

## CHƯƠNG VII. ĐỘNG HÓA HỌC

### I. CÁC KHÁI NIỆM CƠ BẢN

#### 1. Khái niệm về động hóa học.

- *Nhiệt động hóa học* cung cấp cho chúng ta những cơ sở để xem xét những quá trình hóa học có thể xảy ra hay không, xảy ra theo chiều nào, đến giới hạn nào và điều kiện cân bằng của nó... Nhiệt động hóa học chỉ khảo sát quá trình ở trạng thái đầu và trạng thái cuối chứ không quan tâm tới đường đi của quá trình.
- *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. Một số khái niệm về phản ứng hóa học.

- a. Hệ số tỷ lượng của phản ứng hóa học:** là những con số chỉ số nguyên tử, phân tử và ion của các chất tham gia tương tác được ghi trong phương trình phản ứng đã cân bằng.

Ví dụ: trong phản ứng  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$

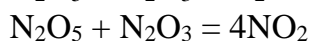
Hệ số tỷ lượng của  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  và  $\text{NH}_3$  tương ứng là 1, 3, 2.

**b. 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.

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

Là phản ứng phức tạp vì nó gồm hai giai đoạn nối tiếp sau:



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.

**c. 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* ...

Đối với các phản ứng đơn giản, bậc phản ứng = phân tử số. Trong các phản ứng phức tạp, bậc của phản ứng được xác định bởi giai đoạn nào là chậm nhất nên bậc của phản ứng không trùng với phân tử số.

**d. Phản ứng đồng thể và phản ứng dị thể.**

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

**e. 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 tiếp xúc bề mặt phân chia các 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 chất 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)...

## II. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG TỚI TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG

### 1. Ảnh hưởng của nồng độ chất phản ứng tới tốc độ phản ứng.

**a. Định luật tác dụng khối lượng.**

- Động hóa học quan niệm rằng: muốn cho phản ứng xảy ra thì các phân tử của các chất phản ứng phải va chạm với nhau. Số va chạm càng lớn thì tốc độ phản ứng càng lớn. Mặt khác, số va chạm càng lớn khi số phân tử càng nhiều, có nghĩa là nồng độ các chất phản ứng càng lớn. Như vậy, tốc độ phản ứng tỷ lệ thuận với nồng độ các chất tham gia phản ứng.
- Năm 1864, Gulberg và Waage (người Na – uy) đưa ra *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 phương trình phản ứng.*” Định luật này chỉ áp dụng một cách chính xác đối với các phản ứng đồng thể đơn giản.
- Đối với phản ứng phức tạp, định luật tác dụng khối lượng có thể phát biểu như sau:

“*Đối với phản ứng một chiều ở nhiệt độ xác định có bậc phản ứng động học xác định, tốc độ tức thời của phản ứng tỷ lệ với tích số nồng độ tại thời điểm đó của các chất có ảnh hưởng đến tốc độ 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:  $v = kC_A^n C_B^m$

Ở đây: 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:  $n \neq a$ ,  $m \neq b$ .  
 $n + m =$  bậc phản ứng.

**b. Hằng số tốc độ k.**

$$v = kC_A^n C_B^m$$

Khi  $C_A = C_B = 1 \text{ mol/l}$ ,  $v = k$

- *Ý nghĩa vật lý của hằng số tốc độ*: hằng số tốc độ là tốc độ riêng của phản ứng khi nồng độ các chất tham gia phản ứng bằng nhau và bằng 1 mol/l.

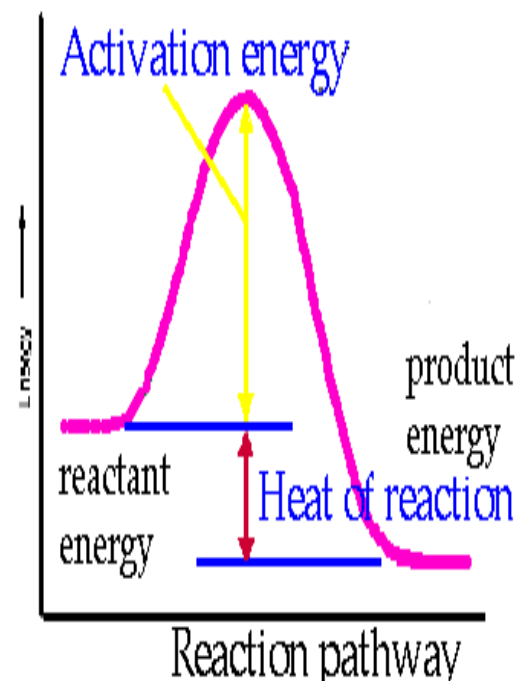
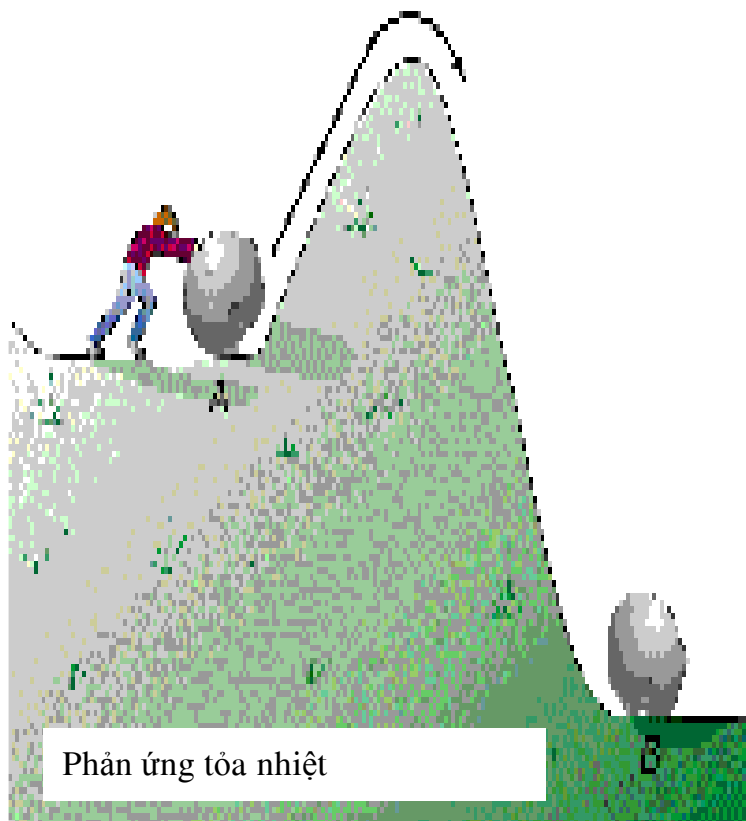
- *Biểu thức tính*:  $k = \alpha e^{-\frac{E^*}{RT}}$  trong đó  $\alpha = Z e^{\frac{S^*}{R}}$

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

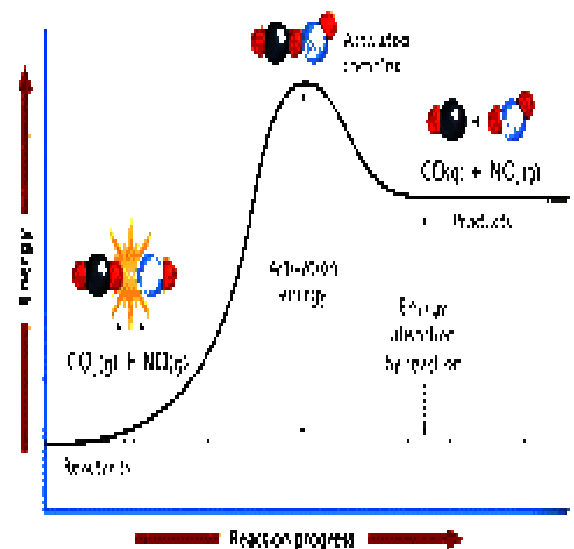
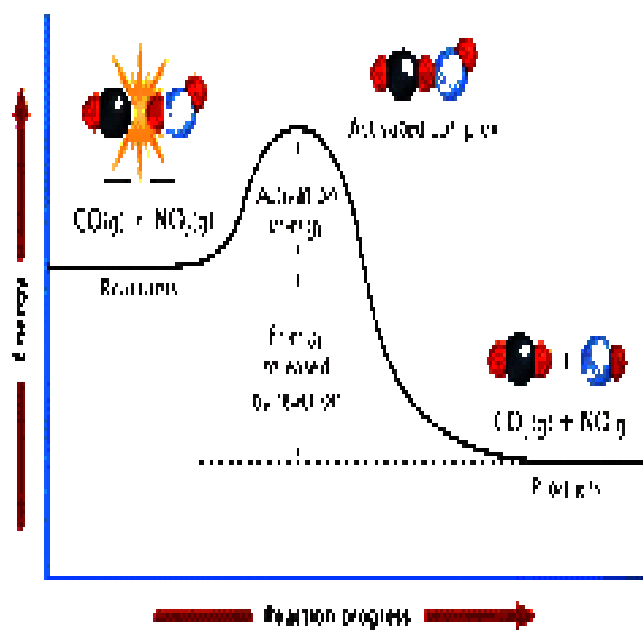
ở đây: Z - hệ số, tỷ lệ với tổng số va chạm của các tiểu phân trong một đơn vị thời gian và một đơn vị thể tích.

$E^*$  - năng lượng hoạt hóa của phản ứng.

$S^*$  - entropi hoạt hóa của phản ứng.



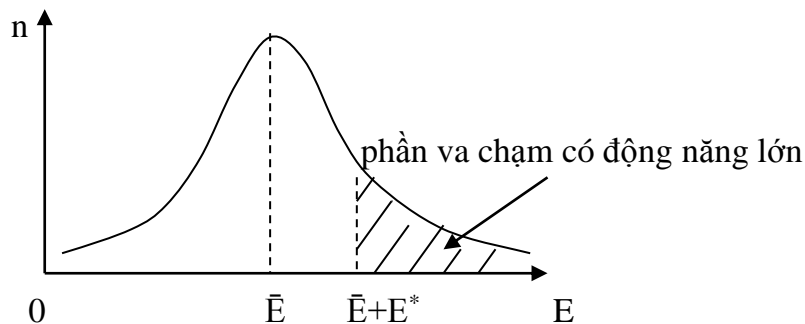
Phản ứng thu nhiệt



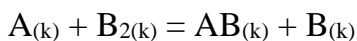
### Năng lượng hoạt hóa $E^*$ .

Vào giữa thế kỷ 19, nhà bác học người Thụy Điển Svante Arrhenius (1859 – 1927, giải thưởng Nobel về hóa học năm 1903) đã đưa ra giả thuyết rằng:

- 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:



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.

### c. 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*  $S^*$

số định hướng có hiệu quả

$$S^* = R \ln$$

tổng số cách định hướng có thể

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

Vì  $W < 1$  nên  $S^* < 0$

## 2. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới tốc độ phản ứng.

**a. Quy tắc kinh nghiệm của Van't Hoff (1852 – 1911)**, nhà hóa học người Hà Lan): *Khi tăng nhiệt độ thêm  $10^0$ , tốc độ phản ứng tăng lên từ 2 tới 4 lần.*

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

$\gamma$  - hệ số nhiệt độ.

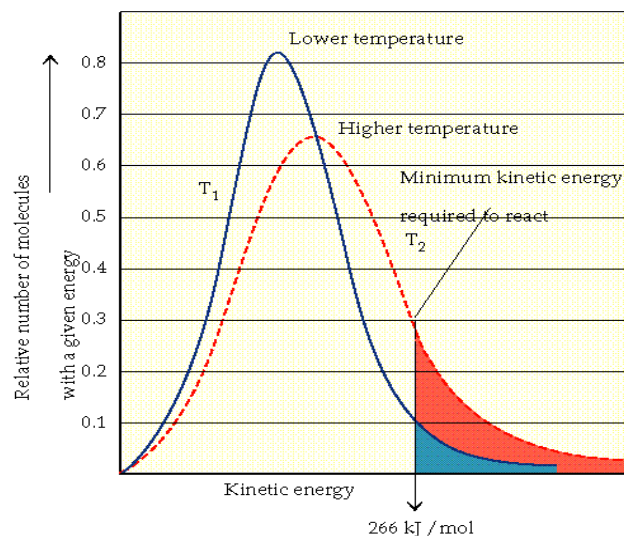
k - hằng số tốc độ. Tổng quát :  $\gamma^n = \frac{k_{T+10n}}{k_T}$

### b. 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.

Ví dụ: khi nhiệt độ tăng từ 27°C lên 37°C ta có thể chứng minh rằng độ tăng tốc độ không thể do có thêm nhiều va chạm giữa các tiểu phân.

- + Nhiệt độ Kenvin chỉ tăng 3,3%
- + Động năng trung bình của các tiểu phân tỷ lệ với nhiệt độ nên động năng trung bình của các tiểu phân cũng sẽ tăng 3,3%.
- + Động năng ( $E = \frac{1}{2}mv^2$ ) sẽ tăng 3,3% khi tốc độ trung bình của chúng tăng 1.8% ( $1.8^2 \approx 3.3$ )
- + Tần số va chạm giữa các tiểu phân tỷ lệ thuận với tốc độ phản ứng nên khi tăng nhiệt độ lên 10° tần số va chạm chỉ làm tăng 1,8% tốc độ phản ứng.
- Khi nhiệt độ tăng số tiểu phân trở thành hoạt động tăng.



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.

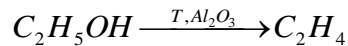
Khi nhiệt độ tăng, số tiểu phân hoạt động tăng rất nhanh, nên tốc độ phản ứng tăng rất nhanh.

### 3. Ảnh hưởng của xúc tác tới tốc độ phản ứng.

#### a. Khái niệm về xúc tác và quá trình 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.

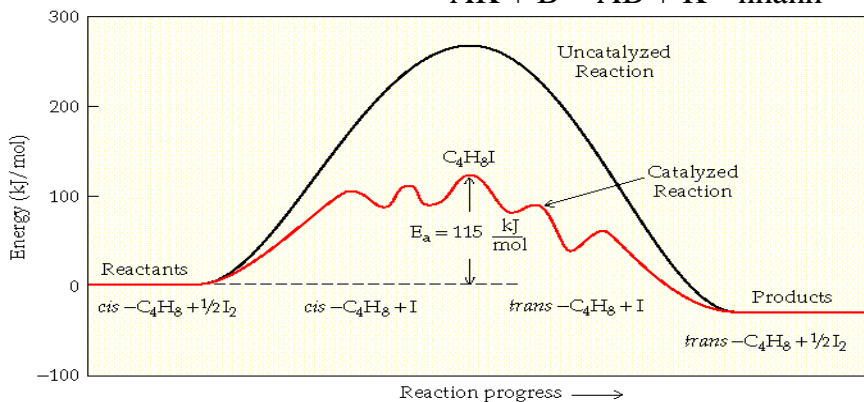
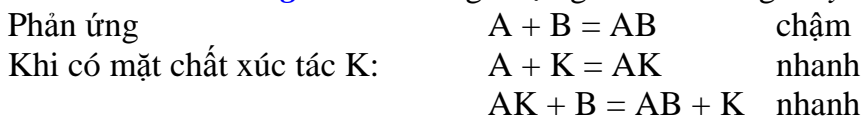
- + Trong các hệ *xúc tác đồng thể*, chất xúc tác và chất phản ứng ở cùng một pha (lỏng hay khí), phản ứng xảy ra trong toàn bộ thể tích hệ phản ứng.
- + Trong các hệ *xúc tác dị thể*, chất xúc tác và chất phản ứng ở các pha khác nhau (thông thường chất xúc tác ở pha rắn, còn chất phản ứng ở pha lỏng 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 là không thể về mặt nhiệt động thì việc dùng chất xúc tác 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.



### b. 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*:



- **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.

