

ĐỘNG HỌC SỰ TẠO THÀNH PHỨC CHẤT TRUNG GIAN HOẠT ĐỘNG PEROXO (PER) TRONG HỆ: $H_2O - Co^{2+} - AXIT\ XITRIC\ (H_4L) - H_2O_2$

Đến Tòa soạn 24-12-2007

NGUYỄN VĂN DUỖNG¹, TRẦN THỊ MAI¹, NGUYỄN VĂN XUYẾN²

¹Bộ môn Hoá Môi trường, Trường Đại học Dân lập Hải Phòng

²Khoa Công nghệ Hoá học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

SUMMARY

This article exposes studying on kinetics of peroxo complex formation (Per) in the system: $H_2O - Co^{2+} - H_4L - H_2O_2$. The intermediate peroxo complex has absorption maximum at $\lambda = 205$ nm. The obtained results have allowed to establish kinetic model of the speed of peroxo complex formation on the factors such as concentrations of Co^{2+} , H_4L , H_2O_2 and pH.

I - ĐẶT VẤN ĐỀ

Tốc độ và cơ chế của quá trình xúc tác oxy hóa khử bằng phức chất các kim loại chuyển tiếp có liên quan mật thiết đến sự tạo thành các phức chất trung gian hoạt động giữa phức xúc tác và các chất phản ứng với sự tham gia của các cặp electron không chia, các electron liên kết π và các orbital trống. Điều kiện cần để tạo thành các phức chất trung gian hoạt động là nội cầu phức chất xúc tác còn các vị trí phối trí tự do - phức chất chưa bão hòa phối trí. Sự tồn tại và số lượng các vị trí phối trí tự do phụ thuộc vào tỉ số nồng độ đầu của ligand và ion kim loại chuyển tiếp và hằng số bền của phức chất xúc tác [2 - 4].

Tốc độ tạo thành và phân hủy của phức chất trung gian hoạt động có ảnh hưởng rất lớn đến tốc độ chung của quá trình xúc tác. Vì vậy, khi nghiên cứu sự phụ thuộc của tốc độ hình thành phức trung gian hoạt động peroxo (per) vào các yếu tố ảnh hưởng khác nhau sẽ cho phép xác định cấu tạo, thành phần, tính chất của phức chất trung gian hoạt động, từ đó sẽ thiết lập được quy luật động học và cơ chế của quá trình

xúc tác [5].

Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu sự tạo thành phức chất trung gian hoạt động peroxo (per) được tạo thành từ phức xúc tác $[CoL]^{2-}$ với H_2O_2 và động học của quá trình tạo thành per phụ thuộc vào các nồng độ đầu: $[Co^{2+}]_0$, $[H_4L]_0$, $[H_2O_2]_0$, $[H^+]_0$ (pH) trong hệ (1).

II - THỰC NGHIỆM

Các hoá chất sử dụng trong hệ (1) có độ sạch thuộc loại PA.

Axit xitric $HOOCCH_2(OH)C(COOH)-CH_2COOH$ (ký hiệu H_4L) đóng vai trò ligand tạo phức với Co^{2+} .

Phương pháp nghiên cứu được sử dụng là phương pháp động học và phương pháp phổ hấp thụ electron phân tử.

Trình tự thí nghiệm được tiến hành như sau: cho vào bình phản ứng lần lượt dung môi nước cất hai lần, các dung dịch H_4L , Co^{2+} . Dung dịch phản ứng được khuấy liên tục bằng máy khuấy từ M10 và nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng được giữ không đổi ($30 \pm 0,2^\circ C$) nhờ máy ổn nhiệt

U.10. Dùng các dung dịch HClO_4 và NaOH để điều chỉnh đến pH cần thiết và được kiểm tra trên pH-meter loại HI - 8314. Qua 1-2 phút thì cho H_2O_2 , sao cho tổng thể tích của hỗn hợp phản ứng là 30 ml. Thời điểm cho H_2O_2 vào được xem là mốc bắt đầu của quá trình hình thành phức trung gian hoạt động (per). Tốc độ hình thành phức trung gian hoạt động (W^{per}) được tính thông qua biến thiên mật độ quang ΔD tương ứng với các biến thiên thời gian Δt (s) tại đỉnh cực đại hấp thụ ánh sáng của (per) trên máy quang phổ UV-VIS 752 và (W^{per}) được tính theo công thức [3]:

$$W^{\text{per}} = \frac{\Delta D}{\Delta t \cdot \epsilon \cdot d} \quad (\text{M.l}^{-1}.\text{s}^{-1}) \quad (1)$$

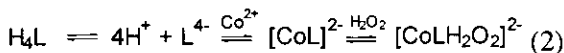
Trong đó ΔD là biến thiên mật độ quang của per trong khoảng thời gian Δt (s), ϵ là hệ số hấp thụ phân tử của per = $1,43 \cdot 10^3 \text{ (l.M}^{-1}.\text{cm}^{-1})$ [1]; $d = 1 \text{ cm}$ là độ dày của Cuvet.

Để xác định bậc phản ứng tạo thành phức trung gian hoạt động theo nồng độ đầu của chất i (C_0^i), chúng tôi đã thiết lập đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $-\lg(W^{\text{per}})$ vào $-\lg(C_0^i)$. Mỗi thí nghiệm được làm ba lần để lấy giá trị trung bình.

III - KẾT QUẢ THẢO LUẬN

1. Phổ hấp thụ của per trong hệ (1)

Bằng các phương pháp khác nhau, công trình [5] đã chứng minh ở nồng độ Co^{2+} thấp ($\leq 10^{-5}\text{M}$), trong hệ: $\text{H}_2\text{O} - \text{Co}^{2+} - \text{H}_4\text{L}$ đã tạo thành phức chất xúc tác đơn nhân $[\text{CoL}]^{2+}$. Nếu tiếp tục cho H_2O_2 vào hệ này thì sẽ được hệ (1): $\text{H}_2\text{O} - \text{Co}^{2+} - \text{H}_4\text{L} - \text{H}_2\text{O}_2$. Kết quả nghiên cứu bằng phương pháp phổ hấp thụ electron phân tử trên hình (3.1) cho thấy: trong hệ đã cho phức chất xúc tác $[\text{CoL}]^{2+}$ tương tác với H_2O_2 tạo thành peroxo (per) có đỉnh hấp thụ cực đại tại bước sóng $\lambda^{\text{per}}_{\text{max}} = 205 \text{ nm}$. Có thể giả thiết quá trình hình thành per được thể hiện qua cân bằng sau:



Giả thiết này sẽ được chứng minh khi

nghiên cứu động học quá trình hình thành phức trung gian hoạt động (per) trong các phần sau.

2. Sự tạo thành và phân hủy per

Từ kết quả nhận được trên hình 2 cho thấy đường cong động học sự tạo thành và phân hủy per với các tính chất đặc trưng sau:

+ $t = 0 \div 120\text{s}$: D^{per}_{205} tăng dần theo thời gian (nhánh a), tương ứng với quá trình tạo thành per, điều đó chứng tỏ phức xúc tác $[\text{CoL}]^{2+}$ đã tác dụng với H_2O_2 để tạo thành phức trung gian (per).

+ $t = 120\text{s}$: D^{per}_{205} đạt giá trị cực đại, lúc này nồng độ của phức (per) là lớn nhất.

+ $t > 120\text{s}$: D^{per}_{205} giảm theo thời gian (nhánh b), tương ứng với quá trình phân hủy per. Điều đó chứng tỏ (per) là phức trung gian hoạt động và quá trình phân hủy của (per) theo phương trình (1.3) sẽ dẫn tới sự phát sinh gốc tự do $\cdot\text{OH}$ có hoạt tính oxi hoá rất cao [2, 3]. Kết luận này sẽ được chứng minh trong các công trình sẽ được công bố tiếp theo.



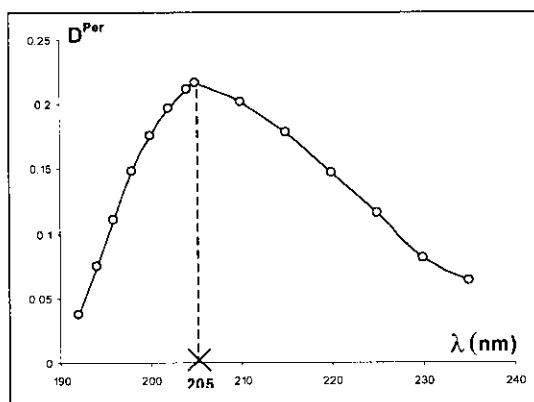
Như vậy cân bằng (1.2) cần được bổ sung thêm giai đoạn phân hủy (1.3).

3. Nghiên cứu động học sự tạo thành per

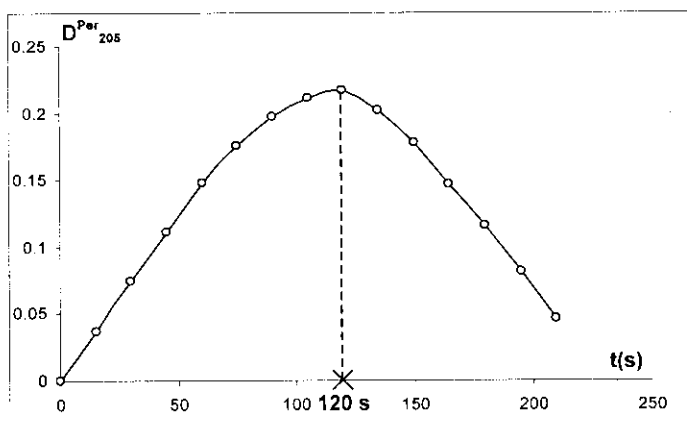
Để nghiên cứu động học sự tạo thành (per) cần tiến hành theo dõi D^{per}_{205} phụ thuộc vào các yếu tố như pH và nồng độ đầu của: $[\text{H}_4\text{L}]_0$, $[\text{Co}^{2+}]_0$ và $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ theo thời gian. Tốc độ tạo thành per (W^{per}_{205}) được tính theo công thức (1.1).

a) Sự phụ thuộc của W^{per}_{205} vào pH

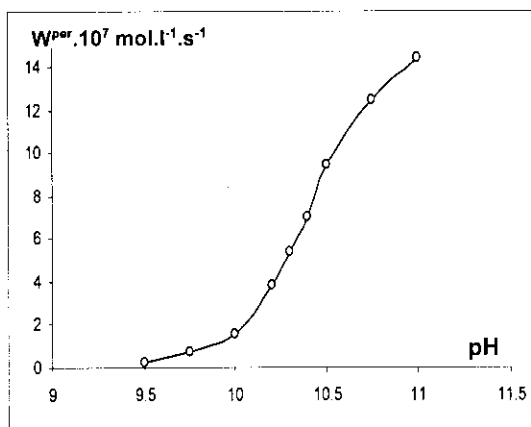
Kết quả thu được trên hình 3) cho thấy, chỉ khi $\text{pH} \geq 9$ thì phức (per) mới được tạo thành, khi pH tăng trong khoảng từ 9 ÷ 10, tốc độ tạo thành per (W^{per}_{205}) tăng chậm do trong khoảng pH này axit H_4L chưa phân ly hoàn toàn thành L^{4-} nên trong dung dịch tồn tại chủ yếu các ion: H_3L^- , H_2L^{2-} , HL^{3-} [1, 3] dẫn đến nồng độ phức xúc tác $[\text{CoL}]^{2+}$ thấp và nồng độ của phức (per) cũng thấp, bậc phản ứng tính theo nồng độ đầu của ion H^+ trong khoảng pH này có giá trị là $n = -0,217$.



Hình 1: Phổ hấp thụ của phức peroxo trong hệ (1)
 $\text{pH} = 11$; $[\text{H}_4\text{L}]_0 = [\text{Co}^{2+}]_0 = 10^{-6} \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10^{-2} \text{ M}$



Hình 2: Đường cong động học sự tạo thành và phân hủy phức trung gian hoạt động peroxo trong hệ (1) theo thời gian tại $\lambda = 205 \text{ nm}$; $\text{pH} = 11$; $[\text{H}_4\text{L}]_0 = [\text{Co}^{2+}]_0 = 10^{-6} \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10^{-2} \text{ M}$
 a) Sự hình thành phức peroxo; b) Sự phân hủy phức peroxo



Hình 3: Sự phụ thuộc W^{per} vào pH trong hệ (1) tại $\lambda = 205 \text{ nm}$
 $[\text{H}_4\text{L}]_0 = [\text{Co}^{2+}]_0 = 10^{-6} \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10^{-2} \text{ M}$

Khi $\text{pH} \geq 10$, tốc độ tạo thành per (W^{per}_{205}) tăng rất nhanh do: Theo [2, 3], trong môi trường kiềm ($\text{pH} = 11$), H_4L phân li với các giá trị pK_1 , pK_2 , pK_3 , pK_4 tương ứng bằng: 2,68; 4,15; 5,44 và 11,6. Từ các số liệu này có thể tính được tỷ số nồng độ $[\text{L}^{4-}]_0 : [\text{H}_4\text{L}]_0 = 1 \cdot 10^{20}$, chứng tỏ trong hệ (1), H_4L tồn tại ở dạng L^{4-} . Khi pH tăng, cân bằng phân ly của H_4L chuyển dịch về phía phải tức là theo chiều làm tăng nồng độ của L^{4-} đồng nghĩa với việc tăng nồng độ phức xúc tác $[\text{CoL}]^{2-}$ và nồng độ của phức (per). Bậc phản ứng tính theo nồng độ đầu của ion H^+ trong khoảng pH này có giá trị là $n = -0,483$.

Khi $\text{pH} \geq 11,5$ thì phức (per) bị thủy phân

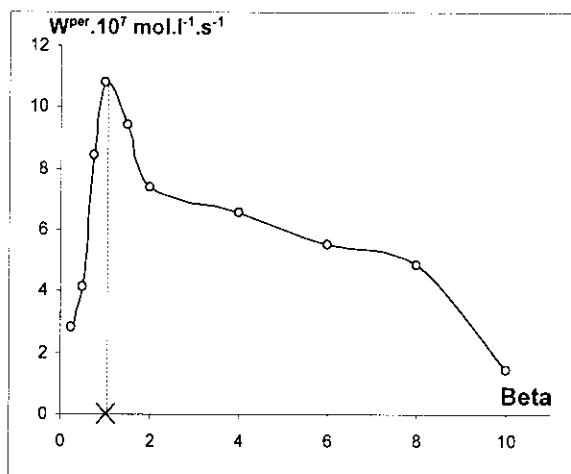
tạo thành kết tủa $\text{Co}(\text{OH})_2$ làm mất tính đồng thể của hệ.

b) Sự phụ thuộc của W^{per}_{205} vào nồng độ $[\text{H}_4\text{L}]_0$

Trong hệ (1), với nồng độ đầu $[\text{Co}^{2+}]_0 = 10^{-6}\text{M}$, chúng tôi đã khảo sát sự phụ thuộc của tốc độ tạo thành per (W^{per}_{205}) khi lần lượt tăng nồng độ ligand $[\text{H}_4\text{L}]_0 = (0,25; 0,5; 0,75; 1; 1,5; 2; 4; 6; 8; 10) \cdot 10^{-6}\text{M}$, nghĩa là tăng dần tỷ số nồng độ đầu của H_4L và Co^{2+} (tương ứng với $\beta =$

$\frac{[\text{H}_4\text{L}]_0}{[\text{Co}^{2+}]_0} = 0,25; 0,5; 0,75; 1; 1,5; 2; 4; 6; 8;$

10). Kết quả nghiên cứu được thể hiện trên hình 4.



Hình 4: Sự phụ thuộc W^{per} vào Beta trong hệ (1) tại $\lambda = 205 \text{ nm}$
 $[\text{Co}^{2+}]_0 = 10^{-6}\text{M}$; $\text{pH} = 11$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-2} \text{ mol/l}$

Từ kết quả trên hình 4 cho thấy, khi $\beta > 0$, tức nồng độ ligand L^{4-} tăng dần. Cân bằng (1.2) dịch chuyển về phía phải làm tăng nồng độ của phức xúc tác $[\text{CoL}]^{2-}$ và nồng độ của phức trung gian hoạt động per. Vì vậy, tốc độ tạo thành phức per tăng dần. Kết quả thực nghiệm trên cũng cho thấy phức trung gian hoạt động (per) được tạo thành ở tỷ số nồng độ tối ưu ($\beta = 1$), tức là:

$$[\text{L}^{4-}]_0 : [\text{Co}^{2+}]_0 = 1 : 1 \quad (4)$$

Trong khoảng $\beta = (0 \div 1)$, bậc phản ứng tính theo nồng độ đầu của L^{4-} có giá trị $n = 0,786$ (≈ 1).

Khi $\beta > 1$, W^{per}_{205} giảm dần có thể do hai

nguyên nhân sau:

- Phức trung gian hoạt động (per) rất kém bền nên chỉ tồn tại trong một thời gian rất ngắn sau đó phân hủy theo phản ứng (1.3) sinh ra gốc tự do $\text{OH}^\cdot$ là tác nhân oxi hoá rất mạnh, sẽ oxi hoá lượng H_4L dư thừa [1,3] làm cho cân bằng (1.3) dịch chuyển về phía phải và làm giảm nồng độ của phức trung gian hoạt động (per) dẫn đến W^{per}_{205} giảm.

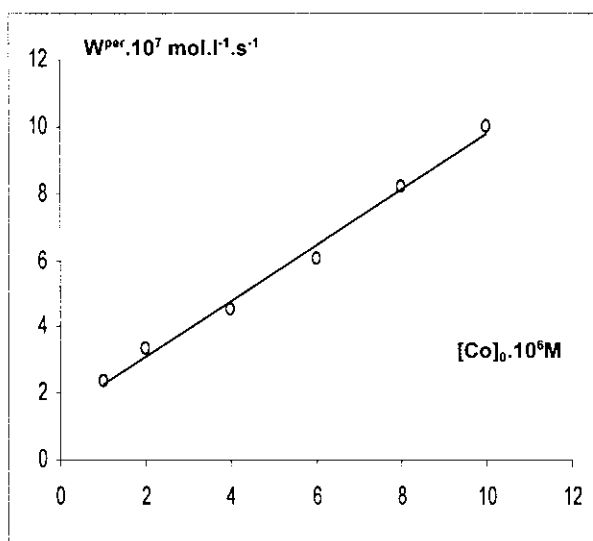
- Khi lượng ligand H_4L dư thừa có thể tạo với Co^{2+} thành những dạng phức không hoạt động và làm giảm W^{per}_{205} . Trong khoảng $\beta > 1$, bậc phản ứng tính theo nồng độ đầu của L^{4-} có giá trị $n = -0,635$.

c) Sự phụ thuộc của W_{205}^{per} vào nồng độ $[Co^{2+}]_0$

Chúng tôi khảo sát sự phụ thuộc của W_{205}^{per} khi tăng dần nồng độ $[Co^{2+}]_0$ trong khoảng $(1 \div 10) \cdot 10^{-6} M$, kết quả nghiên cứu được thể hiện trên hình 5.

Từ kết quả trên hình 5 cho thấy, khi nồng độ $[Co^{2+}]_0$ tăng dần (đồng thời cũng tăng dần nồng độ $[H_4L]_0$ để giữ cho $\beta = 1$) thì tốc độ tạo thành per (W_{205}^{per}) tăng tỉ lệ thuận với nồng độ Co^{2+} .

Nguyên nhân do khi nồng độ Co^{2+} tăng, cân bằng (1.2) chuyển dịch về phía phải sẽ làm tăng nồng độ phức xúc tác $[CoL]^{2-}$ và phức per dẫn đến (W_{205}^{per}) tăng. Từ các số liệu này chúng tôi đã xác định bậc phản ứng theo nồng độ đầu của $[Co^{2+}]_0$ có giá trị bằng 0,825 (≈ 1). Đây chính là bằng chứng khẳng định sự tạo thành phức chất - xúc tác đơn nhân $[CoL]^{2-}$, phù hợp với kết quả nghiên cứu sự phụ thuộc của W_{205}^{per} vào β ở trên.



Hình 5: Sự phụ thuộc W_{per} vào nồng độ Co^{2+} trong hệ (1) tại $\lambda = 205 \text{ nm}$
 $pH = 11$, $\beta = 1$; $[H_2O_2]_0 = 10^{-2} M$

d) Sự phụ thuộc của W_{205}^{per} vào nồng độ $[H_2O_2]_0$

Kết quả nghiên cứu sự phụ thuộc của W_{205}^{per} , khi thay đổi nồng độ H_2O_2 trong khoảng $10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ được thể hiện trên hình (6). Kết quả trên hình (6) cho thấy, khi nồng độ $[H_2O_2]_0$ tăng dần trong khoảng $10^{-3} - 10^{-2} M$ thì tốc độ tạo thành per tăng nhanh do: khi nồng độ $[H_2O_2]_0$ tăng, cân bằng (1.2) chuyển dịch về phía phải sẽ làm tăng nồng độ phức per dẫn đến (W_{205}^{per}) tăng. Bậc phản ứng tính nồng độ đầu của H_2O_2 có giá trị là $n = 0,857 (\approx 1)$ nghĩa là một phân tử H_2O_2 sẽ đi vào nội cấu của phức xúc tác đơn nhân $[CoL]^{2-}$ để tạo thành phức trung gian hoạt động peroxo có công thức $[CoL(H_2O_2)]^{2-}$. Như vậy, thông qua việc nghiên cứu động học quá trình tạo thành per (bậc riêng của Co^{2+} , L^{4-} và

H_2O_2 đều là bậc một) đã chứng minh thể giả thiết quá trình hình thành per được thể hiện qua cân bằng (1.2) là đúng đắn.

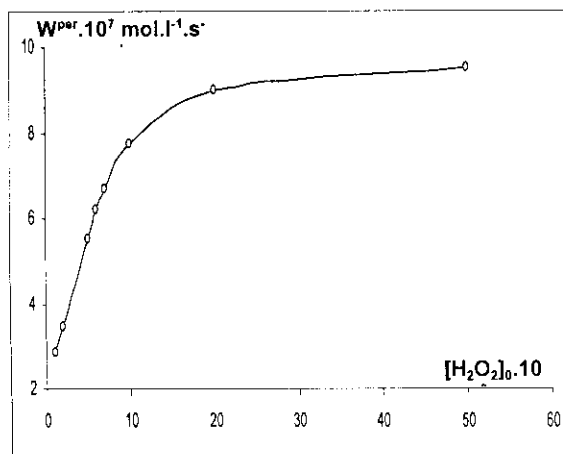
Khi nồng độ $[H_2O_2]_0 > 10^{-2} M$, W_{205}^{per} tiến dần đến giá trị cực đại và gần như không thay đổi, lúc này bậc phản ứng tính theo nồng độ đầu của H_2O_2 có giá trị bằng 0 nghĩa là phức trung gian hoạt động peroxo $[CoL(H_2O_2)]^{2-}$ đã đạt đến nồng độ bão hoà, nếu tiếp tục tăng nồng độ H_2O_2 thì tốc độ tạo thành per gần như không thay đổi [1, 4].

Trên cơ sở tổng hợp các kết quả nghiên cứu sự phụ thuộc của W_{205}^{per} vào các yếu tố ảnh hưởng như: pH và nồng độ $[Co^{2+}]_0$, $[L^{4-}]_0$, $[H_2O_2]_0$, chúng tôi đã thiết lập được biểu thức động học của phản ứng tạo thành per theo có

dạng như sau:

$$W_{205}^{per} = \chi_1 \times \frac{[Co^{2+}]_0^{0,825} \times [L^{4-}]_0^{-0,635 \pm 0,786} \times [H_2O_2]_0^{0 \pm 0,857}}{[H^+]_0^{0,217 \pm 0,483}} \quad (5)$$

χ_1 là hằng số tốc độ hiệu dụng.



Hình 6: Sự phụ thuộc W^{per} vào nồng độ H_2O_2 trong hệ (1) tại $\lambda = 205 \text{ nm}$
 $[H_4L]_0 = [Co^{2+}]_0 = 10^{-6} \text{ M}$; $pH = 11$

IV - KẾT LUẬN

1. Bằng phương pháp động học đã chứng minh phức trung gian hoạt động peroxo (per) được tạo thành do sự kết hợp giữa phức chất xúc tác $[CoL]^{2-}$ và H_2O_2 có công thức $[CoL(H_2O_2)]^{2-}$ với đỉnh hấp thụ cực đại tại bước sóng $\lambda_{max}^{per} = 205 \text{ nm}$ và hệ số hấp thụ phân tử $\epsilon^{per} = 1,43 \cdot 10^3 \text{ (l.M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$.

2. Phức trung gian hoạt động per được tạo thành trong khoảng thời gian $t = 0 \div 120 \text{ s}$, đạt nồng độ cực đại tại $t = 120 \text{ s}$ và bị phân huỷ khi $t > 120 \text{ s}$.

3. Đã nghiên cứu tốc độ phản ứng tạo thành phức trung gian hoạt động $[CoL(H_2O_2)]^{2-}$ (W_{205}^{per}) phụ thuộc vào các yếu tố như: nồng độ $[Co^{2+}]_0$, $[L^{4-}]_0$, $[H_2O_2]_0$ và pH và thiết lập biểu thức động học tạo thành (per) theo phương trình (5).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Văn Dưỡng, Trần Thị Mai, Nguyễn Văn Xuyến. Tạp chí Hoá học, T.43(3), 371 - 374 (2005).
2. Nguyễn Văn Dưỡng, Trần Thị Mai, Nguyễn Văn Xuyến. Tuyển tập các bài báo khoa học, Hội nghị khoa học lần thứ 20 kỷ niệm 50 năm thành lập trường ĐHBK Hà Nội (1956-2006), 198-203. Nxb. Bách khoa Hà Nội (2006).
3. Nguyễn Văn Xuyến. Luận án tiến sĩ khoa học. Hà Nội (1994).
4. Udai P. Singh, Vaibhave Aggarwal and Asish K. Sharma. Inorganica Chimica Acta, Volume 360, Issue 10, 2 July 2007, 3226 - 3232.
5. Nguyễn Văn Dưỡng. Luận văn thạc sĩ, Hà Nội (2004).
6. R. Senthil Kumar, S. Arunachalam. Polyhedron, Vol. 25 (16&13), 1113 - 3117 (2006).