

CHƯƠNG IV

TỐC ĐỘ PƯ-CÂN BẰNG HÓA HỌC

I. Tốc độ phản ứng

1. Biểu thức tốc độ phản ứng

Xem pư: $m A + n B \rightarrow p C + q D$

$$v = k(C_A)^m(C_B)^n \quad \left\{ \begin{array}{l} k: \text{hs tốc độ pư; } k > 0; k=f(T) \\ \text{Pư bậc } m \text{ theo } A, \text{ bậc } n \text{ theo } B \\ \text{Pư bậc } (m + n) \text{ tổng quát} \end{array} \right.$$

* m, n là các trị số thực nghiệm: có thể là số nguyên, thập phân

* m, n thường khác hệ số pư, chỉ đối với pư đơn giản (pư chỉ xảy ra 1 giai đoạn) $\rightarrow$ bậc pư trùng hệ số pư

* Trường hợp các chất tham gia pư là chất khí, ta có thể dùng nồng độ hoặc áp suất.

$$v = kC_A^m \cdot C_B^n \quad \text{hoặc} \quad v = kp_A^m \cdot p_B^n$$

* trường hợp các chất pư gồm (lỏng và rắn)

Ta có: $v = kS_i \cdot C_i^m$: S_i là bề mặt hoạt động của chất rắn.

* Trường hợp các chất pư gồm khí và rắn, ta chỉ chú ý đến chất khí: $v = kp_i^m$

2. Các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ pư

a. Ảnh hưởng của nồng độ ($T = \text{const}$)

$mA + nB \rightarrow pC + qD$: pư đơn giản.

$$v_1 = kC_A^m \cdot C_B^n \quad : \quad C'_A = xC_A \text{ và } C'_B = yC_B$$

$$v_2 = k(C'_A)^m \cdot (C'_B)^n = k(xC_A)^m \cdot (yC_B)^n = kx^m y^n C_A^m C_B^n$$

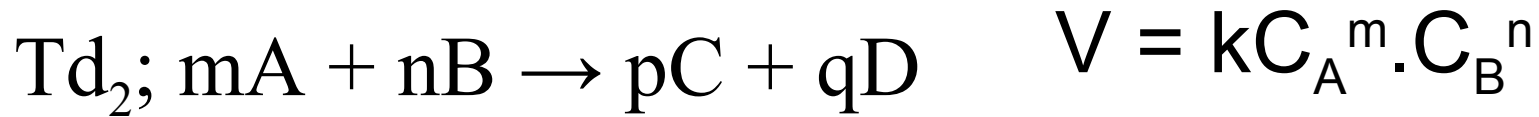
$$v_2/v_1 = x^m \cdot y^n$$

* Hỗn hợp pư là chất khí: Có thể dùng áp suất:

$$v_1 = k p_A^m \cdot p_B^n ; v_2 = k (x p_A)^m \cdot (y p_B)^n \rightarrow \boxed{v_2/v_1 = x^m \cdot y^n}$$



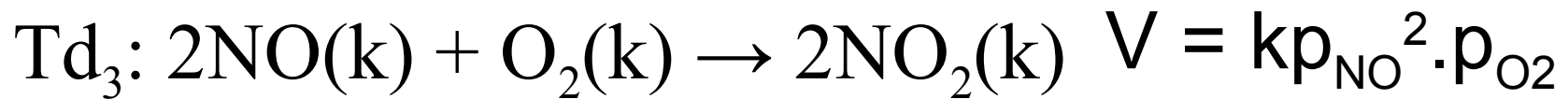
$$V = k C_A^2 \cdot C_B \rightarrow x=2; y=1 \rightarrow v_2/v_1 = x^2 \cdot y^1 = 2^2 \cdot 1^1 = 4$$



$$\cdot C'_A = 2C_A; C'_B = C_B \rightarrow v_2/v_1 = 4 = 2^m \cdot 1^n = 2^m \rightarrow m=2$$

$$\cdot C'_A = C_A; C'_B = 2C_B \rightarrow v_2/v_1 = 2 = 1^m \cdot 2^n = 2^n \rightarrow n=1$$

$$\rightarrow V = k C_A^2 C_B$$



Khi tăng $V_{bình}$ lên 2 lần $\rightarrow$ áp suất các khí giảm 2 lần

$$p'_A = \frac{1}{2} p_A ; p'_B = \frac{1}{2} p_B \rightarrow v_2/v_1 = (1/2)^2 \cdot (1/2)^1 = 1/8$$

b. Ảnh hưởng của nhiệt độ.(nồng độ không đổi)

α . Hệ thức Van't Hoff

$$T_1 \rightarrow v_1, k_1, t_1; T_2 \rightarrow v_2, k_2, t_2$$

$$v_1 = k_1 C_A^m C_B^n; v_2 = k_2 C_A^m C_B^n$$

γ : hệ số nhiệt độ của k , $\gamma > 1$

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{t_1}{t_2} = \gamma^{\Delta T/10}$$

$$\Delta T = T_2 - T_1; \Delta T = 10^\circ \Rightarrow v_2/v_1 = \gamma$$

$$Td_1: T_1 = 20^\circ C \rightarrow T_2 = 50^\circ C; \gamma = 3 \Rightarrow v_2/v_1 = 3^{(50-20)/10} = 27$$

$$Td_2: T_1 = 20^\circ C \rightarrow T_2 = 50^\circ C; v_2/v_1 = 8 = \gamma^{(50-20)/10} = \gamma^3 \Rightarrow \gamma = 2$$

$$Td_3: T_1 = 20^\circ C, t_1 = 3^h \rightarrow T_2 = 40^\circ C; \gamma = 3 \Rightarrow t_2 = ?$$

$$\bullet t_1/t_2 = \gamma^{(40-20)/10} = \gamma^2 = 3^2 = 9 = 180/t_2 \Rightarrow t_2 = 180/9 = 20'$$

$$Td_4: T_1 = 20^\circ C, t_1 = 3^h, \gamma = 3 \rightarrow t_2 = 20' \Rightarrow T_2 = ?$$

$$\bullet t_1/t_2 = \gamma^{\Delta T/10} = 3^{\Delta T/10} = 180/20 = 9 \Rightarrow \Delta T/10 = 2 \Rightarrow T_2 = 40^\circ C$$

β. Hệ thức Arrhenius

$$k = \alpha \cdot e^{-E_a/RT}$$

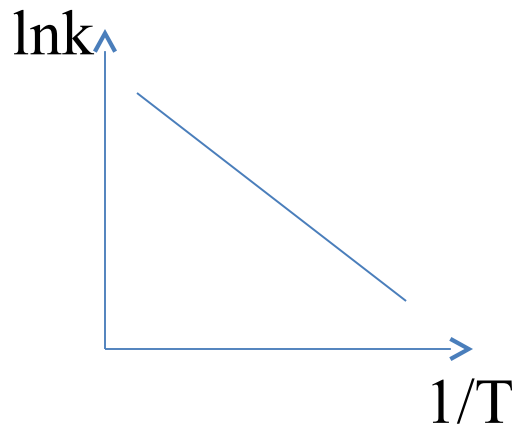
E_a : năng lượng hoạt hóa pu

$$E_a > 0$$

$\alpha = h s$: thừa số tần số.

$$E_a \uparrow \Rightarrow k \downarrow$$

$T \rightarrow \infty \Rightarrow E_a/RT \rightarrow 0 \Rightarrow k = \alpha$ (hs tốc độ ở T vô cùng lớn)
 $\ln k = -E_a/RT + \ln \alpha$ vẽ đường biểu diễn $\ln k$ theo $1/T$



$\ln k$ nghịch biến với $1/T$

$\Rightarrow \ln k$ đồng biến với T

$T \uparrow \Rightarrow k \uparrow$; $T \downarrow \Rightarrow k \downarrow$

$$T_1, k_1 \Rightarrow \ln k_1 = -E_a/RT_1 + \ln \alpha$$

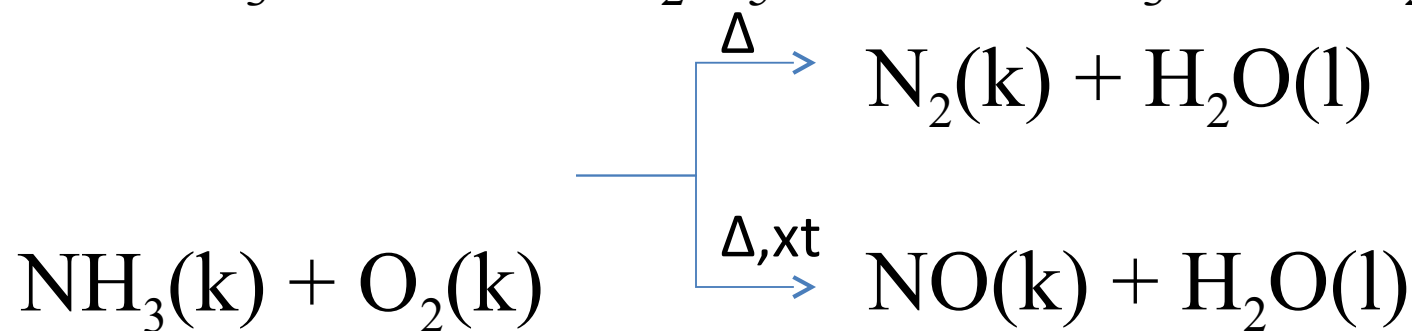
$$T_2, k_2 \Rightarrow \ln k_2 = -E_a/RT_2 + \ln \alpha$$

$$\ln k_2 - \ln k_1 = - \frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = - \frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

c. Ảnh hưởng của chất xúc tác

Chất xúc tác là chất được cho vào pư với lượng rất nhỏ, có tác dụng làm $v \uparrow$ hoặc định hướng pư theo chiều mong muốn. Sau pư, chất xúc tác được hoàn trả lại môi trường.



- . Xúc tác đồng thể: cxt và chất pư ở cùng 1 pha
- . Xúc tác dị thể: cxt và cpư ở 2 pha khác nhau
- . Chất xúc tác làm $v \uparrow$ là do làm giảm E_a của pư

II. Cân bằng hóa học.

1. Hằng số cân bằng.

Xem pư thuận nghịch: $mA + nB \xrightleftharpoons[k_{ng}]{k_{th}} pC + qD$

$$\left. \begin{array}{l} v_{th} = k_{th} C_A^m \cdot C_B^n \\ v_{ng} = k_{ng} C_C^p \cdot C_D^q \end{array} \right\} \begin{array}{l} v_{tq} = v_{th} - v_{ng} \\ v_{tq} = k_{th} C_A^m \cdot C_B^n - k_{ng} C_C^p \cdot C_D^q \end{array}$$

• $t \rightarrow t_0$: C_A và $C_B \gg C_C$ và $C_D \Rightarrow v_{th} \gg v_{ng} \Rightarrow v \gg 0$

• $t \uparrow$: C_A và $C_B \downarrow$; C_C và $C_D \uparrow \Rightarrow v_{th} \downarrow$; $v_{ng} \uparrow \Rightarrow v_{tq} \downarrow$

• $v_{th} = v_{ng} \Rightarrow v_{tq} = 0 \rightarrow$ pư đạt trạng thái cân bằng (t_{cb})

$$t_{cb}: k_{th} [A]^m [B]^n = k_{ng} [C]^p [D]^q$$

$$K_C = \frac{k_{th}}{k_{ng}} = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n}$$

K_C : hs cb nồng độ; $K_C = f(T)$

$K_C > 0$; $K_C \uparrow$, cb $\Rightarrow$ thuận

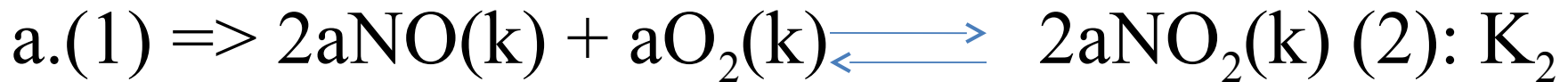
$K_C \downarrow$, cb $\Rightarrow$ nghịch

• Khi phản ứng đạt trạng thái cb, trong hỗn hợp pư còn đủ các chất có thành phần được xác định bằng biểu thức hằng số cb.

• Khi hỗn hợp pư là các chất khí, ta có thể dùng K_p ;

$$K_p = \frac{(p_C)^p \cdot (p_D)^q}{(p_A)^m \cdot (p_B)^n} \quad \text{cb}$$

K_p : hs cb áp suất.
 $K_p \uparrow$; cb $\Rightarrow$ thuận. $K_p \downarrow$; cb $\Rightarrow$ nghịch
 $K_p = K_C \cdot (RT)^{\Delta n}$; $K_p = f(T)$



$$K_1 = \frac{(p_{\text{NO}_2})^2}{(p_{\text{NO}})^2 (p_{\text{O}_2})} ; K_2 = \frac{(p_{\text{NO}_2})^{2a}}{(p_{\text{NO}})^{2a} (p_{\text{O}_2})^a} \rightarrow K_2 = (K_1)^a$$



$$\rightarrow K_3 = K_1 \cdot K_2$$



$$\rightarrow K_1 \cdot K_2 = 1$$

• Trong hỗn hợp pư có mặt các chất (r,l,k), ta dùng K_p và chỉ ghi áp suất chất khí trong biểu thức K_p .

• Trong hỗn hợp pư có mặt các chất (l,r), ta dùng K_c và chỉ ghi nồng độ chất lỏng trong biểu thức K_c .

2. Các yếu tố ảnh hưởng đến cân bằng.

a. Định luật Le Chatelier

Khi pư đạt trạng thái cb, nếu ta thay đổi 1 yếu tố tác dụng lên hệ, thì cb sẽ dịch chuyển theo chiều ngược lại với sự thay đổi đó.

b. Ảnh hưởng của nồng độ.



- . Thêm A vào hệ: $C_A \uparrow \Rightarrow \text{cb} \Rightarrow C_A \downarrow$: thuận($\rightarrow$)
- . Lấy bớt A ra: $C_A \downarrow \Rightarrow \text{cb} \Rightarrow C_A \uparrow$: nghịch($\leftarrow$)
- . Thêm D vào hệ: $C_D \uparrow \Rightarrow \text{cb} \Rightarrow C_D \downarrow$: nghịch($\leftarrow$)
- . Lấy bớt D ra: $C_D \downarrow \Rightarrow \text{cb} \Rightarrow C_D \uparrow$: thuận($\rightarrow$)

c. Ảnh hưởng của áp suất

Áp suất chỉ ảnh hưởng đến cb nếu trong hệ có mặt chất khí.

Xét $\Delta n = \sum \text{mol khí (sp)} - \sum \text{mol khí (tc)}$ của pư:

Khi $p \uparrow$ cb $\Rightarrow \Delta n < 0$; khi $p \downarrow$ cb $\Rightarrow \Delta n > 0$

Td: $\text{N}_2(\text{k}) + 3\text{H}_2(\text{k}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{k})$: $\Delta n = 2 - (1 + 3) = -2$

$p \uparrow$ cb $\Rightarrow \Delta n < 0$: thuận($\rightarrow$)

$p \downarrow$ cb $\Rightarrow \Delta n > 0$: nghịch($\leftarrow$)

nếu $\Delta n = 0 \rightarrow$ cb không dịch chuyển.

d. Ảnh hưởng của nhiệt độ.

Khi $T \uparrow$ cb $\Rightarrow$ thu nhiệt ($\Delta H > 0$)

Khi $T \downarrow$ cb $\Rightarrow$ phát nhiệt ($\Delta H < 0$)

Nếu $\Delta H = 0 \Rightarrow$ cb không dịch chuyển

Td: $\text{CaCO}_3(\text{r}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{r}) + \text{CO}_2(\text{k}) \quad \Delta H > 0$

$T \uparrow$ cb $\Rightarrow \Delta H > 0$; thuận ($\rightarrow$)

$T \downarrow$ cb $\Rightarrow \Delta H < 0$: nghịch ($\leftarrow$)

e. Ảnh hưởng của chất xúc tác

Trong pư cb, thêm chất xt, nó làm tăng tốc độ pư thuận nhưng đồng thời làm tăng tốc độ pư nghịch, Δv của 2 pư thuận và nghịch bằng nhau. $\Rightarrow$ chất xt không làm dịch chuyển mức cb mà chỉ làm pư nhanh chóng đạt trạng thái cb.



$$t_0 \quad 1 \quad 1 \quad 0 \quad 0$$

kxt: $t_{cb} \quad 0,3 \quad 0,3 \quad 0,7 \quad 0,7 \quad \Delta t_{cb} = 10^h$

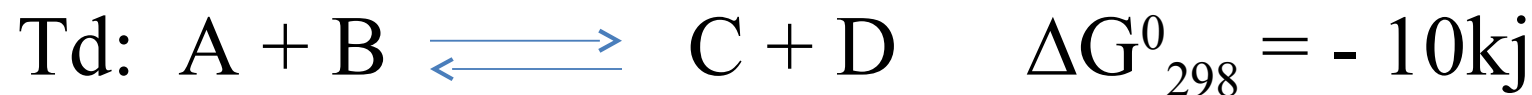
Có xt: $t_{cb} \quad 0,3 \quad 0,3 \quad 0,7 \quad 0,7 \quad \Delta t_{cb} = 1^h$

3. Sự liên hệ giữa ΔG^0_{298} và K của pư



Ta cũng tính được ΔH^0_{298} , ΔS^0_{298} , ΔG^0_{298} , và K

$\Rightarrow \Delta G^0_T = -RT \ln K \quad \Delta G^0 \uparrow \Rightarrow \ln K \downarrow \Rightarrow K \downarrow$



$$\Delta G^0_{298} = -10.1000$$

$$\Rightarrow \ln K = - \frac{\Delta G^0_{298}}{RT} = - \frac{-10.1000}{8,3.298} = 4 \Rightarrow K = 54,6$$