

n Văn Nhân

## HIỆU ỨNG BÙ TRỪ CÔNG ĐỘNG HÓA HỌC

### I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong phương trình Arrhenius

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad (1)$$

đó  $k$  - hằng số tốc độ phản ứng;  $k_0$  - thừa số trước hàm mũ;  
 $E$  - năng lượng hoạt hóa;  $T$  - nhiệt độ;  $R$  - hằng số khí, hai đại lượng  $E$  và  $k_0$  là những đặc  
 trưng của phản ứng. Sự tính toán cho thấy một sự chênh lệch dù không lớn của  $E$  cũng dẫn đến  
 sự chênh lệch rất lớn về tốc độ phản ứng. Chẳng hạn nếu hai phản ứng có  $E$  chênh nhau 10  
 kJ/mol và nếu  $k_0$  như nhau thì

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{k_0 e^{-E_1/RT}}{k_0 e^{-E_2/RT}} = e^{(E_2 - E_1)/RT} = e^{10.000/2T}$$

Cho  $T = 500K$  ta có

$$\frac{k_1}{k_2} = e^{10} = 2,18.10^4$$

Nay nhiều các số liệu thực nghiệm rất phong phú cho thấy khi so sánh tốc độ của các phản  
 ứng tự của những hợp chất tương tự, thì tốc độ của chúng thường chênh nhau ít mặc dầu  
 chênh nhau đáng kể.

Để giải thích hiện tượng này người ta đã đưa ra hệ thức

$$\lg k_0 = \alpha E + \beta \quad (2)$$

đó  $\alpha$  và  $\beta$  là các hằng số đặc trưng cho các phản ứng so sánh. Hệ thức (2) được gọi là hiệu  
 ứng bù trừ, thể hiện sự đồng biến của  $E$  và  $k_0$ . Như vậy một phản ứng có  $E$  bé thì sẽ ra tốc độ  
 lớn, nhưng  $E$  bé kéo theo  $k_0$  bé (hệ thức 2) làm cho  $k$  trở nên bé (hệ thức 1). Hệ thức (2)  
 constable F. H. đưa ra đầu tiên năm 1925 [1] và sau đó được Cremer E [2] gọi là "hiệu ứng  
 bù", với ý nghĩa  $E$  lớn thì  $k_0$  cũng lớn và ngược lại, như vậy là bù trừ lẫn nhau.

Một số tác giả có tên tuổi đánh giá cao ý nghĩa của hiệu ứng bù trừ. Ví dụ Sachwab G. M.  
 đây là định luật thứ ba của động hóa học (hai định luật đầu là định luật tác dụng khối  
 lượng và định luật Arrhenius (1) đã nêu). Hinshelwood C. N. [4] (Giải thưởng Nobel về Hóa học  
 1956) cho đây là một quy luật cơ bản của động hóa học, mặc dầu chưa rõ nguồn gốc.

Trong những năm gần đây nhiều tác giả đã đưa ra nhiều cách giải thích khác nhau về hiệu  
 ứng bù trừ [5, 6]. Trong bài báo này chúng tôi nêu một số luận cứ của mình về hệ thức (2) đối  
 với các phản ứng xúc tác dị thể.

## II. "HIỆU ỨNG BÙ TRỪ" THỰC VÀ BIỂU KIẾN

Tốc độ phản ứng xúc tác dị thể có thể biểu diễn bởi phương trình

$$W = k \prod_i p_i^{n_i} \theta_0^r$$

trong đó  $k$  - hằng số tốc độ phản ứng;  $P_i$  - áp suất riêng của chất phản ứng  $i$  trong pha hơi phần bề mặt tự do;  $n_i$  và  $r$  - các bậc phản ứng;  $\prod$  - ký hiệu tích.

Thông thường trong thực nghiệm, từ sự phụ thuộc  $W = f(T)$  người ta xác định được lượng hoạt hóa biểu kiến  $E_{bh}$

$$E_{bh} = RT^2 \left( \frac{\partial \ln W}{\partial T} \right)_{p_i = \text{const}}$$

chứ không phải năng lượng hoạt hóa thực  $E$ :

$$E = ET^2 \frac{\partial \ln k}{\partial T}$$

Nếu lưu ý rằng nói chung  $n_i = f(T, P_i)$  thì từ (3) - (5) ta dễ dàng rút ra hệ thức:

$$E_{bh} = E + ET^2 \sum_i \ln p_i \frac{dn_i}{dT} + RT^2 \cdot r \cdot \frac{d \ln \theta_0}{dT} = E + \Delta E$$

Đến lượt thừa số  $k_0$ , thường không có phương pháp xác định độc lập, mà được tính từ độ phản ứng và năng lượng hoạt hóa

Từ (3) ta có:

$$\ln W = \ln k + \ln f(\theta)$$

trong đó

$$f(\theta) = \prod_i p_i^{n_i} \theta_0^r \quad (\text{thừa số nồng độ});$$

Lấy loga phương trình (1) ta có:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT}$$

Kết hợp (7) và (8) được:

$$\ln k_0 = \ln W - \ln f(\theta) + \frac{E}{RT}$$

Thừa số  $k_0$  xác định theo (9) là  $k_0$  thực:

Tuy nhiên giá trị năng lượng hoạt hóa thực  $E$  thường không được biết, khi tính  $k_0$  thay cho  $E$  thực người ta lấy giá trị  $E_{bh}$ , và do đó nhận được không phải  $k_0$  thực, mà là biểu kiến.

$$(\ln k_0)_{bh} = \ln W - \ln f(\theta) + \frac{E_{bh}}{RT}$$

Từ (6), (9), (10) ta nhận được

$$(\lg k_0)_{bh} = \lg k_0 - \frac{e}{2,3RT} + \frac{E_{bh}}{2,3RT}$$

Từ (11) ta thấy  $(\lg k_0)_{bh}$  phụ thuộc tuyến tính vào  $E_{bh}$ , và vì  $E_{bh}$  thay đổi tùy thuộc kiện thí nghiệm, do đó  $(\lg k_0)_{bh}$  cũng thay đổi theo, đưa đến sự xuất hiện "hiệu ứng bù trừ hay biểu kiến."

Viết hệ thức (11) dưới dạng hệ thức (2) ta có:

$$(\lg k_0)_{bh} = \alpha E_{bh} + \beta$$

với

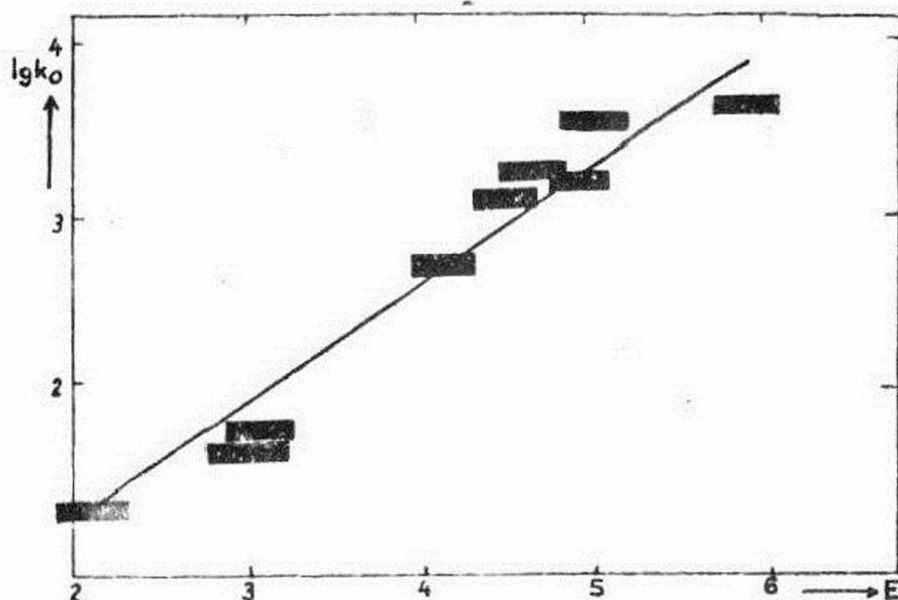
$$\alpha = \frac{1}{2,3RT} \quad \text{và} \quad \beta = \lg k_0 - \frac{E}{2,3RT}$$

### Kiểm tra thực nghiệm

Để kiểm tra hệ thức (12) chúng tôi đã tiến hành xác định  $E_{bh}$  và  $(k_0)_{bh}$  của phản ứng hóa xyclohexen trên chất xúc tác kim loại Pt [7]. Kết quả được trình bày trên hình 1. Nhận luận ở trên là đúng thì hệ số  $\alpha_{th}$  lý thuyết tính theo phương trình (13) phải trùng với

là đường biểu diễn  $\alpha_{11}$  trên hình 1. Phản ứng hidro hóa đã tiến hành trong khoảng nhiệt độ 30-80°C, vì vậy

$$\alpha_{11} = \frac{1}{2,3RT} = 6 - 7 \cdot 10^{-4}$$



Hình 1  
Hidro hóa xyclohexen trên Pt, T = 30-80°C.  
Sự phụ thuộc  $(\lg k_0)_{bk}$  vào  $E_{bk}$ , Kcal/mol.

Bảng 1

Phản ứng	Nhiệt độ, °C	$\alpha \cdot 10^4$		Tác giả
		Lý th.	Th. ngh.	
Hydro hóa C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> trên Pt	30-80	6-7	7	Trần Văn Nhân [7]
Trao đổi C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> trên Pt	40-100	5,8-6,9	5	Paravano [8]
Trao đổi CH <sub>4</sub> + D <sub>2</sub>	100-150	5,1-5,8	4,9	Mc Kee [9]
CH <sub>3</sub> OH → 2H <sub>2</sub> + CO	~ 300	~ 3,8	3	Schekter [10]
Loại hydro các alcol	~ 300	~ 3,8	3	Balandin [11, 12]
Loại hydro hydro-cácbon	200-300	3,8-4,6	4	Balandin [13]
Loại hydro các amin	~ 300	~ 3,8	2,5-4	Balandin [14]
HCOOH → H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	300-500	2,8-3,8	2,7-3,3	Schwab [15]
Phân hủy C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH; HCOOH	~ 350	~ 3,5	3,7	Schwab [16]
Xeton hóa axit	300-470	2,9-3,8	3	Ngô Thị Thuận [17]
Xeton hóa CH <sub>3</sub> COOH	300-500	2,8-3,2	2,7-3	Rubinstein [18]
Oxi hóa hydro cacbon	300-400	3,2-3,8	3,7	Margolis [19]
Oxi hóa i-octan	~ 340	~ 4	3,6	Roginskii [20]

Mặt khác, từ độ dốc của đường thẳng trên hình 1 ta tính được

$$\alpha_{tn} = \frac{\Delta(\lg k_0)_{bk}}{\Delta E_{bk}} = 7 \cdot 10^{-4}.$$

Ta thấy 2 giá trị trùng khớp với nhau trong phạm vi sai số thí nghiệm.

Chúng tôi cũng đã dựa vào số liệu thực nghiệm của nhiều tác giả khác để kiểm tra hệ thức (12). Các kết quả so sánh  $\alpha_{1t}$  và  $\alpha_{tn}$  được nêu ra ở bảng 1. Từ bảng 1 ta thấy rằng các giá trị lý thuyết và thực nghiệm xấp xỉ nhau. Điều này chứng minh rằng quan hệ giữa  $E$  và  $k_0$  thể hiện bởi hệ thức (2) hoặc (12) là bắt nguồn từ phương pháp tính toán các đại lượng đó. Còn vấn đề có tồn tại hay không của "hiệu ứng bù trừ" thực vẫn là vấn đề tranh luận và chưa sáng rõ.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Constable F. H., Proc. Roy. Soc., A 108, 355 (1925).
2. Кремер Е. Катализ, Электронные явления, ИЛ, М., 1958, стр. 86.
3. Schwab G. M., Proc. "Intern. Congr. of Pure a. appl. Chem. London, 1947".
4. Hinselwood C. N., J. Chem. Soc, 694 (1947).
5. Cremer E. Allgen. U., Prakt. chem., B. 18, No 6, S 173-177 (1967).
6. Киперман С. Л., Основы химической кинетики в гетерогенной катализе, М., 1979, стр. 108.
7. Trần Văn Nhân, Luận án phó tiến sĩ, МГУ, 1966, tr. 102.
8. Brundage J. A., Paravano G., J. of Catalysis, 2, 380 (1963).
9. Mc Kee D. W., Norton F. J., J. of Catalysis, 3, 252 (1964).
10. Шехтер А. Б., Мошковский Ю. Ш., ДАН СССР, 89, 1075 (1953).
11. Галандин А. А., Мультиплетная теория катализа, Ч. 2, МГУ, 1964.
12. Юя Ци Цюань, Luận án phó tiến sĩ, ИОХ, М., 1961.
13. Баландин А. А., ЖФХ, 4, 257 (1933).
14. Баландин А. А., ЖФХ, 31, 754 (1957).
15. Schwab G. M., Trans. Farad. Soc., 42, 689 (1946).
16. Schwab G. M. Schwab agallidis e., J. Am. Chem. Soc., 71, 1807 (1949).
17. Ngô Thị Thuận, Luận án phó tiến sĩ, МГУ, 1965.
18. Рубинштейн А. М., Якерсон В. И., Кинетика и катализ, 2, 118 (1961).
19. Марголис Л. Я., Тодес О. М., Сб. "Проблемы кинетики и катализа". БИ Гетерогенный катализ, М., Изд. АН СССР, 1949, стр. 281.
20. Рогинский С. З., Кинетика и катализ, I, 15 (1960).

Tran Van Nhan

### SUR "L'EFFET DE COMPENSATION" DANS LA CINÉTIQUE CHIMIQUE

On appelle "effet de compensation" la relation linéaire de la forme  $\lg k_0 = \alpha E + \beta$ , où  $E$  - l'énergie d'activation,  $k - 0$  - le facteur de fréquence de la réaction. Il est montré que cette relation est provoquée par la méthode de détermination de  $E$  et de  $k_0$  plutôt que par l'existence d'un vrai effet de compensation.

Bộ môn Hóa Lý-DHTH Hà Nội

Nhận ngày 1-12-1990