

HỌC VIỆN CÔNG NGHỆ BƯU CHÍNH VIỄN THÔNG

BÀI GIẢNG
HÓA HỌC

(Dành cho sinh viên chính quy)

NGƯỜI BIÊN SOẠN: THS. TỪ ANH PHONG

Hà Nội, 2014

MỞ ĐẦU	8
CHƯƠNG I CẤU TẠO NGUYÊN TỬ	8
1. THÀNH PHẦN CẤU TẠO NGUYÊN TỬ	8
2. NHỮNG MẪU NGUYÊN TỬ CỔ ĐIỂN	8
2.1. Mẫu Rutherford (Rozof - Anh)	8
2.2. Mẫu Bohr (Bo – Đan Mạch)	8
3. NHỮNG TIỀN ĐỀ CƠ BẢN CỦA CƠ HỌC LƯỢNG TỬ	10
3.1. Thuyết lượng tử Planck (Plăng – Đức).....	10
3.2. Tính chất sóng - hạt của hạt vi mô	10
3.3. Nguyên lý bất định Heisenberg (1926)	11
4. KHÁI NIỆM CƠ BẢN VỀ CƠ HỌC LƯỢNG TỬ	11
4.1. Hàm sóng Ψ	11
4.2. Phương trình sóng Schrodinger.....	12
5. NGUYÊN TỬ HYDRO VÀ NHỮNG ION GIỐNG HYDRO.....	13
5.1. Phương trình Schrodinger đối với nguyên tử hydro	13
5.2. Kết quả giải phương trình Schrodinger	13
6. NGUYÊN TỬ NHIỀU ELECTRON	17
6.1 Mô hình về các hạt độc lập hay mô hình dạng hydro	17
6.2. Quy luật phân bố electron trong nguyên tử nhiều electron.	17
CHƯƠNG 2 LIÊN KẾT HÓA HỌC VÀ CẤU TẠO PHÂN TỬ	20
1. MỘT SỐ ĐẠI LƯỢNG CÓ LIÊN QUAN ĐẾN LIÊN KẾT	20
1.1. Độ âm điện của nguyên tố χ	20
1.2. Năng lượng liên kết	20
1.3. Độ dài liên kết	20
1.4. Độ bội của liên kết.....	21
1.5. Góc liên kết (góc hóa trị)	21
2. CÁC LOẠI LIÊN KẾT HÓA HỌC CỔ ĐIỂN	21
2.1. Liên kết ion.....	21
2.2. Liên kết cộng hóa trị.....	22

2.3. Liên kết phối trí	23
2.4. Liên kết hidro	25
3. THUYẾT LIÊN KẾT HÓA TRỊ (VB).....	26
3.1. Sự hình thành liên kết trong phân tử H_2	26
3.2. Những luận điểm cơ bản của thuyết VB.	27
3.3. Sự định hướng liên kết. Liên kết σ (xích ma) và liên kết π (pi).....	27
4. SỰ LẠI HÓA CÁC AO TRONG LIÊN KẾT.....	28
4.1. Lai hóa sp	29
4.2. Lai hóa sp^2	29
4.3. Lai hóa sp^3	30
5. THUYẾT ORBITAL PHÂN TỬ (MO).....	30
5.1. Luận điểm cơ bản của thuyết MO	30
5.2. Khái niệm về MO liên kết và MO phản liên kết.....	31
5.3. Cấu hình electron của phân tử.....	32
CHƯƠNG 3 NHIỆT ĐỘNG HỌC HÓA HỌC.....	38
1. MỘT SỐ KHÁI NIỆM VÀ ĐỊNH NGHĨA	38
1.1. Hệ nhiệt động học.....	38
1.2. Hàm số trạng thái.....	38
1.3. Quá trình nhiệt động	38
2. NGUYÊN LÝ THỨ NHẤT CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC	38
2.1. Nội dung và cách phát biểu.....	38
2.2. Nội năng - Biểu thức của nguyên lý I	39
2.3. Enthalpy	41
3. NHIỆT HÓA HỌC	41
3.1. Hiệu ứng nhiệt của phản ứng (nhiệt phản ứng)	41
3.2. Định luật Hess	42
3.3. Tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng dựa vào nhiệt sinh	42
3.4. Xác định hiệu ứng nhiệt của phản ứng dựa vào nhiệt cháy.....	44
3.5. Những tính toán dựa vào nhiệt nguyên tử hóa và năng lượng liên kết	45
4. NGUYÊN LÝ THỨ II CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC.....	47

4.1. Nội dung và các cách phát biểu.....	47
4.2. Khái niệm về entropy.....	48
4.3. Năng lượng tự do và tiêu chuẩn tự diễn biến của một quá trình	50
4.4. Các phương pháp tính biến thiên năng lượng tự do của phản ứng	52
4.5. Sự phụ thuộc của biến thiên năng lượng tự do và nồng độ	53
CHƯƠNG 4 ĐỘNG HÓA HỌC	56
1. MỘT SỐ KHÁI NIỆM	56
1.1. Tốc độ phản ứng	56
1.2. Phản ứng đơn giản và phản ứng phức tạp	56
2. ẢNH HƯỞNG CỦA NỒNG ĐỘ ĐẾN TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG	57
2.1. Định luật tác dụng khối lượng.....	57
2.2. Bậc và phân tử số của phản ứng.....	58
3. PHƯƠNG TRÌNH ĐỘNG HỌC CỦA CÁC PHẢN ỨNG	58
3.1. Phản ứng bậc 1	59
3.2. Phản ứng bậc 2	60
3.3. Phản ứng bậc 3	62
3.4. Phản ứng bậc 0	62
3.5. Phương pháp xác định bậc và hằng số tốc độ của phản ứng	63
4. ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ ĐẾN TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG.....	64
4.1. Quy tắc Van't Hoff (Van Hốp)	65
4.2. Biểu thức Arrhenius (Arêniux)	65
4.3. Thuyết va chạm hoạt động và năng lượng hoạt hóa	66
5. ẢNH HƯỞNG CỦA XÚC TÁC ĐẾN TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG	69
5.1. Một số khái niệm về xúc tác	69
5.2. Cơ chế và vai trò của xúc tác	69
5.3. Một số đặc điểm của chất xúc tác	71
6. CÂN BẰNG HÓA HỌC	71
6.1. Phản ứng thuận nghịch - Hằng số cân bằng	71
6.2. Nguyên lý chuyển dịch cân bằng Le Chatelier.....	73
CHƯƠNG 5 ĐẠI CƯƠNG VỀ DUNG DỊCH	76

1. ĐỊNH NGHĨA VÀ PHÂN LOẠI DUNG DỊCH.....	76
2. NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH.....	76
2.1. Nồng độ phần trăm	76
2.2. Nồng độ mol hay mol/lít.....	77
2.3. Nồng độ đương lượng.....	77
2.4. Nồng độ molan	79
2.5. Nồng độ phần mol hay nồng độ mol riêng phần.....	79
3. NHIỆT ĐỘ SÔI VÀ NHIỆT ĐỘ ĐÔNG CỦA DUNG DỊCH.....	79
3.1. Áp suất hơi của dung dịch.....	79
3.2. Nhiệt độ sôi của dung dịch.....	80
3.3. Nhiệt độ đông đặc của dung dịch	80
3.4. Định luật Raoult (Raun - Pháp, 1886).....	80
1. MỘT SỐ KHÁI NIỆM VÀ ĐẠI LƯỢNG VỀ DUNG DỊCH CHẤT ĐIỆN LI..	83
1.1. Thuyết điện li. Arrhenius (Arêxniux - Thụy Điển, 1884)	83
1.2. Hằng số điện li.....	83
1.3. Độ điện li.....	84
1.4. Khái niệm về hoạt độ của ion - Lực ion của dung dịch	86
1.5. Sự điện li của nước - Tích số ion của nước -pH	87
1.6. Chất chỉ thị pH.....	87
2. AXÍT VÀ BASE	89
2.1. Thuyết proton về axít - base của Bronsted (Bronstet-1923-Đan Mạch)....	89
2.2. Thuyết electron về axít - base của Lewis (Liuyt)	89
2.3. Sự điện li của axít và base trong nước.....	89
2.4. Sự điện li của các axit hay base yếu nhiều nấc.....	92
2.5. Sự điện li của các amin axít	94
2.6. pH của dung dịch axít mạnh, base mạnh.....	95
2.7. pH của dung dịch axit yếu	96
2.8. pH của dung dịch base yếu	96
3. PH CỦA DUNG DỊCH MUỐI.....	97
4. DUNG DỊCH ĐỆM.....	99

4.1. Định nghĩa.....	99
4.2. Thành phần của dung dịch đệm và cơ chế tác dụng đệm.....	99
4.3. pH của dung dịch đệm	99
5. DUNG DỊCH CÁC CHẤT ĐIỆN LI MẠNH ÍT TAN. TÍCH SỐ TAN..	101
6. SỰ ĐIỆN LI CỦA PHỨC CHẤT TRONG DUNG DỊCH - HẰNG SỐ KHÔNG BỀN	103
6.1. Khái niệm về phức chất	103
6.2. Cấu tạo của phức chất.....	103
6.3. Hằng số không bền của phức chất.....	105
CHƯƠNG 7 ĐIỆN HÓA HỌC	109
1. PHẢN ỨNG OXY - HÓA KHỬ'	109
1.1. Định nghĩa:.....	109
1.2. Số oxy-hóa.....	109
1.3. Cân bằng phản ứng oxy-hóa khử	110
1.4. Đương lượng gam của chất trong phản ứng oxy-hóa khử.....	110
1.5. Thế oxy-hóa khử và chiều hướng của phản ứng oxy-hóa khử	110
2. PIN HAY CÁC NGUYÊN TỐ GANVANIC	113
2.1. Pin Danien - Jacobi (Daniells - Icaob)	113
2.2. Sự xuất hiện thế điện cực.....	114
2.3. Công thức Nec (Nernst).....	114
2.4. Sức điện động của pin.....	115
2.5. Nguyên tố nồng độ (pin nồng độ)	116
3. MỘT SỐ LOẠI ĐIỆN CỰC	116
3.1. Điện cực kim loại: Me/Me^{n+}	116
3.2. Điện cực khí	117
3.3. Điện cực oxy-hóa khử:.....	119
3.4. Điện cực kim loại cân bằng với anion muối khó tan của nó	120
3.5. Điện cực thủy tinh	121
4. ỨNG DỤNG CỦA CÁC NGUYÊN TỐ GANVANI	122
4.1. Xác định thế oxy-hóa khử tiêu chuẩn của các cặp oxy-hóa khử	122
4.2. Xác định pH bằng phương pháp điện hóa học.....	123

4.3. Xác định biến thiên năng lượng tự do tiêu chuẩn ΔG^0 của một phản ứng	124
4.4. Phương pháp chuẩn độ đo thế	124
4.5. Nguồn điện một chiều	125
5. SỰ ĐIỆN PHÂN	127
5.1. Định nghĩa:	127
5.2. Điện phân nóng chảy	128
5.3. Điện phân dung dịch	128
5.4. Định luật về điện phân	130
6. THỂ PHÂN CỰC, THỂ PHÂN GIẢI VÀ QUÁ THỂ	130
TÀI LIỆU THAM KHẢO	134

PTIT

Bài giảng Hóa học được biên soạn để phục vụ việc giảng dạy và học tập môn Hóa học đại cương đối với sinh viên Học viện Công nghệ và bưu chính viễn thông đồng thời đây là tài liệu tham khảo dùng cho sinh viên thuộc các chuyên ngành đào tạo khác.

Bài giảng Hóa học gồm 7 chương nhằm cung cấp cho sinh viên những kiến thức cơ bản và phổ thông về lí thuyết hóa học. Với thời lượng 2 tín chỉ, bài giảng hóa học chỉ trình bày những kiến thức cơ bản và cần thiết để sinh viên có thể theo học tiếp những môn học chuyên ngành. Những kiến thức đó rất cần cho đối với người cán bộ kĩ thuật, nó là cơ sở giúp sinh viên nắm được một số nguyên lí của hóa học để học các môn chuyên ngành, vận dụng vào các hoạt động thực tiễn có liên quan đến hóa học. Đồng thời việc hiểu biết đúng đắn các qui luật biến đổi của vật chất và những tính chất cơ bản của chúng sẽ giúp cho người học làm việc chủ động và sáng tạo hơn.

Bài giảng được biên soạn lần đầu nên không tránh khỏi những thiếu sót tác giả rất mong nhận được những ý kiến đóng góp của các bạn đồng nghiệp và các độc giả.

Xin chân thành cảm ơn!

Hà nội 10/2014
Thay mặt nhóm biên soạn
Từ Anh Phong

Mở đầu

Khái niệm nguyên tử (atomos) đã được Democritus đưa ra từ thế kỷ thứ 5 trước công nguyên, nhưng đó mới chỉ là một khái niệm triết học. Đến đầu thế kỷ 19, khi học thuyết nguyên tử do Dalton đề xuất và trở thành nền tảng của hóa học thì các nhà hóa học vẫn coi nguyên tử là hạt nhỏ nhất của vật chất, không thể phân chia về mặt hóa học. Chỉ đến cuối thế kỷ 19 và đầu thế kỷ 20, với những thành tựu của vật lý thì các thành phần cấu tạo nên nguyên tử mới lần lượt được phát hiện.

1. THÀNH PHẦN CẤU TẠO NGUYÊN TỬ

Về mặt vật lý, nguyên tử không phải là hạt nhỏ nhất mà có cấu tạo phức tạp gồm hạt nhân và các electron. Trong hạt nhân nguyên tử có 2 hạt cơ bản: proton và neutron.

Proton (p) có khối lượng bằng $1,673.10^{-27}$ kg và có điện tích bằng $+1,6.10^{-19}$ culong.

Neutron (n) có khối lượng bằng $1,675.10^{-27}$ kg và không mang điện.

Electron (e) có khối lượng rất nhỏ, bằng $9,1.10^{-31}$ kg (nhỏ hơn 1837 lần khối lượng của proton) và có điện tích bằng $-1,6.10^{-19}$ culong.

Điện tích của electron là nhỏ nhất và được lấy làm đơn vị điện tích, ta nói e mang 1 đơn vị điện tích âm (-e) còn proton mang 1 đơn vị điện tích dương (+e). Do nguyên tử trung hòa về điện nên số đơn vị điện tích dương của hạt nhân đúng bằng số electron trong nguyên tử.

2. NHỮNG MẪU NGUYÊN TỬ CỔ ĐIỂN**2.1. Mẫu Rutherford (Rozof - Anh)**

Năm 1911 Rutherford, từ thí nghiệm bắn các hạt α qua một lá vàng mỏng, đã đưa ra mẫu nguyên tử hành tinh:

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

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

Mẫu Rutherford đã giải thích được kết quả thí nghiệm trên và cho phép hình dung một cách đơn giản về cấu tạo nguyên tử. Tuy nhiên mô hình này không giải thích được sự tồn tại của nguyên tử cũng như hiện tượng quang phổ vạch của nguyên tử.

2.2. Mẫu Bohr (Bo – Đan Mạch)

Năm 1913, Bohr dựa vào thuyết lượng tử của Planck (Plăng) đã đưa ra hai định đề sau:

Định đề 1: Trong nguyên tử chỉ có một số quỹ đạo, trên đó electron chuyển động mà không tổn thất năng lượng, gọi là quỹ đạo lượng tử.

Quỹ đạo lượng tử là quỹ đạo thỏa mãn điều kiện lượng tử sau: Động lượng quay phải là bội nguyên của lượng tử tác dụng h .

$$mvr_n = n \frac{h}{2\pi} \quad (1.1)$$

Trong đó: $n = 1, 2, 3 \dots$ gọi là số lượng tử chính

Từ điều kiện lượng tử này rút ra được tính chất gián đoạn của các mức năng lượng trong nguyên tử (sự lượng tử hóa các mức năng lượng).

Quỹ đạo bền chỉ tồn tại khi lực hướng tâm bằng lực ly tâm.

$$\frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_n^2} = \frac{mv^2}{r_n} \quad (1.2)$$

Từ (1.1, 1.2,) tìm được công thức tính bán kính quỹ đạo

$$r_n = n^2 \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2 z} \quad (1.3)$$

Vậy bán kính quỹ đạo tỷ lệ với nhau theo bình phương những số nguyên.

Khi $z = 1$

$$n = 1 \quad r_1 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} = 0,529 A^0 \quad (1A^0 = 10^{-8} \text{ cm})$$

$$n = 2 \quad r_2 = 2^2 \cdot r_1$$

.....

Năng lượng E của electron bằng tổng động năng và thế năng

$$E = \frac{mv^2}{2} - \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1.4)$$

Từ các phương trình 1.3, 1.4, và 1.5 ta có:

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{m e^4 z^2}{8 h^2 \epsilon_0^2} \quad (1.5)$$

Vậy mỗi quỹ đạo lượng tử ứng với một mức năng lượng, các mức năng lượng ấy được đặc trưng bởi giá trị của n . Vì n chỉ nhận những giá trị nguyên dương nên các mức năng lượng hợp thành một dãy giá trị gián đoạn.

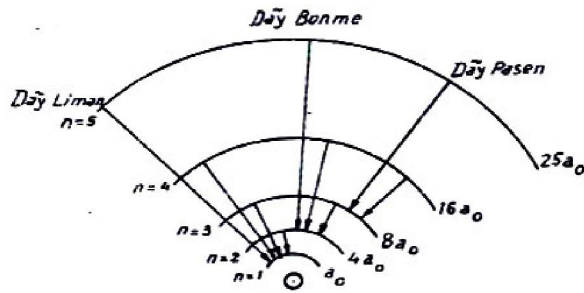
Định đề 2: Electron chuyển từ quỹ đạo này sang quỹ đạo khác bao giờ cũng có hiện tượng thu hoặc phát ra năng lượng. Electron chuyển từ mức năng lượng thấp sang mức năng lượng cao hơn thì phải hấp thụ năng lượng còn electron chuyển từ mức năng lượng cao sang mức năng lượng thấp sẽ giải phóng năng lượng dưới dạng quang năng (phát sáng). Tia sáng phát ra có tần số γ ứng đúng với hệ thức của Planck.

$$\Delta E = E_{n'} - E_n = h \cdot \gamma \quad (1.6)$$

Từ (1.6) tính được

$$\gamma = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) \quad (1.7)$$

$$\text{ở đây } R = \frac{2\pi^2 m e^4 z^2}{ch^3} \quad (1.8)$$



Hình 1.1: Giản đồ mô tả nguyên nhân xuất hiện các dãy vạch trong quang phổ hydro

R là hằng số Rydber (Ritbe). Thay số vào tìm được $R = 109737,303 \text{ cm}^{-1}$. Giá trị này tương đối phù hợp với giá trị thực nghiệm của Balmer.

Thuyết Bohr đã cho phép giải thích quang phổ hydro, cho phép tính toán kích thước của nguyên tử và các mức năng lượng của electron. Nhưng thuyết Bohr có một số nhược điểm: không giải thích được quang phổ của các nguyên tử phức tạp cũng như sự tách các vạch quang phổ dưới tác dụng của điện trường và từ trường.

Điều đó cho thấy rằng muốn nghiên cứu những hạt hay hệ vi mô như electron thì phải dựa vào những quan niệm của cơ học lượng tử.

3. NHỮNG TIỀN ĐỀ CƠ BẢN CỦA CƠ HỌC LƯỢNG TỬ

3.1. Thuyết lượng tử Planck (Plăng – Đức)

Planck cho rằng: Năng lượng cũng có cấu tạo gián đoạn, nghĩa là được phát ra hoặc hấp thụ dưới dạng từng lượng tử. Mỗi lượng tử năng lượng có giá trị là:

$$\epsilon = h\gamma \quad (1.9)$$

Hằng số tỷ lệ h, một trong những hằng số cơ bản của tự nhiên, được gọi là hằng số Plăng và bằng $6,620 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$; còn γ là tần số của bức xạ (s^{-1}) và được xác định bởi hệ thức:

$$\gamma = \frac{c}{\lambda}$$

Trong đó: c là tốc độ ánh sáng trong chân không, λ là bước sóng của bức xạ.

3.2. Tính chất sóng - hạt của hạt vi mô

Trên cơ sở thuyết sóng – hạt của ánh sáng, năm 1924 De Broglie (Đơ Broi - Pháp) 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:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (1.10)$$

Trong đó: m – khối lượng; v – vận tốc chuyển động của hạt;

Electron có khối lượng và điện tích xác định chứng tỏ có tính chất hạt, còn tính chất sóng thể hiện qua hiện tượng nhiễu xạ, giao thoa.

Electron có khối lượng $9,1 \cdot 10^{-31}$ kg, vận tốc bằng 10^6 ms^{-1} thì có độ dài sóng:

$$\lambda = \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{9,1 \cdot 10^{-31} \cdot 10^6} = 7,3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Nếu vật có khối lượng lớn (vật vĩ mô) thì λ rất nhỏ, ta có thể bỏ qua tính chất sóng.

Ví dụ: Một hạt có khối lượng 0,01 mg chuyển động với vận tốc 1 mms^{-1} có độ dài bước sóng bằng:

$$\lambda = \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{0,01 \cdot 10^{-6} \cdot 1 \cdot 10^{-3}} = 6,62 \cdot 10^{-22} \text{ m}$$

Trị số này vô cùng nhỏ bé, bé hơn kích thước nguyên tử nên có thể bỏ qua.

3.3. Nguyên lý bất định Heisenberg (1926)

Phát biểu: Không thể xác định chính xác đồng thời cả vận tốc và tọa độ của hạt vi mô.

$$\Delta_x \cdot \Delta_v \geq \frac{h}{2\pi m} \quad (1.11)$$

Trong đó: Δ_x – độ bất định về tọa độ ; m – khối lượng của hạt

Δ_v – độ bất định về vận tốc ; h – hằng số Plăng

Ví dụ:

Đối tượng	$V_x (\text{cms}^{-1})$	$\Delta_v (\text{cm s}^{-1})$	$\Delta_x (\text{cm})$
Hạt có $m = 1 \text{ gam}$	100	$1 \cdot 10^{-14}$	$6 \cdot 10^{-13}$
e trong nguyên tử hydro	210^8	$5 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^8$

Đối với các vật thể vĩ mô, những sai lệch đầu quá bé không nhận thấy được bằng thực nghiệm nên tuân theo những định luật vật lý cổ điển.

Đối với các hạt vi mô các độ bất định đều lớn $\Delta_x > 0,529 \text{ A}^0$; $\Delta_v > 2 \cdot 10^8 \text{ cms}^{-1}$. Chứng tỏ electron chuyển động không trên quỹ đạo xác định nên các định luật vật lý cổ điển không áp dụng được, đòi hỏi lý thuyết mới ra đời: thuyết cơ học lượng tử.

4. KHÁI NIỆM CƠ BẢN VỀ CƠ HỌC LƯỢNG TỬ

4.1. Hàm sóng Ψ

Người ta mô tả trạng thái của một hệ vi mô bằng một hàm gọi là hàm trạng thái, đó là hàm của tọa độ không gian và thời gian. Vì các đối tượng vi mô có tính chất sóng

nên hàm đó được gọi là hàm sóng. Phương trình sóng mô tả trạng thái chuyển động của đối tượng vi mô có dạng:

$$\Psi_{(x,y,z,t)} = \Phi_{(x,y,z)} \cdot e^{i.2\pi\gamma t} \quad (1.12)$$

Trong đó: ψ - hàm sóng ; Φ - biên độ hàm sóng
 e – cơ số logarit ; i – hệ số ảo; γ - tần số

Giả sử hạt có thể ở n trạng thái khác nhau $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ thì hạt cũng có thể ở trạng thái ψ , mà ψ là tổ hợp tuyến tính của các hàm sóng nói trên.

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \dots c_n\psi_n \quad (1.13)$$

Trong đó: c_1, c_2, \dots, c_n là hằng số

Đây là nội dung nguyên lý chồng chất trạng thái và là một nguyên lý cơ bản của cơ học lượng tử.

Hàm sóng không có ý nghĩa trực tiếp, nhưng bình phương của nó có ý nghĩa vật lý như sau: Giá trị $|\psi|^2 dV$ cho biết xác suất phát hiện electron trong thể tích dV còn $|\psi|^2$ là mật độ xác suất, nghĩa là xác suất tìm thấy electron tại một điểm trong không gian.

Ứng với ý nghĩa vật lý của Ψ^2 thì hàm sóng Ψ phải thỏa mãn một số điều kiện:

- Ψ phải là hàm liên tục, đơn trị, hữu hạn và bằng không ở những chỗ mà electron không có mặt.

- Ψ phải được chuẩn hóa: $\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 d\tau = 1$ nghĩa là xác suất tìm thấy electron trong toàn bộ không gian là 1.

4.2. Phương trình sóng Schrodinger

Năm 1926 Schrodinger đã thiết lập một phương trình liên hệ năng lượng của hạt vi mô và chuyển động sóng của nó. Phương trình sóng này được gọi là phương trình Schrodinger, nó không phụ thuộc vào thời gian và ở trạng thái dừng có dạng đơn giản như sau:

$$H\Psi = E\Psi \quad (1.14)$$

Trong đó: E – giá trị bằng số của năng lượng
 Ψ - hàm số mô tả trạng thái của hạt
 H – toán tử Haminton hay toán tử năng lượng

$$\text{Với } H = -\frac{h^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V$$

Trong đó: m – khối lượng của hạt ; V – thế năng của hạt

Giải phương trình Schrodinger sẽ tìm được các nghiệm của Ψ , E của hệ, Nói chung phương trình Schrodinger trong đa số trường hợp giải gần đúng, chỉ một số trường hợp đơn giản mới giải chính xác.

5. NGUYÊN TỬ HYDRO VÀ NHỮNG ION GIỐNG HYDRO

5.1. Phương trình Schrodinger đối với nguyên tử hydro

Nguyên tử hydro gồm một electron và proton. Khối lượng của electron nhỏ hơn khối lượng của proton chừng 1840 lần.

Để đơn giản có thể coi rằng proton không chuyển động. Tương tác điện giữa các phần tử này được mô tả bởi định luật Culong. Thế năng của hệ được tính theo biểu thức.

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Khi đó phương trình Schrodinger được viết như sau:

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi - \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \Psi = E\Psi \quad (1.15)$$

5.2. Kết quả giải phương trình Schrodinger

Ở đây chúng ta không xét cách biến đổi và giải phương trình (1.15) mà chỉ đưa ra những kết luận rút ra từ việc giải đó.

5.2.1. Các mức năng lượng:

Giải phương trình Schrodinger, người ta tìm được biểu thức năng lượng của electron như sau:

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{me^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \quad (1.16)$$

Trong đó: m – khối lượng của electron; ϵ_0 – hằng số điện môi

e – điện tích của electron; n – số lượng tử chính có thể nhận giá trị nguyên dương từ 1 đến ∞ ; h – hằng số Plăng.

Từ (1.16) cho thấy ở gần hạt nhân electron có năng lượng thấp, càng xa hạt nhân năng lượng của electron càng cao.

5.2.2. Các số lượng tử:

Giải phương trình sóng tìm được các hàm sóng hữu hạn liên tục và đơn trị xuất hiện 3 số lượng tử. Đó là số lượng tử chính n , số lượng tử orbital l , số lượng tử từ m , các giá trị của chúng có thể nhận được có liên quan với nhau.

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

Mỗi hàm sóng thường được gọi là orbital được xác định bởi tập hợp ba số lượng tử và được ký hiệu bằng $\Psi_{n,l,m}$. Ý nghĩa của các số lượng tử:

- Số lượng tử chính n:

+ Số lượng tử chính n xác định mức năng lượng electron trong nguyên tử theo công thức (1.16) nếu biểu diễn ra eV ta có công thức:

$$E_n = \frac{-13,6}{n^2} \text{ eV} \quad (1.17)$$

Ứng với mỗi giá trị của n ta có một mức năng lượng, khi n càng lớn số E_n càng cao (càng gần 0).

+ Mỗi giá trị của n ứng với một lớp electron như sau:

n : 1 2 3 4 ...

Lớp electron : K L M N ...

+ Kích thước mây electron: n càng lớn thì kích thước mây electron càng lớn và tốc độ mây electron càng loãng.

- Số lượng tử orbital l:

+ Số lượng tử l xác định mômen động lượng (xung lượng) M của electron trong mỗi orbital xác định. Cơ học lượng tử thiết lập được công thức tính như sau:

$$|\vec{M}| = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (1.18)$$

Từ (1.18) rút ra các kết quả sau:

* Độ lớn của mômen động lượng orbital chỉ có thể nhận những giá trị gián đoạn với những giá trị gián đoạn của l.

* Mômen động lượng orbital (M) là một vectơ trong trục tọa độ x, y, z được ký hiệu bằng ba thành phần M_x, M_y, M_z .

Cơ học lượng tử khẳng định không thể xác định chính xác đồng thời cả ba thành phần, nghĩa là không xác định đầy đủ vectơ M mà chỉ xác định được độ lớn $|\vec{M}|$ và một trong ba hình chiếu đó.

+ Mỗi lớp electron gồm một hoặc một số phân lớp, mỗi phân lớp electron trong lớp được đặc trưng bằng một giá trị của l. Để ký hiệu các phân lớp electron người ta dùng các chữ sau:

l : 0 1 2 3

Ký hiệu : s p d f

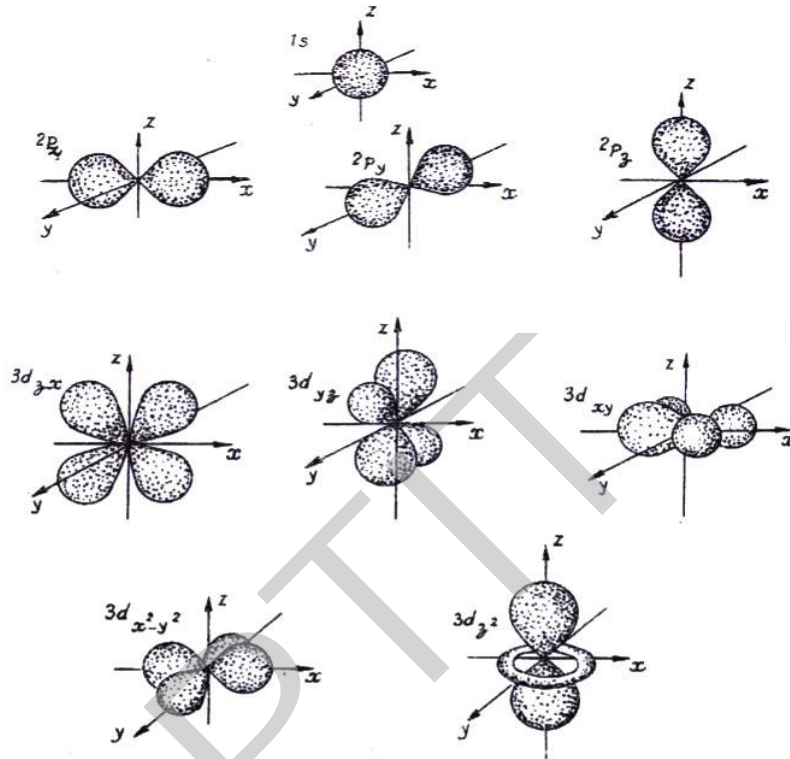
Muốn chỉ phân lớp electron thuộc lớp nào người ra viết thêm hệ số có giá trị bằng n của lớp đó trước ký hiệu phân lớp.

Ví dụ: 2s chỉ phân lớp $l = 0$ của lớp $n = 2$
 3d chỉ phân lớp $l = 2$ của lớp $n = 3$

.....

+ Hình dạng mây electron phụ thuộc vào số lượng tử l .

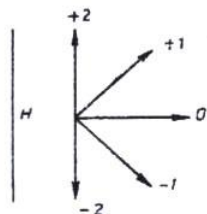
Ví dụ: Mây electron s có dạng hình cầu, mây electron p có dạng hình khối số 8, mây electron d và f có dạng phức tạp hơn (hình 1.2)



Hình 1.2. Hình dạng và sự định hướng của các mây electron s, p và d

- Số lượng tử từ m :

Mômen động lượng của electron là một đại lượng vector. Khi hệ (nguyên tử) được đặt trong một từ trường ngoài, vector mômen động lượng của orbital trong cùng một phân lớp sẽ định hướng khác nhau. Trên hình (1.3) trình bày các cách định hướng có thể có trong trường ngoài H của vector mômen động lượng của 5 orbital d. Số cách định hướng bằng số các giá trị của m .



Hình 1.3. Những sự định hướng lượng tử của mômen động lượng trong trường ngoài H

Hình chiếu mômen động lượng orbital trên trục z (M_z) được tính bằng công thức:

$$M_z = m \frac{h}{2\pi} \quad (1.19)$$

Như vậy các orbital khác nhau có M_z khác nhau (có m khác nhau) sẽ định hướng khác nhau trong không gian, m quyết định hướng của orbital hay hướng của mây electron.

Phân lớp s $l = 0$ $m = 0$ chỉ có một cách định hướng.

Phân lớp p $l = 1$ $m = -1, 0, +1$ có 3 cách định hướng tương ứng p_x, p_z, p_y .

Phân lớp d $l = 2$ $m = -2, -1, 0, +1, +2$ có 5 cách định hướng tương ứng $d_{xy}, d_{yz}, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, d_{zx}$.

- Số lượng tử spin m_s :

Kết quả thực nghiệm quang phổ cho thấy ngoài mômen động lượng orbital, electron còn có mômen động lượng riêng là đặc trưng nội tại của hạt. Electron ngoài chuyển động quanh nhân còn quay quanh trục của mình, chuyển động này được gọi là chuyển động spin. Độ lớn của mômen động lượng spin được xác định bằng công thức:

$$\left| \vec{M}_s \right| = \sqrt{s(s+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (1.20)$$

Trong đó: $s = 1/2$ và được gọi là số lượng tử spin.

Số lượng tử spin xác định độ lớn của mômen động lượng spin là một đặc trưng cơ bản của hạt, với mỗi hạt s chỉ có một giá trị xác định. Như vậy $\left| \vec{M}_s \right|$ luôn luôn có một trị số không đổi. Vectơ \vec{M}_s chỉ có thể định hướng theo hai cách xác định trong không gian sao cho hình chiếu của nó lên trục z có giá trị bằng:

$$M_{sz} = m_s \frac{h}{2\pi} \quad (1.21)$$

Trong đó: m_s là số lượng tử hình chiếu mômen spin hay số lượng tử spin có thể nhận một trong hai giá trị $+1/2$ và $-1/2$.

Tóm lại: Trạng thái chuyển động của electron trong nguyên tử có một electron duy nhất được xác định bởi giá trị của 4 đại lượng vật lý:

- Năng lượng
- Độ lớn của mômen động lượng orbital
- Hình chiếu của mômen động lượng orbital
- Hình chiếu của mômen động lượng spin

Trị số của 4 đại lượng vật lý này được xác định bởi trị số của 4 số lượng tử: n , l , m , m_s . Các số lượng tử n , l , m xuất hiện một cách tự nhiên khi giải phương trình Schrodinger.

5.2.3. Mây electron:

Mây electron được quy ước là miền không gian gần hạt nhân nguyên tử, trong đó xác suất có mặt electron khoảng 90%, mỗi mây electron được xác định bằng một bề mặt gồm các điểm có mật độ xác suất bằng nhau.

Khi giải phương trình Schrodinger người ta xác định được hàm sóng $\Psi_{n,l,m}$. Mỗi hàm sóng này được gọi là một orbital nguyên tử (AO). Vậy orbital nguyên tử là một hàm sóng mô tả trạng thái chuyển động trong không gian (hay còn gọi là chuyển động orbital) của một electron trong nguyên tử.

Khi biết $\Psi_{n,l,m}$ tính được $|\Psi_{n,l,m}|^2$ tức là tìm được mật độ xác suất có mặt của electron tại những điểm khác nhau trong không gian, từ đó xác định kích thước và hình dạng các mây electron ở trạng thái đó. Hình dạng và kích thước mây electron thuộc vào trạng thái orbital của electron tức là phụ thuộc vào 3 số lượng tử n , l , m . Hình dáng và sự định hướng các mây electron 1s, 2p, 3d được mô tả ở hình (1.2).

6. NGUYÊN TỬ NHIỀU ELECTRON

6.1 Mô hình về các hạt độc lập hay mô hình dạng hydro

Khác với nguyên tử hydro, trong nguyên tử nhiều electron ngoài tương tác giữa electron với hạt nhân còn có tương tác giữa các electron với nhau. Trong trường hợp này rất khó xác định lực đẩy giữa các electron nên phương trình Schrodinger không thể giải chính xác được. Vì vậy người ta phải sử dụng một phương pháp giải gần đúng dựa trên một mô hình gần đúng thích hợp gọi là mô hình các hạt độc lập:

Trong nguyên tử nhiều electron, mỗi electron chuyển động độc lập với các electron khác trong một trường trung bình có đối xứng cầu tạo bởi hạt nhân và các electron còn lại.

Trên cơ sở đó người ta xét riêng từng electron và bằng phương pháp này người ta đã chuyển từ một bài toán N electron thành N bài toán 1 electron giống như trường hợp nguyên tử hydro. Nghĩa là các orbital trong nguyên tử nhiều electron cũng được đặc trưng bằng các số lượng tử n , l , m , m_s và có hình dạng tương tự như ở nguyên tử hydro, chỉ khác kích thước và năng lượng.

6.2. Quy luật phân bố electron trong nguyên tử nhiều electron.

6.2.1. Nguyên lý Pauli (1925)

Trong một nguyên tử không thể có hai electron giống nhau cả 4 số lượng tử.

Theo nguyên lý này, mỗi orbital nguyên tử chỉ có hai electron có spin ngược nhau. Hai electron như vậy được gọi là ghép đôi. Nếu orbital mới chỉ có một electron thì electron này là độc thân.

Trong một phân lớp ứng với số lượng tử l có $(2l + 1)$ ô lượng tử nên có tối đa $2(2l+1)$ electron. Số electron tối đa của các phân lớp như sau:

Phân lớp	:	s	p	d	f
Số ô lượng tử	:	1	3	5	7
Số electron tối đa	:	2	6	10	14

Mỗi lớp ứng với số lượng tử chính n , có n phân lớp. Mỗi phân lớp có tối đa $2(2l+1)$ electron nên số electron có tối đa trong cả lớp là:

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2 \quad (1.22)$$

6.2.2. Nguyên lý vững bền

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

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

1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 5f 6d 7p

Dãy năng lượng này do nhà bác học Nga - Klechkowski đề xuất theo một số quy tắc:

- Electron được điền trước tiên vào các orbital có giá trị $(n+l)$ nhỏ.
- Nếu hai orbital cùng giá trị $(n+l)$ thì electron sẽ điền vào orbital có l lớn trước.

Khi dùng các kết quả trên vào việc xây dựng cấu hình electron của nguyên tử cần chú ý: Các orbital nd và orbital $(n+1)s$ có năng lượng xấp xỉ nhau.

6.2.3. Quy tắc Hund

Trong một phân lớp các electron có khuynh hướng phân bố đều vào các ô lượng tử sao cho số electron độc thân là cực đại.

Ví dụ: N ($z = 7$) $1s^2 2s^2 2p^3$



Kết luận: Sự phân bố các electron trong nguyên tử tuân theo nguyên lý Pauli nguyên lý vững bền và quy tắc Hund.

6.2.4. Viết cấu hình electron của nguyên tử:

Người ta có thể viết cấu hình electron của nguyên tử dưới dạng chữ hay dưới dạng ô lượng tử. Muốn viết cấu hình electron nguyên tử dưới dạng chữ cần biết:

- Số electron trong nguyên tử (bằng z)
- Thứ tự điền electron trong nguyên tử (nguyên lý vững bền)
- Số electron nhiều nhất ở các phân lớp (nguyên lý Pauli).

Muốn viết cấu hình electron nguyên tử dưới dạng ô lượng tử cần phải:- Viết cấu hình electron dưới dạng chữ.

- Sau đó dựa vào cấu hình dạng chữ để viết dạng ô lượng tử và phải tuân theo quy tắc Hund.

Câu hỏi và bài tập:

1.1. Phát biểu hai định đề của Bohr. Hãy nêu những ưu điểm và hạn chế của thuyết Bohr về cấu tạo nguyên tử.

1.2. Nội dung và biểu thức của nguyên lý bất định Heisenberg. Áp dụng biểu thức Heisenberg hãy tính Δx hoặc Δv trong các trường hợp sau và cho nhận xét:

Quả bóng bàn bay, biết $m = 10\text{g}$, $\Delta x = 0,01\text{mm}$

Electron trong nguyên tử, biết $\Delta v = 10^6\text{ m/s}$

1.3. Nội dung của thuyết sóng vật chất và hệ thức De broglie. Tính bước sóng λ của sóng liên kết với:

Chuyển động của một ô tô, khối lượng $m = 1\text{ tấn}$, tốc độ $v = 100\text{ km/h}$

Chuyển động của electron trong nguyên tử với tốc độ $v = 10^6\text{ m/s}$.

Cho nhận xét.

1.4. Tại sao người ta nói phương trình Schrodinger là phương trình cơ bản của cơ học lượng tử ? Hãy cho biết khái niệm về hàm sóng Ψ và ý nghĩa vật lý của Ψ^2 .

1.5. Viết phương trình Schrodinger đối với nguyên tử hydro. Giải thích các kí tự trong phương trình.

1.6. Hãy viết những biểu thức tính năng lượng, momen động lượng, hình chiếu của momen động lượng (trên một phương xác định) của electron trong nguyên tử hydro và cho biết ý nghĩa của các số lượng tử.

1.7. Tính năng lượng mà nguyên tử hydro hấp thu khi electron chuyển từ trạng thái có $n = 1$ lên trạng thái có $n = 2$.

1.8. Hãy cho biết hình dạng của các đám mây electron $2s$; $2p_x$; $3d_{xz}$; $3d_{x^2-y^2}$ và chỉ rõ đặc điểm của các đám mây đó. Sự khác nhau giữa các đám mây $3s$ và $2s$; $3p_z$ và $2p_z$.

1.9. Cho các orbital nguyên tử: $1s$; $2s$; $2p_x$; $2p_y$; $2p_z$. Hãy viết các ký hiệu AO tương ứng với các số lượng tử $\Psi_{n,l,m}$.

1.10. Hãy cho biết nội dung, ý nghĩa của nguyên lý vững bền và nguyên lý Pauli

1.11. Phát biểu qui tắc Hund và nêu ý nghĩa của qui tắc này.

1.12. Viết cấu hình electron của các nguyên tố có số thứ tự $z = 28$; 36 ; 37 ; 42 ; 47 ; 53 ; 56 .

1.13. 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.

1.14. Viết cấu hình electron của các ion: Cu^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{7+} .

CHƯƠNG 2 LIÊN KẾT HÓA HỌC VÀ CẤU TẠO PHÂN TỬ

1. MỘT SỐ ĐẠI LƯỢNG CÓ LIÊN QUAN ĐẾN LIÊN KẾT

1.1. Độ âm điện của nguyên tố χ

Độ âm điện 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.

$$\chi_A = \frac{I_A E_A}{2}$$

I_A : Năng lượng ion hóa (còn gọi là thế ion hóa) đó là năng lượng cần để tách một electron ra khỏi nguyên tử A.

I càng lớn thì nguyên tử càng khó nhường electron.

E_A : ái lực electron, đó là năng lượng tỏa ra khi nguyên tử A nhận được một electron.

E càng lớn thì nguyên tử càng dễ thu electron.

Người ra còn phân biệt: thế ion hóa thứ nhất, thứ hai hay ái lực electron thứ nhất, thứ hai tương ứng với việc tách (hay nhận) electron thứ nhất, thứ hai. I và E thường được tính bằng đơn vị eV.

1.2. Năng lượng liên kết

Năng lượng của một liên kết là năng lượng cần thiết để phá vỡ mỗi liên kết đó 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: Năng lượng của liên kết H-H trong phân tử H_2 là $E_{H-H} = 104$ Kcal/mol.

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

Đối với các phân tử có số liên kết giống nhau nhiều hơn > 2 người ra dùng đại lượng năng lượng trung bình của liên kết.

Ví dụ: trong phân tử H_2O có 2 liên kết O-H.

E_{O-H} thứ nhất bằng 118 Kcal/mol

E_{O-H} thứ hai bằng 102 Kcal/mol. Vì vậy E_{O-H} trung bình bằng 110 Kcal/mol.

Tương tự như vậy, giá trị E_{C-H} trong CH_4 là trung bình cộng năng lượng của 4 liên kết C-H.

1.3. Độ dài liên kết

Độ dài liên kết là khoảng cách giữa hai nhân nguyên tử khi đã hình thành liên kết. Độ dài liên kết thường kí hiệu r_0 và được tính bằng Å⁰.

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

Bảng 2.1. Độ dài liên kết và năng lượng liên kết của một số liên kết

Liên kết	Phân tử	r_0 (Å ⁰)	E (Kcal/mol)
----------	---------	-------------------------	--------------

C-Cl	CHCl ₃	1,77	75,8
C-F	CH ₃ F	1,38	116,3
C-C	C _n H _{2n+2}	1,54	79,3
C=C	C _n H _{2n}	1,34	140,5
C≡C	C _n H _{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 ₂ O	0,96	109,4
S-H	H ₂ S	1,35	96,8
N-H	NH ₃	1,01	92,0

Nhận xét:

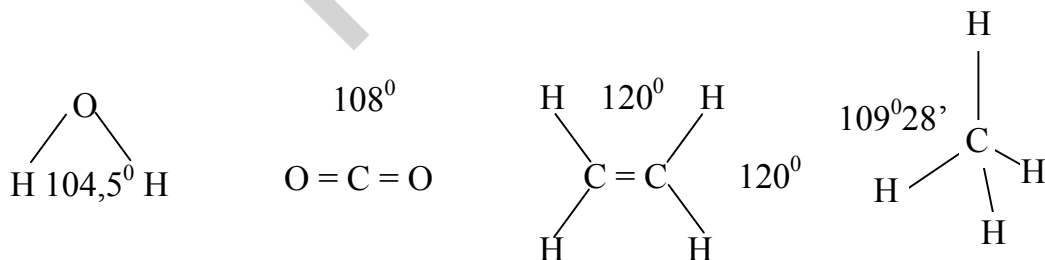
- Ở các liên kết cùng loại (Cl – C và F – C; O – H và S – H) khi E càng lớn thì r_0 càng nhỏ.

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. Ví dụ độ bội của liên kết giữa các nguyên tử C trong ethan, ethylen, acetylen 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)

1.5. Góc liên kết (góc hóa trị)

Góc tạo bởi hai mối liên kết giữa một nguyên tử với hai nguyên tử khác.



Trong các góc liên kết thì góc $109^\circ 28'$ (góc tứ diện) như ở phân tử CH₄ là góc bền vững nhất. Vì vậy trong quá trình hình thành phân tử, các nguyên tử có xu hướng tạo được các góc liên kết gần với góc $109^\circ 28'$.

2. CÁC LOẠI LIÊN KẾT HÓA HỌC CỔ ĐIỂN

2.1. Liên kết ion

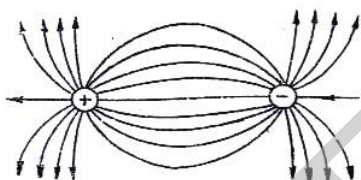
Liên kết ion được hình thành khi hai nguyên tử tham gia liên kết có sự chênh lệch nhiều về độ âm điện (thường $\Delta \chi \geq 2$). Khi đó nguyên tử của nguyên tố có χ nhỏ nhường hẳn electron hóa trị cho nguyên tử của nguyên tố có χ lớn để trở thành ion dương, còn nguyên tử của nguyên tố có χ lớn nhận electron hóa trị để trở thành ion âm và chúng liên kết với nhau bằng lực hút tĩnh điện.

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

Qua nhiều nghiên cứu cho thấy không có liên kết ion thuần túy mà thường có đặc tính ion và cộng hóa trị: FrF cũng chỉ có 94% đặc tính ion.

ΔH :	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3
Đặc tính ion %:	0	6	22	43	63	79	90
Đặc tính cộng hóa trị %:	100	94	78	57	37	21	11

Các ion có thể là đơn giản, cấu tạo từ một nguyên tử (như các cation K^+ , Na^+ , Ba^{2+} , ..., các anion F^- , Br^- , Cl^- , ...) nhưng cũng có thể là phức tạp gồm nhiều nguyên tử (như NH_4^+ , OH^- , PO_4^{3-} , NO_3^- ...).



Hình 2.1. Sự phân bố trường lực điện của hai ion khác dấu

Liên kết ion không có tính định hướng và tính bão hòa. Điều đó được giải thích như sau: Mỗi ion có thể coi là quả cầu tích điện, trường lực phân bố đều ra mọi phương (hình 2.1) trong không gian do đó mỗi ion có thể hút các ion trái dấu ở mọi phương nên liên kết không có tính định hướng.

Tương tác giữa các ion ngược dấu không làm triệt tiêu hoàn toàn trường lực của chúng và mỗi ion có khả năng hút các ion ngược dấu ở các phương khác, vì vậy liên kết ion không có tính bão hòa.

Do hai đặc tính trên của liên kết ion mà các phân tử ion có khuynh hướng tự kết hợp lại mạnh mẽ. Các phân tử ion riêng rẽ chỉ tồn tại ở nhiệt độ cao; ở nhiệt độ thường mọi hợp chất ion đều có thể rắn, có cấu trúc tinh thể và toàn bộ mỗi tinh thể được coi như một phân tử khổng lồ.

2.2. Liên kết cộng hóa trị

Điều kiện hình thành liên kết cộng hóa trị: Nếu hai nguyên tử tham gia liên kết có độ âm điện khác nhau nằm trong khoảng $0 \leq \Delta \chi < 2$ thì hình thành liên kết cộng hóa trị.

Trường hợp hai nguyên tử có độ âm điện bằng nhau ($\Delta\chi = 0$) thì mây electron liên kết được phân bố đều giữa hai nguyên tử thì hình thành liên kết cộng hóa trị không cực hay đồng cực.

Trường hợp hai nguyên tử tham gia liên kết có độ âm điện khác nhau không nhiều ($0 < \Delta\chi < 2$) thì mây electron liên kết chuyển dịch về phía nguyên tử có độ âm điện lớn dẫn đến sự phân bố không đối xứng mật độ electron và hình thành liên kết cộng hóa trị có cực hay dị cực.

Chúng ta lấy phân tử HCl làm ví dụ: ở phân tử này mây electron liên kết chuyển dịch về phía nguyên tử clo âm điện hơn. Do đó điện tích hạt nhân của hydro chưa được bù trừ đầy đủ, còn ở nguyên tử clo thì mật độ electron lại trở nên dư so với điện tích hạt nhân. Nói một cách khác, nguyên tử hydro bị phân cực dương, còn nguyên tử clo bị phân cực âm. Vì vậy phân tử HCl được coi như một lưỡng cực điện (một lưỡng cực điện là một hệ gồm hai điện tích bằng nhau, nhưng ngược dấu nhau và ở cách nhau một khoảng cách l).

Điện tích δ phát sinh ở các nguyên tử này được gọi là điện tích hiệu dụng. Bảng thực nghiệm đã xác định được: $\delta_H = +0,18$, $\delta_{Cl} = -0,18$ điện tích tuyệt đối của electron. Mômen lưỡng cực của phân tử và cũng là mômen lưỡng cực của liên kết H-Cl được tính theo công thức:

$$\mu = \delta \cdot e \cdot d \quad (2.1)$$

Trong đó: d – độ dài liên kết

e – giá trị tuyệt đối của điện tích và bằng $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Mômen lưỡng cực của liên kết hay phân tử thường được tính bằng Đơn vị (D)

$$1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$$

Liên kết cộng hóa trị có cực mang một phần tích ion và được tính theo công thức:

$$\% \text{ tính ion của liên kết} = 16 (\chi_A - \chi_B) + 3,5 (\chi_A - \chi_B)^2 \quad (2.2)$$

Trong đó: χ_A, χ_B là độ âm điện của các nguyên tử A, B

Áp dụng công thức này vào liên kết H-Cl ta được:

$$\% \text{ tính ion của H-Cl} = 16(3-2,1) + 3,5(3-2,1)^2 = 17,2 \%$$

Sự có mặt của các liên kết có cực trong phân tử có thể làm cho phân tử có cực, nghĩa là có mômen lưỡng cực.

Liên kết cộng hóa trị có bản chất là dùng chung electron và có đặc tính ngược với liên kết ion là có tính định hướng và tính bão hòa.

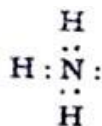
2.3. Liên kết phối trí

Liên kết phối trí là liên kết cộng hóa trị nhưng cặp electron liên kết chỉ do một nguyên tử cung cấp. Để giải thích sự hình thành mỗi liên kết cộng hóa trị không những người ta xuất phát từ quan niệm ghép đôi của electron chưa ghép đôi của hai nguyên tử mà còn nhiều trường hợp mỗi liên kết cộng hóa trị được hình thành do một cặp

electron không phân chia của một nguyên tử và một orbital tự do (ô lượng tử trống) của nguyên tử kia.

Ví dụ: Quá trình hình thành ion amoni (NH_4^+) từ phân tử NH_3 và ion H^+
 $\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+$

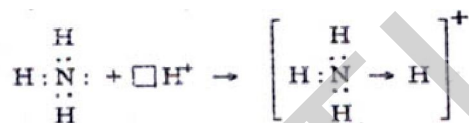
Trong phân tử NH_3 nguyên tử nitơ đã liên kết với 3 nguyên tử hydro bằng ba electron chưa ghép đôi, ngoài ra còn có một cặp electron chưa dùng tới. Cấu trúc electron được biểu diễn như sau:



Cặp electron chưa dùng tới này được gọi là cặp electron không phân chia.

Nguyên tử hydro sau khi nhường electron duy nhất để trở thành ion hydro có một orbital tự do (ô lượng tử trống): $\square \text{H}^+$.

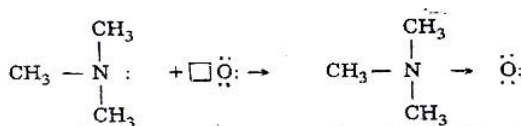
Khi ion H^+ và phân tử NH_3 tới gần nhau thì xảy ra tương tác và dẫn tới hình thành liên kết thứ tư của nitơ. Quá trình này được biểu diễn như sau:



Trong ion NH_4^+ , 4 liên kết N-H hoàn toàn tương đương nhau. Mỗi liên kết hình thành như vậy được gọi là liên kết phối trí hay còn gọi là liên kết cho nhận. Nguyên tử nitơ đóng góp cặp electron không phân chia được gọi là nguyên tử cho, còn ion H^+ có orbital tự do tiếp nhận cặp electron không phân chia được gọi là nguyên tử nhận.

Liên kết cho nhận được hình thành có khi do sự sắp xếp lại các electron của nguyên tử nhận được tạo ra orbital trống.

Ví dụ:



Trong trường hợp này nguyên tử ôxy có sự sắp xếp lại electron để tạo ra orbital trống tạo điều kiện cho việc nhập cặp electron liên kết:



Năng lượng dùng cho sự sắp xếp lại này được bù bằng năng lượng tạo liên kết.

Thuyết liên kết phối trí được ứng dụng để giải thích quá trình tạo thành ion phức. Trong trường hợp này khuynh hướng tạo thành các cấu hình electron bền vững của khí trơ được coi là động lực của sự tạo phức.

Ví dụ: Trong phức $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, nguyên tử N còn một cặp e không phân chia.

Số liên kết phối trí mà mỗi ion trung tâm tạo ra quanh nó có thể tính dựa vào quy tắc của Sitvic: “nguyên tố có thể tạo thành phức chất bằng cách hình thành thêm các liên kết phối trí sao cho nguyên tử trung tâm có kiến trúc vỏ electron giống khí trơ cùng chu kỳ”.

Chẳng hạn coban có 27 e khi tạo thành CoCl_3 thì nguyên tử coban nhường 3 e còn lại 24 e. Để có cấu hình giống Krypton (36 e) do đó Co^{3+} phải tạo liên kết với 6 phối tử, mỗi phối tử tạo liên kết phối trí với Co^{3+} .

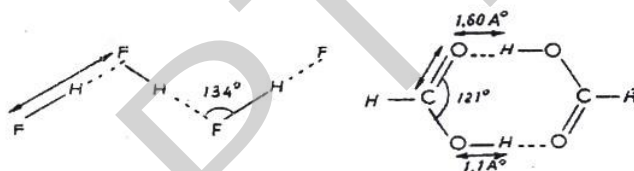
Ví dụ: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, ...

Quy tắc này phù hợp với nhiều nguyên tử trong bảng hệ thống tuần hoàn, đặc biệt các nguyên tố chuyển tiếp. Tuy nhiên một số trường hợp còn gò bó hay không giải thích được. Ngày nay người ta sử dụng thuyết trường tinh thể, trường phối tử để nghiên cứu phức chất.

2.4. Liên kết hidro

Nguyên tử hydro ngoài khả năng tham gia liên kết cộng hóa trị thông thường còn có khả năng tạo thành một môi liên kết thứ hai với các nguyên tử khác có độ âm điện lớn và có kích thước nhỏ được gọi là liên kết hydro. Liên kết hydro kém bền hơn nhiều so với liên kết cộng hóa trị thông thường và được biểu diễn bằng dấu ...

Ví dụ: Sự liên kết của HF và axit H-COOH.



Về bản chất của liên kết hydro hiện nay chưa được hoàn toàn sáng tỏ, nhưng nhiều người cho rằng liên kết hydro có cả tương tác tĩnh điện và tương tác cho nhận.

- Nguyên tử hydro liên kết với nguyên tố có độ âm điện lớn thì bị phân cực mạnh hầu như chỉ còn nhân trơ trôi, do đó có thể bị nguyên tử phân cực âm ở cạnh hút tạo ra liên kết thứ hai. Đó là tương tác tĩnh điện.

- Ở các nguyên tử (F, O, N, ...) đều còn một hay nhiều cặp điện tử chưa dùng tới mà ở nguyên tử hydro gần như còn orbitalan tự do. Do đó có nhiều khả năng tạo ra tương tác cho nhận. Chính do tương tác cho nhận mà liên kết hydro có tính định hướng.

Liên kết hydro là liên kết yếu, năng lượng liên kết vào khoảng 8-12 KJ/mol.

Tuy thế nhưng nó cũng làm ảnh hưởng tới một số tính chất như nhiệt độ đông đặc, nhiệt độ sôi, nhiệt hóa hơi, ... của các chất.

Mức độ bền vững của liên kết hydro còn phụ thuộc vào nhiệt độ. Khi nhiệt độ tăng thì độ bền vững của liên kết hydro giảm. Vì vậy ở trạng thái hơi không có liên kết hydro; còn ở trạng thái lỏng và rắn liên kết hydro đặc trưng hơn.

Liên kết hydro khá phổ biến và giữ vai trò quan trọng trong hóa học. Sự hình thành liên kết hydro đã ảnh hưởng đến tính chất của các chất như đã nêu trên. Liên kết hydro có tính định hướng nên nó ảnh hưởng nhiều đến quá trình kết tinh và cấu trúc tinh thể của các hợp chất phân tử. Nhờ sự hình thành liên kết hydro mà có rất nhiều hợp chất phân tử đã bị điện ly trong dung dịch. Liên kết hydro còn giữ vai trò rất quan trọng đối với các hệ sinh học.

3. THUYẾT LIÊN KẾT HÓA TRỊ (VB)

Thuyết VB (Valence Bond) do Heiler, London (Haile, london – Đức) đề xướng năm 1927, tiếp theo là Pauling, Sleiter (Polinh, Slâytor – Mỹ) phát triển.

3.1. Sự hình thành liên kết trong phân tử H_2

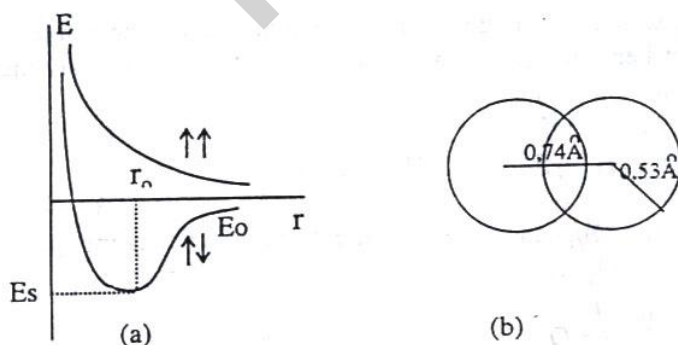
Thuyết VB được đề ra dựa trên cơ sở nghiên cứu sự hình thành liên kết trong phân tử H_2 .

Luận điểm chủ yếu của thuyết này là khi tạo liên kết các nguyên tử vẫn giữ nguyên cấu trúc mà chỉ tương tác (xen phủ) với nhau theo từng cặp electron hóa trị.

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 số lượng tử 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 số lượng tử spin ngược 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 $E_s < E_0$ khi đó hệ ở trạng thái bền vững, trạng thái hình thành liên kết (Hình 2.2a).



Hình 2.2. Trạng thái năng lượng của hệ 2 nguyên tử H và sự hình thành phân tử H_2 .

Nếu lưu ý rằng mỗi orbital 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 orbital s đã 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 (hình 2.2b).

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

3.2. Những luận điểm cơ bản của thuyết VB.

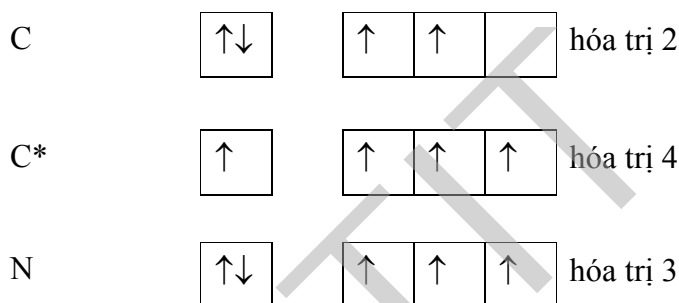
Từ nghiên cứu của Heiler và London về phân tử H_2 , Pauling và Sleiter đã phát triển thành thuyết liên kết hóa trị.

- 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 nhiều, liên kết được thực hiện theo phương tại đó sự xen phủ là lớn nhất.

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

Ví dụ:



Hóa trị cực đại của một nguyên tố bằng tổng số AO hóa trị (AO lớp ngoài cùng).

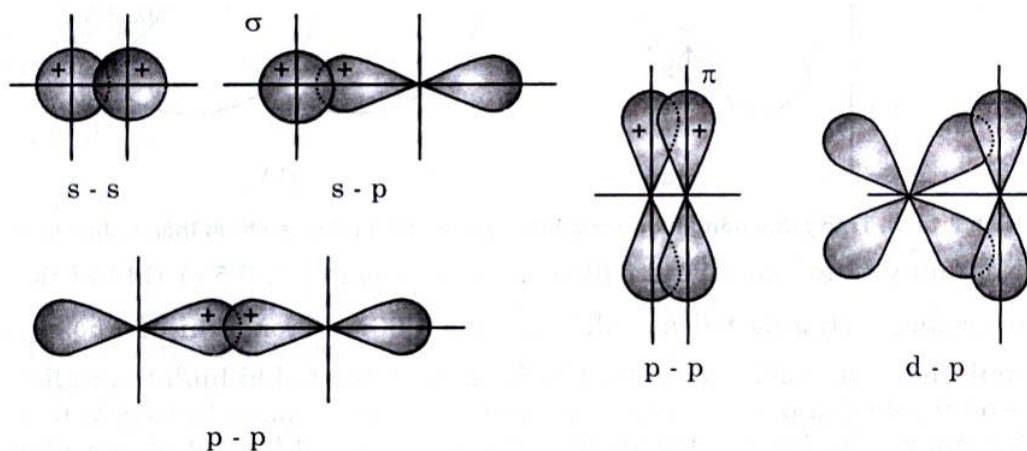
3.3. Sự định hướng liên kết. Liên kết σ (xích ma) và liên kết π (pi).

Tùy theo cách thức xen phủ của các AO, người ta phân biệt: Liên kết σ , liên kết π , liên kết δ (đen ta).

- Liên kết hóa học tạo ra do sự xen phủ các AO 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 2.3) hoặc giữa các đám mây lai hóa L-L; L-s; L-p.

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 AO ở hai bên 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, p-d hay d-d (hình 2.3).



Hình 2.3. Sự xen phủ các orbital khi hình thành các liên kết σ và π .

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 liên kết π .

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

Phân tử Cl_2 có 1 liên kết σ do sự xen phủ 2 AO p.

Phân tử O_2 có 1 liên kết σ do sự xen phủ 2AO p_x-p_x và 1 liên kết π do sự xen phủ 2AO p_y-p_y của 2 nguyên tử oxy.

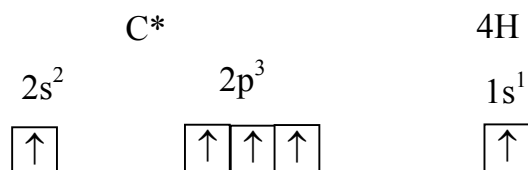
Tương tự phân tử N_2 có 1 liên kết σ và 2 liên kết π .

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

4. SỰ LAI HÓA CÁC AO TRONG LIÊN KẾT.

Khái niệm lai hóa được Pauling đưa ra trong khuôn khổ thuyết VB.

Ta hãy xét sự hình thành phân tử CH_4 .



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 (ví dụ độ bền, góc liên kết ...) nhưng trong thực tế chúng lại hoàn toàn giống nhau. Điều này được Pauling giải thích bằng sự lai hóa các AO.

Khi liên kết các nguyên tử có thể không sử dụng các orbital (các đám mây) s, p, d thuần mà chúng có thể trộn lẫn nhau (hay còn gọi là tổ hợp) với nhau để tạo thành những orbital mới hoàn toàn giống nhau (gọi là các AO lai hay các đám mây lai L).

Như vậy: Lai hóa là sự tổ hợp các AO khác loại để tạo ra các AO hoàn toàn giống nhau về hình dạng, kích thước, năng lượng nhưng có hướng khác nhau.

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

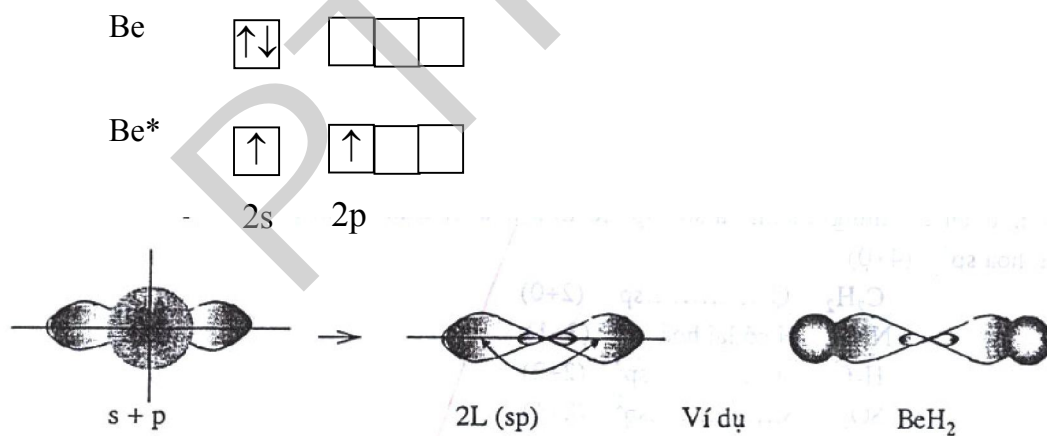
Các đám mây lai bị dịch chuyển so với hạt nhân nguyên tử, một đầu phình to ra (đầu+) và do vậy có sẽ xen phủ hoàn toàn hơn với các đám mây tương tác, tạo được các liên kết hóa học bền vững.



+ Dưới đây là một số kiểu lai hóa và đặc điểm của các AO lai:

4.1. Lai hóa sp

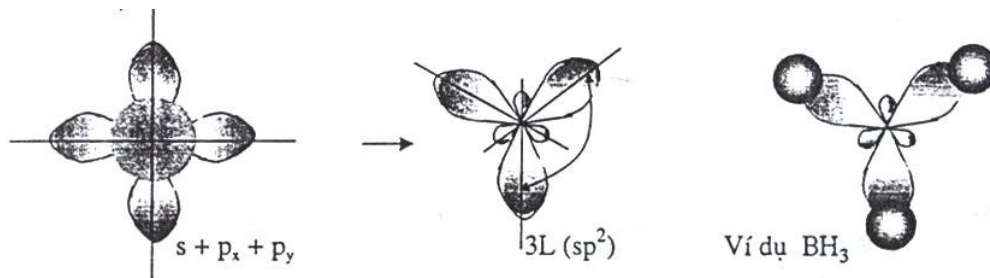
Sự tổ hợp một AO s với một AO p tạo ra 2 AO lai hóa có hình dạng, kích thước và năng lượng hoàn toàn giống nhau nhưng hướng theo 2 hướng trong không gian, trục của 2AO này tạo ra góc 180° . Ví dụ sự lai hóa các AO trong nguyên tử Be khi hình thành phân tử BeH_2 .



Hình 2.4. Lai hóa sp và sự tạo thành phân tử BeH_2

4.2. Lai hóa sp^2

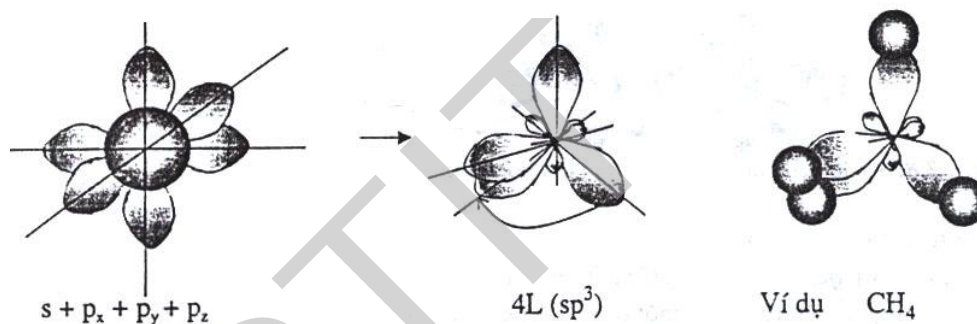
Sự tổ hợp một AO s với hai AO p tạo ra 3 AO lai hóa có hình dạng, kích thước và năng lượng hoàn toàn giống nhau nhưng hướng theo 3 đỉnh của một tam giác đều, trục của 3AO này tạo ra góc 120° . Ví dụ sự lai hóa các AO trong nguyên tử B khi hình thành phân tử BH_3 .



Hình 2.5 Lai hóa sp^2 và sự tạo thành phân tử BH_3

4.3. Lai hóa sp^3

Sự tổ hợp một AO s với ba AO p tạo ra 4 AO lai hóa có hình dạng, kích thước và năng lượng hoàn toàn giống nhau nhưng 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 các AO trong nguyên tử C khi hình thành phân tử CH_4 .



Hình 2.6. Lai hóa sp^3 và sự tạo thành phân tử CH_4

5. THUYẾT ORBITAL PHÂN TỬ (MO)

Thuyết MO (Molecular Orbital) do Muliken, Hund (Maliken, Hun – Đức) tìm ra năm 1927

5.1. Luận điểm cơ bản của thuyết MO

- Phân tử được coi như một hạt thống nhất, trong đó electron liên kết chuyển động (tương tự như ở nguyên tử), trong một điện trường gây ra bởi các hạt nhân và các electron còn lại.

- Trong phân tử trạng thái của electron được mô tả bằng các MO. (tương tự như ở nguyên tử trạng thái của electron được mô tả bằng các AO).

- Khi nguyên tử đi vào liên kết, các AO của chúng tổ hợp (xen phủ) với nhau tạo ra các MO. Cứ tổ hợp 2AO thì được 2MO.

Điều kiện để có sự tổ hợp là:

- + Năng lượng các AO phải xấp xỉ nhau
- + Các AO có sự đối xứng giống nhau so với trục liên kết.
- + Sự xen phủ phải đạt được mức độ rõ rệt.

- Trong phân tử các electron được phân bổ dần vào các MO σ , σ^* , π , π^* , δ , φ cũng theo một số qui tắc nhất định: Nguyên lý ngoại trừ; nguyên lý vững bền và qui tắc Hund như đối với electron trong nguyên tử.

5.2. Khái niệm về MO liên kết và MO phản liên kết

Để tìm ra các MO Muliken và Hund đã sử dụng phương pháp tổ hợp tuyến tính các AO (viết tắt là LCAO – Linear Combination of Atomic orbitals).

Ví dụ: Đối với phân tử H_2 các MO (Ψ_{MO}) được tổ hợp từ hai AO Ψ_A và Ψ_B của nguyên tử H_A và ion H_B .

$$\Psi_{MO} = C_1\Psi_A + C_2\Psi_B$$

Kết quả thu được 2 hàm (2 orbital phân tử MO)

$$\Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_A + \Psi_B) \text{ tương ứng với } E_+ < E_{AO}$$

$$\Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_A - \Psi_B) \text{ tương ứng với } E_- > E_{AO}$$

Trong hàm tổ hợp $\Psi_{MO} = C_1\Psi_A + C_2\Psi_B$

C_1 và C_2 là những hệ số cho biết sự đóng góp của các AO và MO.

C_1^2 , C_2^2 sẽ là xác suất để electron được mô tả bởi Ψ_A và Ψ_B . Trong trường hợp các phân tử đồng hạch (các nguyên tử của cùng một nguyên tố), ở đây là hydro thì $C_1 = C_2$ và $C_1^2 = C_2^2$. Từ đó $C_1 = \pm C_2$.

Như vậy khi tổ hợp 2AO Ψ_A và Ψ_B ta thu được 2 hàm:

$$\Psi_+ = C_1\Psi_A + C_1\Psi_B$$

$$\Psi_- = C_1\Psi_A - C_1\Psi_B$$

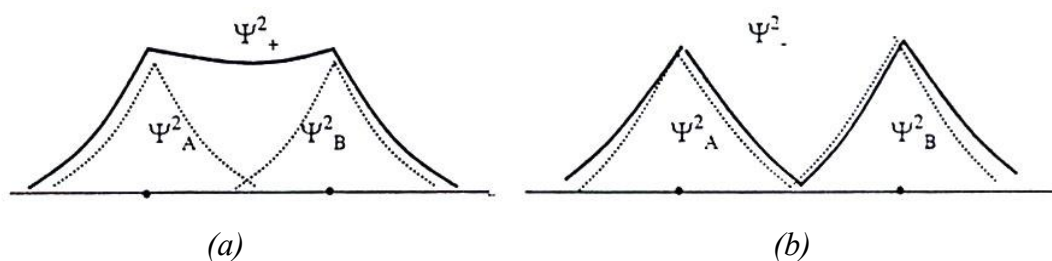
Từ điều kiện chuẩn hóa của hàm sóng người ta đã xác định được $C_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$

Từ đó:

$$\Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_A + \Psi_B) \quad \text{và} \quad \Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_A - \Psi_B)$$

Khi trạng thái electron trong phân tử được mô tả bằng hàm Ψ_+ thì xác suất có mặt electron (Ψ_+^2) tập trung ở vùng giữa hai hạt nhân nguyên tử, tạo ra sự hút hai hạt nhân với nhau và liên kết được hình thành. MO được mô tả bằng hàm Ψ_+ được gọi là MO liên kết (MO^{lk}). (Hình 2.7.a.).

Ngược lại, đối với hàm Ψ_- thì xác suất có mặt electron ở chính giữa khoảng cách hai hạt nhân bằng 0 dẫn đến lực đẩy giữa hai hạt nhân, liên kết không tạo thành. Vì vậy MO được mô tả bằng hàm Ψ_- được gọi là MO phản liên kết, thường kí hiệu MO^* . (Hình 2.7b).



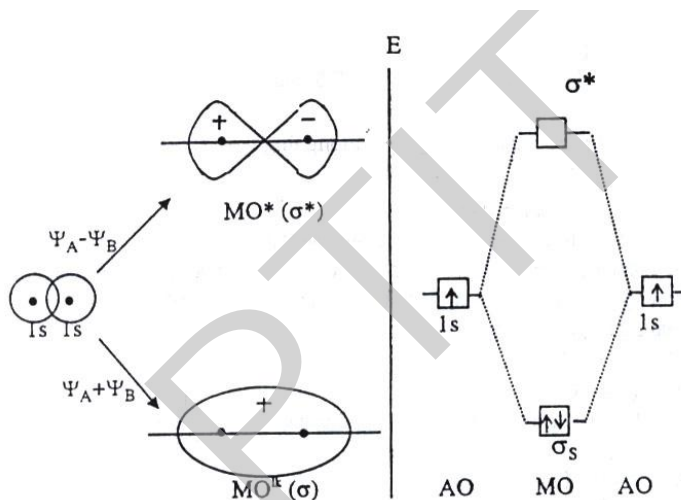
Hình 2.7. a,b. Xác suất có mặt electron giữa hai hạt nhân nguyên tử H khi hình thành (a) và khi không hình thành liên kết (b).

5.3. Cấu hình electron của phân tử

* Các MO khi tổ hợp các AO_s

Ví dụ: Các AO 1s của nguyên tử H

Các MO^{lk} và MO^* có hình dạng đối xứng qua trục liên kết như trên được kí hiệu là các MO σ và σ^* . (Hình 2.8).



Hình 2.8. Các MO liên kết, phản liên kết và giản đồ năng lượng phân tử khi tổ hợp $2AO_s$.

Như vậy khi tổ hợp hai AO_s ta được hai MO : σ và σ^* . Trong đó MO liên kết σ có năng lượng thấp hơn năng lượng của các AO_s , còn các MO phản liên kết σ^* lại có năng lượng cao hơn năng lượng các AO_s . Ta có bậc thang năng lượng các MO như sau: $\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^*$.

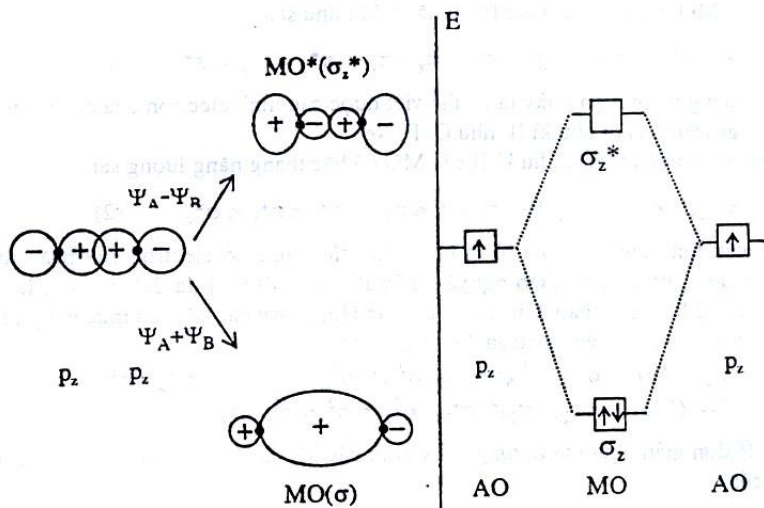
Vì vậy trong phân tử các electron được sắp xếp trước hết vào σ_{1s}

Ví dụ: Cấu hình e của một số phân tử:



Chú ý: Khi tổ hợp hai AO_{2s} ta cũng thu được σ_{2s} và σ_{2s}^* nhưng có năng lượng cao hơn, nghĩa là $\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^*$.

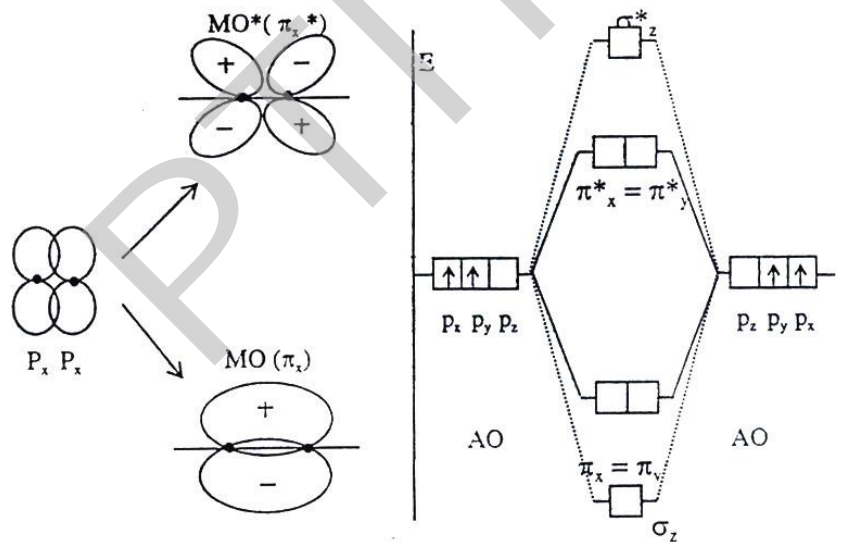
* Các MO khi tổ hợp các AO p_z



Hình 2.9. Các MO liên kết, phản liên kết và giản đồ năng lượng phân tử khi tổ hợp 2 AO p_z .

Trong trường hợp này các MO^{lk} và MO^* cũng có dạng đối xứng qua trục vì vậy được kí hiệu là σ_z để phân biệt với σ do các AO s tạo nên (Hình 2.9)

* Các MO khi tổ hợp các AO p_x hay AO p_y



Hình 2.10. Các MO liên kết, phản liên kết và giản đồ năng lượng phân tử khi tổ hợp 2 AO p_x .

Như vậy khi tổ hợp hai AO p_x thu được hai MO liên kết và phản liên kết, các MO này không đối xứng qua trục liên kết và được kí hiệu π_x và π_x^* với năng lượng của $\pi_x < \pi_x^*$ (Hình 2.10). Tương tự như vậy đối với hai AO p_y thu được π_y và π_y^* với $\pi_x = \pi_y < \pi_x^* = \pi_y^*$. Từ đó ta viết được các MO theo trật tự năng lượng tăng dần như sau:

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_z < \pi_x = \pi_y < \pi_x^* = \pi_y^* < \sigma_z^* \quad (1)$$

Với bậc thang năng lượng này ta có thể viết được cấu hình electron của các phân tử hai nguyên tử của các nguyên tố cuối chu kì 2 như O, F, Ne.

Đối với các nguyên tố đầu chu kì 2 các MO có bậc thang năng lượng sau:

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_x = \pi_y < \sigma_z < \pi_x^* = \pi_y^* < \sigma_z^* \quad (2)$$

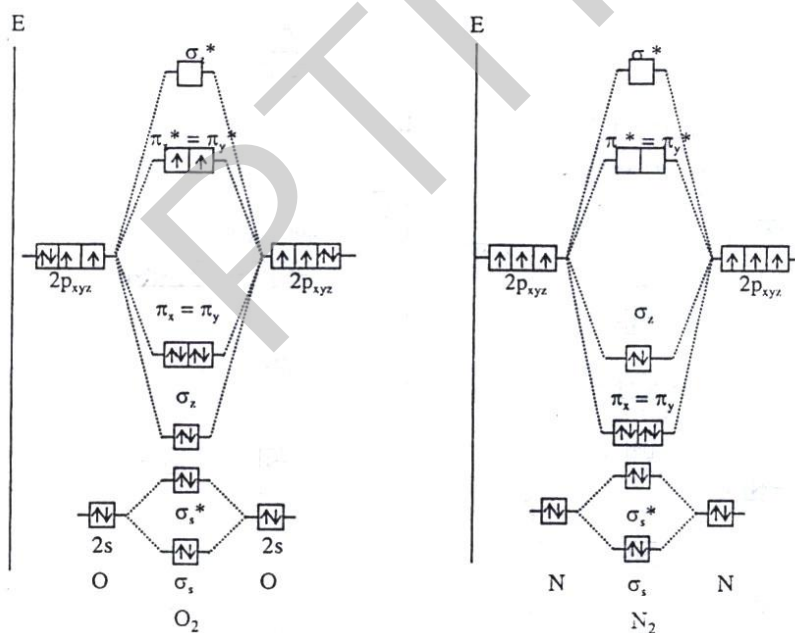
Để viết cấu hình electron của phân tử ta phải tính tổng số electron của phân tử rồi điền vào thang năng lượng tương ứng theo nguyên lý Pauli (mỗi MO tối đa 2e), nguyên lý vững bền (vào các MO có năng lượng từ thấp đến cao) và qui tắc Hund (với các MO có mức năng lượng như nhau thì phân bố sao cho có nhiều e độc thân nhất).

Ví dụ: O_2 (16e) $\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2} \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*1} \pi_y^{*1}$
 N_2 (14e) $\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2} \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_x^2 \pi_y^2 \sigma_z^2$

Lưu ý: Để đơn giản người ta thường chỉ viết từ các MO 2s (chỉ tính số electron lớp ngoài cùng). Khi đó ta có:

O_2 $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*1} \pi_y^{*1}$
 N_2 $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_x^2 \pi_y^2 \sigma_z^2$
 Ne_2 $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*2} \pi_y^{*2} \sigma_z^{*2}$

Các giản đồ năng lượng tương ứng của các phân tử này cho ở hình 2.11



Hình 2.11. Giản đồ năng lượng của phân tử O_2 và N_2

Trong thuyết MO người ta cũng đưa vào khái niệm bậc liên kết (độ bội liên kết) Đ.Độ bội Đ được tính theo công thức:

$$Đ = \frac{n - n^*}{2}$$

n: số e trên các MO liên kết

n*: số e trên các MO phân liên kết.

Tính theo công thức trên độ bội của O₂, N₂, Ne₂ tương ứng bằng 2, 3, 0. Đ của Ne₂ bằng 0 điều đó có nghĩa là không tồn tại phân tử Ne₂.

Dựa vào cấu hình electron người ta cũng biết được từ tính của phân tử. Nếu trong cấu hình electron có e độc thân thì phân tử là thuận từ, ngược lại là nghịch từ.

Bảng 2.2. Cấu hình electron của một số phân tử và phân tử ion.

A ₂	Cấu hình electron	Đ	I (A)	E (Kcal/mol)
H ₂	σ_s^2	1	0,74	104,0
N ₂	$\sigma_s^2 \sigma_s^{2*} \pi_x^2 = \pi_y^2 \sigma_z^2$	3	1,10	225,4
O ₂	$\sigma_s^2 \sigma_s^{2*} \sigma_z^2 \pi_x^2 = \pi_y^2 \pi_x^{1*} = \pi_y^{1*}$	2	1,21	118,2
F ₂	$\sigma_s^2 \sigma_s^{2*} \sigma_z^2 \pi_x^2 = \pi_y^2 \pi_x^{2*} = \pi_y^{2*}$	1	1,42	37,1
O ₂ ⁺	$\sigma_s^2 \sigma_s^{2*} \sigma_z^2 \pi_x^2 = \pi_y^2 \pi_x^{1*} = \pi_y^{0*}$	2,5	1,12	150,5
Ne ₂ ⁺	$\sigma_s^2 \sigma_s^{2*} \sigma_z^2 \pi_x^2 = \pi_y^2 \pi_x^{2*} = \pi_y^{2*} \sigma_z^{1*}$	0,5		

* Cấu hình electron và giản đồ năng lượng của phân tử hay ion dạng AB ($\chi_B > \chi_A$).

Ví dụ: NO, CO, CN ...

Cấu hình electron của các phân tử loại này cũng thuộc dãy (2). Nhưng ở giản đồ năng lượng các AO của nguyên tử B được xếp thấp hơn (hình 2.12a).

Bảng 2.3. Cấu hình electron của phân tử và ion dạng AB

AB	Cấu hình electron	Đ	I (A)	E (Kcal/mol)
CO	$\sigma_s^2 \sigma_s^{2*} \pi_x^2 = \pi_y^2 \sigma_z^2$	3	1,28	255,7
NO	$\sigma_s^2 \sigma_s^{2*} \pi_x^2 = \pi_y^2 \sigma_z^2 \pi_x^{1*} = \pi_y^{0*}$	2,5	1,15	162,2
CN	$\sigma_s^2 \sigma_s^{2*} \pi_x^2 = \pi_y^2 \sigma_z^2$	3	1,14	224,9

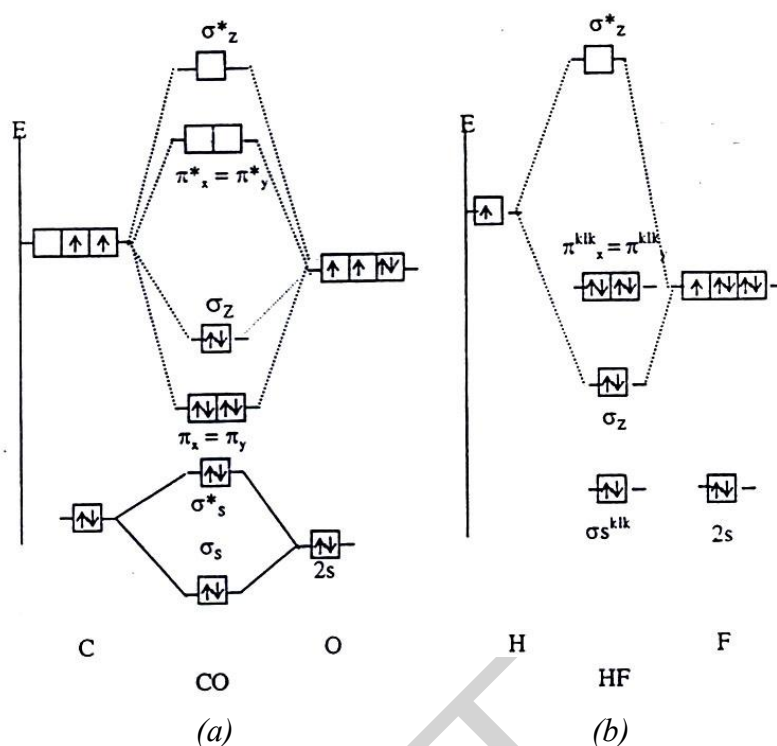
* Cấu hình electron và giản đồ năng lượng của phân tử dạng AB

($\chi_B \gg \chi_A$).

Ví dụ: Phân tử HF



Vì năng lượng của các phân mức 1s của F quá thấp so với năng lượng 1s của H nên trong trường hợp này chỉ xảy ra sự tổ hợp AO 1s của F để tạo ra hai MO : σ và σ^* . AO 2s và các AO p_x, p_y còn lại của F tạo ra các MO không liên kết thường kí hiệu MO^{klk}. Bậc thang năng lượng của các MO như sau: $\sigma_s^{2\text{klk}} \cdot \sigma_z^{2\text{klk}} \cdot \pi_x^{2\text{klk}} = \pi_y^{2\text{klk}} \cdot \sigma_z^{2*}$ tương ứng với giản đồ năng lượng hình (2.12b).



Hình 2.12. Giải đồ năng lượng của phân tử CO (a) và HF (b)

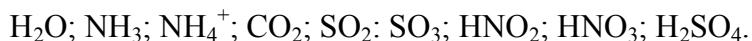
Câu hỏi và bài tập

2.1. Định nghĩa: Năng lượng ion hóa, ái lực electron và độ điện âm của một nguyên tố. Biểu thức tính độ điện âm.

2.2. Những đại lượng đặc trưng của liên kết và mối liên hệ giữa chúng.

2.3. Sự phân loại các liên kết ion, liên kết cộng, liên kết phối trí.

2.4. Theo qui tắc bát tử hãy biểu diễn liên kết trong các phân tử và ion sau đây:



2.5. Điều kiện hình thành liên kết hydro, so sánh năng lượng liên kết năng lượng liên kết ion và liên kết cộng. Nêu những ví dụ cho thấy ảnh hưởng của liên kết hydro đến tính chất vật lý của các chất.

2.6. Thuyết hóa trị liên kết (VB) được đưa ra trên cơ sở nghiên cứu nào ? Hãy nêu những luận điểm cơ bản của thuyết đó.

2.7. 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.

2.8. Lai hóa là gì ? Đặc điểm các đám mây lai hóa sp ; sp^2 ; sp^3 . Cho các ví dụ về những hợp chất có sự lai hóa này.

2.9. Hãy nêu những luận điểm cơ bản của thuyết orbital phân tử (MO) về liên kết. Các MO tìm được dựa vào phương pháp nào ? ý nghĩa gì của các MO ? Thế nào

MO liên kết và MO phản liên kết (so sánh về hình dạng và năng lượng trong không gian).

2.10. Cấu hình electron và giản đồ năng lượng của các phân tử dạng A_2 trong đó A thuộc chu kì 1 (H_2^+ , H_2 , He_2^+ , He_2). Tại sao không tồn tại phân tử He_2 .

2.11. Cấu hình electron và giản đồ năng lượng của các phân tử dạng A_2 , trong đó A thuộc các nguyên tố cuối chu kì 2: O, F, Ne (O_2 , F_2 , O_2^{2-} , ...). Độ bội và từ tính của chúng ?

2.12. Cấu hình electron và giản đồ năng lượng của các phân tử dạng A_2 trong đó A thuộc các nguyên tố đầu chu kì 2 : Li, B, Be, C, N (Li_2 , Be_2 , $N_2...$). Độ bội và từ tính của chúng.

2.13. Cấu hình electron và giản đồ năng lượng của các phân tử và ion dạng AB: CN, CO, NO^+ , HF. Độ bội và từ tính của chúng.

2.14. So sánh độ dài liên kết và độ bền liên kết trong các ion và phân tử: O_2^+ , O_2^- , O_2^{2-} , O_2 .

CHƯƠNG 3 NHIỆT ĐỘNG HỌC HÓA HỌC

Mở đầu

- Nhiệt động học nghiên cứu những qui luật chuyển hóa giữa các dạng năng lượng khác nhau.
- Cơ sở của nhiệt động học là hai nguyên lý rút ra từ kinh nghiệm sống của con người. Các nguyên lý này không thể chứng minh bằng con đường toán học nhưng những hệ quả rút ra từ nó không mâu thuẫn với thực tiễn.
- Nhiệt động học hóa học sử dụng những kết quả nghiên cứu của nhiệt động học vào hóa học để tính toán thăng bằng về năng lượng và rút ra một số đại lượng làm tiêu chuẩn để xét đoán chiều hướng của một quá trình hóa học.

1. MỘT SỐ KHÁI NIỆM VÀ ĐỊNH NGHĨA

1.1. Hệ nhiệt động học

Đối tượng mà ta đang nghiên cứu về mặt nhiệt động học. Ngoài hệ gọi là môi trường.

- Hệ cô lập: không trao đổi vật chất và năng lượng với môi trường.
- Hệ kín: không trao đổi vật chất nhưng có thể trao đổi năng lượng với môi trường.

1.2. Hàm số trạng thái:

Các đại lượng xác định trạng thái của hệ ví dụ nhiệt độ, áp suất, thể tích, nội năng...

Những đại lượng là hàm trạng thái có đặc điểm là biến thiên của nó trong bất kỳ quá trình nào cũng chỉ phụ thuộc vào trạng thái đầu và cuối mà không phụ thuộc vào cách diễn biến của quá trình. Ví dụ biến thiên thể năng của một vật ở hai trạng thái khác nhau chỉ phụ thuộc vào độ cao ở hai trạng thái mà không phụ thuộc con đường đưa vật từ trạng thái này sang trạng thái kia.

1.3. Quá trình nhiệt động

Khi hệ chuyển từ một trạng thái này sang một trạng thái khác ta nói hệ đã thực hiện một quá trình.

- Quá trình đẳng tích: thể tích không đổi.
- Quá trình đẳng áp: áp suất không đổi.
- Quá trình đẳng nhiệt: nhiệt độ không đổi.
- Quá trình đoạn nhiệt: không trao đổi nhiệt với môi trường.

2. NGUYÊN LÝ THỨ NHẤT CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC

2.1. Nội dung và cách phát biểu

Nội dung: tính chất bảo toàn của năng lượng.

Phát biểu:

- Năng lượng không tự sinh ra và không tự mất đi, nó chỉ có thể chuyển hóa từ một dạng này sang một dạng khác. (Định luật bảo toàn và chuyển hóa năng lượng của Lomônôxôp).
- Không thể có động cơ vĩnh cửu loại 1. (Động cơ liên tục sinh công mà không cần tiêu tốn năng lượng hay chỉ cần một lượng ban đầu).
- Tồn tại một hàm trạng thái U gọi là nội năng mà biến thiên của nội năng khi hệ chuyển từ một trạng thái này sang một trạng thái khác (ΔU) bằng tổng đại số năng lượng hệ đã trao đổi với môi trường trong quá trình biến đổi này.
- Năng lượng của một hệ cô lập luôn luôn được bảo toàn.

2.2. Nội năng - Biểu thức của nguyên lí I

Năng lượng của một hệ gồm 3 phần:

- Động năng (nếu hệ đang chuyển động).
- Thế năng (do hệ nằm trong trường trọng lực)
- Nội năng.

Trong nhiệt động học người ta nghiên cứu những hệ không chuyển động và tác dụng của trường hấp dẫn là không đổi vì vậy chỉ chú ý đến nội năng của hệ.

Nội năng - Năng lượng tiềm tàng bên trong một vật hay hệ bao gồm:

- Tổng động năng (chuyển động tịnh tiến, quay, dao động) của các phân tử, nguyên tử, electron, hạt nhân nguyên tử.
- Tổng năng lượng tương tác (thế năng) giữa chúng.

Nội năng (thường kí hiệu bằng chữ U) là một hàm trạng thái vì ứng với mỗi trạng thái có một giá trị của U và biến thiên nội năng (ΔU) không phụ thuộc vào quá trình.

Khi hệ chuyển từ trạng thái 1 có nội năng U_1 sang trạng thái 2 có nội năng U_2 hệ đã trao đổi (cho hoặc nhận) trong quá trình đó lượng nhiệt Q và lượng công A

$$\Delta U = U_1 - U_2 \quad (3.1)$$

Đây là biểu thức nguyên lí I của nhiệt động học.

Lưu ý: Theo qui ước, nếu hệ nhận được năng lượng dưới dạng nhiệt hay công thì Q và A có giá trị dương. Ngược lại nếu hệ sinh năng lượng thì Q và A có giá trị âm.

Ví dụ: Khi nói hệ phản ứng tỏa ra một nhiệt lượng là 100Kcalo có nghĩa là $Q = -100\text{Kcal}$

- Trong biểu thức trên, công A bao gồm 2 loại công:

- Công dẫn nở $A_{d,n} = -P \cdot \Delta V$
- Công có ích A' gồm tất cả các loại công khác mà hệ trao đổi với môi trường như công điện, công hóa học, công cơ học... Khi đó biểu thức nguyên lí I có dạng:

$$\Delta U = Q + A' - P \cdot \Delta V \quad (3.2)$$

Chúng ta hãy xem xét biểu thức nguyên lí I trong một số ví dụ sau đây:

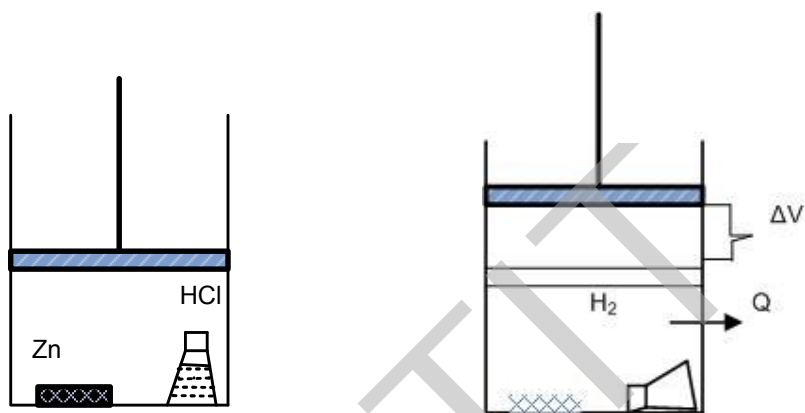
Ví dụ 1: Ta hãy hình dung một thí nghiệm như ở hình 3.1. Ở trạng thái đầu hệ gồm một xilanh có pittong trong đó có một lọ đựng dung dịch HCl và một ít kẽm. Lúc này hệ có nội năng U_1 . Khi nghiêng xilanh để thực hiện phản ứng giữa axit và kẽm, hệ tỏa ra một nhiệt lượng Q và sinh ra một công dẫn nở (công chống áp suất khí quyển P) $A_{dn} = -P.\Delta V$.

Kết thúc thí nghiệm hệ nằm ở trạng thái cuối có nội năng U_2 . Theo nguyên lí I ta có:

$$\Delta U = Q - P.\Delta V$$

Vì $Q < 0$ nên $\Delta U < 0$

Điều này có nghĩa là lượng nhiệt tỏa ra và lượng công mà hệ thực hiện được là do sự giảm nội năng của hệ.



Hình 3.1. Mô hình thí nghiệm minh họa biểu thức nguyên lí thứ nhất của nhiệt động học

Ví dụ 2: Hoạt động của một chiếc pin:

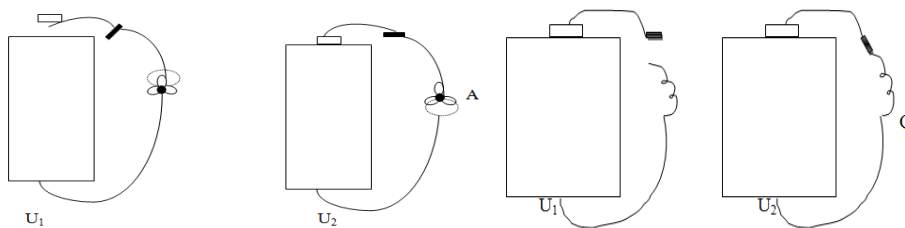
Nếu hai cực của pin được nối với một mô tơ (ví dụ một cái quạt) thì ở trạng thái đầu (khi chưa đóng công tắc) toàn bộ hệ có một nội năng là U_1 chẳng hạn. Sau khi đóng công tắc và cho quạt quay đến khi dừng, hệ đã sinh ra một công A' (công cơ năng) có ích. Đến trạng thái này hệ có một nội năng là U_2 . Như vậy trong quá trình này đã có một biến đổi nội năng $\Delta U = U_2 - U_1$.

Nếu coi nhiệt tỏa ra ở đây là không đáng kể ($Q=0$), hệ không thay đổi thể tích ($A_{dn}=0$) thì biểu thức của nguyên lí thứ nhất trong trường hợp này là:

$$\Delta U = A' \text{ mà } A' < 0 \text{ (vì hệ sinh công)}$$

Khi đó $\Delta U < 0$. Điều này có nghĩa là công điện sinh ra ở đây là do sự giảm nội năng của hệ. Cũng ví dụ này, nếu pin chỉ nối với điện trở tỏa nhiệt. Khi đó $Q < 0$, $A_{dn}=0$, $A'=0$)

$\Delta U = Q \rightarrow \Delta U < 0$. Điều này có nghĩa là nhiệt lượng tỏa ra trên điện trở do sự giảm nội năng của pin.



Hình 3.2. Mô hình thí nghiệm hóa biểu thức nguyên lý thứ nhất của nhiệt động học khi hệ chỉ sinh công hoặc chỉ tỏa nhiệt.

2.3. Enthalpy

Như trên đã thấy trong một quá trình đẳng tích $\Delta V = 0 \rightarrow A_{d.n} = 0$. Nếu hệ không thực hiện công có ích ($A' = 0$) thì $Q_v = \Delta U$

Có nghĩa là nhiệt trao đổi trong một quá trình đẳng tích bằng biến thiên của nội năng.

Trong một quá trình đẳng áp nếu hệ không sinh công có ích ta có:

$$\Delta U = Q - P \cdot \Delta V \text{ hay } Q_p = \Delta U + P \cdot \Delta V$$

$$Q_p = U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1 = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

Kí hiệu $U + PV = H$ ta có: H là enthalpy

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

Như vậy nhiệt trao đổi trong một quá trình đẳng áp bằng biến thiên của một hàm trạng thái mới là. Nội năng và enthalpy có bản chất giống nhau, đều là năng lượng tiềm tàng bên trong một hệ hay vật bất kì.

$$H = U + PV \text{ hay } \Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V \quad (3.3)$$

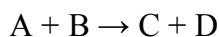
Các phản ứng hóa học thường được thực hiện trong điều kiện áp suất khí quyển không đổi và nếu không có sự tham gia của các chất khí ($\Delta V = 0$) thì

$$\Delta H = \Delta U \text{ hay } H = U$$

3. NHIỆT HÓA HỌC

3.1. Hiệu ứng nhiệt của phản ứng (nhiệt phản ứng)

Trong một phản ứng hóa học ví dụ:



Thường năng lượng toàn phần (nội năng hay enthalpy của các chất tham gia phản ứng) khác với năng lượng toàn phần của các chất sản phẩm phản ứng. Kết quả là sau phản ứng có một phần nội năng hay enthalpy bị biến đổi. Phần này được chuyển thành nhiệt.

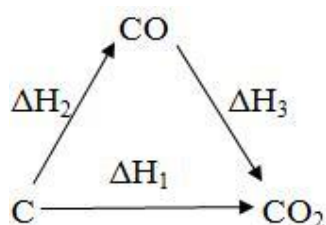
Lượng nhiệt tỏa ra hay hấp thụ vào trong một phản ứng hóa học được gọi là hiệu ứng nhiệt của phản ứng. Hiệu ứng nhiệt của phản ứng thường được kí hiệu bằng biến thiên của enthalpy ΔH (phản ứng hóa học thường thực hiện ở áp suất không đổi và không sinh công có ích).

Phương trình phản ứng hóa học có ghi rõ trạng thái của các chất và hiệu ứng nhiệt được gọi là phương trình nhiệt hóa học.



3.2. Định luật Hess

Hiệu ứng nhiệt của một 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 với phản ứng:

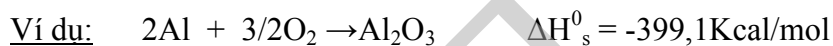
Bảng thực nghiệm người ta xác định được:

$$\Delta H_1 = -94,1; \Delta H_2 = -26,4; \Delta H_3 = -67,6 \text{Kcal}$$

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

3.3. Tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng dựa vào nhiệt sinh

Nhiệt sinh của một chất là nhiệt của phản ứng tạo ra 1mol chất đó từ các đơn chất ở trạng thái bền vững.



Lưu ý: - Nhiệt sinh xác định ở điều kiện 1 atm và nhiệt độ xác định được gọi là nhiệt sinh tiêu chuẩn và kí hiệu là ΔH_s^0 (thường khảo sát ở 298⁰K)

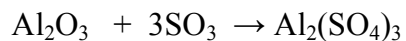
- Nhiệt sinh của các đơn chất bền bằng 0

Bảng 3.1. Nhiệt sinh tiêu chuẩn, entropy tuyệt đối và biến thiên năng lượng tự do sinh tiêu chuẩn của một số hợp chất

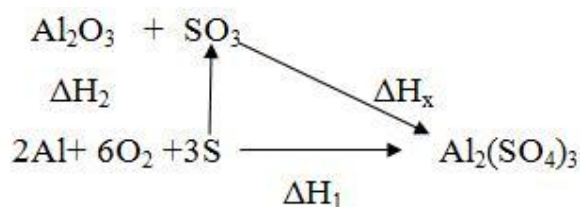
hợp chất	công thức	trạng thái	ΔH_s^0 (Kcal/mol)	S^0 (cal/mol.k)	ΔG_s^0 (Kcal/mol)
Hydro	H ₂	k	0	31,2	0
Oxy	O ₂	k	0	49,0	0
Nitơ	N ₂	k	0	45,8	0
Clo	Cl ₂	k	0	53,3	0
Carbon	C	r	0	1,4	0
Natri	Na	r	0	12,2	0
nước	H ₂ O	h	-57,8	45,1	54,69
Nước	H ₂ O	l	-68,3	16,7	-56,74
carbon oxyd	CO	k	-26,4	47,3	-32,84
cacbon dioxyd	CO ₂	k	-94,1	51,1	-94,33

Ammoniac	NH ₃	k	-11,0	45,8	-3,91
Ammoniac	NH ₃	dd	-19,3		
hydroclorid	HCl	k	-22,1	44,7	-22,79
hydrobromid	HBr	k	-8,67	47,48	-12,73
Hydroiodid	HI	k	+6,3	49,4	+0,31
natri clorid	NaCl	r	-98,6	17,32	-91,87
natri hydroxyd	NaOH	r	-102,3	125,12	-90,19
anhydrid sulfuro	SO ₂	k	-71,0	59,3	-71,86
anhydrid sulfuric	SO ₃	k	-94,5	61,4	-88,61
Methan	CH ₄	k	-17,9	44,5	-12,15
Ethan	C ₂ H ₆	k	-20,4	54,8	-7,86
Ethylene	C ₂ H ₄	k	+12,5	52,5	+16,3
Acetylene	C ₂ H ₂	k	+54,2	48,0	+50,05
Benzene	C ₆ H ₆	l	+11,7	64,4	+41,34
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	l	-66,4	38,4	-41,81
acetaldehyd	CH ₃ CHO	l	-39,8	63,56	-32
Aceton	CH ₃ COCH ₃	l	-59,3	47,55	-36,73
a. acetic	CH ₃ COOH	l	-115,7	38,2	-93,18
L alanin	C ₃ H ₇ NO ₂	r	-134,6	30,91	-88,56
Glycin	C ₂ H ₅ NO ₂	r	-128,5	24,76	-90,36
a. glutamic	C ₅ H ₉ NO ₄	r	-241,2		
a. aspartic	C ₄ H ₇ NO ₄	r	-233,3		
Ure	NH ₂ CONH ₂	r	-76,3	25	
Ure	NH ₂ CONH ₂	dd	-79,6		-48,72
Sacarose	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	r	-531,5	86,19	-369,45
Glycerin	C ₃ H ₈ O ₃	l	-160,45	48,95	-114,71

Ví dụ: Xác định hiệu ứng nhiệt ΔH_x của phản ứng:



Biết ΔH_s^0 -399,1 -94,5 -821,0 Kcal/mol



Theo định luật Hess ta có:

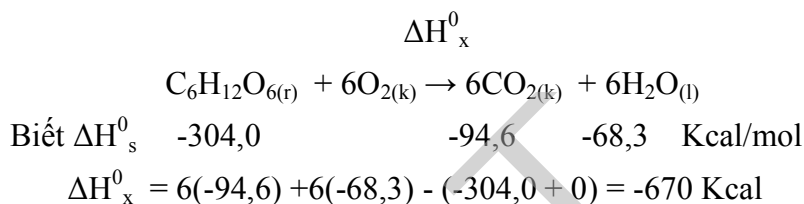
$$\Delta H_x = \Delta H_1 - \Delta H_2$$

$$\Delta H_x = \sum \Delta H^0_{\text{s(sp)}} - \sum \Delta H^0_{\text{s(tg)}}$$

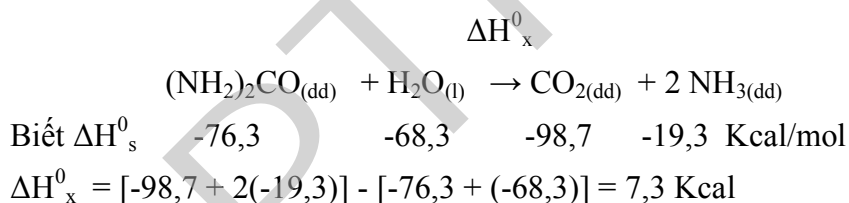
$$\Delta H_x = -821 - [3(-94,5) - 399,1] = 138,5 \text{ Kcal}$$

Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng bằng tổng nhiệt sinh của các chất sản phẩm trừ đi tổng nhiệt sinh của các chất tham gia phản ứng.

Ví dụ 1: Tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng oxy - hóa glucose ở điều kiện chuẩn.

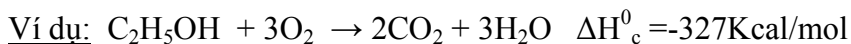


Ví dụ 2: Tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng thủy phân ure thành CO_2 và NH_3 (phản ứng này thực tế không xảy ra nếu thiếu urease)



3.4. Xác định hiệu ứng nhiệt của phản ứng dựa vào nhiệt cháy

Nhiệt cháy của một chất là nhiệt của phản ứng đốt cháy 1mol chất đó để tạo ra các oxyd cao nhất.

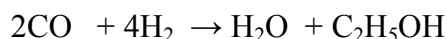


Lưu ý:

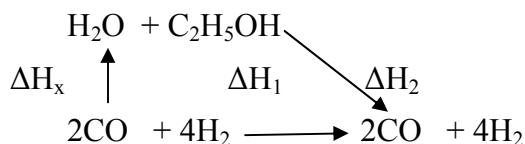
- Nhiệt cháy xác định ở điều kiện tiêu chuẩn được gọi là nhiệt cháy tiêu chuẩn và được kí hiệu là ΔH^0_{c}
- Nhiệt cháy của các oxyd cao nhất bằng 0
- Nhiệt cháy của các nguyên tố chính là nhiệt sinh của các oxyd cao nhất của chúng.

Bảng 3.2 là giá trị nhiệt cháy tiêu chuẩn của một số hợp chất. Dựa vào bảng nhiệt cháy ta có thể tính được hiệu ứng nhiệt của một phản ứng.

Ví dụ: Xác định hiệu ứng nhiệt ΔH_x của phản ứng:



Biết: ΔH_c^0 -67,6 -68,3 -326,7 Kcal/mol



Theo định luật Hess ta có:

$$\Delta H_x = \Delta H_1 - \Delta H_2$$

$$\Delta H_x = \sum \Delta H_c^0(\text{tg}) - \sum \Delta H_c^0(\text{sp})$$

$$\Delta H_x = [2(-67,7) + 4(-68,3)] - (-326,7) = -81,8 \text{ Kcal}$$

Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng bằng tổng nhiệt cháy của các chất tham gia trừ đi tổng nhiệt cháy của các chất sản phẩm phản ứng.

Bảng 3.2. Nhiệt cháy tiêu chuẩn của một số chất

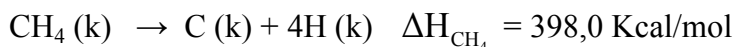
hợp chất	trạng thái	ΔH_c^0 (Kcal/mol)	hợp chất	trạng thái	ΔH_c^0 (Kcal/mol)
Hydro	k	-68,3	phenol	l	-372,0
Methan	k	-212,8	aceton	l	-430,9
Ethan	k	-372,8	a. acetic	l	-208,3
Ethylene	k	-337,2	a. benzoic	r	-771,8
Acetylene	k	-310,6	ethyl acetat	l	-538,0
Benzene	l	-783,4	anilin	l	-811,9
Naphthalene	r	-123,0	toulen	l	-934,5
Chloroform	l	-89,2	methanol	l	-173,7
CCl4	l	-37,3	ethanol	l	-326,7

3.5. Những tính toán dựa vào nhiệt nguyên tử hóa và năng lượng liên kết

Nhiệt nguyên tử hóa của một chất là nhiệt lượng cần thiết để phân hủy 1 mol chất ở thể khí thành các nguyên tử ở thể khí.

Nhiệt nguyên tử hóa được kí hiệu bằng ΔH

Ví dụ:



Năng lượng của một liên kết là năng lượng cần thiết để phá vỡ 1mol liên kết thành các nguyên tử ở thể khí.

Bảng 3.3. Năng lượng liên kết trung bình của một số liên kết

liên kết	phân tử	E(Kcal/mol)	liên kết	phân tử	E (Kcal/mol)
----------	---------	-------------	----------	---------	--------------

H-H	H ₂	104,2	O-H	H ₂ O	110,0
C-H	CH ₄	99,0	O-H	ROH	104,7
C-C	C ₂ H ₆	78,0	N-H	NH ₃	93,4
C=C	C ₂ H ₄	140,0	N-N		38,0
C≡C	C ₂ H ₂	193,0	N≡N	N ₂	225,4
C-C	C ₆ H ₆	120,0	S-H	H ₂ S	82,0
C-O	C ₂ H ₅ OH	75,0	S=O		92,0
C=O	ceton	156,0	Cl-Cl	Cl ₂	58,0
C=O	aldehyd	150,0	H-Cl	HCl	103,2
C=O	CO ₂	168,0	C-Cl	R-Cl	75,8
C≡N	HCN	207,9	C-N	RNH ₂	65,9
O-O	H ₂ O ₂	33,0	O=O	O ₂	117,0

Năng lượng liên kết được kí hiệu bằng E.

Ví dụ: E_{H-H} là năng lượng liên kết giữa hai nguyên tử hydro trong phân tử H₂. Năng lượng này cũng chính bằng nhiệt nguyên tử hóa của H₂.

$$\Delta H_{H_2} = E_{H-H}$$

Đối với phân tử CH₄ thì $\Delta H_{C_2H_4} = 4E_{C-H}$ vì trong phân tử này có 4 liên kết C-H.

Một cách tương tự $\Delta H_{C_2H_4} = 4E_{C-H} + E_{C=C}$

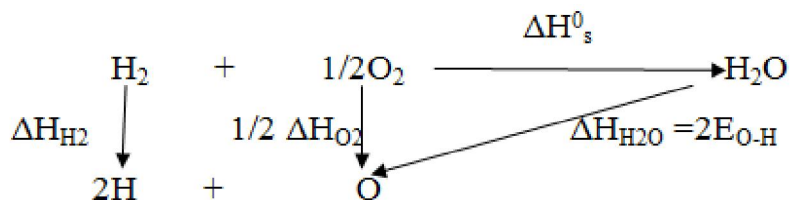
Ví dụ 1:

Tính năng lượng liên kết O-H trong phân tử H₂O biết:

$$\Delta H^0_s(H_2O) = -57,8 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H^0_s(H_2) = 104,2 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H^0_s(O_2) = 117,0 \text{ Kcal/mol}$$



Theo định luật Hess ta có:

$$2E_{O-H} = \Delta H(H_2) + 1/2 \Delta H(O_2) - \Delta H^0_s$$

$$E_{O-H} = 1/2(104,2 + 58,5 - 57,8) = 110 \text{ Kcal/mol}$$

Ví dụ 2:

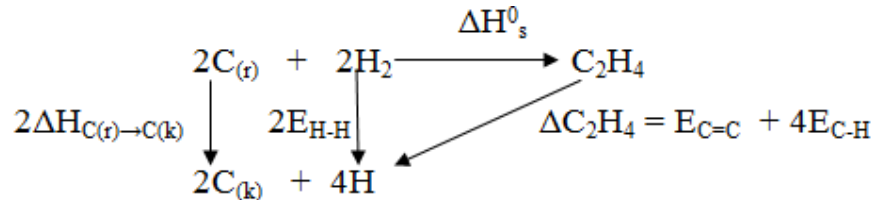
Tính năng lượng liên kết C=C trong phân tử C₂H₄ biết:

$$\Delta H^0_s(\text{C}_2\text{H}_4) = 12,5 \text{ Kcal/mol}$$

$$E_{\text{H-H}} = 104,2 \text{ Kcal/mol}$$

$$E_{\text{C-H}} = 99,0 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H_{\text{C(r)} \rightarrow \text{C(k)}} = 171,5 \text{ Kcal/mol}$$



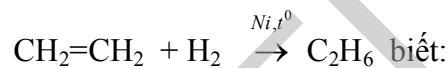
Theo định luật Hess ta có:

$$E_{\text{C=C}} = 2 \Delta H_{\text{C(r)} \rightarrow \text{C(k)}} + 2E_{\text{H-H}} - \Delta H^0_s - 4E_{\text{C-H}}$$

$$E_{\text{C=C}} = 2.171,5 + 2.104,2 - 12,5 - 4.99,0 = 142,5 \text{ Kcal/mol}$$

Ví dụ 3:

Tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng hydro hóa ethylen:

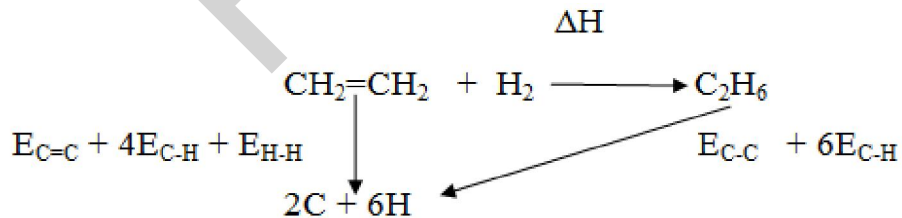


$$E_{\text{C=C}} = 142,5 \text{ Kcal/mol}$$

$$E_{\text{C-H}} = 99,0 \text{ Kcal/mol}$$

$$E_{\text{H-H}} = 104,2 \text{ Kcal/mol}$$

$$E_{\text{C-C}} = 78,0 \text{ Kcal/mol}$$



Theo định luật Hess ta có:

$$\Delta H = E_{\text{C=C}} + E_{\text{H-H}} - 2E_{\text{C-H}} - E_{\text{C-C}}$$

Hiệu ứng nhiệt của một phản ứng bằng tổng năng lượng liên kết trong các chất tham gia trừ đi tổng năng lượng liên kết trong các chất sản phẩm phản ứng.

4. NGUYÊN LÝ THỨ II CỦA NHIỆT ĐỘNG HỌC

4.1. Nội dung và các cách phát biểu

Nội dung:

Nguyên lý thứ II đề cập đến một đặc tính khác của năng lượng. Đó là trong khi các dạng năng lượng khác có thể biến hoàn toàn thành nhiệt thì nhiệt lại chỉ có thể biến một phần thành các dạng năng lượng khác,.

Nghiên cứu nguyên lý thứ II cho phép rút ra một số hàm số trạng thái làm tiêu chuẩn để xét đoán một phản ứng nhất định có thể tự xảy ra không.

Phát biểu:

- Nhiệt không thể tự truyền từ một vật lạnh sang một vật nóng hơn. Clausius 1850.
- Không thể có động cơ vĩnh cửu loại 2 là động cơ biến hoàn toàn nhiệt nhận được thành công (cũng có nghĩa động cơ làm việc mà không chịu một sự mất mát nhiệt nào)
- Tồn tại một hàm số trạng thái gọi là entropy kí hiệu là S mà biến thiên của nó trong một quá trình thuận nghịch ΔS bằng tỉ số giữa nhiệt lượng trao đổi trong quá trình đó và nhiệt độ tại đó xảy ra sự trao đổi nhiệt. Nghĩa là:

$$\Delta S = \frac{Q_{in}}{T} \quad (3.4)$$

Đối với quá trình không thuận nghịch:

$$\Delta S > \frac{Q_{km}}{T} \quad (3.5)$$

Ta hãy xem xét sơ đồ một máy nhiệt

Hiệu suất của máy:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (3.6)$$

Từ đó có thể đi đến kết luận:

- Hiệu suất của một máy nhiệt không bao giờ đạt được 100% vì T_2 không khi nào đạt được giá trị 0^0 tuyệt đối. Điều này cũng có nghĩa không thể nào biến hoàn toàn nhiệt nhận được thành công (không có mất mát nhiệt năng).

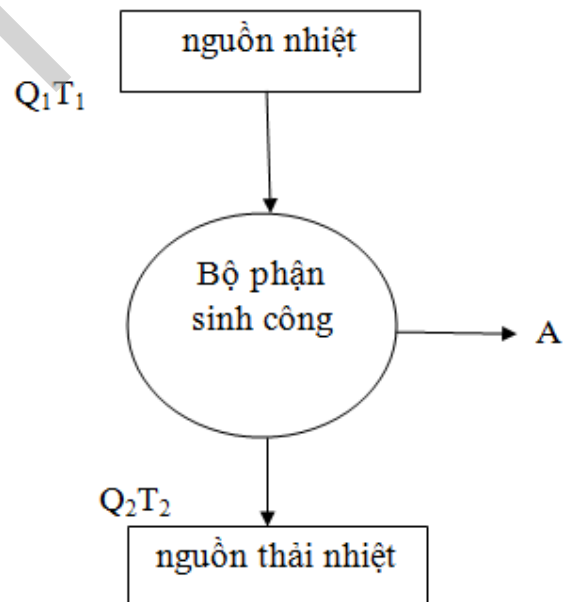
Vì vậy biểu thức (3.6) được gọi là biểu thức của nguyên lý II.

4.2. Khái niệm về entropy

• Quá trình tự diễn biến

Các quá trình tự diễn biến là quá trình tự nó có khả năng xảy ra mà không cần tác động từ bên ngoài.

Ví dụ:



Nhóm quá trình A

- Nước chảy từ chỗ cao đến chỗ thấp.
- Khí chuyển từ nơi có áp suất cao đến nơi có áp suất thấp.
- Nhiệt truyền từ vật nóng sang vật lạnh.

Trong nhóm này hệ mất dần khả năng sinh công (giảm năng lượng) và chuyển dần đến trạng thái cân bằng.

Nhóm quá trình B:

- Cục nước đá tự chảy thành nước.
- Sự khuếch tán vào nhau của hai khí khác nhau.
- Nhiều phản ứng phân hủy chất cũng tự xảy ra ví dụ: $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{NO}_2$

Trong nhóm này hệ chuyển từ trạng thái sắp xếp có trật tự sang trạng thái kém trật tự hơn.

Tất cả các quá trình tự diễn biến nói trên đều không thể tự xảy ra theo chiều ngược lại, chúng là những quá trình bất thuận nghịch.

- Entropy

Trong các ví dụ ở nhóm A dễ dàng tìm thấy tiêu chuẩn để quá trình tự diễn biến. Đó là sự chênh lệch về độ cao (Δh), về áp suất (ΔP) và về nhiệt độ (ΔT). Vậy ở nhóm B tiêu chuẩn tự diễn biến là gì? Tiêu chuẩn nào có thể áp dụng cho các quá trình tự diễn biến? Đó là biến thiên của một đại lượng mới S gọi là entropy và kí hiệu là (ΔS).

Về ý nghĩa vật lí, entropy là thước đo mức độ hỗn độn của vật chất: ứng với trạng thái có trật tự (ít hỗn độn) S có giá trị nhỏ, hệ ở trạng thái càng hỗn độn S có giá trị càng lớn.

Trong nhiệt động học thống kê người ta liên hệ mức độ hỗn độn của hệ với một đại lượng gọi là xác suất nhiệt động W .

Theo Boltzman, entropi có quan hệ với W qua hệ thức:

$$S = k \ln W$$

Trong đó: k là hằng số Boltzmann

W là xác suất nhiệt động của hệ, biểu thị số trạng thái vi mô ứng với một trạng thái vĩ mô của hệ.

Ví dụ: Trạng thái vĩ mô của một khối khí được đặc trưng bằng các thông số vĩ mô như P , V , T , n .

Trạng thái vi mô của nó đặc trưng bằng các thông số vi mô của từng tiểu phân như động năng, vận tốc của phân tử.

Theo giả thiết của Planck, chỉ ở nhiệt độ (0K) thì số trạng thái vi mô mới bằng 1 ($W=1$) và $S=0$.

Vì vậy vật chất càng hỗn độn thì số trạng thái vi mô (W) càng lớn, entropy càng lớn.

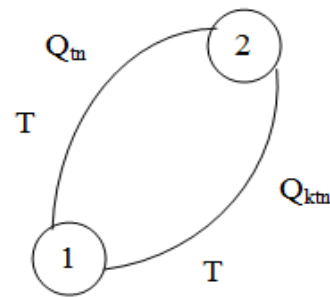
Quá trình tự diễn biến có xu hướng đưa hệ từ trạng thái có trật tự sang trạng thái mất trật tự cũng có nghĩa là theo chiều tăng entropy ($\Delta S > 0$).

Đối với những quá trình có liên quan đến nhiệt

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T} \quad (3.7)$$

Q là nhiệt lượng mà hệ đã trao đổi trong quá trình hệ chuyển từ trạng thái 1 sang trạng thái 2 còn T là nhiệt độ tại đó xảy ra sự trao đổi nhiệt.

Dấu = đối với quá trình thuận nghịch, dấu > đối với quá trình bất thuận nghịch



Ví dụ: Tính biến thiên entropy của 1 mol nước đã nóng chảy chậm chạp (coi là thuận nghịch) ở $0^\circ\text{C} = 273\text{K}$, biết nhiệt nóng chảy của nước đá là $1436,3 \text{ cal/mol}$.

$$\Delta S = \frac{Q_m}{T} = \frac{+1436,3}{273} = +5,26 \text{ cal/mol.K}$$

Từ biểu thức (3.7) có thể rút ra kết luận:

Trong một hệ cô lập ($Q=0$) thì một quá trình tự diễn biến (bất thuận nghịch) kèm theo sự tăng entropy của hệ $\Delta S > 0$, một quá trình thuận nghịch hay cân bằng có $\Delta S = 0$.

Nói một cách khác trong một hệ cô lập nếu biến thiên entropy của một quá trình có giá trị dương thì quá trình đó có thể tự diễn biến, nếu bằng 0 thì hệ nằm ở trạng thái cân bằng. Như vậy biến thiên entropy là một tiêu chuẩn để xét đoán một quá trình có tự xảy ra không trong hệ cô lập.

4.3. Năng lượng tự do và tiêu chuẩn tự diễn biến của một quá trình

Từ hai nhóm quá trình tự diễn biến nói trên ta thấy có hai khuynh hướng:

- Hệ giải phóng năng lượng ($\Delta H < 0$) và đạt tới trạng thái bền vững hơn.
- Hệ từ trạng thái có trật tự chuyển đến trạng thái vô trật tự ($\Delta S > 0$).

Như vậy cả hai yếu tố enthalpy và entropy quyết định khuynh hướng tự diễn biến của một quá trình nhất định. Để xét đoán một quá trình có thể tự xảy ra hay không cần phải đánh giá đồng thời hai yếu tố trên.

Nếu một quá trình nào đó có $\Delta H < 0$ và $\Delta S > 0$ thì chắc chắn là một quá trình tự diễn biến. Tuy nhiên điều gì sẽ xảy ra nếu một quá trình không đồng thời thỏa mãn hai tiêu chuẩn trên và khi đó thì tiêu chuẩn nào cho phép đánh giá chiều hướng tự diễn biến.

Giải pháp này được thực hiện khi sử dụng một hàm trạng thái mới bao gồm cả hai yếu tố nói trên. Đó là thế đẳng áp đẳng nhiệt hay năng lượng tự do, kí hiệu G.

$$G = H - TS$$

Biến thiên năng lượng tự do khi hệ chuyển từ một trạng thái này sang một trạng thái khác được xác định bằng biểu thức:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Như vậy ΔG là năng lượng liên quan với biến thiên năng lượng toàn phần của hệ ΔH trừ đi năng lượng làm tăng độ hỗn loạn của hệ $Q = T\Delta S$. Nói một cách khác đó là năng lượng được giải phóng bởi hệ và có thể thực hiện công có ích.

Một hệ bất kì luôn luôn có xu hướng giảm năng lượng và sinh công nên một quá trình sẽ tự diễn biến khi $\Delta G < 0$. Khi $\Delta G = 0$ hệ đạt đến trạng thái cân bằng.

Từ biểu thức nguyên lí I: $\Delta U = Q + A' - P\Delta V$

Khi $\Delta G > 0 \rightarrow$ hệ không tự xảy ra theo chiều thuận

Từ nguyên lí II ta có: $Q = T\Delta S$

$$\begin{aligned} \text{Từ đó: } A' &= \Delta U + P\Delta V - T\Delta S \\ &= U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1 - TS_2 - TS_1 \\ &= (U_2 + PV_2 - TS_2) - (U_1 + PV_1 - TS_1) \\ &= (H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1) \end{aligned}$$

Nếu thay $H - TS = G$ ta có:

$$A' = G_2 - G_1 = \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Trong đó G là entanpi tự do.

Từ biểu thức $G = H - TS$ ta thấy năng lượng tự do là một phần năng lượng toàn phần của hệ, phần đó trong biến đổi có thể sinh công có ích ($A' = \Delta G$), phần còn lại ($T\Delta S = Q$) không thể sinh công, tồn tại dưới dạng nhiệt, làm tăng độ hỗn loạn của hệ.

Như vậy để xem xét một quá trình có thể tự xảy ra không ta phải xác định ΔG

Bảng 3.4. Tác động của các yếu tố enthalpy và entropy lên chiều hướng diễn biến của một phản ứng

	ΔH	ΔS	ΔG	Kết luận	Ví dụ
1	-	+	-	Tự xảy ra	$2O_3 \rightarrow 3O_2$
2	+	-	+	Không tự xảy ra	$3O_2 \neq 2O_3$
3	-	-	- ở t^0 thấp	Tự xảy ra ở t^0 thấp	$O_2 + 2H_2 \rightarrow 2H_2O$
4	+	+	- ở t^0 cao	Tự xảy ra ở t^0 cao	$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$
5	-	0	-	Tự xảy ra	$Zn + Cu^{2+} \rightarrow$
6	+	0	+	Không tự xảy ra	$Cu + Zn^{2+} \neq$
7	0	+	-	Tự xảy ra	Khuyếch tán 2 khí vào nhau

8	0	-	+	Không tự xảy ra	Tách riêng hỗn hợp 2 khí
---	---	---	---	-----------------	--------------------------

4.4. Các phương pháp tính biến thiên năng lượng tự do của phản ứng

- Tính theo biến thiên enthalpy và entropy**

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

Kí hiệu ⁰ để chỉ các giá trị lấy ở điều kiện tiêu chuẩn (T=298 K, P=1 atm)

ΔH^0 bằng hiệu ứng nhiệt của phản ứng ở điều kiện tiêu chuẩn, có thể tính được dựa vào nhiệt sinh hay nhiệt cháy của các chất (bảng 3.1 và 3.2).

ΔS^0 là biến thiên entropy của phản ứng, có thể tính được qua các giá trị entropy chuẩn của các chất S^0 (bảng 3.1). Vì S là hàm trạng thái nên:

$$\Delta S^0_{p/u} = \sum S^0_{SP} - \sum S^0_{TG}$$

Ví dụ 1: Cho phản ứng $\text{CaCO}_{3(r)} \rightleftharpoons \text{CaO}_{(r)} + \text{CO}_{2(k)}$

Biết ΔH^0_s (Kcal/mol) -288,5 -151,9 -94,0

S^0 (cal/mol K) 22,2 9,5 51,1

Hãy - 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: $\Delta G^0_{p/u} = \Delta H^0_{p/u} - T\Delta S^0_{p/u}$

$$\Delta H^0_{p/u} = -151,9 - 94,0 + 288,5 = 42,6 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta S^0_{p/u} = 51,1 + 9,5 - 22,2 = 38,4 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G^0_{p/u} = 42,6 \cdot 10^3 - 298 \cdot 38,4 = 33.156,8 \text{ cal/mol} > 0$$

Vậy phản ứng thuận có $\Delta G^0 > 0$, tức là phản ứng phân hủy CaCO_3 không xảy ra ở điều kiện chuẩn.

Phản ứng này chỉ xảy ra ở nhiệt độ T khi :

$$\Delta G^T_{p/u} = \Delta H^T_{p/u} - T\Delta S^T_{p/u} < 0$$

Tức là khi $T\Delta S^T_{p/u} > \Delta H^T_{p/u}$

$$T > \frac{\Delta H^T}{\Delta S^T}$$

Nếu bỏ qua ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu ứng nhiệt và biến thiên entropy của phản ứng tức là coi $\Delta H^0_{p/u} \approx \Delta S^T_{p/u}$ ta có:

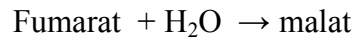
$$T > \frac{42,6 \cdot 10^3}{38,4} = 1109,4^\circ \text{K} \approx 836^\circ \text{C}$$

- Tính theo biến thiên năng lượng tự do sinh của các chất ΔG^0_s**

Hiện nay người ta đã tính được năng lượng tự do sinh của nhiều chất. Từ các số liệu này có thể tính biến thiên năng lượng tự do của phản ứng tương tự như tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng khi biết ΔH^0_s của các chất trong phản ứng.

$$\Delta G^0_{p/ur} = \Sigma \Delta G^0_{S(\text{sản phẩm})} - \Sigma \Delta G^0_{S(\text{tham gia})}$$

Ví dụ: Tính biến thiên năng lượng tự do chuẩn (ΔG^0) của phản ứng:



Biết ΔG^0_s 144,4 56,7 202,0 Kcal/mol

Giải: $\Delta G^0_{p/ur} = 202,0 - (144,4 + 56,7) = -0,88 \text{ Kcal/mol}$

- **Tính theo thế oxy-hóa khử tiêu chuẩn**

Biến thiên năng lượng tự do chuẩn của một phản ứng oxy hóa khử liên quan với suất điện động tiêu chuẩn E^0 của nguyên tố Ganvanic trong đó xảy ra phản ứng đó bằng biểu thức:

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (\text{xem phần điện hóa học})$$

Trong đó n: *Số electron trao đổi trong phản ứng*

$$E^0: \text{Suất điện động tiêu chuẩn} = \varepsilon^0(+) - \varepsilon^0(-)$$

$$F: \text{Số Faraday bằng } 23.061 \text{ calo/đlg}$$

- **Tính theo hằng số cân bằng của phản ứng**

Biến thiên năng lượng tự do tiêu chuẩn của một phản ứng liên quan với hằng số cân bằng K của nó qua biểu thức:

$$\Delta G^0 = -2,303 RT \lg K$$

Trong đó T: *Nhiệt độ tiêu chuẩn*

R: *Hằng số khí lý tưởng bằng 1,987 calo/mol.k*

4.5. Sự phụ thuộc của biến thiên năng lượng tự do và nồng độ

Các giá trị ΔG^0 tương ứng với nồng độ chuẩn là 1M. Biến thiên năng lượng tự do trong điều kiện khác với nồng độ chuẩn được tính bằng biểu thức:

Nếu có phản ứng: $A + B \rightarrow C + D$ thì

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

ở điều kiện cân bằng ta có $\Delta G = 0$. Từ đó

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{[C]'}{[A]'} \frac{[D]'}{[B]'} = -RT \ln K_c$$

Thay giá trị của ΔG^0 vào biểu thức ta được:

$$\Delta G = -RT \ln K_c + RT \ln \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

Từ biểu thức này, khi đã xác định được ΔG^0 ta có thể tính biến thiên ΔG của một phản ứng ở những nồng độ bất kì.

Câu hỏi và bài tập

3.1. Thế nào là nội năng của một hệ? Nội năng phụ thuộc vào những yếu tố nào?

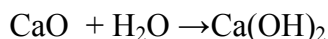
3.2. Nội dung và biểu thức của nguyên lý thứ nhất của nhiệt động học.

3.3. 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.

3.4. Định nghĩa nhiệt sinh, nhiệt cháy của một chất. Công thức tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng dựa vào nhiệt sinh, nhiệt cháy.

3.5. Định nghĩa nhiệt nguyên tử hóa của một chất. Năng lượng liên kết là gì? Chúng có quan hệ với nhau như thế nào?

3.6. Tính ΔH_s^0 của Ca(OH)_2 biết hiệu ứng nhiệt của phản ứng:



$$\Delta H = -15,26 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H_s^0 \text{ của CaO và H}_2\text{O tương ứng là : } -151,8 \text{ và } -68,3 \text{ Kcal/mol.}$$

3.7. Khi đốt cháy 1 mol glucose thấy thoát ra 673 Kcal. Tính ΔH_s^0 của glucose biết ΔH_s^0 của CO_2 và H_2O tương ứng là : -94,1 và -68,3 Kcal/mol.

3.8. Tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng: $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_6$ biết năng lượng liên kết

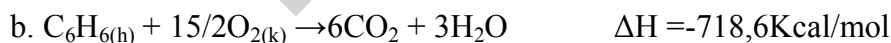
$$E_{\text{H-H}} = 104; E_{\text{C=C}} = 147; E_{\text{C-C}} = 83; E_{\text{C-H}} = 98,8 \text{ Kcal/mol.}$$

3.9. Nội dung và cách phát biểu nguyên lý thứ hai của nhiệt động học. Entropy là gì? Ý nghĩa của Entropy.

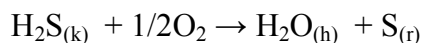
3.10. Năng lượng tự do là gì? Dựa vào nó khi nào một phản ứng tự diễn biến?

3.11. Tác động của các yếu tố enthalpy và entropy lên chiều hướng diễn biến của một phản ứng.

3.12. Các phản ứng sau đây có xảy ra ở điều kiện chuẩn và 298K không?



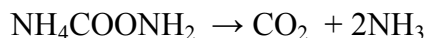
3.13. Phản ứng sau đây xảy ra theo chiều nào ở điều kiện tiêu chuẩn:



Biết ΔH_s^0	-4,8	-57,8	Kcal/mol
---------------------	------	-------	----------

S_{298}^0	49,1	49,0	45,1	7,6	cal/mol.K
-------------	------	------	------	-----	-----------

3.14. Cho phản ứng:



Biết $\Delta H_s^{300\text{K}}$	-154,4	-94,1	-11,0	Kcal/mol
---------------------------------	--------	-------	-------	----------

$\Delta G_s^{300\text{K}}$	-109,6	-94,4	-3,98	Kcal/mol
----------------------------	--------	-------	-------	----------

Hỏi: ở điều kiện này (300⁰K) phản ứng xảy ra theo chiều nào?

ở nhiệt độ nào thì phản ứng diễn ra theo chiều ngược lại? Giả sử ΔH ΔS phản ứng thay đổi theo T^0 không đáng kể

3.15. Cho phản ứng:

	C_2H_4	$+ H_2O_{(h)}$	$\rightarrow C_2H_5OH_{(h)}$	
Biết ΔG_s^0	16,3	-54,6	-40,3	Kcal/mol
S^0_{298}	52,5	45,1	54,5	cal/mol.K

Hỏi: ở 25^0C phản ứng diễn ra theo chiều nào? Phản ứng tỏa nhiệt hay thu nhiệt.

PTIT

CHƯƠNG 4 ĐỘNG HÓA HỌC

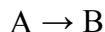
Mở đầu

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

Xét 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.

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

Tốc độ tức thời được tính bằng đạo hàm bậc nhất của nồng độ theo thời gian

$$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{d[B]}{dt}$$

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

Với phản ứng: $aA + bB \rightarrow pP$

Tốc độ tức thời được tính theo biểu thức:

$$v = -\frac{d[A]}{adt} = -\frac{d[B]}{bdt} = \frac{d[P]}{pdt}$$

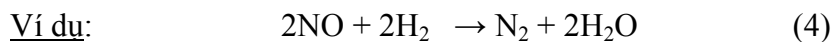
1.2. Phản ứng đơn giản và phản ứng phức tạp

Phản ứng đơn giản là phản ứng chỉ diễn ra qua một giai đoạn (một tương tác)

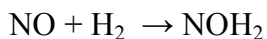


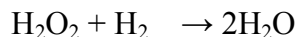
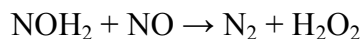
Mỗi phản ứng trên được gọi là một phản ứng cơ sở

Phản ứng phức tạp là phản ứng diễn ra qua một số giai đoạn (gồm nhiều phản ứng cơ sở).



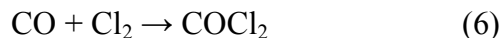
Phản ứng này diễn ra qua một số giai đoạn sau đây:





Những phản ứng có hệ số trong phương trình lớn thường là những phản ứng phức tạp vì xác suất để nhiều phân tử đồng thời va chạm vào nhau là rất nhỏ. Tuy nhiên cũng cần lưu ý là có những phản ứng nhìn bề ngoài tưởng là đơn giản nhưng thực tế lại là phản ứng phức tạp nghĩa là gồm nhiều phản ứng cơ sở.

Ví dụ:



Toàn bộ các phản ứng cơ sở diễn ra trong một phản ứng phức tạp thể hiện cơ chế của phản ứng.

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 Gulberg, Waager (Guynbec và Oagơ) người 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”

Xét phản ứng:



Theo định luật ta có:

$$v = k[\text{A}]^m[\text{B}]^n \quad (4.1)$$

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:

$$v = k_1[\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2]$$

$$v = k_2[\text{H}_2][\text{I}_2]$$

$$v = k_3[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

Còn đối với phản ứng phức tạp thì các số mũ của nồng độ có thể không trùng với hệ số của phương trình phản ứng. Ví dụ đối với các phản ứng (4) và (6) bằng thực nghiệm người ta đã thiết lập được phương trình sau:

$$v = k_3[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$$

$$v = k[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{3/2}$$

Trong phương trình của định luật tác dụng khối lượng (phương trình 4.1):

[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

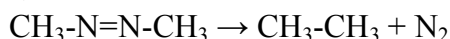
Ví dụ: Các phản ứng (1), (2), (3), (4), (6) tương ứng là các phản ứng bậc 1, 2, 3, 3 và 5/2.

Như vậy bậc phản ứng có thể là số nguyên nhưng cũng có thể là phân số.

- **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. Nó được xác định bằng 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: $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ 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 được coi là 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.

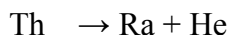
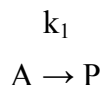
Cần lưu ý rằng trong những phản ứng đơn giản thì bậc phản ứng thường trùng với phân tử số.

3. PHƯƠNG TRÌNH ĐỘNG HỌC CỦA CÁC PHẢN ỨNG

- Phương trình mô tả quan hệ định lượng giữa nồng độ các chất phản ứng và thời gian.

3.1. Phản ứng bậc 1

Phản ứng bậc 1 có dạng tổng quát:



Theo định nghĩa tốc độ và định luật tác dụng khối lượng ta có:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \text{ từ đó: } -\frac{d[A]}{[A]} = k_1 dt$$

Giải phương trình vi phân này ta được:

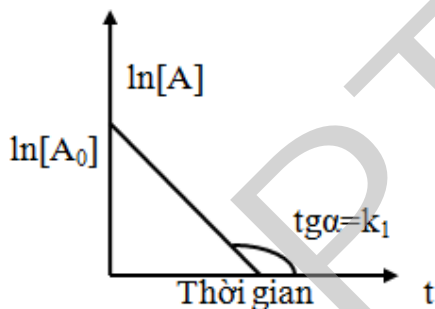
$$-\ln[A] + \ln[A_0] = k_1 t \text{ hay}$$

$$\ln[A] = -k_1 t + \ln[A_0] \quad (4.2)$$

$[A]$: nồng độ chất A tại thời điểm t

$[A_0]$: nồng độ ban đầu của chất A (khi $t=0$)

Phương trình (4.2) được biểu diễn trên đồ thị là một đường thẳng tạo với trục hoành một góc α có $\text{tg}\alpha = k_1$ (hình 4.1)



Hình 4.1. Đồ thị phản ứng bậc 1

Phương trình (2.2) còn viết dưới dạng:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{[A_0]}{[A]} \quad (4.3)$$

Hằng số tốc độ phản ứng bậc một có thứ nguyên thời gian⁻¹

Gọi $t_{1/2}$ là thời gian để nồng độ ban đầu còn lại một nửa, tức là khi:

$[A] = 1/2[A_0]$ thay giá trị này vào phương trình (4.3) ta có:

$$k_1 = \frac{1}{t_{1/2}} \ln \frac{[A_0]}{[A_0]/2} \text{ hay } t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} \quad (4.4)$$

Như vậy thời gian bán hủy của phản ứng bậc một không phụ thuộc vào nồng độ ban đầu.

Các phương trình (4.2), (4.3) và (4.4) là các phương trình đặc trưng cho phản ứng bậc một.

Ví dụ: Phản ứng bậc 1 ở 50°C có $k_1 = 0,07\text{min}^{-1}$. Hỏi sau bao lâu nồng độ ban đầu $[A_0] = 0,01\text{mol/l}$ giảm đi 10 lần.

Giải:

$$t = \frac{1}{k_1} \ln \frac{[A_0]}{[A]} = \frac{2,303}{0,071} \lg \frac{0,01}{0,001} = 32,4 \text{ min}$$

3.2. Phản ứng bậc 2

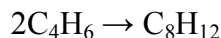
Phản ứng bậc 2 có các dạng: $2A \rightarrow P$



k_2

Dạng: $2A \rightarrow P$

Ví dụ: $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$



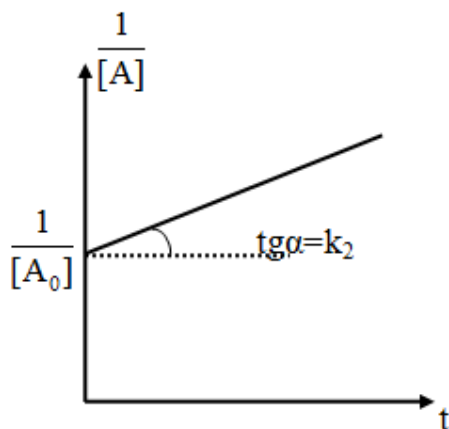
$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_2[A]^2 \quad \text{từ đó} \quad -\frac{d[A]}{[A]^2} = k_2 dt$$

Giải phương trình vi phân trên ta được:

$$\frac{1}{[A]} = k_2 t + \frac{1}{[A_0]} \quad (4.5)$$

$$\text{hay } k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} \right) \quad (4.6)$$

Phương trình (4.5) được biểu diễn trên đồ thị là một đường thẳng tạo với trục hoành một góc α có $\text{tg}\alpha = k_2$ (hình 4.2)



Hình 4.2. Đồ thị phản ứng bậc 2 dạng $2A \rightarrow P$

Hằng số tốc độ phản ứng bậc hai có thứ nguyên $\text{lit.mol}^{-1} \text{ t}^{-1}$

Khi $t = t_{1/2}$ $[A] = 1/2[A_0]$ ta có:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2[A_0]} \quad (4.7)$$

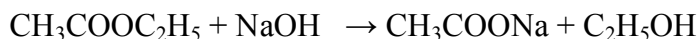
Như vậy đối với phản ứng bậc 2 $t_{1/2}$ phụ thuộc vào nồng độ ban đầu của chất phản ứng.

Các phương trình (4.5), (4.6) và (4.7) là các dạng phương trình động học của phản ứng bậc 2.

k_2

- Dạng $A + B \rightarrow P$

Ví dụ:



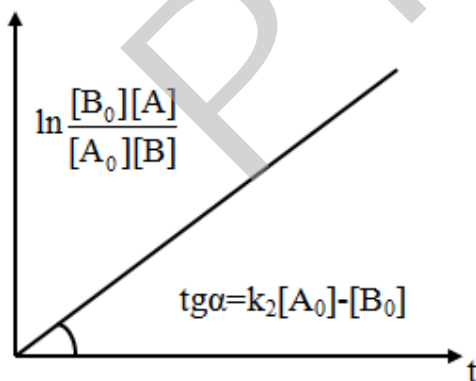
Nếu $[A_0] \neq [B_0]$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_2[A][B] \text{ từ đó } -\frac{d[A]}{[A][B]} = k_2 dt$$

Giải phương trình vi phân trên ta được

$$k_2 t = \frac{1}{[A_0] - [B_0]} \ln \frac{[B_0][A]}{[A_0][B]} \quad (4.8)$$

Phương trình (4.8) được biểu diễn trên đồ thị là một đường thẳng tạo với trục hoành một góc α có $\text{tg}\alpha = k_2[A_0] - [B_0]$ (hình 4.3)



Hình 4.3. Đồ thị phản ứng bậc 2 dạng $A+B \rightarrow P$ với $[A_0] \neq [B_0]$

Ví dụ: Phản ứng thủy phân acetat ethyl bằng NaOH ở 10°C có hằng số tốc độ phản ứng $k_2 = 2.38 \text{ lit.mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Tính thời gian cần để xà phòng hóa 50% lượng ester khi trộn 1 lít dung dịch ester 0,05M với:

- 1 lít NaOH 0,05M
- 1 lít NaOH 0,1M

Giải: a. Ta có: $[A_0] = 0,025\text{M}$; $[B_0] = 0,025\text{M}$

$$[A]=[B] = 0,0125\text{M}$$

Thay các giá trị của $[A_0]$ và $[A]$ vào phương trình (4.6) ta được:

$$t = \frac{1}{2,38} \left(\frac{1}{0,0125} - \frac{1}{0,025} \right) = 16,8 \text{ min} = 16 \text{ min } 48$$

b. Ta có: $[A_0]=0,025\text{M}$; $[B_0]=0,05\text{M}$

$$[A]=0,0125\text{M}; [B]=0,0375\text{M}$$

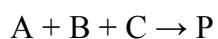
Thay các giá trị của $[A_0]$, $[A]$ và $[B_0]$, $[B]$ vào phương trình (4.8) ta được:

$$t = 6 \text{ min } 49\text{s}$$

3.3. Phản ứng bậc 3

Các phản ứng bậc 3 có dạng:

$$k_3$$



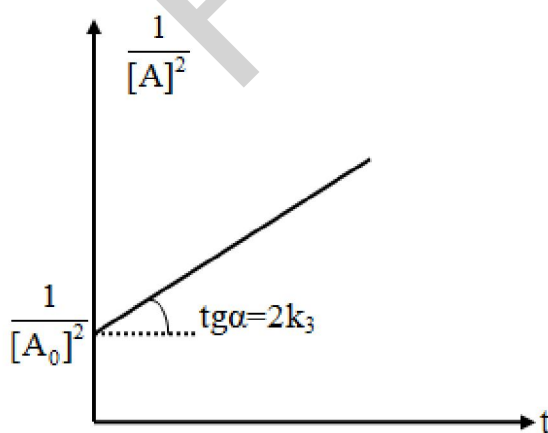
Xét trường hợp đơn giản nhất

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_3[A]^3 \text{ từ đó } \frac{d[A]}{[A]^3} = -k_3 dt$$

Giải phương trình vi phân trên ta được:

$$\frac{1}{[A]^2} = 2k_3 t + \frac{1}{[A_0]^2} \quad (4.9)$$

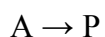
Phương trình (4.9) được biểu diễn trên đồ thị là một đường thẳng tạo với trục hoành một góc $\text{tg}\alpha = 2k_3$ (hình 4.4)



Hình 4.4. Đồ thị phản ứng bậc 3 dạng $3A \rightarrow P$

3.4. Phản ứng bậc 0

$$k_0$$



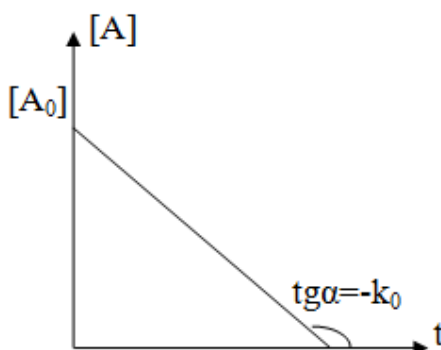
Tốc độ phản ứng không phụ thuộc vào nồng độ của chất phản ứng.

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_0[A]^0 = k_0$$

Giải phương trình vi phân trên ta được

$$[A] = -k_0 t + [A_0] \quad (4.10)$$

Phương trình (4.10) được biểu diễn trên đồ thị là một đường thẳng tạo với trục hoành một góc α có $\operatorname{tg} \alpha = -k_0$ (hình 4.5)



Hình 4.5. Đồ thị phản ứng bậc 0

3.5. Phương pháp xác định bậc và hằng số tốc độ của phản ứng

Bằng thực nghiệm người ta theo dõi sự thay đổi nồng độ các chất phản ứng theo thời gian sau đó xử lý các số liệu theo hai phương pháp.

- Phương pháp đồ thị

Xây dựng đồ thị tương ứng với các phản ứng bậc khác nhau. Đồ thị nào cho dạng đường thẳng thì bậc phản ứng sẽ là bậc tương ứng với đồ thị đó và trên đồ thị có thể xác định được hằng số tốc độ của phản ứng.

- Phương pháp thay thế

Thay thế các số liệu thực nghiệm vào các phương trình động học của các phản ứng có bậc khác nhau. Kết quả ta thu được một số giá trị của hằng số tốc độ. Nếu các giá trị này tỏ ra là hằng định thì bậc phản ứng sẽ là bậc tương ứng với phương trình đó.

Ví dụ: Phản ứng phân hủy H_2O_2 theo phương trình:

$2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ bằng thực nghiệm thu được các số liệu sau

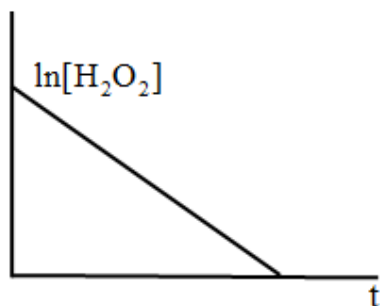
Thời gian phản ứng (min)	0	11,5	27,1	42,5
Nồng độ $[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mM)	23,89	19,30	14,50	10,55
k_1 theo (4.3) (min^{-1})		$1,85 \cdot 10^{-2}$	$1,84 \cdot 10^{-2}$	$1,92 \cdot 10^{-2}$
k_2 (4.6) ($\text{min}^{-1} \cdot \text{mM}^{-1} \cdot 1$)		$8,70 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$1,20 \cdot 10^{-3}$

Hãy xác định bậc và hằng số tốc độ của phản ứng trên

Giải: Xây dựng đồ thị $\ln[H_2O_2]$ - t ta được một đường thẳng (hình 4.6) vì vậy phản ứng là bậc nhất. Từ tg của góc tạo bởi đường thẳng và trục hoành tính được k_1

Mặt khác nếu lần lượt thay các số liệu ở bảng vào phương trình:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{[H_2O_2]_0}{[H_2O_2]}$$



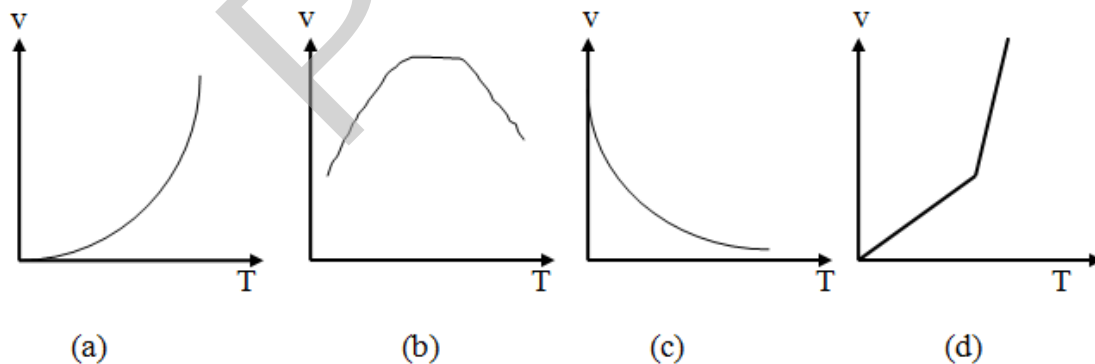
Hình 4.6. Đồ thị phản ứng bậc 1 sự phân hủy H_2O_2

Các giá trị của k_1 thu được ở bảng trên cho thấy là hằng định. Vậy phản ứng phân hủy H_2O_2 là phản ứng bậc nhất.

4. 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 4.7. Đường biểu diễn các dạng khác nhau ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng

Dạng đường cong (4.7 a) là phổ biến đối với phản ứng hóa học.

Dạng đường cong (4.7 b) 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.

Dạng đường cong (4.7 c) ít gặp. Nó xảy ra trong trường hợp phản ứng thuận nghịch mà tốc độ phát triển mạch cực kì lớn và gây ra sự nổ.

Dạng đường cong (4.7 d) đặc trưng cho các phản ứng dây chuyền. Tại một nhiệt độ nhất định tốc độ phát triển mạch cực kì lớn và gây ra sự nổ.

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 qui tắc sau đây.

4.1. Qui tắc Van't Hoff (Van Hốp)

“ Khi nhiệt độ của phản ứng tăng lên 10^0 thì hằng số tốc độ phản ứng (cũng là tốc độ phản ứng) tăng lên từ 2 đến 4 lần ”

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

k_{T+10} : hằng số tốc độ ở nhiệt độ $T+10^0$

k_T : hằng số tốc độ ở nhiệt độ T

γ : hệ số nhiệt độ của phản ứng ($\gamma = 2-4$)

Trong trường hợp tổng quát biểu thức của định luật Van't Hoff có dạng:

$$\gamma^n = \frac{k_{T+n.10}}{k_T} \quad (4.12)$$

Ví dụ: Một phản ứng có hệ số nhiệt độ $\gamma = 3$. Hỏi tăng nhiệt độ lên 40^0 thì tốc độ phản ứng tăng lên bao nhiêu lần.

Giải: Theo qui tắc van't Hoff ta có:

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

4.2. Biểu thức Arrhenius (Arêniux)

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:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + B \quad \text{hay} \quad k = A.e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (4.13)$$

R : hằng số khí lí tưởng, có giá trị bằng $1,98 \text{ cal/mol.K}$

A : được gọi là thừa số trước lũy thừa.

Nhìn chung A là một hằng số đối với những chất

E_a : Hằng số đối với một phản ứng xác định, nó phụ thuộc vào bản chất của các chất phản ứng. E_a 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.

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

4.3.1. 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 lí thuyết và các kết quả thực nghiệm.

Ví dụ:

- Đối với phản ứng: $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$

Khi $[\text{HI}] = 1\text{mol/l}$ thì số va chạm tính được là $6 \cdot 10^{31}$ va chạm/s.cm³ nhưng thực tế số va chạm dẫn đến phản ứng chỉ là $2 \cdot 10^4$, có nghĩa là cứ $3 \cdot 10^{17}$ va chạm mới có 1 va chạm có hiệu quả.

- Phản ứng $\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$

hằng số tốc độ phản ứng qua tính toán $k_2 = 1,5 \cdot 10^{11}$ l/mol.s. Tuy nhiên giá trị xác định được bằng thực nghiệm lại rất nhỏ, chỉ $\approx 10^{-3}$ l/mol.s

- Theo tính toán khi nhiệt độ tăng 10^0 số va chạm chỉ tăng $\square 2\%$ nghĩa là tốc độ chỉ có thể tăng $\square 2\%$ nhưng trong thực tế theo qui tắc Van't Hoff tốc độ phản ứng lại tăng ít nhất là 200%

Những điều này cho thấy không thể giải thích được sự khác nhau rất lớn giữa lí thuyết và thực tế nếu chỉ dựa vào số va chạm *đơn thuần*

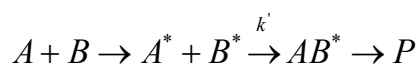
4.3.2. Thuyết va chạm hoạt động (hay thuyết hoạt hóa) và năng lượng hoạt hóa

Thuyết va chạm hoạt động cho rằng không phải mọi va chạm đều dẫn đến phản ứng, 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.

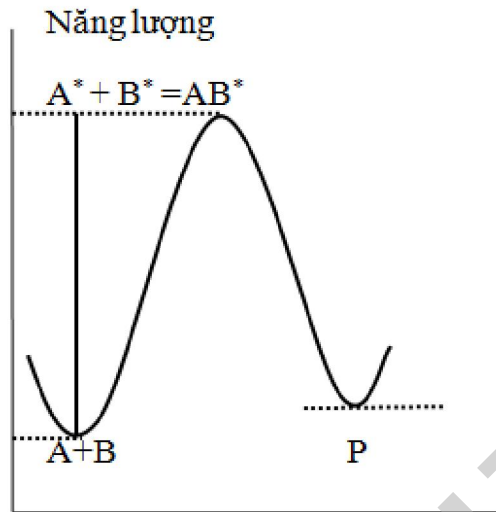
Năng lượng tối thiểu mà một mol chất phản ứng cần phải có để chuyển các phân tử của chúng từ trạng thái không hoạt động trở thành hoạt động gọi là năng lượng hoạt hóa của phản ứng.

Như vậy theo thuyết hoạt hóa phản ứng: $\text{A} + \text{B} \xrightarrow{k} \text{P}$ có thể hình dung diễn ra 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.

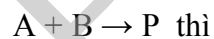
Như vậy để có thể phản ứng được với nhau phân tử các chất phản ứng đường như phải vượt qua một hàng rào năng lượng. Đó chính là năng lượng hoạt hóa của phản ứng (hình 4.8) . Nếu năng lượng hoạt hóa càng nhỏ thì tốc độ phản ứng sẽ càng lớn. Vì vậy khi xét khả năng phản ứng người ta thường dùng đại lượng này để so sánh.



Tiến trình phản ứng

Hình 4.8. Đường biểu diễn biến đổi năng lượng trong quá trình phản ứng

Theo thuyết hoạt hóa tốc độ phản ứng tỉ lệ thuận với số va chạm hoạt động cũng là tỉ lệ với số nguyên tử hay phân tử hoạt động, nghĩa là nếu có phản ứng:



$$v = k[A^*].[B^*]$$

Gọi: năng lượng hoạt hóa phân tử của A và của B tương ứng là E_A và E_B

nồng độ của A và B tương ứng là $[A]$ và $[B]$

Theo định luật phân bố Boltzman nồng độ của các phân tử A và B có năng lượng E_A hay E_B tức là nồng độ các phân tử hoạt động sẽ là:

$$[A^*] = [A].e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

$$[B^*] = [B].e^{-\frac{E_B}{RT}}$$

từ đó:

$$v = k'[A^*][B^*] = k'.e^{-\frac{E_A + E_B}{RT}} [A][B]$$

So sánh với phương trình của định luật tác dụng khối lượng:

$$v = k[A][B] \text{ Ta có:}$$

$$k = k' \cdot e^{\frac{E_A + E_B}{RT}}$$

Gọi $E_A + E_B = E_a$ là năng lượng hoạt hóa của phản ứng ta được phương trình thực nghiệm của Arrhenius, ở đây k' chính là hằng số A.

$$k = A \cdot e^{\frac{E_a}{RT}} \quad \text{hay} \quad \ln k = -\frac{E_a}{RT} + B \quad (4.14)$$

4.3.3. 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 và T_2 . Khi đó ta có:

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

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \quad (4.15)$$

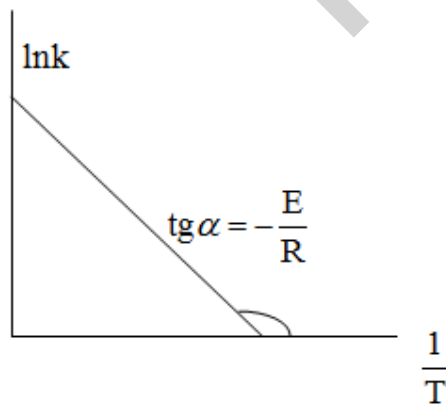
Ví dụ: Xác định năng lượng hoạt hóa của một phản ứng biết rằng trong khoảng nhiệt độ từ 17 đến 27°C phản ứng có hệ số nhiệt độ $\gamma = 2,8$

$$\text{Giải: } T_1 = 17 + 273 = 290^0\text{K}$$

$$T_2 = 27 + 273 = 300^0\text{K}$$

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

Để xác định một cách chính xác năng lượng hoạt hóa người ta xác định hằng số tốc độ của phản ứng ở một số nhiệt độ khác nhau rồi xây dựng đồ thị $\ln k - 1/T$ (hình 4.9). Từ góc lệch của đường thẳng với trục hoành xác định được E.



Hình 4.9. Xác định năng lượng hoạt hóa bằng phương pháp đồ thị

5. ẢNH HƯỞNG CỦA XÚC TÁC ĐẾN TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG

5.1. 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.



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.

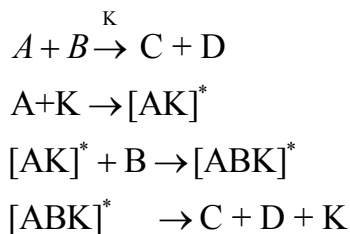
• **Xúc tác dị thể:** Các chất phản ứng và chất xúc tác tạo thành một hệ dị thể (không đồng nhất).

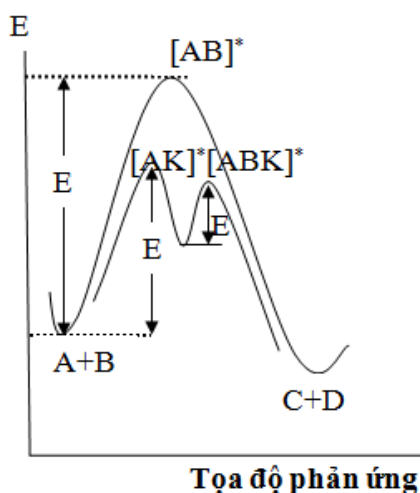


Trong xúc tác dị thể phản ứng diễn ra trên bề mặt chất xúc tác (trong không gian hai chiều). Tốc độ phản ứng tỉ lệ thuận với bề mặt chất xúc tác.

5.2. 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):

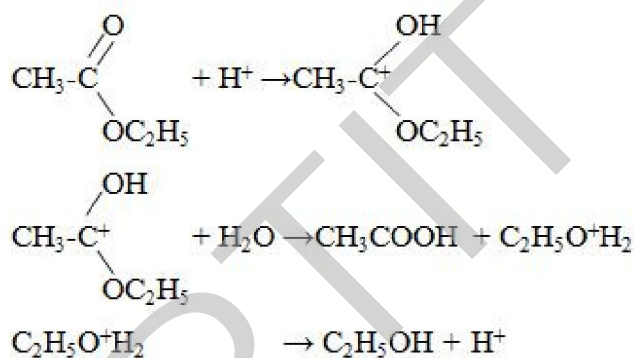




Hình 4.10. Biến đổi năng lượng trong phản ứng không và có mặt xúc tác

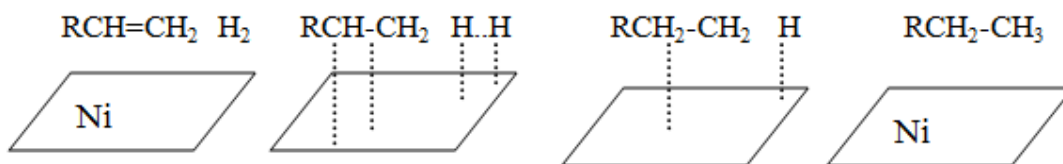
Ví dụ:

Phản ứng thủy phân acetat ethyl có xúc tác H^+ diễn ra như sau:



Trong xúc tác dị thể các hợp chất trung gian hình thành giữa các nguyên tử trên bề mặt xúc tác và các chất phản ứng.

Ví dụ: Phản ứng hydro hóa hydrocarbon không no có xúc tác Ni.



Giai đoạn 1: Sự hấp phụ các chất phản ứng lên bề mặt chất xúc tác

Giai đoạn 2, 3: Hình thành hợp chất trung gian và phản ứng trên bề mặt xúc tác

Giai đoạn 4: Tạo thành sản phẩm phản ứng và tách ra khỏi bề mặt

Trong xúc tác enzyme thì giữa chất phản ứng (cơ chất) và enzyme tạo ra các phức

ES

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 4.10) và do đó làm tăng tốc độ phản ứng.

phản ứng	E(Kcal/mol)
không có xúc tác	30-45
xúc tác vô cơ	15-30
xúc tác enzym	8-12

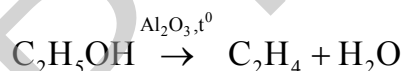
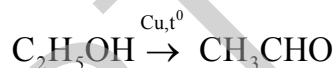
Ví dụ phản ứng phân hủy hydro peroxyd nếu không có xúc tác thì đòi hỏi một năng lượng hoạt hóa là 35,96Kcal/mol. Khi có xúc tác platin $E = 24,02\text{Kcal/mol}$, còn khi được xúc tác bằng enzym catalase chỉ cần một năng lượng hoạt hóa 14Kcal/mol.

5.3. Một số đặc điểm của chất xúc tác

- Chất xúc tác không gây ra được phản ứng hóa học. Điều này có nghĩa là đối với những phản ứng không có khả năng xảy ra về mặt nhiệt động học thì không thể có chất xúc tác cho nó.

- Chất xúc tác không làm thay đổi cân bằng của phản ứng mà chỉ làm cho cân bằng đạt tới nhanh hơn, cũng có nghĩa là nó không làm thay đổi hiệu suất của phản ứng vì khi 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.

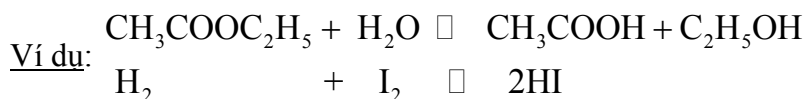
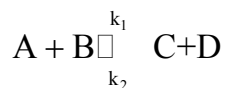


- Một lượng nhỏ chất xúc tác có thể xúc tác cho một lượng lớn chất phản ứng. Sở dĩ như vậy là vì, về nguyên tắc, xúc tác không bị thay đổi sau phản ứng.

6. CÂN BẰNG HÓA HỌC

6.1. Phản ứng thuận nghịch - Hằng số cân bằng

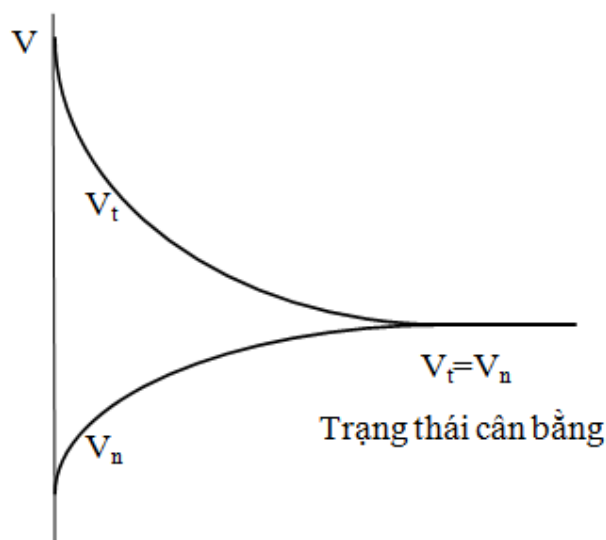
Phản ứng thuận nghịch là phản ứng trong điều kiện xác định diễn ra theo hai chiều ngược nhau



Tốc độ phản ứng thuận $v_t = k_1[\text{A}][\text{B}]$

Tốc độ phản ứng nghịch

$$v_n = k_2[C][D]$$



Hình 4.11. Sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng thuận nghịch vào thời gian

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

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

Từ đó rút ra:

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C][D]}{[A][B]} \quad (4.16)$$

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.

Ví dụ: ở 410°C hằng số cân bằng của phản ứng:



Hỏi khi trộn 1mol H_2 với 1mol I_2 trong bình có dung tích 1lit thì nồng độ lúc cân bằng của các chất trong bình là bao nhiêu?

	H_2	+	I_2	\rightarrow	2HI
Nồng độ ban đầu:	1		1		
Nồng độ lúc cân bằng:	1-x		1-x		2x

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{(2x)^2}{(1-x)^2} = 48$$

Kí hiệu: K_c khi hằng số cân bằng được biểu thị qua nồng độ các chất

K_p khi hằng số cân bằng được biểu thị qua áp suất riêng của các chất khí

$$\text{Khi đó: } K_p = \frac{P'_C \cdot P'_D}{P'_A \cdot P'_B} \quad (4.17)$$

trong đó P'_A, P'_B, P'_C, P'_D là áp suất lúc cân bằng của A, B, C, D trong hệ.

Đối với phản ứng khí thì giữa K_C và K_P có mối liên hệ như sau:

$$K_p = K_C (RT)^{\Delta n} \quad (4.18)$$

Trong đó: R là hằng số khí bằng 0,082 lit at/mol.K

T là nhiệt độ tuyệt đối

$\Delta n = \Sigma$ số mol sản phẩm - Σ số mol chất tham gia

Đối với cân bằng dị thể thì pha ngưng tụ (rắn hoặc lỏng) sẽ không có mặt trong biểu thức. Ví dụ cân bằng sau đây:

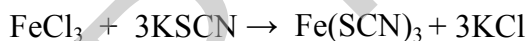


$$K_C = \frac{[CO][H_2]}{[H_2O]} \quad \text{hay} \quad K_p = \frac{P'_C \cdot P'_D}{P'_A \cdot P'_B}$$

6.2. Nguyên lí chuyển dịch cân bằng Le Chatelier

“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”

Ví dụ 1:



vàng nhạt đỏ đậm

Khi cân bằng đã được thiết lập nếu ta thêm vào hệ một ít tinh thể KCl sẽ nhận thấy 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.

Ví dụ 2:



Phản ứng theo chiều thuận làm cho hệ thống nóng lên do tạo ra nhiệt đồng thời làm giảm áp suất do tạo ra ít số phân tử hơn và ngược lại. Vì vậy nếu ta tăng áp suất của hệ, ví dụ bằng cách nén thì cân bằng sẽ phải chuyển dịch theo chiều thuận. Kết quả tương tự, khi ta làm lạnh hệ phản ứng.

Trong tổng hợp amoniac, để tăng hiệu suất của phản ứng người ta thường thực hiện ở áp suất rất cao, tuy nhiên không thể hạ nhiệt độ quá thấp vì điều này lại làm giảm tốc độ và do đó làm giảm năng suất của quá trình sản xuất.

Câu hỏi và bài tập

- 4.1.** Tốc độ trung bình, tốc độ tức thời của một phản ứng được tính như thế nào?
- 4.2.** Thế nào là phản ứng đơn giản, phản ứng phức tạp. Cho các ví dụ
- 4.3.** Nồng độ các chất phản ứng ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng như thế nào? Phát biểu và viết biểu thức định luật tác dụng khối lượng. Bậc phản ứng là gì?
- 4.4.** Phân biệt bậc phản ứng và phân tử số của phản ứng.
- 4.5.** Thiết lập phương trình động học của phản ứng bậc 0, bậc 1, bậc 2 (dạng $2A \rightarrow P$). Cho biết dạng đồ thị của chúng.
- 4.6.** Một phản ứng bậc 1 có hằng số tốc độ $k_1 = 8.10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Hỏi sau bao lâu sau nồng độ ban đầu của chất phản ứng giảm đi 4 lần.
- 4.7.** Một phản ứng bậc 1 dạng $A \rightarrow B$. Nồng độ ban đầu của A bằng 0,5 mM. Sau 2giây còn lại 0,25mM. Hỏi sau 3giây nồng độ của A là bao nhiêu?
- 4.8.** Một phản ứng bậc 1. Ở nhiệt độ 27°C nồng độ ban đầu giảm 1/2 sau 5000giây còn ở nhiệt độ 37°C nồng độ ban đầu giảm 1/2 sau 1000giây. Tính năng lượng hoạt hóa của phản ứng.
- 4.9.** Cho phản ứng $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$. Viết biểu thức tốc độ phản ứng và cho biết bậc phản ứng. Biết rằng:
- Nếu tăng nồng độ hydro lên gấp đôi, giữ nguyên nồng độ iod thì tốc độ phản ứng tăng lên gấp đôi.
- Nếu tăng nồng độ iod lên gấp ba, giữ nguyên nồng độ hydro thì tốc độ phản ứng tăng lên gấp ba.
- 4.10.** 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 O_2 lên gấp 4 lần
- Tăng nồng độ NO và O_2 lên 3 lần
- Giảm nồng độ NO xuống 2 lần
- 4.11.** Nhiệt độ ảnh hưởng như thế nào đến tốc độ phản ứng, thể hiện qua biểu thức và qui tắc nào?
- 4.12.** 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.
- 4.13.** Hệ số nhiệt độ của một phản ứng bằng 3. Hỏi cần phải tăng nhiệt độ lên bao nhiêu độ để tốc độ phản ứng tăng lên 243 lần.
- 4.14.** Một phản ứng có hệ số nhiệt độ bằng 2. Ở 0°C phản ứng kết thúc sau 1024 ngày. Hỏi ở 30°C phản ứng kết thúc sau thời gian bao lâu?
- 4.15.** Trình bày nội dung cơ bản của thuyết hoạt hóa. Năng lượng hoạt hóa của một phản ứng là gì?

4.16. Hằng số tốc độ phản ứng ở 20°C là $3 \cdot 10^{-2}$ và ở 50°C là $4 \cdot 10^{-1} \text{ lit mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Viết biểu thức Arrhenius đối với phản ứng này.

4.17. Một phản ứng có năng lượng hoạt hóa 30.000 cal/mol . Tốc độ phản ứng sẽ tăng lên bao nhiêu lần khi tăng nhiệt độ từ 20°C lên 30°C .

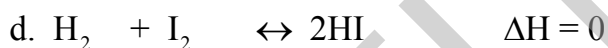
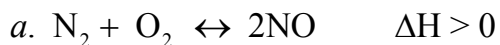
4.18. Ở nhiệt độ 10°C một phản ứng kết thúc sau 95s còn ở 20°C sau 60s. Tính năng lượng hoạt hóa của phản ứng.

4.19. 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 mặt chất xúc tác và không có mặt chất xúc tác.

4.20. Hãy nêu một số đặc điểm của chất xúc tác

4.21. 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.

4.22. Các cân bằng sau đây chuyển dịch thế nào khi tăng nhiệt độ, khi tăng áp suất:



CHƯƠNG 5 ĐẠI CƯƠNG VỀ DUNG DỊCH

Mở đầu

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 axít, base...Kích thước hạt $< 1\text{nm}$.
- **Hệ phân tán keo** hay còn gọi là dung dịch keo. Ví dụ gelatin, hồ tinh bột, keo axít silicic...có kích thước hạt từ $1-100\text{nm}$.
- **Hệ phân tán thô** có 2 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 chia thành các loại:

- 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...) và 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, axít, base...trong nước.

2. NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH

Nồng độ dung dịch là đại lượng biểu thị lượng 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 100gam dung dịch.

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

2.2. Nồng độ mol hay mol/lít

Kí hiệu M hay C_M

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

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

2.3. Nồng độ đương lượng

Kí hiệu N

Nồng độ đương lượng được biểu thị bằng số đương lượng gam chất tan trong 1lít 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 mol nguyên tử hidro (1,008g).

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

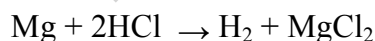
2.3.1. Đương lượng gam của đơn chất

Ví dụ 1: Trong phản ứng



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

Ví dụ 2: Trong phản ứng



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

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

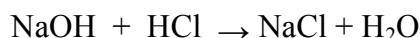
Lưu ý: Đối với những nguyên tố có nhiều hóa trị thì đương lượng gam của nó có thể khác nhau

Ví dụ: Trong các phản ứng sau đây:



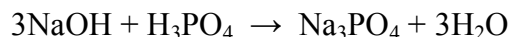
2.3.2. Đương lượng gam của hợp chất tham gia phản ứng trao đổi

Ví dụ 1: Trong các phản ứng:



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

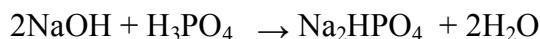
Ví dụ 2: Trong phản ứng:



Một mol H_3PO_4 khi phản ứng tương đương với 3 mol nguyên tử hydro (đưa ra 3 mol nguyên tử hydro để trao đổi). Vì vậy:

$$E_{\text{H}_3\text{PO}_4} = M/3 = 98\text{g}/3 \quad \text{và} \quad E_{\text{NaOH}} = M/1 = 40\text{g}$$

Còn trong phản ứng:



1 mol H_3PO_4 khi phản ứng tương đương với 2 mol nguyên tử hydro:

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

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

2.3.3. Đương lượng gam của hợp chất tham gia phản ứng oxy-hóa khử

Ví dụ: Trong phản ứng

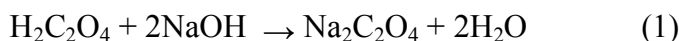


Một mol KMnO_4 nhận 5 mol electron (tương đương với 5 mol nguyên tử hydro)

$$\text{Vì vậy} \quad E_{\text{KMnO}_4} = M/5. \quad \text{Tương tự} \quad E_{\text{FeSO}_4} = M/1$$

Như vậy: *Đương lượng gam của một chất trong phản ứng oxy-hóa khử bằng khối lượng mol phân tử 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 0,1 N 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

$$E_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = M/2$$

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

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 hay C_m

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

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

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

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

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

N_i : Nồng độ phần mol của chất i

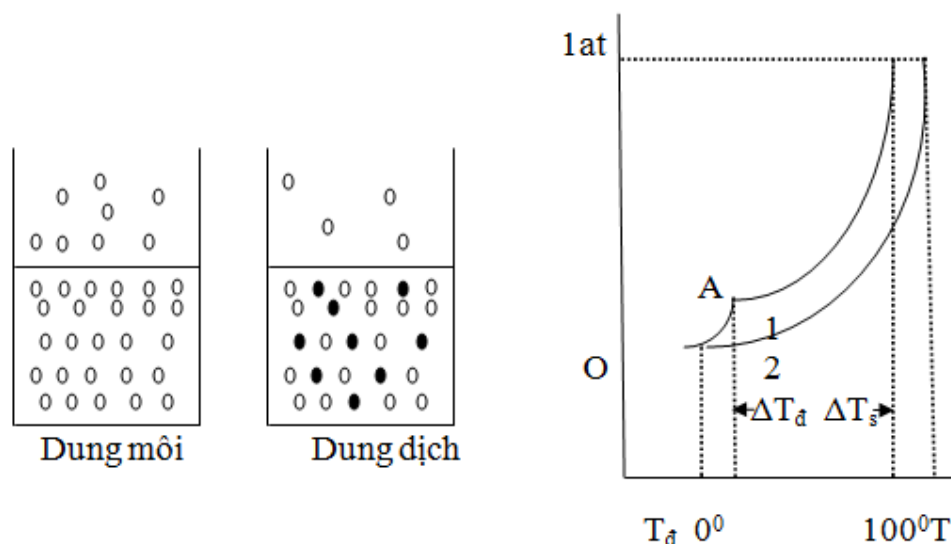
n_i : Số mol chất i

Σn_i : Tổng số mol của các chất tạo nên dung dịch.

3. NHIỆT ĐỘ SÔI VÀ NHIỆT ĐỘ ĐÔNG CỦA DUNG DỊCH

3.1. 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 5.2)



Hình 5.2. Sự phụ thuộc của áp suất hơi bão hòa của dung môi và dung dịch vào nhiệt độ

3.2. 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 1at. Trong khi đó để đạt được áp suất 1atm 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 *độ tăng điểm sôi* của dung dịch, kí hiệu ΔT_s .

3.3. 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 (5.2) 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 đặc của dung môi và dung dịch được gọi là *độ hạ điểm đông* của dung dịch, kí hiệu ΔT_d .

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

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

Dung môi	T _s °C	k _s	T _d °C	k _d
H ₂ O	100	0,52	0	1,86
C ₆ H ₆	80	2,57	5,5	5,12
C ₂ H ₅ OH	79	1,19		
C ₆ H ₅ OH		3,04	40	7,27
C ₆ H ₁₂	81	2,79	6,5	2,02
CHCl ₃	61,1	3,6	-63,2	4,9
CCl ₄	76,5	5,0	-24,7	29,8
C ₆ H ₅ NH ₂	182	3,22		

Dựa vào định luật Raoult 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 mol của một chất tan nhất định.

Ví dụ: Hòa tan 10gam chất A (không điện li) trong 100gam nước. Dung dịch thu được đông đặc ở nhiệt độ -2,12⁰C. Tính khối lượng mol phân tử chất A.

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

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

$$2,12 = 1,86 \cdot \frac{100}{M_A} \quad \text{Từ đó: } M_A = 92 \text{gam}$$

4. NHIỆT ĐỘ SÔI VÀ NHIỆT ĐỘ ĐÔNG CỦA DUNG DỊCH ĐIỆN LI

Định luật Van't Hoff và Raoult 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't Hoff và Raoult. Để có thể áp dụng được cho cả dung dịch điện li Van't Hoff đã đưa thêm vào các công thức một hệ số bổ sung i gọi là hệ số đẳng trương. Khi đó:

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

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

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 Na_2SO_4 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't Hoff và Raoult.

Câu hỏi và bài tập

5.1. Định nghĩa các nồng độ: phần trăm (%), mol (M), molan (m), đương lượng gam (N).

5.2. Nêu qui tắc tính đương lượng gam của một chất trong phản ứng trao đổi, phản ứng oxy hóa khử.

5.3. Phát biểu định luật đương lượng và nêu ứng dụng của định luật đó trong tính toán của phân tích thể tích.

5.4. Tính nhiệt độ sôi và nhiệt độ đông đặc của dung dịch 9g glucose trong 100g nước.

5.5. Phải lấy bao nhiêu gam glucose tan trong 150gam nước để hạ nhiệt đông đặc của dung dịch thu được xuống $0,75^\circ$. Dung dịch sôi ở nhiệt độ bao nhiêu?

5.6. Dung dịch một chất tan không điện li trong nước đông đặc ở $-2,47^\circ\text{C}$. Hỏi dung dịch này sôi ở nhiệt độ bao nhiêu?

5.7. Dung dịch chất C (không điện li) 1,38g trong 100g nước đông đặc ở $-0,279^\circ\text{C}$. Tính khối lượng mol của chất C.

5.8. Nhiệt độ đông đặc của dung dịch chứa 0,244g axit benzoic trong 20g 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.

5.9. Dung dịch chứa 16,9 gam một chất không điện li trong 250gam nước đông đặc ở $-0,744^\circ\text{C}$. Chất này có 57,2%C; 4,77%H và 38,1%O. Xác định công thức phân tử của hợp chất.

CHƯƠNG 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. Arrhenius (Arêxniux - Thụy Điển, 1884)

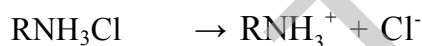
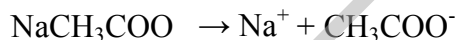
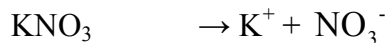
Những chất ở trạng thái hòa tan hay nóng chảy có khả năng dẫn điện được gọi là các chất điện li. Trong nước chất điện li phân li thành các ion dương và âm.

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.

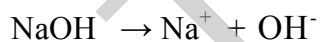
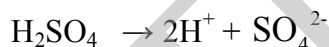
- *Chất điện li mạnh* là những chất có khả năng phân li hoàn toàn thành các ion trong dung dịch, thường là những hợp chất có liên kết ion hay liên kết cộng hóa trị phân cực mạnh.

Ví dụ:

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



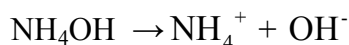
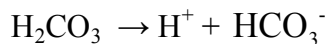
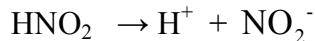
- Một số axit, base vô cơ mạnh như:



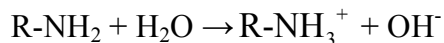
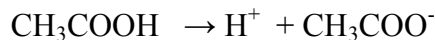
- *Chất điện li yếu* là những chất phân li không hoàn toàn trong dung dịch thường là những chất có liên kết cộng hóa trị phân cực yếu hay liên kết cho nhận.

Ví dụ:

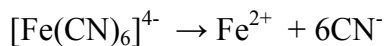
- Một số axit và base vô cơ yếu như:



- Hầu hết các axit và base hữu cơ như:

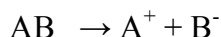


- Các ion phức như:



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:

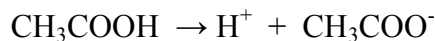
$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

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 là K_a .

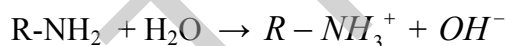
Ví dụ:



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

Nếu AB là một base yếu thì K được gọi là hằng số điện li của base, kí hiệu là 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 còn 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 có nồng độ 0,1M ở 25°C có $\alpha = 0,09$ hay 9%.

Điều đó có nghĩa là cứ hòa tan 100 phân tử HF thì có 9 phân tử HF 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, K₂SO₄... thì α thường < 1 ($\alpha = 1$ 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 cả vào 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 một 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

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

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 Ostwald (Ôt-oan).

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

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 CH₃COOH biết rằng dung dịch 0,1M có độ điện li 0,0132.

Vì $\alpha \ll 1$ nên có thể áp dụng công thức gần đúng:

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

Ví dụ 2: Hằng số điện li của $\text{HNO}_2 = 5 \cdot 10^{-4}$. Hỏi dung dịch có nồng độ bao nhiêu để độ điện li bằng 20%.

Vì α có giá trị tương đối lớn, không thể bỏ qua nên phải áp dụng biểu thức:

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

1.4. Khái niệm về hoạt độ của ion - Lực ion của dung dịch

Đối với các chất điện li mạnh, khái niệm hằng số điện li không có ý nghĩa vì các chất này phân li hoàn toàn. Tuy nhiên do tương tác giữa các ion tích điện trái dấu mà nồng độ hoạt động của các ion thường nhỏ hơn nồng độ vốn có. Vì vậy người ta đưa ra một khái niệm gọi là hoạt độ, kí hiệu là a . Đó là nồng độ hoạt động hay nồng độ hiệu dụng của ion nào đó trong dung dịch. Hoạt độ và nồng độ liên quan với nhau qua biểu thức:

$$a = f \cdot C$$

C : Nồng độ vốn có của ion trong dung dịch

f : Hệ số hoạt độ, f có thể có các giá trị $0 < f \leq 1$. Đối với dung dịch chất điện li mạnh nồng độ thấp tương tác giữa các ion không đáng kể thì $f=1$, khi đó hoạt độ bằng nồng độ.

Theo Debye và Huckel hệ số hoạt độ của một ion được tính bằng biểu thức:

$$-\lg f = \frac{1}{2} Z^2 \sqrt{I}$$

Trong đó Z là điện tích của ion. I được gọi là lực ion của dung dịch.

Lực ion là một đại lượng phản ánh ảnh hưởng của nồng độ và điện tích của các ion khác có mặt trong dung dịch lên ion đang nghiên cứu. I được tính bằng biểu thức:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot Z_i^2$$

C_i là nồng độ của mỗi loại ion trong dung dịch

Z_i là điện tích ion.

Ví dụ:

Tính lực ion của dung dịch chứa 0,1M KH_2PO_4 , 0,2M K_2HPO_4 và 0,4M KCl . Hoạt độ của ion K^+ trong dung dịch này là bao nhiêu?

Giải: Nồng độ của các ion trong dung dịch là:

$$[\text{K}^+] = 0,1 + 0,4 + 0,4 = 0,9M$$

$$[\text{Cl}^-] = 0,4M$$

$$[H_2PO_4^-] = 0,1M$$

$$[HPO_4^{2-}] = 0,2M$$

$$\text{Lực ion của dung dịch: } I = \frac{1}{2}(0,9.1^2 + 0,4.1^2 + 0,1.1^2 + 0,2.2^2) = 1,1$$

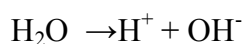
Hệ số hoạt độ của ion K^+ :

$$-\lg f = \frac{1}{2}1^2\sqrt{1} = 0,5244 \quad f = 0,3$$

$$\text{Hoạt độ ion } K^+ \text{ trong dung dịch: } a = f.C = 0,3.0,9 = 0,27M$$

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

Nước là chất điện rất yếu



Hằng số điện li của nước ở $20^0 C$:

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1,8.10^{-6} \quad [H_2O] \approx 55,5 \text{ mol/l}$$

Từ đó: $K_n = [H^+][OH^-] = 55,5.1,8.10^{-6} = 10^{-14}$ gọi là tích số ion của nước

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

Trong dung dịch nước bất kì 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, base hay trung tính của một dung dịch người ta sử dụng một đại lượng gọi là pH

$$pH = -\lg[H^+]$$

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

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

Dung dịch base có $[OH^-] > 10^{-7}$ hay $[H^+] < 10^{-7}$ pH > 7

Người ta còn dùng đại lượng pOH với qui ước:

$$pOH = -\lg[OH^-]$$

Ta lại có: $[H^+].[OH^-] = K_n$ Nếu lấy $-\lg$ của 2 vế và kí hiệu $-\lg K_n = pK_n$

$$-\lg[H^+] - \lg[OH^-] = -\lg K_n = pK_n \text{ hay}$$

$$pH + pOH = -\lg 10^{-14} = 14$$

Như vậy có thể tính pH của một dung dịch khi biết pOH của nó:

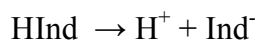
$$pH = 14 - pOH$$

1.6. 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 base 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 phân tử	màu dạng ion	khoảng chuyển màu
Phenolphthalein	không màu	hồng	8-10
Bromothymol xanh	vàng	xanh	6,2-7,6
Quì tím	hồng	xanh	5-8
Methyl đỏ	hồng	vàng	4,4-6,2
Methyl 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 phân tử sang màu dạng ion)*

Ví dụ: Với methyl đỏ thì $\text{pH} < 4,4$ có màu hồng (màu dạng phân tử)

ở $4,4 < \text{pH} < 6,2$ màu hồng chuyển dần sang vàng.

ở $\text{pH} > 6,2$ có màu vàng (màu dạng ion)

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 $\text{pH} > 8$.

- Nếu nhỏ methyl đỏ vào một dung dịch thấy xuất hiện màu hồng thì dung dịch có pH nhỏ hơn 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 dung dịch chứa nhiều chất chỉ thị pH có các khoảng chuyển màu khác nhau và do đó nó sẽ có một màu xác định ở một pH xác định. Người ta cũng dùng giấy đo pH là giấy đã tẩm chỉ thị tổng hợp.

Khi đo pH người ta nhỏ một vài giọt chỉ thị tổng hợp hay nhúng một mẫu giấy đo pH vào dung dịch cần đo rồi so màu với một thang mẫu tương ứng với những pH khác nhau. Ví dụ:

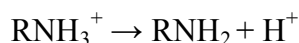
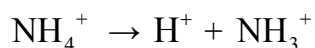
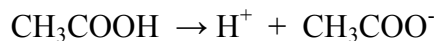
pH	3	4	5	6	7	8	9	10
màu	Đỏ	Đỏ da cam	Da cam	vàng	vàng lục	xanh lục	xanh	tím

Với những thang màu chi tiết hơn người ta có thể xác định được pH với độ chính xác đến 0,5 hoặc 0,2 đơn vị pH.

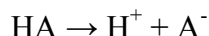
2. AXÍT VÀ BASE

2.1. Thuyết proton về axít - base của Bronsted (Bronsted-1923-Đan Mạch)

Theo Bronsted **axít là chất có khả năng nhường proton, base là chất có khả năng nhận proton:**



Hay tổng quát ta có:

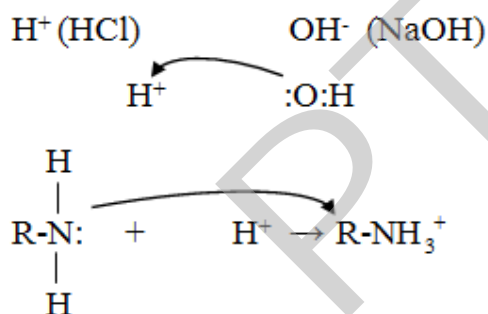


Một axít HA khi phân li cho ra proton và một base A^-

HA/A^- được gọi là một cặp axít - base liên hợp

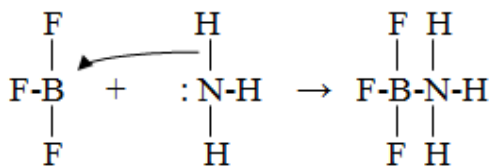
2.2. Thuyết electron về axít - base của Lewis (Liuýt)

Axít là chất có khả năng nhận cặp electron còn base là chất có khả năng cho cặp electron



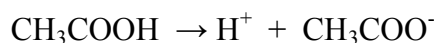
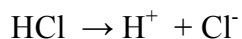
Theo định nghĩa của Lewis thì những phản ứng không có sự trao đổi proton cũng thuộc loại phản ứng axít - base

Ví dụ:

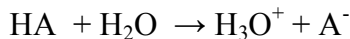
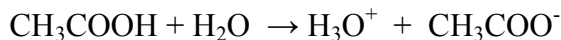
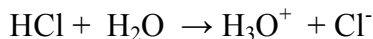


Thuyết Lewis thường được sử dụng trong hóa học hữu cơ.

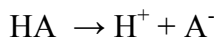
2.3. Sự điện li của axít và base trong nước



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 hydroxonium H_3O^+ . Vì vậy phản ứng phân li của axit thực chất là phản ứng của nó với nước.



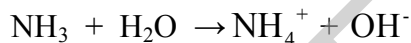
Tuy nhiên để đơn giản người ta vẫn viết



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

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

Ví dụ:



Và hằng số điện li được tính bằng biểu thức: $K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$

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

$$pK_a = -\lg K_a \text{ và } pK_b = -\lg K_b$$

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

$$K_a \cdot K_b = K_n$$

$$pK_a + pK_b = pK_n = 14$$

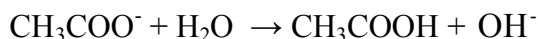
Ví dụ:

Đối với cặp CH_3COOH / CH_3COO^-

Sự điện li của axit $CH_3COOH \rightarrow H^+ + CH_3COO^-$

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

Sự điện li của base liên hợp



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

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

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

Bảng 6.1: Hằng số điện li (K_a) và pK_a của một axit yếu

Tên axit	Công thức phân tử	K_a	pK_a
a. Oxalic	HOOC-COOH	$7,5 \cdot 10^{-2}$ $5,4 \cdot 10^{-5}$	1,27 4,27
a. Phosphoric	H ₃ PO ₄	$7,5 \cdot 10^{-2}$ $6,2 \cdot 10^{-8}$ $2,2 \cdot 10^{-12}$	2,13 7,21 11,66
a. Malonic	HOOCCH ₂ COOH	$1,5 \cdot 10^{-3}$ $2,0 \cdot 10^{-6}$	2,83 5,70
a. Salicylic	o-HOC ₆ H ₄ COOH	$1,0 \cdot 10^{-3}$	3,00
a. Fumaric	HOOCCH=CHCOOH	$9,0 \cdot 10^{-4}$ $3,0 \cdot 10^{-5}$	3,05 5,52
a. Citric	CH ₂ COHCH ₂ (COOH) ₃	$8,0 \cdot 10^{-4}$ $2,0 \cdot 10^{-5}$ $4,0 \cdot 10^{-6}$	3,10 4,70 6,39
a. Flohydric	HF	$6,5 \cdot 10^{-4}$	3,19
a. Nitơ	HNO ₂	$4,5 \cdot 10^{-4}$	3,35
a. Malic	HOOCCHOHCOOH	$4,0 \cdot 10^{-4}$ $8,0 \cdot 10^{-6}$	4,39 5,10
a. Formic	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. Succinic	HOOC(CH ₂) ₂ COOH	$6,3 \cdot 10^{-5}$ $2,4 \cdot 10^{-6}$	4,20 5,63
a. Acrylic	CH ₂ =CHCOOH	$5,5 \cdot 10^{-5}$	4,26
a. Acetic	CH ₃ COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,76
a. Caproic	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	$1,6 \cdot 10^{-5}$	4,81
a. Butyric	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	$1,5 \cdot 10^{-5}$	4,82
a. Isobutyric	CH ₃ CH ₂ CHCOOH	$1,4 \cdot 10^{-5}$	4,85

a. Propyonic	CH ₃ CH ₂ COOH	1,4.10 ⁻⁵	4,85
a. Carbonic	H ₂ CO ₃	4,3.10 ⁻⁷ 5,6.10 ⁻¹¹	6,37 10,26
a. Sulfuhydric	H ₂ S	1,1.10 ⁻⁷ 1,0.10 ⁻¹⁴	6,96 14,00
a. Hypoclorơ	HClO	3,1.10 ⁻⁸	7,51
a. Cyanhyric	HCN	4,9.10 ⁻¹⁰	9,31
a. Phenic	C ₆ H ₅ OH	1,0.10 ⁻¹⁰	10,00

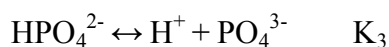
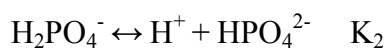
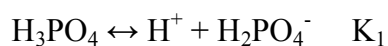
Bảng 6.2: Hằng số điện li (K_b) và pK_b của một số base yếu

Tên Bazơ	Công thức hóa học	K _b	pK _b
diethylamin	(C ₂ H ₅) ₂ NH	9,6.10 ⁻⁴	3,02
ethylamin	C ₂ H ₅ NH ₂	5,6.10 ⁻⁴	3,25
n-butylamin	CH ₃ (CH ₂) ₃ NH ₂	4,1.10 ⁻⁴	3,39
methylamin	CH ₃ NH ₂	3,7.10 ⁻⁴	3,43
amoniac	NH ₃	1,8.10 ⁻⁵	4,74
hydrazin	H ₂ N-NH ₂	1,7.10 ⁻⁶	5,77
hydroxylamin	H ₂ NOH	1,1.10 ⁻⁸	7,97
pyridin	C ₅ H ₅ N	1,7.10 ⁻⁹	8,77
Aniline	C ₆ H ₅ NH ₂	3,8.10 ⁻¹⁰	9,42
Ure	(NH ₂) ₂ CO	1,5.10 ⁻¹⁴	13,82

2.4. Sự điện li của các axit hay base yếu nhiều nấc

Đối với những chất điện li này ví dụ: H₃PO₄, H₂CO₃, 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 K₁ thường có giá trị lớn gấp hàng chục ngàn lần so với K₂, vì vậy trong những tính toán thông thường người ta chỉ chú ý đến nấc phân li thứ nhất.

Ví dụ: Tính pH của dung dịch H_2CO_3 0,1M.

Trong dung dịch có cân bằng điện li sau đây:



Vì $K_1 \gg K_2$; $K_1 \gg K_{\text{H}_2\text{O}}$ nên có thể coi $[\text{H}^+]$ do HCO_3^- và H_2O phân li ra không đáng kể so với $[\text{H}^+]$ do nấc thứ nhất của H_2CO_3 phân li ra.

Khi đó áp dụng công thức tính pH của dung dịch axit yếu một nấc, ta có:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_1 - \lg Ca) = \frac{1}{2}(6,37 - \lg 10^{-1}) = 6,38$$

Chú ý: Trong trường hợp tổng quát, để tính chính xác nồng độ của ion H^+ trong dung dịch ta phải lập hệ 5 phương trình

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,3 \cdot 10^{-7} \quad (1)$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 5,6 \cdot 10^{-11} \quad (2)$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14} \quad (3)$$

Theo tính chất trung hòa điện tích ta có

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \quad (4)$$

Theo tính chất bảo toàn nồng độ ta có

$$[0,1] = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (5)$$

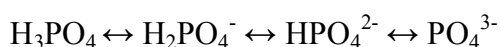
Giải hệ phương trình 5 ẩn số ta được các giá trị của

$$[\text{H}^+], [\text{OH}^-], [\text{HCO}_3^-], [\text{CO}_3^{2-}], [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

Từ những nghiên cứu về axit nhiều nấc cho thấy nồng độ của các ion trung gian lớn nhất ở giá trị pH bằng trung bình cộng hai pK cận kề.

Ví dụ:

H_3PO_4 điện li 3 nấc như sau:



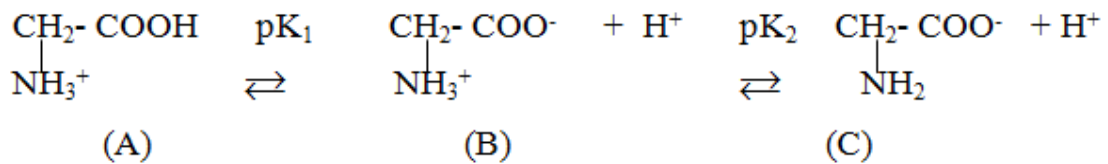
dạng ion HPO_4^{2-} có nồng độ lớn nhất ở $\text{pH} = 1/2(\text{pK}_2 + \text{pK}_3)$

2.5. Sự điện li của các amin axit

Các amin axit ở dạng proton hóa hoàn toàn (tất cả các nhóm $-\text{NH}_2$ đều chuyển thành NH_3^+) là những axit yếu nhiều bậc phân li.

Ví dụ 1: Xác định dạng đẳng điện và pH_i của glycine

Glycine phân li như sau:



Dạng (B) trung hòa điện (lưỡng cực) được gọi là dạng đẳng điện của glycine

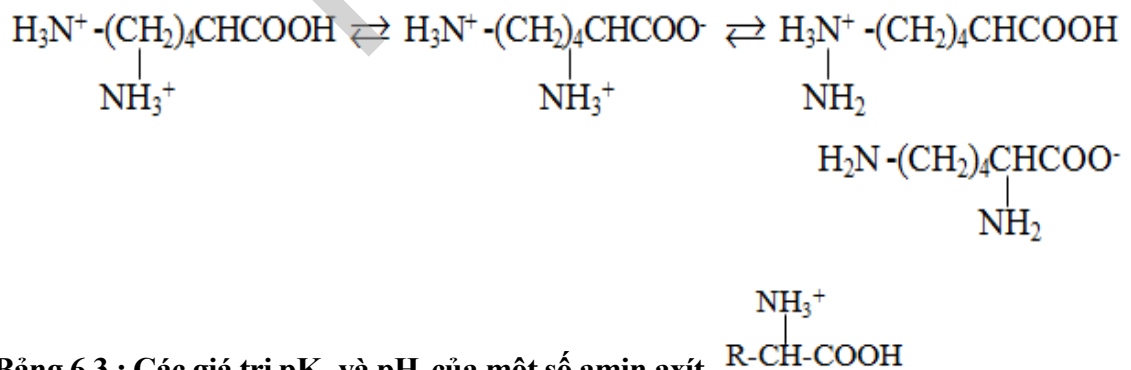
$$\text{Khi } \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_1 + \text{pK}_2) = \frac{1}{2}(2,34 + 9,6) = 5,97$$

glycine tồn tại chủ yếu dưới dạng đẳng điện. pH đó gọi là pH đẳng điện, kí hiệu pH_i


Ở những $\text{pH} < \text{pH}_i$ glycine tồn tại dưới dạng cation (A), còn ở những $\text{pH} > \text{pH}_i$ nó tồn tại dưới dạng anion (C).

Tùy thuộc vào bản chất và số lượng các nhóm chức mỗi amin axit có pH_i khác nhau (bảng V) và ở một pH xác định nó tồn tại ưu tiên dưới một dạng nhất định.

Ví dụ 2: Xác định dạng đẳng điện và pH_i của lysine



Bảng 6.3 : Các giá trị pK_a và pH_i của một số amin axit

Tên amin axit	-R	pK _a -COOH	pK _a -NH ₃ ⁺	pK _a R	pH _i
alanin	CH ₃ -	2,35	9,69		6,02
arginin	$\begin{array}{c} \text{NH}_2^+ \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}- \end{array}$	2,17	9,04	12,48	10,76
aspartic	HOOC-CH ₂ -	2,09	9,82	3,86	2,98
cystein	HS-CH ₂ -	1,71	8,90	8,50	5,02
glycin	H-	2,34	9,60		5,97
leucin	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2,36	9,60		5,98
lysin	H ₃ N ⁺ -(CH ₂) ₄ -	2,18	8,95	10,53	9,74
serin	HO-CH ₂ -	2,21	9,15		5,68
threonin	CH ₃ -CHOH-	2,09	9,10		5,60
thyrosin	HO-  -CH ₂ -	2,20	9,11	10,07	5,67

2.6. pH của dung dịch axit mạnh, base mạnh

- Axit mạnh phân li hoàn toàn trong dung dịch:



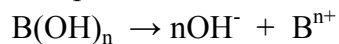
$$\text{Ca} \quad [\text{H}^+] = n.\text{Ca}$$

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

Ví dụ: Tính pH của dung dịch H₂SO₄ 0,05M:

$$\text{pH} = -\lg 2.0,05 = 1$$

- Base mạnh phân li hoàn toàn trong dung dịch:



$$\text{C}_b \quad [\text{OH}^-] = n.\text{C}_b$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_n}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{n.\text{C}_b}$$

$$\text{pH} = -\lg \frac{10^{-14}}{n.\text{C}_b} = 14 + \lg n.\text{C}_b$$

Ví dụ: Tính pH của dung dịch Ba(OH)₂ 0,01M

$$\text{pH} = 14 + \lg 2.0,01 = 12,3$$

Chú ý: Cũng có thể tính pH như sau:

$$\text{Từ } [\text{OH}^-] = 14 + \lg n.\text{C}_b$$

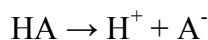
$$\text{Từ } [\text{OH}^-] \text{ tính được pOH và khi đó } \text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

Trong ví dụ trên $pOH = -\lg 2 \cdot 10^{-2} = 1,7$

$$pH = 14 - 1,7 = 12,3$$

2.7. pH của dung dịch axit yếu

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



$$Ca \quad [H^+] = ?$$

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

Lưu ý rằng $[H^+] = [A^-]$, $[HA] = Ca - [H^+]$. Thay vào biểu thức K_a :

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

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

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

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

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

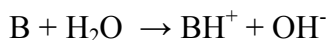
$$pH = \frac{1}{2}(\lg K_a - \lg Ca)$$

Ví dụ: Tính pH của dung dịch axit acetic 0,01M biết $pK_a = 4,76$

$$pH = \frac{1}{2}(4,76 - \lg 10^{-2}) = 3,38$$

2.8. pH của dung dịch base yếu

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



$$C_b \quad [OH^-] = ? \quad [H^+] = ?$$

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

Lưu ý rằng $[BH^+] = [OH^-]$, $[B] = C_b - [OH^-]$. Thay vào biểu thức K_b :

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

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

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

$$[\text{OH}^-] = (\text{K}_b \text{C}_b)^{1/2}$$

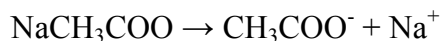
$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{(\text{K}_b \cdot \text{C}_b)^{1/2}}$$

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

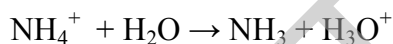
3. PH CỦA DUNG DỊCH MUỐI

Trừ các muối tạo bởi axit mạnh và base 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 base theo Bronsted.



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



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



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

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a - \lg \text{C}_a)$$

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

Ví dụ: Tính pH của dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,05M. Biết $\text{pK}_{\text{NH}_3} = 4,76$

$$\text{C}_a = \text{NH}_4^+ = 2 \cdot 0,05 = 0,1\text{M}$$

$$\text{pK}_{\text{NH}_4^+} = 14 - \text{pK}_{\text{NH}_3} = 9,24$$

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

Ví dụ: Tính pH của dung dịch NaHCOO 0,01M. Biết $\text{pK}_{\text{HCOOH}} = 3,76$

$$\text{C}_b = [\text{HCOO}^-] = 0,01\text{M}$$

$$\text{pK}_{\text{HCOO}^-} = 14 - \text{pK}_{\text{HCOOH}} = 10,24$$

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2}(10,24 - \lg 0,01) = 7,88$$

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

$$pH = \frac{1}{2}(14 - pK_b + pK_a)$$

Ví dụ: Tính pH của dung dịch NH_4NO_2 biết $pK_{NH_3} = 4,76$ và $pK_{HNO_2} = 3,4$

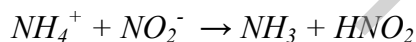
$$pH = \frac{1}{2}(14 - 4,76 + 3,4) = 6,32$$

Ví dụ: Tính pH của dung dịch NH_4CN biết $pK_{NH_3} = 4,76$ và $pK_{HCN} = 9,31$

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

Để đi đến công thức pH của loại muối này ta lấy lại ví dụ muối NH_4NO_2 .

Trong dung dịch muối này có mặt đồng thời ion NH_4^+ là một axit và NO_2^- là một base và cân bằng sau đây:



Và tồn tại 2 cặp axit - base liên hợp: NH_4^+/NH_3 và HNO_2/NO_2^- có các hằng số axit tương ứng là K_1 và K_2

$$K_1 = \frac{[H^+][NH_3]}{[NH_4^+]}$$

$$K_2 = \frac{[H^+][NO_2^-]}{[HNO_2]}$$

Nhân K_1 với K_2 ta có: $K_1 \cdot K_2 = [H^+]^2 \cdot \frac{[NH_3][NO_2^-]}{[NH_4^+][HNO_2]}$

Theo phản ứng trên khi cân bằng ta có: $[NH_4^+] = [NO_2^-]$ và $[NH_3] = [HNO_2]$

Từ đó:

$$[H^+]^2 = K_1 \cdot K_2$$

Và $pH = 1/2(pK_1 + pK_2)$

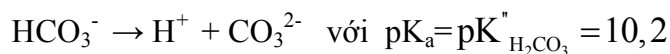
Nếu thay $pK_1 = 14 - pK_{NH_3}$ (pK_{NH_3} là pK của base đã tạo ra muối NH_4NO_2) ta có:

$$pH = 1/2(14 - pK_b + pK_a)$$

Đối với dung dịch muối của các axit nhiều nấc

Ví dụ: Tính pH của dung dịch $NaHCO_3$ 0,1M

Ion HCO_3^- là một axit theo Bronsted



Ion HCO_3^- cũng là một base



Vì $\text{pK}_a > \text{pK}_b$ cho thấy HCO_3^- thể hiện tính base mạnh hơn tính axit và do đó pH của dung dịch muối này có $\text{pH} > 7$.

Để tính pH của dung dịch muối này ta lưu ý rằng trong dung dịch tồn tại hai cặp axit-bazơ liên hợp: $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ có pK' và $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ có pK''

Từ đó:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}' + \text{pK}'') = \frac{1}{2}(7,36 + 10,2) = 8,31$$

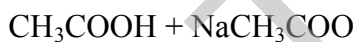
4. DUNG DỊCH ĐỆM

4.1. 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.

4.2. 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 base của một cặp axit-base 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 base (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.

4.3. pH của dung dịch đệm

Giả sử dung dịch đệm gồm axit HA với nồng độ C_a và dạng base liên hợp A^- (ví dụ NaA) với nồng độ C_b . Hằng số điện li của axit là K_a . Từ cân bằng điện li:



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

$$pH = pK_a + \lg \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Vì HA là một axit yếu, số mol phân li không đáng kể nên có thể coi nồng độ lúc cân bằng $[HA] \approx C_a$ và $[A^-] \approx C_b$

$$pH = pK_a + \lg \frac{C_b}{C_a}$$

Một cách tổng quát pH của dung dịch đệm:

$$pH = pK_a + \lg \frac{[\text{base liên hợp}]}{[\text{acid liên hợp}]}$$

Phương trình trên được gọi là phương trình Henderson - Hasselbalch (Henderson - Haxenban)

Lưu ý: Tỉ số nồng độ $\frac{[\text{base liên hợp}]}{[\text{acid liên hợp}]}$ cũng là tỉ số mol của base 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 , $[A^-]$, $[HA]$

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

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

- Điều chế được những dung dịch đệm có pH khác nhau bằng cách thay đổi tỉ số nồng độ dạng axit và base liên hợp

Ví dụ: Từ các dung dịch NaH_2PO_4 và Na_2HPO_4 có nồng độ mol bằng nhau phải lấy chúng theo tỉ lệ như thế nào để có dung dịch đệm $pH = 7,5$.

$$pH = pK''_{H_3PO_4} + \lg \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$$

$$\lg \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = pH - pK''_{H_3PO_4} = 7,5 - 7,21 = 0,29$$

$$\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} \approx 2 \text{ Tỉ lệ nồng độ cũng là tỉ lệ thể tích hai dung dịch}$$

Như vậy phải lấy hai thể tích Na_2HPO_4 và một thể tích NaH_2PO_4

Kinh nghiệm cho thấy để đảm bảo một dung dịch đệm có khả năng đệm tốt thì nồng độ của một dạng này (axít hay base 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 axít tạo ra dung dịch đệm nếu chủ động biết tỉ số nồng độ base liên hợp/axít liên hợp và pH của dung dịch đệm.

Ví dụ:

Xác định pK_a của axít lactic ($\text{CH}_3\text{CHOHCOONa}$) có $\text{pH}=4,8$.

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

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

5. 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 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$... 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}

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

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



Ta có:

$$T_{\text{A}_m\text{B}_n} = [\text{A}^{n+}]^m . [\text{B}^{m-}]^n$$

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 điện li và nhiệt độ. Tích số tan của một số hợp chất trong nước cho ở bảng 6.3

Bảng 6.3. Tích số tan của một số chất điện li ở 25°C

Chất điện li	Tích số tan (T)	Chất điện li	Tích số tan (T)
--------------	-----------------	--------------	-----------------

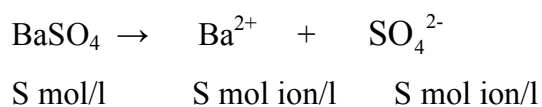
AgCl	$1,78.10^{-10}$	CaSO ₄	$9,1.10^{-6}$
AgBr	$5,3.10^{-10}$	Hg ₂ SO ₄	$6,2.10^{-7}$
AgI	$8,3.10^{-17}$	Ag ₂ SO ₄	$7,7.10^{-5}$
AgCN	$1,4.10^{-16}$	Al(OH) ₃	$1,9.10^{-33}$
AgSCN	$1,1.10^{-12}$	Cu(OH) ₂	$5,6.10^{-20}$
Ag ₂ CrO ₄	9.10^{-12}	Fe(OH) ₃	$3,8.10^{-38}$
Ag ₃ PO ₄	$1,8.10^{-18}$		
Hg ₂ Cl ₂	$3,5.10^{-18}$	Fe(OH) ₂	$7,9.10^{-16}$
PbI ₂	$9,8.10^{-9}$	Mg(OH) ₂	$7,1.10^{-12}$
PbCl ₂	$1,7.10^{-5}$	Zn(OH) ₂	3.10^{-16}
BaCO ₃	$5,1.10^{-9}$	CuS	$6,3.10^{-36}$
CaCO ₃	$4,8.10^{-9}$	FeS	8.10^{-19}
MgCO ₃	1.10^{-5}	PbS	3.10^{-28}
BaSO ₄	$1,1.10^{-10}$	ZnS	$1,2.10^{-23}$

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

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

Ví dụ: Tính số tan của BaSO₄ trong nước biết T_{BaSO_4} ở nhiệt độ 25⁰C là $1,1.10^{-10}$.

Gọi S là độ tan của BaSO₄. Ta có:



S mol BaSO₄ hòa tan phân li hoàn toàn thành S mol ion Ba²⁺ và SO₄²⁻

$$[\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = \text{S.S} = T_{BaSO_4}$$

$$\text{S} = \sqrt{T} = \sqrt{1,1.10^{-10}} = 1,05.10^{-5} \text{ mol/l}$$

Một cách tổng quát với chất điện li mạnh ít tan A_mB_n thì độ tan S được tính theo công thức.

$$\text{S} = \sqrt[m+n]{\frac{T_{A_mB_n}}{m^n \cdot n^m}}$$

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 quả 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 $T_{\text{PbI}_2} = 9,8 \cdot 10^{-9}$



Nồng độ các ion sau khi trộn:

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

$$[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-] = 1,25 \cdot 10^{-7} > T \quad \text{Vì vậy có kết tủa được tạo ra.}$$

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

Nồng độ các ion sau khi trộn:

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

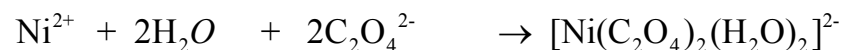
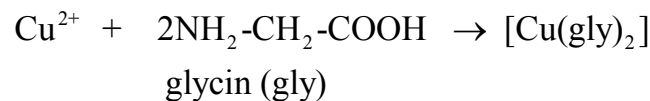
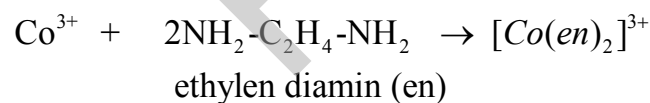
$$[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2 = 1,25 \cdot 10^{-11} < T_{\text{PbI}_2} \quad \text{Vì vậy không có kết tủa được tạo ra.}$$

6. SỰ ĐIỆN LI CỦA PHỨC CHẤT TRONG DUNG DỊCH - HẰNG SỐ KHÔNG BỀN

6.1. Khái niệm về phức chất

Trong dung dịch, một số ion kim loại có thể kết hợp với các anion hay phân tử trung hòa tạo ra những tổ hợp mới gọi là phức chất.

Ví dụ:



Nhiều phức chất phổ biến trong tự nhiên và đóng vai trò quan trọng trong các quá trình sinh học.

Ví dụ: Hemoglobin của máu là phức của Fe^{2+} , chlorophyl của cây xanh là phức của Mg^{2+} .

Phản ứng tạo phức có ứng dụng rộng rãi trong phân tích hóa học và trong điều trị (phương pháp phân tích complexon, điều trị nhiễm độc chì...)

6.2. Cấu tạo của phức chất

Phức chất thường gồm hai phần: cầu nội và cầu ngoại.

Ví dụ: $K_4[Fe(CN)_6]$ kali hexacyano ferat (II)
 $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ tetraamin đồng (II) sulfat

Cầu nối được viết trong ngoặc vuông và thường là cation hoặc anion $[Cu(NH_3)_4]^{2+}[Fe(CN)_6]^{4-}$. Phức có cầu nối trung hòa thì không có cầu ngoại, ví dụ $[Cu(gly)_2]$.

Ion kim loại nằm trong cầu nối được gọi là hạt tạo phức (ion tạo phức) hay ion trung tâm và thường là ion của các kim loại chuyển tiếp như: Fe^{2+} ; Fe^{3+} ; Co^{3+} ; Ni^{2+} ; Cu^{2+} ...

Các phân tử hay anion liên kết với ion trung tâm gọi là các phối tử hay ligand. Các phối tử có thể có một hoặc nhiều cặp electron chưa chia sẻ, ví dụ: NH_3 ; H_2O ; OH^- ; Cl^- ; $H_2N-C_2H_4-NH_2$...

Ion trung tâm và phối tử liên kết với nhau bằng các liên kết phối trí.

Số orbital trống của hạt tạo phức (nguyên tử hay ion kim loại) đã lai hóa, được gọi là **số phối trí** của kim loại.

Số cặp electron chưa chia sẻ của phối tử được gọi là **dung lượng phối trí** của phối tử

- Phối tử có dung lượng phối trí 1 (có 1 cặp electron chưa chia sẻ) ví dụ: NH_3 ; H_2O ; CN^- ; $R-NH_2$... còn gọi là phối tử monodentat (một răng).
- Phối tử có dung lượng phối trí 2 (có 2 cặp electron chưa chia sẻ) ví dụ: $C_2O_4^{2-}$; $H_2N-CH_2-COO^-$... còn gọi là phối tử bidentat.
- Tương tự, ta có các phối tử đa phối trí hay polydentat ví dụ: anion EDTA; polypeptid...

Phức chất với phối tử polydentat (nhiều răng) được gọi là phức càng cua (hay chelat)

Bảng 6.4. Đặc điểm của một số phức chất

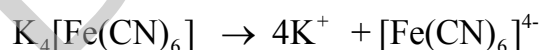
Ion phức	Tên gọi	Cấu trúc	Số ox/h	Số p/trí	Lai hóa	K_{kb}
$[Ag(NH_3)_2]^+$	tetra amin bạc	thẳng	+1	2	sp	$6,8.10^{-8}$
$[Ag(CN)_2]^-$	di cyano argentat	thẳng	+1	2	sp	$1,0.10^{-21}$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	tetra amin đồng	vuông	+2	6	sp^3d^2	$2,1.10^{-13}$
$[Cu(CN)_4]^{2-}$	tetra cyano cuprat	vuông	+2	6		$5,0.10^{-28}$

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	hexacyanoferat(II)	bát điện	+2	6	sp^3d^2	$4,0.10^{-36}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	Hexacyanoferat(III)	bát điện	+3	6	sp^3d^2	$1,0.10^{-44}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	tetraamin kẽm	vuông	+2	6		$3,5.10^{-10}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	diamin kẽm	thẳng	+2	2		
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	hexa amin coban	bát điện	+3	6	sp^3d^2	$6,0.10^{-36}$
$[\text{HgI}_4]^{2-}$	tetra iodo mercurat		+2			$5,0.10^{-31}$
$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$	tetra thiocyno mercurat		+2			$1,0.10^{-22}$
$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	penta carbonyl sắt		0	5	d^2sp^3	

6.3. Hằng số không bền của phức chất

Trong dung dịch phức chất phân li hoàn toàn thành ion phức (cầu nội) và ion đơn (cầu ngoại)

Ví dụ:



Chú ý: Muối kép, ví dụ phèn nhôm $\text{K}.\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ không giống như phức chất, trong dung dịch nó phân li hoàn toàn thành các ion đơn:



Sau đó các ion phức chỉ điện li một phần thành ion trung tâm và phối tử:



Hằng số cân bằng của quá trình điện li một ion phức gọi là hằng số không bền của phức, kí hiệu là K_{kb} :

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

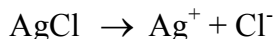
Tương tự như các hằng số K_a ; K_b đặc trưng cho khả năng điện li của axit và base yếu, hằng số K_{kb} của phức càng lớn thì phức càng không bền.

Hằng số không bền của một số ion phức cho ở bảng 6.5.

Sự tạo phức có ảnh hưởng lớn đến độ tan của những chất điện li ít tan

Ví dụ: Tích số tan của AgCl bằng $1,8 \cdot 10^{-10}$

- Tính số tan của AgCl trong nước
- Nếu hòa tan AgCl trong dung dịch NH_3 1M thì độ tan sẽ là bao nhiêu biết K_{kb} của phức là 10^8 .



Gọi S là độ tan của AgCl trong nước. Ta có:

$$S = \sqrt{T_{\text{AgCl}}} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

AgCl tan trong NH_3 do phản ứng tạo phức:



Hằng số cân bằng của quá trình này:

$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ [\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ [\text{Cl}^-] [\text{Ag}^+]}{[\text{NH}_3]^2 [\text{Ag}^+]} = T_{\text{AgCl}} \frac{1}{K_{\text{kb}}}$$

$$K = 10^8 \cdot 1,8 \cdot 10^{-10} = 1,8 \cdot 10^{-2}$$

Gọi nồng độ phức $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ được tạo ra là x thì nồng độ Cl^- cũng bằng x còn nồng độ NH_3 là $(1-2x)$. Từ đó ta có:

$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ [\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{x^2}{(1-2x)^2} = 1,8 \cdot 10^{-2} \quad \text{Giải ra } x = 0,1 \text{ M}$$

x cũng chính độ tan của AgCl trong dung dịch NH_3 . Giá trị này lớn hơn rất nhiều so với độ tan của nó trong nước nguyên chất. Như vậy sự tạo phức làm tăng độ tan của một chất điện li khó tan.

Câu hỏi và bài tập

6.1. Tích số ion của nước là gì? pH là gì? Nó cho biết điều gì?

Tính pH của các dung dịch có nồng độ ion $[\text{H}^+]$ bằng 10^{-2} ; 10^{-7} ; 10^{-9} ; $3,1 \cdot 10^{-2}$; $9 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$

6.2. Tính pH của các dung dịch sau:



6.3. Định nghĩa axit-base theo Bronsted. Trong những chất sau đây chất nào là axit, base. Viết các dạng axit hay base 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 ; $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-COOH}$.

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

6.4. Tính độ điện li của các dung dịch sau và rút ra những nhận xét:



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

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

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

NH_3 ; $C_2H_5NH_2$; $C_6H_5NH_2$; NH_2OH có nồng độ 0,01M

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

a. Phosphat NaH_2PO_4/Na_2HPO_4

b. carbonat $NaHCO_3/Na_2CO_3$

c. amoni NH_4Cl/NH_3

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

a. 100ml $NaHCO_3$ 0,1M và 25ml Na_2CO_3 0,2M.

b. Hai thể tích bằng nhau của các dung dịch NaH_2PO_4 và Na_2HPO_4 0,1M

c. 50ml $NaOH$ 0,16M và 220ml CH_3COOH 0,4M

6.9. 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:

$C_2H_5NH_3Cl$; C_6H_5COONa ; KNO_2 ; C_2H_5NHCl ; $Na_2C_2O_4$; Na_2SO_4 ; $(NH_4)_2SO_4$; NH_4HCOO ; $C_2H_5NH_3NO_2$; NH_4CN .

6.10. Trong một cốc chứa 100ml dung dịch $C_6H_5NH_2$ 0,01M:

a. Tính pH của dung dịch

b. Tính pH của dung dịch khi cho thêm vào cốc 50ml HCl 0,01M

c. Tính pH của dung dịch khi cho thêm vào cốc 100ml HCl 0,01M

6.11. Cho ví dụ về axit nhiều nấc và sự phân li của chúng. Viết biểu thức hằng số phân li của các nấc

6.12. Cho các axit amin sau: alanin, axit aspartic, thyrosin, lysin (xem phụ lục)

a. Hãy viết các cân bằng phân li của chúng trong dung dịch. Tính pH_i

b. Ở những pH nào các chất trên tồn tại trong dung dịch ở dạng trung hòa điện (dạng đẳng điện) ở dạng cation, anion.

6.13. Tích số tan là gì? Hãy cho biết mối liên quan giữa tích số tan và độ tan (mol/l) của chất ít tan.

6.14. Tính độ tan của $BaCO_3$ biết T của nó ở $25^\circ C$ là $5,1 \cdot 10^{-9}$.

6.15. Độ tan của Ag_3PO_4 ở $18^\circ C$ là $1,6 \cdot 10^{-5} M$. Tính T của Ag_3PO_4

6.16. 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?

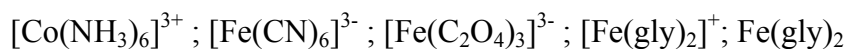
6.17. Kết tủa PbI_2 có tạo thành không khi trộn hai thể tích bằng nhau của hai dung dịch $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ và KI

- a. đều có nồng độ 0,01M
- b. đều có nồng độ $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$

6.18. Tính xem có bao nhiêu mol Ag_2CrO_4 sẽ tan trong một lít dung dịch AgNO_3 0,1M biết T của Ag_2CrO_4 bằng $9 \cdot 10^{-12}$ ở 20°C .

6.19. Tính độ tan của BaSO_4 trong nước nguyên chất và trong dung dịch H_2SO_4 0,1M biết T của BaSO_4 bằng $1 \cdot 10^{-10}$. Cho nhận xét và kết luận.

6.20. Cho các phức:



- a. Viết phương trình phân li và biểu thức tính K_{kb} của các phức trên
- b. Hãy cho biết số oxy hóa, số phối trí của các ion trung tâm trong các phức trên

CHƯƠNG 7 ĐIỆN HÓA HỌC

Mở đầu

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

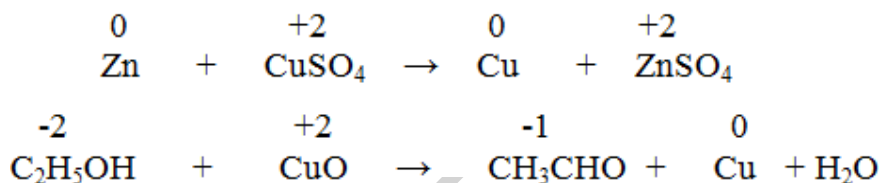
Ngược lại, dưới tác dụng của dòng điện (sự điện phân) một phản ứng hóa học lại có thể được thực hiện. Đó là hai mặt tương quan giữa hóa năng và điện năng.

1. PHẢN ỨNG OXY - HÓA KHỬ

1.1. Định nghĩa:

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

Ví dụ:



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



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

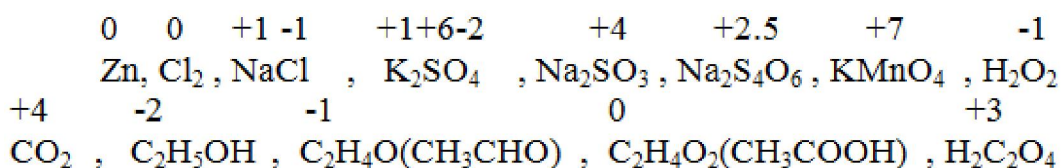
1.2. Số oxy-hóa

Số oxy-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 âm điện lớn hơn.

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

- Số oxy-hóa có thể là số dương, âm, bằng 0 hay là số lẻ.
- Số oxy-hóa của nguyên tố trong đơn chất bằng 0.
- Một số nguyên tố có số oxy-hóa không đổi và bằng điện tích ion của nó.
 - H, các kim loại kiềm có số oxy-hóa +1 (trong NaH, H có số oxy-hóa -1)
 - Mg và các kim loại kiềm thổ có số oxy-hóa +2 và +3.
 - O có số oxy-hóa -2 (trong H₂O O có số oxy-hóa -1)
- Tổng đại số số oxy-hóa của các nguyên tử trong phân tử bằng 0

Ví dụ:

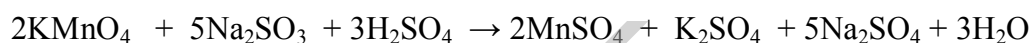
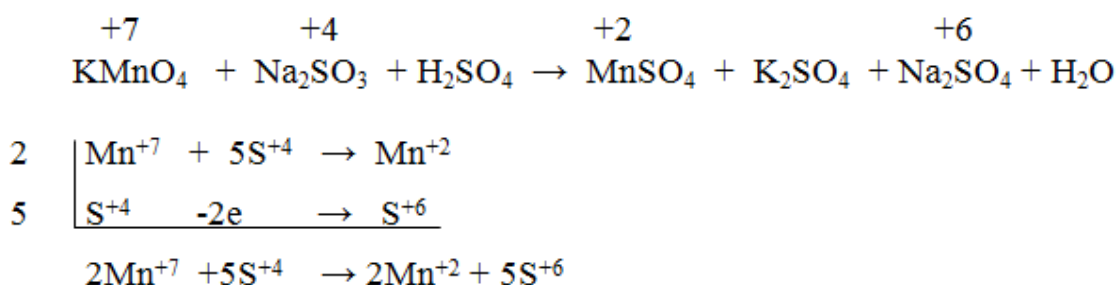


1.3. Cân bằng phản ứng oxy-hóa khử

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

- Xét sự thay đổi số oxy-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:



1.4. Đương lượng gam của chất trong phản ứng oxy-hóa khử

Trong phản ứng oxy-hóa khử đương lượng gam của một chất được tính bằng khối lượng mol của chất đó chia cho số electron mà một phân tử chất đó cho hoặc nhận. Ví dụ trong phản ứng trên

$$E_{\text{KMnO}_4} = \frac{M}{5} \quad E_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = \frac{M}{2}$$

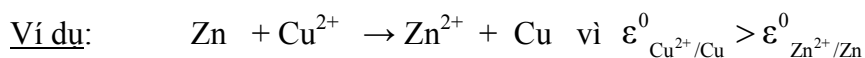
1.5. Thế oxy-hóa khử và chiều hướng của phản ứng oxy-hóa khử

Thế oxy-hóa khử là đại lượng đặc trưng cho khả năng tham gia vào phản ứng oxy-hóa khử (khả năng cho nhận electron) của một cặp oxy-hóa khử nào đó. Thế oxy-hóa khử kí hiệu ϵ^0 gọi là thế chuẩn đo được bằng cách so sánh với thế của điện cực hydro chuẩn (bảng 7.1)

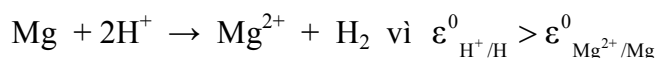
Cặp có thế oxy-hóa khử càng lớn (càng dương) thì dạng oxy-hóa của nó càng mạnh và dạng khử càng yếu.

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

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



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



Kim loại hoạt động đẩy hydro ra khỏi axit

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

Bảng 7.1: Thế oxy-hóa khử tiêu chuẩn (298⁰K, pH=0)

Cặp oxy hóa-khử	Phản ứng	$\varepsilon^0(\text{V})$
Li^+/Li	$\text{Li}^+ + \text{e} = \text{Li}$	-3,01
K^+/K	$\text{K}^+ + \text{e} = \text{K}$	-2,92
Ba^{2+}/Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ba}$	-2,90
Ca^{2+}/Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ca}$	-2,87
Na^+/Na	$\text{Na}^+ + \text{e} = \text{Na}$	-2,71
Mg^{2+}/Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mg}$	-2,36
Al^{3+}/Al	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} = \text{Al}$	-1,85
$\text{ZnO}_2^{2-}/\text{Zn}$	$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,66
$\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
$2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,83
Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Zn}$	-0,76
Cr^{3+}/Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e} = \text{Cr}$	-0,74
$2\text{SO}_3^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^-$	-0,58
S/S^{2-}	$\text{S} + 2\text{e} = \text{S}^{2-}$	-0,51
Fe^{2+}/Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} = \text{Fe}$	-0,44
$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$	$\text{Cr}^{3+} + \text{e} = \text{Cr}^{2+}$	-0,41
Co^{2+}/Co	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e} = \text{Co}$	-0,28
Ni^{2+}/Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ni}$	-0,25
Sn^{2+}/Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Sn}$	-0,14
Pb^{2+}/Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} = \text{Pb}$	-0,13
Fe^{3+}/Fe	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e} = \text{Fe}$	-0,04
$2\text{H}^+/\text{H}_2$	$2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$	-0,00
$\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,01
Cu^{2+}/Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$	+0,15
$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e} = \text{Sn}^{2+}$	+0,15
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}^+$	+0,34

$\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$	$\text{Fe(CN)}_6^{3-} + e = \text{Fe(CN)}_6^{4-}$	+0,36
O_2/OH^-	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = 4\text{OH}^-$	+0,40
Cu^+/Cu	$\text{Cu}^+ + e = \text{Cu}$	+0,52
$\text{I}_2/2\text{I}^-$	$\text{I}_2 + 2e = 2\text{I}^-$	+0,54
$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$	$\text{MnO}_4^- + e = \text{MnO}_4^{2-}$	+0,54
$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,59
$\text{O}_2/2\text{O}^-$	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{O}$	+0,68
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	+0,77
$\text{NO}_3^-/\text{NO}_2$	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,78
Ag^+/Ag	$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	+0,80
$2\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$	$2\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}_2^{2+}$	+0,92
NO_3^-/NO	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
HNO_2/NO	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+1,00
$\text{Br}_2/2\text{Br}^-$	$\text{Br}_2 + 2e = 2\text{Br}^-$	+1,07
$2\text{NO}_3^-/\text{N}_2\text{O}$	$2\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 8e = \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,12
IO_3^-/I_2	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e = 1/2\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,19
$\text{O}_2/2\text{O}^{2-}$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
O_3/O_2	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	+1,24
$2\text{NO}_3^-/\text{N}_2$	$2\text{NO}_3^- + 6\text{H}^+ + 10e = \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,24
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$	$\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^-$	+1,36
Au^{3+}/Au	$\text{Au}^{3+} + 3e = \text{Au}$	+1,42
$\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,46
$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,70
Au^+/Au	$\text{Au}^+ + e = \text{Au}$	+1,70
$\text{H}_2\text{O}_2/2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,78
$\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$	$\text{Co}^{3+} + e = \text{Co}^{2+}$	+1,81

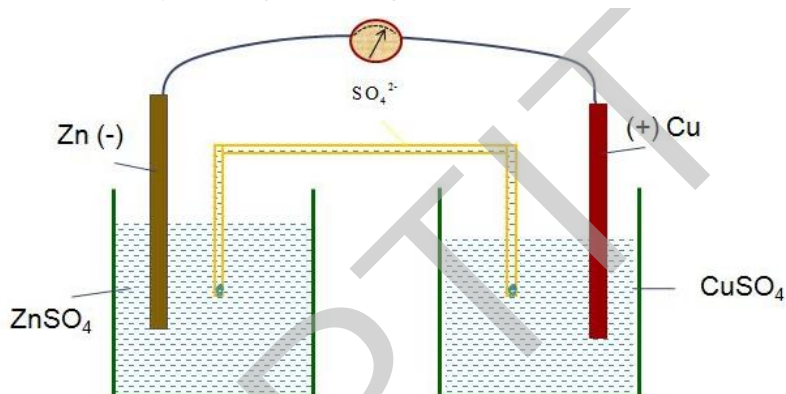
$F_2/2F^-$	$F_2 + 2e = 2F^-$	+2,86
$F_2/2F^-$	$F_2 + 2H^+ + 2e = 2HF$	+3,06

2. PIN HAY CÁC NGUYÊN TỐ GANVANIC

Pin hay còn gọi là các nguyên tố ganvanic là thiết bị cho dòng điện một chiều nhờ phản ứng hóa học xảy ra trong nó, thiết bị chuyển năng lượng hóa học (hóa năng) thành điện năng.

2.1. Pin Daniell - Jacobi (Daniells - Icaob)

Pin Daniells - Jacobi (hình 8.1) 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.

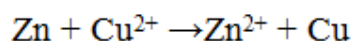
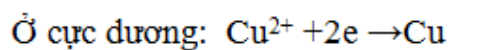
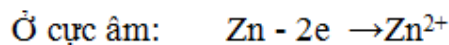


Hình 8.1. Sơ đồ cấu tạo nguyên tố Daniells-Jacobi

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 oxy-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 số điện thế. Vậy điện thế trên điện cực được tạo ra như thế nào?

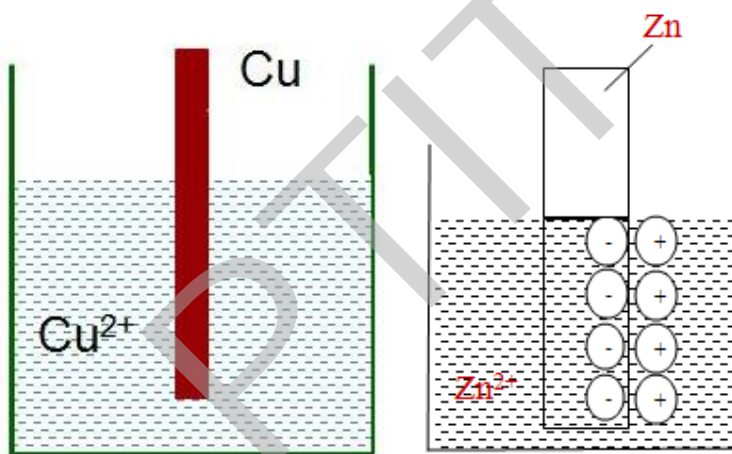
2.2. Sự xuất hiện thế điện cực

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

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

- 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 hydrat hóa ($\text{Me}^{n+} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 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 cả 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 .



Hình 7.2. Sự hình thành lớp điện kép trên điện cực

2.3. Công thức Nec (Nernst)

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):

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

ε : Thế điện cực.

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

R: Hằng số khí = 8,31 J/mol.K

T: Nhiệt độ tuyệt đối

F: Số Faraday 96500C

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

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

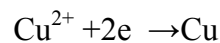
Nếu thay giá trị đã biết của F và R vào phương trình trên ta được sự phụ thuộc của thế điện cực vào nhiệt độ:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + 2.10^{-4} \frac{T}{n} \ln \frac{[Ox]}{[Kh]}$$

ở nhiệt độ $T = 25 + 273 = 298K$ và khi chuyển \ln thành \lg thì phương trình Nernst có dạng:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Kh]}$$

Ví dụ: Đối với điện cực đồng:



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

Khi đó

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

Tương tự như vậy đối với điện cực kẽm:



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

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 Daniells - Iacobi ta có:

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

Hay

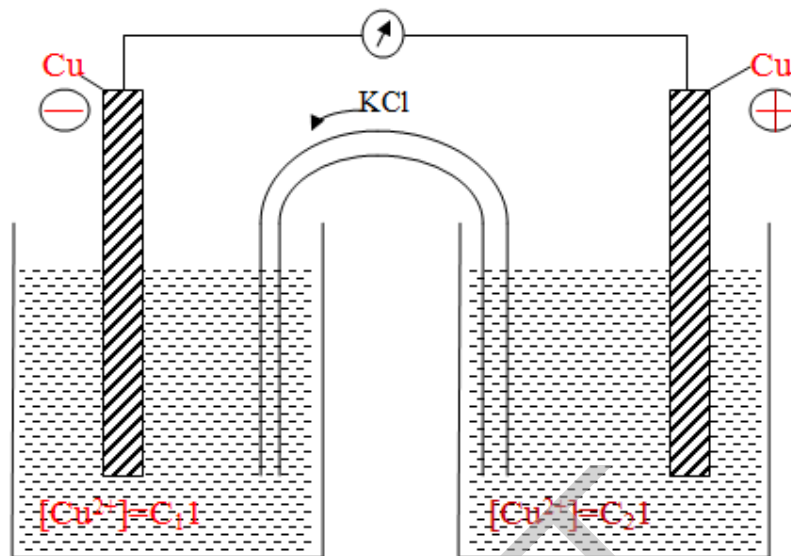
$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]}$$

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

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

2.5. Nguyên tố nồng độ (pin nồng độ)

Cũng có thể tạo ra một pin từ hai điện cực kim loại giống nhau, ví dụ 2 điện cực đồng, nhúng trong các dung dịch đồng sulphat có nồng độ khác nhau (hình 7.3). Khi đó ta có pin nồng độ:



Hình 7.3. Sơ đồ pin nồng độ



Trong đó $C_2 > C_1$ khi đó trên điện cực bên trái có phản ứng:



$$\varepsilon_{C1} = \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg[C_1]$$

ở điện cực bên phải có phản ứng: $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$ và có thế điện cực:

$$\varepsilon_{C2} = \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg[C_2]$$

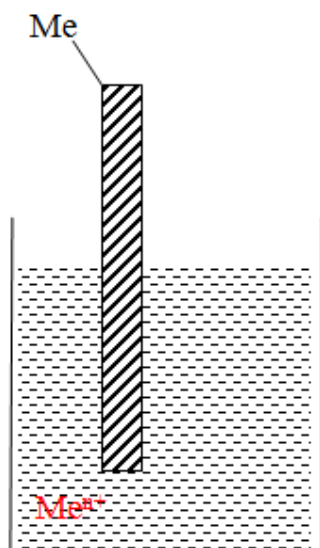
Từ đó sức điện động của pin ở 25°C

$$E = \varepsilon_{C2} - \varepsilon_{C1} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{[C_2]}{[C_1]}$$

3. MỘT SỐ LOẠI ĐIỆN CỰC

3.1. Điện cực kim loại: Me/Me^{n+}

Gồm thanh kim loại nhúng trong dung dịch chứa ion của nó (hình 7.4)



Hình 7.4. Cấu tạo của điện cực kim loại

Trên điện cực xảy ra phản ứng :



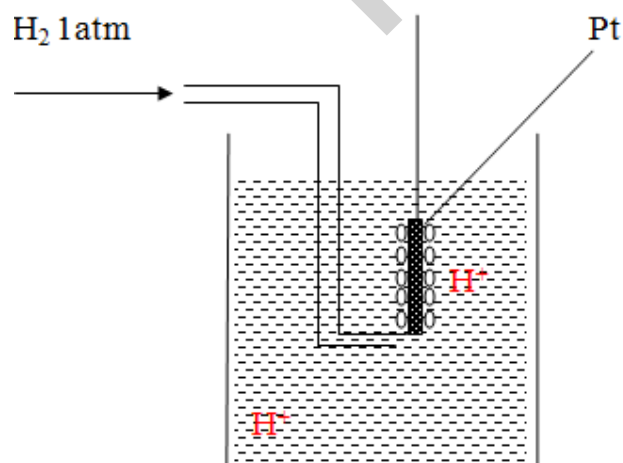
Thế điện cực được tính theo công thức Nernst

$$\varepsilon_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varepsilon_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Me}^{n+}]$$

3.2. Điện cực khí

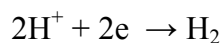
3.2.1. Điện cực khí hydro: (Pt) $\text{H}_2/2\text{H}^+$

Gồm bản Pt có phủ muối Pt nhúng trong dung dịch có chứa ion H^+ . Khí H_2 được thổi vào tạo nên áp suất 1atm và được hấp thụ trên tấm muối Pt (hình 7.5)



Hình 7.5. Cấu tạo của điện cực khí hydro

Trên điện cực xảy ra phản ứng:



$$\varepsilon_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \varepsilon_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_2}}$$

$$\varepsilon_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \varepsilon_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0,059}{2} \lg [\text{H}^+]^2$$

Người ta thừa nhận: $\varepsilon_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$ do đó:

$$\varepsilon_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,059 \lg [\text{H}^+] = -0,059 \text{pH}$$

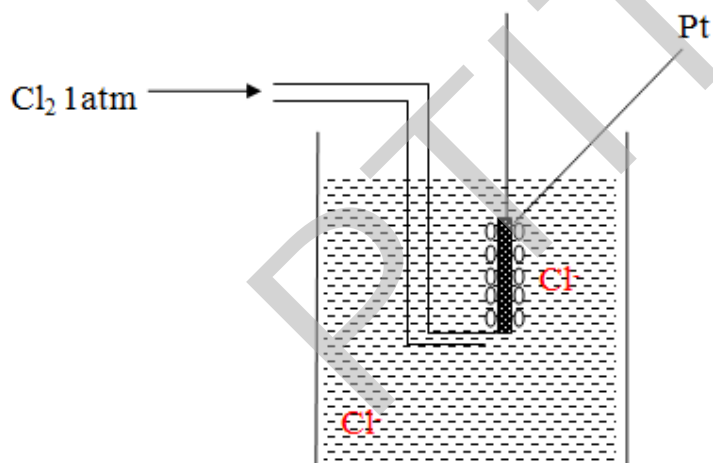
3.2.2. Điện cực hydro chuẩn. Khi $[\text{H}^+] = 1\text{M}$ thì có điện cực hydro chuẩn có

$$\varepsilon_{\text{H}_2}^0 = 0$$

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

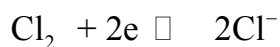
3.2.3. Điện cực khí Clo. $(\text{Pt})\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$

Gồm một bản Pt nhúng trong dung dịch có chứa ion Cl^- . Khí clo được thổi vào điện cực tạo áp suất 1atm (hình 7.6)



Hình 7.6. Sơ đồ cấu tạo điện cực khí clo

Trên điện cực xảy ra phản ứng:

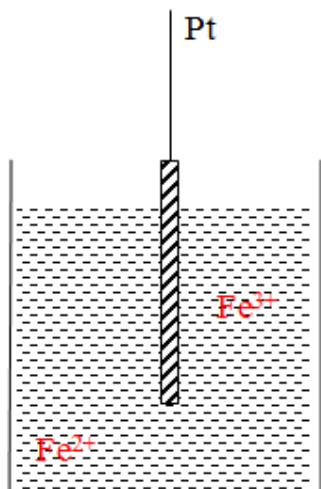


$$\varepsilon_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = \varepsilon_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{P_{\text{Cl}_2}}{[\text{Cl}]^2}$$

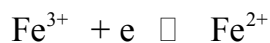
$$\varepsilon_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = \varepsilon_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 - 0,059 \lg [\text{Cl}^-]$$

$$\varepsilon_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = \varepsilon_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 - 0,059 \lg [\text{Cl}^-]$$

3.3. Điện cực oxy-hóa khử:



Hình 7.7. Cấu tạo của điện cực oxy hóa khử của sắt



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

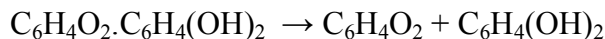
Lưu ý: Trường hợp phản ứng ở điện cực có sự tham gia của H^+ ví dụ:



$$\varepsilon_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = \varepsilon_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

3.3.2. Điện cực quinhydron (Pt)/ $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$

Quinhydron $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ là hợp chất đồng phân tử, trong dung dịch phân li thành quinon $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ và hydroquinol $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$

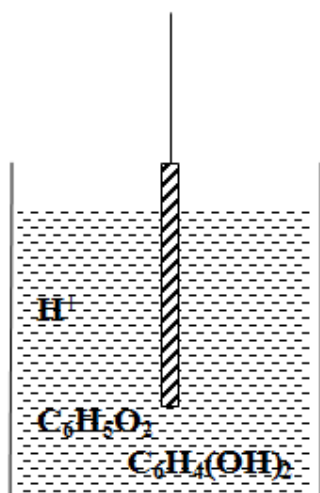


Trên điện cực xảy ra phản ứng:



Thế điện cực:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2][\text{H}^+]^2}{[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]}$$



Hình 7.8. Cấu tạo của điện cực quinhydron

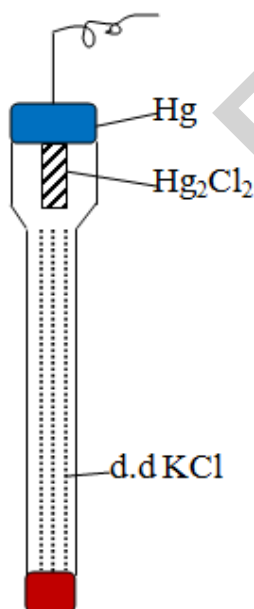
Vì $[C_6H_4O_2] = [C_6H_4(OH)_2]$

Ta có: $\varepsilon_{\text{quin}} = \varepsilon_{\text{quin}}^0 + 0,059 \lg[H^+]$

3.4. Điện cực kim loại cân bằng với anion muối khó tan của nó

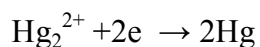
3.4.1. Điện cực calomel: $Hg/Hg_2Cl_2, Cl^-$

Điện cực calomel 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 (calomel) (hình 8.9)



Hình 7.9. Cấu tạo của điện cực calomel

Trên điện cực xảy ra phản ứng:



Thế của điện cực Hg được tính theo công thức:

$$\varepsilon_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}} = \varepsilon_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg[\text{Hg}_2^{2+}]$$

Nhưng trong lớp Hg_2Cl_2 có cân bằng:



Ta lại có $[\text{Hg}_2^{2+}] = T_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} / [\text{Cl}^-]^2$

Thay nồng độ này vào công thức trên. Sau khi rút gọn ta được công thức thế điện cực của điện cực calomel:

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

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 calomel thường được dùng làm điện cực so sánh trong các phương pháp chuẩn độ đo thế hay xác định pH. Nó cũng được dùng thay cho điện cực hydro chuẩn để xác định thế oxy hóa khử tiêu chuẩn của các cặp oxy hóa khử.

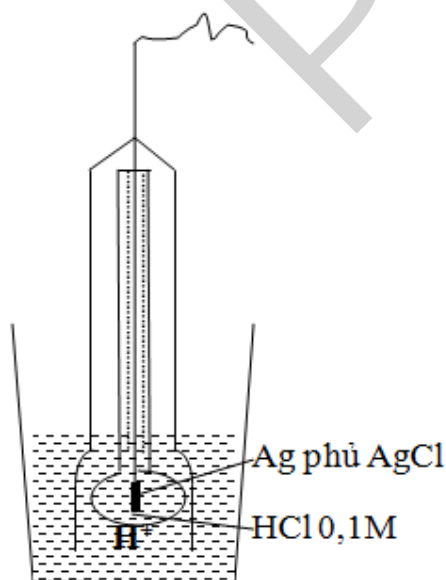
3.4.2. Điện cực bạc - bạc clorid. $\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{HCl}$

Tương tự như với trường hợp điện cực calomel ta có thể rút ra công thức thế điện cực:

$$\varepsilon_{\text{AgCl}} = \varepsilon_{\text{AgCl}}^0 - 0,059 \lg[\text{Cl}^-]$$

Lưu ý: Không nhầm điện cực này với điện cực Ag/Ag^+

3.5. Điện cực thủy tinh



Hình 7.10. Cấu tạo của 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 ion H^+ ở dung dịch bên ngoài theo phương trình:

$$\varepsilon_u = \varepsilon_u^0 + 0,059 \lg[H^+] = \varepsilon_u^0 - 0,059pH$$

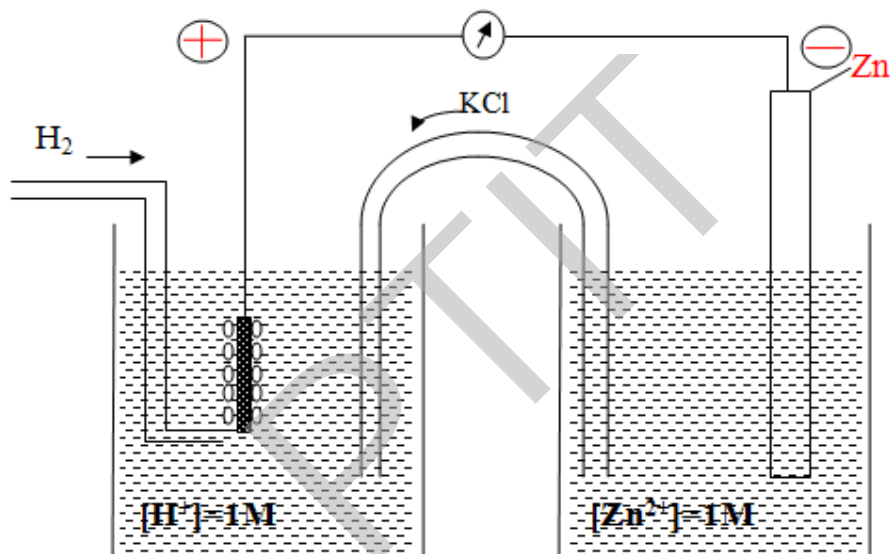
Trong đó ε_u^0 là một hằng số đối với mỗi điện cực. Vì vậy trước khi dùng một điện cực thủy tinh người ta phải chuẩn độ lại nó bằng những dung dịch đệm đã biết pH mà thực chất là xác định ε_u^0 của điện cực đó.

4. ỨNG DỤNG CỦA CÁC NGUYÊN TỐ GANVANI

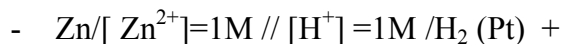
4.1. Xác định thế oxy-hóa khử tiêu chuẩn của các cặp oxy-hóa khử

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

Ví dụ:



Hình 7.11. Xác định thế oxy-hóa khử tiêu chuẩn của cặp Zn^{2+}/Zn



Sức điện động của pin đo được:

$$E = \varepsilon_{H_2}^0 - \varepsilon_{Zn^{2+}/Zn}^0 = 0,76V$$

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

Một cách tương tự, khi thiết lập pin:



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

4.2. Xác định pH bằng phương pháp điện hóa học

Về nguyên tắc để 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 hydro, điện cực quinhydrone, điện cực thủy tinh, còn điện cực kia có thể xác định và không đổi, thường là điện cực calomel. Hai điện cực này ghép thành nguyên tố ganvanic. Đo sức điện động của nó và rút ra pH. Dưới đây là một số ví dụ

4.2.1 Đo pH bằng cặp điện cực hydro-calomel

Nhúng vào dung dịch cần đo pH một điện cực calomel và một điện cực platin và thổi vào điện cực này khí hydro với áp suất 1atm. Khi đó ta được nguyên tố ganvanic:



Sức điện động của nguyên tố này :

$$E = \varepsilon_{cal} - \varepsilon_{H_2}$$

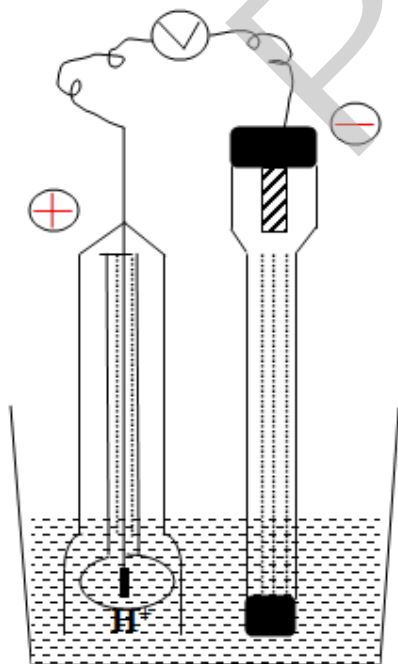
$$E = \varepsilon_{cal} + 0,059pH$$

Từ đó

$$pH = \frac{E - \varepsilon_{cal}}{0,059}$$

4.2.2. Đo pH bằng cặp điện cực thủy tinh -calomel

Lập nguyên tố ganvanic gồm điện cực thủy tinh (bầu thủy tinh nhúng trong dung dịch cần đo pH) và điện cực calomel (hình 8.12)



Hình 7.12. Đo pH bằng điện cực thủy tinh - calomel

Trong nguyên tố này điện cực calomel là điện cực dương. Sức điện động của nguyên tố:

$$E = \varepsilon_{\text{cal}} - \varepsilon_u$$

$$E = \varepsilon_{\text{cal}} - \varepsilon_u^0 + 0,059\text{pH}$$

Từ đó

$$\text{pH} = \frac{E - \varepsilon_{\text{cal}} + \varepsilon_u^0}{0,059}$$

4.3. Xác định biến thiên năng lượng tự do tiêu chuẩn ΔG^0 của một phản ứng

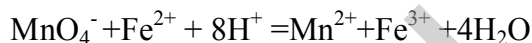
Công điện do một nguyên tố ganvanic ở điều kiện tiêu chuẩn tạo ra cũng chính bằng biến thiên năng lượng tự do chuẩn của phản ứng hóa học đã xảy ra trong nguyên tố đó:

$$A' = -nFE^0 = \Delta G^0$$

Do đó nếu biết thế oxy hóa khử tiêu chuẩn của các cặp oxy hóa khử trong một phản ứng ta có thể tính được biến thiên năng lượng tự do tiêu chuẩn của phản ứng đó.

Ví dụ:

Tính biến thiên năng lượng tự do của phản ứng



Biết: $\varepsilon_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = +1,51\text{V}$; $\varepsilon_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0,77\text{V}$

Suất điện động tiêu chuẩn của pin trong đó xảy ra phản ứng trên là:

$$E^0 = 1,51 - 0,77 = 0,74\text{V}$$

Từ đó: $\Delta G^0 = -5.23062.0,74 = -85039\text{calo}$

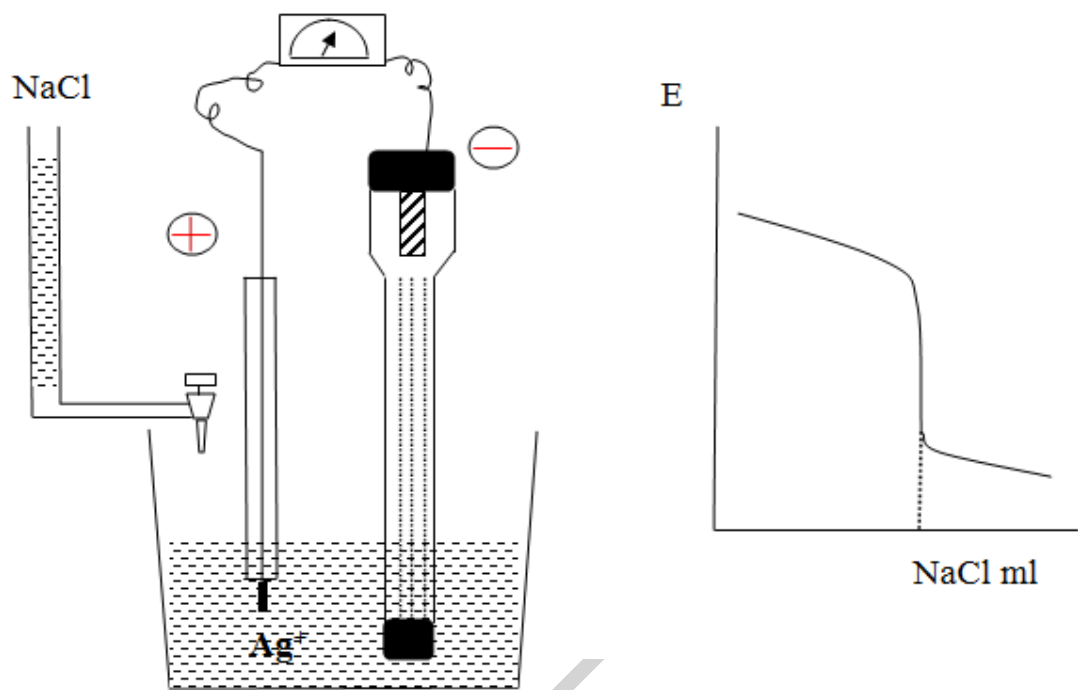
4.4. Phương pháp chuẩn độ đo thế

Trong phương pháp chuẩn độ đo thế, điểm tương đương được phát hiện qua sự biến đổi đột ngột về thế, tạo ra một bước nhảy thế trên đường cong chuẩn độ.

Về nguyên tắc, để tiến hành việc chuẩn độ người ta phải thiết lập một nguyên tố ganvanic gồm một điện cực có thế phụ thuộc vào nồng độ ion muốn chuẩn (gọi là điện cực chỉ thị) và một điện cực có thế không đổi (thường gọi là điện cực so sánh). Đo sức điện động của nó trong suốt quá trình chuẩn độ. Vẽ đường cong chuẩn độ, từ đó tìm điểm tương đương.

Ví dụ: Xác định nồng độ dung dịch NaCl bằng phương pháp chuẩn độ đo thế. Dung dịch chuẩn ở đây là dung dịch AgNO_3 .

Thiết lập nguyên tố ganvanic gồm điện cực Ag nhúng trong một thể tích xác định dung dịch AgNO_3 và một điện cực calomel chuẩn (hình 8.3). Từ buret chứa dung dịch NaCl chưa biết nồng độ, thêm dần vào cốc chứa hai điện cực. Sau mỗi lần thêm lại đo sức điện động.



Hình 7.13. Nguyên tắc của phương pháp chuẩn độ đo thế

$$E = \varepsilon_{Ag^+/Ag} - \varepsilon_{cal}$$

$$E = \varepsilon^0_{Ag^+/Ag} + 0,059 \lg[Ag^+] - \varepsilon_{cal}$$

Trong quá trình chuẩn độ, nồng độ $[Ag^+]$ giảm dần. Do đó E đo được giảm dần. Tại điểm tương đương nồng độ $[Ag^+]$ vô cùng bé làm cho E giảm một cách đột ngột. Vẽ đường cong chuẩn độ và tìm điểm tương đương trên đường cong đó.

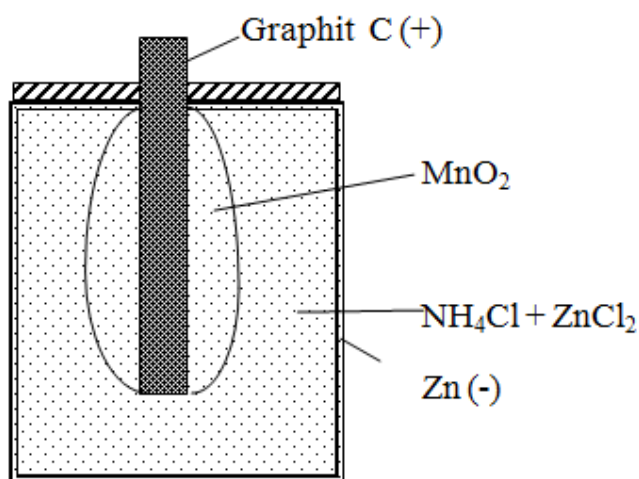
4.5. Nguồn điện một chiều

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

Ví dụ:

4.5.1. Pin khô Lơclansê

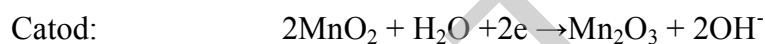
Pin này có cực âm (anod) bằng kẽm cuốn thành ống hình trụ chứa chất điện li là hỗn hợp NH_4Cl và $ZnCl_2$ trong hồ tinh bột. Cực dương (catod) là một thỏi than chì được bao bởi một lớp MnO_2 (hình 7.14)



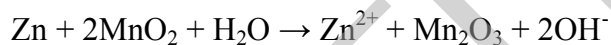
Hình 7.14. Cấu tạo của pin le clanse

- Zn/ NH₄Cl, ZnCl₂/ MnO₂, C +

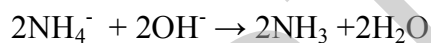
Khi pin làm việc xảy ra các phản ứng sau đây:



Phản ứng tổng cộng trong pin:

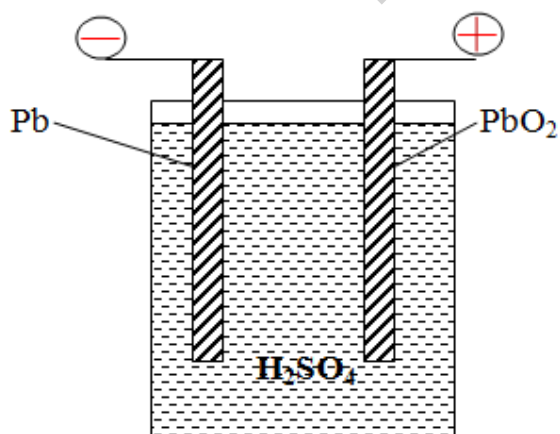


ion OH⁻ và Zn²⁺ tiếp tục tham gia các phản ứng:



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

4.5.2. Acquì chì



Hình 7.15. Sơ đồ cấu tạo của acquì chì

Acquì chì gồm các tấm điện cực âm là chì và cực dương là PbO₂ nhúng trong dung dịch H₂SO₄ 38% (hình 8.15)



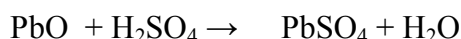
Phản ứng tổng cộng trong quá trình phóng điện:



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

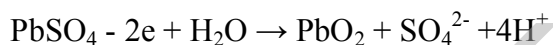
Như vậy acqui khác pin ở chỗ có thể sử dụng nó nhiều lần

Trong thực tế, khi mới sản xuất thì các tấm điện cực của acqui là các tấm hợp kim chì có những khoang trống chứa PbO. Khi được nhúng trong dung dịch H₂SO₄ chúng đều trở thành PbSO₄:

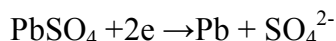


Khi nạp điện cho acqui:

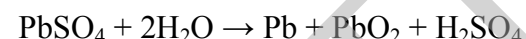
Ở cực dương xảy ra phản ứng:



Ở cực âm xảy ra phản ứng:



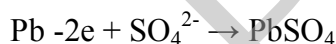
Phản ứng tổng cộng trong quá trình nạp:



Lúc này hai điện cực của acqui là Pb - cực âm và PbO₂ - cực dương

Khi sử dụng:

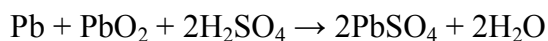
Ở cực âm của acqui có phản ứng:



Còn ở cực dương:



Phản ứng tổng cộng trong quá trình phóng điện:



Ta nhận thấy phản ứng này ngược với phản ứng của quá trình nạp điện

5. SỰ ĐIỆN PHÂN

5.1. Định nghĩa:

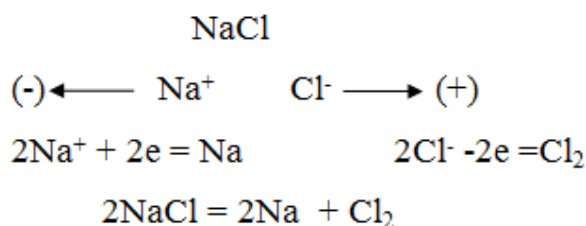
Quá trình oxy hóa khử xảy ra trên các điện cực khi có dòng điện một chiều đi qua chất điện li nóng chảy hay dung dịch gọi là sự điện phân

Trong quá trình điện phân các cation chạy về cực âm (catod) còn các anion chạy về điện cực dương (anod), tại đó xảy ra phản ứng trên các điện cực (sự phóng điện).

Người ta phân biệt: Điện phân nóng chảy, điện phân dung dịch, điện phân dùng điện cực dương tan.

5.2. Điện phân nóng chảy

Ví dụ: Điện phân NaCl nóng chảy:



Như vậy khi điện phân nóng chảy trên mỗi điện cực chỉ xảy ra một phản ứng duy nhất và do đó dễ dàng xác định sản phẩm của quá trình điện phân.

5.3. Điện phân dung dịch

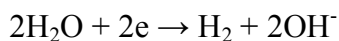
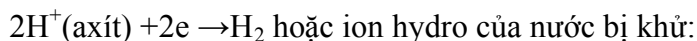
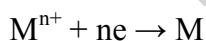
Trong sự điện phân dung dịch, ngoài các ion do chất điện li phân li ra còn có các ion H^+ và OH^- của nước. Do đó việc xác định sản phẩm của sự điện phân phức tạp hơn. Tùy thuộc vào tính khử và tính oxy hóa của các ion có trong bình điện phân mà ta thu được những sản phẩm khác nhau.

Ví dụ: Khi điện phân dung dịch NaCl, các ion Na^+ , H^+ chạy về catod còn các ion Cl^- , OH^- chạy về anod. Ion nào trong số chúng sẽ phóng điện ở các điện cực?

Cơ sở để giải đáp vấn đề này là dựa vào các giá trị thế oxy hóa khử của các cặp. Trong quá trình điện phân, trên catod sẽ diễn ra sự khử. Vì vậy khi có nhiều dạng oxy hóa thì trước hết dạng oxy hóa của các cặp có thế lớn sẽ bị khử. Ngược lại trên anod sẽ diễn ra sự oxy hóa dạng khử của cặp có thế oxy hóa khử nhỏ nhất.

5.3.1. Khả năng phóng điện của các cation ở catod

Ở catod có thể xảy ra các quá trình khử sau đây:

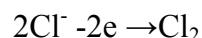


Dạng oxy hóa của những cặp có thế càng lớn càng dễ bị khử

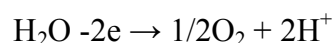
Theo dãy thế oxy hóa khử thì khả năng bị khử của các ion kim loại như sau:

- Các cation từ Zn^+ đến cuối dãy Hg^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ ,... dễ bị khử nhất và theo thứ tự tăng dần.
- Từ Al^{3+} đến các ion đầu dãy Na^+ , Ca^{2+} , K^+ ...không bị khử trong dung dịch
- Riêng các ion H^+ của axít hay của nước khó bị khử hơn các ion kim loại

5.3.2. Khả năng phóng điện của các anion ở anod. Ở anot xảy ra quá trình oxy hóa các anion gốc axít ví dụ Cl^- , S^{2-} , ... hoặc ion OH^- của base kiềm hay nước:



$2\text{OH}^- - 2e \rightarrow 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ hoặc các ion OH^- của nước bị oxy hóa:



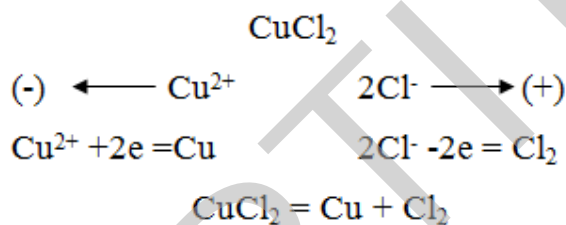
Dạng khử của những cặp có thể oxy hóa khử càng nhỏ càng dễ bị oxy hóa

Theo dãy thế oxy hóa khử thì khả năng bị oxy hóa của các ion như sau:

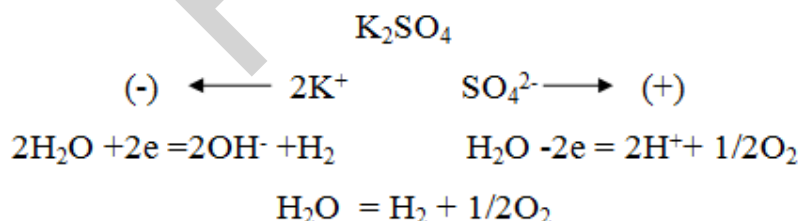
- Các anion gốc axit không chứa oxy dễ bị oxy hóa nhất theo thứ tự tăng dần ví dụ từ Cl^- ; Br^- ; I^- ; S^{2-} ...
- Các anion gốc axit như NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} ... không bị oxy hóa
- Riêng các ion OH^- của kiềm hoặc của nước khó bị oxy hóa hơn các ion S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^- ...
- Nếu khi điện phân không dùng các anod trơ như graphit, Pt mà dùng các kim loại như Ni, Cu, Ag... thì các kim loại này dễ bị oxy hóa hơn các anion vì thế oxy hóa khử của chúng thấp hơn, và do đó chúng tan vào dung dịch (anod tan)

Dưới đây là một số ví dụ về điện phân:

Ví dụ 1: Điện phân dung dịch CuCl_2 với anod trơ.

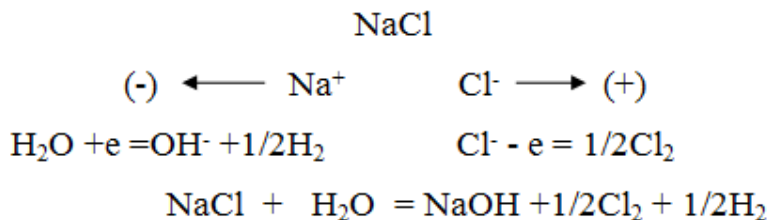


Ví dụ 2: Điện phân dung dịch K_2SO_4 với anod trơ:

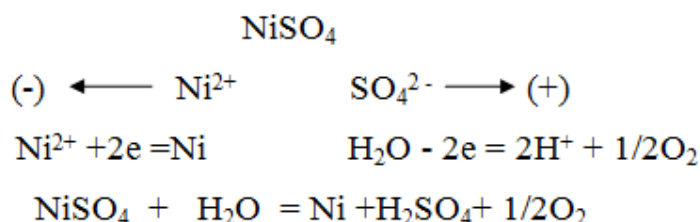


Trong trường hợp này nước bị điện phân

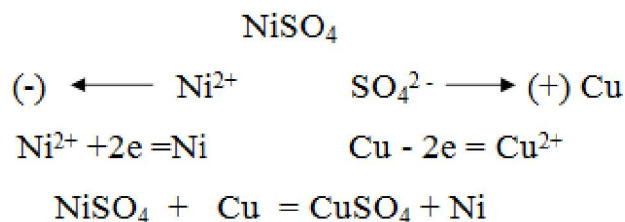
Ví dụ 3: Điện phân dung dịch NaCl với điện cực trơ có màng ngăn:



Ví dụ 4: Điện phân dung dịch NiSO_4 với anod trơ:



Ví dụ 5: Điện phân dung dịch NiSO₄ với anod Cu:



5.4. Định luật về điện phân

Khối lượng chất giải phóng trên mỗi điện cực tỉ lệ với điện lượng đi qua dung dịch và đương lượng của chất

$$m = \frac{1}{96500} \frac{AIt}{n}$$

A: Khối lượng mol nguyên tử hay phân tử của chất (g)

n: Số electron thu hay nhường

I: Cường độ dòng điện (Ampe)

t: Thời gian điện phân (giây)

96500: Số Faraday (Culong) - Điện lượng cần thiết để một mol ion biến thành nguyên tử hay phân tử trung hòa.

6. THẾ PHÂN CỰC, THẾ PHÂN GIẢI VÀ QUÁ THỂ

Thực tế cho thấy muốn tiến hành một quá trình điện phân nào đó người ta phải dùng dòng điện có một thế hiệu xác định. Ví dụ muốn bắt đầu quá trình điện phân dung dịch ZnCl₂ 1M với các điện cực graphít phải dùng một thế hiệu tối thiểu là 2,12V. Tuy nhiên trong thực tế để duy trì sự điện phân đến cùng người ta phải dùng một thế hiệu là 2,38V. Điện thế này được gọi là thế phân giải, kí hiệu E_{pg}. Như vậy:

Thế phân giải là thế cần đặt vào các điện cực để duy trì quá trình điện phân

Nếu dùng thế hiệu nhỏ hơn thế phân giải thì thực tế quá trình điện phân sẽ ngừng lại ngay. Điều này được giải thích như sau: trong ví dụ trên, nếu dùng thế hiệu nhỏ hơn 2,12V thì thoát đầu quá trình điện phân vẫn xảy ra, Zn được giải phóng ở catod bám lên điện cực graphít biến nó thành một điện cực kẽm còn Clo được giải phóng ở anod hấp thụ trên điện cực biến điện cực này thành một điện cực clo. Bình điện phân lúc này trở thành nguyên tố ganvanic:



Nguyên tố này có suất điện động:

$$E \approx \varepsilon_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 - \varepsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = 1,36 - (-0,76) = 2,12\text{V}$$

(Còn được gọi là **thế phân cực**, kí hiệu E_{pc}) cho dòng điện ngược chiều với dòng điện bên ngoài dùng để điện phân. Kết quả dòng điện của nguồn điện ngoài trở thành bằng 0 và quá trình điện phân dừng lại. Như vậy thế phân cực có thể coi là bằng suất điện động của nguyên tố galvanic hình thành trong quá trình điện phân

Hiệu số thế phân giải và thế phân cực được gọi là **quá thế điện phân** (kí hiệu là ΔE)

$$\Delta E = E_{pg} - E_{pc}$$

Câu hỏi và bài tập:

7.1. Định nghĩa: Số oxy hóa, phản ứng oxy hóa khử, chất oxy hóa, chất khử, quá trình oxy hóa, quá trình khử.

7.2. Một cặp oxy hóa khử được viết như thế nào? Đại lượng nào đặc trưng cho khả năng tham gia phản ứng của một cặp oxy hóa khử? Đại lượng đó được sắp xếp như thế nào? Theo sự sắp xếp đó khả năng phản ứng của các dạng khử và dạng oxy hóa biến đổi như thế nào?

7.3. Hãy cho biết chiều của một phản ứng oxy hóa khử. Các phản ứng sau đây xảy ra theo chiều nào ở điều kiện tiêu chuẩn:

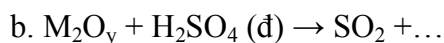
- $\text{SnCl}_4 + \text{FeCl}_2 \leftrightarrow \text{SnCl}_2 + \text{FeCl}_3$
- $\text{Br}_2 + \text{KI} \leftrightarrow \text{KBr} + \text{I}_2$
- $\text{FeSO}_4 + \text{CuSO}_4 \leftrightarrow \text{Cu} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
- $\text{I}_2 + \text{KOH} \leftrightarrow \text{KI} + \text{H}_2\text{O}_2$
- $\text{KMnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{MnSO}_4 + \text{KNO}_3 + \dots$
- $\text{KNO}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{NO} + \text{I}_2$

7.4. Cân bằng các phản ứng oxy hóa khử sau đây và cho biết cách tính đương lượng gam của các chất oxy hóa và chất khử tham gia vào các phản ứng đó.

- $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
- $\text{MnO}_2 + \text{KI} + \dots \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{I}_2 + \dots$
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + \dots \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + \dots$
- $\text{H}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{S} + \text{NO}_2 + \dots$
- $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \dots \rightarrow$
- $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$

7.5. Cân bằng phản ứng sau đây bằng phương pháp thăng bằng electron

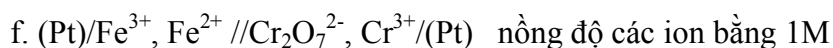
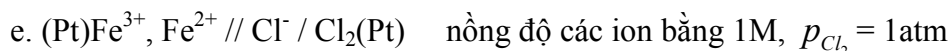
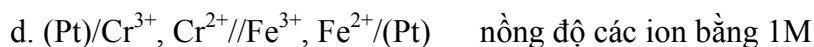




7.6 Hãy giải thích sự hình thành thế điện cực trên các điện cực kim loại?

7.7. Công thức Nec về thế điện cực? Cấu tạo và công thức thế điện cực của các điện cực: hydro, clo, calomel, thủy tinh, điện cực oxy hóa khử sắt, quinhydrone.

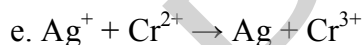
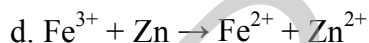
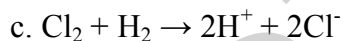
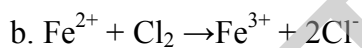
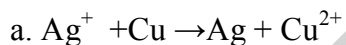
7.8. Thế nào là nguyên tố ganvanic? Cho ví dụ. Sức điện động của nguyên tố ganvanic được tính như thế nào? Tính sức điện động của các nguyên tố sau đây ở $25^\circ C$



7.9. Cấu tạo và công thức tính sức điện động của pin nồng độ? Cho ví dụ

7.10. Thế oxy hóa khử tiêu chuẩn của các cặp oxy hóa khử được xác định như thế nào? Cho ví dụ.

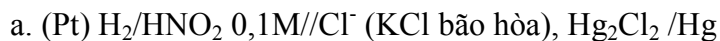
7.11. Viết sơ đồ cấu tạo các nguyên tố ganvanic trong đó xảy ra các phản ứng:



7.12. 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 hydro - calomel, thủy tinh - calomel, quinhydrone - calomel.

7.13. Nêu nguyên tắc của việc xác định nồng độ ion bằng phương pháp điện hóa. Trình bày cách xác định nồng độ các dung dịch H_2SO_4 , $FeSO_4$, $AgNO_3$, $NaCl$.

7.14. Để xác định pKa của HNO_2 và pKb của $C_6H_5NH_2$ người ta thiết lập các nguyên tố sau:



và đo sức điện động của chúng tương ứng với nguyên tố (a), (b) là 0,37V và 0,7V. Tính pKa và pKb.

7.15. Để xác định tích số tan của Ag_2CrO_4 người ta thiết lập các nguyên tố sau:



Sức điện động của pin đo được là 0,153V. Hãy tính tích số tan của Ag_2CrO_4

7.16. Sự điện phân là gì? Viết phương trình điện phân các dung dịch CuBr_2 , KNO_3 , AgNO_3 , CaCl_2 với hai điện cực platin; dung dịch hỗn hợp hai muối AgNO_3 và CuSO_4 với hai điện cực platin; dung dịch NiSO_4 với hai điện cực Ni.

7.17. Nêu bản chất của quá trình mạ điện? Lấy ví dụ mạ bạc lên một vật kim loại để minh họa.

7.18. Định nghĩa thế phân giải? quá thế? Nguyên nhân nào dẫn đến quá thế trong điện phân. Thế phân giải của dung dịch $\text{NiCl}_2 = 1,85\text{V}$, $\text{ZnSO}_4 = 2,35\text{V}$ và $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1,67\text{V}$. Tính quá thế.

PDF

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Duy Ái – Nguyễn Tinh Dung – Trần Thành Huế - Trần Quốc Sơn – Nguyễn Văn Tòng, Một số vấn đề chọn lọc của hóa học, NXBGD 1992.
2. Phan An, Lí thuyết cơ sở của hóa học Đại học Y Hà Nội 2002.
3. Nguyễn Đình Chi, Cơ sở lý thuyết hoá học, NXB Giáo dục 2006.
4. Nguyễn Đức Chuy, Hoá học đại cương, NXB Giáo dục 1998.
5. Vũ Đăng Độ, Cơ sở lý thuyết các quá trình hoá học, NXB Giáo dục 2000.
6. Nguyễn Hạnh, Cơ sở lý thuyết hoá học, NXB Giáo dục 2006.
7. Phạm Thị Minh Nguyệt, Hoá học đại cương, Học viện PK – KQ 1999.
8. Lê Mậu Quyền, Cơ sở lý thuyết hoá học phần bài tập, NXB khoa học và kỹ thuật 2005.
9. Lâm Ngọc Thiềm - Trần Hiệp Hải; Bài tập hoá học đại cương, NXB Giáo dục 1998.
10. Đào Đình Thức, Cấu tạo và liên kết hóa học, ĐH Tổng hợp Hà Nội 1994.