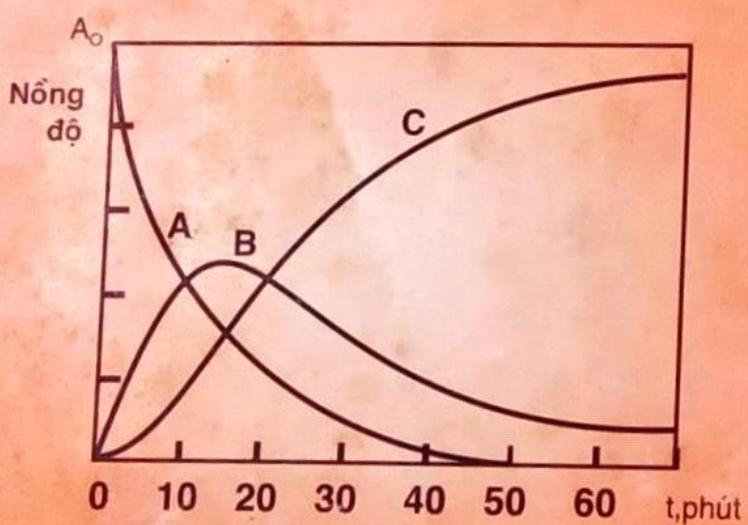


TRẦN VĂN NHÂN

# HÓA LÍ

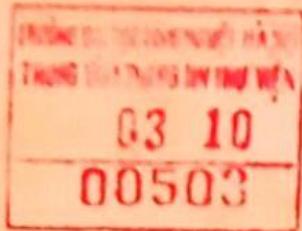
TẬP III

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



NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

TRẦN VĂN NHÂN



# HÓA LÍ

TẬP III

ĐỘNG HỌC VÀ XÚC TÁC

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



NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC - 1999

## MỤC LỤC

Trang

### Chương I

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

§1. CÁC ĐIỀU KIỆN XẤY 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 DƠN 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 PHÙ 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 lí	54
6.2.4.1. Tương quan nồng độ và các tính chất vật lí	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 lý 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 hàng 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
Bài tập	74

## Chương II

### CÁC THUYẾT VỀ PHẢN ỨNG CƠ BẢN

§7. THUYẾT VÀ CHẠM LƯỞNG PHẢN TỬ	78
7.1. Tính tần số và chạm lưỡng phản tử	78
7.2. Tính hàng số tốc độ phản ứng	81
7.3. Suy 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	
§8. THUYẾT PHỨC HOẠT ĐỘNG (TRANG THÁI CHUYỂN TIẾP)	86
8.1. Xây dựng bê 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 di 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 hàng số tốc độ qua các hàm nhiệt động	95
8.6.1. Biểu thức chung	95
8.6.2. Biểu thức của $k_R$ , 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 $\Delta G^*$ , $\Delta H^*$ và $\Delta S_P^*$	98
8.9.1. Các hệ thức cần thiết	98
8.9.2. Các ví dụ	99
§9. PHẢN ỨNG ĐƠN PHẢN 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 phản 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	
<b>§10 PHẢN ỨNG TẠM PHÂN TỬ</b>	
10.1. Áp dụng thuyết va chạm	111
10.2. Áp dụng thuyết phức hoạt động	114
10.3. So sánh thừa số $k_o$ của các phản ứng đơn, lưỡng và tam phân tử	116
Bài tập	116

*Chương III.*

**PHẢN ỨNG DÂY CHUYỀN**

<b>§11. NHỮNG ĐẶC ĐIỂM CỦA PHẢN ỨNG GỐC TỰ DO</b>	117
<b>§12. PHẢN ỨNG DÂY CHUYỀN KHÔNG PHÂN NHÁNH</b>	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 cầm ứng	124
<b>§13. PHẢN ỨNG DÂY CHUYỀN PHÂN NHÁNH</b>	124
13.1. Quy luật động học	124
13.2. Phản ứng $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$	127
<b>§14. PHẢN ỨNG DÂY CHUYỀN PHÂN NHÁNH SUY THOÁI</b>	130
<b>§15. NỔ NHIỆT</b>	132
Bài tập	136

*Chương IV*

**QUANG HÓA HỌC**

<b>§16. MỘT SỐ KHAI NIỆM VÀ ĐỊNH LUẬT CƠ BẢN</b>	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
<b>§17. SỰ KÍCH THÍCH ELECTRON VÀ CÁC QUÁ TRÌNH GIẢI HOẠT</b>	148
<b>§18. SỰ CHUYỂN DỜI ELECTRON. NGUYÊN LÝ FRANK-CONDON</b>	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
<b>§19. NGHIÊN CỨU ĐỘNG HỌC CÁC QUÁ TRÌNH QUANG HÓA</b>	154
19.1. Xác định thời gian sống của trạng thái kích thích	154
19.2. Xác định hàng 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
Bài tập	160

*Chương V*

**PHẢN ỨNG TRONG DUNG DỊCH**

§20. NHỮNG ĐẶC ĐIỂM CỦA PHẢN ỨNG TRONG DUNG DỊCH	162
§21. SỰ VÀ CHẠM TRONG DUNG DỊCH	165
§22. ỨP DUNG THUYẾT PHÙC HOẠT ĐỘNG ÁNH HƯỞNG CỦA DUNG MÔI VÀ ÁP SUẤT	167
22.1. Ánh hưởng của dung môi	167
22.2. Ánh hưởng của áp suất	168
§23. TƯƠNG TÁC TĨNH ĐIỆN TRONG DUNG DỊCH ÁNH HƯỞNG CỦA HÀNG SỐ ĐIỆN MÔI	171
23.1. Độ lớn của tương tác tĩnh điện	171
23.2. Ánh hưởng của hàng số điện môi đến tốc độ phản ứng	171
§24. ÁNH HƯỞNG CỦA LỰC ION. HIỆU ỨNG MUỖI	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 thê	182
§26. QUAN HỆ GIỮA CẤU TRÚC VÀ KHẢ NĂNG PHẢN ỨNG - HỆ THỐC TUYÊN TÌNH CỦA BIÊN THIỀN NĂNG LƯỢNG TỰ DO	185
26.1. Phương trình Polanyi - Semenov	185
26.2. Phương trình Hammett	186
26.3. Phương trình Taft	191
Bài tập	192

*Chương VI*

**XÚC TÁC DỒNG THẾ**

§27. CÁC KHAI NIÊM CHUNG VỀ XÚC TÁC	193
27.1. Định nghĩa chất xúc tác	193
27.2. Bán 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 DỒNG THẾ 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 $H_o$ (hàm Hammett)	209
29.5.2. Hàm $H_R$ và $H'_R$	211
29.5.3. Quan hệ giữa hàng số tốc độ phản ứng và các hàm axit	211
§30. XÚC TÁC PHÙC KIM LOAI 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 vinylacetat	219
30.3.3. Tổng hợp oxo (hiđrosomyl hóa olefin)	219
30.3.4. Carbonyl 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. Dòng 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 hàng số tốc độ k	236
§33. PHẢN ỨNG KÈM NHAU	233
33.1. Câu hỏi và bài tập chương VI	240
Bài tập	241

*Chương VII*  
**DỘNG HỌC VĨ MÔ**

§34. SỰ ĐỒNG DẠNG GIỮA KHUẾCH TÁN VÀ TRUYỀN NHIỆT	242
§35. DỘNG 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 xelp	246
§36. SỰ CHÁY VÀ NỔ	249
§37. CHỈ ĐỘ NHIỆT CỦA CÁC PHẢN ỨNG DỊ THỂ PHÁT NHIỆT	251
37.1. Câu hỏi chương VII	252
<i>Chương VIII.</i>	
<b>XÚC TÁC DỊ THỂ</b>	
§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. DÔNG 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. Lý thuyết lớp biên về hấp phụ hóa học	270
41.3.2. Lý thuyết electron về xúc tác bán dẫn của Volkenstein	272
41.4 Yếu tố tao phức trong xúc tác dị thể	274
41.4.1. Thuyết trường tinh thể	275
41.4.2. Thuyết trường phôi tử	278
§42. Ý NGHĨA CỦA XÚC TÁC CÔNG NGHIỆP VÀ DỜI 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 - Tropsch	283
42.6 Crackining xúc tác	284
42.7 Refoaminh xúc tác	284
42.8 Hidro hóa xúc tác	285
42.9 Chất xúc tác trong tổng hợp hữu cơ, monome và cao phân tử	286
42.10 Câu hỏi chương VIII	288
Tài liệu tham khảo	289

# Chương I

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

### §1. CÁC ĐIỀU KIỆN XÂY RA PHẢN ỨNG HÓA HỌC

Phản ứng hóa học chỉ xảy ra khi thỏa mãn những điều kiện sau đây :

#### 1.1. Điều kiện nhiệt động học

Cũng như mọi quá trình phản ứng hóa học xảy ra theo chiều giảm năng lượng tự do, nghĩa là  $\Delta G < 0$ .

Trong hệ thức :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.1)$$

$\Delta G$  là biến thiên năng lượng tự do,

$\Delta H$  là hiệu ứng nhiệt,

$\Delta S$  là biến thiên entropi.

Từ (1.1) ta thấy phản ứng dễ có khả năng xảy ra nếu  $\Delta H < 0$  và  $\Delta S > 0$ .

$\Delta H < 0$  là trường hợp phản ứng phát nhiệt, khi một số liên kết bị phá vỡ và hình thành các liên kết mới bền hơn, quá trình có khuynh hướng di theo chiều giải phóng năng lượng.

Entropi đặc trưng độ hỗn loạn của hệ,  $\Delta S > 0$  có nghĩa là độ hỗn loạn của sản phẩm lớn hơn chất phản ứng ban đầu, quá trình có khuynh hướng phá vỡ độ trật tự của hệ ban đầu.

Tuy nhiên hai khuynh hướng vừa xét thường ngược nhau. Ví dụ đối với phản ứng kết hợp thì  $\Delta H < 0$  (phát nhiệt) nhưng  $\Delta S$  cũng  $< 0$  (giảm độ hỗn loạn). Trái lại đối với phản ứng phân li thì  $\Delta S > 0$  (tăng độ hỗn loạn) nhưng  $\Delta H$  cũng  $> 0$  (thu nhiệt).

Khi phản ứng đạt trạng thái cân bằng thì điều kiện  $\Delta G = 0$  hay  $\Delta H = T\Delta S$  chính là thể hiện sự tương đương của hai khuynh hướng đó.

Trong trường hợp hệ ở trạng thái không cân bằng, phản ứng chỉ có thể tự xảy ra theo chiều  $\Delta G < 0$ . Những phản ứng như thế gọi là *tự diễn biến*.

Trong thực tế hiệu ứng nhiệt  $\Delta H$  có giá trị cỡ hàng chục kcal/mol, thường lớn hơn nhiều so với giá trị  $\Delta S$  chỉ cỡ hàng chục cal/độ (đơn vị entropi). Cho nên ở nhiệt độ không quá cao khi  $T\Delta S$  bé thì khả năng xảy ra phản ứng được quyết định bởi biến thiên  $\Delta G = \Delta H < 0$ . Điều này giải thích nguyên lí Berthlot và Thomsen cho rằng ái lực các chất phản ứng càng cao nếu phản ứng phát nhiệt càng mạnh.