

***Mirzo Ulug`bek nomidagi O`zbekiston Milliy
Universiteti kimyo fakulteti 2-kurs talabasining
Fizikaviy-kimyo fanidan***

Kurs ishi

**Mavzu: KIMYOVIIY KINETIKA VA KIMYOVIIY
MUVOZANAT**

***Topshirdi: Ko'charov A.A
Qabul qildi: prof Akbarov.H.I***

Toshkent-2014

R E J A :

- 1. Kinetika va katalizning maqsadi va vazifalari**
- 2. Kimyoviy reaksiyalarning tezligi**
- 3. Reaksiyalarning tartibi**
- 4. Reaksiyaning tezligi temperaturaning taʼsiri**
- 5. Katalizatorning aktivligini oʻlchash va katalizator aktivligiga turli faktorlarning taʼsiri**
- 6. Katalizator zaharlari**
- 7. Manfiy Kataliz**
- 8. Kataliz Nazariyasi**

Kinetika va katalizning maqsadi va vazifalari

Kimyoviy kinetika kimyoviy reaksiyalarning tezliklari haqidagi taʼminot boʻlib, tezliklari, kinetikadagi reaksiyalarning tezliklari, ularga taʼsir qiluvchi faktorlar oʻrganiladi. Kimyoviy reaksiyalarni tekshirishda ikki amaliy masala muhim amaliy ahamiyatga ega. Bularning birinchisi reaksiyaning muvozanati qaror topgandagi unumi, yaʼni ayni sharoitda dastlabki moddalarning oxirgi mahsulotlarga oʻtishining maksimal darajasi va ikkinchisi reaksiyaning borish tezligidir. Reaksiyaning muvozanat holatidagi unumini hisoblashni termodinamika oʻrganiladi. Lekin jarayonning qancha davom etishi kimyoviy kinetikada tekshiriladi.

Kimyoviy jarayonlarni boshqaruvchi muhim faktlar, omillar toʻrtta:

1.Temperaturatura

2.Bosim

3.Reaksiyaga kiruvchi moddalarning konsentratsiyalari

4.Katalizatorlar

Bu toʻrtta faktorning uchasi (temperatura, bosim va reaksiyaga kirishuvchi moddalarning konsentratsiyalari) reaksiyaning kuzatiladigan tezligiga ham, muvozanatiga ham taʼsir etadi: toʻrtinchisi esa faqat reaksiya tezligiga taʼsir etadi. Baʼzi reaksiyalar ($H_2 + Cl_2 = 2HCl$) tezligiga yorugʻlik ham taʼsir qiladi, shu bilan birga jarayonni boshqaruvchi muhim omillar biri moddalarning tabiati.

Kimyoviy kinetika qonunlari eritmalarda boradigan reaksiyalarni tekshirish natijasida topilgan quyidagi ikki prinsipga asoslanadi:

1. Reaksiyaning tezligi reaksiyaga kirishayotgan moddalarning konsentratsiyalari koʻpaytmasiga proporsional boʻladi (masalan taʼsir qonuni).

2. Ketma-ket borayotgan bir necha protsessni umumiy tezligi shular ichida eng sust beruvchi protsess tezligi bilan oʻlchanadi.

Kimyoviy kinetikaning nazariy va amaliy ahamiyati juda katta: kinetikani tekshirish reaksiyalarning qanday yoʻllar bilan borishini yaʼni molekulalar, atomlar va radikallarning oʻzaro taʼsir etish mexanizmini oʻrganishga yordam beradi. Shu bilan birga reaksiyalarning yoʻnalishini va ularning tezligini boshqarishga imkon beradi.

Asosan, XIX asr oxirlaridan boshlab reaksiyalarning tezligini o'rganishga ahamiyat beriladigan bo'ldi.

Bunga asosiy e'tibor reaksiyalarni sinflarga ajratishga va molekulyar kinetik nazariyaga asoslanib, reaksiyalarning borishini ifodalaydigan tenglamalarni topishga qaratildi.

Turli kimyoviy reaksiyalarning tezligi turlicha bo'ladi. Masalan, portlash prosesslari sekundning o'n mingdan bir ulushda borsa, ba'zi reaksiyalar bir necha soatlar, reaksiyalar davom etadi. Geokimyoviy reaksiyalar, yer bag'rida boradigan reaksiyalar uzoq yillar va asrlar davom etishi mumkin. Sanoatda biror mahsulot olish uchun o'tkaziladigan reaksiyaning qanday tezlikda borishi katta iqtisodiy ahamiyatga ega.

Kerakli reaksiyaning tezligini oshirish va halal beradigan yonaki reaksiyalarning tezliklarini kamaytirish sanoatning ishlab chiqarish unumini oshirishga, xom ashyodan to'laroq foydalanishga, kam vaqt ichida ko'p mahsulot ishlab chiqarishga imkon beradi. Shu sababli reaksiyalarning qaysi sharoitda tez yoki sekin borishini aniqlashning va shunga qarab ularning tezliklarini o'zgartira bilishning ahamiyati g'oyat katta.

Kimyoviy reaksiyalarning kinetikasini tekshirish reaksiyalarning qanday yo'llar bilan borishini ya'ni ularning mexanizmini o'rganishga yordam beradi. Bu esa kimyoviy reaksiyalarning yo'nalishini va ularning tezligini boshqarishga imkoniyat tug'diradi.

Kimyoviy reaksiyalar tezligi o'rganishga, asosan XIX asrning oxirlaridan boshlab alohida ahamiyat beriladigan bo'ldi. Dastlab, kimyoviy reaksiyalarning klassifikatsiya qilishga va ularning borishini ifodalaydigan tenglamalarni topishga qaratilgan. Bu sohaning taraqqiy ettirishda M.N.Semenov, V.N.Kondratev, N.F.Shilov, Ginshelev kabilarning xizmatlari g'oyat kattadir.

Kimyoviy reaksiyalarning tezligi

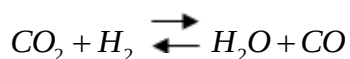
Barcha reaksiyalar ikki sinfga *gomogen va geterogen reaksiyalarga* bo'linadi. Agar *reaksiya birgina fazada (gaz muhitda yoki eritmada) sodir bo'lsa uni gomogen reaksiya deyiladi.*

Agar reaksiya bir necha fazada borsa (masalan, gazlar bilan qattiq jismlar yoki suyuqliklar reaksiyaga kirishsa) bunga geterogen reaksiya deyiladi.

Shuningdek reaksiyalar ikki gruppaga bo'linadi: qaytmas reaksiyalar-oxirigacha boruvchi reaksiyalar.

Qaytar reaksiyalar – oxirigacha bormaydigan ma'lum kimyoviy muvozanat holatiga qadar boradigan reaksiyalar.

Qaytmas reaksiyalarning asosiy belgisi, reaksiya vaqtida ishtirok etadigan mahsulotlar teng miqdorda olingan bo'lsa, bu moddalar reaksiya mahsulotiga to'la aylanadi. Bir xil nisbatda olinmaganda, reagentlarning bittasi tamomila sarf bo'lib ketadi. Masalan, $KClO_3$ ning parchalanishi qaytmas reaksiya uchun misol bo'ladi. Qaytar reaksiyalar ma'lum holatga qadar davom etadi, reaksiya borayotgan idishga bir vaqtning o'zida reaksiya mahsulotlari va reagentlar aralashgan holda bo'ladi: 1 mol CO_2 bilan 1 mol H_2 ni aralashtirilganda 0,6 mol CO va 0,6 mol H_2O hosil bo'lgandan keyin reaksiya kimyoviy muvozanat holatga keladi:



Kimyoviy reaksiyaning tezligi reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyalarning vaqt birligi ichida o'zgarishi bilan o'lchanadi.

Reaksiya tezligini topishda reaksiyaga kirishayotgan moddalarni yoki reaksiya mahsulotlarini olishining ahamiyati yo'q. Bunday vaqtda qaysi moddaning miqdorini o'lchash qulay bo'lsa, reaksiya tezligi shu modda konsentratsiyasining o'zgarishi bilan o'lchanadi. Reaksiyaga kirishayotgan moddalaraning konsentratsiyalari vaqt o'tishi bilan kamayadi, mahsulotlarniki esa, aksincha ortib boradi.

Reaksiya tezligini o'lchash uchun odatda dinamik va statik usullardan foydalaniladi. Dinamik usulda dastlabki moddalardan tayyorlangan aralashma reaksiya sodir bo'lishi uchun yetarli temperaturaga ega bo'lgan zonaga kiritiladi. Moddalar shu sharoitda o'zaro reaksiyaga kirishadi. Bunda aralashmaning reaksiyon zonadan mumkin qadar tez chiqib ketishi va reaksiya to'xtab qoldaigan sovuq zonaga o'tishi zarur. Reaksiyon zonaga kirishidang avval va zonadan chiqqandan keyin aralashma analiz qilinib, reaksiya tezligi hisoblanadi.

Statik usulda reaksiya sodir bo'layotgan idishdan vaqti-vaqti bilan namuna olib turiladi va dastlabki moddalar miqdori yoki mahsulotlar miqdori aniqlanadi. Buning uchun analitik ximiya usullaridan masalan titrlash usulidan foydalanadi. Bunda moddalarning fizik xossalarini o'zgarishi reaksiya mahsulotlarining rangini o'zgarishidan foydalaniladi.

Kimyoviy reaksiyaning tezligi bilan reaksiyaga kirishayotgan moddalarni konsentratsiyalari orasidagi bog'lanish masalar ta'siri qonuni bilan ifodalanadi.

1865 yilda N.N.Beketov o'z asarlarida 1867 yil Guldberg hamda Vaage efirlarning gidrolizi haqida Bertlo tomonidan olingan natijalardan foydalanib massalar ta'siri qonunini ta'rifladilar. Bu qonunga muvofiq *kimyoviy reaksiyaning tezligi reaksiyaga kirishuvchi moddalarning konsentratsiyalari ko'paytmasiga propotsionaldir*.

Kimyoviy reaksiyani kinetika jihatdandan bir qancha gruppalariga bo'lishi mumkin. Moddalarni reaksiyaga kirishish qobiliyatlari orasidagi umumiylik, o'xshashlik ma'lum reaksiyalar orasida umumiylik borligini ko'rsatadi.

Reaksiyani gruppalariga ajratish reaksiyaga kirishuvchi moddalarning xossalariidagi umumiy qonuniyatlarni ochishga, o'rganishga yordam beradi.

Kimyoviy reaksiyalarni kinetik jihatdan klassifikatsiya qilishni dastlab **Vant-Goff** taklif qildi. Uning klassifikatsiyasida reaksiyaning normal borishiga halal beruvchi va uni murakkablashtiruvchi ta'sirlar reaksiya vaqtida ajratiladigan issiqlik avtokataliz, idish devorlarining ta'siri kabilar hisobga olinmagan.

Vant-Goff klassifikatsiyasiga ko'ra kimyoviy reaksiyalar ikki xil alomatiga ko'ra: *molekulyarligi* va *tartibiga* ko'ra klassifikatsiyalanadi.

Reaksiyaning molekulyarligi bir vaqtda to'qnashib, kimyoviy reaksiyaga kirishgan molekulalar turini soni bilan belgilanadi.

Reaksiyalar reaksiyaga kirishgan molekular turini soniga ko'ra: *bir molekulyar (bimolekulyar) uch molekulyar kabi sinflarga bo'linadi*.

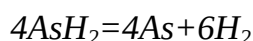
Odatda 3 molekulyardan yuqori molekulyar reaksiyalar uchramaydi. Uchdan ortiq molekulaning bir vaqtda to'qnashuvi ehtimoldan juda uzoq. Uch molekulyar reaksiyalar ham juda kam uchraydi.

Ko'pchilik reaksiyalar biomolekulyar bo'ladi. Reaksiya tenglamasi be reaksiyada bir qancha molekula ishtirok etishini ko'rsatadi. Reaksiya tenglamasiga ko'ra reaksiya ko'p molekulyar bo'lishi kerak edi, lekin tenglamada ko'rsatilgan molekulalarning hammasi bir vaqtda to'qnashib reaksiyaga kirishmaydi. Reaksiya birin-ketin yoki parallel boradigan bir qancha oddiy reaksiyalarning majmuidan iborat bo'ladi. Reaksiyaning bunday murakkab yo'llar bilan borishi reaksiyani birdaniga borgandagiga harakatanganda ortiq bo'ladi.

1.Monomolekulyar reaksiyalar-

Quyidagi sxema bilan ifodalanishi mumkin $A \rightarrow B + C + \dots$

Bunday reaksiyalarga – ba'zi ajralish reaksiyalari, molekulalar ichida atomlarning qayta gruppalanishi, izomerlanish reaksiyalari radioaktiv parchalanishlar misol bo'ladi.

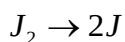


Monomolekulyar reaksiyalarning tezligi:

$$v = kc$$

C-modda konsentratsiyasi gazlarda parsial bosim olinadi.

Gaz muhitida boradigan reaksiya:



monomolekulyar reaksiyaga misol bo'ladi. Bunda, dastlabki modda konsentratsiyasi C bo'lsa, monomolekulyar reaksiyaning tezligi massalar ta'siri qonuniga ko'ra:

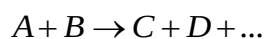
$$v = -\frac{dc}{dt} = kc \quad \text{bo'ladi.}$$

k- reaksiyaning tezlik konstantasi bo'lib, vaqtning teskari o'lchami bilan ifodalanadi. (sek-1 yoki minut-1)

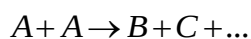
2. Biomolekulyar reaksiyalar-

Bir tur moddaning bir molekulasini bir vaqtning o'zida ikkinchi tur moddaning bir molekulasini bilan to'qnashuvi yoki bir tur moddaning ikki molekulasini o'zaro to'qnashishi natijasida sodir bo'ladigan reaksiyalarga aytiladi.

Biomolekulyar reaksiya sxemasi:

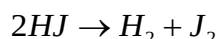


yoki

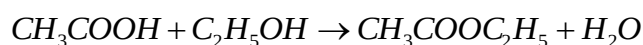


shaklida yoziladi.

Misol uchun, vodorod yodidning ajratilishi:



yoki eterifikatsiya reaksiyasi:



Misol bo'ladi.

Agar dastlabki moddalarning konsentratsiyalarini C_1 va C_2 bilan belgilasak, biomolekulyar reaksiya tezligi:

$$-\frac{dc}{dt} = kC_1 \cdot C_2 \quad \text{bo'ladi.}$$

Agar $C_1 = C_2$ bo'lsa $V = kC^2$ bo'ladi. Biomolekulyar reaksiyalarda k ning o'lchami $l^3 m^{-1} t^{-1}$

bo'lib, $\frac{l}{mol \cdot sek}$ bilan ifodalanadi.

l -uzunlik o'lchami, t -vaqt o'lchami, m -modda miqdori o'lchami

3. Uch molekulyar reaksiyalar-

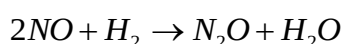
Bir vaqt bir moddaning uch molekulasini to'qnashishi natijasida sodir bo'ladi. Bu reaksiyalarning sxemasi: $A + B + C \rightarrow D + E + F \dots$ yoki $3A \rightarrow B + C + D + \dots$ shaklida yoziladi. Oddiy trimolekulyar reaksiyaning tezlik ifodasi:

$$-\frac{dc}{dt} = kC_1C_2C_3 \quad \text{bunda}$$

$C_1C_2C_3$ dastlabki moddalarning konsentratsiyalari. Tezlik konstantasi k ning o'lchami l_6m^{-1}

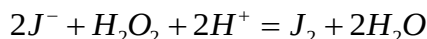
l^{-1} bo'lib, $\frac{l^2}{mol \cdot sek}$ bilan ifodalanadi.

Azot (II) oksidning H_2 bilan qaytarilishi:

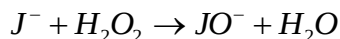


3 molekulyar reaksiyaga misol bo'ladi.

Faqat reaksiya tenglamasiga qarab, reaksiyaning qaysi sinfga kirishi haqida xulosa chiqarib bo'lmaydi. Masalan:

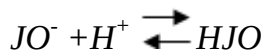


Reaksiyaning yig'indisi tenglamaga qarab, besh molekulyar reaksiya deb o'ylash mumkin. Lekin, tajribada bu reaksiyaning oraliq bosqichlaridan birida:

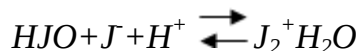


Tenglamaga muvofiq gipoyodit kislotani anioni JO^- hosil bo'ladi.

Hosil bo'lgan JO^- ionlari H^+ ionlari bilan birikadi:



HJO kuchli oksidlovchi bo'lganligi sababli J ionini oksidlaydi:



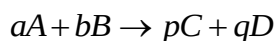
Ko'rinib turibdiki, shunga o'xshash murakkab reaksiyaning tezligi uning eng sust boradigan oraliq bosqichidagi tezligiga bog'liqdir.

Reaksiyalarning tartibi

1. Reaksiya tezligining konsentratsiya bilan qanday bog'langanligiga qarab, biz barcha reaksiyalarni ma'lum tartibdagi reaksiyalar deb bir necha sinfga ajratamiz.

Reaksiya tezligi konsentratsiyaning qanday darajaga chiqarilganligiga bog'liq bo'lsa, reaksiya tartibi o'sha darajani ko'rsatgan songa teng bo'ladi.

Reaksiya tartibi empirik ravishda topiladi.



Reaksiyaning kinetik tenglamasi $v = k[A]^a \cdot [B]^b$ bo'lganligi uchun bu reaksiyaning tartibi konsentratsiyalarning darajasi ko'rsatkichlari yig'indisi $a+b=n$ dir.

Agar reagentlar stexiometrik nisbatda olingan bo'lsa, reaksiya orasidagi munosabat umumiy tarzda:

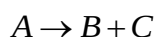
$$v = -\frac{dc}{dt} = kC^n \quad \text{ko'rinishda bo'ladi.}$$

n – reaksiyaning tartibi,

k - reaksiyaning tezlik konstantasi,

C -reaksiya uchun olingan moddalarning konsentratsiyasi. Agar $n=1$ bo'lsa, reaksiya birinchi tartibli, $n=2$ bo'lganida esa ikkinchi tartibli bo'ladi va hokazo.

Faqat birgina moddaning parchalanish protsessidan iborat bo'lgan reaksiyalar birinchi tartibli reaksiyalardir. Bunday reaksiyani umumiy tarzda:



Shaklda yozish mumkin. Reaksiyaning tezligi A modda konsentratsiyasining birinchi darajaga ko'tarilganligiga bog'liq bo'ladi, vaqt o'tishi bilan A moddaning konsentratsiyasi kamayadi, demak, reaksiya tezligi ham kamayadi, chunki reaksiya tezligi A moddaning ayni vaqt ichidagi konsentratsiyasiga bog'liqdir. Birinchi tartibdagi reaksiyaning tezlik ifodasi quyidagicha yoziladi:

$$v = -\frac{dc}{dt} = k_1C$$

Ikkinchi tartibli reaksiyaning tezlik ifodasi ikki moddaning konsentratsiyalar ko'paytmasi yoki bir modda konsentratsiyasi kvadratiga propoatsional bo'ladi:

$$v = -\frac{dc}{dt} = k_2C_1C_2 \quad \text{yoki} \quad v = -\frac{dc}{dt} = k_2C^2$$

2-tartibli reaksiya sxemasi



3-tartibli reaksiyaning tezlik ifodasida uchala modda konsentratsiyalarining ko'paytmasi yoki bir moda konsentratsiyasining uchunchi darajasi bo'ladi:

$$v = -\frac{dc}{dt} = k_3C_1C_2C_3 \quad \text{yoki} \quad v = -\frac{dc}{dt} = kC^3$$

3-tartibli reaksiyaning sxemasi

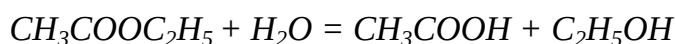


Yuqorida aytilganlardan monomolekulyar birinchi tartibli reaksiyalar, biomolekulyar reaksiyalar esa 2chi tartibli reaksiyalar qatoriga kiradi.

Lekin, faqat ayrim hollardagina reaksiyaning tartibli uning molekulyarligi mos keladi. Ko'pchilik hollarda esa bu ikki tushuncha bir-biridan farq qiladi. Reaksiya tartibi va uning molekulyarligi degan tushunchalar quyidagi ikki holda boshqa-boshqa ma'noni beradi.

1. Bu holda reaksiya bosqichlar bilan boradi. Bir necha bosqichda boradigan reaksiya tezligi eng sust boradigan bosqich tezligiga bog'liq bo'ladi, chunki boshqa bosqichlar tez borsa ham, sust boruvchi bosqich, butun protsessni kechiktirib turadi. Agar ana shunday sust boruvchi bosqich, masalan, bimolekulyar reaksiya bo'lsa, u holda barcha protsessning tezligi ikkinchi tartibli reaksiya qonuniga itoat etadi. Bunday hollarda eng sust boruvchi bosqichning molekulyarligi umumiy protsessning qaysi tartibli reaksiya ekanligini aniqlab beradi.

2. Bu holda reaksiyada ishtirok qiladigan moddalarning konsentratsiyalari orasida katta farq bo'ladi. Masalan, etilatsetatning suyultirilgan eritmada gidrolizga uchrashi tufayli sovunlanish reaksiyasi:



Bimolekulyar reaksiyadir. Lekin, bu reaksiyada suv ko'p bo'lganligidan uning konsentratsiyasi nihoyatda oz o'zgaradi, reaksiya tezligi e'fir konsentratsiyasining o'zgarishigagina bog'liq. Shuning uchun bu reaksiyaning borishi monomolekulyar reaksiyaning kinetik tenglamasiga bo'ysinadi, binobarin, bu reaksiya birinchi tartibli reaksiyadir.

Reaksiyaning molekulyarligi nazariy tushuncha bo'lib, ayni reaksiyani yuzaga chiqarishga haqiqatan necha zarracha o'zaro to'qnashganini ko'rsatadi.

Birinchi tartibli reaksiyalar 1 chi tartibli reaksiyaning tezligi, reaksiya uchun olingan modda konsentratsiyasining birinchi darajasiga to'g'ri proporsional bo'ladi. Masalan: reaksiya boshlanishida v hajmda a mol modda bor edi; t — o'tgandan keyin uning x moli reaksiyaga ortib qoldi. Reaksiya uchun olingan moddaning konsentratsiyasi dastlab $c_0 = \frac{a}{v}$ edi, t sekunddan

$c = \frac{a-x}{v}$ bo'ldi. Reaksiya tezligi konsentratsiyaning vaqt birligi ichida o'zgarishi bilan o'lchanligi uchun:

$$\frac{dc}{dt} = kc$$

k -tezlik konstantasi, ya'ni reaksiya $c=1$ bo'lgandagi tezligi.

Birinchi tartibli reaksiyaning tezlik konstantasini hisoblash uchun tajribada a va $a-x$ ni ma'lum vaqt oralig'ida o'lchab boriladi. Agar reaksiyaning tezlik konstantasi ma'lum bo'lsa, massalar ta'siri qonuni asosida berilgan konsentratsiyalar uchun reaksiya tezligini hisoblab topiladi.

Ximiyaviy kinetika hamma vaqt reaksiyaning tezlik konstantasi aniqlanadi. Oddiy efirlarni yuqori harorat ta'sirida parchalanishi, radioaktiv moddalarning yemirilishi birinchi tartibli reaksiyalarga kiradi.



Radioaktivlik, birinchi tartibli reaksiyalar jumlasiga kiradi, shu sababli ularga yarim yemirilish davri xosdir.

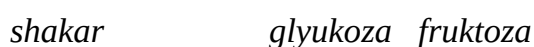
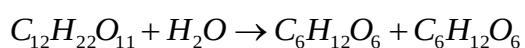
Olingan moddaning yarim yemirilishi uchun ketgan vaqt yarim yemirilishi davri deyiladi va T bilan belgilanadi.

Yarim yemirilish davri bilan tezlik konstantasi k o'rtasidagi bog'lanish quyidagicha:

$$T = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$$

Birinchi tartibli reaksiyalarda va radioaktiv yemirilish hodisalarida yarim yemirilishi davri reaksiya uchun olingan moddaning qancha ekanligiga emas, balki, faqat reaksiyaning tezlik konstantasiga bog'liq bo'ladi.

Masalan, shakarni glyukoza va fruktoza hosil bo'ladigan inversiya reaksiyasi birinchi tartibli reaksiyalar jumlasiga kiradi:



Bu reaksiya tezligi faqat shakar konsentratsiyasiga emas, birinchi tartibli reaksiya qonuniga bo'ysinadi. Chunki reaksiya suv ko'p bo'lgan muhitda, ya'ni eritmada boradi. Reaksiyaga kirishgan suvning miqdori eritmada suvning miqdoriga nisbatan juda kichik shu sababli suvning konsentratsiyasi o'zgarmay qoladi.

3. Ikkinchi tartibli reaksiyalar-

Ikkinchi tartibli reaksiyalar tezligi hajmga teskari proportsionaldir. Reaksiya vaqtida hajm o'zgarmaydi. Ikkinchi tartibli reaksiyaning yarim yemirilishi davri uchun quyidagi formula mavjud:

$$T = \frac{1}{k \cdot a}$$

bu yerda T –yarim yemirilish davri.

$\frac{1}{a}$ -forma asosida hisoblab topilgan konstanta qiymati.

k -tezlik konstantasi.

Ikkinchi tartibli reaksiyaning yarim yemirilish davri dastlabki konsentratsiyaga teskari proportsional.

Ikki tartibli reaksiya tezligi

$$-\frac{dc}{dt} = k_2 C_1 \cdot C_2$$

C_1 -reaktsion idishga moddaning konsentratsiyasi

C_2 -reagentni konsentratsiyasi

k_2 - reaksiyaning tezlik konstantasi

Uchinchi tartibli reaksiyaning tezligi:

$$\nu = -\frac{dc}{dt} = k_3 \cdot C_1 \cdot C_2 \cdot C_3 \quad \text{yoki} \quad \frac{dx}{dt} = k_3(a-x) \cdot (c-x)$$

Bu reaksiyaning yarim yemirilish davri:

$$T = \frac{3}{2k_3 a^2}$$

Uchinchi tartibli reaksiyalarning yarim yemirilish davri dastlabki konsentratsiyaning kvadratiga teskari proportsional

$$a-x = ae^{-R_1-t} \quad \text{va} \quad \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = k_2 t$$

hamda

$$\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} = 2$$

Bu uchala holdan ko‘rinib turibdiki, reaksiyaning tezligi vaqt o‘tgan sari kamayib boradi, chunki bunda dastlabki moddalarning konsentatsiyasi kamayib boradi. Reaksiya tezligi reaksiya tartibi ortishi bilan kamayib boradi.

Reaksiya tartibini aniqlashning bir necha usullari mavjud.

Masalan, modda konsentratsiyasining reaksiya davomida o‘zgarishini ko‘rsatadigan tajriba natijalarining uch-to‘rttasi birin-ketin monomolekulyar, bimolekulyar va trimolekulyar reaksiyalarning tezlik konstantasi tenglamalariga qo‘yilib, har qaysi vaqt uchun tezlik konstantasi hisoblab chiqiladi. Tenglamaga ko‘ra, k ning qiymatiga ko‘ra, reaksiya o‘sha tartibga ega bo‘ladi.

Reaksiyaning tartibini aniqlashda “yarim yemirilish davri” qiymatidan ham foydalanishi mumkin.

Yuqoridagi birinchi tartibli reaksiyaning yarim yemirilish davri

$$T = \frac{\ln 2}{k_1}$$

biomolekulyar reaksiyaniki $T = \frac{1}{k_2 a}$ va trimolekulyar reaksiyaniki $T = \frac{3}{2k_3 a^2}$ bo'ladi.

Bu tenglamalarda a -moddaning eng dastlabki konsentratsiyasi. Olingan natijalar yuqoridagi tenglamalarning qaysi birini qanoatlantirsa, reaksiya o'sha tartibga ega bo'ladi.

4. Oddiy va murakkab reaksiyalar.

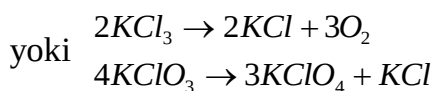
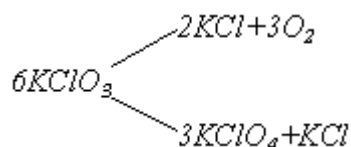
Agar reaksiya o'zining stexometrik tenglamasiga muvofiq birgina bosqichda borsa, bunday reaksiya oddiy reaksiya deb ataladi. Oddiy reaksiyaning kinetik tenglamasi faqat bitta tezlik konstantasi bilan ifodalanadi. Ximiyaviy reaksiyalarning ko'pchiligi ancha murakkab tarzda boradi, chunki bir vaqtning o'zida bir necha xil oddiy reaksiyalar yonma-yon, ketma-ket, tutash va qaytar tarzda boradi.

Murakkab reaksiyalarning kinetik ta'limoti esa murakkab reaksiyani tashkil qilgan har qaysi oddiy reaksiya bir vaqtning o'zida mustaqil boradi degan farazga asoslanadi. Ularning har qaysisi massalar ta'siri qonuniga asoslanadi.

Parallel reaksiyalar- bunda dastlabki moddalar ikki yoki bir necha yo'nalishda o'zaro ta'sir

etib, ayni vaqtda  sxemaga muvofiq, bir nechta mahsulot hosil bo'ladi.

Kaliy xloratning qizdirilganda parchalanishi parallel reaksiyalarga misol bo'ladi:



Ayrim radioaktiv elementlar parchalanishi parallel ravishda boradi.

Organik ximiyada ularni parchalanishi parallel boradi.

Murakkab reaksiyalardagi oddiy reaksiyalar parallel borayotgan bo'lsa, bu murakkab reaksiyaning umumiy tezligi oddiy reaksiyalar tezliklarining algebraik yig'indisiga teng bo'ladi.

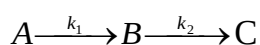
Ayni bir sharoitda reaksiya ikki yoki uch yo'nalishda borishi uchun termodinamik jihatdan imkoniyat bo'lsa, bu jarayonning qaysi biri tezligi ortiq bo'lsa, o'sha jarayon avzal turadi va shu jarayon mahsulotining nisbiy miqdori ortiq bo'ladi.

Parallel borayotgan reaksiyalarning tezligi katta bo'lsa, u reaksiya asosiy reaksiya deb, qolganlari yonaki reaksiyalar deb ataladi. Odatda, reaksiya tezligidan qat'iy nazar, bizga kerakli mahsulot hosil qiladigan reaksiya asosiy reaksiya hisoblanadi.

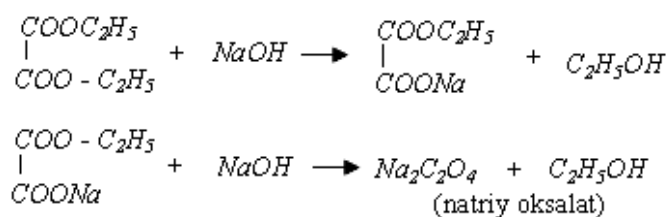
Parallel reaksiyalar sharoitini (temperatura, erituvchi va katalizatorlarni) o'zgartirish yo'li bilan jarayonni kerakli yo'nalishga burish mumkin.

Ketma-ket boradigan (konsekutiv) reaksiyalar bir necha ketma-ket bosqichda boradigan reaksiyalardir. Bu reaksiyalarda oraliq moda hosil bo'ladi.

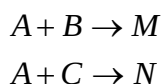
Protsess bosqichlarini A , B , S bilan A bosqichini B bosqichiga o'tishidagi tezlik konstantasini R_1 bilan B bosqichning C bosqichiga o'tishidagi tezlik konstantasini k_2 bilan ishoralasak, ketma-ket reaksiyalarning sxemasi:



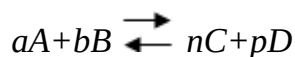
Ketma-ket reaksiyalarda umumiy protsessning tezligi bilan eng sekin boruvchi bosqich tezligi bilan o'lchanadi. (Dietiloksalatning ishqorlar bilan sovunlanish reaksiyasi ketma-ket reaksiya) R -a ikki bosqichda boradi:



Tutash reaksiyalar deb bir muhitda boradigan va bir-biriga ta'sir ko'rsatadigan ikki reaksiyaga aytiladi. Bularning biri faqat ikkinchisi bilan birga bora oladi. Masalan: vodorod peroksid temir (II) sulfatni oksidlay oladi, lekin, yolg'iz vodorod yodidni oksidlamaydi, ammo FeSO_4 oksidlanayotgan idishda HJ ham oksidlanadi. O_2 - Na_2SO_3 ni oksidlaydi, lekin Na_2HAsO_3 ni oksidlamaydi, ammo NaSO_4 va NaHAsO_3 aralashmasi kislorod ta'siridan tez oksidlanadi. Tutash reaksiyalarni umumiy tarzda quyidagi sxema bilan ko'rsatamiz:



Qaytar reaksiyalar ikki qarama-qarshi yo'nalishda borayotgan reaksiyalardir. Qaytar reaksiyalarning tezligi to'g'ri va teskari yo'nalishda borayotgan reaksiyalarning tezliklari orasidagi tarzda boradigan:



Qaytar reaksiyada vaqt o'tishi bilan A va B ham sarflana boradi. C va D yig'ila boshlaydi. Massalar ta'siri qonuniga muvofiq, to'g'ri reaksiyaning tezligi kamayib, teskari reaksiyaning tezligi ortib boradi. Bu ikkala tezlik baravarlashganida muvozanat qaror topadi. U vaqtda

$$k_1[A]^a[B]^b = k_2[C]^n[D]^p$$

Reaksiyaning tezligi temperaturaning ta'siri

1. Har qanday reaksiyaning tezligi reaksiyaga kirishuvchi moddalarning tabiatiga, konsentratsiya, bosim, temperatura, yorug'lik, katalizatorlar, erituvchining tabiati va boshqa sharoitlarga bog'liq bo'ladi.

Temperaturaning o'zgarishi reaksiya tezligiga juda katta ta'sir etadi. Chunki harorat o'zgarganda reaksiyaning tezlik konstantasi o'zgaradi.

Reaksiya borayotgan temperatura ko'tarilgan sari reaksiyaning tezligi orta boradi va temperaturaning bu ta'siri anchagina sezilarli bo'ladi.

Vant-Goff qoidasiga muvofiq gomogen reaksiyaning tezligi temperatura 10^0 ga ko'tarilganda 2-4 marta ortadi.

10^0 da reaksiyaning tezlik konstantasi 1 ga teng bo'lsa, 10^0 da 2 ga teng bo'ladi; 20^0 da 4 ga 30^0 da 8 ga, 40^0 da 16 ga, 50^0 da 32 ga, 60^0 da 64 ga, 70^0 da 128 ga, 80^0 da 256 ga, 90^0 da 512 ga, 100^0 da 1024 ga teng bo'ladi. Reaksiya tezligi shu tarzda geometrik progressiya tarzida ortib boradi.

Reaksiya tezligining temperatura koeffitsienti tezlik konstantasining temperatura konstantasiga nisbatiga aytiladi va γ (gamma) yubilan belgilanadi:

$$\gamma = \frac{K_t + 10}{k_t}$$

1889 yilda S. Arrenius tezlik konstantasi bilan temperatura o'rtasidagi bog'lanishni aniqladi va quyidagi formula bilan

$$\lg k = c - \frac{B}{T}$$

k-reaksiyaning tezlik konstantasi

C va B ayni reaksiya uchun xos konstantalar.

Reaksiya tezligining temperatura o'zgarishi bilan o'zgarishi quyidagi diagramma orqali ko'rinadi. Ko'rinib turibdiki temperatura ortishi bilan reaksiya tezligi ortadi.

Reaksiya issiqlik effektini to'g'ri va teskari protsesslarga oid ikki energetik miqdorlar ayirmasi deb qaraylik:

$$\Delta V = E_1 - E_2$$

E -reaksiyaning aktivlanish energiyasi.

Tezlik konstantasining temperaturaga qarab o'zgarishini miqdoriy jihatdan ifodalaydigan tenglama Arrenius Vant-Goff qonuni deb ataladi.

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

Molekulalar orasida bo'ladigan har qaysi to'qnashish natijasida ximiyaviy reaksiya vujudga kelavermaydi.

Molekulyar kinetik nazariyaga muvopiq, temperatura 10^0 ko'tarilganda reaksiya tezligi taxminan 2% ortishi kerak, ammo reaksiya tezligi temperaturaning ko'tarilishi yuqori juda tez ortadi; masalan, temperatura 10^0 ko'tarilganda reaksiya tezligi 100-200% ortadi.

Arrenius tenglamasini Vant-Goffning izoxara tenglamasidan keltirib chiqariladi:

$$\frac{d \ln K_c}{dt} = \frac{\Delta V}{RT^2}$$

Reaksiyaning issiqlik effektini to'g'ri teskari protsesslarga oid ikki energetik miqdorlar ayirmasi deb qaraylik:

$$\Delta V = E_1 - E_2$$

Bu tenglamadan:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad \text{kelib chiqadi.}$$

Uni integrallab:

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + B$$

tenglama hosil bo'ladi. Bu tenglamalardagi E -reaksiyaning aktivlanish energiyasi deb ataladi. B -intergallash konstantasi

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

Tezlik konstantasining temperaturaga qarab o'zgarishini miqdoriy jihatdan ifodalaydigan bu tenglama Arrenius-Vant-Goff qonuni deb ataladi.

Agar reaksiyaning tezlik konstantasi qiymatlari T_1 va T_2 temperaturalarda topilgan bo'lsa, bu qiymatlarda foydalanib, reaksiyaning aktivlanish energiyasini hisoblab chiqish mumkin.

Aktivlanish nazariyasi:

1.Molekulalar orasida bo‘ladigan har qaysi to‘qnashish natijasida ximiyaviy reaksiya yuzaga kelavermaydi. Ularning faqat bir qismi reaksiyani vujudga keltiradi.

2.Moleklyar –kinetik nazariyaga ko‘ra, temperatura 10^0 ko‘tarilganda reaksiya tezligi taxminan 2% ortishi kerak edi. Lekin, reaksiya tezligi temperaturaning ko‘tarilishi bilan juda tez ortadi; masalan, temperatura 10^0 ko‘tarilganda reaksiya tezligi 100-200% ortadi.

3.Ba‘zi moddalar odatdagi temperaturada uzoq vaqt aralash holda bo‘lsa ham ular orasida ximiyaviy reaksiya sodir bo‘lmaydi. Lekin, aralashma qizdirilsa reaksiya ancha tez boradi. Reaksiyada molekulalar orasidagi to‘qnashishlar soniga bog‘liq holda, ularning tezliklari turlicha bo‘ladi.

4.Agar molekulalar orasida bo‘ladigan har qaysi to‘qnashish natijasida ximiyaviy reaksiya vujudga kelsa edi, barcha reaksiyalar yashin tezligida sodir bo‘lishi kerak edi.

Shu holatlar hisobga olinib, aktivlanish nazariyasi yaratildi. Hamma molekulalar orasida bo‘ladigan to‘qnashuvlar natijasida ximiyaviy reaksiya vujudga kelavermaydi, reaksiya ortiqcha energiyaga ega bo‘lgan aktiv molekulalar orasidagi to‘qnashuvlar natijasidagina maydonga keladi.

Molekula ximiyaviy reaksiyaga kirish uchun u to‘qnashish yoki boshqa biror ta‘sir natijasida ortiqcha energiyaga ega bo‘lishi kerak. Aktiv molekulalarning soni ham juda kam bo‘ladi.

Ayni reaksiya amalga oshishi uchun zarur bo‘lgan eng kichik qo‘shimcha energiya miqdori reaksiyaning aktivlanish energiyasi deyiladi. U odatda 1g mol uchun o‘lchanadi va bir necha ming kichik kaloriya bilan o‘lchanadi.

Ximiyaviy reaksiyaning tezligi aktiv va aktivmas molekulalar orasidagi nisbatga bog‘liq. Bu nisbat Boltsman qonuniga binoan, quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-\frac{E}{RT}}$$

N_1 -aktiv molekulalar soni, N_0 -barcha molekulalar soni

E -aktivlanish energiyasi, T -absolyut temperatura

R -gaz konstantasi (1,987 kal/mol. grad.)

Formuladagi $e^{-\frac{E}{RT}}$ ifoda “taqsimlanishi funktsiyasi” deb ataladi.

Temperatura ko‘tarilishi bilan taqsimlanish funktsiyasi tez ortadi.

Aktivlanish nazariyasi asosida

1) reaksiya tezligining molekulalar to‘qnashishi soniga to‘g‘ri kelmasligini,

2) reaksiya tezligining temperatura koeffitsienti juda katta ekanligini izohlab beradi.

Katalizatorning aktivligini o‘lchash va katalizator aktivligiga turli faktorlarning ta‘siri

Katalitik reaksiyaning borish sharoitiga va katalizatorning holatiga qarab, katalizatorlarning aktivligi bir necha xil ifodalanadi. Tajribada ko‘proq qo‘llaniladigan ifodalar bilan tanishtirib o‘tamiz.

Uzluksiz boruvchi geterogen kataliz protsesslari, ma‘lum miqdorda olingan katalizator orqali, reagentlar bug‘, gaz yoki suyuqlik holida ma‘lum tezlik bilan o‘tkaziladi. Katalizatorning miqdori va reagentlarning o‘tish tezligiga qarab, reagentlarning katalizator bilan kontakt vaqti (katalizator ustidan o‘tish vaqti) turlicha bo‘ladi. Kontakt vaqti protsessning borish xarakteriga katta ta‘sir qiladi. Jumladan, ma‘lum katalizator va reagentlar uchun ma‘lum sharoitda vaqt birligida olinadigan mahsulot, mahsulotning miqdoriy nisbati, reaksiyaning yo‘nalishi kontakt vaqtiga bog‘liq.

Reagentlarning katalizator ustidan o‘tish tezligi hajm tezligi bilan o‘lchanadi. Katalizator orqali bir soatda o‘tgan va normal sharoitga (0°C va 760 mm Hg ustuniga) keltirilgan reagent (gaz yoki bug‘) hajmi (V_p) ning katalizator hajmi (V_k) ga nisbatan hajm tezligi deb ataladi va qisqacha h.t. bilan belgilanadi.

$$x.m. = \frac{V_p}{V_k}$$

Ko‘pincha, katalizatorlar donachalar yoki kukun holida bo‘ladi. Shuning uchun katalizatorning haqiqiy hajmini aniqlashda shu donachalar orasidagi bo‘shliqni hisobga olish kerak bo‘ladi. Odatda, katalizator donachalarining katta – kichikligidan qat‘i nazar, bu bo‘shliq katalizator ishga solingan hajmning 33,5 protsentini tashkil etadi.

Shartli ravishda, baravar hajmdagi katalizator bilan reagentning bir – biriga tegib turgan vaqti kontakt vaqti deb ataladi va qisqacha k.v. bilan belgilanadi. Demak, kontakt vaqti hajm tezligining aksidir:

$$\kappa \cdot \epsilon = \frac{3600}{x \cdot m} \text{cek}$$

h.t. va k.v. faktorlari reaksiyaning tezligi, yo‘nalishi va unumini belgilaydi. Shuning uchun reaksiya unumi hajm – vaqt unumi (h.v.u) deyiladi. Reaksiya unumi esa katalizatorning aktivligini ifodalaydi.

Agar katalitik reaksiya murakkablashmadan borsa, ya'ni yonaki reaksiyalar bo'lmasa, tezlik konstantasi katalizatorning miqdoriga proporsional bo'lsa, katalizator ishtirokida monomolekulyar holida ajraladi. 1l da 0,0055 g platina bo'lganda, tezlik konstantasi 0,0435 ga teng bo'ladi. Demak, bu holda platinaning katalizatorlik aktivligi:

$$A = \frac{0,0435}{0,0055} = 7,9 \text{ dir.}$$

Sanoatda turli protsesslarda va reaksiyaning borishi kinetikaning oddiy tenglamalariga bo'ysunmaganda katalizatorning aktivligi vaqt birligida hosil bo'lgan maqsulot miqdori bilan ifodalanishi mumkin. Bu miqdor katalizatorning og'irlik birligiga nisbatan hisoblansa, solishtirma og'irlik aktivligi deyiladi. Masalan, 5g platina vositasi bilan SO₂ va SO₃ ga oksidlab, 1 sutkada 1t oleum olish mumkin. Demak, platinaning aktivligi:

$$\text{Katalizator} \quad A = \frac{1000000}{5 \cdot 2460} = 139$$

bo'ladi. Agar vaqt o'tishi bilan reaksiya tezligi o'zgarsa, katalizator aktivligi reaksiyaning ma'lum bosqichida (masalan, boshlanishida) o'lchanadi.

Agar katalizator ma'lum shaklda (sim yoki plastinka shaklida) bo'lib, yuzasi ma'lum bo'lsa, vaqt birligida hosil bo'lgan mahsulot miqdorini katalizatorning yuza birligiga nisbatan hisoblash mumkin. Katalizator aktivligining bu ifodasi solishtirma yuza aktivligi deyiladi. Lekin, ko'pincha (masaln, katalizator kukun holida bo'lganda) katalizatorning haqiqiy yuzasini (g'ovaklarni hisobga olib) emas, hatto ko'rinma yuzasini ham o'lchash qiyin bo'ladi. Shuning uchun aktivlikning bu ifodasidan kam foydalaniladi.

Ba'zan, vaqt birligida hosil bo'lgan mahsulot katalizatorning amalda ma'lum hajm birligiga nisbatan hisoblanadi. Bu aktivlik ifodasi qisqartirilgan holda OBB deb yurgiziladi.

Temperaturaning ta'siri. Katalitik reaksiyaning unumiga nisbatan Vant – Goffning izoxora – izobara tenglasmasi, buu tenglamadan chiqadigan xulosalar va tezlikning temperatura koeffitsientiga oid Vant – Goff qoidasi o'z kuchini saqlab qoladi. Lekin temperatura katalizatorning aktivligiga ta'sir qiladi. Har bir katalizator tarkibi va tayyorlanish sharoitiga qarab, ma'lum reaksiya uchun ma'lum temperatura chegarasida eng katta aktivlikka ega bo'ladi. Odatda, katalizator qanchalik aktiv bo'lsa, uning past temperaturaning katalizator aktiuvligiga ta'siri keskinroq seziladi. Temperaturaning katalizator normal ishlaydigan ish temperaturasidan oshishi uning aktivligini kamaytiradi va hatto, uni butunlay passiv qilib qo'yadi. Shuning uchun katalitik reaksiyalarda temperaturaning o'zgarib turishi va ayniqsa, haddan tashqari oshib ketishi

katalizator uchun xavflidir. Shunga ko'ra, reaksiya natijasida, ayniqsa ekzotermik reaksiyalarda chiqayotgan issiqlikni reaksiya muhitidan chetlatish kerak bo'ladi.

Ko'pincha, katalizator ma'lum temperaturadan pastda uncha aktivlik ko'rsatmaydi. Masalan, ko'k tusli volfram oksidi 210°C dan pastda etil spirt dan etilen hosil bo'lish protsessini uncha tezlatmaydi.

Ba'zan, temperatura minimum ish temperaturasidan oshgan sari katalizatorning aktivligi uzluksiz oshavrmaydi, balki ma'lum temperaturadan so'ng aktivligi o'zgaras bo'lib qoladi. Bu hol gidrogenlash reaksiyalarida ko'p uchraydi.

Katalizatorlarning aktivligi namoyon bo'ladigan minimum temperatura katalizatorlarning qanday tayyorlanganligiga va reaksiyaning mexanizmiga bog'liqdir.

Bosimning ta'siri. Bosimning o'zgarishi bilan katalitik reaksiyalarning unumi, umuman, Le – Shatele printsiptiga bo'ysunadi. Lekin, geterogen katalitik reaksiyalarda protsessning birinchi bosqichi, adsorbanish bo'lgani uchun (oldingi bobda ko'rib o'tilganidek, adsorbanishga bosim ta'sir qilgani sababli), bosim o'zgarishi bilan reaksiyaning tezligi, binobarin, katalizatorning aktivligi ham o'ziga xos ravishda o'zgaradi.

Geterogen katalitik reaksiyalarda effektiv kontsentratsiya gaz muhitidagi gazlarning partial bosimga emas, balki ularning katalizatorga adsorbanlangan kontsentratsiyasiga teng bo'lgani va adsorbanish to'yuncha bu kontsentratsiya osha borgan sababli, to'yinish bosimigacha bosim oshishi bilan reaksiyalarning (masalan $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ reaksiyaning) tezliginigina emas, hatto molekular soni o'zgarasdan boradigan reaksiyalarning tezligini ham o'zgartiradi.

Adsorbanish to'yinish bosimdan so'ng yuzadagi kontsentratsiya o'zgarasgani uchun, yuqori bosimda bosimning o'zgarishi reaksiya tezligini o'zgartirmaydi.

Bosim o'zgarishi bilan reaksiya tezligi o'zgarishining xarakteri turlicha bo'lishi mumkin. Ba'zan, to'g'ri chiziqli qonuni asosida, lekin, ko'pincha, o'ziga xos ravishda o'zgaradi.

Ba'zan, bosimning o'zgarishi reaksiyaning yo'nalishini ham o'zgartirishi mumkin. Vodorod bilan uglerod (II) – oksid orasida boradigan reaksiya bunga misol bo'la oladi. Normal bosimda reaksiyaning asosiy mahsuli metan bo'ladi. Reaksiya oksid katalizator ishtirokida yuqori bosimda olib borilsa, metil spirt, juda yuqori bosimda esa yuqori molekularli spirtlar hosil bo'ladi.

Katalizatorning maydalanganlik darajasi ta'siri. Ma'lum miqdordagi katalizator donachalarining o'lchami kichraygan sari uning yuzasi ko'payib boradi, natijada uning aktivligi

ham oshadi. Ikkinchi tomondan, donachalar kichiklashgan sari g'ovaklar kamaya borib, natijada yuza kichrayadi, bu esa katalizator aktivligining kamayishiga sabab bo'ladi.

Kolloid holidagi katalizatorlar bu jihatdan olganda optimal maydalangan bo'ladi.

Katalizatorning xizmati

Nazariy jihatdan olganda katalizator ma'lum aktivlik bilan ko'p vaqt uzluksiz ishlashi va nihoyatda ko'p miqdordagi reagentlarni mahsulotga aylantirishi kerak bo'lsa-da, amalda bunday emas. Katalizatorning aktivligi ishlash jarayonida o'zgaradi. Aktivlikning o'zgarishi uchun ketgan vaqt katalizatorning "umri" deyiladi. Katalizator o'z umrida uch davrni: yetilish davri, barqaror aktivlik davri va "charchash" davrini kechiradi. Har xil katalizator uchun bu davrlarning xarakteri va davom etish muddati har xil bo'ladi.

Ko'pgina katalizatorlar reaksiyani birdaniga tezlashtirmasdan, ma'lum bir induksion vaqt (etilish davri) o'tgandan so'ng tezlashtiradi. Bu vaqtda uning aktivligi sekin – asta osha borib, ma'lum maksimumga yetadi, so'ngra ma'lum minimumgacha pasayadi. Kataliz protsessining optimal sharoitiga rioya qilinsa, bu aktivlik uzoq vaqt o'zgarmasdan qoladi. Katalizator "umri"ning bu asosiy davri (barqaror aktivlik davri) ishlash sharoitiga, reagentlarning tozaligiga qarab, uzoq vaqt (bir necha haftalar, oylar va hatto yillar) davom etishi mumkin. Bu davrdan so'ng katalizatorning aktivligi pasayib, passivlana boshlaydi, bu protsess, odatda juda tez boradi, bu hodisa katalizatorning "charchashi" deyiladi.

Yangi tayyorlangan platina katalizator ishlagan sari aktivlasha boradi. Yangi tayyorlangan platina katalizator vodorodni adsorbilamaydi yoki juda kam adsorbilaydi. Bunday katalizator ishtirokida vodorod bilan kislorod uy temperaturasida sezilarli darajada reaksiyaga kirishmay, faqat 1300 S dagina reaksiya sal boshlanadi. Shu yo'sinda platina katalizator bir qancha vaqt ishlangandan so'ng, uning aktivligi oshib, barqaror qiymatiga ega bo'ladi. Bu vaqtda yuqori misol qilib keltirilgan reaksiyani, hatto uy temperaturasida ham sezilarli darajada tezlashtiradi. Shu bilan birga, bu vaqtda u vodorod va kislorodni yaxshi adsorbilaydi. Ammiakni oksidlash reaksiyada ham platina katalizator aktivligining shunday o'zgarishi kuzatilgan.

Katalizator aktivligining ishlash sharoitida bunday o'zgarishi, unda ishlash vaqtida ma'lum o'zgarishlar bo'lishini va asosiysi katalizator fizik holatining va yuzasi tuzilishining o'zgarishidir. Misollar keltiramiz. Bertole tuzining parchalanishini tezlatuvchi katalizator MnO_2 ning donachalari reaksiyadan so'ng kukun holiga keladi. Portlovchi gaz (H_2+O_2) reaksiyada uzluksiz boradigan oksidlanish – qaytarilish protsessi natijasida katalizator sifatidagi yaltiroq platina elektrodining yuzasi yumshab, qoramtir tusga kiradi. Kontakt usuli bilan sulfat kislota

olishda ishlatiladigan platina katalizator ishlash vaqtida asta – sekin kul rang tusga kirib, g‘adir – budir bo‘lib qoladi.

Katalizator yuzasi tuzilishining o‘zgarishiga asosiy sabab shuki, yuzada atom – molekulalar siljiydi. Adsorbilangan molekula bir joyda turmay, balki yuzada ikki yo‘nalish bo‘ylab harakat qiladi. Ximiyaviy adsorbilanishda bunday molekula o‘zi bilan birlikda katalizator ishlangan vaqtda uning yuzasi tuzilishining o‘zgarishi qonuniy bir holdir.

Katalizator yuzasida atom – molekulalarning haqiqatan ham siljishi elektron mikroskop yordamida tasdiqlandi. Umuman aytganda, atomlarning yuzada siljishi bug‘ va eritmadan kristallar hosil bo‘lishida yuz beradi deb faraz qilingan edi. Bu masla bilan olimlar N.N.Semenov va Ya.I.Frenkel o‘z shogirdlari bilan birlikda shug‘ullandilar.

Katalizator sodir bo‘ladigan yuqorida bayon qilingan o‘zgarishlar katalizator aktivligining kamayishiga sabab bo‘ladi.

Umumiy yoki mahalliy qizish natijasida katalizator dispersligining kamayishi (katalizatorning yiriklashishi) ham katalizatorni passivlashtiradi. Katalizatorning kristallari issiqlik ta‘sirida bir – biri bilan qo‘shilib, yirik kristallar hosil qiladi, natijada katalizatorlarning yuzasi va katalizator sirtining erkin energiyasi kamayadi. Temperaturani pasaytirish bilan katalizator aktivligini tiklash mumkin bo‘lmaydi, ya‘ni katalizatorlarning passivlanish protsessi qaytmas bo‘ladi.

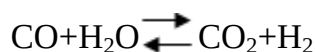
Shuni ham aytish o‘tish kerakki, katalizator dispersligining kamayishiga faqat yuqori temperatura, umumiy va mahalliy qizishgina emas, katalizator atomlarning siljishi ham sabab bo‘ladi. Katalizatorlarning suyuqlanish temperaturasidan anchagina past temperaturada ham katalizator zarrachalarining bir –biri bilan yopishuvi aniqlangan. Maslan, rux oksid $265,96^0$ da suyuqlanadi. Rux oksid zarrachalarining 60^0C da yopisha boshlaganligi va natijada mayda g‘ovaklarning yo‘qolganligi, 70^0C da esa qattiq yopisha borganligi elektron mikroskopda kuzatilgan.

Olib borilgan kuzatishlar aktiv markazning kinetik energiyasini ko‘paytiradigan protsesslar katalizatorlarning passivlanishga olib borishini ko‘rsatadi.

Katalizator yuzasiga, aktiv markazlarga ikkilamchi protsesslar mahsuloti o‘tirib qolib desorbilanmay, parda hosil qilishi yoki reagentlarga ralashgan moddalarning aktiv markazlarni buzishi ham katalizatorning “charchashiga” sabab bo‘ladi.

Katalizator aktivligini pasaytiruvchi yuqoridagi sababalarining har biri kataliz protsessi davom etgan sari kuchayib boradi.

PROMOTORLAR. Ko‘pincha, katalizatorlarning aktivligi turli qo‘shimchalar ta‘sirida oshadi. Bu qo‘shimchalar *aktivlovchilar* deyiladi. Masalan:



raktsiyada ishlatiladigan temir va nikel katalizatorlarning aktivligi ularga qo‘shilgan xrom ta‘sirida kuchayadi. Temir, nikel va xrom oksid aralashmasidan iborat katalizator hatto uy temperaturasida ham aktiv bo‘la oladi. Iridiyning aktivligi juda oz miqdor platina qo‘shilganda anchagina oshadi. Hozirgi zamon texnikasida katalizatorlarning aktivligini ana shu tarzda oshirish usuli keng ravishda qo‘llaniladi.

Ma‘lum reaksiya uchun katalizator bo‘lmay, shu reaksiyaning katalizatorlari aktivligini oshiruvchi qo‘shimchalar *promotorlar* deb, promotorlar qo‘shish esa *promotorlash* deb ataladi. Masalan, tseriy va toriy moddalari gidrogenlovchi katalizator emas, lekin ularning har biri nikelga 5 protsentdan qo‘shilganda CO CH_4 ga aylantirish protsessida katalizator aktivligini 10 marta oshiradi. Nikelga Al_2O_3 dan 14,5 protsent qo‘shib tayyorlangan katalizator CO ning Cr, Mo, V, W metallarida ham xuddi shunday xossalr bor.

Aktivlovchi qo‘shimchalar, yuqorida aytib o‘tilganidek, o‘z holicha ma‘lum reaksiya uchun katalizator bo‘lmasligi mumkin. Shu bilan birga, ular o‘z holicha asosiy (aktivlanuvchi) katalizator singari katalizator bo‘lishi ham mumkin. Sanoatda, ko‘pincha, yakka katalizatorlar emas, balki katalizatorlarning ma‘lum nisbatlarda olingan aralashmasi ishlatiladi. Bunday aralashmadan tayyorlangan katalizator *aralashma katalizator* deyiladi. Aralashma katalizatorlarning aktivligi uni tashkil qilgan katalizatorlar aktivliklarining yig‘indisidan ortiq bo‘ladi. Masalan, vodorodni natriy xlorat bilan oksidlashda osmiy oksid va palladiy o‘z holicha katalizator bo‘la oladi. Bu ikki katalizator birga qo‘shilib, aralashma katalizator hosil qiladi. Agar malum og‘irlikdagi osmiy oksidning aktivligi bir deb qabul qilinsa, shu og‘irlikdagi palladiyning aktivligi 3 ga, bulardan hosil bo‘lgan aralashma katalizatorlarning aktivligi esa 15 ga teng bo‘ladi.

Shuni ham uqtirib o‘tish kerakki, qo‘shimcha ta‘siri bilan aktivlangan katalizatorlarni promotorlangan katalizator bilan aralashma katalizatorga bo‘lish juda ham to‘g‘ri emas. Bular orasidagi farqni bilish juda qiyin va katalizatorning bulardan qaysi biri ekanini aniqlash doimo mumkin bo‘lavermaydi.

Aktivlikning oshishi faqat qo‘shimchaning xarakterigagina emas, uning miqdoriga ham bog‘liq.. Ko‘pincha, asosiy katalizatorning aktivlanishi uchun qo‘shimchaning konsentratsiyasi (miqdori) ma‘lum minimumdan kam bo‘lmasligi kerak. Masalan, H_2O_2 ning parchalanishida Fe_2O_3 katalizatorning aktivligi Al_2O_3 kamida 2% qo‘shilgandagina eng ko‘p oshadi. Fenolning

Ni katalizator ishtirokida tsiklogeksanga gidrogenlanishi Na_2CO_3 dan 20 protsent qo'shilgandagina tezlashadi. Agar Na_2CO_3 ning miqdori bundan ko'p bo'lsa, aksincha, Ni katalizatorning aktivligi kamayadi. Ortiqcha olingan qo'shimchaning katalizatorning aktivligini kamaytirishi quyida misolda aniq ko'rinadi. Aromatik aldegidlarni platina katalizator ishtirokida spirt va uglevodorodlarga gidrogenlashda Fe_2O_3 dan 0,00001 g/mol miqdorida bundan oshsa, reaksiyaning tezligi ancha kamayadi. Lekin minimum miqdori qoidasiga doimo rioya qilinavermaydi. Aktivlanish hodisasida turli holar kuzatiladi. Qo'shimcha miqdorining oshishi bilan aktivlik egrisi minimum va maksimumdan o'tishi bir tekis ko'tarilishi, bir tekis pasayishi va hokazo hodisalar kuzatilishi mumkin.

Hozircha aktivlanishning sabablari aniqlanmagan va uning mukammal nazariyasi yaratilgan emas. Bu to'g'rida turli fikrlar va farazlar bor. Quyida bu farazlarning ba'zilarini ko'rsatib o'tamiz.

Ba'zi avtorlarning fikricha, aktivlovchilarning ta'siri katalizator yuzasini kattalashtirish va aktiv markazalar sonini ko'paytirishdan iborat. Bu nazariya aktivlovchilarning o'ziga xos xususiyatlarini tushuntirib bera olmaydi.

Aktivlovchilar faqat katalizator aktivligini oshiribgina qolmasdan, uni passivlanishdan saqlaydi. Buning sababi shundaki, ular katalizator kristallarining o'sishiga, umuman, katalizator yuzasining kamayishiga olib keladigan va uning aktivligini pasaytiradigan protsesslarga yo'l qo'ymaydi.

Aktivlovchilar reagent va katalizator bilan ximiyaviy reaksiyaga kirishib, ular bilan aktiv komplekslar va aralash kristallar hosil qiladi. Masalan, rentgenoskopik tekshirishlarning ko'rsatishicha, Al_2O_3 ning aktivlanish ta'siri, katalizator bilan $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ singari umuman, MeAlO_4 tipidagi birikmalar hosil qilishdan iborat.

Ba'zan aktivlovchilar desorbilanishni tezlatadi va shu bilan katalizator aktivligini oshiradi.

Ba'zi olimlar aktivlovchilar katalizatorlarning adsorbilash xossasi o'zgarganligini kuzatganlar. Masalan, palladiy bilan aktivlangan mis CO ni H_2 dan ko'ra bir necha marta yaxshi adsorbilaydi. Bunday kuzatishlar aktivlanishda katalizatorlarning aktiv yuzasi (aktiv markazlar) ko'payishi va aktiv markazalarning tabiati o'zgarishini ko'rsatadi.

S.Z.Roginskiy fikricha, aktivlovchilar ta'sirida yuzada ximiyaviy va ko'p jinslilik hosil bo'ladi va natijada, aktiv markazalarning soni ko'payadi. Har qanday katalizator ham hech qachon sof bo'lmaydi, uning yuzasida ma'lum miqdor modda (masalan gazlar) hamma vaqt adsorbilangan bo'ladi va bu modda aktivlovchi rolni o'ynaydi. Agar katalizator nasos bilan

yaxshi tozalansa va uning yuzasidan adsorбилangan gazlar chiqarib tashlansa, uning aktivligi yo‘qoladi.

Aktivlanish protsessi murakkab bo‘lib, uning hamma sabablarini oddiy usulda aniqlab bo‘lmaydi. Aktivlovchilar ko‘p tomonlama ta‘sir qilsa kerak degan fikrlar bor.

Katalizator zaharlari

Ba‘zi moddalar katalizatorlarning aktivligini kamaytiradi yoki butunlay yo‘qotadi. Bunday moddalar *katalizator zahari* yoki *kontakt zahari*, ba‘zan esa *antikatalizator* deb ataladi. Tipik zaharlarga B_2O_3 , As_2O_3 , PH_3 , AsH_3 , As_2O_3 , P_2O_5 , $HgCl_2$, $HgBr_2$ lar misol bo‘la oladi.

Katalizatorning zaharlanishi 4 xil bo‘lishi mumkin: 1) qaytar zaharlanish, 2) qaytmas zaharlanish, 3) kummulativ zaharlanish, 4) qulay zaharlanish.

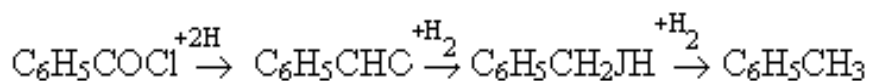
Qaytar zaharlanishda, zaharlanib aktivligini yo‘qotgan katalizatorni turli usullar bilan yana aktiv holga keltirish mumkin. Bu usullardan biri katalizator yuzasidan zaharni gaz yoki suyuqlik oqimi yordamida desorбилantirib yo‘qotishdir. Lekin zahar katalizator yuzasiga qattiq yopishganligidan, bu usul hamma vaqt ham yaxshi natijalar beravermaydi. Ikkinchi usul – zahar reagent bilan ximiyaviy reaksiyaga kiritilib, zaharmas, yomon adsorбилanuvchi moddaga aylantirishi mumkin. Masalan, H_2O_2 ni Pt katalizator ishtirokida parchalash reaksiyasida CO zahardir. Bu zahar ishtirokida reaksiya oldin tez susayib, so‘ngra sekin – asta o‘z – o‘zidan yana tezlasha boshlaydi. Buning sababi H_2O_2 ning parchalanishidan hosil bo‘lgan kislorodning CO ni SO_2 ga oksidlashi bo‘lsa kerak deb faraz qilinadi. CO_2 esa yomon adsorбилanadi; CO_2 katalizator uchun zahar emas. CH_4 ga aylantirish yo‘li bilan ham (CH_4 zahar emas) CO ni yo‘qotish mumkin.

Qaytmas zaharlanishda zahar katalizatorning aktivligini “o‘ldiradi”. Zaharlangan katalizatorning aktivligini tiklab bo‘lmaydi. Masalan H_2S , PH_3 gazlarni qaytmas zaharlaydi.

Ba‘zan, reagentdagi oz miqdor zahar ta‘sirida katalizator progressiv ravishda passivlanadi. Bu xil zaharlanish *kummulativ* yoki *yig‘ilib boradigan zaharlanish* deyiladi. Masalan, H_2O_2 ni Pt katalizator ishtirokida parchalashda katalizatorni yod shunday zaharlaydi. Vaqt o‘tishi bilan reaksiya tezligi kamaya boradi.

Ba‘zan, katalizatorning aktivligini kamaytiruvchi qo‘shimchalar katalizatorlar aktivligini kamaytirish bilan birga, uning tabiatini va ba‘zi funktsiyalarini o‘zgartiradi. Natijada, ko‘p bosqich bilan boradigan protsess biror oralik bosqichda to‘xtab qoladi. Katalizatorning bu zaharlanishi *qulay zaharlanish* deyiladi. Masalan, benzol eritmasida benzol xlorid platina

katalizator ishtirokida gidrogenlanganda toluol hosil bo‘ladi. Lekin bu reaksiya bir qancha bosqich bilan boradi:



Agar toza benzol o‘rniga iflosroq yoki xinolin aralashmagan benzol ishlatilsa, katalizatorning aktivligi kamayadi va protsess aldegid hosil bo‘lish bosqichida to‘xtab qoladi.

Kontakt zaharlarining o‘ziga xos xususiyatlaridan biri, juda oz miqdorda bo‘lganlarga ham, katalizator aktivligini kamaytirib yubora olish va hatto butunlay yo‘q qilishdan iborat. Masalan Ni katalizatorning aktivligi 0,000005 g HCN ta‘sirida ikki baravar kamayadi, 0,00003 g HCN ta‘sirida esa, katalizator tamomila passivlashadi. Mis katalizator ishtirokida metil spirtini gidrogenlashda CS₂, CHCl₃, Br₂, HgJ₂ lar zahardir. Bu reaksiyada 1 g – atom katalizatorning aktivligini tamomila yo‘qotish uchun quyidagicha miqdordagi (g – atom hisobida) zahar kifoya qiladi: CS₂ – 0,00069; CHCl₃ – 0,0069; Br₂ – 0,016; HgJ₂ – 0,00022.

Zaharlarda ham katalizatorlardagi singari saylash xususiyati bor. Ma‘lum zahar ma‘lum katalizator uchun ma‘lum reaksiyadagina zahar bo‘la olishi mumkin. Bir reaksiyada katalizatorning aktivligini kamaytiruvchi zahar boshqa bir reaksiyada shu katalizator uchun zahar bo‘lmasligi mumkin. Masalan, yod va sulema moddalari H₂O₂ ning Pt katalizator uchun xrom xloridning suvdagi eritmasidan vodorot ajratib chiqarishda zahar emas. CO gazi esa Pt katalizator uchun yuqoridagi ikkala holda ham zahardir. Temir gruppasi katalizatorlari uchun gidrogenlash reaksiyasida vismut birikmalari zahar, boshqa reaksiyalarda esa, masalan, temir (III) – oksid katalizator ishtirokida ammiakni nitrat kislotagacha oksidlashda zahar emas, balki promotordir.

Temperatura ko‘tarilish bilan zaharlarning ta‘siri pasayadi. Masalan, V₂O₅ katalizator mishyak birikmalari ta‘siriga juda sezgir, lekin 500⁰ C da As₂O₃ ta‘siriga bardosh bera oladi. Kislorod aralashgan gazlar ammiak olishni tezlashtiradigan katalizatorlarni 400⁰ C da 500⁰ C dagidan ko‘ra ko‘proq ishdan chiqaradi.

Umuman, yuqori temperaturada, masalan 700 – 1000⁰ dan yuqori zaharlanish hodisasi kuzatilgan emas.

Zaharlarning ta‘siri katalizatorning yuzasini yupqa parda bilan qoplab, reagentning adsorбилanishiga yo‘l qo‘ymaslikdan iborat deyilgan edi. Haqiqatan ham bu narsa ko‘p hollarda tasdiqlangan. Masalan, yog‘ pardasi platina katalizatorni passiv qilib qo‘yadi.

Qilingan hisoblar shuni ko‘rsatadiki, katalizatorning aktivligini tamomila yo‘q qiluvchi zaharlarning miqdori, ba‘zan yuzada monomolekulyar qavat hosil qilishga ham yetmaydi.

Zaharlanishning asosiy sababi zaharning katalizator aktiv markazlariga mustahkam adsorbilanib, ularni qoplab qo'yishi va katalizator bilan ximyaviy birikmalar hosil qilishdir. Shunday ekan, zahar bilan katalizator orasida katta ximyaviy moyillik bor va shuning uchun, zahar katalizatorning aktiv markazlariga juda mahkam adsorbilanadi, qiyin desorbilanadi. Natijada reagentlar molekulasining zaharni siqib chiqarib aktiv markazlarga o'tirish qiyinlashadi. Masalan, zahar CO ning ko'pchilik metall katalizatorlarga juda mustahkam adsorbilanishi aniqlangan. G'ovak platinaga adsorbilangan 5 cm^3 CO dan 250°C da nasos yordamida atigi $0,3 \text{ cm}^3$ ini bo'latib chiqarish mumkin bo'lgan. O'

Oltingurgut birikmalari bilan Ni katalizatorning zaharlanishi NiS birikmasi hosil bo'lishi natijasidir. Ni ning S ga moyilligi shu qadar kuchliki, nikel katalizator oltingurgutni istalgan birikmasidan ajratib chiqarib, o'ziga biriktirib oladi.

Katalizator yoyuvchida bo'lsa, zahar saylash xossasiga ega bo'lgani uchun uning yoyuvchiga moyilligi yoki katalizatorga moyilligi kuchliroq bo'ladi. Agar zaharning yoyuvchi bilan katalizatorga moyilliklari teng bo'lsa, yoki yoyuvchiga moyilligi kuchliroq bo'lsa, uning katalizatorga ta'siri kam bo'ladi.

Hozir sanoatda katalizatorni zaharlanishdan saqlash maqsadida, reagentlarni katalizatordan o'tkazish oldidan, ular zaharlardan tozalanadi. Buning uchun reagentlar zaharlarni ushlab qoladi maxsus katalizatorlardan o'tkaziladi. Bunday katalizatorlar qo'shimcha katalizator yoki forkontakt deb ataladi. Odatda, forkontaktlar ishqor yoki aktivlovchi moddalar qo'shilgan temir rudasidan iborat bo'ladi.

Katalizatorlarning zaharlanishga moyilligi ularning tayyorlanish usuliga ham anchagina bog'liq. Masalan, nikel gidroksidni 450°C da qaytarish yo'li bilan olingan Ni katalizator juda oson zaharlanadi, 310°C da qaytarish yo'li bilan olingan Ni katalizator esa qiyinroq zaharlanadi. 310°C da qaytarilgan va yoyuvchidagi Ni katalizatorning zaharlanashi ancha qiyin.

Turli usullar bilan tayyorlangan katalizatorning zaharlanishga turlicha bardosh berish sababi uning yuzasi tuzilishining turlicha bo'lishidir. Hozir zaharlanishga bardosh beradigan katalizator tayyorlashga alohida ahamiyat beriladi.

MANFIY KATALIZ

Baʼzi moddalar reaksiyaning tezligini kamaytiradi. Bunday moddalar manfiy katalizator deyiladi. Soʻnggi vaqtlarda baʼzi reaksiyalarni (masalan, yonish protsesslarini) sekinlatish, baʼzi moddalarning parchalanishini susaytirish, ularning barqarorligini saqlash ishlari muhim ahamiyatga ega boʻlib qoldi. Shu munosabat bilan manfiy katalizning roli oshmoqda. Lekin manfiy kataliz juda kam uchraydi va oz tekshirilgan.

Manfiy katalizga baʼzi moddalarning (masalan, Na_2SO_3 ning) oksidlanishini sekinlatish misol boʻla oladi. Mannit SnCl_4 bu reaksiyaning tezligini kamaytiradi.

KATALIZ NAZARIYASI

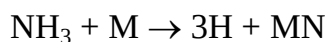
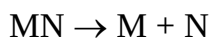
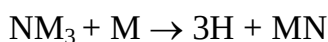
Kataliz hodisasining keng tarqalganligi, uning katta amaliy ahamiyatga egaligi va sirdan qaraganda tushunish qiyin boʻlgan hodisalarning yuz berishi oqibatida, kataliz hodisasining nazariyasini oʻrganish zarurati tugʻildi. Soʻnggi vaqtlarda, ayniqsa, rus olimlari tomonidan kataliz nazariyasini yaratishga qattiq kirishildi. Hozircha katalizni toʻla – toʻkis tushuntirib beradigan yagona nazariya yoʻq, lekin katalizning turli tomonlarini ayrim – ayrim tushuntirib beruvchi nazariyalar bor. Ammo bu nazariyalar ham hali mukammal emas. Ularni yaxlit nazariya qilib birlashtirish yoʻlida intilishlar boʻlsa ham, lekin bu sohadagi ishlar hali yaxshi avj olgan emas.

Kataliz nazariyasi tarixiy nuqtai nazardan ikki gruppaga: ximiyaviy nazariya (oralik birikmalar nazariyasi) bilan fizik nazariyaga boʻlinadi.

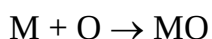
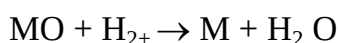
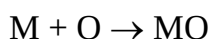
Oralik birikmalar nazariyasi. Bu nazariyaga koʻra kataliz protsessida katalizator reagentlar bilan ximiyaviy reaksiyaga kirishib, beqaror oralik birikmalar hosil qiladi. Bunday oralik birikmalar ajratib olingan va ularning xossalari oʻrganilgan.

Oralik birikmalar hosil boʻlishi bilan boradigan kataliz protsessi birin – ketin boradigan bir necha bosqichdan iborat boʻladi. Har qaysi bosqichning aktivlanish energiyasi barcha bosqichlarning aktivlanish energiyalari yigʻindisidan kam boʻladi. Bu kichik energiya gʻovlarini yengish oson boʻlganligidan ularni yengadigan molekulalarning soni koʻp boʻladi, natijada reaksiya tezlashadi.

Metall katalizlar ishtirokida ammiakni parchalash uchun quyida mexanizm taklif qilingan:



Haqiqatan ham bu reaksiyada metall nitrid (MN) oralik birikmasi hosil bo'lishi tajribalar natijasida tasdiqlangan. Maydalangan Cu, Pb, Co, Ni, Ag metallari H_2+O_2 aralashmaning suvga aylanish reaksiyasida katalizator bo'ladi. Lekin bu metalllarda katalizatorlik xossasi faqat ularning oksidlari vodorod bilan qaytarilishi mumkin bo'lgan temperaturadan yuqori temperaturadagina namoyon bo'ladi. Bu kuzatishdan, H_2+O_2 aralashmaning metall katalizatorlar ishtirokida suv hosil qilish reaksiyasi, birin – ketin boradigan oksidlanish – qaytarilish reaksiyalaridan iborat bo'ladi degan xulosa chiqarilgan:



Oralik birikmalari nazariyasi gomogen katalizni yaxshi tushuntirib bersa-da, geterogen katalizda kuzatilgan turli faktlarning sababini tushuntirib berishga ojizlik qildi. Masalan, katalizator yuzasining tuzilishi ta'sirini va zaharlanish hodisasi singari bir qancha faktlarni tushuntirib bera olmadi. Bundan tashqari, bu nazariya kataliz hodisasining ximyaviy tomonini hisobga olib, fizik tomonini hisobga olmadi. Shubhasizki, bu to'g'ri emas. Ana shu kamchiliklar natijasida bu nazariyaga qiziqish ancha kamaydi.

So'nggi vaqtlarda bu nazariya katalizning fizik tomonini e'tiborga oldi va natijada, kataliz hodisasini to'laroq tushunishga imkoniyat beradi.

Katalizning fizik nazariyasi. Bu nazariya adsorbilanish protsessiga asoslangan. Fizik nazariya geterogen katalizdagi ko'pgina kuzatishlar va tajribadan olingan natijalarni tushuntirib bera oladi.

Geterogen katalizda birinchi protsess reagentlarning katalizator yuzasiga adsorbilanishidan iborat. Faradey fikricha, reaksiyaga kirishuvchi moddalar katalizator yuzasiga adsorbilanganda ular bir – biriga shu qadar yaqin masofada turadiki, natijada ular orasida ximyaviy moyillik vujudga kelib, reaksiya boshlanadi. Hosil bo'lgan modda katalizator yuzasidan uchib ketadi va uning o'rniga reaksiyaga kirishuvchi moddalarning yangi qismlari adsorbilanadi.

Ba'zi avtorlarning fikricha, reaksiyaga kirishuvchi moddalar adsorbilanganda, ularning yuza birligidan kontsentratsiyasi ortadi va natijada, massalar ta'siri qonuniga muvofiq, ximiyaviy reaksiyaning tezligi oshadi.

Bu nazariyalar to'g'ri bo'lsa-da, ammo ular katalizda kuzatilgan turli hodisalar sababini tushuntirib berishda ojizlik qildi.

Katalizning asosiy nazariyasini D.I. Mendeleev yaratdi. Bu nazariyaga ko'ra, adsorbilangan molekula ma'lum o'zgarishlarga uchraydi. Yuzadagi aktiv markazlarning ta'siri natijasida molekuladagi bog'lar bo'shashadi va g'atto, uziladi. Buning natijasida reaksiya uchun kam aktivlanish energiyasi kerak bo'ladi va reaksiya uchun kam aktivlanish energiyasi kerak bo'ladi va reaksiyaning borishi osonlashadi. Fanning so'nggi taraqqiyotida D.I.Mendeleevning bu nazariyasi to'la tasdiqlandi; uni asosan, rus olimlari mukammallashtirdilar.

Adsorbilangan molekullarning holatini qanday va qanchalik o'zgarishiga katalizator yuzasi – uning ximyaviy tarkibi va fizik tuzilishi katta ta'sir qiladi. Shuning uchun, katalizator yuzasining tabiatini o'rganishga kirishildi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR:

- 1.Akbarov H.I., Sa'dullaev B.U.Tillaev R.S. “Fizikaviy kimyo” Toshkent-2010.
- 2.X.R.Raximov “Fizikaviy va kolloid kimyo” Toshkent-1978.
- 3.X.U.Usmonov, X.R.Rustamov, X.R.Raximov “Fizikaviy kimyo” Toshkent- 1974.
- 4.X.R.Rustamov ”Fizik kimyo” Toshkent-2000.