

Kinetika va kataliz

Muallif: Qo'chqorov M.A.
Yaratilgan: 2005 yil
Bo'lim: Kinetika va kataliz
Institut: Toshkent Viloyat Davlat Pedagogika Instituti
Fakultet: Tabiiyotshunoslik
Kafedra: Kimyo
Elektron fayl turi:
Elektron fayl hajmi: 368 KB

Annotatsiya

Kimyoviy reaksiya tezligi haqida umumiy tushuncha. Kimyoviy kinetika. Formal kinetika. O'rtacha tezlik. Oniy tezlik. Kimyoviy reaksiyalarning asosiy gruppalari. Reaksiyaning molekulyarligi. Molekulyar reaksiyalar. Biomolekulyar reaksiyalar. Trimolekulyar reaksiyalar. Reaksiya tartibi. Nul tartibli reaksiyalar.

Reaksiya tezligiga tasir etuvchi faktorlar. Reaksiya tezligiga konsentrasiyaning tasiri. Moddalar massasi tasiri qonuni (Guldberg va Bagge). Gomogen reaksiyalar. Geterogen reaksiyalar. Erish tezligi. Bant –Goff qoidasi. Aktivlanish energiyasi. Zanjir reaksiyalar. Aktivatsiya nazaryasi. Kimyoviy reaksiyaga eruvchining tasiri. Reaksiyaning aktivlanish energiyasi. Katalizatorlarning tasiri. Musbat va manfiy katalizatorlar. Inshibitorlar.

Aktiv markaz. Kataliz nazariyasi. Gomogen kataliz. Geterogen kataliz.

Adsorbsiya. Aktiv markaz. Izoterma chizig'i. Selektivlik (tanlovchanlik). Prametorlar. Fermentlar (enzimlar). Katalizning axamiyati. Zaxarlar.

Mundarija

Ingibitorlarning tasiri.

Geterogen kataliz.

Gomogen kataliz.

Reaksiya tezligiga xaroratning tasiri.

Reaksiya tartibini, yodid ionini temir (III) ioni yordamida oksidlab aniqlash.

Reaksiya tartibini aniqlash.

Adsorbsiya . Aktiv markaz.

Katalizatorlarning axamiyati.

Katalizatorning tasiri.

Reaksiya tezligiga temperaturaning tasiri.

Reaksiya tezligiga tasir etuvchi faktorlar . Reaksiya tezligiga konsentrasiyaning tasiri.

Kimyoviy reaksiyalarning asosiy gruppalari

Reaksiyaning molekulyarligi.

Kimyoviy reaksiya tezligi haqida tushuncha. Kimyoviy kinetika .

№1 Mavzu : Kimyoviy reaksiya tezligi haqida tushuncha. Kimyoviy kinetika .

Darsning maqsadi: Kimyoviy reaksiya tezligi haqida umumiy tushuncha berish . Kimyoviy kinetikaning maqsad va vazifalarini o'rganish.

Darsning metodi: aralash.

Asosiy qism

Yangi mavzu bayoni.

1. Kimyoviy reaksiya tezligi haqida umumiy tushuncha.
2. Kimyoviy kinetika.
3. Formal kinetika.
4. O'rtacha tezlik.
5. Oniy tezlik

Har qanday kimyoviy reaksiya malum vaqt davomida sodir bo'ladi. Bazi reaksiyalar juda sust, bazilari juda tez ketadi. Demak har qanday kimyoviy reaksiya o'ziga xos tezlikka ega.

Kimyoviy reaksiyaga kirishuvchi yoki hosil bo'luvchi moddalardan birining konsentratsiyasi vaqt birligi ichida o'zgarishi shu reaksiyaning o'zgarishi deyiladi.

Kimyoviy kinetika kimyoviy reaksiyalarning tezliklari haqidagi ma'lumotdir.

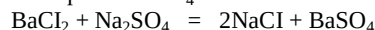
1865 yilda N.N. Beketov o'zining asarlarida , shuningdek , 1867 yilda Guldberg hamda Vaage , efilarning gidrolizi haqida Bertlo tomonidan olingan natijalarda foydalanib , massalar tasiri qonuni nomli qonunni kashf qildilar .

Kimyoviy kinetika turli kimyoviy reaksiyalar uchun har xil bo'ladi. Masalan , portlash jarayonlari sekundning o'n mingdan bir ulushlarida borsa , bazi reaksiyalar soatlar va kunlar davomida sodir bo'ladi. Kimyoviy reaksiya kinetikasini o'rganish ilmiy va amaliy ahamiyat kasb etadi. Sanoatda mahsulot olish uchun utkaziladigan reaksiyaning qanday tezlikda borishi uning iqtisodiy samarasi bilan o'lchanadi . Mazkur reaksiyaning tezligini oshirish va halal beruvchi reaksiyalar tezligini kamaytirish ishlab chiqarish unumini oshirishga , homashyodan to'laroq foydalanish va kam vaqt ichida ko'p mahsulot ishlab chiqarishga imkon beradi. Shuning uchun reaksiyalarning qaysi sharoitda tez yoki sekin borishini aniqlash va shunga qarab , ularning tezliklarini boshqara bilish hozirgi ilmiy texnika progressi asrida g'oyat muximdir .

Ilmiy jihatdan olinganda esa , kimyoviy reaksiyalarning kinetikasini o'rganish turli reaksiyalarning qanday yillar bilan borishini, yani ularning mexanizmini o'rganishga yordam beradi. Bu esa kimyoviy reaksiyaning yunalishini va ularning tezligini boshqarish imkonini tugdiradi . XIX asr oxirlarigacha reaksiyalarning klassifikatsiyasi , shu bilan bir qatorda faqat oddiy reaksiyalarnigina boshqaradigan tenglamalari bilan shug'ullanishga , fizik kimyoning bu qismi formal kinetika deb yuritiladi . XX asr boshlaridan kinetikani o'rganishda asosiy etibor kimyoviy reaksiyalarning mohiyati va mexanizmini o'rganishga qaratildi, reaksiyalar kinetikasini mumkin qadar chuqur va to'la o'rganishga kirishiladi. Umuman kimyoviy reaksiyalarning tezligi haqidagi tushuncha kimyodagi eng muxim tushunchalardan bo'lib , moddalarning o'zgarishi va ularni sanoat miqyosida olishning iqtisodiy samaradorligi haqida tasovvurlar bilan bogliqdir.

Kimyoviy protsesslarni boshqaruvchi eng muxim faktorlar (moddalar tabiatidan va erituvchilardan tashqari) to'rttadir: 1) temperatura 2) bosim 3) reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyasi 4) katalizator .

Barcha reaksiyalar gomogen va geterogen reaksiyalarga bo'linadi. Tez boruvchi reaksiyalarga elektrolitlar orasida bo'ladigan reaksiyalar kiradi . Misol tariqasida BaSO_4 chukmasi xosil bo'lishi reaksiyasini ko'rish mumkin:



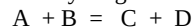
Bazi reaksiyalar esa , masalan , er qarida boruvchi reaksiyalar million yillar davom etadi .

Reaksiya tezligi malum vaqt ichida xjm yoki yuza birligida o'zaro tasir etuvchi moddalar miqdorining o'zgarishidir.

Reaksiyatezligini topishda reaksiyaga kirishmayotgan moddalarni yoki reaksiya mahsulotlarini olishning ahamiyati yuq. Odatda , qaysi moddaning miqdorini o'lchash qulay bo'lsa , reaksiya tezligi shu modda konsentratsiyasining o'zgarishi bilan o'lchanadi . Lekin reaksiyaga kirishayotgan moddalarning konsentratsiyalari vaqt utishi bilan kamayadi, mahsulotlamiki esa , aksincha, ortib boradi. Natijada turli vaqt ichida reaksiya tezligi turlicha boradi . Shuning uchun reaksiyaning „ haqiqiy tezligi “ va „ o'rtacha tezligi “ degan tushunchalar kiritiladi . Odatda konsentratsiya mollarda vaqt esa sekundlar yoki minutlarda ifodalanadi . Masalan reaksiyaga kirishayotgan moddalardan birining boshlangich konsentratsiyasi 2 mol / l bo'lib , reaksiya boshlangandan keyin 8 sekund utgach 1,2 mol/l bo'lib qolsa , reaksiyaning o'rtacha tezligi $2 - 1,2$

mol/l sek ga teng bo'ladi .

Quyidagi umumiy tenglama bilan boradigan reaksiyaning tezligi kurib chiqamiz:



A – modda sarflangan sari reaksiya tezligi kamaya boradi . Bunday reaksiyaning tezligi faqat muayyan vaqt oraligi uchun kelib chiqadi. Agar A moddaning konsentratsiyasi biror t1 vaqt C1 kattalikka , t2 vaqtda esa C2 kattalikka teng bo'lsa , $\Delta t = t_1 - t_2$ $\Delta C = C_2 - C_1$ bo'ladi , bunday reaksiyaning o'rtacha tezligiquyidagicha topiladi:

$$\Delta V = \frac{C_2 - C_1}{t}$$

Bu erda A moddaning kamayishi va binobarin $C_2 - C_1$ ayirmaning qiymati manfiy bo'lishiga qaramay , reaksiyaning tezligi faqat musbat kattalikka ega bo'lishi mumkin , shu sababli minus ishora quyilmaydy. Agar reaksiyaning mahsulotlaridan birortasining konsentratsiyasi o'zgarishini kuzatsak u reaksiya davomida ortib boradi , shu sababli keltirilgan tenglamaning ung qismiga plyus ishora quyish kerak . Reaksiya tezligi doimo o'zgarib turganligi uchun kimyoviy kinetikada faqat reaksiyaning xaqiqiy tezligi „ V “ kurib chiqiladi. Xaqiqiy tezlik deganda malum vaqtda reaksiyaning ayni momentdagi tezligi tushuniladi. Bunda ishoraga etibor berilmaydi.

Mustaxkamlash uchun savollar.

1. Kimyoviy reaksiya tezligi deb nimaga aytiladi?
2. Formal kinetikada nima o'rganiladi.
3. Kimyoviy reaksiya tezligi qanday faktorlarga bogliq.
4. Haqiqiy tezlik nima ? oniy tezlikchi?

5. O'rtacha tezlik nima?
6. Massalar tasiri qonuni kim tomonidan yaratilgan?
7. Kimyoviy reaksiya tezligini ifodalash uchun reaksiyada qatnamayotgan qaysi moddaning konsentratsiyasi qullaniladi?
8. Kimyoviy kinetikani o'rganishni qanday iqtisodiy axamiyati bor ilmiy axamiyati?

№2 Mavzu: Kimyoviy reaksiyalarning asosiy gruppallari Reaksiyaning molekulyarligi.

Darsning maqsadi: Kimyoviy reaksiyalarning asosiy gruppallari, ularning molekulyarligi, reaksiya tartibi haqida tushuncha berish.

Darsning metodi: aralash maruza, savol – javob.

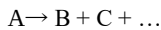
II. Asosiy qism

1. Kimyoviy reaksiyalarning asosiy gruppallari.
2. Reaksiyaning molekulyarligi.
3. molekulyar reaksiyalar.
4. Biomolekulyar reaksiyalar.
5. Trimolekulyar reaksiyalar.
6. Reaksiya tartibi.
7. noldan tartibli reaksiyalar.

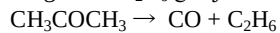
Kimyoviy kinetikada, necha molekula reaksiyada ishtirok etishiga qarab, barcha reaksiyalar asosan uch gruppaga bo'linadi: monomolekulyar, biomolekulyar va trimolekulyar yoki birinchi ikkinchi va uchinchi tartibdagi reaksiyalar. Umuman olganda, reaksiyalar molekulyar bo'lishi ham mumkin, lekin ular amalda juda kam uchraydi.

Monomolekulyar reaksiyalar faqat bir xil molekulalar reaksiyaga kirib, reaksiya tenglamasida faqat bir xil molekulaning formulasi yoziladi. Bo'larga molekulalarning ajralishi radiaktiv emirilish, molekulalar

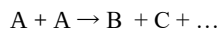
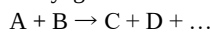
R ichida bo'ladigan joy almashtirishlar (masalan, izomerizatsiya) kiradi. Haqiqiy monomolekulyar reaksiyalar kam uchraydi. Monomolekulyar reaksiyalar quyidagidan iborat:



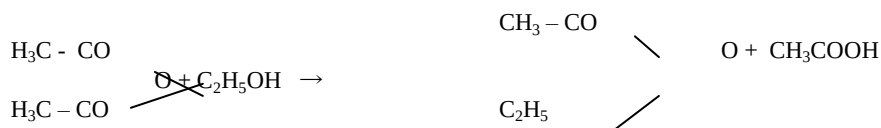
Atsetonning CO va C₂H₆ ga ajralishi monomolekulyar reaksiya uchun misol bo'la oladi:



Biomolekulyar reaksiyalarda ikki xil modda molekulalari ishtirok etadi, yoki bir moddaning ikki molekulasini o'zaro kimyoviy reaksiyaga kirishadi. Biomolekulyar reaksiyalar eng kam tarqalgan reaksiyalardir. Biomolekulyar reaksiya sxemasi:

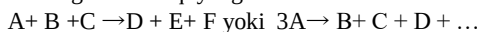


Misol tariqasida, kislotalar angidritlari bilan spirtlardan murakkab efiirlarning hosil bo'lishi reaksiyasini ko'rish mumkin:



Bodordod yodidning ajralishi: $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ ham biomolekulyar reaksiya uchun misol bo'la oladi.

Trimolekulyar reaksiyalarda bir moddaning uch molekulasini yoki uch xil molekula qatnashishi kerak. Bir vaqtda uch molekulaning biri – biri bilan to'qnashish ehtimoli kam bo'lgani uchun, trimolekulyar reaksiyalar kam uchraydi. Trimolekulyar reaksiyalarning sxemasi quyidagicha:

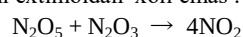


Kupincha, faqat reaksiya tenglamasiga qarab, reaksiyaning qaysi gruppaga kirishi haqida tug'ri xulosa chiqarib bo'lmaydi. Ayniqsa, bir necha bosqichda boradigan murakkab reaksiyaning xarakterini bilishda reaksiyaning stixiometrik tenglamasining o'zi kifoya qilmaydi. Bu reaksiyalarga adsorbsiyaning modda konsentratsiyasiga bogliq bo'lmagan soxasi misol bo'la oladi. Bir necha bosqichda boradigan reaksiya tezligi eng sust boradigan bosqich tezligi bilan belgilanadi, chunki boshqa bosqichlar tez borsa ham, sust boruvchi bosqich butun protsessni kechiktirib turadi.

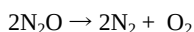
Reaksiya tartibi (yoki mexanizmi) bilan reaksiyaning stixiometrik tenglamasi orasida uygo'nlik bo'lmashligining ikkinchi sababi shundaki, bazan, asosiy protsess qushimcha reaksiyalar bilan murakkablashib ketadi.

Masalan, N₂O₅ ning ajralishi: $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$

Shaklida yozib, tenglamadan bu reaksiyani biomolekulyar reaksiyalar qatoriga kiritish mumkin, aslida esa u monomolekulyar reaksiyadir. Bu qarama – qarshilikning sababini tushunish uchun, reaksiya mexanizmini kurib chiqamiz. Bu reaksiya quyidagi sxema bo'yicha borishi ehtimoldan xoli emas:



Bu reaksiyalardan birinchisi sust boradi: ikkinchisi esa juda tez boradi. Shuning uchun, N_2O_5 ning ajralish reaksiyasi tezligi monomolekulyar qonunga boʻysunadi. Ikkinchi misol tariqasida, N_2O ning 900° da oltin sirtida ajralish reaksiyasiga kurib chiqamiz



Koʻrinishdan N_2O ning ajralishi bimolekulyar reaksiyaga oʻxshaydi lekin tekshirib topishiga koʻra, bu reaksiya monomolekulyar reaksiyalar qonuniga boʻysunadi.

Buning sababi xam reaksiya mexanizmidir. Extimol bu erda quyidagi ikki reaksiya boʻladi.



Boʻlardan ikkinchisi juda tez sodir boʻladi, shuning uchun N_2O ning ajralishiga xalal bermaydi. Birinchisi esa sust boradi va reaksiyaning tezligi ana shu reaksiya tezligi bilan belgilanadi. Demak reaksiyaning xaqiqiy tartibi bilan unung “ shaklan “ tartibi orasida katta farq bor.

Monomolekulyar reaksiyalarda moddaning barcha molekulalari birdaniga oʻzgarmasdan, ularning bir qismigina ajraladi. Albatta, xamma molekulalar bir xil xolatda turmaydi.

Shuning uchun umuman kimyoviy reaksiya aktiv molekulalar orasida toʻqnashuv boʻlgandagina sodir boʻladi, deb taxmin qilishga tugri keladi. Aktiv molekulalarda boshqa molekulalarga qaraganda kuproq energiya zapas boʻladi. Ular umumiy molekulalarning bir qisminigina tashkil qiladi. Shuning uchun aktiv molekulalarning umumiy molekulalar soniga tugri proporsional boʻladi. Monomolekulyar reaksiyalar tubandagi qonunga boʻysunadi. Monomolekulyar reaksiyada vaqt birini ichida idishdagi reagentning, doimo, malum qismigina reaksiyaga kirishadi. Boshqacharoq aytganda monomolekulyar reaksiyaning tezligi reaksiya uchun olingan moddaning idishdagi molekulalari soniga tugri proporsional uladi. Masalan reaksiya boshlanishida V xajmda a moi modda bor edi. T vaqt utgandan sung x moi reaksiyaga kirishib ketdi. moi esa ortib qoldi. Reaksiya uchun olingan moddaning konsentrasiyasi dastlab

$$C_o = \frac{a}{V}$$

edi, t sekunddan keyin $C = \frac{a-x}{V}$ boʻldi. Reaksiya tezligi konsentrasiyaning vaqt birligi ichida oʻzgarishi bilan

oʻlchanganligi uchun, monomolekulyar reaksiyaning asosiy qonuniga binoan; $-\frac{dC}{dt} = kC$

k- reaksiyaning tezlik konstantasi, yani reaksiyaning $c = 1$ boʻlgandagi tezligi. Agar $C = \frac{a-x}{V}$ ni t boʻyicha diffirensiallasak,

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} \quad \text{chiqadi.}$$

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} \quad \text{tenglamasiga ega boʻlamiz. Monomolekulyar reaksiya tezligi idish xajmiga bogliq emasligi}$$

yuqoridagi tenglamadan ochiq koʻrinib turibdi.

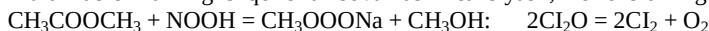
$$k = \frac{1}{t} \quad \ln \frac{a}{a-x} \quad \text{natural logorifm oʻrniga oʻnlik logorifm olsak}$$

$$k = \frac{2,303}{t} \cdot \lg \frac{a}{a-x} \quad \text{ifodasi kelib chiqadi. Bu formuladan monomolekulyar reaksiyaning tezlik konstantasini}$$

xisoblash uchun, tajribada a va a-x malum vaqt oraligʻida oʻlchab boriladi. Kimyoviy kinetikada xamma vaqt reaksiyaning tezlik konstantasi aniqlanadi. Yuqori temperaturada oddiy efirlarning ajralishi va radiaktiv moddalarning emirilishi monomolekulyar reaksiyaga misol boʻla oladi. $Ra \rightarrow He + Rn$ Olingan moddaning yarmi yemirilishi uchun yetarli vaqt yarm yemirilish davri deb ataladi. T bilan belgilanadi.

Bimolekulyar reaksiyalar

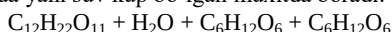
Murakkab efirlarning ishqor bilan sovunlash reaksiyasi, xlor oksidining parchalanishi kabi reaksiya misol boʻladi.



Bimolekulyar reaksiya tezligi xajmga teskari proporsionaldir.

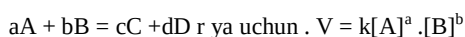
$$\frac{dx}{dt} = \frac{R}{V} (a-x)(b-x)$$

Bimolekulyar r- yada ishtirok qiladigan moddalardan biri juda ortiqcha miqdorda olinsa, r – ya borishi monomolekulyar qonunga boʻysunadi. Bunday r- yalar psevd monomolekulyar r- ya deyiladi (yolgʻon). Masalan shakarning inversiya r-yasi eritmada yani suv kup boʻlgan muxitda boradi.



Bunda suv kup boʻlganligi uchun suvning konsentrasiyasini oʻzgarmas deb olish mumkin. Reaksiya tezligi faqat shakarning konsentrasiyasiga bogʻliq shuning uchun reaksiya ikki molekulyar boʻlib, birinchi tajriba reaksiyadir. Reaksiya tartibli reaksiya tezligining qaysi darajadagi konsentrasiyaga bogliqligini koʻrsatadi. Reaksiya ishtirok etgan moddalarning bittasi konsentrasiyasiga bogliq boʻlsa birinchi tartibli, ikkita moddaning konsentrasiyasiga bogliq boʻlsa ikkinchi tartibli va xakozo.

Reaksiya tezligi reaksiya davomida oʻzgarmasa bunday reaksiyalar nol tartibli reaksiya deyiladi. (radiaktiv m . n)



bu reaksiyaning tartibi konsentrasiylarning daraja ko'rsatkichlari yig'indisi $a+b=n$ ga tengdir.

Mustaxkamlash uchun savollar.

1. Kimyoviy reaksiyalarning qanday gruppalari bor?
2. Monomolekulyar reaksiyalar deb nimaga aytiladi? (misol)
3. Bimolekulyar reaksiyalar nima? (misol)
4. Nima uchun trimolekulyar reaksiyalar kam uchraydi?
5. Monomolekulyar reaksiyalar uchun reaksiyaning tezlik konstantasini xisoblash formulasini yozing
6. Reaksiya tartibi nima?
7. Bimolekulyar reaksiyalar birinchi tartibli bo'lishi mumkinmi nima uchun?
8. Nolinchi tartibli reaksiyalar deb nimaga aytiladi? (misol)

№3 Mavzu : Reaksiya tezligiga tasir etuvchi faktorlar . Reaksiya tezligiga konsentrasiyaning tasiri.

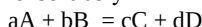
Darsning maqsadi: Reaksiyaning tezligiga tasir etuvchi faktorlar bilan tanishish , konsentrasiyaning tasiri tugrisida chuqurroq malumolish.

Darsning metodi: Maruza ,aralash , savol – javob.

Yangi Mavzu bayoni:

1. Reaksiya tezligiga tasir etuvchi faktorlar.
2. Reaksiya tezligiga konsentrasiyaning tasiri.
3. Moddalar massasi tasiri qonuni (Guldberg va Bagge)
4. Gomogen reaksiyalar.
5. Geterogen reaksiyalar.
6. Erish tezligi.

1865 yilda N. N. Beketov o'zining asarlarida , shuningdek 1867 yilda Gulberg xamda Baage efilrlarining gidrolizi xaqida Bertlo tomonidan olingan natijalardan foydalanib , massalar tasiri qonunini kashf qildilar. Bu qonunga muvofiq , kimyoviy reaksiyaning tezligi reaksiyaga kirishuvchi moddalarning konsentrasiyalari ko'paytmasiga proporsionaldir.



reaksiyaning tezligi

$$V = k_1 [A]^a [B]^b - k_2 [C]^c [D]^d \text{ bo'ladi.}$$

Bu erda k_1 – tugri reaksiyaning , k_2 - teskari reaksiyaning tezlik konstantalarini. $[A]$, $[B]$, $[C]$,va $[D]$ – A,B,C va D moddaning konsentrasiyalari. Agar teskari reaksiyaning tezlik konstantasi tugri reaksiyaning tezlik konstantasiga qaraganda juda kichik bo'lsa , u xolda ,reaksiya tezligi : $V = k[A]^a \cdot [B]^b$ bo'ladi.

Reaksiyaning tezlik konstantasi k reaksiyaga kirishuvchi moddalarning xiliga ,temperaturaga , katalizatorga, konsentrasiyaga va reaksiya borayotgan muxitga bog'liqdir .

K – ning son qiymati reaksiyaga kirishuvchi barcha moddalarning konsentrasiyalari birga teng bo'lgan sharoitdagi tezlikka baravar K – ning son qiymati , yani vaqt va konsentrasiyalarning ulchov birligiga xam bogliq bo'ladi. (odatda ,vaqt minut bilan, konsentrasiya g – mol/l bilan ifodalanadi.)

Massalar tasiri qonuni kashf qilinganidan keyin , barcha ximiklar o'z diqqatini ximiyaviy kinetika qonunlarini o'rganishga qaratdilar. Kimyoviy kinetika qonunlarini bilish bilan insoniyat ximiyaviy texnologiya protsesslarini boshqarish imkoniyatiga ega bo'ldi.

Barcha reaksiyalar avvalo ikki sinfga gomogen va geterogen reaksiyalar sinfiga bo'linadi.

Agar reaksiya birgina muxitda sodir bo'lsa , bunday reaksiyalar qatoriga kiradi. Agar reaksiyaga kirishuvchi moddalar (reogentlar) boshqa – boshqa muxitda bo'lsa, bunday reaksiya geterogen reaksiya deyiladi.

Yana barcha reaksiyalarni ikki gruppaga bo'lamiz . Bulardan biri qaytmas , yani oxirigacha bormaydigan reaksiyalardir.

Qaytmas reaksiyalarning asosiy belgisi, agar reaksiyani utkazish uchun kerak bo'lgan reogentlar stexometrik nisbatda olingan bo'lsa , umoddalar reaksiya maxsulotlariga to'la aylanib ketadi. Masalan $KClO_3$ ning parchalanishi qaytmas reaksiya uchun misol bo'la oladi .

Qaytar reaksiyalar malum xolatga qadar boradi , sungra reaksiya olib borayotgan idishda bir vaqtning o'zida reaksiya maxsulotlari va reogentlar aralashganxolda bo'ladi.

Ikki fazada boradigan reaksiyalar geterogen reaksiyalar deyiladi. Shuni xamaytib utish kerakki , gaz muxitda boradigan bazi reaksiyalar idish devorlari tasir etganligidan , bu reaksiyalar xam aslida geterogen reaksiyalar qatoriga kiradi. Eritmada boradigan bazi reaksiyalar xam geterogen reaksiyalar qatoriga kiradi . Iekin shu vaqtgacha geterogen reaksiyalarning kinetikasi yaxshi o'rganilgan emas va ularning tezliklarini aniq o'lchash usullari topilgan emas. Buning sababi ,geterogen reaksiyalarda protsess adeorbisiya xodisalari bilan murakkablashib ketadi.

Shuning uchun geterogenreaksiyalarda xar bir faza xajmini va fazalar chegarasidagi sirtni ayrim – ayrim qarashga tugri keladi . Ximiyaviy reaksiya ,asosan , fazalar chegarasidagi sirtida boradi. Shuning uchun xam masala juda ogirlashadi.

Ko'pchilik geterogen reaksiyalarning tezlik konstantasi quyidagi tenglamaga bo'ysunadi,

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{Qa}{4,575 \cdot T^2} \text{ yoki } \lg k = c - \frac{Qa}{4,575 \cdot T}$$

Geterogen reaksiyalarni tekshirishda moddaning fazalari chegarasidagi konsentrasiyasi olinmasdan, xajmdagi konsentrasiyasi olinganligidan ,bu tenglamada k - geterogen reaksiyaning effektiv konstantasi , Qa – reaksiyaning effektiv aktivatsiya energiyasidir.

Qattiq moddalarning suyuqlikda ersh xodisasini xam geterogen reaksiya deb qarasa bo'ladi

Ko'pincha, moddalarning erish tezligi eriydigan moddaning diffuziya tezligi bilan belgilanadi. Moddalarning erish tezligiga temperature, aralashtirish moddaning mayda yiriklik darajasi xam tasir etadi. Eriyotgan modda to'yingan eritma qavati bilan o'ralgan bo'lib, bu qavatda konsentrasiya kamaya boradi. Moddaning malum bir payitda erish tezligi diffuziya ko'ffisientiga, eriydigan modda va eritma o'rtasidagi chegara sirtga va xajmga birligida yana erishi mumkin bo'lgan modda miqdoriga to'g'ri proporsionaldir:

$$\frac{dC}{dt} = DS(C_1 - C)$$

D – diffuziya ko'ffisienti, S – chegara sirti, C - eritma konsentrasiyasi, C₁- to'yingan eritma konsentrasiyasi, V – eritmaning xajmi b- eriydigan moddaning o'rab olgan to'yingan eritma qavatining qiyinligi.

$$\frac{dc}{dt} = k(c_1 - c) \quad \text{bu yerda: } k = \frac{DS}{V\delta}$$

Mustahkamlash uchun savollar

1. Reaksiya tezligiga qanday faktorlar tasir etadi?
2. Reaksiya tezligiga konsentrasiyaning tasiri qanday formula bo'yicha hisoblanadi?
3. Moddalar massasi tasiri qonuni kim tomondan kashf qilindi?
4. Gomogen reaksiyalar nima?
5. Geterogen reaksiyalar nima?
6. Erish tezligi nima?
7. Geterogen reaksiyalarning tezlik konstantasi qaysi tenglamaga bo'ysunadi?
8. Diffuziya ko'ffisienti formulasini yozing.

№4 Mavzu: Reaksiya tezligiga temperaturaning tasiri.

Darsning maqsadi: Temperatura tasirida reaksiya tezligining o'zgarish qonuniyatlari o'rganish.

Darsning metodi : aralash, maruza, savol- javob.

Reja:

1. Bant –Goff qoidasi.
2. Aktivlanish energiyasi.
3. Zanjir reaksiyalar.
4. Aktivatsiya nazaryasi.
5. Kimyoviy reaksiyaga eruvchining tasiri.
6. Reaksiyaning aktivlanish energiyasi.

Har qanday reaksiyaning tezligi reaksiyaga kirishuvchi moddalarning tabiatiga, konsentrasiyasiga ,bosimga , temperaturaga, yorug'likka , katalizatorlar bor – yuqligiga va bir talay boshqa sharoitlarga bogliq bo'ladi. Temperayuraning o'zgarish reaksiyasi tezligiga juda katta tasir etadi. Temperatura o'zgarganda reaksiyaning tezlik konstantasi o'zgaradi.

Vant – Goff tajriba asosida quyidagi qoidani tipdi: Gomogen reaksiyaning tezligi temperature 10⁰ kutarilganda 2-4 marta ortadi. Masalan 0° da reaksiyaning tezlik konstantasi 1 ga teng bo'lsa, 10° da 2ga teng bo'ladi , 20°da 4ga , 30°da 8ga, 40°da16ga, 50°da 32ga, 60°da64ga, 70°da 128ga teng bo'ladi. Demak, reaksiya tezligi geometric progressiya bilan ortib boradi. Reaksiyaning t + 10° dagi tezlik konstantasi t dagi konstantasiga nisbati reaksiya tezligining temperature ko'ffisientideb ataladi va V bilan belgilanadi.

$$\gamma = \frac{kt + 10}{kt}$$

$$V_2 = V_1 \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

Vant – Goff qoidasiga binoan gomogen (yani gazlarda yoki eritmalarida olib boriladigan) reaksiyalar tezliklarining temperature ko'ffisienti 2-4ga baravardir. Kupchilik reaksiyalarning temperature ko'ffisientlari bir –biridan kam farq qiladi . Bazan katta farq qilishi xam mumkin . Masalan , metallasetat gidrolizining temperature ko'ffisienti V₁₀ = 4,13 dir. Reaksiyalarning temperature ko'ffisienti enzimatik proseslarda , bazan 7,14 ga boradi. Bazan reaksiyaning temperature ko'ffisienti temperature o'zgarishi bilan o'zgaradi. Shuning uchun temperature ko'ffisienti qaysi temperature atrofida o'lganini aytichi kerak. Kimyoviy reaksiyaning tezlik konstantasi temperatura o'zgarishi bilan o'zgaradi. Arrenius 1889 yilda tezlik konstantasi bilan temperature o'rtasidagi boglanishning quyidagi empiric formula orqali ifodalanishini ko'rsatadi:

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

Bu erda K – reaksiya konstantasi , C va B tajribadan topiladigan konstantalar. Bu tenglama empiric bo'lishiga qaramasdan , xamma vaqt tajriba natijalariga tugri keladi .

Massalar tasiri qonuniga muvofiq , kimyoviy reaksiyaning tzigli reaksiyaga kirishuvchi moddalarning konsentrasiyalari ko'paytmasiga tugri proporsionaldir . **Bu qonuni chiqarishda A va V moddalarning molekulari xar safar bir –biri bilan to'qnashganda kimyoviy reaksiya vujudga keladi , deb faraz qiladi . Lekin kimyoviy reaksiyalarning tezligida kuzatiladigan xollarni tushuntirish uchun ,bu kabi oddiy bir faraz kifoya qilmaydi. Birinchidan ximiyaviy reaksiya molekular o'rtasida**

bo'ladigan to'qnashishlarni xisoblash natijasida tipilgan tezlikka qaraganda bor muncha sust boradi. Demak molekularlar orasida bo'ladigan xar qaysi to'qnashuv natijasida xam ximiyaviy reaksiya vujudga kelavermaydi . Molekulalar orasida bo'ladigan to'qnashuvlar soni reaksiyaga kirishuvchi molekularning soniga qaraganda juda kattadir. Masalan HJning ajralishida $2 \cdot 10^{17}$ to'qnashishdan atigi bittasi ximiyaviy reaksiyani vujudga keltiradi . Ikkinchidan molekulyar – kinetika nazaryaga muvofiq , molekularlar orasida bo'ladigan to'qnashishlar soni absolyut temperaturaning kvadrat ildizig tugri proporsionaldir. Shuning uchun temperature 10° kutarilganda reaksiya tezligi taxminan 2% ga ortishi kerak edi.

Ammo reaksiya tezligi temperaturaning kutarilishi bilan juda tez ortadi, temperature 10° kutarilganda tezlik 100 – 200% ortadi.

Uchinchidan bazi moddalar odatdagi temperaturada xar qanday uzoq vaqt aralash xolda bo'lsa xam ular orasida ximiyaviy reaksiya sodir bo'lmaydi . Lekin aralashma qizdirilsa, reaksiya ancha tez boradi. Masalan , suvning vodorod va kisloroddan xosil bo'lishi $2H_2 + O_2 = 2H_2O$

Qizdirilganda tez boradigan reaksiyaga misol bo'ladi . Lekin NO_2 ning NO va O_2 dan xosil bo'lishi reaksiyasi $2NO + O_2 = 2NO_2$ aksincha , past temperaturada tez boradi . Bu ikki reaksiyada molekularlar orasida bo'ladigan to'qnashishlar soni bir – biriga yaqin bo'lishiga qaramay , ular tezliklarining turlicha sodir bo'lishi ajablanarli xoldir.

To'rtinchidan agar molekularlar orasida bo'ladigan xar qaysi to'qnashish natijasida ximiyaviy reaksiya vujudga kelsa edi, barcha reaksiyalar xam yashin tezligida sodir bo'lishi kerak edi. Kataliz xodisalarini xam molekularlar orasida bo'ladigan to'qnashishlar soninig ortishidagina kelib chiqadi, deb izoxlab bo'lmaydi.

Bularning xammasi nazarga olinib, massalar tasiri qonuniga qushimcha sifatida , aktivatsiya nazaryasi deb ataladigan nazarya kiritildi . Bunga binoan : Xamma molekularlar orasida bo'ladigan to'qnashuvlar natijasida ximiyaviy reaksiya vujudga kelavermaydi, reaksiya ortiqcha energiyaga ega bo'lgan aktiv molekularlar orasidagi to'qnashuvlar natijasidagina maydonga keladi. Bu nazaryani K. V.Alikseyev , Arrenius va boshqa olimlar rivojlantirdi. Molekula ximiyaviy reaksiyaga kirish uchun , bu molekula to'qnashish yoki boshqa biror tasir natijasida ortiqcha energiyaga ega bo'lishi lozim. Aktivmas molekulani aktiv molekulaga aylantirish uchun kerak bo'lgan energiya miqdori aktivasya energiyasi deyiladi.Odatda , aktivasya energiyasi 1gm modda uchun xisoblanadi va bir necha ming kichik koloriya bilan o'lchanadi.

Ximiyaviy reaksiyaning tezligi aktiv va aktivmas molekularlar orasidagi nisbatga bogliq . Bu nisbat esa , Maksvell – Bolsman qonuniga binoan , quyidagi tenglama bilan ifodalaniladi.

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

N_1 – aktiv molekularlarning soni .

N_0 - Barcha molekularlarning soni.

E – aktivatsiya energiyasi .

T – absolyut temperature

R – gaz konstantasi (1,987 kal/ grad)

e - 2,7182

$N_1 = N \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$ formuylasidagi $e^{-\frac{E}{RT}}$ Maksvellning taqsimlanish funksiyasi deyiladi. Bu funksiya turli reaksiyalar uchun turlicha bo'lib, juda kichik qiymatdir. Maksvell funksiyasining qiymati kichik bo'lganligi uchun, aktiv molekularlarning nisbiy soni xam kichik bo'ladi. Shuning uchun xam reaksiya sust boradi. Molekulalarni aktivlash uchun qancha kup energiya talab etilsa , reaksiyaning tezlik konstantasi shunchalik kichik bo'ladi. Aksincha aktivatsiya energiyasi kichik bo'lgan reaksiyalar tez boradi.

Temperatura $500^\circ K$ dan $600^\circ K$ gacha kutarilsa ,molekulalarning kinetic energiyasi atigi 1,2 marta ortadi:

$$\frac{\frac{3}{2}RT_2}{\frac{3}{2}RT_1} = \frac{T_2}{T_1} = \frac{600}{500} = 1,2$$

Lekin $H_2 + J_2 \rightarrow 2HJ$ reaksiyasida moddalar

$3/2RT_1$

500° kdan 600° kgacha qizdirilganda aktiv molekularlarning nisbiy soni qariyb 1000 marta ortadi.

$$N_1 = N_0 e^{-\frac{E}{RT}} = N_0 e^{-\frac{40000}{1,987 \cdot 500}} = N_0 e^{-40}$$

$$600^\circ K \text{ da } N_1 = N_0 e^{-\frac{E}{RT}} = N_0 e^{-\frac{40000}{1,987 \cdot 600}} = N_0 e^{-33}$$

$$\frac{N_1}{N_0} = e^7 = (2,71827)^7 = 1000$$

Aktivasya nazaryasida reaksiyaning tezlik konstantasi uchun quyidagi ifoda kelib chiqadi:

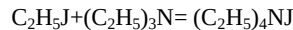
$$R = R_{maks} e^{-\frac{E}{RT}}$$

Aktiv to'qnashishlar soni:

$$Z = Z_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

R- maks molekular orasida bo'ladigan xamma to'qnashishlar reaksiyani vujudga keltiruvchi sharoitdagi tezlik konstantasi, Z_0 – barcha to'qnashishlar soni, Z- aktiv to'qnashishlar soni.

Kimyoviy reaksiya tezligiga yuqoridagi faktorlardan tashqari eruvchilar xam katta tasir ko'rsatadi. Kupchilik reaksiyalar erituvchi almashtirilganda uz tezligini o'zgartiradi. Misol qilib N.A.Menshutkin tekshirgan quyidagi reaksiyani ko'rsatish mumkin:



Bu reaksiyaning tezligi erituvchi tabiatiga qarab, anchagina o'zgaradi. Reaksiya tezligining erituvchilarda gaz muxitidagiga qaraganda kamayishi aktivlikning (dezaktivlanish) xodisidan kelib chiqadi, degan fikrlar malum. Bu nazaryaga ko'ra aktiv molekular erituvchining molekulari bilan to'qnashib uz aktivligini yuqotadi. To'qnashishlar nazaryasiga asoslangan bu fizik nazarya bir tomonlama bo'lib, erituvchilarning turiga tasir etush sabablarini tushintira olmaydi. Erituvchilarning tasiri ularning tabiati bilan bogliq. Odatda uglevodorodlarda (ayniqsa, alifotik uglevodorodlarda) utkazilganda reaksiya tezligi kam bo'ladi. Galogenlarning xosilalarida reaksiya tezligi ozroq ortadi, keton va spirtlardatezlik yuqori bo'ladi.

Erituvchi moddalarning birortasi bilan beqaror oraliq birikma xosil qilishi va buning natijasida reaksiyaning aktivlanish energiyasini ko'paytirish mumkin. Bu esa reaksiyani tezlashtiradi. Agar xosil bo'lgan oraliq birikma barqaror bo'lsa, reaksiyaning aktivlanish energiyasi ortib, reaksiya tezligi kamayishi mumkin.

Reaksiyaning tezligi molekular tarkibidagi atomlar va atomgruppalarining joylanishiga, ularning katta – kichikligiga va shakllariga xam bogliqdir. Bazan energiya reaksiyaning aktivlanish energiyasiga teng bo'lgan to'qnashuvlar (xatto katta energiya qiymatiga egalari xam) natijasida reaksiya amalga oshmasligi mumkin. Bundan tashqari reaksiya jarayonida boglar uzilib, yangi boglar xosil bo'lib zarrachalarning tartibsizligi birmuncha ortib, sistemaning entropiyasi xamancha o'zgaradi. Shu holatga mos keladigan entropiya aktivlanish entropiyasi deyiladi. Modda xolatining sodir bo'lishi extimoli bilan uning entropiyasi orasidagiboglanish Bolsmaning issiqlik fluktuasiyasi nazaryasiga binoan tuzilgan formula bilan ifodalanadi: $S = K \ln W$ aktiv xolatga tugri keladigan entropiya esa $S_{akt} = K \ln W$ Agar S_{akt} ni avagadro soniga ko'paytirsak 1mol modda uchun xisoblangan aktivlanishentropiyasini topa olamiz:

$$S_{akt} = N_A \cdot K \ln W = R \ln W \quad \text{bundan} \quad \ln W = \frac{S_{akt}}{R} \quad \text{yoki} \quad W = e^{\frac{S_{akt}}{R}}$$

S- entropiya R- Bolsman konstantasi W- xolatning extimoli.

Mustaxkamlash uchun savollar.

1. Vant – Goff qoidasi va formulasi.
2. Reaksiyaning tezlik konstantasi bilan temperature o'rtasida qanday boglanish mavjud va bu kim tomonidan aniqlangan?
3. Molekular orasidagi xar qanday to'qnashish natijasida reaksiya sodir bo'ldimi, nima uchun?
4. Temperatura 10° C ga kutarilganda to'qnashuvlar necha foizga ortadi?
5. K.V.Alikseev va Arekiuslar qanday nazarya yaratdilar.
6. Aktivasya energiyasi nima?
7. Maksvell – Bolsman tenglamasini yozing?
8. Aktivasya energiyasi bilan reaksiya tezlik konstantasi qanday boglangan?
9. Aktiv to'qnashishlar soni formulasini yozing.
10. Reaksiya tezligiga erituvchi qanday tasir qiladi?
11. Aktivlanish entropiyasi nima? Formulasini yozing.

№:5 Mavzu: Katalizatorning tasiri.

Darsning maqsadi: Katalizatorning turlari va ularning tasirixaqida tushuncha berish.

Darsning metidi: aralash, maruza, savol javob.

Yangi mavzu bayoni.

Reja:

1. Katalizatorlarning tasiri.
2. Musbat va manfiy katalizatorlar
3. Inshibitorlar.
4. Aktiv markaz
5. Kataliz nazariyasi
6. Gomogen kataliz
7. Geterogen kataliz.

Bazi moddalarning kimyoviy reaksiya tezligiga tasir etishi XVIII asrdayoq malum edi. 1835 yilda Berselmus bu kabi moddalarni katalizatorlar deb atadi.

Reaksiya tezligini uzgartiradigan, lekin uzi reaksiya natijasida ximyaviy jixatdan uzgarmaydigan modda katalizator deb ataladi.

Katalizator faqat ximyaviy jixatdangina uzgarmaydi, ammo uning fizik xolati o'zgarishi mumkin. Masalan, kaliy xlorat $KClO_3$ ning ajralishida katalizator sifatida ishlatiladigan kreistall xolatdagi MnO_2 reasya oxirida mayday parashokka aylanishi mumkin. Ko'pincha, katalizatorning bazifasi reaksiya tezligini oshirishdan iborat bo'ladi. Masalan, vodorod ionlari etilatsetatning gidroliz reaksiyasini tezlashtiradi. Lekin bazan „chet“ moddalarning ishtirok etishi reaksiya

tezligini kamaytiradi. Masalan natriy sulfite eritmasiga ozgina gleserin, shaker yoki spirt qo'shilsa, natriy sulfitning havo kislorodi bilan oksidlanishi juda susayib ketadi. Bunday moddalar „manfiy katalizatorlar“ boshqacha aytganda, ingibitorlar deyiladi. Barcha katalitik proseslarni ikki gruppaga bo'lish mumkin: ularning biri gomogen kataliz bo'lib, ikkinchisi geterogen katalizdir.

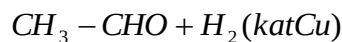
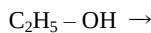
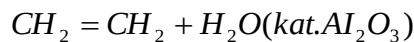
Gomogen katalizda reaksiyaga kirishadigan moddalar xam, katalizator xam bir xil fazada (yo gaz xolatda yoki eritmada) bo'lishi lozim.

Geterogen katalizda reagentlar va katalizator boshqa- boshqa fazalarda bo'ladi. Geterogen katalizning eng ko'p tarqalgan xili kantakt kataliz bo'lib, bu katalizda katalizatorlik rolini qattiq jism sirti bajaradi.

Gomogen kataliz kam uchraydi. Masalan uglerod (II) oksid Co ning yonishida, ammoniy xlorid NH_4Cl bug'larining parchalanishida va boshqa reaksiyalarda suv bug'I katalizatorlik vazifasini o'taydi. Bu reaksiya suvsiz sharoitda bormaydi.

Kantakt usulda sulfat kislota olinishi geterogen katalizga misol bo'ladi. Katalitik proseslar quyidagi xususiyatlarga ega.

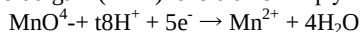
- 1) Katalizator juda oz miqdorda bo'lganda xam reaksiya tezligini xiylagina uzgartiradi.
- 2) Katalizatorning tasiri unung miqdoriga proporsional bo'ladi.
- 3) Reaksiyada katalizator miqdori o'zgarmay qoladi.
- 4) Har qaysi katalizator o'ziga xos tasir ko'rsatadi.
- 5) Katalizator ximiyaviy jixatdan o'zgarmaydi.
- 6) Katalizator reaksiyada ishtirok etganda xam ximiyaviy muvozanatni siljitmaydi, yani qaytar reaksiyalarda qarama – qarshi jarayonlarni bir xilda o'zgartiradi, muvozanat konstantasiga tasir etmaydi. Har qaysi katalizator malum bir reaksiyani yoki bir necha reaksiyanigina tezlatadi, har qaysi reaksiyaning o'ziga xos katalizatorlari bo'ladi. Katalizator „selektivlik“ (tanlovchanlik) xossasiga ega. Chunki aynaan 2ta bir xil modda o'rtasida boruvchi katalitik reaksiyada katalizatorlarni o'zgartirish bilan turli xil reaksiya maxsulotlarini hosil qilish mumkin:



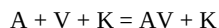
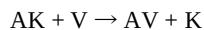
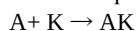
Sunday moddalar xam borki, ularning o'zlari katalizatorlik qila olmasalarda, „promotorlar“ deyiladi. Masalan V_2O_5 katalizatorlarining promotori Na_2SO_4 tuzidir.

Aksincha, katalizator faolligini keskin kamaytirib yuboruvchi moddalar „Katalizator zaxari“ deyiladi. Bular- HCN , As_2O_3 , SO_2 va boshqalar. Katalizatorning asosiy bazifasi reaksiyalarning faollanish energiyasini kamaytirishdan iborat. Masalan; $2HJ \rightarrow H_2 + J_2$ reaksiyada katalizator ishlatilmasa $E_{faol} = 168$ kJ/mol, Au(oltin) katalizatorligida $E_{faol} = 105$ kJ/mol, Pt(platina) katalizatorligida $E_{faol} = 59$ kJ/mol bo'ladi.

Shunday reaksiyalar borki, ularda aloxida katalizator qo'llanilmaydi, lekin reaksiya davomida hosil bo'ladigan moddalardan birortasi katalizator vazifasini bajaradi. Bu jarayonni „autokataliz“ deyiladi. Masalan; permanganate ioni- MnO_4 bilan boradigan ($H < 7$) oksidlanish – qaytarish reaksiyalari avval sekinroq borib, bir oz baqtdan so'ng juda tezlashib ketadi;



Reaksiya natijasida xosil bo'luvchi Mn^{2+} ioni katalizator vazifasini bajarib, jarayonni tezlashtiradi. Kataliz xodisasini izoxlab berish uchun juda ko'p nazariya taklif qilingan bo'lsada, puxta nazariy xulosalar shu vaqtgacha chiqarilgan emas. Kataliz xodisasini izoxlab berish uchun taklif qilingan bo'lsada, puxta nazariy xulosalar shu vaqtgacha chiqarilgan emas. Kataliz xodisasini izoxlab berish uchun taklif qilingan nazariyalar ichida eng to'g'ri deb topilganlaridan biri oraliq maxsulotlar hosil bo'lishi nazariyasidir. Bu nazariyaga muvofiq, katalizator reaksiya oxirida o'z tarkibi va miqdorini o'zgartirmasa xam, lekin reaksiyaning oraliq bosqichlarida ishtirok etadi. Masalan $A + B \rightarrow AB$ reaksiya o'z – o'zicha juda sust borib, katalizator ishtirokida tez ketadi, deb faraz qilsak, reaksiyaning tezlashishiga sabab, oraliq bosqichda katalizator reagentlar bilan birikib beqaror birikma xosil qiladi:



Mustaxkamlash uchun savollar.

1. Katalizatorlar nima?
2. Katalizator termini fanga kim tomonidan va qachon kiritilgan?
3. Katalizatorning qanday turlari bor?
4. Ingibitorlar nima? Misol keltiring.
5. Gologen kataliz nima? (misol)
6. Geterogen kataliz nima? (misol)
7. Kontakt kataliz nima?
8. Katalitik proseslar qanday xususiyatlarga ega?
9. Selektivlik xossasi nima?(misol)
10. Autokataliz nima?(misol)
11. Oraliq maxsulotlar hosil bo'lish nazariyasini izoxlang.

Darsning maqsadi; Kimyoviy reaksiya tezligiga adsorbsiyaning tasiri va aktiv markaz haqida tushuncha berish.
Darsning metodi; aralash, maruza, savol-javob.

Reja:

1. Adsorbsiya
2. Aktiv markaz
3. Izoterma chizig'i
4. Selektivlik (tanlovchanlik)
5. Prametorlar.
6. Zaxarlar.
7. Katalizning axamiyati.
8. Fermentlar (enzimlar)

Suyuq va qattiq modda yuzasiga boshqa moddalarning yutilishi adsorbsiya deyiladi. Gaz(yokibug') moddalarning qattiq modda yuzasiga adsorbirlanishi ko'p tarqalgan xodisa bo'lib, fan va sanoatda katta ahamiyatga ega. Adsorbsiya prosessi bilan bir baqtda, bu prosessning teskarisi xam sodir bo'ladi, yani asorbirlangan molekulalarning bir qismigaz fazasiga yana qaytib chiqadi. Bu prosess desorbsiya, adsorbilanuvchi modda esa adsorbtiv deyiladi.

Adsorbsiya xodisasi yuzada borganligida, yuzasi qanchalik katta bo'lgan qattiq modda shunchalik yaxshi adsorbent bo'ladi. Shu sababli, g'ovak ko'mir(aktivlangan ko'mir) juda yaxshi adsorbentdir. Adsorbsiya modda yuzasining xamma joyida emas, balki ayrim nuqtalardagina boradi.

Adsorbsiya boradigan bunday nuqtalar aktiv markaz deyiladi. Aktiv markaz umumiy yuzaning juda kam qismini tashkil etadi. Aktiv markazning aktivligi xar xil bo'ladi. Hozir aktiv markazning tabiati to'g'risida bir qancha nazaryalar bor. Shunday nazaryalardan biri quydagidan iborat. Moddaning ichkarisidagi biror molekula boshqa molekulalar bilan bir teks qurshalgan bo'ladi. Shu sababli tasir etuvchi kuchlar bir- birini to'la muvozanatlaydi. Yuzadagi molekula esa faqat ichkari tomondangina molekulalar bilan qurshalgan. Tashqi tomondan gaz xoldagi juda kam molekulalar bilan o'ralgan. Shunga ko'ra yuzadagi molekulalarda ichkaridagi molekulalardagiga qaraganda qrtogcha energiya bo'ladi. Tashqi molekulalarda tasir etuvchi kuchlar bir- birini muvozanatlay olmaydi. Ortiqcha energiya bor nuqtalar aktiv markaz bo'ladi.

Adsorbillangan gazning miqdori, adsorbent ba adsorbtivning tabiatidan tashqari, gazning bosimiga va temperaturaga xam bog'liq. O'zgarmas temperaturada bosimning o'zgarishi bilan adsorbillangan modda miqdorining o'zgarishini ko'rsatadigan egri chiziq izomeria deyiladi.

Bosim oshishi bilan adsorbsiya xam osha boradi, lekin bu oshish cheksiz davom etmaydi. Gaz bosimning malum qiymatuda adsorbsilanish to'xtaydi. Bosimning bundan so'nggi oshishi adsorbsiyaga tasir etmaydi. To'yinish xodisasi yuz beradi. Aktiv markazlarning xammasini adsorbtiv molekulalar ishg'ol qilganda to'yinish xodisasi ro'y beradi. Adsorbsiya prosessi ekzotermik prosessdir, yani adsorbsiya natijasida issiqlik ajralib chiqadi. Le- Jatele prinsipiga binoan, temperaturaning ko'tarilishi bilan adsorbsiya – fizikaviy va kimyoviy adsorbsiyalar bo'ladi. Fizikaviy adsorbsiyada adsorbtiv molekulasini adsorbentga asosan Van- der – Vals kuchi bilan, ximyaviy adsorbsiyada esa valent kuchi bilan tortilib turadi.

Geterogen katalizda reagent avval katalizatorga adsorbillanadi. Natijada reagent molekulalaridagi ximyaviy bog'lar bo'shashadi va xatto butunlay uziladi. Malumki ximyaviy proseslarda reagent molekulalaridagi bog'lar uzilib, yangi bog'lar xosil bo'ladi. Bog'ni uzish uchun malum energiya sarf qilish kerak. $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ da H- H va N = N bog'lar uzilib N- H bog'I xosil bo'ladi. Shu sababli adsorbsiya tasirida reagent molekulalaridagi bog'larning bo'shashi (yoki uzilishi) reasiyaning borishini osonlashtiradi. Ikkinchi tomondan reagent katalizator yuzasida shu katalizator bilan oraliq birikma hosil qiladi. Bu sirning xammasi aktivlanish energiyasini kamaytiradi. Shunday moddalar xam borki, ularning o'zlari katalizatorlik qila olmasalarda, biroq katalizator ning faolligini oshiradi. Bunday moddalarni „promoter“lar deyiladi. Masalan V_2O_5 katalizatorining promotori Na_2SO_4 tuzidir.

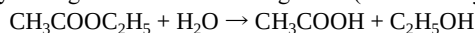
Aksincha katalizator faolligini keskin kamaytirib yuboruvchi moddalar „katalizator zaxari“ deyiladi. Bular - HCN, AS_2O_3 , SO_2 va boshqalar.

Nikelga 1% seriy qo'shilsa, uning aktivligi 20 marta ortadi. Ammiak sintezida katalizator sifatida ishlatiladigan temirga ishqoriy metal oksidlarig'oshilsa tasir kuchayadi. Promotor tasirini C.Z.Roginskiy nazaryasiga ko'ra promotorlar katalizator sifatida ximyaviy ko'p jinslik xosil qilib, katalizatorning aktiv nuqtalarini oshiradi. Reginskiy xamma katalizatorlar sirtida xam promotor borligini ko'rsatdi. Xar qanday toza katalizator sirtiga xech bo'lmaganda gazlar yutilgan bo'lib, ular promotorlik vazifasini bajaradi. Agar shunday katalizatorlar yaxshilab degazatsiya qilinsa, ular katalizatorlik qobiliyatini yo'qotqdi.

Katalizatorni zaxarlash uchun kerak bo'ladigan zaxar moddaning miqdori, katalizatorning barcha sirtini bir qavat molekulalar bilan qoplab olish uchun kerak bo'ladigan miqdorga qaraganda ancha kam bo'ladi. Bu xol katalizatorning bazi qismlarigina aktiv ekanligini tasdiqlaydi.

SO_2 ni SO_3 ga aylanish reasiyasida platina sirtiga ozgina mishyak aralashuvi, CO ning CO_2 ga aylanish r-yasida temirga H_2S aralashuvi reaksiyani to'xtatadi. CO, HCN, $HgCl_2$, $Hg(CN)_2$ lar kam zaxarlarga kiradi.

Agar reaksiya xosil bo'lgan maxsulotlarda birining katalitik tasiri ostida tezlashsa, bu xodisa avtokataliz deyiladi. Bunday r- ya tezligi maxsulot xosil bo'lgan sari(malum darajada) ortib boradi, kamayganda keyin pasayadi.



Reaksiyasiga sirka kislota katalizatorlik qiladi. Moddalarni permanganate bilan oksidlanishida xam Mn^{2+} ionlarikatalizator vazifasini o'taydi.

Katalizator ximiya uchun katta ahamiyatga ega. Masalan: Quruq xlor metallarga tasir etmaydi, suvsiz bodorod Fluorid (H_2F_2) shishaga tasir ko'rsatmaydi. O'simlik va xayvon organizmlarida malum temperature chegarasida juda ko'p proseslar

fermentlar (ekzislar) yani biologok — katalizatorlar ishtirokida sodir bo'ladi. Ximiya sanoatida, ishlab chiqarishda keng

qo'llaniladi. Atmosfera azotidan o'g'it tayyorlash, sulfat kislota ishlab chiqarish, uglevodorod va yog'larni gidrogenlash

prosesslarida katalizatorlarning roli katta . Kataliz haqida bilishlarga : N.D. Zelinskiy, B.A. Kazanskiy, A. E Favorskiy, C.B.Lebedev, C.Z.Reginskiy kabi olishlar katta xissa qo'shgan.

$$v = \frac{dc}{dt} = kc^{\pi} \beta \cdot cD^m$$

Agar $c_B \gg c_D$ bo'lsa tenglama quyidagicha bo'ladi. Bunday sharoitda reaksiya tezligi faqat D moddaning konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi . reaksiya tartibi (m) D modda orqali ifodalanadi.

Agar ikkinchi modda konsentratsiyasini tezlikka tasirini tekshirmoqchi bo'lsak (n) r-ya tartibini aniqlash ushuni $c_D \gg c_B$

sharoitda yani D konsentratsiyasi ko'p bo'lgan r- ya tartibi (n) B modda orqali ifodalanadi. Mva n kattaliklarni xisoblash usuli bir xil bo'ladi. Agar, Bva D moddalar stexiometrik nisbatda (to'liq reaksiyaga kirishadigan) o'lsin

$$-\frac{dc}{dt} = k^n c^{n-m} \quad k^n = kbd, \quad c = c_B/b = c_D/d$$

Moddalar stexiometrik nisbatda o'linganda reaksiya tartibi n+m bitta tajriba malumotlari orqali aniqlanishi mumkin.

Reaksiya tartibini aniqlashning bir necha metodlari mavjud.

Grafik usul

R-ya tartibi

R-ya tezlik tenglamasi

tenglama echish

1.	$-\frac{dc}{dt} = k_1 c$	$\lg c = d_1 - k_1 t$
2.	$-\frac{dc}{dt} = k_2 c^3$	$\frac{1}{c} = a_2 + k_2 t$
3.	$-\frac{dc}{dt} = k_3 c^3$	$\frac{1}{c^2} = d_3 + 2k_3 t$

Abssissa o'qiga vaqtni t, ordinate o'qiga $\lg c$, $\frac{1}{c}$ va $\frac{1}{c^2}$ qiymatlarini qo'yib, uchta grafik chiziq xosil qilinadi. Ayni reaksiya uchun mos keluvchi reaksiya tartibi grafigi to'g'ri chiziqdan iborat bo'ladi. Qolgan ikkitasi qiyshiq chiziq xosil qiladi. Masalan agar reaksiya tartibi ikkiga teng bo'lsa, $1/c$ ning tvaqtdagifunksiyasi to'g'ri chiziqdan iborat bo'ladi, $\lg c$ va $1/c^2$ larning tvaqtdagi funksiya grafigi qiyshiq bo'ladi.

Ostvald – Noyyes metodi.

Aytaylik reaksiya tezligi moddalarning stexiometrik miqdoriga bog'liq.

$$\frac{1}{c^{0(n-1)}} = \frac{k(n-1)}{1/(1-l)} t \quad (1) \quad L_1 = L_2$$

$$\frac{c_1^0 (n-1)}{c_2^0 (n-1)} = \left(\frac{c_1^0}{c_2^0} \right)^{n-1} = \frac{t_2}{t_1} \quad (2)$$

c_1^0 va c_2^0 - r-yada qatnashayotgan moddalarning dastlabki konsentratsiyalari t_1 va t_2 – tajribada tekshirilgan dastlabki va keyingi vaqtlar 2-tenglamani logarifmlab quyidagi natija olinadi:

$$(n-1) \lg \frac{c_1^0}{c_2^0} = \lg \frac{t_2}{t_1} \quad n = 1 + \frac{\lg(t_2/t_1)}{\lg(c_1^0/c_2^0)}$$

Vant – Goff metodi.

$$\left(-\frac{dc_1}{dt} \right) \cdot \left(-\frac{dc_2}{dt} \right) = \left(\frac{c_1^0}{c_2^0} \right)^n \text{ lagarifmlangandan so'ng.}$$

$$n = \left[\lg \left(-\frac{dc_1}{dt} \right) - \lg \left(-\frac{dc_2}{dt} \right) \right] / \lg(c_1^0/c_2^0)$$

1-Laboratoriya ishi.

Mavzu: Reaksiya tartibini aniqlash.

Reaksiya tartibi reaksiyada ishtirok etib, reaksiya tezligiga konsentratsiyasi ta'sir etuvchi moddalar soniga teng.

Reaksiya tartibi tajriba ma'lumotlariga asosanib reaksiya tezligini boshqarayotgan modda konsentratsiyasini vaqt oralig'ida o'zgarishiga qarab aniqlanadi. Agar reaksiyada bir necha modda ishtirok etsa, xar bir modda bog'liq xolda reaksiyaning xususiy tartibini aniqlash kerak bo'ladi. Bu maqsadda odatda Ostvold metodidan foydalaniladi. Masalan: $vV + dD \rightarrow gG + rR$ r- ya uchun tezlik tenglamasi: $V = \frac{dc}{dt} = k^1 cD^m \quad k^1 = k cB^n \quad cB \approx c_0 - B$

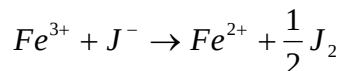
$$\rightarrow gG + rR \quad r\text{- ya uchun tezlik tenglamasi: } V = \frac{dc}{dt} = k^1 cD^m \quad k^1 = k cB^n \quad cB \approx c_0 - B$$

B moddaning konsentratsiyasi ko'p olinganda reaksiya tezligi faqat D moddaning konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi.

1. Laboratoriya ishi.

Mavzu: Reaksiya tartibini, yodid ionini temir (III) ioni yordamida oksidlab aniqlash.

Ishdan maqsad: Quyidagireaksiya yordamida xususiy va umumiy reaksiya tartibini aniqlash.



Vant – Goff metodidan foydalanish mumkin.

$$\left(-\frac{dc}{dt}\right)_{t=0} = k(c_0)^{n_1}_{Fe^{3+}} (c_0)^{n_2}_{J^-}$$

$(C_0)_{Fe^{3+}}$ va $(C_0)_{J^-}$ - dastlabki konsentratsiyalar.

n_1 va n_2 – xususiy tartiblari.

$$\lg\left(-\frac{dc}{dt}\right)_{t=0} = A_2 + n_1 \lg(C_0)_{Fe^{3+}}$$

$$A_2 = \lg R + n_2 \lg(C_0)_{J^-} - \text{doimiy kattalik.}$$

Ishin borishi tartibi:

To'rtta kolbaga $Fe(NO_3)_3$, HNO_3 , KNO_3 va distirlangan suv jadvaidagiga mos ravishda qo'yiladi:

№	Eritmalar, ml	kolba,1	kolba,2	kolba, 3	kolba, 4
1	1/60M $Fe(NO_3)_3$	10	20	30	40
2	0,1M HNO_3	10	10	10	10
3	0,1M KNO_3	40	30	20	10
4	H_2O	20	20	20	20

Birinchi kolba 1% li kraxmal eritmasidanbir necha tomchi va 0,025M KJ eritmasidan 20 ml quyiladi, yaxshilab aralashtiriladi. Eritma qo'yilgan vaqt sekundomer orqali belgilab qo'yiladi. Reaksiya natijasida ajralib chiqqan yod kraxmal bilan tasirlashib ko'k rangga kiradi.

Reaksiya boshlangandan so'ng 2minut o'tgach $Na_2S_2O_3$ ning 0,01 n li eritmasidan ko'k rang yo'qolguncha qo'yiladi. Buyretka orqli $Na_2S_2O_3$ ning eritmasidan qancha sarflanganligini o'lchaymiz. Yana qayta eritmani ko'k rangga bo'yash vaqti belgilanadi. 2 minutdan so'ng yana tiasulfat eritmasi qo'shiladi. Sarflangan tiosulfat eritmasining xajmi va ko'k rang paydo bo'lish vaqti belgilanadi. Bu jarayon 5-6 marta takrorlanadi.

Shunday tajriba 2,3 va 4 kolbalarda xam bajariladi. Ko'k rang paydo bo'lganda qo'shilgan tiosulfat miqdori temir ikki ioni miqdori bilan ekvivalent. $C_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3} = C_{Fe^{2+}} \cdot V$

$C_{Fe^{2+}} = C_{Na_2S_2O_3}/V$ Tajribada olgan ma'lumotlar jadvalga yoziladi:

t, sekund	$VNa_2S_2O_3$, ml	CFe^{2+} mol/l	$\frac{1}{CFe^{2+}}$	$\frac{1}{t}$

Reaksiya tezligi. $\frac{1}{C_x} = J + \beta \frac{1}{t}$

J va β – doimiy kattalik

$$\left(\frac{dcx}{dt}\right)_{t=0} = \frac{1}{\beta}$$

tenglamaga muvofiq burchak tenglamasi xususiy taribiga ega .

$$\lg\left(-\frac{dc}{dt}\right)_{t=0} = A_2 + n_1 \lg(co)Fe^{3+}$$

№ kolbalar	1	2	3	4
(C) $Fe^{3+} \cdot 10^3$ mol/l	1,67	3,34	5,01	6,68
$\frac{1}{\beta}$				

3. Laboratoriya ishi.

Mavzu: Reaksiya tezligiga xaroratning tasiri.

Kerakli reaktiv va asboblari:

$Na_2S_2O_3$ eritmasi (1:200), H_2SO_4 eritmasi (1:200), termometr, sekundomer (soat), probirkalar, suv xammomi.

Ishning bajarilishi:

Uchta raqamlangan katta probirkalarga 10 ml dan $Na_2S_2O_3$ eritmasidan quyiladi. Qolgan uchta probirkaga 10 moldan H_2SO_4 eritma qo'yiladi va ularni $Na_2S_2O_3$ va H_2SO_4 eritmasidan iborat 3 juftga ajratiladi. Birinchi probirkadagi $Na_2S_2O_3$ eritmasining xaroratini termometr bilan o'lchab yozib qo'yiladi. va ustiga H_2SO_4 eritmasi qo'yiladi. Kislotaga qo'shilgan va loyqa xosil bo'la boshlagan vaqt belgilab yozib qo'yiladi. So'ngra ikkinchi probirkadan $Na_2S_2O_3$ eritmasi avvaligisidan 10^0 ga

isitilib, kislota qo'shiladi va loyqalanish boshlangan vaqt belgilanadi. Uchinchi probirkadagi eritma 20⁰ ga isitilib jarayon takrorlanadi. Olingannatijalar asosida quyidagi jadval to'ldiriladi:

№ probirka	Na ₂ S ₂ O ₃ eritma hajmi	H ₂ SO ₄ eritmasi hajmi	temperatura C°	loyqalanish vaqti t (sek)	Reaksiya tezligining o'zgarishi V=1/t
1	10	10	C°		
2	10	10	C° + 10°		
3	10	10	C° + 20°		

№4 Labaratoriya ishi.

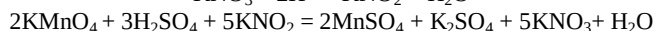
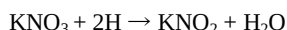
Mavzu: Gomogen kataliz.

NO₃⁻ - ionining katalitik tasiri.

Probirkalarning ½ xajmigacha 1 M sulfat kislota eritmasidan quyib, unga 3 tomchi 0,1% li kaliy permanganat eritmasidan tomizing. Hosil bo'lgan eritmani ikkita probirkaga bo'ling. Probirkalardan biriga ozgina kaliy nitrat kukunidan soling va probirkanito RNO₃ batomom eriguncha yaxshilab chayqating . so'ngra ikkala probirkaga bir xil kattalikdagi rux bo'lakchasini soling. Probirkalardagi rangli eritmalarni rangsizlantiradigan atomar bodorod hosil bo'ladi:



KNO₃ ning katalitiktasirini quyidagicha ifodalash mumkin:



Bu reaksiyalarda aktiv oraliq birikma vazifasini qaysi modda bajaradi?

№5. Labaratoriya ishi.

Geterogen kataliz.

Etil spirtini Al₂O₃ va Cu katalizatorligida parchalash.

Kerakli asbob ba reaktivlar.

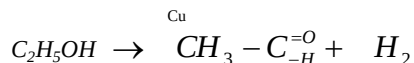
Etil spirit, Al₂O₃, Cu, spirt lampasi, probirkalar. KMnO₄ eritmasi.

Ishning bajarilishi.

1. Probirkaga etil spirtidan 5ml solib unga qizdirilgan Al₂O₃ bo'laklaridan solib nay o'rnatilgan tiqn bilan berkiting . Probirkani asta isiting . Gaz chiqayotgan nayni KMnO₄ eritmasiga tushiring. Rang o'zgarishiga etibor bering.



2. Probirkaga etil spirtidan 5ml solib unga qizdirilgan Cu bo'lagini tushiring. Probirka og'zini tiqn bilan berkiting va probirkani sovuting. Probirka ichidagi eritmada aldegidlarga xos reaksiyalar o'tkazing (kumush ko'zgu).



6. Labaratoriya ishi

Mavzu: Ingibitorlarning tasiri.

Kerakli asbob va reaktivlar:

Na₂SO₃ ning 5% li eritmasi, KMnO₄ eritmasi gletsirin, saxaroza, etil spirt.

Ishning bajarilishi:

1) KMnO₄ eritmasidan ikkita probirkaga 5mildan quyib, birinchi probirkaga glisirindan 3-4 tomchi soling. so'ngra ikkala probirkaga baravar 2) K₂SO₃ eritmasidan 5- 6 tomchi tomizing. Probirkalardagi rang o'zgarishiga etibor bering va izoxlang.

Shu jarayonni glitserin o'rniga saxaroza, donalaridan solib bajaring.

3) Shu jarayonni glitserin o'rniga etil spirtidan 3-4 tomchi solib bajaring.

Reaksiya tenglamalarini yozing.