

Chương X: ĐỘNG HÓA HỌC

TỐC ĐỘ VÀ CƠ CHẾ CỦA PHẢN ỨNG HÓA HỌC

(Chemical dynamics – The Velocity and Mechanism of Chemicals Reactions)

I. Các khái niệm cơ bản:

1. Động hóa học

- *Nhiệt động hóa học* cung cấp những cơ sở để xem xét quá trình hóa học ***có thể xảy ra hay không***, xảy ra theo ***chiều nào***, đến ***giới hạn nào...*** Như vậy, nhiệt động hóa học chỉ khảo sát quá trình ở trạng thái đầu và trạng thái cuối chứ không đề cập đến cách thức mà hệ chuyển hóa.

- *Động hóa học* khảo sát phản ứng hóa học diễn ra như thế nào (***nhANH hay chậm*** và qua những ***giai đoạn trung gian*** nào) để đạt trạng thái cân bằng, tức là nghiên cứu ***tốc độ và cơ chế*** của quá trình hóa học.

2. Tốc độ phản ứng

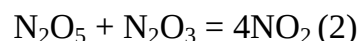
a. Một số khái niệm

* Phản ứng đơn giản và phản ứng phức tạp

- Phản ứng đơn giản: là phản ứng chỉ xảy ra qua một giai đoạn.
- Phản ứng phức tạp: là phản ứng xảy ra qua nhiều giai đoạn (có thể nối tiếp hoặc song song).

Ví dụ: phản ứng $2\text{N}_2\text{O}_5 = 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$

Thuộc loại phản ứng phức tạp vì nó gồm hai giai đoạn nối tiếp:



Mỗi giai đoạn của phản ứng phức tạp được gọi là một ***tác dụng đơn giản***. Tập hợp các tác dụng đơn giản xảy ra trong một phản ứng phức tạp được gọi là ***cơ chế*** của phản ứng.

* Phân tử số và bậc phản ứng

- **Phân tử số**: là số phân tử tham gia vào một tác dụng đơn giản. Người ta phân biệt phản ứng *đơn phân tử*, *lưỡng phân tử*, *tam phân tử* ...
- **Bậc phản ứng**: bằng tổng số mũ của nồng độ các chất phản ứng ghi trong ***biểu thức định luật tác dụng khối lượng***. Nếu tổng các số mũ đó là 1, 2, 3... thì phản ứng được gọi là *phản ứng bậc một*, *bậc hai*, *bậc ba* ...

Chú ý :

- Đối với các phản ứng đơn giản, bậc phản ứng trùng phân tử số.
- Trong các phản ứng phức tạp, bậc của phản ứng được xác định bởi giai đoạn chậm nhất nên bậc của phản ứng không trùng với phân tử số.
- Bậc phản ứng có thể bằng không hoặc không phải là số nguyên :

* Phản ứng đồng thể và phản ứng dị thể :

- **Phản ứng đồng thể**: là phản ứng có tất cả các chất đầu và sản phẩm cuối nằm trong cùng một pha.
- **Phản ứng dị thể**: là phản ứng có các chất đầu và cuối khác pha.

b. Tốc độ phản ứng và biểu thức tốc độ

* **Tốc độ phản ứng**: là số tác dụng đơn giản của phản ứng hóa học diễn ra trong một đơn vị thời gian và một đơn vị thể tích (đối với phản ứng đồng thể) hoặc trên một đơn vị diện tích bề mặt phân chia pha (đối với phản ứng dị thể)

- **Tốc độ trung bình**:
$$\bar{v} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

- **Tốc độ tức thời**:
$$v = \pm \frac{dC}{dt}$$

ở đây: nếu C là nồng độ của chất phản ứng thì lấy dấu –
nếu C là nồng độ của sản phẩm thì lấy dấu +

Tốc độ của phản ứng không những phụ thuộc vào bản chất của phản ứng, mà còn phụ thuộc vào các yếu tố khác như: nồng độ các chất tham gia phản ứng, áp suất (đối với các phản ứng có chất khí tham gia), nhiệt độ, xúc tác, tạp chất, kích thước hạt (đối với các phản ứng có chất rắn tham gia), môi trường (đối với các phản ứng trong dung dịch)...

* **Biểu thức tốc độ và bậc phản ứng – Định luật tác dụng khối lượng (Guldberg và Waage)**:

Tốc độ tức thời của phản ứng tỷ lệ với tích số nồng độ tại thời điểm đó của các chất tham gia phản ứng (với số mũ xác định nào đó).

Ví dụ: Đối với phản ứng tổng quát: $aA + bB = cC + dD$

Biểu thức toán học của định luật tác dụng khối lượng có dạng:
$$v = k C_A^n C_B^m$$

- v: tốc độ tức thời của phản ứng ở thời điểm xác định.
- C_A, C_B : nồng độ tức thời của các chất A và B ở thời điểm đó.
- k: hằng số tốc độ, phụ thuộc vào bản chất của phản ứng và nhiệt độ.
- n, m: số mũ. Đối với phản ứng đơn giản: $n = a, m = b$.

Đối với phản ứng phức tạp: $n \neq a, m \neq b$.

$n + m = \text{bậc phản ứng}$.

* **Hằng số tốc độ k**: Khi $C_A = C_B = 1 \text{ mol/l} \Rightarrow v = k$

- Ý nghĩa vật lý của hằng số tốc độ k: **hằng số tốc độ k là tốc độ riêng của phản ứng** khi nồng độ các chất tham gia phản ứng bằng nhau và bằng 1 mol/l.
- k phụ thuộc vào bản chất, nhiệt độ và chất xúc tác.

- **Biểu thức tính**:
$$k = \alpha \cdot e^{-\frac{E^*}{RT}} \quad \text{trong đó} \quad \alpha = Z e^{\frac{S^*}{R}}$$

Vậy:

$$k = Ze^{-\frac{E^*}{RT}} e^{\frac{S^*}{R}} \quad (\text{Thuyết hoạt hóa Arrhenius})$$

- Z: hệ số, tỷ lệ với tổng số va chạm của các tiểu phân trong một đơn vị thể tích và một đơn vị thời gian.
- E^* : năng lượng hoạt hóa của phản ứng.
- S^* : entropi hoạt hóa của phản ứng.

*** Năng lượng hoạt hóa E^* .**

- Không phải mọi va chạm của các tiểu phân phản ứng đều có thể tạo thành sản phẩm.
- Với một phản ứng nhất định, các va chạm chỉ có hiệu quả khi năng lượng của các tiểu phân va chạm phải lớn hơn năng lượng trung bình của hệ một giá trị dư tối thiểu nhất định E^* nào đó.

Giả sử có phản ứng: $A_{(k)} + B_{2(k)} = AB_{(k)} + B_{(k)}$

Khi A tiến lại gần B_2 , khoảng cách giữa A và B_2 giảm dần trong khi khoảng cách giữa các nguyên tử B tăng dần:



Năng lượng dư của các tiểu phân va chạm dùng để làm suy yếu liên kết B – B và đủ để tạo ra $A \dots B \dots B$, gọi là *phức chất hoạt động*. Năng lượng tối thiểu mà các tiểu phân tham gia va chạm phải có để đạt được phức hoạt động gọi là *năng lượng hoạt hóa của phản ứng*. Còn các tiểu phân có năng lượng dư được gọi là các *tiểu phân hoạt động*.

Năng lượng hoạt hóa của phản ứng càng nhỏ thì càng có nhiều tiểu phân trở thành hoạt động, do đó tốc độ của phản ứng càng lớn.

*** Entropi hoạt hóa S^* .**

Không chỉ có năng lượng hoạt hóa có ảnh hưởng đến tốc độ của phản ứng. Kết quả nghiên cứu cho thấy kích thước, hình dạng và nhất là vị trí không gian khi va chạm của các tiểu phân hoạt động cũng đóng vai trò quan trọng.

Xác suất định hướng có hiệu quả khi va chạm được đặc trưng bởi đại lượng *entropi hoạt hóa S^**

$$S^* = R \ln \frac{\text{số định hướng có hiệu quả}}{\text{tổng số cách định hướng có thể}}$$

$$S^* = R \ln W$$

$$\text{Vì } W < 1 \text{ nên } S^* < 0$$

3. Các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng hóa học (Influencing factors)

a. Ảnh hưởng của nồng độ chất phản ứng tới tốc độ phản ứng.

Định luật tác dụng khối lượng.

***Trong hệ dị thể:** tốc độ phản ứng không những phụ thuộc vào nồng độ chất phản ứng mà còn phụ thuộc vào diện tích bề mặt tiếp xúc pha. Diện tích tiếp xúc càng lớn thì tốc độ càng cao.

b. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới tốc độ phản ứng.

*** Quy tắc thực nghiệm của Van't Hoff**

Khi tăng nhiệt độ thêm 10°C , tốc độ phản ứng tăng lên từ 2 tới 4 lần.

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

- γ : hệ số nhiệt độ (là số lần tăng lên của tốc độ phản ứng mỗi khi tăng 10°C).
- k : hằng số tốc độ.

Tổng quát:
$$\gamma^n = \frac{k_{T+10n}}{k_T} \quad \text{hay:} \quad V_{T+\Delta T} = V_T \cdot \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}$$

TD: Ở 100°C , một phản ứng kết thúc sau 3h . Hệ số nhiệt độ của phản ứng là 3. Khi tăng nhiệt độ phản ứng lên 130°C thì thời gian phản ứng sẽ là:

- A. 20 phút B. 60 phút **C. 400 giây** D. 30 phút

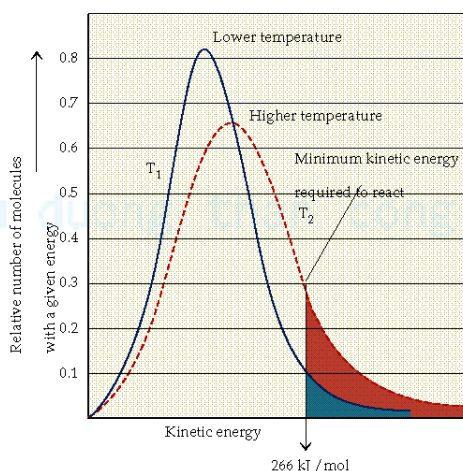
$$k_{T+\Delta T} = k_T \times \gamma^{\frac{\Delta T}{10}} = k_T \times 3^{\frac{130-100}{10}} = 27 \times k_T . \text{ Nghĩa là tốc độ tăng lên 27 lần.}$$

$$\Rightarrow \text{Thời gian kết thúc phản ứng là: } \frac{3 \times 3600s}{27} = 400s \quad \textbf{(C)}$$

*** Giải thích sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng vào nhiệt độ.**

- Khi nhiệt độ tăng, chuyển động nhiệt của các tiểu phân tăng, số va chạm giữa chúng tăng lên làm cho tốc độ phản ứng tăng lên. Tuy nhiên khi nhiệt độ tăng, số va chạm tăng không đáng kể.

- Khi nhiệt độ tăng số tiểu phân trở thành hoạt động tăng.



Hình 10.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Theo định luật Boltzmann $\frac{N'}{N_0} = e^{\frac{-E^*}{RT}}$

Trong đó N' : số tiểu phân hoạt động

N_0 : số Avogadro – số phân tử có trong 1 mol chất.

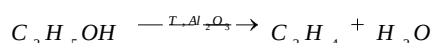
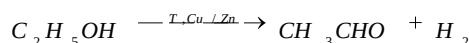
Khi nhiệt độ tăng, số tiểu phân hoạt động tăng rất nhanh, nên tốc độ phản ứng tăng rất nhanh.

c. Ảnh hưởng của xúc tác tới tốc độ phản ứng.

* Khái niệm về chất xúc tác

- *Xúc tác* là sự làm thay đổi tốc độ của các phản ứng hóa học hoặc gây nên phản ứng nếu về mặt nguyên tắc phản ứng có thể xảy ra ($\Delta G < 0$) được thực hiện bởi một số chất mà sau phản ứng sẽ còn nguyên vẹn về khối lượng và tính chất hóa học.
- *Chất xúc tác* là những chất gây ra sự xúc tác.
- Các chất làm tăng tốc độ phản ứng được gọi là *chất xúc tác*. Các chất làm giảm tốc độ phản ứng gọi là *chất ức chế*.
- Hệ xúc tác được chia thành xúc tác đồng thể và xúc tác dị thể.
 - + Trong các hệ *xúc tác đồng thể*, chất xúc tác và chất phản ứng ở cùng một pha (lỏng hay khí), phản ứng xảy ra trong toàn bộ thể tích hệ phản ứng.
 - + Trong các hệ *xúc tác dị thể*, chất xúc tác và chất phản ứng ở các pha khác nhau (thông thường chất xúc tác ở pha rắn, còn chất phản ứng ở pha lỏng hay khí), phản ứng chỉ xảy ra trên bề mặt của chất xúc tác.
- *Các đặc điểm chung của các quá trình xúc tác:*
 - + Chất xúc tác không làm thay đổi các đặc trưng nhiệt động của hệ phản ứng. Nếu một phản ứng không thể xảy ra về mặt nhiệt động thì việc dùng chất xúc tác cũng không thể làm nó xảy ra được.
 - + Chất xúc tác không làm thay đổi cân bằng của phản ứng mà chỉ làm cho cân bằng nhanh đạt được hơn.
 - + Sự xúc tác có tính chọn lọc: một chất xúc tác chỉ có tác dụng xúc tác cho một phản ứng hay một loại phản ứng nhất định; cùng một chất nền, nhưng dưới tác dụng của các chất xúc tác khác nhau sẽ thu được những sản phẩm khác nhau.

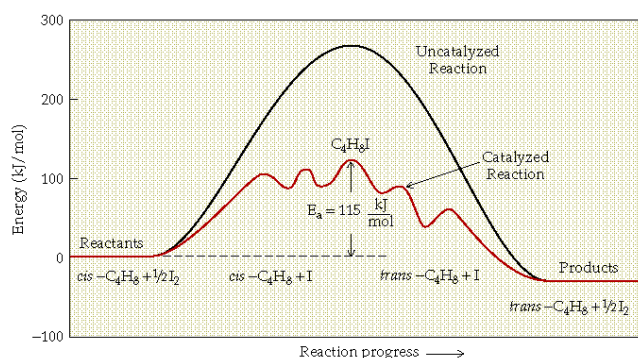
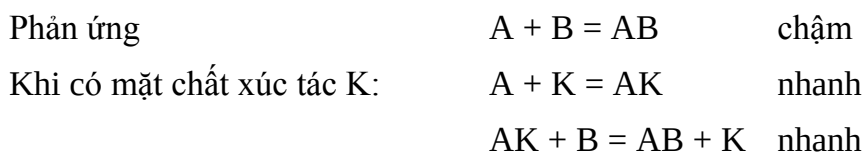
Ví dụ:



* Cơ chế của quá trình xúc tác.

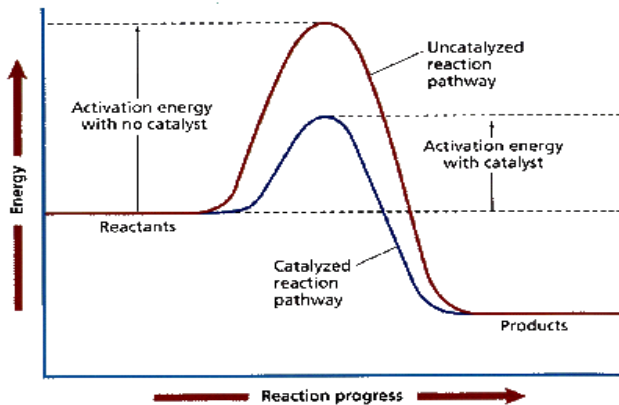
Chất xúc tác có tác dụng làm giảm năng lượng hoạt hóa của phản ứng bằng cách thay đổi cơ chế của phản ứng, từ đó làm thay đổi tốc độ của phản ứng.

- *Cơ chế xúc tác đồng thể*: Thường được giải thích bằng *thuyết hợp chất trung gian*:



Hình 10.2. Sự thay đổi cơ chế khi có mặt xúc tác

- *Cơ chế xúc tác dị thể*: thường được giải thích bằng *thuyết hấp phụ*. Sự hấp phụ vật lý chỉ là giai đoạn đầu của quá trình xúc tác, các phân tử bị hấp phụ dưới tác dụng của các lực hóa học trên bề mặt chất xúc tác trở nên hoạt động. Vậy chất xúc tác làm tăng hoạt tính của các phân tử, do đó làm tăng tốc độ của phản ứng.



Hình 10.3. Sự thay đổi năng lượng hoạt hóa khi có mặt xúc tác