

Chương 7

ĐỘNG HỌC & XÚC TÁC

1

Nội dung

1. Giới thiệu
2. Động hóa học
 - Tốc độ phản ứng
 - Phản ứng đơn giản
 - Xác định bậc phản ứng
 - Phản ứng phức tạp
 - Ảnh hưởng của nhiệt độ
3. Xúc tác

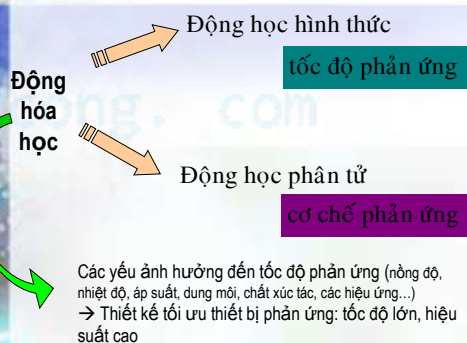
2

Giới thiệu

- **Nhiệt động hóa học**
 - ❖ Khảo sát trạng thái đầu và trạng thái cuối của hệ.
 - ❖ Điều kiện để tự diễn ra: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$
 - ❖ Mức độ diễn ra của quá trình: K_{eq}
- **Động hóa học**
 - Nghiên cứu các giai đoạn trung gian: cơ chế phản ứng
 - Phản ứng diễn ra nhanh hay chậm: tốc độ phản ứng và các yếu tố ảnh hưởng tới tốc độ phản ứng

3

Giới thiệu



4

Giới thiệu

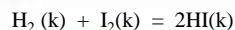
- Chất tham gia phản ứng
- Sản phẩm phản ứng (không bị biến đổi)
- Chất trung gian (bị biến đổi trong các giai đoạn của quá trình phản ứng)
- Phản ứng đơn giản / phức tạp
- Giai đoạn sơ cấp
- Cơ chế phản ứng
- Phân tử số
- Tốc độ phản ứng

5

Các khái niệm

Phản ứng đơn giản

diễn ra 1 giai đoạn (1 tương tác, một chiều)

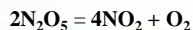


6

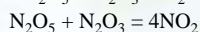
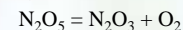
Các khái niệm

Phản ứng phức tạp

diễn ra qua nhiều giai đoạn



Gồm 2 giai đoạn:



- Mỗi giai đoạn – gọi là một Giai đoạn sơ cấp
- Σ giai đoạn (tác dụng cơ bản): **cơ chế của phản ứng**

7

Các khái niệm

Phân tử số

- số phân tử (nguyên tử, phân tử, ion) tương tác đồng thời gây nên biến đổi hoá học trong 1 giai đoạn sơ cấp.

Đối với pư đơn giản

Termolecular

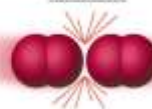
pư đơn phân tử
 $\text{I}_2(\text{k}) = 2\text{I}(\text{k})$

pư lưỡng phân tử
 $\text{H}_2(\text{k}) + \text{I}_2(\text{k}) = 2\text{HI}(\text{k})$

pư tam phân tử
 $2\text{NO}(\text{k}) + \text{O}_2(\text{k}) = 2\text{NO}_2(\text{k})$

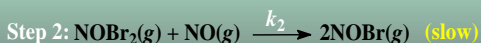
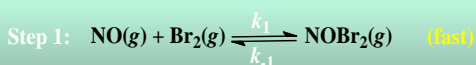
Unimolecular

Bimolecular



Tốc độ phản ứng

Phản ứng gồm nhiều giai đoạn \rightarrow tốc độ pư được quyết định bởi tốc độ của giai đoạn chậm nhất



Tốc độ phản ứng

Phương trình tốc độ phản ứng
(phương trình động học)

Phương trình mô tả quan hệ giữa
tốc độ với nồng độ của phản
ứng.

$$w = f(C)$$

10

Tốc độ phản ứng

- Tốc độ phản ứng là biến thiên của một lượng chất bất kỳ trong một đơn vị thể tích sau một đơn vị thời gian

$$W = \pm \frac{1}{V} \cdot \frac{dN_i}{dt}$$

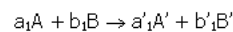
- + khi N_i là sản phẩm
- khi N_i là chất phản ứng

11

Tốc độ phản ứng

$$W = \pm \frac{1}{V} \cdot \frac{dN_i}{dt}$$

$$V = \text{const} \rightarrow W = \pm \frac{dC_i}{dt}$$

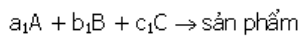


$$W = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{a_1}{b_1} \cdot \frac{dC_B}{dt} = \frac{a_1}{a_1} \cdot \frac{dC_{A1}}{dt} = \frac{a_1}{b_1} \cdot \frac{dC_{B1}}{dt}$$

12

Bậc phản ứng

- Bậc phản ứng theo từng chất
- Bậc chung (bậc động học)
- Phân tử số của phản ứng: số phân tử tham gia một giai đoạn sơ cấp của phản ứng



$$W = -\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A^p \cdot C_B^q \cdot C_C^r$$

- Giảm bậc phản ứng ?

13

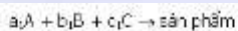
ĐL tác dụng khối lượng

(M.Guldberg và P. Waage):

Tốc độ của phản ứng ở mỗi thời điểm ti lệ thuận với tích số nồng độ của các chất tham gia phản ứng.

14

ĐL tác dụng khối lượng



$$W = -\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A^p \cdot C_B^q \cdot C_C^r$$

$$C_A=C_B=C_C=1 \text{ thì } W=k$$

k: tốc độ riêng của phản ứng = hằng số tốc độ phản ứng khi $C_A=C_B=C_C=1$ ($\rightarrow W=k$ (thời gian²))

15

ĐL tác dụng khối lượng

ĐL TDKL dùng cho:

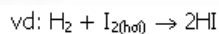
phản ứng đồng thể, đơn giản

các giai đoạn sơ cấp của phản ứng phức tạp

16

ĐL tác dụng khối lượng

Phản ứng đơn giản:
tốc độ tuân theo Định luật TDKL



$$W = k \cdot C_{H_2}^1 \cdot C_{I_2}^1$$

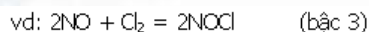
Ở nhiệt độ không đổi, phản ứng đồng thể, đơn giản:
 $aA + bB = cC + dD$

$$W = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b$$

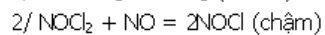
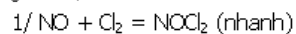
17

ĐL tác dụng khối lượng

Phản ứng phức tạp:
tốc độ có thể tuân theo ĐLTĐKL hoặc không



gồm 2 giai đoạn:



$$W = k \cdot C_{NO}^2 \cdot C_{Cl_2}^1$$

18

Động học các phản ứng đơn giản

19

Phản ứng bậc I

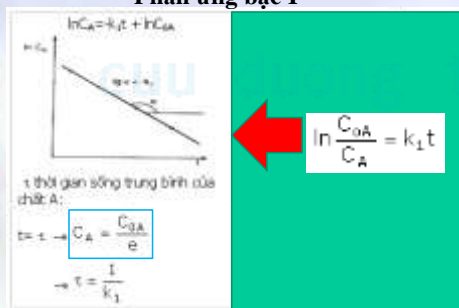
A → các sản phẩm

$$T, V = \text{const} \quad W = - \frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A$$

$$\text{khi } t=0 \text{ thì } C_A = C_{0A} \quad \ln \frac{C_{0A}}{C_A} = k_1 t$$

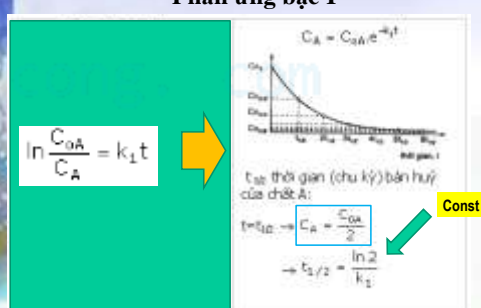
20

Phản ứng bậc I



21

Phản ứng bậc I



22

Phản ứng bậc II

A + B → sản phẩm (vd: $H_2 + I_{2(\text{hồ})} \rightarrow 2HI$)

2A → sản phẩm (vd: $2HI \rightarrow H_2 + I_{2(\text{hồ})}$)

23

Phản ứng bậc II

Trường hợp 1:

2A → sản phẩm
hoặc

A + B → sản phẩm
(khi $C_{0A} = C_{0B} = C_0 \rightarrow C_A = C_B$)

$$W = - \frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A^2$$

$$t=0 \text{ thì } C_A = C_{0A}$$

$$t = \tau \text{ thì } C_A = C_A$$

$$\rightarrow \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{0A}} = k_2 t$$

$$\rightarrow \text{dạng tuyến tính: } \frac{1}{C_A} = k_2 t + \frac{1}{C_{0A}}$$

24

Phản ứng bậc II

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{0A}} = k_2 t$$

$t_{1/2}$ thời gian (chu kỳ) bán hủy của chất A: $t = t_{1/2}$

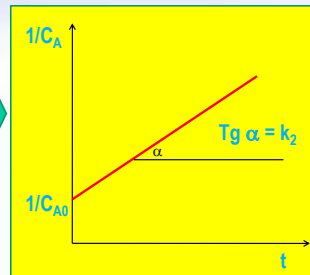
$$\rightarrow C_A = \frac{C_{0A}}{2} \rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k_2 \cdot C_{0A}}$$

Const

25

Phản ứng bậc II

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{0A}} = k_2 t$$



26

Phản ứng bậc II

Trường hợp 2:

$A + B \rightarrow \text{sản phẩm}$
(khi $C_{0A} \neq C_{0B} \rightarrow C_A \neq C_B$)

$$W = - \frac{dC_A}{dt} = k_2 \cdot C_A \cdot C_B$$

$t=0$ thì $C_A = C_{0A}$; $C_B = C_{0B}$;

$t=t$ thì $C_A = C_A$; $C_B = C_B$

$C_{0B} - C_{0A} = C_B - C_A = \theta$ (const $\neq 0$)

27

Phản ứng bậc II

Trường hợp 2:

$$W = - \frac{dC_A}{dt} = k_2 \cdot C_A \cdot C_B$$

$t=0$ thì $C_A = C_{0A}$; $C_B = C_{0B}$;

$t=t$ thì $C_A = C_A$; $C_B = C_B$

$C_{0B} - C_{0A} = C_B - C_A = \theta$ (const $\neq 0$)

$$\rightarrow C_B = C_A + (C_{0B} - C_{0A}) = C_A + \theta$$

$$\rightarrow W = \frac{dC_A}{dt} = k_2 \cdot C_A \cdot (C_A + \theta) = -k_2 \cdot dt$$

$$\rightarrow \frac{1}{C_{0B} - C_{0A}} \cdot \ln \frac{C_{0A} \cdot C_B}{C_{0B} \cdot C_A} = k_2 \cdot t$$

28

Phản ứng bậc II

Trường hợp 2:

$$\frac{1}{C_{0B} - C_{0A}} \cdot \ln \frac{C_{0A} \cdot C_B}{C_{0B} \cdot C_A} = k_2 \cdot t$$

Dạng tuyến tính:

$$\ln \frac{C_B}{C_A} = (C_{0B} - C_{0A}) k_2 \cdot t + \ln \frac{C_{0B}}{C_{0A}}$$

29

Phản ứng bậc II

Trường hợp 2:

Nếu: $C_{0B} \gg C_{0A}$

$\rightarrow C_{0B} \sim C_B$

$$\frac{1}{C_{0B} - C_{0A}} \cdot \ln \frac{C_{0A} \cdot C_B}{C_{0B} \cdot C_A} = k_2 \cdot t$$

Phản ứng bậc I

30

Phản ứng bậc n

n: có thể là phân số, không gấp bậc >3

$$W = -\frac{dC_i}{dt} = dC_i^n$$

$$t=0 \rightarrow C_i=C_{0i}; n \neq 1 \rightarrow \frac{1}{C_i^{n-1}} - \frac{1}{C_{0i}^{n-1}} = (n-1)k_n t$$

31

Các phương pháp xác định bậc phản ứng

a/ Phương pháp vi phân:

- Phương pháp Van t'Hoff:
- Phương pháp nồng độ đầu:

b/ Phương pháp tích phân (phương pháp thay thế)

c/ Phương pháp thời gian chuyển hoá 1/q lượng chất phản ứng (q>1)

32

Các phương pháp xác định bậc phản ứng

Phương pháp vi phân:

- Phương pháp Van t'Hoff:

Sử dụng phương pháp cô lập để giảm bậc phản ứng, đưa phương trình động học về dạng:

$$W = -\frac{dC_A}{dt} = k_n C_A^n$$

$$\ln W = \ln k + n \ln C_A$$



Cách 1: $\frac{dC_A}{dt} \rightarrow \beta$

Cách 2: $\ln W_1 = \ln k + n \ln C_{A,1}$
 $\ln W_2 = \ln k + n \ln C_{A,2}$
 $\rightarrow \ln W_1 - \ln W_2 = n (\ln C_{A,1} - \ln C_{A,2})$
 $\rightarrow \beta$

33

Các phương pháp xác định bậc phản ứng

Phương pháp nồng độ đầu:

+ Giữ nồng độ đầu của chất B = const, thay đổi nồng độ đầu của chất A:

$$W_{12} = k C_{A,1}^n C_{B,2}^m \rightarrow \ln W_{12} = \ln k + n \ln C_{A,1} + m \ln C_{B,2}$$

$$W_{22} = k C_{A,2}^n C_{B,2}^m \rightarrow \ln W_{22} = \ln k + n \ln C_{A,2} + m \ln C_{B,2} \rightarrow \beta$$

+ Giữ nồng độ đầu của chất A = const, thay đổi nồng độ đầu của chất B:

$$W_{11} = k C_{A,1}^n C_{B,1}^m \rightarrow \ln W_{11} = \ln k + n \ln C_{A,1} + m \ln C_{B,1}$$

$$W_{12} = k C_{A,1}^n C_{B,2}^m \rightarrow \ln W_{12} = \ln k + n \ln C_{A,1} + m \ln C_{B,2} \rightarrow \beta$$

Chú ý:

1. nồng độ thay đổi quá lớn có thể ảnh hưởng tới cơ chế phản ứng.
2. nồng độ đầu chọn khác nhau quá nhỏ (làm sai số lớn)

34

Các phương pháp xác định bậc phản ứng

Phương pháp tích phân (phương pháp thay thế)

- giả sử phản ứng có bậc 1:

$$\ln \frac{C_A}{C_{A,0}} = -k_1 t$$

- giả sử phản ứng có bậc 2:

$$\frac{1}{C_A} = k_2 t + \frac{1}{C_{A,0}} \text{ hoặc } \ln \frac{C_{A,0}}{C_A} = (C_{A,0} - C_{A,0})k_2 t + \ln \frac{C_{A,0}}{C_{A,0}}$$

- giả sử phản ứng bậc n=1:

$$\frac{1}{C_i^{n-1}} - \frac{1}{C_{0i}^{n-1}} = (n-1)k_n t$$

35

Các phương pháp xác định bậc phản ứng

Phương pháp thời gian chuyển hoá 1/q lượng chất phản ứng (q>1)

$$\text{Phản ứng bậc } n: W = -\frac{dC_i}{dt} = k_n C_i^n \rightarrow \frac{1}{C_i^{n-1}} - \frac{1}{C_{0i}^{n-1}} = (n-1)k_n t$$

$$\text{Khi } t=t_{1/q} \text{ thì } C_i = C_{A,0} - C_{A,0}/q = C_{A,0}(q-1)/q$$

$$\rightarrow \frac{q^{n-1}}{C_{A,0}^{n-1}(q-1)^{n-1}} - \frac{1}{C_{A,0}^{n-1}} = (n-1)k_n t_{1/q}/q$$

$$\rightarrow \frac{C_{A,0}^{1-n}}{(n-1)k_n} \left[\left(\frac{q}{q-1} \right)^{n-1} - 1 \right] = t_{1/q}/q$$

$$\rightarrow \frac{(1-q)k_n C_{A,0} + \ln q}{(1-q)k_n C_{A,0} + \ln q} = \ln t_{1/q}$$

36

Động học phản ứng phức tạp

Phản ứng thuận nghịch

Phản ứng song song

Phản ứng nối tiếp

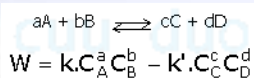
37

Quy tắc độc lập:

- Nếu trong hệ thống xảy ra một số phản ứng thì mỗi phản ứng trong đó đều **tuân theo ĐLTĐKL** và diễn ra **độc lập** nhau.
- Sự biến đổi tổng cộng của hệ là tổng của sự biến đổi độc lập đó.

38

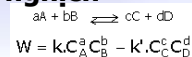
Phản ứng thuận nghịch



$t=0, C_C=C_D=0 \rightarrow W_{thuận} = \text{cực đại}$
 C_C, C_D tăng dần; C_A, C_B giảm dần theo thời gian
 \rightarrow thời điểm cân bằng $W=0$

39

Phản ứng thuận nghịch



thời điểm cân bằng $W=0$

$$\rightarrow k \cdot C_A^a C_B^b = k' \cdot C_C^c C_D^d \rightarrow K = \frac{k}{k'} = \left(\frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} \right)_{cb}$$

K: HSCB của phản ứng

40

Phản ứng thuận nghịch



$$t=0; x=0$$

$$t=t: C_A=C_{0A}-x; C_B=C_{0B}+x$$

$$t=\infty: x=X_{\infty}; C_{Acb}=C_{0A}-X_{\infty}; C_{Bcb}=C_{0B}+X_{\infty}$$

41

Phản ứng thuận nghịch

$$K = \frac{k_1}{k_1'} = \frac{C_{Bcb}}{C_{Acb}} = \frac{C_{0B} + X_{\infty}}{C_{0A} - X_{\infty}}$$

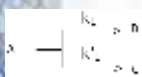
$$\rightarrow \ln \frac{(k_1 C_{0A} - k_1' C_{0B}) - (k_1 + k_1')x}{k_1 C_{0A} - k_1' C_{0B}} = -(k_1 + k_1')t$$

$$\rightarrow \frac{k_1 C_A - k_1' C_B}{k_1 C_{0A} - k_1' C_{0B}} = \exp[-(k_1 + k_1')t]$$

$$\rightarrow \ln \frac{X_{\infty} - x}{X_{\infty}} = -(k_1 + k_1')t$$

42

Phản ứng song song



$$t=0; C_{A0}=C_{B0}=0 \quad C_{A0}=C_A+C_B+C_C$$

$$\left. \begin{aligned} dC_A/dt &= -k_1 C_A \\ dC_B/dt &= k_1 C_A \end{aligned} \right\} \quad dC_C/dt = k_2 C_A \rightarrow C_C = C_{A0} k_2 / k_1$$

$$dC_A/dt + dC_B/dt = -dC_A/dt = -(k_1 + k_2) C_A \rightarrow \ln(C_{A0}/C_A) = -(k_1 + k_2)t$$

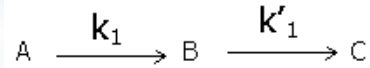
$$C_A = C_{A0} \exp[-(k_1 + k_2)t]$$

$$C_B = \frac{k_1}{k_1 + k_2} C_{A0} (1 - \exp[-(k_1 + k_2)t])$$

$$C_C = \frac{k_2}{k_1 + k_2} C_{A0} (1 - \exp[-(k_1 + k_2)t])$$

43

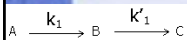
Phản ứng nối tiếp



B: **hợp chất trung gian**: nguyên tử, phân tử, gốc tự do có hoạt tính hoá học lớn hơn chất A.

44

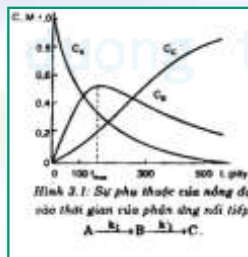
Phản ứng nối tiếp



$$C_A = C_{A0} \exp(-k_1 t)$$

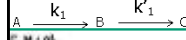
$$C_B = \frac{k_1}{k'_1 - k_1} C_{A0} (\exp(-k_1 t) - \exp(-k'_1 t))$$

$$C_C = C_{A0} \left(1 - \frac{k'_1 \exp(-k_1 t) + k_1 \exp(-k'_1 t)}{k'_1 - k_1} \right)$$



45

Phản ứng nối tiếp



$$t = t_{\max} : dC_B/dt = 0$$

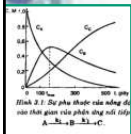
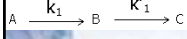
$$t = t_{\max} = \frac{\ln(k'_1/k_1)}{k'_1 - k_1}$$

$$C_{B,\max} = \frac{k_1 C_{A0}}{k'_1 - k_1} \left[\left(\frac{k'_1}{k_1} \right)^{\frac{k'_1}{k'_1 - k_1}} - \left(\frac{k'_1}{k_1} \right)^{\frac{k_1}{k'_1 - k_1}} \right]$$

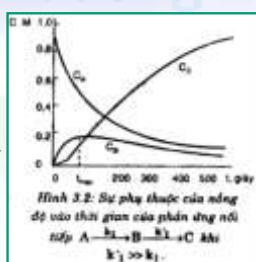
Hình 3.1: Sự phụ thuộc của nồng độ vào thời gian của phản ứng nối tiếp $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k'_1} C$.

46

Phản ứng nối tiếp

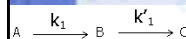


$$k'_1 \gg k_1$$

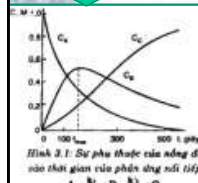


47

Phản ứng nối tiếp



$$C_C = C_{A0} \left(1 - \frac{k'_1 \exp(-k_1 t) + k_1 \exp(-k'_1 t)}{k'_1 - k_1} \right)$$



• Sản phẩm C: đồ thị có điểm uốn, trùng với thời điểm $C_{B,\max}$ sau đó C_C tăng nhanh: giai đoạn $t < t_{\max}$ là giai đoạn cảm ứng.

48

Ảnh hưởng của nhiệt độ lên tốc độ phản ứng

49

Quy tắc Van t'Hoff

Khi nhiệt độ tăng lên 10 độ thì tốc độ phản ứng hoá học tăng lên khoảng 2-4 lần.

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

γ : hệ số Van t'Hoff



Vant Hoff Jacobus
1852-1911

50

Phương trình Arrhenius:

$$\ln k = -\frac{B}{T} + C$$

B, C: hằng số **không phụ thuộc nhiệt độ**, đặc trưng cho từng phản ứng.

Dạng vi phân:

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

E_a : năng lượng hoạt hoá



Svante August Arrhenius
1859- 1927

51

Phương trình Arrhenius:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \rightarrow \ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln k_0$$

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

$$\ln \frac{k_{T2}}{k_{T1}} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T2} - \frac{1}{T1} \right)$$

52

PHẢN ỨNG XÚC TÁC

53

Nội dung

1. Các khái niệm
2. Phản ứng xúc tác đồng thể
3. Phản ứng xúc tác dị thể
4. Phản ứng xúc tác enzyme (TỰ ĐỌC)
5. Các thuyết phản ứng xúc tác (TỰ ĐỌC)

54

Định nghĩa sự xúc tác

Sự xúc tác:

Hiện tượng làm **thay đổi tốc độ phản ứng** gây ra do tác dụng của 1 chất gọi là xúc tác. Những phản ứng như thế gọi là phản ứng xúc tác.

Chất xúc tác (Ostwald):

chất mà sự có mặt của nó làm **thay đổi tốc độ phản ứng, lượng của nó không thay đổi** và không xuất hiện trong phương trình tỷ lượng, nhưng có mặt trong phương trình tốc độ.

55

Phân loại

Dựa vào dấu hiệu pha của chất phản ứng và xúc tác, có thể phân loại như sau:

-Xúc tác đồng thể: chất xúc tác và chất phản ứng cùng pha với nhau. Ví dụ: $\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ xúc tác là NO

-Xúc tác dị thể: chất xúc tác và chất phản ứng khác pha nhau, phản ứng xúc tác diễn ra trên bề mặt phân chia pha. Ví dụ: $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ xúc tác là Pt

56

Đặc điểm của hiện tượng xúc tác

1. **Thay đổi đường phản ứng có năng lượng hoạt hoá thấp hơn** → làm tăng tốc độ phản ứng.
2. **Có tính chọn lọc**
3. **Không làm thay đổi hằng số cân bằng của phản ứng**

57

Đặc trưng chung của tác dụng xúc tác

Năng lượng hoạt hóa

Tốc độ phản ứng tăng là do chất xúc tác hướng phản ứng tiến hành theo con đường mới có năng lượng hoạt hóa nhỏ hơn

$$W = k \cdot f(C) \quad k = k_0 \cdot e^{-E/RT}$$

□ **Phản ứng xúc tác đồng thể:** k_0 đặc trưng cho

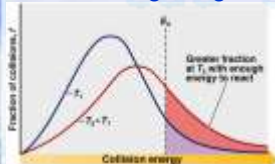
- tần số va chạm của phân tử
- entropy hoạt hóa
- sự định hướng của va chạm

□ **Phản ứng xúc tác dị thể:** k_0 đặc trưng cho

- entropy hoạt hóa
- số lượng các trung tâm hoạt động dẫn đến phản ứng

58

Đặc trưng chung của tác dụng xúc tác Năng lượng hoạt hóa

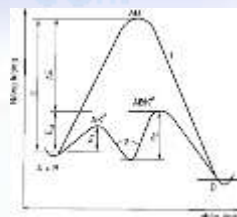
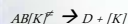
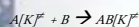
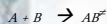


Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng



59

Đặc trưng chung của tác dụng xúc tác Năng lượng hoạt hóa



60

Các khái niệm

Đặc trưng chung của tác dụng xúc tác
Năng lượng hoạt hóa

$W = k \cdot f(C)$

$k_{xt} = k_{0,xt} \cdot e^{-E_{xt}/RT}$

$\frac{k_{xt}}{k} = \frac{k_{0,xt}}{k_0} \times \frac{e^{-E_{xt}/RT}}{e^{-E/RT}} = \frac{k_{0,xt}}{k_0} \times e^{\Delta E/RT}$

$\Delta E = E - E_{xt}$

61

Các khái niệm

Đặc trưng chung của tác dụng xúc tác
Năng lượng hoạt hóa

Vi dụ: $H_2 (k) + I_2 (k) \leftrightarrow 2HI (k)$

Thực nghiệm cho thấy:

- Nếu không có CXT → phản ứng có năng lượng hoạt hóa $E_a = 44$ Kcal/mol
- CXT: Au → $E_a = 25$ Kcal/mol
- CXT: Pt → $E_a = 14$ Kcal/mol

62

Các khái niệm

Xúc tác & cân bằng nhiệt động

$A \xrightleftharpoons[k'_1]{k_1} B$ $K_{cb_1} = \frac{k_1}{k'_1}$

$A + xt \xrightleftharpoons[k'_2]{k_2} B + xt$ $K_{cb_2} = \frac{k_2}{k'_2}$

$K_{cb_2} = \frac{k_2}{k'_2} = \frac{[B]_{xt}[xt]}{[A]_{xt}[xt]} = \frac{[B]_{xt}}{[A]_{xt}} = \frac{k_1}{k'_1} = K_{cb_1}$

Xúc tác không làm thay đổi hằng số cân bằng của phản ứng
 $\Delta G = -RT \ln K_p = const \rightarrow$ Trạng thái đầu và cuối không đổi

63

Các khái niệm

Xúc tác & cân bằng nhiệt động

Phản ứng thuận nghịch:

- Chất xúc tác không làm thay đổi mức độ cân bằng - làm cho phản ứng **nhANH đAT tOI trẠNG thÁI cÂN bẰNG**
- Chất xúc tác làm tăng vận tốc phản ứng - tăng vận tốc phản ứng thuận bao nhiêu lần thì cũng làm tăng vận tốc phản ứng nghịch lên bấy nhiêu lần

64

Các khái niệm

Đặc trưng chung của tác dụng xúc tác
Tính chọn lọc

Chọn lọc sản phẩm:

- xúc tác khác nhau sẽ cho các sản phẩm chính khác nhau

C_2H_5OH reaction conditions and products:

- $Al_2O_3, 350^\circ C \rightarrow C_2H_4 + H_2O$
- $Cu, 2000^\circ C \rightarrow CH_3CHO + H_2$
- $ZnO/Cr_2O_3, 400^\circ C \rightarrow CH_2=CH-CH=CH_2 + H_2 + H_2O$
- Cu hoạt động $\rightarrow CH_3COCH_3 + CO + 3H_2O$
- $Na \rightarrow C_2H_5OH + H_2O$
- $Al_2O_3, 250^\circ C \rightarrow (C_2H_5)_2O + H_2O$

65

Các khái niệm

Đặc trưng chung của tác dụng xúc tác
Tính chọn lọc

CO/H_2 reaction conditions and products:

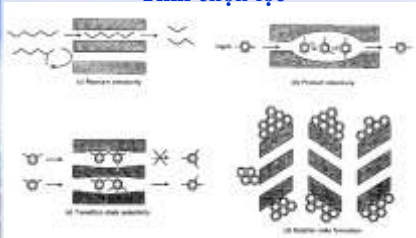
- $Ni \rightarrow CH_4 + H_2O$ (Metan hoá)
- $Cu/Cr/Zn$ oxide $\rightarrow CH_3OH$ (Tổng hợp metanol)
- $Fe, Co \rightarrow C_2H_5OH + H_2O$ (Tổng hợp Fischer-Tropsch)
- Rh cluster $\rightarrow CH_2(OH)-CH_2(OH)$ (Tổng hợp glycol)

Các phản ứng sử dụng khí tổng hợp

66

Các khái niệm

Đặc trưng chung của tác dụng xúc tác Tính chọn lọc



67

Các khái niệm

Các yếu tố ảnh hưởng đến sự xúc tác

1. Nhiệt độ
2. Áp suất
3. Nồng độ tác chất trong bình phản ứng
4. Tốc độ thể tích và thời gian lưu của những chất phản ứng trên bề mặt chất rắn.
5. Ảnh hưởng của dung môi
6. Những điều kiện tổng hợp xúc tác

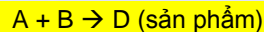
68

Phản ứng xúc tác đồng thể

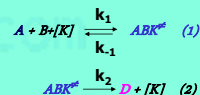
69

Phản ứng xúc tác đồng thể

Động học phản ứng xúc tác đồng thể



Cơ chế phản ứng:



Phương trình động học:

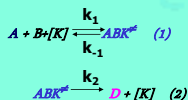
$$W = \frac{d[D]}{dt} = k_2[ABK^*]$$

70

Phản ứng xúc tác đồng thể

Động học phản ứng xúc tác đồng thể

Trường hợp 1:



(1) đạt cân bằng nhanh ($k_1 \gg k_2$)

ABK*: phức kiểu Arrhenius, nồng độ trong hỗn hợp đáng kể

$$K^* = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[ABK^*]}{[A][B][K]}$$

$$[ABK^*] = K^*[A][B][K]$$

71

Phản ứng xúc tác đồng thể

Động học phản ứng xúc tác đồng thể

Trường hợp 1

$$\text{Do: } [K] = [K]_0 - [ABK^*]$$

$$[ABK^*] = K^*[A][B][K]$$

$$[K] = \frac{[K]_0}{1 + K^*[A][B]}$$

$$W = k_2[ABK^*] = \frac{k_2 \cdot K^*[A][B][K]_0}{1 + K^*[A][B]}$$

72

Phản ứng xúc tác đồng thể

Động học phản ứng xúc tác đồng thể

Trường hợp 1

$$W = k_2[ABK^*] = \frac{k_2 \cdot K^* [A] \cdot [B] \cdot [K]_0}{1 + K^* [A] \cdot [B]}$$

Tốc độ tỉ lệ thuận với nồng độ đầu của chất xúc tác

73

Phản ứng xúc tác đồng thể

Động học phản ứng xúc tác đồng thể

Trường hợp 1

$$W = k_2[ABK^*] = \frac{k_2 \cdot K^* [A] \cdot [B] \cdot [K]_0}{1 + K^* [A] \cdot [B]}$$

$$\frac{1}{W} = \frac{1}{k_2 \cdot K^* [K]_0} [A] \cdot [B] + \frac{1}{k_2 \cdot [K]_0}$$

74

Phản ứng xúc tác đồng thể

Động học phản ứng xúc tác đồng thể

Trường hợp 2:

ABK^* có khả năng phản ứng cao

$$A + B + [K] \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} ABK^* \quad (1)$$

$$ABK^* \xrightarrow{k_2} D + [K] \quad (2)$$

PP nồng độ ổn định: $\frac{d[ABK^*]}{dt} = 0$

$$\frac{d[ABK^*]}{dt} = k_1 \cdot [A] \cdot [K] \cdot [B] - k_{-1} \cdot [ABK^*] - k_2 \cdot [ABK^*] = 0$$

$$[ABK^*] = \frac{k_1 [A][B][K]}{k_{-1} + k_2}$$

75

Phản ứng xúc tác đồng thể

Động học phản ứng xúc tác đồng thể

Trường hợp 2

Do: $[K] = [K]_0 - [ABK^*]$

$$[ABK^*] = \frac{k_1 [A][B][K]}{k_{-1} + k_2}$$

$$[K] = \frac{(k_{-1} + k_2)[K]_0}{k_{-1} + k_2 + k_1 [A][B]}$$

$$W = k_2[ABK^*] = \frac{k_1 \cdot k_2 [A] \cdot [B] \cdot [K]_0}{k_{-1} + k_2 + k_1 [A] \cdot [B]}$$

76

Phản ứng xúc tác đồng thể

Động học phản ứng xúc tác đồng thể

Trường hợp 2

$$W = k_2[ABK^*] = \frac{k_1 \cdot k_2 [A] \cdot [B] \cdot [K]_0}{k_{-1} + k_2 + k_1 [A] \cdot [B]}$$

Tốc độ tỉ lệ thuận với nồng độ đầu của chất xúc tác

77

Phản ứng xúc tác đồng thể

Động học phản ứng xúc tác đồng thể

Trường hợp 2

$$W = k_2[ABK^*] = \frac{k_1 \cdot k_2 [A] \cdot [B] \cdot [K]_0}{k_{-1} + k_2 + k_1 [A] \cdot [B]}$$

Nếu: $k_2 \gg k_{-1}[A][B] + k_{-1}$

ABK^* : phức kiểu Van't Hoff, nồng độ trong hỗn hợp rất nhỏ

$$W = k_2[ABK^*] = k_1 \cdot [A] \cdot [B] \cdot [K]_0$$

78

PHẢN ỨNG XÚC TÁC DỊ THỂ

79

Phản ứng xúc tác dị thể

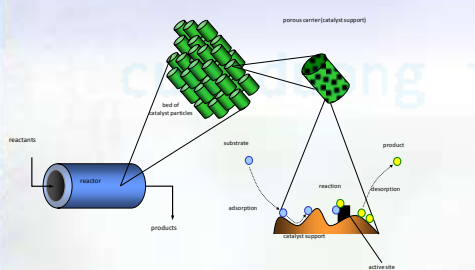
Ví dụ xúc tác



80

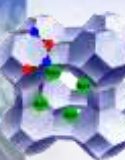
Phản ứng xúc tác dị thể

OXIT ĐƠN

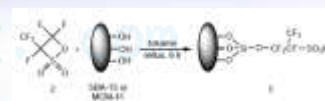


81

Phản ứng xúc tác dị thể



Vật liệu zeolite

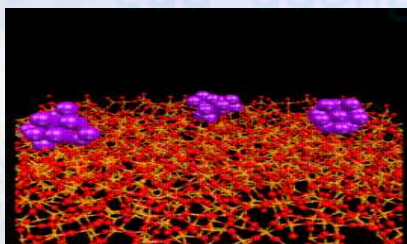


Đưa nhóm chức lên bề mặt vật liệu

82

Phản ứng xúc tác dị thể

Tẩm chất hoạt động lên chất mang



83

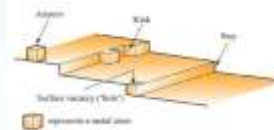
Phản ứng xúc tác dị thể

Khái niệm và đặc điểm

Chất xúc tác dị thể: ở khác pha với chất phản ứng
Thường là chất rắn và phản ứng xảy ra trên bề mặt
→ quá trình chuyển chất đóng vai trò quan trọng

Hoạt tính xúc tác phụ thuộc:

- Độ lớn bề mặt
- Tính chất của bề mặt
- Cấu tạo của bề mặt
- Trạng thái của bề mặt



84

Phản ứng xúc tác dị thể

Đặc điểm của phản ứng xúc tác dị thể

- Nhiều giai đoạn
- Thể hiện tính chọn lọc cao

85

Phản ứng xúc tác dị thể

Các đặc trưng cơ bản của xúc tác dị thể



Figure 19-4. Steps in a heterogeneous catalytic reaction.

1. Chuyển chất đến bề mặt phân chia pha
2. Hấp phụ chất phản ứng
3. Phản ứng hóa học trên bề mặt
4. Giải hấp phụ sản phẩm phản ứng
5. Chuyển sản phẩm khỏi bề mặt

Có nhiều giai đoạn

86

Phản ứng xúc tác dị thể

Tính chất nhiều giai đoạn



Giai đoạn chậm nhất sẽ quyết định quá trình

87

Phản ứng xúc tác dị thể

Tính chất nhiều giai đoạn

1. Chuyển chất đến bề mặt phân chia pha
2. Hấp phụ chất phản ứng
3. Phản ứng hóa học trên bề mặt
4. Giải hấp phụ sản phẩm phản ứng
5. Chuyển sản phẩm khỏi bề mặt

Khuếch tán ngoài

Khuếch tán trong

88

Phản ứng xúc tác dị thể

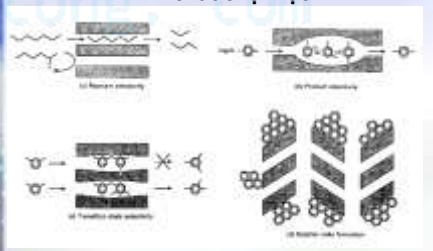
Tính chất nhiều giai đoạn

Quá trình diễn ra ở miền khuếch tán (khuếch tán không chế)	Quá trình không chế: Khuếch tán ngoài
Quá trình diễn ra ở miền động học (phản ứng không chế)	Quá trình không chế: phản ứng hóa học

89

Phản ứng xúc tác dị thể

Tính chất chọn lọc



90

Phản ứng xúc tác dị thể

Điều kiện cần để có phản ứng xúc tác: phải có sự hấp phụ tác chất trên bề mặt

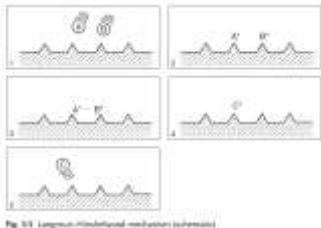


Fig. 5-3 Langmuir-Hinshelwood mechanism (schematic)

91

Phản ứng xúc tác dị thể

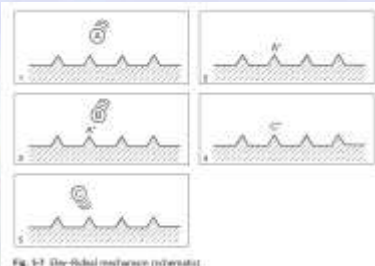
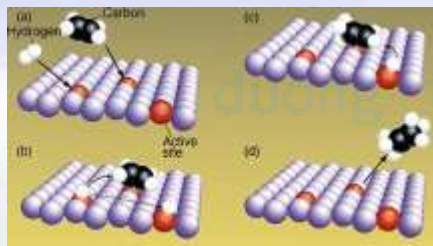


Fig. 5-7 Eley-Rideal mechanism (schematic)

92

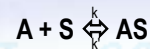
Phản ứng xúc tác dị thể



93

Phản ứng xúc tác dị thể

Hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir



Hấp phụ thuận nghịch và đạt cân bằng. Theo Langmuir khi hấp phụ ở pha khí cân bằng:

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP}$$

$K = k/k'$: hệ số hấp phụ

P : áp suất riêng phần của khí

θ tỉ số bề mặt bị che phủ

94

Phản ứng xúc tác dị thể

Hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

Nếu có 02 khí A, B hấp phụ trên bề mặt chất xúc tác thì khi cân bằng:

$$\theta_a = \frac{K_a P_a}{1 + K_a P_a + K_b P_b}$$

$$\theta_b = \frac{K_b P_b}{1 + K_a P_a + K_b P_b}$$

K_a, K_b : hệ số hấp phụ chất A, B

P_a, P_b : áp suất riêng phần của khí A, B

θ_a, θ_b : tỉ số bề mặt bị che phủ bởi A, B

95

Phản ứng xúc tác dị thể

Hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich

Trong nhiều trường hợp, nhiệt hấp phụ ở các trung tâm hấp phụ không đồng nhất. Có thể sử dụng phương trình thực nghiệm Freundlich:

$$\theta = b.P^{1/n}$$

$$\ln \theta = \ln b + \frac{1}{n} \ln P$$

P : áp suất riêng phần của khí

θ tỉ số bề mặt bị che phủ

B, n : hằng số thực nghiệm

96

Tốc độ của phản ứng XTDT

$$W = \frac{1}{v_i \cdot S} \cdot \frac{dn_i}{dt}$$

n_i : số mol chất i
 S : bề mặt chất xúc tác
 v_i : hệ số tỉ lượng

97

Tốc độ của phản ứng XTDT

Ví dụ: **$A \rightarrow A'$** ($v = 1, \Delta v = 0$)

$$\vec{W} = \vec{k} \cdot \theta_A$$

Nếu A, A' cũng hấp phụ theo cơ chế Langmuir:

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_{A'} p_{A'}} \rightarrow \vec{W} = \frac{\vec{k} \cdot K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_{A'} p_{A'}}$$

98

Tốc độ của phản ứng XTDT

Ví dụ: **$A \rightarrow A'$**

$$\vec{W} = \frac{\vec{k} \cdot K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_{A'} p_{A'}}$$

Nếu A, A' hấp phụ yếu: $1 \gg K_A p_A + K_{A'} p_{A'}$

$$\vec{W} = \vec{k} \cdot K_A p_A = K_N p_A \quad \text{Phản ứng bậc nhất}$$

99

Tốc độ của phản ứng XTDT

Ví dụ: **$A \rightarrow A'$**

$$\vec{W} = \frac{\vec{k} \cdot K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_{A'} p_{A'}}$$

Nếu A' hấp phụ yếu: $1 + K_A p_A \gg K_{A'} p_{A'}$

$$\vec{W} = \frac{\vec{k} \cdot K_A p_A}{1 + K_A p_A}$$

100

Tốc độ của phản ứng XTDT

Ví dụ: **$A \rightarrow A'$**

$$\vec{W} = \frac{\vec{k} \cdot K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_{A'} p_{A'}}$$

Nếu A hấp phụ mạnh, A' hấp phụ yếu: $K_A p_A \gg 1 + K_{A'} p_{A'}$

$$\vec{W} = \vec{k} \quad \text{Phản ứng bậc 0}$$

101

Tốc độ của phản ứng XTDT

Ví dụ: **$A \rightarrow A'$**

$$\vec{W} = \frac{\vec{k} \cdot K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_{A'} p_{A'}}$$

Nếu A hấp phụ yếu, A' hấp phụ mạnh: $K_{A'} p_{A'} \gg 1 + K_A p_A$

$$\vec{W} = \frac{\vec{k} \cdot K_A p_A}{K_{A'} p_{A'}}$$

Sản phẩm kim hãm
phản ứng

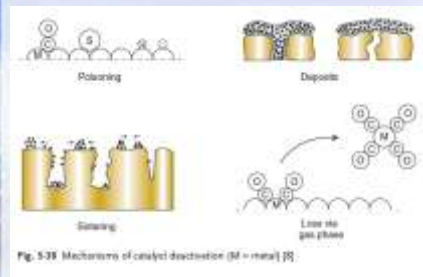
102

Hiện tượng đầu độc

- Làm mất hoàn toàn hay một phần hoạt tính xúc tác dưới tác dụng của một lượng không lớn chất độc
- Phụ thuộc độ tinh khiết của xúc tác và chất phản ứng
- Đầu độc có tính chất chọn lọc
- Đầu độc có thể do làm giảm $k_{0,xt}$ mà không làm thay đổi $E_{0,xt}$

103

Hiện tượng đầu độc



104

Hai loại đầu độc

- Đầu độc thực:
 - Không thuận nghịch
 - tương tác hóa học hoặc hấp phụ đặc trưng giữa chất đầu độc và CX
- Đầu độc tạm thời:
 - thuận nghịch
 - chỉ che lấp các trung tâm hoạt động



105