

•Nhiệt động hóa học

- ✓ Khảo sát trạng thái đầu và trạng thái cuối của hệ.
- ✓ Điều kiện để pư diễn ra: $\Delta G = \Delta H - T.\Delta S < 0$
- ✓ Mức độ diễn ra của quá trình : K ; $\Delta G^0_T = -RT\ln K_T$

•Động hóa học

- Nghiên cứu giai đoạn trung gian : cơ chế phản ứng
- Phản ứng diễn ra nhanh hay chậm: tốc độ phản ứng
- Các yếu tố ảnh hưởng tới tốc độ phản ứng

Phản ứng đơn giản – pư diễn ra có 1 giai đoạn



Phản ứng phức tạp –

pư diễn ra qua nhiều giai đoạn

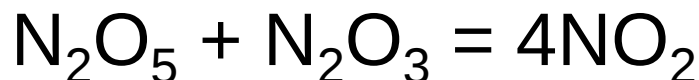
Mỗi giai đoạn – gọi là một *tác dụng cơ bản*

Σ giai đoạn (tác dụng cơ bản): *cơ chế của pư.*

Ví dụ



Có hai giai đoạn: $\text{N}_2\text{O}_5 = \text{N}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$



Định luật tác dụng khối lượng (M.Guldberg và P. Waage)

Ở nhiệt độ không đổi, pư đồng thể, đơn giản:



Tốc độ phản ứng : $v = k.C_A^a.C_B^b$

cuu duong than cong . com

*Định luật tác dụng khối lượng của Guldberg-waage
nghiệm đúng cho các pư đơn giản và cho từng tác
dụng cơ bản của pư phức tạp.*

cuu duong than cong . com

Phân tử số

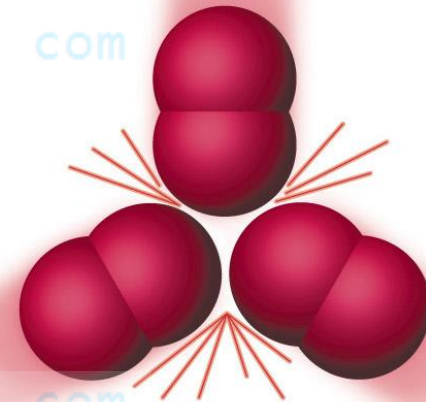
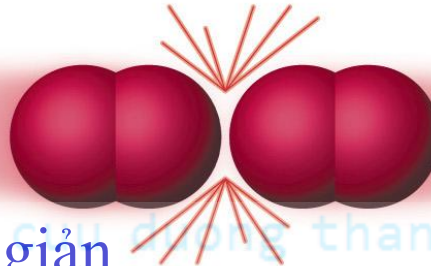
Phân tử số - là số tiểu phân (ng tử, phân tử, ion) của chất pư tương tác gây nên biến đổi hoá học trong 1 tác dụng cơ bản. (PTS = 1,2,3)

Tam phân tử

Đơn phân tử



Lưỡng phân tử



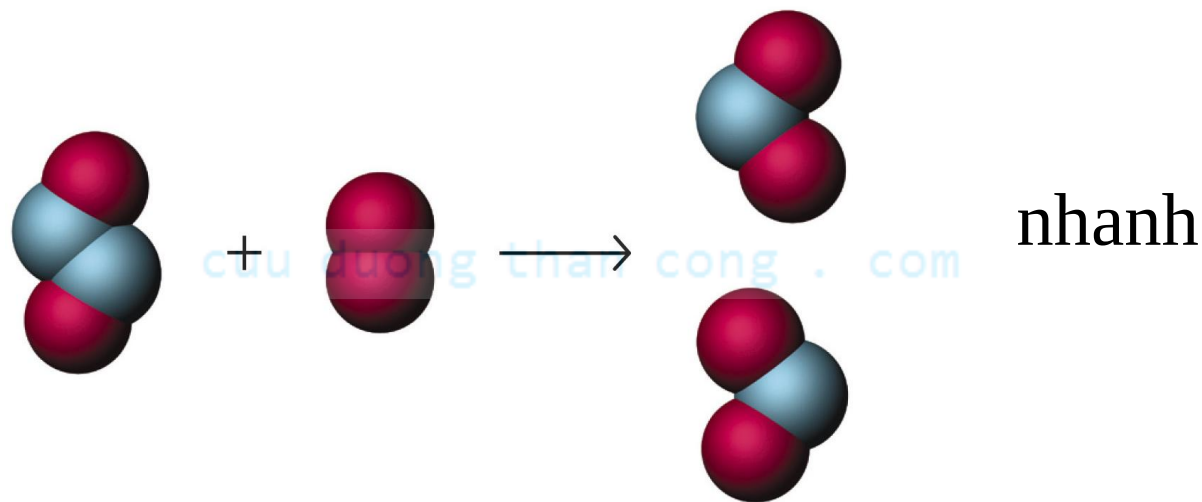
Đối với pư đơn giản

PTS=1 → pư đơn phân tử $I_2(k) = 2I(k)$

PTS=2 → pư lưỡng phân tử $H_2(k) + I_2(k) = 2HI(k)$

PTS=3 → pư tam phân tử $2NO(k) + O_2(k) = 2NO_2(k)$

Một phản ứng bao gồm nhiều giai đoạn nối tiếp nhau,
tốc độ pư được quyết định bởi tốc độ của giai đoạn chậm nhất



Phản ứng đồng thể ở nhiệt độ không đổi (có thể tích không đổi)



$$\frac{\Delta C_A}{\Delta C_B} = \frac{a}{b} \Rightarrow \frac{\Delta C_A}{a} = \frac{\Delta C_B}{b}$$

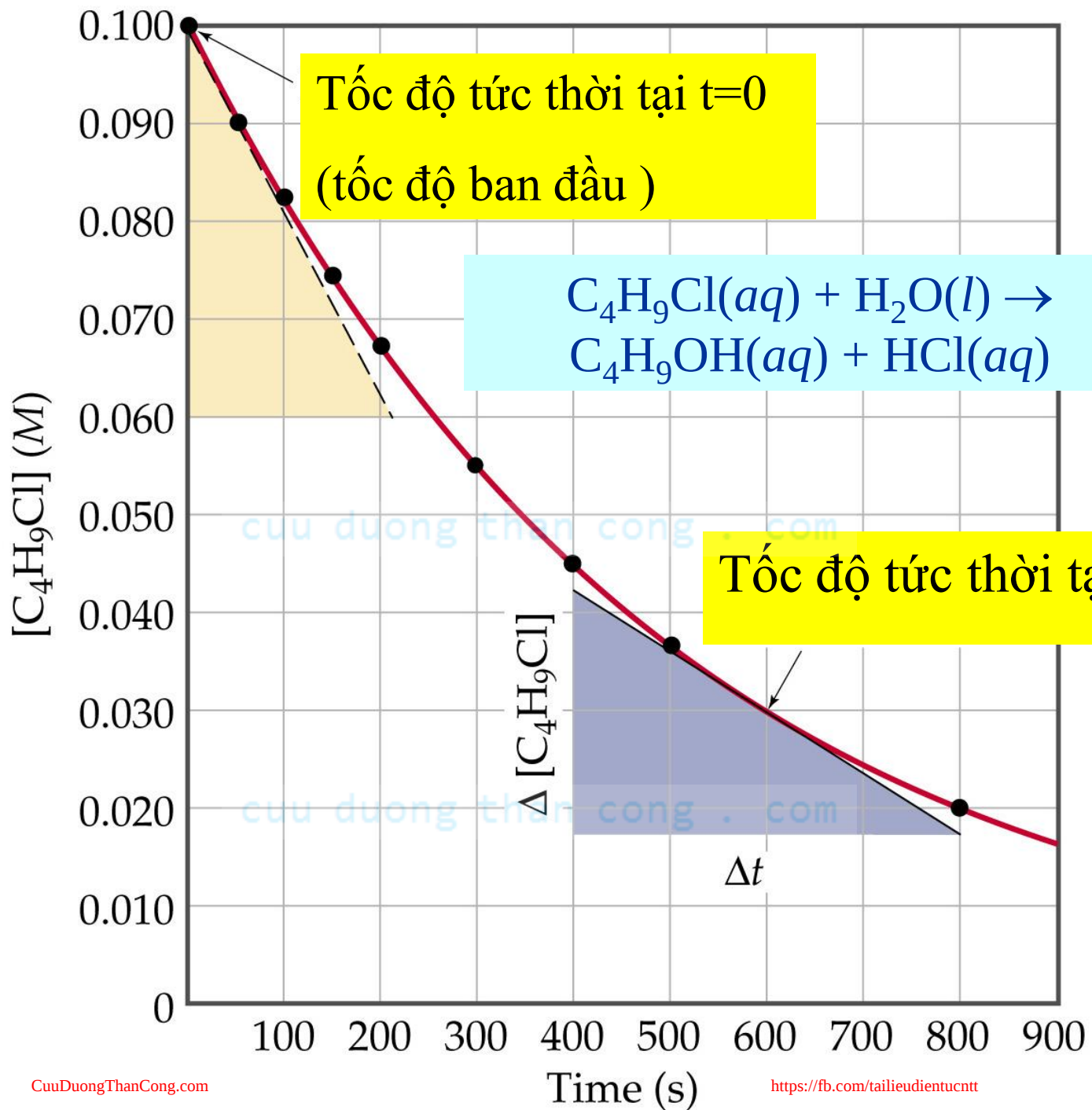
TỐC ĐỘ TRUNG BÌNH

$$V = - \frac{1}{a} \frac{\Delta C_A}{\Delta t} = - \frac{1}{b} \frac{\Delta C_B}{\Delta t} = + \frac{1}{c} \frac{\Delta C_C}{\Delta t} = + \frac{1}{d} \frac{\Delta C_D}{\Delta t}$$

TỐC ĐỘ TỨC THỜI

$$V = - \frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = - \frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = + \frac{1}{c} \frac{dC_C}{dt} = + \frac{1}{d} \frac{dC_D}{dt}$$

$$V [\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}]$$



Các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng

- Bản chất phản ứng
- Nồng độ (áp suất) của chất pư
- Nhiệt độ
- Xúc tác
- Diện tích bề mặt tiếp xúc (pư dị thể)
- Dung môi (pư trong dung dịch)
- Sự khuấy trộn.....

ĐỊNH LUẬT ĐỘNG HỌC



Tốc độ tức thời : $V = kC_A^n C_B^m$

Phản ứng đơn giản $\longleftrightarrow n = a ; m = b$

Phản ứng phức tạp $\longrightarrow n \neq a$ hoặc $n = a$

$m+n$ – bậc phản ứng $\longrightarrow m \neq b$ hoặc $m = b$

k – hằng số tốc độ pư , phụ thuộc vào : bch pư, T , xúc tác

Ví dụ - xét phản ứng phức tạp

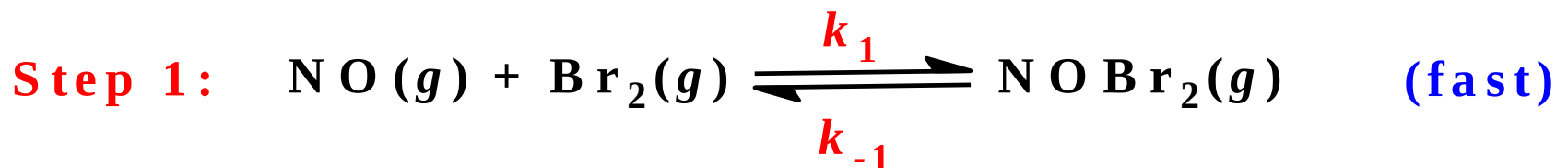


- Tốc độ phản ứng được xác định bằng thực nghiệm :

$$v = k[\text{NO}]^2[\text{Br}_2]$$

- Cơ chế phản ứng

cuu duong than cong . com



cuu duong than cong . com

- Vì giai đoạn 2 chậm nên tốc độ phản ứng $v = v_2$

$$v = v_2 = k_2[\text{NOBr}_2][\text{NO}]$$

- NOBr_2 là chất trung gian không bền nên nồng độ NOBr_2 sẽ biểu diễn qua nồng độ NO và Br_2 của cân bằng ở giai đoạn 1

$$(V_1)_{\text{cb}} = (v_{-1})_{\text{cb}}$$

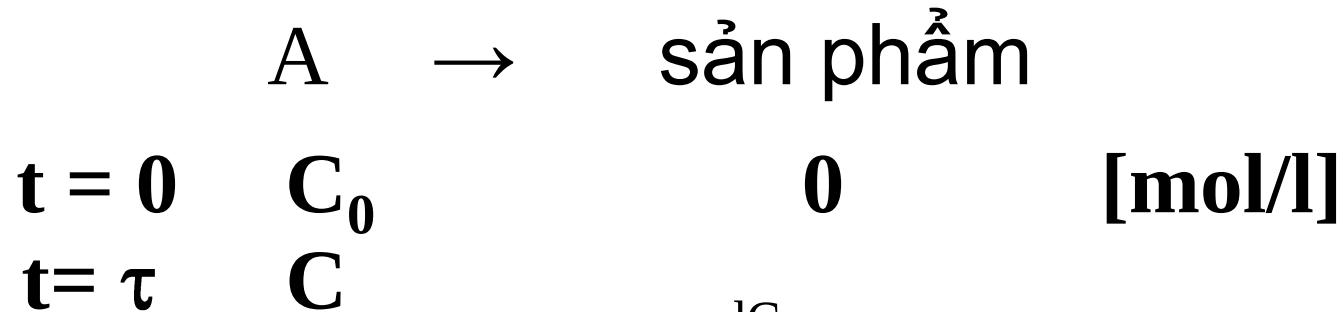
$$k_1[\text{NO}][\text{Br}_2] = k_{-1}[\text{NOBr}_2]$$

$$[\text{NOBr}_2] = \frac{k_1}{k_{-1}}[\text{NO}][\text{Br}_2]$$

$$\text{Rate} = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}}[\text{NO}][\text{Br}_2][\text{NO}] = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}}[\text{NO}]^2[\text{Br}_2]$$

$$v = k[\text{NO}]^2[\text{Br}_2]$$

PHƯƠNG TRÌNH ĐỘNG HỌC CỦA PƯ BẬC 1



$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A$$

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}$$

$$\int_{C_A^0}^{C_A} -\frac{dC_A}{C_A} = \int_0^{\tau} k_1 dt$$

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$$

$$k_1 \tau = \ln \frac{C_0}{C}$$

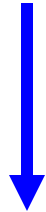
PHƯƠNG TRÌNH ĐỘNG HỌC CỦA PƯ BẬC 2



$$-\frac{1}{2} \frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A^2$$

$$\tau = \frac{1}{2 k_0 C_0} \quad k_2 = \frac{1}{2 \tau} \left[\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right]$$

Phản ứng đồng thể, đơn giản, lưỡng phân tử của hệ khí lý tưởng .



- Thuyết va chạm hoạt động
- Thuyết phức chất hoạt động

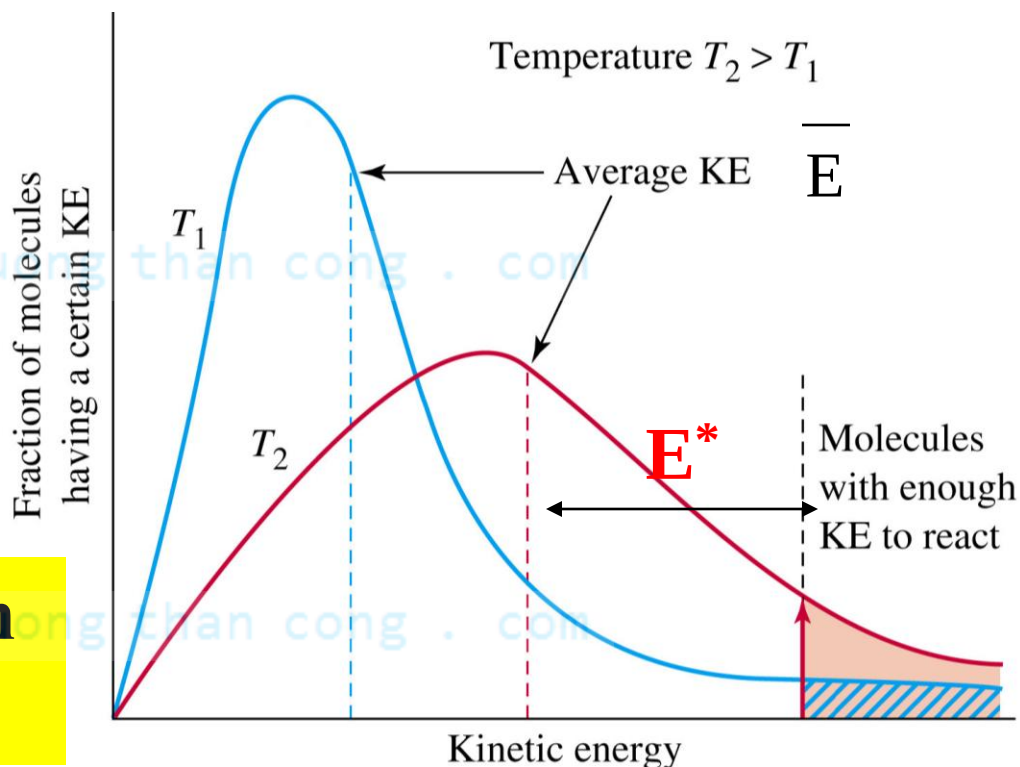
cuu duong than cong . com

THUYẾT VA CHẠM HOẠT ĐỘNG

Tiểu phân hoạt động – là tiểu phân có $E \geq \bar{E} + E^*$

Chỉ có va chạm giữa các tiểu phân hoạt động mới tạo phản ứng.

$E^* \downarrow \rightarrow$ số tiểu phân hoạt động $\uparrow \rightarrow v \uparrow$.



EOS

THUYẾT VA CHẠM HOẠT ĐỘNG

Sự định hướng không gian giữa các tiểu phân va chạm cũng ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng.

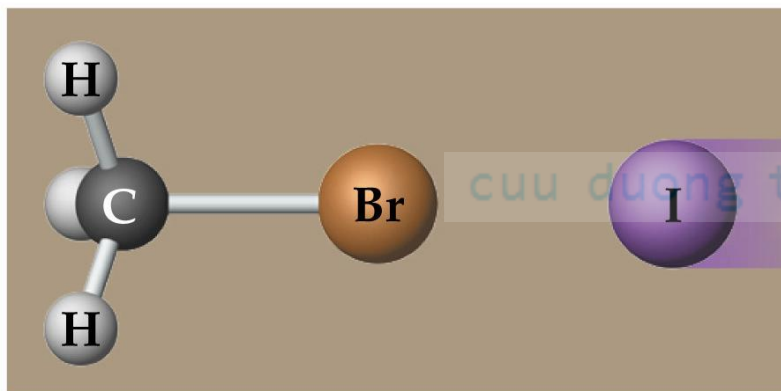


Chất phản ứng

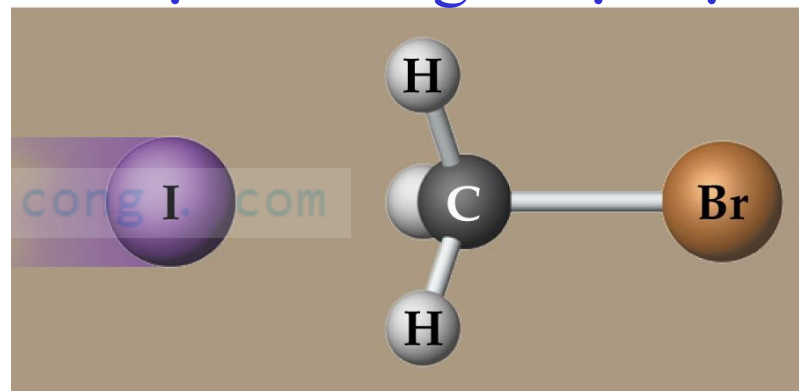
Phức chất hoạt động

Sản phẩm

Định hướng không thuận lợi



Định hướng thuận lợi



Định hướng không gian



Va chạm có hiệu quả



Va chạm không hiệu quả

THUYẾT PHỨC CHẤT HOẠT ĐỘNG

$$E^* = H_{\text{PCHD}} - H_{\text{cđ}} \rightarrow \text{năng lượng hoạt hoá}$$

$$\Delta S^* = S_{\text{PCHD}} - S_{\text{cđ}} \rightarrow \text{định hướng kgian}$$

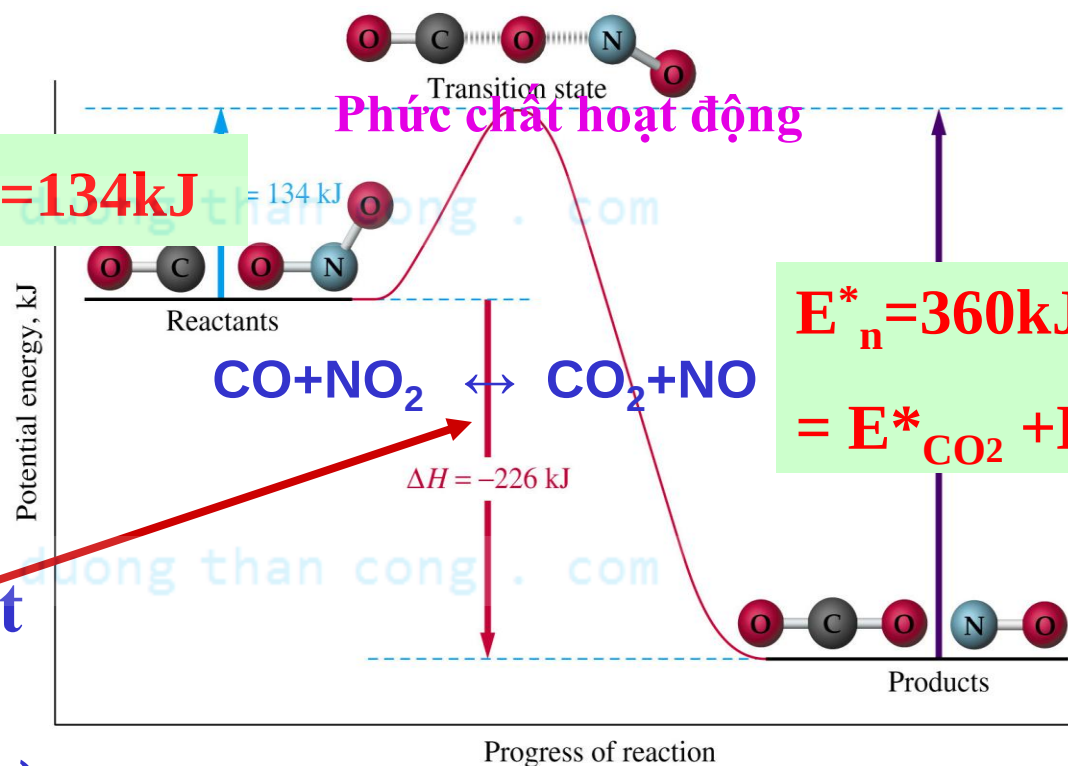
$$k = Z e^{-\frac{E^*}{RT}} e^{\frac{\Delta S^*}{R}}$$

$$E^*_{\text{CO}} + E^*_{\text{NO}_2} = E^*_t = 134 \text{ kJ}$$

$$E^*_t < E^*_n \rightarrow \Delta H < 0$$

$$E^*_t > E^*_n \rightarrow \Delta H > 0$$

Hiệu ứng nhiệt
của phản ứng
($\Delta H = E^*_t - E^*_n$)



$$E^*_n = 360 \text{ kJ}$$

$$= E^*_{\text{CO}_2} + E^*_{\text{NO}}$$

Hằng số tốc độ k

➤ Ý nghĩa vật lý:

$$v = k C_A^n C_B^m$$

Khi $C_A = C_B = 1 \text{ mol/l}$ $v = k \rightarrow$ tốc độ riêng của pư

➤ Biểu thức tính:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E^*}{RT}} \quad A = Z e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \quad \begin{aligned} E^* &= H_{\text{PCHD}} - H_{\text{cd}} \\ \Delta S^* &= S_{\text{PCHD}} - S_{\text{cd}} \end{aligned}$$

$$k = Z e^{-\frac{E^*}{RT}} e^{\frac{\Delta S^*}{R}}$$

$E^* \downarrow$ thì $k \uparrow$ $T \uparrow$ thì $k \uparrow$ $\Delta S^* \uparrow$ thì $k \uparrow$

Pư có $\Delta G < 0 \rightarrow$ thực tế không xảy ra thường tăng k bằng cách $T \uparrow$, $E^* \downarrow$ (xúc tác)

Ảnh hưởng của nồng độ chất pư đến tốc độ pư

- Phản ứng đồng thể $v = kC_A^a \cdot C_b^b$
- Phản ứng dị thể

$$V_{hh} \gg V_{kt} \rightarrow v \approx V_{kt}$$

$$V_{hh} \ll V_{kt} \rightarrow v \approx V_{hh} \quad v = kSC_i^n$$

cuu duong than cong . com

Ảnh hưởng của nhiệt độ tới tốc độ phản ứng

Quy tắc kinh nghiệm của Van't Hoff

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} = 2 \div 4$$

$$\gamma^n = \frac{k_{T+10n}}{k_T}$$

cuu duong than cong . com

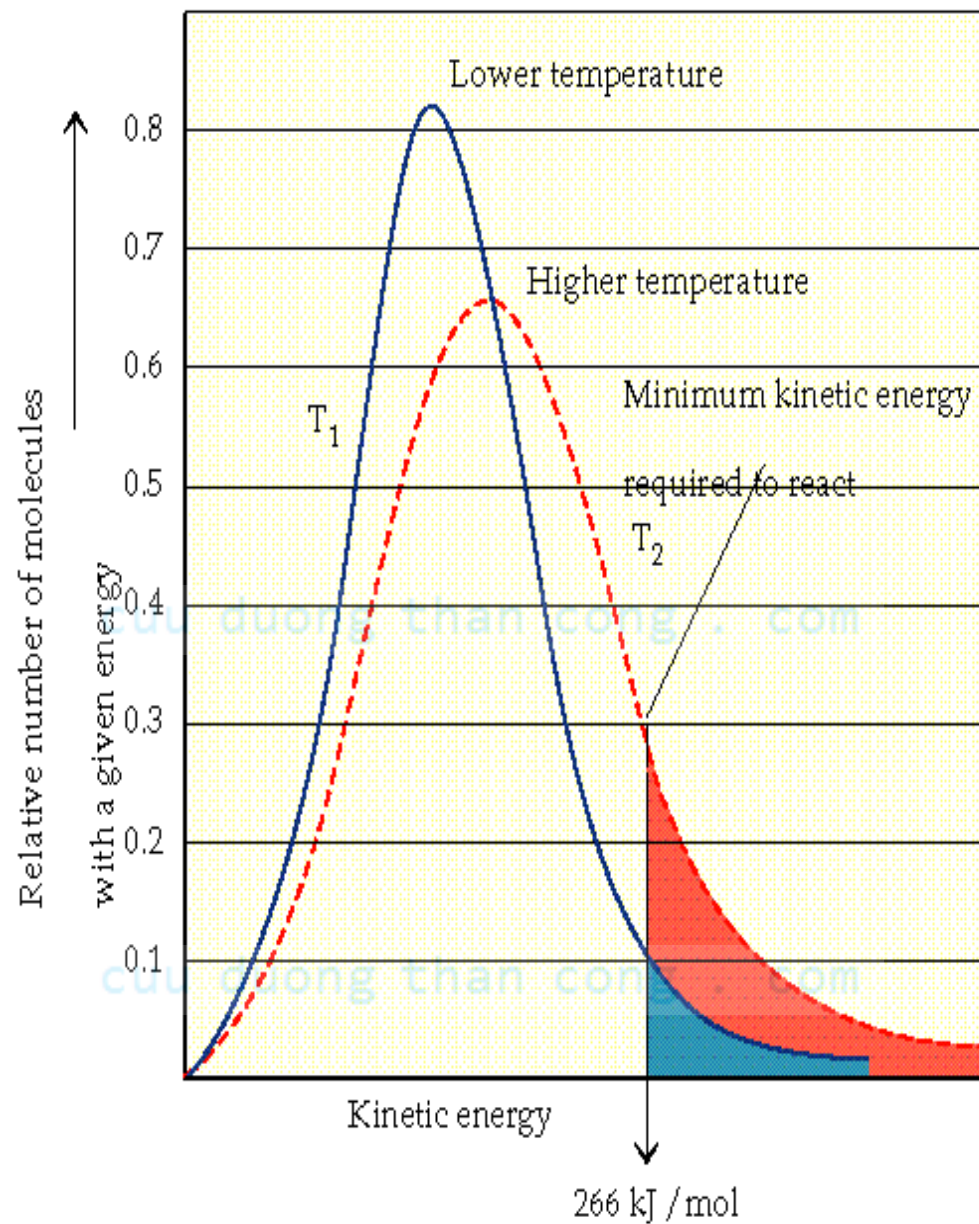
Phương trình Arrhenius

$$k = A \cdot e^{-\frac{E^*}{RT}} \quad \frac{N}{N_0} = e^{-\frac{E^*}{RT}}$$

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

→ Khi $T \uparrow \rightarrow$ số tiểu phân hoạt động $N \uparrow \uparrow$

→ $v \uparrow \uparrow$.



Ảnh hưởng của xúc tác tới tốc độ phản ứng

➤ **Chất xúc tác** – làm tăng tốc độ pư hoá học có $\Delta G < 0$

➤ **Đặc điểm** – lượng nhỏ

- Sau pư được trả lại đủ lượng và chất

cuuduongthancong.com

➤ **Chất xúc tác** - chỉ tham gia ở giai đoạn trung gian tạo phức chất hoạt động trung gian làm giảm năng lượng hoạt hoá của pư → thay đổi cơ chế pư → tăng tốc độ pư.

cuuduongthancong.com

Phân loại

Xúc tác đồng thể - chất xúc tác và chất pư ở cùng một pha (lỏng, khí) pư xảy ra trong toàn bộ thể tích.

Xúc tác dị thể- chất xúc tác (rắn) và chất pư (khí) ở các pha khác nhau, pư xảy ra trên bề mặt chất xúc tác.

Đa số các xúc tác trong công nghiệp đều là xúc tác dị thể .

Tính chất của chất xúc tác

- Không làm thay đổi các đặc trưng nhiệt động của hệ (ΔU , ΔH , ΔS , ΔG).
- Không làm chuyển dịch cân bằng của phản ứng mà làm cho cân bằng nhanh đạt hơn.
- Sự xúc tác có tính chọn lọc

Cơ chế xúc tác đồng thể

(Thuyết hợp chất trung gian)

Không xúc tác $A + B = AB$

chậm, E^*

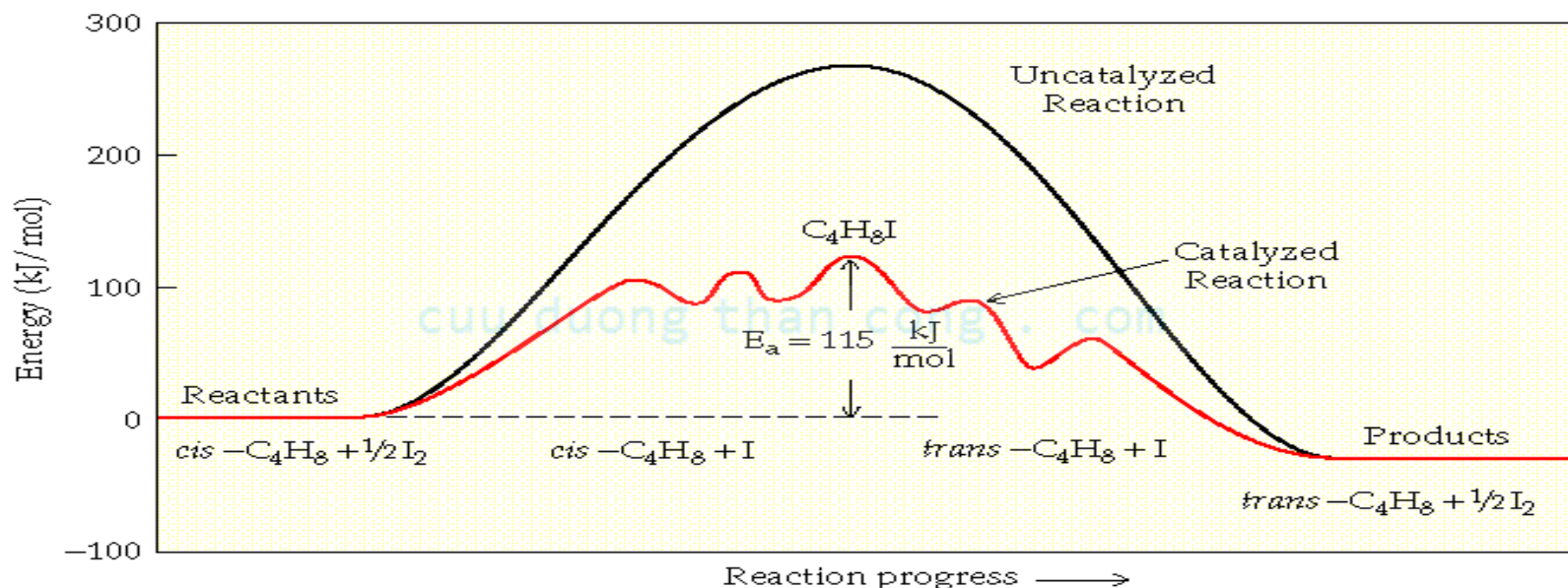
Có xúc tác K $A + K = AK$

nhanh, $E^* < E^*$

$AK + B = AB + K$

nhanh, $E^* < E^*$

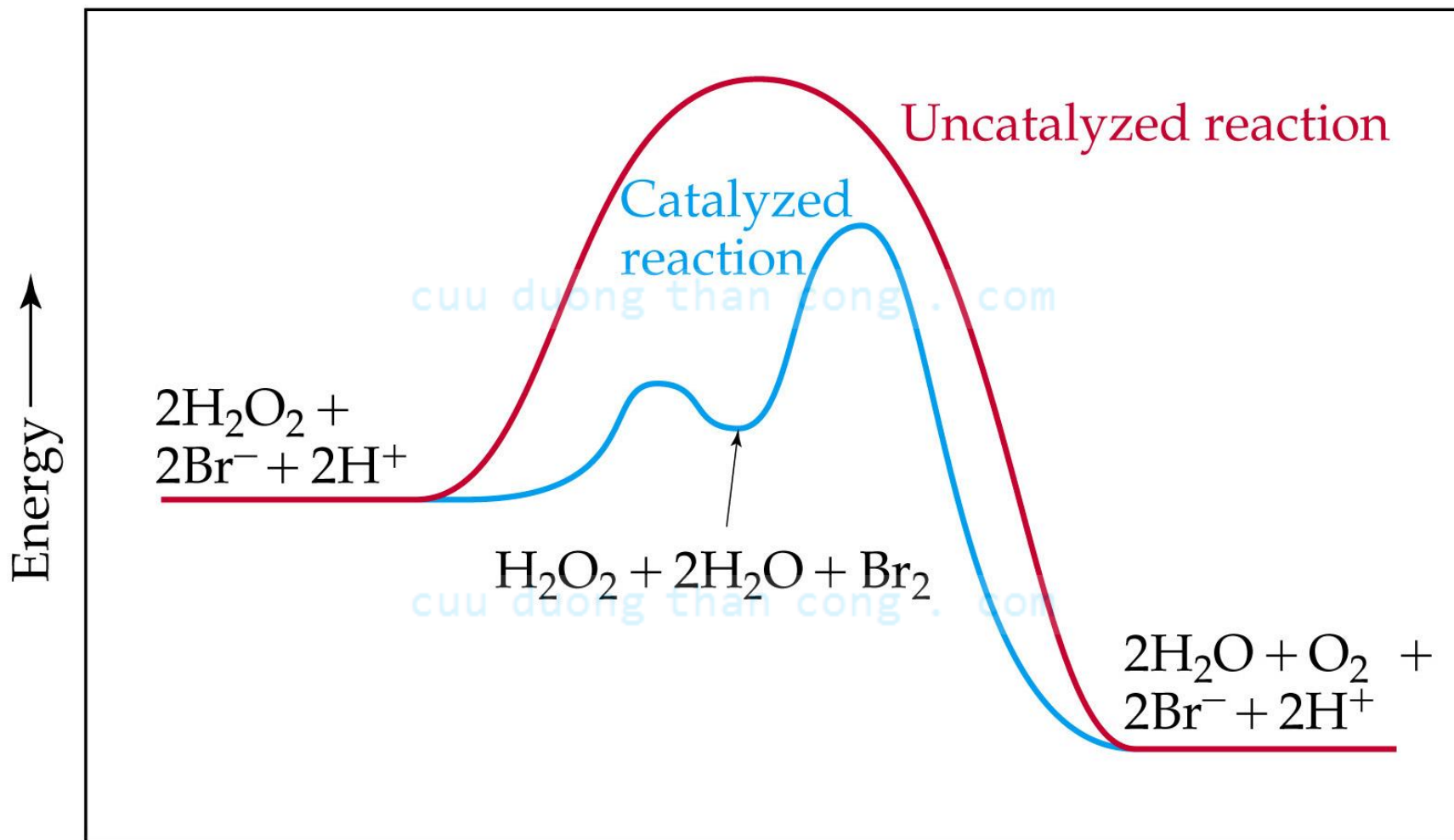
cuu duong than cong . com



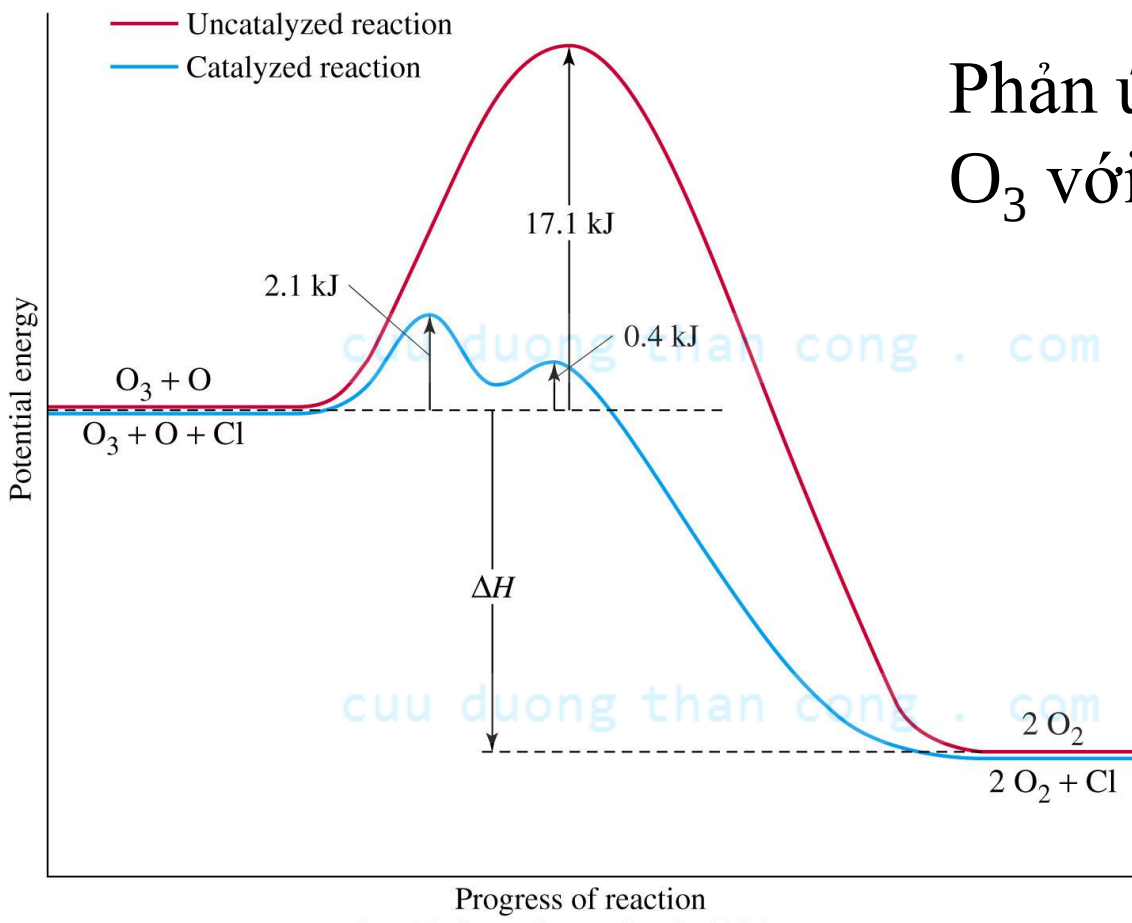
Xúc tác đồng thể

- $2\text{H}_2\text{O}_2(\text{dd}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{k})$ rất chậm
- Khi có mặt ion Br^- thì pư diễn ra rất nhanh:
 - $2\text{Br}^-(\text{dd}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{dd}) + 2\text{H}^+(\text{dd}) \rightarrow \text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$.
 - $\text{Br}_2(\text{l})$ màu nâu.
 - $\text{Br}_2(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow 2\text{Br}^-(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{k})$.
 - Br^- là xúc tác vì nó được hoàn trả lại ở giai đoạn cuối của phản ứng

Catalysis



Xúc tác đồng thể

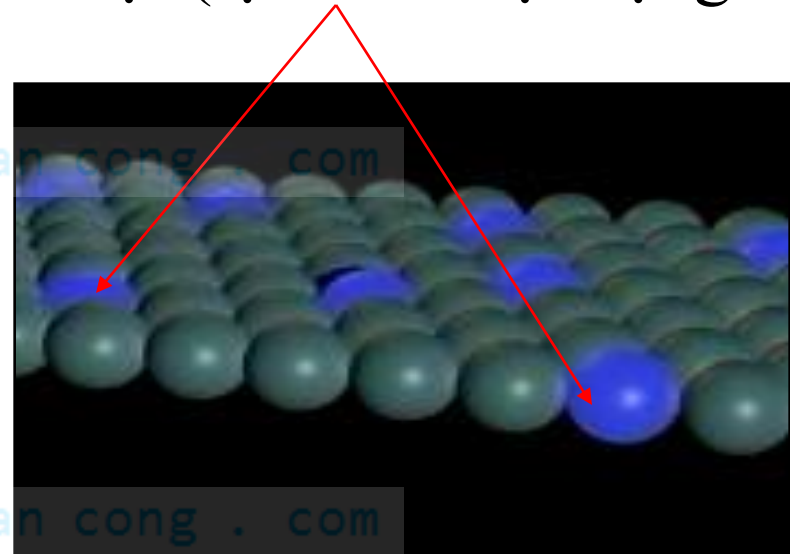


Phản ứng phân huỷ
 O_3 với xúc tác Cl

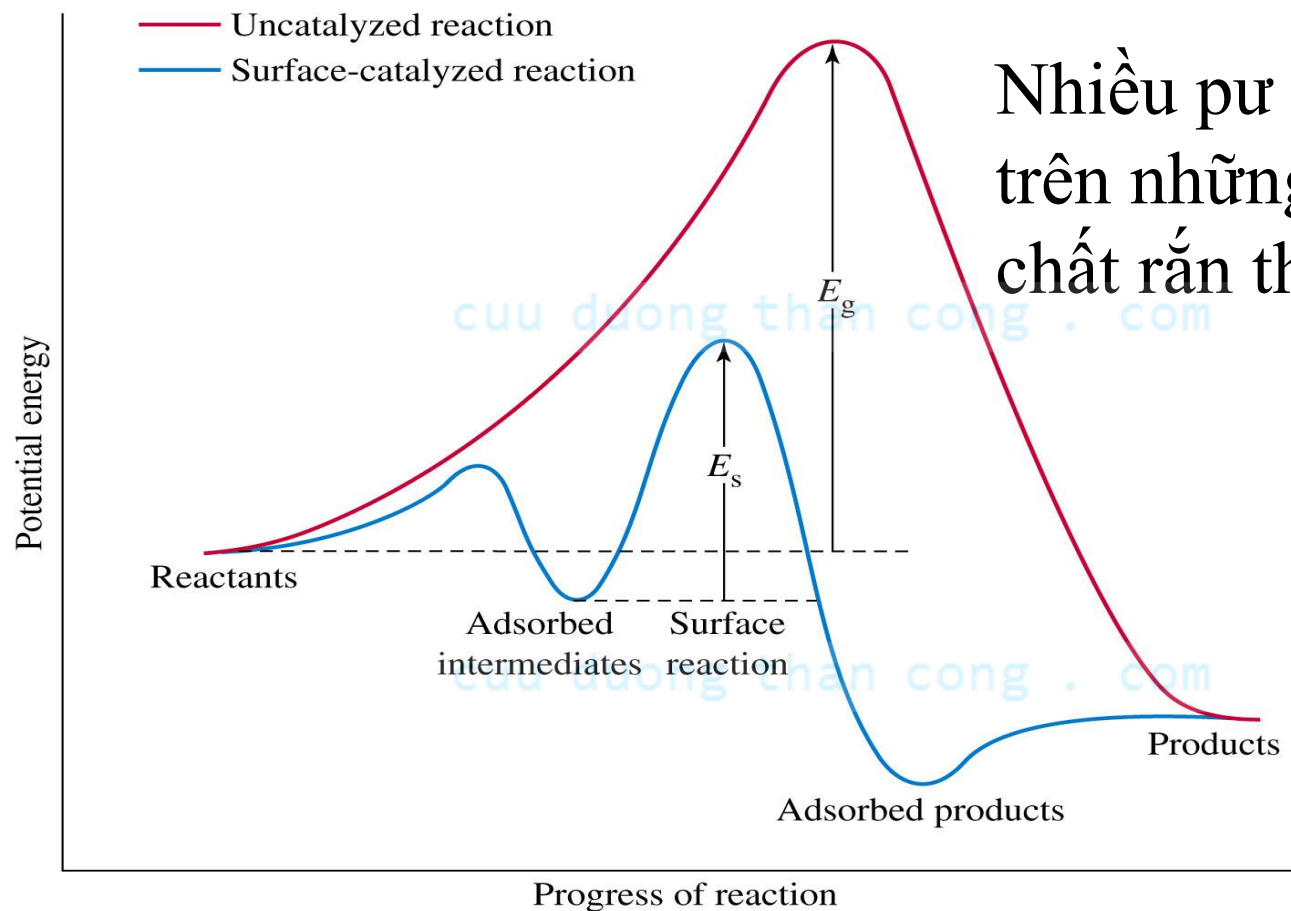
Cơ chế xúc tác dị thể

(Thuyết hấp phụ)

- Khuếch tán chất pư từ ngoài đến bề ngoài mặt chất xúc tác
- Hấp phụ chất phản ứng trên bề mặt (tại tâm hoạt động của bề mặt xúc tác)
- Phản ứng trên bề mặt
- Giải hấp sản phẩm phản ứng khỏi bề mặt
- Khuếch tán sản phẩm từ bề mặt ra ngoài



Cơ chế xúc tác dị thể



Nhiều pư được xúc tác trên những bề mặt của chất rắn thích hợp .

Xúc tác dị thể

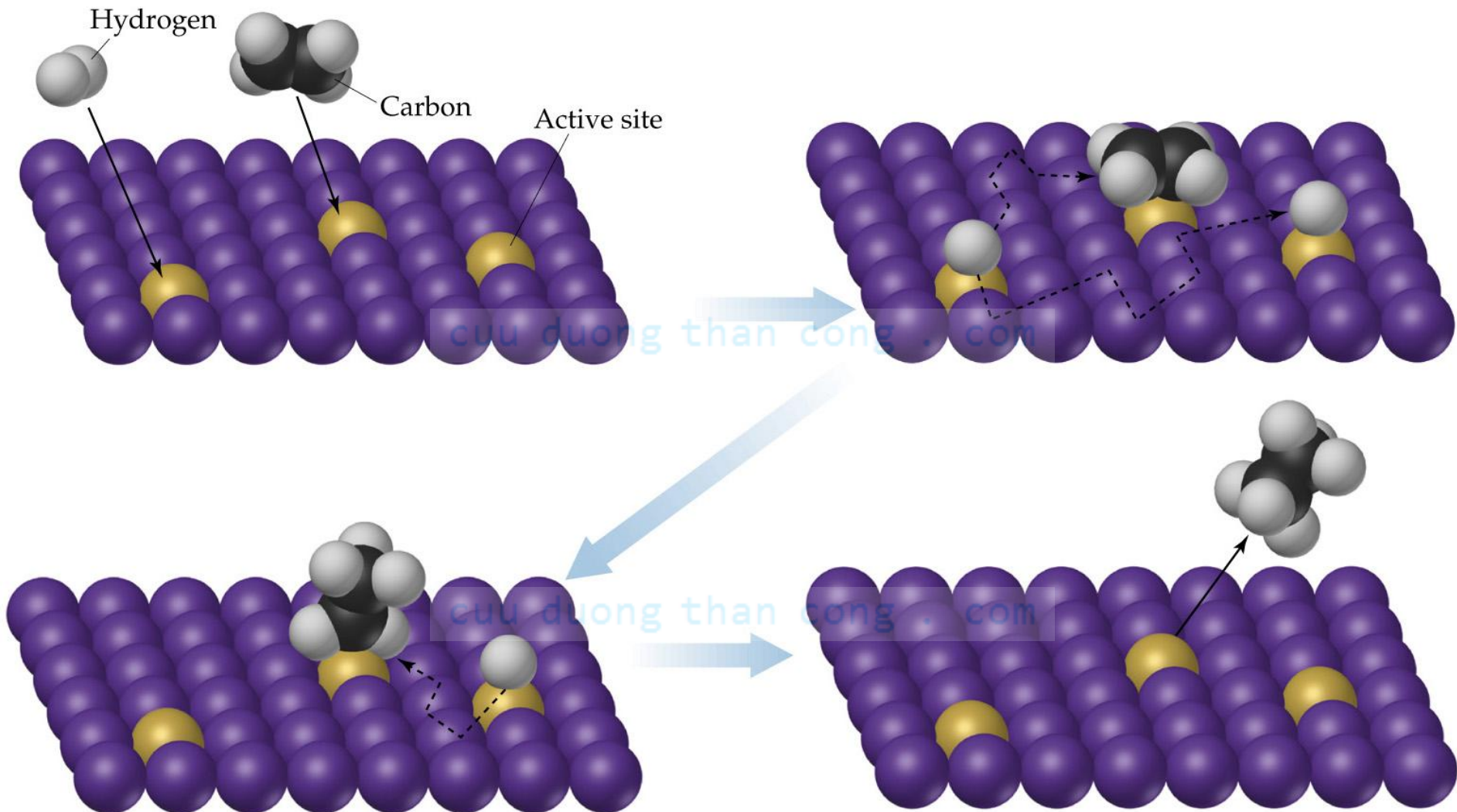
Phản ứng hydrogen hoá etylen



- ❖ Phản ứng rất chậm khi không có xúc tác.
- ❖ Sự có mặt của xúc tác kim loại (Ni, Pt hay Pd) phản ứng diễn ra nhanh tại nhiệt độ phòng.
 - *Đầu tiên phân tử etylen và hydro bị hấp phụ lên tâm hoạt động của bề mặt kim loại.*
 - *Liên kết hydro bị đứt và nguyên tử hydro di chuyển trên bề mặt kim loại*

- *Khi 1 ng tử H va chạm với 1 phân tử etylen trên bề mặt thì lk π C-C bị đứt và 1 lk σ C-H được hình thành*
- *Khi phân tử C_2H_6 tạo thành thì nó sẽ được giải hấp ra khỏi bề mặt của xúc tác.*
- *Khi etylen và H_2 bị hấp phụ lên bề mặt xúc tác thì năng lượng cắt đứt lk và năng lượng hoạt hoá của pư sẽ nhỏ hơn so với khi không dùng xúc tác.*

Xúc tác dị thể



Surface Reaction- Hydrogenation

cuu duong than cong . com