

HỌC VIỆN CÔNG NGHỆ BƯU CHÍNH VIỄN THÔNG



SÁCH HƯỚNG DẪN HỌC TẬP
HÓA HỌC ĐẠI CƯƠNG

(Dùng cho sinh viên hệ đào tạo đại học từ xa)

Lưu hành nội bộ

HÀ NỘI - 2006

SÁCH HƯỚNG DẪN HỌC TẬP

HÓA HỌC ĐẠI CƯƠNG

Biên soạn : Ths. TỪ ANH PHONG

MỞ ĐẦU

Hóa học là một trong những lĩnh vực khoa học tự nhiên nghiên cứu về thế giới vật chất và sự vận động của nó, nhằm tìm ra các quy luật vận động để vận dụng vào cuộc sống.

Sự vận động hóa học của vật chất đó là quá trình biến đổi chất này thành chất khác. Ví dụ như sự oxi hóa kim loại bởi oxi của không khí, sự phân hủy các chất hữu cơ bởi các vi khuẩn, sự quang hợp biến khí cacbonic và hơi nước thành các hợp chất glucit, sự đốt cháy nhiên liệu tạo ra năng lượng dùng trong đời sống và sản xuất.

Những sự chuyển hóa các chất như trên gọi là hiện tượng hóa học hay phản ứng hóa học.

Các phản ứng hóa học xảy ra thường kèm theo sự biến đổi năng lượng dưới các dạng khác nhau (nhiệt, điện, quang, cơ,...) được gọi là những hiện tượng kèm theo phản ứng hóa học.

Khả năng phản ứng hóa học của các chất phụ thuộc vào thành phần, cấu tạo phân tử và trạng thái tồn tại của chúng, điều kiện thực hiện phản ứng, đó là tính chất hóa học của các chất.

Bởi vậy đối tượng của hóa học được tóm tắt như sau: *Hóa học là khoa học về các chất, nó nghiên cứu thành phần, cấu tạo, tính chất của các chất, sự chuyển hóa giữa chúng, các hiện tượng kèm theo sự chuyển hóa đó và các quy luật chi phối chúng.*

Các quá trình hóa học không ngừng xảy ra trên vỏ trái đất, trong lòng đất, trong không khí, trong nước, trong các cơ thể động vật, thực vật,...

Nhiều ngành khoa học, kinh tế liên quan chặt chẽ với hóa học: công nghiệp hóa học, luyện kim, địa chất, sinh vật học, nông nghiệp, y học, dược học, xây dựng, giao thông vận tải, chế tạo vật liệu, công nghiệp nhẹ, công nghiệp thực phẩm,... Sở dĩ như vậy là vì các ngành đều sử dụng các chất là đối tượng; do đó cần phải biết bản chất của chúng.

Sự liên quan chặt chẽ giữa hóa học và các ngành khoa học khác đã làm nảy sinh các môn hóa học phục vụ cho từng ngành: hóa nông, hóa học đất, hóa học trong xây dựng, hóa học nước, sinh hóa, hóa học bảo vệ thực vật, hóa học bảo vệ môi trường, hóa dược, hóa thực phẩm, hóa luyện kim...

BÀI 1: MỘT SỐ KHÁI NIỆM VÀ ĐỊNH LUẬT CƠ BẢN CỦA HÓA HỌC

1. Nguyên tử

Nguyên tử là hạt nhỏ nhất cấu tạo nên các chất không thể chia nhỏ hơn nữa bằng phương pháp hóa học.

2. Nguyên tố hóa học

Nguyên tố hóa học là khái niệm để chỉ một loại nguyên tử. Một nguyên tố hóa học được biểu thị bằng kí hiệu hóa học. Ví dụ: nguyên tố oxi O, canxi Ca, lưu huỳnh S...

3. Phân tử

Phân tử được tạo thành từ các nguyên tử, là hạt nhỏ nhất của một chất nhưng vẫn mang đầy đủ tính chất của chất đó.

Ví dụ: Phân tử nước H_2O gồm 2 nguyên tử hydro và 1 nguyên tử oxi, phân tử clo Cl_2 gồm 2 nguyên tử clo, phân tử metan CH_4 gồm 1 nguyên tử cacbon và 4 nguyên tử hydro...

4. Chất hóa học

Chất hóa học là khái niệm để chỉ một loại phân tử. Một chất hóa học được biểu thị bằng công thức hóa học. Ví dụ: muối ăn $NaCl$, nước H_2O , nitơ N_2 , sắt Fe ...

5. Khối lượng nguyên tử

Đó là khối lượng của một nguyên tử của nguyên tố. Khối lượng nguyên tử được tính bằng đơn vị cacbon (đvC). Một đvC bằng 1/12 khối lượng nguyên tử cacbon (^{12}C). Ví dụ: khối lượng nguyên tử oxi 16 đvC, $Na = 23$ đvC...

6. Khối lượng phân tử

Đó là khối lượng của một phân tử của chất. Khối lượng phân tử cũng được tính bằng đvC. Ví dụ: khối lượng phân tử của $N_2 = 28$ đvC, $HCl = 36,5$ đvC...

7. Mol

Đó là lượng chất chứa $N = 6,02 \cdot 10^{23}$ phân tử vi mô (phân tử nguyên tử, ion electron...). N được gọi là số Avogadro và nó bằng số nguyên tử C có trong 12 gam ^{12}C .

8. Khối lượng mol nguyên tử, phân tử, ion

Đó là khối lượng tính bằng gam của 1 mol nguyên tử (phân tử hay ion...). Về số trị nó đúng bằng trị số khối lượng nguyên tử (phân tử hay ion). Ví dụ: khối lượng mol nguyên tử của hydro bằng 1 gam, của phân tử nitơ bằng 28 gam, của H_2SO_4 bằng 98 gam...

9. Hóa trị

Hóa trị của một nguyên tố là số liên kết hóa học mà một nguyên tử của nguyên tố đó tạo ra với các nguyên tử khác trong phân tử. Mỗi liên kết được biểu thị bằng một gạch nối hai nguyên tử. Hóa trị được biểu thị bằng chữ số La Mã.

Nếu qui ước hóa trị của hidro trong các hợp chất bằng (I) thì hóa trị của oxi trong H_2O bằng (II), của nitơ trong NH_3 bằng (III)... Dựa vào hóa trị (I) của hidro và hóa trị (II) của oxi có thể biết được hóa trị của nhiều nguyên tố khác.

Ví dụ: Ag, các kim loại kiềm (hóa trị I); Zn, các kim loại kiềm thổ (II)

Al (III), các khí trơ (hóa trị 0)

Fe (II, III); Cu (I, II); S (II, IV, VI)

10. Số oxi-hóa

Số oxi-hóa được qui ước là điện tích của nguyên tử trong phân tử khi giả định rằng cặp electron dùng để liên kết với nguyên tử khác trong phân tử chuyển hẳn về nguyên tử có độ điện âm lớn hơn.

Để tính số oxi-hóa của một nguyên tố, cần lưu ý:

- Số oxi-hóa có thể là số dương, âm, bằng 0 hay là số lẻ;
- Số oxi-hóa của nguyên tố trong đơn chất bằng 0;
- Một số nguyên tố có số oxi-hóa không đổi và bằng điện tích ion của nó
 - H, các kim loại kiềm có số oxi-hóa +1 (trong NaH, H có số oxi-hóa -1)
 - Mg và các kim loại kiềm thổ có số oxi-hóa +2
 - Al có số oxi-hóa +3; Fe có hai số oxi-hóa +2 và +3
 - O có số oxi-hóa -2 (trong H_2O_2 O có số oxi-hóa -1)
- Tổng đại số số oxi-hóa của các nguyên tử trong phân tử bằng 0.

Ví dụ: $Zn^0, Cl_2^0, NaCl^{+1-1}, K_2SO_4^{+1-1+6-2}, Na_2SO_3^{+4+2.5}, Na_2S_4O_6^{+7-1}, KMnO_4^{+7-1}, H_2O_2^{-1}$

$CO_2^{+4-2}, C_2H_5OH^{-1}, C_2H_4O(CH_3CHO)^0, C_2H_4O_2(CH_3COOH)^{+3}, H_2C_2O_4^{+3}$

BÀI 2: CẤU TẠO NGUYÊN TỬ

• Khái niệm nguyên tử "atom" (không thể phân chia) đã được các nhà triết học cổ Hy Lạp đưa ra cách đây hơn hai nghìn năm. Tuy nhiên mãi đến thế kỉ 19 mới xuất hiện những giả thuyết về nguyên tử và phân tử.

• Năm 1861 thuyết nguyên tử, phân tử chính thức được thừa nhận tại Hội nghị hóa học thế giới họp ở Thụy Sĩ.

• Chỉ đến cuối thế kỉ 19 và đầu thế kỉ 20 với những thành tựu của vật lí, các thành phần cấu tạo nên nguyên tử lần lượt được phát hiện.

1. Thành phần cấu tạo của nguyên tử

Về mặt vật lí, nguyên tử không phải là hạt nhỏ nhất mà có cấu tạo phức tạp, gồm ít nhất là hạt nhân và các electron. Trong hạt nhân nguyên tử có hai hạt cơ bản: proton và neutron.

Hạt	Khối lượng (g)	Điện tích (culong)
electron (e)	$9,1 \cdot 10^{-28}$	$-1,6 \cdot 10^{-19}$
proton (p)	$1,673 \cdot 10^{-24}$	$+1,6 \cdot 10^{-19}$
notron (n)	$1,675 \cdot 10^{-24}$	0

- Khối lượng của e $\approx 1/1840$ khối lượng p.

- Điện tích của e là điện tích nhỏ nhất và được lấy làm đơn vị điện tích, ta nói electron mang điện tích -1, còn proton mang điện tích dương +1.

- Nếu trong hạt nhân nguyên tử của một nguyên tố nào đó có Z proton thì điện tích hạt nhân là +Z và nguyên tử đó phải có Z electron, vì nguyên tử trung hòa điện.

- Trong bảng tuần hoàn, số thứ tự của các nguyên tố chính là số điện tích hạt nhân hay số proton trong hạt nhân nguyên tử của nguyên tố đó.

2. Những mẫu nguyên tử cổ điển

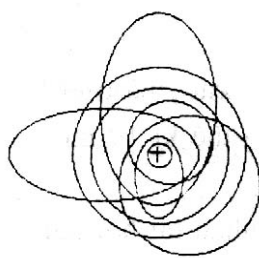
2.1. Mẫu Rozofo (Anh) 1911

Từ thực nghiệm Rozofo đã đưa ra mẫu nguyên tử hành tinh như sau:

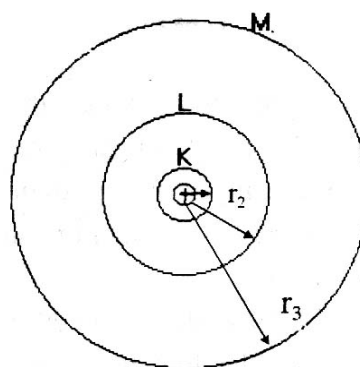
- Nguyên tử gồm một hạt nhân ở giữa và các electron quay xung quanh giống như các hành tinh quay xung quanh mặt trời (hình 1).

- Hạt nhân mang điện tích dương, có kích thước rất nhỏ so với kích thước của nguyên tử nhưng lại chiếm hầu như toàn bộ khối lượng của nguyên tử.

Mẫu Rozofo cho phép hình dung một cách đơn giản cấu tạo nguyên tử. Tuy nhiên không giải thích được sự tồn tại của nguyên tử cũng như hiện tượng quang phổ vạch của nguyên tử.



Hình 1



Hình 2

2.2. Mẫu Bo (Đan Mạch), 1913

Dựa theo thuyết lượng tử của Plăng và những định luật của vật lí cổ điển, Bo đã đưa ra hai định đề:

- Trong nguyên tử, electron quay trên những quỹ đạo tròn xác định (hình 2). Bán kính các quỹ đạo được tính theo công thức:

$$r_n = n^2 \cdot 0,53 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = n^2 \cdot 0,53 \text{ \AA} \quad (1)$$

n là các số tự nhiên 1, 2, 3, ..., n

Như vậy các quỹ đạo thứ nhất, thứ hai... lần lượt có các bán kính như sau:

$$r_1 = 1^2 \cdot 0,53 \text{ \AA} = 0,53 \text{ \AA}$$

$$r_2 = 2^2 \cdot 0,53 \text{ \AA} = 4 \cdot 0,53 \text{ \AA} = 4r_1$$

- Trên mỗi quỹ đạo, electron có một năng lượng xác định, được tính theo công thức:

$$E_n = - \frac{1}{n^2} 13,6 \text{ eV} \quad (2)$$

Khi quay trên quỹ đạo, năng lượng của electron được bảo toàn. Nó chỉ phát hay thu năng lượng khi bị chuyển từ một quỹ đạo này sang một quỹ đạo khác. Điều đó giải thích tại sao lại thu được quang phổ vạch khi kích thích nguyên tử.

Thuyết Bo đã định lượng được các quỹ đạo và năng lượng của electron trong nguyên tử đồng thời giải thích được hiện tượng quang phổ vạch của nguyên tử hidro là nguyên tử đơn giản nhất (chỉ có một electron), tuy nhiên vẫn không giải thích được quang phổ của các nguyên tử phức tạp.

Điều đó cho thấy rằng đối với những hạt hay hệ hạt vi mô như electron, nguyên tử thì không thể áp dụng những định luật của cơ học cổ điển. Các hệ này có những đặc tính khác với hệ vĩ mô và phải được nghiên cứu bằng phương pháp mới, được gọi là cơ học lượng tử.

3. Đặc tính của hạt vi mô hay những tiền đề của cơ học lượng tử

3.1. Bản chất sóng của hạt vi mô (electron, nguyên tử, phân tử...)

Năm 1924, Đơ Broi (Pháp) trên cơ sở thuyết sóng - hạt của ánh sáng đã đề ra thuyết sóng - hạt của vật chất:

Mọi hạt vật chất chuyển động đều liên kết với một sóng gọi là sóng vật chất hay sóng liên kết, có bước sóng λ tính theo hệ thức:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (3)$$

h : hằng số Planck

m : khối lượng của hạt

v : tốc độ chuyển động của hạt

Năm 1924, người ta đã xác định được khối lượng của electron, nghĩa là thừa nhận electron có bản chất hạt.

Năm 1927, Davison và Gecme đã thực nghiệm cho thấy hiện tượng nhiễu xạ chùm electron. Điều đó chứng tỏ bản chất sóng của electron.

Như vậy: Electron vừa có bản chất sóng vừa có bản chất hạt.

3.2. Nguyên lý bất định (Haixenbec - Đức), 1927

Đối với hạt vi mô không thể xác định chính xác đồng thời cả tốc độ và vị trí.

$$\Delta x \cdot \Delta v \geq \frac{h}{2\pi m} \quad (4)$$

Δx : độ bất định về vị trí

Δv : độ bất định về tốc độ

m : khối lượng hạt

Theo hệ thức này thì việc xác định vị trí càng chính xác bao nhiêu thì xác định tốc độ càng kém chính xác bấy nhiêu.

4. Khái niệm cơ bản về cơ học lượng tử

4.1. Hàm sóng

Trạng thái của một hệ vi mô sẽ hoàn toàn được xác định nếu biết quỹ đạo và tốc độ chuyển động của nó. Trong khi đó đối với những hệ vi mô như electron, do bản chất sóng - hạt và nguyên lý bất định, không thể vẽ được các quỹ đạo chuyển động của chúng trong nguyên tử.

Thay cho các quỹ đạo, cơ học lượng tử mô tả thì mỗi trạng thái của electron trong nguyên tử bằng một hàm số gọi là hàm sóng, kí hiệu là ψ (poxi).

Bình phương của hàm sóng ψ^2 có ý nghĩa vật lí rất quan trọng:

ψ^2 biểu thị xác suất có mặt của electron tại một điểm nhất định trong vùng không gian quanh hạt nhân nguyên tử.

Hàm sóng ψ nhận được khi giải phương trình sóng đối với nguyên tử.

4.2. Obitan nguyên tử. Máy electron

Các hàm sóng $\psi_1, \psi_2, \psi_3 \dots$ - nghiệm của phương trình sóng, được gọi là các obitan nguyên tử (viết tắt là AO) và kí hiệu lần lượt là 1s, 2s, 2p... 3d... Trong đó các con số dùng để chỉ lớp obitan, còn các chữ s, p, d dùng để chỉ các phân lớp. Ví dụ:

2s chỉ electron (hay AO) thuộc lớp 2, phân lớp s

2p chỉ electron (hay AO) thuộc lớp 2, phân lớp p

3d chỉ electron (hay AO) thuộc lớp 3, phân lớp d

Như vậy:

Obitan nguyên tử là những hàm sóng mô tả trạng thái khác nhau của electron trong nguyên tử.

Nếu biểu diễn sự phụ thuộc của hàm ψ^2 theo khoảng cách r , ta được đường cong phân bố xác suất có mặt của electron ở trạng thái cơ bản.

Ví dụ: Khi biểu diễn hàm số đơn giản nhất ψ_1 (1s) mô tả trạng thái cơ bản của electron (trạng thái e có năng lượng thấp nhất) trong nguyên tử H, ta có hình 3.



Hình 3

Xác suất có mặt của electron ở gần hạt nhân rất lớn và nó giảm dần khi càng xa hạt nhân.

Một cách hình ảnh, người ta có thể biểu diễn sự phân bố xác suất có mặt electron trong nguyên tử bằng những dấu chấm. Mật độ của các chấm sẽ lớn ở gần hạt nhân và thưa dần khi càng xa hạt nhân. Khi đó obitan nguyên tử giống như một đám mây, vì vậy gọi là mây electron. Để dễ hình dung, người ta thường coi:

Mây electron là vùng không gian chung quanh hạt nhân, trong đó tập trung phần lớn xác suất có mặt electron (khoảng 90 - 95% xác suất).

Như vậy, mây electron có thể coi là hình ảnh không gian của obitan nguyên tử.

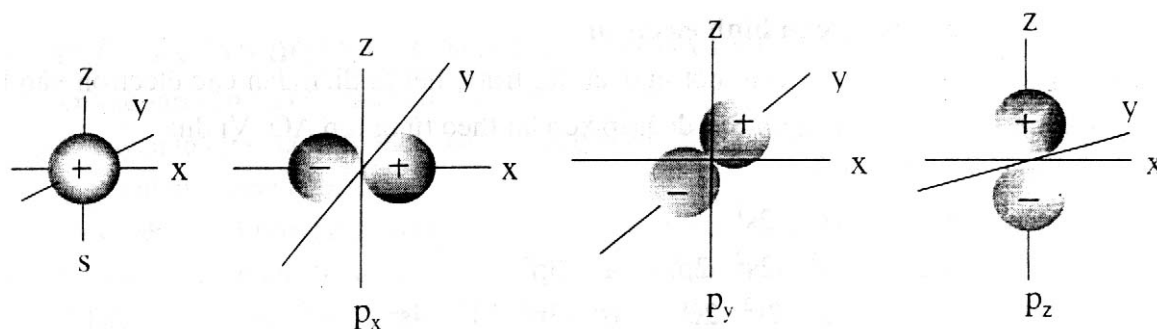
4.3. Hình dạng của các mây electron

Nếu biểu diễn các hàm sóng (các AO) trong không gian, ta được hình dạng của các obitan hay các mây electron (hình 4).

Mây s có dạng hình cầu.

Các mây p có hình số 8 nổi hướng theo 3 trục tọa độ ox, oy, oz được kí hiệu là p_x , p_y , p_z .

Dưới đây là hình dạng của một số AO:



Hình 4

5. Quy luật phân bố các electron trong nguyên tử

Trong nguyên tử nhiều electron, các electron được phân bố vào các AO tuân theo một số nguyên lí và qui luật như sau:

5.1. Nguyên lí ngăn cấm (Paoli - Thuyết Spin)

Theo nguyên lí này, trong mỗi AO chỉ có thể có tối đa hai electron có chiều tự quay (spin) khác nhau là $+1/2$ và $-1/2$.

Ví dụ:

Phân mức s có 1 AO (s), có tối đa 2 electron

Phân mức p có 3 AO (p_x , p_y , p_z), có tối đa 6 electron

Phân mức d có 5 AO (d_{xy} , d_{yz} , d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, d_{zx}) có tối đa 10 electron

Phân mức f có 7 AO, có tối đa 14 electron

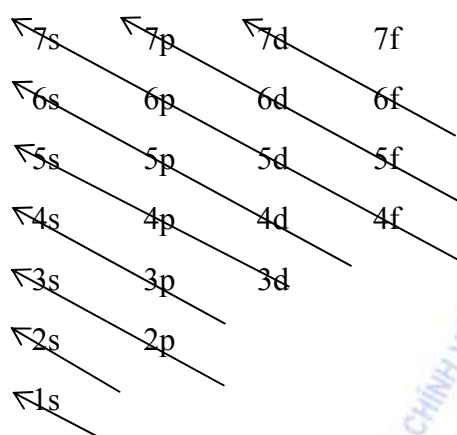
5.2. Nguyên lí vững bền. Cấu hình electron của nguyên tử

Trong nguyên tử, các electron chiếm lần lượt các obitan có năng lượng từ thấp đến cao.

Bằng phương pháp quang phổ nghiệm và tính toán lí thuyết, người ta đã xác định được thứ tự tăng dần năng lượng của các AO theo dãy sau đây:

$1s \ 2s \ 2p \ 3s \ 3p \ 4s \approx 3d \ 4p \ 5s \approx 4d \ 5p \ 6s \approx 4f \approx 5d \ 6p \ 7s \ 5f \approx 6d \ 7p \dots$

Để nhớ được thứ tự bậc thang năng lượng này, ta dùng sơ đồ sau:



Dựa vào nguyên lí ngăn cấm và nguyên lí vững bền, người ta có thể biểu diễn nguyên tử của một nguyên tố bằng *cấu hình electron*.

Để có cấu hình electron của một nguyên tố, trước hết ta điền dần các electron vào bậc thang năng lượng của các AO. Sau đó sắp xếp lại theo từng lớp AO. Ví dụ:

He	(z = 2)	$1s^2$						
Li	(z = 3)	$1s^2$	$2s^1$					
Cl	(z = 17)	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^5$		
Sc	(z = 21)	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^6$	$3d^1$	$4s^2$

Chú ý: Có một số ngoại lệ

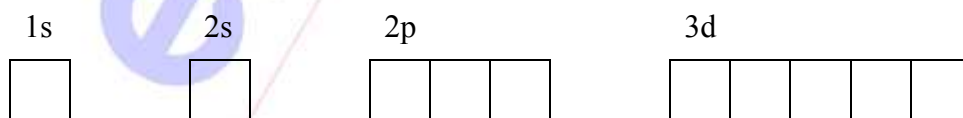
Cu	(z = 29)	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^6$	$3d^{10}$	$4s^1$
Li	(z = 24)	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^6$	$3d^5$	$4s^1$

Cấu hình $3d^{10} 4s^1$ (trạng thái vệt bão hòa) bền hơn cấu hình $3d^9 4s^2$

Cấu hình $3d^5 4s^1$ (trạng thái vệt nửa bão hòa) bền hơn cấu hình $3d^4 4s^2$

5.3. Quy tắc Hun (Hun - Đức). Cấu hình electron dạng ô lượng tử

Ngoài cách biểu diễn các AO dưới dạng công thức như trên, người ta còn biểu diễn mỗi AO bằng một ô vuông gọi là ô lượng tử. Các AO của cùng một phân mức được biểu diễn bằng những ô vuông liền nhau. Ví dụ:

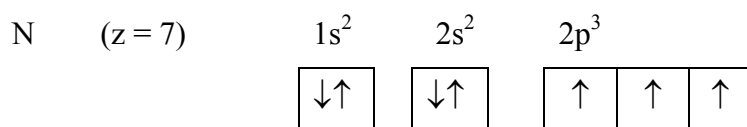


Trong mỗi ô lượng tử (mỗi AO) chỉ có thể có 2 electron có spin ngược nhau được biểu diễn bằng 2 mũi tên ngược nhau $\uparrow\downarrow$.

Trên cơ sở thực nghiệm, Hun đã đưa ra một quy tắc phân bố các electron vào các ô lượng tử như sau:

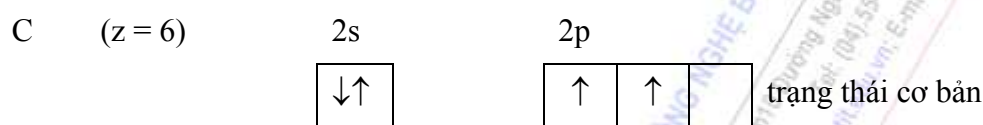
Trong một phân mức, các electron có xu hướng phân bố đều vào các ô lượng tử sao cho số electron độc thân là lớn nhất.

Ví dụ:



Thông thường chỉ cần viết cấu hình electron đối với các phân mức ở lớp ngoài cùng và phân mức d hoặc f ở lớp sát ngoài cùng mà chưa bão hòa.

Cần lưu ý rằng cấu hình nói trên là đối với các nguyên tử ở trạng thái cơ bản. Khi bị kích thích electron có thể nhảy lên những phân mức cao hơn trong cùng một mức.



Như vậy ở trạng thái cơ bản C có hai electron độc thân, còn ở trạng thái kích thích nó có bốn electron độc thân. Chính các electron độc thân này là các electron hóa trị.

6. Hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hóa học

Nguyên tắc sắp xếp và cấu trúc của HTTH

- Các nguyên tố được sắp xếp theo thứ tự tăng dần của điện tích hạt nhân. Số điện tích hạt nhân trùng với số thứ tự của nguyên tố.

- Các nguyên tố có tính chất hóa học giống nhau xếp vào một cột, gọi là một nhóm. Trong bảng tuần hoàn có 8 nhóm chính từ IA đến VIIIA và 8 nhóm phụ từ IB đến VIIIB.

- Mỗi hàng (bảng dài) được gọi là một chu kỳ. Mỗi chu kỳ được bắt đầu bằng một kim loại kiềm, (trừ chu kỳ đầu, bắt đầu bằng hidro) và được kết thúc bằng một khí trơ. Trong bảng tuần hoàn có 7 chu kỳ: chu kỳ 1, 2, 3 là chu kỳ ngắn; 4, 5, 6, 7 là các chu kỳ dài.

Cấu hình electron lớp ngoài cùng của các nguyên tố nhóm A (nhóm chính) nguyên tố s và p

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
H $1s^1$							He $1s^2$
Li $2s^1$	Be $2s^2$	B $2s^2 2p^1$	C $2s^2 2p^2$	N $2s^2 2p^3$	O $2s^2 2p^4$	F $2s^2 2p^5$	Ne $2s^2 2p^6$
Na $3s^1$	Mg $3s^2$	Al $3s^2 3p^1$	Si $3s^2 3p^2$	P $3s^2 3p^3$	S $3s^2 3p^4$	Cl $3s^2 3p^5$	Ar $3s^2 3p^6$
K $4s^1$	Ca $4s^2$	Ga $4s^2 4p^1$	Ge $4s^2 4p^2$	As $4s^2 4p^3$	Se $4s^2 4p^4$	Br $4s^2 4p^5$	Kr $4s^2 4p^6$
Rb $5s^1$	Sr $5s^2$	In $5s^2 5p^1$	Sn $5s^2 5p^2$	Sb $5s^2 5p^3$	Te $5s^2 5p^4$	I $5s^2 5p^5$	Xe $5s^2 5p^6$
Cs $6s^1$	Ba $6s^2$	Tl $6s^2 6p^1$	Pb $6s^2 6p^2$	Bi $6s^2 6p^3$	Po $6s^2 6p^4$	At $6s^2 6p^5$	Rn $6s^2 6p^6$
Fr $7s^1$	Ra $7s^2$						

Nhận xét: Tổng số electron thuộc lớp ngoài cùng (s + p) bằng chỉ số nhóm. Số lớp electron bằng chỉ số chu kì.

Cấu hình electron lớp ngoài và sát ngoài của các nguyên tố nhóm B (nhóm phụ) hay nguyên tố d

IB	IIB	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB		
Cu $3d^{10} 4s^1$	Zn $3d^{10} 4s^2$	Sc $3d^1 4s^2$	Ti $3d^2 4s^2$	V $3d^3 4s^2$	Cr $3d^5 4s^1$	Mn $3d^5 4s^2$	Fe $3d^6 4s^2$	Co $3d^7 4s^2$	Ni $3d^8 4s^2$
Ag $4d^{10} 5s^1$	Cd $4d^{10} 5s^2$	Y $4d^1 5s^2$	Zr $4d^2 5s^2$	Nb $4d^4 5s^1$	Mo $4d^5 5s^1$	Tc $4d^6 5s^1$	Ru $4d^7 5s^1$	Rh $4d^8 5s^1$	Pd $4d^{10}$
Au $5d^{10} 6s^1$	Hg $5d^{10} 6s^2$	La $5d^1 6s^2$ Ac $6d^1 7s^2$	Hf $5d^2 6s^2$	Ta $5d^3 6s^2$	W $5d^4 6s^2$	Re $5d^5 6s^2$	Os $5d^6 6s^2$	Ir $5d^7 6s^2$	Pt $5d^9 6s^1$

Nhận xét: Tổng số e của phân lớp (n - 1)d và ns (nếu < 8) là chỉ số của nhóm.

HỆ THỐNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ HÓA HỌC

																VIIA	VIIIA	CK
IA	IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	1	2	1
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	2
11 Na	12 Mg	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIII B			IB	IIIB	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	3
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Ke	4
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	5
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tr	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	6
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Ku	105														

Biết số thứ tự của một nguyên tố, người ta có thể biết được cấu hình electron của nó. Từ đó suy ra được vị trí của nguyên tố trong HTTH.

Ví dụ: Biết số thứ tự của nguyên tố lần lượt là $z = 9, 11, 18, 25, 34$, ta có cấu hình electron như sau:

$z = 9$	$1s^2 - 2s^2 - 2p^5$	Chu kỳ 2, nhóm VII _A
$z = 11$	$1s^2 - 2s^2 - 2p^6 - 3s^1$ 3, I _A
$z = 18$	$1s^2 - 2s^2 - 2p^6 - 3s^2 - 3p^6$ 3, VIII _A
$z = 25$	$1s^2 - 2s^2 - 2p^6 - 3s^2 - 3p^6 - 3d^5 - 4s^2$ 4, VII _B
$z = 34$	$1s^2 - 2s^2 - 2p^6 - 3s^2 - 3p^6 - 3d^{10} - 4s^2 - 4p^4$ 4, VI _A

Câu hỏi và bài tập:

- Nội dung nguyên lý bất định và thuyết sóng vật chất.
- Hãy cho biết khái niệm về hàm sóng ψ và ý nghĩa vật lý của ψ^2 .
- Orbitan nguyên tử là gì? Thế nào là mây electron?
- Hãy cho biết hình dạng của đám mây electron $2s$; $2p_x$ và đặc điểm của các đám mây đó. Sự khác nhau giữa các đám mây $1s$ và $2s$; $2p_x$ và $2p_y$, $2p_z$.
- Hãy cho biết nội dung của nguyên lý vững bền và ý nghĩa của nguyên lý này. Viết dãy thứ tự năng lượng của các orbitan trong nguyên tử.
- Phát biểu qui tắc Hund và nêu ý nghĩa của qui tắc này.
- Viết cấu hình electron của các nguyên tố có số thứ tự $z = 28; 36; 37; 42; 47; 53; 56; 80$. Hãy cho biết vị trí của nguyên tố trong HTTH và tính chất hóa học đặc trưng.
- Giải thích vì sao
O ($z = 8$) có hóa trị 2, còn S ($z = 16$) lại có các hóa trị 2, 4, 6
N ($z = 7$) có hóa trị 3, còn P ($z = 15$) lại có các hóa trị 3, 5
F ($z = 9$) có hóa trị 1, còn Cl ($z = 17$) lại có các hóa trị 1, 3, 5, 7.
- Viết cấu hình electron của các ion: Cu^+ , Cu^{2+} .
- Viết cấu hình electron của Ar. Cation, anion nào có cấu hình e giống Ar?
- Trên cơ sở cấu trúc nguyên tử, có thể phân các nguyên tố hóa học thành mấy loại? Hãy nêu đặc điểm cấu tạo electron của mỗi loại.
- Nêu đặc điểm cấu hình electron của các nguyên tố phân nhóm chính nhóm I và tính chất hóa học đặc trưng của chúng.
- Nêu đặc điểm cấu hình electron của các nguyên tố phân nhóm chính nhóm VII và tính chất hóa học đặc trưng của chúng.

BÀI 3: LIÊN KẾT HÓA HỌC VÀ CẤU TẠO PHÂN TỬ

Trừ một số khí trơ, các nguyên tố không tồn tại độc lập mà chúng thường liên kết với nhau tạo nên các phân tử. Vậy các phân tử được hình thành như thế nào? Bản chất của các liên kết là gì?

1. Một số đại lượng có liên quan đến liên kết

1.1. Độ điện âm của nguyên tố χ

Độ điện âm là đại lượng cho biết khả năng nguyên tử của một nguyên tố hút electron liên kết về phía nó. χ càng lớn thì nguyên tử càng dễ thu electron.

Trong liên kết giữa 2 nguyên tử A và B để tạo ra phân tử AB.

Nếu $\chi_A > \chi_B$ thì electron liên kết sẽ lệch hoặc di chuyển về phía nguyên tử B.

Người ta qui ước lấy độ điện âm của Li là 1 thì các nguyên tố khác sẽ có độ điện âm tương đối như sau:

Bảng 1. Độ điện âm của nguyên tử của một số nguyên tố

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
H 2,20							He -
Li 0,98	Be 1,57	B 2,04	C 2,55	N 3,04	O 3,44	F 3,98	Ne -
Na 0,93	Mg 1,31	Al 1,61	Si 1,90	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16	Ar -
K 0,82	Ca 1,00	Ga 1,81	Ge 2,01	As 2,18	Se 2,55	Br 2,96	Kr 2,90
Rb 0,82	Sr 0,95	In 1,78	Sn 1,96	Sb 2,05	Te 2,10	I 2,66	Xe 2,6
Cs 0,79	Ba 0,89	Tl 2,04	Pb 2,33	Bi 2,02	Po 2,00	At 2,20	Rn
Fr 0,7	Ra 0,89						

Nhận xét:

- Trong một chu kì, từ trái sang phải độ điện âm của các nguyên tố tăng dần.

- Trong một phân nhóm chính, từ trên xuống dưới độ điện âm giảm dần.
- Các nguyên tố kim loại kiềm có $\chi < 1$, Fr có χ nhỏ nhất.
- Các nguyên tố phi kim có $\chi > 2$, F có χ lớn nhất.

1.2. Năng lượng liên kết

Đó là năng lượng cần thiết để phá vỡ mỗi liên kết và tạo ra các nguyên tử ở thể khí. Năng lượng liên kết thường kí hiệu E và tính bằng Kcalo cho một mol liên kết.

Ví dụ: $E_{H-H} = 104$ Kcal/mol, E_{O-H} trong $H_2O = 110$ Kcal/mol

Năng lượng liên kết càng lớn thì liên kết càng bền.

1.3. Độ dài liên kết

Đó là khoảng cách giữa hai nhân nguyên tử khi đã hình thành liên kết. Độ dài liên kết thường kí hiệu r_0 và tính bằng Å ($1\text{Å} = 10^{-8}$ cm).

Độ dài liên kết càng nhỏ thì liên kết càng bền vững.

Bảng 2. Độ dài liên kết và năng lượng liên kết của một số liên kết

Liên kết	Phân tử	r_0 (Å)	E (Kcal/mol)
C - H	CH_4	1,09	98,7
C - Cl	$CHCl_3$	1,77	75,8
C - F	CH_3F	1,38	116,3
C - C	C_6H_6		
C - C	C_nH_{2n+2}	1,54	79,3
C = C	C_nH_{2n}	1,34	140,5
C \equiv C	C_nH_{2n-2}	1,20	196,7
H - H	H_2	0,74	104,0
O = O	O_2	1,21	118,2
O - H	H_2O	0,96	109,4
S - H	H_2S	1,35	96,8
N - H	NH_3	1,01	92,0

1.4. Độ bội của liên kết

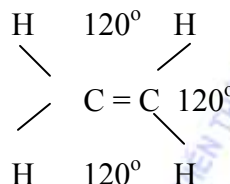
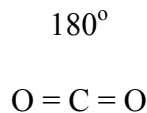
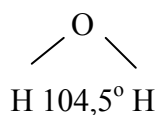
Số liên kết được hình thành giữa hai nguyên tử cho trước được gọi là độ bội của liên kết và được kí hiệu là Đ. Ví dụ độ bội của liên kết giữa các nguyên tử C trong etan, etilen, axetilen lần lượt là 1, 2, 3.

Độ bội của liên kết càng lớn thì liên kết càng bền, năng lượng liên kết càng lớn và độ dài liên kết càng nhỏ (bảng 2).

1.5. Góc liên kết (góc hóa trị)

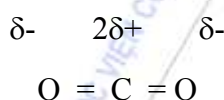
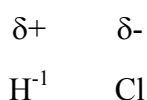
Đó là góc tạo bởi hai mối liên kết giữa một nguyên tử với hai nguyên tử khác.

Ví dụ góc liên kết trong các phân tử H_2O , CO_2 , C_2H_4 như sau:



1.6. Độ phân cực của liên kết. Mô men lưỡng cực

Trong những liên kết giữa hai nguyên tử khác nhau, do có sự chênh lệch về độ điện âm, electron liên kết bị lệch về phía nguyên tử có độ điện âm lớn hơn, tạo ra ở đây một điện tích âm nào đó (thường kí hiệu δ^-), còn ở nguyên tử kia mang một điện tích δ^+ . Khi đó người ta nói liên kết bị phân cực.



Độ phân cực của liên kết được đánh giá qua mô men lưỡng cực μ (muy). μ thường được tính bằng đơn vị gọi là Đơ bai (D).

Độ phân cực của liên kết phụ thuộc vào điện tích trên cực và độ dài liên kết.

Bảng 3. Giá trị mô men lưỡng cực của một số liên kết

Liên kết	H-F	H-Cl	H-Br	H-I	N=O	C=O
μ (D)	1,91	1,07	0,79	0,38	0,16	0,11

Nhận xét: Nguyên tử của hai nguyên tố có độ chênh lệch độ điện âm càng lớn thì liên kết giữa chúng càng phân cực.

2. Những thuyết cổ điển về liên kết

2.1. Quy tắc bát tử

Những thuyết kinh điển về liên kết dựa trên quy tắc bát tử (octet). Xuất phát từ nhận xét sau đây:

- Tất cả các khí trơ (trừ Heli) đều có 8 electron ở lớp ngoài cùng.
- Chúng rất ít hoạt động hóa học: không liên kết với nhau và hầu như không liên kết với những nguyên tử khác để tạo thành phân tử, tồn tại trong tự nhiên dưới dạng nguyên tử tự do.

Vì vậy cấu trúc 8 electron lớp ngoài cùng là một cấu trúc đặc biệt bền vững. Do đó các nguyên tử có xu hướng liên kết với nhau để đạt được cấu trúc electron bền vững của các khí trơ với 8 (hoặc 2 đối với heli) electron ở lớp ngoài cùng.

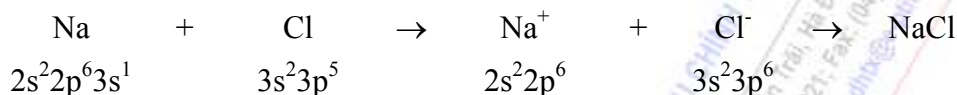
Dựa trên quy tắc này người ta đã đưa ra một số thuyết về liên kết như sau:

2.1. Liên kết ion (Kotxen - Đức), 1916

Liên kết ion được hình thành giữa những nguyên tử của hai nguyên tố có sự chênh lệch nhiều về độ điện âm (thường $\Delta\chi > 2$).

Khi hình thành liên kết, nguyên tử của nguyên tố có χ nhỏ nhường hẳn 1, 2 hay 3 electron cho nguyên tử của nguyên tố có χ lớn hơn, khi đó nó trở thành các ion dương và nguyên tử nhận electron trở thành các ion âm có cấu trúc electron giống khí trơ. Các ion dương và âm hút nhau tạo ra phân tử.

Ví dụ:



Như vậy bản chất của liên kết ion là lực hút tĩnh điện giữa các ion trái dấu.

Trong liên kết ion, hóa trị của nguyên tố bằng số điện tích của ion với dấu tương ứng. Trong ví dụ trên Na có hóa trị +1, Clo có hóa trị -1.

Liên kết ion là liên kết bền, năng lượng liên kết khá lớn (≈ 100 Kcal/mol).

Lực hút tĩnh điện giữa các ion không định hướng, một ion dương có tác dụng hút nhiều ion âm xung quanh nó và ngược lại. Vì vậy người ta nói liên kết ion không có định hướng.

Những hợp chất ion thường ở dạng tinh thể bền vững và có nhiệt độ nóng chảy rất cao.

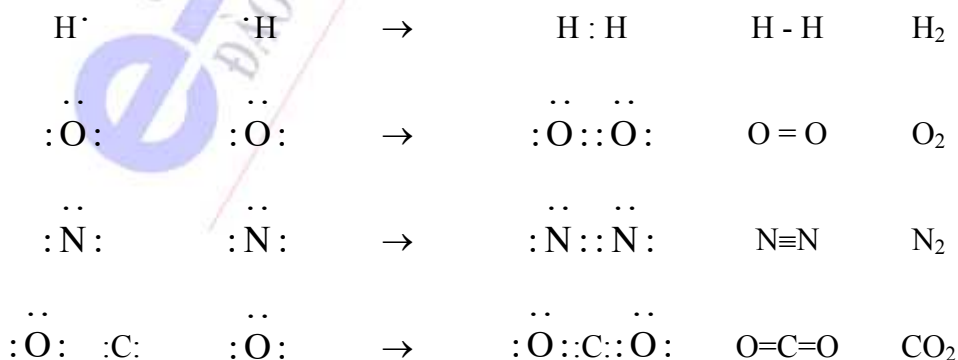
2.2. Liên kết cộng hóa trị (Liuyt - Mỹ), 1916

Thuyết liên kết ion đã không giải thích được sự hình thành phân tử, ví dụ H_2 , O_2 ... ($\Delta\chi = 0$) hoặc HCl , H_2O ... ($\Delta\chi$ nhỏ). Vì vậy Liuyt đã đưa ra thuyết liên kết cộng hóa trị (còn gọi là liên kết đồng hóa trị).

Theo Liuyt, liên kết cộng hóa trị được hình thành giữa các nguyên tử của cùng một nguyên tố ($\Delta\chi = 0$) hay giữa nguyên tử của các nguyên tố có sự chênh lệch nhỏ về độ điện âm (thường $\Delta\chi < 2$).

Trong liên kết cộng các nguyên tử tham gia liên kết bỏ ra 1, 2, 3 hay 4 electron dùng chung để mỗi nguyên tử đạt được cấu trúc 8 electron (hoặc 2e) ở lớp ngoài cùng.

Ví dụ:



Các electron góp chung được gọi là các electron liên kết, một cặp electron góp chung tạo ra một liên kết và cũng được biểu diễn bằng một gạch.

Trong hợp chất cộng, hóa trị của nguyên tố bằng số liên kết hình thành giữa một nguyên tử của nguyên tố đó với các nguyên tử khác hoặc bằng số electron mà nguyên tử đưa ra góp chung.

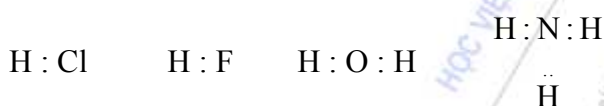
Ví dụ:

Trong phân tử CO_2 hóa trị của O là 2 và của C là 4, trong phân tử NH_3 hóa trị của N là 3 của H là 1.

Người ta phân biệt hai loại liên kết cộng:

- Liên kết cộng không phân cực hay liên kết cộng thuần túy. Ví dụ liên kết trong các phân tử H_2 , O_2 , N_2 ... ($\Delta\chi = 0$), liên kết C - H trong các hợp chất hữu cơ. Trong đó cặp electron liên kết phân bố đều giữa hai nguyên tử.

- Liên kết cộng phân cực. Ví dụ liên kết trong phân tử HCl, HF liên kết O-H trong phân tử H_2O , N-H trong NH_3 ... Trong đó cặp electron liên kết bị lệch về phía nguyên tử có độ điện âm lớn hơn.



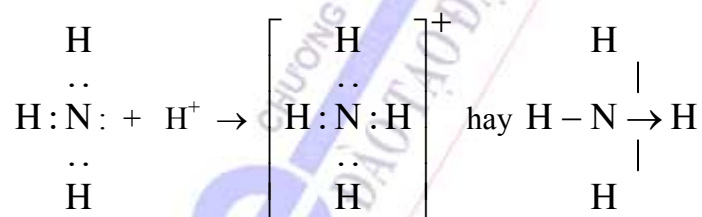
Liên kết cộng tương đối bền. Năng lượng liên kết cỡ hàng chục Kcal/mol.

2.3. Liên kết cho nhận

Liên kết cho nhận còn gọi là liên kết phối có thể xem là một dạng đặc biệt của liên kết cộng. Trong liên kết này cặp electron dùng chung chỉ do một nguyên tử đưa ra gọi là chất cho, còn nguyên tử kia có một obitan trống gọi là chất nhận.

Ví dụ: Sự hình thành ion amoni từ phân tử amoniac và ion hidro.

Nguyên tử N trong NH_3 còn một đôi electron chưa liên kết (đóng vai trò chất cho). Ion H^+ có obitan trống do đó có thể nhận đôi electron của N.



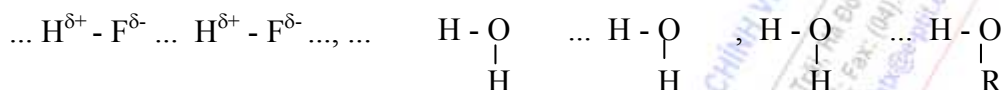
Như vậy điều kiện để hình thành liên kết cho nhận là chất cho phải có ít nhất một đôi electron chưa liên kết và chất nhận phải có obitan trống.

Người ta thường dùng dấu mũi tên để chỉ liên kết cho nhận. Tuy nhiên trong thực tế các liên kết này hoàn toàn giống liên kết cộng thông thường.

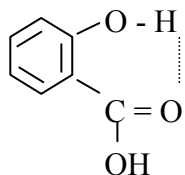
2.4. Liên kết hidro

Liên kết hidro được hình thành ở những hợp chất trong đó hidro liên kết với nguyên tử của nguyên tố khác có độ điện âm lớn và bán kính nhỏ như N, O, F. Các liên kết này bị phân cực và trên nguyên tử H có một phần điện tích dương. Trong khi đó các nguyên tử N, O, F mang một phần điện âm và do đó ngoài liên kết cộng nó còn có thể tương tác với các nguyên tử H của phân tử bên cạnh hình thành một liên kết yếu gọi là liên kết hidro. Các liên kết này thường được biểu diễn bằng những dấu chấm.

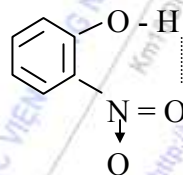
Liên kết hidro có thể hình thành giữa các phân tử. Ví dụ:



hoặc trong cùng một phân tử gọi là liên kết hidro nội phân tử. Ví dụ:



axit salixilic



o. nitro phenol

Liên kết hidro là liên kết yếu, năng lượng liên kết nhỏ và độ dài liên kết lớn. Tuy nhiên nó có ảnh hưởng nhiều đến tính chất vật lý và hóa học của phân tử. Ví dụ:

- Do có liên kết hidro, H_2O có nhiệt độ sôi cao hơn H_2S có cấu tạo tương tự với nó.
- Các phân tử hữu cơ mang nhóm O - H có nhiệt độ sôi cao hơn các đồng phân của chúng không chứa liên kết này: ancol so với ete; axit so với este...
- Ancol tan vô hạn trong nước là do tạo được liên kết hidro với nước.
- Liên kết hidro tạo ra giữa các nhóm $-\text{C} = \text{O}$ và $-\text{NH}$ của axit amin trong các chuỗi polypeptit đã duy trì được cấu trúc không gian của phân tử protein.

Tóm lại, các thuyết cổ điển về liên kết cho phép mô tả và phân loại một cách đơn giản liên kết hóa học, từ đó giải thích được một số tính chất của phân tử. Tuy nhiên các thuyết này có một số hạn chế sau đây:

- Nhiều hợp chất hay ion không thỏa mãn qui tắc bát tử nhưng vẫn tồn tại một cách bền vững, ví dụ: NO , NO_2 , Fe^{2+} ...
- Chưa nói được bản chất của lực liên kết giữa các nguyên tử trong phân tử là gì.
- Không cho biết cấu trúc không gian của các phân tử.

Phân tử là những hệ hạt vi mô, vì vậy lý thuyết về liên kết và cấu tạo phân tử phải được xây dựng trên cơ sở của cơ học lượng tử (CHLT).

Năm 1927 ra đời hai thuyết CHLT về liên kết bổ sung cho nhau, đó là thuyết liên kết hóa trị (viết tắt là VB - valence bond) và thuyết obitan phân tử (viết tắt là MO - molecular obitan).

Luận điểm chủ yếu của các thuyết này là liên kết hóa học được hình thành do sự tổ hợp các AO của các nguyên tử liên kết để tạo ra một hệ mới có năng lượng nhỏ hơn hệ ban đầu mà đó chính là phân tử.

3. Thuyết liên kết hóa trị

Thuyết liên kết hóa trị (còn gọi là thuyết cặp electron liên kết) do Haile, London (Đức) đề xướng năm 1927, sau đó được Poling và Slâytor (Mỹ) phát triển.

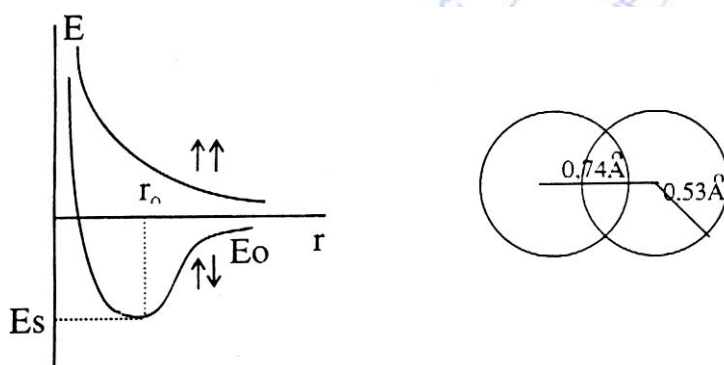
3.1. Sự hình thành liên kết trong phân tử H_2

Thuyết VB được đề ra trên cơ sở nghiên cứu sự hình thành liên kết trong phân tử H_2 .

Mỗi nguyên tử H có một electron ở trạng thái cơ bản $1s$. Khi hai nguyên tử H tiến lại gần nhau sẽ có hai khả năng xảy ra.

- Nếu hai electron có spin cùng dấu, khi khoảng cách r giảm, năng lượng của hệ tăng liên tục, đó là trạng thái không bền, không tạo ra liên kết hóa học.

- Nếu hai electron có spin khác dấu nhau, năng lượng của hệ giảm dần, và tại khoảng cách $r_0 = 0,74\text{\AA}$ có giá trị cực tiểu tương ứng với năng lượng $E_s < 2E_0$, khi đó hệ ở trạng thái bền vững, trạng thái hình thành liên kết (hình 1).



Hình 1

Nếu lưu ý rằng mỗi obitan s (đám mây s) có bán kính $0,53\text{\AA}$ thì khi tiếp xúc nhau khoảng cách giữa hai hạt nhân phải là $1,06\text{\AA}$. Trong khi đó khoảng cách khi hình thành liên kết chỉ còn $0,74\text{\AA}$. Điều đó chứng tỏ khi hình thành liên kết, hai obitan s được xen phủ vào nhau làm tăng xác suất có mặt electron ở vùng giữa hai hạt nhân, mật độ điện tích âm tăng lên gây ra sự hút hai hạt nhân và liên kết chúng với nhau.

Như vậy lực liên kết hóa học cũng có bản chất tĩnh điện.

3.2. Những luận điểm cơ bản của thuyết VB

Từ nghiên cứu của Haile và London về phân tử H_2 , Poling và Slâytor đã phát triển thành thuyết liên kết hóa trị.

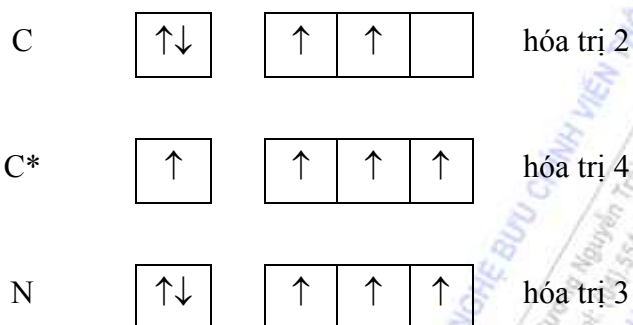
- Liên kết cộng hóa trị được hình thành do sự ghép đôi hai electron độc thân có spin ngược dấu của hai nguyên tử liên kết, khi đó có sự xen phủ hai AO.

- Mức độ xen phủ của các AO càng lớn thì liên kết càng bền, liên kết được thực hiện theo phương tại đó sự xen phủ là lớn nhất.

Như vậy, theo VB, khi hình thành phân tử, các nguyên tử vẫn giữ nguyên cấu trúc electron, liên kết được hình thành chỉ do sự tổ hợp (xen phủ) của các electron hóa trị (electron độc thân).

Trong thuyết VB, hóa trị của nguyên tố bằng số e độc thân của nguyên tử ở trạng thái cơ bản hay trạng thái kích thích.

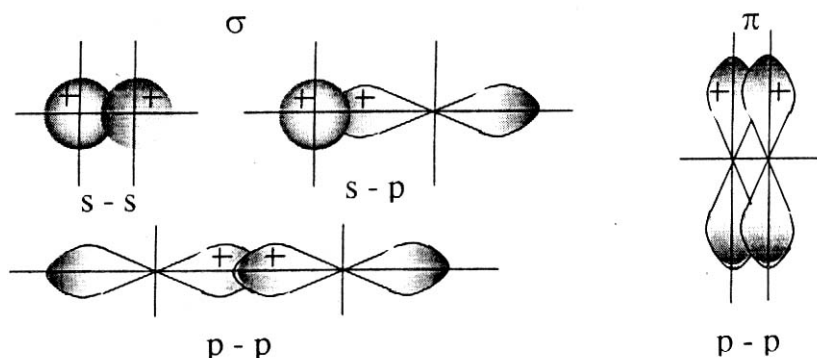
Ví dụ:



3.3. Sự định hướng liên kết. Liên kết σ (xích ma) và liên kết π (pi)

Tùy theo cách thức xen phủ của các đám mây electron, người ta phân biệt liên kết σ , liên kết π ...

- Liên kết hóa học tạo ra do sự xen phủ các đám mây electron trên trục nối hai nhân của nguyên tử được gọi là liên kết xích ma. Liên kết σ có thể hình thành do sự xen phủ các đám mây s - s, s - p hay p - p (hình 2).



Hình 2

Như vậy, khi tạo ra liên kết σ thì đạt được sự xen phủ lớn nhất, vì vậy liên kết xích ma là liên kết bền. Nếu giữa hai nguyên tử chỉ có một liên kết thì liên kết đó luôn luôn là liên kết σ .

- Liên kết hóa học tạo ra do sự xen phủ các đám mây electron ở hai bên của trục nối hai nhân nguyên tử, được gọi là liên kết pi. Liên kết π có thể hình thành do sự xen phủ các đám mây p - p (hình 2), p - d...

So với liên kết π thì liên kết σ bền hơn vì mức độ xen phủ lớn hơn và vùng xen phủ nằm trên trục nối hai nhân nguyên tử.

Khi giữa hai nguyên tử có từ hai liên kết trở lên thì chỉ có một liên kết σ còn lại là các liên kết π .

Ví dụ: Trong phân tử H_2 có 1 liên kết σ do sự xen phủ 2 đám mây s.

Phân tử Cl_2 có một liên kết σ do sự xen phủ 2 đám mây p.

Phân tử HCl có một liên kết σ do sự xen phủ đám mây s của H và đám mây p_x của Cl.

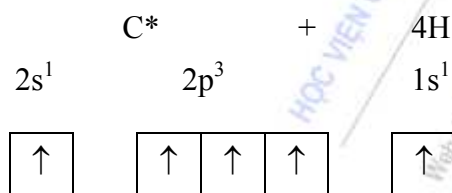
Phân tử O_2 có một liên kết σ do sự xen phủ ma đám mây p_x-p_x và một liên kết π do sự xen phủ 2 đám mây p_y-p_y của 2 nguyên tử oxi.

Tương tự, phân tử N_2 có một liên kết σ và hai liên kết π .

Trong các trường hợp trên liên kết hình thành do sự xen phủ các đám mây thuần khiết s-s hay p-p.

3.4. Sự lai hóa các AO trong liên kết

Ta hãy xét sự hình thành phân tử CH_4 . Khi đi vào liên kết nguyên tử C ở trạng thái kích thích C^* .



Nếu khi hình thành phân tử CH_4 nguyên tử C sử dụng 4AO (1 mây s và 3 mây p) xen phủ với 4 mây s của 4 nguyên tử H (một liên kết hình thành do sự xen phủ s-s và 3 liên kết do sự xen phủ p-s). Như vậy lẽ ra các liên kết phải khác nhau, nhưng trong thực tế chúng lại hoàn toàn giống nhau. Điều này được Poling giải thích bằng sự lai hóa các AO.

Khi liên kết các nguyên tử có thể không sử dụng các đám mây s, p... thuần mà chúng có thể tổ hợp với nhau tạo thành những obitan (mây) mới giống nhau (gọi là các đám mây lai hóa L) và sau đó các đám mây lai này sẽ tham gia liên kết. Như vậy:

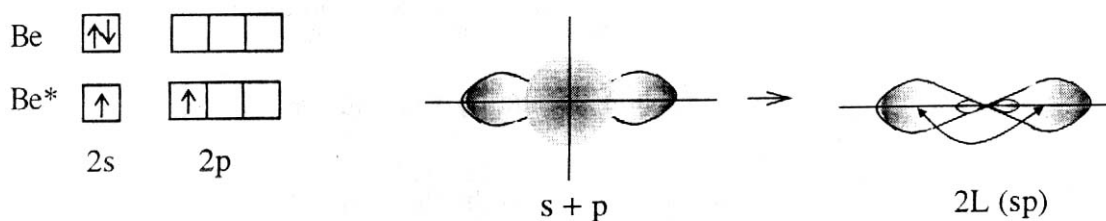
Lai hóa là sự tổ hợp các đám mây khác loại để tạo ra các đám mây giống nhau về hình dạng, kích thích và năng lượng nhưng có hướng khác nhau.

Khi có n đám mây tham gia lai hóa sẽ tạo ra n đám mây lai hóa. Để có sự lai hóa các đám mây phải có năng lượng khác nhau không lớn. Ví dụ: $2s-2p$; $3s-3p-3d$...

Dưới đây là một số kiểu lai hóa và những đặc điểm của các đám mây lai:

* Lai hóa sp

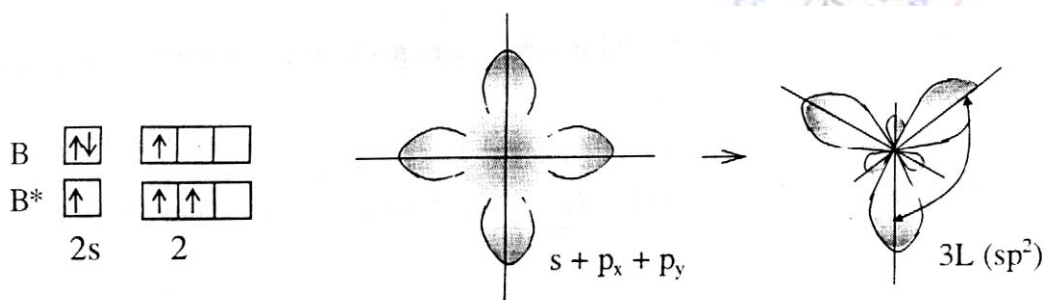
Sự tổ hợp một đám mây s với một đám mây p tạo ra 2 đám mây lai hướng theo 2 hướng trong không gian. Trục của 2 đám mây này tạo ra góc 180° .



Hình 3

*** Lai hóa sp^2**

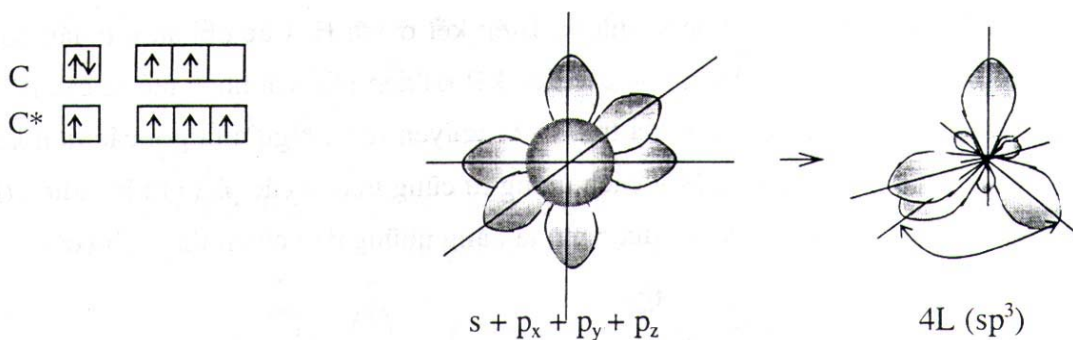
Sự tổ hợp một đám mây s với hai đám mây p tạo ra 3 đám mây lai hướng theo 3 đỉnh của một tam giác đều. Trục của 3 đám mây này tạo ra góc 120° .



Hình 4

*** Lai hóa sp^3**

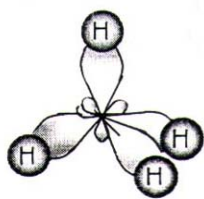
Sự tổ hợp một đám mây s với ba đám mây p tạo ra 4 đám mây lai hướng theo 4 đỉnh của một tứ diện đều. Trục của các AO này tạo ra góc $109^\circ 28'$. Ví dụ sự lai hóa của đám mây s với 3 đám mây p trong nguyên tử C khi hình thành phân tử CH_4 .



Hình 5

3.5. Hình học phân tử của một số hợp chất

Thuyết VB cho phép hình dung được cấu trúc không gian của phân tử. Ví dụ: CH_4
 Metan

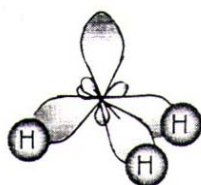


Hình 6

C có lai hóa sp^3 . 4 obitan lai hóa xen phủ với 4AO s của H tạo 4 liên kết σ . Hình học phân tử có dạng tứ diện đều. Góc liên kết $109^\circ 28'$.



Amoniac

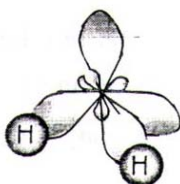


Hình 7

N có lai hóa sp^3 . 3 obitan lai hóa xen phủ với 3AO s của H tạo 3 liên kết σ . Hình học phân tử có dạng chóp. Góc liên kết là $107^\circ 18'$.



Nước



Hình 8

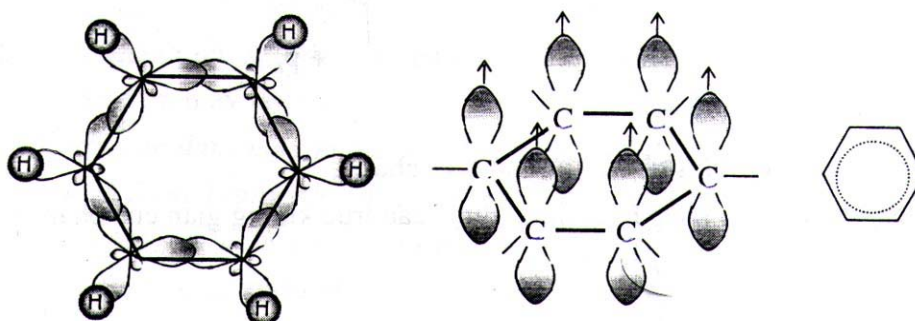
O có lai hóa sp^3 . 2 obitan lai hóa xen phủ với 2AO s của H tạo 2 liên kết σ . Hình học phân tử có dạng góc. Góc liên kết là $104^\circ 30'$.

3.6. Liên kết π không định cư

Phân tử benzen có cấu trúc như thấy ở hình 9. Cả 6 nguyên tử C đều có lai hóa sp^2 . Mỗi C tạo 2 liên kết σ với 2 C bên cạnh và 1 liên kết σ với H. Các obitan p thuần còn lại (có trục vuông góc với mặt phẳng của các liên kết σ) xen phủ với nhau tạo ra các liên kết π . Như vậy các electron được giải tỏa trên cả 6 nguyên tử C. Người ta gọi các liên kết đó là các liên kết π không định cư. Một cách tương tự cũng thấy ở các phân tử butadien (hình 10). Các liên kết π không định cư được mô tả bằng những dấu chấm thay cho các gạch.



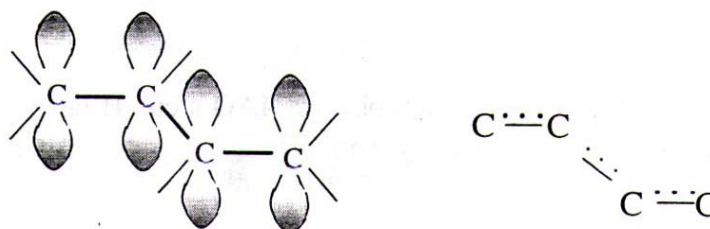
Benzen



Hình 9



Butadien



Hình 10

Câu hỏi và bài tập:

- Theo qui tắc bát tử, hãy biểu diễn liên kết trong các phân tử và ion sau đây: H_2O ; NH_3 ; NH_4^+ ; CO_2 ; SO_2 ; SO_3 ; HNO_2 ; HNO_3 ; H_2SO_4 .
- Sự phân loại các liên kết dựa vào độ điện âm. Cho các ví dụ và nêu các điều kiện, quá trình hình thành các liên kết ion, liên kết cộng, liên kết cho nhận.
- Điều kiện hình thành liên kết hidro, so sánh năng lượng liên kết ion và liên kết cộng. Nêu một vài ví dụ cho thấy ảnh hưởng của liên kết hidro đến tính chất vật lý của các chất.
- Hãy nêu những luận điểm cơ bản của thuyết liên kết hóa trị (VB).
- Cho ví dụ, đặc điểm của liên kết π và liên kết σ . So sánh và giải thích về độ bền của hai liên kết này.
- Lai hóa là gì? Đặc điểm các đám mây lai hóa sp ; sp^2 ; sp^3 . Cho các ví dụ về những nguyên tử có sự lai hóa này.
- Hình học phân tử và sơ đồ xen phủ các đám mây electron trong các phân tử:


H_2 ; O_2 ; N_2 ; HCl ; CO_2

CH_4 ; NH_3 ; H_2O

Trong các phân tử (ở câu b) C; N; O; S có kiểu lai hóa gì?

8. Hình học phân tử của các phân tử butadien, benzen.

Cho biết cách biểu diễn chúng bằng công thức:

$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$;  có chính xác không? Tại sao?



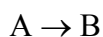
BÀI 4: ĐỘNG HÓA HỌC

Động hóa học nghiên cứu về tốc độ của các phản ứng hóa học và các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ như: nồng độ chất phản ứng, nhiệt độ, các chất xúc tác. Trên cơ sở đó cho phép tìm hiểu về cơ chế của các phản ứng.

1. Một số khái niệm

1.1. Tốc độ phản ứng

Nếu ta có phản ứng hóa học:



tốc độ trung bình của phản ứng được xác định bằng biến thiên nồng độ của chất tham gia hay chất sản phẩm của phản ứng trong một đơn vị thời gian.

$$v = \frac{[B]_2 - [B]_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

1.2. Phản ứng đơn giản và phản ứng phức tạp

* Phản ứng đơn giản: là phản ứng chỉ diễn ra trong một giai đoạn (một tương tác).



Mỗi phản ứng trên được gọi là một phản ứng cơ sở.

* Phản ứng phức tạp: là phản ứng bao gồm nhiều phản ứng cơ sở như các phản ứng thuận và nghịch, phản ứng nối tiếp...

Để xác định cơ chế của một phản ứng cần phải biết toàn bộ các phản ứng cơ sở trong một phản ứng phức tạp.

2. Ảnh hưởng của nồng độ đến tốc độ phản ứng

2.1. Định luật tác dụng khối lượng

Xuất phát từ quan điểm cho rằng muốn có phản ứng xảy ra thì các phân tử hay nguyên tử phản ứng phải va chạm vào nhau, vì vậy nếu số va chạm càng lớn thì tốc độ phản ứng càng lớn mà số va chạm lại phụ thuộc vào nồng độ.

Vào những năm 1864 - 1867, Guynbec và Oagơ (Na Uy) đã nêu ra một định luật có nội dung như sau:

"Ở một nhiệt độ không đổi, tốc độ phản ứng tỉ lệ thuận với tích số nồng độ các chất tham gia phản ứng với những lũy thừa xác định".

Nếu có phản ứng:



thì theo định luật ta có:

$$v = k [A]^m [B]^n \quad (1)$$

Các lũy thừa m, n được xác định bằng con đường thực nghiệm. Trong trường hợp phản ứng đơn giản, nó trùng với hệ số của A và B trong phương trình phản ứng.

Ví dụ:

Đối với các phản ứng (1), (2), (3) ở trên, ta có:

$$v = k_1 [C_2H_6N_2]$$

$$v = k_2 [H_2] [I_2]$$

$$v = k_3 [NO]^2 [O_2]$$

Trong phương trình của định luật tác dụng khối lượng (phương trình 1):

$[A], [B]$: nồng độ chất A và B tính bằng mol/l.

k : hằng số tốc độ phản ứng. Nếu $[A] = 1, [B] = 1$, khi đó $v = k$.

Như vậy k chính là tốc độ của phản ứng khi nồng độ các chất phản ứng là 1 đơn vị. Vì vậy k còn được gọi là tốc độ riêng của phản ứng.

Giá trị của k không phụ thuộc vào nồng độ, chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ và bản chất của các chất phản ứng.

2.2. Bậc và phân tử số của phản ứng

Trong động hóa học, các phản ứng được phân loại theo bậc và phân tử số.

* Bậc phản ứng:

Bậc phản ứng là tổng các số mũ của nồng độ viết trong biểu thức của định luật tác dụng khối lượng, tức là bằng $m + n$.

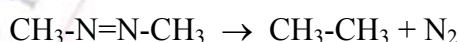
Ví dụ: Các phản ứng (1), (2), (3) tương ứng là các phản ứng bậc 1, 2, 3.

Bậc phản ứng có thể là số nguyên nhưng cũng có thể là phân số (thường đối với phản ứng phức tạp).

* Phân tử số của phản ứng:

Sự phân loại phản ứng theo phân tử số liên quan trực tiếp với cơ chế thực của phản ứng. Phân tử số là số tiểu phân (phân tử, nguyên tử hay ion) đồng thời tương tác với nhau trong một phản ứng đơn giản. Vì vậy phân tử số chỉ có thể là số nguyên.

Ví dụ: Trong phản ứng:



tham gia vào tương tác chỉ có một phân tử. Vì vậy phản ứng có phân tử số là một hay phản ứng đơn phân tử.

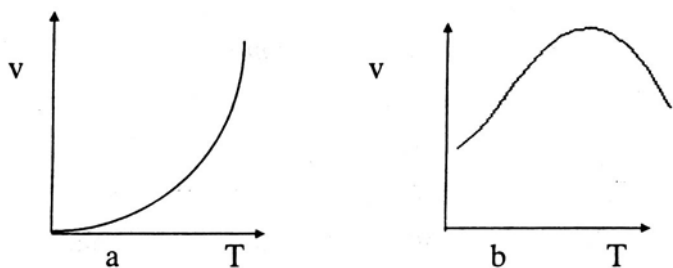
Trong phản ứng: $H_2 + I_2 = 2HI$ để tạo thành sản phẩm hai phân tử H_2 và I_2 phải đồng thời tham gia vào một tương tác, vì vậy phản ứng có phân tử số bằng hai hay phản ứng lưỡng phân tử. Những phản ứng có phân tử số bằng 3 hay cao hơn thường ít gặp vì xác suất để đồng thời 3 phân tử phản ứng với nhau rất nhỏ.

Lưu ý: Trong những phản ứng đơn giản thì bậc phản ứng thường trùng với phân tử số.

3. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng

Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng cho phép tìm hiểu bản chất của những tương tác hóa học đồng thời tìm được chế độ nhiệt tối ưu cho phản ứng hóa học.

Nhiệt độ đã ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng theo những cách khác nhau.



Hình 1 a, b

Dạng đường cong (1a) là phổ biến đối với phản ứng hóa học.

Dạng đường cong (1b) thường gặp ở những phản ứng có liên quan đến các hợp chất sinh học như các protein enzym. Với các protein, ở trạng thái tự nhiên, tốc độ tăng theo nhiệt độ. Nhưng khi đạt đến một nhiệt độ nào đó chúng bị biến tính, mất hiệu quả xúc tác và do đó tốc độ phản ứng giảm.

Nhưng nói chung tốc độ của đa số phản ứng hóa học tăng lên khi tăng nhiệt độ. Ảnh hưởng này tuân theo một số quy tắc sau đây.

3.1. Quy tắc Van Hốp

"Khi nhiệt độ của phản ứng tăng lên 10° thì hằng số tốc độ phản ứng (cũng là tốc độ phản ứng) tăng lên từ 2 đến 4 lần".

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} = 2 - 4 \quad (2)$$

k_{T+10} : hằng số tốc độ ở nhiệt độ $T + 10^\circ$

k_T : hằng số tốc độ ở nhiệt độ T

γ : được gọi là hệ số nhiệt độ của phản ứng

Trong trường hợp tổng quát, biểu thức của định luật Van Hốp có dạng:

$$\gamma^n = \frac{k_{T+n.10}}{k_T} \quad (3)$$

Ví dụ: Một phản ứng có hệ số nhiệt độ $\gamma = 3$. Hỏi tăng nhiệt độ lên 40° thì tốc độ phản ứng tăng lên bao nhiêu lần.

Giải: Theo quy tắc Van Hốp, ta có:

$$\frac{k_{T+4.10}}{k_T} = 3^4 = 81$$

3.2. Biểu thức Arrhenius

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng được biểu thị một cách chính xác hơn và áp dụng được trong một khoảng nhiệt độ rộng hơn qua biểu thức Arrhenius:

$$\ln k = - \frac{E}{RT} + B \quad (4)$$

R : hằng số khí, có giá trị bằng 1,98 cal/mol.K

B : hằng số

E : hằng số đối với một phản ứng xác định, nghĩa là nó phụ thuộc vào bản chất của các chất phản ứng. E được gọi là năng lượng hoạt hóa của phản ứng

Từ biểu thức Arrhenius, ta thấy khi nhiệt độ tăng, tốc độ phản ứng tăng. Mặt khác, phản ứng có năng lượng hoạt hóa càng lớn sẽ diễn ra với tốc độ càng nhỏ.

3.3. Thuyết va chạm hoạt động và năng lượng hoạt hóa

* Thuyết va chạm

Để các nguyên tử hay phân tử có thể phản ứng được với nhau chúng phải va chạm vào nhau. Do đó tốc độ phản ứng sẽ tăng lên khi số va chạm (hay tần số va chạm) tăng.

Thuyết va chạm không giải thích được sự khác biệt rất lớn giữa kết quả tính toán lý thuyết và các kết quả thực nghiệm.

Ví dụ: Theo tính toán khi nhiệt độ tăng 10°, số va chạm chỉ tăng ~ 2% nghĩa là tốc độ chỉ có thể tăng ~ 2% nhưng trong thực tế theo qui tắc Van Hốp tốc độ phản ứng lại tăng ít nhất là 200%. Điều này không thể giải thích được nếu chỉ dựa vào số va chạm đơn thuần.

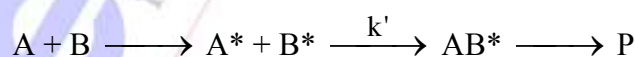
* Thuyết va chạm hoạt động (hay thuyết hoạt hóa) và năng lượng hoạt hóa

Thuyết này cho rằng không phải mọi va chạm mà chỉ những va chạm của các nguyên tử hay phân tử hoạt động (gọi là các va chạm hoạt động) mới dẫn đến phản ứng.

Các nguyên tử hay phân tử hoạt động là các nguyên tử hay phân tử có một năng lượng dư đủ lớn so với năng lượng trung bình của chúng.

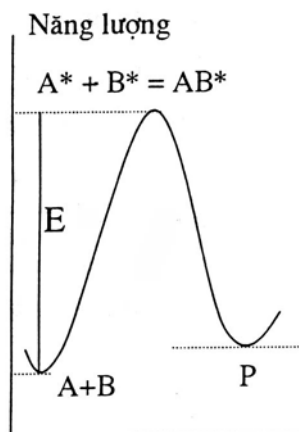
Năng lượng tối thiểu mà một mol chất phản ứng cần phải có để chuyển các phân tử của chúng từ trạng thái không hoạt động trở thành hoạt động gọi là năng lượng hoạt hóa của phản ứng.

Như vậy, theo thuyết hoạt hóa phản ứng: $A + B \xrightarrow{k} P$ có thể hình dung như sau:



Các phân tử A và B cần phải được hoạt hóa thành A* và B*, khi đó tạo thành hợp chất trung gian hoạt động AB* và cuối cùng phân hủy để tạo ra sản phẩm P.

Như vậy để có thể phản ứng được với nhau, phân tử các chất phản ứng dường như phải vượt qua một hàng rào năng lượng. Đó chính là năng lượng hoạt hóa của phản ứng (hình 2). Nếu năng lượng hoạt hóa càng nhỏ thì tốc độ phản ứng sẽ càng lớn. Vì vậy khi xét khả năng phản ứng, người ta thường dùng đại lượng này để so sánh.



Hình 2

* Xác định năng lượng hoạt hóa của phản ứng:

Bằng thực nghiệm xác định hằng số tốc độ của phản ứng ở ít nhất hai nhiệt độ khác nhau T_1, T_2 , khi đó ta có:

$$\ln k_{T_1} = -\frac{E}{RT_1} + B \quad \text{và} \quad \ln k_{T_2} = -\frac{E}{RT_2} + B \quad \text{từ đó:}$$

$$E = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \quad (5)$$

Ví dụ: Xác định năng lượng hoạt hóa của một phản ứng biết rằng trong khoảng nhiệt độ từ 17 đến 27°C phản ứng có hệ số nhiệt độ $\gamma = 2,8$.

Giải:

$$T_1 = 17 + 273 = 290^\circ\text{K}$$

$$T_2 = 27 + 273 = 300^\circ\text{K}$$

$$E = \frac{1,98 \cdot 290 \cdot 300}{10} = 2,303 \lg 2,8 = 17850 \text{ cal/mol}$$

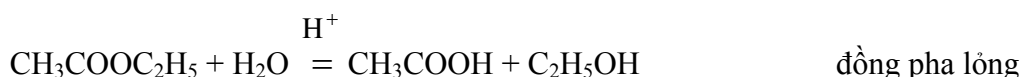
4. Ảnh hưởng của xúc tác đến tốc độ phản ứng

4.1. Một số khái niệm về xúc tác

Xúc tác là hiện tượng làm tăng tốc độ của phản ứng khi có mặt những chất đặc biệt, gọi là những chất xúc tác, các chất này sau khi tham gia vào phản ứng được hoàn trở lại về lượng và chất.

Thường xúc tác được chia thành 3 loại:

* *Xúc tác đồng thể:* các chất phản ứng và chất xúc tác tạo thành một pha đồng nhất khí hoặc lỏng. Ví dụ:



Trong xúc tác đồng thể, phản ứng xảy ra trong toàn bộ thể tích của hệ phản ứng (trong không gian ba chiều), tốc độ phản ứng tỉ lệ thuận với nồng độ chất xúc tác.

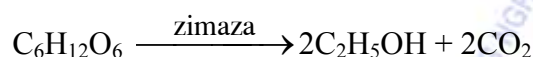
* *Xúc tác dị thể*: Các chất phản ứng và chất xúc tác tạo thành một hệ dị thể (không đồng nhất)



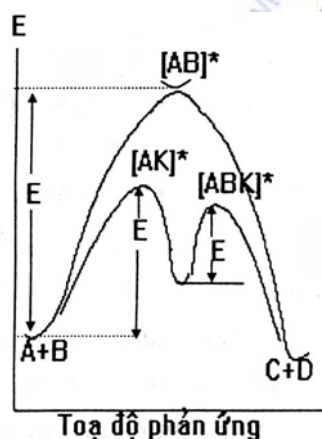
Trong xúc tác dị thể, phản ứng diễn ra trên bề mặt chất xúc tác (trong không gian hai chiều). Tốc độ phản ứng tỉ lệ thuận với bề mặt chất xúc tác.

* *Xúc tác enzyme (xúc tác men)*

Ví dụ:



Enzym là các chất xúc tác sinh học - chất xúc tác của cơ thể sống, nó có bản chất là protein.

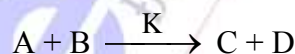


Hình 3

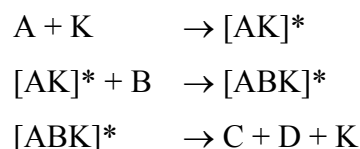
4.2. Cơ chế và vai trò của xúc tác

Phản ứng có xúc tác thường diễn ra qua nhiều giai đoạn trung gian (tạo ra các hợp chất trung gian).

Ví dụ phản ứng giữa hai chất A và B khi có mặt chất xúc tác K.



sẽ diễn ra như sau: Trước hết một trong những chất phản ứng sẽ phản ứng với chất xúc tác tạo ra một hợp chất trung gian $[\text{AK}]^*$, sau đó hợp chất này lại phản ứng tiếp với chất phản ứng thứ hai tạo ra hợp chất trung gian $[\text{ABK}]^*$. Cuối cùng $[\text{ABK}]^*$ phân hủy tạo ra sản phẩm và hoàn trả lại chất xúc tác.



Các hợp chất trung gian (có dấu sao) thường có năng lượng cao, không bền, chỉ tồn tại trong một khoảng thời gian rất ngắn của tiến trình phản ứng xúc tác.

Như vậy, sự có mặt của chất xúc tác làm cho phản ứng diễn ra qua một số phản ứng trung gian có năng lượng hoạt hóa thấp hơn so với phản ứng không có xúc tác (hình 4) và do đó làm tăng tốc độ phản ứng.

Thông thường năng lượng hoạt hóa của nhiều phản ứng nằm trong những giới hạn sau:

Phản ứng	E (Kcal/mol)
Không xúc tác	30 - 45
Xúc tác vô cơ	15 - 30
Xúc tác enzym	8 - 12

Các phản ứng xúc tác bằng enzym có năng lượng hoạt hóa thấp hơn nhiều so với phản ứng không có xúc tác hoặc có xúc tác vô cơ. Do đó nó có thể làm cho các phản ứng trong cơ thể diễn ra vô cùng nhanh chóng.

Ví dụ phản ứng phân hủy hidro peoxit $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ nếu không có xúc tác thì đòi hỏi một năng lượng hoạt hóa là 35,96 Kcal/mol. Khi có xúc tác platin $E = 24,02$ Kcal/mol, còn khi được xúc tác bằng enzym catalaza chỉ cần một năng lượng hoạt hóa 14 Kcal/mol.

4.3. Một số đặc điểm của xúc tác

- Chất xúc tác chỉ có thể làm tăng tốc độ của phản ứng mà không thể gây ra được phản ứng. Điều này có nghĩa là đối với những phản ứng không có khả năng xảy ra khi xét về tiêu chuẩn nhiệt động học thì không thể tìm được chất xúc tác cho nó.

- Chất xúc tác làm tăng tốc độ phản ứng thuận bao nhiêu lần thì cũng làm tăng tốc độ phản ứng nghịch bấy nhiêu lần.

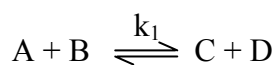
- Chất xúc tác có tính chọn lọc. Một chất xúc tác thường chỉ có thể xúc tác cho một phản ứng hoặc một loại phản ứng nhất định. Tính chọn lọc thể hiện đặc biệt rõ đối với các enzym, vì vậy người ta thường nói các enzym có tính đặc hiệu cao.

- Một lượng nhỏ chất xúc tác có thể xúc tác cho một lượng lớn chất phản ứng. Sở dĩ như vậy là vì, về nguyên tắc, xúc tác không bị thay đổi sau phản ứng.

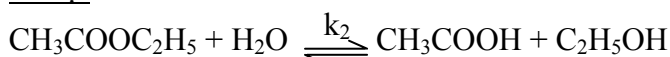
5. Cân bằng hóa học

5.1. Phản ứng thuận nghịch - hằng số cân bằng

Phản ứng thuận nghịch là phản ứng diễn ra theo hai chiều:



Ví dụ:



Tốc độ phản ứng thuận: $v_t = k_1 [A] [B]$

Tốc độ phản ứng nghịch: $v_n = k_2 [C] [D]$

Trong quá trình phản ứng, tốc độ phản ứng thuận giảm dần, còn tốc độ phản ứng nghịch tăng dần. Khi $v_t = v_n$ thì người ta nói phản ứng đạt tới trạng thái cân bằng:

$$k_1 [A]' [B]' = k_2 [C]' [D]'$$

Từ đó rút ra:

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]' [D]'}{[A]' [B]'} \quad (6)$$

Như vậy K là tỉ số giữa tích số nồng độ các chất sản phẩm phản ứng và tích số nồng độ các chất tham gia phản ứng, nó được gọi là hằng số cân bằng của phản ứng.

K là đại lượng đặc trưng cho một cân bằng, K có giá trị càng lớn chứng tỏ cân bằng chuyển nhiều hơn theo chiều thuận.

5.2. Nguyên lý chuyển dịch cân bằng Lơ Satolier

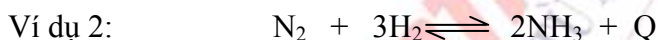
"Khi một trong những điều kiện tồn tại của cân bằng như: nồng độ, nhiệt độ, áp suất bị thay đổi thì cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều chống lại tác dụng thay đổi đó".



vàng nhạt

đỏ đậm

Khi cân bằng đã được thiết lập nếu ta thêm vào hệ một ít tinh thể KCl sẽ nhận thấy màu nhạt đi. Điều đó chứng tỏ cân bằng đã chuyển dịch theo chiều nghịch tức là chiều làm giảm bớt nồng độ KCl. Ngược lại, màu đỏ sẽ đậm lên nếu ta thêm KSCN hay FeCl_3 , chứng tỏ cân bằng đã chuyển dịch theo chiều thuận để làm giảm nồng độ các chất thêm vào.



Phản ứng theo chiều thuận tỏa nhiệt làm cho hệ nóng lên đồng thời lại tạo ra ít số phân tử hơn do đó làm giảm áp suất trong hệ. Vì vậy nếu giảm nhiệt độ (làm lạnh hệ phản ứng) thì cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều thuận là chiều tỏa nhiệt. Nếu tăng áp suất (ví dụ bằng cách nén hệ) thì cân bằng sẽ phải chuyển dịch theo tạo ra ít số phân tử hơn, tức là chiều thuận.

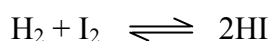
Trong tổng hợp amoniac, để tăng hiệu suất của phản ứng, người ta thường thực hiện ở áp suất rất cao và nhiệt độ tương đối thấp.

6. Các phản ứng phức tạp

Các phản ứng phức tạp là các phản ứng diễn ra qua nhiều giai đoạn hay gồm nhiều phản ứng thành phần (hay phản ứng cơ sở).

6.1. Phản ứng thuận nghịch

Gồm hai phản ứng thành phần: phản ứng thuận và phản ứng nghịch



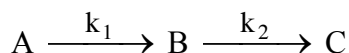
Khi $v_t = v_n$ phản ứng thuận nghịch đạt tới trạng thái cân bằng.

Ở trạng thái cân bằng, nồng độ các chất không thay đổi.

6.2. Phản ứng nối tiếp

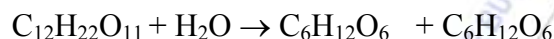
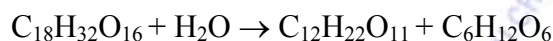
Phản ứng diễn ra theo những giai đoạn nối tiếp.

Phản ứng nối tiếp có dạng:



Trong đó B là sản phẩm trung gian.

Ví dụ: Phản ứng thủy phân trisacarit $C_{18}H_{32}O_{16}$



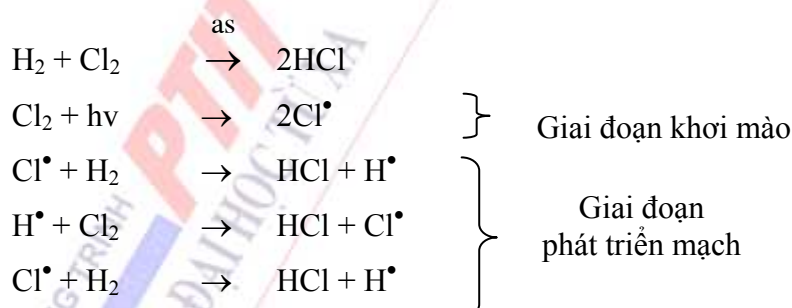
glucoza fructoza

Tốc độ của phản ứng nối tiếp là tốc độ của phản ứng nào chậm nhất trong các phản ứng thành phần.

6.3. Phản ứng dây chuyền

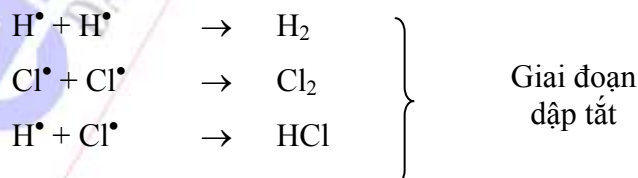
Phản ứng dây chuyền có liên quan đến sự xuất hiện các gốc tự do. Gốc tự do là những nguyên tử hay nhóm nguyên tử có electron chưa cặp đôi, ví dụ: H^\bullet , Cl^\bullet , OH^\bullet , CH_3^\bullet , $C_6H_5^\bullet$, ... Vì vậy người ta còn gọi các phản ứng dây chuyền là các phản ứng gốc tự do.

Ví dụ: Phản ứng giữa hidro và clo dưới tác dụng của ánh sáng trực tiếp:



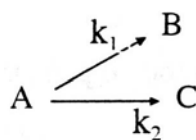
Một phản ứng gốc tự do thường có ba giai đoạn: khơi mào, phát triển mạch, ngắt mạch hay dập tắt.

Giai đoạn ngắt mạch là kết quả phản ứng giữa các gốc tự do.

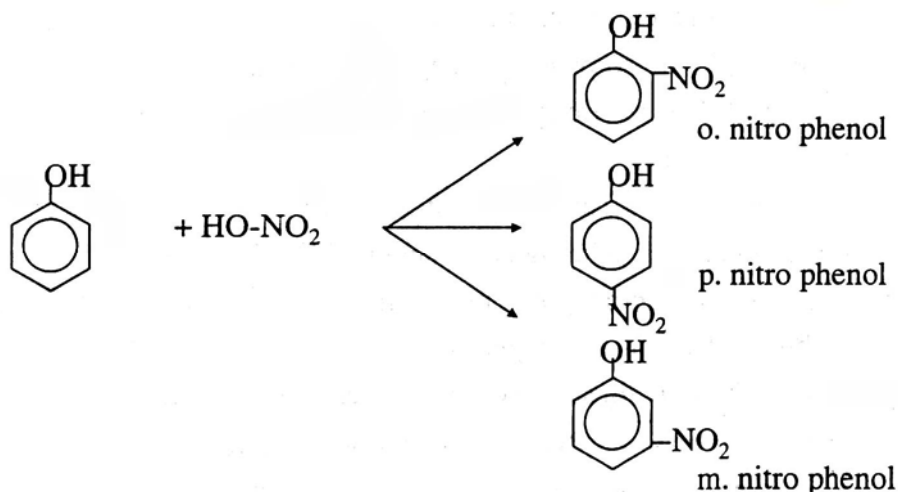


6.4. Phản ứng song song

Từ những chất ban đầu phản ứng diễn ra theo một số hướng để tạo ra những sản phẩm khác nhau.



Ví dụ: Khi nitro hóa phenol, ta thu được đồng thời ba sản phẩm khác nhau: orto-, para và meta - nitrophenol.



6.5. Phản ứng liên hợp hay phản ứng kèm nhau

$A + B \rightarrow C + D$ (1) Phản ứng sinh năng lượng, tự xảy ra được

$E + F \rightarrow G + H$ (2) Phản ứng cần năng lượng, không tự xảy ra

Phản ứng (1) được gọi là liên hợp với phản ứng (2) vì khi tiến hành nó đã cung cấp năng lượng làm cho phản ứng (2) cũng xảy ra được.

Ví dụ: Sự tổng hợp glucoza-6-phosphat (G₆P) trong cơ thể được thực hiện do liên hợp giữa hai phản ứng:

Acginin photphat + H₂O \rightarrow Acginin + H₃PO₄ sinh năng lượng

Glucoza + H₃PO₄ \rightarrow G₆P + H₂O cần năng lượng

Khi liên hợp, phản ứng tổng cộng sẽ là:

Acginin photphat + Glucoza \rightarrow G₆P + Acginin

Câu hỏi và bài tập:

- 5.1. Nồng độ các chất phản ứng ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng như thế nào? Hãy phát biểu và viết biểu thức của định luật tác dụng khối lượng. Bậc phản ứng là gì?
- 5.2. Phân biệt bậc phản ứng và phân tử số của phản ứng.
- 5.3. Phản ứng $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ là một phản ứng đơn giản. Tốc độ phản ứng thay đổi như thế nào khi: Tăng nồng độ O₂ lên 4 lần.
- 5.4. Nhiệt độ ảnh hưởng như thế nào đến tốc độ phản ứng, thể hiện qua biểu thức và qui tắc nào?
- 5.5. Một phản ứng có hệ số nhiệt độ $\gamma = 3,1$. Hỏi khi tăng nhiệt độ thêm 40°, tốc độ phản ứng tăng lên bao nhiêu lần?

- 5.6. Hệ số nhiệt độ của một phản ứng bằng 3. Hỏi phải tăng nhiệt độ lên bao nhiêu độ để tốc độ phản ứng tăng lên 243 lần?
- 5.7. Trình bày nội dung cơ bản của thuyết hoạt hóa. Năng lượng hoạt hóa của một phản ứng là gì?
- 5.8. Tại sao sự có mặt của chất xúc tác lại làm tăng tốc độ phản ứng. Vẽ và giải thích giản đồ năng lượng của phản ứng khi có và không có mặt chất xúc tác.
- 5.9. Hằng số cân bằng của một phản ứng là gì? Hãy phát biểu và minh họa nguyên lý chuyển dịch cân bằng qua các ví dụ.
- 5.10. Các cân bằng sau đây chuyển dịch thế nào khi tăng nhiệt độ, tăng áp suất:
- a) $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} - Q$
 - b) $2\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CO}_2 + Q$
 - c) $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + Q$
 - d) $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2 - Q$
- 5.11. Thế nào là phản ứng thuận nghịch, phản ứng nối tiếp? Cho ví dụ.
- 5.12. Cho ví dụ về phản ứng dây chuyền. Những giai đoạn cơ bản của một phản ứng dây chuyền.

BÀI 5: ĐẠI CƯƠNG VỀ DUNG DỊCH

* Các hệ phân tán và dung dịch:

Hệ phân tán là những hệ trong đó có ít nhất một chất phân bố (gọi là chất phân tán) vào một chất khác (gọi là môi trường phân tán) dưới dạng những hạt có kích thước nhỏ bé.

Dựa vào kích thước hạt, người ta chia thành:

- Hệ phân tán phân tử - ion hay còn gọi là dung dịch thực. Ví dụ dung dịch muối axit, bazơ... Kích thước hạt ở đây $< 1\text{ nm}$.

- Hệ phân tán keo hay còn gọi là dung dịch keo. Ví dụ gelatin, hồ tinh bột, keo axit silicic... có kích thước hạt từ $1 - 100\text{ nm}$.

- Hệ phân tán thô có hai dạng là huyền phù và nhũ tương. Ví dụ nước sông chứa những hạt phù sa: sữa... Kích thước hạt của những hệ này $> 100\text{ nm}$.

Trong chương này chúng ta đề cập đến dung dịch phân tử và những tính chất chung của chúng.

1. Định nghĩa và phân loại dung dịch

Dung dịch là một hệ đồng nhất của hai hay nhiều chất có tỉ lệ khác nhau thay đổi trong một phạm vi rộng.

Từ định nghĩa đó có thể có:

- Dung dịch rắn, ví dụ các hợp kim.
- Dung dịch khí, ví dụ không khí.
- Dung dịch lỏng, ví dụ dung dịch của các chất rắn (đường, NaCl ...), khí (O_2 , NH_3 ...), lỏng ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, benzen...) trong nước.

Các nhà hóa học và sinh học thường tiếp xúc với các dung dịch lỏng mà chất lỏng ở đây thường là nước. Trong các dung dịch này, nước là môi trường phân tán được gọi là dung môi, các chất phân tán gọi là các chất tan.

Theo bản chất của chất tan, người ta phân chia thành:

- Dung dịch không điện li: Chất tan có mặt trong dung dịch dưới dạng phân tử. Ví dụ dung dịch đường, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, O_2 trong nước.
- Dung dịch điện li: Trong dung dịch có mặt cả phân tử và ion. Ví dụ dung dịch của các muối, axit, bazơ... trong nước.

2. Nồng độ dung dịch

Nồng độ dung dịch là đại lượng biểu thị chất tan trong dung dịch.

Có một số cách biểu thị nồng độ tùy thuộc vào mục đích sử dụng.

2.1. Nồng độ phần trăm.

Kí hiệu %

Nồng độ phần trăm biểu thị bằng số gam chất tan trong 100 gam dung dịch.

Ví dụ: Dung dịch huyết thanh ngọt là dung dịch glucoza 5% (5 gam glucoza hòa tan trong 95 gam nước).

2.2. Nồng độ mol hay mol/lít.

Kí hiệu M

Nồng độ mol được biểu thị bằng số mol chất tan trong 1 lít dung dịch.

Ví dụ: Dung dịch NaOH 0,1 M là dung dịch có 4 gam NaOH trong 1 lít dung dịch. Muốn có dung dịch này, người ta phải cân chính xác 4 gam NaOH và thêm nước đến thể tích cuối cùng là 1 lít.

2.3. Nồng độ đương lượng.

Kí hiệu N

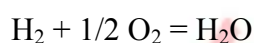
Nồng độ đương lượng được biểu thị bằng số đương lượng gam chất tan trong 1 lít dung dịch.

Đương lượng gam của một chất là lượng chất đó tính bằng gam khi phản ứng tương đương (kết hợp hay thay thế) 1 nguyên tử gam hidro (1,008 gam).

Đương lượng gam của một chất phụ thuộc vào phản ứng mà nó tham gia vào.

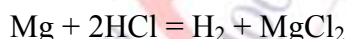
*** Đương lượng gam của đơn chất**

Ví dụ 1: Trong phản ứng



16 gam oxi kết hợp với 2 nguyên tử gam hidro. Vậy đương lượng gam của oxi (E_{O_2}) là $16/2 = 8$ gam.

Ví dụ 2: Trong phản ứng:

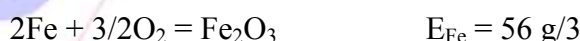


24 gam Mg đã thay thế 2 nguyên tử gam hidro. Vậy $E_{\text{Mg}} = 24/2 = 12$ gam

Như vậy: Đương lượng gam của một đơn chất bằng nguyên tử gam của nó chia cho hóa trị.

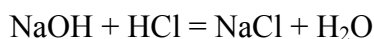
Lưu ý: Đối với những nguyên tố có nhiều hóa trị thì đương lượng gam của nó có thể khác nhau.

Ví dụ: Trong các phản ứng sau đây:



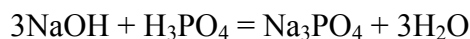
*** Đương lượng gam của hợp chất tham gia phản ứng trao đổi:**

Ví dụ 1: Trong phản ứng:



40 g NaOH phản ứng tương đương với 1 phân tử HCl (36,5 g) tức là tương đương với 1 nguyên tử gam hidro. Vì vậy $E_{\text{NaOH}} = 40 \text{ g/l}$ và $E_{\text{HCl}} = 36,5 \text{ g/l}$.

Ví dụ 2: Trong phản ứng



1 phân tử gam H_3PO_4 khi phản ứng tương đương với 2 nguyên tử gam hidro:

$$E_{\text{H}_3\text{PO}_4} = M_{\text{H}_3\text{PO}_4} / 2$$

Như vậy: **Đương lượng gam của một chất trong phản ứng trao đổi bằng phân tử gam chia cho số điện tích dương hay âm mà một phân tử chất đó đã trao đổi.**

*** Đương lượng gam của hợp chất tham gia phản ứng oxi - hóa khử**

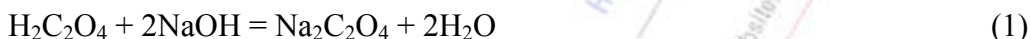
Ví dụ: Trong phản ứng:



Một phân tử gam KMnO_4 nhận 5 mol electron (tương đương với 5 nguyên tử gam hidro). Vì vậy $E_{\text{KMnO}_4} = M_{\text{KMnO}_4} / 5$. Tương tự $E_{\text{FeSO}_4} = M_{\text{FeSO}_4} / 1$.

Như vậy: **Đương lượng gam của một chất trong phản ứng oxi - hóa khử bằng phân tử gam của chất đó chia cho số electron mà một phân tử chất đó cho hoặc nhận.**

Ví dụ: Tính đương lượng gam của axit oxalic trong các phản ứng sau đây và cho biết muốn pha được dung dịch 0,1N của axit này cần phải tiến hành như thế nào?



Giải: Trong phản ứng (1) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ trao đổi 2 điện tích dương (2H^+) hay 2 điện tích âm ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$). Vì vậy $E_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} / 2$

Trong phản ứng (2) một phân tử $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ cho đi 2e ($2\text{C}^{+3} \rightarrow \text{C}^{+4}$). Vì vậy đương lượng gam của $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ trong phản ứng này cũng bằng $M/2$.

Muốn pha dung dịch $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1 N ta phải cân chính xác 4,5 gam $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ và thêm nước đến thể tích 1 lít.

Nồng độ đương lượng gam được sử dụng rộng rãi trong hóa học, đặc biệt trong hóa học phân tích.

Từ định nghĩa về đương lượng gam có thể suy ra rằng: Khi hai chất phản ứng vừa đủ với nhau thì số đương lượng gam đã phản ứng của chất này đúng bằng số đương lượng gam đã phản ứng của chất kia.

Ví dụ: Nếu V_A lít dung dịch chất A nồng độ N_A phản ứng vừa đủ với V_B lít dung dịch chất B có nồng độ N_B . Khi đó ta có:

$$V_A \cdot N_A = V_B \cdot N_B$$

Đó là biểu thức của định luật đương lượng: **"Các chất hóa học (đơn chất hay hợp chất phản ứng với nhau theo cùng số đương lượng gam"** được sử dụng trong hóa học phân tích để xác định nồng độ của chất tan trong dung dịch.

2.4. Nồng độ molan.

Kí hiệu m

Nồng độ molan biểu thị số mol chất tan trong 1000 gam dung môi.

Ví dụ: Dung dịch glucoza 0,5 m là dung dịch gồm 90 gam glucoza trong 1000 gam nước.

2.5. Nồng độ phân mol hay nồng độ mol riêng phần

Nồng độ phân mol của một chất i nào đó được tính bằng tỉ số số mol của chất đó và tổng số số mol của tất cả các chất tạo nên dung dịch:

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

N_i : nồng độ phân mol của chất i

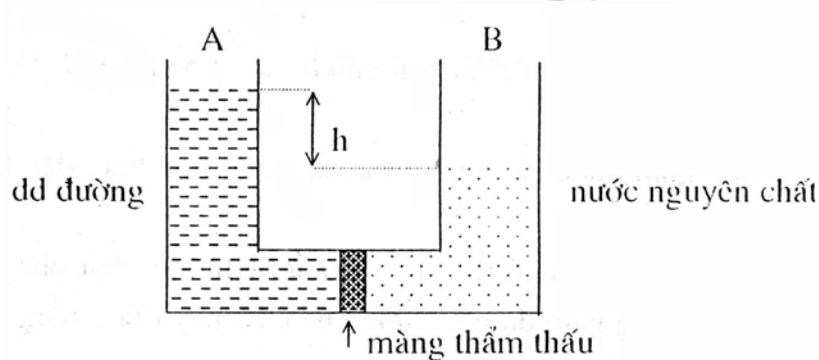
n_i : số mol chất i

$\sum n_i$: tổng số mol của các chất tạo nên dung dịch

3. Áp suất thẩm thấu của dung dịch

3.1. Hiện tượng thẩm thấu

Hai nhánh A và B của một ống hình chữ U được ngăn cách bằng một màng thẩm thấu tức là màng có kích thước các lỗ chỉ cho các phân tử dung môi đi qua còn các tiểu phân chất tan bị giữ lại (hình 1).



Hình 1

Bên nhánh A chứa một dung dịch đường bên nhánh B chứa nước nguyên chất (hay một dung dịch đường có nồng độ nhỏ hơn nồng độ dung dịch ở nhánh A). Sau một thời gian nhất định, nhận thấy mực chất lỏng trong nhánh A nâng lên một độ cao h nào đó, còn mực chất lỏng trong nhánh B bị hạ thấp xuống. Điều đó chứng tỏ đã có những phân tử dung môi từ nhánh B chuyển sang nhánh A.

Hiện tượng các phân tử dung môi khuếch tán một chiều qua màng thẩm thấu từ dung môi sang dung dịch (hoặc từ dung dịch có nồng độ thấp sang dung dịch có nồng độ cao hơn) được gọi là *hiện tượng thẩm thấu*.

3.2. Áp suất thẩm thấu - Định luật Van Hốp, 1887 (Vant' Hoff - Hà Lan)

Áp suất thẩm thấu là áp suất gây nên bởi hiện tượng thẩm thấu. Về độ lớn nó có giá trị bằng áp suất gây nên bởi cột nước có chiều cao h trong thí nghiệm trên hoặc bằng áp suất cần đặt lên dung dịch để làm ngừng hiện tượng thẩm thấu.

Áp suất thẩm thấu (thường ký hiệu π) phụ thuộc vào nồng độ và nhiệt độ của dung dịch theo định luật Van Hốp:

Áp suất thẩm thấu của một dung dịch tỉ lệ thuận với nồng độ và nhiệt độ của dung dịch.

$$\pi = R \cdot C \cdot T$$

R: hằng số khí lí tưởng, bằng 0,082 lít.at/mol/K

C: nồng độ mol/lít của dung dịch

T: nhiệt độ tuyệt đối của dung dịch

Hiện tượng thẩm thấu có ý nghĩa sinh học rất quan trọng vì màng của các tế bào là các màng thẩm thấu.

- Nhờ có hiện tượng thẩm thấu nước được vận chuyển từ rễ cây lên ngọn.

4. Nhiệt độ sôi và nhiệt độ đông của dung dịch

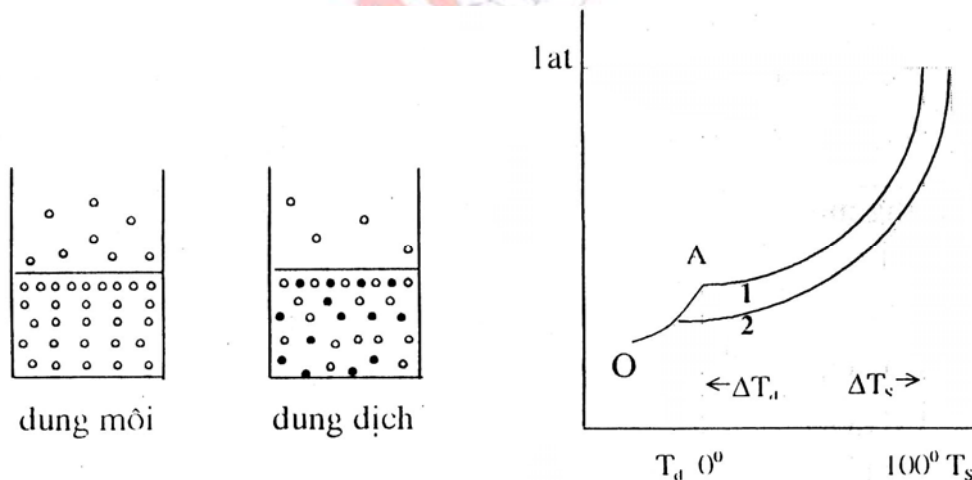
4.1. Áp suất hơi của dung dịch

- Áp suất hơi của một chất lỏng là áp suất gây nên bởi những phân tử của nó trên mặt thoáng của chất lỏng.

- Áp suất hơi bão hòa là áp suất tạo ra trên mặt thoáng khi quá trình bay hơi đạt tới trạng thái cân bằng.

- Áp suất hơi tăng khi tăng nhiệt độ của chất lỏng.

- Ở cùng một nhiệt độ, áp suất hơi hay áp suất hơi bão hòa của dung dịch luôn luôn nhỏ hơn áp suất của dung môi nguyên chất do trên mặt thoáng của dung dịch có các tiểu phân chất tan cản trở (hình 2)



Hình 2

4.2. Nhiệt độ sôi của dung dịch

Một chất lỏng sẽ sôi khi áp suất hơi bão hòa của nó bằng áp suất khí quyển. Ví dụ nước sôi ở 100°C vì ở nhiệt độ này áp suất hơi của nó bằng áp suất 1 at. Trong khi đó để đạt được áp suất 1 at, cần phải tăng nhiệt độ của dung dịch hơn 100°C.

Tóm lại: **Một dung dịch sẽ sôi ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ sôi của dung môi.** Nồng độ dung dịch càng lớn thì nhiệt độ sôi của nó càng cao. Hiệu nhiệt độ sôi của dung dịch và dung môi được gọi là **tăng điểm sôi** của dung dịch, kí hiệu ΔT_s .

4.3. Nhiệt độ đông đặc của dung dịch

Một chất lỏng sẽ đông đặc ở nhiệt độ tại đó áp suất hơi bão hòa trên pha lỏng bằng áp suất hơi bão hòa trên pha rắn. Trên hình 2 đường biểu diễn biến đổi áp suất hơi bão hòa trên pha rắn (đoạn OA) cắt đường áp suất hơi trên dung dịch ở điểm tương ứng với nhiệt độ thấp hơn 0°C .

Tóm lại: **Một dung dịch sẽ đông đặc ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ đông đặc của dung môi.** Nồng độ dung dịch càng lớn thì nhiệt độ đông của nó càng thấp. Hiệu nhiệt độ đông của dung môi và dung dịch được gọi là **độ hạ điểm đông** của dung dịch, kí hiệu ΔT_d .

4.4. Định luật Raun, 1886 (Raoult - Pháp)

Độ tăng điểm sôi hay độ hạ điểm đông của dung dịch tỉ lệ thuận với nồng độ molan của dung dịch.

$$\Delta T_s = k_s \cdot C_m$$

$$\Delta T_d = k_d \cdot C_m$$

k_s và k_d tương ứng được gọi là hằng số nghiệm sôi và hằng số nghiệm đông của dung môi. Nó là những đại lượng đặc trưng đối với một dung môi nhất định.

Bảng 1. Nhiệt độ sôi và nhiệt độ đông của một số dung môi

Dung môi	$T_s, ^\circ\text{C}$	k_s	$T_d, ^\circ\text{C}$	k_d
H_2O	100	0,52	0	1,86
C_6H_6	80	2,57	5,5	5,12
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	79	1,19		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$		3,04	40	7,27
C_6H_{12}	81	2,79	6,5	2,02

Dựa vào định luật Raun và bằng thực nghiệm xác định độ hạ điểm đông (phương pháp nghiệm đông) hay độ tăng điểm sôi (phương pháp nghiệm sôi) của dung dịch, người ta có thể tìm được phân tử gam của một chất tan nhất định.

Ví dụ: Hòa tan 10 gam chất A trong 100 gam nước. Dung dịch nhận được đông đặc ở nhiệt độ $-2,12^\circ\text{C}$. Tính phân tử gam của chất A.

Giải: $\Delta T_d = 0 - (-2,12) = 2,12^\circ$

$$m = \frac{10}{M_A} \cdot \frac{1000}{100} = \frac{100}{M_A}$$

$$2,12 = 1,86 \frac{100}{M_A}$$

Từ đó: $M_A = 92$ gam

5. Áp suất thẩm thấu, nhiệt độ sôi và nhiệt độ đông của dung dịch điện li

Định luật Van Hốp và Raun chỉ áp dụng đúng cho các dung dịch loãng (tương tác của các tiểu phân chất tan không đáng kể) của các chất không bay hơi, không điện li (số tiểu phân chính bằng số phân tử chất tan).

Đối với dung dịch chất điện li thì số tiểu phân trong dung dịch (gồm các phân tử và ion) sẽ lớn hơn số tiểu phân trong dung dịch chất không điện li có cùng nồng độ mol. Trong khi đó các tính chất như: áp suất thẩm thấu, độ tăng điểm sôi hay độ hạ điểm đông lại chỉ phụ thuộc vào nồng độ tiểu phân trong dung dịch. Do đó các đại lượng này thực tế đo được lớn hơn so với tính toán theo công thức của Van Hốp và Raun. Để có thể áp dụng được cho cả dung dịch điện li, Van Hốp đã đưa thêm vào các công thức một hệ số bổ sung i gọi là hệ số đẳng trương. Khi đó:

$$\pi = i \cdot RCT$$

$$\Delta T_s = i \cdot k_s \cdot m$$

$$\Delta T_d = i \cdot k_d \cdot m$$

Như vậy, về ý nghĩa thì i cho biết số tiểu phân chất tan lớn hơn số phân tử bao nhiêu lần. Đối với dung dịch không điện li thì $i = 1$, còn đối với dung dịch điện li thì $i > 1$. Ví dụ trong những điều kiện lí tưởng thì dung dịch NaCl có $i = 2$, còn dung dịch Na₂SO₄ có $i = 3$ vì mỗi phân tử này có thể cho tối đa 2 và 3 tiểu phân là các ion.

Để xác định i , người ta đo áp suất thẩm thấu hoặc độ tăng điểm sôi, độ hạ điểm đông của dung dịch rồi so sánh chúng với các giá trị tính toán theo các công thức của định luật Van Hốp và Raun.

Câu hỏi và bài tập:

1. Định nghĩa các nồng độ: phần trăm (%), mol (M), molan (m), đương lượng gam (N).
2. Nêu qui tắc tính đương lượng gam của một chất trong phản ứng trao đổi, phản ứng oxi - hóa khử.
3. Phát biểu định luật đương lượng và nêu ứng dụng của định luật đó trong tính toán của phân tích thể tích.
4. Trình bày hiện tượng thẩm thấu. Phát biểu định luật Van Hốp về áp suất thẩm thấu.
5. Áp suất hơi trên dung dịch, nhiệt độ sôi và nhiệt độ đông đặc của dung dịch.
6. Định luật Raun và các phương pháp nghiệm sôi và nghiệm lạnh.
7. Dung dịch trong nước của chất A 0,184 gam trong 100 ml dung dịch có áp suất thẩm thấu 560 mmHg ở 30°C. Tính khối lượng phân tử chất A.
8. Dung dịch trong nước của chất B 3 gam trong 250 ml dung dịch ở 12°C có áp suất 0,82 at. Tính khối lượng phân tử của B.

9. Tính nhiệt độ sôi và nhiệt độ đông đặc của dung dịch 9 gam glucoza trong 100 gam nước.
10. Dung dịch glixerin 1,38 gam trong 100 gam nước đông đặc ở $-0,279^{\circ}\text{C}$. Tính khối lượng phân tử của glixerin.
11. Nhiệt độ đông đặc của dung dịch chứa 0,244 gam axit benzoic trong 20 gam benzen là $5,232^{\circ}\text{C}$. Xác định dạng tụ hợp phân tử của nó trong benzen. Biết rằng benzen đông đặc ở $5,478^{\circ}\text{C}$. k_d của benzen là 4,9.

BÀI 6: DUNG DỊCH CÁC CHẤT ĐIỆN LI

1. Một số khái niệm và đại lượng về dung dịch chất điện li

1.1. Thuyết điện li. Arêniux - 1884 (Arrhenius - Thụy Điển)

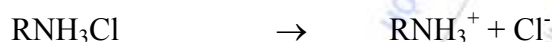
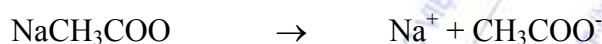
Những chất ở trạng thái hòa tan hay nóng chảy có khả năng dẫn điện được gọi là các chất điện li. Trong nước chất điện li phân li thành các ion dương và âm.

Tùy thuộc vào khả năng phân li của các chất điện li trong dung dịch, người ta phân chia chúng thành các chất điện li yếu và chất điện li mạnh.

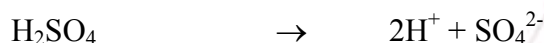
* **Chất điện li mạnh** là những chất có khả năng phân li hoàn toàn thành các ion trong dung dịch, thường là những hợp chất có liên kết ion hay liên kết cộng phân cực mạnh.

Ví dụ:

- Tất cả các muối vô cơ và hầu hết các muối hữu cơ như:



- Một số axit, bazơ vô cơ mạnh như:



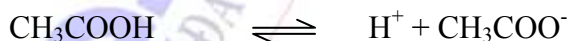
* **Chất điện li yếu** là những chất phân li không hoàn toàn trong dung dịch, thường là những chất có liên kết cộng phân cực yếu hay liên kết cho nhận.

Ví dụ:

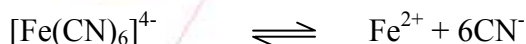
- Một số axit và bazơ vô cơ yếu như:



- Hầu hết các axit bazơ hữu cơ như:

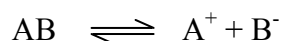


- Các ion phức như:



1.2. Hằng số điện li

Đối với chất điện li yếu, quá trình điện li của chúng trong dung dịch thực chất là một quá trình thuận nghịch, nghĩa là trong dung dịch có cân bằng động giữa các phân tử và các ion phân li ra:



Hằng số cân bằng của quá trình phân li một chất điện li yếu:

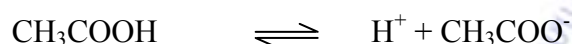
$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

được gọi là hằng số điện li, kí hiệu là K.

K là đại lượng đặc trưng cho các chất điện li yếu, nó phụ thuộc vào bản chất chất điện li, nhiệt độ và dung môi, K càng lớn thì khả năng phân li càng nhiều.

Nếu AB là một axit yếu thì K được gọi là hằng số điện li của axit, kí hiệu K_a .

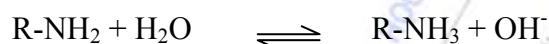
Ví dụ:



$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Nếu AB là một bazơ yếu thì K được gọi là hằng số điện li của bazơ, kí hiệu K_b .

Ví dụ:



$$K_b = \frac{[RNH_3^+][OH^-]}{[RNH_2]}$$

Nếu AB là một ion phức thì K được gọi là hằng số không bền, kí hiệu K_{kb} .

Ví dụ:



$$K_{kb} = \frac{[Fe^{2+}][CN^-]^6}{[Fe(CN)_6]^{4-}}$$

Trong tính toán người ta sử dụng đại lượng pK với qui ước $pK = -\lg K$. Như vậy, tương ứng ta sẽ có pK_a , pK_b , pK_{kb} ... Một chất điện li có pK càng nhỏ thì có khả năng điện li càng mạnh trong dung dịch.

1.3. Độ điện li

Khả năng phân li của các chất điện li trong dung dịch còn được đánh giá qua một đại lượng gọi là độ điện li của dung dịch, kí hiệu là α .

Độ điện li là tỉ số giữa số phân tử đã phân li thành ion n và tổng số phân tử đã hòa tan n_0 .

$$\alpha = \frac{n}{n_0}$$

Độ điện li được biểu diễn bằng phần trăm (%).

Ví dụ: Dung dịch HF trong nước nồng độ 0,1M ở 25°C có $\alpha = 0,09$ hay 9%. Điều đó có nghĩa là cứ hòa tan 100 phân tử thì có 9 phân tử phân li thành ion.

Đối với dung dịch các chất không điện li, ví dụ: đường... thì $\alpha = 0$.

Đối với dung dịch các chất điện li mạnh, phân li hoàn toàn thì $\alpha = 1$.

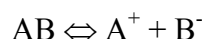
Như vậy độ điện li có thể có giá trị $0 \leq \alpha \leq 1$.

Tuy nhiên trong thực tế khi xác định độ điện li (ví dụ bằng phương pháp đo độ dẫn điện) của dung dịch những chất điện li mạnh, ví dụ: HCl, NaOH, K_2SO_4 ,... thì α thường < 1 (nó chỉ $= 1$ khi dung dịch được pha loãng vô cùng). Sở dĩ như vậy là vì ở những dung dịch có nồng độ cao xảy ra tương tác tĩnh điện giữa các ion hoặc sự tụ hợp giữa các ion với phân tử.

K chỉ phụ thuộc vào bản chất dung môi và nhiệt độ, trong khi đó α còn phụ thuộc vào cả nồng độ. Như vậy K đặc trưng cho khả năng điện li của một chất điện li yếu, còn α đặc trưng cho khả năng điện li của một dung dịch điện li nói chung.

Giữa K của một chất điện li yếu và α có mối tương quan như sau:

Nếu AB là chất điện li yếu có hằng số điện li K, trong dung dịch có cân bằng:



Gọi nồng độ ban đầu của AB là C, độ điện li của nó ở nồng độ này là α .

Sau khi cân bằng điện li được thiết lập có $[A^+] = [B^-] = C\alpha$ và $[AB] = C - C\alpha$

Theo định nghĩa:

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = \frac{C\alpha C\alpha}{C(1 - \alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha}$$

Khi $\alpha \ll 1$ ($\alpha < 0,1$) có thể coi $1 - \alpha \approx 1$, khi đó ta có biểu thức đơn giản hơn:

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K}{C}}$$

Các biểu thức trên cho phép tính hằng số K khi biết độ điện li α ở một nồng độ xác định và ngược lại.

Ví dụ 1: Tính hằng số điện li của CH_3COOH biết rằng dung dịch 0,1M có độ điện li 0,0132

$$K = \frac{(0,0132)^2 \cdot 10^1}{1 - 0,0132} = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

Ví dụ 2: Hằng số điện li của $HNO_2 = 5 \cdot 10^{-4}$. Hỏi dung dịch có nồng độ bao nhiêu để điện li bằng 20%

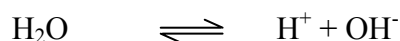
$$C = \frac{K}{\alpha^2} = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{(0,2)^2} = 1,25 \cdot 10^{-2} M$$

Biểu thức cho thấy: **Độ điện li tỉ lệ nghịch với căn bậc 2 của nồng độ chất điện li**. Đó là nội dung của định luật pha loãng Oxvan.

Khi nồng độ giảm, nghĩa là khi pha loãng thì độ điện li α của dung dịch tăng lên.

1.4. Sự điện li của nước - Tích số ion của nước - pH

Nước là chất điện li rất yếu.



hằng số điện li của nước ở 20°C:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \quad [\text{H}_2\text{O}] \approx 55,5 \text{ mol/l}$$

Từ đó: $K_n = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 55,5 \cdot 1,8 \cdot 10^{-16} = 10^{-14}$ gọi là tích số ion của nước.

Như vậy trong nước $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/l}$.

Trong dung dịch nước, bất kỳ nồng độ ion H^+ hay OH^- có thể thay đổi nhưng tích số nồng độ của chúng luôn luôn bằng 10^{-14} mol/l .

Để đặc trưng cho độ axit, bazơ hay trung tính của một dung dịch, người ta sử dụng một đại lượng gọi là pH

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$$

Nước nguyên chất có $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ pH = 7

Dung dịch axit có $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ pH < 7

Dung dịch bazơ có $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$ pH > 7

1.5. Chất chỉ thị pH

Các chất chỉ thị pH là các chất có màu sắc thay đổi phụ thuộc vào pH. chúng thường là axit hay bazơ hữu cơ yếu mà dạng phân tử và dạng ion có màu khác nhau.

Ví dụ:

Một chất chỉ thị pH là axit thì trong dung dịch có cân bằng phân li:



	Màu dạng axit	Màu dạng bazơ	pH chuyển màu
Phenolphthalein	không màu	hồng	8 - 10
Quì tím	hồng	xanh	5 - 8
Metyl đỏ	hồng	vàng	4,4 - 6,2
Metyl da cam	da cam	vàng	3,1 - 4,5

Đại lượng đặc trưng đối với mỗi chất chỉ thị pH là khoảng chuyển màu của chất chỉ thị. Đó là **khoảng pH mà chất chỉ thị bắt đầu chuyển từ một màu này sang hoàn toàn một màu khác (từ màu dạng axit sang màu dạng bazơ)**.

Ví dụ: Với metyl đỏ thì ở pH < 4,4 có màu hồng (màu dạng axit).
ở 4,4 < pH < 6,2 màu hồng chuyển dần sang vàng
ở pH > 6,2 có màu vàng (màu dạng bazơ)

Sử dụng chất chỉ thị pH thích hợp có thể đánh giá sơ bộ pH của một dung dịch trong khoảng nào.

Ví dụ:

- Nếu nhỏ phenolphthalein vào một dung dịch thấy xuất hiện màu hồng thì chứng tỏ dung dịch có pH > 8.

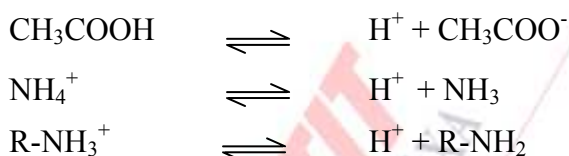
- Nếu nhỏ metyl đỏ vào một dung dịch thấy xuất hiện màu hồng thì dung dịch có pH < 4,4. Nếu có màu vàng thì pH của dung dịch lớn hơn 6,2.

Để xác định pH bằng các chất chỉ thị màu pH một cách chính xác hơn, người ta thường dùng dung dịch chỉ thị tổng hợp. Đó là một dung dịch chứa nhiều chất chỉ thị pH có các khoảng chuyển màu khác nhau và do đó nó sẽ có màu xác định tại một pH xác định. Tương tự, người ta cũng dùng giấy đo pH. Đó là giấy đã được tẩm chỉ thị tổng hợp.

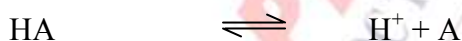
2. Axit và bazơ

2.1. Thuyết proton về axit - bazơ. Bronsted, 1923 (Bronsted - Đan Mạch)

Theo Bronsted: **axit là chất có khả năng nhường proton, bazơ là chất có khả năng nhận proton:**



hay tổng quát ta có:

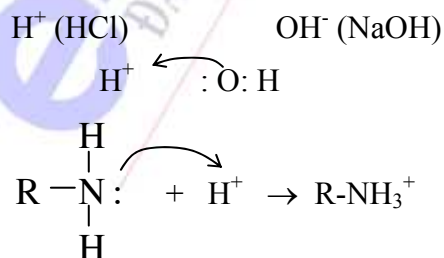


Một axit HA khi phân li cho ra proton và một bazơ A⁻.

HA/A⁻ được gọi là một cặp axit - bazơ liên hợp.

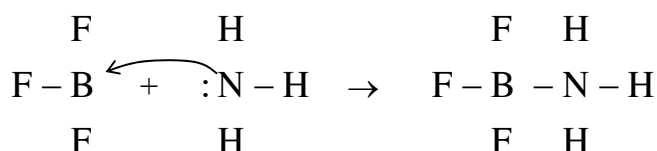
2.2. Thuyết electron về axit - bazơ của Liuyt (Lewis)

Axit là chất có khả năng nhận cặp electron, còn bazơ là chất có khả năng cho cặp electron.



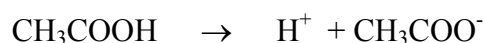
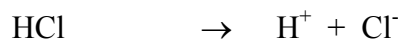
Theo định nghĩa của Lewis thì những phản ứng không có sự trao đổi proton cũng thuộc loại phản ứng axit - bazơ.

Ví dụ:

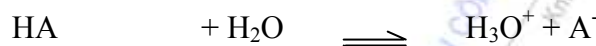
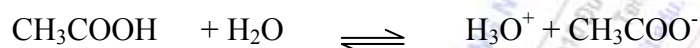


Thuyết Lewis thường được sử dụng trong hóa học hữu cơ.

2.3. Sự điện li của axit và bazơ trong nước



Vì ion H^+ có thể tích nhỏ nên mật độ điện tích lớn do đó nó có thể tham gia vào tương tác với các phân tử nước tạo ra ion hidroxoni H_3O^+ . Vì vậy phản ứng phân li của axit thực chất là phản ứng của nó với nước.



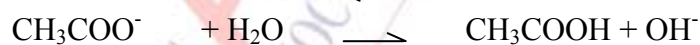
Tuy nhiên để đơn giản, người ta vẫn viết:



và hằng số điện li vẫn được tính bằng biểu thức: $K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$

Tương tự như vậy, sự điện li của một bazơ là phản ứng của nó với nước để tạo ra ion OH^- .

Ví dụ:



và hằng số điện li được tính bằng biểu thức: $K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$

Để thuận lợi, người ta còn dùng đại lượng pK_a và pK_b với qui ước:

$$\text{pK}_a = -\lg K_a \quad \text{và} \quad \text{pK}_b = -\lg K_b$$

Giữa K_a và K_b (hay pK_a và pK_b) của một cặp axit - bazơ liên hợp có mối liên hệ sau đây:

$$K_a \cdot K_b = K_n$$

$$\text{pK}_a + \text{pK}_b = \text{pK}_n = 14$$

Ví dụ:

Đối với cặp: $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$



$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Sự điện li của bazơ liên hợp: $CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$

$$K_b = \frac{[OH^-][CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

Từ đó $K_a \cdot K_b = [H^+][OH^-] = K_w$ hay $pK_a + pK_b = pK_w = 14$

Chú ý: Đối với một cặp axit - bazơ liên hợp dạng axit càng mạnh thì dạng bazơ liên hợp càng yếu.

Bảng 1. Hằng số điện li (K_a) và pK_a của một số axit yếu

Tên axit	Công thức phân tử	K_a	pK_a
A. Oxalic	HOOC-COOH	$7,5 \cdot 10^{-2}$	1,27
		$5,4 \cdot 10^{-5}$	4,27
A. Photphoric	H_3PO_4	$7,5 \cdot 10^{-3}$	2,13
		$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
		$2,2 \cdot 10^{-12}$	11,66
A. Malonic	HOOCCH ₂ COOH	$1,5 \cdot 10^{-3}$	2,83
		$2,0 \cdot 10^{-6}$	5,70
A. Salixilic	O-HOC ₆ H ₄ COOH	$1,0 \cdot 10^{-3}$	3,00
A. Fumaric	HOOCCH=CHCOOH	$9,0 \cdot 10^{-4}$	3,05
		$3,0 \cdot 10^{-5}$	5,52
A. Xitric	CH ₂ COHCH ₂ (COOH) ₃	$8,0 \cdot 10^{-4}$	3,10
		$2,0 \cdot 10^{-5}$	4,70
		$4,0 \cdot 10^{-6}$	6,39
A. Flohidric	HF	$6,5 \cdot 10^{-4}$	3,19
A. Nitơ	HNO ₂	$4,5 \cdot 10^{-4}$	3,35
A. Malie	HOOCCHOHCOOH	$4,0 \cdot 10^{-4}$	4,39
		$8,0 \cdot 10^{-6}$	5,10
A. Fomic	HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,74
A. Lactic	CH ₃ CHOHCOOH	$1,4 \cdot 10^{-4}$	3,86
A. Benzoic	C ₆ H ₅ COOH	$6,5 \cdot 10^{-5}$	4,19
A. Xucxinic	HOOC(CH ₂) ₂ COOH	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,20
		$2,4 \cdot 10^{-6}$	5,63
A. Acrilic	CH ₂ =CHCOOH	$5,5 \cdot 10^{-5}$	4,26
A. Axetic	CH ₃ COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,76
A. Kaproic	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	$1,6 \cdot 10^{-5}$	4,81
A. Butiric	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	$1,5 \cdot 10^{-5}$	4,82
A. Izobutiric	CH ₃ CH ₂ CHCOOH	$1,4 \cdot 10^{-5}$	4,85
A. Propionic	CH ₃ CH ₂ COOH	$1,4 \cdot 10^{-5}$	4,85
A. Cacbonic	H ₂ CO ₃	$4,3 \cdot 10^{-7}$	6,37
		$5,6 \cdot 10^{-11}$	10,26
A. Sunfuhidric	H ₂ S	$1,1 \cdot 10^{-7}$	6,96
		$1,0 \cdot 10^{-14}$	14,00
A. Hipoclorơ	HClO	$3,1 \cdot 10^{-8}$	7,51
A. Xianhidric	HCN	$4,9 \cdot 10^{-10}$	9,31
A. Phenic	C ₆ H ₅ OH	$1,0 \cdot 10^{-10}$	10,00

Bảng 2. Hằng số điện li (K_b) và pK_b của một số bazơ yếu

Tên bazơ	Công thức phân tử	K_b	pK_b
Dietylamin	$(C_2H_5)_2NH$	$9,6 \cdot 10^{-4}$	3,02
Etylamin	$C_2H_5NH_2$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	3,25
n-Butylamin	$CH_3(CH_2)_3NH_2$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	3,39
Metylamin	CH_3NH_2	$3,7 \cdot 10^{-4}$	3,43
Amoniac	NH_3	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,74
Hidrazin	H_2N-NH_2	$1,7 \cdot 10^{-6}$	5,77
Tris		$1,2 \cdot 10^{-6}$	5,92
Hidroxyamin	H_2NOH	$1,1 \cdot 10^{-8}$	7,97
Piridin	C_5H_5NH	$1,7 \cdot 10^{-9}$	8,77
Anilin	$C_6H_5NH_2$	$3,8 \cdot 10^{-10}$	9,42
Ure	$(NH_2)_2CO$	$1,5 \cdot 10^{-14}$	13,82

2.4. pH của dung dịch axit mạnh, bazơ mạnh

* Axit mạnh phân li hoàn toàn trong dung dịch:



$$C_a \quad [H^+] = n \cdot C_a$$

$$pH = -\lg [H^+] = -\lg n \cdot C_a$$

Ví dụ: Tính pH của dung dịch H_2SO_4 0,05M:

$$pH = -\lg 2 \cdot 0,05 = 1$$

* Bazơ mạnh phân li hoàn toàn trong dung dịch:



$$C_b \quad [OH^-] = n \cdot C_b$$

$$[H^+] = \frac{K_n}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{n \cdot C_b}$$

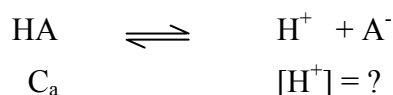
$$pH = -\lg \frac{10^{-14}}{n \cdot C_b} = 14 + \lg n \cdot C_b$$

Ví dụ: Tính pH của dung dịch $Ba(OH)_2$ 0,01M

$$pH = 14 + \lg 2 \cdot 0,01 = 12,3$$

2.5. pH của dung dịch axit yếu

Trong dung dịch axit yếu phân li theo phương trình:



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Lưu ý rằng $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$, $[\text{HA}] = C_a - [\text{H}^+]$.

Thay vào biểu thức K_a :

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_a - [\text{H}^+]}$$

Giải phương trình bậc hai này ta được $[\text{H}^+]$ và tính được pH.

Kinh nghiệm cho thấy khi C_a không quá nhỏ (không nhỏ hơn 0,01) và K_a không quá lớn (không lớn hơn 10^{-4}) thì có thể coi $C_a - [\text{H}^+] \approx C_a$.

Từ đó: $[\text{H}^+] = (K_a \cdot C_a)^{1/2}$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = \frac{1}{2} (-\lg K_a - \lg C_a)$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \lg C_a)$$

Ví dụ: Tính pH của dung dịch axit axetic 0,01M biết $\text{p}K_a = 4,7$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (4,76 - \lg 10^{-2}) = 3,88$$

2.6. pH của dung dịch bazơ yếu

Trong dung dịch, bazơ yếu phân li theo phương trình:



$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

Lưu ý rằng $[\text{BH}^+] = [\text{OH}^-]$, $[\text{B}] = C_b - [\text{OH}^-]$.

Thay vào biểu thức K_b :

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_b - [\text{OH}^-]}$$

Giải phương trình bậc hai này ta được $[\text{OH}^-]$ và tính được $[\text{H}^+]$ và pH.

Trong trường hợp gần đúng coi $C_b - [\text{OH}^-] \approx C_b$

Từ đó: $[\text{OH}^-] = (K_b \cdot C_b)^{1/2}$

$$H^+ = \frac{10^{-14}}{(K_b \cdot C_b)^{1/2}}$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2} (pK_b - \lg C_b)$$

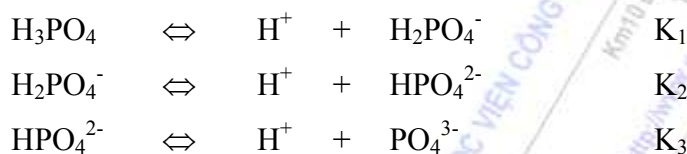
Ví dụ: Tính pH của dung dịch anilin nồng độ 0,01M, biết $pK_b = 9,4$

$$pH = 14 - \frac{1}{2} (9,4 - \lg 10^{-2}) = 8,3$$

3. Sự điện li của các axit hay bazơ yếu nhiều nấc

Đối với những chất điện li này, ví dụ: H_3PO_4 , H_2CO_3 , $Pb(OH)_2$,... thì sự điện li trong dung dịch gồm nhiều nấc và mỗi nấc có một giá trị K điện li tương ứng.

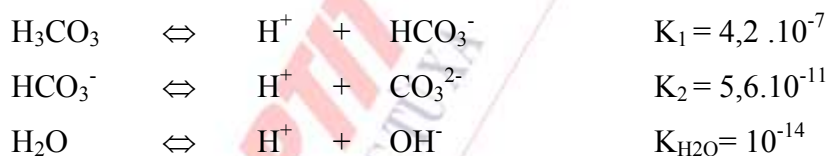
Ví dụ:



Hằng số điện li K_1 thường có giá trị lớn gấp hàng chục nghìn lần so với K_2 , vì vậy trong những tính toán thông thường người ta chỉ chú ý đến nấc phân li thứ nhất.

Ví dụ: Tính nồng độ các ion trong dung dịch H_2CO_3 0,1M

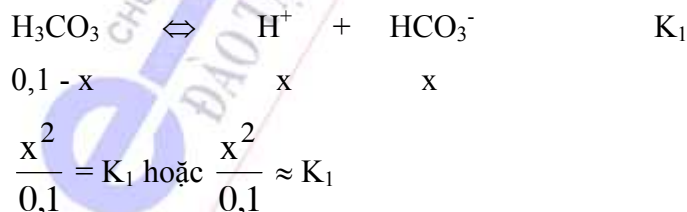
Trong dung dịch có cân bằng điện li sau đây:



Vì $K_1 \gg K_2$; $K_1 \gg K_{H_2O}$ nên có thể coi $[H^+]$ do HCO_3^- và H_2O phân li ra không đáng kể so với $[H^+]$ do H_2CO_3 phân li ra.

Khi đó $[H^+] \approx [HCO_3^-]$.

Từ cân bằng phân li nấc thứ nhất, ta có:



$$x = [H^+] \approx [HCO_3^-] \approx 2,05 \cdot 10^{-4}$$

Từ cân bằng phân li nấc thứ 2:



$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

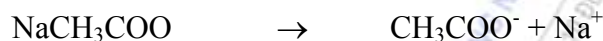
Từ đó: $[CO_3^{2-}] = K_2 = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

và $[HCO_3^-] = 0,1 - x = 0,1 - 2,05 \cdot 10^{-4} = 9,98 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

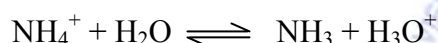
4. pH của dung dịch muối

Trừ các muối tạo bởi axit mạnh và bazơ mạnh, ví dụ NaCl, Na₂SO₄,... khi tan trong nước cho pH = 7, các muối còn lại có thể cho những pH khác nhau tùy thuộc vào bản chất của muối. Người ta thường nói các muối đó bị thủy phân. Vậy thực chất của sự thủy phân là gì?

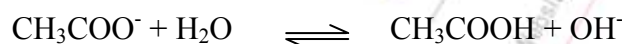
Dung dịch các muối này thực chất là dung dịch axit hay bazơ theo Bronstet.



Ion NH_4^+ là một axit nên trong dung dịch phân li theo phản ứng:



Ion CH_3COO^- là một bazơ nên trong dung dịch phân li theo phản ứng:



Vì vậy pH của các dung dịch này được tính theo các công thức:

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a - \lg C_a)$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2} (pK_b - \lg C_b)$$

Ví dụ: Tính pH của dung dịch $(NH_4)_2SO_4$ 0,05M, biết $pK_{NH_3} = 4,76$

$$C_a = [NH_4^+] = 2 \cdot 0,05 = 0,1M$$

$$pK_{NH_4^+} = 14 - pK_{NH_3} = 9,24$$

$$pH = \frac{1}{2} (9,24 - \lg 0,1) = 5,12$$

Ví dụ: Tính pH của dung dịch NaHCOO 0,01M, biết $pK_{HCOOH} = 3,76$

$$C_b = [HCOO^-] = 0,01M$$

$$pK_{HCOO^-} = 14 - pK_{HCOOH} = 10,24$$

$$pH = \frac{1}{2} (10,24 - \lg 0,01) = 7,88$$

Đối với dung dịch muối tạo bởi một axit yếu và bazơ yếu, pH không phụ thuộc vào nồng độ muối mà chỉ phụ thuộc vào pK_a và pK_b của axit và bazơ tạo ra muối đó.

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (14 + \text{pK}_a - \text{pK}_b)$$

Ví dụ: Tính pH của dung dịch NH_4NO_2 biết $\text{pK}_{\text{NH}_3} = 4,76$ và $\text{pK}_{\text{HNO}_2} = 3,4$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (14 + 3,4 - 4,76) = 6,32$$

Ví dụ: Tính pH của dung dịch NH_4CN biết $\text{pK}_{\text{NH}_3} = 4,76$ và $\text{pK}_{\text{HCN}} = 9,31$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (14 + 9,31 - 4,76) = 9,27$$

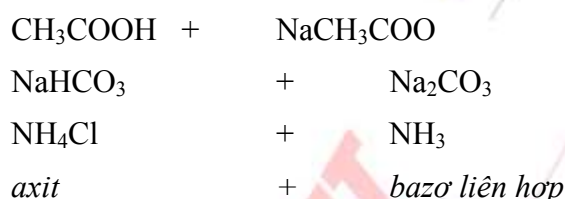
5. Dung dịch đệm

5.1. Định nghĩa

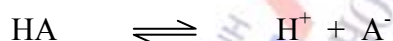
Dung dịch đệm là dung dịch có pH thay đổi không đáng kể khi thêm vào đó một ít axit, bazơ hay khi pha loãng chúng.

5.2. Thành phần của dung dịch đệm và cơ chế tác dụng đệm

Một hệ đệm có thể gồm những chất sau:



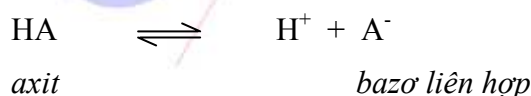
Một cách tổng quát trong hệ đệm có mặt đồng thời với một tương quan đáng kể của hai dạng axit và bazơ của một cặp axit - bazơ liên hợp. Nghĩa là trong dung dịch đệm luôn luôn tồn tại cân bằng:



Vì vậy khi thêm vào dung dịch đệm H^+ , cân bằng trên sẽ chuyển dịch theo chiều nghịch tạo ra axit điện li yếu HA. Ngược lại, khi thêm bazơ (OH^-) hay pha loãng, nồng độ H^+ bị giảm xuống thì đồng thời cân bằng sẽ chuyển theo chiều thuận để tạo thêm H^+ và do đó pH không bị thay đổi.

6.3. pH của dung dịch đệm

Giả sử dung dịch đệm gồm axit HA với nồng độ $[\text{HA}]$, hằng số K_a và dạng bazơ liên hợp A với nồng độ $[\text{A}^-]$. Từ cân bằng điện li:



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} [\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Một cách tổng quát pH của dung dịch đệm:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{[\text{bazo liên hợp}]}{[\text{axit liên hợp}]}$$

Phương trình trên được gọi là phương trình Henderson - Hasselbalch.

Lưu ý: Tỉ số nồng độ $\frac{[\text{bazo liên hợp}]}{[\text{axit liên hợp}]}$ cũng là tỉ số mol của bazơ liên hợp và axit

liên hợp trong dung dịch đệm.

Dựa vào phương trình Henderson - Hasselbalch, ta có thể:

* Tính pH của một dung dịch đệm nếu biết pK_a , $[\text{A}^-]$, $[\text{HA}]$

Ví dụ: Tính pH của dung dịch đệm gồm: 100 ml dung dịch CH_3COOH 0,1M và 50 ml dung dịch NaCH_3COO 0,4M

$$\text{pH} = 4,76 + \lg \frac{[0,05 \times 0,4]}{[0,1 \times 0,1]} = 5,06$$

Kinh nghiệm cho thấy, để đảm bảo một dung dịch đệm có khả năng đệm tốt thì nồng độ của một dạng này (axit hay bazơ liên hợp) không nên gấp quá 10 lần nồng độ của dạng kia. Điều đó cũng có nghĩa là một dung dịch đệm có khả năng đệm tốt trong khoảng $\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1$.

* Tính được K_a hay pK_a của axit tạo ra dung dịch đệm nếu chủ động biết tỉ số nồng độ bazơ liên hợp/axit liên hợp và pH của dung dịch đệm.

Ví dụ:

Xác định pK_a của axit lactic ($\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$) biết dung dịch chứa 0,01 mol axit lactic và 0,087 mol natri lactat ($\text{CH}_3\text{CHOHCOONa}$) có $\text{pH} = 4,8$.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{[\text{lactat}]}{[\text{lactic}]}$$

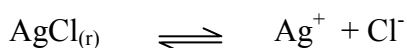
$$\text{pK}_a = \text{pH} - \lg \frac{[\text{lactat}]}{[\text{lactic}]} = 4,8 - \lg \frac{[0,087]}{[0,01]} = 3,86$$

6. Dung dịch các chất điện li mạnh ít tan, tích số tan

Một số chất là những hợp chất ion nhưng rất ít tan trong nước. Ví dụ: AgCl , BaSO_4 , BaCO_3 , PbI_2 , Mg(OH)_2 , Fe(OH)_3 ... Tuy nhiên những phân tử đã tan thì chúng lại phân li hoàn toàn thành các ion. Những chất đó được gọi là các chất điện li mạnh ít tan.

Trong dung dịch bão hòa của các chất này luôn luôn tồn tại một cân bằng giữa trạng thái rắn và các ion hòa tan.

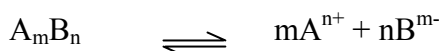
Ví dụ: Đối với AgCl



Hằng số cân bằng của quá trình này được gọi là tích số tan của AgCl và được kí hiệu là T_{AgCl} .

$$T_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

Một cách tổng quát, đối với một chất điện li mạnh ít tan A_mB_n :



Ta có:

$$T_{A_mB_n} = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n$$

Vậy: **Tích số tan của một chất điện li mạnh ít tan là tích số nồng độ các ion của nó trong dung dịch bão hòa chất đó với số mũ bằng hệ số tỉ lượng trong phân tử.**

Vì là hằng số cân bằng nên tích số tan chỉ phụ thuộc vào bản chất của chất và nhiệt độ. Tích số tan của một số hợp chất trong nước cho bảng 3.

Bảng 3. Tích số tan của một chất điện li ở 25°C

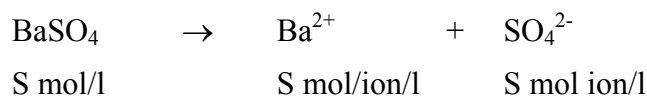
Chất điện li	Tích số tan (T)	Chất điện li	Tích số tan (T)
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	CaSO ₄	$9,1 \cdot 10^{-6}$
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	Hg ₂ SO ₄	$6,2 \cdot 10^{-7}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	Ag ₂ SO ₄	$7,7 \cdot 10^{-5}$
gCn	$1,4 \cdot 10^{-16}$	Al(OH) ₃	$1,9 \cdot 10^{-33}$
AgSCN	$1,1 \cdot 10^{-12}$	Cu(OH) ₂	$5,6 \cdot 10^{-20}$
Ag ₂ CrO ₄	$4 \cdot 10^{-12}$	Fe(OH) ₃	$3,8 \cdot 10^{-38}$
Hg ₂ Cl ₂	$1,7 \cdot 10^{-5}$	Fe(OH) ₂	$7,9 \cdot 10^{-16}$
PbI ₂	$9,8 \cdot 10^{-9}$	Mg(OH) ₂	$7,1 \cdot 10^{-12}$
PbCl ₂	$1,7 \cdot 10^{-5}$	Zn(OH) ₂	$3 \cdot 10^{-16}$
BaCO ₃	$5,1 \cdot 10^{-9}$	CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$
CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$	FeS	$8 \cdot 10^{-19}$
MgCO ₃	$1 \cdot 10^{-5}$	PbS	$3 \cdot 10^{-28}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	ZnS	$1,2 \cdot 10^{-23}$

Như vậy, tích số tan cho biết khả năng tan của một chất điện li ít tan. Chất có T càng lớn càng dễ tan.

Khi biết tích số tan của một chất ở nhiệt độ nào đó có thể tính được độ tan của chất (số mol chất tan trong 1 lít dung dịch bão hòa chất đó).

Ví dụ: Tính độ tan của BaSO_4 trong nước biết T_{BaSO_4} ở nhiệt độ 25°C là $1,1 \cdot 10^{-10}$.

Gọi S là độ tan của BaSO_4 , ta có:



S mol BaSO_4 hòa tan phân li hoàn toàn thành S mol ion Ba^{2+} và SO_4^{2-}

$$[\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = S \cdot S = T_{\text{BaSO}_4}$$

$$S = \sqrt{T} = \sqrt{1,1} \cdot 10^{-5} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Biết tích số tan có thể xác định được điều kiện để hòa tan hay kết tủa một chất:

Một chất sẽ kết tủa khi tích số nồng độ các ion của nó trong dung dịch lớn hơn tích số tan, và ngược lại nó sẽ còn tan khi tích số nồng độ ion của nó chưa đạt đến tích số tan.

Ví dụ: Kết tủa PbI_2 có tạo thành không khi trộn 2 thể tích bằng nhau dung dịch $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,01M và KI 0,01M. Nếu pha loãng dung dịch KI 100 lần rồi trộn như trên có kết tủa không? Biết $T_{\text{Pb}_2} = 1,1 \cdot 10^{-9}$.



Nồng độ các ion sau khi trộn:

$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{I}^-] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2 = 1,25 \cdot 10^{-7} > T_{\text{Pb}_2}$$

Vì vậy có kết tủa được tạo ra.

Nồng độ KI sau khi pha loãng là 10^{-4} mol/l .

Nồng độ các ion sau khi pha trộn:

$$[\text{Pb}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \quad [\text{I}^-] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2 = 1,25 \cdot 10^{-11} < T_{\text{Pb}_2}$$

Vì vậy không có kết tủa được tạo ra.

Câu hỏi và bài tập:

1. Tích số ion của nước là gì? pH là gì? Nó cho biết điều gì?
2. Tính pH của các dung dịch có nồng độ ion $[\text{H}^+]$ bằng 10^{-2} ; 10^{-7} ; 10^{-9} ; $3,1 \cdot 10^{-2}$; $9 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$.
3. Tính pH của các dung dịch sau:
 H_2SO_4 0,05M; HCl 0,001M; NaOH 0,01M; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0,02M.
4. Định nghĩa axit - bazơ theo Bronstet. Trong những chất sau đây, chất nào là axit, bazơ.
 Viết các dạng axit hay bazơ liên hợp của chúng:
 NH_4Cl ; NH_3 ; NaHCO_3 ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$; CH_3COONa ; H_2O
 Na_2SO_4 ; $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$; NaNO_2 ; $\text{H}_2\text{N-CH-COOH}$

Dựa vào đại lượng nào có thể so sánh được độ mạnh của một axit hay bazơ.

5. Tính độ điện li của các dung dịch sau:

CH_3COOH 0,02M và CH_3COOH 0,02M + CH_3COONa 0,02M

CH_3COOH 0,2M và CH_3COOH 0,02M + CH_3COONa 0,2M.

6. Sự điện li của một axit yếu, công thức tính pH của dung dịch axit yếu, biết nồng độ C_a , pK_a . Tính pH của các dung dịch:

CH_3COOH ; HCOOH ; HNO_2 ; NaH_2PO_4 ; HCN có nồng độ 0,01M.

7. Sự điện li của một bazơ yếu, công thức tính pH của dung dịch bazơ yếu, biết nồng độ C_b và pK_b . Tính pH của các dung dịch:

NH_3 ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$; NH_2OH có nồng độ 0,01M.

8. Định nghĩa dung dịch đệm, thành phần của dung dịch đệm (tổng quát). Hãy giải thích cơ chế tác dụng đệm của các dung dịch đệm sau:

a) Photphat $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$

b) Cacbonat $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$

c) Amoni $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$

9. Công thức tổng quát tính pH của một dung dịch đệm. Tính pH của dung dịch đệm gồm:

100 ml NaHCO_3 0,1M và 25 ml Na_2CO_3 0.2M

BÀI 7: ĐIỆN HÓA HỌC

Năng lượng hóa học có thể chuyển thành điện năng trong các pin.

Ngược lại, dưới tác dụng của dòng điện một phản ứng hóa học lại có thể được thực hiện (sự điện phân). Đó là hai mặt tương quan giữa hóa năng và điện năng.

Cả hai quá trình phát sinh dòng điện và quá trình điện phân đều liên quan đến một loại phản ứng, đó là phản ứng oxi - hóa khử.

1. Phản ứng oxi - hóa khử

1.1. Định nghĩa:

Phản ứng oxi - hóa khử là phản ứng trong đó có sự thu nhường electron và do đó làm thay đổi số oxi - hóa của các nguyên tố.

Ví dụ:



Trong phản ứng oxi - hóa khử, ít nhất có hai cặp oxi - hóa khử. Ở hai ví dụ trên ta có các cặp:



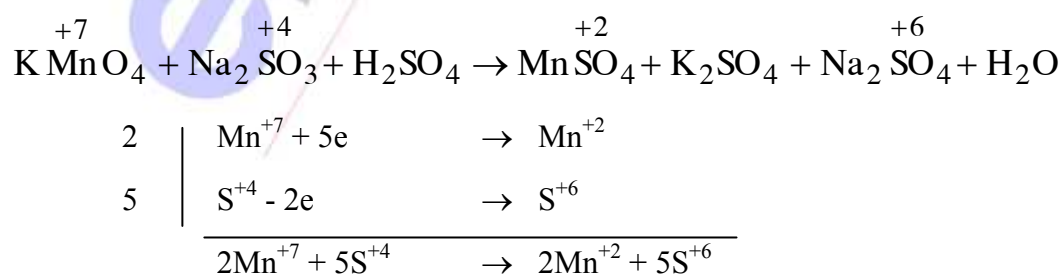
Dạng oxi - hóa là dạng có số oxi - hóa dương hơn và được viết trước. Dạng khử có oxi - hóa nhỏ hơn và được viết sau.

1.2. Cân bằng phản ứng oxi - hóa khử

Để cân bằng phản ứng oxi - hóa khử, người ta thực hiện một số bước sau đây:

- Xét sự thay đổi số oxi - hóa của các nguyên tố.
- Viết phương trình thu nhường electron, từ đó xác định hệ số của phương trình ion rút gọn.
- Cân bằng phương trình phân tử.

Ví dụ: Cân bằng phương trình phản ứng:



1.3. Thế oxi - hóa khử và chiều hướng của phản ứng oxi - hóa khử

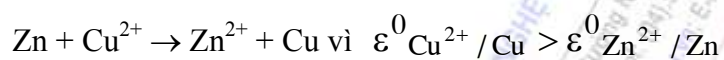
Thế oxi - hóa khử là đại lượng đặc trưng cho khả năng tham gia vào phản ứng oxi - hóa khử (khả năng cho nhận electron) của một cặp oxi - hóa khử nào đó. Thế oxi - hóa khử tiêu chuẩn của các cặp oxi - hóa khử (kí hiệu ε^0) đo được bằng cách so sánh với thế của điện cực hidro chuẩn (bảng 6.1).

Cặp có thế oxi - hóa khử càng lớn (càng dương) thì dạng oxi - hóa của nó càng mạnh và dạng khử càng yếu.

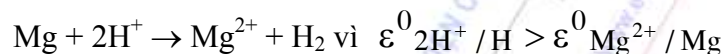
Các cặp oxi - hóa khử phản ứng với nhau theo qui tắc sau:

Dạng oxi - hóa mạnh của cặp này phản ứng với dạng khử mạnh của cặp kia hay dạng oxi - hóa của cặp có ε^0 cao phản ứng với dạng khử của cặp có thế thấp.

Ví dụ:



kim loại mạnh đẩy kim loại yếu ra khỏi dung dịch muối.



kim loại hoạt động đẩy hidro ra khỏi axit.

Phản ứng $\text{Cu} + 2\text{H}^+$ không xảy ra vì $\varepsilon^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} > \varepsilon^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$

Bảng 1. Thế oxy - hóa khử tiêu chuẩn (298°K, pH = 0) của một số cặp

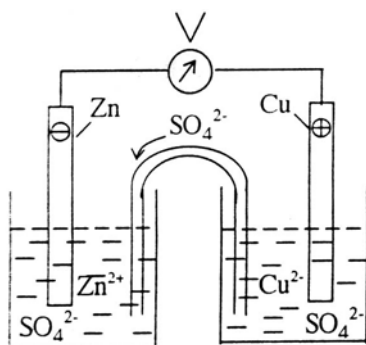
Cặp oxy - hóa khử	Phản ứng	ε^0 (V)
K^+/K	$K^+ + e = K$	- 2,92
Ca^{2+}/Ca	$Ca^{2+} + 2e = Ca$	- 2,87
Na^+/Na	$Na^+ + e = Na$	- 2,71
Mg^{2+}/Mg	$Mg^{2+} + 2e = Mg$	- 2,36
Al^{3+}/Al	$Al^{3+} + 3e = Al$	- 1,85
$2H_2O/H_2$	$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$	- 0,83
Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+} + 2e = Zn$	- 0,76
Cr^{3+}/Cr	$Cr^{3+} + 3e = Cr$	- 0,74
Fe^{2+}/Fe	$Fe^{2+} + 2e = Fe$	- 0,44
Cr^{3+}/Cr^{2+}	$Cr^{3+} + e = Cr^{2+}$	- 0,41
Co^{2+}/Co	$Co^{2+} + e = Co$	- 0,28
Ni^{2+}/Ni	$Ni^{2+} + 2e = Ni$	- 0,25
Sn^{2+}/Sn	$Sn^{2+} + 2e = Sn$	- 0,14
Pb^{2+}/Pb	$Pb^{2+} + 2e = Pb$	- 0,13
Fe^{3+}/Fe	$Fe^{3+} + 3e = Fe$	- 0,04
$2H^+/H_2$	$2H^+ + 2e = H_2$	0,00
Sn^{4+}/Sn^{2+}	$Sn^{4+} + 2e = Sn^{2+}$	+ 0,15
Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+} + 2e = Cu$	+ 0,34
$I_2/2I^-$	$I_2 + 2e = 2I^-$	+ 0,54
MnO_4^-/MnO_2	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e = MnO_2 + 4OH^-$	+ 0,59
Fe^{3+}/Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	+ 0,77
Ag^+/Ag	$Ag^+ + e = Ag$	+ 0,80
NO_3^-/NO	$NO_3^- + 4H^+ + 3e = NO + 2H_2O$	+ 0,96
$Br_2/2Br^-$	$Br_2 + 2e = 2Br^-$	+ 1,07
$O_2/2O_2^{2-}$	$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	+ 1,23
$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+ 1,33
$Cl_2/2Cl^-$	$Cl_2 + 2e = 2Cl^-$	+ 1,36
Au^{3+}/Au	$Au^{3+} + 3e = Au$	+ 1,42
MnO_4^-/Mn^{2+}	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$	+ 1,51
$F_2/2F^-$	$F_2 + 2e = 2F^-$	+ 2,86

2. Pin hay các nguyên tố Ganvanic

Pin hay còn gọi là các nguyên tố Ganvanic là thiết bị cho dòng điện một chiều phản ứng hóa học xảy ra trong nó.

2.1. Pin Daniell Iacobi

Pin Daniell Iacobi (Hình 1) gồm hai điện cực: điện cực âm là thanh kẽm nhúng trong dung dịch ZnSO_4 và điện cực dương là thanh đồng nhúng trong dung dịch CuSO_4 . Hai dung dịch được nối với nhau bằng một cầu muối KCl trong thạch dẫn điện ở mạch trong. Khi hai điện cực được nối với nhau bằng một dây dẫn kim loại sẽ thấy xuất hiện một dòng điện từ cực đồng sang cực kẽm, nghĩa là có một dòng electron từ cực kẽm chuyển sang cực đồng.

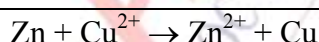


Hình 1

Pin này được kí hiệu như sau:



Khi pin hoạt động, trên các điện cực xảy ra các phản ứng:



Phản ứng này cũng xảy ra khi nhúng một thanh Zn vào dung dịch CuSO_4 , tuy nhiên ở đây không thu được dòng điện.

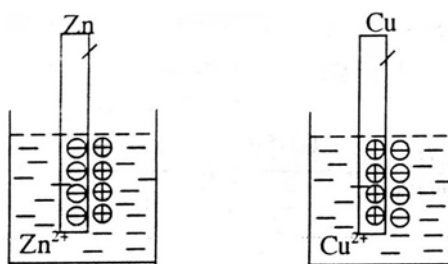
Vì vậy muốn thu được dòng điện phải thực hiện sự oxi - hóa và sự khử ở hai nơi tách biệt như đã xảy ra trong pin.

Trong pin, electron chuyển từ cực âm sang cực dương, giữa hai cực phải có một hiệu điện thế. Vậy điện thế trên điện cực được tạo ra như thế nào?

2.2. Sự xuất hiện thế điện cực

Khi thanh kim loại được nhúng vào dung dịch chứa ion của nó thì rất nhanh chóng có cân bằng: $\text{Me} - \text{ne} = \text{Me}^{n+}$

Tùy thuộc vào bản chất của kim loại và nồng độ ion có thể xảy ra hai trường hợp:



Hình 2

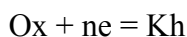
- Nguyên tử kim loại (thường là kim loại hoạt động, ví dụ Zn) tách khỏi mạng lưới kim loại đi vào dung dịch dưới dạng ion và để lại trên kim loại các electron. Các ion dương chủ yếu tập trung ở lớp dung dịch sát bề mặt kim loại.

- Các ion kim loại (thường là kim loại kém hoạt động, ví dụ Cu) từ dung dịch bám lên thanh kim loại, và do đó lớp dung dịch sát bề mặt kim loại dư thừa ion âm.

Trong cả hai trường hợp lớp dung dịch sát bề mặt và bề mặt kim loại tạo nên một lớp điện kép, giống như hai bản của một tụ điện. Giữa hai bản đó có một hiệu số điện thế và được gọi là thế điện cực, kí hiệu là ε .

2.3. Công thức Nec

Có thể biểu diễn phản ứng tổng quát trên một điện cực bất kì như sau:



Nec đã rút ra công thức thế điện cực (kí hiệu là ε):

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Kh}]} \quad (1)$$

ε : thế điện cực

ε^0 : thế điện cực tiêu chuẩn hay thế oxi - hóa tiêu chuẩn của cặp Ox/Kh

R: hằng số khí = 8,3 jun/mol.K

T: nhiệt độ tuyệt đối

F: số Faraday 96500 C

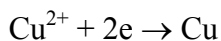
n: số electron thu hay nhường trên phản ứng điện cực

[Ox], [Kh] tương ứng là nồng độ dạng oxi - hóa và dạng khử

Nếu thay các giá trị của F, R, lấy nhiệt độ $T = 25 + 273 = 298^\circ\text{K}$ và chuyển \ln thành \lg thì phản ứng Nec có dạng:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Kh}]} \quad (2)$$

Ví dụ: Đối với điện cực đồng:



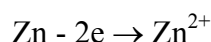
ta có:

$$\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varepsilon^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}]} \quad [\text{Cu}] \text{ coi như } = 1$$

khi đó:

$$\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varepsilon^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Cu}^{2+}]$$

Tương tự như vậy đối với điện cực kẽm:



ta có:

$$\varepsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varepsilon^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Zn}^{2+}]$$

2.4. Sức điện động của pin

Sức điện động của pin là hiệu thế điện cực dương và điện cực âm. Điện cực dương là điện cực có thế lớn hơn.

Ví dụ: Đối với pin Daniell - Iacobi, ta có:

$$E = \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varepsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varepsilon^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varepsilon^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

hay:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

$$E^0 = \varepsilon^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varepsilon^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} \text{ gọi là sức điện động tiêu chuẩn của pin.}$$

Đó là sức điện động khi nồng độ của ion ở điện cực bằng 1.

3. Một số loại điện cực

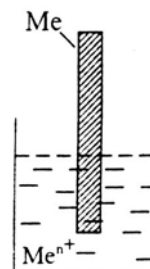
3.1. Điện cực kim loại: Me/Me^{n+}

Gồm kim loại nhúng trong dung dịch chứa ion của nó. Trên điện cực xảy ra phản ứng:



Thế điện cực được tính theo công thức Nernst:

$$\varepsilon_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varepsilon^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Me}^{n+}] \quad (3)$$



Hình 3

3.2. Điện cực khí

* Điện cực hidro chuẩn: (Pt) $\text{H}_2/2\text{H}^+$ 1M

Gồm bản Pt có phủ muối Pt nhúng trong dung dịch có chứa ion H^+ . Khí H_2 được thổi vào với áp suất 1 atm và được hấp phụ trên tấm muối Pt.

Trên điện cực xảy ra phản ứng:

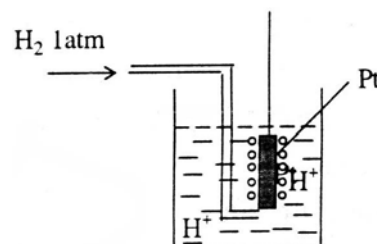


$$\varepsilon_{H^+/H_2} = \varepsilon_{H^+/H_2}^0 + \frac{0,059}{2} \lg[H^+]$$

Người ta thừa nhận: $\varepsilon_{H^+/H_2}^0 = 0$, do đó:

Vì $[H^+] = 1M$ nên điện cực hidro chuẩn có:

$$\varepsilon_{H_2}^0 = 0$$



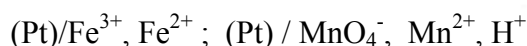
Hình 4

Điện cực hidro chuẩn được dùng để xác định thế oxi - hóa khử chuẩn của các cặp oxi - hóa khử.

3.3. Điện cực oxi - hóa khử

Gồm thanh kim loại trơ như Pt, Au nhúng trong dung dịch chứa đồng thời hai dạng oxi - hóa và dạng khử của một cặp oxi - hóa khử.

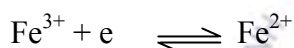
Ví dụ:



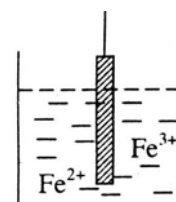
Kim loại trơ đóng vai trò tiếp nhận và chuyển electron giữa hai dạng oxi - hóa và dạng khử.

$$\varepsilon_{Ox/Kh} = \varepsilon_{Ox/Kh}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Kh]} \quad (4)$$

Điện cực oxi - hóa khử của sắt:



$$\varepsilon_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = \varepsilon_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$



Hình 5

3.4. Điện cực calomen: $Hg/Hg_2Cl_2, Cl^-$

Điện cực calomen có thể có hình dạng khác nhau nhưng luôn luôn gồm thủy ngân nằm cân bằng với ion Cl^- gián tiếp qua muối khó tan Hg_2Cl_2 (calomen).

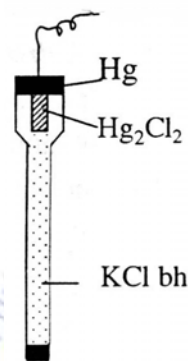
Thế của điện cực calomen được tính theo công thức:

$$\varepsilon_{\text{cal}} = \varepsilon_{\text{cal}}^0 - 0,059 \lg [\text{Cl}^-] \quad (5)$$

Vì vậy nếu giữ cho nồng độ Cl^- trong điện cực cố định thì ε_{cal} không đổi.

Khi $[\text{KCl}]$ bão hòa $\varepsilon_{\text{cal}} = 0,24 \text{ V}$

Điện cực calomen thường được dùng làm điện cực so sánh trong các phương pháp chuẩn độ đo thế hay xác định pH.

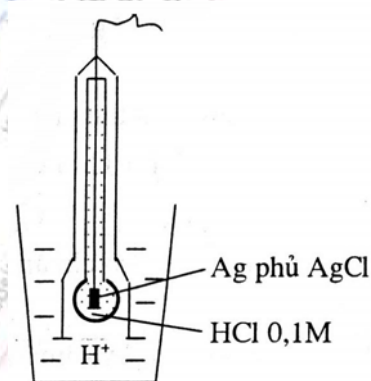


Hình 6

3.5. Điện cực thủy tinh

Điện cực thủy tinh là một ống thủy tinh đầu được thổi thành một bầu hình cầu rất mỏng, bên trong chứa dung dịch có nồng độ H^+ xác định và một điện cực bạc phủ AgCl . Khi nhúng điện cực vào một dung dịch thì ở mặt phân cách thủy tinh - dung dịch phát sinh một điện thế mà trị số của nó phụ thuộc vào nồng độ H^+ theo phương trình:

$$\varepsilon_{\text{tt}} = \varepsilon_{\text{tt}}^0 + 0,059 \lg [\text{H}^+] = \varepsilon_{\text{tt}}^0 - 0,059 \text{ pH} \quad (6)$$



Hình 7

Trong đó $\varepsilon_{\text{tt}}^0$ là một hằng số đối với mỗi điện cực. Vì vậy trước khi dùng cần chuẩn định lại bằng những dung dịch đệm đã biết pH.

4. Ứng dụng của các nguyên tố Ganvanic

4.1. Xác định thế oxi - hóa khử, tiêu chuẩn của các cặp oxi - hóa khử

Để xác định, người ta thiết lập một pin gồm một điện cực hidro chuẩn và một điện cực có cặp oxi - hóa khử cần xác định rồi đo sức điện động của nó.

Ví dụ:



Sức điện động của pin đo được:

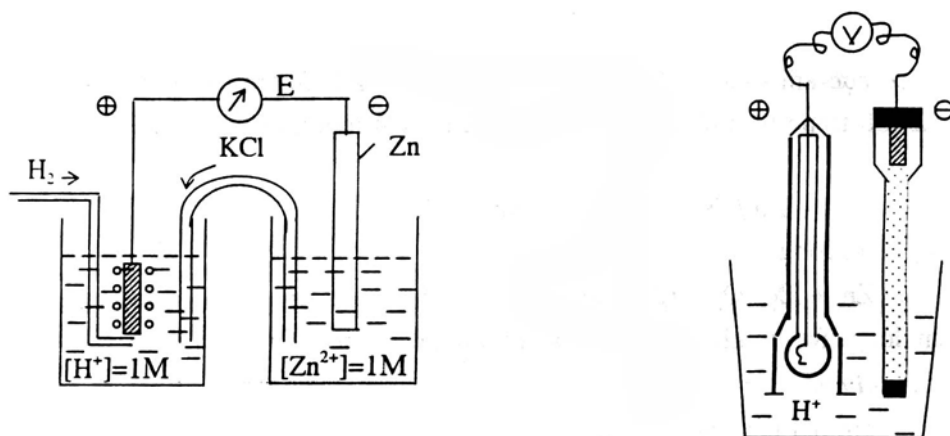
$$E = \varepsilon_{\text{H}_2}^0 - \varepsilon_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}}^0 = - 0,76 \text{ V}$$

$$\text{Từ đó: } \varepsilon_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}}^0 = 0,76 \text{ V}$$

Một cách tương tự, khi thiết lập pin:



$$\text{ta xác định được: } \varepsilon_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}}^0 = + 0,34 \text{ V}$$



Hình 8

4.2. Xác định pH bằng phương pháp điện hóa học

Về nguyên tắc có thể đo pH của một dung dịch bằng phương pháp này người ta cần sử dụng hai điện cực thích hợp, trong đó một điện cực có thể phụ thuộc vào nồng độ ion H^+ (cũng tức là phụ thuộc vào pH) như điện cực thủy tinh, còn điện cực kia có thể xác định và không đổi, thường là điện cực calomen. Hai điện cực này ghép thành nguyên tố Ganvani. Đo sức điện động của nó và rút ra pH. Dưới đây là một ví dụ.

Đo pH bằng cặp điện cực thủy tinh - calomen.

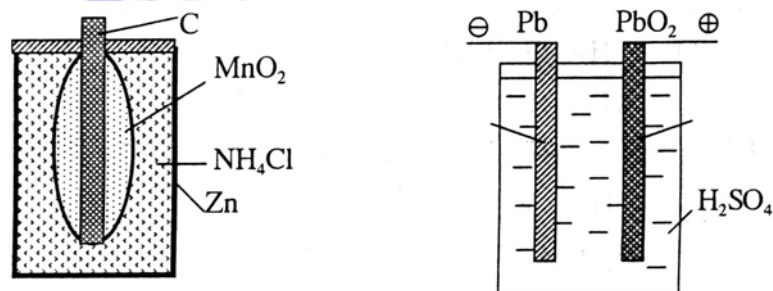
Lập nguyên tố Ganvanic gồm điện cực thủy tinh (bầu thủy tinh nhúng trong dung dịch cần đo pH) và điện cực calomen. Trong nguyên tố này điện cực calomen là điện cực dương. Suất điện động của nguyên tố:

$$\begin{aligned} E &= \varepsilon_{\text{cal}} - \varepsilon_{\text{tt}} \\ &= \varepsilon_{\text{cal}} - \varepsilon_{\text{tt}}^0 + 0,059 \text{ pH} \end{aligned}$$

Từ đó:
$$\text{pH} = \frac{E - \varepsilon_{\text{cal}} + \varepsilon_{\text{tt}}^0}{0,059}$$

4.3. Nguồn điện một chiều

Các nguyên tố Ganvani được sử dụng trong đời sống và trong kỹ thuật như nguồn điện một chiều dưới dạng các loại pin và các acqui khác nhau

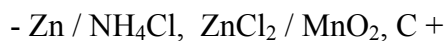


Hình 9

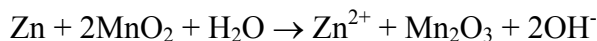
Ví dụ:

** Pin khô Leclanché*

Pin này có cực âm (anot) bằng kẽm cuốn thành ống hình trụ chứa chất điện ly là hỗn hợp NH_4Cl và ZnCl_2 trong hồ tinh bột. Cực dương (catôt) là một thỏi than chì được bao bởi một lớp MnO_2 .



Phản ứng tổng cộng trong pin:

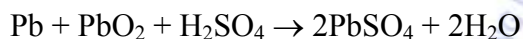


Sức điện động của pin khoảng 1,5V và chỉ dùng được một lần.

** Acqui chì*

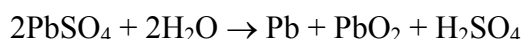
Acqui chì gồm hai tấm điện cực là Pb (cực âm) và PbO_2 (cực dương) nhúng trong dung dịch H_2SO_4 38%.

Phản ứng tổng cộng trong quá trình phóng điện:



Acqui chì có sức điện động khoảng 2V. Nếu nối tiếp 3 cặp điện cực thì được acqui có điện động là 6V. Trong quá trình sử dụng điện áp giảm dần. Đến 1,85 V cần tiến hành nạp lại acqui.

Phản ứng tổng cộng trong quá trình nạp:



Câu hỏi và bài tập:

- Định nghĩa: phản ứng oxi - hóa khử, chất oxi - hóa, chất khử.
- Một cặp oxi - hóa khử được viết như thế nào? Đại lượng nào đặc trưng cho khả năng tham gia phản ứng của một cặp oxi - hóa khử?
- Hãy cho biết chiều của một phản ứng oxi - hóa khử. Các phản ứng sau đây xảy ra theo chiều nào ở điều kiện chuẩn:
 - $\text{SnCl}_4 + \text{FeCl}_2 = \text{SnCl}_2 + \text{FeCl}_3$
 - $\text{Br}_2 + \text{KI} = \text{KBr} + \text{I}_2$
 - $\text{FeSO}_4 + \text{CuSO}_4 = \text{Cu} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
 - $\text{I}_2 + \text{KOH} = \text{KI} + \text{H}_2\text{O}_2$
 - $\text{KMnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MnSO}_4 + \text{KNO}_3 + \dots$
- Cân bằng các phản ứng oxi - hóa khử sau đây:
 - $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 - $\text{MnO}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{I}_2 + \dots$
 - $\text{H}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{S} + \text{NO}_2 + \dots$
 - $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 - $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$

5. Công thức Nec về thế điện cực? Cấu tạo và công thức thế điện cực của các điện cực: calomen, thủy tinh, điện cực oxi - hóa khử sắt.
6. Thế nào là nguyên tố Ganvanic? Cho ví dụ. Sức điện động của nguyên tố Ganvanic được tính như thế nào? Tính sức điện động của các nguyên tố sau đây ở 25°C.

$$\text{Pb} / \text{Pb}^{2+} 0,01 \text{ M} // \text{Cu}^{2+} 0,01 \text{ M} / \text{Cu}$$

$$\text{Cr} / \text{Cr}^{3+} 0,05 \text{ M} // \text{Ni}^{2+} 0,01 \text{ M} / \text{Ni}$$
7. Nêu nguyên tắc của việc xác định pH bằng phương pháp điện hóa. Trình bày cách xác định pH của dung dịch bằng các cặp điện cực thủy tinh - calomen. ml Na_2CO_3 0,2M.
 - a) Hai thể tích bằng nhau của các dung dịch NaH_2PO_4 0,1M và Na_2HPO_4 0,1M.
 - b) 50 ml NaOH 0,16M và 220 ml CH_3COOH 0,4M
8. Sự thủy phân của muối là gì? pH của dung dịch muối phụ thuộc vào những yếu tố nào? Viết phương trình thủy phân rút gọn của các muối sau đây:
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$; KNO_2 ; $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHCl}$; $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$; Na_2SO_4 ; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.
9. Trong một cốc chứa 100 ml dung dịch $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 0,01M:
 - a) Tính pH của dung dịch
 - b) Tính pH của dung dịch khi cho thêm vào cốc 50 ml HCl 0,01M
 - c) Tính pH của dung dịch khi cho thêm vào cốc 100 ml HCl 0,01M
10. Cho ví dụ về axit nhiều nấc và sự phân li của chúng. Viết biểu thức hằng số phân li của các nấc.
11. Tích số tan là gì? Hãy cho biết mối liên quan giữa tích số tan và độ tan (mol/lít) của các chất ít tan.
12. Tính độ tan của BaCO_3 , biết T của nó ở 25°C là $5,1 \cdot 10^{-9}$.
13. Độ tan của Ag_3PO_4 ở 18°C là $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Tính T của Ag_3PO_4 .
14. T của SrSO_4 bằng $3,6 \cdot 10^{-7}$. Khi trộn hai thể tích bằng nhau của hai dung dịch SrCl_2 và K_2SO_4 có cùng nồng độ 0,002N thì kết tủa có xuất hiện không?
15. Kết tủa PbI_2 có tạo thành không khi trộn hai thể tích bằng nhau của hai dung dịch $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ và KI .
 - a) Nếu có nồng độ 0,01 M.
 - b) Nếu có nồng độ $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.
16. Tính xem có bao nhiêu mol Ag_2CrO_4 sẽ tan trong 1 lít dung dịch AgNO_3 0,1M biết T của BaSO_4 bằng $1 \cdot 10^{-10}$. Cho nhận xét và kết luận.

BÀI 8: NHIỆT ĐỘNG HÓA HỌC

Nhiệt động hóa học là môn học nghiên cứu về năng lượng và chuyển hóa năng lượng mà trước hết là nhiệt và mối tương quan chuyển hóa giữa nhiệt với công và các dạng năng lượng khác.

Nhiệt động học dựa trên hai nguyên lý cơ bản rút ra từ thực tiễn của loài người.

Nguyên lý thứ nhất của nhiệt động học về bản chất là định luật bảo toàn năng lượng trong quá trình chuyển nhiệt thành công và các dạng năng lượng khác.

Nguyên lý thứ hai của nhiệt động học đề cập đến một tính chất khác của nhiệt đó là trong khi các dạng năng lượng khác có thể chuyển hoàn toàn thành nhiệt thì nhiệt không thể chuyển thành các dạng năng lượng khác mà không có mất mát.

Vì các phản ứng hóa học luôn luôn kèm theo sự biến đổi về năng lượng (chủ yếu dưới dạng nhiệt) cho nên việc nghiên cứu nhiệt động học sẽ có một ý nghĩa nhất định đối với hóa học.

1. Nguyên lý thứ nhất của nhiệt động học - nhiệt hóa học

1.1. Nội dung của nguyên lý

Từ lâu con người đã biết sử dụng những nguồn năng lượng tự nhiên, biến chúng thành những dạng thích hợp để phục vụ cho cuộc sống của mình. Từ những máy thô sơ như cối xay chạy bằng sức gió, cối giã gạo dùng sức nước, họ đã đi đến những phát minh vĩ đại như động cơ hơi nước, nhà máy thủy điện... Nhưng trước đó nhiều người đã mơ ước chế tạo ra những máy có thể sản sinh ra công một cách liên tục mà chỉ cần cung cấp cho nó một lượng năng lượng ban đầu. Mọi cố gắng để tạo ra những chiếc máy như vậy đều đi đến thất bại. Từ đó con người đã rút ra được một kết luận:

Không thể nào chế tạo được động cơ liên tục sinh công mà không cần cung cấp một lượng năng lượng tương đương. Động cơ như vậy sau này được gọi là động cơ vĩnh cửu loại 1. Kết luận này là một trong những cách phát biểu nguyên lý thứ nhất của nhiệt động học.

Định luật bảo toàn và biến hóa năng lượng do Lomonôxốp phát biểu năm 1787 cũng là một cách phát biểu khác của nguyên lý này: "Năng lượng không tự sinh ra và không tự mất đi, nó chỉ có thể chuyển từ dạng này sang dạng khác theo những tỷ lệ tương đương nghiêm ngặt".

Những thí nghiệm chính xác của Jun (Joule) (1848 - 1873) đã chỉ ra rằng khi biến một lượng cơ năng hay một lượng điện năng tương đương thành nhiệt thì luôn nhận được cùng một nhiệt lượng như nhau.

1.2. Nhiệt hóa học

Một phần của nhiệt động hóa học nghiên cứu quá trình nhiệt trong các phản ứng hóa học được gọi là nhiệt hóa học.

1.2.1. Khái niệm về dự trữ nhiệt hay entanpi:

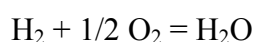
Về bản chất, tất cả những biến đổi hóa học đều xảy ra kèm theo với sự tỏa ra hay hấp thụ năng lượng mà trước hết là dưới dạng nhiệt. Sự tăng hay mất nhiệt có thể xem như kết quả của sự biến đổi của một đại lượng gọi là dự trữ nhiệt (hay entanpi) của các chất tham gia quá trình đó.

Dự trữ nhiệt được ký hiệu bằng H. Sự biến đổi dự trữ nhiệt (sự thay đổi entanpi) ΔH có thể viết dưới dạng:

$$\Delta H = H (\text{sản phẩm cuối}) - H (\text{chất đầu})$$

Trong trường hợp nếu tất cả sản phẩm cuối cùng và các chất đầu lấy ở trạng thái tiêu chuẩn ($p = 1\text{at}$, $T = 298^\circ\text{K}$) thì biến thiên entanpi được ký hiệu là ΔH° và được gọi là biến thiên entanpi tiêu chuẩn.

Ví dụ: đối với phản ứng tạo ra H_2O từ H_2 và oxi



Có $\Delta H^\circ = -285,7 \text{ KJ/mol}$ mol: phân tử gam

ΔH° có giá trị âm, dự trữ nhiệt của sản phẩm phản ứng nhỏ hơn của các chất đầu. Điều đó có nghĩa rằng trong quá trình này có thoát ra nhiệt.

Trong trường hợp chung, ta có:

Nhiệt thoát ra $\Delta H < 0$

Nhiệt hấp thụ vào $\Delta H > 0$

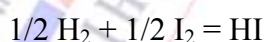
Những quá trình trong đó nhiệt được tỏa ra ($\Delta H < 0$) gọi là exotermic và ngược lại quá trình trong đó nhiệt được hấp thụ vào ($\Delta H > 0$) gọi là endotermic.

1.2.2. Những định luật của nhiệt hóa học:

Định luật Lavoaziê - Laplax (Lavoisier - Laplace) (1780): Lượng nhiệt cần thiết để phân hủy một hợp chất hóa học bằng lượng nhiệt thoát ra khi tạo thành chất đó.

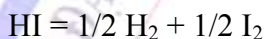
Định luật này cho phép viết các phương trình nhiệt hóa học của phản ứng theo chiều thuận hay nghịch tùy ý, chỉ cần thay đổi dấu của nhiệt phản ứng (ΔH).

Ví dụ có thể viết:



$$\Delta H = +6,2 \text{ Kcalo}$$

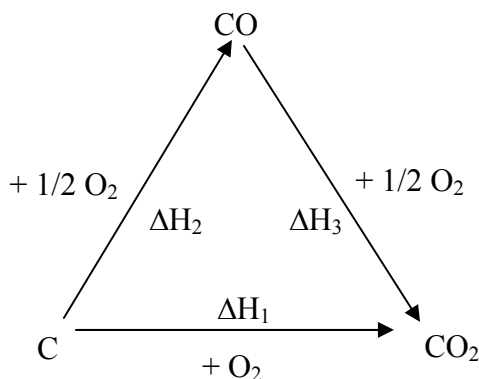
hay:



$$\Delta H = -6,2 \text{ Kcalo}$$

Định luật Getxow (Hess) (1840): Nhiệt của phản ứng chỉ phụ thuộc vào bản chất và trạng thái của các chất đầu và cuối mà không phụ thuộc vào cách thức diễn biến của phản ứng.

Ví dụ: Thực hiện phản ứng đốt cacbon bằng 2 con đường.



Kết quả đo nhiệt tỏa ra trong các quá trình trên cho thấy:

$$\Delta H_1 = - 94,05 \text{ Kcalo}$$

$$\Delta H_2 = - 26,42 \text{ Kcalo}$$

$$\Delta H_3 = - 67,63 \text{ Kcalo}$$

Như các số liệu chỉ rõ: $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$

Như vậy thí nghiệm chứng tỏ đi từ trạng thái đầu như nhau (cacbon và oxi đến trạng thái cuối như nhau - cacbon dioxit) thì dù bằng con đường nào nhiệt của quá trình vẫn không đổi. Định luật Getxơ là định luật cơ bản của nhiệt hóa học, nó cho phép chúng ta tính được nhiệt của nhiều phản ứng không thể đo trực tiếp được. Chẳng hạn trong ví dụ trên ta có thể tính được một trong ba đại lượng ΔH_1 , ΔH_2 , ΔH_3 khi biết hai đại lượng còn lại.

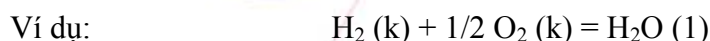
Điều đó có ý nghĩa quan trọng khi nghiên cứu chuyển hóa năng lượng của thức ăn trong cơ thể. Như chúng ta đã biết thức ăn khi được đưa vào cơ thể chịu sự biến đổi qua hàng loạt các phản ứng phức tạp khác nhau. Qua các phản ứng đó năng lượng được giải phóng để cung cấp cho cơ thể. Nhiệt của các phản ứng này không thể đo trực tiếp được. Tuy nhiên, dựa vào định luật Getxơ, ta có thể tính được giá trị năng lượng của từng loại thức ăn.

Ví dụ Sacarozơ khi vào cơ thể qua rất nhiều phản ứng nhưng sản phẩm cuối cùng là khi cacbon dioxit và nước. Vì vậy theo định luật Getxơ lượng nhiệt do sacarozơ bị oxi hóa trong cơ thể cũng phải bằng lượng nhiệt do chất này tỏa ra khi đốt nó với oxi ở bên ngoài cơ thể, mà lượng này có thể xác định được bằng phép đo nhiệt lượng.

Dựa vào định luật Getxơ cũng có thể tính được nhiệt của một phản ứng bất kỳ nếu biết nhiệt sinh và nhiệt cháy của các chất tham gia và tạo thành của phản ứng.

Tính nhiệt của một phản ứng dựa vào nhiệt sinh của các chất.

Nhiệt sinh của một chất là nhiệt của phản ứng tạo ra một mol chất đó từ các nguyên tố ở trạng thái bền vững nhất.



$$\Delta H^\circ = - 68,3 \text{ Kcalo}$$

Nhiệt của phản ứng này $\Delta H^\circ = - 68,3 \text{ Kcalo}$, chính là nhiệt sinh của nước.

Từ định nghĩa trên ta cũng thấy rằng nhiệt sinh của tất cả các nguyên tố ở trạng thái bền vững nhất đều bằng 0.

Nhiệt sinh cũng như nhiệt của một phản ứng bất kỳ phụ thuộc vào điều kiện phản ứng. Vì vậy để cho thống nhất và tiện so sánh, chúng được quy về điều kiện tiêu chuẩn: áp suất 1 at và ở 298°K. Nhiệt sinh tiêu chuẩn được kí hiệu là ΔH_s° .

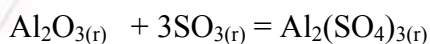
Dưới đây là nhiệt sinh tiêu chuẩn của một số chất.

Bảng 1. Nhiệt sinh tiêu chuẩn của một số hợp chất

Hợp chất	Công thức	Trạng thái	ΔH_s° Kcalo/mol
Nước	H ₂ O	k	- 57,8
Nước	H ₂ O	l	- 68,3
Cacbon oxit	CO	k	- 26,4
Cacbon dioxit	CO ₂	k	- 91,05
Anhidrit sulfuric	SO ₃	k	- 91,15
Hydroclorua	HCl	k	- 22,06
Hydroiodua	HI	k	+ 6,29
Natri hidroxit	NaOH	r	- 102,3
Natri clorua	NaCl	r	- 98,6
Nhôm oxit	Al ₂ O ₃	r	- 399,09
Nhôm sunfat	Al ₂ (SO ₄) ₃	r	- 820,98
Metan	CH ₄	k	- 17,89
Axetylen	C ₂ H ₂	k	+ 54,20
Benzen	C ₆ H ₆	l	+ 11,72
Ancol etylic	C ₂ H ₅ OH	l	- 66,35
Axit axetic	CH ₃ COOH	l	- 115,7

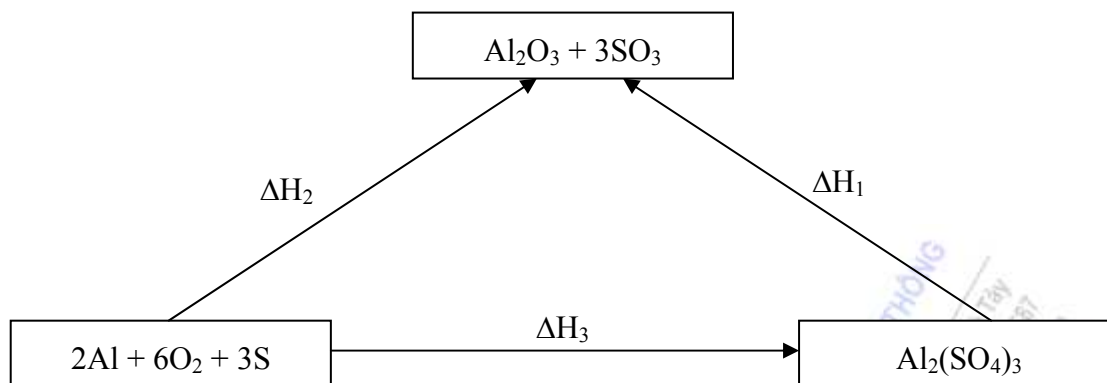
Dựa vào nhiệt sinh tiêu chuẩn của các chất, có thể tính được nhiệt của một phản ứng bất kỳ.

Ví dụ: Tính nhiệt của phản ứng sau



$$\Delta H_s^\circ : \quad - 399,09 - 273,45 - 820,98$$

Phản ứng này có thể diễn ra theo sơ đồ:



Theo định luật Getxơ ta có: $\Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_3$

ΔH_1 chính là nhiệt của phản ứng cần xác định

ΔH_2 là tổng của nhiệt sinh của Al_2O_3 và SO_3 tức là các chất tham gia phản ứng

ΔH_3 là nhiệt sinh của $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ tức là sản phẩm của phản ứng

Từ đó ta có: $\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2$

$$\begin{aligned}\Delta H_1 &= -820,98 - (273,45 - 399,09) \\ &= -138,54 \text{ Kcalo}\end{aligned}$$

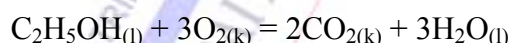
Như vậy có thể rút ra quy tắc sau:

Nhiệt của phản ứng bằng tổng nhiệt sinh của các chất sản phẩm phản ứng trừ đi tổng nhiệt sinh của các chất tham gia phản ứng, trong đó nhiệt sinh của từng chất đã được nhân lên với hệ số tỷ lượng tương ứng.

$$\Delta H = \sum A H_{s_{sp}} - \sum A H_{s_{tg}}$$

Tính nhiệt của phản ứng dựa vào nhiệt cháy của các chất. Nhiệt cháy của một chất là nhiệt của phản ứng đốt cháy một mol chất đó với oxi để tạo ra oxit cao nhất.

Ví dụ: Phản ứng đốt cháy ancol etylic



Nhiệt của phản ứng này

$$\Delta H^0 = -327 \text{ Kcal chính là nhiệt cháy của ancol etylic}$$

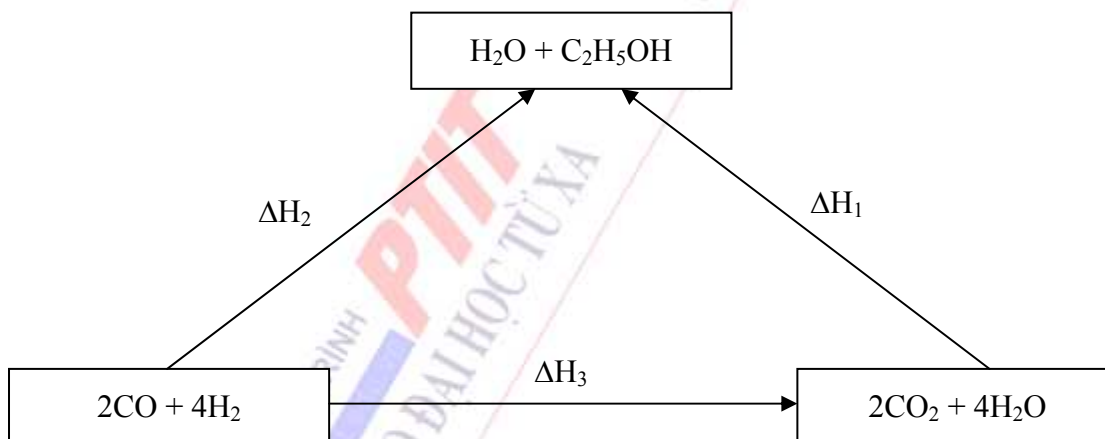
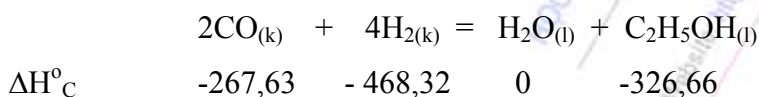
Từ định nghĩa trên ta thấy nhiệt cháy của các oxit cao nhất của các nguyên tố phải bằng 0. Nhiệt cháy của các chất không cháy với oxi cũng có thể coi như bằng 0.

Dưới đây là nhiệt cháy tiêu chuẩn của một số chất. Dựa vào nhiệt cháy của các chất có thể tính được nhiệt của nhiều phản ứng hóa học.

Bảng 2. Nhiệt sinh tiêu chuẩn của một số hợp chất

Hợp chất	Công thức	ΔH_f° Kcalo/mol
Metan	CH ₄	-212,8
Axetylen	C ₂ H ₂	-810,62
Benzen	C ₆ H ₆	-780,98
Ancol etylic	C ₂ H ₅ OH	-326,7
Fenol	C ₆ H ₅ OH	-372,0
Axeton	(CH ₃) ₂ CO	-430,9
Axit axetic	CH ₃ COOH	-208,3
Cacbon tetracolorua	CCl ₄	-37,3
Clorofom	CHCl ₃	-89,2
Anilin	C ₆ H ₅ NH ₂	-811,9

Ví dụ: Tính nhiệt của phản ứng



Theo định luật Getxo ta có: $\Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_3$

ΔH_1 chính là nhiệt của phản ứng cần xác định

ΔH_2 là tổng nhiệt cháy của H₂O và C₂H₅OH tức là các chất sản phẩm phản ứng

ΔH_3 là tổng nhiệt cháy của CO và H₂ tức là các chất tham gia phản ứng

Từ đó ta có: $\Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2$

$$\Delta H_1 = -135,26 - 237,28 - (-326,7) = -81,88 \text{ Kcal}$$

Vậy ta có thể rút ra quy tắc sau:

Nhiệt của phản ứng bằng tổng nhiệt cháy của chất tham gia phản ứng trừ đi tổng nhiệt cháy của các chất sản phẩm phản ứng trong đó nhiệt cháy của từng chất đã được nhân lên với hệ số tỉ lượng.

$$\Delta H = \sum A H_{c_{tg}} - \sum A H_{c_{sp}}$$

2. Nguyên lý thứ hai của nhiệt động học - năng lượng tự do

2.1. Nội dung của nguyên lý

Nguyên lý thứ nhất của nhiệt động học mới chỉ cho thấy tính chất bảo toàn của năng lượng trong các quá trình biến đổi mà chưa cho biết khả năng biến đổi của năng lượng từ một dạng này sang một dạng khác cũng như giới hạn của sự biến đổi đó.

Nguyên lý thứ hai của nhiệt động học đề cập đến một tính chất khác của năng lượng: trong khi các dạng năng lượng khác có thể biến hoàn toàn thành nhiệt thì nhiệt lại không thể biến hoàn toàn thành các dạng năng lượng khác.

Nguyên lý thứ hai cũng được rút ra từ kinh nghiệm thực tiễn của con người và được phát biểu theo nhiều cách khác nhau nhưng đều có giá trị như nhau: một trong những cách phát biểu đó là:

"Không thể nào chế tạo được động cơ vĩnh cửu loại 2 tức là động cơ có thể biến hoàn toàn nhiệt thành công".

Cách phát biểu này đã rút ra từ những thất bại trong nhiều thế kỷ của ý đồ tạo ra một cái máy biến hoàn toàn nhiệt nhận được thành công có ích.

Nguyên lý thứ hai cũng có thể phát biểu theo cách khác nhau như sau:

"Không thể có quá trình mà kết quả duy nhất biến nhiệt thành công", hay "nhiệt không thể truyền từ vật lạnh sang vật nóng".

Chúng ta hãy xem xét sự làm việc của một máy nhiệt tức là máy biến nhiệt thành công, ví dụ động cơ hơi nước của tàu hỏa.

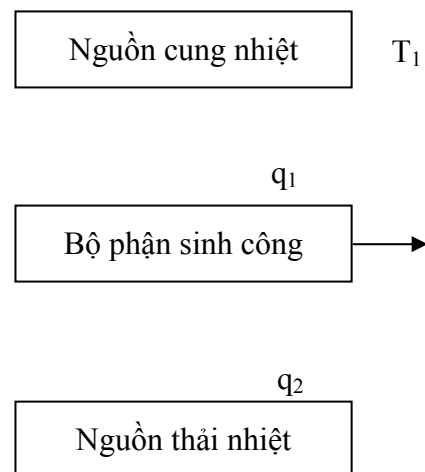
Nói chung, một máy nhiệt bao gồm bộ phận sinh công. Bộ phận này nhận một lượng nhiệt q_1 từ nguồn cung nhiệt có nhiệt độ T_1 . Nhưng theo nguyên lý thứ hai của nhiệt động học chỉ có một phần nhiệt lượng q_1 biến thành công A còn phần nhiệt lượng q_2 khác phải mất mát cho nguồn thải nhiệt có nhiệt độ tương ứng T_2 .

Như vậy công do bộ phận sinh công sản ra sẽ là:

$$A = q_1 - q_2$$

Để đặc trưng cho bộ máy nhiệt, người ta dùng một đại lượng gọi là hệ số tác dụng có ích hay hiệu suất của máy, ký hiệu là η . Đó là tỷ số giữa công A mà máy sinh ra và nhiệt lượng q_1 mà máy nhận được:

$$\eta = \frac{A}{q_1} = \frac{q_1 - q_2}{q_1}$$



Năm 1824, trong công trình "suy nghĩ về động lực của lửa", Cacnô đã chứng minh được rằng:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Biểu thức này được gọi là biểu thức của nguyên lý thứ hai.

Biểu thức của nguyên lý thứ hai cho thấy muốn tăng hiệu suất của máy nhiệt thì phải tăng nhiệt độ của nguồn cung nhiệt. T_1 và hạ nhiệt độ của nguồn thải nhiệt T_2 . Tuy nhiên không thể hạ nhiệt độ của nguồn thải nhiệt đến độ không tuyệt đối tỷ số $\frac{T_2}{T_1}$ sẽ luôn luôn dương và do đó hiệu suất của một máy nhiệt η không thể đạt đến 100%.

2.2. Năng lượng tự do

Nguyên lý thứ hai của nhiệt động học cho thấy bất kỳ một dạng năng lượng nào (cơ năng, điện năng, hóa năng...) đều có thể chuyển hoàn toàn thành nhiệt, nhưng trái lại nhiệt không thể chuyển hoàn toàn thành dạng năng lượng khác. Điều đó dẫn tới kết luận là chỉ một phần năng lượng dự trữ của hệ (dự trữ nhiệt) có khả năng chuyển thành dạng năng lượng khác, còn một phần khác không có khả năng đó mà chỉ chuyển thành nhiệt.

Phần dự trữ nhiệt có khả năng chuyển thành công có ích hay năng lượng khác được gọi là năng lượng tự do, ký hiệu là G , phần còn lại gọi là năng lượng buộc, ký hiệu là B .

Như vậy theo định nghĩa ta có: $H = G + B$ hay

$$G = H - B$$

Việc nghiên cứu sâu nhiệt động học cho thấy giá trị của B được xác định bởi tích của hai đại lượng T và S . Ở đây T là nhiệt độ tuyệt đối (nhiệt độ K), còn S là một đại lượng gọi là entropi. Ứng với mỗi một chất hay một hệ có tồn tại một giá trị entropi. Giá trị tuyệt đối của đại lượng này không xác định được, tuy nhiên khi chất hay hệ chuyển sang một chất hay một hệ khác thì biến thiên của entropi (ΔS) được đo bằng tỷ số giữa lượng nhiệt tỏa ra hay hấp thu vào và nhiệt độ tại đó xảy ra quá trình biến đổi đó.

Từ đó ta có:

$$G = H - TS$$

Khi chất hay hệ biến đổi từ một trạng thái này sang trạng thái khác, ta có:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Việc tính toán biến thiên năng lượng tự do có một ý nghĩa to lớn trong nghiên cứu về khả năng tự xảy ra của một phản ứng hóa học.

3. Năng lượng tự do và phản ứng hóa học

Trước đây Bectolo (Berthelot) đã nêu lên một nguyên lý nói rằng một phản ứng hóa học có thể tự xảy ra được nếu $\Delta H < 0$ nghĩa là phản ứng phát nhiệt mới xảy ra.

Nhưng trong thực tế có nhiều phản ứng với $\Delta H > 0$ vẫn tự xảy ra. Điều đó chứng tỏ rằng không thể lấy nhiệt phản ứng làm tiêu chuẩn đánh giá khả năng xảy ra của một phản ứng.

Nhờ các công trình nghiên cứu của Hemhôn, Gib (Helmholtz, Gibbo), người ta đã lấy biến thiên năng lượng tự do làm tiêu chuẩn xem xét một phản ứng có thể tự xảy ra hay không.

Theo đó thì một phản ứng có thể xảy ra nếu: $\Delta G < 0$ tức là phản ứng kèm theo sự giảm năng lượng tự do. Để minh họa cho những điều nói trên, ta hãy lấy một ví dụ:

Cho phản ứng:	$\text{CaCO}_{3(r)}$	=	$\text{CaO}_{(r)}$	+	$\text{CO}_{2(k)}$
Biết ΔH°_s (Kcal/mol)	-288,5		-151,9		-94,0
S° (Cal/mol)	22,2		9,5		51,1

- Xác định chiều tự xảy ra của phản ứng ở điều kiện chuẩn.

- Xác định nhiệt độ tại đó CaCO_3 bắt đầu bị phân hủy.

Giải: $\Delta G^\circ_{p/tr} = \Delta H^\circ_{p/tr} - T \Delta S^\circ_{p/tr}$

$$\Delta H^\circ_{p/tr} = -151,9 - 94,0 + 288,5 = 42,6 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta S^\circ_{p/tr} = 51,1 + 9,5 - 22,2 = 38,4 \text{ Cal/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{p/tr} = 42,6 \cdot 10^{-3} - 298 \cdot 38,4 = 33.156,8 \text{ Cal/mol} > 0$$

Vậy phản ứng thuận không tự xảy ra ở điều kiện chuẩn. Phản ứng này chỉ xảy ra ở nhiệt độ T khi:

$$\Delta G^T_{p/tr} = \Delta H^T_{p/tr} - T \Delta S^T_{p/tr} < 0$$

tức là khi $T \Delta S^T_{p/tr} > \Delta H^T_{p/tr}$

$$T > \frac{\Delta H^T}{\Delta S^T}$$

Nếu bỏ qua ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu ứng nhiệt và biến thiên entropi của phản ứng tức là coi: $\Delta H^0_{p/tr} \approx \Delta H^T_{p/tr}$ và $\Delta S^0_{p/tr} \approx \Delta S^T_{p/tr}$, ta có:

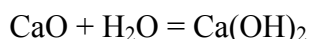
$$T > \frac{42,6 \cdot 10^3}{38,4} = 1109,4^\circ\text{K} \approx 836^\circ\text{C}$$

Câu hỏi và bài tập:

1. Thế nào là nội năng của hệ? Nội năng phụ thuộc vào những yếu tố nào?
2. Nội dung và biểu thức của nguyên lý thứ nhất của nhiệt động học.
3. Hiệu ứng nhiệt của phản ứng. Phát biểu định luật Hess về hiệu ứng nhiệt của phản ứng. Tại sao nói định luật Hess là hệ quả của nguyên lý thứ nhất của nhiệt động học.
4. Định nghĩa nhiệt sinh, nhiệt cháy của một chất. Công thức tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng dựa vào nhiệt sinh, nhiệt cháy.

5. Định nghĩa nhiệt nguyên tử hóa của một chất. Năng lượng liên kết là gì? Chúng có quan hệ với nhau như thế nào?

6. Tính ΔH_S^0 của Ca(OH)_2 biết hiệu ứng nhiệt của phản ứng:



$$\Delta H = -15,26 \text{ Kcal/mol}$$

ΔH_S^0 của CaO và H_2O tương ứng là: -151,8 và -68,3 Kcal/mol

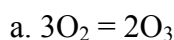
7. Khi đốt cháy 1 mol glucoza thấy thoát ra 673 Kcal. Tính ΔH_S^0 của glucoza biết ΔH_S^0 của CO_2 và H_2O tương ứng là: -94,1 và -68,3 Kcal/mol.

8. Nội dung và cách phát biểu nguyên lý thứ hai của nhiệt động học. Entropi là gì? ý nghĩa của hàm số này.

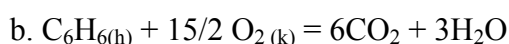
9. Năng lượng tự do là gì? Dựa vào nó khi nào một phản ứng có thể tự diễn biến?

10. Tác động của các yếu tố entanpi và entropi lên chiều hướng diễn biến của một phản ứng.

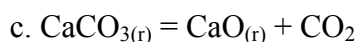
11. Các phản ứng sau đây có xảy ra không ở điều kiện chuẩn? (không cần tính).



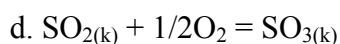
$$\Delta H > 0$$



$$\Delta H = -718,6 \text{ Kcal/mol}$$



$$\Delta H = 42,6 \text{ Kcal/mol}$$



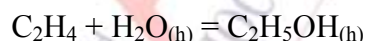
$$\Delta H = -23,7 \text{ Kcal/mol}$$

12. Phản ứng sau đây xảy ra theo chiều nào ở điều kiện tiêu chuẩn:



Biết ΔH_S^0	-4,8		-57,8		Kcal/mol
S_{298}^0	49,1	49,0	45,1	7,6	cal/mol

13. Cho phản ứng:



Biết ΔG_S^0	16,3	-54,6	-40,3	Kcal/mol
S_{298}^0	52,5	45,1	54,5	cal/mol

Hỏi: ở 25°C phản ứng diễn ra theo chiều nào? tỏa nhiệt hay thu nhiệt.

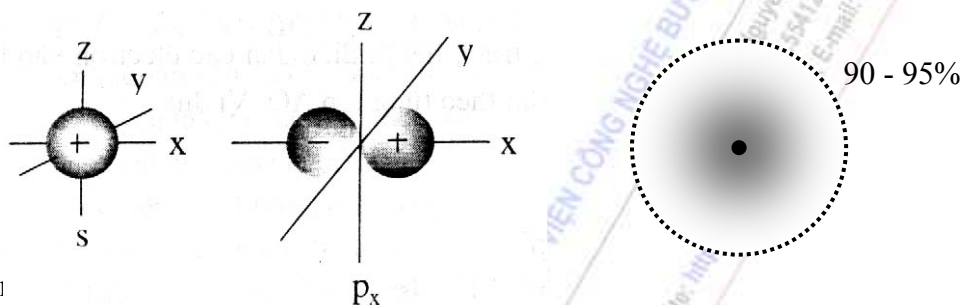
HƯỚNG DẪN GIẢI BÀI TẬP VÀ TRẢ LỜI CÂU HỎI HÓA HỌC

BÀI 2: CẤU TẠO NGUYÊN TỬ

2.3. Mây electron là vùng không gian chung quanh hạt nhân trong đó tập trung phần lớn xác suất có mặt electron (khoảng 90 - 95% xác suất).

Như vậy mây electron có thể coi là hình ảnh không gian của obitan nguyên tử.

2.4.



1s: H1

2px: Hình số tám nổi định hướng theo trục x.

So sánh 1s và 2s: cùng có dạng hình cầu nhưng 2s có kích thước lớn hơn

2px, 2py, 2pz: cùng có dạng số tám nổi nhưng hướng theo 3 trục x, y, z.

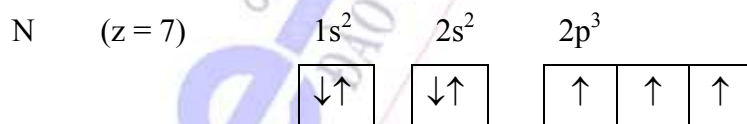
2.5. Trong nguyên tử, các electron lần lượt sắp xếp vào các obitan (mây) có năng lượng từ thấp đến cao 1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s...

Dựa vào bậc thang năng lượng các AO, khi biết số thứ tự z có thể viết được cấu hình electron của một nguyên tố.

Ví dụ: Nguyên tố z = 17 có cấu hình $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

2.6. Trong một phân mức, các electron có xu hướng phân bố đều vào các ô lượng tử sao cho số electron độc thân là lớn nhất.

Ví dụ: N (z = 7)



Qui tắc Hund cho phép viết cấu hình electron của nguyên tử dưới dạng các ô lượng tử.

2.7.

Bài 8: Nhiệt động hóa học

z	Cấu hình e (chỉ viết 2 lớp ngoài cùng)	Chu kỳ	Nhóm	Tính chất
15	$3s^2 3p^3$	3	V _A	Tính oxy hóa Phi kim
36	$3s^2 3p^6 3d^8 4s^2 4p^6$	4	VIII _A	Trơ về hóa học Khí hiếm
20	$3s^2 3p^6 4s^2$	4	II _A	Tính khử Kim loại kiềm thổ
13	$2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$	3	III _A	Tính khử Kim loại
29	$3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$	4	I _B	Tính khử Kim loại chuyển tiếp
53	$4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^5$	5	VII _A	Tính oxi hóa Halogen

2.8.

Ng tử	z	Cấu hình electron	Hóa trị
O	8	<div> <div>↓↑</div> <div>↓↑ ↑ ↑</div> <div>2s 2p</div> </div>	2e độc thân, hóa trị 2
S S* S**	16	<div> <div>↓↑</div> <div>↓↑ ↑ ↑</div> <div>↓↑</div> <div>↑ ↑ ↑</div> <div>↑</div> <div>↑ ↑ ↑</div> <div>↑</div> <div>↑</div> </div>	2e độc thân, hóa trị 2 4e độc thân, hóa trị 4 6e độc thân, hóa trị 6
N	7	<div> <div>↓↑</div> <div>↑ ↑ ↑</div> </div>	3e độc thân, hóa trị 3
P	15	<div> <div>↑</div> <div>↑ ↑ ↑</div> <div>↑</div> <div>↑ ↑ ↑</div> </div>	3e độc thân, hóa trị 3 5e độc thân, hóa trị 5

2.9. $\text{Cu}^+ \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} (4s^0)$

$\text{Cu}^{2+} \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9 (4s^0)$

2.10. Ar (z = 18): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

Cation $\text{K}^+ (19-1)$; $\text{Ca}^{2+} (20-2)$;

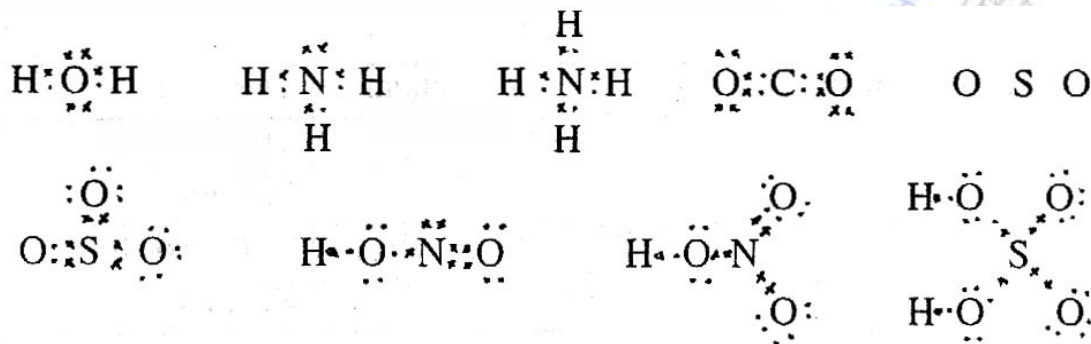
Anion $\text{Cl}^- (17+1)$; $\text{S}^{2-} (16+2)$;

2.12. Cấu hình electron của các nguyên tố nhóm I_A ns¹. Rất dễ mất electron duy nhất, thể hiện tính khử rất mạnh.

2.13. Cấu hình electron của các nguyên tố nhóm VII_A ns² np⁵. Rất dễ nhận thêm một electron thể hiện tính oxi hóa rất mạnh.

BÀI 3: LIÊN KẾT HÓA HỌC VÀ CẤU TẠO PHÂN TỬ

3.1.



3.2. $\Delta\chi > 2$ Liên kết ion

$\Delta\chi < 2$ Liên kết cộng. Trong đó khi $\Delta\chi = 0$ liên kết cộng không phân cực

$0 < \Delta\chi < 2$ liên kết cộng phân cực

Ví dụ: Liên kết ion giữa Na và Cl. Nguyên tử Na (có 1e ở lớp ngoài cùng), cho đi 1e và biến thành ion dương (có 8e ở lớp trong). Nguyên tử Cl (có 7e ở lớp ngoài cùng), nhận thêm 1e từ Na và biến thành ion âm (có 8e). Các ion âm và dương hút nhau tạo ra liên kết Na-Cl.

Liên kết cộng giữa O và O. Mỗi nguyên tử O (có 6e lớp ngoài cùng) bỏ ra 2e góp chung để tạo ra liên kết O-O (O₂) đạt được trạng thái bất tử.

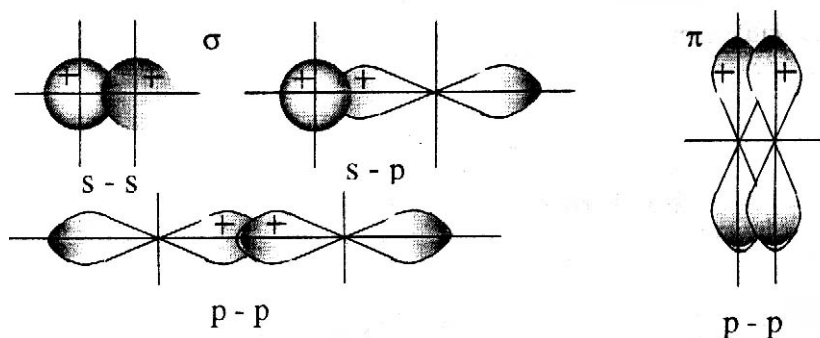
Liên kết cho nhận giữa NH₃ và H⁺. Nguyên tử N bỏ hẳn ra một cặp e để góp chung với H⁺ tạo ra NH₄⁺.

Liên kết ion có năng lượng liên kết lớn hơn liên kết cộng, do đó bền vững hơn.

3.3. Liên kết hydro chỉ hình thành ở những hợp chất trong đó nguyên tử H liên kết với một nguyên tử có độ điện âm lớn và bán kính nguyên tử nhỏ. Ví dụ như giữa các phân tử H₂O, HF...

3.4. (Xem giáo trình).

3.5. Liên kết hóa học tạo ra do sự xen phủ các đám mây e trên trục nối hai nhân của nguyên tử được gọi là liên kết xích ma. Liên kết σ có thể hình thành do sự xen phủ các đám mây s - s, s - p hay p - p (xem hình) hay s - L, p - L, L - L.



Liên kết σ đạt được sự xen phủ lớn nhất vì vậy liên kết xích ma là liên kết bền.

- Liên kết hóa học tạo ra do sự xen phủ các mây e ở hai bên của trục nối hai nhân nguyên tử được gọi là liên kết pi. Liên kết π có thể hình thành do sự xen phủ các đám mây p - p (xem hình) hay p - d, d - d.

So với liên kết π thì liên kết σ bền hơn vì mức độ xen phủ lớn hơn và vùng xen phủ nằm trên trục nối hai nhân nguyên tử.

3.6. Lai hóa là sự tổ hợp các mây e (các AO) khác loại để tạo ra các đám mây hoàn toàn giống nhau về hình dạng, kích thích và năng lượng nhưng có hướng khác nhau.

- **Lai hóa sp .** 2 đám mây lai hóa hướng theo 2 hướng trong không gian, trục của 2 đám mây này tạo ra góc 180° . Ví dụ sự lai hóa của C trong phân tử C_2H_2 hay của Be trong BeH_2 .

- **Lai hóa sp^2 .** 3 đám mây lai hóa hướng theo 3 đỉnh của một tam giác đều, trục của 3 đám mây này tạo ra góc 120° . Ví dụ sự lai hóa của C trong phân tử C_2H_4 hay của B trong BH_3 .

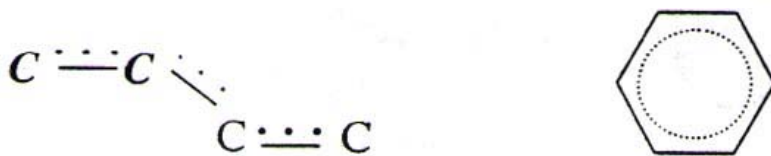
- **Lai hóa sp^3 .** 4 đám mây lai hóa hướng theo 4 đỉnh của một tứ diện đều, trục của các đám mây này tạo ra góc $109^\circ 28'$. Ví dụ sự lai hóa của C trong phân tử CH_4 .

3.7.

- + Phân tử H_2 : Giữa hai nguyên tử H có 1 liên kết σ (xen phủ s-s). Cấu trúc thẳng.
- + Phân tử O_2 : Giữa hai nguyên tử O có 1 liên kết σ (xen phủ p_x-p_x) và một liên kết π (xen phủ $p_z - p_z$). Cấu trúc thẳng.
- + Phân tử N_2 : Giữa hai nguyên tử N có 1 liên kết σ (xen phủ $p_x - p_x$) có 2 liên kết π (xen phủ $p_y - p_y$ và $p_z - p_z$). Cấu trúc thẳng.
- + Phân tử HCl: Giữa nguyên tử H và Cl có 1 liên kết σ (xen phủ s - p_x). Cấu trúc thẳng.
- + Phân tử CO_2 : Nguyên tử C có lai hóa sp . Giữa C và O có 1 liên kết σ (xen phủ L - p_x) và 1 liên kết π không định cư (xen phủ $p_z - p_z - p_z$). Cấu trúc thẳng.
- + Phân tử CH_4 : Nguyên tử C có lai hóa sp^3 . Giữa C và các nguyên tử H có 4 liên kết σ (xen phủ L - s). Cấu trúc tứ diện đều.
- + Phân tử NH_3 : Nguyên tử N có lai hóa sp^3 . Giữa N và các nguyên tử có 3 liên kết σ (xen phủ L - s). Cấu trúc chóp.

+ Phân tử H_2O : Nguyên tử C có lai hóa sp^3 . Giữa O và các nguyên tử H có 2 liên kết σ (xen phủ L - s). Cấu trúc góc.

3.8. Trong các phân tử này, các đám mây p thuần xen phủ với nhau tạo ra các liên kết π . Các electron được giải tỏa trên tất cả các nguyên tử C (liên kết π không định cư). Để biểu diễn liên kết này người ta dùng các dấu chấm.



BÀI 4: ĐỘNG HÓA HỌC

4.1. (Xem giáo trình).

4.3. Vì là phản ứng đơn giản nên biểu thức tính tốc độ phản ứng là:

$v = k_3[NO]^2 [O_2]$. Gọi nồng độ đầu của NO và O_2 tương ứng là a và b, ta có: $v_0 = k_3 \cdot a^2 \cdot b$. Khi:

Tăng nồng độ O_2 lên 4 lần: $v_1 = k_3 \cdot a^2 \cdot 4b = 4k_3 \cdot a^2 \cdot b = 4v_0$ tăng 4 lần.

4.4. Quy tắc Van Hốp và biểu thức Areniux (xem giáo trình).

4.5. $\frac{k_{T+n.10}}{K_T} = \gamma^n = (3,1)^4 = 92,4$

4.6. Vì $\gamma = 3$ ta có:

$$3^n = \frac{k_{T+n.10}}{K_T} = 243 \rightarrow n = 5 \rightarrow \text{tăng thêm } 50^\circ.$$

4.7. Thuyết hoạt hóa và năng lượng hoạt hóa

Thuyết này cho rằng *chỉ những va chạm của các nguyên tử hay phân tử hoạt động mới dẫn đến phản ứng*.

Các nguyên tử hay phân tử hoạt động là các nguyên tử hay phân tử có một năng lượng đủ lớn khi đi vào liên kết.

*Năng lượng là một mol chất phản ứng cần phải có để chuyển các phân tử của chúng từ trạng thái không hoạt động trở thành hoạt động gọi là **năng lượng hoạt hóa của phản ứng**.*

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

4.9. Tỉ số giữa tích số nồng độ các chất sản phẩm phản ứng và tích số nồng độ các chất tham gia phản ứng được gọi là hằng số cân bằng K của phản ứng.

K có giá trị càng lớn chứng tỏ cân bằng chuyển nhiều hơn theo chiều thuận.

Ví dụ về sự chuyển dịch cân bằng theo nguyên lí Lơ Satơlie (xem giáo trình).

4.10. a) Chiều thuận; Không chuyển dịch b) Chiều nghịch; Chiều thuận

c) Chiều nghịch; Chiều thuận

d) Chiều thuận; Chiều thuận

4.11 và 4.12. (Xem giáo trình)

BÀI 5: ĐẠI CƯƠNG VỀ DUNG DỊCH

5.1.

Nồng độ phần trăm: Số gam chất tan trong 100 gam dung dịch.

Nồng độ mol (hay mol/l): Số mol chất tan trong 1 lít dung dịch.

Nồng độ đương lượng gam (hay đlg/l): Số đương lượng gam chất tan trong 1 lít dung dịch.

5.2.

Đương lượng gam của một chất trong phản ứng trao đổi bằng khối lượng mol phân tử chia cho số điện tích dương (hoặc âm) mà một phân tử chất đó trao đổi.

Đương lượng gam của một chất trong phản ứng ô xi hoá khử bằng khối lượng mol phân tử chia cho số electron mà một phân tử cho hay nhận.

5.3.

“Các chất hoá học (đơn chất hay hợp chất) phản ứng với nhau theo cùng số đương lượng gam”.

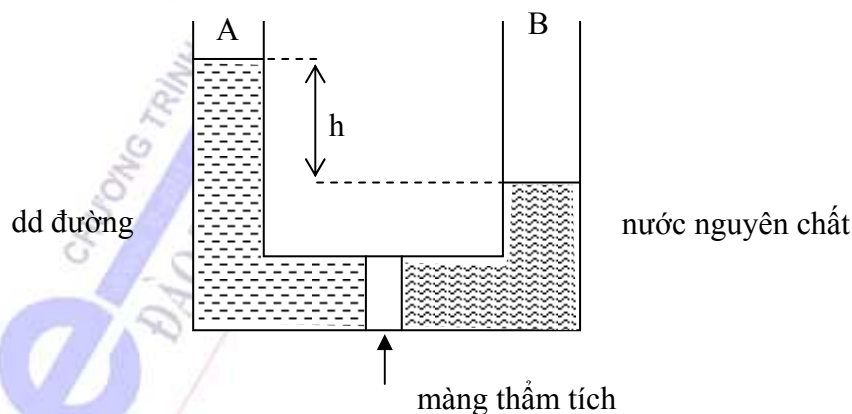
Trong hoá học phân tích nếu V_A lít dung dịch chất A nồng độ N_A phản ứng vừa đủ với V_B lít dung dịch chất B có nồng độ N_B . Khi đó theo định luật ta có:

$$V_A \cdot N_A = V_B \cdot N_B$$

Công thức này được sử dụng trong phân tích để tính nồng độ chất cần chuẩn độ.

5.4.

Nhánh A và B của một ống hình chữ nhật U được ngăn cách bằng một màng thấm thấu.



Nhánh A chứa một dung dịch đường, nhánh B chứa nước nguyên chất. Sau một thời gian, mực chất lỏng trong nhánh A nâng lên một độ cao h nào đó, còn mực chất lỏng trong nhánh B bị hạ thấp xuống, một số phân tử dung môi đã từ nhánh B chuyển sang nhánh A.

Hiện tượng các phân tử dung môi khuếch tán qua màng thấm thấu từ dung môi sang dung dịch (hoặc từ dung dịch có nồng độ thấp sang dung dịch có nồng độ cao hơn) được gọi là hiện tượng thẩm thấu.

Hiện tượng thẩm thấu gây nên một áp suất gọi là áp suất thẩm thấu. Về độ lớn nó có giá trị bằng áp suất gây nên bởi cột nước có chiều cao h.

Định luật Van Hốp:

Áp suất thẩm thấu của một dung dịch tỉ lệ thuận với nồng độ và nhiệt độ của dung dịch.

$$p = R \cdot C \cdot T$$

R: Hằng số không khí lí tưởng, bằng 0,082 lít at/mol.K

C : Nồng độ mol/lit của dung dịch

T: Nhiệt độ tuyệt đối của dung dịch

5.5.

Áp suất hơi bão hoà là áp suất gây nên bởi các phân tử dung môi trên mặt thoáng của dung môi hay dung dịch khi quá trình bay hơi đạt tới trạng thái cân bằng.

Ở cùng một nhiệt độ áp suất hơi bão hoà của dung dịch luôn luôn nhỏ hơn áp suất của dung môi nguyên chất. Điều này dẫn đến:

Dung dịch có nhiệt độ sôi cao hơn nhiệt độ sôi của dung môi

Dung dịch có nhiệt độ đông đặc thấp hơn nhiệt độ đông đặc của dung môi

5.6.

Độ tăng điểm sôi hay độ hạ điểm đông của dung dịch tỉ lệ thuận với nồng độ molan của dung dịch.

$$\Delta T_s = k_s \cdot m$$

$$\Delta T_d = k_d \cdot m$$

Dựa vào định luật Raun và bằng thực nghiệm xác định độ hạ điểm đông (phương pháp nghiệm đông) hay độ tăng điểm sôi (phương pháp nghiệm sôi) của dung dịch người ta có thể tìm được khối lượng phân tử của một chất tan.

5.7.

$$C = \frac{0,184}{M_B} \frac{1000}{100}$$

$$p = R \cdot C \cdot T = 0,082 \frac{0,184}{M_A} \frac{1000}{100} \cdot 303 = 560/760.$$

$$\text{Từ đó} \quad M_A \approx 62g$$

5.8.

$$C = \frac{3}{M_B} \frac{1000}{250}$$

$$p = R \cdot C \cdot T = 0,082 \cdot \frac{3}{M_B} \cdot \frac{1000}{250} \cdot 285 = 0,82$$

Từ đó $M_B = 342g$

5.9.

$$m = \frac{9}{180} \cdot \frac{1000}{100}$$

$$\Delta T_s = k_s \cdot m = 0,52 \cdot \frac{9}{180} \cdot \frac{1000}{100} = 0,26. \text{ Từ đó } T_s = 100,26^\circ$$

$$\Delta T_s = k_s \cdot m = 1,86 \cdot \frac{9}{180} \cdot \frac{1000}{100} = 0,94. \text{ Từ đó } T_d = -0,94^\circ$$

5.10.

$$\Delta T_d = 0 - (-0,279) = 0,279^\circ$$

$$\Delta T_d = 1,86 \cdot \frac{1,38}{M_A} \cdot \frac{1000}{100} = 0,279. \text{ Từ đó } M_A = 92g$$

5.11.

$$\Delta T_d = 5,478 - 5,232 = 0,246^\circ$$

$$\Delta T_d = 4,9 \cdot \frac{2,44}{M} \cdot \frac{1000}{20} = 0,246. \text{ Từ đó } M = 243g \approx 2M_{\text{benzoic}}$$

Vậy: Dạng tụ hợp 2 phân tử.

BÀI 6 : DUNG DỊCH CÁC CHẤT ĐIỆN LY

6.1.

+ Tích số ion của nước là tích số nồng độ ion H^+ và OH^- trong nước

$$K_{H_2O} = [H^+][OH^-]$$

+ Theo qui ước $pH = -\lg[H^+]$

+ Giá trị của pH cho biết một môi trường là: trung tính $pH = 7$

a xit $pH < 7$

bazơ $pH > 7$

6.2.

$$[H^+] = 10^{-2} \quad pH = -\lg 10^{-2} = 2$$

$$[H^+] = 10^{-7} \quad pH = -\lg 10^{-7} = 7$$

$$[H^+] = 10^{-9} \quad pH = -\lg 10^{-9} = 9$$

$$[H^+] = 3,1 \cdot 10^{-2} \quad pH = -\lg 3,1 \cdot 10^{-2} = -\lg 3,1 - \lg 10^{-2} = 1,5$$

$$[H^+] = 9 \cdot 10^{-8} \quad pH = -\lg 9 \cdot 10^{-8} = -\lg 9 - \lg 10^{-8} = 7,05$$

6.3. H_2SO_4 0,05 M

$$pH = -\lg 2 \cdot 0,05 = 1$$

HCl 0,001 M

$$pH = -\lg 10^{-3} = 3$$

$NaOH$ 0,01 M

$$pOH = -\lg 10^{-2} = 2 \quad pH = 14 - 2 = 12$$

$$(\text{CaOH})_2 \text{ 0,02 M} \quad \text{pOH} = -\lg 2,0,02 = -\lg 4 \cdot 10^{-2} = 1,4 \quad \text{pH} = 12,6$$

6.4.

+ A xít là chất có khả năng cho proton (H^+)

+ Bazơ là chất có khả năng nhận proton

+ Để so sánh độ mạnh của axit hay bazơ người ta dùng giá trị $\lg K_A$, K_B hoặc $\text{p}K_A$, $\text{p}K_B$.
Giá trị K càng lớn hoặc $\text{p}K$ càng nhỏ thì axit (hay bazơ) càng mạnh.

axit	bazơ liên hợp	Bazơ	axit liên hợp
NH_4Cl	NH_3	NH_3	NH_4^+
NaHCO_3	CO_3^{2-}	NaHCO_3	H_2CO_3
H_2O	OH^-	CH_3COONa	CH_3COOH
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	H_2O	H_3O^+
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ NaNO_2	$\text{NH}_3^+-\text{CH}_2-\text{COOH}$ HNO_2

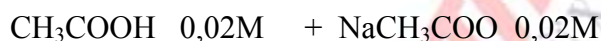
Na_2SO_4 không phải axit hay bazơ

NaHCO_3 , H_2O , $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ lưỡng tính (vừa là axit, vừa là bazơ)

7.5. Theo công thức $a = \sqrt{K/C}$

$$\text{CH}_3\text{COOH} \text{ 0,02M} \quad a = 3,05 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{CH}_3\text{COOH} \text{ 0,2M} \quad a = 9,6 \cdot 10^{-3} \quad \text{Nồng độ tăng thì độ điện li giảm}$$



$$\text{Nồng độ đầu:} \quad 0,02 \quad 0,02$$

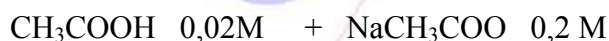
$$\text{Nồng độ cân bằng} \quad 0,02 - x \quad 0,02 + x \quad x$$

$$K_a = \frac{x(0,02 + x)}{0,02 - x} \quad \text{Nếu } x \ll 0,02$$

$$\text{Ta có: } x = K_a$$

$$a = \frac{x}{0,02} = \frac{1,85 \cdot 10^{-5}}{2 \cdot 10^{-2}} = 9,25 \cdot 10^{-4}$$

Nhận xét: so với dung dịch $\text{CH}_3\text{COOH} \text{ 0,02M}$ độ điện li giảm 30 lần.



$$\text{Nồng độ đầu:} \quad 0,02 \quad 0,2 \quad x$$

$$\text{Nồng độ cân bằng} \quad 0,02 - x \quad 0,2 + x$$

$$K_a = \frac{x(0,2 + x)}{0,02 - x} \quad \text{Nếu } x \ll 0,02$$

Ta có: $x = K_a/10$

$$a = \frac{x}{0,02} = \frac{1,85 \cdot 10^{-6}}{2 \cdot 10^{-2}} = 9,25 \cdot 10^{-5}$$

Nhận xét: So với dung dịch CH_3COOH 0,02M + NaCH_3COO 0,02 M độ điện li giảm 10 lần.

6.6.

Sự điện ly của axit yếu trong dung dịch thực chất là phản ứng của nó với H_2O để tạo ra H_3O^+ theo phương trình:



$$\text{pH} = 1/2 (\text{p}K_a - \lg C_a)$$

$$\text{CH}_3\text{COOH} \quad \text{pH} = 1/2 (4,76 - \lg 10^{-2}) = 3,38$$

$$\text{HCOOH} \quad \text{pH} = 1/2 (3,35 - \lg 10^{-2}) = 2,88$$

$$\text{HNO}_2 \quad \text{pH} = 1/2 (3,76 - \lg 10^{-2}) = 2,68$$

$$\text{HCN} \quad \text{pH} = 1/2 (4,76 - \lg 10^{-2}) = 5,66$$

$$\begin{aligned} \text{NaH}_2\text{PO}_4 \quad \text{pH} &= 1/2 (\text{p}K'_1 \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{p}K''_2 \text{H}_3\text{PO}_4) \\ &= 1/2 (2,13 + 7,21) = 4,67 \end{aligned}$$

6.7.

Sự định lí của ba zơ yếu trong dung dịch thực chất là phản ứng của nó với H_2O để tạo ra OH^- theo phương trình:



$$\text{pH} = 14 - 1/2 (\text{p}K_b - \lg C_b)$$

$$\text{NH}_3 \quad \text{pH} = 14 - 1/2 (4,76 - \lg 10^{-2}) = 10,62$$

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \quad \text{pH} = 14 - 1/2 (3,25 - \lg 10^{-2}) = 11,38$$

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \quad \text{pH} = 14 - 1/2 (9,42 - \lg 10^{-2}) = 8,29$$

$$\text{NH}_2\text{OH} \quad \text{pH} = 14 - 1/2 (7,97 - \lg 10^{-2}) = 9,02$$

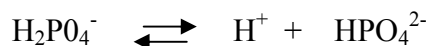
6.8.

Dung dịch đệm là dung dịch có pH thay đổi không đáng kể khi thêm vào đó một ít axit, bazơ hay khi pha loãng chúng.

Trong dung dịch đệm có mặt đồng thời hai dạng axit và bazơ của một cặp axit - bazơ liên hợp

a. dung dịch đệm Photphat $\text{NaH}_2\text{PO}_4 / \text{Na}_2\text{HPO}_4$

Trong dung dịch này luôn luôn tồn tại cân bằng:



Vì vậy khi thêm vào dung dịch đệm H^+ cân bằng trên sẽ chuyển dịch theo chiều nghịch tạo ra axit điện li yếu $H_2PO_4^-$. Ngược lại khi thêm bazơ (OH^-) hay pha loãng, nồng độ H^+ bị giảm xuống thì đồng thời cân bằng sẽ chuyển theo chiều thuận để tạo thêm H^+ và do đó pH không bị thay đổi.

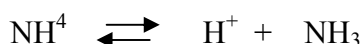
b. Dung dịch đệm Các bon nat $NaHCO_3/Na_2CO_3$

Trong dung dịch đệm này luôn luôn tồn tại cân bằng:



c. Dung dịch đệm Amoni : NH_4Cl/NH_3

Trong dung dịch đệm này luôn luôn tồn tại cân bằng:



Giải thích tương tự như đối với đệm photphat.

6.9. Công thức tổng quát tính pH của dung dịch đệm:

$$pH = pK_a + \lg \frac{[bazơ liên hợp]}{[axit liên hợp]}$$

a. $pH = 10,26 + \lg \frac{0,025 \cdot 0,2}{0,1 \cdot 0,1} = 9,9$

b. $pH = 7,21 + \lg 1 = 7,21$



Số mol ban đầu: $0,05 \cdot 0,16 \quad 0,22 \cdot 0,4$
 $= 8 \cdot 10^{-3} \quad = 88 \cdot 10^{-3}$

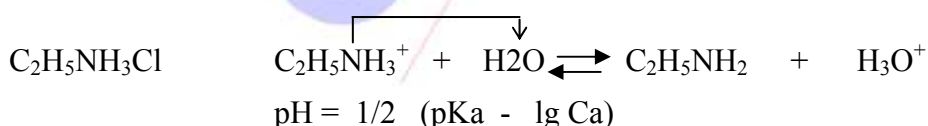
Số mol sau phản ứng: $80 \cdot 10^{-3} \quad 8 \cdot 10^{-3}$

$$pH = 4,76 + \lg \frac{8 \cdot 10^{-3}}{80 \cdot 10^{-3}} = 3,76$$

6.9b.

Sự thủy phân của muối là phản ứng giữa các ion của muối với nước tạo ra axit yếu, bazơ yếu. Về thực chất sự thủy phân là phản ứng điện li trong nước của axit hay bazơ Bronstet.

pH của dung dịch muối phụ thuộc vào bản chất của muối và nồng độ của muối (trừ trường hợp muối tạo bởi axit yếu và bazơ yếu)



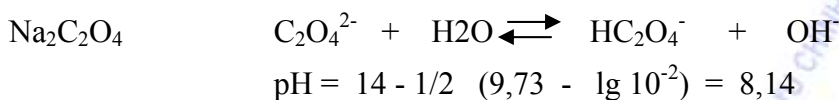
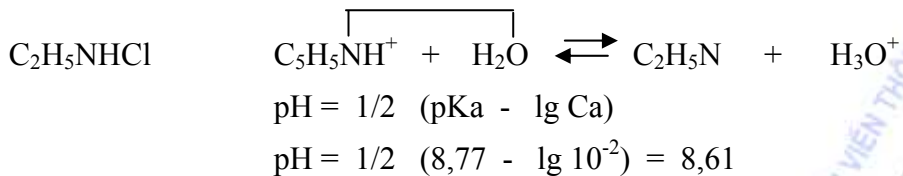
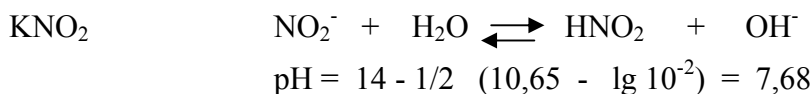
$$pH = 1/2 (pK_a - \lg C_a)$$

$$pH = 1/2 (10,75 - \lg 10^{-2}) = 6,38$$

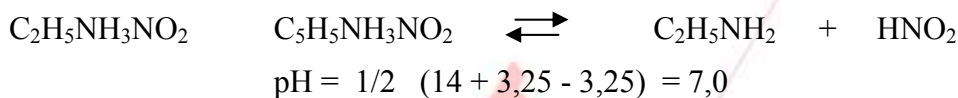
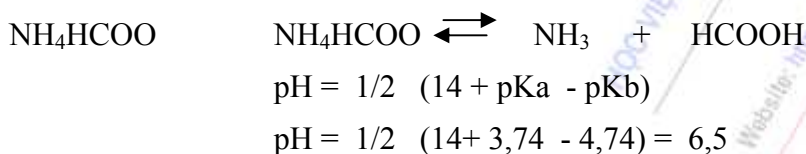
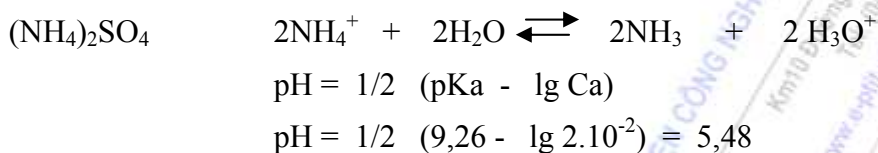


$$pH = 14 - 1/2 (pK_b - \lg C_b)$$

$$\text{pH} = 14 - 1/2 (9,81 - \lg 10^{-2}) = 8,1$$



Na_2SO_4 không thủy phân $\text{pH} = 7$



6.10.

a. Đây là dung dịch bazơ yếu

$$\text{pH} = 14 - 1/2 (9,42 - \lg 10^{-2}) = 8,29$$



Số mol ban đầu: $0,01 \cdot 0,01$ $0,05 \cdot 0,01$
 $= 10^{-3}$ $5 \cdot 10^{-4}$

Số mol sau phản ứng: $5 \cdot 10^{-4}$ $5 \cdot 10^{-4}$

Đây là một dung dịch đệm:

$$\text{pH} = 4,58 + \lg \frac{5 \cdot 10^{-4}}{5 \cdot 10^{-4}} = 4,58$$

c. Nồng độ $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$ trong cốc lúc này là $0,01/2 = 5 \cdot 10^{-3}$

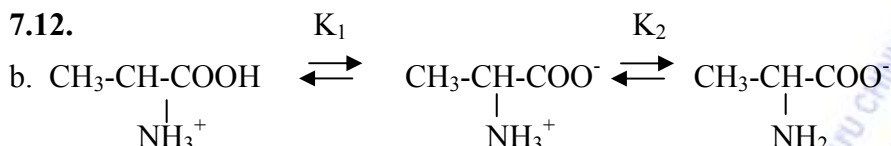
Đây là dung dịch axit yếu

$$\text{pH} = 1/2 (4,58 - \lg 5 \cdot 10^{-3}) = 3,44$$

6.11.

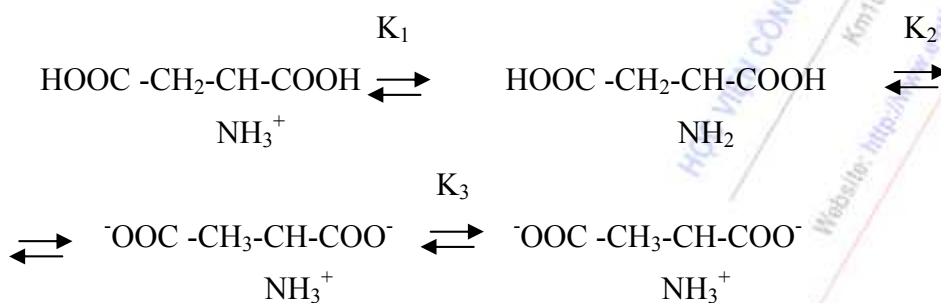


7.12.



Dạng đẳng điện

$$\text{pHi} = 1/2 (\text{pK}_1 + \text{pK}_2) = 1/2 (2,35 + 9,69) = 6,02$$



$$\text{pHi} = 1/2 (\text{pK}_1 + \text{pK}_2) = 1/2 (2,09 + 9,82) = 5,96$$

Tương tự đối với Tirozin

$$\text{pHi} = 1/2 (\text{pK}_1 + \text{pK}_2) = 1/2 (2,20 + 9,11) = 5,65$$

b. Khi $\text{pH} < \text{pK}_1$ Tồn tại ở dạng cation

$\text{pH} > \text{pK}_2$ Tồn tại ở dạng anion

$\text{pH} = \text{pHi}$ tồn tại ở dạng đẳng điện

6.13.

Tích số tan của một chất điện li mạnh ít tan là tích số nồng độ của các ion của nó trong dung dịch bão hòa chất đó với số mũ bằng hệ số tỉ lượng trong phân tử.

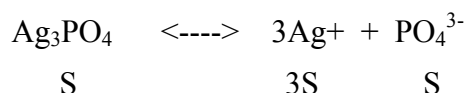
Đối với chất điện li mạnh khó tan A_mB_n

$$S = \sqrt[m+n]{T / m^m \cdot n^n}$$

6.14

$$S = \sqrt{T_{\text{BaCO}_3}} = \sqrt{5,1 \cdot 10^{-9}} = 7,14 \cdot 10^{-5} \text{M}$$

6.15.



$$T = (3S)^3 \cdot S = 27 S^4 = 27 (1,6 \cdot 10^{-3})^4 = 1,76 \cdot 10^{-18}$$

6.16.



$$[\text{Sr}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-4} \quad [\text{Sr}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1,25 \cdot 10^{-7} < T. \text{ Vậy không kết tủa.}$$

6.17.



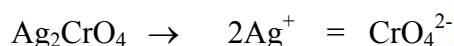
a. $[\text{Pb}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3}$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-3} \quad [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = 2,5 \cdot 10^{-7} > T. \text{ Vậy kết tủa được tạo ra.}$$

b. $[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-3}$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-3} \quad [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = 10^{-9} < T. \text{ Vậy không tạo ra kết tủa}$$

6.18.



$$\text{S} \quad 0,1 + 2\text{S} \quad \text{S}$$

$$T = (0,1 + 2\text{S})^2 \cdot \text{S} \quad \text{Nếu } \text{S} \ll 0,1$$

Ta có: $\text{S} = T/10^{-2} = 9 \cdot 10^{-2}/10^{-2} = 9 \cdot 10^{-14} \text{ M}$

6.19.



$$\text{S} \quad \text{S} \quad \text{S}$$

$$\text{S} = \sqrt{T} = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5} \text{ M}$$



$$\text{S}' \quad \text{S}' \quad 0,2 + \text{S}'$$

$$T = (0,2 + 2\text{S})\text{S} \quad \text{Nếu } \text{S} \ll 0,2$$

Ta có: $\text{S}' = T/0,2 = 10^{-10}/2 \cdot 10^{-1} = 5 \cdot 10^{-10} \text{ M}$

Nhận xét: Độ tan của BaSO_4 trong dung dịch có ion chung giảm đi so với độ tan trong nước là $(\text{S}/\text{S}') 2 \cdot 10^4$ lần.

BÀI 7: ĐIỆN HÓA HỌC

7.1. (Xem giáo trình).

7.2. Dạng oxi - hóa là dạng có số oxi - hóa dương hơn và được viết trước. Dạng khử có số oxi - hóa nhỏ hơn và được viết sau. Ví dụ:

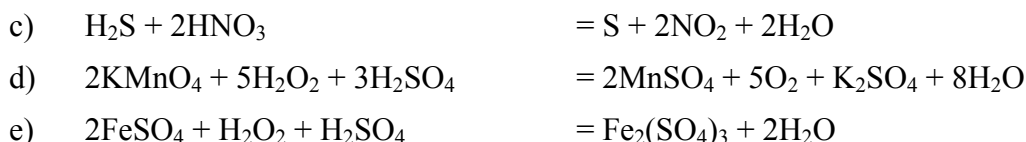


7.3. Dựa vào thế oxy hóa khử tiêu chuẩn của các cặp oxy hóa - khử

a) Nghịch; b) Thuận; c) Nghịch; d) Nghịch; e) Thuận; f) Thuận

7.4.





7.5.

Công thức Nec

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Kh}]}$$

*** Điện cực calomen**

Thế của điện cực calomen được tính theo công thức:

$$\varepsilon_{\text{cal}} = \varepsilon_{\text{cal}}^0 - 0,059 \lg [\text{Cl}^-]$$

Nếu nồng độ Cl^- trong điện cực là bão hòa thì ε_{cal} không đổi và bằng 0,24v.

*** Điện cực thủy tinh:**

$$\varepsilon_{\text{tt}} = \varepsilon_{\text{tt}}^0 + 0,059 \lg [\text{H}^+] = \varepsilon_{\text{tt}}^0 - 0,059 \text{ pH}$$

Trong đó $\varepsilon_{\text{tt}}^0$ là một hằng số đối với mỗi điện cực.

*** Điện cực oxi - hóa khử của sắt:** $(\text{Pt}) / \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$

$$\varepsilon_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}} = \varepsilon_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

7.6. (Xem giáo trình)

$$\text{a) } E = \varepsilon_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}}^0 - \varepsilon_{\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]}$$

$$= 0,34 - (-0,13) = 0,47 \text{ V}$$

$$\text{b) } E = \varepsilon_{\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}}^0 - \varepsilon_{\text{Cr}^{2+} / \text{Cr}}^0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{Ni}^{2+}]^3}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

$$= -0,25 - (-0,74) + \frac{0,059}{6} \lg 4 \cdot 10^{-4} = 0,46 \text{ V}$$

7.7. Nguyên tắc: Thiết lập một nguyên tố Ganvani gồm một điện cực có thế phụ thuộc vào pH và một điện cực chuẩn. Đo sức điện động của nguyên tố và rút ra pH.

Đo pH bằng cặp điện cực thủy tinh - calomen.

Lập nguyên tố Ganvani: Suất điện động của nguyên tố:

$$E = \varepsilon_{\text{cal}} - \varepsilon_{\text{tt}} = \varepsilon_{\text{cal}} - \varepsilon_{\text{tt}}^0 + 0,059 \text{ pH}$$

Từ đó:

$$\text{pH} = \frac{E - \varepsilon_{\text{cal}} + \varepsilon_{\text{tt}}^0}{0,059}$$

MỤC LỤC

MỞ ĐẦU.....	1
BÀI 1: MỘT SỐ KHÁI NIỆM VÀ ĐỊNH LUẬT CƠ BẢN CỦA HÓA HỌC	2
1. Nguyên tử	2
2. Nguyên tố hóa học	2
3. Phân tử.....	2
4. Chất hóa học	2
5. Khối lượng nguyên tử.....	2
6. Khối lượng phân tử.....	2
7. Mol	2
8. Khối lượng mol nguyên tử, phân tử, ion	2
9. Hóa trị.....	3
10. Số oxi-hóa.....	3
BÀI 2: CẤU TẠO NGUYÊN TỬ.....	4
1. Thành phần cấu tạo của nguyên tử	4
2. Những mẫu nguyên tử cổ điển	4
2.1. Mẫu Rutherford (Anh) 1911	4
2.2. Mẫu Bo (Đan Mạch), 1913	5
3. Đặc tính của hạt vi mô hay những tiền đề của cơ học lượng tử	6
3.1. Bản chất sóng của hạt vi mô (electron, nguyên tử, phân tử...)	6
3.2. Nguyên lý bất định (Heisenberg - Đức), 1927.....	6
4. Khái niệm cơ bản về cơ học lượng tử	6
4.1. Hàm sóng	6
4.2. Orbital nguyên tử. Máy electron	7
5. Quy luật phân bố các electron trong nguyên tử.....	8
5.1. Nguyên lý ngăn cấm (Pauli - Thụy Sĩ)	8
5.2. Nguyên lý vững bền. Cấu hình electron của nguyên tử.....	8
5.3. Quy tắc Hund (Hun - Đức). Cấu hình electron dạng ô lượng tử	9
6. Hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hóa học	10
Câu hỏi và bài tập:	13
BÀI 3: LIÊN KẾT HÓA HỌC VÀ CẤU TẠO PHÂN TỬ.....	14
1. Một số đại lượng có liên quan đến liên kết	14

1.1. Độ điện âm của nguyên tố χ	14
1.2. Năng lượng liên kết.....	15
1.3. Độ dài liên kết.....	15
1.4. Độ bội của liên kết.....	15
1.5. Góc liên kết (góc hóa trị).....	16
2. Những thuyết cổ điển về liên kết.....	16
2.1. Qui tắc bát tử.....	16
2.1. Liên kết ion (Kotxen - Đức), 1916.....	17
2.2. Liên kết cộng hóa trị (Liuyt - Mỹ), 1916.....	17
2.3. Liên kết cho nhận.....	18
2.4. Liên kết hidro.....	19
3. Thuyết liên kết hóa trị.....	20
3.1. Sự hình thành liên kết trong phân tử H_2	20
3.2. Những luận điểm cơ bản của thuyết VB.....	20
3.3. Sự định hướng liên kết. Liên kết σ (xích ma) và liên kết π (pi).....	21
3.4. Sự lai hóa các AO trong liên kết.....	22
3.5. Hình học phân tử của một số hợp chất.....	23
3.6. Liên kết π không định cư.....	24
Câu hỏi và bài tập:.....	25
BÀI 4: ĐỘNG HÓA HỌC	27
1. Một số khái niệm.....	27
1.1. Tốc độ phản ứng.....	27
1.2. Phản ứng đơn giản và phản ứng phức tạp.....	27
2. Ảnh hưởng của nồng độ đến tốc độ phản ứng.....	27
2.1. Định luật tác dụng khối lượng.....	27
2.2. Bậc và phân tử số của phản ứng.....	28
3. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng.....	29
3.1. Qui tắc Van Hốp.....	29
3.2. Biểu thức Arêniux.....	30
3.3. Thuyết va chạm hoạt động và năng lượng hoạt hóa.....	30
4. Ảnh hưởng của xúc tác đến tốc độ phản ứng.....	31
4.1. Một số khái niệm về xúc tác.....	31
4.2. Cơ chế và vai trò của xúc tác.....	32
4.3. Một số đặc điểm của xúc tác.....	33
5. Cân bằng hóa học.....	33

5.1. Phản ứng thuận nghịch - hằng số cân bằng	33
5.2. Nguyên lý chuyển dịch cân bằng Lơ Satolier	34
6. Các phản ứng phức tạp	34
6.1. Phản ứng thuận nghịch	34
6.2. Phản ứng nối tiếp	35
6.3. Phản ứng dây chuyền	35
6.4. Phản ứng song song	35
6.5. Phản ứng liên hợp hay phản ứng kèm nhau	36
Câu hỏi và bài tập:	36
BÀI 5: ĐẠI CƯƠNG VỀ DUNG DỊCH	38
1. Định nghĩa và phân loại dung dịch	38
2. Nồng độ dung dịch	38
2.1. Nồng độ phần trăm.	38
2.2. Nồng độ mol hay mol/lít.	39
2.3. Nồng độ đương lượng.	39
2.4. Nồng độ molan.	40
2.5. Nồng độ phần mol hay nồng độ mol riêng phần	41
3. Áp suất thẩm thấu của dung dịch	41
3.1. Hiện tượng thẩm thấu	41
3.2. Áp suất thẩm thấu - Định luật Van Hốp, 1887 (Vant' Hoff - Hà Lan)	41
4. Nhiệt độ sôi và nhiệt độ đông của dung dịch	42
4.1. Áp suất hơi của dung dịch	42
4.2. Nhiệt độ sôi của dung dịch	42
4.3. Nhiệt độ đông đặc của dung dịch	43
4.4. Định luật Raun, 1886 (Raoult - Pháp)	43
5. Áp suất thẩm thấu, nhiệt độ sôi và nhiệt độ đông của dung dịch điện li	44
Câu hỏi và bài tập:	44
BÀI 6: DUNG DỊCH CÁC CHẤT ĐIỆN LI	46
1. Một số khái niệm và đại lượng về dung dịch chất điện li	46
1.1. Thuyết điện li. Arêniux - 1884 (Arrhenius - Thụy Điển)	46
1.2. Hằng số điện li	46
1.3. Độ điện li	47
1.4. Sự điện li của nước - Tích số ion của nước - pH	49
1.5. Chất chỉ thị pH	49
2. Axit và bazơ	50
2.1. Thuyết proton về axit - bazơ. Bronstet, 1923 (Bronsted - Đan Mạch)	50

2.2. Thuyết electron về axit - bazơ của Liuyt (Lewis)	50
2.3. Sự điện li của axit và bazơ trong nước	51
2.4. pH của dung dịch axit mạnh, bazơ mạnh	54
2.5. pH của dung dịch axit yếu	54
2.6. pH của dung dịch bazơ yếu	55
3. Sự điện li của các axit hay bazơ yếu nhiều nấc	56
4. pH của dung dịch muối	57
5. Dung dịch đệm	58
5.1. Định nghĩa	58
5.2. Thành phần của dung dịch đệm và cơ chế tác dụng đệm	58
6.3. pH của dung dịch đệm	58
6. Dung dịch các chất điện li mạnh ít tan, tích số tan	59
Câu hỏi và bài tập:	61
BÀI 7: ĐIỆN HÓA HỌC	63
1. Phản ứng oxi - hóa khử	63
1.1. Định nghĩa:	63
1.2. Cân bằng phản ứng oxi - hóa khử	63
1.3. Thế oxi - hóa khử và chiều hướng của phản ứng oxi - hóa khử	64
2. Pin hay các nguyên tố Ganvanic	66
2.1. Pin Daniell Iacobi	66
2.2. Sự xuất hiện thế điện cực	66
2.3. Công thức Nec	67
2.4. Sức điện động của pin	68
3. Một số loại điện cực	68
3.1. Điện cực kim loại: Me/Me^{n+}	68
3.2. Điện cực khí	68
3.3. Điện cực oxi - hóa khử	69
3.4. Điện cực calomen: $Hg/Hg_2Cl_2, Cl^-$	69
3.5. Điện cực thủy tinh	70
4. Ứng dụng của các nguyên tố Ganvanic	70
4.1. Xác định thế oxi - hóa khử, tiêu chuẩn của các cặp oxi - hóa khử	70
4.2. Xác định pH bằng phương pháp điện hóa học	71
4.3. Nguồn điện một chiều	71
Câu hỏi và bài tập:	72
BÀI 8: NHIỆT ĐỘNG HÓA HỌC	74
1. Nguyên lý thứ nhất của nhiệt động học - nhiệt hóa học	74

1.1. Nội dung của nguyên lý	74
1.2. Nhiệt hóa học	74
2. Nguyên lý thứ hai của nhiệt động học - năng lượng tự do	80
2.1. Nội dung của nguyên lý	80
2.2. Năng lượng tự do	81
3. Năng lượng tự do và phản ứng hóa học	81
Câu hỏi và bài tập:	82
HƯỚNG DẪN GIẢI BÀI TẬP VÀ TRẢ LỜI CÂU HỎI HÓA HỌC	84
BÀI 2: CẤU TẠO NGUYÊN TỬ	84
BÀI 3: LIÊN KẾT HÓA HỌC VÀ CẤU TẠO PHÂN TỬ	86
BÀI 4: ĐỘNG HÓA HỌC	88
BÀI 5: ĐẠI CƯƠNG VỀ DUNG DỊCH	89
BÀI 6 : DUNG DỊCH CÁC CHẤT ĐIỆN LY	91
BÀI 7: ĐIỆN HÓA HỌC	97
MỤC LỤC	99