reaksiyalar selektivligini ISR, TQR va reaktorlar kaskadidagi qiymatlarini taqqoslang. Bunda $k_2/k_{-1}=0,5$, oxirgi konversiyalanish darajasi $X_A=0,5$ kaskadda esa $X_{A,1}=0,25$, $X_{A,2}=0,40$ ga teng.

14. Reaktorlarga reagentlarni kiritish tartibi usullarini aytib bering va chizmada tushuntiring.

15. Birinchi tartibli $B \rightleftarrows A \xrightarrow{k_2} C$ sxemada boruvchi parallel reaksiyalar berilgan. Ular uchun $K_1=23,0$; $\Delta H_1= -75000$ *J/mol*, $k_2/k_{-1} = 5 \cdot 10^{-5} \exp^{(6000/RT)}$ ga teng. Agarda temperatura 20 °C dan 90 °C gacha o'zgarsa, X_A reagentni konversiyalanish darajasi 0,4; 0,55; 0,80 bo'lgandagi TQR o'tkazilgan jarayonning optimal temperaturalarini toping.

16. SChIR da o'tkazilgan quyidagi birinchi tartibli reaksiyaning optimal temperaturasini hisoblang?



Bu reaksiyalarni olib borish uchun mumkin bo'lgan temperaturalar intervali 550–650 K $X_A=0,6$ bo'lganidagi SChIR ni selektivligini izotermik rejimdagi selektivlik bilan solishtiring.

ORGANIK SINTEZ JARAYONLARINING NAZARIY ASOSLARI FANI BO'YICHA AYRIM ATAMALARNING IZOHLI LUG'ATI (GLOSSARIY)

Termodinamika – energiya va uning o'zgarishlari haqidagi fan.

Termodinamik sistema – yetarlicha ko'p miqdordagi molekulalar (struktura birliklari)dan tashkil topgan tabiatning istalgan obyekti bo'lgan va tabiatning boshqa obyektlaridan haqiqiy yoki faraz qilingan sathlar chegarasi (chegaralar) bilan ajratilgan istalgan obyektga aytiladi.

Holat – sistema xossalarining majmuasi bo'lib, sistemani termodinamik nuqtayi nazardan aniqlashga imkon beradi.

Muvozanat holat – ko'p vaqt sistemaning barcha xossalari doimiy bo'lib, unda modda va energiya oqimi bo'lmaydi.

Statsionar holat – vaqt maboynida sistemaning xossasi o'zgarmaydi, lekin modda va energiya oqimi bo'ladi.

Jarayon (protsess) – sistemaning bir holatdan boshqasiga o'tishi.

Entalpiya – holat funksiyasi bo'lib, uning o'zgarishi (H), izobar jarayondagi sistema tomonidan olingan issiqlikka (Q_p) teng.

Ichki energiya – holat funksiyasi bo'lib, uning o'zgarishi (U), izohor jarayondagi sistema tomonidan olingan issiqlikka teng (Q_V).

Ekzotermik reaksiya – reaksiya natijasida sistemaning entalpiyasi kamaysa ($\Delta H<0$) va tashqi muhitda issiqlik chiqadi.

Endotermik reaksiya – reaksiya natijasida sistemaning entalpiyasi ortadi ($\Delta H>0$) va sistema tashqaridan issiqlik (Q_p) yutadi.

Termokimyoviy reaksiya – issiqlik effekti ko'rsatilib yoziladigan tenglama.

O'z o'zidan sodir bo'ladigan jarayon – sistema o'z-o'ziga hech qanday tashqi ta'sirsiz sodir bo'ladigan jarayon.

Termodinamik qaytar jarayon – boshlang'ich holatdan (1) oxirgi holatga (2) o'tishda barcha oraliq holatlar muvozanatda bo'ladi.

Termodinamik qaytmas jarayon – boshlang'ich holatdan (1) oxirgi holatga (2) o'tishda loaqal birgina oraliq holat muvozanatda bo'lmaydi.

Issiqlik sig'imi – jismning haroratini 1 °C ga ko'tarish uchun sarflanadigan issiqlik miqdori.

Solishtirma issiqlik sig'imi – moddaning 1 *g* massasiga to'g'ri keladigan issiqlik sig'imi.

Energiya – ish bajarish yoki issiqlik o'tkazishga bo'lgan qobiliyat.

Entropiya – holat funksiyasi bo'lib, uning o'zgarishi (ΔS) qaytar izotermik jarayonda sistemaga berilgan issiqlikni (Q) jarayon sodir bo'layotgandagi absolyut

haroratga bo'linganiga teng ($\Delta S = \frac{Q}{T}$). Entropiya – sistemaning berilgan holatdagi ehtimolligining yoki tartibsizligining me'zoni.

Eritma komponentlari – eritmani tashkil etuvchi moddalar.

Elektrolitlar eritmasi – ionlarga dissotsialanuvchi tuzlar kislotalar va asoslar eritmasi.

Amfolitlar eritmasi – ham kislotali ham asosli dissotsialanadigan moddalar eritmasi.

Erish issiqligi – 1 mol moddani erish natijasida ajralgan yoki yutilgan issiqlik.

Gomogen reaksiya – reaksiyaga kirishuvchi moddalar bitta fazada bo'lgan reaksiya.

Geterogen reaksiya – reaksiyaga kirishuvchi moddalar turli fazada bo'lgan reaksiya.

Oddiy reaksiya – reaksiya mahsuloti reagentlar molekulalari (zarrachalari) bevosita ta'sirlanishi natijasida hosil bo'ladigan reaksiya.

Murakkab reaksiya – oxirgi mahsulot ikki va undan ortiq oddiy reaksiyalar (elementar aktlar) natijasida oraliq mahsulotlar hosil qilib kechadigan reaksiyalar.

Murakkab reaksiyalar kinetik mexanizmi – ushbu reaksiya sodir bo'lishidagi barcha bosqichlar jamlamasi.

Kimyoviy reaksiya tezligi – vaqt birligida kimyoviy o'zgarishlar tezligining miqdoriy me'zoni.

Tutash reaksiyalar – shunday ikkita reaksiyaki, ularning bittasi sistemada ikkinchisini sodir bo'lishini ta'minlaydi, birinchi reaksiya bo'lmasa ikkinchisi ketmaydi.

Fotokimyoviy reaksiya – yorug'lik ta'sirida sodir bo'ladigan murakkab reaksiya.

Kataliz – kimyoviy reaksiya tezligini katalizator ta'sirida kerakli tomonga o'zgartirish.

Katalizator – reaksiyada ishtirok etib uning tezligini o'zgartiruvchi, lekin o'zining miqdori va tarkibini o'zgartirmaydigan moddalar.

Ijobiy kataliz – katalizator ishtirokida reaksiya tezligini oshirish.

Salbiy kataliz – reaksiya tezligini pasaytiruvchi jarayon.

Avtokataliz – tezligi reaksiya mahsuloti ta'sirida o'zgaradigan reaksiyalar.

Geterogen-kataliz – reaksiyaga kirishuvchi moddalar va katalizator turli fazada bo'ladigan reaksiya.

Gomogen kataliz – reaksiyaga kirishuvchi moddalar va katalizator bitta fazada bo'ladigan reaksiyalar.

Adsorbsiya – erigan modda konsentratsiyasini fazalar chegarasida o'z-o'zidan o'zgarishi.

Adsorbsiya izotermasi – doimiy haroratda adsorbsion erigan moddaning muvozanatdagi konsentratsiyasiga bog'liqligi.

Adsorbent – sathida adsorbsiya sodir bo'ladigan qattiq jism.

Adsorbtiv yoki adsorbat – adsorbent sathiga adsorbsiya qilinadigan modda.

Absorbsiya – moddaning adsorbentning butun masasiga shimilishi.

Sorbsiya – adsorbsiya, absorbsiya va kapillyar kondensatsiyalar kabi oddiy jarayonlarning jamlamasi bilan bog'liq murakkab fizik kimyoviy jarayon.

Xemosorbsiya – sorbtivni yutilishi sorbent bilan kimyoviy ta'sirlanish orqali sodir bo'ladigan jarayon.

Ekvivalent adsorbsiya – kation va anionni adsorbent sathida ekvivalent miqdorda adsorbsiyalanishi.

Oksidlanish – qaytarilish sistemasi – bitta yoki bir nechta moddaning oksidlangan va qaytarilgan shaklini saqlovchi elektrokimyoviy sistema.

Oksidlanish-qaytarilish yoki redoks elektrodi – (lotincha: reduction – qaytarilish, oxidation – oksidlanish) inert metall oksidlanish-qaytarilish sistemasi tuzilgandagi hosil bo'ladigan elektrod.

Oksidlanish – qaytarilish yoki redoks potensial – oksidlanish-qaytarilish yoki redoks elektrodida vujudga keladigan potensial.

Yuqori molekulyar birikmalar (YUMB) – o'lchami yuqori dispers sistemaga to'g'ri keluvchi makromolekulalardan tashkil topgan, massasi bir necha mingdan millionlargacha o'zgaradigan moddalar.

Desorbsiya – adsorbsiya teskari jarayon.

Dispers sistemalar – kamida ikkita dispers fazadan tashkil topgan geterogen sistema bo'lib, ulardan biri dispers faza maydalangan, boshqasi dispers muhit sistemaning uzluksiz maydalanmagan qismi bo'ladi.

Disperslik – dispers faza zarracha o'lchamiga teskari qiymat.

Diffuziya – katta konsentratsiya tomonidan kichik konsentatsiya tomonga moddalar (ionlar, molekulalar, dispers sistema zarrachalari)ni o'tish jarayoni.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. Физическая химия. М.: Высшая школа, 2001.

2. Н.Н. Лебедев, М.Н. Манаков. В.Ф. Швец. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1984.

3. А.Д. Зимон, Н.Ф.Лещенко. Физическая химия. М.: Химия, 2000.

4. И.В. Кудряшов, Г.С. Каретников. Сборник примеров и задач по физической химии. М.: Высшая школа, 1991.

6. Х.Р. Рустамов. Физик кимё, Т.: Ўзбекистон, 2000.

7. Х.Р. Рустамов, Ш.П. Нуруллаев. Физикавий кимё, Т.: Фан ва технология, 2011.

8. Ш.П. Нуруллаев, Х.Р. Рустамов. Технологик жараёнларнинг физик-кимёвий асослари. Т.: Меҳнат, 2002.

9. Х.Р. Рустамов, Ш.П. Нуруллаев. Технологик жараёнларнинг физик-кимёвий асосларидан масалалар тўплами, Т.: Ўқитувчи, 2002.

10. Х.Р. Рустамов, Б.Х. Хасанов, Ш.П. Нуруллаев. Физикавий кимёдан масалалар тўплами, Т.: Таълим, 2009.

11. Аловитдинов А., Исматуллаева М., Холмуродов Н. Органик кимё. Т.: Ўқитувчи, 2005.

12. Ғ. Рахмонбердиев, Т. Дўстмуродов, А. Сидиқов. Физик ва коллоид кимёдан масалалар, Т.: Фан ва технология. 2006.

SH.P. Nurullayev, S.M. Turobjonov, O.S. Maksumova

ORGANIK SINTEZ JARAYONLARINING NAZARIY ASOSLARI

Darslik

Muharrir ***A. Tillaxo'jayev***
Badiiy muharrir ***A. Boyxon***
Sahifalovchi ***A. Tillaxo'jayev***

Bosishga 11.5.2014-yilda ruxsat etildi.
Qog'oz bichimi $60\times84^{1}/_{16}$.
Bosma tabog'i 14,5. Adadi 100 nusxa.
Buyurtma № 21^{B}.

«HUMOYUNBEK-ISTIQLOL MO`JIZASI» bosmaxonasida
ofset usulida chop etildi.
100000. Toshkent. Amir Temur shoh ko'chasi, $60^{«A»}$-uy.

ISBN 978-9943-13-4721

