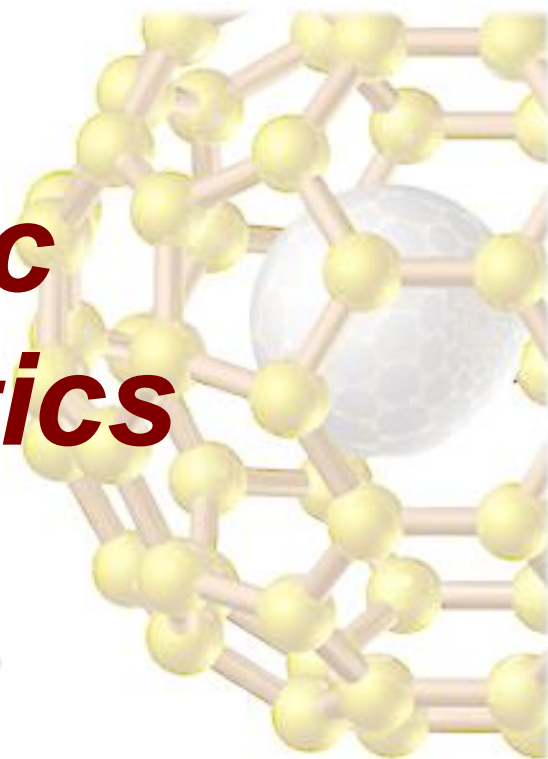


# ***Động Hóa học*** ***Chemical Kinetics***

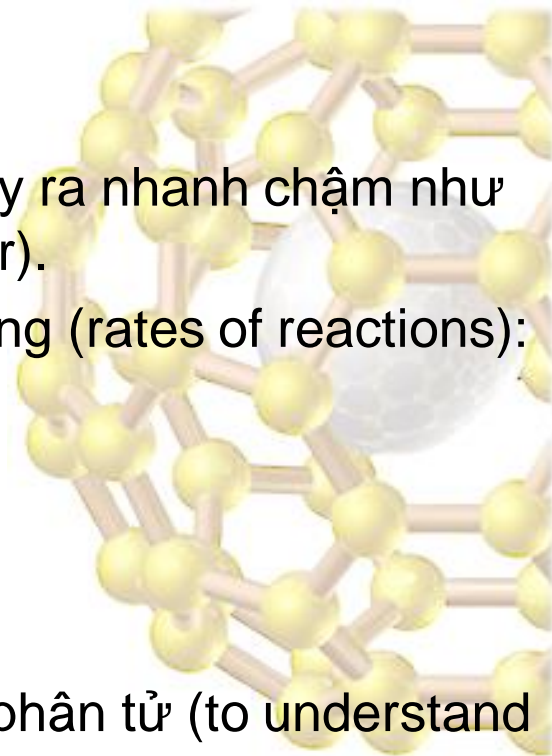
***Ho Thi Cam Hoai***



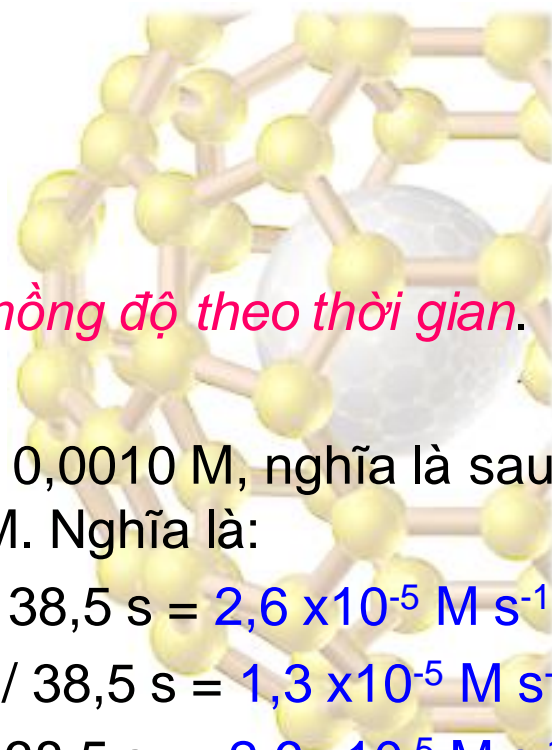
***Chapter 14***

# *Chemical Kinetics*

- **Động học (Kinetics)** là tìm hiểu xem phản ứng xảy ra nhanh chậm như thế nào (study of how fast chemical reactions occur).
- Có 4 yếu tố (factors) ảnh hưởng lên tốc độ phản ứng (rates of reactions):
  - Nồng độ tác chất (reactant concentration),
  - Nhiệt độ (temperature),
  - Tác dụng của xúc tác (action of catalysts)
  - Diện tích bề mặt (surface area).
- Mục tiêu: để hiểu về phản ứng hóa học ở mức độ phân tử (to understand chemical reactions at the molecular level).



# Tốc độ của một phản ứng hóa học (The Rate of a Chemical Reaction)



## Tốc độ phản ứng (Reaction Rates)

• *Tốc độ của một phản ứng được đo bằng biến thiên nồng độ theo thời gian.*

• Xem phản ứng:  $2 \text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$

Giả sử sau khi phản ứng bắt đầu được 38,5 s,  $[\text{Fe}^{2+}]$  là 0,0010 M, nghĩa là sau  $\Delta t = 38,5 \text{ s}$  nên ta có  $\Delta [\text{Fe}^{2+}] = 0,0010 \text{ M} - 0 = 0,0010 \text{ M}$ . Nghĩa là:

**Tốc độ tạo thành của  $\text{Fe}^{2+}$**   $= \Delta [\text{Fe}^{2+}] / \Delta t = 0,0010 \text{ M} / 38,5 \text{ s} = 2,6 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$

**Tốc độ tạo thành của  $\text{Sn}^{4+}$**   $= \Delta [\text{Sn}^{4+}] / \Delta t = 0,00050 \text{ M} / 38,5 \text{ s} = 1,3 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$

**Tốc độ biến mất của  $\text{Fe}^{3+}$**   $= \Delta [\text{Fe}^{3+}] / \Delta t = -0,0010 \text{ M} / 38,5 \text{ s} = -2,6 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$

**Tốc độ biến mất của  $\text{Sn}^{2+}$**   $= \Delta [\text{Sn}^{2+}] / \Delta t = -0,00050 \text{ M} / 38,5 \text{ s} = -1,3 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$

Theo IUPAC, tốc độ chung của phản ứng (general rate of reaction) của phản ứng tổng quát  $a\text{A} + b\text{B} \rightarrow g\text{G} + h\text{H}$  là:

**$\text{Tốc độ phản ứng} = -\Delta [\text{A}] / a\Delta t = -\Delta [\text{B}] / b\Delta t = \Delta [\text{G}] / g\Delta t = \Delta [\text{H}] / h\Delta t$**

# Đo tốc độ phản ứng (Measuring Reaction Rates)

Dung dịch 3 % oxy già là thuốc sát trùng (antiseptic) thường dùng. Tác dụng sát trùng là do oxy sinh ra khi  $\text{H}_2\text{O}_2$  phân hủy.

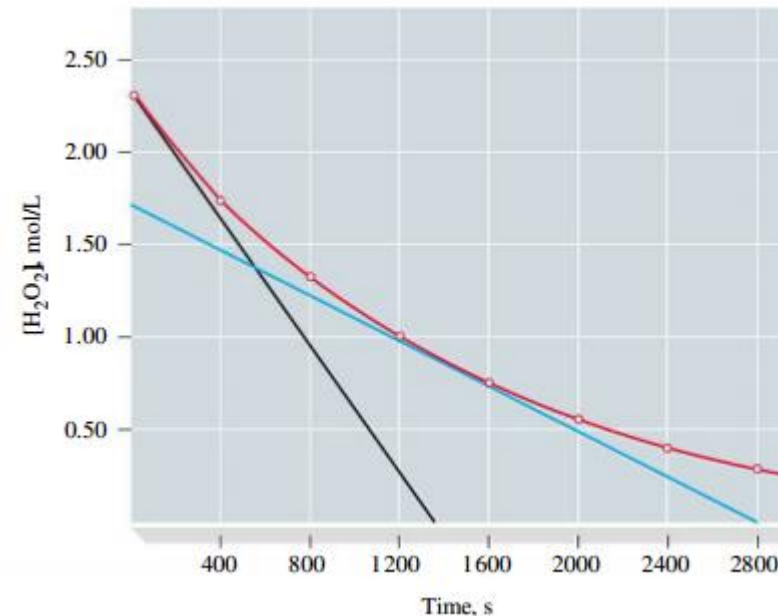


TABLE 14.2 Decomposition of  $\text{H}_2\text{O}_2$ —Derived Rate Data

I	II	III	IV	V
Time, s	$\Delta t$ , s	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ , M	$\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]$ , M	Reaction Rate $-\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]/\Delta t$ , $\text{M s}^{-1}$
0		2.32		
400	400	1.72	-0.60	$15.0 \times 10^{-4}$
800	400	1.30	-0.42	$10.5 \times 10^{-4}$
1200	400	0.98	-0.32	$8.0 \times 10^{-4}$
1600	400	0.73	-0.25	$6.3 \times 10^{-4}$
2000	400	0.54	-0.19	$4.8 \times 10^{-4}$
2400	400	0.39	-0.15	$3.8 \times 10^{-4}$
2800	400	0.28	-0.11	$2.8 \times 10^{-4}$

TABLE 14.1  
Decomposition of  $\text{H}_2\text{O}_2$

Time, s	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ , M
0	2.32
200	2.01
400	1.72
600	1.49
1200	0.98
1800	0.62
3000	0.25



Độ dốc của tiếp tuyến của đường cong nồng độ theo thời gian là tốc độ tức thời của phản ứng (instantaneous rate of reaction)

Tại  $t=1400\text{s}$ :  $v = -(-1,70 \text{ M} / 2800 \text{ s}) = 6,1 \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$

Tại  $t=0$ :  $v = -(-2,32 \text{ M} / 1432 \text{ s}) = 1,71 \times 10^{-3} \text{ M s}^{-1}$

Tốc độ tại time zero  $t=0$  gọi là tốc độ đầu của phản ứng (initial rate of reaction)

# Bài tập

1. Xét phản ứng  $2 A + B \rightarrow C + D$  ở tại thời điểm  $[A] = 0,3629 \text{ M}$ . Sau 8,25 phút  $[A] = 0,3187 \text{ M}$ . Tính tốc độ trung bình của phản ứng (theo đơn vị  $\text{M/s}$ ) trong khoảng thời gian trên.
2. Trong phản ứng  $2A \rightarrow 3B$ ,  $[A]$  giảm từ  $0,5684 \text{ M}$  đến  $0,5522 \text{ M}$  trong 2,50 phút. Tính tốc độ trung bình của sự hình thành B (theo đơn vị  $\text{M/s}$ ) trong khoảng thời gian trên.
3. Xét phản ứng:  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$ . Xác định:
- (a) Tốc độ tức thời của phản ứng ở 2400 s.
- (b) Nồng độ  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  ở 2450 s
- (Giả sử tốc độ tức thời của phản ứng ở 2400 s giữ không đổi trong vòng 50 s kế tiếp).
4. Xét phản ứng phân hủy  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Sử dụng bảng dữ liệu sau xác định  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  ở  $t = 100 \text{ s}$ .

TABLE 14.2 Decomposition of $\text{H}_2\text{O}_2$ —Derived Rate Data				
I	II	III	IV	V
Time, s	$\Delta t$ , s	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ , M	$\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]$ , M	Reaction Rate $-\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]/\Delta t$ , $\text{M s}^{-1}$
0	400	2.32	-0.60	$15.0 \times 10^{-4}$
400	400	1.72	-0.42	$10.5 \times 10^{-4}$
800	400	1.30	-0.32	$8.0 \times 10^{-4}$
1200	400	0.98	-0.25	$6.3 \times 10^{-4}$
1600	400	0.73	-0.19	$4.8 \times 10^{-4}$
2000	400	0.54	-0.15	$3.8 \times 10^{-4}$
2400	400	0.39	-0.11	$2.8 \times 10^{-4}$
2800		0.28		



# Ảnh hưởng của nồng độ lên tốc độ phản ứng. Biểu thức tốc độ (The Rate Law)

- Một trong những mục tiêu của động hóa học là thiết lập được một phương trình dùng để dự đoán mối liên hệ giữa tốc độ phản ứng và nồng độ của tác chất. Phương trình xác định từ thực nghiệm này gọi là **biểu thức tốc độ (rate law) hay phương trình tốc độ (rate equation)**
- Phản ứng tổng quát  $aA + bB \rightarrow gG + hH \dots$  có biểu thức tốc độ như sau:  
 **$\text{tốc độ phản ứng} = k [A]^m [B]^n$**

Với:  $[A]$ ,  $[B]$  là nồng độ mol (molarity) của A, B

$m$ ,  $n$  xác định từ thực nghiệm, là bậc phản ứng (reaction order) lần lượt theo A và B

$k$  là hằng số tốc độ (rate constant)

Khi biết biểu thức tốc độ của một phản ứng, chúng ta có thể:

- Tính toán được tốc độ của một phản ứng tại một nồng độ tác chất đã biết.
- Tìm được một phương trình biểu diễn nồng độ tác chất như là một hàm của thời gian.

# Ảnh hưởng của nồng độ lên tốc độ phản ứng

## Phương pháp tốc độ đầu (Method of Initial Rate)

Xem phản ứng:  $2\text{HgCl}_2(\text{aq}) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq}) \rightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq}) + 2\text{CO}_2(\text{g}) + \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$

Biểu thức tốc độ của phản ứng trên có dạng:

$$\text{Tốc độ phản ứng} = k [\text{HgCl}_2]^m [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^n$$

Theo dõi phản ứng bằng cách đo lượng  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$  tạo thành theo thời gian trong 3 thí nghiệm với nồng độ các tác chất ban đầu khác nhau. Kết quả ghi nhận trong bảng 14.3 dưới đây:

Nhận xét:

- TN1 & 2: giữ nguyên  $[\text{HgCl}_2]$ , tăng  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$  gấp đôi thì tốc độ tăng bốn lần.
- TN2 & 3: giữ nguyên  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ , giảm  $[\text{HgCl}_2]$  còn một nửa, thì tốc độ giảm còn một nửa.

Vậy biểu thức tốc độ của phản ứng trên là:

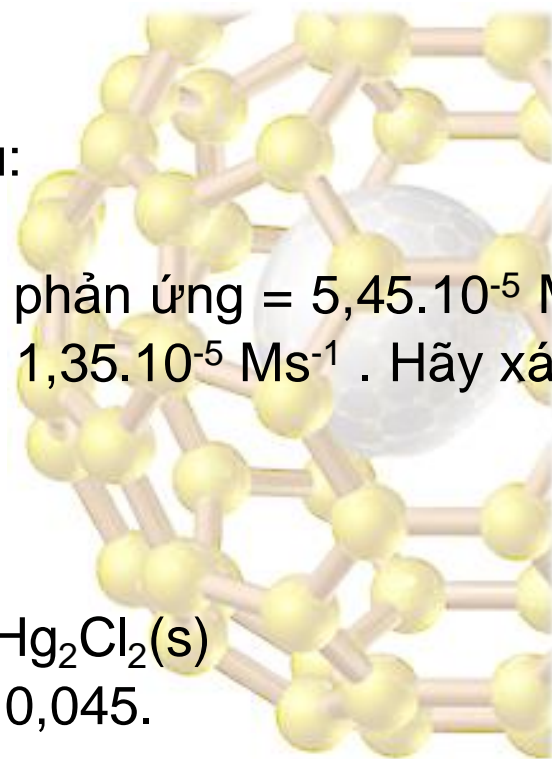
$$\text{Tốc độ phản ứng} = k [\text{HgCl}_2] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^2$$

Phản ứng trên có bậc theo tác chất  $\text{HgCl}_2$  là bậc nhất (first order), theo tác chất  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  là bậc hai (second order), bậc chung của phản ứng là bậc ba (third order)

TABLE 14.3 Kinetic Data for the Reaction:  
 $2\text{HgCl}_2 + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow 2\text{Cl}^- + 2\text{CO}_2 + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$

Experiment	$[\text{HgCl}_2], \text{M}$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}], \text{M}$	Initial Rate, $\text{M min}^{-1}$
1	$[\text{HgCl}_2]_1 = 0.105$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_1 = 0.15$	$R_1 = 1.8 \times 10^{-5}$
2	$[\text{HgCl}_2]_2 = 0.105$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_2 = 0.30$	$R_2 = 7.1 \times 10^{-5}$
3	$[\text{HgCl}_2]_3 = 0.052$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_3 = 0.30$	$R_3 = 3.5 \times 10^{-5}$

## Bài tập:

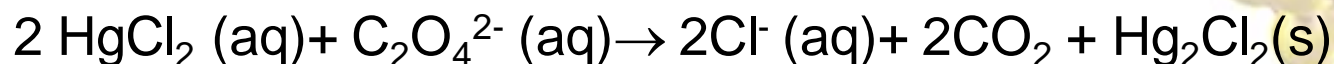


1. Xét phản ứng phân hủy  $\text{N}_2\text{O}_5$  theo phương trình sau:



Khi nồng độ đầu của  $[\text{N}_2\text{O}_5]_0 = 3,15 \text{ M}$  tốc độ đầu của phản ứng  $= 5,45 \cdot 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$  và khi  $[\text{N}_2\text{O}_5]_0 = 0,78 \text{ M}$  tốc độ đầu của phản ứng  $= 1,35 \cdot 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$ . Hãy xác định bậc của phản ứng phân hủy này.

2. Dự đoán tốc độ đầu của phản ứng (xem table 14.3):



Biết nồng độ đầu của  $[\text{HgCl}_2]_0 = 0,025 \text{ M}$  và  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_0 = 0,045$ .

3. Một phản ứng có phương trình động học  $v = k [\text{A}]^2[\text{B}]$

Khi nồng độ  $[\text{A}] = 1,12 \text{ M}$  và  $[\text{B}] = 0,87 \text{ M}$ , tốc độ của phản ứng  $= 4,78 \cdot 10^{-2} \text{ M s}^{-1}$ .  
Hãy xác định hằng số tốc độ  $k$  của phản ứng.

4. Phản ứng  $2\text{HgCl}_2 + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow 2\text{Cl}^- + 2\text{CO}_2 + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$

có phương trình động học là:  $v = k [\text{HgCl}_2]_2 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^2$

Hãy xác định tốc độ của phản ứng khi  $[\text{HgCl}_2] = 0,050 \text{ M}$  và  $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_0 = 0,025 \text{ M}$ .



# Phản ứng bậc zero (Zero-Order Reactions)

Một phản ứng bậc chung là zero là phản ứng biểu thức tốc độ mà tổng các số mũ  $m + n + \dots = 0$

Xem phản ứng:  $A \rightarrow \text{Products}$

Biểu thức tốc độ của phản ứng trên có dạng:

$$\text{Tốc độ phản ứng} = -d[A] / dt = k [A]^0 = k = \text{constant}$$

Xét pt đường thẳng  $y = mx + b$

Ta thấy  $b = [A]_0$

Thay  $y = [A]_t$

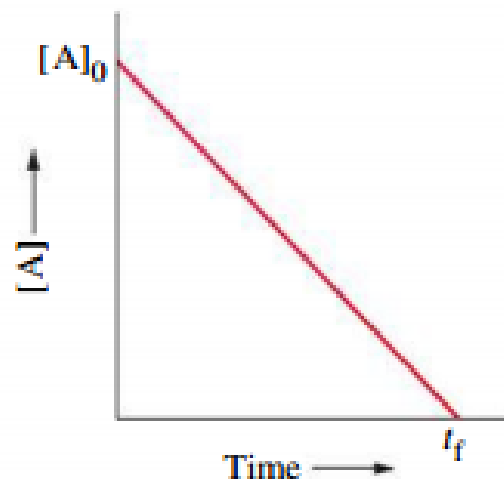
$$x = t$$

$$m = -k$$

Ta được:

$$[A]_t = -kt + [A]_0$$

*Đây là biểu thức tích phân của tốc độ (integrated rate law)*



▲ FIGURE 14-3  
A zero-order reaction:  
 $A \rightarrow \text{products}$

The initial concentration of the reactant A is  $[A]_0$ , that is,  $[A] = [A]_0$  at  $t = 0$ .  $[A]$  decreases in concentration until the reaction stops. This occurs at the time,  $t_f$ , where  $[A] = 0$ . The slope of the line is

$$\frac{(0 - [A]_0)}{(t_f - 0)} = -\frac{[A]_0}{t_f}$$

The rate constant is the negative of the slope:

$$k = -\text{slope} = \frac{[A]_0}{t_f}$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = -k \int_0^t dt, \quad [A]_t - [A]_0 = -kt, \quad [A]_t = -kt + [A]_0$$

# Phản ứng bậc nhất (First-Order Reactions)

Một phản ứng bậc chung là bậc nhất là phản ứng có biểu thức tốc độ với tổng các số mũ  $m + n + \dots = 1$

Xem phản ứng:  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \frac{1}{2} \text{O}_2$

Biểu thức tốc độ của phản ứng trên có dạng:

$$\text{Tốc độ phản ứng} = -d[\text{H}_2\text{O}_2] / dt = k [\text{H}_2\text{O}_2]$$

**Tổng quát:**

**Cho phản ứng**  $\text{A} \rightarrow \text{Products}$

Biểu thức tốc độ của phản ứng trên có dạng:

$$\text{Tốc độ phản ứng} = -d[\text{A}] / dt = k [\text{A}]$$

$$\int_{[\text{A}]_0}^{[\text{A}]_t} \frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]} = -k \int_0^t dt, \quad \text{yielding } \ln \frac{[\text{A}]_t}{[\text{A}]_0} = -kt$$

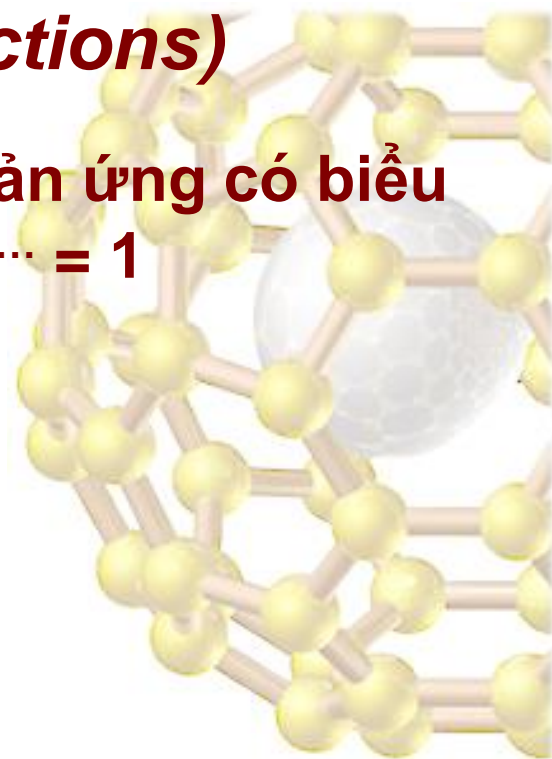
$$\ln \frac{[\text{A}]_t}{[\text{A}]_0} = -kt$$

**Biểu thức tích phân của tốc độ**

$$\ln [\text{A}]_t = -kt + \ln [\text{A}]_0$$

**Bán sinh phản ứng (half life)  $t_{1/2}$ :** là thời gian để một nửa tác chất phản ứng hết

$$t_{1/2} = (\ln 2) / k = 0,693 / k$$



# Phản ứng bậc nhất (First-Order Reactions)

**Cho phản ứng**  $a A \rightarrow \text{Products}$

Biểu thức tốc độ của phản ứng trên có dạng:

$$\text{Tốc độ phản ứng} = -d[A] / dt = k [A]$$

$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = ak[A] \quad \text{nên} \quad \ln[A]_t = -akt + \ln[A]_0 \quad \text{and} \quad t_{1/2} = \frac{0.693}{ak}$$

**Biểu thức tích phân của tốc độ**

$$\ln [A]_t = -akt + \ln[A]_0$$

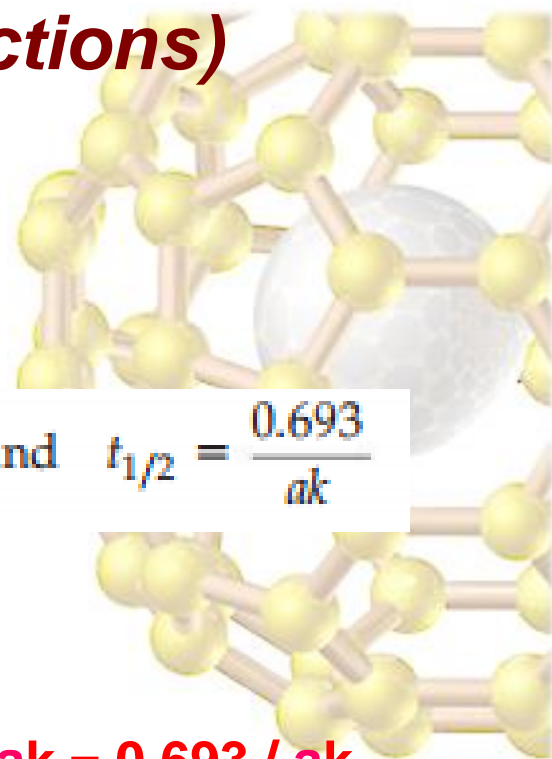
Bán sinh phản ứng (half life)  $t_{1/2}$ :

$$t_{1/2} = (\ln 2) / ak = 0,693 / ak$$

**Phản ứng pha khí (Reaction Involving Gases): Thay nồng độ bằng áp suất riêng phần**

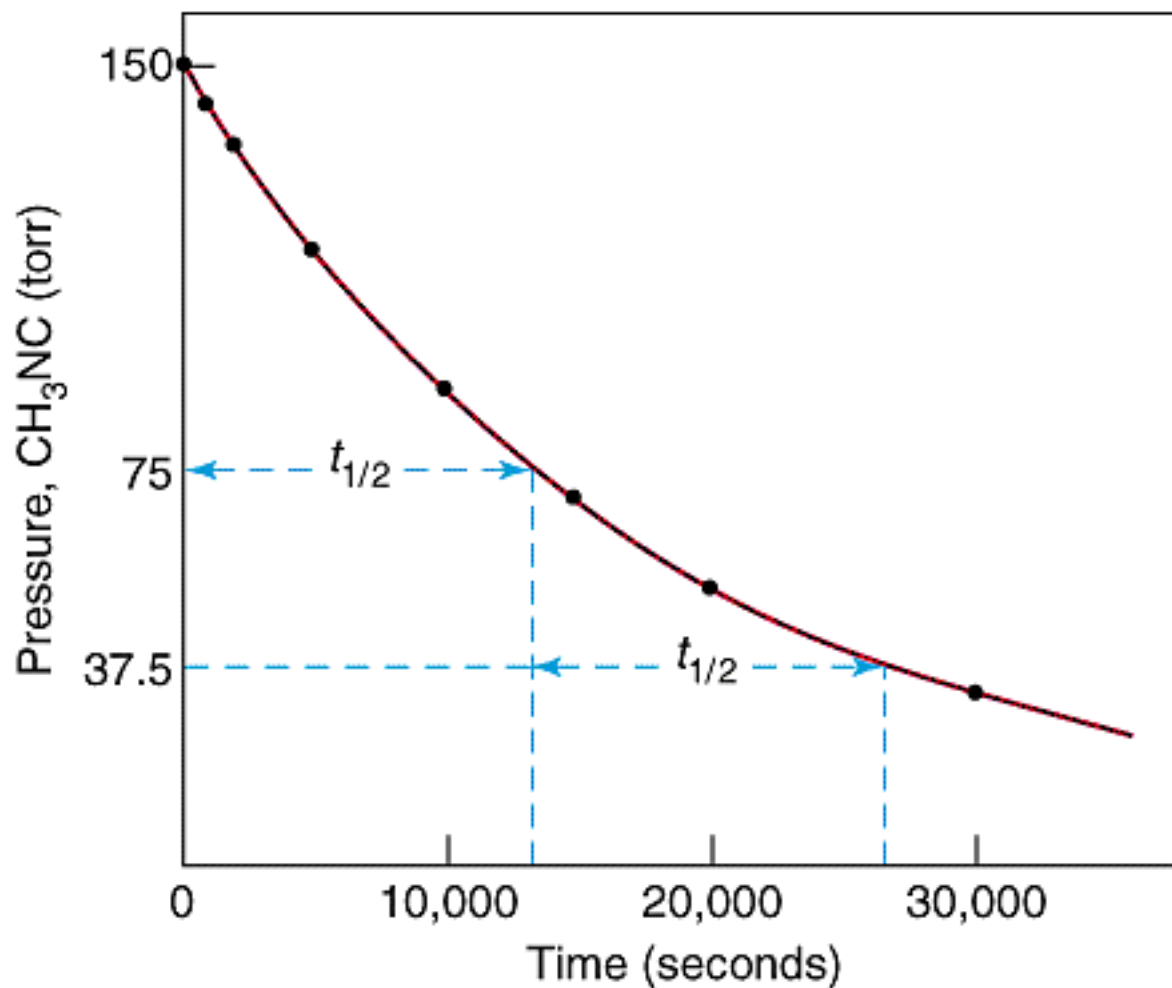
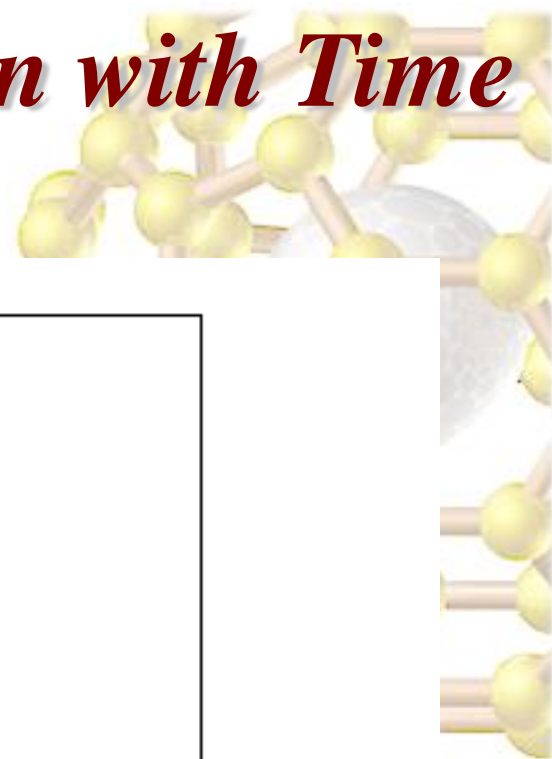
**Biểu thức tích phân của tốc độ**

$$\ln (P_A)_t = -akt + \ln (P_A)_0$$



# *The Change of Concentration with Time*

## **Half-Life**



# Phản ứng bậc nhất (First-Order Reactions)



TABLE 14.4 Some Typical First-Order Processes

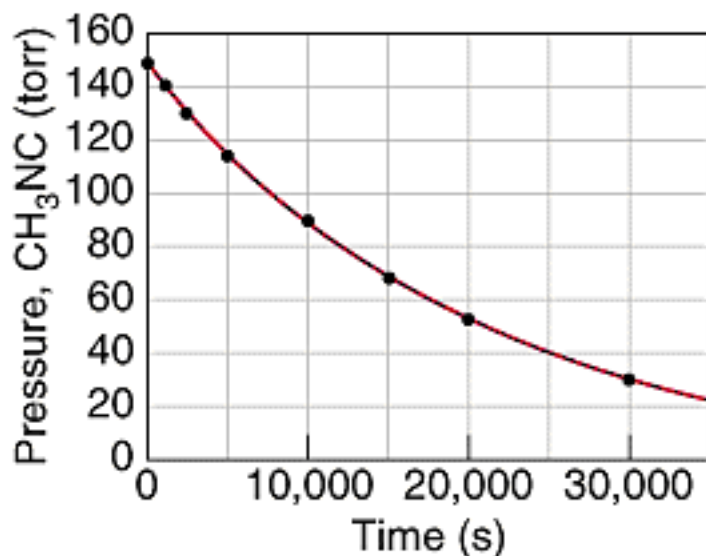
Process	Half-Life, $t_{1/2}$	Rate Constant $k$ , $s^{-1}$
Radioactive decay of $^{238}_{92}\text{U}$	$4.51 \times 10^9 \text{ yr}$	$4.87 \times 10^{-18}$
Radioactive decay of $^{14}_6\text{C}$	$5.73 \times 10^3 \text{ yr}$	$3.83 \times 10^{-12}$
Radioactive decay of $^{32}_{15}\text{P}$	14.3 d	$5.61 \times 10^{-7}$
Radioactive decay of $^{131}_{53}\text{I}$	8.04 d	$9.98 \times 10^{-7}$
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \xrightarrow{15^\circ\text{C}} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{aq}) + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{aq})$ <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> <span>sucrose</span> <span>glucose</span> <span>fructose</span> </div>	8.4 h	$2.3 \times 10^{-5}$
$(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{g}) \xrightarrow{415^\circ\text{C}} \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ <div style="display: flex; justify-content: space-between; width: 100%;"> <span>ethylene oxide</span> <span></span> </div>	56.3 min	$2.05 \times 10^{-4}$
$\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \xrightarrow[45^\circ\text{C}]{\text{in CCl}_4} \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$	18.6 min	$6.21 \times 10^{-4}$
$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) \longrightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$	$8.9 \times 10^{-7} \text{ s}$	$7.8 \times 10^5$



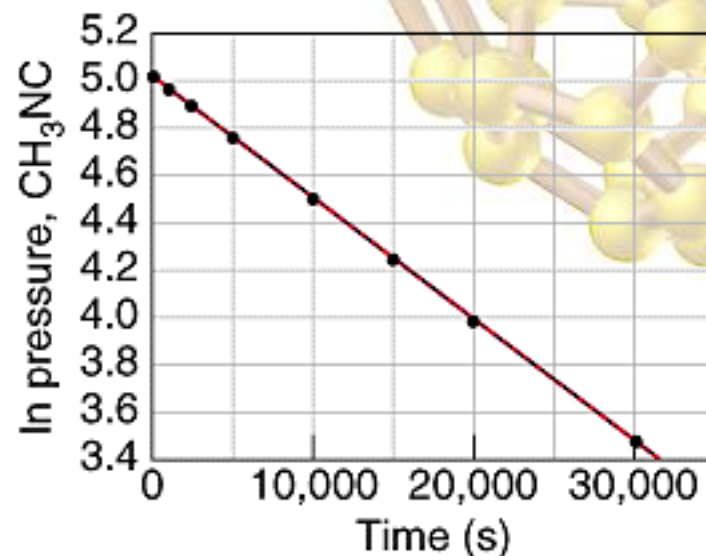
# *The Change of Concentration with Time*

## First-Order Reactions

$$\ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0$$



(a)

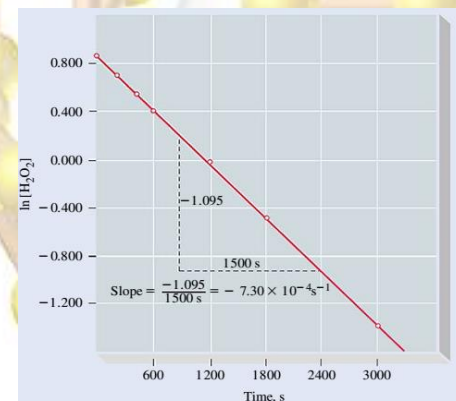


(b)

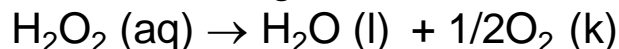
# Bài tập

1. Phản ứng  $A \rightarrow 2B + C$  là phản ứng bậc 1. Nếu nồng độ đầu của  $[A] = 2,80 \text{ M}$  và  $k = 3,02 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Xác định  $[A]$  sau 325 s.
2. Sử dụng đồ thị và bảng dữ liệu động học sau. Chứng tỏ phản ứng phân hủy  $\text{H}_2\text{O}_2$  sau là phản ứng bậc nhất  $\text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{k})$ .

$t, \text{s}$	$[\text{H}_2\text{O}_2], \text{M}$	$\ln[\text{H}_2\text{O}_2]$
0	2.32	0.842
200	2.01	0.698
400	1.72	0.542
600	1.49	0.399
1200	0.98	-0.020
1800	0.62	-0.48
3000	0.25	-1.39



3. Xét phản ứng bậc 1:  $A \rightarrow P$  với  $k = 2,95 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Sau 150 s, phần trăm còn lại của A là bao nhiêu?
4. Mất bao lâu để lượng mẫu  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  bị phân hủy 2/3 so với thời điểm bắt đầu phản ứng. Biết phản ứng phân hủy  $\text{H}_2\text{O}_2$  tuân theo động học bậc 1.



5. Di-*t-butyl peroxide* (DTBP) được dùng như một chất xúc tác trong sản xuất polymer. Ở trạng thái khí, DTBP phân hủy thành acetone và ethane theo phản ứng bậc 1.



Nếu bắt đầu DTBP với áp suất 800,0 mmHg ở  $147^\circ \text{C}$  thì áp suất của DTBP ở  $t = 125$  phút là bao nhiêu? Nếu biết  $t_{1/2} = 8,0 \cdot 10^{-1}$  phút.

6. Sử dụng bản dữ liệu động học (Table 14.4) sau, hãy xác định

(a) Áp suất riêng phần của ethylene oxide

(b) Áp suất khí tổng cộng sau 30,0 giờ trong bình phản ứng ở  $415^\circ \text{C}$ , biết áp suất riêng phần ban đầu của ethylene oxide là 782 mmHg.

# Phản ứng bậc hai (Second-Order Reactions)

**Cho phản ứng**



Biểu thức tốc độ của phản ứng trên có dạng:

$$\text{Tốc độ phản ứng} = -d[A] / dt = k [A]^2$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = - \int_0^t k dt$$

nên

$$-\frac{1}{[A]_t} + \frac{1}{[A]_0} = -kt \quad \text{or} \quad \frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

**Biểu thức tích phân của tốc độ**

$$1/[A]_t = kt + 1/[A]_0$$

**Bán sinh phản ứng (half life)  $t_{1/2}$ :**

$$t_{1/2} = 1 / k[A]_0$$

**Phản ứng giả bậc nhất (Pseudo-First-Order Reaction):** Khi nồng độ một tác chất rất lớn so với tác chất còn lại.

**VD:**



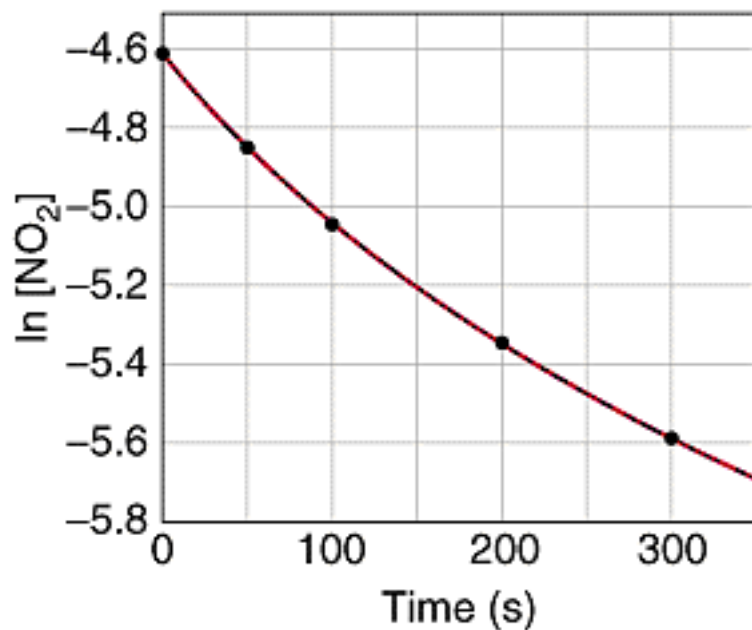
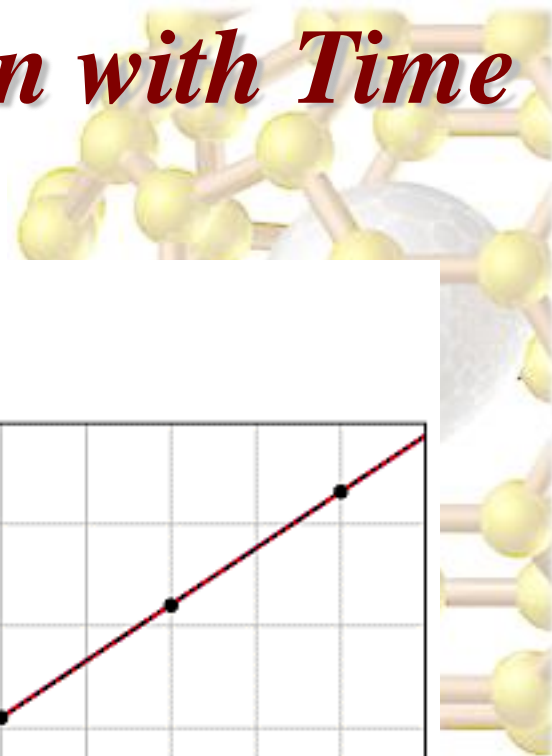
$$\text{Tốc độ phản ứng} = k [\text{EA}][\text{H}_2\text{O}]$$

Do dung dịch loãng tức  $[\text{H}_2\text{O}] \approx \text{const}$  nên  $\text{rate} = k'[\text{EA}]$

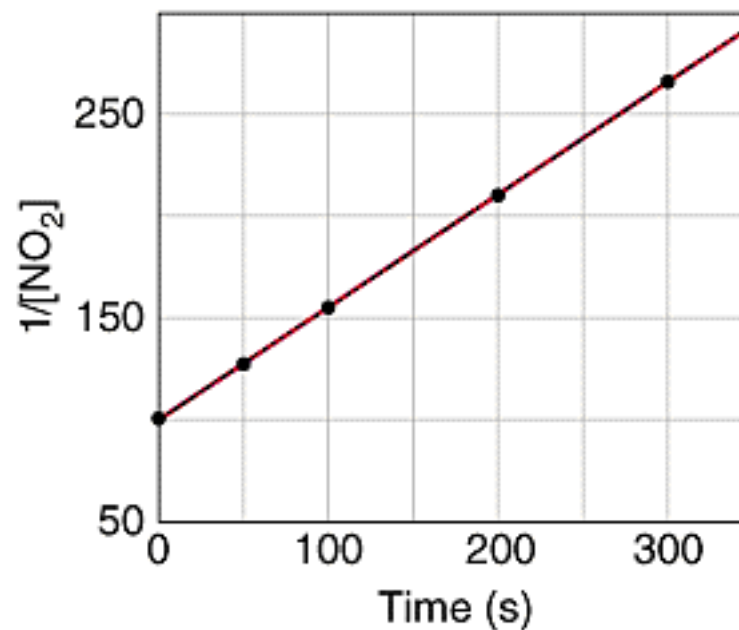
**Phản ứng thủy giải (hydrolysis) của dd ethyl acetate 0,01 M là phản ứng giả bậc nhất.**

# *The Change of Concentration with Time*

## **Second-Order Reactions**



(a)



(b)

## Bài tập

1. Xét phản ứng phân hủy  $B \rightarrow \text{products}$  với dữ liệu động học theo

t (s)	0	25	50	75	100	150	200	250
[B] (M)	0,88	0,74	0,62	0,52	0,44	0,31	0,22	0,16

Xác định bậc và hằng số tốc độ phản ứng k?

2. Xác định bậc và hằng số k của phản ứng  $A \rightarrow \text{products}$ , với dữ

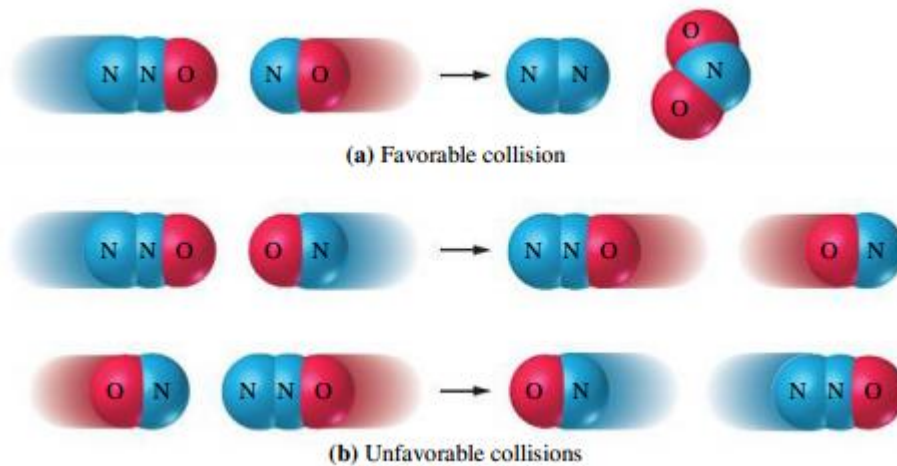
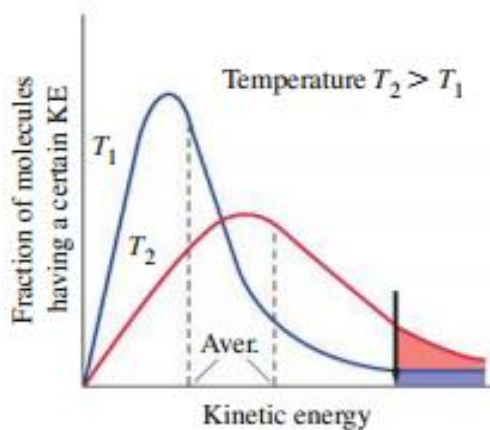
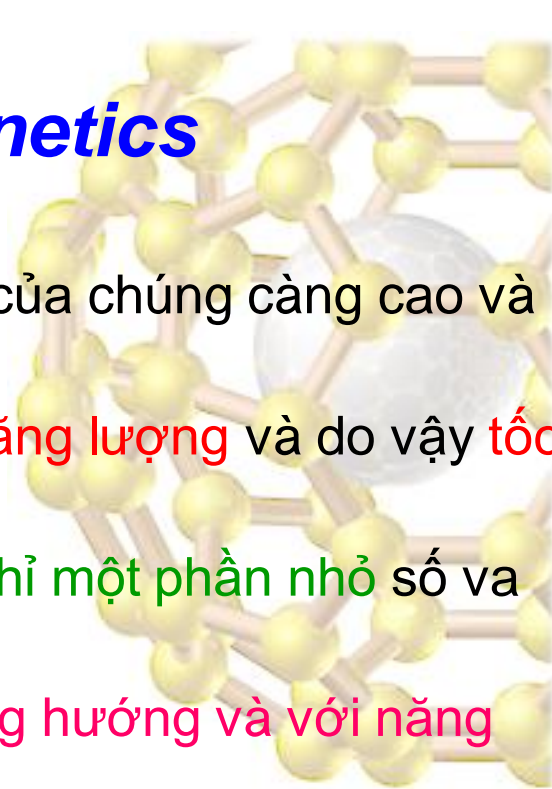
T(ph)	0	4,22	6,60	10,61	14,48	18,00
[A](M)	0,250	0,210	0,188	0,150	0,114	0,083



# Mô hình lý thuyết cho động hóa học (Theoretical Models for Chemical Kinetics)

## Thuyết va chạm (Collision Theory)

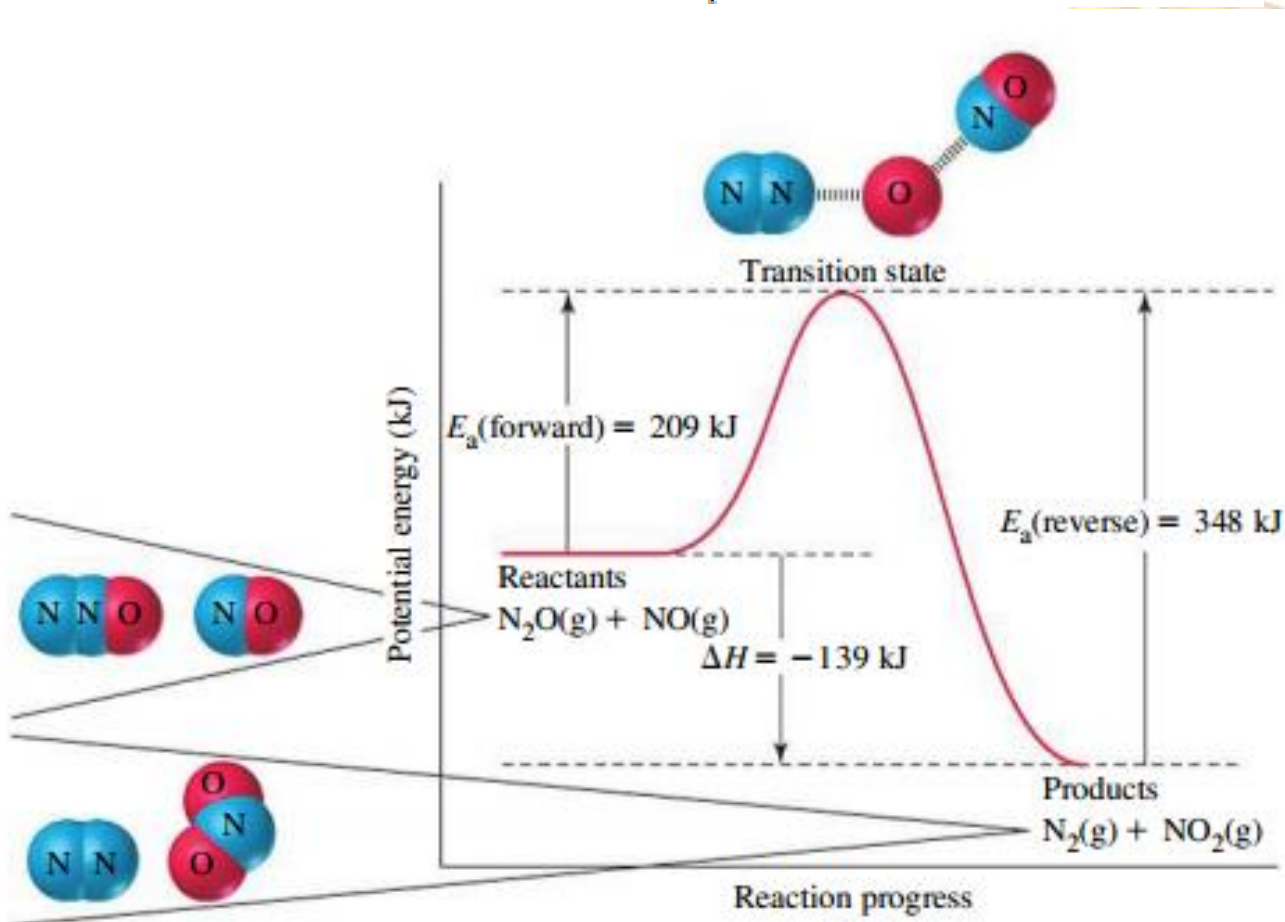
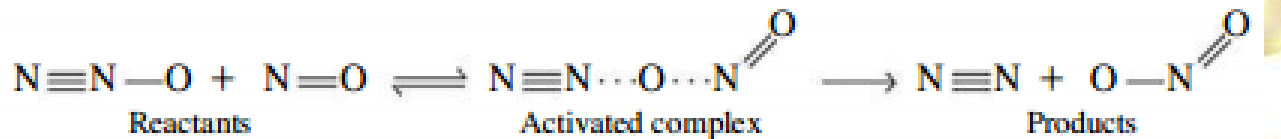
- Số lượng phân tử càng nhiều thì xác suất va chạm của chúng càng cao và do vậy tốc độ phản ứng càng lớn.
- Nhiệt độ càng cao thì các phân tử càng có nhiều năng lượng và do vậy tốc độ phản ứng càng cao.
- Không phải mọi va chạm đều dẫn đến sản phẩm. Chỉ một phần nhỏ số va chạm dẫn đến tạo thành sản phẩm
- Để phản ứng xảy ra, các phân tử phải va chạm đúng hướng và với năng lượng đủ cao để tạo thành sản phẩm.



# Mô hình lý thuyết cho động hóa học

## (Theoretical Models for Chemical Kinetics)

### Thuyết trạng thái chuyển tiếp (Transition State Theory)



# ***Ảnh hưởng của nhiệt độ lên tốc độ phản ứng*** ***(The Effect of Temperature on Reaction Rate)***

- Hầu hết các phản ứng đều tăng tốc độ khi nhiệt độ tăng (VD: Thức ăn hỏng khi không được cất trong tủ lạnh)
- Khi hai que phát sáng (light sticks) được đặt trong nước, một tại nhiệt độ phòng và một trong nước đá, que tại nhiệt độ phòng sáng hơn (brighter) que trong nước đá

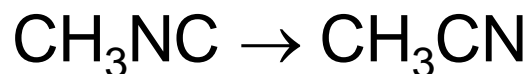
Giải thích: Phản ứng dẫn đến phát quang phụ thuộc vào nhiệt độ. Nhiệt độ càng cao, phản ứng càng nhanh và phát quang càng sáng.

Nhắc lại thuyết va chạm (Collision Theory) liên quan đến nhiệt độ: “**Nhiệt độ càng cao thì các phân tử càng có nhiều năng lượng và do vậy tốc độ phản ứng càng cao**”.

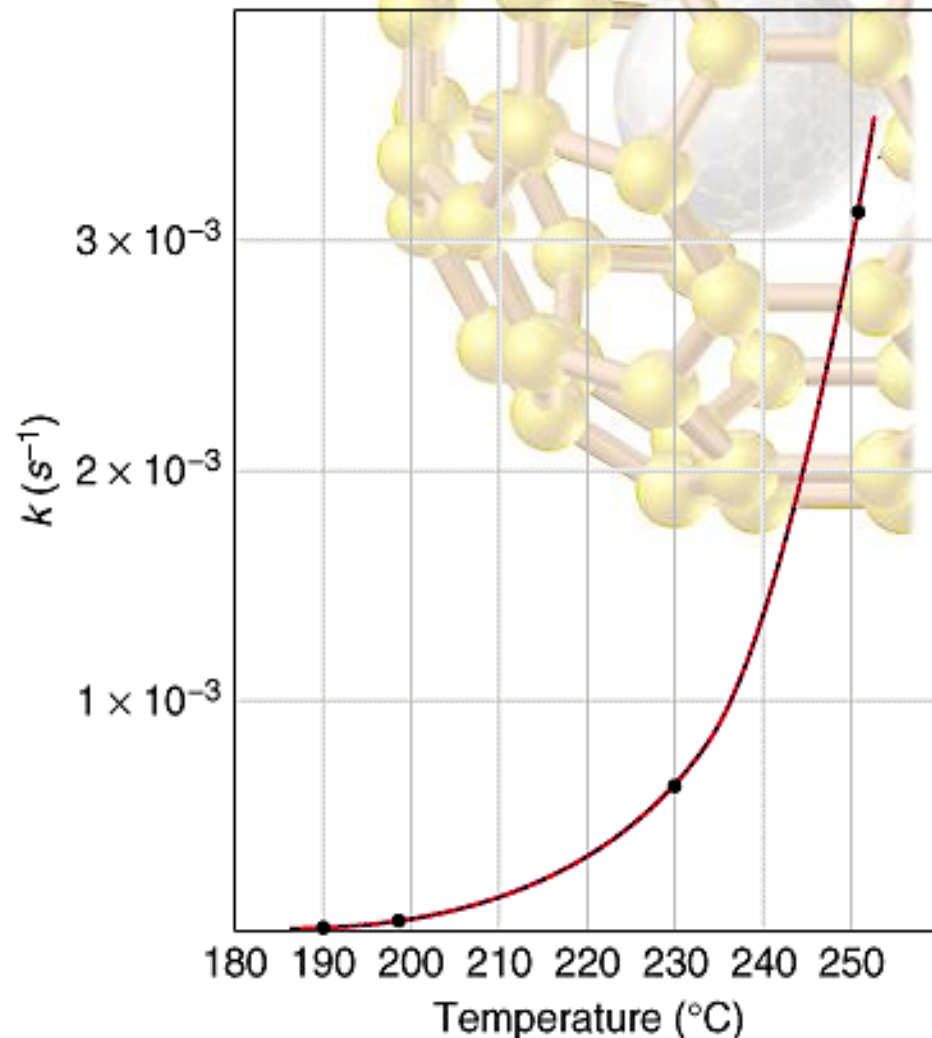
Vậy: nhiệt độ càng cao, tốc độ phản ứng càng lớn.

# Ảnh hưởng của nhiệt độ lên tốc độ phản ứng (The Effect of Temperature on Reaction Rate)

Xem phản ứng bậc nhất



- Khi nhiệt độ tăng từ 190 °C đến 250 °C tốc độ phản ứng tăng từ  $2.52 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  lên  $3.16 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
- Ảnh hưởng của nhiệt độ lên tốc độ phản ứng là rất đáng kể. **Tại sao???**
- Trong biểu thức tốc độ không chứa nhiệt độ. Vậy **nhiệt độ phải nằm trong hằng số tốc độ  $k$**

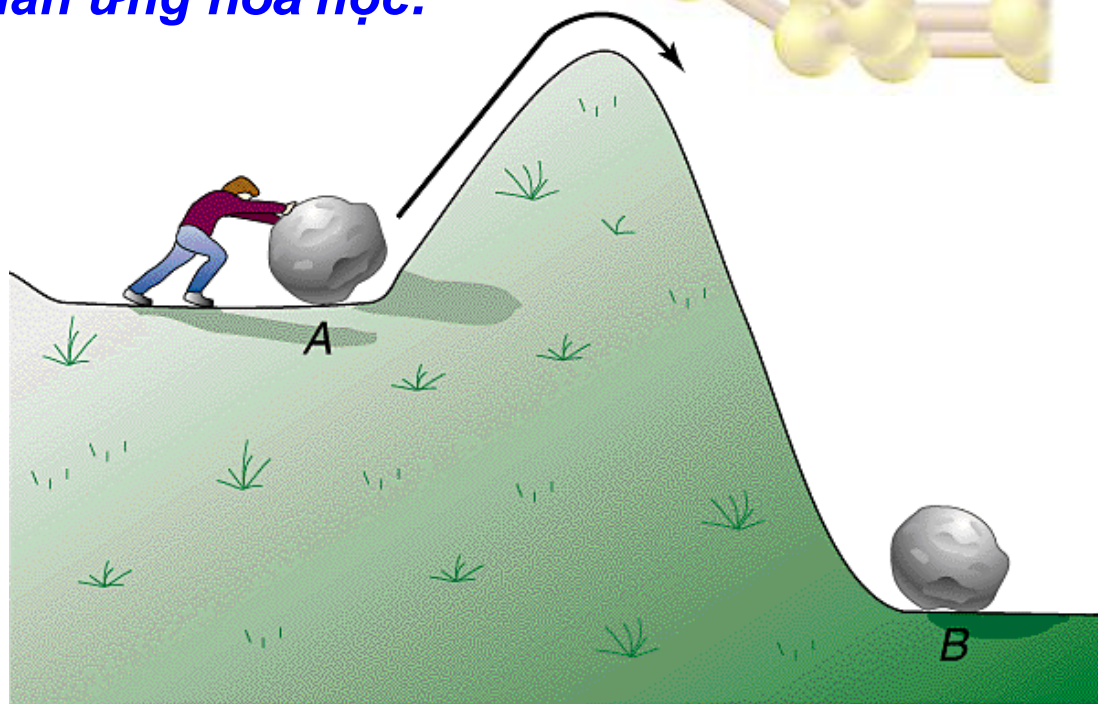




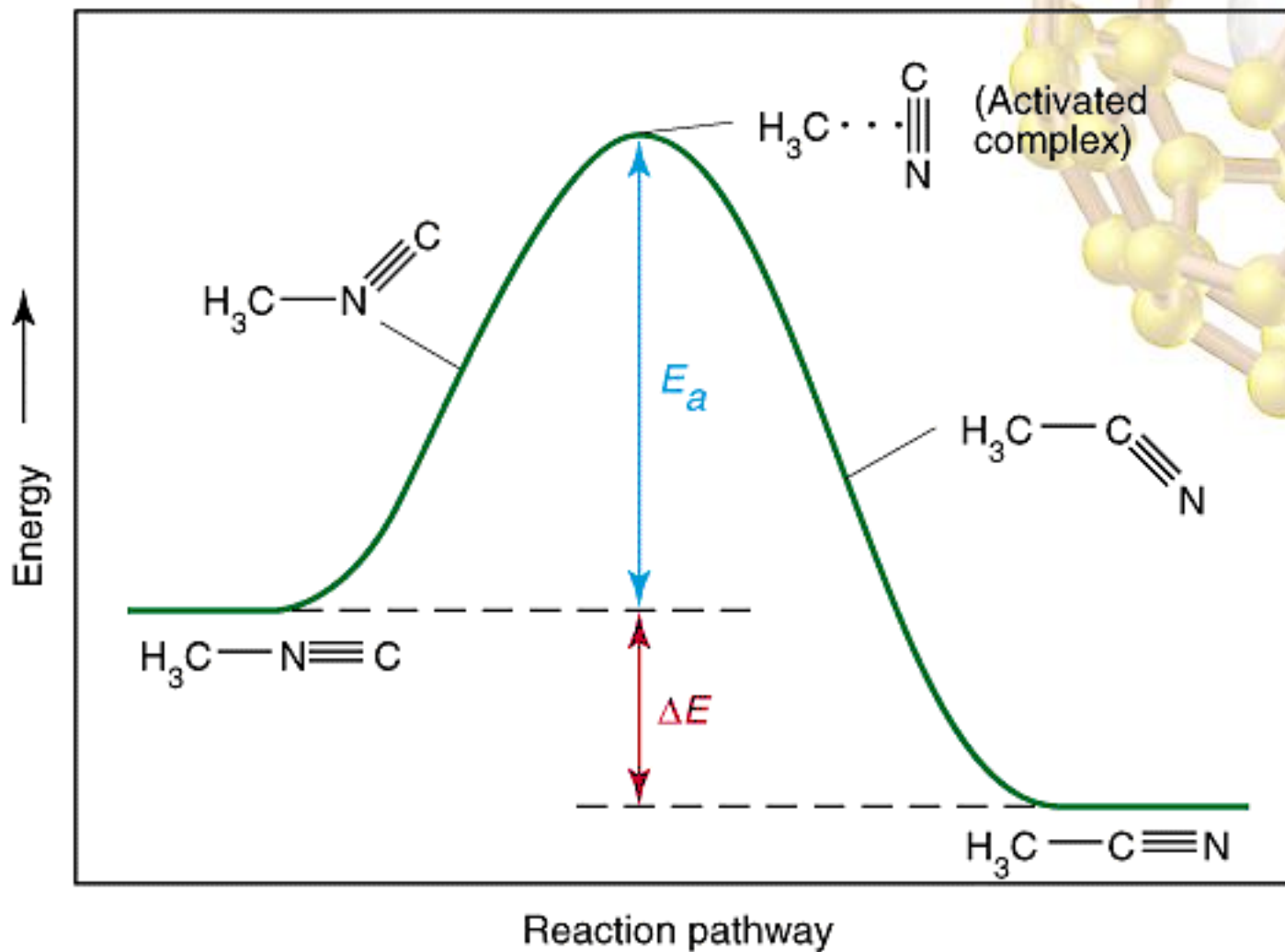
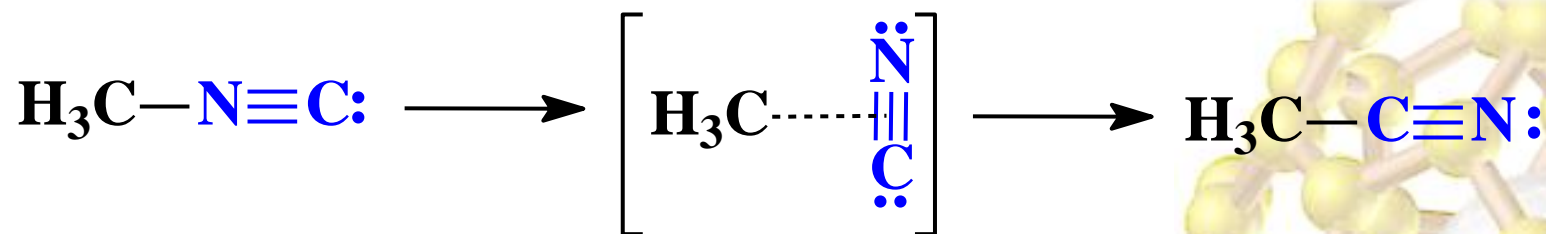
# ***Ảnh hưởng của nhiệt độ lên tốc độ phản ứng*** ***(The Effect of Temperature on Reaction Rate)***

## ***Năng lượng hoạt hóa (Activation Energy)***

- Theo Arrhenius: các phân tử phải sở hữu một năng lượng tối thiểu mới phản ứng được. Tại sao?
  - ***Để tạo thành sản phẩm, các nối trong tác chất phải bị đứt ra.***
  - ***Quá trình đứt nối cần phải có năng lượng.***
- ***Năng lượng hoạt hóa (Activation Energy)  $E_a$  là năng lượng tối thiểu cần để khởi đầu cho một phản ứng hóa học.***







# Ảnh hưởng của nhiệt độ lên tốc độ phản ứng

## Phương trình Arrhenius (The Arrhenius Equation)

- Năm 1889, Arrhenius phát hiện ra rằng hằng số tốc độ  $k$  của nhiều phản ứng thay đổi theo nhiệt độ phù hợp với phương trình sau:

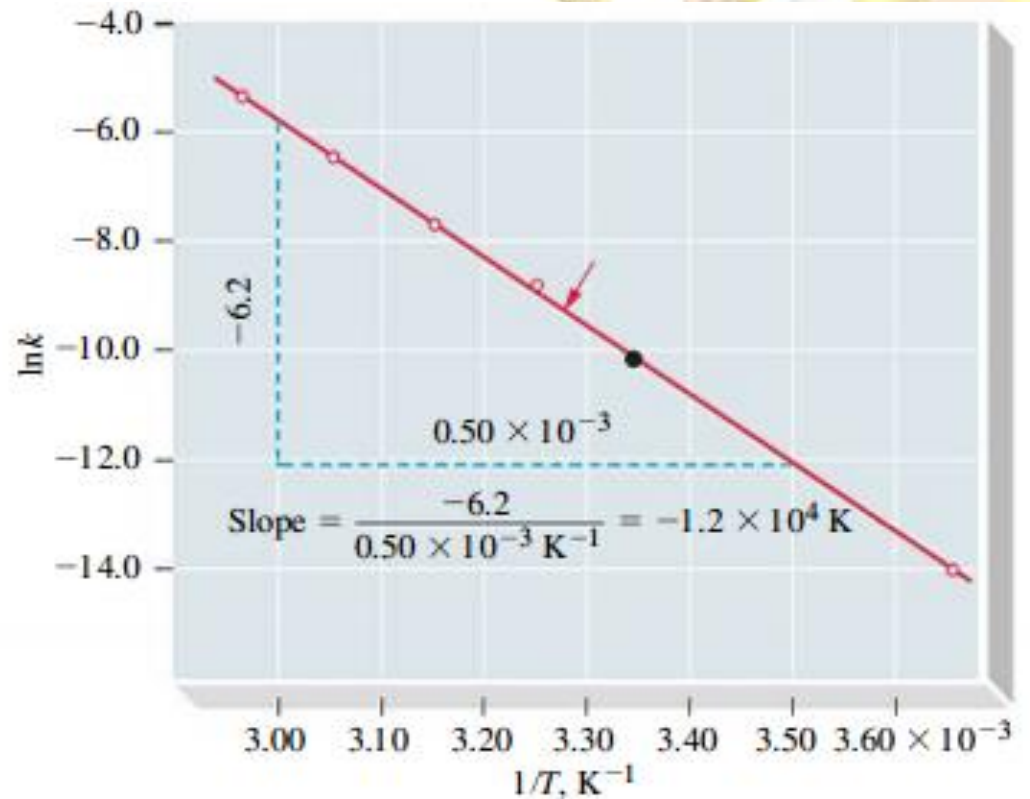
$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

- $k$  là hằng số tốc độ (rate constant),  $E_a$  là năng lượng hoạt hóa (activation energy),  $R$  hằng số khí lý tưởng (gas constant = 8.314 J/K mol) và  $T$  là nhiệt độ K.
- $A$  là thừa số tần số (frequency factor).
- $A$  cho biết xác suất va chạm hiệu quả (measure of the probability of a favorable collision).
- Cả  $A$  và  $E_a$  là đặc thù cho một phản ứng cụ thể.

# Temperature and Rate

- Nếu có đủ dữ liệu, ta có thể xác định  $E_a$  và  $A$  từ đồ thị của pt Arrhenius biến đổi :

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$



- Nếu không đủ dữ liệu, ta có thể sử dụng:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

# **Cơ chế phản ứng (Reaction Mechanisms)**

**Cơ chế phản ứng (reaction mechanism)** là mô tả chi tiết từng giai đoạn (step-by-step) của một phản ứng hóa học. Mỗi giai đoạn được gọi là giai đoạn cơ bản

## **Giai đoạn cơ bản (Elementary Steps)**

- **Giai đoạn cơ bản (Elementary step):** bất cứ quá trình nào xảy ra trong một giai đoạn (single step)
- **Phân tử số (Molecularity):** số phân tử tham gia vào một giai đoạn cơ bản.
  - Unimolecular: một phân tử trong giai đoạn cơ bản,
  - Bimolecular: hai phân tử trong giai đoạn cơ bản, và
  - Termolecular: ba phân tử trong giai đoạn cơ bản.

Ít gặp các quá trình termolecular processes (statistically improbable).

- **Chất trung gian (Intermediate):** là chất xuất hiện trong một giai đoạn cơ bản nhưng không phải là tác chất hay sản phẩm

# Cơ chế phản ứng (Reaction Mechanisms)

## Biểu thức tốc độ của giai đoạn cơ bản (Rate Laws of Elementary Steps)

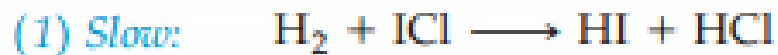
- Biểu thức tốc độ của một giai đoạn cơ bản được xác định bởi phân tử số của nó:
  - Quá trình đơn phân tử (unimolecular processes) là bậc nhất,
  - Quá trình nhị phân tử (bimolecular processes) là bậc hai,
  - Quá trình tam phân tử (termolecular processes) là bậc ba.
- **Số mũ của nồng độ** trong biểu thức tốc độ của một giai đoạn cơ bản **giống như hệ số tỉ lệ** tương ứng của phương trình phản ứng của giai đoạn này.
- Các giai đoạn cơ bản là **thuận nghịch** (reversible) và có thể đạt cân bằng.
- **Chất trung gian không xuất hiện** trong phương trình phản ứng tổng (overall chemical equation) và biểu thức tốc độ tổng quát (overall rate law).
- Một giai đoạn cơ bản có thể xảy ra rất **chậm** so với các giai đoạn khác và quyết định tốc độ của phản ứng. Quá trình như vậy gọi là **giai đoạn tốc định (rate determining step)**.



# Cơ chế giai đoạn chậm trước rồi đến giai đoạn sau nhanh (A Mechanisms with a Slow Step Followed by a Fast Step)

Xem phản ứng:  $2\text{ICl}(g) + \text{H}_2(g) \rightarrow \text{I}_2(g) + 2\text{HCl}(g)$  có biểu thức tốc độ  
**tốc độ phản ứng =  $k[\text{H}_2][\text{ICl}]$  (\*)** **xác định từ thực nghiệm.**

Cơ chế phản ứng:

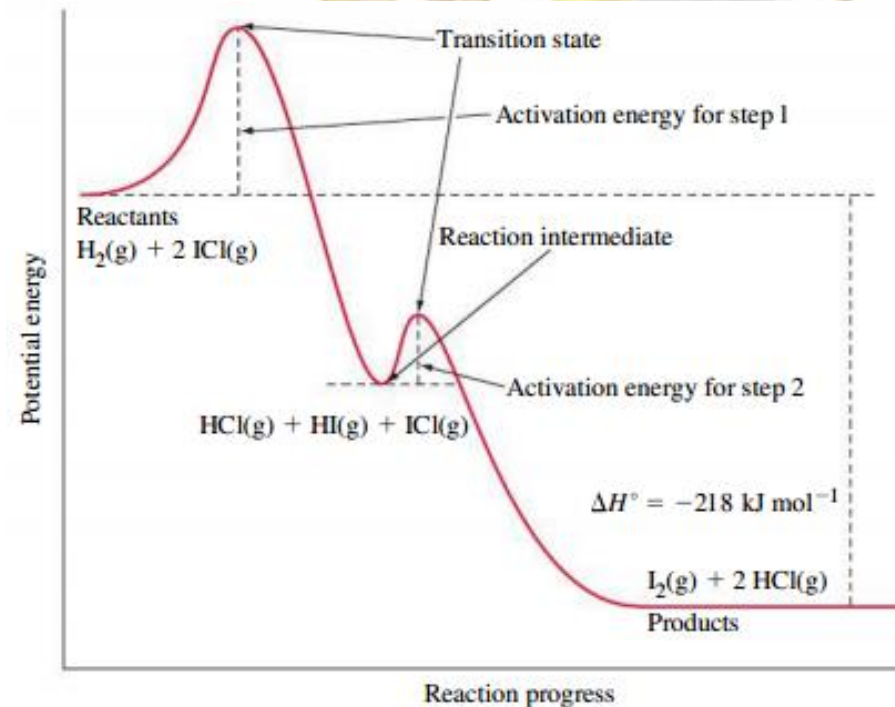


Giai đoạn (1) chậm là giai đoạn tốc định nên:

tốc độ phản ứng = rate (1) =  $k_1[\text{H}_2][\text{ICl}]$  (\*\*)

Vậy, ta có:

**tốc độ phản ứng =  $k_1[\text{H}_2][\text{ICl}] = k[\text{H}_2][\text{ICl}]$**



# **Cơ chế giai đoạn thuận nghịch nhanh trước rồi đến giai đoạn sau chậm (A Mechanisms with a Fast reversible First Step Followed by a Slow Step)**

Xem phản ứng:  $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$  có biểu thức tốc độ:

**tốc độ phản ứng =  $k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$  (\*)** **xác định từ thực nghiệm.**

Tuy nhiên phản ứng này không thể là phản ứng một giai đoạn cơ bản (GThích!)

Cơ chế phản ứng:



Giai đoạn chậm là giai đoạn tốc định nên: tốc độ phản ứng =  $k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2]$  (\*\*)

Tại cân bằng:  $k_1[\text{NO}]^2 = k_{-1}[\text{N}_2\text{O}_2]$  nên ta có:  $K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2}$  hay  $[\text{N}_2\text{O}_2] = K_1[\text{NO}]^2$

Thay vào biểu thức (\*\*) ta được biểu thức (\*)

**tốc độ phản ứng =  $k_2K_1[\text{NO}]^2[\text{O}_2] = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$**

**Với  $k = k_2K_1 = k_2k_1/k_{-1}$**

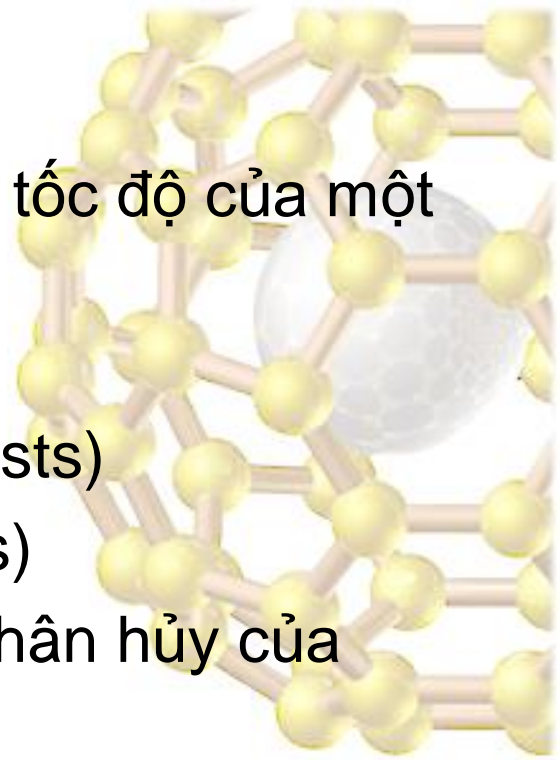
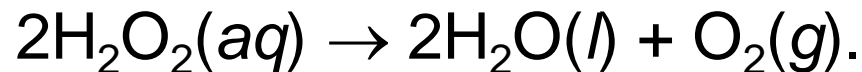
# ***Xúc tác (Catalysis)***

- Một chất xúc tác (catalyst) sẽ làm thay đổi tốc độ của một phản ứng hóa học.
- Có 2 loại chất xúc tác:
  - Xúc tác đồng thể (homogeneous catalysts)
  - Xúc tác dị thể (heterogeneous catalysts)

VD: Clo nguyên tử là xúc tác cho quá trình phân hủy của ozone.

## ***Sự xúc tác đồng thể (Homogeneous Catalysis)***

- Chất xúc tác, tác chất và sản phẩm đồng pha.
- Hydrogen peroxide phân hủy chậm:

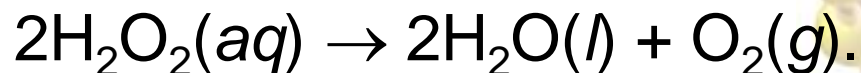


# ***Xúc tác (Catalysis)***

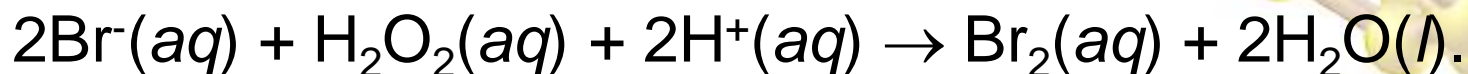
## **Xúc tác đồng thể (Homogeneous Catalysis)**

- Chất xúc tác, tác chất và sản phẩm đồng pha.

VD: Hydrogen peroxide phân hủy chậm:



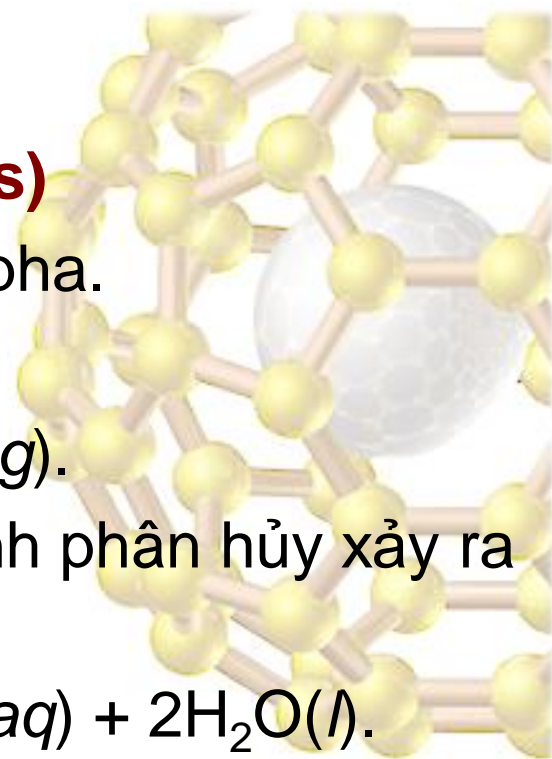
Khi có mặt ion bromur (bromide ion), quá trình phân hủy xảy ra nhanh chóng:



$\text{Br}_2(aq)$  màu nâu.

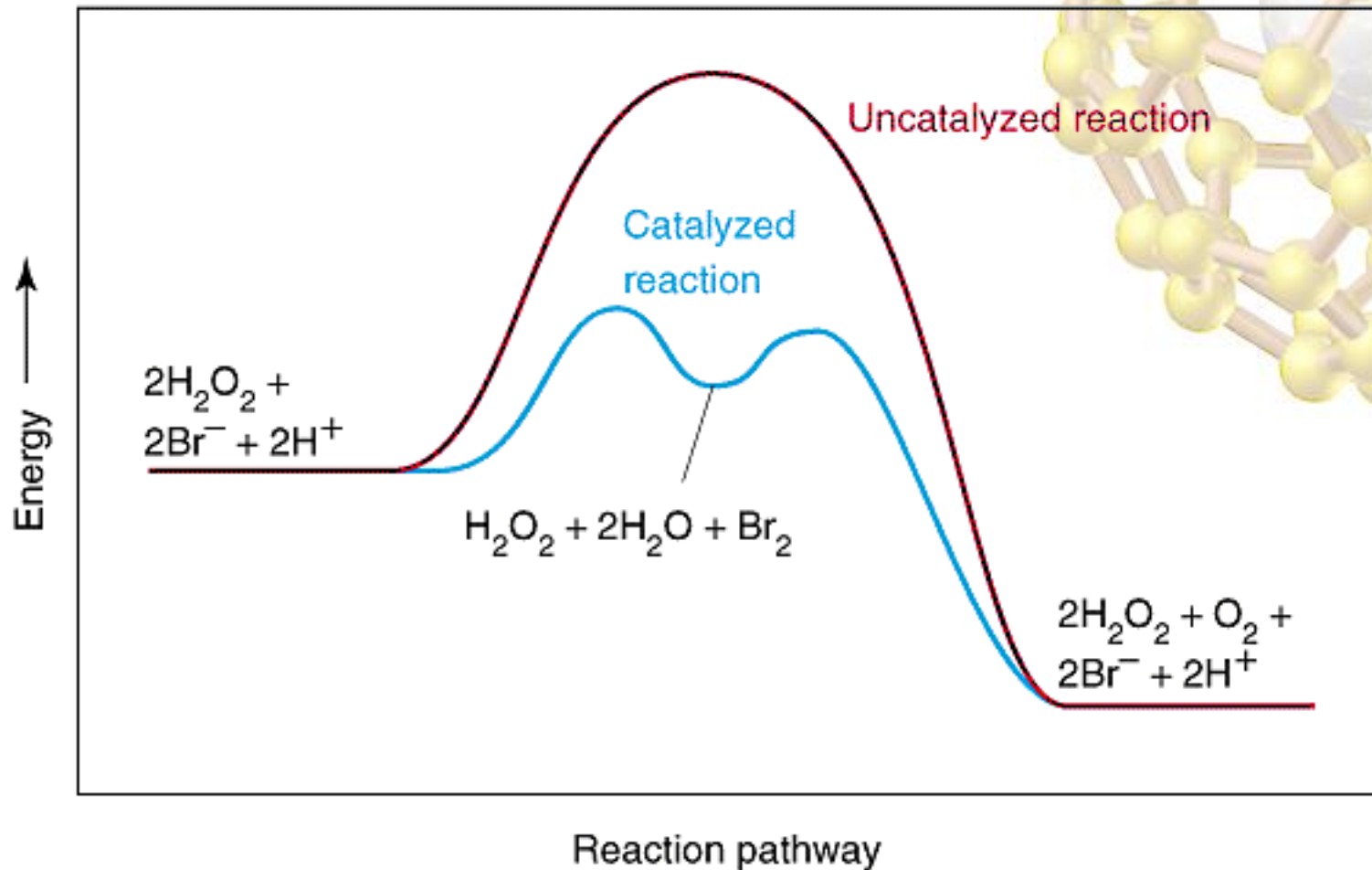


$\text{Br}^-$  không màu.  $\text{Br}^-$  là chất xúc tác



# *Xúc tác (Catalysis)*

## Xúc tác đồng thể Homogeneous Catalysis





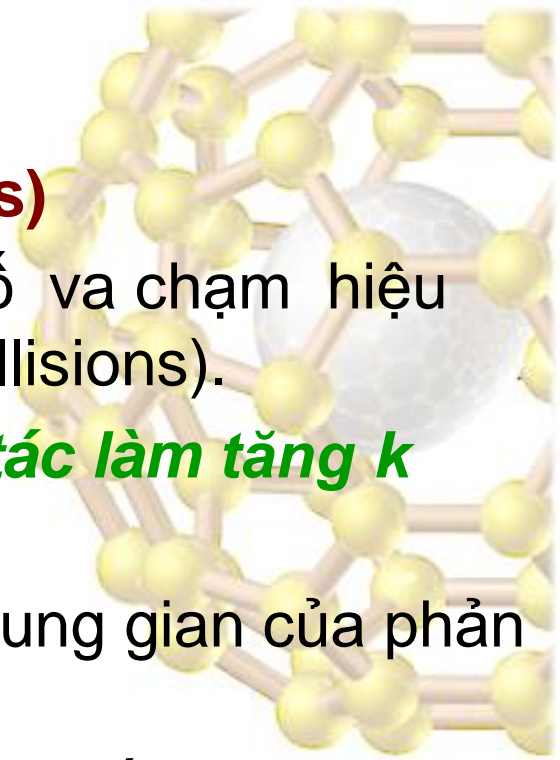
# Xúc tác (Catalysis)

## Xúc tác đồng thể (Homogeneous Catalysis)

- Xúc tác có thể tác động bằng cách tăng số va chạm hiệu quả (increasing the number of effective collisions).
- Như vậy, từ phương trình Arrhenius: **xúc tác làm tăng  $k$  bằng cách tăng  $A$  hay giảm  $E_a$ .**
- Chất xúc tác có thể làm gia tăng số chất trung gian của phản ứng.

VD: Khi có  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Br}_2(aq)$  được tạo thành như là chất trung gian trong quá trình phân hủy của  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

- Khi một chất xúc tác làm gia tăng số chất trung gian, ***năng lượng hoạt hóa của các giai đoạn đều giảm so với khi không có xúc tác***



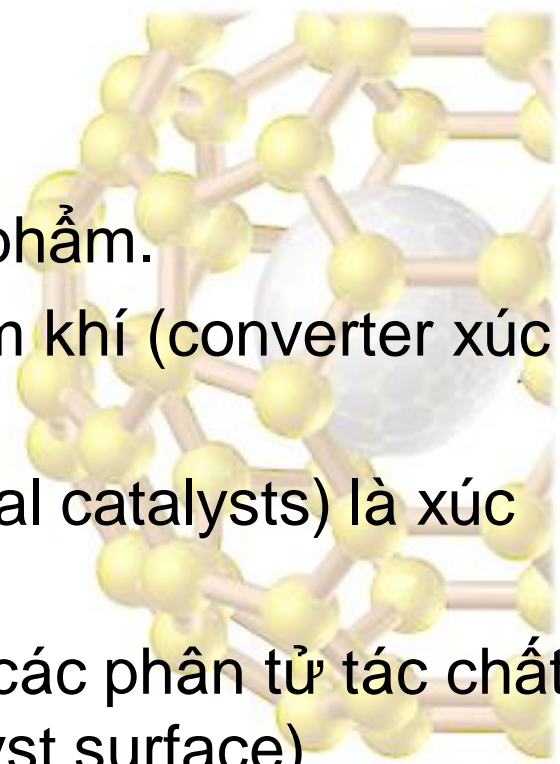
# ***Xúc tác (Catalysis)***

## **Xúc tác dị thể (Heterogeneous Catalysis)**

- Chất xúc tác khác pha với tác chất và sản phẩm.
- Tiêu biểu: xúc tác rắn, tác chất và sản phẩm khí (converter xúc tác trong xe hơi).
- Hầu hết xúc tác trong công nghiệp (industrial catalysts) là xúc tác dị thể.
- Giai đoạn đầu tiên là hấp thụ (adsorption), các phân tử tác chất liên kết (binding) với bề mặt xúc tác (catalyst surface).

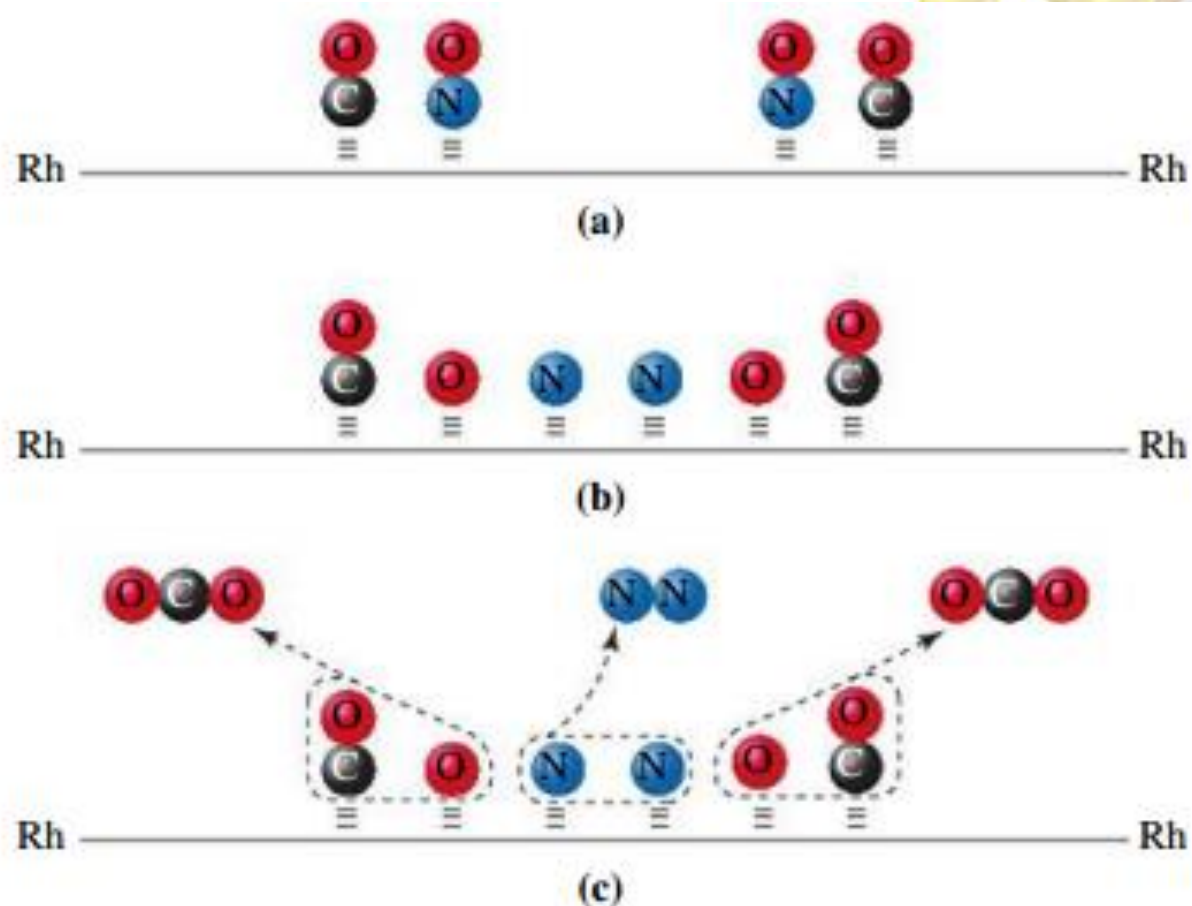
Các chất hấp phụ (nguyên tử hay ion) là rất hoạt động (Adsorbed species (atoms or ions) are very reactive). Các phân tử được hấp phụ trên các tâm hoạt động (active sites) trên bề mặt xúc tác.

- Các chất hấp phụ phản ứng với nhau tạo ra sản phẩm.
- Sản phẩm tạo thành được giải hấp ở trạng thái khí.



# Xúc tác (Catalysis)

## Xúc tác dị thể (Heterogeneous Catalysis)



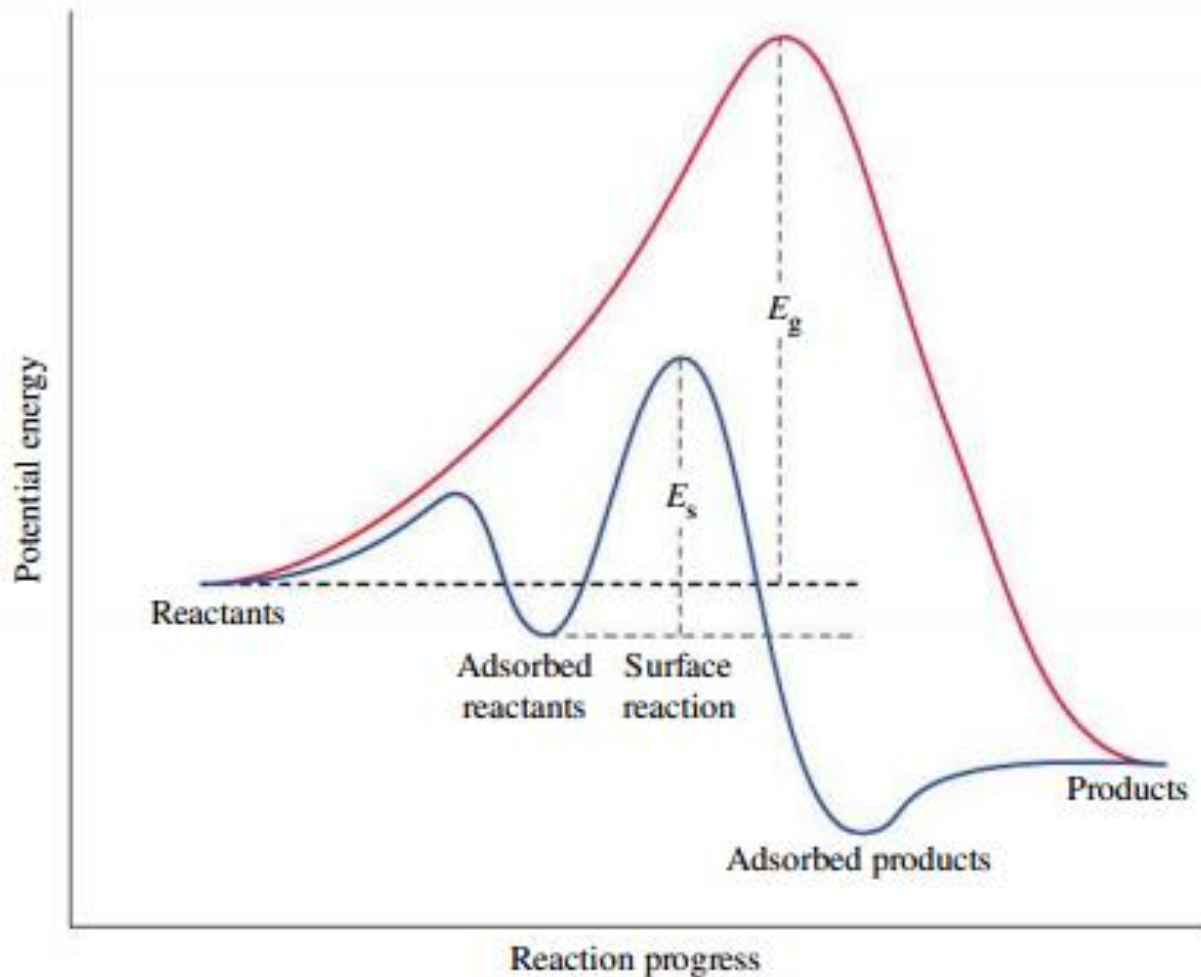
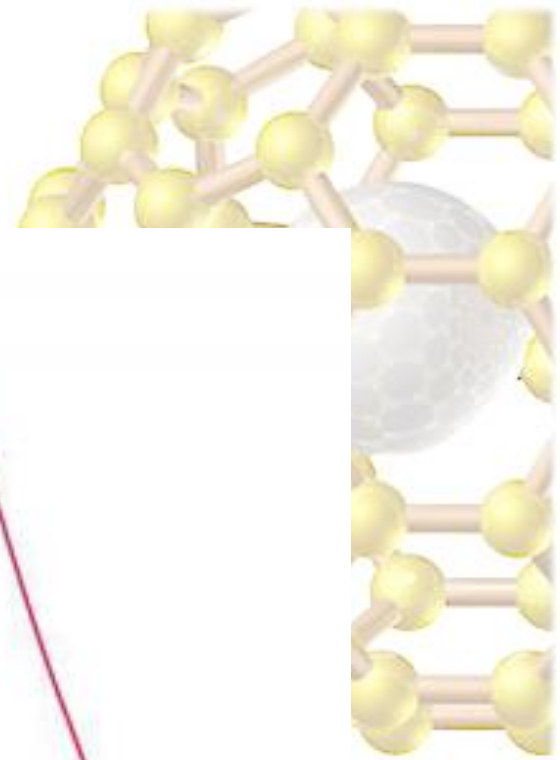
▲ FIGURE 14-18

Heterogeneous catalysis in the reaction



# *Xúc tác (Catalysis)*

## **Xúc tác dị thể (Heterogeneous Catalysis)**

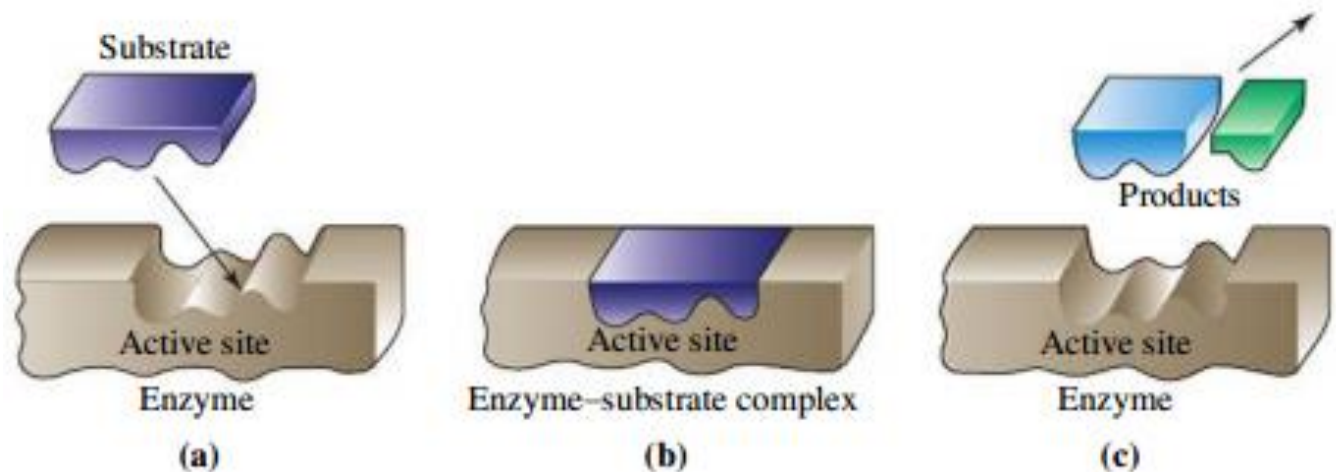
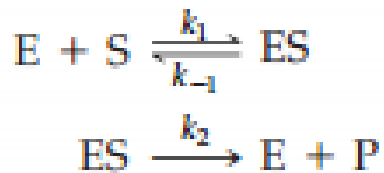


▲ FIGURE 14-19  
Reaction profile for a surface-catalyzed reaction

# Xúc tác (Catalysis)

## Xúc tác men (Enzymes) E

- Xúc tác men (Enzymes) là các chất xúc tác sinh học (biological catalysts).
- Hầu hết enzymes là phân tử protein (protein molecules) với phân tử khối lớn (10,000 to 10<sup>6</sup> amu).
- Các enzymes có hình dạng đặc thù (specific shapes).
- Hầu hết enzymes xúc tác cho các phản ứng riêng biệt.
- Tác chất (substrates) S phản ứng tại các tâm hoạt động (active site) của enzyme tạo thành phức ES (enzyme-substrate complex).
- Một phản ứng phân hủy nhanh xảy ra tạo ra sản phẩm P và trả lại enzyme E.





# ***Xúc tác (Catalysis)***

## **Xúc tác men (Enzymes) E**

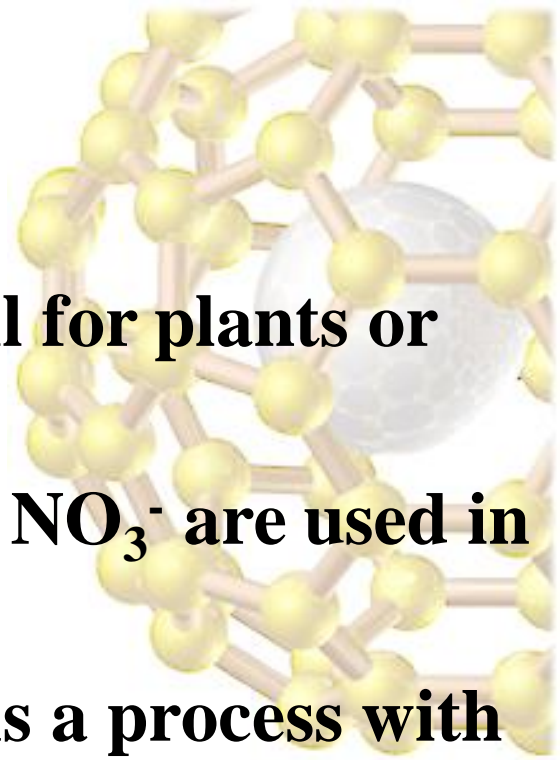
- Chỉ những substrates vừa khít với enzyme lock mới có thể tham gia phản ứng.
- Nếu một phân tử gắn quá chặt với một enzyme đến mức substrate khác không thể thay thế vào đó thì tâm hoạt động sẽ bị khóa chặt (blocked) và chất xúc tác bị ức chế (enzyme inhibitors).
- Số events (turnover number) catalyzed là lớn cho các enzymes ( $10^3 - 10^7$  mỗi giây).



# *Catalysis*

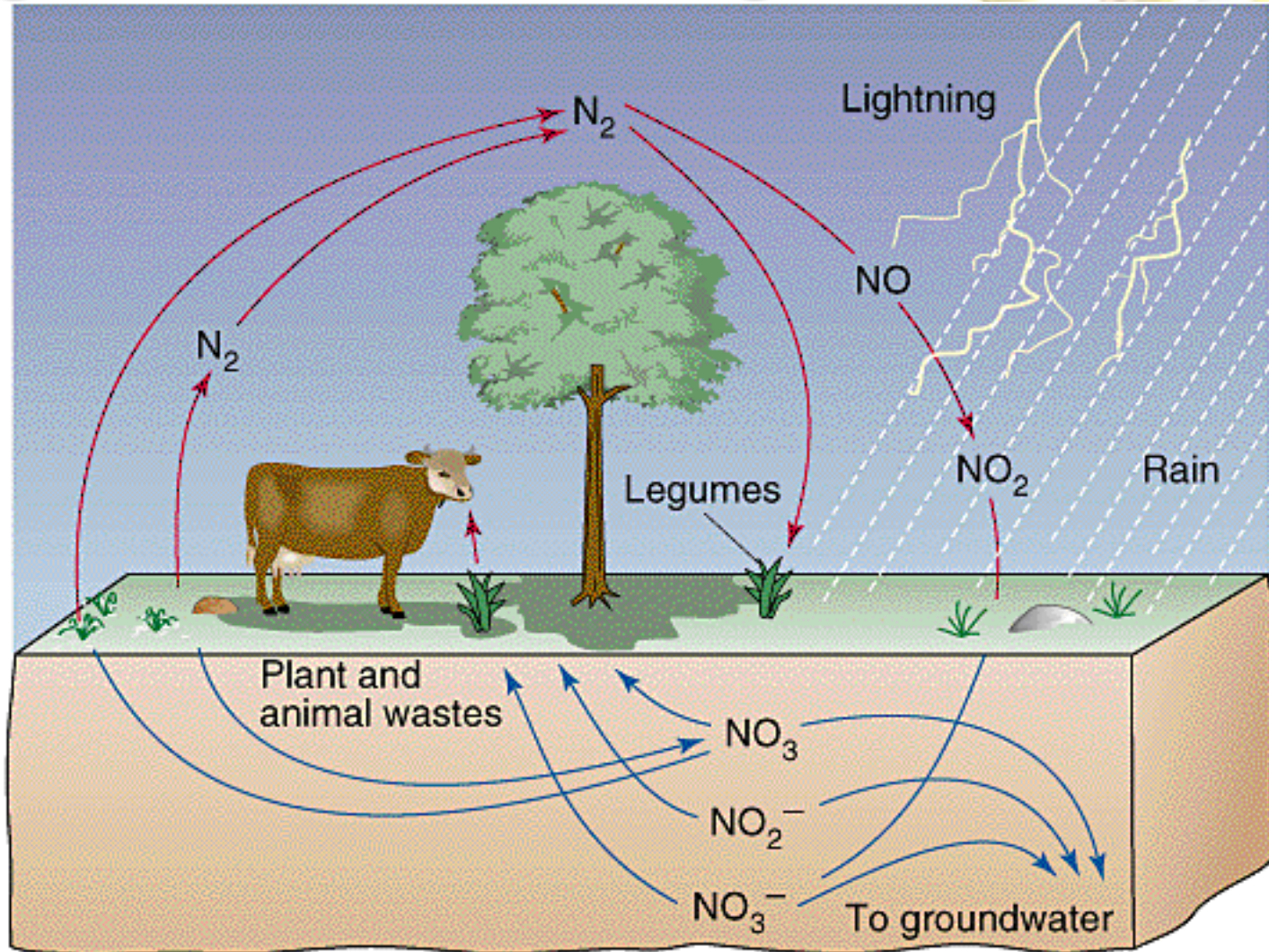
## **Nitrogen Fixation and Nitrogenase**

- **Nitrogen gas cannot be used in the soil for plants or animals.**
- **Nitrogen compounds,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{NO}_2^-$ , and  $\text{NO}_3^-$  are used in the soil.**
- **The conversion between  $\text{N}_2$  and  $\text{NH}_3$  is a process with a high activation energy (the  $\text{N}\equiv\text{N}$  triple bond needs to be broken).**
- **An enzyme, nitrogenase, in bacteria which live in root nodules of legumes, clover and alfalfa, catalyses the reduction of nitrogen to ammonia.**



# Catalysis

## Nitrogen Fixation and Nitrogenase

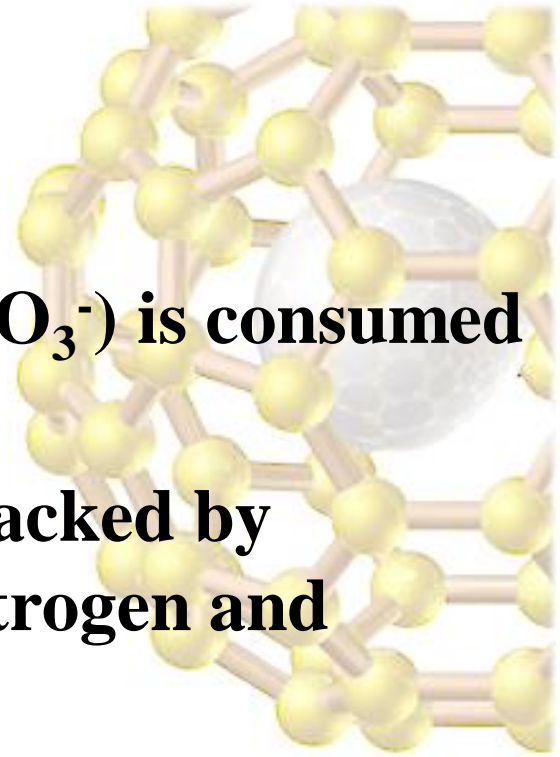




# *Catalysis*

## **Nitrogen Fixation and Nitrogenase**

- The fixed nitrogen ( $\text{NO}_3$ ,  $\text{NO}_2^-$ , and  $\text{NO}_3^-$ ) is consumed by plants and then eaten by animals.
- Animal waste and dead plants are attacked by bacteria that break down the fixed nitrogen and produce  $\text{N}_2$  gas for the atmosphere.





# *Chemical Kinetics*

*End of Chapter 14*