

CHUYÊN ĐỀ 6: ĐỘNG HÓA HỌC

Phần I: HỆ THỐNG LÝ THUYẾT CƠ BẢN VÀ NÂNG CAO

I. TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG

1. Khái niệm về tốc độ phản ứng

Tốc độ của một phản ứng hóa học (thường kí hiệu là v) là độ biến thiên nồng độ của một trong các chất phản ứng hoặc sản phẩm trong một đơn vị thời gian. Theo quy ước, nồng độ tính bằng mol/l, còn đơn vị thời gian có thể là giây (s), phút (ph), giờ (h),...

Trường hợp chung, tốc độ v là hàm của nồng độ và nhiệt độ, nghĩa là $v = f(C, T)$. Khi $T = \text{const}$ thì $v = f(C)$.

2. Tốc độ trung bình của phản ứng

Xét biến thiên nồng độ ΔC trong khoảng thời gian Δt , ta có:

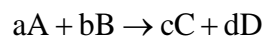
$$\bar{v} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

Dấu (+) ứng với chất tạo thành sản phẩm), dấu (-) ứng với chất tham gia (chất đầu).

Giả sử có phản ứng: $A + B \rightarrow C + D$, với tốc độ trung bình của phản ứng trong khoảng thời gian từ t_1 đến t_2 là \bar{v} . Như vậy tốc độ phản ứng được xác định theo biểu thức:

$$\bar{v} = -\frac{[A_2]-[A_1]}{t_2-t_1} = -\frac{[B_2]-[B_1]}{t_2-t_1} = \frac{[C_2]-[C_1]}{t_2-t_1} = \frac{[D_2]-[D_1]}{t_2-t_1}$$

Đối với phản ứng tổng quát:



Muốn cho tốc độ phản ứng đơn giá (nghĩa là tính theo bất cứ chất nào: A, B, C hay D đều cho cùng một giá trị) thì độ biến thiên nồng độ phải chia cho hệ số tỉ lượng tương ứng, nghĩa là

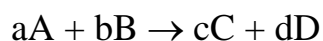
$$\begin{aligned} \bar{v} &= -\frac{1}{a} \cdot \frac{[A_2]-[A_1]}{t_2-t_1} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{[B_2]-[B_1]}{t_2-t_1} = \frac{1}{c} \cdot \frac{[C_2]-[C_1]}{t_2-t_1} = \frac{1}{d} \cdot \frac{[D_2]-[D_1]}{t_2-t_1} \\ &= -\frac{1}{a} \cdot \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \cdot \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \cdot \frac{\Delta[D]}{\Delta t} \end{aligned}$$

Tốc độ tức thời: Xét các đại lượng biến thiên trên đủ nhỏ, nghĩa là $v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \bar{v}$

Lúc đó: $v = \pm \frac{dC}{dt}$

v được gọi là tốc độ tức thời của phản ứng.

Xét phản ứng tổng quát:



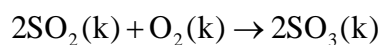
Tốc độ của phản ứng trên được xác định bằng một trong các đại lượng sau:

$$-\frac{dC_A}{dt}; -\frac{dC_B}{dt}; \frac{dC_C}{dt}; \frac{dC_D}{dt}$$

Các đại lượng trên có thể khác nhau. Để tốc độ phản ứng đơn giá thì ta viết:

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

Ví dụ: Xét phản ứng tổng hợp SO_3 :



- Tốc độ trung bình của phản ứng:

$$\bar{v} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta[\text{SO}_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta[\text{SO}_3]}{\Delta t}$$

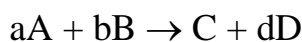
- Tốc độ tức thời của phản ứng:

$$v = -\frac{1}{2} \cdot \frac{dC_{\text{SO}_2}}{dt} = \frac{dC_{\text{O}_2}}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{dC_{\text{SO}_3}}{dt}$$

3. Hằng số tốc độ phản ứng

- Từ thực nghiệm, một quy luật được phát hiện là: *Tốc độ của một phản ứng tỉ lệ với tích số nồng độ tại thời điểm đang xét của các chất tham gia, mỗi nồng độ đó trong trường hợp đơn giản - có số mũ bằng đúng hệ số các chất trong phản ứng.* Đó là nội dung của định luật tác dụng khối lượng do hai nhà bác học Na Uy là G.Guldberg và P.Waage đưa ra vào năm 1867.

Đối với phản ứng:



Ta có:

$$v = kC_A^a C_B^b \quad (*)$$

Trong đó: C_A, C_B là nồng độ chất A và B tại thời điểm đang xét.

a, b là hệ số tương ứng của chất A, chất B trong phương trình phản ứng.
 k là hằng số tốc độ của phản ứng; k càng lớn tốc độ phản ứng càng lớn. Hằng số k phụ thuộc vào bản chất của phản ứng, vào nhiệt độ, vào dung môi và vào chất xúc tác.

Biểu thức (*) được gọi là *phương trình động học của phản ứng hóa học*. Mỗi phản ứng hóa học có một phương trình động học tương ứng.

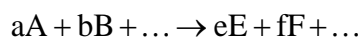
4. Bậc phản ứng. Một số phản ứng đơn giản

a) *Bậc phản ứng*

Bậc riêng phần của phản ứng là trị số riêng rẽ của từng số mũ a, b, \dots trong phương trình động học.

Bậc toàn phần của một phản ứng là tổng các số mũ của các chất trong phương trình động học của phản ứng đó.

Giả sử có phản ứng:



Tốc độ phản ứng được xác định theo biểu thức:

$$v = kC_A^x C_B^y \dots$$

Trong đó x là bậc phản ứng đối với A, y là bậc phản ứng đối với B, tổng x + y là bậc toàn phần của phản ứng trên.

Bậc phản ứng thường là những số nguyên nhỏ (0, 1, 2, 3) nhưng cũng có thể là phân số. Thông thường ta gặp phản ứng bậc 1, bậc 2, bậc 3 và các số mũ x, y trùng với giá trị a, b nên tốc độ phản ứng trên được viết:

$$v = kC_A^a C_B^b \dots$$

b) Một số loại phản ứng đơn giản

• **Phản ứng một chiều bậc nhất**



Ta có:

$$v = kCA$$

Gọi a là nồng độ ban đầu của A tại thời điểm t = 0; nồng độ của A đã phản ứng sau thời gian dt là x. Khi đó:

$$C_A = a - x$$

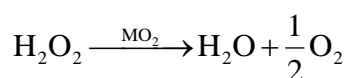
$$\Rightarrow v = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x) \quad (4.2)$$

Biểu thức (2) là phương trình động học dưới dạng vi phân của phản ứng (1). Lấy tích phân không xác định hai vế biểu thức (2) ta được:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (4.3)$$

Ví dụ 1: Cho chất xúc tác MnO₂ vào 100 ml dung dịch H₂O₂ 0,05M, sau 60 giây thu được 33,6 ml khí O₂ (ở đk). Hãy xác định hằng số tốc độ k của phản ứng.

Giải



$$\text{Mol:} \quad 3 \cdot 10^{-3} \quad \leftarrow \quad 1,5 \cdot 10^{-3}$$

⇒ Nồng độ HO₂ đã mất đi trong khoảng thời gian 60 giây là

$$x = \frac{3 \cdot 10^{-3}}{0,1} = 0,03M$$

$$\text{Vậy: } k = \frac{1}{60} \ln \frac{0,05}{0,05 - 0,03} = 1,527 \cdot 10^{-2} s^{-1}$$

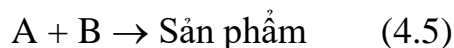
• **Phản ứng một chiều bậc hai**

Có hai trường hợp về loại phản ứng này:

Trường hợp 1: Sơ đồ chung là



Hoặc:



Với nồng độ ban đầu của A, B bằng nhau. Phương trình động học cho hai loại phản ứng trên là

$$v = -\frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x)^2$$

Lấy tích phân hai vế ta được:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)} \quad (4.6)$$

Trường hợp 2: Sơ đồ chung như (4,5) nhưng nồng độ ban đầu của A và B khác nhau. Phương trình động học là

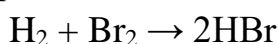
$$k = \frac{t}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (4.7)$$

Trong đó $a > b$; a là nồng độ ban đầu của chất A; b là nồng độ ban đầu của chất B.

• Các loại phản ứng đơn giản khác

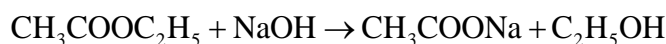
- Phản ứng bậc 0: Khi đó $v=k$

- Phản ứng bậc phân số như



- **Phản ứng bậc 3 trở lên ít gặp.**

Ví dụ 2: Người ta nghiên cứu động học của phản ứng xà phòng hóa etyl axetat:



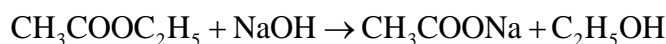
Nồng độ ban đầu của etyl axetat và NaOH đều bằng 0,05M. Phản ứng được theo dõi bằng cách lấy 10 ml dung dịch hỗn hợp phản ứng ở từng thời điểm t và chuẩn độ bằng V ml dung dịch HCl 0,01M. Kết quả như sau:

t (phút)	4	9	15	24	37	53
V (ml)	44,1	38,6	33,7	27,9	22,9	18,5

Tính bậc của phản ứng, hằng số tốc độ phản ứng và chu kỳ bán hủy của phản ứng.

Giải

a)



$$t = 0 \quad 0,05 \quad 0,05$$

$$t \quad 0,05 - x \quad 0,05 - x$$

Giả sử phản ứng trên là bậc 2. Ta có: $k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)} = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{0,05(0,05-x)}$ (*)

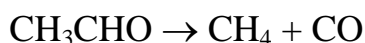
Theo phép chuẩn độ: $10(a-x) = 0,01V$. Xác định được $0,05 - x$ tại thời điểm t, thay vào (*) ta tính được k. Kết quả $k = \text{const}$, nghĩa là giả thiết phản ứng bậc 2 là đúng.

$\Rightarrow k = 0,651$ và $t_{1/2} \approx 30$ phút.

c) *Phản ứng phức tạp*

Khác với phản ứng đơn giản, phản ứng phức tạp diễn ra theo nhiều giai đoạn trung gian, do đó phương trình hóa học ở dạng tổng quát chỉ là sự tổ hợp của nhiều phản ứng trung gian vì vậy nó không biểu thị cơ chế phản ứng. Trong trường hợp này bậc và phân tử số không trùng nhau. Ta xét hai thí dụ sau:

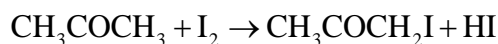
Thí dụ 1: Sự nhiệt phân etanal (CH₃CHO) không tuân theo quy luật đơn giản về sự biến thiên nồng độ chất theo thời gian:



Phương trình động học có dạng: $v = kC_{\text{CH}_3\text{CHO}}^{3/2}$

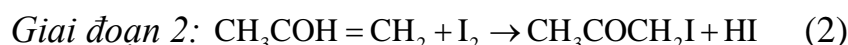
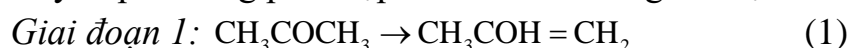
Bậc động học của phản ứng này là 3/2.

Thí dụ 2: Phản ứng ion hóa axeton là phản ứng bậc 1:



$$v = kC_{\text{CH}_3\text{COCH}_3}$$

Đây là phản ứng phức tạp diễn ra theo hai giai đoạn:



Phản ứng (1) xảy ra chậm hơn nhiều so với phản ứng (2), do đó tốc độ phản ứng (1) quyết định tốc độ của phản ứng giữa axeton và I₂.

d) Thời gian bán hủy

Thời điểm để lượng ban đầu của chất phản ứng mất đi (hay còn lại, một nửa được gọi là thời gian bán hủy hay chu kì bán hủy. Kí hiệu: $t_{1/2}$ hay $T_{1/2}$.

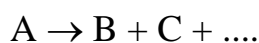
5. Sơ lược về cơ chế phản ứng

Sự mô tả chi tiết quá trình biến đổi từ các chất tham gia thành các sản phẩm gọi là cơ chế phản ứng. Dưới đây ta xét một số trường hợp:

a) Các phản ứng một giai đoạn

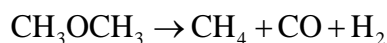
- *Phản ứng đơn phân tử:*

Loại phản ứng này xảy ra do sự tự phân hủy chất hoặc tự thay đổi trật tự liên kết của các nguyên tử trong phân tử. Sơ đồ chung:



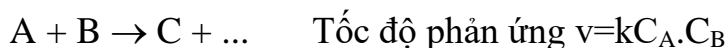
Đây là loại phản ứng bậc nhất, do đó tốc độ phản ứng: $v = kC_A$

Ví dụ:

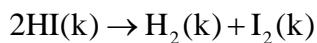
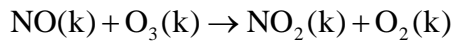


- *Phản ứng lưỡng (hai) phân tử:*

Trong loại phản ứng này, chỉ có một giai đoạn, hai phân tử ban đầu va chạm với nhau tạo ra sản phẩm. Đây thường là loại phản ứng bậc 2. Sơ đồ tổng quát:

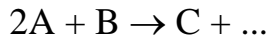


Ví dụ:



- Phản ứng tam (ba) phân tử:

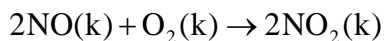
Là phản ứng xảy ra do sự va chạm đồng thời của ba phân tử. Số phản ứng loại này rất ít vì xác suất ba phân tử va chạm đồng thời rất nhỏ. Sơ đồ tổng quát:



Đây là phản ứng bậc 3 nên tốc độ phản ứng:

$$v = kC_A^2 \cdot C_B$$

Ví dụ:



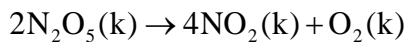
Đối với phản ứng tứ (bốn) phân tử trở lên rất hiếm gặp.

b) Các phản ứng nhiều giai đoạn

Trong phản ứng một giai đoạn, bậc phản ứng đối với từng chất đúng bằng hệ số tỉ lượng (số nguyên) trong phương trình hóa học.

Tuy nhiên, đối với rất nhiều phản ứng, bậc phản ứng và do đó tốc độ phản ứng không phù hợp với hệ số tỉ lượng, tức không tuân theo biểu thức định luật tác dụng khối lượng. Nguyên nhân là do phản ứng tổng cộng bao gồm nhiều giai đoạn. Tốc độ phản ứng được quyết định bởi tốc độ của giai đoạn chậm nhất.

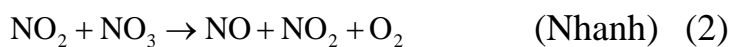
Ví dụ: Xét phản ứng:



Về hình thức đây là phản ứng bậc 2, nhưng thực nghiệm cho biết đây là phản ứng một chiều bậc nhất.

$$v = kC_{\text{N}_2\text{O}_5}$$

Điều này được giải thích như sau: Sự phân hủy N_2O_5 , xảy ra theo ba giai đoạn:



Mỗi giai đoạn trên còn được gọi là quá trình cơ sở. Tập hợp các giai đoạn xảy ra tạo thành cơ chế của phản ứng phân hủy N_2O_5 . Trong cơ chế đó giai đoạn chậm nhất quyết định tốc độ quá trình. Giai đoạn (1) là chậm nhất nên tốc độ phản ứng $v = kC_{\text{N}_2\text{O}_5}$ như thực nghiệm đã xác định chứ không phải $v = kC_{\text{N}_2\text{O}_5}^2$.

6. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng. Năng lượng hoạt động hóa

a) Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng. Phương trình trêniuxơ

• Khi tăng nhiệt độ, tốc độ phản ứng tăng. Điều này được giải thích như sau: Khi nhiệt độ phản ứng tăng dẫn đến hai hệ quả sau:

- Tốc độ chuyển động của các phân tử tăng, dẫn đến tần số va chạm giữa các phân tử chất phản ứng tăng.

- Tần số va chạm có hiệu quả giữa các phân tử chất phản ứng tăng nhanh. Đây là yếu tố chính làm cho tốc độ phản ứng tăng nhanh theo nhiệt độ.

• Quy tắc Van Hốp: Ở khoảng nhiệt độ gần nhiệt độ phòng, khi tăng nhiệt độ thêm 10°C thì tốc độ phản ứng tăng từ 2 đến 4 lần.

Kí hiệu γ (đọc là gama) được gọi là hệ số nhiệt độ của tốc độ phản ứng:

$$k' = k\gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

Trong đó: k là tốc độ phản ứng ở nhiệt độ T_1

k' là tốc độ phản ứng ở nhiệt độ T_2

• Phương trình Arêniuxơ:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Lấy logarit hai vế ta được:

$$\lg k = \lg A - \frac{E_a}{2,303RT}$$

Trong đó:

A là thừa số Arêniuxơ, được đặc trưng cho mỗi phản ứng.

R là hằng số khí; $R = 1,987 \text{ cal mol}^{-1} \cdot \text{độ}^{-1}$ hay $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{độ}^{-1}$.