

E.İ.ƏHMƏDOV, N.A.RZAYEVA

KİMYƏVİ KİNETİKA VƏ KATALİZ

Azərbaycan Respublikası Təhsil
Nazirliyinin Elmi-metodik şurası
«Kimya və kimya texnologiyası»
bölməsinin 333 sayılı 10.05.2005-ci il
tarixli qərarı ilə təsdiq edilmişdir.

Bakı – 2005

541
UDK 541

+ 541.1
236

Rəyçilər: k.e.d., prof. Mirzai C.İ.
(*ADNA-nın fiziki kimya kafedrasının müdiri*)
k.e.n., dos. Şəmilov N.T.
(*BDU-nun fiziki və kolloid kimya kafedrasının müəllimi*)

Elmi redaktor: k.e.d., prof. Babanlı M.B.
(*BDU-nun ümumi və qeyri-üzvi kimya kafedrasının müdiri*)

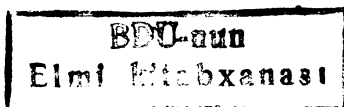
Əhmədov E.İ., Rzayeva N.A. Kimyəvi kinetika və kataliz.
Dərs vəsaiti, Bakı, Bakı Universiteti nəşriyyatı, 2005, 165 s.

Bu kitabda kimyəvi kinetika və katalizin əsas məsələləri: formal kinetika, aktiv toqquşmalar və aktiv kompleks nəzəriyyələrinin əsasları, monomolekulyar, fotokimyəvi və zəncirvari reaksiyaların nəzəriyyələri, fermentativ, homogen və heterogen katalitik reaksiyaların müasir nəzəriyyələri və kinetikaları nəzərdən keçirilmişdir.

Dərs vəsaiti Universitetlərin bakalavr pilləsində təhsil alan tələbələr üçün nəzərdə tutulmuşdur, bu kitab magistrantlar, aspirantlar və müəllimlər üçün də faydalı ola bilər.

541.000000 – 000
658(07) – 051 54 – 2005

© Bakı Universiteti nəşriyyatı, 2005



*Görkəmli kimyaçı alim və pedaqoq
k.e.d., prof. Ə.A.Quliyevin
əziz xatirəsinə ithaf olunur*

Ön söz

Təqdim olunan dərs vəsaiti müəllimlərin BDU-nun kimya və biologiya fakültələrində ümumi fiziki kimiya kursunun kimyəvi kinetika və kataliz bölməsi barədə uzun müddət oxuduqları mühazirələr əsasında tədris proqramına uyğun tərtib edilmişdir.

Kitabın məqsədi kimyəvi kinetikanın müxtəlif istiqamətlərinin: fenomenoloji (formal) kinetika, mürəkkəb, fotokimyəvi və zəncirvari reksiyalar, kimyəvi kinetikanın nəzəriyyələri, homogen, fermentativ və heterogen katalizin nəzəri əsasları və müasir vəziyyəti haqqında təsəvvür yaratmaqdır.

Azərbaycan dilində latın qrafikasında «Fiziki kimya» fənni, o cümlədən «Kimyəvi kinetika və kataliz» barəsində dərslik və dərs vəsaiti yox dərəcəsinədir. Prof. K.Y. Əcəmovun əsasən texnologiyalar üçün nəzərdə tutulmuş «Kinetika və kataliz» kitabının az (200) tirajla nəşr olunması bu sahədəki boşluğu doldura bilmir. Bu səbəbdən də «Kimyəvi kinetika və kataliz» dərs vəsaitinin yazılmasına ehtiyac olmuşdur.

Dərs vəsaiti universitetlərin kimya fakültələrinin bakalavr pilləsində təhsil alan tələbələr üçün nəzərdə tutulmuşdur. Eyni zamanda magistrantlar, aspirantlar və gənc müəllimlər üçün də faydalı ola bilər.

Kitabın əlyazmasına etdikləri tənqidi iradlara görə müəlliflər prof.M.M.Babanlıya, prof.C.İ.Mirzai və dos.N.T.Şamilova öz dərin təşəkkürlərini bildirirlər.

Müəlliflər həmçinin kitaba olan iradlarını və təkliflərini bildirəcək oxuculara əvvəlcədən öz minnətdarlıqlarını bildirirlər.

Əhmədov E.İ.
Rzayeva N.A.

FƏSİL 1

FORMAL KİNETİKA

§1. Reaksiyanın sürəti, onun tərtibi və molekulyarlığı

7

Kimyəvi termodinamika özbaşına gedən kimyəvi proseslərin istiqamətini və kimyəvi tarazlıq halını təyin etməyə imkan verir. Termodinamik tənliklərdə zaman faktoru iştirak etmədiyindən kimyəvi termodinamikaya əsasən prosesin sürətini təyin etmək olmur.

Kimyəvi reaksiyanın sürəti və ona müxtəlif amillərin təsiri fiziki kimyanın kinetika bəhsində tədqiq olunur. Burada kimyəvi reaksiyanın mexanizmi və onun tarazlıq halına yaxınlaşma sürəti öyrənilir. Kimyəvi reaksiyanın sürəti reaksiyaya daxil olan maddələrin təbiətindən, qatılığından, temperaturdan, təzyiqdən və katalizatorun iştirakından asılıdır. Heterogen katalizdə reaksiyanın sürəti həm də fazalararası səthin vəziyyətindən asılıdır. Məsələn, hidrogen və oksigen gümüş və kvars qablarında müxtəlif sürətlə reaksiyaya girir. Bəzi reaksiyaların, məsələn, hidrogen və xlor arasında reaksiyanın sürəti şüalanmanın intensivliyindən asılıdır. Bütün kimyəvi reaksiyaların sürəti temperaturdan asılı olduğundan kinetik tədqiqatlar sabit temperaturda aparılır. Kimyəvi kinetikanın əsas məsələsi qeyd olunan amillərin reaksiya sürətinə təsirini aydınlaşdırmaqdan ibarətdir.

Kimyəvi kinetikanın reaksiyanın mexanizmini nəzərə almadan onun sürətini riyazi təsvir etməyə imkan verən bölməsi formal kinetika adlanır.

Kimyəvi kinetikanın əsas anlayışı kimyəvi reaksiyanın sürətidir. Vahid həcmdə vahid zamanda reaksiyaya daxil olan və ya əmələ gələn müəyyən növ molekulların miqdarı reaksiyanın sürəti adlanır. Lakin əksər reaksiyalarda reaksiyaya daxil olan başlanğıc maddələr, aralıq birləşmələr və reaksiya məhsulları arasında stexiometrik nisbət gözlənilmədiyindən reaksiyanın ümumi sürətini deyil, onun reaksiyada iştirak edən hər hansı bir komponentə görə sürətini təyin etmək lazımdır.

Homogen sistemdə reaksiyada iştirak edən komponentlərdən birinə görə reaksiyanın sürəti vahid həcmdə və vahid zamanda onun miqdarının (mol sayının və ya molekullarının sayının) dəyişməsinə bərabərdir.

Onda reaksiyanın verilən maddəyə görə ani sürəti üçün aşağıdakı ifadəni yazmaq olar:

$$v = \mp \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} \quad (1)$$

burada, v - reaksiyanın sürəti, V - reaksiya sisteminin həcmi, dn/dt - vahid zamanda maddənin miqdarının dəyişməsidir.

Reaksiyanın sürəti həmişə müsbət kəmiyyət olduğundan reaksiyanın sürəti başlanğıc maddəyə görə təyin edildikdə, onda (1) ifadəsi mənfi işarə ilə, reaksiya məhsuluna görə təyin edildikdə isə müsbət işarə ilə götürülür, çünki reaksiya zamanı başlanğıc maddələrin miqdarı azalır, reaksiya məhsullarının miqdarı isə artır. (1) tənliyi reaksiya sürətinin dəqiq ifadəsi olub, həm dəyişən həcmli, həm də sabit həcmli sistemlər üçün doğrudur. Lakin sabit həcmdə gedən reaksiyalarda daha sadə tənlikdən istifadə edilir. Bu halda reaksiya sürəti qatılığın zamana görə törəməsi kimi də təyin olunur (Maddənin molyar qatılığı

$$c = \frac{n}{V} \quad (2)$$

tənliyi ilə ifadə olunur. Qatılığın zamana görə törəməsindən

$$\frac{dc}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} - \frac{n}{V^2} \frac{dV}{dt} \quad (3)$$

alınır. Həcm sabit olduqda (1) və (3) ifadələrinə əsasən yazmaq olar:

$$v = \mp \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} = \mp \frac{dc}{dt} \quad (4)$$

Beləliklə, reaksiya sürəti qatılığın zamana görə törəməsi kimi təyin olunur.

Deməli, sabit həcmdə homogen sistemdə gedən reaksiyanın reaksiyada iştirak edən maddələrdən birinə görə sürəti həmin

maddənin qatılığının vahid zamanda dəyişməsinə bərabərdir. Qaz fazasında molekullar sayının dəyişməsilə gedən reaksiyalarda həcm dəyişdiyindən reaksiyanın sürəti qatılığın vahid zamanda dəyişməsinə bərabər olmur. Belə hallarda həcmə dəyişməsilə qatılığın necə dəyişməsinə bilmək lazımdır.

[Reaksiya sürətinin tərifindən aydın olur ki, onun ölçü vahidi {[qatılıq]·[zaman]⁻¹}-dir.] Kimyəvi kinetikada qatılığı çox vaxt mol/l və ya molekul/sm³-la, zamanı saniyə ilə ifadə edirlər. [Onda reaksiya sürətinin ölçü vahidi {molekul·sm⁻³·san⁻¹} və ya mol·l⁻¹·san⁻¹} olur.]

Fərz edək ki, A maddəsi B maddəsinə çevilir:



Bu reaksiyanın sürətini A maddəsinin qatılığının zamandan asılı olaraq azalmasına, yaxud B maddəsinin qatılığının zamandan asılı olaraq artmasına görə hesablamaq olar. A maddəsinin qatılığı (miqdarı) zamandan asılı olaraq azaldığından

$\frac{dc_A}{dt} < 0$ ($\frac{dn_A}{dt} < 0$), B maddəsinin qatılığı (miqdarı) isə artdığından

dan $\frac{dc_B}{dt} > 0$ ($\frac{dn_B}{dt} > 0$) olur.

(5) reaksiyasının sürəti üçün aşağıdakı ifadəni yazmaq olar:

$$v = \frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt} = \frac{dc_B}{dt} = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{dc_A}{dt} \quad v \quad (6)$$

Aşağıdakı reaksiyanın



sürəti (8) tənliyi

$$v = -\frac{1}{a} \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dc_D}{dt} = \frac{1}{r} \frac{dc_R}{dt}, \quad (8)$$

və onun A maddəsinə görə sürəti ilə digər maddələrə görə sürətləri arasında əlaqə isə aşağıdakı tənliklə verilir:

$$v_A = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{a}{b} \frac{dc_B}{dt} = \frac{a}{d} \frac{dc_D}{dt} = \frac{a}{r} \frac{dc_R}{dt} \quad (9)$$

(7) reaksiyasının sürətini reaksiyada iştirak edən maddələrin mol sayının dəyişməsinə görə də ifadə etmək olar.

$$v = -\frac{1}{aV} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{bV} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{dV} \frac{dn_D}{dt} = \frac{1}{rV} \frac{dn_R}{dt} \quad (10)$$

Məsələn, $3H_2 + N_2 \rightarrow NH_3$ reaksiyasının sürətini

$$v = -\frac{1}{V} \frac{dn_{N_2}}{dt} = -\frac{1}{3V} \frac{dn_{H_2}}{dt} = \frac{1}{2V} \frac{dn_{NH_3}}{dt}$$

və ya

$$v = -\frac{dc_{N_2}}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{dc_{H_2}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dc_{NH_3}}{dt}$$

tənlikləri şəklində yazmaq olar. ¶

(10), eləcə də (8) və (9) tənlikləri (7) reaksiyasının gedişində stexiometrik əmsallar gözləniləndə doğrudur.

(8) və (9) ifadələrindən göründüyü kimi reaksiya tənliyində iştirak edən maddələrin qatılıqlarının dəyişmə sürətləri bir-biri ilə bilavasitə əlaqədardır. Ona görə reaksiyanın sürətini reaksiya tənliyində iştirak edən maddələrdən istənilən birinin qatılığının zamandan asılı olaraq dəyişməsinə görə hesablamaq olar.

Reaksiyanın sürəti vahid zamanda vahid həcmdə reaksiyaya daxil olan hissəciklərin (molekulların) toqquşmalarının sayından asılıdır. Toqquşmaların tezliyi reaksiyaya daxil olan maddələrin qatılıqlarının hasili ilə mütənasib olduğundan, (7) reaksiyasının sürəti üçün yazmaq olar:

$$v = kc_A^a c_B^b \quad \checkmark \quad (11)$$

burada, k -kimyəvi reaksiyanın sürət sabiti, c_A və c_B - uyğun olaraq A və B maddələrinin qatılıqları, a və b - reaksiyanın stexiometrik əmsallarıdır (a və b -yə həmçinin reaksiyanın A və B maddələrinə görə tərtibi də deyilir).

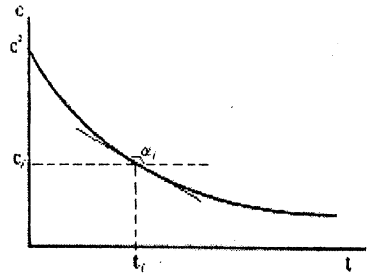
Əksər hallarda (11) tənliyindəki a və b -reaksiyanın stexiometrik əmsallarından fərqli olur. Bu tənlik kimyəvi kinetikanın əsas postulatının riyazi ifadəsidir. Kinetikanın əsas postulatına görə sabit temperaturda kimyəvi reaksiyanın sürəti reaksiyaya daxil olan maddələrin müəyyən andakı qatılıqlarının müəyyən

qüvvətlərindəki hasili ilə düz mütənasibdir.

(11) tənliyindən görüldüyü kimi reaksiyaya daxil olan maddələrin qatılıqları vahidə bərabər olduqda ($c_A=c_B=1$) kimyəvi reaksiyanın sürəti qiymətcə kimyəvi reaksiyanın sürət sabitinə ($v=k$) bərabər olur. Ona görə k -ni reaksiyanın xüsusi sürəti də adlandırmaq olar.

✓ Hər hansı bir komponentin qatılığının (miqdarının) zamandan asılılığını [$c=f(t)$] ifadə edən əyri kinetik əyri adlanır. Reaksiyanın sürətini kinetik əyridən (şəkil 1) hesablamaq mümkündür.) Bu məqsədlə t_i anına uyğun reaksiya sürətini qrafiki differensiallamaqla hesabladıqda $c=f(t)$ əyrisinə t_i anında c_i qatılığına uyğun nöqtədən toxunan keçirilir. Reaksiyanın sürəti toxunanın absis oxuna meyl bucağının tangensinə bərabərdir;

$$v_i = -\frac{dc_i}{dt_i} = -\operatorname{tg}\alpha_i \checkmark$$



Şəkil 1. Birinci tərtib dönməyən reaksiyalarda başlanğıc maddənin qatılığının zamandan asılılığı (kinetik əyri)

Kimyəvi kinetikada başlanğıc maddənin və reaksiya məhsulunun qatılıqlarının zamandan asılılıqları üçün təcrübədən alınan nəticələrə əsasən sürət sabitinin hesablanması kimyəvi kinetikada tərs məsələ, maddələrin müəyyən başlanğıc qatılıqları üçün məlum sürət sabitlərinə əsasən kinetik əyrinin qurulması, yəni maddənin müəyyən qatılığına uyğun zamanın tapılması düz məsələ adlanır.

(11) tənliyi reaksiyanın sürətini reaksiyaya daxil olan maddələrin qatılıqları ilə əlaqələndirir və reaksiyanın kinetik tənliyi adlanır. Bu tənlikdən görüldüyü kimi maddələrin qatılıqları zamandan asılı olaraq dəyişdiyindən reaksiyanın sürəti də zamanın funksiyasıdır. Ona görə də kimyəvi kinetikada reaksiyanın orta sürəti (\bar{v}) anlayışından da istifadə olunur.

$$\bar{v}_A = -\frac{n_A'' - n_A'}{V(t'' - t')} = -\frac{\Delta n_A}{V\Delta t}$$

və ya

$$v_A = -\frac{1}{t'' - t'} \left(\frac{n_A'' - n_A'}{V} \right) = -\frac{\Delta c_A}{\Delta t}$$

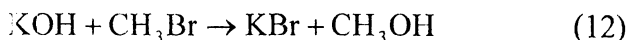
burada, n_A' və n_A'' uyğun olaraq t' və t'' anına uyğun A maddəsinin mol sayıdır.

$(t'' - t') \rightarrow 0$ halda yuxarıdakı ifadələrdən reaksiyanın həqiqi sürətinin ifadələri alınır:

$$v_A = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} \quad \text{və ya} \quad v_A = -\frac{dc_A}{dt}$$

Reaksiyaları onların tərtib və molekulyarlığına görə qruplara bölmək olar. Kinetik tənlikdə qatılıqların tərtiblərinin cəmi reaksiyanın ümumi tərtibi adlanır. (11) tənliyinə görə (7) reaksiyasının tərtibi $n = (a + b)$ olur.

Reaksiyanın tərtibi empirik kəmiyyət olub, reaksiya sürətinin qatılıqdan asılılığından hesablanır. Məsələn, aşağıdakı reaksiyanın



sürətinin reaksiyaya daxil olan olan maddələrin qatılıqlarından asılılığını tapmaq üçün, əvvəlcə, onlardan birinin reaksiya gedişində, məsələn, KOH-ın qatılığının zamandan asılı olaraq (CH_3Br -un miqdarını çox götürməklə) azalması təyin olunur. CH_3Br -un miqdarını artıq götürdükdə onun qatılığı reaksiya gedişində, demək olar ki dəyişmir. Təcrübə göstərir ki, (12) reaksiyanın sürəti KOH-ın qatılığını iki dəfə artırıqda iki dəfə, üç dəfə artırıqda isə üç dəfə artır. Buna görə (12) reaksiyasının sürətinin KOH-ın qatılığından asılılığı aşağıdakı tənliklə

$$v = k[\text{KOH}] \quad (13)$$

ifadə olunur. Deməli, (12) reaksiyasının KOH-a görə tərtibi vahidə bərabərdir.

Eyni yolla KOH-ın miqdarını artıq götürməklə (12) reaksiyasının sürətinin CH_3Br -un qatılığından asılılığı təyin olunur. Təcrübə bu asılılığın

$$v = k[\text{CH}_3\text{Br}] \quad (14)$$

tənliylə ifadə olunduğunu göstərir. (12) reaksiyasının CH_3Br -a görə də tərtibi vahidə bərabərdir.

Beləliklə, (12) reaksiyasının sürətinin ümumi ifadəsindən

$$v = k[\text{CH}_3\text{Br}][\text{KOH}] \quad (15)$$

göründüyü kimi bu reaksiyanın ümumi tərtibi ikiyə bərabərdir.

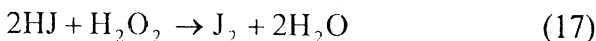
Deməli, (15) tənliyindən hesablanan (12) reaksiyasının ümumi tərtibi onun stexiometrik tənliyindən hesablanan tərtibinə uyğun gəlir. Lakin belə uyğunluq çox nadir hallarda müşahidə olunur.

Reaksiyanın tərtibi müsbət və ya mənfəi, tam və ya kəsir, hətta sıfır qiymət ala bilər. Tam olmayan tərtib bir neçə mərhələdə gedən reaksiyalarda müşahidə olunur. Sıfır tərtibli reaksiyalarda reaksiya sürəti sabit olub zamandan asılı olaraq dəyişmir.

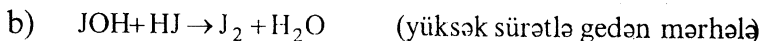
Bəzi reaksiyalar istisna olmaqla reaksiyanın tərtibini onun tənliyinə görə təyin etmək olmur. Məsələn,



reaksiyasının stexiometrik tənliyinə görə onun tərtibi ikiyə bərabər olmalıdır. Lakin təcrübə bu reaksiyanın mürəkkəb mexanizmlə getdiyini göstərir. Adətən, reaksiyaların stexiometrik tənliyindən hesablanan tərtibi təcrübədə təyin olunan tərtibindən fərqlənir. Məsələn,



reaksiyasının tənliyində reaksiyaya daxil olan maddə molekullarının sayının üç olmasına baxmayaraq, onun tərtibi üçə bərabər deyil. Bu, reaksiyanın mürəkkəb mexanizmlə getdiyini göstərir. (17) reaksiyasını aşağıdakı iki ardıcıl reaksiya şəklində yazmaq olar.



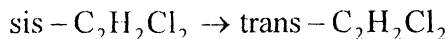
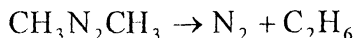
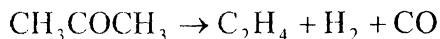
(a) və (b) reaksiyalarını topladıqda (17) reaksiyası alınır. (b) reaksiyası çox böyük sürətlə getdiyindən onun sürətini təcrübədə təyin etmək olmur. Buna görə də təcrübədə təyin olunan reaksiya sürəti kiçik sürətlə gedən (a) reaksiyasına uyğun gəlidiyi üçün onun tərtibi ikiyə bərabərdir.

Beləliklə, bir mərhələdə gedən reaksiyanın tərtibi onun stexiometrik tənliyindən hesablanan tərtibinə, mürəkkəb mexanizmlə gedən reaksiyada isə onun tərtibi ən kiçik sürətlə gedən mərhələnin tərtibinə uyğun gəlir. Reaksiyaların (16) və (17) şəkildə yazılışları sistemin ancaq başlanğıc və son halını (maddə kütləsinin saxlanması qanunu) göstərir. Reaksiyaların belə yazılışında onların mexanizminə və sistemin tarazlıq halına yaxınlaşma sürətinə baxılmır. Əslində reaksiyalar, bəziləri istisna olmaqla, çoxmərhələlidir. Belə reaksiyalar mürəkkəb reaksiyalar adlanır. Əksər hallarda reaksiyanın tərtibini onun stexiometrik tənliyindən təyin etmək mümkün olmadığından kimyəvi kinetikada reaksiyanın molekulyarlığı anlayışından istifadə olunur.

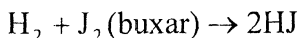
Kimyəvi reaksiyanın elementar mərhələsində (aktında) iştirak edən molekulların sayı onun molekulyarlığı adlanır. Ona görə reaksiyanın molekulyarlığı tam ədədlərlə (1, 2, 3) ifadə olunur.

Bir stexiometrik tənliklə ifadə olunan (bir mərhələdə gedən) reaksiyalar sadə reaksiyalar adlanır. Bir mərhələdə gedən reaksiyaların tərtibi onun molekulyarlığına bərabərdir.

Elementar mərhələsində bir molekul iştirak edən reaksiyalar monomolekulyar reaksiyalar adlanır. Monomolekulyar çevrilməyə (reaksiyaya) mürəkkəb molekulların parçalanmasını və izomerləşməsini misal göstərmək olar:

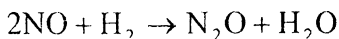


Elementar mərhələsində iki molekul iştirak edən reaksiyalar bimolekulyar reaksiyalar adlanır. Bimolekulyar reaksiyalara tarixi misal kimi HJ-un bəsit maddələrdən sintezini göstərmək olar:



(1967-ci ildə göstərilmişdir ki, bu reaksiya mürəkkəb reaksiyadır).

Trimolekulyar reaksiyaların elementar mərhələsində üç molekul iştirak edir. Məsələn,



Trimolekulyar reaksiyalara az təsadüf olunur. Molekulyarlığı üçdən artıq olan reaksiyalar məlum deyil. Bu, üçdən artıq molekulun eyni zamanda toqquşma ehtimalının çox kiçik olması ilə əlaqədardır.

(Beləliklə, reaksiyanın tərtibi formal kəmiyyət olub, reaksiyanın kinetik tənliyi, molekulyarlığı isə real fiziki mənaya malik olub, onun mexanizmi təyin olunur.)

Kimyəvi kinetikanın qanunları kinetikanın əsas postulatından başqa aşağıdakı prinsiplərə də əsaslanır.

1. Kimyəvi reaksiyaların asılı olmaması prinsipinə görə mürəkkəb kimyəvi prosesin hər bir reaksiyası bir-birindən asılı olmadan gedir və ona kinetikanın əsas postulatı tətbiq olunur.
2. Reaksiyanın limit mərhələsi prinsipinə görə bir neçə ardıcıl mərhələdən ibarət olan mürəkkəb reaksiyanın ümumi sürəti ən kiçik sürətlə gedən mərhələnin sürət ilə təyin olunur.
3. Dəqiq tarazlıq prinsipinə görə kimyəvi, tarazlıq zamanı mürəkkəb prosesin hər bir mərhələsi üçün düz və əks reaksiyaların sürətləri eyni olur.

Məlum olduğu kimi kimyəvi reaksiyalar eyni zamanda düz və əks istiqamətlərdə müxtəlif sürətlə gedir. Belə reaksiyalar dönən reaksiyalar adlanır. Hər iki istiqamətdə gedən reaksiyaların sürətləri bərabərləşdikdə sistemdə tarazlıq halı yaranır. Dönən kimyəvi reaksiya tarazlıq halı yaxınlığında sonsuz kiçik sürətlə getdikdə ona termodinamik nöqtəyi-nəzərdən dönən proses kimi baxmaq olar. Əgər düz istiqamətdə gedən reaksiyanın sürəti əks istiqamətdəki reaksiyanın sürətindən (və əksinə) əsaslı fərqlənsə, belə dönən reaksiyaya termodinamik dönən proses kimi baxmaq olmaz. Tarazlıq halında başlanğıc maddələr, qatılıqlarının sonsuz kiçik olması reaksiyanın praktik olaraq düz istiqamətdə getməsinə göstərir. Belə reaksiyalar kinetik dönməyən reaksiyalar adlanır.

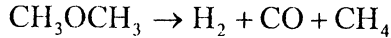
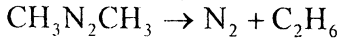
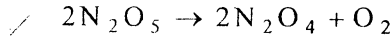
Reaksiya nəticəsində alınan məhsullardan heç olmazsa biri çətin həll olan, az dissosiasiya edən, yaxud qaz halında reaksiya sferasından çıxan olduqda reaksiya praktik dönməyən olub, bir istiqamətdə gedir.)

Statik şəraitdə (sabit həcmdə) gedən reaksiyaların kinetikasi

§ 2. Birinci tərtib dönməyən reaksiyalar

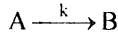
2

Birinci tərtib dönməyən reaksiyalara misal azot 5-oksidin, azometanın ($\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3$) və dimetil efirinin (CH_3OCH_3) parçalanmasını göstərmək olar:



Belə reaksiyalarda başlanğıc maddə molekulları başqa molekullardan asılı olmadan, öz daxili vəziyyətindən asılı olaraq reaksiya məhsuluna çevrilir. Belə çevrilmə spontan çevrilmə adlanır.

Aşağıdakı ümumi sxemlə ifadə olunan birinci tərtib dönməyən reaksiyaya baxaq.



burada, k - reaksiyanın sürət sabitidir.

Əgər başlanğıc halda A maddəsinin mol sayı a , B maddəsinin mol sayı isə sıfır, t anında A -nın reaksiyaya daxil olan mol sayı x olarsa, onda həmin anda A maddəsinin reaksiyaya daxil olmayan mol sayı $(a-x)$, alınan B maddəsinin mol sayı isə x olar.

Sistemin həcmi V olduqda, t anında A maddəsinin qatılığı

$$c_A = \frac{a-x}{V}$$

olar. Onda birinci tərtib dönməyən reaksiyanın sürəti (1) və (11) ifadələrinə əsasən

$$v = \frac{d(a-x)}{Vdt} = \frac{k}{V}(a-x) \quad (18)$$

və ya

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A \quad (19)$$

şəklində verilə bilər. (18) ifadəsində V -ni ixtisar etdikdə

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) \quad (20)$$

ifadəsi alınır. (20) tənliyi birinci tərtib dönməyən reaksiyanın sürətinin differensial tənliyidir.

Bu ifadəni dəyişənlərinə ayırırıq

$$\frac{dx}{a-x} = kdt \quad (21)$$

inteqrallasaq, alarıq:

$$-\ln(a-x) = kt + \text{const} \quad (22)$$

burada, const – inteqrallama sabitidir. Onun qiymətini başlanğıc şərtədən tapaq. $t=0$ olduqda $x=0$ olduğundan (21) tənliyindən alarıq:

$$\text{const} = -\ln a$$

Onda (22) ifadəsindən aşağıdakı tənlikləri yazmaq olar:

$$\ln(a-x) = \ln a - kt \quad (23)$$

və ya

$$kt = \ln \frac{a}{a-x} \quad (24)$$

Sonuncu ifadədən reaksiyanın sürət sabiti üçün alarıq:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (25)$$

Natural loqarifmi onluq loqarifmlə əvəz etdikdə alarıq:

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{a}{a-x} \quad (26)$$

(25) ifadəsində loqarifmlə ifadənin sürət və məxrəcini reaksiya sisteminin həcminə bölsək, yaxud (19) tənliyini inteqrallasaq

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_A^0}{c_A} \quad (27)$$

və ya

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{c_A^0}{c_A} \quad (28)$$

alınır. Burada, c_A^0 $t=0$ anında ($c_A^0 = \frac{a}{V}$), c_A isə t anında ($c_A = \frac{a-x}{V}$) başlanğıc maddənin qatılıqlarıdır.

Müxtəlif anlarda A maddəsinin miqdarını (yaxud qatılığını) bilməklə (25) - (28) tənliklərindən reaksiyanın sürət sabiti hesablanır.

Birinci tərtib reaksiyanın sürət sabitinin ölçü vahidini tapaq. Reaksiya sürətinin ölçü vahidini ($\text{mol/l}\cdot\text{san}$, $\text{molekul/sm}^3\cdot\text{san}$) və qatılığın ölçü vahidini (mol/l , molekul/srn^3) nəzərə alsaq, sürət sabitinin (k) ölçü vahidi üçün (18) və ya (19) tənliyindən alarıq:

$$\checkmark \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}\cdot\text{san}} = k \frac{\text{mol}}{\text{l}} \right) \{k\} = 1/\text{san} \ (1/\text{dəq}, 1/\text{saat})$$

Deməli, birinci tərtib reaksiyanın sürət sabitinin qiyməti qatılığın ölçü vahidindən asılı deyildir.

(25) tənliyindən aşağıdakı ifadələri yazmaq olar:

$$\frac{a}{a-x} = e^{kt},$$

$$a-x = ae^{-kt}, \quad (29)$$

$$x = a(1 - e^{-kt}) \quad (30)$$

(29) və (30) tənliklərinin hər tərəfini reaksiya sisteminin həcminə bölsək, alarıq:

$$c_A = c_A^0 e^{-kt}, \quad (29 \text{ a})$$

$$c_B = c_A^0 (1 - e^{-kt}) \quad (30 \text{ a})$$

(29) və (29 a) ifadələri t anında reaksiyaya daxil olmayan A maddəsinin, (30) və (30 a) tənlikləri isə alınan B maddəsinin miqdarını zamandan asılı olaraq hesablamağa imkan verir.

Kimyəvi reaksiyaların başlanma arını ($t=0$) dəqiq təyin etmək mümkün olmadıqda (27) və (28) tənlikləri ilə sürət sabitinin qiymətini hesabladıqda reaksiyanın başlanmasından sonra istənilən vaxtı (t_1) və buna uyğun qatılığı (c_1) başlanğıc hal kimi götürmək olar. Bu halda (19) tənliyini dəyişənlərinə ayırıb t_1-t_2 zaman intervalında çatılıq c_1 -dən c_2 -yə kimi dəyişdikdə inteqralladıqda

$$-\int_{c_1}^{c_2} \frac{dc}{c} = k \int_{t_1}^{t_2} dt,$$

$$-\ln c_2 + \ln c_1 = k(t_2 - t_1),$$

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{c_1}{c_2}$$

və ya

$$k = \frac{2,303}{t_2 - t_1} \lg \frac{c_1}{c_2} \quad (31)$$

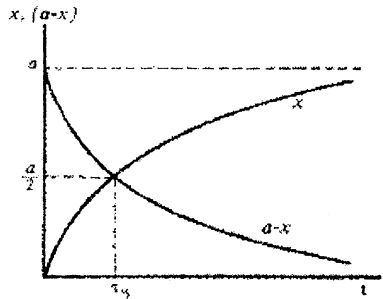
alınır.

(30) tənliyindən başlanğıc maddənin çevrilmə dərəcəsini tapmaq:

$$\alpha = \frac{x}{a} = 1 - e^{-kt}$$

$t \rightarrow \infty$ olduqda $\alpha = \frac{x}{a} = 1$ olur və reaksiya tam başa çatır. Başlanğıc maddənin sistemdə müxtəlif analiz üsulları ilə təyin etməyin mümkün olmadığı an reaksiyanın qurtarması vaxtı kimi qəbul olunur.

✓ Başlanğıc A maddəsinin çevrilən (x) və qalan ($a-x$) miqdarlarının zamandan asılılıq əyriləri 2-ci şəkildə verilmişdir. Bu şəkildə ($a-x$) və x kinetik əyrilərinin kəsişmə nöqtəsi başlanğıc maddə miqdarının yarısının reaksiyaya girməsi üçün lazım olan vaxta uyğun gəlir. Bu vaxt yarımparçalanma müddəti (dövrü) adlanır və $\tau_{1/2}$ ilə işarə olunur. ✓



Şəkil 2. Birinci tərtib dönməyən reaksiyalarda ($a-x$) və x -in zamandan asılılığı

$t = \tau_{1/2}$ olduqda başlanğıc maddə miqdarının yarısı ($x = a/2$) reaksiyaya daxil olur. Bunu nəzərə alsaq, (25) tənliyindən

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \ln \frac{a}{a - \frac{a}{2}} = \frac{1}{k} \ln 2 \quad (32)$$

və ya

$$\tau_{1/2} = \frac{0,693}{k}$$

alınır. Bu ifadəni (28) və (31) tənliklərindən də almaq olar.

$t = \tau_{1/2}$ olduqda $a-x$ və x xətləri kəsişdiyindən, (29) və (30) tənliklərinə əsasən yazmaq olar:

$$ae^{-k\tau_{1/2}} = a(1 - e^{-k\tau_{1/2}})$$

Bu ifadənin hər tərəfini a -ya ixtisar etsək, alarıq:

$$1 - e^{-k\tau_{1/2}} = e^{-k\tau_{1/2}}$$

və ya

$$2e^{-k\tau_{1/2}} = 1$$

Sonuncu ifadəni loqarifmlədikdə (32) tənliyi alınır. (32) tənliyindən görüldüyü kimi, birinci tərtib dönməyən reaksiyalarda yarımparçalanma müddəti maddənin başlanğıc miqdarından asılı olmur.

Yarımparçalanma müddətini təyin etməklə (32) tənliyindən reaksiyanın sürət sabitini hesablamaq olar:

$$k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = \frac{0,693}{\tau_{1/2}}$$

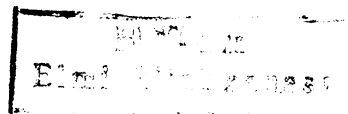
Reaksiyanın sürət sabitinin qiyməti təcrübi nəticələrə əsasən ya (25-28) tənliklərindən, ya da həmin tənliklərin xətti şəkildə ifadə olunmuş formalarından, məsələn,

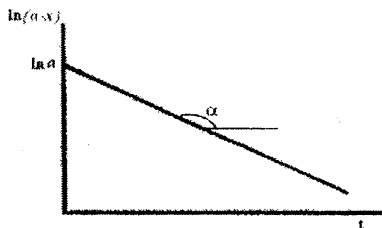
$$\ln(a-x) = \ln a - kt,$$

$$\ln c_A = \ln c_A^0 - kt$$

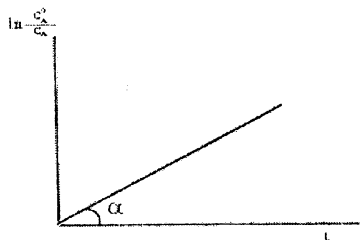
$\ln(a-x)$ -t, yaxud $\ln c_A$ -t koordinatlarındakı qrafiklərindən (şəkil 3) hesablanır. Bu asılılığın bucaq əmsalı qiymətcə reaksiyanın sürət sabitinə ($\operatorname{tg}\alpha = -k$) bərabərdir.

Axırncı tənliyi $\ln \frac{c_A^0}{c_A} = kt$ şəklində ifadə etdikdə, $\ln \frac{c_A^0}{c_A} - t$ asılılığı koordinat başlanğıcından keçən düz xətt verir. Bu xəttin bucaq əmsalından k -nın qiyməti ($\operatorname{tg}\alpha = k$) hesablanır (şəkil 4).





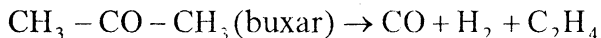
Şəkil 3. Birinci tərtib dönməyən reaksiyalarda $\ln(a-x)$ -in zamandan asılılığı



Şəkil 4. Birinci tərtib dönməyən reaksiyalarda $\ln c_A^0 / c_A$ -nin zamandan asılılığı

(25) - (28) tənliklərindən görüldüyü kimi birinci tərtib reaksiyaların sürət sabitinin qiymətini hesablamaq üçün reaksiyaya daxil olan maddənin başlanğıc miqdarının (a) (yaxud başlanğıc qatılığının c_0) onun t anına uyğun miqdarına ($a-x$) (yaxud qatılığına c) nisbətini bilmək kifayətdir. Ona görə də tənliklərdə qatılığı (yaxud maddə miqdarını) onunla mütənasib kəmiyyətlərlə əvəz etmək olar. Bu halda mütənasiblik əmsalları ixtisar olunur.

Qaz (buxar) fazasında molekullar sayının dəyişməsilə gedən reaksiyaların kinetik tədqiqi çox vaxt sistemdə ümumi təzyiğin ölçülməsi ilə aparılır. Məsələn, asetonun buxar fazasında parçalanması reaksiyasına baxaq.



Fərz edək ki, sistemin həcmi $V=1$ l və asetonun başlanğıc mol sayı a -ya bərabərdir. Qaz fazasının ideal qaz qanunlarına tabe olduğunu qəbul etdikdə asetonun başlanğıc təzyiqi

$$p_0 = aRT \quad (33)$$

tənliyi ilə ifadə olunur.

Reaksiya tənliyindən görüldüyü kimi t anına uyğun x mol aseton parçalandıqda tənliyin sağ tərəfindəki qazların hər birindən x mol əmələ gəlir. Həmin zaman müddətində parçalanmayan asetonun mol sayı $(a-x)$ olur. Onda t anında sistemdə ümumi maddələrin mol sayı

$$a-x+3x=a+2x$$

ümumi təzyiq isə

$$p = (a + 2x)RT$$

olar. Sonuncu ifadədən (33) tənliyini nəzərə almaqla x -i tapaq:

$$x = \frac{p - aRT}{2RT} = \frac{p - p_0}{2RT}$$

Axırınıcı ifadəni nəzərə alaraq (25) tənliyini aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - \frac{p - p_0}{2RT}}$$

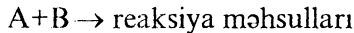
və ya

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{2aRT}{2aRT - p + p_0}$$

(33) tənliyi nəzərə alınarsa

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{2p_0}{3p_0 - p},$$

yəni, müəyyən anda qazın ümumi təzyiqi məlum olduqda reaksiyanın sürət sabitinin qiymətini hesablamaq olar.

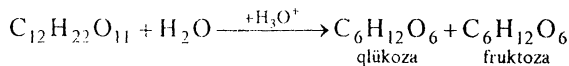


sxemi üzrə gedən bimolekulyar reaksiyalarda maddələrdən birinin, məsələn, B-nin qatılığı A maddəsinə nisbətən çox böyük ($c_B \gg c_A$) olarsa, reaksiyanın gedişində onun qatılığı praktik olaraq sabit ($c_B = \text{const}$) qalır. Bu halda reaksiyanın sürəti

$$-\frac{dc_A}{dt} = k \cdot \text{const} \cdot c_A = k' c_A$$

tənliyi ilə ifadə olunur. Burada, $k' = k \cdot \text{const}$.

Bu ifadə birinci tərtib reaksiyanın kinetik tənliyinə uyğundur. Belə reaksiyalar psevdomonomolekulyar reaksiyalar adlanır. Bu reaksiyalara misal olaraq saxarozanın suda turşu iştirakında hidrolizini göstərmək olar:



Duru məhlullarda suyun ümumi miqdarı onun hidrolizə sərf olunan miqdarı ilə müqayisədə çox böyük olduğundan, bu miqdar praktik sabit qalır:

$$v = k c_{su} \cdot c_{saxaroza} = k' c_{saxaroza},$$

$$K' = k c_{su}$$

Kimyəvi kinetikada molekulun yarımparçalanma müddətilə yanaşı onun orta yaşama müddəti anlayışından da istifadə olunur.

(27) tənliyini aşağıdakı kimi yazaq:

$$c = c_0 e^{-kt}$$

burada, qatılığı (c) 1 sm³-dəki molekulların sayı (n) ilə ifadə edək:

$$n = n_0 e^{-kt}$$

Bu ifadəni diferensialladıqda

$$-dn = kn_0 e^{-kt} dt$$

alınır. Burada, dn – dt müddətində 1 sm³-də A maddəsinin molekullarının sayının azalmasını göstərir. Reaksiya gedişində bəzi molekullar t=0 anında, digər molekullar isə t=∞ anında reaksiyaya daxil olduğundan onların yaşama müddət geniş zaman intervalında dəyişir.

Molekulun orta yaşama müddəti $\bar{\tau}$ aşağıdakı kimi təyin olunur:

$$\bar{\tau} = \frac{\int_0^{\infty} t dn}{n_0} = \frac{\int_0^{\infty} t n_0 k e^{-kt} dt}{n_0} = \int_0^{\infty} k t e^{-kt} dt$$

Bu ifadənin inteqrallanmasında hissə-hissə inteqrallama düsturundan $\int u dv = uv - \int v du$ istifadə edək ($u = t$, $dv = e^{-kt} dt$). Onda alarıq:

$$\bar{\tau} = \int_0^{\infty} k t e^{-kt} dt = k \left(-\frac{1}{k} \right) t e^{-kt} \Big|_0^{\infty} - k \int_0^{\infty} \left(-\frac{1}{k} \right) e^{-kt} dt =$$

$$= k \left(-\frac{0}{k} \right) t e^{-kt} \Big|_0^{\infty} - k \left(-\frac{1}{k} \right) \left(-\frac{1}{k} \right) e^{-kt} \Big|_0^{\infty} = -\frac{1}{k} e^{-kt} \Big|_0^{\infty} = \frac{1}{k}$$

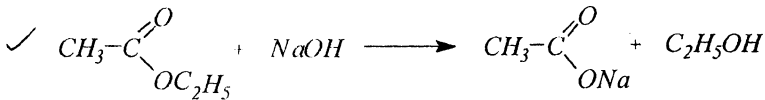
və ya

$$\bar{\tau} = \frac{1}{k}$$

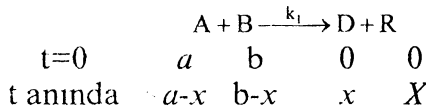
Deməli, bir molekulun orta yaşama müddəti monomolekulyar reaksiyanın sürət sabitinin tərs qiymətinə bərabər olan kəmiyyətdir.

③ §3. İkinci tərtib dönməyən reaksiyalar

İkinci tərtib dönməyən reaksiyalara misal olaraq qələvi məhlulunda efinin sabunlaşmasını göstərmək olar:



Fərz edək ki, reaksiyanın başlanğıc anında ($t=0$) və müəyyən zaman keçdikdən sonra (t) reaksiyada iştirak edən maddələrin mol sayı aşağıdakı kimidir:



Onda, reaksiya sistemindəki maddələrin qatılıqları $c_A = \frac{a-x}{V}$;

$c_B = \frac{b-x}{V}$; $c_D = c_R = \frac{x}{V}$ olar.

Reaksiyanın sürətini reaksiya tənliyindəki istənilən maddənin qatılığının dəyişmə (məsələn, A maddəsinin) sürətinə görə hesablamaq olar:

$$+ \checkmark \frac{d(a-x)}{V dt} = \frac{dx}{V dt} \left(-\frac{k_1}{V^2} (a-x)(b-x) \right) \quad (34)$$

və ya

$$v_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A c_B \quad \text{yox} \quad (35)$$

$V = \text{const}$ olduğundan $\frac{k_1}{V} = k$ ilə işarə edərək, onda (34) tənliyini aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = kdt \quad \text{yox} \quad (36)$$

Bu tənliyin sol tərəfini $\frac{1}{a-b} \left(\frac{dx}{b-x} - \frac{dx}{a-x} \right)$ şəklində göstərmək olar. Onda (36)-dan alırıq:

$$kdt = \frac{1}{a-b} \left(\frac{dx}{b-x} - \frac{dx}{a-x} \right)$$

Bu tənliyi inteqralladıqda

$$\frac{1}{a-b} [-\ln(b-x) + \ln(a-x)] = kt + \text{const} \quad (37)$$

alınar. $t=0$ olduqda $x=0$ olduğundan, inteqrallama sabiti

$$\text{const} = \frac{1}{a-b} \ln \frac{a}{b}$$

olur. Onda (37) tənliyini aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{a-x}{b-x} = kt + \frac{1}{a-b} \ln \frac{a}{b}$$

və ya

$$k = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad \text{yox} \quad (38)$$

$$k = \frac{2,303}{t(a-b)} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

(34) və ya (35) tənliyindən ikinci tərtib reaksiyanın sürət sabitinin ölçü vahidini tapaq:

$$\frac{\text{mol}}{\ell \cdot \text{san}} = [k_1] \frac{\text{mol}^2}{\ell^2}$$

və ya

$$[k_1] = \frac{\ell}{\text{mol} \cdot \text{san}} = (\ell \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{san}^{-1})$$

$$[k_1] = \left(\frac{\text{mol}}{\ell \cdot \text{san}} \right) = \frac{10^3}{6,02 \cdot 10^{23}} \frac{\text{sm}^3}{\text{molekül} \cdot \text{san}} = 1,66 \cdot 10^{-21} \frac{\text{sm}^3}{\text{molekül} \cdot \text{san}}$$

Deməli, k_1 -in qiyməti qatılığın ölçü vahidindən asılıdır. (38) tənliyinin aşağıdakı yazılışlarından

$$\ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = k(a-b)t,$$

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

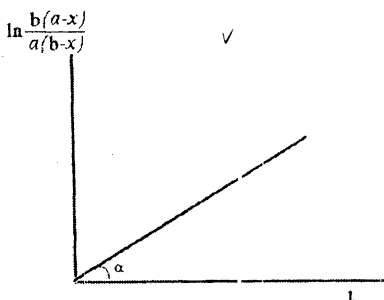
göründüyü kimi, $\ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} - t$ yaxud $\ln \frac{a-x}{b-x} - t$ asılılığı düz xətlə

ifadə olunur. $\ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} - t$ asılılığında düz xətt koordinat baş-

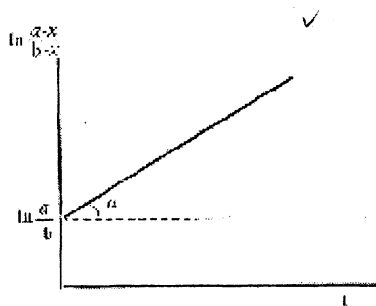
lanğıcından keçir (şəkil 5), $\ln \frac{a-x}{b-x} - t$ asılılığında isə o, ordinat

oxundan $\ln \frac{a}{b}$ parçasını kəsir (şəkil 6). ✓ Hər iki halda düz xəttin

bucaq əmsalı eyni olur, reaksiyanın sürət sabiti isə $k(a-b) = \tan \alpha$ ifadəsindən hesablanır.



Şəkil 5. İkinci tərtib dönməyən reaksiyalarda $\ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$ -in zamanından asılılığı.



Şəkil 6. İkinci tərtib dönməyən reaksiyalarda $\ln \frac{a-x}{b-x}$ -in zamanından asılılığı.

Reaksiya nəticəsində A maddəsinin çevrilmə dərəcəsini hesabla-
maq üçün (38) tənliyini aşağıdakı şəkildə yazaq:

$$k(a-b)t = \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)},$$

$$\frac{b(a-x)}{a(b-x)} = e^{k(a-b)t},$$

$$(a-x) = ae^{k(a-b)t} - \frac{a}{b}xe^{k(a-b)t}$$

və ya

$$a(1 - e^{k(a-b)t}) = x(1 - \frac{a}{b}e^{k(a-b)t})$$

Onda, çevrilmə dərəcəsi üçün yazıla bilər:

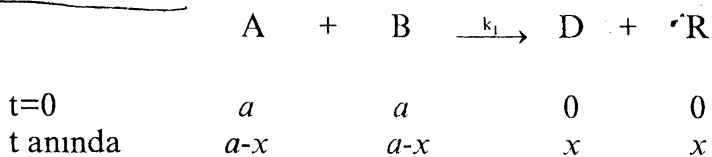
$$\alpha = \frac{x}{a} = \frac{1 - ae^{k(a-b)t}}{1 - \frac{a}{b}e^{k(a-b)t}}$$

Əgər B maddəsinin mol sayı A komponentininkindən çox
böyük olarsa ($a \ll b$), onda reaksiya gedişində (38) tənliyindəki
b-həddi ($b-x \approx b$) praktik sabit qalır. Onda (38) tənliyini aşağıdakı
kimi yazmaq olar:

$$kbt = \ln \frac{a}{a-x}$$

Bu halda ikinci tərtib reaksiyalar birinci tərtib reaksiyaların
kinetik tənliyinə tabe olur.

İndi isə reaksiyaya daxil olan maddələrin qatılıqları bərabər
olan hala baxaq:



Onda, $c_A = c_B = \frac{a-x}{V}$, $c_D = c_R = \frac{x}{V}$ olar. Bu halda (34) tənliyini
aşağıdakı kimi yazmaq lazımdır:

$$\frac{d(a-x)}{Vdt} = \frac{dx}{Vdt} = k_1 \frac{(a-x)^2}{V^2}$$

və ya

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

Burada, $k = \frac{k_1^*}{V}$. İkinci tərtib reaksiyanın sürəti üçün həmçinin ya-za bilirik:

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 c^2$$

Əvvəlki tənliyi dəyişənlərinə ayıraq

$$\frac{dx}{(a-x)^2} = kdt \quad (39)$$

(39) ifadəsinin inteqrallanmasından

$$\frac{1}{a-x} = kt + \text{const} \quad (40)$$

alınar. Başlanğıc şərtlə görə $t=0$ olduqda, $x=0$ olduğundan

$$\text{const} = \frac{1}{a}$$

olur. Bunu (40)-da nəzərə alaraq

$$\frac{1}{a-x} = kt + \frac{1}{a} \quad (41)$$

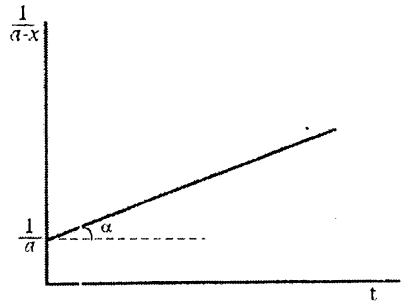
buradan

$$k = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)} \quad (42)$$

(41) tənliyindən, eləcə də (40) tənliyindən göründüyü kimi,

$\frac{1}{a-x}$ - t asılılığı düz xətlə ifadə olunur (şəkil 7). Bu düz xəttin bucaq əmsalından k hesablanır ($\text{tg}\alpha = k$).

(42) ifadəsindən başlanğıc



Şəkil 7. İkinci tərtib dönməyən reaksiyalarda $1/(a-x)$ -in zamandan asılılığı

maddənin çevrilmə dərəcəsini tapmaq üçün onu aşağıdakı kimi yazaq:

$$\frac{x}{a} = akt - ktx ;$$

$$\frac{x}{a} + ktx = akt ,$$

$$\frac{x}{a} + \frac{x}{a} akt = akt$$

$$\frac{x}{a} (1 + akt) = akt$$

yaz
biləm

və ya

Buradan çevrilmə dərəcəsi üçün alırıq:

$$\alpha = \frac{x}{a} = \frac{akt}{akt + 1}$$

İkinci tərtib reaksiyalar üçün yarımparçalanma müddətini hesablayaq.

$t = \tau_{1/2}$ olduqda, $x = \frac{a}{2}$ olur. Onda (42) ifadəsindən

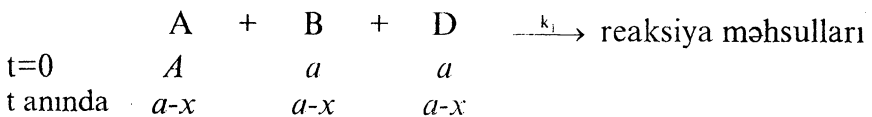
$$\tau_{1/2} = \frac{1}{ak}$$

alınır. Sonuncu ifadədən görünür ki, ikinci tərtib reaksiyalarda yarımparçalanma müddəti reaksiyaya daxil olan maddənin başlanğıc miqdarının birinci tərtiblə tərs mütənəsbdir.

§4. Üçüncü tərtib dönməyən reaksiyalar

①

Fərz edək ki, reaksiyanın başlanğıc anında reaksiyaya daxil olan maddələrin mol sayı bir-birinə bərabərdir ($a=b=c$). Onda başlanğıc anda ($t=0$) və müəyyən t anında reaksiyada iştirak edən maddələrin mol sayı aşağıdakı kimi olar:



Maddələrin qatılıqları bərabər olduqda, $c_A = c_B = c_D = \frac{a-x}{V}$ olar. Onda (1) və (11) tənliklərinə əsasən reaksiyanın sürəti üçün yaza bilərik:

$$\sqrt{\frac{d(a-x)}{Vdt} = k_1 \frac{(a-x)^3}{V^3}},$$

$$\frac{dx}{Vdt} = \frac{k_1}{V^3} (a-x)^3, \quad \text{?} \quad (43)$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{V^2} (a-x)^3 \quad \text{yox} \quad (44)$$

və ya

$$\sqrt{\frac{dc}{dt} = k_1 c^3} \quad +$$

(44) tənliyində $\frac{k_1}{V^2} = k$ ilə işarə edib onu dəyişənlərinə ayıraq

$$\frac{dx}{(a-x)^3} = kt,$$

inteqrallasaq,

$$\frac{1}{2(a-x)^2} = kt + \text{const} \quad (45)$$

alınar. İnteqrallama sabitini başlanğıc şərtlərdən ($t=0, x=0$) tapıb (45) tənliyində yerinə yazdıqda alarıq:

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

Buradan

$$\frac{1}{2} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right] = kt$$

və ya

$$k = \frac{1}{2t} \frac{a^2 - (a-x)^2}{a^2(a-x)^2} \quad \text{yox.} \quad (46)$$

Üçüncü tərtib reaksiyanın yarım parçalanma müddətinin reaksiyaya daxil olan maddə miqdarından asılığını tapaq $t = \tau_{1/2}$ ol-

duqda $x = \frac{a}{2}$ olduğundan, (46) tənliyindən alarıq:

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2a^2k}$$

Deməli, üçüncü tərtib dönməyən reaksiyanın yarımparçalanma müddəti reaksiyaya daxil olan maddənin başlanğıc miqdarının kvadratı ilə tərs mütənəsbdir.

Üçüncü tərtib reaksiyanın sürət sabitinin ölçü vahidi (43) tənliyinə görə:

$$\frac{\text{mol}}{\ell \cdot \text{san}} = k \frac{\text{mol}^3}{\ell^3}; k = \frac{\ell^2}{\text{mol}^2 \cdot \text{san}}; \{k\} = \{\ell^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{san}^{-1}\} \text{-dir.}$$

§5. Dönməyən sıfır tərtibli reaksiyalar

5

Sıfır tərtibli reaksiyanın sürətinin differensial tənliyi aşağıdakı kimidir:

$$+ \left(\frac{dc}{dt} = -k_0 \right)$$

Belə reaksiyaların sürəti sabit olub, reaksiyaya daxil olan maddələrin qatılığından asılı olmur.

Bu tənliyi inteqralladıqda alarıq:

$$c = -k_0 t + \text{const}$$

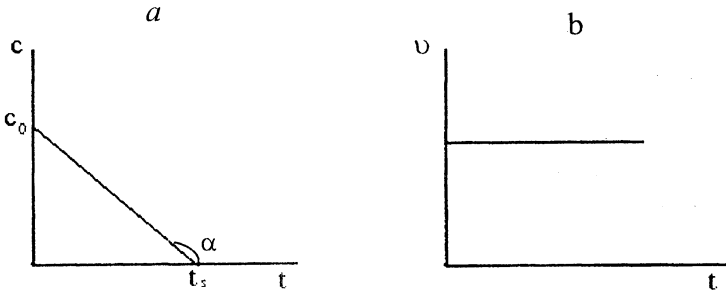
$t=0$ olduqda $c=c_0$ (başlanğıc qatılıq) olduğundan $\text{const}=c_0$ olur. Onda

$$c = c_0 - k_0 t \quad (47)$$

tənliyi alınır. (47) tənliyindən görüldüyü kimi, $c = f(t)$ asılılığı düz xətlə ifadə olunur (şəkil 8,a). Bu düz xəttin bucaq əmsalından sürət sabiti hesablanır ($\text{tg}\alpha = k_0$).

Sıfır tərtibli reaksiyaların sürəti qatılıqdan asılı olmayıb bəzi başqa amillərdən asılıdır (şəkil 8,b). Məsələn, fotokimyəvi reaksiyaların sürəti udulan işığın, homogen katalitik reaksiyaların sürəti isə katalizatorun miqdarından asılı olur. Katalitik reaksiy-

aların katalizatora görə tərtibi bir, reaksiyaya girən maddələrə görə isə sıfır ola bilər.



Şəkil 8. Sıfır tərtibli reaksiyalarda sürət (a) və qatılığı (b) zamandan asılılığı

Vaxt yarımparçalanma müddətinə bərabər olduqda $c = \frac{c_0}{2}$ olur. Bunu nəzərə alaraq (47) tənliyini aşağıdakı kimi yazı bilərik:

$$\tau_{1/2} = \frac{c_0}{2k_0}$$

Beləliklə, sıfır tərtibli reaksiyalarda (başqa tərtibli reaksiyalardan fərqli olaraq) yarımparçalanma müddəti maddənin başlanğıc qatılığı ilə düz mütənəsbdir.

*1/2 - uon + 1 yer
uuz*

§6. Reaksiya tərtibinin təyini üsulları

(7, 8)

Kimyəvi reaksiyanın mexanizminin aydınlaşdırılmasında onun tərtibini bilmək tələb olunur.

Reaksiya fərdi və ümumi tərtiblə xarakterizə olunur. Reaksiyaya daxil olan maddələrdən birinin qatılığının dəyişməsinə görə reaksiyanın təyin olunan tərtibi, onun həmin maddəyə görə fərdi tərtibi adlanır. Fərdi tərtiblərin cəmi reaksiyanın ümumi tərtibinə bərabərdir.

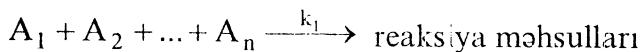
Reaksiya tərtibini aşağıdakı üsullarla təyin etmək mümkündür.

1. Kinetik tənliklərin seçilməsi üsulu. Reaksiyaya daxil olan

maddənin miqdarını (qatılığını) müxtəlif anlarda bilməklə birinci, ikinci və üçüncü tərtib reaksiyaların sürət sabitlərinin qiymətləri (25), (38) və (46) tənliklərindən hesablanır.

Reaksiya gedişində reaksiyanın sürət sabitinin qiymətinin dəyişməz qaldığı tənlik müəyyənləşdirilir və reaksiyanın tərtibi həmin tənliklə təyin olunur. Reaksiyanın (25), (38) və (46) tənliklərindən hesablanan sürət sabitlərinin qiymətlərinin dəyişməsi reaksiyanın mürəkkəb mexanizmlə gətdiyini göstərir.

✓2. Yarımparçalanma müddəti üsulu. Reaksiyanın tərtibini yarımparçalanma müddətinə əsasən təyin etmək olar.



Başlanğıc maddələrin $t=0$ anına uyğun mol sayının eyni (a) olduğunu fərz edək. t anında reaksiyaya daxil olan başlanğıc maddələrdən hər birinin çevrilən mol sayı x olarsa, həmin vaxta uyğun reaksiyaya daxil olmayan başlanğıc maddələrin mollarının sayı da eyni ($a-x$) olacaq. Başlanğıc maddələr n sayı n olarsa, reaksiyanın sürəti

$$\frac{dx}{Vdt} = \frac{k_1}{V^n} (a-x)^n$$

və ya

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{V^{n-1}} (a-x)^n$$

tənliyi ilə ifadə olunur.

$\frac{k_1}{V^{n-1}} = k$ işarə edib, axırıncı tənliyi aşağıdakı kimi yazaq:

$$\frac{dx}{(a-x)^n} = kdt$$

Bu tənliyi inteqralladıqda alarıq:

$$\frac{1}{(n-1)(a-x)^{n-1}} = kt + \text{const}$$

$t=0$ olduqda $x=0$ olduğundan,

$$\text{const} = \frac{1}{(n-1)a^{n-1}}$$

olar. İntegrallama sabitinin ifadəsini yuxarıdakı tənlikdə nəzərə alaraq:

$$kt + \frac{1}{(n-1)a^{n-1}} = \frac{1}{(n-1)(a-x)^{n-1}},$$

$$k = \frac{1}{t(n-1)} \left(\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right)$$

və ya

$$k = \frac{1}{(n-1)t} \frac{a^{n-1} - (a-x)^{n-1}}{a^{n-1}(a-x)^{n-1}}$$

Bu tənlik $n \geq 2$ olduqda doğrudur.

$t = \tau_{1/2}$ olduqda $x = \frac{a}{2}$ olar. Onda, axırıncı tənliyi aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{(n-1)k} \frac{a^{n-1} - \left(\frac{a}{2}\right)^{n-1}}{a^{n-1} \left(a - \frac{a}{2}\right)^{n-1}}$$

və ya

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k} \frac{1}{a^{n-1}} \quad (48)$$

Sonuncu ifadəni loqarifmləyək:

$$\ln \tau_{1/2} = \ln \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k} - (n-1) \ln a \quad (49)$$

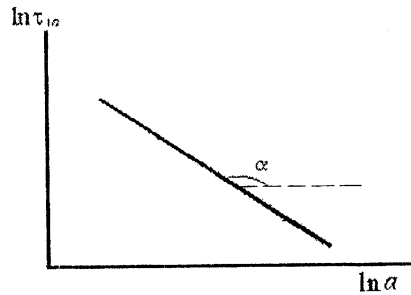
(49) tənliyindən görüldüyü kimi $\ln \tau_{1/2}$ ilə $\ln a$ arasında xətti asılılıq mövcuddur. Yarımparçalanma müddətini müxtəlif başlanğıc maddə miqdarları üçün təyin edib, $\ln \tau_{1/2}$ ilə $\ln a$ arasındakı asılılıqdan (şəkil 9) reaksiyanın tərtibi hesablanır (qrafik üsul).

Alınan düz xəttin ordinat oxundan kəsdiyi parça $\ln \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k}$

ya, onun bucaq əmsalı isə $\text{tg}\alpha = -(n-1)$ bərabərdir. Burada $n = -\text{tg}\alpha + 1$.

Reaksiyanın tərtibini iki müxtəlif başlanğıc maddə miqdarı üçün yarımparçalanma müddətinin təyinindən də hesablamaq mümkündür (analitik üsul).

(49) tənliyini maddənin iki müxtəlif başlanğıc miqdarı üçün yazaq:



Şəkil 9. Yarımparçalanma müddətinin loqarifminin başlanğıc qatılığı loqarifmindən asılılığı.

$$\ln(\tau_{1/2})_1 = \ln \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k} - (n-1) \ln a_1, \quad (50)$$

$$\ln(\tau_{1/2})_2 = \ln \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k} - (n-1) \ln a_2 \quad (51)$$

(50) ifadəsindən (51) - i çıxsaq,

$$\ln(\tau_{1/2})_1 - \ln(\tau_{1/2})_2 = (n-1)(\ln a_2 - \ln a_1)$$

və ya

$$n = \frac{\ln(\tau_{1/2})_1 - \ln(\tau_{1/2})_2}{\ln a_2 - \ln a_1} + 1$$

alınar.

(48) tənliyindən $n = 2$ olduqda

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{ka} \quad (52)$$

$n=3$ olduqda

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2ka^2} \quad (53)$$

alınır. Digər tərəfdən (32) tənliyindən birinci tərtib dönməyən reaksiyalar üçün yazı bilərik:

$$\tau_{1/2} = \frac{0,693}{k} \quad (54)$$

Yarımparçalanma müddəti ilə başlanğıc maddə miqdarı (qa-

tılığı) arasındakı asılılıqdan istifadə etməklə də (52)-(54) tənliklərinə görə reaksiya tərtibini təyin etmək mümkündür.

Tərtibi tam ədədlərə bərabər olan reaksiyaların tərtibini bir təcrübi kinetik əyrilən hesablamaq mümkündür.

Bu yolla reaksiya tərtibinin təyini müxtəlif tərtibli reaksiyalarda maddənin miqyayən hissəsinin sərf oluma müddətinin (τ_i, τ_j) başlanğıc qatılıqdan asılılığının müxtəlif olmasına əsaslanır (Buna Ostvald-Noyes üsulu da deyilir).

Müxtəlif tərtibli reaksiyalar üçün τ_i/τ_j nisbəti də müxtəlifdir. Məsələn, (32) tənliyindən dönməyən birinci tərtib reaksiyalar üçün

$$\tau_{1/3} = \frac{1}{k} \ln \frac{a}{a - \frac{a}{3}} = \frac{1}{k} \ln \frac{3}{2} = \frac{0,40}{k},$$

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \ln \frac{a}{a - \frac{a}{2}} = \frac{1}{k} \ln \frac{2}{1} = \frac{0,693}{k},$$

$$\tau_{3/4} = \frac{1}{k} \ln \frac{a}{a - \frac{3a}{4}} = \frac{1}{k} \ln 4 = \frac{1,38}{k}$$

(52) və (53) tənliklərindən bu yolla $\tau_{1/4}, \tau_{1/3}, \tau_{1/2}$ və $\tau_{3/4}$ -ün qiymətləri ikinci və üçüncü tərtib dönməyən reaksiyalar üçün hesablanır. Alınan nəticələr və onların əsasında hesablanan $\frac{\tau_{1/2}}{\tau_{1/4}}, \frac{\tau_{1/2}}{\tau_{1/3}}$ və $\frac{\tau_{1/2}}{\tau_{3/4}}$ nisbətlərinin qiymətləri cədvəldə verilmişdir (Bu

halda reaksiyaya daxil olan maddələrin başlanğıc mol sayının eyni olması nəzərdə tutulur).

Cədvəl

Reaksiyanın tərtibi	$\tau_{1/4}$	$\tau_{1/3}$	$\tau_{1/2}$	$\tau_{3/4}$	$\frac{\tau_{1/2}}{\tau_{1/4}}$	$\frac{\tau_{1/2}}{\tau_{1/3}}$	$\frac{\tau_{1/2}}{\tau_{3/4}}$
1	$\frac{0,29}{k}$	$\frac{0,40}{k}$	$\frac{0,69}{k}$	$\frac{1,38}{k}$	2.4	1.7	0.5
2	$\frac{0,3}{ka}$	$\frac{0,50}{ka}$	$\frac{1,0}{ka}$	$\frac{3,0}{ka}$	3.0	2.0	0.3
3	$\frac{0,39}{ka^2}$	$\frac{0,62}{ka^2}$	$\frac{1,50}{ka^2}$	$\frac{7,50}{ka^2}$	3.8	2.4	0.2

Cədvələ əsasən reaksiya tərtibini təyin etmək üçün təcrübi yolla qatılığın zamandan asılılığı [$c=f(t)$] (şəkil 10) qurulur.

Ordinatda $\frac{3a}{4}, \frac{2a}{3}, \frac{a}{2}$ və $\frac{a}{4}$ nöqtələri qeyd olunur və həmin

nöqtələrdən zaman (absis) oxuna təcrübədə alınmış əyri ilə kəsişənə qədər paralel xətlər çəkilir. Kəsişmə nöqtələrindən zaman oxuna şaquli xətlər endirməklə

$$\tau_{1/4}, \tau_{1/3}, \tau_{1/3}, \tau_{3/4} \quad \text{və} \quad \frac{\tau_{1/2}}{\tau_{1/4}},$$

$$\frac{\tau_{1/2}}{\tau_{1/3}} \quad \frac{\tau_{1/2}}{\tau_{3/4}} \quad \text{nisbətlərinin qiymət-}$$

ləri hesablanır. Bu nisbətlərin qiymətlərinin uyğun olaraq 3, 2 və 0,3-ə (cədvələ bax) yaxın alınması reaksiya tərtibinin ikiyə bərabər olmasını göstərir.

✓ 3. Reaksiya tərtibinin qrafik təyini üsulu.

Bu üsulda qatılığın zamandan asılılıq qrafiki qurulur.

Birinci tərtib reaksiyaların kinetik tənliyini

$$-\frac{dc}{dt} = kc, \quad (55)$$

ikinci tərtib reaksiyaların kinetik tənliyini

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2, \quad (56)$$

üçüncü tərtib reaksiyaların kinetik tənliyini isə

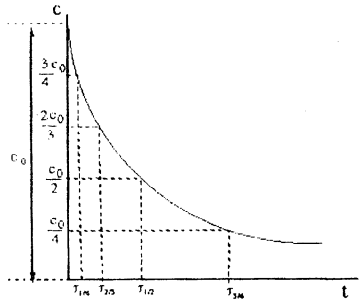
$$-\frac{dc}{dt} = kc^3 \quad (57)$$

kimi yaza bilərik.

(55-57) tənliklərini inteqralladıqda aşağıdakı ifadələr alınır:

$$\ln c = \ln c_0 - kt, \quad (58)$$

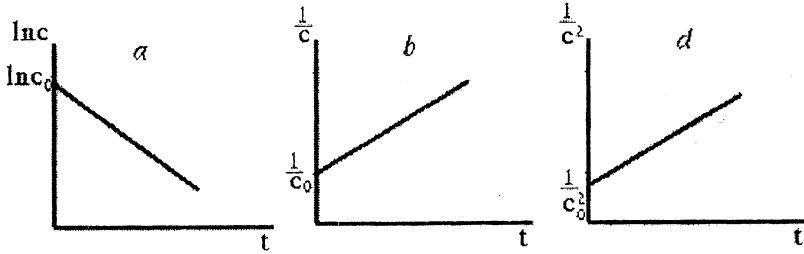
$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + kt, \quad (59)$$



Şəkil 10. Reaksiyaya daxil olan maddənin qatılığının zamandan asılı olaraq dəyişməsi

$$\frac{1}{c^2} = \frac{1}{c_0^2} + 2kt \quad (60)$$

(58-60) tənliklərindən görüldüyü kimi, təcrübi nəticələrdən $\ln c - t$, $\frac{1}{c} - t$ və $\frac{1}{c^2} - t$ koordinatlarında düz xəttin alınması bu reaksiyalar üçün tərtibin uyğun olaraq bir, iki və üç olduğunu göstərir (şəkil 11).

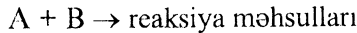


Şəkil 11. Birinci (a), ikinci (b) və üçüncü (d) tərtib reaksiyalarda qatılığın zamandan asılılığı.

Təcrübi nəticələrin göstərilən koordinatlarda düz xətt verməməsi reaksiyanın mürəkkəb mexanizmlə getdiyini göstərir.

✓ 4. Reaksiyanın tərtibini Vant-Hoff tərəfindən təklif olunmuş təcrid (izolə) üsulu ilə təyin etmək mümkündür.

Reaksiya tənliyində iştirak edən maddələrdən biri istisna olmaqla (məsələn, A maddəsi) digər maddələrin qatılıqlarını elə artıq miqdarda götürmək lazımdır ki, onların qatılıqları reaksiya gedində praktik dəyişməsin. Sadəlik üçün aşağıdakı reaksiyanı nəzərdən keçirək.



Bu halda A maddəsinin iki müxtəlif başlanğıc qatılığında reaksiyanın sürəti təyin edilir və buna əsasən reaksiyanın A maddəsinə görə fərdi tərtibi hesablanır.

Birinci qatılıq (c'_A) üçün reaksiyanın sürəti

$$-\frac{dc'_A}{dt} = k(c'_A)^{n_A},$$

ikinci qatılıq (c''_A) üçün isə

$$-\frac{dc_A''}{dt} = k(c_A'')^{n_A}$$

olar.

Əvvəlki ifadəni axırıncıya bölək.

$$\frac{dc_A'}{dt} = \left(\frac{c_A'}{c_A''} \right)^{n_A}$$

Sonuncu ifadəni loqariflədikdə reaksiyanın A maddəsinə görə tərtibi üçün alırıq:

$$n_A = \frac{\ln \frac{dc_A'}{dt} - \ln \frac{dc_A''}{dt}}{\ln c_A' - \ln c_A''}$$

A maddəsinə görə reaksiyanın tərtibi ya qatılıq – zaman əyrisini qrafik differensiallamaqla, ya da axırıncı tənliyin sürətindəki törəmələri sonlu fərqlərlə əvəz etmək yolu ilə hesablanır.

$$n_A = \frac{\ln \frac{\Delta c_A'}{\Delta t} - \ln \frac{\Delta c_A''}{\Delta t}}{\ln c_A' - \ln c_A''}$$

Eyni yolla $c_B \ll c_A$ olduğu halda reaksiyanın B komponentinə görə fərdi tərtibini hesablamaq olar.

Reaksiyanın ümumi tərtibi

$$n = n_A + n_B$$

olar.

✓ § 7. Reaksiya sürətinə temperaturun təsiri.

① Arrenius tənliyi

Reaksiyaya daxil olan maddələrin verilmiş qatılığında reaksiyanın sürəti temperaturdan asılı olan onun sürət sabitilə xarakterizə olunur. Ona görə reaksiya sürətinin temperatur asılılığını

təyin etdikdə onun sürət sabitinin temperatur asılılığını tapmaq kifayətdir.

Reaksiyanın sürət sabitinə temperaturun təsiri kimyəvi reaksiya sürətinin temperatur əmsalı ilə (γ) qiymətləndirilir. γ temperatur 10°C yüksəldikdə reaksiyanın sürət sabitinin neçə dəfə artacağını göstərir və

$$\gamma = \frac{k_{T+10^0}}{k_T} \quad (61)$$

nisbət ilə müəyyən olunur. k_T və k_{T+10^0} , uyğun olaraq T və $T+10^0$ temperaturlarında reaksiyanın sürət sabitləridir. γ -nın qiyməti tam və kəsr ədəd ola bilər.

Temperatur 20°C dəyişdikdə (61) tənliyini aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$\gamma = \frac{k_{T+20^0}}{k_{T+10^0}} \quad (62)$$

(61) tənliyindən $\gamma k_T = k_{T+10^0}$ olduğunu nəzərə almaqla (62) ifadəsini belə yazı bilərik:

$$\gamma^2 = \frac{k_{T+20^0}}{k_T} = \frac{k_{T+2 \cdot 10^0}}{k_T}$$

Temperatur dəyişməsi $n \cdot 10^\circ\text{C}$ olarsa, (61) tənliyi aşağıdakı şəkildə yazılır:

$$\gamma^n = \frac{k_{T+n \cdot 10^0}}{k_T}$$

Vant-Hoff qaydasına görə temperatur 10°C yüksəldikdə reaksiyanın sürəti 2-4 dəfə artır. Reaksiya sürətinin temperatur əmsalının qiyməti üçə bərabər olduqda temperaturun 100°C yüksəlməsi reaksiya sürətini $3^{10} = 59049$ dəfə artırır.

(61) tənliyini loqarifmləyək:

$$\ln \gamma = \ln k_{T+10^0} - \ln k_T \quad (63)$$

Sağ tərəfdəki fərqi $\Delta \ln k$ ilə işarə etsək

$$\ln \gamma = \Delta \ln k$$

alınır. Bu tənliyi $\Delta T = 10^0$ -yə bölsək

$$\frac{\Delta \ln k}{\Delta T} = \frac{\ln \gamma}{10}$$

və ya

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\ln \gamma}{10}$$

alınar. Bu tənliyi inteqralladıqda

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{\ln \bar{\gamma}}{10} (T_2 - T_1) \quad (64)$$

alınır. Burada, $\bar{\gamma}$ - $(T_1 - T_2)$ temperatur intervalındaki reaksiya sürətinin temperatur əmsalının orta qiymətidir.

(64) tənliyi təqribi xarakter daşıyır.

Reaksiyanın sürət sabitinin temperaturdan dəqiq asılılığı Vant – Hoffun izoxor tənliyindən alınır. Bu tənliyə görə

$$\frac{d \ln K_V}{dT} = \frac{Q_V}{RT^2} \quad (65)$$

burada, K_V - reaksiyanın sabit həcmdəki tarazlıq əmsalı, Q_V - onun sabit həcmdəki istilik effekti, R - universal qaz sabitidir.

(65) ifadəsini belə yazmaq:

$$\frac{d \ln \frac{k_1}{k_2}}{dT} = \frac{d \ln k_1 - d \ln k_2}{dT} = \frac{Q_V}{RT^2}$$

İstilik effektini iki kəmiyyətin fərqi kimi yazmaq:

$$Q_V = E_1 - E_2$$

Onda

$$\frac{d \ln k_1 - d \ln k_2}{dT} = \frac{E_1 - E_2}{RT^2}$$

və ya

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} - \frac{E_2}{RT^2}$$

Bu tənliyi aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} + B,$$

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} + B$$

Təcrübə göstərir ki, $B=0$. Onda alırıq:

$$\boxed{\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}} \quad (66)$$

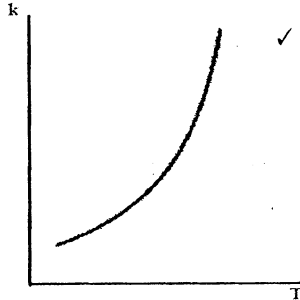
Bu tənlik reaksiyanın sürət sabitinin temperatur asılılığını göstərir və Arrhenius tənliyi adlanır. Ölçü vahidi enerjinin ölçü vahidi olan E aktivləşmə enerjisi adlanır. Bu enerji rəhbət enerjisinə uyğundur. Əksər reaksiyaların aktivləşmə enerjisi, adətən, 80-240 kC/mol intervalında dəyişir. Lakin aktivləşmə enerjisi bu həddən kənara çıxan reaksiyalar da müşahidə olunur.

Aktivləşmə enerjisinin temperaturdan asılı olmamasını qəbul edib, (66) ifadəsini inteqralladıqda

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT}, \quad (67)$$

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (68)$$

tənlikləri alınır. Buradan göründüyü kimi, reaksiyanın sürət sabiti temperaturdan asılı olaraq kəskin (eksponensial) dəyişir (şəkil 12) Burada, k_0 – eksponensial hədd qarşısındakı vuruq adlanır və birinci yaxınlıqda temperaturdan asılı deyildir.



Şəkil 12. Reaksiyanın sürət sabitinin temperaturdan asılılığı

Reaksiya sürətinin temperatur əmsali aktivləşmə enerjisinin qiyməti böyük olan reaksiyalar üçün böyük

olur. (67) ifadəsini $T+10$ və T temperaturları üçün yazaq.

$$\ln k_{T+10^0} = -\frac{E}{R(T+10)} + \ln k_0$$

$$\ln k_T = -\frac{E}{RT} + \ln k_0$$

Bu tənlikləri nəzərə alaraq, (63) ifadəsini aşağıdakı kimi yaza bilərik:

$$\ln \gamma = -\frac{E}{R(T+10)} + \frac{E}{RT} = \frac{10E}{R(T+10)T}$$

Yüksək temperaturlarda $T+10^0 \approx T$ olduğunu nəzərə alsaq, onda alarıq:

$$\ln \gamma = \frac{10E}{RT^2}$$

Bu ifadədən görüldüyü kimi, temperaturun yüksəlməsilə γ azalır və vahidə yaxınlaşır.

Aktivləşmə enerjisi böyük olan reaksiyaların sürəti (sürət sabiti) temperaturun dəyişməsilə kəskin dəyişir. Aktivləşmə enerjisi kiçik olan reaksiyaların sürəti temperaturdan zəif asılı olur.

Aktivləşmə enerjisini reaksiyanın sürət sabitini iki temperaturda təyin etməklə hesablamaq olar. (66) ifadəsini T_1-T_2 temperatur intervalında inteqralladıqda alarıq:

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

və ya

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}$$

burada, k_{T_1} və k_{T_2} - T_1 və T_2 temperaturlarındakı reaksiyanın sürət sabitləridir. Buradan

$$E = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}}{T_2 - T_1}$$

və ya

$$E = \frac{2.303RT_1T_2 \lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}}{T_2 - T_1}$$

Aktivləşmə enerjisinin bu yolla hesablanması dəqiq olmadığından, adətən, onu qrafik üsulla hesablayırlar. Bunun üçün reaksiyanın sürət sabitinin temperatur asılılığı məlum olmalıdır.

✓ (67) tənliyindən göründüyü kimi, $\ln k - \frac{1}{T}$ asılılığı (buna bəzən Arrenius koordinatorları da deyilir) düz xətt verir (şəkil 13, 1 xətti)

və onun bucaq əmsalından ($\operatorname{tg} \alpha = -\frac{E}{R}$) aktivləşmə enerjisinin qiyməti hesablanır.

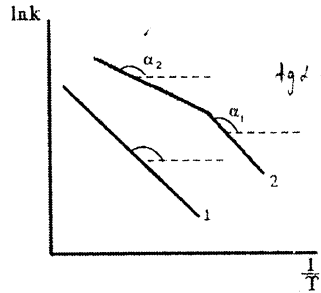
Bəzi hallarda $\ln k - \frac{1}{T}$ asılılığı bir-birilə kəsişən iki düz xətt verir (şəkil 13, 2 xətti). Bu, müəyyən temperaturdan sonra reaksiya mexanizminin dəyişməsi ilə əlaqədar olur.

Belə qəbul etmək olar ki, reaksiya sürətinin temperaturdan kəskin asılı olması molekulların toqquşmalarının sayının dəyişməsi ilə əlaqədardır. Lakin qazların kinetik nəzəriyyəsinə əsasən, aparılan hesablamalar temperaturun yüksəlməsilə toqquşmalar sayının çox az olduğunu göstərir. T_1 temperaturunda toqquşmaların sayı Z_1 , T_2 temperaturunda Z_2 olarsa, qazların kinetik nəzəriyyəsinə görə toqquşmaların sayının müxtəlif temperaturlardakı nisbəti

$$\frac{Z_2}{Z_1} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}$$

şəklində verilir. Temperaturun 100°C dəyişməsi zamanı, məsələn, $T_1=273$, $T_2=373$ K olduqda

$$\frac{Z_2}{Z_1} = \sqrt{\frac{373}{273}} = 1,2$$



Şəkil 13. Reaksiyanın sürət sabitinin temperaturun tərs qiymətindən asılılığı

alınır. Göründüyü kimi, temperaturun 100°C yüksəlməsi toqquşmaların sayını ancaq 1,2 dəfə artırır. Bununla əlaqədar olaraq Arrhenius belə fikir irəli sürmüşdür ki, reaksiya ancaq o zaman baş verir ki, toqquşan molekulların enerjisi bütün molekulların orta enerjisinə nisbətən müəyyən qədər əlavə enerjiyə malik olsun. Belə əlavə enerjiyə malik olan molekullar aktiv molekullar, molekulların aktiv hala keçməsi üçün lazım olan enerjiyə isə aktivləşmə enerjisi deyilir. Aktiv molekullar sayının (N_{ak}) ümumi molekullar sayına (N_0) nisbəti aktiv molekulların hissəsinə ($e^{-E/RT}$) bərabərdir.

$$\frac{N_{ak}}{N_0} = e^{-E/RT}$$

Bu ifadəni iki temperatur (T_1 və T_2) üçün yazaq:

$$\frac{N'_{ak}}{N_0} = e^{-E/RT_1} \quad (69)$$

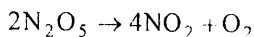
$$\frac{N''_{ak}}{N_0} = e^{-E/RT_2} \quad (70)$$

burada, N'_{ak} və N''_{ak} üyğun olaraq, T_1 və T_2 temperaturlarında aktiv molekulların sayıdır.

(70) ifadəsini (69) tənliyinə bölsək alarıq:

$$\frac{N''_{ak}}{N'_{ak}} = e^{\frac{E(T_2-T_1)}{RT_1T_2}}$$

Məsələn, aktivləşmə enerjisi 103300 kC/mol olan azot 5-oksidin parçalanması reaksiyasının



temperaturunu $T_1=298$ K-dən $T_2=398$ K-ə kimi dəyişdikdə

$$\frac{N''_{ak}}{N'_{ak}} = e^{\frac{103300(398-298)}{8,31 \cdot 298 \cdot 398}} \approx 35000$$

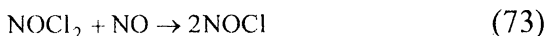
olur. Göründüyü kimi, temperaturun 100°C artması aktiv molekullar sayının 35 min dəfə artmasına səbəb olur. Deməli, tempe-

raturun yüksəlməsi ilə reaksiya sürətinin artması, əsasən sisitemdə aktiv molekulların sayının artması ilə əlaqədardır.

Bəzi reaksiyalar istisna olmaqla, bütün reaksiyaların sürəti temperaturun yüksəlməsi ilə artır. Bu qanunauyğunluqdan kənara çıxan reaksiyalara misal olaraq



sistemi göstərilə bilər. Bu sistem üçün reaksiya sürəti temperaturun artması ilə azalır. Reaksiyanın gedişini aşağıdakı mərhələlərə ayırmaq olar:

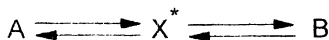


Axırncı tənlikləri tərəf-tərəfə topladıqda (71) tənliyi alınır. Temperatur artdıqca (72) reaksiyasında tarazlıq sol tərəfə yönəldiyindən, (73) reaksiyasının sürəti NOCl_2 -nin qatılığının azalması nəticəsində azalır. Ona görə də (71) reaksiyasının sürəti temperaturun yüksəlməsi ilə azalır.

Arrenius tənliyinə görə, molekulun reaksiyaya daxil olması üçün o, E aktivləşmə enerjisinə malik olmalıdır.

Aktivləşmə enerjisinin qiyməti böyük olduqda, molekulun reaksiyaya daxil olması üçün tələb olunan enerjinin də qiyməti böyük olduğundan belə reaksiyalar kiçik sürətlə gedir.

Maddənin reaksiya məhsuluna çevrilməsini aşağıdakı ümumi sxemlə göstərmək olar:



X^* aktiv kompleksdir. Aktiv komplekslə aralıq maddə kimi deyil, molekulda kimyəvi rabitələrdən birinin qırılmış halı kimi baxmaq olar.

A maddəsini B maddəsinə çevirmək üçün, onu X^* halına kimi aktivləşdirmək lazımdır. Eləcə də B-ni A-ya çevirdikdə, B-ni X^* halına kimi aktivləşdirmək tələb olunur. Düz və əks istiqamətlərdə gedən reaksiyaların aktivləşmə enerjiləri arasındakı əlaqə 14-cü şəkildə göstərilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi, A maddəsinin

molekulları E enerjisini udaraq aktiv kompleksə - X^* çevrilir. A maddəsinin ehtiyat enerjisi B maddəsinin ehtiyat enerjisindən yüksək olduğundan, $X^* \rightarrow B$ prosesində daxili enerji azalır. $\Delta U = U_2 - U_1 < 0$. Sabit həcmdə daxili enerjinin bu azalması (ΔU) ayrılan istilik (Q) şəklində təzahür olunur.

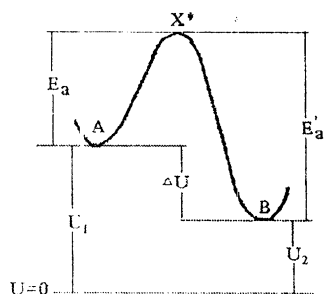
Reaksiya əks istiqamətdə getdikdə (şəkil 14) onun aktivləşmə enerjisi (E') düz istiqamətdə gedən reaksiyanın aktivləşmə enerjisindən (E) ΔU qədər böyük olur:

$$E' = E + \Delta U$$

$B \rightarrow A$ reaksiyası (əks istiqamətdə gedən reaksiya) endotermik olduğundan ΔU -nun işarəsi müsbətdir. $\Delta U = U_2 - U_1 > 0$.

Aktivləşmə enerjisini kalorimetrdə təyin etmək mümkün deyildir. Bu, aktiv kompleksin yaşama müddətinin çox kiçik olması ilə əlaqədardır.

Yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi, aktivləşmə enerjisini $\ln k - \frac{1}{T}$ asılılığından hesablamaq olar.



Şəkil 14. Ekzotermik reaksiyada enerjinin dəyişməsi.

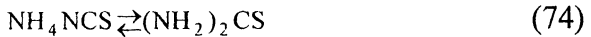
FƏSİL 2

MÜRƏKKƏB REAKSİYALAR

§ 8. Birinci tərtib dönən reaksiyalar

Nəzəri cəhətdən bütün reaksiyalar müəyyən dərəcədə dönəndir. Lakin bəzi reaksiyalar praktik olaraq axıra qədər gedir, yəni reaksiya başa çatdıqdan sonra sistemdə başlanğıc maddələrin qalması müşahidə olunmur. Bu fəsildə axıra kimi getməyən (dönən) reaksiyalara baxaq.

Birinci tərtib dönən reaksiyalara misal olaraq ammonium-tiosianatın tiosidik cövhərinə çevrilməsini göstərmək olar:



Ümumi halda ən sadə (hər iki istiqamətdə birinci tərtib) dönən reaksiyanı aşağıdakı sxemlə göstərmək olar:



Başlanğıc halda sistemdə A və B maddələrinin mol sayını uyğun olaraq a və b ilə işarə edək. t anında reaksiyaya daxil olan A maddəsinin mol sayı x olarsa, onda həmin ana uyğun sistemdə $a-x$ mol A və $b+x$ mol B maddəsi olacaq.

Reaksiya eyni zamanda iki əks istiqamətdə getdikdə onun sürəti düz və əks istiqamətlərdə gedən reaksiyaların sürətləri fərqi bərabər olduğundan (75) reaksiyasının ümumi sürəti üçün kimyəvi reaksiyaların asılı olmaması prinsipinə uyğun olaraq yazmaq olar:

$$\frac{d(a-x)}{Vdt} = \frac{k_1}{V}(a-x) - \frac{k_2}{V}(b+x)$$

və ya

$$\left(\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2(b+x) \right) V \quad (76)$$

Bu tənliyi aşağıdakı şəkildə yazsaq:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2) \left(\frac{ak_1 - bk_2}{k_1 + k_2} - x \right)$$

$$\frac{ak_1 - bk_2}{k_1 + k_2} = L \quad (77)$$

ilə işarə edib sonuncu tənliyi belə yazaq:

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

Axırınıcı tənliyi inteqrallayaq.

$$-\ln(L - x) = (k_1 + k_2)t + \text{const}$$

$t=0$ olduqda $x=0$ olduğundan, onda inteqrallama sabiti üçün alırıq:

$$-\ln L = \text{const}$$

Bu ifadələrdən alınır:

$$-\ln(L - x) = (k_1 + k_2)t - \ln L$$

və ya

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{L}{L - x} \quad (78)$$

Düz və əks istiqamətlərdəki reaksiyaların sürət sabitlərinin cəmini tapmaq üçün L-in qiyməti məlumd olmalıdır. (77)

ifadəsinin sürət və məxrəcini k_2 -yə bölüb və $\frac{k_1}{k_2}$ -nin reaksiyasının

tarazlıq sabiti (K) olmasını nəzərə almaqla onu aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$L = \frac{aK - b}{K + 1}$$

Axırınıcı ifadəni nəzərə almaqla (78) tənliyini

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{\frac{aK - b}{K + 1}}{\frac{aK - b}{K + 1} - x}$$

və ya $b=0$ olduqda

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{aK}{aK - x(K+1)} \quad (79)$$

şəklində yazmaq olar.

Reaksiyanın tarazlıq halında onun sürəti sıfıra bərabər olduğundan (76) tənli yindən alırıq:

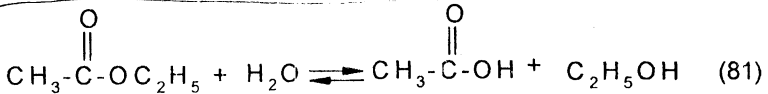
$$\frac{dx}{dt} = 0; \quad K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{b + x_\infty}{a - x_\infty} \quad (80)$$

(80) ifadəsindən reaksiyanın tarazlıq sabiti hesablanır. Burada x_∞ tarazlıq halına uyğun A maddəsinin reaksiyaya daxil olan mol sayını göstərir.

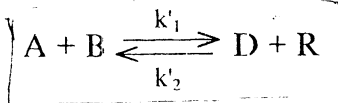
(79) tənliyindən $(k_1 + k_2)$ -nin cəmini, (80) ifadəsindən isə $\frac{k_1}{k_2}$ nisbətini bilməklə k_1 və k_2 -nin ayrılıqda qiymətləri hesablanır.

§9. İkinci tərtib döən reaksiyalar

İkinci tərtib döən reaksiyalara misal olaraq mürəkkəb efrin hidrolizini və efrinləşmə reaksiyasını göstərmək olar.



İkinci tərtib döən, reaksiyanı ümumi şəkildə aşağıdakı kimi göstərmək olar.



Başlanğıc haldə ($t=0$) A və B maddələrinin mol sayını a , t anında A (eləcə də B) maddəsinin reaksiyaya daxil olan miqdarını x ilə işarə etsək, həmin anda onun reaksiyaya daxil olmayan mol sayı $(a-x)$ olacaqdır.

İkinci tərtib döən reaksiyanın ümumi (81) sürəti düz və əks istiqamətlərdəki reaksiyaların sürətləri fərqiinə bərabər olduğundan, yazı bilərik:

$$-\frac{d(a-x)}{Vdt} = \frac{k_1'}{V^2}(a-x)^2 - \frac{k_2'}{V^2}x^2$$

və ya

$$\sqrt{\frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{V}(a-x)^2 - \frac{k_2}{V}x^2}$$

Sonuncu ifadədə $\frac{k_1}{V} = k_1$ və $\frac{k_2}{V} = k_2$ ilə işarə etsək alırıq:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)^2 - k_2x^2 \quad (82)$$

Bu ifadəni aşağıdakı kimi yazmaq:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 - k_2) \left(x^2 - \frac{2ak_1}{k_1 - k_2}x + \frac{a^2k_1}{k_1 - k_2} \right)$$

Sağ tərəfdəki ikinci mütərizədəki kəsrin surət və məxrəcələrini k_2 -yə bölüb, k_1/k_2 nisbətinin tarazlıq sabitinə (K) bərabər olduğunu nəzərə alsaq, axırıncı ifadəni aşağıdakı şəkildə yazmaqla bilirik:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 - k_2) \left(x^2 - \frac{2aK}{K-1}x + \frac{a^2K}{K-1} \right)$$

Bu ifadəni aşağıdakı formada da yazmaq olar:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 - k_2)(m_1 - x)(m_2 - x) \quad (83)$$

burada, m_1 və m_2

$$\left(x^2 - \frac{2aK}{K-1}x + \frac{a^2K}{K-1} \right) = 0$$

kvadrat tənliyinin kökləridir:

$$m_{1,2} = \frac{aK}{K-1} \pm \sqrt{\frac{a^2K^2}{(K-1)^2} - \frac{a^2K}{K-1}}$$

və ya

$$m_{1,2} = \frac{a(K \pm \sqrt{K})}{K-1} \quad (84)$$

(83) ifadəsini inteqralladıqda

$$k_1 - k_2 = \frac{1}{(m_1 - m_2)t} \ln \frac{m_2(m_1 - x)}{m_1(m_2 - x)} \quad (85)$$

alınır.

Tarazlıq halında $\frac{dx}{dt} = 0$ olduğundan (82) tənliyindən

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{x_\infty^2}{(a - x_\infty)^2} \quad (86)$$

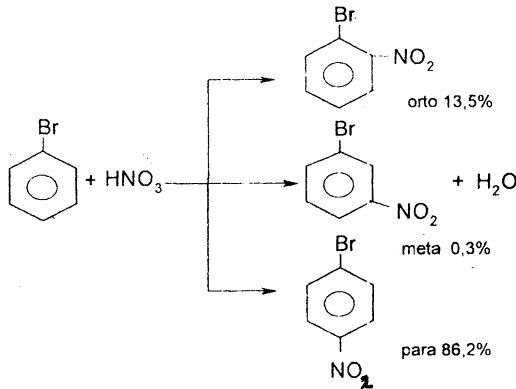
alınır. (86)-dan tarazlıq sabitinin (K) qiymətinə əsasən k_1/k_2 nisbəti və (84) tənliyindən m_1 və m_2 -nin qiymətlərini bilməklə (85) ifadəsindən $(k_1 - k_2)$ fərqi, $(k_1 - k_2)$ və k_1/k_2 -nin qiymətlərindən isə k_1 və k_2 ayrılıqda hesa olunur.

§10. Paralel reaksiyalar

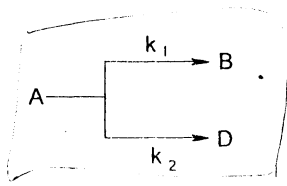
(10)

Bəzi hallarda başlanğıc maddə iki və daha çox istiqamətdə müxtəlif reaksiya məhsullarına çevrilir. Belə reaksiyalar paralel reaksiyalar adlanır.

Paralel reaksiyalara misal olaraq brombenzolun nitrolaşmasını, yaxud Bertole duzunun parçalanmasını göstərmək olar.



Ümumi halda ən sadə (iki birinci tərtib dönməyən) paralel reaksiyaları belə göstərmək olar:



Başlangıç halda ($t=0$) A maddəsinin mol sayını a , onun t anında reaksiyaya daxil olan mol sayını x ilə işarə edək. Onda t anına uyğun reaksiyaya girməyən A maddəsinin mol sayı $(a-x)$ olacaq.

Fərz edək ki, t anında x_1 mol B və x_2 mol D maddəsi əmələ gəlir. Şübhəsiz ki, $x=x_1+x_2$.

B və D maddələrinin əmələgəlmə sürətlərinin tənliklərini yazaq:

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1(a-x), \quad (87)$$

$$\frac{dx_2}{dt} = k_2(a-x) \quad (88)$$

Reaksiyanın ümumi sürəti paralel reaksiyaların sürətləri cəminə bərabərdir:

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

və ya

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(a-x) \quad (89)$$

(89) tənliyinin inteqrallanmasından

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (90)$$

ifadəsi alınır.

(87) və (88) ifadələrini bir-birinə bölüb, alınmış

$$\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{k_1}{k_2}$$

tənliyini inteqralladıqda aşağıdakı tənlik alınır:

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{k_1}{k_2} + \text{const}$$

Hər iki reaksiya eyni zamanda başlayarsa, $t=0$ olduqda $x_1=0$, $x_2=0$ və $\text{const}=0$ olur. Ona görə

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{k_1}{k_2} \quad (91)$$

Reaksiyanın bütün gedişi zamanı və eləcə də onun sonunda paralel reaksiyalar üzrə alınan məhsulların miqdarlarının nisbəti sabit qalır.

Qeyd edək ki, k_1 və k_2 müxtəlif reaksiyaların sürət sabitləri olduğundan, burada k_1/k_2 nisbəti tarazlıq sabitini göstərmir. (90) ifadəsindən k_1+k_2 və eyni zamana (t) uyğun x_1 və x_2 -nin qiymətlərini bilməklə (91) tənliyindən k_1/k_2 nisbəti hesablanır. (k_1+k_2) və k_1/k_2 -nin qiymətləri k_1 və k_2 -ni ayrılıqda hesablamağa imkan verir.

Yuxarıdakı tənliklər birinci tərtib dönməyən paralel reaksiyalar üçün doğrudur.

İkinci tərtib dönməyən iki paralel reaksiya üçün kinetik tənlik aşağıdakı kimi olur:

$$\sqrt{k_1 + k_2} = \frac{1}{(a-b)t} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

(90) ifadəsindən t anına uyğun reaksiyaya girməyən A maddəsinin mol sayı ($a-x$)

$$\begin{aligned} \frac{a}{a-x} &= e^{(k_1+k_2)t}, \\ a-x &= a e^{-(k_1+k_2)t} \end{aligned} \quad (92)$$

olar.

($a-x$)-in qiymətini (87) ifadəsində yerinə yazsaq.

$$dx_1 = ak_1 e^{-(k_1+k_2)t} dt$$

Alınmış tənliyi inteqrallayaq.

$$x_1 = -\frac{ak_1}{k_1+k_2} e^{-(k_1+k_2)t} + \text{const}$$

Əgər $t=0$ olduqda $x_1=0$ olarsa, onda

$$\text{const} = \frac{ak_1}{k_1 + k_2}$$

və

$$x = \frac{ak_1}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}]$$

olar.

Buradan göründüyü kimi, $t=\infty$ olduqda $x_{1\infty} = \frac{ak_1}{k_1 + k_2}$ alınır. $(a-x)$ -in qiymətini (88) tənliyində yerinə yazıb, eyni qayda ilə

$$x_2 = \frac{ak_2}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}]$$

olduğunu göstərmək olar. Buradan $t=\infty$ olduqda, $x_{2\infty} = \frac{ak_2}{k_1 + k_2}$

alınır. Onda $x_{1\infty} + x_{2\infty} = a$ olur.

Paralel reaksiyaların sürətləri bir-birindən kəskin fərqlənərsə, sürəti yüksək olan reaksiya əsas, digərləri isə əlavə reaksiyalar adlanır.

§11. Ardıcıl reaksiyalar

(11) (12)

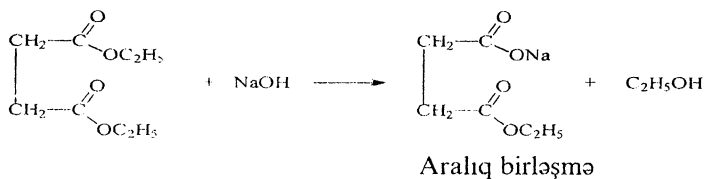
Çoxlu sayda reaksiyalarda başlanğıc maddələr aralıq mərhələlərdə gedən reaksiyalar nəticəsində reaksiya məhsullarına çevrilir. Belə hallarda reaksiyanın sürəti başlanğıc maddələrin bilavasitə reaksiya məhsullarına çevrilməsi nəzərə alınmaqla çıxarılmış kinetik tənliklərə tabe olmur.

Aralıq mərhələlərin (mərhələnin) iştirakı ilə gedən reaksiyalarda reaksiya sürətilə qatılıq arasında asılılıq xətti olmadığından təcrübə nəticələrinə əsasən (25), (38), (46) tənliklərindən hesablanan reaksiyanın sürət sabitinin qiymətləri bir-birindən fərqlənir (sabit olmur). Belə nəticələr reaksiyanın mürəkkəb mexanizmlə getdiyini göstərir.

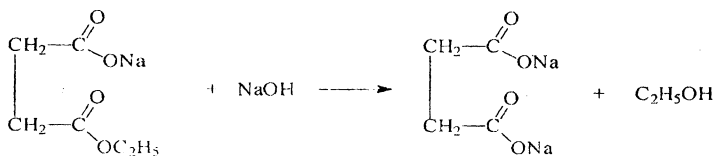
Əksər hallarda başlanğıc maddələr bilavasitə deyil, əvvəlcə onlardan alınmış aralıq birləşmələrin sonrakı çevrilmələri nəticə-

sində reaksiya məhsullarını əmələ gətirir.

Ardıcıl reaksiyalara misal olaraq natrium-hidroksidlə kəhrəba turşusunun etil efirinin sabunlaşmasını göstərmək olar:



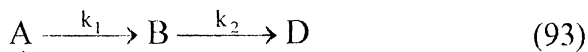
Aralıq birləşmə NaOH-la reaksiyaya girərək reaksiya məhsuluna çevrilir.



✓ Aralıq birləşmənin əmələ gəlməsilə gedən reaksiyalar ardıcıl və ya konsektiv reaksiyalar adlanır. Belə reaksiyaların əksəriyyəti çoxpilləli ardıcıl reaksiyalardır. Çox hallarda belə reaksiyaların mexanizmi məlum olmadığından onların mərhələlər üzrə ehtimal olunan sxemi, adətən, ümumi reaksiyanın kinetik tənliyinə əsasən tərtib edilir.

Eyni reaksiya üçün müxtəlif sxemlər təklif etməklə eyni kinetik tənliklər almaq olar. Ona görə hesablamadan alınan kinetik tənliyin təcrübi nəticələrlə uyğunluq təşkil etməsi reaksiya üçün təklif olunmuş sxemin daha ehtimallı olduğunu göstərir. Sadə reaksiyalar ($A \rightarrow B$) iki kinetik əyri və iki diferensial tənliklə xarakterizə olunur. Reaksiyanın gedişində mərhələlərin sayı artdıqca reaksiyanın kinetikasi çoxlu sayda diferensial tənliklər sistemi ilə təsvir olunur.

Fərz edək ki, sistemdə aşağıdakı iki birinci tərtib dönməyən ardıcıl reaksiya gedir:



burada, B aralıq məhsulu (maddəni) göstərir.

Tutaq ki, $t=0$ anında A maddəsinin mol sayı a , B və D komponentlərin mol sayı sıfırdır. t anına uyğun A maddəsinin reak-

siyaya daxil olan mol sayı x olarsa, onda həmin vaxtda A maddəsinin reaksiyaya daxil olmayan mol sayı $(a-x)$ olacaq. A maddəsi əvvəl B maddəsinə, o isə öz növbəsində D maddəsinə çevrilir. Əgər t anına uyğun anda y mol D maddəsi əmələ gələrsə, onda həmin vaxt sistemdə $(x-y)$ mol B maddəsi olacaq. (93) tənliyinə əsasən A maddəsinin B maddəsinə çevrilmə sürəti üçün yazıla bilər:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) \quad (94)$$

Bu ifadəni inteqralladıqda

$$a-x = ae^{-k_1 t}, \quad (95)$$

$$x = a(1 - e^{-k_1 t}) \quad (96)$$

tənlikləri alınır.

Aralıq məhsulun (B) reaksiya məhsuluna (D) çevrilmə sürəti aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$\frac{dy}{dt} = k_2(x-y) = k_2x - k_2y \quad (97)$$

(96) tənliyindən x -in qiymətini (97) ifadəsində yerinə yazsaq, alırıq:

$$\frac{dy}{dt} + k_2y = ak_2(1 - e^{-k_1 t}) \quad (98)$$

Bu tənliyi inteqrallamaq üçün fərz edək ki, bu ifadənin sağ tərəfi sifıra bərabərdir. Onda (98) tənliyini aşağıdakı kimi yazıb

$$\frac{dy}{y} = -k_2 dt$$

inteqrallasaq, alırıq:

$$\ln y = -k_2 t + \ln C$$

və ya

$$y = Ce^{-k_2 t} \quad (99)$$

burada, C – inteqrallama sabitidir.

Bu ifadəni aldıqda (98) tənliyinin sol tərəfinin sifıra bərabər olması qəbul olunmuşdur. Həmin tənlikdən görüldüyü kimi, sağ tərəf sı-

für olmayıb, zamanın funksiyasıdır. Ona görə (99) ifadəsində C-yə zamanın funksiyası kimi baxıb həmin tənliyin zamana görə törəməsini alaraq

$$\frac{dy}{dt} = \frac{dC}{dt} e^{-k_2 t} - C k_2 e^{-k_2 t} \quad (100)$$

(99) və (100) ifadələrini (98) tənliyində nəzərə alaraq

$$\frac{dC}{dt} = \frac{ak_2(1 - e^{-k_2 t})}{e^{-k_2 t}}$$

və ya

$$dC = ak_2 e^{k_2 t} dt - ak_2 e^{(k_2 - k_1)t} dt$$

Bu ifadəni inteqralladıqda alırıq:

$$C = a e^{k_2 t} - \frac{ak_2}{k_2 - k_1} e^{(k_2 - k_1)t} + C_1$$

burada, C_1 – inteqrallama sabitidir.

C-nin qiymətini (99) tənliyində yerinə yazaq.

$$y = a - \frac{ak_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + C_1 e^{-k_2 t} \quad (101)$$

Başlanğıc şərtə görə $t=0$ olduqda $y=0$ olur. Onda inteqrallama sabiti aşağıdakı ifadəyə bərabər olar:

$$C_1 = \frac{ak_1}{k_2 - k_1} \quad (102)$$

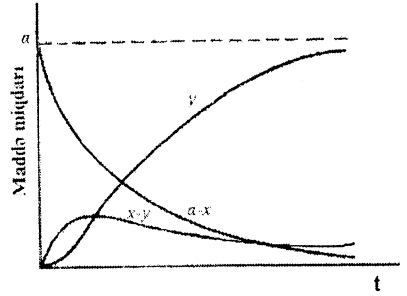
(101) və (102) ifadələrindən alırıq

$$y = a \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right) \quad (103)$$

Bu tənlik k_1 və k_2 -nin qiymətlərinə əsasən t anına uyğun reaksiya məhsulunun miqdarını hesablamağa imkan verir. Aralıq məhsulun miqdarı (96) və (103) tənliklərinin fərqindən hesablanır.

$$x - y = \frac{ak_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (104)$$

Başlanğıc maddə, aralıq birləşmə və reaksiya məhsulunun miqdarlarının zamandan asılılığı 15-ci şəkildə verilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi, $y=f(t)$ əyrisində dönüş, $x-y=f(t)$ əyrisində isə maksimum nöqtələri müşahidə olunur. Çox vaxt reaksiya başlanmasından müəyyən an keçənə kimi reaksiya məhsulunu sistemdə müşahidə etmək olmur. Bu vaxt induksiya dövrü adlanır. Ardıcıl reaksiyalarda induksiya dövrünün müşahidə olunması onların əsas xüsusiyyətlərindən biri hesab olunur.



Şəkil 15. Birinci tərtib ardıcıl reaksiyada komponentlərin miqdarının zamandan asılı olaraq dəyişməsi

Sistemdə aralıq məhsulun maksimal miqdarına uyğun vaxtı (t_{\max}) tapmaq üçün (104) tənliyini zamana görə diferensiallayaq:

$$\frac{d(x - y)}{dt} = \frac{ak_1}{k_2 - k_1} (-k_1 e^{-k_1 t} + k_2 e^{-k_2 t})$$

Maksimum nöqtəsində $\left(\frac{d(x - y)}{dt}\right)_{\max} = 0$ və $\frac{ak_1 k_2}{k_2 - k_1} \neq 0$ olduğundan yazıb bilərik:

$$k_2 e^{-k_2 t_{\max}} = k_1 e^{-k_1 t_{\max}}$$

Bu ifadəni loqarifmlədikdə alarıq:

$$\ln k_2 - k_2 t_{\max} = \ln k_1 - k_1 t_{\max}$$

Buradan

$$t_{\max} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1} \quad (105)$$

$\frac{k_2}{k_1} = r$ -lə işarə edək, onda (105) tənliyini aşağıdakı kimi yaz

bilərik:

$$t_{max} = \frac{\ln r}{(r-1)k_1} \quad (106)$$

Dönüş nöqtəsinə uyğun vaxtı ($t_{dön.}$) (103) ifadəsindən hesablamaq üçün (103) tənliyini zamana görə diferensiallamaq lazımdır:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{ak_1k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1t} - \frac{ak_1k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_2t}$$

Bu ifadənin zamana görə ikinci tərtib törəməsini alaq:

$$\frac{d^2y}{dt^2} = -\frac{ak_1^2k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1t} + \frac{ak_1k_2^2}{k_2 - k_1} e^{-k_2t}$$

və ya

$$\frac{d^2y}{dt^2} = \frac{ak_1k_2}{k_2 - k_1} (k_2e^{-k_2t} - k_1e^{-k_1t})$$

Dönüş nöqtəsində $\frac{d^2y}{dt^2} = 0$ və $\frac{ak_1k_2}{k_2 - k_1} \neq 0$ olduğunu nəzərə alsaq, axırıncı ifadədən

$$k_2e^{-k_2t_{dön}} - k_1e^{-k_1t_{dön}} = 0$$

alınır. Bu ifadənin oqarifləməklə dönüş nöqtəsinə uyğun vaxtı tapmaq olar

$$t_{dön} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1} = \frac{\ln r}{(r-1)k_1}$$

Sonuncu və (105, 106) tənliklərinin müqayisəsi $y=f(t)$ əyrisində dönüş, $(x,y)=f(t)$ əyrisində isə maksimum nöqtələrinin eyni vaxtda (şəkil 15) $t_{max}=t_{dön}$ müşahidə olunmasını göstərir.

(106) ifadəsini nəzərə alaraq (104) tənliyindən aralıq

məhsulun maksimal miqdarını hesablamaq olar:

$$(x-y)_{\max} = \frac{a}{r-1} \left(e^{\frac{\ln r}{r-1}} - e^{-r \frac{\ln r}{r-1}} \right)$$

Buradan görüldüyü kimi, aralıq məhsulun maksimal miqdarı k_1 və k_2 -nin mütləq qiymətlərindən asılı olmayıb, r -in qiymətindən ($\frac{k_2}{k_1}$ nisbətindən) asılıdır. $\frac{k_2}{k_1}$ nisbətinin kiçik qiymətlərində

$(x-y)=f(t)$ əyrisinin maksimumunun ordinatı böyük olur və maksimum nöqtəsi reaksiya başlanğıcından uzaq olur.

Birinci mərhələnin sürəti ikinci mərhələnin sürətindən çox kiçik olduqda ($k_2 \gg k_1$) aralıq məhsulun sistemdəki miqdarı $(x-y)$ az olur və onun maksimal miqdarı kiçik vaxta uyğun gəlir.

$k_2 > k_1$ və zaman fasiləsi böyük olduqda $e^{-k_2 t} \ll e^{-k_1 t}$ olar. Bu halda (104) tənliyində sağ tərəfdə mötərizədəki ikinci həddi nəzərə almamaq olar. Onda alarıq:

$$x-y = \frac{ak_1}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t}$$

Yuxarıdakı tənlikdə (95) ifadəsini nəzərə alaraq

$$x-y = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (a-x)$$

və ya

$$\frac{x-y}{a-x} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} \quad (107)$$

Buradan görüldüyü kimi, A və B maddələrinin miqdarlarının nisbəti reaksiya başlanmasından müəyyən vaxt keçdikdən sonra sabit qalır və müəyyən zaman fasiləsində praktik dəyişmir. Sistemin belə halında A və B maddələrinin miqdarı eyni dərəcədə azalır və bu hal keçid tarazlıq halı adlanır.

$k_2 \gg k_1$ olduqda (108) ifadəsindən alarıq:

$$\frac{x-y}{a-x} = \frac{k_1}{k_2} \quad (108)$$

(108) tənliyinə uyğun tarazlıq əsrlik tarazlıq adlanır.

Baxdığımız reaksiyalar birinci tərtib dönməyən reaksiya olduğundan, (32) tənliyini (108) ifadəsində nəzərə alıqda

$$\frac{x-y}{a-x} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{(\tau_{1/2})_2}{(\tau_{1/2})_1}$$

alınar. $(\tau_{1/2})_1$ və $(\tau_{1/2})_2$ uyğun olaraq A və B maddələrinin yarımparçalanma müddətləridir.

$k_2 \gg k_1$ olduqda (103) tənliyindən alırıq

$$y = a(1 - e^{-k_1 t}) \quad (109)$$

Reaksiya məhsulunun əmələ gəlməsi birinci tərtib reaksiya üzrə gedir və reaksiyanın sürəti birinci mərhələnin sürətilə təyin olunur.

$k_1 \gg k_2$ olduqda (103) ifadəsindən

$$y = a(1 - e^{-k_2 t})$$

alınır. Bu halda da reaksiya məhsulunun miqdarının zamandan asılılığı birinci tərtib reaksiya tənliyi ilə təsvir olunur. Lakin onun sistemdə toplanması ikinci mərhələnin sürətindən asılı olur.

1) Buradan görüldüyü kimi, iki mərhələdə gedən birinci tərtib dönməyən reaksiyaların kinetikasını tədqiq etdikdə diferensial tənliklər sistemi tərtib edərək həll etmək lazımdır. Mərhələlərin sayı ikidən çox olduqda və sistemdə ikinci və üçüncü tərtib reaksiyalar getdikdə reaksiyaların kinetikasını təsvir edən riyazi ifadələr mürəkkəbləşir və onların həlli çətinləşir. Belə hallarda kimyəvi kinetikada riyazi ifadələri sadələşdirən təqribi üsullardan istifadə olunur. Bu məqsədlə kimyəvi kinetikada Bodenshteyn tərəfindən təklif olunmuş stasionar qatılıqlar üsulundan geniş istifadə olunur.

Aralıq maddələrin iştirakı ilə gedən mürəkkəb reaksiyaların əsas xüsusiyyətlərindən biri sistemdə tez bir zamanda stasionar halın yaranmasıdır. Stasionar halda aralıq məhsulun əmələgəlmə və sərf olunma sürətlərinin fərqi bu sürətlərə nisbətən kiçik olur. Bu şəraitə uyğun aralıq məhsulun qatılığı stasionar qatılıq (zamandan asılı olmayan qatılıq) adlanır.

Stasionar qatılıqlar üsulu aralıq maddələrin qatılıqları üçün tərtib olunmuş diferensial tənlikləri cəbri tənliklərlə əvəz etməyə

imkan verir. Bu üsulun tətbiqinə yuxarıda baxdığımız ardıcıl reaksiyaların kinetik tənliklərinin çıxarılışında baxaq. Stasionar halda aralıq məhsulun qatılığı zamandan asılı olmur.

$$\frac{d(x-y)}{dt} = 0$$

(93) reaksiyası üçün, yuxarıda göstərildiyi kimi, aşağıdakı kinetik tənlikləri yazmaq olar.

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x), \quad (110)$$

$$\frac{d(x-y)}{dt} = k_1(a-x) - k_2(x-y), \quad (111)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_2(x-y) \quad (112)$$

Stasionar halda (111) ifadəsindən

$$\frac{d(x-y)}{dt} = k_1(a-x) - k_2(x-y) = 0$$

və ya

$$x-y = \frac{k_1}{k_2}(a-x) \quad (113)$$

alınır. (95) ifadəsini (113)-də nəzərə alsaq

$$x-y = \frac{ak_1}{k_2} e^{-k_1 t} \quad (114)$$

ifadəsi alınır.

(114) tənliyini (112)-də nəzərə alsaq

$$\frac{dy}{dt} = ak_1 e^{-k_1 t}$$

Bu ifadəni inteqralladıqda alarıq:

$$y = -ae^{-k_1 t} + \text{const}$$

$t=0$ olduqda $y=0$ olduğundan, $\text{const}=a$ olur. Onda

$$y = a(1 - e^{-k_1 t})$$

alınır.

Beləliklə, (108) və (109) tənliklərini bu üsulla asanlıqla almaq olur.

§12. Axında gedən reaksiyaların kinetikasi

Kimyəvi prosesləri istehsal şəraitində axın rejimində aparmaq daha məqsəduyğundur. Axın şəraitində başlanğıc maddələr fasiləsiz olaraq reaktora daxil olur, reaksiya məhsulları isə onu tərk edir. Adətən, reaktor boru şəkilli olur.

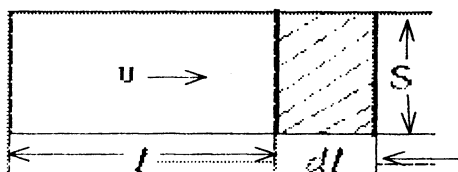
En kəsiyi sabit olan boru şəkilli reaktorda gedən reaksiyanı nəzərdən keçirək. Tutaq ki, reaksiya qarışığı reaktorda qarışdırılmadan hərəkət edir (ideal sıxışdırma rejimi).

Reaktorun girişindən l məsafədə yerləşən iki bir-birinə yaxın d qalınlıqlı kəsik ayıraç (şəkil 16) Borunun en kəsiyini S , qarışığın hərəkət sürətini u , başlanğıc reagentlərdən birinin baxılan anda müəyyən kəsikdəki qatılığını c ilə işarə edək.

Onda vahid zamanda müəyyən kəsikdən keçən verilən reagentin mol sayı (n) bərabər olar:

$$n = Suc \quad (115)$$

Seçilən kəsiklər arasındakı həcmdə (şəkildəki ştrixlənmiş sahə) dt müddətində müəyyən ilkin maddənin mol sayının artımını (dn) tapmaq. Bu artım bərabərdir: reaktorun baxılan



Şəkil 16. Axında gedən reaksiya

həcminə daxil olan maddənin mol sayı, çıxacaq onun bu həcmdən çıxan mol sayı və çıxacaq sürəti v olan kimyəvi reaksiya nəticəsində Sd həcmində sərf olunmuş həmin maddənin mol sayı

$$dn = Su_1c_1dt - Su_2c_2dt - vSd\ell dt$$

Buradan yazsaq bilərik:

$$\frac{dn}{Sd\ell dt} = -\frac{u_2c_2 - u_1c_1}{d\ell} - v$$

Aydındır ki, $dn/Sd\ell = dc$, ($u_2c_2 - u_1c_1$) isə uc kəmiyyətinin artımıdır. Ona görə də, iki arqumentin mövcudluğunu nəzərə alsaq, aşağıdakı kəsilməzlik tənliyini alarıq:

$$v \left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_\ell = - \left(\frac{\partial (uc)}{\partial \ell} \right)_t - v \quad (116)$$

Təbiidir ki, statik reaksiya üçün ($u=0$) (116) tənliyindən əvvəllər istifadə olunan tənlik (4) alınır:

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

Stasionar proses zamanı hər bir kəsikdə u və c zamandan asılı olmur. Ona görə də:

$$v = -\frac{d(uc)}{d\ell} = -\frac{1}{S} \frac{dn}{d\ell} \quad (117)$$

Çevrilmə dərəcəsi üçün yazıb bilərik:

$$\alpha = \frac{n_0 - n}{n_0} = \frac{c_0 - c}{c_0} \quad (118)$$

burada, n_0 – vahid zamanda reaktorun girişinə verilən başlanğıc maddənin mol sayı, c_0 – isə onun qatılığıdır.

(118) tənliyindən alarıq:

$$n = n_0(1 - \alpha)$$

Bu ifadəni diferensiallayaq:

$$dn = -n_0 d\alpha$$

Sonuncu ifadəni (117) tənliyində nəzərə alaraq:

$$v = \frac{n_0}{S} \frac{d\alpha}{d\ell} \quad (119)$$

Axında gedən $A \rightarrow B$ tipli birinci tərtib dönməyən stasionar reaksiyanı nəzərdən keçirək. (118) tənliyindən yazıb bilərik:

$$c = c_0(1 - \alpha)$$

Onda birinci tərtib reaksiya üçün alırıq:

$$v = kc = kc_0(1 - \alpha) \quad (120)$$

(120) tənliyini (119) tənliyində nəzərə alaraq:

$$\frac{d\alpha}{d\ell} = \frac{kSc_0(1 - \alpha)}{n_0} = \frac{kSc_0(1 - \alpha)}{Suc_0}$$

burada, $n_0 = Suc_0$.

Yuxarıdakı ifadədə ixtisar aparıb, dəyişənlərinə ayırıq:

$$\frac{d\alpha}{1 - \alpha} = \frac{k}{u} d\ell$$

Bu ifadəni $0 - \alpha$ və $0 - \ell$ intervalında inteqrallayaq:

$$\ln \frac{1}{1 - \alpha} = \frac{k\ell}{u} \quad (121)$$

Kontakt müddəti üçün yazsaq bilərik $t_k = \frac{\ell}{u}$. Bu ifadəni və (118) tənliyini (121) ifadəsində nəzərə alsaq, alırıq:

$$k = \frac{1}{t_k} \ln \frac{c_0}{c} \quad (122)$$

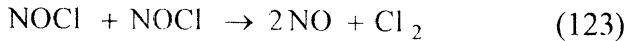
(122) tənliyi formaca (27) tənliyi ilə üst-üstə düşür, lakin fərq ondan ibarətdir ki, (122) ifadəsinə zamandan asılı qatılıq deyil, reaktorun girişində olan məsafədən asılı qatılıq daxildir.

KİMYƏVİ KİNETİKANIN NƏZƏRİYYƏLƏRİ

§13. Aktiv toqquşmalar nəzəriyyəsi

Kimyəvi reaksiyanın mexanizminin aydınlaşdırılması üçün kimyəvi kinetikada toqquşma nəzəriyyəsindən geniş istifadə olunur. Bu nəzəriyyəyə görə elementar kimyəvi reaksiyanın (aktın) getməsi üçün reaksiyaya daxil olan maddə molekulları bir-birilə toqquşmalıdır. Hər toqquşma kimyəvi reaksiya ilə nəticələnsəydi, onda onun sürətini molekulların bir-birilə toqquşmalarının sayını hesablamağa imkan verən düsturlarla təyin etmək mümkün olardı.

Bununla əlaqədar olaraq 1 sm^3 -də olan nitrozil-xlorid (NOCl) molekullarının bir saniyədə toqquşmalarının sayını onun parçalanması reaksiyasının



təcrübədə müşahidə olunan sürətilə müqayisə edək.

Qazların kinetik nəzəriyyəsinə görə 1 sm^3 -də bir saniyədə eyni növ molekulların toqquşmalarının sayı (Z_0) aşağıdakı tənliklə hesablanır:

$$Z_0 = \frac{\sqrt{2}}{2} n^2 d^2 \bar{c} \quad (124)$$

burada, n - 1 sm^3 -də olan molekulların sayı, d -molekulun diametri, \bar{c} - isə molekulun orta hərəkət sürətidir.

\bar{c} aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$\bar{c} = \left(\frac{8\pi kT}{m} \right)^{1/2} \quad (125)$$

burada, m – molekulun kütləsi, k - Bolsman sabitidir.

(125) ifadəsini (124)-də nəzərə alsaq, alarıq:

$$Z_0 = \frac{\sqrt{2}}{2} \sqrt{8} n^2 d^2 \left(\frac{\pi kT}{m} \right)^{1/2}$$

və ya

$$Z_0 = 2n^2 d^2 \left(\frac{\pi k T}{m} \right)^{1/2} \quad (126)$$

Mötərizədəki i'adənin sürət və məxrəcini Avoqadro ədədinə (N_A) vurub və $mN_A = M$, $kN_A = R$ olduğunu nəzərə alsaq, onda alarıq:

$$Z_0 = 2n^2 d^2 \left(\frac{\pi R T}{M} \right)^{1/2}$$

burada, R - universal qaz sabiti, M -- qazın molyar kütləsidir.

Bu düsturu (123) reaksiyasına tətbiq edək. $T = 529$ K və $p = 760$ mm Hg süt.-da 1 sm^3 -də $\frac{273,2}{22,4 \cdot 10^3 \cdot 529} = 2,31 \cdot 10^{-5}$ mol və ya

$2,31 \cdot 10^{-5} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 1,39 \cdot 10^{19}$ molekul qaz olur. Bir saniyədə 1 sm^3 -dəki NOCl molekullarının toqquşmalarının sayını hesablayaq ($d_{\text{NOCl}} = 4,87 \cdot 10^{-8}$ sm):

$$Z_0 = 2 \cdot (1,39 \cdot 10^{19})^2 \cdot (4,87 \cdot 10^{-8})^2 \cdot \sqrt{\frac{3,14 \cdot 8,314 \cdot 10^7 \cdot 529}{65,5}} = 4,14 \cdot 10^{28}$$

Hər toqquşmada iki molekul parçalandığından 1 saniyə ərzində 1 cm^3 -də reaksiyaya daxil olan molekulların sayı

$8,28 \cdot 10^{28}$ -ə və ya və yaxud $\frac{8,28 \cdot 10^{28}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,375 \cdot 10^5$ mola bərabərdir.

Təcrübə göstərir ki, 529 K və 760 mm Hg süt.-da 1 sm^3 həcmdə 1 saniyədə $1,19 \cdot 10^{-6}$ mol NOCl parçalanır.

Hesablanan reaksiya sürətini (Z_0) təcrübədə müşahidə olunan reaksiya sürətilə ($Z_{\text{təc}}$) müqayisə edək.

$$\frac{Z_0}{Z_{\text{təc}}} = \frac{1,375 \cdot 10^5}{1,19 \cdot 10^{-6}} = 1,15 \cdot 10^{11}$$

Beləliklə, hesablanan reaksiya sürəti təcrübədə müşahidə olunan reaksiya sürətindən 10^{11} dəfə böyükdür.

Bu hər toqquşmanın reaksiya ilə nəticələnmədiyini göstərir. Buna görə Arrhenius toqquşmada ancaq enerjisi müəyyən kritik enerjiden böyük olan aktiv molekulların reaksiyaya girməsi

fərziyyəsini irəli sürmüşdür. Bu enerji aktivləşmə enerjisi adlanır. Qazların molekulyar kinetik nəzəriyyəsinə görə enerjisi ϵ -dən böyük olan molekulların toqquşmalarının sayı (Z_a)

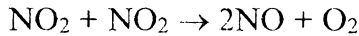
$$Z_a = Z_0 e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \quad \text{yox}$$

tənliyi ilə hesablanır. Burada, Z_0 -bütün toqquşmaların sayı, ϵ -molekulun enerjisidir.

Axıncı ifadəni bir mol qaz üçün yazaq,

$$\text{1 mol qaz üçün} \quad \left(Z_a = Z_0 e^{-\frac{E}{RT}} \right) \quad \text{yox} \quad (128)$$

(Bəzi reaksiyalarda, məsələn, hidrogen-yodidin sintezi və parçalanması, etilyodidin hidrogen-yodidlə qarşılıqlı təsiri və s. reaksiyaların sürətinin nəzəri və təcrübi qiymətlərinin üst-üstə düşməsi müşahidə olunur. Lakin əksər hallarda reaksiya sürətinin hesablanmış qiyməti təcrübi qiymətindən böyük olur. Məsəl üçün aşağıdakı reaksiyaya baxaq:



625 K və 760 mm Hg süt.-da 1 sm³-də 1 saniyədə $6,37 \cdot 10^{-7}$ mol NO₂ reaksiyaya daxil olur. Hər toqquşmada iki molekul parçalandığından, $1/2(6,02 \cdot 10^{23} \cdot 6,37 \cdot 10^{-7}) = 1,917 \cdot 10^{17}$ sayda toqquşma aktivdir. Bu reaksiyanın $\lg k = f(1/T)$ asılılığından tapılmış aktivləşmə enerjisinin qiyməti 111000 C/mol-dur. NO₂ molekulunun diametrinin $3,5 \cdot 10^{-8}$ sm, 625 K və 760 mm Hg süt.-da 1 sm³-də

$$\frac{270,2}{22,4 \cdot 10^3 \cdot 625} = 1,951 \cdot 10^{-5} \text{ mol olduğunu nəzərə alaraq aktiv toqquşmaların sayını hesablayaq:}$$

$$Z_a = 2(1,951 \cdot 10^{-5} \cdot 6,02 \cdot 10^{23})^2 (3,5 \cdot 10^{-8})^2 \cdot \left(\frac{3,14 \cdot 8,314 \cdot 10^7 \cdot 625}{46} \right)^{1/2} e^{-\frac{111000}{8,314 \cdot 625}} = 1,105 \cdot 10^{19}$$

Təcrübi və nəzəri nəticələrin müqayisəsindən alırıq:

$$\frac{Z_{a,\text{təcr}}}{Z_{a,\text{nəz}}} = \frac{1,917 \cdot 10^{17}}{1,105 \cdot 10^{19}} = 1,73 \cdot 10^{-2}$$

Reaksiya sürətinin hesablanan və təcrübi qiymətlərinin fərqlənməsi aktiv toqquşmada kimyəvi reaksiyanın müəyyən ehtimalla malik olduğunu göstərir. Buna görə ancaq fəzada bir-birinə nisbətən əlverişli istiqamətlənmiş molekulların toqquşma nəticəsində reaksiyaya daxil olması fərz olunur. Toqquşan molekulların reaksiyaya daxil olması üçün onların fəzada əlverişli istiqamətlənməsinin ehtimalı sterik faktor (P) adlanır. Bunu nəzərə alaraq bimolekulyar reaksiyanın sürətini aşağıdakı kimi ifadə etmək olar:

$$v = PZ_a, \quad (129)$$

yaxud (128) ifadəsini nəzərə alsaq,

$$k = PZ_0 e^{-E/RT}$$

Sonuncu tənlikdəki Z_0 -ın ifadəsində (128)-dən fərqli olaraq $n=1$. Bu ifadəni loqarifmləyək

$$\ln k = \ln PZ_0 - \frac{E}{RT}$$

$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{E}{R}$ olduğunu nəzərə aldıqda

$$\ln k = \ln PZ_0 + \operatorname{tg} \alpha \frac{1}{T} \quad (130)$$

olar.

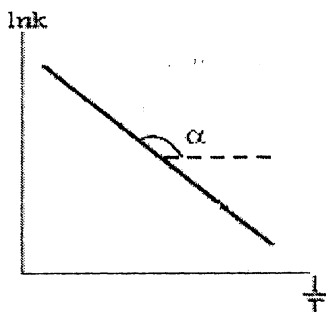
Sterik faktorunu hesablamaq üçün reaksiyanın sürət sabitinin temperatur asılılığı təyin edilir (şəkil 17)

və $\ln k - \frac{1}{T}$ asılılığından $\operatorname{tg} \alpha = -\frac{E}{R}$ tə-

pilir. Sonra $\frac{1}{T}$ -yə uyğun $\ln k$ -nin

qiymətindən (130) ifadəsindən $\ln PZ_0$ və PZ_0 hesablanır. (126) düsturundan Z_0 -ı bilməklə PZ_0 -ın qiymətindən sterik faktor hesablanır.

Reaksiya nəticəsində əmələ gə-



Şəkil 17. Reaksiyanın sürət sabitinin loqarifminin temperaturun tərs qiymətindən asılılığı

lən aktiv molekul əlavə enerjisindən azad olmazsa, yenidən başlanğıc maddələrə parçalanır. Bundan əlavə zəncirvari reaksiyalarda reaksiyanın sürət sabitinin qiyməti aktiv toqquşma nəzəriyyəsiindən hesablanan sürət sabitinin qiymətindən böyük olur. Hər iki halda sterik faktor vahiddən fərqli olur.

Aktiv toqquşmalar nəzəriyyəsiində sterik faktora empirik düzəliş əmsalı kimi baxılır.)

Reaksiya iki müxtəlif növ molekul arasında getdikdə bir saniyədə 1 cm³ həcmdəki ümumi toqquşma arın sayı aşağıdakı düsturla ifadə olunur:

$$Z_0 = n_A n_B d_{AB}^2 \left\{ 8\pi kT \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right\}^{1/2} \quad (131)$$

Molekulların orta diametri aşağıdakı ifadəyə bərabərdir:

$$d_{AB} = \frac{d_A + d_B}{2}$$

burada, n_A , n_B – uyğun olaraq A və B qaz molekullarının 1 cm³-dəki sayı, m_A və m_B isə onların kütləsidir.

(128) və (131) tənliklərini (129)-da nəzərə alsaq



reaksiyasının sürəti üçün alarıq:

$$v = -\frac{dn_A}{dt} = PZ_0 = P n_A n_B d_{AB}^2 \left\{ 8\pi kT \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right\}^{1/2} e^{-\frac{\epsilon}{kT}}$$

Molekulların sayını onların 1 sm³-dəki mol sayı ilə ifadə edək:

$$c_A = \frac{n_A}{N_A}$$

$$c_B = \frac{n_B}{N_A}$$

Bu ifadələri və $dn_A = N_A dc_A$ -ni yuxarıdakı tənlikdə nəzərə alaq:

$$-N_A \frac{dc_A}{dt} = P c_A c_B N_A^2 d_{AB}^2 \left\{ 8\pi kT \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right\}^{1/2} e^{-\frac{\epsilon}{kT}}$$

və ya

$$-\frac{dc_A}{dt} = P c_A c_B N_A d_{AB}^2 \left\{ 8\pi k T \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right\}^{1/2} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \quad (133)$$

Digər tərəfdən (132) reaksiyasının sürəti kinetikanın əsas postulatına görə

$$-\frac{dc_A}{dt} = k c_A c_B$$

tənliliklə ifadə olunduğundan, axırıncı və (133) tənliklərindən reaksiyanın sürət sabiti üçün alırıq:

$$k = P N_A d_{AB}^2 \left\{ 8\pi k T \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right\}^{1/2} e^{-\frac{\epsilon}{kT}}$$

Bu ifadədə qaz molekullarının parametrlərini mol kəmiyyətlərlə ifadə edək ($M_A = m_A N_A$, $M_B = m_B N_A$, $E = \epsilon N_A$, $R = k N_A$), onda

$$k = P N_A d_{AB}^2 \left\{ 8\pi R T \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right\}^{1/2} e^{-\frac{E}{RT}}$$

burada, $N_A d_{AB}^2 \left\{ 8\pi R \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right\}^{1/2} = \text{const}$ müəyyən növ molekullar üçün sabit kəmiyyətdir.

Onda yuxarıdakı tənliyi aşağıdakı kimi yazıb bilirik:

$$k = \text{const} \cdot P \sqrt{T} \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

Axırıncı ifadəni loqarifmlədikdə alırıq:

$$\ln k = \ln(\text{const} \cdot P) + \ln T^{1/2} - \frac{E}{RT} \quad (134)$$

Temperaturun dəyişməsilə $\ln T^{1/2}$ zəif dəyişdiyindən onun $\ln k$ -ya təsiri az olur. Ona görə də bu halda Arrhenius tənliyində olduğu kimi $\ln k = f(1/T)$ asılılığı xətti alınır. Doğrudan da, axırıncı tənliyi temperatūra görə diferensiallasaq, alırıq:

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d \ln T}{dt} + \frac{E}{RT^2},$$

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{1}{2T} + \frac{E}{RT^2}$$

və ya

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{E + \frac{1}{2} RT}{RT^2}$$

Əksər reaksiyalar üçün $E \gg \frac{1}{2} RT$ olduğundan yekunda Arrhenius tənliyi alınır.

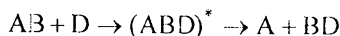
$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{E}{RT^2}$$

Təcrübədə müşahidə olunan reaksiyanın sürət sabitinin temperatur asılılığının ($\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT}$) aktiv toqquşmalar nəzəriyyə-sindən alınması, bəzi nöqsanlarına baxmayaraq, bu nəzəriyyənin reaksiya gedişinə temperaturun təsirini düzgün əks etdirdiyini göstərir.

§14. Aktiv kompleks nəzəriyyəsi

Bu nəzəriyyənin əsası 1935-ci ildə Q.Eyrinq, M.Evans və M.Polyani tərəfindən qoyulmuşdur. Onlar aktiv toqquşmalar nəzəriyyəsinin effektiv toqquşmalar və aktivləşmə enerjisi haqqında təsəvvürlərindən istifadə etməklə, qarşılıqlı təsirdə olan molekulların elementar akt zamanı olduqları keçid halına xüsusi diqqət yetirmişlər.

Aktiv toqquşmalar nəzəriyyəsinin əsas müddəasını belə ifadə etmək olar: hər bir kimyəvi proses sonradan reaksiya məhsullarına parçalanan aktiv aralıq kompleks əmələ gətirməklə gedir. Məsələn, aktiv kompleks nəzəriyyəsinə görə AB və D hissəciklərinin qarşılıqlı təsiri



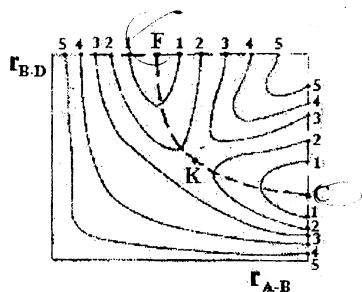
sxemi üzrə gedir: D atomu AB molekuluna yaxınlaşdıqda r_{B-D} məsafəsi kiçilir və B-D rabitəsi formalaşmağa, A-B rabitəsi isə zəifləməyə başlayır. Müəyyən anda keçid halı və ya aktiv kompleks (A...B...D) yaranır. Sonra r_{B-D} məsafəsi daha da kiçilir, r_{A-B} məsafəsi isə artır və aktiv kompleks reaksiya məhsullarına parçalanır.

Aktiv kompleksin yaranmasına sərf olunan enerji aktivləşmə enerjisi adlanır. Kimyəvi reaksiyaların aktivləşmə enerjisinin həmişə müvafiq birləşmələrin dissosiasiya enerjisindən xeyli kiçik olması faktı, reaksiya gedişində aralıq mərhələdə köhnə rabitələr tam qırılmadan aktiv kompleksin yaranması haqqında təsəvvürləri təsdiq edir.

⊕ Aktivləşmə enerjisi və aktiv kompleks anlayışlarını aktiv kompleks nəzəriyyəsi əsasında əyani şəkildə izah etmək üçün sistemin potensial enerjisinin hissəciklər arasındakı məsafədən asılılıq qrafikindən istifadə etmək əlverişlidir. Yuxarıdakı reaksiya üçün belə qrafik 18-ci şəkildə verilmişdir.

Ordinant oxunda B və D hissəcikləri arasındakı, absis oxunda isə A və B hissəcikləri arasındakı məsafə göstərilir. A, B və D hissəciklərinin bir-birindən istənilən məsafələrdə olmasına koordinat müstəvisi üzərində bir fiqurativ nöqtə uyğun gəlir. Diaqram üzərindəki ayrılar (izopotensial ayrılar) potensial enerjinin eyni olduğu nöqtələri birləşdirir. Əyrilərin şəkildəki nömrələrinə müvafiq olaraq enerjinin qiymətlərini E_1, E_2 və s. ilə işarə etsək, baxılan sistemdə $E_1 < E_2 < E_3 < E_4 < E_5$ olar.

F-nöqtəsi sistemin dayanıqlı başlanğıc halına (AB+D) uyğundur və bütün yaxın fiqurativ nöqtələrə nisbətən daha az enerjiyə malikdir ($E_F < E_1$). C-nöqtəsi sistemin dayanıqlı son halına (A+BD) uyğundur və $E_C < E_1$ -dir. F-nöqtəsindən başlayaraq, sistemin energetik cəhətdən ən əlverişli yolla (mümkün olan ən kiçik energetik baryeri keçməklə) son hala (C – nöqtəsinə) keçməsi, 18-ci şəkildən göründüyü kimi, qırıq xətlə göstərilən FKC əyri-



Şəkil 18. A-B-D sistemində potensial enerji səthinin proyeksiyası

si üzrə olmalıdır. Təbii ki, reaksiya məhz bu “yolla” getməlidir. Həmin əyri reaksiyanın yolu (və ya koordinatı) adlanır. (K) nöqtəsi reaksiya yolunda potensial enerjinin ən yüksək qiymətinə müvafiqdir. Sistemin bu nöqtədəki halı keçid halı və ya aktiv kompleks adlanır. Keçid nöqtəsində sistemin enerjisini E_K ilə işarə etsək $E = E_K - E_F$ fərqi aktivləşmə enerjisidir.

(14) və (18)-ci şəkillərin müqayisəsindən görünür ki, birinci diaqram ümumi potensial enerji diaqramında FKC əyrisinə uyğun olan xüsusi halı əks etdirir.

Aktiv kompleks nəzəriyyəsinin reaksiyanın sürət sabiti üçün əsas tənliyi aşağıdakı kimidir:

$$k_p = \chi e \cdot \frac{kT}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (135)$$

burada, h – Plank sabiti, k – Bolsman sabiti, E – təcrübi aktivləşmə enerjisi, R – universal qaz sabiti, T – mütləq temperatur, ΔS^* – aktivləşmə entropiyası, $e^{\frac{\Delta S^*}{R}}$ – entropiya vuruğu, χ – transmission (keçid) əmsalidir.

Entropiya vuruğu keçid halın (aktiv kompleksin) əmələgəlmə ehtimalını, transmission əmsal isə aktiv kompleksin reaksiya məhsullarına parçalanma ehtimalını göstərir. Əksər reaksiyalar üçün χ vahidə bərabərdir.

Aktiv toqquşmalar nəzəriyyəsində sürət sabitinin tənliyindəki sterik faktor (P) əsasən aktiv kompleksin əmələgəlmə entropiyası (ΔS^*) ilə təyin olunur. ΔS^* -in qiyməti sıfıra bərabər, sıfırdan böyük və kiçik ola bilər.

Beləliklə, aktiv kompleks nəzəriyyəsi aktiv toqquşmalar nəzəriyyəsindən fərqli olaraq, sterik faktorun vahiddən böyük qiymətlər almasını izah edir.

ΔS^* -in qiymətlərinə görə kimyəvi reaksiyalar üç qrupa bölünür:

1. sürətli reaksiyalarda $\Delta S^* \gg 0$, $P > 1$;
2. normal reaksiyalarda $\Delta S^* = 0$, $P = 1$;
3. yavaş reaksiyalarda $\Delta S^* \ll 0$, $P < 1$ olur.

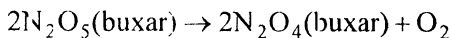
Beləliklə, aktiv kompleks nəzəriyyəsi sübut edir ki, reaksiyanın sürəti yalnız aktivləşmə enerjisindən deyil, həm də aktivləşmə

entropiyasından asılıdır. Ona görə də aktivləşmə enerjiləri yaxın olan reaksiyaların sürətlərinin müxtəlif olmasını izah etmək mümkündür. Aktivləşmə entropiyası böyük olan reaksiyanın sürəti də böyük olur.

§15. Monomolekulyar reaksiyaların bimolekulyar aktivləşmə mexanizmi

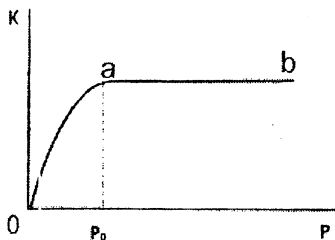
Qaz fazasında gedən və birinci tərtib reaksiyaların kinetik tənliyinə tabe olan çoxlu sayda reaksiyalar məlumdur.

Gedişinə qabın divarlarının təsiri olmayan və birinci tərtib reaksiyanın kinetik tənliyinə tabe olan homogen reaksiyalar monomolekulyar reaksiyalar hesab olunur. Monomolekulyar reaksiyalarda elementar mərhələdə bir molekul iştirak edir. Çoxlu sayda monomolekulyar reaksiyalar qazın təzyiqini azaltdıqda birinci tərtibdən ikinci tərtibə keçir. Məsələn, aşağıdakı



monomolekulyar reaksiya 0,6 mm Hg süt.-dan yüksək təzyiqlərdə birinci tərtib reaksiyanın kinetik tənliyinə (reaksiyanın sürət sabiti qazın təzyiqindən asılı olmur), bu təzyiqdən aşağı təzyiqlərdə isə ikinci tərtib reaksiyanın kinetik tənliyinə (reaksiyanın sürət sabiti qazın təzyiqinin aşağı düşməsilə azalır) tabe olur (şəkil 19).

Bu təcrübi nəticələri Lindeman nəzəriyyəsinə əsasən izah etmək mümkündür. Bu nəzəriyyəyə görə reaksiyanın getməsi üçün tələb olunan aktivləşmə enerjisini molekul toqquşma zamanı toplayır. Aktiv molekulda enerji müəyyən kimyəvi rabitədə toplandıqca reaksiyanın getməsi mümkün olur. Bunun üçün müəyyən vaxt tələb olunduğundan toqquşma nəticəsində alınan aktiv molekul dərhal reaksiya məhsuluna çevrilir. Bu vaxt ərzində aktiv (heyəcanlanmış) molekulda kimyəvi rabitə qırılmazsa, o qeyri-aktiv molekulda toqquşaraq reaksiyaya girmə



Şəkil 19. Monomolekulyar reaksiyanın sürət sabitinin təzyiqdən asılılığı

qabiliyyətini itirir. Reaksiyaya daxil olan maddənin qatılığı (təzyiqi) yüksək olduqda aktiv molekulların toqquşma nəticəsində qeyri-aktiv molekullara çevrilmə (dezaktivləşmə) sürəti onların reaksiya məhsuluna çevrilmə sürətindən böyük olur. Bu halda aktivləşmə və dezaktivləşmə ilə nəticələnən toqquşmalar hesabına sistemdə aktiv molekulların qatılığı təqribən sabit qalır. Aktiv molekulların ancaq az bir hissəsi reaksiyaya girir və bu halda reaksiyanın sürəti reaksiyaya daxil olan maddənin qatılığının birinci tərtiblə mütənasib dəyişir və monomolekulyar reaksiyanın tərtibi vahidə bərabər olur.

Qaz fazasında gedən monomolekulyar reaksiyanın sxemini nəzərdən keçirək.

Molekulun aktivləşməsini aşağıdakı toqquşma prosesi kimi göstərmək olar.



burada, A^* - həyəcanlanmış (aktivləşmiş) molekul, k_1 -aktivləşmə prosesinin sürət sabitidir.

(136) tənliyindən molekulun aktivləşmə sürəti üçün yazmaq olar:

$$v_{ak} = k_1 [A]^2 \quad (137)$$

Aktiv molekul başqa molekul ilə toqquşaraq qeyri-aktiv molekula (dezaktivləşmə) və ya reaksiya məhsuluna çevrilir. Dezaktivləşmə prosesini aşağıdakı kimi göstərmək olar.



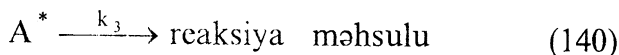
burada, k_2 -dezaktivləşmənin sürət sabitidir.

Bu prosesin sürəti üçün yazmaq olar:

$$v_{dezak} = k_2 [A^*][A] \quad (139)$$

(136) və (138) prosesləri bimolekulyar mexanizm üzrə gedir.

Aktiv molekul reaksiya məhsuluna çevrilsə, onda



burada, k_3 -reaksiyanın sürət sabitidir.

(140) reaksiyasının sürəti üçün yazıb bilirik:

$$v_{\text{reak}} = k_3[A^*] \quad (141)$$

(136) prosesində aktiv molekullar yaranır, (138) və (140) proseslərində isə sərf olunur. Ona görə aktiv molekulların yaranma sürəti

$$\frac{d[A^*]}{dt} = v_{ak} - v_{dezak} - v_{kim}$$

və ya

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A]^2 - k_2[A^*][A] - k_3[A^*] \quad (142)$$

olar. Bu ifadədən aktiv molekulların qatılığı stasionar qatılıqlar üsuluna əsasən hesablanır. Stasionar halda vahid zamanda əmələ gələn aktiv molekulların sayı reaksiyaya daxil olan və dezaktivləşmədə iştirak edən aktiv molekulların sayına bərabər olur. Buna görə stasionar halda aktiv molekulların artma sürəti sıfıra bərabər olduğundan

$$\frac{d[A^*]}{dt} = 0,$$

onda (142) tənliyindən alınır:

$$k_1[A]^2 - k_2[A^*][A] - k_3[A^*] = 0$$

Buradan aktiv molekulların qatılığı

$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_2[A] + k_3} \quad (143)$$

olar.

(141) və (143) ifadələrindən aşağıdakı tənlik alınır.

$$v_{\text{reak}} = \frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [A]^2}{k_2 [A] + k_3} \quad (144)$$

Qeyd olunduğu kimi, hər aktiv molekul müəyyən orta yaşama müddətinə malikdir. Toqquşmada yaranan aktiv molekullar dərhal parçalanmazsa, onda onların müəyyən hissəsi başqa molekullarla toqquşma nəticəsində aktiv olmayan hala keçir və sis-

temdə aktiv molekulların qatılığı sabit qalır. Bu hal nisbətən yüksək təzyiqlərdə müşahidə olunur. Yüksək təzyiqlərdə $k_2[A] \gg k_3$ olduğundan, (144) tənliyində $k_2[A]$ -ya nisbətən k_3 -ü nəzərə almamaq olar. Onda alarıq:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2} [A] \quad (145)$$

Kiçik təzyiqlərdə toqquşmalar arasındakı vaxt yüksək təzyiqlərə nisbətən çox olduğundan aktiv molekulların reaksiya məhsuluna çevrilmə sürəti onların aktiv olmayan hala keçmə sürətindən böyük olur. Kiçik təzyiqlərdə $k_3 \gg k_2[A]$ olduğundan, (144) ifadəsində k_3 -ə nisbətən $k_2[A]$ -ni nəzərə almamaq olar. Onda alarıq:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1 [A]^2 \quad (146)$$

Monomolekulyar reaksiyaların təcrübədən təyin edilən sürəti aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

Sonuncu və (144) ifadələrinə əsasən yazmaq olar.

$$k = \frac{k_1 k_3 [A]}{k_3 + k_2 [A]} \quad (147)$$

Aşağı təzyiqlərdə $k_3 \gg k_2 [A]$ olduğundan (147) tənliyindən

$$k = k_1 [A] \quad (148)$$

alınır. Reaksiyanın sürət sabiti ikinci tərtib reaksiyalarda olduğu kimi maddənin başlanğıc qatılığından asılı olur.

Beləliklə, kiçik təzyiqlərdə ($k_3 \gg k_2 [A]$) monomolekulyar reaksiyalar (146) düsturuna görə ikinci tərtib reaksiyaların kinetik tənliklərinə tabe olur. Bu hal 19-cu şəkildəki əyrinin oa hissəsində müşahidə olunur. Nisbətən yüksək təzyiqlərdə $k_2 [A] \gg k_3$ şərti ödənildikdə (147) tənliyindən alınan ifadə

$$k = \frac{k_1 k_3}{k_2} = \text{const}$$

reaksiyanın sürət sabitinin maddənin başlanğıc qatılığından (birinci tərtib reaksiyalarda olduğu kimi) asılı olmamasını göstərir.

Deməli, yüksək təzyiqlərdə monomolekulyar reaksiyalar üçün birinci tərtib reaksiyaların kinetik tənlikləri ödənilir. Bu hal təcrübədə 19-cu şəkildə ayrinin a b hissəsində müşahidə olunur.

Beləliklə, monomolekulyar reaksiyaların sürət sabitinin qatılıqdan (təzyiqdən) asılılığını Lindeman nəzəriyyəsinə görə asanlıqla izah etmək olur.

Əgər aşağı təzyiqlərdə reaksiyanın gedişi ikinci tərtib reaksiyaların kinetik tənliyinə tabe olarsa, sistemə inert qaz əlavə etdikdə reaksiyanın tərtibi ikidən birə dəyişir. Bu onu göstərir ki, inert qaz atomları həm molekulun aktivləşmə, həm də aktiv molekulun toqquşma nəticəsində aktiv olmayan hala keçməsində iştirak edir. Ona görə buradan belə nəticəyə gəlmək olar ki, reaksiyanın sürət sabitinin qiyməti reaksiyaya daxil olan maddənin parsial təzyiqindən deyil, sistemdəki ümumi təzyiqin qiymətindən asılıdır.

FOTOKİMYƏVİ VƏ ZƏNCİRVARİ REAKSIYALAR

§16. Fotokimyəvi reaksiyalar

18, 19

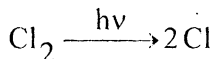
İşığın təsiri ilə gedən reaksiyalar fotokimyəvi reaksiyalar adlanırlar. Qaz, maye və bərk fazalarda gedən çoxlu sayda fotokimyəvi reaksiyalar məlumdur.

Qrotqus (1817) Rusiyada, Dreyper (1835) ABŞ-da bir-birindən asılı olmadan fotokimyəvi reaksiyaların ancaq reaksiyaya daxil olan maddələrin udduqları şüa nəticəsində getdiyini göstərmişlər.

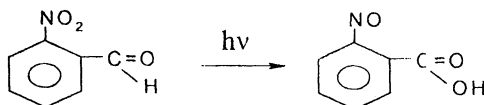
Məlum olduğu kimi, maddə üzərinə düşən şüa udulur və səpələnir. İşığın maddədə udulması onun dalğa uzunluğundan və maddənin təbiətindən asılıdır. (Maddənin şüalanmaya seçiciliyi atom və molekullarda müxtəlif enerji səviyyələrinin olması ilə əlaqədardır.)

Fotokimyəvi reaksiyaları aşağıdakı əsas qruplara bölmək olar:

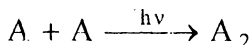
1. Fotodissosiasiya (fotoparçalanma) reaksiyaları. Bu növ fotokimyəvi reaksiyalarda şüanın təsiri nəticəsində maddə atomlara, radikallara və ionlara parçalana bilər. Məsələn,



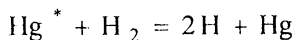
2. Fotoqruplaşma reaksiyaları. Məsələn, şüalanma nəticəsində o-nitrobenzalhid o-nitrozobenzoy turşusuna keçir:



3. Fotobirləşmə reaksiyaları. Belə reaksiyalarda şüalanma nəticəsində maddələr arasında birləşmə reaksiyasının getdiyi müşahidə olunur.



4. Fotosensibilizasiya reaksiyaları. Əgər şüalanma nəticəsində yaranan həyəcanlanmış bir maddə molekullarının enerjisi toqquşma zamanı başqa maddə molekullarına verilə bilərsə, həmin molekullar düşən şüanı udmamasına baxmayaraq reaksiyaya girə bilər. Məsələn, civə buxarı və hidrogendən ibarət sistemi dalğa uzunluğu 2527 Å olan şüa ilə şüalandırıldıqda Hg atomları həyəcanlanmış hala keçir. Hidrogen bu dalğanı udmadığından onda heç bir dəyişiklik müşahidə olunmur. Lakin həyəcanlanmış civə atomu hidrogen molekulu ilə toqquşduqda onun dissosiasiyasına səbəb olur.



burada, Hg^* həyəcanlanmış civə atomudur.

Həyəcanlanma enerjisinin ötürülməsi hesabına gedən fotokimyəvi reaksiyalar sensibilizasiya reaksiyaları, şüalanma enerjisini udan və toqquşma zamanı onu reaksiyaya daxil olan başqa maddə molekullarına verən maddələr sensibilizatorlar adlanır.

Udulan işığın miqdarı Lambert-Ber qanununa əsasən nəzərə alınır. Bu qanuna görə qalınlığı $d\ell$ olan məhlul, yaxud qaz təbəqəsindən intensivliyi I olan işıq seli keçdikdə udulan işığın miqdarı intensivlik (I), işığı udan maddənin qatılığı (c) və qalınlığı ($d\ell$) ilə mütənəsb olur:

$$-dI = \epsilon c I d\ell \quad \text{yaxud} \quad (149)$$

burada, ϵ —mütənəsblik əmsalı olub, işığı udan maddənin təbiətindən və udulan işığın dalğa uzunluğundan asılıdır. Bu kəmiyyət udma əmsalı və ya ekstinksiya əmsalı adlanır.

(149) ifadəsindən yazmaq olar:

$$\frac{dI}{I} = -\epsilon c d\ell$$

Sonuncu ifadəni inteqralladıqda alırıq:

$$\ln I = -\epsilon c \ell + \text{const}$$

$\ell = 0$ olduqda, $\text{const} = \ln I = \ln I_0$ olduğundan, alınır:

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\epsilon c \ell$$

və ya

$$I = I_0 e^{-\varepsilon c \ell} \quad (150)$$

burada, I_0 – düşən şüanın, I isə ℓ qalınlıqlı təbəqədən keçən şüanın intensivliyidir. Udma əmsalı hər maddə üçün əsasən spektrin bir və yaxud bir neçə sahələrində sıfırdan fərqli olur.

Vant-Hoff fotokimyəvi reaksiyaların sürətinin işıq enerjisinin udulma sürətilə mütənasib olduğunu göstərmişdir (Vant-Hoff qanunu). Vahid zamanda vahid həcmdə udulan işıq selinin enerjisi $A = (I_0 - I)$ olduğundan, dt müddətində udulan enerji $(I_0 - I)dt$ olacaq. Onda fotokimyəvi reaksiyanın sürəti

$$-\frac{dn}{dt} = kA = k(I_0 - I),$$

yaxud (150) tənliyini nəzərə alsaq,

$$-\frac{dn}{dt} = kI_0(1 - e^{-\varepsilon c \ell}) \quad (151)$$

olar. Burada, k – mütənasiblik əmsalıdır. (151) tənliyi Vant-Hoff qanununun riyazi ifadəsidir.

1912-ci ildə Eynşteyn və Stark fotokimyayının ekvivalentlik qanununu kəşf etmişlər. Bu qanunu aşağıdakı kimi ifadə etmək olar: fotokimyəvi reaksiyalarda çevrilməyə məruz qalan hər bir molekul bir kvant enerjisi udur.

Bir kvantın enerjisi $\varepsilon = h\nu$ olduğundan, sistemdə bir mol maddə reaksiyaya məruz qaldıqda, sistemin udduğu enerji (E):

$$E = \varepsilon N_A = N_A h \nu$$

və ya $\lambda \nu = c$ olduğunu nəzərə alsaq,

$$E = N_A h \frac{c}{\lambda} \quad (152)$$

olar. Burada, h – Plank sabiti, ν – şüanın tezliyi, λ – onun dalğa uzunluğu, c – işığın vakuumda sürətidir. Dalğa uzunluğu $\lambda = 3000 \text{ \AA}$ olan fotonun enerjisini hesablayaq.

$$\varepsilon = h\nu = \frac{h}{\lambda} c$$

$$\varepsilon = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \text{ C} \cdot \text{san} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m/san}}{3000 \cdot 10^{-10} \text{ m}} = 6,62 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Bir mol maddənin udduğu enerjini tapaq:

$$E = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 6,62 \cdot 10^{-19} \text{ C} = 3,98 \cdot 10^5 \text{ C/mol}$$

Bir mol maddənin udduğu enerjini elektron-voltla ifadə edək:

$$E = \frac{3,98 \cdot 10^5 \text{ C/mol}}{96500 \text{ C/mol} \cdot \text{eV}} = 4,13 \text{ eV}$$

Bir mol maddənin udduğu enerjilə dalğa uzunluğu arasındakı asılılıq aşağıdakı tənliklə ifadə etmək olar.

$$E = \frac{N_A hc}{\lambda} = \frac{1,196 \cdot 10^{-1} \text{ C}}{\lambda \text{ mol}} = \frac{1,24 \cdot 10^{-6}}{\lambda} \text{ eV}$$

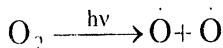
Təcrübə çox vaxt reaksiyaya məruz qalan molekullar sayının udulan kvantların sayından fərqli olduğunu göstərir. Bununla əlaqədar olaraq fotokimyəvi reaksiyaları xarakterizə etmək üçün kvant çıxımı anlayışından istifadə olunur.

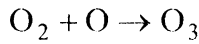
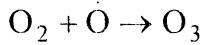
Reaksiyaya məruz qalan molekulların sayının udulan kvantların sayına olan nisbəti kvant çıxımı (γ) adlanır:

$$\gamma = \frac{\text{reaksiyaya daxil olan molekulların sayı}}{\text{udulan kvantların sayı}}$$

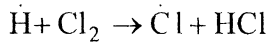
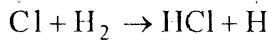
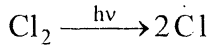
Kvant çıxımı vahiddən kiçik, böyük və vahidə bərabər ola bilər. Məsələn, NH_3 -ün fotokimyəvi parçalanmasında $\gamma=0,25$ (20°C -də). Bu parçalanan NH_3 molekullarının sayının udulan kvantların sayından kiçik olduğunu, yəni udulan şüa enerjisinin müəyyən hissəsinin istiliyə çevrildiyini göstərir.

Hidrogen-sulfidin fotokimyəvi parçalanmasında $\gamma=1$, ozonun fotokimyəvi əmələ gəlməsində isə $\gamma=3$ olur.





Bir kvant üç molekul oksigenin reaksiyaya daxil olmasına səbəb olur. H_2 və Cl_2 molekulları arasında gedən fotokimyəvi reaksiyada $\gamma=10^5$ -dir.



Sistemdə əmələ gələn atomların (H və Cl) sayı əsaslı artdıqda reaksiya partlayışla nəticələnir. Bu reaksiyanın sürəti atomların reaksiya gedən qabın divarında adsorbsiyası nəticəsində azala bilər.

Adətən, aşağı təzyiqlərdə qazlarda və məhlullarda gedən fotokimyəvi reaksiyalar üçün $\gamma < 1$ olur. Kvant çıxımının vahiddən fərqlənməsi fotokimyəvi ekvivalentlik qanunundan kənaraçıxma ilə deyil, sistemdə əlavə prosesin getməsilə əlaqədardır.

Fotokimyəvi proses ilkin və törəmə proseslərə ayırmaq olar. İlkin fotokimyəvi prosesdə molekul bir kvant enerji udur və atomlara (radikallara) parçalanır. Bu mərhələdə həqiqi fotokimyəvi reaksiyaların getdiyi müşahidə olunur və Eynşteyn və Ştarkın fotokimyəvi ekvivalentlik qanunu ödənilir. Törəmə prosesdə birinci mərhələdə əmələ gəlmiş atomlar (radikallar) ya reaksiyaya daxil olur, ya da dezaktivləşməyə uğrayır. Kvant çıxımının vahiddən fərqlənməsi sistemdə törəmə proseslərin getməsilə izah olunur. Fotokimyəvi ekvivalentlik qanunu ancaq birinci proseslərdə dəqiq ödənilir.

Adi reaksiyalardan fərqli olaraq, fotokimyəvi reaksiyaların sürətinin temperatur əmsalı kiçik ədədlərlə xarakterizə olunur.

Adətən, belə reaksiyalar üçün $\frac{k_{T+10}}{k_T} = 1,2 + 1,5$ intervalında dəyişir.

Fotokimyəvi reaksiyalarda sistemdə reaksiya məhsulunun

qatılığının onun termodinamik tarazlığa uyğun qatılığından artıq olması mümkündür.

§17. Zəncirvari reaksiyalar

Zəncirvari reaksiyalar ~~çox~~ geniş yayılmışdır. Bu reaksiyalara yanma, neftin krekinqi, polimerləşmə, kondensləşmə, fotokimyəvi reaksiyalar, nüvə reaksiyaları və s. aiddir.

Zəncirvari reaksiyalar fotokimyəvi reaksiyaların tədqiqi zamanı müşahidə olunmuşdur. Məsələn, xlor və hidrogen qarışığını intensiv şüalandırdıqda böyük sürətlə hidrogen-xlorid əmələ gəlir. Zəncirvari reaksiyalar ardıcıl mərhələlərdə gedən mürəkkəb reaksiyalardır.

Sərbəst radikalların və atomların iştirakı ilə müntəzəm təkrar olunmaqla və sərbəst valentliyin saxlanması ilə gedən iki və daha çox reaksiya nəticəsində başlanğıc maddələrin reaksiya məhsullarına çevrilməsi zəncirvari reaksiyalar adlanır.

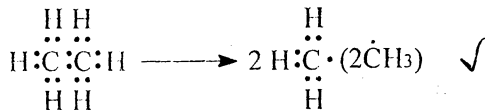
Təcrübə göstərir ki, zəncirvari reaksiya getdikdə sistemdə əvvəlcə yüksək reaksiya qabiliyyətli sərbəst valentliyə malik aktiv hissəciklər (radikal, atom, ion) yaranır. Bu hissəciklər zəncirvari reaksiyanın aktiv mərkəzləri adlanır. Aktiv mərkəzlər reaksiyaya girdikdə bir elementar mərhələ başqa bir neçə elementar mərhələnin getməsinə səbəb olur.

Zəncirvari reaksiyaların əsas xüsusiyyətlərindən biri onların müxtəlif mərhələlərində gedən reaksiyaların bir-birindən asılı olmasıdır.

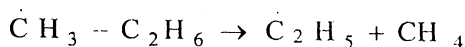
Aktiv mərkəzlərin iştirakı ilə gedən kimyəvi reaksiyaların xarakterindən asılı olaraq aktiv mərkəzlər ya saxlanılır, ya da məhv olur.

Zəncirvari reaksiyaların nəzəri əsasları keçmiş SSRİ-də akademik Semyonov, İngiltərədə Ginşelvd təərəfindən yaradılmışdır. Bu işlərinə görə onlar Nobel mükafatına layiq görülmüşlər.

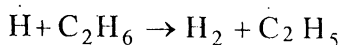
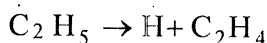
Zəncirvari reaksiyaya misal etanın termiki parçalanmasını göstərmək olar:



Metil radikalı etan molekulundan bir atom hidrogen qoparır və etil radikalı əmələ gəlir.



Etil radikalı etilənə və hidrogen atomuna parçalanır.

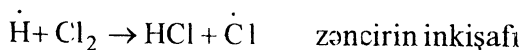
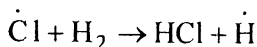
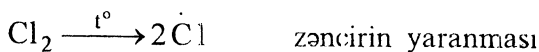


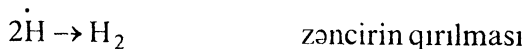
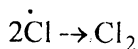
Axırıncı iki proses çoxlu sayda təkrar olunur.

Zəncirvari reaksiyalar üçün aşağıdakı üç mərhələ xarakterikdir:

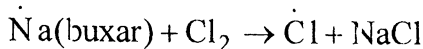
- 1) zəncirin yaranması,
- 2) zəncirin inkişafı,
- 3) zəncirin qırılması.

Hidrogen-xloridin bəsit maddələrdən əmələ gəlməsi zəncirvari reaksiya üzrə gedir.





Bu misalda zəncirin yaranması mərhələsi istilik, işıq, radioaktiv şüalanmanın təsiri nəticəsində və ya sistemə natrium buxarı daxil etməklə həyata keçirilə bilər.



Bəzi hallarda zəncirin yaranması reaksiya gedən qabda katalizatorun olması ilə əlaqədardır. Məsələn, aşağı təzyiqlərdə (50-

200 mm Hg süt.) hidrogen və oksigen axını 530°C-də ölçüsü böyük olan qabın mərkəzində qarışarsa, onlar arasında reaksiyanın getməsi müşahidə olunmur. Lakin qabın mərkəzinə kvarts boru daxil etdikdə və yaxud qazların qarışmasını kiçik həcmli kvarts qabda apardıqda onlar arasında reaksiya başlayır. Bu kvarts borunun səthində aktiv mərkəzlərin yaranması ilə əlaqədardır.

Bəzi hallarda zəncirin yaranması sensibilizasiya reaksiyaları ilə əlaqədar olur.

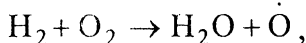
Beləliklə, zəncirin yaranmasını müxtəlif yollarla həyata keçirmək mümkündür.

Valentlik baxımından doymuş molekuldan aktiv mərkəzlərin (sərbəst radikalların, atomların) alınma reaksiyaları zəncirvari reaksiyalarda zəncirin yaranma mərhələsi adlanır. Sərbəst valentliyin saxlanması ilə başlanğıc maddələrdən reaksiya məhsullarının alınma reaksiyaları zəncirvari reaksiyalarda zəncirin inkişaf mərhələsi adlanır. Bu zaman sadə (şaxələnməyən) və şaxələnən zəncirvari reaksiyalar müşahidə olunur.

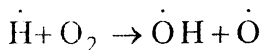
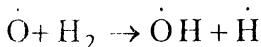
Əgər hər elementar mərhələdə bir radikal (atom) reaksiyaya daxil olduqda ancaq bir radikal (atom) yaranarsa, belə zəncir sadə, yaxud şaxələnməyən zəncir adlanır. Belə zəncirvari reaksiyaya misal bəsit maddələrdən HCl və HBr-un alınmasını göstərmək olar.

Əgər hər elementar mərhələdə bir radikal (atom) reaksiyaya daxil olub bir neçə radikal (atom) əmələ gətirərsə, belə zəncir şaxələnən zəncir adlanır.

Şaxələnən zəncirvari reaksiyaya misal hidrogenlə oksigen arasındakı reaksiyanı göstərmək olar. Bu reaksiyada zəncirin yaranması prosesi



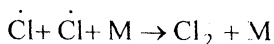
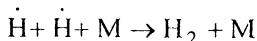
zəncirin şaxələnmə ilə inkişafı isə



sxemləri üzrə gedir.

(Aktiv mərkəzlərin itmə (məhv olma) reaksiyaları zəncirvari reaksiyalarda zəncirin qırılma mərhələsi adlanır.)

Radikallar və atomların rekombinasiyası nəticəsində molekul əmələ gəldikdə ayrılan enerji yaranan rabitə enerjisinin qırılması üçün kifayət etdiyindən həcmdə rekombinasiyanın bimolekulyar mexanizm üzrə getməsi mümkün olur. Buna görə aktiv mərkəzlər ya reaksiya gedən qabın divarında, ya da həcmdə eyni zamanda üç hissəciyin toqquşması zamanı məhv olur. Məsələn,



burada, M - üçüncü hissəcikdir.

Zəncirin reaksiya gedən qabın divarında qırılması aşağı təzyiqlərdə mümkündür. Aşağı təzyiqlərdə aktiv mərkəzlər həcmdən asanlıqla qabın divarı istiqamətində diffuziya edərək qabın divarında adsorbsiya olunur. Adsorbsiya olunmuş atomlar qaz fazasında qabın divarına yaxınlaşan atomlarla rekombinasiya olunur. Bu mexanizm üzrə zəncirin qırılması homogen - heterogen reaksiya kimi gedir.

Zəncirvari reaksiyaların əsas xüsusiyyətlərindən biri onların sürətinin bəzi aşqarlara olan həssaslığıdır.

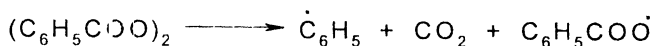
Sistemə əlavə edildikdə zəncirin uzunluğunu qısaldan maddələr inhibitorlar adlanır. Məsələn, H_2 və Cl_2 qarışığına 1% O_2 əlavə etdikdə reaksiyanın sürəti 1000 dəfə azalır.

Bəzi hallarda aşqarlar reaksiyanın sürətini artırır. Məsələn, quru H_2 və Cl_2 qaz qarışığı arasında reaksiya çox kiçik sürətlə gedir. Lakin sistemə çüzi miqdarda su buxarı əlavə etdikdə reaksiyanın sürəti artır. Aşqarlar zəncirvari reaksiyalarda həm də inisiator kimi təsir göstərə bilər.

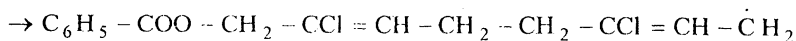
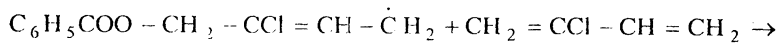
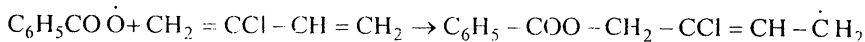
Polimerləşmə çox vaxt zəncirvari reaksiyalar mexanizmi üzrə sərbəst radikalların iştirakı ilə gedir. Belə polimerləşmə radikal polimerləşmə adlanır. Məsələn, inisiator kimi istifadə olunan benzoil peroksidin iştirakı ilə gedən xlorprenin polimerləşməsini aşağıdakı kimi göstərmək olar.

Benzoil peroksidin parçalanmasından $C_6H_5CO\dot{O}$ və $\dot{O}C_6H_5$ ra-

dikalları yaranır.



Alınmış $C_6H_5CO\dot{O}$ radikalı xlorprenlə reaksiyaya girir:



Şaxələnməyən zəncirvari reaksiyalarda aktiv mərkəzlərin sayının (qatılığını) zamandan asılılığını tapaq. Orta yaşama müddəti τ olan aktiv mərkəz bu vaxtdan sonra ya məhv olur, ya da reaksiyaya daxil olub yenidən aktiv mərkəzin əmələ gəlməsinə səbəb olur. Aktiv mərkəzlərin məhv olma ehtimalı β və onların tənliyinə uyğun sayı n olduqda aktiv mərkəzlərin sayının artma sürəti aşağıdakı tənliklə ifadə olunur:

$$\frac{dn}{dt} = n_0 - \frac{n}{\tau} \beta \quad \checkmark \quad (153)$$

burada, n_0 —bir saniyədə reaksiya gedən qabın bütün həcmində yaranan aktiv mərkəzlərin, $\frac{n}{\tau} \beta$ —isə vahid zamanda məhv olan aktiv mərkəzlərin sayıdır.

(153) tənliyini inteqrallamaq üçün

$$n^* = n_0 - \frac{n}{\tau} \beta \quad (154)$$

ilə işarə edək. Buradan

$$\frac{dn^*}{dt} = -\frac{\beta}{\tau} \frac{dn}{dt}$$

və ya

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{\tau}{\beta} \frac{dn^*}{dt}$$

(153) və (154) tənliklərini (155)-də nəzərə alaraq

$$-\frac{\tau}{\beta} \frac{dn^*}{dt} = n_0 - \frac{\beta}{\tau} n = n^*$$

və ya

$$-\frac{\tau}{\beta} \frac{dn^*}{n^*} = dt$$

Sonuncu ifadəni inteqrallayaq:

$$-\frac{\tau}{\beta} \ln n^* = t + \text{const} \quad (156)$$

(156) tənliyində (154) ifadəsini nəzərə alaraq

$$-\frac{\tau}{\beta} \ln(n_0 - \frac{\beta}{\tau} n) = t + \text{const} \quad (157)$$

$t=0$ olduqda $n=0$ olduğundan, onda

$$\text{const} = -\frac{\tau}{\beta} \ln n_0 \quad (158)$$

olar. (157) və (158) tənliklərindən alırıq:

$$\ln \frac{n_0}{n_0 - \frac{\beta}{\tau} n} = \frac{\beta}{\tau} t$$

Buradan

$$n = \frac{n_0 \tau}{\beta} (1 - e^{-\frac{\beta}{\tau} t}) \quad (159)$$

t sonsuzluğa yaxınlaşdıqda ($t \rightarrow \infty$) sistemdə stasionar hal yaranır (şəkil 20).

$$n_{\text{stas}} = n_0 \frac{\tau}{\beta}$$

Stasionar halda yaranan və məhv olan aktiv mərkəzlərin sayı bir-birinə bərabər olduğundan, $\frac{dn}{dt} = 0$ olur. Bu halda reaksiyanın

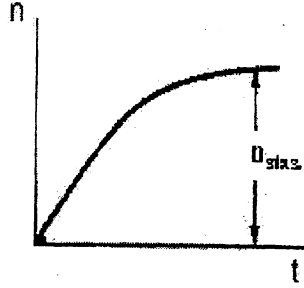
sürəti

$$v_{\text{stas}} = \frac{n_{\text{stas}}}{\tau} = \frac{n_0}{\beta}$$

tənliylə ifadə olunur.

Şaxələnməyən zəncirvari reaksiyanın sürətinin zamandan asılılığı 22-ci şəkildə 1 əyrilə verilmişdir.

Şəkildən göründüyü kimi, müəyyən vaxtandan sonra sistemdə stasionar hal yaranır.



Şəkil 20. Şaxələnməyən zəncirvari reaksiyalarda aktiv hissəciklərin sayının zamandan asılılığı

§13. Şaxələnməyən zəncirvari reaksiyalar

(22, 23)

Vahid zamanda yaranan zəncirlərin sayı qırılan zəncirlərin sayından çox olduqda sistemin temperaturu əsaslı yüksəlmədikdə də reaksiyanın sürəti kəskin artır və reaksiya alışma və ya partlayışla nəticələnir. Təcrübə göstərir ki, partlayış reaksiyaya girən qaz qarışığının müəyyən təzyiqlərində və temperaturlarında müşahidə olunur. Sabit temperaturda alışma və ya partlayış təzyiqinin qiyməti müəyyən hədudda dəyişdikdə baş verir?

Semyonov və başqaları göstərmişlər ki, fosfor buxarının oksigendə oksidləşməsi oksigenin parsial təzyiqi 0,05 mm Hg sütünə kiçik oluqda tamamilə dayanır. Bu təzyiq alışmanın aşağı böhran (kritik) təzyiqi adlanır. Sistemdə oksigenin təzyiqini cəmi 0,01 mm Hg sütünə artırıqda fosfor buxarının intensiv oksidləşməsi müşahidə olunur. Alışmaya uyğun oksigenin böhran parsial təzyiqi fosfor buxarının təzyiqindən, reaksiya gedən qabın diametrindən və sistemdə inert qazın olmasından asılıdır. (Təcrübə göstərir ki, sistemə inert qaz əlavə etdikdə oksigenin alışmaya uyğun böhran təzyiqini aşağı salır. Bu təcrübə nəticələri aşağıdakı kimi izah etmək olar.

Alışmaya uyğun böhran təzyiqindən kiçik təzyiqlərdə zəncirin qırılma ehtimalı onun şaxələnmə ehtimalından böyük olduğundan yanma (oksidləşmə) mümkün olmur.

Təzyiqin qiyməti alışmanın aşağı böhran təzyiqinin qiyməti

tindən böyük olduqda aktiv mərkəzlərin qabın divarına çatma ehtimalının azalması hesabına zəncirin qırılma ehtimalı azalır.

Sistemə əlavə olunan inert qaz və eləcə də reaksiya gedən qabın diametrinin artması aktiv mərkəzlərin qabın divarına çatma ehtimalını azaltdığından zəncirin qırılma sürəti aşağı düşür. Bunun nəticəsində oksigenin böhran təzyiqinin qiyməti azalır.

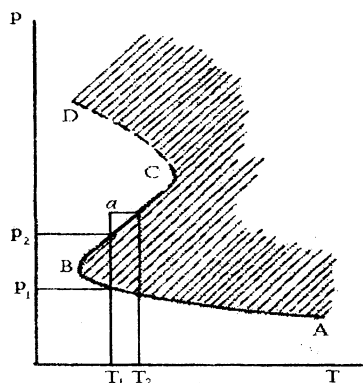
(Sabit temperaturda təzyiq artdıqda alışmanın ikinci böhran təzyiqi müşahidə olunur. Təzyiqin bu qiymətindən yuxarı təzyiqlərdə alışma müşahidə olunmur və bu təzyiq alışmanın yuxarı böhran təzyiqi adlanır.

Alışmanın yuxarı böhran təzyiqindən yüksək təzyiqlərdə həcmdə üç hissəciyin toqquşması nəticəsində zəncirin qırılma sürəti onun şaxələnmə sürətindən böyük olur və alışma müşahidə olunmur.

Alışmanın aşağı və yuxarı böhran təzyiqlərinin temperaturdan asılılığı (alışma yarımadası) 21-ci şəkildə verilmişdir.

ABC xəttindən sağda yerləşən hissənin istənilən nöqtəsi alışma mümkün olan şəraitə uyğun gəlir. AB–aşağı, BC–yuxarı alışma hüdudunu göstərir. ABC xəttindən solda yerləşən hissədə isə alışma müşahidə olunmur.

Şəkildən görüldüyü kimi, T_1 –temperaturunda alışmanın aşağı böhran təzyiqi p_1 -ə, yuxarı böhran təzyiqi isə p_2 -yə bərabərdir. T_1 temperaturunda p_1 -dən aşağı və p_2 -dən yuxarı təzyiqlərdə alışma müşahidə olunmur. Məsələn, a nöqtəsinə uyğun temperaturda alışmanın getməsi üçün qaz qarışığının təzyiqi p_2 -dən kiçik təzyiqlərə kimi aşağı salınmalıdır (p_1 -dən aşağı olmamaq şərtilə), ya da qaz qarışığının temperaturu T_2 -yə qədər yüksəldilməlidir.)



Şəkil 21. Alışma yarımadası

p_1 temperaturun yüksəlməsilə $e^{\frac{E_1}{RT}}$ asılılığı üzrə azalır. p_1 -in qiyməti reaksiya gedən qabın materialından, onun diametrindən

və reaksiya qarışığının tərkibindən asılıdır.

Alışma yarımadasında (ABC) B nöqtəsinin (yarımadaanın burununun) vəziyyəti də göstərilən faktorlardan asılıdır. p_2 -nin qiyməti qabın diametrindən, onun materialından zəif asılı olub,

temperaturun yüksəlməsilə $e^{\frac{E_2}{RT}}$ qanunu üzrə artır.

Zəncirvari reaksiyalar üçün aşağıdakı əsas xüsusiyyətləri göstərmək olar:

- 1) zəncir fotokimyəvi yolla yarandıqda kvant çıxımı vahiddən əsaslı böyük olur;
- 2) şaxələnən zəncirvari reaksiyaların yuxarı və aşağı partlayış həddləri olur;
- 3) təcrübədə təyin olunan reaksiya sürəti binar toqquşma nəzəriyyəsiindən hesablanan reaksiya sürətindən böyük olur;
- 4) reaksiya sürəti aşqarların cüzi miqdarından asılı olur;
- 5) zəncirvari reaksiyalar induksiya periodu (vaxtı) ilə xarakterizə olunur. Bu vaxt ərzində aralıq məhsulun (aktiv mərkəzlərin) qatılığı e dəfə artır;
- 6) reaksiya sürəti reaksiya gedən qabın forma və ölçüsündən asılı olur.

Reaksiya sürətinə reaksiya gedən qabın divarının təsirini yoxlamaq üçün qabın səthinin sahəsinin (S) onun həcminə (V) nisbətindən (S/V) asılı olaraq reaksiyanın sürəti təyin edilir. Bu nisbəti reaksiya gedən qaba xırdalanmış halda hazırlanmış qab materialı: şüşə, kvars və başqa maddələri daxil etməklə dəyişmək olur. Zəncirvari reaksiyanın sürəti qabın divarının səthinin sahəsi artdıqca azalır. Buna görə S/V nisbətinin qiyməti artdıqca reaksiyanın sürəti aşağı düşür. Bu əlamət tam dəqiq olmasa da reaksiyanın zəncirvari xarakter daşdığını göstərir.

Alışmanın xarakterini çox vaxt müəyyən etmək olmur. Alışma zəncirvari reaksiyanın getməsi və temperaturun yüksəlməsilə izah olunur. Zəncirvari reaksiyalarda alışma aktiv mərkəzlər sayının böyük sürətlə artması ilə, istilikdən alışma iş ekzotermik reaksiya zamanı ayrılan istilik hesabına temperaturun yüksəlməsilə (bununla əlaqədar olaraq reaksiya sürətinin kəskin artması ilə) əlaqədardır.

Zəncirvari və istilikdən partlayışların əsas fərqi istilikdən

partlayış zamanı ancaq aşağı partlayış hüdudunun müşahidə olunmasıdır.

Alışmanın reaksiya zamanı ayrılan istilik nəticəsində baş verdiyini təsdiq etmək üçün alışma qabağı anlarda sistemdə temperaturun yüksəlməsini ölçmək lazımdır. Bu təcrübə çox çətindir.

Qeyd edək ki, istilikdən alışma bəzən zəncirvari reaksiya getdikdə də müşahidə olunduğundan onları bir-birindən ayırmaq çətin olur.

Şaxələnmə zəncirvari reaksiyalarda aktiv mərkəzlər sayının vaxtdan asılı olaraq dəyişməsini tapaq. Aktiv mərkəzlərin t anındakı sayını n , aktiv mərkəzin orta yaşama müddətini τ , onun məhv olma ehtimalını β , zəncirin şaxələnmə ehtimalını δ və reaksiya gedən qabda bir saniyədə yaranan aktiv mərkəzlərin sayını n_0 ilə işarə edək. Onda aktiv mərkəzlərin yaranma sürəti:

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + \frac{n}{\tau} \delta - \frac{n}{\tau} \beta$$

və ya

$$\frac{dn}{dt} = n_0 - (\beta - \delta) \frac{n}{\tau} \quad (160)$$

olar. Burada,

$$n_0 - (\beta - \delta) \frac{n}{\tau} = n^* \quad (161)$$

ilə işarə edib zamana görə diferensiallayaq:

$$\frac{dn^*}{dt} = - \frac{(\beta - \delta) dn}{\tau dt}$$

və ya

$$\frac{dn}{dt} = - \frac{\tau}{\beta - \delta} \frac{dn^*}{dt} \quad (162)$$

(160) və (161) ifadələrini nəzərə aldıqda axırıncı tənliyi aşağıdakı kimi yazmaq olar.

$$- \frac{\tau}{\beta - \delta} \frac{dn^*}{dt} = n_0 - \frac{n}{\tau} (\beta - \delta) = n^*$$

və ya

$$-\frac{\tau}{\beta - \delta} \frac{dn^*}{n^*} = dt$$

Bu tənliyi inteqrallayıb (161) ifadəsini nəzərə alsaq, alarıq:

$$-\frac{\tau}{\beta - \delta} \ln n^* = t + \text{const}$$

və ya

$$-\frac{\tau}{\beta - \delta} \ln \left[n_0 - \frac{n}{\tau} (\beta - \delta) \right] = t + \text{const}$$

$t=0$ olduqda $n=0$ olduğundan,

$$\text{const} = -\frac{\tau}{\beta - \delta} \ln n_0$$

alınır. Onda

$$-\frac{\tau}{\beta - \delta} \ln \left[n_0 - \frac{n}{\tau} (\beta - \delta) \right] = t - \frac{\tau}{\beta - \delta} \ln n_0$$

Buradan

$$\frac{n_0}{n_0 - \frac{n}{\tau} (\beta - \delta)} = e^{\frac{\beta - \delta}{\tau} t}$$

və ya

$$n = \frac{n_0 \tau}{\beta - \delta} \left(1 - e^{-\frac{(\beta - \delta)}{\tau} t} \right) \quad (163)$$

(163) tənliyindən görüldüyü kimi zəncirin şaxələnmə ehtimalı onun qırılma ehtimalından kiçik ($0 < \delta < \beta$) olduqda sistemdə stasionar hal yaranır, bu zaman ($t \rightarrow \infty$) reaksiyanın sürəti sabit qalır,

$$v_{\text{stas}} = \frac{n}{\tau} = \frac{n_0}{\beta - \delta}$$

tənliylə ifadə olunur (şəkil 22, 2 əyrisi). Lakin belə hallarda reaksiyanın sürəti şaxələnməyən zəncirvari reaksiyanın sürətindən

böyük olur. Deməli, şaxələnen zəncirvari reaksiyalar getdikdə də stasionar hal yarana bilər.

Şaxələnməyən və şaxələnen zəncirvari reaksiyalarda stasionar hallar reaksiyaya daxil olan maddələrin qatılıqlarını sabit saxladıqda və reaksiya məhsullarını reaksiya zonasından çıxardıqda müşahidə olunur. Reaksiya qapalı qabda getdikdə reaksiyanın sürətinin zamandan asılılığı maksimumdan keçir (şəkildə bu hal qırıq xətlərlə göstərilmişdir).

Zəncirin şaxələnmə ehtimalı onun qırılma ehtimalından böyük ($\delta > \beta$) olduqda

aktiv mərkəzlərin sayı qeyri-məhdud artır. (63) ifadəsindən bu hal üçün aşağıdakı tənlik alınır.

$$n = \frac{n_0 \tau}{\delta - \beta} \left(e^{\frac{(\delta - \beta)t}{\tau}} - 1 \right) \quad (164)$$

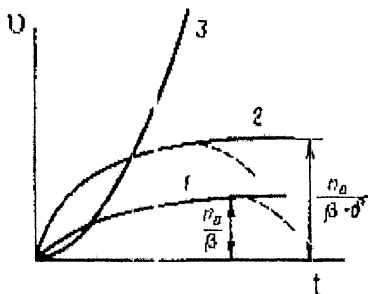
Buradan şaxələnen zəncirvari reaksiyanın sürəti üçün alırıq:

$$v = \frac{dn}{dt} = \frac{n_0}{\tau} \left(e^{\frac{(\delta - \beta)t}{\tau}} - 1 \right) \quad (165)$$

Bu tənliklərdən görüldüyü kimi, $t \rightarrow \infty$ reaksiyanın sürəti (aktiv mərkəzlərin sayı) eksponensial artaraq sonsuzluğa yaxınlaşır və reaksiya partlayış xarakteri daşıyır (şəkil 22, 3 əyrisi).

22-ci şəkildən görüldüyü kimi, reaksiyanın başlanğıc anında (induksiya müddətində) onun getdiyini çox vaxt müşahidə etmək mümkün olmur. Bu zaman sistemdə aktiv mərkəzlərin toplanması gedir.

Reaksiyanın stasionar haldan partlayış halına keçməsi $\beta = \delta$ şərti ilə təyin olunur. Reaksiyanın getmə şəraitini dəyişməklə β -nin qiymətini dəyişmək olar. Qeyd olunduğu kimi, zəncir reaksiya



Şəkil 22. Zəncirvari reaksiyanın sürətinin zamandan asılılığı
1- şaxələnməyən zəncirvari reaksiya,
2- şaxələnen zəncirvari reaksiya ($0 < \delta < \beta$),
3- şaxələnen zəncirvari reaksiya ($\delta > \beta$).

gedən qabın divarlarında qırılır. Aşağı təzyiqlərdə ($\beta > \delta$) proses stasionar xarakter daşıyır. Aşağı təzyiqlərdə sistemdə β ilə δ arasında nisbət həmçinin reaksiya gedən qabın diametrindən asılı olaraq dəyişir. Belə ki, qabın səthinin sahəsinin qaz qarışığının həcminə nisbəti (S/V) bu kəmiyyətdən asılıdır. Qabın diametri böyük olduqda zəncirin qabın divarında qırılma ehtimalı kiçik olur. Qabın diametrinin müəyyən qiymətində $\beta = \delta$ olur.

(Təzyiqi artırdıqda və ya inert qaz əlavə etdikdə zəncirin qabın divarlarında qırılma ehtimalı azalır və təzyiqin müəyyən qiymətində, $\beta = \delta$ olduqda, partlayış halına keçid baş verir.)

Təcrübə göstərir ki, bəzi hallarda alışmanın üç hüdudu olur (şəkil 21, CD əyrisi). Əksər hallarda alışmanın üçüncü hüdudu istilik təbiətlidir.

§19. Hidrogen-bromidin bəsit maddələrdən əmələgəlmə reaksiyasının kinetikasi

Kimyəvi reaksiyaların kinetikasını öyrənməklə onların mexanizmini təyin etmək mümkündür.

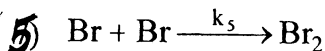
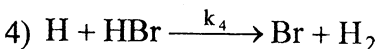
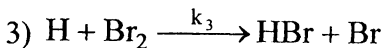
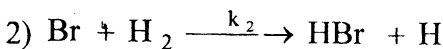
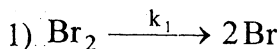
HBr-un bəsit maddələrdən alınma reaksiyası H₂-un bəsit maddələrdən alınma reaksiyasından fərqli olaraq ikinci tərtib reaksiyaların kinetik tənliyinə deyil, daha mürəkkəb tənliyə tabe olur (HBr-un bəsit maddələrdən əmələ gəlməsi zəncirvari mexanizm üzrə baş verir).

H₂ və Br₂ arasında reaksiya işıq şüasının təsiri olmadıqda (qaranlıqda) 200-300°C-də gedir. Reaksiya zamanı molekullar sayı dəyişmədiyindən bu reaksiyanı təzyiqin ölçülməsilə tədqiq etmək mümkün deyil. Bu reaksiyanın kinetikasi Bodənşteyn tərəfindən reaksiya gedən mühitdən vaxtaşırı nümunə götürüb analiz etmək yolu ilə ətraflı öyrənilmişdir. O, HBr-ün əmələgəlmə sürəti üçün aşağıdakı kinetik tənliyi təklif etmişdir:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k_0[\text{H}_2][\text{Br}_2]^2}{m + \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}} \quad (166)$$

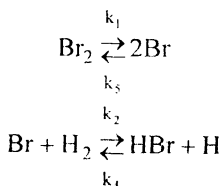
burada, k_0 və m - sabit kəmiyyətlərdir.

HBr-un bəsit maddələrdən əmələgəlmə reaksiyası üçün aşağıdakı mexanizm təklif olunmuşdur:



burada, k_i ($i=1-5$) uyğun olaraq (1-5) reaksiyalarının sürət sabitləridir.

(1) və (5), (2) və (4) reaksiyalarını dönmə iki reaksiya şəklində yazmaq olar:



Lakin reaksiya zəncirvari olduğundan onu (1-5) tənlikləri şəklində yazmaq əlverişlidir.

Əgər bu mexanizm reaksiyanın gedişini düzgün əks etdirsə, onda bu mexanizmdən (166) tənliyi alınmalıdır.

HBr (2) və (3) reaksiyalarında alınır, (4) reaksiyası üzrə isə sərf olunur. Ona görə HBr-un əmələgəlmə sürəti

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}][\text{HBr}], \quad (167)$$

H və Br atomlarının əmələgəlmə sürətləri isə uyğun olaraq

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Br}]}{dt} = & 2k_1[\text{Br}_2] - k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] + \\ & + k_4[\text{H}][\text{HBr}] - 2k_5[\text{Br}]^2 \end{aligned} \quad (168)$$

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] - k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}][\text{HBr}] \quad (169)$$

tənliklərilə ifadə olunur.

(167) tənliyindən təcrübədə çətin təyin olunan H və Br atomlarının qatılıqlarını təcrübədə asan təyin oluna bilən maddələrin qatılıqları ilə ifadə etmək üçün stasionar qatılıqlar üsulundan istifadə edək.

Reaksiya başlanmasından müəyyən vaxt keçdikdən sonra hidrogen və brom atomlarının əmələgəlmə sürətləri onların sərf-olma sürətlərinə bərabər olur və sistemdə stasionar hal yaranır.

Stasionar halda $\frac{d[\text{Br}]}{dt} = 0$ və $\frac{d[\text{H}]}{dt} = 0$ olduğu üçün, (168) və (169) tənliklərini sıfıra bərabər edib alınan ifadələri toplamaqla Br atomlarının qatılığı hesablanır.

$$2k_1[\text{Br}_2] - k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] + k_4[\text{H}][\text{HBr}] + \\ - 2k_5[\text{Br}]^2 + k_2[\text{Br}][\text{H}_2] - k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}][\text{HBr}] = 0$$

Buradan

$$[\text{Br}]^2 = \frac{k_1}{k_5} [\text{Br}_2]$$

və ya

$$[\text{Br}] = \sqrt{\frac{k_1}{k_5} [\text{Br}_2]} \quad (170)$$

H atomlarının qatılığı (169) tənliyinə əsasən sistemin stasionarlıq halından tapılır.

$$k_2[\text{Br}][\text{H}_2] - k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}][\text{HBr}] = 0$$

Buradan

$$[\text{H}] = \frac{k_2[\text{Br}][\text{H}_2]}{k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]} \quad (171)$$

(170) ifadəsindən Br atomlarının qatılığını (171)-də nəzərə alaraq:

$$[\text{H}] = \frac{k_2[\text{H}_2] \sqrt{\frac{k_1}{k_5} [\text{Br}_2]}}{k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]} \quad (172)$$

(170) və (172) tənliklərini nəzərə alaraq (167) ifadəsini

aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2[\text{H}_2] \sqrt{\frac{k_1}{k_5} [\text{Br}_2]} + \frac{k_2 k_3 [\text{H}_2] [\text{Br}_2] \sqrt{\frac{k_1}{k_5} [\text{Br}_2]}}{k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}]} - \frac{k_2 k_4 [\text{Br}_2] [\text{HBr}] \sqrt{\frac{k_1}{k_5} [\text{Br}_2]}}{k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}]}$$

Buradan

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2k_2 k_3 [\text{Br}_2] [\text{H}_2] \sqrt{\frac{k_1}{k_5} [\text{Br}_2]}}{k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}]}$$

Bu ifadənin surət və məxrəcini $k_4[\text{Br}_2]$ -yə bölək:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2k_2 \frac{k_3}{k_4} [\text{H}_2] \sqrt{\frac{k_1}{k_5} [\text{Br}_2]}}{k_3 + \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}} \quad (173)$$

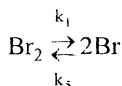
(173) tənliyində

$$2k_2 \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{\frac{1}{2}} m = k_0 \quad (174)$$

və $\frac{k_3}{k_4} = m$ ilə işarə etdikdə (166) tənliyi alınır.

Beləliklə, (1-5) reaksiyalarının tənliklərindən təcrübi nəticələrə əsasən çıxarılmış tənliyi almaq olur. Bu nəticə HBr-un bəsit maddələrdən alınmasında qəbul edilmiş mexanizmin düzgün olduğunu göstərir. Lakin HBr-un bəsit maddələrdən alınmasında başqa mexanizm götürməklə də (166) tənliyini almaq mümkündür. Buna görə də belə hallarda istifadə olunan mexanizmin düzgünlüyünü yoxlamaq üçün ayrı-ayrı mərhələlərdə məhz bu və digər reaksiyanın getdiyini sübut etmək lazımdır.

$\frac{k_1}{k_5}$ nisbəti



reaksiyasının tarazlıq sabitidir ($K_{\text{tar}} = \frac{k_1}{k_5}$). (174)-dən k_2 -ni tapaq:

$$k_2 = \frac{k_0}{2K_{\text{tar}}^{1/2} \cdot m}$$

Onda k_0 və m -in qiymətlərini təcrübədə alınmış (166) tənliyindən, K_{tar} -in qiymətini isə məlumat kitabından götürməklə k_2 -ni hesablamaq olar.

§ 20. Məhlullarda gedən reaksiyalar

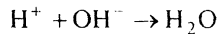
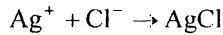
Qazlarda gedən kimyəvi reaksiyalardan fərqli olaraq, məhlullarda gedən kimyəvi reaksiyaların nəzəri izahı xeyli mürəkkəbdir. Bu onunla izah olunur ki, mayelərdə molekullar bir-birinə daha yaxın olduğundan, reagent molekullarının bir-biri ilə, həmçinin onlarla həlledici molekulları və reaksiyada iştirak etməyən kənar maddə molekulları arasındakı qarşılıqlı təsir qüvvələrinin zəif olmasını və ya heç olmamasını (qazlarda çox vaxt belə qəbul edilir) qəbul etmək olmaz. Məhlullarda gedən müxtəlif növ reaksiyaların sürətlərinin təcrübədə müşahidə olunan qanunauyğunluqları fərqlidir. Onların bəzilərində həlledici reaksiya sürətinə güclü təsir edir. Kənar maddələr isə reaksiyanı sürətləndirir, ləngidir və ya ona təsir etmir. Məhlullarda reaksiyanın təcrübə sürəti onun aktiv toqquşmalar nəzəriyyəsinə əsasən hesablanmış sürətinin qiymətindən əsaslı fərqlənə bilər. Məsələn, sterik əmsal ionlar arasında gedən reaksiyalarda vahiddən xeyli böyük, Menşutkin reaksiyalarında isə vahiddən xeyli kiçik olur.

Həlledici molekulları başlanğıc maddə hissəcikləri və aktiv komplekslə qarşılıqlı təsirdə olub onları solvatlaşdırır. Solvatlaşma prosesinin özbaşına getməsi nəticəsində solvatlaşmış hissəciklərin enerjisi azalır. Nəticədə aktivləşmə enerjisi dəyişir. Əgər başlanğıc maddə hissəciklərinin solvatlaşması aktiv kompleksin solvatlaşmasından qüvvətli olarsa, onda aktivləşmə enerjisi artır, reaksiyanın sürəti isə azalır. Aktiv kompleks qüvvətli solvatlaşdıqda isə, əksinə, aktivləşmə enerjisi azalır, reaksiyanın sürəti isə

artır.

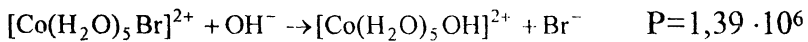
Məhlulda gedən reaksiyaları sürətlərinə görə dörd qrupa bölmək olar:

① Ani reaksiyalar ($P \rightarrow \infty$). Bu reaksiyalar əsasən ionlar arasında müşahidə olunur:



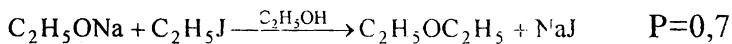
Ani reaksiyalarda hər bir toqquşma effektiv olur, energetik bariyerin hündürlüyü sıfır olur və reaksiya zamanı mürəkkəb ionlarda kovalent rabitələrə dəyişiklik baş vermir. Bu reaksiyaların sürəti reaksiyaya daxil olan maddələrin diffuziya sürətindən və sistemin qarışdırılma intensivliyindən asılıdır;

② Sürətli reaksiyalar ($1 < P < 10^8$). Bu mürəkkəb ionlar (bu zaman onlarda kovalent rabitələrin dəyişməsi müşahidə olunur) və bəzi molekullar arasında gedən reaksiyalardır. Məsələn,



Sürətli reaksiyaların təcrübi sürətlərinin qiymətləri onların toqquşmalar nəzəriyyəsiindən hesablanan qiymətlərindən böyük olur;

③ Normal reaksiyalar ($P \approx 1$). Bu reaksiyaların təcrübi sürətləri toqquşmalar nəzəriyyəsinə əsasən hesablanmış sürətlərinə bərabər olur. Məsələn,



Normal reaksiyaların məhlullarda hesablanmış aktivləşmə enerjilərinin qiymətləri həmin reaksiyaların çaz fazasındakı aktivləşmə enerjilərindən kiçik olur. ($E \approx 85 \text{ kC/mol}$);

④ Yavaş gedən reaksiyalar ($10^{-11} < P < 1$). Bu reaksiyalar 1887-ci ildə Menşutkin tərəfindən müşahidə olunmuşdur. Məsələn,



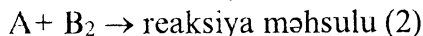
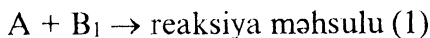
Yavaş reaksiyaların təcrübədən təyin olunmuş sürətləri toqquşmalar nəzəriyyəsinə əsasən hesablanmış sürətlərindən kiçik olur.

Təcrübə göstərir ki, məhlullarda gedən reaksiyaların sürətləri həlledicilərin dielektrik nüfuzluğundan və onların kimyəvi aktivliklərindən asılıdır.

§ 21. Əlaqəli (qoşulmuş) reaksiyalar. Kimyəvi induksiya

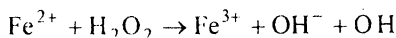
Əlaqəli reaksiyalar ən geniş yayılmış reaksiyalardır. N.A.Şilov əlaqəli reaksiyaları ətraflı tədqiq etmiş və bu proseslərin kinetikasının xüsusiyyətlərini öyrənmişdir.

Sistemdə özbaşına gedən reaksiya həmin sistemdə başqa reaksiyanın getməsinə səbəb olarsa, bu hadisə kimyəvi induksiya adlanır. İki reaksiyadan biri, ancaq birinci reaksiya getdikdə mümkün olarsa, belə reaksiyalar əlaqəli reaksiyalar adlanır. Tutaq ki, sistemdə aşağıdakı proseslər gedir:

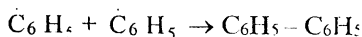
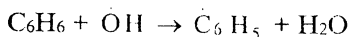
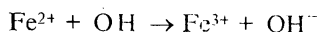


Birinci reaksiya sistemdə ikinci reaksiyanın gedib-getməməsindən asılı olmayaraq özbaşına gedir. İkinci reaksiya isə ancaq birinci reaksiya getdikdə gedir. Ona görə də bu reaksiyalar əlaqəli reaksiyalar dır. Əlaqəli reaksiyalara misal olaraq Fe^{2+} ionları iştirakında benzolun H_2O_2 ilə oksidləşməsini göstərmək olar. Təcrübə göstərir ki, benzol H_2O_2 ilə bilavasitə oksidləşmir. Lakin sistemdə Fe^{2+} ionları olduqda benzolun difenilə və fenola oksidləşməsi müşahidə olunur. Bu oksidləşmə reaksiyası induksiya olunmuş reaksiyadır. Beləliklə, hər iki reaksiya əlaqəli olur, birinci reaksiya ikincini induksiya edir.

Baxılan halda proseslərin mexanizmi məlumdur. Fe^{2+} ionlarının təsiri ilə aktiv hissəcik- $\dot{\text{O}}\text{H}$ radikalı əmələ gəlir:



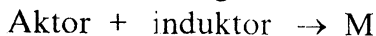
Məhz $\dot{\text{O}}\text{H}$ radikalı benzolla reaksiyaya girərək ondan hidrogen atomu qopararaq C_6H_6 molekulunu aktiv fenil radikalına çevrir. C_6H_5 radikalı digər C_6H_5 radikalı ilə difenil, $\dot{\text{O}}\text{H}$ radikalı ilə isə fenol əmələ gətirir:



Beləliklə, qoşulmanın mahiyyəti hər iki prosesdə iştirak edən aktiv aralıq birləşmələrdir. əmələ gəlməsidir.

Başlangıç maddələrin birilə reaksiyaya girən və digər başlangıç maddənin reaksiyaya girməsinə səbə olan maddə induktor, induktorla reaksiyaya girən maddə aktor, ancaq kimyəvi induksiya olduqda reaksiyaya girən başlangıç maddə akseptor adlanır. Baxdığımız misalda Fe^{2+} ionları induktor, H_2O_2 aktor, benzol isə akseptordur.

Əgər aralıq birləşməni M ilə işarə etsək, onda əlaqəli reaksiyanı aşağıdakı ümumi sxemlə göstərmək olar:



N.A.Şilov əlaqəli reaksiyaları induktorun qatılığının zamandan asılılığına əsasən üç qrupa bölmüşdür:

- 1) induktorun qatılığı zamandan asılı olaraq azalır;
- 2) induktorun qatılığı dəyişmir (katalitik reaksiyalar);
- 3) induktorun qatılığı artır (avtokatalitik reaksiyalar).

Əlaqəli reaksiyaların kinetikasi çox mürəkkəbdir və bu kürsüdə baxılmır.

İnduktorla katalizatorun əsas prinsipal fərqi ondan ibarətdir ki, katalizatorun fərqli olaraq induktor reaksiya zamanı sərf olunur.

KATALİTİK REAKSİYALAR. HOMOGEN KATALİZ

§ 22. Kataliz haqqında ümumi məlumat

Temodinamik mümkün olan reaksiyaların əksəriyyəti çox kiçik sürətlə gedir. Bunlardan bəzilərinin sürəti sistemə müəyyən maddə əlavə etdikdə artır. Məsələn, saxarozanın təmiz suda hidrolizi çox yavaş sürətlə gedir. Lakin bu sistemə az miqdar turşu əlavə etdikdə reaksiyanın sürəti kəskin artır.

Bəzi maddələrin təsiri nəticəsində reaksiya sürətinin dəyişməsi kataliz, belə maddələr katalizatorlar, katalizatorların iştirakı ilə gedən reaksiyalar isə katalitik reaksiyalar adlanır. Katalizatorun reaksiyada iştirak etməsinə baxmayaraq, onun kimyəvi tərkibi və miqdarı reaksiyanın sonunda dəyişməz qalır. Bu, katalitik reaksiyaların əsas xüsusiyyətlərindəndir.

Katalizatorun iştirakı sistemdə yeni elementar reaksiyaların getməsi üçün şərait yaradır. Katalizator başlanğıc maddələrin birilə, ya da hər ikisi ilə kimyəvi qarşılıqlı təsirdə olaraq aralıq birləşmə (aktiv kompleks) əmələ gətirir. Bu birləşmə kimyəvi çevrilmədən sonra reaksiya məhsullarına çevrilir və katalizator regenerasiya olunur (sərbəst halda ayrılır). Katalizator yenidən başlanğıc maddələrlə reaksiyaya girir. Katalizatorla başlanğıc maddələr arasında əmələ gələn aralıq birləşmədəki kimyəvi rabitənin təbiəti alınan reaksiya məhsullarındakı kimyəvi rabitənin təbiətindən fərqli olur.

Reaksiyaya daxil olan maddə və katalizator eyni fazada olarsa, belə kataliz homogen (məhlulda, yaxud qaz qarışığında gedən katalitik reaksiyalar), müxtəlif fazalarda olarsa, heterogen kataliz adlanır.

Heterogen katalizdə reaksiya katalizator və reaksiyaya daxil olan maddələrin əmələ gətirdikləri fazalararası sərhəddə gedir. Katalizator reaksiya sürətini artırarsa, bu müsbət kataliz, azaldarsa, mənfi kataliz (ingibitorlaşma) adlanır. Hal-hazırda kataliz dedikdə yalnız müsbət kataliz nəzərdə tutulur. Əgər reaksiya məhsullarından biri katalizator olarsa, onda reaksiya avtokatali-

tik reaksiya, bu hadisə isə avtokataliz adlanır.

Sistemə müəyyən maddə əlavə etdikdə reaksiya sürətinin artmasını həmişə kataliz adlandırmaq olmaz. Məsələn, Cl_2 və H_2 qarışığına cüzi miqdar natrium buxarı əlavə etdikdə reaksiyanın sürəti kəskin artır və reaksiya partlayışla nəticələnir. Burada natrium xlorla reaksiyaya girərək sərf olunur və reaksiyanın sonunda NaCl -a çevrilir. Buna görə də natrium bu reaksiya üçün katalizator olmayıb, inisiator rolunu oynayır.

Katalizator kimyəvi reaksiyanın tarazlıq sabitinin qiymətinə təsir göstərmir. Bunu sübut etmək üçün eyni reaksiyanı standart şəraitdə katalizator iştirakı ilə və katalizatorsuz aparmaq kifayətdir. Hər iki halda başlanğıc maddələr və reaksiya məhsulları eyni olduqda bu reaksiyaların izobar potensiallarının dəyişməsi də eyni olur. Bu, izobar potensialın hal funksiyası olması ilə əlaqədardır. Buna görə də standart izobar potensialın dəyişməsilə reaksiyanın tarazlıq sabiti arasında asılılıqdan

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p$$

göründüyü kimi, katalizatorun reaksiyada iştirakı onun tarazlıq sabitinin qiymətinə təsir göstərmir. Əks halda termodinamikanın ikinci qanunu pozulmuş olardı. Eyni reaksiya müəyyən şəraitdə katalizator iştirakı ilə və katalizatorsuz getdikdə izobar potensialın dəyişməsinin hər iki halda eyni olması katalitik reaksiyanı əlaqəli reaksiyalardan fərqləndirən əsas əlamətlərdən biridir.

Tarazlıq sabitinin düz və əks istiqamətlərdə gedən reaksiyaların sürət sabitlərinin nisbətində bərabər olması və katalizator iştirakı ilə tarazlıq sabitinin qiymətinin dəyişməməsi katalizatorun düz və əks istiqamətlərdə gedən reaksiyaların sürətlərini eyni dərəcədə dəyişməsinə göstərir. Katalizator ancaq tarazlıq halının yaranmasını sürətləndirir.

Məlum olduğu kimi, reaksiyanın çıxımı reaksiyanın tarazlıq sabitinin qiymətindən asılıdır. Bildiyimiz kimi, ekzotermik reaksiyaların tarazlıq sabitinin qiyməti temperaturun yüksəlməsilə azalır (endotermik reaksiyalarda isə əksinə). Buna görə ekzotermik reaksiyanın otaq temperaturundakı tarazlıq sabitinin qiymətinə onun yüksək çıxımı uyğun gəlir. Lakin əksər reaksiyaların sürəti bu temperaturda çox kiçik olduğundan onları hətta müşa-

hidə etmək olmur. Buna görə də, bu temperaturda gedən reaksiyaları praktik məqsədlər üçün istifadə etmək olmur və onlar yüksək temperaturlarda aparılır.

Sənayedə aparılan reaksiyaların əksəriyyəti istiliyin ayrılması ilə gedir. Belə reaksiyaların tarazlıq sabitinin qiyməti və bununla əlaqədar reaksiyanın çıxımı temperaturun yüksəlməsilə azaldığından, reaksiyanın çıxımını artırmaq üçün bu reaksiyalar katalizator iştirakı ilə nisbətən aşağı temperaturlarda aparılır.

Qeyd olunduğu kimi, reaksiya gedişində katalizatorun kimyəvi tərkibi dəyişikliyə uğramır. Lakin katalitik reaksiyalarda kristallaşma, amorflaşma və s. proseslərin təsiri ilə katalizatorun səthinin quruluşunu, bəzən isə aşqarla və hətta reaksiyada iştirak edən maddələrlə katalizator arasında əlavə reaksiyaların getməsi nəticəsində katalizatorun tərkibinin dəyişməsi müşahidə olunur. Katalizatorun səhində gedən bu proseslərin onun katalitik xassəsilə heç bir əlaqəsi olmur. Belə proseslərin katalizatorun səhində getməsi onun aktivliyini aşağı salır. Bu hadisə katalizatorun «köhnəlməsi», «qocalması» və ya «yorulması» adlanır.

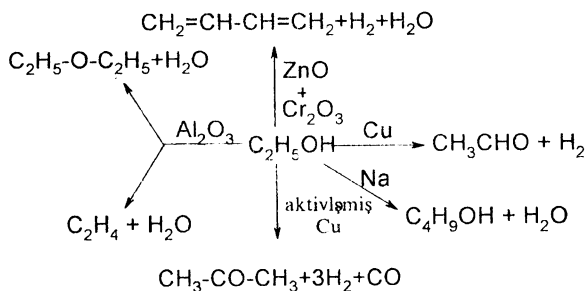
Müxtəlif katalizatorlar bir reaksiyanı, bir qrup reaksiyanın, yaxud müxtəlif sinif reaksiyaların sürətinə təsir göstərə bilər. Məsələn, etilen oksidi ancaq gümüş katalizatoru iştirakı ilə alınır, üzvi maddələrin oksidləşməsində isə nəcib metallardan istifadə olunur. Nikel katalizatoru üzvi maddələrin hidrogenləşməsi, vanadium 5-oksidi isə onların oksidləşməsi reaksiyalarında istifadə olunur.

Müxtəlif sinif reaksiyaların sürətinə təsir göstərən katalizatorlar universal katalizatorlar adlanır. Belə katalizatorlara misal üzvi maddələrin hidrogenləşməsi, oksidləşməsi və s. reaksiyalara katalitik təsir göstərən platin katalizatorunu göstərmək olar. Hidrogen ionları da universal katalizatorlara aiddir. Hidrogen ionları hidroliz, izomerləşmə, aklilləşmə və s. reaksiyalarda katalitik təsir göstərir.

Katalizatorun əsas xəssələrindən biri onların seçicilik qabiliyyətinə malik olmasıdır. Eyni başlanğıc maddələr bir neçə reaksiya üzrə müxtəlif reaksiya məhsullarına çevrilə bildiyi halda, katalizatorun bu reaksiyalardan ancaq birinin sürətini əsaslı yüksəltməsi katalizatorun spesifik təsiri, yaxud onun seçiciliyi adla-

nır.

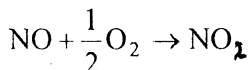
Müxtəlif katalizatorlardan istifadə etməklə eyni başlanğıc maddələrdən müxtəlif reaksiya məhsulları almaq mümkündür. Məsələn, müxtəlif katalizatorların iştirakı ilə etil spirtini müxtəlif reaksiya məhsullarına çevirmək olar. Bunu sxematik belə göstərmək olar:

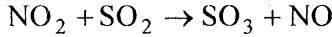


Yadda saxlamaq lazımdır ki, katalizator ancaq termodinamik mümkün reaksiyanın sürətinə təsir edir və heç də həmişə termodinamik əlverişli reaksiyanın sürətini artırmır. Termodinamik mümkün olmayan reaksiyaları katalizator tətbiq etməklə aparmaq mümkün deyil. Hal-hazırda müəyyən reaksiya üçün yüksək aktivlik və seçiciliyə malik katalizatorları qabaqcıdan seçmək mümkün deyildir. Bu katalizin ümumi nəzəriyyəsinin olmaması ilə əlaqədardır. Buna görə də müəyyən reaksiya üçün katalizator əsasən təcrübi yolla seçilir.

§ 23. Homogen kataliz

Qeyd olduğu kimi, homogen katalizdə başlanğıc maddələr və katalizator eyni fazada olur. Homogen katalitik reaksiyalar qaz (buxar) fazasında və məhlullarda gedir. Qaz fazasında gedən homogen katalizə misal kamera üsulu ilə sulfat turşusunun alınmasında NO-nun iştirakı ilə SO₂-nin oksidləşməsini göstərmək olar. Bu zaman aşağıdakı reaksiyalar gedir:





Göründüyü kimi, reaksiya gedişində NO regenerasiya olunur və SO_2 -nin oksidləşməsi reaksiyasının stexiometrik tənliyində iştirak etmir.

Homogen katalitik reaksiyaların əsas xüsusiyyətlərindən biri onların sürətinin katalizatorun qatılığı ilə mütənasib dəyişməsidir ki, bu da katalizatorun bilavasitə reaksiyada iştirak etdiyini göstərir.

Homogen katalizdə vahid həcmdə katalizatorun bir moluna uyğun aktivlik onun xüsusi aktivliyi (a) adlanır.

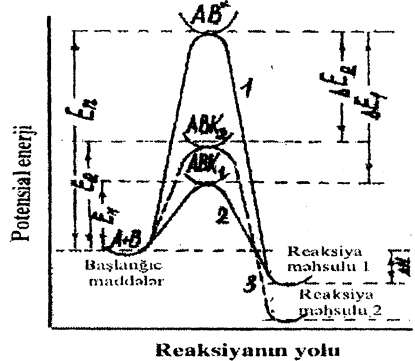
$$a = \frac{A}{c_k} = \frac{v_k}{c_k}$$

burada, A - katalizatorun aktivliyi, c_k - onun qatılığı, v_k - katalizator iştirak etdikdə reaksiyanın sürətidir.

23-cü şəkildə müəyyən reaksiya üçün katalizatorun iştirak etmədiyi (1-əyrisi) və iştirak etdiyi (2-əyrisi) halların enerji baryerləri göstərilmişdir. 2-əyrisi katalizatorun reaksiyanın istiqamətini dəyişmədiyi hal üçün doğrudur. Katalizator reaksiyanın istiqamətini dəyişdikdə 3-əyrisi alınır. Bu reaksiya ancaq katalizator ilə gedir. Homogen katalizdə katalizatorun reaksiyanın gedişinə təsir mexanizmi yüksək reaksiyagirmə qabiliyyətinə malik aralıq birləşmələrin əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır.

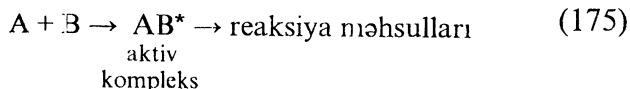
Katalizatorun aralıq birləşmədə iştirakı aralıq kompleksdə atomlararası rabitə enerjisinin

azalmasına və bu rabitələrin qırılmasının asanlaşmasına səbəb olur. Katalitik reaksiyalarda aktivləşmə enerjisinin azalması və reaksiya sürətinin artması da bununla izah olunur. Homogen katalizdə katalizatorun iştirakı reaksiyanın kinetik tənliyini mürəkkəbləşdirir.

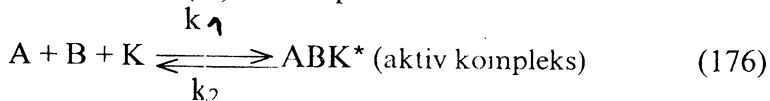


Şəkil 23. Homogen qeyri-katalitik və katalitik reaksiyalarda potensial enerjinin reaksiyanın koordinatından asılılığı

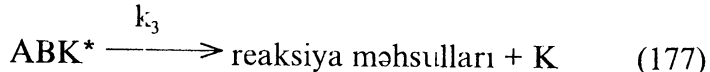
Fərz edək ki, sistemdə katalizatorsuz aşağıdakı bimolekulyar reaksiya gedir.



Tutaq ki, bu reaksiya katalizator iştirakında gedir və katalizator hər iki başlanğıc maddə ilə aktiv kompleks əmələ gətirir. Birinci mərhələdə əmələ gələn aktiv kompleks başlanğıc maddələr (A, B) və katalizatorla (K) tarazlıqda olur.



İkinci mərhələdə aktiv kompleks reaksiya məhsullarına və katalizatora parçalanır.



Katalizator iştirak etdikdə reaksiyanın ümumi sürəti (176) və (177) reaksiyalarının sürətlərindən asılıdır. (176) reaksiyasının sürəti (177) reaksiyasının sürətindən böyük olduqda reaksiyanın ümumi sürəti (177) reaksiyasının sürətilə, (176) reaksiyasının sürəti (177) reaksiyasının sürətindən kiçik olduqda isə reaksiyanın ümumi sürəti (176) reaksiyanın sürətilə təyin olunur.

(176) və (177) reaksiyalarının sürətləri katalizator iştirak etməyən (175) reaksiyasının sürətindən dəfələrlə böyük olur. Deməli, reaksiya sürətinə katalizatorun təsiri aralıq birləşmələrin (aktiv kompleksin) yaşama müddətindən asılıdır. Homogen katalizdə aralıq birləşmələr əksər halda sistemdən kənarında mövcud olmayan, ancaq kataliz zamanı əmələ gələn davamsız birləşmələrdir. Lakin bəzi sistemlərdə aralıq birləşmələri fərdi maddə halında ayırmaq mümkündür. Əksər hallarda belə birləşmələrin sistemdə əmələ gəlməsi haqqında çıxarılan nəticə sistemin fiziki və fiziki-kimyəvi xassələrinin ölçülməsinə əsaslanır.

(176) tənliyindən sistemin tarazlıq halı üçün aşağıdakı bərabərliyi yazmaq olar.

$$k_1 c_A c_B (c_K - c_{ABK^*}) = k_2 c_{ABK^*}$$

burada, k_1 və k_2 – düz və əks istiqamətlərdə gedən reaksiyaların sürət sabitləri, c_K -katalizatorun ümumi, c_{ABK^*} - aktiv kompleksin, $(c_K - c_{ABK^*})$ – isə katalizatorun sərbəst haldakı (aralıq birləşmənin tərkibinə daxil olmayan) qatılıqlarıdır.

Axırncı ifadədən aralıq birləşmənin (aktiv kompleksin) qatılığını tapaq:

$$c_{ABK^*} = \frac{k_1 c_A c_B c_K}{k_2 + k_1 c_A c_B}$$

(177) tənliyindən reaksiyanın sürəti üçün yazmaq olar:

$$- \frac{dc_A}{dt} = k_3 c_{ABK^*}$$

Bu iki ifadədən alarıq:

$$- \frac{dc_A}{dt} = \frac{k_1 k_3 c_A c_B c_K}{k_2 + k_1 c_A c_B} \quad (178)$$

Bu tənliyin sağ tərəfinin sürət və məxrəcini k_2 -yə bölsək və

$K_c = \frac{k_1}{k_2}$ olduğunu nəzərə alsaq, onda alarıq:

$$- \frac{dc_A}{dt} = \frac{K_c k_3 c_A c_B c_K}{1 + K_c c_A c_B} \quad (179)$$

burada, K_c – tarazlıq sabitidir.

(178) tənliyini sadələşdirmək üçün xüsusi hallara baxaq.

1. Əgər (176) reaksiyasında tarazlıq aktiv kompleksin əmələ gəlməsi istiqamətinə sürüşsə, $k_1 \gg k_2$ və $k_1 c_A c_B \gg k_2$ olur. Onda (178) ifadəsindən alınır:

$$- \frac{dc_A}{dt} = k_3 c_K \quad (180)$$

Bu halda katalizator tamamilə aralıq birləşmənin tərkibinə daxil olur və reaksiyanın sürəti onun qatılığından asılı olaraq dəyişir.

(180) tənliyindən görüldüyü kimi belə hallarda reaksiyanın

tərtibi başlanğıc maddələrə görə sifıra bərabərdir.

2. (176) reaksiyasında tarazlıq başlanğıc maddələr istiqamətinə sürüşsə, $k_2 \gg k_1 c_{ACE}$ alınır. Onda (178) tənliyindən aşağıdakı ifadəni yazmaq olar:

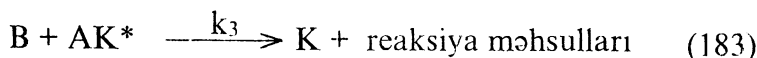
$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2} c_A c_B c_K \quad (181)$$

Bu halda reaksiyanın başlanğıc maddələrə görə tərtibi ikiye bərabərdir.

(179–181) ifadələrindən görüldüyü kimi, baxılan hallarda reaksiyanın sürəti katalizatorun qatılığı ilə mütənasib olaraq dəyişir. Qeyd etmək lazımdır ki, katalizatorun yüksək qatılıqlarında reaksiyanın sürəti göstərilən tənliklərə deyil, müxtəlif fiziki qanunauyğunluqlara tabe olar.

Homogen katalitik reaksiyalar üçün kinetik tənlikləri reaksiyanın başqa mexanizmlərdən də tapmaq olar.

Fərz edək ki, katalizator başlanğıc maddələrdən birilə reaksiyaya daxil olub aktiv kompleks əmələ gətirir. Sonra isə aktiv kompleks ikinci başlanğıc maddə ilə reaksiyaya girib katalizatora və reaksiya məhsullarına çevrilir.



Aktiv kompleks (182) reaksiyası üzrə alınır, (183) reaksiyasında isə sərf olunur. Ona görə onun qatılığının dəyişməsi üçün aşağıdakı kinetik tənliyi yazmaq olar:

$$\frac{dc_{AK^*}}{dt} = k_1 c_A (c_K - c_{AK^*}) - k_3 c_{AK^*} c_B \quad (184)$$

Sistemdə stasionar halın yaranmasını qəbul edərək axırıncı tənlikdən aktiv kompleksin qatılığını tapmaq. Stasionar halda

$\frac{dc_{AK^*}}{dt} = 0$ olduğundan (184) tənliyindən alarıq:

$$k_1 c_A c_K - k_3 c_{AK^*} c_B = 0$$

Buradan

$$c_{AK} = \frac{k_1 c_A c_K}{k_1 c_A + k_3 c_B} \quad (185)$$

Reaksiyanın sürəti üçün (9) ifadəsinə əsasən yazmaq olar.

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_3 c_{AK} c_B$$

(185) ifadəsini axırıncı tənlikdə nəzərə alsaq onda reaksiyanın sürətini aşağıdakı kimi ifadə etmək olar:

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{k_1 k_3 c_A c_B c_K}{k_1 c_A + k_3 c_B} \quad (186)$$

$k_1 c_A \gg k_3 c_B$ olduqda axırıncı ifadədən

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_3 c_B c_K \quad (187)$$

$k_3 c_B \gg k_1 c_A$ olduqda sə

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A c_K \quad (188)$$

alınır. (179–181) və (186–188) tənliklərindən görünür ki, homogen katalizdə gedən reaksiyanın mexanizmindən asılı olmayaraq reaksiyanın sürəti katalizatorun qatılığı ilə mütənasib olaraq dəyişir. Bu qayda təcrübədə təsdiq olunur. Qeyd edək ki, homogen kataliz üçün başqa mexanizmlər də təklif etmək olar.

Reaksiyanın kinetik tənliyini təcrübədə təyin edib, onu təklif olunan müxtəlif mexanizmlərdən alınan tənliklərlə müqayisə etməklə reaksiyanın mexanizmi və aktiv kompleksin tərkibi haqqında müəyyən fikir söyləmək mümkündür.

Aralıq birləşmələrin sayı artdıqca alınan kinetik tənliklər mürəkkəbləşir.

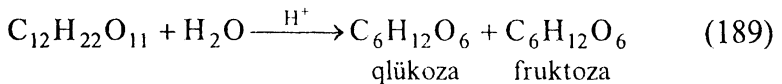
Beləliklə, homogen katalizdə kinetik tənliyi tarazlıq və stasionar qatılıqlar üsullarından istifadə etməklə almaq olur.

Hidrogen-peroksidin sulu məhlulda $Cr_2O_7^{2-}$, WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , Fe^{2+} , Fe^{3+} və s. ionlarının katalitik təsiri ilə parçalanmasından alınan təcrübə nəticələrinə əsasən Şpitalski homogen katalizin nəzəriyyəsinin əsaslarını işləyib hazırlamışdır. Bu nəzəriyyəyə görə:

- 1) katalizator reaksiyaya daxil olan maddələri yüksək reaksiya qabiliyyətinə malik aktiv kompleksə çevirir;
- 2) aralıq birləşmənin əmələ gəlməsi dənən və böyük sürətli prosesdir;
- 3) aktiv kompleksin reaksiya məhsullarına və katalizatora parçalanması yavaş sürətli prosesdir;
- 4) reaksiyanın ümumi sürəti aktiv kompleksin qatılığı ilə mütənə-sib dəyişir.

İndi də baxdığımız mexanizmlərdən istifadə edərək saxarozanın hidrogen ionlarının iştirakı ilə hidrolizini nəzərdən keçirək.

Qeyd olunduğu kimi, homogen katalizdə əmələ gələn aralıq birləşmələri çox vaxt bilavasitə müşahidə etmək mümkün olmur. Hidrogen ionlarının iştirakı ilə saxarozanın hidrolizini belə katalitik reaksiyalara misal göstərmək olar. Təcrübə göstərir ki, saxarozada suda həll edildikdə uzun müddət dəyişikliyə uğramır. Lakin bu məhlulda turşu əlavə etdikdə saxarozada aşağıdakı reaksiya üzrə hidroliz edir.

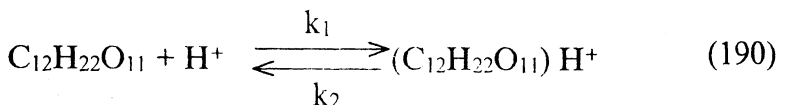


Müəyyən edilmişdir ki, H^+ ionlarının qatılığı reaksiya gedişində sabit qalır. Bu H^+ ionlarının katalizator rolu oynadığını göstərir. Hidrogen ionlarının qatılığı dəyişdikdə (189) reaksiyasının sürəti dəyişir və H^+ ionlarının müəyyən qatılığında reaksiyanın sürəti sabit qalır.

Təcrübə göstərir ki, bu reaksiyanın sürəti birinci tərtib reaksiyanın kinetik tənliyinə tabe olur.

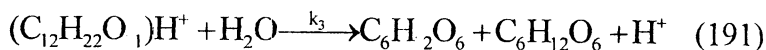
Bu nəticə reaksiya tənliyinə uyğun gəlmir. Alınan nəticələri saxarozanın hidrogen ionlarının iştirakı ilə hidrolizi reaksiyasının sürətinin qatılıqdan asılılığını tarazlıq, yaxud stasionar qatılıqlar üsulundan istifadə edərək tapmaq olar.

Fərz edək ki, birinci mərhələdə saxarozada protonlaşır və sistemdə ani vaxtdan sonra tarazlıq yaranır.



İkinci mərhələdə protonlaşmış saxarozada molekulları hidrolizə

uğrayır.



(190) reaksiyasının sürəti (191) reaksiyasının sürətindən əsaslı böyük olduğundan, (189) reaksiyasının sürəti (191) reaksiyasının sürətilə təyin olunur.

$$v_1 = k_3 [(C_{12}H_{22}O_{11})H^+] [H_2O] \quad (192)$$

Sistemdə protonlaşmış saxarozanın qatılığını təyin etmək mümkün deyil. Or a görə (192) tənliyində bu qatılığı təcrübədə ölçülə bilən kəmiyyətlə əvəz etmək lazımdır. Bunun üçün tarazlıq üsulundan istifadə edək. (190) reaksiyası üçün tarazlıq sabitinin (K) ifadəsini yazaq

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[(C_{12}H_{22}O_{11})H^+]}{[C_{12}H_{22}O_{11}][H^+]}$$

Buradan protonlaşmış saxarozanın qatılığı

$$[(C_{12}H_{22}O_{11})H^+] = \frac{k_1}{k_2} [C_{12}H_{22}O_{11}][H^+]$$

olar. Bu ifadəni nəzərə alaraq (192) tənliyini aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$v = \frac{k_1 k_3}{k_2} [C_{12}H_{22}O_{11}][H^+][H_2O] \quad (193)$$

Bu tənliyə görə reaksiya üçüncü tərtibdir. İlk baxışda (193) tənliyi təcrübi nəticələrlə ziddiyyət təşkil edir (təcrübəyə görə reaksiyanın tərtibi vahidə bərabərdir). Lakin reaksiya gedişində hidrogen ionlarının və su molekullarının qatılığı (su artıq miqdarda götürüldüyündən) sabit qaldığı üçün bu zahiri ziddiyyət aradan götürülür. Bunları nəzərə alsaq,

$$v = k [C_{12}H_{22}O_{11}] \quad (194)$$

burada, $k' = \frac{k_1 k_3}{k_2} [H^+][H_2O]$ reaksiyanın zahiri sürət sabitidir.

Alınmış tənlik H^+ ionlarının qatılığının (189) reaksiyasının sürətinə təsirini aydınlaşdırmağa imkan verir. H^+ ionlarının qatı-

lığı dəyişdikdə k' - in qiyməti dəyişir.

(194) tənliyini stasionar qatılıqlar üsulundan istifadə edərək də almaq olar. Bu zaman (189) reaksiyası getdikdə müəyyən vaxt keçdikdən sonra sistemdə protonlaşmış saxarozanın qatılığının sabit qaldığı qəbul olunur.

Aralıq məhsulun $[(C_{12}H_{22}O_{11})H^+]$ qatılığının vaxtdan asılı olaraq dəyişməsinə (190) və (191) reaksiyalarına görə aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$\frac{d[(C_{12}H_{22}O_{11})H^+]}{dt} = k_1[C_{12}H_{22}O_{11}][H^+] - k_2[(C_{12}H_{22}O_{11})H^+] - k_3[(C_{12}H_{22}O_{11})H^+][H_2O] \quad (195)$$

Sistemdə stasionar hal yarandıqda aralıq məhsulun qatılığı sabit qaldığından yazmaq olar:

$$\frac{d[(C_{12}H_{22}O_{11})H^+]}{dt} = 0$$

Onda, (195) ifadəsindən

$$k_1[C_{12}H_{22}O_{11}][H^+] - k_2[(C_{12}H_{22}O_{11})H^+] - k_3[(C_{12}H_{22}O_{11})H^+][H_2O] = 0$$

alınar. Axırcı ifadədən aralıq məhsulun qatılığını tapaq:

$$[(C_{12}H_{22}O_{11})H^+] = \frac{k_1[C_{12}H_{22}O_{11}][H^+]}{k_2 + k_3[H_2O]} \quad (196)$$

(196) tənliyindən istifadə edərək (192) tənliyini aşağıdakı kimi yaza bilərik:

$$v = \frac{k_1 k_3 [C_{12}H_{22}O_{11}][H^+][H_2O]}{k_2 + k_3[H_2O]} \quad (197)$$

Hidrogen ionlarının qatılığını sabit saxladıqda və suyun artıq miqdarında $k_2 + k_3[H_2O]$ sabit qalır. Bunu nəzərə alsaq, (197) ifadəsindən (198) tənliyi alınır:

$$v = k'[C_{12}H_{22}O_{11}], \quad (198)$$

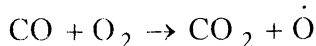
burada,

$$k' = \frac{k_1 k_3 [H^+][H_2O]}{k_2 + k_3 [H_2O]}$$

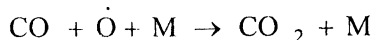
Məhlulda gedən reaksiyaların çoxu homogen katalitik reaksiyalardır. Homogen katalizdə katalizatorun molekulları sistemin bütün hissələrində bərabər paylanır.

Qaz fazasında gedən homogen katalitik reaksiyalara az təsadüf olunur. Bu, katalitik aktivliyə malik maddələri qızdırmaqla qaz fazasına keçirdikdə reaksiya gedən temperaturda həmin maddə molekullarının parçalanması ilə əlaqədardır.

Çox vaxt homogen katalitik reaksiyalar qaz fazasında zəncirvari mexanizmlə gedir. Belə reaksiyalara misal olaraq karbon 2-oksidi oksigenlə su buxarının cüzi miqdarının iştirakı ilə oksidləşməsinə göstərmək olar. Reaksiya aktiv mərkəzlərin (oksigen atomunun \dot{O}) yaranması ilə gedir.



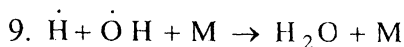
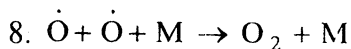
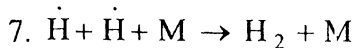
Sistemdə su buxarı olmadıqda aktiv mərkəz aşağıdakı reaksiya üzrə məhv olur:



burada, M - üçüncü hissəcikdir.

Sistemdə su buxarı olduqda CO və O₂ arasında aşağıdakı zəncirvari reaksiya gedir:

1. $CO + O_2 \rightarrow CO_2 + \dot{O}$
2. $H_2O + \dot{O} \rightarrow 2H\dot{O}$
3. $CO + H\dot{O} \rightarrow CO_2 + \dot{H}$
4. $O_2 + \dot{H} \rightarrow \dot{O}H + \dot{O}$
5. $H_2 + \dot{O} \rightarrow \dot{O}H + \dot{H}$
6. $CO + H\dot{O} \rightarrow CO_2 + \dot{H}$



Aktiv mərkəzlər (\dot{O} , $\dot{O}H$, \dot{H}) müasir fiziki üsullarla (elektron paramaqnit rezonansı, infraqırmızı spektroskopiya və s.) müşahidə olunmuşdur. (1-6) reaksiyaları üzrə aktiv mərkəzlər yaranır və sərf olunur. Zəncirin qırılması (7-9) reaksiyaları üzrə gedir.

Qaz fazasında gedən bəzi reaksiyaların sürətinə reaksiya qabın divarı katalitik təsir göstərir. Belə hallarda reaksiya homogen-heterogen reaksiya adlanır.

Reaksiya sürətinə qabın divarı təsir göstərdikdə:

- 1) reaksiya sürətinin temperatur əmsalı (aktivləşmə enerjisi də) kiçik olur;
- 2) reaksiya şüşə (kvars) qabda getdikdə həmin qaba narın xırdalanmış şüşə (kvars) daxil etdikdə səthin artması hesabına reaksiyanın sürəti yüksəlir;
- 3) reaksiya qabın divarının kimyəvi tərkibinin dəyişməsi reaksiyanın sürətini dəyişir.

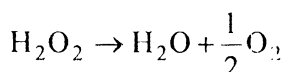
Məsələn, şüşə qabın divarı etilen və brom arasındakı reaksiyanın sürətinə katalitik təsir göstərir. Qabın divarını parafinlə örtükdə onlar arasında reaksiyanın getməsi müşahidə olunmur.

Bu əlamətlərə əsasən reaksiya gedişinə qabın divarının katalitik təsiri olub-olmamasını təyin etmək mümkündür.

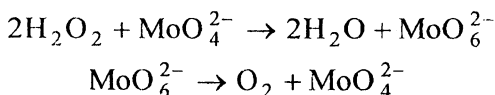
Katalizator və reaksiyaya daxil olan maddələrin qarşılıqlı təsirinin təbiətindən asılı olaraq məhlulda gedən katalitik reaksiyaları üç qrupa ayırmaq olar: 1) oksidləşmə-reduksiya katalizi, 2) turşu-əsas katalizi, 3) fermentativ kataliz.

Oksidləşmə-reduksiya-homogen katalizə misal sulu məhlulda hidrogen-peroksidin parçalanmasını göstərmək olar.

H_2O_2 -nin parçalanmasının yekun reaksiyasını aşağıdakı kimi yazmaq olar:



Sulu məhlulda H_2O_2 -nin molibdat ionunun (MoO_4^{2-}) təsiri ilə katalitik parçalanması



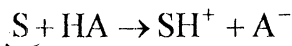
reaksiyaları üzrə gedir.

Reaksiya gedişində əmələ gələn bəzi aralıq maddələri fərdi faza halında ayırmaq mümkün olmuşdur.

§ 24. Turşu – əsas katalizi

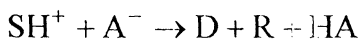
Turşu və əsas iştirakı ilə reaksiya sürətinin artması turşu-əsas katalizi adlanır. Belə reaksiyalarda reaksiya sürətinin yüksəlməsi hidrogen (hidroksonium) və hidroksil ionlarının katalitik təsiri ilə əlaqədardır. Təcrübə göstərir ki, hidrogen ionları reaksiyaya katalitik təsir göstərdikdə onun sürəti hidrogen ionlarının qatılığından asılı olur. Belə hallarda sistemə tərkibində reaksiyaya katalitik təsir göstərən turşunun anionu olan duz əlavə etdikdə reaksiyanın sürəti artır. Bu hadisə ikinci duz effekti adlanır. Şübhəsiz ki, əlavə olunan duz turşunun dissosiasiya dərəcəsini (H^+ ionlarının qatılığını) azaldır. Bu nəticə H^+ ionu ilə yanaşı anionun katalitik aktivliyə malik olduğunu göstərir. Bəzən sistemə reaksiyaya katalitik təsir göstərən turşu ilə eyni anionu olmayan duz əlavə etdikdə də reaksiya sürətinin artması müşahidə olunur. Bu təcrübə nəticə birinci duz effekti adlanır.

Turşu – əsas katalitik reaksiyalarında katalizatorun təsiri başlanğıc maddələrlə aktiv aralıq birləşmə əmələ gətirməsi və onun energetik cəhətdən əlverişli reaksiyaya girərək reaksiya məhsulları və katalizatora çevrilməsilə izah olunur. Reaksiyaya turşu katalitik təsir göstərdikdə birinci mərhələdə katalizatorun (turşudan - HA) proton reaksiyaya daxil olan maddələrdən birinə (S) keçərək onu protonlaşdırır.



Protonlaşmış aralıq birləşmə (SH^+) ikinci mərhələdə reaksiya

məhsullarına çevrilir və proton ayrılır.



burada, D və R – reaksiya məhsullarıdır.

Brensted nəzəriyyəsinə görə özündən proton ayıran maddələr (HCl, H₃O⁺, CH₃COOH, NH₄⁺, H₂O, ROH) turşu, özünə proton birləşdirən maddələr isə (OH⁻, CH₃COO⁻, NH₃, H₂O) əsas adlanır. Beləliklə, Brenstedə görə elektroneytral molekullar, müxtəlif yüklü kation və anionlar özlərini turşu və əsas kimi apara bilər.

Əsasi katalizdə başlanğıc maddə (SH) və əsas (B) arasında protolitik reaksiya nəticəsində başlanğıc maddənin deprotonlaşması gedir. Bu zaman proton katalizatora (əsas) keçir.



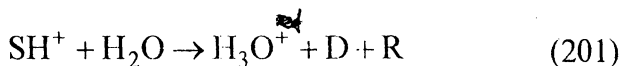
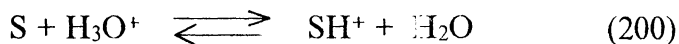
Sonra isə maddənin deprotonlaşmış forması reaksiya məhsullarına çevrilir və katalizator (əsas) regenerasiya olunur.



Turşu və əsasların ümumiləşdirilmiş nəzəriyyəsinə görə turşu katalizində özündən proton verən, əsas katalizində özünə proton birləşdirən maddələri katalizator kimi istifadə etmək olar.

Turşu - əsas katalizində reaksiyanın sürəti birinci, eləcə də, ikinci mərhələnin sürətilə təyin oluna bilər.

Fərz edək ki, turşu katalizində birinci mərhələdə reaksiya tarazlıq halına yaxın vəziyyətdə olur və reaksiyanın sürəti ikinci mərhələnin (limit mərhələsinin) sürətilə təyin olunur.



(201) reaksiyasında su artıq miqdarda iştirak etdiyindən reaksiyanın sürəti birinci tərtib reaksiyanın kinetik tənliyinə tabe olur. Bu reaksiyanın sürəti üçün yazmaq olar:

$$v = kc_{\text{SH}^+} \quad (202)$$

burada, k - turşu-əsas katalitik reaksiyasının həqiqi sürət sabiti, c_{SH^+} - isə başlanğıc maddənin protonlaşmamış formasının qatılığıdır.

Reaksiyaya daxil olan maddənin başlanğıc qatılığının müəyyən hissəsi (α) protonlaşmış halda (SH^+) olur.

$$\alpha = \frac{c_{SH^+}}{c_S^0}, \quad (203)$$

buradan

$$c_{SH^+} = \alpha c_S^0$$

Axırınıcı ifadəni nəzərə almaqla (202) tənliyini aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$v = k\alpha c_S^0 = k_1 c_S^0,$$

burada,

$$k_1 = k\alpha, \quad (204)$$

k_1 -təcrübədə təyin olunan reaksiyanın effektiv (zahiri) sürət sabitidir.

α - nı başqa kəmiyyətlə ifadə etmək üçün (200) reaksiyasının tarazlıq halından istifadə edək.

$$K_S = \frac{a_{SH^+} a_{H_2O}}{a_S a_{H_3O^+}} \quad (205)$$

burada, K_S - başlanğıc maddənin (S) əsaslıq sabiti, a_{SH^+} , a_{H_2O} , a_S , $a_{H_3O^+}$ uyğun olaraq SH^+ , H_2O , S və H_3O^+ -in aktivliklərdir. S və SH^+ -in aktivliklərini onların aktivlik əmsalları (f_S və f_{SH^+}) ilə ifadə edək:

$$\begin{aligned} a_{SH^+} &= f_{SH^+} c_{SH^+}, \\ a_S &= f_S c_S \end{aligned} \quad (206)$$

burada, c_S - başlanğıc maddənin protonlaşmamış formasının qatılığıdır.

Onda (205) və (206) ifadələrindən alarıq:

$$K_S = \frac{c_{SH^+} f_{SH^+} a_{H_2O}}{c_S f_S a_{H_3O^+}} \quad h_o \quad (207)$$

Bu tənliyi aşağıdakı kimi yazaq:

$$K_S h_o = \frac{c_{SH^+}}{c_S} \quad (208)$$

burada h_o – mühitin turşuluğu adlanır və mühitin protonvermə qabiliyyətini göstərir.

$$h_o = \frac{f_S a_{H_3O^+}}{f_{SH^+} a_{H_2O}} \quad (209)$$

Duru məhlullarda hidrogen ionlarının qatılığı əvəzinə pH kəmiyyətindən istifadə edilməsinə uyğun olaraq, mühitin turşuluğu əvəzinə turşuluq funksiyasından istifadə olunur.

$$H_o = -\lg h_o \quad (210)$$

H_o -a Qammetin turşuluq funksiyası deyilir.

h_o -ın böyük qiymətlərində $\frac{c_{SH^+}}{c_S}$ nisbəti və əsasın protonlaşma dərəcəsi (α) yüksək olur.

Duru məhlullarda $a_{H_2O} \approx 1$, $f_S = f_{SH^+} \approx 1$, $a_{H_3O^+} \approx c_{H_3O^+}$ olduğu üçün (209) tənliyindən

$h_o = c_{H_3O^+}$,
(210) ifadəsindən isə $H_o = pH$ alınır.

Başlanğıc maddənin məhluldakı ümumi qatılığı

$$c_S^0 = c_S + c_{SH^+}$$

olur. Bunu nəzərə alsaq, (203) ifadəsini aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$\alpha = \frac{c_{SH^+}}{c_S^0} = \frac{c_{SH^+}}{c_S + c_{SH^+}}$$

(208) tənliyindən c_{SH^+} -i tapaq

$$c_{SH^+} = K_S h_0 c_S$$

və yuxarıdakı tənlikdə yerinə yazaraq

$$\alpha = \frac{K_S h_0 c_S}{c_S + K_S h_0 c_S}$$

Sonuncu ifadənin sürət və məxrəcini c_S -ə bölsək, alarıq:

$$\alpha = \frac{K_S h_0}{1 + K_S h_0}$$

α -nın qiymətini (204) tənliyində yerinə yazmaqla reaksiyanın zahiri sürət sabitinin qiyməti hesablanır.

$$k_1 = k\alpha = \frac{K_S h_0}{1 + K_S h_0} \quad (211)$$

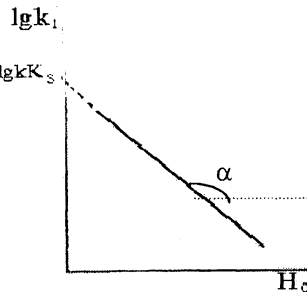
$K_S h_0 \ll 1$ olduqda, $1 + K_S h_0 \approx 1$ olduğundan

$$k_1 = kK_S h_0$$

olar. Bu ifadəni loqarifmləsək alarıq:

$$\lg k_1 = \lg kK_S + \lg h_0 = \lg kK_S - \lg kK_S$$

Qəbul olunmuş mexanizm doğru olduqda $\lg k_1 - H_0$ asılılığı düz xətt verir və bu xəttin bucaq əmsalı -1 -ə bərabər olur ($\operatorname{tg}\alpha = -1$) (şəkil 24). Qrafikdən $\lg kK_S$ təyin edilir ($\lg kK_S$ düz



Şəkil 24. Zahiri sürət sabitinin turşuluq funksiyasından asılılığı

xəttin ordinat oxundan kəsdiyi parçaya bərabərdir) və K_s -in məlum qiymətinə görə reaksiyanın həqiqi sürət sabitinin qiyməti hesablanır. $K_s h_0 \gg 1$ olduqda (211) tənliyindən alırıq:

$$k_1 \approx k$$

Bu halda təcrübədə tapılan k_1 -in qiyməti əsaslıq sabitinin (K_s) qiymətindən və mühitin turşuluğundan (h_0) asılı olmur. $K_s h_0$ -in vahidlə müqayisə olunacaq qiymətlərində (211) tənliyini aşağıdakı şəkildə yazmaq:

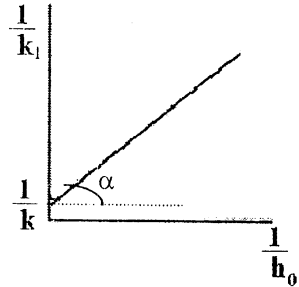
$$\frac{1}{k_1} = \frac{1 + kK_s h_0}{kK_s h_0} = \frac{1}{k} + \frac{1}{kK_s h_0} \quad (212)$$

Bu ifadədən göründüyü kimi $\frac{1}{k_1} - \frac{1}{h_0}$ asılılığı düz xətlə ifadə olunur (şəkil 25). Bu qrafikdən k və K_s -in qiymətləri hesablanır ($\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{kK_s}$).

Turşu - əsas katalizin dualistik nəzəriyyəsinə görə hidrogen və hidroksil ionları, anion, dissosiasiya etməmiş turşu, əsas və su molekulları reaksiya gedişinə katalitik təsir göstərir. Bu halda katalitik reaksiyanın sürəti sistemdəki katalizatorların iştirakı ilə gedən paralel reaksiyaların sürətlərinin cəminə bərabərdir.

$$v = [k_{H_3O^+} c_{H_3O^+} + k_{A^-} c_{A^-} + k_{OH^-} c_{OH^-} + k_{HA} c_{HA} + k_B c_B + k_{H_2O} c_{H_2O}] c_S \quad (213)$$

burada, $k_{H_3O^+}$, k_{A^-} , k_{OH^-} , k_{HA} , k_B və k_{H_2O} hidroksonium və hidroksil ionlarının, anionun, dissosiasiya etməmiş turşu, əsas və su molekullarının iştirakı ilə gedən reaksiyaların sürət sabitlərini, $c_{H_3O^+}$, c_{A^-} , c_{OH^-} , c_{HA} , c_B , c_{H_2O} isə onların qatılığını göstərir. Turşunun böyük qatılıqlarında OH^- , B^- və H_2O -nun təsirini nəzərə



Şəkil 25. Zəhəri sürət sabitinin mühitin turşuluğundan asılılığı

almamaq olar. Onda (213) tənliyindən alarıq:

$$v = [k_{H_3O^+} c_{H_3O^+} + k_{A^-} c_{A^-} + k_{HA} c_{HA}] c_S$$

Turşu katalizində eyni tipli katalizatorların (turşuların) reaksiya sürətinə təsirini tədqiq etdikdə katalitik reaksiyanın sürət sabitilə (k_{HA}) turşunun dissosiasiya sabiti (K_{HA}) arasında xətti asılılıq olduğu müşahidə olunmuşdur. Bu asılılıq Brensted-Polyani tənliylə ifadə olunur.

$$k_{HA} = G_{HA} K_{HA}^{\alpha} \quad (214)$$

və ya

$$\ln k_{HA} = \ln G_{HA} + \alpha \ln K_{HA}$$

G_{HA} və α eyni növ turşular üçün sabit kəmiyyətlərdir. Buna oxşar asılılıq əsasi katalizdə də müşahidə olunur. Eyni növ əsaslar üçün əsas iştirak edən katalitik reaksiyaların sürət sabitilə (k_B) əsasın dissosiasiya sabiti (K_B) arasında xətti asılılıq müşahidə olunur.

$$k_B = G_B K_B^{\beta} \quad (215)$$

və ya

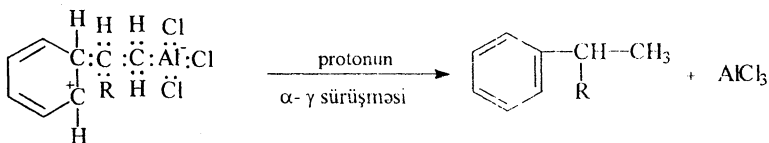
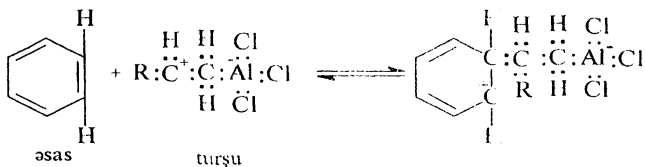
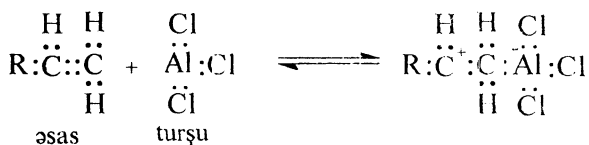
$$\ln k_B = \ln G_B + \beta \ln K_B$$

G_B və β eyni növ əsaslar üçün sabit kəmiyyətlərdir. (214) və (215) ifadələrində G_{HA} , G_B , α və β -nin qiymətləri 0–1 arasında dəyişir.

Bu tənliklər reaksiyanın kinetik parametrlə (reaksiyanın sürət sabitilə) onu termodinamik cəhətdən xarakterizə edən turşu və əsasın dissosiasiya sabiti arasında əlaqəni ifadə edir.

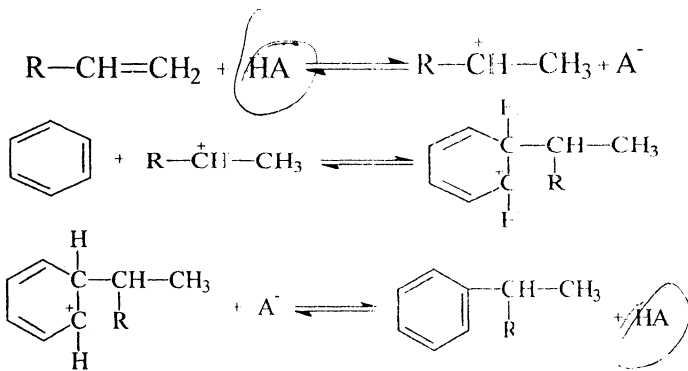
Aromatik karbohidrogenlərin alkilləşmə, arenlərin və olefinlərin izomerləşmə reaksiyalarında protonlu turşular katalitik təsir göstərir. Təcrübə göstərir ki, bu reaksiyaların sürəti Lyuis turşularının da iştirakı ilə (məsələn, $AlCl_3$, BF_3) artır.

$AlCl_3$ iştirakı ilə benzolun olefinlə alkilləşmə reaksiyasının mexanizmini təxminən aşağıdakı kimi göstərmək olar.



AlCl_3 elektron cütü üçün akseptor olduğundan Lyuis turşusudur.

Bu reaksiya protonlu turşu iştirakı ilə oxşar mexanizmlə gedir.



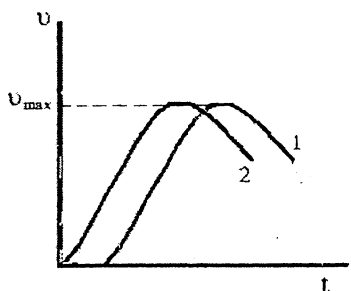
§25. Avtokatalitik reaksiyalar

Qeyd etdiyimiz kimi, reaksiyanın sürəti reaksiya məhsullarından birinin iştirakı ilə artarsa, belə kataliz avtokataliz, reaksiya isə avtokatalitik reaksiya adlanır. Avtokatalitik reaksiyalar ya sistemə reaksiyaya katalitik təsir göstərən reaksiya məhsulu əlavə

etdikdə, ya da bu məhsulun katalizator iştirakı olmadan getməsi mümkün olan reaksiya nəticəsində alınması zamanı müşahidə olunur.

Avtokatalik reaksiyaların ilk andakı sürəti kiçik olur və onu praktik müşahidə etmək olmur. Bu vaxt avtokatalik reaksiyanın induksiya periodu adlanır. Sistemdə reaksiya məhsulu toplandıqca onun sürəti artır və müəyyən vaxtdan sonra reaksiyaya daxil olan maddələrin qatılığının azalması hesabına azalır (şəkil 26).

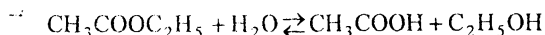
Göründüyü kimi, avtokatalitik reaksiyaların sürətinin zamandan asılılığı maksimumdan (şəkil 26, 1 əyrisi) keçərək S - ə oxşar əyrilə xarakterizə olunur. Əgər sistemə reaksiyaya katalitik təsir göstərən reaksiya məhsulu qabqcadan əlavə olunarsa, induksiya periodu müşahidə olunmur. Bu halda reaksiya sürətinin zamandan asılılığı 2 əyrilə (şəkil 26) ifadə olunur. Avtokatalitik reaksiyalarda zamandan asılı olaraq katalizatorun miqdarı artır.



Şəkil 26. Avtokatalitik reaksiyaların sürətinin zamandan asılılığı

Avtokataliz həm homogen, həm də heterogen katalizdə müşahidə olunur.

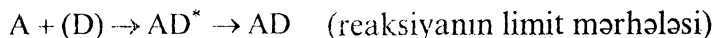
Homogen avtokatalitik reaksiyalara neytral mühitdə sirkə turşusunun etil efinin hidrolizini misal göstərmək olar.



Bu reaksiyada əmələ gələn sirkə turşusundan alınan hidrogen ionları reaksiyaya katalitik təsir göstərir.

Heterogen avtokatalitik reaksiyalara misal olaraq misin nitrat turşusunda həllolma sürətinə reaksiya zamanı alınan azot oksidlərinin avtokatalitik təsirini göstərmək olar.

Fərz edək ki, aşağıdakı homogen avtokatalitik reaksiya iki mərhələdə gedir.





burada, AD^* və ADB^* — aktiv komplekslərdir.

Tutaq ki, A maddəsinin başlanğıc miqdarı a mol, reaksiya sürətinə katalitik təsir göstərən reaksiya məhsulu D-nin başlanğıc miqdarı b mol, t anına uyğun A maddəsinin reaksiyaya daxil olan miqdarı isə x moldur. Onda reaksiyanın sürəti üçün yazıla bilər:

$$v = \frac{dx}{dt} = k(a-x)(b+x) \quad (216)$$

Avtokatalitik reaksiyanın sürəti reaksiyaya daxil olan maddənin və reaksiyaya katalitik təsir göstərən reaksiya məhsulunun qatılıqları hasililə mütənəsb olaraq dəyişir.)

Başlanğıc halda sistemdə D maddəsinin miqdarı A maddəsinin miqdarından çox az olduqda ($a \gg b$) x və $(b+x)$ -in kiçik qiymətlərində əvvəlcə reaksiyanın sürəti kiçik olur, sonra artır və müəyyən vaxt keçdikdən sonra isə maksimumdan keçərək azalır.

Reaksiyanın maksimuma uyğun sürəti (v_{\max}) $x = x_{\max}$ olduqda müşahidə olunur.

(216) ifadəsindən zamana görə törəmə alaq:

$$\frac{dv}{dt} = \frac{d^2x}{dt^2} = k[-(b+x) \frac{dx}{dt} + (a-x) \frac{dx}{dt}]$$

və ya

$$\frac{dv}{dt} = k \frac{dx}{dt} [(a-x) - (b+x)]$$

Sonuncu ifadədə (216) tənliyini nəzərə alaraq:

$$\frac{dv}{dt} = kv(a-b-2x) \quad (217)$$

Maksimum nöqtəsində $\frac{dv_{\max}}{dt} = 0$ olduğundan

$$kv_{\max}(a-b-2x_{\max}) = 0$$

olar. $kv_{\max} \neq 0$ olduğu üçün

$$x_{\max} = \frac{a-b}{2} \quad (218)$$

alınır. (218) tənliyini nəzərə almaqla (216) ifadəsindən reaksiya sürətinin maksimal qiyməti üçün alırıq:

$$v_{\max} = k(a - x_{\max})(b + x_{\max}) = k\left(a - \frac{a-b}{2}\right)\left(b + \frac{a-b}{2}\right)$$

və ya

$$v_{\max} = \frac{k}{4}(a+b)^2$$

$a \gg b$ olduqda (218) və sonuncu ifadələrdən alırıq:

$$x_{\max} = \frac{a}{2}, \quad v_{\max} = \frac{k}{4}a^2$$

(216) tənliyini dəyişənlərinə ayıraraq:

$$\frac{dx}{(a-x)(b+x)} = kdt$$

Bu ifadənin sol tərəfini aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$\frac{dx}{(a-x)(b+x)} = \frac{dx}{a+b} \left(\frac{1}{a-x} + \frac{1}{b+x} \right)$$

Onda alırıq:

$$\frac{1}{a+b} \left(\frac{dx}{a-x} + \frac{dx}{b+x} \right) = kdt$$

Sonuncu ifadəni inteqrallayaq:

$$\frac{1}{a+b} \ln \frac{b+x}{a-x} = kt + \text{const}$$

$t=0$ olduqda, $x=0$ olduğundan $\text{const} = \frac{1}{a+b} \ln \frac{b}{a}$ olar. Onda

alırıq:

$$\frac{1}{a+b} \ln \frac{b+x}{a-x} = kt + \frac{1}{a+b} \ln \frac{b}{a}$$

Bu ifadənin hər tərəfini $(a+b)$ -yə vuraraq:

$$\ln \frac{b+x}{a-x} = (a+b)kt + \ln \frac{b}{a} \quad (219)$$

Bu tənlik x -in qiymətinin zamandan asılı olaraq dəyişməsinə hesablaşmağa imkan verir. (216) ifadəsini aşağıdakı kimi yazaq:

$$\ln \frac{a(b+x)}{b(a-x)} = k(a+b)t$$

Buradan

$$\frac{a(b+x)}{b(a-x)} = e^{k(a+b)t},$$

$$x = \frac{b(e^{k(a+b)t} - 1)}{1 + \frac{b}{a}e^{k(a+b)t}}$$

alınır.

$a \gg b$ olduqda və A maddəsinin reaksiyaya girən miqdarı çox olduqda ($b \ll x < a$), $b+x \approx x$; $a+b \approx a$ olar. Onda (219) tənliyindən alarıq:

$$\ln \frac{x}{a-x} = \ln \frac{b}{a} + akt \quad (220)$$

(220)-dən görüldüyü kimi $\ln \frac{x}{a-x}$ - t asılılığı düz xətlə ifadə olunur

(şəkil 27). Düz xəttin bucaq əmsalından reaksiyanın sürət sabiti hesablanır ($\operatorname{tg} \alpha = ak$).

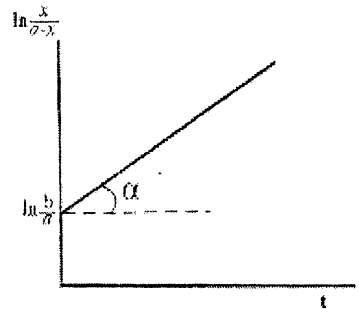
$t = \tau_{1/2}$ olduqda, $x = \frac{a}{2}$ ol-

duğu üçün (220) tənliyindən yazıla bilər

$$\ln \frac{a/2}{a-a/2} = \ln \frac{b}{a} + ak\tau_{1/2} = 0$$

Buradan alarıq:

$$\ln \frac{b}{a} = -ak\tau_{1/2} \quad \text{və ya} \quad \tau_{1/2} = \frac{\ln a/b}{ak}$$



Şəkil 27. Avtokatalitik reaksiyada

$\ln \frac{x}{a-x}$ - t zamandan asılılığı

§ 26. Fermentativ kataliz

(31)

Fermentlər və ya enzimlər zülal olub, amin turşularından təşkil olunmuş yüksək molekul kütləsinə (10^4 - 10^7) malik birləşmələrdir (polimerlərdir). Onların xassələri amin turşularının bir-birilə birləşmə ardıcılığından asılıdır.

Təbiətindən asılı olaraq ferment bir yaxud müxtəlif reaksiyaların gedişinə katalitik təsir göstərir.

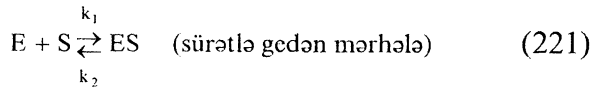
Kristal fermentlərin nizamlı quruluşunu pozan bütün xarici faktorlar onların katalitik xassələrinin itməsinə səbəb olur. Fermentin katalitik təsiri onun makromolekulunda müəyyən aktiv mərkəzlər rolunu oynayan sahələrin (qrupların) olması ilə əlaqədardır. Ferment molekulundakı turşu və əsas qruplarına belə aktiv mərkəzlər kimi baxmaq olar. Fermentlərin aktivliyi bəzi maddələrin (ingibitorların) təsiri nəticəsində azalır. Bəzən fermentin aktivliyinə ingibitor kimi ya başlanğıc maddə (substrat), ya da reaksiya məhsulu təsir göstərir. Belə təsir substratın, yaxud reaksiya məhsulunun fermentin aktiv mərkəzlərini tutması ilə izah olunur. Lakin bütün ferment molekulalarında turşu və əsas qruplarının olmasına baxmayaraq onlar həmişə katalitik aktivliyə malik olmur.

Canlı orqanizmlərdə gedən çoxlu sayda katalitik reaksiyalar fermentlərin iştirakı ilə əlaqədardır. Ona görə fermentlər çox vaxt bioloji katalizatorlar adlanır. Fermentlərin adi katalizatorlardan fərqi onların otaq temperaturunda yüksək katalitik aktivliyə və xüsusən də, yüksək seçiciliyə malik olmasıdır.

Təcrübə fermentlərin iştirakı ilə gedən katalitik reaksiyaların mürəkkəb mexanizmə malik olduğunu göstərir. Fermentativ katalizdə reaksiya başlanğıc maddələrin kiçik qatılıqlarında birinci tərtib, yüksək qatılıqlarında isə sıfır tərtibli (reaksiya sürəti qatılıqdan asılı olmur) reaksiyanın kinetik tənliyinə tabe olur (şəkil 28).

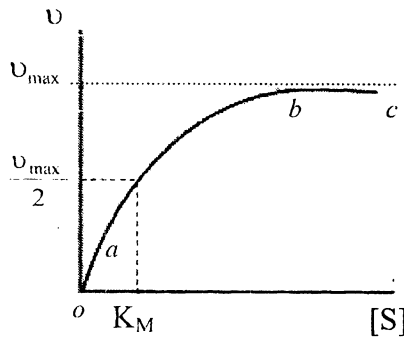
Fermentativ katalizdə ferment substratla aralıq birləşmə, yaxud kompleks əmələ gətirir. Substratın yüksək qatılıqlarında ferment tamamilə onunla birləşir və reaksiyanın sürəti müəyyən maksimuma qədər artır. Fermentativ katalizdə reaksiyanın sürəti ferment - substrat kompleksinin reaksiya məhsullarına parça-

lanma sürətilə təyin olunur. Substratı S, fermenti E ilə işarə etsək, fermentativ katalizi aşağıdakı reaksiyalarla göstərmək olar.

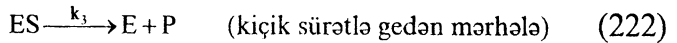


burada, k_1 və k_2 – düz və əks istiqamətlərdə gedən reaksiyaların sürət sabitləridir. Bu mərhələdə ferment və substrat döən reaksiya üzrə yüksək reaksiyaqabilmə (parçalanma) qabiliyyətinə malik kompleks (ES) əmələ gətirir.

İkinci mərhələdə kompleks dönməyən reaksiya üzrə fermentə və reaksiya məhsuluna (P) çevrilir.



Şəkil 28. Fermentativ katalizdə reaksiya sürətinin substratın qatılığından asılılığı



burada, k_3 – reaksiyanın sürət sabitidir.

(221) reaksiyasının sürəti (222) reaksiyasının sürətindən əsaslı böyük olduğu üçün reaksiyanın ümumi sürəti ikinci mərhələnin sürətilə təyin olunur.

Fermentativ katalitik reaksiyaların kinetik tənliklərini tarazlıq, yaxud stasionar qatılıqlar üsulundan istifadə edərək almaq olar. Tarazlıq üsulu ilə fermentin iştirakı ilə gedən reaksiyanın kinetik tənliyinin çıxarılışına baxaq.

(222) reaksiyasının sürəti üçün yaza bilərik:

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_3[ES] \quad (223)$$

burada, $[ES]$ – substrat - ferment kompleksinin qatılığıdır.

Axırıncı tənlikdəki substrat - ferment kompleksinin qatılığını təcrübədə təyin etmək mümkün olmadığından onu sistemdə işti-

rak edən və təcrübədə asan təyin oluna bilən kəmiyyətlərlə ifadə etmək lazımdır.

(221) reaksiyası üçün tarazlıq sabitinin (K) ifadəsini yazaq:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[ES]}{[E_s][S]}$$

Bu ifadədən kompleksin qatılığı üçün alarıq:

$$[ES] = \frac{k_1}{k_2} [E_s][S] \quad (224)$$

burada, $[E_s]$ - tarazlıq halında kompleksin tərkibinə daxil olmayan, yəni sistemdə sərbəst halda qalan fermentin qatılığıdır. Bu qatılığı da kompleksin qatılığı kimi təcrübədə təyin etmək olmur.

Tarazlıq halında fermentin ümumi qatılığı $[E_0]$ onun sərbəst $[E_s]$ və kompleksin tərkibindəki $[ES]$ qatılıqları cəminə bərabərdir.

$$[E_0] = [E_s] + [ES]$$

Buradan

$$[E_s] = [E_0] - [ES] \quad (225)$$

Bu ifadəni (224)-də nəzərə alaraq:

$$[ES] = \frac{k_1}{k_2} ([E_0] - [ES])[S]$$

Onda

$$[ES] = \frac{[E_0][S]}{\frac{k_2}{k_1} + [S]}$$

burada,

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{1}{K} = K_M,$$

K_M - ferment - substrat kompleksinin parçalanması reaksiyasının (dissosiasiyasının) tarazlıq sabiti olub, Mixaelis sabiti adlanır. Hər ferment müəyyən Mixaelis sabitilə xarakterizə olunur və K_M onun qatılığından asılı deyil. Axırıncı iki ifadədən alınar:

$$[ES] = \frac{[E_0][S]}{K_M + [S]}$$

Bu tənliyi nəzərə alsaq, reaksiyanın sürəti üçün (223) ifadəsindən alırıq:

$$v = k_3 \frac{[E_0][S]}{K_M + [S]} \quad (226)$$

Ferment tamamilə ferment - substrat kompleksinin tərkibinə daxil olduqda $[E_0] = [ES]$ (222) reaksiyasının sürəti maksimal olur:

$$v_{\max} = k_3[E_0] \quad (227)$$

v_{\max} -un qiyməti müəyyən reaksiya üçün sabit kəmiyyətdir. Bu halda reaksiya sıfır tərtibli reaksiyanın kinetik tənliyinə tabe olur. (226) və (227) ifadələrindən alırıq:

$$v = v_{\max} \frac{[S]}{K_M + [S]} \quad (228)$$

Bu ifadə Mixaelis - Menten tənliyi adlanır və 28-ci şəkildə verilmiş reaksiya sürəti - qatılıq asılılığını izah etməyə imkan verir. Substratın kiçik qatılıqlarında $K_M \gg [S]$ olduğundan (228) tənliyindən

$$v = v_{\max} \frac{[S]}{K_M} = k'[S]$$

alınır. Bu şəraitdə reaksiyanın sürəti birinci tərtib reaksiyanın kinetik tənliyinə tabe olur (şəkil 28, əyrinin *oa* hissəsi).

Substratın yüksək qatılıqları üçün $K_M \ll [S]$ olduğundan (228) tənliyindən alınır:

$$v = v_{\max} = \text{const}$$

Reaksiyanın sürəti qatılıqdan asılı olmayıb sıfır tərtibli reaksiyanın kinetik tənliyinə tabe olur (şəkil 28, əyrinin *bc* hissəsi).

(228) tənliyini stasionar qatılıqlar üsuluna tətbiq etməklə də almaq olar. Bunun üçün, əvvəlcə, ferment - substrat kompleksinin əmələgəlmə sürətinin ifadəsi yazılır, sonra isə stasionarlıq şərtin-

dən kompleksin qatılığı hesablanır və (223) tənliyində yerinə yazılır.

(221) və (222) tənliklərindən kompleksin əmələgəlmə sürəti üçün yazıla bilər:

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_2[E_s][S] - k_2[ES] - k_3[ES]$$

Bu tənliyin sağ tərəfindəki birinci hədd kompleksin əmələgəlmə, ikinci və üçüncü hədlər isə onun sərbəst olma sürətlərini göstərir.

Stasionar şəraitdə $\frac{d[ES]}{dt} = 0$ olduğunu nəzərə alaraq axırıncı diferensial tənliyi cəbri tənliklə əvəz etmək olar:

$$k_2[E_s][S] - k_2[ES] - k_3[ES] = 0$$

Buradan kompleksin qatılığı üçün alırıq:

$$[ES] = \frac{k_2[E_s][S]}{k_2 + k_3}$$

(225) tənliyini sonuncu ifadədə nəzərə alaraq:

$$[ES] = \frac{k_2}{k_2 + k_3} [S]([E_0] - [ES])$$

Buradan

$$[ES] = \frac{[E_0][S]}{\frac{k_2 + k_3}{k_1} + [S]}$$

Axırıncı ifadədən istifadə edərək (223) tənliyini aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$v = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_3[E_0][S]}{\frac{k_2 + k_3}{k_1} + [S]}$$

$v_{\max} = k_3[E_0]$ olduğunu nəzərə alsaq, alırıq:

$$v = v_{\max} \frac{[S]}{\frac{k_2 + k_3}{k_1} + [S]}$$

burada, $\frac{k_2 + k_3}{k_1} = K_M$ - stasionar şəraitdə Mixaelis sabiti adlanır.

Onda

$$v = v_{\max} \frac{[S]}{K_M + [S]} \quad (229)$$

(228) və (229) tənlikləri ancaq Mixaelis sabitlərinin qiymətləri ilə fərqlənir. Bu tənliklər vasitəsilə K_M və v_{\max} -un qiymətlərini qrafik yolla təyin etmək çətindir. Ona görə (228), yaxud (229) tənliyi K_M və v_{\max} -un qiymətlərini asan hesablamağa imkan verən şəkildə yazılır. Bu tənlikləri tərs halda yazırıq:

$$\frac{1}{v} = \frac{K_M + [S]}{v_{\max} [S]}$$

və ya

$$\frac{1}{v} = \frac{K_M}{v_{\max} [S]} + \frac{1}{v_{\max}} \quad (230)$$

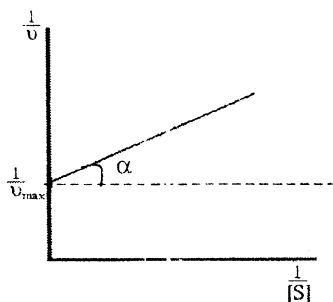
(228) və (229) tənliklərinin bu forması Laynuiver-Berk tənlikləri adlanır.

Fermentativ katalitik reaksiyalar gedən sistemlərdə əlavə reaksiyalar getmədikdə

$\frac{1}{v} - \frac{1}{[S]}$ koordinatlarındakı

asıllıq düz xətt verir (şəkil 29).

Düz xəttin ordinat oxundan kəsiyi parçadan



Şəkil 29. Fermentativ katalizdə

$\frac{1}{v}$ -nin $\frac{1}{[S]}$ -cən asıllığı

$\frac{1}{v_{\max}}$ -un, onun bucaq əmsalından $\operatorname{tg}\alpha = \frac{K_M}{v_{\max}}$ Mixaelis sabitinin qiymətləri hesablanır.

(Substratın yüksək qatılıqları fermentə inhibitor, yaxud aktivator kimi təsir etdikdə $\frac{1}{v} - \frac{1}{[S]}$ asılılığında düz xətdən kənar çıxma müşahidə olunur. Belə hallarda (230) tənliyinin hər tərəfini $[S]$ -ə vurmaqla aşağıdakı şəkildə yazmaq daha əlverişlidir:

$$\frac{[S]}{v} = \frac{1}{v_{\max}} [S] + \frac{K_M}{v_{\max}} \quad (231)$$

Bu halda substratın yüksək qatılıqlarında düz xətdən kənar çıxma qrafikin sağ hissəsində müşahidə olunur ki, bunu da K_M və v_{\max} -un təyində nəzərə almamaq olar.

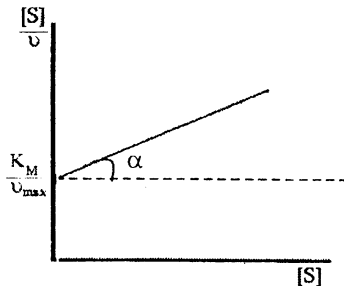
(231) tənliyindən görüldüyü kimi $\frac{[S]}{v} - [S]$ asılılığı düz xətlə ifadə olunur (şəkil 30). Düz xəttin ordi-

nat oxundan kəsliyi parça $\frac{K_M}{v_{\max}}$ -a, onun bucaq əmsalı isə

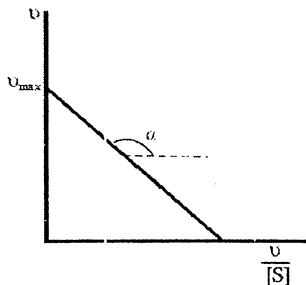
$\operatorname{tg}\alpha = \frac{1}{v_{\max}}$ -a bərabər olur.

Laynuiver - Berk tənliyini başqa formada da yazmaq olar. Bunun üçün (230) tənliyinin hər tərəfini $v \cdot v_{\max}$ -a vuraq. Onda yekunda alırıq:

$$v = -K_M \frac{v}{[S]} + v_{\max}$$



Şəkil 30. Fermentativ katalizdə $\frac{[S]}{v}$ - nin substratın qatılığının asılılığı.



Şəkil 31. Fermentativ katalizdə reaksiya sürətinin $\frac{v}{[S]}$ -dən asılılığı

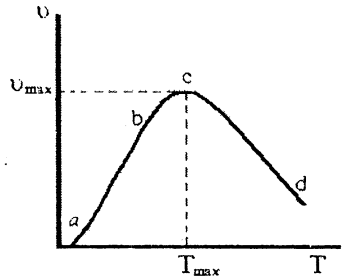
Bu tənliyə görə $v - \frac{v}{[S]}$ asılılığından v_{\max} və $tg\alpha = K_M$ - in qiymətləri asanlıqla hesablanır (şəkil 31).

Adi reaksiyalardan fərqli olaraq fermentativ katalitik reaksiyaların sürətinin temperatur asılılığı maksimumdan keçir (şəkil 32).

Aşağı temperaturlarda (0-40°C) reaksiyanın sürəti temperaturun yüksəlməsilə adi reaksiyalarda olduğu kimi artır və müəyyən temperaturdan (T_{\max} -dan) sonra isə azalır. Maksimuma uyğun temperaturdan yüksək temperaturlarda (60-70°C) reaksiya sürətinin azalması fermentin aktivliyini təyin edən onun quruluşunun dəyişməsilə (denaturasiyası ilə) izah olunur.

Fermentativ katalizdə ardıcıl mürəkkəb reaksiyalar getdiyindən müxtəlif mərhələlərdəki reaksiyaların aktivləşmə enerjisini həmişə hesablamaq olmur. Ona görə aşağı temperaturlarda (şəkil 30, əyrinin *ab* hissəsi) reaksiya sürətinin temperatur asılılığından ancaq reaksiyanın zahiri aktivləşmə enerjisinin qiyməti hesablanır.)

Fermentativ katalitik reaksiyaların sürətini hesabladığımız zaman asılılığını (kinetik əyri) təyin etmək üçün spektrofotometrik (məhlul rəngli olduqda), manometrik (reaksiya tənliyində qaz halında maddə iştirak etdikdə), elektrokimyəvi (məsələn, reaksiya gedərkən H^+ ionlarının qatılığı dəyişdikdə) və başqa üsullardan istifadə olunur.



Şəkil 32. Fermentativ katalitik reaksiyanın sürətinin temperaturundan asılılığı.

HETEROGEN KATALİZ. KATALİZİN NƏZƏRİYYƏLƏRİ

§27. Heterogen kataliz

Heterogen katalitik reaksiyalar sənayedə geniş tətbiq tapmışdır. Heterogen katalizdə əsasən bərk cisim – qaz (buxar) və bərk cisim – maye fazalararası sərhəddə gedən reaksiyalardan istifadə olunur. Beləliklə, heterogen katalizdə katalizator və reaksiyaya daxil olan maddələr müxtəlif fazalar halında olur.

Heterogen katalizdə katalizator kimi duzlar, metallar, onların oksidləri, sulfidləri və ərintiləri geniş tətbiq olunur. Qeyd etmək lazımdır ki, heterogen kataliz homogen katalizə nisbətən daha geniş tətbiq sahələri tapmışdır. Bu isə bərk cismi qaz və maye fazalardan asanlıqla ayırmağın mümkün olması ilə əlaqədardır.

Heterogen katalizdə katalizator fərdi faza halında iştirak edir. Müəyyən reaksiya üçün katalizator kimi elə maddələr seçmək lazımdır ki, onlar reaksiyaya daxil olan maddələrlə səthi aralıq birləşmələr əmələ gətirsin və bu birləşmələrin davamlılığı reaksiya məhsullarının davamlılığından kiçik olsun. Səthi birləşmələrin davamlılığı yüksək olduqda həmin birləşmələr katalizatorun səthini örtür və katalizator öz aktivliyini itirir.)

Katalizatorun aktivliyi onun hazırlanma üsulundan və şəraitindən asılıdır. Bu, heterogen katalizdə katalizatorun aktivliyinin katalizator və reaksiyaya daxil olan maddələrin əmələ gətirdikləri fazalararası səthin ölçüsündən, onun tərkibindən və quruluşundan asılı olduğunu göstərir.

Katalizatorun səthi onun hissəciklərinin ölçüsündən asılıdır. Hissəciklərin ölçüsü kiçildikcə katalizatorun səthi artır.

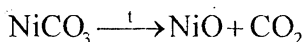
Katalizatorun vahid kütləsinin səthi onun xüsusi səthi ($S_{xüs}$) adlanır.

$$S_{xüs} = \frac{S}{g}$$

burada, S - katalizatorun ümumi səthi, g - katalizatorun kütləsidir.

Heterogen katalizdə katalizatoru təşkil edən atom və molekulların ancaq çox az miqdarı reaksiyaya girən maddə molekulları ilə qarşılıqlı təsirdə olur. Katalizatorun xüsusi səthi artdıqda fazalararası səthdə atomların (molekulların, ionların) sayı artdığı üçün katalizatorun aktivliyi yüksəlir.

(Katalizatorun hazırlanması zamanı onun aktivliyini artırmaq üçün katalizatorun vahid səthində çoxlu sayda aktiv sahələrin alınmasına çalışmaq lazımdır.) Bu məqsədlə səthi bircinsli olmayan katalizatorlar hazırlanır. Səthi bircinsli olmayan katalizator almaq üçün katalizatoru tarazlıqdan uzaq şəraitdə hazırlamaq lazımdır. Məsələn, NiO katalizatoru NiCO_3 -ün termiki parçalanmasından alınır:



Reaksiya zamanı sistemdən inert qaz buraxdıqda onu təşkil edən maddələr arasında tarazlıq yaranmır. Bu şəraitdə hazırlanan katalizatorun səthində bircinsli olmayan sahələrin sayı çox olur. Böyük səthə malik metal katalizatorlarını onların oksidlərindən hidrogenlə reduksiya etməklə hazırlamaq olur. Məsələn, dəmir, yaxud nikel oksidlərinin hidrogenlə reduksiyası yüksək katalitik aktivliyə malik dəmir və ya nikel katalizatoru hazırlamağa imkan verir. Lakin belə hazırlanmış katalizatorlar 300-500°C-də tətbiq olunduqda hissəciklərin bir-birilə bitməsi (yapışması) nəticəsində ölçüsü daha böyük olan hissəciklər alınır və katalizatorun aktivliyi aşağı düşür.

Belə güman etmək olardı ki, katalizatorun səthini artırmaq məqsədilə onu narın toz halında istifadə etmək daha məqsəduyğundur. Lakin bu halda çoxlu miqdar katalizatorundan istifadə etdikdə qazın katalizator layından keçməsinə böyük müqavimət yaranır, katalizatorun müəyyən miqdarı qaz axını ilə aparılır və yüksək temperaturlarda isə hissəciklər bir-birinə yapışır. Buna görə çox vaxt katalizator reaksiya gedən şəraitdə davamlı, inert və böyük səthə malik daşıyıcılar, yaxud astar maddələr (pemza, asbest, şamot, koks və b.) üzərinə çəkilir. Daşıyıcılar katalizatorun səthini artırmağa, onun hissəciklərinin bir-birilə yapışmasının qarşısını almağa və katalizatora qənaət etməyə imkan verir.

Katalizatorun səthində gedən reaksiyalarda katalitik aktivlik adsorbsiya hadisəsilə əlaqədardır.

Heterogen katalitik reaksiyaların birinci mərhələsində katalizator səthində reaksiyaya daxil olan maddə molekulları qaz fazasından, yaxud məhluldan adsorbsiya olunur. Səthində adsorbsiya gedən bərk cisim adsorbent, adsorbsiya olunan maddə isə adsorbat adlanır. Heterogen katalizdə katalizator adsorbent, reaksiyaya daxil olan maddə (substrat) isə adsorbatdır.)

Adsorbsiya prosesində adsorbat molekulları katalizator səthinə cəzb olunur və katalizatorun səthi nazik təbəqə şəklində adsorbatla örtülür. Müəyyən miqdar adsorbentin adsorbsiya etdiyi qazın, yaxud həll olan maddənin miqdarı temperaturdan, qazın (məhluldakı həll olan maddənin) təbiətindən və təzyiqindən təzyiqdən (qatılıqdan) asılıdır. Sabit temperaturda bərk cisim səthində adsorbsiya olunan maddə miqdarının (A) qazın təzyiqindən (p) asılılığı (adsorbsiya izotermi) 33-cü şəkildə verilmişdir.)

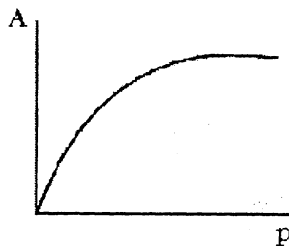
Adsorbsiya olunmuş molekulların bərk cismin səthindəki atomlarla qarşılıqlı təsirinin xarakterindən asılı olaraq adsorbsiya fiziki və kimyəvi adsorbsiyaya ayrılır.

Fiziki adsorbsiyada bərk maddə səthindəki atomlarla qaz fazasındakı, yaxud məhluldakı hissəciklər (atom, molekul) molekullararası qarşılıqlı təsir qüvvələri ilə əlaqədə olur. Buna görə də fiziki adsorbsiyada adsorbat molekulları öz fərdi xüsusiyyətlərini saxlayır. Kimyəvi adsorbsiyada isə adsorbat molekulları katalizator səthindəki atomlarla (aktiv mərkəzlərlə) kimyəvi qarşılıqlı təsirdə olub, səthi kimyəvi birləşmələr əmələ gətirir.) Sabit temperaturda qazın təzyiqinin, yaxud məhlulun qatılığının artması ilə adsorbsiya müəyyən maksimuma qədər artır.

Fiziki adsorbsiya dönən, kimyəvi adsorbsiya isə dönməyən proseslərdir.)

Təcrübə göstərir ki, reaksiyaya daxil olan maddə molekulları katalizatorun aktiv mərkəzlərində kimyəvi adsorbsiya olunur.

Adsorbsiya özbaşına gedən proses olduğundan, adsorbsiya zamanı Gibbs enerjisi azalır, yəni $\Delta G < 0$.



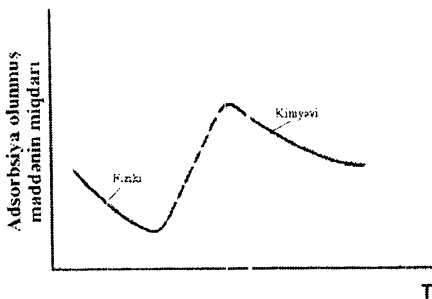
Şəkil 33. Adsorbsiya olunan maddə miqdarının qazın təzyiqindən asılılığı

Qazın katalizatorur. səthində adsorbsiyası zamanı qaz fazasında molekulların xaoitik paylanması adsorbsiya təbəqəsində adsorbsiya olunmuş molekulların nisbətən nizamlanmış paylanması ilə əvəz olunduğundan, adsorbsiya entropiyanın azalması istiqamətində ($\Delta S < 0$) gedir. Buna görə Gibbs-Helmholc's tənliyindən

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S < 0$$

alınır (yəni həm fiziki, həm də kimyəvi adsorbsiya istiliyin ayrılması ilə gedir. Buna görə də Le-Şatlye prinsipinə görə hər iki növ adsorbsiya temperaturun yüksəlməsilə azalır.

Kimyəvi adsorbsiyanın sürəti temperaturun yüksəlməsilə artır, adsorbsiya olunan (udulan) maddənin miqdarı isə azalır. Qazın bərk cismin səthində fiziki adsorbsiyası zamanı müşahidə olunan istilik effekti qazın kondens-

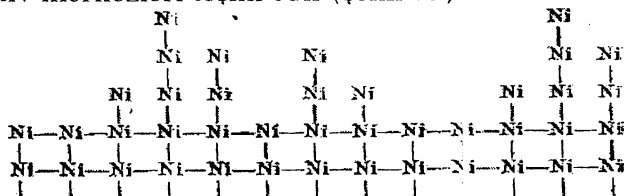


Şəkil 34. Fiziki və kimyəvi adsorbsiyanın temperaturdan əsilliyi

ləşmə istiliyinin qiymətinə, kimyəvi adsorbsiyanın istilik effekti isə kimyəvi reaksiyanın istilik effektinin qiymətinə yaxın olur.

Adsorbsiya olunmuş maddə miqdarının temperaturdan əsilliyi (adsorbsiya izobarı) 34-cü şəkildə verilmişdir.

Qeyd olunduğu kimi, heterogen katalizdə katalizatorun katalitik aktivliyi onun səthindəki aktiv sahələrin (aktiv mərkəzlərin) olması ilə izah olunur. Katalizatorun səthində aktiv mərkəzlərin olması fikrini Teylor təklif etmişdir. Teylorə görə katalizatorun səthində çıxıntı həlində yerləşən atomlar, yaxud atomlar qrupları aktiv mərkəzləri təşkil edir (şəkil 35).



Şəkil 35. Katalizatorun aktiv mərkəzləri

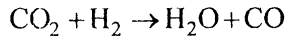
Teylorun fikrincə katalizatorun aktivliyi aktiv mərkəzlərdəki atomların sərbəst valentliklərinin olması ilə əlaqədardır.

Təcrübə göstərir ki, maddənin kristal qəfəsində nizamlılıq artdıqca onun katalitik aktivliyi azalır. Kristal qəfəsdə defektlər sayının artması katalitik aktivliyi artırır.

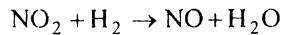
Katalizatorun zəhərlənməsi katalizatorun səthində aktiv mərkəzlərin olmasını sübut edən əsas dəlillərdən biridir. Məlum olduğu kimi, dəmir katalizatoru iştirakı ilə ammoniyakın sintezi zamanı hidrogen-azot qarışığında su buxarı olduqda katalizatorun aktivliyi kifayət qədər aşağı düşür. Təcrübə göstərir ki, hidrogen-azot qarışığında katalizator səthinin 10-15%-ni örtə bilən miqdarda su buxarı olduqda onun aktivliyi 70%-dən də çox azalır.

Belə nəticələr katalizator səthinin ancaq müəyyən hissəsinin (aktiv mərkəzlərin) katalitik aktivliyə malik olduğunu göstərir. Deməli, katalizatorun səthi müxtəlifcinslidir.

Aparılan tədqiqatlar göstərir ki, eyni katalizator müxtəlif reaksiyalara katalitik təsir etdikdə onun səthindəki aktiv mərkəzlərin təbiəti müxtəlif ola bilər. Məsələn,



reaksiyasına katalitik təsir göstərən nikel katalizatorunun aktivliyi sistemə metan əlavə etdikdə kifayət qədər azaldığı halda,



reaksiyasında isə nikelin katalitik aktivliyinə sistemdə metanın olması təsir göstərmir.

Bu təcrübə nəticələri eyni katalizator səthində müxtəlif reaksiyalar zamanı müxtəlif aktiv mərkəzlərin iştirak etdiyini göstərir.

~~§ 28. Heterogen katalitik proseslərin əsas xüsusiyyətləri~~

Bəzi hallarda iki və daha çox katalizatorun qarışığı ayrılıqda götürülmüş katalizatorlara nisbətən reaksiya sürətinə daha kəskin təsir göstərir. Ona görə çox vaxt iki və daha çox katalizatorun qarışığından istifadə olunur. Belə katalizatorlar qarışıq kataliza-

torlar adlanır. Qarışıq katalizatorlara misal $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ və metal ərintilərini göstərmək olar. Qarışıq katalizatorlarda komponentlərin bir-birilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində yeni kimyəvi birləşmələr, yaxud bərk məhlullar alınır.

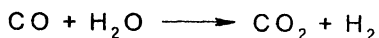
Qarışıq katalizatorların aktivliyi tərkibdən asılı olaraq dəyişir (şəkil 36). Lakin qarışıq katalizatorların ümumi aktivliyi additiv dəyişmir.

Bəzi hallarda müəyyən reaksiya üçün katalitik xassəyə malik olmayan maddəni həmin reaksiya üçün katalitik xassəyə malik olan katalizatora əlavə etdikdə onun katalitik aktivliyini artırır. Belə maddələr promotorlar, yaxud aktivatorlar adlanır. Hadisə özü isə promotorlaşma adlanır.

Məsələn, SO_2 -nin oksidləşməsində istifadə olunan V_2O_5 -ə qələvi metalların sulfat duzunu əlavə etdikdə oksidləşmənin sürəti nəzərə çarpacaq dərəcədə artır.

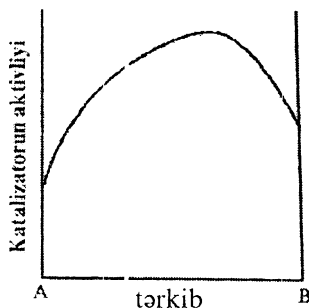
(Aktivatorları iki qrupa ayırmaq olar: 1. Quruluş əmələ gətirən aktivatorlar. Belə aktivatorlar katalizatorun aktiv fazasını sabitləşdirir. Məsələn, NH_3 -ün alınmasında tətbiq olunan dəmir katalizatoruna Al_2O_3 əlavə etdikdə katalizatorun aktivliyi və onun işləmə müddəti artır.

Promotorlar əksər hallarda katalizatora onun hazırlanması prosesində əlavə olunur. Məsələn, hidrogenin



reaksiyası üzrə alınmasında dəmir katalizatoruna promotor kimi torium və xrom əlavə olunur. Katalizatorun hazırlanmasında dəmir 2-nitrat məhluluna lazım olan miqdarda ammonium-xromat və torium-nitrat məhlulu əlavə olunur və buxarlandırılır. Sonra isə alınmış duz qarışığı közərdilərək oksidlərə çevrilir və hidrogenlə metala kimi reduksiya olunur. Bu yolla alınmış yüksək aktivliyə malik katalizatorun səthində hər üç element olur.

2. Katalizatora əlavə olunan maddənin miqdarından asılı



Şəkil 36. A və B katalizatorları qarışığının katalitik aktivliyinin tərkibdən asılılığı

olaraq katalizatorun aktivliyi ya azalır (katalizator zəhərlənir), ya da artır (şəkil 37). Sonuncu halda katalizatora əlavə olunan maddələr modifikasiyaedici promotorlar adlanır.

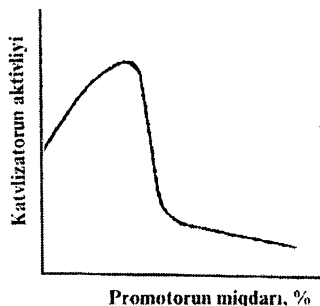
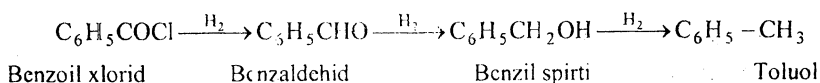
Bu hadisə birinci dəfə Roqinski tərəfindən müşahidə olunmuşdur və katalizatorun modifikasiya edilməsi adlanır. Katalizatorun maksimal aktivliyi promotorun müəyyən miqdarında müşahidə olunur. Katalizatora əlavə olunan maddə katalizatorun aktiv fazasının kimyəvi tərkibini və quruluşunu dəyişir.

Bəzi maddələrin reaksiya gedən sistemdə olması katalizatorun aktivliyini kəskin azaldır və ya onun aktivliyinin tam itməsinə səbəb olur. Belə maddələr katalitik zəhərlər, hadisə isə katalizatorun zəhərlənməsi adlanır. Məsələn, sulfat turşusunun kontakt üsulu ilə alınmasında tətbiq olunan platin katalizatorunun aktivliyi kolçə-dandan SO₂ - nin alınmasında əmələ gələn arser birləşmələrinə həssasdır. Bu zaman katalizator tezliklə öz aktivliyini itirir.

Başqa misal kimi platin iştirakı ilə hidrogen-azot qarışığından ammoniyakın sintezini göstərmək olar. Bu sistemdə kükürlü birləşmələrin olması platin katalizatorunu zəhərləyir.

Ümumiyyətlə, kükürlü birləşmələr platin və nikel katalizatorlarını zəhərləyir. Katalizatorun zəhərlənməsi katalizatoru zəhərləyən maddə molekullarının katalizator səthində adsorbsiyası nəticəsində baş verir.

Bir sıra maddələr müəyyən katalizatorları zəhərlədiyi halda başqalarını zəhərləmir. Bəzi hallarda katalizatorun zəhərlənməsi reaksiyanı məqsədəuyğun istiqamətdə aparmağa imkan verir. Məsələn, platin katalizatorunu tətbiq etməklə aşağıdakı reaksiyaları aparmaq olar:



Şəkil 37. Katalizatorun aktivliyinin ona əlavə olunan maddənin qatılığından asılılığı.

Sistemə kükürlü birləşmə əlavə edib platini zəhərləməklə reaksiyanı benzaldehydin alınma mərhələsində saxlamaq mümkündür.

(Adsorbsiya dönən və dönməyən olduğundan katalizatorun zəhərlənməsi də dönən və dönməyən olur.

Sistemdən katalitik zəhəri çıxardıqda zəhərlənən katalizatorun aktivliyi bərpa olunarsa, katalizatorun zəhərlənməsi dönən zəhərlənmə adlanır. Dönməyən zəhərlənmədə sistemdən katalitik zəhər kənar edildikdə katalizatorun aktivliyi bərpa olunmur. Belə hallarda katalizatorun aktivliyi xüsusi üsullarla bərpa edilir.

Homogen katalizdə zəhərlənmə katalitik aktivliyi az olan birləşmələrin əmələ gəlməsilə əlaqədardır. Heterogen katalizdə də zəhərlənmə katalizator səthində belə proseslərin gətməsilə izah olunur.

Katalizatorun işləmə müddətini artırmaq üçün reaksiyaya daxil olan maddələri katalizator üçün zəhər olan qarışıqlardan təmizləmək lazımdır.

Katalizatorun zəhərlənmə izotermi (şəkil 38) aşağıdakı tənliklə ifadə olunur:

$$A_{z\bar{h}} = A_0 e^{-\alpha c}$$

burada, $A_{z\bar{h}}$, A_0 , - zəhərlənmiş və zəhərlənməmiş katalizatorun aktivliyi, c -katalizator səthində adsorbsiya olunmuş zəhərin miqdarı, α - zəhərlənmə əmsalidir.

Katalitik zəhərin kiçik miqdarlarında

$$e^{-\alpha c} \approx 1 - \alpha c$$

olduğundan, alırıq:

$$A_{z\bar{h}} = A_0 (1 - \alpha c)$$

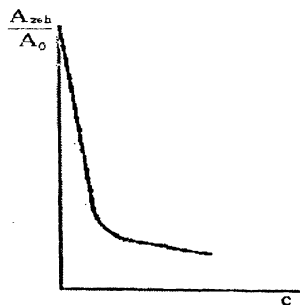
Buradan da

$$\alpha = \frac{A_0 - A_{z\bar{h}}}{A_0 c}$$

olar.

Zəhərlənmə əmsalı katalizatorun, reaksiyada iştirak edən maddələrin və katalitik zəhərin təbiətindən və xassələrindən asılıdır.

Katalizator səthinin ancaq müəyyən hissəsi reaksiya gedişin-



Şəkil 38. Katalizatorun nisbi aktivliyinin katalitik zəhərin miqdarından asılılığı

də iştirak etdiyindən promotor və katalitik zəhərin az miqdarı katalizatorun aktivliyini əsaslı dəyişə bilər.

Heterogen katalizdə katalizator reaksiya gedişinə ancaq səthlə təsir edir. Katalizatorun səthlə onun ümumi kütləsi arasında bilavasitə əlaqə olmadığından, katalizatoru xarakterizə etmək üçün onun vahid kütləsinin və vahid səthinin aktivliyi anlayışından istifadə olunur.

Vahid zamanda katalizatorun vahid kütləsinin təsiri ilə reaksiyaya daxil olan maddənin miqdarı (mol) katalizatorun ümumi aktivliyi (A) adlanır. Bu halda katalizatorun aktivliyinin ölçü vahidi $\frac{\text{mol}}{\text{q} \cdot \text{san}}$ olur. Katalizatorun xüsusi aktivliyi (a) katalizatorun

vahid səthində (sm^2 , m^2) vahid zamanda (san, dəqiqə, saat) reaksiyaya daxil olan maddənin miqdarını (mol) göstərir.

$$a = \frac{A}{S} = \frac{v_K}{S}$$

burada, v_K - katalizator iştirakı ilə reaksiyanın sürəti, S - katalizatorun səthidir. Katalizatorun xüsusi aktivliyinin ölçü vahidi

$\frac{\text{mol}}{\text{sm}^2 \cdot \text{san}}$ ($\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{san}}$, $\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{saat}}$) -dir.

§29. Heterogen katalitik prosesin kinetik və diffuziya sahələri

(39)

Heterogen katalizdə reaksiyalar ən azı üç mərhələdə gedir. Birinci mərhələdə reaksiyaya daxil olan maddələr reaksiya zonasına (fazalararası səthə) diffuziya edir. İkinci mərhələdə katalizatorun səthində başlanğıc maddələr kimyəvi reaksiya nəticəsində reaksiya məhsullarına çevrilir. Üçüncü mərhələdə isə reaksiya məhsulları reaksiya zonasından diffuziya yolu ilə kənar olunur.

Ümumi prosesin sürəti ən kiçik sürətlə gedən mərhələnin sürətilə təyin olunur. Ən kiçik sürətlə gedən mərhələ reaksiyaya daxil olan maddələrin reaksiya zonasına diffuziyası, yaxud reaksiya məhsullarının reaksiya zonasından kənar olması ola bilər. Belə hallarda heterogen reaksiyanın sürəti başlanğıc və ya reaksiya

məhsullarının diffuziya sürətilə təyin olunur və reaksiya diffuziya sahəsində gedir.

Heterogen katalizdə gedən reaksiyanın sürəti kimyəvi reaksiyanın sürətilə təyin olunduqda heterogen proses kinetik sahədə gedir. Diffuziya sürəti kimyəvi reaksiyanın sürətinə yaxın olduqda reaksiya keçid sahədə gedir.

Reaksiya diffuziya sahəsində getdikdə onun aktivləşmə enerjisi 30 kC/mol-dan kiçik, kinetik sahədə getdikdə isə 40 kC/mol-dan böyük olur. Bundan əlavə reaksiya diffuziya sahəsində getdikdə reaksiyanın sürəti sistemi təşkil edən komponentlərin qarışdırılma sürətindən asılı olur. Kinetik sahədə isə belə təsir müşahidə olunmur. Bu əlamətlərə görə reaksiyanın diffuziya, yaxud kinetik sahədə getməsi təyin olunur.

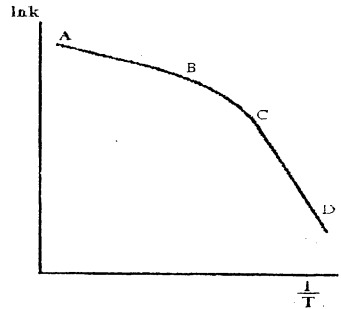
Prosesin hansı sahədə getməsi sistemi təşkil edən maddələrin təbiətindən, temperaturdan və s. amillərdən asılıdır. Temperaturun azalması ilə heterogen prosesin gedişi diffuziya sahəsindən kinetik sahəyə keçir. Bu, temperatur 10°C dəyişdikdə diffuziya sürətinin 1,2, reaksiya sürətinin isə 2-4 dəfə dəyişilməsilə əlaqədardır. Temperatur aşağı düşdükdə kimyəvi reaksiyanın sürəti daha kəskin azaldığından heterogen prosesin sürəti kimyəvi reaksiyanın sürətilə təyin olunacaqdır (reaksiya kinetik sahədə gedəcək). Heterogen proses üçün

$\ln k - \frac{1}{T}$ asılılığı 39-cu şəkildə verilmişdir.

Reaksiya diffuziya sahəsində (şəkil 39 əyrinin AB hissəsi) getdikdə reaksiyanın zahiri sürət sabiti temperaturdan zəif, kinetik sahədə (şəkil 39, əyrinin CD hissəsi) isə kəskin asılı olur. Şəkil 39-da əyrinin BC hissəsi isə keçid sahəsinə uyğun gəlir.

Məlumdur ki, diffuziya sürəti (v_1) qatılığın qradientilə ($c-c_1$) düz mütənəsb dəyişir.

$$v_1 = \beta(c - c_1)$$



Şəkil 39. Reaksiyanın zahiri sürət sabitinin loqarifminin temperaturun tərs qiymətindən asılılığı

burada, c - maddənin həcmdəki, c_1 - isə onun katalizatorun səthindəki qatılığı, β - difuziyanın sürət sabitidir.

Kimyəvi reaksiyanın sürəti (v_2) maddənin səthdəki qatılığından asılıdır.

$$v_2 = f(c_1)$$

Sistemin stasionar halında $v_1 = v_2$ olduğundan, yaza bilərik:

$$\beta(c - c_1) = f(c_1)$$

Səthdə birinci tərtib reaksiya getdikdə

$$v_2 = kc_1 \quad (232)$$

olar. Burada, k - səthdə gedən reaksiyanın sürət sabitidir.

Axırınıcı iki tənlikdən alarıq:

$$\beta(c - c_1) = kc_1$$

Buradan

$$c_1 = \frac{\beta}{\beta + k}c \quad (233)$$

Onda (232) tənliyindən reaksiyanın sürəti üçün alarıq:

$$v_2 = \frac{k\beta}{\beta + k}c = k_1c$$

burada,

$$k_1 = \frac{k\beta}{\beta + k} \quad (234)$$

$k \gg \beta$ olduqda (234) ifadəsindən $k_1 = \beta$, (233) tənliyindən

$$c_1 = \frac{\beta}{k}c$$

və sonuncu ifadədən isə $c_1 \ll c$ alınır, yəni maddənin həcmdəki qatılığı onun səthdəki qatılığından çox olur. Bu halda reaksiya difuziya sahəsində gedir.

$\beta \gg k$ olduqda isə (233) tənliyindən $c_1 = c$ və (234) ifadəsindən $k_1 = k$ alınır. Bu halda maddənin həcmdəki qatılığı onun səthdəki

qatılığı ilə eyni olur. Heterogen prosesin sürəti kimyəvi reaksiyanın sürətilə təyin olunduğundan reaksiya kinetik sahədə gedir.

§30. Heterogen katalitik reaksiyaların kinetikası

Statik şəraitdə bərk katalizatorun səthində gedən heterogen katalitik reaksiyaları nəzərdən keçirək. (Tutaq ki, başlanğıc maddələr və reaksiya məhsulları qaz halındadır. Əvvəlcə, bir maddənin reaksiyaya daxil olduğu və reaksiya məhsullarının prosesi tormozlamadığı hala baxaq. Belə reaksiyalara misal olaraq platin üzərində ammoniyakın, kömür üzərində metanın parçalanmasını göstərmək olar.

Qeyd edildiyi kimi, tipik heterogen katalitik reaksiyalarda səthdə adsorbsiya olunmuş molekullar çevrilməyə məruz qalır. Ona görə heterogen katalitik reaksiyanın sürəti katalizatorun vahid səthində adsorbsiya olunmuş maddənin miqdarından asılıdır. Belə hallarda heterogen katalitik reaksiyanın sürəti, adətən, adsorbsiya olunmuş maddənin miqdarı ilə deyil, ona mütənəsib olan səthin dolma dərəcəsi deyilən kəmiyyətlə ifadə olunur. Katalizatorun ümumi səthinin adsorbsiya olunmuş molekullarla tutulan hissəsi səthin dolma dərəcəsi adlanır.

Heterogen reaksiyanın sürəti (v) vahid zamanda katalizatorun vahid səthində reaksiya məhsuluna çevrilən maddə miqdarı ilə təyin olunur. Onda kinetikanın əsas postulatına əsasən yazıla bilər:

$$v = \frac{dx}{S dt} = k_1 \theta$$

burada, x - t anına uyğun çevrilmiş maddə miqdarı, k_1 - reaksiyanın sürət sabiti, S - katalizatorun səthi (reaksiya zamanı sabit qalır), θ - isə katalizatorun ümumi səthinin adsorbsiya olunmuş molekullarla tutulan hissəsidir (səthin dolma dərəcəsidir).

$k_1 S = k$ ilə işarə edək, onda yuxarıdakı ifadədən alırıq

$$v = \frac{dx}{dt} = k \theta \quad (235)$$

Səthin dolma dərəcəsinin ifadəsini tapmaq. Katalizatorun səthində qazın adsorbsiya sürəti (v_1) onun təzyiqi və səthin adsor-

bsiya olunmamış hissəsilə (qatılığı) mütənasib olub,

$$v_1 = k_1 p(1 - \theta) \quad (236)$$

tənliylə ifadə olunur. Burada k_1 - adsorbsiyanın sürət sabiti, p - adsorbsiya olunan qazın təzyiqi, $(1 - \theta)$ - katalizatorun səthinin adsorbsiya olunmamış hissəsidir.

Səthdən qaz molekullarının desorbsiya sürəti (v_2) adsorbsiya olunmuş molekulların sayı ilə mütənasib dəyişir:

$$v_2 = k_2 \theta \quad (237)$$

burada, k_2 - desorbsiyanın sürət sabitidir.

Bu tənliklərdən görüldüyü kimi, qazın adsorbsiya sürəti katalizator səthinin tutulmamış hissəsi və qazın təzyiqindən, desorbsiya sürəti isə katalizator səthinin adsorbsiya olunmuş hissəsindən asılıdır.

Tarazlıq halında

$$v_1 = v_2$$

olduğunu nəzərə almaqla, (236) və (237) ifadələrindən yazıla bilər:

$$k_1 p(1 - \theta) = k_2 \theta \quad (238)$$

Buradan

$$\theta = \frac{k_1 p}{k_2 + k_1 p}$$

u ifadənin sürət və məxrəcini k_2 -yə bölüb, k_1/k_2 nisbətini b ilə işarə etsək, alarıq:

$$\theta = \frac{bp}{1 + bp} \quad (239)$$

burada, b - adsorbsiyanın tarazlıq əmsəlidir. (239) ifadəsi Lənqmyurun adsorbsiya izotermi tənliyi adlanır. Lənqmyur düsturunun çıxarılışında:

1) bərk cismin səthində hər adsorbsiya oluna biləcək yerdə (adsorbsiya mərkəzində) maddənin yalnız bir molekulunun adsorbsiya olunduğu;

- 2) səthdə adsorbsiya yerləri eyni olub bir-birindən fərqlənmədiyi, yəni bərk cismin səthinin bircinsli olduğu;
- 3) adsorbsiya olunmuş molekullar arasında qarşılıqlı təsirin olmaması qəbul olunur.

Lakin adsorbsiya istiliyinin bərk cismin səthinin adsorbsiya olunmuş hissəsindən (θ) asılı olması adsorbsiya olunmuş molekulların qarşılıqlı təsirdə olduğunu və bərk cismin səthinin bircinsli olmadığını göstərir. Qeyd edək ki, (239) tənliyi kiçik və yüksək təzyiqlərdə təcrübə alınan nəticələrlə uyğunluq təşkil edir.

Səthin dolma dərəcəsinin qazın təzyiqindən asılılığı 40-cı şəkildə verilmişdir.

(Kiçik təzyiqlərdə $bp \ll 1$ olduğundan (239) tənliyindən alınır:

$$\theta = bp$$

$\theta - p$ asılılığı düz xətlə ifadə olunur (şəkil 40, əyrinin oa hissəsi). Bu hissə adsorbsiyanın xətti sahəsi adlanır. Bu halda Henri qanunu gözlənilir və səthin adsorbsiya olunan maddə ilə tutulan hissəsi təzyiğin yüksəlməsilə düz mütənasib artır.

Yüksək təzyiqlərdə $bp \gg 1$ olduğundan (239) ifadəsindən

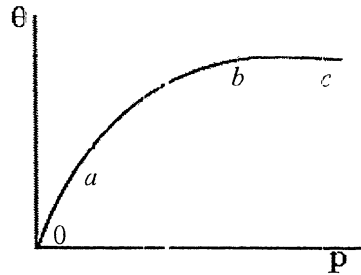
$$\theta = 1$$

alınır. Bu halda katalizatorun səthi tamamilə adsorbsiya olunmuş molekullarla tutulur (şəkil 40, əyrinin bc hissəsi). Ona görə yüksək təzyiqlərdə θ təzyiqdən asılı olmur. Aralıq hal üçün yazmaq olar:

$$\theta = bp^{1/n}$$

burada, n - vahiddən böyük olan tam ədəddir. Bu ifadə Freyndlix tənliyi adlanır (şəkil 40, əyrinin ab hissəsi).

(239) ifadəsini nəzərə alaraq (233) tənliyini aşağıdakı kimi yazmaq olar:



Şəkil 40. Lərcymurun adsorbsiya izotermi

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{bp}{1 + bp} \quad (240)$$

Kiçik təzyiqlərdə $bp \ll 1$ olduğu üçün (240) tənliyindən alınır:

$$\frac{dx}{dt} = kbp = k^*p$$

burada, $k^* = kb$

Reaksiyaya daxil olan maddəyə görə onun tərtibi vahidə bərabər olur. Sonuncu kinetik tənliyə tabe olan reaksiyalara şüşə üzərində AsH_3 və PH_3 -ün, qızıl üzərində NO_2 -nin, platin üzərində H_2 -un parçalanmasını misal göstərmək olar.

Yüksək təzyiqlərdə $bp \gg 1$ olduğuncən (240) tənliyindən alınır:

$$\frac{dx}{dt} = k$$

Bu halda reaksiyanın tərtibi sıfıra bərabər olur. Axırnci tənliklərdən görüldüyü kimi qazın təzyiqindən asılı olaraq eyni reaksiyanın tərtibi sıfırla vahid arasında dəyişir. Alınan ifadələr yalnız reaksiyaya daxil olan maddənin katalizator səthində adsorbsiya olunduğu hal üçün doğrudur.

Reaksiya məhsullarının prosesi tormozladığı hala baxaq. Sadəlik üçün reaksiya məhsullarından birinin adsorbsiya olunduğu və prosesi tormozladığı halı nəzərdən keçirək.

Həm başlanğıc maddə (A), həm də reaksiya məhsulu (B) katalizatorun səthində adsorbsiya olunduqda (238) tənliyi aşağıdakı ifadələr şəkilində yazılır:

$$\begin{aligned} k_1 p_A (1 - \theta_A - \theta_B) &= k_2 \theta_A \\ k_1' p_B (1 - \theta_A - \theta_B) &= k_2' \theta_B \end{aligned}$$

burada, θ_A , θ_B və $(1 - \theta_A - \theta_B)$ – uyğun olaraq katalizatorun səthinin A, B komponentlərə tutulmuş və tutulmamış hissələridir.

Bu tənliklərdən alınır:

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B} \quad (241)$$

$$\theta_B = \frac{b_B p_B}{1 + b_A p_A + b_B p_B} \quad (242)$$

burada, $b_A = \frac{k_1}{k_2}$; $b_B = \frac{k_1'}{k_2'}$ -uyğun olaraq A və B maddələrinin adsorbsiyasının tarazlıq əmsallarıdır.

Bu halda reaksiyanın sürəti θ_A -dan asılı olduğundan (235) və (241) tənliklərinə əsasən yazmaq olar:

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B} \quad (242)$$

Xüsusi hallar üçün (242) tənliyindən alınan nəticələrə baxaq.

1. Başlanğıc maddə katalizator səthində zəif ($b_A p_A \ll 1$), reaksiya məhsulu nisbətən güclü adsorbsiya olunarsa, yəni vahidlə müqayisə olunacaq qiymət alarsa, (242) ifadəsindən aşağıdakı tənlik alınır:

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{b_A p_A}{1 + b_B p_B} \quad (243)$$

Buradan görüldüyü kimi reaksiya məhsulunun miqdarı artıqca reaksiyanın sürəti azalır.

(243) tənliyi reaksiyanın başlanğıc maddəyə görə tərtibinin vahidə bərabər olduğunu göstərir. N_2O -nun platin üzərində parçalanmasının kinetikası (243) tənliyinə tabe olur. Alınan O_2 reaksiyanın sürətini aşağı salır, yəni parçalanma prosesi oksigenlə tormozlanır.

2. Reaksiya məhsulu güclü, başlanğıc maddə zəif adsorbsiya olunarsa, $b_B p_B \gg 1$ və $b_A p_A \ll 1$ olar. Onda (242) tənliyindən alınır:

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{b_A p_A}{b_B p_B} = k^* \frac{p_A}{p_B}$$

burada, $k^* = k \frac{b_A}{b_B}$.

Reaksiyanın sürəti reaksiya məhsulunun təzyiqlə (qatılığı ilə) tərs mütənəsb dəyişir. Belə asılılıq ammonyaqın platin kataliza-

toru iştirakı ilə parçalanmasında müşahidə olunur. Bu reaksiya nəticəsində alınan hidrogenin platin səthində güclü adsorbsiyası reaksiyanın sürətini azaldır, başqa sözlə prosesi tormozlayır.

3. Əgər həm başlanğıc maddə, həm də reaksiya məhsulu güclü adsorbsiya olunarsa, $b_A p_A \gg 1$ və $b_B p_B \gg 1$ olduğundan (242) tənliyindən alınır:

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{b_A p_A}{b_A p_A + b_B p_B}$$

Etil spirtinin Al_2O_3 iştirakında dehidratlaşmasının kinetikası bu tənliyə tabe olur. Belə ki, həm etil spirti, həm də su molekulları katalizatorun səthində güclü adsorbsiyə olunur və su reaksiyanı tormozlayır.

Qeyd etmək lazımdır ki, reaksiyaya girən maddələr və reaksiya məhsullarının sayı artdıqca reaksiyanın kinetik tənliyi mürəkkəbləşir.

§31. Heterogen katalitik reaksiyaların zahiri sürət sabitinin temperatur asılılığı

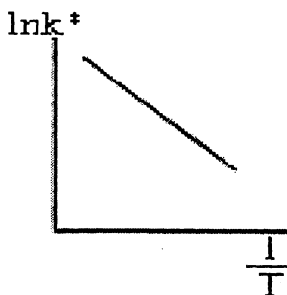
Heterogen katalitik reaksiyanın zahiri sürət sabitinin (k^*) loqarifmi ilə temperaturun tərs qiyməti ($1/T$) arasında asılılıq (şəkil 41) Arrenius tənliyindən alınan asılılıqda olduğu kimi düz xətt verir.

Bu asılılığı Arrenius tənliyinə oxşar aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$\ln k^* = -\frac{E^*}{RT} + \text{const}$$

Bu ifadəni temperatūra görə diferensiallayaq:

$$\frac{d \ln k^*}{dt} = \frac{E^*}{RT^2} \quad (244)$$



Şəkil 41. Heterogen katalitik reaksiyanın zahiri sürət sabitinin loqarifminin temperaturun tərs qiymətindən asılılığı

burada, E^* - zahiri aktivləşmə enerjisi adlanır.

Yuxarıda (§28) göstərilmişdir ki, reaksiyanın zahiri sürət sabiti onun həqiqi sürət sabitilə (k) adsorbsiyanın tarazlıq əmsalı (b) hasilinə bərabərdir:

$$k^* = bk \quad (245)$$

Məlumdur ki, adsorbsiyanın tarazlıq əmsalı adsorbsiya (k_1) və desorbsiyanın (k_2) sürət sabitlərinin nisbəti kimi təyin olunur.

$$b = \frac{k_1}{k_2} \quad (246)$$

(245) və (246) ifadələrindən alınır:

$$k^* = k \frac{k_1}{k_2} \quad (247)$$

(247) tənliyindəki bütün kəmiyyətlər temperaturun funksiya-sıdır.

Adsorbsiyanın sürət sabitinin temperaturdan asılılığı aşağıdakı tənliklə ifadə olunur.

$$k_1 = \frac{C}{\sqrt{T}}$$

burada, C – sabit kəmiyyətdir. Göründüyü kimi, k_1 temperaturdan zəif asılıdır. Onun temperatur asılılığını nəzərə almamaq olar.

Məlumdur ki, k_2 - nin temperatur asılılığı aşağıdakı kimidir:

$$k_2 = C_1 e^{-\lambda/RT} \quad (248)$$

burada, C_1 -temperaturdan asılı olmayan sabit kəmiyyət, λ - isə adsorbsiya istiliyidir.

Reaksiyanın həqiqi sürət sabitinin temperatur asılılığı Arrhenius tənliyi ilə ifadə olunur:

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad (249)$$

(248) və (249) tənliklərini nəzərə alsaq, (247) ifadəsini aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$k^* = k_0 e^{-E/RT} \frac{k_1}{C_1 e^{-\lambda/R}}$$

Bu ifadəni loqarifmləyək:

$$\ln k^* = -\frac{E}{RT} + \frac{\lambda}{RT} + \ln C_2$$

burada,

$$C_2 = \frac{k_0 k_1}{C_1} \quad (250)$$

(250) tənliyini temperatura görə diferensiallayaq:

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

Bu ifadənin (244) tənliyi ilə müqayisəsindən alarıq:

$$E^* = E - \lambda \quad (251)$$

(251) tənliyi reaksiyanın zahiri və həqiqi aktivləşmə enerjiləri arasında asılılığı və zahiri aktivləşmə enerjisinin həqiqi aktivləşmə enerjisindən kiçik olduğunu göstərir.

Həqiqi aktivləşmə enerjisini hesablamaq üçün təcrübədən zahiri aktivləşmə enerjisinin, başlanğıc maddələrin və reaksiya məhsullarının katalizator səthində adsorbsiya istiliklərinin qiymətlərini bilmək lazımdır.

§32. Heterogen katalizin nəzəriyyələri haqqında

qısa məlumat

36

Aktiv mərkəzlərin təbiətinin aydınlaşdırılması heterogen katalizin nəzəriyyələrinin əsasını təşkil edir. Heterogen katalizin müasir nəzəriyyəsinə görə katalizator və reaksiyaya daxil olan maddələr səthi aralıq birləşmələr əmələ gətirir. Heterogen katalizin mövcud nəzəriyyələri bir-birindən bu birləşmələrin və katalizator səthindəki aktiv mərkəzlərin təbiətinə yaxınlaşma ilə fərqlənir.

A.A.Balandinin multiplet nəzəriyyəsinə görə səthi birləşmənin (multiplet kompleksinin) əmələ gəlməsində səthin müəyyən həndəsi və energetik xassəyə malik bir qrup atomları (multipleti)

iştirak edir.

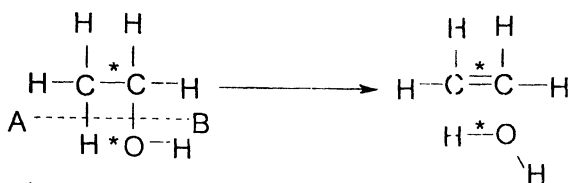
Katalizatorun kristal qəfəsinin quruluşuna uyğun müəyyən konfigurasiyaya malik bir neçə atom, yaxud iondan (2, 3, 4, 6) ibarət kristal səthindəki sahə multiplet (duplet, triplet, kvadru-plet, sekstet) adlanır və katalizatorun aktiv mərkəzini təşkil edir.

Bu nəzəriyyə həndəsi və energetik uyğunluq prinsiplərinə əsaslanır.

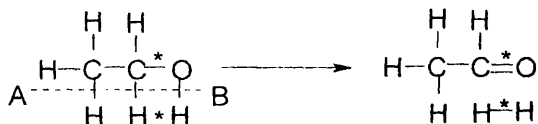
Heterogen katalizin həndəsi uyğunluq prinsipinə görə bərk cismin katalitik aktivliyə malik olması üçün katalizator səthində aktiv mərkəzin həndəsi düzülüşü reaksiyaya uğrayan molekulda atomların düzülüşü ilə uyğunluq təşkil etməlidir. Bundan əlavə multipletdə atomlar arasındakı məsafə reaksiyaya daxil olan molekuldakı atomlararası məsafəyə uyğun gəlməlidir.

Reaksiyaya daxil olan maddə molekularının atomları multipletin müxtəlif atom, yaxud ionları ilə əlaqədə olarsa, adsorbsiya olunmuş molekul parçalanmaya, multipletin eyni atomu ilə əlaqədə olduqda isə tsikləşməyə (qapanmaya) meyil göstərir.

Məlum olduğu kimi, Al_2O_3 -ün iştirakı ilə etil spirtindən su, mis katalizatorundan istifadə olunduqda isə hidrogen ayrılır. Multiplet nəzəriyyəsinə görə Al_2O_3 -ün səthindəki dupletlə etil spirti molekulu multiplet kompleksi əmələ gətirir. Kompleksdə etil spirtinin iki karbon atomu dupletin bir atomu, hidrogen və oksigen atomları isə onun başqa atomu yaxınlığında yerləşir. Bunu sxem şəklində aşağıdakı kimi göstərmək olar:



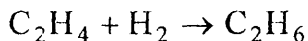
Multiplet kompleksin AB xətti boyunca C - H və C - O rabitələri qırılır, su və etilen əmələ gəlir. Mis katalizatorundan istifadə olunduqda onun səthindəki dupletdəki atomlararası məsafə və onların kimyəvi xassələri, Al_2O_3 -ün səthindəki dupletdən fərqli olduğundan, mis katalizatoru səthində etil spirti başqa multiplet kompleksi əmələ gətirir. Burada karbon və oksigen atomları dupletin bir atomu ilə, iki hidrogen atomu isə onun digər atomu ilə əlaqədə olur. Bunu sxem şəklində aşağıdakı kimi yazmaq olar:



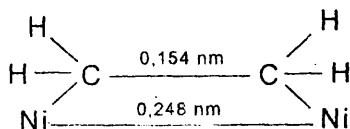
Burada rabitələr AB xətti boyunca qırılır, nəticədə H_2 və aasetat aldehidi alınır. Bu misallardan görüldüyü kimi, katalizatorun seçiciliyi başlanğıc maddələrin müxtəlif katalizatorlar səthində müxtəlif multiplət kompleksləri əmələ gətirmələri və onların müxtəlif reaksiya məhsullarına çevrilməsilə izah olunur.

Reaksiyaya daxil olan maddənin molekulunda kimyəvi rabitənin uzunluğu multiplətdə atomlararası məsafə ilə uyğunluq təşkil etməlidir.

Etilenin nikel katalizatoru iştirakı ilə hidrogenləşməsinə baxaq:

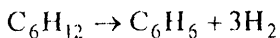


Nikel katalizatoru səthində multiplət kompleksi əmələ gəldikdə etilen molekulunda ikiqat rabitə qırılaraq birqat rabitəyə çevrilir və iki karbon atomu iki sərbəst valentliylə katalizatorun səthində dupletin iki atomu ilə birləşir:



Buradan görüldüyü kimi, həndəsi uyğunluq prinsipinə görə dupletdə atomlararası məsafə kimyəvi rabitənin uzunluğundan böyük olmalıdır.

Həndəsi uyğunluq prinsipi bəzi hallarda müəyyən reaksiya üçün qabaqcadan katalizator seçməyə imkan verir. Məsələn, bu prinsipə görə tsikloheksanın dehidrogenləşmə reaksiyası



katalizatorun səthində sekstedə getməlidir. Ona görə qəbul etmək olar ki, dehidrogenləşmə reaksiyalarında sekstedə atomlararası məsafəsi 0,25 nm-ə yaxın olan heksaqonal qəfəsə malik metallardan istifadə etmək olar. Bu metallarda (Ni, Rh, Ru, Re,

Ir, Pd, Pt, Co, Zn, Os, Cu) atomlararası məsafə 0,25 – 0,28 nm arasında dəyişir. Doğrudan da mis müstəsna olmaqla göstərilən metallar tsikloheksanın dehidrogenləşməsinə katalitik təsir göstərir.

Qeyd etmək lazımdır ki, reaksiyaya daxil olan molekulların quruluşu ilə multiplətdə aktiv atomların düzülüşü arasında həndəsi uyğunluq olduqda belə həmişə katalitik aktivlik müşahidə olunmur.

Həndəsi uyğunluqdan əlavə energetik uyğunluq prinsipi də ödənilməlidir. Bu prinsipə görə bərk cismin müəyyən reaksiyada katalitik aktivlik göstərməsi üçün reaksiyaya daxil olan maddə molekullarında rabitə enerjisi multiplət kompleksindəki rabitə enerjisi ilə uyğunluq təşkil etməlidir.

Multiplət nəzəriyyəsinə görə promotorların katalizatorların katalitik aktivliyinə təsiri multiplətdəki atomların sayının və quruluşunun dəyişməsi ilə izah olunur. Katalizatorun zəhərlənməsi katalizatoru zəhərləyən maddə molekullarının multiplət atomlarında adsorbsiyası ilə əlaqədardır.

N.İ. Kobozevin aktiv ansambllar nəzəriyyəsinə görə katalizatorun aktivliyi onun səthindəki kristal qəbəsə daxil olmayan amorf fazadakı müəyyən sayda atomlar yığılması (ansambllar) ilə əlaqədardır.

Real bərk cismin səthində mikrocatların (yarıqların), aşqarların və başqa müxtəlifcinsli sahələrin olması bərk cismin səthini ayrı-ayrı bloklara (hissələrə) bölür.

Katalizatorun səthi bircinsli olmadığından ansambli təşkil edən atomlar ancaq hər blokun daxilində sərbəst hərəkət edə bilər. Ona görə bu ansamblların bir-birilə birləşmə imkanı olmur.

Dəmir katalizatoru kömür daşıyıcısı üzərinə çəkildikdə daşıyıcı üzərində bir neçə atomdan ibarət ansambllar yaranır. Adətən, ansambllardakı atomların sayı çox olmur. Məsələn, ammoniyakın sintezində tətbiq olunan dəmir katalizatorunda ansambl üç dəmir atomundan, benzolun hidrogenləşməsi zamanı palladiumdan istifadə etdikdə isə ansambl iki palladium atomundan ibarət olur. Buradan görüldüyü kimi, hər reaksiya üçün ansamblın katalitik aktivliyi onda ancaq müəyyən sayda atomlar olduqda müşahidə olunur.

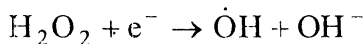
Katalizin multiplet və aktiv ansambllar nəzəriyyələrindəki oxşarlıq (yaxınlıq) hər iki nəzəriyyədə katalitik aktivliyin katalizator səthindəki ayrı-ayrı atomlarla deyil, atomlar qrupu (yığılımı) ilə əlaqədar olduğu qəbul olunur. Bu nəzəriyyələri fərqləndirən əsas cəhət isə katalizator səthindəki atomlar qruplarının təbiətinə baxışdan ibarətdir.

Kobozev nəzəriyyəsi başlanğıc halda müxtəlif daşıyıcılar (astarlar) (kömür, pemza, silikagel) üzərinə çəkilmiş çox az sayda katalizator üçün inkişaf etdirilmişdir. Bu nəzəriyyəyə görə daşıyıcılar üzərinə çəkilmiş maddə atomları kristal qəfəs əmələ gətirməyib, amorf halda ansambllar halında qruplaşır. Ansambla daxil olmayan atomlar katalizatorun kristal qəfəsini təşkil edir və katalitik aktivliyi olmayan astar rolunu oynayır.

Katalizatorun katalitik aktivliyi daşıyıcının səthində katalizator atomlarının sayının artması ilə müəyyən həduda kimi artır, sonra isə azalır. Katalizatorun aktivliyinin daşıyıcının səthinin katalizator atomları ilə tutulma dərəcəsi arasındakı asılılığın maksimumdan keçməsi müəyyən növ ansambllar sayının dəyişməsilə izah olunur. Bu nəzəriyyəyə görə promotorların, katalitik zəhərin və eləcə də katalizatorun alınma şəraitinin katalizatorun aktivliyinə təsiri ansamblada olan atomlar sayının dəyişməsilə əlaqədardır.

Katalizə elektron təsəvvürləri Pissarjevski tərəfindən daxil edilmişdir. Tamamlanmamış d-elektron təbəqəli keçid elementləri, valent və keçirici zonaları, eləcə də aşqar səviyyələri arasında elektron keçidi olan yarımkeçirici maddələr müxtəlif reaksiyaların gedişinə katalitik təsir göstərir.

Metalın katalitik aktivliyi metaldan elektronun çıxış işi arasında müəyyən asılılıq müşahidə olunur. Məsələn, H_2O_2 -nin katalitik parçalanmasında mərhələlərdən birincisi aşağıdakıdır:



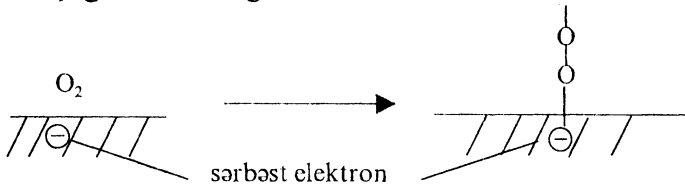
Bu reaksiyada mis nikelə nisbətən daha yüksək katalitik aktivlik göstərir. Bu misdən elektronun çıxış işinin (4,1 eV) nikeldən elektronun çıxış işindən (4,9 eV) kiçik olması ilə izah olunur. Yəni reaksiyanın gəlməsi üçün tələb olunan elektronu mis nikelə nisbətən asan verdiyindən onun katalitik aktivliyi nikelə nisbətən

yüksək olur.

Volkenşteyn yarımkəçiricilərdə katalizin elektron nəzəriyyə-sini təklif etmişdir. Yarımkəçirici maddələrin elektrik keçiriciliyi ilə onların katalitik xassələri arasında müəyyən asılılıq müşahidə olunur. Yarımkəçirici maddələrin aşqar keçiriciliyi və katalitik aktivliyi onlara əlavə olunmuş aşqarın (promotorun) miqdarının artması ilə yüksəlir.

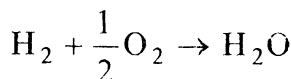
Məlum olduğu kimi, mütləq sıfır temperaturdan yüksək temperaturlarda müəyyən sayda elektron valent zonasından (eləcə də aşqar səviyyəsindən) keçiricilik zonasına keçir. Müəyyən temperaturda valent zonasından keçiricilik zonasına keçən elektronların sayı yarımkəçiricinin qadağan olunmuş zolağının enindən asılıdır. Məxsusi keçiriciliyə malik yarımkəçirici maddələrin katalitik aktivliyi onların qadağan olunmuş zolağının eninin azalması ilə artır.

Temperaturun yüksəlməsilə keçiricilik zonasında elektronların sayı artır və katalizatorun səthində sərbəst valentlik yaranır. Bu elektronlar katalizatorla onun səthində adsorbsiya olunmuş molekullar arasında rabitə əmələ gətirir. Reaksiyaya girən maddə molekulları katalizatorun sərbəst valentliyi ilə qarşılıqlı təsir nəticəsində yüksək reaksiyagirmə qabiliyyətinə malik sərbəst atom, yaxud radikal halında adsorbsiya olunur. Məsələn, oksigenin adsorbsiyasını aşağıdakı kimi göstərmək olar:

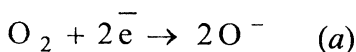


Belə adsorbsiya olunmuş hissəciklər reaksiya məhsuluna çevrilir.

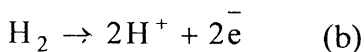
Yarımkəçiricilərin və bəzi metalların oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarına katalitik təsiri bu reaksiyalarda elektronların xüsusi rol oynadığını göstərir. Müasir təsəvvürlərə görə platin katalizatoru iştirakı ilə



reaksiyasının aşağıdakı mexanizmlə getdiyi fərz olunur. Platin səthindən elektronlar oksigen molekuluna keçir və oksigen ion halında adsorbsiya olunur:



Bunun nəticəsində platinin səthi müsbət yüklənir. Eyni zamanda bu proseslə paralel olaraq platinin səthində adsorbsiya olunmuş hidrogen molekulu öz elektronlarını platinə verərək hidrogen ionu halında adsorbsiya olunur:



Qeyd edək ki, (a) və (b) reaksiyaları Pt iştirakında asanlıqla gedir. Adsorbsiya olunmuş hidrogen və oksigen ionlarının qarşılıqlı təsiri nəticəsində reaksiya məhsulları alınır:



ƏDƏBİYYAT

1. Babanlı M.B., Allahverdova N.X. Fiziki və kolloid kimya. Bakı, BDU, 1978, 272 s.
2. Əcəmov K.Y. Kinetika və kataliz. Bakı, 2004, 346 s.
3. Qurbanəliyev T.H. Kimyəvi texnoloji proseslər. Bakı, Azər-tədrisnəşr, 1968, 144 s.
4. Şamilov N.İ., Əhmədov E.İ., Zamanı İ.S. Kimyəvi kinetika və kataliz. 2003, 100 s.
5. Əliyev A.S., İmanov F.M., Qəmbərov D.M. Fiziki kimya. Bakı, Çaşıoğlu, 2002, 260 s.
6. Курс физической химии. Под ред. Я. И. Герасимова. М.: Химия, 1973, т.2, 624 с.
7. Физическая химия. Под ред. К.С. Краснова. М.: Высшая школа, 1995, кн. 2. 319 с.
8. Физическая химия в вопросах и ответах. Под общей редакцией К. В. Топчиевой и Н.В. Федорович. М.: Моск. Унив. 1981, 264 с.
9. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высшая школа, 1999, 527 с.
10. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. М.: Металлургия, 1976, 544 с.
11. Филиппов Ю.В., Попович М.П. Физическая химия. М.: Моск.Унив., 1980, 399 с.
12. Даниельс Ф., Ольберти Р. Физическая химия. М.: Мир, 1978, 638 с.
13. Голиков Г.А. Руководство по физической химии. М.: Высшая школа, 1988, 383 с.
14. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. М.: Химия, 1978, 624 с.
15. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики. М.: Высшая школа, 1976, 375 с.
16. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики.: Высшая школа, 1984, 463 с.
17. Байрамов В.М. Основы химической кинетики. М.: Академия, 2003, 256 с.

18. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. М.: Химия, 1985, 519 с.
19. Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтейнштейн Г.И., Химическая кинетика, М., Химия, 2000, 560 с.
20. Боресков Г.П. Катализ. Новосибирск, Наука, 1971, ч. 1,2, 264 с.
21. Боресков Г.П. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1988, 304 с.
22. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: Высшая школа, 2004, 679 с.
23. Сокольский Д.В., Друзь В.А. Введение в теорию гетерогенного катализа. М.: 1968, 215 с.
24. Семиохин И.А., Страхов Б.В., Осипов А.И., Кинетика химических реакций, М.: Изд-во МГУ, 1995, 351с.
25. Кубасов А.А., Химическая кинетика и катализ. (Избранные главы из книги), Интернет, Copyright (C), 1998, 67 с.

MÜNDƏRİCAT

Ön söz	3
Fəsil 1. Formal kinetika	4
§ 1. Reaksiyanın sürəti, onun tərtibi və molekulyarlığı... Statik şəraitdə (sabit həcmdə) gedən reaksiyaların kinetikasi	4 13
§ 2. Birinci tərtib dönməyən reaksiyalar	13
§ 3. İkinci tərtib dönməyən reaksiyalar	21
§ 4. Üçüncü tərtib dönməyən reaksiyalar	26
§ 5. Dönməyən sıfır tərtibli reaksiyalar	28
§ 6. Reaksiya tərtibinin təyini üsulları	29
§ 7. Reaksiyanın sürətinə temperaturun təsiri. Arrhenius tənliyi	36
Fəsil 2. Mürəkkəb reaksiyalar	45
§ 8. Birinci tərtib dönən reaksiyalar	45
§ 9. İkinci tərtib dönən reaksiyalar	47
§ 10. Paralel reaksiyalar	49
§ 11. Ardıcıl reaksiyalar	52
§ 12. Axında gedən reaksiyaların kinetikasi	61
Fəsil 3. Kimyəvi kinetikanın nəzəriyyələri	64
§ 13. Aktiv toqquşmalar nəzəriyyəsi	64
§ 14. Aktiv kompleks nəzəriyyəsi	70
§ 15. Molekulyar reaksiyaların bimolekulyar aktivləşmə mexanizmi	73
Fəsil 4. Fotokimyəvi və zəncirvari reaksiyalar	78
§ 16. Fotokimyəvi reaksiyalar	78
§ 17. Zəncirvari reaksiyalar	83
§ 18. Şaxələnən zəncirvari reaksiyalar	89
§ 19. Hidrogen-bromidin bəsit maddələrdən əmələgəlmə reaksiyasının kinetikasi	95
§ 20. Məhlullarda gedən reaksiyalar	99
§ 21. Əlaqəli (qoşulmuş) reaksiyalar. Kimyəvi induksiya	101
Fəsil 5. Katalitik reaksiyalar. Homogen kataliz	103
§ 22. Kataliz haqqında ümumi məlumat	103

§ 23. Homogen kataliz.....	106
§ 24. Turşu-əsas katalizi.....	117
§ 25. Avtokatalitik reaksiyalar.....	124
§ 26. Fermentativ kataliz.....	129
Fəsil 6. Heterogen kataliz. Katalizin nəzəriyyələri	137
§ 27. Heterogen kataliz.....	137
§ 28. Heterogen katalitik proseslərin əsas xüsusiyyətləri...	141
§ 29. Heterogen katalitik prosesin kinetik və diffuziya sahələri.....	145
§ 30. Heterogen katalitik reaksiyaların kinetikasi.....	148
§ 31. Heterogen katalitik reaksiyaların zahiri sürət sabitinin temperatur asılılığı.....	153
§ 32. Heterogen katalizin nəzəriyyələri haqqında qısa məlumat.....	155
Ədəbiyyat.....	162

Baş redaktor:
Mətbəə üzrə direktor
müavini:

Məmməd Əlizadə

Ələs Qasımov

Çapa imzalanmışdır: 18.05.2005.
Formatı 60x84 1/16. Həcmi 10,4 ç.v.
Sifariş 37. Sayı500.

Bakı Universiteti nəşriyyatı,
Bakı - 370148, Z.Xəlilov küçəsi, 23.
BDU Nəşriyyatının mətbəəsi