

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ
ВАЗИРЛИГИ**

ТОШКЕНТ КИМЁ ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

«ТАСДИҚЛАЙМАН»
ТКТИ ўқув ишлари бўйича
ректор муовини
Исмаилова Л.А.

«_____» _____ 2008 й.

**5A522402 –Оғир (ёки асосий) органик синтез маҳсулотлари кимёвий
технологияси
магистратура мутахассислиги бўйича**

**АСОСИЙ ОРГАНИК СИНТЕЗ ТЕХНОЛОГИЯСИ ЖАРАЁНЛАРИНИНГ
НАЗАРИЙ АСОСЛАРИ
фанидан**

МАЪРУЗАЛАР МАТНИ

ТОШКЕНТ - 2008

Асосий органик синтез технологияси жараёнларининг назарий асослари фанидан тайёрланган ушбу маърузалар матни “Оғир органик синтез маҳсулотлари кимёвий технологияси” магистратура асосий органик синтез технологияси бўйича тахсил оладиган талабалар учун мўлжалланган. Ушбу маърузалар матнида реакциялар стехиометрияси, уларнинг моддий ҳисоблари, моддаларнинг концентрацияси парциал босимлари келтирилган, органик реакцияларни мувозанати ва уларнинг кинетик тадқиқотлари асослари, гомоген–каталитик, радикал, гетероген каталитик реакцияларнинг қонуниятлари ва механизмлари, кимёвий жараёнларни олиб бориш шароитларини танлаш ва оптималлаш учун кинетик моделларни қўлланилиши баён қилинган

Тузувчилар: Максумова О.С., Каримов Р.Қ.

МУНДАРИЖА

КИРИШ. КУРСНИНГ ВАЗИФАСИ ВА УНИНГ ОРГАНИК МОДДАЛАР КИМЁСИ ВА ТЕХНОЛОГИЯСИДАГИ АҲАМИЯТИ.....	4
РЕАКЦИЯЛАРДА АСОСИЙ ВА ЁРДАМЧИ МАҲСУЛОТЛАР.....	8
РЕАКЦИЯ ТЕЗЛИГИ ВА ОРГАНИК РЕАКЦИЯЛАРДА МОДДАЛАРГА АЙЛАНИШ ТЕЗЛИГИНИ ЎРГАНИШНИНГ КИНЕТИК АСОСЛАРИ.....	15
РЕАКЦИЯ МЕХАНИЗМИ ҲАҚИДА ТУШУНЧА.....	19
РАДИКАЛ РЕАКЦИЯЛАРНИНГ МЕХАНИЗМИ	

ВА КИНЕТИКАСИ.....	25
ГОМОГЕН КАТАЛИТИК РЕАКЦИЯЛАРНИНГ МЕХАНИЗМИ ВА КИНЕТИКАСИ.....	44
ГЕТЕРОФАЗАЛИ РЕАКЦИЯЛАР МЕХАНИЗМИ ВА КИНЕТИКАСИ.....	51
ГЕТЕРОГЕНЛИ КАТАЛИТИК РЕАКЦИЯЛАРНИНГ МЕХАНИЗМИ ВА КИНЕТИКАСИ.....	54
КАТАЛИЗАТОР ТАНЛАШНИНГ НАЗАРИЙ АСОСЛАРИ.....	67
РЕАКЦИЯНИ ОЛИБ БОРИШ ШАРОИТИНИ ТАНЛАШ УЧУН КИНЕТИК МОДЕЛНИ ҚЎЛЛАШ.....	69
МУРАККАБ РЕАКЦИЯЛАРНИНГ СЕЛЕКТИВЛИГИ.....	72
АРОМАТИК БИРИКМАЛАРДА ЎРИН АЛМАШИНИШ РЕАКЦИЯСИ, АРОМАТИК УГЛЕВОДОРОДЛАР	81

1-МАЪРУЗА

КИРИШ. КУРСНИНГ ВАЗИФАСИ ВА УНИНГ ОРГАНИК СИНТЕЗ ЖАРАЁНЛАРИ КИМЁСИ ВА ТЕХНОЛОГИЯСИДАГИ АХАМИЯТИ

Режа:

1. Кириш.
 2. Органик синтез жараёнлари кимёси ва технологиясидаги ҳақида.
 3. Кимёвий реакциялар.
1. Инсониятни ўраб турган моддий оламнинг ҳаракат қонунларини, жумладан, асосий органик синтез технологияси жараёнларини асоси икки усул билан, яъни кузатиш-тажриба ва фикрлаш йули билан батафсил равишда ўрганиш мумкин. Бу уринда кузатиш тажриба усули энг асосий усуллардан бири бўлиб

ҳисобланса ҳам, унинг воситасида турли кимёвий жараёнлар моҳиятини, улардаги умумийлик, фарқни ва умумлашган қонуниятларни билиб булмайди.

18 асрнинг урталарида буюк рус олими М.В.Ломоносов табиатда содир булувчи узгаришлар сирларини, шу жумладан, кимёвий жараёнларни айниқса органик моддалар иштирокида боровчи реакцияларни ўрганишда кузатиш – тажриба усули билан бир каторда фикрлаш усулини куллашни тавсия этди. Шу сабабли асосий органик ва нефт-кимё синтези технологиясининг кимёвий жараёнларини назарий асослари фани органик ва физик кимё, кимёвий жараёнлар ва қурилмалар, ҳисоблаш техникаси каби фанларига суянади. Асосий органик ва нефт-кимё синтезига оид реакцияларни ўрганиш мазкур фанда чуқур ва кенгайтирилаётган тарзда олиб борилади.

Шундай қилиб асосий органик ва нефт кимё синтезининг назарий асослари фани органик моддалар иштирокида боровчи жараёнларнинг умумлашган қонунлари ва улар орасидаги боғланишларни аниқлайдиган фандир. Бу фан маълум кимёвий реакциянинг йўналишини, кайтар ва кайтмас эканлигини, охиригача бориш-бормаслигини, унга турли физик-кимёвий омилларнинг таъсирини, мувозанатнинг қачон қарор топишини ва реакция унумдорлигини ошириш йулларини аниқлаб боради. Мазкур соҳадаги текширишлар кимёвий реакцияларни бориш механизмини ойдинлаштириб боради.

2. “Асосий органик синтезининг назарий асослари” фанини ўқитишдан мақсад талабаларда берилган саноат соҳасида кимё ва технологиясини мунтазам (изчил) урганиб бориш учун илмий асосларни жамлашдан иборат. Фаннинг вазифаси: махсус фанларни ўрганиш учун талабаларни назарий билимини чуқурлаштириш ва кенгайтиришдир.

Органик синтезда қўлланиладиган органик реакцияларнинг кимёвий, физик-кимёвий ва физикавий текшириш усуллари амалий узлаштиришдан иборатдир, шунингдек кимёвий реакцияларни амалга ошириш учун, уларни миқдорий қонуниятларидан фойдаланишни урганишдан иборатдир. Маълумки, ҳар бир кимёвий жараён бирор тезликда содир бўлади. Органик моддалар иштирокида борадиган кимёвий жараёнлар тезлигига турли омиллар (физик-кимёвий параметрлар) таъсирини ўрганиш ва натижада реакциянинг йўналишини тезлаштириш ҳамда керак бўлмаган бошқа жараён тезлигини камайтириш усуллари ўрганиш, моддаларни кимёвий реакцияларга киришиш қобилияти ва бошқа ҳолатлари, уларнинг тузилишига боғлиқ равишда руй бериш ва бунда содир бўладиган катор ҳодисаларни тушунтириб бериш муҳим аҳамият касб этади. Шу сабабли кимёвий жараёнларни ҳар томонлама, атрофлича (комплекс ҳолда) ўрганиш кимёвий реакцияларни онгли равишда идора қилиш, яъни жараёнларни олиб боришнинг оптимал шароитини белгилашга имкон яратади.

Бир модда ичида (суюқ, газ, қаттиқ ёки аралаш фаза) бошқа бир модданинг маълум даражада майдаланган заррачалар ҳолида тақсимланиши натижасида ҳосил бўлувчи массага система дейилади. Эритмаларни дисперс системалар деб қараш мумкин. Агар дисперс фаза (маълум даражада майдаланган ҳолда тақсимланган модда) заррачаларнинг ўлчаш 10^{-9} м ва 10^{-7} м, яъни 1 нанометр билан 100 нанометр орасида бўлса коллоид, агар у 10^{-9} м дан

кичик бўлса чин эритмалар ҳосил бўлади. Кимёвий жараёнларнинг барча миқдорий жиҳатларига боғлиқлик томонлари стехиометрияга асосланади.

3. Кимёвий реакция эритмалари таркиби унинг концентрацияси билан характерланади. Бунда эритма ёки эритувчининг маълум масса миқдори ёки ҳажмидаги эриган модда миқдorigа концентрация дейилади. Концентрацияни бир неча усулда ифодалаш мумкин: ҳажм ва оғирлик ўлчамларида (бирлигида), чунки техникада модда миқдори одатда m_i орқали ифода этилиб г, кг ёки тонноларда ўлчанади. Аммо кимёвий жараёнларда (реакцияларда) моддалар мол миқдорларда сарф бўлиб, ҳосил бўлганлиги учун реакцияларни материал ҳисобларини олиб боришда мол миқдори n_i қўлланилади. n_i моль ёки кмольда ифодаланиб, улар орасида қуйидагича боғланиш мавжуд;

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

Бу ерда, M_i - i модданинг молекуляр массаси концентрацияни бир ифодалаш усулидан иккинчисига ўтиш керак бўлса у ҳолда реакция бораётган эритманинг зичлиги (d) маълум бўлиши шарт. Эритма зичлиги $d = m/v$ га тенг. ҳажм усулида моляр (c) ва нормал (n) концентрация бўлиб, масса усулида фоиз (%), моляр (m) ва моль нисбий (n) концентрация ифодалари мавжуд. Даврий равишда боровчи кимёвий жараёнларда қўпинча моль нисбати (парциаль моль қисми) ифодасидан фойдаланилади.

Агар $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i$ лар 1,2,3,....., i моддаларнинг эритмадаги моль сонлари бўлса, i - компонентнинг моль нисбати

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

га тенг бўлади.

Масалан, А ва В моддалардан иборат бўлган эритмадаги А модданинг моль нисбати (N_A) тенг:

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

В модданинг моль нисбати N_B қуйидагига тенг.

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

n -модданинг умумий моллар сонлари.

Доимо $\sum N_i = n = 1, \dots$

Агар $N_i = 100$ бўлса моль фоиз бўлади. Бундан

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot 100$$

ва фоиз ифодасида $\sum N_i = 100$ га тенг бўлади.

Эритмаларнинг хоссалари уларнинг таркибий қисмларига табиатига ҳамда миқдорига, яъни эритманинг таркибига боғлиқдир. Узлуксиз равишда борувчи кимёвий жараёнларни олиб боришда қўлланиладиган реакторларда моддалар кетма-кет бериб борилади ва олиб турилади. Шу сабабли бу жараённинг миқдорий жihatдан материал ифодалаш учун моль оқим ифодаси киритилган. Моль оқим (F_i) тенг.

$$F_i = \frac{n_i}{t} \quad (\text{моль (кмоль)/вакт}) \quad (3)$$

Бунда, t - n_i моль моддани реакторга бериш ёки чиқариб олиш вақти.

Таянч суз ва иборалар

Кимёвий жараёнлар, қурилмалар, суюқ, газ, қаттиқ, аралаш фазали эритмалар, молекуляр массаси, концентрация, эритма зичлиги, стехиометрия.

Мавзу бўйича саволлар

1. Фаннинг мақсади.
2. Фаннинг вазифаси.
3. Фани қўллаш соҳалари.
4. Кимёвий реакция турлари.
5. Фаннинг ривожланиш тарихи.
6. Фаннинг ривожланиш истикболлари.
7. Эритманинг хоссалари.

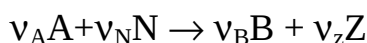
2- МАЪРУЗА

РЕАКЦИЯ ТЕЗЛИГИ ВА ОРГАНИК РЕАКЦИЯЛАРДА МОДДАЛАРГА АЙЛАНИШ ТЕЗЛИГИНИ ЎРГАНИШНИНГ КИНЕТИК АСОСЛАРИ

РЕЖА:

1. Кимёвий реакциялар стехиометрияси ва материал ҳисоби
2. Реакциялар концентрацияси, парциал босим ва моль миқдорлар

1. Стехиометрия (моддаларни кимёвий ўзгаришлари) ниқтаи назаридан кимёвий реакциялар оддий ва мураккаб турларга бўлинади. Оддий кимёвий реакцияларда биттагина қайтмас жараён боради. Бунда мутадил (стабил) хоссага эга бўлган бошқа қўшимча махсулотлар ҳосил бўлмайди. Бунга қуйидаги реакцияни мисол келтириш мумкин:



Юқорида келтирилганларни эътиборга олиб ҳар бир оддий реакция учун қуйидаги тенгликни (балансни) ёзиш ёзиш мумкин:

$$\left. \begin{aligned} \frac{n_A - n_{A,0}}{\nu_A} = \frac{n_B - n_{B,0}}{\nu_B} = \frac{n_i - n_{i,0}}{\nu_i} = n \\ \frac{F_A - F_{A,0}}{\nu_A} = \frac{F_B - F_{B,0}}{\nu_B} = \frac{F_i - F_{i,0}}{\nu_i} = F \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Бу ерда, n_i ва $n_{i,0}$, F_i ва $F_{i,0}$ - моддаларни жараён боришининг хоҳлаган вақтдаги ва дастлабки молб нисбати ва моль оқим миқдори.

Агарда сарф қилинаётган моддаларни стехиометрик коэффициентлари манфий (-) ишора билан, ҳосил бўлаётган маҳсулотларники эса мусбат (+) ишора билан ифодаланса (4) тенгламаларни амалда қўллаш асосли бўлади. Бу ҳолда n (ёки F) қиймати доимо қониқарли қийматга эга бўлади ва у реакцияни бориш тўлиқлиги (полната реакции) деб аталади.

(4) тенгламалардан оддий реакцияларни материал балансини ифодаловчи тенгламани чиқариш мумкин:

$$n_i = n_{i,0} + \nu_i n, \quad F_i = F_{i,0} + \nu_i F \quad (5)$$

Оддий реакцияларни дастлабки шароитини ва бита модда учун n_i ёки F_i ни билган ҳолда (4) тенглама бўйича n (ёки F) нинг қийматларни кейин эса (5) тенгламадан фойдаланиб бошқа моддалар учун моль миқдорни ва моль оқим қийматларини ҳисоблаб чиқариш мумкин.

Мисол. Қуйидаги (циклогексанни парчаланиш) реакцияси бораётган бўлсин:



Дастлабки вақтда $n_{C_6H_6,0} = 12$ моль, $n_{C_6H_{10}} = 0$ ва $n_{C_6H_{10},0} = 3$ мольга га тенг деб олинса (4) тенгламадан n ни аниқлаш мумкин:

$$n = \frac{n_i - n_{i,0}}{\nu_i} = \frac{3 - 12}{-3} = 3 \text{ моль}$$

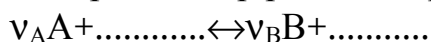
(5) тенгламага мувофиқ:

$$n_{C_6H_{12}} = 0 + 2 \cdot 3 = 6 \text{ моль}$$

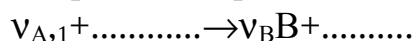
$$n_{C_6H_6} = 0 + 1 \cdot 3 = 3 \text{ моль}$$

Оддий кимёвий реакциялар натижасида ҳосил бўлаётган ёки сарфланаётган моддалар мол нисбати юқоридаги (4) тенгламадан кўринадики, доимо ўзгармас қийматга эгадир. У реакция тенгласидаги стехиометрик коэффициентларнинг нисбатига тенгдир. Демак, Δn_i (ёки ΔF_i) ни Δn_A (ёки ΔF_A) га нисбатан боғлиқлиги доимо тўғри чизиқли боғланишга эга бўлади (1- расм). Бу боғланишнинг ўткир бурчаги тангеси ν_i/ν_A қийматини беради. Бундай усул билан реакцияларни оддий эканлигини тажрибалар асосида аниқлаш мумкин.

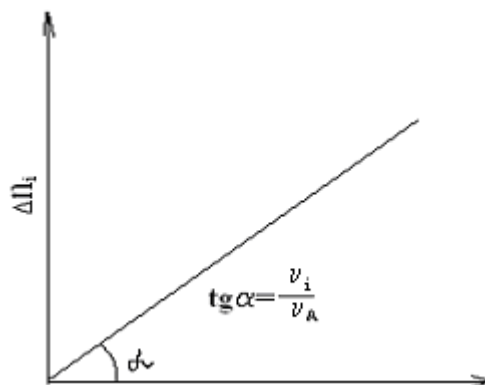
Мураккаб реакциялар одатда бир нечта оддий реакциялардан ташкил топган бўлади. Уларга қайтар реакциялар мисол бўлиб қуйидагича ифодаланadi:



Шунингдек оддий равишда алоҳида содир бўлувчи параллел ёки кетма-кет реакциялар



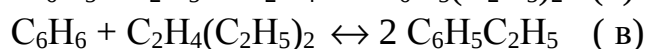
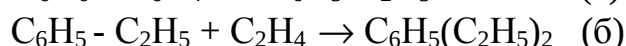
Мураккаб реакциялар бўлиб ҳисобланади.



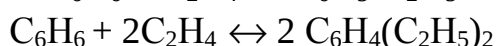
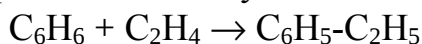
1-расм. Оддий реакцияларда моддалар мол нисбатини ўзгариши.

Мураккаб реакцияларда битта модда маҳсулотлар ҳосил бўлишининг асосий компоненти бўлиб ҳисобланади. Шу сабабли маҳсулотлар ҳосил бўлиш реакциясини энг асосий, қолганларини эса ёнаки реакциялар деб аталади.

Дастлабки реагентлардан асосий моддаларни ҳосил бўлишини материал ҳисобини амалга ошириш учун мустақил равишда содир бўлувчи реакциялар асосида ҳисоблаш анча қулайлик яратади. Масалан, бензолни этиллаш реакциясини олиб кўрайлик. Бу жараён қуйидаги оддий реакциялардан иборат бўлади.



Бу жараёнда (а) даги этилбензол ва (б) даги диэтилбензол асосий маҳсулот бўлиб ҳисобланади. Бунда реакциянинг якуний тенгламаси қуйидагича:



Реакцияларнинг якуний тенгламаларига мувофиқ стехиометрик коэффициентлар бўйича жараённинг материал ҳисобини аниқлашда

$$n_i = n_{i,0} + \sum v_i n_i, \quad F_i = F_{i,0} + \sum V_i F_i \quad (6)$$

лардан фойдаланилади.

Бунга кўра бита асосий маҳсулотни ҳосил бўлиш реакция учун тенг бўлиб бу тенгламага асосан юқоридаги реакцияга тегишли қуйидагиларни келтириш мумкин.

$$F_{\text{C}_6\text{H}_4} = F_{\text{C}_6\text{H}_6,0} - \Delta F_{\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5} - \Delta F_{\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2}$$

$$F_{\text{C}_2\text{H}_4} = F_{\text{C}_2\text{H}_4,0} - \Delta F_{\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5} - 2\Delta F_{\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2}$$

2. Реакциялар концентрацияси, парциал босим ва моль миқдорлар

Кимёвий реакцияларда иштирок этувчи компонентлар эритмалари концентрация билан ифода қилинади. Эритмаларнинг хоссалари уларнинг таркибий қисмлари табиатига ҳамда миқдorigа, яъни эритманинг таркибига боғлиқлигини юқорида келтириб ўтдик. Эритмалар концентрацияси қуйидагича ифода этилади.

Моляр концентрация – 1 метр (л) эритмада эриган модданинг моллари сонига тенг.

Нормал концентрация– 1 литр эритмада эриган модданинг грамм эквивалент сонига тенг (СИ системасида кг/м³)

Фоиз (%) концентрация– 100 грамм эритмада эриган модданинг грамм сонига тенг.

Моляль концентрация–1000 грамм эритувчида эриган модданинг моллари сонига тенг.

Даврий ва узлуксиз жараёнлар учун концентрация модданинг моль миқдорларини (5 моль оқимни) хажмига (v) ёки хажмий оқим миқдorigа (W) нисбати орқали аниқланади:

$$C_i = \frac{n_i}{v}; \quad C_i = \frac{F_i}{W} \quad (7)$$

Бунда хажм лтр ёки м³ ва оқим миқдори л/сек. Суюқ фазада жараёнларда хажм ўзгармай қолиши кўп кузатилгани сабабли, хажмий оқим миқдори ҳам вақт бирлиги ичида ўзгармай қолади.

Идеал газлар концентрацияси унинг парциал босимига пропорционал $P = C_i RT$ га тенг. СИ системасида босимнинг ўлчов бирлиги паскалдир (Па). 1 Па=1 н/м² (ньютон метр квадрат). Босимни шунингдек симоб ёки сув устуни қиймати бўйича ҳам ифодалаш мумкин. Унда

1мм.сув устуни = 1 кг с/м²=9,807 Па

1 мм симоб устуни = 133,3 Па

Парциал босим қийматини моддаларнинг моль миқдори (N) орқали қуйидагича аниқлаш мумкин:

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

$$\quad (9)$$

шундан кейин,

$$P_i = N_i P_{\text{умумий}}$$

ёрдамида парциал босим ҳисобланади. Бунда $P_{\text{умумий}}$ – аралашманинг умумий босими. Одатда кўп жараёнлар учун $P_{\text{умум}}$ ўзгармас қийматига эга.

Амалда эритмаларнинг хосалари унинг таркибий қисм ва миқдorigа боғлиқлигини ўрганишда термодинамик усулдан фойдаланилади. Бунда парциал моляр қийматлар ишлатилади. Эритманинг хоссаси уни ташкил этган таркибий қисмларнинг шу эритмадаги парциал моляр катталиклари йигиндисига тенг, деб қабул қилинади.

Эритманинг бирор экстенсив, яъни эритма миқдorigа боғлиқ бўлган умумий хоссасини (X) кўриб ўтамиз. Эритмани умумий хоссаларига хажм (v), иссиқлик сизими (C), Энтальпия (ΔH), Гиббс энергияси (ΔG), активлик коэффициентлари (μ) ва шу каби хоссалари киради. Агар система икки компонентли (яъни эритувчида битта модда эриган) бўлса унда X–хосса эритувчи ва эритувчиларнинг моль сони n_1, n_2 га ҳамда температура ва босимга боғлиқ

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

Экстенсив хосса ҳолат функцияси бўлиб, уни тўлиқ функция деб ҳам аталади ва X ҳамма параметрлар бўйича $T, P = \text{const}$ да тўлиқ дифференциаллана олади:

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} \cdot dn_1 + \left(\frac{\partial X}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} \cdot dn_2$$

$$\overset{\text{ёки}}{\left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_1,n_2,\dots,n_{i-1}}} = \bar{X}_i \quad \text{ишораласак}$$

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

X_i — ишораси модданинг моль катталиги, яъни i компонентнинг эритмадаги хоссаси. Тургун температура ва босимда эритмага i - компонентдан чексиз кичик миқдорда қўшилганида эритма хоссасининг чексиз кичик ўзгаришига тенг, яъни парциал моляр катталик тургун температура ва босимда жуда катта ҳажмдаги эритмага i -компонентдан бир моль қўшилганда эритма хоссасининг ўзгаришига тенг. Бу ҳолда эритманинг таркиби амалда ўзгармайди. Тоза модда учун парциал моляр катталик шу тоза модданинг хоссасига тенг:

$$\bar{X}_i = X_i^\circ \quad (11)$$

Кимё ва кимёвий технологияда моддаларни моль миқдоридан ташқари материал балансида қўлланиладиган конверсия даражаси, селективлик ва унумдорлик қийматлари ҳам мавжуд.

Дастлабки реагентни бирламчи миқдорига нисбатан қанча миқдорда реакцияга киришганлигига конверсия даражаси дейилади, яъни

$$X_A = \frac{n_{A,O} - n_A}{n_{A,O}} = \frac{F_{A,O} - F_A}{F_{A,O}} \quad (12)$$

Конверсия даражаси реакцияда иштирок этаётган барча моддаларнинг моль миқдорлари орқали фоизда аниқланиши мумкин. Кўпинча дастлабки модда A ёрдамида ҳисобланади.

(12) тенгламадан

$$n_A = n_{A,O}(1 - X_A) \quad F_A = F_{A,O}(1 - X_A) \quad (13)$$

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

келтириб чиқарилади.

Демак, оддий ва қайтар реакциялар учун конверсия даражаси материал балансини ифодаловчи катталик бўлиб ҳисобланади. Ҳақиқатдан, $n_{i,O}$ (ёки $F_{i,O}$) ва X_A ни билган ҳолда (13) тенглама бўйича F_A ни, (4) тенглама орқали $n(F)$ ни ва $n_i(F_i)$ ни (5) тенглама ёрдамида ҳисоблаш мумкин.

Бирорта маҳсулотни ҳосил бўлиши учун сарф бўлган дастлабки модданинг миқдори (фоизи) – селективлик дейилади. Селективлик реакторларда боровчи кимёвий реакцияларни ифодалайди (бир вақтни ўзида қўшимча маҳсулотларни

ҳосил бўлиши эътиборга олинмайди) Бошқача айтганда, селективлик амалда ҳосил бўлаган маҳсулотлар миқдорини уларнинг назарий ҳисобланган миқдорига нисбатидир. Маҳсулотларни назарий миқдорини (4) тенгламани қўллаб аниқлаш мумкин:

$$(\mathbf{n}_i - \mathbf{n}_{i,0})_{\text{назарий}} = \frac{v_i}{v_A'} (\mathbf{n}_A - \mathbf{n}_{A,0}) = \frac{v_i}{v_A'} \mathbf{n}_{A,0} \cdot X_A$$

Бундан селективлик (Φ) қиймати тенг:

$$\Phi_i^A = \frac{\mathbf{n}_i - \mathbf{n}_{i,0}}{\frac{v_i}{v_A'} \mathbf{n}_{A,0} \cdot X_A} = \frac{F_i - F_{i,0}}{\frac{v_i}{v_A'} F_{A,0} \cdot X_A} \quad (15)$$

(15) тенгламада i маҳсулотни A реагент орқали ҳосил бўлиш селективлиги келтирилган. Бу тенгламани шунга ўхшаш бошқа реагентлар учун ҳам қўлласа бўлади. Селективлик даражасини ошириш кимёвий жараёнларда катализатор, реактор хилини ва бошқа шароитларни белгилашда муҳим ўрин тутади.

Унумдорлик— кимёвий реакцияларнинг содир бўлиши натижасида ҳосил бўлувчи маҳсулотларнинг миқдорини ифодаловчи катталиқ (г, кг, моль ва кмоль) бўлиб ҳар ҳам бир хил кўрсаткичли қийматга эга бўлмайди. Шу сабабли унумдорлик даражасини дастлабки моддаларни реакцияга киришган қисми орқали фоизларда (%) ўлчанади.

Кимёвий жараёнлар унумдорлиги ҳосил бўган i маҳсулотнинг моль миқдорини унинг назарий молекуляр реакциялар асосида ҳисобланган миқдорига нисбатидир. Юқоридаги (15) тенгламадан $X_A=1$ га тенг бўлганида реакция унумдорлигини қийматини келтириб чиқариш мумкин:

$$X_i^A = \frac{\mathbf{n}_i - \mathbf{n}_{i,0}}{\frac{v_i}{v_A'} \mathbf{n}_{A,0}} = \frac{F_i - F_{i,0}}{\frac{v_i}{v_A'} F_{A,0}} \quad (16)$$

Маҳсулотлар ҳосил бўлиш унумдорлигини реакцияга киришаётган бошқа компонентлар миқдори бўйича ҳам (16) га кўра ҳисоблаш мумкин.

(15) ва (16) тенгламалардан реакциялар унумдорлиги селективлик билан конверсия даражасига тенг эканлиги келиб чиқади

$$X_i^A = \Phi_i^A X_A \quad (17)$$

Агар реакцияларда керакли маҳсулотлар ҳосил бўлишининг асосий реагенти A бўлиб ҳисобланса унумдорлик йигиндиси (қолган реагентларни ҳам ҳисобига олган ҳолда) конверсия даражасига тенг бўлади:

$$\sum X_i^A = \sum \Phi_i^A X_A = X_A \text{ ёки } \sum \Phi_i^A = 1 \quad (18)$$

(16) тенгламадаги маҳсулотларнинг моль миқдори ва оқими қийматларини унумдорлик орқали ифодалаш мумкин:

$$n_i = n_{i,0} + \frac{v_i}{v_A} n_{A,0} \cdot X_i^A \quad F_i = F_{i,0} + \frac{v_i}{v_A} F_{A,0} \cdot X_i^A \quad (19)$$

ёки

$$dn_i = n_{i,0} + \frac{v_i}{v_A} n_{A,0} \cdot dX_i^A \quad dF_i = F_{i,0} + \frac{v_i}{v_A} F_{A,0} \cdot dX_i^A \quad (20)$$

(19) ва (20) тенгламалар кимёвий реакциялар кинетикасини ўрганишда кенг қўлланилади. Бунда жараёнлар материал балансларини ҳисоблашда дастлабки қийматлар ($n_{i,0}$ ва $F_{i,0}$ дан ташқари) орқали конверсия даражаси, селективлик ва унумдорликдан фойдаланилади. Бунинг учун юқоридаги келтирилган тенгламалар билан барча моддаларни моль ёки оқими миқдорлари ҳисобланади ва материал баланси жадвали тузиб чиқилади.

1-машқ. Температурада 298 К да 10% ли CaCl_2 массасини зичлиги 1,22 г/см³ га тенг. Эритма таркибини моль нисбати (N), моляль (m), моляр (C), нормал (N) концентрациялари орқали ифодаланг.

Ечиш. а) эритманинг моль нисбати $N_i = n_i / \sum n_i$ га тенг Концентрациянинг бир ифодасидан бошқа ифодаларига ўтилганда аввал эритманинг грамм (g) ва моль (n) сони билан ифодаланган таркибини аниқлаш керак бўлади. $g \leftrightarrow N$ га ўтишда

$$n = \frac{g}{M} = \frac{\text{молданинг грамм миқдори}}{\text{молданинг молекуляр миқдори}}$$

тенгламасидан фойдаланилади.

$$M_{\text{CaCl}_2} = 40,1 + 2 \cdot 35,46 = 111,02 \approx 111.$$

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 2 + 16 = 18.$$

10% эритмада 10 г CaCl_2 ва 90г сув бор.

$$n_{\text{CaCl}_2} = \frac{10}{111} = 0,0901 \text{ моль}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{90}{18} = 5 \text{ моль}$$

демак,

$$N_{\text{CaCl}_2} = \frac{0,0901}{0,0901 + 5} = 0,0177$$

$$\sum N_i = 1 \text{ тенг бўлганлигидан,}$$

$$N_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - 0,0177 = 0,9823 \text{ га тенг.}$$

б) моляль концентрация (m)

$$0,0901 \text{ моль } \text{CaCl}_2 - 90 \text{ г сувда}$$

$$m \text{ моль} - 1000 \text{ г да}$$

$$0,0901 \cdot 1000$$

$$m = \frac{90}{90} = 1$$

в) моляр концентрацияни аниқлаш учун $d = m/v$ тенгламаси ёрдамида масса системасидан хажм системасига ўтиш керак, яъни 100 г эритма қанча хажмни ишғол қилишини билиш керак:

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

демак,

0,0901 моль CaCl_2 - 81,967 см^3 эритмада
 C – 1000 см^3 эритмада,

бундан

$$C = \frac{0,0901 \cdot 1000}{81,967} = 1,099 \text{ см}^3 \text{ моль}$$

г) нормал концентрация қуйидагича аниқланади:

CaCl_2 тузидан 1 моль 2 г-экв га тенг бўлганлигидан

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

2-машк.

15 $^{\circ}\text{C}$ да 2,31 моль/л моляр концентрацияли H_2SO_4 нинг зичлиги 1,145 г/ см^3 га тенг. Эритма таркибини нормал, моль нисбати, моляль, фоиз концентрацияларида ифодаланг.

Ечиш: Эритма таркибини грамм (g) ва моль сони (n) даги миқдорларини аниқлаймиз. Эритма массаси: $m = V \cdot d = 1000 \cdot 1,145$ граммга тенг.

$$\text{Шунга кўра } g\text{H}_2\text{SO}_4 = n \cdot M = 2,31 \cdot 98 = 226,38 \text{ гр}$$

$$g\text{H}_2\text{O} = 1145 - 226,38 = 918,2 \text{ гр}$$

$$n \text{ H}_2\text{SO}_4 = 2,31 \text{ моль/л}$$

$$n \text{ H}_2\text{O} = 918,2 \text{ моль/18} = 51 \text{ моль/л}$$

Моль нисбати (N)

$$N \text{ H}_2\text{SO}_4 = \frac{2,31}{2,31 + 51,0} = 0,043$$

$$N \text{ H}_2\text{O} = 1 - 0,043 = 0,957$$

Моляль концентрация (m)

918,2 гр сувда – 2,31 моль H_2SO_4 бор

1000 да эса – m бор

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

Фоиз концентрацияда (%)

1145 гр эритмада – 226,38 гр H₂SO₄ бор.

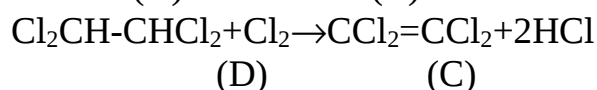
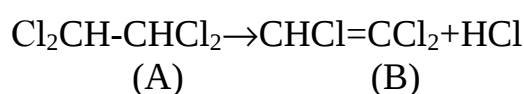
100 гр да эса –%

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

Нормаль концентрацияда (Н):

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

3-машқ.1,1,2,2- тетрахлорэтанни дегидрхлорлаш ва хлорлаш реакциялари қуйидагича боради:



Ечиш: Ушбу реакциялар асосида жараённинг парциал моляр балансини чиқаринг. Бу аниқлаш учун юқоридаги тенгламалардан фойдаланамиз. Реакциянинг парциал моляр баланси дастлабки моддалар ва махсулотлар асосида қуйидагича бўлади:

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

Таянч сўз ва иборалар

Кимёвий реакциялар, стехиометрия, реакция, концентрация, циклогексанни парчаланиши, параллел ёки кетма-кет реакциялар, оддий реакциялар, мураккаб реакциялар, реагентлар, материал ҳисоб, миқдорлар, эритмалар, конверсия даражаси, унумдорлик, температура, эритма таркиби, моль нисбати, моляр, моляр, модданинг грамм миқдори, модданинг молекуляр миқдори, парциал.

Мавзу бўйича саволлар

1. Стехиометрия (моддаларни кимёвий ўзгаришлари) ниқтаи назаридан
2. кимёвий реакциялар
3. Оддий реакциялар
4. циклогексанни парчаланиш) реакцияси
5. Мураккаб реакциялар
6. Оддий реакциялар моддаларнинг моль нисбатини ўзгариши
7. бензолни этиллаш реакциясини
8. Реакциялар концентрацияси

9. Парциал босим
10. Моль миқдорлар

3-МАЪРУЗА

РЕАКЦИЯЛАР ТЕЗЛИГИ ВА ОРГАНИК РЕАКЦИЯЛАРДА МОДДАЛАРГА АЙЛАНИШ ТЕЗЛИГИНИ ЎРГАНИШНИНГ КИНЕТИК АСОСЛАРИ

Режа:

1. Реакциялар тезлиги
2. Органик реакцияларда моддаларга айланиши тезлигини ўрганишнинг кинетик асослари

1. Барча реакциялар статик ва динамик шароитларда олиб борилиши мумкин. Статик шароитда реакция берк идишда, демак, узгармас хажмда олиб борилади. Динамик усулда эса реагентлар реакция бораётган хажмдан (масалан, трубкadan) узлуксиз юбориб турилади.

Реакцияга киришувчи моддалар концентрациясининг вақт бирлиги ичида узгариши реакция тезлиги деб аталади. Демак, реакция тезлиги моддалар концентрациясини вақт бирлигида узгаришига тенгдир. Системада реакцияга киришаётган ва ҳосил бўлган маҳсулотлар (моддалар) реакцияни бориши давомида эквивалент миқдорда узгаради. Шунга кура реакцияларнинг тезлигини вақт утиши билан дастлабки моддаларнинг бирортасини купайишини кузатиш (ўлчаш) билан аниқлаш, яъни ҳисоблаш мумкин. Шунинг учун хақиқий тезлик реакцияга киришувчи моддалар концентрацияларини чексиз вақт ичида узгарган кичик миқдorigа (моль ҳисобида) тенг бўлади:

$$V = \frac{dn_i}{V dt} \quad V = \frac{dc}{V dt} \quad (2.1)$$

бу ерда, V -реакциянинг кузатилган тезлиги, V -ҳажм, t - вақт, C - концентрация, n_i - i реагент моль миқдори.

Турли реакциялар тезлигини таккослаш мумкин бўлгани учун тезлик хажм бирлигида ҳисобланади. Лекин хажм узгармаганда, яъни статик шароитларда олиб бориладиган кимёвий тажрибаларда хажм (V) ифодаси одатда ҳисобга олинмайди. Гомоген фазада боровчи реакциялар тезлигини улчов бирлиги моль ёки кмоль/л (ёки м³) с (мин ёки сек) га тенг.

Реакцияга киришувчи моддалар концентрацияси вақт утиши билан камайиб боради, реакция натижасида ҳосил бўлаётган моддаларнинг концентрацияси эса аксинча купайиб боради. Иккала ҳолатда ҳам реакция тезлиги улчанганда мусбат қийматли бўлиши учун дастлабки моддалар концентрациясининг узгаришини улчаганда (2.1) тенглама олдига манфий, реакция маҳсулотлари концентрацияси узгариш улчанганда эса мусбат ишора куйилади, яъни

$$v_i = \left(\frac{dC_i}{dt} \right)_{V=\text{const}} \quad (2.2)$$

Гетероген-каталитик жараёнларда кимёвий реакциялар катализатор юзасида содир бўлади ва унда реакция тезлиги тенг

$$v_i = \frac{dn_i}{m_k dt} = \frac{\text{МОЛЬ (ЁКИ КМОЛЬ)}}{\Gamma_k (\text{ЁКИ КГ}_k) \cdot \text{С (МИН ЁКИ СОАТ)}}$$

бунда, m_k - катализатор массаси.

(2.1) ва (2.3.) тенгламалар буйича даврий равишда боровчи реакциялар тезлигини аниқлаш мумкин. Агар жараён стационарлар бир хил кам узгарувчи шароитда узлуксиз ҳолатда олиб борилаётган бўлса, у ҳолда реакция тезлиги моль оқим қийматини реакция ҳажмига (гомоген фазада боровчи реакциялар учун) ёки катализаторлар массасига (гетероген-каталитик реакциялар учун) нисбати билан ифодаланади.

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

Олдинги бобда ҳар қандай мавжуд эканлиги маълум эди.

$$\frac{dn_A}{v_A} = \frac{dn_B}{v_B} = \frac{dn_i}{v_i} = dn$$

$$\frac{dF_A}{v_A} = \frac{dF_B}{v_B} = \frac{dF_i}{v_i} = dF$$

Агарда ушбу тенгламаларни Vdt , $m_k dt$, dV ёки dM_k га бўлсак

$$\frac{v_A}{v_A} = \frac{v_B}{v_B} = \frac{v_i}{v_i} = v$$

келиб чиқади.

Бу ҳолатда V нинг қиймати доимо мусбат қийматга эга бўлади. Демак,

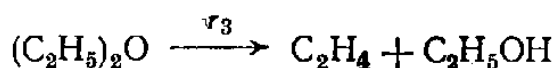
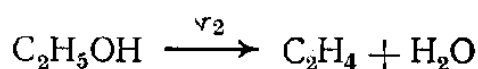
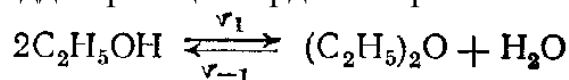
$$v_i = v_i \cdot V \quad (2.5)$$

(2.5) тенглама i - реагентларни сарфланиши орқали аниқланган реакция тезлиги манфий, маҳсулотларни ҳосил бўлиш тезлиги эса мусбат қийматли эканлиги куринади.

Мураккаб реакциялар тезлиги уни бориши ёрдам берувчи оддий реакциялар тезликларидан ташкил топади. У ҳолда реакциянинг умумий тезлиги тенг бўлади.

$$v_i = \sum v_i \cdot v \quad (2.6)$$

Машк. Этанолни дегидратланиш реакцияси гетероген каталитик тарзда қуйида оддий реакциялардан иборат



Реакция бориши натижасида ҳосил булувчи асосий маҳсулотлар буйича жараён тезлигини аниқлаш керак.

Ушбу системада содир булувчи реакциялар натижаларида диэтил эфири ва этилен каби асосий махсулотлар ҳосил бўлади. Шу сабабли жараён тезлиги (2.4) га кура

$$v_{\text{эф}} = \frac{dF_{\text{эф}}}{dm_K} = v_1 - v_{-1} - v_3 \quad v_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{dF_{\text{C}_2\text{H}_4}}{dm_K} = r_2 + r_3$$

Турли реакцияларнинг кузатилган тезлигга, яъни реакцияга киришувчи моддаларни хоҳлаган концентрацияда (микдорда) олиб утказилгандаги реакция тезлиги (V_i) нинг қиймати билан эмас, балки реакциянинг тезлик константаси (k) қиймати билан солиштирилади. Тезлик константасининг қиймати реакцияга киришувчи моддаларнинг табиатига, температурага ва катализаторга боғлиқ бўлиб, реакцияга киришувчи моддаларнинг коцентрациясига (ёки парциал босимига) боғлиқ эмас. Шунга кура кимёвий реакциялар кинетикасини ўрганиш асосан k нинг қийматини ҳисоблашга қаратилган.

Кинетик жихатдан кимёвий реакциялар бир канча гуруҳларга синфланиши мумкин. Бу ҳолат маълум реакциялар орасида унумдорликдир. Кимёвий реакцияларнинг кинетик жихатдан синфларга ажратилишини (классификацияси) дастлаб Вант-Гофф таклиф қилди. Унинг классификациясида реакцияси нормал ҳолатда боришига ҳалал берувчи ва уни мураккаблаштирувчи таъсирлар (реакциялар бориши натижасида чикувчи иссиқлик, реактор ёки идиш деворларининг таъсири ва бошқалар) ҳисобга олинмаган.

2. Кимёвий реакциялар икки хил аломатга кура: молекулярлиги ва тартибига кура синфланади:

Реакцияларнинг молекулярлиги бир вақтда тукнашиб кимёвий реакцияга кирувчи молекулалар сони билан белгиланади.

Купинча реакция тенгламаси бу реакцияда бир канча молекула иштирок этишини курсатади. Шунга биноан реакция куп молекулали бўлиши керак эди, лекин ҳақиқатда куп молекулали булмайди. Тенгламада курсаталиган молекулаларнинг барчаси бир вақтда реакцияга киришади деб булмайди. Жараёни эса бирин-кетин ёки параллел борадиган бир канча оддий реакцияларнинг мажмуидан иборат бўлади. Сиртдан Караганда реакциянинг бундай мураккаб йулар билан бориши уни сустлашишига олиб келади деб қараш мумкин, аммо купинча реакциялар мураккаб йулар билан борганида унинг тезлиги бирданига содир бўлишдагига нисбатан ортик бўлади.

Молекуляр реакциялар тезлик константаси

$$k_c = \frac{dc}{dt} \quad (2.7)$$

бўлиб, унда k нинг улчов бирлиги $[1/\text{вақт}]$, яъни t^{-1} билан ифодаланади. (2.7) дан k ни топиш учун тенгламани интеграллаш керак:

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

бу ерда A -интеграллаш доимийси. Агар $t=0$ бўлганида $A = \ln C_0$ бўлади. Со-олинган модданинг дастлабки концентрацияси, C эса t вақт ўтгандан кейинги концентрация A нинг қийматини урнига қўйсак

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$$

Реакцияга киришувчи моддаларнинг миқдорини уларнинг концентрацияси билан эмас, балки олинган моддаларнинг моль сони билан ифода этилса (2.7) тенглама қуйидаги кўринишга эга бўлади.

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

бу ерда, дастлабки вақтда V ҳажмда a моль модда бор деб ҳисобланса, x - t вақт ўтгандан сунг X моль модда реакцияга киришади. (2.9) интегралланса

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

келиб чиқади.

Биомолекуляр реакцияларнинг ($A+B \leftrightarrow D+C \dots$) тегилиги умумий ҳажмга тескари ёки газ фазада боровчи реакциялар учун умумий босимга тўғри муносиб ҳисобланади ва уларда

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

(2.11) интегралланса

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

Агар дастлабки олинган моддалар концентрациялари тенг, яъни $a=b$ бўлса

$$-\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 \text{ ва } k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right) (t^{-1} \text{ моль}^{-1}) \quad (2.13)$$

Уч молекуляр ($2NO + O_2 = 2NO_2$ ва шунга ухшаш) реакцияларнинг тезлик константаси агар реакцияга киришувчи моддаларнинг концентрациялари узаро тенг бўлса, яъни $C_A = C_B = C_D$ ҳолатда

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

Реакцияларнинг содир бўлиш тезлиги дастлабки олинган моддаларнинг концентрациясига боғлиқ бўлмайди, яъни ноль тартибли бўлади. Бу хил реакциялар учун

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

Радиактив моддаларнинг парчаланиши, реакциянинг тезлигига бошқа омиллар (диффузия, абсорбция ва ҳаказо) билан чегараланганда бу хил реакциялар содир бўлади.

Таянч сўз ва иборалар

Реакциялар тезлиги, органик реакциялар, ҳажм, вақт, кимёвий реакциялар, катализатор, тенгламалар, гомоген фаза, гетероген-каталитик, мураккаб реакциялар тезлиги, дегидратланиш реакцияси, диэтил эфири, тезлик константаси, парциал босим, молекуляр реакциялар тезлик константаси, биомолекуляр реакция.

Мавзу бўйича саволлар

1. Статик шароитда олиб бориладиган реакция.
2. Динамик усулда олиб бориладиган реакция.

3. Гетероген-каталитик жараёнлар.
4. Этанолни дегидратланиш.
5. Кимёвий реакцияларнинг кинетик жихатдан синфланиши.
6. Молекуляр реакциялар тезлик константаси.
7. Биомолекуляр реакциялар.

4-МАЪРУЗА

РЕАКЦИЯ МЕХАНИЗМИ ХАКИДА ТУШУНЧА

Режа:

1. Кириш
2. Оддий реакциялар
3. Мураккаб реакциялар

1. Жараёнларда содир бўладиган мувозанат шарти ҳолатининг хусусиятларини кимёвий термодинамик реакцияларни вақт бирлиги ичида бориши қонуниятларини, маҳсулотларни ҳосил бўлиши унумдорлигига таъсири таъсирини билиш талаб этилади.

Кимёвий реакциялар кинетикаси қонуниятлари кимёвий реакцияларни бориш тезлигига турли моддаларнинг табиатига, уларнинг концентрациясига, реакция бораётган шароитни температураси, катализаторнинг иштирок этиш ёки этмаслиги ва бошқа бир канча омилларнинг таъсирини урганиб реакциянинг механизми (бориш ҳоллари) ни аниқлаб беради. Кимёвий жараёнларни бориш ҳолатларини изохлаш учун текширув йўналишларига тегишли адабиётлардаги маълумотлар асосида тажрибалар утказилади. Шундан сунг технологиянинг қулайлиги, иқтисодий самарадорлиги (ҳом ашё, маҳсулотларни ҳосил бўлиш миқдори, унумдорлик ва бошқалар) юзасидан реакцияларни синтез усули ташланади.

Реакция тезлигини ошириш ва реакцияга ҳалал берадиган қушимча реакцияларнинг тезлигини камайтириш саноат корхоналарида ишлаб чиқариш унумини оширишга ҳом ашёдан туларок фойдаланишга, қисқа вақт ичида қуп маҳсулотлар синтез қилишга имкон беради.

Шундан кейинги босқичларда кимёвий жараёнларнинг интенсивлиги ва селективлигини ошириш мақсадида реакцияларни амалда олиб бориш йул-йуриқларини (газ ёки суюқ фазаларда) топилади. Илмий жихатдан олганда кимёвий реакциялар кинетикасини текшириш жараёнларнинг қандай бориши, яъни уларнинг механизмини туларок ўрганишга ёрдам беради. Бу эса кимёвий реакциялар (айниқса органик моддалар иштирокида боровчи) йўналишини ва уларнинг тезлигини бошқаришга қулай шарт-шароит яратиб беради. Дастлабки вақтларда асосий эътибор кимёвий реакцияларни синфларга ажратишга ҳамда уларнинг боришини ифодаладиган тенгламаларни топишга қаратилган. Аммо текширишлар оддий реакциялар билан чегараланиб, бунда реакциялар боришини мураккаблаштирувчи омиллар ҳисобига олинмаган эди. Реакцияларни шу тариқа текширишга расмий (формал) кинетика номи билан иш юритилади.

Демак, кимёвий реакцияларнинг узгармас температурада реакция тезлиги билан реагентларнинг концентрацияси орасидаги боғланишни текширадиган соҳа расмий кинетика дейилади.

Органик моддалар иштирокида боровчи кимёвий реакциялар кинетикасини ўрганиш катъий илмий тадқиқот бўлиб жараёнларни миқдорий узгаришларини ифодалайди. Шу сабабли Ушбу текширувлар реакциялар механизмини аниқлашга қаратилган назарий ва киме технологиясида қулланиладиган реакторлар, ҳамда жараёни моделлаштириш, оптимал шарт-шароитларини топишга йўналтирилган амалий аҳамиятга эгадир.

2. Оддий реакциялар

Агар бир вақтда битта реакция борса у оддий реакция дейилади. Оддий реакциялар моно-, би- ва куп молекулали бўлиши мумкин. Демак, молекуляр реакцияларда дастлабки реагентлар ва ҳосил бўлаётган моддалар молекуляр ҳолатида мавжуд бўлади. Бундай реакцияларда битта актив оралик комплекс ҳосил бўлиши мумкин.

Углеводородларнинг молекулали реакциялари термик жараёнларда кам учрайди. Туйинган углеводородларни иштирокида боровчи жараёнларда оралик радикаллар ҳосил қилиш билан реакциялар катта тезликда содир бўлади.

Молекулалар сонига қараб боровчи жараёнлар қуйидагича ифода этилади.

$A \rightarrow D + \dots$ (мономолекуляр) $V = k [A]$

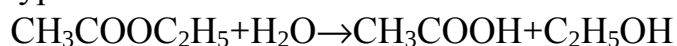
$A + B \rightarrow D + \dots$ (бимолекуляр) $V = k [A] [B]$

$2A \rightarrow D + \dots$ (учмолекуляр) $V = k [A]^2$

бу ерда $[A]$, $[B]$ ва $[D]$ лар моддаларни концентрацияси ёки парциал босими, k - тезлик константаси.

Маълумки, реакциялар тартиби реакция тезлигининг қайси даражадаги концентрацияга боғлиқлигини курсатади, яъни реакция тезлиги концентрациянинг қандай даражага чиқарилганига боғлиқ бўлса, реакция тартиби уша даражани курсатувчи сонига тенг бўлиди. Масалан, $V = k [A]^n [B]^m$ бўлса, $n+m$ йиғиндиси реакциянинг тартибини билдиради. Реакциялар нол, бир, икки, уч ва юқори тартибли бўлиши мумкин. Реакциялар тартиби ҳатто қасрли сонига ҳам тенг бўлиши мумкин.

Бундан бир қанча вақт илгари реакцияларнинг тартиби билан молекулярлиги бир хил деб уйлаган эдилар. Бирок уларнинг иккаласи икки хил тушунчадир. Мисол учун мураккаб эфирнинг суюлтирилган эритмада гидролизланишини қуриб чиқайлик.



реакциясида сув куп миқдорда бўлганлиги учун реакция натижасида унинг концентрацияси амалий жихатдан узгармай қолади. Шунинг учун реакциянинг тезлиги фақат эфирнинг концентрациясига боғлиқ бўлади. Демак, бу реакция икки молекуляр бўлиб биринчи тартибли реакциядир. Лекин бир (моно) молекулали ва биринчи тартибли реакцияларнинг кинетик тенгламаси бир хил бўлади. Реакциянинг тезлиги жараёни бориши давомида узгармай қолса бундай реакция ноль тартибли бўлади. Радиоктив моддаларнинг парчаланиши ҳам ноль тартибли реакциялардир.

Реакция тартибини аниқлаш реакциянинг бориш механизмини топишга ёрдам беради. Реакция тартибини аниқлашни бир неча тажрибавий (экспериментал) усуллари мавжуд:

1. Реакциянинг кинетик тенгламаларига (2.8; 2.10; 2.12, 2.13, 2.14) мос келиши ёки тезлик константасини узгармай колиши.

Бунда тажрибалар утказиш билан дастлабки модданинг ёки ҳосил бўлган маҳсулотларнинг бирортасини миқдори вақт утиши билан улчанади. Олинган натижалар бирин-кетин шу тенгламаларга куйилади ва тезлик константаси (k) қиймати ҳисоблаб топилади. Қайси тенглама буйича ҳисобланганда k нинг қиймати узгармай колса реакция тартиби шунга тенг холда бўлади.

Реакция тартибига мувофиқ тезлик константасининг улчов бирлиги турличадир. Масалан, суюқ фазада борувчи гомоген реакциялар учун биринчи тартибли учун

$$\frac{\text{←моль}}{\text{л (вақт)}} : \frac{\text{←моль}}{\text{л}} = (\text{вақт})^{-1}$$

иккинчи тартибли учун

$$\frac{\text{←моль}}{\text{л (вақт)}} : \frac{\text{←(моль)}^2}{(\text{л})^2} = \text{л (моль)}^{-1} (\text{вақт})^{-1}$$

хоҳлаган тартибли

$$\frac{\text{←моль}}{\text{л (вақт)}} : \frac{\text{←(моль)}^n}{(\text{л})^n} = \text{л}^{n-1} (\text{моль})^{1-n} (\text{вақт})^{-1}$$

Суюқ фазада борувчи гетероген каталитик реакциялар учун

$$\frac{\text{←моль}}{(\text{масса}) (\text{вақт})} : \frac{\text{←(моль)}^n}{(\text{л})^n} = \text{моль}^{1-n} \text{л}^n (\text{масса})^{-1} (\text{вақт})^{-1}$$

Газ фазада борувчи реакцияларда концентрация урнига парциал босим қиймати олинади ва шунга биноан тезлик константаси улчов бирлиги гомоген реакцияларда

$$\frac{\text{моль}}{\text{л (вақт)}} : \frac{(\text{МПа})^n}{\text{гетероген каталитик}}$$

$$\frac{\text{реакцияларда моль}}{(\text{масса}) (\text{вақт})} : (\text{МПа})^n = \text{моль} (\text{масса})^{-1} (\text{МПа})^{-n} (\text{вақт})^{-1}$$

2. Ярим ажралиш вақти усули билан реакция тартибини аниқлашда дастлабки моддалардан ҳар хил концентрацияда олиниб тажрибалар утказилади. Дастлабки моддаларнинг концентрациясини ярмига камайишига кетган вақт ярим ажралиш вақти дейилади. Бу вақтда кинетик тенгламаларда

а

х= ----- га тенг бўлади. Агар х нинг бу қийматини кинетик тенгламаларга

2 қуйиб ярим ажралиш вақти ($t_{1/2}$) топилса қуйидаги натижалар олинади.

мономолекуляр реакцияларда $t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln 2$

биомолекуляр реакцияда $t_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{a} = \frac{1}{k} a^{-1}$

учмоллекуляр реакцияда $t_{1/2} = \frac{3}{2} \cdot a^{-2}$

умуман,

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

Агар ордината укига $t_{1/2}$ ни, абцисса укига а нинг тегишли даражадаги қиймати қуйилса тўғри чизикли боғланиш олиниши керак.

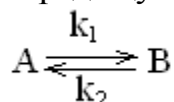


1- расм. Ярим ажралиш вақти билан моддалар концентрацияси орасидаги боғланиш.

3. Мураккаб реакциялар.

Юқорида куриб утказилганидек оддий реакциялар, яъни фақат биргинабоскич билан борувчи органик реакциялар кам учрайди. Купинча бир вақтнинг узида бир неча хил оддий реакциялар ёнма-ён ёки кетма-кет боради. Бундай реакциялар мураккаб реакциялар деб аталади.

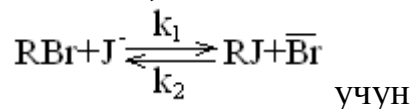
Кинетика таълимотига кура мураккаб реакцияларда борувчи оддий жараёнлар бир бирига боғлиқ бўлмайди, балки ҳар қайси оддий реакция бир вақтнинг узида мустақил (яъни бир бирига ҳалал бермасдан) боради. Системада концентрацияларнинг умумий узгариши айрим реакциялардаги оддий реакциялар ёнма-ён бораётган бўлса, бу мураккаб жараённинг умумий тезлиги оддий реакциялар тезликларининг алгебраик йигиндисига, агар кетам акте бораётган бўлса, энг секин борувчи реакция тезлигига тенг. Бу хил реакцияларни умумий тарзда қуйидагича ифодалаш мумкин



Бундай реакцияларнинг умумий тезлиги:

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

Масалан,



$$v_1 = k_1 [RBr] [J^-]; v_2 = [RJ] [Br^-]$$

Умумий тезлик

$$v = v_1 - v_2 = k_1 [RBr] [J^-]; k_2 = [RJ] [Br^-]$$

Агар реакция учун дастлаб V хажмда A моддадан a моль ва B моддадан b моль олинган деб фарз қилайлик. t вақт ўтгандан кейин A модданинг x моль қисми реакцияга киришсин. Бу вақтда A моддадан $(a-x)$ моль қолади ва B модданинг миқдори $(b+x)$ мольга тенг бўлади.

Кимёвий жараёнлар бораётган шароит температураси кутарилган сари реакция тезлиги ҳар ортади ва температуранинг бу таъсир кучи анчагина сезиларли бўлади. Қупчилик реакцияларда температура 10°C га кутарилганда реакция тезлиги 2-4 маротаба ортади.

Температуранинг реакция тезлигига таъсири миқдори жихатдан Вант-Гофф-Аррениус тенгламаси билан ифодаланади.

Тезлик константасига температуранинг таъсири Аррениуснинг қуйидаги тенгламаса ифодалайди.

$$k = k_0 \cdot e^{E/RT}$$

бу ерда, k_0 – экспоненциал (олдиндаги) каталитик дейилади,

E – активланиш энергияси.

Демак, температура реакция тезлик константасига таъсир қилади. тенгламадаги катталиклар k_1 , k_0 , E , R ва бошқалар билан белгиласак реакция тезлиги мана шу параметрлар функцияси бўлиб ҳисобланади.

$$V = f(Q, C(P), T)$$

Моддаларнинг реакцияга кириши учун биринчиси шарт, юқорида айтиб ўтилгандек молекуляр (заррачалар) нинг бир-бири билан узаро тукнашувидир. Вақт бирлигида тукнашишлар сонини ҳисоблаб чиқиш мумкин.

Аррениус: «Нормал молекулалар билан бир каторда катта энергияга эга бўлган актив молекулалар тукнашгандагина кимёвий реакция содир бўлади» – деган эди. Актив молекулаларда ортиқча энергия бўлиб, уларда катта кинетик энергия ёки катта тебранма энергия, ёхуд юқори энергетик даражадаги электронлар бўлади ва бунинг ҳисобига нормал молекулалар актив молекулаларга айланади, ҳамда кимёвий тукнашишларга сабабчи бўлади. Нормал молекулаларни актив молекулаларга айланиш жараёни активланиш деб аталади.

Кимёвий реакциялар содир бўлишига олиб келган тукнашишлар эффектив (унумли) тукнашишлар дейилади. Тукнашишларнинг кимёвий реакцияларга олиб келишиш учун бу тукнашишларда маълум миқдорда минимум энергия ажралиб чиқади. Бу энергия активланиш энергияи (E) деб аталади. Демак, эффектив тукнашишлар мавжуд бўлгандагина активланиш энергияси ажралиб чиқади.

Маълум минимум энергияси бўлган актив молекулалар тукнашгандангина активланиш энергияси ҳосил бўлади ва кимёвий реакция боради. Активланиш энергияси ажралиб чиқиши учун тукнашувчи молекулаларнинг ўртача энергиясидан ортиқча энергияга эга бўлиши керак. Больцман қонунига мувофиқ энергияси E энергиядан ортиқ бўлган молекулалар сони (N) тенг

$$N = N_0 \cdot e^{E/RT}$$

бунда, N_0 - молекулаларнинг умумий сони,

E - актив молекулаларнинг ўртача энергияси.

(2.41) тенгламага биноан

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

кўринишда ёзсак бўлади.

Баъзи бир мураккаб реакциялар Аррениус қонунига бўлинмайди, яъни

($\lg k - \frac{1}{T}$) боғланишда (ордината ўқига $\lg k$, абцисса ўқига $\frac{1}{T}$ қўйилса)

тўғри чизик эмас, балки эгри чизикли боғланиш олинади. Бу эса k_0, V_0, E - ларни температура билан ўзгаришини кўрсатади. Бундай ҳолларда ҳам $E - \frac{1}{T}$ активланиш энергияси дейилади. Лекин ($\lg k - \frac{1}{T}$) координатада турли

температурада эгри чизикдан ўтказилганурунманинг оғишидан топилаётган $\lg k$ турли қийматга эга бўлади.

Таянч сўз ва иборалар

Оддий реакциялар, мураккаб реакциялар, хом ашё, унумдорлик, реакцияларнинг тезлиги, кимёвий жараёнлар, газ ёки суюқ фазалар, температура, молекуляр реакциялар, туйинган углеводород, радиоктив моддалар, гомоген реакциялар, аррениус қонуни.

Мавзу бўйича саволлар

1. Реакциялар тезлигини айтиб беринг.
2. Реакциялар кинетикаси нималарни ургатади.
3. Моль қисм ва моль оқим қийматлари орқали тезлик нимага тенг?
4. Реакция молекулярлиги ва тартиби нимани аңлатади.
5. Моно, би-, уч молекуляр реакциялар тезлик константаси тенгламасини ёзиб беринг.
6. Реакцияларни кинетик текшириш усуллариға нималар киради.
7. Тҗрибалар утказиш билан реакция жараёнлари механизмини ўрганишни айтиб беринг.
8. Оддий реакциялар ва уларнинг турлари.
9. Реакциялар тартиби ва уни аниқлаш усуллари.

10. Мураккаб реакциялар ва уларнинг турлари.

5-МАЪРУЗА

РАДИКАЛ РЕАКЦИЯЛАРНИИГ МЕХАНИЗМИ ВА КИНЕТИКАСИ

Режа:

1. Занжир реакциялар ҳосил бўлиши
2. Актив марказларни вужудга келиши.
3. Занжирнинг узулиши
4. Тармокланган занжир реакциялар кинетикаси.
5. Тармокланган занжир реакциялар кинетикаси.
6. Кимёвий реакциялар кинетикасига эритувчилар таъсири.

1. Занжир реакциялар ҳосил бўлиши.

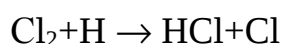
Асосий органик ва нефткимё синтези саноатида оралик эркин атом ва радикаллар ҳосил килиш билан боровчи реакциялар (радикаллар реакциялар деб ҳам аталади) муҳим урин эгаллайди. Бундай хилдаги реакцияларга хлорлаш, оксидлаш, полимерланиш, пиролиз крекинг ва бошқа жараёнлар киради.

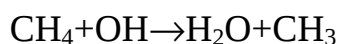
Радикаллар ҳосил килиш билан боровчи купчилик реакциялар занжир реакциялар бўлиб ҳисобланади. Барча кимёвий реакциялар бизга юқоридан маълум булдики уларни бориш механизмига қараб икки гуруҳга булинади:

1. Молекуляр реакциялар–реагентлар реакцияга киришувчи моддалар актив комплекс (оралик модда) ҳосил қили шорқали маҳсулотларга айланади.

2. Реагентлар дастлабки вақтида бевосита таъсирлашмайди, яъни реакцияга киришмайди. Реакция бошланиши учун энг аввало актив марказ деб аталаган модда ҳосил бўлиши керак (занжир механизми билан борадиган мураккаб реакциялар)

Занжир реакцияларни изохлашдан аввал радикал билан танишиб чиқамиз. Атом ва молекулаларнинг ташки орбитал жуфтланган электронлар билан бўлиши мумкин. Мана шундай яқка электронга эга булган моддалар радикал (ёки озод радикал) дейилади. Радикаллар зарядланган (ион радикал) бўлиши мумкин. Масалан, Н, N,О галлоидлар, ишқорий металлар жуфтлашмаган яқка электронга эгадир. Баъзан бундай атомлар озод (эркин) атом деб ҳам аталади. Квант механикаси назариясига мувофиқ валентлик яқка электронлар сонига тенг. Шу сабабли бу хил валентлик озод валентлик дейилади. Демак, радикаллар озод валентликка эгадирлар. Нейтрал молекула системасида радикаллар электрони сони ток холда бўлади. Реакция содир булганидан кейин ҳам шу ток сонлик сакланиб қолади ва натижада реакцияларда ҳосил булган моддаларнинг биттаси яқка электронни бирлаштириб олади. Шунга қура бу хил реакция натижасида озод валентлик йуқолиб кетмайди (озод валентли атомларни йуқолмаслик принципи). Масалан,





Ишора устидаги нукта моддаларни радикал ҳолда эканлигини билдиради.

Радикал нейтрал ёки зарядланган (ион радикал) ҳолда бўлиши мумкин. Бир вақтда ҳам зарядга (мусбат ёки манфий) ва жуфтланмаган электронга эга булган заррачалар ион радикаллар деб аталади. Валентлиги туйинган заррачалар бир электронни бирлаштирганда ёки берганида эркин радикал ва ион радикал ҳосил бўлади.



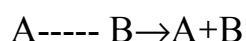
Агар заррачада жуфтланмаган электроннинг сони битта бўлса монорадикал (H, OH) ёки жуфтланмаган электроннинг сони иккита бўлса бирадикал (O, S) дейилади.

Радикаллар валенти туйинмаган заррачалар булганлиги учун реакцияларга, жумладан, валенти туйинган заррачалар билан осон реакцияга киришадилар, яъни реакциянинг активланиш энергияси жуда кичик бўлади. Барқарорлик хоссасига эга булган радикаллар ҳам мавжуд. Заррачалар жуфтланмаган электронга эга булганлиги учун пармагнит хусусиятига эга. Шу сабабли уларнинг мавжудлигини тажрибасида электронпарамагнит резонанс (ЭПР) асбоби ёрдамида текширилади.

Занжир реакциялар асосан уч босқични уз ичига олади: занжирнинг ҳосил бўлиши, занжирнинг узилиши ва занжирнинг давом этиши.

2. Актив марказларни вужудга келиши.

Валенти туйинган молекуладан радикалларни ҳосил бўлиш реакциясига занжирнинг ҳосил бўлиши (баъзан занжирнинг бошланиши) дейилади. Бунда молекула богларида ташки таъсир иссиқлик, нур ва бошқалар натижасида узилиш содир бўлади:

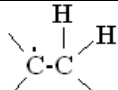


Реакция бошланиши учун зарур булган актив марказлар икки жойда хажм ичида гомоген равишда, идиш деворларида эса гетероген тарзда ҳосил бўлиши мумкин. 1- жадвалда кимёвий богларнинг узилиш энергиялари қиймати (Q) келтирилган. Бу маълумотлардан куринадики боглар орасидаги энергия миқдори юқори бўлиб Ушбу богни узиш учун ташкаридан кушимча энергия сарф қилиниши талаб этилади.

1- жадвал

Кимёвий богларнинг узилиш энергиялари, (Q)

Боглар	Q , кж/моль	Боглар	Q , кж/моль	Боглар	Q , кж/моль
H-H	435	$\text{CH}_3\text{-CH}_3$	372	$\text{CH}_3\text{-C}$	425
Cl-Cl	242	C_2H_5	326	Трет $\text{C}_4\text{H}_9\text{-H}$	376
F-F	155	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C-C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	46	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-H}$	326

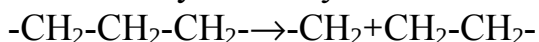
HO-OH	200	RO-J-OH	170		170
-------	-----	---------	-----	---	-----

Актив марказларнинг хажм ичида ҳосил бўлиши реакциялари гомоген равишда бориб асосан иссиқлик ёки нур таъсири натижасида юз беради. Актив марказлар молекулаларнинг диссоциаланиши ҳисобидан ҳосил бўлади.

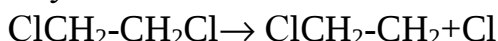
Масалан, Na_2 молекуласи 373°K (100°C) да Na атомларига батамом ажралади. Na атомининг ташки орбиталида якка электрон бор. Агар молекулада бир канча боғланиш бўлса диссоциланиш энг буш боғланишнинг узилиши ҳисобидан содир бўлади. Мисол учун, C_2H_6 молекуласида $\text{C}-\text{C}$ боғланишнинг энергияси $335,52 \cdot 10^6$ ж/моль, $\text{C}-\text{H}$ боғнинг энергияси эса $410,33 \cdot 10^6$ ж/мольга тенг. Шу сабабли C_2H_6 молекуласи $\text{C}-\text{C}$ боғнинг узилиши ҳисобига диссоциаланиб 2CH_3 радикалини ҳосил қилади. Агар $\text{C}-\text{H}$ боғлар узилганда эди C_2H_5 ва H радикаллар ҳосил буларди. Иссиқлик таъсирида молекулаларни диссоциалантириб актив марказлар ҳосил қилиш учун юқори температура, яъни жуда катта энергия керак бўлади. Демак, бундай жараёнлар купинча кийинчилик билан боради. Гомолотик тарзда парчаланадиган молекулалар иштирокида боровчи реакциялар ΔH га боғлиқ ҳолда аниқланади. Боғни узилиш энергияси $E_{\text{эндо}} = E_{\text{экзо}} - \Delta H = Q$ га тенг. Ушбу ҳолатда борадиган жараёнлар тезлик константасини қуйида тенглама бўйича ифода этиш мумкин:

$$k_0 = A \cdot e^{-Q/RT}$$

Бунда, Q - боғларни узилиш энергияси, A -узгармас катталиқ бўлиб купинча $A \approx 10^{13} \text{сек}^{-1}$ га тенг. Cl_2 молекуласини узилиши учун 480°C температура керак бўлади. Органик моддалардаги $\text{C}-\text{C}$ боғ нисбатан заиф булгани учун барча жараёнларда радикалларни ҳосил бўлиши шу боғ ҳисобига боради:



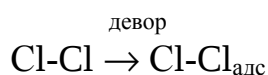
Хлорлибирикмаларда эса қуйидагича:



Актив марказлар фотоқимёвий реакциялар натижасида ҳам ҳосил бўлиши мумкин, айниқаски тулкили нурлар таъсирида молекулалар эркин атом радикаллари диссоциаланиши мумкин. Баъзан, занжир актив марказларнинг диссоциаланиш натижасида эмас, балки икки молекуланинг узаро реакцияга киришиш натижасида ҳам содир бўлади:



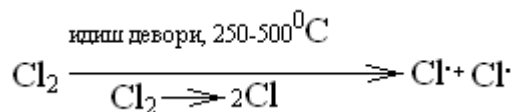
Ҳосил бўлаётган актив марказлар атом ва радикаллар идиш деворлари билан тукнашиб деворларда тутилади (адсорбцияланади). Бу тутилиш натижасида радикал билан девор орасида координацион ва хатто валентли боғланиш вужудга келади. Бу реакцияни шартли равишда қуйидагича тасвирлаш мумкин:



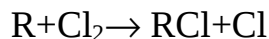
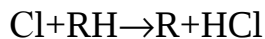
Термик оксидланиш жараёнларида мана шундай вазифани водородни кислород билан ҳосил қилган боғланиши бажаради:



Алканларни гологенлаш жараёнлари ҳам занжир-радикал реакциялари турига кирази. Гологенлашнинг термик, фотохимий ва инициирлаш хиллари мавжуд: Бунда гологен радикалларга ажралади:

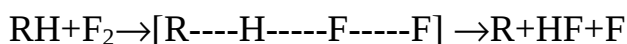
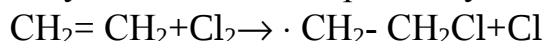


Шундан кейин занжир ҳосил бўлиши содир бўлиб реакция давом этиб боради:



Реакциялар занжири ун ёки юздан ортик звенолардан (бугимлар) ташкил топади.

Занжирни ҳосил бўлиши қуйидагича ҳам бориши мумкин:



Одатда термик реакциялар $150-800^\circ\text{C}$ температураларда олиб борилади. Агар занжирни ҳосил бўлиш тезлигини V_0 деб белгиласак мономолекуляр холда ажралаш реакциялари учун

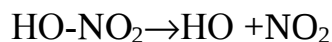
$$V = k_0[\text{A}]$$

биомолекуляр реакциялар учун эса

$$V_0 = k_0[\text{A}][\text{B}]$$

Одатда, деворларда радикалларнинг кайта вужудга келиш тезлиги хажмда боровчи жараёнлардаги тезликка қараганда катта бўлади. Шунинг учун девор якинида реакция тез боради ва температура идиш ичидаги температурага қараганда юқори бўлади. Актив марказларни девор юзасида ҳосил бўлиш жараёнига қушимча моддалар ҳам таъсир қилади.

Занжирнинг давом этиш. Паст температураларда асосий реагентларга нисбатан парчаланиб реакцион актив моддалар (радикаллар) ёки атомлар ҳосил қилиш хоссасига эга булган моддалар инициаторлар тезлаштирувчи маъносида деб аталади. демак, тезлаштирувчи моддалар реакция бораётган системага қушилса жараёнларда бўлиш тезлиги ошади ва бу реакцияни паст температурада боровчи реакцияларда хлор инициаторлик вазифасини бажаради. Азот кислотаси, азот оксиди ҳам инициаторлардир, чунки



Инициаторлар сифатида RCOOOOH (пероксикислота), ROOH (гидроперексид), водород, персульфат, перборат ва бошқа моддалар ҳам ишлатилади. Барча инициаторлар жуда юқори тезлик билан маълум температуралигида парчаланади, масалан, бензоилпероксид $90-100^\circ\text{C}$, трет-бутилпероксид 150°C да, азобисизобутиронитрил $80-90^\circ\text{C}$ да парчаланади.

Инициаторлар (JnC_2)иштрокида занжирни ҳосил бўлиши қуйидагича боради:



Бунда биринчи реакция секин боради ва унинг тезлиги

$$V_0 = k_u f_u[\text{JnC}_2] = k_0[\text{JnC}_2]$$

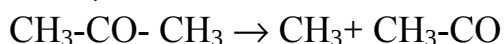
тенг бўлади. Бунда, f_u - инициаторнинг самарадорлиги эффективлиги коэффициент. Унинг қиймати купгина моддаларда бирга якин сонга тенг.

Катализаторлардан фаркли уларок иннициаторлар реакция давомида сарф бўлади ва шу сабабли унинг концентрацияси камаяди. парчаланиш натижасида ҳосил бўладиган заррачалар кейин фарқарор моддаларга айланади ва махсулот таркибида кушимча сифатида пайдо бўлади.

Агар системага ультробинофша нури (УФ) ёки бошқа турдаги нурлар (рентген, γ -нурлари) таъсир эттирилса молекулалар ютилган квант энергиялар ҳисобидан актив ҳолатга утади ва реакцияга киришганда ютилган нур энергиясининг миқдори:

$$E = N_0 h \nu = \frac{N_0 h c}{\lambda}$$

га тенг бўлади. Бу ерда, N_0 - Авагадро сони, h - Планк константаси, λ - тулкин узунлиги (см ҳисобида), c - нур тезлиги (см/сек), ν - тебраниш частотаси (сек⁻¹). шундай қилиб молекулаларга ютиладиган энергия миқдори нур тулкин узунлигига тескари пропорционалдир. Нур таъсирида молекула узининг энг заиф богидан узилади, масалан,



Бунда иккита радикал ҳосил бўлади. Богни узилиш учун у ютадиган нур энергияси богни энергияси қийматидан кичик булмаслиги керак. Хлорни нур таъсирида парчалашни 494 нм тулкин узунлигида, C-H богни эса 268 нм (УФ) да амалга ошириш талаб этилади. Квант энергиясининг молекулаларни реакцияга киритиш хусусияти квант унуми (ϕ) билан улчанади. ютилган бир киришган молекулаларнинг сони квант унуми деб аталади, яъни

$$\phi = \frac{\text{реакцияга киришган молекулалар сони}}{\text{ютилган нурнинг квантлар сони}}$$

Демак, квант унуми бирга тенг бўлса, реакция эквивалентлар қонуни га бўйсунган бўлади.

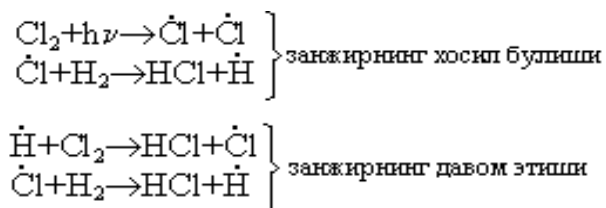
Баъзи, ϕ қиймати бирдан катта ёки кичик бўлиши мумкин. Мисол учун, $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ реакциясида $\phi = 0,23$. Квант унумининг бирдан кичик бўлишига сабаб ҳосил булган радивалларнинг рекомбинация ва дезактивациясида (айниқса суюқ фазада). Ютилган квант энергия факат актив марказ ҳосил қилишига сарф бўлиши мумкин, сунгра актив марказ реакциясини бошлаб юборади. Занжирнинг узунлигига караб квант унуми ҳам хар хил бўлиши мумкин. Айрим органик моддалар ва улардаги гуруҳларни нур ютиш тулкин узунликлари 2.ва 3 –жадвалларда келтирилган. Ютилган занжирнинг ҳосил бўлишига колган кисми эса иссиқлик энергияси ҳосил бўлишига, люминесценция ва бошқаларга сарф бўлади.

Занжирнинг давом этиш механизмига караб занжир реакциялар икки гуруҳга булинади:

–тармокланмаган занжир реакциялар

–тармокланган занжир реакциялар.

Масалан, $\text{H}_2 + \text{Cl} \rightarrow 2\text{HCl}$ реакцияси нур ютиш билан қуйидагича боради:



Занжирнинг давом этишида бирин-кетин борадиган реакциялар туплами занжир бугими (звеноси) дейилади. Занжирнинг вужудга келишида ҳосил булган ҳар қайси эркин радикалга тўғри келган бугимларнинг ўртача сонига, яъни радикал ҳосил булганидан узулгунча содир булган реакция бугимларининг сонига занжирнинг узунлиги деб аталади. Актив марказни занжирнинг давом этиш реакциясига киришиб уз урнига бошқа бир янги актив марказ ҳосил қилишига қараб занжирнинг узунлиги (l) тенг

$$l = \frac{\alpha}{\beta} = \frac{1-\beta}{\beta}$$

бўлади. Бунда α -занжирнинг давом этириш эҳтимоллиги, β - занжирнинг бирон бугимдаги узилиш эҳтимоллиги, амалда $\alpha + \beta = 1$. Шу билан бирга занжирнинг давом этиши ва узилиши эҳтимолликлари бу реакцияларнинг тезликларига пропорционалдир. Шунга кура занжир узунлиги занжирнинг давом этиш тезлиги билан узилиш тезлиги қийматларини нисбатига тенг бўлади

$$l = \frac{\alpha}{\beta} = \frac{V_{\text{давом этиш}}}{V_{\text{узилиш}}}$$

Моддалар богларини, нур ютиш тулкин узунликлари

2- жадвал

Гурухлар	λ , нм	Гурухлар	λ , нм
C=C	165	N=N	340
C≡C=C	225	=C=	620
C≡C	175	N=O	665
C=N	240-250		203; 254
NO ₂	271		
C=O	280		275; 314

3- жадвал

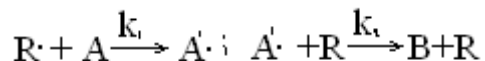
Айрим эритувчиларни нур ютиш тулкин узунликлари

Эритувчилар	λ , нм	Эритувчилар	λ , нм
-------------	----------------	-------------	----------------

Ацетонитрил	190	Тетрагидрфурфур	235
Пентан	190	Хлороформ	245
Гексан	195	Уксус кислотаси	251
Гептан	197	Этилацетат	254
Изооктан	197	Диметилсульфоксид	265
Циклогексан	198	Углерод турт хлорил (Cl ₄)	266
Циклопентан	198	Диметилформамид	270
Сув	200	Бензол	278
Метил спирти	202	Толоуол	285
Изопропил спирти	203	Тетрахлорэтан	290
Этил спирти	205	Пиридин	305
Диэтил эфири	210	Углерод олтингугурт (CS ₂)	380
Диоксан	211	Нитрометан	380
Дихлорметан			

3. Занжирнинг узулиши

Радикал ёки (эркин) атом юқори реакцион хоссага эга булган сабабли реакция махсулотларини ҳосил килувчи занжирга айланади. Ушбу занжир радикаллар алмашиву, парчаланиш ёки бириктириб олиш боскичларидан ташкил топади. Масаслан, занжирни ҳосил бўлиш реакциясининг боришдаги мавжуд радикал дастлабки А реагент билан реакцияга киришади ва кейинги боскичда В махсулотга айланади, яъни



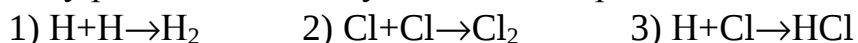
Иккинчи боскичда яна эркин радикал (R) ҳосил бўлади. Шунинг учун радикал бирор сабаб билан йуқолмагунча реакцияларни кайтарилиши яна ва яна давом этаверади. Натижада занжирни жараён амалга оширилиб унда битта радикал махсулотларнинг бир нчта молекулаларини ҳосил бўлишига олиб келади.

Занжирни узилиш эркин радикал йуқолишига ёки занжир ҳосил бўлишини таъминламайдиган барқарор радикалга айланишига олиб келади. Занжирни узилиш реакциялари ҳам моно- ёки бимолекуляр ҳолда бўлиши мумкин. Актив марказлар йуқолиши натижасида содир булувчи занжирни узилиш реакцияси хажмда (гомоген тарзда) ва идиш деворларида гетероген ҳолатда бориши мумкин.

Атом ва радикалларнинг бир-бири билан бирикиш реакцияси рекомбинация дейилади. Рекомбинация натижасида радикаллар йуқолиб, уларни урнига барқарор хусусиятига эга молекулалар ҳосил бўлади.

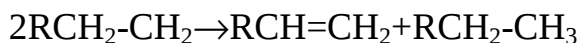
Занжирни узилиши одатда бир канча (энг камида иккита) эркин радикал (R₁ ва R₂) иштирокида боради.

Масалар H₂+Cl→2HCl реакциясида H ва Cl актив марказлар ёрдамида купайиб боради. Демак, бу реакция ватида қуйидаги 3 хил рекомбинация амалга ошади:



Кандай рекомбинация устун ҳолда бориши асосан радикалларнинг реакция ватидаги концентрациясига, уларнинг диаметри ва бошқа факторларга боглик.

Агар занжирни узилиш реакциясининг тезлиги эркин радикаллар концентрациясининг биринчи даражасига пропорционал бўлса тўғри чизик буйича узилиш (занжирни идиш деворида узилиши), узгарувчан валентли ион концентрациясига нисбатан иккинчи тартибли бўлса— рекомбинациянинг квадрат равишдаги узилиш реакцияси дейилади. Квадрат тарздаги рекомбинация реакциялари натижасида олефин ва парафин молекулалари ҳосил булди:



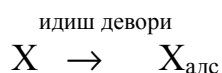
Радикалларни рекомбинация жараёни кучли экзотермик реакция бўлиб активланиш энергияси қиймати нолга тенг булган холда боради. Натижада ортикча энергияга эга булган молекула ҳосил бўлади. Ушбу энергия идиш деворига ёки бошқа молекулага берилиб турганлиги сабабли молекулани кайта таксимланиши руй бермайди. Бу жараён жуда тез боради ва унинг тезлиги молекулани кайта таксимланиши (яъни парчаланиш) жараёни тезлигидан катта бўлади ва узилиш ҳар бир радикални тукнашиши туфайли руй беради. Бунда мазкур жараён тезлиги ифода қилинади:

$$V_t = k[R]^2$$

$$V_t = k_t[R][X]$$

бунда, t-инглизча терминатор сузини англатиб узилишни билдиради. Квадрат тарздаги занжирни узилиш реакциялари суюқ фазали ва паст температурада боровчи жараёнларда куп учрайди.

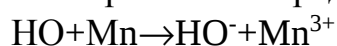
Тўғри чизикли узилиш реакцияси мономолекулярдир. Бундай узулишлар газ фазада боровчи реакцияларда каттик юза ёки идиш девори ҳисобидан руй беради:

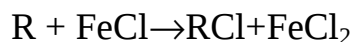
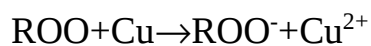


Бу хилдаги узилишлар одатда ингибиторлар таъсирида боради. Агар системада кушимча моддалар бўлса, занжир факат рекомбинация натижасидагина эмас, балки кушимча моддалар таъсирида ҳам узилиш мумкин. Бунда кушимча моддаларнинг молекулаларида осон узулувчи боғланишлар мавжуд бўлса, занжирнинг радикаллари бу молекулалар билан реакцияга киришиб натижада кам миқдорда янги актив радикаллар ҳосил бўлади. Бу радикалларни реагент модда молекулалари билан реакцияга киришиш тезлиги рекомбинация тезлигидан кичик бўлади. Улар тукнашиб йуколади ва анжирнинг давом этишида иштирок этмайди, натижада занжир узилади. Бундай кушимча моддалар кучли ингибиторлар дейилади.

Баъзан бундай таъсирланишда ҳосил бўладиган радикал реакцияни давом эттирадиган радикалга нисбатан актив булмайди, яъни улар занжирни бир қадар давом эттириши мумкин, бунда занжир бутунлай тухтамаса ҳам бир қадар секинлашади. Бундай радикаллар кучсиз ингибиторлар дейилади.

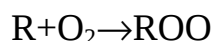
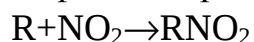
Ингибиторлар жуда оз миқдорда кушилганда ҳам реакция тезлиги сезиларли даражада камаяди. Узгарувчан валентли металл ионлари (Cu^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+}) оксидланиш кайтарилиш реакциялари ҳисобидан радикалларни ионларга айлантиради:





Бошқа хил ингибиторлар дастлаб реакцион актив булмаган радикаллар ва молекуляр махсулотлар ҳосил қилади. Бундай ингибиторларга куп тарқалган бўлиб улар аминлар, феноллар, олтингутуртнинг органик бирикмалари ва бошқалар қиради.

Баъзи бир ингибиторларни узи жуфтланмаган электронга эга булгани учун осонликча радикаллар билан молекуляр махсулотлар (азот оксиди, дифенилтекрилгидразил) ҳосил қилади:



ROO – реакцион фаол булмаган пероксид радикали, яъни у занжирни давом эттириш хоссасига эга эмас.

Ингибиторлар (Zng) иштирокидаги занжирни узилиш реакцияси тезлиги

$$V_t = k_t [\text{Zng}] [\text{X}]$$

Занжирнинг идиш деворларида узилиш бирин-кетин борадиган икки жараён натижасида содир бўлади: актив марказларнинг идиш деворлари томон диффузияланиши ва деворларда тутилиши. Бу жараёнларнинг қайси бири аникловчилигига (секин боришига) қараб, занжирнинг гетероген узилиши реакциясининг кинетик соҳасида (агар идиш девордаги жараён секин борса) ёки диффузион соҳасида (агар радикалларнинг идиш пачида уриниш секин борса) бориши мумкин.

Кинетик соҳада узилиш тезлиги эркин радикалларнинг девор билан реакцияга киришиш тезлигига боғлиқ бўлади. Бу асосан идиш деворларининг қандай материалдан ясалганлигига ва уларнинг тузилиш ҳолатига, ҳамда қандай модда эритмаси билан ишлов берилганлигига боғлиқ.

Агар узилиш диффузион соҳада борса, реакция тезлигига идиш диаметри таъсир қурсатади.

$\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ реакцияси бораётган булсин идиш қанча кенг бўлса занжирнинг идиш деворларига диффузияланиб бориши учун шунча куп вақт талаб этилади. Н ва Cl атомлари деворларга бориб етгунча шунча куп маротаба $\text{Cl} + \text{H}_2$ ва $\text{H} + \text{Cl}_2$ реакциялари содир бўлади. Диффузия вақти булгани учун реакция тезлиги ҳам идиш диаметрининг квадратига боғлиқ булгани учун реакция тезлиги ҳам идиш диаметрининг квадратига тўғри пропорционалдир. $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ аралашманинг босими ортган сари занжирнинг ҳажмда узилиши девордаги узилишига нисбатан устун булла бошлайди.

Агар идишнинг диаметри қатта бўлса, босим ошгандаги ҳолат руй беради, яъни деворлардаги узилишлар сони қамаяди, аксинча ҳажмдаги узилишлар сони эса қупайиб боради.

Шунинг учун занжир узунлиги уни тармоқланишни белгиловчи довам этиш ва узилиши реакцияларининг тезликларини нисбати қийматига боғлиқдир.

Занжир реакцияларда алмашиниш, яъни органик бирикмалар тарқибида водород бошқа бирон бир функционал гуруҳга алмашиниш жараёни беради:

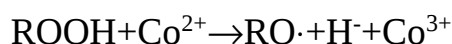
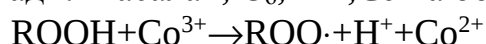


О-Н ёки N-Н боғларини узилиш энергиялари 400 кЖ/моль дан ортиқ булганлиги сабабли улар иштирокида занжир реакциялар содир булмайди.

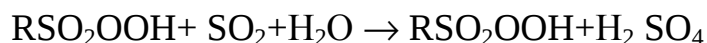
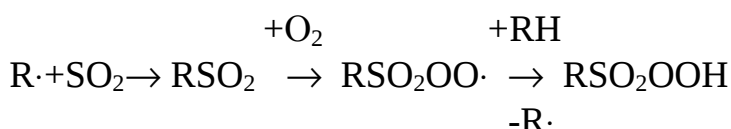
Органик моддалар водород билан бром радикаллари фаол тарзда, фтор эса жуда секин алмашилиш реакциясига киришади. Оксидланиш билан борувчи жараёнлар жуда мураккаб ҳолатда содир бўлади.

Пероксид радикалини реакцияга киришиши активлиги жуда суут даража бўлиб унинг тезлиги хлор радикаллари иштирокида борадиган алмашилиш реакциялари тезлигидан камдир.

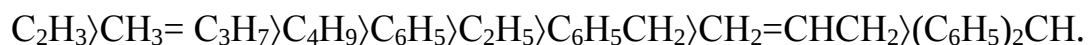
Суюқ фазада борувчи оксидланиш жараёнларини тезлатиш учун катализик кушимчалар (узгарувчан валентли металл тузлари ёки комплекс бирикмалари) ишлатилади. Масалан, Co , Mn , Cu ва бошқалар шулар жумласига киради:



Олтингугурт оксидлари иштирокидаги реакциялар қуйидагича боради:



Углеводородларни радикалларга парчаланиши (занжирнинг тармокланишида) амалда C-C боғлар ҳисобидан содир бўлади. C-H боғланишлар парчаланишга учрамайди, чунки уларни парчалаш учун катта энергияни сарф қилиш талаб қилинади. Углеводородлардан ҳосил булувчи радикаллар активликлари бўйича қуйидаги каторда жойлашган:

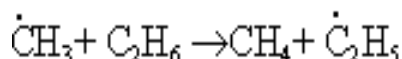


Углеводородлардан радикалларнинг ҳосил бўлишини қуйидаги турлари мавжуд:

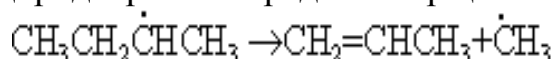
1) моно ва биомолекулярли ҳолда иккита радикалга парчаланиш:



2) урин олиш



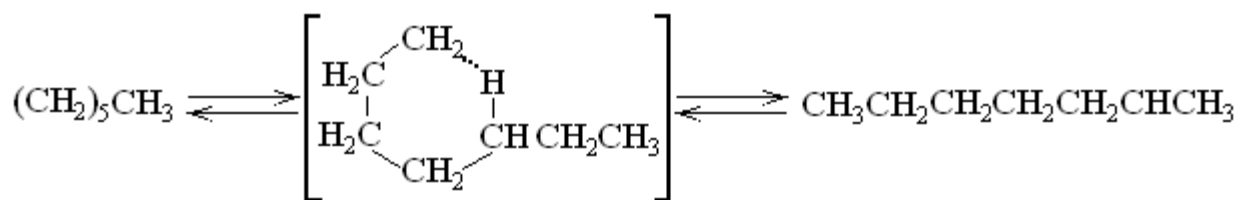
3) Туйинмаган углеводородлар ва яни радикаллар ҳосил қилиш



4) Радикалларни бириктириб олиш билан янги радикал ҳосил қилиш

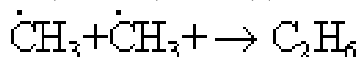


5) Озод радикалларни изомерланиши

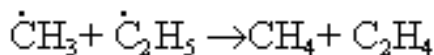


Одатда занжирнинг бу реакцияларда узилиш қуйидагича содир бўлади:

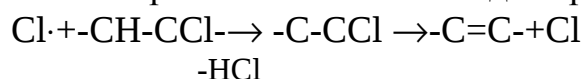
1) радикалларни рекомбинацияси ҳисобидан



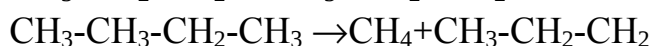
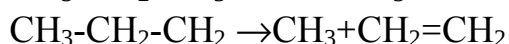
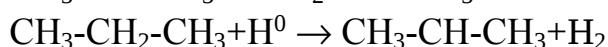
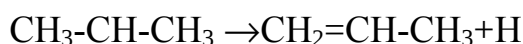
2) диспропарциаланиш натижасида



Эркин радикалларни ҳосил бўлиши парчаланиш реакциялари ҳисобидан ҳам амалга ошиши мумкин. Масалан, термик дегидрохлорлаш реакцияси C-Cl богни парчаланиши натижасида беради:



Термик равишда дегидридлаш ва пиролиз жараёнларида C-C боглар парчаланadi.



Парчаланиш реакциялари орқали борувчи жараёнларда (занжирли) барқарор булган орalik эркин радикаллар ҳосил бўлиши сабабли бу реакциялар жуда суст тезликда боради.

Моддаларни бирикиш реакцияларига мойиллигини иссиқлик эффектлари орқали (4-жадвал) изохлаш мумкин. Жараённи бориши учун зарур булган энергияни мавжуд эмаслиги сабабли сув радикал ҳосил килиш билан богланиш реакцияларига (б боскичда) киришмайди. Углеводородлар иштирокида бборувчи богланиш реакциялари юқори температура ва босимда содир бўлади. Аммиак ва йод билан реакциялар (а боскич) ҳам кийин кечади. 4- жадвалда келтирилган водород хлорид ва бошқа моддалар иштирокида радикал ҳосил килиш билан борувчи занжир реакциялар осон боради.

4- жадвал

Бирикиш реакциялари асосида борувчи жараёнлар боскичларининг иссиқлик жараёнлар боскичларининг иссиқлик эффектлари.

Реакция боскичлари	-ΔH (кж/моль) X-A молекуласи учун									
	CH ₃ - H	NH ₂	HO- H	Cl- H	Br-H	HS- H	CCl ₃ - Cl	CCl ₃ - H	Cl- Cl	J-J

а буйича	92	71	134	109	21	67	59	59	80	-29
б буйича	-17	-17	-92	-21	46	34	34	34	80	55

Хлор (ёки бром) олефинларга радикал ҳосил килиш билан боровчи занжир реакцияларга жқда осон киришади. Атомлари орасида симетрик тузилишига эга булмаган HBr , H_2S , RSH , CCl_4 реагентлар занжирни ҳосил бўлиш боскичида иккита радикалларган парчаланади, яъни $\text{H}\cdot$ ва $\text{Br}\cdot$ H ва SH , $\text{RS}\cdot$ ва $\text{H}\cdot$, CCl_3 ва $\text{Cl}\cdot$. Радикаллар иштирокида бирикиш реакциялари этилен, пропилен, винилхлорид, стирол, акрилонитрил, 1,3-бутадиен билан бирикмаларни полимерлаш муҳим аҳамиятга эга. Агар бунда иккита радикал рекомбинацияга учраса занжир узилиши руй беради. Бу жараён секунднинг маълум кичик қийматларида содир бўлиб занжир узунлиги 10^3 - 10^5 бугимга тенг бўлади.

Бир неча боскич билан борадиган реакцияларни реакция тезлигини ҳисоблашда ҳар қайси боскичга ҳос дифференциал тенглама тузишга тўғри келади. Бундай мураккаб реакцияларда дифференциал тенгламалар тупламини соддалаштириш учун Боденштейннинг стационар (вақт буйича узгармайдиган) концентрация усули қулланилади. Бу усул реакцияга киришиш хусусияти кучли ва оралик моддалар ҳосил килиш билан бирин-кетин борадиган ёки бирин-кетин параллел равишда боровчи мураккаб реакциялар учун қулланади. Ҳамма каталитик ва занжир реакциялар мана шундай реакцияга осон киришувчи оралик моддалар ҳосил килиш билан содир бўлади.

Бу ҳил мураккаб реакцияларда жараён бошланганидан сунг қуп вақт утмасданок оралик моддаларнинг ҳосил бўлиш тезлиги ($v_{\text{ора}}$) ва йукотиш тезлиги ($v_{\text{йук}}$) тенглашади, яъни реакция давомида оралик моддаларнинг концентрацияси узгармай қолади. Бу концентрация стационар концентрация дейилади. Оралик модда (A^1) – концентрациясининг вақт буйича узгариши

$$\frac{dA^1}{dt} = v_{\text{ора}} - v_{\text{йук}}$$

бўлади. Стационар ҳолат вужудга келганида:

$$\frac{dA^1}{dt} = v_{\text{ора}} - v_{\text{йук}} = 0$$

Демак, $v_{\text{ора}} = v_{\text{йук}}$.

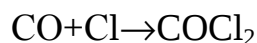
$v_{\text{ора}}$, $v_{\text{йук}}$ лар дастлабки моддалар ва оралик модда концентрациясини (ўлчаш кийн ёки бутунлай мумкин эмас) дастлабки моддалар концентрацияси билан ифодалашга ёрдам беради.

4. Тармоқланган занжир реакциялар кинетикаси.

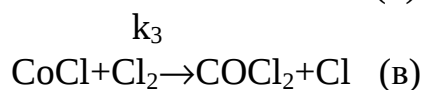
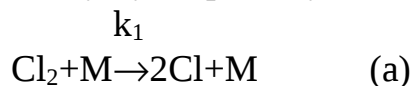
Радикал занжир реакцияларга киришганда ҳар бир бугимда йуқолган ҳар бир актив марказ урнига бошқа битта янги актив марказнинг ҳосил бўлиши билан борадиган занжир реакциялар тармоқланмаган занжир реакциялар деб аталади. Бу ҳил реакцияларда янги эркин радикаллар занжирни содир бўлиш боскичида ҳосил бўлади. Занжирни давом этиш боскичида ҳосил булувчи оралик радикаллар ва молекуляр маҳсулотлар янги радикалларни яратмайди. Оксидланиш жараёнида

бошқа юқорида куриб утилган барча реакциялар тармокланмаган занжир реакциялар турига киради.

Занжир реакциялар тезлиги аввалги параграфларда курсатилган молекуляр реакциялар кинетик тенгламаларга буйсунади. Мисол тариқасида фосгенни ҳосил бўлиш реакциясини куриб чиқайлик:

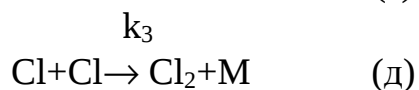


Олинган бу натижани Ушбу реакция қуйидаги боскичларда боради деб фараз қилиб тушунтириш мумкин:



ва х.к. М-рекомбинация вақтда чиққан энергияни ютиб олиб рекомбинация натижасида ҳосил булган молекуланинг барқарорлигини оширувчи заррача.

Занжирнинг узилиши қуйидагича содир бўлади:



(в) реакцияга мувофиқ реакция тезлиги:

$$\frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = k_3 [\text{COCl}] [\text{Cl}_2] \quad (13)$$

иккинчи томондан:

$$\frac{d[\text{Cl}]}{dt} = k_1 [\text{Cl}_2] [\text{M}] + k_3 [\text{COCl}] [\text{Cl}_2] + k_4 [\text{COCl}] - k_2 [\text{CO}] [\text{Cl}] - k_5 [\text{Cl}]^2$$

$$\frac{d[\text{COCl}]}{dt} = k_2 [\text{CO}] [\text{Cl}] - k_3 [\text{COCl}] [\text{Cl}_2] - k_4 [\text{COCl}]$$

Реакция бошланганидан бир оз вақт утгач жараён стационар ҳолатга келади ва Боденштейн принципига мувофиқ:

$$\frac{d[\text{Cl}]}{dt} = 0; \quad \frac{d[\text{COCl}]}{dt} = 0;$$

dt

dt

Агар (14) ва (13) тенгламалар кушилса актив марказларга хос булган (13) ва (14) дифференциал тенгламалар алгебраик тенглама билан алмаштирилади:

$$k_1[Cl_2][M] = k_5[Cl]^2[M]$$

$$[COCl] = \frac{k_2[Cl][CO]}{k_3[Cl] + k_4}$$

Тармокланмаган занжир реакцияларида кузатилган активланиш энергияси ($E_{куз}$) занжирни ҳосил бўлиш, уни давом этиш E_j ва занжирни узилиши (E_t) энергияларидан ташкил топади:

$$E_{кузат} = E_0 + E_j + E_t \quad (17)$$

Занжирни узилиш E_t доим нолга якин қийматга эга, фото ва радиацион кимёвий реакцияларда $E_0 = 0$ ва унда

$$E_{куз} = E_j \quad (18)$$

Одатда $E_{кузат} = 13-34$ кж/мольга тенг бўлади. $E_{кузат}$ нинг кичик қиймати фото ва радиацион кимёвий реакцияларни паст температураларда олиб бориш мумкинлигини курсатади. Реакцияда инициатор иштирок этса ёки занжирни ҳосил бўлиш термик равишда содир бўлса

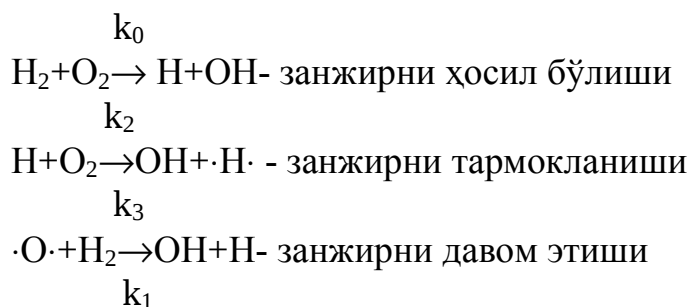
$$E_{кузат} = E_0 + E_j \quad (19)$$

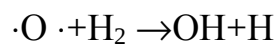
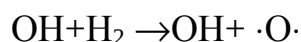
тенг бўлади ва $E_{куз} = 105-107$ кж/моль ни ташкил этади.

5. Тармокланган занжир реакциялар кинетикаси

Тармокланган занжир реакцияларига оксидланиш жараёнлари тегишли бўлиб улар тармокланмаган турдагиларга нисбатан қуйидаги қушимча хусусиятларга эга: 1) занжири давом этишда иштирок этувчи радикаллар куп миқдорда қушимча радикаллар ҳосил қилади, 2) молекуляр ҳолдаги маҳсулотлар ҳосил қилиш реакциялари янги радикалларни яратиб беради занжир тарокланишини содир бўлиши. Баъзи бир занжир жараёнларнинг йрим бугимларида реакция актив марказларни қупайишиши билан боради (битта актив марказ урнига икки ва ундан ортиқ актив марказ ҳосил бўлади), яъни занжир жараён тармокланади.

Тармокланган занжир реакцияларига мисол тарикасида водороднинг ёниши (оксидланиши) жараёнини келтириш мумкин. Бу реакция паст босимда (бир неча ун мм симоб устунида) қуйидаги механизм билан бориши аниқланган:





k_4



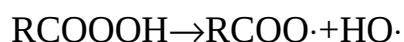
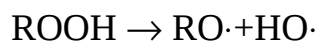
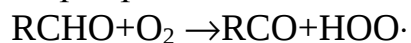
2

k_5



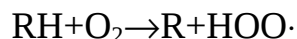
Бу жараёнда ҳосил булувчи HO_2 - радикали кам актив радикал бўлиб занжирни давом эттира олмайди. Шунга кура, HO_2 радикал ҳосил бўлишини занжирни узилиши дейиш мумкин. Занжирнинг бир бугимида $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$ реакцияси боради, бу бугимда битта H актив марказ урнига иккита актив марказ ҳосил булаяпти. Бу шароит занжирни тармокланишига олиб келади.

Газ фазада борувчи оксидланиш жараёнларида углеводород альдегидлари ҳисобидан тармокланиш содир бўлади. Суюқ фазада руй берадиган бундай реакциялар перкислоталар ёки гидропероксидларни парчаланиши ҳисобидан занжир тармокланади:



Термик оксидланиш жараёнларида занжирни ҳосил бўлиши боскичи олинган дастлабки моддаларни кислород билан секи наста тасирланиши натижасида содир бўлади:

k_0



Бу хил реакциялар деярли узок вақт давом этгалиги сабабли уларга инициаторлар кушиб жараённи бориш вақтини қисқартириш мумкин. Инициаторлар кушилмаганда радикаллар цигилиши туфайли занжирни давом этиш реакциялари боради, яъни

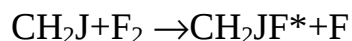
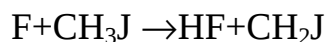
k_1

k_2

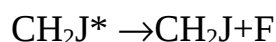


реакциялари руй беради ва бир вақтни узида занжирни тармокланиши бошланади. Агар занжирнинг узишида бирон бир бугими экзотермик ҳолатда борса, реакция маҳсулотининг «галаёнланиши» натижасида парчаланиш иккита актив арказнинг ёки биттадан радикал ва молекула ҳосил қилиши билан ҳам занжир тармокланиши мумкин.

Масалан,

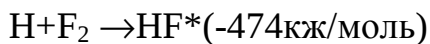


Бу занжир реакциясининг иккинчи боскичида 374 кж/моль иссиқлик ажралади ва

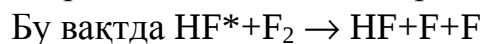


реакцияси боради.

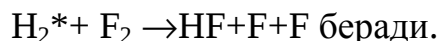
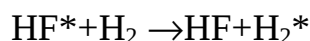
Юқорида келтирилган парсаланиш реакцияси содир булмаган микдорда эса «галаёнланиш» энергияси бошқа молекулага берилиб тармокланиш давом этади. $\text{H}_2 + \text{F}$ реакциясида



энергияни F_2 ёки H_2 га бериш мумкин.



ёки



Актив марказ иштирокида томокланиш реакциясига занжирнинг тармокланиш, қарорли махсулотларнинг озод радикаллар ҳосил қилишига занжирнинг бузилиши дейилади.

Агар V_0 занжирнинг вужудга келиш реакцияси тезлиги бўлса, водородни ёниши жараёнида ҳосил булувчи эркин радикаллар концентрацияси қуйидагига тенг бўлади:

Агар эркин радикаллар концентрацияси йигиндиси n – деб олинса ва $[\text{OH}], [\text{O}] \ll [\text{H}]$ эканлигига эътибор берилса $[\text{H}] \approx n$ га тенг бўлади. Шунга кура юқоридаги тенгламалардан

$\frac{dn}{dt}$

$$= V_0 + \{ (2 k_2 [\text{O}_2]) - k_4 - k_5 [\text{O}_2] [\text{M}] \} n$$

$\frac{dn}{dt}$

Бу ерда $2 k_2 [\text{O}_2]) - k_4 - k_5 [\text{O}_2] [\text{M}]$ ни ϕ билан ишора этсак, унда

$\frac{dn}{dt}$

$$= V_0 + \phi n$$

$\frac{dn}{dt}$

бўлади. Демак, ϕn купайтмаси тармокланиш тезлиги билан занжирни узилиш тезлиги орасидаги айирмага тенг. Бунда ϕ автотезланиш деб аталади. Бу реакцияларнинг иккаласи ҳам биринчи тартибли реакциялардир ва уларни f_n (тармокланиш тезлиги), q_n (узилиш тезлиги) кўринишида ёзиш мумкин, унда

$\frac{dn}{dt}$

$$= V_0 + (q_n - f_n) n$$

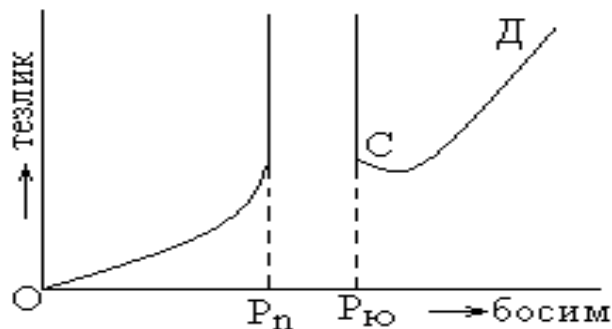
$\frac{dn}{dt}$

тенгламани тармокланган занжир реакцияларнинг модел тенгламаси дейиш ва улар асосида тармокланган занжир реакцияларда содир бўладиган ходисаларни яхши изохлаш мумкин.

Агар $q > f$ бўлса, унда $\phi < 0$ бўлади, яъни реакция тармокланмаган занжир реакциялар каби бир хил концентрация юқори бўлади.

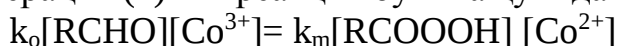
Реакцияда эркин радикаллар концентрацияси тобора ортиб боради ва реакция тезлашади. Бунда узлуксиз тезланиш натижасида реакция алангаланади (ёки портлайди). Алангаланишнинг пастки ва юқори чегарасига тўғри келаган

босимдан паст ёки юқорисида реакция секин боради. Бу босимлар орасида эса реакция шиддатли бориб, алангаланиш, хатто портлаш ходисалари юз беради. Масалан, 1- расмда курсатилгандек, босим P_n қиймати кам булганда реакция секин боради (АВ эгри чизик). Босимнинг қиймати P_n га етганда реакция жуда тез бориб алангаланиш юз беради. Босим қиймати $P_{ю}$ дан эса реакция шиддатли бориб алангаланиш содир бўлади. Демак, босим P_n - $P_{ю}$ орасида алангаланиш-портлаш руй беради. Шундай қилиб, P_n алангаланишнинг пастки, $P_{ю}$ алангаланишнинг юқори чегарасидир.



2- расм. Алангаланиш чегараси.

Гидропероксид каби органик бирикмаларни оксидланиш реакцияларида спирт, кетон ёки альдегидлар ҳосил бўлади. Бу реакциялар катализаторлар иштирокида амалга оширилади. Бу жараёнда (1)- реакция металл иштирокида сезиларли даражада тез боради. Маълумки каталитик жараёнларда катализаторларни активлигини ошириш учун уни регенерация (активлигини тиклаш) қилиб турилади. Юқоридаги жараёнда (1)- реакция CO^{3+} ни узлуксиз CO^{2+} утишига ёрдам бериб туради. Агар бу ҳолат тухтаса жараён ҳам бормайди. Регенерация (1)- чи реакция бўйича қуйидагича боради:



Амалда, $k_m \gg k_o$ булганлиги учун катализатор уч валентли ҳолда купрок бўлади ва радикаддарни ҳосил бўлиш тезлиги 1- чи ва 4-чи реакциялар тезлиги йигиндисига тенгдир:

$$V_o = 2 k_o[RCHO][Co^{3+}] = 2 k_t [RCOOO\cdot]^2$$

Натижада,

$$V = k_2[RCOOO\cdot][RCHO] = k_2 \sqrt{(k_o/k_t)} [Co^{3+}]^{0.5} [RCHO]^{1.5}$$

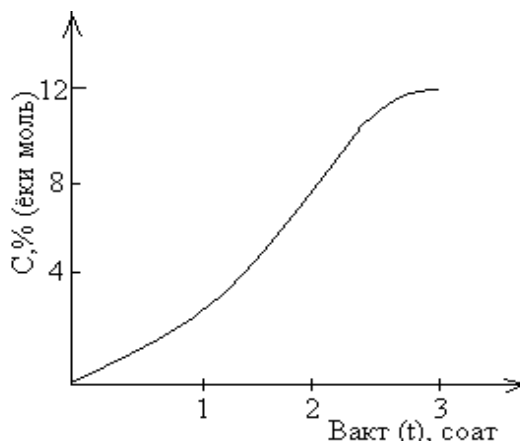
Юқори температураларда оксидланиш жараёнларидаги занжирни ҳосил бўлиш реакцияси тезлиги қуйидагича ифодаланади:

$$V_o = k_o[RH][O_2] + k_m^1[ROOH] + k_m^{11}[ROOH]^2$$

Ушбу тенгламанинг биринчи хадининг қиймати реакциянинг бошланишда айтарли даражада юқори бўлади ва q жараён тармокланиши натижасида унинг қиймати камайиб боради. Натижада бу қийматни ҳисобга олмаса ҳам бўладиган ҳолат вужудга келади. Шунга кура тенглама асосида термик оксидланиш жараёнларида занжир узулгандан кейинги умумий тезлиги тенг бўлади:

$$V = \frac{k_2 \sqrt{k_m^1[ROOH] + k_m^{11}[ROOH]^2}}{\sqrt{k_t}} [RH]$$

Ушбу тенглама S- шаклда бу жараёни автотезланишга учрашни билдиради (4.2 расм).



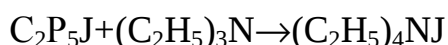
3- расм. Оксидланиш жараёни маҳсулотлари концентрацияларини (C) вақт бўйича ўзгариши.

6. Кимёвий реакциялар кинетикасига эритувчилар таъсири.

Жараён, бораётган муҳитнинг реакциялар кинетикасига таъсири юқорида қуриб утилганидек муҳим урин тутди. Температура босим, катализатор ва бошқа таъсирлардан ташқари эритувчи иштирокида ҳам реакция тезлиги ўзгаради.

Эритувчиларнинг кимёвий реакция тезлигига таъсирини аниқлаш мақсадида турли хил эритувчи ва эритувчилар арлашмасида бир нечта реакциялар газ муҳитидан эритувчи муҳитига кучганда ёки бир эритувчидан бошқа эритувчига ўтганда асосий кинетик хоссаларини (табиатини) ўзгартирмаслиги аниқланди, яъни газ ҳолатда ва айрим эритувчиларда Аррениус тенгламасидаги ($k = k_0 \cdot e^{-E/RT}$) k_0 тахминан бир хил қийматга эга бўлган.

Қўчилик реакциялар эритувчи таъсирида ўз тезлигини ўзгартиради. Масалан,



реакциясининг тезлиги эритувчининг табиатига қараб анчагина ўзгаради. Бу реакциянинг кинетикасини характерловчи асосий катталиклар k_0 ва E ўзгаради, яъни реакция тезлашади ёки секинлашади.

Газ муҳитидаги реакция тезлигини эритувчилар иштирокида борганда қамайтириш активсизланиш (деактивация) ходисаси сабабчи деагн фикрлар мавжуд. Бунга қўра актив молекулалар эритувчининг молекулалари билан тўқнашиб ўз активлигини йўқотади. Тўқнашиш назариясига асосланган бу физикавий назария бир томонлама бўлиб, эритувчиларнинг турлича таъсир этиш сабабларини тушунтириб бера олмайди. Ўтказилган қў тажрибалар эритувчиларнинг таъсири уларнинг табиати билан боғлиқлигини қўрсатди. Одатда, углеводородларда (айниқса алифатик углеводородларда реакциялар ўтказилганда уларнинг тезлиги энг қў кам қийматга эга бўлади. Галогенларнинг ҳосилаларида реакция тезлиги озроқ ортади, кетон ва спиртларда эса ннхоятда қўта бўлади.

Эритувчиларни реакция тезлигига таъсирларини унинг бирорта физикавий хоссаси билан боғлаш турлича таъсир этиш сабабларини тула-туқис изохлаб бера олмади.

Реакция тезлигига эритувчининг таъсирини ўрганишда шу эритувчининг реакцияга киришаётган моддалар ёки реакция маҳсулотлари билан турли комплекс бирикмалар (ёки сольватлар) ҳосил қилиш шубҳасиз катта аҳамиятга эгадир. Эритувчи углеводородларини эриган (реагентлар) билан бирикма ҳосил қилиш эҳтимоли жуда кам. Поляр ва водород боғланишли хусусияти булган эритувчиларнинг эриган моддалар билан бирикмалар ҳосил қилиши анча осон. Эритувчи реакция реагентларининг бирортаси билан беқарор оралик бирикма ҳосил қилиш ва бунинг натижасида реакциянинг активланиш энергиясини камайтириши мумкин. Бу ҳолат эса реакция боришини тезлаштиради. Агар ҳосил булган оралик бирикма барқарор бўлса, реакциянинг активланиш энергияси ортиб боради ва натижада реакция тезлиги камайиши мумкин.

Эритувчиларнинг таъсирини ўрганишда эритувчи муҳитида дастлабки моддаларнинг узаро таъсирланишини ва оралик актив комплексининг ташки муҳит билан таъсирланишини эътиборга олиш керак. Утар ҳолат назариясига кура реакцияга киришувчи молекуляр дастлаб бир-бири билан бирлашиб актив комплекс деб аталадиган оралик бирикма ҳосил қилади, сунгра бу оралик бирикма (актив комплекс) реакция маҳсулотларига айланади. Агар ВС ва А моддалар реакцияга киришиб АС ва С моддалар ҳосил қилса бу реакциянинг боришини қуйидагича ифодалаш мумкин .



дастлабки актив реакция маҳсулотлари
моддалар моддалар

Реакция натижасида В-С боғланиш узилиб А-В боғланиш ҳосил бўлади. Лекин бу жараён бирданига бормайди. Вс молекула А атомига яқинлашган сари В ва С атомлар орасидаги масофа узайиб В-С боғланиш кучи камаяди. Худи шу вақтнинг узида В ва В атомлар бирбирига яқинлаша боради, яъни А-В боғланиш ҳосил була бошлайди. Маълум бир вақтда В нинг атоми ҳам ВС га, ҳам АВ молекулаларига қарашли бўлади, яъни [А-В-С] комплекси ҳосил бўлади.

Утар ҳолат назарияси тенгламасида:

$$RT$$

$$k=l \text{ ----- } \cdot l^{-\Delta G_0/RT}$$

$$p$$

ΔG_0 -оралик ктив комплекс билан дастлабки моддаларнинг Гиббс энергияларини (концентрация 1 моль булганда) фарқи l - актив комплексининг реакция ммаҳсулотига айлангн қисми, h -мольлар миқдори, Реал системалар учун:

$$G=G_0+Rt\ln a=G_0+RT\ln C+RT\ln \gamma$$

бўлади ва бу тенгламалардан

$$RT$$

$$k=l \text{ ----- } \cdot l^{(-\Delta G_0/RT)} \cdot (\gamma^1 \gamma^2 / \gamma^*) = k_0 \text{ ----- } \frac{\gamma_1 \gamma_2}{\gamma}$$

$$h$$

$$\gamma$$

Келиб чиқади. Бунда k_0 дастлабки ва орalik актив комплекснинг $\gamma=1$ га тенг булган мухитдаги тезлик константаси. Демак, эритувчиларнинг таъсири активлик коэффициентларини (γ) эритувчидаги қийматига боглик.

Шундай қилиб эритувчиларнинг реакция тезлигига таъсирини аниқлаш дастлабки ва актив комплекснинг маълум эритувчидаги γ ни аниқлашдан иборат. Эритувчиларда борадиган реакцияларнинг яна бир хусусияти-ячейка эффектнинг мавжудлигидир. Бу эффект қуйидагилардан иборат: дастлаб, масалан икки модда бир-бирига якин турган эритувчи молекулаларининг урамига (камогига) гуё ячейкасига тушади. Дастлабки моддалар бундай ячейкаларда булганларида бирданига бир-биридан узоклаша олмайдилар ва натижада вақт бирлигида тукнашишлари ҳам куп бўлади, реакция тезлиги ошади. Бу икки заррачанинг ячейкадан чикиб кетиш эхтимоли, уларни ячейкага кириш эхтимолига тенг булмайди. Умуман ячейка эффективлигининг мавжудлиги турли узгаришларнинг содир бўлишига сабаб бўлади.

Таянч сўз ва иборалар

Занжир реакция, актив марказлар, тармокланмаган занжир, тармокланган занжир, занжирнинг узулиш, ссиклик эффектлари, дифференциал тенгламалар, занжир реакциялар кинетикаси.

Мавзу бўйича саволлар

1. Занжир реакциялар ҳосил бўлиши
2. Актив марказларни вужудга келиши.
3. Занжирнинг узулиши
4. Тармокланган занжир реакциялар кинетикаси.
5. Тармокланган занжир реакциялар кинетикаси.
6. Кимёвий реакциялар кинетикасига эритувчилар таъсири.

6-МАЪРУЗА

ГОМОГЕН КАТАЛИТИК РЕАКЦИЯЛАР

Режа:

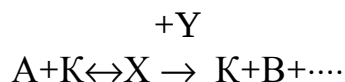
1. Кириш
2. Нуклеофил катализ ва унинг механизми.
3. Нуклеофил катализ реакциялари кинетикаси.

1. Суюқ фазали реакциялар, асосан гомоген-каталитик реакциялар турига мансуб бўлиб, улар гомоген катализаторлар иштирокида содир бўлади. Бунда реакцияга киришувчи реагентлар ва катализатор эритмада ёки бошқа фазали (газ бўлиши мумкин).

Гомоген катализаторларини учта асосий тури мавжуд:

- 1) нуклефил; 2) кислота асосли ва электрофил; 3) металокомплекс.

Ушбу катализаторларнинг таъсир принципи фаол оралик комплекс ҳосил бўлиши ва уни маҳсулотга айлантишига асосланган. Реакция охирида эса катализатор ажралиб чиқади.



Бундай реакция натижасида энергетик тусик камайди ва жараён тезлашади.

Катализатор самарадорлиги купинча катализаторни айланиш сони билан боғлиқ. Нуклеofil катализаторлар учун бу 25°C да 10^{-7} - 10^{-2} моль·моль⁻¹; металлокомплекс катализаторлар учун 10^{-1} - 10^{-4} моль·моль⁻¹·с⁻¹, ферментлар учун эса 10^{-2} - 10^{-5} моль·моль⁻¹·с⁻¹ тенг.

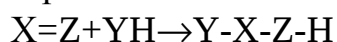
Купчилик жараёнларда гомоген катализ камчиликлари ҳам мавжуд бўлиб, улар қуйидагилардан иборат: реакция аралашмасидан катализаторлар ажратиш (ювиш орқали); зарарли окова сув ҳосил бўлиши; ҳосил бўлаётган маҳсулотни миқдор бирлигига нисбатан катализаторларни ортикча сарф бўлиши. Баъзи бир ҳолатларда гомоген катализаторлар металлларни коррозияга учрашига олиб келади, бундан ташқари эса, нархни киммат бўлганлиги учун катализаторни қайтадан тиклаш (регенерациялаш) керак, бу эса ишлаб чиқаришни мураккаблаштиради. Шунинг учун, имкон қадар гомоген катализаторлар урнига гетероген катализаторлар куллаш бу камчиликларни камайтиради. Лекин гомоген катализ органик синтез технологиясида муҳим уринлардан бирини эгаллайди. Айниқса, суюқ фазадаги ҳлорлаш, этерификация, алкиллаш, оксидлаш, карбонил бирикмаларни конденсацияси ва бошқа жараёнларда. Гомоген катализатор танлаш бир қатор қурсатма ва талаблар асосида амалга оширилади, улар орасида энг муҳим Катализаторни фаоллиги ва танловчанлиги, коррозия сустлиги ва атроф муҳитга таъсири.

2. Нуклеofil катализ ва унинг механизми

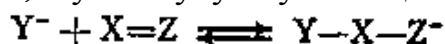
Нуклеofil туркумига оид катализаторлардан энг куп кулланиладиганлари гомоген ионлар ҳисобланади. J^- , Br^- ва F^- оксиянионлар AlkO^- , ArO^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} ва HO^- , аминлардан R_3N , R_2NH , RNH_2 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ имидазол ва бошқа анионлар $-\text{NO}_2^-$, CN^- , ClO^- , HOO^-

Охирги олинadиган натижа буйича нуклеofil катилатик реакциялари икки турга: бирикиш ва урин алмашилиш реакцияларига ажратиш мумкин.

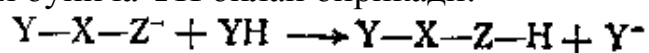
Нуклеofil бирикиш реакциялари



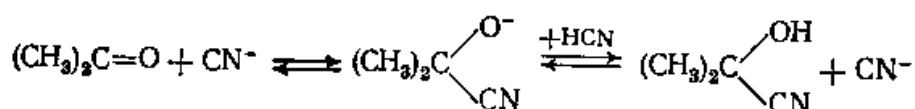
нуклеofil катализатор вазиғасини анион Y^- бажаради, у YH га нисбатан қучли нуклеofil хусусиятига эга, шунинг учун қушбоғ ҳисобига осон бирикади:



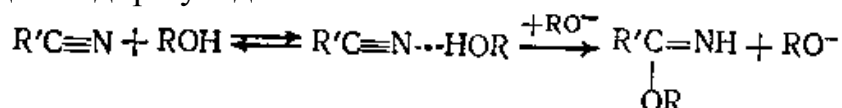
Ҳосил бўлган оралик анион реакцияга киришади, сўнгра катализатор протолитик реакция буйича YH билан бирикади:



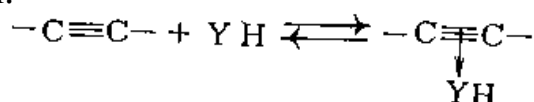
Ушбу схема бўйича реагентнинг карбонил гурухи билан масалан, синил кислотаси билан



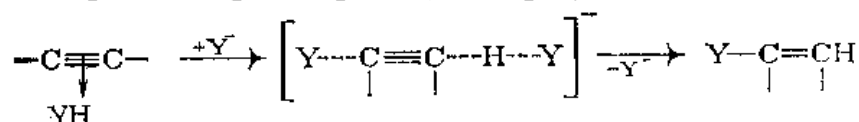
Бунда, дастлаб водород боғ ҳисобига реагентларни ўзаро бирикиши натижасида оралик комплекс ҳосил бўлиши кузатилади, бу эса реакция марказида электрон зичликни камайишига олиб келади, натижада реакция тезлашади. Масалан, карбонил бирикмаларни аналоглари нитриллар билан реакция шундай содир бўлади:



Бошқа ҳолатларда эса реакция 2 хил механизм бўйича бориши мумкин. YH ни қўшбоғида электроноацептор ўринбосарлари бўлган олефинлар ($\text{CH}_2=\text{CHZ}$, бу ерда $\text{Z}=\text{COOR}$, NO_3CF_3 , COR , F ёки CN) ва ацетиленлар билан бирикиш реакцияларидаги нуклеофил катализ яхши самарага келтиради. Бундай реакцияларда қўшбоғ фаоллашади ва YH билан реагент ўзаро бирикиб Π -комплекс ҳосил қилади:

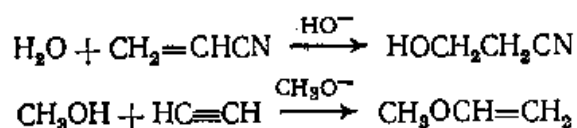


Кейинги боскичда эса Y^- нуклеофил катализаторини бирикиш ва YH молекуласидан ажралиши (регенерация) содир бўлади:

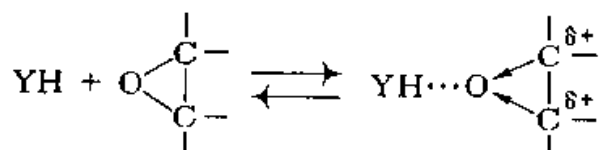


(YH)- реагент, (Y^-) катализатор реакция шароитида $\text{ROH}-\text{RO}^-$, H_2O , $\text{H}_2\text{S}-\text{HS}^-$, ArOH^- ва х.к. бўлиши мумкин.

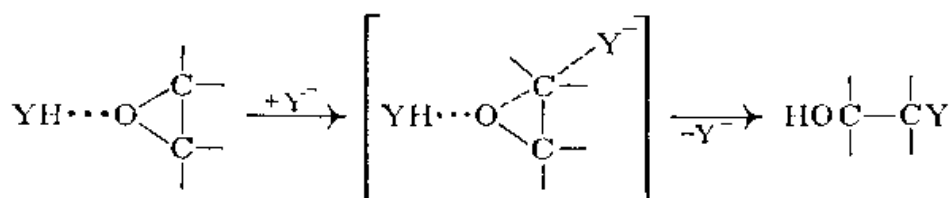
Масалан



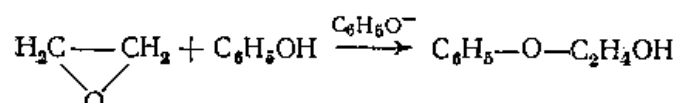
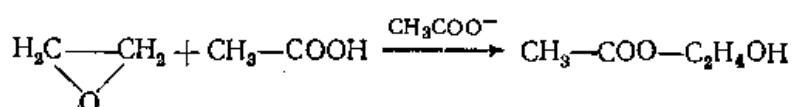
Нуклеофил катализ туйинмаган асосли бирикмалар учун хосдир, шунингдек YH кичик халкали гетероциклик бирикмалар билан бирикиш реакциясига киришади. Қўшбоғ ҳисобига содир бўладиган бирикиш реакциясидек, реакцияга киришувчи реагент YH билан водород боғ орқали комплекс бирикма ҳосил қилади:



Ҳосил бўлган комплекс Y^- катализатор билан ўзаро таъсирланади ва YH даги протонни бирктириб олади:



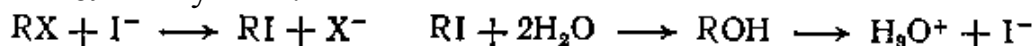
Қўшбоғли асосларни катализда энг яхши самара берадиган бирикиш реакциялари α -оксидларни спиртлар карбон кислоталар, феноллар, меркаптанлар, водородсульфид ва синил кислота билан бирикиш реакциялари ҳисобланади:



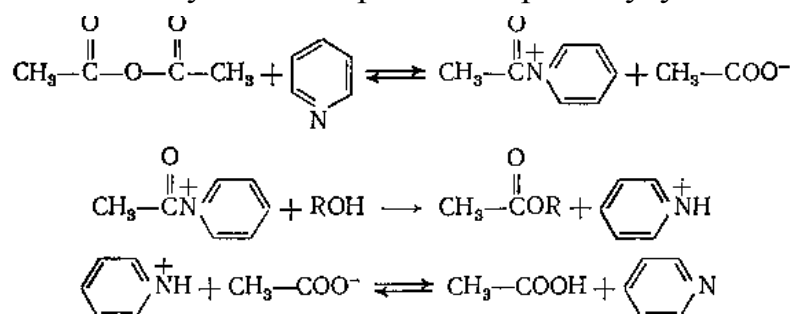
Нуклеофил катализдаги $\text{RZ} + \text{Y} \rightarrow \text{RY} + \text{Z}$ алмашиш оддий кетма-кет содир бўладиган 2 та нуклеофил ўрин алмашиниш реакциясидан иборат:



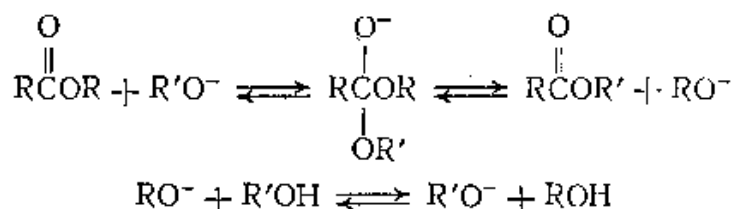
Тўйинган углерод атомида содир бўладиган алмашиниш реакцияларида йод ва бром анионлари фаол нуклеофил ва осон алмашувчи гуруҳ хусусиятига эга. Мисол тариқасида хлор-ёки бромли ҳосилаларни йод аниони билан катализ жараёнини олиш мумкин:



Карбон кислоталар ҳосилаларидаги карбоксил гуруҳи билан алмашиш ҳисобига содир бўладиган нуклеофил катализ кенг тарқалган. Ангидрид ва хлорангидридларга айланиш реакцияларида учламчи аминлар фаол нуклеофил катализатор ҳисобланади. Ушбу реакциялар механизми оралиқ катион ацилпиридин (ёки ациламмоний RCONR_3) ҳосил бўлиши билан содир бўлади. Ацилпиридин катиони—энг эффектив ацилловчи агент ҳисобланади, чунки ундаги тўртламчи азот кучли электроакцепторлик хусусиятига эга:



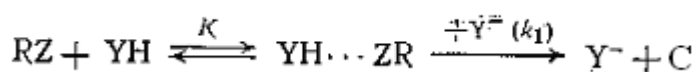
Мураккаб эфирларни алкоголиз реакцияларид нуклеофил катализнинг бошқа тури содир бўлиши мумкин ва бу жараёнда катализатор сифатида реагентнинг қўшбоғли асоси қўлланилади. Бирикиш реакцияларидагидек куш боғли асоснинг реагентга нисбатан юқори нуклеофиллик хусусиятига эга эканлиги сабабли жараён тез содир бўлади (катализатор иштирокида эримайдиган реакцияларга нисбатан):



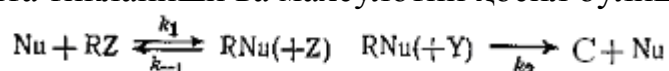
Нуклеофил реагентлар таъсирида борадиган реакцияларга—гидроксиллаш, аминлаш (NH_4OH , NH_2Na таъсири) жараёнлари мансубдир.

3. Нуклеофил катализ реакциялари кинетикаси.

Олдинги бўлимда кўрилган реакцияларни иккита умумий кўринишда тасаввур қилиш мумкин. Улардан бирида реагентларни ўзаро комплекс ҳосил қилади (водород бог ҳисобига), у Y-нуклеофил катализатори билан реакцияга киришади ва C маҳсулот ҳосил бўлади:



Нуклеофил катализнинг иккинчи турида эса нуклеофил [Nu] катализатори билан реагентларнинг бирортаси реакцияга киришиши натижасида оралик комплекс [RNu] ҳосил бўлади. Комплексни кейинги реакциялари натижасида Катализаторни қайта тикланиши ва маҳсулотни ҳосил бўлиши содир бўлади:



Агарда биринчи босқич бирикиш (Z бўлмаганда), иккинчи босқичи мономолекуляр реакциясидан иборат (Y бўлмаганда) бўлса реакция схемаси соддалашади. Бундан ташқари, биринчи босқич қайтмас бўлиши мумкин. 3.2. схема нуклеофил каталигагина тегишли эмас. Шу сабабли пастда келтириладигана тегишли эмас. Шу сабабли пастда келтириладиган кинетик анализ ва кинетик тадқиқотлар услублари барча гомоген каталитик реакциялар учун умумий тавсифга эга.

3.2 - схемани кинетика нуқтаи назаридан таҳлил қилиш учун умумий ҳолдаги реакция тезлиги тенгламасини келтириб чиқарамиз. Бунда биринчи босқич-қайтар ўрин олиш реакцияси, иккинчи босқич эса биомолекуляр. Катализатор концентрацияси реагентлар концентрациясига нисбатан кам ва реагентлар бири-бири билан ҳеч қандай комплекслар ҳосил қилмайди деб қабул қиламиз. Оралик каталитик комплексча стационар концентрация усулини қўллаймиз, унда:

$$d[\text{RNu}]/dt = k_1 [\text{Nu}] C_{\text{RZ}} - k_{-1} [\text{RNu}] C_{\text{Z}} - k_2 [\text{RNu}] C_{\text{Y}} = 0$$

бу ердан:

$$[\text{RNu}] = \frac{k_1 [\text{Nu}] C_{\text{RZ}}}{k_{-1} C_{\text{Z}} + k_2 C_{\text{Y}}} \quad \frac{[\text{RNu}]}{[\text{Nu}]} = \frac{k_1 C_{\text{RZ}}}{k_{-1} C_{\text{Z}} + k_2 C_{\text{Y}}}$$

унда реакция тезлиги тенг

$$r = k_2 [\text{RNu}] C_{\text{Y}} = \frac{k_1 k_2 [\text{Nu}] C_{\text{RZ}} C_{\text{Y}}}{k_{-1} C_{\text{Z}} + k_2 C_{\text{Y}}}$$

Охирги тенглама нокаталитик реакциялар учун.

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[X][Z] - k_2[X][Y] \quad \text{ва}$$

$$k_1[A] - k_{-1}[X][Z] - k_2[X][Y] = 0 \quad \text{асосида чиқарилган.}$$

$$[X] = \frac{k_1[A]}{k_{-1}[Z] + k_2[Y]} \quad r = k_2[X][Y] = \frac{k_1 k_2 [A][Y]}{k_{-1}[Z] + k_2[Y]} \quad (3)$$

Лекин бу тенгламада катализаторни 2 хил кўринишда (Nu ва RNu) бўлиши ҳисобга олинади ва у асосидаги баланс

$$C_K = C_{Nu} = [Nu] + [RNu] = [Nu] + \frac{k_1[Nu]C_{RZ}}{k_{-1}C_Z + k_2C_Y}$$

$$[Nu] = \frac{C_K}{1 + k_1 C_{RZ} / (k_{-1} C_Z + k_2 C_Y)}$$

реакция тезлигининг охириги тенгламасини беради

$$r = \frac{k_1 k_2 C_K C_{RZ} C_Y}{k_{-1} C_Z + k_2 C_Y + k_1 C_{RZ}} \quad (4)$$

Маълумки жуда кичик миқдорларда боровчи битта ёки иккита элементар реакцияларни босқичлари тезлигини ҳисобга олмаса ҳам бўлишлиги қабул қилинган. Шу сабабли (4) тенглама махражидаги битта ёки иккита кушилувчини эътиборга олмаса ҳам бўлади, натижада (4) тенглама анча содда кўринишга келади. Умуман бу тенгламани махражидаги ҳолларни узгаришини етти хил тури мавжуд:

1. Агар $k_2 C_4 \gg k_1 C_2$ ва $k_2 C_4 \gg k_1 C_{RZ}$ бўлса, бу ҳолда махражда фақат $k_2 C_4$ қиймат қолади ва у тенглама суратидаги ҳад билан қисқаради, натижада реакция тезлиги

$$r = k_1 C_K C_{RZ} \quad (5)$$

Демак бундай шароитда катализаторни ҳаммаси эркин ҳолатда бўлиб реакция тезлиги биринчи босқич орқали белгиланади ва реакция Z ва Y бўйича моль тартибли бўлади.

2. Агар $k_2 C_4 \gg k_1 C_{RZ}$ ва $k_1 C_{RZ} \gg k_2 C_4$ бўлса

$$r = k_2 C_K C_Y \quad \text{бўлади} \quad (6)$$

Реакция тезлиги бундай шароитда иккинчи босқич орқали белгиланиб реагентлар бўйича реакция биринчи тартибли бўлади ва ҳосил бўлаётган маҳсулотлар миқдорини ошириш тўғрисида озгина секинлашиши мумкин.

3. Агар тенглама махраждаги $k_1 C_Z$ нинг қиймати бошқа ҳадларникидан анчагина кичик бўлса унда

$$r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \cdot \frac{C_K C_{RZ} C_Y}{C_Z} = K_1 k_2 \frac{C_K C_{RZ} C_Y}{C_Z}$$

ифодага эга бўлинади. Бундай шароитда реакциянинг биринчи босқичи қайтмасдир. Катализаторнинг $[RNu]$ ва $[Nu]$ қийматларини биринчи ва иккинчи босқичлар тезлигини тенгликларидан аниқлаш мумкин бўлади:

$$k_1 C_{RZ} [Nu] = k_2 C_Y [R Nu]$$

$$\frac{[Nu]}{[R Nu]} = \frac{k_2 C_Y}{k_1 C_{RZ}}$$

4. (3.4) тенглама махражидаги $k_1 C_Z$ нинг қиймати кичик ва кейинги хадларни $k_1 C_Z \approx k_1 C_Y$ деб ҳисобга олинса

$$r = \frac{k_1 k_2 C_K C_{RZ} C_Y}{k_{-1} C_Z + k_2 C_Y}$$

тенг бўлади. Бу тенглама катализаторни дастлабки ҳолатида - $[Nu]$ RZ реагент билан сеикн реакцияга киришишни ва оралик Rnu моддани Z ва Y билан тез таъсирланиб маҳсулот ёки дастлабки моддаларни ҳосил қилишини ифодалайди.

5. (4.) тенглама махражидан $k_2 C_4$ нинг қийматини кичик ва қолган хадларни ўлчаш мумкин деб қабул қилинса

$$r = \frac{k_1 k_2 C_K C_{RZ} C_Y}{k_1 C_{RZ} + k_{-1} C_Z}$$

Бу ҳолат иккинчи босқичда оралик RN_4 модда ва Y ни ўзаро таъсирланиши ҳисобидан реакция тезланишини белгилайди. (3) тенгламага мувофиқ бундай шароитларда реакциянинг биринчи босқичида $[Nu]$ ва $[R Nu]$ концентрацияларини бир бирига яқин қийматлари билан мувозанат қарор топади:

$$\frac{[R Nu]}{[Nu]} = \frac{k_1 C_{RZ}}{k_{-1} C_Z} = K_1 \frac{C_{RZ}}{C_Z}$$

6. Реакция тезлигини ифода этувчи (4) тенгламанинг барча хадларини ўлчаш мумкин деб ҳисобланса жараённинг биринчи босқичида мувозанат қарор топмайди ва $[Nu]$ ҳамда $[R Nu]$ ларни концентрация қийматлари (4) тенглама орқали ифодаланади.

Гомоген каталитик реакциялар кинетикаси одатда даврий шароитларда ўрганилади. Бунда реакция аралашмасининг ҳажми ҳар вақт деярли ўзгармасдан қолади. Кинетик тенгламаларни анча соддалаштириш учун олиб бориладиган тажрибаларнинг бир қисмини катализатор ва реакцияга киришувчи реагентларнинг концентрацияларини бир хил қийматда аммо реагентни бирортасини куп миқдор олган ҳолда ўрганилади. Демак, $[YH]_0 \gg [RZ]_0$ ҳолатда $C \approx [YH]$ деб эътиборга олиш мумкин бўлади. Бундай шароитда (2) тенглама соддалашиб

$$r = \frac{K k_1 C_{YH,0} C_K}{1 + K C_{YH,0}} C_{RZ} = k' C_{RZ}$$

кўринишга эга бўлади.

Агар Y ни анча куп миқдорларда олинса (4)- (10) тенгламалар қуйидагилардан бирортаси каби кўринишга келади:

$$r = k' \quad r = k' C_{RZ} \quad r = \frac{k' C_{RZ}}{k'' + C_{RZ}} \quad \text{или} \quad r = \frac{k' C_{RZ}}{k'' - C_{RZ}}$$

Бу ерда, k^1 , C_K , $C_{Y,0}$ ларни k^4 - эса $C_{Y,0}$ ва $C_{RZ,0}$ ларни функциясидир.

Таянч сўз ва иборалар

Суюқ фазали реакциялар, гомоген-каталитик реакциялар, гомоген катализаторлар, Нуклеофил катализ, регенерациялаш, анион реакция, олефинлар, Мураккаб эфирлар.

Мавзу буйича саволлар

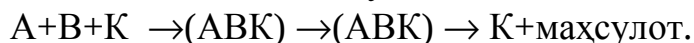
1. Нуклеофил катализ ва унинг механизми
2. Нуклеофил катализ реакциялари кинетикаси
3. Суюқ фазали реакциялар
4. Катализатор самарадорлиги
5. Нуклеофил бирикиш реакциялари
6. Нуклеофил катализаторини бирикиш
7. Қўшбоғли асосларни катализи
8. Карбон кислоталар ҳосилаларидаги карбоксил гуруҳи билан алмашиш ҳисобига содир бўладиган нуклеофил катализ
9. Мураккаб эфирларни алкоголиз реакцияларид нуклеофил катализ
10. Реакция тезлиги

7-МАЪРУЗА ГЕТЕРОФАЗАЛИ РЕАКЦИЯЛАР МЕХАНИЗМИ ВА КИНЕТИКАСИ

Режа:

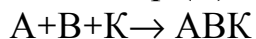
1. Гетероген - каталитик реакциялар
2. Гетероген каталитик реакцияларни синфланиши
3. Катализнинг мультиплет назарияси

Гетероген - каталитик реакциялар катализаторнинг юзасидаги актив марказларда реагентларни бир ҳолатдан иккинчисига айланишидан иборатдир. Катализнинг асосий назариясини Д.И.Менделеев яратди. Бу назарияга кўра адсорланган молекула маълум ўзгаришларга учрайди. Катализатор юзасидаги актив ўзгаришларга таъсир натижасида молекуладаги боғланишлар бўшашади ва ҳатто ўзилади. Бунинг учун кам активланиш энергияси керак бўлади ва реакциянинг бориш осонлашади. Катализатор юзасида реагент ва катализатор атомлари актив комплекс ҳосил қилиши мумкин:



Катализаторнинг актив марказларини табиати ва моддалар билан қандай ўзаро таъсирланишига қараб гетероген каталитик реакциялар гомоген ва гетеролитик турларига бўлинади бир кимёвий жараёнлардан иборат:

1. Дастлабки реагентлар катализатор (K) юзасига адсорбланади:



Бу адсорбиланиш актив ва экзотермик бўлгани учун ABK ни потенциал энергиясидан кам бўлади.

2. Система адсорбцион ҳолатида адсорбцион актив комплексга айланади, яъни $ABK \rightarrow ABK^*$. Бу жараён чин активланиш энергиясини талаб қилади. Бу шароитда кузатилган активланиш энергияси ($E_{куз}$) чин активланиш энергияси ($E_{чин}$) билан қўйидагича боғланган:

$$E_{куз} = E_{чин} + q_{даст} + q_{махс} \quad (1)$$

бунда, $q_{даст}$ ва $q_{махс}$ - дастлабки ва сунгги маҳсулотларнинг адсорбиланиш иссиқлиги.

Актив марказларнинг табиатини ўрганиш, ўтар ҳолат (актив комплекс ҳосил бўлиш) назариясини катализга тадбиқ этиш, юзада ҳосил бўлган оралик бирикмаларнинг табиатини ва уларни вужудга келиш механизминини ўрганиш гетероген - каталитик жараёнларда содир бўлувчи кўпгина ҳодисаларни тушунишга ердан берди. юзада икки хил кўриниш ва улчамларда борадиганг реакцияларнинг йўналишига, сайлаш ҳодисаси (танловчанлик)га ва бошқаларга актив марказнинг табиати, сони ҳамда унинг активлигидан ташқари бир-бирига нисбатан қандай тарзда жойлашганлигига ҳам боғлиқлигини дастлаб А.А.Баландин эътиборга олди. Унинг мультиплет назариясини яратади ва бу назарияга мувофиқ адсорбцион актив марказ билан каталитик актив марказ бир хил нарса эмас. Адсорбцион актив марказларнинг маълум бир сондаги гуруҳи каталитик марказларни ҳосил қилади. актив марказлар юзада геометрик жихатдан маълум тартибда жойлашади. Бундай тартибли жойлашиш билан кристалл панжара акс этади. катализатор юзасида реакцияга киришувчи модданинг молекуласи биргина адсорбцион марказ билан эмас, балки икки (дублет), уч (триплет) ва умуман бир қанча (мультиплет) марказлар томонидан тортилиш мумкин. Агар реакцияга киришувчи модда молекуласи битта актив марказга тортилса, яъни (битта актив марказ таъсирида бўлса) у жуда кам деформацияланиш (бўшашади) ва натижада реакцияга киришмасилиги мумкин. Агарда реакцияга киришувчи модданинг молекуласи бир вақтда икки ёки бир нечта актив марказларга тортилса, бу актив марказларнинг майдони кучи биттасинидан кучли бўлгани сабабли адсорбиланган молекула кучли деформацияланади ва молекуланинг бу актив марказларга тортилиш кучи (энергияси ундаги боғланишлар кучидан (энергиясидан) ортиқ бўлса молекула ҳатто диссоциланади.

Гетероген катализ содир бўлиш учун реагентлар молекуласининг тузилиши билан актив марказларнинг тузилиши орасида маълум геометрик мувофиқлик бўлиши керак. Масалан, H_2 молекуласини деформацияланиш ёки диссоциланиши учун Н-Н атомлар икки актив марказга тортилиши, бунинг учун эса актив марказлар орасидаги масофа Н-Н боғланишнинг узунлигига тахминан тенг бўлиши лозим. Акс ҳолда агар шундай бўлмаса водород атомлари икки актив марказ таъсирида бўлмайди.

Агар актив марказлар тузилиши билан реагентлар молекуласи тузилиш орасида юқорида айтилган геометрик мувофиқлик бўлса, дастлаб реагентлар катализаторлар билан мультиплет комплекс ҳосил қилади. Натижада боғлар қайта тақсимланиб янги маҳсулот ҳосил бўлади. Катализ жараёни бориши учун бу комплекс бошқача йўналиш билан прачаланиш ва ҳосил бўлган маҳсулот десорбиланиши керак. Актив марказларнинг ўзаро жойлашиши кристалл панжарани акс эттиргани учун металлнинг катализаторлик хоссаси

кристалларининг шаклига боғлиқ бўлади. Шунга кўра гидрогенлаш реакциялари учун куб ёки гексонал шаклдўаги панжара ва атомлар орасидаги масофа $2.8\text{\AA} - 2.47\text{\AA}$ бўлган металлларнинг катализатор бўла олиши аниқланган. Бундай металллар қаторига Ni, Co, Fe, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Os киради. уларнинг юзларида актив марказлар тўртбўрчак ёки ёнли учбўрчак шаклида жойлашади.

Этил спиртининг Al_2O_3 катализаторлигида сувсизланиш ($\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$), агар мис катализатори қўлланилса водород ажралиб чиқиши кузатилади. Мультиплет назарияга биноан Al_2O_3 катализатори юзасида актив марказлар дуплетни ҳосил қилади ва бунга этанол молекулалари адсорбиланиш туфайли мультиплет комплекс вужудга келади. Бунга углеродни икки атомли битта дуплетга, водород ва гидроксил бошқа дуплетга тартилади: форм

Мультиплет комплекс АВ чизик бўйича парчаланади ва этилен ҳамда сув ҳосил бўлади.

Мис катализатори юзасида ҳам дуплетлар бор, аммо улар бошқача кимёвий хоссаларга ва атомлараро бошқа масофага эга. Шу сабабли мис юзасида этанол бошқача мультиплет комплекс ҳосил қилади: форм

(.) - нуқталар билан актив марказлар кўрсатилган.

Этилацетат эфирнинг парчаланиш реакцияси:



уч (триплет) актив марказлар таъсири остида боради. Мультиплет назарияси танлаш (избирательность) ходисаси сабабларини яхши тушунтириб берди.

Гомоген катализга ўхшаш ҳолда гетероген катализ ҳам кислота-асосли бўлиши мумкин. Бунда юзанинг кислотали ёки марказлари билан адсорбатни ўзаро таъсирланиши ҳисобидан реагент активланган ҳолатга ўтади. Масалан, H_3PO_4 ва ZnCl_2 катализаторларида тегишли протон ёки апротон кислоталари шундай хусусиятли бўлади, яъни:

Катализатор сифатида ишлатидиган цеолитлар катта нисбий юзага ($400-800\text{ м}^2/\text{г}$) эгадир ва ўзига хос ғовакли ҳисобланади. Цеолитлар ($\text{M}_{2/\text{п}}\text{O}$) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{M}$ $\text{SiO}_2 \cdot \text{pH}_2\text{O}$ умумий формула билан ифодаланади, бу ерда, М-п зарядли катион, М-модул бўлиб SiO_2 ни Al_2O_3 нинг мольлар нисбатига тенг. Цеолитларнингш актив марказлари M^{n+} ни NH_3 га ион алмашини вақтида NH_4^+ ни термик прачаланиш билан содир бўлади:



Цеолитга ютирилган гидратланган кўп зарядли айрим металл катионлари ҳам ион алмашинишда кислотали хоссани намоён этади: форм

Кислота хилидаги оксидли ва тузли катализаторларда турли кучга эга марказлар мавжуд бўлади. Бундай катализаторлар асосли хоссага эга бўлган реагентлар билан узаро таъсирланганда карбоний - ионлари ҳосил бўлади.

Таянч сўз ва иборалар

Каталитик реакциялар, адсорбционноактив комплек, катализ жараёни, гидрогенлаш реакциялар, десорбиланиш, этил спирти, протон ёки апротон кислоталар, карбоний - ионлар.

Мавзу бўйича саволлар

1. Гетероген - каталитик реакциялар

2. Каталитик реакциялар механизми
3. Катализаторнинг актив марказларини табиати.
4. Адсорбцион актив комплекс
5. Актив марказларнинг табиати
6. Мультиплет назарияси
7. Геометрик мувофиқлик принципи
8. Этил спиртининг Al_2O_3 катализаторлигида сувсизланиш
9. Цеолитли катализатор

8-МАЪРУЗА

ГЕТЕРОГЕНЛИ КАТАЛИТИК РЕАКЦИЯЛАРНИНГ МЕХАНИЗМИ ВА КИНЕТИКАСИ

Режа:

1. Органик моддалар технологиясида гетероген катализни қўллаш.
2. Гетероген катализаторлар ва уларни синфланиши
3. Гетероген – каталитик реакциялар катализида адсорбцияланиш.
4. Катализаторларни қайтарилиши

1. Органик моддалар технологиясида гетероген катализни қўллаш.

Бу хил жараёнларда кўпинча катализатор қаттиқ модда, реагентлар эса суяқ ёки газ (буғ) ҳолида бўлади. Жараён фазалар чегарасида боради, шунга кўра катализ асосан бирин-кетин борадиган жараёнлардан иборат бўлиб, улар;

1. Дастлабки моддаларни катализатор юзасига олиб келиш.
2. Катализатор юзасида молекулаларни жойланиши ва деформацияланиши.
3. Катализатор юзасига адсорбланиш.
4. Катализатор юзасидаги реакциялар.
5. Реакцияда ҳосил бўлган моддани десорбцияланиши.
6. Ҳосил бўлган моддани катализатор юзасидан олиб кетилиши ва актив марказларни бўш қолиши.

Бу жараёнларни қайси бири секин борса, умумий жараён тезлиги шу босқични тезлигига тенг бўлади. Бу босқичга чегараловчи (лимитловчи) босқич дейилади. Одатда, иккинчи босқич (кинетик соҳа) чегараловчи бўлишга интилади. Қайси босқични чегараловчи бўлиши, катализаторнинг хоссасига (активлигига) ва реакция шароитига боғлиқ.

Кимёвий реакция тезлигини узгартирадиган, лекин олинадиган маҳсулот таркибига кирмайдиган моддага катализатор дейилади. Катализаторларни уч турга ажратиш мумкин: гомоген, гетероген ва биологик (биокатализаторлар ёки ферментлар). Бу катализаторларни, умуман олганда, ижобий катализаторлар деб қараш мумкин, чунки улар реакцияни тезлаштиради. Бирок шундай моддалар борки, улар кимёвий реакция тезлигини камайтиради. Бу моддаларни ингибиторлар дейилади. Баъзан уларни салбий катализаторлар дейилади.

Саноатда ишлатиладиган катализаторлар куйидаги талабаларга жавоб беришлари керак: доимий юкори каталитик активликка, танловчанликка, механик пишик, хароратга чидамли, каталитик захарларга бордошли, узок муддат ишлаш ва тикланиш хусусиятига, аник бир гидродинамик (характеристикасига) катталикларга эга булиши ва нархи арзон булиши керак. Бу талаблар биринчи навбатда гетероген катализи катализаторларига тааллуclidир.

Катализатор танлашда умумий назария йук. Саноатда кулланиладиган катализаторлар эмперик (тажриба) танланади. Лекин, катализ механизмига асосланиб, айрим типдаги реакциялар учун катализатор танлаш мумкин.

Гетероген катализда катализатор активлиги унинг сирт юзасига пропорционал. Говаксимон юкори дисперс катализаторлар ёки катализатор ташувчиларга шимдирилган катализаторлар катта сирт юзасига эгадирлар. Заррачалар улчами кичиклашиши билан сирт юзаси катталашади.

Гомоген каталитик реакциялар учун катализатор таъсир этиш унинг микдорига пропорционал булиб, катализатор активлиги куйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$Ag = \frac{K}{m}$$

бу ерда: K – реакциянинг константа тезлиги;

m – катализатор массаси, г. ёки активлик сони.

$$Ag^I = \frac{g}{m\tau}$$

бу ерда: g – хосил булган махсулот;

τ – вакт.

Гетероген каталитик реакцияларда эса катализатор активлиги деб, реакциянинг тезлигини юза бирлигига нисбати тушунилади.

$$As = \frac{K}{S}$$

бу ерда: S – катализатор юзаси.

Катализатор активлигини ифодаловчи катталик - бу махсулотни хосил булиш даражасидир (конверсия), яъни хомашёга нисбатда хисобланган тайёр махсулотнинг процент микдорида чикиши.

Маълум бир реакцияларда катализатор активлигини хажмий тезлик оркали ифодалаш мумкин, яъни хомашёни махсулотга айланишни n % да.

Катализатор активлигини ифодалашда оптимал шароит, температура, босим ва контакт вакти, яъни тайёр махсулотни максимал даражада хосил булишини таъминлаш учун етарли булиши керак. Бунинг учун катализатор активлигига температура, босим ва хажмий тезлик таъсирини урганиш керак.

Гетероген катализаторларда катализатор эффективлиги катализатордаги атомларни бир молекула реагент билан узаро таъсири оркали аникланилади.

Масалан, углеводородларни оксидли катализаторлар иштирокида оксидланишидан хосил булган парциал оксидланиш махсулотлари молекулани катализатор сиртидаги бир ёки икки атом кислород билан узаро таъсири натижасида хосил булади (бунда алдегид ва кислоталар хосил булади). Чукур оксидланиш махсулотлари (CO_2 ва H_2O) эса бир нечта кислород атомлари билан

узро таъсири натижасида ҳосил булади. Шунингдек, селективлик катализаторни электрон хоссалари ва актив марказни ураб турган атомлар ҳисобига ҳам узгаради. Бундан ташқари, мураккаб органик молекулалар реакцияларида олинган катализаторнинг шакли, улчамлари, микропораларининг улчами катта аҳамиятга эга. Масалан, толуолни – ($C_6H_5-CH_3$) метанол (CH_3OH) билан цеолитлар иштирокида алкиллаш жараёнида п-ксилолни ҳосил булишида максимал селективлик кузатилади чунки, унинг молекуласининг кундаланг кесими м – ёки о – ксилолникига нисбатан кичик. Шунинг учун микропораларга цеолитни осон диффузиялаш қобилиятига эга.

2. Гетероген катализаторлар ва уларни синфланиши

Гетероген фазада жараёнларда катализатор сифатида қўйидагилар ишлатилиши мумкин:

1. Ўзгарувчан валентли хоссга эга бўлган даврий системанинг I-гурухчаси (Cu, Ag) ва III-гурух (Fe, Ni, Co, Pt, Pd) металлари. Булар ичида қумушдан ташқари барча металллар гидрирлаш реакцияларида, мис ва қумуш оксидланиш ва оксидланишли дегидрирлаш (масалан, этилен оксидни Ag иштирокида синтез қилиш, метанолдан формальдегидни ва спиртлардан Ag ва Cu иштирокида кетанолларни олиш) реакцияларида катализатор сифатида қўлланилади.

2. Ярим ўтказгич бўлиб ҳисобланадиган металл оксидлари масалан, ZnO, Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , WO_3 , MoO_3 , Y_2O_5 ва бошқалар. Бу хилдаги катализаторлар металл оксидларини аралашмасидан ҳам иборат бўлади, маслан хромитлар ($ZnO \cdot Cr_2O_3$, $CuO \cdot Cr_2O_3$), молибдатлар ($Bi_2O_3 \cdot 2MoO_3$), вольфратлар ($CaO \cdot WO_3$), ванадатлар ва бошқалар. Бу катализаторлар гидрирлаш (метанолни Co ва H_2 хромитлар иштирокида синтез қилиш), дегидрирлаш (Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , CrO), оксидлаш (Y_2O_5 катализаторлигида нафталин ва о-ксилолни фталат ангидридга айланиш, молибдатлар иштирокида пропиленни акролеин ва акрил кислотасига оксидланиши), оксидланишли аммонолиз (молибдатлар катализаторлиги пропилен ва аммиакдан акрилонитрилни ҳосил бўлиш реакцияси).

3. Металл оксидлари (Al_2O_3 , SiO_2), уларни нордон ва нейтрал тузлари - [$Ca_3(PO_4)_2$, $CaHPO_4$], $MgHPO_4$], шу жумладан, табиий ва синтетик алюмосиликатлар [$(Al_2O_3)_m$, $(SiO_2)_n$ (H_2O) $_p$] ва цеолитлар. Бу хилдаги катализатор иштирокида кислота-асос катализи механизми бўйича содир бўладиган реакциялар боради. Масалан, нефтнинг углеводород фракцияларини алюмосиликат ва цеолитлар катализаторлигида крекинглаш, Al_2O_3 иштирокида дегидратлаш ва гидратлаш, аинларни спиртлардан синтез қилиш жараёнлари.

4. Кислоталар ва ташувчилардаги уларни тузлари. Бундай катализаторларни таркибига нисбатан кислотали ёки металл комплексли катализ механизми бўйича боровчи жараёнлар ўтказилади. Масалан, H_3PO_4 этиленни гидратлашда, спиртларни дегидратлашда, олефинларни олигомеризациялашда, $ZnCl_2$ метанолни гидрохлорлашда, $HgCl_2$ катализаторлари C_2H_2 ва HCl лардан винилхлоридни олишда, $Zn(OOCCN_3)$ катализатори эса C_2H_2 дан винилацетатни синтез қилиш реакцияларида қўлланилади ва ҳақозо. Бу турдаги катализаторларни иммобилизон гомоген катализаторлар хилига киритиш мумкин.

5. Бифункционал катализаторлар. Бундай катализаторлар металл оксиди ёки кислота типигаги ташувчи (Al_2O_3 , алюмосиликатлар) ўзгарувчан валентли металл ёки уни оксиди билан аралаштирилган (комбинациялаштирилган) бирикмалардир. Бу хил катализаторлар турли кўринишдаги реакцияларни бир вақтда олиб бориш учун қўлланилади. Комбинациялашган таркибли биринчи хил катализатор $\text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ этанолдан бутадиеен-1.3ни синтез қилишда қўлланилган. Маълумки, бутадиеен-1.3ни синтез қилиш альдолли конденсация, дегиратация ва дегидрирлаш реакцияларидан иборатдир. Хозирги вақтда нефт фракцияларини риформинг қилиш ташувчи Al_2O_3 бўлган Pt катализаторларида, углеводородларини изомерлаш реакциялари эса кислотали ташувчига Pt ва Pd жойлаштирилганг катализаторларда олиб борилмоқда.

Гетероген катализаторлар қўйидаги асосий талабларга жавоб беришлари белгиланган:

- юқори каталитик активлик,
- асосий реакцияга нисбатан талаб даражаисдаги танловчанлик (селективлиги);
- катализаторни барча хоссаларини йўқотмаган ҳолда уни, тайерлаш ва олиш жараёнини оддийлиги;
- сиқилган, ишқаланиш, урилиш ва бошқа шу кабиларга механик чидамлилики;
- катализаторни ишлатиш муддати давомида ўзини барқарорлигини (стабиллигини) сақлаб қолиш ва уни активлигини қайта тиклаш (регенерациялаш) мумкинлиги;
- маълум миқдордаги маҳсулот ишлаб чиқаришда катализаторни иқтисодий самара бериш.

Юқорида келтирилган бу талаблар катализаторни таркибини яратиш ва уни олиш даврида амалга оширилади.

Гетероген катализаторлар таркибига одатда кўпинча турли қўшимчалар қўшилади. Бу қўшимчалар модификаторлар дейилади. Модификаторларни катализаторларга қушишдан иборат асосий мақсад уларни активлигини ошириш, танловчанлик ва стабиллигини таъминлаш, механик ва структуравий хоссаларини яхшилашдан иборат. Фазали ва структурали модификаторлар Катализаторни актив фазасини ёки ғоваклилик тузилишини барқарорлаштирилади (стабиллашади). Жумаладан, гидрирлашдаги мис-хромитли катализаторларида хром оксиди мис оксидини актив бўлмаган формага ўтишига йўл қўймайди. Агар темир катализаторга 1% Al_2O_3 ўушилса унинг юзаси анча ортади, ғовакларни бекилиб қолиш ва қайнаб чиқишни олди олинади. Айрим модификаторлар катализаторларнинг ишлаш барқарорлигини (стабиллик) сезирарли тарзда оширади ёки каталитик активлик характерини кучли ўзгартириб юборади. Масалан, рух оксидига катализаторига ишқорлар қўшилса метанолни синтез қилиш жараёнида юқори молекулали спиртлар ҳосил бўлиши томонига йўналади, ёки синтинни олишда ишлатиладиган кобальт катализаторларини хоссалари ҳам шунга ўхшаш ўзгаради.

Аралаш катализаторларда компонентларни миқдорини ўлчаш мумкин бўлган ҳолатда бўлиб, улар янада қачон активликка эга бўлган янги бирикмаларни ҳосил қилиши мумкин. модификаторлар каторига қимматҳисобланиш металл катализаторларини (Ni, Co, Pt, Pd) тежаш учун ишлатиладиган ташувчиларини

(трегер) киритиш мумкин. Ташувчиларини каталитик жараёндаги қўйидаги мисол билан ифодалаш мумкин: активланган кўмирга жойлаштирилган платина ролини катализаторлигида метилциклопентанни дегидрирланиш метилциклопентанни ва пентадиенни ҳосил бўлишига, агар Pt ни Al_2O_3 га жойлаштирилса дегирирлаш жараёнида метилциклопентандан бензол ва циклогексан ҳосил бўлади. Бошқа ҳолатларда ташувчилар Катализаторни активлиги ва танловчанлигини ўзгартиради. шунга кўра, катализаторни ташувчиларини танлаш маълус бир жараён учун оптимал катализатор яратишда муҳим ўрин эгаллайди.

Саноат корхоналарида қўлланиладиган катализаторларини қўйидаги турлари мавжуд:

1. Чўктирилган (тузли, оксидли) - кўриниши яхлит (монолит), таблетка ёки формалин кўринишда;
2. Ташувчилардаги катализаторлар (тузли, оксидли, металл) - донга ўхшаш, таблетка кўринишида ва формали;
3. Табиий (силикат ва алюмосиликатлар);
4. Қотишма ҳолидаги (металли оксидли), жумладан сим, спирал шаклида металллар.
5. Скелетли (металли).

Катализаторларни олиш усули уларнинг хоссаларига катта таъсир ўтказиши. Реакциялар катализатор юзасида борганлиги учун етарли ғовакларга эга юзали катализатор яратиш талаб эгалади. Турли реакциялар учун тор ёки кенг ғоваклар керак бўлади. Катализаторларни шакли ва ўлчами (формаси) ҳам муҳим ўрин тутуади. Бу хоссалари катализаторларни нисбий унумдорлигини ва катализатор қатламини гидравлик қаршилигини аниқлаб беради.

Катализаторлар икки хил қуруқ ва ҳул усул билан тайерланади. Бу усуллар ичида ҳул усули кўп тарқалган. Бунда катализаторни асосий актив асоси сувли эритмадан гел кўринишида турли чўктирувчилар ёрдамида олинади, масалан:

Тузларнинг аралашмасидан бир ёки ундан кўп гидроксидларни чўктириб проомторланган аралаш катализаторларни тайерлаш мумкин. шу усул билан синтетик ташувчилар олинади. катализаторларнинг активлигига реагенттарни танлаш билан бирга уларни тозаллиги ҳам катта таъсир кўрсатади. Катализаторни активлиги ва ғоваклиги тузилишига эга бўлишса чўктириш жараёнини тезлиги ва температураси, эритмалар концентрацияси, чўкмани ҳосил бўлиш вақти, муҳим рН ва бошқаларга боғлиқ. катализатор тузилиш (структураси) олинган чўкмани кейинги қайта ишлашга боғлиқ, яъни бегона ионлардан ювиш, филтрлаш, қуритиш ва тоблашга (прокалка) боғлиқ.

Катализаторни керакли ўлчамли доначалар ва шаклларга (форма) ўтказишни бир нечта усуллари мавжуд. Бу усуллар катализаторларни мустаҳкамлигини таъминлаш керак. Бунинг учун кўритилган чўкма (гель)дан монлит (яхлит) катализатор ҳосил бўлади ва уни кейин керакли ўлчамга келтириш учун янчилади. Таблетка ва бошқа кўринишидаги катализаторлар куқун ҳолдаги материалларни ҳуллигида шакллантирилади. Уни мустаҳкамлигини таъминлаш учун тобланади.

Ташувчиларда катализаторлар шимдириш усули билан тайёрланади. Одатда олдиндан ташувчи борилган шаклдаги ташувчига бир нечтамарта тузнинг сувли эритмаси шимдирилади, кейин филтрланади ва зарур бўлса қурилади ва

тобланади. Агарда металл оксиди Катализаторни актив қисми бўлиб ҳисобланса, унинг шимдириш термик беқарор бўлган тузлари ёки аралашмалари билан (нитратлар, оксалатлар, шу металлни аммонийли тузлари) билан олиб борилади, натижада улар катализаторни тоблаш вақти оксидларга айланади. Агар ташувчиларда металл катализаторитайёрланаётган бўлса бу оксидлар водород иштирокида эркин металлгача қайтарилади.

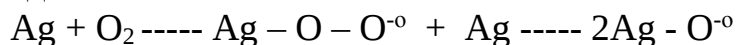
Қуруқ усул билан катализаторлар тайёрлаш кам тарқалган. Бу усул билан масалан, қотишмали катализаторлар (оксидли ва метали) тайёрланади.

Скелетли катализаторлар жуда актив катализаторлар бўлиб ҳисобланади. Масалан, никель реней катализатори шулар жумласига киради. Айрим қатор камчиликлари бор бўлса ҳам (узоқ муддат ишлатиш мумкинмаслиги, қимматлиги ва бошқалар) бундай хилдаги скелет катализаторлари таборатория ва ишлаб чиқариш шароитларида кенг қўлланилмоқда. Никель-Реней катализатори никел-алюмин қотишмасини (одатда 50:50 нисбатда) иссиқ ҳолдаги натрий гидроксиди билан ишқорлаб олинади. Бу вақтда мавжуд бўлган барча алюминий чиқиб кетади ва жуда ғовакли (скелетли) никель массаси қолади. Бундай турдаги катализаторларни яратиш устида ҳозирги кунда ҳам илмий-тадқиқот ишларини олиб бориш давом эттирилмоқда.

Асосий органик синтез технологияси жараёнларида органик моддаларни гетероген катализаторлар ёрдамида оксидлаш реакциялари амалиётда кўп қўлланилади. Бу вақтда катализаторлар сифатида металл (Cu, Ag ёки Pt, Pd), металл оксидлари Cu^+ , Cu_2O , V_2O_5 ҳамда уларни аралашмалари ($\text{ZnO}^* \text{V}_2\text{O}_5$, $\text{CoO}^* \text{WO}_3$, $\text{Bi}_2\text{O}_3^* 2\text{MoO}_3$, ва бошқа хил моддалар ишлатилади. Бундай катализаторлар қаламчалар ёки тўр (сетка) масалан, Cu катализаторлари ҳамда доначалар шаклида (V_2O_5) тайёрланади. Ташувчилар сифатида Ag, CuO ёки тузлар қўлланилади.

Гетероген катализаторлар иштирокида борадиган оксидланиш реакцияларида реагентларни ўзаро тўқнашув (контакт) юзада адсорбцияланиш содир бўлади. Кислород диссоциаланмасдан сорбцияланади, бунда металл унга керакли электрон

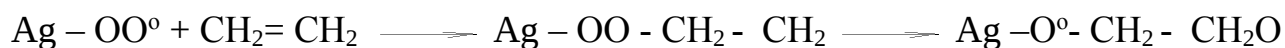
Гетероген катализаторлар иштирокида борадиган оксидланиш реакцияларида реагентларни ўзаро тўқнашув (контакт) юзада адсорбцияланиш содир бўлади. Кислород диссоцияланмасдан сорбцияланади, бунда металл унга керакли электронларни етказиб беради ва натижада адсорбцияланган кислород ион радикал ҳолатига ўтади:



Углеводородлар металлларга камроқ сорбцияланиб қайтар йўналишга эгадир. Улар оксидли ва тузли катализаторлар иштирокида мустаҳкам сорбцияланади. Бунда боғларни ҳосил бўлишини таъминловчи электронларни олефинларни молекулалари томонидан таъминланади, яъни:



Гетероген- каталитик оксидланиш жараёнларини бориш механизмини 2 тури мавжуд. Бунда биринчиси буйича углеводород катализаторни оксидланган юзасига сорбцияланади ва кейин оксидланиш маҳсулотларини ҳосил қилади:



Умумий кўринишида бу жараён кўйидагича кўринишда бўлиб оксидланиш 85% гача боради:



Бензолни малеин ангидридга оксидланиш ҳам шу механизм бўйича боради. Шароитда оралиқ маҳсулот сифатида хинон ҳосил бўлади. Гетероген – каталитик оксидланиш жараёнларида оксидланиш-қайтариш механизми бўйича борувчи жараёнлар кўп тарқалган.

2. Гетероген – каталитик реакциялар катализида адсорбцияланиш.

Гетероген – каталитик реакциялар катализи ходисаси катта амалий аҳамиятга эга. Юзаки қараганда тушуниш қийин бўлган ҳодисаларнинг руй бериш оқибатида бу хил катализ ходисасининг назариясини ўрганиш зарурати туғилди. Ҳозир бундай катализни тўла-туқис ва мукаммал тарзда тушунтириб берадиган ягона назария йўқ, лекин катализнинг турли томонларини алоҳида тавсифлаб берувчи назариялар мавжуд. Аммо бу назариялар ҳам тўлиқ тушунтириб беролмайди.

Катализ назарияси тарихий нуқтай назаридан икки гуруҳга: кимёвий назария (оралиқ бирикмалар ҳосил бўлиш назарияси) билан физикавий назарияга бўлинади. Оралиқ бирикмалар назарияси гомоген катализни яхши тушунтириб берсада, гетероген катализда кўзатиш турли фактларнинг сабабини тушунтириб бера олмайди. Масалан, катализатор юзасининг тузилиши таъсирини ва заҳарли ҳодисаси сингари бир қанча фактларни тушунтириб бера олмайди. Бундан ташқари бу назария катализ ҳодисасининг фақат кимёвий томонини ҳисобга олган. Сунгги вақтларда бу назария катализнинг физикавий томонини, яъни адсорбцияланишни эътиборга олганлиги сабабли катализ ҳодисасини тўлароқ тушунишга имкон берди.

Катализнинг физик назарияси бўйича гетероген – каталитик реакцияларни бориш механизмини биринчи босқичиреагентларнинг катализатор юзасида адсорбцияланишидир. Бу назария адсорбцияланиш жараёнига асосланади. Физик назария гетероген каталитик реакцияларни боришидаги кўпинча кўзатишлар ва тажрибадан олинган натижаларни тушунтириб бера олди. Шунинг учун адсорбция ҳақида қисқача тухталиб ўтамыз.

Газ ёки буғларнинг қаттиқ моддаларга ютилиши мураккаб жараён бўлиб, асосан уч хил айрим-айрим жараёнлардан, яъни адсорбцияланиш, абсорбцияланиш ва капиляр суюқланиш деб аталадиган жараёнлардан иборат.

Газни ёки буғнинг қаттиқ модда ичида диффузияланиб, унинг бутун массаси бўйича ютилиш, умуман олганда, бир модданинг иккинчи модда ичида эриши абсорбцияланиш дейилади.

Газнинг қаттиқ модда юзасига зичланиши ва умуман, бир модданинг иккинчи модда юзасида ушланиб қолиши адсорбцияланиш деб аталади. Кўпинча абсорбцияланиш ва адсорбцияланиш жараёнлари бир вақтда борганлиги сабабли уни сорбцияланиш дейилади. Ютувчи модда адсорбент (сорбент) деб, ютиладиган модда эса абсорбтив (сортив) деб аталади.

Агар адсорбилланиш жараёни газнинг критик температурасидан пастда бораётган бўлса, сиғилган буғ қатлами сорбент ғовакларига суюқланиш мумкин. Бу жараён, яъни буғнинг сорбент ғовакларида суюқланиши ҳисобига борадиган ютилишига капиляр суюқланиш дейилади. Амалда физик ва кимёвий адсорбланиш мавжуд бўлиб бунда адсорбтив адсорбент юзасига турли кучлар воситасига кучсиз боғланган бўлиб бир-бирига ван-дер-Вальс кучи билан молекулалар уртасида тортишув содир бўлади. Жумладан, агарда адсорбтив молекулалари қутбланган бўлса у юзага ориентацион куч билан тортилади. Адсорбтив молекулалари қутбланмаган бўлса у ҳолда адсорбент юзасидаги мавжуд зарядлар ёки дипол молекулалар таъсирида индукцион диполга эга бўлиши мумкин. Бундай ҳолда улар юзасига индукцион куч таъсирида тортилади ва ниҳоят дисперсион куч билан водород боғланиш воситасида тортилади. Шу сабабли гетероген катализаторларнинг энг муҳим хоссаларидан бири бўлиб уларни юзаси, ғовакларни улчами ва тузили, адсорбат билан адсорбент – катализатор орасидаги ўзаро таъсирланишини энергиявий ва мувозанат ҳолатлари ҳисобланади. Адсорбент билан адсорбиланган молекулалар орасида таъсир этувчи кучлар табиати кимёвий кучларга яқин бўлиб у Ленгмюр формуласи (қаттиқ жисмга газ адсорбиланган тақдирда) билан ифодаланади:

$$\Gamma = a^* (vP) / (1 + vP)$$

Бунда Γ - адсорбилланган газ миқдори, а ва в шу изотермага хос ўзгармас катталиклар, Р- газ босими.

Эритмаларда содир бўладиган адсорбция учун ленгмюр тенгламаси қуйидагича ёзилади:

$$\Gamma = \Gamma_{\epsilon}^* (c) / (1 + k^* c)$$

Бу ерда Γ - солиштирма адсорбция, Γ_{ϵ} - максимал солиштирма адсорбция, с- эритманинг адсорбцион мувозанат вақтидаги концентрацияси, к – константа.

Баъзан бу тенглама:

$$\Gamma = \Gamma_{\epsilon}^* (c) / (v + c)$$

Билан ёзилади ва бунда $v = 1 / k$ га тенг. Ленгмюр тенгламасидаги константалар (яъни в ва Γ_{ϵ} ни) аниқлаш учун график усулдан фойдаланилади. Катализаторни нисбий юзасини унинг юзасида мономолекуляр қатлами ҳосил қилиб адсорбцияланган газ ҳажми орқали аниқланади:

$$S_{\text{нисбий}} = (a^* V^* M_L) / (m_k^* V_o) \quad [\text{VI.4}]$$

бу ерда а - битта молекула эгаллаган юза; M_L - Лошмитд сони; V - нормал шариотдаги газни моль ҳажми; V_o - нормал шароитдаги газни моль ҳажми; m_k - катализатор массаси.

Вни аниқлаш учун паст температурада инерт газларни (азот, гелий, криптон, бутан) адсорбциялаштириб куриб чиқилади. бу шароитда олинган натижалар физик адсорбцияни ифодаловчи БЭТ изотермаси бўйича муҳокама этилади, яъни бунда:

$$V_{\text{адс}} = (V^* c^* P) / (P_o (1 - P/P_o) (1 - P/P_o + c^* P/P_o))$$

бунда, $V_{\text{адс}}$ - мувозанат қарор топганидаги Р- босимда адсорбиланган газ ҳажми; P_o - тажриба олиб борилаётган температурада адсорбатни туийган буғ босими; с - доимий сон.

БЭТ (Брунауэр, Эммет ва Теллер назарияси) тенгламаси билан юқори ўлчамга эга ғовакли жисмларни нисбий юзасини аниқлаш мумкин эмас, чунки

микроҒовакларда адсорбат конденсацияланади. Шу сабабли бу вақтда Дубинин изотермаси қўлланилади:

$$\ln Q = -B (\ln P_0/P)^2$$

бу ерда Q - эгалланган юза қисми; B - доимийлик.

Тажрибалар гетероген катализаторларнинг нисбий юзасини қиймати 1-2 дан 800-1000 м²/г гача ўзгаришни кўрсатди.

Катализаторнинг ғоваклар миқдори (ёки фозизига) айтилади, яъни $\epsilon = V_n/V_k$, бунда, V_n - ғовакнинг нисбий ҳажми бўлиб, сиқиб чиқарилган гелий газнинг ҳажмидир (у бутун ғовакли эгаллайди), V_k - доначаларнинг нисбий ҳажми бўлиб, сиқиб чиқарилган симоб ҳажмидир (у ғовакларни тўлдирмайди). Ғовакларни нисбий ҳажми ва нисбий юза қиймати (ғовак цилиндр шаклида деб олинса) орқали ғовакларни ўртача радиуси топилади:

$$N_{\text{Ғовак}} = 2 * (V_n/S_{\text{нисб}})$$

Катта ғоваклар радиуси 2.5дан 7-8*10³нм га тенгдир. Нисбатан катта бўлмаган ғовакларда (1.5дан 30нм) адсорбат капилляр конденсацияланишга учрайди ва Кельвин температураси бўйича ифодаланади:

$$\ln (P_0/P) = - (2S * V_m * \cos \gamma) / (R * T * N_{\text{Ғовак}})$$

бунда, S - сирт таранглик, γ - ҳулланиш бурчаги, V - адсорбатни моль ҳажми.

Агар суюқлик адсорбент сиртини яхши ҳўлланмаса, адсорбентдаги капилляр ичида ботик менстк (чизикча белги) пайдо бўлади, сунгра қолган бўғ ана шу менск устида суюқликка айланиб адсорбентнинг барча ғовакларини суюқликка тўлдиради.

Адсорбенланган газ қаттиқ жисм сиртида бир ёки бир неча қатлам молекулалардан иборат бўлиши мумкин. Шунга қараб адсорбиланиш мономолекуляр ёки полимолекуляр адсорбланиш деб номланади. Адсорбиланган молекула адсорбцион қаватида қанча вақт давомида истиқомат қилиши адсорбция вақти деб аталади ва у Френкель тенгламасига $t = t_0 * e^{-Q/RT}$ мувофиқ ўзгаради. Бу ерда, Q - молекула билан сирт орасидаги ўзаро таъсир энергияси (адсорбциянинг моляр иссиқлиги), $t_0 = 10^{-3}$ дан 10^{-12} сек, яъни молекула билан сирт орасида ҳеч қандай тортилиш кучлар мавжуд бўлмаган шароитдаги адсорбция вақти.

1гр. адсорбентга газ ёки бўғ ютилганда чиққан умумий иссиқлик миқдори адсорбциянинг интеграл иссиқлиги дейилади.

$$q_{\text{инт}} = Q/m$$

бунда Q - ажралиб чиққан умумий иссиқлик миқдори (жоуль), m - адсорбент массаси (гр).

Адсорбентга маълум миқдорда модда ютилганидан кейин яна бир моль модда ютилганда ажралиб чиққан иссиқлик адсорбциянинг дифференциал иссиқлиги дейилади, яъни:

$$q_{\text{дифф.}} = dQ/dm$$

Адсорбция иссиқлиги билан газ босими орасида қўйидагича боғланиш мавжуд:

$$\lg = P_2/P_1 = (q^{-1} / 2.3 * R) ((1/T_2) - (1/T_1))$$

$$\text{ёки } q = ((2.3 * R * T_1 * T_2) / (T_1 * T_2)) (\lg (P_2/P_1))$$

Қаттиқ адсорбент сиртига ўзгармас температурада ютилган газ ёки эриган модда миқдори билан адсорбент массаси орасидаги боғланиш Фрейндлихнинг адсорбция тенгламаси:

$$x/m = k \cdot c^{1/n}$$

билан ифодаланади. Бу ерда, x - ютилган модданинг грамм ҳисобидаги миқдори, m - адсорбент массаси, c - эритманинг адсорбцион мувозанат ҳаётидаги концентрацияси, k ва n - тажриба асосида топиладиган ўзгармас қийматлар, k - адсорбиаланувчи модда табиатиға боғлиқ. Агар $c=1$ ва $m=1$ бўлса $k=x$ бўлади. n нинг қиймати 1.5дан5 орасида бўлади. Бу тенгламадаги k ва n нинг қийматларини топиш учун график усулидан фойдаланилади. Бунинг учун бу тенглама қўйидагича ёзилади:

$$\lg(x/m) = \lg k + (1/n)\lg c$$

Сунгра абсцисса ўқиға $\lg c$, ординаталар ўқиға $\lg(x/m)$ қўйилса тўғри чизиқли боғланиш (VI.2расм) ҳосил бўлади. Графикдаги ОА чизиғи $\lg k$ ни беради. α -бурчак тангенци $\operatorname{tg} \alpha = 1/n$ га тенг.

Полимолекуляр адсорбциянинг мувозанат константаси:

$$k = q \cdot \exp((Q-L)/(RT))$$

бунда, $(Q-L)$ - адсорбциянинг соф иссиқлиғи. Агар бўғ тўйиниш ҳолатидан анча узоқ бўлса $k > 1$ бўлади. Бу ҳолда адсорбция натижасида адсорбент сирти мономолекуляр қават билан қопланади.

Кўпроқ ишлатиладиган ғоваксиз адсорбентлар жумласиға органик ва кремний органик моддаларнинг чала ёниши маҳсулотлари (қора курум, оқ курум), шунингдек, кремний галогенидлари (SiCl_4 , SiF_4)нинг сув бўғи билан гидролизланиш маҳсулотлари (аэросиллар) киради. Бу адсорбентларнинг солиштрма юзаси (сирти) $100\text{ м}^2/\text{г}$ га тенг. Ғовакли адсорбентлар одатда кукун ҳолида ишлатилмасдан, мустақам донча ёки таблетка шаклида қўлланилади. Уларға активланган кўмир ва силикагеллар мисол бўлади. Агар газ ўзининг критик температурасидан паст температураларда адсорбциаланса, газ босими ортиши билан мономолекуляр адсорбция полимолекуляр адсорбцияға айланади. Температуранинг ортиши ва босимнинг пасайиши ютилган газни десорбцияға учрайди. Шу сабабли моддаларни ҳаво муҳитидан ажратиб олишда, газ ва бўғларни тозалашда адсорбциянинг десорбцион усуллардан саноатда қўлланилади.

Кимёвий кучлари таъсирида адсорбатив молекулалари адсорбент юзаға кимёвий боғланган бўлса хемосорбция ёки кимёвий адсорбция содир бўласи. Адсорбтив адсорбент юзасидаги молекула, атом ёки ионлар билан кимёвий реакцияға киришади ёхуд бўлинмаган электрон жуфт ҳисобига юза бирикма ҳосил қилади. Масалан, O_2 ни активланган кўмирга 0°C да адсорбилаб сунгра чиқарилса, унинг кўп қисми шу температурада қайтадан кислород ҳолида, бир қисми эса (айниқса юқори температурада) углерод атомлари томонидан кучли тортилиши натижасида CO ва CO_2 лар ҳолида ажралиб чиққанлиғи кузатилган. Демак, бу тажрибаға мувофиқ O_2 нинг кўп қисми кўмир билан физикавий адсорбиланган бўлса, озроқ қисми кўмир сиртидаги атомлар билан жуда мустақам кимёвий адсорбция орасида кескин чегара йўқлиғини англатади. Кимёвий адсорбция иссиқлик эффекти 500 кж/моль га етиши мумкин. Бундай қиймат кимёвий реакциялар иссиқлик эффектларига яқин келади. Активланиш энергияси $40\text{--}120\text{ кж/моль}$ ни таўкил этади. Гетероген катализаторлар иштирокида борувчи жараёнлардаги ўзгаришлар термодесорбцияланиш эгри чизиқлари олиш асосида ўрганилади (VI.3расм) бу эгрилар катализаторға адсорбиланган реагент билан газ

ташувчи иштирокида унинг температурасини бир меъерда ўзгартириб киздириш орқали олинади. Графикда ҳосил бўлишчи энг юқори ўзгариш (пиклар) реагент билан катализаторни турли шаклларда ўзаро таъсирланишини кўрсатади.

Реакцияларни гетероген фазада олиб бориш учун каттик катал изаторл ар керак. Улар юқори даражада актив булишлари керак, бу эса уз навбатида катализаторни юзасига боглик булади, яъни катализаторни тайёрлаш усуллари ва уларни реакдияда ишлатишдан олдин кайта ишлашга богликдир. Каттик катализаторларга куйиладиган асосий талаблар: унинг активлиги, баркарорлиги (тургуилиги), танловчанлиги (селективлиги), узок муддат ишлаши, захарларга ва юқори температурага чидамлилиги, регенерирлашни осонлиги. Катализаторни ишга яроклилиги уни тайёрлашда ишлатилган материалларга ва ишлаб чиқариш шароитига богликдир.

Катализаторни узок муддат ишлаши, уни оптимал иш шароитини тугри олиб боришга богликдир. Ишлаш шароитларига риоя килмаслик катализаторни тезда ишдан чиқишига олиб келади, Хозирги замон катализаторлари мураккаб ва куп компонентли аралашмалар на бирикмалардан тузилган булиб, уларнинг таркибига активловчи кушимчалар киритилган булади. Бу катализаторларни таркибини атом-адсорбциялаш усулида аникланади.

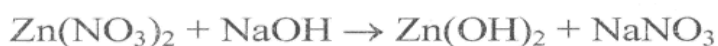
Катализаторни чуқтириб тайёрлаш учун купинча нитрат тузларининг ёки органик карбон кислота тузларини эритмаларидан фойдаланилади. Сульфатлар ва галогенидларни ишлатиш таклиф килинмайди, чунки SO_4 ва Cl ионлари гелларга адсорбланиб тайёр катализаторни активлигини пасайтиради.

Катализатор тайёрлаш усуллари:

- 1) Курук усулда (ёндириш, тоблаш).
- 2) Хул (нам) усулда (чуқтириш билан).
- 3) Котишма (сплавы).
- 4) Коллоид металлар олиш йули билан.

Катализатор тайёрлашда, ёювчилар сифатида, активланган кумир, хар хил лойлар, каолин, шамот, силикагель, цинк оксиди, алюминий оксиди ва бошқалар ишлатилади.

2) Чуқтириш, аммиакни сувли эритмасини $[(\text{NH})^+\text{CO}_3, \text{NaCO}_3, \text{KCO}_3]$ тузлари билан амалга оширилади. Чуқтириш жараёни совук ёки иссиқ шароитда, концентрланган ва концентрланмаган эритмаларда олиб борили ши мумкин. Чуқтирилаётган вақтда тула чуқтиришга эришиш керак, бу эса эмпирик усулида амалга оширилади. Чуқтириш тезлигини температурасини ва эритмалар концентрациясини кенг микёсда ўзгартириш мумкин. Масалан, актив $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ни олиш учун суюлтирилган ишкорни рух нитрат тузига таъсир эттирилса, $\text{Si}(\text{OH})_2$ ни олиш учун эса ишкорни концентрланган эритмасидан фойдаланилади, бунда чуқтириш харорати 60-80°C булишини таказо этади.



суялтирилган



концентрланган

Аралаш катализаторларни олиш учун актив компонентлар тузлари эритмасини биргаликда чуқутириб олиш мақсадга мувофиқдир. Хисобларни металллар нисбатига қараб олиш керак. Олинган чуқмаларни дистилланган сув билан OH^- ёки NO_3^- ионлари йуқолгунча ювиш керак. Курсатилган ионлар ювилмагунча катализатор активлиги пастрок бўлади ва у тез ишдан чиқали. Чуқмада ортиқча ишқорни бўлиши конденсация жараёнини тезлаштиради. Бунинг натижасида юзада конденсация маҳсулотларининг парчаланмайдиган бирикмалар плёнкаси ҳосил бўлади, бу эса адсорбцияни кийинлаштиради, натижада катализаторнинг активлиги тез йуқолиб, унинг ишлаш вақти анча қисқаради.

Ювилган чуқмалар термостатларда ҳар хил температураларда қурилади ва улардан катализаторлар тайёрланади. Катализаторлар таблетка, донадор, симсимон ва бошқа шаклларда тайёрланади ва махсус печларда қиздирилиб меъёрига етказилади.

Каталитик активлик юза билан ҳамбарчас боғлиқдир. Шунинг учун актив компонентлар нейтрал бўлган ғовак материаллар юзасига чуқутирилади. Бу материалларни ёювчилар (носитель) ёки «трегерлар» дейилади.

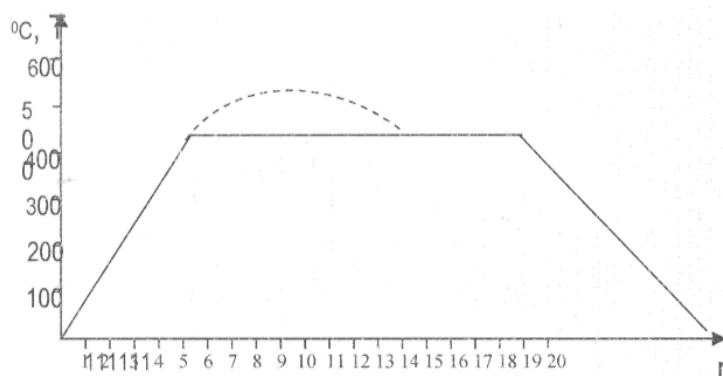
3. Катализаторларни қайтарилиши

Чуқутириш ёки шимдириш, қиздириш усуллари билан олинган катализаторларни актив компонентлари оксид ҳолида бўлгашши учун уларни металл ҳолигача қайтариш мумкин. Al_2O_3 , Cr_2O_3 , ThI_3 (торий), шу қабилар водород таъсирида умуман қайтарилмайди ёки жуда кийин қайтарилади (юқоридаги реакция асосида боради).

Қайтарилиши (восстановление) металл оксидларини (гидрооксидларини) водород таъсирида металл ҳолига утқизишга айтмлади.



Қайтарилиш жараёни қуйидаги графикда ифодаланган

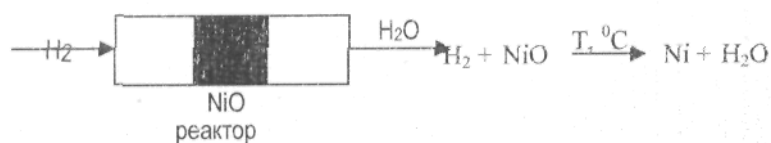


Кайтарилиш вақти, соат

Катализаторни кайтарилиш эгри чизиги

CuO , NiO , CoO -- водород таъсирида осон кайтарилади. Кайтарилган металл жуда ривожланган юзага эга булади. Катализаторнинг активлиги, яъни унинг юзасини ривожланганлиги кайтарилиш жараёнининг параметрларига боғлиқдир. Бу параметрлар узгармас булиб, катал и чаторл арии кайта тайёрлаганда ҳам шу натижа кайтарилиши керак. Одатда, кайтарилиш жараёни катализатор солинган реакторда утказилади на кейин каталитик реакция бошланади.

Мисол:



Хар бир катализатор узини кайтарилиш тартибига эга булганлиги учун бу жараёни ҳамма катализатор учун бир хил шароитда утказиш мумкин эмас. Мис катализаторлари 180 - 200°C да, никель оксиди 250 - 300°C да, кобальт эса 400 С да кайтарилади. Кайтарилиш жараёни асосан тоза водород ёрдамида олиб борилади, лекин баъзан бу максатда сув буги, азот-водород аралашмаси, тоза углерод оксиди, метанол ёки этанол буглари ва х.к. кулланилади.

Кайтарилиш жараёнининг усуллари турлича булишига карамай, жараёни умумий коидаларига риоя килити керак. Катализаторни кайтарилиши температурасигача киздириш ва кайтарилиш жараёни тугагандан сунг уни совутиш секин-аста, бир хил тезликда олиб борилиши керак.

Кайтарилган катализаторлар жуда куп водород ютган (адсорбланган) булади, шунинг учун улар пирофорли булиб, совутиш вақтида баъзида ёниб кетиши мумкин, Пирофорлигини сабаби юзага адсорбланган водороди кислород (хаво) ёрдамида ёнишидир. Кайтарилган катализаторларни хавога олиб чикиб булмайди, чунки улар уз активлигини йукотиб куяди, шунинг учун Кайтарилган катализаторлар водород атмосферасида сакланади.

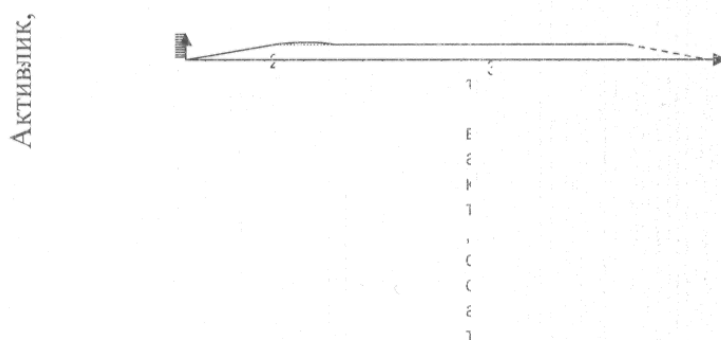
Катализаторни хизмат вақти. У ёки бу реакцияни олиб боришда ишлатилган катализатор вақт утиши билан узгарадиган, яъни у узини активлик хусусиятини йукота бошлайди, шунинг учун катализаторни ишлаши уч даврга булинади (2-расм). Улар куйидагича:

1. Етилиш даври.

2. Ўзгармас активлик даври.

3. Ортиб бораётган чарчоклик (активлигини пасайиши) расмдаги мос эгри чизиклар.

Куп катализаторлар учун реакция бирдан бошланмайди, балки бироз индукцион (етилиш) вақтидан сунг бошланади. Бу даврда катализаторни активлиги ортиб боради ва максимумга эришади. Шундан сунг активлик бироз пасайиб барқарорлашади ва катализатор оптимал иш шароитига риоя қилганда барқарор ишлайди. Бу давр катализатор активлигининг энг ссрмахсул фойдали, да ври хисобланади ва уни хусусиятига боглик блади. Бу лавр бир ноци сом дан бир леча йи;м ача булп'ги мумкин.масалан, Ni - ли гидририлаш катализаторлари бир неча хафта активлигини йукотмайди, алюмосиликат катал изатори эса крекинг жараёнида 10 минутгина ишлайди.



Катализаторни хизмат вақти.

2-расм. Катализаторни активлигига вақт таъсири

Катализаторни ишлаш вақти, реакциями бориш шароитига. унт-активлигига ва бошка куплаб параметрларга боглик булган функция булиб, A - активлигини белгилайди.

Катализаторнинг, активаторнинг, дастлабки моддаларнинг промоторнинг ва кушимчаларнинг концентрацияси; T - температура, C ; P - босим; S_{CO_2} катал изаторнинг солиштирма юзаси; $d_{\text{ур}}$ - доначаларниш уртача улчами (диаметр); $r_{\text{экв}}$ - говаклар эквивалент радиуси; o .) - реагентлар окимини тугри тезлиги; M_u , M_u' , M_m дастлабки моддаларнинг ва махсулотнинг молекуляр массаси.

Таянч сўз ва иборалар

Гетероген фаза, гетероген катализатор, каталитик реакция, катализида адсорбцияланиш, метелл оксидлари, табиий ва синтетик алюмосиликатлар, цеолитлар, винилхлорид, метанолни гидрохлорлаш, бифункционал катализаторлар, газ, қаттиқ модда, диффузия, абсорбция.

Мавзу бўйича саволлар

1. Гетероген катализаторлар
2. Гетероген – каталитик реакциялар катализида адсорбцияланиш.

3. Ўзгарувчан валентли метал катализаторлари
4. Металл оксидлари катализаторлари.
5. Метелл оксидлари (Al_2O_3 , SiO_2), уларни нордон ва нейтрал тузлари.
6. Кислоталар ва ташувчилардаги уларни тузлари.
7. Бифункционал катализаторлар.
8. Гетероген катализаторларига қўйиладиган талаблар.
9. Саноат корхоналарида қўлланиладиган катализаторлари.
10. Катализатор хоссалари

9-МАЪРУЗА

КАТАЛИЗАТОР ТАНЛАШНИНГ НАЗАРИЙ АСОСЛАРИ

Режа:

1. Катализатор танлашнинг (селективлик) хоссаси
2. Катализаторларни реакция мувозанатига таъсири
3. Катализатор таъсирида қайтар реакция тезланиши

1. Катализаторлар танлашнинг (селективлик) хоссаси

Ҳамма кимёвий реакциялар учун умумий катализатор бўлмайди. Маълум реакцияни ёки реакциялар гуруҳини, айрим катализаторгина тезлатади. Бирор реакцияни тезлатадиган катализатор бошқа реакция учун катализатор бўла олмаслиги мумкин. Реакция бир нечта йўналишда бориш мумкин бўлса, маълум катализатор, маълум йўналишнинггина тезлатади. Масалан, этил спиртини турли катализаторлар ёрдамида парчалаб, бир қанча йўналишда олиб бориши мумкин (1 – жадвал).

1 – жадвал.

Этил спиртини турли катализаторлар ёрдамида паолаш.

Катализаторлар	Реакциянинг йўналиши
Махсус $\text{Cu}(200-250^\circ\text{C})$	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + 2\text{H}_2$
$\text{Al}_2\text{O}_3(350^\circ\text{C})$	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$
$\text{Al}_2\text{O}_3(250^\circ\text{C})$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
Активланган $\text{Cu}(200^\circ\text{C})$	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$
$\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{CH}_2=\text{CH} \cdot \text{CH}=\text{CH}_2$
$\text{NaC}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_4\text{H}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$

Катализаторларнинг селективлигидан, катализаторнинг маълум реакцияни йўналишини тезлатишидан саноатда кенг фойдаланилади. Катализаторнинг бу хоссаси керакли реакция йўналишининг тезлатиши ҳамда қўшимча реакцияларни боришига йўл қўймайди.

2. Катализаторларни реакция мувозанатига таъсири

Катализаторлар назарий йўл билан ҳисоблаб топилганига қараганда кўп маҳсулот ҳосил қилишга ёрдам бермайди. Яъни мувозанат константасининг қийматини ўзгартирмайди ($f(k) = \text{const}$). Катализаторлар назарий жиҳатдан ҳосил бўлиши керак бўлган маҳсулот миқдорини қисқа вақт ичида олишга имкон беради холос, масалан, $\text{H}_2 + \text{J}_2 = 2\text{HJ}$ реакциянинг мувозанати катализаторларсиз ва турли катализаторлар иштирокида мукаммал текширилган. 350°C да HJ нинг диссоцияланиш даражаси катализаторларсиз 0,186 га, Pt катализатор иштирокида эса 0,19 га тенг бўлган.

3. Катализатор таъсирида қайтар реакциянинг тезланиши

Катализаторнинг реакция мувозанатини силжитмаслигидан, улар тўғри ва тескари реакциялар тезлигини бир хилда оширади деган хулоса келиб чиқади. Масалан,



Бу реакция босим остида турли катализаторлар (ZnO , $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$; $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$; CrO_3 ва бошқалар) иштирокида олиб борилади. Улар юқори босимда реакцияни чапдан ўнгга, паст босимда эса ўнгдан чап томонга тезлатади. Яна бир мисол: Бу реакция



Pt , Pd , Ni катализаторларида тезлашиб $200\text{--}240^\circ\text{C}$ да бензол фақат циклогексанга, $260\text{--}300^\circ\text{C}$ да эса циклогексан деярли тўла парчаланиб, бензол ва водородга айланади. Оралиқ температурада $240\text{--}260^\circ\text{C}$ да эса бу моддаларни ҳаммаси мавжуд бўлади.

Таянч суз ва иборалар.

Катализ, каталитик реакциялар, крекинг, риформинг, гидрогенлаш, алкиллаш, полимерланиш, катализ феноменологияси, каталитик синтез, катализатор, контактли реакция, мултиплет назария, гомоген катализ, гетероген катализ, кристалл майдон назарияси.

Маъруза буйича саволлар.

1. Нефт ва газни қайта ишлашда катализ фанининг вазифаси нимадан иборат?
2. Нефт ва газни қайта ишлашда катализ фанининг мақсади нима?
3. Ўз-ўзидан содир буладиган реакциялар деб қандай реакцияларга айтилади?
4. Бошқариладиган реакциялар – деб қандай реакцияларга айтилади?
5. Катализ назариясининг асосий мақсади нимадан иборат?
6. Катализ фанининг назарияси қандай ривожланади.
7. Катализнинг мултиплет назарияси қим томонидан ва қачон яратилди?
8. Гомоген катализни ривожланишга ҳисса қўшган олимларни биласизми?
9. Гетероген катализ қандай пайдо бўлди?
10. Нефт қимёсининг илмий базаси қандай юзага келди?

10-МАЪРУЗА

РЕАКЦИЯНИ ОЛИБ БОРИШ ШАРОИТИНИ ТАНЛАШ УЧУН КИНЕТИК МОДЕЛНИ ҚЎЛЛАШ

Режа:

1. Реакцияни олиб бориш шароити
2. Кинетик тадқиқотларни услублари ва экспериментал қурилмалари

Хар қандай оддий реакция учун (0-3) нисбат ҳақли эканлигини илгари курган эдик, уни дифференциал шаклда қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$\frac{dn_A}{V_A} = \frac{dn_B}{V_B} = \frac{dn_i}{V_i} = dn$$

$$\frac{dF_A}{V_A} = \frac{dF_B}{V_B} = \frac{dF_i}{V_i} = dF$$

Ушбу тенгламаларни Vdt , $m_K dt$ dv ёки dm_K булиб, қуйидгини оламиз;

$$\frac{\tau_A}{V_A} = \frac{\tau_B}{V_B} = \frac{\tau_i}{V_i} = \tau$$

τ – кимёвий реакцияни тезлиги, у

$$\tau_i = v_i \tau$$

Тенглама орқали оддий реакцияларда моддаларни айланиш тезлиги билан боғланган. Бу тенгламадан қуриниб турибдики, сарфланувчи моддаларни айланиш тезлигит манфийдир, ҳосил булувчи моддаларни эса мусбатдир.

Мураккаб айланиш тизимлари учун оддий реакцияларни ҳар бири қандайдир - тезликка эга, у ушбу реакция орқали айланувчи моддаларни микдори ёки моль окими ва реакцияни туликлиги (n_i ёки F_i) билан қуйидаги тенгламалар орқали боғлиқ:

$$\tau_j = \frac{dn_j}{v_j V dt} = \frac{dn_j}{V dt} = \frac{dF_j}{v_j dV} = \frac{dF_j}{dV}$$

Реакцияларни мураккаб жисмларида ҳар бир модда ҳосил бўлиши ёки сарфланиши бир неча оддий реакциялар орқали боради ва унинг умумий айланиш тезлига ушбу оддий реакциялар тезлигини йигиндиси билан боғлиқ:

$$\tau_i = \sum v_{ij} \tau_j$$

Кимёвий жараёни параметрларини (концентрациялар ёки парциал босимлар, ҳарорат) инобатга олганда реакция тезлигини куйидаги умумий ҳолга келтириш мумкин:

$$\tau_j = f[\theta_j, C_i(P_i), T]$$

Юқоридаги 2 та тенгламаларни бирлаштириб, моддани айланиш тезлиги учун тенгламани оламиз:

$$\tau_j \approx \frac{dn_j}{V dt} = \frac{dn_j}{m_K dt} = \frac{dF_j}{dV} = \frac{dF_j}{dm_K} = \sum v_{0j} f[\theta_j, C_i(P_i), T]$$

Дифференциал шаклда у модда миқдорини реакцияни параметрлари ва шароитлари билан боғлиқлигинини курсатди. Бундай тенгламаларни йигиндиси барча моддалар учун стационар шароитда олиб бориладиган жараёни кинетик модули деб аталади. Бундай тенгламаларни топиш кинетик тадқиқотларни масаласидир. Унинг асосий босқичлари куйидагилар:

- 1) экспериментни утказиш;
- 2) реакцияни механизми туғрисида гипотезани олдинга суриш ва чини асосида кинетик тенгламаларни (моделни) тузиш;
- 3) ушбу тенгламалар орқали экспериментлар натижаларини ишлаш ва таҳлил қилиш.

Эксперимент утказишдан олдин реакцияларни тасаввури бўлиши фойдали. Бу тажрибаларни яхши режалаштиришга ва уларни бажириши муддатларини қисқартиришга имкон беради.

2. Кинетик тадқиқотларни услублари ва экспериментал

қурилмалари

Жараёни кинетик тадқиқотларидан олдин юқорида баён қилинган дастлабки босқич мавжуд. Бунда ургананилаётган реакцияларни механизми ва кинетикаси туғрисида адабиёт маълумотлари умумлаштирилади.

Кейинги, жуда масъулиятли босқичда экспериментал қурилмани ва тадқиқотни услубини яратишдан иборатдир. Булар тажрибаларни қайтарилишини таъминлаши керак. Бу ерда реакцион аппаратни танлаш. ишлашини бошқариш ва улчаш жиҳозларини, реакцион массани анализ қилиш услубларини ва бошқаларни текшириш керак. Олинган натижаларни қайтарилиши. бундан ташқари. реагентларни, эритувчиларни ва катализаторларни сифат ва қиёс хоссаларига боғлиқ. Шунинг учун уларнинг сифати ва тозалаш услубларини тажриба вақтида доимо инобатга олиш зарур. Жараёни натижаларини қайтарилиши, яъни моддаларни экспериментал равишда топишган концентрациялари C ёки уларни чиқиш миқдорларини (X_i) параллел тажрибаларни қўйиш орқали баҳоланади, қайтарилиш дисперсияси орқали. Агарда барча параллел тажрибалар бир хил шароитда олиб борилган бўлса, қайтарилиш дисперсияси куйидаги тенглама орқали топилади:

$$S_i^2 = \frac{\sum_{m=1}^m (C_{iypm} - C_i)^2}{m-1}$$

ёки

$$S_i^2 = \frac{\sum_{m=1}^m (X_{iypm} - X_i)^2}{m-1}$$

Бу ерда m - параллел тажрибаларни умумий сони, m_i ,- уларни ҳар бир сериядаги сони, p улардан топиладиган концентрациялар ёки чиқиш миқдорини уртача сони.

Кинетик тадқиқотлар шунга асосланганки, экспериментал равишда аниқланадиган натижалар (C_i X_i), реакцияларни тезликини и дифференциал тенгламалари ва жараёни параметрларига боғлиқ. Кинетик тенгламаларни топиш учун тезликка таъсир қилувчи барча параметрларни вариация қилиш керак. Аксарият тезлик тенгламасини концентрацион қуринишини топиш мураккаб масаладир. Агарда ҳар бир

тажриба изотермик шароитда ўтказилса, қачонки параметрлар ўзгармас ҳолда бўлса, у соддалашади. Тажрибаларни кўп сериясини

дастлаб танлаб олинган битта ҳароратда, лекин бошқа барча параметрларни вариация қилиш орқали олиб борилса мақсадга мувофиқ бўлади. Ушбу маълумотлар орқали кинетик тенгламаларни топиш ва икки-тўрт бошқа ҳароратларда ҳам сондаги тажрибаларни ўтказиб

реакцияни параметрларини (θ) Аррениус тенгламалари туридаги тенгламалардан ҳароратдан боғлиқлиги топилади.

Жараёнларни параметрлари вариация қилинганда қўшимча бир факторли эксперимент қўлланилади. Бунда тажрибаларни сериясида навбатма-навбат факат битта параметр ўзгартирилади, бошқа параметрлар эса ўзгармайдн. Содароқ, ҳолларда тажрибаларни сонини қисқартириш учун қўш факторли эксперимент ишлатилади. Бунда икки ёки ундан кўп параметрлар вариация қилинади. Кинетик тадқиқотларни олиб бориш учун турли реакторлар ишлатилади

Таянч сўз ва иборалар

Кинетик тадқиқотлар, экспериментал қурилмалар, мураккаб айланиш, миқдор ва моль оқими, концентрация, парциал босимлар, ҳарорат, дифференциал шакл.

Мавзу бўйича саволлар

1. Реакцияни олиб бориш шароити
2. Оддий реакцияларда моддаларни айланиш тезлиги
3. Мураккаб реакцияларни тезлиги
4. Кинетик тадқиқотларни услублари ва экспериментал қурилмалари
5. Моддани айланиш тезлиги
6. Жараёнларни параметрларини аниқлаш усуллари.
7. Қайтарилиш дисперсиясини аниқлаш тенгламаси.

МУРАККАБ РЕАКЦИЯЛАР СЕЛЕКТИВЛИГИ.

Режа:

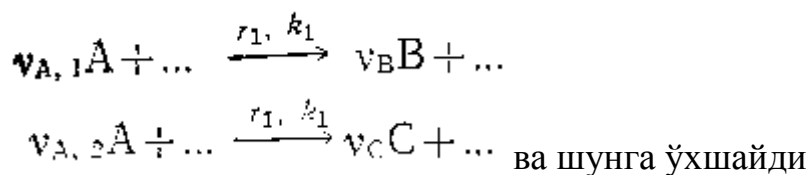
1. Селективликни аниқлаш.
2. Кетма-кет боровчи қайтмас реакциялар

Олдинги бўлимларда кимёвий жараёнларни кинетик текшириш бўйича олинган тажрибалар натижалари реакцияларни селективлиги тўғрисида ҳам маълумот беришини кўриб чиқдик. Селективликни аниқлаш учун асосий моддаларни чиқиши миқдорини (X_i^A) энг керакли реагентни конверсияси қийматига (X_A) бўлиш керак, яъни $\Phi_i^A = X_i^A / X_A$. Босим ёки концентрация ва температураларни доимий ўзгармас бўлганида селективлик билан конверсияланиш даражаси орасида ишончли натижалар мавжуд бўлади. Шу сабабли кўпроқ вазиятда селективлик бўйича қийматлар $\Phi_B^A - X_A$ боғланиш орқали ифода қилинади. Бундай вазиятларда аввал ўрганилаётган жараён олиб борилган реакторда $C_i(P_i)$, X_A ва T_A ларни турли қийматларидаги кинетик модели учун ҳисоблар қилинади ва унинг асосида бошқа турдаги реактор учун текширилаётган боғланишлар топилади.

Бу босимда биз жараён селективлигини $C_i(P_i)$, ва X_A ларни миқдорида боғлиқлигини тўлиқ қўзгалувчан реактор мисолида кўриб чиқамиз. Маълумки, жараёнларни селективлигини унинг кинетикси билан боғлиқлиги сода кўринишда бўлиб бу ҳолат барча турдаги реакторларда унинг умумий қонуниятини сақлаб қолади. Бундай хусусиятларга эга бўлган қурилмаларда (аппаратларда) унинг ҳажми бўйича концентрация, температура ва тезликлар доимий ўзгармас қийматларга эга бўлгани учун дифференциаль ва интеграль селективликлар ўзаро тенг бўлади.

Ёнма-ён (параллел) боровчи қайтмас реакциялар.

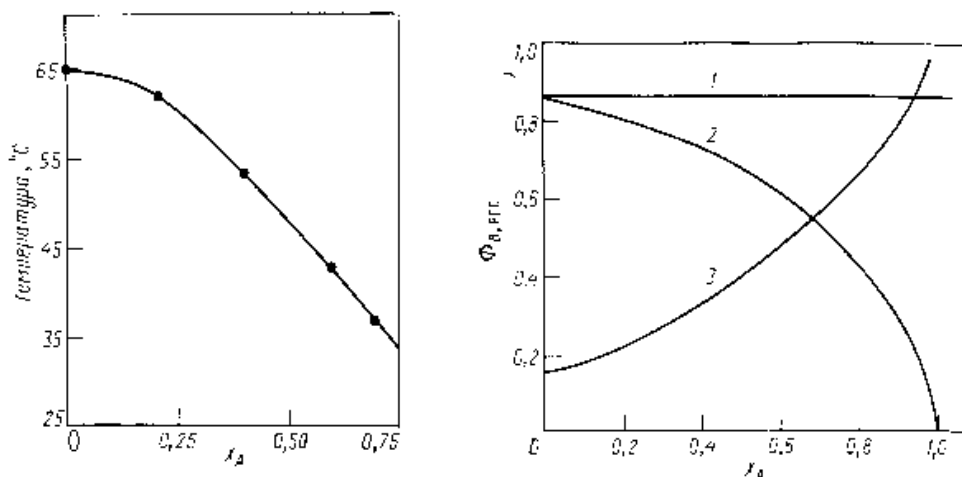
Реакциялани қуйидаги умумий кўринишга эга бўлган схемаси берилган бўлсин:



Бу реакция учун дифференциаль селективлик тенг бўлади:

$$\begin{aligned} \Phi_B^A = \Phi_{B,PPC}^A &= \frac{v_{A,1}r_1}{v_{A,1}r_1 + v_{A,2}r_2 + \dots} = \frac{1}{1 + v_{A,2}r_2/(v_{A,1}r_1) + \dots} = \\ &= \frac{1}{1 + v_{A,2}k_2/(v_{A,1}k_1) \cdot PC_1^{n_{1,2}} PC_2^{-n_{2,1}} + \dots} \end{aligned}$$

Шу тенглама бўйича реакция селективлиги конверсияланиш даражасига кўра 3-хил боғланишли графикга эга бўлади (1-расм).



1-расм. Селективликни ёнма-ён боровчи бир хил тартибли (1) реакциялар қушимча боровчи фракциялар тартибини асосий реакция тартибидан катта (2) ва кичик (3) булганидаги конверсияланиш даражасига боғликлиги.

Ушбу 1-расмдан кўриниб турибдики ёнма-ён боровчи реакцияларни селективлиги эгри чизиклари холида ордината ўқида кесишибноль ёки бирга тенг бўлмаган қийматларга эга бўларкан. Конверсияланиш даражасига боғлиқ бўлмаган боғланишда (1-эгри чизик) ёнма-ён боровчи реакциялар бир хил тартибли ёки уларни ифодаловчи бир хил кинетик тенгламаларга эга бўларкан. Бундай вазиятдаги юқоридаги тенгламадаги концентрацияни белгиловчи хадлари қиймати бирга тенг бўлиб у қуйидаги кўринишга келади:

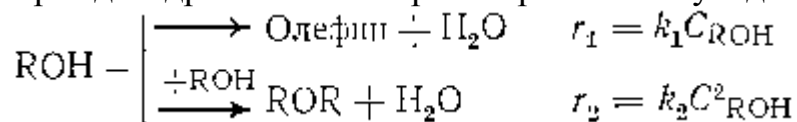
$$\Phi_B^A = \Phi_{B, PTC}^A = \frac{1}{1 + v_{A,2}k_2/(v_{A,1}k_1) + v_{A,3}k_3/(v_{A,1}k_1) + \dots}$$

Демак, селективлик реагентларни дастлабки концентрацияларига ёки парциал босимларига боғлиқ эмас.

Агар асосий реакция қушимча ўзгаришларга нисбатан жуда юқори ёки паст тартибли бўлса, у холда селективлик эгри чизиклари камаювчи ва ўсувчи кўринишда (1-расмни 2 ва 3 эгрилари) намоён бўлади. Унда $r_1 = k_1 C_A^2$ ва $r_2 = k_2 \cdot C_A$ бўлганда

$$\Phi_B^A = \Phi_{B, PTC}^A = \frac{1}{1 + (k_2/k_1) C_{A,0} (1 - X_A)}$$

Демак, юқори селективликка эришиш учун реагентлар бошлангич концентрациялар паст қийматларда ва юқори конверсияланиш даражасига эга бўлиши керак. Шунда хусусиятли реакцияларга спиртларни олефин ва оддий эфирларга дегидратланиши жараёнлари мисол бўлади:



Жараёнларда $C_{A,0}(P_{A,0})$ ва X_A нинг миқдорларини ўзгартириб реакцияларнинг асосий йўналишига таъсир ўтказиш мумкин. Масалан, юқоридаги реакцияда $r_1 = 1,0 \cdot P_{\text{ROH}}$ бўлса у холда олефини мақсадли синтез қилиш учун паст босим ($P_{A,0}$) ва юқори X_A миқдори талаб этилади. Агар $P_{A,0} = 0,1$ мПА ва $X_A = 0,95$ бўлганида қуйидаги тенгламага эга бўламиз

$$\Phi_{\text{эфф}} = \frac{1}{1 + (2k_2/k_1) P_{\text{ROH}}} = \frac{1}{1 + (2k_2/k_1) P_{\text{ROH},0} (1 - X_A)/(1 + \varepsilon X_A)}$$

у холда $\varepsilon=1$ бўлса унда:

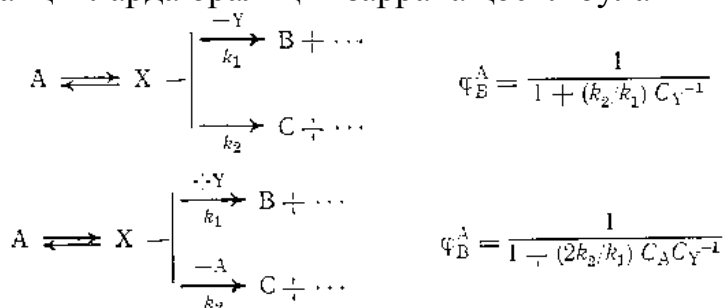
$$\Phi_{\text{эфф}} = \frac{1}{1 + 20 \cdot 0,1 \cdot (0,05/1,95)} = 0,95$$

Эфирни синтез қилиш учун $P_{A,0}=0,1$ мПА ва $X_A=0,50$ ва $\varepsilon \approx 1$ деб қабул қилсак, унда

$$\Phi_{\text{ROH}} = \frac{1}{1 + (k_1/2k_2) [P_{\text{ROH},0} (1 - X_A)]^{-1}} = \frac{1}{1 + 0,05 \cdot 2} = 0,89$$

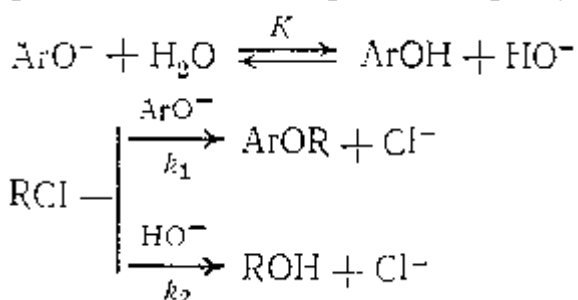
Реагентларни моль нисбатлари (β_i) ҳам реакция селективлигига таъсир ўтказди, яъни

$\beta_i = C_{i,0}/C_{A,0} = P_{i,0}/P_{A,0}$. Бу хиладаги реакцияларга қуйидагилар мисол бўлади. (бу реакцияларда оралиқ X заррача ҳосил бўлаши кузатилади):



Бу жараёнлар селективлигини ошириш учун Y реагентдан мўл миқдорда олиш талаб қилинади. Иккинчи реакцияда эса бундан ашқари дастлабки ва паст концентрация ва A реагентини юқори даражада конверсияланиши керак бўлади.

Айрим ҳолатларда қўшимча тарзда ёнма-ён боровчи реакциялар реагентни эритувчи билан қайтар ўзаро таъсирланиши ҳисобидан ҳосил бўлади. Жумладан, хлорли бирикмалар ва фенолянтлардан сувли муҳитда фенолни оддий эфирларини синтез қилиш реакциялари қуйидагича бўлади:

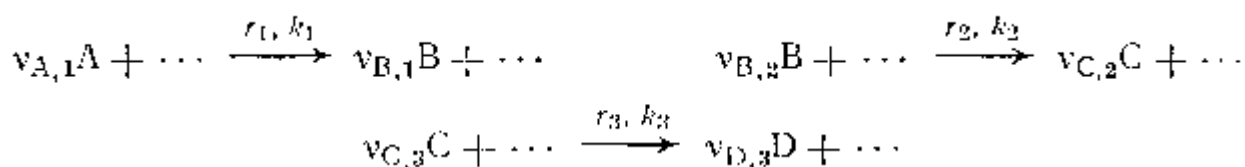


Эфир миқдори бўйича бу реакция селективлига қуйидагига тенг:

$$\varphi_{\text{ArOR}} = \frac{1}{1 + (k_2/k_1) ([\text{HO}^-]/[\text{ArO}^-])} = \frac{1}{1 + (Kk_2/k_1) ([\text{H}_2\text{O}]/[\text{ArOH}])}$$

Агар реакцияларда эркин фенол мавжуд бўлса жараён селективлиги ортади. Худди шунга ўхшаш ҳолат RCN ва NaCN лардан нитрилларни, RCl ва NaSH лардан меркаптанлари синтез қилиш реакцияларида ҳам учрайди.

Кетма-кет боровчи қайтмас реакциялар. Бу реакциялар қуйидаги умумий схема бўйича боради:



Биринчи оралиқ маҳсулотни ҳосил бўлаши бўйича реакциянинг дифференциаль селективлиги тенг бўлади:

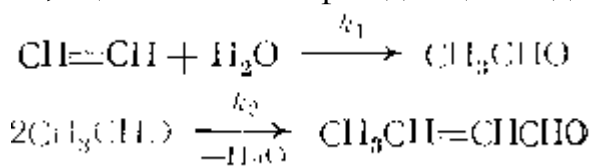
$$\Phi_B^A = \frac{v_{A,1}r_B}{v_{B,1}r_A} = \frac{v_{A,1}}{v_{B,1}} \cdot \frac{v_{B,1}r_1 + v_{B,2}r_2}{v_{A,1}r_1} = 1 + \frac{v_{B,2}}{v_{B,1}} \cdot \frac{r_2}{r_1} =$$

$$= 1 - \frac{|v_{B,2}|k_2}{v_{B,1}k_1} HC_i^{n_{i,2}} n_{i,1}$$

Энди олдин реагентларни бошлангич концентрацияларини (ёки парциал босими) селективликга таъсирини кўриб чиқамиз. бундай ҳолат асосан икки хил вазиятда, яъни иккала боскичда концентрацияни турлича бўлишида намоён бўлади:



Бунда реагентлар концентрацияси реакция тезлигига таъсир қилади. масалан, ацетиленни газ фазада ацетальдегидга гидратланишни



дифференциаль селективлиги тенг

$$\Phi_B^A = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{C_B^{n_{B,2}}}{C_A^{n_{A,1}}} = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot C_{A,0}^{n_{B,2}-n_{A,1}} \cdot \frac{(X_A \Phi_B)^{n_{B,2}}}{(1-X_A)^{n_{A,1}}}$$

Селективлик уумий атмосфера босими ва бошқа тенг шароитда ацетиленга нисбатан сув бугини миқдори ортган сайин ошиб боради. демак, бунга ухшаш жараёнларда селективликни ошириш учун иккинчи реагентларни бошлангич концентрациясини (парциал босимини) купайтириш лозим экан.

Жараённинг асосий ва қушимча ёнма-ён боровчи реакциялари тартиби турлича (А ва В моддаларга нисбатан) ва $\epsilon=0$ бўлганида

$$\Phi_B^A = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{C_B^{n_{B,2}}}{C_A^{n_{A,1}}} = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot C_{A,0}^{n_{B,2}-n_{A,1}} \cdot \frac{(X_A \Phi_B)^{n_{B,2}}}{(1-X_A)^{n_{A,1}}}$$

Шунга мувофиқ селективликни ошириш учун $n_{a,1} > n_{a,2}$ бўлганида $C_{A,0}(P_{A,0})$ ни қийматини кўпайтириш керак. Агарда $n_{a,1} < n_{a,2}$ бўлса, $C_{A,0}(P_{A,0})$ ни қийматини камайитириш талаб этилади. Агар $n_{a,1} = n_{a,2}$ бўлса унда $C_{A,0}(P_{A,0})$ нинг қийматини ўзгартириш селективликга таъсир ўтказмайди.

Кетма-кет боровчи реакцияларда конверсияланиш даражаси селективликга кучли таъсир этади. Бундай шароитда боровчи 3 хил жараёнлардаги ўзгаришлар VII.14-расмда келтирилган. Бунда $X_A \rightarrow 0$ бўлганида биринчи оралиқ маҳсулот ҳосил бўлиши бўйича селективлик бирга тенг, чунки аралашмада хали В реагент

мавжуд бўлмайди ва шунинг учун $r_2=0$ бўлади. Агар $X_A \rightarrow 1$ бўлса селективлик ноль қийматга эришиши учун интилади.

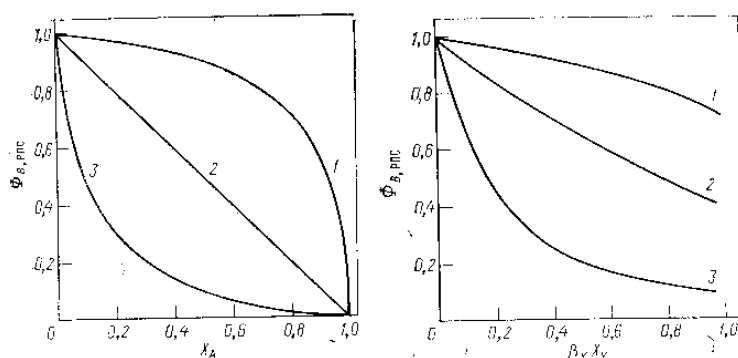
Мана шу ҳолатни яна бир маротаба тасдиқлаш учун тўлиқ равишда қўзғалувчан реакторлар учун юқорида келтирилган VII.9 тенгламани ечиб кўрамиз. Бундай шароитда иккала реакцияда иккинчи реагентлар мавжуд эмас ёки бу бўйича реакция тартиби $n_{i,2} = n_{i,1}$, $n_{A,1}=1$ ва $n_{B,2}=1$, $n_{B,1} = n_{A,2}=0$ ва барча стехиометрик коэффициентлар қиймати бирга тенг. $C_A = C_{A,0}(1-X_A)$ ва $C_B = C_{A,0} X_A$ Φ_B^A қуйидагига эга бўламиз:

$$\Phi_B = \Phi_{B, \text{РПС}} = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{C_B}{C_A} = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{C_{A,0} X_A \Phi_{B, \text{РПС}}}{C_{A,0} (1 - X_A)}$$

ёки

$$\Phi_{B, \text{РПС}} = \frac{1}{1 + (k_2/k_1) [X_A/(1 - X_A)]}$$

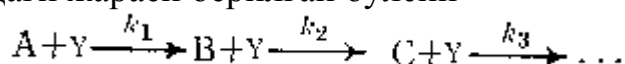
Олинган ифодага биноан кўринадикки, агар $X_A=0$ бўлса $\Phi_B=1$ га, агарда $X_A=1$ бўлса $\Phi_B=0$ га тенг бўлиб бу вазият барча турдаги реакторлар ва кетма-кет борувчи қайтмас реакциялар учун талукли бўлади.



2-расм. Тўлиқ қўзғалувчан реакторларда кетма кет борувчи реакцияларда конверсияланиш даражасини селективликга боғлиқлиги (бунда $k_2/k_1=0,1$ (1), $k_2/k_1=1,0$ (2), $k_2/k_1=10$ (3)).

Юқоридаги 2-расмдан кўринадикки, агар k_2/k_1 нисбати қиймати қанча катта бўлса конверсияланиш даражаси ортиши билан селективлик сезиларли ҳолда пасайиб кетади. Агар $k_2/k_1 < 1$ бўлса юқори даражадаги конверсияланиш, агарда $k_2/k_1 > 1$ бўлса у паст қийматга эга бўлиши мумкин. Биринчи ҳолат бўйича ароматик углеводородларни сульфурлаш ва нитролаш, иккинчи эса аммиакни алкиллаш, хлорбирикмаларни гидролизланиши ва бошқа шу каби реакциялар учун характерлидир.

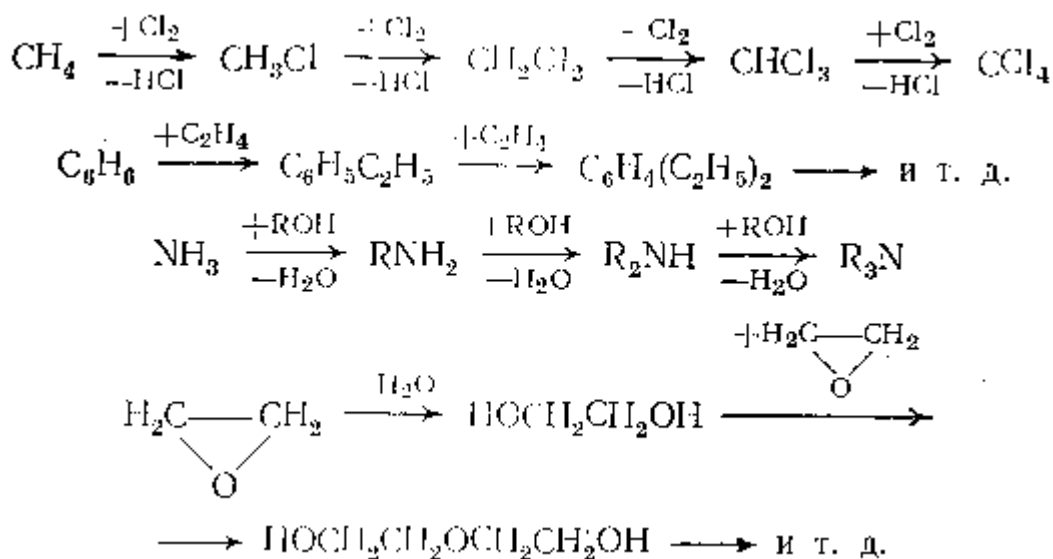
Одатда конверсияланиш даражасини реакция вақти ёи ўзаро таъсирланиш (конверсияланиш) шароитлари бўйича ростланади. Кетма-кет ва ёнма-ён борувчи қуйидаги жараён берилган бўлсин



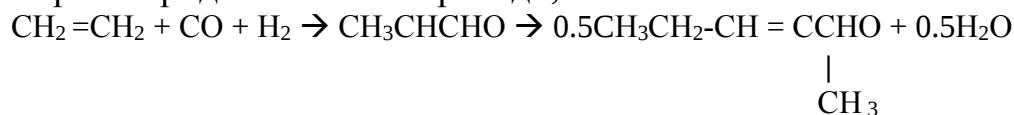
Иккинчи реагент бўйича барча реакциялар бир хил тартибга эга бўлганлиги сабабли селективлик тенгламасини қисқарган кўринишдагисига эга бўламиз, яъни

$$\Phi_B^A = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{C_B C_Y}{C_A C_Y} = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{C_B}{C_A}$$

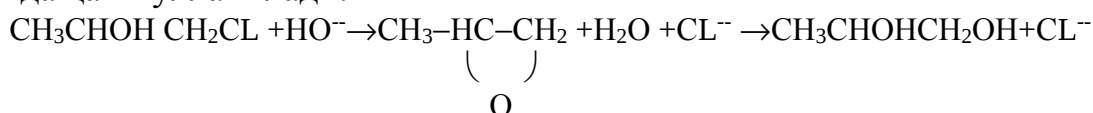
Шунга кўра 2-расми (б) да келтирилган боғланишлар ҳосил бўлади. Бу вазиятда реакция киришган У реагентнинг моль нисбатлари бўйича ҳам конверсияланиш даражасини ростласа бўлади. Натижада кетма-кет ва ёнма-ён борувчи реакцияларда маҳсулотлар таркибига ўхшаш селективлик ҳам мана шу нисбатлар қийматига боғлиқ бўлади. (VII.15-расм). Буларда ҳам вақт $\beta_Y X_Y = N_B + 2N_C + \dots$ ва $\Phi_B^A = N_B / X_A$ ҳолат сақланади (бунда, Ni- аралашмадаги маҳсулотнинг моль миқдори) Бундай вазиятларда селективликни ростлаш, хлорлаш, алкиллаш ва бошқа кетма-кет ва ёнма-ён борувчи қуйидаги реакцияларда кўп қўлланилади:



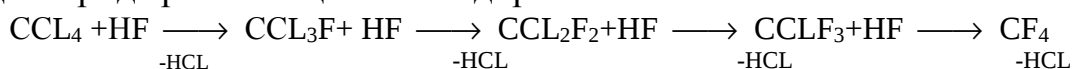
Жараёнлар селективлигини юқорида келтирилган ростлаш факторларидан ташқари уни реакцион аралашмадаги энг кеоакли маҳсулотнинг концентрациясини пасайтириш билан ҳам ошириш мумкин. Масалан, газ ҳолдаги реагентлар ўзаро реакцияга киришганида ҳосил булувчи суюқ маҳсулотлар эритувчи ёрдамида суялтириб турилади. Бу ҳолат купинча қуйидаги оксосинтез жараёнларида амалга оширилади,



Худди шунингдек бу усул α -оксидларини хлоргидринлардан синтез қилишда ҳам қўлланилади:



Селиктивлиликни фреонларни, масалан ,дифтордихлорметандан олиш реакцияларида ростлаш ҳам кизикдир.

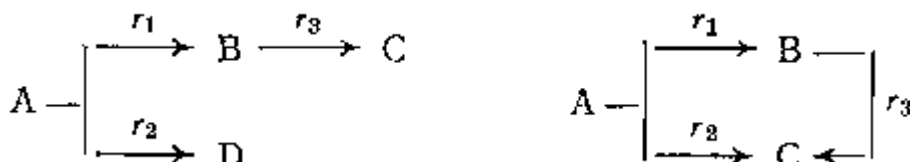


Бунда ҳосил бўлаётган кейинги ҳар бир маҳсулот катта учувчанликка эга ва шу сабабли синтезни босими шундай танланадики, унда CCl_4 ва CCl_3F доимо суяқ фаза бўлсин ва CCl_2F_2 эса ҳосил бўлиш давомида ҳайдалиб турсин.

Демак, юқорида айтилганларга кўра ҳар қандай шароитда ҳам реакторга фақат маҳсулотга айланмаган реагентларни эмас, балки оралиқ моддаларни ҳам қайтариб туриш анча қулайлик яратар экан.

Ёнма-ён ва кетма-кет борувчи қатмас реакциялар системаси.

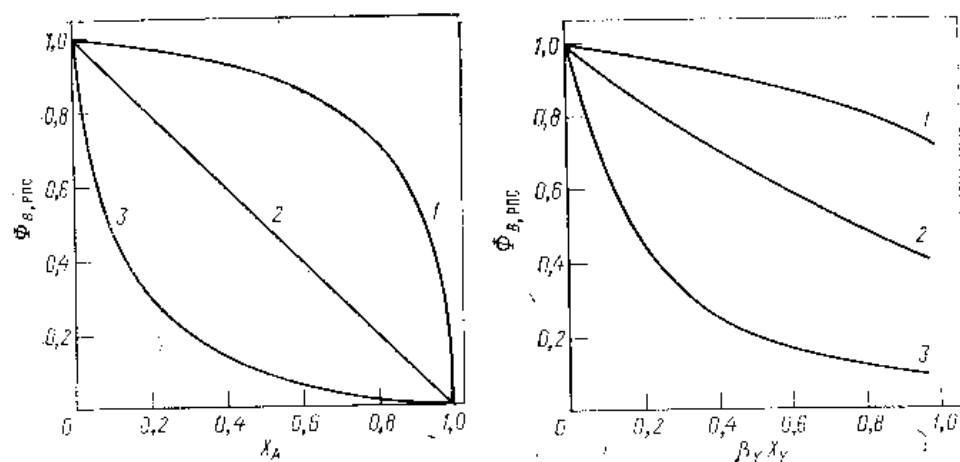
Бу хилда борувчи жараёнларни фақат иккитасини кўриб чиқамиз. Улар қуйидаги умумий схема асосида содир бўлади:



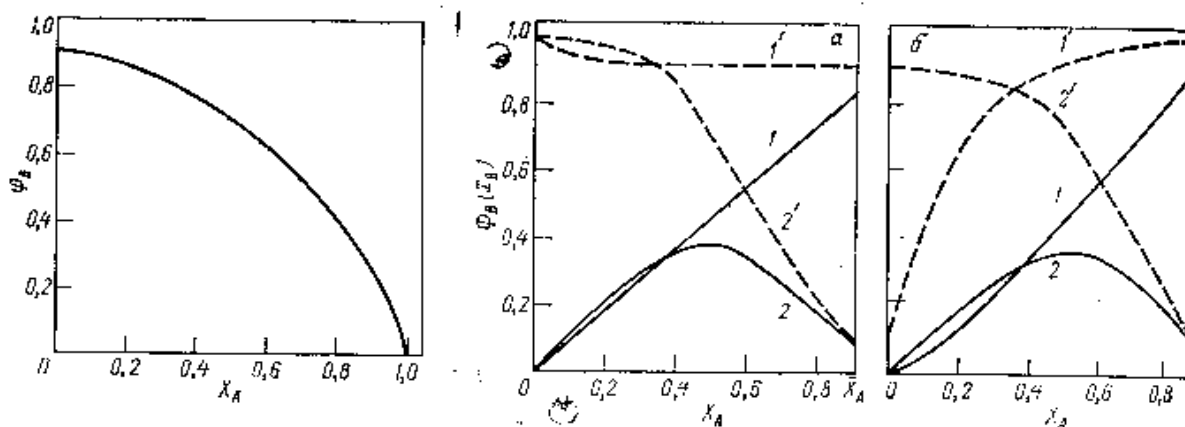
Бундай реакцияларда иккинчи реагент мавжуд бўлмаслиги бир хил ёки турли хил бўлиши мумкин. Бу иккала схема бўйича борадиган жараёнлар дифференциал селективликни бир хил кўринишдаги тенгламаси билан ифодаланади:

$$\Phi_B^A = \frac{dC_B}{-dC_A} = \frac{dx_B}{dX_A} = \frac{r_1 - r_3}{r_1 + r_2} = \frac{1 - (k_3/k_1) \text{PC}_i^{n_{i,3}-n_{i,1}}}{1 + (k_2/k_1) \text{PC}_i^{n_{i,2}-n_{i,1}}}$$

Бу тенглама селективликни конверсияланиш даражасига боғликлигини кўрсатади (VII. 16-расм). Бунда $X_A=0$ бўлганида кимёвий ўзгаришлар ёнма-ён йўналишда бўлгани сабабли селективлик бир қийматга интилмади, лекин $X_A=1$ у нолга тенг бўлиб қолади, қайси бу ҳолат кетма-кет борувчи кимёвий реакциялар учун хосдир

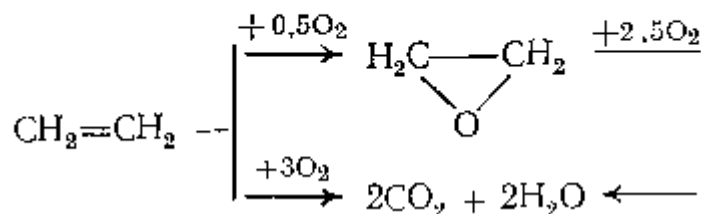
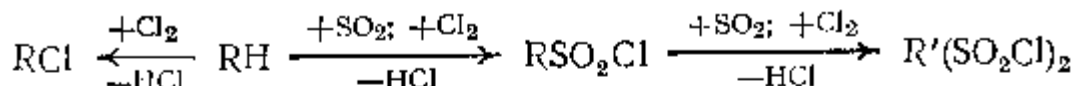


3- расм. Кетма-кет ва ёнма-ён борувчи реакцияларда селективликни реакцияга киришадиган реагентларни моль нисбататига боғликлиги, (бунда $k_2/k_1=0,1$ (1), $k_2/k_1=1,0$ (2), $k_2/k_1=10$ (3)).

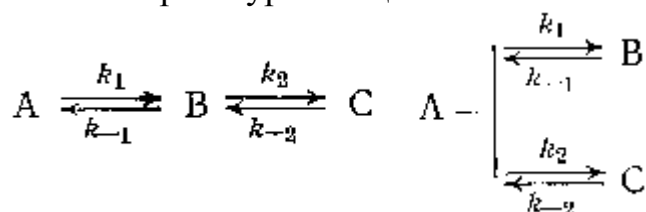


4- расм. $A \begin{cases} \xrightarrow{\quad} B \xrightarrow{\quad} C \\ \xrightarrow{\quad} D \end{cases}$ ёки $A \begin{cases} \xrightarrow{\quad} B \\ \xrightarrow{\quad} D \end{cases}$ системадаги реакциялар селективлигини конверсияланиш даражасига боғликлиги.

Юқорида келтирилган схема бўйича парафинларни сульфохлорлаш ва этиленни оксидланиши реакциялари мисол бўлади:



Қайтар босқичли мураккаб реакциялар. Олдин биринчи тартибли ва ҳамма босқичи қайтар бўлган системаларни кўриб чиқамиз.



Бу реакцияларни мувозанат қарор топгунча олиб бориш мумкин. Натижада мувозанат ҳолатдаги конверсияланиш даражаси, маҳсулот чиқиши ва селективлик қийматларини асосий «В» маҳсулот бўйича аниқлаш бўлади.

Таянч сўз ва иборалар

Селективлик, температура, босим ёки концентрация, дифференциаль ва интеграль селективликлар, ёнма-ён, реакциялар, конверсияланиш, олефин, эфир, моль нисбатлари, хлорли бирикмалар, дифференциаль селективлиги.

Мавзу бўйича саволлар

1. Селективликни аниқлаш.
2. Кетма-кет боровчи қайтмас реакциялар
3. Ёнма-ён (параллел) боровчи қайтмас реакциялар.
4. Реакция селективлиги конверсияланиш даражаси

5. Селективлик эгри чизиклари.
6. Қўшимча тарзда ёнма-ён боровчи реакциялар.
7. Ацетиленни газ фазада ацетальдегидга гидратланиш.
8. Тўлиқ қўзғалувчан реакторларда кетма кет боровчи реакцияларда конверсияланиш даражасини селективликга боғлиқлиги.
9. Селективлиликни фреонларни, масалан, дифтордихлорметандан олиш реакцияларида ростлаш.
10. Селективликни конверсияланиш даражасига боғлиқлиги

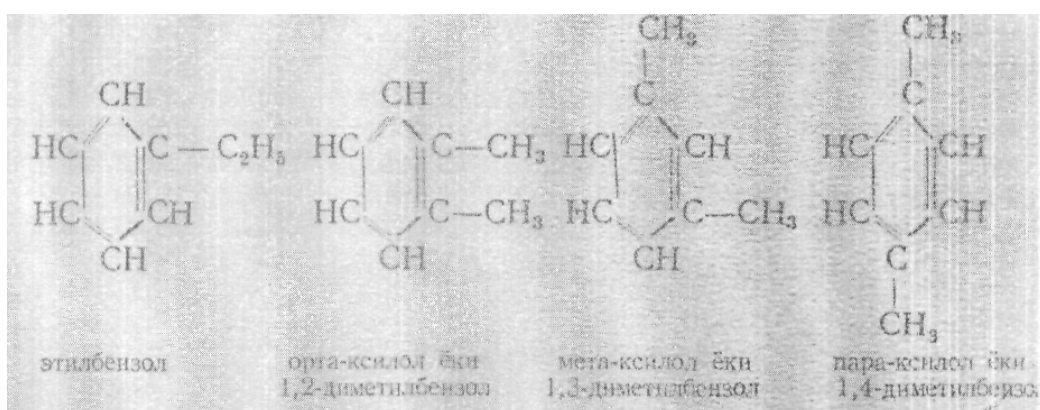
12-МАЪРУЗА

АРОМАТИК БИРИКМАЛАРДА ЎРИН АЛМАШИШ РЕАКЦИЯСИ АРОМАТИК УГЛЕВОДОРОДЛАР

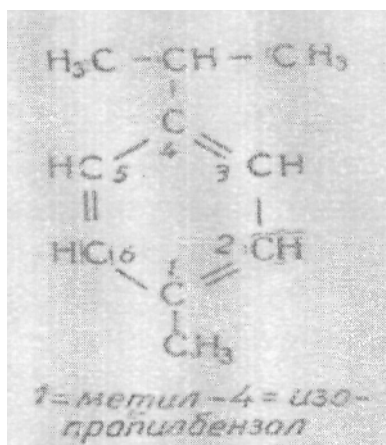
Режа:

1. Ароматик углеводородлар
2. Ароматик бирикмаларда ўрин алмашиш реакцияси

Ароматик углеводородларнинг умумий формуласини C_6H_{2p-6} (бунда $p > 6$) деб езиш мумкин. Бензол ароматик углеводородларнинг энг оддий вакилидир. Бензолнинг биринчи гомологи метилбензол, яъни толуол $C_6H_5CH_3$. Бошқа баъзи ҳосилалар каби толуолнинг ҳам изомери йўқ. Бензолнинг иккинчи гомологи - C_8H_{10} нинг туртта изомери бор. Этилбензол - $C_6H_5C_2H_5$ ва орта-, мета- ҳамда пара- ксилоллар $C_6H_4(CH_3)_2$. Умуман бензолнинг толуолдан бошқа барча гомологларининг изомерлари бор:

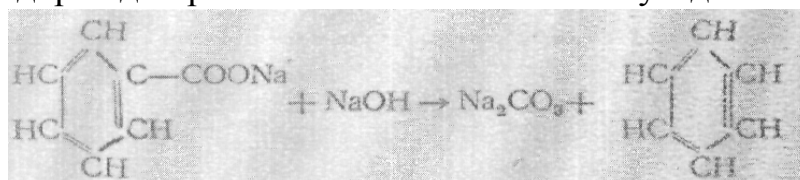


Эмпирик номлардан (толуол, ксилол) ташкари "ароматик углеводородларнинг систематик номенклатураси ҳам бор. Систематик номенклатура буйича аташда бирикмалардаги уринбосарларининг гурган урни номерланиб. бунда кичик занжир олдин курсатилади. Масалаы, цимол систематик номенклатура буйича 1- метил-4-изопропилбензол деб аталади:



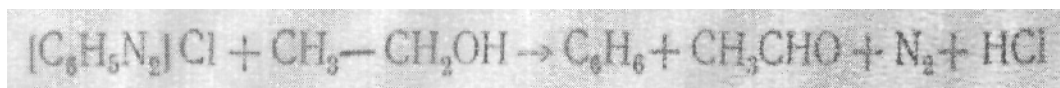
Олиниш усуллари. Юкорида ароматик углеводородларнинг алифатик ва гидроароматик бирикмалардан олиниш усуллари ёзилган эди. Энди ароматик углеводородларни ароматик бирикмалардап олиш усулларини куриб чиқамиз

1. Кислоталарни декарбоксиллаш. Бензой кислота ишкор иштирокида киздириб декарбоксилланса бензол хосил булади:

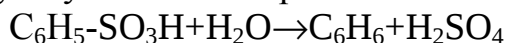


2. Бензол хосилаларини кайтариш.

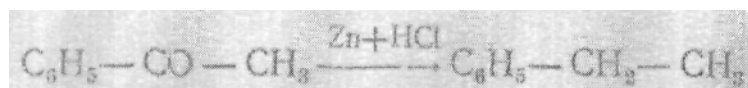
а) Диазобирикмаларни спирт кушиб кайнатиш:



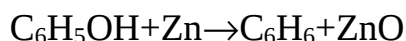
б) Сульфокислоталарни сув кушиб минерал кислоталар иштирокида киздириш:



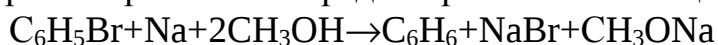
в) Ариналифатик кетонларни амальгамаланган рух ва концентранган хлорид кислота иштирокида кайтариш:



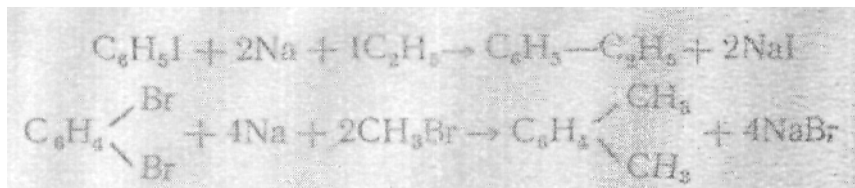
Бу реакция Клеменсен буйича кайтариш дейилади. г) Фенолларни рух кукуни иштирокида киздириш:



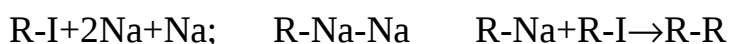
Галоген бирикмаларни натрийнинг спиртдаги эритмаси билан қайтариш



3. Вюрц - Фиттиг реакцияси. Бу реакция Вюрц реакциясинишг бошқд бир курунишидир. Галоген алкил ва, галогенланган бензол аралашмасига натрий таъсир эттирилса ароматик углеводород хосил булади:



Вюрц - - Фиттиг реакцияси вақтида натрий-органик бирикмалар оралик, модда, дифенил, диалкиллар эса куши мча модда сифатида хосил булади:



Таянч сўз ва иборалар

Ароматик углеводородлар, алмашиш реакцияси, метилбензол, толуол,

этилбензол, гомологлариининг изомерлар, ксилол, изопропилбензол, гидроароматик бирикмалар, бензой кислота, кислоталарни декарбоксиллаш, диазобирикмалар, сульфокислоталар, галоген бирикмалар.

Мавзу буйича саволлар

1. Бензол ва унинг гомологлари.
2. Ароматик углеводородларнинг олиниш усуллари.
3. Ароматик углеводородларнинг кимёвий хоссалари.
4. Вюрц-Фиттинг реакцияси.
5. Бензол хосилаларини кайтариш
6. Металлорганик бирикмалар олиш.

АДАБИЁТЛАР

1. Лебедев Н.Н., Манаков М.Н., Швец В.Ф. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1984.
2. Лисицин В.Н. Химия и технология промежуточных продуктов. М.: Химия, 1987.
3. Гейтс Б., Кетцер Дж. Луй Г. Химия каталитических процессов. Пер. с англ. (под ред. А.Ф. Плате). – М.: Мир, 1981.
4. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. – М.: Высшая школа, 1974.
5. Мухленов И.П. и др. Основы химической технологии. 4-е изд. – М.: Высшая школа, 1991. 463 с
6. Общая химическая технология, в 2-х ч. под ред. И.П. Мухленова. 3-е изд. – М.: Высшая школа, 1977. 1-я кн., 288 с.