

## PHẦN II ĐỘNG HỌC

### Chương 5 MỞ ĐẦU

---

#### 5.1. PHẠM VI VÀ GIÁ TRỊ CỦA ĐỘNG HỌC

Phân biệt nhiệt động học và động học.

Động học là khoa học về tốc độ phản ứng, về những yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng (nồng độ, nhiệt độ, chất xúc tác...), về cơ chế phản ứng (sự diễn biến của phản ứng từ trạng thái đầu đến trạng thái cuối).

Động học có giá trị lý thuyết và thực tiễn.

- Lý thuyết: tìm tòi và nắm vững các quy luật, các đặc trưng động học và cơ chế phản ứng.

- Thực tiễn: điều khiển có ý thức quá trình công nghệ, có thể tính được chế độ làm việc tối ưu của thiết bị, đặc biệt là sáng tạo ra quá trình công nghệ mới.

Khi một phản ứng về mặt lý thuyết có khả năng nhiệt động học xảy ra, mà trên thực tế không xảy ra được, ta nói đó là vì có những trở ngại động học kìm hãm nó, làm cho nó có tốc độ cực kỳ nhỏ, không quan sát được.

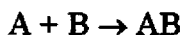
Khi tạo ra những điều kiện thích hợp (nhiệt độ tăng, có ánh sáng, chất xúc tác) để vượt qua trở ngại động học thì phản ứng mới xảy ra.

Về mặt động học, khả năng thực hiện một phản ứng được đặc trưng bằng *năng lượng hoạt hóa của nó*. *Khái niệm này do Arrhenius đề ra năm 1889*. Năng lượng hoạt hóa là năng lượng dư tối thiểu mà các phân tử tương tác phải có để xảy ra tương tác giữa chúng, dẫn đến phản ứng thực sự.

Một cách hình tượng, người ta nói là, để phản ứng có thể xảy ra thực sự, hệ phản ứng như phải vượt qua một hàng rào thế năng ngăn cách trạng thái đầu và trạng thái cuối, hàng rào càng cao càng khó vượt, và là một trở ngại động học. Khi hàng rào rất cao, phản ứng thực tế có thể hoàn toàn không xảy ra được, mặc dù ở nhiệt độ thấp này phản ứng vẫn có thể có khả năng diễn ra về mặt nhiệt động học.

## 5.2. TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG

Tốc độ của phản ứng



là số lượng của A (hoặc B) đã biến đổi trong đơn vị thời gian:

$$\text{Tốc độ} = \frac{\text{Số lượng chất biến đổi}}{\text{Thời gian quan sát}}$$

Biểu thức này chỉ xác định tốc độ trung bình của phản ứng trong thời gian quan sát, bởi vì tốc độ thường không cố định.

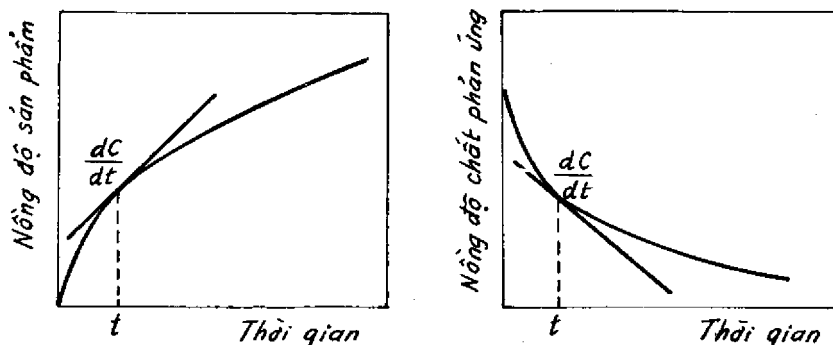
Nếu  $C_1$ ,  $C_2$  là nồng độ của chất nào đó ở các thời điểm  $t_1$ ,  $t_2$  tương ứng thì tốc độ phản ứng ( $v_{tb}$ ) xác định như sau:

$$v_{tb} = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$$

Ở trường hợp giới hạn khi  $(C_2 - C_1)$  và  $(t_2 - t_1)$  rất nhỏ, thì:

$$v = \frac{dC}{dt}$$

Nếu nồng độ của một trong các chất phản ứng (hoặc sản phẩm) đặt trong hệ tọa độ với thời gian thì tốc độ ở thời điểm  $t$  là độ nghiêng của đường cong tại thời điểm đó (xem hình 5.1).



Hình 5.1. Tốc độ của phản ứng hóa học tại thời điểm  $t$  bằng  $\frac{dC}{dt}$ ,

độ nghiêng của đường biểu diễn với  $t$ .

Tốc độ phản ứng có thể là một trong ba loại sau đây:

1. Tốc độ không đổi theo thời gian;

2. Tốc độ giảm theo thời gian;

3. Tốc độ tăng theo thời gian.

*Trường hợp 1 xảy ra khi* phản ứng xảy ra giữa chất rắn với chất lỏng với điều kiện nồng độ của chất phản ứng không đổi và diện tích của pha rắn không đổi trong suốt quá trình.

*Trường hợp 2 xảy ra khi:*

- Nồng độ của một trong các chất phản ứng giảm.
- Diện tích của một trong các chất phản ứng giảm.
- Trên bề mặt của pha rắn của chất phản ứng tạo ra sản phẩm phản ứng như là lớp màng bảo vệ.

*Trường hợp 3:*

Ứng với các phản ứng tự xúc tác. Trường hợp này sản phẩm của phản ứng lại phản ứng tiếp tục với chất tham gia phản ứng.

Tốc độ của phản ứng thay đổi từ cực kỳ chậm đến cực kỳ nhanh.

Vì vậy cần biết các kiến thức về các yếu tố làm cho phản ứng kết thúc ở thời gian tối thiểu.

Các ảnh hưởng của các yếu tố sau đây được xem là quan trọng.

*a) Ảnh hưởng của nồng độ chất phản ứng*

Ví dụ, khi hòa tách cần biết nồng độ tối thiểu của dung môi hòa tách.

Nếu một trong các chất tham gia phản ứng là pha khí thì cần biết ảnh hưởng của áp suất để việc sử dụng áp suất trong bình khí một cách có hiệu quả.

*b) Ảnh hưởng của nhiệt độ*

Một số phản ứng dị thể không bị ảnh hưởng của nhiệt độ một cách rõ rệt. Trong khi đó một số phản ứng dị thể khác thì bị ảnh hưởng rất lớn.

*c) Ảnh hưởng của sự khuấy trộn (hoặc tốc độ của dòng khí)*

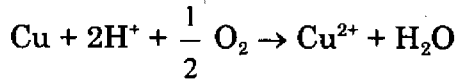
Trong một số phản ứng dị thể, nhân tố này có thể làm thay đổi rất lớn. Trong khi, trong các phản ứng khác, chúng không có tác dụng gì trên thực tế.

*d) Ảnh hưởng của kích thước hạt*

Nếu phản ứng đã nhanh thì việc nghiên cứu sẽ không quan trọng, mà việc nghiên cứu lại gây tốn kém. Thông thường, việc nghiên cứu chỉ cần thiết đối với phản ứng chậm.

Động học là công cụ có hiệu lực nhất để nghiên cứu cơ chế phản ứng.

*Ví dụ:* Hòa tan đồng trong dung dịch axit loãng. Phương trình diễn tả bởi sự hợp thức sau:



Sự thực là, đồng không hòa tan nếu không có ôxi.

Có thể giải thích phản ứng nêu trên theo cơ chế giả thiết như sau: ôxi đầu tiên ôxi hóa đồng; ôxit đồng được hình thành, sau đó phản ứng với axit.

Tuy nhiên, nếu tách riêng quá trình ôxi hóa đồng, đặt lá đồng vào trong ôxi để tạo thành màng ôxit, sau đó mới hòa tan trong axit. Làm như vậy đồng hòa tan trong axit rất chậm.

Vì thế cơ chế giả thiết nêu trên không đúng.

Cần có một cơ chế khác để giải thích sự thật này.

Các phản ứng luôn luôn xảy ra cho từng bước.

Bước có tốc độ chậm nhất quyết định động học của toàn bộ quá trình, do đó nó được gọi là bước có tốc độ quyết định.

Việc hiểu cơ chế của phản ứng, vì thế, có vai trò quan trọng.

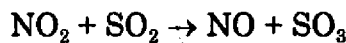
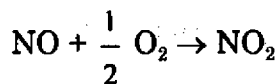
### 5.3. SỰ XÚC TÁC

Các phản ứng đồng thể có thể có xúc tác hoặc không có xúc tác.

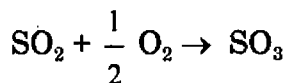
Chất xúc tác là chất làm tăng tốc độ của phản ứng hóa học mà bản thân nó không trải qua biến đổi gì.

Chất xúc tác có thể là chất khí, là một loại ion trong dung dịch hoặc là một chất rắn.

• *Ví dụ,* phản ứng đồng thể có xúc tác thể khí là trường hợp ôxi hóa  $\text{SO}_2$  bởi ôxi, chất xúc tác là khí  $\text{NO}$ :



Phản ứng tổng:



(Đây là phương pháp cũ dùng sản xuất  $H_2SO_4$  trong bình chì).

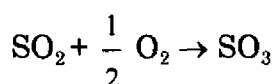
- Ví dụ về phản ứng đồng thể pha lỏng có xúc tác là phản ứng phân hóa peroxit hydro ( $H_2O_2$ ), sự có mặt của các ion  $Cu^{2+}$  coi như chất xúc tác.

- Các phản ứng đồng thể ở pha lỏng không có xúc tác: có thể xem phản ứng trung hòa kiềm bằng axit là ví dụ điển hình.

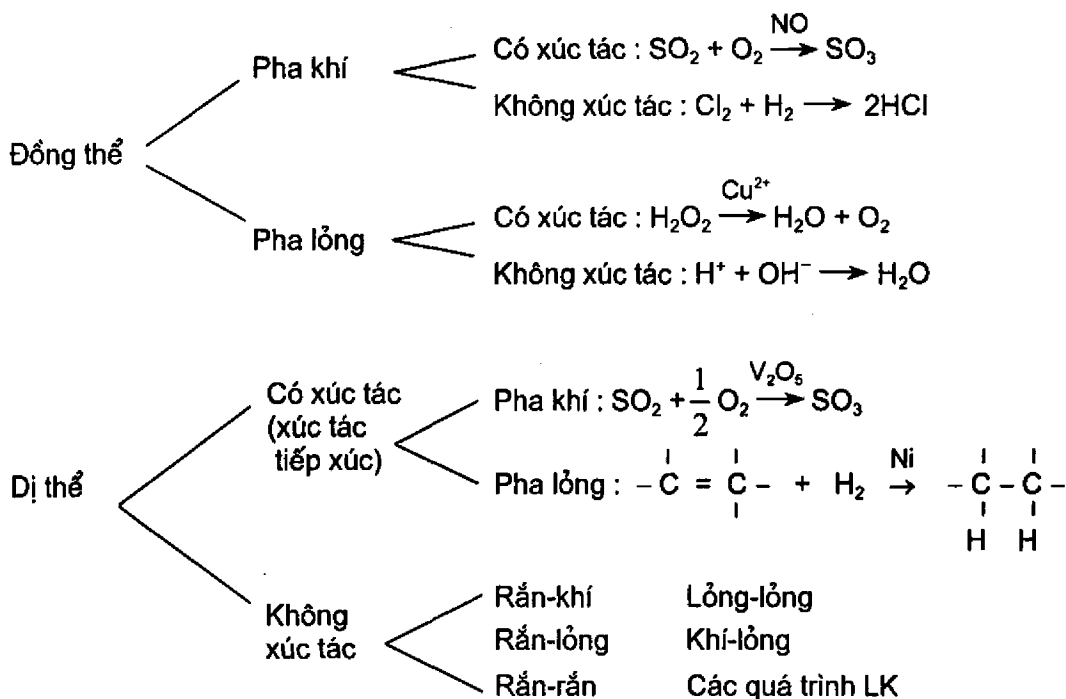
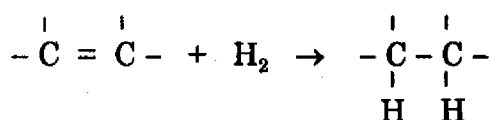
Các phản ứng dị thể cũng có thể có chất xúc tác hoặc không có chất xúc tác (xem hình 5.2).

Trong các phản ứng có xúc tác, bề mặt pha rắn (ví dụ, Fe, Ni, Pt,...) đóng vai trò xúc tác, vì vậy các phản ứng kiểu này thường gọi là xúc tác tiếp xúc.

Các phản ứng này có thể xảy ra trong pha khí, ví dụ,  $SO_3$  được tạo ra trên chất xúc tác  $V_2O_5$ :



hoặc xảy ra trong pha lỏng, ví dụ, hydro hóa dầu thực vật chất xúc tác là niken:



Hình 5.2. Các phản ứng đồng thể và dị thể có xúc tác và không xúc tác.

Các phản ứng luyện kim là các phản ứng dị thể và không có xúc tác.

Trên thực tế chỉ có hai pha tham gia vào phản ứng dị thể, dù rằng trong phản ứng hỗn hợp số pha có thể nhiều hơn. Vấn đề là ở chỗ bước có tốc độ chậm nhất quyết định tốc độ tổng của phản ứng.

## Chương 6

# CƠ SỞ ĐỘNG HỌC CỦA PHẢN ỨNG ĐỒNG THỂ VÀ DỊ THỂ

### 6.1. PHƯƠNG TRÌNH TỐC ĐỘ CỦA PHẢN ỨNG ĐỒNG THỂ

Phản ứng đồng thể là phản ứng xảy ra trong một pha, nghĩa là các chất tham gia phản ứng và sản phẩm phản ứng hoặc ở trong pha khí, hoặc chỉ ở trong một pha lỏng.

Tốc độ của phản ứng đồng thể phụ thuộc vào nồng độ chất phản ứng và vào nhiệt độ.

#### 6.1.1. ẢNH HƯỞNG CỦA NỒNG ĐỘ (HOẶC ÁP SUẤT) ĐẾN TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG

##### a) Hằng số tốc độ

Đối với phản ứng  $A + B \rightarrow$  sản phẩm, tốc độ xác định được bằng thực nghiệm, có thể mô tả bằng toán học sự phụ thuộc của tốc độ vào nồng độ của chất phản ứng hoặc sản phẩm. Từ đó có thể tính được số lượng chất phản ứng và sản phẩm ở mỗi khoảng thời gian.

*Ví dụ 1:* Giả sử có phản ứng:  $A + B \rightarrow C + D$

$$\text{Tốc độ} = k [A] [B]$$

$k$  - hằng số tốc độ, có thể tính được từ các số liệu thực nghiệm.

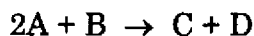
**Bảng 6.1.** Ví dụ về ảnh hưởng của nồng độ đến tốc độ phản ứng



[A], mol/l	[B], mol/l	Tốc độ, mol/l.s	$k$
$2,1 \times 10^{-6}$	$2,1 \times 10^{-6}$	$1,6 \times 10^{-6}$	$0,36 \times 10^{-6}$
4,2	2,1	3,2	0,36
6,3	2,1	4,8	0,36
6,3	4,2	9,5	0,36
6,3	6,3	14,3	0,36

Ở ví dụ 1, tốc độ phụ thuộc vào cả nồng độ A và nồng độ B, tốc độ tăng khi tăng nồng độ A hoặc tăng nồng độ B, hằng số tốc độ k không đổi.

Ví dụ 2: Giả sử có phản ứng:



Số liệu thực nghiệm nêu ở bảng 6.2.

**Bảng 6.2.** Ví dụ về ảnh hưởng của nồng độ đến tốc độ phản ứng  
 $2A + B \rightarrow C + D$ ;  $Tốc\ độ = k'[A]^2$

[A], mol/l	[B], mol/l	Tốc độ, mol/l.s	k'
$1,6 \times 10^{-4}$	$3,1 \times 10^{-4}$	$2,6 \times 10^{-6}$	$1,02 \times 10^2$
3,2	3,1	10,0	0,98
6,4	3,1	41,0	1,00
1,6	4,7	2,6	1,02
1,6	6,2	2,6	1,02

Ở ví dụ 2: Tốc độ phản ứng phụ thuộc vào bình phương nồng độ A, không phụ thuộc vào nồng độ B.

Ta có:  $Tốc\ độ = k'[A]^2$ .

Giá trị k' cũng tính được.

Tóm lại, tăng nồng độ chất phản ứng sẽ tăng tốc độ phản ứng.

Quan hệ giữa tốc độ phản ứng với nồng độ có thể biểu thị bằng công thức toán học, bằng cách đưa vào công thức hằng số tốc độ k.

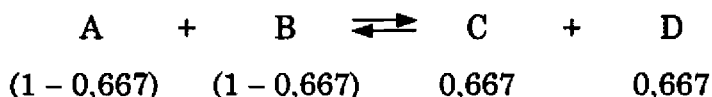
### b) Hằng số cân bằng

Trong khi tốc độ của phản ứng tăng với nồng độ chất phản ứng, hằng số cân bằng vẫn không bị ảnh hưởng.

Xét ví dụ: Phản ứng  $A + B \rightleftharpoons C + D$ .

Thực nghiệm tìm được: có 66,7% A và B chuyển thành C và D (theo tỷ lượng hợp thức) ở trạng thái cân bằng.

Từ đó:

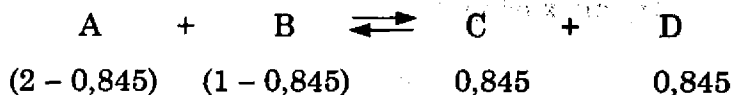




$$K = \frac{0,667 \times 0,667}{(1 - 0,667)(1 - 0,667)} = 4$$

Khi tăng nồng độ ban đầu của A lên gấp đôi, giữ nguyên B, ta tìm được ở trạng thái cân bằng 84,5% sản phẩm được tạo thành.

Từ đó:



$$K = \frac{0,845 \times 0,845}{(2 - 0,845)(1 - 0,845)} = 4$$

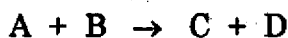
Có thể thấy rằng giá trị K không đổi khi tăng nồng độ chất phản ứng, nhưng số lượng C và D tăng, nghĩa là cân bằng chuyển dịch sang phía phải.

c) Phương trình tốc độ trong phản ứng đồng thể

□ Phản ứng bậc một

Phản ứng được gọi là bậc một khi tốc độ phản ứng tỷ lệ bậc một với nồng độ của một chất tham gia phản ứng.

Ví dụ, đối với phản ứng:



được gọi là bậc một tương ứng với chất tham gia phản ứng A khi sự giảm nồng độ của A ở thời điểm bất kỳ tỷ lệ bậc một với nồng độ của chất này. Ta viết:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

trong đó: [A] - nồng độ của A;

k - hằng số tỷ lệ (hằng số tốc độ).

Nếu a là nồng độ ban đầu của A;

x là độ giảm sau khoảng thời gian t;

thì (a - x) là nồng độ của A còn lại ở bất kỳ thời điểm nào.

Do đó:

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

Bởi vì a là hằng số (nồng độ ban đầu), do đó:

$$-\frac{d(a - x)}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

Bởi vậy:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)$$

$$\int_0^t dt = \frac{1}{k} \int_0^x \frac{dx}{a - x}$$

Khi  $t = 0$  giá trị của  $x$  bằng 0, do đó:

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{a}{a - x}$$

$$t = \frac{2,303}{k} \lg a - \frac{2,303}{k} \lg(a - x)$$

Nếu đặt trong hệ tọa độ  $t$  và  $\lg(a - x)$  sẽ có quan hệ tuyến tính với hệ số góc bằng  $-\frac{2,303}{k}$  (xem hình 6.1).

Quy luật nêu trên có các đặc điểm sau:

• Nếu gọi  $t_{1/2}$  là thời gian cần thiết để nồng độ của chất tham gia phản ứng giảm đi một nửa giá trị ban đầu, nghĩa là  $x = \frac{1}{2} a$ , thì:

$$t_{1/2} = \frac{2,303}{k} \lg 2 = \frac{0,693}{k} = \text{const}$$

Nói cách khác, thời gian cần thiết để giảm nồng độ (hoặc áp suất) của chất tham gia phản ứng tới một nửa giá trị ban đầu đối với phản ứng bậc một là một hằng số.

Rất thú vị nêu lên rằng, sự phân hủy của chất phóng xạ theo kiểu động học như vậy,  $t_{1/2}$  được gọi là chu kỳ bán hủy.

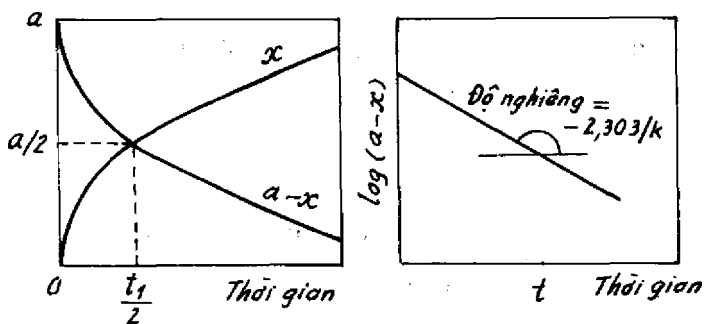
• Quy luật này cho ta thấy tốc độ của phản ứng luôn luôn giảm. Về mặt lý thuyết phản ứng chỉ kết thúc ở thời gian vô tận: khi  $x \rightarrow a$  thì  $\ln \frac{a}{(a - x)}$  có giá trị rất lớn, nghĩa là  $t \rightarrow \infty$ .

• Phương trình tốc độ có thể viết ở dạng  $t = \frac{1}{k} \ln \frac{a}{a - x}$ , nhưng cũng có thể viết ở dạng:

$$\frac{a}{a - x} = e^{kt}$$

$$a - x = a e^{-kt}$$

nghĩa là, nồng độ sau thời gian  $t$  bằng nồng độ ban đầu  $a$  nhân với thừa số  $e^{-kt}$ .



Hình 6.1. Biến đổi của chất A, phản ứng bậc một, theo thời gian.

Phương trình này có thể viết thành:

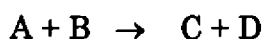
$$\frac{x}{a} = 1 - e^{-kt}$$

trong đó:  $\frac{x}{a}$  thể hiện phần phản ứng trong thời gian  $t$ . Nhiều quá trình tuân theo quy luật này.

#### □ Phản ứng bậc hai

Một phản ứng được gọi là bậc hai khi tốc độ phụ thuộc vào hai số hạng nồng độ. Các số hạng này có thể đề cập đến chỉ một chất tham gia phản ứng, hoặc đối với hai chất phản ứng khác nhau.

Ví dụ, đối với phản ứng:



sẽ là bậc hai nếu tốc độ của nó tuân theo phương trình:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B]$$

Nếu  $a$  và  $b$  là các nồng độ của A và B tương ứng,  $x$  là số lượng của mỗi chất đã phản ứng sau thời gian  $t$  thì:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

$$\int_0^t dt \frac{1}{k} \int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)}$$

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

Nếu dùng hệ tọa độ  $t$  và  $\lg \frac{a-x}{b-x}$  ta sẽ có đường thẳng với góc nghiêng bằng  $\frac{2,303}{k(a-b)}$ .

Khi dùng phương trình này có thể xem xét ba trường hợp sau:

1/ Nếu một trong các chất, ví dụ B, ở tình trạng dư thừa, thì:

$$a - b \approx -b$$

và  $b - x \approx b$

và phương trình trở thành:

$$t = \frac{2,303}{kb} \lg \frac{a}{a-x}$$

Điều đó nghĩa là tốc độ phản ứng trở thành bậc một đối với A và độc lập đối với B, hoặc bậc không đối với B.

2/ Nếu các nồng độ ban đầu của A và B, nghĩa là  $a$  và  $b$ , gần bằng nhau, thì phương trình trên khó có cách giải chính xác, phải dùng bảng loga bảy con số.

3/ Nếu  $a = b$ , ta có:

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

$$t = \frac{1}{k} \frac{dx}{(a-x)^2}$$

$$\int_0^t dt = \frac{1}{k} \int_a^{a-x} \frac{dx}{(a-x)^2}$$

$$t = \frac{1}{k} \left\{ \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right\}$$

Nếu dùng hệ tọa độ  $t$  và  $\frac{1}{a-x}$  sẽ cho ta đường thẳng (hình 6.2). Trong trường hợp riêng này, khi  $x = \frac{a}{2}$  thì chu kỳ bán hủy sẽ là:

$$t_{1/2} = \frac{1}{ka}$$

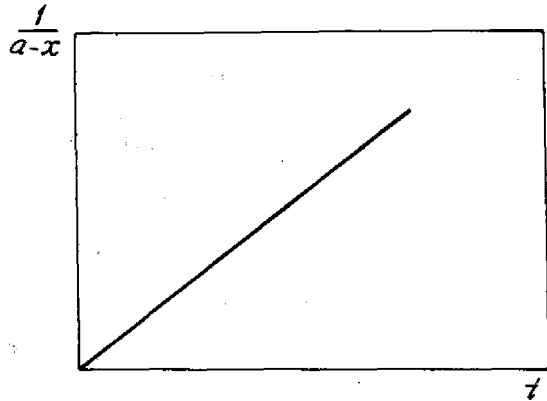
Rõ ràng là ở trường hợp riêng này, chu kỳ bán hủy tỷ lệ nghịch với nồng độ

ban đầu, trong khi đó, ở phản ứng bậc một chu kỳ bán hủy là hằng số. Bằng cách như vậy có khả năng phân biệt giữa phản ứng bậc một và bậc hai.

□ Các phản ứng có bậc khác

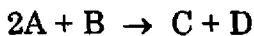
Các phản ứng bậc cao hơn hai thì ít gặp và không thảo luận ở đây.

Tuy vậy, các phương trình tốc độ phức hợp lại thường xảy ra khi tạo thành sản phẩm trung gian trong quá trình phản ứng.



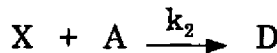
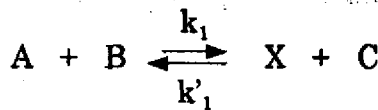
Hình 6.2. Biến đổi nồng độ của chất A theo phản ứng bậc 2 khi các nồng độ ban đầu bằng nhau.

Để ví dụ, ta xét phản ứng:



Rất là không chắc chắn rằng phản ứng này chỉ xảy ra một bước, bởi vì cơ hội để 2 phân tử A va chạm với một phân tử B (nghĩa là, ba phân tử đến với nhau cùng một lúc) là rất nhỏ.

Nhiều phản ứng kiểu này xảy ra theo các bước sau:



trong đó: X - sản phẩm trung gian.

Ngay sau khi phản ứng bắt đầu nồng độ của X đạt tới trạng thái ổn định, nghĩa là, có thể xem nó như hằng số.

Giả thiết này là có lý, nếu bước thứ nhất là bước thuận nghịch, bước thứ hai là bước nhanh. Do đó:

$$\frac{d[X]}{dt} = 0.$$

Từ đây:

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[A][B] - k'_1[X][C] - k_2[X][A] = 0$$

$$[X] = \frac{k_1[A][B]}{k_2[A] + k'_1[C]}$$

Tốc độ của phản ứng tổng có thể đặc trưng bằng tốc độ hiện hữu của D, nghĩa là:

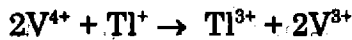
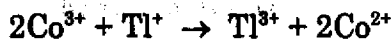
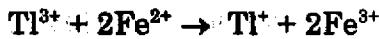
$$\frac{d[D]}{dt} = k_2[X][A] = \frac{k_1 k_2 [A]^2 [B]}{k_2 [A] + k_1 [C]}$$

Hoặc khi tốc độ được biểu thị bởi số hạng nồng độ của A :

$$-\frac{d[A]}{dt} = 2 \frac{d[D]}{dt} = \frac{2k_1 k_2 [A]^2 [B]}{k_2 [A] + k_1 [C]}$$

Các phương trình tốc độ kiểu này là thường gặp và biểu tượng cho bậc động học không phải là số chẵn.

Trên thực tế nhiều quá trình có phương trình tốc độ phức hợp. Ví dụ: các phản ứng sau đây:



Bảng 6.3 nêu tóm tắt phương trình tốc độ đối với một số trường hợp quan trọng nhất.

**Bảng 6.3. Phương trình động học đối với một số trường hợp quan trọng nhất**

Bậc	Phương trình tốc độ	Dạng tích phân
0	$V = k_0$	$x = k_0 t$
1/2	$V = k_{1/2} (a - x)^{1/2}$	$2 \left[ a^{1/2} - (a - x)^{1/2} \right] = k_{1/2} t$
1	$V = k_1 (a - x)^2$	$\ln \frac{a}{a - x} = k_1 t$
2	$V = k_2 (a - x)$  $V = k_2 (a - x) (b - x)$	$\frac{1}{a - x} - \frac{1}{a} = k_2 t$  $\frac{1}{b - a} \left( \ln \frac{a}{a - x} - \ln \frac{b}{b - x} \right) = k_2 t$
3	$V = k_3 (a - x)^3$  $V = k_3 (a - x)^2 (b - x)$	$\frac{1}{2} \left[ \frac{1}{(a - x)^2} - \frac{1}{a^2} \right] = k_3 t$  $\frac{1}{b - a} \left( \frac{1}{a - x} - \frac{1}{a} \right) + \frac{1}{(a - b)^2} \left( \ln \frac{b}{b - x} - \ln \frac{a}{a - x} \right) = k_3 t$

Tiếp bảng 6.3

4	$V = k_4(a-x)^3(b-x)$	$\frac{1}{2(b-a)} \left[ \frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right] + \frac{1}{(b-a)^2} \left[ \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right] + \frac{1}{(a-b)^3} \left( \ln \frac{b}{b-x} - \ln \frac{a}{a-x} \right) = k_4 t$
n	$V = k_n(a-x)^n$	$\frac{1}{n-1} \left[ \frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right] = k_n t$
Tự xúc tác	$V = k_2(a-x)(c+x)$ $V = k_3(a-x)^2(c+x)$	$\frac{1}{a+c} \left( \ln \frac{1}{a-x} - \ln \frac{c}{c-x} \right) = k_2 t$ $\frac{1}{a+c} \left( \frac{1}{a-c} - \frac{1}{a} \right) + \frac{1}{(a+c)^2} \ln \left( \frac{a}{a-x} - \ln \frac{c}{c-x} \right) = k_3 t$

### 6.1.2. ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ ĐẾN TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG

#### \* Phương trình Arrhenius

Xét phản ứng:



Tốc độ phản ứng thuận:

$$V = k [A] [B]$$

Tốc độ phản ứng nghịch:

$$V' = k' [C] [D]$$

trong đó:

$[A], [B], [C], [D]$  - nồng độ tương ứng của A, B, C, D;

$k, k'$  - các hằng số tốc độ.

Ở trạng thái cân bằng, hai tốc độ này bằng nhau:

$$k [A] [B] = k' [C] [D]$$

Do đó:

$$\frac{[C] [D]}{[A] [B]} = \frac{k}{k'} = K$$

trong đó K là hằng số cân bằng.

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hằng số cân bằng như sau:

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Phương trình trên có thể chia thành hai phần, cho các phản ứng thuận và phản ứng nghịch tạo nên phương trình đó. Kết quả là phương trình có dạng:

$$\frac{d\left[\ln\left(\frac{k}{k'}\right)\right]}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

$$\frac{d(\ln k)}{dT} - \frac{d(\ln k')}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{E}{RT^2} + I$$

$$\frac{d(\ln k')}{dT} = \frac{E'}{RT^2} + I$$

trong đó:  $E - E' = \Delta H$  và  $I = \text{const}$ . Nếu  $I = 0$ , sau khi tích phân ta được:

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \text{const}$$

$$\ln k' = -\frac{E'}{RT} + \text{const}$$

$$\text{hoặc } k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (5)$$

trong đó:  $A$  là hằng số.

Năm 1889 Svante Arrhenius thấy rằng, hầu hết các phản ứng hóa học đều có mối quan hệ  $\lg k$  và  $\frac{1}{T}$  là tuyến tính (xem hình 6.3), và có thể biểu thị bằng phương trình:

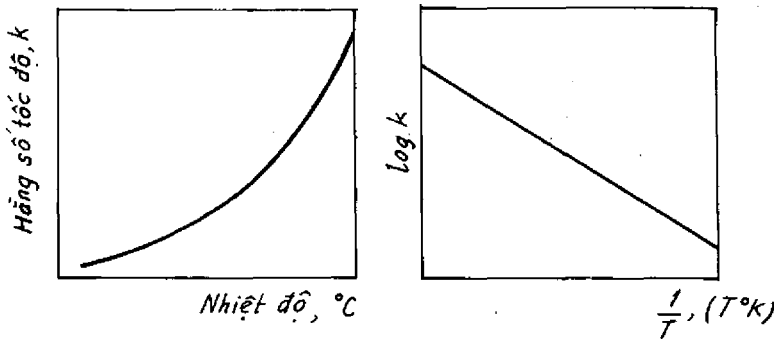
$$\lg k = -\frac{a}{T} + b \quad (6)$$

So sánh phương trình (5) với phương trình (6), ta có:

$$\frac{E}{R} = 2,303 a$$

Arrhenius cho rằng  $E$  biểu thị cho sự chênh lệch năng lượng giữa các chất tham gia phản ứng ở nhiệt độ phòng và chất đã hoạt hóa ở nhiệt độ phản ứng.  $E$  được gọi là năng lượng hoạt hóa (hình 6.4).

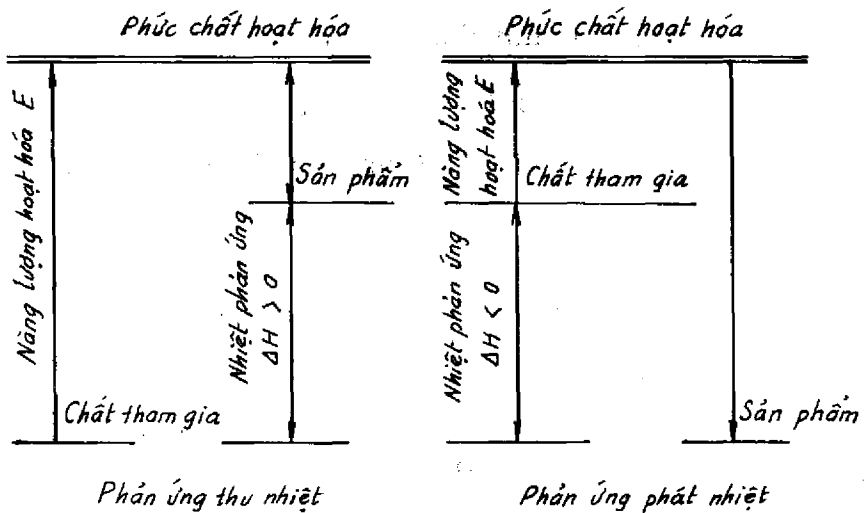




Hình 6.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hằng số tốc độ của phản ứng hóa học.

Năng lượng hoạt hóa là đặc trưng của phản ứng và năng lượng hoạt hóa xác định ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng.

Năng lượng hoạt hóa được xem như năng lượng tối thiểu mà phân tử phải có để phản ứng có thể xảy ra ở nhiệt độ nhất định.



Hình 6.4. Năng lượng hoạt hóa thể hiện ở dạng năng lượng hấp thụ, cho dù tổng thay đổi năng lượng là dương, âm hoặc bằng 0.

Khi phản ứng xảy ra ở hai nhiệt độ khác nhau  $T_1$  và  $T_2$ , phương trình (5) có thể viết ở dạng:

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{2,303R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

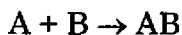
Để hiểu rõ về mặt lý thuyết tác dụng của năng lượng hoạt hóa, người ta đã

nêu ra những quan điểm để giải thích. Hai quan điểm nổi bật là: va chạm có hiệu quả và phức chất hoạt hóa.

◆ *Va chạm có hiệu quả*

Người đề xuất quan điểm này là Lewis (năm 1918).

Rõ ràng rằng khi xảy ra phản ứng đồng thể:



thì các phân tử A và B phải va chạm với nhau.

Nhưng các số liệu tính toán về số phân tử va chạm so với số phân tử phản ứng được xác định bằng thực nghiệm thì có hai điều không thống nhất:

- Số phân tử va chạm lớn hơn nhiều lần số phân tử phản ứng.
- Khi tăng nhiệt độ lên  $10^{\circ}\text{C}$  thì số va chạm giữa hai phân tử tăng khoảng 2%, còn tốc độ phản ứng tăng 200 - 300%.

Có thể lấy ví dụ về số phân tử va chạm lớn hơn nhiều lần số phân tử phản ứng ở trường hợp phân hủy khí clorua nitrosyl (NOCl).

Khí clorua nitrosyl phân hủy thành  $\text{Cl}_2$  và NO theo phản ứng:



ở  $256^{\circ}\text{C}$ , 760 mmHg, tìm được bằng thực nghiệm tốc độ phân hủy của khí này là  $1,19 \cdot 10^{-6}$  mol/ml.s.

Trong khi đó theo tính toán, trên cơ sở các công thức về va chạm, thu được số mol của NOCl phân hủy trong 1 ml trong 1 giây bằng  $1,375 \cdot 10^5$  mol.

Như vậy chênh lệch nhau  $10^{11}$  lần ( $1,375 \cdot 10^5$  so với  $1,19 \cdot 10^{-6}$ ).

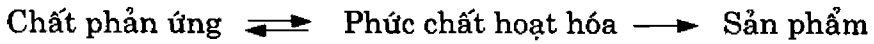
Sự không thống nhất này chỉ ra rằng, giả định về mỗi va chạm đều dẫn đến phản ứng hóa học là không chính xác, mà chỉ một số lượng nhỏ các va chạm giữa các phân tử dẫn tới phản ứng.

Điều này cùng với sự phụ thuộc thực nghiệm của tốc độ phản ứng vào nhiệt độ dẫn đến cơ sở lập luận rằng, chỉ có các phân tử có năng lượng vượt quá một giá trị E nào đó (E là năng lượng hoạt hóa) mới có khả năng đi vào (nhập vào) phản ứng. Tất cả các va chạm khác là không có hiệu quả, và không dẫn tới phản ứng hóa học, nghĩa là, tốc độ phản ứng bằng số va chạm nhân với phần có hiệu quả của va chạm.

Cơ sở lập luận này dựa vào việc nghiên cứu phân bố tốc độ của các phân tử phản ứng và ảnh hưởng các nhiệt độ.

◆ *Phức chất hoạt hóa*

Năm 1935, H. Eyring đề xuất lý thuyết khác: thuyết phức chất hoạt hóa, vượt qua những khó khăn gây ra bởi thuyết va chạm. Phức chất hoạt hóa được xem như trạng thái trung gian của tất cả các phản ứng hóa học. Nó được coi như một phân tử chỉ tồn tại ngắn ngủi và bị phá vỡ với tốc độ nhất định để tạo thành sản phẩm phản ứng. Nó được hình thành từ các phân tử tham gia phản ứng có đủ năng lượng cho phép chúng tới gần nhau:

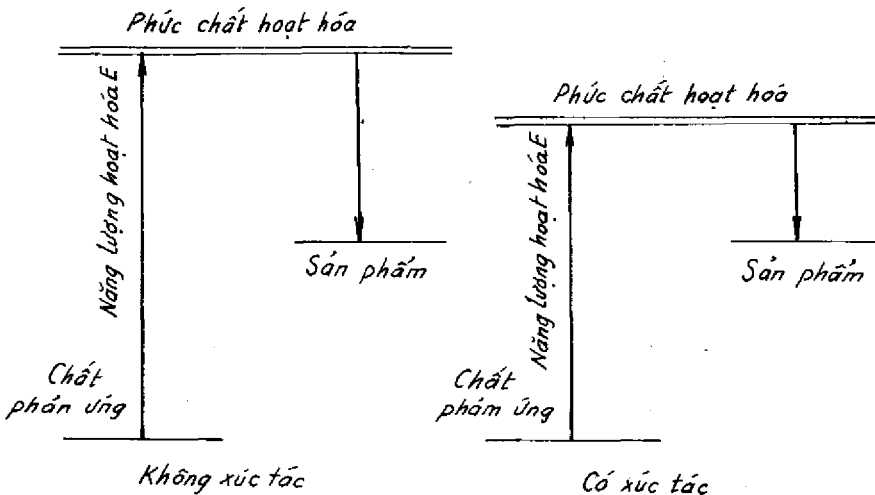


Phức chất hoạt hóa có cấu trúc trung gian giữa chất phản ứng và sản phẩm.

Năng lượng hoạt hóa là năng lượng phụ thêm cho các phân tử phản ứng phải có để hình thành phức chất hoạt hóa cho phản ứng.

Năng lượng hoạt hóa luôn luôn là năng lượng hấp thụ, cho dù sự thay đổi tổng của phản ứng là thu nhiệt hay phát nhiệt (xem hình 6.4).

Vai trò của chất xúc tác là làm giảm năng lượng hoạt hóa (hình 6.5).



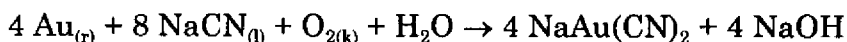
Hình 6.5. Xúc tác và năng lượng hoạt hóa.

Năng lượng chênh lệch giữa chất phản ứng và sản phẩm là không đổi nhưng năng lượng hoạt hóa giảm khi phản ứng có xúc tác.

## 6.2. PHẢN ỨNG DỊ THỂ VÀ MẶT PHÂN CÁCH RẮN

Phản ứng dị thể là phản ứng xảy ra khi số pha lớn hơn một.

Tuy nhiên, thực tế chỉ xảy ra trên hai pha, mặc dù nhiều pha hơn vẫn có thể xảy ra như trong phản ứng hỗn hợp. Ví dụ, quá trình xianua hóa vàng, có 3 pha tham gia: pha rắn (vàng), pha lỏng (dung dịch nước của NaCN) và pha khí (ôxi).



Thông thường, tốc độ tổng của phản ứng được xác định bởi tốc độ của từng bước riêng lẻ, đặc biệt là tốc độ của bước quyết định, đó là bước có tốc độ chậm hơn các bước khác.

### 6.2.1. CÁC KIỂU PHẢN ỨNG DỊ THỂ

Đặc trưng của các phản ứng dị thể là có mặt phân cách. Mặt phân cách là mặt phân chia giữa các pha, tại đó, chất phản ứng phải chuyển qua.

Mặt phân cách là ranh giới giữa hai pha. Trong phản ứng giữa pha rắn và pha khí, mặt phân cách là diện tích mặt ngoài của pha rắn tiếp xúc với pha khí. Khi hai chất lỏng không hòa tan vào nhau, mặt phân cách là bề mặt tiếp xúc giữa hai pha lỏng.

Trên thực tế, mặt phân cách của tất cả các phản ứng dị thể được chia thành 5 loại:

Rắn - Khí

Rắn - Lỏng

Rắn - Rắn

Lỏng - Khí

Lỏng - Lỏng

Bảng 6.4 nêu lên các kiểu khác nhau của phản ứng dị thể, không có xúc tác, có tầm quan trọng trong luyện kim.