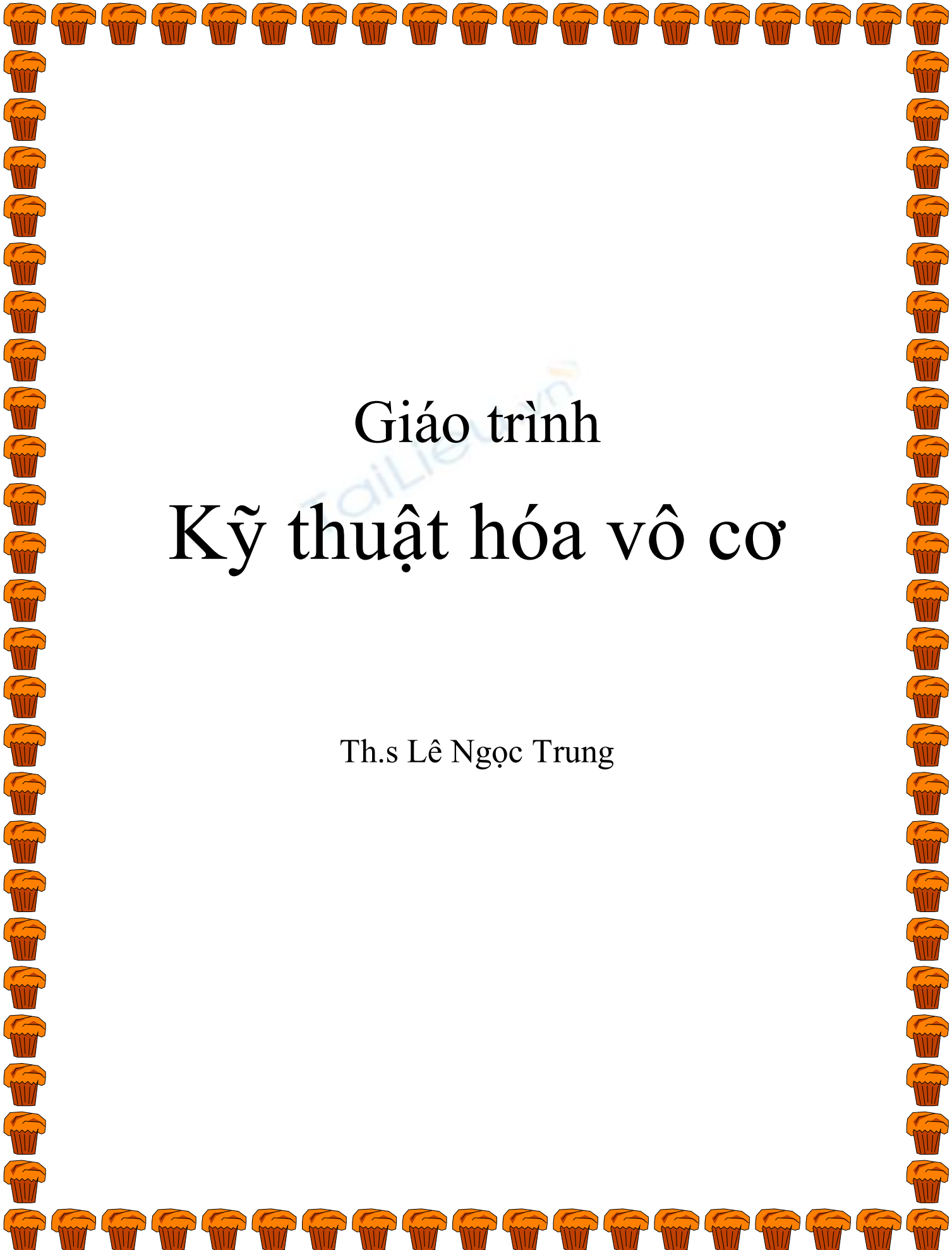




Giáo trình Kỹ thuật hóa vô cơ

Th.s Lê Ngọc Trung

CHƯƠNG I NHỮNG ĐỊNH LUẬT CƠ BẢN CỦA CÔNG NGHỆ HOÁ HỌC

I. Một số khái niệm và định nghĩa:

1. Năng suất: Năng suất thiết bị, phân xưởng hay nhà máy, ... là số lượng sản phẩm tạo ra (hay nguyên liệu chế biến) trên một đơn vị thời gian.

Nếu G là trọng lượng, V_s là thể tích (sản phẩm hay nguyên liệu), τ là thời gian thì năng suất P bằng :

$$P = \frac{G}{\tau} \quad \text{hay} \quad P = \frac{V_s}{\tau}$$

P có thể tính bằng T/s, kg/h, m³/s, ...

2. Công suất: Q là năng suất tối đa có thể đạt được cường độ làm việc I của thiết bị là năng suất của thiết bị tính cho đơn vị của một đại lượng đặc trưng (thể tích, diện tích, kích thước, ...).

Ví dụ nếu V là thể tích của thiết bị thì có thể biểu diễn cường độ bằng:

$$I = \frac{P}{V} = \frac{G}{\tau \times V}$$

I có thể tính bằng T/h.m³, m³/h.m² (theo diện tích của thiết bị).

3. Tiêu phí: Nguyên liệu, nước, năng lượng, ... là lượng nguyên liệu, nước, năng lượng, ... tiêu hao để tạo ra đơn vị sản phẩm.

Ví dụ Tnguyên liệu/Tsản phẩm; m³ nước/T; kwh/m³

4. Độ chuyển hoá: Độ chuyển hoá nguyên liệu A (tác chất) là tỷ lệ giữa lượng tác chất A đã chuyển hoá và lượng ban đầu. Ở thời điểm τ , V là thể tích của hệ thống tác dụng, G_A là trọng lượng chất A , C_A là nồng độ của chất A và X_A là độ chuyển hoá của chất A .

- Ở thời điểm ban đầu $\tau_0 = 0$, các đại lượng trên có trị số tương ứng V_0 , G_{A0} , C_{A0} và X_{A0} .

- Ở thời điểm τ_1 chất A đã chuyển hoá hoàn toàn thì các trị số tương ứng là V_1 , G_{A1} , C_{A1} và $X_{A1} = 1$.

Nếu có nhiều tác chất A , B , C , ... thì mỗi chất có độ chuyển hoá của mình X_A , X_B , X_C , ...

Theo định nghĩa ở thời điểm τ , độ chuyển hoá là:

$$X_A = \frac{G_{A0} - G_A}{G_{A0}} \quad \text{hay} \quad X = \frac{G_0 - G}{G_0} \quad (1)$$

$$\text{Nếu tính theo phần trăm thì } X\% = 100 \times \frac{G_0 - G}{G_0}$$

Từ (1) ta có:

$$G = G_0(1 - X) \quad (2)$$

$$\text{Chia 2 vế cho } V_0 \text{ ta có:} \quad \frac{G}{V_0} = \frac{G_0}{V_0}(1 - X)$$

$$\text{Vì} \quad \frac{G_0}{V_0} = C_0 \Rightarrow \frac{G}{V_0} = C_0(1 - X)$$

- Nếu hệ thống là chất lỏng hay dung dịch (thể tích V thay đổi không đáng kể), hay là khí mà tổng thể tích không thay đổi trong quá trình chuyển hoá thì:

$$\frac{G}{V_o} = \frac{G}{V} = C \quad \text{và} \quad C = C_o(1 - X) \quad (3)$$

- Nếu trong chuyển hoá thể tích thay đổi và $V = \gamma V_o$ thì:

$$\frac{G}{V} = \frac{G}{\gamma V_o} = \frac{G_o}{\gamma V_o}(1 - X)$$

hay
$$C = \frac{C_o}{\gamma}(1 - X) \quad (4)$$

Nhưng γ biến đổi theo thời gian τ nên dùng không tiện. Người ta dùng khái niệm độ thay đổi tương đối β của thể tích hệ khi chuyển hoá đã hoàn toàn ($X=1$):

$$\beta = \frac{V_1 - V_o}{V_o} = \frac{V_1}{V_o} - 1$$

$$\Rightarrow V_1 = V_o(1 + \beta)$$

Ví dụ trong quá trình: $2H_2 + O_2 = 2H_2O$

Ta có:
$$\beta = \frac{2}{3} - 1 = -\frac{1}{3}$$

5. Hiệu suất sản phẩm: Hiệu suất sản phẩm thu được ϕ_s là tỷ lệ giữa lượng sản phẩm thực tế thu được G_s và lượng tối đa thu được $G_{\max}$ (nếu chuyển hoá hoàn toàn):

$$\phi_s = \frac{G_s}{G_{\max}} (\%)$$

cũng có thể biểu diễn ϕ_s qua lượng tác chất (nguyên liệu)

$$\phi_s = \frac{G_{A_o} - G_A}{G_{A_o}}$$

Như vậy $\phi_s = X_A$: hiệu suất sản phẩm bằng độ chuyển hoá của nguyên liệu.

Nếu phản ứng thuận nghịch thì ϕ_s không thể nào đạt đến $\phi_{\max}$ được mà cao nhất là lúc đạt cân bằng ϕ_s^* và lúc đó:

$$\phi_{s \max} = \frac{G_s^*}{G_{s \max}} = X_A^*$$

ϕ_s là hiệu suất cân bằng hay hiệu suất lý thuyết. Đôi khi sử dụng khái niệm hiệu suất so với lý thuyết:

$$\varphi_s = \frac{G_s}{G_s^*}$$

$$\varphi_s = \frac{G_s}{G_{s \max}} \times \frac{G_{s \max}}{G_s^*} = \frac{\phi_s}{\phi_{s \max}} = \frac{X_A}{X_A^*}$$

6. Tốc độ quá trình: Tốc độ của quá trình biểu diễn qua lượng sản phẩm chính S thu được hay lượng nguyên liệu chính A tiêu hao trong một đơn vị thời gian.

$$u = \frac{dG_s}{d\tau} \quad \text{hay} \quad u = -\frac{dG_A}{d\tau}$$

Cũng có thể biểu diễn qua các đại lượng ấy nhưng trong đơn vị thể tích

$$u = \frac{1}{V} \frac{dG_s}{d\tau} \text{ hay } u = -\frac{1}{V} \frac{dG_A}{d\tau}$$

Nếu thể tích của hệ thống không đổi có thể biểu diễn qua nồng độ vì $\frac{G}{V} = C$

$$u = \frac{dC_s}{d\tau} \text{ hay } u = -\frac{dC_A}{d\tau}$$

7. Chi phí cơ bản cho đơn vị công suất:

Nếu K là chi phí cơ bản cho cả thiết bị (hay phân xưởng), ví dụ tính bằng đồng và Q là công suất của thiết bị tính bằng T/năm thì chi phí cơ bản cho đơn vị công suất là:

$$R = \frac{K}{Q}$$

* Nếu công suất thay đổi, thực tế cho thấy:

$$R = aQ^{-0.4}$$

a: là hệ số phụ thuộc vào tính chất của sản xuất

Nếu so sánh 2 hệ thống với công suất Q_1 và Q_2 với $Q_2 = 2Q_1$ thì:

$$\frac{R_2}{R_1} = \frac{aQ_2^{-0.4}}{aQ_1^{-0.4}} = \left(\frac{2Q_1}{Q_1}\right)^{-0.4} = 0.76 \Rightarrow R_2 = 0.76R_1$$

Nghĩa là công suất tăng lên 2 lần thì chi phí cơ bản cho một đơn vị công suất chỉ còn 76% hay giảm đi 24%.

* Nếu S là giá thành sản phẩm tính theo đơn vị (ví dụ đồng/T) thì:

$$S = mQ^n$$

m, n: là hệ số, và $n = -0.2 \div -0.3$

So sánh 2 công suất Q_1 và Q_2 với $Q_2 = 2Q_1$ và lấy $n = -0.2$ ta có:

$$\frac{S_2}{S_1} = \frac{mQ_2^{-0.2}}{mQ_1^{-0.2}} = \left(\frac{2Q_1}{Q_1}\right)^{-0.2} = 0.87$$

Nghĩa là nếu công suất tăng lên 2 lần thì giá thành sản phẩm giảm đi 13%.

II. Cân bằng trong các quá trình công nghệ:

1. Nguyên lý Le Chatelier:

Đa số các phản ứng thực hiện trong CNHH là các phản ứng thuận nghịch. Các phản ứng này đều dẫn đến trạng thái cân bằng.

Trong các điều kiện có ảnh hưởng đến trạng thái cân bằng thì sự thay đổi nhiệt độ, áp suất, nồng độ các chất tham gia phản ứng có vai trò quan trọng hơn cả. Các yếu tố này tác động đến trạng thái cân bằng theo nguyên lý Le Chatelier:

Một hệ ở trạng thái cân bằng bên, nếu chịu một tác động từ bên ngoài làm thay đổi một trong các yếu tố quyết định đến vị trí cân bằng thì trong hệ sẽ xảy ra một quá trình theo chiều làm giảm ảnh hưởng của tác động đó.

Từ đó suy ra:

* Khi tăng nhiệt độ của hỗn hợp các chất phản ứng thì cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều phản ứng thu nhiệt, tức hạ nhiệt độ của hỗn hợp các chất phản ứng.

* Khi tăng áp suất cân bằng chuyển dịch theo chiều giảm thể tích của hỗn hợp.

* Khi tăng nồng độ của một trong các chất phản ứng thì cân bằng chuyển dịch theo chiều giảm nồng độ của nó.

2. Hằng số cân bằng của phản ứng hoá học:

a/ Hằng số cân bằng:

*/ Phản ứng thuận nghịch: $aA + bB \rightleftharpoons rR + sS + Q$
 Tốc độ phản ứng thuận: $u_1 = k_1 C_A^a C_B^b$
 Tốc độ phản ứng nghịch: $u_2 = k_2 C_R^r C_S^s$
 k_1, k_2 : hằng số tốc độ phụ thuộc vào nhiệt độ.

Nếu $u_1 = u_2$ ta có:
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_R^r C_S^s}{C_A^a C_B^b} = K_c \quad (1)$$

(dấu * có nghĩa là trị số ở trạng thái cân bằng)

K_c : hằng số cân bằng

*/ Nếu tính thành phần theo phần mol N

$N_A + N_B + N_R + N_S = 1$ thì:

$$K_N = \frac{N_R^r N_S^s}{N_A^a N_B^b} \quad (2)$$

*/ Nếu là khí thì có thể lấy áp suất phần P_i

$P_A + P_B + P_R + P_S = P$ (áp suất chung) thì:

$$K_P = \frac{P_R^r P_S^s}{P_A^a P_B^b} \quad (3)$$

*/ So sánh các trị số của K

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad (4)$$

$$K_p = K_N P^{\Delta n} \quad (5)$$

Với $\Delta n = (r + s) - (a + b)$

b/ Ý nghĩa của trị số hằng số cân bằng:

*/ Ta thấy K tăng thì tử số tăng so với mẫu số, nghĩa là nồng độ sản phẩm tăng lên. K đánh giá độ sâu của phản ứng hoá học, độ chuyển hoá của tác chất.

*/ k_1, k_2 phụ thuộc nhiệt độ nên K cũng phụ thuộc vào nhiệt độ.

/ Mối liên hệ giữa K và độ chuyển hoá cân bằng $X^ = \alpha$

Ví dụ: $aA + bB \rightleftharpoons rR + sS$

Đưa về 1mol A $A + b/aB \rightleftharpoons r/aR + s/aS$

Nồng độ các chất đầu C_A, C_B, C_R, C_S , nếu độ chuyển hoá là α thì đã có $C_A \alpha$ mol A tác dụng $C_A \alpha b/a$ molo B để tạo thành $C_A \alpha r/a$ mol R và $C_A \alpha s/a$ mol S, và lúc đó nồng độ các chất là $C_A(1-\alpha); C_B - C_A \alpha b/a; C_R + C_A \alpha r/a; C_S + C_A \alpha s/a$, như vậy:

$$K_c = \frac{(C_R + \frac{r}{a} C_A \alpha)^r (C_S + \frac{s}{a} C_A \alpha)^s}{(C_A - (1-\alpha))^a (C_B + \frac{b}{a} C_A \alpha)^b} \quad (6)$$

Tương tự ta tính được K_N, K_P phụ thuộc vào α .

*/ K có thể tìm trực tiếp ở sổ tay hoá lý; cũng có thể tính K từ ΔH độ biến đổi entapi ở điều kiện chuẩn (1atm, 298°K) theo phương trình Van't Hoff:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (7)$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{RT} + B$$

R: hằng số khí ($R = 1.987 \text{ cal/mol.}^\circ\text{C}$); ΔH (cal/mol)

III. Tốc độ phản ứng và vai trò của nó đối với các quá trình công nghệ:

Công thức chung của tốc độ là: $u = k \times F \times \Delta C$

Nếu hệ đồng thể thì: $u = k \times \Delta C$

k: hệ số tốc độ; F: bề mặt tiếp xúc pha; ΔC : động lực quá trình.

1. Hệ số tốc độ k: không chỉ phụ thuộc tính chất hoá học của tác chất mà còn phụ thuộc cả tính chất vật lý của chúng, cấu tạo thiết bị, tốc độ các dòng và độ khuấy trộn các chất trong môi trường đồng thể.

k là hợp thành của các hằng số tốc độ thuận k_1 , nghịch k_2 , phụ k'_p , k''_p ... và của các hệ số khuếch tán các chất đầu (tác chất) vào vùng phản ứng $D_1, D_2, \dots$ và các chất cuối (sản phẩm) ra ngoài vùng phản ứng $D'_1, D'_2, \dots$

$$k = f(k_1, k_2, k'_p, k''_p, \dots, D_1, D_2, \dots, D'_1, D'_2, \dots)$$

Ngoài ra k còn phụ thuộc vào thông số cấu tạo thiết bị và chế độ làm việc của thiết bị. Vì vậy, cần xem xét đại lượng nào cơ bản có ảnh hưởng đến k và bỏ qua các đại lượng không cơ bản. Đại lượng cơ bản là đại lượng ứng vào quá trình chính, có trị số nhỏ nhất và do đó, làm chậm quá trình chính.

Ví dụ: - Khuấy trộn tốt nên bỏ qua hệ số khuấy tán (đồng thể)

- Phản ứng một chiều và phản ứng phụ không đáng kể thì $k = k_1$

- Quá trình dị thể thì khuếch tán hạn chế tốc độ

$$k = (D_1, D_2, \dots, D'_1, D'_2, \dots)$$

2. Bề mặt tiếp xúc pha F:

- Nếu khuấy mạnh hệ dị thể thì F = tổng bề mặt các phần tử nặng hơn (hạt rắn trong hệ K-R, R-L; giọt lỏng trong hệ K-L, L-L, ...)

- Nếu dùng cột đệm thì F = tổng bề mặt các đệm.

Chú ý: Trong các hệ K-L, L-L nếu rối loạn mạnh thì xác định F rất khó vì các pha xâm nhập dưới dạng dòng rối, bong bóng, bọt, giọt, màng, ..., lúc đó lấy F bằng một đại lượng qui ước F_q (ví dụ bằng tiết diện thiết bị, bằng bề mặt tất cả các ngăn, tổng bề mặt đệm, ..)

3. Động lực ΔC : động lực của quá trình hoá học là hiệu số của nồng độ C. Nếu quá trình ở pha khí thì động lực là ΔP (hiệu số của áp suất)

Ví dụ: * Quá trình đồng thể:

+) Phản ứng một chiều: $aA + bB \rightarrow rR + sS$

$$u = k C_A^a C_B^b \Rightarrow \Delta C = C_A^a C_B^b$$

+) Phản ứng thuận nghịch: $u = k(C_A - C_A^*)^a (C_B - C_B^*)^b$

$$\Rightarrow \Delta C = (C_A - C_A^*)^a (C_B - C_B^*)^b$$

hoặc $u = k_1 C_A^a C_B^b - k_2 C_R^r C_S^s$

$$\Delta C_1 = C_A^a C_B^b$$

$$\Delta C_2 = C_R^r C_S^s$$

$$\Rightarrow u = k_1 \Delta C_1 - k_2 \Delta C_2$$

* Quá trình dị thể:

+) Hấp thụ hay ngưng hơi: $\Delta C = C - C^*$

C: nồng độ (hay áp suất phần) tức thời (thực) ở pha cho chuyển (khí) của chất được chuyển (khí được hấp thụ hay hơi được ngưng).

C^* : nồng độ ấy lúc cân bằng; nó là áp suất hơi bão hoà của chất được chuyển trên bề mặt dung dịch hấp thụ hay chất lỏng ngưng.

+) Nhả hay bốc hơi: $\Delta C = C^* - C$

IV. Các biện pháp để tăng tốc độ của quá trình công nghệ:

Người ta tăng tốc độ bằng cách tác động đến các số hạng của tốc độ u

1. Tăng động lực ΔC của quá trình:

a/ Tăng nồng độ của tác chất: Nghĩa là làm cho nguyên liệu bột tạt chất đi. Tăng nồng độ tức làm tăng tốc độ, bột được tích thiết bị, chi phí vận chuyển, khuấy trộn, nhiệt mất mát cho tạt chất. Ngoài ra, còn giảm được các phản ứng phụ.

Trong thực tế các biện pháp tăng nồng độ của các chất tham gia phản ứng trong nguyên liệu ban đầu phụ thuộc vào trạng thái tập hợp của chúng.

+) Đối với dung dịch người ta tăng nồng độ bằng cách dùng những dung môi thích hợp, hoặc làm bay hơi hoặc kết tinh dung môi.

+) Đối với chất khí thì dùng biện pháp nén để tăng nồng độ, hoặc dùng biện pháp hấp thụ, hấp phụ các chất khí tham gia phản ứng có nồng độ thấp để tách chúng khỏi các chất trơ.

Trong thực tế người ta thường cho dư các chất rẽ tiền để tăng cao tốc độ phản ứng. Tuy nhiên, việc tăng nồng độ tác chất không phải bao giờ cũng có lợi. Đối với những phản ứng có tốc độ quá nhanh, có tính chất tức thời thì có thể đem lại hậu quả không tốt (nổ, cháy). Do vậy, cần phải giảm nồng độ tác chất (để làm chậm tốc độ phản ứng) bằng cách pha thêm khí trơ hoặc cho vào từng lượng nhỏ.

b/ Điều chỉnh áp suất P (chủ yếu ảnh hưởng đến pha khí)

Đối với khí tăng áp suất có nghĩa là tăng nồng độ. Nồng độ khí tỷ lệ với áp suất phản, nên có thể thay C_A bằng P_A và động lực ΔC bằng ΔP .

+) Quá trình một chiều hay quá trình thuận nghịch ở xa cân bằng ở pha khí:

- Đối với phản ứng hoá học ở pha khí: $aA + bB \rightarrow rR + sS$

$$u = kP_A^a P_B^b \text{ và } \Delta P = P_A^a P_B^b$$

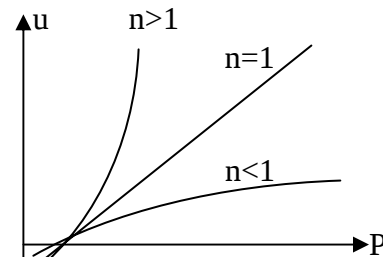
Nếu N_A, N_B là phân mol của A và B trong pha khí, P là áp suất chung thì:

$$P_A = N_A P; P_B = N_B P$$

$$u = k(N_A P)^a (N_B P)^b = kP_A^a P_B^b P^{a+b}$$

Đặt $kP_A^a P_B^b = \beta$ và $a + b = n$ (bậc phản ứng)

$$u = \beta P^n$$



Như vậy P tăng thì u tăng và n càng cao thì ảnh hưởng càng lớn.

- Đối với quá trình chuyển khối khí vào lỏng hay rắn (hấp thụ, hấp phụ, ngưng hơi) thì:

$$u = k.F.\Delta P$$

vì ở xa cân bằng nên có thể bỏ P^* trong $\Delta P = P - P^*$

$$\Rightarrow u = k.F.P$$

Tốc độ tỉ lệ với áp suất, vì vậy, tăng P để tăng tốc độ hấp thụ hay ngưng hơi.

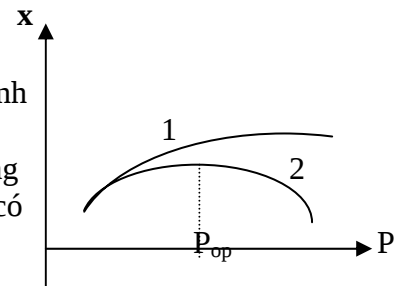
- Đối với quá trình nhả khí hay bốc hơi thì ngược lại. Người ta dùng chân không.

+) Quá trình một chiều hay quá trình thuận nghịch ở pha khí gần cân bằng (P^* hay C^* không bỏ qua):

- Đối với phản ứng hoá học: $\Delta P = (P_A - P_A^*)(P_B - P_B^*)$

Nếu P tăng thì P_A, P_B tăng vì ΔP tăng và tốc độ của quá trình tăng.

1. Nếu phản ứng làm giảm thể tích ($\Delta n < 0$) thì P tăng làm x tăng (Le Chatelier). Trường hợp này P tăng rõ ràng có lợi cho cả tốc độ, hiệu suất. Ngoài ra P tăng thì thể tích hệ



thống giảm dẫn đến đường kính ống giảm. Như vậy, bớt được **Sự phụ thuộc x vào P cho**

vật liệu, giảm xây dựng. Tuy nhiên, không nên tăng áp suất quá cao vì yêu cầu về thành ống, thiết bị, tổn năng lượng nén, **phản ứng không thuận nghịch (x hiệu suất sản phẩm). 1. $\Delta n < 0$; 2. $\Delta n > 0$**

2. Nếu thể tích tăng ($\Delta n > 0$) trường hợp xa cân bằng thì có lợi vì P tăng thì x tăng, nhưng đến gần cân bằng x càng tăng chậm và đến giá trị $x_{\max}$ ở P_{op} rồi giảm đi. P_{op} từ 1 đến vài atm tùy tính chất của phản ứng, bậc phản ứng n và độ chuyển hoá mong muốn.

- Đối với quá trình chuyển khối (dị thể)

1. Trường hợp hấp thụ khí (hay ngưng hơi):

$\Delta P = P - P^*$. P tăng thì ΔP tăng $\Rightarrow$ u tăng: tăng hấp thụ (Le Chatelier). Vì vậy, P cao có lợi.

2. Trường hợp nhả (hay bốc hơi) thì cần giảm P.

- Đối với lỏng ảnh hưởng P đến u nhỏ, nên phải cần P lớn. Nhưng P lớn ảnh hưởng đến độ nhớt và quá trình chuyển từ động học sang khuếch tán.

Ví dụ: Polime hoá etylen ở 2000atm chuyển từ $K \rightarrow L \rightarrow R$.

- Đối với rắn thì áp suất siêu cao mới có tác dụng.

Ví dụ: Cacbon hoà tan trong kim loại chảy ở 2400°C chỉ chuyển thành kim cương ở áp suất 100000atm.

c/ Điều chỉnh nhiệt độ để tăng động lực của quá trình chuyển khối:

(chứ không phải cho phản ứng hoá học)

+) Trong hấp thụ, ngưng hơi: $\Delta C = C - C^*$

C^* áp suất hơi bão hoà trên dung dịch, tăng lên nếu nhiệt độ tăng. Nếu nhiệt độ giảm thì C^* giảm $\Rightarrow \Delta C$ tăng $\Rightarrow$ u tăng.

+) Trường hợp nhả, bốc hơi thì ngược lại: $\Delta C = C^* - C$. Người ta tăng nhiệt độ để tăng tốc độ của quá trình.

d/ Đưa sản phẩm ra khỏi hệ thống tác dụng:

+) $u = k_1 \Delta C_1 - k_2 \Delta C_2 = k_1 C_A^a C_B^b - k_2 C_R^r C_S^s$

Đưa sản phẩm ra thì C_R , C_S giảm đi (hay triệt tiêu), ΔC_2 giảm và tốc độ phản ứng tăng lên.

+) Quá trình chuyển khối:

1. Nếu hấp thụ $\Delta C = C - C^*$. Đưa sản phẩm (chất được hấp thụ) ra khỏi hệ thống tức là làm giảm nồng độ ở lỏng đi, do đó C^* giảm $\Rightarrow \Delta C$ tăng $\Rightarrow$ u tăng.

2. Nếu quá trình nhả $\Delta C = C^* - C$. Đưa chất được nhả ra khỏi hệ thống tức là làm giảm nồng độ ở pha khí, nhờ đó ΔC tăng $\Rightarrow$ u tăng.

2. Tăng hệ số tốc độ của quá trình khí:

a/ Tăng nhiệt độ:

+) Nhiệt độ ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng:

Theo Arrhe'nius:

$$k = k_0 e^{-E/RT}$$

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \Leftrightarrow 2.3 \lg k = -\frac{E}{RT}$$

k: hằng số tốc độ phản ứng

E: năng lượng hoạt hoá (J/mol)

R: hằng số khí lí tưởng ($R=8.3146 \text{ J/mol} \cdot ^\circ\text{K}$)

Trong thực tế công nghiệp, người ta nhận thấy khi tăng nhiệt độ phản ứng lên 10°C (trong phạm vi nhiệt độ từ $100-400^{\circ}\text{C}$) và năng lượng hoạt hoá khoảng $63-125\text{kJ/mol}$ thì tốc độ của phản ứng hoá học tăng từ 2 - 4 lần, thậm chí gấp 10 lần.

Cần chú ý là tăng nhiệt độ làm tăng tốc độ phản ứng thuận, phản ứng nghịch và cả phản ứng phụ. Điều này làm hạ độ chọn lọc của sản phẩm chính. Vì vậy rất cần thận trọng trong việc sử dụng biện pháp tăng nhiệt độ.

+) Đối với khuếch tán:

Ảnh hưởng của nhiệt độ ít hơn nhiều. Khi tăng nhiệt độ lên 10°C thì vận tốc khuếch tán chỉ tăng khoảng 1.1 - 1.3 lần. Sự phụ thuộc của hệ số khuếch tán vào nhiệt độ tuân theo công thức tương tự như phương trình Arrhenius:

$$\frac{d \ln D}{dT} = \frac{E_D}{RT}$$

D: hệ số khuếch tán

E_D : năng lượng hoạt hoá của quá trình khuếch tán.

* Giới hạn của việc tăng nhiệt độ:

1. Đối với phản ứng thuận nghịch phát nhiệt, tăng nhiệt độ làm chuyển dịch cân bằng theo chiều nghịch, nghĩa là làm giảm độ chuyển hoá. Còn đối với phản ứng thuận nghịch thu nhiệt thì độ chuyển hoá không giảm khi tăng nhiệt độ, nhưng hiệu quả ngày càng giảm vì tốc độ tăng chậm hơn ở nhiệt độ cao.

2. Trong nhiều quá trình hữu cơ, việc tăng nhiệt độ $\Rightarrow$ tăng phản ứng phụ $\Rightarrow$ tổn thất chất và làm giảm hiệu suất sản phẩm chính (ví dụ tổng hợp rượu metanol).

3. Tác chất có thể bị phân huỷ hay bị đưa ra ngoài vùng phản ứng (ví dụ bốc hơi).

4. Các hạt tác chất rắn hay xúc tác có thể chảy ra, dính với nhau (thiêu kết) làm cho bề mặt tiếp xúc giảm (ví dụ $t^{\circ} > 900^{\circ}\text{C}$ thì xảy ra hiện tượng kết khối quặng S khi điều chế H_2SO_4 làm giảm bề mặt phản ứng và giảm độ khuếch tán oxy $\Rightarrow$ u giảm).

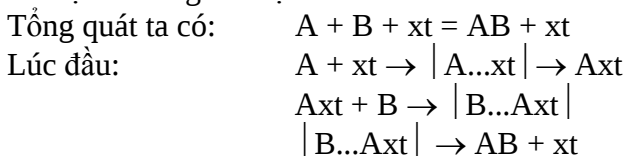
5. Yêu cầu chịu nhiệt độ của vật liệu phải cao (tức bền ăn mòn và chịu nhiệt).

b/ Dùng xúc tác:

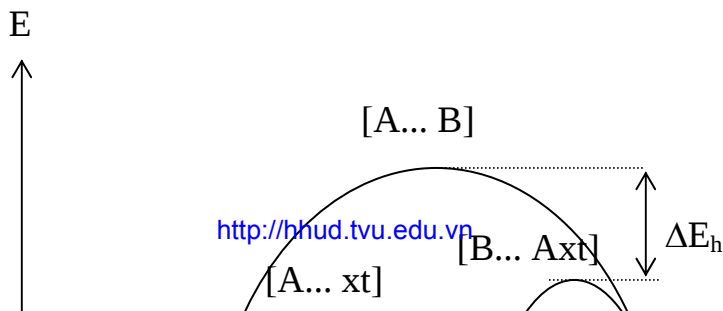
Tăng nhiệt độ có nhiều hạn chế nên người ta dùng xúc tác để tăng tốc độ phản ứng mà không có nhược điểm của việc tăng nhiệt độ.

Xúc tác làm tăng mạnh $k \Rightarrow$ u tăng mà không ảnh hưởng đến khuếch tán, không thay đổi cân bằng (chỉ làm chóng đạt cân bằng), lại có tác dụng chọn lọc, chỉ làm nhanh phản ứng mong muốn. Tuy nhiên, xúc tác có những hạn chế vì có thể bị ngộ độc, có thể mất hoặc giảm hoạt tính ở nhiệt độ cao.

Chất xúc tác thường tham gia vào phản ứng và chuyển phản ứng từ một giai đoạn thành hai hoặc nhiều giai đoạn:

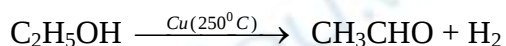
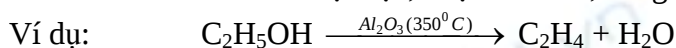


Chất xúc tác có khả năng làm giảm năng lượng hoạt hoá của phản ứng. Đây là tính chất quan trọng của chất xúc tác, nó tạo điều kiện thuận lợi cho phản ứng xảy ra dễ dàng và nhanh chóng.



Các chất xúc tác dùng trong công nghiệp phải đảm bảo được các yêu cầu sau:

+ Chất xúc tác có tính chọn lọc, hoạt tính cao, năng suất lớn.



+ Lượng chất xúc tác cho vào bé hơn rất nhiều so với lượng chất tham gia phản ứng và không bị biến đổi sau phản ứng.

+ Chất xúc tác chỉ có khả năng thúc đẩy phản ứng mau đạt đến trạng thái cân bằng, nghĩa là chỉ làm tăng tốc độ phản ứng chứ bản thân không thể làm cho phản ứng xảy ra được. Ví dụ một phản ứng nào đó có $\Delta G < 0$ bé thì tự nó khó có thể tự xảy ra được, nhưng khi cho thêm chất xúc tác vào thì phản ứng sẽ xảy ra nhanh.

Ví dụ. Phản ứng tổng hợp NH_3 :



Phản ứng trên khó xảy ra, nếu thêm chất xúc tác Fe, Ni vào thì phản ứng sẽ xảy ra nhanh.

+ Nhiệt độ thực hiện phản ứng thấp

+ Có độ bền cơ học cao, bền đối với các chất độc

+ Dễ tái sinh.

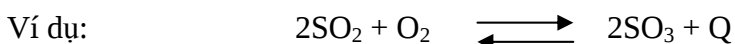
Trong các yêu cầu trên, yêu cầu về hoạt tính là quan trọng nhất. Nó được định nghĩa là mức tăng tốc độ phản ứng so với khi không dùng xúc tác.

$$A = \frac{k_{xt}}{k} \quad (A: \text{hoạt độ xúc tác})$$

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (\text{không có xúc tác})$$

$$k_{xt} = k_0 e^{-\frac{E_{xt}}{RT}} \quad (\text{có xúc tác})$$

$$\Rightarrow A = \frac{e^{-\frac{E_{xt}}{RT}}}{e^{-\frac{E}{RT}}} = e^{\frac{E-E_{xt}}{RT}} = e^{\frac{\Delta E}{RT}}$$



Nếu không có xúc tác ở 693°K có $E = 420000\text{J/mol}$

Dùng xúc tác V_2O_5 thì $E_{xt} = 268000\text{J/mol}$ cũng ở 693°K

$$\Rightarrow A = e^{\frac{(420000-268000)}{8.314 \times 693}} = e^{26.4} = 3 \times 10^{11}$$