

Ш. П. Нуруллаев, О.Маҳсумова, С.М.Туробжонов

# АСОСИЙ ОРГАНИК СИНТЕЗ ТЕХНОЛОГИЯСИ ЖАРАЁНЛАРИНИНГ НАЗАРИЙ АСОСЛАРИ

Олий ўқув юртлари талабалари учун дарслик

Тошкент-2010

## МУНДАРИЖА

КИРИШ.....	
Кимёвий реакциялар стехиометрияси ва материал баланси.....	
Реакциялар концентрацияси, парциал босим ва моль миқдорларини ифодаланиши.....	
Машклар.....	
1-БОБ. Органик реакциялар кимёвий мувозанати.....	
1.1. Газ ва суюқ фазаларда боровчи реакциялар мувозанат константаси.....	
1.2. Реакциялар мувозанат константасига температуранинг таъсири.....	
1.3. Мувозанат константасини ҳисоблаш усуллари.....	
1.4. Реакциялар мувозанат константасини тажрибалар асосида аниқлаш.....	
Машклар.....	
2-БОБ. Органик реакциялар кинетикаси.....	
2.1. Реакциялар тезлиги ва кинетик жихатдан синфларга ажралиши.....	
2.2. Оддий реакциялар кинетикаси.....	
2.3. Мураккаб реакциялар кинетикаси.....	
2.4. Оқимда (динамик шароитда) борадиган реакциялар кинетикаси.....	
2.6. Реакция тартиби ва кинетик назарияси.....	
2.6. Реакция тезлигига температуранинг таъсири.....	
2.7. Реакцияларни кинетик текшириш усуллари ва тажриба қурилмалари.....	
Машклар.....	
3-БОБ. Гомоген-каталитик реакциялар.....	
3.1. Нуклеофил Катализ ва унинг механизми.....	
3.2. Нуклеофил катализ реакциялари кинетикаси.....	
3.3. Нуклеофил катализ селективлиги.....	
3.4. Кислота-асос ва электрофил катализ механизми.....	
3.5. Кислота-асос катализи кинетикаси.....	
3.6. Органик реакциялар катализида узгарувчан металлар комплекслари.....	
3.7. Металлари комплекслар катализаторлигида боровчи реакциялар ва кинетикаси механизми .....	
Машклар.....	
4-БОБ. Занжир реакциялар.....	
4.1. Занжир реакцияларни ҳосил бўлиши.....	
4.2. Актив реакциялар.....	
4.3. Занжирнинг узилиши.....	
4.4. Тармоқланмаган ва тармоқланган занжир реакциялар кинетикаси.....	
4.5. Кимёвий реакциялар тезлигига эритувчилар таъсири.....	

4.6.Фотохимёвий ва топохимёвий реакциялар.....	
Машклар.....	
5-БОБ. Гетероген фазали реакциялар.....	
5.1.Гетерофазали реакцияларни бориш кинетикаси.....	
5.2.Гетероген фазада (юқори тезлик билан борувчи) реакцияларда диффузия жараёни механизми.....	
Машклар.....	
6-БОБ. Гетероген–каталитик реакциялар.....	
6.1. Гетероген катализаторлар.....	
6.2. Гетероген-каталитик реакциялари катализида адсорбцияланиш.....	
6.3.Гетероген-каталитик реакциялар механизми.....	
6.4.Гетероген-каталитик реакциялар кинетикаси асослари.....	
6.5.Гетероген-каталитик реакциялар селективлиги.....	
Машклар.....	
7-БОБ. Кимёвий жараёнларни утказишда кинетик моделларнинг кулланиши.....	
7.1.Реакторлар ва уларнинг солиштирма унумдорлиги.....	
7.2.Технологик жараён параметр реакторларни солиштирма унумдорлигига таъсири.....	
7.3. Мураккаб реакциялар селективлиги (уни реагентлар концентрацияси, конверсияланиш даражаси ва бошқа параметрларга боғликлиги) .....	
7.4. Технологик жараёнлар селективлигига реакторлар турини ва уларга реагентларни киритиш услубини таъсири.....	
7.5. Жараёнлар селективлигига температуранинг таъсири.....	
Машклар.....	
Фойдаланилган адабиётлар.....	

Тақризчилар - кимё фанлари доктори, профессор Б.Н.Ҳамидов  
- кимё фанлари доктори, профессор Ҳ.М.Маҳкамов

Ушбу дарслик, асосан кимё технология, асосий органик синтез технологияси, нефт ва газни қайта ишлаш саноати мутахассисликлари бўйича таҳсил олаётган талабалар, ҳамда шу йўналишларга тегишли илмий-тадқиқот ишлари олиб борувчи аспирантлар, илмий ходимлар, шунингдек, ишлаб чиқаришда фаолият юритувчи мутахассисларни фойдаланишлари учун тавсия қилинади.

Дарсликда асосий органик синтез реакцияларининг боришини атрафлича таҳлил этиш, ўрганиш ва асосли равишда хулосалар чиқариш учун ҳозирги замон назариялари, миқдорий жиҳатдан анализ қилиш усуллари, реакцияларнинг кимёвий мувозанати, органик реакциялар кинетикаси, гомоген ва гетероген-каталитик реакциялар, занжир ҳосил бўлиш билан борувчи жараёнлар ва кимёвий жараёнларни олиб боришда кинетик моделларни қўлланиши ҳусусидаги мавзулар баён этилган. Шунингдек, ҳар бир бобга тегишли мисол ва машқлар келтирилган.

## СЎЗ БОШИ

Инсониятни ўраб турган моддий оламнинг ҳаракат қонунларини, жумладан, асосий органик синтез технологияси жараёнларини асосан икки усул билан, яъни кузатиш-тажриба ва фикрлаш йўли билан батафсил равишда ўрганиш мумкин. Бу ўринда кузатиш тажриба усули энг асосий усуллардан бири бўлиб ҳисобланса ҳам, унинг воситасида турли кимёвий жараёнлар моҳиятини, улардаги умумийлик, фарқни ва умумлашган қонуниятларни билиб бўлмайди.

XVIII асрнинг ўрталарида буюк рус олими М.В.Ломоносов табиатда содир бўлувчи ўзгаришлар сирларини, шу жумладан, кимёвий жараёнларни (айниқса органик моддалар иштирокида боровчи реакцияларни) ўрганишда кузатиш – тажриба усули билан бир қаторда фикрлаш усулини қўллашни тавсия этди. Шу сабабли асосий органик ва нефт-кимё синтези технологиясининг кимёвий жараёнларини назарий асослари фани органик ва физик-кимё, кимёвий жараёнлар ва курилмалар, ҳисоблаш техникаси каби фанларига суянади. Асосий органик ва нефт-кимё синтезига оид реакцияларни ўрганиш мазкур фанда чуқур ва кенгайтирилагн 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, қайтар ва қайтмас эканлигини, охиригача бориш-бормаслигини, унга турли физик-кимёвий омилларнинг таъсирини, мувозанатнинг қачон қарор топишини ва реакция унумдорлигини ошириш йўллари аниқлаб боради. Мазкур соҳадаги текширишлар кимёвий реакцияларни бориш механизмини ойдинлаштириб боради.

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 усулларини ўрганиш, моддаларни кимёвий реакцияларга киришиш қобилияти ва бошқа ҳолатлари, уларнинг тузилишига боғлиқ равишда рўй бериш ва бунда содир бўладиган қатор 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 фазали) 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 жиҳатларга боғлиқлик томонлари стехиометрияга асосланади.

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: хажм ва оғирлик ўлчамларида (бирлигида), чунки техникада модда миқдори одатда  $m_i$  оқали 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 холда реакция бораётган эритманинг зичлиги ( $d$ ) маълум бўлиши шарт. Эритма зичлиги  $d = m/v$  га тенг. хажм усулида моляр ( $c$ ) ва нормал ( $n$ ) концентрация бўлиб, масса усулида фоиз (%), моляр ( $m$ ) ва моль нисбий ( $n$ ) концентрация ифодалари мавжуд. Даврий равишда борувчи кимёвий жараёнларда кўпинча 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  $N_B$  қуйидагича тенг.

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

$n$ -модданинг умумий моль сонлари.

Доимо  $\sum N_i = 1, \dots$

Агар  $N_i = 100$   $N_i$  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 миқдorigа, яъни эритманинг таркибига боғлиқдир. Узлуксиз равишда

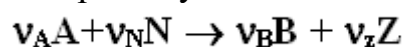
борувчи кимёвий жараёнларни олиб боришда қўлланиладиган реакторларда моддалар кетма-кет бериб борилади ва олиб турилади. Шу сабабли бу жараённинг миқдорий жихатдан материал ифодалаш учун моль оқим ифодаси киритилган. Моль оқим ( $F_i$ ) тенг.

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

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

Кимёвий реакциялар стехиометрияси ва материал ҳисоби

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 маҳсулотлар ҳосил бўлмайди. Бунга қуйидаги реакцияни мисол келтириш мумкин:



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

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

Бу ерда,  $n_i$  ва  $n_{i,0}$ ,  $F_i$  ва  $F_{i,0}$ - моддаларни жараён боришининг хоҳлаган вақтдаги ва дастлабки моль 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:

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

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 миқдори 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:

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

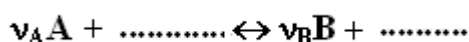
(5) тенгламага мувофиқ:

$$n \text{C}_6\text{H}_{12} = 0 + 2 \cdot 3 = 6 \text{ моль}$$

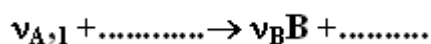
$$n \text{C}_6\text{H}_6 = 0 + 1 \cdot 3 = 3 \text{ моль}$$

Оддий кимёвий реакциялар натижасида ҳосил бўлаётган ёки сарфланаётган моддалар моль нисбати юқоридаги (4) тенгламадан кўринадики доимо ўзгармас қийматга эгадир. У реакция тенгламасидаги стехиометрик коэффициентларнинг нисбатига тенгдир. Демак,  $\Delta n_i$  (ёки  $\Delta F_i$ ) ни  $\Delta n_A$  (ёки  $\Delta F_A$ ) га нисбатан боғлиқлиги доимо тўғри чизиқли боғланишга эга бўлади (1- расм). Бу боғланишнинг ўткир бурчаги тангеси  $V_i/V_A$  қийматини беради. Бундай усул билан реакцияларни оддий эканлигини тажрибалар асосида аниқлаш мумкин.

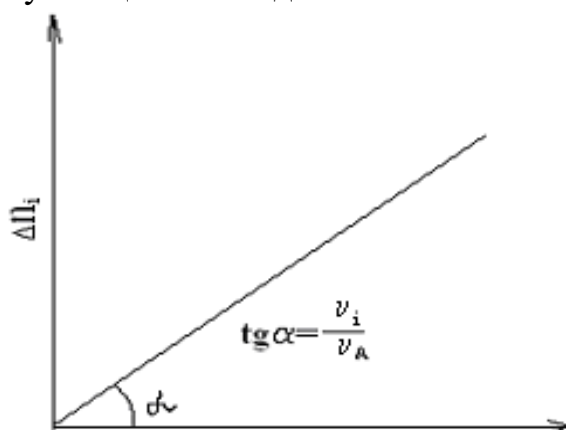
Мураккаб реакциялар одатда бир нечта оддий реакциялардан ташкил топган бўлади. Уларга қайтар реакциялар мисол бўлиб қуйидагича ифодаланади:



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



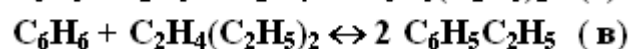
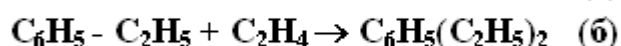
Мураккаб реакциялар бўлиб ҳисобланади.



1-расм. Оддий реакциялар моддаларнинг моль нисбатини ўзгариши.

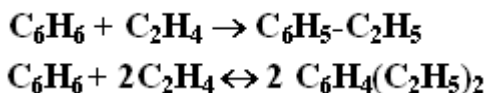
Мураккаб реакцияларда бита модда маҳсулотлар ҳосил бўлишининг асосий компоненти бўлиб ҳисобланади. Шу сабабли маҳсулотлар ҳосил бўлиш реакциясини энг асосий, қолганларини эса ёнаки (побочнқй) реакциялар деб аталади.

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 махсулот бўлиб ҳисобланади. Бунда реакциянинг якуний тенгламаси қуйидагича:



Реакцияларнинг якуний тенгламаларига мувофиқ стехиометрик коэффициентлар бўйича жараённинг материал ҳисобини аниқлашда

$$\mathbf{n}_i = \mathbf{n}_{i,0} + \sum \nu_i \mathbf{n}_i; \quad \mathbf{F}_i = \mathbf{F}_{i,0} + \sum \nu_i \mathbf{F}_i \quad (6)$$

лардан фойдаланилади.

Бунга кўра битта асосий махсулотни ҳосил бўлиш реакция учун

тенг бўлиб бу тенгламага асосан юқоридаги реакцияга тегишли қуйидагиларни келтириш мумкин.

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{\text{C}_6\text{H}_4} &= \mathbf{F}_{\text{C}_6\text{H}_6,0} - \Delta \mathbf{F}_{\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5} - \Delta \mathbf{F}_{\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2} \\ \mathbf{F}_{\text{C}_2\text{H}_4} &= \mathbf{F}_{\text{C}_2\text{H}_4,0} - \Delta \mathbf{F}_{\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5} - 2\Delta \mathbf{F}_{\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2} \end{aligned}$$

Реакциялар концентрацияси, парциал босим ва моль миқдорлар Кимёвий реакцияларда иштирок этувчи компонентлар эритмалари концентрация билан ифода қилинади. Эритмаларнинг хоссалари уларнинг таркибий қисмлари табиатига ҳамда миқдорига, 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/м<sup>3</sup>)

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 миқдорига (W) нисбати орқали аниқланади:

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

Бунда хажм лтр ёки м<sup>3</sup> ва оқим миқдори л/сек. Суюқ фазали 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/м<sup>2</sup> (ньютон метр квадрат). Босимни шунингдек симоб ёки сув устуни қиймати бўйича ҳам ифодалаш мумкин. Унда

$$1 \text{ мм.сув устуни} = 1 \text{ кг с/м}^2 = 9,807 \text{ Па}$$

$$1 \text{ мм симоб усутуни} = 133,3 \text{ Па}$$

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

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

$$(9)$$

шундан кейин,

$$P_i = N_i P_{\text{умумий}}$$

ёрдамида парциал босим ҳисобланади. Бунда  $P_{\text{умумий}}$  – аралашманинг умумий босими. Одатда кўп жараёнлар учун  $P_{\text{умумий}}$  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 ўтамыз. Эритмани умумий хоссаларига хажм ( $v$ ), иссиқлик сизими ( $C$ ), Энтальпия ( $\Delta H$ ), Гиббс энергияси ( $\Delta G$ ), активлик коэффициентлари ( $\mu$ ) ва шу каби хосалари 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:

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

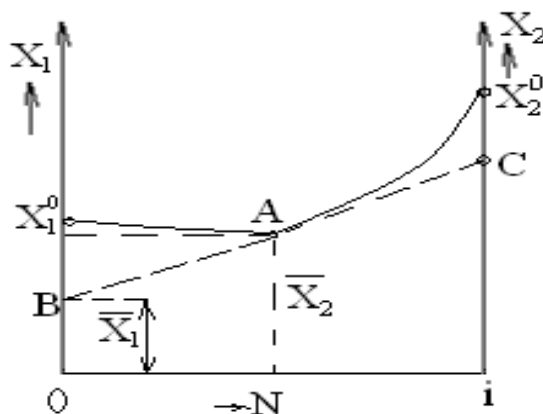
$$\text{ёки} \quad \left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_1, n_2, \dots, n_{i-1}} = \bar{X}_i \quad \text{ишораласак}$$

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

$\bar{X}_i$  – 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 хажмдаги 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:

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

Парциал моляр катталиклар одатда график усулда аниқланади. Ордината ўқига  $X$ , абсцисса ўқига  $N$  қийматлари қуйилади (2- расм).



2-расм. Парциал моляр катталикларни аниқлаш.

Бунда берилган маълум концентрацияда ( $N$  да) масалан,  $A$ -нуктадан  $X-N$  эгрисига нисбатан уринма ўтказилиб, ордината ўқини парциал моляр ўқи билан кесишгунча давом эттирилади:  $N_1=0$  ва  $N_2=0$  да ордината ўқларининг кесишган нуктаси  $B, C$  лар  $X_1, X_2$  ларнинг парциал қийматларини беради. Бу ерда  $X_1, X_2$  лар тоза бўлган 1 ва 2 моддаларнинг хоссаси. Парциал сон қийматини аниқлангандан сўнг, эритманинг турли хоссаларини физик-кимёвий ҳисоблаб чиқариш мумкин.

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

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

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

(12) тенгламадан

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

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

келтириб чиқарилади.

Демак, оддий ва қайтар реакциялар учун конверсия даражаси материал балансини ифодаловчи катталиқ бўлиб ҳисобланади. Ҳақиқатдан,  $n_{i,0}$  (ёки  $F_{i,0}$ ) 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 борувчи 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:

$$(\Pi_i - \Pi_{i,0})_{\text{назарий}} = \frac{v_i}{v_A'} (\Pi_A - \Pi_{A,0}) = \frac{v_i}{v_A'} \Pi_{A,0} \cdot X_A$$

Бундан селективлик ( $\Phi$ ) қиймати тенг:

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

(15) тенгламада  $i$  махсулотни  $A$  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 махсулотларнинг миқдорини ифодаловчи катталик (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  $i$  махсулотнинг 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:

$$X_i^A = \frac{\Pi_i - \Pi_{i,0}}{\frac{v_i}{v_A'} \Pi_{A,0}} = \frac{F_i - F_{i,0}}{\frac{v_i}{v_A'} F_{A,0}} \quad (16)$$

Махсулотлар 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 махсулотлар 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 махсулотларнинг моль миқдори ва оқими қийматларини унумдорлик орқали ифодалаш мумкин:

$$\begin{aligned} \Pi_i &= \Pi_{i,0} + \frac{v_i}{v_A'} \Pi_{A,0} \cdot X_i^A & F_i &= F_{i,0} + \frac{v_i}{v_A'} F_{A,0} \cdot X_i^A \quad (19) \\ \text{ёки} \\ d\Pi_i &= \Pi_{i,0} + \frac{v_i}{v_A'} \Pi_{A,0} \cdot dX_i^A & dF_i &= F_{i,0} + \frac{v_i}{v_A'} F_{A,0} \cdot dX_i^A \quad (20) \end{aligned}$$

(19) ва (20) тенгламалар кимёвий реакциялар кинетикасини ўрганишда кенг қўлланилади. Бунда жараёнлар материал балансларини ҳисоблашда дастлабки қийматлар ( $\Pi_{i,0}$  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  $\text{CaCl}_2$  массасини зичлиги 1,22 г/см<sup>3</sup> га тенг. Эритма таркибини моль нисбати (N), моляль (m), моляр (C), нормал (H) 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  $\text{CaCl}_2$  ва 90г сув бор.

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

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

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

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

б) моляль концентрация (m)

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

m моль – 1000 г да

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

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  $\text{CaCl}_2$  – 81,967 см<sup>3</sup> эритмада

C – 1000 см<sup>3</sup> эритмада,

бундан

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

г) нормал концентрация қуйидагича аниқланади:  
 $\text{CaCl}_2$  тузидан 1 моль 2 г-экв га тенг бўлганлигидан  
 $N=2 \cdot 1,099=2,198$

2-машк.

15<sup>0</sup>C да 2,31 моль/л моляр концентрацияли  $\text{H}_2\text{SO}_4$  нинг зичлиги 1,145 г/см<sup>3</sup> 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.

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

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

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

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

Моль нисбати (N)

2,31

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

2,31+51,0

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

Моляль концентрация (m)

918,2 гр сувда—2,31 моль  $\text{H}_2\text{SO}_4$  бор

1000 да эса – m бор

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

Фоиз концентрацияда (%)

1145 гр эритмада – 226,38 гр  $\text{H}_2\text{SO}_4$  бор.

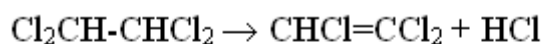
100 гр да эса –%

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

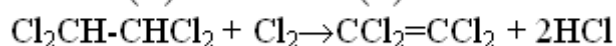
Нормаль концентрацияда (N):

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

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



(A) (B)



(D) (C)

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:

$$\frac{P_A}{P_{A,0}} = 1 - X_B - X_C$$

$$\frac{P_D}{P_{A,0}} = N_D - X_C$$

$$\frac{P_B}{P_{A,0}} = X_B$$

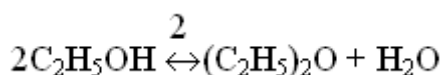
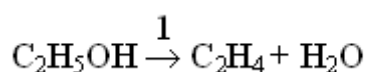
Демяк, умумий холда парциал моляр баланси

$$\sum \frac{P_B}{P_{A,0}} = 1 + N_0 + N_D + X_B + X_C$$

тенг бўлади.

4–машқ. Этанолни дегидратлаш реакциясининг дастлабки моль оқими  $F_{C_2H_5OH,0} = 1000$  кмоль/соат,  $F_{C_2H_4} = 300$  кмоль/с ва  $F_{(C_2H_5)_2O} = 200$  кмоль/с га тенг. Жараённинг материал баланси ҳисоблансин.

Ечиш. Этанолни дегидратлаш реакцияси қуйидагича боради:



Бунда (1) ва (2) реакциялар учун

$$F_{C_2H_4} = 0 + 1F_1 \quad F_1 = 300$$

$$F_{(C_2H_5)_2O} = 0 + 1F_2 \quad F_2 = 200$$

бўлади. Унда

$$F_{C_2H_5OH} = 1000 - 1 \cdot 300 - 2 \cdot 200 = 300 \text{ кмоль/с}$$

$$F_{H_2O} = 0 + 1 \cdot 300 + 2 \cdot 200 = 500 \text{ кмоль/с.}$$

Манна шу ҳисоблар асосида жараённинг материал баланси жадвали тузилади. Бунда дастлабки ва олинган маҳсулотлар микдори солиштирилади. Демяк, бу реакция учун материал баланс жадвали қуйидагича тенг бўлади.

<b>Моддалар номи</b>	<b>Олинган</b>		<b>Ҳосил бўлган</b>	
	<b>кг/моль</b>	<b>кг/с</b>	<b>кмоль/с</b>	<b>кг/с</b>
Этанол	1000	46000	300	13800
Этилен			300	8400
Диэтил эфири			200	14800
Сув			500	9000
<b>Жами</b>		<b>46000</b>		<b>46000</b>

5-Машқ. Этанолни дегидратлаш реакциясининг унумдорлигини қийматларини аниқланг. Бунинг учун 2-машқдаги қийматлардан фойдаланиш мумкин.

Ечиш: Ушбу реакциянинг унумдорлигини аниқлаш учун (16) тенгламани қўллаймиз. Демяк, этилен ҳосил бўлиш унумдорлиги бу тенгламага кўра тенг

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

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

(18) тенгламага биноан

$$X_{C_2H_4} = \Phi_{C_2H_4} \cdot X_A = 0,4286 \cdot 0,7 = 0,30 \text{ ёки } 30\%$$

$$X_{ROR(\text{эфир})} = \Phi_{ROR} \cdot X_A = 0,5714 \cdot 0,7 = 0,40 \text{ ёки } 40\%$$

$$X_{C_2H_4} + X_{ROR} = 0,30 + 0,40 = 0,70 \text{ ёки } 70\%$$

Бу ерда  $\Phi_{C_2H_4}$  ва  $\Phi_{ROR}$  лар (15) тенглама ёрдамида қуйидагича ҳисобланади.

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

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

(18) тенгламага мувофиқ  $\Phi_{C_2H_4} + \Phi_{ROR} = 0,4286 + 0,5714 = 1$  га тенг бўлади.

### Мавзуларни такрорлаш учун саволлар ва мустақил ечиш учун машқлар

1. Эритма 50%  $H_2O$  дан, 35%  $C_2H_5OH$  ва 15%  $CH_3COOH$  дан иборат таркибга эга. Компонентларнинг моль нисбатини аниқланг.
2. Зичлиги  $20^\circ C$  да 1,05 г/мл тенг эритмада 0,05 моль  $HCl$  эриган. Шу эритманинг фоиз, моляр, моль ва нормал концентрацияларини ҳисобланг.
3. Метил спиртининг ( $CH_3OH$ ) 20% ли сувли эритмасининг зичлиги 0,9681 г/см<sup>3</sup>га тенг. Эритманинг моляр, моляль ва моль нисбати концентрацияларини топинг.
4. 200гр бензол, 100гр этил спирти ва 50 гр ацетон ўзаро аралаштирилиб эритма ҳосил қилинган. Шу эритма компонентларининг моль нисбати қанчага тенг?
5. Бензолни гидридлаш реакцияси  $C_6H_6 + 3H_2 \rightarrow C_6H_{12}$  моддаларни  $H_2C_6H_6 = 10:1$  нисбатида олиб борилди. Агар дастлабки вақтда бензолни моль оқими 100 кмоль/с, конверсия даражаси 0,95 бўлса реакциянинг материал баланси ҳисоблаб жадвалини тузинг.
6. Конверсия даражаси, селективлик ва унумдорликни биргаликда ифодаловчи тенгламани ёзиб беринг?
7. Этанолни дегидратлаш реакциясининг, яъни  $C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$  ва  $2C_2H_5OH \rightarrow (C_2H_5)_2O + H_2O$  парциал моляр балансини топинг.
8. н-бутанни дегидридлаш жараёни қуйидаги умумий реакциялар бўйича содир бўлади.
  - 1)  $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \rightarrow C_4H_8 + H_2$
  - 2)  $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \rightarrow CH_2=CH-CH=CH_2 + 2H_2$
  - 3)  $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \rightarrow 2RH$ , бу ерда  $R = -CH_3$  ва  $C_3H_6$ , ёки  $C_2H_6$  ва  $C_2H_4$ .

Ушбу жараённинг парциал моляр баланси тузинг. агар умумий парциал босим  $P_{\text{умум}} = 0,02$  МПа,  $X_{C_2H_8} = 0,30$ ,  $X_{C_4H_6} = 0,14$  бўлгандаги парциаль босимни ( $P_i$ ). Бунда  $C_4H_8$  ва  $C_4H_6$  бўйича жараён унумдорлиги 0,91 га тенг.



## 1-БОБ. ОРГАНИК РЕАКЦИЯЛАРНИНГ КИМЁВИЙ МУВОЗАНАТИ

Барча кимёвий реакциялар махсулотларни тулик ҳосил бўлишига, яъни жараён унумдорлигига қараб икки синфга булинади— бир томонлама ва икки томонлама боровчи реакциялар. Бир томонга реакция давом этган сари дастлабки моддалар концентрацияси узлуксиз камаяди, натижада массалар таъсири қонунига мувофиқ тўғри реакция тезлиги ҳам камайиб боради. Дастлабки олинган моддаларнинг ҳаммаси махсулотга айланади, яъни реакция махсулоти 100% га тенг бўлади. Бу ҳолатда махсулотлар концентрацияси орта боради, натижада тескари томонга боровчи реакция тезлиги ҳам ортади. Бу типдаги реакциялар қайтар реакциялар дейилади ва бу хилдаги реакцияларда дастлабки олинган моддаларнинг бир қисмигина махсулотга айланади, демак, реакция унумдорлиги 100 фоиздан камроқ бўлади.

Реакция унумдорлигини мувозанат константаси ( $K$ ) деб аталган катталиқ билан кайд этилади. Кимёвий жараёнларнинг системасини табиатига қараб бу катталиқнинг ифодаси турли хил кўринишда бўлади:

а) система гомоген фазали бўлиб, у суюқликлардан иборат бўлса мувозанат константаси одатда  $K_c$  билан ифодаланади ( $c$ -эритма концентрацияси).

б) система фақат газ фазада бўлса мувозанат константаси дастлабки моддалар ва ҳосил булган махсулотларнинг парциал босими орқали белгиланиб  $K_p$  билан ифода этилади.

Кўпгина органик кимёвий реакциялар бир хил шароитда қарама-қарши икки томонга боради: дастлабки, моддалардан турли махсулотлар тўғри реакция ва махсулотлардан яна дастлабки моддалар ҳосил бўлиши кузатилади (тескари реакция). Шундай бир пайт келадик, бу вақтдан бошлаб тўғри реакциянинг тезлиги ( $V$ ) тескари реакциянинг тезлиги ( $V$ ) тенглашади, яъни бу вақтда реакцияда мувозанат қарор топади. Дастлабки моддаларнинг ва махсулотларнинг концентрациялари узғаришидан тухтайди. Олинган дастлабки моддаларнинг бир қисми реакцияга киришмасдан қолади. Мувозанат қарор топган вақтдаги моддалар концентрацияси мувозанат концентрацияси ёки парциал босим дейилади. Кимёвий мувозанат ҳолати шу реакциянинг мувозанат константаси катталиги билан ифодаланади. Массалар таъсири қонунига биноан  $V=k_1c_1c_2$ ,  $V=k_2c_3c_4$  га тенг. Бу ерда  $C_1, C_2$ — дастлабки моддалар,  $C_3, C_4$ — реакция натижасида ҳосил бўлган махсулотлар концентрацияси,  $k_1$  ва  $k_2$ — тўғри ва тескари реакцияларнинг тезлик константаси. Мувозанат қарор топган вақтда

$$V = V \text{ бўлади ва } k_1c_1c_2 = k_2c_3c_4$$

бундан,

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

Бунда,  $K$ — мувозанат константаси (концентрация орқали ифодаланган).

Агар система фақат газлардан иборат бўлса,  $K$  нинг қиймати парциал босим орқали  $K_p$  кўринишда ифода этилади.

Кимёвий реакцияларнинг мувозанат константалари қийматини билиш жараёнларнинг кинетикасини тўлиқ тушунтириб беришга имкон яратади. Бу ҳолат эса кимёвий жараёнларини аниқлашга ёрдам беради. Реакцияларнинг

мувозанат константаси қиймати амалда термодинамик усул тенгламалари орқали ҳисоблаб аниқланади.

Реал аралашма ва эритмаларда концентрациялар ифодаси ўрнига термодинамик активлик (a) қўлланилади:

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

бу ерда,  $\gamma$  – термодинамик активлик коэффиценти,

c – концентрация. Кучли суолтирилган эритмаларда  $\gamma = 1$  тенг бўлиб  $a = c$  бўлади.

Концентрация ва парциал босим орқали ифодаланган мувозанат константалари орасида қуйидагича боғлиқлик мавжуд

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

бунда,  $\Delta n$  – маҳсулотларнинг стехиометрик коэффицентлари йигиндисидан дастлабки моддаларнинг стехиометрик коэффицентлари йигиндисини айрилганига тенг, яъни

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

ёки  $\Delta n = (\sum n_i)_{\text{мах}} - (\sum n_i)_{\text{даст}}$ .

$\Delta n = 0$  бўлса,  $K_p = K_c$  га тенг.

Агар  $aA + bB \leftrightarrow dD + gG$  реакция изотермик-изобарик шароитда ( $T = \text{const}$ ,  $p = \text{const}$ ) бораётган бўлса, Гиббс функцияси ( $\Delta G$ )нинг узгариши қуйидагича бўлади.

$$\Delta G = \sum \mu_i \cdot dn_i = (d\mu_D + g\mu_G) - (a\mu_A + b\mu_B) \quad (1.4)$$

Маълумки, моддаларнинг кимёвий потенциали ( $\mu$ ) тенг  $\mu = \mu_0 + \mu_0 RT \ln P$  га. Бу қийматни (1.4) га қўйсак

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

Одатда,  $\sum \mu_{0,i} = -RT \ln K_p$  га тенг. (1.5)

(1.4) ва (1.5) тенгламалардан:

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

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

Агар идеал системага эга бўлинса стандарт шароитда  $P_1 = P_2 = P_3 \dots P_i = 1$  атм,  $C_1 = C_2 = C_3 \dots C_i = 1$  кмоль/м<sup>3</sup>, система реал бўлганида эса  $a_1 = a_2 = a_3 \dots a_i = 1$  кмоль/м<sup>3</sup>.

Бундай шароитда (1.6) тенгламани иккинчи аъзоси голга тенг бўлиб стандарт холат учун

$$\begin{aligned} \Delta G &= -RT \ln K_p \\ \Delta G &= -RT \ln K_a \end{aligned} \quad (1.8)$$

Вант-Гофф изотерма тенгламаси олинади. Бунда,  $\Delta G$  – стандарт шароитда Гиббс энергиясидир. Кимёвий жараёнларнинг  $\Delta G^0$  тенг (стандарт шаротида)

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

бу ерда,  $\Delta H^0$  – жараёнларнинг стандарт энталпияси,

$\Delta S^0$  – унинг энтропияси.

(1.8) тенгламани  $\Delta G^0$  қиймати (1.9) га қуйилса

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

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

Бу тенгламалардан куришиб турибдики  $K_a$  нинг қиймати  $\Delta S^0$  билан  $\Delta H^0$  га боғлиқ ва бу катталиқлар реакцияларнинг  $K_a$  қийматига карама-карши таъсир курсатади.  $\Delta H^0 = T \Delta S^0$  булганида  $\ln K_a = 0$  ва  $K_a = 1$  бўлади.  $T$ -ортиши билан  $T \Delta S^0$  ҳам ортади, демак,  $K_a$  қийматининг узгаришига паст температураларда энергия фактори ( $\Delta H^0$ ), юқори температураларда эса энтропия ( $\Delta S^0$ ) фактори кучли таъсир килади.

Мувозанат константаси қиймати канча катта бўлса, реакция тўғри томонга шунча куп боради. Демак, юқоридаги тенгламаларга мувофик, энтропия канча куп маротаба камайса реакция тўғри томонга шунча купрок боради.

### 1.1. Газ фазада борувчи реакциялар мувозанат константаси

Молекуляр физикадан маълумни барча жисмлар доимо харакатланувчи жуда майда заррачалар – атом ва молекулалардан ташкил топган. Молекулалараро масофа мавжуд бўлиб хар бир модданинг молекуласи турлича таъсирланиш хоссасига эга. Каттик жисмларда молекулалар бир-бирига якин жойлашган бўлиб узаро таъсирланиш даражаси сезиларли бўлади. Суюқликларда молекулалараро таъсирланиш камрок. Газларда эса молекулалараро масофа қиймати молекула улчамларидан катта бўлади ва молекулалараро таъсирланиш сезиларли даражада булмаганлиги сабабли молекулалар эркин харакат қилиб бутун хажми эгаллайди. Нормал шароитда  $1 \text{ см}^3$  да тахминан  $10^{19}$  молекула бўлиб улар орасидаги масофа  $10^{-6} \text{ см}$  га тенг,  $100^0 \text{ А}$  (ангстрем). Молекулалараро узаро таъсирланиш (тортишиш) кучи қиймати нолга тенг ва молекулалар хажми жуда кам булган газ идеал газ деб аталади. Амалда босим  $1 \text{ атм}$  ( $0,1013 \text{ Па} = 0,1 \text{ МПа}$ ) ва температура  $298 \text{ К}$  булганда стандарт холатдаги идеал газ дейилади  $1 \text{ см}^3$  газнинг нормал шароитдаги ( $t=0^0 \text{ С}$ ,  $P_0 = 101,3 \text{ КПа}$ ) молекуляр сони  $2,71 \cdot 10^{19}$  га тенг. Стандарт шароитдаги жараён учун термодинамик параметрлар ёрдамида мувозанат константасини ҳисоблаш мумкин. Шу сабабли маълумотномаларда (справочник) бу параметр  $\Delta G^0_{298}$ ,  $\Delta H^0_{298}$ ,  $\Delta S^0_{298}$  кўринишда берилган. Алохида хар бир моддалар учун эса  $\Delta H^0_{298} = \sum n_i \Delta H^0_{298}$ ,  $\Delta S^0_{298} = \sum n_i \Delta S^0_{298}$  буйича ҳисобланади.

Газ фазада борувчи кимёвий жараёнлар учун  $K_p$  ни ҳисоблаш учун асосан (1.8) тенглама ишлатилади.

Мисол учун,  $\text{CO}_2 + \text{C} \leftrightarrow 2\text{CO}$  реакцияси берилган булсин. Маълумотномалардан ушбу реакция иштирокчилари учун аниқлаймиз:

$$\text{CO}_2 \text{ учун } \Delta H^0_{298} = -393,7 \text{ кж/моль}, \Delta S^0_{298} = 213,74 \text{ ж/моль К},$$

$$\text{CO} \text{ учун } \Delta H^0_{298} = -110,58 \text{ кж/моль}, \Delta S^0_{298} = 197,66 \text{ ж/моль К},$$

$$\text{C} \text{ учун } \Delta H^0 = 0 \quad \Delta S^0_{298} = 5,40 \text{ ж/г атом К}.$$

(графит)

Мана шу аниқланган қийматлар буйича ушбу реакциянинг  $\Delta H^0_{298}$   $\Delta S^0_{298}$  ларини ҳисоблаймиз:

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

$$\Delta S^0_{298} = 2 \cdot 197,66 - 213,74 - 5,40 = 176,18 \text{ ж/моль к}$$

Температурада 1000 К булганида Гиббс энергияси тенг:

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

Энди (1.8) тенгламага мувофик

$$\lg K_p = \frac{\Delta G^0_{1000}}{RT} = \frac{-3640}{R \cdot 1000} = 0,444$$

$$K_p = 1,55 \text{ атм}$$

$$K_p = 1,55 \cdot 0,1 = 0,155 \text{ МПа}$$

Демак,  $\Delta H^0_{298}$ ,  $\Delta S^0_{298}$ ,  $\Delta G^0_{298}$  лар моддаларнинг  $T=298^0$  К температурадаги қийматлари (термодинамик функцияларнинг стандарт қийматлари) стандарт шароитга мансуб. Бошқа температуралардаги мувозанат константаси

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

тенглама ёрдамида ҳисобланади. Кимёвий жараёнларнинг  $298^0\text{К}$  дан бошқа температурадаги термодинамик функциялари қуйидагича аниқланади.

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

$$\Delta S^0_T = \Delta S^0_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{dT} \quad (1.14)$$

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

Бунда,  $\Delta C_p$ - узгармас босимда борадиган жараён моддаларининг иссиқлик сизимлари қиймати, яъни у тенглик сизимлари қиймати, яъни у тенг

$$\Delta G_p = \sum (n_i C_p)_{\text{маҳсулот}} - \sum (n_i C_p)_{\text{дастлабки модда}}$$

Кирхгофф тенграмаси буйича

$$\Delta C_p = \frac{d(\Delta H^0)}{dT} \quad (1.16)$$

Демак (1.15) тенграмаларидаги интегралларни ечиш учун моддаларнинг иссиқлик сизимини температурага боглик холда узгаришини билиш керак. Одатда  $K_p$  қисман тақрибий ҳисоблаш йули билан ҳисоблар бажарилади.

Масалан, фараз қилайлик реакциядан олдин моддаларнинг иссиқлик сизимлари йигиндиси ҳосил булган маҳсулотларнинг иссиқлик сизимлари йишиндисига тенг булсин. Бу холда  $\Delta C_p = 0$  булдаи ва (1.15) даги интеграллар нол қийматга тенг бўлади ва  $\Delta G^0_T = \Delta H^0_{298} - T \Delta S^0_{298}$  бўлади, ундан

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

Бундай тахминий ҳисоблашда  $\Delta G^0 > 0$  эканлиги аниқланса, бу Ушбу реакция бормаслигини блдиради. Агар  $\Delta G^0 < 0$  бўлса реакция бир томнога

боришни курсатади. Бундай холда  $K_p$  ни ҳисоблашга ҳожат қолмайди. Агарда  $\Delta G^0 < 0$  бўлса бу холда реакция қайтар тарзда боради ва  $K_p$  ни ҳисоблаш учун зарурат тугилади. Демак,  $K_p$  ни ҳисоблаш учун жадвалдан олинган маълумотларнинг узиғина етарли бўлади.

$K_p$  ни ҳисоблаб чиқаришни яна бир тахминий усулни Темкин-Шварцманлар яратишди. Бу усл моддаларнинг иссиқлик сизимларини температурага боғлиқлиги (регрессив) тенгламасига

$$C_p = a + bT + cT^2 + \frac{d}{T} + \frac{e}{T^2} \quad (1,18)$$

асосланган.

(1,5) тенгламани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$\ln K_p = - \frac{\Delta H^0_{298}}{23 \cdot RT} + \frac{\Delta S^0_{298}}{23 \cdot R} + \frac{J}{23 \cdot R} \quad (1,19)$$

бу ерда

$$J = - \frac{1}{T} \int_{298}^T \Delta c_p dT + \int_{298}^T \frac{\Delta c_p dT}{T}$$

$$J = \Delta a \cdot M_0 + \Delta b \cdot M_1 + \Delta c \cdot M_2 + \Delta d M_2^{-1}$$

Бунда,  $M_0, M_1, M_2, M_2^{-1}$  лар дастлабки моддалар ва маҳсулотлар иссиқлик сизимлари бўлиб қийматлари маълумотномаларда берилган.

$M_0, M_1, M_2, M_2^{-1}$ - Темкин-Шварцман интеграллари бўлиб 50 ва 100 градус интервал билан олдиндан ҳисоблаб қуйилган.

## 1.1-Жадвал

### Темкин-Шварцман м-интеграллари

<i>M-интеграллар</i>	<i>Турли температуралардаги м-интеграллар</i>						
	<i>300K</i>	<i>400K</i>	<i>500K</i>	<i>600K</i>	<i>700K</i>	<i>800 K</i>	<i>900 K</i>
$M_0$	0,000	0,0392	,1133	0,1962	0,2794	0,3597	0,4361
$M_1 \cdot 10^{-3}$	0,000	0,0130	0,0407	0,0759	0,1153	0,1574	0,20012
$M_2 \cdot 10^{-6}$	0,000	0,0043	0,0149	0,0303	0,0498	0,0733	0,1004
$M_2^{-1} \cdot 10^5$	0,000	0,0364	0,0916	0,1423	0,1853	0,2213	0,2521

Мисол. Темкин-Шварцман усули билан 473 К даги қуйидаги реакция мувозанат константаси ҳисоблансин:



Маълумотномалардан ушбу реакция учун аниқлаймиз

<i>Моддалар</i>	$\Delta H^0_{298}$ <i>ж/моль</i>	$\Delta S^0_{298}$ <i>ж/моль</i>	<i>a</i> <i>ж/моль</i>	<i>b \cdot 10^3</i> <i>ж/моль</i>	<i>c \cdot 10^3</i> <i>ж/моль</i>
$C_2H_5 OH$	-235466	282,2	14,98	208,7	71,14
$CH_3CHO$	-166467	265,9	31,07	121,5	-36,60
$H_2$	0	130,7	29,09	-0,837	2,013

Мана шу қийматлар асосида  $\Delta H^0, \Delta S^0$   $\Delta a, \Delta b, \Delta c$  ларни ҳисоблаймиз:

$$\Delta H^0_{298} = 166467 + 235466 + 0 = 68999; \text{ ж/моль}$$

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

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

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

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

1-жадвалдан фойдаланиб 473 К учун М лар қиймати топилади:

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

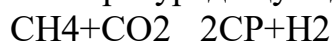
Шуларга мувофик

$$\begin{aligned} \frac{\Delta G^0_T}{T} &= \frac{68\,999}{473} - 114,4 - 0,0919 \cdot 45,18 + \\ &+ 0,0324 \cdot 10^3 \cdot 84,04 \cdot 10^{-3} + 0,0115 \cdot 10^6 \cdot 105,73 \cdot 10^{-6} = \\ &= 145,875 - 114,4 - 4,152 + 2,723 + 1,216 = 31,262 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \end{aligned}$$

Маълумки,  $\Delta G^0_T/T = -R \ln K_P$ , бундан  $\ln K_P = -\frac{31,262}{R} = -3,757$  ундан

$$K_P = 0,0233 \text{ ат} = 0,00236 \text{ МПа}$$

Яна бир мисол келтирамиз. Термик-Шварцман усули билан 1200 К температурада қуйидаги реакциянинг



мувозанат константаси аниқланг.

Бунда  $M_0 = 0,641$ ,  $M_1 = 0,339$  га тенг бўлиб колган қийматлар қуйидагича

Моддалар	$\Delta H^0_{298}$ ж/моль	$\Delta S^0_{298}$ ж/моль	$a$ ж/моль	$b \cdot 10^3$ ж/моль
CO	-110,5	157,4	28,41	4,10
H <sub>2</sub>	0	130,6	27,28	3,26
CH <sub>4</sub>	-74,85	186,2	17,45	60,46
CO <sub>2</sub>	-395,3	213,6	44,14	9,04

Бу маълумотлардан  $\Delta H^0_{298}$ ,  $\Delta S^0_{298}$ ,  $\Delta a$ ,  $\Delta b$  ларни ҳисоблаймиз:

$$\Delta H^0_{298} = (2\Delta H^0_{298,\text{CO}} + 2\Delta H^0_{298,\text{H}_2}) - (\Delta H^0_{298,\text{CH}_4} + \Delta H^0_{298,\text{CO}_2}) = 247,35 \text{ кж/моль}$$

$$\Delta H^0_{298} = (2\Delta H^0_{298,\text{CO}} + 2\Delta H^0_{298,\text{H}_2}) - (\Delta H^0_{298,\text{CH}_4} + \Delta H^0_{298,\text{CO}_2}) = 247,35 \text{ кж/моль}$$

$$\Delta a = (2a_{\text{CO}} + 2a_{\text{H}_2}) - (a_{\text{CH}_4} + a_{\text{CO}_2}) = 49,79 \text{ ж/моль град}$$

$$\Delta b = (2b_{\text{CO}} + 2b_{\text{H}_2}) - (b_{\text{CH}_4} + b_{\text{CO}_2}) = 54,78 \cdot 10^{-3} \text{ ж/моль град}$$

Бу қийматларни (1.19) тенгламага қуямиз:

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

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

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

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

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

Юқори босимларда газлар идеал ҳолатда бўлишдан четланади. Бундай ҳолат буглар туйинганида ҳам содир бўлади. Шу сабли бу шароитда мувозанат константаси активлик орқали ҳисобланади. Бунда

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

## 1.2. Реакциялар мувозанат константаси қийматини аниқлаш.

Кимёвий реакцияларнинг термодинамик хоссаларини ўрганиш учун юқорида куриб утилганидек тажрибалар асосида аникланадиган бир нечта кийматларни топиш керак бўлади. Бундай шароитда жараёнларнинг  $\Delta G^0$  ва  $K_p$  ларини аниқ ҳисоблаш талаб этилади. Органик моддалар иштирокида борувчи реакцияларнинг  $\Delta H^0_{298}$ ,  $\Delta G^0_{298}$  ва  $a, b, c$ , каби коэффициентларни моддаларнинг молекуласидаги углерод атомлари, боғланиш тури, функционал гуруҳлар хили ва бошқа хусусиятлари буйича аддитивлик қоида­сига мувофиқ ҳисоблаш мумкин. Бу аниқлашлари амалга ошириш учун 1,2-жадвалда берилган асосий органик моддаларнинг термодинамик функцияларидан фойдаланиш мумкин.

### 1.2-жадвал

#### Органик реакцияларда иштирок этувчи асосий моддаларнинг термодинамик функциялари

Моддалар	$\Delta H^0_{298}$ ж/моль	$\Delta S^0_{298}$ ж/моль	$a$ ж/моль	$b \cdot 10^3$ ж/моль	$c \cdot 10^3$ ж/моль
Метан	-74,90	186,3	15	69,6	-13,56
Циклогексан	-123,22	298,4	-48,3	548,7	-103,5
Бензол	82,98	269,4	-17,6	382,3	-217,8
Нафталин	148,21	337,9	13,2	458,0	-145,7
Метиламин	-29,73	241,6	16,8	128,6	-36,4
Диметиламин	-32,66	273,0	16,4	202,2	-59,0
Триметиламин	-45,64	288,9	16,5	275,7	-81,6
Демител эфири	-192,59	265,4	26,9	166,0	-47,9
Форма­мид	-207,25	249,1	27,3	105,4	-31,3

### 1.3-жадвал

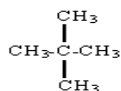
#### Моддалар таркибидаги функционал гуруҳларнинг термодинамик функциялари берилган функционал гуруҳлар термодинамик функцияси

Моддалар	$\Delta H^0_{298}$ ж/моль	$\Delta S^0_{298}$ ж/моль	$a$ ж/моль	$b \cdot 10^3$ ж/моль	$c \cdot 10^3$ ж/моль
-OH	-136,91	10,89	13,27	-62,2	23,4
-OH (Ar)	-199,71	-	-	-	-
-NO <sub>2</sub>	5,02	8,37	26,38	-81,8	44,5
-CN	163,28	16,74	15,24	-58,3	19,0
Cl	0	0	9,17	-78,9	26,2
F	-146,54	-4,19	9,38	-98,9	49,4
-O	-54,01	51,50	15,11	-233,3	95,1
-O	-55,27	-10,05	21,02	-276,7	126,5
-COOH	-364,25	64,48	35,59	-63,1	33,2
-SH	66,15	21,77	17,04	-104,5	51,8
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	135,23	90,85	-3,31	224,5	-80,4
-NH <sub>2</sub>	51,50	-20,10	5,28	-30,6	9,3

Реакцияларнинг термодинамик функцияларини ҳисоблашда юқорида келтирилган жадваллардаги қийматлар жараёнда иштирок этувчи модданинг стуртуравий узгаришига караб охирида чиқарилади.

Мисол. Ацетоннинг молекуласи тузилишидан фойдаланиб термодинамик функцилар топилсин.

Ацетонни молекуляр тенгламаси  $\text{CH}_3\text{-C-CH}_3$  (1)



Ацетони  $\text{CH}_4$  нинг асосида орқали синтез килинади. Ушбу модда учун термодинамик функцияларнинг қуйидаги жадвалини тузиб чиқамиз.

<i>Ҳисоблаш боскичлари</i>	$\Delta H^0_{298}$ ж/моль	$\Delta S^0_{298}$ ж/моль	<i>a</i> ж/моль	<i>b</i> · 10 <sup>3</sup> ж/моль	<i>c</i> · 10 <sup>3</sup> ж/моль
1. Метан- $\text{CH}_4$	-74,90	186,3	15,9	69,6	-13,56
2. Метаннинг битта водородини $\text{CH}_3$ га алмашганида	-10,47	43,33	-8,37	97,1	-38,2
3. Метаннинг иккинчи водородини $\text{CH}_3$ га алмашганида (1 тип)	-19,89	42,29	2,05	92,3	-37,5
4. Метаннинг иккинчи водородини $\text{CH}_3$ га алмашганида (1 тип)	-26,42	23,22	-1,26	91,0	-36,7
5. Метаннинг иккинчи водо-родини $\text{CH}_3$ га алмашганида (3 тип)	-34,42	11,76	-1,17	101,4	-43,9
6. $\text{CH}_3$ гуруҳини $\text{C=O}$ га алмашганида	-55,27	-10,05	21,02	-267,7	126,5
<b>Жами</b>	<b>-221,37</b>	<b>296,85</b>	<b>28,17</b>	<b>183,7</b>	<b>-43,36</b>
<b>Маълумотномалардаги қийматлар</b>	<b>-216,83</b>	<b>296,09</b>	<b>22,49</b>	<b>201,9</b>	<b>-63,56</b>

Термодинамика, мувозанат константаси қийматини тажриба утказмай туриб назарий усул билан ҳисоблаб чиқаришга имкон берди. Бу катта амалий аҳамиятга эга бўлиб, қуйидаги тенгламаларга асосланиб ҳисобланади:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p, \quad \Delta F^0 = -RT \ln K_c$$

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

Уз навбатида  $\Delta G = H - T\Delta S$  ( $\Delta F$ -Гельмгольц энергияси) бўлганида  $\Delta G$  нинг температурага боғланишидан ва демак,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  ни билиш керак. Модданинг энтальпияси  $H$  ни ва энтропияси  $S$  ни қуйидагича тасаввур қилиш мумкин:

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



бу ерда,  $H_0+S_0$ - энтальпия ва энтропияни абсолют ноль ( $T=0$ ) температурадаги қиймати. Но ва  $S_0$  температурага боғлиқ бўлмаган катталиклар,  $S_T, H_T$ -маълум температурадаги қиймат. Бу тенгламалардан

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

$$dG=dH_T-TdS_T-(S_0+S_T)dT \text{ га эга булаемиз.}$$

Шундай қилиб бу катталикларнинг абсолют нолги қийматини билишимиз лозим. Бу масалани, яъни термодинамик функцияларининг маълум шароитдаги абсолют қийматини аниқлашни термодинамиканинг 3-чи бош қонуни (Нернст-Планк потулатлари) орқали қуйидагича амалга оширилади.

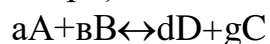
$$\Delta G^0 = -2,3 RT \lg K_p$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

(1.24) тенгламадан

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

бунда  $\lg K_{p,T}$ -  $T$  температурадаги қийматлари (термодинамик функцияларнинг стандарт қийматлари)



Бу реакция учун

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

$\Delta H$ ,  $\Delta S$  лар ҳам шу тарзда ҳисобланади

Жараённинг  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$ ,  $\Delta F^0$  лар  $A, B, D, C$ - моддаларнинг  $T_x 298^0$  К температурадаги қийматлари (термодинамик функцияларнинг стандарт қийматлари). Маълумотномалардан уларнинг қиймати топилади. Шу йўсинда ҳисобланган  $K$  стандарт шароитга мансуб бўлади. Бошқа температуралардаги  $K$  нинг қийматини (1,13), (1,14) ва (1,15) тенгламаларидан фойдаланиб топилади.

### ***1.3 Суюқ фазада борувчи кимёвий реакциялари мувозанат константаси.***

Суюқ фазада (ёки гетерофазада) борувчи кайтар реакцияларнинг термодинамик функцияларини ҳисоблаш газ фазада содир буладиган реакцияларникидан фарк қилади, чунки бу шаротда эритмани ва суюқ моддаларнинг физик- кимёвий хусусиятларини эътиборга олиш лозим. Бу уринда купрок моддаларнинг активлиги ҳисобга олинади.

Эритма узининг буги билан мувозанатда булганида ҳар қайси компонентнинг эритмадаги ва бугдаги кимёвий потенциаллари ( $\mu$ ) узаро тенг булади, масалан,  $i$ -компонент учун

$$\mu_i = \mu'_i \quad (1.26)$$

Бир компонентнинг кимёвий потенциали узгармас температура, босимда ва бу компонентдан бошқа барча компонентларнинг микдори узгармасдан колганда, муайян можжанинг моль сони бир бирликка (1 мольга) узгарганида  $\Delta G$  нинг узгаришига тенгдир, яъни

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

Суюк холдаги соф моддаларнинг кийвий потенциал шу модданинг  $\Delta G$  га тенг

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

Кийвий потенциал ахамиятли катталиқ булиб, системада (ёки фазаларда) компонентлар микдорининг (концентрациянинг) узгариши билан борадиган жараёнларнинг йуналишини ва мувозанат шартни ифодалайди.

(1.27) тенгламадан

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

Суюк фазада борувчи жараёнларда мувозанат карор топганида  $dG=0$  бўлганлигидан

$$\sum \mu_i \cdot dn_i = 0$$

Агарда  $i$  компонентнинг буги идеал газлар конунига буйсунади деб фарз қилинса

$$d\mu_i = d\mu'_i = RT d \ln P_i \quad (1.31)$$

бундан,

$$d \ln P_i = \frac{d\mu_i}{RT} \quad (1.32)$$

Эритувчи ва эрувчи моддаларнинг эритма устиданги парциал Буг босимлари  $P_1$  ва  $P_2$  булса

$$d \ln P_1 = d\mu_1 / RT \quad d \ln P_2 = d\mu_2 / RT$$

Идеал эритма уз буги билан увозанат булса

$$d\mu_i = RT d \ln P_i$$

$$d\mu_i = RT d \ln N_i$$

$N_i$ - $i$  компонент моль нисбати

Демак,  $d \ln P_i = RT d \ln N_i$ . Бу тенглама  $P_i^0$  дан  $P_i$  гача ва  $N_i=1$  дан  $N_i$  гача интегралланса

$$\ln \frac{P_i}{P_i^0} = \ln N_i \quad \text{ёки} \quad \frac{P_i}{P_i^0} = N_i$$

$P_i^0$ ,  $P_i$ - тоза  $i$  компонентнинг ваз у компонентнинг эритмадаги концентрацияси  $N_i$  булганда

$$P_1 = P_1^0 N_1$$

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

(1.35) Раул конуни тенгласидир.

Углеводородли системалардан тоза холдаги махсулотларни олиш унумдорлиги ажралаётган компонентлар учувчанлигига ( $f$ ) боғлиқ эканлиги Рауль конуни бўйича  $f = P_i / P_i^0$  ифодаланади. Агар Ушбу углеводородли системага эритувчи қўшилса система идеал бўлмаган холатга ўтади ва ажралаётган компонентлар учувчанлиги ажратувчи иштрокида қуйидаги тенгламага тенг бўлади.

$$f_{\text{эритувчи}} = \frac{\gamma_1 \cdot P_1^0}{\gamma_2 \cdot P_2^0}$$

бунда  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  -биринчи ва иккинси компонентларни активлик коэффициентлари. Компонентларнинг нисбий учувчанлигини унумдорлик (S) орқали аниқлаш мумкин:

$$S = \frac{f_{\text{эп}}}{f} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$$

Углеводородларнинг активлик коэффициенти молекулаларо таъирланиш энергиялари кийматларига боглик, яъни

$$\lg \gamma_A = k(E_{AA} + E_{\text{эп}} - 2E_{A\text{эп}})$$

бу ерда,  $\gamma_A$  - A углеводороднинг эритувчидаги активлик коэффициентлари, k – углеводород ва эритувчи молекулалари хажмлари нисбатига боглик холдаги константаси,  $E_{AA}$ - углеводород молекулаларининг узаро таъсирланиш энергияси,  $E_{\text{эп}}$ -эритувчи молекулаларининг таъсирланиш энергияси,  $E_{A\text{эп}}$ - углеводород ва эритувчи молекулаларининг ўзаро таъсирланиш энергияси.

Ажралаётган компонентларни эритувчи молекулалари билан ўзаро таъсирланиш энергияси бир-биридан қанча кўп фарқ қила, реакция унумдорлиги шунча юқори бўлади. Системада жараённинг температураси камайтирилса ва эритувчи концентрацияси оширилса реакция унумдорлиги ҳам ошади. Эритувчи билан углеводородларни чексиз суюлтирилганда маълум температурадаги реакция унумдорлиги

$$S_{\text{макс}} = \frac{\gamma_1^0}{\gamma_2^0} \text{ га тенг}$$

бунда,  $\gamma_1^0$ ,  $\gamma_2^0$ - углеводородларни эритувчи билан чексиз суюлтирган вақтидаги активлик коэффициентлари.

Реал эритмалар идеал эритмалар қонунига бўйсунмайди. Реал эритмаларнинг хоссалари компонентлари орасидаги ўзаро таъсирига ҳам боглик. Реал газларда босим (P) ўрнига учувчанлик (f) ифодаси кулланилади.

Бунда эритма учувчанлиги тенг

$$f_{i,\text{эритма}} = P_{i,\text{эритма}} = P_{i,\text{эритма}} = P_i^0 \cdot N_i$$

Худди юқorigа ухшаш реал эритмаларда концентрация (с ёки N) ўрнига термодинамик активлик (a) кулланилади. Демак реал эритмалар учун

$$d\mu_i = RT d \ln a_i \quad (1.37)$$

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

Агар эриган модда учувчан суюқлик бўлса эритма активлиги тенг бўлади.

$$a_{i,\text{р-р}} = \frac{f_{i,\text{р-р}}}{f_{i,\text{ж}}} \approx \frac{P_{i,\text{ж}} N_i}{P_{i,\text{ж}}} = N_i \quad (1.39)$$

Тоза эритманинг стандарт холатдаги Гиббс энергияси ( $\Delta G^0_{\text{эритма}}$ ) шу эритмадан ҳосил булган газ фазанинг  $\Delta G^0_{\text{газ}}$  ва туйинган буг босимга эришиш учун сарф этилган энергия йигиндисига тенг, яъни

$$\Delta G^0_{\text{эритма}} = \Delta G^0_{\text{газ}} + RT \ln P_i \quad (1.40)$$

Шунга кўра,

$$K_N = K_P \frac{P_0}{P_{i,\text{эритма}}} \quad (1.41)$$

Мисол учун, н-бутанни изобутанга изомерланиш реакцияси  $\Delta G^0_{298} = -367$  ж/моль бўлса газ фаза учун мувозанат константаси тенг.

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

Тоза холдаги н-бутан ва изобутанларни туйинган буг босимлари  $T=298$  К да 2,40 ва 3,43 атм. га тенг. Бунга кура сууқ фазада борувчи шу реакция мувозанат константаси тенг бўлади:

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

Юқорида айтилганларни Раул қонунидан четланадиган эритмалар учун куллаб булмайди. У холда бундай хоссага эга эритмалар учун компонентларнинг эритма устидаги парциал босимини унинг моль кисмига нисбатан узгаришини тажриба асосида аниқлаш керак, унда

$$a_{i,p-p} = K_i \cdot a_{i,r} = K_i P_i$$

бунда,  $K_i$ -и компонентнинг фазалар эритма мувозанати константаси.

Эритма чексиз суултирилганда у идеал эритма хоссаларига якинлашади, у холда

$$a_{i, \text{эритма}} = N_i = K_i P_i$$

Шунга мувофик

$$K_i = \frac{N_{i, \text{эритма}}}{P_i}$$

$K_i$  нинг қийматини график усул билан топиш мумкин. Бунинг учун ( $N_{i, \text{эритма}} P_i^0$ ) билан  $N_i$  эритма орасидаги боғланиш графиги олинади. Бугланишни ордината укигача давом эттириб  $K_i$  нинг қиймати аниқланади. Одатда бундай бугланиш тўғри чизикли холда бўлади.

График усул билан аниқланган  $K_i$  ёрдамида I компонентни эритма устидаги

парциал босимни аниқлаш мумкин

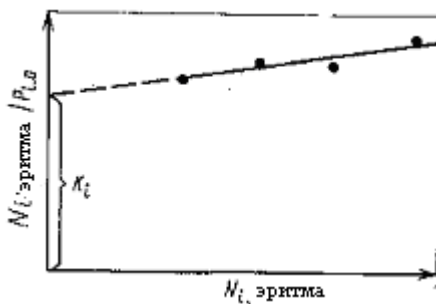
$$a_{i, \text{эритма}} = K_i P_i^0$$

Агар  $a_{i, \text{эритма}} = 1$  га тенг десак

$$P_i^0 = 1/K_i$$

Демак, шунга кура

$$\Delta G^0_{f,i,p-p} = \Delta G^0_{f,i,r} + RT \ln P_i^0$$



1.1-расм. Моддаларнинг парциал буг босимларини уларнинг эритмадаги моль кисмига нисбатан узгариши.

Мисол. Олтингугурт углеродидаги ацетон эритилиб эритма ҳосил килинган. Температура 310 К да ацетоннинг парциал Буг босимларини

узгариши буйича  $K_i = 3,04 \text{ МПа}^{-1}$  га тенг. У холда стандарт эритмада устидаги ацетоннинг парциал Буг босими тенг:  $1:3,04=0,329 \text{ МПа}$  ва шунга биноан

$$\Delta G^0_{f,p-p} = \Delta G^0_{f,r} + RT \ln P^0_{\text{эритма}} = -152\,818 + RT \ln 3,29 = -149\,733 \text{ Дж/моль}$$

Жараёнда иштирок этувчи хар бир компонент учун  $\Delta G^0$  эритма аниктангандан сунг реакциянинг умумий  $\Delta G^0$  ҳисобланади. У тенг бўлади:

$$\Delta G^0_{\text{эритма}} = \sum \nu_i \Delta G^0_{i \text{ эритма}} = -RT \ln K_a \quad (1.46)$$

Юқори  $K$  ни ҳисоблаш буйича келтирилган тенгламалардан гетерофазали жараёнлар учун ҳам фойдаланиш мумкин.

#### 1.4. Реакциялар мувозанат константасига температуранинг таъсири.

Кимёвий жараёнларнинг мувозанат константасининг температурага боғлиқ холда узгаришини изхора-избара тенгламалари ифодалайди. Изотерма тенгламаси булган (1.7) ни температура буйича дифференциалласак:

$$\frac{d\Delta G}{dT} = R \ln \frac{P_D^d \cdot P_C^g}{P_A^a \cdot P_B^b} - R \ln K_p - RT \frac{d \ln K_p}{dT}$$

га эга булаемиз.

Гиббс-Гельмгольц тенгламаси

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

даги  $\Delta G$  нинг урнига унинг қийматини (1.7) дан ва нинг қийматини эса (1.47) тенгламадан олиб куйилса:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

келиб чиқади.

(1.49) тенглама кимёвий реакцияларнинг изобара тенгламаси дейилади ва у мувозанат константасини температурага боғлиқ холда узгариши ифода этади.

Агар жараён изотермик- изохормик ( $T=\text{const}$ ,  $V=\text{const}$ ) равишда борса:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

бу ерда,  $\Delta U$ - жараён ички энергиясининг узгариши.

Юқорида келтирилган тенгламалардан қуйидаги хулосаларни келтириб чиқариш мумкин:

а) агар реакция экзотермик бўлса, иссиқлик манфий ишорали бўлади, демак, бўлади, яъни  $K$  нинг қиймати камаяди, яъни реакция унумдорлиги пасаяди. Шунга кура экзотермик реакцияларнинг унумдорлигини ошириш учун уларни мумкин қадар паст температурада олиб бориш керак.

б) Экзотермик равишда борувчи реакцияларда аксинча  $K$  билан  $T$  орасидаги миқдорий боғланишни билиш ва зарурий амалий ҳисобларни бажариш учун изохора изобара тенгламасини интеграллаш керак (1.49) тенглама интегралланса:

$$\ln K_p = \int_{T_1}^{T^2} \frac{\Delta H}{RT^2} dT \quad \ln K_c = \int_{T_1}^{T^2} \frac{\Delta H}{RT^2} dT$$

Бу тенгламани ечиш учун жараёнларнинг иссиқлик эффектини температурага боғлиқ холда узгаришни билиш керак.

Агар  $\Delta H = \text{const}$ , яъни температура узгариши билан иссиқлик эффекти амалда узгармайди деб фараз қилинса (бу ҳолат фақат температураларнинг кичик оралигидагина тўғри келади).

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

Бунда,  $B$  - интеграллаш доимийси. Агар кимёвий реакция стандарт шароитда борса:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p = \Delta H^0 - T\Delta S \text{ бўлади.}$$

Бундан,

$$\ln K_p = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$$

Демак,  $B = \frac{\Delta S^0}{R}$ , яъни  $B$  нинг қийматини  $\Delta S^0$  орқали ҳисоблаб, (1.52) тенгламани ечиш мумкин.

Агарда (1.49) тенглама  $T_1$ - $T_2$  чегарасида интегралланса

$$\ln K_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{RT^2} dT$$

Бу тенгламадаги  $\Delta H$  ни узгармас ( $\Delta H = \text{const}$ ) яъни  $\Delta H_f(T)$  фараз қилинса

$$\ln K_2 = \ln K_1 + \frac{\Delta H(T_1 - T_2)}{2,3R T_1 T_2}$$

Бу ерда  $K_1, K_2$  лар  $T_1$  ва  $T_2$  температурадаги  $K$  ларнинг қиймати. Реакцияларни қайси температурада олиб бориш кераклигини аниқлашдан ташқари жараёнлар мувозанат константасига босим ва концентрациялар таъсирини урганган ҳолда оптимал шароити топилади.

### **1.5. Мувозанат константасини тажрибалар асосида ҳисоблаш.**

Айрим ҳолатларда термодинамик функциялар орқали мувозанат константасини ҳисоблаш аниқ натижаларни бермайди. Шу сабабли мувозанат константасини аниқлаш утказилган тажрибалар натижалари асосида амалга оширилади.

Мувозанат константасини тажрибалар воситасида бевосита аниқлашнинг бир неча хил усули мавжуд.

1) Реакцияни мувозанат ҳолатигача давом эттириб, қандай бўлмасин мувозанат концентрацияларини аниқлаш;

2) Изотермик-изобарик потенциал ёки Гибс энергияси  $\Delta G$  нинг узгаришини аниқлаб, сунг  $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$  дан  $K_p$  ни ҳисоблаш.

Бундай ҳолатда  $\Delta G^0$  ни асосан икки усул билан ҳисоблаш мумкин:

а) электролит эритмалардан иборат системаларда (гальваник элемент тузилади) электр оқими таъсирида реакциялар изотермик равишда ўтказилиб электр юритувчи кучни ўлчаш орқали  $\Delta G$  ҳисобланади.

Амалда кулланиладиган юқоридаги бу аниқлашлар статик ва динамик усуллар билан  $K$  ни топишга киради.

Статик усул билан  $K$  ни тажриба йули билан аниқлаш учун даврий равишда ишловчи реакторлар кулланилади. Бунда реакция натижасида

олинадиган қиймат узгармасдан колгунча жараён олиб борилади. Шу вақтдан бошлаб махсулотлар миқдори буйича жараёнларнинг кинетик узгариши абцисса укига парциал қарор топганини ва шу миқдорлар асосида  $K$  ни ҳисоблаш мумкинлигини курсатади. Масалан  $H_2+J_2 \leftrightarrow 2HJ$  реакциясининг мувозанат константа қийматини аниқлаш учун жараён  $2HJ$  ҳосил булгунча давом эттирилади. Сунг  $2HJ$  нинг ажралиш реакцияси  $2HJ \leftrightarrow H_2+J_2$  мувозанат қарор топгунча давом эттирилади. Бу икки тажрибада бир хил натижа олиниши керак (1.2- расм).

### ***1.2 расм. Водород йодидни ҳосил бўлиши ва ажралиши реакцияларнинг кинетикаси.***

Динамик усул билан  $K$  ни аниқлашда узлуксиз равишда ишловчи реакторлар кулланилади. Бундай шароит гетероген-каталитик реакциялар мувозанат константасини топишда кулайлик яратади. Бунда реакция массани аппаратда бўлиш вақтини чиқаётган моддалар миқдори бир хил қийматга эга бўлиб колгунча узвий равишда оширилади. Бу ҳолат мувозанат қарор топганидан далолат беради.

Статик ва динамик усуллар билан мувозанат константасини аниқлаш учун моддаларнинг концентрацияси (ёки парциал босими) узгариши буйича бир нечта тажриба утказилади. Бундан кейин тажрибалар утказилаётган температурада мувозанат константасини ўртача қиймати ҳисобланади. Бир қанча температурадаги мувозанат константасини ҳисоблаш учун қуйидаги интеграл тенгламадан фойдаланилади:

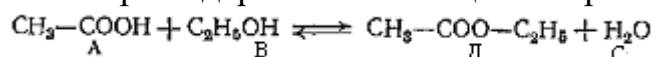
$$\lg K_p = -\frac{\Delta H^0}{2,3RT} + \lg K_0$$

бунда,  $\lg K_0$ - ингреллаш доимийси. Ушбу тенглама буйича тажрибалар асосида  $\lg K_p - 1/T$  боғланишнинг кичик қийматдаги температуралар оралигида туғри чизикли график ҳосил бўлади (1.3- расм) Бундай боғланишли графикдан  $\Delta H$  ва  $\lg K_0$  лар топилади ва улар асосида  $\Delta G^0 = -RT \ln K$  тенглама билан хар бир температура учун  $\Delta G^0$  ҳисобланади. Шундан сўнг  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$  тенгламасидан фойдаланиб кимёвий реакция энтропияси топилади.

### 1.3- расм. Мувозанат константасининг логарифм қийматини 1/T буйича узгарishi.

Тажрибалар утказиш билан мувозанат константасини аниқлаш усуллари буйича бевосита аниқ натижалар олишга ҳамма вақт эришиш кийин. Шунга кура биз юқорида куриб чиккан мувозанат константасини термодинамика қонунлари ёрдамида назарий ҳисоблаш усуллари хозирги кунда купрок кулланилади. Бунинг натижасида аниқланган К лар ёрдамида мувозанатда турган аралашма таркибини ( $C_i, P_i$ ), унумдорликни ( $X_i$ ) ва конверсия даражаси ( $X_A$ ) ни топишнинг дастлабки таркиби ( $C_{i,0}, P_{i,0}$ ) маълум бўлиши шарт.

Масалан қуйидаги газ фазада борувчи реакциянинг мувозанатдаги аралашма таркиби ва конверсия даражасини аниқлаш керак.



Ушбу реакциянинг  $K_p=15$  бўлиб умумий босим ( $P_{\text{умум}}$ ) 0,120 МПа да реакция спир миқдори икки маротаба моль қийматга материал балансига мувофик мувозанат қарор топганида қуйидагиларга эга буламиз:

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

Унда,

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

буни асосида квадрат тенглик келиб чиқади:

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

Бундан,

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

Бунга кура биринчи илдиз қиймати 2,27 эканлиги келиб чиқади, аммо бу нотўғри қиймат, чунки конверсия даражаси бирдан ортик булмайди. Иккинчи илдиз қиймати  $X_A=0,943$ . Бу қиймат хакикмтга якиндир. Шу сабабли ундан фойдаланиб мувозанатдаги компонентлар парциал босимларини аинклаймиз:

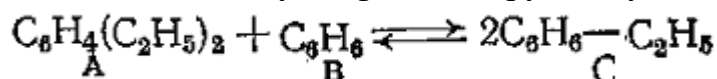
$$P_A = 0,04(1 - 0,943) = 0,0023 \text{ МПа}$$

$$P_B = 0,04(2 - 0,943) = 0,0423 \text{ МПа}$$

$$P_D = P_C = 0,04 \cdot 0,943 = 0,0377 \text{ МПа.}$$

Суюқ фазада борувчи кимёвий жараёнларда хажм айтарли даражада узгармайди. Бундай реакциялар учун юқоридаги усулни куллаган холда мувозанат қарор топгандаги катталиклар концентрацияга (ёки моль кисмига) алмаштирган холда аниқланади.

Масалан, суюқ фазада борувчи қуйидаги реакция берилган



Реакциянинг мувозанат константаси  $K_c=4$  га тенг. Компонентлар зичлиги бир бирига жуда якин булгани сабабли уни ўртача 870 г/л деб кабул килиш мумкин. Мувозанат қарор топган вақтидаги шу реакция аралашмаси таркибини аниқлаш ке рак.



Диэтилбензолни мувозанатдаги концентрациясини  $C_A$ , дастлабкисини  $C_{A,0}$  қилиб белгилаймиз. Унда бензол ва этилбензолнинг мувозанатдаги концентрациялари шартга мувофиқ тенг бўлади.

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

Реакция мувозанат константаси тенгламаси

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

$C_{A,0}$  номаълум булгани учун дастлабки аралашма хажми 1 л деб олиб шартга биноан қуйидагича аниқланади.

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

78,135- бензол ва диэтилбензолнинг молекуляр массалари. Ушбу ҳолатдан  $C_{A,0} = 1,965$  моль/л қиймати келиб чиқади.

Унда

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

Бу тенгликдан (моль/л да) мувозанатда турган аралашма компонентлари концентрацияси

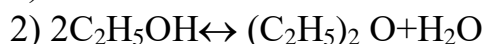
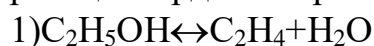
$$\bar{C}_A = 0,39 \quad \bar{C}_B = 3C_{A,0} + \bar{C}_A = 6,29$$

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

келиб чиқади.

Агарда жараён икки ва ундан ортик қайтар реакциялардан иборат бўлса унда ҳар бир реакция учун алоҳида алоҳида тарзда юқоридаги ҳисоблашлар амалга оширилади.

Масалан, этанолни дегидратлаш реакцияси берилган булсин. Бу реакция иккита бир-бирига боглик булмаган мустикал равишда борувчи қуйидаги қайтар реакциялардан иборат:



Бу икки реакциянинг мувозанат константаси  $K_{p,1}$  ва  $K_{p,2}$  га тенг. Мувозанатдаги этилен ва диэтил эфири унумдорлиги  $X_B$  ва  $X_C$ . Парциал моляр балансига кура

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

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

Моддаларни мувозанат қарор топгандаги парциал босимлари

$$\bar{P}_A = \frac{1 - \bar{X}_B - \bar{X}_C}{1 + \bar{X}_B} P_{\text{умум}} \quad \bar{P}_B = \frac{\bar{X}_B}{1 + \bar{X}_B} P_{\text{умум}}$$

$$\bar{P}_C = \frac{0,5\bar{X}_C}{1 + \bar{X}_B} P_{\text{умум}} \quad \bar{P}_Z = \frac{\bar{X}_B + 0,5\bar{X}_C}{1 + \bar{X}_B} P_{\text{умум}}$$

га тенг.

Шулар асосида  $K_{p,1}$  ва  $K_{p,2}$  лар учун қуйидаги тенгламани келтириб чиқарамиз:



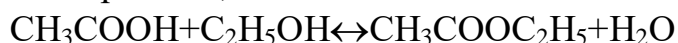
бормаслиги керак. Амалда эса юқоридаги реакция иккита кетма-кет равишда боровчи жараёнлардан иборат:



Биринчи реакция учун  $\Delta G^0_1$  нинг қиймати 350 К гача манфий қийматга эга бўлади. Босимни кутариш орқали формамид ҳосил бўлиш жараёни бемалол амалга ошириш мумкин. Иккинчи реакция учун  $\Delta G^0$  нинг қиймати 670 К дан юқорида манфий қийматга эга бўлади ва босимни узгариши реакцияга тескари таъсир утказди. Демак, Ушбу жараён иккита қисмга ажратилган ҳолда олиб борилиб назарие ҳисобланган шароитларда олиб борилади.

### Мустақил ечиш машқлар ва мавзуларни такрорлаш саволлари.

1. Гиббс энергияси  $\Delta G$  ва стандарт шароитдаги  $\Delta G^0$  орасидаги фаркни изохланг. Мувозанат вақтида булардан қайси бири нолга тенг бўлади.
2. Уз-узича бормайдиган жараённи температурасини узгартириш билан уни уз-узича борадиган жараёнга айлантириш мумкинми?
3. Узгармас температура ва босимда эритмадан буг ҳосил бўлишдаги моддалар мувозанатининг энтропияси ва Гиббс энергияси қандай аникланади.
4. Моддаларнинг стандарт ҳолатдаги мувозанат учун К ни термодинамик қийматлар асосида ҳисоблаш тартибини тушунтириб беринг.
5. Реал газлар учун учувчанлик, парциал босим ва активлик коэффицентлари орасидаги боғлиқликни, уларнинг физик маъносини, ҳамда улчов бирликларини айтиб Беринг.
- 6  $A \leftrightarrow B$  реакция учун 400 К температурада  $\Delta G^0 = -35600$  ж/моль га тенг. Ушбу реакциянинг иссиқлик эффекти  $\Delta H^0_{298} = -47,3$  кж/моль булганида 300-350К температуралардаги Кр ни топинг.  $\Delta H^0_{298}$  температурага боғлиқ ҳолда узгармайди деб қабул қилинг.
7. Эритмадаги мавжуд моддаларнинг учувчанлиги, активлиги, концентрацияси, моль қисми ва активлик коэффицентлари орасидаги узаро боғлиқликни, физик маъносини ва улчов бирликларини айтиб беринг.
8. Этил сирка кислота эфирини олиш учун 1 к моль сирка кислота ва 1 кмоль этил спирти реакцияга киришган, яъни



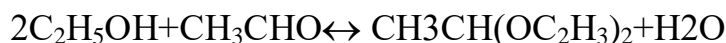
1

Реакциянинг  $K_c = \dots$  га тенг. Мувозанат қарор топгандаги таркибни

4

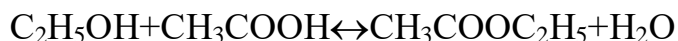
аникланг.

9. 298 К да 1 моль этил спирти ва 0,091 моль ацетальдегид аралашмаси мувозанат ҳолатда  $63 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$  ҳажмни ишгол этади Бунда 90,72% ацетальдегид реакцияга киришади. Қуйидаги реакциянинг мувозанат константаси  $K_c$  ни аникланг



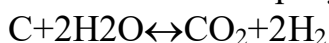
10.  $\text{CO}_2$  моддаси 2273 К температура ва  $10,133 \cdot 10^4$  Па босимда  $2\text{CO}_2 + \text{O}_2$  реакция буйича ажралган. Бунда  $K_p = 2,460 \cdot 10^{-4}$  Па га тенг. Жараённинг  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  ларини топинг.

11. Эфирланиш реакцияси:



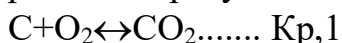
нинг  $K_p = 3,3$  га тенг. Агар реакция учун 1 моль спирт ва 1 моль кислота олинса канча эфир ҳосил бўлади?

12. 1400 К температурада

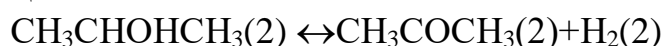


реакциясининг  $K_p = 0,78$  га тенг. Умумий босим 1 атм. булган мувозанатдаги газ аралашмасининг таркибини аниқланг.

13.  $CO_2 + C \leftrightarrow 2CO$  реакциясининг мувозанат константаси  $K_p$  ни қуйидаги реакциялар мувозанат константалари орқали топинг:



14. Газ фазасида 200<sup>0</sup>С температурада изопропил спиртнинг ацетонга дегидратланиш реакцияси



9,7·10<sup>4</sup> н/м<sup>2</sup> босимда мувозанатга учрайди. Бунда  $K_p = 6,92 \cdot 10^4$  н/м<sup>2</sup> га тенг. Ушбу реакция учун  $\Delta G^0$  ни хиобланг.

15. 600<sup>0</sup>К температурада  $2H_2 + 2CH_3COOH \leftrightarrow 2CH_3OH(2)$

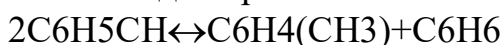
реакциясини эса  $K_p, 1 = 2,78 \cdot 10^{-9}$  н/м<sup>2</sup> га тенг. 600<sup>0</sup>К температурада  $2H_2 + CO(2) \leftrightarrow CH_3OH(2)$  реакциясининг мувозанат константаси  $K_p, 3$  ни аниқланг.

16. 1 моль CO, 1 моль H<sub>2</sub>O, 1 моль H<sub>2</sub> ва 1 моль CO<sub>2</sub> дан иборат газ аралашмасида қуйидаги реакция боради:



Мувозанат ҳолатда CO нинг миқдори 0,16 моль га тенг булган. Реакциянинг  $K_p$  сини топинг.

17. Темкин-Шварцман усулидан фойдаланиб газ фазасида, 800<sup>0</sup> К ва 1,033·10<sup>5</sup> Па босимда бораётган



реакциясининг  $\Delta G$  ни аниқлаш орқали  $K_p$  нинг қийматини ва мувозанат ҳолатдаги моль нисбати ифодасидан аралашма таркибини аниқланг

Бу жараёнда

$$\mu_0 = 0,3597; \mu_1 = 0,1574 \cdot 10^3$$

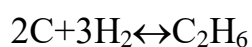
$$C_p(C_6H_5CH_3) = 160$$

$$C_p(C_6H_5CH) = 5,02 + 653 \cdot 10^{-3} T$$

$$C_p(C_6H_6) = 33,90 + 548,6 \cdot 10^{-3} T \text{ га тенг.}$$

18.  $\Delta H^0_{298, H_2} = 34,21$  кал/моль·град  $\Delta H^0_{298, H_2N_6} = -20236$  кал/моль·град

$\Delta S^0_{298, C} = 1,361$  кал/моль·град  $\Delta S^0_{298, H_2} = 33,21$  кал/моль·град. Шу маълумотлардан фойдаланиб 298 К да қуйидаги реакциянинг мувозанат константаси  $K_p$  ни топинг.



19. T=1000 К да  $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$  реакциясининг мувозанат константаси  $K_p$  ни аниқланг. Қуйидаги маълумотлардан фойдаланинг:

$$\Delta H^0_{298, C_2} = -91052 \text{ кал/мол; } \Delta H^0_{298, CO} = -26416 \text{ кал/мол;}$$

$$\Delta H^0_{298, H_2O} = -57799 \text{ кал/мол; } \Delta H^0_{298, H_2} = 0$$

$\Delta S_{298,CO_2}^0=51,06$  кал/мол ·град;  $\Delta S_{298,H_2O}^0=31,211$  кал/моль·град  
 $\Delta S_{298,CO}^0=47,301$  кол/моль·град  $\Delta S_{298,H_2O}^0=45.100$  кал/моль·град  
 $\Delta Cp=1,72$  кал/моль·град

## 2 - БОБ. ОРГАНИК РЕАКЦИЯЛАР КИНЕТИКАСИ

Жараёнларда содир бўладиган мувозанат шартли ҳолатининг хусусиятларини кимёвий термодинамик реакцияларни вақт бирлиги ичида бориши қонуниятларини, махсулотларни ҳосил бўлиши унумдорлигига ташки факторлар 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, иктисодий самарадорлиги (ҳом ашё, махсулотларни 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, қиска вақт ичида қуп махсулотлар 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 борувчи) йўналишини ва уларнинг тезлигини бошқаришга қулай шарт-шароит яратиб беради. Дастлабки вақтларда асосий эътибор кимёвий реакцияларни синфларга ажратишга ҳамда уларнинг боришини ифодалайдиган тенгламаларни топишга қаратилган. Аммо текширишлар оддий реакциялар билан чегараланиб, бунда реакциялар боришини мураккаблаштирувчи омиллар ҳисобига олинмаган эди. Реакцияларни шу тарика 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 борувчи кимёвий реакциялар кинетикасини ўрганиш қатъий илмий тадқиқот бўлиб жараёнларни миқдорий узғаришларини ифодалайди. Шу сабабли Ушбу текширувлар реакциялар механизмини аниқлашга қаратилган назарий ва қиме технологиясида қулланиладиган реакторлар, ҳамда жараённи моделлаштириш, оптимал шарт-шароитларини топишга йўналтирилган амалий аҳамиятга эгадир.

## 2.1. Реакциялар тезлиги ва кинетик жихатдан синфларга ажратиши.

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, трубкадан) 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 булган 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 миқдорига (моль ҳисобида) тенг бўлади:

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

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

Турли реакциялар тезлигини таккослаш мумкин булгани 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  $\text{м}^3$ ) с (мин ёки сек) га тенг.

Реакцияга киришувчи моддалар концентрацияси вақт утиши билан камайиб боради, реакция натижасида ҳосил булаётган моддаларнинг концентрацияси эса аксинча купайиб боради. Иккала ҳолатда ҳам реакция тезлиги улчанганда мусбат қийматли бўлиши учун дастлабки моддалар концентрациясининг узгаришини улчаганда (2.1) тенглама олдида 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

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

бунда,  $m_k$ - катализатор массаси.

(2.1) ва (2.3.) тенгламалар буйича даврий равишда боровчи реакциялар тезлигини аниқлаш мумкин. Агар жараён стацционлар бир хил кам узгарувчи шароитда узлуксиз ҳолатда олиб борилаётган бўлса, у ҳолда реакция тезлиги моль оқим қийматини реакция хажмига (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 хар кандай 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,

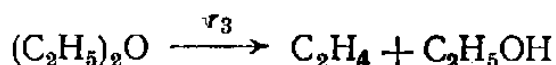
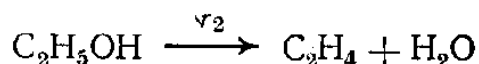
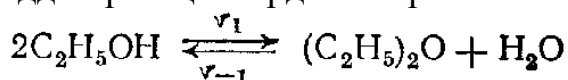
$$v_i = v_i \cdot V \quad (2.5)$$

(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.

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

Машқ. Этанолни дегидратланиш реакцияси гетероген каталитик тарзда куйида 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 маҳсулотлар ҳосил бўлади. Шу сабабли жараён тезлиги (2.4) га кура

$$v_{ЭФ} = \frac{dF_{ЭФ}}{dm_k} = v_1 - v_{-1} - v_3 \quad v_{C_2H_4} = \frac{dF_{C_2H_4}}{dm_k} = r_2 + r_3$$

Турли реакцияларнинг кузатилган тезликга, яъни реакцияга киришувчи моддаларни хоҳлаган концентрацияда (миқдорда) 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 тақлиф 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.

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 йуллар билан бориши уни сушлашишига олиб келади деб қараш мумкин, аммо купинча реакциялар мураккаб йуллар 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  $t=0$  булганида  $A = \ln C_0$  бўлади. Со-олинган модданинг дастлабки концентрацияси,  $C$  эса  $t$  вақт утгандан кейинги концентрация  $A$  нинг қийматини урнига қуйсак

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

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 утгандан 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 ( $A+B \leftrightarrow D+C \dots$ ) тезилиги умумий хажмга тескари ёки газ фазада боровчи реакциялар учун умумий босимга тўғри муносабат 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

$$k = \frac{C_A - x}{t}$$

(2.15)

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

## 2.2. Реакцияларнинг кинетик текшириш усули ва тажриба қурилмалари.

Кимёвий реакцияларни кинетик жихатдан тадқиқот этиш учун энг аввало тажриба қурилмасини ва аниқ натижа боровчи текширув усулини белгилаб олиш талаб қилинади. Бунда реакция борадиган ускуналар (реактор, колба ва ҳаказо), таъсирларни улчови ва назорат қилувчи асбоблар, ҳосил булувчи маҳсулотларни анализ қилиш йул-йуриқлари ва бошқаларни танлаш ҳамда ишлашини текшириш муҳим урин эгаллайди.

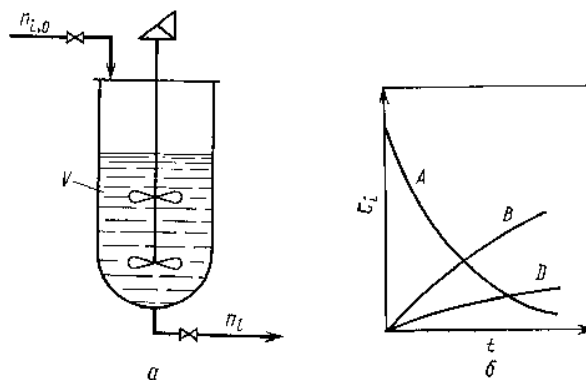
Кимёвий жараёнларнинг кинетик текшириш тажриба асосида аниқланадиган маҳсулот концентрацияси ( $C_i$ ) ва уни чиқиш миқдорини ( $X_i$ ) реакция параметрларига боғлиқлигига мувофиқ белгиланади. Кинетик тенгламаларни топиш учун уша жараённи тезлигига таъсир этувчи барча омилларни (дастлабки концентрация, парциал босим, катализатор миқдори, температура, узаро таъсирланиш вақти ва ҳаказо) бир канча қийматларда ўрганиш лозим. Агар жараён бориши шароитини белгиловчи параметрлар ва реакция натижалари орасида оддий боғланиш намоён бўлса кинетик тенгламаларни аниқлаш анча енгиллашади. Мана шундай ҳолатни келтириб чиқарувчи қурилмаларга идеал шароитда (даврий) ишловчи ва идеал тарзда чиқарувчи (узлуксиз) реакторлар мисол бўлади. 2.1.- расмда даврий равишда

ишловчи реактор берилган. Концентрация ва температурани хажм буйича узгариш градиенти

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

булгани сабабли даврий ишловчи идеал реактор бўлиб ҳисобланади.

Шу сабабли Ушбу реакторларда реакция бораётган массани фақат етарли даражада аралаштириш билан кинетик узгариш тенгламаларини аниқлаш мумкин.



**2.1-расм. Даврий равишда ишловчи идеал реакторлар схемаси ва кинетик узгаришлар графиги.**

Бу хил реакторларда маълум вақт бирлиги ичида концентрация вақтга нисбатан узгаради. Реакциядаги материал баланси, яъни  $dn_i = V \cdot r_i dt$  ни топиш ва уни 0 дан  $t$  гача интеграллаб (моддалар миқдори  $n_{i,0}$  дан  $n_i$  гача узгарганидаги) куйидаги умумий тенгламани олиш мумкин

$$t = \int_{n_{i,0}}^{n_i} \frac{dn_i}{V r_i} \quad (2.16)$$

Агар реакция бораётган хажм узгармас бўлиб колса, яъни унида  $dn_i = V \cdot dC_i$  бўлади.

Демак, (2.16) бу холда

$$t_{V=\text{const}} = \int_{C_{i,0}}^{C_i} \frac{dC_i}{r_i} \quad (2.17)$$

бўлади. Гетероген-каталитик реакциялар учун ( $dn_i = m_k \cdot V_i \cdot dt$ )

$$t = \frac{1}{m_k} \int_{n_{i,0}}^{n_i} \frac{dn_i}{r_i} \quad (2.18)$$

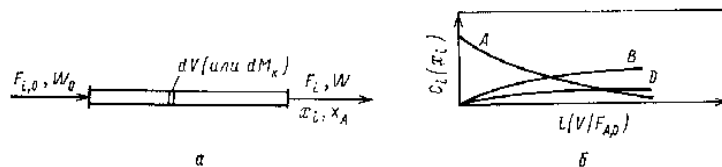
га тенг бўлиб, агар хажм узгармас бўлса бу тенглама куйидаги кўринишга эга бўлади:

$$t_{V=\text{const}} = \frac{1}{m_k/V} \int_{C_{i,0}}^{C_i} \frac{dC_i}{r_i} \quad (2.19)$$

бунда,  $[m_k/V]$ - катализатор хажмини ҳам ҳисобга олинган холатдаги катализатор массаси. Одатда уни катализатор концентрацияси деб ҳам айтилади.

Узлуксиз равишда идеал ишловчи реакторларда (2.2- расм) реакцион масса горизонтал ук йўналиши буйича харакатланиб узидан олдинги катламларни узлуксиз чикариб туради. Ушбу реакцион оқимда хар бир элемнт ук буйилаб чизикли бир хил тезликда харакат килади (поршенларни ишлаш каби). Бу холат диффузияланиш ходисаси идиш, девор ва бошқа таъсирлар натижасида реакцион оқим харакатини секинлашувига (тормозланиш) йул куймайди. Бу хил реакторларда моддалар концентрацияси вақт бирлиги ичида эмас, балки қурилма узунлиги буйича узгаради. Натижада элементнинг жуда кичик хажми учун материал баланс тенгламасини реагентлар оқими буйича ( $dF_i = V_i dV$ ) аниқлаш ва уни 0 дан V гача интеграллаб (хохлаган моддани моль коими  $F_{i,0}$  дан  $F_i$  гача узгарганда) қуйидаги тенгламани олиш мумкин:

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



2.2.-расм. Узлуксиз равишда моддаларни сиқиб чикариш холда ишловчи идеал реакторлар схемаси ва кинетик узгаришлар графиги.

2.2. расмдаги  $W_0$ - реакцион массанинг хажмий оқимини ифодалайди. Хажм узгармас булганида моль оқим  $F_i = W_0 \cdot C_i$  ёки  $dF_i = W_0 dC_i$  тенг, у холда

$$\left( \frac{V}{W_0} = \tau_{ист} \right)_{W=const} = \int_{C_{i,0}}^{C_i} \frac{dC_i}{r_i} \quad (2.21)$$

Агар реакция гетероген-каталитик шароитда борса унинг материал баланси тенгламалари юқоридагиларга ухшаш қуйидагича бўлади.

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

$$\left( \frac{m_k}{W_0} \right)_{W=const} = \int_{C_{i,0}}^{C_i} \frac{dC_i}{r_i} \quad (2.23)$$

Технологик жараёнларда вақтинча мавжуд бўладиган хажмий тезлик ( $U$ ) тушунчаси ҳам ишлатилади. Унда  $W_0$

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

бўлиб, ўлчов бирлиги

[вақт<sup>-1</sup>] га тенг. Агар жараёнда хажм узгармас бўлса  $U = \tau_{ист}^{-1}$  бўлади.

Реакцион массани тулик холда урин алмаштириши мумкин булган реакторлар (2.3- расм) ҳам узлуксиз харакатланади. Бу хил реакторларда концентрация ва температурани хажми буйича узгариш градиентлари ( $dC_i$   $dT$ )

----- = ----- = 0 булганлиги сабабли улар идеал равишда ишлайди.

$dV$   $dV$

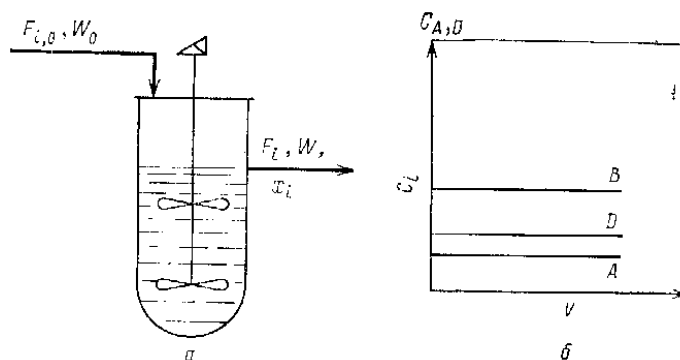
Стационар шароит учун мазкур реакторлар материал балансини ( $F_i - F_{i,0} = V_i \cdot V$  ёки  $V_i \cdot m_k$ ) топиш орқали

$$V = \frac{F_i - F_{i,0}}{r_i} \quad m_k = \frac{F_i - F_{i,0}}{r_i} \quad (2.24)$$

ларини келтириб чиқариш мумкин. Реакцияни бориши вақтида аралашма хажми узгармаса  $F_i = W_0 \cdot C_i$  Шунга мувофиқ қуйидаги тенгламаларга эга буламиз.

$$\left( \frac{V}{W_0} = \tau_{\text{нст}} = u^{-1} \right)_{W=\text{const}} = \frac{C_i - C_{i,0}}{r_i} \quad (2.25)$$

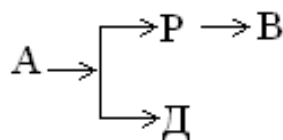
$$\left( \frac{m_k}{W_0} \right)_{W=\text{const}} = \frac{C_i - C_{i,0}}{r_i} \quad (2.26)$$



**2.3- расм. Узлуксиз равишда реакцияни масни урин алмаштирувчи идеал реакторлар схемаси ва кинетик узгаришлар графиги.**

(2.25) ва (2.26) тенгламалардаги  $\tau$ ,  $U$   $V/F_{A,0}$  ва  $m_k/F_{A,0}$  маъноси ва аталиши юқорида айтиб утилган узлуксиз равишда моддаларни сиқиб чиқариш холида ишловчи идеал реакторларники кабидир.

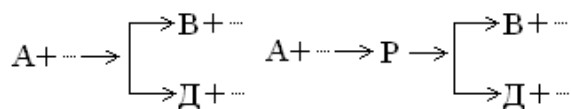
Кимёвий жараёнларни бориш механизмини урганишда тажрибалар утказиш орқали олинган натижаларни ҳар томонлама таҳлил қилиш билан кинетик тенгламалар олинади. Мураккаб кимёвий реакцияларни кинетиксини ўрганишда аввал шу жараённи ташкил этувчи оддий реакциялар хусусиятлари урганилади. Бу вазифа тегишли йўналишга тегишли адабиётларни чуқур тарзда ўрганиш ва улар асосида махсус тажрибалар утказиш ёки кинетик усулларни куллаш билан амалга оширилади. Масалан, қуйидаги схема буйича боровчи кимёвий жараённи олайлик.



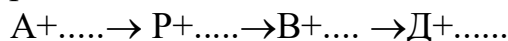
Бунда асосий маҳсулотларни ҳосил бўлишини  $P$  оралик моддани дастлабки моддаларга қушиш ёки қушмасдан ҳам утказиш мумкин. Тахминларга мувофиқ бундай ҳолатда  $B$  маҳсулотники эса узгармай қолди.

Кимёвий узгаришжараёнини аниқлашда тажрибалар асосида топилган кинетик боғланишларни таҳлил этиш шорқали ифодалаш усули самарали бўлиб

хисобланади. Мисол учун параллел равишда В ва Д махсулотлар ҳосил булувчи қуйидаги реакция берилган бўлсин

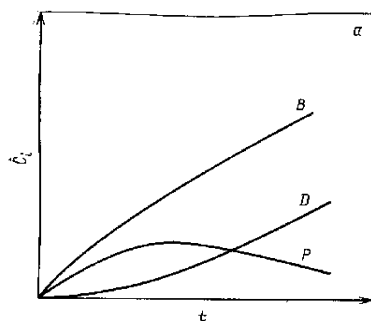


Бунда махсулотлар концентрацияси буйича реакция тезликлари нисбати, яъни  $[V_A/V_D]$  дастлабки вақтда мусбат қийматга эга бўлиши керак. Агар Ушбу жараён кетма-кет тарзда олиб борилса



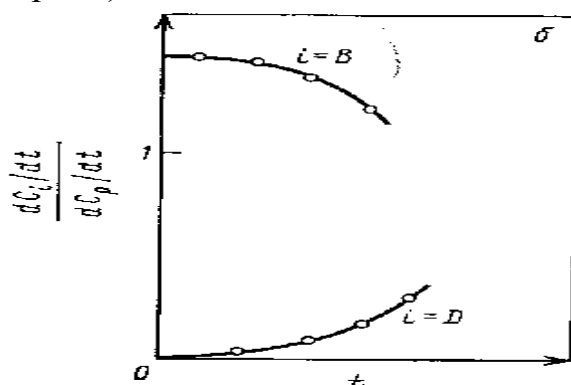
Бундай шароитда В ва Д махсулотлар миқдори бўйича топилган тезликлар қиймати дастлабки вақтда нолга тенг бўлади. Шу сабабли  $V_B/V_P$  нисбати ҳам нол қийматга тенг. Бу ҳолат  $V_D/V_B$  нисбати учун ҳам таълуқли бўлади. Демак, кинетик қийматларни дифференциаллаш орқали  $dC_i/dt$  ёки  $dX_i/d(V/F_{A,0})$  ларни ва уларнинг нисбатларини ҳам аниқлаш мумкин.

Машк. А реагент ёрдамида Р, В ва Д махсулотлар ҳосил буляпти. 2.4-расмда келтирилган кинетик боғланишлар графигига биноан ушбу жараённи бориш схемасини тузинг



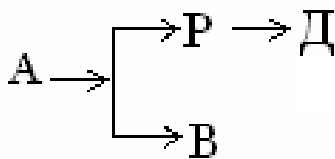
**2.4-расм. Кинетик боғланишлар орқали мураккаб жараёнларни бориш схемасини топиш.**

2.4-расмда келтирилган графикга мувофиқ Р махсулот оралик модда бўлиб ҳисобланади. В махсулот Р билан параллел равишда, Д махсулот эса Р билан кетма-кет тарзда ҳосил бўлади. Буни янада аниқроқ ифодалаш учун кинетик боғланишлар қийматларини бир нечта вақт бирлигида дифференциялаймиз ва тезликлар нисбатини вақт бўйича функцияси деб ҳисоблаб уни узгариш графигини топамиз (2.5-расм).



**2.5-расм. Мураккаб жараёнларни узгариш схемасини тезликлар нисбатига боғланишлари орқали топиш.**

Мазкур қийматларни  $t=0$  га нисбатан экстраполяция қилинса  $V_D/V_P$  ва  $V_D/V_B$  лар қиймати нолга тенглаша боришини,  $V_B/V_P$  ники эса нолга тенг булмасдан ордината уқининг маълум кисмидан кесиб утади. Бундан ушбу жараён учун қуйидаги узғариш схемаси тегишли

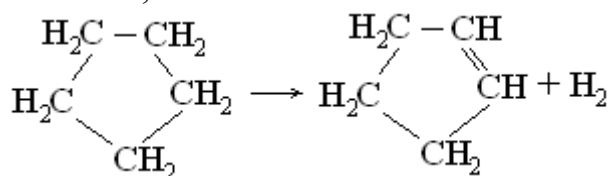


эканлиги топилади.

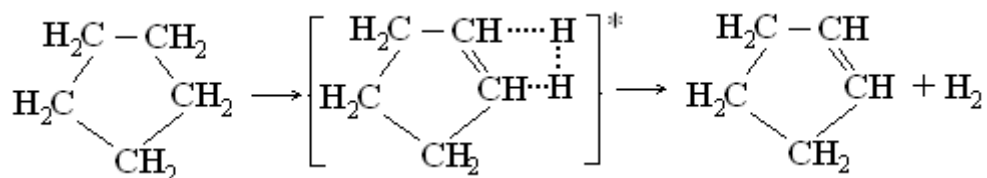
Кимёвий жараёнларни узғариш механизмларини якуний ифодалашда барча кинетик натижалар қайта ишланади.

### 2.3. Оддий реакциялар кинетикаси

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 булаётган моддалар молекуляр ҳолатида мавжуд бўлади. Бундай реакцияларда битта актив оралик комплекс ҳосил бўлиши мумкин. Масалан,



Ушбу реакция амалда қуйидаги тарзда содир бўлади:



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

Молекулалар сонига қараб борувчи жараёнлар қуйидагича ифода этилади.

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

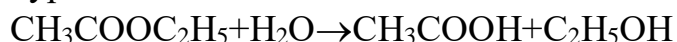
$A + B \rightarrow D + \dots$  (бимолекуляр)  $V = k [A] [B]$

$2A \rightarrow D + \dots$  (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 булиди. Масалан,  $V \rightarrow k [A]^n [B]^m$  бўлса,  $n+m$  йиғиндиси реакциянинг тартибини билдиради. Реакциялар нол, бир, икки, уч ва юқори тартибли бўлиши мумкин. Реакциялар тартиби хатто касрли сонига ҳам тенг бўлиши мумкин.

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



реакциясида сув куп миқдорда булганлиги 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 қолиши.

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

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

хохлаган 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

моль

$$\text{----- (МПа)}^n = \text{моль л}^{-1}(\text{МПа})(\text{вақт})^{-1}$$

л ( вақт)

гетероген каталитик

реакцияларда моль

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

(масса) ( вақт)

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

а

$x = \frac{a}{2}$  га тенг бўлади. Агар  $x$  нинг бу қийматини кинетик тенгламаларга

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

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

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

учмолекуляр 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  $a$  нинг тегишли даражадаги қиймати куйилса тўғри чизикли боғланиш олиниши керак.



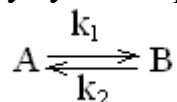
2.6. расм. Ярим ажралиш вақти билан моддалар концентрацияси орасидаги боғланиш.

#### 2.4. Мураккаб реакциялар кинетикаси.

Юқорида куриб утказилганидек оддий реакциялар, яъни факат 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.



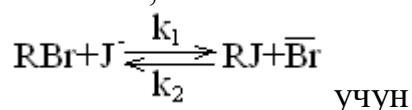
Кинетика таълимотига кура мураккаб реакцияларда боровчи оддий жараёнлар бир бирига боғлиқ булмайдилар, балки ҳар қайси оддий реакция бир вақтнинг узида мустақил (яъни бир бирига ҳалал бермасдан) боради. Системада концентрацияларнинг умумий узгариши айрим реакциялардаги оддий реакциялар ёнма-ён бораётган бўлса, бу мураккаб жараённинг умумий тезлиги оддий реакциялар тезликларининг алгебраик йигиндиси, агар кетам акте бораётган бўлса, энг секин боровчи 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,



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

Умумий тезлик

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

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

Демак, 
$$\frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt} = k_1 \frac{(a-x)}{V} - k_2 \frac{(b+x)}{V}$$

Реакцияни мувозанат қарор топгунга қадар давом эттирилса  $K$  қиймати топилади ва реакцияда мувозанат қарор топганида

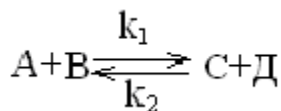
$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2(b+x) = k_1a + k_1x - k_2b - k_2x = k_1a - k_2b - (k_1 + k_2)x$$

бўлади. Бу ерда  $K_\infty$  мувозанат константаси,  $X_\infty$  реакцияга киришган модданинг мувозанат ҳолатдаги миқдори,  $(a-x_\infty)$  ва  $(b+x_\infty)$   $A$  ва  $B$  моддаларнинг мувозанат вақтидаги концентрациялари. Мураккаб реакциялар механизми тўғри чизикли, тармоқланган ёки ёпик (замкнутный) ҳолда бўлиши (2.7-расм) мумкин.

69-бет Лебедев

**2.7- расм Мураккаб реакцияларнинг тўғри чизикли (а) ёпик (б) ва тармоқланган (в) ҳолда бориши механизмлари схемаси.**

Мураккаб эфирларнинг ишқорланиши ва водород йодиднинг ажралиши биомолекуляр мураккаб жараёндир. Бу хил реакцияларни умумий тарзда қуйидагича ифодалаш мумкин.



Бундай реакцияларнинг умумий тезлиги

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

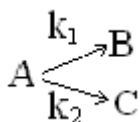
Агар олинган дастлабки моддаларнинг (А,В) концентрациялари эквивалент, яъни  $a=b$  миқдорда олинган бўлса ва реакциянинг бошланишида ҳам маҳсулот ҳосил булмаган бўлса, яъни  $c=0$ ,  $d=0$  бўлса бундай ҳолатда юқоридаги тенгламани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)^2 - k_2x^2 \quad (2.29)$$

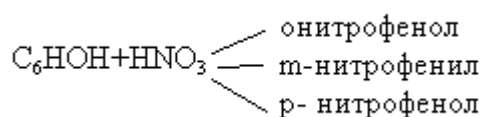
Жараёнда мувозанат қарор топганида

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

Купинча моддалар бир вақтнинг узида икки ва ундан ортиқ йўналишда реакцияга киришади. Бу хил реакцияларнинг схемаси қуйидагича



Мисол учун,



Бунда А модданинг дастлабки миқдори  $a$  моль бўлиб,  $t$  вақт утгандан сунг  $x_1$  моль В модда ва  $x_2$  моль С модда ҳосил бўлса олинган А модданинг  $x_1+x_2=x$  моль миқдори рақцияга киришган бўлади. Натижада  $t$  вақтда А моддадан  $(a-x)$  моль қолган бўлади. Демак, В маҳсулотни ҳосил бўлиш тезлиги

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

С маҳсулотни ҳосил бўлиш тезлиги

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

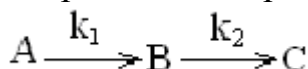
Жараённинг умумий тезлиги бу тезликлар йигиндисига тенгдир:

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

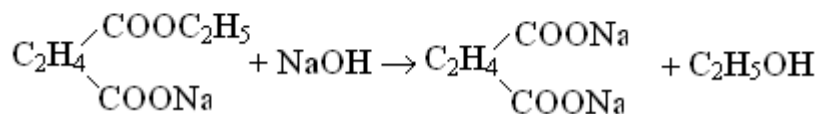
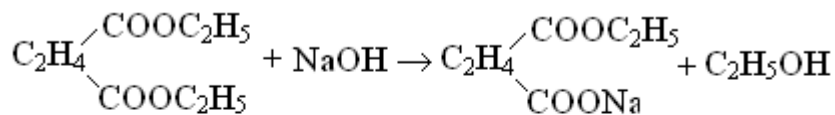
$$\frac{dx}{dt} = (k_1+k_2)(a-x)$$

(2.30)

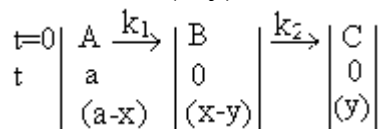
Амалиётда кетма-кет борувчи мураккаб кимёвий реакциялар куп учрайди. Уларни схема тарзида қуйидагича ифодалаш мумкин:



Масалан,



A→B ва B→C реакцияларнинг ҳар қайсиси мономолекулярдир. Дастлаб А моддадан а моль миқдор олинган. t вақт ичида x моль В ва y моль С модда ҳосил бўлса, унда А моддадан (a-x) моль қолади, ҳосил бўлган X моль В моддадан (x-y) моль қолади, яъни



В модданинг ҳосил бўлиш тезлиги

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

С маҳсулотни ҳосил бўлиш тезлиги эса

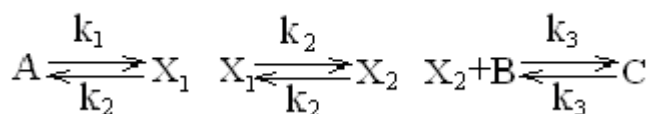
$$\frac{dy}{dt} = k_2(x-y)$$

Агар кетма-кет боровчи реакциялар мономолекуляр бўлмасдан биомолекуляр ёки бошқа хилли бўлса уларнинг кинетик тенгламалари анчагина мураккаблашади. Одатда бу тенгламалар электрон ҳисоблаш машиналарида (ЭХМ) ёрдамида ҳисобланади. Реакцияларни ёнма-ён (паралел) ёки кетма-кет бораётганлигини аниқлаш учун реакцияон аралашма реакция давомида бир неча маротаба анализ қилинади. Бунда реакция маҳсулотлари концентрациясининг нисбати тургун қолса (ёки тургун бўлиб қолса) паралел (ёнма-ён) реакция бораётганини, агар реакция маҳсулотлари концентрацияси узгарса кетма кет тартибли мураккаб реакция бораётганлиги маълум бўлади.

Бизга қуйидаги уч босқичли қайтар мураккаб реакция берилган бўлсин:



Мазкур реакция қуйидаги механизм буйича содир бўлади:



Бунда босқичлар тезлиги тенг:

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

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

Бундан,

$$[X_2] = \frac{k_1 k_2 [A] - k_{-1} k_{-3} [B] + k_2 k_{-3} [B]}{k_{-1} k_{-2} + k_{-1} k_3 [Y] + k_2 k_3 [Y]}$$

$$r = r_1 = r_{-1} = k_3 [X_2] [Y] - k_{-3} [B] = \frac{k_1 k_2 k_3 [A] [Y] - k_{-1} k_{-2} k_{-3} [B]}{k_{-1} k_{-2} + k_{-1} k_3 [Y] + k_2 k_3 [Y]} \quad (2.31)$$

Юқорида келтирилган реакция учун концентрация орқали ифодаланган мувозанат константаси ( $K_c$ ) қуйидагига тенг:

$$K_c = \frac{[B]}{[A][Y]} = \frac{k_1 k_2 k_3}{k_{-1} k_{-2} k_{-3}} = K_1 \frac{k_2 k_3}{k_{-2} k_{-3}} = K_1 K_2 \frac{k_3}{k_{-3}} = K_1 K_2 K_3 = K$$

Демак тўғри реакциянинг кинетик тенгламаларидан қайтар реакциялар кинетикаси қонуниятларини келтириб чиқариш мумкин экан.

Куп холларда суюқ фазада борувчи кимёвий реакцияларда комплекс бирикмалар ҳосил бўлиши, ассоцияланиш ёки қайтар узгаришлар туфайли реагентлар турли кўринишда (формада) мавжуд бўлади. Мисол учун А ва В моддалардан фаол (актив) Х ва фаол булмаган АД комплекслари ҳосил бўлиши механизми билан борувчи қуйидаги реакция берилган булсин.

Мувозанат константаси ( $K_1$ ) қиймати орқали ( $x$ ) ни аниқлаб кинетик тенгламаларни келтириб чиқарамиз:

$$[X] = K_1 [A][B] \quad v = K_1 k_2 [A][B]$$

Агар Х ва АД комплексларнинг концентрацияси А ва В моддалар билан биргаликда аналитик тарзда аниқланаётган бўлса (2.32) тенгламадаги реагентлар концентрациялари йигиндиси орқали  $C_A, C_B$  қуйидагича топилади:

$$C_A = [A] + [X] + [AB] = [A] + K_1 [A][B] + K_2 [A][B]$$

$$C_B = [B] + [X] + [AB] = [B] + K_1 [A][B] + K_3 [A][B]$$

Бундай шароитда реагентлардан бири ортик миқдорда олинса, яъни  $(B) \cong C_B$  десак юқоридаги тенгламаларни ечишда анча қулайлик яратилиб А модда буйича

76 бет

Кимёвий жараённинг параметрларини чексиз кичик қийматларда узгартирилганда унинг ҳолатини узгаришини ифодаловчи тенгламалар кинетик модел деб аталади. Мисол учун суюқ фазада борувчи  $2A \rightarrow B$  оддий реакция хажм узгармаганда  $v = k \cdot C_A^2$  кинетик тенглама асосида узгарувчанлик хусусиятларига эътиборан қуйидаги кинетик моделини ёзиш мумкин:

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

бу ерда  $X = C_i - C_{i,0}$  га тенг бўлиб, реакцияни тўлиқ холда боришлиги хажмга боғлиқ эканлигини курсатади.

### **2.5. Оқимда (динамик шароитда) борадиган реакциялар кинетикаси.**

Саноат корхоналарида ҳозирги кунда турли кимёвий реакциялар деярли шу усул билан утказилади. Бунда газ ёки суюқлик оқими қувурдан юборилади. Қувурнинг ичи буш ёки унга катализатор доначалари тулдирилган бўлиши мумкин. Реакцияларни бу услда утказишда формал кинетик тенгламалар уз кучини саклаб қолади. Бунда фақат икки ҳолатни эътиборга олиш керак бўлади. Биринчидан, кимёвий реакция натижасида реакцион хажм узгаради ва реагентларнинг реактор ичида қанча вақт турганлигини контакт вақтини ҳисоблаш керак бўлади. Фараз қулайлик, реакторда температура ва босим

узгармас булсин. Реакциядан олдин ва реакциядан кейин молекулалар сони узгармасдан колсин, демак реакцион хажм ҳам узгармайди.

Реакцион аралашма бетараф (инерт) газлар билан суюлтирилган бўлса ёки дастлабки олинган моддаларнинг камрок кисми реакцияга киришаётган бўлса реакция вақтида хажм узгаришини эътиборга олмаслик мумкин. Бундай холда ҳисоблаш ишлари бир оз соддалашади.

Купинча динамик шароитда олиб бориладиган тажрибаларда моддалар реактор ичидан газ буг холида утказилади. Шунга кура формал кинетик тенгламалардаги концентрация ифодаси урнига парциал босим қийматини ишлатиш мумкин.

Динамик шароитда олиб бориладиган реакцияларнинг кинетик тенгламаси қуйидаги кўринишга эга:

$$v = n_{i,0} \frac{dx}{dv} \quad (2.34)$$

Кайтмас булган реакциялар учун

$$n_{i,0} \frac{dx}{dv} = k C_1^a C_2^m \quad (2.35)$$

Бунда,  $dv$ - реакция бораётган реактор (аникроги катализатор) хажми  $n_{i,0}$ -вақт бирлигида реакцион зонанинг дастлабки чегарасидан утган  $i$  газни гармм молекуляри сони;  
 $x$ - реакцион зонанинг дастлабки чегарасидан  $l$ - узокликда реакцияга киришган  $i$  модда миқдори

Юқоридаги тенглама мономолекуляр реакция учун ечилса қуйидаги ифода келиб чиқади:

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

Демак, контакт вақти

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

га тенг. Контакт вақти реагентларнинг реакцион зонада канча вақт турганлигига ёки катализатор сирти билан канча вақт таъсирланиб (тегишиб) турганлигига, реактордан утаётган газнинг тезлигига тескари пропорционал улиб, реактор (катализатор) хажмига тўғри пропорционалдир. Газнинг утиш тезлиги ( $V$ )

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

$\tau$

Контакт вақти амалда  $t = \frac{\tau}{V}$  га тенгдир. Бунда  $\tau$  - маълум миқдордаги газнинг реактордан утган вақти.

## 2.6. Реакция тезлигига температуранинг таъсири

Кимёвий жараёнлар бораётган шароит температураси кутарилган сари реакция тезлиги хар ортади ва температуранинг бу таъсир кучи анчагина сезиларли

бўлади. Купчилик реакцияларда температура 10<sup>0</sup>С га кутарилганда реакция тезлиги 2-4 марта ортади, яъни

$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_T} = 2-4 \text{ ва } \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}} \quad (2.38)$$

демак, температура n марта (10) ошганда:

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

Температуранинг реакция тезлигига таъсири миқдори жihatдан Вант-Гофф-Аррениус тенгламаси билан ифодаланади. Вант-Гофф-Аррениус изохорик-изобарик тенгламасига кура

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

бунда, K-мувозанат константаси, ΔH- жараён иссиқлик эффекти, R- газларнинг универсиал доимийлиги

Тезлик константасига температуранинг таъсирини Аррениуснинг куйидаги тенгламаси ифодалайди.

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

бу ерда, k<sub>0</sub>– экспоненциал (олдиндаги) каталитик дейилади,

E– активланиш энергияси.

Унча катта булмаган температуралар оралиги ва моддаларни иссиқлик сигимлари узгармас булганида (2.40) тенгламани интегралласак

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = - \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \text{ ёки } K_T = K_0 e^{-\Delta H/RT}$$

Демак, температура реакция тезлик константасига таъсир қилади. (2.41) тенгламадаги катталиклар k<sub>1</sub>, k<sub>0</sub>, E, K ва бошқалар билан белгиласак реакция тезлиги мана шу параметрлар функцияси бўлиб ҳисобланади.

$$V = f(Q, C(P), T) \quad (2.42)$$

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 булган актив молекулалар тукнашгандагина кимёвий реакция содир бўлади»– деган эди. Актив молекулаларда ортикча 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 энергияси (E) деб аталади. Демак, эффектив тукнашишлар мавжуд булгандагина активланиш энергияси ажралиб

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

$$N=N_0 \cdot e^{E/RT} \quad (2.43)$$

бунда,  $N_0$ - молекулаларнинг умумий сони,

$E$ - актив молекулаларнинг ўртача энергияси.

(2.41) тенгламага биноан

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

кўринишда ёзсак бўлади.

Худди шунингдек (2.41) тенглама  $T_1$  ва  $T_2$  температура учун ( $T_2 > T_1$ ) логарифмланса:

$$\left. \begin{aligned} \lg k_1 &= \lg k_0 - \frac{E}{2,3R} \cdot \frac{1}{T_1} \\ \lg k_2 &= \lg k_0 - \frac{E}{2,3R} \cdot \frac{1}{T_2} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{2,3R} \cdot \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}$$

ёки

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{2,3R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2.45)$$

Баъзи бир мураккаб реакциялар Аррениус қонунига булинмайди, 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 холларда ҳам  $E - \frac{1}{T}$  активланиш энергияси дейилади. Лекин ( $\lg k - \frac{1}{T}$ ) координатада турли

температурада эгри чизикдан ўтказилганурунинг оғишидан топилагн  $tg \alpha$  турли қийматга эга бўлади.

2.1- жадвалда айрим молекуляр реакцияларнинг  $k_0$  ва активланиш энергиялари қиймати келтирилган.

## 2.1- жадвал

### Айрим углеводородларнинг молекуляр реакцияларини кинетик параметрлари

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

$$n^{\circ}\text{R} = n^{\circ}\text{C} = \left[\left(\frac{9}{4}\right)n + 32\right]^{\circ}\text{F} = \left[\left(\frac{5}{4}\right)n + 273,15\right]\text{K}$$

$$n^{\circ}\text{F} = (n - 32)^{\circ}\text{C} = \left(\frac{4}{9}\right)(n - 32)^{\circ}\text{R} = \left[\left(\frac{5}{9}\right)(n - 32) + 273,15\right]\text{K}$$

$$n\text{K} = (n - 273,15)^{\circ}\text{C} = \left(\frac{4}{5}\right)(n - 273,15)^{\circ}\text{R} = \left[\left(\frac{9}{5}\right)(n - 273,15) + 32\right]^{\circ}\text{F}$$

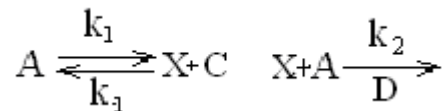
Кимёвий жараёнлар температураси СИ системасида Кельвинда (К) ёки Цельсий ( $^{\circ}\text{C}$ ) да улчанади. Кельвин температураси (Т) Цельсий температураси (t)  $T = t + 273,15$  билан боғланган.

Хозирги кунда Буюк Британия ва Шимолий Америкада температура қиймати Франейт ( $^{\circ}\text{F}$ ) ва Реомюр ( $^{\circ}\text{R}$ ) градусларида улчанади. n қийматли температура градуслари бир-бири билан узаро қуйидагича боғланган:

#### Мавзуларни қайтариш үчун саволлар ва мустиқил ечиш үчун машқлар.

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 англатади.
5. Моно, би-, уч молекуляр реакциялар тезлик константаси тенгламасини ёзиб беринг.
6. Реакцияларни кинетик текшириш усуллариға нималар қиради.
7. Тҗрибалар утқазыш билан реакция жараёнлари механизмини ўрганышни айтиб беринг.
8. Оддий реакциялар ва уларнинг турлари.
9. Реакциялар тартиби ва уни аниқлаш усуллари.
10. Мураккаб реакциялар ва уларнинг турлари.
11. Кетма-кет борувчи мураккаб реакциялар тезлик константаси
12. Оқимда (динамик шароитда) борувчи реакциялар тезлиги.
13. Реакция тезлигиға температуранинг таъсири.
14. Вант-Гофф ва Аррениус тенгламалари.
15. Кинетик модел нимани англатади.
16. Активланыш энергияси ва эффектив тукнашувлар.
17. Қуйидаги реакцияларнинг бирламчи кинетик тенгламаларини топинг:





18. 1 моль метиламиннинг водородланиш (дегидролаш) реакцияси тезлиги махсулотлардан

бири булган водород босимини узгариши ўлчаш орқали кузатилган ва қуйидаги натижалар олинган:

t, сек	50	100	150	200
P, 10 <sup>6</sup> н/м <sup>2</sup>	0,665	1,16	1,56	1,86

298 К да тезлик константа қийматини ҳисобланг. Н<sub>2</sub> ни идеал газлар қонунига буйсунади деб фараз килинг.

19. 10 мл шавел константанинг (С<sub>2</sub>Н<sub>2</sub>О<sub>4</sub>) кислотали мухитда ажралиш реакцияси кинетик жихатдан урганилиб С<sub>2</sub>Н<sub>2</sub>О<sub>4</sub> нинг миқдори калий перманганат билан титрлаш буйича С<sub>2</sub>Н<sub>2</sub>О<sub>4</sub> нинг маълум вақт бирлигида канча миқдори реакцияга киришганлиги аниқланган ва қуйидаги натижа олинган:

t, мин	0	120	240	420	600	900
V = 10 <sup>-6</sup> м <sup>3</sup> (10см <sup>3</sup> )	11,45	9,63	8,11	6,22	6,29	2,07

Бунда V - С<sub>2</sub>Н<sub>2</sub>О<sub>4</sub> ни титрлаш учун кетган калий перманганат (мл/см<sup>3</sup>) миқдори.

Реакциянинг ўртача тезлик константасини ва реакция тартибини аниқланг.

20. 298 К да сирка кислотанинг этил эфири (этиацетат) NaOH нинг 1 н эритмасидан 1 м<sup>3</sup> олиб аралаштирилган, иккинчи тажрибада NaOH нинг 2 н эритмасидан 1 м<sup>3</sup> олинган (хажм 2 маротаба катталашгани сабабли концентрация 2 марта камаяди). Қуйидаги натижаларга эришилган:

t, мин	2	5	7	10
a, кмоль	0,352	0,428	0,448	0,461

Тезлик константаси ва ярим ажралиш вақтини тпоинг.

21. Этилен оксиднинг ажралиш реакцияси қуйидагича борган:

Реакция 687,7 К да тургун хажм (V=const) да олиб борилганда системанинг босими вақт билан қуйидагича узгарган:

t, мин	0	4	7	9	12
p·10 <sup>-5</sup> , мПа	0,153	0,163	0,168	0,172	0,178

Тезлик константаси ва реакция тартибини ҳисобланг.

22. Дибромкахрабо кислота иситилганда қуйидаги реакция буйича парчаланди:



Эритма 1 н ишкор билан титрланганда унинг титри вақт утиши билан қуйидагича узгарган:

t, мин	0	214	380
Ишкор, см <sup>3</sup>	12,11	12,44	12,68

Реакциянинг тезлик константасини ва канча вақтдан сунг дибромкахрабо кислотанинг 1/3 қисмини ажралишини ҳисоблаб топинг.

23.  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CO}_2$  реакциясида босим узгаришидан фойдаланиб тезлик константасининг ўртача қийматини ва реакция тартибини топинг:

t, мин	0	6,5	12,0	19,9
$p \cdot 10^{-3}$ , Па	41.6	54.5	63.7	74.2

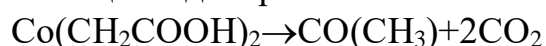
24. Диоксан ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ) киздирилганда ажралиш реакциясини кинетикаси текширилган. Икки хил бошлангич парциал босими  $1,075 \cdot 10^6$  ва  $5,45 \cdot 10^6$  (800 ва 400 мм симоб устуни) ва ярим ажралиш вақти мос равишда 13,9 ва 19 минут булган. Реакциянинг тартибини аниқланг.

25. Циклопропанни децикланиш

750 дан 800 К гача оширганда реакция тезлиги 14,5 маротаба ошади. Температура коэффициентини ( $\gamma$ ) ни топинг.

26. Сирка кислотанинг этил эфирини NaOH билан совунлаш реакциясининг тезлик константаси  $T_1 = 282,2$  К да  $k_1 = 2,37$  га,  $287,3$  К да эса  $k_2 = 3,204$  га тенг. Кайси температурада  $k_3 = 4$  га тенг бўлади?

27. Ацетондикарбон кислотанинг ажралиш реакцияси:



биринчи тартибли реакция бўлиб  $T_1 = 273,2$  К да  $k_1 = 2,46 \cdot 10^{-5}$  мин<sup>-1</sup>,  $T_2 = 313,2$  К да  $k_2 = 5,76 \cdot 10^{-3}$  мин<sup>-1</sup> га тенг.  $T_3 = 323,3$  К да кислотанинг 70% канча вақтда реакцияга киришади?

28. Реакциянинг тезлик константаси  $T_1 = 300$  К да  $0,02$  сек<sup>-1</sup> га,  $T_2 = 350$  К да эса  $0,6$  сек<sup>-1</sup> га тенг. Активланиш энергияси ва Аррениус тенгламасидаги экспоненциал (олдидаги) катталик нимага тенг?

29. Реакцияни  $25-75^\circ$  С температура оралигида олиб борилганда тезлик константаси: а) 2 маротаба б) уч маротаба; в) 5 маротаба; г) 10 маротаба ошган. Реакциянинг активланиш энергиясини топинг.

30. Реакциянинг температура коэффициентини  $\gamma = 3,5$ . Температура  $15^\circ$ С булганда тезлик константа  $0,2$  сек<sup>-1</sup> га тенг  $40^\circ$ С даги тезлик константа қиймати канчага тенг бўлади?

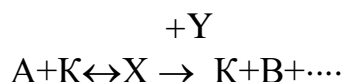
### **3- БОБ. ГОМОГЕН КАТАЛИТИК РЕАКЦИЯЛАР.**

Сууюқ 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 махсулотга 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. Нуклефил катализаторлар учун бу 25<sup>0</sup>С да 10<sup>-7</sup>-10<sup>2</sup> моль·моль<sup>-1</sup>; металокомплекс катализаторлар учун 10<sup>-1</sup>-10<sup>-4</sup> моль· моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>, ферментлар учун эса 10<sup>-2</sup>-10<sup>5</sup> моль· моль<sup>-1</sup>· с<sup>-1</sup> тенг.

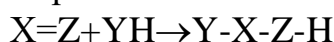
купчилик жараёнларда гомоген катализ камчиликлари ҳам мавжуд бўлиб, улар қуйидагилардан иборат: реакция аралашмасидан катализаторлар ажратиш (ювиш орқали); зарарли окова сув ҳосил бўлиши; ҳосил булаётган махсулотни миқдор бирлигига нисбатан катализаторларни ортикча сарф бўлиши. Баъзи бир ҳолатларда гомоген катализаторлар металлларни коррозияга учрашига олиб келади, бундан ташқари эса, нархни киммат булганлиги 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 хлорлаш, этерификация, алкиллаш, оксидлаш, карбонил бирикмаларни конденсацияси ва бошқа жараёнларда. Гомоген катализатор танлаш бир қатор курсатма ва талаблар асосида амалга оширилади, улар орасида энг муҳим Катализаторни фаоллиги ва танловчанлиги, коррозия сустиги ва атроф муҳитга таъсири.

### **3.1 Нуклеофил катализ ва унинг механизми.**

Нуклеофил туркумига оид катализаторлардан энг куп кулланиладиганлари гомоген ионлар ҳисобланади. J<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> ва F<sup>-</sup> оксианионлар AlkO<sup>-</sup>, ArO<sup>-</sup>, HCO<sup>-</sup><sub>3</sub>, CO<sup>2-</sup><sub>3</sub>, PO<sup>3-</sup><sub>4</sub> ва HO<sup>-</sup>, аминлардан R<sub>3</sub>N, R<sub>2</sub>NH, RNH<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N имидазол ва бошқа анионлар –NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, ClO<sup>-</sup>, HOO<sup>-</sup>.

Олинадиган охирги натижа бўйича нуклеофил катилатик реакциялари икки турга: бирикиш ва урин алмашиниш реакцияларига ажратиш мумкин.

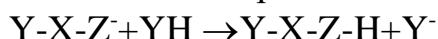
Нуклеофил бирикиш реакциялари



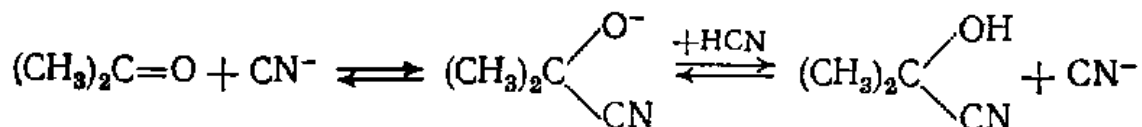
нуклеофил катализатор вазифасини анион Y<sup>-</sup>бажаради, у YH га нисбатан кучли нуклеофил хусусиятига эга, шунинг учун кушбоғ ҳисобига осон бирикади:



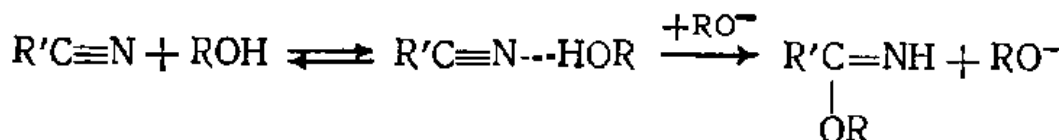
Ҳосил бўлган оралик анион реакцияга киришади, сўнгра катализатор протолитик реакция бўйича YH билан бирикади:



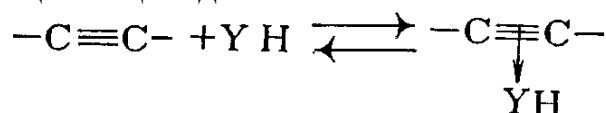
Ушбу схема бўйича реагентнинг карбонил гурухи билан масалан, синил кислотаси билан



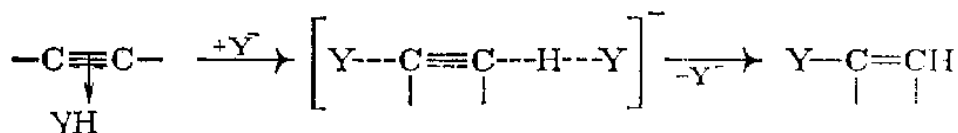
Бунда, дастлаб водород боғ ҳисобига реагентларни ўзаро бирикиши натижасида оралик комплекс ҳосил бўлиши кузатилади, бу эса реакция марказида электрон зичликни камайишига олиб келади, натижада реакция тезлашади. Масалан, карбонил бирикмаларни аналоглари нитриллар билан реакция шундай содир бўлади:



Бошқа ҳолатларда эса реакция 2 хил механизм бўйича бориши мумкин. ҲН ни қўшбоғида электроноацептор ўринбосарлари бўлган олефинлар ( $\text{CH}_2=\text{CHZ}$ , бу ерда  $\text{Z}=\text{COOR}, \text{NO}_2, \text{CF}_3, \text{COR}, \text{F}$  ёки  $\text{CN}$ ) ва ацетиленлар билан бирикиш реакцияларидаги нуклеофил катализ яхши самарага келтиради. Бундай реакцияларда қўшбоғ фаоллашади ва ҲН билан реагент ўзаро бирикиб  $\Pi$ -комплекс ҳосил қилади:

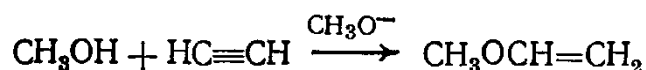
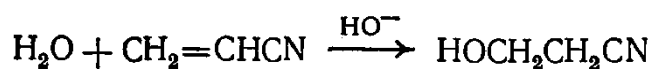


Кейинги босқичда эса  $\text{Y}$  нуклеофил катализаторини бирикиш ва ҲН молекуласидан ажралиши (регенерация) содир бўлади:

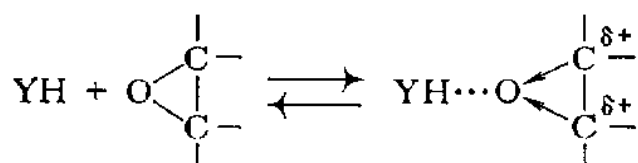


(ҲН)- реагент, ( $\text{Y}^-$ ) катализатор реакция шароитида  $\text{ROH}-\text{RO}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}-\text{HS}^-$ ,  $\text{ArOH}$  ва х.к. бўлиши мумкин.

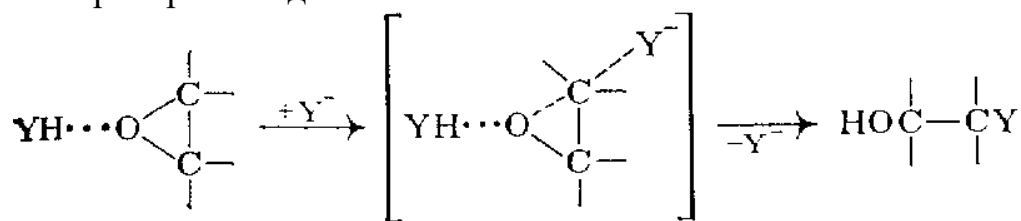
Масалан



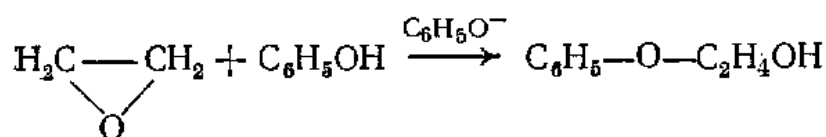
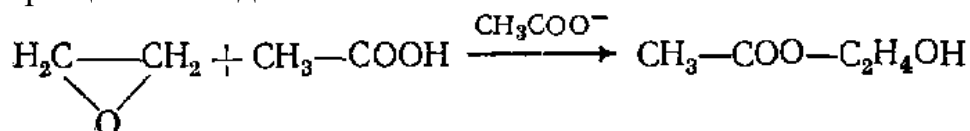
Нуклефил катализ туйинмаган асосли бирикмалар учун хосдир, шунингдек ҲН кичик халкали гетероциклик бирикмалар билан бирикиш реакциясига киришади. Қўшбоғ ҳисобига содир бўладиган бирикиш реакциясидек, реакцияга киришувчи реагент ҲН билан водород боғ орқали комплекс бирикма ҳосил қилади:



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



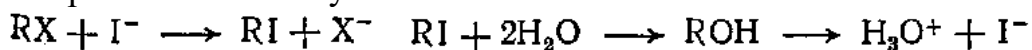
Қўшбоғли асосларни катализда энг яхши самара берадиган бирикиш реакциялари  $\alpha$ -оксидларни спиртлар карбон кислоталар, феноллар, меркаптанлар, водородсульфид ва синил кислота билан бирикиш реакциялари ҳисобланади:



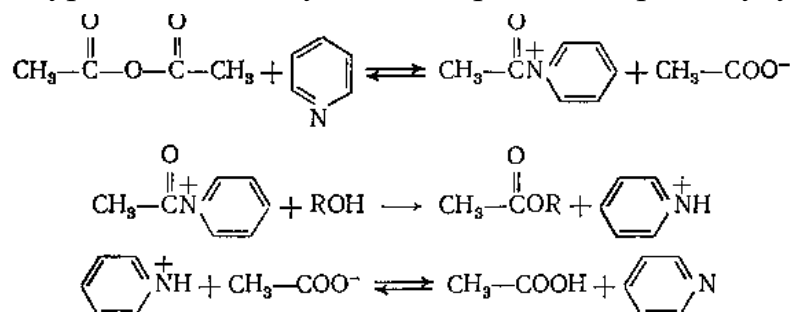
Нуклеофил катализдаги  $RZ + Y \rightarrow RY + Z$  алмашиш оддий кетма-кет содир бўладиган 2 та нуклеофил ўрин алмашиниш реакциясидан иборат:



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 жараёни олиш мумкин:

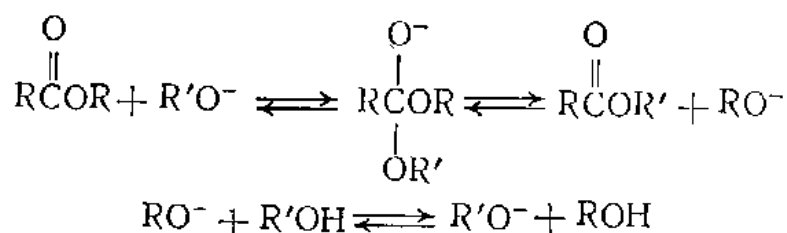


Карбон кислоталар ҳосилаларидаги карбоксил гуруҳи билан алмашиш ҳисобига содир бўладиган нуклеофил катализ кенг тарқалган. Ангидрид ва хлорангидридларга айланиш реакцияларида учламчи аминлар фаол нуклеофил катализатор ҳисобланади. Ушбу реакциялар механизми оралик катион ацилпиридин (ёки ациламмоний  $RCO^+NR_3$ ) ҳосил бўлиши билан содир бўлади. Ацилпиридин катиони—энг эффектив ацилловчи агент ҳисобланади, чунки ундаги тўртламчи азот кучли электроакцепторлик хусусиятига эга:



Мураккаб эфирларни алкоғолиз реакцияларид нуклеофил катализнинг бошқа тури содир бўлиши мумкин ва бу жараёнда катализатор сифатида реагентнинг қўшбоғли асоси қўлланилади. Бирикиш реакцияларидагидек

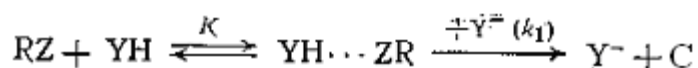
куш боғли асоснинг реагентга нисбатан юқори нуклеофиллик хусусиятига эга эканлиги сабабли жараён тез содир бўлади (катализатор иштирокида эримайдиган реакцияларга нисбатан):



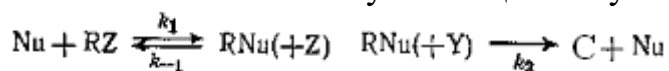
Нуклеофил реагентлар таъсирида борадиган реакцияларга—гидроксиллаш, аминлаш ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2\text{Na}$  таъсири) жараёнлари мансубдир.

### 3.2. Нуклеофил катализ реакциялари кинетикаси.

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



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



Агарда биринчи босқич бирикиш ( $\text{Z}$  бўлмаганда), иккинчи босқичи мономолекуляр реакциясидан иборат ( $\text{Y}$  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 тавсивга 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 бир-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

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

Охирги тенглама нокаталитик реакциялар учун.

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

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

$$[\text{X}] = \frac{k_1 [\text{A}]}{k_{-1} [\text{Z}] + k_2 [\text{Y}]} \quad r = k_2 [\text{X}] [\text{Y}] = \frac{k_1 k_2 [\text{A}] [\text{Y}]}{k_{-1} [\text{Z}] + k_2 [\text{Y}]} \quad (3.3)$$

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

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

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

реакция тезлигининг охирги тенгламасини беради

$$r = \frac{k_1 k_2 C_K C_{\text{RZ}} C_Y}{k_{-1} C_Z + k_2 C_Y + k_1 C_{\text{RZ}}} \quad (3.4)$$

Маълумки жуда кичик миқдорларда боровчи битта ёки иккита элементар реакцияларни босқичлари тезлигини ҳисобга олмаса ҳам бўлишлиги қабул қилинган. Шу сабабли (3.4) тенглама махражидаги битта ёки иккита кушилувчини эътиборга олмаса ҳам бўлади, натижада (3.4) 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  $k_2 C_4 \gg k_1 C_{\text{RZ}}$  бўлса, бу ҳолда махражда фақат  $k_2 C_4$  қиймат қолади ва у тенглама суратидаги ҳад билан қисқаради, натижада реакция тезлиги

$$r = k_1 C_K C_{\text{RZ}} \quad (3.5)$$

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  $k_2 C_4 \gg k_1 C_{\text{RZ}}$  ва  $k_1 C_{\text{RZ}} \gg k_2 C_4$  бўлса

$$r = k_2 C_K C_Y \quad \text{бўлади} \quad (3.7)$$

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

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

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

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

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

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

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. (3.4.) 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 RNu модда ва Y ни ўзаро таъсирланиши ҳисобидан реакция тезланишини белгилайди. (3.3) тенгламага мувофиқ бундай шароитларда реакциянинг биринчи босқичида  $[Nu]$  ва  $[RNu]$  концентрацияларини бир бирига яқин қийматлари билан мувозанат қарор топади:

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

6. Реакция тезлигини ифода этувчи (3.4) тенгламанинг барча хадларини ўлчаш мумкин деб ҳисобланса жараённинг биринчи босқичида мувозанат қарор топмайди ва  $[Nu]$  ҳамда  $[RNu]$  ларни концентрация қийматлари (3.4) тенглама орқали ифодаланади.

Гомоген каталитик реакциялар кинетикаси одатда даврий шароитларда ўрганилади. Бунда реакция аралашмасининг ҳажми хар 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  $C \cong [YH]$  деб эътиборга олиш мумкин бўлади. Бундай шароитда (3.2) 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 (3.4)- (3.10) тенгламалар куйидагилардан 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.



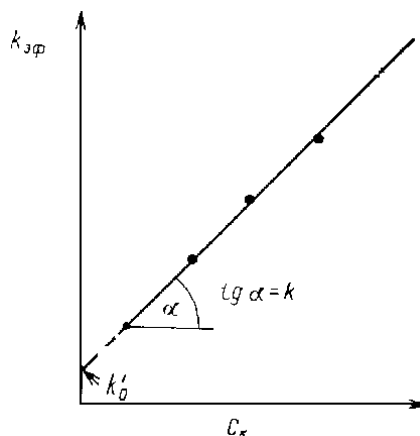
Бу тенгламалар осон интегралланади ва боғланишларни график тарзда ҳам ифодалаш мумкин.  $k^1$  ва  $k^4$  ларни  $C_{Y,O}$  ёки  $C_{RZO}$  лар билан боғлиқлигини аниқлаш учун турли қийматларда тенг шароитларда қўшимча равишда тажрибалар ўтказилади.

Кинетик тенгламалардаги константаларни аниқлашнинг дифференциал усули ҳам мавжуд. Жумладан,  $V=k'C/(k^n+C)$  тенгламани қуйидаги уч хил тўғри чизиқли боғланиш ҳолатларига ўтказиш мумкин:

$$\frac{C}{r} = \frac{k''}{k'} + \frac{C}{k'} \quad r = k' - \frac{k''r}{C} \quad \frac{1}{r} = \frac{1}{k'} + \frac{k''}{k'} \cdot \frac{1}{C}$$

Булардан охириги боғланишдан амалда кенг фойдаланилади.

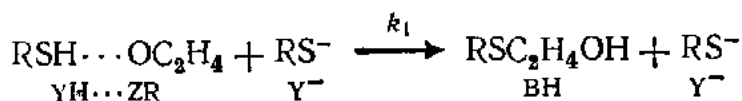
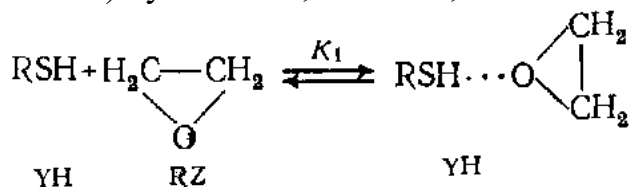
$k'$  ҳар вақт катализатор концентрациясига тўғри чизиқли боғланган бўлиб ( $k'=kC_k$ )  $k_{эф}$ - $C_k$  координаталарида  $k'_0$  аниқлаш ва  $k$  ни ҳисоб лаб чиқариш мумкин (3.2-расм).



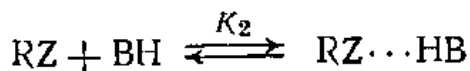
3.2. расм. Реакция тезлик константасини катализатор концентрациясига боғлиқлиги.

Нуклеофил каталитик реакцияларнинг кинетик тенгламаларини мураккблашишига ҳосил булаётган маҳсулотларни реакция тезлигига таъсири ва катализатортабиатини вақт бирлиги ичида узгариб туриш ҳам сабабчи бўлади.

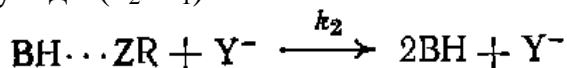
Меркаптанларни нуклеофил тарзда моддаларни бириктириб олиш реакцияларида ҳосил булувчи маҳсулотлар жараён тезлигини ошириш (автокатализ) кузатилган, масалан,



Реакция натижасида ҳосил бўлувчи спирт-ВН дастлабки этиленоксидни (RZ) меркаптан (YH) га нисбатан кучли фаоллаштиради ( $k_2 > k_1$ ):



Натижада ёнма-ён (параллел) равишда тез боровчи реакция туфайли  $Y^-$  махсулотлар хостл бўлади ( $k_2 > k_1$ )



Бундай автокаталитик реакциянинг асосий кинетик тезлик тенгламаси тенг:

$$r = K_1 k_1 C_{YH} C_{Y^-} - C_{RZ} + K_2 k_2 C_{BH} C_{Y^-} - C_{RZ}$$

$YH$  куп миқдорда олинса ва  $C_{Y^-}$  қиймати ўзгармаса бу тенглама қуйидагича ўзгаради:

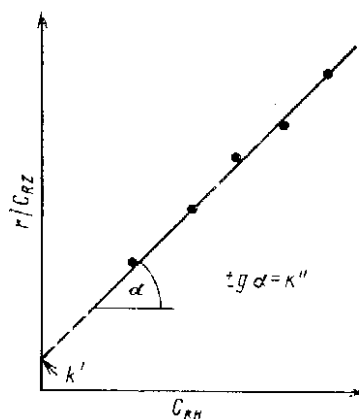
$$r = (k' + k'' C_{BH}) C_{RZ}$$

бу ерда

$$k' = K_1 k_1 C_{Y^-} - C_{YH,0} \quad \text{ва} \quad k'' = K_2 k_2 C_{Y^-}.$$

Бу тенгламанинг параметрларини аниқлаш учун дифференциал усулдан фойдаланиш мумкин (3.3- расм). Бунинг учун  $r/C_{RZ}$  боғланишлар графиги чизилади ва ундан  $k'$  ҳамда  $k''$  лар қиймати топилади.

Нуклеофил каталитик реакцияларни бориш вақтида катализаторларнинг бошқа кўринишларга айланиши реакция тезлигини битта тенглама билан ифодалашга имконият яратмайди. Бундай шароитларда Катализаторни турли формалари концентрацияларини реагентлар концентрациясига боғликлигидан қушимча дифференциал тенгламалар келтириб чиқарилади.



3.3 -расм. автокаталитик нуклеофил реакцияларни тезлик константаси аниқлаш усули.

### 3.3. Нуклеофил катализ селективлиги

Олдинги булимларда нуклеофил катализ бориш хақида келтирилган назарий маълумотлардан (3.1 ва 3.2 лар) бу жараёни амалга ошиш самарадорлиги нуклеофилни субстракт реакция махсулотини ҳосил қилувчи асосий реагент) ёки  $YH$  ни субстракт комплекси билан узаро таъсирланишига боғликлиги қуриб утилди. Бу босқичнинг тезлик Катализаторни нуклеофиллигига боғлиқдир. Реагентларни нуклеофиллик хоссаси эса унинг асослилик ва кутбланиши билан ифодаланади.  $Nu$  нуклеофилни унинг аослиги ва кутбланиши билан миқдорий боғланиш эдварс тенгламаси билан аниқланади:

$$\lg(k_{\text{Nu}}/k_{\text{H}_2\text{O}}) = \alpha P + \beta H \quad (3.12)$$

бунда,  $[k_{\text{Nu}}/k_{\text{H}_2\text{O}}]$ – Nu ни сувга нисбатан нуклеофиллиги (унинг қиймати тегишли тезлик константалари нисбатига тенг);  $P = \lg(R_{\text{Nu}}/R_{\text{H}_2\text{O}})$ –нисбий кутбланишни характерловчи параметр R рефракция,  $\lg R_{\text{H}_2\text{O}} = 0,5647$ );  $H = \lg(K_{\text{B}}^{\text{Nu}}/K_{\text{B}}^{\text{H}_2\text{O}})$  нуклеофилнинг сувга нисбатан асослигини характерловчи параметр ( $K_{\text{B}}^{\text{Nu}} = \frac{[\text{NuH}^+][\text{HO}^-]}{[\text{Nu}]}$ ;  $\lg K_{\text{B}}^{\text{H}_2\text{O}} = 15,74$ )  $\alpha$  ва  $\beta$  бораётган реакцияни нуклеофилнинг кутбланиш (P) ва асослиги (H) қийматларига нисбатан сезгирувчанлигини характерловчи параметрлар. Сув, спиртлар, кислоталар ва бошқа эритувчи иштирокида борувчи нуклеофил илмашиниш реакцияларда борувчи нуклеофил алмашиниш реакцияларда нуклеофил кутбланиши хоссасини узгариши таъсир курсатади. Сувли эритмаларда бундай реакцияларда  $\alpha = 3,60$  ва  $\beta = 0,0624$  га тенг. Нисбий нуклеофиллик қийматлари  $E_{\text{N}} = \lg(k_{\text{Nu}}/k_{\text{H}_2\text{O}})$  3.1 жадвалда келтирилган.

### 3.1-жадвал

#### Нуклеофил алмашиниш реакцияларидаг $E_{\text{N}}$ нинг қийматлари

Нуклеофил [Nu]	H	P	$E_{\text{N}}$	[Nu]	H	P	$E_{\text{N}}$
F <sup>-</sup>	4,90	-0,149	-0,23	HO <sup>-</sup>	17,48	0,142	1,60
H <sub>2</sub> O	0	0	0	NH <sub>3</sub>	11,22	0,184	1,84
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	6,46	–	0,95	CN <sup>-</sup>	10,88	0,383	2,01
Cl <sup>-</sup>	-3,00	0,389	1,21	I <sup>-</sup>	-9,00	0,719	2,02
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	11,74	–	1,46	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	3,60	–	2,52
Br <sup>-</sup>	-6,00	0,539	1,57	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>	18,3	–	3,28

Агарда нуклеофилликни моддаларнинг асослик курсаткичи белгиласа Эдвардснинг тенгламасидаги биринчи хадни ҳисобга олмаса ҳам бўлади (яъни  $\alpha P \leq \beta H$  бўлса) ва бу ҳолатда Бренстед тенгламаси ҳосил бўлади:

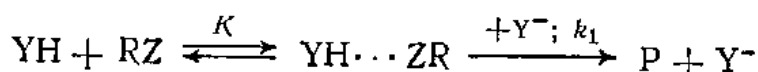
$$\lg(k_{\text{Nu}}/k_{\text{H}_2\text{O}}) = \beta H = \beta \lg(K_{\text{B}}^{\text{Nu}}/K_{\text{B}}^{\text{H}_2\text{O}}) \quad (3.13)$$

Бунга кура,

$$k_{\text{Nu}} = G(K_{\text{B}}^{\text{Nu}})^{\beta} \text{ ёки } \lg k_{\text{Nu}} = \beta \lg(K_{\text{B}}^{\text{Nu}}) + \lg G \quad (3.14)$$

Одатда фенолянтлар ArO меркаптидлар (RiS<sup>-</sup>) аминлар–RiNH<sub>2</sub> ва бошқа шу каби моддалар иштирокида борадиган нуклеофил каталитик жараёнларда кубланишни узгармас ( $P = \text{const}$ ) деб ҳисобланади. Шунинг учун (3.13) тенгламадаги  $\lg k_{\text{Nu}} - \lg K_{\text{B}}^{\text{Nu}}$  орасида чизикли боғланиш намоён бўлади. Бунда  $0 < \beta < 1$  холда узгаради (нуклеофил алмашинишларда).

Нуклеофил бирикиш реакцияларда нуклеофил (Y<sup>-</sup>) ва унинг YH кислотаси билан қуйидагича боради:



YH нинг кислоталиги усиши билан мувозанат константаси ортади ва реагентни [YH...ZR] комплексидаги фаоллиги кучаяди, натижада реакция тезлашади, яъни  $k_1$  ортади. YH ни кислоталиги ошган сари Y<sup>-</sup> нинг асослиги пасаяди.

Нуклеофил каталитик жараёнларда каталитизатор ва узаро таъсирланаётган реагентлар солватланишни орқали содир бўлиши аниқланган. Бу ҳолат нуклеофил катализ самарадорлиги бевосита таъсир утказиш мумкин.

Нуклеофил катализатор фаоллигига эритувчиларни таъсири барча реакциялар учун тааликлидир. Бу ҳолат  $[M^+ Y^-]$  кўринишда ифода қилинида. Энг юқори тезлик билан борадиган реакциялар апротон эритувчилар (диметилформаид, диметилсульфоксид, ацетонитрил, тетраметиленсульфон) да содир бўлади. Бунда туз диссоциаланади, эркин анион  $Y^-$  амалда эритувчи билан узаро бирикмайди. Протонли хусусиятга эга эритувчилар (сув, метанол, этанол) да эркин  $Y^-$ нинг нуклеофиллик фаоллиги 2-5 мартаба пасаяди. Бунга водород боғланишли  $[Y^-\dots(HOR)_n]$  сольватларни ҳосил бўлиши асосий сабабчисидир. Ўртача кутбланиш ( $15 < E < 40$ , юқори спиртлар, ацетон) хусусиятига эга булган эритувчиларда  $M^+Y^- \leftrightarrow M^+ + Y^-$  диссоциаланишни мувозанати ионлар жуфтлиги ҳосил бўлиш томонига силжийди. Анионни ( $Y^-$ ) катион билан ассоциацияланиш анионни нуклеофиллик фаоллигини камайтиради. Катионнинг улчамларини купаиши анионнинг нуклеофиллигини ортишига ҳар вақт ижобий таъсир этади. Бу ҳолатни катализатор танлаш даврида ҳисобга олиш керак.

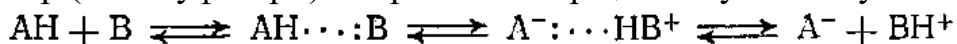
Нуклеофил катализатор танловчанлиги (селективлиги) протон хусусиятига эга булган эритувчилар иштирокида борадиган реакцияларда сальво изланиш ходисаси содир бўлиши билан ифодаланади, яъни



Натижада, катализ вақтида анионлар ( $A^-$ ) эритувчилар билан кушимча боғланишлари ҳисобидан ёнланма маҳсулотлар ҳосил бўлади. Нуклеофил катализаторлари танловчанлиги тулик ифода этувчи умумий қонуният реакция учун узига хос хусусиятлар йигиндисидан иборат.

### ***3.4. Кислота-асос ва электрофил катализ механизми.***

Кислота катализ. Органик моддаларни синтезида протонлик хусусиятига эга булган  $-H_2SO_4, HCl, H_3PO_4, ArSO_2OH, HCOOH$  ва бошқа кислоталар иштирокидаги катализ жараёнлари кенг тарқалган бўлиб, гидратация ва дегидратация, этерификация, алкиллаш, карбонил бирикмалар конденсациясида энг куп қулланилади. Маълумки, протонли кислоталар асослар билан кислота-асос (протолитик) мувозанати киришади ва бунда кислотанинг кучи ва мухитнинг ҳоссасига боғлиқ ҳолда заряд берадиган оралик комплекс бирикмалар (водород боғ ҳисобига), заряд берадиган комплекслар (ион жуфтлари) ва эркин ионлар ҳосил бўлиши мумкин:



Эркин ёки лабил электрон жуфтли органик асос реагентлар протон бириктериш хусусиятига эга. Уларга мисол қилиб кислород ва азотли бирикмаларни ( $ROH, RCOOH, R_2CO, R_3N$ ), шунингдек,  $\pi$ - электронли туйинмаган ( $C=C, C \equiv C$ ) ёки ароматик боғли бирикмаларни олиш мумкин. Уз навбатида, протонли катализ нафақат протонли кислота-катализаторнинг диссоциацияланмаган шакли ҳисобига содир булмасдан кислота ҳоссали эритувчи ( $RCOOH, ROH, H_2O$ ), шунингдек аралашма таркибидаги протонли молекулар, протонни эритувчига узатиш ҳисобига ( $S + HA \leftrightarrow SH^+ + A^-$ ) ҳосил

бўладиган ионий ионлар, масалан  $\text{H}_3\text{O}^+$  ва  $\text{RO}^+\text{H}_2$  ҳисобига содир бўлиши мумкин.

Органик регентнинг протонланиши мусбат заряд ҳосил бўлиши ва кушни боғлар кучли кутбланиш содир бўлишига олиб келади, натижада атомларнинг бирортасида электрон танқислиги пайдо бўлади, бу эса кейинги кимёвий узгаришларни осонлаштиради. Бу жараён икки механизм асосида содир бўлиши мумкин: А-1 ва А-2.

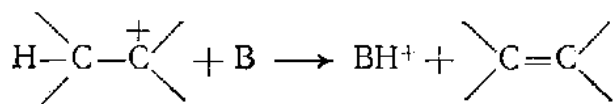
Биринчи механизм буйича протонирланган молекуладаги  $\sigma$ -боғ ҳисобига мономолекуляр парчаланиш босқичи содир бўлади:



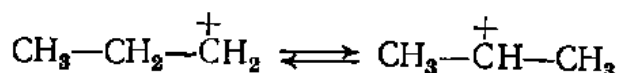
Бундай парчаланиш реакцияни бошлайди. Электрондорлик хоссага эга уринбосарлари реакцияга ижобий таъсир курсатади, карбкатион тезда нуклеофил - реагенти билан реакцияга киришади ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ROH}$ ,  $\text{RCOOH}$  ва х.к.)



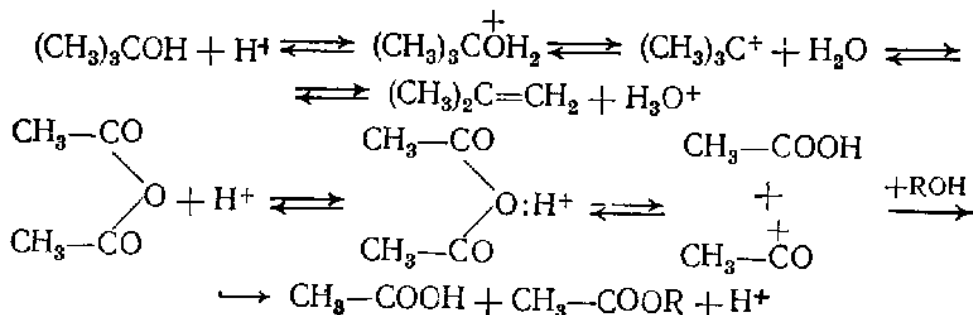
ёки асос билан реакцияга киришади, натижада туйинмаган бирикма ҳосил бўлади:



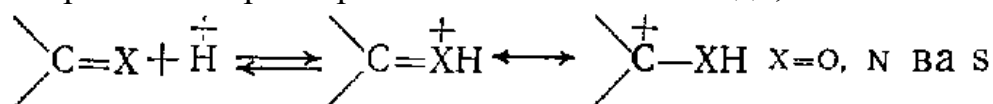
Биринчи босқичда ҳосил булган карбкатион баъзида барқарор холгача изомерланади:



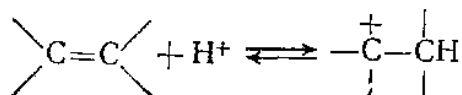
А-1 механизми буйича содир бўладиган реакцияларга спиртлар, оддий ва мураккаб эфирлар, азотли бирикмаларни стабилланган оралик катионлар ҳосил қилишни мисол қилиш мумкин:



А-2 механизми буйича содир бўладиган реакция турлари анча кенг. Бу механизм  $\sigma$ -боғли алмашувчи ( $\text{R} \rightarrow \text{XH}^+$ ) томонидан протонланиши туфайли реагентни фаолланишдан ташқари киска боғланиш орқали гетероатом билан углеродни протонни бириктириб олишини ташкил этади, яъни

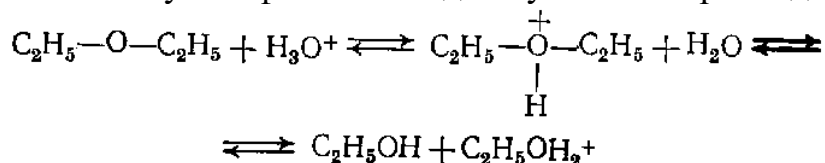


Шу билан бирга бу механизмга иккиламчи углерод-углерод боғларини ҳосил бўлиш ҳам қиради.



Бу боғланиш ва  $-N=O, =S \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}, \diagup P=O$  бошқа боғлар ҳисобидан ҳам содир бўлади. Дастлабки моддаларни протонлашиши ҳар вақт биомолекуляр реакция асосида боради. Иккинчи реагент табиати ва Катализаторни регенерацияланиши дастлабки бирикмаларни хили ва реакция шароитига боғлиқ.

Гидроксил, эфир, тиоэфир ва амин гуруҳлари кислотали механизм буйича алмашиниш реакциясига учрайди. Бунда туйинган углерод атомлари протонланган нуклеофил томонидан кучли таъсирланади:



Куччилик реакциялар учун оксоний иони ( $H_3O^+$ ) ва  $OH^-$  ионлари катализатордир. Демак, кучсиз кислота ва асосларнинг каталитик активлиги  $P_H = -\lg[H_3O^+]$  қийматига пропорционалдир. Кучли кислота ва асосларда эса уларнинг каталитик активлиги кислоталик функцияси  $H_0$  (ёки асослик функцияси) га боғлиқ.  $H_0$ -ни баъзан Ҳаммет функцияси деб ҳам айтилади ва у тенг

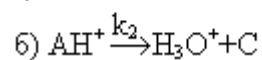
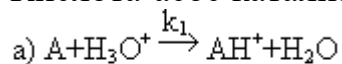
$$H_0 = -\lg h_0 \quad (3.15)$$

$h_0$  муҳит хоссасига боғлиқ катталиқ бўлиб, унинг қиймати канчалик кичик бўлса, маълум асос кучлироқ протонлашган бўлади. Шундай қилиб  $h_0$  қиймати муҳитнинг протон бериш қобилиятини характерлайди ва шунга кура уни муҳитнинг кислоталиги дейилади:

$$h_0 = \frac{a_{H_3O^+}}{a_{H_2O}} \cdot \frac{\gamma_A}{\gamma_{AH^+}}$$

бу ерда,  $\gamma_A, \gamma_{AH^+}$ - ионлашмаган ва ионлашган асоснинг активлик коэффициентлари, а-активлик. Суялтирилган эритмаларда  $a_{H_2O} = 1, \gamma_A = \gamma_{AH^+} \approx 1$  ва демак,  $a_{H_3O^+} \approx [H_3O^+]$  бўлади.

Кислота-асос катализ қуйидаги механизм билан боради:



ва домо  $k_1 \gg k_2$  бўлади. Бунда, А-субстракт, С-маҳсулот.

Демак,

$$v = k_2[AH^+]$$

$k_2$ -чин тезлик константаси. Агар диссоциаланиш даражаси ( $\alpha$ ) орқали ёзилса

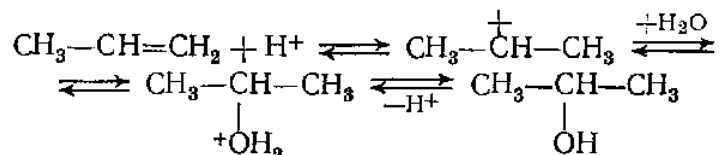
$$\alpha = \frac{[AH^+]}{[A]} \quad \text{бўлганидан } v = k_2\alpha[A] \quad v = k_{эфф}[A] \quad \text{тенг (3.18)}$$

Бу ерда,  $k_{эфф}$ - эффектив тезлик константаси бўлиб амалда тажрибалар утказиш орқали топилади.

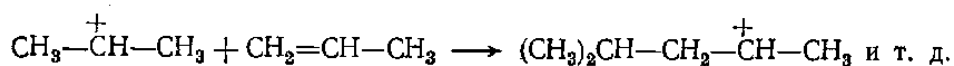
Реация тезлиги (V) га реагентларнинг миқдори (концентрация) дан ташқари тажрибалар утказиш шароитида мавжуд ҳар хил омиллар (фактор)

таъсир килади. Бу омилларга реакция муҳити (pH), ингибиторлар (реакцияни секинлатувчилар), активаторлар (реакцияни боришини тезлатувчилар) ва бошқалар киради. Мана шундай омиллар таъсир қилмайдиган шароитда олиб борилган ва демак, фаол (актив) масалалар таъсири қонунига мувофиқ аниқланган омиллар мавжудлигида тажрибалар утказиб топилган тезлик кузатилган (ёки эффе́ктив) тезлик деб аталади. Купчилик реакцияларнинг тажрибаларда кузатилган тезлиги олинади.

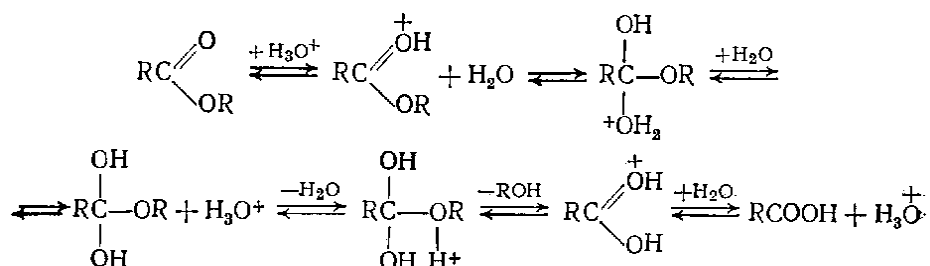
Киска боғлар орқали протонланган бирикмалар нуклеофилни бириктириб олишни давом эттириш ва протонни ажратиш мумкин.



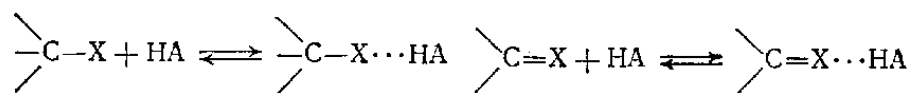
Шунингдек бу хилдаги бирикмалар ароматик ёки иккиламчи боғлар ёрдамида ҳам бириктириш ва пропонни ажратиш аниқланган:



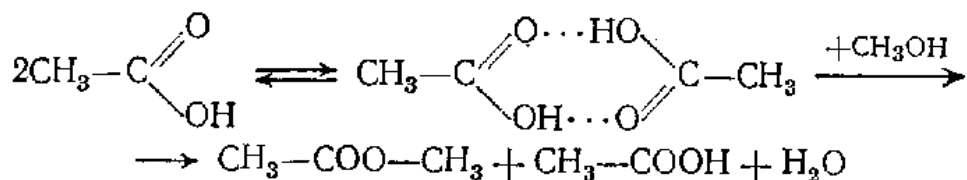
Карбон кислотасининг ҳосилалари (RCOZ) реакцияларида протонланган карбоксил гуруҳига нуклеофилни бирикиши кейинчалик Z ва урин олиш махсулотини ҳосил бўлишига сабабчи бўлади, яъни



Кучсиз асосли ҳоссага эга реагентлар, кучсиз кислотали катализаторларда ва кутбланмаган эритувчиларда кислотали катализ жараёни кислотадан реагентга протонни тулик бермаслик ҳолатида кечади. Шу сабабли Ушбу кислота-асос катализи вақтида кислотани реагент билан водород боғланиши ҳисобидан ҳосил булувчи комплекси вужудга келиш даврида жараён тухтаб қолади:



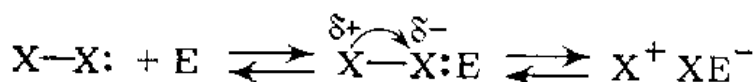
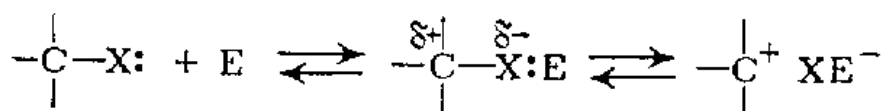
Ушбу комплексларда C-X боғларни кутбланиши реагентларни махсулотларга айланишини таъминлайди, аммо протон бериш самарадорлиги бир мунча пастдир. Масалан, уксус кислотасини спиртлар билан этерификациялаш реакцияларида кислотали катализатор вазифасини (агар бошқа кучли кислота қушилмаса) уксус кислотасини иккинчи молекуласи бажаради:



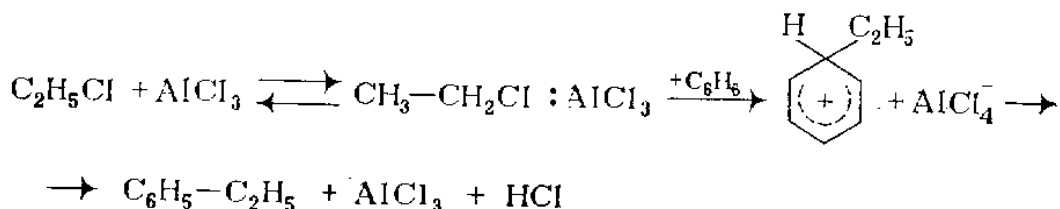
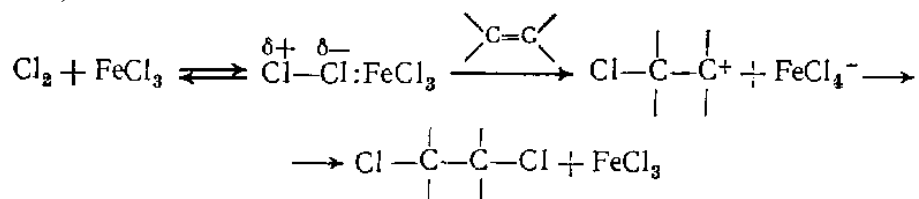
Бундай шароитларда реакция катализатори сальватланишга хос равишда харакат килади. Электрофил катализ Льюис кислоталари томонидан амалга оширилади. Бундай хил кислоталарга эркин холдаги жуфт электрон асосидан фойдаланиш хоссасига эга булган нейтрал бирикмалар ва ионлар мисол бўлади Апротон кислоталар:  $\text{ZnCl}_2, \text{AlCl}_3, \text{FeCl}_3, \text{TiCl}_4, \text{SnCl}_4, \text{BF}_3$  ларни айрим тузлари,  $\text{Li}^+, \text{Ag}^+, \text{Hg}^{2+}$  металл ионлари,  $\text{SO}_3, \text{P}_2\text{O}_5, \text{R}^+, \text{NO}^+$  ва бошқалар Льюис кислоталарига киради. Бу кислоталарни асослари ёки электрон жуфти булган органик реагентлар билан донор-акцептор боғланиш туфайли узаро таъсирланади:



Донор акцептор боғланишли комплекс бирикмани электрон катализатор ёрдамида ҳосил бўлиши галогенни молекулани колган кисми билан кучли кутбланишга ёки узили шорқали ион жуфти таркибида катионни вужудга келишига олиб боради:



Жараён мувозанатида ҳосил булувчи катион (ёки кутбланган молекула) кейинчалик кучли электрофил заррачалар ва карбкатионларга ухшаб осонликда айланиш реакцияларида иштирок этади (катализатор регенерация килинади):



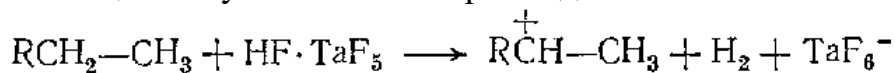
Льюис кислоталарининг айрим комплекслари, яъни



дастлабки кислоталарга нисбатан протон берувчи донор сифатида анча самаралироқ эканлиги топилган. Оралик модда сифатида карбкатионлар ҳосил килиш билан борадиган реакцияларда Ушбу комплекслар жуда фаол катализатордир. Жумладан,  $\text{HF} \cdot \text{TaF}_5$  комплекси жуда кучли кислота

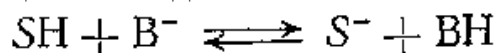


хисобланиб углеводородлар молекуласидан гидрид-ионни ажралиб чикиб карбкатион ҳосил бўлишини таъсирнлайди:

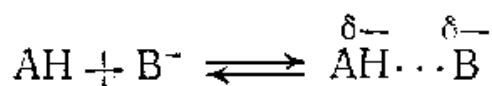
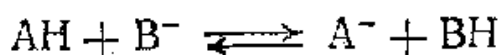


Бундай моддаларнинг айрим реакцияларида фаол электрофил катализатор сифатида металл ионлар муҳим урин эгаллайди.

Асос катализи эркин ёки лабил электрон жуфти бор булган моддалар, яъни асослар орқали содир бўлади. Бу вақтда анионлар  $\text{HO}^-$ ,  $\text{RO}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$  ва бошқа нейтрал молекулалар ( $\text{NH}_3(\text{CH}_3)\text{N}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5$  ва ) асосий катализаторлар бўлиб ҳисобланади:

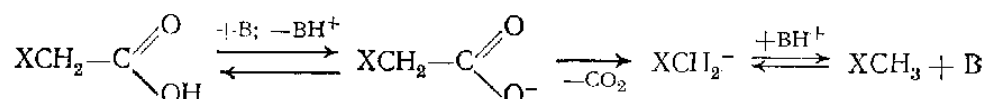


бу ерда ,  $\text{SH}=\text{H}_2\text{O}, \text{ROH}, \text{RCOOH}$  ва шу кабилар. Асосли катализда реагент кислотали хоссаларга эга бўлиш лозим ва протонни ажралиши хисобидан у фаоллашади, натижада водород боғланишли анион ёки комплекс ҳосил бўлади:



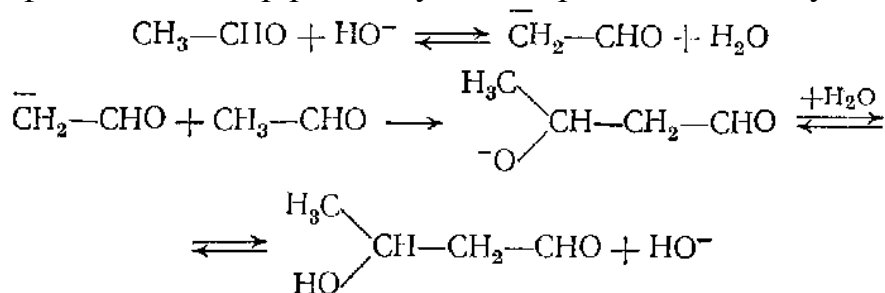
Активланган реагентни бундан кейинги парчаланишни иккита турга бўлиш мумкин:

1. Мономермолекуляр парчаланиши. У протонни узилишидан кейин анионнинг электрон зичлигини қайта тақсимланиши натижасида содир бўлади:

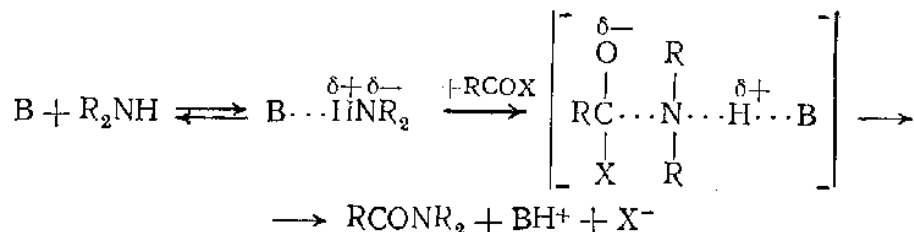


Катализатор томнидан фаоллаштирилган реагентни нуклеофил сифатида иккинчи реагент билан реакцияга киришиши.

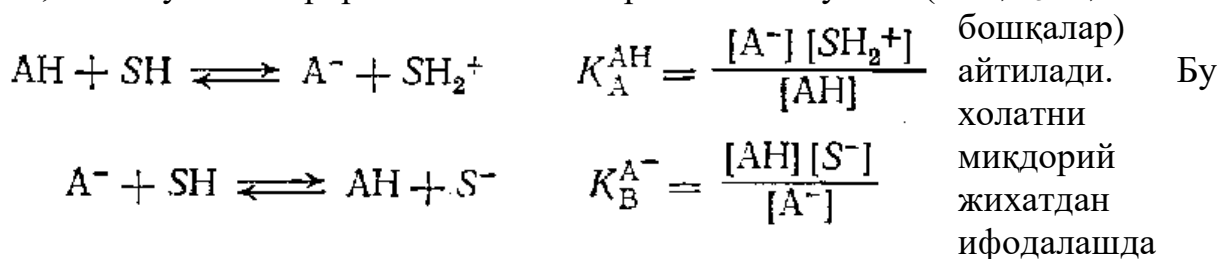
Баён этилган бу реакциялар бориш механизми буйича нуклеофил катализ жараёнларига жуда ухшаш. Факат каталитик занжирда яна бир вужудга келиш билан фаркланади. Бу вақтда вужудга куелиши билан факрланади. Бу вақтда катализатор реагентдан протонни ажратади натижада нуклеофил катализатор ролини уйновчи реагент ҳосил бўлади:



Бошқа ҳолатларда эса протонни тулик ажралиши содир булмайди ва реагентни нуклеофиллик хоссаси асос-катализаторни водород боғланиш ҳосил килиш туфайли ошиб боради:



Органик синтез амалиётида протон кислоталар билан каталитик жараёнларни олиб бориш кенг тарқалган. Бренстедни кислота-асос назария сига мувофиқ кислота сифатида эркин ҳолда мавжуд бўлмайдиган протон эмас, балки унинг бирорта асос билан бириккан маҳсулоти ( $HCl, H_3O^+, H_2O$  ва



мувозанат константа қийматидан фойдаланилади:

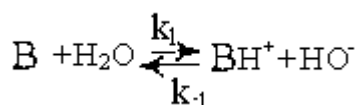
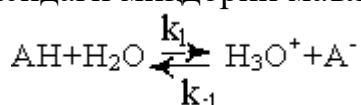
(3.19)

(3.20)

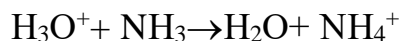
$$K_A^{AH} K_B^{A^-} = [SH_2^+][S^-] = K_{SH} \quad (3.21)$$

бу ерда,  $SH$ - стандарт асос ёки кислота сифатида ишлатиладиган эритувчи (масалан,  $H_2O$  ёки  $ROH$ ).

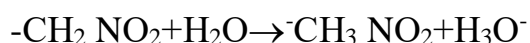
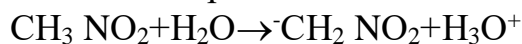
Кислота ва асослар катализаторлигида борадиган реакцияларни кинетик жихатдан ифода этиш учун мувозанатни қарор топиши тезликлари тўғрисидаги микдорий маълумотлар қуйидаги реакциялар учун олинган:



$O, N,$  ва  $S$  иштирокида борадиган реакциялар катта тезлик константасига ( $10^9 \div 10^{11}$  л/моль·с) эга бўлиб термодинамик нуқтаи назаридан тулиқ амалга ошириш мумкинлиги аниқланган, масалан,



$C-N$  кислоталари ва уларни анионларини сув билан реакцияси 6-10 мартаба секин боради:



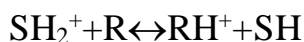
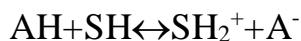
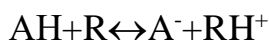
Льюис кислоталари иштирокида содир бўлувчи реакциялар ҳам анча тезликда борувчи жараёнлардир.

### 3.5 Кислота-асос катализи кинетикаси

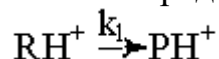
Кислота ва асолар катализаторлигида борадиган купгина реакциялар тезлиги асосан мухитнинг кислоталигига караб аникланади. Колган вақтларда реакция тезлиги кислота ёки асоснинг умумий концентрациясига ҳам боғлиқ бўлади. Сувли эритмаларни реакция мухити курсаткичини (рН) доимий тарзда бир хил бўлиб туришини таъминлаш учун буфер эритмалар ишлатилади. Кинетика нуктаи назардан реакциялар тезлигига буфер эритмаларнинг концентрацияларини таъсири ( $[H_3O^+]=const$ ) ёки  $[AH] / [A^-]=const$  бўлганида:– ўзига хос (специфический) ва умумий.

Ўзига хослик хусусиятига эга катализ турида реакция тезлиги фақат рН(Н) қиймати ёки  $[H_3O^+]$  ёхуд  $[HO^-]$  ионлари концентрациялари билан ифодаланади ва реакцияда иштирок этилаётган бошқа кислота ёки асосларнинг концентрацияларига боғлиқ булмайд. Шу ҳолдаги реакциялар тезлигини мухитнинг рН қиймати буйича узгаришни намунавий хиллари 3.5 - расмда берилган. Умумий катализ жараёнида реакция тезлиги мухит рН га буфер эритмасида мавжуд бўлган кислота ёки асослар концентрациясига ва табиатига бевосита боғлиқ бўлади (3.6-расм).

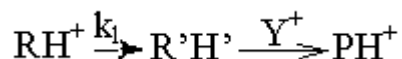
Узига хос булган кислотали каталитик жараёнларда реакция мувозанати тез руй беради ва протонланган реагент аста-секинлик билан реакция махсулотига айланади. Бу жараёнлар мувозанати (уни амалда протолитик мувозанат деб ҳам айтилади) кислота катализатор  $[AH]$ , реагент  $[R]$  ва эритувчи  $[S]$  орасида протон узатиш реакцияларини уз ичига олади, яъни



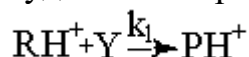
$RH^+$  ни кейинги узгаришлари мономолекуляр реакцияҳолида (А-1) механизм боради:



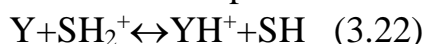
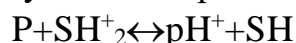
ёки



ёхуд иккинчи реагент билан қуйидагича содир бўлади (А-2 механизм):



Протонланган реакция махсулоти  $[PH^+]$  ва иккинчи реагент  $Y$  ҳамма вақт нулеофил хоссага эга бўлади. Шу сабабли унда асослилик хусусияти булганлиги учун протолитик мувозанатларда иштирок этади:



O, N, S ва F атомлари орқали протонланадиган реагентлар иштирокида боровчи барча каталитик реакциялар юқоридаги катализ схемаси бўйича боради. Шу схемаларга мувофиқ реакция тезлиги қуйидаги кинетик тенгламалар билан ифодаланади:

$$v = k_1 [RH^+] \quad (A-1)$$

$$v = k_1 [R_{II}^+] [Y] \quad (A-2)$$

Бу ерда  $[RH^+]$  -протонланган регент концентрацияси  $[Y]$  -эркин холдаги нуклеофил регент концентрацияси. Уларни  $C_R$  ва  $C_Y$  холда ҳамда  $[SH_2^+]$  ни  $h$  билан белгилаш киритилган.

A-1 механизми буйича борувчи каталитик жараёнлар учун (3.23) тенгламани куйидагича ёзиш мумкин:

$$C_R = [R] + [RH^+] = \frac{[RH^+] K_A^{RH^+}}{h} + [RH^+]$$

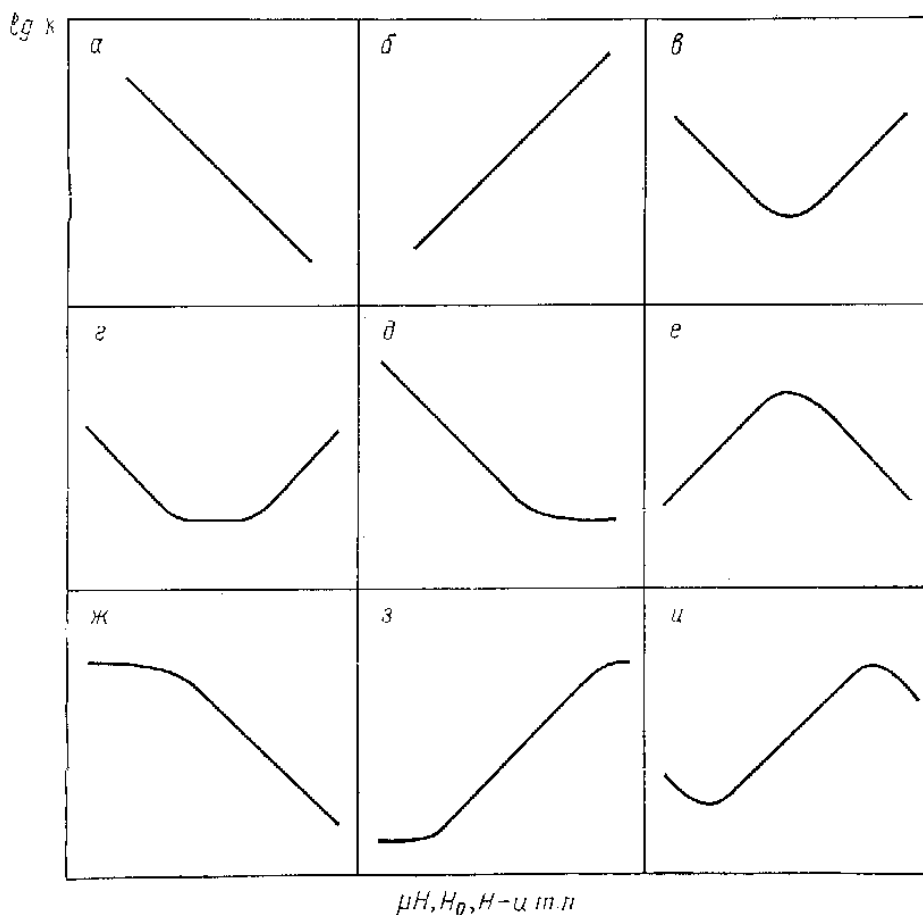
$$[RH^+] = \frac{C_R h}{K_A^{RH^+} + h} \quad r = \frac{k_1 h}{K_A^{RH^+} + h} C_R \quad (3.25)$$

келиб чиқади.

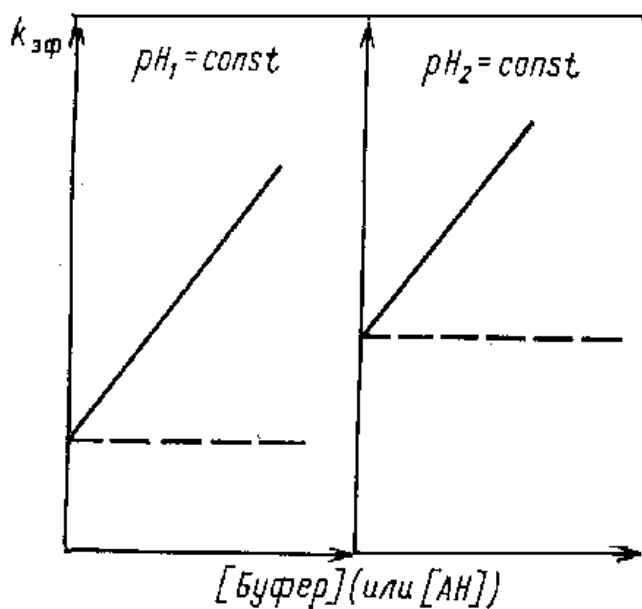
Агар  $h([SH_2])$  доимий булганда  $C_R$  ни вақт буйича узгариши биринчи тартбли реакцияни кинетик тенгламаси билан  $V = k_{\phi} C_R$  ифода килинади. Демак, бундан реакциянинг тезлик константаси массани кислоталик хоссасига боглик (функция) эканлиги куринади:

$$k_{\phi} = \frac{k_1 h}{K_A^{RH^+} + h} \quad (3.26)$$

3.5 расмда бу тенглама логарифм қийматларда ж кўринишли графикга эга бўлади.



3.5- расм. Реакция тезлик константасини мухит кислоталигига боғлиқ графиклари



3.6- расм. Умумий катализда  $k_{эфф}$  ни буфер эритма концентрациясига боғлиқлиги:

1- умумий кислотали катализ

2- узига хос булган кислота-асос катализида ( $pH_1 > pH_2$ ).

Дархакикат, кичик кислоталик мухит ва реагент кучсиз асослик хоссаларга эга булганида (3.26) тенглама куйидаги кўринишга эга:

$$k_{\text{эф}} = \frac{k_1}{K_A^{\text{RH}^+}} h \quad \text{ёки} \quad \lg k_{\text{эф}} = \lg \frac{k_1}{K_A^{\text{RH}^+}} - H$$

ва 3.5 расмдаги а курунишида содир булади.

Реакция мухити кислоталиги юқори ва реагент етарли даражада асослик хоссага эга, яъни шароитда (3.26) тенгламани махражидаги  $K_A^{\text{RH}^+}$  ни ҳисобга олмаса ҳам бўлади, натижада тажриба буйича аникланадиган тезлик константаси мухит кислоталигига боглик булмай қолади, яъни  $k_{\text{эф}} = k_1$  У холда (3.26) тенглама куйидаги кўринишга келади:

$$\frac{1}{k_{\text{эф}}} = \frac{1}{k_1} + \frac{K_A^{\text{RH}^+}}{k_1} \cdot \frac{1}{h}$$

3.28 тенглама буйича  $1/k_{\text{эф}}$  ни  $1/h$ , боғланиш графигидан фойдаланиб,  $k_1$  ва кислоталик константаси -  $K_A^{\text{RH}^+}$  ларни топиш мумкин бўлади. Учламчи спирт ва уларни эфирларини ҳосил бўлиши сирка ангидридини гидролизланиши ва шу каби бошқа 3.28 тенглама мос равишда содир булад. Бу реакциялар кучли кислота таъсирида тезлашади, реакция тезлиги мухит кислоталиги (ҳо,  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ) га мутаносиб бўлиб нуклофил реагент концентрацияси ва табиатига боглик эмас. Концентрланган кислоталар иштирокида А-1 механизми буйича борадиган реакциялар тезлиги (3.25) тенглама билан ифодаланади.

А-2 катализ механизми буйича борувчи реакциялар куйидаги кинетик тенгламаларга эгадир:

$$C_R = [R] + [\text{RH}^+] = \frac{K_A^{\text{RH}^+} [\text{RH}^+]}{h} + [\text{RH}^+] \quad [\text{RH}^+] = \frac{C_R h}{K_A^{\text{RH}^+} + h}$$

$$C_Y = [Y] + [\text{YH}^+] = [Y] + \frac{[Y] h}{K_A^{\text{YH}^+}} \quad [Y] = \frac{C_Y K_A^{\text{YH}^+}}{K_A^{\text{YH}^+} + h}$$

$$r = k_1 [Y] [\text{RH}^+] = \frac{k_1 K_A^{\text{RH}^+} h}{(K_A^{\text{RH}^+} + h)(K_A^{\text{YH}^+} + h)} C_Y C_R$$

(3.29) тенгламадан  $k = \text{const}$  бўлганда А-2 механизми буйича борадиган реакциялар иккинчи тартибли реакцияларни кинетик тенгламалари билан ифодаланади ва тезлик константаси мухит кислоталигига боглик бўлади:

$$k_{\text{эф}} = \frac{k_1 K_A^{\text{YH}^+} h}{(K_A^{\text{RH}^+} + h)(K_A^{\text{YH}^+} + h)}$$

Агар  $h \leq K_A^{\text{YH}^+}$  ва  $h \leq K_A^{\text{RH}^+}$  бўлса (3.30) тенглама куйидагиларга тенг бўлиб қолади.

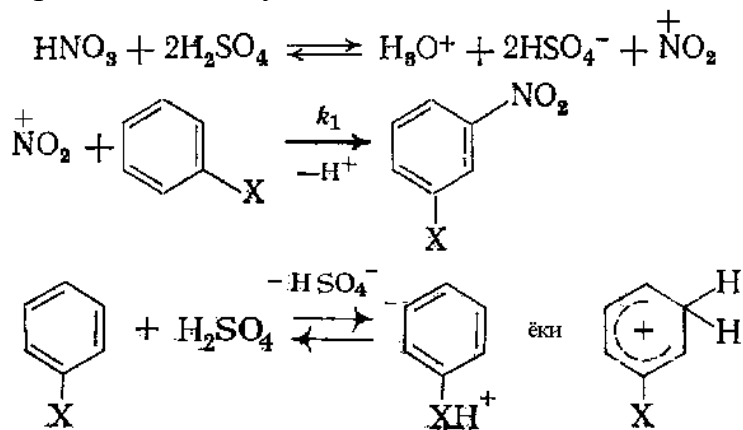
$$k_{\text{эф}} = \frac{k_1}{K_A^{\text{RH}^+}} h \quad \text{ёки} \quad \lg k_{\text{эф}} = \lg \frac{k_1}{K_A^{\text{RH}^+}} - H \quad (3.31)$$

(3.31) тенгламадаги боғланишига 3.5 расми е кўриниши тўғри келади.

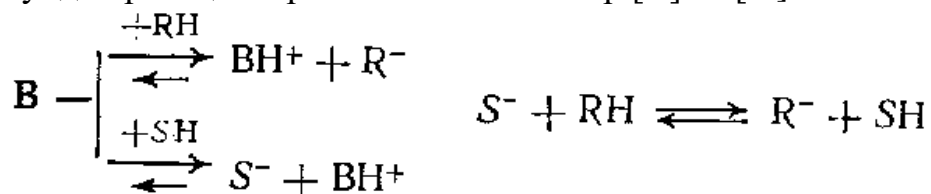
Агарда кислотанинг қийматлари катта яъни  $h \leq K_A^{\text{RH}^+}$ ,  $h \leq K_A^{\text{YH}^+}$  бўлса у холда (3.31) тенглама тенг:

$$k_{\text{эф}} = \frac{k_1 K_A^{\text{YH}^+}}{h} \quad \text{ёки} \quad \lg k_{\text{эф}} = \lg (k_1 K_A^{\text{YH}^+}) + H$$

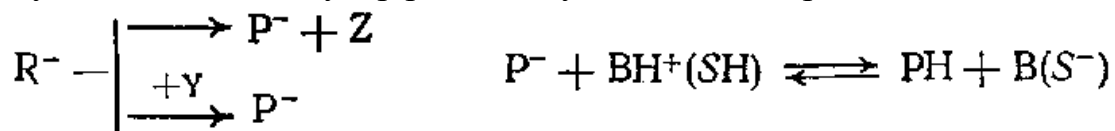
Бу хил кўринишда борувчи реакцияларга ароматик бирикмаларни нитролаш жараёни мисол бўлади:



Узига хос булган (специфик асслилик катализи буйича борадиган кимёвий реакциялар кислота катализи буйича борувчиларга нисбатан кам таркалган. Бундай реакциялар асосли катализатор [B] ва [S<sup>-</sup>] билан тез протонланади:

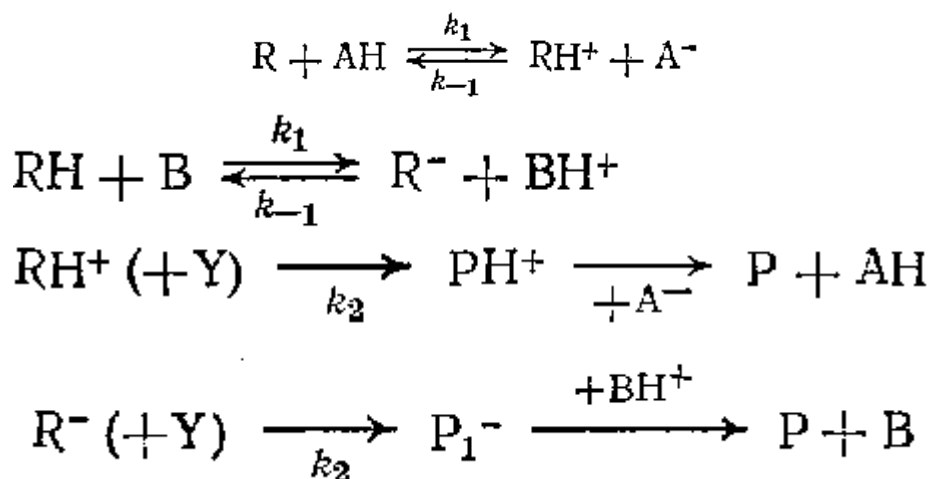


Бу жараёнларнинг кейинги боскичларида фаоллашган реагент [R<sup>-</sup>] ни ҳосил бўлиши мономолекуляр реакция буйича секин боради:



Шу механизми буйича борадиган реакциялар тезлиги миатион (S<sup>-</sup>) ёки pH (H<sup>-</sup>) қийматлари аникланади ва кинетик тенгламалар билан ифодаланиш узига хос булган кислотали каталитик жараёнларникига ухшашдир.

Энди умумий кислота-асос катализ механизми буйича борувчи реакцияларни куриб чиқамиз. Агар асосли катализатор ёрдамида реагент атомидан протон ажралиб чиқиш ёки кислота катализатор иштирокида реагентга протонни бирикиши реакциялари боскичи жараённинг асосий белгиловчиси (митирующей) бўлиб ҳисобланса умумий кислота-асос катализи схемаси қуйидагича бўлади:



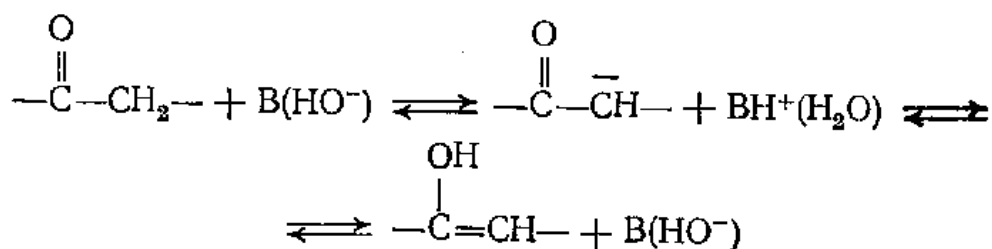
Биринчи боскичда ҳосил булувчи фаоллашган реагент ( $R^-$  ёки  $RH^+$ ) мономолекуляр реакция бўйича маҳсулотга  $PH^+$  ёки  $P$  айланади. Бу иккинчи реагент –  $Y$  билан содир бўлади. Агарда қуйидаги шароит, яъни  $k_2[Y] \gg k_1[R(RH)]$  бўлса реакция тезлиги протик реакция ҳисобидан белгиланади, ҳамда унинг кинетик тенгламаси тенг:

$$V = C_Y k_1 [R] [AH] \text{ ёки } V = k_1 [RH] [B] \quad (3.33)$$

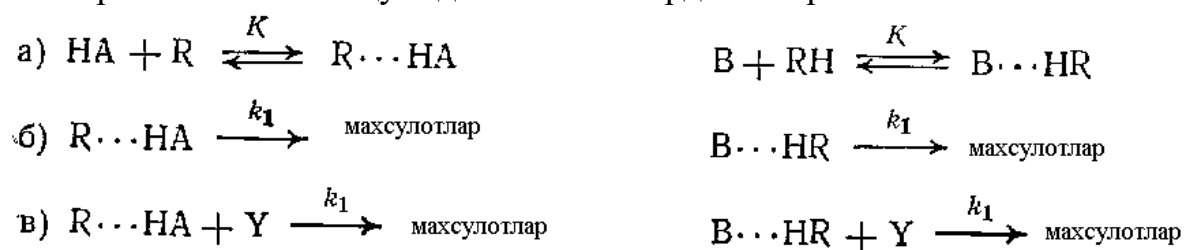
Жараён катализаторларининг барча кўриниш (форма) да реагентлар билан узаро таъсирланишини тезлик константаси мавжуд деб эътиборга олинса юқорида 3.33 тенглама умумлашган ҳолда қуйидагича бўлади:

$$r = \left\{ \sum_i k_i [A_i H] \right\} [R] \quad \text{или} \quad r = \left\{ \sum_i k_i [B_i] \right\} [RH]$$

Бундай механизм билан борувчи каталитик жараёнларда C-H богни секин узилиш ёки ҳосил бўлиш (дастлабки боскичларда) кузатилади. Оралик карбакатион ҳосил қилувчи олефинлар иштирокидаги кислотали еноллаши механизми бундай схемага биноан содир бўлади:



Умумий кислота-асос катализи O-O, N-O, N-N ва шу каби атомлари орасида протон бериш ҳолатлари ҳам мавжуд. Бундай шароитда водород боғланиш ҳосил бўлиши ҳисобидан кислота ва асослар координациялардан ва жараён механизми қуйидаги боскичлардан иборат:

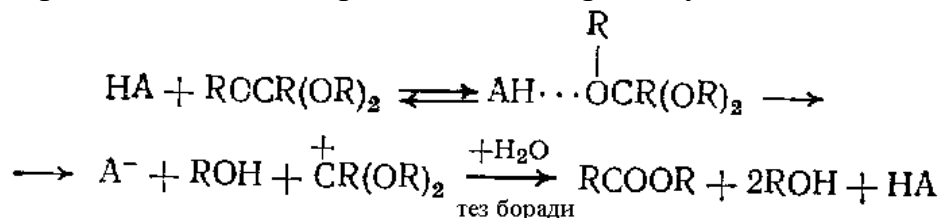


Водород боғланиши ҳисобидан O, N, S, F ва Cl атомлари орасида комплексларни ҳосил бўлиш тезда амалга ошади. Кейинги боскичларда эса R



ёки RH боғларини ўзгариши натижасида пропонни ташиш содир бўлади. Бу реакциялар мономолекуляр (б) ёки биомолекуляр (в) хилда бўлиши мумкин. Уксус кислотаси билан метанолни этерификациялаш, трифенилхлорметанни метанолизлаш, карбон кислоталари ҳосилаларини аминлар билан реакцияга киришиши шундай механизм буйича борувчи биомолекуляр хилдаги жараён бўлиб ҳисобланади.

Мономолекуляр тарзда содир булувчи реакциялар турига орто-эфирларни гидролизини мисол тариқасида келтириш мумкин:



Юқоридаги (а) ва (в) боскичлари учун кинетик тезлик тенгламаси

$$V = k_1 [\text{R} \cdots \text{HA}] [\text{Y}] \quad (3.35)$$

Мувозанат константаси қиймати катта булганида ёки  $C_R \gg 1$  бўлади, унда

$$V = k_1 C_K C_Y \quad (3.36)$$

Агарда мувозанат константаси қиймати кичик бўлса, яъни  $C_R \ll 1$ , унда

$$V = k_1 C_K C_Y \frac{C_R}{1 + C_R} \quad (3.37)$$

Бу тенгламани қуйидаги ҳам ифода этиш мумкин:

Умумий кислота-асосли катализ жараёнларида кислота ёки асосни каталитик фаоллигини унинг тузилиши билан боғликлигини аниқлаш мухим вазифалардан биридир.

Бренстад каталитик реакциялар тезлик константаси ва кислота ёки асоснинг кислоталик константаси орасидаги миқдорий боғланиўни аниқлади ва у тенг:

$$k_{\text{эфф.}} = G_A K^{\alpha}_A \quad \text{ёки} \quad k_{\text{эфф.}} = G_B K^{\beta}_B$$

бунда,  $G_A$ ,  $G_B$ - Эмперик параметр реакция энергияси.  $\alpha$  ва  $\beta$  катталиклар катализаторнинг кислоталик ёки асослилик хусусиятларини ўзгаришга ушбу реакциянинг сезгирлигини ифода қилади ва реакция турига қараб  $0 < \alpha(\beta) < 1$  қийматлар оралигида ўзгаради,  $\alpha$  ва  $\beta$  ни график усул билан ( $\lg k = f(\text{p}K_A)$  тўғри чизикли боғланишдаги бурча тангенци буйича топиш мумкин. Умуман кислота-асос катализ реакциялар жуда мураккаб механизм асосида борувчи каталитик жараёнлар булгани учун уларнинг кинетикасини ўрганиш буйича алоҳида махсус илмий тадқиқотлар олиб борилади.

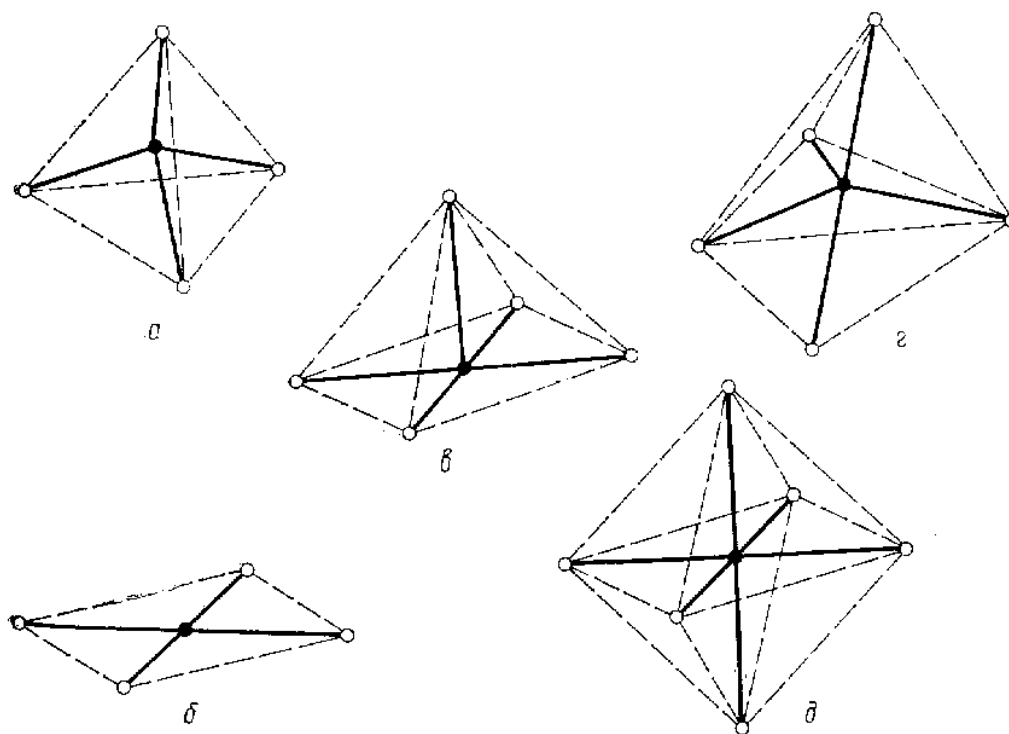
### 3.6. Ўзгарувчан валентли металллар комплекслари иштирокида каталитик органик реакциялар

Гомоген каталитик жараёнларда металллар асосида ҳосил қилинган комплекс катализаторларни қўллаш ҳозирги кунда тез суръатларда ошиб бормоқда. Бундай турдаги катализаторлар иштирокида реакциялар юкқори

тезликда бориши ва танловчанлик (селективлик) самарали бўлгани сабабли уларга қизиқиш ортаяпти. Бошқа усуллар билан амалга оширилмаган янги реакциялар металл комплексли катализатор ёрдамида ўтказилмоқда.

Ўзгарувчан валентли металллар комплекслари билан борувчи реакцияларда каталитик хоссалар эркин энергияси мавжуд бўлган учта  $np$ - ва бешта  $(n-1) d$ -хамда энергия билан қисман тўлган  $ns$  – орбиталлар асосида намоён бўлади. Ушбу тўққизта валентлик орбиталлари амалда даврий системанинг ҳар бир элементи билан боғлар ҳосил бўлишида иштироок қилади. Натижада таркибида органик молекула, ва  $CO$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $NO_2$ ,  $NO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  ва бошқалар реагентлари билан лигандалар комплекс ҳосил қилувчи модда кўп бўлган ўзгарувчан валентли металл комплекслари ҳосил бўлади. Аммо металл комплекслари билан каталитик реакцияга учраган жараёнларда координацияланиш сони асосан 4,5 ва 6 га тенг. Шу сабабли  $\tau$  - боғларини ҳосил бўлишида иштирок этувчи орбиталларни гидридланиши йўналишини аниқловчи лигандаларни фазовий жойлашиш 5 та кўринишдан иборат (3.7 – расм).

Комплексларда  $\tau$  - боғларни ҳосил қилувчи гибридлашган орбиталлари лигандалар электронлари орқали таъсирланади. Қолган  $d$  – орбиталлар эса лигандалар билан  $\pi$  - боғларни ҳосил қилишда қатнашади. Бундай Холатларда металл комплексини валентлик қобиғида 16 ва 18 та электрон бўлади. Металл лиганда билан боғлар ҳосил қилганида атом ёи металл ионининг заряди ўзгаради.



3.7. – расм. Ўзгарувчан валентли металлларни лигандалар билан ҳосил қилган комплексларини фазовий жойлашиши:

а-тетраэдр; б-квадрат; в-тетрагонал пирамида; г-тригонал бипирамида; д-октаэдр.

Агар металлни жуфт электрони ҳисобидан боғлар ҳосил бўлса заряд миқдори ошади ёки электронлар жуфти лигандалар боғланишда иштирок қилса камаяди. Амалда ҳар қайси лигандани жуфт электронлари ҳисобидан фақат бита боғланади. Демак, лигандаларни металллар билан ўзаро боғланиш турлари  $\tau$ - ва  $\pi$ - лигандаларга синфланади.

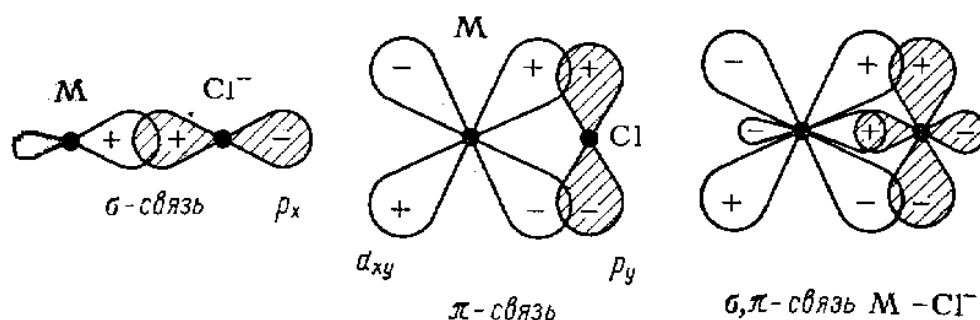
$\tau$ - лигандалар битта донор атомида мужассамлашган биттагина ёки бирқанча бўлинмаган электрон жуфтлари бор бўлган моддалардир.  $\tau$ - боғ ҳосил қилади.  $\tau$ - лигандани металллар билан қўшимча боғланиши уч гуруҳга бўлинади:

1. Бита эркин электрон жуфтига ва қулай орбиталлари бўлмаган (яъни  $\text{H}^-$ ,  $\text{H}_3\text{N}^-$ ,  $\text{H}_3\text{C}^-$ ,  $\text{R}_3\text{C}^-$  каби)  $\tau$ - лигандалар. Бундай лигандалар биттагина  $\tau$ - боғни ҳосил қилади (3.8-расм).



3.8. – расм. М металлни  $\tau$ -лиганда ( $:\text{NH}_3$ ) билан боғ ҳосил қилиши.

2. Металл билан боғлар ҳосил қилувчи бир нечта электрон жуфти бор ( ва бошқалар)  $\tau$ -лигандалар. Бу хил лигандалар  $\tau$ - боғдан ташқари қўшимча  $\pi$  - боғларни ҳам (3.9-расм) ҳосил қилади. Лиганданинг  $p_x$  орбитали уни металл билан  $\tau$ -боғ ҳосил бўлишига олиб келади. Лиганданинг бошқа эркин жуфт электрони ( $p_y$ )  $\pi$  - боғни вужудга келтиради. Бундай  $\tau$ - лигандалар  $\pi$  - донорлар ҳам деб аталади.



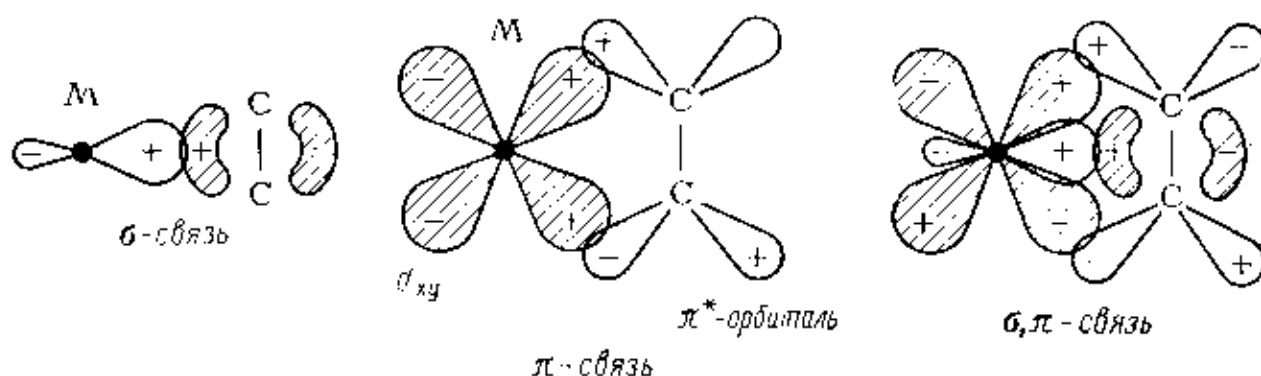
3.9 – расм. М металлни  $\pi$ -донорли  $\tau$ -лигандлар (Cl) билан боғ ҳосил қилиши.

3. Эркин ҳолдаги жуфт электрон билан бирга қўшимча комплекс ҳосил қилиш учун қулай орбиталлари бор  $\tau$ -лигандалар (ва бошқа). Юқорида келтирилган  $\pi$  - акцептор лигандалар орбиталлари  $d$  - металлларни эркин жуфт электронлари билан ўзаро таъсирланганида қўшимча равишда  $\pi$  - боғларни ҳосил қилади. Бундай қўшимча  $\pi$  - боғларни ҳосил қилувчилар эркин карбон –  $\text{R}_2\text{C}$  даги  $p$ -орбитали (ёки нитрен –  $\text{R}_2\text{N}$  даги) бўлиши мумкин. Бундай тур лигандалар билан металлни боғ ҳосил қилиш  $\text{CO}$  молекуласи мисолида 3.9-расмда келтирилган.  $\text{CO}$  ни металл билан  $\tau$ - боғи эркин гибрид орбиталлардан

бирини  $SP$  – орбиталга тўйинган даги углерод атоми билан ўзаро таъсирланиш натижасида ҳосил бўлади.  $CO$  ни  $\pi^*$  - орбиталларини металлнинг  $d$ -электронлари билан таъсирланишидан кўшимча равишда  $\pi$  - боғлар вужудга келади. Бу хил боғланишларда олдингиларига нисбатан фарқ қилувчи металлдан лигандага қайтадан электронлар берилиши кузатилади.

$\pi$  - лигандалар донорлик хусусияти бор  $\pi$  - электрон жуфтига эга. Улар билан ҳосил қилинган металл комплекслари  $\pi$  - комплекслар дейилади.  $\pi$  - лигандаларга иккиламчи ва учламчи углерод-углерод боғлари бор бўлган моддаларга ароматик бирикмалар ҳосиллари ва диенлар мисол бўлади. Айрим лигандалар ( $CO$ ,  $N_2$ ) ҳам  $\tau$ -лиганда ва  $\pi$  - лиганда вазифасини бажариши мумкин.

3.10 – расмда металлнинг олефинлар билан ўзаро таъсирланиб ҳосил қиладиган боғларидаги орбиталлар кўрсатилган. Олефиннинг  $\pi$  -электрон жуфтини металлнинг эркин гибрид орбитали билан ўзаро таъсирланиши ҳисобидан  $\tau$ -боғ ҳосил бўлади. Металлнинг эркин  $d$ - электрон жуфти олефиннинг эркин  $\pi$  - орбитали билан боғланиб  $\pi$  - боғларни вужудга келишида иштирок қиладди.



3.10.расм. М металлнинг  $\pi$ - лиганда ( $C=C$ ) билан боғлар ҳосил қилиши

Ҳосил бўладиган икала ўзаро таъсирланиш  $C=C$  боғни кучсизланишига ва уни қайтарилишини камайишига олиб келади. Натижада  $C-C$  боғининг узунлиги ошади. Бундай тарзда  $CO$ , олефин молекулаларини металл билан  $\delta$ -ва  $\pi$ - боғлар ҳосил қилиш натижасида анча фаоллашади. Бу ҳолат уларни кейинчалик нуклеофил заррача ва бошқа реагентлар билан ўзаро таъсирланишини оширади.

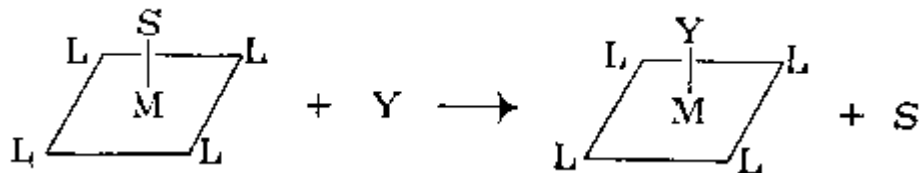
Металл комплекслари катализаторлигида боровчи реакциялар кетма-кет боручи босқичлардан иборат бўлади. Қуйидаги металл комплекс катализаторда ҳосил булувчи комплекс бирикмалар реакциялари тури билан танишиб чиқамиз.

А. Лигандаларни диссоциаланиши, бириктириш ва ўрин олиш. Комплексни координацион қобиғига (сферасига) реагент молекуласини олиб кириш асосан бириктириш реакциялари бўйича амалга ошади. Ёки лигандалардан бирини ўрин олиши ҳисобидан т. Масалан темирнинг пентакарбонил  $Fe(CO)_5$  [8 электрон  $Fe^0 (d^8) + 10 (2 \times 5)$  маганда электрони] 18- электронли комплексини  $160^\circ C$  да термик диссоциацияланиши натижасида тўйинмаган 16- электронли комплексни ҳосил қиладди:

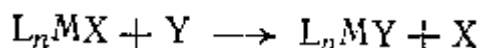


Бу комплекс субстрат молекуласини бўш жойларига боғланиш ва каталитик фаол заррачага айланади (масалан, гидридланиш реакцияларида) Координацион тўйинмаган 16-электронли комплексларга  $Rh^I Cl(CO)[P(C_6H_5)_3]_2$ ,  $Pt^{II} HCl[P(CH_3)_3]_2$  (ёки  $d^8$ -комплексларда) мисол бўлади.

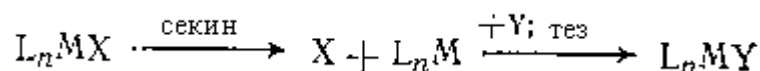
Бундай комплекслар учун реакцияни биринчи босқичда эритувчи (s) нинг молекуласини субстрат (y) билан ўрин олиш ташкил этади:



ёки



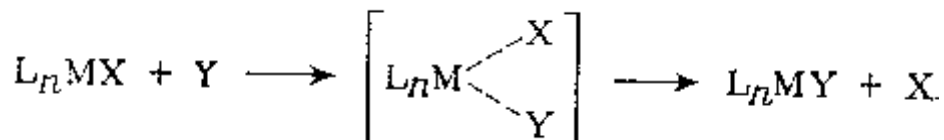
Бу реакция механизми икки босқичдан иборат. Биринчисида комплексни секин таризда диссоциаланиши ва субстратни бириктириш содир бўлади:



Бу босқичнинг реакцияси тезлиги тенг:

$$v = k [L_nMX]$$

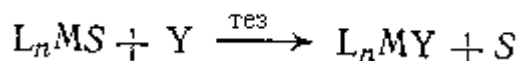
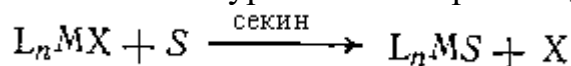
Иккинчи босқичда ассоциатив механизм бўйича боради ва лиганда билан ҳосил қилинган эски боғларни узилиши ҳамда янги боғларни ҳосил бўлиши куйидагича:



Унинг тезлиги куйидаги кинетик тенглама билан ифодаланади:

$$v = k [L_nMX] [Y]$$

Айрим ҳолатларда бундай реакцияларда эритувчи (S) молекуласи қатнашиши сабабли ўрин олиш жараёни куйидагича 2-босқичда боради:



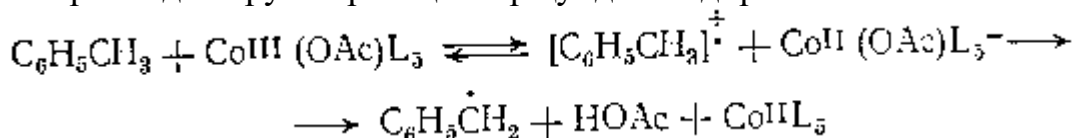
Жараён тезлиги биринчи тартибли реакцияни кинетик тенграмаси ифода этилади ва у тенг:

$$v = k_1 [L_nMX] + k_2 [L_nMX] [Y] \quad (3.42)$$

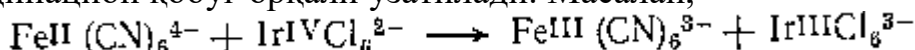
Лиганда (L) нинг табиати X ни ўрин олиш реакциялари тезлигига таъсир этади.

Б.Электрон ташиш. Иккита комплекс ёки металл органик молекула комплекси орасида электрон ташиш реакциялари содир бўлади. Органик молекула ва металл комплекси орасида бу хил реакциялар борганида металлни оксидланиш даражаси ўзгаради ва органик молекула эса кимёвий ўзгаришларга

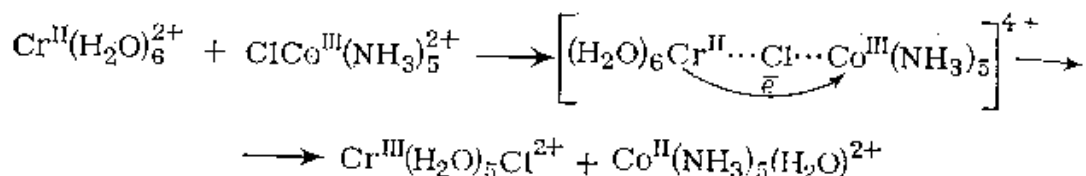
учрайди. Масалан, алкилароматик бирикмаларни СО комплекслари катализаторлигида борувчи реакциялар куйдагичадир:



Бунда иккита комплекс орасидаги реакцияларда электрон бирдан иккинчисига берилаяпти ва икала комплексда металлни оксидланиш даражаси ўзгармоқда. Бу хил реакциялар айрим оксидланиш-қайтарилиш каталитик жараёнларида боради ва одатда катализаторни регенерациялаш босқичи бўлиб ҳисобланади. Бундай реакциялар икки хил: ташқи ва ички кобуғи (сферали) механизм бўйича боради. Ташқи қобигли механизмда икала комплекс ўзининг координацион қаватини (оболочка) сақлаб қолади ва электрон икала координацион кобуғ орқали узатилади. Масалан,

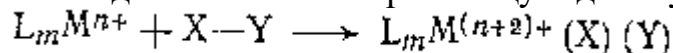


Ички кобуғили механизмда икала комплекс орқали маҳсулотни ҳосил қилади. Бунда лигандалардан бири электрон ўтказувчи бўлиб ҳисобланади:

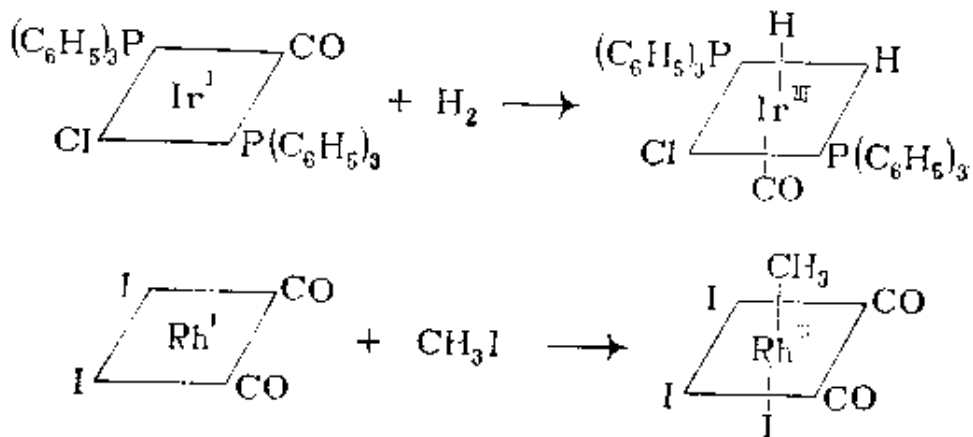


В. X-Ү молекулаларни диссоциаланиши. Активланган реагент (X-Ү) ни металл билан координацияланишида унинг молекуласидаги бирорта боғни тўлиқ узилиш мумкин. Натижада ҳосил бўлган X ва Y бўлақлар (фрагмент) ёки улардан биттаси координацион кобуғда мавжуд бўлади ва кейинги ўзгаришларга учрайди. X-Ү ни диссоциатив ҳолда металлга бирикишини 3 хили бор: оксидланган, гомолитик ва гетеролитик.

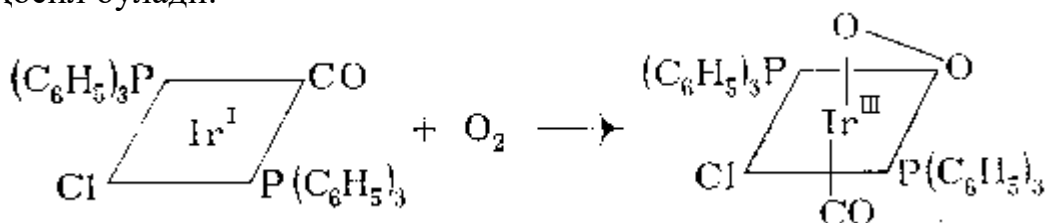
1. Оксидланиш билан бирикиш куйидаги умумий схема бўйича боради:



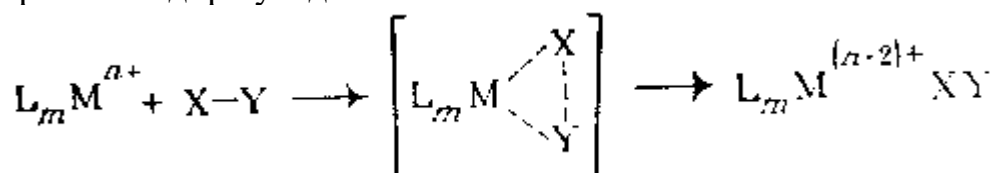
Бу жараённи X-Ү молекуласига металлни икки электронини бериши ва натижасида боғ узилиши ҳисобига унда икта меганда (X ва Y) ни ҳосил бўлиши кўринишида тасаввур қилинади. Ҳосил бўлган бу лигандалар янги комплексда озод координацион жойларни эгаллайди. Айрим ҳолатларда бу реакциялар қайтар тарзда боради ва уларни қайтарилиш билан борувчи элиминирлаш жараён деб аталади. Оксидланиш билан бириктириб олиш жараёнига куйидаги мисол бўлади:



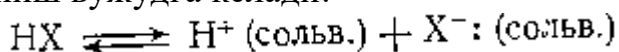
Бу хил реакциялар турига  $\text{Pd}^0 \rightarrow \text{Pd}^{II} (d^{10} \rightarrow d^8)$ ,  $\text{Ru}^{II} \rightarrow \text{Ru}^{IV} (d^6 \rightarrow d^4)$  орасида борувчи жараёнлар ҳам киради. Оксидланиш билан бириктириб олиш реакцияларига алкилгалогенлар, галогенлар, водород, галогенводород, ацилхлоридлар, карбон кислотаси ангидриди (C-O боғли), C-H ва C-X боғли ароматик бирикмалари ҳам учрайди. C=O, C≡C, O=O қисқа боғлар орқали оксидланиш билан бирикувчи реакциялар мавжуд. Унда уч аъзоли ҳалқалар (цикл) ҳосил бўлади:



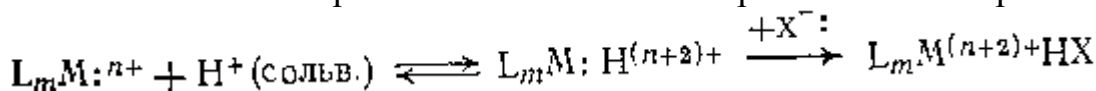
Оксидланиш билан бирикиш жараёнлари бир нечта механизм бўйича амалга ошади. Кутбсиз реагентлар ( $\text{H}_2$ ) ва айрим кутбли реагентлар иштирокида Цис-бирикиш содир бўлади:



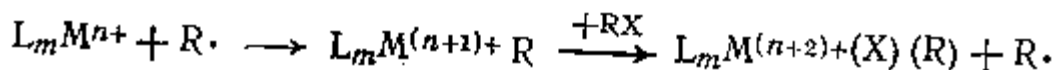
Кислоталик хоссага эга бўлган моддалар (H - X) кутбли муҳитда дастлаб ионланиш вужудга келади:



кейин комплексни протонланиши ва X: ни бириктиб олиш жараёнлари боради:

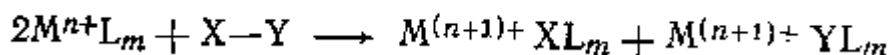


Айрим металлларга оксидланиш билан бирикиш реакциялари радикаллар механизми бўйича боради ва радикал-занжир реакциялари инициаторлигида тезлашади. Масалан,  $\text{Pd}^0$  ва  $\text{Pt}^0$  комплексларида:

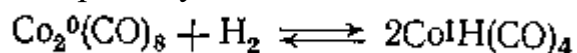


Босқичли равишда борувчи барча реакциялар механизмида маҳсулотлар ҳосил бўлиши транс-бирикиш билан ҳам содир бўлади.

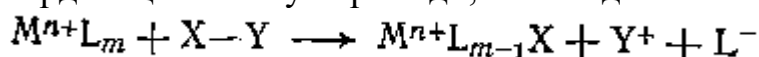
2. Гомолитик бириктириш вақтида металлни оксидланиш даражаси бир миқдорга ортади ва X - Y молекуласини иккита металл атоми билан ўзаро таъсирланишида рўй беради:



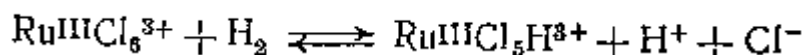
Мисол учун,  $Co^I H(CO)_4$  – ни гидрокарбониллаш реакцияси орқали олиш жараёнини келтириш мумкин.



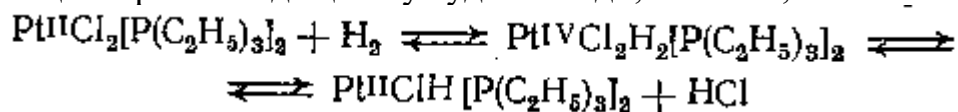
3. Гетеролитик бириктиришда металлни оксидланиш даражаси ва координация сони ўзгармайди, натижада X - Y боғ гетеролитик тарзда узилади:



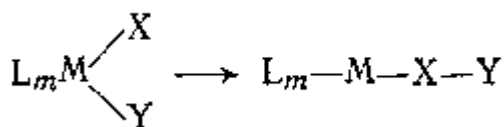
Масалан,  $Ru^{III}$  (рутений) комплексини ҳосил бўлиши:



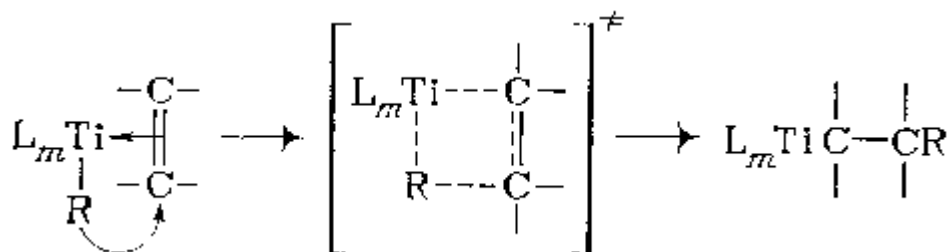
Бу реакциялар ҳосил бўлаётган HCl ни боғлаб олувчи  $HO^-$ ,  $RNH_2$  асослар ҳисобига тезлашади. Гетеролитик бириктириш жараёни кетма-кет равишда борувчи оксидланиш билан бириктириш ва элиминирланган қайтариш реакциялари асосида ҳам вужудга келади, масалан,



Г. Металл-лиганд боғи бўйича киритиш. Бундай киритиш металлни координацион қобиғидаги X ва Y лигандларни кимёвий боғлар ҳосил қилишни англатади:



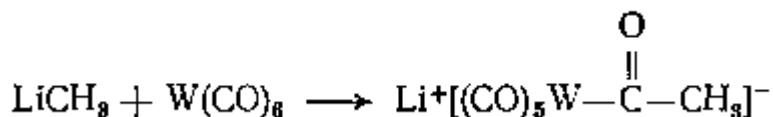
Металл-алкил ёки металл-водород боғлари бўйича этиленни киритиш (олигомерлаш ва полимерлаш реакциялари):



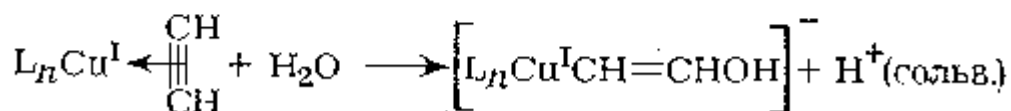
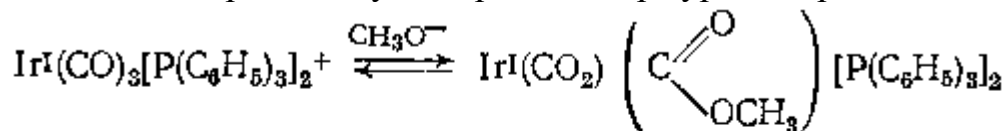
Д. Лигандага ташқи нуклеофил ёки электрофил таъсир этиш.

Ташқи нуклеофил таъсир натижасида лигандларни координацияланиши содир бўлади:



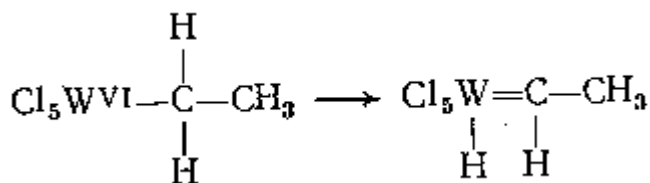
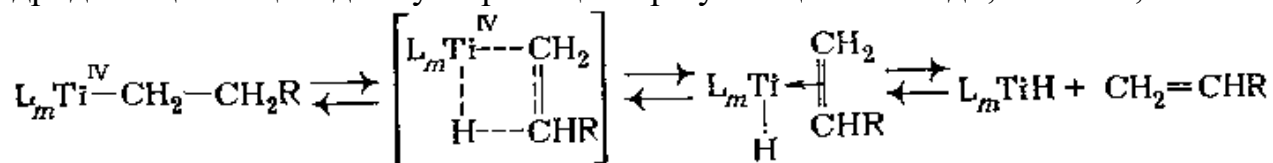


Уларни бориш механизми нуклеофил катализдаги жараёнларга ўхшашдир. CO, олефин, ацетилен, нитрил ва изнитрилларга ташқи нуклеофилни таъсир этиш босқичлари ҳам шундай реакциялар турига киради, масалан,



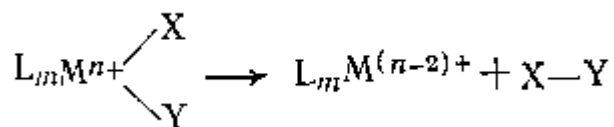
Е. α ва β-элиминирлаш. τ-боғларга эга бўлган ўзгарувчан валентли металлари бор лигандалар гидрид-иондаги α-ёки β-углерод атомини ҳамда АСО<sup>-</sup>, СI ва бошқа анионларни металлга узатиш мумкин.

Гидрид – иондан β-углерод атомини узилиши олефин ва металл гидридини ҳосил қилади. Бу жараён қайтар бўлиб ҳисобланади, масалан,



α – углеродли атомдан водородни узилиши ҳисобига шунга ўхшаш жараёнлар ҳам мавжуд. Бу вақтда каталитик актив заррача ҳисобланадиган карбон комплекслари ҳосил бўлади, яъни

Ж. Элиминирли қайтарилиши. Бу хил қайтарилиши реакциялари оксидланиш билан бириктириш жараёнларидан фарқи қайтар ҳисобланади. Уларда координацион қобиғидаги X ва Y лигандалари орасида π-боғланиш рўй беради. Янги заррача, ёки X – Y молекула координацион қобиғини тарк этади ва маталлда бўшаган жуфт электронлар қолади. Улар оксидоаниш даражасини 2 баровар пасайтиради:



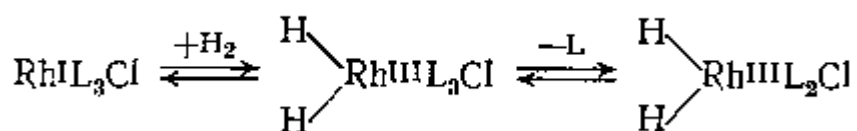
Бу хилдаги реакциялар координацион қобигида кимёвий ўзгаришни тугатиб охирги маҳсулотларни ҳосил бўлишига олиб келади.

### 3.7. Металл комплексларни катализаторлигида борувчи реакциялар механизм ива кинетикаси.

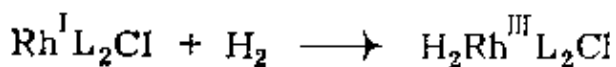
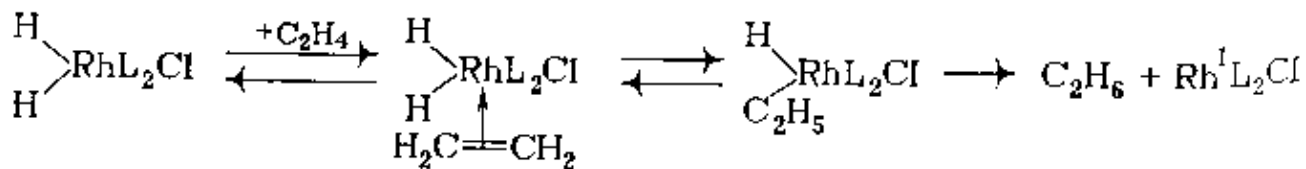
Хозирги кунда металл комплекслари иштирокида борувчи каталитик реакциялар кенг миқёсида ўрганилган. Бундай жараёнлар механизми олдинги бўлимларда келтирилган асосий босқичларни комбинацияланган (турли кўринишдаги) турларини мавжуд бўлиши аниқланган. Ушбу босқичларни занжир усулида содир бўлиши дастлабки реагентларни реакция маҳсулотларига айланишини ва катализаторни олдинги ҳолатигача регенерацияланишни таъминлайди. Қуйидаги саноат ишлаб чиқариши нуктаи назаридан Амалий аҳамиятга эга бўлган реакцияларни механизмини кўриб чиқамиз.

Гомоген гидридланиш. Гидридланиш, яъни водород бириктириб олиш билан борувчи барча реакцияларда ўзгарувчан валентли металлларни комплекслари каталитик активликни намоён қилади. Бундай металл комплекслари ичида даврий системанинг VIII гуруҳи металлари анча фаол бўлиб улар қисқа боғланиш ( $C\equiv C$ ,  $C=C$ ,  $C=O$ ,  $N=N$  ва бошқалар) бўйича водородни бириктириб олиш жараёнини каталитик равишда самарадорлигини оширади. Лиганда (ўз атофида бир неча атом, ион ёки молекулани бириктирувчи модда) ва металлни тўғри танлаш билан гидридлаш реакцияларини юқори танловчанликда олиб бориш мумкин. Масалан,  $C\equiv C$  боғини  $C=C$  гача, диенларни олефинларгача ва бошқа шу каби жараёнлар шундай боради. Турли металл комплекслари иштирокида гидридланиш жараёни хар хил механизмда боради. Бу механизмлар юқоридаги бўлимларда кўриб ўтилган металлни координацион сфeерасига водородни киритиш усулларини ўз ичига олади, яъни гомологик, гетеролитик ва оксидланиш билан борувчи бириктириш босқичларини. Мисол тариқасида Уилкиксон комплекси ёрдамида борувчи гидридланиш реакцияси механизмини кўриб чиқамиз. Бу металл комплекси квадрат структурали радий  $d^8$ -комплексидир, яъни  $Rh^I[P(C_6H_5)_3]_3Cl$

Трифенилфосфинли лигандалардан бирини узилиши ва оксидланиш бўйича  $H_2$  ни бириктириш натижасида бу металл комплекси гидридлаш жараёнида фаол (актив) ҳолатга ўтади:



Кейин каталитик халқа ҳосил бўлиб этилен молекуласи Rh-H боғга киритилади, шундан сўнг элиминирлашли қайтарилиш ап бошқа водород молекуласини оксидланиш билан бириктириб олиш босқичлари боради:

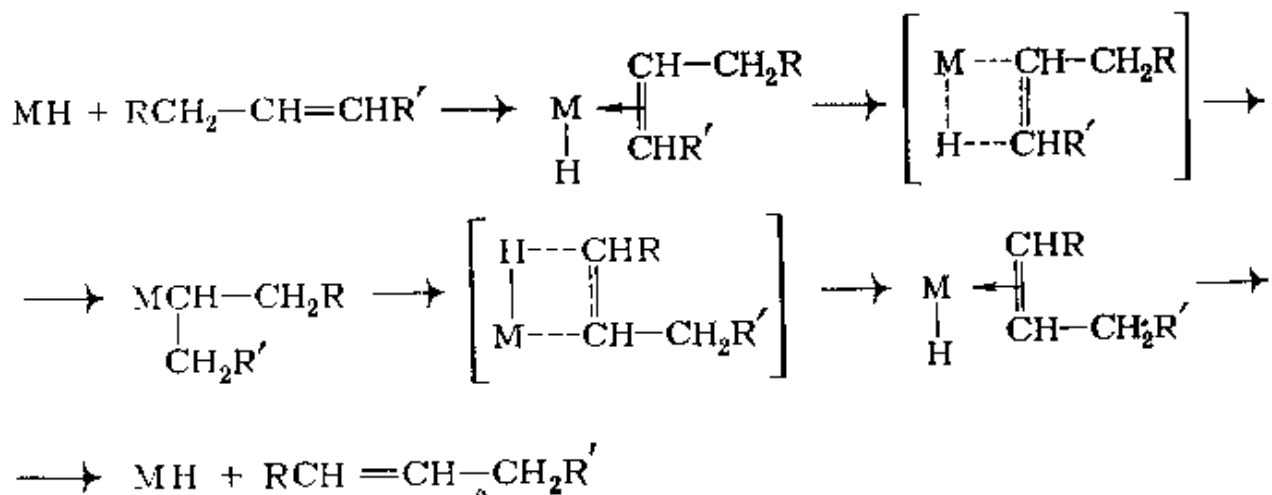


Олефинларни кириши босқичи реакцияни белгиловчи (лимитирующей) қисми бўлиб ҳисобланади.

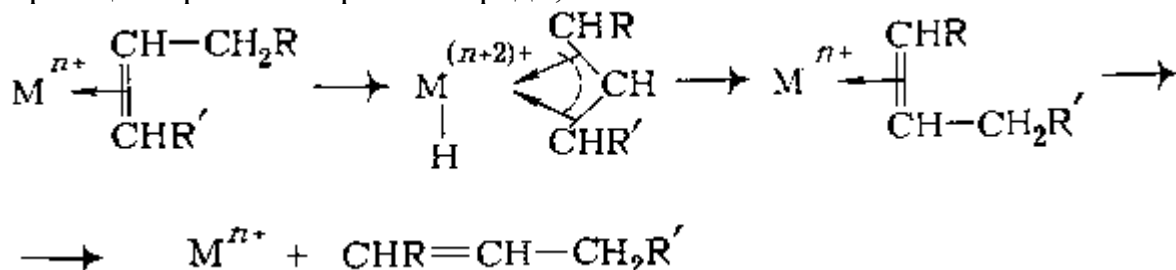
Рутений комплекси-  $\text{Ru}^{\text{II}}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3\text{Cl}_2$  ҳам водородни гетеролитик механизм бўйича бириктиради. Жараённинг бошқа босқичлари юқоридаги баён қилинган реакцияниқига ўхшашдир.

Олефинларни изомерланиши. Олефинларни изомерланиш жараёни иккиламчи боғлар ҳисобига оралиқ металл-алкил ёки металл-аллил комплексларини ҳосил бўлиши билан икки хил механизмда боради. Металл-алкил механизми билан борганида метални гидрид комплексини бўлиши зарур бўлади. Бу метални координацион қобилигига водородни киритиш билан ҳосил бўлади.

Олефинларни изомерланиши реакцияларини яхши катализатори бўлиб радий комплекси  $\text{Ru}^{\text{II}}\text{H}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3\text{CO}$  ҳисобланади. Фосфинли лигандани диссоциаланиши каталитик ҳалқани яратади. Кейин эркин координацион жойниолефин молекуласи эгаллайди ва изомерланиш реакцияси қуйидагича содир бўлади:



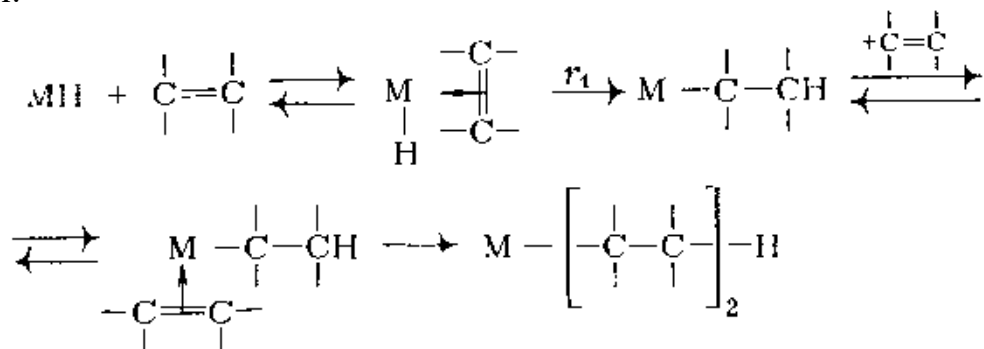
Металл-аллил механизми аллил комплекси ҳосил борувчи оксидланишли бириктириш босқичини ўз ичига олади. Кейин изомерланган олефинни элиминирли қайтарилиш жараёни боради, яъни



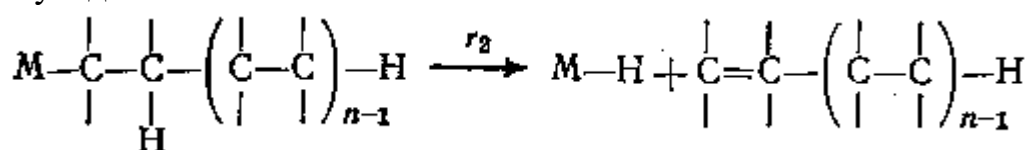
Бундай механизм изомерланиш реакцияси бориши учун металл (n+2)+ қийматли оксидланиш даражаси ва иккита эркин координацион жойи бўлиши керак. Бу жойларда гидрид ионии ва ҳосил бўлаётган аллил лиганда бирикади.

Олефинларни олигомерланиши ва изомерланиши. Бу реакцияларнинг катализаторлари сифатида даврий системанинг IV-VI ва VIII гуруҳ металлари комплекслари ишлатилади.

Бундай жараёнларда M – H ва кейинчалик M – H боғларга олифенлар кетма-кет бирикиши натижасида олигамерланиш ва полимерланиш реакциялари боради:

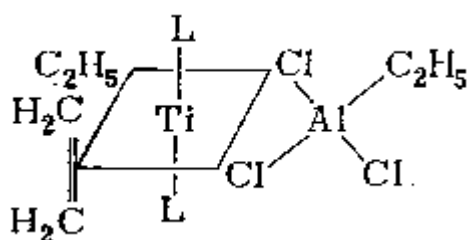


Полимер занжирини кўпйиши дастлабки металл гидридини регенерациаланиши ҳисобидан борувчи β – элиминирлаш реакцияси билан тамом бўлади:

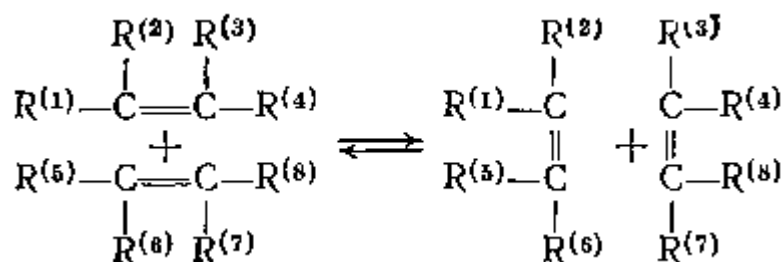


Олигамерланиш ва полимер занжирининг узунлиги M–H боғга олифенни олиб кириш ва β –элиминирлаш реакциялари тезликларига боғлиқ. Агар  $V_1 \gg V_2$  бўлса полимерланиш даражаси ( n ) 2000дан юқори бўлган юқори молекулали полимер ҳосил бўлади.  $V_1$  ва  $V_2$  ларни ўлчаш мумкин бўлган қийматларида олигамерларланиш даражаси ёки ўнга тенг бўлган олигамерлар, агар  $V_1 \gg V_2$  бўлса олифенни селектив таризда димерланиши вужудга келади.  $V_1$  ва  $V_2$  ларни ўзаро нисбатлари металл табиати, уни оксидланиш даражаси ва лигандасининг ўралишга боғлиқ.

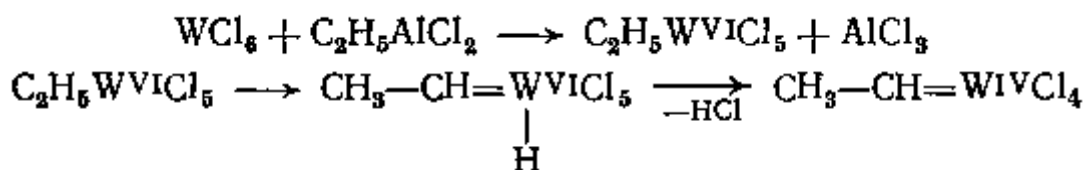
Полимерланиш реакцияларини катализатори сифатида даврий системанинг IV-IV гуруҳи металланинг комплекслари ишлатилади. Димерланиш жараёнларини эса VIII- гуруҳ металлани комплекси каталитик равишда тезлаштиради. Жумладан,  $\text{HNi}^{2+}\text{LXS}$  (бу ерда S- эритувчи, X-анион) комплекси катализаторлигида димерланиш, алкилалюминий ва Ti (ёки V, Cr, Zr) дан ташкил топган  $\text{L}_2\text{TiCl}_2$  ва  $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$  комплекси катализаторлигида полимерланиш реакциялари олиб борилади:



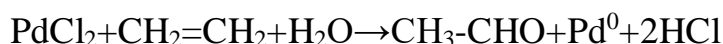
Алкилен қолдикларини иккита олефин молекуласи орасидаги алмашилиш жараёни метатезис (қайта пропорциоланиш) деб аталади, масалан,



Бундай реакцияларнинг фаол катализаторлари бўлиб, кўпгина металлларни алкилидиенли комплекслари ҳисобланади. Улар қуйидагича ҳосил бўлади:



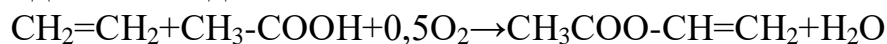
Органик бирикмаларни гетеролитик оксидланиш механизми металл комплексини ички координацион қобилигида рўй беради. Масалан, саноат миқёсида борувчи этиленни хаво кислороди билан мисс-палладий гомоген катализатори иштирокида ацетальдегидгача оксидланиш реакциясини олиш мумкин:



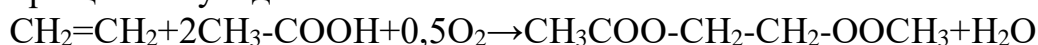
$Pd^0$  металл  $CuCl_2$  иштирокида  $Pd^{2+}$  гача оксидланади ва бу вақтда олинган  $Cu_2Cl_2$  молекуляр кислород ёрдамида  $Cu_2Cl_2$  оксидланади:



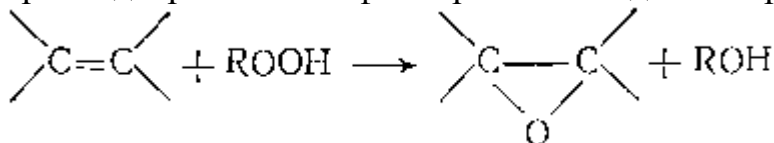
Шу катализатор ёрдамида винилацетатни сирка кислотасини этилен иштирокида оксидлаб олинади:



Агарда  $CuCl$  ни миқдори  $SPdCl_2$  ни миқдorigа нисбатан ошиб кетса гликол эфирлари ҳосил бўлади:

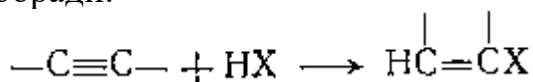


Металлкомплекс катализаторлигида органик моддалар молекуласига кислородни олиб киришни гетеролитик реакциясига саноатда қўлланиладиган гидропероксидлар билан олефинларни эпоксидлаш жараёнлари мисол бўлади:

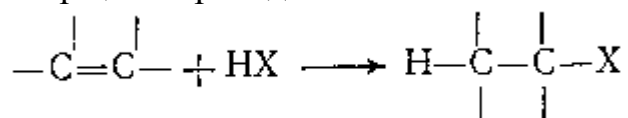


Бу реакцияни  $Mo, V, W, Ti$  металлари комплекслари каталитик тезлаштиради.

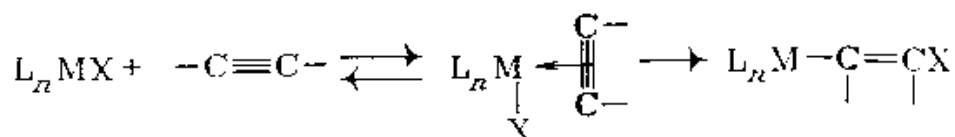
Каталитик хоссага эга бўлган (HX) моддаларни олефин ва ацетиленга бирикиши ҳам металл комплекслари катализаторлигида содир бўлади.  $Hg(II), Cu(I), Zn(II), Cd(II), Rh(I), Pd(II)$  каби металл комплекслар ёрдамида жуда осон боради:



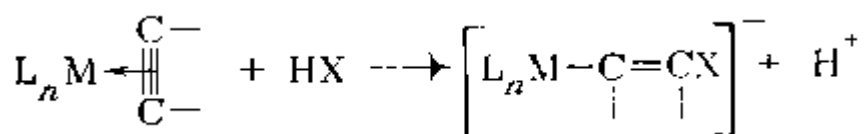
Бунда, X=OH, OR, OCOR, NR<sub>2</sub>, Cl, Br, F, CN, SiR<sub>3</sub>. Худи шундай тарзда олефинлар ҳам бирикади.



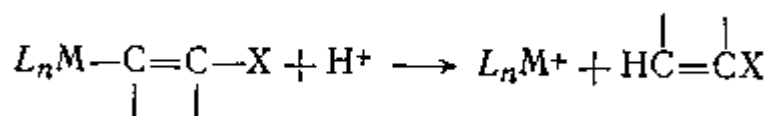
НХ ларни ацетиленга бирикишида оралик бўйича киритиш реакцияси боради.



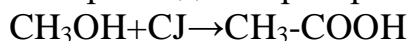
Ёки куйидагича



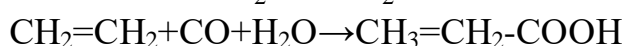
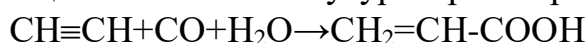
Бунда ҳосил бўлувчи оралик металлорганик бирикмани протолизланиши ҳисобидан реакция маҳсулоти ҳосил бўлади:



Углерод оксиди асосида синтез қилиш. Металл комплекслари катализаторлигида спиртларни карбонлаш жараёнлари боради, яъни



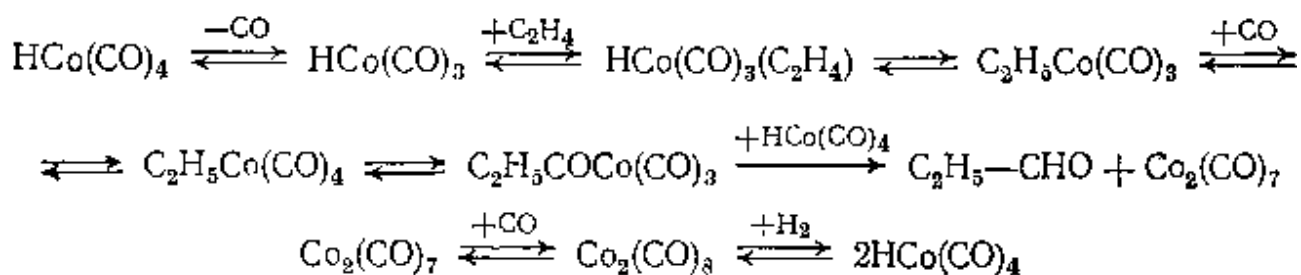
Ацетилен ва олтингугуртларни карбонланиши эса



Олефинларни карбоксиллашда Co, Pd, Rh металлини комплекслари анча фаол катализаторлардир. Масалан, палладий комплекси иштирокида куйидаги реакция содир бўлади:



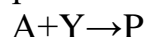
Шундан сўнг каталитик занжир вужудга келади:



Амалда Сова Rh металлнинг комплекслари кўпроқ катализатор сифатида фойдаланилади.

Металлкомплекслари катализаторлигида борувчи реакция кинетикаси ифодалаш қуйидагича амалга оширилади:

Бу хил реакциялар қуйидагича борсин:



Бу реакция А ва Y реагентларни металл комплексининг координацион қобилигига кетма кет киритилган ва X<sub>2</sub> комплекс мономолекуляр тарзда махсулотга айланади.



Бунда, М - лигандани металл билан комплекси бу комплекс диссоциаланмайди ва реакция давомида ўрин алмашмайди, X<sub>1</sub> ва X<sub>2</sub> – оралик комплекслар.

Юқоридаги (3) реакция тезлиги тенг

$$V = k_3[X_2] \quad (3.43)$$

Реагентлар ва лиганданинг концентрациясини [A]=C<sub>A</sub>; [Y]=C<sub>Y</sub>; [L]=C<sub>L</sub> ва катализаторни дастлабки концентрациясини C<sub>M</sub> деб белгиласак, унда

$$C_M[M] + [ML] + [X_1] + [X_2]$$

Буни юқоридагиларга қўллаб кўрсак унда

$$C_M = [M] + K_4[M] C_L + K_1[M] C_A + K_2 K_1[M] C_A C_{Y,0}$$

$$\text{ёки } C_M[M] = 1 + K_4 C_L + K_1 C_A + K_1 K_2 C_A C_{Y,0} = \Phi_M \quad (3.44)$$

Бу ерда, Φ<sub>M</sub>- катализаторни ортиқча комплексланиши деб аталади. Φ<sub>M</sub> қиймати [M] га нисбатан кичик бўлганида бир сони дан бошланади. (3.43) тенгламаданги [X<sub>2</sub>] тенг бўлади:

$$[X_2] = K_1 K_2 [M] C_A C_{Y,0} = K_1 K_2 C_A C_{Y,0} \frac{C_M}{\Phi_M} = \frac{K_1 K_2 C_M C_{Y,0} C_A}{1 + K_4 C_L + K_1 C_A + K_1 K_2 C_A C_{Y,0}}$$

У холда (3.43) – кинетик тенглама қуйидаги кўринишига келади:

$$v = \frac{K_1 K_2 k_3 C_M C_{Y,0} C_A}{1 + K_4 C_L + K_1 C_A + K_1 K_2 C_A C_{Y,0}}$$

Нуклеофил катализдаги реакция тезлигини эътиборга олинса

$$v = \frac{k' C_A}{k'' + C_A}$$

Ундаги k<sub>1</sub> ва k<sub>4</sub> лар тенг:

$$k' = \frac{K_2 k_3}{1 + K_2 C_{Y,0}} ; \quad k'' = \frac{1 + K_4 C_L}{K_1 + K_1 K_2 C_{Y,0}}$$

Агарда (3.46) k<sub>1</sub> ва k<sub>4</sub> ларни қийматларини қўйиб уни дифференциаласак

$$\frac{1}{v} = \left( \frac{1}{k_3 C_M} + \frac{1}{K_2 k_3 C_M C_{Y,0}} \right) + \left( \frac{1 + K_4 C_L}{K_1 K_2 k_3 C_{Y,0} C_M} \right) \frac{1}{C_A}$$

Келиб чиқади.

Шунга мувофиқ  $[1/v - c/C_A]$  координатларда тўғри чизиqli боғланиш келиб чиқади.

ML комплекси жуда кичик микдорларда диссоциалангани учун  $K_4 C_L$  қўшилувчи қиймати катта бўлади. Бундай шароитда ҳамма катализатор амалда ML формада бўлиб  $C_M \cong [ML]$  га бўлади ва (3.45) тенглама куйидаги кўриниш олади:

$$v = \frac{K_1 K_2 k_3}{K_4} \cdot \frac{C_{Y,0} C_M}{C_L} C_A = k_{3\Phi} C_A$$

Бу шароитларда кинетик боғланишлар биринчи тартибли реакция тенгламалари билан ифодаланади. Юқоридаги (1) реакциянинг мувозанат константаси –  $K_1$  қиймати  $K_2$  ва  $K_4$  га нисбатан катта бўлганлиги сабабли  $K_1 C_A \gg (1 + K_4 C_L + K_1 K_2 C_A C_{Y,0})$  ҳолатда  $X_1$  комплексни кўп микдорда ҳосил бўлишини таъминлайди ва унда  $[X_1] + C_M$  тенг.

Шундай шароитда (3.45) кинетик тенглама А бўйича ноль тартибли реакция тенгламасига ўтади:

$$v = \frac{K_2 k_3}{K_1} C_{Y,0} C_M = k_{3\Phi}$$

Агар  $K_1 K_2 C_A C_{Y,0} \gg (1 + K_1 C_A + K_4 C_L)$  (бунда  $K_2$  ни қиймати ката ёки  $C_{Y,0}$  кўп микдорда олинган) бўлса ҳаммаси  $X_2$  комплекс билан боғланади ва натижада реакция тезлиги икала реагент концентрациясига боғлиқ бўлмайди. Реакция тезлиги катализатор концентрациясига орқали аниланади ( $[X_2] \cong C_M$ );

$$v = k_3 C_M \quad (3.49)$$

Агар  $[k_1 k_2 C_A C_{Y,0} \ll (1 + k_1 C_A + K_4 C_L)]$  бўлса у ҳолда  $X_2$  комплексга металлни кам бирикишини ва  $X_1 + Y \rightarrow P + M$  реакциясида мувозанат қарор топилмаслиги аниглади. Кинетик тенглама бундай шароитда куйидаги кўриниш эга бўлади:

$$v = \frac{K_1 K_2 k_3 C_M C_{Y,0} C_A}{1 + K_1 C_A + K_4 C_L}$$

Мувозанатга келадиган реакциялар натижасида металл сакловчи бошқа комплексларни ҳосил бўлса (3.45) тенглама боғланган янги хадларни ҳисобидан анча мураккаблашади.

Шу сабабли металл комплексли каталитик жараёнларда борувчи барча реакцияларнинг тезлик ва мувозанат боғланишлари хусусиятларини белгилаш ва таҳлил қилиш учун махсус илмий тадқиқот олиб борилади.

### 3.8 Иммобилизон гомоген катализаторлари.

Юқори активлик ва танловчанлик (селективлик) хоссаларига бўлишига қарамадан гомоген катализаторларни саноат ишлаб чиқариш технологияларида



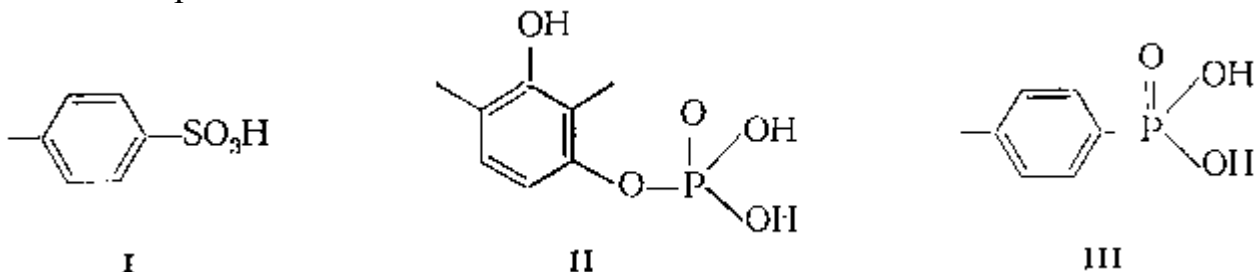
қўллаш чегараланган. Бундан ташқари гомоген катализаторларни реакция аралашмасидан ажратиб олиш ва уни регенерация қилиш анча қийинчиликлар келтириб чиқаради. Гомоген ва гетероген катализаторларнинг афзаллик хоссаларини бирлаштириш фақат гомоген катализаторларни қаттиқ ёювчилар (трегерлар) билан боғлаш орқали боғлаш, яъни иммобилизациялаш мумкин. Трегерлар (қаттиқ ғовакли материаллр бўлиб) сифатида тупроқ, силикагел, асбест, кўмир, металл оксидлари ёки металл ишлатилади. Маълум реакция ва катализатор уун ёювчи танлашда ёювчининг табиатини ва унинг хоссаларини эътиборга олиш керак. Гомоген катализаторларни қаттиқ ёювчининг табиатини ва унинг хоссаларини эътиборга олиш керак. Гомоген катализаторларни қаттиқ ёювчиларга бириктириш кимёвий боғланишлар орқали амалга оширилади. Ёювчи таъсирида катализатор табиатининг ўзгариши ҳамда жараённинг йўналиши ўзгариши мумкин. Масалан, мис катализатори этил спиртини водородсизлантириб (дегидрагенлаб) ацетальдегидга айлантиради. Худи шу мисс кўмир ёювчига бириктирилганда спиртни этилен билан сувга парчалаш реакцияларини боришга олиб келади.

Органик ёки ноорганик ёювчиларга катализаторларни бириктириб фойдаланиш анча кенг тарқалган усул. Эритувчи ва сувда эримайдиган органик ёювчилар сифатидаполистирол ва унинг сополимерлари (бутадиен, дивинилбензол) ишлатилади. Шундай мақсадлар учун турли поламидлар, поливинилпиридин ва бошқалардан фойдаланиш мумкин.

Каталитик фаол гурухлар билан бириктирилган органик полимерлар гел кўринишида бўлади. Уларнинг ички юзаси тармоқланган бўлиб 20-70 м<sup>2</sup>г га тенг. Йирик ғоваклари диаметри 10-70 нм. Ни ташкил этади. Органик ёювчиларни кислота ёки асосли гурухлар билан кимёвий боғланиш, ёхуд шундай гурухлари бор бўлган мономерларни полимерланиш натижасида ион алмашиву смолалар ҳосил бўлади. Бу смолалар эритмалардан турли катион ёки анионларни ажратиб олишда қўлланилади.

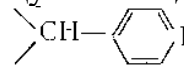
Кислотали катализда катион алмашувчи смолалар (катионлар) ката аҳамият касб этади. Катионлар ўзининг таркибида кучли кислоталик хоссага эга

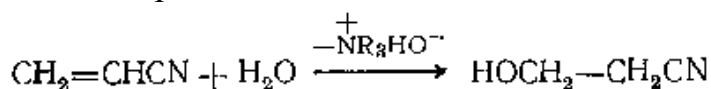
—SO<sub>3</sub>H, —P  $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{matrix}$  гурухларини тутати. Уларга сульфополистирол (I-КУ-2, СДВ-3, СБС ва бошқа) ва фосфорли (II-РФ катионити, III-СФ, КФ) катионитлари келади:



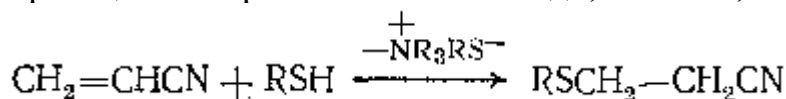
Сульфополистирол катионларида кислоталик хоссага эга гурух миқдори 3-5 мэкв/г га мэкв/г га тенг. Катионитларни қўлланши туфайли реакцион массада кислоталик хоссага эга бўлган гурухлар миқдори кўплиги учун реакция гомоген катализга нисбан анча тезликда боради. Бундан ташқари реакция

температураси ҳам унча юқори бўломайди, масалан, КУ, СДВ, СБС катионитлари қўлланилганда температура 140<sup>0</sup>С, СФ,КФ да 150<sup>0</sup>С, РФ да 80<sup>0</sup>С га тенг. Унда юқори температурасларда каталитик актив гурухларни ажралиб (терик деструкция кетиши мумкин).

Нуклеофил ва асосли катализда анионалмашувчи смолалар (анионитлар) қўлланилади. Анионлар ~C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>NR<sub>3</sub>HO<sup>-</sup> (полистирол асосли АВ-17 анионити),  (поливинилпиридинда) гурухларини таркибида тутати. Катионитларга нисбатан анионитлар термик чидамчиз ҳисобланади. Шу сабабли 60-70<sup>0</sup>С да борадиган реакцияларда қўлланилади. Анионитлар акрилонитрилга сувни (нуклеофил катализда) бириктириш реакциясида катализаторлик хоссасини самарали намоён этади.

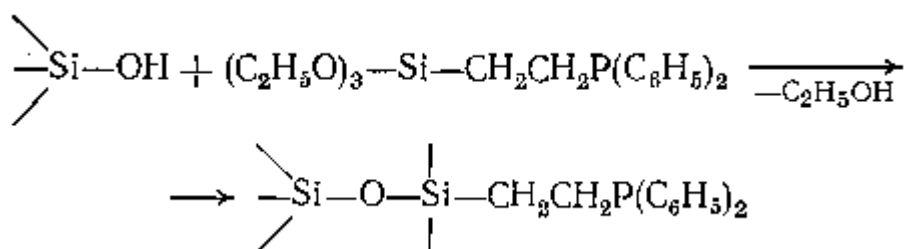


Анионитга бирккан бошқа гурухлар ҳам нуклеофил катализ механизми бўйича реакцияни боришини таъминлайди, масалан,

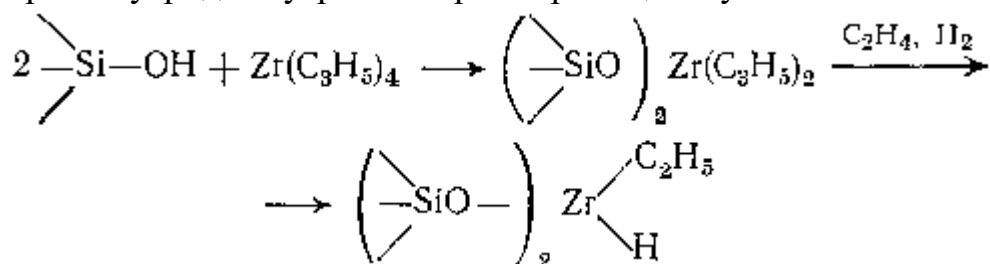


Органик ёюувчилар охирги йилларда металл комплексли катализаторни иммобилизациялаш учун кенг қулланилмоқда. Олефинларни гидридлаш реакцияларидаги радий комплекси иммобилизация қилинади. Олефинларни олигомерлашда ~P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-RhCl(CO)[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] катализаторлар ишляпти.

Органик полимер ёювчилар билан бирга хозир алюмосиликатлар ва силикагель каби ноорганик минереллардан ҳам фойдаланилмоқда. Ноорганик ёювчилар билан бириктирилган гомоген катализатор термик жихатдан чидамли ва механик пишиқдир. Силикагелнинг ОН гурухлари билан металл комплексини гетерогенизациялаш кремнийорганик лиганда асосида қуйида реакция бўйича амалга ошади:



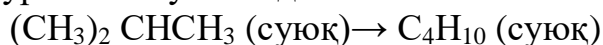
Кейинги лигандл билан металл комплексини алмашинишли ҳисобидан гидридланиш, карбониллаш реакциялари учун иммобилизион катализаторларини олиш мумкин. Металл комплексига ёюувчининг ОН ёки SiO- гурухларини тўғридан тўғри таъсир эттириш ҳам мумкин:



Цирконийнинг олинган бу комплекси олефинларни полимерлашнинг актив катализаторидир. Силикагел, алюмосиликатлар ва алюминий оксидлари билан  $\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$  ва  $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$  ларни ўзаро таъсирнади. Ноорганик ёвчиларда тайёрланган металл комплексли катализаторлар юқори температурада борувчи газ фазага жараёнларда (дегидрирлаш, дегидроконденсация ва дегидроциклизациялаш) қўлланилмоқда. Масалан,  $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  комплексини алюминий оксидида бириктириб углеводородларни дегидрирлаш реакцияларини катализатори сифатида ишлатилади.

## МАШҚЛАР

1-мисол. Температура  $65^\circ\text{C}$  бўлганида



Реакциясининг тезлик константаси  $2,0 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$  га тенг. Шу реакция  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  катализаторлигида борганида унинг тезлик константаси  $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  ни ташкил этган.  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  ни каталитик активлигини аниқланг?

Ечиш: Одатда реакциялар катализаторни активлик ва селективлик хоссалари билан ифодаланади. Катализатор активлиги (кант) тенг.

$$K_{\text{акт}} = \frac{k'}{k}$$

Бу ерда,  $k'$  – катализатор иштирокида борувчи реакциянинг тезлик константаси.

$k$  – катализаторсиз борган реакциянинг тезлик константаси. Шунга мувофиқ

$$K_{\text{акт}} = \frac{1,8 \cdot 10^{-4}}{2,0 \cdot 10^{-7}} = 900$$

2-мисол

$\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{C}) \rightarrow \text{изо} - \text{C}_4\text{H}_{10}(\text{C})$  реакциясининг  $53^\circ\text{C}$  да  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  борувчи реакциясини активланиш энергияси  $38,5 \text{ кж/моль}$  га тенг. Шу шароитда реакция  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  катализаторлигисиз борганидаги активланиш энергияси  $57,2 \text{ кж/моль}$  бўлган. Катализаторнинг активлигини топинг?

Ечиш: Реакцияларнинг тезлик константаси температура бўйича ўзгариши Аррениус тенгламаси орқали ифода қилинади:

$$k = A_{\text{exp}}(-E/RT)$$

бунда,  $A$  – ўзгармас катталик (Аррениус доимийси) бўлиб, у ўзаро таъсирланаётган молекулаларни самарали тўқнашишларини нисбий сонини белгилайди,  $E$  – активланиш энергияси, температура  $T_1$  ва  $T_2$  қийматларга эга бўлганида  $k_1$  ва  $k_2$  лар билан  $E$  ни қуйидагича ҳисоблаш мумкин.

$$E = \frac{RT_2T_1}{\Delta T} \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)$$

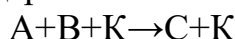
Юқоридаги тенгламанинг Аррениус доимийсини ўзгармас деб ҳисобланса, у холда

$$K_{\text{акт}} = \exp(\Delta E/RT) \text{ келиб чиқади.}$$

Амалда катализатор таъсирида Аррениус доимийсининг қиймати ошади. Шунга кўра  $K_{\text{акт}}$  ни қуйидагича ҳисоблаб топамиз:

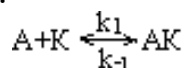
$$K_{\text{акт}} = \exp[(57,2 \cdot 10^3 - 38,5 \cdot 10^3)/(8,314 \cdot 326)] = 992.$$

3-мисол. Қуйидаги гомоген-каталитик реакциянинг тезлигини ифодаловчи кинетик тенгламасини келтириб чиқаринг:

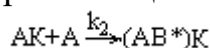


Бу шароитда гомоген-каталитик реакцияни бориш механизми қуйидагича:

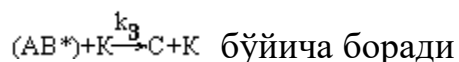
1) АК оралиқ маҳсулот катализатор билан дастлабки моддаларнинг бирортасини қайтар дастлабки моддаларнинг бирортасини қайтар реакцияга киришиши натижасида ҳосил бўлади:



2) Активланган комплекс оралиқ маҳсулотни иккинчи компонент билан таъсирланиш ҳисобидан вужудга келади, яъни



3) Реакция маҳсулотларини ҳосил бўлиши ва катализаторни регенерацияланиши:



Ечиш: Активланган комплекс ҳосил бўлишининг реакцияси тезлиги тенг

$$\frac{d[c]}{d\tau} = k_3 [(AB^*)K]$$

Жараён бошланганидан сўнг бир оз вақт ўтгач активланган комплексларни ҳосил бўлиш тезлиги қуйидагича аниқланади:

$$\frac{d[(AB^*)K]}{d\tau} = k_2 [AK] [B] - k_3 [(AB^*)K] = 0$$

Бундан,

$$[(AB^*)K] = \frac{k_2}{k_3} [AK] [B] \quad (3)$$

Берилган схема бўйича реакция борганида оралиқ маҳсулот (АК) ни ҳосил бўлиши қайтар ҳисобланади, шу сабабли

$$\frac{d[AK]}{d\tau} = k_1 [A] [K] - k_{-1} [AK] - k_2 [AK] [B] = 0 \quad (4)$$

(4) тенгламадан [АК] ни топиш мумкин:

$$[AK] = \frac{k_1 [A] [K]}{k_{-1} + k_2 [B]} \quad (5)$$

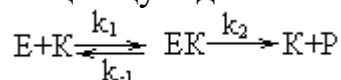
(5) тенгламани (3) га қўйиб олинган қийматни (1) нчи тенгламагақуйсак, унда

$$\frac{d[c]}{d\tau} = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot [A] [B]}{k_{-1} + k_2 [B]}$$

Бу тенгламадан реакциянинг тезлиги катализатор концентрациясига тўғри пропорционал эканлиги келиб чиқади.

Масалалар.

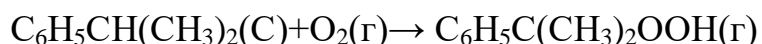
1. Гомоген каталитик реакция қуйидагича боради:



Бу жараёнда  $[RhCl(PRh_3)_3]$  катализаторидан фойдаланилган. Агар  $C_E = 1,5$  моль/л бўлса ва катализатор концентрацияси ҳамда реакция тезлиги жадвалдаги берилган қийматларга тенг бўлганидаги жараённи эффектив тезлик константасини ва активланиш энергиясини топинг?

$C_K \cdot 10^{-3}$ , моль/л	1	2	3
$v \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с)	22	25,5	30
	37	42,2	47
	44	48	52
Т, К	268	288	288
	298	298	298
	303	303	303

2. Изопропилбензолни  $120^\circ\text{C}$  температурадаги термик оксидланишнинг активланиш энергияси  $105$  кж/моль га тенг:



Изопропилбензолни гидроперексиди иштирокида реакция борганида унинг активланиш энергияси  $55$  кж/моль га камаяди. Шу реакциядаги изопропилбензол гидроперексидини каталитик активлигини аниқланг?

3.  $CH_3COOH(c) + C_2H_5OH(c) \rightarrow CH_3COOC_2H_5(c) + H_2O(c)$  реакциясининг  $25^\circ\text{C}$  даги тезлик константаси  $3,49 \cdot 10^{-8}$  га тенг. Агар бу реакция концентрацияси  $0,05\text{M}$  бўлган  $HCl$  эритмаси иштирокида олиб борилса тезлик константа  $1,56 \cdot 10^{-2}$  га тенг бўлади.  $HCl$  нинг каталитик активлигини топинг?

4. Реакция (III-2) схема бўйича нуклеофил катализ тарзда боради.  $C_{Y,O} \gg C_{RZ,O}$  бўлган шароитда реакциянинг бошланғич тезлиги  $v_0$   $C_{RZ,O}$  ва пропорционал бўлади ва у  $C_{Y,O}$  га боғлиқ бўлмайди. Вақт ( $\tau$ ) ўзгариши бўйича  $C_{RZ,O}$  ни ўзгариши тенглама  $C_{Y,O}$  га боғлиқ холда ўзгаради. Ушбу механизм бўйича борувчи жараён қайси тенглама бўйича жараён қайси тенглама бўйича ифодаланади ва  $k^4$  қиймати  $C_{Y,O}$  га қандай боғлиқ?

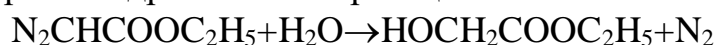
5.  $\alpha$ -метилпиридин (А) формальдегид билан ишқор катализаторлигида реакцияга киришиб  $\alpha$ - $\beta$ -гидроксиэтил пиридин ҳосил килади ва қуйидаги кинетик тенглама билан ифодаланади?

$$v = k \cdot C_H \cdot C_{HO} \cdot C_A$$

Бу кинетик жараён қайси механизм бўйича содир бўлади?

$2SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2SO_3(g)$  реакциясининг  $450^\circ\text{C}$  даги активланиш энергияси  $280$  кж/моль  $Fe_2O_3$  асосида тайёрланган катализатор активланиш энергиясини  $160$  кж/моль га  $630^\circ$  да камайтиради. Агарда  $V_2O_5$  ва  $Pt$  Лар асосида тайёрланган катализатор ишлатилса  $420-460^\circ\text{C}$  да Ушбу реакциянинг активланиш энергияси  $92$  ва  $68$  кж/моль гача камаяди. Ишлатилган катализаторларнинг активлигини аниқланг ва қўлланилган катализаторлардан қайси бирини ишлатиш мақсадга мувофиқ эканлигини изохлаб беринг?

7. Диазоуксус эфирини гидролизланиш реакциясининг



Тезлик константаси  $H^+$  ионларини концентрацияси ўзгариши билан қуйидагича қиймати тенг

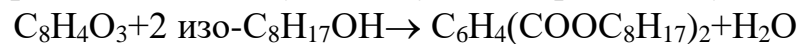
$\text{H}_3\text{O}^+$ , моль/л .....	0,00046	0,00087	0,00158	0,00323
к, л/(моль с) .....	0,0168	0,0320	0,578	0,1218

Ушбу қийматлар бўйича боғланиши графигини чизинг ва водород ионлари билан борувчи каталитик реакция константасини ( $k_{\text{H}^+}$ ) топинг?

8.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  реакцияси 653 К да боради. Бу каталитик реакция қайси механизм бўйича боришини изохлаб беринг?

9. Пероксид водородини 25<sup>0</sup>С да парчаланиш реакциясини  $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  активланиши энергияси 75,4 кж/моль. Калий йодид (КJ) катализаторлигида борадиган бу реакцияни активланиш энергияси 56,5 кж/моль ва коллоид платина ишлатилганда эса бу энергия қиймати 49,0 кж/моль га тенг. КJ ни ва коллоид платина каталитик активлигини ҳисобланг?

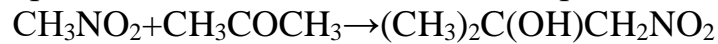
10. Диизооктилфталатни ҳосил бўлиши қуйидаги реакция бўйича боради:



Бу реакция 270<sup>0</sup>С да олиб борилганидаги активланиш энергияси 102 кж/моль. Сульфат кислота катализаторлигида олиб борилганда активланиш энергияси 62 кж/мольга камаяди.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ни каталитик активлигини топинг?

11.  $\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$  реакцияси концентрланган сульфат кислота иштирокида боради. Бу реакция 85<sup>0</sup>С да  $\text{H}_2\text{SO}_4$  иштирокида  $3,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  тезлик билан боради.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ни каталитик активлигини аниқланг.

12. Ишқор катализаторлигида борадиган нитробирикмани кетонлар билан конденсацияланиш реакциясини кинетик тенгламаларини келтиринг%

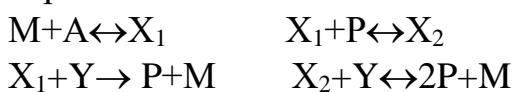


13. А модданинг асослик константаси  $K_B$  ни топинг. Бу моддани турли  $\text{H}_0$  кислоталик қийматларида В махсулотга айланиш тезлиги константалари қуйидаги қийматларга тенг:

$\text{H}_0$ , ....	.....	-0,3	0,0	0,18	0,30
$k_{\text{эфф}} \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$ ....	.....	6,6	5,0	3,3	2,7

14 Олефинларни  $\text{Rh}^{\text{I}}\text{L}_2\text{SCl}$  металл комплекси катализаторлигида борадиган гидридланиш реакциясининг кинетик тенгламаларини келтириб чиқаринг. Бу реакция механизми Ушбу бобнинг гомоген гидридлаш қисмида келтирилган.

15. Металл комплекси билан каталитик равишда борадиган қуйидаги реакциялар берилган:



Бу реакцияни кинетик тенгламасини келтириб чиқаринг.

## 4- БОБ. РАДИКАЛЛАР ҲОСИЛ КИЛИШ БИЛАН БОРУВЧИ РЕАКЦИЯЛАР

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

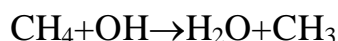
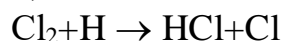
### 4.1. Занжир реакциялар ҳосил бўлиши.

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

1. Молекуляр реакциялар–реагентлар реакцияга киришувчи моддалар актив комплекс (оралик модда) ҳосил кили 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 якка электронга эга булган моддалар радикал (ёки озод радикал) дейилади. Радикаллар зарядланган (ион радикал) бўлиши мумкин. Масалан, Н, N, O галлоидлар, ишкорий металлар жуфтлашмаган якка электронга эгадир. Баъзан бундай атомлар озод (эркин) атом деб ҳам аталади. Квант механикаси назариясига мувофиқ валентлик якка 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 якка электронни бирлаштириб олади. Шунга кура бу хил реакция натижасида озод валентлик йуқолиб кетмайди (озод валентли атомларни йуқолмаслик принципи). Масалан,



Ишора устидаги нукта моддаларни радикал холда эканлигини билдиради.

Радикал нейтрал ёки зарядланган (ион радикал) холда 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.



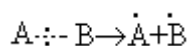
Агар заррачада жуфтланмаган электроннинг сони битта бўлса монорадикал (Н, ОН) ёки жуфтланмаган электроннинг сони иккита бўлса бирадикал (О, S) дейилади.

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 боскични уз ичига олади: занжирнинг ҳосил бўлиши, занжирнинг узилиши ва занжирнинг давом этиши.

#### 4.2. Актив марказларни вужудга келиши.

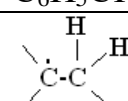
Валенти туйинган молекуладан радикалларни ҳосил бўлиш реакциясига занжирнинг ҳосил бўлиши (баъзан занжирнинг бошланиши) дейилади. Бунда молекула боғларида ташки таъсир иссиқлик, нур ва бошқалар натижасида узилиш содир бўлади:



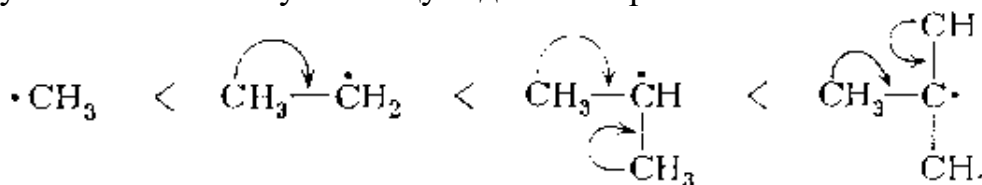
Реакция бошланиши учун зарур булган актив марказлар икки жойда хажм ичида гомоген равишда, идиш деворларида эса гетероген тарзда ҳосил бўлиши мумкин. 4.1- жадвалда кимёвий боғларнинг узилиш энергиялари қиймати (Q) келтирилган. Бу маълумотлардан куринадики боғлар орасидаги энергия миқдори юқори бўлиб Ушбу боғни узиш учун ташқаридан қушимча энергия сарф қилиниши талаб этилади.

4.1- жадвал

Кимёвий боғларнинг узилиш энергиялари, (Q)

Боғлар	Q, кж/моль	Боғлар	Q, кж/моль	Боғлар	Q, кж/моль
H-H	435	CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	372	CH <sub>3</sub> -C	425
Cl-Cl	242	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	326	третC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -H	376
F-F	155	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> C-C(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	46	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> -H	326
HO-OH	200	RO-J-OH	170		170

Органик реакцияларда алкил радикалларни барқарорлиги (стабиллиги) ва боғларни узилиш тезлиги буйича қуйидаги каторга эга:



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.

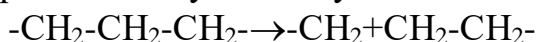
Масалан, Na<sub>2</sub> молекуласи 373<sup>0</sup>K (100<sup>0</sup>C)да Na атомларига батамом ажралади. Na атомининг ташки орбиталида якка электрон бор Агар молекулада бир канча боғланиш бўлса диссоциланиш энг буш боғланишнинг узилиши ҳисобидан содир бўлади. Мисол учун, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> молекуласида C-C боғланишнинг энергияси 335,52·10<sup>6</sup> ж/моль, C-H боғнинг энергияси эса 410,33·10<sup>6</sup> ж/мольга тенг. Шу



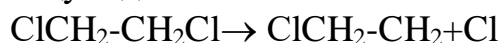
сабабли  $C_2H_6$  молекуласи С-С боғнинг узилиши ҳисобига диссоциаланиб  $2CH_3$ радикалини ҳосил қилади. Агар С-Н боғлар узилганда эди  $C_2H_5$  ва Н радикаллар ҳосил буларди. Иссиқлик таъсирида молекулаларни диссоциалантириб актив марказлар ҳосил қилиш учун юқори температура, яъни жуда катта энергия керак бўлади. Демак, бундай жараёнлар кўпинча кийинчилик билан боради. Гомолотик тарзда парчаланадиган молекулалар иштирокида борувчи реакциялар  $\Delta H$  га боғлиқ ҳолда аниқланади. Боғни узилиш энергияси  $E_{эндо} = E_{экзо} - \Delta H = Q$  га тенг. Ушбу ҳолатда борадиган жараёнлар тезлик константасини қуйида тенглама бўйича ифода этиш мумкин:

$$k_0 = A \cdot e^{-Q/RT} \quad (4.1)$$

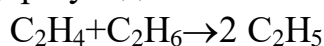
Бунда, Q- боғларни узилиш энергияси, A-узгармас катталиқ бўлиб кўпинча  $A \approx 10^{13} \text{сек}^{-1}$ га тенг.  $Cl_2$  молекуласини узилиши учун  $480^\circ C$  температура керак бўлади. Органик моддалардаги С-С боғ нисбатан заиф булгани учун барча жараёнларда радикалларни ҳосил бўлиши шу боғ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



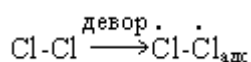
Хлорлибирикмаларда эса қуйидагича:



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



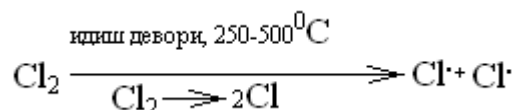
Ҳосил булаётган актив марказлар атом ва радикаллар идиш деворлари билан тукнашиб деворларда тутилади (адсорбцияланади). Бу тутилиш натижасида радикал билан девор орасида координацион ва хатто валентли боғланиш вужудга келади. Бу реакцияни шартли равишда қуйидагича тасвирлаш мумкин:



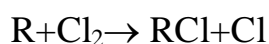
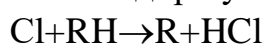
Термик оксидланиш жараёнларида мана шундай вазифани водородни кислород билан ҳосил қилган боғланиши бажаради:



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

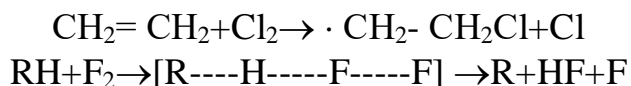


Шундан кейин занжир ҳосил бўлиши содир бўлиб реакция давом этиб боради:



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

Занжирни ҳосил бўлиши қуйидагича ҳам бориши мумкин:



Одатда термик реакциялар 150-800<sup>0</sup>С температураларда олиб борилади. Агар занжирни ҳосил бўлиш тезлигини  $V_0$  деб белгиласак мономолекуляр холда ажралиш реакциялари учун

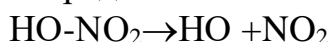
$$V=k_0[A]$$

биомолекуляр реакциялар учун эса

$$V_0=k_0[A][B] \quad (4.3)$$

Одатда, деворларда радикалларнинг қайта вужудга келиш тезлиги хажмда боровчи жараёнлардаги тезликка Караганда катта бўлади. Шунинг учун девор якинида реакция тез боради ва температура идиш ичидаги температурага караганда 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  $\text{RCOOOOH}$  (пероксикислота),  $\text{ROOH}$  (гидроперексид), водород, персульфат, перборат ва бошқа моддалар ҳам ишлатилади. Барча инициаторлар жуда юқори тезлик билан маълум температуралигида парчланади, масалан, бензоилпероксид 90-100<sup>0</sup>С, трет-бутилпероксид 150<sup>0</sup>С да, азобисизобутиронитрил 80-90<sup>0</sup>С да парчланади.

Инициаторлар ( $\text{JnC}_2$ )иштрокида занжирни ҳосил бўлиши қуйидагича боради:



Бунда биринчи реакция секин боради ва унинг тезлиги

$$V_0=k_u f_u[\text{JnC}_2]=k_0[\text{JnC}_2] \quad (4.4)$$

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

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

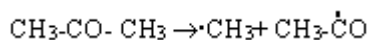
Агар системага ультробинафша нури (УФ) ёки бошқа турдаги нурлар (рентген,  $\gamma$ -нурлари) таъсир эттирилса молекулалар ютилган квант энергиялар ҳисобидан актив ҳолатга утади ва реакцияга киришганда ютилган нур энергиясининг миқдори:

$$Nohc$$

$$E= Nohv\text{-----} \quad (4.5)$$

$$\lambda$$

га тенг бўлади. Бу ерда,  $N_0$ - Авагадро сони,  $h$ - Планк константаси,  $\lambda$ - тулкин узунлиги (см ҳисобида),  $C$ - нур тезлиги (см/сек),  $\nu$ - тебраниш частотаси ( $\text{сек}^{-1}$ ). шундай қилиб молекулаларга ютиладиган энергия миқдори нур тулкин узунлигига тескари пропорционалдир. Нур таъсирида молекула узининг энг заиф боғидан 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 ( $\phi$ ) билан улчанади. ютилган бир киришган молекулаларнинг сони квант унуми деб аталади, яъни

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

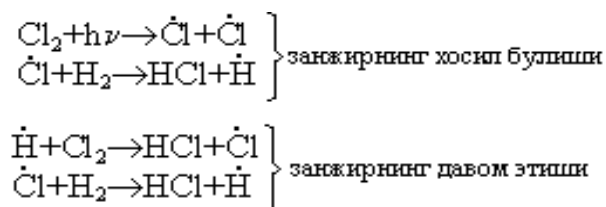
Демак, квант унуми бирга тенг бўлса, реакция эквивалентлар қонунига буйсунган бўлади.

Баъзи,  $\phi$  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 радикалларнинг рекомбинация ва дезактивациясида (айниқса суюқ фазада). Ютилган квант энергия фақат 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 4.2. ва 4.3 –жадвалларда келтирилган. Ютилган занжирнинг ҳосил бўлишига қолган қисми 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 хар 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 караб занжирнинг узунлиги ( $l$ ) тенг



$$I = \frac{\alpha}{\beta} = \frac{1-\beta}{\beta} \quad (4.6)$$

бўлади. Бунда  $\alpha$ -занжирнинг давом этириш эҳтимоллиги,  $\beta$ - 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

$$I = \frac{\alpha}{\beta} = \frac{V_{\text{давом этиш}}}{V_{\text{узилиш}}} \quad (4.7)$$

Моддалар богларини, нур ютиш тулкин узунликлари

4.2- жадвал

Гурухлар	$\lambda$ , нм	Гурухлар	$\lambda$ , 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 <sub>2</sub>	271		
C=O	280		275; 314

4.3- жадвал

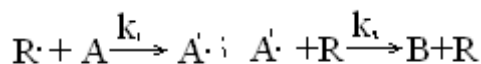
Айрим эритувчиларни нур ютиш тулкин узунликлари

Эритувчилар	$\lambda$ , нм	Эритувчилар	$\lambda$ , нм
Ацетонитрил	190	Тетрагидрфурфуран	235
Пентан	190	Хлороформ	245
Гексан	195	Уксус кислотаси	251
Гептан	197	Этилацетат	254
Изооктан	197	Диметилсульфоксид	265
Циклогексан	198	Углерод турт хлорил (Cl <sub>4</sub> )	266
Циклопентан	198	Диметилформаид	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 <sub>2</sub> )	380
Диоксан	211	Нитрометан	380
Дихлорметан			

### 4.3. Занжирнинг узулиши

Радикал ёки (эркин) атом юқори реакция 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

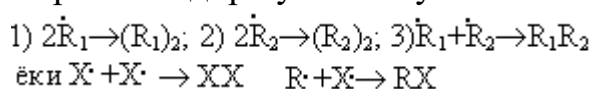


Иккинчи боскичда яна эркин радикал (R) ҳосил бўлади. Шунинг учун радикал бирор сабаб билан йуқолмагунча реакцияларни кайтарилиши яна ва яна давом этаверади. Натижада занжирни жараён амалга оширилиб унда битта радикал махсулотларнинг бир нчта молекулаларини ҳосил бўлишига олиб келади.

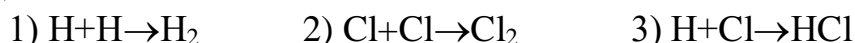
Занжирни узилиш эркин радикал йуқолишига ёки занжир ҳосил бўлишини таъминламайдиган барқарор радикалга айланишига олиб келади. Занжирни узилиш реакциялари ҳам моно- ёки бимолекуляр ҳолда бўлиши мумкин. Актив марказлар йуқолиши натижасида содир булувчи занжирни узилиш реакцияси хажмда (гомоген тарзда) 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 ( $R_1$  ва  $R_2$ ) иштирокида боради. Демак, энг камида уч хил рекомбинация жараёни содир бўлиши мумкин.



Масалар  $H_2 + Cl \rightarrow 2HCl$  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 боғлиқ. 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 ҳолда 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

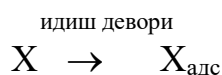
тезлигидан катта бўлади ва узилиш хар бир радикални тукнашиши туфайли руй беради. Бунда мазкур жараён тезлиги ифода килинади:

$$V_t = k[R]^2 \quad (4.8)$$

$$V_t = k_t[R][X] \quad (4.9)$$

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

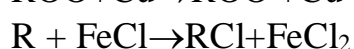
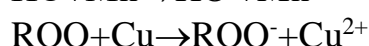
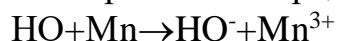
Тўғри чизикли узилиш реакцияси мономолекулярдир. Бундай узулишлар газ фазада борувчи реакцияларда каттик юза ёки идиш девори ҳисобидан руй беради:



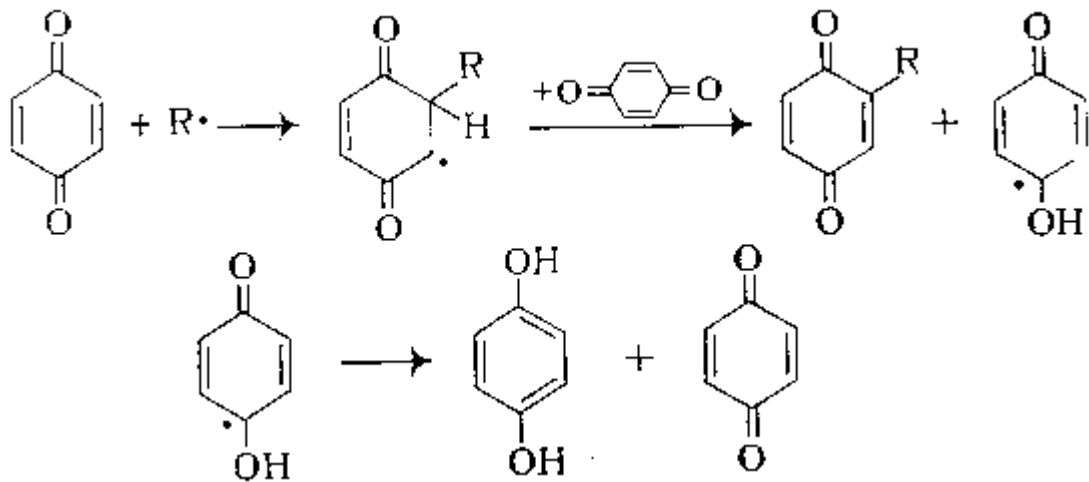
Бу хилдаги узилишлар одатда ингибиторлар таъсирида боради. Агар системада кушимча моддалар бўлса, занжир факат рекомбинация натижасидагина эмас, балки кушимча моддалар таъсирида ҳам узилиш мумкин. Бунда кушимча моддаларнинг молекулаларида осон узулувчи боғланишлар мавжуд бўлса, занжирнинг радикаллари 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.

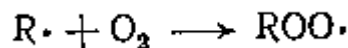
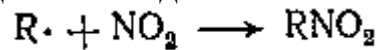
Ингибиторлар жуда оз миқдорда кушилганда ҳам реакция тезлиги сезиларли даражада камади. Узгарувчан валентли металл ионлари ( $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ) оксидланиш кайтарилиш реакциялари ҳисобидан радикалларни ионларга айлантиради:



Бошқа хил ингибиторлар дастлаб реакцион актив булмаган радикаллар ва молекуляр махсулотлар ҳосил килади. Бундай ингибиторларга куп тарқалган бўлиб улар аминлар, феноллар, олтингургуртнинг органик бирикмалари ва бошқалар киради. Хинон билан ингибиторлаш реакцияси қуйидагича боради:



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



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

Ингибиторлар ( $Zng$ ) иштирокидаги занжирни узилиш реакцияси тезлиги

$$V_t = k_t [Zng] [X] \quad (4.10)$$

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.

$H_2 + Cl_2$  реакцияси бораётган булсин идиш қанча кенг бўлса занжирнинг идиш деворларига диффузияланиб бориши учун шунча қуп вақт талаб этилади.  $H$  ва  $Cl$  атомлари деворларга бориб етгунча шунча қуп маротаба  $Cl + H_2$  ва  $H + Cl_2$  реакциялари содир бўлади. Диффузия вақти булгани учун реакция тезлиги ҳам идиш диаметрининг квадратига боғлиқ булгани учун реакция тезлиги ҳам идиш диаметрининг квадратига тўғри пропорционалдир.  $H_2 + Cl_2$  аралашманинг босими ортган сари занжирнинг хажмда узилиши девордаги узилишига нисбатан устун булла бошлайди.

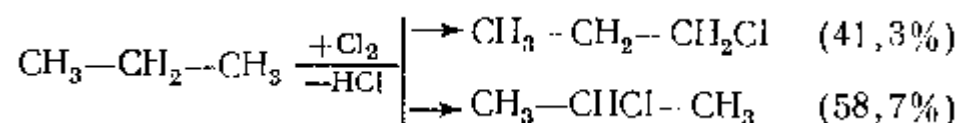
Агар идишнинг диаметри қатта бўлса, босим ошгандаги ҳолат руй беради, яъни деворлардаги узилишлар сони қамаяди, аксинча хажмдаги узилишлар сони эса қупайиб боради.

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

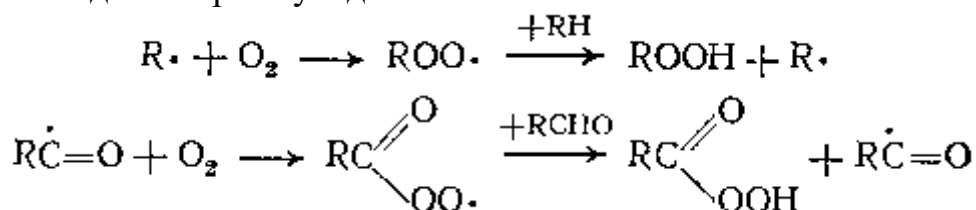
Занжир реакцияларда алмашиниш, яъни органик бирикмалар таркибида водород бошқа бирон бир функционал гуруҳга алмашиниш жараёни беради:



O-H ёки N-H боғларини узилиш энергиялари 400 кж/моль дан ортик булганлиги сабабли улар иштирокида занжир реакциялар содир булмайди. Бундан ташқари молекуласида турли водороди бир моддалар одатда изомерлар аралашмасини ҳосил қилади:

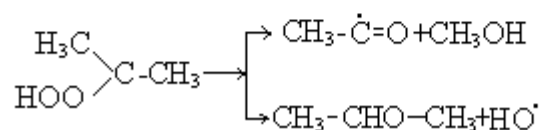
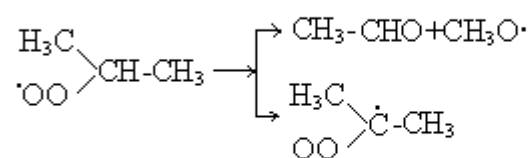
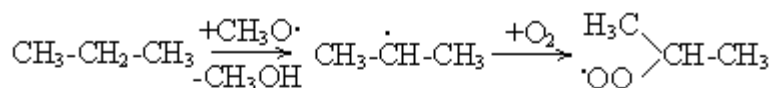


Органик моддалар водород билан бром радикаллари фаол тарзда, фтор эса жуда секин алмашиниш реакциясига киришади. Оксидланиш билан борувчи жараёнлар жуда мураккаб ҳолатда содир бўлади. Агар бундай жараёнлар гидропероксид ҳосил бўлиши билан чегараланса занжир атиги иккита босқичдан иборат бўлади:



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

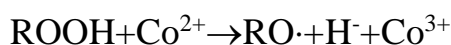
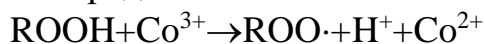
Термик оксидлаш (газ фазасида) жараёнида барча маҳсулотлар пероксид радикаллари ҳисобига қуйидаги босқичларда ҳосил бўлади:



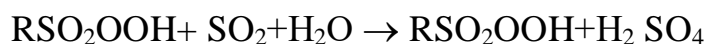
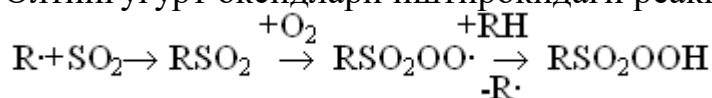
Суюқ фазада борувчи оксидланиш жараёнларини тезлатиш учун каталитик кушимчалар (узгарувчан валентли металл тузлари ёки комплекс



бирикмалари) ишлатилади. Масалан,  $\text{Co}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Cu}$  ва бошқалар шулар жумласига киради:

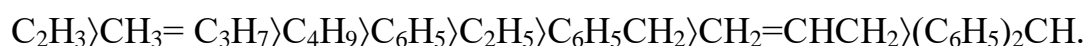


Олтингугурт оксидлари иштирокидаги реакциялар қуйидагича боради:



Органик бирикмаларни нитроллаш жараёнлари занжир реакциялар хилига кирмайди, чунки азот оксиди билан радикал узаро таъсирлашганда азот валентлик йуқолади:

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

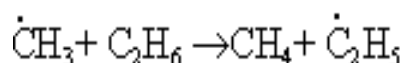


Углеводородлардан радикалларнинг ҳосил бўлишини қуйидаги турлари мавжуд:

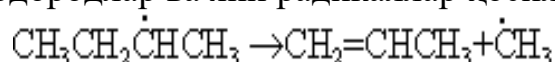
1) моно ва биомолекулярли ҳолда иккита радикалга парчаланиш:



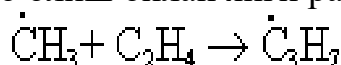
2) урин олиш



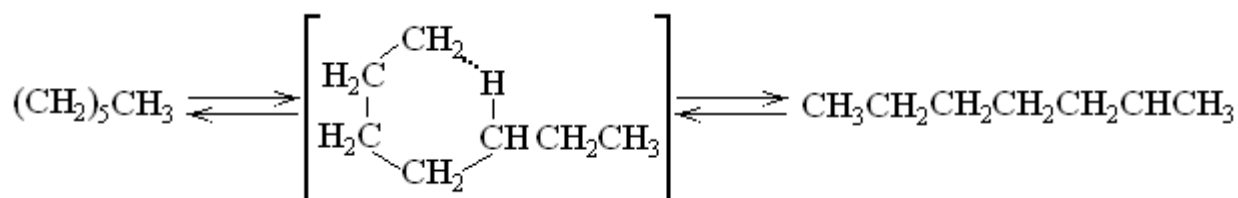
3) Туйинмаган углеводородлар ва яни радикаллар ҳосил қилиш



4) Радикалларни бириктириб олиш билан янги радикал ҳосил қилиш

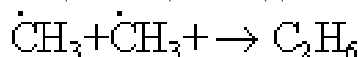


5) Озод радикалларни изомерланиши

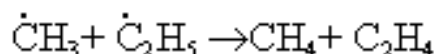


Одатда занжирнинг бу реакцияларда узилиш қуйидагича содир бўлади:

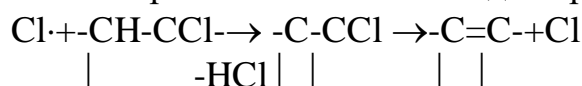
1) радикалларни рекомбинацияси ҳисобидан



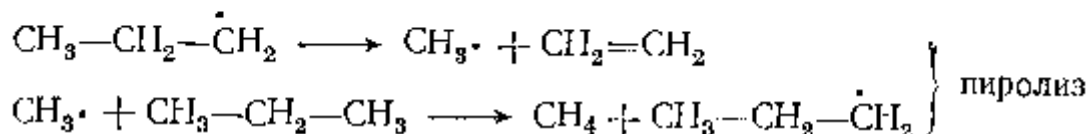
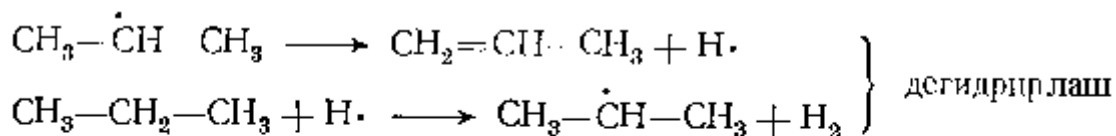
2) диспропарциаланиш натижасида



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

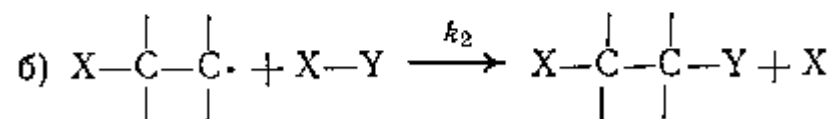
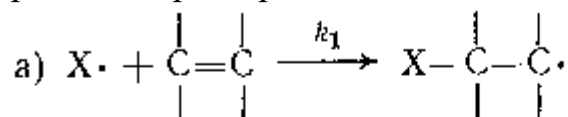


Термик равишда дегидридлаш ва пиролиз жараёнларида С-С боглар парчаланadi.



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

Занжирли реакция бугини С=С богларини иштирокида бириктириб олиш реакциялари бориши асосида ҳам қуйидагича бўлади.



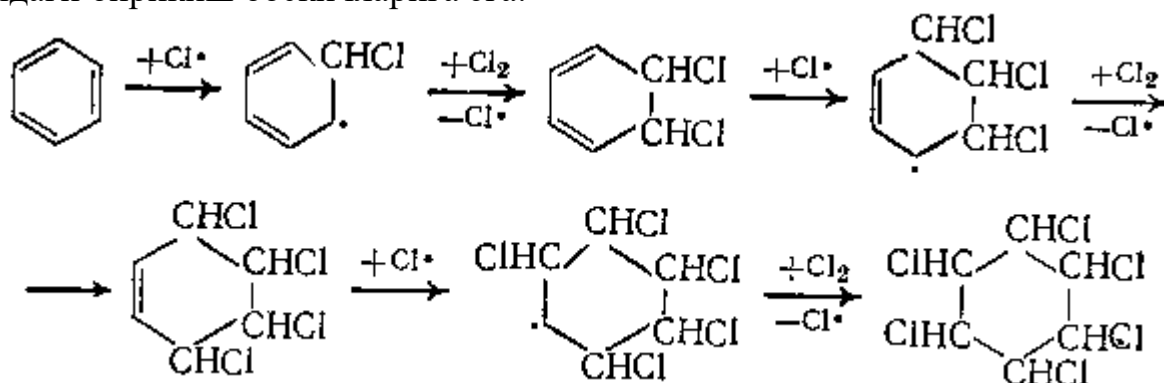
Моддаларни бирикиш реакцияларига мойиллигини иссиқлик эффектлари орқали (4.4-жадвал) изохлаш мумкин. Жараённи бориши учун зарур булган энергияни мавжуд эмаслиги сабабли сув радикал ҳосил қилиш билан боғланиш реакцияларига (б боскичда) киришмайди. Углеводородлар иштирокида бборувчи боғланиш реакциялари юқори температура ва босимда содир бўлади. Аммиак ва йод билан реакциялар (а боскич) ҳам кийин кечади. 4.4- жадвалда келтирилган водород хлорид ва бошқа моддалар иштирокида радикал ҳосил қилиш билан борувчи занжир реакциялар осон боради.

4.4- жадвал

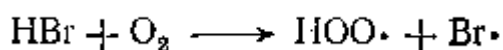
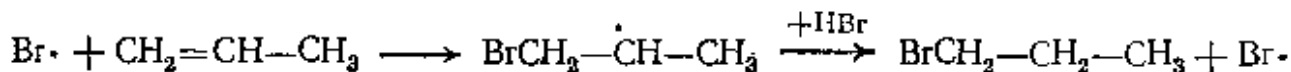
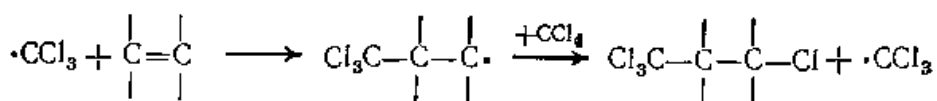
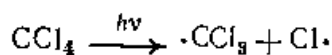
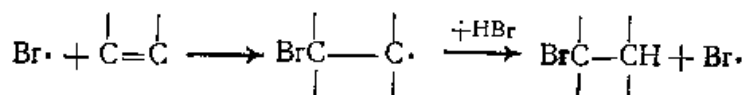
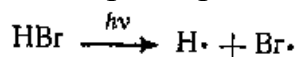
Бирикиш реакциялари асосида борувчи жараёнлар боскичларининг иссиқлик жараёнлар боскичларининг иссиқлик эффектлари.

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

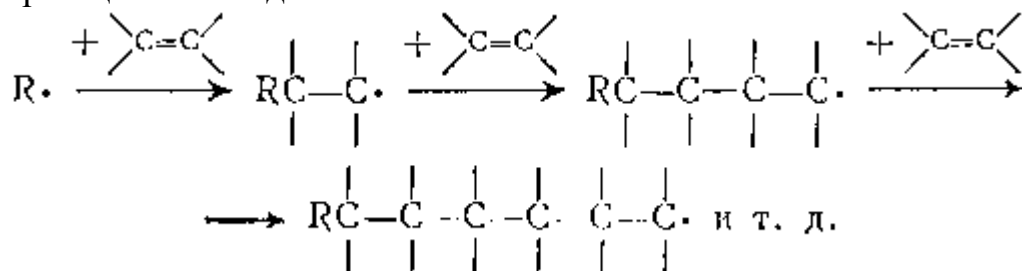
Хлор (ёки бром) олефинларга радикал ҳосил қилиш билан боровчи занжир реакцияларга жқда осон киришади. Ароматик углеводородлар билан хлор қуйидаги бирикши босқичларига эга.



Атомлари орасида симетрик тузилишига эга булмаган  $\text{HBr}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{RSH}$ ,  $\text{CCl}_4$  реагентлар занжирни ҳосил бўлиш босқичида иккита радикалларган парчаланеди, яъни  $\text{H}\cdot$  ва  $\text{Br}\cdot$ ,  $\text{H}$  ва  $\text{SH}$ ,  $\text{RS}\cdot$  ва  $\text{H}\cdot$ ,  $\text{CCl}_3$  ва  $\text{Cl}\cdot$ . Шу сабабли бу моддаларни углеводородлар билан бирикши қуйидагича боради:



Радикаллар иштирокида бирикши реакциялари этилен, пропилен, винилхлорид, стирол, акрилонитрил, 1,3-бутадиен билан бирикмаларни полимерлаш муҳим аҳамиятга эга. Бу ҳолда оралик радикаллар туйинмаган углеводород моддасини янги молекулалари билан бирикши полимерлар занжирни ҳосил қилади:



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 босқич билан борадиган реакцияларни реакция тезлигини ҳисоблашда ҳар қайси босқичга хос дифференциал тенглама тузишга тўғри

келади. Бундай мураккаб реакцияларда дифференциал тенгламалар тупламини содалаштириш учун Боденштейннинг стационар (вақт буйича узгармайдиган) концентрация усули кулланилади. Бу усул реакцияга киришиш хусусияти кучли ва оралик моддалар ҳосил килиш билан бирин-кетин борадиган ёки бирин-кетин параллел равишда боровчи мураккаб реакциялар учун кулланади. Ҳамма каталитик ва занжир реакциялар мана шундай реакцияга осон киришувчи оралик моддалар ҳосил килиш билан содир бўлади.

Бу хил мураккаб реакцияларда жараён бошланганидан сунг куп 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

$$\frac{dA^1}{dt} = v_{\text{ора}} - v_{\text{йук}} \quad (4.11)$$

бўлади. Стационар ҳолат вужудга келганида:

$$\frac{dA^1}{dt} = v_{\text{ора}} - v_{\text{йук}} = 0 \quad (4.12)$$

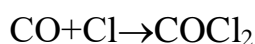
Демак,  $v_{\text{ора}} = v_{\text{йук}}$ .

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

#### 4.4. Тармокланган занжир реакциялар кинетикаси.

Радикал занжир реакцияларга киришганда хар бир бугимда йуколган хар бир актив марказ урнига бошқа битта янги актив марказнинг ҳосил бўлиши билан борадиган занжир реакциялар тармокланмаган занжир реакциялар деб аталади. Бу хил реакцияларда янги эркин радикаллар занжирни содир бўлиш боскичида ҳосил бўлади. Занжирни давом этиш боскичида ҳосил булувчи оралик радикаллар ва молекуляр махсулотлар янги радикалларни яратмайди. Оксидланиш жараёнида бошқа юқорида куриб утилган барча реакциялар тармокланмаган занжир реакциялар турига киради.

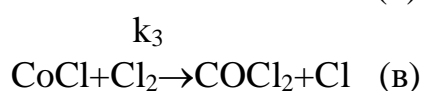
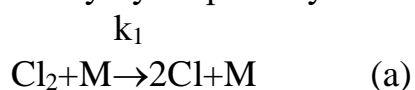
Занжир реакциялар тезлиги аввалги параграфларда курсатилган молекуляр реакциялар кинетик тенгламаларга буйсунади. Мисол тариқасида фосгенни ҳосил бўлиш реакциясини куриб чиқайлик:



Утказилган тажрибалар асосида бу реакция тезлиги қуйидаги тенгламага буйсиниши аниқланган:

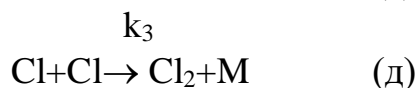
$$\frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = k[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{3/2}$$

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



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

Занжирнинг узилиши қуйидагича содир бўлади:



(в) реакцияга мувофиқ реакция тезлиги:

$$\frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = k_3[\text{COCl}][\text{Cl}_2] \quad (4.13)$$

dt

иккинчи томондан:

$$\frac{d[\text{Cl}]}{dt} = k_1[\text{Cl}_2][\text{M}] + k_3[\text{COCl}][\text{Cl}_2] + k_4[\text{COCl}] - k_2[\text{CO}][\text{Cl}] - k_5[\text{Cl}]^2 \quad (4.14)$$

$$\frac{d[\text{COCl}]}{dt} = k_2[\text{CO}][\text{Cl}] - k_3[\text{COCl}][\text{Cl}_2] - k_4[\text{COCl}] \quad (4.15)$$

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

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

Агар (4.14) ва (4.13) тенгламалар қушилса актив марказларга ҳос булган (4.13) ва (4.14) дифференциал тенгламалар алгебраик тенглама билан алмаштирилади:

$$k_1[\text{Cl}_2][\text{M}] = k_5[\text{Cl}]^2[\text{M}]$$

Бундан,

$$[\text{Cl}] = \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} [\text{Cl}_2]$$

ва (4.13) тенгламадан:

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

Бу тенгламага  $[\text{Cl}]$  қиймати қуйилса актив марказ (оралик модда)  $[\text{COCl}]$  нинг концентрациясини дастлабки моддалар концентрацияси орқали ифодалаш мумкин бўлади:

$$[\text{COCl}] = \frac{k_2[\text{CO}] \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} [\text{Cl}_2]}{k_3[\text{Cl}_2] + k_4}$$

(4.16) тенгламага (4.13) тенглама куйилса:

$$\frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = \frac{k_2 k_3 [\text{CO}] \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} [\text{Cl}_2]}{k_3 [\text{Cl}_2] + k_4}$$

эса буламиз, яъни реакция тартиби CO га нисбатан биринчи Cl<sub>2</sub> га нисбатан 3/2 га тенг булган юқоридаги тажрбада олинган тенглама келиб чиқади.

Тармокланмаган занжир реакцияларида кузатилган активланиш энергияси (E<sub>куз</sub>) занжирни ҳосил бўлиш, уни давом этиш E<sub>j</sub> ва занжирни узилиши (E<sub>t</sub>) энергияларидан ташкил топади:

$$E_{\text{кузат}} = E_0 + E_j + E_t \quad (4.17)$$

Занжирни узилиш E<sub>t</sub> доим нолга якин қийматга эга, фото ва радиацион кимёвий реакцияларда E<sub>0</sub>=0 ва унда

$$E_{\text{куз}} = E_j \quad (4.18)$$

Одатда E<sub>кузат</sub> = 13-34 кж/мольга тенг бўлади. E<sub>кузат</sub>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

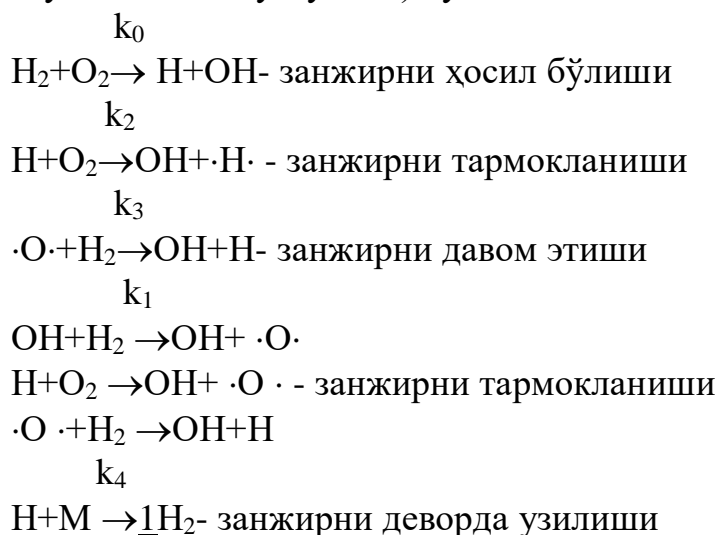
$$E_{\text{кузат}} = E_0 + E_j \quad (4.19)$$

тенг бўлади ва E<sub>куз</sub> = 105-107 кж/моль ни ташкил этади.

#### 4.5. Тармокланган занжир реакциялар кинетикаси.

Тармокланган занжир реакцияларига оксидланиш жараёнлари тегишли бўлиб улар тармокланмаган турдагиларга нисбатан қуйидаги кушимча хусусиятларга эга: 1) занжири давом этишда иштирок этувчи радикаллар куп миқдорда кушимча радикаллар ҳосил килади, 2) молекуляр ҳолдаги махсулотлар ҳосил килиш реакциялари янги радикалларни яратиб беради занжир тарокланишини содир бўлиши. Баъзи бир занжир жараёнларнинг йрим бугимларида реакция актив марказларни купайиши билан боради (битта актив марказ урнига икки ва ундан ортик атив 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:

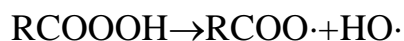
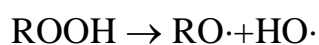
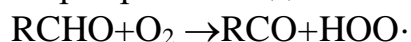


2

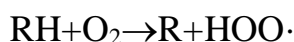
 $k_5$ 

Бу жараёнда ҳосил булувчи  $\text{HO}_2$ - радикали кам актив радикал бўлиб занжирни давом эттира олмайди. Шунга кура,  $\text{HO}_2$  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  $\text{H}$  актив марказ урнига иккита актив марказ ҳосил булаети. 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 босқичи 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

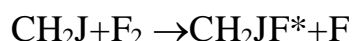
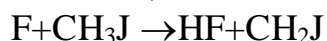


реакциялари руй беради ва бир вақтни узида занжирни тармокланиши бошланади. Бу ҳолатда радикаллар концентрацияси қуйидагича аникланади:

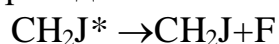
$$\frac{[\text{R}\cdot]}{[\text{RCOO}\cdot]} = \frac{k_1 [\text{RH}]}{k_2 [\text{O}_2]}$$

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,

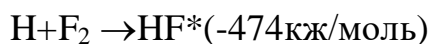


Бу занжир реакциясининг иккинчи босқичида 374 кж/моль иссиқлик ажралади ва

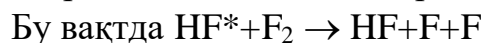


реакцияси боради.

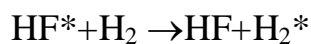
Юқорида келтирилган парсаланиш реакцияси содир булмаган миқдорда эса «галаёнланиш» энергияси бошқа молекулага берилиб тармокланиш давом этади.  $\text{H}_2 + \text{F}$  реакциясида



энергияни  $F_2$  ёки  $H_2$  га бериш мумкин.



ёки



Актив марказ иштирокида томокланиш реакциясига занжирнинг тармокланиш, қарорли маҳсулотларнинг 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:

$$\frac{d[H]}{dt} = v_0 - k_2[H][O_2] + k_3[H_2][\cdot O] + k_1[\dot{O}H][H_2] - k_4[H] - k_5[H][O][M]$$

$$\frac{d[\dot{O}H]}{dt} = k_2[H][O_2] + k_3[H_2][O] - k_4[\dot{O}H][H_2]$$

$$\frac{d[O]}{dt} = k_2[H][O_2] - k_3[O][H_2]$$

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

$dn$

$$---- = V_0 + \{ (2 k_2[O_2]) - k_4 - k_5[O_2][M] \} n$$

$dt$

Бу ерда  $2 k_2[O_2]) - k_4 - k_5[O_2][M]$  ни  $\phi$  билан ишора этсак, унда

$dn$

$$---- = V_0 + \phi n \quad (4.21)$$

$dt$

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

$dn$

$$---- = V_0 + (q_n - f_n) \quad (4.22)$$

$dt$

(4.22) 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.

Агар  $q < f$  бўлса унда  $f - q = \phi > 0$  бўлади, яъни (4.21) тенгламага интегралланса

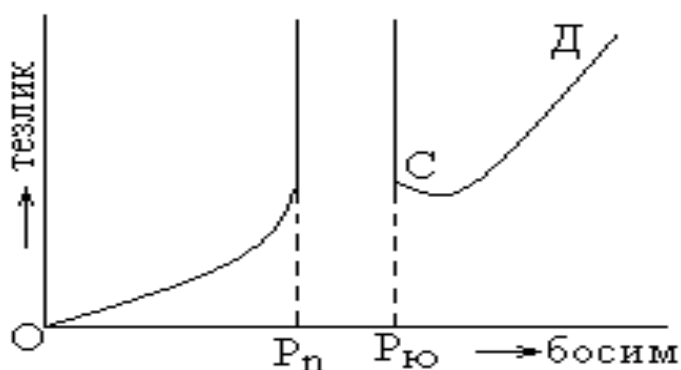
$$n = \frac{v_0}{\phi} (e^{\phi t} - 1) \quad (4.23)$$



ёки  $\phi t > 1$  бўлганда

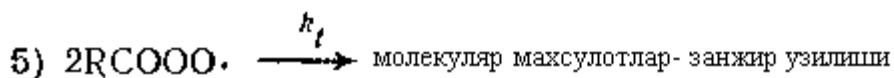
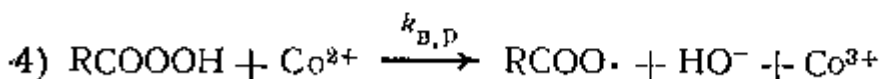
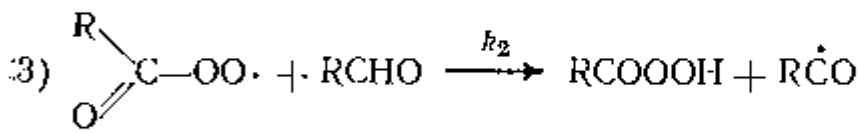
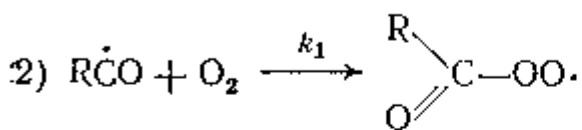
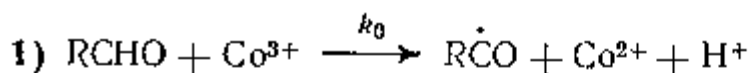
$$n \approx \frac{\phi_0}{\phi} e^{\phi t}$$

бўлади. Демак, 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, 4.1.- 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.



4.1. расм. Алангаланиш чегараси.

Гидропероксид каби органик бирикмаларни оксидланиш реакцияларида спирт, кетон ёки альдегидлар ҳосил бўлади. Бу реакциялар катализаторлар иштирокида амалга оширилади. Масалан, катализатор ёрдамида борувчи альдегидларни оксидланишини реакцияси кинетикасини куриб чикайлик:



занжирни давом этиши

тармокланиш

Бу жараёнда (4)- реакция металл иштирокида сезиларли даражада тез боради. Маълумки каталитик жараёнларда катализаторларни активлигини ошириш учун уни регенерация (активлигини тиклаш) қилиб турилади.

Юқоридаги жараёнда (1)- реакция  $\text{CO}^{3+}$ ни узлуксиз  $\text{CO}^{2+}$ утишига ёрдам бериб туради. Агар бу ҳолат тухтаса жараён ҳам бормайди. Регенерация (1)- чи реакция буйича қуйидагича боради:



Амалда,  $k_m \gg k_0$  булганлиги учун катализатор уч валентли ҳолда купрок бўлади ва радикаддарни ҳосил бўлиш тезлиги 1- чи ва 4-чи реакциялар тезлиги йигиндисига тенгдир:

$$V_0 = 2 k_0[\text{RCHO}][\text{Co}^{3+}] = 2 k_t [\text{RCOOO}\cdot]^2 \quad (4.26)$$

Натижада,

$$V = k_2[\text{RCOOO}\cdot][\text{RCHO}] = k_2 \sqrt{(k_0/k_t)}[\text{Co}^{3+}]^{0.5} \cdot [\text{RCHO}]^{1.5} \quad (4.27)$$

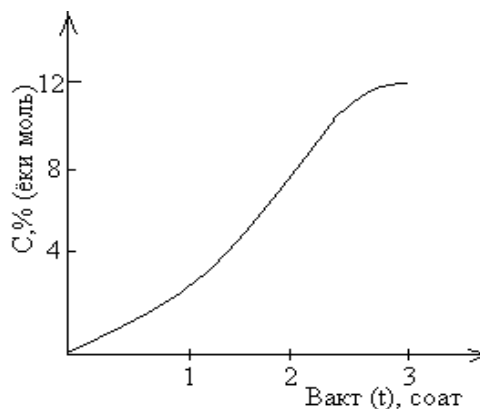
Юқори температураларда оксидланиш жараёнларидаги занжирни ҳосил бўлиш реакцияси тезлиги қуйидагича ифодаланади:

$$V_0 = k_0[\text{RH}][\text{O}_2] + k_m^{-1}[\text{ROOH}] + k_m^{-1}[\text{ROOH}]^2 \quad (4.28)$$

(4.28) тенгламанинг биринчи ҳадининг 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 (4.28) тенглама асосида термик оксидланиш жараёнларида занжир узулгандан кейинги умумий тезлиги тенг бўлади:

$$V = \frac{k_2 \sqrt{k_m^{-1}[\text{ROOH}] + k_m^{-1}[\text{ROOH}]^2}}{\sqrt{k_t}} [\text{RH}] \quad (4.30)$$

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



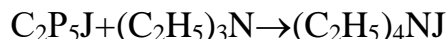
4.2- расм. Оксидланиш жараёни маҳсулотлари концентрацияларини (C) вақт буйича узгариши.

#### 4.6. Кимёвий реакциялар кинетикасига эритувчилар таъсири.

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

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

Купчилик реакциялар эритувчи таъсирида уз тезлигини узгартиради. Масалан,



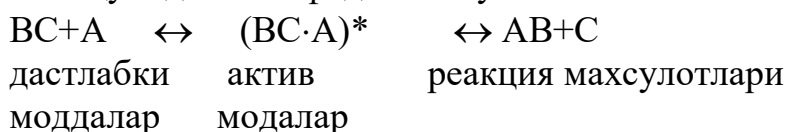
реакциясининг тезлиги эритувчининг табиатига караб анчагина узгаради. Бу реакциянинг кинетикасини характерловчи асосий катталиклар  $k_0$  ва  $E$  узгаради, яъни реакция тезлашади ёки секинлашади.

Газ мухитидаги реакция тезлигини эритувчилар иштирокида борганда камайиши активсизланиш (дезактивация) ходисаси сабабчи деагн фикрлар мавжуд. Бунга кура актив молекулалар эритувчининг молекулалари билан тукнашиб уз активлигини йукотади. Тукнашиш назариясига асосланган бу физикавий назария бир томонлма бўлиб, эритувчиларнинг турлича таъсир этиш сабабларини тушунтириб бера олмайди. Утказилган куп тажрибалар эритувчиларнинг таъсири уларнинг табиати билан богликлигини курсатди. Одатда, углеводородларда (айникса алифатик углеводородларда реакциялар утказилганда уларнинг тезлиги энг кам қийматга эга бўлади. Галогенларнинг ҳосилаларида реакция тезлиги озрок ортади, кетон ва спиртларда эса нихоятда катта бўлади.

Эритувчиларни реакция тезлигига таъсирларини унинг бирорта физикавий хоссаси билан боглаш турлича таъсир этиш сабабларини тула-тукис изохлаб бера олмайди.

Реакция тезлигига эритувчининг таъсирини ўрганишда шу эритувчининг реакцияга киришаётган моддалар ёки реакция махсулотлари 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 богланишли 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 холат 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 мухитида дастлабки моддаларнинг узаро таъсирланишини ва оралик актив комплексининг ташки мухит билан таъсирланишини эътиборга олиш керак. Утар холат 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 махсулотларига айланади. Агар ВС ва А моддалар реакцияга киришиб АС ва С моддалар ҳосил қилса бу реакциянинг боришини қуйидагича ифодалаш мумкин .



Реакция натижасида В-С богланиш узилиб А-В богланиш ҳосил бўлади. Лекин бу жараён бирданига бормайди. Вс молекула А атомига якинлашган сари В ва С атомлар орасидаги масофа узайиб В-С богланиш кучи камаяди. Худи шу вақтнинг узида В ва В атомлар бирбирига якинлаша боради, яъни А-В богланиш

ҳосил була бошлайди. Маълум бир вақтда В нинг атоми ҳам ВС га, ҳам АВ молекулаларига карашли бўлади, яъни [А-В-С] комплекси ҳосил бўлади.

Утар ҳолат назарияси тенгламасида:

$$k_1 = \frac{RT}{\rho} \cdot I^{-\Delta G_0/RT} \quad (4.31)$$

$\Delta G_0$ -оралик ктив комплекс билан дастлабки моддаларнинг Гиббс энергияларини (концентрация 1 моль булганда) фарқи 1- актив комплексининг реакция ммахсулотига айлангн кисми, h-мольлар микдори, Реал системалар учун:

$$G = G_0 + RT \ln a = G_0 + RT \ln C + RT \ln \gamma \quad (4.32)$$

бўлади ва бу тенгламалардан

$$k_1 = \frac{RT}{h} \cdot I^{-(\Delta G_0/RT)} \cdot (\gamma_1 \gamma_2 / \gamma^*) = k_0 \frac{\gamma_1 \gamma_2}{\gamma} \quad (4.33)$$

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

Шундай қилиб эритувчиларнинг реакция тезлигига таъсирини аниқлаш дастлабки ва актив комплекснинг маълум эритувчидаги  $\gamma$  ни аниқлашдан иборат.

Эритувчиларда борадиган реакцияларнинг яна бир хусусияти-ячейка эффектининг мавжудлигидир. Бу эффект куйидагилардан иборат: дастлаб, масалан икки модда бир-бирига яқин 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.

#### 4.7. Топоқимёвий реакциялар.

Каттик моддалар уртасида (яъни иштирокида, юза чегарасида)гетероген системаларда (баъзан газ ва суюқлик билан бирга) борадиган **топоқимёвий** реакциялар, купгина саноат тармоқларидаги жараёнларнинг асосини ташкил килади (силикат, сопол, цемент, чинни, шиша, охак, оловбардош материаллар олишда, металлургияда ва х.к).

Топоқимёвий реакциялар гомоген системаларда (газ ёки суюқлик) борадиган реакциялардан узининг бориш шароити, механизми билан тубдан фарк килади. Шунга кура гомоген системалари учун хос булган қонун ва кинетик тенгламалар топоқимёвий реакцияларга тўғри келмайди. Чунки бу хил реакциялар юқори температурада, куп босқичли холда бориши, янги фазали ҳосил бўлиши ва моддаларнинг бу фазалар буйича реакция давомида турлича таксимланиш каби хусусиятлари билан фаркланади. Бундай мураккаблик топоқимёвий реакциялар учун умумий қонун ва кинетик тенгламалар чиқаришга имкон бермайди.

Топоқимёвий реакциялар физик курсаткичларига караб қуйидагича синфланади:

а) каттик моддалар уртасида бевосита борадиган реакциялар-полиморф айланишлар, цемент, оксид ва силикатларни каттик фазада реакцияга киришиши;

б) газ ҳолатидаги моддалар иштирокида борадиган реакциялар-корбонат, сульфат ва оксидларнинг газ ажратиб диссоциаланиш;

Каттик, суюқ ва газ ҳолида боровчи реакцияларга РвО нинг кайтарилиши мисол бўлади. Бунда  $\text{HbO}(\text{суюқланмайди}) + \text{CO}(\text{газ}) \rightarrow \text{Pb}(\text{каттик}) + \text{CO}_2(\text{газ})$  мавжуд.

Бу реакцияларнинг ҳаммаси бирин-кетин борадиган бир канча боскичдан иборат. Бу боскичларнинг тезликлари йигиндиси жараённинг умумий тезлигини белгилайди. Жараённинг тезлиги энг суст даражада боровчи боскичнинг тезлигига тенг бўлади. топоқимёвий реакциялар қуйидаги боскичлар билан боради.

1) кимёвий реакция; 2) реакцияда иштирок этувчи моддаларнинг реакция зонасига ташқаридан келиши (ташки диффузия) ва реакцияга киришувчи моддаларнинг, иккита каттик модда (кристалл) уртасида ҳосил булган реакция маҳсулоти орқали утиши (ички диффузия); 3) суюқликлик ёки газ иштирокида борадиган реакцияларда бугланиш ва хайдалиш (сублимация) жараёнларни бориши.

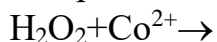
Агар жараённинг тезлиги кимёвий реакция тезлиги билан улчанса (тенг бўлса) – жараён кинетик соҳада (областда), агар диффузия тезлиги билан улчанса жараён диффузия соҳасида (областда) борапти дейилади. Жараённинг кинетик тенгламаси белгиловчи (реакция ёки диффузия тезлиги) областнинг кинетик тенгламаси билан ифодаланади. Топоқимёвий реакцияларнинг узига хос томонларидан бири, уларни юқори температурада боришидир. Каттик ҳолдаги моддалар (масалан, оксид ва туз) аралашмаси киздирилганда компонентларнинг суюқланиш температурасидан пастда ҳам реакция бошланади, бир оз юқорида ҳам реакция бошланади ва давом этади. Яна бири, реакцияга киришувчи моддаларнинг булакчалари улчами ва шакли, аникроги уларнинг тегиб турган юза (сатх) ларининг улчами реакция тузлигига жуда катта таъсир курсатади.

Юқорида айтиб утилганидек, каттик моддалар аралашмасини физик кимёвий узғариш жараёни бир катор оддий кимёвий физикавий элементлар узғаришларидан (боскичлардан) ташкил топади. Топоқимёвий жараён, масалан, модда булакларининг силжиши, унинг тузилишини узғариши, агрегат ҳолатини узғариш, кимёвий таркибининг узғариб туриши ва бошқа боскичлардан иборат. Бу боскичлардан кимёвий реакция, диффузия, хайдаш (сублимация), бугланиш, суюқланиш, кристалланиш жараёнлари катта аҳамиятга эга бўлиб, реакция тезлигига таъсир килади. Бундай ута мураккаб жараённинг кинетик тенгламаларини бериш анча қийин. Шунга кура, топоқимёвий реакцияларнинг кинетик тенгламасида, жараён соддалаштирган ҳолда тасаввур этиб берилади. Ҳатто бундай ҳолатларда ҳам аниқланган кинетик тенгламалар анча мураккаб ва ноаниқ бўлади.

Мавзуларни такрорлаш саволлари ва мустакил  
ечиш учун машклари.

1. Радикал ҳосил қилиб борадиган реакциялар турларини айтиб беринг?
  2. Актив марказларни ҳосил бўлиши ва боғланиш энергиялари.
  3. Занжир реакциялар боскичлари.
  4. Занжирнинг давом этиш реакциялари кинетикаси.
  5. Квант унуми нимани англатади?
  6. Занжирнинг узунлиги маъноси нимадан иборат.
  7. Занжирнинг узилиши реакцияларининг кинетикаси.
  8. Занжирнинг идиш деворларида узилиши.
  9. Ингибиторларнинг урни нимадан иборат.
  10. Термик равишда борувчи дегидрирлаш ва пиролиз жараёнлари .
  11. C=C боғлар асосида ҳосил булувчи занжир реакциялар бугини.
  12. Стационар концентрация нимани билдиради.
  13. Тармокланмаган занжир реакциялар кинетикаси.
  14. Тармокланмаган занжир реакциялардаги активланиш энергияси (кузатилган).
  15. Тармокланган занжир реакцияларни бориш механизми
  16. Автотезланиш нима?
  17. Катализатор иштирокида борувчи альдегидларни оксидланиш реакциялари.
  18. Эритувчиларни реакциялар тезлигига таъсири қандай?
  19. Утар ҳолат назарияси нимага бағишланган?
  20. Топоқимёвий реакцияларни айтиб беринг.
  21.  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$  дан  $\text{HOCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$  ни қандай йул билан олиш мумкин?
  22. Этилбензол, пропилен ва хаводан стиролни ва пропиленоксидни ҳосил қилиш мумкин?
  23. Қуйидаги радикал ҳосил бўлиш билан борувчи реакциялар активланиш энергияларини ҳисобланг:
    - $\cdot\text{CH}_2-\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}\cdot \quad \Delta H = -168 \text{ кж/моль}$
    - $\text{H}\cdot + \text{CH}_2=\text{CH} \rightarrow \cdot\text{CH}_2-\text{CH}_3 \quad \Delta H = +168 \text{ кж/моль}$
    - $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2\text{SH} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{SH} + \cdot\text{SH} \quad \Delta H = +33,5 \text{ кж/моль}$
  24. Фосгенни газ фазада термик равишда синтез қилиш реакцияси қуйидаги механизм буйича боради
    - $$k_0$$
    - 1)  $\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}\cdot$
    - $$k_1$$
    - 2)  $\text{Cl}\cdot + \text{CO} \rightarrow \text{ClCO}$
    - $$k_2$$
    - 3)  $\text{ClCO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2 + \text{Cl}\cdot$
    - $$k_t$$
    - 4)  $2\text{Cl}\cdot \rightarrow \text{Cl}_2$
- Ушбу занжир реакциянинг кинетик тенгламаларини аниқланг.

25. Металл тузлари иштирокида тезлашувчи (инициаторлар) қуйидаги реакциялар тенгламаларини давом эттиринг:

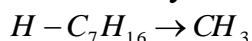


## V БОБ. Гетероген фазали реакциялар

Асосий органик ва нефткимёвий синтезнинг жуда кўп жараёнлари гетероген фазада олиб борилади. Улар газ ва суюқлик ёки бир-бирида аралашмайдиган иккита системадан тузилган бўлади. Бунда реагентлардан бири, катализатор ва маҳсулот битта фазада; Дастлабки иккинчи реагент эса бошқа фазада бўлиши мумкин. Гетерофазали каталитик реакциялар радикал – занжир, катализатор иштирокисиз ёки гомоген каталитик механизм бўйича мсодир бўлиши аниқланган. Бундай жараёнларда кўп ҳолатларда қаттиқ юзага эга бўлган катализаторлар ишлатилади. Молекуляр хлор ёки газ ҳолдаги  $\text{HCl}$  билан органик моддаларни хлорлаш жараёнлари, ҳаво ёки кислород ёрдамида оксидлаш, сульфохлорлаш ва сульфооксидлаш () оксосинтез реакциялари газ ва суюқлик фазаларидан иборат бўлади. Шунингдек, углеводородларда жуда кам эрувчи алюминий хлорид комплекси иштирокида бензолни этилен ёки пропилен билан алкинлаш жараёнлари уч фазали бўлиб ҳисобланади.

Гетероген фазали жараёнларда бир фазадан иккинчи фазага реагентларни массани ташиш ҳисобидан ўтиши муҳим хосса бўлиб ҳисобланади. Бундай шароитда кимёвий реакция ва массани ташишни нисбий тезликларига боғлиқ равишда гетерофазали реакцияларни содир бўлиш босқичлари мавжуд бўлади. Ҳар бир босқич ўзининг кинетик модели, қонуниятлари ва текширилиш услублари билан фарқланади.

Гомоген катализаторлар иштирокида органик синтез реакцияларини ошириб бўлмайди. Масалан, гентандан толуолни ҳосил қилиш жараёнида



Гетероген катализатор ишлатилади. Каталитик жараёнларнинг тезлик константаси одатда қуйидагича:

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

Ифода этилишини олдинги бобда кўриб чиқдик. Гетероген катализаторлар иштирокида боровчи барча реакцияларда катализаторнинг актив марказларига захарловчи моддалар молекуласини адсорбцияланиш юқоридаги тенгламани  $k_0$  қийматини камайтиради. Умуман, гетероген каталитик жараёнлар бешта босқич бўйича содир бўлади: катализатор юзасига реагентларни келиш, реагентларни адсорбцияланиш, юзада каталитик ўзгаришлар, реакция маҳсулотларининг десорбцияланиш ва уларни катализатор юзасидан олиниши.

Бундай шароитда боровчи жараённи умумий тезлиги энг секин боровчи босқичнинг тезлигидан юқори бўлмайди.

Гетероген каталитик жараёнлар тезлиги реагентларни катализатор юзасига келишига боғлиқ бўлганлиги сабабли бундай ҳолатларда диффузияланиш

конуниятларини эътиборга олиш керак. Кимёвий ўзгаришларга учрамасдан реакция массаси ташилса у ҳолда диффузияланиш коэффиценти (D) ФИК тенгламаси билан ифодаланади:

$$\frac{dn}{d\tau} = -SD \frac{dc}{dx} = -SD \text{ grad } C \quad (\text{V.1.})$$

Бу ерда,  $\frac{dn}{d\tau}$  - S катализатор юзасига маълум вақт бирлиги ичида диффузияланган модда миқдори.

Ҳар вақт  $D > 0$  бўлганлиги сабабли тенглама ўзнг томони манфий (-) ишора билан белгиланади.

Шунга кўра  $\frac{dc}{dx} < 0$  бўлганида  $\frac{dn}{d\tau} > 0$  га тенг бўлади.

Диффузия икки хил кўринишда содир бўлиши мумкин:

а) ташқи диффузия (реагентларни қаттиқ фаза юзасига диффузияланиш);

б) ички диффузия (қаттиқ фаза, масалан, катализатор ғовакларига реагентларни диффузияланиш).

Қаттиқ катализатор юзасига газ оқимидаги моддаларни диффузияланиш тезлиги  $v$  (ташқи диффузия) ФИКнинг биринчи қонуни бўйича қуйидагича ифодаланади:

$$V = \frac{Dm}{\delta_{эфф}} S(C - c)$$

бунда,  $Dm$  - молекуляр диффузияланиш коэффиценти,  $S$  - катализатор юзаси,  $C$  - газ юзасидаги реагент концентрацияси;  $c$  - катализатор юзасидаги реагент концентрацияси;  $\delta_{эфф}$  - диффузияланиш содир бўлаётган фазаларни чегараланиш қатлами эффиктив қалинлиги.

Газларни кинетик назариясига мувофиқ молекуляр диффузияланиш коэффиценти қуйидагига тенгдир:

$$D_m = \frac{1}{3} ul$$

Бу ерда,  $u$  - молекуланинг ўртача ҳаракат тезлиги;  $l$  - молекулани эркин ҳолда силжишининг ўртача узунлиги.

Ўз навбатида  $I = (8kT/\Pi T)^{1/2}$  ва  $l = kT/\sqrt{2\Pi d^2 p}$  га тенг, бунда

$k$  - Больцман константаси,  $T$  - абсолют температура,  $m$  - молекула массаси,  $d$  - молекула диаметри,  $p$  - газ босими.  $D_m$  - температура унча кўп боғлиқ ҳолда ўзгармайди. Диффузияланиш вақтидаги масса узатиш коэффиценти  $\beta$   $D_m$  билан қуйидагича боғланган:

$$\beta = \frac{D_m}{\delta}$$

Агарда реакция жуда тез борса у ҳолда жараён қаттиқ катализатор ғовагини маълум бир қисмидагина содир бўлиб ички диффузияланишга олиб келади. Ғоваклар диаметри қиймати молекулани эркин ҳолда силжиш узунлигидан кичик бўлса, идиш деворлари билан тўқнашув шунча кўп бўлади. Бунда молекуларларни ўзаро тўқнашувлари камроқдир.

$D$  - диффузияланиш коэффиценти ва у тенг.

(V.2.)



$$D = D_0 e^{\frac{E}{RT}}$$

Газ фазасида борадиган жараёнларни диффузияланиш коэффициенти температурага кучсиз боғланган. Агарда  $D \sim \sqrt{T}$  боғланиш эътиборга олинса,

$$E_{\text{дифф}} = \frac{1}{2} RT$$

келиб чиқади. Бу билан диффузияланиш энергиясини ҳисоблаш мумкин.

Тўғри чизиқли, фазовий, яримулукусиз, чегараланган стационар ва стационар бўлмаган диффузияланиш турлари мавжуд. Одатда, гетерофазали жараён тезлиги қонуни тенгламаси бўйича аниқланади.

$$r = \frac{dn}{dr} = DS \left( \frac{dc(x, \tau)}{dx} \right)_{x=0}$$

бунда,  $c$  – модда концентрацияси,  $x$  – қаттиқ фаза юзасидан узоқда бўлган масофа қиймати, Агар  $x=0$  бўлса, у ҳолда

$$\left( \frac{dc(x, \tau)}{dx} \right)_{x=0} = \frac{C_0}{\sqrt{\pi D \tau}} \text{ бўлади ва уни}$$

юқоридаги тенгламага қўйсақ,

$$r = \frac{dn}{d\tau} = SC_0 \sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\tau}} \text{ келиб чиқади.}$$

Демак, деярли кўп вақт ўтган сари диффузияланиш тезлиги нолга яқин миқдорда камаяди. Диффузияланиш жараёни тезлиги вақтга нисбатан ўзгаришини билган ҳолда эритмада ўзаро таъсирланаётган моддаларни диффузияланиш коэффициенти ва бу қиймат орқали реагентларни активлик юзаси  $S$  ни аниқлаш мумкин.

Шу сабабли  $D_K$  тенг:

$$D_K = \frac{1}{3} u \cdot dn$$

бунда,  $dn$  – ғовак диаметри,  $D_K$  – диффузияланиш коэффициенти.  $D_K$  босимга боғлиқ эбўлмасдан, ғовак диаметри ва  $T^{1/2}$ га тўғри пропорционалдир.

Катализатор ғоваклари ўлчамлари (диаметри ва формаси) бўйича бир – биридан кескин фарқлангани учун диффузияланиш эффектив коэффициенти аниқланади.

$$D_{\text{эфф}} = \frac{E}{\gamma} D_M \quad \text{ёки} \quad D_{\text{эфф}} = \frac{E}{\gamma} D_K$$

бу ерда,  $E$  – катализатор заррачаларини бир бўлак хажми (ғовакка тўғри келувчи),  $\gamma$  – ғовакларни турлилик (извилисност) коэффициенти. Бунда  $E/\gamma = 0,05 + 0,95$ .

Агарда диффузияланиш жараёни кимёвий реакцияга нисбатан анча тез содир бўлса, у ҳолда жараён кинетикаси шу реакцияни бориши механизми билан ифодаланади. Катализатор ғоваксиз бўлса кимёвий реакция катализаторнинг юзасида диффузия жараёнига боғлиқ бўлмаган ҳолда рўй

баради. Бундай шароитларда борувчи жараён кинетик соҳада баради деб белгиланади.

Фазалараро мувозанат ва массани ташиш тушунчаларини нимадан иборат эканлигини эсга оламиз. Маълумки, суюқлик ва газ суюқликдан иборат идеал системалар учун фазалараро мувозанат тенгламаси қуйидагича ифодаланади:

$$C_{i,2} = \gamma_i \cdot C_{i,1}; \quad P_{i,2} = H_i \cdot C_{i,1} \quad (V.3)$$

бунда,  $\gamma$  - ўлчов бирлигига эга бўлмаган тақсимланиш коэффициентлари,  $H$  – эриш (газларни суюқликларда) ёки Генри коэффициентлари, 1 ва 2 лар – бу фазалар белгиланган,  $i$ -модда.

Фазалараро массани ташиш икки фазани ажратиб кирувчи сирт чегараларидаги (пленкалар) молекуляр диффузия ҳодисаси орқали амалга ошади.

Фазанинг ҳажмида эса ташиш конвектив ёки турбулент (Муҳитни тўлик ҳолда кўчишини конвекцияси дейилади) диффузияланиш ҳисобидан баради. Шу сабабли, фазаларнинг чегараланиш жойида (V.3) тенгламага мувофиқ мувозанат қарор топади. Агарда ҳар бир чегара сиртлар (пленкалар) учун ФИКни диффузияланиш тенгламасини (V.1)ни ёки  $r_D = -D(dc/dx)$  ва ( $D$  - молекуляр диффузияланиш коэффициентлари) ва оқимни узлуксиз равишда бориши шароитларини эътиборга олсак қуйидаги ифода келиб чиқади:

$$r_D = -(D/\delta)\Delta C = -\beta \cdot \Delta C,$$

бу ерда,  $\delta$  - сирт чегарасининг (пленкани) қалинлиги, яъни  $\beta = D/\delta$ , бунда  $\beta$  - ҳар бир фазанинг массанди бериш коэффициентлари, м/с,  $\Delta C$  - икки томондаги концентрациялар фарқи (бу қиймат диффузия ҳодисасини ҳаракатга келтирувчи кучдир).

(V.3) тенглама ва диффузион оқимларни тенглиги ҳисобидан суюқ – суюқ ёки газ – суюқ фазали системалар учун массани узатиш тенгламаларини келтириб чиқариш мумкин.

$$Q_{D,i} = \frac{1}{1/\beta_{i,1} + 1/(\gamma_i \cdot \beta_{i,2})} \left( \frac{C_{i,2}}{\gamma_i} - C_{i,1} \right) \quad (V.4)$$

ёки

$$Q_{D,i} = \frac{1}{1/\beta_{i,1} + 1/(H_i \cdot \beta_{i,2})} \left( \frac{P_{i,2}}{H_i} - C_{i,1} \right)$$

Температуранинг кўтарилиши билан эритмада моддани диффузияланиш коэффициенти ошади, чунки бу ҳолатда эритувчини ёпишқоқлиги камаяди. У ҳолда  $D$  тенг бўлади.

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta \cdot r \cdot N_A} \quad (V.5)$$

бунда,  $r$  - шар шаклидаги молекулани радиуси,  $\eta$  - ёпишқоқлик коэффициенти,  $N_A$  - А компонент мольлар сони.

Шунга асосан,

$$(V-6) \quad D = D^0 e^{-\frac{E_d}{RT}} \quad \text{ёки} \quad (V-7) \quad \lg D = \lg D^0 - \frac{E_d}{2,3R} \cdot \frac{1}{T}$$

Тажрибалар “ $\lg D - 1/T$ ” боғланиш тўғри чизиqli равишда боришини аниқлаб берди. Агар температура қиймати  $1^0$ га ошса, диффузия коэффициентлари миқдори 3-4%га кўпаяди. Молекулаларнинг диффузияланиш тўғри чизиqli ва самовий; ярим охириги ва чегараланган; стационар (хотиржам) ва стационар бўлмаган хиллардан иборат. Тўғри чизиqli диффузия фақат бир томонли йўналиш бўйича, самовий эса турли рўй беради. Стационар диффузияланишда модда концентрацияси вақт ўтиши билан муҳитнинг хоҳлаган қисмида ўзгармасдан қолади, стационар бўлмаган диффузияланишда эса ўзгаради.

ФИК тенгламасига мувофиқ гетерофазали жараён тезлиги қуйидаги тенглама билан ифодаланади.

$$v = \frac{dm}{dr} = -DS \left( \frac{dc(x,r)}{dx} \right)_{x=0} \quad (V.8)$$

Вақт ўтган сари диффузияланиш тезлиги ноль қийматигача тушади. Диффузияланиш тезлигини ( $v$ ) вақт ( $t$ )га боғлиқлигини билган ҳолда эритмада ўзаро таъсирланаётган моддаларни диффузияланиши коэффициентини ёки таъсирланаётган қаттиқ модданинг актив юзаси ( $S$ ) ни аниқлаш мумкин. Гетерофазали жараёнларда массани ташиш коэффициенти температура билан жуда суст даражада боғланган, чунки диффузияланиш коэффициенти температурага қараб кам ўзгаради. Шу вақтда Аррениусни қуйидаги тенгламаси қўлланилади:

$$\beta_T = \beta_0 \cdot e^{-\frac{E_d}{RT}} \quad (V.9)$$

$$\text{ёки} \quad \lg \beta_T = \lg \beta_0 - \frac{E_d}{2,3R} \cdot \frac{1}{T} \quad (V.10)$$

Диффузияланиш жараёнининг тезлигини температурага боғлиқлик коэффициенти ( $\gamma_d$ ) тенг.

$$\gamma_d = \frac{(k_d)_{T+10}}{(k_d)_T} = 1,1 \div 1,4 \quad (V.11)$$

бунда,  $k_d$  - диффузияланиш жараёни тезлик константаси.

Гетерофазали жараёнларда фазаларнинг ўзаро таъсирланиши қурилманинг гидродинамик шартларига боғлиқ бўлади. Масалан, реакторларда олиб борилганида массани аралаштириш маромини (интенсивлигини) ошириш реакцияларни бориш тезлигига таъсир кўрсатади.

### 5.1. Гетерофазали реакцияларни бориши кинетикаси.

Агарда массани ташиш жараёни тезлиги кимёвий реакция тезлигидан анча юқори бўлса у ҳолда ҳар қайси фазадаги модда концентрациялари орасида мувозанат қарор топади ва бу ҳолат (V.3) тенглама бўйича ифодаланади.

Натижада ҳажмда анчагина секин тезлик билан борувчи кимёвий реакция орқали ушбу жараённинг умумий тезлигини бевосита белгиловчи (лимитловчи) бўлиб ҳисобланади. Гетерофазали жараёнларнинг бу хилдаги бориш – кинетик соҳада рўй беради деб айтилади. Бундай шароитда борувчи реакцияларда тезликни секинлаштирувчи диффузияли тормозланиш бўлмагани сабабли улар юқори тезликларга эга бўлади.

Кимёвий жараёнларни ўрганиш ва микдорий томонларини изоҳлаш учун бу реакцияни кинетик соҳада содир бўлишини аниқлаш муҳим аҳамиятга эга. Бу ҳолатни “суюқ – суюқ” системаларда мавжуд эканлигини намоён этувчи кўрсаткичлардан бири реакция тезлиги эмассани аралаштириш омилига (интенсивлигига), яъни аралаштиргични қандай тезликда айланишига боғлиқ бўлмайди. Агар газ фазали реагент билан суюқлик ўзаро таъсирланаётган бўлса ва газ ҳолидаги маҳсулотлар ҳосил бўлмаса унда кинетик соҳа газни қанчалик тезликда беришига қараб вужудга келади. Кейинчалик эса реакция тезлиги ўзгармасдан қолади. Бундай ифодалашни парциал босими жараёни бориш давомида ўзгариб турувчи газлар реакциялари ( $\text{HCl}$  ҳосил бўлиш билан хлорлаш, ҳаво билан оксидлаш ва шу кабилар) учун қўллаш кейинчалик яратади. Бунда аралаштиргичли ва қайтарувчи тўсиқчалари бор бўлган қурилмалар ишлатилади.

Кинетик соҳани қарор топишга реагентлар ва гомоген катализаторни концентрацияси ҳамда температурага боғлиқ. Шу сабабли текширувчи максимал концентрация ва температурада олиб бориб массани аралаштириш интенсивлиги аниқланади ва бу ҳолат бошқа тажрибаларда ҳам тўлиқ сақлаб қолинади.

Агар  $A$  ва  $Y$  моддлари берилган бўлса ва 1-чи фазада суюқ  $A$  реагент  $C_{A,1}$ ,  $Y$  реагент эса бошқа 2-чи фазада  $C_{Y,2}$  концентрацияга эга бўлсин.  $Y$  нинг кипарциал босими  $P_{Y,2}$  га тенг.  $V=k C_A^{n_A} C_Y^{n_Y}$  кинетик тенглама ифодаланувчи бу жараёни кинетик моделини тузишни бир нечта усуллари мавжу. Қуйида биз ана шулар билан танишамиз.

Реакция бирорта суюқ фазада содир бўлади. Бу хилдаги жараёнлар кўпинча “газ-суюқлик” ва бир –бирида аралашмайдиган иккита суюқ фазалар орасида рўй беради. Иккинчи реагент  $Y$  ни 1-чи фазадаги концентрацияси ( $V.3$ ) тенглама бўйича ( $C_{Y,1}=C_{Y,2}/\gamma_Y$  ёки  $C_{Y,1}=P_{Y,2}/H_Y$ ) топилади ва у ҳолда реакция тезлиги тенг:

$$V=k C_{A,1}^{n_A} \cdot C_{Y,1}^{n_Y} = k \cdot C_{A,1}^{n_A} \frac{C_{Y,2}^{n_Y}}{\gamma_Y^{n_Y}} = \frac{k}{\gamma_Y^{n_Y}} C_{A,1}^{n_A} \cdot C_{Y,2}^{n_Y} = \frac{k}{H_Y^{n_Y}} \cdot C_{A,1}^{n_A} \cdot P_{Y,2}^{n_Y} \quad (V.12)$$

Бу тенгламадаги  $k/\gamma_Y^{n_Y}$  ёки  $k/H_Y^{n_Y}$  қиймати бирор температурада доимо ўзгармас бўлгани учун уни гетерофазали реакцияларни эффектив тезлик константаси ( $k_{\text{эфф}}$ ) деб айтиш мумкин. У бирор реагентни фазаларо тақсимланишини ҳам ифода қилади. Ушбу тенгламага кирувчи эрувчанлик коэффициентлари (Генри коэффициентлари) температурага боғлиқ бўлиб Арренус тенгласига ўхшаш ифодалананади.

$$\gamma_T = \gamma_0 \cdot e^{-\Delta H/RT}; \quad H_T = H_0 \cdot e^{-\Delta H/RT},$$

бунда,  $\Delta H$  - эриш жараёни энталпияси. Шу боис гетерофазали жараённинг эффектив активланиш энергияси тенг бўлади:

$$E_{эфф} = E - n_Y \cdot \Delta H \quad (V.13)$$

(V.12) тенгламадан кўринадикки Y реагент 1-чи фазада иссиқлик чиқиши билан эрса у ҳолда  $E_{эфф}$  қиймати камаяди ёки аксинча. Бун тенглама орқали гетерофазали реакциялар меҳназимларини аниқлашда реагентлар концентрацияларини фазалар ҳажмини (E) ўзгаришини эътиборга олиб ифодалаш керак. Бунда  $E = (V - V_0)/V_0 = (W - W_0)/W$  бўлиб бу ерда  $V(W)$  ва  $V_0W_0$  - ҳажми (ёки ҳажмий оқим)ни белгилайди. Шу сабабли (V.12) кинетик тенгламани бир нечта кўринишда ифодалаш усуллари мавжуд ва улар қуйидагича:

1. Иккала суюқ фазанинг ҳажми реакцияни олиб бориш вақтига боғлиқ эмас ва A ҳамда Y реагентлар иккала фазада ҳам учрайди. У ҳолда (V.12) тенглама тенг бўлади.

$$\frac{dc_{A,1}}{dr} = \gamma_A \cdot k_{эфф} \cdot C_{A,1}^{n_A} \left[ C_{Y,2} - \frac{\gamma_Y}{[Y_A]} (C_{A,1}^0 - C_{A,1}) \frac{V_1}{V_2} \right]^{n_Y} \quad (V.14)$$

2. Иккинчи фазада фақат тоза ҳолдаги Y реагенти мавжуд ва унга ҳеч қандай реакция маҳсулоти қирмайди. У ҳолда  $C_{Y,2}$  тенг бўлади:  $C_{Y,2} = C_{Y,2}^0 (1 - X_Y) / (1 + E_2 X_Y)$  га. Агар  $X_Y = 1$  бўлса фаза батамом йўқолади ва шунга мувофиқ  $E_2 = -1, C_{Y,2} = C_{Y,2}^0$  бўлади. Натижада реакция Y реагент бўйича ноль тартибли бўлиб ҳисобланади ва  $E_1 = 0$  да

$$dC_{A,1} / d\tau = \gamma_A \cdot k_{эфф} \cdot C_{A,1}^{n_A} \quad (V.15)$$

У ҳолда  $C_Y$  (ёки  $P_Y$ ) ни тезликка боғлиқлигини аниқлаш учун Y реагентни дастлабки концентрацияси инерт газ ёки органик эритувчилар ёрдамида суюлтирилади.

3. Иккала фаза ҳажмлари ўзгаради, аммо реагентлар ҳамон фазалараро мавжуд бўлади.

Унда

$$\frac{dn_A}{V d_1 \tau} = \gamma_A \cdot k_{эфф} (C_{A,1}^0 \cdot \frac{1 - X_A}{1 + E_1 X_A})^{n_A} (C_{Y,2}^0 \cdot \frac{1 + X_Y}{1 + E_2 X_Y})^{n_Y} \quad (V.16)$$

бу ерда,  $n_A = n_{A,0} (1 - X_A)$  ва  $n_{A,0} \cdot X_A = (\gamma_A / \gamma_Y) (n_{Y,0} X_Y)$  га тенг.

Гетерофазали реакциялардаги иккинчи фазада иккала реагент, биринчи фазада эса фақат гомоген катализатор мавжуд бўлиш ҳолатларида борувчи жараёнлар кўп учрайди. Масалан, этилен ва хлордан 1,2 дихлорэтанни олиш ( $C_2H_2 + Cl_2 \rightarrow C_2H_4Cl_2$ ) жараёнида иккала газ катализатор ( $FeCl_3$ ) эриган суюқ эритма орқали ўтади. Ёки изооктанларни изобутанни бутенлар билан алкиллаш орқали олиш ( $C_4H_{10} + C_4H_8 \rightarrow C_8H_{18}$ ) жараёнида реагентлар органик фазаларда бўлади ва улар  $H_2SO_4$  ёки HF моддали гомоген каналлизаторга келиб тушади. Демак, реагентлар бундай шароитларда катализатор фазасига ўтади ва фазалараро мувозанат қарор топганида қуйидаги тенгламага эга бўламиз:

$$V = \frac{k \cdot C_{K,1}}{H_A \cdot H_Y} P_A \cdot P_Y = k_{eff} \cdot P_A \cdot P_Y \quad (V.17)$$

Иккала фазада реакция берувчи холат бир-бирида аралашмайдиган иккита суюкликлар орасида содир бўлади. Бундай жараёнларда берувчи реакцияларда хар қайси фазаларнинг иштироки ва тезлик константаларининг қийматини аниқлаш учун қуйидаги белгилар қабул қилинади:

- агар фазалар хажмини  $V_1$  ва  $V_2$  деб белгиланса, уларда А ва Y реагентлар  $C_{A,1}$  ва  $C_{Y,2}$  миқдордаги концентрациялар қийматига эга бўлади. Мувозанат қарор топганида бошқа фазадаги концентракциялари тенгламаси:

$$C_{A,2} = C_{A,1} \cdot \gamma_A; \quad C_{Y,1} = C_{Y,2} / \gamma_Y \quad (V = V_1 + V_2)$$

Уларни системанинг умумий хажмига нисбатан ифодаласак, унда:

$$V_r = - \frac{dC_{A,1}}{d\tau} V_1 - \frac{dC_{A,2}}{d\tau} \cdot V_2 \text{ хосил бўлади.}$$

Биринчи фазанинг миқдорий қисмини умумий хажмига кўра- $\alpha$  билан ишора этилса, иккинчи фазанинг миқдори эса  $(1-\alpha)$  деб белгиланса у холда:

$$r = -\alpha \frac{dC_{A,1}}{d\tau} - (1-\alpha) \frac{dC_{A,2}}{d\tau} \quad (V.18)$$

Бу иккала фаза учун кинетик тенгламалар бир хил кўринишда бўлса ҳам, уларнинг тезлик консианталари мос равишда  $k_1$  ва  $k_2$  га тенг бўлади. У холда қуйидаги ифода келиб чиқади:

$$r = \alpha k_1 C_{A,1}^{n_A} \cdot C_{Y,1} + (1-\alpha) k_2 \cdot C_{A,2}^{n_A} \cdot C_{Y,2}^{n_Y} = [(\alpha k_1 / \gamma_Y^{n_Y}) + (1-\alpha) k_2 \gamma_A^{n_A}] C_{A,1}^{n_A} \cdot C_{Y,2}^{n_Y} = k_{\text{эфф.}} \cdot C_{A,1}^{n_A} \cdot C_{Y,2}^{n_Y} \quad (V.19)$$

Агарда фазаларнинг бир нечта хажмлари нисбатида  $k_{\text{эфф.}}$  ни қиймати аниқланса, у холда  $k_{\text{эфф.}} = f(2)$  функция боғланиш бўйича олинган график тўғри чизиқли бўлади (V.1-расм). Бунда  $\alpha = 0$  бўлганида ордината ўқини кесиб ўтган бу боғланиш оралиғи  $k_{\text{эфф.}}^{\text{II}} = k_2 \gamma_A^{n_A}$  га тенг бўлади.  $\alpha = 1$  га тенг бўлганида ордината ўқидан кесиб ўтган бу боғланиш оралиғи  $k_{\text{эфф.}}^{\text{I}} = k_1 / \gamma_Y^{n_Y}$  миқдорини беради. Реакция фақат битта фазада (масалан, биринчи фазада) содир бўлса, у холда бу боғланиш координаталар бошланиши нуқтасидан хосил бўлади (V.1-расмда 2-тўғри чизиқли). Шу усул билан хар қайси фазани қайси хиссада иштирок этаётганини ва кимёвий реакцияда тезлик константалари қийматини аниқлаш мумкин.

## VI-боб Гетероген - каталитик реакциялар.

Асосий органик ва нефт кимё синтези саноатидаги гидрирлаш ва дегидрирлаш, купгина оксидлаш, гидрирлаш ва дегидриратлаш, алкиллаш ҳамда бошқа жараёнлар гетероген-каталитик реакциялар ёрдамида амалга оширилади. Бу хил жараёнларда кўпинча катализатор қатик модда ҳолида, реагентлар эса суюқ ёки газ (бўғ) фазада бўлиши мумкин. Гетероген-каталитик реакциялар фазаларда чегарасида боради, шунга мувофиқ, бу хилдаги бирин-кетин борадиган куйидаги уч босқичдан иборат бўлади:

- Дастлабки моддаларни катализатор юзасидаги сўрилиш диффузияланиш,
- Катализатор юзасидаги реакциялар,
- Маҳсулотларнинг катализатор юзасидан ҳажмга десорбция бўлиш ёки актив марказларни бушаши.

Бу босқичларда боровчи жараёнларнинг қайси бири секин борса, реакциянинг умумий тезлиги шу босқичнинг тезлигига тенг бўлади. Шунга кура Ушбу босқичга чегараловчи - белгиловчи (лимитловчи) босқич дейилади. қайси босқичнинг белгиловчи (чегараловчи) бўлишлиги катализаторнинг хоссага (активлигига) ва реакцияни бориш шароитига боғлиқ.

Гетероген - каталитик реакцияларда гомоген фазали жараёнларга нисбатан ҳосил бўлувчи маҳсулотларни миқдорий ҳажм бирлигига кўра катализаторлар кам сарфланади ва заҳарли оқова сувларни чиқиши камаяди (ёки айрим ҳолатларда умуман ҳосил бўлмайди). Бундан ташқари гетероген катализ вақтида жиҳоз ва қурилмаларни коррозияланиш юқори эмас. Гетероген-каталитик жараёнларни олиб борилиш усулига нисбатан куйидаги турларга бўлинади:

а) кўзғалмас (стационар) ҳолда ишловчи катализаторлар билан (бунда катализатор дончаларини катталиги 0.3-1.0см).

б) кўзғалувчан (сузиб юривчи, диспергирланган ёки псевдоожижженли) ҳолда ишловчи катализатор билан. Бундай шароитда катализатор майдаланган кўринишда ишлатилади ва реагентлар оқими таъсирида кўзғалувчан ҳолда бўлади.

Углеводородларни гетероген - каталитик оксидланиш асосий органик синтез технологиясида кўп амалда қўлланилади. Улар ичида куйидагилар энг асосилари бўлиб ҳисобланади:

1) олефин ва уларнинг бирикмаларини туйинган углерод атоми билан оксидлаш.

2) олефинла ва бошқа углеводородларни аммиак иштирокида (аммонолиз) оксидлаш:

3) ароматик ва бошқа углеводородларни оксидлаш (буларда ди ёки тетракарбон кислоталарини ангидриди ҳосил бўлади):

4) этилен оксидни туғридан туғри синтез қилиш:

Келтирилган бу жараёнлар акрил ва метакрил кислота, акрилонитрил, малеин ва фталат ангидрид каби мономерларни, пластификатор, эритувчи ва бошқа зарур моддаларни (этиленоксид, нитрил, акролеин) саноат миқёлида олишда катта амалий аҳамиятга эгадир.

Гетероген - каталитик жараёнларда катализатор активлигига турли факторлар (температура, босим, катализаторни майдаланганлик даражаси) таъсир кўрсатади:

**Температура** катализаторнинг активлигига энг кўп таъсир этади. Ҳар бир катализатор таркиби ва тайёрланиш шароитига қараб маълум реакция учун бирорта температура оралиғида энг юқори активликка эга бўлади. Одатда, катализатор қанча актив бўлса унинг паст температурадаги активлиги шунча юқори бўлади ва температуранинг катализатор активлигига таъсири кескинроқ сезилади. Температуранинг катализатор нормал ишлайдиган иш температрасидан ошиши унинг активлигини камайтиради ва хатто, уни бутунлай пассив қилиб қўяди. Шунинг учун гетероген - каталитик реакцияларда температуранинг ўзгариб туриши ва айниқса, уни ҳаддан ташқари ошиб кетиши катализатор фаолияти учун хавфлидир. Шунга кўра реакция натижасида, масалан, экзотермик реакцияларда иссиқликни кераксиз қисмини реакция муҳитидан (зонасидан) четлатиб туриши керак бўлади. Баъзан температура минимум иш температурасидан ошганида катализаторнинг активлиги узлуксиз ошмайди, балки маълум температурадан сўнг активлик ўзгармас бўлиб қолади. Бу ҳол гидрогенлаш реакцияларида кўп учрайди. Катализаторнинг активлиги намоён бўладиган минимум температура катализаторнинг қандай тайёрланганлигига ва реакция механизмига боғлиқ.

**Босим** ўзгариши билан гетероген - каталитик реакцияларнинг унуми ўзгаради. Лекин, гетероген - каталитик реакцияларда жараённинг биринчи босқичи адсорбцияланиш бўлгани учун босим ўзгариши билан реакциянинг тезлиги, бинобарин, катализаторни активлиги ҳам ўзига хос равишда ўзгаради. Бундай реакцияларда эффектив концентроация газ муҳитидаги газларнинг парциал босимига эмас, балки уларнинг катализаторга адсорбциаланган концентроациясига тенг бўлгани ва адсорбциаланиш туйингунча бу концентроация Оша боргани сабабли, туйиниш босимигача босим ошиши билан реакциянинг тезлиги ҳам ортади. шунинг учун босимнинг ўзгариши фақат молекулалар сонининг ўзгариши билан борадиган реакцияларнинг (масалан, каби) тезлигини эмас, ҳатто молекулалар сони ўзгармасдан борадиган реакцияларнинг тезлигини ҳам ўзгартириди. Абсорбцияланиш туйиниш босимидан сўнг юзадаги концентроация ўзгармаганлиги учун юқори босимида реакция тезлигини ўзгартира олмайди. Босим ўзгариши билан реакция тезлигини ортиши ёки камайишининг табиати турлича бўлиши мумкин. Бу ўзгариш баъзан тўғри чизиқли боғланиш қонуни асосида, кўпинча эса ўзига хос тарзда содир бўлади. Босимнинг ортиши ёки камайиши реакциянинг йўналишини ҳам ўзгартиради. Масалан,  $\text{H}_2$  билан  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  орасида борадиган реакцияда оксидли катализатор иштирокида юқори босимда олиб борилса, метил спирт, жўда юқори босимларда эса юқори молекулали спиртлар ҳосил бўлади.

**Катализаторни майдаланганлик даражасини** таъсири ҳам мавжуд. Маълум миқдордаги катализатор доначаларининг ўлчами кичрайган сари унинг юзаси ортиб боради, натижада катализаторнинг активлиги ошади. Иккинчи томондан унинг доначалари кичиклашган сари реагентларнинг диффузияланиши камаяди, бу эса катализаторнинг фаоллигини сусайишига олиб келади. Кўпинча катализаторлар активлигини ошириш учун кўшимча моддалар, яъни активловчилар (ёки промоторлар) қўшилади. Масалан, церий ва торий металлари гидрогенловчи катализатор бўлиб ҳисобланмайди. Лекин уларнинг ҳар бирини никельга 5%дан қўшилса ҳосил қилинган катализатор  $\text{CO}_2$  ни  $\text{C}_2\text{H}_4$ га



айлантиришда ишлатилади ва бунда катализатор активлиги 10 марта ошади.  $Al_2O_3$  дан 14.5% миқдорда никелга қўшиб тайёрланган катализатор гидрогелаш жараёнини 15 марта оширади. Кўпинча катализаторлар ғовак материаллар (моддалар) юзасига суртилган, яъни ёйилган ҳолда қўлланилади. Бундай ғовакли моддалар катализатор **ёювичлари** ёки **трегерлар** деб аталади. Ёювичлар сифатида кўпинча тупрок, асбест, кўмир, металллар, металл оксидлари, силикагель ва шуларга ўхшаш моддалар ишлатилади. Ёювчи таъсирида катализаторлар табиатининг ўзгариши ва шунингдек унинг йўналиши ҳам ўзгариши мумкин. Масалан, мис катализатори этил спиртини водородсизлантириб (дегидрогенлаш) ацетальдегидга айлантиради. Худди шу мисни кўмирга ёйилган катализатори спиртни этилен билан сувга парчалайди.

### 6.1. Гетероген катализаторлар

Гетероген фазали жараёнларда катализатор сифатида қўйидагилар ишлатилиши мумкин:

1. Ўзгарувчан валентли хоссга эга бўлган даврий системанинг I-гуруҳчаси (Cu, Ag) ва III-гуруҳ (Fe, Ni, Co, Pt, Pd) металлари. Булар ичида кумушдан ташқари барча металллар гидрирлаш реакцияларида, мис ва кумуш 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 оксидлаи масалан, ZnO,  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $WO_3$ ,  $MoO_3$ ,  $Y_2O_5$  ва бошқалар. Бухилдаги 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 катализатороар гидрирлаш (метанолни Co ва  $H_2$  хромитлар иштирокида синтез қилиш), дегирирлаш ( $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ , CrO), оксидлаш ( $Y_2O_5$  катализаторлигида нафталин ва о-ксилolni фталат ангидридга айланиш, молибдатлар иштирокида пропиленни акролеин ва акрил кислотасига оксидланиши), оксидланишли аммолиз (молибдатлар катализаторлиги пропилен ва аммиакдан акрилонитрилни ҳосил бўлиш реакцияси).

3. Метелл оксидлари ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ), уларнинордон ва нейтрал тузлари - [ $Ca_3(PO_4)$ ,  $CaHPO_4$ ],  $Mg HPO_4$ ], 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 спиртладан синтез қилиш жараёнлари.

4. Кислоталар ва ташувчилардаги уларни тузлари. Бундай катализаторларни таркибига нисбатан кислотали ёки металл комплекли 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 HClлардан винилхлоридни олишда,  $Zn(OOCCN_3)$  катализатори эса  $C_2H_2$  дан вирилацетатни 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  $ZnO - Al_2O_3$  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 жойлаштирилган катализаторларда олиб борилмоқда.

Гетероген катализаторлар кўйидаги асосий талабларга жавоб беришлари белгиланган:

- юқори каталитик активлик,
- асосий реакцияга нисбатан талаб даражасидаги 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 кўшимчалар қўшилади. Бу кўшимчалар 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%  $Al_2O_3$  ўшулса унинг юзаси анча ортади, ғовакларни беқилиб қолиш ва қайнаб чиқишни олди олинади. Айрим модификаторлар катализаторларнинг ишлаш барқарорлигини (стабиллик) сезирарли тарзда оширади ёки каталитик активлик характерини кучли ўзгартириб юборади. Масалан, руҳ 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 кучоли активликка эга бўлган янги бирикмаларни ҳосил қилиши мумкин. модификаторлар қаторига қимматҳисобланиш металл

катализаторларини (Ni, Co, Pt, Pd) тежаш учун ишлатиладиган ташувчиларини (трегер) киритиш мумкин. Ташувчиларини каталитик жараёндаги кўйидаги 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 дегидрирлаш 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 кўйидаги турлари мавжуд:

1. чуқтирилган (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 (метали 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 тайёрланади. Бу усуллар ичида ҳул усули кўп тарқалган. Бунда Катализаторни асосий актив асоси сувли эритмадан гел кўринишида турли чуқтирувчилар ёрдамида олинади, масалан:

Тузларнинг аралашмасидан бир ёки ундан кўп гидроксидларни чуқтириб проомторланган аралаш катализаторларни тайёрлаш 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 чуқтириш жараёнини тезлиги ва температураси, эритмалар концентрацияси, чуқмани ҳосил бўлиш вақти, муҳим рН ва бошқаларга боғлиқ. катализатор тузилиш (структураси) олинган чуқмани кейинги қайта ишлашга боғлиқ, яъни бегона ионлардан ювиш, филтрлаш, қуриштириш 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 чуқма (гель)дан монолит (яхлит) катализатор ҳосил бўлади ва уни кейин керакли ўлчамга келтириш учун янчилади. Таблетка ва бошқа кўринишидаги катализаторлар қуқун ҳолдаги материалларни ҳуллигида шакллантирилади. Уни мустаҳкамлигини таъминлаш учун тобланади.

Ташувчиларда катализаторлар шимдириш усули билан тайёрланади. Одатда олдиндан ташувчи борилган шаклдаги ташувчига бир нечта марта тузнинг сувли

эритмаси шимдирилади, кейин филтрланади ва зарур бўлса қуритилади 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.

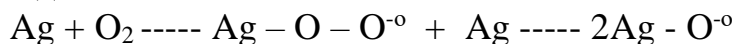
Қуруқ усул билан катализаторлар тайёрлаш кам тарқалган. Бу усул билан масалан, қотишмали катализаторлар (оксидли ва метали) тайёрланади.

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  $Cu + Cu_2O$ ,  $V_2O$  ҳамда уларни аралашмалари ( $ZnO * V_2O_5$ ,  $CoO * WO_3$ ,  $Bi_2O_3 * 2MoO_3$ , 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

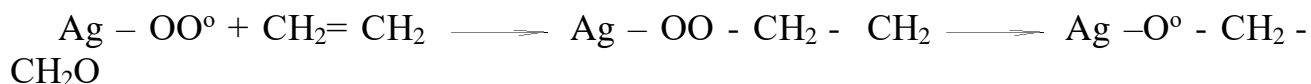
Гетероген катализаторлар иштирокида борадиган оксидланиш реакцияларида реагентларни ўзаро тўқнашув (контакт) юзада адсорбцияланиш содир бўлади. Кислород диссоцияланмасдан сорбцияланади, бунда металл унга керакли электронларни етказиб беради ва натижада адсорбцияланган кислород ион радикал ҳолатига ўтади:



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 қўйидагича кўринишда бўлиб оксидланиш 85% гача боради:



Бензолни малеин ангидридга оксидланиш ҳам шу механизм бўйича боради. Шароитда оралик маҳсулот сифатида хинон ҳосил бўлади: **форм**

Гетероген – каталитик оксидланиш жараёнларида оксидланиш-қайтариш механизми бўйича боровчи жараёнлар кўп тарқалган. Бу бўйича металл ионига сорбциаланган углеводород катализатор панжарасидаги кислород билан оксидланади ва у яна кислород билан ўзаро таъсирланиб олдинги ҳолатига ўтади: **форм**

Бундай механизм бўйича кўпроқ олефинлар ва метилбензолларни оксидланиш реакциялари содир бўлади.

## 6.2 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 мукамал 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 кўзатишган турли фактларнинг сабабини тушунтириб бера олмайди. Масалан, катализатор юзасининг тузилиши таъсирини ва захарли ҳодисаси сингари бир қанча фактларни тушунтириб бера олмайди. Бундан ташқари бу назария катализ ходисасининг фақат кимёвий томонини ҳисобга олган. Сунгги вақтларда бу назария каталитинг физикавий томонини, яъни адсорбцияланишни эътиборга олганлиги сабабли катализ ходисасини 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 ёкибуғларнинг қаттиқ моддаларга ютилиши мураккаб жараён бўлиб, асосан уч хил айрим-айрим жараёнлардан, яъни адсорбцияланиш, абсорбцияланиш ва капилляр сууюқланиш 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. Купинча абсорбцияланиш ва абсорбцияланиш жараёнлари бир вақтда борганлиги сабабли уни сорбцияланиш дейилади. Ютувчи модда адсорбент (сорбент) деб, ютилаётган модда эса абсорбтив (сортив) деб аталади.

Агар адсорбилланиш жараёни газнинг критик температурасидан пастда бораётган бўлса, сиғилган буғ қатлами сорбент ғовакларда суюқланиш мумкин. Бу жараён, яъни буғнинг сорбент ғовакларида суюқланиши ҳисобига борадиган ютилишига капилляр 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 кутбланган бўлса у юзага ориентацион куч билан тортилади. Адсорбтив молекулалари кутбланмаган бўлса у ҳолда адсорбент юзасидаги мавжуд зарялар 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:

$$\Gamma = a \cdot (vP) / (1 + vP)$$

Бунда  $\Gamma$ - адсорбилланган газ миқдори,  $a$  ва  $v$  шу изотермага хос ўзгармас катталиклар,  $P$ - газ босими.

Эритмаларда содир бўладиган адсорбция учун ленгмюр тенгламаис куйидагича ёзилади:

$$\Gamma = \Gamma_{\varepsilon} \cdot (c) / (1 + k \cdot c)$$

Бу ерда  $\Gamma$ - солиштирма адсорбция,  $\Gamma_{\varepsilon}$ - максилам солиштирма адсорбция,  $c$ - эритманинг адсорбцион мувозанат вақтидаги концентрацияси,  $k$  – константа.

Баъзан бу тенглама:

$$\Gamma = \Gamma_{\varepsilon} \cdot (c) / (v + c)$$

Билан ёзилади ва бунда  $v=1 / k$  га тенг. Ленгмюр тенгламасидаги константаларн (яъни  $v$  ва  $\Gamma_{\varepsilon}$ ни) аниқлаш учун график усулдан фойдаланилади (VI.3расм).

График

Бунинг усул (VI.3) тенглама мқуйидагича ёзилади:

VI.3расмдаги ОВ чизиғи  $1 / \Gamma_{\varepsilon}$  га тенг, ундан  $\Gamma_{\varepsilon}$ ни топиш мумкин. Графикдаги  $\alpha$  бурчагнинг тангенци  $\tan \alpha = v / \Gamma_{\varepsilon}$  га тенг. ундан  $v$  топилади.

Катализаторни нисбий юзасини унинг юзасида мономолекуляр қатлами ҳосил қилиб адсорбцияланган газ ҳажми орқали аниқланади:

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

бу ерда  $a$  - битта молекула эгаллаган юза;  $M_L$  - Лошмитд сони;  $V$  - нормал шаритдаги газни моль ҳажми;  $V_o$  - нормал шаритдаги газни моль ҳажми;  $m_k$  - катализатор массаси.

Ҳақиқат учун паст температурада инерт газларни (азот, гелий, криптон, бутан) адсорбциялаштириш кураб чиқилади. Бу шароитда олинган натижалар физик адсорбцияни ифодаловчи БЭТ изотермаси буйича муҳокама этилади, яъни бунда:

$$V_{\text{адс}} = (V \cdot c \cdot P) / (P_0 (1 - P/P_0) (1 - P/P_0 + c \cdot P/P_0))$$

бунда,  $V_{\text{адс}}$  - мувозанат қарор топганидаги Раҳмонбердиев Ғ.Р. босимда адсорбцияланган газ ҳажми;  $P_0$  - тажриба олиб борилаётган температурада адсорбция туйиған буғ босими;  $c$  - доимий сон.

БЭТ (Брунауэр, Эммет ва Теллер назарияси) тенгламаси билан юқори ўлчамга эга ғовакли жисмларни нисбий юзасини аниқлаш мумкин эмас, чунки микроғовакларда адсорбция 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 м<sup>2</sup>/г гача ўзгаришни кўрсатди.

Катализаторнинг ғоваклар миқдорига (ёки фоизига) 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:

$$N_{\text{ғовак}} = 2 \cdot (V_n/S_{\text{нисб}})$$

Катта ғоваклар радиуси 2.5дан 7-8\*10<sup>3</sup>нм га тенгдир. Нисбатан катта бўлмаган ғовакларда (1.5дан 30нм) адсорбция капилляр конденсацияланишга учрайди ва Кельвин температураси буйича ифодаланади:

$$\ln (P_0/P) = - (2\phi \cdot V_m \cdot \cos \gamma) / (R \cdot T \cdot N_{\text{ғовак}})$$

бунда,  $\phi$  - сирт таранглик,  $\gamma$  - хулланиш бурчаги,  $V$  - адсорбция моляр ҳажми.

Агар суюқлик адсорбент сиртини яхши хўлланмаса, адсорбентдаги капилляр ичида ботиқ менск (чизикча белги) пайдо бўлади, сунгра қолган буғ ана шу менск устида суюқликка айланиб адсорбентнинг барча ғовакларини суюқликка тўлдирди.

Адсорбцияланган газ қаттиқ жисм сиртида бир ёки бир неча қатлам молекулалардан иборат бўлиши мумкин. Шунга қараб адсорбцияланган мономер молекуляр ёки полимолекуляр адсорбцияланган деб номланади. Адсорбцияланган молекула адсорбция қаватида қанча вақт давомида истиқомат қилиши адсорбция вақти деб аталади ва у Френкель тенгламасига  $t = t_0 \cdot e^{-Q/RT}$  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 буғ 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:

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

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

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

$$x/m = k \cdot c^{1/n} \quad (\text{VI.12})$$

билан ифодаланади. Бу ерда,  $x$  - ютилган модданинг грамм ҳисобидаги миқдори,  $m$  - адсорбент массаси,  $c$  - эритманинг адсорбцион мувозанат авқтидаги концентрацияси,  $k$  ва  $n$  - тажриба асосида топиладиган ўзгармас қийматлар,  $k$  - адсорбиаланувчи модда табиатига 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 ўқига  $\lg c$ , ординаталар ўқига  $\lg (x/m)$  қўйилса тўғри чизиқли боғланиш (VI.2расм) ҳосил бўлади. Графикдаги ОА чизиғи  $\lg k$  ни беради.  $\alpha$ - бурчак тангенс  $\tan \alpha = 1/n$  га тенг.

Полимолекуляр адсорбциянинг мувозанат константаси:

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

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

Кўпроқ ишлатиладиган ғоваксиз адсорбентлар жумласига органик ва кремний органик моддаларнинг чала ёниши маҳсулотлари (қора қурум, оқ қурум), шунингдек, кремний галогенидлари ( $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiF}_4$ )нинг сув бўғи билан гидролизланиш маҳсулотлари (аэросиллар) киради. Бу адсорбентларнинг солиштрама юзаси (сирти)  $100 \text{ м}^2/\text{г}$  га тенг. Ғовакли адсорбентлар одатда кукун ҳолида ишлатилмасдан, мустақам донача ёки таблетка шаклида қўлланилади. Уларга активланган кўмир ва силикагеллар мисол бўлади. Агар газ ўзининг критик температурасидан паст температураларда адсорбциаланса, газ босими ортиши билан мономолекуляр адсорбция полимолекуляр адсорбцияга айланади. Температуранинг ортиши ва босимнинг пасайиши ютилган газни десорбцияга учрайди. Шу сабабли моддаларни ҳаво муҳитидан ажратиб олишда, газ ва бўғларни тозалашда адсорбциянинг десорбцион усуллардан саноатда қўлланилади.

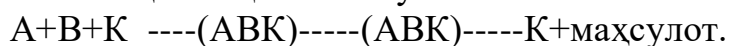
Кимёвий кучлари таъсирида адсорбатив молекулалари адсорбент юзага кимёвий боғланган бўлса хемосорбция ёки кимёвий адсорбция содир бўласи. Адсорбтив адсорбент юзасидаги молекула, атом ёки ионлар билан кимёвий реакцияга киришади ёхуд бўлинмаган электрон жуфт ҳисобига юза бирикма ҳосил қилади. Масалан,  $\text{O}_2$  ни активланган кўмирга  $0^\circ\text{C}$  да адсорбилаб сунгра чиқарилса, унинг кўп қисми шу температурада қайтадан кислород ҳолида, бир қисми эса



(айниқса юқори температурада) углерод атомлари томонидан кучли тортилиши натижасида СО ва СО<sub>2</sub> лар ҳолида ажралиб чиққанлиги кузатилган. Демак, бу тажрибага мувофиқ О<sub>2</sub> нинг кўп қисми кўмир билан физикавий адсорбиланган бўлса, озроқ қисми кўмир сиритидаги атомлар билан жуда мустаҳкам кимёвий адсорбция орасида кескин чегара йўқлигини англатади. Кимёвий адсорбция иссиқлик эффекти 500 кж/моль га етиши мумкин. Бундай қиймат кимёвий реакциялар иссиқлик эффектларига яқин келади. Активланиш энергияси 40-120 кж/моль ни таъкил этади. Гетероген катализаторлар иштирокида борувчи жараёнлардаги ўзгаришлар термодесорбцияланиш эгри чизиқлари олиш асосида ўрганилади (VI.3расм) бу эгрилар катализаторга адсорбиланган реагент билан газ ташувчи иштирокида унинг температурасини бир меъерда ўзгартириб қиздириш орқали олинади. Графикда ҳосил бўливи энг юқори ўзгариш (пиклар) реагент билан катализаторни турли шаклларда ўзаро таъсирланишини кўрсатади.

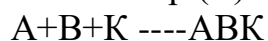
### 6.3 Гетероген - каталитик реакциялар механизми

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 (К) юзасига адсорбланади:



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

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

$$E_{куз} = E_{чин} + q_{даст} + q_{маҳс} \quad (VI.14)$$

бунда,  $q_{даст}$  ва  $q_{маҳс}$  - 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 механизмини ўрганиш гетероген - каталитик жараёнларда содир бўлувчи кўпгина ҳодисаларни тушунишга ердам берди. юзада икки хил кўриниш ва улчамларда борадиганг

ракцияларнинг йўналишига, сайлаш ходисаси (танловчанлик)га ва бошқаларга актив марказнинг табиати, сони ҳамда унинг активлигидан ташқари бир-бирига нисбатан қандай тарзда жойлашганлигига ҳам боғлиқлигини дастлаб А.А.Баладин 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 жиғатдан 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 реакгентлар 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 ўзпро жойлашиши кристалл панжарани акс эттиргани учун металлларинг катализаторлик хоссаси кристалларининг шаклига боғлиқ бўлади. Шунга кўра гидрогенлаш реакциялари учун куб ёки гексонал шаклдўаги панжара ва атомлар орасидаги масофа  $2.8\text{Å} - 2.47\text{Å}$  бўлган металлларнинг катализатор бўла олиши аниқланган. Бундай металллар қаторига Ni, Co, Fe, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Os киради. уларнинг юзаларида актив марказлар тўртбўрчак ёки ёнли учбўрчак шаклида жойлашади.

Этил спиртининг  $Al_2O_3$  катализаторлигида сувсизланиш ( $C_2H_5 - C_2H_4 + H_2O$ ), 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 тортилади: **форм**

Мультиплет комплекс АВ чизик буйича 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 уқшаш ҳолда гетероегн катализ ҳам кислота-асосли бўлиши мумкин. Бунда юзанинг кислотали ёки марказлари билан адсорбатни ўзаро таъсирланиши ҳисобидан реагент активланган ҳолатга ўтади. Масалан,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ва  $\text{ZnCl}_2$  катализаторларида тегишли протон ёки апротон кислоталари шундай хусусиятли бўлади, яъни:

Катализатор сифатида ишлатидиган цеолитлар катта нисбий юзага ( $400\text{-}800\text{м}^2/\text{г}$ ) эгадир ва ўзига хос ғовакли ҳисобланади. Цеолитлар ( $\text{M}_{2/\text{п}}\text{O}$ )  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{M SiO}_2 \cdot \text{pH}_2\text{O}$  умумий формула билан ифодаланади, бу ерда, М-п зарядли катион, М-модул бўлиб  $\text{SiO}_2$  ни  $\text{Al}_2\text{O}_3$  нинг мольлар нисбатига тенг. Цеолитларнингш актив марказлари  $\text{M}^{\text{п}+}$  ни  $\text{NH}_3$  га ион алмашини вақтида  $\text{NH}_4^+$  ни термик прачаланиш билан содир бўлади:



Цеолитга ютирилган гидратланган кўп зарядли айрим металллар 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 булган ргеагентлар билан узаро таъсирланганда карбоний - ионлари ҳосил бўлади.

Бундаги  $P_B$ - парциал босимни В модданинг ўзаро таъсирланган улуши ( $\alpha$ ) билан ифодалаймиз. Агар реакторга тоза В газ келаётган бўлса у холда Дальтон қонунига мувофиқ қуйидагини ёзиш мумкин:

$$\frac{P_B}{P_B^0} = \frac{n_B}{n_B + n_G + n_E} = \frac{n_B^0(1-\alpha)}{n_B^0[1+(g+e-1)\alpha]} \quad (\text{VI.26})$$

Менделеев-Клапейрон тенгламасига кўра

$$\frac{P}{P_B^0} = R \frac{T}{V_B} \quad (\text{VI.27})$$

бунда, V-вақт бирлиги ичида реакторга келаётган В газни хажми;

$P_B^0$ -реакторга келаётган В газ босими.

(VI.26) ва (VI.27) тенгламаларни (VI. 25) га куйиб ва интегралласак айрим узгартиришлардан кейин

$$\gamma = b \cdot R \cdot T \cdot l \cdot S_0 \sigma k \frac{1}{V_B} \quad (\text{VI.28})$$

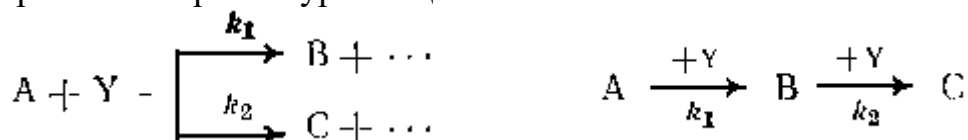
га эга буламиз, бу ерда,  $\gamma = -(g+e)2,3 \lg(1-\alpha) - (g+e-1)\alpha$   $\gamma$  ни  $1/V_B$  билан боғланиши тўғри чизиқли холатдадир. бу боғланишнинг тўғри чизиқли графигини бурчак коэффиценти орқали  $k$  ни топиш мумкин.

Гетероген-каталитик жараёнларнинг тезлик константаси ( $k$ ) ни  $1/T$  га болиқлиги бир кинетик сохадан бошқасига ўтишида тўғри чизиқли боғланиш графигида синишли кўринишида бўлади. Паст температураларда жараён кинетик сохада боради ва юқоридаги тўғри чизиқли боғланишнинг бурчак коэффиценти катта қийматга эга бўлади, чунки кимёвий реакциянинг активланиш энергияси бошқа босқичларникига нисбатан каттадир.

Саноат миқёсида гетероген-каталитик жараёнларни кинетик сохада олиб боришга эътибор берилади, чунки бу вақтда катализатор юзасидаги ички бу вақтда катализатор юзасидаги ички ғовақларидан яхши фойдаланилади ва унинг активлиги ошади. Гетероген-каталитик реакцияларнинг тезлик константасини ва кинетик тенгламалари хилини аниқлаш катта амалий ахамиятга эгадир, чунки улар асосида саноат қурилмаларини лойихаланади (математик моделлашни қўллаган холда). Математик моделлаш усули саноатдаги реакторда оптимал шароитлар асосида кимёвий жараённи ўтказишнинг шарт-шароитларини аниқлаштиришга ёрдам беради. бу усулни қўллаш лаборатория шароитида олинган илмий тадқиқот натижаларини саноат миқёсида амалга ошириш муддатларини бир йилдан икки йилгача қисқартиради.

### 6.5. Гетероген-каталитик реакциялар селективлиги.

Гетероген катализдаги мураккаб реакцияларнинг селективлиги турли факторлар билан ифодаланади. Бунда биринчи навбатда селективлик катализаторларнинг актив марказлари ва унинг табиатига боғлиқ. Биз қуйидаги мураккаб гетероген-каталитик жараёнларни селективлигига реакцияларни бориш сохаларини таъсирини кўрибчиқамиз:



Ташқи ва ички кинетик сохалар.

Ёнма-ён (параллел) равишда боровчи реакциялар тизимидаги оддий жараёнлар учун қуйидаги кинетик тенгламаси ёзиш мумкин:

$$\frac{dn_B}{dn_C} = \frac{k_1 (b_A P_A)^{n_{A,1}} (b_Y P_Y)^{n_{Y,1}}}{k_2 (b_A P_A)^{n_{A,2}} (b_Y P_Y)^{n_{Y,2}}} \quad (VI.29)$$

Демак, ёнма-ён тарзда борадиган реакциялар тартиби бир хил бўлганида хосил бўлаётган маҳсулотлар миқдорини катализатор юзасидаги чин тезлик константаси нисбатига тенг бўлар экан. Бундай холатга Катализаторни селективлиги боғлиқ бўлади. Брок айрим вазиятларда бошқача холатлар ҳам содир бўлиш мумкин. масалан, А модда молекуласи катализатор юзасига  $b_A^{-1}$  ва  $b_A^{-11}$  адсорбцияланиш коэффицентлари билан турли функционал гуруҳлар бўйича сорбцияланиши кузатилган. Унда биринчи тартибли холда ёнма-ён боровчи реакциялар учун қуйидаги тенглама келиб чиқади.

$$\frac{dn_B}{dn_C} = \frac{k_1 b_{A'}}{k_2 b_{A''}}$$

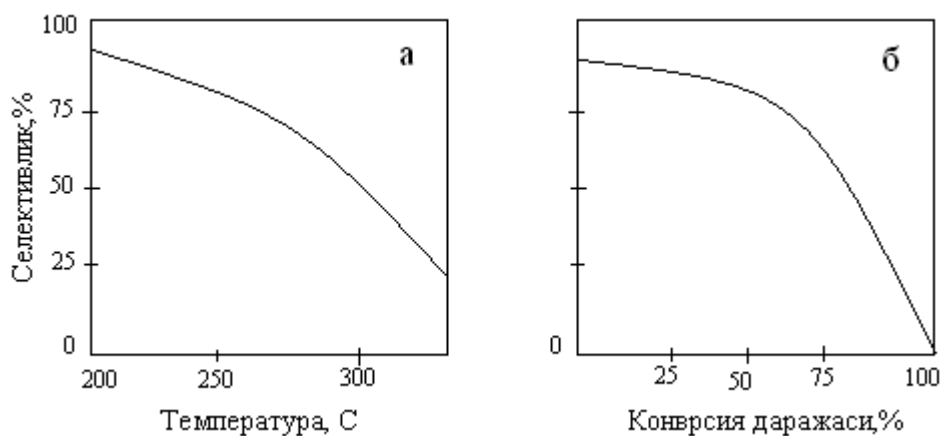
Бундай вазиятларда борувчи реакцияларга тўйинмаган альдегидларни, кетон ёки карбон кислоталарни гидрирлаш жараёнлари мисол бўла олади. Бу шароитда тўйинмаган боғлар ёки аксинча, ҳамда C=O ва COOH- гурухларини гидрирланиш сабабли махсулотлар ҳосил бўлади. Демак, биринчи вазиятда борувчи жараёнларда тўйинмаган C-C боғларни сорбциялаш хоссаси юқори бўлган катализаторларни (металларни) танлаш муҳим ўрин тутди. Иккинчи вазиятларда эса таркибида кислород сақловчи гурухларни сорбцияловчи катализаторларни (металл оксидлари) танлаб олиш амалий аҳамиятга эгадир.

Биринчи тартибли бўлиб кетма-кет борадиган реакцияларнинг барча реагентлари бўйича қуйидаги тенгсликни келтириш мумкин:

$$\varphi_B = \frac{-dn_B}{dn_A} = \frac{k_1 b_A P_A b_Y P_Y - k_2 b_B P_B b_Y P_Y}{k_1 b_A P_A b_Y P_Y} = 1 - \frac{k_2 b_B P_B}{k_1 b_A P_A}$$

Демак, бундай ҳилдаги реакцияларда селективлик фақат моддаларни концентрацияси (парциал босими) ва тезлик константалари нисбатига боғлиқ бўлмасдан, оралиқ махсулот ва дастлабки реагентни адсорбциялаш коэффициентлари нисбатига ҳам боғлиқ экан. Селективликни аниқлаш учун махсулот билан дастлабки реагентга нисбатан кам сорбциялаш хоссасига эга бўлган катализатор танлайди. Бундай ҳолат асосан гидрирлаш реакцияларида содир бўлади. Унда анча тўйинган махсулот катализатор юзасидан осон десорбцияланади. Дегидрирланиш ва оксидланиш реакцияларида са тескари вазият вужудга келади. Бунда ҳосил бўлаётган махсулотни десорбциялаш ва селективликни ошириш учун реакция аралашмага десорбциялашни тезлаштирув (маслан, сув буғи) модда қўшилади.

Ҳом ашё кетма-кет оксидлаб махсулотларга тўлиқ айлантириш селективлиги углеводородларни конверсиялаш даражаси ортган сари камади. Бунга мисол қилиб этиленни оксидланишдаги боғланишлар 5- расмда келтирилган.



5- расм. Этиленни оксидланиш реакцияси селективлигини температурага (а) ва конверсия даражасига (б) боғлиқлиги.

Бу расмда ордината ўқидаги кесим қимати параллел борувчи жараённи аҳамиятини, чизиқни пасайиши хоссаси эса оксидланиш кетма-кет бориб махсулот тўлиқ ҳосил бўлишини оптимал конверсия даражаси мавжуд (бунда

реакция киришмаган углеводородларни регенерация қилиш харажатларни регенерация қилиш харажатлари ҳам хисобига олинади).

Бир хилдаги бошқа шароитда уни таъсирланиш вақти ёки кислородни етмаган қисмига қўшимча тўлдириш илан солаб турилади. Селективликга Катализаторни тайёрлаш услуби, таркиби ва бошқалар таъсир этади. Унга турли хилдаги модификаторларни қўшиш ёки оксид ва тузлар аралашмаларини ишлатиш катализатор активлиги ва селективлигини сезиларли даражада ўзгартириб юбориши мумкин. Масалан, арим каталитик захарлар (галогенлар, селен) этиленни оксидлашни кумуш катализаторни дезактивация қилиб унинг селективлигини оширади. Молибден оксиди ва висмут оксидлари алохида холда олефинларни тўлиқ оксидланишини таъминлаб беради. Агар уларни висмут молибдати курунишида ( $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{MoO}_3=1:2$ ) ишлатсак бу катализатор асосан пропиленни гетероген оксидлашни амалга ошириб беради. Бундан ташқари катализаторнинг ташувчиси, унинг доначаларини ўлчами, ғоваклилиги ва шу каби кўрсаткичлар ҳам селективликга унча катта бўлмаган донача кўрунишида ва йирик ғовакли катализаторлар қўлланилади.

Ташқи диффузион соха. Гетероген катализнинг бу сохасида тезлик массани ташиш коэффицентига ( $\beta$ ) боғлиқдир. Катализатор юзасига моддаларнинг концентрацияси бирга яшин ва реакция юзада реагентларни паст концентрацияларида боради. У холда ёнма-ён (параллел) борувчи реакциялар учун қуйидаги тенгламага эга буламиз:

$$\frac{dn_B}{dn_C} = \frac{k_1}{k_2} \frac{\theta_A^{n_{A,1}} \theta_Y^{n_{Y,1}}}{\theta_A^{n_{A,2}} \theta_Y^{n_{Y,2}}}$$

Ёи нинг кичик қийматларида селективлик кинетик сохага нисбатан бошқача бўлади. Агарда  $k_1=k_2$  бўлса  $n_Y=0, n_{A,1}=1$  ва  $n_{A,2}=2$  бўлади, ҳамда  $\theta_A$  ни 0,1 дан 0,01 гача пасайиши  $dn_B/dn_C$  нинг қийматини 10 дан 100 гача ўзгартиришга олиб келади.

Кетма-кет тарзда борувчи реакцияларда катализатор юзасидан керакли оралик масулотни ажратиб олиш учун хажмига секин диффузияланиш билан лимитланади. бунинг натижасида у юзада кейинги ўзгаришларга учраши мумкин ва унда селективлик ҳам пасаяди. Демак, кетма-кет борувчи реакцияларни олиб боришда ташқи диффузион сохани мавжуд бўлиши мақсадга мувофиқ эмас.

Ички диффузион соха. Бундай сохада борувчи параллел реакциялар учун махсулотлар нисбати тенг бўлади:

$$\frac{dn_B}{dn_C} = \sqrt{\frac{k_1 D^*}{k_2 D^*} \frac{C_0^{0,5(n_1-1)}}{C_0^{0,5(n_2+1)}}} = \sqrt{\frac{k_1}{k_2} C_0^{0,5(n_1-n_2)}}$$

Бундай шароитларда тезликлар ёнма-ён борувчи реакцияларда  $k_1/k_2 > 1$  холда булиши ички диффузион сохада селективлик пасайишини курсатади, агарда  $k_1/k_2 < 1$  бўлса кинетик сохага нисбатан селективлик ошади.

Кетма-кет тарзда борувчи реакцияларда хосил бўлувчи оралик махсулотлар ғовакдан чиқиб хажмига ўтиши керак, вахоланки бу вақтда у яна қайтадан ғовак юзасига сорбцияланиши ва кейинги ўзгаришларга учраши

мумкин. Шу сабабли, кетма-кет борадиган реакцияларда ички диффузион сохани мавжуд бўлишини фойдаси йўқдир.

Машқлар.

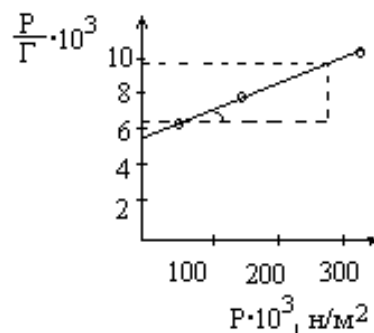
1-машқ. кокс кўмирда аргонни  $T=194,7^{\circ} \text{C}$  да адсорбцияланишида қуйидаги натижалар олинган:

P		Г, мг/г
н/м <sup>2</sup>	мм.сим.ус	
$31,9 \cdot 10^3$	24	5
$130,5 \cdot 10^3$	98,4	15,4
$290 \cdot 10^3$	218	24

P н/м <sup>2</sup>	P/Г
$31,9 \cdot 10^3$	$6,4 \cdot 10^3$
$130,5 \cdot 10^3$	$8,7 \cdot 10^3$
$290 \cdot 10^3$	$12,1 \cdot 10^3$

Лэнгмюр доимийсини ҳисобланг.

Ечиш: Лэнгмюр тенгмасига (VI.3) мувофиқ P/Г билан P боғланиш графиги чизилади. Бу боғланиш тўғри чизиқли бўлиб уни ордината ўқи билан кесишган қисми  $1/K \Gamma_{\infty}$  ни беради. Бу графикдаги бурчак  $\alpha$  бўлиб  $\Gamma/\Gamma_{\infty}$  га тенг.



Графикдан шуни аниқлаш мумкин:

$$1 \quad 9,8-6,8$$

$$-- = \text{-----} = 0,015$$

$$\Gamma \quad 270-70$$

Бундан  $\Gamma=66$

$$1$$

$$---- = 5,7 \cdot 10^3$$

$$K\Gamma_{\infty}$$

Демак,  $K=0,004$

2- машқ. Этилбензол  $\text{AlCl}_3$  иштирокида бензолни этилен билан алкиллаб олинади. Агарда реакцион масса (алкилат) реактордан чиқиш вақтида қуйидаги таркибга эга бўлганидаги катализатор селективлигини ҳисобланг:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$ -51,0;  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  билан  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  биргаликда-31,0; реакцияга киришмаган  $\text{C}_6\text{H}_6$ -18,0%

Ечиш: Масала шартига мувофиқ  $51,0 + 31,0=82,0\%$  асосий маҳсулот бўлиб ҳисобланади. Катализатор таъсирининг йўналишини белгиловчи катталиқ бўлиб асосий маҳсулот массасини ( $m_{\text{мах}}$ ) жараён вақтида ҳосил бўлган барча (умумий) ( $m_{\text{умум}}$ ) маҳсулотлар (моддалар) га нисбати билан аниқланади, яъни

$$S_k = \frac{m_{\text{мах}}}{m_{\text{умум}}} \quad S_k = \frac{V_{\text{мах}}}{V_{\text{умум}}}$$

Шунга кўра

$$S_k = \frac{51,0}{51,0 + 31,0} = \frac{51,0}{82,0} = 0,622 = 62,2\%$$

3-машқ. Газ холдаги азот хажми  $V_m$  босим  $1,04 \cdot 10^5$  н/м<sup>2</sup> (760 мм.сим.устуни) ва 273 Кда 129 мл·г<sup>-1</sup> га тенг. 1 гр силикагель юзасининг айдонини (сирт катталиги) хисобланг. Азот молекуласи  $16,2 \cdot 10^{-10}$  нм майдонни эгаллайди.

Ечиш: Силикагель юзаси майдонини сирт катталиги куйидагича хисоблаймиз:

$$S = \frac{(0,129 \text{ лг}^{-1}) (6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}) (16,2 \cdot 10^{-10} \text{ нм})}{22,4 \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}} = 560 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$$

### Такрорлаш учун саволлар ва масалалар

1. Гетероген-каталитик реакциялар нечта боскичда боради?
2. Гетероген-каталитик жараёнларда катализатор активлигига таъсир этувчи факторларни айтиб беринг?
3. Гетероген катализатор турлари хақида нималарни биласиз?
4. Катализнинг назариялари.
5. Адсорбция, абсорбция, сорбция ва капилляр конденсатланиш тушунчаларига таъриф беринг?
6. Фрейдлих ва Лэнгмюр формулалари орасида қандай фарқ бор?
7. Кимёвий адсорбция нимадан иборат. Хемосорбция физик адсорбциядан нималар билан фарқланади?
8. 1 гр олтинни майдалаб қирраларининг узунлиги  $5 \cdot 10^{-7}$  см бўлган кубиклар хосил қилинган, олтиннинг зичлиги 19,3 г/см<sup>2</sup> эканлигини назарда тутиб умумий сирт катталигини хисоблаб топинг.
9. Табиий газ таркибидаги  $\text{H}_2\text{S}$  температура 400<sup>0</sup>С бўлганида ГИАП-10 юритувчида адсорбцион тозаланади. Бу жараён куйидагича боради:  
$$\text{ZnO(қат)} + \text{H}_2\text{S(газ)} \rightarrow \text{Zn S (к)} + \text{H}_2\text{S(г)}$$
Бу жараён кайси адсорбция турига киради ва унинг адсорбирланиш иссиқлигини хисобланг.
10. Кинетик сохада боровчи гетероген-каталитик оксидланиш реакцияси куйидаги тенглма- $v = kS \cdot R_{\text{SH}} P_{\text{O}_2} (1 + bP_{\text{пр}})^{-1}$  (бунда, S- Катализаторни солиштирма юзаси,  $P_{\text{пр}}$ -махсулотни парциал босими) билан ифодаланади. Бу жараёнда махсулотнинг урни қандай? Температура жараёни бориш тезлигига қандай таъсир этади?
11. 1000кг этилен газини тугри гидратациялаш билан 1460 кг этанол, 31 кг диэтил эфири, 30 кг смола ва 15 кг ацетальдегид олинади. Спирт бўйича катализатор селективлигини топинг?
12. Алюминхром катализатори иштирокида температура 595<sup>0</sup>С ва босим 7,0 мПа бўлганида толуолни гидродеалкиллаш натижасида куйидаги таркибдан иборат катализат олинади [%]  $\text{C}_6\text{H}_6$ -62;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ -22;  $\text{H}_2$ -3,0;  $\text{CH}_4$ -13. Катализаторнинг селективлигини аниқланг?
13. Гетероген каталитик реакция тезлиги босим ва концентрацияга боғлиқ холда (функция) ўзгаради. Кинетик тенглмаси  $r = k_c C_A$  бўлган реакция учун 323<sup>0</sup>С



температурада  $k_c=4$  соат<sup>-1</sup>га тенг. Кинетик тенглма  $r=k_p P_A$  бўлганидаги бу константа қийматини ва унинг ўлчамини хисобланг?

14. Катализаторнинг ҳажми бирлигига нисбатан реакциянинг тезлик константаси 2 соат<sup>-1</sup> га тенг. катализатор массаси бирлигига нисбатан олинган тезлик константасини топинг. Катализатор зичлиги-1200 г/л.

15. Қуйидаги кинетик тенгломалар бўйича катализатор юзасида  $A \rightarrow B+Z$  реакцияси қайси механизм билан боради:

$$\begin{array}{ll} \text{а) } r = k P_A & \text{в) } r = k \frac{P_A}{(1 + b_A P_A)^2} \\ \text{б) } r = k \frac{P_A}{1 + b_A P_A} & \text{г) } r = k \frac{\sqrt{P_A}}{1 + \sqrt{b_A P_A}} \end{array}$$

16.  $A \rightarrow B$  реакция бориши ўрганилганда қуйидаги натижалар олинган:

Катализатор миқдори ..... 10 30 30

Реагентни бериш тезлиги ..... 10 30 30

Катализатор доначаси диаметри..... 1 1 3

Реакциянинг бошлангич тезлиги .... 6 6 2

Агар катализатор-говаксиз ва говакли булса реакция қайси соҳада содир булади?

17. Қуйидаги кинетик тенгломалар бўйича катализатор юзасида  $A+Y \rightarrow B$  реакцияси қайси механизм билан боради:

$$\begin{array}{ll} \text{а) } r = k \frac{P_A P_Y}{(1 + b_A P_A)^2} & \text{б) } r = k \frac{P_A P_Y}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \\ \text{в) } r = k \frac{\sqrt{P_A}}{1 + \sqrt{b_A P_A + b_B P_B}} & \end{array}$$

## 7- БОБ. КИМЁВИЙ ЖАРАЁНЛАРНИ ЎТКАЗИШДА КИНЕТИК МОДЕЛЛАРНИ ҚЎЛЛАШ

Бирорта кимёвий жараённи текшириш ва ўрганиш натижасида олинган кинетик тенгломалар ёки уларнинг моделлари, шу жараённи амалда оширишнинг оптимал шартшароитларини танлашда кулланилади. Жумладан, бу кимёвий реакцияни утказиш реакторини хилини танлаш, температура, реагентларни дастлабки концентрацияларини (ёки парциал босимларини) моль нисбатлари ва коверсияланиш даражасини аниқлашда фойдаланилади. Бунда ишларни бажаришнинг биринчи боскичида ҳар бир кимёгарғтехнологдан топилган кинети моделни чуқур таҳлил қилиш, жараён натижаларига таъсир этувчи (ижобий ёки салбий) факторларни аниқлаш ва жараённи олиб боришни минимум вариантларини асослаш талаб этилади. Бунда, яъни дастлабки таҳлилларда қуйидаги иккита асосий курсаткичларга эътибор берилади: реакторнинг солиштирма унумдорлигига ва жараённи селективлигига. Бу курсаткичлар ҳамма вақт алоҳида кўринишда жараённи бирор вариантда олиб боришни танлаш учун асос (мезон) була олмайди. Иктисодий курсаткичлар ҳам

анна шундай факторлардан бўлиб ҳисобланади. Жумладан, маҳсулотни олиш таннарихи, уни ишлаб чиқаришда олинadиган энг юқори даромад ёки келтирилган солиштирма харажатларни энг паст қийматлари бунга таъалуклидир.

## VII. 1. Реакторлар ва уларнинг солиштирма унумдорлиги

Кимёвий жараёнларни утказиш учун ишлатиладиган реакторларни хусусиятларини белгиловчи энг муҳим курсаткичлардан бири солиштирма унумдорлик ҳисобланади. Бу курсаткич вақт бирлиги ичида реакция массасини маълум кисмидан энг керакли маҳсулотни олиб чиқишни билдиради. Технологик жараёнларда солиштирма унумдорлик бир соатда канча кг ёки 1 т (ёки 1 м<sup>3</sup>) маҳсулот олиншини ифодалайди, яъни кг/соат (т/соат, м<sup>3</sup>/соат)ларда улчанади. Уни моль (ёки кмоль)/литр ёки моль/м<sup>3</sup>соатда ҳам ифода қилинади. Гетерогенкаталитик жараёнларда солиштирма унумдорлик катализаторларнинг массаси бирлигига нисбатан ифодалаш мумкин.

Стационар (кузгалмас) шароитда узлуксиз харақатланувчи реакторнинг солиштирма унумдорлиги қуйидаги тенглама билан аниқланади:

$$G_B = F_B/V \quad \text{ёки} \quad G_B = F_B/m_k \quad (\text{VII. 1})$$

Даврий равишда ишловчи реакторларда хар қайси босқичда жойлаш ва тушунтириш учун, киздириш ёки совутиш ва хакозарга маълум вақт сарфланади. Шу сабабли, маҳсулот олиш кетган тоза  $t$  вақтга ишлаб чиқариш билан боғлиқ булмаган сарфнги, яъни  $t_0$  ни ҳисобга олиш лозим, унда

$$G_B = \frac{n_B}{V(t + t_0)} \quad (\text{VII.2})$$

Кушимча оралик моддалар ҳосил бўлиши билан бормайдиган оддий реакциялар учун юқоридаги тенгламаларнинг  $F_B$  (ёки  $n_B$ )ни конверсияланиш даражаси билан алмаштириш мумкин, у холда

$$G_B = \frac{F_B}{V} = \frac{V_B'}{V_A'} \cdot \frac{F_{A,0} \cdot X_A}{V} \quad (\text{VII.3})$$

Мураккаб реакцияларда селективликни эътиборга олиш керак, бунда тенгламанинг унг томонига  $\Phi_B$  га купайтириш амалга оширилади.

Реакторларнинг улчамларини ҳисоблаш ва уларни солиштирма унумдорлик билан таккослаш учун асосий реагент Ани концентрацияси ва конверсияланиш даражаси билан ифодаланадиган қуйидаги тенгламалардан фойдаланилади:

$$t_{\text{ДИИР}} = \int_{n_{A,0}}^{n_A} \frac{dn_A}{V r_A} = \left( \int_{C_{A,0}}^{C_A} \frac{dC_A}{r_A} \right)_{V=\text{const}} \quad (\text{VII-4})$$

$$\frac{V_{\text{СЧИР}}}{F_{A,0}} \left( \epsilon_{\text{ки}} \frac{m_K}{F_{A,0}} \right) = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{|r_A|} = \left( \int_{C_{A,0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_{A,0} r_A} \right)_{W=\text{const}} \quad (\text{VII-5})$$

$$\frac{V_{\text{ТКР}}}{F_{A,0}} \left( \epsilon_{\text{ки}} \frac{m_K}{F_{A,0}} \right) = \frac{X_A}{|r_A|} \quad \tau_{\text{ТКР}} = \left( \frac{C_{A,0} - C_A}{|r_A|} \right)_{W=\text{const}} \quad (\text{VII-5})$$

Бундаги индекслар, яъни ИДР - даврий ишловчи идеал реактор, сикиб чикаришни идеал реактори, тулик кузгалувчи реакторлар эканлигини билдиради. А реакторни кимёвий узгаришга учраши тезлиги  $r_A =$  га тенг.  $[r_A]$  - унинг абсолют қийматидир, яъни у хар доим мусбат қийматга эгадир.

Юқорида келтирилган тенгламалар буйича жараён кинетикаси урганилади ва булар асосида реакцион хажм, реакцияни бориш вақти ёки реагентларни узаро таъсирланиш (контакт) вақти, шунингдек, идеал турдаги реакторларнинг солиштирма унумдорлиги буйича таккослаш ҳисоблари бажарилади. Бундай ҳисоблашларни олдин даврий равишда сикувчи идеал реакторлар учун тадбик этиб курамиз.

Хохлаган реакция учун қуйидаги тенгламани ёзиш мумкин:

$$G_{B,\text{СЧИР}} = \frac{F_B}{V_{\text{РИВ}}} = \frac{\nu_B'}{|\nu_A'|} \cdot \frac{F_{A,0} X_A \Phi_B}{V_{\text{РИВ}}} = \frac{\nu_B'}{|\nu_A'|} \cdot \frac{X_A \Phi_B}{\int_0^{X_A} dX_A / |r_A|}$$

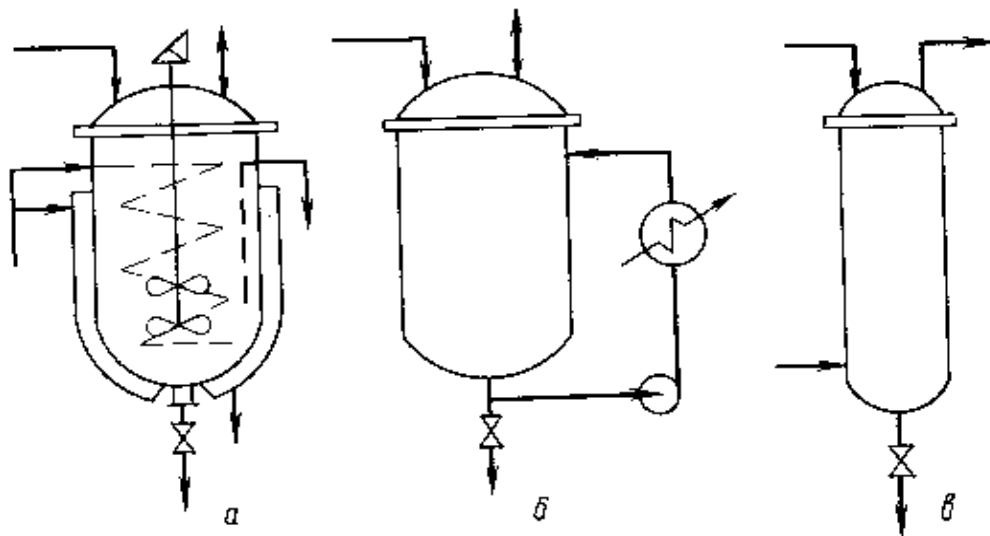
$$\begin{aligned} G_{\text{ДИИР}} &= \frac{n_B}{V (t_{\text{ИПР}} + t_0)} = \frac{\nu_B'}{|\nu_A'|} \cdot \frac{n_{A,0} X_A \Phi_B}{V_{\text{ИПР}} (t_{\text{ИПР}} + t_0)} = \\ &= \frac{\nu_B'}{|\nu_A'|} \cdot \frac{X_A \Phi_B}{\int_0^{X_A} dX_A / |r_A| + t_0} \end{aligned}$$

Бу тенгламалардан куринадики, даврий ишловчи идеал реакторлар ва сикиб чикаришни идеал реакторларнинг солиштирма унумдорлиги факат ишлаб чикариш сарфлари билан боглик булмаган вақт буйича узаро фаркланади. Бундай шароитларда узок давом этадиган (3-5 соатдан ва ундан юқори) ёки кичик масштабдаги ишлаб чикаришларда даврий ишловчи қурилмалар узининг хоссаларини саклаб қолади.

Даврий равишда ишловчи реакторлар асосан, суюқ фазали реакциялар учун кулланилади. Бу хилдаги реакторларда аралаштиргичли ва урами (рубашка) ҳисобидан ва ички илонсимон иссиқлик алмаштирувчилардан иборат бўлади. Уларнинг хиллари VII.1-расмда келтирилган.

Ушбу реакторларда аввал реагентлардан биронтаси, агар лозим бўлса эритувчи ва катализатор солинади. Иккинчи реагент аста-секинлик билан юборилади. Газ-суюқлик системасидаги жараёнларда эса иккинчи иккинчи реагентни аппаратга берилиши узлуксиз равишда бўлади. У холда бунда реактор ярим узлуксиз ишловчи бўлиб ҳисобланади. Хар вақт кзлкксиз тарзда ишловчи реакторлар афзалликларга эгадир. Бу реакторлар кузгалмас(стационар) параметрларда ишлайди, жуда оддий равишда бошқарилади ва ктта ишлаб чиқариш унумдорлигига эгадир.

Тулик кузгалувчи реактор ва сиқиб чиқаришни идеал реакторларининг солиштирма унумдорликларини таккослаб кураимиз. Бу қийматлар нисбати қуйидагига тенг бўлади



- а- мешалка ва ички иссиқлик алмаштиргичи бор аппарат  
 б- циркуляция билан аралаштирувчи ва ташқи иссиқлик алмаштиргичи бор аппарат  
 в- газ билан аралаштирувчи барботарланадиган колонка

$$G_{B, \text{ткр}} / G_{B, \text{счир}} = \frac{(v_B' / |v_A'|) (F_{A,0} X_A \Phi_B / V_{\text{ткр}})}{(v_B' / |v_A'|) (F_{A,0} X_A \Phi_B / V_{\text{счир}})} = \frac{|r_A|}{X_A} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{|r_A|}$$

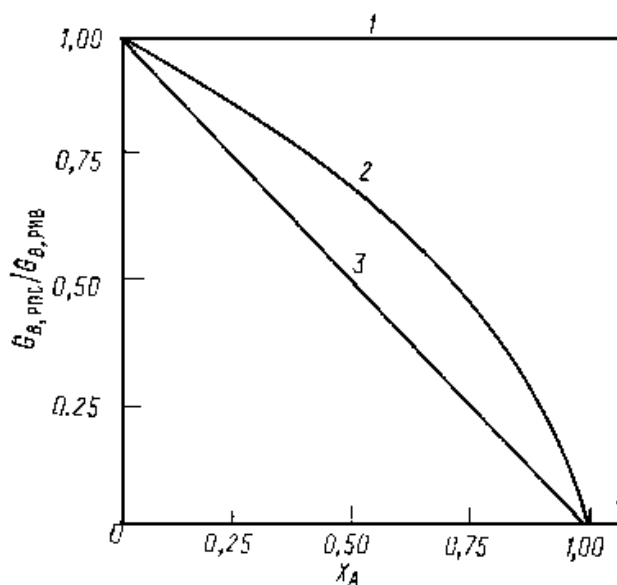
Ноль тартибли реакциялар учун  $|r_A| = v_A k$  ва у холда солиштирма унумдорликлар нисбати бирга тенг бўлади. Биринчи ва иккинчи тартибли реакцияларда  $\varepsilon=0$  булганида қуйидаги тенгламаларга эга бўлинади:

$$G_{B, \text{ткр}} / G_{B, \text{счир}} = \frac{k C_{A,0} (1 - X_A)}{X_A k C_{A,0}} [-\ln(1 - X_A)] = \frac{1 - X_A}{X_A} [-\ln(1 - X_A)]$$

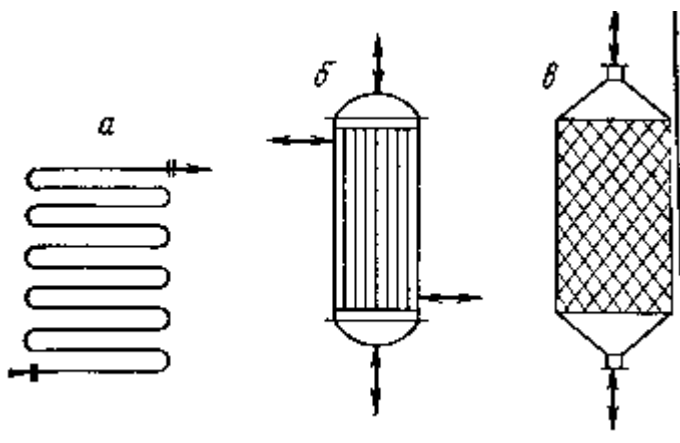
$$G_{B, \text{ткр}} / G_{B, \text{счир}} = \frac{k C_{A,0}^2 (1 - X_A)^2}{X_A k C_{A,0}^2} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1 - X_A)^3} = 1 - X_A$$

Юқоридаги иккала шароитда ҳам  $X_A > 0$  булганида солиштирма унумдорлик кийсатлари нисбати бирдан кичик бўлади. (.2-расм) Демак, оддий хилдаги кинетик тенгламалари буйича ифодаланадиган реакцияларда (йигинди реакция тартиби нолдан катта булганида) сиқиб чиқариш идеал

реакторлари (СЗУР) тулик кузгалувчи реакторларга нисбатан(ТКР) сезиларли унудорликка эгадир. Бундай хулосага конверсияланиш даражаси ошган сари тезлиги камаядиган барча реакциялар буйсунишни курсатди..Шунга кура агар жараён юқори конверсияланиш даражасига етказилганида ТКР лари нокулай бўлиб қолади .Бундай холат учун СЧИ реакторларидан самарали фойдаланиш мумкин (7.2.-расм) .Шу сабабли реакторларни солиштирм унудорлиги нуктаи назаридан сиқиб чиқарувчи идеал реакторларини ишлатиш мақсадга тувофикдир.Бундай хоссага эга булган аппаратлар турим 7.3-расмда келтирилган. Бу жихозлар “ труба ичида труба” типидпги алмаштиргичли илонсимон (зтевик) кўринишда (а), ёки кобик (кожук) трубали иссиқли алмаштиргичли реаторлар (б) ёхуд насадкали аппарат (в) кўринишда мавжуд бўлади .



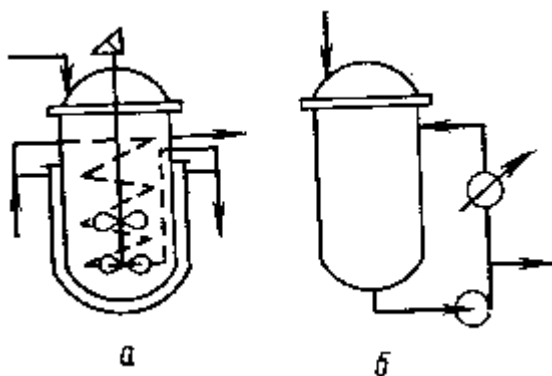
7.2-расм Тулик кузгалувчи ва сиқиб чиқарувчи идеал реакторларнинг нисбий эффеқтивлиги 1-ноль тартиб, 2-биринчи тартиб, 3-иккинчи тартибли реакциялар учун



7.3- расм.Сиқиб чиқарувчи идеал реакторлар аппаратлар тури а-илонсимон,б-трубали,в-насадкали аппарат.

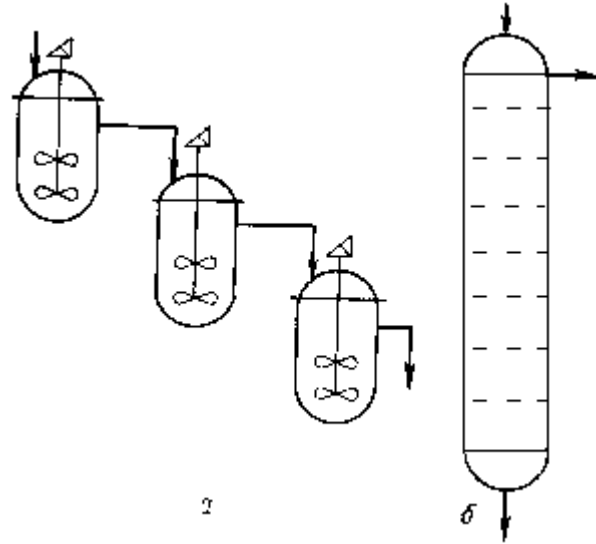
Бундай хилдаги реакторлар гомоген гомофазали жараёнлар учун кулланилади .Охирги икки хили гетерофазали (газ-суюқлик, суюқлик-суюқлик системалар ) ва гетероген -как-тклитик жараёнлар учун кулланилади.Кобик трубали аппарат трубаи катализатор билан тулдирилади.(7.3-расм,,в)

Тулик кузгалувчи идеал реакторлар ралаштиргич билан циркуляцияловчи қурилмалар билан биргаликда ишлатиладию(7.4-расм) .Хом ашё агар юқори даражада конверцияга учраса бу хил реакторлар нинг унумдорлиги одатда паст бўлади..Аммо улардан катта экзотрмик хоссага эга ва жуда борувчи реакцияларни утказишда фойдаланиш анча афзалликларга эгадир.Бундай шароитда аппаратга кириш вақтида реагентларни концентрациялари юқори булгани учун анча куп иссиқлик ажралиб чиқади ва аралашма ута кизиб кетиши мумкин ёки бунинг натижасида портлаш бўлиши кузаилаган.бундан фаркли уларок кузгалувчи реакторларда реагентлар бундай вазиятда зудлик билан реакцион аралашмада суюлиш содир бўлиб жараён хавфсиз булган паст концентрацияларда боради.



7.4расм.Тулик кузгалувчи моделга яқин булган аппаратлар  
а) аралаштиргичли ва ички иссиқлик алмаштиргичли аппарат  
б) чиқиш иссиқлик алмашишли циркуляцияловчи реактор

Секин борувчи реакцияларни узлуксиз равишда олиб бориш учун бошқа турдаги реакторлар ишлатилади.Бу реакторлар колонна ва катта идиш (емкость кўринишида тайёрланади ва уларга оқимлар структураси идеаллардагига кура бошқача бўлади (реал реакторлар).Бунинг учун идеал реакторларни кетма-кет қилиб ёки бирлаштирилган холда фойдаланиш мумкин .Булардан биттаси каскад типидagi (7.5-расм,а) тулиик кузгалувчи реакторлардир,ёки унга ухшаш булган секцияли реакторлардир(7.5-расм,б)



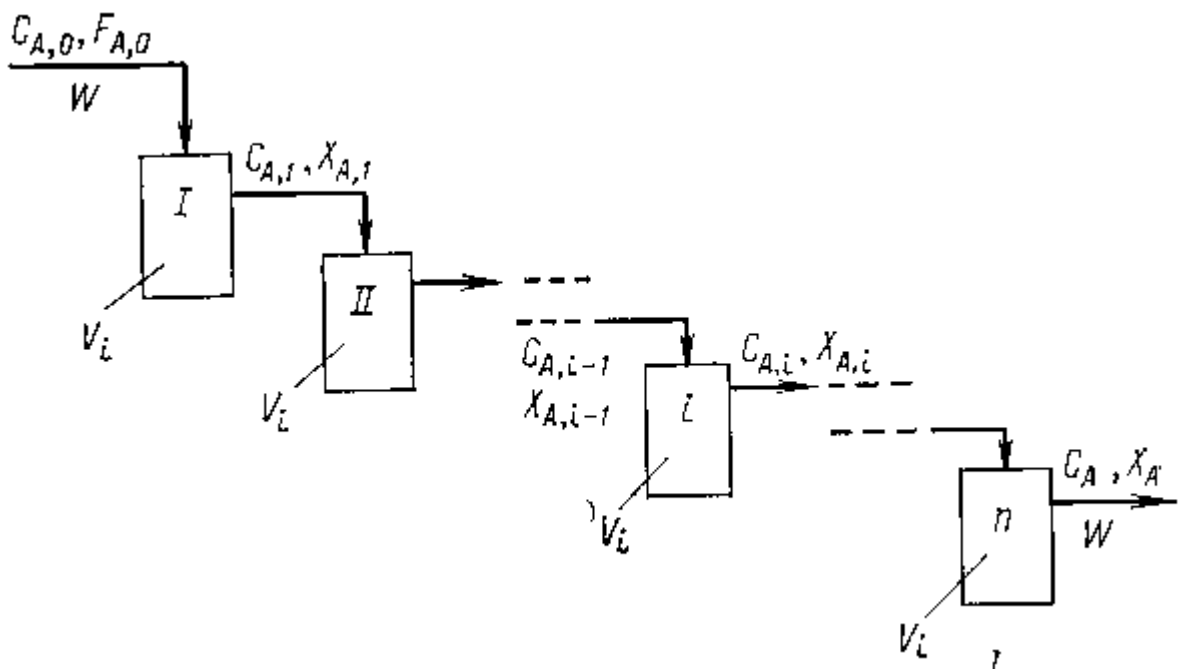
7.5-расм. Тулик кузгалувчи аппаратлар кетма-кетлиги;  
а-каскадли, б-секцияли колонка.

Каскадни хар бир реактори ёки секция учун қуйидаги тенгламани ёзишимиз мумкин;

(7.6-расм)

$$\frac{V_i}{F_{A,0}} = \frac{X_{A,i} - X_{A,i-1}}{|r_A|_i} \quad \text{ёки} \quad \tau_i = \left( \frac{C_{A,i-1} - C_{A,i}}{|r_A|_i} \right)_{W=\text{const}}$$

Бу ерда,  $V_i$  ва  $|r_A|_i$  - реакцион хажм ва  $i$  каскад реакторидаги узгариш тезлиги,  $X_{A,i-1}$ ,  $X_{A,i}$ ,  $C_{A,i}$ ,  $C_{A,i-1}$  - конверцияланиш даражаси ва  $i$  каскад реакторига кириш ва чиқишдаги концентрациялар,  $Z_i$  -  $i$  аппаратда таъсирланиш (контакт) вақти.



7.6-расм. Тулик кузгалувчи реакторлар каскадларида оқимларни харакатланиш схемаси.

Кинетик тенгламаси  $N = k \cdot C$  булган  $A \rightarrow B$  кўринишдаги гомоген реакция учун солиштирма унумдорлигини ТКР ва CZUP аппаратлариники билан таккослаб курамиз. Агар  $\varepsilon = 0$  бўлса у холда қуйидагиларга эга буламиз:

Каскаднинг биринчи реактори учун

$$\tau_2 = \frac{C_{A,1} - C_{A,2}}{kC_{A,2}} \quad \text{ёки} \quad C_{A,2} = \frac{C_{A,0}}{(1 + k\tau_1)(1 + k\tau_2)}$$

Каскаднинг иккинчи реактори учун

$$\tau_1 = \frac{C_{A,0} - C_{A,1}}{kC_{A,1}} \quad \text{или} \quad C_{A,1} = \frac{C_{A,0}}{1 + k\tau_1}$$

Каскаднинг кейинги хохлаган реактори учун

$$C_{A,i} = \frac{C_{A,0}}{\prod_{i=1}^n (1 + k\tau_i)}$$

Демак, тулик кузгалувчан реакторлардан иборат каскадларда моддаларни кириш концентрациялари  $C_{A,0}$  каскаддан чиккунча охириги  $C_A$  концентрацияга эга бўлиб қолади. Агарда каскаднинг ёки секциянинг реакторларини хажми, бир хил ҳамда  $\tau_i = \text{const}$  бўлса у холда у қуйидаги ифодага эга буламиз:

$$C_A = \frac{C_{A,0}}{(1 + k\tau_i)^n} \quad \text{ёки} \quad 1 - X_A = (1 + k\tau_i)^{-n}$$

Узаро таъсирлашишининг (контактни) йигинди вақти тенг бўлади:

$$n\tau_i = \frac{nV_i C_{A,0}}{F_{A,0}} = \frac{n}{k} \left( \sqrt[n]{1 - X_A} - 1 \right)$$

Булар асосида каскаднинг солиштирма унумдорлиги қуйидагичадир:

$$G_{B, \text{ТКРК}} = \frac{v_B' F_{A,0} X_A \Phi_B}{|v_A'| \cdot nV_i} = \frac{v_B' k C_{A,0} X_A \Phi_B}{|v_A'| \cdot n \left( \sqrt[n]{1 - X_A} - 1 \right)}$$

Биринчи тартибли реакция чун  $G_{B, \text{ТКРК}}$  ни  $G_{B, \text{СЧИР}}$  қийматига нисбати тенг:

$$\frac{G_{B, \text{ТКРК}}}{G_{B, \text{СЧИР}}} = \frac{-\ln(1 - X_A)}{n \left( \sqrt[n]{1 - X_A} - 1 \right)}$$

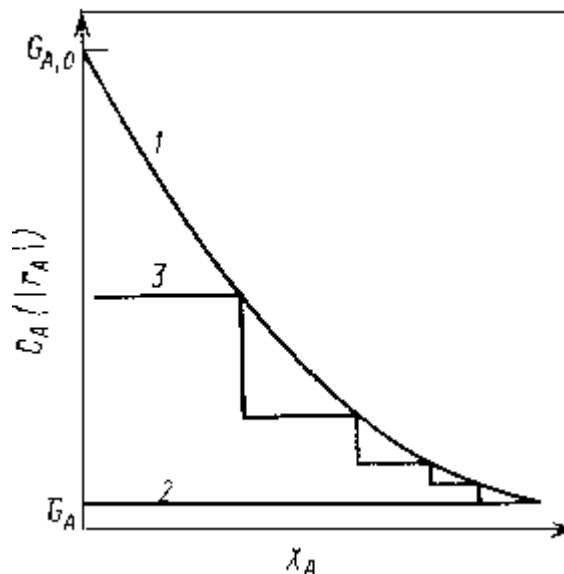
Каскаднинг нисбий эффективлик қиймати конверсияланиш даражаси  $X_A = 0,95$  булганида  $n$  нинг турли миқдорларида қуйидагича бўлади:

$n=1$	$n=2$	$n=2$	$n=8$
0,157	0,428	0,672	0,807

Демак каскаддаги реакторларнинг сони ортган сари унинг самарадорлиги ошишини куриш мумкин. Амалда каскаддаги реакторлар сони 2-4 дан 8-10 гача узгартириб турилади. Уларнинг сони секцияли системаларда куп бўлиш мумкин.



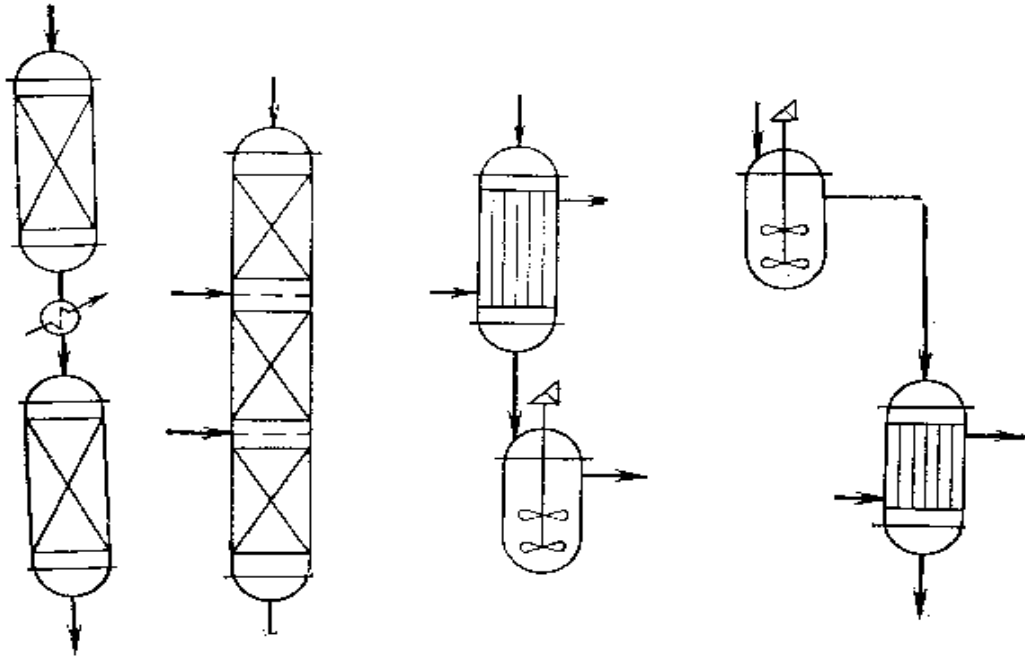
Юқорида келтирилган тенгламаларнинг физик маъносини 7.7- расмдан тушуниб олиш кийин эмас . Сикиб чиқарувчи идеал реакторларда концентрация ва жараён тезлиги секин-аста камайиб боради. Битта булган тулик кузгалувчи реакторда концентрация узининг охириги қийматига жуд гезда тушади.Натижада реакция паст тезлик ва солиштирма унумдорликда содир бўлади.Каскада хилдаги реакторларда концентрация ва тезлик секин-асталик билан камаяди ва орлаик солиштирма унумдорликни таъминлайди.



7.7 расм. Идеал сиқиб чиқариш (1), тулик кузгалувчи (2), ва тулик кузгалувчи реакторлар каскадида(3) концентрация ҳамда тезликн узгариши.

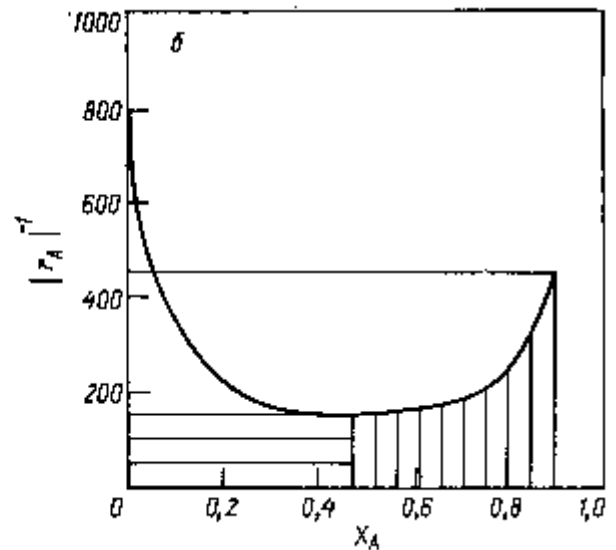
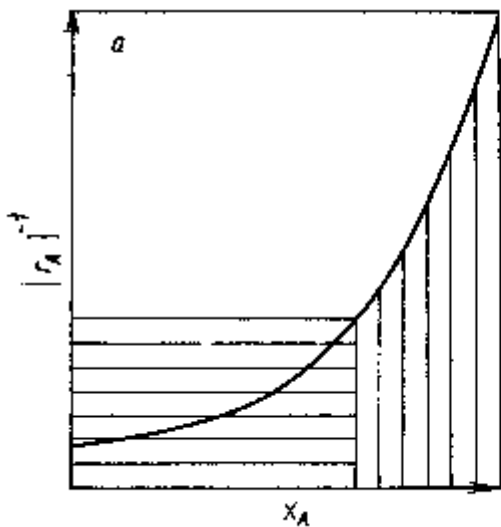
Тулик кузгалувчиреакторлар каскаидан ташқари бошқа идеал реакторлар ҳам мувофиқлаштирилади яъни ташкил қилинади .Булар ичида 7.8 расмда келтирилган кетма-кет тузилган реакторлар тезлиги мухит урин тутади..Сиқиб чиқарувчи ва кузгалувчи идеал реакторларни кетма-кет тузилган каскади камрок ишлатилади(7.8-расм,в).Тулик кузгалувчан ва идеал сиқиб чиарувчи реактраларни бирлаштириш (7.8-расм,г)

саноат технологияларида куп фойдаланилади..Бундай бирлаштиришнинг афзалликларини баҳолаш учун график усулдан кулланилади..Унда  $|\Gamma_A|^{-1}-X_A$  боғланишнинг кинетик қийматлари буйича боғланиш графиги олинади (7.9-расм).



7.8-расм. Реакторларнинг кетма-кетлиги:

- а) оралик иссиқлик алмашиниш билан сиқиб чиқариш
- б) оралик холда компонентларни киритиш билан сиқиб чиқариш;
- в) сиқиб чиқариш-кузгатиш каскади
- г) кузгатиш-сиқиб чиқариш каскади.



7.9-расм. Реакторларни ва улар асосида ташкил этилганларни солиштирма унумдорлигини график усул билан баҳолаш:

- а) Конверсияланш даражаси буйича тезлиги камайдиган реакция;
- б) автокаталитик реакция.

Бу боғланишда олинган юза(тўғри ва қайтар реакциялар тезлиги мувофиқ) (7.4)- тенгламага кура идеал сиқиб чиқариш апарати учун  $V/F_{A,0}$  га тенгдир .Автокаталитик реакцияларда (ҳосил бўладиган оралик моддани катализаторлик вазифасини бажарганида) 7.9-расмни, б кўринишдаги графиги

олинади .Бунда реакцияни автокаталитик тезлатувчи махсулотларни ҳосил бўлиши кайтар жараён тезлигини камайишига олиб келади.Иккинчи қисми эса реагентлар концентрациясини пасайишини англатади. Пастки нукталарда кайтар реакция минимум қийматга эга бўлади.

Гетероген-каталитик оксидланиш билан боровчи жараёнлар учун рақцион қурилмаларни яратишда ,масалан ,газ фазали оксидланишда ,иссиқликни чиқариб олиш ва киздиришни иложи борича камайтириш лозим.Оксидланиш жараёнида иссиқлик ажралиб чиқиши боис (экзотермик жараён) бунда купрок стационар катламли катализатори бор трубади реактордан фойдаланилади.

Хладагент ёрдамида трубади орасидаги бушлик орқали совутилади .Трубади диаметри 10-25 мм ни ташкил этади.Шу билан бирга оксидланиш жараёнида псевдо харакатдаги катлами бор гетероген катализаторли реактор ишлатилади.Газ фазали оксидлашда қурилмаларнинг материални танлашда коррозияланиш (карбон кислота,сув бугини углерод диоксиди аралашмалари ҳисобидан ) хусусиятларини эътиборга олиниши талаб килинади.

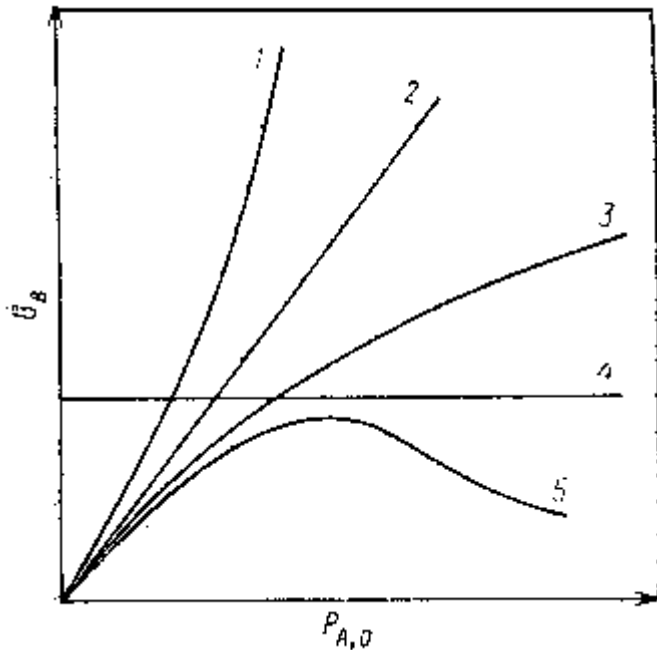
## 7.2.Технологик жараён параметрларининг реакторларни солиштирма унумдорлигига таъсири.

Реакторларни хилидан ва кандай ташкил этилганидан (кетма-кетлик ташқари жараённинг параметрлари ҳам уларнинг солиштирма унумдорлигига катта таъсир курсатади .Бундай параметрларга -реагентларни дастлабки (бошлангич) концентрацияси ёки парциал босими, уларни моль нисбати , конверсияланиш даражаси ва температуралар киради. ёки  $r = kP_i$  Оддий хилдаги  $N = kPC_i$   $n_i$  кинетик тенглама билан ифодаланувчи кайтмас реакциялар учун бу тенгламани қуйидагича узгартириш мумкин.

$$r = k/C_{A,O}^{\sum P_i} f(X_A, \beta) \text{ ёки } **$$

Бу ифодани хоҳлаган хилдаги реактор тенгламасига қуйилса солиштирма унумдорлик учун олинган тенгламада  $C_{A,O}^{\sum P_i}$  ёки  $P_{A,O}^{\sum P_i}$  купайтма қолади ,масалан , $G_{B,TKP} = \gamma_B N = \gamma_{BK} P_{A,O}^{\sum P_i} f(X_A, \epsilon, \beta)$

Бундан қуринадики , оддий хилдаги кинетик тенглама билан ифодаланувчи реакциялар учун реакторларнинг солиштирма унумдорлиги бошқа тенг шароитларда ҳам реагентларни дастлабки концентрацияси ёки парциал босимини даража қийматларига тўғри пропорционал экан .Бу даража реакция тартиби йигиндиси ,яъни  $\sum P_i$  Ноль, биринчи ва иккинчи тартибли реакциялар учун бундай боғланиш 7.10- расмда келтирилган (4,2.1-нчи эгри чизиклар).



10- расм. Реакторларнинг солиштирма унумдорлигини асосий реагентнинг бошланғич парциаль босими (концентрацияси) бўйича боғланиш графиги: 1- иккинчи; 2- биринчи ва (4)- ноль тартибли реакциялар учун. Шунингдек,  $r=kP_A/(1+bP_A)$  кинетик тенглама бўйича ифодаланадиган (3) ва  $r=kP_A/(1+b'P_A)^2$  кинетик тенглама бўйича (5) боровчи реакцияларга тегишли эгри чизиклар мавжуд:

Бу боғланишлардаги ўзгаришлардан кўринадики, агар реакциянинг кинетик тенгласиг  $r=kP_A/(1+b'P_A)$  ёки  $r=kP_A/(1+K \cdot C_A)$  оркали ифодаланса у холда жараённинг солиштирма унумдорлиги реагентларни дастлабки концентрациялари ёки парциал босимлари ортиши билан кўтарилади. гетероген каталитик жараёнларда кинетик тенглама махражи қиймати квадратга тенг, яъни  $r = kP_A/(1+b_i P_i)^2$  кўринишга эгадир. Бундай холатларда  $b_i$  ва  $X_A$  ларга нисбатан солиштирма унумдорликни узгариш графиги реагентнинг маълум бошланғич парциал босимларида максимумдан утди (7.10-расм, 5-эгри чизик).

Эҳтимол бундай вазиятда солиштирма унумдорлик бўйича энг юқори (оптимал) босим кузатилади. Бу босимни шу жараённи тенгласи ва реактор турига қараб ечиш мумкин. Бундан ҳисоблашлар тулик кузгалувчи аппаратлар кулланилганида осон ечимлар топилади.

Агарда  $A \leftrightarrow B$ ,  $2A \leftrightarrow 2B$  турдаги қайтар реакциялар берилган бўлса, юқорида келтирилган ифодалар уз қийматини саклаб қолади, бироқ  $A \leftrightarrow B+Z$  турдаги қайтар парчаланиш реакцияси учун муҳит хусусият мавжуд. Термодинамика нуқтаи назаридан бундай шароитларда мувозанатдаги конверцияланиш даражасини ошириш учун  $P_{A,0}$  парциал босимни камайтириш талаб этилади. Кимёвий кинетика таълимотига биноан  $P_{A,0}$  ни қийматини ошириш тўғри реакция тезлигини кутаришга олиб келади. Демак, натижада айрим парциал босимларда солиштирма унумдорлик энг юқори қийматларга эга бўлади ва шу қийматларда реакторнинг солиштирма унумдорлиги узгаради..

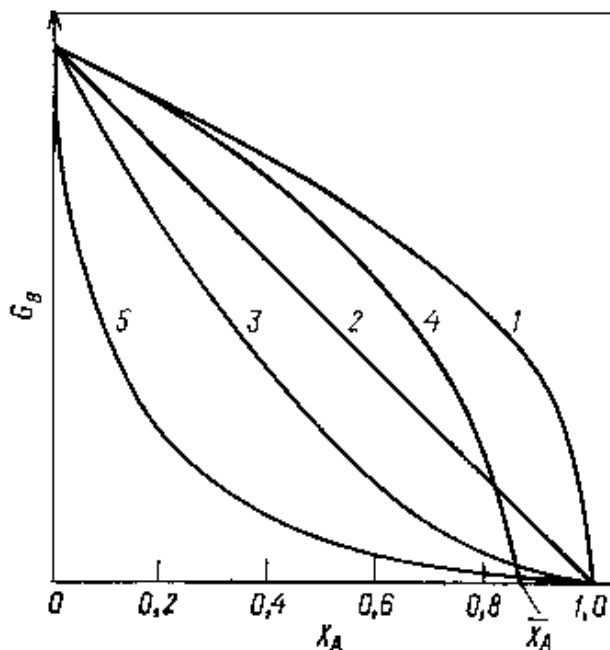
Реакторларнинг солиштирма унумдорлиги реагентларнинг бири куп миқдорда олинганида реакция тезлиги узгариши мумкин. Агар  $A+Y \rightarrow B+Z$  реакцияси  $N=kC_A C_Y = kC_{A,0}^2(1-X_A)(\beta_Y - X_A)$  кинетик тенглама билан ифодаланса, у холда тулик кузгалувчи реакторнинг солиштирма унумдорлиги,  $G_{B,TKP} = kC_{A,0}^2(1-X_A)(\beta_Y - X_A)$  га тенг бўлади. Бунда  $Y$  реагенти миқдори оширилса шундай вазиятдаги конверцияланиш учун солиштирма унумдорликни ошириш мумкин. Жумладан,  $X_A = 0,9$  агар  $C_{A,0} = 1$ ,  $\beta_Y = 1$ ,  $X_A = 0,9$  бўлса унда  $G_{B,TKP} = k \cdot 0,1^2 = 0,01$  к га тенг. Агарда  $X_A = 0,9$ ,  $\beta_Y = 1,5$  бўлса у холда  $G_{B,TKP} = k \cdot 0,1(1,5 - 0,9) = 0,06$  к. Демак, бундай шароитда солиштирма унумдорлик 6 баробар ортади. Шунга мувофиқ  $\beta_Y = 1,5$  ва  $G_{B,TKP} = 0,01$  к холда саклаб конверцияланиш даражасини 0,98 гача ошириш мумкин, яъни бунда  $[0,01 = k(1-X'_A)(\beta_Y - X'_A)]$  ёки  $0,01 = 1,5 - 2,5 X'_A + (X'_A)^2$ , бунда  $X'_A = (2,5 - \sqrt{6,25 - 4 \cdot 1,49})/2 = 0,98$  бўлади. Хлорли органик бирикмаларни ишкорларда гидролизланиш, органик моддаларни водород билан гидрирланиш каби реакцияларда реагентларни бирортасини куп миқдорда олиб жараён конверцияси даражаси оширилади. Кайтар реакцияларни эса бундай шароитларда олиб бориш (масалан, этерификациялаш реакциялари) да бу эффект асосий реагентни махсулотга тулик айланиши билан тулдирилиши мумкин.

Юқорида келтирилганларга биноан шунини таъкидлаш мумкинки, белгиланган умумий босим ва  $N = kP_A P_Y$  ёки  $N = kP_A P_Y / (1 + v_A P_A + v_Y P_Y)$  кинетик тенглама билан ифодаланадиган газ фазали реакцияларда реакторларнинг солиштирма унумдорлиги реагентларнинг маълум миқдорий нисбатларида максимумдан утади.

Реакторларнинг солиштирма унумдорлигига конверсияланиш даражаси катта таъсир этади. Кинетик тенгламаси  $N = k C_A p_A$  (ёки  $N = k P_A p_A$ ) булган оддий каймас реакцияларни тулик кузгалувчи аппаратда  $E=0$  булганида олиб бориш учун  $G_{B,TKP} = v k C_{A,0} p_A (1 - X_A) p_A$  га тенг.

Шунга кура, агар конверсияланиш даражаси ортса, солиштирма унумдорлик камаяди. (VII. 11-Расм, 2 ва Э эгри чизиклар). Хусусан  $X_A = 1$  бўлса, унинг қиймати 0 га интилади.

Бундай холат сик,иб чиқарувчи идеал реакторларда унинг конверсияланиш билан пасайиши унчалик кучли эгри чизикка эга эмас (VII.11-Расм, 1 ва 2 эгри чизиклар). Демак, хом ашёни кучли конверсияланиш мумкин булган жараёнларда бундай реакторларни ишлатиш анча яхши самара беради. Кайтар боровчи жараёнларда (VII. 11-Расм 4- эгри чизик) солиштирма унумдорлик миқдори 0 га тенглаша боради.



VII. 11-расм. Солиштира унумдорликни конверсияланиш даражасига боғликлиги, агар тулик кузгатувчи аппарат олинганида:

2-биринчи тартибли реакция учун;

3- иккинчи тартибли реакция учун;

Агар сик,иб чикарувчи идеал реакторларда:

1- биринчи тартибли реакция учун;

2- иккинчи тартибли реакция учун;

4- кайтар реакциялар учун;

5- ҳосил булаётган маҳсулотлар билан тормозланадиган реакциялар учун.

Агар реакцияни бориш билан ҳосил булаётган маҳсулотлар унинг боришини секинлаштира (тормозаса) солиштира унумдорлик конверсияланиш даражаси ортиши билан кескин камаяди (VII. 11-Расм, 5 егри чмзик). Тулик, кузгалувчи реакторларда бу хил реакциялар олиб борилганида  $P_{A,0}=1 \text{ МПа}$  ва  $v_B=10 \text{ МПа}^{-1}$  бўлганида  $N=k Pa/(1+v_B P_B)$  га тенг бўлади.

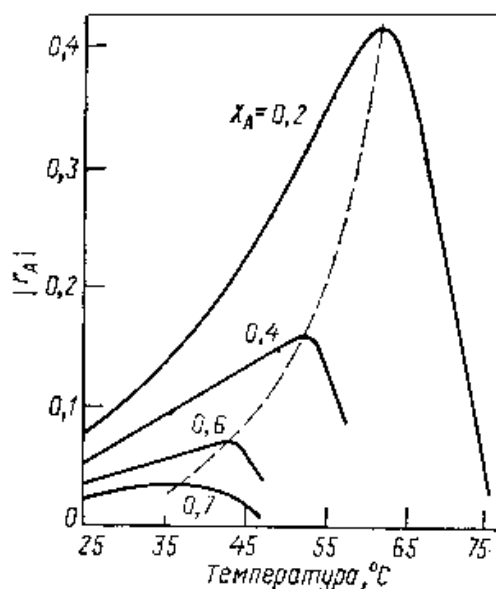
Шундай қилиб нол тартибли реакциялардан ташқари бошқа реакцияларда солиштира унумдорлик конверсияланиш даражаси буйича узгаради, яъни  $X_A$  1 ёки  $X_A$   $X_A$ . Охириги бу ифода реакцияларни охиригача тулик ҳолда яқунлаш учун катта хажмдаги реактор талаб қилинишини курсатади. Амалда буни бажариш анча қийин. Шу сабабли саноат корхоналари қурилмаларида реагентларни тулик маҳсулотга айланмаслиги кузатиб турилади. Уни аралашмадан ажратиб олинганидан кейин яна қайта аппаратга қайтарилади ( бошланғич реагентларни рециллаш ).

Реакторларнинг солиштира унумдорлиги температурага кучли равишда боғланган. Манфий қийматли эффектив активланиш энергиясига эга реакциялардан ташқари бошқа барча реакцияларда температура ортиши билан тезлик константаси, шу билан бирга реакторларнинг солиштира унумдорлик қиймати ҳам ортади. Бундай ҳолат эндотермик реакцияларга таълуқлидир. Кайтар экзотермик реакцияларда эса буни акси бўлади. Бу хил реакцияларда температура пасайтирилса, жараён мувозанати маҳсулот ҳосил бўлиш томонига

силжийди, демак, реакция тезлиги ва реакторнинг унумдорлигини камаяди. Бунга қуйидаги мисолни келтирамиз.  $A \leftrightarrow B$  кўринишдаги қайтар реакциянинг кинетик тенгламаси  $r = k_1 C_A - k_{-1} C_B$  бўлсин. Ушбу тенгламани қуйидагича ҳам ёзиш мумкин.

$$r = k_1 \left[ C_{A,0} (1 - X_A) - \frac{1}{K_C} C_{A,0} X_A \right] = k' (C_A - \bar{C}_A) = k' C_{A,0} (\bar{X}_A - X_A)$$

Экзотермик реакция учун температура ўзгариши билан  $K_C$  қиймати камаяди ( $K_C$  — концентрация орқали ифодаланган мувозанат константаси). Демак конверсияланиш даражаси ва температура ортиши билан қавс ичидаги ифода қиймати камаяди (12-расм). Шундай қилиб, экзотермик қайтар реакция учун ҳар қайси конверсияланиш даражаси ( $X_A=0$  дан ташқари) маълум температурага эгадир, қайсики бунда жараён тезлиги ва реактор максимал қийматдаги унумдорликка тенг бўлади. Бундай шароитда даврий ишловчи ва сиқиб чиқарувчи, идеал реакторлар учун таалуклидир.



12-расм. Қайтар экзотермик реакция тезлигини турли конверсияланиш даражасида температурага боғлиқлиги.

### 7.3 Мураккаб реакциялар селективлиги (уни реагентлар концентрацияси, конверсияланиш даражаси ва бошқа параметрларга боғлиқлиги).

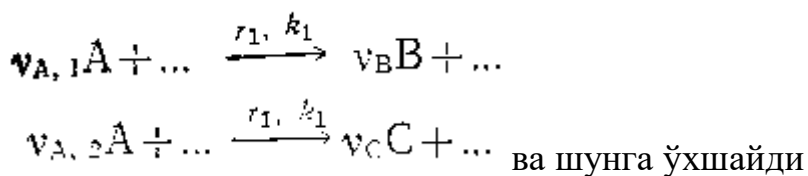
Олдинги бўлимларда кимёвий жараёнларни кинетик текшириш бўйича олинган тажрибалар натижалари реакцияларни селективлиги тўғрисида ҳам маълумот беришини кўриб чиқдик. Селективликни аниқлаш учун асосий моддаларни чиқиши миқдорини ( $X_i^A$ ) энг еракли реагентни конверсияси қийматига ( $X_A$ ) бўлиш керак, 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 миқдорига боғлиқлигини тўлиқ кўзгалувчан 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:

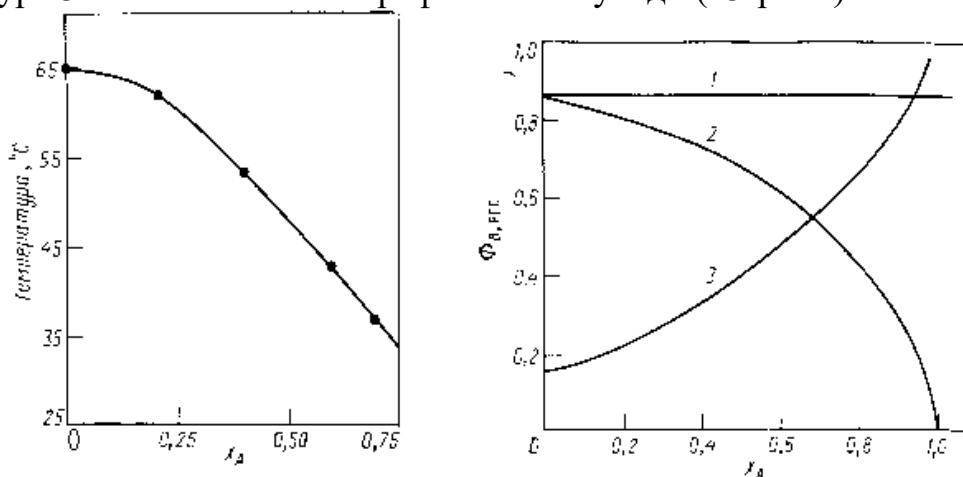


Бу реакция учун дифференциаль селективлик тенг бўлади:

$$\Phi_B^A = \Phi_{B,PPC}^A = \frac{v_{A,1}r_1}{v_{A,1}r_1 + v_{A,2}r_2 + \dots} = \frac{1}{1 + v_{A,2}r_2/(v_{A,1}r_1) + \dots} =$$

$$= \frac{1}{1 + v_{A,2}k_2/(v_{A,1}k_1) PC_i^{n_{i,2}-n_{i,1}} + \dots} \quad (\text{VII-7})$$

Шу тенглама бўйича реакция селективлиги конверсияланиш даражасига кўра 3-хил боғланишли графикга эга бўлади (13-расм).



13-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 боғлиқлиги.

Ушбу VIII.13-расмдан кўриниб турибдики ёнма-ён боровчи реакцияларни селективлиги эгри чизиклари холида ордлината 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 юқориаги тенгламадаги концентрацияни белгиловчи хадлари киймати бирга тенг бўлиб у қуйидаги кўринишга келади:

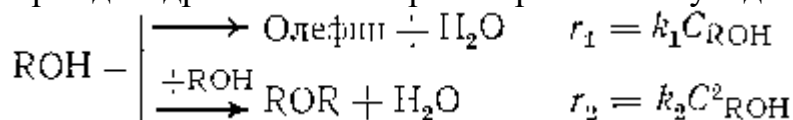
$$\Phi_B^A = \Phi_{B, PPS}^A = \frac{1}{1 + v_{A,2}k_2/(v_{A,1}k_1) + v_{A,3}k_3/(v_{A,1}k_1) + \dots}$$

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

Агар асосий реакция қўшимча ўзгаришларга нисбатан жуда юқори ёки паст тартибли бўлса, у холда селективлик эгри чизиқлари камаювчи ва ўсувчи кўринишда (VIII.13-расми 2 ва 3 эгрлари) намоён бўлади. Уна  $r_1=k_1C_A^2$  ва  $r_2=k_2 \cdot C_A$  бўлганда

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

Демак, юқори селективликка эришиш учун реагентлар бошлангич концентрациялар паст киймтларда 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

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

у холда  $\varepsilon=1$  бўлса унда:

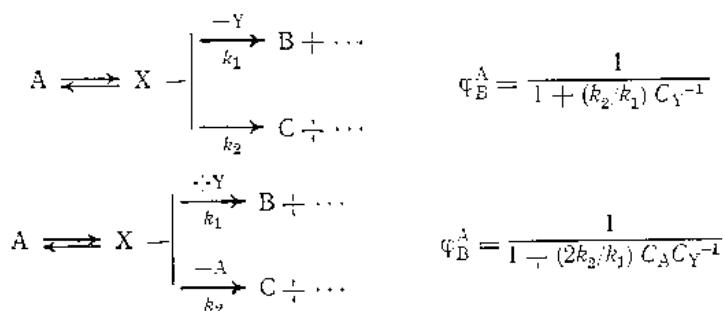
$$\Phi_{\text{олеф}} = \frac{1}{1 + 20 \cdot 0,1 \cdot (0,05/1,95)} = 0,95$$

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

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

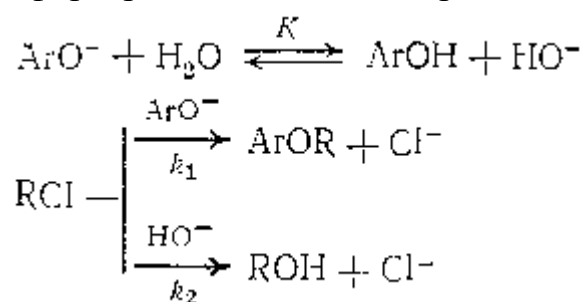
Реагентларни моль нисбатлари ( $\beta_i$ ) ҳам реакция селективлигига таъсир ўтказади, яъни

$\beta_i=C_{i,0}/C_{A,0} = P_{i,0}/P_{A,0}$ . 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 булади:

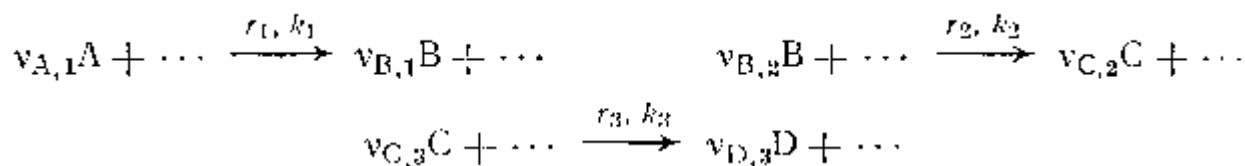


Эфир миқдори бўйича бу реакция селективлига қуйидагига тенг:

$$\varphi_{ArOR} = \frac{1}{1 + (k_2/k_1) ([HO^-]/[ArO^-])} = \frac{1}{1 + (Kk_2/k_1) ([H_2O]/[ArOH])}$$

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:



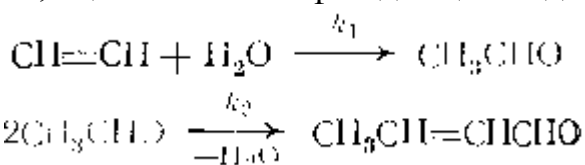
Биринчи оралиқ маҳсулотни ҳосил бўлаши бўйича реакциянинг дифференциаль селективлиги тенг бўлади:

$$\begin{aligned}
 \varphi_B^A &= \frac{\nu_{A,1}r_B}{\nu_{B,1}r_A} = \frac{\nu_{A,1}}{\nu_{B,1}} \cdot \frac{\nu_{B,1}r_1 + \nu_{B,2}r_2}{\nu_{A,1}r_1} = 1 + \frac{\nu_{B,2}}{\nu_{B,1}} \cdot \frac{r_2}{r_1} = \\
 &= 1 + \frac{|\nu_{B,2}| k_2}{\nu_{B,1} k_1} \Pi C_i^{n_{i,2} - n_{i,1}}
 \end{aligned}$$

Энди олдин реагентларни бошлангич концентрацияларини (ёки парциал босими) селективлигига 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 кушимча ёнма-ён борувчи реакциялари тартиби турлича (А ва В моддаларга нисбатан) ва  $\varepsilon=0$  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 камайтириш 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 борувчи реакцияларда конверсияланиш даражаси селективликга кучли таъсир этади. Бундай шароитда борувчи 3 хил жараёнлардаги ўзгаришлар VII.14-расмда келтирилган. Бунда  $X_A \rightarrow 0$  бўлганида биринчи оралиқ махсулот 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.

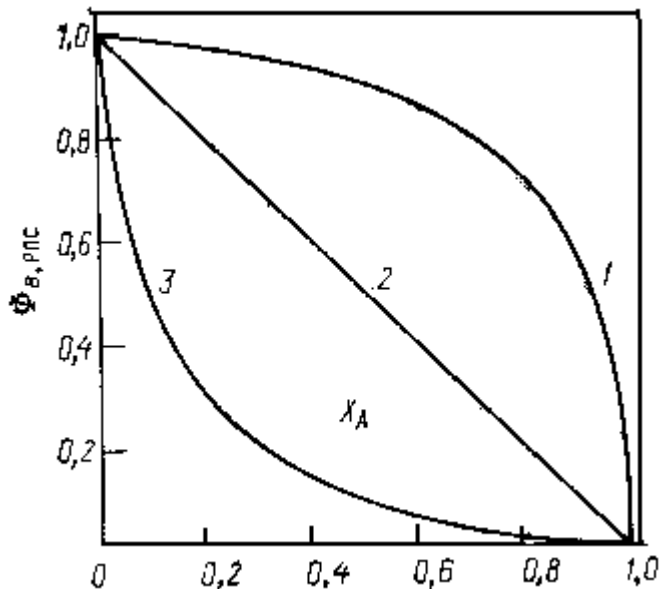
Мана шу ҳолатни яна бир мартаба тасдиқлаш учун тўлиқ равишда кўзгалувчан реакторлар учун юқорида келтирилган VII.9 тенгламани ечиб кўрамиз. Бундай шароитда иккала реакцияда иккинчи реагентлар мавжуд эмас ёки бу бўйича реакция тартиби  $n_{i,2} = n_{i,1}$ ,  $n_{A,1}=1$  ва  $n_{B,2}=1$ ,  $n_{B,1} =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

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

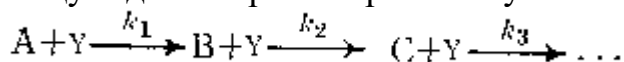
Олинган ифодага биноан кўринадики, агар  $X_A=0$  бўлса  $\Phi_B=1$  га, агарда  $X_A=1$  бўлса  $\Phi_B=0$  га тенг бўлиб бу вазият барча турдаги реакторлар ва кетма-кет борувчи қайтмас реакциялар учун талукли бўлади.



VII.14-расм. Тўлиқ кўзгалувчан 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 VII.14-расмдан кўринадики, агар  $k_2/k_1$  нисбати қиймати қанча катта бўлса конверсияланиш даражаси ортиши билан селективлик сезиларли холда пасайиб кетади. Агар  $k_2/k_1 \ll 1$  бўлса юқори даражадаги конверсияланиш, агарда  $k_2/k_1 > 1$  бўлса у паст қийматга эга бўлиши мумкин. Биринчи холат бўйича ароматик углеводородларни сульфурлаш ва нитролаш, иккинчи эса аммиакни алкиллаш, хлорбирикмаларни гидролизланиши ва бошқа шу каби реакциялар учун характерлидир.

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

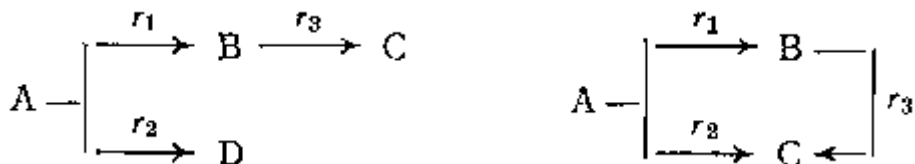


Иккинчи реагент бўйича барча реакциялар бир хил тартибга эга бўлганлиги сабабли селективлик тенгласини қисқарган кўринишдагисига эга бўламиз, яъни

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

Шунга кўра VII.14-расмни (б) да келтирилган боғланишлар ҳосил бўлади. Бу вазиятда реакция киришган Y реагентнинг моль нисбатлари бўйича ҳам конверсияланиш даражасини ростласа бўлади. Натижада кетма-кет ва ёнма-ён борувчи реакцияларда махсулотлар 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  $\Phi_B^A = N_B / X_A$  холат сақланади (бунда,  $N_i$ – аралашмадаги махсулотнинг моль миқдори) Бундай вазиятларда селективликни ростлаш, хлорлаш, алкиллаш ва бошқа кетма-кет ва ёнма-ён борувчи қуйидаги реакцияларда кўп қўлланилади:

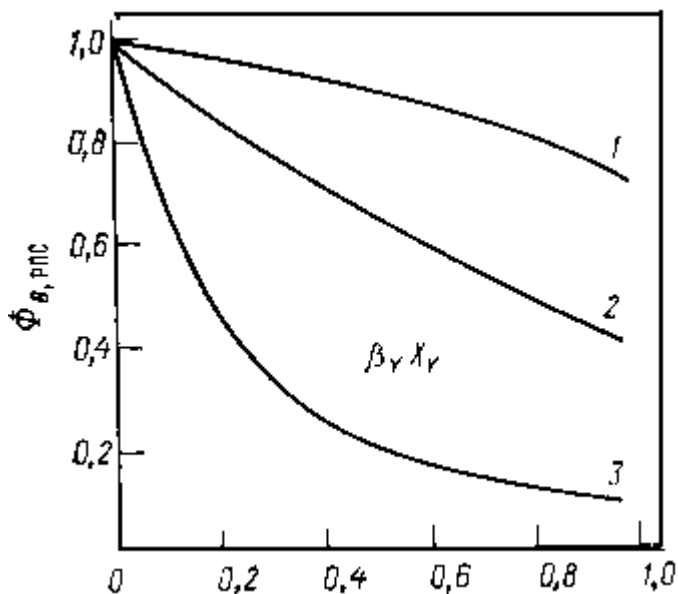




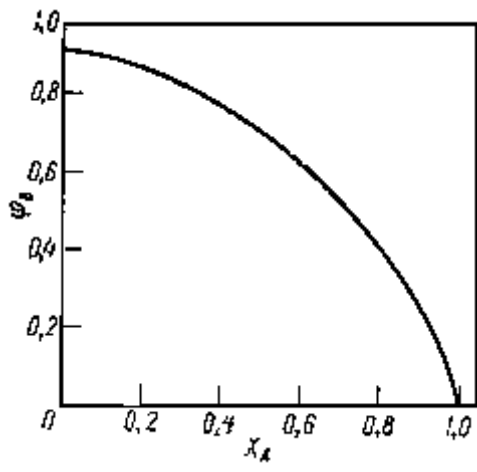
Бундай реакцияларда иккинчи реагент мавжуд бўлмаслиги бир хил ёки турли хил бўлиши мумкин. Бу иккала схема бўйича борадиган жараёнлар дифференциал селективликни бир хил кўринишдаги тенгламаси билан ифодаланади:

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

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

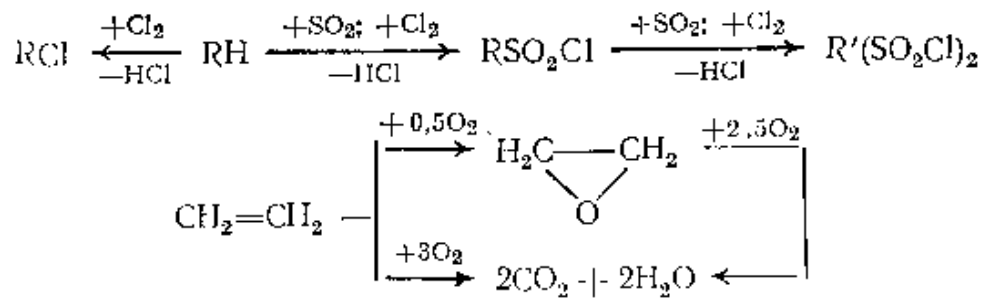


15-расм. Кетма-кет ва ёнма-ён боровчи реакцияларда селективликни реакцияга киришаётган реагентларни моль нисбатига боғлиқлиги, унда  $k_2/k_1=0,1$  (1),  $k_1=1,0$  (2) ва  $k_2/k_1=10$  (3) га тенг.

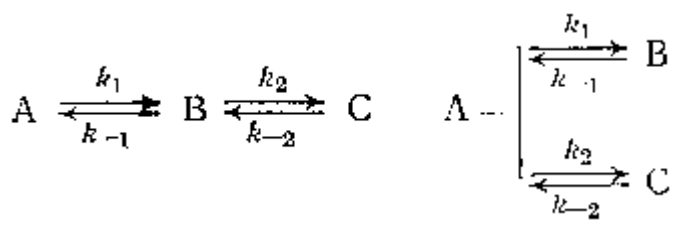


16- расм.  $A \begin{cases} \rightarrow B \rightarrow C \\ \rightarrow D \end{cases}$  ёки  $A \begin{cases} \rightarrow B \\ \rightarrow D \end{cases}$  системадаги реакциялар селективлигини конверсияланиш даражасига боғлиқлиги.

Юқорида келтирилган схема буйича парафинларни сульфохлорлаш ва этиленни оксидланиш реакциялари мисол булади:



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



Бу реакцияларни мувозанат қарор топгунга олиб бориш мумкин. Натижада мувозанат ҳолатдаги конверсияланиш даражаси, маҳсулот чиқими ва селективлик қийматларини асосий «В» маҳсулот бўйича аниқлаш бўлади. Уларни моддаларнинг  $C_{A,0}C_A + C_B + C_C$  балансини эътиборга олиб  $K_1 = C_B/C_A$  ва  $K_2 = C_C/C_B$  ёки  $K_2 = C_C/C_A$  бўйича ҳисоблаш мумкин. Шунга мувофиқ кетма-кет ва ёнма-ён боровчи реакциялар учун куйидагиларни олишга эришамиз:

Кетма-кет боровчи реакциялар учун

$$\bar{X}_A = \frac{K_1(1+K_2)}{1+K_1(1+K_2)}$$

$$\bar{X}_B = \frac{K_1}{1+K_1(1+K_2)}$$

$$\bar{\Phi}_B = \frac{1}{1+K_2}$$

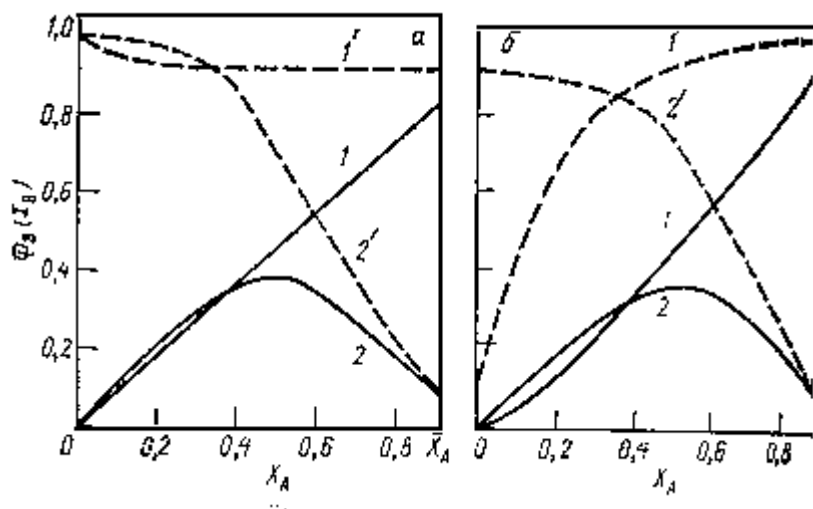
Ёнма-ён борувчи реакциялар учун

$$\bar{X}_A = \frac{K_1 + K_2}{1 + K_1 + K_2}$$

$$\bar{X}_B = \frac{K_1}{1 + K_1 + K_2}$$

$$\bar{\Phi}_B = \frac{K_1}{K_1 + K_2}$$

Агарда  $K_1/K_2 \gg k_1/k_2$  ва  $K_1/K_2 \ll k_1/k_2$  бўлса VII.17-расмдаги боғланишлар ҳосил бўлади. Бу вазият термодинамик ва кинетик параметрларни (факторларни) қайтар йўналиш бўйича таъсир этиши шароитида юзага келади.



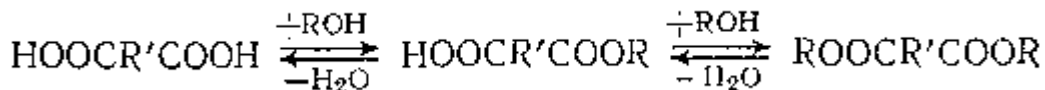
VII.17-расм.В реагент бўйича қайтар бўлган ёнма-ён (а) ва кетма-кет (б), борувчи реакция маҳсулотларини чиқиш (—) ва селективлигини (---) боғлиқлиги. Бунда 1,1<sup>1</sup>-  $K_1/K_2 \gg k_1/k_2$

2,2<sup>1</sup>-  $K_1/K_2 \ll k_1/k_2$  бўлганида

$K_1/K_2 \gg k_1/k_2$  варианты рўй берганидамувозанат қарор топганида маҳсулот чиқиши юзага (максимал) миқдорга эга бўлади. (1 эгри чизиклар), шунингдек, бу нуктада селективлик ҳам ёнма-ён реакциялар учун энг катта қийматга тенг бўлади. Иккинчи вариантда, яъни  $K_1/K_2 \ll k_1/k_2$  бўлганида энг катта селективлик миқдори кинетик шароитда (режимда) юзага келади. Демак, бу вақтда конверсияланиш даражаси юқори бўлмайди. (2 эгричизиклар) маҳсулотларни чиқиш миқдори ҳам кетма-кет ва ёнма-ён борувчи реакциялар учун максимум қийматга эга булади.

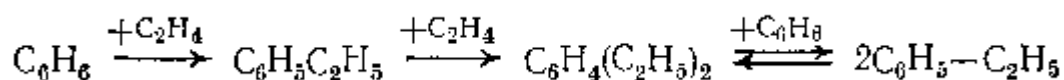


Кўриб чиқилган қонуниятлар мономерлар реакциялар, масалан, парафин ёки ксилолларни изомерланиш реакциялари учун таълуқлидир. бунда шу хулоса келиб чиқадики, қайтар боровчи мураккаб реакцияларда асосий махсулот бўйича энг катта селективликга эришиш учун жараённи мувозанатда узокда ёки яқинида олиб бориш керак экан. Шу каби қайтар тарздаги ўзгариш реакцияларга икки асосли кислоталарни этерификациялаш мисол бўлади:

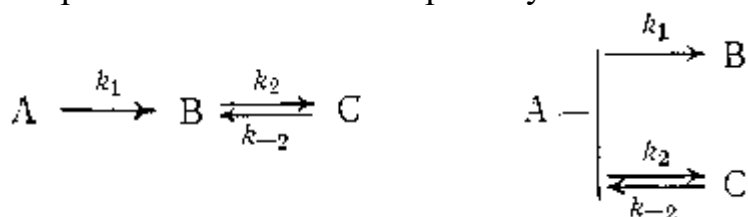


Яна бензолни этиллаш реакцияларини ҳам келтириш мумкин:

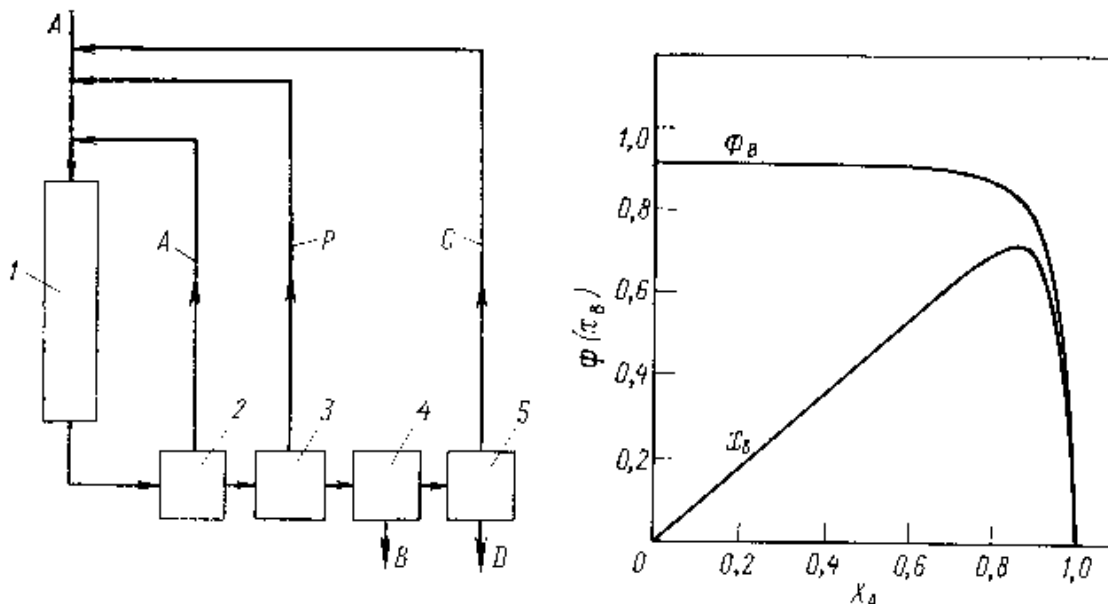
Кўпчилик ҳолатларда қайтар боровчи мураккаб системаларда асосий реакция қайтмас, аммо қўшимча боровчи реакциялар эса қайтар равишда содир бўлиши мумкин, яъни



Буларда энг катта селективлик қўшимча ҳосил бўлаётган моддаларни реакция шароитига (зонасига) (қўшимча махсулотларни қайта юбориш-радикаллаш) қайтариш билан амалга ошириш мумкин.



Агар тўлиқ қўзғалувчан реакторларда С модда бўйича белгиланган балансга,  $[k_2C_B - k_{-2}C_C = u(C_C - C_{C,0})]$  ёки  $k_2C_A - k_{-2}C_C = u(C_C - C_{C,0})$  кўра йўқотиш бўлмаса, яъни  $C_C = C_{C,0}$  бўлса,  $C_C/C_B = k_1/2 = K_2$  ҳосил бўлади. шунга мувофиқ С реагент ўзгармас концентрацияг эга бўлиб қолади. Бу шароитда реагентлар асосий махсулотни ҳосил бўлишига сарф бўлиб ва  $\Phi_B = 1$  га тенг бўлади. Демак, махсулотга айланмаган реагентларни ва оралик махсулотларни реакцияга қайтариш (рецикллаш) билан бирга ён томонларда қўшимча ҳосил бўлувчи моддаларни ҳам рециркуляциялаш (қайтариш) анча қулайлик яратади. шундай йўналишларда асосий махсулот олиш рецикуллар схемаси VII.18-расмда келтирилган.



VII.18-расм. рециркулларнинг схемаси.

1-реакция борувчи қисм (узел); 2-ўзгаришга учрамаган А реагентни ажратиш блоки; 3- оралик ҳосил бўлган маҳсулотни ажратиш блоки; 4- В асосий маҳсулотни ажратиш олиш блоки; 5- қўшимча равишда (побочный) ҳосил бўлган Д ва С маҳсулотларни ажратиш блоки.

Агарда асосий маҳсулотни ҳосил бўлиши реакциялари қайтар бўлсаю, ёнлама равишда борувчи реакциялар қайтмас бўлса, у ҳолда системани селективлиги учун ноқулай вазият рўй беради, яъни қуйидаги схема бўйича борувчи жараёнларда:



Бундай реакция борувчи системалар турига парафинларни ёки алкилбензолларни дегидрирлаш, масалан, этилбензолни стиролга айлантириш жараёни мисол бўлади. Бунда асосий маҳсулот ҳосил бўлиши реакцияси мувозанатга яқинлашганида уларни селективлиги камаяди. А ва В реагентлар ёнлама тарзда борувчи реакцияларни рўй беришига сарф бўла бошлайди. В моддани ҳосил бўлиш миқдори, яъни чиқиш ҳар вақт реакцияларни тезлик константалари нисбатига боғлиқ бўлади.

#### 7.4. технологик жараёнлар селективлигига реакторлар турини ва уларга реагентларни киритиш услубини таъсири.

Ушбу бобнинг 7.2. қисмда кўрганимиздек реакторларнинг турига қараб унда борадиган жараёнларнинг концентрация майдони ўзгаради. шу сабабли барча мураккаб реакцияларнинг дифференциал селективлиги тенгмаси концентрация ёки парциал босим орқали ифодаланганлиги учун у реакторлар турига (типига) боғлиқ бўлади. Фақатгина бир хил тартибли ёнма-ён борувчи қайтмас реакциялар бу боғлиқликдан мустасно, чунки уларда бундай боғланиш мавжуд эмас. Бундан ташқари даврий таъсир этувчи идеал ва сиқиш реакторларида борадиган жараёнларнинг селективлик тенгмалари бир хил кўринишига эгадир.

Мисол учун ёнма-ён борувчи қайтмас  $B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} A \xrightarrow{C}$  реакциялар системасини оламиз. Бунда  $r_1=k_1C_A$  ва  $r_2=k_1C_A^2$ , ҳамда асосий маҳсулот сифатида биринчисида В, иккинчи жараёнда С ҳисобланади. Тўлиқ қўзғалувчан реакторларда (ТҚР) борадиган бундай реакциялар олдин кўриб чиқилган эди ва унда селективлик қуйидаги қийматга тенг эди:

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

$$\Phi_{C, \text{ТҚР}}^A = \frac{1}{1 + (k_1/k_2) [C_{A,0} (1 - X_A)]^{-1}}$$

Идеал равишда сиқиб чиқариш реакторларидаги интеграл селективликни топиш учун селективликнинг дифференциал тенгмаларини, яъни

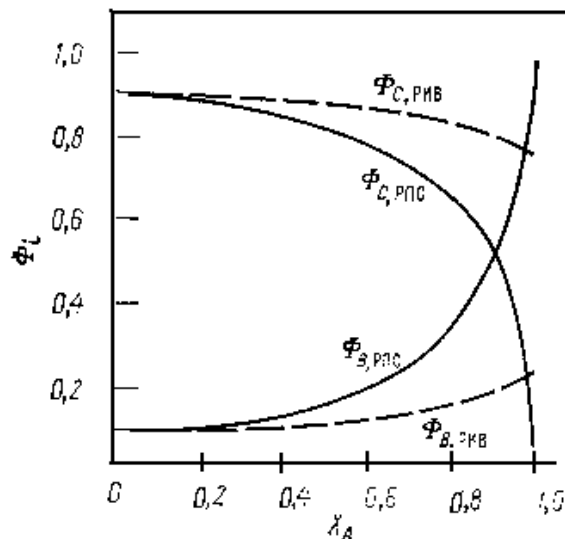
$$\frac{dx_B}{dX_A} = \frac{1}{1 + (k_2/k_1) C_{A,0} (1 - X_A)} \quad \text{ва} \quad \frac{dx_C}{dX_A} = \frac{1}{1 + (k_1/k_2) [C_{A,0} (1 - X_A)]^{-1}}$$

интегралланса керакли ифода келиб чиқади:

$$\Phi_{B, \text{ИСР}}^A = \frac{x_B}{X_A} = \frac{1}{(k_2/k_1) C_{A,0} X_A} \ln \frac{1 + (k_2/k_1) C_{A,0}}{1 + (k_2/k_1) C_{A,0} (1 - X_A)}$$

$$\Phi_{C, \text{ИСР}}^A = 1 - \Phi_{B, \text{ИСР}}^A$$

Бу иккала типдаги реакторлар учун В ва С маҳсулотлар буйича  $(k_2/k_1) C_{A,0}=10$  бўлганида селективликни боғланиш 19-расмда берилган.

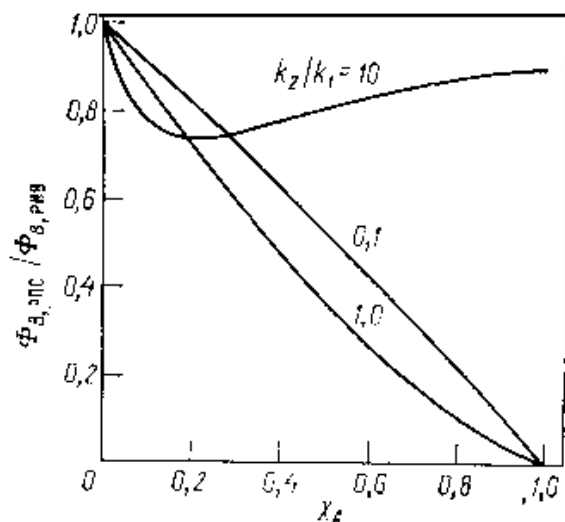


VII.19. расм. Тўлиқ қўзғалувчан ва идеал сиқиб чиқарувчи реакторларда борадиган ёнма-ён борувчи реакциялар селективлигини конверсияланиш даражасига боғлиқлиги.

VII.19-расмдаги боғланишдан кўринадики В моддани тўлиқ синтез қилиш юқори конверсияланиш даражасидан ташқари тўлиқ қўзғалувчан типдаги реактор керак эмас. С моддани синтез қилиш учун эса паст конверсияланиш даражасидан ташқари идеал сиқиб чиқарувчи реакторни ишлатиш мақсадга мувофиқ экан.

Ёнма-ён борувчи реакцияларни яна икки хилини кўриб чиқайлик:

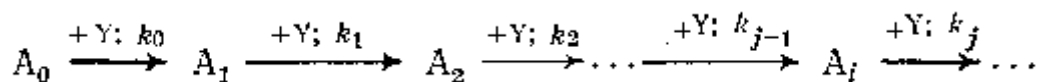




VII.20-расм.ТҚР ва ИСР ларни селективлик бўйича кетма-кет боровчи реакцияларда турли конверсияланиш даражаси ва тезлик константалари нисбатига боғлиқ холда эффективлигини таққослаш.

Конверсияланиш даражасини катта бўлмаган қийматларида иккала типдаги реакторларни селективлигида фарқ жуда юқори эмас, аммо конверсияланиш ошган сари унинг қиймати ўсиб боради ва  $X_A \rightarrow 0$  да  $\Phi_{В,ТҚР}^A / \Phi_{В,ИСР}^A$  миқдори нолга тенглашади. Агар реакцияларда  $k_2/k_1 \gg 1$  бўлса бу холда селективлик реакторлар типига камроқ боғлиқ бўлади.

Реакторлар типини кўп босқичли алмашилиш реакцияларида таъсири анча сезилади, масалан, парафин ёки полимерларни хлорлаш, амин, фенол, спиртларни оксиэтиллаш, (олигомерлаш), дикарбон кислоталарини гликоллар илан конденсациялаш, этиленни  $\alpha$ -олефинга олигомерлаш каби реакцияларда. Уларда  $X_A$  нинг миқдори анча сезиларли бўлади. Бундай системалар куйидаги схема кўринишида рўй беради:



$i$ -махсулот ва  $A$ -реагент бўйича баланс тангласига биноан ТҚР учун тақсимланиш функциясини келтириб чиқариш мумкин:

$$k_{j-1}C_{i-1}C_Y - k_jC_iC_Y = uC_i$$

$$k_0C_0C_Y = u(C_{00} - C_0)$$

бу ерда,  $C_{00}$ - $A_0$  реагентни бошланғич концентрацияси.

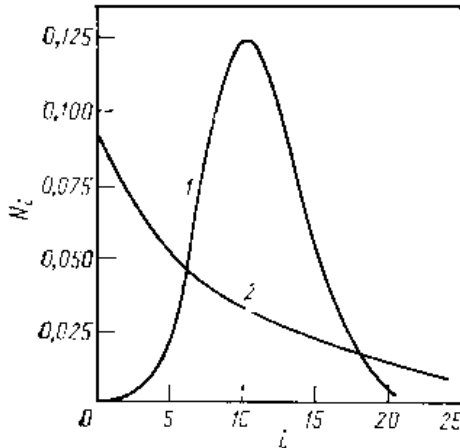
Тенгмаларни бир бирига бўлиб моль миқдорилар ( $N_i$ ) га ўтилса куйидаги ифода келиб чиқади:

$$\frac{k_{j-1}N_{i-1} - k_jN_i}{k_0N_0} = \frac{N_i}{X_A} \quad \text{ёки} \quad N_i = \frac{R_{j-1}N_{i-1}}{R_j + (1 - X_A)/X_A}$$

бунда,  $R_{j-i}$  ва  $R_{j-k-1}/k_0$  ва  $k_j/k_0$  ларни нисбати. барча босқичлар тезлик константалари тенг бўлса  $N_i = N_{i-1}X_A$  бўлади ва  $N_1 = N_0X_A = X_A(1 - X_A)$  ни  $N_2 = N_1X_A = X_A^2(1 - X_A)$  ни хамда  $N_i = X_A^i(1 - X_A)$  ни беради. Баланс шартига биноан  $\sum N_i = 1$  га тенг, шу сабабли  $(1 - X_A)(1 - X_A + X_A^2 + \dots) = 1$  бўлади. Бошқа томондан балансга кўра ёки олигомерланишни ўртача даражаси тенг

$$m = \sum (iN_i) = (1 - X_A) (X_A + 2X_A^2 + 3X_A^3 + \dots) = X_A / (1 - X_A)$$

Бу тенглама ёрдамида  $R_j=1$  булганида  $X_A$  буйича хохлаган уртача олигомерлариш даражасини ва кейин  $N_0 N_1 N_2$  ва бошқаларни аниқлаш мумкин. Шу тенгломалар асосида идеал тарзда сиқиб чиқарувчи реакторлар учун  $m=10$  бўлганида олинган натижаларни график боғланиш VII.21- расмда келтирилган.



VII.21- расм. Олигомерланиш жараёнида маҳсулотларни тақсимланиш эгрилари;

1-Идеал тарзда сиқиб чиқарувчи (ёки даврий ишловчи реакторларда (ИСР));

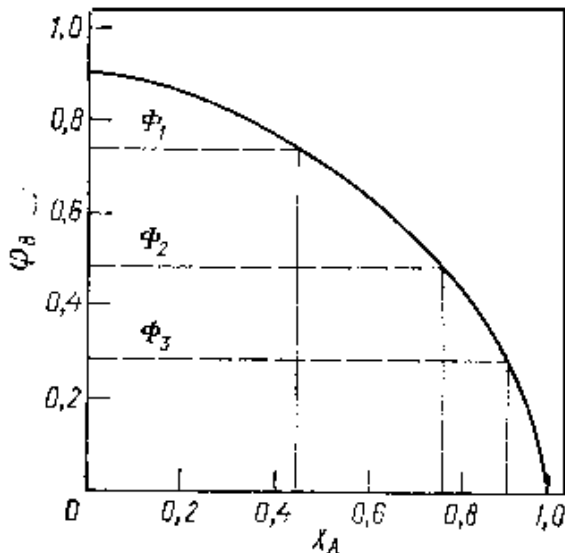
2-Тўлиқ қўзғалувчи реакторларда (ТҚР).

VII.21- расмдан кўришиб турибдики, бу эгрилар бир биридан кескин, фарқ қилади. Демак, олигомерларни олиш жараёнида градиентсиз шароит мақсадга мувофиқ эмас экан.

Шундай қилиб кўпгина мураккаб реакцияларда юқори селективликга эришиш учун юу жараённи идеал тарзда сиқиб чиқарувчи реакторларда (ИСР) олиб бориш қулайлик яратаркан. Аммо бу реакторлардан нисбатан секин борувчи реакцияларда ёки реакция массани аралаштириш зарур бўладиган гетерофазали жараёнларда фойдаланиб бўлмайди. бундай шароитларда юқори селективликга эришиш учун тўлиқ қўзғалувчи реакторлар тизимидан фойдаланилади. Буни ёнма-ён борувчи ва дифференциал селективлик тенгломаси

$$\Phi^{A_B} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} [C_{A,0} (1 - X_A)]}^{-1}$$

булган реакциялар учун олдинги қисмдарда куриб утган Эдик. Бундай вазиятда VII.22- расмда берилган кўринишдаги эгрилар хосил бўлади. Бунда ордината ўқига-дифференциал селективлик, абсцисса ўқига эса конверсияланиш даражаси қийматлари қуйилган.



VII.22- расм ИСР,ТҚР ва ТҚР реакторлар каскади учун интеграл селективликни аниқлаш графиги.

Бу графикга биноан реакторлар учун умумий селективликни қуйидаги формула орқали топиш мумкин:

$$\Phi_B^A = \frac{1}{X_A} \sum (\Phi_{B,i} \Delta X_{A,i}) \quad \text{VII.12}$$

VII.22- расмдан кўришиб турибдики дифференциал селективлик пасайиши билан ифодаланган эгри чизикда каскадли реакторлар тизими ишлатилганида жараён эффективлиги битта реактор қўлланилганига нисбатан анча юқоридир. Каскаддаги аппаратлар сони оширилса селективлик ИСР даги селективлик киймтига тенглаша боради.

Тўлиқ қўзғалувчан реакторлардан иборат каскада борувчи жараён селективлигини қуйидагиса аниқлаш мумкин. Олдин аппаратлар сони, ҳар бир реактордан кейин конверсияланиш даражаси—  $X_{A,i}$  ва уларни фарқи  $\Delta X_{A,i}$  аниқланади. Кейин  $i$  аппарат учун тегишли бўлган умумий тенглма бўйича селективлик ҳисобланади:

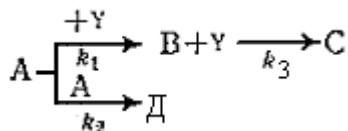
$$\Phi_{B,i} = \frac{\Delta x_{B,i}}{\Delta X_A} = \frac{v'_A}{v'_B} \cdot \frac{r_{B,i}}{r_{A,i}}$$

Бунинг учун температуранинг эътиборга олувчи тезликлар ва моддалар бўйича баланслардан фойдаланилади.

VII.13- тенгламани ўнг томонида ҳам  $\Phi_{B,i}$  қиймати бор, чунки

$X_{B,i} = X_{B,i-1} + \Phi_{B,i} \Delta X_{A,i}$  га тенгдир. Системанинг тенгласини биринчи реактордан бошлаб ечиш натижасини ҳар қайси аппаратдан кейин аралашманинг таркибини ва жараённи умумий селективлигини аниқлаш мумкин булади.

Амалда шундай мураккаб реакциялар системаси борки, уларни «сикиб чиқариш— кузгатиш» реакторларини биргаликда ишлатилганида олиб борилса энг юқори селективликга эришилади. бундай шароитда борувчи жараёнлар қуйидаги схема билан тасвирланади:



Бу ерда реакцияни бошланишини дастлабки вақтида селективликни пасайишида энг асосий ролни ёнлама борувчи параллел реакциялар ўйнайди. буни йўқотиш учун жараёни А моддани нисбатан паст концентрацияда олиб бориш керак. Демак, бунда тўлиқ қўзғалувчан аппарат (реактор) ишлалса мақсадга мувофиқ бўлади. Бирор вақт ўтгандан сўнг бу асосий ролни кетма-кет борувчи реакциялар бажара бошлайди ва улар учун идеал ыарзда сиқиб чиқарувчи реакторлар (ИСР) эффе́ктив бўлиб хисобланади.

Юқорида келтирилган ҳолатлардан ташқари технологик жараёнларда аппаратлар хажми буйича концентрацияларда тақсимланишда, демак мураккаб реакциялар селективлигига фақат реактор тури (типи) ёки уларни бирлаштириш, балки реагентларни уларга киритиш тартибини услуби ёки оқимлар йўналиши хам таъсир этади (VII.13-расм)

Тип реакции	а. Периодический аппарат	б. Реактор вытеснения	в. Реакторы смешения
1. $A+Y \begin{cases} \xrightarrow{1} B \\ \xrightarrow{2} C \end{cases}$ $\rho_{A,1} > \rho_{A,2}; \rho_{Y,1} > \rho_{Y,2}$ $A \xrightarrow{1} B \xrightarrow{2} C$			
2. $A(+Y) \begin{cases} \xrightarrow{1} B \\ \xrightarrow{2} C \end{cases}$ $\rho_{A,1} < \rho_{A,2}; \rho_{Y,1} < \rho_{Y,2}$			
3. $A+Y \begin{cases} \xrightarrow{1} B \\ \xrightarrow{2} C \end{cases}$ $\rho_{A,1} < \rho_{A,2}; \rho_{Y,1} > \rho_{Y,2}$ $A \xrightarrow{+A} B \xrightarrow{+A} C$			

VII.13-расм. Реагентларни реакторларга киритиш тартиби усуллари.

Демак, параллел равишда ўзгарувчи реакциялар системасида, қайсики у ерда асосий реакция реагентларга нисбатан юқори тартибга эга бўлганилиги сабабли селективликни ошириш учун уларни юқори концентрацияда олиш керак. шунинг учун даврий равишдаги шароитларда иккала реагентни реакторга бирдан жойлаштириш керак (1 а) , узлуксиз борувчи шароитларда эса ИСР (1б) ёки реагентлар билан тугридан-тўғри рўпара келувчи қўзғалувчи аппаратлар каскадини (1 в) қўлланса мақсадга мувофиқ бўлади.

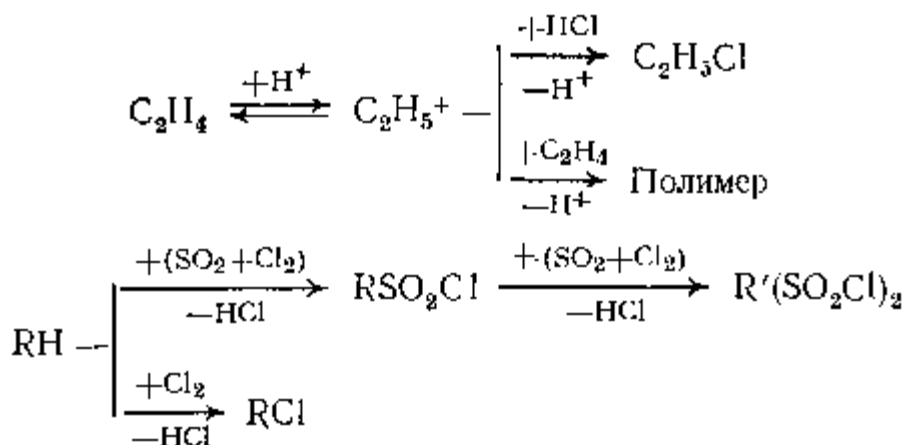


Бундай шароитдан кетма-кет равишда ўзгаришга учрайдиган жараёнлар учун ҳам фойдаланса бўлади.

Бир вақтда кетма-кет ва ёнма-ён боровчи реакциялар (буларда иккинчи реагент концентрацияни селективликга таъсир этмайди) реагентларни реакторларга киритиш тартибида фарқ йўқ, яъни реагентларни реакцияга тўғридан- тўғри киритиладими, секцияли тарзда бўладми (3б) ёки каскадни хар қайси аппаратига алохида киритиладими (3 в тип бўйича, лекин А ни У га, ёки У ни А га алмаштириб туриб билан) бунинг селективликга таъсири йўқ.

Параллел равишда ўзгарувчи системаларда асосий реакция иккала реагент бўйича паст тартиблидир. Шу сабабли улар паст концентрацияларда олиниб даврий шароитда иккала реагент олдинма-кейин киритилади (2 а). Бунда реагентлар ўзаро таъсирланишга улгурушлари керак бўлади. Узлуксиз шароитда эса реагентларни ИСР га (2б) ёки ТҚР га (2 в) киритиш секцияланган тарзда амалга оширилади. бундай шароитларда аралашмалар эритувчиларини ёки юмшатувчиларини ишлатиш маъсадга мувофикдир.

Параллел равишда ўзгарувчи системаларда асосий реакция А реагент бўйича паст тартибли ва У реагент бўйича юқори тартибга эга бўлса унда А ни озроқ концентрацияси ва У ни нинг кўпроқ миқдори зарур бўлади. Бунинг даврий равишда учун У реагент олдиндан тўлиқ киритилади ва А реагент секин-аста қушиб борилади. У реагент олдиндан тўлиқ киритилади ва А реагент секин-аста қўшиб борилади (3 а). Узлуксиз шароитда борадиган жараёнлар учун А реагентни секцияли тарзда киритувчи идеал сиқиб чиқарувчи аппарат мос келади (3б) ёки ТҚР дан иборат аппаратлар каскадини (3в) ҳам ишлатса бўлади. шу вариант бўйича  $C_2H_4$  ва  $HCl$  дан этилхлоридни синтез қилиш ва парафинни  $SO_2$  ва  $CCl_2$  аралашмалари билан сульфохлорлаш реакциялари олиб борилади, яъни унда қуйидаги схема мавжуд:



Жараён селективлигини ошириш учун  $HCl$ ни  $C_2H_4$  га нисбатан ёки  $SO_2$  ни  $Cl_2$  га нисбатан кўп миқдорда олинади. Минимал нисбатда (масалан, 1,05 да) бирини ва қисман  $C_2H_4$  (ёки  $Cl_2$ ) берилиб оширилади. Натижада шу каби реагентларни умумий нисбатларида жараён селективлиги ошади.

#### 7.5. Жараёнлар селективлигига температуранинг таъсири.

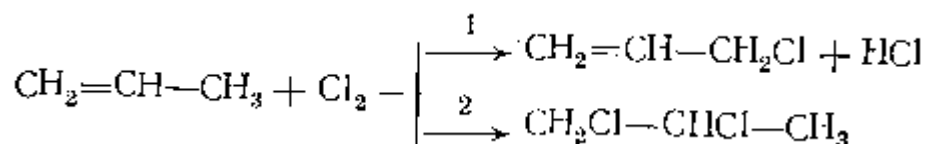
Мураккаб реакциялар селективлигига температуранинг таъсири тезлик константаларини нисбатани ўзгариши билан бўйидагича ифодаланади:

$$\frac{k_i}{k_1} = \frac{k_{i,0}}{k_{1,0}} \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)$$

Бундай боғланиш жараёнларни алохида босқичларининг активланиш энергиясини (E) бошқа константалар мавжуд бўлса у холда селективлик реакция мувозанатини энтальпиясига (ΔH) ҳам боғлиқ бўлади.

Система фақат иккита қайтмас параллел ёки кетма-кет реакциялардан ташкил топган бўлса селективликни температура таъсири остида кўтариш қуйидагиса амалга оширилади. агар асосий реакция жуда юқори активланиш энергиясига эга бўлса температурани пасайтириш керак бўлади. Бу холат  $k_i/k_1$  нисбатни пасайишида бир хил эффеќтни беради ва селективликни ошишига сабаб бўлади. агар асосий ўзгаришлар энг юқори ёки паст активланиш энергиясига эга бўлса, ёки кетма-кет тарзда борувчи кўп босқичли реакциялардан ташкилтопган бўлса ҳам  $A \rightarrow P \rightarrow V \rightarrow C$  бу хулоса орќали ифода этилади.

Температурани бундай вазиятларда таъсири анча катта бўлади, яъни бу ваќтда температурани ўзгариши фақат селективликни сезиларли оширишидан ташќари реакция йўналишини ҳам ўзгартириб юбориш мумкин. Масалан, пропиленни хлорлашда иккала реакция бир хил кинетик тенгмага эга:



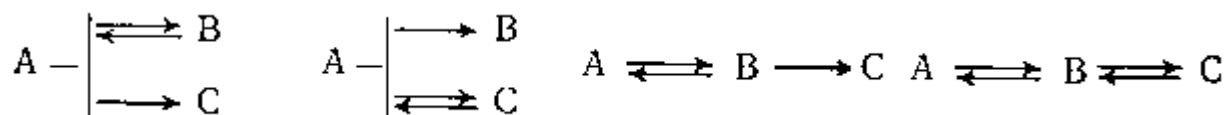
Шу билан бирга  $E_2 - U_1 \approx 42 \text{ кж/моль}$  ва  $k_{2,0}/k_{1,0} \approx 5 \cdot 10^{-5}$  га тенг. Агар температура 400 дан 800 К гача оширилса  $e^{-(E_2-E_1)/RT} = e^{42000/RT}$  қиймати 276000 дан 526 гача камаяди. Шунга мувофиќ аллилхлорид (ах) бўйича жараён селективлиги тенг бўлади:

$$\Phi_{\text{ах, 400 К}} = \frac{1}{1 + k_2/k_1} = \frac{1}{1 + 0,00005 \cdot 276\,000} = 0,07$$

$$\Phi_{\text{ах, 800 К}} = \frac{1}{1 + 0,00005 \cdot 526} = 0,97$$

Демак, 400 К температурада асосий махсулот бўлиб- дихлорпропан, 800 да эса аллилхлорид хисобланади.

Агар реакциялар системаси қуйидаги қайтар ўзгаришлар ўз ичига олса бу холдаги нисбатлар ўзгариши мумкин:



Бундай реакцияларнинг иккинчи ва тўртинчисида юқори селективлик ёнлама равишда хосил бўлувчи С моддани жараёнга қайтариш (рециркулаш) орќали эришилади. Амма рециркуллашни камайтириш зарур. Бу ёнлама хосил бўлувчи реакцияларни мувозанатини камайтирувчи температурада олиб борилиб амалга оширилади (экзотермик реакцияларда температура камайтиради, экзотермикларда эса кўтарилади).

Агарда асосий махсулот ҳосил бўлувчи реакция қайтар ва ёнлама- борувчи реакция қайтмас равишда борса ҳамда реакция тартиби бирга тенг бўлса у ҳолда дифференциал селективлик тенг бўлади:

$$\varphi_B = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{C_A}{C_A - (1/K_1) C_B}} \quad \varphi_B = 1 - \frac{k_3}{k_1} \cdot \frac{C_B}{C_A - (1/K_1) C_B}$$

Селективликни ошириш  $k_2/k_1$  нисбатни камайишига ва  $K_1$ -мувозанат константасини кўтарилишига олиб келади. Бу ҳолатда қуйидаги тўртта имконият мавжуд:

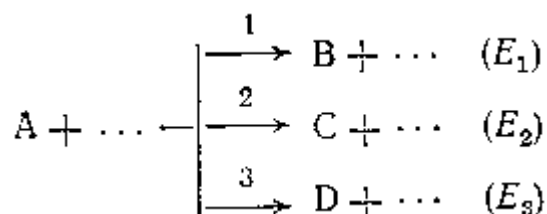
1. Асосий реакция эндотермик бўлади ва  $E_1 > E_2$  кўринишда. Бунда температурани кўтариш мақсадга мувофиқдир.

2. Асосий реакция экзотермик бўлади ва  $E_1 < E_2$  бунда селективликни ошириш учун температурани пасайтириш зарурдир.

3. Асосий реакция эндотермик бўлади, лекин  $E_1 < E_2$ . Бу вазиятда селективликни кинетик ва термодинамик факторларига температурани таъсири тескарисидир.

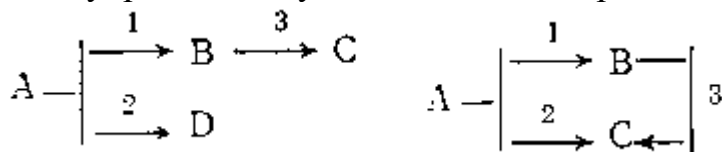
4. Асосий реакция экзотермик бўлади, лекин  $E_1 > E_2$ . Бу вазиятда юқори кўрилган ҳолатлардан фарқли равишда конверсияланиш даражасини температура пасайиши билан ўзгариши кузатилади.

Уч ва ундан ортиқ параллел равишда борувчи ёки бир вақтда параллел ва кетма-кет содир буладиган реакциялар системасида ҳам селективликни энг юқори микдорига эришиш учун температурани оптимал киймати мавжуд. масалан,



реакциялар системасида  $E_2 > E_1 > E_3$  бўлганида температурани кутариш ёнлама равишда борувчи 2-чи реакцияни тезлашишига, уни пасайишига эса 3-чи реакцияни хиссасини ортишига олиб келади.

Тез-тез учрайдиган қуйидаги системалар вазияти анча кизик кечади:



Бу реакция С махсулот буйича селективликни бир хил тенгламаси билан ифодаланади.

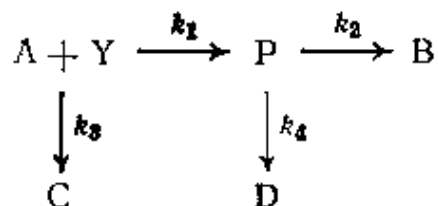
Бу вазиятда  $E_1 > E_2$  ва  $E_1 > E_3$  бўлганида температурани максимал ошириш керак, агарда  $E_1 < E_2$  ва  $E_1 < E_3$  бўлса аксинча минимал температура талаб қилинади.  $E_1$  ни оралик кийматларида қуйидаги икки вазият булиши мумкин:

1.  $E_3 > E_1 > E_2$  бўлганда реакцияни бошлангич вазиятда температура юқори булиши шарт, чунки бунда ёнма-ён (параллел) борувчи 2-чи реакцияларни ролини камайтриш талаб этилади. В махсулотни тупланиб бориши иуфайли

кетма-кет боровчи 3-чи узгариш асосий жараён булиб хисобланади ва уни таъсирини камайтириш учун температурани пасайтириш керак булади.

2.  $E_3 < E_1 < E_2$  булганида юкори курилган холатлар аксинча булади ва конверсияланиш даражаси буйича ва конверсияланиш даражаси буйича температурани оптимал кутарилиши мавжуддир.

Юкорида курилган холатлар учун реакцияларни оптимал температура ва оптимал изотермик шароитда (режим) олиб боришда олинан селективликлари орасида деярли фарк унча катта эмас. Бирок айрим холатларда у сезиларли даражада таъсир этиши мумкин. масалан, анча машхур булган Денбиг мисолини келтирса булади:



Бунда асосий махсулотни (В ни)  $E_1 < E_3$  ва  $E_2 > E_4$  булганида синтез килиш учун температурани юкори булиши ёнлма махсулот С ни хосил булишига имкон яратади, агарда температура паст булса Д ни хосил булиши ортади. Кузгалувчи иккита реактордан иборат бир хил оптимал температурада ишловчи ( $53^{\circ}\text{C}$ ) каскада махсулот чиқиши  $X_B = 0,25$  га тенг. Агарда температура  $t_1 = 7^{\circ}\text{C}$  ва  $t_2 = 14^{\circ}\text{C}$  бўлса унда В махсулотни чиқиши 0,53 гача ошади. Идеал тарзда сиқиб чиқарувчи реакторларда температура 7 дан  $141^{\circ}\text{C}$  гача оптимал узгарса махсулотни чиқиш киймати 0,69 га тенг булади.

Машклар.

1. Кинетик тенгмаси  $r = k \cdot P_A / (1 + b_A \cdot P_A)^2$  ва  $\varepsilon = 0$  булганида тулик кузгалувчан реакторда олиб борилган жараёни солиштирма унумдорлигини умумий шартлари аниқлансин?

Ечиш: Кайтмас булган оддий реакция учун

$$G_{B, \text{ТҚР}} = v_B r = v_B k \frac{P_{A,0} (1 - X_A)}{[1 + b_A P_{A,0} (1 - X_A)]^2}$$

Максимум эканлиги маълум шароит учун бу ифодани куйидагича ёзиб нолга тенглаштирамиз:

$$\begin{aligned} \frac{dG_{B, \text{ТҚР}}}{dP_{A,0}} &= v_B k \frac{[1 + b_A P_{A,0} (1 - X_A)]^2 (1 - X_A) - P_{A,0} (1 - X_A)}{[1 + b_A P_{A,0} (1 - X_A)]^4} \rightarrow \\ &\rightarrow \frac{[2b_A (1 - X_A) + 2b_A^2 P_{A,0} (1 - X_A)^2]}{[1 + b_A P_{A,0} (1 - X_A)]^4} = 0 \end{aligned}$$

Бу ифода агар

$$[1 + b_A P_{A,0} (1 - X_A)]^2 = 2P_{A,0} [b_A (1 - X_A) + b_A^2 P_{A,0} (1 - X_A)^2]$$

шароит бўлганидагина нолга тенг булади. Кейинги қайта ўзгартиришлар натижасида ва квадрат тенгламани ечиш билан куйидагига эга бўламиз:

$$P_{A,0 \text{ макс}} = 1 / [b_A (1 - X_A)]$$

Демак, солиштирма унумдорликга реагентни дастлабки паст парциал босими, адсорбцион коэффициентни катталиги ва конверсияланиш даражаси паст булиши билан эришар эканмиз.

2. Параллел борувчи реакциялар системаси берилган. ТКР да асосий махсулот В буйича 95%- ли селективликга эришиш шароитини аниқланг, агарда  $2k_2/k_1=1$  ва  $\varepsilon=0$  бўлса.

Ечиш. Материал баланс шартига биноан  $C_A=C_{A,0}(1-X_A)$  ва  $C_Y=C_{Y,0}-C_B=\beta_Y \cdot C_{A,0}-C_{A,0}X_A \cdot \Phi_{B,TKP}^A=C_{A,0}(\beta_Y-X_A\Phi_{B,TKP}^A)$  га эга буламыз.

Бундаги узгарувчиларни алмаштириб куйидаги тенгلمي оламыз:

$$\Phi_B^A = \Phi_{B,TKP}^A = \frac{1}{1 + 1 \cdot C_{A,0} (1 - X_A) [C_{A,0} (\beta_Y - X_A \Phi_{B,TKP}^A)]^{-1}} = \frac{1}{1 + (1 - X_A) (\beta_Y - X_A \Phi_{B,TKP}^A)^{-1}}$$

Бу тенгلمي ечиш селективликни шундай ифодасини беради:

$$\Phi_{B,TKP}^A = \frac{\beta_Y + 1 \pm \sqrt{(\beta_Y + 1)^2 - 4\beta_Y X_A}}{2X_A} = 0,95$$

$\beta_Y$  ни хар бир киймати буйича 0,95 селективликга эга бўлиш учун  $X_A$  ни маълум миқдорлари керак, яъни

$\beta_Y$	.	.	.	.	.	1,9	1,71	1,52	1,33	1,14
$X_A$	.	.	.	.	.	0,947	0,958	0,968	0,979	0,99

3. ТКР ва ИСР ларида олиб бориладиган параллел реакциялар селективлигини  $2k_2/k_1=1,0$   $\beta_Y=1,1$ ;  $X_A=0,95$  ва  $\varepsilon=0$  булган шароитда солиштириб куриш.

Ечиш: Идеал тарзда сиқиб чиқариш модели учун:

$$\Phi_B^A = \frac{dx_B}{dX_A} = \frac{1}{1 + \frac{2k_2}{k_1} \cdot \frac{C_{A,0} (1 - X_A)}{C_{A,0} (\beta_Y - x_B)}} = \frac{1}{1 + \frac{2k_2}{k_1} \cdot \frac{1 - X_A}{\beta_Y - x_B}}$$

Бу тенгلمي ёрдамчи узгарувчан булган  $u=(1-X_A)/(\beta_Y-X_B)$  ва  $2k_2/k_1=1$  буйича интегралласак

$$X_A - x_B/\beta_Y = (\beta_Y - x_B) \ln \beta_Y/(\beta_Y - x_B)$$

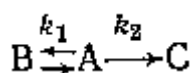
хосил булади.

$\beta_Y=1,1$  ва  $X_A=0,95$  булганида  $X_{B,ИСР}=0,69$  ва  $\Phi_{B,ИСР}^A=0,73$  эканлиги топилган. Тулик кузгалувчан реактор (ТКР) учун эса куйидаги кийматга эга буламыз

$$\frac{x_B}{X_A} = \frac{1}{1 + \frac{2k_2}{k_1} \cdot \frac{1 - X_A}{\beta_Y - X_A}} \quad \text{ёки} \quad \frac{X_A}{x_B} - 1 = \frac{1 - X_A}{\beta_Y - x_B}$$

Шу тенглма буйича  $X_A=0,95$  ва  $\beta_Y=1,1$  булганида  $X_{B,TKP}=0,81$  ва  $X_{B,TKP}=0,85$  га тенглиги чиқади.

4. Куйидаги биринчи тартибли параллел равишда борувчи реакция берилган:



Бу реакциялар учун  $K_{1,298} = 19,0$   $\Delta H_1 = -75000$  ж/моль,  $k_2/k_1 = 5 \cdot 10^{-5} \exp(5000/RT)$  аниқланган. Агар температура 30 дан 70°C гача узгарса  $X_A$  реагентни конверсияланиш даражаси 0,30; 0,45; 0,60 булгандаги тулик кузгалувчан реакторда олиб борилган жараённи оптимал температураларини топинг?

Ечиш: Температурага боғлиқ равишда реакция энтальпиясини узгаришини эътиборга олмасдан  $\lg K_T/K_{298} = (\Delta H/2,3R)(1/T - 1/298)$  тенглама буйича хар 10 градус интервалда реакцияни мувозанат константасини хисоблаймиз. Шу билан бирга хар бир температура учун  $k_2/k_1$  нисбатни хам топамиз:

$t, ^\circ\text{C}$	25	35	45	55	65	75
$K_1$	19,0	7,0	2,8	1,16	0,52	0,26
$k_2/k_1$	0,234	0,177	0,136	0,108	0,086	0,069

ТҚР ни биттасидаги ушбу параллел реакцияларни селективлиги тенг:

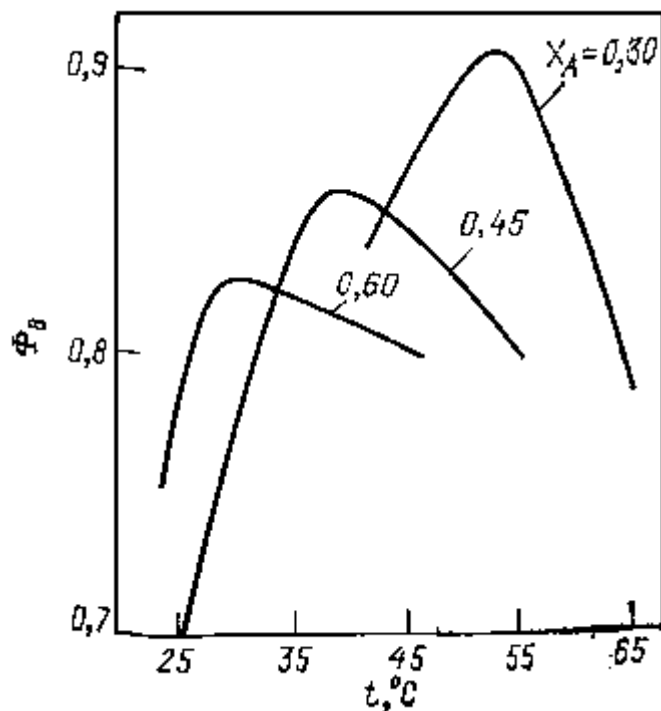
$$\Phi_{B, \text{ТҚР}} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{C_A}{C_A - (1/K_1) C_B}} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{1 - X_A}{1 - X_A - (1/K_1) X_A \Phi_{B, \text{ТҚР}}}}$$

ёки

$$\Phi_{B, \text{ТҚР}} = \frac{\frac{X_A}{K_1} + \left(\frac{k_2}{k_1} + 1\right)(1 - X_A) - \sqrt{\left[\frac{X_A}{K_1} + \left(\frac{k_2}{k_1} + 1\right)(1 + X_A)\right]^2 - \frac{4X_A(1 - X_A)}{K_1}}}{2X_A/K_1}$$

$K_1$  ва  $k_2/k_1$  ларни топилган кийматларга кура турли температуралари буйича селективликларни хисоблаймиз. Аниқланган кийматларни  $\Phi_{B, \text{ТҚР}} - t^\circ\text{C}$  боғланишли графигини чизамиз (VII.24-расм). Бу графикда оптимал температурага мос келадиган максимумлар хосил бўлади, қайсики  $X_A$  ни турли кийматларида куйидагига тенг бўлади:

$X_A = 0,30$	$t_{\text{опт}} = 53 ^\circ\text{C}, \Phi_B = 0,904$
$X_A = 0,45$	$t_{\text{опт}} = 39 ^\circ\text{C}, \Phi_B = 0,856$
$X_A = 0,60$	$t_{\text{опт}} = 30 ^\circ\text{C}, \Phi_B = 0,826$



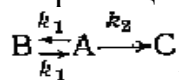
VII.24-расм. параллел реакциялар селективлигини температурага боғлиқлиги.

Бобнинг материалларини такрорлаш учун саволлар ва машқлар

1. Солиштирма унумдорлик нимани англатади ва уни аниқлаш усуллари.
2. Даврий ишлайдиган реакторлар хилини айтиб беринг.
3. Идеал тарзда сиқиб чиқарувчи реакторлар типини тушунтиринг.
4. Реакторларни каскад тизимида ташкил этиш қандай амалга оширилади.
5. Реакторларни жойлаштиришни кетма-кетлигини айтиб беринг.
6. Қайтар равишда борувчи гетероген-каталитик реакция  $A \leftrightarrow B + Z$  берилган. Унинг кинетик тенгласи  $r = k_1[P_A - (1/K_p)P_B P_Z]$  га тенг. ТҚР учун  $P_{A,0}$  бўйича умумий хулосани, қайсики бу вақтда солиштирма унумдорлик максимум қийматга эга бўлишлигини аниқланг ва таҳлил қилинг.

7. Газ фазада борувчи  $A + Y \rightarrow B + Z$  реакция  $r = k P_A P_Y$  кинетик тенгламага эга Иккинчи реагентни  $\beta_Y$  бўйича ТҚР да борув реакцияни солиштирма унумдорлигини ҳисобланг.  $X_A = 0,90$  булганидаги  $\beta_Y = 1$ ,  $\beta_{Y \text{ макс.}}$  ва  $\beta_Y = 5$  бўлган шароит учун солиштирма унумдорлик билан солиштиринг.

8. Параллел қайтмас реакцияларни дифференциал селективлиги.
9. Кетма-кет қайтмас реакцияларни дифференциал селективлиги.
10. Қайтар босқичли мураккаб реакциялар



11. параллел реакция биринчи тартибли бўлиб, тезлик константалари нисбати  $k_1 : k_{-1} : k_2 = 10 : 1 : 1$  га тенг. ТҚР борадиган бу реакция учун селективлик ва В маҳсулотни чиқиш миқдорини конверсияланиш даражасига боғлиқлигини ҳисобланг.

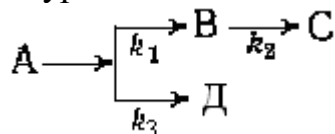
12.  $B \xrightarrow{k_1} A \xrightarrow{k_2} C$  қайтмас параллел реакциялар системаси учун  $r$  ва селективлик ( $\Phi_{B \rightarrow A}$ ) нимага тенг.

13.  $B \xrightarrow{+Y} A \xrightarrow{+Y} C$  схема бўйича иккинчи тартибда кетма-кет боровчи реакциялар селективлигини ИСР, ТҚР ва реакторлар каскадидаги қийматларини таққосланг. бунда  $k_2/k_1=0,5$ , лхирги конверсияланиш даражаси  $X_A=0,5$  каскадда эса  $X_{A,1}=0,25$ ,  $X_{A,2}=0,40$  га тенг.

14. Реакторларга реагентларни киритиш тартиби усулларини айтиб беринг ва чизмада тушунтиринг.

15. Биринчи тартибли  $B \xrightarrow{k_1} A \xrightarrow{k_2} C$  схемада боровчи параллел реакциялар берилган. Улар учун  $K_1=23,0$   $\Delta H_1=-75000$  ж/моль,  $k_2/k_1=5 \cdot 10^{-5} \exp(6000/RT)$  га тенг. Агарда температура  $20^\circ\text{C}$  дан  $90^\circ\text{C}$  гача ўзгарса  $X_A$  реагентни конверсияланиш даражаси  $0,4$   $0,55$   $0,80$  бўлгандаги ТҚР ўтказилган жараённи оптимал температураларини топинг.

16. ИСР да ўтказлагн қуйидаги биринчи тартибли реакцияни оптимал температурасини хисобланг?



Бу реакцияларни олиб бориш учун мумкин бўлган температуралар интервали  $550-650$  К  $X_A < 0,6$  бўлганидаги ИСР ни селективлигини изотермик режимдаги селективлик билан солиштиринг.



## Фойдаланилган адабиётлар

1. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М., Химия, 1988, 592 с.
2. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М. «Высшая школа», 1973, 480 с.
3. Лебедев Н.Н., Манаков М.Н., Швец В.Ф. теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. М., Химия, 1984, 376 с.
4. Ахметов Б.В. Задачи и упражнения по физической и коллоидной химии, Л., химия, 1988, 240 с.
5. Кудряшов И.В., каретников Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии. М., Высшая школа, 1991, 527 с
6. Рустамов Х.Р., Физик кимё, Т.; Узбекистон, 200, 487 б.
7. Нуруллаев Ш.П., Рустамов Х.Р. Технологик жараёнларнинг физик-кимёвий асослари. Т., Мехнат, 2002, 250 б.
8. Рустамов Х.Р., нуруллаев Ш.П. Технологик жараёнларнинг физик-кимёвий асосларидан масалалар туплами, Т., Укитувчи, 2002, 176б.
9. Аловитдинов А.Б., Исматуллаева М., Холмуродов Н. «Органик кимё» , Т., Укитувчи, 2005, 416 б.