

## NGHIÊN CỨU ĐỘNG HỌC PHẢN ỨNG CATALAZA ĐƯỢC XÚC TÁC BẰNG PHỨC CỦA $\text{Co}^{2+}$ VỚI AXETYLAXETON (Acac) TRONG HỆ: $\text{H}_2\text{O} - \text{Co}^{2+} - \text{Acac} - \text{H}_2\text{O}_2$ (1)

Lê Văn Huỳnh<sup>1</sup>, Nguyễn Văn Xuyên<sup>2</sup>, Nguyễn Minh Tuyên<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Kinh tế - Kỹ thuật Công nghiệp

<sup>2</sup>Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội

<sup>3</sup>Trường Đại học Xây dựng Hà Nội

Đền Tòa soạn 18-10-2010

### Abstract

In this paper, kinetics of  $\text{H}_2\text{O}_2$  decomposition reaction (catalaza reaction), catalyzed by complex of  $\text{Co}^{2+}$  ion with axetylaxeton (Acac) has been studied. Rate of the reaction depends on different factors such as pH, initial concentration of reactants in the system:  $\text{H}_2\text{O} - \text{Co}^{2+} - \text{Acac} - \text{H}_2\text{O}_2$ . On the base of these studied results the kinetic rule of the reaction has been established.

### 1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Nghiên cứu chi tiết các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình phân huỷ  $\text{H}_2\text{O}_2$  của hệ (1), thiết lập biểu thức động học cho quá trình phân huỷ  $\text{H}_2\text{O}_2$ , để từ đó làm cơ sở cho những ứng dụng các tính chất mới của xúc tác phức vào thực tiễn, tạo ra những công nghệ sản xuất mới, sạch, thân thiện với môi trường mang lại hiệu quả kinh tế cao, đó là một trong những hướng mới cần được nghiên cứu một cách có hệ thống. Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu không ngoài mục đích trên.

### 2. THỰC NGHIỆM

Các hoá chất sử dụng trong hệ có độ sạch PA; Dung dịch  $\text{CoSO}_4$  được dùng để tạo  $\text{Co}^{2+}$ ; chất oxi hoá là  $\text{H}_2\text{O}_2$ , axetylaxeton  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$  (Acac) đóng vai trò ligand tạo phức với  $\text{Co}^{2+}$ ; phương pháp động học được sử dụng để nghiên cứu; dùng dung dịch  $\text{HClO}_4$  và  $\text{NaOH}$  để điều chỉnh độ pH cần thiết; độ pH của dung dịch phản ứng được đo trên máy pH-meter loại Delta-320; nhiệt độ của bình phản ứng được giữ không đổi ( $30 \pm 0,1^\circ\text{C}$ ) nhờ máy ổn nhiệt U10 [1, 2, 5].

Phản ứng được tiến hành như sau: Cho vào bình phản ứng dung môi là  $\text{H}_2\text{O}$  cất 2 lần, các dung dịch  $\text{Co}^{2+}$  và Acac, điều chỉnh độ pH cần thiết, hỗn hợp phản ứng được khuấy trộn liên tục bằng máy khuấy từ MM3M, trong khoảng thời gian từ 2-3 phút để tạo điều kiện cho quá trình tạo phức chất xúc tác. Thời điểm bắt đầu cho  $\text{H}_2\text{O}_2$  vào bình phản ứng được coi là mốc bắt đầu xảy ra quá trình phân huỷ.

phân huỷ. Tổng thể tích dung dịch nghiên cứu là 30 ml. Theo dõi tốc độ quá trình phân huỷ  $\text{H}_2\text{O}_2$  trong hệ, bằng thể tích khí  $\text{O}_2$  thoát ra đọc trên Buret ở các thời điểm khác nhau, phép đo tại mỗi thời điểm được lặp đi lặp lại 3 lần để lấy giá trị trung bình  $V^{02}$  [1, 2, 4, 5].

Tốc độ phản ứng được xác định bằng cách đo thể tích  $\text{O}_2$  thoát ra đọc trên Buret của thiết bị đo theo thời gian và được tính theo công thức:

$$W^{02} = \frac{\Delta V^{02}}{24,9 \cdot V_{dd} \cdot \Delta \tau} \quad (2)$$

Trong đó: 24,9 là hệ số chuyển đổi thể tích ở  $30^\circ\text{C}$ ;

$V_{dd} = 30$  ml – Tổng thể tích dung dịch phản ứng;

$\Delta V^{02}$  (ml) – Thể tích  $\text{O}_2$  thu được sau khoảng thời gian  $\Delta \tau$ .

Bậc phản ứng riêng  $n_i$  được xác định theo sự phụ thuộc  $-\lg W^{02}$  vào  $-\lg C_i$ .

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Ảnh hưởng của pH

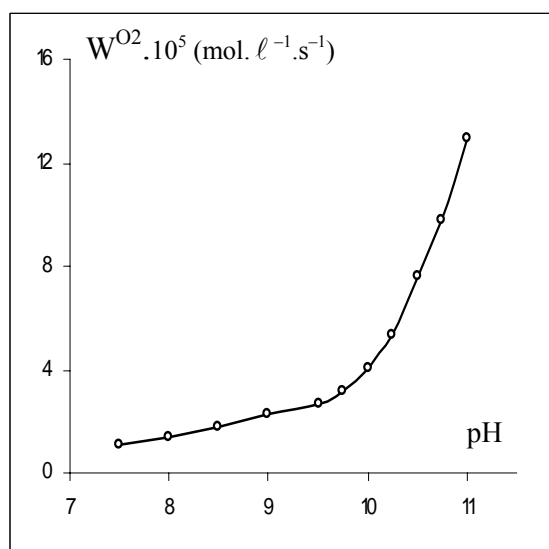
Chúng tôi tiến hành nghiên cứu ở điều kiện như sau:  $[\text{Co}^{2+}]_0 = [\text{Acac}]_0 = 10^{-5}$  M;  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1 \times 10^{-1}$  M. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của độ pH đến tốc độ phản ứng phân huỷ  $\text{H}_2\text{O}_2$  dưới tác dụng của phức chất xúc tác giữa  $\text{Co}^{2+}$  với Acac được thể hiện trên (hình 1).

Từ đồ thị ta nhận thấy rằng, độ pH ảnh hưởng rất lớn tới tốc độ phản ứng phân huỷ  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Khi độ pH của dung dịch phản ứng tăng thì tốc độ phân huỷ

$H_2O_2$  tăng theo và đạt giá trị cực đại tại  $pH = 11$ . Điều này có thể giải thích như sau:

- Khi  $pH < 8$  phản ứng phân huỷ hầu như không xảy ra, bởi vì lúc này các phân tử Acac không có khả năng tạo phức xúc tác với ion  $Co^{2+}$  do đó tốc độ thoát khí  $W^{O_2}$  gần như bằng 0.

- Khi  $pH > 8$  đã tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình tạo phức xúc tác và nồng độ phức trung gian hoạt động tăng lên, kết quả là tốc độ phản ứng tăng, tốc độ thoát khí  $O_2$  tăng nhanh.



Hình 1: Sự phụ thuộc  $W^{O_2}$  vào pH

- Khi  $pH = 11$  đây là điều kiện thuận lợi nhất cho quá trình tạo phức xúc tác, toàn bộ lượng Ion  $Co^{2+}$  và Acac đã tạo thành dạng phức chất  $[Co(Acac)]^{2+}$  và nồng độ phức trung gian hoạt động đạt giá trị cực đại, làm cho sự phân huỷ  $H_2O_2$  dưới tác dụng của phức xúc tác  $[Co(Acac)]^{2+}$  dẫn đến tốc độ phản ứng đạt giá trị cực đại.

- Khi  $pH > 11$  trong dung dịch nồng độ Ion  $OH^-$  tăng lên, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình thủy phân, làm cho phức chất xúc tác chuyển dần về dạng hydroxo và bị kết tủa. Kết quả là làm mất tính đồng thể của hệ dẫn đến nồng độ phức  $[Co(Acac)]^{2+}$  giảm.

Từ kết quả thu được theo công thức (2) ta suy ra được sự phụ thuộc của tốc độ  $W^{O_2}$  phản ứng phân huỷ  $H_2O_2$  vào pH, xác định được bậc của phản ứng theo mối quan hệ phụ thuộc giữa  $-\lg W^{O_2}$  vào  $-\lg[H^+]$ .

Trong khoảng  $pH = 7,5 \div 9,75$  bậc phản ứng là  $n = -0,1965$ .

Trong khoảng  $pH = 7,5 \div 11$  bậc phản ứng là  $n = -0,5185$ .

Tại  $pH = 11$  thì tốc độ thoát khí  $V^{O_2}$  là lớn nhất, đây là điều kiện tối ưu cho quá trình tạo phức xúc tác. Chúng tôi chọn giá trị này để nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng khác của hệ (1), bởi tại giá trị pH này vẫn đảm bảo tính đồng thể của hệ.

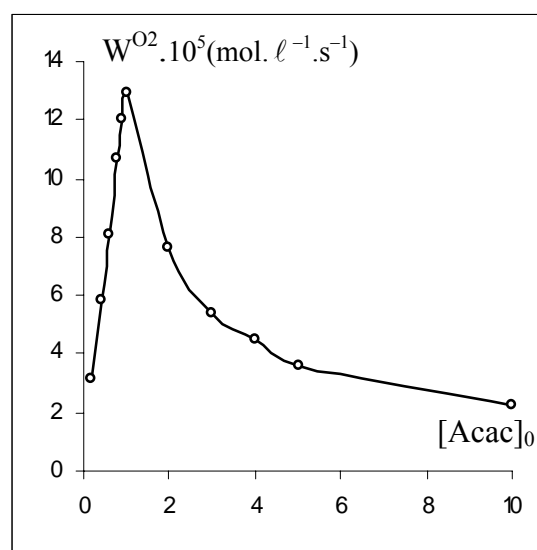
### 3.2. Ảnh hưởng của $\beta$

Cố định  $[Co^{2+}] = 10^{-5} M$ ;  $[H_2O_2]_0 = 1 \times 10^{-1} M$ ;  $pH = 11$ ; thay đổi tỷ số nồng độ  $\beta = [Acac]_0/[Co^{2+}]_0 = 0,2 - 10$ ; tức là nồng độ  $[Acac]_0 = (0,2 - 10) \times 10^{-5} M$ .

Chúng tôi tiến hành đo sự biến đổi thể tích khí  $O_2$  thoát ra theo thời gian, kết quả thực nghiệm cho thấy: Tốc độ thoát khí  $O_2$  qua thiết bị đo phụ thuộc vào giá trị của  $\beta$  [1 - 3]. Khi  $\beta$  càng tăng thì tốc độ thoát khí  $V^{O_2}$  của hệ cũng tăng theo rất nhanh, đến giá trị  $\beta = 1$  thì tốc độ thoát khí  $V^{O_2}$  đạt giá trị cực đại, sau đó lại giảm đi khi  $\beta$  càng tăng (hình 2), điều này có thể giải thích như sau:

Khi  $\beta = 0$ , hệ (1) trở thành  $H_2O - Co^{2+} - H_2O_2$  do thiếu ligand nên không có phức chất được tạo thành để xúc tác cho quá trình phân huỷ  $H_2O_2$ , do đó tốc độ thoát khí  $V^{O_2} = 0$ .

Khi  $\beta > 0$ , tức là tăng nồng độ  $[Acac]_0$  sự tạo phức chất xúc tác được hình thành, làm chuyển dịch cân bằng sang phía tạo phức xúc tác giữa  $Co^{2+}$  và Acac, nhưng lượng  $[Co^{2+}]_0$  là không đổi, làm cho nồng độ của phức xúc tác  $[Co(Acac)]^{2+}$  tăng lên, làm tăng khả năng phân huỷ  $H_2O_2$ , nên tốc độ  $W^{O_2}$  thoát khí  $O_2$  cũng tăng theo (hình 2).



Hình 2: Sự phụ thuộc  $W^{O_2}$  vào  $[Acac]_0$

Khi  $\beta = 1$  lúc này toàn bộ lượng Acac đã tham gia tạo phức hết với lượng Ion  $Co^{2+}$  làm cho nồng độ phức chất xúc tác  $[Co(Acac)]^{2+}$  đạt giá trị cực đại, làm tăng tốc độ cho phản ứng phân huỷ  $H_2O_2$ , lúc này tốc độ  $V^{O_2}$  khí thoát ra là lớn nhất.

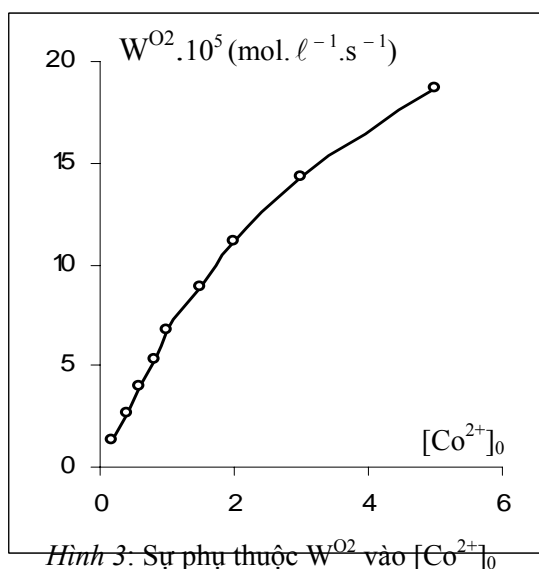
Khi  $\beta$  tăng, tức là tiếp tục tăng nồng độ  $[Acac]_0$  thì tốc độ thoát khí  $O_2$  càng giảm đi, nguyên nhân là do nồng độ  $[Co^{2+}]_0$  là cố định, nên khi tăng nồng độ  $[Acac]_0$ , chính chúng gây cản trở cho quá trình phân huỷ  $H_2O_2$  làm cho tốc độ phản ứng  $W^{O_2}$  giảm đi.

Từ các kết quả thu được chúng tôi đã xác định được bậc của phản ứng theo mối quan hệ phụ thuộc giữa  $-\lg W^{O_2}$  vào  $-\lg [Acac]_0$  như sau:

Trong khoảng  $\beta = 0,2 \div 1,0$  thì bậc phản ứng là  $n = + 0,8878$

Trong khoảng  $\beta = 1,0 \div 10,0$  thì bậc phản ứng là  $n = - 0,759$

Từ những nghiên cứu ở trên cho biết tỷ số tối ưu  $[Co^{2+}]_0 : [Acac]_0 = 1 : 1$ .



Hình 3: Sự phụ thuộc  $W^{O_2}$  vào  $[Co^{2+}]_0$

### 3.3. Ảnh hưởng của $[Co^{2+}]_0$

Giữ cố định tỷ số nồng độ  $\beta = [Acac]_0/[Co^{2+}]_0$ ;  $[H_2O_2]_0 = 1 \times 10^{-1} M$ ; tại pH = 11, thay đổi nồng độ  $[Co^{2+}]_0 = (0,2 \div 5) \times 10^{-5} M$ .

Chúng tôi tiến hành thí nghiệm theo dõi sự thay đổi thể tích  $V^{O_2}$  khí  $O_2$  thoát ra theo thời gian ở mỗi giá trị nồng độ  $[Co^{2+}]_0$  khác nhau thể hiện trên (hình 3), nhận thấy rằng khi nồng độ Ion  $Co^{2+}$  tăng lên thì tốc độ thoát khí  $W^{O_2}$  cũng tăng lên. Theo các tài liệu [1, 3, 5 - 7] thì bản thân Ion  $Co^{2+}$  không có hoạt tính xúc tác cho các phản ứng hoá học, nhưng khi đã tạo phức với một số ligand thích hợp thì chúng thể hiện hoạt tính xúc tác rất rõ rệt, điều này có thể lý giải như sau:

Giữ cố định  $\beta$ . Khi càng tăng nồng độ  $[Co^{2+}]_0$  đồng thời nồng độ  $[Acac]_0$  cũng tăng theo, tạo điều kiện tăng sự tạo phức chất xúc tác trong hệ, do đó nồng độ phức chất xúc tác  $[CoAcac]^{2+}$  tăng lên, xúc tác cho phản ứng phân huỷ  $H_2O_2$ , chính vì vậy tốc độ thoát khí  $O_2$  tăng lên.

Từ các kết quả thu được từ thực nghiệm chúng tôi đã thiết lập mối quan hệ phụ thuộc giữa  $-\lg W^{O_2}$  vào  $-\lg [Co^{2+}]_0$  và đã xác định được bậc phản ứng tính theo nồng độ đầu của Ion  $Co^{2+}$  là  $n = + 0,8273$ .

Từ thực nghiệm có thể khẳng định rằng: Ở điều kiện hệ xúc tác đã cho, phản ứng phân huỷ  $H_2O_2$

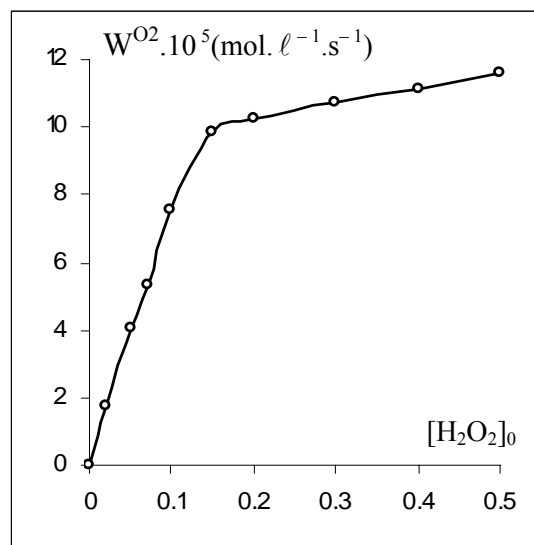
được xúc tác bằng phức một nhân và có dạng  $[Co(Acac)]^{2+}$ .

### 3.4. Ảnh hưởng của $[H_2O_2]_0$

Cố định nồng độ  $[Co^{2+}]_0 = [Acac]_0 = 10^{-5} M$  tại pH = 11, thay đổi nồng độ  $[H_2O_2]_0 = (0,2 - 5) \times 10^{-1} M$ .

Để nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ  $[H_2O_2]_0$  đến hoạt tính xúc tác của hệ [1, 4, 6]. Chúng tôi tiến hành đo sự biến đổi thể tích khí  $O_2$  thoát ra ở mỗi nồng độ  $[H_2O_2]_0$  khác nhau, kết quả thực nghiệm cho thấy, khi nồng độ  $[H_2O_2]_0$  tăng lên, thì thể tích  $V^{O_2}$  khí  $O_2$  thoát ra cũng tăng lên, chứng tỏ lượng  $[H_2O_2]_0$  bị phân huỷ càng nhiều (hình 4). Điều đó có thể giải thích như sau:

Khi tăng nồng độ  $[H_2O_2]_0$  trong hệ (1) tức là tăng số lượng phân tử  $H_2O_2$  lên, tạo điều kiện cho phân tử  $H_2O_2$  dễ dàng thâm nhập vào nội cầu phối trí của phức chất xúc tác  $[Co(Acac)]^{2+}$ , do đó làm tăng nồng độ phức trung gian hoạt động dạng peroxo  $[Co(Acac)H_2O_2]^{2+}$ , dẫn đến quá trình phân huỷ  $H_2O_2$  diễn ra mãnh liệt hơn, nên thể tích khí  $O_2$  thoát ra tăng lên.



Hình 4: Sự phụ thuộc  $W^{O_2}$  vào  $[H_2O_2]_0$

Khi nồng độ  $[H_2O_2]_0 = (0 - 0,15) M$  còn nhỏ, thì tốc độ phản ứng  $W^{O_2}$  tăng gần như tuyến tính với độ tăng của nồng độ  $[H_2O_2]_0$ , nhưng khi tăng nồng độ  $[H_2O_2]_0 > 0,15 M$  thì tốc độ phản ứng  $W^{O_2}$  tăng chậm lại và cuối cùng gần như không tăng nữa, nó đã đạt tới một giá trị tới hạn mặc dù nồng độ  $[H_2O_2]_0$  vẫn tăng. Nguyên nhân là do số lượng phức chất xúc tác là có hạn, trong khi lượng  $[H_2O_2]_0$  lại dư thừa quá nhiều nên tốc độ phản ứng chậm lại.

Chúng tôi xây dựng sự phụ thuộc giữa  $-\lg W^{O_2}$  với  $-\lg [H_2O_2]_0$ . Từ các số liệu thực nghiệm cho thấy khi nồng độ  $[H_2O_2]_0 = (0,2 - 1,5) \times 10^{-1} M$ , thì bậc của phản ứng tính theo nồng độ đầu của  $[H_2O_2]_0$  là

$n_1 = + 0,8604$ , khi nồng độ  $[H_2O_2]_0 = (1,5 - 5) \times 10^{-1}$  M thì bậc phản ứng là  $n_2 = + 0,1324$ .

Từ những kết quả nghiên cứu thu được, thiết lập được biểu thức động học của phản ứng trong hệ:  $H_2O - Co^{2+} - Acac - H_2O_2$  như sau:

$$W^{O_2} = \chi \frac{[Co^{2+}]_0^{0,8273} \cdot [Acac]_0^{-0,759 + 0,8878} [H_2O_2]_0^{0,1324 + 0,8604}}{[H^+]^{-0,1964 + -0,5185}}$$

Trong đó:  $\chi$  là hằng số tốc độ hiệu dụng của phản ứng được xác định bằng thực nghiệm.

#### 4. KẾT LUẬN

- Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng và đã tìm ra các qui luật động học của hệ (1).

- Xác định được điều kiện tối ưu cho sự tạo phức chất xúc tác tại pH = 11.

- Chứng minh được phức chất tạo bởi  $Co^{2+}$  và Acac là phức một nhân đóng vai trò là phức chất xúc tác.

- Đã thiết lập được biểu thức động học của quá trình xúc tác phân huỷ  $H_2O_2$  của hệ (1):

$$W^{O_2} = \chi \frac{[Co^{2+}]_0^{0,8273} \cdot [Acac]_0^{-0,759 + 0,8878} [H_2O_2]_0^{0,1324 + 0,8604}}{[H^+]^{-0,1964 + -0,5185}}$$

Các kết quả nghiên cứu thu được là cơ sở khoa học cho việc ứng dụng vào thực tiễn trong công nghiệp, nông nghiệp và bảo vệ môi trường như tổng hợp các hợp chất hữu cơ, bảo quản thực phẩm, xác định các chất vi lượng, xử lý chất thải độc hại....

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Văn Xuyên. Luận án tiến sĩ khoa học. Hà Nội (1994).
2. Trần Thị Minh nguyệt. Luận án tiến sĩ, Hà Nội (2002).
3. Advances in catalysis activation of dioxygen by metal complexes, Focus on Catalysis, Vol. 2003 (12), December 2003, pp8.
4. F. Haber, J. Weiss. Uber die Katalyse Hydroperoxides. Naturwissenschaften, 20 (51), 948 (1982).
5. F. Umland, A. Janssen, D. Thieric, G. Wunsch. Theorie und praktische Anwendung von Komplexbildnern, Frankfurt (1971).

Liên hệ: **Lê Văn Huỳnh**

Phòng Quản lý khoa học

Trường Đại học Kinh tế - Kỹ thuật Công nghiệp

ĐD: 0912.208.709; Email: lehuyinh1058@gmail.com

Địa chỉ liên hệ: Lê Văn Huỳnh – ĐD:0912.208.709; Email: lehuynh1058@gmail.com

Phòng Quản lý khoa học - Trường Đại học Kinh tế - Kỹ thuật Công nghiệp

NGHIÊN CỨU ĐỘNG HỌC PHẢN ỨNG CATALAZA

ĐƯỢC XÚC TÁC BẰNG PHỨC CỦA  $\text{Co}^{2+}$  VỚI AXETYLAXETON (Acac)

Trong hệ:  $\text{H}_2\text{O} - \text{Co}^{2+} - \text{Acac} - \text{H}_2\text{O}_2$  (1)

Kinetic studies catalase reaction is catalyzed by complexes of  $\text{Co}^{2+}$  with Acac in the system:  $\text{H}_2\text{O} - \text{Co}^{2+} - \text{Acac} - \text{H}_2\text{O}_2$