



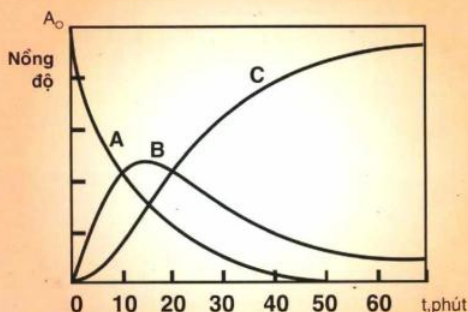
GT.0000027344

TRẦN VĂN NHÂN

# HÓA LÝ

## TẬP III

DÙNG CHO SINH VIÊN HÓA  
CÁC TRƯỜNG ĐẠI HỌC TỔNG HỢP VÀ SƯ PHẠM



NGUYỄN  
HỌC LIÊU



NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC VIỆT NAM



TRẦN VĂN NHÂN

# HÓA LÝ

TẬP III

**ĐỘNG HÓA HỌC VÀ XÚC TÁC**

*Dùng cho sinh viên Hóa các trường đại học Tổng hợp và Sư phạm*

*(Tái bản lần thứ năm)*

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC VIỆT NAM

**Công ty cổ phần Sách Đại học - Dạy nghề – Nhà xuất bản Giáo dục Việt Nam giữ quyền  
công bố tác phẩm.**

# MỤC LỤC

Trang

## Chương I

### TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG. CÁC PHƯƠNG TRÌNH ĐỘNG HỌC

§1. CÁC ĐIỀU KIỆN XẢY RA PHẢN ỨNG HÓA HỌC	9
1.1. Điều kiện nhiệt động học	9
1.2. Điều kiện động học	10
§2. TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG HÓA HỌC	12
§3. CÁC QUY LUẬT ĐỘNG HỌC ĐƠN GIẢN	15
3.1. Phản ứng bậc một	15
3.2. Phản ứng bậc hai	17
3.3. Phản ứng bậc ba	18
3.4. Phản ứng bậc n	20
3.5. Phản ứng bậc 0	21
§4. CÁC QUY LUẬT ĐỘNG HỌC PHỨC TẠP	22
4.1. Phản ứng thuận nghịch	22
4.2. Phản ứng song song	26
4.3. Phản ứng nối tiếp	30
§5. SỰ PHỤ THUỘC TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG VÀO NHIỆT ĐỘ	35
5.1. Định luật Arrhenius	35
5.2. Năng lượng hoạt hóa thực và biểu kiến	37
5.3. Hiệu ứng bù trừ	38
5.4. Quan hệ giữa năng lượng hoạt hóa và hiệu ứng nhiệt của phản ứng cơ bản	
§6. CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU ĐỘNG HỌC VÀ XỬ LÝ SỐ LIỆU THỰC NGHIỆM	41
6.1. Các phương pháp đo tốc độ phản ứng	41
6.1.1. Phương pháp tĩnh	41
6.1.2. Phương pháp dòng	42
6.1.3. Phương pháp phun	44
6.1.4. Phương pháp hồi phục cân bằng	44
6.2. Các phương pháp xác định bậc phản ứng và hằng số tốc độ phản ứng	45
6.2.1. Phương pháp dùng thông số vô thứ nguyên	45
6.2.2. Phương pháp tốc độ đầu (Van't Hoff)	48
6.2.3. Phương pháp dựa vào đường cong động học	49
6.2.3.1. Phương pháp vi phân đồ thị	49
6.2.3.2. Phương pháp một đường cong	49
6.2.3.3. Phương pháp hai đường cong	50
6.2.3.4. Phương pháp thời gian bán hủy	51
6.2.3.5. Phương pháp đoán và thử	52
6.2.4. Phương pháp dùng các đại lượng vật lý	54
6.2.4.1. Tương quan nồng độ và các tính chất vật lý	54

6.2.4.2. Phản ứng trong pha khí	55
6.2.4.3 Phản ứng trong dung dịch	60
6.2.5. Một số phương pháp đặc biệt xử lí các đường cong động học	63
6.2.5.1. Phương pháp Guggenheim	63
6.2.5.2. Phương pháp Mangelsdorff	64
6.2.5.3. Phương pháp Roseveare	64
6.2.5.4. Cách tính độ chính xác của hằng số tốc độ phản ứng	65
6.3. Các phương pháp xác định năng lượng hoạt hóa và thừa số trước hàm mũ	65
6.3.1. Phương pháp tính theo 2 nhiệt độ	66
6.3.2. Phương pháp đồ thị	67
6.3.3. Phương pháp bình phương tối thiểu	67
6.4. Một số phương pháp xác định cơ chế phản ứng	69

## Chương II

### CÁC THUYẾT VỀ PHẢN ỨNG CƠ BẢN

§7. THUYẾT VA CHẠM LƯỜNG PHÂN TỬ	78
7.1. Tính tần số va chạm lưỡng phân tử	78
7.2. Tính hằng số tốc độ phản ứng	81
7.3. Sự đưa thừa số định lượng vào biểu thức của k	82
7.4. So sánh biểu thức của k theo thuyết Arrhenius và thuyết va chạm	86
§8. THUYẾT PHỨC HOẠT ĐỘNG (TRANG THÁI CHUYỂN TIẾP)	
8.1. Xây dựng bề mặt thế năng và đường phản ứng	86
8.2. Tính tốc độ phản ứng	88
8.3. Tính tổng trạng thái $q^*$ của phức hoạt động	89
8.4. Hệ số đi qua $\chi$	91
8.5. So sánh thuyết phức hoạt động và thuyết va chạm	92
8.5.1. Trường hợp đơn giản nhất : phản ứng giữa 2 nguyên tử	92
8.5.2. Trường hợp phức tạp hơn. Cách tính thừa số định hướng P	92
8.6. Biểu diễn hằng số tốc độ qua các hàm nhiệt động	95
8.6.1. Biểu thức chung	95
8.6.2. Biểu thức của $k_p$ đối với phản ứng trong pha khí và trong dung dịch	96
8.7. Ý nghĩa của entropi hoạt hóa $\Delta S^*$	97
8.8. Sự phụ thuộc đẳng động học và hiệu ứng bù trừ	98
8.9. Cách tính từ thực nghiệm các đại lượng $\Delta G_T^*$ , $\Delta H^*$ và $\Delta S_T^*$	98
8.9.1. Các hệ thức cần thiết	98
8.9.2. Các ví dụ	99
§9. PHẢN ỨNG ĐƠN PHÂN TỬ	102
9.1. Thuyết Lindemann	103
9.2. Thuyết Hinshelwood	105
9.3. Thuyết Kassel	106
9.4. Các số liệu thực nghiệm về phản ứng đơn phân tử	107
9.4.1. Thừa số $k_0$	107

9.4.2. Năng lượng hoạt hóa và nhiệt phản ứng	109
9.4.3. Ảnh hưởng của tạp chất	
§10. PHẢN ỨNG TAM PHÂN TỬ	
10.1. Áp dụng thuyết va chạm	111
10.2. Áp dụng thuyết phức hoạt động	114
10.3. So sánh thừa số $k_0$ của các phản ứng đơn, lưỡng và tam phân tử	116

*Chương III.*

**PHẢN ỨNG DÂY CHUYỀN**

§11. NHỮNG ĐẶC ĐIỂM CỦA PHẢN ỨNG GỐC TỰ DO	117
§12. PHẢN ỨNG DÂY CHUYỀN KHÔNG PHÂN NHÁNH	121
12.1. Các giai đoạn của phản ứng dây chuyền không phân nhánh	121
12.2. Động học của phản ứng dây chuyền không phân nhánh	123
12.3. Vai trò chất ức chế và thời gian cảm ứng	124
§13. PHẢN ỨNG DÂY CHUYỀN PHÂN NHÁNH	124
13.1. Quy luật động học	124
13.2. Phản ứng $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$	127
§14. PHẢN ỨNG DÂY CHUYỀN PHÂN NHÁNH SUY THOẢI	130
§15. NỔ NHIỆT	132

*Chương IV*

**QUANG HÓA HỌC**

§16. MỘT SỐ KHÁI NIỆM VÀ ĐỊNH LUẬT CƠ BẢN	138
16.1. Các giai đoạn của phản ứng quang hóa	138
16.2. Các định luật quang hóa	139
16.3. Hiệu suất lượng tử	141
16.4. Chất cảm quang	143
16.5. Năng lượng photon	143
16.6. So sánh phản ứng quang hóa và phản ứng nhiệt	145
16.7. Phản ứng quang hợp	146
16.8. Nhiếp ảnh	147
§17. SỰ KÍCH THÍCH ELECTRON VÀ CÁC QUÁ TRÌNH GIẢI HOẠT	148
§18. SỰ CHUYỂN DỜI ELECTRON. NGUYÊN LÝ FRANK-CONDON	151
18.1. Phổ hấp thụ electron	151
18.2. Phổ phát xạ electron	152
18.3. Sự phân li và tiến phân li phân tử	153
§19. NGHIÊN CỨU ĐỘNG HỌC CÁC QUÁ TRÌNH QUANG HÓA	154
19.1. Xác định thời gian sống của trạng thái kích thích	154
19.2. Xác định hằng số tốc độ của các quá trình giải hoạt	155

19.3. Xây dựng biểu đồ các mức năng lượng	157
19.4. Phương pháp xung ánh sáng	159

*Chương V.*

**PHẢN ỨNG TRONG DUNG DỊCH**

§20. NHỮNG ĐẶC ĐIỂM CỦA PHẢN ỨNG TRONG DUNG DỊCH	162
§21. SỰ VA CHẠM TRONG DUNG DỊCH	165
§22. ỨNG DỤNG THUYẾT PHỨC HOẠT ĐỘNG. ẢNH HƯỞNG CỦA DUNG MÔI VÀ ỨNG SUẤT	167
22.1. Ảnh hưởng của dung môi	167
22.2. Ảnh hưởng của ứng suất	168
§23. TƯƠNG TÁC TÍNH ĐIỆN TRONG DUNG DỊCH. ẢNH HƯỞNG CỦA HẰNG SỐ ĐIỆN MÔI	171
23.1. Độ lớn của tương tác tính điện	171
23.2. Ảnh hưởng của hằng số điện môi đến tốc độ phản ứng	171
§24. ẢNH HƯỞNG CỦA LỰC ION. HIỆU ỨNG MUỐI	176
§25. CƠ CHẾ PHẢN ỨNG TRONG DUNG DỊCH	178
25.1. Cơ chế phân tử	178
25.2. Cơ chế đồng li	179
25.3. Cơ chế dị li	180
25.3.1. Phản ứng di chuyển proton	180
25.3.2. Phản ứng di chuyển electron	181
25.3.3. Phản ứng thế	182
§26. QUAN HỆ GIỮA CẤU TRÚC VÀ KHẢ NĂNG PHẢN ỨNG - HỆ THỨC TUYẾN TÍNH CỦA BIẾN THIÊN NĂNG LƯỢNG TỰ DO	185
26.1. Phương trình Polanyi - Semenov	185
26.2. Phương trình Hammett	186
26.3. Phương trình Taft	191

*Chương VI*

**XÚC TÁC ĐỒNG THỂ**

§27. CÁC KHÁI NIỆM CHUNG VỀ XÚC TÁC	193
27.1. Định nghĩa chất xúc tác	193
27.2. Bản chất tác dụng của chất xúc tác	195
27.2.1. Vai trò chất xúc tác khi trong hệ có sự phân bố Maxwell Boltzmann về năng lượng.	195
27.2.2. Vai trò chất xúc tác khi trong hệ không có sự phân bố Maxwell Boltzmann về năng lượng	198
27.3. Phân loại các phản ứng xúc tác	200
§28. PHẢN ỨNG XÚC TÁC ĐỒNG THỂ TRONG PHA KHÍ	201
28.1. Phân biệt vai trò của "tiểu phân thứ ba" và chất xúc tác	201
28.2. Phản ứng xúc tác trong pha khí theo cơ chế gốc tự do	202



§29. PHẢN ỨNG XÚC TÁC AXIT BAZƠ TRONG DUNG DỊCH	
29.1. Khái niệm về axit, bazơ và xúc tác axit bazơ	204
29.2. Xúc tác axit - bazơ đặc thù	204
29.3. Xúc tác axit - bazơ mở rộng	206
29.4. Quan hệ giữa hoạt tính xúc tác và lực axit, lực bazơ	207
29.5. Xúc tác axit trong môi trường axit đặc. Hàm axit	208
29.5.1. Hàm $H_0$ (hàm Hammett)	209
29.5.2. Hàm $H_R$ và $H'_R$	211
29.5.3. Quan hệ giữa hằng số tốc độ phản ứng và các hàm axit	211
§30. XÚC TÁC PHỨC KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP	213
30.1. Sơ lược về cấu tạo phức chất	213
30.1.1. Cấu hình không gian	213
30.1.2. Phân loại các phối tử	215
30.2. Các phản ứng xúc tác phức kim loại chuyển tiếp	216
30.2.1. Phản ứng trao đổi phối tử	216
30.2.2. Phản ứng cộng oxi hóa và tách khử	216
30.2.3. Phản ứng xâm nhập và dịch chuyển phối tử	217
30.3. Xúc tác phức kim loại chuyển tiếp trong công nghiệp	218
30.3.1. Quá trình Wacker	218
30.3.2. Tổng hợp vinylaxetat	219
30.3.3. Tổng hợp oxo (hidrofomyl hóa olefin)	219
30.3.4. Cacbonyl hóa metanol thành axit axetic	221
30.3.5. Phản ứng trùng hợp $\alpha$ -olefin, xúc tác Ziegler Natta điều hòa lập thể	221
§31. Xúc tác enzym	224
31.1. Tính chất chung và phân loại	224
31.2. Động học phản ứng xúc tác enzym	227
31.2.1. Ảnh hưởng của nồng độ	227
31.2.2. Biến thiên nồng độ theo thời gian	229
31.2.3. Ảnh hưởng của pH	230
31.2.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ	231
31.3. Cơ chế xúc tác enzym	231
§32. PHẢN ỨNG TỰ XÚC TÁC	233
32.1. Phương trình động học	233
32.2. Cách xác định hằng số tốc độ k	236
§33. PHẢN ỨNG KÈM NHAU	233

### Chương VII

## ĐỘNG HỌC VÍ MÔ

§34. SỰ ĐỒNG DẠNG GIỮA KHUẾCH TÁN VÀ TRUYỀN NHIỆT	242
§35. ĐỘNG HỌC KHUẾCH TÁN	244
35.1. Phản ứng bậc một	244
35.2. Vùng động học và vùng khuếch tán	245
35.3. Phản ứng trên bề mặt xốp	246

*Chương VIII.***XÚC TÁC DỊ THỂ**

§38. ĐẶC ĐIỂM CỦA PHẢN ỨNG XÚC TÁC DỊ THỂ	253
38.1. So sánh xúc tác đồng thể và xúc tác dị thể	253
38.2. Các giai đoạn phản ứng dị thể	254
38.3. Phân loại chất xúc tác dị thể	254
38.4. Phân loại cơ chế	254
38.5. Bề mặt đồng nhất và không đồng nhất	255
38.6. Những đặc trưng cơ bản của chất xúc tác dị thể	255
§39. CÁC CHẤT XÚC TÁC	257
39.1. Kim loại và bán dẫn	257
39.2. Chất xúc tác ion	258
39.3. Chất xúc tác nhiều cấu tử, chất biến tính, chất mang	260
39.4. Chất độc xúc tác	261
§40. ĐỘNG HỌC PHẢN ỨNG XÚC TÁC DỊ THỂ	263
§41. CÁC QUAN ĐIỂM VỀ NGUYÊN NHÂN XÚC TÁC	265
41.1. Quan điểm vật lí và hóa học	265
41.2. Vai trò của các yếu tố hình học và năng lượng Thuyết đa vị của Banladin	265
41.3. Các quan điểm electron về xúc tác	269
41.3.1. Lí thuyết lớp biên về hấp phụ hóa học	270
41.3.2. Lí thuyết electron về xúc tác bán dẫn của Volkenstein	272
41.4. Yếu tố tạo phức trong xúc tác dị thể	274
41.4.1. Thuyết trường tinh thể	275
41.4.2. Thuyết trường phối tử	278
§42. Ý NGHĨA CỦA XÚC TÁC CÔNG NGHIỆP VÀ ĐỜI SỐNG	281
42.1. Sản xuất axit sunfuric	281
42.2. Sản xuất phân đạm và axit nitric	281
42.3. Điều chế hidro	282
42.4. Tổng hợp metanol	283
42.5. Tổng hợp Fischer - Tropesch	283
42.6. Crackinh xúc tác	284
42.7. Refominh xúc tác	284
42.8. Hidro hóa xúc tác	285
§42.9. Chất xúc tác trong tổng hợp hữu cơ, monome và polime	286
Tài liệu tham khảo	289