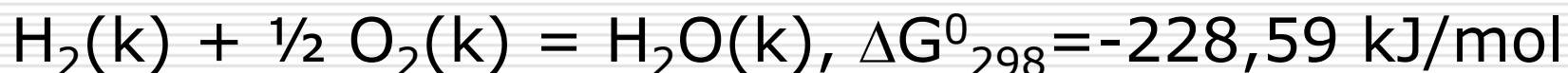
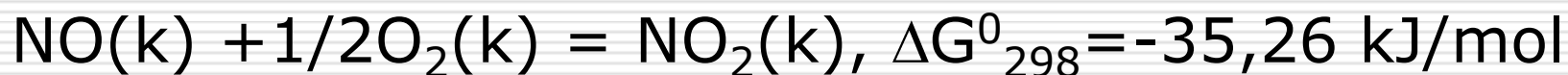


Chương 9

TỐC ĐỘ VÀ CƠ CHẾ PHẢN ỨNG HÓA HỌC

cuu duong than cong . com

9.1. Khái niệm về động hóa học



→ Phản ứng sau có ΔG^0_{298} âm hơn phản ứng đầu, nhưng phản ứng đầu lại có khả năng xảy ra ngay ở nhiệt độ thường, còn phản ứng sau chỉ xảy ra khi có xúc tác hoặc nhiệt độ cao.

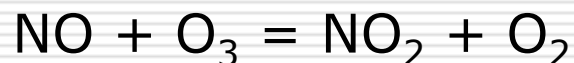
Động hóa học → nghiên cứu về tốc độ của một quá trình hóa học với các yếu tố ảnh hưởng như bản chất chất phản ứng, nhiệt độ, xúc tác, ...

9.2. Tốc độ phản ứng hóa học

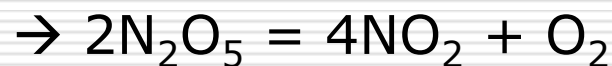
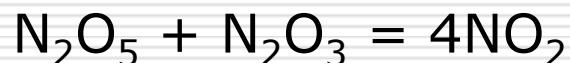
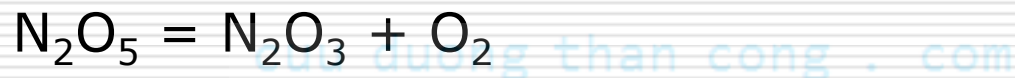
9.2.1. Khái niệm cơ bản về phản ứng hóa học

Phản ứng đơn giản và phản ứng phức tạp:

Phản ứng đơn giản là phản ứng xảy ra qua một giai đoạn.



Phản ứng phức tạp là phản ứng gồm nhiều giai đoạn.



Tác dụng cơ bản, cơ chế phản ứng hóa học và phân tử số:

Mỗi giai đoạn diễn ra trong quá trình phản ứng hóa học gọi là một *tác dụng cơ bản*.

Tập hợp các tác dụng cơ bản xảy ra trong một phản ứng hóa học gọi là *cơ chế phản ứng*. Đối với các phản ứng phức tạp, tốc độ phản ứng được xác định dựa trên tốc độ của giai đoạn xảy ra chậm nhất → gọi là *tác dụng cơ bản quyết định tốc độ*.

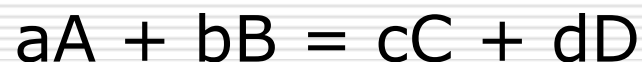
Số phân tử, nguyên tử, ion tham gia vào một tác dụng cơ bản của phản ứng hóa học gọi là *phân tử số* → phản ứng đơn phân tử, lưỡng phân tử, ...

9.2.2. *Tốc độ phản ứng và biểu thức tốc độ p/ứng*

Tốc độ phản ứng hóa học là số tác dụng cơ bản của nó diễn ra trong một đơn vị thời gian và một đơn vị thể tích (đối với phản ứng đồng thể) hoặc trong một đơn vị thời gian và trên một đơn vị bề mặt phân chia các pha (đối với phản ứng dị thể).

Để đặc trưng cho tốc độ phản ứng, người ta thường dùng những đại lượng tỷ lệ với số tác dụng cơ bản như tốc độ thay đổi nồng độ, màu sắc, ...

Tốc độ phản ứng thay đổi theo nồng độ:



$$-\frac{1}{a} \cdot \frac{\Delta C_A}{\Delta \tau} = + \frac{1}{d} \cdot \frac{\Delta C_D}{\Delta \tau}$$

$$v = - \frac{1}{a} \cdot \frac{dC_A}{d\tau} = + \frac{1}{d} \cdot \frac{dC_D}{d\tau}$$

Biểu thức tốc độ phản ứng và bậc phản ứng:

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

v: tốc độ phản ứng tức thời.

k: hằng số tốc độ phản ứng, chỉ phụ thuộc nhiệt độ và bản chất chất phản ứng.

C: nồng độ các chất phản ứng.

m, n: bậc phản ứng theo A, B.

m+n: bậc phản ứng tổng cộng → phản ứng bậc 1, bậc 2, ...

9.2.3. Các lý thuyết cơ sở của động hóa học

9.2.3.1. Thuyết va chạm hoạt động

Điều kiện tiên quyết để phản ứng xảy ra là các tiểu phân các chất phản ứng phải **va chạm hiệu quả** với nhau. Va chạm hiệu quả đạt được khi:

- Các tiểu phân va chạm có năng lượng lớn hơn hay bằng năng lượng hoạt hóa E^* (yếu tố năng lượng).
- Các tiểu phân va chạm có sự định hướng không gian thuận lợi khi va chạm (yếu tố hình học).

Sự phụ thuộc của hằng số tốc độ phản ứng vào các yếu tố năng lượng và hình học:

$$k = Ae^{-\frac{E^*}{RT}}$$

với: E^* : năng lượng hoạt hóa; A : thừa số trước lũy thừa, đặc trưng cho sự ảnh hưởng của định hướng không gian thuận lợi khi va chạm giữa các tiểu phân chất phản ứng.

Sự phụ thuộc của hằng số tốc độ phản ứng theo nhiệt độ:

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

9.2.3.2. Thuyết phức chất hoạt động hay trạng thái chuyển tiếp

Trong quá trình tương tác, các phản ứng sẽ diễn ra qua giai đoạn tạo thành hợp chất trung gian hoạt động không bền, gọi là phức chất hoạt động, mà sau đó sẽ phân hủy tạo thành sản phẩm → năng lượng hoạt hóa là năng lượng cần thiết để chuyển các chất phản ứng sang trạng thái phức chất hoạt động.

9.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng

9.3.1. Nồng độ chất phản ứng

Định luật tác dụng khối lượng: Trong hệ đồng thể, ở nhiệt độ không đổi, tốc độ phản ứng tỷ lệ với tích số nồng độ các chất phản ứng với số mũ bằng hệ số hợp thức của chúng trong ptpư.

- Tốc độ phản ứng giảm dần theo thời gian phản ứng.
- Định luật chỉ đúng đối với phản ứng đồng thể đơn giản.
- Đối với phản ứng dị thể, ngoài yếu tố nồng độ, tốc độ phản ứng còn chịu ảnh hưởng của quá trình chuyển chất và bề mặt tiếp xúc pha nơi xảy ra phản ứng.

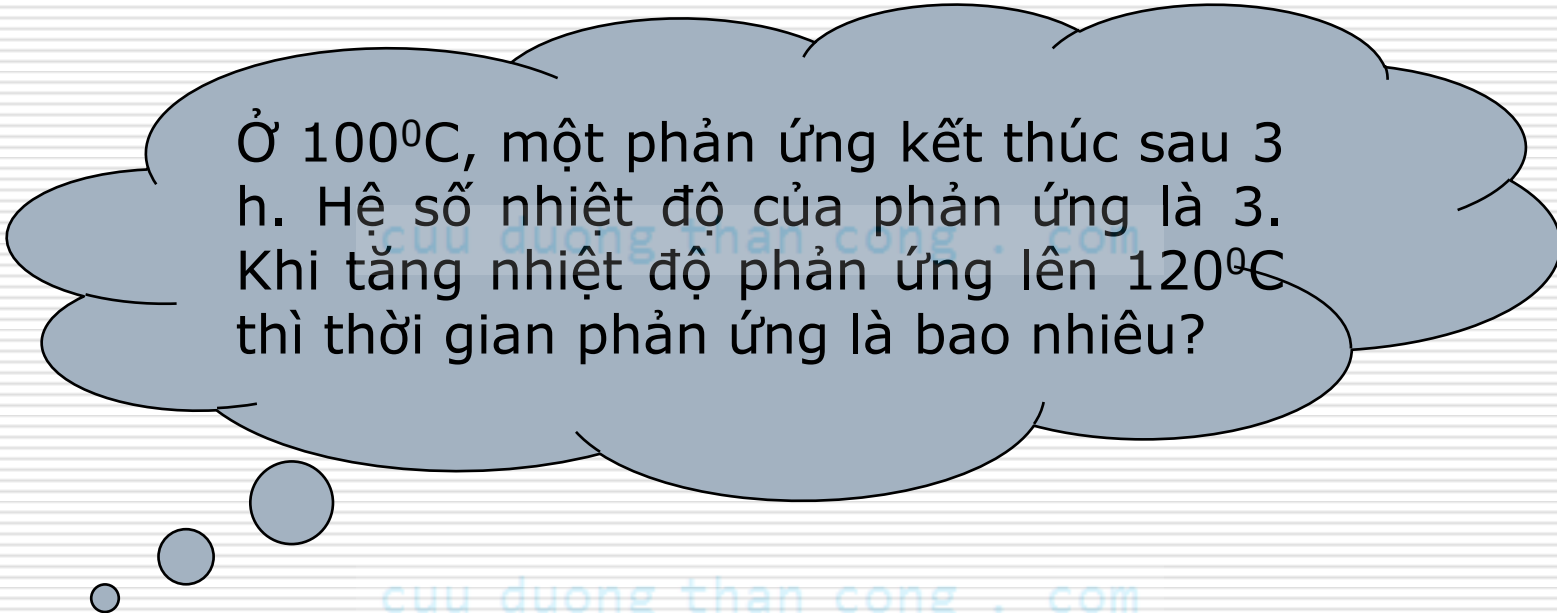
9.3.2. Nhiệt độ

Quy tắc Van t'Hoff: khi tăng nhiệt độ lên 10^0 thì tốc độ phản ứng tăng lên khoảng 2-4 lần.

$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t} = 2 \div 4$$

Phương trình Arrhenius:

$$\ln k = -\frac{E^*}{RT} + \ln A \Rightarrow k = Ae^{-\frac{E^*}{RT}}$$



Ở 100°C , một phản ứng kết thúc sau 3 h. Hệ số nhiệt độ của phản ứng là 3. Khi tăng nhiệt độ phản ứng lên 120°C thì thời gian phản ứng là bao nhiêu?

Phản ứng thuận nghịch $A_2(k) + B_2(k) \leftrightarrow 2AB(k)$ có hệ số nhiệt độ γ của phản ứng thuận và nghịch lần lượt là 2 và 3. Hỏi khi tăng nhiệt độ, cân bằng dịch chuyển theo chiều nào và từ đó suy ra dấu của ΔH^0 của phản ứng thuận.

9.3.3. Chất xúc tác

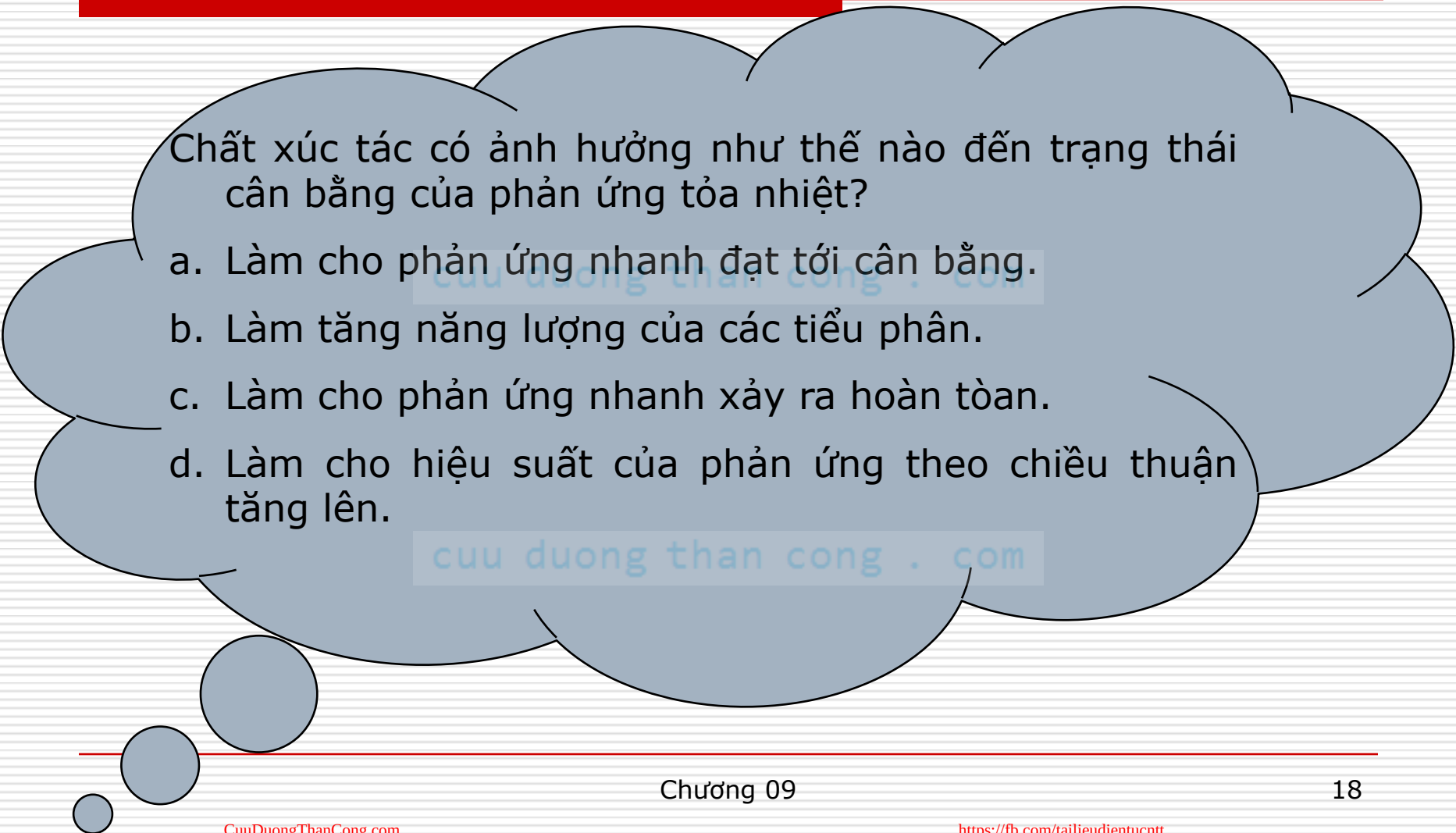
- Chất xúc tác là những chất làm tăng tốc độ phản ứng do tham gia vào tương tác hóa học với các chất phản ứng ở giai đoạn trung gian, nhưng sau phản ứng nó được phục hồi và giữ nguyên về lượng, thành phần và tính chất hóa học.
- Những chất khi đưa vào hệ phản ứng thì tốc độ phản ứng chậm lại gọi là chất ức chế.

Tính chất của chất xúc tác:

- Lượng chất xúc tác sử dụng nhỏ hơn lượng chất phản ứng rất nhiều.
- Chất xúc tác không thay đổi về lượng, thành phần và tính chất hóa học sau phản ứng. Tuy nhiên, trong thực tế, sau một thời gian sử dụng, xúc tác sẽ được thay mới do bị biến tính.
- Chất xúc tác có tính chọn lọc: chọn lọc đối với nguyên liệu – sản phẩm – trạng thái trung gian.
- Chất xúc tác không làm thay đổi các tính chất nhiệt động của hệ phản ứng.

Cơ chế tác dụng của chất xúc tác: làm giảm năng lượng hoạt hóa của phản ứng bằng cách thay đổi cơ chế phản ứng.

- Quá trình xúc tác đồng thể → chất xúc tác kết hợp với chất phản ứng tạo phức chất hoạt động trung gian mới.
- Phản ứng dây chuyền → chất xúc tác cung cấp gốc tự do.
- Quá trình xúc tác dị thể → bề mặt chất xúc tác hấp phụ chất phản ứng → phản ứng xảy ra trên bề mặt chất xúc tác, tại những trung tâm hoạt động.



Chất xúc tác có ảnh hưởng như thế nào đến trạng thái cân bằng của phản ứng tỏa nhiệt?

- a. Làm cho phản ứng nhanh đạt tới cân bằng.
- b. Làm tăng năng lượng của các tiểu phân.
- c. Làm cho phản ứng nhanh xảy ra hoàn toàn.
- d. Làm cho hiệu suất của phản ứng theo chiều thuận tăng lên.