

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM HÀ NỘI



PHẠM THỊ DUYÊN

**XÂY DỰNG VÀ PHÂN LOẠI BÀI TẬP ĐỘNG HÓA HỌC
THEO CHUYÊN ĐỀ DÙNG CHO BỒI DƯỠNG HỌC SINH GIỎI
BẬC TRUNG HỌC PHỔ THÔNG**

Chuyên ngành: Hóa lý thuyết và hóa lý

Mã số: 60.44.01.19

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC HÓA HỌC

Người hướng dẫn khoa học: PGS.TS. Lê Minh Cẩm

HÀ NỘI - 2014

LỜI CẢM ƠN

- Trước tiên, em xin gửi lời cảm ơn chân thành tới các thầy cô giáo trong hội đồng phản biện trường ĐHSP Hà Nội đã bớt chút thời gian quý báu đọc đề tài của em để đưa ra câu hỏi và nhận xét đề tài.

- Em xin gửi lời cảm ơn chân thành tới các thầy cô giáo trong trường ĐHSP Hà Nội nói chung, các thầy cô giáo trong khoa Hóa, các thầy cô giáo trong bộ môn Hóa lí nói riêng đã tận tình giảng dạy, truyền đạt những kiến thức, kinh nghiệm quý báu trong suốt thời gian qua.

- Đặc biệt em xin gửi lời cảm ơn đến cô giáo PGS.TS Lê Minh Cẩm đã tận tình giúp đỡ, trực tiếp chỉ bảo, hướng dẫn em trong suốt quá trình làm luận văn tốt nghiệp. Trong thời gian được làm việc với cô, em không ngừng tiếp thu thêm nhiều kiến thức, học tập được kinh nghiệm làm việc, thái độ nghiên cứu khoa học nghiêm túc, hiệu quả.

- Sau cùng, tôi xin gửi lời cảm ơn chân thành tới gia đình, bạn bè đã động viên giúp đỡ tôi trong quá trình học tập, nghiên cứu và hoàn thành luận văn.

Son La, ngày 01 tháng 10 năm 2014

Học viên

Phạm Thị Duyên

MỤC LỤC

CHƯƠNG 1: MỞ ĐẦU	1
1.1. Lí do chọn đề tài	1
1.2. Mục đích và nhiệm vụ nghiên cứu	2
1.2.1. Mục đích	2
1.2.2. Nhiệm vụ.....	2
1.3. Khách thể và đối tượng nghiên cứu	2
1.3.1. Khách thể nghiên cứu	2
1.3.2. Đối tượng nghiên cứu	2
1.4. Giả thuyết khoa học	2
1.5. Phương pháp nghiên cứu	3
1.5.1. Nhóm các phương pháp nghiên cứu lí luận:	3
1.5.2. Nhóm các phương pháp nghiên cứu thực tiễn:	3
1.5.3. Phương pháp xử lí thông tin: Dùng phương pháp thống kê toán học trong khoa học giáo dục để xử lí phân tích các kết quả thực nghiệm sư phạm.....	3
1.6. Đóng góp của đề tài	3
CHƯƠNG 2: NỘI DUNG NGHIÊN CỨU	4
2.1. Chuyên đề 1: Những khái niệm cơ bản	4
2.1.1. Tốc độ phản ứng.....	4
2.1.2. Phương trình động học của phản ứng hóa học.....	5
2.1.3. Phân tử số và bậc phản ứng	6
2.2. Chuyên đề 2: Động học các phản ứng đồng thể đơn giản một chiều	8
2.2.1. Tổng quan lý thuyết.....	8
2.2.2. Các dạng bài tập	10
2.3. Chuyên đề 3: Động học các phản ứng đồng thể phức tạp	30
2.3.1. Tổng quan lý thuyết.....	30
2.3.2. Các dạng bài tập	37
2.4. Chuyên đề 4: Cơ sở lý thuyết động hóa học	53
2.4.1. Tổng quan lý thuyết.....	53

2.4.2. Các dạng bài tập	60
2.5. Chuyên đề 5: Động học các phản ứng dị thể	72
2.5.1. Tổng quan lí thuyết.....	72
2.5.2. Các dạng bài tập	77
2.6. Chuyên đề 6: Xúc tác.....	80
2.6.1. Tổng quan lí thuyết.....	80
2.6.2. Các dạng bài tập	83
2.7. Chuyên đề 7: Thực nghiệm sự phạm.	92
2.7.1. Mục đích, nhiệm vụ thực nghiệm sự phạm.	92
2.7.2. Phương pháp thực nghiệm sự phạm.	94
2.7.3. Kết quả và xử lý kết quả thực nghiệm sự phạm.....	95
2.7.4. Nhận xét đánh giá kết quả thực nghiệm sự phạm.	107
CHƯƠNG 3: KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ	109
KẾT LUẬN.....	109
KIẾN NGHỊ.....	109

DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT

Thứ tự	Chữ viết tắt	Diễn giải
1	HSG	Học sinh giỏi
2	THPT	Trung học phổ thông
3	GD - ĐT	Giáo dục – Đào tạo
4	GV	Giáo viên
5	HS	Học sinh
6	PT	Phổ thông
7	ĐC	Đối chứng
8	TN	Thực nghiệm
9	TNSP	Thực nghiệm sư phạm
10	NXB	Nhà xuất bản
11	TP	Thành phố
12	h	Giờ
13	ph	Phút
14	s	Giây

DANH MỤC CÁC ĐỒ THỊ VÀ BẢNG

Hình 2.1: Quan hệ giữa $\ln k$ và $1/T$

Hình 2.2: Đồ thị đường tích lũy bài kiểm tra 1 trường THPT Chuyên

Hình 2.3: Đồ thị đường tích lũy bài kiểm tra 1 trường THPT Chu Văn An

Hình 2.4: Đồ thị đường tích lũy bài kiểm tra 2 trường THPT Chuyên

Hình 2.5: Đồ thị đường tích lũy bài kiểm tra 2 trường THPT Chu Văn An

Hình 2.6: Đồ thị đường tích lũy bài kiểm tra 3 trường THPT Chuyên

Hình 2.7: Đồ thị đường tích lũy bài kiểm tra 3 trường THPT Chu Văn An

Hình 2.8: Đồ thị đường tích lũy tổng hợp 3 bài kiểm tra.

Bảng 2.1: Đối tượng thực nghiệm và giáo viên dạy thực nghiệm

Bảng 2.2: Bài dạy thực nghiệm

Bảng 2.3: Kết quả các bài kiểm tra của các lớp thực nghiệm và đối chứng

Bảng 2.4: Kết quả tổng hợp của ba bài kiểm tra

Bảng 2.5: % số học sinh đạt điểm x_i của bài kiểm tra 1 trường THPT Chuyên

Bảng 2.6: % số học sinh đạt điểm x_i của bài kiểm tra 1 trường THPT Chu Văn An

Bảng 2.7: % số học sinh đạt điểm x_i của bài kiểm tra 2 trường THPT Chuyên

Bảng 2.8: % số học sinh đạt điểm x_i của bài kiểm tra 2 trường THPT Chu Văn An

Bảng 2.9: % số học sinh đạt điểm x_i của bài kiểm tra 3 trường THPT Chuyên

Bảng 2.10: % số học sinh đạt điểm x_i của bài kiểm tra 3 trường THPT Chu Văn An

Bảng 2.11: % số học sinh đạt điểm x_i của 3 bài kiểm tra

Bảng 2.12: Bảng tổng hợp các tham số đặc trưng

CHƯƠNG 1: MỞ ĐẦU

1.1. Lí do chọn đề tài

- Mục tiêu của nhà trường phổ thông là trang bị kiến thức phổ thông cơ bản tương đối hoàn chỉnh để giúp học sinh có những hiểu biết về khoa học. Môn hóa học góp một phần quan trọng trong mục tiêu đào tạo ở trường phổ thông. Hóa học phổ thông bao gồm nhiều chương trình khác nhau, vì vậy việc hiểu rõ nội dung và phân loại bài tập trong quá trình giảng dạy học sinh, đặc biệt là đối với việc bồi dưỡng học sinh giỏi là hết sức cần thiết.

- Từ thực trạng của việc dạy và học ở các lớp chuyên hóa cũng như việc bồi dưỡng học sinh giỏi hóa học tại các trường phổ thông thuộc địa bàn tỉnh Sơn La đang gặp một số khó khăn như: giáo viên chưa chuẩn bị tốt hệ thống lý thuyết và chưa xây dựng được hệ thống bài tập chuyên sâu trong quá trình giảng dạy; học sinh không có nhiều tài liệu tham khảo; nội dung giảng dạy so với nội dung thi quốc gia, quốc tế là rất xa... Hơn nữa, trong quá trình giảng dạy bồi dưỡng học sinh giỏi giáo viên chưa phân hóa, khái quát được những điểm cần chú ý khi giải bài tập theo từng chuyên đề cho học sinh.

- Động hóa học và xúc tác là một chuyên ngành hẹp của Hóa lý và cũng là một phần của khối kiến thức cơ sở trong chương trình giảng dạy phổ thông, đặc biệt đối với khối phổ thông chuyên Hóa. Nhiệt động học cho phép chúng ta dự đoán chiều hướng tự diễn biến của một quá trình, nhưng không chỉ ra được quá trình đó xảy ra với tốc độ là bao nhiêu, nhanh hay chậm. Khác với Nhiệt động học, động hóa học và xúc tác cho biết một phản ứng hóa học xảy ra với tốc độ như thế nào và những yếu tố nào ảnh hưởng đến tốc độ của phản ứng. Vì vậy, tuy là một chuyên ngành hẹp nhưng động hóa học và xúc tác có vai trò rất quan trọng và có ý nghĩa rất lớn về mặt thực tiễn như: chọn tác nhân phản ứng trong các phản ứng dây chuyền, chọn chất xúc tác...

Các dạng bài tập về động hóa học và xúc tác gặp tương đối nhiều trong chương trình nâng cao cũng như chương trình ôn thi dành cho học sinh giỏi cấp tỉnh, cấp quốc gia và quốc tế như: tốc độ phản ứng thuộc chương trình nâng cao của

lớp 10, phản ứng dây chuyền đối với hidrocacbon no, hay các phản ứng về xúc tác.... Bởi thế việc nghiên cứu tìm hiểu về chuyên ngành này, xây dựng những chuyên đề sâu và phân loại bài tập theo từng chuyên đề là rất cần thiết. Xuất phát từ thực tế đó cũng như thực trạng của địa phương, tôi chọn đề tài nghiên cứu: **“Xây dựng và phân loại bài tập động hóa học theo chuyên đề dùng cho bồi dưỡng học sinh giỏi bậc phổ thông trung học”**.

1.2. Mục đích và nhiệm vụ nghiên cứu

1.2.1. Mục đích

Xây dựng hệ thống lý thuyết – bài tập cơ bản, nâng cao phần động hóa học xúc tác, dùng trong bồi dưỡng HSG (học sinh giỏi) và chuyên hóa THPT (trung học phổ thông) nhằm nâng cao hiệu quả dạy học theo hướng phát huy tính tích cực, chủ động tìm tòi, tự học và sáng tạo của học sinh.

1.2.2. Nhiệm vụ

- Xây dựng hệ thống lý thuyết phần động hóa học và xúc tác theo từng chuyên đề.
- Xây dựng hệ thống bài tập tự luận (có lời giải và không có lời giải) theo các chuyên đề trên.

1.3. Khách thể và đối tượng nghiên cứu

1.3.1. Khách thể nghiên cứu

Quá trình bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa ở trường THPT.

1.3.2. Đối tượng nghiên cứu

- Hệ thống lý thuyết – bài tập phần động hóa học và xúc tác dùng trong bồi dưỡng học sinh giỏi và chuyên hóa học.
- Các phương pháp sử dụng hệ thống lý thuyết – bài tập trong việc bồi dưỡng học sinh giỏi và chuyên hóa học.

1.4. Giả thuyết khoa học

Nếu xây dựng được hệ thống kiến thức lý thuyết và bài tập đa dạng, phong phú, có chất lượng kết hợp với phương pháp sử dụng hợp lý chúng trong dạy học thì sẽ giúp học sinh nâng cao được kiến thức, rèn luyện khả năng tự học, tự nghiên cứu,

chủ động và sáng tạo góp phần nâng cao chất lượng bộ môn và hiệu quả của quá trình bồi dưỡng học sinh giỏi và chuyên hóa học THPT.

1.5. Phương pháp nghiên cứu

1.5.1. Nhóm các phương pháp nghiên cứu lí luận

– Phân tích, tổng hợp, hệ thống hóa, khái quát hóa các nguồn tài liệu để xây dựng cơ sở lý luận có liên quan đến đề tài.

– Căn cứ vào tài liệu hướng dẫn nội dung thi chọn HSG quốc gia của Bộ GD – ĐT. Nghiên cứu chương trình chuyên hóa học, các đề thi học sinh giỏi cấp tỉnh, Olympic quốc gia, quốc tế, đề thi Olympic của 1 số nước và đi sâu vào phần hóa lí (động hóa học và xúc tác).

1.5.2. Nhóm các phương pháp nghiên cứu thực tiễn

– Thực nghiệm sư phạm:

+ Đề xuất phương pháp sử dụng hệ thống lý thuyết, hệ thống bài tập trong việc tổ chức hoạt động học tập cho học sinh theo mô hình dạy học tương tác và hình thức dạy học hợp tác theo nhóm nhỏ. Mục đích: kiểm tra, đánh giá chất lượng của hệ thống lý thuyết, bài tập đã đề xuất.

+ Phương pháp điều tra: trắc nghiệm, phỏng vấn, dự giờ để tìm hiểu thực tiễn quá trình bồi dưỡng HSG và chuyên hóa học ở trường THPT. Trao đổi, tổng kết kinh nghiệm với các GV (giáo viên) giảng dạy các lớp chuyên hóa và bồi dưỡng HSG hóa học. Mục đích: kiểm nghiệm hiệu quả của việc đề xuất phương pháp sử dụng hệ thống lý thuyết, bài tập.

1.5.3. Phương pháp xử lí thông tin:

Dùng phương pháp thống kê toán học trong khoa học giáo dục để xử lí phân tích các kết quả thực nghiệm sư phạm.

1.6. Đóng góp của đề tài

– Xây dựng được hệ thống kiến thức lý thuyết – bài tập tự luận và phần động hóa học và xúc tác dùng cho bồi dưỡng học sinh giỏi và chuyên hóa học.

– Nội dung luận văn là tư liệu bổ ích cho giáo viên trong việc giảng dạy các lớp chuyên và bồi dưỡng đội tuyển HSG hóa học THPT phần hóa.

CHƯƠNG 2: NỘI DUNG NGHIÊN CỨU

2.1. Chuyên đề 1: Những khái niệm cơ bản

2.1.1. Tốc độ phản ứng

Định nghĩa: Khi phản ứng diễn ra trong điều kiện thể tích và nhiệt độ không đổi, biến thiên nồng độ của một chất bất kỳ nào trong hỗn hợp phản ứng, trong một đơn vị thời gian được gọi là tốc độ phản ứng.

Giả thiết phản ứng hóa học xảy ra theo phương trình:



trong đó: $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$: hệ số tỷ lượng của các chất đầu và các chất cuối.

- Trong một khoảng thời gian xác định, biến thiên nồng độ của chất i là ΔC_i , thì tốc độ phản ứng trung bình (\bar{v}_i) của (1.1) được tính theo công thức:

$$\bar{v}_i = \pm \frac{\Delta C_i}{\Delta t},$$

- Tốc độ tức thời của phản ứng là đạo hàm của nồng độ một chất bất kỳ tham gia phản ứng theo thời gian.

$$v_i = \pm \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dC_i}{dt}$$

trong đó: C_i : là nồng độ chất i,

t là thời gian, ν_i là hệ số tỷ lượng của chất i,

v_i là tốc độ phản ứng của chất i

- Đối với phản ứng thu nhiệt hoặc tỏa nhiệt, nhiệt độ của môi trường có ảnh hưởng đáng kể đến giá trị tốc độ phản ứng, do đó, phản ứng phải được đặt trong một bình ổn định nhiệt (tecmosta)

- Nếu phản ứng xảy ra trong pha khí, biểu thức định nghĩa tốc độ được viết dưới dạng:

$$v = \pm \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dP_i}{dt} \quad (P_i: \text{áp suất riêng phần của chất i})$$

- Có thể biểu diễn tốc độ phản ứng qua các đại lượng khác, trong đó các $\frac{dX}{dt}$

(X: một tham số vật lý) tỷ lệ với $\frac{dC}{dt}$.

Xác định tốc độ phản ứng: Tốc độ của phản ứng có thể được xác định bằng $\frac{dC_i}{dt}$ của bất kỳ chất nào có mặt trong hỗn hợp phản ứng. Trong thực nghiệm, người ta tìm cách theo dõi sự biến thiên nồng độ của chất nào dễ dàng xác định nhất theo thời gian, sau đó xác định hệ số góc của tiếp tuyến của đường cong $C = f(t)$ tại một thời điểm nào đó (t_i).

Ví dụ: phản ứng hóa học : $A \rightarrow B$.

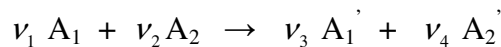
$$v_0 = \left(\frac{d[B]}{dt} \right)_{t_0} = \text{hệ số góc của tiếp tuyến } v_0 \text{ tại } t_0.$$

$$v_1 = \left(\frac{d[B]}{dt} \right)_{t_1} = \text{hệ số góc của tiếp tuyến } v_1 \text{ tại } t_1$$

$$v_{tb} = \frac{[B_2] - [B_1]}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{M_2 - M_1}{t_2 - t_1}$$

2.1.2. Phương trình động học của phản ứng hóa học

Xét phản ứng hóa học :



- Theo định nghĩa tốc độ phản ứng ta có:

$$v = -\frac{1}{\nu_1} \cdot \frac{dC_{A_1}}{dt} = -\frac{1}{\nu_2} \cdot \frac{dC_{A_2}}{dt} = \frac{1}{\nu_3} \cdot \frac{dC_{A_1'}}{dt} = \frac{1}{\nu_4} \cdot \frac{dC_{A_2'}}{dt} \quad (a)$$

- Phương trình luật tốc độ viết cho phản ứng trên là:

$$v = k \cdot C_{A_1}^m \cdot C_{A_2}^n \quad (b)$$

(với m và n lần lượt là bậc riêng phần của A_1 và A_2)

- Kết hợp (a) và (b) ta có phương trình động học dạng vi phân của phản ứng hóa học:

$$v = -\frac{1}{\nu_1} \cdot \frac{dC_{A_1}}{dt} = -\frac{1}{\nu_2} \cdot \frac{dC_{A_2}}{dt} = \frac{1}{\nu_3} \cdot \frac{dC_{A_3}}{dt} = \frac{1}{\nu_4} \cdot \frac{dC_{A_4}}{dt} = k \cdot C_{A_1}^m \cdot C_{A_2}^n$$

2.1.3. Phân tử số và bậc phản ứng

- Bậc phản ứng

+ Định nghĩa: Bậc phản ứng là hệ số mũ của nồng độ trong phương trình động học của giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng chung.

+ Ví dụ: $\nu_A A + \nu_B B \rightarrow \text{Sản phẩm}$

+ Phương trình luật tốc độ:

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

(trong đó: m là bậc riêng phần của chất A, n là bậc riêng phần của chất B, m + n là bậc chung của phản ứng, và $\nu_A \neq m$, $\nu_B \neq n$)

+ Bậc phản ứng là một đại lượng động học hình thức, cho phép tính toán được giá trị của v, do đó giúp chúng ta thiết kế lò phản ứng, năng suất thiết bị..., nhưng không cho phép hiểu rõ bản chất của quá trình.

+ Bậc của phản ứng có thể bằng không, phân số và số nguyên (thậm chí có bậc âm). Phần nhiều trong các phản ứng dị thể (khí – rắn), do các chất khí tham gia phản ứng bị hấp phụ trên các chất rắn (hoặc xúc tác rắn) nên trong phương trình tốc độ (phương trình động học) của phản ứng thường có các số mũ phân số, âm hoặc bằng không.

- Phân tử số

+ Định nghĩa: Số tiểu phân tương tác trực tiếp, đồng thời với nhau để gây ra một chuyển hóa hóa học được gọi là phân tử số.

+ Phân tử số của phản ứng chỉ là 1, 2 và 3. Không có phân tử số bằng không, phân số hoặc lớn hơn 3 vì số tiểu phân tham gia phản ứng luôn luôn là thực và nguyên.

+ Phân tử số cho phép hiểu rõ bản chất của từng giai đoạn phản ứng, hiểu rõ được sự tiến triển của phản ứng qua từng giai đoạn có bản chất chuyển hóa hóa học khác nhau (hay hiểu rõ được cơ chế phản ứng).

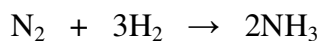
Nếu tốc độ của giai đoạn 1 chậm nhất thì tốc độ phản ứng chung v được quyết định bởi v_1 : $v \approx v_1 = k_1 \cdot C_A$ (a)

Nếu giai đoạn 2 là chậm nhất thì:

$$v \approx v_2 = k_2 \cdot C_B \cdot C_C \quad (b)$$

- Vận dụng

Cho phản ứng hóa học:



+ Tốc độ phản ứng tính theo chất tham gia N_2 :

$$v_{N_2} = - \frac{dC_{N_2}}{dt}$$

+ Tốc độ phản ứng tính theo chất tham gia H_2 :

$$v_{H_2} = - \frac{1}{3} \cdot \frac{dC_{H_2}}{dt}$$

+ Tốc độ phản ứng tính theo sản phẩm NH_3 :

$$v_{NH_3} = \frac{1}{2} \cdot \frac{dC_{NH_3}}{dt}$$

+ Tốc độ chung của phản ứng theo định nghĩa:

$$v = - \frac{dC_{N_2}}{dt} = - \frac{1}{3} \cdot \frac{dC_{H_2}}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{dC_{NH_3}}{dt}$$

+ Phương trình động học của phản ứng:

$$v = - \frac{dC_{N_2}}{dt} = - \frac{1}{3} \cdot \frac{dC_{H_2}}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{dC_{NH_3}}{dt} = k \cdot C_{N_2}^m \cdot C_{H_2}^n$$

2.2. Chuyên đề 2: Động học các phản ứng đồng thể đơn giản một chiều

2.2.1. Tổng quan lý thuyết

• Phản ứng bậc 1

- **Định nghĩa:** Đó là phản ứng chỉ có một tiểu phân (phân tử, nguyên tử,...) ban đầu tham gia chuyển hóa trong một phản ứng nguyên tố. Tập hợp các phản ứng nguyên tố này tạo ra một phản ứng giai đoạn bậc 1.

- Phản ứng tổng quát:



Ban đầu (C_0)	a
Phản ứng	x
Còn lại (C)	a - x

- Phương trình động học

+ Dạng vi phân:

$$v = -\frac{dC}{dt} = kC \Rightarrow \frac{dC}{C} = -kdt$$

+ Dạng tích phân:

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

+ Chu kỳ bán hủy: là thời gian $t_{1/2}$ khi phản ứng hết một nửa lượng chất

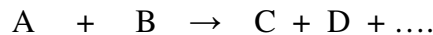
$$\left(x = \frac{a}{2}\right) \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln 2$$

+ Chu kỳ bán hủy của phản ứng bậc một không phụ thuộc vào nồng độ đầu.

• Phản ứng bậc 2

- **Định nghĩa:** Là phản ứng mà tốc độ của nó phụ thuộc bậc hai vào nồng độ các chất.

- Phản ứng tổng quát:



Ban đầu (C_0)	a	b
Phản ứng	x	x
Còn lại (C)	(a-x)	(b-x)

- Phương trình động học

+ Phương trình luật tốc độ cho phản ứng dạng vi phân:

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B$$

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

+ Dạng tích phân:

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

+ Nếu nồng độ ban đầu của các chất phản ứng bằng nhau và bằng a thì:

$$\Rightarrow k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$$

+ Chu kỳ bán hủy:

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot a}$$

Chu kỳ bán hủy của phản ứng bậc hai tỉ lệ nghịch với nồng độ đầu.

• Phản ứng bậc n

Đối với phản ứng bậc n có các nồng độ các chất ban đầu như nhau, ta có:

- Phương trình động học dạng tích phân:

$$k = \frac{1}{(n-1) \cdot t} \cdot \left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right]$$

- Chu kỳ bán hủy:

$$t_{1/2} = \frac{1}{(n-1)} \cdot \frac{2^{n-1} - 1}{k \cdot a^{n-1}}$$

2.2.2. Các dạng bài tập

• Các phương pháp xác định bậc của phản ứng và những điểm chú ý

- Phương pháp thế

Đem thế nồng độ của một chất nào đó tìm được bằng thực nghiệm ở những thời điểm khác nhau vào phương trình động học của phản ứng bậc 1, bậc 2, ... xem phương trình nào cho được giá trị không đổi của hằng số tốc độ k thì phản ứng sẽ có bậc tương ứng với phương trình động học đó.

- Phương pháp đồ thị

+ Đối với phản ứng bậc 1 ta có:

$$\ln(a-x) = \ln a - kt$$

$$\Leftrightarrow \lg(a-x) = \lg a - \frac{kt}{2,303}$$

Sự phụ thuộc của $\lg(a-x)$ vào t là tuyến tính với độ dốc của đường thẳng $\text{tg } \alpha = -k/2,303$. Từ đây có thể xác định hằng số tốc độ k.

+ Đối với phản ứng bậc 2, phương trình động học được viết dưới dạng:

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

$$\Leftrightarrow \lg\left(\frac{a-x}{b-x}\right) = -\lg\frac{b}{a} + \frac{k.(a-b)}{2,303}.t$$

Ta thấy sự phụ thuộc của $\lg\left(\frac{a-x}{b-x}\right)$ vào t là tuyến tính với:

$$\text{tg}\alpha = \frac{k.(a-b)}{2,303}$$

- Phương pháp thời gian nửa phản ứng

Đối với phản ứng một chiều bậc 1, thời gian nửa phản ứng là hằng số và không phụ thuộc vào nồng độ ban đầu.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Trong trường hợp chung, đối với phản ứng bậc $n \neq 1$ và có nồng độ đầu của các chất phản ứng bằng nhau thì:

$$t_{1/2} = \frac{\text{const}}{a^{n-1}}$$

$$\Leftrightarrow \lg t_{1/2} = (1-n).\lg a + \lg \text{const}$$

Ta thấy, sự phụ thuộc $\lg t_{1/2}$ vào $\lg a$ là đường thẳng với $\text{tg } \alpha = 1-n$, và hằng số tốc độ được xác định bằng đoạn thẳng thu được khi đường thẳng biểu diễn cắt trục tung tại gốc tọa độ.

- Phương pháp vi phân

- Phương trình động học của phản ứng hóa học

$$v = -\frac{dC}{dt} = k.C_A^m.C_B^n$$

+ Cố định C_B làm thí nghiệm với C_A thay đổi

$$v_1 = -\frac{dC_A}{dt} = k.C_A^m.C_B^n$$

$$v_2 = -\frac{dC_A}{dt} = k.C_A^m.C_B^n$$

Lấy $(v_2 : v_1)$ hoặc $(v_1 : v_2) \Rightarrow m$

+ Tương tự, cố định C_A làm biến thiên $C_B \Rightarrow n$

- **Chú ý:**

+ Dựa vào đơn vị của hằng số tốc độ phản ứng đề bài cho để xác định bậc phản ứng của những phản ứng đơn giản.

+ Đối với các bài tập cho thời gian và lượng chất của các chất trước và sau phản ứng, dùng phương pháp thế vào phương trình hằng số tốc độ của phản ứng đã giả sử, nếu các giá trị hằng số tốc độ của phản ứng sắp xi nhau chứng tỏ điều giả sử là đúng.

+ Đối với bài tập xác định bậc phản ứng, tốc độ phản ứng, hằng số tốc độ phản ứng trong đó có sự tăng hoặc giảm lượng chất n lần thì áp dụng phương trình luật tốc độ đối với từng trường hợp ban đầu và sau khi tăng hoặc giảm lượng chất. Sau đó, bằng phép biến đổi toán học suy ra yêu cầu đề bài.

+ Đối với một số phản ứng không cho nồng độ của chất phản ứng mà cho thể tích, áp suất... thì phải xét mối liên hệ giữa nồng độ với các đại lượng đó (áp suất, thể tích,...) để giải quyết bài tập.

● **Bài tập có lời giải**

Bài 1 : Sự phân hủy N_2O_5 :



với hằng số tốc độ $k = 0,002 \text{ phút}^{-1}$. Phản ứng phân hủy N_2O_5 tuân theo quy luật động học của phản ứng bậc mấy, có bao nhiêu phần trăm N_2O_5 bị phân hủy sau 2 giờ?

Giải:

Phản ứng phân hủy N_2O_5 có hằng số tốc độ $k = 0,002 \text{ phút}^{-1}$, thứ nguyên của k không phụ thuộc vào nồng độ nên phản ứng phân hủy N_2O_5 là phản ứng bậc 1.

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

Vì hằng số tốc độ của phản ứng bậc 1 không phụ thuộc cách biểu thị nồng độ, do đó đặt $a = 100$

$$\Rightarrow k = \frac{1}{t} \ln \frac{100}{100-x} \Leftrightarrow 0,002 = \frac{1}{120} \ln \frac{100}{100-x}$$

$$\Rightarrow x = 21,35\%$$

Bài 2 : Sự thủy phân etyl axetat bằng xút là phản ứng bậc 2. Sự biến thiên lượng etyl axetat và xút được cho dưới đây:

t (giờ)	0	393	669	1010	1265
Lượng kiềm (mol)	0,5638	0,4866	0,4467	0,4113	0,3879
Lượng este (mol)	0,3114	0,2342	0,1943	0,1589	0,1354

Hãy chứng tỏ sự thủy phân etyl axetat là phản ứng bậc 2. Tính giá trị trung bình của hằng số tốc độ phản ứng.

Giải:

Giả sử phản ứng thủy phân etyl axetat là phản ứng bậc 2, áp dụng công thức:

$$k = \frac{1}{t \cdot (a - b)} \cdot \frac{\ln b \cdot (a - x)}{\ln a \cdot (b - x)}, \text{ thay số ta có:}$$

$$k_1 = \frac{1}{393 \cdot (0,5638 - 0,3114)} \cdot \ln \frac{0,3114 \cdot (0,5638 - 0,0772)}{0,5638 \cdot (0,3114 - 0,0772)} = 0,138 \text{ (mol}^{-1} \cdot \text{giờ}^{-1})$$

$$k_2 = \frac{1}{669 \cdot (0,5638 - 0,3114)} \cdot \ln \frac{0,3114 \cdot (0,5638 - 0,1171)}{0,5638 \cdot (0,3114 - 0,1171)} = 0,141 \text{ (mol}^{-1} \cdot \text{giờ}^{-1})$$

$$k_3 = \frac{1}{1010 \cdot (0,5638 - 0,3114)} \cdot \ln \frac{0,3114 \cdot (0,5638 - 0,1525)}{0,5638 \cdot (0,3114 - 0,1525)} = 0,140 \text{ (mol}^{-1} \cdot \text{giờ}^{-1})$$

$$k_4 = \frac{1}{1265 \cdot (0,5638 - 0,3114)} \cdot \ln \frac{0,3114 \cdot (0,5638 - 0,1760)}{0,5638 \cdot (0,3114 - 0,1760)} = 0,143 \text{ (mol}^{-1} \cdot \text{giờ}^{-1})$$

$$\bar{k} = \frac{1}{4} (0,138 + 0,141 + 0,140 + 0,143) = 0,140 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{giờ}^{-1}$$

Bài 3: Đối với phản ứng hóa học : $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$,
tốc độ của phản ứng thuận thay đổi như thế nào khi tăng áp suất của hệ phản ứng lên 3 lần.

Giải:

+ Tăng áp suất của hệ phản ứng lên 3 lần thì nồng độ (mol thể tích) của các chất tăng 3 lần. Phương trình động học của phản ứng:

$$v_1 = k \cdot [\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3 \quad (1)$$

+ Tốc độ phản ứng sau khi tăng áp suất lên 3 lần:

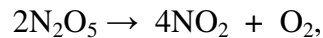
$$v_2 = k \cdot 3[\text{N}_2] \cdot [3\text{H}_2]^3 = 81 \cdot k \cdot [\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3 \quad (2)$$

+ Lấy (2):(1) ta có:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{81}{1} = 81$$

+ Vậy khi tăng áp suất của hệ phản ứng lên 3 lần thì tốc độ phản ứng thuận tăng 81 lần.

Bài 4: Đối với phản ứng hóa học:



tốc độ được biểu thị bằng công thức: $v = \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$. Hãy viết biểu thức tốc độ đối

với các chất khác trong phương trình phản ứng.

Giải:

+ Từ phương trình phản ứng ta thấy tốc độ mất đi của N_2O_5 nhanh gấp 2 lần

tốc độ hình thành O_2 , vì vậy $v = \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt}$

+ Vì NO_2 được hình thành với tốc độ gấp 4 lần tốc độ hình thành O_2 , ta có:

$$v = \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = -\frac{1}{4} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt}$$

Bài 5: Phản ứng phân hủy H_2O_2 trong dung dịch nước xảy ra theo quy luật động học bậc 1. Thời gian nửa phản ứng bằng 15,86 phút. Hãy xác định thời gian cần thiết để phân hủy hết 99% H_2O_2 .

Giải:

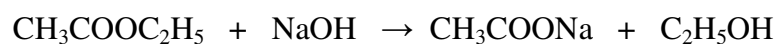
+ Vì phản ứng xảy ra là bậc 1, ta có:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \Rightarrow k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0,6932}{15,86} = 0,0437 \text{ ph}^{-1}$$

+ Ta có:

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{1}{0,0437} \ln \frac{100}{100-99} = 105,4 \text{ ph}$$

Bài 6: Hằng số tốc độ phản ứng hóa học:



ở 283K bằng $2,83 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{ph}^{-1}$. Tính thời gian cần thiết để nồng độ của $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ còn lại 50% nếu ta trộn 1 lít dung dịch $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 0,05 M với:

a. 1 lít dung dịch NaOH 0,05 M

b. 1 lít dung dịch NaOH 0,1 M

Giải:

+ Từ đơn vị của hằng số tốc độ phản ứng, suy ra phản ứng phân hủy $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ là bậc 2.

+ Khi 2 chất có cùng nồng độ, trộn 2 thể tích bằng nhau thì nồng độ của mỗi chất giảm đi một nửa. Do đó, thời gian để $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ giảm đi 50% là thời gian nửa phản ứng:

$$t_{1/2} = \frac{1}{ka} = \frac{1}{2,38 \cdot 0,025} = 16,8 \text{ ph}$$

+ Khi 2 chất khác nồng độ khi trộn thể tích nồng độ giảm đi một nửa, ta có:

$$t = \frac{1}{k(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$
$$\Leftrightarrow t = \frac{1}{2,38(0,025-0,05)} \ln \frac{0,05 \cdot (0,025-0,0125)}{0,025(0,05-0,0125)} = 6,81 \text{ ph}$$

Bài 7: Sự phân hủy H_2O_2 trong dung dịch nước là phản ứng bậc 1. Để tìm giá trị trung bình của hằng số tốc độ phản ứng, người ta đem chuẩn độ cùng một thể tích dung dịch H_2O_2 ở các thời điểm khác nhau bằng dung dịch KMnO_4 thì được kết quả sau:

t (phút)	0	10	20	30
V – thể tích KMnO_4 (ml)	21,6	12,4	7,2	4,1

Xác định hằng số tốc độ k của phản ứng phân hủy H_2O_2 .

Giải:

+ Vì sự phân hủy H_2O_2 trong dung dịch nước là phản ứng bậc 1, ta có:

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

+ Vì hằng số tốc độ của phản ứng bậc 1 không phụ thuộc vào cách biểu diễn nồng độ, nên có thể thay nồng độ đầu a bằng thể tích KMnO_4 đã dùng để chuẩn độ H_2O_2 ở thời điểm $t = 0$, giá trị $a - x$ thay bằng thể tích KMnO_4 dùng để chuẩn độ dung dịch H_2O_2 ở thời điểm t, ta có:

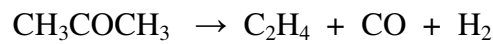
$$k_1 = \frac{1}{10} \ln \frac{21,6}{12,4} = 0,0555 \text{ ph}^{-1}$$

$$k_2 = \frac{1}{20} \ln \frac{21,6}{7,2} = 0,0555 \text{ ph}^{-1}$$

$$k_3 = \frac{1}{30} \ln \frac{21,6}{4,1} = 0,0553 \text{ ph}^{-1}$$

$$\bar{k} = \frac{1}{3} \cdot (k_1 + k_2 + k_3) = 0,0554 \text{ ph}^{-1}$$

Bài 8: Sự phân hủy axeton xảy ra theo phương trình hóa học:



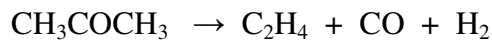
Theo thời gian phản ứng, áp suất chung của hệ đo được là như sau:

t (phút)	0	6,5	13	19,9
p (mm Hg)	312	408	488	562

Hãy chứng minh phản ứng là bậc 1 và tính hằng số tốc độ của phản ứng.

Giải:

+ Gọi p_0 là áp suất đầu của CH_3COCH_3



Ban đầu	p_0			
Thời điểm t	$p_0 - x$	x	x	x
	$p_{\text{hệ}} = p_0 - x + x + x + x = p_0 + 2x$			
	$\Rightarrow x = \frac{p - p_0}{2}$			

+ Ta có:
$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}$$

+ Vì áp suất tỷ lệ với nồng độ, nên trong phương trình động học, thay nồng của CH_3COCH_3 bằng áp suất riêng phần.

$$\Rightarrow k = \frac{1}{t} \ln \frac{2p_0}{3p_0 - x}$$

+ Thay số ta có:

$$k_1 = \frac{1}{6,5} \ln \frac{2 \cdot 312}{3 \cdot 312 - 408} = 0,0257 \text{ ph}^{-1}$$

$$k_2 = \frac{1}{13} \ln \frac{2.312}{3.312 - 488} = 0,0254 \text{ ph}^{-1}$$

$$k_3 = \frac{1}{19,9} \ln \frac{2.312}{3.312 - 562} = 0,0257 \text{ ph}^{-1}$$

$$\bar{k} = \frac{1}{3} (0,0257 + 0,0254 + 0,0257) = 0,0256 \text{ ph}^{-1}$$

Bài 9: Người ta đo tốc độ đầu hình thành chất C đối với phản ứng hóa học:



thu được kết quả sau:

Số thí nghiệm	a (M)	b (M)	$v_0(\text{M.ph}^{-1})$
I	0,1	0,1	0,002
II	0,2	0,2	0,008
III	0,1	0,2	0,008

Tính:

- Bậc đối với chất A và chất B, bậc của phản ứng.
- Hằng số tốc độ phản ứng.
- Tính v khi a = b = 0,5 M

Giải:

a. Ta có phương trình tốc độ dạng tổng quát:

$$v = k.a^n.b^m \quad (n, m \text{ là bậc đối với chất A và chất B})$$

Từ các giá trị trên ta có:

$$v_1 = k.a_1^n.b_1^m \Leftrightarrow 0,002 = k.(0,1)^n.(0,1)^m \quad (1)$$

$$v_2 = k.a_2^n.b_2^m \Leftrightarrow 0,008 = k.(0,2)^n.(0,2)^m \quad (2)$$

$$v_3 = k.a_3^n.b_3^m \Leftrightarrow 0,008 = k.(0,1)^n.(0,2)^m \quad (3)$$

Lấy (3) : (1) ta có: $m = 2$

Lấy (2) : (3) ta có: $n = 0$

Vậy bậc riêng đối với chất A là 0, bậc riêng đối với chất B là 2, bậc của phản ứng là 2.

b. Hằng số tốc độ phản ứng:

$$\text{Với } m = 2, n = 0 \text{ thay vào (1)} \Rightarrow k = 0,2 \text{ M}^{-1}.\text{ph}^{-1}$$

c. Khi $a = b = 0,5 \text{ M}$ thay vào (1) $\Rightarrow v = 0,05 \text{ M.ph}^{-1}$.

Bài 10 : (Trích đề thi tuyển sinh sau đại học năm 2004 ĐHSP Hà Nội)

Xét phản ứng hóa học : $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$

Để nghiên cứu động học của phản ứng, tiến hành 3 thí nghiệm dưới đây:

Thí nghiệm	$C_{\text{Fe}^{3+}}^o$ (mol/l)	$C_{\text{Sn}^{2+}}^o$ (mol/l)	Tốc độ đầu v_o
1	10^{-2}	10^{-2}	v
2	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$8v$
3	$2 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	$4v$

Xác định bậc riêng phần đối với từng chất, bậc toàn phần đối với phản ứng và viết phương trình động học của phản ứng đã cho.

Giải :

+ Phương trình tốc độ của phản ứng:

$$v_o = k.[\text{Fe}^{3+}]^a [\text{Sn}^{2+}]^b$$

+ Thí nghiệm 1: $v = k.(10^{-2})^a.(10^{-2})^b$ (a)

+ Thí nghiệm 2: $8v = k.(2.10^{-2})^a.(2.10^{-2})^b$ (b)

+ Thí nghiệm 3: $4v = k.(2.10^{-2})^a.(10^{-2})^b$ (c)

Lấy (c) : (a) $\Rightarrow 4 = 2^a \Leftrightarrow a = 2$

Lấy (b) : (c) $\Rightarrow 2 = 2^b \Leftrightarrow b = 1$

Vậy bậc riêng phần đối với Fe^{3+} bằng 2, đối với Sn^{2+} bằng 1. Bậc của phản ứng bằng 3.

Phương trình động học: $v_o = k.[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{Sn}^{2+}]^1$

Bài 11: (Đề thi tuyển sinh sau đại học năm 2004 ĐHKHTN TP.Hồ Chí Minh)

Cho phản ứng hóa học: $2\text{H}_2\text{O}_{2(\text{dd})} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + \text{O}_{2(\text{k})}$

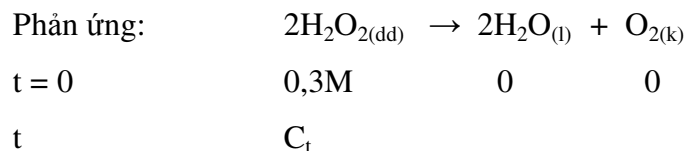
Phản ứng thuộc bậc nhất đối với H_2O_2 , hằng số vận tốc ở 20°C là $k = 1,8.10^{-5} \text{ s}^{-1}$ và nồng độ đầu của H_2O_2 là $0,30\text{M}$.

a. Tính nồng độ H_2O_2 sau 4,00h (giờ)

b. Tính thời gian t (giây) để $[\text{H}_2\text{O}_2]_t = 0,12\text{M}$

c. Tính thời gian t để 90% H_2O_2

Giải :



a. Phản ứng thuộc bậc 1 đối với H_2O_2 , ta có:

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

$$\Leftrightarrow k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_t} \Leftrightarrow \ln C_t = \ln 0,3 - 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 4 \cdot 60 \cdot 60 \quad (C_0 = a, C_t = a-x)$$

$$\Rightarrow C_t = 0,23\text{M}$$

b. Khi nồng độ của $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,12\text{M}$, ta có:

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{0,3}{0,12} = 50905,04\text{s} \approx 14 \text{ giờ } 14 \text{ phút.}$$

c. Thời gian để 90% H_2O_2 : ($C_0 = 100, C_t = 100 - 90 = 10$)

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{100}{10} = 127921,4\text{s} = 35 \text{ giờ } 53 \text{ phút}$$

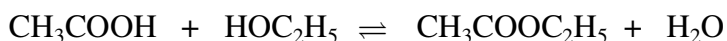
Bài 12*: Trộn 1 lít dung dịch CH_3COOH 2M với 1 lít dung dịch $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 3M. Xác định tốc độ hình thành etylaxetat tại thời điểm đầu. Tốc độ này sẽ thay đổi như thế nào nếu trước khi pha trộn, mỗi dung dịch được pha loãng gấp đôi.

Giải:

+ Thí nghiệm 1: Sau khi trộn 2 dung dịch thể tích của hệ phản ứng là 2 lít, ta có:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 1\text{M} \quad \text{và} \quad [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 1,5\text{M}$$

+ Phương trình:



$$\text{Ta có:} \quad v_1 = k[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = k \cdot 1 \cdot 1,5 = 1,5k \quad (1)$$

+ Thí nghiệm 2: Mỗi dung dịch trước khi trộn được pha loãng gấp đôi \Rightarrow thể tích của hệ phản ứng tăng lên gấp 4 lần, ta có:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,5\text{M} \quad \text{và} \quad [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 0,75\text{M}$$

$$\text{Ta có:} \quad v_2 = k[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = k \cdot 0,5 \cdot 0,75 = 0,375k \quad (2)$$

Lấy (1) : (2) ta có:
$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{1,5k}{0,375k} = 4 \Leftrightarrow v_1 = 4v_2$$

Vậy khi pha loãng gấp đôi mỗi dung dịch trước khi trộn vào nhau, sẽ làm phản ứng nghiên cứu có tốc độ giảm đi 4 lần.

* *Chú ý :*

+ Từ bài tập trên giúp HS hiểu thêm: muốn kiểm soát được phản ứng để cho sản phẩm như mong đợi thì có thể làm biến đổi các đại lượng liên quan đến phản ứng sẽ dẫn đến làm thay đổi tốc độ của phản ứng theo hướng tích cực.

+ Từ kết quả lí thuyết làm cho HS có hứng thú tìm tòi kiến thức thông qua việc làm thực nghiệm. Khơi dậy cho HS tinh thần tự học, gắn kết giữa lí thuyết với thực nghiệm.

Bài 13*: (Đề thi tuyển sinh sau đại học năm 2004 ĐHQG Hà Nội)

Người ta nghiên cứu động học của phản ứng xà phòng hóa etylaxetat (E)

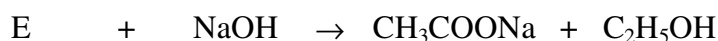


Nồng độ ban đầu của etylaxetat và NaOH đều bằng 0,05M. Phản ứng được theo dõi bằng cách lấy 10 ml dung dịch hỗn hợp phản ứng ở từng thời điểm t và chuẩn độ bằng x ml dung dịch HCl 0,01M. Kết quả như sau :

t (phút)	4	9	15	24	37	53
x (ml)	44,1	38,6	33,7	27,9	22,9	18,5

Tìm bậc của phản ứng, hằng số tốc độ phản ứng và thời gian bán hủy của phản ứng.

Giải :



$$t = 0 \quad C_0 \quad C_0$$

$$t \quad C_0 - a \quad C_0 - a$$

Giả sử phản ứng đã cho là bậc 2, ta có :

$$k = \frac{1}{t} \left[\frac{1}{C_0 - a} - \frac{1}{C_0} \right] \quad (1)$$

Theo phép chuẩn độ: $10(C_0 - a) = 0,01x \Rightarrow (C_0 - a) = 0,001x$

t (phút)	4	9	15	24	37	53
x (ml)	44,1	38,6	33,7	27,9	22,9	18,5
(C _o - a) M	0,0441	0,0386	0,0337	0,0279	0,0229	0,0185

Thay các giá trị vào (1) ta có:

$$k_1 = \frac{1}{4} \left[\frac{1}{0,0441} - \frac{1}{0,05} \right] = 0,668 \text{ (l.mol}^{-1}\text{ph}^{-1}\text{)}$$

$$k_2 = \frac{1}{9} \left[\frac{1}{0,0386} - \frac{1}{0,05} \right] = 0,656 \text{ (l.mol}^{-1}\text{ph}^{-1}\text{)}$$

$$k_3 = \frac{1}{15} \left[\frac{1}{0,0337} - \frac{1}{0,05} \right] = 0,645 \text{ (l.mol}^{-1}\text{ph}^{-1}\text{)}$$

$$k_4 = \frac{1}{24} \left[\frac{1}{0,0279} - \frac{1}{0,05} \right] = 0,660 \text{ (l.mol}^{-1}\text{ph}^{-1}\text{)}$$

$$k_5 = \frac{1}{37} \left[\frac{1}{0,0229} - \frac{1}{0,05} \right] = 0,640 \text{ (l.mol}^{-1}\text{ph}^{-1}\text{)}$$

$$k_6 = \frac{1}{53} \left[\frac{1}{0,0185} - \frac{1}{0,05} \right] = 0,643 \text{ (l.mol}^{-1}\text{ph}^{-1}\text{)}$$

Vì $k_1 \approx k_2 \approx k_3 \approx k_4 \approx k_5 \approx k_6 \Rightarrow$ Giả thiết phản ứng bậc 2 là đúng.

$$\bar{k} = \frac{0,668 + 0,656 + 0,645 + 0,660 + 0,640 + 0,643}{6} = 0,652 \text{ (l.mol}^{-1}\text{ph}^{-1}\text{)}.$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_a} = \frac{1}{0,652 \cdot 0,05} = 30,67 \text{ ph}$$

Bài 14*: (Đề thi olympic hóa học toàn quốc năm 2005 – Bảng A)

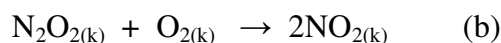
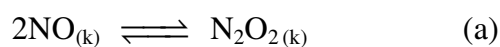
Cho phản ứng hóa học: $2\text{NO}_{(k)} + \text{O}_{2(k)} \rightarrow 2\text{NO}_{2(k)}$

với tốc độ $v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$

Hai giả thiết đề ra:

1) Phản ứng là đơn giản

2) Phản ứng có cơ chế sau:



Thực nghiệm xác định rằng khi tăng nhiệt độ thì tốc độ phản ứng giảm. Hỏi giả thiết nào đúng? Giải thích.

Giải:

+ Giả thiết 1 không đúng vì khi tăng nhiệt độ thì sự va chạm giữa ba phân tử tăng, nên vận tốc phản ứng tăng.

+ Theo giả thiết 2, giai đoạn (b) quyết định tốc độ phản ứng nên:

$$v = k' \cdot [N_2O_2] \cdot [O_2] \quad (1)$$

+ Vì N_2O_2 sinh ra từ cân bằng (a), ta có:

$$K = \frac{[N_2O_2]}{[NO]^2} \Rightarrow [N_2O_2] = K \cdot [NO]^2$$

+ Thay $[N_2O_2]$ vào phương trình (1) ta được:

$$v = k' \cdot K \cdot [NO]^2 \cdot [O_2]$$

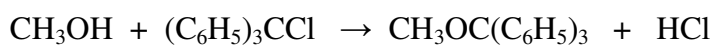
$$\Rightarrow v = k \cdot [NO]^2 \cdot [O_2], \quad (\text{với } k = k' \cdot K)$$

Kết quả tính v trùng với kết quả thực nghiệm, chứng tỏ giả thiết 2 là đúng.

Khi nhiệt độ tăng tốc độ phản ứng giảm. Phản ứng ở giai đoạn (a) tỏa nhiệt, khi nhiệt độ tăng cân bằng dịch chuyển sang phía làm giảm nồng độ của N_2O_2 và tăng nồng độ của NO \Rightarrow K giảm làm cho hằng số tốc độ k giảm, mặc dù k' tăng (do không bù kịp)

Bài 15*: (Bài tập chuẩn bị cho kì thi olympic hóa học quốc tế lần 31 ĐHSP Hà Nội)

Phản ứng sau được khảo sát ở 25°C trong dung dịch benzen có chứa piridin 0,1M:



A B C

Quan sát tập hợp được các số liệu sau:

Lần	Nồng độ đầu			Δt Phút	Nồng độ cuối M
	$[A_0]$	$[B_0]$	$[C_0]$		
(1)	0,100	0,0500	0,0000	25,0	0,00330
(2)	0,100	0,100	0,0000	15,0	0,00390
(3)	0,200	0,100	0,0000	7,50	0,00770

- a. Hãy tìm phương trình luật tốc độ phù hợp với các số liệu thực nghiệm trên.
 b. Hãy biểu diễn giá trị trung bình của hằng số tốc độ theo giây và đơn vị nồng độ mol.

Giải:

a. Tốc độ trung bình ban đầu: $\bar{v} = \frac{\Delta C}{\Delta t}$

$$\bar{v}_1 = \frac{0,00330}{25,0} = 0,000132 \text{ (M.ph}^{-1}\text{)}$$

$$\bar{v}_2 = \frac{0,00390}{15,0} = 0,000260 \text{ (M.ph}^{-1}\text{)}$$

$$\bar{v}_3 = \frac{0,00770}{7,5} = 0,00103 \text{ (M.ph}^{-1}\text{)}$$

Khi [B] tăng gấp đôi, tốc độ phản ứng tăng gấp đôi nên B có bậc riêng phần là 1. Khi [A] tăng gấp đôi, tốc độ phản ứng tăng gấp bốn nên A có bậc riêng phần là 2.

Phương trình tốc độ của phản ứng: $v = k \cdot [A]^2 \cdot [B] \Rightarrow k = \frac{v}{[A]^2 \cdot [B]}$

b. + Lần 1: $k_1 = \frac{1,32 \cdot 10^{-4}}{(0,100)^2 \cdot 0,0500} = 0,264 \text{ (mol}^{-2}\text{l}^2\text{ph}^{-1}\text{)}$

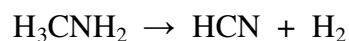
+ Lần 2: $k_2 = \frac{2,60 \cdot 10^{-4}}{(0,100)^2 \cdot 0,100} = 0,260 \text{ (mol}^{-2}\text{l}^2\text{ph}^{-1}\text{)}$

+ Lần 3: $k_3 = \frac{1,03 \cdot 10^{-4}}{(0,200)^2 \cdot 0,100} = 0,258 \text{ (mol}^{-2}\text{l}^2\text{ph}^{-1}\text{)}$

$$\bar{k} = \frac{0,264 + 0,260 + 0,258}{3} = 0,26 \text{ l}^2\text{mol}^{-2}\text{ph}^{-1} = 4,34 \text{ l}^2\text{mol}^{-2}\text{s}^{-1}.$$

• **Bài tập tự giải**

Bài 1: Ở 913K, hằng số tốc độ phản ứng dehidro hóa metylamin:



bằng $5 \cdot 10^{-3}$ giây⁻¹. Tính thời gian để nồng độ metylamin giảm đi 2 lần.

Đáp số: 138 giây

Bài 2: Dưới đây là kết quả thu được đối với sự phân hủy glucozo trong dung dịch nước:

C (mol/L)	56	55,3	54,2	52,5	49
t (phút)	0	45	120	240	480

Hãy chứng tỏ rằng phản ứng phân hủy glucozo là bậc 1. Tính hằng số tốc độ và thời gian nửa phản ứng.

Đáp số: $2,74 \cdot 10^{-4} \text{ phút}^{-1}$, $6 \cdot 10^3 \text{ phút}$

Bài 3: Ở 25°C sự thủy phân $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ với sự có mặt của HCl dư, nồng độ 0,05 M là phản ứng bậc 1. Thể tích dung dịch NaOH dùng để trung hòa 25cm^3 hỗn hợp phản ứng theo thời gian là như sau:

t (phút)	0	21	75	119	∞
V_{NaOH} (cm^3)	24,4	25,8	29,3	31,7	47,2

Tính hằng số tốc độ và thời gian nửa phản ứng.

Đáp số: $\bar{k} = 0,00316 \text{ phút}^{-1}$,

$t_{1/2} = 206,3 \text{ phút}$

Bài 4: Thủy phân glucozo trong nước thu được kết quả sau:

C (mol/l)	56	55,3	54,2	52,5	49
t (phút)	0	45	120	240	480

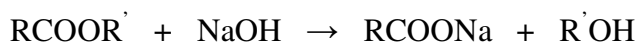
a. Chứng minh rằng phản ứng thủy phân glucozo là bậc 1.

b. Tính hằng số tốc độ phản ứng và thời gian nửa phản ứng.

Đáp số: $\bar{k} = 2,72 \cdot 10^{-4} \text{ ph}^{-1}$,

$t_{1/2} = 6 \cdot 10^3 \text{ phút}$.

Bài 5: Sự thủy phân một este trong môi kiềm xảy ra như sau:



Khi tăng nồng độ kiềm lên 2 lần thì tốc độ đầu của phản ứng cũng tăng lên 2 lần. Người ta cũng thu được kết quả như vậy khi tăng nồng độ của este lên 2 lần.

a. Xác định bậc của phản ứng và dạng của phương trình động học.

b. Hòa tan 0,01 mol xút và 0,01 mol este vào 1 lít nước (trong quá trình phản ứng thể tích không thay đổi). Sau 200 phút este bị phân hủy 60%. Tính:

- Hằng số tốc độ phản ứng.
- Thời gian nửa phản ứng.
- Thời gian để 99% este bị phân hủy.

$$\text{Đáp số: } v = k.[\text{RCOOR}'][\text{NaOH}]$$

$$t_{1/2} = 133,33 \text{ ph } \quad t = 13200 \text{ ph}$$

Bài 6: Phản ứng trung hòa nitro etan trong dung dịch nước được mô tả bằng phương trình động học:

$$-\frac{d[\text{OH}^-]}{dt} = -\frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2]}{dt} = k.[\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2].[\text{OH}^-]$$

Ở 0°C và nồng độ đầu của hai chất là 0,01 M, thời gian nửa phản ứng bằng 150 giây. Tính hằng số tốc độ phản ứng.

$$\text{Đáp số: } 0,667 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{giây}^{-1}.$$

Bài 7: Dữ kiện dưới đây, thu được trong sự phân hủy NH_3 trên bề mặt vonfram:

Áp suất đầu (mmHg)	65	105	150	185
$t_{1/2}$ (giây)	290	460	670	820

Xác định bậc của phản ứng.

$$\text{Đáp số: Bậc 0}$$

Bài 8: Sự phân hủy etan: $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$ ở 856K được theo dõi dựa vào sự biến thiên áp suất chung p của hệ theo thời gian ở thể tích cố định:

p (mmHg)	384	390	394	396	400	405	408
t (giây)	0	29	50	64	84	114	134

Xác định hằng số tốc độ của phản ứng phân hủy etan theo phương pháp giải tích và phương pháp đồ thị.

$$\text{Đáp số: } \bar{k} = 4,83 \cdot 10^{-4} \text{ giây}^{-1}$$

Bài 9: Đối với sự phân hủy trong pha khí của etilen oxit ở 687K theo phương trình: $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$, thu được kết quả sau:

$p_{\text{hệ}}$ (mmHg)	116,5	122,6	125,7	128,7	133,2	141,4
t (phút)	0	5	7	9	12	18

Hãy chứng minh rằng phản ứng phân hủy C_2H_4O là bậc 1 và tính hằng số tốc độ của phản ứng.

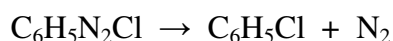
Đáp số: $1,43 \cdot 10^{-2} \text{ phút}^{-1}$

Bài 10: Slater đã nghiên cứu động học của phản ứng giữa $Na_2S_2O_3$ và CH_3I ở $20^\circ C$ thu được kết quả sau:

t (phút)	0	4,75	10	20	35	55	∞
$[Na_2S_2O_3]$	35,35	30,5	27	23,2	20,3	18,6	17,1
$[CH_3I]$	18,25	13,4	9,9	6,1	3,2	1,5	0

Bằng phương pháp đồ thị và phương pháp giải tích hãy chứng tỏ rằng phản ứng đã cho là bậc 2.

Bài 11: Ở $50^\circ C$ phản ứng phân hủy clo benzendiazoni:



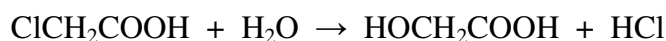
xảy ra với nồng độ đầu bằng 10 g/l. Kết quả theo dõi lượng N_2 thoát ra theo thời gian thu được như sau:

t (phút)	6	9	12	14	18	22	24	26	30	∞
$V_{N_2} (\text{cm}^3)$	19,3	26	32,6	36,4	41,3	45	46,5	48,4	50,4	58,3

Xác định bậc của phản ứng, hằng số tốc độ và thời gian nửa phản ứng.

Đáp số: bậc 1; $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ phút}$; 630 giây.

Bài 12: Axit monocloaxetic tác dụng với nước theo phương trình:



Kết quả chuẩn độ cùng một thể tích mẫu hỗn hợp phản ứng với dung dịch NaOH được cho như sau:

t (phút)	0	600	780	2070
$V_{NaOH} (\text{ml})$	12,9	15,8	16,5	20,5

a. Tính hằng số tốc độ của phản ứng

b. Xác định thời gian cần thiết để lượng của cả ba axit trên bằng nhau.

Đáp số: a) $4,19 \cdot 10^{-4}$; b) 27,57 h

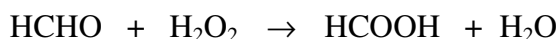
Bài 13: Hằng số tốc độ phản ứng tự oxi hóa tự khử của ion hidro bromo trong môi trường kiềm:



bằng $9,3 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{giây}^{-1}$. Nồng độ đầu của ion BrO^- bằng 0,1 M. Tính thời gian để 30% lượng BrO^- mất đi trong phản ứng.

Đáp số: $4,61 \cdot 10^{-3} \text{ s}$.

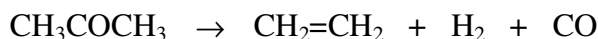
Bài 14: Fomandehit và hidropeoxit phản ứng với nhau tạo thành axit foocmic (phản ứng bậc 2):



Nếu trộn lẫn các thể tích bằng nhau của các dung dịch H_2O_2 và HCHO cùng nồng độ 1 M thì ở nhiệt độ 333,2 K, sau 2 giờ nồng độ của axit foocmic là 0,215 M. Tính hằng số tốc độ phản ứng và thời gian để 90% chất đầu tham gia phản ứng.

Đáp số: $0,7544 \text{ M}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 23,85 h.

Bài 15: Quá trình phân hủy hợp chất axeton diễn ra theo phương trình sau đây:



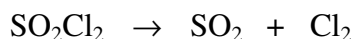
Những giá trị thực nghiệm thu được trong suốt thời gian xảy ra phản ứng đã được ghi lại trong bảng dưới đây:

t (phút)	0	,5	3	9,9
p [mmHg]	312	408	488	562

- Chứng minh phản ứng khảo sát là phản ứng bậc 1
- Xác định hằng số tốc độ của phản ứng.

Đáp số: b. $\bar{k} = 0,2563 \text{ phút}^{-1}$

Bài 16: Khi nghiên cứu phản ứng hóa học diễn ra trong pha khí ở 600K:



người ta thu được các dữ kiện sau:

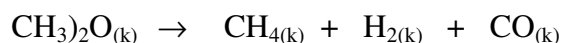
t (h)	0,0	1,0	2,0	4,0	8,0	16,0
p (atm)	4,91	5,58	6,32	7,31	8,54	9,50

Xác định bậc của phản ứng, hằng số tốc độ phản ứng, thời gian nửa phản ứng và áp suất của hệ sau 20 phút.

Đáp số: bậc 1; $\bar{k} = 0,17 \text{ h}^{-1}$;

$t_{1/2} = 4,1\text{h}$; $P = 517 \text{ atm}$

Bài 17: Di metylete phân hủy theo phản ứng bậc 1:



ở một nhiệt độ nào đó, phản ứng có thời gian bán hủy $t_{1/2} = 1550 \text{ s}$.

a. Tính hằng số tốc độ phản ứng k

b. Tính áp suất của hệ tại thời điểm $t = 460 \text{ s}$. Cho biết áp suất của hệ khi dimetylete bị phân hủy hoàn toàn là 1200 mmHg .

Đáp số: $k = 4,45 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $P_{\text{hệ}} = 549,6 \text{ mmHg}$

Bài 18: Phản ứng hóa học: $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$

Làm thí nghiệm ở 30°C thu được kết quả

	$[\text{N}_2\text{O}_5] \text{ M}$	Tốc độ phản ứng ($\text{mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
TN1	0,170	$1,39 \cdot 10^{-5}$
TN2	0,340	$2,78 \cdot 10^{-5}$
TN3	0,680	$5,56 \cdot 10^{-5}$

a. Viết biểu thức tính tốc độ phản ứng.

b. Tính hằng số tốc độ phản ứng.

c. Tính tốc độ phản ứng ở 30°C khi $[\text{N}_2\text{O}_5] = 0,54\text{M}$.

Đáp số: b. $8,176 \cdot 10^{-5}$; c. $4,415 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$

Bài 19: Sự thủy phân etyl axetat bằng xút là phản ứng bậc 2. Sự biến thiên lượng etyl axetat và xút theo thời gian được ghi theo bảng sau:

$t \text{ (s)}$	0	393	669	1810	1265
NaOH (mol)	0,5638	0,4866	0,4467	0,4113	0,3879
Este (mol)	0,3114	0,2342	0,1943	0,1589	0,1354

Tính hằng số tốc độ trung bình.

Đáp số: $\bar{k} = 0,14 \text{ mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$

Bài 20: Sự phân hủy H_2O_2 trong dung dịch nước là phản ứng bậc 1. Để tìm giá trị trung bình của hằng số tốc độ phản ứng, người ta đem chuẩn độ cùng một thể

tích dung dịch H₂O₂ ở các thời điểm khác nhau bằng dung dịch KMnO₄ thì được kết quả sau:

t (phút)	0	10	20
V – thể tích KMnO ₄ (ml)	22,8	13,8	8,3

- Hãy chứng tỏ phân tử H₂O₂ có bậc động học bằng 1
- Tính thời gian nửa phản ứng
- Tính tốc độ của sự phân hủy H₂O₂ nếu nồng độ ban đầu của nó là 0,1 mol/dm³.

Đáp số: b. $t_{1/2} = 13,76$ phút ;

c. $0,005 \text{ mol}(\text{dm}^3)^{-1}\text{phút}^{-1}$

Bài 21: Hằng số tốc độ của phản ứng bậc 1:



ở 320°C bằng $2 \cdot 10^{-5} \cdot \text{s}^{-1}$. Hỏi có bao nhiêu phần trăm SO₂Cl₂ bị phân hủy khi đun nóng nó ở nhiệt độ trên trong thời gian 90 phút.

Đáp số: 10,23%

Bài 22: Khí A tự phân hủy theo phản ứng: $\text{A}_{(k)} \rightarrow \text{B}_{(k)} + \text{C}_{(k)}$

Tốc độ của phản ứng được biểu diễn bằng phương trình:

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

Trong một phòng thí nghiệm người ta xuất phát từ A nguyên chất với áp suất ban đầu $P_0 = 1,0$ atm. Sau 10 giây áp suất đo được là $P = 1,02$ atm. Tính hằng số tốc độ phản ứng k và thời gian nửa phản ứng $t_{1/2}$. Sau bao lâu thì áp suất bằng 1,1 atm? Giả sử phản ứng xảy ra trong bình kín có thể tích cố định và ở một nhiệt độ cố định.

Đáp số: $k = 0,001978 \text{ s}^{-1}$

$t_{1/2} = 350,4 \text{ s}$, $t = 48,6 \text{ s}$.

Bài 23*: Tại 25°C phản ứng: $2\text{N}_2\text{O}_{5(k)} \rightarrow 4\text{NO}_{2(k)} + \text{O}_{2(k)}$, có hằng số tốc độ $k = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; biểu thức tốc độ phản ứng $v = k \cdot C_{\text{N}_2\text{O}_5}$. Phản ứng xảy ra trong bình kín thể tích 20,0 lít không đổi.

Ban đầu lượng N₂O₅ cho vừa đầy bình, ở thời điểm khảo sát áp suất riêng phần của N₂O₅ là 0,070 atm. Giả thiết các khí đều là khí lí tưởng:

- a. Tính tốc độ tiêu thụ N_2O_5 , tốc độ hình thành NO_2 và O_2
 b. Tính số phân tử N_2O_5 đã bị phân tích sau 30 giây.
 c. Nếu như phản ứng trên có phương trình: $N_2O_{5(k)} \rightarrow 4NO_{2(k)} + 1/2O_{2(k)}$
 thì trị số tốc độ phản ứng có thay đổi không? Giải thích.

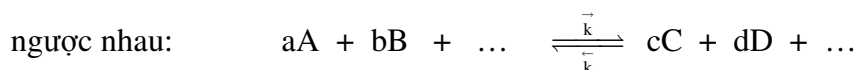
Đáp số: a. $1,032 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; $2,064 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$
 $5,16 \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$; b. $3,7 \cdot 10^{20}$.

2.3. Chuyên đề 3: Động học các phản ứng đồng thể phức tạp

2.3.1. Tổng quan lý thuyết

• Phản ứng thuận nghịch

- Là phản ứng gồm hai phản ứng đơn giản một chiều xảy ra theo 2 hướng



- Tốc độ phản ứng: $v = \vec{v} - \overleftarrow{v}$

(\vec{v} và \overleftarrow{v} : là tốc độ phản ứng thuận và phản ứng nghịch)

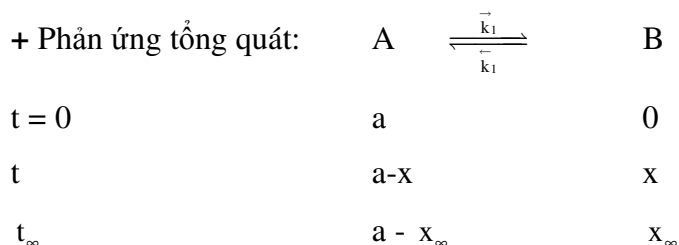
- Khi đạt đến trạng thái cân bằng thì $v = 0$ hay $\vec{v} = \overleftarrow{v} \Leftrightarrow \vec{k} \cdot C_A^a \cdot C_B^b \dots = \overleftarrow{k} \cdot C_C^c \cdot C_D^d \dots$

$$\Leftrightarrow \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = \left[\frac{C_C^c \cdot C_D^d \dots}{C_A^a \cdot C_B^b} \right] = K$$

K: hằng số cân bằng của phản ứng thuận nghịch

\vec{k} và \overleftarrow{k} : là hằng số tốc độ phản ứng thuận và phản ứng nghịch

- Phản ứng thuận nghịch bậc 1-1



trong đó: a: nồng độ ban đầu của chất A

x: nồng độ của B ở thời điểm t

x_∞: nồng độ của B ở thời điểm cân bằng

$a - x$: nồng độ của A ở thời điểm t

$a - x_\infty$: nồng độ của A ở thời điểm cân bằng

+ Phương trình dạng vi phân:

$$v = \frac{dx}{dt} = \vec{k}_1 \cdot C_A - \overleftarrow{k}_1 \cdot C_B = \vec{k}_1 \cdot (a - x) - \overleftarrow{k}_1 \cdot x$$
$$\Leftrightarrow \frac{dx}{dt} = (\vec{k}_1 + \overleftarrow{k}_1)(A - x), \text{ với } A = \frac{\vec{k}_1 \cdot a}{(\vec{k}_1 + \overleftarrow{k}_1)}$$

+ Phương trình dạng tích phân:

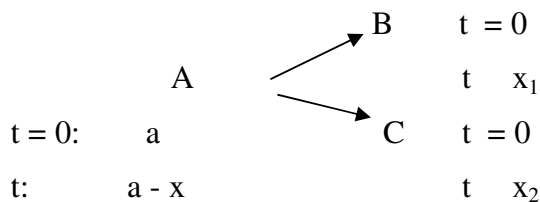
$$(\vec{k}_1 + \overleftarrow{k}_1)t = \frac{1}{x_\infty - x} \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x}$$

● Phản ứng song song

- Phản ứng song song là phản ứng mà từ một (các) chất ban đầu có thể tạo ra các sản phẩm theo hai hoặc nhiều hướng khác nhau

- Phản ứng song song bậc 1-1

Phản ứng tổng quát:



+ Tốc độ phản ứng: $v = \frac{dx}{dt} = \frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt}$

+ Tốc độ phản ứng theo hướng 1: $v_1 = \frac{dx_1}{dt} = k_1(a - x)$

+ Tốc độ phản ứng theo hướng 2: $v_2 = \frac{dx_2}{dt} = k_2(a - x)$

+ Tốc độ phản ứng chung:

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

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

+ Sau khi tích phân ta được: $k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$ (2.1)

- Chú ý

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{dx_1 / dt}{dx_2 / dt} = \frac{dx_1}{dx_2} = \frac{k_1(a-x)}{k_2(a-x)} = \frac{k_1}{k_2}$$

hoặc: $\frac{x_1}{x_2} = \frac{k_1}{k_2} = \text{const}$ (2.2)

+ Nồng độ (lượng) sản phẩm của các phản ứng song song luôn tỷ lệ với các hằng số tốc độ của phản ứng song song hợp phần tương ứng. Vậy muốn nâng cao hiệu suất sản phẩm của một hướng phản ứng nào đó, phải tạo những điều kiện thuận lợi để tăng cường hằng số tốc độ của hướng phản ứng đó (chất xúc tác...) đồng thời làm giảm hằng số tốc độ của phản ứng khác.

+ Từ phương trình (2.1) và (2.2) chúng ta có thể xác định riêng rẽ được k_1 và k_2 . Các phản ứng song song phức tạp khác (bậc 2, nhiều hướng...) cũng được xem xét như đối với trường hợp phản ứng song song bậc 1 đã xét.

• Phản ứng nối tiếp

- Phản ứng nối tiếp là phản ứng bao gồm nhiều phản ứng giai đoạn kế tiếp nhau, nghĩa là, sản phẩm của giai đoạn này lại tham gia vào giai đoạn tiếp theo.

- Trường hợp đơn giản nhất là phản ứng nối tiếp gồm 2 giai đoạn bậc 1



$t = 0:$	a			
$t:$	a-x	x-y	y	

- Tốc độ phản ứng (1):

$$v_1 = \frac{dx}{dt} = k_1(a-x)$$
 (2.3)

+ Giải phương trình (2.3) ta được

$$x = a.(1 - e^{-k_1 t})$$
 (2.4)

+ Nồng độ của chất A ở thời điểm t:

$$[A] = a - x = e^{-k_1 t} \quad (2.5)$$

- Tốc độ phản ứng trung gian chuyển hóa chất B

$$\frac{d(x - y)}{dt} = k_1(a - x) - k_2(x - y) \quad (2.6)$$

+ Thay (2.5) vào (2.6):

$$\frac{d(x - y)}{dt} = k_1 e^{-k_1 t} - k_2(x - y)$$

+ Giải phương trình vi phân (2.6), ta được nồng độ của B ở thời điểm t:

$$[B] = x - y = a \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (2.7)$$

$$[C] = y = a \left(1 - \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right) \quad (2.8)$$

+ Tại thời điểm cực đại:

$$\frac{d(x - y)}{dt} = 0$$

$$\frac{d(x - y)}{dt} = a \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} (k_1 e^{-k_1 t} - k_2 e^{-k_2 t}) = 0$$

+ Ta có:

$$k_1 e^{-k_1 t_{\max}} = k_2 e^{-k_2 t_{\max}}$$

$$t_{\max} = \frac{\ln k_1 - \ln k_2}{k_1 - k_2}$$

+ Đặt $r = \frac{k_2}{k_1}$, do đó: $k_2 = k_1 r$

$$t_{\max} = \frac{\ln r}{(r - 1)k_1} \quad (2.9)$$

+ Thay (2.9) vào (2.7), ta có:

$$(x - y)_{\max} = \frac{a}{1 - r} (e^{-r \frac{\ln r}{r-1}} - e^{-\ln \frac{r}{r-1}}) \quad (2.10)$$

+ Từ (2.9) và (2.10) ta có:

- Nồng độ cực đại của chất B phụ thuộc không những vào giá trị tuyệt đối của các hằng số vận tốc từng giai đoạn mà còn phụ thuộc vào tỷ số của chúng ($r = \frac{k_2}{k_1}$), r càng lớn, giá trị cực đại của [B] càng lớn và càng gần với thời điểm bắt đầu phản ứng.

- Nếu $k_1 \ll k_2$ thì phương trình (2.10) trở thành $y = a(1 - e)^{k_1 t}$, hay giai đoạn một có tốc độ rất nhỏ, nên nó quyết định tốc độ chung của quá trình. Phản ứng nối tiếp $A \rightarrow B \rightarrow C$ xảy ra như phản ứng 1 chiều, chuyển A đến C

• Phản ứng quang hóa và phản ứng dây chuyền

- Phản ứng quang hóa

+ Phản ứng quang hóa học là phản ứng xảy ra dưới tác dụng của các tia phóng xạ trong vùng nhìn thấy và tử ngoại.

+ Phản ứng quang hóa xảy ra qua ba giai đoạn:

Giai đoạn hấp thụ photon

Giai đoạn sơ cấp

Giai đoạn thứ cấp

+ Theo định luật đương lượng quang hóa học Einstein, mỗi photon (lượng tử) được hấp thụ, gây ra biến đổi hóa học một phân tử chất phản ứng.

+ Tốc độ của phản ứng quang hóa học bằng:

$$v = \varphi \frac{\Delta I \lambda}{hC} \quad (2.11)$$

trong đó: φ là hiệu suất lượng tử:

($\varphi = \text{Số phân tử chất phản ứng chuyển hóa} / \text{Số photon bị hấp thụ}$)

hC / λ là năng lượng của photon;

ΔI là năng lượng hệ hấp thụ. Theo định luật Lambert – Beer:

$$\Delta I = I_0 - I = I_0(1 - e^{-k.l}) \quad (2.12)$$

trong đó: I_0 là cường độ của bức xạ trước và sau khi đi qua hệ phản ứng;

k là hệ số tỷ lệ;

l là độ dày lớp hấp thụ.

+ Một vài phản ứng quang hóa đặc biệt :

Phản ứng quang hợp: Xảy ra trong tự nhiên

Chụp ảnh

- Phản ứng dây chuyền

+ Phản ứng dây chuyền là một phản ứng phức tạp, nhưng nó khác với phản ứng phức tạp ở chỗ các phản ứng nguyên tố (phản ứng giai đoạn) của nó luôn phụ thuộc lẫn nhau, mỗi một phản ứng giai đoạn xảy ra lại dẫn đến một hoặc một số phản ứng giai đoạn tiếp theo.

+ Phản ứng dây chuyền thường rất hay gặp trong thực tế: phản ứng cháy, phản ứng hạt nhân, cracking nhiệt dầu mỏ, phản ứng oxi hóa với O_3 .

- Các đặc điểm của phản ứng dây chuyền:

Phản ứng dây chuyền chia làm 3 giai đoạn:

+ Giai đoạn phát sinh dây chuyền (khởi mào): Là giai đoạn các tiểu phân hoạt động

+ Giai đoạn phát triển mạch: Trong giai đoạn này các tiểu phân hoạt động tác dụng vào các phân tử ban đầu để tạo ra sản phẩm phản ứng ổn định và một hoặc nhiều tiểu phân hoạt động mới. Nếu trong một phản ứng nguyên tố, một tiểu phân hoạt động chỉ tạo ra một tiểu phân hoạt động mới thì chúng ta có phản ứng dây chuyền không phân nhánh, nếu sinh ra hai hoặc nhiều tiểu phân hoạt động mới thì có phản ứng dây chuyền phân nhánh.

+ Giai đoạn ngắt mạch: Độ dài của mạch một phản ứng dây chuyền được tính bằng số phản ứng giai đoạn (ngắt mạch) nối tiếp nhau. Về nguyên tắc, mạch sẽ kéo dài cho tới khi phản ứng hết các chất ban đầu. Song, do nhiều nguyên nhân khác nhau, các tiểu phân hoạt động bị mất hoạt tính (bị chết), và do đó làm cho mạch không phát triển được nữa (ngắt mạch).

- Động học của phản ứng dây chuyền:

+ Phản ứng dây chuyền không phân nhánh (mạch thẳng)

Tốc độ tăng số tiểu phân hoạt động bằng:

$$\frac{dn}{dt} = n_0 - \frac{\beta}{\tau} \cdot n \quad (2.13)$$

trong đó: n_0 là số tiểu phân hoạt động được sinh ra trong giai đoạn sinh mạch, trong đơn vị thể tích, trong đơn vị thời gian;

β là xác suất cắt mạch;

τ là thời gian sống trung bình của một tiểu phân hoạt động.

Số tiểu phân hoạt động thường xuyên có mặt trong hệ tại thời điểm t bằng:

$$n = n_0 \cdot \frac{\beta}{\tau} (1 - e^{-\beta/\tau t}) \quad (2.14)$$

Đại lượng $1/\beta = l$ được gọi là độ dài trung bình của mạch dây chuyền. Độ dài mạch dây chuyền l còn được tính theo công thức:

$l = \text{Tốc độ hình thành sản phẩm} / \text{Tốc độ phân hủy tiểu phân hoạt động}$

$$l = \frac{v_{s.p}}{v_{s.m}}$$

Tốc độ phản ứng dây chuyền bằng:

$$v = \frac{n}{\tau_1} = \frac{n_0 \cdot \tau}{\beta \cdot \tau_1} (1 - e^{-\beta/\tau t}) \quad (2.15)$$

trong đó: τ_1 là thời gian trung bình hình thành một tiểu phân hoạt động.

Khi t đủ lớn so với τ và khi $\tau \approx \tau_1$ (tốc độ sinh mạch bằng tốc độ cắt mạch), khi đó hệ đạt trạng thái ổn định. Tốc độ phản ứng dây truyền mạch thẳng trong chế độ ổn định bằng:

$$v = \frac{n_0}{\beta} = n_0 \cdot l \quad (2.16)$$

+ Phản ứng dây chuyền phân nhánh.

Tốc độ tăng số tiểu phân hoạt động bằng:

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

trong đó: δ là xác suất phân nhánh.

Số tiểu phân hoạt động thường xuyên có mặt trong hệ tại thời điểm t bằng:

$$n = \frac{n_0 \cdot \tau}{\beta - \delta} (1 - e^{\beta - \delta / \tau t}) \quad (2.17)$$

Đại lượng $1/\beta - \delta$ có ý nghĩa là độ dài mạch trung bình của phản ứng dây chuyền phân nhánh.

Ở trạng thái ổn định, tốc độ phản ứng dây chuyền phân nhánh bằng:

$$v = \frac{n_0}{\beta - \delta} \quad (2.18)$$

Từ (2.17), khi $\beta < \delta$; t đủ lớn; $n \rightarrow \infty$ phản ứng dẫn tới bùng cháy (nổ).

Ở chế độ ổn định, nồng độ tâm hoạt động gần như không thay đổi theo thời gian, khi đó:

$$\frac{dn}{dt} = 0$$

2.3.2. Các dạng bài tập

• Phương pháp giải và những điểm chú ý

- Những điểm chú ý:

- + Đối với phản ứng thuận nghịch, ở trạng thái cân bằng có $v_{pr} = 0$.
- + Đối với bài tập xác định v_{pr} tăng hay giảm bao nhiêu lần thì dựa vào phương trình tốc độ đầu để xác định v_{pr} .
- + Trong phản ứng nối tiếp, nếu $k_1 \ll k_2$ thì phản ứng $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ xảy ra như phản ứng một chiều, trở thành phản ứng $A \longrightarrow C$.
- + Trong quá trình tính toán nếu $t_{1/2}$ của phản ứng là một hằng số thì đó là phản ứng bậc 1, nếu không phải là hằng số thì không phải bậc 1.
- + Trong phản ứng dây chuyền, ở giai đoạn khơi mào xảy ra rất nhanh nên lượng chất sinh ra trong quá trình này là vô cùng ít, chủ yếu là giai đoạn phát triển mạch, nên khi tính toán ta bỏ qua quá trình khơi mào.

+ Đối với phản ứng dây chuyền thường áp dụng nguyên lý nồng độ dừng của Bodenstein để thiết lập phương trình tốc độ hình thành đối với các tiểu phân hoạt động.

+ Trong phản ứng nhiều giai đoạn, phản ứng nào khó xảy ra sẽ quyết định v_{pr} .

• **Bài tập có lời giải**

Bài 1 : Đối với phản ứng hóa học: $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$

các hằng số tốc độ $k_1 = 300 \text{ giây}^{-1}$; $k_2 = 100 \text{ giây}^{-1}$. Ở thời điểm $t = 0$ chỉ có chất A và không có chất B. Hỏi trong bao lâu thì một nửa lượng ban đầu chất A biến thành chất B?

Giải:

	A	\rightleftharpoons	B
$t = 0$	a		0
t	$\frac{a}{2}$		$\frac{a}{2}$

Áp dụng công thức đã cho:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{x_e}{x_e - x}$$

Khi cân bằng x_e được xác định thông qua hằng số cân bằng K:

$$K = \frac{[B]}{[A]} = \frac{x_e}{a - x_e}$$

$$\Leftrightarrow x_e = \frac{aK}{1+K} \quad \text{và} \quad x_e - x = \frac{aK - x(1+K)}{1+K}$$

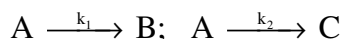
$$\Rightarrow k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{aK}{aK - x - Kx} \Leftrightarrow k_1 + k_2 = \frac{1}{t_{1/2}} \ln \frac{aK}{aK - \frac{a}{2} - K \frac{a}{2}}, \quad (\text{do } x = a/2)$$

$$\Leftrightarrow k_1 + k_2 = \frac{1}{t_{1/2}} \ln \frac{2K}{K-1} = \frac{2,303}{t_{1/2}} \lg \frac{2K}{K-1}$$

Vì $K = \frac{k_1}{k_2}$ nên

$$t_{1/2} = \frac{2,303}{k_1 + k_2} \lg \frac{2k_1}{k_1 - k_2} = \frac{2,303}{300 + 100} \lg \frac{2.300}{300 - 100} = 2,75 \cdot 10^{-3} \text{ giây}$$

Bài 2 : Phản ứng song song tiến hành theo sơ đồ:



Xác định hằng số tốc độ k_1 và k_2 , biết rằng trong hỗn hợp các sản phẩm phản ứng có 35% chất B, còn nồng độ chất A giảm đi một nửa sau 410 giây.

Giải :

Đối với phản ứng song song một chiều bậc 1, ta có:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{2,303}{t} \lg \frac{a}{a-x}$$

$$\text{nếu } x = a/2 \text{ thì } k_1 + k_2 = \frac{0,693}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{410} = 1,69 \cdot 10^{-3} \quad (1)$$

Sản phẩm phản ứng gồm có B và C, trong đó B chiếm 35%, nên C chiếm 65%

$$\text{Ta có: } \frac{k_1}{k_2} = \frac{35}{65} = 0,538 \quad (2)$$

$$\text{Từ (1) và (2)} \quad \Rightarrow \quad k_1 = 0,591 \cdot 10^{-3} \text{ giây}^{-1}$$

$$k_2 = 1,098 \cdot 10^{-3} \text{ giây}^{-1}$$

Bài 3: Phản ứng song song: $A \xrightarrow{k_1} B; A \xrightarrow{k_2} C$ được đặc trưng bởi các dữ kiện:

Khi nồng độ đầu của A bằng 1M thì sau 19 phút nồng độ của B là 0,315 M và nồng độ của C là 0,185 M. Tính k_1 và k_2 .

Giải:

+ Vì đây là phản ứng song song hai hướng bậc nhất, ta có:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (\text{Với } a \text{ là nồng độ đầu của chất A, } x_1 \text{ và } x_2 \text{ là nồng độ của}$$

chất B và C tại thời điểm t, $x_1 + x_2 = x$).

$$\Leftrightarrow k_1 + k_2 = \frac{1}{19} \ln \frac{1}{1 - (0,315 + 0,185)} = 0,0365 \quad (1)$$

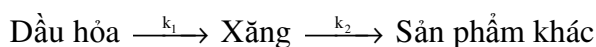
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{x_1}{x_2} \Leftrightarrow \frac{k_1}{k_2} = \frac{0,315}{0,185} \quad (2)$$

Từ (1) và (2) ta có: $k_1 = 2,2995 \cdot 10^{-2}$, $k_2 = 1,35 \cdot 10^{-2}$.

Bài 4: Khi cracking dầu hỏa thì xăng là sản phẩm trung gian. Hãy xác định lượng xăng cực đại và thời gian để đạt được lượng ấy khi cracking 1 tấn dầu hỏa, nếu biết ở 673K hằng số tốc độ hình thành xăng $k_1 = 0,283 \text{ h}^{-1}$ và hằng số tốc độ phân hủy xăng $k_2 = 0,102 \text{ h}^{-1}$.

Giải:

+ Quá trình cracking dầu hỏa có thể biểu diễn bằng sơ đồ sau:



(đây là phản ứng nối tiếp hai giai đoạn bậc nhất)

+ Lượng xăng cực đại thu được từ 1 tấn (1000 kg) dầu hỏa:

$$[B]_{\max} = a \cdot \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{k_2}{k_1 - k_2}} = 1000 \cdot \left(\frac{0,102}{0,283} \right)^{\frac{0,102}{0,283 - 0,102}} = 202,8 \text{ kg}$$

+ Thời gian đạt lượng xăng cực đại:

$$t_{\max} = \frac{\ln k_1 - \ln k_2}{k_1 - k_2} = \frac{\ln 0,283 - \ln 0,102}{0,283 - 0,102} = 5,638 \text{ h}$$

Bài 5: Đối với phản ứng nối tiếp:



nồng độ chất B đạt giá trị cực đại sau 103 giây, còn nồng độ chất A giảm đi 2 lần sau 160 giây. Xác định k_1 và k_2 .

Giải:

+ Hằng số k_1 được xác định theo thời gian nửa phản ứng của A biến thành B.

$$k_1 = \frac{0,693}{160} = 4,31 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

+ Áp dụng công thức:

$$t_{\max} = \frac{\ln \frac{k_1}{k_2}}{k_1 - k_2} \Leftrightarrow 103 = \frac{\ln 4,31 \cdot 10^{-3} - \ln k_2}{4,31 \cdot 10^{-3} - k_2}$$

$$\Leftrightarrow k_2 = 4,13 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Bài 6: Một dung dịch gồm axit oxalic và uranyl được chiếu sáng bằng bức xạ có $\lambda = 300 \text{ nm}$. Thực nghiệm cho thấy, trung bình 1 photon bị hấp thụ làm

chuyển hóa 0,57 phân tử oxalic. Tính năng lượng bức xạ cần thiết để phân hủy 1 mol axit oxalic.

Giải:

+ Năng lượng của một photon bức xạ bằng:

$$\varepsilon = h\nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} = \frac{6,625 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{3 \cdot 10^{-7}} = 6,625 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

+ Năng lượng cần thiết để phân hủy 1 mol axit oxalic là:

$$E = \frac{N_A \cdot \varepsilon}{0,57} = \frac{6,023 \cdot 10^{23} \cdot 6,625 \cdot 10^{-19}}{0,57} = 7 \cdot 10^5 \text{ J}$$

Bài 7: Để tạo một phân tử sản phẩm quang hợp có nhiệt bằng 468,16 kJ/mol cần 8 photon có bước sóng $\lambda = 6000 \text{ \AA}$. Tính hiệu suất chuyển quang năng thành hóa năng.

Giải:

+ Năng lượng của một photon.

$$\varepsilon = h \frac{c}{\lambda} = \frac{6,625 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{6 \cdot 10^{-7}} = 3,3 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

+ Năng lượng cần thiết để tạo ra một mol sản phẩm quang hợp:

$$E = 6,023 \cdot 10^{23} \cdot 8 \cdot 3,3 \cdot 10^{-19} = 1590 \text{ kJ/mol}$$

+ Hiệu suất chuyển hóa quang năng thành hóa năng:

$$\varphi = \frac{468,16}{1590} \cdot 100 = 29,4\%$$

Bài 8: (Đề thi olympic hóa học các trường ĐH toàn quốc năm 2005 – bảng B)

Cho phản ứng hóa học: $\text{CO}_{2(k)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$

a. Hằng số tốc độ của phản ứng thuận là $k_t = a \text{ (s}^{-1}\text{)}$. Nếu có n mol khí CO_2 trên mặt nước thì sau 23 giây có một nửa số mol khí CO_2 đã hòa tan. Tính a .

b. Hằng số tốc độ của phản ứng nghịch là $k_n = 20 \text{ (s}^{-1}\text{)}$. Tính hằng số cân bằng K của phản ứng và viết biểu thức của hằng số cân bằng.

Giải :

a. Đơn vị của k là $\text{s}^{-1} \Rightarrow$ phản ứng là bậc 1, ta có:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{a} \Rightarrow a = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{23} = 0,03 \text{ (s}^{-1}\text{)}$$

b. Ta có:

$$v_t = k_t \cdot P_{\text{CO}_2}, \quad v_n = k_n \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

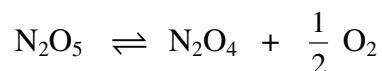
Khi cân bằng tốc độ phản ứng thuận bằng tốc độ phản ứng nghịch:

$$\Rightarrow k_t \cdot P_{\text{CO}_2} = k_n \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3] \Leftrightarrow \frac{k_t}{k_n} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{P_{\text{CO}_2}} = K$$

$$\Rightarrow K = \frac{0,03}{20} = 1,5 \cdot 10^{-3}$$

Bài 9*: (Đề thi giả định tuyển sinh sau đại học)

Ở 45°C, sự phân hủy N_2O_5 theo phản ứng:



Có hằng số tốc độ $k = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

a. Ở nhiệt độ này, người ta cho vào bình phản ứng khí N_2O_5 dưới áp suất 0,13 atm. Hãy tính tốc độ đầu (v) của phản ứng.

b. Tính thời gian để 80% N_2O_5 bị phân hủy. Tại thời điểm 80% N_2O_5 bị phân hủy tính áp suất riêng phần của N_2O_4 và O_2 .

c. Nếu phản ứng được viết lại dưới dạng:



Thì giá trị k và v thay đổi như thế nào?

Giải :

a. Giả thiết khí N_2O_5 là khí lí tưởng:

$$C_{\text{N}_2\text{O}_5} = \frac{P}{RT} = \frac{0,13}{0,082 \cdot (273 + 45)} = 0,005\text{M}$$

Vì hằng số tốc độ có đơn vị là s^{-1} nên phản ứng là bậc 1.

$$v = k \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] = 1,2 \cdot 10^{-2} \cdot 0,005 = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

b. 80% N_2O_5 bị phân hủy tương đương với 0,004M hay 0,104 atm.

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{a}{a-x} \Rightarrow t = \frac{1}{k} \cdot \ln \frac{a}{a-x} \Leftrightarrow t = \frac{1}{1,2 \cdot 10^{-2}} \cdot \ln \frac{0,005}{0,001}$$

$$t = 134 \text{ s} = 2,24 \text{ phút.}$$

$$P_{\text{N}_2\text{O}_5} = P^\circ - x = P^\circ - P_{\text{N}_2\text{O}_4}$$

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,13 - (0,13 - 0,104) = 0,104 \text{ atm}$$

$$P_{\text{O}_2} = \frac{1}{2} P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{0,104}{2} = 0,052 \text{ atm}$$

c. Ban đầu:
$$v_1 = k_1 \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt}$$

Viết lại phương trình:
$$v_2 = k_2 \cdot [\text{N}_2\text{O}_5] = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt}$$

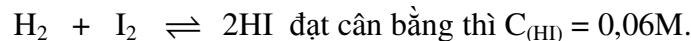
Vậy khi viết lại phương trình thì v_2 , k_2 đều giảm đi một nửa.

$$k_2 = 1/2 \cdot k_1 = 0,6 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$v_2 = 1/2 \cdot v_1 = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Bài 10*: (Đề thi olympic hóa học Bungari năm 1999)

14,224g iot và 0,112g hydro được chứa trong bình kín thể tích 1,12 lít ở nhiệt độ phòng, sau đó đưa bình phản ứng lên đến nhiệt độ là 400°C. Tốc độ ban đầu của phản ứng là $v_0 = 9 \cdot 10^{-5} \cdot \text{mol.l}^{-1} \cdot \text{phút}^{-1}$. Sau một thời gian (ở thời điểm t) nồng độ $C_{(\text{HI})}$ là 0,04M và khi phản ứng:



a. Tính hằng số tốc độ phản ứng thuận và phản ứng nghịch

b. Tốc độ tạo thành HI ở thời điểm t là bao nhiêu?

Giải :

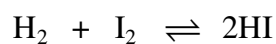
a. Phương trình tốc độ ban đầu:

$$v_0 = k_t \cdot C_{\text{H}_2}^\circ \cdot C_{\text{I}_2}^\circ$$

$$C_{\text{H}_2}^\circ = 0,112/2 \cdot 1,12 = 0,05\text{M}$$

$$C_{\text{I}_2}^\circ = 14,224/254 \cdot 1,12 = 0,05\text{M}$$

$$k_t = \frac{v_0}{C_{\text{H}_2}^\circ \cdot C_{\text{I}_2}^\circ} = \frac{9 \cdot 10^{-5}}{0,05 \cdot 0,05} = 0,036 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{ph}^{-1}$$



$$t = 0 \quad \quad 0,05 \quad 0,05 \quad \quad 0$$

$$\text{CB} \quad \quad 0,02 \quad 0,02 \quad \quad 0,04$$

Hằng số cân bằng:

$$K = \frac{k_t}{k_n} = \frac{C_{HI}^2}{C_{H_2} \cdot C_{I_2}} = \frac{0,06^2}{0,02 \cdot 0,02} = 9$$

$$\Rightarrow k_n = K/k_t = 0,036/9 = 0,004 \text{ l.mol}^{-1}.\text{ph}^{-1}$$



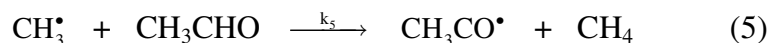
t = 0 0,05 0,05 0

t 0,03 0,03 0,04

$$v_{t(HI)} = v_t - v_n = k_t \cdot C_{H_2} \cdot C_{I_2} - k_n \cdot C_{HI}^2 = 0,036 \cdot 0,03 \cdot 0,03 - 0,004 \cdot (0,04)^2$$

$$= 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}.\text{phut}^{-1}$$

Bài 11*: Cho phản ứng hóa học: $CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$, xảy ra theo cơ chế:



- Hãy chỉ ra các giai đoạn trong phản ứng, cho biết tên của giai đoạn (2) và (3).
- Hãy chỉ ra sản phẩm phụ của phản ứng
- Tìm phương trình động học của phản ứng bằng cách áp dụng nguyên lí nồng độ dừng.

Giải :

1. + Sinh mạch: Giai đoạn (1)

+ Phát triển mạch: Giai đoạn (4), (5)

+ Ngắt mạch: Giai đoạn (6)

+ Giai đoạn (2) và (3) là giai đoạn chuyển hóa trung gian hoạt động.

2. Sản phẩm phụ là H_2 và C_2H_6

3. Do giai đoạn (1) sinh ra vô cùng ít nên lượng CHO^{\bullet} và H^{\bullet} là vô cùng ít, do đó bỏ qua giai đoạn (1) và (3), chỉ xét giai đoạn (5).

$$v = \frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = k_5 \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}] \cdot [\text{CH}_3^\bullet] \quad (*)$$

Áp dụng nguyên lý nồng độ dừng của Bodenstein, tốc độ hình thành tiêu phân hoạt động lần lượt là:

$$\frac{d[\text{CH}_3^\bullet]}{dt} = k_1 \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}] + k_4 \cdot [\text{CH}_3\text{CO}^\bullet] - k_5 \cdot [\text{CH}_3^\bullet] \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}] - 2 \cdot k_6 \cdot [\text{CH}_3^\bullet]^2 = 0 \quad (\text{I})$$

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{CO}^\bullet]}{dt} = k_3 \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}] \cdot [\text{H}^\bullet] - k_4 \cdot [\text{CH}_3\text{CO}^\bullet] + k_5 \cdot [\text{CH}_3^\bullet] \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}] = 0 \quad (\text{II})$$

$$\frac{d[\text{H}^\bullet]}{dt} = k_2 \cdot [\text{CHO}^\bullet] - k_3 \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}] \cdot [\text{H}^\bullet] = 0 \quad (\text{III})$$

$$\frac{d[\text{CHO}^\bullet]}{dt} = k_1 \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}] - k_2 \cdot [\text{CHO}^\bullet] = 0 \quad (\text{VI})$$

Lấy (I) + (II) + (III) + (IV)

$$\Rightarrow 2k_1 \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}] = 2k_6 [\text{CH}_3^\bullet]^2 \Leftrightarrow \frac{k_1 \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}]}{k_6} = [\text{CH}_3^\bullet]^2$$

$$\Leftrightarrow [\text{CH}_3^\bullet] = \sqrt{[\text{CH}_3\text{CHO}] \cdot \frac{k_1}{k_6}}$$

Thay vào (*) ta có:
$$v = k_5 \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}] \cdot \left(\frac{k_1}{k_6} \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}] \right)^{1/2}$$

$$\Leftrightarrow v = k_5 \cdot \left(\frac{k_1}{k_6} \right)^{1/2} \left(\frac{k_1}{k_6} \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}] \right)^{3/2}$$

Vậy bậc của phản ứng là 3/2.

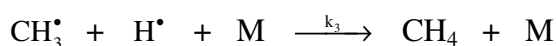
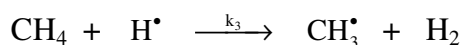
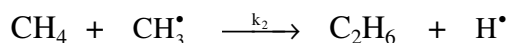
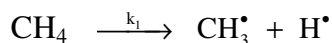
* Chú ý:

+ Đối với bài tập động học về phản ứng dây chuyền thông thường áp dụng nguyên lý nồng độ ổn định đối với các tiểu phân hoạt động, do đó khi làm bài tập bồi dưỡng cho các em HS giỏi các em có thể xác định được cách giải bài tập về phản ứng dây chuyền khi áp dụng nguyên lý nồng độ ổn định.

+ Bài tập về phản ứng dây chuyền phát triển kỹ năng giải bài tập một cách tư duy logic cho HS. Bên cạnh những ứng dụng to lớn của phản ứng dây chuyền (ché

tạo vũ khí hạt nhân, chọn tác nhân phản ứng, giải thích cơ chế phản ứng...) sẽ tạo hứng thú học tập cho học sinh không chỉ trên phương diện lí thuyết mà còn thói thúc các em hăng say tìm hiểu kiến thức trong thực tiễn.

Bài 12*: Phản ứng phân hủy nhiệt metan xảy ra như sau:



a. Áp dụng nguyên lý nồng độ ổn định đối với CH_3^\bullet và H^\bullet hãy chứng minh

rằng:
$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = k[\text{CH}_4]^{3/2} \text{ với } k = \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3}{k_4 \cdot [\text{M}]}}$$

b. Nếu nồng độ có thứ nguyên phân tử/cm³ với thời gian tính bằng giây, hãy tìm thứ nguyên của k.

Giải:

a. Từ cơ chế phản ứng ta có:

$$v = \frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = k_2 \cdot [\text{CH}_4] [\text{CH}_3^\bullet] \quad (1)$$

Áp dụng nguyên lý nồng độ ổn định đối với CH_3^\bullet và H^\bullet :

$$\frac{d[\text{H}^\bullet]}{dt} = k_1[\text{CH}_4] + k_2[\text{CH}_4][\text{CH}_3^\bullet] - k_3[\text{CH}_4][\text{H}^\bullet] - k_4[\text{H}^\bullet][\text{CH}_3^\bullet][\text{M}] = 0 \quad (2)$$

$$\frac{d[\text{CH}_3^\bullet]}{dt} = k_1[\text{CH}_4] - k_2[\text{CH}_4][\text{CH}_3^\bullet] + k_3[\text{CH}_4][\text{H}^\bullet] - k_4[\text{H}^\bullet][\text{CH}_3^\bullet][\text{M}] = 0 \quad (3)$$

Lấy (2) + (3) ta có:

$$k_1[\text{CH}_4] = k_4[\text{H}^\bullet][\text{CH}_3^\bullet][\text{M}]$$

$$\Rightarrow k_2[\text{CH}_4][\text{CH}_3^\bullet] = k_3[\text{CH}_4][\text{H}^\bullet] \Leftrightarrow k_2[\text{CH}_3^\bullet] = k_3[\text{H}^\bullet]$$

$$\Rightarrow [\text{H}^\bullet] = \frac{k_2}{k_3} [\text{CH}_3^\bullet]$$

$$\Rightarrow k_1 [\text{CH}_4] = k_4 [\text{H}\cdot][\text{CH}_3\cdot][\text{M}] = k_4 \frac{k_2}{k_3} [\text{CH}_3\cdot][\text{CH}_3\cdot][\text{M}] = \frac{k_4 \cdot k_2}{k_3} [\text{CH}_3\cdot]^2 [\text{M}]$$

$$\Rightarrow [\text{CH}_3\cdot] = \sqrt{\frac{k_1 k_3}{k_2 k_4} \cdot \frac{[\text{CH}_4]}{[\text{M}]}} \quad (4)$$

Thay (4) vào (1) ta có:

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = k_2 \cdot [\text{CH}_4] \sqrt{\frac{k_1 k_3}{k_2 k_4} \cdot \frac{[\text{CH}_4]}{[\text{M}]}} = \sqrt{\frac{k_1 k_2 k_3}{k_2 k_4 [\text{M}]}} \cdot [\text{CH}_4]^{3/2} = k \cdot [\text{CH}_4]^{3/2}$$

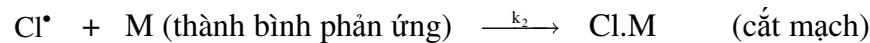
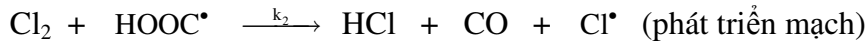
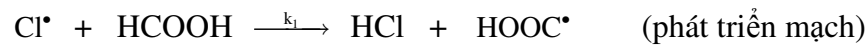
b.

$$[k] = \frac{[C]}{[t] \cdot [C]^n} = [C]^{1-n} [t]^{-1} = [C]^{1-3/2} [t]^{-1} = [C]^{-1/2} [t]^{-1} = \left(\frac{\text{phantu}}{\text{cm}^3} \right)^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1} = \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{phantu}} \right)^{1/2} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Bài 13*: Động học của phản ứng hóa học giữa Cl_2 và HCOOH trong tương khí được mô tả bằng phương trình:

$$\frac{-d[\text{Cl}_2]}{dt} = k[\text{Cl}_2] \cdot [\text{HCOOH}]$$

Phản ứng xảy ra theo cơ chế dây truyền sau:



Từ cơ chế phản ứng hãy rút ra phương trình động học của phản ứng giữa Cl_2 và HCOOH , tính hằng số cân bằng của phản ứng qua các hằng số tốc độ của các giai đoạn.

Giải:

Từ cơ chế phản ứng, tốc độ mất đi Cl_2 bằng:

$$\frac{-d[\text{Cl}_2]}{dt} = 2k_0[\text{Cl}_2] + k_2[\text{Cl}_2][\text{HOOC}\cdot] \quad (1)$$

Áp dụng nguyên lý nồng độ dừng của Bodenstein, tốc độ hình thành tiểu phân hoạt động lần lượt là:

$$\frac{-d[\text{HOOC}\cdot]}{dt} = k_1[\text{Cl}\cdot][\text{HCOOH}] - k_2[\text{Cl}_2][\text{HOOC}\cdot] = 0 \quad (2)$$

$$\frac{-d[\text{Cl}\cdot]}{dt} = 2k_0[\text{Cl}_2][\text{HCOOH}] - k_1[\text{Cl}\cdot][\text{HCOOH}] + k_2[\text{Cl}_2][\text{HOOC}\cdot] - k_3[\text{Cl}\cdot][\text{M}] = 0 \quad (3)$$

$$\text{Từ (2)} \quad \Rightarrow [\text{Cl}\cdot] = \frac{k_2[\text{Cl}_2] \cdot [\text{HOOC}\cdot]}{k_1[\text{HCOOH}]}$$

Thay $[\text{Cl}\cdot]$ vào (3) với $\text{M} = \text{const}$ ta có:

$$\Rightarrow [\text{HOOC}\cdot] = \frac{2k_0 k_1 [\text{HCOOH}]}{k_3}$$

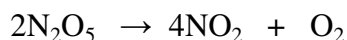
Thay $[\text{HOOC}\cdot]$ vào (1), bỏ qua số hạng $2k_0 \cdot [\text{Cl}_2]$ (do Cl_2 mất đi trong giai đoạn sinh mạch là không đáng kể), ta có:

$$\frac{-d[\text{Cl}_2]}{dt} = \frac{2k_0 k_1 [\text{Cl}_2] \cdot [\text{HCOOH}]}{k_3} = k[\text{Cl}_2][\text{HCOOH}] \text{ là phương trình phải tìm.}$$

$$k = \frac{2k_0 k_1}{k_3}$$

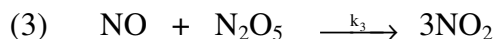
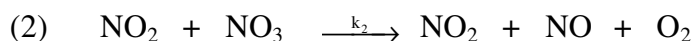
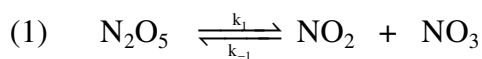
Bài 14*: (Trích đề thi olympic hóa học Áo năm 2001)

Dinitơ pentoxit phân hủy tạo thành nitơ oxit và oxy theo phương trình hóa học:



a. Viết biểu thức tốc độ phản ứng của phản ứng phân hủy dinitơ pentoxit.

b. Phản ứng phân hủy của dinitơ pentoxit diễn ra theo cơ chế sau :



Sử dụng nguyên lý phỏng định trạng thái bền đối với NO và NO_3 hãy viết biểu thức tốc độ thực và bậc của phản ứng phân hủy dinitơ pentoxit.

Giải:

a. Biểu thức tốc độ: $v = k \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]^2$

b. Từ cơ chế ta có:

$$v = \frac{d[N_2O_5]}{dt} = k_1 \cdot [N_2O_5] - k_{-1} [NO_2] \cdot [NO_3] + k_3 [NO] \cdot [N_2O_5] \quad (1)$$

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = k_1 \cdot [N_2O_5] - k_{-1} [NO_2] \cdot [NO_3] - k_2 [NO_2] \cdot [NO_3] = 0 \quad (2)$$

$$\Rightarrow [NO_3] = \frac{k_1 \cdot [N_2O_5]}{(k_{-1} + k_2) \cdot [NO_2]} \quad (3)$$

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_2 \cdot [NO_2] \cdot [NO_3] - k_3 [NO] \cdot [N_2O_5] = 0 \quad (4)$$

$$\Rightarrow [NO] = \frac{k_2 \cdot [NO_2] \cdot [NO_3]}{k_3 [N_2O_5]} = \frac{k_2 \cdot [NO_2] \cdot k_1 [N_2O_5]}{k_3 [N_2O_5] \cdot (k_{-1} + k_2) \cdot [NO_2]} = \frac{k_2 \cdot k_1}{k_3 \cdot (k_{-1} + k_2)} \quad (5)$$

Thay (3) và (5) vào (1) ta có :

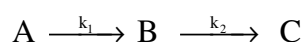
$$v = \frac{d[N_2O_5]}{dt} = k_1 \cdot [N_2O_5] - k_{-1} [NO_2] \cdot \frac{k_1 \cdot [N_2O_5]}{(k_{-1} + k_2) \cdot [NO_2]} + k_3 \cdot \frac{k_2 \cdot k_1}{k_3 \cdot (k_{-1} + k_2)} \cdot [N_2O_5]$$

$$\Rightarrow v = k \cdot [N_2O_5]$$

Vậy phản ứng là bậc 1 đối với N_2O_5

• Bài tập không có lời giải

Bài 1: Đối với phản ứng nối tiếp:



nồng độ chất B đạt giá trị cực đại sau 103 giây; còn nồng độ chất A giảm đi 2 lần sau 160 giây. Xác định k_1 và k_2 .

$$\text{Đáp số: } k_1 = 4,31 \cdot 10^{-3} \text{ giây}^{-1}$$

$$k_2 = 4,13 \cdot 10^{-3} \text{ giây}^{-1}$$

Bài 2: Phản ứng hóa học: $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ được đặc trưng bằng các dữ kiện

sau: nồng độ đầu của A bằng 0,05 M, của B bằng 0; nồng độ của A ở trạng thái cân bằng là 0,01 M. Xác định tỷ số k_1/k_2 .

$$\text{Đáp số: } k_1/k_2 = 4$$

Bài 3: Ở 453°C sự đồng phân hóa cis – trans của dimetyl xiclopropan là phản ứng thuận nghịch bậc 1. Thành phần phần trăm của hỗn hợp phản ứng theo thời gian thu được như sau:

t (s)	0	45	90	225	270	360	495	675	∞
Dạng trans (%)	0	10,8	18,9	37,7	41,8	49,3	56,5	62,7	70

Tính hằng số cân bằng và hằng số tốc độ của phản ứng thuận nghịch

Đáp số: $K_{CB} = 2,33,$
 $k = 3,36 \cdot 10^{-3} \text{ s}.$

Bài 4: Phản ứng song song: $A \xrightarrow{k_1} B; A \xrightarrow{k_2} C$, được đặc trưng bởi các dữ kiện sau:

+ Hiệu suất hình thành sản phẩm B là 63%.

+ Thời gian biến đổi một nửa chất A là 19 phút. Tính k_1 và k_2 .

Đáp số: $k_1 = 2,30 \cdot 10^{-2} \text{ ph}^{-1},$
 $k_2 = 1,35 \cdot 10^{-2} \text{ ph}^{-1}.$

Bài 5: Cho phản ứng nối tiếp: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$

Khi nồng độ chất B đạt giá trị cực đại thì tỷ số nồng độ các chất A và B (C_A/C_B) bằng 4:5, còn thời gian để 25% chất A chuyển hóa là 85 giây. Xác định k_1 và k_2 .

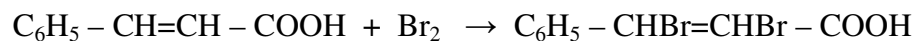
Đáp số: $k_1 = 3,38 \cdot 10^{-3} \text{ giây}^{-1},$
 $k_2 = 15,3 \cdot 10^{-3} \text{ giây}^{-1}.$

Bài 6: Đối với phản ứng hóa học: $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$

người ta thiết lập được rằng $k_1 = 0,2 \text{ giây}^{-1}$ và $k_2 = 0,4 \text{ giây}^{-1}$. Nồng độ đầu của A và B bằng 0,8 M và 0,3 M. Xác định nồng độ lúc cân bằng x_e và hằng số tốc độ k ($k = k_1 + k_2$)

Đáp số: 0,06 M, 2/3.

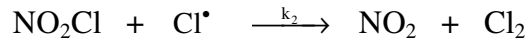
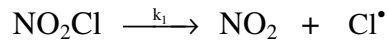
Bài 7: Phản ứng brom hóa axit ximamic xảy ra dưới tác dụng của bức xạ có $\lambda = 435,8 \text{ nm}$ và nhiệt độ 30°C . Phương trình phản ứng hóa học như sau:



Khi chiếu bức xạ với cường độ $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ J/s}$ trong thời gian 1105 s thì lượng brom giảm 0,075mmol. Tính hiệu suất lượng tử φ , biết dung dịch hấp thụ 80% năng lượng của bức xạ đi qua.

Đáp số: $\varphi = 16,5$.

Bài 8: Phản ứng phân hủy $\text{NO}_2\text{Cl} \rightarrow \text{NO}_2 + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$ xảy ra theo cơ chế:



Thiết lập phương trình tốc độ phân hủy NO_2Cl , áp dụng nguyên lý nồng độ dừng của Bodenstein đối với Cl^\bullet .

$$\text{Đáp số: } -\frac{d[\text{NO}_2\text{Cl}]}{dt} = 2k_1 \cdot [\text{NO}_2\text{Cl}]$$

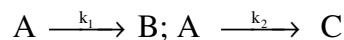
Bài 9: Quá trình phân hủy phóng xạ một đồng vị của poloni có hằng số phóng xạ $\lambda = 0,0057 \text{ ngày}^{-1}$.

a. Xác định thời gian bán hủy

b. Thời gian cần thiết để phân hủy hết 90% đồng vị đó.

Đáp số: a) 121,6 ngày, b) 404 ngày.

Bài 10: Phản ứng song song tiến hành theo phương trình:



Xác định các hằng số tốc độ k_1 và k_2 , biết rằng trong hỗn hợp các sản phẩm phản ứng có 35% chất B, còn nồng độ chất A giảm đi một nửa sau 410 giây.

$$\text{Đáp số: } k_1 = 0,59 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1};$$

$$k_2 = 1,09 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Bài 11: Cho phản ứng thuận nghịch: $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$, với nồng độ đầu của A bằng a, của B bằng 0. Cho hằng số tốc độ của phản ứng thuận $k_t = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ và hằng số cân bằng $K = 1,12$. Tính thời gian để phản ứng đạt trạng thái cân bằng và thời gian để chất A còn lại 70%.

Đáp số: $1,52 \cdot 10^6 \text{ s}$ và $2,75 \cdot 10^5 \text{ s}$.

Bài 12: Hằng số cân bằng của phản ứng thuận nghịch bậc 1 bằng 10. Hằng số tốc độ phản ứng thuận bằng $0,2 \text{ phút}^{-1}$. Hãy xác định thời gian để phản ứng đạt trạng thái cân bằng nếu tại thời điểm đầu chưa có sản phẩm phản ứng.

Đáp số: 30 phút.

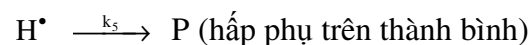
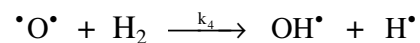
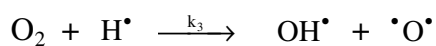
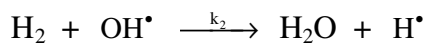
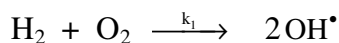
Bài 13: Khi chiếu nguồn sáng có độ dài bước sóng $\lambda = 4000 \text{ \AA}$ vào hỗn hợp: $\text{CO} + \text{Cl}_2$, thì thu được 100 gam photgen (COCl_2). Năng lượng hệ hấp thụ là $3 \cdot 10^2 \text{ J}$. Tính hiệu suất lượng tử của phản ứng.

Đáp số: $\varphi = 10^3$.

Bài 14: Một bình thạch anh chứa hỗn hợp 10% clo trong benzen, được chiếu sáng bằng ánh sáng có bước sóng $\lambda = 313 \text{ nm}$ trong 35 phút. Sản phẩm phản ứng là hexacloxiclohexan. Hiệu suất lượng tử phản ứng bằng 55,35; năng lượng qua bình phản ứng chứa benzen nguyên chất bằng $4,681 \cdot 10^8 \text{ erg}$, còn năng lượng đi qua bình phản ứng trong thời gian phản ứng diễn ra bằng $0,425 \cdot 10^8 \text{ erg}$. Tính lượng $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ được tạo thành.

Đáp số: 1,8 g

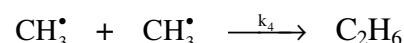
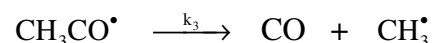
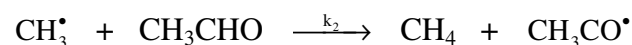
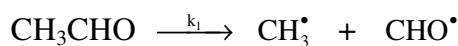
Bài 15: Phản ứng giữa H_2 và O_2 xảy ra theo cơ chế sau:



Tìm nồng độ của H^\bullet . Trong điều kiện nào phản ứng chuyển sang vùng nổ?

$$\text{Đáp số: } [\text{H}^\bullet] = \frac{2k_1[\text{H}_2] \cdot [\text{O}_2]}{k_5}$$

Bài 16*: Cơ chế nhiệt phân CH_3CHO ở 520°C và 0,2 bar như sau:



Tìm phương trình tốc độ phân hủy CH_3CHO , biết rằng gốc CHO^\bullet là gốc kém hoạt động nên có thể bỏ qua.

$$\text{Đáp số: } -\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = k_2 \cdot \left(\frac{k_1}{2k_4}\right)^{1/2} \cdot [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

Bài 17*: (Đề thi olympic hóa học Ucraina năm 1999)

Có hai phản ứng bậc nhất nối tiếp nhau: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$; nồng độ của B có giá trị cực đại ở thời điểm t tính theo phương trình

$$t = \frac{\ln(k_2 / k_1)}{k_2 - k_1}$$

- Viết phương trình động học vi phân cho các chất A, B, C.
- Tỉ số k_2/k_1 phải như thế nào để t bằng nửa chu kì chuyển hóa chất A.

Hướng dẫn:

a. $dC_A/dt = -k_1C_A$; $dC_B/dt = -k_1C_A - k_2C_B$; $dC_C/dt = -k_2C_B$

b. $2t_{1/2} = \ln 2/k_1$; $t_{1/2} = t \Leftrightarrow \frac{\ln(k_2 / k_1)}{k_2 - k_1} = \frac{\ln 2}{k_1} \Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = 2$

2.4. Chuyên đề 4: Cơ sở lý thuyết động hóa học

2.4.1. Tổng quan lý thuyết

• Phương trình Arrhenius

- Thực nghiệm chứng tỏ rằng, tốc độ phản ứng tăng từ 2 đến 4 lần khi nhiệt độ tăng lên 10 độ. Để đặc trưng sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng vào nhiệt độ, người ta đưa ra hệ số γ

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

Ở đây: k_T : hằng số tốc độ phản ứng ở nhiệt độ T

k_{T+10} : hằng số tốc độ phản ứng ở nhiệt độ T + 10

- Giá trị trung bình của $\gamma \approx 3$. Do đó khi nhiệt độ tăng 100 K thì tốc độ phản ứng tăng 3^{10} lần.

- Xác định mối quan hệ giữa hằng số tốc độ và nhiệt độ: từ phương trình đẳng áp Van't Hoff của phản ứng hóa học:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{R.T^2} \quad (2.19)$$

trong đó: $K = \frac{k_1}{k_2}$ hằng số cân bằng của phản ứng

k_1 và k_2 : hằng số tốc độ phản ứng thuận và phản ứng nghịch

ΔH : hiệu ứng nhiệt của phản ứng

R: hằng số khí

T: nhiệt độ K

Từ (4.1) ta có:

$$\frac{d \ln \frac{k_1}{k_2}}{dT} = \frac{d \ln k_1 - d \ln k_2}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (2.20)$$

- Hiệu ứng nhiệt phản ứng có thể viết được dưới dạng hiệu số của hai đại lượng:

$$\Delta H = E_1 - E_2$$

- Từ (2.20) ta có:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} - \frac{E_2}{RT^2} \quad (2.21)$$

hay:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d \ln k_1}{dT} &= \frac{E_1}{RT^2} + B \\ \frac{d \ln k_2}{dT} &= \frac{E_2}{RT^2} + B \end{aligned} \right\} \quad (2.22)$$

- Thực nghiệm chứng tỏ rằng $B=0$. Do đó, có thể biểu diễn tổng quát các phương trình của (2.22) như sau:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{R.T^2} \quad (\text{phương trình Arrhenius}) \quad (2.23)$$

hay $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R.T}}$, trong đó A là thừa số Arrhenius và có cùng thứ nguyên với hằng số tốc độ. Đại lượng E_a có thứ nguyên năng lượng và được gọi là năng lượng hoạt hóa.

• **Năng lượng hoạt hóa – ý nghĩa của năng lượng hoạt hóa**

- **Cách xác định năng lượng hoạt hóa:**

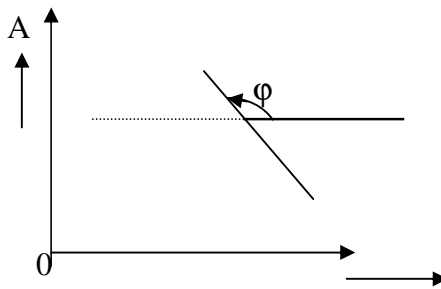
+ Tích phân phương trình (2.23) coi $E=\text{const}$:

$$d \ln k = \frac{E_a}{RT^2} dT$$

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln k_0$$
(2.24)

+ Nếu thiết lập đồ thị, trục tung ghi giá trị $\ln k$, trục hoành ghi giá trị $\frac{1}{T}$ thì

(2.24) có dạng đường thẳng (hình 2 - 1)



Hình 2 - 1: Quan hệ giữa $\ln k$ và $\frac{1}{T}$ của phản ứng

Từ hình 2 - 1 ta có:

$$\begin{cases} OA = \ln k_0 \\ \operatorname{tg} \varphi = -\frac{E_a}{R} \end{cases}$$

+ Từ đó ta xác định được E_a và k_0 (2.24) được biểu diễn dưới dạng:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$
(2.25)

trong đó: k_0 : hệ số tỉ lệ

E_a : năng lượng hoạt hóa

Như vậy, tại một nhiệt độ đã cho nếu phản ứng có năng lượng hoạt hóa nhỏ thì hằng số tốc độ (tốc độ) phản ứng lớn và ngược lại.

Đối với một phản ứng đã cho, hằng số tốc độ tăng theo hàm số mũ với nhiệt độ.

* Ghi chú: Người ta có thể tính năng lượng từ biểu thức tích phân xác định phương trình (2.23), chỉ cần biết hai giá trị của hằng số tốc độ k ở hai nhiệt độ:

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

$$\text{Do đó: } E_a = R \cdot \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad (2.26)$$

- Ý nghĩa của năng lượng hoạt hóa

Để thiết lập phương trình Arrhenius ta đặt: $\Delta H = E_1 - E_2$

+ Một phản ứng hóa học có thể xem như một sự chuyển dịch hệ bao gồm các phân tử ban đầu có mức năng lượng ứng với trạng thái I (đến hệ có mức năng lượng ở trạng thái II bao gồm các sản phẩm phản ứng được hình thành. Sự chênh lệch mức năng lượng ở hai trạng thái đó biểu hiện ở hiệu ứng nhiệt của phản ứng ΔH .

+ Để phản ứng diễn ra theo hướng từ I đến II, cần một năng lượng để hệ vượt qua thêm năng lượng E_1 , tại đó các phân tử được hoạt hóa đến mức có thể tham gia phản ứng hóa học. Sau đó, hệ chuyển đến trạng thái bền vững II, và tỏa ra năng lượng E_2 . Ta thấy $E_2 - E_1 = Q > 0$ phản ứng tỏa nhiệt. Theo quy ước của nhiệt động học, $Q = -\Delta H$, do đó $\Delta H = E_1 - E_2$

Phản ứng nghịch diễn ra theo con đường ngược lại, nghĩa là hệ phải vượt qua thêm năng lượng E_2 .

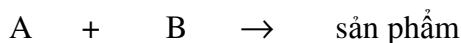
Như vậy theo hướng từ I \rightarrow II phản ứng dễ xảy ra hơn ($E_1 < E_2$), phản ứng nghịch II \rightarrow I khó hơn vì hệ phải “vượt” qua một “quả đồi” năng lượng E_2 cao hơn.

Trong phương trình Arrhenius, các đại lượng E_a được gọi là năng lượng hoạt hóa, đó là năng lượng dư tối thiểu cần thiết so với mức năng lượng trung bình để phân tử có thể thực hiện phản ứng hóa học.

• Các thuyết động học về phản ứng đồng thể

- Thuyết va chạm hoạt động

+ Trong một phản ứng lưỡng phân tử, các phân tử khí phải va chạm vào nhau thì mới dẫn đến phản ứng hóa học. Do đó, số va chạm Z (trong 1 giây, 1cm^3) của hai phân tử khí A và B sẽ liên quan đến tốc độ v của phản ứng



+ Theo lý thuyết động học – phân tử của khí, chúng ta xác định được số va chạm giữa hai phân tử:

$$z = \left(\frac{2\pi kT}{\mu} \right)^2 \cdot r^2 n_A n_B \quad (2.27)$$

trong đó: n_A : số phân tử của A trong 1cm^3

n_B : số phân tử của B trong 1cm^3

k : hằng số Boltzmann

μ : khối lượng rút gọn của các phân tử va chạm,

m_A, m_B : khối lượng phân tử của A, B

r : tổng bán kính của hai phân tử r_A, r_B : $r = r_A + r_B$

+ Giả thiết rằng, tất cả các va chạm kép đó đều dẫn đến phản ứng thì $z = v$.

+ Từ đó, có thể kết luận rằng: không phải mọi va chạm đều có hiệu quả dẫn đến phản ứng mà chỉ có những va chạm của các hạt có định hướng không gian thuận lợi mới thực hiện phản ứng.

Do đó:

$$v = \sigma \cdot z \quad (*) \quad (\sigma: \text{thừa số không gian}).$$

+ Tuy nhiên, giả thiết đó không được thực nghiệm thừa nhận:

Mối quan hệ giữa hằng số tốc độ và nhiệt độ là quan hệ hàm mũ $k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$ (Arrhenius) song theo giả thiết (*) thì v (hoặc k) chỉ phụ thuộc nhiệt độ theo quan hệ \sqrt{T} (vì khi giữa phân tử A và B đều dẫn tới biến hóa hóa học thì $v = z$

$$\Leftrightarrow k_{\text{pr}} \cdot n_A \cdot n_B = \left(\frac{2\pi kT}{\mu} \right)^2 \cdot r^2 n_A n_B \Leftrightarrow k_{\text{pr}} = \left(\frac{2\pi kT}{\mu} \right)^2 \cdot r^2.$$

Để phù hợp với kết quả thực nghiệm thì σ phải có giá trị $\approx 10^{-14} - 10^{-15}$. Giá trị σ quá nhỏ làm mất ý nghĩa vật lý của yếu tố thuận lợi hình học. Vì thế, động năng chuyển động của các phân tử tham gia phản ứng mới là yếu tố quyết định tính hiệu quả va chạm. Gọi η là xác suất để các phân tử tham gia phản ứng có năng

lượng bằng hay lớn hơn năng lượng E_a (năng lượng hoạt hóa) thì biểu thức tốc độ của phản ứng có thể được viết:

$$v = \sigma \cdot z \cdot \eta = \sigma \left(\frac{2\pi kT}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} r^2 n_A n_B \eta \quad (2.28)$$

η có thể xác định từ định luật phân bố Boltzmann: $\eta = e^{-E_a/R.T}$

$$\Rightarrow v = \sigma \left(\frac{2\pi kT}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} r^2 n_A n_B e^{-E_a/R.T} \quad (2.29)$$

Tốc độ của phản ứng lưỡng phân tử:

$$v = k \cdot n_A \cdot n_B \quad (2.30)$$

Đổi chiều (2.29) với (2.30), ta có:

$$k = A \cdot T^{1/2} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.31)$$

trong đó: A là hằng số chứa các đại lượng $r, k, \mu, \sigma \dots$. Biểu thức (2.31) gần phù hợp với biểu thức Arrhenius ($k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$) chỉ sai khác một đại lượng $T^{1/2}$, song đại lượng đó không gây ra sự biến đổi đáng kể so với $e^{-E_a/R.T}$ theo nhiệt độ.

- Thuyết phức chất hoạt động

+ Theo lý thuyết của Eyring và Polanyi về trạng thái quá độ thì các chất đầu và các phức chất hoạt động luôn tồn tại trong trạng thái cân bằng; phức chất hoạt động có thể được xem như một phân tử bình thường, mọi tính chất của nó đều tuân theo các định luật nhiệt động học, chỉ khác biệt: ngoài ba bậc tự do chuyển động tịnh tiến của trọng tâm, phức chất hoạt động còn có một bậc tự do chuyển động tịnh tiến trong, dọc theo đường (tọa độ) phản ứng.

Xét phản ứng tổng quát:



ở đây: A, B là các chất ban đầu

X^+ : trạng thái quá độ hoặc phức chất hoạt động

C, D sản phẩm phản ứng

+ Giả sử, nồng độ của phức chất hoạt động là C_{X^+} (phân tử / cm^3), thời gian tồn tại của phức chất hoạt động trên đỉnh thế năng là τ

+ Tốc độ phản ứng (biến thiên nồng độ trong đơn vị thời gian):

$$v = \frac{C_{X^+}}{\tau} \quad (2.32)$$

τ có thể được biểu diễn qua tốc độ chuyển động trung bình \bar{u} của phức chất hoạt động và khoảng cách δ

$$\tau = \frac{\delta}{\bar{u}} \quad (\text{trong đó: } \bar{u} = \sqrt{\frac{2kT}{\pi\mu}})$$

ở đây: k: hằng số Boltzmann

T: nhiệt độ K

μ : khối lượng rút gọn

+ Vì giữa các chất đầu và phức chất hoạt động luôn luôn xác lập cân bằng, do đó:

$$K^* = \frac{C_{X^+}}{C_A \cdot C_B}$$

+ Xét trong một khoảng cách δ , $C_{X^+} = K^* \cdot C_A \cdot C_B \cdot \delta$

Rút C_{X^+} thay vào (2.32) ta có:

$$v = K^* \cdot C_A \cdot C_B \cdot \sqrt{\frac{2k \cdot T}{\mu}} \quad (2.33)$$

+ Theo tính toán của nhiệt động học thống kê (2.33) trở thành:

$$k = \frac{k \cdot T}{h} \cdot K^* = \frac{k \cdot T}{h} \cdot \frac{C_{X^+}}{C_A \cdot C_B} \quad (2.34)$$

Hay:

$$k = \frac{k \cdot T}{h} \cdot e^{\frac{-\Delta H^*}{R \cdot T}} \cdot e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \quad (2.35)$$

+ Từ (2.35) cho thấy, hằng số tốc độ phản ứng phụ thuộc vào nhiệt độ, hiệu ứng năng lượng (ΔH^*) và cấu hình (ΔS^*) của các phức chất hoạt động của phản ứng.

+ Các kết quả của thuyết phức chất hoạt động có thể áp dụng cho phản ứng đơn phân tử, lưỡng phân tử, quá trình khuếch tán,...

2.4.2. Các dạng bài tập

• Những điểm chú ý

- Phương pháp xác định E_a

+ Phương pháp đồ thị: logarit 2 vế phương trình Arrhenius ta có:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Vẽ đồ thị sự phụ thuộc $\ln k$ vào $1/T$. Đường biểu diễn có hệ số góc $\text{tg } \alpha = - \frac{E_a}{RT}$

$$\Rightarrow E_a = - R \cdot \text{tg } \alpha .$$

+ Phương pháp xác định hằng số tốc độ phản ứng ở 2 nhiệt độ:

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

- Những điểm chú ý

+ Với các bài tập tăng nhiệt độ lên 10°C thì áp dụng quy tắc kinh nghiệm của Van't Hoff để giải bài tập.

+ Với các bài tập có sự chênh lệch nhiệt độ lớn, dùng phương pháp xác định hằng số tốc độ phản ứng ở 2 nhiệt độ để giải bài tập.

+ Với các bài tập cho hằng số tốc độ phản ứng ở nhiều thời điểm nhiệt độ khác nhau thì dùng phương pháp đồ thị để giải bài tập.

+ Khi biến thiên entropi hoạt hóa có giá trị âm chứng tỏ khả năng hình thành phức hoạt động kém.

+ Khi đề bài cho thừa số A thì dựa vào đơn vị của thừa số A để suy ra bậc của phản ứng.

• **Bài tập có lời giải**

Bài 1: Trong một phản ứng bậc nhất tiến hành ở 27°C, nồng độ chất đầu giảm đi một nửa sau 5000 giây. Ở 37°C, nồng độ giảm đi 2 lần sau 1000 giây. Xác định:

- Hằng số tốc độ ở 27°C.
- Thời gian để nồng độ đầu giảm tới ¼ ở 37°C.
- Năng lượng hoạt hóa.

Giải:

Vì phản ứng bậc nhất nên ta có: $k \cdot t_{1/2} = \ln 2 = 0,693$. $\Rightarrow k = \frac{0,693}{t_{1/2}}$

a. Ở 27°C, thay số ta có: $k_{27^\circ\text{C}} = \frac{0,693}{5000} = 1,39 \cdot 10^{-4} \text{ giây}^{-1}$

b. Ở 37°C, thay số ta có: $k_{37^\circ\text{C}} = \frac{0,693}{1000} = 6,93 \cdot 10^{-4} \text{ giây}^{-1}$

Gọi nồng độ của chất đầu phản ứng là a, khi a giảm ¼ lần ta có:

$$t = \frac{1}{k} \cdot \ln \frac{a}{1/4 \cdot a} = 2000 \text{ giây}$$

c. Ta có:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Leftrightarrow \ln \frac{6,93 \cdot 10^{-4}}{1,39 \cdot 10^{-4}} = \frac{E_a}{8,314} \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{310} \right)$$

$$\Rightarrow E_a = 124 \text{ kJ/mol.}$$

Bài 2: Cho phản ứng bậc 1 có năng lượng hoạt hóa là 25000 cal/mol và trong phương trình Arrhenius có hằng số k_0 là $5 \cdot 10^{13} \text{ giây}^{-1}$. Ở nhiệt độ nào chu kỳ bán hủy của phản ứng là 1 phút và 30 ngày.

Giải:

+ Khi chu kỳ bán hủy là 1 phút ta có hằng số tốc độ là:

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{60} = 0,01155 \text{ giây}^{-1}$$

Ta có:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln k_0$$

$$\Rightarrow T = \frac{E_a}{R(\ln k_0 - \ln k)} = \frac{25000}{1,987(\ln 5 \cdot 10^{13} - \ln 0,01155)} = 349\text{K}$$

+ Khi chu kỳ bán rã là 30 ngày (2592000 giây) ta có hằng số tốc độ là:

$$k_1 = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{2592000} = 0,267 \cdot 10^{-6} \text{ giây}^{-1}$$

$$\Rightarrow T = \frac{E_a}{R(\ln k_0 - \ln k_1)} = \frac{25000}{1,987(\ln 5 \cdot 10^{13} - \ln 0,0267 \cdot 10^{-6})} = 269\text{K}$$

Bài 3: Hệ số nhiệt độ của tốc độ phản ứng bằng 3,5. Ở 15°C hằng số tốc độ phản ứng này bằng 0,2 s⁻¹. Tính hằng số tốc độ phản ứng ở 40°C.

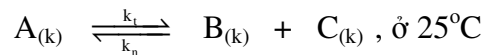
Giải:

+ Áp dụng công thức:

$$\frac{k_{T+n \cdot 10}}{k_T} = \gamma^n \Leftrightarrow \frac{k_{288+2,5 \cdot 10}}{k_{288}} = 3,5^{2,5} = 23 \text{ lần}$$

$$\Rightarrow k_{313} = k_{288} \cdot 23 = 0,2 \cdot 23 = 4,6 \text{ s}^{-1}$$

Bài 4: Cho phản ứng hóa học:



với $k_t = 0,2 \text{ atm} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_n = 4 \cdot 10^{-4} \text{ atm} \cdot \text{s}^{-1}$. Các giá trị k_t và k_n sẽ tăng gấp đôi khi phản ứng thực hiện ở 35°C. Tính:

a. Hằng số cân bằng ở 25°C

b. Năng lượng hoạt hóa đối với phản ứng thuận và nghịch.

Giải:

a. Hằng số cân bằng của phản ứng: $K = \frac{k_t}{k_n} = \frac{0,2}{4 \cdot 10^{-4}} = 500$

b. Từ phương trình Arrhenius ta có:

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

$$\Rightarrow E_a = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{8,314 \cdot 298 \cdot 308}{308 - 208} \ln 2 = 52897,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Bài 5: Hệ số nhiệt độ của tốc độ phản ứng nghiên cứu bằng 3. Tính nhiệt độ của hệ phản ứng cần phải tăng lên để tốc độ phản ứng tăng 80 lần.

Giải:

+ Ta có:
$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{T_2 - T_1}{10} \cdot \ln \gamma$$

+ Thay số vào ta có:
$$T_2 - T_1 = 10 \cdot \frac{\ln 80}{\ln 3} = 39,91^\circ$$

Bài 6: Phản ứng trong pha khí giữa NH_3 và NO_2 trong giai đoạn đầu là phản ứng bậc 2.

a. Tính năng lượng hoạt hóa của phản ứng

b. Tính hằng số k_0 của phương trình Arrhenius.

Biết ở nhiệt độ 600K và 716K, hằng số tốc độ phản ứng có giá trị tương ứng bằng $0,385 \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ và $16 \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Giải:

a. Ta có:
$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Leftrightarrow \ln \frac{16}{0,385} = \frac{E_a}{8,314} \left(\frac{1}{716} - \frac{1}{600} \right)$$

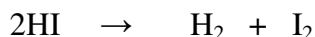
$$\Rightarrow E_a = 114778 \text{ J/mol}$$

b. Ta có:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln k_0 \Rightarrow \ln 0,385 = -\frac{114778}{8,314 \cdot 600} + \ln k_0$$

$$k_0 = 387,559 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Bài 7: Đối với phản ứng lưỡng phân tử phân hủy HI:



Bằng thực nghiệm người ta xác định được hằng số tốc độ phản ứng:

$$k = A \cdot e^{-E/RT} = 5 \cdot 10^{13} \cdot e^{-44000/RT} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

Hãy xác định số va chạm và thừa số định hướng (thừa số không gian) P theo lý thuyết va chạm, cho biết phân tử HI có đường kính bằng $3,5 \text{ \AA}$ và khối lượng mol $M = 128$, nhiệt độ thí nghiệm là 556K

Giải:

+ Áp dụng công thức tính thừa số trước lũy thừa theo lý thuyết:

$$A_{it} = 4 \cdot N_A \cdot d_{\text{HI}}^2 \cdot (\pi RT / M_{\text{HI}})^{1/2}$$

$$A_{lt} = 4.6,02.10^{23} \cdot (3,5 \cdot 10^{-8})^{1/2} \cdot (3,14 \cdot 8,314 \cdot 10^7 \cdot 556 / 128)^{1/2}$$

$$A_{lt} = 9,93 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

+ Thừa số P: Ta có

$$P = \frac{A}{A_{lt}} = \frac{5 \cdot 10^{13}}{9,93 \cdot 10^{13}} = 0,503$$

Bài 8: Phản ứng phân hủy oxi hemoglobin của người trong môi trường kiềm là bậc 1 và được đặc trưng bởi các giá trị sau:

Ở 25°C, $\Delta H^* = 31,768 \text{ kJ.mol}$ và $\Delta S^* = -39 \text{ d.v.e}$. Hãy xác định hằng số tốc độ phản ứng ở nhiệt độ trên.

Giải:

+ Áp dụng công thức:

$$k_{pu} = \frac{k \cdot T}{h} \cdot e^{\frac{-\Delta H^*}{R \cdot T}} \cdot e^{\frac{\Delta S^*}{R}}$$

+ Thay số vào ta có:

$$k_{pu} = \frac{1,36 \cdot 10^{-23} \cdot 298}{6,625 \cdot 10^{-23}} \cdot e^{\frac{-31,768 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 298}} \cdot e^{\frac{39,4,18}{8,314}} = 5,11 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Bài 9: Đối với sự phân hủy một chất hữu cơ, thừa số trước lũy thừa trong phương trình Arrhenius $A = 2,7 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$. Tính biến thiên entropi hoạt hóa ở 530°C. Giải thích ý nghĩa của giá trị tìm được.

Giải:

Thứ nguyên của thừa số A chứng tỏ phản ứng phân hủy đã cho là bậc 1. So sánh phương trình Arrhenius với biểu thức tính hằng số tốc độ phản ứng theo thuyết phức chất hoạt động ta có:

$$A = \frac{k \cdot T}{h} \cdot e^{1 + \Delta S^* / R} \Leftrightarrow \ln A = \ln \frac{k \cdot T}{h} + 1 + \Delta S^* / R$$

$$\Leftrightarrow \Delta S^* = R \cdot (\ln A - \ln \frac{k \cdot T}{h} - 1) = 8,314 \cdot (\ln 2,7 \cdot 10^{11} - \ln \frac{1,388 \cdot 10^{-23} \cdot 803}{6,625 \cdot 10^{-34}} - 1)$$

$$\Leftrightarrow \Delta S^* = -42,7 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{độ}^{-1}$$

Biến thiên của entropi hoạt hóa có giá trị âm chứng tỏ khả năng hình thành phức hoạt động kém.

Bài 10: Đối với sự phân hủy este etylvinyl, thừa số trước lũy thừa bằng $2,7 \cdot 10^{11}$ giây⁻¹. Tính biến thiên entropi hoạt hóa ở 530°C.

Giải:

Từ đơn vị của thừa số A cho thấy phản ứng đã cho là bậc 1, ta có:

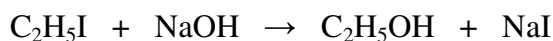
$$A = \frac{k \cdot T}{h} e^{1 + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \Leftrightarrow \ln A = \ln \frac{k \cdot T}{h} + 1 + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$$

$$\Rightarrow \Delta S^\ddagger = R \cdot \left(\ln A - \ln \frac{k \cdot T}{h} - 1 \right)$$

$$\Leftrightarrow \Delta S^\ddagger = 8,314 \cdot \left(\ln 2,7 \cdot 10^{11} - \ln \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 803}{6,625 \cdot 10^{-34}} - 1 \right) = -42,7 \text{ J / K.mol}$$

Bài 11: (Đề thi tuyển sinh sau đại học ĐHKH Huế năm 1999)

Có phản ứng xảy ra trong dung dịch:



Nồng độ ban đầu của hai chất tham gia phản ứng bằng nhau. Để một nửa lượng ban đầu của các chất phản ứng chuyển thành sản phẩm ở 32°C cần 906 phút.

a. Hỏi ở 60°C thì cần bao lâu để một nửa lượng ban đầu của các chất phản ứng chuyển thành sản phẩm? Cho biết hệ số tốc độ của phản ứng là 2,83.

b. Tính năng lượng hoạt hóa của phản ứng.

c*. Tốc độ của phản ứng được tính bằng công thức sau:

$$v = -\frac{dC}{dt} = k \cdot C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{I}} \cdot C_{\text{NaOH}} = k \cdot C^2$$

Hãy thiết lập phương trình liên hệ giữa hằng số tốc độ k, thời gian phản ứng. Từ đó tính hằng số tốc độ k ở hai nhiệt độ đã nêu trên, nếu nồng độ ban đầu của mỗi chất tham gia phản ứng đều bằng 0,05M.

Giải:

$$\text{a. Do } v \approx \frac{1}{t} \text{ nên } \frac{1}{t_2} = \frac{1}{t_1} \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = \frac{1}{906} (2,83)^{2,8} \Leftrightarrow t_2 = \frac{906}{(2,83)^{2,8}} = 49 \text{ phút}$$

$$(T_2 = 333\text{K}, T_1 = 305\text{K})$$

b. + Ta có:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{t_1}{t_2} = \frac{906}{49}$$

+ Áp dụng công thức:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Leftrightarrow \ln \frac{906}{49} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{305} - \frac{1}{333} \right)$$
$$\Rightarrow E_a = 8,314 \cdot \frac{333 \cdot 305}{333 - 305} \ln \frac{906}{49} = 87,976 \text{ J/mol.}$$

c*. Ta có: $v = -\frac{dC}{dt} = k \cdot C^2 \Rightarrow -\int \frac{dC}{C^2} = \int k \cdot dt$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{C} = kt + \text{const}; t = 0 \rightarrow \frac{1}{C_0} = \text{const}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt \Rightarrow k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right)$$

Theo giả thiết câu a thì $C = C_0/2$, ta có:

$$k = \frac{1}{t \cdot C_0} \Rightarrow k_1 = \frac{1}{906 \cdot 60,0,05} = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

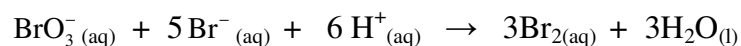
$$k_2 = \frac{1}{49 \cdot 60,0,05} = 6,8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

* Chú ý:

+ Khi giải quyết xong bài tập về năng lượng hoạt hóa, HS hiểu được vai trò quan trọng của năng lượng hoạt hóa trong các phản ứng hóa học, ứng dụng của năng lượng hoạt hóa đối với phản ứng hóa học: nếu không có sự cản của năng lượng hoạt hóa nhiều chất giàu năng lượng như glucide, lipid cần cho tế bào sẽ không bền vững và dễ dàng xảy ra phản ứng... Từ đó hình thành cho HS hứng thú say mê tìm tòi, ham hiểu biết thế giới xung quanh. Dẫn đến thái độ học tập tích cực theo hướng vận dụng lí thuyết đã học vào thực tiễn.

Bài 12*: (Đề thi olympic hóa học Áo năm 2005)

a. Cho phản ứng hóa học:

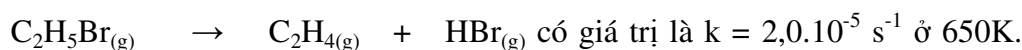


Tốc độ của phản ứng có thể đo được dựa vào sự phụ thuộc nồng độ đầu của các chất phản ứng. Kết quả của thí nghiệm được cho ở bảng sau:

Thí nghiệm	Nồng độ các chất đầu			v_0 (mol BrO_3^- / l.s)
	BrO_3^-	Br^-	H^+	
1	0,10	0,10	0,10	$1,2 \cdot 10^{-3}$
2	0,20	0,10	0,10	$2,4 \cdot 10^{-3}$
3	0,10	0,30	0,10	$3,5 \cdot 10^{-3}$
4	0,20	0,10	0,15	$5,4 \cdot 10^{-3}$

a. Viết biểu thức tốc độ phản ứng hóa học.

b. Hằng số tốc độ của phản ứng hóa học:



Năng lượng hoạt hóa của phản ứng là $E_a = 225,5 \text{ kJ/mol}$. Tính nhiệt độ mà ở đó tốc độ mà ở đó tốc độ của phản ứng tăng gấp 3 lần.

Giải:

a. + Biểu thức tính tốc độ của phản ứng: $v = k \cdot C_{\text{BrO}_3^-}^a \cdot C_{\text{Br}^-}^b \cdot C_{\text{H}^+}^c$

+ Thay các giá trị tốc độ đầu ở các thí nghiệm ta có:

$$v_1 = k \cdot (0,1)^a \cdot (0,1)^b \cdot (0,1)^c = 1,2 \cdot 10^{-3} \quad (1)$$

$$v_2 = k \cdot (0,2)^a \cdot (0,1)^b \cdot (0,1)^c = 2,4 \cdot 10^{-3} \quad (2)$$

$$v_3 = k \cdot (0,1)^a \cdot (0,3)^b \cdot (0,1)^c = 3,5 \cdot 10^{-3} \quad (3)$$

$$v_4 = k \cdot (0,2)^a \cdot (0,1)^b \cdot (0,15)^c = 5,4 \cdot 10^{-3} \quad (4)$$

$$+ \text{ Lấy (2) : (1)} \quad \Rightarrow a = 1$$

$$+ \text{ Lấy (3) : (1)} \quad \Rightarrow b = 1$$

$$+ \text{ Lấy (4) : (2)} \quad \Rightarrow c = 2$$

Vậy biểu thức tính tốc độ của phản ứng: $v = k \cdot C_{\text{BrO}_3^-} \cdot C_{\text{Br}^-} \cdot C_{\text{H}^+}^2$

b. + Ở 650K có tốc độ là v , hằng số tốc độ là k_1

+ Ở nhiệt độ K tốc độ tăng 3 lần \Rightarrow hằng số tốc độ tăng 3 lần ($k_2 = 3k_1$)

+ Áp dụng công thức:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Leftrightarrow \ln 3 = \frac{225500}{8,314} \left(\frac{1}{650} - \frac{1}{T} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{T} = 1,5385 \cdot 10^{-3} - 4,0505 \cdot 10^{-5}$$

$$\Rightarrow T = 668K.$$

• **Bài tập tự giải**

Bài 1: Tốc độ phản ứng sẽ tăng lên bao nhiêu lần nếu tăng nhiệt độ của phản ứng từ 20°C đến 100°C, biết hệ số nhiệt độ của tốc độ phản ứng bằng 2.

Đáp số: 26 lần

Bài 2: Phải tiến hành phản ứng ở nhiệt độ nào để tốc độ phản ứng giảm xuống 10 lần. Biết hệ số nhiệt độ của tốc độ phản ứng bằng 2,5 và nhiệt độ đầu của phản ứng bằng 50°C.

Đáp số: 25°C

Bài 3: Ở 10°C phản ứng giữa dung dịch CH₃COOC₂H₅ 0,05M với dung dịch NaOH 0,05M, thực hiện được 50% trong 16,8 phút. Xác định thời gian để xà phòng hóa hết một nửa lượng este ở 35°C, biết hệ số nhiệt độ của tốc độ phản ứng bằng 2.

Đáp số: 2,97 phút.

Bài 4: Tính hằng số tốc độ và tốc độ phản ứng phân hủy HI ở 700°K, dưới áp suất 1 atm, biết bán kính va chạm bằng 3,5.10⁻¹⁰ m và E_a = 184 kJ/mol, thể tích khí HI là 1 m³.

Đáp số: 2,073.10⁻³ mol⁻¹.l.s⁻¹

5,8.10⁻⁷ mol.l⁻¹.s⁻¹

Bài 5: Hằng số tốc độ phân hủy HI ở 280°C bằng 7,96.10⁻⁷ phút⁻¹; ở 300°C bằng 3,26.10⁻⁶ phút⁻¹. Xác định năng lượng hoạt hóa, hằng số tốc độ ở 290°C và hệ số nhiệt độ của tốc độ phản ứng.

Đáp số: 185,6 kJ/mol,

1,63.10⁻⁶ phút⁻¹, 2,02.

Bài 6: Phản ứng phân hủy nhiệt một hợp chất A ở 378,5°C là phản ứng bậc nhất. Thời gian nửa phản ứng ở nhiệt độ trên bằng 363 phút. Năng lượng hoạt hóa của phản ứng bằng 217 kJ/mol. Xác định hằng số tốc độ phản ứng ở 450°C.

Đáp số: 0,1011 phút⁻¹.

Bài 7: Năng lượng hoạt hóa của phản ứng phân hủy HI bằng 183920 J/mol. Xác định số phân tử HI có năng lượng đủ để phân hủy từ 1 mol HI ở 500K.

Đáp số: $3,674 \cdot 10^8$ phân tử

Bài 8: Ở 25°C một phản ứng đã cho sẽ kết thúc sau 2,5 giờ. Chấp nhận hệ số nhiệt độ của tốc độ phản ứng bằng 3, hãy tính nhiệt độ mà tại đó phản ứng sẽ kết thúc trong 20 phút.

Đáp số: 46,2°C

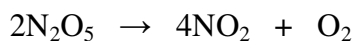
Bài 9: Đối với một phản ứng đã cho, hằng số tốc độ ở 35°C lớn gấp đôi hằng số tốc độ ở 25°C. Tính năng lượng hoạt hóa.

Đáp số: 53 kJ/mol.

Bài 10: Sự phân hủy một hợp chất A trong dung dịch là phản ứng bậc 1 với năng lượng hoạt hóa là 52,3kJ/mol. Ở 10°C dung dịch 10% chất A phân hủy được 10% trong 10 phút. Hỏi mức độ phân hủy sau 20 phút của dung dịch 20% chất A ở 20°C là bao nhiêu?

Đáp số: 36,2%

Bài 11: Xét phản ứng phân hủy sau là phản ứng bậc 1:



Bảng thực nghiệm người ta đã xác định được hằng số tốc độ phản ứng k ở các nhiệt độ khác nhau ghi trong bảng dưới đây:

t °C	25	35	45	55
k.10 ⁵ (s ⁻¹)	1,72	6,65	75,0	240,0

- Xác định năng lượng hoạt hóa E_a của phản ứng.
- Tính hệ số nhiệt độ γ của phản ứng ở 30°C và thời gian bán hủy của phản ứng.

Đáp số: $E_a = 103 \text{ kJ/mol}$

$\gamma = 3,7; t_{1/2} = 20263 \text{ s.}$

Bài 12: Xuất phát từ chất A phân hủy theo hai hướng



- Cho biết hiệu số năng lượng hoạt hóa của hai phản ứng trên bằng bao nhiêu nếu tỷ số $k_1/k_2 = 10$ tại 10°C và 0,1 tại 40°C.

b. Trong hai phản ứng xảy ra thì phản ứng nào có năng lượng hoạt hóa lớn hơn.

$$\text{Đáp số: } E_{a(2)} - E_{a(1)} = 113,0 \text{ kJ/mol}$$

$$E_{a(2)} > E_{a(1)}$$

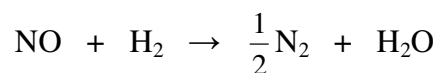
Bài 13: Ở 404K hằng số tốc độ của một phản ứng đơn phân tử bằng $4,11 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$. Biết năng lượng hoạt hóa $E_a = 108 \text{ kJ/mol}$. Tính ΔS^* ở nhiệt độ trên và giải thích kết quả tìm được.

$$\text{Đáp số: } -187 \text{ J/(K.mol)}$$

Bài 14: Một phản ứng bậc 2 ở 300K có thừa số A = $3,6 \cdot 10^{11} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Tính ΔS^* ở nhiệt độ trên.

$$\text{Đáp số: } -40,3 \text{ J/(K.mol)}$$

Bài 15: Tính ΔS^\ddagger của phản ứng hóa học:



ở 827°C nếu hằng số tốc độ bằng $145,6 \text{ mol.l}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ và năng lượng hoạt hóa E_a bằng 184 kJ/mol.

$$\text{Đáp số: } -72 \text{ J/K.mol.}$$

Bài 16: Đường kính va chạm trung bình của phân tử H_2 và I_2 bằng $2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$, tính hằng số tốc độ của: $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2 \text{HI}$

ở 700K nếu năng lượng hoạt hóa bằng 166,2 kJ/mol và thừa số không gian P bằng 0,47.

$$\text{Đáp số: } 38 \text{ cm}^3/\text{mol.giây.}$$

Bài 17: Một phản ứng hóa học xảy ra trong điều kiện tự diễn biến và trong điều kiện có xúc tác. Biến thiên entropi hoạt hóa và năng lượng hoạt hóa trong điều kiện tự diễn biến lớn hơn trường hợp có xúc tác tương ứng là 10 J/độ.mol và 10 kJ/mol. So sánh tốc độ phản ứng trong hai trường hợp ở 25°C.

$$\text{Đáp số: } v_1/v_2 = 5,89 \cdot 10^{-2}.$$

Bài 18* : Để nghiên cứu động học của phản ứng thủy phân:



người ta sử dụng một dung dịch RX trong dung môi hỗn hợp ancol – nước nồng độ C_0 ở nhiệt độ T. Ở mỗi thời điểm t người ta lấy ra 5 ml dung dịch và chuẩn

độ lượng H^+ tạo thành bằng dung dịch NaOH 0,0125M. Gọi v là thể tích dung dịch NaOH cần để chuẩn, người ta thu được kết quả sau:

$$t = 25^\circ\text{C}; C_0 = 0,076\text{M}$$

t (h)	4,0	12,0	29,5	48,5
v (cm ³)	3,75	10,0	18,90	24,25

$$t = 8^\circ\text{C}; C_0 = 0,094\text{M}$$

t (h)	35,5	126,5	276,5
v (cm ³)	3,95	12,15	21,75

- Xác định bậc phản ứng và tính hằng số tốc độ phản ứng ở 8 °C và 25 °C.
- Tính năng lượng hoạt động hóa của phản ứng.

$$\text{Đáp số : } 25^\circ\text{C}, k_1 = 0,0329 \text{ h}^{-1}$$

$$8^\circ\text{C}, k_2 = 3,31 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$$

Hướng dẫn :

+ Vì phản ứng thực hiện trong dung môi hỗn hợp ancol – nước, nồng độ nước lớn, có thể giả thiết phản ứng là bậc 1.

+ Chứng minh nếu phản ứng là bậc 1 thì định luật tốc độ là :

$$v = \frac{d[\text{RX}]}{dt} = k \cdot [\text{RX}]$$

+ Phương trình động học dạng tích phân tương ứng là :

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = kt, \text{ với } C_t = C_0 - [H^+]_t \text{ và } [H^+]_t = 0,0125v_t/5$$

+ Khi áp dụng bằng số đối với 2 thí nghiệm thì sẽ thấy phương trình động học của phản ứng bậc 1 được nghiệm đúng.

Bài 19*: (Đề thi tại ĐHTH Bristol)

Giá trị thực nghiệm của hằng số tốc độ phản ứng phân hủy N_2O_5 theo nhiệt độ được ghi ở trong bảng dưới đây:

t (°C)	0	25	45	65
k (phút ⁻¹)	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-1}$

Căn cứ vào các giá trị đã cho hãy xác định năng lượng hoạt hóa E_a (kJ/mol)

$$\text{Đáp số: } E_a = 103,1 \text{ KJ/mol.}$$

Hướng dẫn: Muốn xác định được năng lượng hoạt hóa của phản ứng phân hủy N_2O_5 ta áp dụng phương trình Arrhenius: $k = A \cdot e^{\frac{-E}{RT}}$

Từ phương trình Arrhenius tìm mối quan hệ giữa k và T , xây dựng đồ thị $\log k$ với $1/T$ thông qua số liệu đề bài có được.

2.5. Chuyên đề 5: Động học các phản ứng dị thể

2.5.1. Tổng quan lý thuyết

• Sự khuếch tán

Một quá trình dị thể thường bao gồm nhiều giai đoạn, phản ứng xảy ra trên bề mặt phân cách pha thường bao gồm, ít nhất, 3 giai đoạn:

+ Vận chuyển các chất tham gia phản ứng đến bề mặt phân cách pha – đến vùng phản ứng.

+ Phản ứng hóa học bề mặt xảy ra trên ranh giới phân cách pha.

+ Vận chuyển các sản phẩm phản ứng ra khỏi vùng phản ứng.

Tốc độ của một phản ứng dị thể phụ thuộc vào tốc độ của từng giai đoạn. Tốc độ giai đoạn nào chậm nhất sẽ quyết định tốc độ chung của quá trình.

- Định luật Fick I

+ Khuếch tán là một quá trình chuyển chất trong không gian dẫn đến san bằng nồng độ trong toàn hệ.

+ Trong khuếch tán, chất di chuyển theo không gian và thời gian, do đó nồng độ của chất là hàm của tọa độ (x, y, z) và thời gian t :

$$C = f(x, y, z, t)$$

Nếu sự khuếch tán xảy ra theo hướng x thì:

$$C = \varphi(x, t)$$

+ Tốc độ khuếch tán v_{kt} được định nghĩa là lượng chất chuyển qua một đơn vị thời gian, qua một đơn vị tiết diện khuếch tán.

$$v_{kt} = \frac{dn}{S \cdot dt} \quad (2.36)$$

trong đó: dn : lượng chất khuếch tán;

dt : khoảng thời gian khuếch tán;

S: tiết diện khuếch tán (vông góc với hướng khuếch tán)

(2.36) đôi khi còn gọi là dòng khuếch tán P

+ Tốc độ khuếch tán phụ thuộc vào độ chênh lệch nồng độ. Độ chênh lệch càng lớn thì sự khuếch tán càng nhanh và thuận lợi.

$$v_{kt} = P = \frac{dn}{S.dt} = -D \cdot \frac{dC}{dx} \quad (2.37)$$

$\frac{dC}{dx}$: biến thiên nồng độ theo hướng khuếch tán x, D: hệ số khuếch tán.

+ Dấu trừ để v_{kt} là một đại lượng dương, vì theo hướng khuếch tán x, $dC < 0$.

Khi $\frac{dC}{dx} = 1$ thì $v_{kt} = D$, như vậy, D là vận tốc khuếch tán trong điều kiện độ

chênh lệch nồng độ bằng đơn vị.

(2.37) là biểu thức toán của định luật Fick I. Như vậy, mật độ dòng khuếch tán tỷ lệ thuận với gradient nồng độ

- Định luật Fick II

Định luật Fick II cho biết mối quan hệ giữa nồng độ, thời gian và khoảng cách khuếch tán.

Xét sự khuếch tán qua tiết diện $S_1 = S_2 = 1 \text{ cm}^2$ theo trục x. S_1 cách S_2 một khoảng dx trong một đơn vị thời gian có một lượng chất P_1 qua S_1 . Một phần của P_1 có thể lưu lại trong thể tích $S_1 dx$ và một phần P_2 ($P_2 < P_1$) đi qua S_2 . Hiệu số dòng chất khuếch tán

$P_1 - P_2$ được tích tụ trong một đơn vị thời gian trong thể tích $S \cdot dx = dx$. Do đó, nồng độ trong thể tích dx biến thiên một đại lượng là dC. Lượng chất tăng lên trong thể tích dx sau thời gian dt bằng $dx \cdot dC$. Trong một đơn vị thời gian, lượng chất tăng lên là $\frac{dx \cdot dC}{dt}$, như vậy:

$$P_1 - P_2 = \frac{dC}{dt} \cdot dx \quad (a)$$

Mặt khác, dựa vào biểu thức (2.37) ta có:

$$P_1 - P_2 = -D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \cdot dx \quad (b)$$

Từ (a) và (b) ta có:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_{x=a} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right)_{x=a} \quad (2.38)$$

$x = a$, a là khoảng cách khuếch tán.

(2.38) là biểu thức toán của định luật Fick II. Như vậy, tốc độ biến thiên nồng độ tỷ lệ thuận với đạo hàm bậc 2 của nồng độ theo tọa độ. Định luật Fick II phản ánh mối quan hệ về tốc độ biến thiên nồng độ $v_x = \left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_{x=a}$ trong lớp khuếch tán với độ chênh lệch nồng độ $\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=a}$.

- Động học khuếch tán ổn định

+ Định nghĩa: Đó là trường hợp khi lượng chất khuếch tán đi vào nguyên tử thể tích dx đúng bằng lượng đi ra. Do đó, nồng độ của chất không biến đổi theo thời gian, nghĩa là $\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_{x=a} = 0$.

+ Phương trình động học:

$$v_{kt} = \frac{dn}{S \cdot dt} = -D \cdot \frac{dC}{dx} = D \cdot \frac{C_1 - C_2}{\delta} \quad (2.39)$$

+ Ứng dụng:

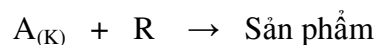
Đưa tạp chất vào để bán dẫn nhằm tạo các loại dẫn khác nhau và điều khiển độ dẫn của các lớp.

Mô tả sự chuyển động và vận chuyển các chất pha tạp, tạp chất trong môi trường nhiệt độ cao của các bước công nghệ chế tạo mạch vi điện tử.

• Động học một số phản ứng dị thể

- Động học các phản ứng bề mặt

Xét phản ứng xảy ra trên bề mặt pha rắn (R):



+ Tốc độ khuếch tán (v_{kt}) rất nhỏ so với tốc độ phản ứng bề mặt (v_{purbm})

$$v_{kt} \ll v_{purbm}$$

Giả sử nồng độ A trong pha khí là C_1 , trên bề mặt của R, nồng độ của A là $C_2 = 0$, vì $v_{kt} \ll v_{pubm}$ nên chất A chuyển đến R bao nhiêu thì phản ứng hết bấy nhiêu. Do đó, tốc độ của phản ứng tổng cộng v_{pur} được quyết định bởi v_{kt} .

$$v_{pur} = v_{kt} = D \cdot \frac{C_2 - C_1}{\delta}$$

$$\text{Nếu } v_{pur} = \frac{D}{\delta} \cdot C_1 = k \cdot C_1 \quad (a)$$

(a) là phản ứng bậc 1. Vì $k = \frac{D}{\delta}$, nên thực chất k là một hằng số khuếch tán.

Khi khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng ta có:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln D}{dT} = \frac{E_{kt}}{RT^2} \quad (b)$$

trong đó: E_{kt} là năng lượng hoạt hóa của giai đoạn khuếch tán.

Hệ số biến đổi nhiệt của D chỉ là $\frac{D_{T+10}}{D} = 1 - 1,5$

Khi nghiên cứu một phản ứng dị thể nếu thu được một giá trị nhỏ thì cần kiểm tra xem phản ứng có bị khống chế bởi khuếch tán hay không.

+ Tốc độ khuếch tán (v_{kt}) xấp xỉ tốc độ phản ứng bề mặt (v_{pubm}).

$$v_{kt} = v_{pubm}$$

+ Ta có tốc độ khuếch tán:

$$v_{pur} = \frac{D}{\delta} \cdot (C_1 - C_2) \quad (\text{do } C_2 \neq 0)$$

Đặt $\frac{D}{\delta} = k_{kt}$ (hằng số tốc độ khuếch tán).

Tốc độ chung của quá trình bằng tốc độ của từng giai đoạn riêng rẽ:

$$v_{pur} = -\frac{dC_1}{dt} = k_{kt} \cdot (C_1 - C_2) = k_{pubm} \cdot C_2 \quad (d)$$

Rút C_2 thay vào (d) và biến đổi, ta có:

$$k_{pur} = \frac{k_{kt} \cdot k_{pubm}}{k_{kt} + k_{pubm}} \quad (2.40)$$

Nếu ta gọi k là hằng số tốc độ, $1/k$ là trở lực thì $v_{kt} \approx v_{pubm}$, ta có: trở lực của phản ứng chung bằng tổng trở lực của từng giai đoạn.

+ Tốc độ phản ứng bề mặt (v_{pubm}) rất nhỏ so với tốc độ khuếch tán (v_{kt}):

$$v_{pubm} \ll v_{kt}$$

Vì v_{kt} rất lớn, nên $C_2 = \text{const}$

$$v_{pu} = k = \text{const} \quad (2.41)$$

Phản ứng là bậc không. Tốc độ phản ứng luôn là một đại lượng không đổi theo thời gian.

- Các miền phản ứng

+ Miền động học: Là trường hợp khi tốc độ phản ứng thuần túy hóa học là chậm nhất và nó quyết định tốc độ chung của toàn bộ phản ứng xúc tác dị thể.

$$v_{pubm}(k_{pubm}) \ll v_{kt}(k_{kt})$$

Nói chung, miền động học thường tồn tại ở các khoảng nhiệt độ thấp, nâng cao nhiệt độ, phản ứng sẽ tiến dần vào miền quá độ rồi đến miền khuếch tán.

- Động học các phản ứng xúc tác

+ Phản ứng xúc tác khí – rắn:

Tổng quát: $A \xrightarrow{\text{xúc tác}} \text{Sản phẩm}$

Phương trình động học:

$$v = -\frac{dP_A}{dt} = k_{pubm} \cdot \theta_A$$

$$\Rightarrow v = -\frac{dP_A}{dt} = k_{pubm} \cdot b_A \cdot P_A = k \cdot P_A \quad (2.42)$$

Trường hợp (2.41) khi b_A hoặc P_A khá nhỏ, nên $b_A \cdot P_A \ll 1$

trong đó: P_A là áp suất của chất A trong pha khí

b_A hằng số hấp phụ của A.

Trong điều kiện θ_A (phần bề mặt bị hấp phụ bởi chất A) nhỏ, phản ứng là bậc 1 đối với chất A.

Trường hợp b_A hoặc P_A khá lớn, $b_A \cdot P_A \gg 1$ thì:

$$v = -\frac{dP_A}{dt} = k_{pubm} \quad (2.43)$$

+ Phản ứng xúc tác lỏng - rắn:

$$v_{\text{pr}} = -\frac{dC_A}{dt} = k_{\text{pubm}} \cdot a_A = k_{\text{pubm}} \cdot K \cdot C^{1/n} \quad (2.44)$$

(với $a_A = \frac{x_a}{m} = K \cdot C_A^{1/n}$, trong đó: a_A là nồng độ bề mặt hợp chất tan A bị hấp

phụ bởi một đơn vị khối lượng chất xúc tác rắn, x là lượng chất tan A bị hấp phụ, m là khối lượng chất xúc tác, C_A là nồng độ cân bằng của chất tan A trong dung dịch, K và n là các hằng số Freundlich)

$$\Rightarrow v_{\text{pr}} = k \cdot C^{1/n} \quad (\text{với } k = k_{\text{pubm}} \cdot K = \text{const})$$

Trong phản ứng xúc tác lỏng – rắn, chỉ khi tốc độ khuếch tán khá nhỏ thì phản ứng sẽ là bậc 1. còn đa số phản ứng có bậc phân số đối với chất tan.

2.5.2. Các dạng bài tập

• Những điểm cần chú ý

+ Với các bài tập có sự chênh lệch về nồng độ thì áp dụng định luật Fick I để giải bài tập.

+ Khi bài tập không có sự chênh lệch về nồng độ (nồng độ của chất tại một điểm) thì tích: $D \cdot t = \text{const}$.

+ Với các bài tập xác định năng lượng hoạt hóa khuếch tán, hệ số khuếch tán đối với các chất ở nhiệt độ khác nhau thì áp dụng công thức tính năng lượng hoạt hóa khuếch tán ở hai nhiệt độ để giải bài tập (trung tự phương pháp xác định hằng số tốc độ phản ứng ở hai nhiệt độ).

• Bài tập có lời giải

Bài 1: Cho một miếng sắt đặt ở nhiệt độ 700°C (1300 F) trong môi trường có một phía giàu cacbon và phía kia nghèo cacbon. Trong điều kiện trạng thái dừng, hãy tính dòng khuếch tán cacbon đi qua miếng sắt biết nồng độ cacbon ở vị trí 5 mm và 10 mm bên dưới bề mặt được cacbua hóa lần lượt là 1,2 và 1,8 kg/m³, hệ số khuếch tán ở nhiệt độ này là 3.10⁻¹¹ m²/s.

Giải:

Theo định luật Fick I ta có:

$$v_{kt} = -D \cdot \frac{dC}{dx}$$

Thay các giá trị tương ứng vào ta được:

$$v_{kt} = -D \cdot \frac{C_A - C_B}{x_A - x_B} = -(3 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 / \text{s}) \cdot \frac{(1,2 - 0,8) \text{ kg} / \text{m}^3}{(5 \cdot 10^{-3} - 10^{-2}) \text{ m}}$$

$$\Leftrightarrow v = 2,4 \cdot 10^{-9} \text{ kg} / \text{m}^2 \cdot \text{s}$$

Bài 2: Hệ số khuếch tán của Cu trong Al ở 500°C và 600°C tương ứng là $4,8 \cdot 10^{-14}$ và $5,3 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 / \text{s}$. Tính thời gian ở 500°C để tạo ra cùng kết quả khuếch tán (về nồng độ của Cu tại một điểm A) như khi nung ở 600°C trong 10h.

Giải:

Trong cả 2 trường hợp khuếch tán (500°C và 600°C) do thành phần bằng nhau ở cùng vị trí nên:

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = \text{const } t \Rightarrow \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \text{const } t \Rightarrow \frac{x^2}{Dt} = \text{const } t \Rightarrow Dt = \text{const } t$$

$$\Rightarrow D_{500} \cdot t_{500} = D_{600} \cdot t_{600}$$

$$\Rightarrow t_{500} = \frac{D_{600} \cdot t_{600}}{D_{500}} = \frac{5,3 \cdot 10^{-13} \cdot 10}{4,8 \cdot 10^{-14}} = 110,4 \text{ s}$$

* *Chú ý: + Bài tập về động hóa học dị thể ít thấy trong các đề thi dành cho HS giỏi, tuy nhiên khi các em được học về phần này sẽ cảm thấy vô cùng hứng thú vì đây là phần gắn liền với thực tiễn rất lớn. Như quá trình thiết kế lò phản ứng hạt nhân, quá trình khuếch tán ứng dụng trong y học, trong công nghệ điện - điện tử... Từ đó, HS sẽ có thái độ học tập tích cực kết hợp học tập giữa lí thuyết gắn liền với thực tiễn.*

Bài 3: Ở 909K và 1250K, hệ số khuếch tán của Cu trong Au tương ứng là $10^{-15,45}$ và $10^{-12,40} \text{ m}^2 / \text{s}$. Xác định năng lượng hoạt hóa khuếch tán và hệ số khuếch tán D_0 .

Giải:

Ta có:

$$\frac{D_{T_1}}{D_{T_2}} = \exp \left[-\frac{E_{kt}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right] \Rightarrow \lg \left(\frac{D_{T_1}}{D_{T_2}} \right) = -\frac{E_{kt}}{2,303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\Rightarrow E_{kt} = \frac{-R \lg \left(\frac{D_{T_1}}{D_{T_2}} \right)}{2,303 \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} = \frac{-8,314 \lg \frac{10^{-15,45}}{10^{-12,40}}}{2,303 \left(\frac{1}{909} - \frac{1}{1250} \right)} = 36702,42 \text{ J/mol}$$

$$\Rightarrow E_{kt} = 36,70242 \text{ kJ/mol}$$

Ta có: $\lg D_0 = \lg D + \frac{E_{kt}}{2,303 \cdot RT} = \lg 10^{-15,45} + \frac{3670242}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 909} = -13,34$

$$\Rightarrow D_0 = 10^{-13,34} \text{ m}^2/\text{s} \quad \text{hay} \quad D = 4,57 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}.$$

• Bài tập tự giải

Bài 1: Tốc độ hòa tan của CaSO_4 trong nước ở 298K nhận được như sau:

Thời gian t, h	0	0,083	0,167	0,20,200
Nồng độ CaSO_4 trong nước, g/l	0,08	0,548	0,984	1,132

Thể tích pha lỏng 1 lít, nồng độ bão hòa của CaSO_4 ở 298K bằng 2,094 g/l. Bề mặt của mẫu CaSO_4 là $31,55 \text{ cm}^2$. Chiều dày lớp khuếch tán $\delta = 5 \cdot 10^{-6} \text{ m}$. Hãy xác định hệ số khuếch tán.

Đáp số: $3,6 \text{ h}^{-1}$, $5,7 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{h}$.

Bài 2: Tốc độ hòa tan của một mẫu đá hoa cương trong axit HCl 1N bằng 0,091 mđlg/l.s ứng với khoảng thời gian làm cho nồng độ của axit giảm đi $\frac{1}{4}$ so với nồng độ ban đầu. Để giảm nồng độ axit thêm $\frac{1}{4}$ nữa thì cần thời gian là bao nhiêu?

Đáp số: 39 ph 32 s.

Bài 3: Ancol etylic bay hơi trong môi trường hidro, có hệ số khuếch tán ở $T = 303\text{K}$ là $0,4673 \text{ cm}^2/\text{s}$, ở $T = 323\text{K}$ là $0,5465 \text{ cm}^2/\text{s}$. Xác định hệ số khuếch tán của ancol etylic ở $T = 313\text{K}$.

Đáp số: $0,5067 \text{ cm}^2/\text{s}$.

Bài 4: Hòa tan một mẫu CaCl_2 có bề mặt 5 cm^2 trong 100 ml nước cất. Nồng độ của CaCl_2 đạt 165 g.l^{-1} sau 30 phút. Cho rằng trong suốt quá trình hòa tan dòng khuếch tán ổn định, tính hệ số khuếch tán của CaCl_2 trong dung dịch. Biết độ tan của CaCl_2 trong nước ở nhiệt độ đã cho là 600 g/l , chiều dày của lớp khuếch tán bằng $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$.

Đáp số: $5,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2.\text{phút}^{-1}$.

2.6. Chuyên đề 6: Xúc tác

2.6.1. Tổng quan lý thuyết

• Khái niệm chung

- Sự xúc tác: Là hiện tượng gia tăng tốc độ của phản ứng nhờ tác dụng của một chất xúc tác.

- Chất xúc tác: Là chất làm biến đổi tốc độ phản ứng bằng cách tham gia vào các giai đoạn phản ứng trung gian, sau phản ứng lượng và bản chất hóa học của chất xúc tác không bị biến đổi. Chất nào làm giảm năng lượng hoạt hóa mạnh nhất thì sẽ có tác dụng xúc tác tốt nhất.

- Chất xúc tác làm tăng tốc độ của phản ứng gọi là chất xúc tác dương, làm giảm tốc độ phản ứng gọi là chất xúc tác âm. Nếu sự xúc tác xảy ra giữa chất xúc tác cùng pha với các chất tham gia phản ứng thì đó là xúc tác đồng thể, ngược lại là xúc tác dị thể.

- Trong phản ứng, xúc tác tồn tại dưới dạng hợp chất trung gian xúc tác đặc biệt, có đặc điểm:

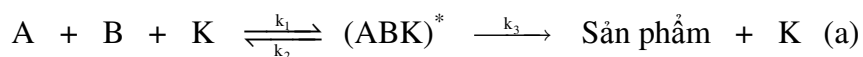
+ Rất kém bền, thời gian sống rất ngắn, không tồn tại trong dung dịch mà chỉ được tạo thành trong quá trình xúc tác.

+ Là các hợp chất bề mặt, không tồn tại thành một pha độc lập, tính chất của chúng rất khác với các hợp chất tồn tại trong pha thể tích.

• Xúc tác đồng thể

- Động học các phản ứng xúc tác đồng thể

+ Xét phản ứng tổng quát:



+ Giả sử có hai chất A và B tác dụng với nhau khi có mặt chất xúc tác K. Giữa A, B và K tạo ra một phức chất hoạt động $(ABK)^*$. Sau đó $(ABK)^*$ phân hủy thành các sản phẩm và hoàn nguyên tại chất xúc tác K.

+ Theo lý thuyết phức chất hoạt động thì giữa các chất đầu và phức chất hoạt động luôn tồn tại cân bằng, ta có:

$$k_1 \cdot [A] \cdot [B] \cdot \{[K] - [ABK]^*\} = k_2 \cdot [ABK]^* \quad (b)$$

trong đó: $[A], [B], [ABK]^*$ tương ứng với nồng độ của A, B và ABK^*
 $[K]$ nồng độ của chất xúc tác ở trạng thái tự do.

Từ (b) ta có:
$$[ABK]^* = \frac{k_1 \cdot [A] \cdot [B] \cdot [K]}{k_2 + k_1 \cdot [A] \cdot [B]}$$

Tốc độ của phản ứng tổng cộng:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_3 \cdot [ABK]^* = \frac{k_3 k_1 \cdot [A] \cdot [B]}{k_2 + k_1 \cdot [A] \cdot [B]} \cdot [K] \quad (2.45)$$

+ Từ biểu thức (2.45) ta có:

+ Nếu $k_1 \ll k_2$ thì $k_1 \cdot [A] \cdot [B] \gg k_2$, do đó:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} \approx k_3 \cdot [K] \quad (2.46)$$

Do đó, phản ứng bậc một đối với chất xúc tác

+ Nếu $k_1 \cdot [A] \cdot [B] \ll k_2$ thì biểu thức (2.45) trở thành:

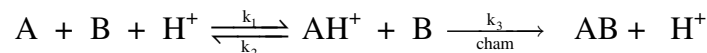
$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_3 k_1}{k_2} \cdot [A] \cdot [B] \cdot [K] \quad (2.47)$$

+ Từ biểu thức (2.45) đến biểu thức (2.47), trong mọi trường hợp thì tốc độ của phản ứng xúc tác đồng thể đều phụ thuộc vào nồng độ của chất xúc tác (kết quả này đã được xác định bằng thực nghiệm).

- Xúc tác axit – bazơ

+ Xúc tác axit:

Phản ứng tổng quát:

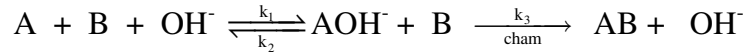


Phương trình tốc độ phản ứng:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_3 k_1}{k_2} \cdot [A] \cdot [B] \cdot [H^+] \quad (2.48)$$

+ Xúc tác bazơ:

Phản ứng tổng quát:



Phương trình tốc độ phản ứng:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_3 k_1}{k_2} \cdot [A] \cdot [B] \cdot [OH^-]. \quad (2.49)$$

• Xúc tác dị thể

+ Xúc tác dị thể là trường hợp chất xúc tác và chất phản ứng không nằm trong cùng một pha

+ Động học của phản ứng xúc tác dị thể:

Quá trình chuyển chất tới miền phản ứng được thực hiện bằng sự khuếch tán.

Tốc độ khuếch tán tuân theo định luật Fick thứ nhất.

$$\frac{dC}{dt} = \frac{D \cdot S}{V \cdot l} (C_s - C_x) \quad (2.50)$$

trong đó: S là bề mặt chất chuyển qua;

V là thể tích của hệ phản ứng;

l là khoảng cách từ điểm có nồng độ chất phản ứng C_x trong thể tích đến bề mặt phân cách pha có nồng độ chất phản ứng C_s ;

D là hệ khuếch tán. D phụ thuộc vào nhiệt độ theo phương trình Arrhenius:

$$D = D_0 \cdot e^{-E_D/RT} \quad (2.51)$$

trong đó: D_0 là hằng số

E_D là năng lượng hoạt hóa của quá trình khuếch tán.

- Phản ứng xúc tác dị thể đơn phân tử.

Tốc độ phản ứng tỷ lệ với nồng độ chất phản ứng bị hấp phụ trên bề mặt xúc tác (tỷ lệ với bề mặt chất xúc tác bị chiếm θ), ta có:

$$v = -\frac{dC}{dt} = k.\theta \quad (2.52)$$

Từ phương trình Langmuir:

$$\theta = \frac{K.P}{1 + KP}$$

Khi đó (2.52) có dạng:

$$v = -\frac{dC}{dt} = k. \frac{K.P}{1 + KP} \quad (2.53)$$

trong đó: K là hằng số cân bằng hấp phụ;

P là áp suất của chất phản ứng.

- Phản ứng xúc tác dị thể lưỡng phân tử giữa chất A và B.

+ Khi có hai chất cùng hấp phụ:

$$v = -\frac{dC}{dt} = k.\theta_A.\theta_B \quad (2.54)$$

trong đó: θ_A và θ_B là phần bề mặt chất xúc tác bị các phân tử chất A và chất B chiếm với:

$$\theta_A = \frac{K_A.P_A}{1 + K_A.P_A + K_B.P_B}, \quad \theta_B = \frac{K_B.P_B}{1 + K_A.P_A + K_B.P_B}$$

Phương trình (2.54) có dạng:

$$v = -\frac{dC}{dt} = k. \frac{K_A.P_A.K_B.P_B}{(1 + K_A.P_A + K_B.P_B)^2} \quad (2.55)$$

Khi một trong hai chất hấp phụ yếu (giả sử chất B), phương trình (2.55) có dạng:

$$v = -\frac{dC}{dt} = k. \frac{K_B.P_B}{K_A.P_A} \quad (2.56)$$

2.6.2. Các dạng bài tập

• Những điểm chú ý

+ Với bài tập so sánh hiệu ứng xúc tác của các chất thì phải so sánh năng lượng hoạt hóa của các chất đó, chất nào làm giảm năng lượng hoạt hóa mạnh nhất thì sẽ có tác dụng xúc tác tốt nhất.

+ Với các bài tập cho cơ chế phản ứng của phương trình phản ứng nào đó thì áp dụng nguyên lý nồng độ dừng của Bodenstein để thiết lập phương trình tốc độ hình thành đối với các tiểu phân hoạt động.

+ Với các bài tập có sự chênh lệch về nồng độ thì áp dụng định luật Fick I để giải bài tập. Khi độ chênh lệch nồng độ bằng đơn vị $\Rightarrow v_{kt} = D$ (D là vận tốc khuếch tán trong điều kiện độ chênh lệch nồng độ bằng đơn vị).

• **Bài tập có lời giải**

Bài 1: Degraff và Lang đã nghiên cứu tác dụng xúc tác của các chất khí đến tốc độ của phản ứng tái kết hợp các nguyên tử Brom. Từ các kết quả thực nghiệm thu được dưới đây, hãy cho biết chất khí nào gây hiệu ứng xúc tác mạnh nhất?

t (°C)	94	24	96	26	96	26
k (10 ⁹ .M ⁻² .s ⁻¹)	1,07	1,48	4,39	8,56	9,95	22,13
Chất khí	Ne		SF ₆		CCl ₄	

Giải:

So sánh tác dụng xúc tác của các chất khí trên, ta so sánh năng lượng hoạt hóa của phản ứng trong mỗi trường hợp ta có:

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}$$

+ Với khí Ne ta có:

$$E_{a(\text{Ne})} = \frac{8,314.367.297}{367 - 297} \ln \frac{1,07}{1,48} = -4,2 \text{ kJ / mol}$$

+ Với khí SF₆ ta có:

$$E_{a(\text{SF}_6)} = \frac{8,314.369.299}{369 - 299} \ln \frac{4,39}{8,56} = -8,75 \text{ kJ / mol}$$

+ Với khí CCl₄ ta có:

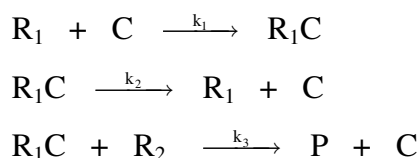
$$E_{a(\text{CCl}_4)} = \frac{8,314.369.299}{369 - 299} \ln \frac{9,95}{22,13} = -10,47 \text{ kJ / mol}$$

Ta thấy, khí CCl_4 có tác dụng xúc tác tốt nhất vì chất xúc tác này làm giảm năng lượng hoạt hóa mạnh nhất (khả năng hấp thụ năng lượng từ các phân tử bị kích thích mạnh nhất)

* *Chú ý: + Khi làm bài tập về chất xúc tác, HS hiểu rõ hơn về quá trình chọn chất xúc tác sao cho có hiệu quả nhất. Từ nguồn bài tập này HS cũng thấy được vai trò của năng lượng hoạt hóa trong quá trình chọn chất xúc tác cho phản ứng hóa học.*

+ *Từ những kiến thức học ở lý thuyết HS sẽ có hứng thú tìm hiểu các nguồn xúc tác gần gũi với thực tế như trong y học, trong môi trường (xử lý các nguồn ô nhiễm...) từ đó hình thành cho HS ý thức bảo và tuyên truyền về bảo vệ môi trường sống.*

Bài 2: Một phản ứng xúc tác đồng thể xảy ra theo cơ chế sau:



Áp dụng nguyên lý nồng độ dừng đối với R_1C , tìm phương trình tốc độ hình thành sản phẩm P, biết C đóng vai trò là chất xúc tác.

Giải:

+ Từ cơ chế phản ứng và áp dụng nguyên lý nồng độ dừng đối với R_1C ta có:

$$-\frac{d[\text{R}_1\text{C}]}{dt} = k_1[\text{R}_1] \cdot [\text{C}] - k_2[\text{R}_1\text{C}] - k_3 \cdot [\text{R}_1\text{C}] \cdot [\text{R}_2] = 0 \quad (1)$$

$$\Leftrightarrow [\text{R}_1\text{C}] = \frac{k_1[\text{R}_1] \cdot [\text{C}]}{k_2 + k_3[\text{R}_2]} \quad (2)$$

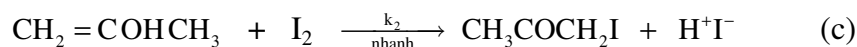
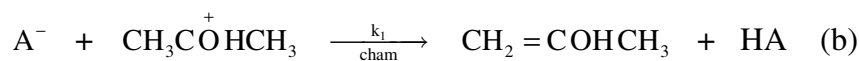
+ Từ cơ chế ta có phương trình tốc độ hình thành sản phẩm P:

$$\frac{dP}{dt} = k_3 \cdot [\text{R}_1\text{C}] \cdot [\text{R}_2] \quad (3)$$

+ Thay (2) vào (3) ta có:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{k_3 \cdot k_1 [\text{R}_1] \cdot [\text{C}] \cdot [\text{R}_2]}{k_2 + k_3[\text{R}_2]}$$

Bài 3 : Phản ứng iot hóa axeton có axit làm xúc tác xảy ra theo cơ chế:



Hãy viết phương trình tốc độ cho phản ứng trên.

Giải:

+ Giai đoạn (a) là giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng, ta có:

$$v = k_2 \cdot \left[\text{CH}_3\overset{+}{\text{C}}\text{OHCH}_3 \right] \cdot \left[\text{A}^- \right] \quad (1)$$

+ Từ giai đoạn (b) ta có:

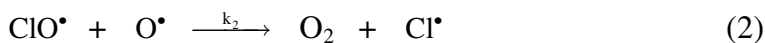
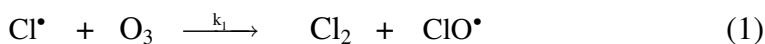
$$K_{\text{CB}} \left[\text{CH}_3\text{COCH}_3 \right] \cdot \left[\text{HA} \right] = \left[\text{CH}_3\overset{+}{\text{C}}\text{OHCH}_3 \right] \cdot \left[\text{A}^- \right] \quad (2)$$

+ Thay (2) vào (1) ta có:

$$v = k_2 \cdot K_{\text{CB}} \left[\text{CH}_3\text{COCH}_3 \right] \cdot \left[\text{HA} \right] \quad (3)$$

+ Phương trình (3) biểu thị tốc độ phản ứng iot hóa axeton trong môi trường axit. Tốc độ phản ứng phụ thuộc bậc nhất vào nồng độ của axeton và bậc không vào nồng độ iot, bậc nhất vào nồng độ chất xúc tác.

Bài 4: Quá trình phân hủy O_3 trong tầng bình lưu khi được kích thích bởi nguyên tử Cl (được sinh ra từ các chất CFC dưới tác dụng của bức xạ mặt trời) xảy ra như sau:



Tìm phương trình tốc độ phản ứng phân hủy O_3 .

Giải:

+ Từ cơ chế ta có phương trình tốc độ của giai đoạn (1):

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_1 [\text{Cl}^\bullet] \cdot [\text{O}_3] \quad (\text{I})$$

+ Áp dụng nguyên lý trạng thái dừng của Bodenstein, ta có tốc độ hình thành tiêu phân ClO^\bullet :

$$-\frac{d[\text{ClO}\cdot]}{dt} = k_1[\text{Cl}\cdot][\text{O}_3] - k_2[\text{ClO}\cdot][\text{O}\cdot] = 0 \quad (\text{II})$$

+ Tốc độ giai đoạn (I) bằng tốc độ phản ứng phân hủy O_3 , do đó phương trình tốc độ phản ứng phân hủy O_3 là:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_1[\text{Cl}\cdot][\text{O}_3]$$

Bài 5: Phản ứng phân hủy Photphin (PH_3) trên Wolfram là bậc nhất, khi áp suất hơi của PH_3 thấp và là bậc không khi áp suất cao. Hãy giải thích quy luật động học của phản ứng xúc tác trên.

Giải:

Giả thiết tốc độ phản ứng phân hủy PH_3 trên Wolfram tỷ lệ với phần bề mặt hơi PH_3 chiếm θ , ta có:

$$v = k\theta = \frac{k.K.P}{1 + KP}$$

trong đó: P: áp suất của PH_3

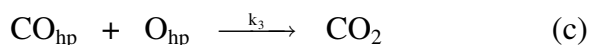
K: hằng số cân bằng hấp phụ

+ Khi P_{PH_3} nhỏ $\Rightarrow K.P \ll 1$, $\Rightarrow v = k.K.P$, tốc độ phân hủy Photphin là bậc nhất.

+ Khi P_{PH_3} cao $\Rightarrow K.P \gg 1 \Rightarrow v = k$, phản ứng phân hủy Photphin là bậc không.

Trong thực tế có rất nhiều phản ứng xúc tác dị thể có bậc bằng 1, điều đó chứng tỏ giai đoạn hấp phụ quyết định tốc độ phản ứng.

Bài 6* : Phản ứng oxi hóa CO bằng O_2 trên xúc tác Pd[111] xảy ra theo cơ chế được đề nghị như sau:



Ở đây S là tâm xúc tác. Thực nghiệm tìm thấy phương trình tốc độ phản ứng có dạng:

$$v = \frac{k \cdot P_{CO_2}}{P_{CO}} \quad (1)$$

Dựa vào cơ chế phản ứng hãy giải thích kết quả trên.

Giải:

+ Từ cơ chế phản ứng cho thấy cả O₂ và CO cùng bị hấp phụ lên bề mặt Pd.

Nếu cả hai chất hấp phụ ngang nhau thì phương trình tốc độ có dạng:

$$v = k_s \cdot \theta_{CO_2} \cdot \theta_{CO} \quad (2)$$

$$\text{Với } \theta_{O_2} = \frac{K_{O_2} \cdot P_{O_2}}{1 + K_{O_2} \cdot P_{O_2} + K_{CO} \cdot P_{CO}}; \theta_{CO} = \frac{K_{CO} \cdot P_{CO}}{1 + K_{O_2} \cdot P_{O_2} + K_{CO} \cdot P_{CO}}$$

Thay θ_{O_2} và θ_{CO} vào (2) ta có:

$$v = \frac{k_s K_{O_2} \cdot P_{O_2} \cdot K_{CO} \cdot P_{CO}}{(1 + K_{O_2} \cdot P_{O_2} + K_{CO} \cdot P_{CO})^2} \quad (3)$$

trong đó k_s là hằng số tốc độ phản ứng trên bề mặt xúc tác.

Để có dạng (1) thì $K_{CO} \cdot P_{CO} \gg K_{O_2} \cdot P_{O_2}$ và rất lớn hơn 1. Hay CO bị hấp phụ rất mạnh ($\theta_{CO} \gg \theta_{O_2}$). Khi đó từ (3) ta có:

$$v = \frac{k_s K_{O_2} \cdot P_{O_2} \cdot K_{CO} \cdot P_{CO}}{K_{CO} \cdot P_{CO}} = k \frac{P_{O_2}}{P_{CO}} \Rightarrow k = \frac{k_s K_{O_2}}{K_{CO}}$$

Bài 7: (Đề thi olympic hóa học Đức vòng 4)

Các thành phần của một hỗn hợp khí có thể được hấp thụ trên các chất rắn xốp. Người ta thu được một pha ngưng kết, cũng còn gọi là pha hấp thụ.

Thành phần của hỗn hợp khí có thể được đặc trưng bởi các áp suất riêng phần p_i của các hợp phần.

Thành phần của pha hấp thụ có thể biểu thị bằng tỉ lệ che phủ θ_i của từng chất hợp phần i, trong đó θ_i được định nghĩa là tỉ số giữa khối lượng chất thành phần bị hấp thụ i và toàn bộ khối lượng bị hấp thụ trên mẫu chất rắn. θ_i có giá trị từ 0 đến 1.

Tốc độ tổng hợp r_i của quá trình hấp thụ đối với một chất hợp phần i có thể được biểu hiện thành tổ hợp hai bước:

Bước 1: Đường tới (hấp thụ) với một tốc độ tỉ lệ với áp suất riêng phần của chất hợp phần i và tỉ lệ chỗ trống trên vật rắn.

Bước 2: Đường lui (phản hấp thụ) với một tốc độ tỉ lệ với tỉ lệ che phủ của chất hợp phần i . Xét một chất khí nguyên chất A ở trên một vật rắn xốp.

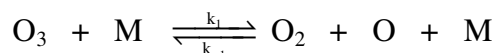
a. Hãy cho biết một phương trình tốc độ hấp thụ tổng quát r_A .

b. Cho biết mối quan hệ giữa θ và p_A , ví dụ như $\theta_A = f(p_A)$ tại trạng thái cân bằng.

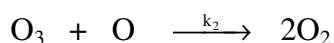
c. Cho biết liệu có thể $\theta_A = 1$ không và nếu như vậy thì hãy xác định giá trị tương ứng của áp suất riêng phần của A ở pha khí.

Hóa học về ozon trong khí quyển là rất phức tạp. Vấn đề đặc biệt có ý nghĩa là cơ chế phân hủy ozon. Theo một trong những cơ chế đó thì sự chuyển giao năng lượng từ một phân tử ozon đến một hạt thứ ba, chẳng hạn như phân tử nitơ hay phân tử oxy giữa một vai trò quan trọng. Dưới đây là các bước của cơ chế đó, trong đó M đại diện cho hạt thứ ba.

Bước 1:



Bước 2:



Trong bước 1 cân bằng được thiết lập rất nhanh.

d. Hãy thiết lập một định luật tốc độ đối với sự phân rã ozon theo cơ chế này, trong đó không có chứa đại lượng $C(O)$.

Giải:

a. $r_t = k_t \cdot p_A \cdot (1 - \theta_A)$

$$r_n = k_n \cdot \theta_A$$

$$r_A = r_t - r_n = k_t \cdot p_A \cdot (1 - \theta_A) - k_n \cdot \theta_A$$

b. $r_A = 0 \Rightarrow r_t = r_n$

$$\Leftrightarrow k_t \cdot p_A \cdot (1 - \theta_A) = k_n \cdot \theta_A$$

$$\text{Đặt } \frac{k_t}{k_n} = k \Rightarrow \theta_A = \frac{k \cdot p_A}{1 + k \cdot p_A}$$

Khi tất cả các đại lượng đều bằng 1, ta có: $\theta_A = \frac{p_A}{1 + p_A}$

c. $\theta_A = \frac{p_A}{1 + p_A} \neq 1$ đối với tất cả các p_A hữu hạn.

d. Trong bước 1 nhanh chóng có một cân bằng được thiết lập.

$$k_1 \cdot C_{O_3} \cdot C_M = k_{-1} \cdot C_{O_2} \cdot C_O \cdot C_M$$

$$C_O = \frac{k_1 \cdot C_{O_3}}{k_{-1} \cdot C_{O_2}}$$

C_{O_3} thực tế là hằng số, cho nên có thể đặt v_t chỉ theo bước 2

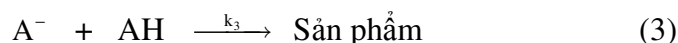
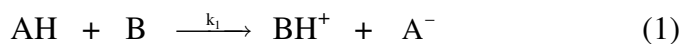
$$v_t = k_2 \cdot C_{O_3} \cdot C_O$$

Thay biểu thức C_O ta được:

$$v_t = \frac{k_1 k_2 C_{O_3}^2}{k_{-1} C_{O_2}}$$

• Bài tập tự giải

Bài 1: Trong dung dịch nước khi có mặt của bazơ (B) là xúc tác, các phân tử axeton (AH) liên kết với nhau theo cơ chế:

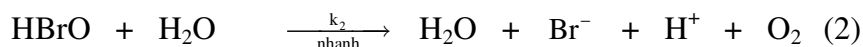


Dựa vào nguyên lý nồng độ dừng của Bodenstein, phản ứng (2) xảy ra chậm hơn nhiều so với phản ứng (3), tìm nồng độ của A^- ($C_2H_5CO^-$) và phương trình tốc độ hình thành sản phẩm phản ứng.

$$\text{Đáp số: } \frac{d[SP]}{dt} = k_1 \cdot [AH] \cdot [B]$$

Bài 2: Khi tăng nhiệt độ lên $10^\circ C$ trong cùng điều kiện như nhau, tốc độ của phản ứng xúc tác dị thể thứ nhất tăng 3,8 lần, còn phản ứng thứ hai tăng 1,4 lần. Hỏi mỗi phản ứng xúc tác nói trên xảy ra trong vùng động học hay vùng khuếch tán, giải thích.

Bài 3: Ion Br^- trong môi trường axit xúc tác cho phản ứng phân hủy H_2O_2 thành O_2 và H_2O . Phản ứng hóa học xảy ra theo các giai đoạn sau:



Ion Br^- được giải phóng ra lại tiếp tục tương tác với phân tử H_2O_2 theo giai đoạn (1)... Các giai đoạn được lặp đi lặp lại. Phản ứng tổng quát là:



Dựa vào phương pháp nồng độ ổn định đối với HBrO , tìm phương trình tốc độ phân hủy H_2O_2 và cho biết bậc phản ứng đối với H_2O_2 . Tốc độ phản ứng có phụ thuộc vào nồng độ của chất xúc tác ion H^+ và Br^- không?

$$\text{Đáp số: } \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = 2k_1 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{Br}^-]$$

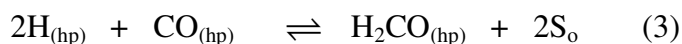
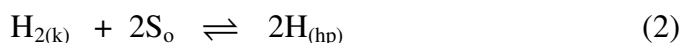
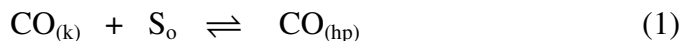
Bài 4: Một ống nghiệm đựng nước để mở được đặt trong phòng khô, ở 293 K. Mực nước được giữ không đổi và trong ống không có đổi lưu. Tiết diện của ống nghiệm là $0,05 \text{ m}^2$. Áp suất hơi bão hòa của nước $P^0(\text{H}_2\text{O}) = 0,023 \text{ atm}$. Tính hệ số khuếch tán của hơi nước vào không khí, nếu khoảng cách từ mặt thoáng đến miệng ống là $1,85 \text{ cm}$ và sau $87,5$ giờ lượng nước bay hơi là $1,94 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

$$\text{Đáp số: } 0,24 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}.$$

Bài 5: Năng lượng hoạt hóa của phản ứng phân hủy H_2O_2 khi có mặt I^- làm xúc tác bằng $56,5 \text{ kJ/mol}$. Phản ứng này xảy ra khi không có xúc tác có năng lượng hoạt hóa bằng $75,4 \text{ kJ/mol}$. Hỏi ở 350 K tốc độ của phản ứng có xúc tác lớn hơn khi không có xúc tác bao nhiêu lần?

$$\text{Đáp số: } 662 \text{ lần.}$$

Bài 6: Cho một phản ứng hóa học gồm nhiều giai đoạn cơ bản sau:



trong đó S_0 là tâm xúc tác (tâm hấp phụ), (k): trạng thái khí, (hp): trạng thái hấp phụ.

Biết rằng các phản ứng (1), (2), (3) xảy ra rất nhanh (cân bằng hóa học được thiết lập tức thời). Phản ứng (4) là giai đoạn chậm nhất, có tốc độ nhỏ nhất so với các giai đoạn (1), (2), (3).

Chúng minh rằng, tốc độ phản ứng tổng cộng là:

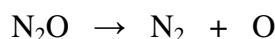
$$v = k_4 \cdot \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3}{\left[1 + \sqrt{K_2 \cdot P_{H_2}} + K_1 \cdot P_{CO}\right]^2} \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2}$$

Bài 7: Phản ứng phân hủy amoniac trên platin được thực hiện ở 1000°C. Thực nghiệm cho thấy tốc độ phản ứng tuân theo phương trình:

$$v = -\frac{d[NH_3]}{dt} = \frac{k_1 \cdot P_{NH_3}}{P_{H_2}}$$

k_1 là hằng số tốc độ phân hủy NH_3 ở giai đoạn đầu. Hãy giải thích quy luật động học của phản ứng.

Bài 8: Phản ứng phân hủy đinitooxit trên platin ở 750°C xảy ra theo phương trình hóa học:



Oxi hình thành trong phản ứng hấp phụ mạnh và cản trở sự hoạt động xúc tác của platin. Phương trình tốc độ phản ứng có dạng:

$$-\frac{dP}{dt} = \frac{kP}{1+KP} \quad (P: \text{áp suất của } N_2O, P': \text{áp suất của } O, k \text{ và } K \text{ là các hằng số})$$

Hãy chứng tỏ các số liệu thu được dưới đây phù hợp với phương trình tốc độ ở dạng tích phân và tìm giá trị của k và hằng số tích phân b đối với phản ứng nghiên cứu;

t (s)	0	315	750	1400	2250	3450	5150
P (torr)	95	85	75	65	55	45	35

$$\text{Đáp số: } k = \frac{2 \cdot 10^{-4}}{1+KP}, \quad b = -4,4841$$

2.7. Chuyên đề 7: Thực nghiệm sự phạm.

2.7.1. Mục đích, nhiệm vụ thực nghiệm sự phạm.

- Mục đích thực nghiệm sự phạm

Thực nghiệm sư phạm nhằm giải quyết một số vấn đề sau:

- Đánh giá tính hiệu quả của việc sắp xếp phân chia những phần lí thuyết cơ sở chính liên quan đến Động hóa học trong chương trình phổ thông theo từng chuyên đề.

- Đánh giá tính hiệu quả của việc sắp xếp - phân chia các bài tập theo chuyên đề lí thuyết tương ứng, phương pháp giải các dạng bài tập và đưa ra những điểm cần chú ý khi giải bài tập động hóa học áp dụng trong chương trình hóa học PT (phổ thông) nâng cao.

- Đánh giá quá trình phát triển hứng thú và năng lực vận dụng kiến thức của học sinh, giúp học sinh rèn luyện kĩ năng giải bài tập, hệ thống bài tập và lựa chọn tốt phương pháp khi giải bài tập động hóa học, ứng dụng kiến thức đã học vào thực tiễn. Từ đó góp phần nâng cao chất lượng dạy học và bồi dưỡng học sinh giỏi Hóa học ở trường phổ thông.

- Phân tích kết quả thực nghiệm sư phạm, xử lí các kết quả thu thập được để xác định tính khả thi và mức độ phù hợp của đề tài nghiên cứu trong quá trình dạy học hóa học ở trường PT.

● **Nhiệm vụ thực nghiệm sư phạm**

- Xác định đối tượng và địa bàn thực nghiệm sư phạm.

- Chọn và biên soạn tài liệu thực nghiệm sư phạm.

- Trao đổi và hướng dẫn giáo viên về phương pháp tiến hành bài dạy thực nghiệm. Dự giờ trao đổi với các giáo viên sau mỗi tiết dạy để rút kinh nghiệm.

- Tiến hành giờ học thực nghiệm, từ đó quan sát mức độ tích cực, chủ động trong học tập của HS (học sinh). Thường xuyên trao đổi với HS và GV dạy thực nghiệm từ đó kịp thời đưa ra những điều chỉnh cần thiết nhằm phát huy tối đa hiệu quả việc sử dụng giáo án đã được đề xuất trong quá trình tiến hành thực nghiệm.

- Lấy ý kiến của GV và HS để rút ra kết luận về tính hiệu quả của việc xây dựng và phân loại một số bài tập động học dành cho học sinh giỏi ở trường phổ thông.

- Đánh giá hiệu quả giáo án dạy thực nghiệm sư phạm qua 3 bài kiểm tra, quan sát giờ học. Chấm bài và thống kê kết quả kiểm tra. Xử lí các kết quả thực

thực nghiệm sư phạm trên từ đó rút ra kết luận về tính hiệu quả và sự phù hợp của các bài tập đã được đề xuất trong luận văn.

- Rút ra kết luận về phương pháp sử dụng hiệu quả hệ thống bài tập đã được đưa ra.

2.7.2. Phương pháp thực nghiệm sư phạm.

• Chuẩn bị thực nghiệm sư phạm:

- Chọn địa bàn và đối tượng thực nghiệm sư phạm.
- Đối tượng thực nghiệm sư phạm: HS khối 10 và khối 11
- Địa bàn thực nghiệm sư phạm: Tiến hành thực nghiệm sư phạm tại 2 trường THPT chuyên và THPT Chu Văn An ở Sơn La.
- Mỗi trường làm thực nghiệm với 4 lớp: 2 lớp 10 và 2 lớp 11, những cặp lớp này có số sĩ số và trình độ HS tương đương nhau.
- + Lớp đối chứng (ĐC) dạy theo giáo án giáo viên vẫn sử dụng.
- + Lớp thực nghiệm (TN) dạy theo đề xuất.
- + Danh sách giáo viên và các lớp tham gia TNSP (thực nghiệm sư phạm)

Bảng 2.1 Đối tượng thực nghiệm và GV dạy thực nghiệm

Trường TNSP	Lớp TN	Lớp ĐC	GV dạy
THPT Chuyên Sơn La	10H(44 HS)	10T1(41 HS)	Nguyễn Trường Sơn
THPT Chu Văn An Sơn La	11A1(43 HS)	11A2(42HS)	Nguyễn Văn Thành
Tổng	2(87 HS)	2(83HS)	2

• Nội dung thực nghiệm sư phạm.

- Trao đổi thống nhất với giáo viên dạy TNSP về các bài dạy TNSP ở lớp dạy TN và lớp ĐC, thời gian dạy học TNSP, nội dung bài kiểm tra
- Thực hiện dạy TNSP và kiểm tra học sinh ở lớp thực nghiệm và lớp ĐC theo kế hoạch đặt ra.
- Chấm bài theo thang điểm 10.
- Phân loại học sinh theo 4 nhóm:
- * Nhóm giỏi có điểm 9, 10

- * Nhóm khá có điểm 7,8
- * Nhóm trung bình có điểm 5,6
- * Nhóm yếu kém có điểm dưới 5

● **Tiến hành thực nghiệm sư phạm.**

Sau khi lựa chọn bài dạy và thiết kế giáo án bài dạy, chúng tôi tiến hành thực nghiệm theo các bước sau:

- Tiến hành các giờ dạy theo kế hoạch:
- + Tại lớp thực nghiệm dạy theo giáo án đề xuất trong luận văn, lớp đối chứng dạy theo giáo án của giáo viên thường sử dụng.
- Tiến hành kiểm tra, đánh giá:
- + Với mỗi lớp tiến hành 2 bài kiểm tra 15 phút và 1 bài kiểm tra 45 phút. Đề kiểm tra ở mỗi lớp là như nhau và cùng giáo viên chấm.
- + Nội dung các đề kiểm tra được trình bày ở phần phụ lục của luận văn.
- Xử lý kết quả thực nghiệm bằng phương pháp thống kê toán học.

Bảng 2.2: Bài dạy thực nghiệm

Lớp	Bài	Bài dạy thực nghiệm
10	Bài 1	Những khái niệm cơ bản
	Bài 2	Động học các phản ứng đồng thể đơn giản một chiều
	Bài 3	Động học các phản ứng phức tạp
11	Bài 4	Luyện tập động học các phản ứng đồng thể phức tạp
	Bài 5	Động học các phản ứng dị thể
	Bài 6	Xúc tác

2.7.3. Kết quả và xử lý kết quả thực nghiệm sư phạm.

● **Phương pháp xử lý kết quả thực nghiệm.**

Để đánh giá kết quả thực nghiệm sư phạm, hai lớp thực nghiệm và đối chứng được làm bài kiểm tra sau bài thực nghiệm.

Xử lý kết quả thực nghiệm sư phạm theo phương pháp thống kê toán học theo thứ tự:

1. Lập bảng phân phối tần số, tần suất cho các lớp đối chứng và lớp thực nghiệm với: X_i là điểm số, n_i là số học sinh đạt điểm X_i

2. Biểu diễn kết quả bằng đồ thị.

3. Tính các tham số thống kê đặc trưng.

Sau đây là các công thức tính các tham số đặc trưng:

- **Điểm trung bình cộng:** đặc trưng cho sự tập trung của số liệu

$$\bar{X} = \frac{n_1x_1 + n_2x_2 + \dots + n_kx_k}{n_1 + n_2 + \dots + n_k} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^k n_i x_i$$

Trong đó: x_i : điểm của bài kiểm tra ($0 \leq x_i \leq 10$)

n_i : tần số của các giá trị x_i (số bài hoặc số HS đạt được điểm x_i ở mỗi lần kiểm tra)

n : mẫu (tổng số bài làm của HS được kiểm tra)

- **Phương sai S^2 và độ lệch chuẩn S :** là các tham số đo mức độ phân tán của các số liệu quanh giá trị trung bình cộng

$$S^2 = \frac{\sum n_i (X_i - \bar{X})^2}{n-1} \quad (\text{với } n < 30)$$

$$S^2 = \frac{\sum n_i (X_i - \bar{X})^2}{n} \quad (\text{với } n > 30)$$

$$S = \sqrt{S^2}$$

Giá trị của độ lệch chuẩn S càng nhỏ cho thấy tập hợp điểm số càng ít phân tán (gần giá trị trung bình) và ngược lại.

- **Hệ số biến thiên V**

Dùng để so sánh độ phân tán trong trường hợp 2 bảng phân phối có giá trị trung bình cộng khác nhau. Nhóm nào có hệ số biến thiên V nhỏ hơn sẽ có chất lượng đồng đều hơn.

$$V = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100\%$$

Hệ số biến thiên càng nhỏ thì mức phân tán càng ít.

Chú ý: - Nếu 2 lớp TN và ĐC có giá trị trung bình cộng bằng nhau thì ta tính độ lệch chuẩn S , nhóm nào có độ lệch chuẩn S bé hơn thì nhóm đó có chất lượng tốt hơn.

- Nếu 2 lớp TN và ĐC có giá trị trung bình cộng khác nhau thì ta so sánh mức độ phân tán của các số liệu bằng hệ số biến thiên V. Nhóm nào có hệ số biến thiên V nhỏ hơn sẽ có chất lượng đồng đều hơn.

+ Nếu V trong khoảng 0 – 10 %: độ dao động nhỏ.

+ Nếu V trong khoảng 10 – 30 %: độ dao động trung bình.

+ Nếu V trong khoảng 30 – 100 %: độ dao động lớn.

Với độ dao động nhỏ hoặc trung bình thì kết quả thu được đáng tin cậy, ngược lại với độ dao động lớn thì kết quả thu được không đáng tin cậy.

Mô tả dữ liệu: Hai cách chính để mô tả dữ liệu là độ tập trung và độ phân tán.

Mô tả	Tham số thống kê
Độ tập trung	<ol style="list-style-type: none"> 1. Mode: Là giá trị có tần suất xuất hiện nhiều nhất trong một dãy số. 2. Trung vị (Median): là điểm nằm ở vị trí giữa trong dãy điểm số xếp theo thứ tự. 3. Giá trị trung bình (Mean): Là điểm trung bình cộng của các điểm số.
Độ phân tán	Độ lệch chuẩn (Standard Deviation-SD): cho biết quy mô phân bố điểm số.

- So sánh dữ liệu : Các phép để so sánh dữ liệu gồm

+ Phép kiểm chứng t- test độc lập (sử dụng với dữ liệu liên tục).

+ Phép kiểm chứng khi bình phương (sử dụng với dữ liệu rời rạc).

+ Mức độ ảnh hưởng (ES).

➤ Phép kiểm chứng t-test độc lập: được sử dụng để các định khả năng chênh lệch giữa giá trị trung bình của 2 nhóm riêng rẽ xuất hiện một cách ngẫu nhiên.

Trong phép kiểm chứng t-test, chúng ta thường tính giá trị p, trong đó p là xác suất xảy ra ngẫu nhiên.

Giá trị p được giải thích như sau:

Nếu kết quả	Chênh lệch giữa giá trị trung bình của 2 nhóm
$p \leq 0,05$	Có ý nghĩa (chênh lệch không có khả năng xảy ra ngẫu nhiên)
$P > 0,05$	Không có ý nghĩa (chênh lệch có khả năng xảy ra ngẫu nhiên)

Về mặt kỹ thuật, giá trị p (khả năng xảy ra ngẫu nhiên) nói đến tỉ lệ phần trăm. Khi cho kết quả $p \leq 5\%$ thì chênh lệch là có ý nghĩa.

➤ Mức độ ảnh hưởng (ES) cho biết độ ảnh hưởng của tác động nghiên cứu. Độ chênh lệch giá trị trung bình chuẩn (SMD) chính là công cụ đo mức độ ảnh hưởng. Trong nghiên cứu khoa học sư phạm ứng dụng, để biết chênh lệch điểm trung bình do tác động mang lại có tính thực tiễn hoặc có ý nghĩa hay không. Công thức tính mức độ ảnh hưởng sử dụng độ chênh lệch giá trị trung bình chuẩn của Cohen (1998) được tính theo công thức sau:

$$ES = \frac{\text{Giá trị trung bình nhóm TN} - \text{giá trị trung bình nhóm ĐC}}{\text{Độ lệch chuẩn nhóm ĐC}}$$

Tiêu chí của Cohen: Độ lệch chuẩn nhóm ĐC

Giá trị mức độ ảnh hưởng	Ảnh hưởng
> 1,00	Rất lớn
0,80 – 1,00	Lớn
0,50 – 0,79	Trung bình
0,20 – 0,49	Nhỏ
< 0,20	Rất nhỏ

• Kết quả thực nghiệm

Chúng tôi tiến hành 3 bài kiểm tra để đánh giá chất lượng, khả năng tiếp thu kiến thức, năng lực vận dụng kiến thức của HS ở các lớp TN và ĐC. Các bài kiểm tra được chấm theo thang điểm 10. Kết quả các bài kiểm tra được thống kê ở bảng sau:

Bảng 2.3: Kết quả các bài kiểm tra của các lớp TN và ĐC

Trường	Lớp	Đổi	Bài	Số HS đạt điểm X_i
--------	-----	-----	-----	----------------------

		trọng	KT	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
THPT Chuyên	10H (44HS)	TN	1	0	0	0	2	6	6	7	8	7	7	1
			2	0	0	0	0	1	6	8	10	9	8	2
			3	0	0	0	0	1	5	8	9	11	7	3
	10T1 (41HS)	ĐC	1	0	1	2	4	5	8	6	6	5	4	0
			2	0	0	1	3	7	7	8	7	4	4	0
			3	0	0	1	3	8	8	7	6	5	4	0
THPT Chu Văn An	11A1 (43 HS)	TN	1	0	0	0	2	5	7	5	6	9	8	1
			2	0	0	0	0	4	5	6	7	10	8	3
			3	0	0	0	0	3	6	5	8	9	9	3
	11A2 (42HS)	ĐC	1	0	1	2	2	7	8	7	7	5	3	0
			2	0	0	0	3	8	7	6	8	6	4	0
			3	0	0	0	2	9	7	7	7	6	4	0

Bảng 2.4: Kết quả tổng hợp của 3 bài kiểm tra

Bài KT	Lớp	Số HS	Điểm X_i										
			0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	TN	87	0	0	0	4	11	13	12	14	16	15	2
	ĐC	83	0	2	4	6	12	16	13	13	10	7	0
2	TN	87	0	0	0	0	5	11	14	17	19	16	5
	ĐC	83	0	0	1	6	15	14	14	15	10	6	2
3	TN	87	0	0	0	0	4	11	13	17	20	16	6
	ĐC	83	0	0	1	4	17	15	14	13	11	8	0
Tổng	TN	261	0	0	0	4	16	24	26	31	35	31	7
	ĐC	249	0	2	6	17	44	45	41	41	31	21	2

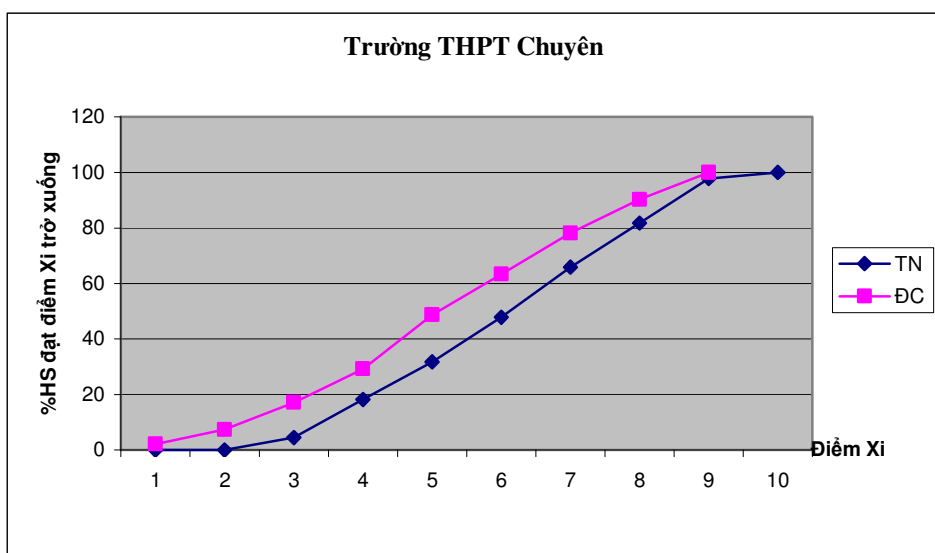
- Xử lý kết quả thực nghiệm

Bài kiểm tra số 1

Bảng 2.5. % số HS đạt điểm X_i của bài kiểm tra 1 trường THPT Chuyên

Điểm X_i	Số HS đạt điểm X_i	% HS đạt điểm X_i	% Đạt điểm X_i trở xuống
------------	----------------------	---------------------	----------------------------

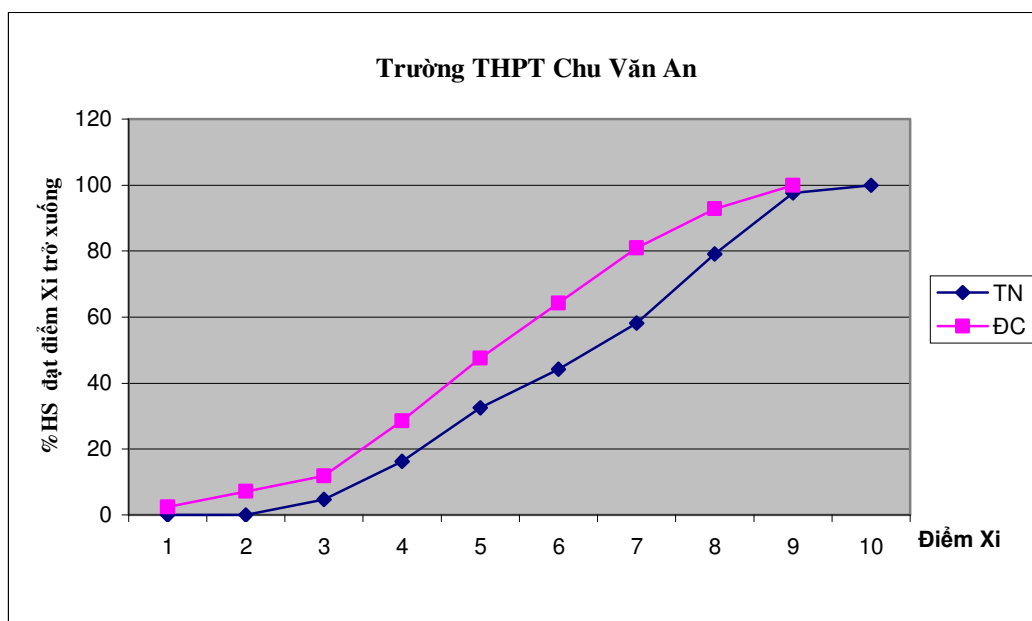
	TN	ĐC	TN	ĐC	TN	ĐC
0	0	0	0.00	0.00	0.00	0.00
1	0	1	0.00	2.44	0.00	2.44
2	0	2	0.00	4.88	0.00	7.32
3	2	4	4.55	9.76	4.55	17.08
4	6	5	13.64	12.20	18.19	29.28
5	6	8	13.64	19.51	31.83	48.79
6	7	6	15.91	14.63	47.74	63.42
7	8	6	18.18	14.63	65.92	78.05
8	7	5	15.91	12.20	81.83	90.25
9	7	4	15.91	9.75	97.74	100.00
10	1	0	2.26	0.00	100.00	
Tổng	44	41	100.00	100.00		



Hình 2.2. Đồ thị đường tích lũy bài KT 1 trường THPT Chuyên

Bảng 2.6. % số HS đạt điểm X_i của bài kiểm tra 1 trường THPT Chu Văn An

Điểm X_i	Số HS đạt điểm X_i		% HS đạt điểm X_i		% Đạt điểm X_i trở xuống	
	TN	ĐC	TN	ĐC	TN	ĐC
0	0	0	0.00	0.00	0.00	0.00
1	0	1	0.00	2.38	0.00	2.38
2	0	2	0.00	4.76	0.00	7.14
3	2	2	4.65	4.76	4.65	11.90
4	5	7	11.63	16.67	16.28	28.57
5	7	8	16.28	19.05	32.56	47.62
6	5	7	11.63	16.67	44.19	64.29
7	6	7	13.95	16.67	58.14	80.95
8	9	5	20.93	11.90	79.07	92.86
9	8	3	18.60	7.14	97.67	100.00
10	1	0	2.33	0.00	100.00	
Tổng	43	42	100.00	100.00		

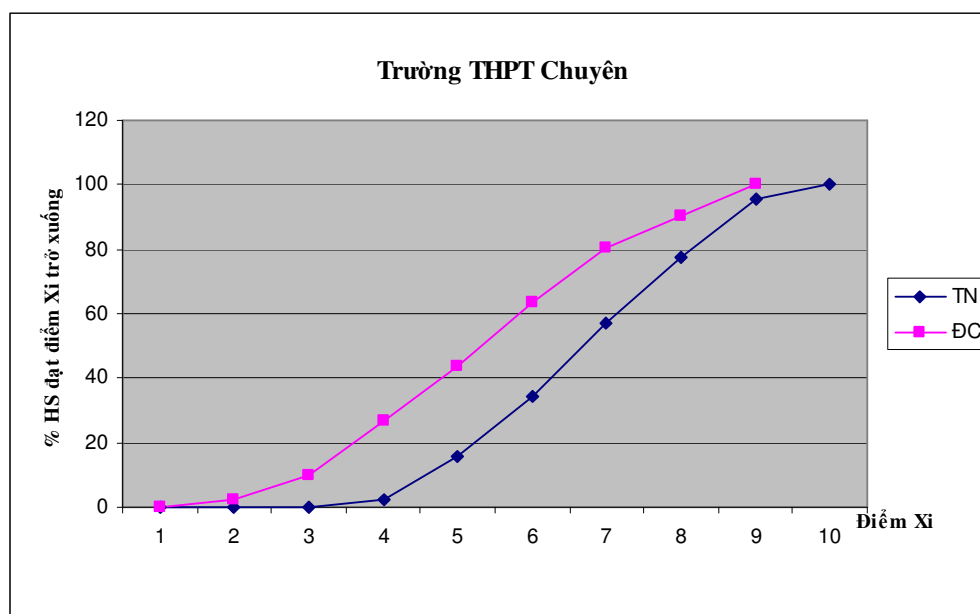


Hình 2.3. Đồ thị đường tích lũy bài KT 1 trường THPT Chu Văn An

Bài kiểm tra số 2

Bảng 2.7. % số HS đạt điểm X_i của bài kiểm tra 2 trường THPT Chuyên

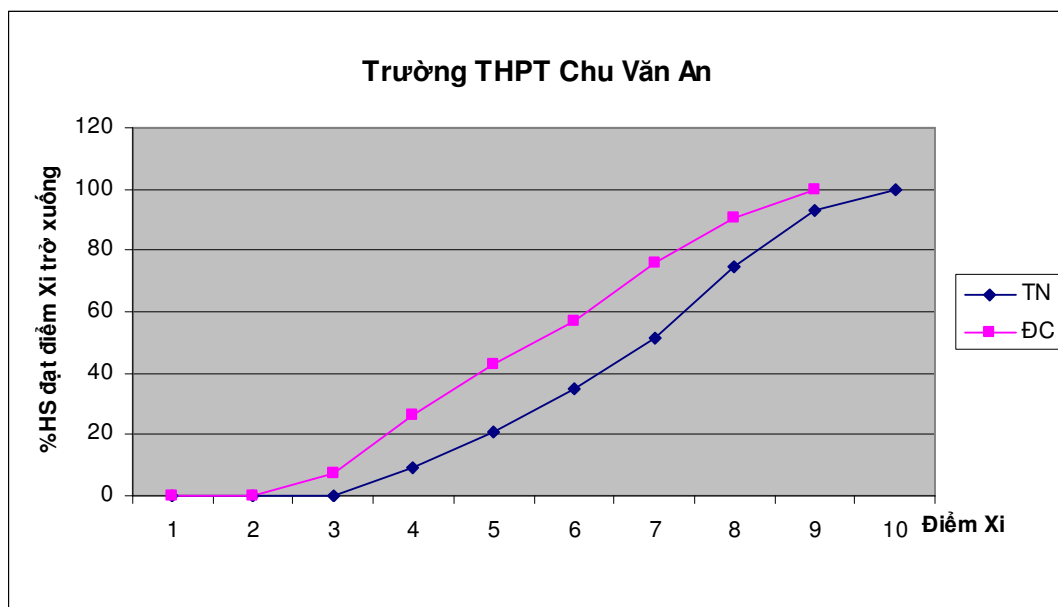
Điểm X_i	Số HS đạt điểm X_i		% HS đạt điểm X_i		% Đạt điểm X_i trở xuống	
	TN	ĐC	TN	ĐC	TN	ĐC
0	0	0	0.00	0.00	0.00	0.00
1	0	0	0.00	0.00	0.00	0.00
2	0	1	0.00	2.44	0.00	2.44
3	0	3	0.00	7.32	0.00	9.76
4	1	7	2.27	17.07	2.27	26.83
5	6	7	13.64	17.07	15.91	43.90
6	8	8	18.18	19.51	34.09	63.41
7	10	7	22.73	17.07	56.82	80.49
8	9	4	20.45	9.76	77.27	90.24
9	8	4	18.18	9.76	95.45	100
10	2	0	4.55	0.00	100.00	
Tổng	44	41	100.00	100.00		



Hình 2.4. Đồ thị đường tích lũy bài KT 2 trường THPT Chuyên

Bảng 2.8. % số HS đạt điểm X_i của bài kiểm tra 2 trường THPT Chu Văn An

Điểm X_i	Số HS đạt điểm X_i		% HS đạt điểm X_i		% Đạt điểm X_i trở xuống	
	TN	ĐC	TN	ĐC	TN	ĐC
0	0	0	0.00	0.00	0.00	0.00
1	0	0	0.00	0.00	0.00	0.00
2	0	0	0.00	0.00	0.00	0.00
3	0	3	0.00	7.14	0.00	7.14
4	4	8	9.30	19.05	9.30	26.19
5	5	7	11.63	16.67	20.93	42.86
6	6	6	13.95	14.29	34.88	57.14
7	7	8	16.28	19.05	51.16	76.19
8	10	6	23.26	14.29	74.42	90.48
9	8	4	18.60	9.52	93.02	100
10	3	0	6.98	0.00	100.00	
Tổng	43	42	100.00	100.00		

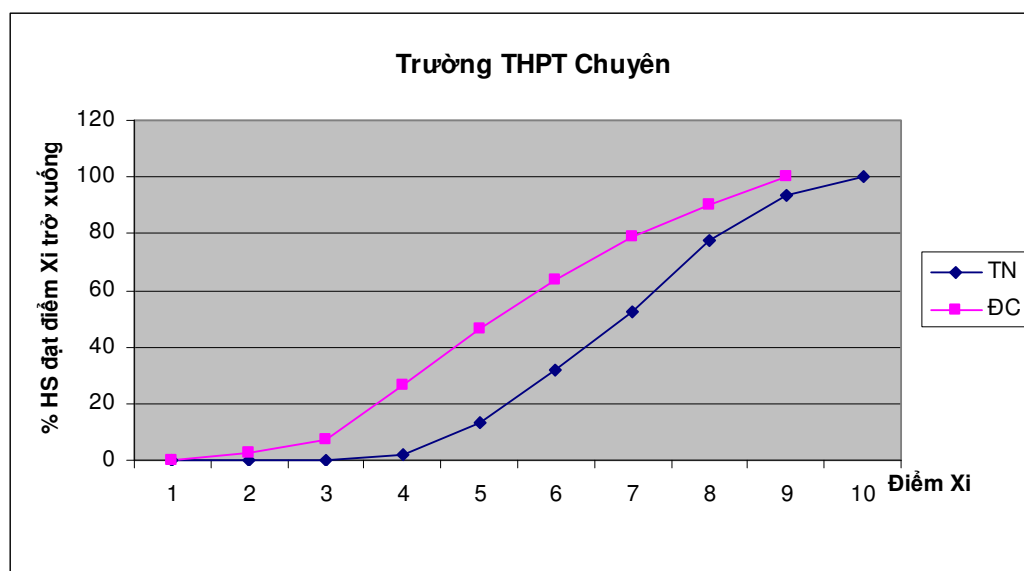


Hình 2.5. Đồ thị đường tích lũy bài KT 2 trường THPT Chu Văn An

Bài kiểm tra số 3

Bảng 2.9. % số HS đạt điểm X_i của bài kiểm tra 3 trường THPT Chuyên

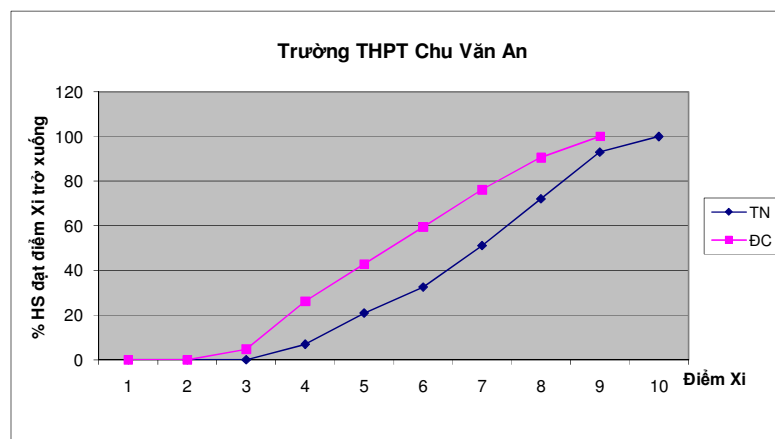
Điểm X_i	Số HS đạt điểm X_i		% HS đạt điểm X_i		% Đạt điểm X_i trở xuống	
	TN	ĐC	TN	ĐC	TN	ĐC
0	0	0	0.00	0.00	0.00	0.00
1	0	0	0.00	0.00	0.00	0.00
2	0	1	0.00	2.44	0.00	2.44
3	0	2	0.00	4.88	0.00	7,32
4	1	8	2.27	19.51	2.27	26.83
5	5	8	11.36	19.51	13.63	46.34
6	8	7	18.18	17.07	31.81	63.41
7	9	6	20.45	14.63	52.26	78.04
8	11	5	25.00	12.20	77.26	90.24
9	7	4	15.90	9.76	93.16	100
10	3	0	6.84	0.00	100.00	
Tổng	44	41	100.00	100.00		



Hình 2.6. Đồ thị đường tích lũy bài KT 3 trường THPT Chuyên

Bảng 2.10. % số HS đạt điểm X_i của bài kiểm tra 3 trường THPT Chu Văn An

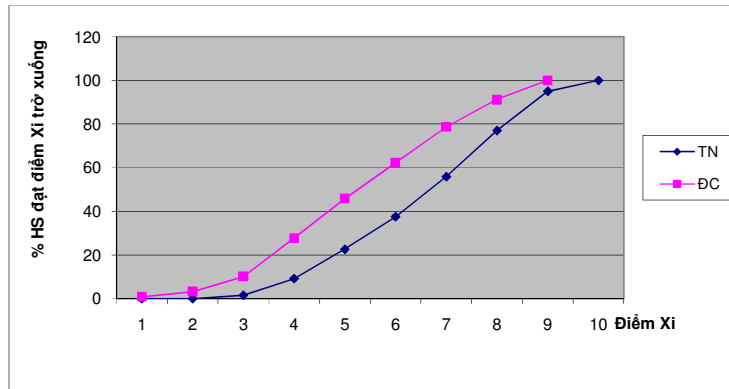
Điểm X_i	Số HS đạt điểm X_i		% HS đạt điểm X_i		% Đạt điểm X_i trở xuống	
	TN	ĐC	TN	ĐC	TN	ĐC
0	0	0	0.00	0.00	0.00	0.00
1	0	0	0.00	0.00	0.00	0.00
2	0	0	0.00	0.00	0.00	0.00
3	0	2	0.00	4.76	0.00	4.76
4	3	9	6.98	21.43	6.98	26.18
5	6	7	13.95	16.67	20.93	42.85
6	5	7	11.63	16.67	32.56	59.52
7	8	7	18.60	16.67	51.16	76.19
8	9	6	20.93	14.29	72.09	90.48
9	9	4	20.93	9.52	93.02	100
10	3	0	6.98	0.00	100.00	
Tổng	43	42	100.00	100.00		



Hình 2.7. Đồ thị đường tích lũy bài KT 3 trường THPT Chu Văn An

Bảng 2.11. % Số HS đạt điểm X_i của 3 bài kiểm tra

Điểm X_i	Số HS đạt điểm X_i		% HS đạt điểm X_i		% Đạt điểm X_i trở xuống	
	TN	ĐC	TN	ĐC	TN	ĐC
0	0	0	0.00	0.00	0.00	0.00
1	0	2	0.00	0.80	0.00	0.8
2	0	6	0.00	2.41	0.00	3.21
3	4	17	1.53	6.82	1.53	10.03
4	20	44	7.66	17.67	9.19	27.7
5	35	45	13.41	18.07	22.60	45.77
6	39	41	14.94	16.47	37.54	62.24
7	48	41	18.40	16.47	55.94	78.69
8	55	31	21.10	12.46	77.04	91.17
9	47	21	18.00	8.83	95.04	100
10	13	2	4.96	0.00	100.00	
Tổng	261	249	100.00	100.00		



Hình 2.8. Đồ thị đường tích lũy tổng hợp

Bảng 2.12. Bảng tổng hợp các tham số đặc trưng

Bài KT	Trường THPT	Các tham số đặc trưng					
		\bar{X}		S		V (%)	
		TN	ĐC	TN	ĐC	TN	ĐC
1	Chuyên	6.52	5.63	1.87	2.11	28.73	37.39
	Chu Văn An	6.67	5.83	1.92	1.97	28.82	34.97
2	Chuyên	7.18	5.85	1.51	1.89	21.08	32.31
	Chu Văn An	7.16	6.01	1.76	1.85	24.55	30.78
3	Chuyên	7,29	6.02	1.63	1.96	22,3	32.55
	Chu Văn An	7.34	6,00	1.79	1.89	24.38	31.5

2.7.4. Nhận xét đánh giá kết quả thực nghiệm sư phạm

Sau khi thực nghiệm sư phạm và thông qua việc xử lí số liệu thực nghiệm sư phạm thu được tôi thấy:

- Điểm trung bình của HS các nhóm TN luôn cao hơn các nhóm đối chứng

$$(\bar{x}_{TN} > \bar{x}_{ĐC})$$

- Tỷ lệ % HS đạt điểm khá, giỏi ở các lớp thực nghiệm luôn cao hơn lớp ĐC.

- Đồ thị các đường tích lũy của lớp TN luôn nằm bên phải và ở phía dưới các đường tích lũy của lớp ĐC đã cho chúng ta thấy chất lượng học tập của các lớp TN tốt hơn các lớp ĐC.

- Độ lệch chuẩn của lớp TN thấp hơn lớp ĐC chứng tỏ số liệu của lớp TN ít phân tán hơn lớp ĐC.

- Hệ số biến thiên V của lớp TN nhỏ hơn lớp ĐC (độ phân tán quanh giá trị trung bình cộng của lớp TN ít phân tán hơn lớp ĐC). Các giá trị V của lớp TN đều nằm trong khoảng 10% đến 30% có mức dao động trung bình nên kết quả thu được là đáng tin cậy.

- Chúng tôi đã sử dụng phép kiểm chứng t-test độc lập và tính mức độ ảnh hưởng (ES) để kiểm tra sự khác nhau về kết quả học tập giữa 2 lớp TN và ĐC là có ý nghĩa hay không. Kết quả thu được như sau:

Hai lớp TN ở 2 trường THPT Chuyên và THPT Chu Văn An đều có giá trị $p < 0,05$ nên sự khác biệt về điểm số của 2 lớp TN và ĐC là có ý nghĩa.

Giá trị ES của cả 2 trường đều nằm trong khoảng 0,50-0,79 nên sự tác động của thực nghiệm là ở mức độ trung bình (tác động mang lại ảnh hưởng ở mức độ trung bình).

Từ các kết quả trên cho thấy nội dung dạy học và phương pháp sử dụng bài tập Động hóa học trong luận văn được áp dụng trong thực tế cho kết quả học tập cao hơn. Chứng tỏ hệ thống bài tập Động hóa học được trình bày trong luận văn đã góp phần nâng cao chất lượng dạy học và bồi dưỡng học sinh giỏi ở trường phổ thông.

CHƯƠNG 3: KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

3.1. Kết luận

Đối chiếu với mục đích và nhiệm vụ nghiên cứu, đề tài đã hoàn thành những kết quả chính như sau:

1. Tổng quan – sắp xếp những phần cơ sở lí thuyết chính liên quan đến Động hóa học trong chương trình phổ thông theo từng chuyên đề.

2. Đưa ra các phương pháp giải bài tập động hóa học theo chuyên đề lí thuyết ở trên, trên cơ sở đó đã đưa ra những điểm cần chú ý khi giải bài tập động hóa học trong chương trình hóa học phổ thông nâng cao.

3. Đã phân loại các bài tập theo chuyên đề lí thuyết ở trên. Đồng thời phân loại các bài tập có lời giải và không có lời giải theo từng chuyên đề của động hóa học trong chương trình hóa học phổ thông nâng cao dành cho bồi dưỡng học sinh giỏi. Suu tầm các đề thi học sinh giỏi ở cấp quốc gia, quốc tế.

4. Đã thực hiện TNSP ở hai trường phổ thông tại thành phố Sơn La. Phân tích kết quả TNSP, nhận thấy nội dung, các phương pháp giải bài tập, đưa ra những điểm chú ý khi giải bài tập đã đề xuất trong luận văn có tác dụng tích cực hóa hoạt động học tập, từ đó nâng cao kết quả học tập cho học sinh trong quá trình bồi dưỡng học sinh giỏi.

3.2. Kiến nghị

Quá trình nghiên cứu đề tài và tiến hành thực nghiệm đề tài, tôi có một số kiến nghị sau:

- Đây chỉ là kết quả nghiên cứu bước đầu, đề nghị các hướng nghiên cứu tiếp theo để mở rộng hơn nữa đối tượng nghiên cứu của đề tài, các hướng nghiên cứu tương tự đối với những nội dung khác trong chương trình hóa học phổ thông cũng như chuyên nghiệp.

- Đề tài cũng là nguồn tài liệu tham khảo đối với giáo viên bồi dưỡng học sinh giỏi, sinh viên các trường Đại học, Cao đẳng và đối tượng dự thi sau đại học. Đặc biệt đề tài còn là nguồn tài liệu bổ ích cho sinh viên khoa Sinh - Hóa trường Cao đẳng Sơn La.

- Vì trình độ năng lực của bản thân và điều kiện thời gian còn hạn chế không tránh khỏi thiếu sót trong quá trình hoàn thành đề tài, tôi xin được đón nhận những ý kiến đóng góp xây dựng quý báu của các thầy cô cũng như các bạn đồng nghiệp đang quan tâm đến vấn đề này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Nguyễn Đình Chi (2007), Hóa học đại cương, NXB Giáo dục.
- [2] Nguyễn Văn Duệ - Trần Hiệp Hải (2005), Bài tập hóa lí, NXB Giáo dục.
- [3] Dương Văn Đàm (2006), Bài tập hóa học đại cương, NXB Giáo dục.
- [4] Trần Văn Nhân – Nguyễn Thạc Sứ – Nguyễn Văn Tuế, Hóa lí II, NXB Giáo dục.
- [5] Lê Mậu Quyền, Hóa học đại cương, NXB Giáo dục.
- [6] Trịnh Xuân Sén, Điện hóa học, NXB Đại học quốc gia Hà Nội
- [7] Nguyễn Văn Tấu - Dương Văn Đảm - Nguyễn Văn Quý, Hóa học đại cương, NXB Giáo dục.
- [8] Nguyễn Văn Tuế, Hóa lí (tập IV), NXB Giáo dục Việt Nam
- [9] Đề thi chọn học sinh giỏi quốc gia, quốc tế từ năm 1999
- [10] Đề thi chọn học sinh giỏi môn hoá học TP Hà Nội 2000-2012 và các TP khác
- [11] <https://www.Google.com.vn>

PHỤ LỤC

Phụ lục 1: Đề kiểm tra bài số 1

Đề kiểm tra bài số 1 (15 ph)					
Câu 1: (4 điểm)					
Cho phản ứng hóa học:					
$2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$					
Xác định tốc độ của phản ứng theo N_2O_5 , N_2O_4 , O_2 .					
Câu 2: (6 điểm)					
Sự thủy phân etyl axetat bằng xút là phản ứng bậc 2. Sự biến thiên lượng etyl axetat và xút được cho dưới đây:					
t (giờ)	0	393	669	1010	1265
Lượng kiềm (mol)	0,5638	0,4866	0,4467	0,4113	
	0,3879				
Lượng este (mol)	0,3114	0,2342	0,1943	0,1589	
	0,1354				
Hãy chứng tỏ sự thủy phân etyl axetat là phản ứng bậc 2. Tính giá trị trung bình của hằng số tốc độ phản ứng.					

Phụ lục 2: Đề kiểm tra bài số 2

Đề kiểm tra bài số 2 (15 ph)	
Đề:	
Cho phản ứng:	$\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$, xảy ra theo cơ chế:
	$\text{CH}_3\text{CHO} \xrightarrow{k_1} \text{CH}_3^\bullet + \text{CHO}^\bullet$ (1)
	$\text{CHO}^\bullet \xrightarrow{k_2} \text{CO} + \text{H}^\bullet$ (2)
	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}^\bullet \xrightarrow{k_3} \text{CH}_3\text{CO}^\bullet + \text{H}_2$ (3)
	$\text{CH}_3\text{CO}^\bullet \xrightarrow{k_4} \text{CH}_3^\bullet + \text{CO}$ (4)
	$\text{CH}_3^\bullet + \text{CH}_3\text{CHO} \xrightarrow{k_5} \text{CH}_3\text{CO}^\bullet + \text{CH}_4$ (5)
	$2\text{CH}_3^\bullet \xrightarrow{k_6} \text{C}_2\text{H}_6$ (6)
<ol style="list-style-type: none"> Hãy chỉ ra các giai đoạn trong phản ứng, cho biết tên của giai đoạn (2) và (3). Hãy chỉ ra sản phẩm phụ của phản ứng Tìm phương trình động học của phản ứng bằng cách áp dụng nguyên lý nồng độ dừng. 	

Phụ lục 3: Đề kiểm tra bài số 3

Đề kiểm tra bài số 3 (45 ph)

Câu 1: (3 điểm)

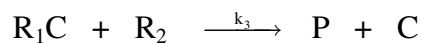
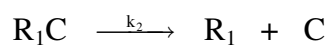
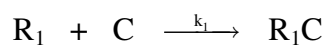
Đối với phản ứng hóa học : $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$, tốc độ của phản ứng thuận thay đổi như thế nào khi tăng áp suất của hệ phản ứng lên 3 lần.

Câu 2: (3 điểm)

Hệ số khuếch tán của Cu trong Al ở 500°C và 600°C tương ứng là $4,8 \cdot 10^{-14}$ và $5,3 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$. Tính thời gian ở 500°C để tạo ra cùng kết quả khuếch tán (về nồng độ của Cu tại một điểm A) như khi nung ở 600°C trong 10h.

Câu 3: (4 điểm)

Một phản ứng xúc tác đồng thể xảy ra theo cơ chế sau:



Áp dụng nguyên lý nồng độ dừng đối với R_1C , tìm phương trình tốc độ hình thành sản phẩm P, biết C đóng vai trò là chất xúc tác.