

ĐẠI HỌC ĐÀ NẴNG
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM
KHOA HÓA
---ψ---

Bài giảng môn
ĐỘNG HOÁ HỌC
(Lưu hành nội bộ)

PHẠM HỮU HÙNG
Đà Nẵng, 1/2007

CHƯƠNG 1: NHỮNG KHÁI NIỆM VÀ QUI LUẬT CƠ BẢN

1. Đối tượng và giá trị của động hoá học:

1.1 Đối tượng của động hoá học:

Động hoá học là một ngành của hoá lý, là khoa học về tốc độ của phản ứng hoá học, về những yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng (t° , C, xúc tác...) và về cơ chế phản ứng (sự diễn biến của phản ứng ở phạm vi vĩ mô từ trạng thái đầu đến trạng thái cuối).

1.2 Giá trị của động hoá học:

Động hoá học có giá trị to lớn về cả lý thuyết và thực tiễn. Về mặt lý thuyết, động hoá học ngày càng đi sâu trong việc tìm tòi và nắm vững các qui luật, các đặc trưng động học và cơ chế của phản ứng hoá học. Điều đó cho phép tính được chế độ làm việc tối ưu của các lò phản ứng và các thiết bị khác, mở ra con đường điều khiển có ý thức và hoàn thiện những quá trình công nghệ đã có và sáng tạo ra những quá trình công nghệ mới nhằm đưa năng suất lao động lên cao.

2. Các điều kiện cần thiết xảy ra phản ứng hoá học:

2.1 Điều kiện nhiệt động học: Mọi quá trình hóa lý xảy ra đều tuân theo hệ thức:

$\Delta G_{T,P} = \Delta H - T\Delta S < 0$: Quá trình (phản ứng) tự diễn biến theo chiều thuận.

$\Delta G_{T,P} > 0$: Quá trình (phản ứng) không tự xảy ra hay diễn ra theo chiều nghịch.

$\Delta G_{T,P} = 0$: Quá trình (phản ứng) đạt trạng thái cân bằng.

Tuy nhiên nhiệt động học không cho biết tốc độ phản ứng xảy ra. Đại lượng quan trọng nhất trong thực tiễn là thời gian (t) thì không có mặt trong các phương trình nhiệt động thông thường.

Giữa tốc độ phản ứng và ái lực hoá học không có một quan hệ đơn trị nào. Những phản ứng có ái lực mạnh có thể diễn ra chậm, thậm chí rất chậm.

Ví dụ: Phản ứng $2H_2(k) + O_2(k) = 2H_2O(k)$ có $\Delta G_{298}^\circ = -228,2KJ/mol$, ở $25^\circ C$ phản ứng hoàn toàn không xảy ra. Khi nâng nhiệt độ lên $200^\circ C$ phản ứng xảy ra vẫn chậm, nhưng khi nâng nhiệt độ lên $700^\circ C$ phản ứng xảy ra tức khắc dưới dạng nổ.

2.2 Điều kiện động hoá học:

Về mặt động hoá học, khả năng thực hiện một phản ứng được đặc trưng bằng năng lượng hoạt hoá của nó. Đó là khái niệm được Anrhenius đưa ra năm 1889. Năng lượng hoạt hoá là năng lượng dư tối thiểu so với năng lượng trung bình của hệ mà các phân tử tương tác phải có để sự tương tác của chúng xảy ra phản ứng thực sự (tức là để vượt qua được hàng rào thế năng ngăn cách trạng thái đầu và trạng thái cuối).

Khi tạo những điều kiện thích hợp (nâng t° , xúc tác, ánh sáng...) để vượt qua trở ngại động học thì phản ứng mới xảy ra được.

2.3 Điều kiện xúc tác: Rất nhiều phản ứng nếu không có chất xúc tác thì không thể xảy ra được. bởi vậy chất xúc tác là điều kiện cần cho không ít loại phản ứng.

3. Một số dạng phản ứng, vai trò thành bình phản ứng:

3.1. Hệ hoá học:

Là hệ trong đó phản ứng hoá học diễn ra. Nó gồm có chất đầu, chất cuối, chất trung gian. Hệ hoá học có thể có cả dung môi đối với phản ứng trong dung dịch hoặc chất xúc tác đối với phản ứng xúc tác hoặc không khí như đối với các phản ứng oxy hoá trong không khí.... Dung môi, chất xúc tác, không khí... gọi chung là môi trường của hệ phản ứng.

Chú ý: Một số phản ứng có sản phẩm có thể làm chất xúc tác đối với phản ứng chính và phản ứng này được gọi là phản ứng tự xúc tác.

3.2. Phản ứng đơn giản và phức tạp:

Phản ứng đơn giản là phản ứng một chiều chỉ xảy ra một giai đoạn duy nhất. Tức là phản ứng chuyển trực tiếp chất đầu thành sản phẩm, không có sự hình thành chất trung gian. Những phản ứng không thỏa mãn điều kiện đó gọi là phản ứng phức tạp (thuận nghịch, song song, nối tiếp...).

3.3. Phản ứng hoàn toàn và không hoàn toàn:

- Phản ứng hoàn toàn: Là phản ứng có ít nhất một chất tham gia cho đến hết.

- Phản ứng không hoàn toàn: Là phản ứng trong đó không có một chất đầu nào mất hẳn khi phản ứng dừng lại, các chất đầu vẫn còn tuy với một lượng nhỏ. Phản ứng thuận nghịch thuộc loại phản ứng không hoàn toàn.

Phản ứng một chiều thuộc loại phản ứng hoàn toàn tức là có ít nhất một chất đầu đã phản ứng hết. Tuy nhiên có lúc phản ứng một chiều cũng không hoàn toàn tức là khi phản ứng dừng lại mà không có một chất nào mất hẳn.

Ví dụ: $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Phản ứng này xảy ra khi HNO_3 đặc, khi $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ và H_2O xuất hiện làm cho HNO_3 không còn đủ đặc nữa lúc đó phản ứng dừng lại mặc dù vẫn còn C_6H_6 và HNO_3 (đã bị loãng do sinh ra nước).

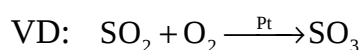
3.4. Phản ứng đồng thể, đồng pha, dị pha:

- Hệ hoá học đồng thể: Là hệ chỉ gồm một pha duy nhất trong suốt thời gian phản ứng. Hệ hoá học đồng thể chỉ có thể là hệ khí hoặc lỏng, không thể là hệ rắn vì khi một chất rắn đồng thể biến đổi hoá học thì nó trở thành dị thể.

- Phản ứng đồng thể là phản ứng tiến hành trong một pha. Khi hệ hoá học được chứa trong một bình không quá lớn thì phản ứng đồng thể xảy ra đồng thời khắp nơi trong toàn bộ thể tích pha.

- Hệ hoá học dị thể khi nó hình thành ít nhất hai pha.

- Phản ứng dị thể là phản ứng xảy ra trên bề mặt phân chia pha.



- Nếu một phản ứng có giai đoạn là đồng thể, giai đoạn khác là dị thể thì gọi là phản ứng đồng - dị thể.

- Phản ứng đồng pha: Là phản ứng trong đó hệ hoá học chỉ làm thành một pha từ đầu đến cuối. Phản ứng dị pha là phản ứng trong đó hệ hoá học làm thành hai hay nhiều pha khác nhau.

3.5. Ảnh hưởng của thành bình và của các bề mặt rắn:

Sự có mặt của bề mặt rắn đặc biệt là thành bình có ảnh hưởng lớn đến nhiều phản ứng trong pha khí. Vì quá trình hoá học sơ cấp chỉ thực hiện được trên bề mặt rắn dễ hơn trong thể tích pha (khí hoặc lỏng) khi nhiệt độ đủ thấp. Vì vậy nhiều phản ứng đặc biệt là phản ứng dây chuyền không hoàn toàn là đồng thể mà có một phần dị thể trên thành bình. Nói chung nhiều phản ứng khí chủ yếu là dị thể ở nhiệt độ thấp. Ở nhiệt độ cao mới trở nên gần như đồng thể.

Ở nhiệt độ không đổi, nếu làm thay đổi tỷ số giữa diện tích S của thành bình và thể tích V của bình mà có ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng thì đó là dấu hiệu chứng tỏ phản ứng hoá học không hoàn toàn đồng thể. Có thể thay đổi tỷ số S/V bằng cách dùng nhiều bình có kích thước khác nhau (bình rộng, hẹp, có bán kính r khác nhau...).

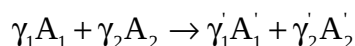
Với bình cầu: $\frac{S}{V} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r} \rightarrow$ Tỷ số S/V tỷ lệ nghịch với bán kính. Nếu r giảm 10 lần

thì tỷ lệ S/V tăng 10 lần. Khi dùng hai bình cầu có r khác nhau (cùng loại vật liệu) mà thấy tốc độ phản ứng có thay đổi thì có thể kết luận ít nhất một phần phản ứng diễn ra trên thành bình.

- Cũng tiến hành thí nghiệm thứ nhất với bình đã chọn và thí nghiệm thứ hai cũng với bình đó nhưng cho thêm nhiều cục nhỏ, que nhỏ có vật liệu như bình phản ứng. Khi đó tiết diện bề mặt tiếp xúc tăng lên (có khi hàng trăm lần). Nếu hai thí nghiệm có tốc độ V không thay đổi thì thường có thể chấp nhận rằng ở nhiệt độ đã cho phản ứng nghiên cứu là hoàn toàn đồng thể.

4. Tốc độ phản ứng ở nhiệt độ không đổi:

4.1 Định nghĩa:



- Tốc độ trung bình: $\overline{V_{A_i}} = -\frac{\Delta N_{A_i}}{\Delta t}$; $\overline{V_{A'_i}} = +\frac{\Delta N_{A'_i}}{\Delta t}$ (Chất tham gia và sản phẩm) (1)

- Tốc độ tức thời (thực): $V_{A_i} = -\frac{dN_{A_i}}{dt}$; $V_{A'_i} = +\frac{dN_{A'_i}}{dt}$ (Chất tham gia và sản phẩm) (2)

- Tốc độ phản ứng khi có tính đến thể tích:

$$V_{A_i} = -\frac{dN_{A_i}}{Vdt}; V_{A'_i} = +\frac{dN_{A'_i}}{Vdt} \quad (3)$$

Do $\frac{N}{V} = C =$ nồng độ nên khi $V = \text{const}$ thì (3) trở thành:

$$V_{A_i} = -\frac{dC_{A_i}}{dt}; V_{A'_i} = +\frac{dC_{A'_i}}{dt} \quad (4)$$

Vậy ở $V = \text{const}$ tốc độ phản ứng đồng thể là biến thiên nồng độ chất khảo sát trong một đơn vị thời gian (Chú ý: C_{A_i} , $C_{A_i'}$ còn ký hiệu là $[A_i]$, $[A_i']$).

Khi đó:

$$V_{A_i} = -\frac{d[A_i]}{dt}; \quad V_{A_i'} = +\frac{d[A_i']}{dt} \quad (4')$$

(4), (4') rất tiện cho phản ứng đồng thể trong dung dịch khi thể tích bình thay đổi không đáng kể. Khi thể tích bình thay đổi đáng kể thì dùng (3).

5. Định luật cơ bản trong động hoá học. Ảnh hưởng của nồng độ đến vận tốc phản ứng:

5.1. Ảnh hưởng của nồng độ:

Xét phản ứng: $\gamma_1 A_1 + \gamma_2 A_2 \rightarrow \gamma_1' A_1' + \gamma_2' A_2'$

Năm 1867 hai nhà hoá học Nauy: Gunbe và Vagor đã thiết lập tốc độ phản ứng có dạng $V = k.C_{A_1}^{\gamma_1}.C_{A_2}^{\gamma_2}$.

Trong đó γ_1, γ_2 là hệ số tỷ lệ của A_1, A_2 ; k là hằng số tốc độ. Tổng $\gamma_1 + \gamma_2 + \dots$ gọi là phân tử số, đồng thời cũng là bậc của phản ứng (bậc tỷ lệ hay bậc thực). Nếu tổng đó bằng 1 thì gọi là phản ứng đơn phân tử hay phản ứng bậc 1; nếu bằng 2 thì đó là phản ứng lưỡng phân tử hay phản ứng bậc 2... (chỉ phản ứng đơn giản mới sử dụng khái niệm phân tử số: đơn phân tử, lưỡng phân tử, tam phân tử...). Với phản ứng phức tạp không dùng khái niệm phân tử số mà dùng khái niệm bậc động học. Khái niệm này đặc trưng cho sự phụ thuộc thực nghiệm vĩ mô của tốc độ phản ứng vào nồng độ, còn khái niệm phân tử số là khái niệm hoàn toàn lý thuyết đặc trưng cho cơ chế lý thuyết vĩ mô của các quá trình sơ cấp của phản ứng phức tạp. Các quá trình sơ cấp này chỉ có thể là đơn phân tử, lưỡng phân tử hoặc hiếm hơn là tam phân tử.

5.2 Phản ứng có bậc động học:

Một phản ứng 1 chiều ở $T = \text{const}$ có dạng được $\gamma_1 A_1 + \gamma_2 A_2 \rightarrow \gamma_1' A_1' + \gamma_2' A_2'$ gọi là có bậc động học xác định khi và chỉ khi tốc độ của phản ứng của nó xác định từ thực nghiệm có dạng $V = k.C_{A_1}^{n_1}.C_{A_2}^{n_2} \dots$

Đối với phản ứng đồng thể trong pha khí hoặc dung dịch có $V = \text{const}$ thì:

$$V = \frac{1}{\gamma_i} \cdot \frac{-dC_{A_i}}{dt} \quad \text{hoặc} \quad V = \frac{1}{\gamma_i'} \cdot \frac{dC_{A_i'}}{dt} \quad \text{có thể viết:}$$

$$V = \frac{1}{\gamma_i} \cdot \frac{-dC_{A_i}}{dt} = k.C_{A_1}^{n_1}.C_{A_2}^{n_2} \quad (6)$$

Hằng số tốc độ: theo phương trình $V = \frac{1}{\gamma_i} \cdot \frac{-dC_{A_i}}{dt} = k.C_{A_1}^{n_1}.C_{A_2}^{n_2}$.

Khi $C_{A_1} = C_{A_2} = 1$ thì $V = k$ gọi là tốc độ riêng của phản ứng.

- Với một phản ứng đã cho tuy k là hằng số ở $T = \text{const}$ nhưng nó có thể nhận nhiều giá trị khác nhau khi tốc độ V của phản ứng được biểu thị qua những chất cụ thể khác nhau. (xem trang 20).

- Đơn vị đo của hằng số k

Ở $V = \text{const}$ phản ứng đồng thể bậc n có phương trình động học:

$$\frac{-dC_{A_i}}{dt} = k \cdot C_{A_1}^{n_1} \cdot C_{A_2}^{n_2} \dots \text{ Với } n = n_1 + n_2 + \dots$$

Từ đó ta có: $k = -\frac{dC_{A_i}}{C_{A_1}^{n_1} \cdot C_{A_2}^{n_2} \dots} \cdot \frac{1}{dt}$

Vì $dC_{A_i} < 0$ nên $-dC_{A_i} > 0$. Hằng số k có thứ nguyên:

$$\frac{\text{Nồng độ}}{(\text{Nồng độ})^{n_1} (\text{Nồng độ})^{n_2}} \cdot \frac{1}{\text{Thời gian}} = \frac{\text{Nồng độ}}{(\text{Nồng độ})^{n_1+n_2}} \cdot \frac{1}{\text{Thời gian}} = (C)^{1-n} \cdot t^{-1}$$

Phản ứng bậc n	0	1	2	3	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$
Thứ nguyên của k	$C \cdot t^{-1}$	t^{-1}	$C^{-1} t^{-1}$	$C^{-2} t^{-1}$	$C^{1/2} t^{-1}$	$C^{-1/2} t^{-1}$

Đơn vị của nồng độ là phân tử/cm³; mol/cm³ hoặc mol/lít.

Đơn vị đo hằng số tốc độ của phản ứng

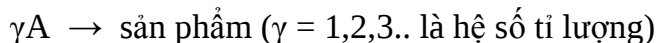
Đơn vị nồng độ	Phân tử/cm ³	Mol/cm ³	Mol/lít
Phản ứng bậc 1	S^{-1}	S^{-1}	S^{-1}
Phản ứng bậc 2	$\text{cm}^3 \cdot (\text{phân tử})^{-1} \cdot S^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot S^{-1}$	$\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot S^{-1}$
Phản ứng bậc 3	$\text{Cm}^6 \cdot (\text{phân tử})^{-2} \cdot S^{-1}$	$\text{Cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot S^{-1}$	$\text{l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot S^{-1}$

CHƯƠNG 2 ĐỘNG HÓA HỌC CỦA PHẢN ỨNG ĐỒNG THỂ CÓ BẬC ĐƠN GIẢN

1. Một số định nghĩa và khái niệm:

1.1. Định nghĩa: Phản ứng một chiều có bậc đơn giản là mọi phản ứng một chiều bất kỳ, kể cả các phản ứng phức tạp có cơ chế dây chuyền hay không dây chuyền, trong pha khí hay trong dung dịch có bậc toàn phần được xác định bởi thực nghiệm là một số nguyên dương, bằng 1, 2 hoặc 3.

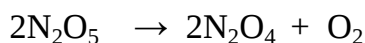
1.2. Dạng phản ứng và phương trình động học:



Phương trình động học: $\frac{-dC_A}{dt} = k.C_A^n$ (n là bậc của A đồng thời là bậc toàn phần của phản ứng).

2. Phản ứng bậc 1:

2.1. Một số ví dụ: $CH_3N_2CH_3 \rightarrow C_2H_6 + N_2$



2.2. Phương trình động học:

$$\begin{array}{lll} A & \rightarrow & \text{s'p} \\ t = 0 & 0 & 0 \rightarrow \text{vận tốc } V = 0 \\ t \neq 0 & a - x & x \rightarrow \text{vận tốc } V = \frac{dx}{dt} = k_1(a - x) \frac{\Delta y}{\Delta x} \end{array}$$

$$\rightarrow \int \frac{dx}{a - x} = \int k_1 dt \rightarrow -\ln(a - x) = kt + C \quad (*) \text{ .Trong đó } C \text{ là hằng số tích phân.}$$

Tìm hằng số tích phân C bằng cách từ điều kiện đầu tại $t = 0, x = 0$ suy ra $C = -\ln a$. Thay vào (*) ta có: $-\ln(a - x) = kt + (-\ln a)$, hay $\ln \frac{a}{a - x} = k_1 t$ (7)

Phương trình (7) gọi là phương trình động học dạng tích phân của phản ứng 1 chiều bậc 1. Từ phương trình (7) ta thấy thứ nguyên của k là t^{-1} .

Nồng độ chất đầu tại thời điểm t là : $a - x = a.e^{-k_1 t}$

Nồng độ sản phẩm tại thời điểm t là : $x = a(1 - e^{-k_1 t})$ (8)

Nhận xét : Khi $t = \infty$ thì $x = a$ nghĩa là phản ứng bậc 1 không có thời điểm kết thúc.

* Thời gian bán hủy của phản ứng ký hiệu là $\tau_{1/2}$.

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{a}{a/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0,693}{k_1} = \text{const} \quad (9)$$

Nhận xét: Thời gian nửa phản ứng không phụ thuộc vào nồng độ ban đầu. Đây là đặc trưng quan trọng mà phản ứng bậc 1 mới có.

* Cách xác định hằng số tốc độ k_1 bằng phương pháp đồ thị.

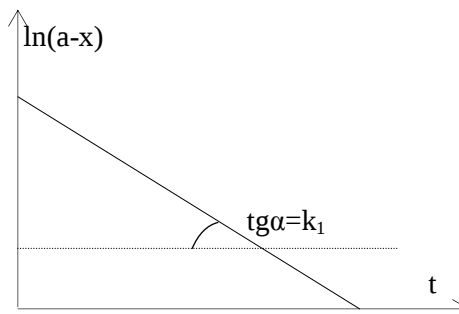
Chuyển phương trình (7) về dạng :

$$\ln a - \ln(a - x) = k_1 t$$

hay $\ln(a - x) = \ln a - k_1 t$

$$y = b - ax$$

$$\operatorname{tg} \alpha = k_1 = \frac{\Delta \ln(a - x)}{\Delta t}$$

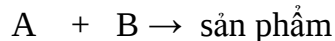


3. Phản ứng bậc 2; 1 chiều:

a) Phản ứng bậc 2; 1 chiều: là phản ứng có tốc độ phụ thuộc bậc 2 vào nồng độ chất phản ứng.



Ta xét phản ứng:



- Nếu ban đầu $C_A = C_B$ thì tại

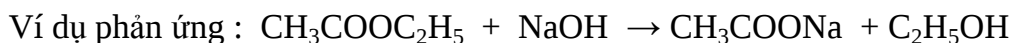
$$t = 0 \quad \begin{array}{ccc} a & a & 0 \end{array}$$

$$t \neq 0 \quad \begin{array}{ccc} a-x & a-x & x \end{array}$$

Ta có vận tốc phản ứng tại thời điểm t: $V = -\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_2(a-x) \quad (1)$

- Trường hợp $C_A \neq C_B$ ($a \neq b$). Khi đó $V = -\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-x) \quad (2)$

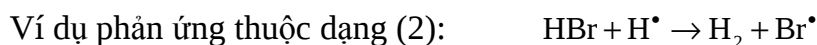
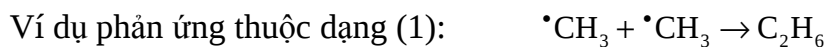
Khi $a = b$ thì (2) $\rightarrow$ (1).



Trường hợp phức tạp hơn đó là loại phản ứng mà các chất tham gia có hệ số tỷ lệ khác nhau. Ví dụ: $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2 + 3\text{KI} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{KBr} + 2\text{KI}_3$.

Nếu lúc đầu A và B lấy theo nồng độ tỷ lệ thì phản ứng bậc 2 loại này cũng được biểu thị như phương trình (2).

Ghi chú: Đa số các phản ứng sơ cấp có sự tham gia của nguyên tử tự do hoặc gốc tự do là phản ứng 2 phân tử có bậc bằng 2 thuộc một trong hai dạng trên.



b) Động học của phản ứng bậc 2 đơn giản:

+ Khi $C_A = C_B = a$.

Ta có:
$$V = -\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_2(a-x)^2 \rightarrow \int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2} = \int_0^t k_2 dt$$

Theo công thức tích phân:
$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^n} = \frac{1}{(n-1)(a-x)^{n-1}}$$

Khi $n = 2$, ta có từ điều kiện ban đầu $x = 0$ khi $t = 0$ suy ra hằng số tích phân $C = 1/a$.

Vậy
$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = k_2 t \rightarrow k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right)$$

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_2 a}$$

Động học phản ứng bậc 2 khi $C_A \neq C_B$: $-\frac{d(a-x)}{dt} = k_2(a-x)(b-x)$. Để giải phương trình này ta phân ly biến số, lấy tích phân:
$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k_2 t + C$$

Sau một số biến đổi ta có:
$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = k_2 t \rightarrow k_2 = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (1)$$

(Chú ý : Không có biểu thức tính $T_{1/2}$ cho cả 2 chất).

c) Sự giảm bậc của phản ứng:

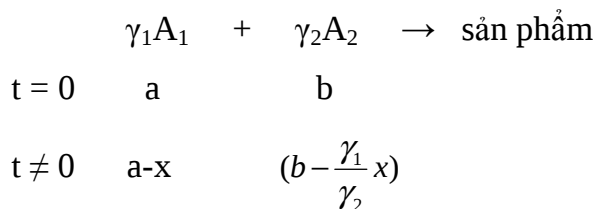
Trong một phản ứng khi nồng độ của một chất $\gg$ chất kia (ví dụ: $b \gg a$, vì $x < a$ nên $x \ll b$ và $b-x \approx b$). Khi đó ta viết:

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)b = k'(a-x). \text{ Với } k_2 b = k'$$

Phương trình này có dạng bậc 1: $kt = \frac{\ln a}{a-x}$ và người ta nói phản ứng có bậc 1 giả.

Ví dụ: Phản ứng thủy phân Sacaro $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$. Nếu trong phản ứng lấy $[H_2O] \gg [Sacaro]$ thì phản ứng xảy ra theo qui luật động học bậc 1.

d) Phản ứng bậc 2 có nồng độ không tỷ lệ:

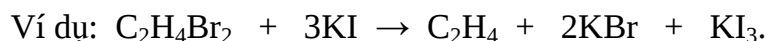


Các nồng độ ban đầu sẽ tỷ lệ nếu $b \neq \frac{\gamma_1}{\gamma_2} a$ thì phương trình động học sẽ có dạng đơn giản.

Xét trường hợp khi $b \neq \frac{\gamma_1}{\gamma_2} a$ thì phương trình động học có dạng:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b - \frac{\gamma_1}{\gamma_2} x).$$

Khi $\gamma_1 = \gamma_2 = 1$ thì phương trình này trở lại (1).



Phương trình tốc độ phản ứng là: $V = \frac{dx}{dt} = k_2[C_2H_4Br_2][KI] = k_2(a-x)(b-3x)$.

Phương trình dạng tích phân: $k_2 t = \frac{1}{3a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-3x)}$.

4. Phản ứng bậc 3, 1 chiều:

* Có 3 trường hợp sau:

a). $3A \rightarrow$ sản phẩm ($C_A = C_B = C_C$).

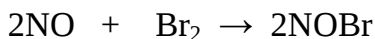
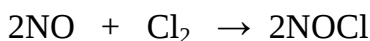
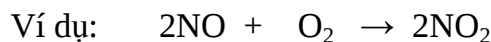
Khi đó $V = -\frac{d(a-x)}{dt} = k_3(a-x)^3$. Thực tế hầu như không gặp phản ứng loại này.

b). $2A + B \rightarrow$ sản phẩm ($C_A = C_B \neq C_C$).

Khi đó $V = \frac{dx}{dt} = k_3(a-2x^2)(b-x)$ (3')

Nếu nồng độ của A và B là tỷ lệ tức là $a/2 = b$ thì phương trình lại trở lại bậc 3 và có dạng như trường hợp $C_A = C_B = C_C$.

Phản ứng bậc 3 ở dạng này là phản ứng trong pha khí.



Thực nghiệm cho biết bậc của phản ứng đối với NO là 2, đối với X(O, Cl, Br) là 1.

Phương trình động học dạng vi phân là: $-\frac{dC_{NO}}{dt} = k_{NO} C_{NO}^2 C_X$ ($k_{NO} = 2k_X$).

Nếu nồng độ đầu của a, b là tỷ lệ tức là $a/b = 2/1$ hoặc $b = a/2$ thì phương trình trên trở về trường hợp đầu $C_A = C_B = C_C$ và $V = \frac{dx}{dt} = k_3(a-x)^3$.

c) Phản ứng bậc 3 dạng: $A + B + C \rightarrow \text{sản phẩm}$ ($C_A \neq C_B \neq C_C$).

Vận tốc phản ứng $-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_3(a-x)(b-x)(c-x)$. Nếu $a = b = c$ thì trở về trường hợp đầu.

* Động học phản ứng bậc 3:

a). Trường hợp $C_A = C_B = C_C = a$:

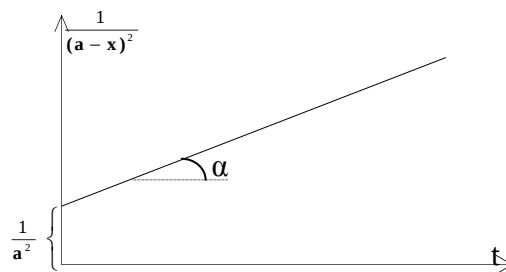
$$V = -\frac{d(a-x)}{dt} = k_3(a-x)^3.$$

Tích phân ta có: $\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^3} = \int_0^t k_3 t \rightarrow \frac{dx}{(a-x)^3} = \frac{1}{2(a-x)^2} = k_3 t + C.$

Khi $t = 0, x = 0$ thì $C = 1/2a^2$. Vậy $k_3 t = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right] \Rightarrow k_3 = \frac{1}{2t} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right]$

Thay $a - x = a/2$ ta có: $T_{1/2} = \frac{3}{2ka^2}$

Xây dựng đồ thị $\frac{1}{(a-x)^2} = f(t)$ ta có:



b). Trường hợp phương trình có dạng: $\frac{dx}{dt} = k_3(a-2x^2)(b-x)$. Phân ly biến và lấy tích phân ta

có: $k_3 t = \frac{1}{(2b-a)^2} \left[\frac{(2b-a)2x}{(a-2x)a} + \ln \frac{b(a-2x)}{a(b-x)} \right].$

c). Trường hợp phương trình có dạng: $\frac{dx}{dt} = k_3(a-x)(b-x)(c-x)$

Phân ly biến số và lấy tích phân ta có:

$$-k_3 t = \frac{1}{(a-b)(a-c)} \ln \frac{a}{a-x} + \frac{1}{(b-a)(b-c)} \ln \frac{b}{b-x} + \frac{1}{(c-a)(c-b)} \ln \frac{c}{c-x}$$

d). - Nếu $c \gg a; c \gg b; c-x \approx c$ thì phương trình có dạng:

$$-k_3 t = \frac{1}{(a-b)c} \ln \frac{a}{a-x} + \frac{1}{(b-a)c} \ln \frac{b}{b-x} + 0$$

$$-k_3 ct = \frac{1}{(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

Phương trình này có dạng bậc 2 và người ta nói trường hợp này là phản ứng bậc 2 giả.

- Nếu 2 trong 3 chất có nồng độ lớn hơn nhiều chất còn lại. Ví dụ $c \gg a$; $b \gg a$ thì khi đó $c-x \approx c$; $b-x \approx b$ thì phương trình phản ứng bậc 3 sẽ có dạng:

$$\frac{dx}{dt} = k_3 \cdot b \cdot c(a-x).$$
 Đặt $k_3 \cdot b \cdot c = k'_3$ ta có: $\frac{dx}{dt} = k'_3(a-x)$. Người ta gọi đây là phản ứng bậc 1 giả.

5. Phản ứng bậc không:

Loại phản ứng có tốc độ không phụ thuộc vào nồng độ chất phản ứng. Ví dụ phản ứng thủy phân este khó tan trong nước, nếu dư este để trong quá trình phản ứng luôn có một lớp este thì trong quá trình phản ứng sự tiêu thụ este trong lớp nước luôn được bổ sung bởi lớp este dư. Hoặc phản ứng quang hóa, phản ứng xúc tác... đều thuộc vào loại phản ứng bậc không đối với chất phản ứng. Phản ứng bậc không có thể là phản ứng dị thể xảy ra trên bề mặt rắn của xúc tác, ví dụ sự phân hủy NH_3 hoặc N_2O trên dây Pt đốt nóng. Khi bề mặt Pt bão hòa chất khí không làm thay đổi nồng độ ở bề mặt của Pt, lúc đó tốc độ phản ứng không phụ thuộc nồng độ của các chất trong pha khí.

$$\frac{dx}{dt} = k_0 \cdot a \cdot b = \text{const} = k' \rightarrow k' = \frac{x}{t}.$$

Hay $x = k' t + \text{const}$. (xem trang 40).

6. Phản ứng bậc n:

Ta xét phản ứng có dạng: $nA \rightarrow \text{sản phẩm}$ (1)

$A + B + C + \dots \rightarrow \text{sản phẩm}$. Khi $C_A = C_B = C_C = \dots = C_n$ thì phản ứng trở về trường hợp (1). Khi đó: $\frac{dx}{dt} = k_n(a-x)^n$. Phân ly biến số và lấy tích phân ta có:

$$\int \frac{dx}{(a-x)^n} = \int k_n dt \quad \text{hay} \quad \frac{1}{(n-1)(a-x)^{n-1}} = k_n t + C$$

Khi $t = 0$, $x = 0$ thì $C = \frac{1}{(n-1)a^{n-1}}$. Thay C vào trên ta có:

$$k_n t = \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right)$$

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_n a^{n-1}}.$$

Như vậy thời gian bán hủy tỷ lệ nghịch với a^{n-1} hoặc $\tau_{1/2} a^{n-1} = \text{const}$.

7. Phản ứng bậc phân số: 1/2; 3/2; 5/2 là những phản ứng phức tạp, thường là cơ chế dây chuyền có sự tham gia của gốc tự do. Thường gặp là 1/2; 3/2; còn 5/2 ít gặp hơn.

Ví dụ: $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$ có bậc 1 với CO, bậc 3/2 với Cl_2 .

* Phản ứng bậc 1/2:

Phương trình: $\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{1/2} \rightarrow kt = 2 \left[a^{1/2} - (a-x)^{1/2} \right]$

$$T_{1/2} = \frac{(2-\sqrt{2})a^{1/2}}{k}$$

* Phản ứng bậc 3/2:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{3/2} \rightarrow kt = 2 \left[\frac{1}{(a-x)^{1/2}} - \frac{1}{a^{1/2}} \right] \rightarrow \tau_{1/2} = \frac{2(\sqrt{2}-1)}{ka^{1/2}}$$

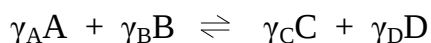
8. Động học các phản ứng phức tạp:

Các phản ứng thuận nghịch, song song, nối tiếp đều theo nguyên lý diễn biến độc lập, riêng biệt, không phụ thuộc vào các phản ứng thành phần khác. Biến đổi tổng quát của cả hệ là tổng đại số các biến đổi độc lập. Ở đây ta tìm cách xác định hằng số tốc độ của phản ứng thành phần.

8.1. Phản ứng thuận nghịch:

Là phản ứng 2 chiều thuận và nghịch xảy ra đồng thời, độc lập.

- Phản ứng thuận nghịch và hằng số cân bằng: Xét phản ứng xảy ra ở $T = \text{const}$



$$V_T = k_T [A]^{\gamma_A} [B]^{\gamma_B}$$

$$V_N = k_N [C]^{\gamma_C} [D]^{\gamma_D}$$

Theo nguyên lý độc lập tại mỗi thời điểm tốc độ của phản ứng thuận nghịch bằng:

$$V = V_T - V_N = k_T [A]^{\gamma_A} [B]^{\gamma_B} - k_N [C]^{\gamma_C} [D]^{\gamma_D}$$

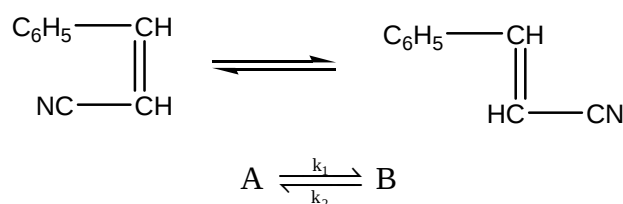
$$\text{Khi } V_1 = V_2 \text{ thì: } k_T [A]^{\gamma_A} [B]^{\gamma_B} = k_N [C]^{\gamma_C} [D]^{\gamma_D} \rightarrow \frac{k_T}{k_N} = \frac{[C]^{\gamma_C} [D]^{\gamma_D}}{[A]^{\gamma_A} [B]^{\gamma_B}} = k_C$$

k_C : Gọi là hằng số cân bằng. Đây là biểu thức định lượng của định luật tác dụng khối lượng đối với cân bằng hoá học đồng thể do Gunbe và Vagor thiết lập.

- Động học của phản ứng thuận nghịch bậc 1: $A \rightleftharpoons B$.

Ví dụ: $\text{NH}_4\text{NCS} \rightleftharpoons (\text{NH}_2)_2\text{CS}$ (aminothioxianat $\rightleftharpoons$ thioure).

Sự đồng phân hoá Cis-Trans của hơi Styrylxianua ở 200°C .



$$\begin{array}{lll} t = 0 & a & b \\ t \neq 0 & a-x & b+x \end{array}$$

Theo nguyên lý diễn biến độc lập phản ứng thuận nghịch tuân theo riêng rẽ các định luật tác dụng khối lượng, tức là:

$$V_1 = \frac{dx_1}{dt} = k_1(a-x)$$

$$V_2 = \frac{dx_2}{dt} = k_2(b+x)$$

Tốc độ phản ứng thuận nghịch là:

$$V = V_1 - V_2 = \frac{dx_1}{dt} - \frac{dx_2}{dt} = k_1(a-x) - k_2(b+x) \quad (1)$$

Khi cân bằng $V = V_1 - V_2 = 0$.

$$\text{Ở } t = \infty \text{ ta có } x = x_\infty, \text{ lúc đó } k_1(a-x_\infty) = k_2(b+x_\infty) \rightarrow k = \frac{k_1}{k_2} = \frac{b+x_\infty}{a-x_\infty} \quad (2)$$

Để tìm trị của k_1 và k_2 ta biến đổi phương trình(1) thành:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1a - k_1x - k_2b - k_2x = k_1a - k_2b - (k_1 + k_2)x \\ \leftrightarrow \frac{dx}{dt} &= (k_1 + k_2) \left[\frac{k_1a - k_2b}{k_1 + k_2} - x \right] \end{aligned} \quad (3)$$

$$\text{Khi cân bằng } \frac{dx}{dt} = 0; x = x_\infty \text{ và } k_1 + k_2 \neq 0 \text{ nên } x_\infty = \frac{k_1a - k_2b}{k_1 + k_2} \quad (4)$$

$$\text{Chia cả tử và mẫu cho } k_2 \text{ ta có: } x_\infty = \frac{\frac{k_1}{k_2}a - b}{\frac{k_1}{k_2} + 1} = \frac{k_a - b}{k_b + 1} \quad (5)$$

$$\text{Phương trình (3) có dạng: } \frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(a - x_\infty) \quad (6)$$

Phương trình này có dạng như phương trình động học bậc 1 nên có thể viết:

$$(k_1 + k_2)t = \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x}$$

Để tìm k_1 và k_2 riêng rẽ thì ta lập hệ phương trình:

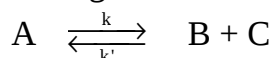
$$\begin{cases} k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x} \\ \frac{k_1}{k_2} = k \end{cases}$$

Muốn nghiên cứu phản ứng thuận nghịch phải xác định được k, k có thể xác định bằng thực nghiệm.

Trong trường hợp chỉ có A, chưa có B khi đó b = 0 nên từ (5) ta có:

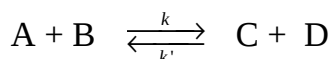
$$x_\infty = \frac{ka}{k+1} \text{ và } k = \frac{x_\infty}{a - x_\infty}.$$

- Phản ứng thuận nghịch bậc 2 dạng:



Chứng minh như trên ta có: $k = \frac{x_{cb}}{t(2a - x_{cb})} \ln \frac{ax_{cb} + x(a - x_{cb})}{a(x_{cb} - x)}$

- Nếu có phản ứng thuận nghịch dạng:

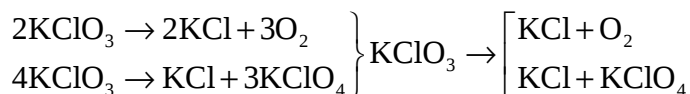


Thì
$$k = \frac{x_{cb}}{2at(a - x_{cb})} \ln \frac{x_{cb}(a - 2x_{cb}) + ax_{cb}}{a(x_{cb} - x)}$$

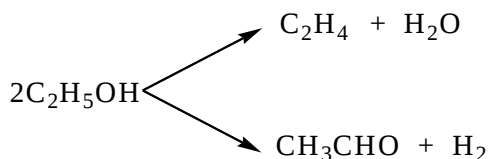
2. Các phản ứng song song:

Là hệ hoá học có thể biến đổi theo nhiều hướng khác nhau để cho nhiều sản phẩm giống nhau hoặc khác nhau, mỗi hướng của phản ứng có thể là phản ứng thuận nghịch hoặc là phản ứng 1 chiều. Nếu phản ứng độc lập và xuất phát đồng thời từ cùng 1 chất gọi là phản ứng song song. Chúng diễn ra với tốc độ khác nhau, có k khác nhau.

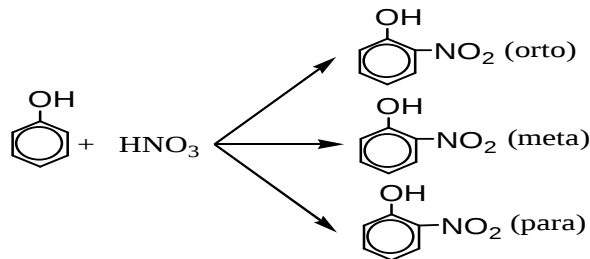
- Trường hợp 1: Các chất đầu như nhau đối với mọi hướng.



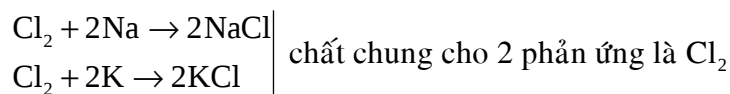
Hoặc:



- Trường hợp: phản ứng nitro hóa phenol bởi HNO_3 :



- Trường hợp 2: Các chất đầu không chung đối với mọi hướng. Chất chung cho 2 phản ứng là Cl_2



Khi các phản ứng song song có tốc độ khác nhau nhiều thì phản ứng chính là phản ứng có tốc độ lớn nhất do đó sản phẩm với lượng lớn nhất, các phản ứng còn lại là phản ứng phụ.

- Động học của phản ứng song song:

a. Phản ứng song song bậc 1:



Theo nguyên lý diễn biến độc lập: $V = V_1 + V_2 = \frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt}$

$$V = k_1(a - x) + k_2(a - x) = (k_1 + k_2)(a - x) = \frac{dx}{dt} \quad (2)$$

Có thể viết gọn: $V = \frac{dx}{dt} = k(a - x)$ có dạng như phương trình bậc 1.

$$\text{Từ (2) tích phân ta có: } (k_1 + k_2)t = \ln \frac{a}{a - x} \quad (3)$$

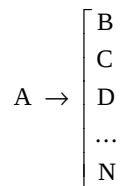
$$\text{- Khi chia } \frac{V_1}{V_2} \text{ ta có: } \frac{dx_1}{dx_2} = \frac{k_1}{k_2} \text{ hay } dx_1 = \frac{k_1}{k_2} dx_2 \quad (4)$$

Sau khi tích phân ta có: $x_1 = \frac{k_1}{k_2} x_2 + C$ tại $t = 0$, $x_1 = x_2 = 0$ nên $C = 0$

$$\text{Vậy: } \frac{x_1}{x_2} = \frac{k_1}{k_2} = \text{const}$$

Bằng thí nghiệm ta xác định được x_1 của B và x_2 của C ở thời điểm t bất kỳ và do đó tính được $\frac{k_1}{k_2}(k_1 + k_2)$ xác định theo (3). Từ đó tính được k_1 và k_2 riêng rẽ.

b. Nếu nhiều phản ứng song song bậc 1:



Thì tốc độ theo các hướng sẽ là:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx_1}{dt} &= k_1(a-x) \quad (a) \\ \frac{dx_2}{dt} &= k_2(a-x) \quad (b) \\ &\dots\dots\dots \\ \frac{dx_n}{dt} &= k_n(a-x) \quad (n) \end{aligned} \right|$$

Tốc độ biến đổi của A theo n hướng là:

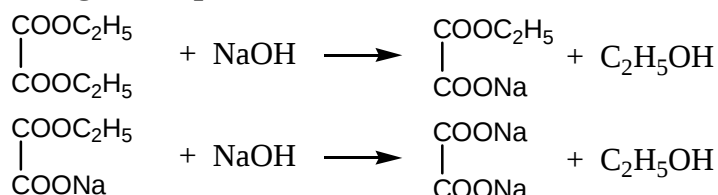
$$\frac{dx}{dt} = \frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt} + \dots + \frac{dx_n}{dt} = (k_1 + k_2 + \dots + k_n)(a-x) = k(a-x)$$

Tích tích phân ta có: $kt = (k_1 + k_2 + \dots + k_n)t = \ln \frac{a}{a-x}$

Chia (a); (b); ...; (n) với nhau và sau khi tích phân ta có: $x_1 : x_2 : \dots : x_n = k_1 : k_2 : \dots : k_n$.

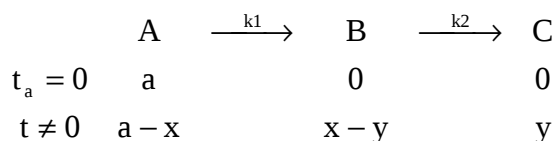
Hệ thức này cho thấy các nồng độ B, C, ..., n luôn tỉ lệ không đổi với nhau.

3. Động học của phản ứng nối tiếp bậc 1:



Loại phản ứng này vai trò của hợp chất trung gian khá rõ rệt. Là loại phản ứng khá phổ biến trong tự nhiên. Ví dụ: phản ứng oxy hoá các hợp chất hữu cơ. Cơ chế của phản ứng được H.A.SILOP nghiên cứu khá chi tiết. Quy luật động học của loại phản ứng này khá phức tạp, do vậy ở đây ta chỉ nghiên cứu trường hợp đơn giản gồm 2 giai đoạn: $A \rightarrow B \rightarrow C$. Ví dụ: phản ứng xà phòng hoá etyloxalat.

Đối với phản ứng ở dạng tổng quát:



Ta có tốc độ chuyển hoá các chất đầu:

$$V_1 = \frac{dx}{dt} = k_1(a-x) \Rightarrow \int_0^x \frac{dx}{a-x} = \int_0^t k_1 dt \Rightarrow x = a(1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

Tốc độ hình thành sản phẩm trung gian:

$$V_2 = \frac{d(x-y)}{dt} = k_1(a-x) - k_2(x-y) \quad (2)$$

Tốc độ tạo thành sản phẩm cuối cùng:

$$V_3 = \frac{dy}{dt} = k_2(x-y) \quad (3)$$

Giải hệ phương trình (1), (2), (3) ta thu được nồng độ chất trung gian là:

$$(x-y) = \frac{ak_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1t} - e^{-k_2t}) \quad (4)$$

Nồng độ của sản phẩm:

$$y = a \left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2t} \right] \quad (5)$$

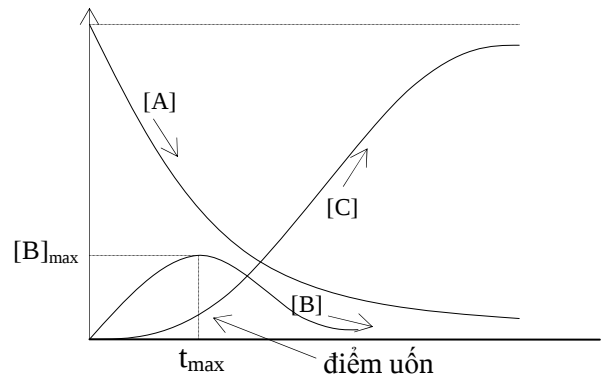
Sự phụ thuộc của [A], [B], [C] vào t trên toạ độ c-t như sau:

- Theo đồ thị: [A] giảm dần theo t. Một thời gian đầu chưa xuất hiện [C] (vì [B] mới hình thành). Đó là thời gian cảm ứng [B] là sản phẩm trung gian. Do vậy đường động học của nó có điểm cực đại $B_{\max}$ tại thời điểm $t_{\max}$. Điều kiện để đường động học của [B] đạt cực đại là đạo hàm bậc nhất của [B] theo t phải bằng 0: $\frac{d[B]}{dt} = 0$

Đạo hàm (4) theo t ta có: $\frac{d(x-y)}{dt} = 0$ suy

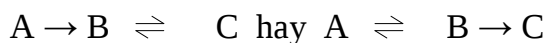
ra $t_{\max} = \frac{\ln k_1 - \ln k_2}{k_1 - k_2}$ thay vào (4) ta được:

$$[B_{\max}] = \frac{a}{\frac{k_2}{k_1} - 1} \left[e^{-k_1 t_{\max}} - e^{-k_2 t_{\max}} \right]$$



Như vậy sự tích lũy cực đại chất B không phụ thuộc vào hằng số tốc độ của hai phản ứng nối tiếp mà chỉ phụ thuộc vào tỉ số giữa chúng. Nếu tỉ số này nhỏ thì tốc độ giai đoạn 1 lớn hơn giai đoạn 2 và vị trí của cực đại sẽ càng cao và càng dịch về gốc toạ độ.

Trong thực tế ta còn gặp các trường hợp:



Đây là những trường hợp phức tạp ta không xét ở giáo trình này.

§6 PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH BẬC PHẢN ỨNG

1> Phương pháp đoán thử: Phương pháp này thực hiện bằng cách thay các dữ kiện thu được vào phương trình động học của phản ứng bậc 1, 2, 3, ... Phương trình nào cho $k = \text{const}$ thì bậc của phản ứng là bậc của phương trình đó.

2> Phương pháp đồ thị:

- Nếu $\ln(a-x) = f(t)$ cho đường thẳng thì đó là phản ứng bậc 1

- Nếu $\frac{1}{a-x} = f(t)$ cho đường thẳng thì đó là phản ứng bậc 2

- Nếu $\frac{1}{(a-x)^2} = f(t)$ cho đường thẳng thì đó là phản ứng bậc 3

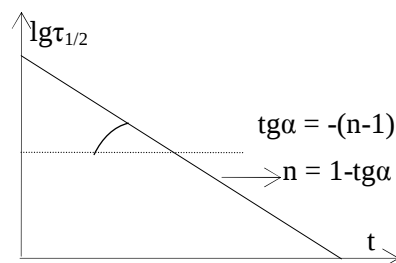
3> Dựa vào chu kỳ bán hủy:

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_n a^{n-1}} \text{ (trừ phản ứng bậc 1)}$$

*/ Logarit 2 vế: $\lg \tau_{1/2} = \lg \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_n} - (n-1) \lg a$

*/ Nếu cùng một chất nhưng lấy hai nồng độ ban đầu khác nhau C_{01}, C_{02} thì ta có thể xác định được bậc phản ứng

Vì:
$$\begin{cases} \lg \tau_{1/2} = \lg \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_n} - (n-1) \lg C_1^0 & (a) \\ \lg \tau_{1/2} = \lg \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_n} - (n-1) \lg C_2^0 & (b) \end{cases}$$



Lấy (b) - (a) ta suy ra $n = \frac{\lg \tau_{1/2}(C_2^0) - \lg \tau_{1/2}(C_1^0)}{\lg C_1^0 - \lg C_2^0} + 1$

4> Phương pháp Van Hốp:

Khi nồng độ các chất ban đầu tham gia phản ứng bằng nhau thì tốc độ phản ứng sẽ là:

$$V = k(a-x)^n$$

Xác định tốc độ V_1 và V_2 bằng các nồng độ tương ứng là $(a-x_1)$ và $(a-x_2)$ ta suy ra:

$$\left. \begin{aligned} V_1 &= (a-x_1)^n \rightarrow \lg V_1 = n \lg(a-x_1) \\ V_2 &= (a-x_2)^n \rightarrow \lg V_2 = n \lg(a-x_2) \end{aligned} \right\} \Rightarrow$$

$$\lg \frac{V_1}{V_2} = n \lg \frac{(a-x_1)}{(a-x_2)} \Rightarrow n = \frac{\lg(V_1/V_2)}{\lg(a-x_1)/(a-x_2)}$$

5> Phương pháp cô lập (phương pháp dư):

Nếu phản ứng có nhiều chất tham gia và tốc độ phản ứng tính ở dạng:

$$V = k C_A^n C_B^m C_C^l \dots$$

Bậc tổng cộng của phản ứng là: $N = n + m + l + \dots$

Ta phải xác định $n, m, l, \dots$ Muốn xác định n phải lấy $[B], [C] \gg [A]$. Khi đó tốc độ phản ứng thực tế chỉ phụ thuộc vào $[A]$ do đó ta xác định n theo các phương trình nêu trên.

Một cách tương tự xác định $m, l, \dots$ Từ đó ta có bậc của phản ứng $N = n + m + l + \dots$

§7 ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ ĐẾN TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG. NĂNG LƯỢNG HOẠT HOÁ

1. Mở đầu:

Thực nghiệm cho thấy sự phụ thuộc của V vào T là khác nhau đối với những phản ứng khác nhau.

- Đa số phản ứng nhiệt (I) tốc độ tăng theo quy luật hàm mũ theo sự tăng nhiệt độ

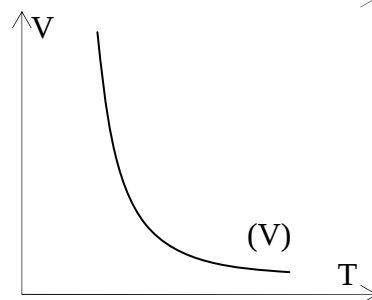
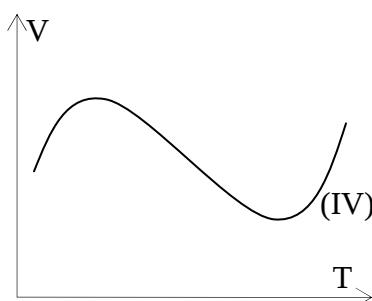
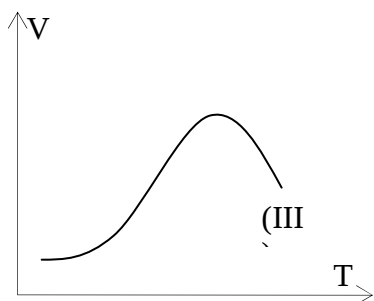
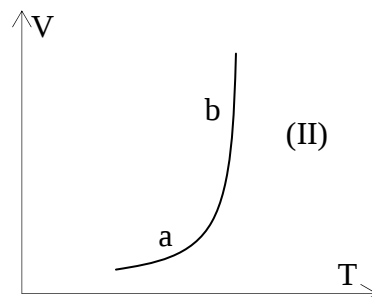
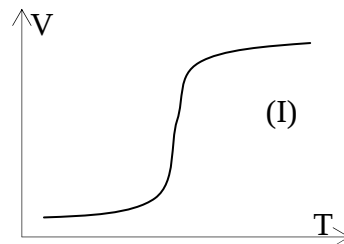
- Dạng sau đây phản ứng kết thúc bằng sự nổ (II) bắt đầu từ a (điểm bốc cháy) phản ứng tăng đột ngột đoạn (ab)

- Dạng (III) quan sát thấy trong một số phản ứng xúc tác enzym và xúc tác hydrô hoá tốc độ phản ứng tăng đến cực đại rồi giảm xuống.

- Đối với phản ứng (IV) hydrô hoá các hydrôcacbon thì có dạng như sau:

Tốc độ phản ứng loại này có cực đại và có cực tiểu khi tăng nhiệt độ.

- Dạng V: Gặp ở nhiều phản ứng bậc 3



2. Một số quy tắc kinh nghiệm

2.1. Hệ số nhiệt độ

Đối với nhiều phản ứng nhiệt (I) ở nhiệt độ không cao và trong khoảng nhiệt độ không lớn lắm với tốc độ có thể đo được khi tăng nhiệt độ lên mỗi lần thêm 10^0 thì tốc độ phản ứng tăng từ 2 ÷ 4 lần.

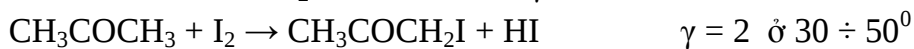
- Nếu gọi k_T là hằng số tốc độ ở nhiệt độ T

k_{T+10} là hằng số tốc độ ở nhiệt độ $T+10^0$

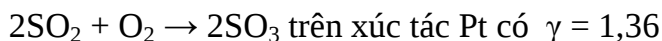
Thì $\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} = 2 \div 4$ gọi là hệ số nhiệt độ của tốc độ phản ứng. Quy tắc này chỉ áp dụng được

khi khoảng nhiệt độ biến thiên $< 100^0\text{C}$.

* Các phản ứng tuân theo quy tắc Van Hốp:



● Các phản ứng có $\gamma < 2$:



$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$ trên xúc tác Pt có $\gamma = 1,28$

- Phản ứng có $\gamma > 4$ là những phản ứng nhạy với t^0 .

$(\text{COO})_2\text{K} + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{KBr}$ có $\gamma = 6$ nếu thay $\text{Br}_2 = \text{I}_2$ thì $\gamma = 7,2$

Như vậy nếu tăng nhiệt độ lên $n.10^0$ thì:

$$\gamma = \frac{kT + n10}{k_T} \quad \text{trong đó } n \text{ có thể là nguyên hoặc phân số.}$$

Ví dụ: Nếu $\gamma = 3$ và nếu nó giữ nguyên giá trị này khi $n = 10$ thì k tăng và do đó tốc độ phản ứng sẽ tăng $3^{10} = 59049$ lần.

2.2 Phương trình Van Hốp:

Năm 1884 Van Hốp đề nghị phương trình kinh nghiệm để biểu thị tốt hơn sự phụ thuộc của k vào nhiệt độ của phản ứng nhiệt.

$$\frac{d \ln k}{dT} = a + \frac{b}{T^2} \quad (1)$$

Trong đó: a, b là hằng số ; T là nhiệt độ tuyệt đối

3. Định luật Arêniut:

Năm 1887, trên cơ sở thực nghiệm Van't Hoff đã đưa ra hệ thức biểu diễn sự phụ thuộc giữa hằng số tốc độ k và nhiệt độ T :

Trong đó : A là thừa số trước hàm mũ ; R là hằng số khí lý tưởng ; E_a là năng lượng hoạt hóa.

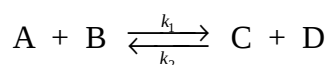
Hệ thức này đã được Arêniut kiểm tra, xác nhận trên một số lớn phản ứng và giải thích ý nghĩa vật lý của nó trên cơ sở thuyết động học chất khí nên thường được gọi là Định luật Arêniut. Phương trình này được Arêniut có thể được viết ở các dạng khác nhau:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{B}{T^2} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (\text{dạng vi phân})$$

$$\ln k = \frac{E_a}{RT} + C = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (\text{dạng tích phân})$$

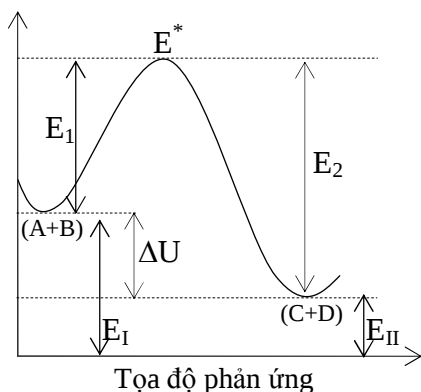
$$\text{Hoặc } \ln \frac{k}{A} = -\frac{E_a}{RT} \quad \text{hay} \quad \frac{k}{A} = e^{-\frac{E_a}{RT}} \rightarrow k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2)$$

Có thể thiết lập phương trình (2) như sau : xét phản ứng thuận nghịch đơn giản :



Khi phản ứng đạt trạng thái cân bằng ta có hằng số cân bằng :

$$K = \frac{k_1}{k_2} \quad (3)$$



Sơ đồ bên cho thấy phản ứng thuận và nghịch xảy ra đều phải vượt qua hàng rào năng lượng E_1 hoặc E_2 . Độ chênh lệch năng lượng giữa trạng thái đầu và trạng thái cuối :

$$\Delta U = |Q| = E_1 - E_2 \quad (4)$$

Là hiệu ứng nhiệt của quá trình.

$$\text{Theo nhiệt động học : } \frac{d \ln K}{dt} = \frac{\Delta U}{R.T^2} \quad (5)$$

thay K và ΔU từ (3) và (4) vào (5) ta có :

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_1}{R.T^2} - \frac{E_2}{R.T^2} \quad (6)$$

Phương trình (6) có thể được viết lại :

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{R.T^2} + \text{const} \quad \text{và} \quad \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2}{R.T^2} + \text{const}$$

Thực nghiệm cho biết trong sự gần đúng thứ nhất $\text{const} = 0$, vì vậy nếu bỏ ký hiệu ta sẽ có biểu thức chung :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{R.T^2} \quad (7)$$

Tích phân (7) :

$$\ln k = -\frac{E}{R.T} + \ln k_0 \quad (8)$$

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Từ (8) ta có :

Theo (7), vì $E > 0$ nên $\frac{E}{R.T^2} > 0$, tức $\frac{d \ln k}{dT} > 0$. Vậy khi tăng nhiệt độ thì tốc độ phản ứng tăng.

Trong phương trình: $k = A e^{-E_a/RT}$. Thừa số A được chấp nhận là hằng số không phụ thuộc vào T (trong sự gần đúng thứ nhất). Trong những nghiên cứu lý thuyết về V theo thuyết va chạm cũng như thuyết phức hoạt động người ta thấy rằng A trong phương trình Arêniút phụ thuộc vào nhiệt độ và A là hàm của T ở dạng $A = A' . T^m$, suy ra $k = A' T^m e^{-E_a/RT}$.

Trong đó: A' là hằng số không phụ thuộc vào nhiệt độ. m là một số nào đó tùy thuộc vào dạng của lý thuyết và bản chất của phản ứng hoá học. Ví dụ theo thuyết va chạm, đối với phản ứng lưỡng phân tử thì $m=1/2$. Khi đó phương trình chính xác hơn biểu thị sự phụ thuộc của k vào phản ứng (dạng I) có thể được viết: $K=A' . T^m . e^{-E/RT}$. Trong đó E được gọi là năng lượng hoạt hóa thực của phản ứng. Khi lấy logarit hóa 2 vế rồi đạo hàm theo T của phương trình trên ta có :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{R.T^2} + \frac{m}{T} = \frac{(E + mRT)}{T^2}$$

Khi so sánh phương trình này với phương trình Arêniut ta thấy : $E = E_a - mRT$. Đối với phản ứng lưỡng phân tử có $m=1/2$ ta được $E=E_a - 1/2RT$. Khi $T < 1000K$ và chấp nhận $R=8,36 \text{ J/kmol}^{-1}$. Số hạng $1/2RT=4180 \text{ J/mol}$. Đối với phản ứng lưỡng phân tử, E_a có giá trị hàng chục ngàn J/mol và nhiệt độ thường thấp hơn $1000^\circ K$. Do đó trong những phép tính gần đúng có thể coi $E=E_a$ (bỏ qua giá trị $1/2RT$). Điều này có nghĩa là phương trình Arêniut vẫn được sử dụng trong nhiều trường hợp thực tế. Tuy A là hàm của T nhưng cũng chỉ phụ thuộc yếu vào T, ví dụ $A=A' T^{1/2}$, $A'=\text{const}$, do đó trong sự gần đúng thứ nhất, có thể bỏ qua sự phụ thuộc yếu của A vào T và chấp nhận như trong phương trình Arêniut, $A=\text{const}$ không phụ thuộc vào T (khi E_a khá lớn và $T < 1000K$) thì K chỉ phụ thuộc mạnh vào T qua hàm mũ $e^{-E_a/RT}$.

4. Năng lượng hoạt hóa thực và biểu kiến

Đối với phản ứng đơn giản, đại lượng E có ý nghĩa là năng lượng hoạt hóa thực. Đó là năng lượng dư tối thiểu mà phân tử chất phản ứng cần đạt được để phản ứng có thể xảy ra, là độ cao của hàng rào năng lượng của phản ứng. Trên giản đồ ở mục 3:

E_I : năng lượng của các chất phản ứng (A+B)

E_{II} : năng lượng của các chất sản phẩm (A+B)

E^* : năng lượng của các chất ở trạng thái hoạt động

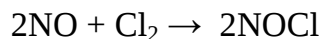
$E_1 = E^* - E_I$: năng lượng hoạt hóa của phản ứng thuận

$E_2 = E^* - E_{II}$: năng lượng hoạt hóa của phản ứng nghịch

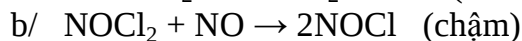
$\Delta U = -\bar{Q} = E_{II} - E_I$: hiệu ứng nhiệt của phản ứng.

Tuy nhiên đối với phản ứng phức tạp nhiều giai đoạn, trong đó mỗi giai đoạn có một hằng số tốc độ k_i và năng lượng hoạt hóa E_i thì trường hợp này đại lượng E trong biểu thức (7) chỉ là năng lượng hoạt hóa biểu kiến.

Ví dụ phản ứng :



là phản ứng phức tạp gồm 2 giai đoạn:



Vì giai đoạn b chậm nên tốc độ phản ứng phụ thuộc vào giai đoạn b :

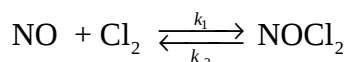
$$V = V_b = k_b \cdot C_{NOCl_2} \cdot C_{NO}$$

Mặc khác do giai đoạn a nhanh nên xem như giai đoạn này nằm ở trạng thái cân bằng :

$$K_a = \frac{C_{NOCl_2}}{C_{NO} \cdot C_{Cl_2}} \rightarrow C_{NOCl_2} = K_a \cdot C_{NO} \cdot C_{Cl_2}$$

$$\text{Vậy : } V = V_b = k_b \cdot K_a \cdot C_{NO}^2 \cdot C_{Cl_2} = k \cdot C_{NO}^2 \cdot C_{Cl_2}$$

Do vậy ta viết lại giai đoạn a :



$$k = k_b \cdot K_a = k_b \cdot \frac{k_1}{k_2} \rightarrow \frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln k_b}{dT} + \frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT}$$

Áp dụng biểu thức $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{R \cdot T^2}$ ta có :

$$\frac{E}{RT^2} = \frac{E_b}{RT^2} + \frac{E_1}{RT^2} - \frac{E_2}{RT^2}$$

hay $E = E_b + E_1 - E_2$

Ở đây : E_b , E_1 và E_2 là năng lượng hoạt hóa thực của phản ứng cơ bản. Còn E là năng lượng hoạt hóa biểu kiến của phản ứng tổng cộng.

5. Hiệu ứng bù trừ

Trong phương trình $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$ thì E và A là hai đại lượng đặc trưng của phản ứng. Giả sử ta có 2 phản ứng có A xấp xỉ nhau ; E chênh lệch nhau 10Kcal/mol. So sánh hằng số tốc độ 2 phản ứng ta có :

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{A e^{-\frac{E_1}{RT}}}{A e^{-\frac{E_2}{RT}}} = e^{\frac{(E_2 - E_1)}{RT}} = e^{\frac{10000}{1,98T}}$$

$$\text{Nếu } T=500 \text{ K thì } \frac{k_1}{k_2} = \frac{A e^{-\frac{E_1}{RT}}}{A e^{-\frac{E_2}{RT}}} \approx e^{10} \approx 5.10^4$$

Kết quả cho thấy một sự chênh lệch dù không lớn lắm của năng lượng hoạt hóa cũng dẫn đến một sự khác biệt rất lớn của hằng số tốc độ. Tuy nhiên thực nghiệm cho thấy trong nhiều trường hợp, hai phản ứng có tốc độ không chênh lệch nhau mấy mặc dầu năng lượng hoạt hóa

của chúng rất khác nhau. Hiện tượng này chỉ có thể giải thích nếu giả thuyết hai đại lượng A và E của những phản ứng so sánh là đồng biến (có ảnh hưởng trái ngược nhau), cụ thể :

- Đối với phản ứng có E lớn, đáng lẽ tốc độ phản ứng chậm, nhưng vì A cũng lớn nên tốc độ không quá chậm

- Ngược lại với phản ứng có E nhỏ, đáng lẽ tốc độ phản ứng phải nhanh nhưng vì A nhỏ nên tốc độ không thể quá nhanh.

Quan hệ giữa A và E bù trừ lẫn nhau.

Từ các số liệu thực nghiệm người ta xác định được hệ thức kinh nghiệm sau :

$$E = \alpha \ln A + \beta$$

Hệ thức trên được gọi là hệ thức bù trừ.

§8 PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG VÀ XỬ LÝ SỐ LIỆU

I. Các phương pháp nghiên cứu tốc độ phản ứng:

1. Mở đầu: tổng quát tốc độ phản ứng viết: $V = kC_1^n C_2^n$

Như vậy muốn biết vận tốc phản ứng cần phải biết nồng độ các chất theo t. Có 2 phương pháp xác định định lượng nồng độ

*/ Phương pháp hoá học: Xác định nồng độ các chất dựa vào phương pháp hoá học chuẩn độ thể tích hoặc phương pháp trọng lượng. Phương pháp này cho phép xác định trực tiếp nồng độ chất đầu hoặc sản phẩm. Tuy nhiên có nhược điểm là phải lấy mẫu ở hỗn hợp phản ứng, lượng mẫu lấy rất lớn.

- Phải bố trí phản ứng chuẩn độ chất tham gia hoặc sản phẩm. Việc chuẩn độ phải nhanh so với tốc độ phản ứng nghiên cứu để nồng độ xác định được tương ứng với thời điểm lấy mẫu. Để làm điều đó thì phải: pha loãng, làm lạnh đột ngột, dùng chất hãm, loại bỏ xúc tác, ...

*/ Phương pháp vật lý: Dựa vào tính chất vật lý của hệ phản ứng với điều kiện là tính chất vật lý đó biến đổi tỷ lệ với nồng độ của chất nghiên cứu. Các phương pháp vật lý gồm:

- Đo áp suất hệ ở trạng thái khí, đo sự giãn nở hoặc thay đổi thể tích.
- Đo độ phân cực, khúc xạ, màu sắc, huỳnh quang, quang phổ.
- Đo độ dẫn, thế điện cực, cực phổ, khối phổ, ...

Ưu điểm của phương pháp vật lý là đo liên tục các đại lượng, nhiều thiết bị tự động hoá, lượng mẫu chỉ cần rất ít, không làm rối loạn phản ứng, có thể kết nối máy tính để phân tích và xử lý số liệu thí nghiệm. Phép đo có thể tự động hoá nhờ lập trình cho máy tính.

2. Đo tốc độ phản ứng: Các phản ứng hoá học chậm có thể đo bằng phương pháp thông thường khi tiến hành phản ứng trong điều kiện tĩnh (phương pháp tĩnh) hay điều kiện động (phương pháp dòng). Đối với phản ứng nhanh thì phải dùng phương pháp đặc biệt như: tia phun, phương pháp hồi phục cân bằng.

a) Phương pháp tĩnh:

Là phương pháp tiến hành trong hệ kín với $V = \text{const}$ và xác định sự biến thiên nồng độ chất tham gia phản ứng hoặc sản phẩm theo thời gian ở nhiệt độ đã cho. Nếu phản ứng xảy ra giữa hai chất thì chúng phải được đưa đồng thời vào phản ứng, thời gian trộn lẫn phải nhỏ hơn rất nhiều thời gian bán huỷ của chúng. Nếu chỉ có chất tham gia thì lúc đầu giữ ở nhiệt độ thấp (để cho phản ứng không xảy ra) sau đó đưa nhanh tới nhiệt độ phản ứng. Thành bình phản ứng phải trơ đối với các chất (thuỷ tinh hoặc thép không rỉ)

Sự thay đổi nồng độ theo t có thể theo dõi trực tiếp hoặc gián tiếp.

- Ví dụ trực tiếp: Sự thay đổi áp suất (phản ứng trong pha khí có sự biến thiên số mol). Phân tích thành phần hoá học ở các thời điểm khác nhau của các mẫu.

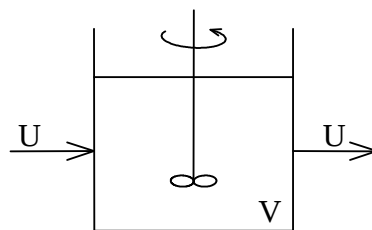
- Ví dụ gián tiếp: Đo các thông số vật lý tỷ lệ với nồng độ của hệ như mật độ quang, độ nhớt, độ quay cực, độ dẫn, ...

Kết quả được biểu diễn lên đồ thị nồng độ - thời gian - Đường biểu diễn được gọi là đường cong động học, độ dốc của tiếp tuyến với đường cong động học tại thời điểm t ($V = \frac{dC}{dt}$) chính là tốc độ phản ứng.

b) Phương pháp dòng:

Là phương pháp tiến hành trong hệ mở bằng cách cho một dòng liên tục các chất phản ứng qua bình phản ứng với tốc độ không đổi. Chất phản ứng có thể đi qua 1 lần (dòng 1 chiều) hoặc nhiều lần (dòng tuần hoàn) động học. Phương pháp dòng phức tạp nên ở đây chỉ trình bày sơ lược.

- Xét phản ứng $A \rightarrow B$ xảy ra trong thể tích V. Bằng phản ứng nhân chất phản ứng A với nồng độ a, tốc độ dòng vào U, đầu ra của bình dòng vẫn là U, còn nồng độ a đã giảm một lượng là x do đã chuyển thành B. Do đó ta có cân bằng vật chất:



$$Uadt = U(a - x)dt + Vvdt \quad (1)$$

Trong đó v là tốc độ phản ứng. Từ (1) $\rightarrow v = \frac{Ux}{V}$ (2)

Trường hợp vừa xét là không có gradien nồng độ vì có sự khuấy trộn liên tục hỗn hợp phản ứng. Vì thế khi xét không cần xét nguyên tố thể tích mà xét cả thể tích.

- Xét trường hợp thực hiện trong dòng không có sự khuấy trộn thì nồng độ chất phản ứng giảm theo chiều dài của bình phản ứng (có gradien nồng độ).

Giả sử chất A đi vào thể tích dv qua tiết diện 1 trong thời gian dt là: $U \cdot a \cdot dt$, số mol chất A qua khỏi thể dv qua tiết diện 2 là: $U(a - dx)dt$. Sự chênh lệch nồng độ giữa tiết diện 1 và 2 bằng số mol chất A đã phản ứng trong thể tích dv trong thời gian dt

Vậy ta có sự chênh lệch nồng độ giữa tiết diện (1) và (2) là:

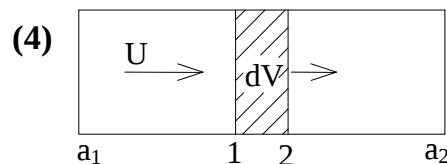
$$Uadt - U(a - x)dt = vdvdt \quad (3)$$

Theo định luật tác dụng khối lượng ta có:

$$V = -\frac{d(a - x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(a - x)^n$$

Thay (4) vào (3) ta có:

$$Uadt - U(a - dx)dt = dvk(a - x)^n dt$$



Suy ra $Uadt - U(a - dx)dt = k(a - x)^n dvdt$ (5)

Phân ly biến số và tích phân (5) ta có: $\int_0^a \frac{dx}{(a - x)^n} = \int_0^v \frac{k}{u} dv$

Ta có:
$$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right) = \frac{kV}{U}$$

Đại lượng $\frac{V}{U}$ có thứ nguyên là thời gian nên được gọi là thời gian tiếp xúc, đó là thời gian trung bình chất phản ứng đi qua bình phản ứng.

CHƯƠNG 3: LÝ THUYẾT CÁC QUÁ TRÌNH SƠ CẤP

§1 LÝ THUYẾT VỀ CÁC GIAI ĐOẠN CƠ BẢN

1. Thuyết va chạm hoạt động:

Là một trong những thuyết cơ bản của động hoá học nhằm tính tốc độ phản ứng hoá học đơn giản trên cơ sở những tham số như: bán kính, khối lượng, năng lượng, ... Thuyết va chạm quan niệm: các chất phản ứng muốn tham gia vào biến đổi hoá học thì chúng phải va chạm với nhau (thường là va chạm đôi - va chạm có tần suất lớn). Thuyết được xây dựng trên cơ sở phản ứng lưỡng phân tử, xảy ra trong pha khí. Tốc độ phản ứng được tính bằng số va chạm đôi của các phân tử chất phản ứng trong đơn vị thể tích, trong đơn vị thời gian ở đó các phân tử có năng lượng đủ lớn để có thể vượt qua hàng rào thế năng và được định hướng với nhau một cách cần thiết. Tuy nhiên không phải mọi va chạm đều gây ra phản ứng mà chỉ có những va chạm hoạt động mới gây ra phản ứng hoá học.

2. Cơ sở tính k:

Giả sử các phân tử tham gia phản ứng có dạng hình cầu. Nếu ký hiệu Z là số va chạm của tất cả các phân tử có trong 1 cm^3 trong 1 giây, Z_a là số va chạm hiệu quả, P là thừa số định hướng thích hợp để có va chạm hiệu quả thì giữa Z và Z_a có mối quan hệ sau:

$$Z_a = Z \cdot e^{-E/RT} = Z \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

Trong đó: E là năng lượng hoạt hóa. Khi đó định hướng thích hợp thì số va chạm hiệu quả là:

$$P \cdot Z_a = P \cdot Z \cdot e^{-E/RT} \quad (1)$$

- Nếu trong 1 cm^3 có n phân tử cùng loại thì theo thuyết động học phân tử khí ta có số va chạm giữa các phân tử là:

$$Z = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi \cdot d^2 \cdot \overline{u_a} \cdot n_A^2 \quad (2)$$

Trong đó: d : là đường kính phân tử.

$\overline{u_a}$: tốc độ số học trung bình của các phân tử.

Mặt khác người ta tìm được tốc độ trung bình số học của các phân tử phụ thuộc vào nhiệt độ theo phương trình sau:

$$\overline{u_a} = \left(\frac{8RT}{\pi \mu} \right)^{1/2} \quad (3)$$

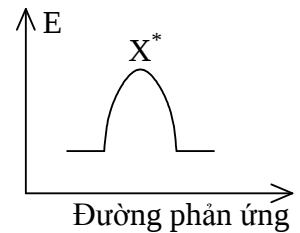
Trong đó M : là khối lượng phân tử.

Thay (3) vào (2) ta có:

$$Z = 2d^2 \left(\frac{\pi RT}{M} \right)^{1/2} n^2 A \quad (4)$$

Thay (4) vào (1) ta có:

$$pZ_a = 2pd^2 \left(\frac{\pi RT}{M} \right)^{1/2} n^2 A e^{-E/RT} \quad (5)$$



Trường hợp tổng quát, nếu trong 1 cm^3 chứa n_A phân tử khí A và n_B phân tử khí B và bán kính phân tử lần lượt là r_A, r_B , khối lượng phân tử lần lượt là M_A, M_B . Khi đó số va chạm giữa các phân tử khác loại sẽ là:

$$Z = \pi(r_A + r_B)^2 \cdot \overline{u_a} \cdot n_A n_B \quad (6)$$

Trong đó:

$$r_A + r_B = d$$

$$\overline{u_a} = \frac{\overline{u_A} + \overline{u_B}}{2} = \left(\frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \quad (7)$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \quad \text{gọi là khối lượng thu gọn.}$$

Thay (7) vào (6) ta được:

$$Z = \pi(r_A + r_B)^2 \left(\frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} n_A n_B \quad (8)$$

Đặt: $\pi(r_A + r_B)^2 \left(\frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} = Z_0$ gọi là thừa số va chạm.

$\pi(r_A + r_B)^2$ tiết diện va chạm hình học giữa các phân tử.

- Nếu sự tương tác giữa các phân tử có tính hút nhau thì tiết diện va chạm hiệu quả sẽ lớn hơn tiết diện va chạm hình học $\pi(r_A + r_B)^2$.

- Nếu tương tác giữa các phân tử có tính đẩy nhau thì tiết diện va chạm hiệu quả nhỏ hơn tiết diện va chạm hình học $\pi(r_A + r_B)^2$.

Chấp nhận tiết diện va chạm của phân tử A với B phụ thuộc vào thể tích mol của các (phân tử) cấu tử theo hệ thức sau:

$$\pi(r_A + r_B)^2 = 1,39 \cdot 10^{-16} \left[\left(\frac{M_A}{d_A} \right)^{1/3} + \left(\frac{M_B}{d_B} \right)^{1/3} \right]^2 \quad (9)$$

Trong đó : d là khối lượng riêng; $\frac{M}{d}$: là thể tích mol phân tử.

- Trường hợp 2 phân tử khác loại va chạm với nhau thì mỗi va chạm hiệu quả làm chuyển hoá 1 phân tử khí A và 1 phân tử khí B. Khi đó tốc độ phản ứng tính riêng cho từng cấu tử sẽ chính là số va chạm hiệu quả.

$$W = P \cdot Z \cdot a = P \cdot Z \cdot e^{-E/RT} \cdot n_A \cdot n_B \quad (10)$$

- Theo định luật tác dụng khối lượng, va chạm giữa 2 phân tử để tạo nên phản ứng là phản ứng lưỡng phân tử, khi đó tốc độ phản ứng viết:

$$W = k_2 \cdot n_A \cdot n_B \quad (11)$$

So sánh (10) và (11) ta có:

$$k_2 = P \cdot Z_0 \cdot e^{-E/RT} = k_0 \cdot e^{-E/RT} \quad (12)$$

Thay $Z_0 = \pi(r_A + r_B)^2 \left(\frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2}$ vào (12) ta có:

$$k_2 = p \cdot \pi(r_A + r_B)^2 \left(\frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} e^{-E/RT} \quad (13)$$

Như vậy k_2 phụ thuộc nhiệt độ, năng lượng hoạt hoá và các yếu tố cấu tạo nên phân tử như bán kính, thừa số định hướng v.v....

Logarit hoá 2 vế (12) ta có:

$$\ln k_2 = \ln p + \ln Z_0 - \frac{E}{RT}, \text{ đạo hàm 2 vế theo } T \text{ ta có:}$$

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{d \ln Z_0}{dT} + \frac{E}{RT^2} = \frac{1}{2T} + \frac{E}{RT^2}$$

$$\text{Thu gọn ta có: } \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E + \frac{1}{2}RT}{RT^2} = \frac{q}{RT^2} \quad (14)$$

$$\text{Trong đó: } q = E + \frac{1}{2}RT$$

Phương trình (14) được tính toán dựa trên giả thiết tiến đến va chạm nhau theo đường thẳng nối 2 tâm của chúng. So sánh phương trình (14) với phương trình Arrhenius ta thấy:

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E}{RT^2} = \frac{q}{RT^2} \quad (\text{Trong đó } q = E + \frac{1}{2}RT)$$

$$\text{Như vậy: } E \neq E + \frac{1}{2}RT \text{ một giá trị là } \frac{1}{2}RT$$

- Nếu phản ứng xảy ra ở nhiệt độ $< 1000^0 \text{ K}$ và thực tế gặp những phản ứng có $E \approx 10^4 + 10^5 \text{ Cal}$ thì có thể coi $E \approx E + \frac{1}{2}RT$ là tương đương. Như vậy theo thuyết này ta cũng có thể tính được năng lượng hoạt hóa của phản ứng.

§2 THUYẾT PHỨC CHẤT HOẠT ĐỘNG

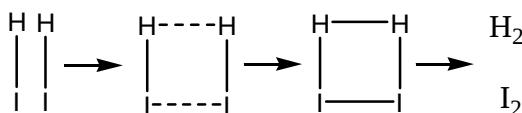
1. Khái niệm mở đầu:

Thuyết này do Eyring và Polanyi xây dựng. Theo thuyết này, phản ứng xảy ra là do sự hình thành từ các tiểu phân tham gia phản ứng, một số tổ hợp tạm thời gọi là phức chất hoạt động. Ví dụ: sơ đồ tổng quát của phản ứng giữa 2 tiểu phân A, B như sau:



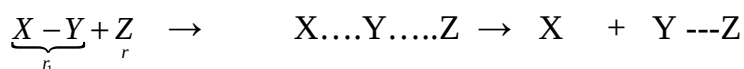
Phức chất hoạt động là 1 tổ hợp tạm thời, trong đó các liên kết cũ đang bị phá huỷ và các liên kết mới đang hình thành. Lý thuyết này loại bỏ khái niệm thô sơ về sự va chạm mà tiến hành quan sát thế năng của hệ phản ứng khi có sự tương tác lẫn nhau giữa các tiểu phân phản ứng để xây dựng phương trình định lượng của thuyết. Các tác giả đã xem xét phản ứng: $X + Y + Z \rightarrow \text{sản phẩm}$. Trước khi tạo thành sản phẩm, các phân tử X-Y và Z hình thành tổ hợp tạm thời sau: $X \cdots Y \cdots Z$ trong đó liên kết Y-Z đang được hình thành và liên kết X-Y đang bị phá vỡ. Trạng thái này Eyring gọi là phức hoạt động còn Polanyi và Evans gọi là trạng thái

chuyển tiếp. Khi Z tiến tới gần X-Y, liên kết Y-Z được hình thành và ở dạng bền, còn liên kết X-Y thì yếu dần tiến tới bị phá vỡ hoàn toàn. Khi đó có sự hình thành sản phẩm của phản ứng. Với ý tưởng như vậy nên phản ứng $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ có thể biểu diễn như sau:



Như vậy phức chất hoạt động không phải là một hợp chất hoá học bền, nó chỉ là trạng thái chuyển tiếp của các kiểu phân tử trong lúc phản ứng. Thuyết phức chất hoạt động giả thiết giữa phức chất hoạt động và các chất phản ứng nằm cân bằng với nhau. Cân bằng này tồn tại trong suốt quá trình phản ứng với hằng số cân bằng $k^\ddagger$. Phức chất hoạt động sau khi được hình thành sẽ phân huỷ với hằng số tốc độ $k_{\text{ph}}^\ddagger$ để tạo ra sản phẩm của phản ứng. Theo thuyết này phản ứng

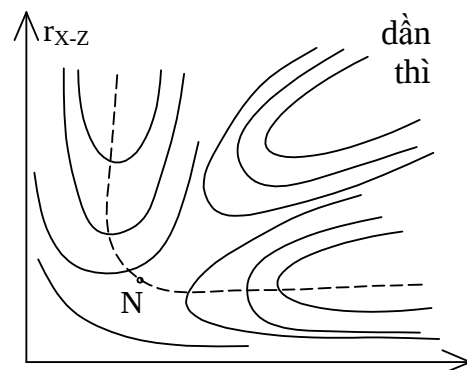
X-Y + Z sẽ có sơ đồ:



Năng lượng của hệ sẽ thay đổi khi Z tiến tới gần X-Y. Giả sử sự tấn công của Z vào X-Y là thẳng hàng $\rightarrow$ như vậy sẽ tốn ít năng lượng.

Khi Z tiến tới gần X-Y thì lực đẩy xuất hiện và tăng lên đến thời điểm nào đó X-Y chưa đứt hẳn, Y-Z đang hình thành đó là phức hoạt động. Lúc đó năng lượng của hệ cao nhất (N). Sau khi liên kết X-Y đứt hẳn và liên kết Y-Z được hình thành, r_2 không đổi, r_1 tăng vô cùng và năng lượng của hệ giảm dần ứng với sự hình thành sản phẩm.

Như vậy theo sơ đồ trên mặt phẳng năng lượng là hàm của r_1, r_2 . Năng lượng của hệ ở mỗi thời điểm phụ thuộc vào tương quan r_1, r_2 . Mặt phẳng đó là tập hợp những đường thẳng năng lượng của hệ ứng với từng thời điểm khác nhau. Trên cơ sở xây dựng được bề mặt thế năng thì xây dựng được đường phản ứng sau: (hình vẽ bên).



2. Cơ sở tính k:

Tại 1 thời điểm nào đó trong 1 đơn vị thể tích của hệ, nồng độ phức chất trung gian là $C^\ddagger$. Nếu gọi τ là thời gian sống trung bình của phức chất hay là thời gian để phức chất vượt qua 1 chiều rộng δ của hàng rào thế năng. Thì theo định nghĩa, tốc độ phản ứng sẽ là:

$$W = \frac{C^\ddagger}{\tau} \quad (1)$$

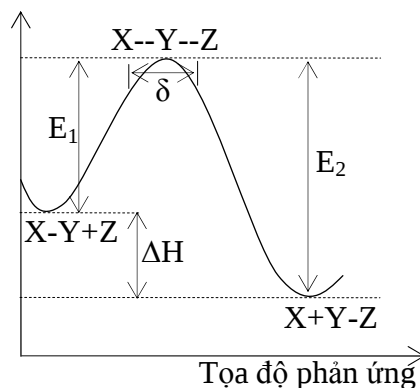
$$\text{Trong đó: } C^\ddagger = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \delta \cdot \frac{Z^\ddagger}{Z_{\text{X-Y}} Z_{\text{Z}}} \cdot e^{-E/RT} \cdot C_{\text{X-Y}} \cdot C_{\text{Z}} \quad (2)$$

Với: m: khối lượng hạt.

k: là hằng số Boltzmann.

h: hằng số Planck.

δ : chiều rộng của hàng rào thế năng.



E: năng lượng hoạt hoá của phức chất hoạt động.

C_{XY} , C_Z : nồng độ chất đầu.

Z_{XY} , Z_Z : tổng thống kê các chất đầu.

C: tổng thống kê phức chất hoạt động.

- Nếu gọi $\bar{v}_x$ là tốc độ trung bình của hạt (phân tử) chuyển dọc theo hướng toạ độ phản ứng trong khoảng δ thì khi đó thời gian τ sẽ được tính là:

$$\tau = \frac{\delta}{\bar{v}_x} \quad (3)$$

Trong đó:
$$\bar{v}_x = \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

Thay (4) vào (3)
$$\rightarrow \tau = \delta \left(\frac{2\pi m}{kT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

Thay (5), (2) vào (1) ta có:

$$W = \frac{kT}{h} \cdot \frac{Z^\ddagger}{Z_{XY} \cdot Z_Z} \cdot e^{-E/RT} \cdot C_{XY} \cdot C_Z \quad (6)$$

Biểu thức (6) là một trong những công thức cơ bản của phương pháp phức chất hoạt động. Tuy nhiên nếu theo công thức này thì đã thừa nhận chất đầu đi qua hàng rào thế năng thành sản phẩm và không có chiều ngược lại. Thực tế nếu phản ứng tạo thành sản phẩm có năng lượng đủ lớn thì phản ứng ngược lại có thể xảy ra bằng cách chuyển qua trạng thái chuyển tiếp để trở về trạng thái đầu. Khả năng này chỉ mất đi khi hệ cung cấp 1 phần năng lượng cho các phân tử khác và bị mất hoạt tính. Khi đó năng lượng E của hệ nhỏ hơn $E^\ddagger$.

Thực ra mỗi hệ có 1 xác suất nào đó chuyển về trạng thái đầu. Xác suất này càng lớn nếu áp suất của hệ nhỏ (áp suất nhỏ làm giảm tương tác giữa 2 phân tử). Để đặc trưng cho khả năng chuyển về trạng thái đầu người ta đưa vào phương trình (6) hệ số chuyển χ (khapa). Khi đó:

$$W = \chi \frac{kT}{h} \cdot \frac{Z^\ddagger}{Z_{XY} \cdot Z_Z} \cdot e^{-E/RT} \cdot C_{XY} \cdot C_Z \quad (7)$$

Theo động học hình thức thì phản ứng $X - Y + Z$ có dạng bậc 2 nên phương trình động học của nó là:

$$W = k_2 \cdot C_{XY} \cdot C_Z \quad (8)$$

So sánh (7) và (8) ta có:
$$k_2 = \chi \frac{kT}{h} \cdot \frac{Z^\ddagger}{Z_{XY} \cdot Z_Z} \cdot e^{-E/RT} \quad (9)$$

Biểu thức (9) là biểu thức tính hằng số tốc độ theo phương pháp phức chất hoạt động.

* Tính hằng số tốc độ qua đại lượng nhiệt động:

Theo phương trình đẳng nhiệt của phản ứng hoá học mô tả qua tổng thống kê với việc tạo thành phức chất hoạt động từ các chất đầu ta có:

$$\Delta G_0^\ddagger = -RT \ln \frac{Z^\ddagger}{Z_{XY} \cdot Z_Z} + RT \ln \frac{C^\ddagger}{C_{XY} \cdot C_Z} + E \quad (10)$$

Ở điều kiện chuẩn tức là khi $C_{X-Y} = C_Z = C^\square = 1 \text{ mol/l}$ thì ta có:

$$\Delta G_0^\ddagger = -RT \ln \frac{Z^\ddagger}{Z_{XY} \cdot Z_Z} + E \quad (11)$$

$$\text{Thay vào (9) ta có: } k_2 = \chi \frac{kT}{h} \cdot e^{-\Delta G_0^\ddagger / RT} \quad (12)$$

Thuyết phức hoạt động giả thiết phức hoạt động ở trạng thái cân bằng thống kê với các chất phản ứng. Theo nhiệt động học ta có:

$$\Delta G_0^\ddagger = -RT \ln k^\ddagger = \Delta H_0^\ddagger - T\Delta S_0^\ddagger \quad (13)$$

Trong đó: $k^\ddagger = \frac{C^\ddagger}{C_{XY} \cdot C_Z}$ là hệ số cân bằng giữa phức và chất đầu

$\Delta H_0^\ddagger$, $T\Delta S_0^\ddagger$ là entanpi hoạt hoá và entropi hoạt hoá

Thay (13) vào (12) ta được:

$$k_2 = \chi \frac{kT}{h} \cdot k^\ddagger = \chi \frac{kT}{h} \cdot e^{-\left(\frac{\Delta H_0^\ddagger - T\Delta S_0^\ddagger}{RT}\right)} = \chi \frac{kT}{h} \cdot e^{\frac{\Delta H_0^\ddagger}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}} \quad (14)$$

Logarit hoá hai vế của (14) rồi đạo hàm theo T ta có:

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{\Delta H_0^\ddagger}{RT^2} + \frac{1}{T} = \frac{\Delta H_0^\ddagger + RT}{RT^2} \quad (15)$$

Khi so sánh (15) với phương trình Arêniút: $\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E}{RT^2}$ ta thấy:

$$\Delta H_0^\ddagger + RT = E \quad (16)$$

Trong nhiều phản ứng, giá trị năng lượng hoạt hoá $E \gg RT$ do đó có thể bỏ qua RT trong (16). Khi đó ta viết lại biểu thức (15) là: $\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E}{RT^2}$ Nghĩa là coi $\Delta H_0^\ddagger = E$

§9 PHẢN ỨNG TRONG DUNG DỊCH

I/ ĐẶC ĐIỂM CỦA PHẢN ỨNG TRONG DUNG DỊCH

Trong pha khí, các tiểu phân gần như chuyển động tự do và không tương tác gì với nhau. Trong khi đó trong dung dịch, sự tương tác giữa các tiểu phân là đáng kể, bản chất các lực này là rất khác nhau gồm lực tương tác phân tử, lực Vandecvan và các lực khác. Các lực này yếu hơn lực hóa trị và được phát sinh giữa các nguyên tử gần nhau. Lực tương tác phân tử gồm:

- Lực định hướng phát sinh ra giữa những phân tử có cấu tạo không đối xứng và do đó có momen lưỡng cực vĩnh cửu. Các lưỡng cực này sẽ định hướng ra sao cho hệ là thuận lợi nhất về mặt năng lượng, tương tác đó dẫn đến sự hút tương hỗ giữa các phân tử.
- Lực cảm ứng phát sinh ra giữa các phân tử lưỡng cực và phân tử không có cực do kết quả phân cực hóa cảm ứng phân tử không phân cực trong trường tạo nên bởi phân tử có cực.
- Lực khuếch tán gây ra do những lưỡng cực tức thời xuất hiện trong nguyên tử và phân tử do chuyển động của e và cùng làm cho các tiểu phân hút nhau.

- Liên kết Hidro được coi như 1 liên kết dị cực xuất hiện do tương tác lưỡng cực bằng lưỡng cực giữa 2 liên kết phân cực mạnh thuộc các phân tử khác nhau (hoặc thuộc cùng 1 phân tử). Sự phân cực này sẽ càng mạnh nếu hóa trị chính và phụ của hydro đều liên kết vào những nguyên tử âm điện mạnh

1/ Những đặc điểm chung

Trước hết dung môi ảnh hưởng đến chuyển động phân tử của chất phản ứng. Trong dung dịch các phân tử chất phản ứng đều bị bao quanh bởi từ 8-12 các phân tử dung môi ở khoảng cách gần nhất. Sự có mặt của dung môi một mặt làm tăng số va chạm chung trong dung dịch, tạo thuận lợi cho sự hoạt hóa phân tử, nhưng mặt khác cũng làm giảm tần số va chạm giữa các phân tử chất phản ứng. Người ta cho rằng tổng va chạm giữa các phân tử trong dung dịch lớn hơn trong pha khí khoảng 1000 lần. Do bị bao quanh bởi dung môi cho nên sau khi va chạm các phân tử vẫn ở gần nhau nên chúng lại tiếp tục va chạm giống như 2 tiểu phân được nhốt trong 1 lồng dung môi. Thời gian tồn tại của các phân tử trong dung dịch khoảng 10^{-11} s lớn hơn khoảng 1000 lần trong pha khí. Sự tồn tại lâu của các phân tử trong dung dịch gọi là hiệu ứng lồng.

2/ Ảnh hưởng của sự sonvat hóa lên phản ứng trong dung dịch

Khi chất tan được chuyển từ pha khí vào dung dịch lỏng thì các phân tử chất tan tương tác với các phân tử dung môi do đó làm tăng lực tương tác giữa các phân tử dung môi và làm thay đổi cấu trúc của nó. Hai yếu tố này làm thay đổi các yếu tố nhiệt động như G° , H° , S° , của các chất khi chuyển từ pha khí vào dung dịch. Biến thiên các đại lượng trên gọi là ΔG° , ΔH° , ΔS° , là năng lượng sonvathoas tiêu chuẩn, entanpi sonvat hóa và entropi sonvat hóa tiêu chuẩn.

Các phân tử trung hòa kỵ nước không thể tạo cầu hydro với các phân tử nước khi hòa tan, do có lực tương tác của chúng với các phân tử lưỡng cực yếu. Các hợp chất hữu cơ trung hòa bị sonvat hóa mạnh hơn trong dung môi hữu cơ so với trong nước.

Các ion có tương tác mạnh với các phân tử nước do đó làm tăng sự định hướng của các phân tử nước do đó làm giảm mạnh entropi. Bằng thực nghiệm người ta thấy rằng các anion bị sonvats hóa trong nước mạnh hơn các cation tương đương về kích thước. Các ion đơn bị bao quanh bởi lớp khí quyển sonvat hóa. Các ion đơn bao quanh bởi 1 lớp khí quyển sonvat hóa. Các phân tử dung môi bao bọc gần nhất (trực tiếp) ion sonvat hóa tạo ra lớp sơ cấp. Những phân tử dung môi liên kết yếu hơn hoặc mạnh hơn do kết quả của tương tác ion, dipole, tương tác cho nhận, cầu hydro sẽ được định hướng mạnh hơn trong dung dịch so với trong dung môi nguyên chất. Tiếp theo ở xa hơn là lớp sonvat hóa thứ cấp. Hai lớp sonvat hóa này che chắn trường điện tích của ion nên không định hướng bình thường như các phân tử dung môi khác. Ở vùng xa hơn nữa xuất hiện sự phân cực của dung môi. Những điều nêu trên là nguyên nhân gây ra sự phá vỡ cấu trúc bình thường của dung môi và của các ion có mặt trong dung dịch.

Sonvat hóa đã làm thay đổi tốc độ phản ứng khi chuyển pha khí vào dung dịch. Tốc độ phản ứng phụ thuộc vào khả năng sonvat hóa của các ion mà khả năng này phụ thuộc vào bản chất của các dung môi. Ví dụ: nước, methanol, formamit sonvat hóa mạnh cả cation và anion, axetonitril sonvat hóa mọi ion, dimetyl formamit, dimetyl axetamit, dimetyl sunfoxit sonvat hóa mạnh cation nhưng sonvat hóa yếu cation....

Ảnh hưởng của sự sonvat hóa đôi khi vượt xa ảnh hưởng của hằng số điện môi (khả năng hòa tan của chất điện ly trong axit xianhidric($\epsilon = 113$) ở 22°C lại kém hơn trong nước ($\epsilon = 81$). Rõ ràng đây là sự son vat hóa đặc thù đã có ảnh hưởng quyết định.

3/ Ảnh hưởng của áp suất lên tốc độ phản ứng

Trong pha khí, ảnh hưởng của áp suất lên tốc độ phản ứng tương tự như ảnh hưởng của nồng độ. Ở nhiệt độ không đổi tốc độ phản ứng viết theo áp suất có thể viết như sau: $V = K \cdot P_1^{n_1} \cdot P_2^{n_2} \dots$

Đối với phản ứng trong dung dịch, do sự hainhf thành phức chất hoạt động kèm theo sự thay đổi thể tích . Biến thiên thể tích Δv^* gây ra khi chuyển chất phản ứng vào phức chất hoạt động được gọi là thể tích hoạt hóa . Đối với phản ứng



Thể tích hoạt động được xác định $\Delta v^* = V^* - (V_A + V_B)$. Trong đó V^* là thể tích mol riêng phần của phức chất hoạt động, V_A , V_B là thể tích mol của chất A và của chất B.

CHƯƠNG 4: QUANG HOÁ HỌC

§1 PHẢN ỨNG QUANG HOÁ

1. Đặc điểm chung:

Là phản ứng xảy ra do tác dụng của ánh sáng, chủ yếu là ánh sáng nhìn thấy (khả biến) có bước sóng từ $2000 \div 8000 \text{Å}$. Các phản ứng đó có thể thực hiện trong pha khí, lỏng hoặc rắn. Đó là những phản ứng phân huỷ hay tổng hợp, ôxy hoá khử, cộng, đime hoá, đồng phân hoá,

- Các phản ứng quang hoá đều diễn ra phức tạp, nhiều giai đoạn nối tiếp nhau, có cơ chế dây chuyền và chỉ thực sự là quang hoá ở giai đoạn đầu (sơ cấp) còn các quá trình thứ cấp khác là những phản ứng nhiệt bình thường không có sự tham gia trực tiếp của ánh sáng.

- Đa số các phản ứng quang hoá xảy ra với $\Delta G < 0$, nghĩa là nếu không có tác dụng của ánh sáng thì phản ứng vẫn có khả năng nhiệt động tự diễn ra trong những điều kiện đã cho.

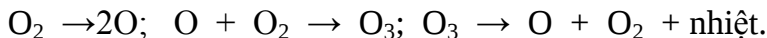
Ví dụ: $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ ở 25°C trong tối nó không xảy ra với tốc độ quan sát được vì nó bị kìm hãm về mặt động học (do năng lượng hoạt hoá cao), tuy rằng về mặt nhiệt động học nó có $\Delta G < 0$. Khi đưa ra ánh sáng mặt trời ở 25°C hỗn hợp $\text{Cl}_2 + \text{H}_2$ phản ứng dữ dội và có thể nổ. Ánh sáng giữ vai trò kích thích góp phần làm tăng năng lượng hoạt hoá, nhờ vậy mà phản ứng xảy ra ở nhiệt độ thấp.

Một số ví dụ về phản ứng quang hoá: $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$, dưới tác dụng của bức xạ tử ngoại gần: ($\lambda = 200 \text{ nm}$; $1 \text{ nm} = 10^{-7} \text{ cm} = 10^{-9} \text{ m}$).

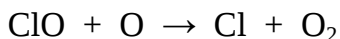
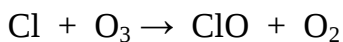
- Phản ứng quang phân Axeton ở trạng thái hơi dưới tác dụng của bức xạ $\lambda = 313 \text{ nm}$:



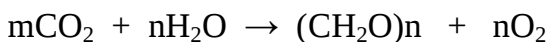
- Sự hấp thụ bức xạ tử ngoại tạo ra chu trình ozon ở tầng bình lưu của khí quyển:



Các chất hữu cơ chứa clo, flo như: CF_3 (CFC - 11) và CF_2Cl_2 (CFC - 12) viết tắt chung là các chất CFC do con người thải vào khí quyển bị quang phân tạo ra nguyên tử Cl. Sự phá huỷ tầng ozon do các chất CFC xảy ra như sau: $\text{CF}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CF}_2\text{Cl} + \text{Cl}$.



- Phản ứng tổng hợp hydratcacbon (các gluxit) từ CO_2 và H_2O dưới tác dụng của ánh sáng mặt trời do thực vật xanh thực hiện.



Các phản ứng trên có năng lượng hoạt hoá từ $45 \div 400 \text{ kJ/mol}$.

2). Các giai đoạn của phản ứng quang hoá học: có 3 giai đoạn:

a) Giai đoạn hấp thụ proton:

Phân tử chuyển từ trạng thái cơ bản lên trạng thái kích thích có năng lượng cao.

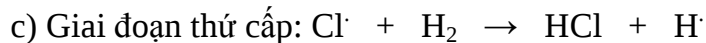
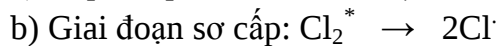
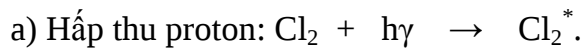
b) Giai đoạn quang hoá sơ cấp:

Các phân tử bị kích thích tham gia trực tiếp vào phản ứng.

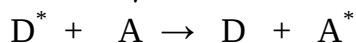
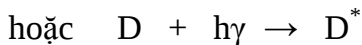
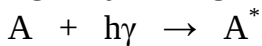
c) Giai đoạn quang hoá thứ cấp: (giai đoạn phản ứng tối).

Trong giai đoạn này các sản phẩm của giai đoạn sơ cấp tham gia phản chuyển hoá các phân tử chất phản ứng còn lại.

Ví dụ: Phản ứng $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$, gồm các giai đoạn sau:



Trong phản ứng quang hoá phân tử chất phản ứng có thể hấp thụ trực tiếp hoặc gián tiếp photon để chúng chuyển sang trạng thái kích thích.



D gọi là chất cảm quang.

3) Sự hấp thụ ánh sáng trong môi trường đồng thể - Định luật LAMBE – BIA:

Khi chiếu một chùm tia đơn sắc song song có bước sóng λ qua lớp mỏng dl của một môi trường đồng thể thì cường độ ánh sáng từ I đến còn I – dI, khi đó dI là năng lượng ánh sáng được hấp thụ mỗi giây trên 1 cm^2 của tiết diện ngang của lớp vô cùng mỏng đó.

$$\frac{dI}{I} = -\epsilon.n.dl \quad (1)$$

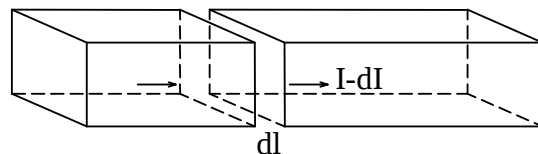
Trong đó: n: Số phân tử chất hấp thụ ánh sáng trong môi trường đồng thể.

ϵ : Hệ số hấp thụ hay hệ số tắt phân tử.

Lấy tích phân (1) ta có:

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = \int_0^l \epsilon.n.dl = -\epsilon.n \int_0^l dl \Leftrightarrow \ln \frac{I}{I_0} = -\epsilon.n.l$$

Hay $I = I_0.e^{-\epsilon.l.n}$ hay $I = I_0.e^{-\epsilon.c.l}$, (C: nồng độ mol/l).



§ 2 NHỮNG ĐỊNH LUẬT CƠ BẢN CỦA QUANG HOÁ HỌC

1. Định luật Grotut – Drepe: “Chỉ có những ánh sáng nào được hấp thụ bởi hệ phản ứng mới có thể gây nên được sự biến đổi hoá học”. Tuy nhiên cần hiểu thêm là: sự hấp thụ ánh sáng là điều kiện cần cho mọi phản ứng quang hoá học, nó không phải là điều kiện đủ bởi vì 1 bức xạ có thể bị hấp thụ mà không gây nên biến đổi hoá học.

2. Định luật Van - Hốp: “Lượng chất biến đổi quang hoá học tỷ lệ với năng lượng ánh sáng được hấp thụ”.

Theo Van - Hốp: $-dC = \text{const}.\Delta I.dt$ (1)

Trong đó ΔI là năng lượng ánh sáng đơn sắc được hấp thụ trong 1 cm^3 trong 1 giây. $\Delta I = \frac{(I_0 - I)}{l}$, ($l = 1$) $\rightarrow \Delta I = I_0 - I$.

Từ (1) suy ra tốc độ phản ứng quang hoá học là:

$$V = -\frac{dC}{dt} = \text{const}.\Delta I \quad (\text{với } \Delta I = I_0 - I = I_0(1 - e^{-\epsilon.c.l}))$$

$$= \text{const}.I_0(1 - e^{-\epsilon.c.l}) \quad (2), \quad (\text{với } l = 1 \text{ cm}).$$

(1), (2) là công thức toán học của định luật Van - Hốp.

3. Định luật đương lượng quang hoá của Anhstanh: “ nếu ánh sáng gây ra biến đổi hoá học thì mỗi lượng tử được hấp thụ gây ra sự biến đổi của 1 phân tử chất phản ứng”.

Như vậy 1 mol photon hay 1 mol lượng tử ánh sáng được gọi là 1 Anhstanh có năng lượng bằng: $E = N.h\nu = N.hc/\lambda$. ($N = 6,023.10^{23}$ số Avogadro; $h = 6,625.10^{-34}$ J.s: hằng số Planck).

$\nu = c/\lambda$ là tần số của bức xạ và λ là độ dài sóng của bức xạ.

Năng lượng của 1 Anhstanh ở các độ dài sóng khác nhau thì có giá trị khác nhau:

λ (Å)	Vùng phổ	$E = N.h\nu = N.hc/\lambda$
1000	Tử ngoại	1193 KJ/mol
2000	Tử ngoại	598 KJ/mol
3000	Tử ngoại	398 KJ/mol
4000	Tím	299 KJ/mol
5000	Lục, lam	239,2 KJ/mol
6000	Da cam	199,3 KJ/mol
7000	Đỏ	171 KJ/mol
8000	Hồng ngoại rất gần	149,5 KJ/mol

Bức xạ tím trong vùng khả kiến có $E = 298,9$ KJ/mol hoạt động còn bức xạ đỏ $E = 154,7$ KJ/mol kém hoạt động nhất, do vậy các vật liệu nhiếp ảnh kém nhạy như giấy ảnh, phim ảnh có thể để ngoài ánh sáng đỏ vẫn không bị phá huỷ.

4. Động học của phản ứng quang hoá học:

a) Hiệu suất lượng tử:

Thực nghiệm chứng tỏ rằng: Trong nhiều trường hợp số phân tử chuyển hoá trong phản ứng quang hoá không bằng số lượng tử mà hệ đã hấp thụ. Vì thế để đặc trưng cho phản ứng quang hoá học người ta đưa ra khái niệm hiệu suất lượng tử γ :

$$\gamma = (\text{Số phân tử chất đã phản ứng})/(\text{Số photon đã hấp thụ})$$

$$\gamma = (\text{Số mol chất đã phản ứng})/(\text{Số Anhstanh đã hấp thụ})$$

$$\gamma = \frac{n_p}{n_h} = \frac{n_p}{\frac{Q}{h\nu}}$$

Trong đó: - n_p : là số phân tử đã phản ứng trong 1 đơn vị thời gian

- n_h : là số photon ánh sáng đã hấp thụ. $Q = I_0.(1 - e^{-\epsilon nl})$

- $h\nu$: là năng lượng của 1 photon.

*/ $\gamma = 1$ Ví dụ: phân huỷ H_2S trong benzen; $C_6H_{12} + Br_2 \rightarrow$ sản phẩm

*/ $\gamma < 1$ Ví dụ: $C_6H_6 + Br_2 \rightarrow C_6Br_6$

*/ $\gamma > 1$ Ví dụ: phân huỷ NO_2 ; $H_2 \rightarrow H_2 + I_2$

*/ $\gamma \gg 1$ Ví dụ: $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ có $\gamma = 10^5$

- Theo định luật đương lượng quang hoá thì hiệu suất lượng tử phải bằng 1. Tuy nhiên trong thực tế có nhiều sai lệch. Điều đó không có nghĩa là định luật quang hoá không đúng. Thực nghiệm cho thấy phản ứng quang hoá xảy ra 3 giai đoạn, trong đó ở giai đoạn sơ cấp

mỗi phản ứng biến đổi là do hấp thụ trực tiếp một lượng tử bức xạ, giai đoạn này γ luôn bằng 1. Sau giai đoạn sơ cấp thường xảy ra giai đoạn thứ cấp, các giai đoạn này không cần nhận năng lượng của bức xạ mà phản ứng vẫn xảy ra nhờ các sản phẩm của giai đoạn sơ cấp ở trạng thái hoạt động tiếp tục phản ứng với các phân tử chất đầu, do vậy $\gamma > 1$. Những trường hợp $\gamma < 1$ là do trong quá trình phản ứng năng lượng hấp thụ bị tiêu thụ vào những quá trình phụ nào đó....

5. Động học của phản ứng quang hoá:

Khi chú ý đến hiệu suất lượng tử, tốc độ phản ứng quang hoá viết như sau:

$$V = \frac{dn_p}{dt} = \frac{\gamma}{hv} I_0 (1 - e^{-\epsilon I_0 l}) = \frac{\gamma}{hv} Q$$

Đây là biểu thức tổng quát đối với phản ứng quang hoá.

6. Một số quá trình quang hoá trong tự nhiên và trong kỹ thuật:

a) Sự phát huỳnh quang, lân quang:

Khi e^- chuyển lên mức năng lượng cao hơn, nó có thể quay về mức ban đầu và phát ra bức xạ có tần số đúng bằng tần số mà nó hấp thụ hoặc mất đi 1 phần năng lượng và trong trường hợp này khi quay trở về mức năng lượng ban đầu nó phát ra ánh sáng có λ lớn hơn. Thời gian sống của các phân tử bị kích thích khoảng $10^{-9} \div 10^{-7}$ giây, có khi lớn hơn nhiều. Sự phát ra ánh sáng như vậy được gọi là sự phát huỳnh quang. Có nhiều chất phát huỳnh quang: CF_2 , eroxin, florexin, diệp lục tố, hơi natri, Hg, I_2 ,....

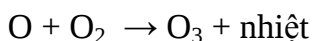
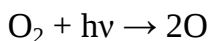
Sự phát lân quang xảy ra khi electron bị kích thích chuyển sang mức năng lượng mà từ đó nó không thể trở về trạng thái cơ bản được. Theo cơ học lượng tử quá trình chuyển hoá như thế là không được phép. Nếu sau khi nhận năng lượng hoá học nào đó e^- chuyển qua mức năng lượng cao hơn thì nó có thể trở về trạng thái cơ bản đồng thời phát ra lượng tử ánh sáng. Nói chung hiện tượng lân quang dài hơn hiện tượng huỳnh quang.

Sự phát lân quang thường gặp ở chất rắn hơn là chất lỏng và khí ví dụ các sunfua kim loại kiềm thổ.

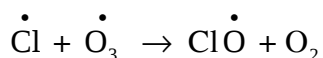
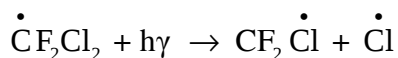
Hiện tượng phát huỳnh quang và lân quang được ứng dụng làm sơn màu, sơn phản quang...

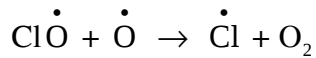
b. Sự hình thành và phá huỷ tầng ozôn:

Oxy hấp thụ bức xạ tử ngoại ở $\lambda = 207 \div 253,7 \text{ nm}$ đã tạo ra chu trình ozôn ở tầng bình lưu của khí quyển. Tầng ozôn này bảo vệ trái đất bảo vệ trái đất khỏi tác hại của nhiều tia tử ngoại mạnh. Chu trình hình thành và phân huỷ ozôn như sau:



Nếu không có yếu tố nào tác động thì lượng O_3 trong tầng bình lưu không đổi. Tuy nhiên các hợp chất hữu cơ chứa F, Cl như CF_2Cl_2 ; CF_3Cl ... do con người thải vào khí quyển bị phân quang tạo ra Cl. Những nguyên tử Cl này là nguyên nhân gây ra lỗ hổng tầng O_3 theo cơ chế sau:

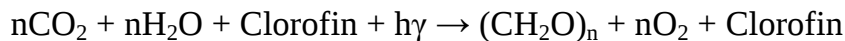




c. Sự quang hợp:

Thực vật xanh (cây, cỏ, rêu, tảo...) hấp thụ CO_2 và H_2O dưới tác dụng của ánh sáng mặt trời tổng hợp ra các hydratcacbon (đường, tinh bột, xenlulo...) và giải phóng ra O_2 . Phản ứng quang hợp của thực vật chỉ có thể xảy ra do tác dụng của ánh sáng nhìn thấy có $\lambda = 4000\text{\AA} \div 7000\text{\AA}$. CO_2 và H_2O là những chất không màu nên chúng không hấp thụ được bức xạ này. Tuy nhiên trong thực vật xanh có Clorofin (chất diệp lục) là hợp chất hữu cơ phức tạp chứa Mg (có màu xanh lục). Clorofin hấp thụ bức xạ mặt trời ($4000\text{\AA} \div 7000\text{\AA}$) và sau đó nhường năng lượng cho CO_2 và H_2O qua va chạm phân tử để thực hiện phản ứng quang hợp nói trên. Vậy phản ứng quang hợp là phản ứng cảm quang.

Phản ứng viết ở dạng tổng quát

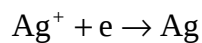
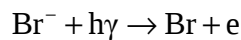


Sản phẩm $(\text{CH}_2\text{O})_n$ được giữ lại ở thực vật xanh. Nếu $n = 6$ thì đó là glucosơ, phản ứng thu nhiệt ($\Delta H = 470\text{KJ/mol}$)

Đến nay đã có nhiều cơ chế được đề nghị cho phản ứng quang hợp của cây xanh, song chưa có cơ sở nào đánh giá cơ chế nào là chắc chắn vì không biết được bản chất của hợp chất trung gian.

d. Quá trình về ảnh:

Phim ảnh là một màng Xenlulo được phủ một lớp mỏng gelatin trong đó có muối AgBr ở dạng hạt huyền phù mịn. Lớp gelatin và AgBr có tên gọi là nhũ tương ảnh. Khi phim bị chiếu sáng xảy ra phản ứng quang hoá:



Thực chất khi nháy (chụp) chỉ một lượng nhỏ ánh sáng lọt qua máy ảnh đủ để tạo ra mầm (hạt) Ag cực mịn ban đầu. Khi tráng phim tiến hành trong tối hoặc ánh sáng đỏ, phim được nhúng vào một dung dịch chất khử hữu cơ (ví dụ: hydroquinon) là chất hiện hình. Lúc này phản ứng khử: $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}$ xảy ra dễ dàng tại chỗ đã có các mầm (hạt) Ag mịn tạo ra ở phản ứng (1). Như vậy chỗ nào trên phim nhận được ánh sáng khi chụp thì trong quá trình tráng phim sẽ có nhiều hạt bạc được tạo thành (đen). Trong quá trình hãm tiếp theo, phần AgBr không bị khử thành kim loại sẽ được hoà tan trong dung dịch hãm là hyposunfitnatri (Thiosunfatnatri) tạo thành phức Thiosunfat bạc hoà tan. $\text{AgBr} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^{3-} + \text{Br}^-$

Kết quả nhận được phim âm bản là hình ngược của vật thể về độ đậm nhạt của tông màu.

Cũng như phim, giấy ảnh được phủ 1 lớp nhũ tương ảnh, để nhận được ảnh thực người ta cho ánh sáng đi qua phim trước khi tác dụng lên giấy ảnh. Sau khi rửa và định hình như trên ta nhận được hình ảnh thực của vật thể (ảnh dương bản). Quy trình này chỉ cho ảnh đen trắng, còn ảnh màu thì sẽ có quy trình khác.

CHƯƠNG 5. PHẢN ỨNG DÂY CHUYỀN.

§1 ĐỊNH NGHĨA, KHÁI NIỆM PHẢN ỨNG DÂY CHUYỀN

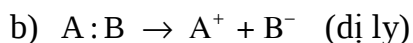
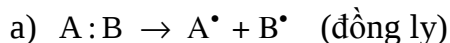
1. Gốc tự do:

Gốc tự do là nguyên tử hoặc tập hợp nguyên tử trung hoà về điện và có e^- không ghép đôi do đó có hoá trị tự do. Gốc mang $1e^-$ lẻ gọi là gốc đơn $R^\bullet$; gốc mang $2e^-$ lẻ không ghép đôi gọi là gốc kép $R^{\bullet\bullet}$.

Ví dụ: Gốc đơn: $H^\bullet$, $Na^\bullet$, $CH_3^\bullet$, $C_2H_5^\bullet$

Gốc kép: O, Se,

2. Sự tạo thành gốc tự do: Là do sự phân ly đồng cực (đồng ly) liên kết hoá học dưới tác dụng của: nhiệt, quang, bức xạ, phóng điện hay phản ứng hoá học.

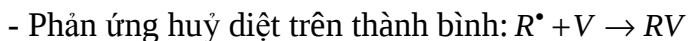
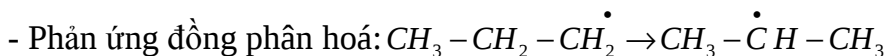
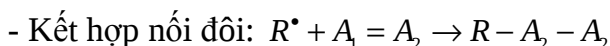
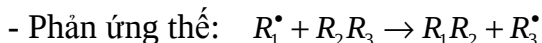


Xét từng phân tử riêng biệt thì sự đồng ly dễ xảy ra hơn so với dị ly vì sự dị ly phải tiêu tốn thêm năng lượng để tách 2 ion A^+ , B^- . Vì vậy phản ứng gốc tự do thường xảy ra trong pha khí.

- Trong dung dịch thì ngược lại, vì các phân tử ở cạnh nhau có tác dụng làm phân cực lẫn nhau, ngoài ra do hằng số điện môi của dung dịch cao làm giảm sức hút của các ion ngược dấu cho nên sự dị ly có thể xảy ra thuận lợi hơn so với đồng ly. Do vậy phản ứng ion thường gặp trong dung dịch.

- Hoạt tính các gốc tự do phụ thuộc vào cấu trúc phân tử và độ linh động của e^- độc thân. Ví dụ gốc $CH_3^\bullet$ rất hoạt động còn gốc $(C_6H_5)_3C^\bullet$ kém hoạt động vì e^- bị phân tán vào hệ liên hợp của các nhân benzene.

3. Các loại phản ứng điển hình của gốc tự do:

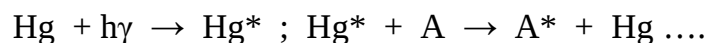
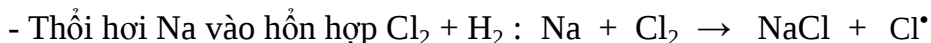


Trong phản ứng kết hợp và phản ứng huỷ diệt trên thành bình không còn gốc tự do, V là gốc tự do của thành bình.

4. Cơ chế của phản ứng dây chuyền:

a) Giai đoạn khơi mào mạch dây chuyền:

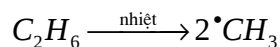
Đó là giai đoạn tạo ra những gốc tự do đầu tiên cho hệ từ những phân tử trung hoà. Quá trình khơi mào có thể thực hiện bằng khơi mào quang hoặc nhiệt. Ví dụ: $Cl_2 + h\nu \rightarrow 2Cl^\bullet$



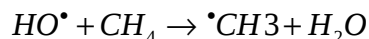
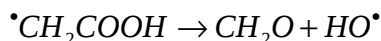
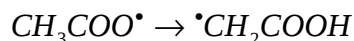
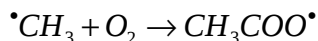
b) Giai đoạn phát triển mạch:

Đó là những giai đoạn sơ cấp của phản ứng dây chuyền vẫn giữ nguyên hoá trị tự do nhưng xảy ra sự phân huỷ chất đầu và tạo thành sản phẩm:

Ví dụ: phản ứng oxy hoá metan:



Sau đó



Hoặc trong phản ứng clo hoá hydro: $Cl_2 + h\nu \rightarrow 2Cl \cdot$ Khởi mào $\left. \begin{array}{l} Cl \cdot + H_2 \rightarrow HCl + H \cdot \\ H \cdot + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl \cdot \end{array} \right\}$ phát

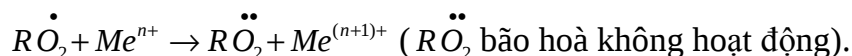
triển mạch

c) Giai đoạn ngắt mạch:

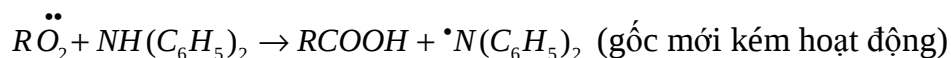
Những giai đoạn của phản ứng dây chuyền làm mất hoá trị tự do gọi là phản ứng đứt mạch dây chuyền. Có nhiều nguyên nhân làm cho gốc tự do mất hoạt tính.

- Các gốc tự do va chạm vào thành bình: $H \cdot + V \rightarrow HV$. Kiểu đứt mạch này đóng vai trò quan trọng trong phản ứng dây chuyền khí ở áp suất thấp. Tốc độ đứt mạch dây chuyền phụ thuộc vào vật liệu bình, điều kiện gia công và trạng thái bề mặt bình phản ứng....ví dụ:

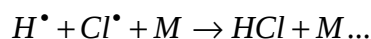
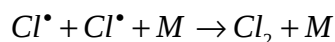
- Gốc tự do tương tác với các hợp chất của kim loại chuyển tiếp:



- Gốc tự do tương tác với nguyên tử hoặc phân tử bão hoà hoá trị:



- Các gốc tự do tác dụng với nhau:

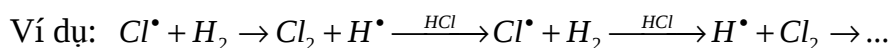


§2 ĐỘNG HỌC CỦA PHẢN ỨNG DÂY CHUYỀN

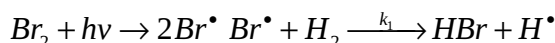
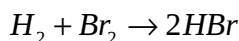
Tuỳ thuộc vào sự xuất hiện của tiểu phân hoạt động mà phản ứng dây chuyền xảy ra theo kiểu dây chuyền thẳng hoặc dây chuyền phân nhánh.

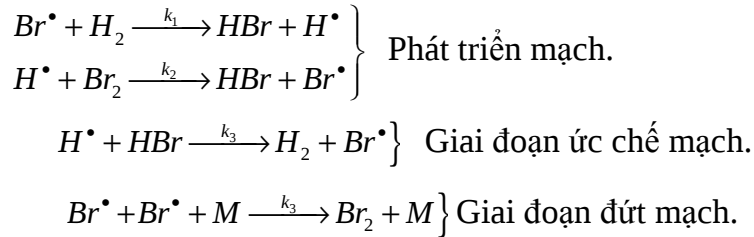
1. Động học của phản ứng dây chuyền thẳng (không phân nhánh):

phản ứng dây chuyền không phân nhánh là loại phản ứng mà mỗi trung tâm hoạt động mất đi chỉ xuất hiện một trung tâm hoạt động mới.

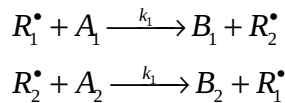


Hoặc phản ứng Brom hoá Hydro:





- Mất xích dây chuyền là tập hợp những phản ứng mất và tái sinh gốc tự do để tạo sản phẩm. Các phản ứng dây chuyền không phân nhánh xảy ra sự phân huỷ chất đầu và tạo thành sản phẩm ở giai đoạn phát triển mạch. Trong trường hợp này tốc độ của phản ứng dây chuyền theo một cấu tử nào đó bằng tốc độ của giai đoạn phát triển mạch mà trong đó xảy ra sự phân huỷ và tạo thành gốc này. Như vậy, một cách tổng quát ta có phản ứng ở giai đoạn phát triển mạch:



Tốc độ dây chuyền tính theo các cấu tử: A_1, A_2, B_1, B_2 sẽ là:

$$- \frac{d[A_1]}{dt} = k_1 [R_1^\bullet] [A_1] = \frac{d[B_1]}{dt} \quad \text{(a)}$$

$$- \frac{d[A_2]}{dt} = k_2 [R_2^\bullet] [A_2] = \frac{d[B_2]}{dt} \quad \text{(b).}$$

Tốc độ phản ứng dây chuyền phụ thuộc vào nồng độ gốc tự do. Ở đây nồng độ gốc tự do phụ thuộc vào giai đoạn khơi mào và giai đoạn dứt mạch (vì giai đoạn dứt mạch nồng độ gốc ổn định). Số gốc sinh ra trong giai đoạn khơi mào thì bị mất đi trong giai đoạn dứt mạch.

Nếu gọi: W_0 là tốc độ khơi mào tạo ra gốc tự do $R_1^\bullet$.

W_1, W_2 là tốc độ giai đoạn dứt mạch (huỷ diệt $R_1^\bullet; R_2^\bullet$).

Ta có biến thiên nồng độ gốc tự do:

$$\frac{d[R_1^\bullet]}{dt} = W_0 - k_1 [R_1^\bullet] [A_1] + k_2 [R_2^\bullet] [A_2] = W_1 \quad \text{(c)}$$

$$\frac{d[R_2^\bullet]}{dt} = k_1 [R_1^\bullet] [A_1] - k_2 [R_2^\bullet] [A_2] = W_2 \quad \text{(d).}$$

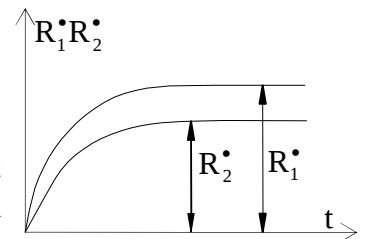
Vì $R_1^\bullet, R_2^\bullet$ có hoạt tính cao nên sau một thời gian nào đó có thể xem nồng độ của nó là không đổi (ổn định) nên ta có thể viết:

$$\frac{d[R_1^\bullet]}{dt} = 0; \quad \frac{d[R_2^\bullet]}{dt} = 0$$

Cộng (c) với (d) ta có: $W_0 = W_1 + W_2$

Như vậy ở điều kiện ổn định tốc độ khơi mào bằng tốc độ dứt mạch theo các tiểu phân hoạt động. Nếu trong quá trình dứt mạch chỉ xảy ra với một loại tiểu phân (1 gốc) thì đó là dứt mạch bậc 1:

$$W_0 = W_i = k[R_i^\bullet] \rightarrow [R_i^\bullet] = W_0 / k$$



Khi đó tốc độ phản ứng dây chuyền theo cấu tử A_i sẽ là:

$$-\frac{d[A_i]}{dt} = \frac{d[B_i]}{dt} = k_i [R_i^\bullet] [A_i] = k_i W_0 / k$$

- Nếu quá trình đứt mạch có 2 gốc tham gia thì ta có đứt mạch bậc 2. Khi đó:

$$W_0 = W_i = k[R_i^\bullet]^2 \rightarrow R_i^\bullet = \sqrt{W_0 / k}$$

Khi đó tốc độ dây chuyền theo cấu tử A_i sẽ là:

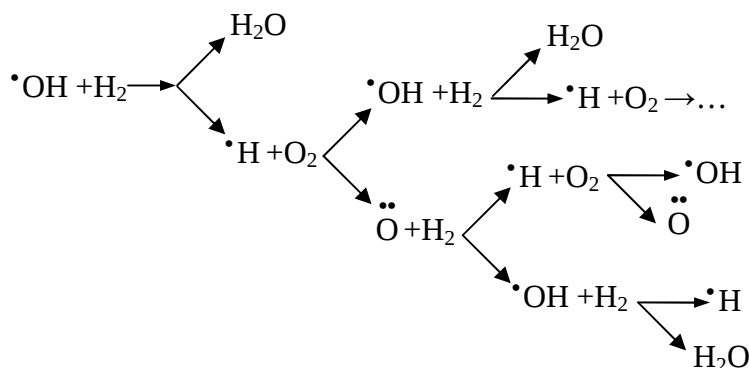
$$-\frac{d[A_i]}{dt} = \frac{d[B_i]}{dt} = k_i [R_i^\bullet] [A_i] = k_i \sqrt{W_0 / k} [A_i]$$

Kết luận: phản ứng có bậc lẻ $\rightarrow$ phản ứng dây chuyền.

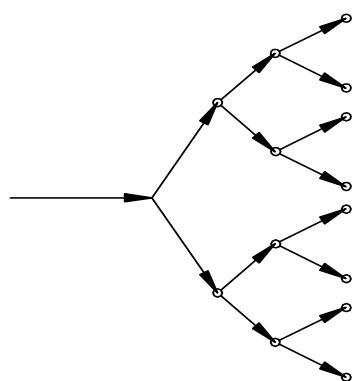
Xem ví dụ về động học của phản ứng dây chuyền thẳng (TK).

2. Phản ứng dây chuyền phân nhánh:

Phản ứng dây chuyền có giai đoạn phân nhánh mạch được gọi là phản ứng dây chuyền phân nhánh. Giai đoạn phát triển mạch sinh ra không phải 1 mà 2 hoặc nhiều hạt hoạt động mới. Giai đoạn phân nhánh mạch là giai đoạn biến đổi (gốc tự do) sản phẩm trung gian hoạt động của phản ứng và làm tăng số nguyên tử và gốc tự do. Ví dụ phản ứng oxy hóa hydro: $H^\bullet + O_2 \rightarrow HO^\bullet + \ddot{O}$ (giai đoạn phân nhánh mạch)



Sau đó $\ddot{O} + H_2 \rightarrow H^\bullet + HO^\bullet$ nên ta có thể mô tả quá trình dây chuyền phân nhánh như sau:



Từ chấm này đến chấm kia là một mắt mạch bằng một mắt xích của dây chuyền.

- Độ dài mạch dây chuyền được định nghĩa là: số lượng mắt xích từ lúc khơi mào đến lúc huỷ diệt gốc tự do.

Nếu gọi: γ : là số lượng mắt xích có trong một mạch dây chuyền.

τ : là thời gian sống của các gốc tự do có trong mạch.

N: là số gốc tự do có trong điều kiện ổn định.

Khi đó: $\tau \cdot \gamma$ là thời gian sống của các gốc có trong mạch. Sau 1

giây số gốc bị phân huỷ sẽ là: $n/\tau.\gamma$.

- Nếu gọi $\beta = 1/\gamma$ là xác suất đứt mạch thì khi đó tốc độ đứt mạch sẽ là: $n.\beta/\tau$
ta thấy tốc độ đứt mạch tỷ lệ với xác suất đứt mạch β .

- Nếu không có sự phân nhánh mạch thì biến thiên nồng độ gốc tự do sẽ là:

$$\frac{dn}{dt} = n_0 - n\beta / \tau \quad (n_0: \text{là nồng độ gốc tự do ban đầu})$$

- Nếu phản ứng có sự phân nhánh mạch thì gọi δ là xác suất phân nhánh. Khi đó biến thiên nồng độ gốc tự do sẽ là:

$$\frac{dn}{dt} = n_0 - \frac{n}{\tau}(\beta - \delta)$$

Đặt: $\beta / \tau = g$: thừa số đứt mạch.

$\delta / \tau = f$: thừa số phân nhánh.

Khi đó: $\frac{dn}{dt} = n_0 + n(f - g) = n_0 + n\varphi$, với $\varphi = (f - g)$. Tích phân phương trình này ta có:

$$\int_0^n \frac{dn}{n_0 + n} = \int_0^t dt \rightarrow n = \frac{n_0}{\varphi} (e^{\varphi t} - 1) \quad (1)$$

Có 3 trường hợp sau:

* $\varphi < 0$: Nếu $g > f$ thì từ (1) $\rightarrow n = \frac{|n_0|}{\varphi}$

* $\varphi = 0$: Nếu $g = f$ thì từ (1) $\rightarrow \varphi = 0 \rightarrow n = \frac{n_0}{\varphi} (e^{\varphi t} - 1)$ vô định nên giải theo điều kiện đầu:

$$t = 0 \rightarrow n = 0 \rightarrow \frac{dn}{dt} = n_0 \rightarrow \int_0^n \frac{dn}{n_0} = \int_0^t dt \rightarrow n = n_0 t$$

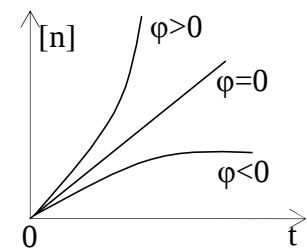
* $\varphi > 0$: Nếu $g < f \rightarrow \varphi > 0$ nên $n = \frac{n_0}{\varphi} e^{\varphi t}$

Mô tả 3 trường hợp trên lên đồ thị ta có:

* $\varphi < 0$: Nồng độ gốc tự do không đổi theo t (dây chuyền thẳng).

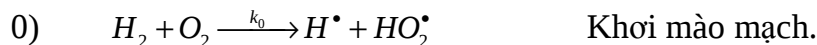
* $\varphi > 0$: Nồng độ gốc tự do tăng lũy thừa theo t (dây chuyền phân nhánh).

* $\varphi = 0$: Giới hạn nổ: Tốc độ phân nhánh bằng tốc độ đứt mạch huỷ diệt gốc tự do. Đây là điều kiện qui định phản ứng nổ hoặc không nổ.



3. Động học phản ứng oxy hoá hydro:

Động học phản ứng dây chuyền phân nhánh oxy hoá hydro đã được nghiên cứu chi tiết. Ở áp suất không cao lắm, cơ chế của phản ứng xảy ra như sau:



- 1) $H^\bullet + O_2 \xrightarrow{k_1} \ddot{O} + HO^\bullet$ Phân nhánh mạch.
- 2) $\ddot{O} + H_2 \xrightarrow{k_2} H^\bullet + HO^\bullet$ Phát triển mạch.
- 3) $HO^\bullet + H_2 \xrightarrow{k_3} H_2O + H^\bullet$
- 4) $H^\bullet + V \xrightarrow{k_4} HV$ Đứt mạch trên thành bình.
- 5) $H^\bullet + O_2 + M \xrightarrow{k_5} HO_2^\bullet + M$ Đứt mạch trong thể tích.

Gốc $HO_2^\bullet$ không hoạt động, nó do va đập 3 mà có (rất ít). Áp dụng nguyên lý nồng độ ổn định ta có biến thiên nồng độ các gốc tự do trong hệ phản ứng là:

$$\frac{d[HO^\bullet]}{dt} = 0; \quad \frac{d[\ddot{O}]}{dt} = 0; \quad \frac{d[H^\bullet]}{dt} \neq 0$$

Vì $[H^\bullet]$ tương đối lớn và coi $[H^\bullet] \gg [O^\bullet]; [HO^\bullet]$ nên khi gọi n là nồng độ chung của các gốc tự do ta có $n = [H^\bullet]$. Khi đó ta có:

$$\begin{aligned} \frac{d[HO^\bullet]}{dt} &= k_1[H^\bullet][O_2] + k_2[\ddot{O}][H_2] - k_3[HO^\bullet][H_2] = 0 \\ &\rightarrow k_1[H^\bullet][O_2] + k_2[\ddot{O}][H_2] = k_3[HO^\bullet][H_2] \quad (a). \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\ddot{O}]}{dt} &= k_1[H^\bullet][O_2] + k_2[\ddot{O}][H_2] = 0 \\ &\rightarrow k_1[H^\bullet][O_2] = k_2[\ddot{O}][H_2] \quad (b). \end{aligned}$$

$$\text{Thay (b) vào (a)} \rightarrow k_1[H^\bullet][O_2] = k_2[\ddot{O}][H_2] = k_3[HO^\bullet][H_2] = 0 \quad (c).$$

$$\frac{d[H^\bullet]}{dt} = n_0 - k_1[H^\bullet][O_2] + k_2[\ddot{O}][H_2] + k_3[HO^\bullet][H_2] - k_4[H^\bullet] - k_5[H^\bullet][O_2]M \neq 0 \Leftrightarrow$$

$$\frac{d[H^\bullet]}{dt} = n_0 - 2k_1[H^\bullet][O_2] - k_4[H^\bullet] - k_5[H^\bullet][O_2]M \neq 0$$

Biết k_1, k_4, k_5 phụ thuộc vào nhiệt độ; $[O_2]$, M phụ thuộc vào áp suất, và thay $[H^\bullet] = n$ ta có:

$$\frac{dn}{dt} = n_0 - 2k_1[n][O_2] - k_4[n] - k_5[n][O_2]M = n_0 + n[2k_1[O_2] - k_4 - k_5[O_2]M] = n_0 + n\varphi$$

(với $2k_1[O_2] = f$; $k_4 + k_5[O_2]M = g$; $\varphi = f - g$)

$$\text{Theo phương trình này } \varphi = 0 \text{ tức là: } [2k_1[O_2] - k_4 - k_5[O_2]M] = 0 \quad (d)$$

Nếu gọi P : là áp suất chung của hệ.

γ : là tỷ lệ oxy trong hỗn hợp.

N : là số phân tử khí trong 1mm^3 ở 1 mmHg . Khi đó ta có:

$$[O_2] = P \cdot \gamma \cdot n$$

$$[M] = P.N \quad (M \text{ là chất bất kỳ, không có tỷ lệ mol}).$$

Thay vào trên (d) ta có: $2k_1P.\gamma.N - k_4 - k_5P.\gamma.N.P.N = 0$

$$\text{Chia cả 2 vế cho } -k_5\gamma N^2 \text{ ta có: } P^2 + \frac{k_4}{k_5P.\gamma.N^2} - \frac{2k_1P}{k_5N} = 0$$

$$\text{Giải phương trình bậc 2 này ta có: } P_1 = \frac{k_1}{k_5N} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{k_4k_5}{k_1^2\gamma}} \right)$$

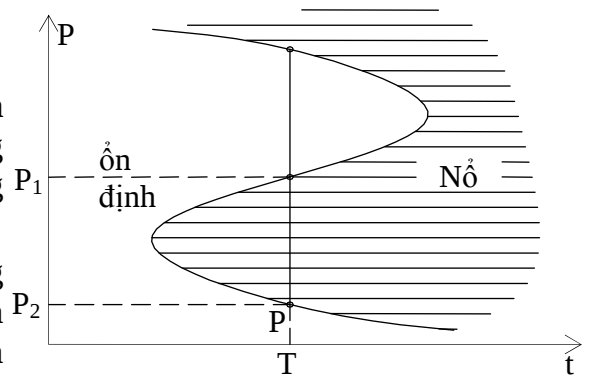
$$P_2 = \frac{k_1}{k_5N} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{k_4k_5}{k_1^2\gamma}} \right)$$

Kết luận: Đây là điều kiện ứng với 2 giới hạn nổ về áp suất. Ở một nhiệt độ ta có một cặp giới hạn về áp suất P_1 và P_2 . Khi nhiệt độ thay đổi thì giới hạn đó cũng thay đổi theo.

- Nếu tốc độ đứt mạch lớn hơn phân nhánh thì trong hệ thiết lập chế độ tĩnh.

- Nếu tốc độ đứt mạch nhỏ hơn tốc độ phân nhánh thì phản ứng tự gia tốc, chế độ tĩnh không được thiết lập và dẫn đến tốc độ phản ứng tăng như vũ bão. Kết thúc phản ứng là bốc cháy và nổ.

- Khi chuyển từ chế độ $g > f$ sang chế độ $f > g$ là phải thay đổi một loạt thông số: T , P , kích thước bình phản ứng, thành phần hỗn hợp phản ứng. Hiện tượng như vậy gọi là hiện tượng giới hạn.



+ Khi $P < P_1$, $[H^\bullet]$ nhỏ, khả năng huỷ diệt thành bình cao:

$g > f \rightarrow \phi < 0$: Phản ứng nổ.

+ Từ $P_1 \rightarrow P_2$ khả năng phân nhánh tăng lên:

$f > g \rightarrow \phi > 0$: Xu thế nổ tăng.

+ Khi vượt quá P_2 thì không nổ vì:

Phản ứng (1) tốc độ tỷ lệ bậc 1 với oxy (bậc 1 với áp suất)

Phản ứng (5) tốc độ tỷ lệ bậc 2 với áp suất. Vì vậy ở áp suất P_2 phản ứng (5) thắng thế hơn phản ứng (1) nên $g > f \rightarrow \phi < 0$: phản ứng không nổ.

Đến P_3 lại nổ. Ở đây không nổ dây chuyền vì phản ứng $H_2 + O_2$ là phản ứng phát nhiệt nên nổ ở trường hợp này là nổ nhiệt.

4. Sự khác nhau giữa nổ nhiệt và nổ dây chuyền:

- Nổ nhiệt xảy ra được xác định bằng tương quan giữa tốc độ phát nhiệt của phản ứng và tốc độ chuyển nhiệt (tản nhiệt) ra môi trường xung quanh.

+ Tốc độ phát nhiệt $q_1 = W.Q$.

Với Q : Hiệu ứng nhiệt của phản ứng.

W : Tốc độ phản ứng.

Nếu là phản ứng bậc 2 thì $q_1 = Q \cdot k \cdot e^{-E/RT} \cdot C_1 C_2$.

+ Tốc độ truyền nhiệt: $q_2 = \beta(T - T_o)$.

Với β là hệ số tỷ lệ.

Khi $q_1 > q_2$: Nổ nhiệt xảy ra.

$q_1 < q_2$: Không xảy ra nổ nhiệt.

$q_1 = q_2$: Giới hạn nổ nhiệt.

Nổ nhiệt khác nổ dây chuyền là không có giới hạn thứ 2.

- Nổ dây chuyền nguyên nhân là do các hạt hoạt động của phản ứng tăng nhanh chóng theo thời gian.

Ví dụ: - Nổ dây chuyền: Bom nguyên tử (uranium).

- Nổ nhiệt: Bom khinh khí (Bom hydro).

CHƯƠNG 6: ĐỘNG HỌC CÁC PHẢN ỨNG DỊ THỂ VÀ XÚC TÁC.

§1 CÁC KHÁI NIỆM MỞ ĐẦU

Quá trình dị thể là các quá trình xảy ra trên bề mặt phân chia pha. Ví dụ: Quá trình cháy các nguyên liệu lỏng, rắn, quá trình hoà tan các chất rắn vào lỏng, quá trình kết tinh, trình hoà tan khí vào lỏng....

Nói chung các quá trình dị thể đều rất phức tạp, gồm nhiều giai đoạn khác nhau, nối tiếp nhau.

- Giai đoạn 1: Vận chuyển chất phản ứng đến bề mặt phân chia pha.
- Giai đoạn 2: Tiến hành phản ứng trên bề mặt tiếp xúc pha.
- Giai đoạn 3: Chuyển sản phẩm ra khỏi vùng phản ứng.

Trong 3 giai đoạn trên thì 1, 3 là những giai đoạn khuếch tán, giai đoạn 2 là quá trình phản ứng hoá học. Vì tốc độ của tất cả các giai đoạn đều tỷ lệ với giá trị bề mặt tiếp xúc (độ lớn bề mặt) nên tốc độ phản ứng dị thể tỷ lệ với bề mặt tiếp xúc pha và thể tích. Giai đoạn chậm là giai đoạn quyết định tốc độ quá trình dị thể.

- Các quá trình dị thể có chất rắn xốp tham gia thì quá trình khuếch tán còn chia ra khuếch tán ngoài và khuếch tán trong.

- Quá trình khuếch tán trong là quá trình vận chuyển chất tham gia phản ứng đến bề mặt bên ngoài hoặc vận chuyển sản phẩm ra khỏi bề mặt bên ngoài của chất rắn xốp.

- Quá trình khuếch tán trong là quá trình vận chuyển chất tham gia phản ứng đến bề mặt bên trong (các lỗ mao quản) hoặc vận chuyển sản phẩm ra khỏi bề mặt các lỗ xốp.

Nếu các giai đoạn đều tỷ lệ với bề mặt phân chia pha thì tốc độ của quá trình dị thể tỷ lệ với độ lớn của bề mặt phân chia và thể tích của hệ theo hệ thức: $W = S/V$.

- Trong quá trình dị thể nếu quá trình hoá học là chậm nhất thì người ta nói quá trình dị thể xảy ra trong miền động học.

- Nếu giai đoạn chậm nhất là giai đoạn vận chuyển chất đến vùng phản ứng hoặc sản phẩm ra khỏi vùng phản ứng thì người ta nói quá trình phản ứng xảy ra trong vùng khuếch tán.

- Nếu 2 tốc độ trên xấp xỉ nhau thì người ta gọi quá trình dị thể xảy ra trong miền quá độ.

§2 HẤP PHỤ

1. Các định nghĩa và khái niệm:

Các quá trình dị thể luôn có hiện tượng tập trung lên bề mặt phân chia pha hoặc chuyển chất từ pha này sang pha khác.

- Hấp phụ  $C_2H_4 + H_2 \rightarrow$ Trên N_i : C_2H_4 , H_2 chất bị hấp phụ; N_i vật hấp phụ

- Hấp thụ  Sục NH_3 vào H_2O (chất bị hấp phụ đi vào trong lòng chất hấp phụ)

- Hấp thu: bao gồm cả hấp phụ và hấp thụ.

2. Nhiệt động học của quá trình hấp phụ:

- Mọi quá trình hoá lý xảy ra đều tuân theo hệ thức: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$. Khi sự hấp phụ xảy ra thì sự hỗn loạn của hệ giảm (từ hỗn loạn $\rightarrow$ trật tự) $\rightarrow \Delta S < 0$ nên $-T\Delta S > 0$. Muốn $\Delta G < 0$ thì $\Delta H < 0$, vậy quá trình hấp phụ xảy ra là phát nhiệt. Tuy nhiên, nếu quá trình hấp phụ lên bề mặt mà các chất có khả năng phân ly thì $\Delta S > 0$ nên $-T\Delta S < 0$. Trong trường hợp này

nếu $-T\Delta S$ có giá trị lớn hơn ΔH (cả hai đều âm nhưng $-T\Delta S$ âm hơn) thì $\Delta G < 0$. Quá trình hấp phụ vẫn xảy ra nhưng thu nhiệt.

- Cân bằng hấp phụ: $M + S \rightleftharpoons MS$.

$$W_T = k_1[M][S]$$

$$W_N = k_2[MS]$$

Khi $W_T = W_N \rightarrow \frac{k_1}{k_2} = \frac{[MS]}{[M][S]} = k_b$: Hằng số cân bằng của quá trình hấp phụ.

Theo nhiệt động học: $\Delta G = -RT \ln k_b = \Delta H - T\Delta S \rightarrow k_b = e^{-\Delta H/RT} \cdot e^{\Delta S/R}$

Đặt $e^{\Delta S/R} = k_0$ ta có: $k_b = k_0 \cdot e^{-\Delta H/RT} = k_0 \cdot e^{q/RT}$ (*)

Trong đó $q = -\Delta H$: Nhiệt hấp phụ.

Nếu $q > 0$: Quá trình hấp phụ phát nhiệt.

$q < 0$: Quá trình hấp phụ thu nhiệt.

Từ (*) ta thấy khi T tăng lên thì k_b giảm, đó là đặc điểm của quá trình hấp phụ phát nhiệt. Như vậy suy ra rằng đối với hấp phụ phát nhiệt, muốn giải hấp phụ thì phải tăng nhiệt độ. Điều đó hoàn toàn phù hợp với nguyên lý chuyển dịch cân bằng của LeChatelier.

- Phân loại hấp phụ: Hấp phụ hoá học và vật lý.

Các tiêu chuẩn để phân biệt 2 loại trên:

Tính chất	Hấp phụ vật lý	Hấp phụ hoá học
Lực hấp phụ	Lực Van der Waals	Lực hoá học
Nhiệt hấp phụ	Thấp 2 – 8 KCal/mol	Cao ≈ 100 KCal/mol
Nhiệt độ hấp phụ	Hấp phụ ở nhiệt độ thấp	Hấp phụ ở t° cao
Tốc độ hấp phụ	Nhanh	Chậm
Tính đặc thù	Không có	Có tính đặc thù. (Chọn lọc).

3. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Lãng- Mua và Động học của quá trình hấp phụ:

Gọi θ là phần bề mặt bị che phủ: $\theta = \frac{bP}{1+bP}$;

Với b : hằng số cân bằng.

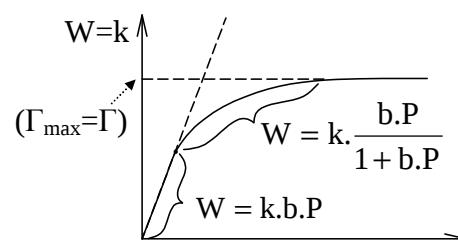
P : áp suất khí bị hấp phụ.

Tốc độ phản ứng có thể viết: (với phản ứng đơn phân tử: 1 chất bị hấp phụ)

$$W = -\frac{dC}{dt} = k\theta$$

Thay θ từ trên vào ta có:

$$W = \frac{k \cdot b \cdot P}{1 + bP} (**).$$



$$(\text{hoặc đặt: } \theta = \Gamma / \Gamma_{\max} = \frac{b.P}{1+bP} \rightarrow \Gamma = \Gamma_{\max} \frac{b.P}{1+bP})$$

- Khi áp suất thấp, b nhỏ thì: $b.P \ll 1$ nên từ (**) ta có:

$W = k.b.P$: Phản ứng có bậc 1 (khí chiếm bề mặt còn thấp).

- Khi $b.P \gg 1$ thì từ (**) $\rightarrow W = k$. Phản ứng có bậc 0, nghĩa là độ che phủ rất lớn (chiếm hết bề mặt xúc tác).

- Trường hợp trung gian: $W = \frac{bP}{1+bP}$; $0 < n < 1$: Phản ứng có bậc phân số.

Đối với phản ứng lưỡng phân tử: $W = k.\theta_A.\theta_B$ (2).

$$\text{Trong đó: } \theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B} ; \text{ và } \theta_B = \frac{b_B P_B}{1 + b_A P_A + b_B P_B}$$

Nếu cả 2 khí hấp phụ yếu thì P_A, P_B nhỏ (khi đó bỏ qua $b_A P_A, b_B P_B$ ở mẫu số).

Và khi đó phương trình (2) sẽ là: $W = k' P_A P_B$. (với $k' = k.b_A.b_B$).

$$\text{Trường hợp tổng quát ta viết: } W = k \frac{b_A P_A b_B P_B}{(1 + b_A P_A + b_B P_B)^2}.$$

Giả sử A hấp phụ mạnh hơn B thì $b_A P_A \gg b_B P_B$ và $b_A P_A \gg 1$. Khi đó ta có:

$$W \approx k \frac{b_B P_B}{b_A P_A}$$

Như vậy tốc độ tỷ lệ thuận với khí hấp phụ yếu và tỷ lệ nghịch với khí hấp phụ mạnh. Điều đó có nghĩa là khí A chiếm hầu như toàn bộ bề mặt xúc tác, và như vậy ngăn cản sự hấp phụ của khí B.

Ví dụ: Phản ứng $\text{CO} + \text{O}_2$ trên xúc tác Pt. Hiện tượng ngăn cản như vậy là do CO hấp phụ lên Pt mạnh hơn O_2 .

Rõ ràng là việc hấp phụ mạnh một trong số sản phẩm khí cũng làm cho phản ứng chậm lại. Điều này trong thực tế đã xảy ra như phản ứng phân hủy NH_3 và oxy hoá SO_2 trên xúc tác Pt. (Pt hấp phụ tốt H_2 và SO_3).

4. Đặc điểm của quá trình dị thể:

a) **Quá trình hoá học dị thể:** Gồm 1 số giai đoạn nối tiếp nhau:

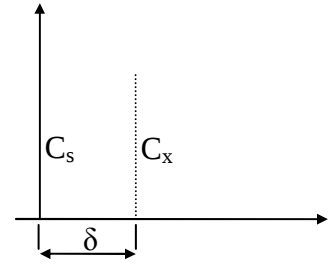
- Chuyển chất tới miền phản ứng.
- Hấp phụ chất lên bề mặt phân cách pha.
- Phản ứng tiến hành trên bề mặt phân cách pha.
- Giải hấp phụ sản phẩm khỏi bề mặt phân cách pha.
- Chuyển sản phẩm phản ứng ra khỏi miền phản ứng.

Việc chuyển chất từ miền này đến miền khác thực hiện chủ yếu do hiện tượng khuếch tán. Do vậy trong quá trình dị thể (xúc tác dị thể) xúc tác đóng vai trò quan trọng.

Theo định luật Fick (Fic) sự khuếch tán 1 chiều được xác định:

$$d_m = -D.S. \frac{dx}{dl}.dt \quad (1)$$

Trong đó $\frac{dx}{dl}$: Gradient nồng độ
 D : Hệ số khuếch tán.
 S : Tiết diện khuếch tán.



Nếu gọi nồng độ chất trên bề mặt là C_s .

Nếu gọi nồng độ chất trong thể tích là C_x (cách bề mặt δ).

$$-\frac{dx}{dl} = \frac{C_s - C_x}{\delta} \quad (2)$$

Từ (1) và (2) $\rightarrow d_m = D.S. \frac{C_s - C_x}{\delta} . dt$

Chia cả 2 vế cho thể tích V ta có:

$$\frac{d_m}{V} = \frac{D.S}{V} \cdot \frac{C_s - C_x}{\delta} . dt$$

Hay $\frac{dC}{dt} = \frac{D.S}{V} \cdot \frac{C_s - C_x}{\delta} = \frac{D.S}{V.\delta} (C_s - C_x)$

K_D là hằng số tốc độ trong vùng khuếch tán.

$$\rightarrow V = \frac{dC}{dt} = K_D (C_s - C_x) \quad (\text{đặt } K_D = \frac{D.S}{V.\delta})$$

Như vậy về mặt động học, tốc độ của quá trình khuếch tán tuân theo phương trình động học bậc nhất so với nồng độ dung dịch.

Tốc độ khuếch tán phụ thuộc vào nhiệt độ theo biểu thức: $D = D_0 e^{E_D/RT}$

Trong đó: D_0 là hằng số; E_D là năng lượng hoạt hoá của quá trình khuếch tán.
 E_D có giá trị từ 4200 ÷ 8500 J/mol, tức là nhỏ hơn năng lượng hoạt hoá của phần lớn các phản ứng nhiều lần. Vì vậy khi t° tăng thì tốc độ phản ứng tăng nhanh hơn tốc độ khuếch tán.

b) Miền khuếch tán và miền động học:

Các giai đoạn trong quá trình dị thể không giống nhau. Tùy thuộc vào tốc độ của quá trình nào chậm nhất mà người ta qui định quá trình động học xảy ra trong miền đó.

- Nếu quá trình khuếch tán là chậm thì người ta nói rằng: Quá trình dị thể xảy ra trong miền khuếch tán.

- Nếu quá trình phản ứng hoá học là chậm: Quá trình dị thể xảy ra trong miền động học.

- Nếu tốc độ 2 quá trình xấp xỉ nhau: Quá trình dị thể xảy ra trong miền quá độ.

Ta biết rằng khi nhiệt độ tăng thì quá trình khuếch tán tăng chậm hơn tốc độ phản ứng. Do vậy ở cùng một nhiệt độ thì tốc độ phản ứng vượt hẳn tốc độ khuếch tán. Vì vậy ở nhiệt độ cao giai đoạn chậm nhất là giai đoạn khuếch tán và như vậy quá trình dị thể xảy ra trong miền khuếch tán, còn ở nhiệt độ thấp quá trình dị thể xảy ra trong miền động học.

5. Động học của một số quá trình dị thể:

a) Sự hoà tan chất rắn vào lỏng: Quá trình này xảy ra theo 2 bước:

+ Tách phân tử chất tan ra khỏi bề mặt pha rắn và hình thành lớp dung dịch bão hoà sát bề mặt pha rắn.

+ Khuếch tán chất tan từ lớp bão hoà sát bề mặt pha rắn vào thể tích dung dịch.

Bước 2 có tốc độ nhỏ nên nó là giai đoạn khống chế. Trong điều kiện khuếch tán ổn định ta có: $\frac{dC}{dt} k_{ht} (C_1 - C_2)$;

C_1 : nồng độ bão hoà.

C_2 : nồng độ cuối lớp khuếch tán.

k_{ht} : Hằng số tốc độ của quá trình hoà tan.

$$\text{hay } \frac{dC}{dt} k_{ht} (C_{bh} - C) \Rightarrow \int_0^t \frac{dC}{C_{bh} - C} = \int_0^t k_{ht} dt.$$

$$k_{ht} = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{bh}}{C_{bh} - C}$$

Vì giai đoạn khuếch tán là giai đoạn khống chế và xem quá trình khuếch tán là ổn định nên quá trình hoà tan tuân theo qui luật của phản ứng bậc 1.

* Ảnh hưởng của sự khuấy trộn: Do k_{ht} tỷ lệ nghịch với chiều dày lớp khuếch tán nên những quá trình mà trong đó khuếch tán đóng vai trò chủ chốt thì người ta dùng phương pháp khuấy để làm giảm chiều dày lớp khuếch tán (δ). Tuy nhiên việc khuấy với tốc độ lớn chỉ làm giảm δ đến một giá trị nào đó thôi (δ không thể bằng 0). Với tốc độ khuấy quá lớn có thể làm văng dung dịch ra ngoài (chú ý hệ số Renon).

b) Động học của quá trình bay hơi:

Tốc độ bay hơi tỷ lệ với bề mặt pha lỏng, t^0 , P ,

Quá trình bay hơi gặp ở: chưng cất, sấy, cô đặc...

Khi những phân tử lỏng trên bề mặt pha lỏng có động năng lớn thắng được lực tương tác của các phân tử xung quanh thì chúng chuyển vào pha hơi. Một số phân tử có động năng lớn nằm sâu trong lòng chất lỏng cũng chuyển lên bề mặt.

Quá trình bay hơi là quá trình thu nhiệt nên khi nhiệt độ tăng thì áp suất hơi bão hoà tăng. Về phương diện động học khi nhiệt độ tăng làm cho động năng của các phân tử lớn do đó số phân tử pha lỏng chuyển sang pha hơi trong một đơn vị thời gian tăng, nghĩa là tốc độ bay hơi tăng.

Tốc độ bay hơi phụ thuộc vào bản chất pha lỏng. Đối với một chất lỏng nguyên chất, ở một nhiệt độ cố định tốc độ bay hơi không đổi: $V_{bh} = k$.

+ Nếu quá trình bay hơi tiến hành trong không gian hữu hạn (bình kín) thì tốc độ của quá trình ngược lại (ngưng tụ) là đáng kể. Tốc độ ngưng tụ phụ thuộc vào nồng độ hơi có mặt trong không gian bay hơi.

$V_{ngt\dot{u}} = k' P$. Khi P đạt tới P_{bh} thì $V = 0$ tức là $k = k' P$. Lúc này tốc độ bay hơi bằng tốc độ ngưng tụ.

+ Nếu quá trình bay hơi tiến hành trong không gian vô hạn thì do các phân tử hơi khuếch tán dần khỏi bề mặt nên tốc độ bay hơi không thể đạt giá trị 0. Tuy nhiên tốc độ này lại phụ thuộc vào tốc độ chuyển các phân tử bề mặt pha lỏng vào thể tích hơi. Nếu bề mặt được khuấy thì tốc độ bay hơi cũng tăng.

Trong thực tế, để tăng tốc độ bay hơi người ta thường hút bề mặt bay hơi bởi một áp suất thấp kết hợp với tăng nhiệt độ cho hệ. Có khi dùng dòng khí trơ, nóng thổi liên tục qua vùng bay hơi để lôi cuốn tốc độ bay hơi của các phân tử pha lỏng.

c) Động học của quá trình kết tinh:

(xem hóa lý 1- Trần Văn Nhân).

6. Xúc tác:

6.1. Khái niệm và định nghĩa:

- Định nghĩa: Chất xúc tác là chất làm thay đổi tốc độ phản ứng. Những phản ứng như thế gọi là phản ứng xúc tác. Chất xúc tác sau khi tham gia vào quá trình hoá học sẽ không thay đổi về lượng và chất, tuy nhiên một số tính chất vật lý có thể thay đổi.

Ví dụ: Khi $\text{KClO}_3 \xrightarrow{\text{MnO}_2} \text{KCl} + 3/2 \text{O}_2$ thì MnO_2 tinh thể sẽ chuyển thành bột mịn.

- Lượng xúc tác dùng cho phản ứng thường là nhỏ (ví dụ chỉ cần 10^{-13} gam CuSO_4 cũng làm thay đổi rõ rệt tốc độ phản ứng oxy hoá Na_2SO_3 bằng oxy trong 1 lít dung dịch).

- Những phản ứng do chất đầu hay sản phẩm đóng vai trò xúc tác thì đó là phản ứng tự xúc tác.

6.2. Phân loại xúc tác: Xúc tác là một quá trình dị thể:

- Xúc tác đồng thể: Chất xúc tác cùng pha với chất phản ứng: bao gồm xúc tác:

+ axit – bazơ.

+ oxy hoá - khử.

- Xúc tác dị thể: Chất xúc tác khác pha với chất phản ứng: bao gồm xúc tác:

+ axit – bazơ.

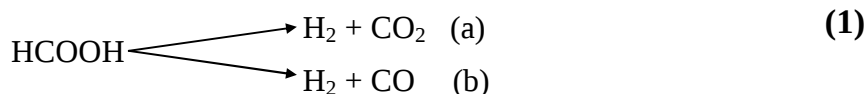
+ oxy hoá - khử.

- Ngoài ra còn xúc tác enzym – đóng vai trò quan trọng trong đời sống và kỹ thuật.

6.3. Đặc điểm của hiện tượng xúc tác:

a) Tính chọn lọc: Mỗi chất xúc tác chỉ thúc đẩy cho 1 hoặc vài phản ứng theo một hướng xác định.

Ví dụ:



+ Chất xúc là kim loại thì phản ứng (1) chỉ xảy ra trường hợp (a).

+ Chất xúc là oxit kim loại thì phản ứng (1) chỉ xảy ra trường hợp (a) và (b).

- Nếu là Cu được điều chỉnh đặc biệt thì: $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ và có phản ứng:



- Nếu dùng xúc tác là hỗn hợp Zn + Cu thì:



- Nếu dùng xúc tác là Na:



b) Xúc tác làm tăng tốc độ phản ứng nhưng không làm chuyển dịch trạng thái cân bằng. Trong trường hợp phản ứng thuận nghịch, khi ở gần trạng thái cân bằng nó làm tăng tốc độ phản ứng thuận bao nhiêu lần thì cũng làm tăng tốc độ phản ứng nghịch bấy nhiêu lần.

c) Chất xúc tác làm tăng tốc độ phản ứng vốn có khả năng xảy ra mặc dù có thể hết sức chậm chứ không thể gây nên được phản ứng.

- Phản ứng xảy ra hay không là tùy thuộc vào $(\Delta G_{T,P})$ hay $(\Delta F_{T,V})$. Khi ΔG và ΔF đều < 0 thì chỉ cho biết khả năng phản ứng xảy ra được còn phản ứng với tốc độ nào thì ΔG và ΔF không cho biết được.

Nói cách khác là chất xúc tác làm tăng tốc độ phản ứng nhưng không làm thay đổi biến thiên ΔG của phản ứng hay ΔF của phản ứng. Vậy chất xúc tác để làm tăng tốc độ của những phản ứng có $\Delta G < 0$ hay $\Delta F < 0$. Những phản ứng có $\Delta G > 0$, $\Delta F > 0$ thì không thể xảy ra.

Tác dụng của chất xúc tác là chúng hướng phản ứng tiến hành theo con đường mới có năng lượng hoạt hoá nhỏ hơn so với khi không có chất xúc tác, do đó làm cho tốc độ phản ứng có giá trị lớn hơn. Chất xúc tác càng hoạt động thì tác dụng làm giảm E càng mạnh.

Ví dụ: $H_2(k) + I_2(k) = 2HI(k)$.

Phản ứng này nếu không có chất xúc tác thì $E = 184 \text{ KJ/mol}$.

Nếu dùng chất xúc tác là Au thì $E = 105,5 \text{ KJ/mol}$.

Nếu dùng chất xúc tác là Pt thì $E = 58,5 \text{ KJ/mol}$.

6.4. Động học của phản ứng xúc tác đồng thể axit – bazơ:

a) Quan niệm về axit và bazơ:

* Theo Areniuts: - Axit là chất khi phân ly cho ra H^+ .

- Bazơ là chất khi phân ly cho ra OH^- . và không đề cập đến vai trò của dung môi

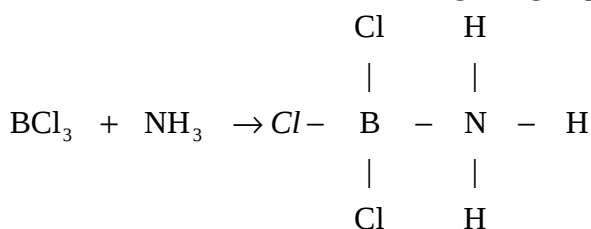
* Theo Brenstet: - Axit là chất có khả năng cung cấp proton H_3O^+ .

- Bazơ là chất có khả năng kết hợp với proton H_3O^+

Khi đó nó tạo ra cặp axit - bazơ liên hợp và quan tâm đến vai trò của dung môi.

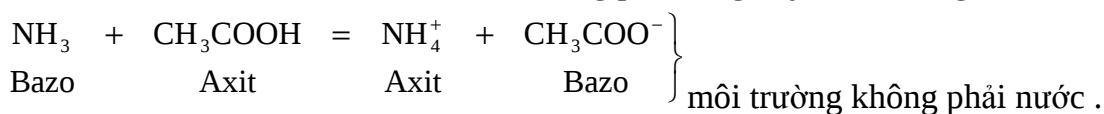
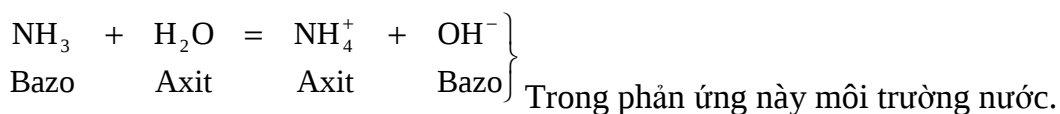
* Theo Liúyt: - Axit là chất có khả năng kết hợp cặp e^- tự do.

- Bazơ là chất có khả năng cung cấp cặp e^- tự do.



Phản ứng:

Như vậy theo Brenstet:



b) Động học của xúc tác axit – bazơ:

Trong phản ứng, chất xúc tác phải là axit hoặc bazơ. Giả sử ký hiệu S là cơ chất, tốc độ phản ứng là giai đoạn chậm nhất kết hợp cơ chất với proton. Khi đó:

$$W = k_H[S].[H_3O^+] \text{ (nếu xúc tác là axit)} \quad (1)$$

$$W = k_{OH}[S].[HO^-] \text{ (nếu xúc tác là bazơ)} \quad (2)$$

$$W = k_0[S] \text{ (nếu không có xúc tác)} \quad (3)$$

Trường hợp chung: $W = k_0[S] + k_H[S].[H_3O^+] + k_{OH}[S].[HO^-]$

$$= \left\{ k_0 + k_H[H_3O^+] + k_{OH} \left[\frac{10^{-14}}{H_3O^+} \right] \right\} [S] = k[S] \{k_0 + \}$$

Trong thực tế thì (1), (2), (3) không ngang nhau.

- Nếu phản ứng xảy ra trong môi trường axit thì theo (1):

$$\rightarrow \lg k = \lg k_H[H_3O^+] = \lg k_H + \lg[H_3O^+] = \lg k_H - pH, \text{ khi pH tăng thì } k \text{ giảm.}$$

- Nếu phản ứng xảy ra trong môi trường kiềm thì theo (2):

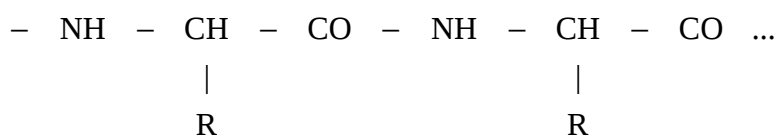
$$\rightarrow \lg k = \lg k_{OH} + \lg k_w + pH = \lg k_{OH}k_w + pH, \text{ khi pH tăng thì } k \text{ tăng.}$$

6.5. Xúc tác men (enzim)

a) Định nghĩa: Men là những xúc tác sinh học mà nhờ nó ở nhiệt độ không cao tiến hành nhiều biến đổi hoá học và kèm theo quá trình trao đổi cơ chất.

- Men(Enzim) hòa tan trong nước, dung dịch muối loãng, dung dịch rượu loãng, không tan trong dung dịch rượu đặc, có thể kết tủa bởi axit picric

- Men được chiết ra từ cơ thể sống (động vật, thực vật). Nó có cấu tạo là những polime tạo thành từ các axitamin có cấu trúc không gian xác định của những mạch polipeptit. Các men có



cấu tạo chung là:

Trong đó -CO-NH- hình thành mạch peptit; R có thể là: -COOH; -NH₂; -OH.

- Một số enzim là protein tinh khiết: pepxin, ureaza...

- Nhiều enzim khác nhau gồm 2 nhóm chính:

+ Nhóm protein (còn gọi là nhóm apoenzim).

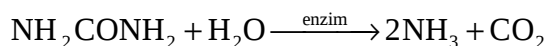
+ Nhóm không protein (còn gọi là nhóm prosthetic).

Nếu 2 nhóm này liên kết lỏng lẻo dễ tách ra thì gọi là coenzim. Ví dụ như: vitamin hoặc các nucleotit đơn giản như: adenozin triphosphat.

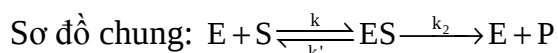
- Hoạt tính của enzim thường rất cao và được đặc trưng bằng số vòng quay n, tức là số phân tử phản ứng trong 1 phút dưới tác dụng xúc tác của 1 phân tử enzim. Khối lượng phân tử của enzim thường rất lớn. Ví dụ ở bảng sau:

Enzim	M	Số tâm hoạt động / 1 phân tử
α - aminotripxin	22000 - 27000	1
Tripxin	17000 - 20000	1
Cholinesteraza	2 – 3 triệu	20 - 100
ureaza	483000	3 - 4

- Đặc điểm nổi bật của enzym là tính chọn lọc cao, độ chọn lọc có thể là tuyệt đối, nghĩa là enzym chỉ xúc tác cho một phản ứng. Ví dụ enzym ureaza chỉ xúc tác cho phản ứng thủy phân ure.



b) Động học của quá trình xúc tác men 2 giai đoạn:



Gọi [SE] là nồng độ phức trung gian; P là nồng độ sản phẩm . Tốc độ tạo sản phẩm sẽ là:

$$W = \frac{dp}{dt} = k_2[\text{SE}] \quad (1)$$

Biến thiên nồng độ phức [SE] là:

$$\begin{aligned} W &= \frac{d[\text{ES}]}{dt} = k_1[\text{E}][\text{S}] - k_{-1}[\text{ES}] - k_2[\text{ES}] \\ &= k_1[\text{E}][\text{S}] - (k_{-1} + k_2)[\text{ES}] \end{aligned} \quad (2)$$

Thực tế thì nồng độ của men rất bé so với cơ chất .Do vậy có thể xem nồng độ [ES] là ổn định do đó ta có $\frac{d[\text{ES}]}{dt} = 0$.Gọi E_0 là nồng độ ban đầu của enzym thì :

$$E_0 = [\text{E}] + [\text{ES}] \Rightarrow [\text{E}] = E_0 - [\text{ES}] \quad (3)$$

E: Là nồng độ enzym tự do

Thay (3) vào (2) ta có: Trong điều kiện ổn định thì

$$\frac{d[\text{ES}]}{dt} = k_1[\text{E}][\text{S}] - (k_{-1} + k_2)[\text{ES}] = k_1[(E_0 - [\text{ES}])][\text{S}] - (k_{-1} + k_2)[\text{ES}] = 0$$

$$\rightarrow k_1[(E_0 - [\text{ES}])][\text{S}] = (k_{-1} + k_2)[\text{ES}]$$

$$\rightarrow k_1[E_0][\text{S}] - k_1[\text{ES}][\text{S}] = (k_{-1} + k_2)[\text{ES}]$$

$$\rightarrow k_1[E_0][\text{S}] = (k_1[\text{S}] + (k_{-1} + k_2)) \cdot [\text{ES}] \Rightarrow [\text{ES}] = \frac{k_1[E_0][\text{S}]}{k_{-1} + k_2 + k_1[\text{S}]}$$

$$\text{Chia tử và mẫu cho } k_1 \text{ ta có: } \frac{d[\text{ES}]}{dt} = \frac{[E_0][\text{S}]}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [\text{S}]} = \frac{[E_0][\text{S}]}{k_m + [\text{S}]} \quad (4)$$

k_m : hệ số michaelismenten

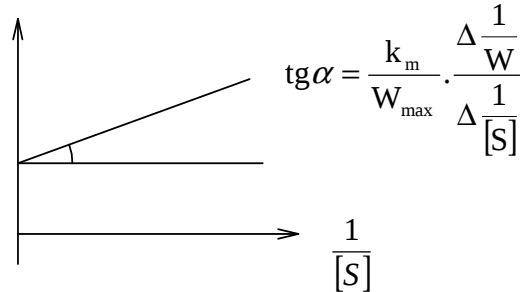
Thay (4) vào (1) ta có:

$$W = \frac{dp}{dt} = \frac{k_2[E_0][S]}{k_m + [S]} \quad (5)$$

Từ (5) ta có:

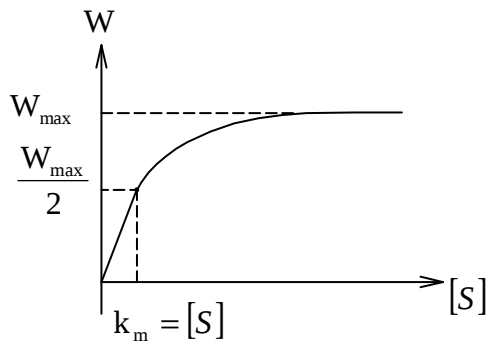
+ Nếu $S \ll k_m$ thì: $W = \frac{k_2}{k_m}[E_0][S]$ Nghĩa là tốc độ tạo sản phẩm tỷ lệ bậc 1 với cơ chất S

+ Nếu $S \gg k_m$ thì: $W = k_2[E_0] = W_{\max}$ (6)



Tốc độ tạo sản phẩm có giá trị cực đại không phụ thuộc vào cơ chất S

Thay (6) vào (5) ta có: $W = \frac{dp}{dt} = \frac{W_{\max}[S]}{k_m + [S]}$ (7) : gọi là phương trình Michaelis-Menten.



Để tìm các giá trị k_m và $W_{\max}$ ta làm như sau: nghịch đảo (7) ta có: $\frac{1}{W} = \frac{1}{W_{\max}} + \frac{k_m}{W_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]}$

Từ (7) ta suy ra khi $k_m = [S]$ thì: $W = \frac{W_{\max}[S]}{[S]} = \frac{W_{\max}}{2}$