

CHƯƠNG 4: ĐỘNG HÓA HỌC

- **Tốc độ phản ứng**
 - + Khái niệm
 - + Các yếu tố ảnh hưởng tới tốc độ phản ứng
- **Cân bằng hóa học**
 - + Khái niệm
 - + Hằng số cân bằng hóa học
 - + Sự chuyển dịch cân bằng
- **Phản ứng quang hóa**
- **Bài tập**

CHƯƠNG 4: ĐỘNG HÓA HỌC

- **Tốc độ phản ứng**
 - + Khái niệm
 - + Các yếu tố ảnh hưởng tới tốc độ phản ứng
- **Cân bằng hóa học**
 - + Khái niệm
 - + Hằng số cân bằng
 - + Sự chuyển dịch cân bằng
- **Bài tập**

I – TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG

1.1.- KHÁI NIỆM TỐC ĐỘ PƯ

Tốc độ phản ứng được biểu diễn bằng biến thiên nồng độ của 1 trong các chất tham gia phản ứng hoặc chất tạo thành sau phản ứng trong 1 đơn vị thời gian ở điều kiện xác định.

Giả sử ta có phản ứng: $A + B \rightarrow C + D$

Ở thời điểm t_1 , nồng độ chất phản ứng A là C_1 $\bar{v} = \frac{C_1 - C_2}{t_2 - t_1} = -\frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta C}{\Delta t}$

Ở thời điểm t_2 , nồng độ chất phản ứng A là C_2

Nếu khảo sát biến thiên nồng độ theo chất sản phẩm phản ứng thì:

$$\bar{v} = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

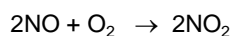
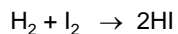
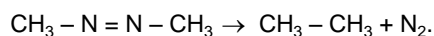
Biểu thức tổng quát về tốc độ trung bình của phản ứng: $\bar{v} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$ (4.1)

Nếu xét trong khoảng thời gian vô cùng nhỏ thì vận tốc tức thời của phản ứng là:

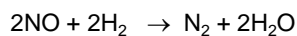
$$v = \pm \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta C}{\Delta t} = \pm \frac{dC}{dt} \quad (4.2)$$

1.2.- PHẢN ỨNG ĐƠN GIẢN VÀ PHẢN ỨNG PHỨC TẠP

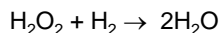
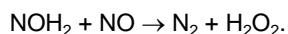
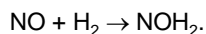
❖ **Phản ứng đơn giản:** Là phản ứng chỉ diễn ra qua một giai đoạn



❖ **Phản ứng phức tạp:** Là phản ứng diễn ra qua một số giai đoạn



Các giai đoạn phản ứng:



1.3 – CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG TỚI TỐC ĐỘ PƯ'

1.3.1. Ảnh hưởng của nồng độ chất tham gia phản ứng

a. Định luật tác dụng khối lượng

- Phản ứng đồng thể.

Định luật tác dụng khối lượng: (nhà bác học Na-uy C. Guldbert và P.Waage đưa ra năm 1864), được phát biểu như sau:

“ở một nhiệt độ xác định, tốc độ của phản ứng hoá học tỷ lệ thuận với tích nồng độ của các chất tham gia phản ứng với lũy thừa thích hợp”.

Giả sử có phản ứng: $mA + nB = pC + qD$.

$$v = k \cdot C_A^x \cdot C_B^y$$

- C_A, C_B : là nồng độ chất A và chất B.

- x, y : là những số, nói chung $x \neq m, y \neq n$. Trong một số trường hợp chỉ số này trùng với hệ số tỉ lượng m, n trong phương trình phản ứng. Do vậy, để dễ hiểu ta có thể biểu diễn:

$$v = k \cdot C_A^m \cdot C_B^n$$

- k : là hằng số tốc độ phản ứng có giá trị phụ thuộc vào bản chất của chất phản ứng và nhiệt độ phản ứng (không phụ thuộc vào nồng độ C). k được xác định bằng thực nghiệm.

Thí dụ: Có phản ứng $2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$
tốc độ phản ứng thay đổi như thế nào khi giảm thể tích của hệ xuống 3 lần ở nhiệt độ không đổi

$$v_0 = k C_{SO_2}^2 C_{O_2}$$

Thể tích giảm 3 lần

$$v = k \cdot [3C_{SO_2}]^2 \cdot [3C_{O_2}] = 27v_0$$

Nếu phản ứng xảy ra giữa các chất khí. Theo phương trình trạng thái khí lí tưởng: nồng độ của chất khí tỉ lệ với áp suất riêng phần của khí đó trong hỗn hợp.

Áp suất riêng phần của một khí là áp suất gây ra do chính khí đó trong hỗn hợp. Áp suất riêng phần của khí i được tính theo công thức:

$$P_i = \frac{n_i}{\sum n_i} P \quad (4.4)$$

p - áp suất chung của hệ.
 n_i - số mol của khí i .
 $\sum n_i$ là tổng số khí có trong hệ.

Lúc đó phương trình động học của phản ứng có thể viết:

$$v = k P_A^m \cdot P_B^n \quad (4.5)$$

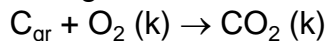
Thí dụ: trong phản ứng: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{V}_2\text{O}_5} 2\text{SO}_3$ - $v_c = k_c \cdot C_{\text{SO}_2}^2 \cdot C_{\text{O}_2}$

Nếu tính theo áp suất: $v_p = k_p \cdot P_{\text{SO}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}$

- Phản ứng dị thể.

Trong trường hợp này phản ứng chỉ xảy ra trên bề mặt chất rắn nên ngoài sự phụ thuộc vào nồng độ khí hoặc chất hoà tan ra, vận tốc của phản ứng còn phụ thuộc vào diện tích bề mặt tiếp xúc giữa 2 pha.

Thí dụ 1: đối với phản ứng:



Vận tốc phản ứng sẽ tỷ lệ với nồng độ của O_2 và diện tích tiếp xúc (S) giữa C_{gr} và O_2 . Ở thời điểm khảo sát diện tích tiếp xúc (S) coi như không đổi, do đó vận tốc của phản ứng trên tỉ lệ với nồng độ (áp suất) của O_2 :

$$v = k_c \cdot C_{\text{O}_2} \quad \text{Hoặc} \quad v = k_p \cdot P_{\text{O}_2}$$

Vậy: Trong trường hợp có chất rắn tham gia phản ứng thì "nồng độ" của nó không có mặt trong biểu thức toán học của định luật tác dụng khối lượng.

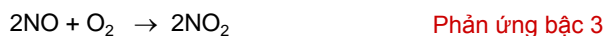
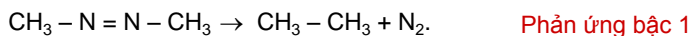
b .Bậc phản ứng

Trong phương trình động học, $x+y$ được gọi là bậc phản ứng

Bậc phản ứng là tổng các số mũ của các thừa số nồng độ trong phương trình tốc độ phản ứng.

Đối với phản ứng đơn giản (phản ứng xảy ra một giai đoạn) thì $x+y = m+n$.

Thí dụ:

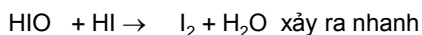
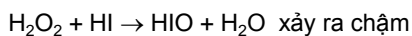


Còn trong phản ứng phức tạp thì bậc phản ứng $x+ y \neq m +n$.

Giai đoạn chậm nhất quyết định đến tốc độ phản ứng

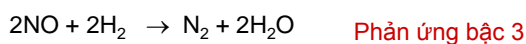
Thí dụ: có phản ứng $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HI} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$

Phản ứng trên xảy ra 2 giai đoạn:

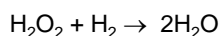
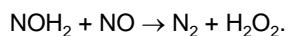
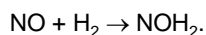


Khi đó, tốc độ của phản ứng trên là $v=k[\text{H}_2\text{O}_2].[\text{HI}]$ **Phản ứng bậc 2**

Thí dụ một số phản ứng khác



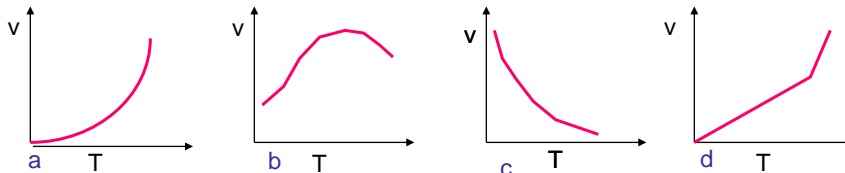
Các giai đoạn phản ứng:



Bậc phản ứng được xác định bằng thực nghiệm dựa vào phương trình động học của các phản ứng có thể xác định một số thông số, trong đó có bậc phản ứng (xem trang 75)

c. Phương trình động học của phản ứng (trang 71)

1.3.2- Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng



a - phổ biến đối với phản ứng hóa học

b - thường gặp ở những phức có liên quan đến các hợp chất sinh học như các protein enzym.

Với các protein ở trạng thái tự nhiên tốc độ tăng theo nhiệt độ. Khi nhiệt độ đạt đến nhiệt độ nào đó chúng bị biến tính, mất hiệu quả xúc tác do đó tốc độ phức giảm

c - ít gặp. Nó xảy ra trong phức thuận nghịch mà tốc độ phức nghịch phụ thuộc mạnh vào nhiệt độ.

d - đặc trưng cho phức dây truyền. Tại một nhiệt độ nhất định tốc độ tăng mạnh và gây ra sự nổ.

a. Quy tắc Van't Hoff.

Thực nghiệm cho thấy khi nhiệt độ tăng lên thì vận tốc của phản ứng tăng rất nhanh và cứ tăng lên 10°C thì vận tốc của phản ứng tăng lên 2 đến 4 lần.

Số chỉ vận tốc của phản ứng tăng lên bao nhiêu lần khi nhiệt độ tăng lên 10° gọi là hệ số nhiệt độ và kí hiệu γ .

$$\text{Ta có: } - \frac{V_{T+10}}{V_T} = \gamma$$

Nếu ở nhiệt độ T_1 vận tốc của phản ứng là V_1 thì ở nhiệt độ T_2 vận tốc của phản ứng sẽ là:

$$V_2 = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \cdot V_1 \quad (4.6)$$

(4.6) là biểu thức toán học của quy tắc kinh nghiệm của Van't Hoff. Nó chỉ là gần đúng trong khoảng nhiệt độ không cao.

Thí dụ:

a) Tính xem vận tốc của phản ứng tăng lên bao nhiêu lần khi tăng nhiệt độ từ 0°C đến 300°C? Cho hệ số nhiệt độ bằng 2.

b) Nếu ở 0°C phản ứng sẽ kết thúc trong 1024 ngày thì ở 300°C phản ứng kết thúc trong bao nhiêu lâu?

Giải

a-
$$\frac{V_{300}}{V_0} = 2^{\frac{300-0}{10}} = 2^{30}$$
 Vậy khi nhiệt độ tăng từ 0°C đến 300°C vận tốc phản ứng tăng 2^{30} lần

b) Vì vận tốc phản ứng tỉ lệ nghịch với thời gian nên ở 300°C phản ứng sẽ kết thúc trong:

$$\frac{1024}{2^{30}} \text{ ngày}, \text{ hay } \frac{1024}{2^{30}} \times 24 \times 60 \times 60 = \frac{1}{10} \text{ s}$$

b. Năng lượng hoạt động hoá – Phương trình Arrhenius

Năng lượng hoạt động hoá

Khái niệm về năng lượng hoạt động hoá được mô tả ở hình vẽ bên.

Các chất tham gia phản ứng có mức năng lượng trung bình E_d . Các phân tử có mức năng lượng bằng hoặc lớn hơn mức E_M sẽ tương tác hoá học với nhau để tạo ra chất sản phẩm có mức năng lượng trung bình E_c .

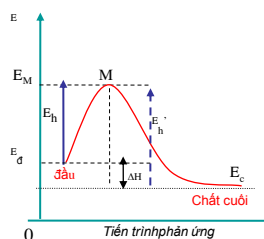
Hiệu số $E_d - E_c = \Delta H$ là hiệu ứng nhiệt của phản ứng.

Hiệu số $E_M - E_d = E_h$ là năng lượng hoạt động hoá của phản ứng thuận.

Hiệu số $E_M - E_c = E_h'$ là năng lượng hoạt động hoá của phản ứng nghịch.

Mức năng lượng E_M được gọi là hàng rào năng lượng của phản ứng.

Năng lượng E_h chính là mức năng lượng cần thiết cung cấp để cho tất cả các phân tử trong hệ trở nên hoạt động.



(P/ ứng toả nhiệt theo chiều thuận: $\Delta H < 0$)
(p/ứ thuận dễ xảy ra hơn vì $E_h < E_h'$)

Phương trình Arrhenius.

Năm 1889 Arrhenius đã đưa ra thuyết va chạm hoạt động trên, đồng thời dẫn ra một phương trình thực nghiệm về sự phụ thuộc của hằng số tốc độ phản ứng vào nhiệt độ có dạng sau:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_h}{RT}} \quad (4.7)$$

trong đó : k là hằng số tốc độ phản ứng, k_0 là hằng số đặc trưng cho mỗi phản ứng (hầu như không phụ thuộc vào nhiệt độ), R là hằng số khí lí tưởng, T là nhiệt độ (K), E_h là năng lượng hoạt động hoá.

Từ phương trình Arrhenius (4.7) ta thấy: khi nhiệt độ tăng thì hằng số tốc độ phản ứng tăng dẫn đến tốc độ phản ứng tăng lên.

Ở 2 nhiệt độ T_1 và T_2 , hằng số tốc độ k_1 và k_2 có mối liên hệ qua biểu thức: -

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_h}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (4.8) \quad (R=8,314J \text{ hoặc } R=1,987cal) -$$

Dựa vào biểu thức (4.8) ta có thể xác định E_h (các hằng số tốc độ phản ứng thường xác định được bằng thực nghiệm)

Thí dụ: trang 79

1.3.3. Ảnh hưởng của chất xúc tác

a- Khái niệm - phân loại xúc tác.

❖ Khái niệm

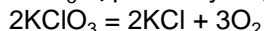
“Chất xúc tác là những chất có khả năng làm thay đổi tốc độ phản ứng hoá học và sau khi phản ứng kết thúc, nó vẫn giữ nguyên về khối lượng cũng như về bản chất hoá học”.

❖ Phân loại xúc tác.

- Căn cứ vào tốc độ phản ứng, người ta phân chất xúc tác thành 2 loại

Chất xúc tác dương: là chất xúc tác làm tăng tốc độ phản ứng.

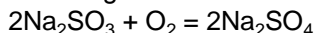
Thí dụ: $KClO_3$ bị phân huỷ chậm khi đun nóng chảy:



nếu cho thêm bột MnO_2 (xúc tác) vào thì phản ứng xảy ra rất nhanh.

Chất xúc tác âm: là chất xúc tác làm giảm tốc độ phản ứng (Hay còn gọi là chất ức chế hoặc chất kìm hãm phản ứng).

Thí dụ: đường và rượu là những chất xúc tác âm của phản ứng:



- Căn cứ vào trạng thái tập hợp giữa chất xúc tác và chất phản ứng, người ta chia thành các loại

Chất xúc tác đồng thể : là chất xúc tác ở cùng 1 thể với chất phản ứng.
 Thí dụ phản ứng giữa SO_2 và O_2 , chất xúc tác là khí NO.

Chất xúc tác dị thể: là chất xúc tác và các chất tham gia phản ứng ở các pha khác nhau.

Thí dụ phản ứng tổng hợp NH_3 từ N_2 và H_2 dùng bột sắt làm xúc tác.

(Các chất xúc tác dị thể thường là các oxyt kim loại chuyển tiếp (hoặc các oxyt kim loại thuộc phân nhóm phụ họ d). Chúng giữ vai trò vận chuyển điện tử khi làm xúc tác – còn gọi là xúc tác oxy hoá khử).

Xúc tác enzym (xúc tác men):

Thí dụ: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \xrightarrow{\text{zymase}} 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{CO}_2$.

Enzym là chất xúc tác sinh học, có bản chất protein

Phản ứng tự xúc tác: là những phản ứng mà chất xúc tác được tạo ra ngay trong quá trình phản ứng .

Thí dụ: $2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ (1)
 (Tím) (Không màu)

Lúc đầu: Phản ứng xảy ra chậm (Thuốc tím mất màu chậm). Sau đó phản ứng xảy ra rất nhanh (Tốc độ mất màu tím diễn ra nhanh, qua giai đoạn tạo MnO_2 có màu hạt dẻ).

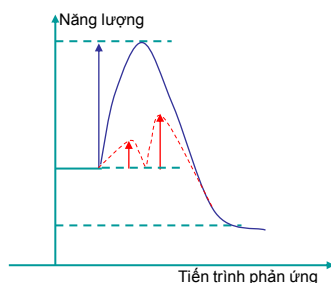
Sở dĩ như vậy là do: Lúc đầu trong hệ phản ứng chưa có MnSO_4 . Sau khi phản ứng diễn ra, tạo MnSO_4 và chính MnSO_4 đã quay lại làm xúc tác cho phản ứng. Có thể diễn giải bằng phương trình sau:

$2\text{KMnO}_4 + 3\text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 5\text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ (2)
 (Tím) (Màu hạt dẻ)

Sau đó: $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MnSO}_4 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (3)
 (màu vàng, hạt dẻ) (không màu)

b- Cơ chế của xúc tác

Ngày nay có nhiều thuyết về cơ chế tác dụng của xúc tác. Các thuyết này tuy khác nhau nhưng đều thống nhất ở một điểm là: **trong quá trình phản ứng, các chất tham gia tương tác với chất xúc tác để chuyển thành trạng thái trung gian không bền**



Hình vẽ: Sơ đồ tiến trình của phản ứng đồng thể khi không có mặt (đường liền) và có mặt chất xúc tác (đường đứt nét).

Hình vẽ cho thấy sơ đồ tiến trình của phản ứng khi không có mặt, có mặt chất xúc tác.

Khi có mặt chất xúc tác làm cho phản ứng diễn ra qua một số phản ứng trung gian có **năng lượng hóa thấp hơn so với phản ứng không có xúc tác** và do đó làm tăng tốc độ phản ứng.

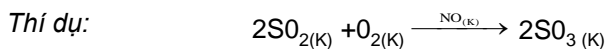
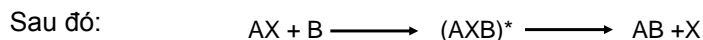
Thí dụ: phản ứng phân hủy H_2O_2 .

Nếu không có xúc tác thì $E_h = 35,96Kcal/mol$

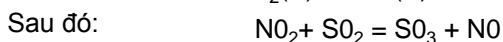
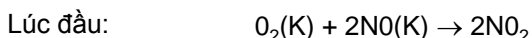
Nếu có xúc tác Pt thì $E'_h = 24,02Kcal/mol$

- Cơ chế của phản ứng có chất xúc tác đồng thể :

Thường được giải thích bằng **thuyết hợp chất trung gian**. Theo thuyết này, nếu phản ứng giữa chất A và B xảy ra rất chậm nhưng khi có mặt chất xúc tác X phản ứng xảy ra rất nhanh thì cơ chế của xúc tác như sau:



Ta có thể viết cơ chế



Vì tạo thành các hợp chất trung gian hoặc phức chất trung gian nên phản ứng xảy ra theo các giai đoạn có E_h nhỏ hơn E_h trong trường hợp không có chất xúc tác nên vận tốc phản ứng khi có chất xúc tác luôn luôn lớn hơn vận tốc phản ứng khi không có chất xúc tác.

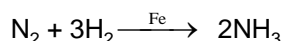
- Cơ chế của phản ứng có chất xúc tác dị thể :

Cơ chế của phản ứng có chất xúc tác dị thể là cơ chế hấp phụ các chất phản ứng lên trên bề mặt của chất xúc tác nhằm mục đích:

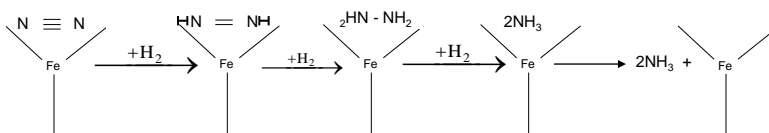
- Tăng nồng độ các chất tham gia trên bề mặt chất xúc tác
- Giảm năng lượng liên kết giữa các nguyên tử trong phân tử chất tham gia
- Tạo hợp chất trung gian kém bền ngay trên bề mặt chất xúc tác

Sau đó hợp chất trung gian bị phân hủy tạo ra sản phẩm phản ứng và hoàn lại chất xúc tác.

Thí dụ: Phản ứng tổng hợp NH_3 từ N_2 và H_2 , với xúc tác là bột sắt.



Khi có bột sắt, các phân tử N_2 và H_2 khuếch tán đến bề mặt của sắt, tạo thành các phản ứng trung gian như sau:



II – CÂN BẰNG HÓA HỌC

Ở chương trước, từ nguyên lí II NĐH đã tìm được tiêu chuẩn để xét sự diễn biến và giới hạn của các quá trình (ΔS đối với hệ cô lập; ΔG đối với hệ kín trong điều kiện đẳng áp)

Trong chương này ta sẽ áp dụng các tiêu chuẩn trên để tìm giới hạn tự diễn biến của các phản ứng hóa học, từ đó tính được nồng độ của các chất ở lúc cân bằng, tìm ra các định luật về ảnh hưởng của các yếu tố lên sự dịch chuyển cân bằng

Khi nắm được những quy luật, ta có thể tìm được những điều kiện để điều khiển các phản ứng hóa học sao cho đạt được hiệu quả cao nhất.

1- KHÁI NIỆM VỀ CÂN BẰNG HÓA HỌC

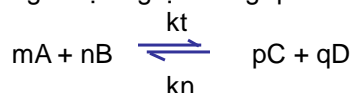
1.1- KHÁI NIỆM

Theo động học thì hầu hết các phản ứng hoá học đều là phản ứng thuận nghịch. (Trong thực tế ta coi phản ứng này hoặc phản ứng kia là hoàn toàn vì lúc đó tốc độ phản ứng thuận chiếm ưu thế, tốc độ phản ứng nghịch là rất bé so với phản ứng thuận).

“Trạng thái của một phản ứng hoá học thuận nghịch mà tại đó tốc độ phản ứng thuận bằng tốc độ phản ứng nghịch gọi là trạng thái cân bằng hoá học”.

1.2- HẰNG SỐ CÂN BẰNG

Cho một phản ứng thuận nghịch tổng quát:



Theo định luật tác dụng khối lượng có:

$$v_t = k_t C_A^m C_B^n$$

$$v_n = k_n C_C^p C_D^q$$

Trong đó:

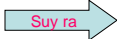
v_t, v_n Tốc độ phản ứng theo chiều thuận và chiều nghịch

C_A, C_B, C_C, C_D là nồng độ của các chất A, B, C, D

k_t, k_n là hằng số tốc độ của phản ứng thuận và phản ứng nghịch.

Tại trạng thái cân bằng thì $v_t = v_n$. Khi đó người ta thay kí hiệu nồng độ C_A, C_B, C_C, C_D bằng $[A], [B], [C], [D]$.

Tức là: $k_t \cdot [A]^m \cdot [B]^n = k_n [C]^p [D]^q$.



$$\frac{k_t}{k_n} = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n} \quad (4.9)$$

Tại 1 nhiệt độ xác định ($T = \text{const}$) thì tỷ số

$$\frac{k_t}{k_n} = K_C \quad (K_C: \text{được gọi là hằng số cân bằng của phản ứng})$$

Khi đó:
$$K_C = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n} \quad (4.10)$$

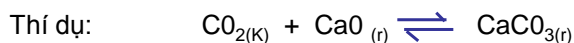
+ Nếu các chất phản ứng là các chất khí thì hằng số cân bằng được tính theo áp suất riêng phần của các khí trong hệ:

$$K_p = \frac{P_C^p P_D^q}{P_A^m P_B^n} \quad (4.11)$$

Giữa K_C và K_p có mối liên hệ

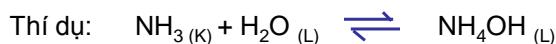
$$K_p = K_C (RT)^{\Delta n} \quad (4.12) \quad \Delta n \text{ là biến thiên số mol khí theo phương trình phản ứng}$$

+ Nếu phản ứng xảy ra đối với hệ dị thể: rắn – lỏng, rắn – hơi thì nồng độ các chất rắn không có mặt trong biểu thức tính hằng số cân bằng K_C (hoặc K_p)



Khi đó: $K_C = \frac{1}{[\text{CO}_2]}$ hay $K_p = \frac{1}{p_{\text{CO}_2}}$

Còn đối với hệ dị thể lỏng – hơi (khí) thì nồng độ các chất lỏng không có mặt trong biểu thức tính K_C (hay K_p)



Khi đó: $K_C = \frac{1}{[\text{NH}_3]}$ hay $K_p = \frac{1}{p_{\text{NH}_3}}$

1.3- ĐẶC ĐIỂM CỦA TRẠNG THÁI CÂN BẰNG

+ Cân bằng hoá học là một trạng thái cân bằng động

Khi hệ đạt trạng thái cân bằng hoá học, thì nhìn bề ngoài lúc đó tưởng chừng mọi phản ứng trong hệ đã ngừng lại ($\Delta G=0$), nhưng thực tế vẫn luôn luôn diễn ra các phản ứng thuận và nghịch với các tốc độ bằng nhau.

+ Nồng độ của các chất ở trạng thái cân bằng không thay đổi theo thời gian.

1.4- CÂN BẰNG HÓA HỌC DƯỚI GÓC ĐỘ NHIỆT ĐỘNG HỌC

Theo nhiệt động học một phản ứng đạt cân bằng khi $\Delta G = 0$.

Qua nghiên cứu người ta đưa ra biểu thức liên hệ giữa ΔG^0 với hằng số cân bằng như sau:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_C \text{ hoặc } \Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad (4.13)$$

Hằng số cân bằng K_1 , K_2 ở 2 nhiệt độ T_1 và T_2 có mối liên hệ qua biểu thức:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (4.14)$$

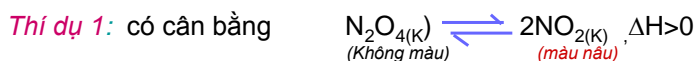
2- SỰ CHUYỂN DỊCH CÂN BẰNG

Hệ đang ở trạng thái cân bằng (cbl), nếu ta làm thay đổi các yếu tố như :nồng độ, nhiệt độ , áp suất ... thì trạng thái cân bằng bị phá vỡ. Đến 1 lúc nào đó, hệ lại thiết lập 1 trạng thái cân bằng mới (cbII)

Việc chuyển hệ từ trạng thái cân bằng (I) đến trạng thái cân bằng (II) gọi là sự chuyển dịch cân bằng.

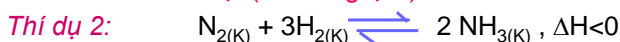
Sự chuyển dịch đó tuân theo nguyên lý Le Chatelier :

“Hệ đang ở trạng thái cân bằng, nếu thay đổi 1 trong các yếu tố như nồng độ, nhiệt độ , áp suất ... thì cân bằng của hệ sẽ chuyển dịch theo chiều chống lại tác động đó.”



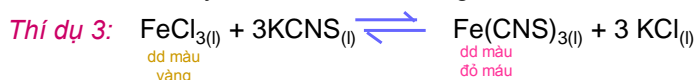
Nếu ta tăng nhiệt độ (đun) cho hệ thì cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều thu nhiệt (chiều thuận) làm cho màu nâu tăng lên

Nếu giảm nhiệt độ (nhúng vào nước lạnh) thì cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều tỏa nhiệt (chiều nghịch) làm cho màu của hệ khí nhạt đi.



Khi tăng áp suất hoặc giảm nhiệt độ (hoặc vừa tăng áp suất vừa giảm nhiệt độ) thì cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều thuận

Khi giảm áp suất, tăng nhiệt độ (hoặc vừa giảm áp suất vừa tăng nhiệt độ) cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều nghịch



Khi thêm chất phản ứng (FeCl₃ hoặc KCNS) vào hệ thì cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều thuận làm cho màu đỏ máu tăng lên.

Khi thêm KCl vào hệ làm cho cân bằng chuyển dịch theo chiều nghịch làm cho màu đỏ của hệ giảm đi.

III – KHÁI NIỆM VỀ CÂN BẰNG PHA

1. MỘT SỐ KHÁI NIỆM

Pha (Φ): là phần đồng thể của hệ có thành phần, tính chất giống nhau ở mọi điểm của phần đồng thể đó và có bề mặt phân chia với các phần khác của hệ.

Ví dụ: Nước đá, nước lỏng và hơi nước trong hệ gồm 3 pha

Dung dịch NaCl trong nước và hơi nước trên mặt dung dịch gồm 2 pha (lỏng – hơi).

Cấu tử: là các thành phần tạo thành hệ, có thể được tách ra khỏi hệ và tồn tại được ở ngoài hệ.

Ví dụ: dung dịch KNO₃ trong nước gồm 2 cấu tử: KNO₃ và nước

Số cấu tử độc lập (K): là số nhỏ nhất các cấu tử đủ để xác định thành phần của tất cả các pha trong hệ.

Ví dụ: Một hệ gồm 3 cấu tử nằm cân bằng với nhau: $2\text{HI}(k) \rightleftharpoons \text{H}_2(k) + \text{I}_2(k)$

Vì các cấu tử này phản ứng với nhau nên nồng độ của chúng có mối liên hệ thông qua hằng số cân bằng:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}$$

Vì vậy, khi biết được nồng độ của 2 cấu tử thì ta có thể sẽ suy ra nồng độ của cấu tử thứ ba.

Ví dụ: Một hệ gồm 3 cấu tử nằm cân bằng với nhau: $2\text{HI}(k) \rightleftharpoons \text{H}_2(k) + \text{I}_2(k)$

Vì các cấu tử này phản ứng với nhau nên nồng độ của chúng có mối liên hệ thông qua hằng số cân bằng:

Vì vậy, khi biết được nồng độ của 2 cấu tử thì ta có thể sẽ suy ra nồng độ của cấu tử thứ ba.

Như vậy, hệ này có số cấu tử $R = 3$. Nhưng số cấu tử độc lập $K = 2$. Nghĩa là:

$K = R - q = 3 - 1 = 2$. trong đó q – số phương trình liên hệ giữa nồng độ các cấu tử trong hệ

Nếu hệ cân bằng trên được thiết lập xuất phát từ HI tinh khiết (lúc đầu không có H₂ và I₂) hoặc từ H₂ và I₂ theo tỷ lệ 1:1 thì số cấu tử độc lập:

$$K = 3 - 2 = 1$$

Nếu hệ nào không có phương trình liên hệ nồng độ các cấu tử thì $q = 0$,

nghĩa là $R = K$:

Ví dụ: dung dịch KNO₃ trong nước có $R = K = 2$

Bậc tự do (C): là số tối thiểu các tham số cường độ (T, P) xác định trạng thái cân bằng của hệ.

Ví dụ: cho cân bằng: Nước lỏng \rightleftharpoons Nước hơi

có bậc tự do bằng 1. vì ở nhiệt độ xác định thì áp suất hơi nước nằm cân bằng với nước lỏng là xác định, nghĩa là chỉ cần biết một trong 2 tham số T, P là xác định được trạng thái cân bằng của hệ.

2. QUY TẮC PHA GIBBS (1878)

Bậc tự do của một hệ cân bằng dị thể bằng số cấu tử độc lập của hệ trừ đi số pha và cộng thêm 2. Nghĩa là:

$$C = K + 2 - \Phi$$

Nước lỏng \rightleftharpoons Nước hơi \Rightarrow $C = 1+2-2 = 1$ Nghĩa là:

Ở trạng thái này, ta chỉ tùy ý thay đổi một trong hai thông số cường độ (T, P), thông số còn lại sẽ biến đổi theo.

Nước chỉ tồn tại một pha duy nhất (lỏng hoặc rắn hoặc khí)

\Rightarrow $C = 1+2-1 = 2$ Nghĩa là:

Trong khoảng T, P nhất định ta có thể thay đổi tùy ý T và P mà nước vẫn tồn tại một pha duy nhất.

Nước rắn \rightleftharpoons Nước lỏng \rightleftharpoons Nước hơi \Rightarrow $C = 1+2-3 = 0$ Nghĩa là:

Ở trạng thái điểm ba (3pha) của nước, nhiệt độ cũng như áp suất đều hoàn toàn được xác định, nghĩa là không thể thay đổi thông số nào.

Khi đó: $P = 4,6\text{mmHg}$; $T = 0,0099^\circ\text{C}$

3. CÂN BẰNG PHA TRONG HỆ MỘT CẤU TỬ

Trong hệ một cấu tử, số pha nhiều nhất bằng 3

Khi hệ có 2 pha nằm cân bằng với nhau, nghĩa là:

Rắn (R) \rightleftharpoons Lỏng (L)

Lỏng (L) \rightleftharpoons Hơi (H)

Rắn (R) \rightleftharpoons Hơi (H)

Theo quy tắc pha Gibbs ta có: $C = 1+2-2 = 1$

$C = 1$, nghĩa là trạng thái cân bằng giữa 2 pha được đặc trưng bởi hoặc nhiệt độ hoặc áp suất. Cụ thể:

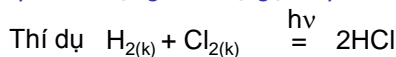
- Ở áp suất nhất định, chất nguyên chất nóng chảy, sôi hoặc chuyển dạng tinh thể ở một nhiệt độ nhất định, được gọi là nhiệt độ chuyển pha

III – PHẢN ỨNG QUANG HÓA

1- PHẢN ỨNG QUANG HÓA – ĐỊNH LUẬT QUANG HÓA- HIỆU SUẤT LƯỢNG TỬ

1.1 PHẢN ỨNG QUANG HÓA

Phản ứng hoá học mà năng lượng cần thiết để gây ra phản ứng phải cung cấp dưới dạng bức xạ gọi là phản ứng quang hoá



1.2 ĐỊNH LUẬT QUANG HÓA

Khi nghiên cứu phản ứng quang hoá, Einstein (Anhxtanh-1912) đã nêu ra định luật đương lượng quang hoá.

“ Để phản ứng xảy ra thì mỗi một phân tử của các chất tham gia phản ứng phải hấp thụ 1 lượng tử bức xạ”

Năng lượng của 1 lượng tử bức xạ của 1 photon: $\varepsilon = h\nu$

Do vậy, năng lượng hấp thụ bởi 1 mol chất phản ứng bằng:

$$E = N \cdot \varepsilon = N \cdot h\nu \quad (4.15) \quad \begin{cases} N: \text{ là số Avôgađrô } (N = 6,02 \cdot 10^{23}). \\ h: \text{ là hằng số plăng } = 6,625 \cdot 10^{-34} \text{ j.s} \\ \nu: \text{ là tần số chuyển động của photon.} \end{cases}$$

Mặt khác: $\nu = \frac{C}{\lambda}$ với $C = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$: Tốc độ ánh sáng

Thay vào biểu thức (4.15) ta có: $E = N \cdot h \cdot \frac{C}{\lambda}$ (4.16)

Khi thay các giá trị cụ thể vào biểu thức (4.16) rút ra :

$$E = \frac{2,859}{\lambda} \text{ [cal/mol.cm]} \quad (\text{Nếu } \lambda \text{ tính bằng cm}) \quad (4.17)$$

Từ biểu thức (4.17) ta thấy: khi λ nhỏ thì E lớn.

Nghĩa là, năng lượng hấp thụ bởi 1 mol chất phản ứng sẽ lớn nhất với ánh sáng tím, nhỏ nhất với ánh sáng đỏ (trong vùng ánh sáng nhìn thấy được).

1.3 HIỆU SUẤT LƯỢNG TỬ (φ)

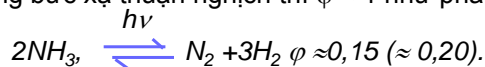
Để kiểm tra định luật đương lượng quang hóa người ta đưa ra khái niệm hiệu suất lượng tử (φ)

$$\varphi = \frac{\text{Số phân tử chất phản ứng}}{\text{Số photon đã bị hấp thụ}} \quad (4.18)$$

Như vậy φ có thể nhận các giá trị: $\varphi > 1$; $\varphi = 1$; $\varphi < 1$.

Với $\varphi = 1$ thực tế thường không xảy ra.

Đối với phản ứng bức xạ thuận nghịch thì $\varphi < 1$ như phản ứng phân hủy NH_3 :



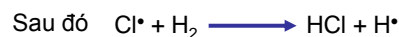
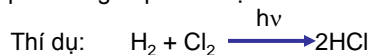
Đối với những phản ứng có $\varphi > 1$, trường hợp này thường xảy ra phản ứng dây chuyền.

Chẳng hạn phản ứng: $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \xrightleftharpoons{h\nu} 2\text{HCl}$, có $\varphi = 10^4$ đến 10^6

2- CÁC LOẠI PHẢN ỨNG QUANG HÓA

2.1 PHẢN ỨNG QUANG HÓA XÚC TÁC

Đây là loại phản ứng có khả năng tự diễn ($\Delta G < 0$). Năng lượng bức xạ mà các chất phản ứng hấp thụ được chỉ có tác dụng như 1 chất xúc tác, khơi mào cho phản ứng.



2.2 PHẢN ỨNG QUANG HÓA CƯỜNG BỨC

Đó là loại phản ứng mà tự nó không thể xảy ra được ($\Delta G > 0$). Phần năng lượng bức xạ mà các chất phản ứng hấp thụ chỉ được dùng 1 phần để tiến hành phản ứng, phần còn lại được tích lũy ở sản phẩm.

Phần lớn năng lượng mà cây xanh hấp thụ được sẽ chuyển thành đường và tinh bột được tích lũy ở sản phẩm: Thân, củ, quả...

Vì vậy thời gian chiếu sáng càng nhiều thì sản phẩm càng tăng

Thí dụ: năng suất lúa chiêm xuân những năm nắng nhiều cao hơn những năm nắng ít

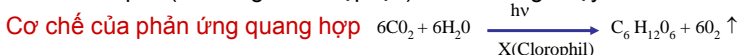
2.3 PHẢN ỨNG CẢM QUANG

Chất tăng nhạy: Chất có vai trò giúp cho các chất tham gia pư hấp thụ được bức xạ

Phản ứng quang hoá có sự tham gia của chất tăng nhạy gọi là phản ứng cảm quang

Thí dụ: Phản ứng quang hợp ở cây xanh là phản ứng cảm quang

Chất Chlorophil (có trong chất diệp lục) là chất tăng nhạy



* Chất hoạt động

• Gốc tự do



Chính nhờ có phản ứng cảm quang đó mà lượng ôxy trong không khí không bị thay đổi, nó đảm bảo cho sự sống của người và động vật.

Nên việc giữ gìn môi trường xanh, sạch, đẹp là 1 việc làm rất cần thiết, đặc biệt là việc đảm bảo màu xanh cho đất: Trồng cây lương thực, thực phẩm và gây rừng phải nên tiến hành thường xuyên, toàn diện.