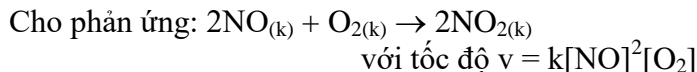


Tuyển tập đề thi Olympic và học sinh giỏi quốc gia: Môn Hóa học (Có lời giải)

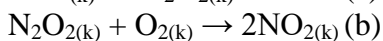
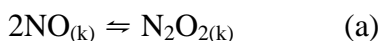
I. OLYMPIC HÈA HỌC VIỆT NAM:

OLYMPIC HÈA HỌC CÁC TRƯỜNG ĐẠI HỌC TOÀN QUỐC NĂM 2005 - BẢNG A:



Hai giả thiết đề ra:

- 1) Phản ứng là đơn giản.
- 2) Phản ứng có cơ chế như sau:



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

BÀI 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

$$v = k [N_2O_2][O_2]$$

N_2O_2 sinh ra từ cân bằng (a) với hằng số cân bằng:

$$K = [N_2O_2]/[NO]^2 \Rightarrow [N_2O_2] = K[NO]^2.$$

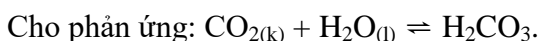
Thay $[N_2O_2]$ vào phương trình tính v ta được;

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

$$v = k[NO]^2[O_2] \text{ với } k = k'K$$

Khi nhiệt độ tăng tốc độ phản ứng giảm, trong trường hợp này vì phản ứng ở giai đoạn (a) tỏa nhiệt, khi nhiệt độ tăng, cân bằng chuyển dịch sang phía làm giảm nồng độ của N_2O_2 và tăng nồng độ NO nghĩa là hằng số cân bằng K giảm làm hằng số tốc độ k giảm mặc dù k' tăng (do không bù kịp).

OLYMPIC HÈA HỌC CÁC TRƯỜNG ĐẠI HỌC TOÀN QUỐC NĂM 2005 - BẢNG B.



- 1) Hằng số tốc độ của phản ứng thuận là $k_t = a(s^{-1})$. Nếu có n mol khí CO_2 trên mặt nước thì sau 23 giây có một nửa số mol khí CO_2 đã hoà tan. Tính a.
- 2) Hằng số tốc độ của phản ứng nghịch là $k_n = 20(s^{-1})$. Tính hằng số cân bằng K của phản ứng và viết biểu thức của hằng số cân bằng này.

BÀI GIẢI:

- 1) Đơn vị của k là s^{-1} nên phản ứng là bậc 1:

$$a = \ln 2 / t_{1/2} = 3.10^{-2}(s^{-1})$$

- 2) Khi cân bằng tốc độ phản ứng thuận bằng tốc độ phản ứng nghịch

$$v_t = k_t \cdot P_{CO_2} = v_n = k_n \cdot [H_2CO_3]$$

$$K = \frac{[H_2CO_3]}{P_{CO_2}} = \frac{k_t}{k_n} = 1,5.10^{-3}$$

KỶ THI CHON HSG QUỐC GIA NĂM 2002 (Bảng A):

Tại 25°C phản ứng $2 N_2O_5 (k) \longrightarrow 4 NO_2 (k) + O_2 (k)$ có hằng số tốc độ $k = 1,8.10^{-5} \cdot s^{-1}$; biểu thức tính tốc độ phản ứng $v = k.C(N_2O_5)$. Phản ứng trên xảy ra trong bình kín thể tích 20,0 lit không đổi.

Ban đầu lượng N_2O_5 cho vừa đầy bình. ở thời điểm khảo sát, áp suất riêng của N_2O_5 là 0,070 atm . Giả thiết các khí đều là khí lý tưởng.

1. Tính tốc độ: a) tiêu thụ N_2O_5 ; b) hình thành NO_2 ; O_2 .
2. Tính số phân tử N_2O_5 đã bị phân tích sau 30 giây.

3. Nếu phản ứng trên có phương trình $N_2O_5(k) \longrightarrow 2 NO_2(k) + 1/2 O_2(k)$ thì trị số tốc độ phản ứng, hằng số tốc độ phản ứng có thay đổi không? Giải thích.

BÀI GIẢI:

1. Trước hết phải tính tốc độ của phản ứng theo biểu thức đã có:

$$V = k C_{N_2O_5} \quad (1)$$

Đã có trị số k; cần tính $C(N_2O_5)$ tại thời điểm xét:

$$p_i V = n_i RT \rightarrow C_{N_2O_5} = n_{N_2O_5} : V = p_i / RT \quad (2)$$

Thay số vào (2), ta có: $C(N_2O_5) = 0,070 : 0,082 \times 298 = 2,8646.10^{-3}(\text{mol.l}^{-1})$

Đưa vào (1):

$$\begin{aligned} V_{pu} &= 1,80. 10^{-5} \times 2,8646. 10^{-3} \\ V_{pu} &= 5,16. 10^{-8} \text{ mol. l}^{-1}. \text{ s}^{-1} \end{aligned} \quad (3)$$

Từ ptpứ $2 N_2O_5(k) \rightarrow 4 NO_2(k) + O_2(k)$

$$V_{\text{tiêu thụ } N_2O_5} = \frac{d C(N_2O_5)}{dt} = -2 V_{pu} \quad (4)$$

Thay số vào (4).

$$\begin{aligned} V_{\text{tiêu thụ } N_2O_5} &= -2 \times 5,16. 10^{-8} \\ V_{\text{tiêu thụ } N_2O_5} &= -1,032.10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}. \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Dấu - để chỉ “tiêu thụ N_2O_5 tức mất đi N_2O_5 hay giảm N_2O_5 ”

b. $V_{\text{hình thành } NO_2} = 4 V_{pu} = -2 V_{\text{tiêu thụ } N_2O_5}$. (5)

Thay số: $V_{\text{hình thành } NO_2} = 4 \times 5,16.10^{-8}$

$$V_{\text{hình thành } NO_2} = 2,064.10^{-7} \text{ mol l}^{-1}. \text{ s}^{-2}$$

$$V_{\text{hình thành } O_2} = V_{pu} = 5,16.10^{-8} \text{ mol l}^{-1}. \text{ s}^{-2}$$

Ghi chú:

Hai tốc độ này đều có dấu + để chỉ “hình thành hay được tạo ra” (ngược với “tiêu thụ”).

Việc tính tốc độ tiêu thụ N_2O_5 hay hình thành NO_2 , O_2 theo tốc độ pu, V_{pu} , như trên chỉ thuần túy hình thức theo hệ số phương trình, thực chất phản ứng này là một chiều bậc nhất.

2. Số phân tử N_2O_5 đã bị phân huỷ được tính theo biểu thức.

$$N_{N_2O_5 \text{ bị phân huỷ}} = N = V_{N_2O_5 \text{ tiêu thụ}} \cdot V_{\text{bình}} \cdot t \cdot N_0$$

Thay số:

$$N = 1,032.10^{-6} \cdot 20,0 \cdot 30,0 \cdot 6,023.10^{23}$$

$$N \approx 3,7.10^{20} \text{ phân tử}$$

3. Nếu phản ứng trên có phương trình: $N_2O_5(k) \rightarrow 2 NO_2(k) + 1/2 O_2$ thì tốc độ phản ứng,

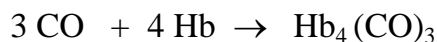
V_p -, cũng như hằng số tốc độ phản ứng, k, đều không đổi (tại nhiệt độ T xác định), vì:

- k chỉ phụ thuộc nhiệt độ.

- theo (1): Khi $k = \text{const}$; $C(N_2O_5) = \text{const}$ thì $V = \text{const}$.

KỶ THI CHON HSG QUỐC GIA NĂM 2004 (Bảng A):

1. Khí CO gây độc vì tác dụng với hemoglobin (Hb) của máu theo phương trình



Số liệu thực nghiệm tại 20°C và động học phản ứng này như sau:

Nồng độ (μmol. l ⁻¹)		Tốc độ phân hủy Hb (μmol. l ⁻¹ .s ⁻¹)
CO	Hb	
1,50	2,50	1,05
2,50	2,50	1,75
2,50	4,00	2,80

Hãy tính tốc độ phản ứng khi nồng độ CO là 1,30; Hb là 3,20 (đều theo μmol.l⁻¹) tại 20°C

2. Người ta nung nóng đến 800°C một bình chân không thể tích 1 lít chứa 10,0 gam canxi cacbonat và 5,6 gam canxi oxit. Hãy tính số mol khí cacbonic có trong bình. Muốn cho lượng canxi cacbonat ban đầu phân hủy hết thì thể tích tối thiểu của bình phải bằng bao nhiêu? Biết tại nhiệt độ đó khí CO₂ trong bình có áp suất là 0,903 atm .

BÀI GIẢI:

1. a) Trước hết ta phải xác định được bậc của phản ứng.

- Kí hiệu bậc riêng phần của phản ứng theo chất Hb là x, theo CO là y, ta có phương trình động học (định luật tốc độ) của phản ứng:

$$v_{\text{pur}} = k C_{\text{Hb}}^x C_{\text{CO}}^y \quad (1)$$

- Theo định nghĩa, ta có thể biểu thị tốc độ phản ứng trên theo tốc độ phân hủy Hb, nghĩa là $v_{\text{pur}} = 1/4 v_{\text{phân hủy Hb}}$ (2).

Ghi chú : Vì đã ghi rõ " tốc độ phân hủy Hb" nên không cần dùng dấu -

Vậy ta có liên hệ: $v_{\text{pur}} = 1/4 v_{\text{phân hủy Hb}} = k C_{\text{Hb}}^x C_{\text{CO}}^y$ (3) .

- Theo thứ tự trên xuống ta ghi số các số liệu thí nghiệm thu được là

Thí nghiệm số	Nồng độ (μmol. l ⁻¹)		Tốc độ phân hủy Hb (μmol. l ⁻¹ .s ⁻¹)
	CO	Hb	
1	1,50	2,50	1,05
2	2,50	2,50	1,75
3	2,50	4,00	2,80

Ta xét các tỉ số tốc độ phản ứng để xác định x và y trong phương trình (3):

$$* \quad v_2/v_1 = (2,50/2,50)^x (2,50/1,50)^y = 1 \times (1,67)^y = 1,75/1,05$$

$$(1,67)^y = 1,67 \longrightarrow y = 1 .$$

$$* \quad v_3/v_2 = (4,00/2,50)^x (2,50/2,50)^y = 2,80/1,75 ;$$

$$(1,60)^x = 1,60 \longrightarrow x = 1 .$$

Do đó phương trình động học (định luật tốc độ) của phản ứng:

$$v_p = k C_{\text{Hb}} C_{\text{CO}} \quad (4)$$

Để tính hằng số tốc độ phản ứng k , từ (4) ta có:

$$k = v_p / C_{\text{Hb}} C_{\text{CO}} \quad (5)$$

Tính giá trị k trung bình từ 3 thí nghiệm ở bảng trên, hoặc lấy số liệu của 1 trong 3 thí nghiệm ở bảng trên, chẳng hạn lấy số liệu của thí nghiệm số 1 đưa vào phương trình (5), ta tính được k :

$$k = \frac{1,05}{4 \times 2,50 \times 1,50} = 0,07 \text{ (}\mu\text{mol. l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$$

b) Đưa giá trị của k vừa tính được, nồng độ các chất mà đề bài đã cho vào phương trình (4) để tính v_{pr} :

$$v_{\text{pr}} = 0,07 \times 1,30 \times 3,20 = 0,2912 \text{ (}\mu\text{mol. l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$$

2. a) Với điều kiện đã cho trong bình có phản ứng:



Trong bình chỉ có khí CO_2 . Giả thiết đó là khí lý tưởng, ta có:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{0,903 \times 1,0}{0,082054 \times 1073,15} = 0,01 \text{ (mol)}. \text{ Vậy } n_{\text{CO}_2} = 0,01 \text{ mol.}$$

Nhận xét:

Theo đề bài, lượng CaCO_3 cho vào bình chân không là:

$$n_{\text{CaCO}_3} = \frac{10}{100} = 0,1 \text{ mol}$$

Lượng CaCO_3 đã bị phân tích chỉ là 0,01 mol.

Sự có mặt của 5,6 gam CaO và lượng CaCO_3 còn lại không ảnh hưởng tới kết quả tính vì các chất này ở trạng thái rắn chiếm thể tích không đáng kể.

b) Giả thiết lượng CaCO_3 cho vào bình chân không bị phân tích hết áp suất khí CO_2 vẫn là 0,903 atm (vì phản ứng (*) đạt tới cân bằng hoá học).

Do đó:

$$V_{\text{min}} = n RT / P = 0,1 \times 0,082054 \times 1073,15 / 0,903 = 9,75 \text{ (lít)}$$

KỶ THI CHON HSG QUỐC GIA NĂM 2005 (Bảng A):

Người ta thực hiện phản ứng $2 \text{NO}_2 \text{ (k)} + \text{F}_2 \text{ (k)} \longrightarrow 2 \text{NO}_2\text{F} \text{ (k)}$ trong một bình kín có thể tích V (có thể thay đổi thể tích của bình bằng một pittông). p suất ban đầu của NO_2 bằng 0,5 atm, còn của F_2 bằng 1,5 atm. Trong các điều kiện đó tốc độ đầu $v_0 = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

1. Nếu thực hiện phản ứng trên ở cùng nhiệt độ với cùng những lượng ban đầu của chất phản ứng nhưng thêm một khí trơ vào bình đó để thể tích thành $2V$, còn áp suất tổng quát vẫn bằng 2 atm, thì tốc độ đầu bằng $8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Kết quả này có cho phép thiết lập phương trình động học (biểu thức tốc độ) của phản ứng hay không?

2. Người ta lại thực hiện phản ứng trên ở cùng điều kiện nhiệt độ và cùng những lượng NO_2 , F_2 và khí trơ như ở (1) nhưng giảm thể tích xuống bằng $0,5V$. Tính giá trị của tốc độ đầu v_0 .

3. Nếu thay cho việc thêm khí trơ, người ta thêm NO_2 vào đó cho áp suất tổng quát bằng 4 atm và thể tích bằng V thì tốc độ đầu $v_0 = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Kết quả này cho phép kết luận như thế nào về phương trình động học của phản ứng?

4. Dự đoán cơ chế của phản ứng.

BÀI GIẢI:

1. □ thí nghiệm 2, sau khi thêm khí trơ để cho thể tích tăng gấp đôi thì P_{NO_2} và P_{F_2} đều giảm 2 lần so với thí nghiệm 1, nghĩa là nồng độ của chúng cũng giảm đi 2 lần (vì $P_A = C_A \cdot RT$), còn tốc độ đầu của phản ứng giảm 4 lần. Từ đây, chỉ có thể kết luận bậc của phản ứng là 2.

Phương trình động học có thể có các dạng sau đây:

$$v = k [NO_2] [F_2] \text{ (a) }, v = k [NO_2]^2 \text{ (b) }, v = k [F_2]^2 \text{ (c)}$$

2. □ thí nghiệm 3, $P(NO_2)$ và $P(F_2)$ đều tăng gấp đôi so với thí nghiệm 1. Cũng lập luận như trên, ta thấy tốc độ đầu của phản ứng ở thí nghiệm 3 phải bằng 4 lần tốc độ đầu của phản ứng ở thí nghiệm 1.

$$v_0 = 3,2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \times 4 = 1,28 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

3. □ thí nghiệm 4, P_{F_2} không đổi, $P_{NO_2} = 4 \text{ atm} - 1,5 \text{ atm} = 2,5 \text{ atm}$. P_{NO_2} tăng 5 lần so với thí nghiệm 1, còn tốc độ đầu của phản ứng tăng 5 lần. Vậy phương trình động học của phản ứng là:

$$v = k [NO_2] [F_2]$$

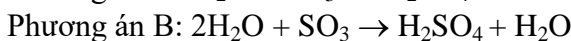
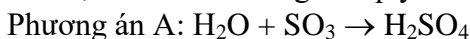
4. Căn cứ vào phương trình động học của phản ứng, cơ chế phản ứng có thể là:



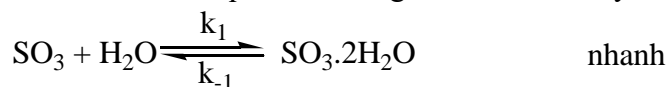
OLYMPIC HÈA HỌC QUỐC TẾ:

KỶ THI OLYMPIC HÈA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 29:

Giáo sư Molina ở viện công nghệ Massachusetts đã đoạt giải Nobel hóa học năm 1995 vì công trình nghiên cứu hóa học khí quyển. Một phản ứng mà ông nghiên cứu chi tiết là phản ứng xảy ra trong mưa axit đã tạo ra H_2SO_4 trong khí quyển. Ông đề nghị hai phản ứng tỉ lượng có thể có:



Phương án A được hiểu như là cơ chế trực tiếp một giai đoạn, trong khi đó phương án B được hiểu như tiến hành theo quá trình hai giai đoạn dưới đây:



($SO_3 \cdot 2H_2O$ là một phức bền nhờ liên kết hydro và $k_2 \ll k_1$ hay k_{-1})

- 1) Dự đoán bậc phản ứng cho các phương án A và Phương án B.
- 2) Áp dụng nguyên lý trạng thái dừng, hãy đưa ra một định luật về tốc độ phản ứng và từ đó tính bậc phản ứng của cơ chế hai giai đoạn cho phương án B.
- 3) Các phương pháp hóa học lượng tử gần đây chỉ ra rằng năng lượng hoạt hoá của phản ứng cho cả hai phương án là: $E_A = +83,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ và $E_B = -20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Hãy cho biết biểu thức Arrhenius cho mỗi phương án và dự đoán sự phụ thuộc nhiệt độ của hằng số tốc độ của mỗi phương án.

- 4) Hướng đề nghị nào chiếm ưu thế trong thượng tầng khí quyển (T=175K), khi dựa trên năng lượng hoạt hóa cho ở câu 3 và kiến thức đã có về phương trình Arrhenius?

BÀI GIẢI:

1) Phương án A:
$$\frac{d[H_2SO_4]}{dt} = k[H_2O][SO_3]$$

Tổng các số mũ lũy thừa cho kết quả là quá trình bậc hai:

Phương án B:
$$\frac{d[H_2SO_4]}{dt} = k[H_2O]^2[SO_3]$$

Tổng các số mũ lũy thừa cho kết quả là quá trình bậc ba.

- 2) Sự phỏng định trạng thái dừng dẫn đến:

Luật tốc độ phản ứng ở đây tương tự như trong phản ứng xúc tác enzym tiến hành qua giai đoạn liên kết thuận nghịch rất nhanh, tiếp theo sau là một quá trình phản ứng chậm.

$$\frac{d[SO_3 \cdot 2H_2O]}{dt} = k_1[SO_3][H_2O]^2 - k_{-1}[SO_3 \cdot 2H_2O] - k_2[SO_3 \cdot 2H_2O] = 0$$

Như vậy: $k_{-1}[SO_3 \cdot 2H_2O] + k_2[SO_3 \cdot 2H_2O] = k_1[SO_3][H_2O]^2$

Và do đó: $[SO_3 \cdot 2H_2O] = \frac{k_1[SO_3][H_2O]^2}{k_{-1} + k_2}$

Cũng có: $\frac{d[H_2SO_4]}{dt} = k_2[SO_3 \cdot 2H_2O]$ và thay thế từ các kết quả trên ta được:

$$\frac{d[H_2SO_4]}{dt} = k_2[SO_3 \cdot 2H_2O] = \frac{k_1 k_2 [SO_3][H_2O]^2}{k_{-1} + k_2}$$

Tuy nhiên vì $k_2 \ll k_{-1}$ nên phương trình trên sẽ được đơn giản hoá:

$$\frac{d[H_2SO_4]}{dt} = k_2[SO_3 \cdot 2H_2O] = \frac{k_1 k_2 [SO_3][H_2O]^2}{k_{-1} + k_2} = K_{eq} \cdot k_2 [SO_3][H_2O]^2.$$

Cũng là bậc 3.

- 3) Biết biểu thức Arrhenius là $k = Ae^{-E/RT}$

+ Với phương án A: $k = Ae^{-E(A)/RT} = Ae^{-80/RT}$ tăng theo nhiệt độ

+ Với phương án B, chỉ có giai đoạn chậm là quan trọng để quyết định sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng theo nhiệt độ. Giai đoạn tạo phức rất bền sẽ giúp giải thích năng lượng hoạt hóa âm.

với phương án B: $k = Ae^{-E(B)/RT} = Ae^{-20/RT}$ giảm theo nhiệt độ

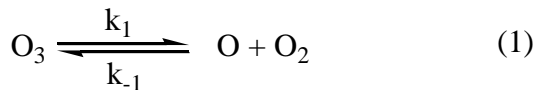
- 4) Giả thiết rằng các yếu tố của lũy thừa là có thể so sánh được trong biên độ thông thường, phản ứng sẽ nhanh hơn ở nhiệt độ thấp tại thượng tầng khí quyển và sự phụ thuộc nhiệt độ giảm nêu trên và như vậy Phương án B phải hiện thực. Để giải thích phương án B tham gia đáng kể vào hằng số tốc độ phản ứng là vô lí và có thể giúp cân nhắc để lựa chọn các khả năng. Để giải thích phương án A có bao hàm xác suất va chạm có vẻ hợp lý nhưng không được coi như một yếu tố quyết định - thật ra tình huống này là do năng lượng kích hoạt âm của phản ứng.

KỶ THI OLYMPIC HẸA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 37:

Ozon (O₃) là một dạng thù hình của oxy. Nó là một thành phần tự nhiên của tầng bình lưu là tầng có tác dụng như một cái khiên chắn trái đất khỏi tác dụng phá hủy của tia tử ngoại. Khi hấp thụ bức xạ trong vùng này thì ozon bị chuyển hoá thành oxy.

Phương trình phản ứng phân hủy ozon: $2O_3 \rightarrow 3O_2$.

Một trong số các cơ chế đề nghị có thể được biểu diễn như sau:



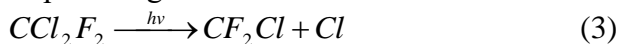
Với k_1 , k_{-1} và k_2 là các hằng số tốc độ.

- Dựa vào cơ chế trên viết phương trình tốc độ hình thành (hay tốc độ tiêu thụ) O_3 , O_2 và O ở thời điểm t dạng vi phân, giả sử bước 2 của cơ chế là không thuận nghịch.
- Ta có thể nhận được phương trình động học có dạng đơn giản hơn bằng cách lập các tính chất thích hợp. Giả sử rằng nồng độ của O tiến đến cân bằng rất nhanh nên nồng độ của nó có thể gán cho giá trị là hằng số cân bằng của phản ứng (1). Bước thứ hai là bước xác định tốc độ phản ứng. Dưới các điều kiện gần đúng của cân bằng đã thiết lập trên hãy viết phương trình tốc độ tiêu thụ O_3 (dạng vi phân) phụ thuộc vào nồng độ O_2 và O .
- Một phương pháp gần đúng thông dụng hơn là giả sử tốc độ phản ứng hình thành oxy nguyên tử là một hằng số (trạng thái dừng). Ở điều kiện này thì $d[\text{O}]/dt = 0$. Hãy chứng minh phương trình tốc độ

phản ứng là:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{2k_1k_2[\text{O}_3]^2}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]}$$

Một cách khác làm phân hủy ozon ở trên tầng cao của khí quyển được xúc tác bởi Freon. Khi đưa CCl_2F_2 (Freon – 12) lên tầng cao của khí quyển thì tia tử ngoại sẽ quang phân CCl_2F_2 thành nguyên tử Cl theo phản ứng:



- Nguyên tử clo có thể đóng vai trò như là một chất xúc tác trong phản ứng phân hủy ozon. Giai đoạn chậm đầu tiên của phản ứng phân hủy ozon dưới tác dụng của xúc tác clo là: $\text{Cl}_{(k)} + \text{O}_3_{(k)} \rightarrow \text{ClO}_{(k)} + \text{O}_2_{(k)}$. Giả sử cơ chế gồm hai bước, hãy viết bước thứ hai của cơ chế.
- Năng lượng hoạt hóa của phản ứng phân hủy ozon dưới tác dụng của xúc tác clo là $2,1\text{kJ/mol}$ trong khi không có xúc tác thì năng lượng hoạt hoá là 14kJ/mol . Tính tỉ số $k_{\text{xúc tác}}/k_{\text{không xúc tác}}$ ở 25°C . Giả sử thừa số tần số A là như nhau đối với mỗi phản ứng.

BÀI GIẢI:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_1[\text{O}_3] - k_{-1}[\text{O}][\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3][\text{O}]$$

$$1. -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = -k_1[\text{O}_3] + k_{-1}[\text{O}][\text{O}_2] - 2k_2[\text{O}_3][\text{O}]$$

$$-\frac{d[\text{O}]}{dt} = -k_1[\text{O}_3] + k_{-1}[\text{O}][\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3][\text{O}]$$

- Hằng số cân bằng K được xác định bởi:

$$K = \frac{[O][O_2]}{[O_3]} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

$$[O] = \frac{k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2]}$$

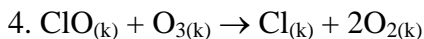
$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_2[O_3][O] = \frac{k_1 k_2 [O_3]^2}{k_{-1}[O_2]}$$

$$3. \quad -\frac{d[O]}{dt} = 0$$

$$-k_1[O_3] + k_{-1}[O][O_2] + k_2[O_3][O] = 0$$

Từ đó ta có được:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = 2k_2[O_3][O] = \frac{2k_1 k_2 [O_3]^2}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]}$$



5. Dựa vào phương trình: $k = A \exp(-E_a/RT)$

Ta rút ra được $k_{x1}/k_{không \text{ xúc tác}} = \exp[(14,0 - 2,1) \cdot 1000 / (8,314 \cdot 298)] = 122$

BÀI TẬP CHUẨN BỊ CHO KỲ THI OLYMPIC HÈ HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 30:

Một ống thủy tinh hàn kín, có gắn hai sợi tungsten (vonfram) cách nhau 5mm, chứa đầy không khí sạch và khô tại nhiệt độ và áp suất chuẩn. Phóng điện giữa hai sợi này. Vài phút sau khí trong ống nghiệm nhuộm màu nâu đặc trưng.

- a) Tiêu phân nào gây nên sự biến đổi màu quan sát được nêu trên?. Ước lượng giới hạn nồng độ lớn nhất trong ống thủy tinh.
- b) Màu nâu tương tự cũng thấy xuất hiện khi oxy và nitơ (II) oxit gặp nhau trong bầu thủy tinh chân không. Viết phương trình phản ứng xảy ra trong bầu thủy tinh.

c) Từ các thí nghiệm ở 25°C có các số đo sau:

[NO] (mol.L ⁻¹)	[O ₂] (mol.L ⁻¹)	Tốc độ đầu (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)
1,16.10 ⁻⁴	1,21.10 ⁻⁴	1,15.10 ⁻⁸
1,15.10 ⁻⁴	2,41.10 ⁻⁴	2,28.10 ⁻⁸
1,18.10 ⁻⁴	6,26.10 ⁻⁵	6,24.10 ⁻⁹
2,31.10 ⁻⁴	2,42.10 ⁻⁴	9,19.10 ⁻⁸
5,75.10 ⁻⁵	2,44.10 ⁻⁵	5,78.10 ⁻⁹

- (i) Xác định bậc phản ứng theo O₂, theo NO và bậc phản ứng chung.
- (ii) Xác định hằng số phản ứng tại 298°K.

BÀI GIẢI:

- a) Màu là do nitơ dioxit NO₂. Vì không khí có 78% N₂ và 21% O₂. oxy là tác nhân bị giới hạn (thiếu): Nếu O₂ chuyển hết thành NO₂ (hầu như không thể) nồng độ của nitơ dioxit sẽ bằng:
 $[NO_2] = 0,21/22,414 = 9,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
- b) $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$

- c) (i). Bậc của NO và O₂ được tính nhờ các trị số thí nghiệm trong đó nồng độ của một trong các chất được giữ không đổi (như [NO] được coi như không đổi trong các thí nghiệm #1, 2 & 3. trong khi [O₂] lại không đổi trong các thí nghiệm #2, 4, 5)

Bậc đối với NO:

Thấy tốc độ thay đổi theo [NO]²

→ Vậy phản ứng là bậc 2 theo NO

Thí nghiệm	Tỉ lệ [NO]	Tỉ lệ tốc độ đầu
#4 : #2	2,01	4,03
#4 : #5	4,02	15,9
#2 : #5	2,00	3,95

Bậc đối với O₂:

Thí nghiệm	Tỉ lệ [NO]	Tỉ lệ tốc độ đầu
#2 : #1	1,99	1,98
#2 : #3	3,85	3,65
#1 : #3	1,93	1,84

Tốc độ biến đổi hiển nhiên là theo [O₂]: phản ứng là bậc 1 theo O₂ vì thế bậc chung là 3

- (ii). Biểu thức tính tốc độ phản ứng:

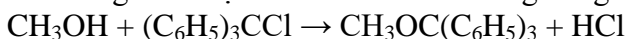
$$v = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2] \text{ nên } k = v/[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

Từ các thí nghiệm khác nhau ta tính được

$$k_{tb} = 7,13 \cdot 10^3 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

BÀI TẬP CHUẨN BỊ CHO KỲ THI OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 31:

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:

	Nồng độ đầu			Δt	Nồng độ cuối
	[A] _o	[B] _o	[C] _o		
(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

- (i) Luật nào của tốc độ phản ứng phù hợp với các số liệu trên:
 (ii) Hãy biểu diễn giá trị trung bình của hằng số tốc độ theo giây và đơn vị nồng độ mol.

BÀI GIẢI:

- (i) Tốc độ trung bình ban đầu (M⁻¹phút⁻¹)

$$0,00330/25,0 = 0,000132$$

$$0,00390/15,0 = 0,000260$$

$$0,00770/7,50 = 0,00103$$

Khi (B) tăng gấp đôi, tốc độ phản ứng tăng gấp đôi, nên phản ứng là bậc một theo B. Khi [A] gấp đôi, tốc độ phản ứng gấp bốn nên phản ứng là bậc hai theo A.

$$v = k[\text{A}]^2[\text{B}]$$

- (ii) Lần 1: k = 0,264

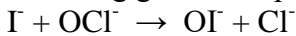
Lần 2: k = 0,260

Lần 3: k = 0,258

$$k_{tb} = 0,26L^2 \text{mol}^{-2} \text{ph}^{-1} = 4,34 \cdot 10^{-3} L^2 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$$

BÀI TẬP CHUẨN BỊ CHO KỶ THI OLYMPIC HÈA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 31:

Phản ứng giữa ion hipoclorit và ioda trong dung dịch bazơ diễn ra như sau:

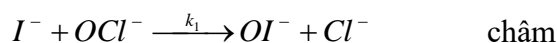


Với phương trình tốc độ phản ứng thực nghiệm được cho dưới đây:

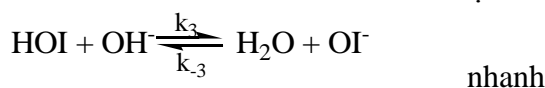
$$v = k \frac{[I^-][OCl^-]}{[OH^-]}$$

Ba kiểu cơ chế phản ứng có thể có được nêu dưới đây:

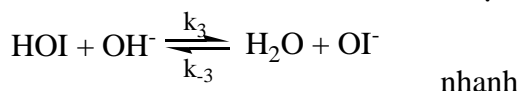
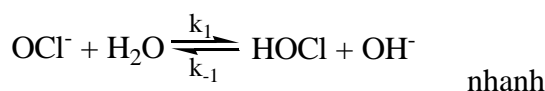
Cơ chế I:



Cơ chế II:



Cơ chế III:



- (ii) Cơ chế nào nêu trên là thích hợp nhất với tính chất động học quan sát được bằng cách áp dụng cách tính gần đúng trạng thái bền?
- (iii) Hãy tính hằng số tốc độ, thừa số tần số và năng lượng hoạt hoá của phản ứng chung, phù hợp với cơ chế ở câu (i).
- (iv) Phản ứng trong dung dịch đệm có bậc là bao nhiêu?
- (v) Hãy chứng tỏ rằng ion hidroni xúc tác cho phản ứng trên.
- (vi) Hãy chứng tỏ rằng hằng số tốc độ xúc tác trong câu (iv) tùy thuộc pH.

BÀI GIẢI:

(i) Cơ chế phản ứng I: $v = k_1[OCl^-][I^-]$

Cơ chế phản ứng II:

$$v = k_2[HOCl][I^-] \quad \text{(chậm) (1)}$$

$$\text{Phỏng định trạng thái bền: } v = 0 = k_1[OCl^-] - k_2[HOCl][I^-]$$

$$[HOCl] = k_1[OCl^-]/k_2[I^-] \quad \text{(2)}$$

$$(2) \text{ và (1): } v = \frac{d[HOCl]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [OCl^-][I^-]}{k_2 [I^-]} = k_1 [OCl^-] \quad \text{(3)}$$

Cơ chế phản ứng III:

Áp dụng nguyên lý phỏng định trạng thái bền ta thu được biểu thức:

$$v = \frac{k_1 k_2 [OCl^-][I^-]}{k_{-1}[OH^-] + k_2[I^-]} \quad (4)$$

nếu $k_2 \ll k_{-1}$

$$v = \frac{k_1 k_2 [OCl^-][I^-]}{k_{-1}[OH^-]} \quad (5)$$

Nếu $k_2 \gg k_{-1}$ thì $v = k_1[OCl^-]$ (6)

Vì vậy cơ chế phản ứng III là thích hợp nhất với tính chất động học quan sát được khi $k_2 \ll k_{-1}$.

(ii) Với cơ chế III:

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$$

$$E_a = E_{a1} + E_{a2} - E_{a-1}$$

$$A = \frac{A_1 A_2}{A_{-1}}$$

(iii) Trong dung dịch đậm, $[OH^-]$ không đổi và $v = k[OCl^-][I^-]$, nên phản ứng có bậc 2.

(iv) $K_w = [H_3O^+][OH^-]$; $[OH^-] = K_w/[H_3O^+]$

$$v = \frac{k[OCl^-][I^-]}{[OH^-]} = \frac{k}{K_w}[OCl^-][I^-][H_3O^+]$$

(v) $v = \frac{k}{K_w}[OCl^-][I^-][H_3O^+]$

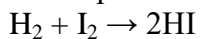
$$v = k_{xt}[OCl^-][I^-]$$

$$k_{xt} = \frac{k}{K_w}[H_3O^+]$$

$$\lg k_{xt} = \lg \frac{k}{K_w} - pH$$

BÀI TẬP CHUẨN BỊ CHO KỲ THI OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 33:

Định luật về tốc độ phản ứng của một phản ứng hóa học có thể xuất hiện từ một vài cơ chế khác nhau. Đối với phản ứng:

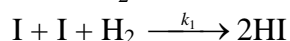


Biểu thức tốc độ phản ứng nhận được là:

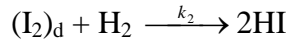
$$-\frac{d[H_2]}{dt} = k[H_2][I_2]$$

Trong một thời gian dài nhiều người cho rằng phản ứng này xảy ra theo phương trình trên nhưng thực ra đó là phản ứng có bản lưỡng phân tử. Nó bây giờ được xem như xảy ra theo nhiều cơ chế cạnh tranh. Dưới ảnh hưởng của nhiệt độ xác định thì người ta giả thiết hai cơ chế sau:

(1) $I_2 = 2I$ Hằng số cân bằng K



(2) $I_2 = (I_2)_d$ Hằng số cân bằng K'



Với $(I_2)_d$ là trạng thái phân li của I_2 . Bước đầu tiên của cả hai cơ chế xảy ra nhanh còn bước thứ hai xảy ra chậm.

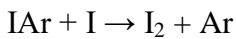
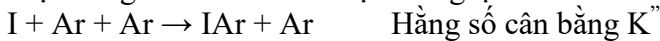
- a) Chứng minh cả hai cơ chế trên đều dẫn đến biểu thức tốc độ phản ứng đã biết.
 b) Giá trị của hằng số tốc độ k của phản ứng ở các nhiệt độ khác nhau cho ở bảng:

T(K)	$K(L.mol^{-1}.s^{-1})$
373,15	$8,74.10^{-15}$
473,15	$9,53.10^{-10}$

- i) Tính năng lượng hoạt hóa E_a
 ii) Năng lượng phân li của I_2 là $151 kJ.mol^{-1}$. Giải thích tại sao bước thứ hai của mỗi cơ chế quyết định tốc độ phản ứng.
 c) Biến thiên nội năng của phản ứng $\Delta U = -8,2kJ.mol^{-1}$. Xác định năng lượng hoạt hóa của phản ứng nghịch.
 d) Năng lượng hoạt hóa của phản ứng có thể âm. Một ví dụ là sự kết hợp của $I_{(k)}$ trong khí quyển argon.



Một trong số các cơ chế được đề nghị là:



Với IAr là một tiểu phân rất kém bền

Cho biết rằng giai đoạn hai quyết định tốc độ phản ứng. Hãy viết biểu thức tốc độ của phản ứng trên.

BÀI GIẢI:

- a) Đối với cơ chế 1:

$$\frac{1}{2} \frac{d[HI]}{dt} = k_1 [I]^2 [H_2]$$

Bước (1) là bước nhanh có hằng số cân bằng được tính từ biểu thức:

$$K = \frac{[I]^2}{[I_2]}$$

$$\frac{d[HI]}{dt} = 2k_1 K [I_2] [H_2] = k [I_2] [H_2]$$

Đối với cơ chế (2):

$$\frac{1}{2} \frac{d[HI]}{dt} = k_2 [I_2]_d [H_2]$$

$$K' = \frac{[I_2]_d}{[I_2]}$$

$$\frac{d[HI]}{dt} = 2k_2 K' [I_2] [H_2] = k [I_2] [H_2]$$

Cả hai cơ chế đều phù hợp với phương trình tốc độ phản ứng ở đầu bài.

- b) i) $k = Ae^{-E_a/RT}$

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

Thay số vào ta tính được $E_a = 170 \text{kJ.mol}^{-1}$

- ii) Năng lượng hoạt hóa lớn hơn so với năng lượng phân ly của I_2 . Chính vì vậy bước 2 là bước quyết định tốc độ phản ứng.
- c) Năng lượng hoạt hóa của phản ứng nghịch được tính theo biểu thức:
 $E_a' = E_a - \Delta U = 178,2 \text{kJ.mol}^{-1}$

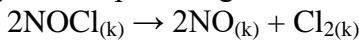
$$\frac{d[I_2]}{dt} = k_3 [IAr][I]$$

d)
$$K'' = \frac{[IAr][Ar]}{[I][Ar]^2}$$

$$\frac{d[I_2]}{dt} = K'' \cdot k_3 [I]^2 [Ar] = k [I]^2 [Ar]$$

BÀI TẬP CHUẨN BỊ CHO KỲ THI OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 34:

Nghiên cứu về động học của một phản ứng dẫn đến những thông tin quan trọng về chi tiết của một phản ứng hóa học. Sau đây sẽ xem xét sự hình thành NO và phản ứng của nó với oxy. Sự hình thành NO xảy ra theo phản ứng sau:

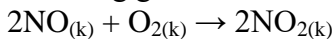


Hằng số tốc độ phản ứng cho ở bảng:

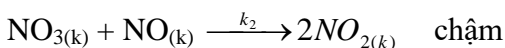
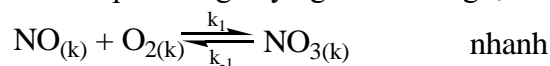
T(K)	K(L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)
300	2,6.10 ⁻⁸
400	4,9.10 ⁻⁴

Hằng số khí R = 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹

- 1) Áp dụng phương trình Arrhenius tính năng lượng hoạt hóa của phản ứng.
 Phản ứng giữa NO và O₂ xảy ra theo phương trình:



Đối với phản ứng này người ta đề nghị cơ chế như sau:



- i) Dựa vào cơ chế trên hãy viết biểu thức tốc độ phản ứng:

Thực nghiệm đã chứng minh rằng: $v = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$

- ii) Chọn câu trả lời đúng:

- Cơ chế đã cho là sai.
- Cơ chế đã cho là đúng
- Chưa đủ cơ sở để kết luận

BÀI GIẢI:

- 1) Phương trình Arrhenius có dạng: $\lg k = \lg A - E_a/2,3RT$

Ta có:

$$\lg k_1 = \lg A - E_a/2,3RT_1 \quad (1)$$

$$\lg k_2 = \lg A - E_a/2,3RT_2 \quad (2)$$

Trừ (1) cho (2) ta được:

$$\lg k_1 - \lg k_2 = -\frac{E_a}{2,3R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Rightarrow E_a = -2,3R \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \lg \frac{k_1}{k_2}$$

Thay số vào ta tính được $E_a = 98,225 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- 2) Giai đoạn chậm quyết định tốc độ, đó là giai đoạn thứ hai:

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_2 [\text{NO}_3][\text{NO}]$$

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{NO}_3]}{[\text{NO}][\text{O}_2]} \Rightarrow [\text{NO}_3] = K[\text{NO}][\text{O}_2]$$

Thay biểu thức của $[\text{NO}_3]$ vào biểu thức tốc độ phản ứng ta thu được: $v = k_2 \cdot K[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$

- 3) Câu b đúng.

BÀI TẬP CHUẨN BỊ CHO KỲ THI OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 34.

Phản ứng xúc tác enzym đóng vai trò quan trọng trong hóa học. Động học phân tích các phản ứng đó để có thể hiểu rõ hơn vai trò của enzym. Phản ứng xúc tác enzym của hai chất A và B với enzym E có thể được miêu tả bởi các phương trình từ (1) – (5)

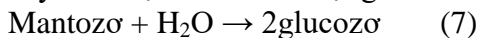
- (1) $\text{E} + \text{A} \rightleftharpoons \text{EA} \quad K_A$
 (2) $\text{E} + \text{B} \rightleftharpoons \text{EB} \quad K_B$
 (3) $\text{EB} + \text{A} \rightleftharpoons \text{EAB} \quad K'_A$
 (4) $\text{EA} + \text{B} \rightleftharpoons \text{EAB} \quad K'_B$
 (5) $\text{EAB} \rightarrow \text{sản phẩm} \quad v = k[\text{EAB}]$

Khi hằng số tốc độ phản ứng nhỏ thì cân bằng (1)–(4) chuyển dịch dựa vào phản ứng (5). Điều này dẫn đến biểu thức (6) với v_{\max} là vận tốc tối đa của phản ứng, điều này xảy ra khi enzym bị phân chia bởi chất phản ứng (tất cả các enzym đều liên kết với A và B)

$$v = \frac{v_{\max}}{1 + \frac{K_A}{[A]} + \frac{K_B}{[B]} + K_A K'_B \frac{[A][B]}{[A][B]}} \quad (6)$$

- 1) Viết biểu thức các hằng số cân bằng

Xét phản ứng thủy phân mantozơ dưới tác dụng của enzym α -glucozidaza. Phản ứng này cho hiệu suất toàn lượng.



Mantozơ thường có nồng độ dao động từ 10^{-4} đến 10^{-1}M . Nước là dung môi ($[\text{H}_2\text{O}] = 55,6 \text{M}$). Biểu thức (6) có thể được đơn giản hơn do $[\text{B}]$ không đổi

- 2) Hãy đưa ra phương trình đơn giản hơn

- 3) a) Đơn giản hóa phương trình Michaelis – Menten khi ta giả sử

$$[\text{A}] \rightarrow 0$$

- b) Bậc của phản ứng khi ta giả sử $[\text{A}] \rightarrow 0$ là bao nhiêu?

- 4) a) Đơn giản hóa phương trình Michaelis – Menten khi ta giả sử

$$[\text{A}] \rightarrow \infty$$

- b) Bậc của phản ứng khi ta giả sử $[\text{A}] \rightarrow \infty$ là bao nhiêu?

- 5) Hằng số K_A là đại lượng đo ái lực của enzym đối với chất phản ứng. Nếu K_A thấp thì ái lực của enzym đối với chất phản ứng cao hay thấp? . Tại thời điểm $[\text{A}] = K$ thì vận tốc phản ứng sẽ là bao nhiêu?

6) Phản ứng enzym phân có thể được ngăn chặn một cách mạnh mẽ khi ta thêm vào đó một chất ức chế I phản ứng với enzym theo phương trình: $E + I \rightleftharpoons EI$ (8) K_I

Đối với phản ứng xảy ra sự cạnh tranh giữa chất phản ứng và chất ức chế thì chất ức chế sẽ cạnh tranh với chất phản ứng về trung tâm liên kết của enzym, chính vì vậy phản ứng sẽ chậm lại nhưng tốc độ tối đa của sự rời đi không hề bị ảnh hưởng (leaving v_{max} unaffected). Trong phương trình Michaelis – Menten thì K_A được nhân lên bởi hệ số $(1 + [I]/K_I)$ (hệ số này bằng 1 khi $[I] = 0$ và rất lớn khi $[I] \rightarrow \infty$). Đối với các phản ứng không xảy ra sự cạnh tranh thì chất ức chế I sẽ không cạnh tranh với chất phản ứng A, K_A lúc này sẽ không đổi, v_{max} sẽ giảm xuống. Trong phương trình Michaelis-Menten v_{max} sẽ bị chia bởi hệ số $(1 + [I]/K_I)$. Khi ta nghiên cứu phản ứng thủy phân mantozơ bằng enzym α – glucozidaza ta thay mantozơ bằng p-nitrophenyl- α -D-glucozit (PNPG). Chất p-nitrophenol sinh ra được xác định bằng phương pháp trắc quang. Từ thí nghiệm người ta rút ra được: PNPG được sử dụng trong sự có mặt của mantozơ để xác định hoạt tính của enzym glucozidaza.

Phát biểu nào sau đây đúng:

- Mantozơ không ảnh hưởng đến tốc độ hình thành p-nitrophenol.
- Mantozơ là chất ức chế cạnh tranh
- Mantozơ là chất ức chế không cạnh tranh.

BÀI GIẢI:

$$1) K_A = [E][A]/[EA]$$

$$K_B = [E][B]/[EB]$$

$$K_{A'} = [EB][A]/[EAB]$$

$$K_{B'} = [EA][B]/[EAB]$$

$$2) v = \frac{v_{max}}{1 + \frac{K_A}{[A]}}$$

3) Nếu $[A] \rightarrow 0$ thì $K_A/[A] \gg 1$ và $v = v_{max} \cdot [A]/K_A$. Biểu thức này phù hợp với định luật tốc độ phản ứng bậc 1

- Nếu $[A] \rightarrow \infty$ thì $K_A/[A] \ll 1$ và $v = v_{max}$. Điều này phù hợp với định luật tốc độ phản ứng bậc 0
- K_A thấp thì ái lực của enzym đối với chất phản ứng cao
 $v = 1/2 v_{max}$ khi $[A] = K_A$
- Câu b đúng.

BÀI TẬP CHUẨN BỊ CHO KỶ THI OLYMPIC QUỐC TẾ LẦN THỨ 34:

BP (bo photphua) là một chất dễ tạo thành một lớp vỏ bền bọc bên ngoài chất cần bảo vệ. Chính vì tính chất này nó là chất chống ăn mòn rất có giá trị. Nó được điều chế bằng cách cho bo tribromua phản ứng với photpho tribromua trong khí quyển hydro ở nhiệt độ cao ($>750^\circ\text{C}$)

1) Viết phản ứng xảy ra.

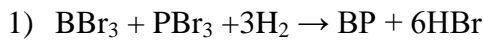
Tốc độ hình thành BP phụ thuộc vào nồng độ của các chất phản ứng ở 800°C cho ở bảng sau:

$[\text{BBr}_3]$ (mol.L ⁻¹)	$[\text{PBr}_3]$ (mol.L ⁻¹)	$[\text{H}_2]$ (mol.L ⁻¹)	v (mol.s ⁻¹)
$2,25 \cdot 10^{-6}$	$9,00 \cdot 10^{-6}$	0,070	$4,60 \cdot 10^{-8}$
$4,50 \cdot 10^{-6}$	$9,00 \cdot 10^{-6}$	0,070	$9,20 \cdot 10^{-8}$
$9,00 \cdot 10^{-6}$	$9,00 \cdot 10^{-6}$	0,070	$18,4 \cdot 10^{-8}$
$2,25 \cdot 10^{-6}$	$2,25 \cdot 10^{-6}$	0,070	$1,15 \cdot 10^{-8}$

$2,25 \cdot 10^{-6}$	$4,50 \cdot 10^{-6}$	0,070	$2,30 \cdot 10^{-8}$
$2,25 \cdot 10^{-6}$	$9,00 \cdot 10^{-6}$	0,035	$4,60 \cdot 10^{-8}$
$2,25 \cdot 10^{-6}$	$9,00 \cdot 10^{-6}$	0,070	$19,6 \cdot 10^{-8}$ (880°C)

- 2) Xác định bậc phản ứng hình thành BP và viết biểu thức tốc độ phản ứng.
- 3) Tính hằng số tốc độ ở 800°C và 880°C.
- 4) Tính năng lượng hoạt hóa của phản ứng.

BÀI GIẢI:



2) Bậc của phản ứng là 2

Biểu thức tốc độ phản ứng: $v = k[BBr_3][PBr_3]$

3) $k_{800} = 4,60 \cdot 10^{-8} / (2,25 \cdot 10^{-6} \cdot 9,00 \cdot 10^{-6}) = 2272 L^2 \cdot s^{-1} \cdot mol^{-1}$

$k_{880} = 19,60 \cdot 10^{-8} / (2,25 \cdot 10^{-6} \cdot 9,00 \cdot 10^{-6}) = 9679 L^2 \cdot s^{-1} \cdot mol^{-1}$

4) Phương trình Arrhenius có dạng: $lgk = lgA - E_a / 2,3RT$

Ta có:

$lgk_1 = lgA - E_a / 2,3RT_1$ (1)

$lgk_2 = lgA - E_a / 2,3RT_2$ (2)

Trừ (1) cho (2) ta được:

$$lg k_1 - lg k_2 = -\frac{E_a}{2,3R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Rightarrow E_a = -2,3R \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) lg \frac{k_1}{k_2}$$

Thay số vào ta tính được $E_a = 186 kJ \cdot mol^{-1}$.

BÀI TẬP CHUẨN BỊ CHO KỲ THI HẸA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 35:

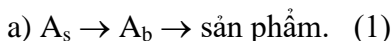
Sự hấp thụ của một dược chất do chất hữu cơ gây ra thường dẫn đến những quá trình động học đơn giản mặc dù cơ chế của những quá trình này hết sức phức tạp. Sau đây ta sẽ xét quá trình hấp thụ dược chất ở trong dạ dày sau khi uống thuốc.

Gọi $[A]_s$ là nồng độ của dược chất trong dạ dày và giả thiết rằng tốc độ của quá trình hòa tan nó vào trong máu phụ thuộc bậc nhất vào $[A]_s$. Cũng giả thiết rằng tốc độ chuyển hóa hay loại nó ra khỏi máu tỉ lệ với nồng độ của nó trong máu $[A]_b$.

a) Viết phương trình biểu thị $d[A]_b/dt$.

b) Sau 1 giờ 75% $[A]_s$ được loại ra khỏi dạ dày. Tính lượng $[A]_s$ còn ở lại trong dạ dày (%) sau 2 giờ uống thuốc.

BÀI GIẢI:



$$-\frac{d[A]_s}{dt} = k_1[A]_s \quad (2)$$

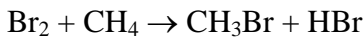
Giải phương trình vi phân (2) ta thu được biểu thức $[A]_s = [A]_0 \exp(-k_1 t)$ với $[A]_0$ là nồng độ của dược phẩm ở thời điểm $t = 0$.

b) $\frac{[A]_o - [A]_s}{[A]_o} = 0,75 \Rightarrow \frac{[A]_s}{[A]_o} = 0,25 = \frac{1}{4}$. Như vậy $\frac{1}{4}$ lượng ban đầu sẽ còn lại sau 1 giờ. $(1/4)^2 =$

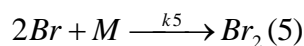
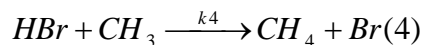
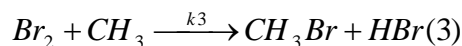
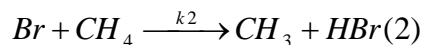
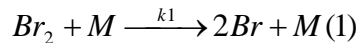
$1/16 = 0,625$ sẽ còn lại sau 2 giờ tương ứng với 4 thời gian bán hủy. Vậy 6,25% $[A]_s$ sẽ còn lại sau 2 giờ.

BÀI TẬP CHUẨN BỊ CHO KỲ THI OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 35.

Phản ứng giữa brom và metan được biểu thị bởi phương trình sau:



Cơ chế của quá trình như sau:



M đại diện cho phân tử bất kỳ có trong hỗn hợp phản ứng (trừ CH_4 và Br_2), k_3 và k_4 có cùng độ lớn

- Ở cơ chế trên có xuất hiện một số phân tử không bền vững như các gốc tự do CH_3 và Br . Các phân tử này phản ứng ngay khi vừa mới sinh ra nên nồng độ của chúng rất nhỏ so với các phân tử khác. Do có đời sống ngắn nên nồng độ của chúng được xem như một hằng số (tức là $d[CH_3]/dt = 0$ và $d[Br]/dt = 0$). Đây được gọi là “trạng thái dừng” của các gốc CH_3 và Br . Tìm biểu thức thể hiện tốc độ tạo thành CH_3Br phụ thuộc vào các chất bền vững có mặt trong phản ứng và các hằng số k_1, k_2, k_3, k_4, k_5 .
- Biểu thức tốc độ phản ứng vừa mới tìm được có thể đơn giản hoá khi chúng ta xem xét tiến trình phản ứng. Ba biểu thức dưới đây cho biết vận tốc phản ứng lúc bắt đầu phản ứng, lúc ở trạng thái dừng của CH_3 và Br và ở điểm gần kết thúc phản ứng. Hãy cho biết các biểu thức (I), (II), (III) ứng với trạng thái nào?

$$v = \frac{k_1^{1/2} \cdot k_2}{k_5^{1/2}} \cdot \frac{[Br_2]^{1/2} \cdot [CH_4]}{k_4 [HBr] + 1} \quad (I)$$

$$v' = \frac{k_1^{1/2} \cdot k_2}{k_5^{1/2}} \cdot [Br_2]^{1/2} [CH_4] \quad (II)$$

$$v'' = \frac{k_1^{1/2} \cdot k_2 \cdot k_3}{k_5^{1/2} \cdot k_4} \cdot \frac{[Br_2]^{3/2} [CH_4]}{[HBr]} \quad (III)$$

- Hãy xác định tỉ lệ $k_4[HBr]/k_3[Br_2]$ ở mỗi giai đoạn phản ứng.

BÀI GIẢI:

- Biểu thức thể hiện tốc độ hình thành CH_3Br được cho bởi phương trình sau:

$$v = + \frac{d[CH_3Br]}{dt} = k_3 [CH_3] [Br_2] \quad (1)$$

Áp dụng nguyên lý phỏng định trạng thái bền cho CH_3 và Br ta được:

$$\frac{d[CH_3]}{dt} = k_2 [Br][CH_4] - [CH_3](k_3 [Br_2] + k_4 [HBr]) = 0(2)$$

Từ phương

$$\frac{d[Br]}{dt} = 2k_1 [Br_2][M] - k_2 [Br][CH_4] + [CH_3](k_3 [Br_2] + k_4 [HBr]) - 2k_5 [Br]^2 [M] = 0(3)$$

trình (2) ta rút ra được:

$$[CH_3]_{st} = \frac{k_2 [Br][CH_4]}{k_3 [Br_2] + k_4 [HBr]} \quad (4)$$

Từ phương trình (3) và (4) ta rút ra được:

$$[Br]_{st} = \frac{k_1}{k_5} [Br_2]^{1/2} \quad (5)$$

Kết hợp các phương trình (1); (4); (5) vào các chất bền vững có mặt trong phản ứng và các hằng số bền k_1, k_2, k_3, k_4, k_5 ta thu được phương trình (6):

$$v = \frac{k_1^{1/2} \cdot k_2 \cdot [Br_2]^{1/2} [CH_4]}{k_5^{1/2} \cdot \frac{k_4 [HBr]}{k_3 [Br_2]} + 1} \quad (6)$$

2) Lúc bắt đầu phản ứng: (II)

Lúc ở trạng thái bền: (I)

Lúc gần kết thúc phản ứng: (III)

3) Lúc bắt đầu phản ứng: $[Br_2] \gg [HBr]$ và do $k_3 \approx k_4$ cho nên $k_3 [Br_2] \gg k_4 [HBr]$.

Chính vì vậy tỉ lệ: $k_4 [HBr] / k_3 [Br_2] \gg 1$

Lúc kết thúc phản ứng: $[Br_2] \ll [HBr]$ và do $k_3 \approx k_4$ cho nên $k_3 [Br_2] \ll k_4 [HBr]$.

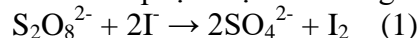
Chính vì vậy tỉ lệ: $k_4 [HBr] / k_3 [Br_2] \ll 1$.

BÀI TẬP CHUẨN BỊ CHO KỲ THI OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 36:

Ion peroxodisunfat là tác nhân oxy hóa mạnh nhất được biết mặc dù phản ứng của nó xảy ra rất chậm.

Ion peroxodisunfat có thể oxy hóa tất cả các ion halogenua (trừ ion florua) để tạo thành halogen phân tử.

Tốc độ đầu (r_0) của phản ứng tạo thành iot phụ thuộc vào nồng độ đầu của phản ứng sau ở 25°C:



Ta có bảng sau:

$C_0(S_2O_8^{2-})$ [mol.L ⁻¹]	$C_0(I^-)$ [mol.L ⁻¹]	r_0 [10 ⁻⁸ .mol.L ⁻¹ .s ⁻¹]
0,0001	0,010	1,1
0,0002	0,010	2,2
0,0002	0,005	1,1

2) Viết công thức của ion peroxodisunfat và xác định trạng thái oxy hóa của tất cả các nguyên tố.

3) Viết biểu thức tốc độ phản ứng (1)

4) Xác định bậc chung và bậc riêng phần của từng ion trong phản ứng (1)

5) Chứng minh rằng hằng số tốc độ phản ứng là $k=0,011L.mol^{-1}.s^{-1}$.

Năng lượng hoạt hóa của phản ứng đã cho $E_A = 42kJ.mol^{-1}$.

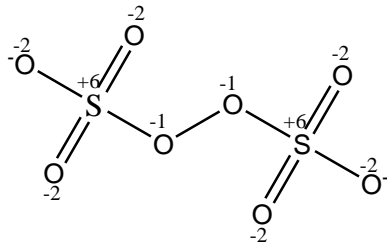
6) Xác định nhiệt độ (°C) mà ở đó hằng số tốc độ phản ứng tăng 10 lần.

Iot phản ứng ngay lập tức với ion thiosunfat sinh ra ion iodua.

- 7) Viết phương trình phản ứng.
- 8) Viết lại biểu thức tốc độ phản ứng cho phản ứng (1) trong điều kiện có dư ion thiosunfat so với ion peroxodisunfat và iodua trong dung dịch.

BÀI GIẢI:

1)



2) $r = k.C(S_2O_8^{2-}).C(I^-)$

3) **Bậc chung:** 2

Bậc riêng phần của $S_2O_8^{2-}$: 1

Bậc riêng phần của I^- : 1

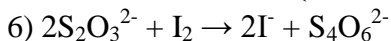
4) $k = \frac{r}{C(S_2O_8^{2-}).C(I^-)} = \frac{1,1 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}.s^{-1}}{0,1 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^2.L^{-2}} = 0,011 \text{ L.mol}^{-1}.s^{-1}$

5) Từ phương trình Arrhenius chúng ta có thể viết:

$$k_1 = A.e^{-\frac{E_a}{RT_1}}; k_2 = A.e^{-\frac{E_a}{RT_2}} \Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

Do $k_1/k_2 = 1/10$ nên điều này dẫn tới:

$$\ln \frac{1}{10} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Leftrightarrow \frac{1}{T_2} = \frac{R}{E_a} \cdot \ln \frac{1}{10} + \frac{1}{T_1} \Rightarrow T_2 = 345K \approx 72^\circ C$$



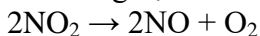
7) Cần phải lưu ý rằng nồng độ của ion iodua trong trường hợp này luôn không đổi bởi vì iot sinh ra phản ứng ngay lập tức với ion thiosunfat để tạo thành iot. Chính vì vậy phản ứng này sẽ là phản ứng giả bậc 1 và có phương trình tốc độ phản ứng sẽ là:

$$r = k'.C(S_2O_8^{2-})$$

k' ở trong trường hợp này hoàn toàn khác k ở các câu hỏi từ 2-5 do nó bao hàm cả sự giả bão hòa nồng độ của ion iodua

BÀI TẬP CHUẨN BỊ CHO KỲ THI OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 37.

Phản ứng bậc hai sau đóng vai trò quan trọng trong ô nhiễm không khí:



- 1) Xác định mối liên hệ giữa áp suất chung trong bình phản ứng chỉ chứa NO_2 tinh khiết ở thời điểm ban đầu và áp suất NO_2 ở thời điểm t:
- 2) Một bình kín chứa 2L NO_2 ở áp suất 600mmHg và $t = 600^\circ C$. Phản ứng chỉ tiến hành được 50% sau 3 phút. Tính hằng số tốc độ phản ứng:

BÀI GIẢI:

1) Do phản ứng là bậc 2 nên ta có:

$$\frac{dP_{NO_2}}{dt} = -kP_{NO_2}^2$$

$$\frac{1}{P_{NO_2}} = \frac{1}{P_{NO_2}^o} + kt$$

Với $P_{NO_2}^o$ tương ứng với áp suất NO_2 ban đầu.

2) Tại thời điểm $t = t_{1/2}$ thì:

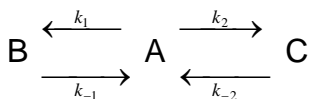
$$P_{NO_2} = \frac{1}{2} P_{NO_2}^o$$

Do phản ứng là bậc hai nên từ đó ta có:

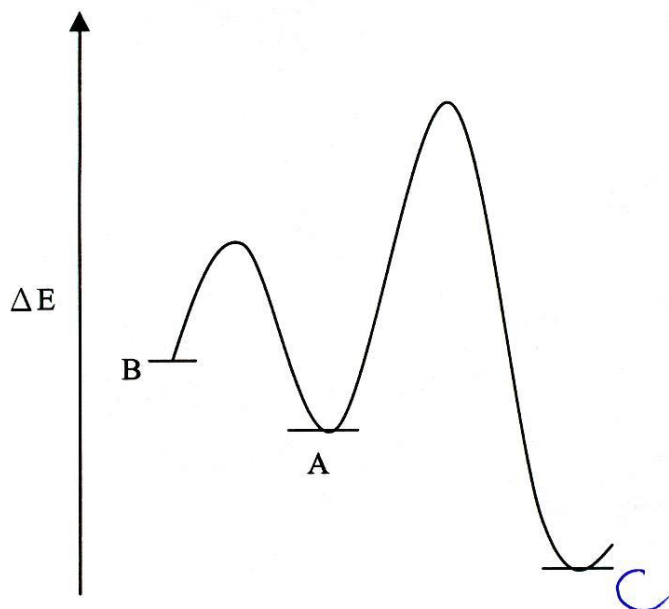
$$k = \frac{1}{P_{NO_2}^o t_{1/2}} = 0,422 L.atm^{-1} ph^{-1}$$

BÀI TẬP CHUẨN BỊ CHO KỲ THI OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 37:

Khái niệm động học mâu thuẫn với tiến trình nhiệt động học của phản ứng đã được thường xuyên sử dụng trong tổng hợp hữu cơ để sinh ra các sản phẩm trực tiếp. Ví dụ: các phản ứng sunfo hóa, Diels – Alder, đồng phân hóa và phản ứng cộng. Ở đây sự chuyển hóa liên phân tử giữa hai sản phẩm khác nhau có thể đạt được trong phản ứng cạnh tranh bằng cách khống chế tiến trình phản ứng. Nó thường được đại diện bằng sơ đồ đã cho dưới đây khi ta giả sử chất A chuyển hóa thành hai chất B và C theo phản ứng cạnh tranh.



Giản đồ năng lượng của phản ứng đã được cho ở dưới:



1) Cho $k_1 = 1$; $k_{-1} = 0,1$; $k_2 = 0,1$; $k_{-2} = 0,0005 ph^{-1}$. Xác định tỉ lệ sản phẩm B/C sau 4 phút đầu tiên kể từ lúc bắt đầu phản ứng.

- 2) Sử dụng cùng một hằng số tốc độ phản ứng, xác định tỉ lệ sản phẩm B/C khi phản ứng tiến hành được hơn 4 ngày.
- 3) B được gọi là sản phẩm khống chế động học trong khi đó C là sản phẩm khống chế nhiệt động học. Vậy khi nhiệt độ của hệ tăng lên thì sẽ ưu tiên tạo ra sản phẩm nào?

BÀI GIẢI:

- 1) Khi phản ứng tiến hành được 4 phút ta có:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] \dots\dots\dots(1)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[A] \dots\dots\dots(2)$$

Chia (1) cho (2) ta được:

$$\frac{d[B]}{d[C]} = \frac{k_1}{k_2} \Rightarrow \frac{B}{C} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{1}{0,1} = 10$$

- 2) Khi phản ứng kết thúc thì hệ tiến đến cân bằng nhiệt động:

$$\frac{B}{A} = \frac{k_1}{k_{-1}}; \frac{C}{A} = \frac{k_2}{k_{-2}}$$

$$\frac{B}{C} = \frac{k_1/k_{-1}}{k_2/k_{-2}} = \frac{1}{2}$$

- 3) Phản ứng ưu tiên xảy ra theo hướng khống chế nhiệt động học (tạo thành C) khi tăng nhiệt độ. Hệ sẽ tiến đến cân bằng nhanh hơn.

I. OLYMPIC HÓA HỌC CÁC QUỐC GIA TRÊN THẾ GIỚI:

OLYMPIC HÓA HỌC ÁO NĂM 1999:

Bromometan có thể phản ứng được với OH⁻ theo cơ chế S_N.

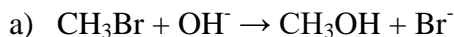
- a) Viết phương trình của phản ứng thế này.

Tốc độ ban đầu của phản ứng và các nồng độ ban đầu của CH₃Br và KOH cho ở bảng dưới đây, tất cả các thí nghiệm đều tiến hành ở 25°C.

	C(CH ₃ Br)	C(KOH)	v _o (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)
Thí nghiệm 1	0,10mol.L ⁻¹	0,10mol.L ⁻¹	2,80.10 ⁻⁶
Thí nghiệm 2	0,10mol.L ⁻¹	0,17mol.L ⁻¹	4,76.10 ⁻⁶
Thí nghiệm 3	0,033mol.L ⁻¹	0,20mol.L ⁻¹	1,85.10 ⁻⁶

- b) Xác định bậc riêng phần của phản ứng theo từng chất và bậc riêng phần của phản ứng.
- c) Tính hằng số tốc độ của phản ứng.
- d) Trong thí nghiệm (1), cần thời gian là bao nhiêu để nồng độ KOH là 0,05mol.L⁻¹.
- e) Tên chính xác hơn của cơ chế có thể áp dụng được cho phản ứng này là gì?

BÀI GIẢI:



b) Đối với KOH: 0,17/0,10 = 1,7

4,76/2,80 = 1,7 → Bậc 1.

Đối với CH₃Br: 0,20/0,10 = 2 → v_o = 5,60.10⁻⁶mol.L⁻¹.s⁻¹.

1,85/5,60 = 0,33

0,033/0,10 = 0,33 → Bậc 1

Bậc tổng cộng của phản ứng là 2

$$c) v = k.C(CH_3Br).C(OH^-) \Rightarrow k = \frac{2,8.10^{-6}}{0,1^2} = 2,8.10^{-4} L.mol^{-1}.s^{-1}$$

d) Có $0,05 mol.L^{-1}.s^{-1} OH^-$ và $0,05 mol.L^{-1} CH_3Br$ trong bình phản ứng nghĩa là cả hai đều bằng $C_0/2$ do đó $t = \tau$

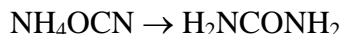
Đối với phản ứng bậc hai với $C_0(A) = C_0(B)$ ta có:

$$\tau = \frac{1}{kC_0} = \frac{1}{2,8.10^{-4}.0,1} = 35714s = 9,9h$$

e) S_N2

OLYMPIC HÓA HỌC ÁO 2004

Vào năm 1824 nhà hóa học Đức Friedrich Wohler đã lật đổ thuyết “lực sống”. Thuyết này cho rằng con người không thể tổng hợp được chất hữu cơ từ chất vô cơ mà không có sự trợ giúp của thần nhưng Wohler đã làm được. Ông đã điều chế ure từ amonixianat bằng cách nhiệt phân:



Hơn 150 năm sau phản ứng đã được nghiên cứu cẩn thận hơn bằng các phương pháp động học. Các dữ kiện cho dưới đây sẽ cho biết thời gian phản ứng. Thí nghiệm bắt đầu từ lúc hòa tan 30,0g amonixianat trong 1,00 lít nước.

t (ph)	0	20	50	65	150
m_{ure} (g)	0	9,40	15,9	17,9	23,2

1. Tính nồng độ của amonixianat ở từng thời điểm trên
2. Chứng minh phản ứng là bậc 2 và tính hằng số tốc độ k.
3. Khối lượng của amonixianat còn lại là bao nhiêu sau 30 phút.

Enzym là những protein có hoạt tính xúc tác rất cao. Bảng dưới đây cho biết tốc độ hình thành oxy khi tiến hành thí nghiệm chuyển hóa các nồng độ khác nhau của chất phản ứng bởi enzym:

[S] (mol/L)	$5.0 \cdot 10^{-2}$	$1.7 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$5.0 \cdot 10^{-3}$	$3.0 \cdot 10^{-3}$
v (dm^3/min)	$1.66 \cdot 10^{-5}$	$1.24 \cdot 10^{-5}$	$9.52 \cdot 10^{-6}$	$6.25 \cdot 10^{-6}$	$4.26 \cdot 10^{-6}$

4. Sử dụng phương pháp Lineweaver và Burke để chứng minh quá trình trên phụ thuộc tuyến tính vào phương trình Michaelis – Menten.
5. Vẽ đồ thị $1/v$ phụ thuộc vào $1/[S]$.
6. Tính hằng số Michaelis – Menten của phản ứng:

BÀI GIẢI:

1. Kết quả tính nồng độ amonixianat được cho ở bảng dưới:

$$c_0 = 30/60 = 0.500 \text{ mol/L} \quad c_t = \frac{30 - m_t}{60}$$

t (min)	0	20	50	65	150
$[NH_4OCN]$ (mol/L)	0.500	0.343	0.235	0.202	0.113

2. Giả sử phản ứng là bậc 2:

$$\text{Biểu thức cho phản ứng bậc 2: } k = \frac{1}{t} \cdot \left(\frac{1}{c_t} - \frac{1}{c_0} \right) = \frac{1}{t} \cdot \left(\frac{c_0 - c_t}{c_0 \cdot c_t} \right)$$

Giá trị trung bình của k cho phản ứng bậc 2:

Δt (ph)	0-20	0-50	0-65	0-150
k (L/mol·ph)	0.0458	0.0451	0.0454	0.0457

$$k(\text{tb}) = 0.0455 \text{ l/mol}\cdot\text{min}$$

3. Khối lượng của amonixianat sau 30 phút được tính theo công thức: $\frac{1}{c_t} = \frac{1}{c_0} + k \cdot t$

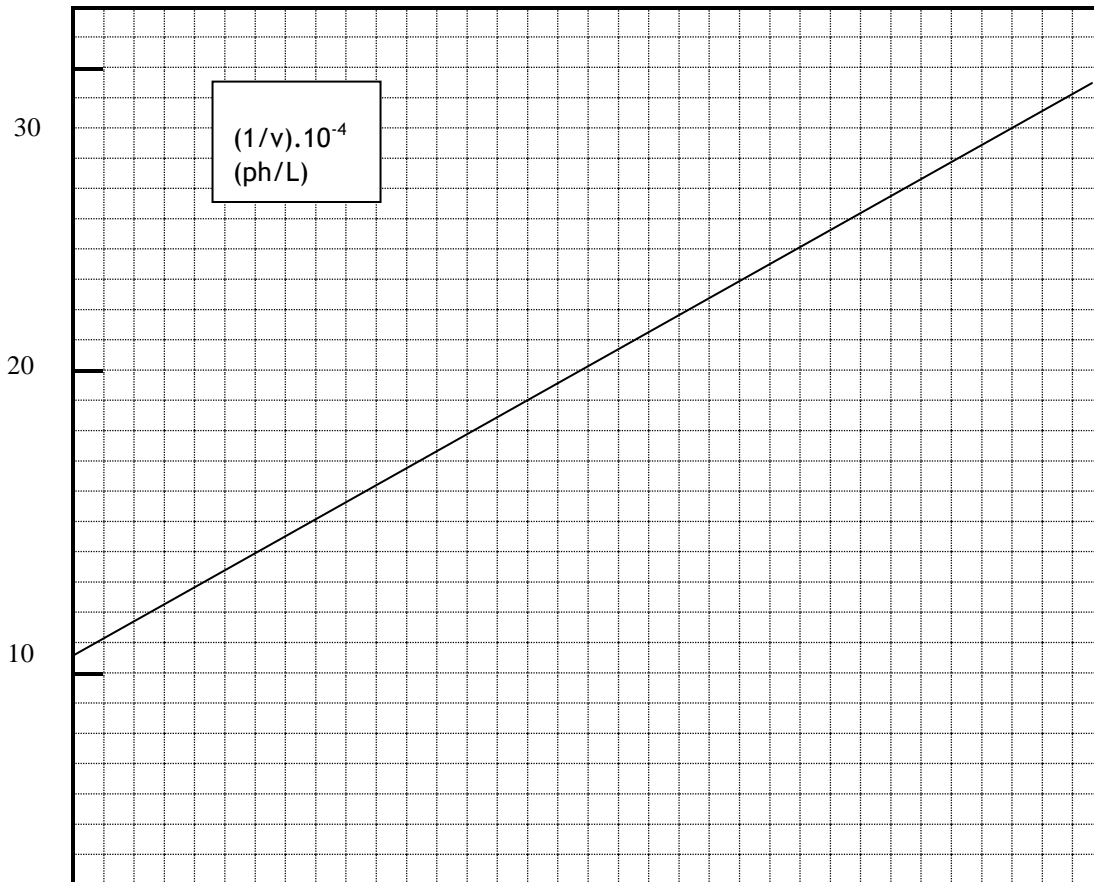
$$\Rightarrow c_t^{-1} = 2 + 30 \cdot 0.0455 = 3.365$$

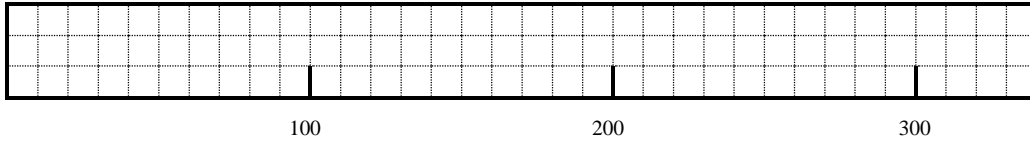
$[\text{NH}_4\text{OCN}] = 0.0297 \text{ mol/L}$ $m(\text{NH}_4\text{OCN}) = 17.84 \text{ g}$ 4. $v = \frac{v_{\text{max}} \cdot [\text{S}]}{K_M + [\text{S}]}$ $\Rightarrow \frac{1}{v} = \frac{K_M + [\text{S}]}{v_{\text{max}} \cdot [\text{S}]}$ \Rightarrow

$$\frac{1}{v} = \frac{K_M}{v_{\text{max}}} \cdot \frac{1}{[\text{S}]} + \frac{1}{v_{\text{max}}}$$

5.

Giản đồ:



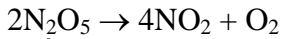


6. Tính K_M :
 hệ số góc = $K_M/v_{\max} = 190000/340$ $1/v_{\max} = 50000 \Rightarrow 2 \cdot 10^{-5} \text{ L/min}$

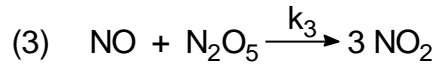
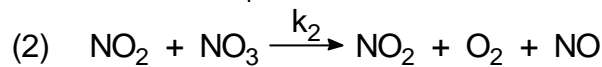
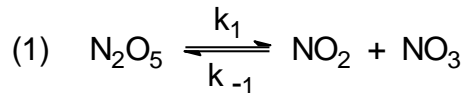
$$K_M = \frac{190000}{340} \cdot 2 \cdot 10^{-5} \Rightarrow K_M = 1.12 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

OLYMPIC HÓA HỌC ÁO 2001:

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



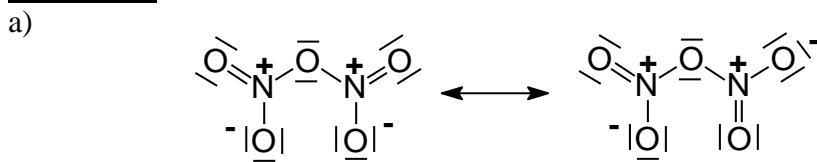
- a) Viết 2 công thức cộng hưởng của dinitơ pentoxit và trong công thức phải bao gồm cả điện tích hình thức.
- b) Viết biểu thức tốc độ phản ứng của phản ứng phân hủy dinitơ pentoxit
- c) Phản ứng phân hủy của dinitơ pentoxit diễn ra theo cơ chế sau:



Sử dụng nguyên lý phỏng định trạng thái bền đối với NO và NO₃ hãy viết biểu thức tốc độ thực và bậc của phản ứng phân hủy dinitơ pentoxit.

- d) Năng lượng hoạt động hóa của phản ứng ở 300K là $E_A = 103\text{kJ}$
 Ở nhiệt độ nào thì hằng số tốc độ phản ứng tăng gấp đôi. Biết nồng độ ban đầu của các chất là như nhau, E_A và A không đổi trong suốt bài toán.

BÀI GIẢI:



b) $v = k \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]^2$

c) $v = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_{-1}[\text{NO}_2][\text{NO}_3] + k_3[\text{NO}][\text{N}_2\text{O}_5]$ (1)

$$\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_{-1}[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3] = 0$$
 (2)

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3] - k_3[\text{NO}][\text{N}_2\text{O}_5] = 0$$
 (3)

từ (2):
$$[\text{NO}_3] = \frac{k_1[\text{N}_2\text{O}_5]}{(k_{-1} + k_2)[\text{NO}_2]}$$

từ (3):
$$[\text{NO}] = \frac{k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3]}{k_3[\text{N}_2\text{O}_5]} = \frac{k_2[\text{NO}_2]k_1[\text{N}_2\text{O}_5]}{k_3[\text{N}_2\text{O}_5](k_{-1} + k_2)[\text{NO}_2]} = \frac{k_2k_1}{k_3(k_{-1} + k_2)}$$

Thay tất cả vào (1) dẫn đến:

$$v = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k_1[\text{N}_2\text{O}_5] - k_{-1}[\text{NO}_2] \frac{k_1[\text{N}_2\text{O}_5]}{(k_{-1} + k_2)[\text{NO}_2]} + k_3 \frac{k_2k_1}{k_3k_{-1}} [\text{N}_2\text{O}_5]$$

$v = k[\text{N}_2\text{O}_5]$ phản ứng bậc 1 với N_2O_5

d) Do A và c là hằng số: $v \propto k \propto e^{-\frac{E_A}{RT}}$

$$\ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = 0.693 \quad \text{bởi vì: } k(T_2) = 2k(T_1)$$

Thay số vào và giải phương trình trên ta tính được: $T_2 = 305 \text{ K}$

OLYMPIC HÓA HỌC BUNGARI NĂM 1999

14,224g iot và 0,112g hydro được chứa trong bình kín thể tích 1,12L ở nhiệt độ phòng ở nhiệt độ 400°C. Tốc độ ban đầu của phản ứng là $v_0 = 9 \cdot 10^{-5} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{ph}^{-1}$. Sau một thời gian (ở thời điểm t) nồng độ C(HI) là $0,04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ và khi phản ứng $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ đạt cân bằng thì $C(\text{HI}) = 0,06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- Tính hằng số tốc độ phản ứng thuận và phản ứng nghịch.
- Tốc độ tạo thành HI ở thời điểm t là bao nhiêu?

BÀI GIẢI:

- $v_0 = k_t \cdot C_0(\text{H}_2) \cdot C_0(\text{I}_2)$
 $C_0(\text{H}_2) = 0,112 / 2 \cdot 1,12 = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 $C_0(\text{I}_2) = 14,224 / 254 \cdot 1,12 = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 $K_t = 9 \cdot 10^{-5} / 0,05 \cdot 0,05 = 0,036 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{ph}^{-1}$
 $K = k_t / k_n = C(\text{HI})^2 / C(\text{H}_2) \cdot C(\text{I}_2) = 9$
 $K_n = 0,036 / 9 = 0,004 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{ph}^{-1}$
- $v_t(\text{HI}) = v_t - v_n = k_t C(\text{H}_2) \cdot C(\text{I}_2) - k C(\text{HI})^2$
 $v_t(\text{HI}) = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{ph}^{-1}$

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 τ tính theo phương trình

$$\tau = \ln(k_2 / k_1) / (k_2 - k_1)$$

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

BÀI GIẢI:

- $dC_A/d\tau = -k_1 C_A$; $dC_B/d\tau = k_1 C_A - k_2 C_B$; $dC_C/d\tau = k_2 C_B$.

$$b) 2\tau_{1/2} = \ln 2/k_1; \tau_{1/2} = \tau$$

$$\frac{\ln(k_1/k_2)}{k_2 - k_1} = \frac{\ln 2}{k_1} \Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = 2$$

OLYMPIC HÓA HỌC ĐỨC VÒNG 3:

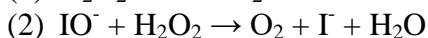
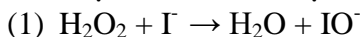
Để có thể phân hủy các phân tử H₂O₂ với một tốc độ phản ứng đáng kể, người ta cần các nhiệt độ cao và một chất xúc tác, ví dụ như các ion iodua trong dung dịch trung tính.

Bảng dưới đây ghi lại các số liệu thu được qua thực nghiệm về tốc độ thoát oxy từ một dung dịch H₂O₂. Để đạt mục đích đó người ta trộn lẫn dung dịch H₂O₂ 3% (30g H₂O₂/1L dung dịch), dung dịch KI (C = 0,1mol.L⁻¹) với nước.

Thí nghiệm	mL dd H ₂ O ₂	mL dd KI	mL H ₂ O	v(O ₂) * mL/phút
1	50	100	150	8,8
2	100	100	100	17
3	200	100	0	35
4	100	50	150	8,5
5	100	200	0	33

*: Tại 298K và 1,013.10⁵Pa

- a) Bạn hãy xác định bậc phản ứng đối với H₂O₂ và đối với chất xúc tác.
- b) Bạn hãy viết phương trình tỷ lệ lượng đối với phản ứng. Và hãy viết biểu thức tốc độ phản ứng.
- c) Bạn hãy tính nồng độ H₂O₂ (mol.L⁻¹) khi bắt đầu thí nghiệm và sau 4 phút.
- d) Cơ chế được xem như là một chuỗi hai phản ứng.



Hãy cho biết hai phản ứng này xảy ra với tốc độ như nhau hay khác nhau. Một hay cả hai phản ứng nói trên quyết định tốc độ phản ứng giải phóng oxy.

- e) Bạn hãy giả thiết rằng phản ứng tuân theo định luật Arrhenius về mối liên hệ giữa năng lượng hoạt hóa E_A và hằng số tốc độ k

Bạn hãy tính các tốc độ phản ứng tương đối khi có mặt các chất xúc tác khác nhau so với chất xúc tác đầu ở 22°C

Số TT	Chất xúc tác	E _A (kJ.mol ⁻¹)	Tốc độ tương đối
1	Bề mặt bình phản ứng	73,3	
2	I ⁻	56,2	
3	Fe ²⁺ /Fe ³⁺	42,4	
4	Xúc tác enzym	1,74	

Giữa thế kỷ trước người ta đã tiến hành những phép đo động học rất chính xác về phản ứng giữa H₂O₂ với HI trong khoảng nhiệt độ từ 0 – 50°C. Qua đó người ta thu được các mối liên hệ sau đây:

Nếu tốc độ tương đối tại 0,0°C bằng 1,00 thì nó sẽ là 8,27 tại 25°C và 49,3 tại 50°C.

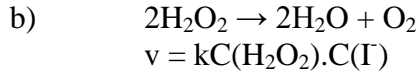
Với những số liệu đó người ta đã có thể tính được điểm không tuyệt đối tức là nhiệt độ mà ở đó không thể xảy ra một phản ứng nào nữa. Bạn không cần thiết phải làm việc đó.

Bạn hãy dùng phương trình Arrhenius để cùng với các số liệu đã cho để tính ra điểm không tuyệt đối (Ngày ấy người ta chưa biết đến phương trình Arrhenius).

BÀI GIẢI:

- a) Theo các thí nghiệm 1,2 và 3 thì khi tăng gấp đôi nồng độ của H₂O₂ và giữ nguyên nồng độ của I⁻ thì tốc độ phản ứng tăng gấp đôi, điều đó có nghĩa là phản ứng tỉ lệ thuận với nồng độ H₂O₂. Nói một cách khác phản ứng là bậc 1 đối với H₂O₂.

Từ các thí nghiệm 2, 4, 5 ta nhận thấy tốc độ phản ứng tỉ lệ thuận với $[I^-]$. Điều đó có nghĩa phản ứng cũng là bậc 1 đối với I^- .



c) Nồng độ ban đầu:

Khi pha loãng lên 3 lần thì $C_0 = 1\%$, nghĩa là $10g H_2O_2/L$

$$C_0 = \frac{10g/L}{34g/mol} = 0,294 \text{ mol/L.}$$

Phản ứng diễn ra chậm tới mức mà trong thời gian ngắn có thể bỏ qua sự giảm nồng độ.

Sau 4 phút sẽ hình thành $4.8,5mL = 34mL O_2$

Khi đó: $n(O_2) = 1,390.10^{-3} \text{ mol}$

Lúc ban đầu có $n_0 = 3/34 \text{ mol } H_2O_2$

sau 4 phút chỉ còn: $n_4 = n_0 - 2n(O_2) = 0,0854 \text{ mol}$

Với $C_4 = n_4/0,3L$ ta có $C_4 = 0,285 \text{ mol.L}^{-1}$

Nếu tính ra nồng độ sau 1 phút và coi nồng độ đó là C_0 đối với phút thứ hai v.v... thì sau 4 phút người ta cũng đi đến cùng kết quả C_4 .

d) Đối với trường hợp bước thứ nhất quyết định tốc độ thì hằng số của bước thứ nhất k_1 nhỏ hơn hằng số tốc độ của bước thứ hai k_2 . Tốc độ phản ứng tổng hợp bằng tốc độ phản ứng của bước thứ nhất và như vậy là $v = kC(H_2O_2).C(I^-)$.

Phản ứng (1) chậm và quyết định tốc độ.

Phản ứng (2) nhanh hơn

(Nếu bước thứ hai quyết định tốc độ thì $k_2 < k_1$. Như vậy bắt buộc bước thứ nhất phải là thuận nghịch, điều đó cũng có nghĩa là $k_2 < k_1$. Tốc độ phản ứng tổng hợp lại được quyết định bởi tốc độ của bước chậm nhất $v = kC(H_2O_2).C(IO^-)$. Nhưng $C(IO^-)$ không được biết.

Do phản ứng cân bằng trước nó cho nên $C(IO^-)$ có thể biểu thị qua nồng độ của H_2O_2 và I^-
 $C(IO^-) = k_1/k_{-1}.C(H_2O_2).C(I^-)$

Khác với quy luật đã quan sát được ta có:

$$v = k_1k_2/k_{-1}.C(H_2O_2)^2.C(I^-)$$

e) Vì rằng trong tất cả các thí nghiệm, nồng độ của các chất tham gia bằng nhau cho nên quan hệ giữa các tốc độ phản ứng giống như quan hệ giữa các hằng số tốc độ tương ứng. Khi đó $v_2/v_1 = k_2/k_1$. Nếu đặt v_1 bằng tốc độ tương đối là 1 thì $v_2 = k_2/k_1$.

$$k_1 = Ae^{-73300/(8,314.295)}$$

$$k_2 = Ae^{-56200/(8,314.295)}$$

$$k_3 = Ae^{-42400/(8,314.295)}$$

$$k_4 = Ae^{-1750/(8,314.295)}$$

$$v_2(\text{tđ}) = k_2/k_1 = 1,07.10^3.$$

$$v_3(\text{tđ}) = k_3/k_1 = 2,96.10^5.$$

$$v_4(\text{tđ}) = k_4/k_1 = 4,69.10^{12}.$$

f) Gọi x là nhiệt độ của $0^\circ C$ tính bằng Kelvin thì khi đó $-x$ là nhiệt độ của điểm không tuyệt đối tính bằng $^\circ C$.

$$v_0 = k_0.C(H_2O_2).C(I^-) \quad k_{25} = 8,27k_0; \quad k_{50} = 49,3k_0 \quad (1)$$

$$v_{25} = k_{25}.C(H_2O_2).C(I^-)$$

$$v_{50} = k_{50}.C(H_2O_2).C(I^-)$$

$$\text{Theo Arrhenius thì } k_0 = Ae^{-E_a/RT}$$

$$\text{hoặc đơn giản hơn là: } k_0 = Ae^{-B/T}$$

$$\text{Theo (1) ta có: } Ae^{-B/(x+25)} = 8,27Ae^{-B/x}$$

$$Ae^{-B/(x+50)} = 49,3Ae^{-B/x}$$

Logarit hóa hai biểu thức trên và giải hệ phương trình ta thu được giá trị $x = 272,7$ và như vậy giá trị của điểm không tuyệt đối là $-272,7^\circ\text{C}$.

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 được 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:

a) 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.

b) 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.

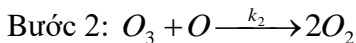
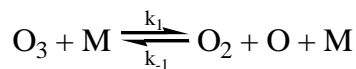
1) Bạn hãy cho biết một phương trình tốc độ hấp thụ tổng quát r_A .

2) Bạn hãy cho biết mối quan hệ giữa θ và p_A , ví dụ như $\theta_A=f(p_A)$ tại trạng thái cân bằng.

3) Bạn hãy cho biết liệu có thể $\theta_A = 1$ không và nếu như vậy thì bạn 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 khá 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 giữ 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:



Trong bước 1 cân bằng được thiết lập rất nhanh.

4) Bạn 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 $C(O)$.

BÀI GIẢI:

1) $r_t = k_t \cdot p_A \cdot (1 - \theta_A)$

$r_n = k_n \cdot \theta_A$

$r_A = r_t - r_n = k_t \cdot p_A \cdot (1 - \theta_A) - k_n \cdot \theta_A$

2) $r_A = 0 \Rightarrow r_t = r_n$.

$k_t \cdot p_A \cdot (1 - \theta_A) = k_n \cdot \theta_A$

Đặt $\frac{k_t}{k_n} = k \Rightarrow \theta_A = \frac{k \cdot p_A}{1 + k \cdot p_A}$

Tất cả các đại lượng đều bằng 1 thì: $\theta_A = \frac{p_A}{1 + p_A}$

3) $\theta_A = \frac{p_A}{1 + p_A} \neq 1$ đối với tất cả các p_A hữu hạn

4) Trong bước 1 nhanh chóng có một cân bằng được thiết lập:

$$k_1 \cdot C(O_3) \cdot C(M) = k_{-1} \cdot C(O_2) \cdot C(O) \cdot C(M)$$

$$C(O) = \frac{k_1 C(O_3)}{k_{-1} \cdot C(O_2)}$$

$C(O_3)$ thực tế là hằng số, cho nên người ta có thể đặt v_t chỉ theo bước 2⁽¹⁾

$$v_t = k_2 \cdot C(O_3) \cdot C(O)$$

Thay biểu thức cho $C(O)$ vào ta thu được:

$$v_t = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot C^2(O_3)}{k_{-1} \cdot C(O_2)}$$

OLYMPIC HÓA HỌC ÁO NĂM 2005:

1) Cho phản ứng: $BrO_3^-(aq) + 5 Br^-(aq) + 6 H^+(aq) \rightarrow 3 Br_2(aq) + 3 H_2O(l)$

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 (mol/L)			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	$5.4 \cdot 10^{-3}$

Viết biểu thức tốc độ phản ứng.

2) Hằng số tốc độ của phản ứng: $C_2H_5Br(g) \rightarrow C_2H_4(g) + HBr(g)$ có giá trị là $k = 2,0 \cdot 10^{-5} s^{-1}$ ở 650K. Năng lượng hoạt hóa của phản ứng là $E_a = 225,5 kJ/mol$. Tính nhiệt độ mà ở đó tốc độ của phản ứng tăng gấp ba.

BÀI GIẢI:

1) $v = k \cdot [BrO_3^-] \cdot [Br^-] \cdot [H^+]^2$

2) $3 \times v \Rightarrow 3 \times k$

$$\ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \frac{E_A}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln 3 = \frac{225500}{8.314} \left(\frac{1}{650} - \frac{1}{T} \right) \Rightarrow \frac{\ln 3 \cdot 8.314}{225500} = \frac{1}{650} - \frac{1}{T}$$

$$\frac{1}{T} = 1.5385 \cdot 10^{-3} - 4.0505 \cdot 10^{-5} \quad T = 668K$$

¹ Thực ra người ta phải đặt $v_t = k_1 \cdot C(O_3) + k_2 \cdot C(O_3) \cdot C(O) - k_{-1} \cdot C(O_2) \cdot C(O)$
Thay $C(O)$ của biểu thức trên vào biểu thức của v_t rồi đơn giản hóa ta cũng được biểu thức trên