

## •Nhiệt động hóa học

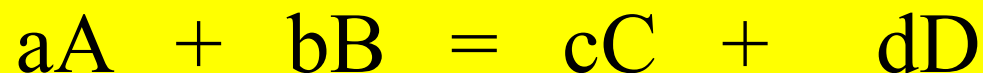
- ✓ Khảo sát trạng thái đầu và trạng thái cuối của hệ.
- ✓ Điều kiện để pư diễn ra:  $\Delta G = \Delta H - T.\Delta S < 0$
- ✓ Mức độ diễn ra của quá trình :  $K$  ;  $\Delta G^0_T = -RT\ln K_T$

## •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

## **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 :  $v = k.C_A^a.C_B^b$

*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.*

**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*

$\Sigma$  giai đoạn ( tác dụng cơ bản ): *cơ chế của pư.*

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



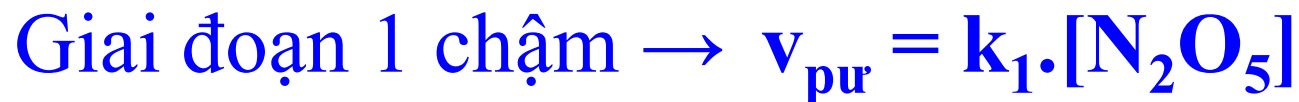
Có hai giai đoạn nối tiếp :



$$\rightarrow v_1 = k_1 \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]$$



$$\rightarrow v_2 = k_2 \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] \cdot [\text{N}_2\text{O}_3]$$



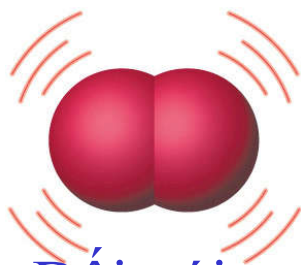
$\rightarrow$  Phản ứng bậc nhất

# Phân tử số

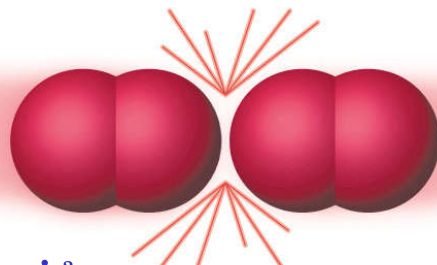
Phân tử số: số tiểu phân ( nguyên tử, phân tử, ion ) của chất pư tương tác gây nên biến đổi hoá học trong 1 tác dụng cơ bản.(Phân tử số = 1,2,3)

Tam phân tử

Đơn phân tử



Lưỡng phân tử

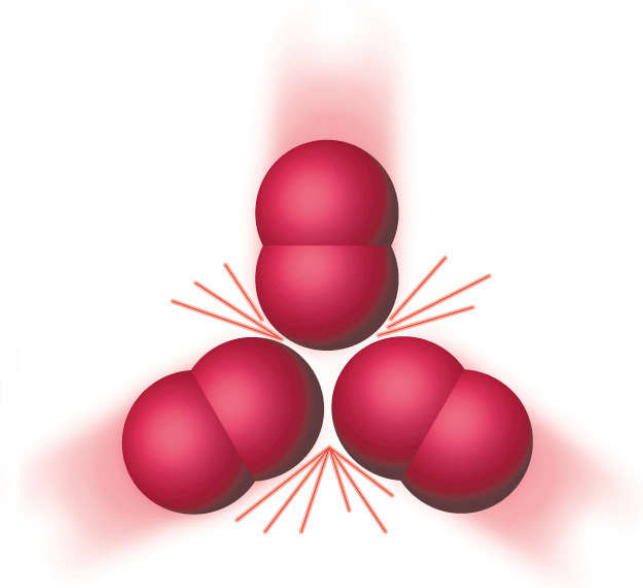


Đối với pư đơn giản:

Phân tử số = 1  $\rightarrow$  pư đơn phân tử  $I_2(k) = 2I(k)$

Phân tử số = 2  $\rightarrow$  pư lưỡng phân tử  $H_2(k) + I_2(k) = 2HI(k)$

Phân tử số = 3  $\rightarrow$  pư tam phân tử  $2NO(k) + O_2(k) = 2NO_2(k)$



Xét phản ứng đồng thể ở nhiệt độ không đổi:

$$\mathbf{aA} + \mathbf{bB} = \mathbf{cC} + \mathbf{dD} ; \text{ (xem thể tích không đổi)}$$
$$\frac{-\Delta C_A}{-\Delta C_B} = \frac{a}{b} ; \frac{-\Delta C_A}{\Delta C_C} = \frac{a}{c} ; \frac{-\Delta C_A}{\Delta C_D} = \frac{a}{d} \rightarrow \frac{-\Delta C_A}{a} = \frac{-\Delta C_B}{b} = \frac{\Delta C_C}{c} = \frac{\Delta C_D}{d}$$

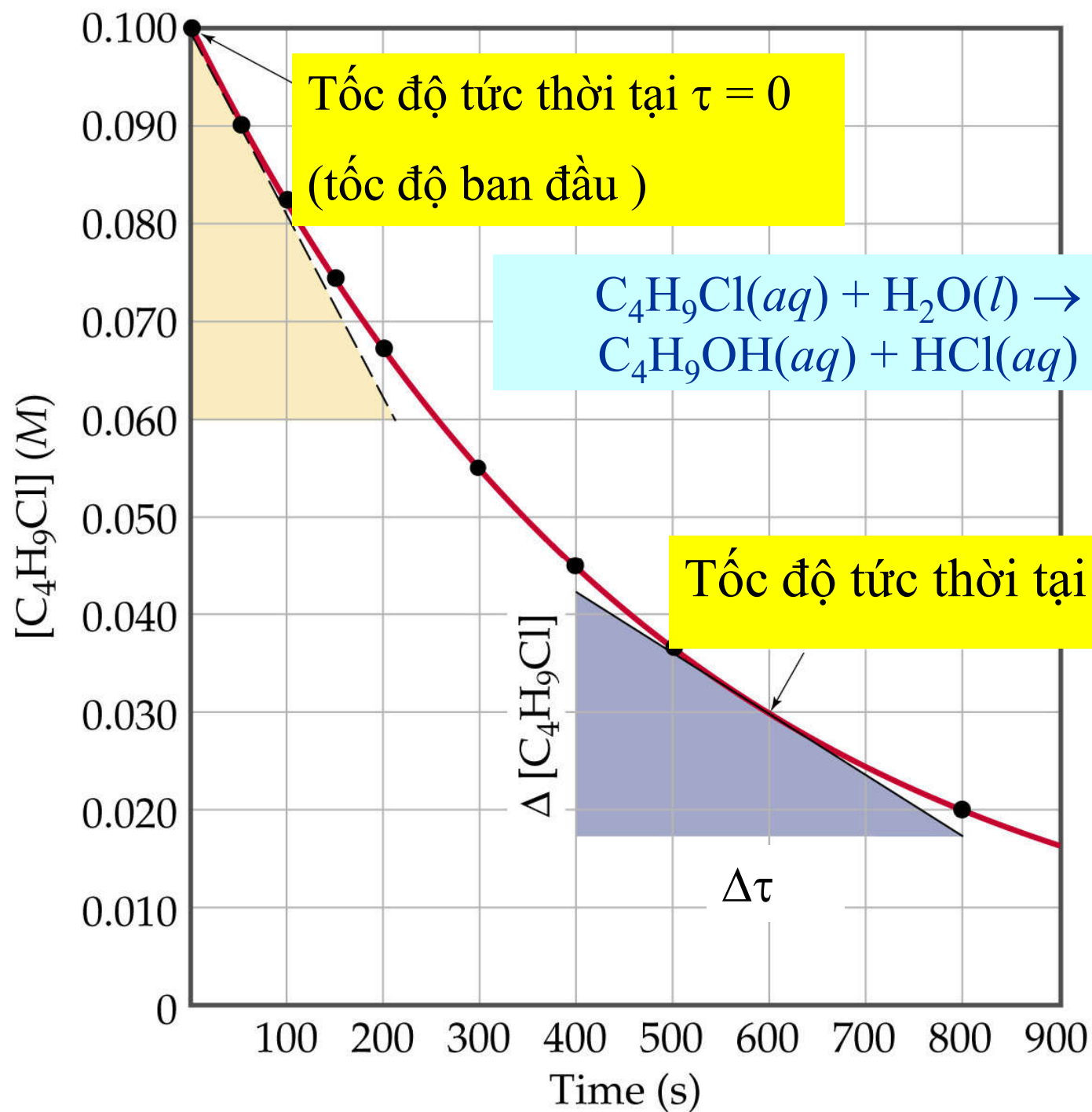
## TỐC ĐỘ TRUNG BÌNH

$$\bar{v} = -\frac{1}{a} \cdot \frac{\Delta C_A}{\Delta \tau} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{\Delta C_B}{\Delta \tau} = +\frac{1}{c} \cdot \frac{\Delta C_C}{\Delta \tau} = +\frac{1}{d} \cdot \frac{\Delta C_D}{\Delta \tau}$$

## TỐC ĐỘ TỨC THỜI [mol.L<sup>-1</sup>.thời gian<sup>-1</sup>]

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

$$V_{p\text{ur}} = \frac{V_A}{a} = \frac{V_B}{b} = \frac{V_C}{c} = \frac{V_D}{d}$$



## 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

Phản ứng đồng thể :  $aA + bB = cC + dD$

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  $n = a$

$m+n = \text{bậc phản ứng}$   $\longrightarrow m \neq b$  hoặc  $m = b$

$k$  – hằng số tốc độ pư , phụ thuộc: bản chất pư,  $T$ , xúc tác.

$$[k] = [\text{mol/l}]^{(1-b_{\text{pư}})} \cdot [\text{thời gian}]^{-1}$$

Ví dụ. Xét pư phức tạp có hai giai đoạn nối tiếp :



Giai đoạn 1:  $\text{NO}(\text{k}) + \text{Br}_2(\text{k}) \rightleftharpoons \text{NOBr}_2(\text{k}); K_{\text{cb}}$ , nhanh

$$K_{\text{cb}} = \frac{[\text{NOBr}_2]}{[\text{NO}][\text{Br}_2]} \rightarrow [\text{NOBr}_2] = K_{\text{cb}} [\text{NO}][\text{Br}_2]$$

Giai đoạn 2:  $\text{NOBr}_2(\text{k}) + \text{NO}(\text{k}) = 2\text{NOBr}(\text{k});$  chậm

$$v_{\text{pư}} = v_2 = k_2 \cdot [\text{NOBr}_2][\text{NO}] = k_2 \cdot K_{\text{cb}} \cdot [\text{NO}]^2[\text{Br}_2]$$

Phương trình động học:

$$v_{\text{pư}} = k \cdot [\text{NO}]^2[\text{Br}_2] \quad (k = k_2 \cdot K_{\text{cb}})$$

→ Phản ứng phức tạp có bậc pư là 3 trong đó

# PHƯƠNG TRÌNH ĐỘNG HỌC CỦA PƯ BẬC 1



$$t = 0 \quad C_0 \quad 0 \quad [\text{mol/l}]$$

$$t = \tau \quad C$$

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

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

$$\int_{C_A}^{C_0} -\frac{dC_A}{C_A} = \int_0^{\tau} k_1 dt$$

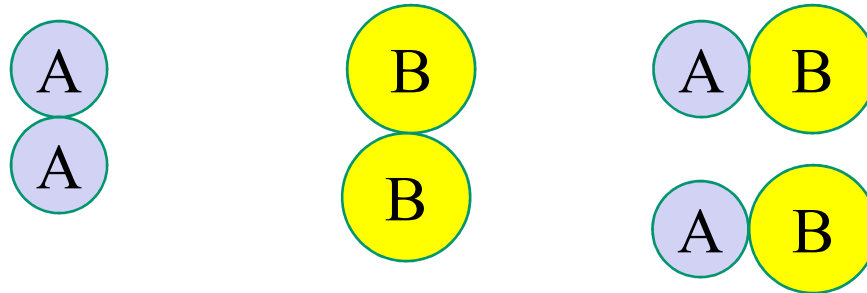
$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$$

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

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



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

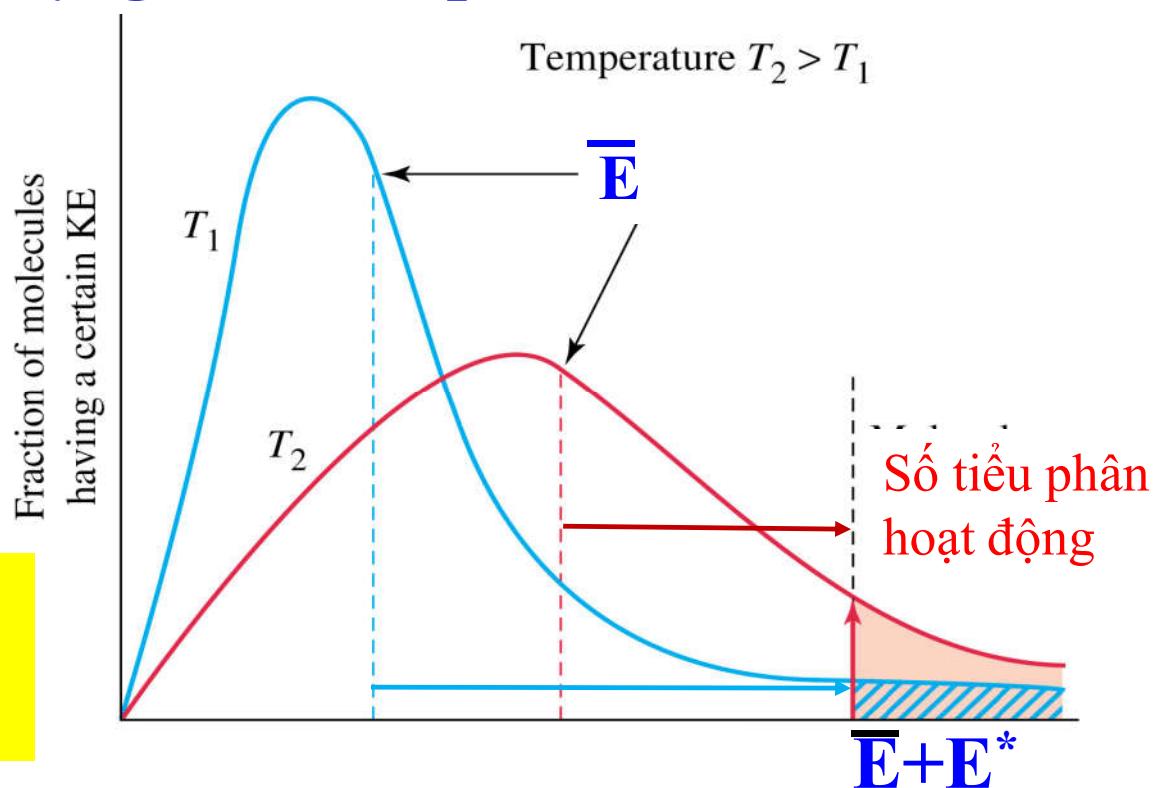


# THUYẾT VA CHẠM HOẠT ĐỘNG

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

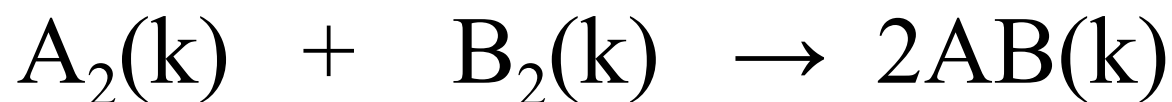
Chỉ có va chạm giữa các tiểu phân hoạt động tức va chạm có hiệu quả mới tạo ra phản ứng.

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

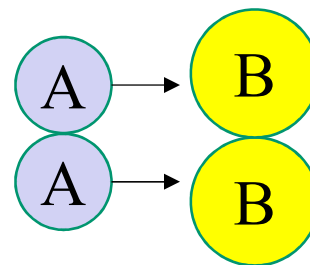
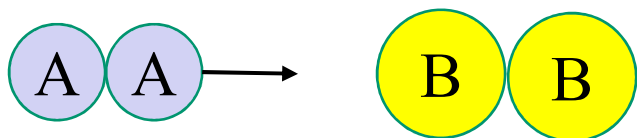


# THUYẾT VA CHẠM HOẠT ĐỘNG

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



Định hướng không thuận lợi      Định hướng thuận lợi



# THUYẾT PHỨC CHẤT HOẠT ĐỘNG

Năng lượng hoạt hoá :  $E^* = H_{\text{PCHD}} - H_{\text{cđ}}$      $\text{A}_2 + \text{B}_2 \rightleftharpoons 2\text{AB}$  ;  $\Delta H_{\text{pu}}$

Entropy hoạt hóa:  $\Delta S^* = S_{\text{PCHD}} - S_{\text{cđ}}$

$$e^{-\frac{E^*}{RT}} = (\text{số tiểu phân hoạt động } N) / (\text{tổng số tiểu phân } N^0)$$

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

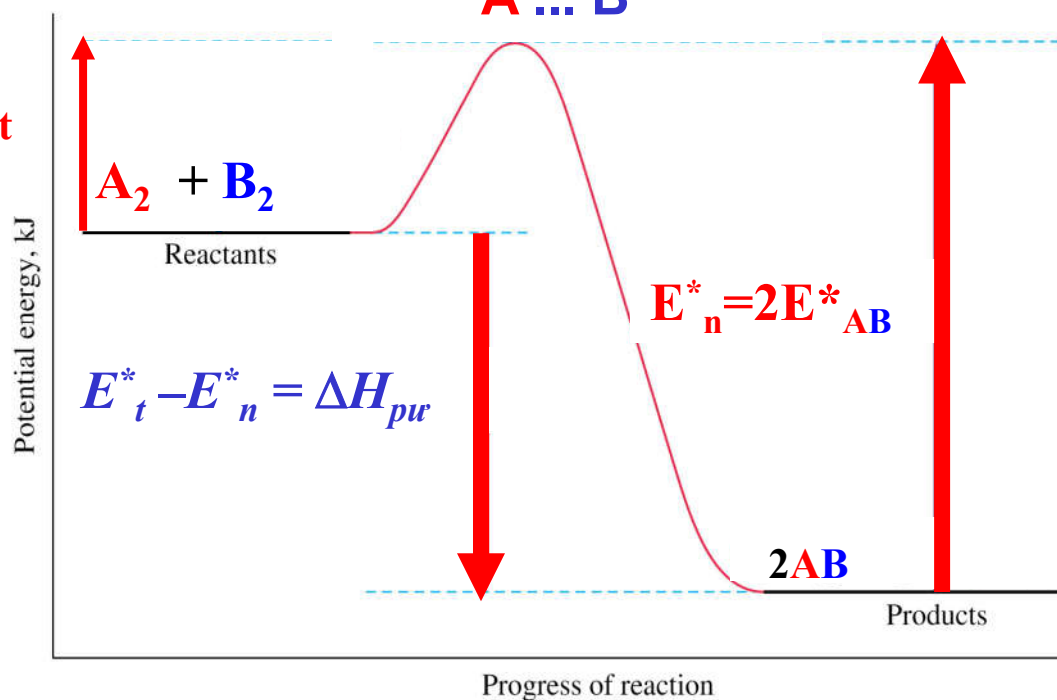


$$E^*_{\text{A}_2} + E^*_{\text{B}_2} = E^*_t$$

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

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

$E^*$ : có trị số riêng cho mỗi pư và thường xem không phụ thuộc nhiệt độ.



## 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:

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

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

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



## 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

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

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

# Ảnh hưởng của nhiệt độ tới tốc độ phản ứng

## Quy tắc kinh nghiệm của Van't Hoff

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

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

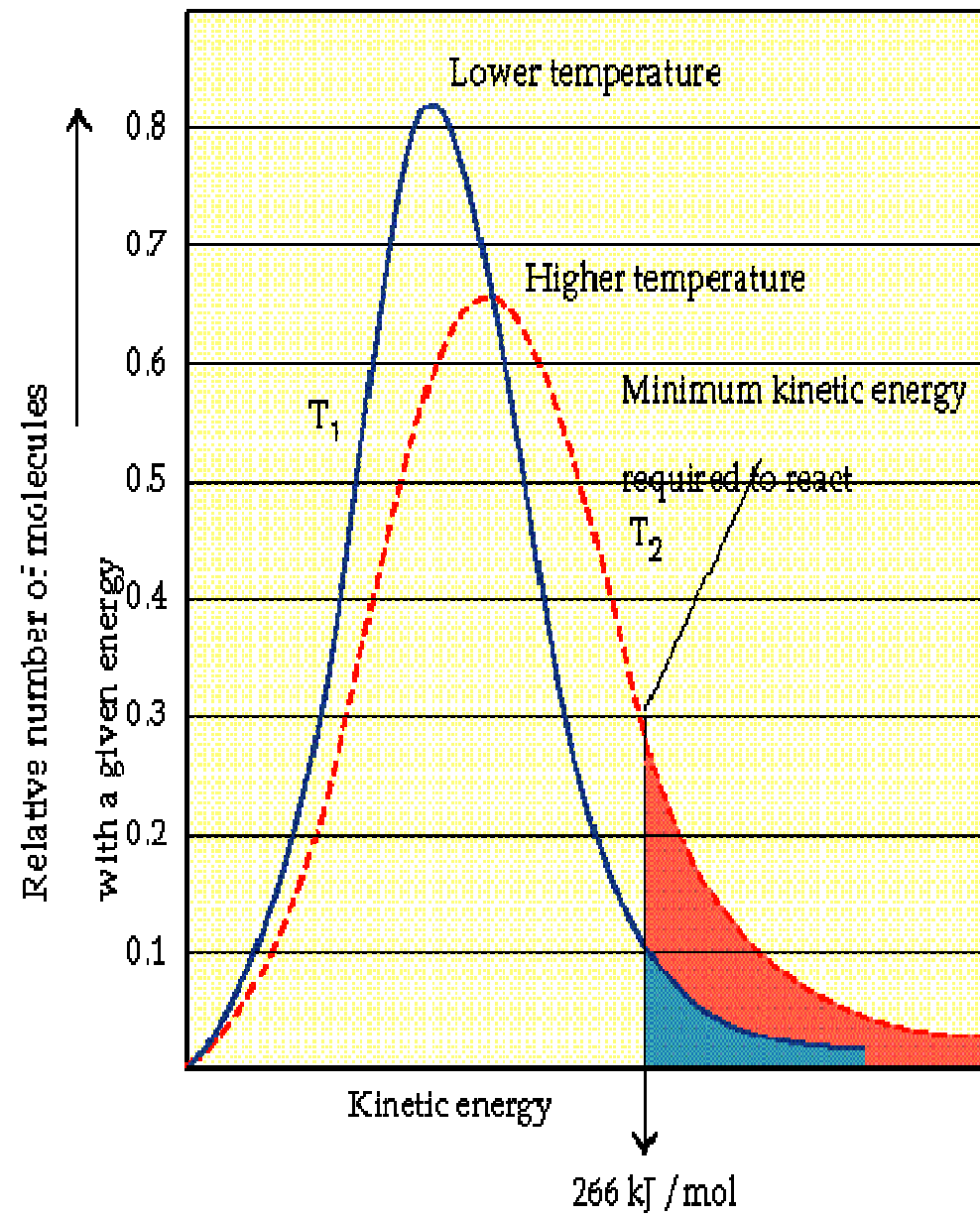
# Phương trình Arrhenius

$$k = A.e^{-\frac{E^*}{RT}} \quad e^{\frac{-E^*}{RT}} = \frac{N}{N^0} = \frac{\text{Số TP hoạt động}}{\text{Tổng số tiểu phân}}$$

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

**Khi  $T \uparrow \rightarrow$  Số tiểu phân hoạt động  $N \uparrow \uparrow$**

**$\rightarrow$  Tốc độ phản ứng  $\uparrow \uparrow$**



# Ảnh hưởng của xúc tác tới tốc độ phản ứng

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

➤ **Đặc điểm** – *Lượng nhỏ*

- *Sau pư được trả lại đủ lượng và chất*

➤ *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.*

# TÍNH CHẤT CỦA XÚC TÁC

- Không làm thay đổi các đặc trưng nhiệt động của hệ ( $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ ,  $K_{cb}$ ).
- Không làm chuyển dịch cân bằng của phản ứng mà làm cho cân bằng nhanh đạt hơn.
- Sự xúc tác có tính chọn lọc.